Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 10, No. 3, 2007, 213-218

리튬 유황 전지용 PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제에 따른 전기화학적 특성 평가

류호석* · 김종선 · 김동주 · 김동연 · 김익표 · 안효준 · 김기원 · 안주현† · 이건환††

경상대학교 공과대학 나노신소재 공학부, 공학연구원, 아이큐브사업단

†경상대학교 생명화학공학과, ††한국기계연구원 표면기술연구팀

(2007년 7월 3일 접수 : 2007년 7월 6일 채택)

Electrochemical Properties of PVdF Gel Polymer Electrolyte with Plasticizer for Lithium/Sulfur Battery

Ho-Suk Ryu*, Jong-Seon Kim, Dong-Ju Kim, Dong-Yeon Kim, Ic-Pyo Kim, Hyo-Jun Ahn, Ki-Won Kim, Jou-Hyeon Ahn†, and Gun-Hwan Lee††

School of Nano and Advanced Materials Engineering, ERI, i-Cube Center, Gyeongsang National University

†*Department of Chemical & Biological Engineering, Gyeongsang National University*

††*Surface Technology Research Team, Korea Institute of Machinery & Materials*

(Received July 3, 2007 : Accepted July 6, 2007)

초 록

리튬/유황 전지에 적합한 전해질을 조사하기 위하여, 여러 종류의 글라임(glyme)계 가소제를 넣은 폴리비닐리덴플로라이드(poly(vinylidene fluoride) : PVdF) 겔 고분자 전해질을 제조하여 전기화학적 특성을 실험하였다. 가소제는 에틸렌옥사이드(ethylene oxide; EO) 구조를 가지는 glyme계 유기용매 중에서, EO의 체인 길이가 다른 트리글라임(triglyme), 테트라글라임(tetraglyme), 폴리글라임(polyglyme (Mn = 250, 500))의 네 종류를 사용하였다. 가소제 내의 EO의 체인 길이가 길어질수록 PVdF 겔 고분자 전해질의 이온전도도는 감소하였다. PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제로 triglyme을 사용한 경우의 이온전도도가 5.38×10^{-4} S/cm로 가장 높았으며, polyglyme(Mn = 500)를 사용한 경우에는 2.80×10^{-4} S/cm으로 가장 낮았다. 그러나 계면저항은 tetraglyme을 사용한 경우에 가장 낮게 나타났으며, 이 전해질을 리튬/유황 전지에 적용하였을 때 1232 mAh/g-S(이론용량의 70%)의 높은 초기 방전 용량을 나타내었다.

Abstract : In order to find out proper PVdF gel polymer electrolyte for Li/S battery, we investigated PVdF gel polymer electrolytes with various glyme type plasticizer such as polyglyme, tetraglyme, triglyme. The organic solvents as triglyme, tetraglyme, polyglyme (Mn = 250, 500) has different chain length of ethylene oxide(EO) in solvent of glyme system. Ionic conductivity decreased as increasing chain length of EO in plasticizers. Ionic conductivity of PVdF gel electrolyte with tetraglyme, triglyme, polyglyme (Mn = 250, 500) at room temperature was 5×10^{-4}, 3×10^{-4}, 6×10^{-5}, 3×10^{-5} S/cm, respectively. Li/S cell with PVdF gel polymer electrolyte using tetraglyme plasticizer had low interfacial resistance and the highest initial discharge capacity of 1232 mAh/g of active sulfur, which was about 70% utilization of theoretical value.

Keywords : PVdF gel polymer electrolyte, Li/S battery, Glyme type plasticizer, Ionic conductivity.

1. 서 론

리튬 전지용 양극 활물질로 이용되는 유황은 1675 mAh/g-S의 높은 이론 용량을 가지고 있으며, 값이 싼 재료이다. 1979년 Rauh[1]와 Yamin[2,3] 등은 테트라하이드로 퓨란(tetra hydro furan; THF) 등과 같은 유기용매에 폴리설파이드를 용해한 전해액을 사용하여 리튬/유황 전지를 구성하였다. 그러나 상온에서 낮은 방전 에너지 밀도를 얻었다. 유황과 리튬 설파이드가 부도체이기 때문에 이를 적용한 리튬/유황전지는 활물질의 이용률이 낮고 재충전 특성이 어려운 문제점이 있다. THF과 같은 전해액을 사용한 경우 리튬전극과 유기 전해액의 반응에 의한 리튬전극의 퇴화로 인하여 50 %이하의 낮은 유황 이용률을 나타내었다. 그러므로 유기 전해액을 사용하지 않는 고체 고분자 전해질을 이용한 리튬/유황 전지에 관한 연구가 필요하였다.[4] Polyplus의 Chu[5] 등은 80°C의 온도에서 고체 고분자 전해질인

*E-mail: fangy@chol.com

폴리에틸렌 옥사이드(poly ethylene oxide; PEO)를 리튬/유황 전지에 사용하여 1000 mAh/g-S 이상의 높은 용량을 가진다고 보고하였다. 그러나 고체 고분자 전해질인 PEO는 60°C 이상의 고온에서는 10^{-4} S/cm의 비교적 높은 이온전도도를 가지나, 상온에서는 10^{-8} S/cm의 매우 낮은 이온전도도를 가지기 때문에 상온용 전해질로 적용하기 어렵다.[6]

1900년대 초반 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도를 가지는 리튬 이온 전지용 겔 고분자 전해질의 연구가 활발히 이루어졌다.[7-12] 1996년에 Polyplus의 Chu 등은[13] PEO와 구조가 비슷한 tetraglyme을 가소제로 사용한 PVdF 겔고분자 전해질을 사용하였다. 이 전해질을 리튬/유황 전지에 적용하여 상온에서 1000 mAh/g-S이상의 방전용량을 얻었다. 이후 많은 연구자[14-19]들은 tetraglyme을 가소제로 사용한 PVdF 겔 고분자 전해질을 사용하였다. 이 전해질을 사용하여 상온에서 리튬/유황 전지의 용량과 사이클 특성을 향상시키기 위하여 전해질의 특성, 전극의 특성 등을 개선하였다. 겔고분자 전해질은 가소제로 사용되는 유기용매와 매트리스처럼 사용되는 고분자의 종류에 따라 이온 전도도 및 겔 전해질의 기계적, 물리적이 특성이 달라진다. 이전 연구에서 PVdF 고분자를 사용한 겔 고분자 전해질은 PEO, 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate; PMMA), 폴리아크릴로 나이트라이드(polyacrylonitrile; PAN) 등의 고분자를 사용한 겔 전해질에 비하여 기계적 강도와 안전성이 좋은 것으로 나타났다.[20-23] Tetraglyme은 glyme계 유기용매 중의 하나로 $CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$ 구조를 가지며 리튬/유황 전지에 사용한 경우 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate; PC) 등의 유기용매를 사용하였을 때 보다 높은 방전 용량을 나타내었다.[24] glyme계 유기용매는 EO의 구조인 CH_2CH_2를 가지고 있으며, EO 체인 길이에 따라 모노글라임(monoglyme), 다이글라임(diglyme), triglyme, tetraglyme, polyglyme 등이 있다. 그러나 다양한 glyme계 유기용매를 PVdF 겔 전해질용 가소제로 사용하여 리튬/유황 전지에 적용한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 리튬 유황 전지용 PVdF 겔 고분자 전해질의 적절한 glyme계 가소제를 찾기 위하여 기존에 연구가 많이 된 tetraglyme을 중심으로 triglyme와 polylgyme(Mn = 250, 500)을 사용하여 PVdF 겔 고분자 전해질을 제조하였다. 제조된 전해질의 이온전도도, 리튬과의 계면저항 등의 전해질의 특성을 연구하고, 리튬/유황전지에 이러한 전해질을 적용하여 전기화학적 특성을 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. PVdF 겔 고분자 전해질의 제조

고분자인 폴리비닐리덴플로라이드 헥사플루오로프로필렌(PVdF-co-HFP; Kynar 2801)와 리튬 염인 $LiCF_3SO_3$는 각각 60°C와 100°C에서 수분과 불순물을 없애기 위하여 24시간동안 진공 중에서 건조하였다. 가소제는 글라임계의 유기용매인 tetraglyme, triglyme과 (polyglyme (Mn = 250, 500)을 사용하였다. 그 구조식은 표 1과 같이 PEO와 비슷한 구조이며, 구조 내부에 OCH_2CH_2 (EO 구조) 체인을 가지고 있으며, 그 길이만 다르다. 가소제는 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 개봉한 후 전처리 없이 사용하였다.

겔 고분자 전해질을 제조하기 위하여 0.5M $LiCF_3SO_3$의 리튬 염을 가소제에 완전히 용해시킨다. 용해된 용액과 THF 용액을 무게비로 13 : 87로 혼합한 후, 5.5 wt.%의 PVdF-co-HFP 분말을 넣고 24시간동안 스터링을 하여 고르게 혼합한다. 혼합된 용액을 60°C에서 1시간 동안 가열한 후, 유리판 위에 캐스팅 한다. 캐스팅 된 용액의 용매로 사용된 THF를 증발시키기 위하여 12시간 동안 상온에서 건조시켜 겔 형태의 고분자 전해질을 제조하였다. 겔 고분자 전해질의 모든 제조공정은 아르곤이 채워진 글러브 박스 내에서 실시하였다.

2.2. 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성 평가

겔 고분자 전해질의 이온전도도와 리튬 전극과의 계면 저항을 측정하기 위하여 두 개의 리튬 전극 사이에 겔 고분자 전해질을 넣고 셀을 제조하였다. 제조된 리튬/전해질/리튬 셀은 10^6~10^{-2} Hz의 주파수 범위에서 교류(AC) 임피던스를 측정하였다.

2.3. 유황 전극 제조

유황(50 μm, Aldrich Co.)은 325메쉬(mesh)의 체를 통과하는 45 μm 이하의 크기만을 분류하여 사용하였으며, 약 80°C 오븐에서 수분을 없애기 위하여 24시간 건조하였다. 전기 전도체인 탄소(acetylene black, 1 μm이하, 99.9 %이상, Alfa Co.)분말과 결합제인 PVdF-co-HFP 고분자도 수분을 없애기 위하여 각각 120°C와 60°C에서 24시간동안 진공 건조를 하였다. 고분자 용해를 위한 용매로 메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone: NMP)를 사용하였다.

유황과 탄소, PVdF-co-HFP를 60 : 20 : 20의 질량비(wt.%)로 혼합하였다. 혼합분말에 NMP를 넣고 2시간 동안 고에너지 볼밀을 실시하여 균질한 슬러리를 얻었다. 시료와 볼의 질량비는 1 : 20으로 하였다. 슬러리를 집전체인 알루미늄호일 위에 패이스팅 한 후, 80°C에서 3시간 건조하여 용매인 NMP를 제거하여 필름형태의 유황전극을 제조하였다. 전극 내의 불순물이나 수분을 제거시키기 위하여 12시간 동안 상온에서 진공건조를 하였다. 복합 유황양극과 금속 리튬 음극은 직경 1 cm 의 원형의 펀치를 사용하여 제조하였다.

2.4. 겔 고분자 전해질에 따른 리튬/유황 전지의 특성평가

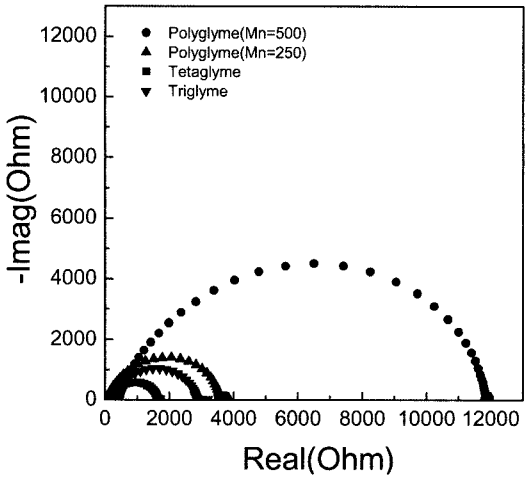
PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제를 변화에 따른 리튬/유황 전지의 충·방전 거동을 조사하였다. 충·방전전류는 100 mA/g-S의 정전류로 하였으며, 종지 전압은 방전 시에 1.5 V와 충전 시에는 2.8 V로 하였다. 전류밀도에 따른 방전 특성의 변화를 알아보기 위해서 10~200 mA/g-S의 다양한 전류밀도에서 방전 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

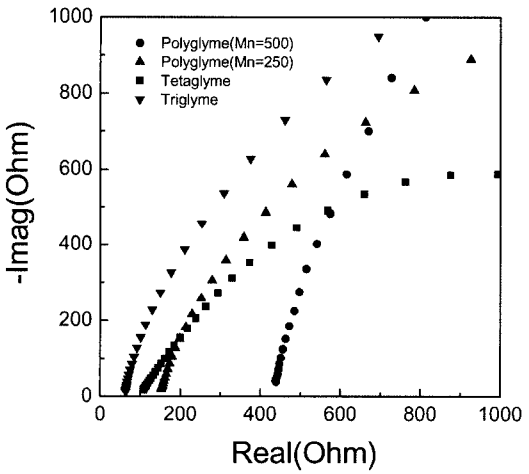
그림 1은 PVdF 겔 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하기 위한 리튬/겔 고분자 전해질/리튬 셀의 임피던스 곡선이다. 그림 1의 임피던스 곡선(a)에서 실수축의 원점부터 곡선의 시작점까지의 저항 값은 전해질에 의한 저항 값(R_b)에 해당하며, R_b의 값으로부터 곡선의 끝점까지의 저항 값은 전해질과 전극의 계면저항(R_i)을 나타낸다. 그림 1의 (b)는 전해질에 의한 저항 값(R_b)을 확실하게 하기 위하여 주파수가 높은 부분(그림 1의 (a)의 낮은 저항부분)을 확대하여 나타내었다.

EO 체인의 길이가 증가함에 따라 전해질의 저항(R_b)의 값은 증가한다. 즉, 전해질의 저항은 가소제로 triglyme를 사용한 경우 가장 적게 나타났고, polyglyme(Mn = 500)를 사용한 경우

가장 크게 나타났다. 가소제에 따른 PVdF겔 고분자 전해질의 이온전도도는 전해질의 저항 값(R_b)과 전해질의 두께(t)와 면적



(a)



(b)

Fig. 1. Nyquist plots of Li/electrolyte/Li cell with glyme type plasticizer of PVdF gel polymer electrolyte. (a) Full frequence region and (b) High frequence region

(A)으로 부터 아래의 식 (1)을 이용하여 그림 2에 나타내었다.

$$\sigma(S/cm^{-1}) = \frac{t(cm)}{R_b(\Omega) \times A(cm^2)} \quad (1)$$

식 1로부터 이온전도도는 전해질의 저항 값과 반비례 관계가 있다. 그러므로 triglyme을 가소제로 사용한 PVdF 겔 고분자 전해질의 이온전도도는 5.34×10^{-4} S/cm로 가장 높았으며, polyglyme(Mn = 500)을 사용한 경우 이온전도도가 2.80×10^{-5} S/cm로 가장 낮았다. tetraglyme과 polyglyme(Mn=250)의 경우에는 각각 3.27×10^{-4} S/cm와 5.80×10^{-5} S/cm의 이온전도도가 나타났다. tetraglyme을 가소제로 사용한 PVdF 겔 폴리머 전해질의 이온전도도는 이전 연구의 결과[24]와 유사한 결과를 나타내었다.

이온전도도에 영향을 미치는 인자, 즉 전해질의 저항 값에 미치는 인자는 사용된 고분자의 종류와 이온전도체인 염의 종류와 이온 전도체의 농도, 그리고 가소제로 사용되는 유기용매의 점성과 유전상수 등으로 알려져 있다. 매트리스로 사용되는 고분자(PVdF-co-HFP)와 이온전도체($LiCF_3SO_3$)의 종류와 이온전도체의 농도(0.5 M)는 모든 겔 고분자 전해질에서 같다. 그러므로 전해질의 저항은 가소제로 사용된 유기 용매의 유전상수, 점성 등의 물리적 특성과 관련이 있을 것이다. 표 1은 사용된 가

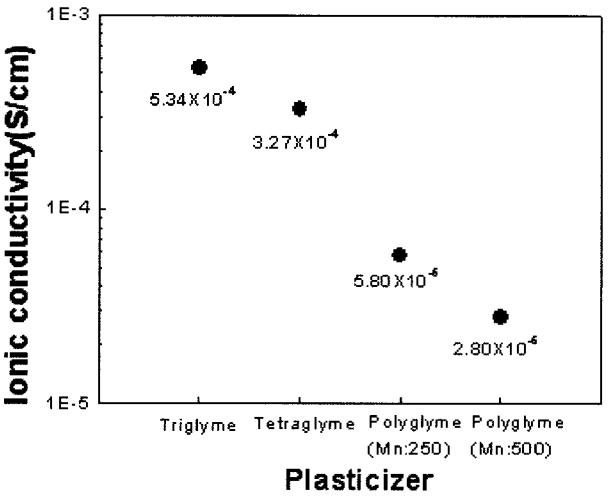
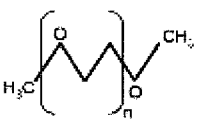


Fig. 2. Ionic conductivitis of PVdF gel polymer electrolyte with glyme type plasticizer.

Table 1. Molecular structure and physical properties glyme type plasticizer for PVdF gel electrolyte.

	Name/ molecular structure	Molecular structure	mp (°C)	bp (°C)	Viscosity (cP)	ε
triglyme	Tri(ethylene glycol) dimethyl ether/ $CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$		-45	216	3.8	7.5
tetraglyme	Tetra(ethylene glycol) dimethyl ether/ $CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$		-30	275	4.05	7.9
polyglyme (Mn = 250) polyglyme (Mn = 500)	poly(ethylene glycol) dimethyl ether/ $CH_3(OCH_2CH_2)_nOCH_3$		-12	>250	>7	<5

* mp: melting point, bp: boiling point, e: dielectric constants

소제로 사용된 유기용매의 물리적 특성을 나타낸 표이다. 용매 내의 리튬 이온은 유전상수는 높을수록 점성은 낮을수록 이동하기 쉬우므로 이온전도도는 증가한다. 유전상수(ε)의 경우 triglyme과 tetraglyme은 거의 비슷하나, polyglyme의 경우 다른 두 가소제보다 낮다. 점성은 EO 체인의 길이가 길어짐에 따라서 크게 증가한다. 그러므로 가소제에 따른 PVdF겔 고분자 전해질의 이온전도도는 glyme계 가소제의 EO 체인의 길이가 길어질수록 전해질의 저항(Rb)이 커지고, 전해질의 저항(Rb)이 커짐에 따라 이온전도도가 감소한다.

그림 3은 glyme 가소제의 종류에 따른 PVdF 겔 고분자 전해질과 리튬 전극의 계면저항 값을 그림 1의 Ri 값으로부터 나타내었다. 계면 저항(Ri) 값은 tetraglyme을 가소제로 사용하였을 때 가장 작고, polyglyme(Mn = 500)일 경우 가장 크게 나타난다. 계면저항의 값은 전해질과 전극의 계면에서의 반응과 그 계면의 특성에 의해 발생된다. 체인의 길이가 증가하면 점성이 증가하여 고상의 특성이 나타난다. 고상의 특성을 가지는 가소제는 전극과의 접착성이 낮으므로 계면 저항이 높게 나타난다. 두 polyglyme의 경우 Mn = 250에 비하여 Mn = 500의 점도가 육안으로 구분 될 정도로 매우 높다. 그러므로 Mn = 500을 사용한 전해질과 리튬과의 계면 저항 값은 Mn = 250을 사용하였을 때보다 매우 증가하였다. 그러나 triglyme는 점성이 낮아 거의 액상형태로 겔 고분자 내에서 존재하고 겔 전해질 제조 후에 쉽게 가소제가 밖으로 빠져나와 전극과 접하므로 계면저항이 tetraglyme 보다 크게 나타난다. 그러므로 적절한 가소제의 선택은 계면과의 접착성과 반응에 의해 리튬 전극과의 낮은 계면 저항과 높은 이온전도도를 나타낼 수 있을 것이다.

그림 4는 PVdF 겔 고분자 전해질에 사용된 glyme계 가소제의 종류에 따른 리튬/유황 전지의 초기 방전 곡선이다. 리튬/유황 전지는 tetraglyme을 PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제로 사용한 경우 1232 mAh/g-S로 가장 높은 방전 용량을 가졌으며, triglyme을 사용한 경우 811 mAh/g-S의 초기 방전 용량을 나타내었다. 리튬/유황 전지용 PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제로 polyglyme의 체인 길이에 따라 Mn = 250과 Mn = 500에서 각각 628 mAh/g-S와 374 mAh/g-S의 초기 방전 용량을 나타내었다. glyme계 가소제를 PVdF 겔 고분자 전해질에서 리튬/유황 전지의 초기 방전 용량은 가소제의 EO 길이와 무관하였다. 그러나 계면저항 값이 가장 낮은 tetraglyme을 가소제로 사용한 경우 리튬/유황 전지의 초기 방전 용량이 가장 높게 나타났으며, 큰 계면 저항을 가지는 polyglyme(Mn = 500)를 사용한 경우 가장 낮게 나타났다. 그러므로 PVdF 겔 고분자 전해질에 사용된 glyme계 가소제의 종류에 따른 리튬/유황 전지의 초기 방전 용량은 전지의 저항 값(전해질의 저항과 계면의 저항 값)과 연관됨을 알 수 있다.

tetraglyme, tetraglyme과 polyglyme(Mn = 250)을 PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제로 사용한 리튬/유황 전지의 초기 방전 곡선에서는 2.4 V와 2.0 V 부근 2개의 평탄전압 구간이 나타났다. 그러나 polyglyme(Mn = 500)을 가소제로 사용한 리튬/유황의 초기 방전곡선에서는 2.21 V 하나의 평탄 구간이 나타났다.

그림 5는 전류밀도를 10 mA/g-S에서 200 mA/g-S까지 증가시키면서 전해질의 glyme계 가소제에 따라 리튬/유황 전지의 방전 특성을 나타낸 것이다. 모든 전해질에서 리튬/유황 전지는 전류밀도가 증가할수록 방전용량은 감소하였다. 내부저항 값(전해질의 저항(R_b)+계면저항(Ri))이 크게 나타난 polyglyme(Mn = 500)

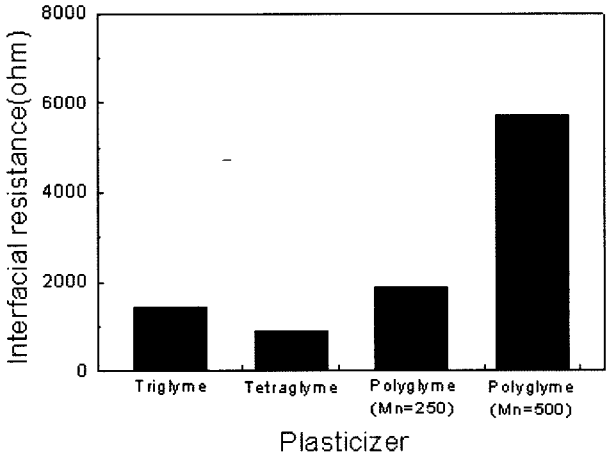


Fig. 3. Interfacial resistance between Lithium/PVdF gel polymer electrolyte with glyme type plasticizer.

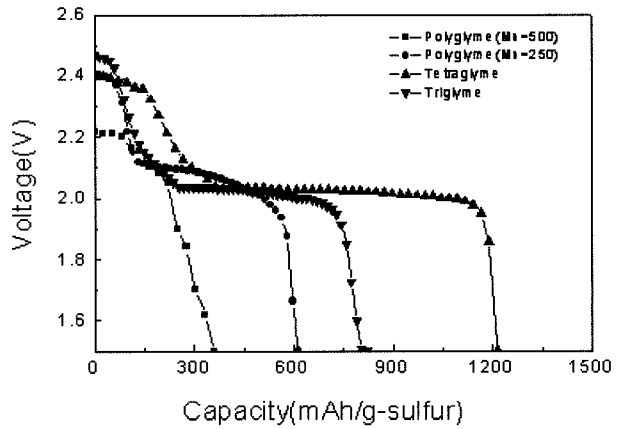


Fig. 4. Change of first discharge curve of Li/S cell using PVdF gel polymer electrolyte with glyme type plasticizer.

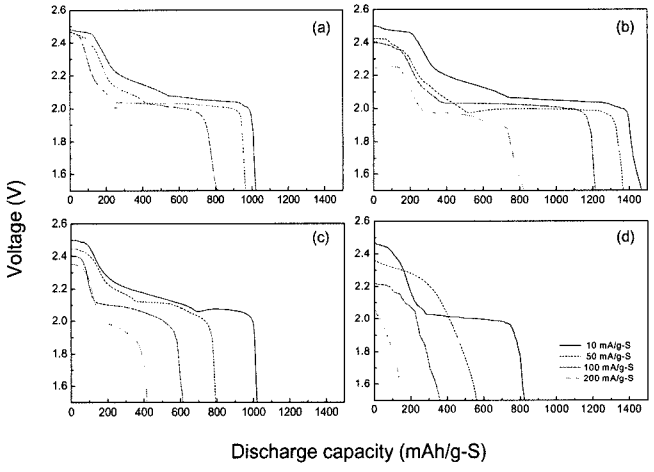


Fig. 5. Change of discharge curves with current density at Li/S cell using PVdF gel polymer electrolyte with glyme type plasticizer as (a) Triglyme, (b) Tetraglyme, (c) Polyglyme(Mn = 250) and (d) Polyglyme (Mn = 500).

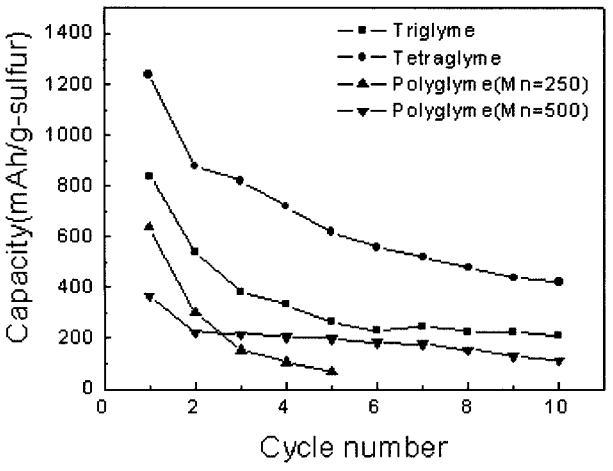


Fig. 6. Cycle life of Li/S cell using PVdF gel polymer electrolyte with glyme type plasticizer.

을 가소제로 사용한 리튬/유황 전지는 높은 전류밀도(100 mA/g-S)에서는 평탄 전압이 다른 가소제들보다 매우 낮게 나타나고 하나의 평탄 반응구간이 나타났다. 평탄 전압 구간은 특정한 반응이 일어나는 구간으로 전지내부의 저항 값이 증가함에 따라 반응이 일어나는 평탄 전압이 낮아지게 된다. 그러나 polyglyme (Mn = 500)를 가소제로 사용한 리튬/유황 전지의 전류밀도에 따른 방전 곡선에서 낮은 전류밀도(10 mA/g-S)에서는 2.47 V와 2.07 V의 두 개의 전압 구간을 나타내었으며 800 mAh/g-S의 방전 용량을 나타내었다. 그러므로 전해질의 가소제로 polyglyme (Mn = 500)을 사용한 리튬/유황 전지는 가소제의 점성 등에 의해 큰 내부 저항(R_b+R_i)을 가지고 있으므로 방전전류 밀도가 클 경우 반응이 충분하게 일어나지 못하여 하나의 평탄 구간이 나타나지만 방전 전류밀도를 매우 작게 할 경우 충분한 반응이 일어날 수 있으며, 이로 인하여 두 개의 평탄 구간이 나타났다.

그림 6은 PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제에 따른 리튬/유황 전지의 사이클 특성을 나타내었다. tetraglyme을 가소제로 사용한 경우 리튬/PVdF 겔 고분자 전해질/유황 전지의 첫 번째 사이클에서는 1232 mAh/g-S의 용량을 나타내었으나 두 번째 사이클에서는 급격하게 방전 용량이 감소하여 875 mAh/g-S의 값을 나타내었으며 사이클이 증가함에 따라 점차 감소하여 10번째 사이클에서는 418 mAh/g-S로 초기 방전용량의 34%까지 감소하였다. 가소제로 triglyme을 사용한 경우에도 두 번째 사이클에서 급격하게 감소하여 10번째 사이클 이후에는 212 mAh/g-S로 초기 용량의 25%까지 감소하였다. polyglyme(Mn = 250)의 경우 초기 용량은 높게 나타났으나 두 번째 이후 급격하게 감소하여 5번째 사이클 이후 용량이 거의 나타나지 않았다.

그러나 polyglyme(Mn = 500)의 경우 첫 번째 사이클에서는 방전 용량이 374 mAh/g-S로 아주 낮게 나타났으나 점차 감소하여 10번째 사이클에서는 114 mAh/g-S로 초기용량의 30 %까지 나타났다. 이것으로 대부분의 glyme계 가소제를 사용한 PVdF 겔 고분자 전해질은 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 감소하여 10사이클 이후 초기용량 30 % 내외로 감소함을 알 수 있다. PVdF 겔 고분자 전해질의 가소제로 tetraglyme을 사용했을 때 리튬/유황 전지는 가장 높은 초기용량과 10사이클에 이후의 방전 용량도 높게 나타내었다.

4. 결 론

리튬/유황 전지용 PVdF 겔 고분자 전해질에 적합한 가소제를 선택하기 위하여 glyme계 유기용매 중에서 EO 체인 길이에 따라 triglyme, tetraglyme과 polyglyme(Mn = 250, 500)을 사용하였다. 사용된 가소제에 따라 PVdF 겔 고분자 전해질의 특성을 평가한 결과 가소제의 EO 체인의 길이가 길어질수록 이온전도도는 5×10^{-4} S/cm에서 2.80×10^{-5} S/cm로 감소하였다. 그러나 리튬과 PVdF 겔 고분자 전해질의 계면저항은 tetraglyme을 가소제로 사용하였을 때 가장 낮게 나타났으며, 이 전해질을 사용한 리튬/유황 전지의 초기 방전 용량은 1232 mAh/g-S(이론용량의 70%)로 가장 높게 나타났다.

감사의 글

경상대학교 부속 공학연구원 학술연구재단과 한국기계연구원의 지원에 의하여 이루어졌음.

참고문헌

1. R.D. Rauh, K.M. Abraham, G.F. pearson, J.K. Surprenant and S.B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* **126,** 523 (1979).
2. H. Yamin and E. Peled, *J. Power Sources* **9,** 281 (1983).
3. H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Stemberg and E. Peled *J. Electrochem. Soc.* 135, 1045 (1988).
4. E. Peled, Y. Stemberg, A. Gorenshtein and Y. Lavi, *J. Electrochem. Soc.* **136,** 162 (1989).
5. M. Y. Chu, US PATENT No. 5,523,179(1996).
6. M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K.Miura and M. Yanagida, *J. Power Sources,* **81/82,** 786 (1999).
7. A. S. Best, A. Ferry, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Solid State Ionics*, **126,** 269 (1999).
8. G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Power Sources,* **66,** 77 (1997).
9. K. M. Abraham and M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.,* **137,** 1657 (1990).
10. E. Tsuchida, H. Ohno, and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta,* **28,** 591(1983).
11. D. W. Kim, Y. R. Kim, J. K. Park, and S. I. Moon, solid State Ionics, **106,** 329 (1998).
12. J. M. Tarascon, A. S. Goztz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. C. Warren, *Solid State Ionics,* **86,** 49 (1996).
13. M. Y. Chu, US PATENT No. 5,789,108(1998).
14. J.H. Shin, S.S. Jung, K.W. Kim, and H.J. Ahn, *J. Materials Science: materials in electronics,* **12,** 727 (2002).
15. B. H. Jeon, J. H. Yeon, M. Kim, and I. J. Chung, *J. Power Sources,* **109,** 89 (2002).
16. H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, and J. Y. Lee, *J. Power Sources,* **153,** 360 (2006).
17. J. L. Wang, J. Yang, C. R. Wan, K. Du, J. Y. Xie, and N. X. Xu, *Adv. Funct. Mater.,* **13,** 487 (2003).
18. H. S. Ryu, J. W. Choi, J. H. Ahn, G. B. Cho, and H. J. Ahn, Materials Science Forum, 510/511, 50 (2006).
19. H. S. Ryu, H. J. Ahn, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, and E. J. Cairns, *J. Power Sources,* **140,** 365 (2005).
20. Z. Jiang, B. Carroll, and K. M. Abraham, *Electrochim. Acta.,* **42,** 2667 (1997).
21. Y.Saito, C. Capiglia, H. Kataoka, H. Yamamoto, H. Ishikawa, and P. Mustarelli, *Solid State Ionics,* **136/137,** 1161 (2000).

22. P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, Y. Saito, T. Sakai, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, *J. Power Sources,* **88,** 269 (2000).
23. K. K. Jung, J. U. Kim, J. H. Ahn, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. The Korean Electrochemical Society,* **7(4)** 183 (2004).
24. J. W. Choi, J. K. Kim, G. Cheruvally, J. H. Ahn, H. J. Ahn and K. W. Kim, *Electrochimica Acta,* **52(5),** 2075 (2007).