

Mo₂C/Mo₂N 나노 입자와 환원된 그래핀 옥사이드가 복합된 나노 섬유 중간층이 적용된 리튬-황 전지

이재섭 · 양지훈 · 조중상[†]

충북대학교 공업화학과

28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2022년 5월 17일 접수, 2022년 6월 16일 수정본 접수, 2022년 6월 20일 채택)

Nanofibers Comprising Mo₂C/Mo₂N Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide as Functional Interlayers for Lithium-Sulfur Batteries

Jae Seob Lee, Ji Hoon Yang and Jung Sang Cho[†]

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University,
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 17 May 2022; Received in revised form 16 June 2022; Accepted 20 June 2022)

요 약

리튬-황 전지의 기능성 중간층으로 그래핀과 Mo₂C/Mo₂N 나노입자로 구성된 나노섬유(Mo₂C/Mo₂N rGO NFs)를 사용하였다. Mo₂C/Mo₂N 나노입자는 섬유 구조 내 고르게 분산되어 리튬 폴리설파이드의 화학적 흡착을 위한 활성 사이트 역할을 함으로써 전해질로의 용출을 효과적으로 억제하였다. 또한 구조 내 매트릭스로 구성된 그래핀 나노시트는 충방전이 진행되는 동안 이온 및 전자의 빠른 이동을 보장할 뿐만 아니라 반응 시 산화/환원 반응을 원활하게 하여 높은 리튬 폴리설파이드의 재사용을 보장하였다. 그 결과 Mo₂C/Mo₂N rGO NFs로 코팅된 분리막을 기능성 중간층으로 사용, 순수 황 전극(황 함량 70 wt%, 황 로딩 2.1 mg cm⁻²)으로 제작된 리튬-황 전지는 0.1 C에서 400회 충방전 후 476 mA h g⁻¹의 안정적인 방전 용량을 나타냈으며, 1.0 C의 높은 전류밀도에서도 574 mA h g⁻¹의 방전용량을 나타내었다. 본 연구에서 제안된 나노구조체 합성 전략은 고성능 리튬-황 전지 용 기능성 중간층 및 다양한 에너지 저장 소재분야로의 확장이 가능하다.

Abstract – Nanofibers comprising reduced graphene oxide (rGO) and Mo₂C/Mo₂N nanoparticles (Mo₂C/Mo₂N rGO NFs) were prepared for a functional interlayer of Li-S batteries (LSBs). The well-dispersed Mo₂C and Mo₂N nanoparticles in the nanofiber structure served as active polar sites for efficient immobilization of dissolved lithium polysulfide. The rGO nanosheets in the structure also provide conductive channels for fast ion/electron transport during charging-discharging and ensured reuse of lithium polysulfide during redox reactions through a fast charge transfer process. As a result, the cell assembled with Mo₂C/Mo₂N rGO NFs-coated separator and pure sulfur electrode (70 wt% of sulfur content and 2.1 mg cm⁻² of sulfur loading) showed a stable discharge capacity of 476 mA h g⁻¹ after 400 charge-discharge cycles at 0.1 C. Furthermore, it exhibited a discharge capacity of 574 mA h g⁻¹ even at a high current density of 1.0 C. Therefore, we believe that the proposed unique nanostructure synthesis strategy could provide new insights into the development of sustainable and highly conductive polar materials as functional interlayers for high performance LSBs.

Key words: Nanofiber, Electrospinning, Functional interlayer, Cathodes, Lithium-sulfur batteries

1. 서 론

최근 휴대용 전자 기기뿐만 아니라 전기차(electric vehicle, EV) 및 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 등 에너지저장

산업이 크게 발달함에 따라 고 에너지 밀도, 고출력 및 긴 수명 특성을 갖는 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있다[1-5]. 하지만 현재 가장 많이 사용되는 리튬 이온 전지(lithium ion batteries, LIBs)는 낮은 용량과 출력 특성으로 인해 중대형 전지 적용에 어려움이 있다[1-5]. 반면, 리튬-황 전지(lithium-sulfur batteries, LSBs)는 높은 이론 용량(1675 mA h g⁻¹)과 높은 에너지 밀도(2600 W h kg⁻¹)로 인해 차세대 에너지 저장 장치로써 각광받고 있다[1-6]. 또한, LSBs에서 양극으로 사용되는 황(sulfur)은 자원 매장량이 풍부하고, 독성

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscho@cbnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 없으며 비용이 저렴하다는 장점때문에 최근 LSBs에 대한 연구가 활발히 진행중이다[1-6]. 하지만 LSBs의 실제 활용은 아래 세 가지 단점에 의해 제한되고 있다. 첫 번째, 황의 높은 절연 특성($\sigma = 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$)은 반복되는 사이클 동안 활물질의 활용도를 감소시키고 낮은 전기화학적 성능을 초래한다[3-6]. 두 번째, 황과 Li₂S 사이의 큰 밀도 차는 충-방전 중 심각한 부피 변화를 야기하고 이는 셀의 짧은 수명을 초래한다[3-6]. 세 번째, LSBs의 충/방전 중 생성되는 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfides, LiPS)의 셔틀 효과(shuttle effect)이다[3-6]. 셔틀 효과는 리튬과 황의 반응으로 형성된 LiPS가 전해질에 용해되어 양극과 음극 사이를 이동하는 현상을 말한다[6]. 셔틀 효과는 반복되는 사이클 동안 지속적으로 발생하여 결국 활물질의 손실로 인한 용량 감소를 초래한다[3-6]. 이러한 문제들은 LSBs의 낮은 수명 특성과 열악한 출력 특성 및 낮은 쿨롱 효율 등의 문제점을 야기한다[3-7].

최근, 이러한 LSBs의 문제점 극복을 위해 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT) 등과의 복합화 연구들이 보고되고 있다[6,8]. 2차원 그래핀(graphene)과 1차원 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)와 같은 sp² 혼성 결합을 하는 탄소 재료는 우수한 전기전도성($\sigma = 10^2\text{-}10^3 \text{ S cm}^{-1}$)을 나타내기 때문에 전도성 탄소 재료의 복합은 전도성이 낮은 황의 산화환원 반응을 촉진시켜 LSBs의 출력 특성 향상에 기여한다[9-11]. 하지만 그래핀과 CNT 등의 비극성의 재료는 극성의 LiPS에 대해 낮은 친화성을 나타낸다[3,12]. 이는 장기간의 사이클링 동안 LiPS의 확산을 촉진하여 열악한 수명 특성을 초래하므로 물리적 또는 화학적 방법으로 LiPS의 고정화가 가능한 극성 물질이 필요하다[13-18]. SiO₂, TiO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, Mo₂N, TiN, Mo₂C와 같이 음이온과 양이온 사이의 강한 결합으로 이루어진 극성 물질은 LSBs에서 LiPS의 흡착을 위한 재료로 활용될 수 있다[4,5,13-18].

최근 LSBs의 전기화학적 성능을 개선하기위한 효과적인 전략으로서 음극과 양극 사이에 기능성 중간층을 도입하는 연구가 활발히 진행중이다[19,20]. 기능성 중간층은 일반적으로 탄소 재료 및 극성 금속 화합물로 구성되며 상용 프로필렌(propylene, PP) 분리막의 양극 대향면에 적용된다[19,20]. 기능성 중간층은 주로 LiPS가 음극으로 이동하는 것을 차단하여 활물질의 손실을 방지하고, 포집/용해된 LiPS를 재사용하여 반복적인 사이클링 동안 황의 유실을 최소화한다[21-23]. 또한 리튬의 구조체 내 삽입과 탈리 시 활물질의 심각한 부피 변화를 완화하는 등의 주요 기능을 수행한다[21-23]. 따라서 기능성 중간층으로서 제 역할을 충분히 수행 가능한 높은 전기전도도와 LiPS의 효과적 포집이 가능한 화학 흡착능력을 갖춘 재료의 개발이 필요하다[24-26].

본 연구에서는 PP 분리막 위에 Mo₂C 및 Mo₂N 나노입자 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, rGO)로 구성된 복합 나노 섬유(Mo₂C/Mo₂N rGO NFs)를 코팅하여 LSBs 성능 향상을 위한 기능성 중간층을 도입하였다. Mo₂C 및 Mo₂N 나노입자의 극성은 전해질로 용출된 LiPS를 섬유 표면에 흡착시킬 수 있으며 산화환원 반응을 거치게 한다. 특히 높은 전기전도도($5 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$)를 갖는 Mo₂N는 LiPS의 포집과 동시에 전자의 신속한 이동을 가능하게하여 LiPS와 황 사이의 전환반응을 개선하는 촉매 역할을 제공한다[27]. 또한 1차원 구조체 내에 균일 분포된 rGO는 기능성 중간층 전반에 걸쳐 효율적인 전자의 전달을 위한 이동 경로를 제공할 수 있다. 따라서 Mo₂C 및 Mo₂N, 그리고 rGO의 조합은 기능성 중간층의 전기

전도성을 증가시키고 동시에 LiPS 용출을 억제함으로써 황의 재사용을 높이며 LSBs의 Li 이온 저장 성능을 향상시킨다. 본 연구에서 소개된 나노구조체의 구조체적 장점은 LSBs 시스템을 위한 기능성 중간층으로서 적합한 재료의 합성에 중요한 정보를 제공할 수 있다.

2. 실험 방법

2-1. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs의 합성

Mo₂C/Mo₂N rGO NFs는 전기방사 공정과 후 열처리 공정을 통해 합성하였다. 전기방사를 위한 방사용액은 다음과 같은 순서로 합성하였다. 우선, 10 mL의 증류수와 10 mL의 에탄올(ethyl alcohol, Duksan, 99.9%)에 GO (0.2 g)를 첨가 후 2시간 동안 초음파 분산시킨다. 방사용액 제조에 사용된 GO는 modified Hummer's method를 통해 흑연 분말로부터 준비하였다[28]. 분산이 완료된 현탁액에 Mo 금속 전구체로써 1.2 g의 molybdenum oxide (MoO₃, DAEJUNG, 99.5%)를 첨가하고 3 mL의 암모니아수(ammonium hydroxide, DAEJUNG, 99.5%)를 첨가하여 완전 용해시킨다. 마지막으로 1.1 g의 polyvinyl alcohol (PVA, (C₂H₄O)_n, Kanto)을 첨가하여 24시간 동안 교반하여 방사를 위한 용액을 제조한다. 방사용액은 21-gauge stainless steel 노즐을 이용하여 전기방사를 진행하였다. 전기방사 시 유량은 2 mL h⁻¹, 노즐과 drum 수집부의 거리 20 cm, drum의 회전속도 180 rpm, 20 kV의 전압으로 방사조건을 정했다. 방사된 섬유는 150 °C에서 1시간 안정화 후 5% H₂/Ar 분위기에서 탄소 및 질소공급원 역활의 urea (DC Chemical Co., Ltd., 99.0%)와 함께 600 °C, 6시간, 5 °C min⁻¹의 승온 속도로 열처리하여 최종적으로 Mo₂C/Mo₂N rGO NFs를 합성하였다. 전기화학적 성능 비교를 위해, rGO를 함유하지 않은 Mo₂C/Mo₂N복합 나노 섬유(Mo₂C/Mo₂N NFs) 또한 동일한 전기방사 및 열처리 조건을 통해 합성하였다.

2-2. 분석방법

Mo₂C/Mo₂N rGO NFs의 형상 확인을 위해 주사전자현미경(SEM, ULTRA PLUS, ZEISS) 및 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM-2100F)을 사용하였다. 시편의 상 분석을 위해 X-선 회절(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)분석을 진행하였다. 복합 나노 섬유의 열적 특성 분석을 위해 열중량분석(TGA, Thermal gravimetric analysis, TA Instruments, SDT 2960)을 공기 분위기에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 700 °C까지 진행하였다. 시편 내 C와 N 원소의 정량분석을 위해 고온(1200~1400 °C)연소법에 기반한 원소분석(EA, vario MICRO cube, Elementar)을 진행하였다. 탄소계 물질의 흑연화 정도를 확인하기 위해 라만 분광기(Raman spectroscopy, RAMANtouch, Nanophoton)를 이용하였다.

2-3. 전기화학적 특성 분석

Mo₂C/Mo₂N rGO NFs로 코팅된 기능성 중간층과 황 전극은 슬러리 공법을 사용하여 제작하였다. 기능성 중간층 제조 과정을 요약하면, Mo₂C/Mo₂N rGO NFs (70 wt%), 도전재(super-P, 20 wt%)와 바인더(polyvinylidene fluoride, PVDF, 10 wt%)를 최소량의 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매에 혼합하고 12시간 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 PP 분리막(Celgard 2400)의 한 면에 닥터 블레이드를 사용하여 코팅하였다. 슬러리가 코팅된 분리막은 60 °C의 오븐에서 24시간 건조 후 원형의 디스크($\phi = 19$

mm) 형태로 준비하였다. 황 전극은 황 분말, super-P, PVDF (7:2:1 비율)를 NMP에 혼합하여 준비하였다. 슬러리는 Al 집전체 위에 코팅 및 건조 후 원형 디스크($\phi = 14$ mm, 황: 2.1 mg cm^{-2})로 준비하였다. 기능성 중간층이 적용된 LSBs의 전기화학적 특성은 황 전극, Li 금속과 기능성 중간층을 사용하여 Ar이 채워진 글로브 박스 내에서 조립된 2032-코인셀을 이용하여 평가하였다. 유기 전해질은 1,3-dioxolane (DOL) 및 1,2-dimethoxyethane (DME)를 1:1의 부피 비로 혼합 후 1.0 M의 Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)와 0.5 M의 LiNO_3 를 용해시켜 사용하였다. 순환 전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 테스트는 0.1 mV s^{-1} 스캔 속도에서 수행하였으며, 충-방전 시험은 WBCS3000 (WonATech) 충방전기를 이용하여 25°C 에서 여러 C-rate로 수행하였다. CV 및 충-방전 테스트는 1.7~2.8 V의 전압 범위에서 수행하였고, C-rate 분석 시 1.0 C는 1675 mA h g^{-1} 로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs는 전기방사 후 열처리 공정을 통해 합성하였다. 각 공정 단계 별 구조체의 형태 및 상 분석을 통해 최종 복합섬유의 자세한 합성기전을 규명하였다. Fig. 1은 전기방사 및 150°C 에서의 안정화를 통해 얻어진 Mo salt/GO/PVA 복합섬유의 미세 구조와 상 분석 결과이다. Fig. 1a의 저배율 FE-SEM 결과, 응집되지 않은 연속 상 섬유가 고르게 형성되었으며 섬유 내의 GO 분포로 인한 굴곡진 형태의 표면이 관찰되었다. Fig. 1b의 FE-SEM 이미지를 통해 약 550 nm의 평균 직경을 갖는 Mo salt/GO/PVA 복합 섬유가 관찰되었으며 응집 없이 매끈한 섬유임을 확인하였다. 이는 안정화를 거친 후에도 섬유 내 고르게 분산된 Mo salt가 표면으로 석출되지 않고 균일하게 분포함을 의미한다. Fig. 1c의 단면 FE-SEM 결과, 방사된 구조체 내부가 치밀함을 확인하였다. Mo

salt/GO/PVA 복합 섬유의 XRD 회절패턴(Fig. 1d)은 $2\theta = 27^\circ$ 에서 비정질 탄소에 해당하는 넓은 회절 피크를 나타냈으며, 이는 안정화 단계동안 복합섬유의 PVA 일부가 비정질 탄소로 탄화된 결과이다.

방사된 Mo salt/GO/PVA 복합 섬유는 600°C , 5 시간, 5% H_2/Ar 환원 분위기에서 열처리하여 최종 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs를 합성하였다. 열처리 공정 시 탄소 및 질소 공급원으로써 urea를 함께 열처리함으로써 Mo_2C 와 Mo_2N 상을 형성시켰다. 이때, urea는 H_2 가스와 반응하여 NH_3 와 CH_4 를 형성, Mo salt의 Mo_2C 와 Mo_2N 로의 상 전환을 가능하게 한다. 또한 환원 분위기에서 진행된 열처리 공정 중 섬유 내 포함된 GO는 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 등의 작용기들이 분해되어 rGO로 환원되었다[29,30]. Fig. 2는 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs의 미세 구조 및 상 분석 결과를 나타낸다. 저배율 FE-SEM 이미지(Fig. 2a)는 열처리 후에도 연속적인 섬유의 형태가 잘 유지됨을 보여준다. 또한, 수축된 섬유 내 rGO로 인한 섬유의 굴곡이 더욱 두드러지게 관찰되었다. 이는 가열 공정 중 PVA의 완전한 열분해로 인한 나노 섬유의 수축에서 초래되어 나타난 결과이다. Fig. 2b의 FE-SEM 이미지는 약 450 nm 직경의 수축된 섬유를 나타내며 섬유 표면에 약 70 nm 크기의 나노 결정이 열처리 공정 중 형성되었음을 확인하였다. Fig. 2c의 FE-SEM 이미지와 Fig. 2d의 TEM 이미지는 열처리 후에도 나노 섬유의 내부 구조가 여전히 치밀함을 나타낸다. Fig. 2e의 TEM 이미지 관찰결과, 약 60 nm 크기의 나노 결정이 확인되었으며 고해상도 TEM 이미지(Fig. 2f)의 격자무늬를 통해 해당 결정은 Mo_2C 와 Mo_2N 상임이 확인할 수 있다. 이 격자무늬는 0.23 및 0.24 nm의 격자 간격을 나타냈으며 각각 Mo_2C 및 Mo_2N 상의(1 2 1) 및 (1 1 2) 면에 해당한다. SAED 패턴(Fig. 2g) 또한 Mo_2C , Mo_2N 및 rGO에 해당하는 회절 링 패턴을 나타낸다. Fig. 2h는 나노 섬유의 원소 맵핑 결과로써 물리브데늄, 탄소 및 질소가 섬유 전체에 고르게 분포하며 이는 섬유 내부와 외부에 걸쳐 형성된 Mo_2C , Mo_2N 나노 결정과 PVP의 열분해 결과 생성된 비정질 탄소, 그리고 rGO에 기인한 것이다. Fig. 2i의 XRD 회절패턴 결과, Mo_2C 와 Mo_2N 상에 관련된 날카로운 피크가 관찰되었으며, 이는 고해상도 TEM 이미지와 SAED 패턴 결과와 일치하였다.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs 내 rGO의 존재를 확인하기 위한 Raman 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 Raman spectrum에서의 1362 와 1602 cm^{-1} 부근의 피크는 각각 탄소의 D-band와 G-band에 해당하며, D-band는 PVA의 열분해로 인해 생성된 비정질 탄소에 의한 피크이며, G-band는 rGO에 해당하는 흑연질 탄소를 나타내는 피크이다[16,31,32]. G-band의 존재는 구조체 내에 rGO가 열처리 공정 중 연소되지 않고 남아있다는 것을 시사하며, D-band와 G-band의 강도 비(I_D/I_G)로부터 계산된 흑연화도는 1.05임을 확인하였다.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs의 온도에 따른 중량 변화에 대한 TGA 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 700°C 까지 2단계의 중량 변화가 초기 100°C 와 430°C 부근에서 확인되었다. 먼저, 100°C 부근에서 구조체 내 수분 증발에 기인한 중량 감소가 확인되었다. 또한 430°C 부근에서 관찰된 38 wt%의 중량 감소는 섬유 내 PVA의 탄화로 인한 비정질 탄소와 rGO의 연소 반응에 의한 결과이다. 하지만 Mo_2C 및 Mo_2N 의 MoO_3 로의 산화반응에 기인한 중량 증가가 TG 분석 중 함께 발생하기 때문에 정확한 탄소의 함량을 측정하기 위한 EA 분석을 진행하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다. EA 결과 얻어진 구조체 내 탄소와 질소의 함량은 각각 44.1과 2.3 wt%임을

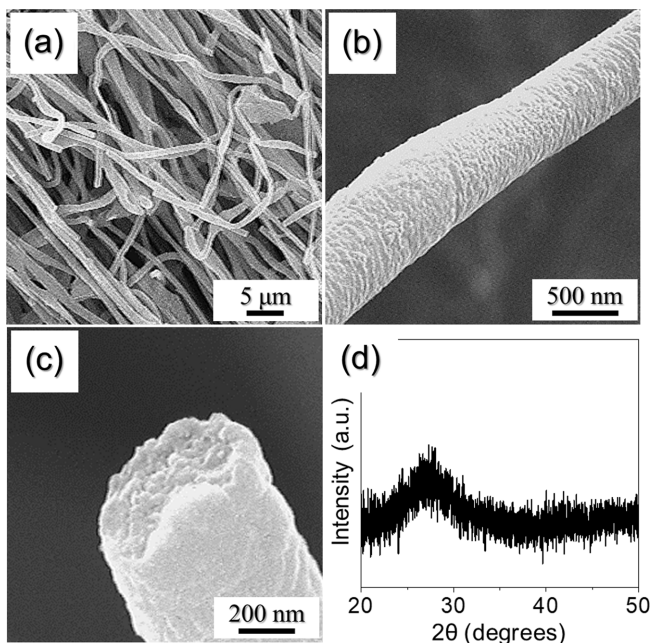


Fig. 1. (a-c) FE-SEM images and (d) XRD pattern of the Mo salt/GO/PVA composite fiber after stabilization at 150°C .

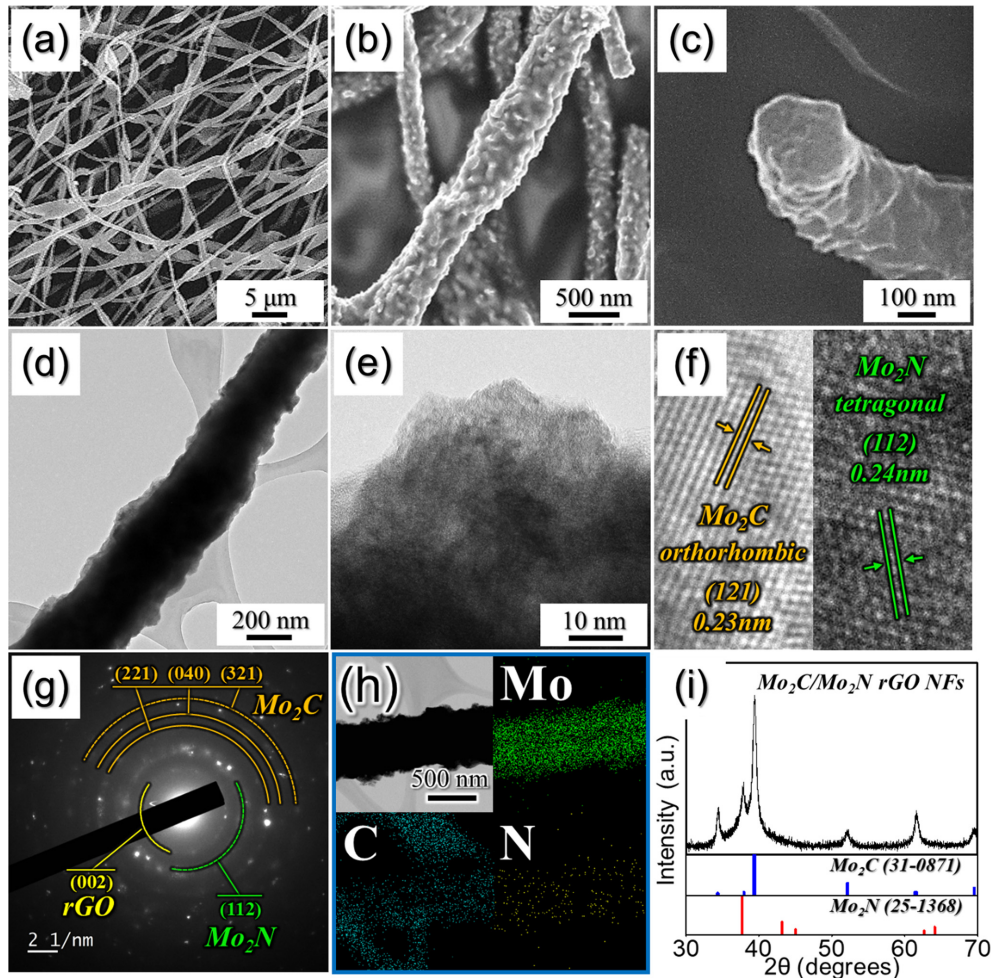


Fig. 2. Morphologies, SAED, XRD pattern, and elemental mapping images of the Mo₂C/Mo₂N rGO NFs: (a-c) FE-SEM images, (d-f) TEM images, (g) SAED pattern, (h) elemental mapping images, and (i) XRD pattern.

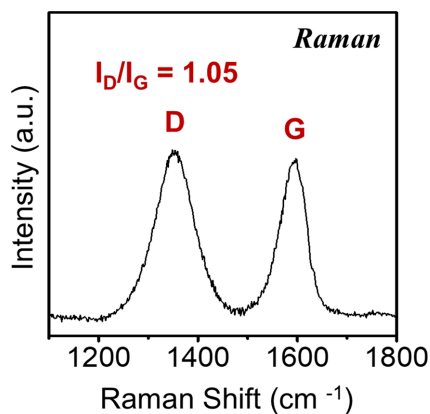


Fig. 3. Raman spectrum of the Mo₂C/Mo₂N rGO NFs.

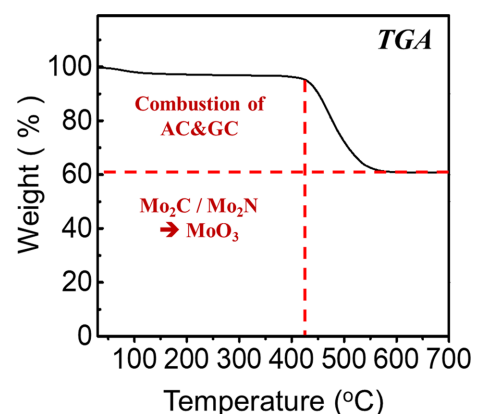


Fig. 4. TGA curve of the Mo₂C/Mo₂N rGO NFs.

확인하였다.

Mo₂C/Mo₂N rGO NFs 내 rGO가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 비교하기 위해 방사 용액에 GO를 첨가하지 않고 전기방사를 진행하여 얻어진 Mo salt/PVA 복합 섬유 및 이를 열처리한 Mo₂C/Mo₂N NFs를 준비하여 이들의 특성 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5a와 b에 나타낸 Mo salt/PVA 복합 섬유의 FE-SEM 이미

지는 GO를 포함하지 않기 때문에 표면에 굴곡이 없는 약 400 nm 직경의 섬유 형상이 관찰되었다. 열처리 후 얻어진 Mo₂C/Mo₂N NFs의 FE-SEM 이미지(Fig. 5c와 d)는 약 300 nm직경의 치밀한 섬유형태가 관찰되었으며 섬유 표면에 나노 결정이 생성되었음이 관찰되었다. Fig. 5e의 XRD 회절패턴 결과, 섬유 표면에 생성된 나노 결정은 Mo₂C와 Mo₂N임을 알 수 있다. Fig. 5f의 TGA결과, 100 °C

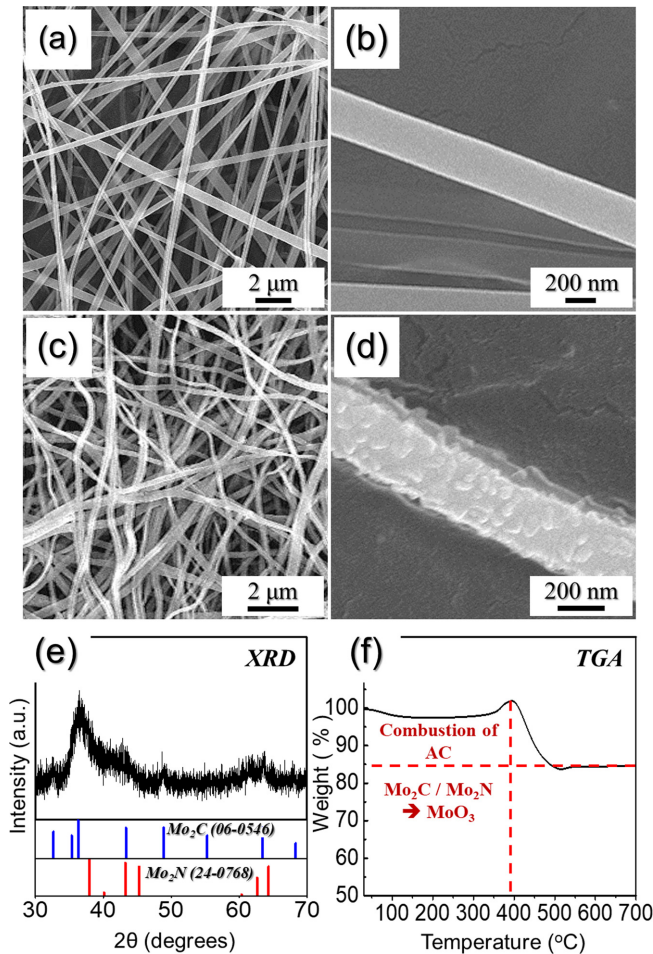


Fig. 5. (a,b) FE-SEM images of the Mo salt/PVA composite fibers, (c,d) FE-SEM, (e) XRD pattern and (f) TGA curve of the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs obtained after reduction of the Mo salt/PVA composite fibers at 600 °C in H_2/Ar atmosphere.

Table 1. Elemental analysis of the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs

Sample	Carbon (wt%)	Nitrogen (wt%)
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs	44.1	2.3
$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs	31.3	1.5

및 400 °C 부근에서 각각 중량 감소와 350 °C 부근에서 중량의 증가가 관찰되었다. 100 °C 부근에서의 중량 감소는 섬유 내 수분의 증발 때문이며, 400 °C 부근에서 약 18 wt%의 중량 감소는 섬유 내 탄소의 연소반응에 의한 결과이다. 또한 350 °C 부근에서의 중량 증가는 Mo_2C 와 Mo_2N 상이 MoO_3 로 상 전환되는 과정에서 기인한 결과이다. EA 결과(Table 1)를 통해 얻어진 섬유 내 탄소와 질소의 함량은 각각 31.3과 1.5 wt%이며, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs (44.1 wt%)보다 적은 탄소 함량은 해당 섬유의 경우 구조체 내에 rGO가 포함되지 않았기 때문이다.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs와 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs를 기능성 중간층으로 적용한 LSBs의 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 또한 극성 물질을 포함한 기능성 중간층이 LSBs에 미치는 영향을 확인하기 위해 pristine PP 분리막만 적용한 LSBs의 전기화학적 특성을 비교 분석하였다. 두 종류의 기능성 중간층 및 pristine PP 분리막이 각각

적용된 LSBs의 CV는 0.1 mV s^{-1} 의 주사속도로 1.7~2.8 V의 전압 범위에서 측정하여 Fig. 6a에 나타내었다. Pristine PP 분리막만을 적용한 LSBs는 2.26 및 2.07 V에서 두 개의 cathodic 피크와 2.41 V에서 단일 anodic 피크를 나타내었다. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs 기능성 중간층을 적용한 LSBs는 2.27 및 2.02 V에서 두 개의 cathodic 피크와 2.40 V에서 단일 anodic 피크를 나타내었다. 첫 cathodic 스캔 시 2.26 및 2.27 V에서 관찰된 피크는 황이 Li 이온과 반응하여 형성된 긴 체인의 LiPS (Li_2S_x ; $4 \leq x \leq 8$)로 환원되는 과정에서 기인하였으며, 2.07 및 2.02 V의 피크는 짧은 체인을 갖는 LiPS (Li_2S_x ; $1 \leq x \leq 2$)가 형성된 후 최종 Li_2S 로 환원되는 과정에서 기인한 결과이다[33-36]. 또한 anodic 스캔에서 관찰된 2.41 및 2.40 V의 피크는 Li_2S 가 짧은 체인 및 긴 체인의 LiPS를 거쳐 황으로 다시 산화되는 반응에 기인한 결과이다[33-36]. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs 기능성 중간층을 사용한 LSBs는 방전 중 황의 더 높은 활용도로 인해 pristine PP 분리막 및 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs보다 더 높은 전위인 2.34 V에서 첫번째 cathodic 피크가 관찰되었다. 또한, anodic 스캔에서 관찰된 2.38 V의 피크는 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs를 통한 빠른 산화 반응 때문에 전지의 분극전위가 감소될 수 있었다. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs 기능성 중간층을 사용한 전지의 분극전위는 0.04 V로서 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs (ΔV : 0.13 V) 및 pristine PP 분리막(ΔV : 0.15 V)보다 낮은 수치는 앞선 결과를 뒷받침한다. $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs의 구조체 내 포함된 전도성 rGO는 충-방전 중 구조체 내에서 전자 및 리튬 이온의 전달이 신속하게 반응될 수 있도록 하였다. 또한, Mo_2C 와 Mo_2N 극성 금속 화합물이 충-방전 중 형성된 LiPS를 효과적으로 흡착시킨 결과, 구조체 내 rGO와 더불어 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs 기능성 중간층을 사용한 LSBs의 향상된 리튬이온 저장 성능을 보장하였다.

Fig. 6b는 0.05 C의 전류밀도에서 세가지 LSBs의 초기 충-방전 프로파일을 나타낸다. 충-방전 프로파일에서 전압의 평탄곡선의 위치는 CV 곡선에서 관찰된 피크의 위치와 일치하였다. 세 전지의 방전 프로파일은 두개의 명확한 구간을 보여주었으며 Q_H 로 표시된 2.38 V부터 2.10 V 부근의 전압 영역은 황이 긴 체인의 LiPS로 환원되는 반응에 해당한다. Q_L 로 표시된 2.10 V부터 1.70 V까지의 긴 전압 영역은 짧은 체인의 LiPS로부터 최종 방전 생성물인 Li_2S 로 완전히 변환되는 반응에 해당하며 LSBs의 방전 용량의 대부분을 차지한다. 관찰된 바와 같이 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs 기능성 중간층을 사용한 LSBs의 경우에서 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs 및 pristine PP 분리막을 사용한 LSBs보다 높은 Q_L 값을 나타내었다. 또한 세 LSBs 중, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs를 사용한 전지는 낮은 분극전위(ΔV : 0.19 V)에서 기인한 높은 방전용량을 나타내었다. 그 결과, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs 기능성 중간층 및 pristine PP 분리막이 적용된 LSBs의 초기 방전 용량은 0.05 C에서 각각 1126, 1082 및 709 mA h g^{-1} 이었다. 이는 용해성 LiPS의 흡착으로 인한 서틀 효과 억제와 rGO에 의해 촉진된 Li_2S 형성 반응에서 기인한다.

$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs 기능성 중간층 및 pristine PP 분리막을 적용한 LSBs의 사이클 및 율특성을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7a는 0.1 C의 일정한 전류 밀도에서 서로 다른 두 기능성 중간층과 pristine PP 분리막만이 적용된 LSBs의 충-방전 사이클 특성을 나타낸다. 0.1 C에서 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ rGO NFs, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ NFs 및 pristine PP 분리막을 적용한 전지의 초기 방전 용량은 각각 989, 909 및 544 mA h g^{-1} 이었으며, 이는 이론 용량의 59%, 54%

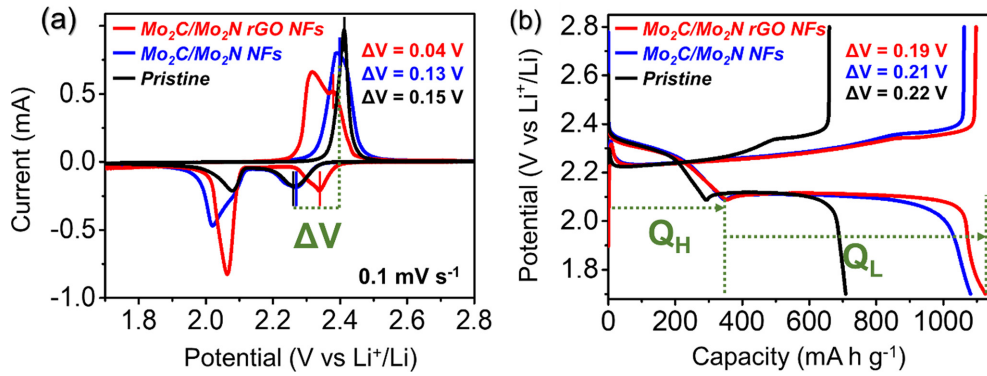


Fig. 6. Electrochemical properties of the Mo₂C/Mo₂N rGO NFs, Mo₂C/Mo₂N NFs, and pristine: (a) CV curves, (b) first charge-discharge curves at a current density of 0.05 C.

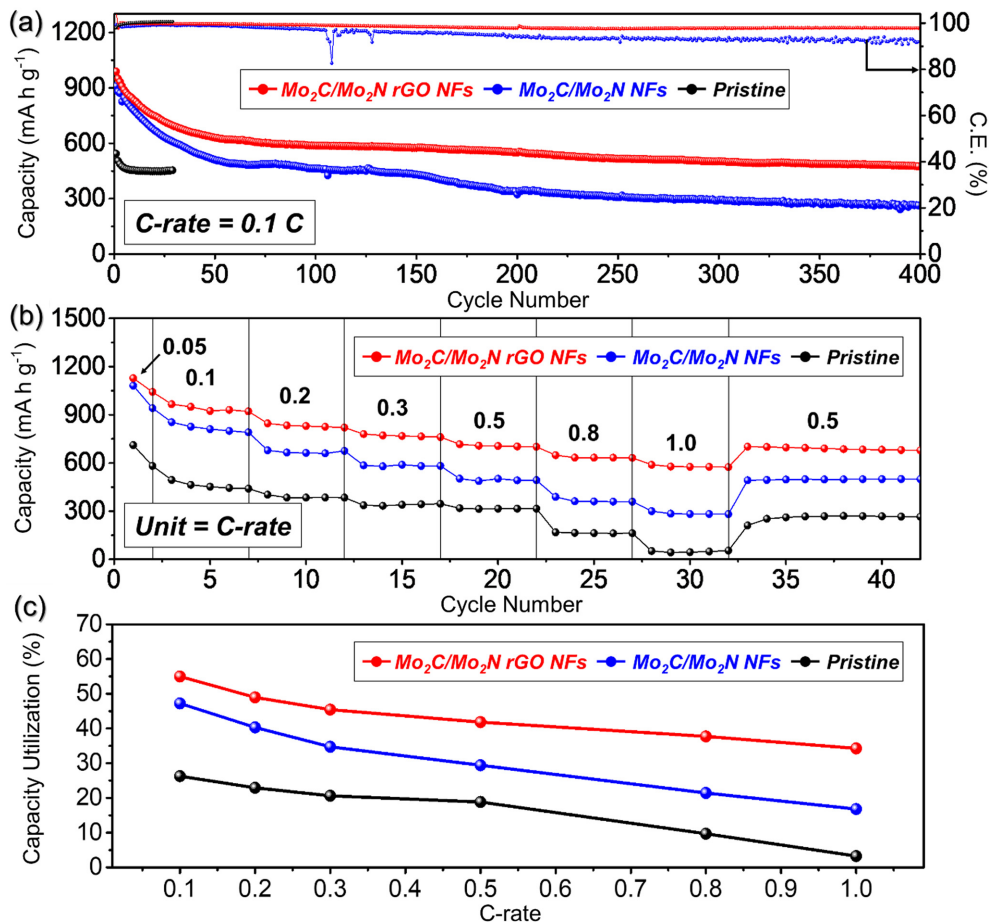


Fig. 7. Electrochemical properties of the Mo₂C/Mo₂N-rGO NFs, Mo₂C/Mo₂N NFs, and pristine: (a) cycling performance at a current density of 0.1 C, (b) rate performance at different current densities, (c) capacity utilization analysis at different current densities.

및 33%에 해당한다. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs 및 Mo₂C/Mo₂N NFs를 적용한 두 전지의 400 사이클 후 방전 용량은 각각 476 및 263 mA h g⁻¹로서 방전 용량에서 큰 차이가 관찰되었다. 이는, Mo₂C/Mo₂N rGO NFs가 LiPS의 용출 방지를 위한 화학 흡착 사이트를 제공할 뿐만 아니라 황의 재사용을 보장하고 빠른 전자 및 이온 전달을 위한 전도성 채널을 제공하였음을 의미한다. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs, Mo₂C/Mo₂N NFs 및 pristine PP 분리막을 적용한 전지의 율특성은 다양한 전류밀도에서 전지의 용량을 평가하여 Fig. 7b에 나타내었

다. 두 구조체를 기능성 중간층으로 적용한 전지와 pristine PP 분리막을 적용한 전지는 0.05 C에서 두 사이클 동안 안정화 과정 후 율특성을 평가하였다. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs가 적용된 LSBs는 전류밀도 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 및 1.0 C로 단계적 증가 시, 각각 921, 820, 761, 701, 632, 및 574 mA h g⁻¹의 방전 용량을 나타냈으며, Mo₂C/Mo₂N NFs 및 pristine PP 분리막 적용 전지는 동일한 전류밀도에서 각각 791/440, 675/384, 582/346, 493/314, 359/162, 및 281/54 mA h g⁻¹의 방전 용량을 나타내었다. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs를 중간층으로 적

용한 전지는 섬유 내 포함된 rGO가 LiPS와 Li₂S사이의 산화환원 반응을 촉진하여 황의 활용도를 향상시켰기 때문에 상대적으로 높은 유효성을 나타낼 수 있었다.

Fig. 7c는 유효성 결과(Fig. 7b)를 통해 다양한 전류밀도에서 황의 이론 용량으로부터 계산된 LSBs의 용량 이용률을 나타낸다. Mo₂C/Mo₂N rGO NFs를 적용한 전지의 용량 이용률은 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 및 1.0 C에서 각각 55, 49, 45, 42, 38, 및 34%였으며, Mo₂C/Mo₂N NFs 및 pristine PP 분리막의 경우, 47/26, 40/23, 35/21, 29/19, 21/10, 및 17/3%의 용량 이용률을 나타냈다. 높은 전류밀도에서 Mo₂C/Mo₂N NFs의 낮은 용량 이용률은 rGO의 부재로 인한 열악한 전기전도 성질에 기인하며, 화학적 흡착을 위한 Mo₂C 및 Mo₂N 나노 결정이 존재함에도 불구하고 낮은 방전 용량을 나타내었다. 그러나, Mo₂C/Mo₂N rGO NFs가 기능성 중간층으로 적용된 전지는 Mo₂C와 Mo₂N 입자가 LiPS와 화학적 흡착함으로써 충-방전 중, 황의 셔틀 효과를 효과적으로 억제함과 동시에 rGO와 더불어 흡착된 LiPS의 전환 반응을 촉진하였기 때문에 보다 향상된 용량 이용률을 나타낼 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 전기방사 공정과 후 열처리 공정을 통해 합성한 Mo₂C/Mo₂N 및 rGO가 포함된 나노 섬유를 LSBs의 양극 면에 기능성 중간층으로 적용하여 셀의 전기화학적 성능을 조사하였다. 열처리 과정에서 섬유 전체에 걸쳐 형성된 극성 Mo₂C 및 Mo₂N 나노 결정은 LSBs 충-방전 동안 용출되는 LiPS의 효과적인 흡착을 가능케 하여 LiPS의 셔틀 효과 방지 및 황의 재사용을 향상시켰다. 또한 섬유 내 분포된 전도성 rGO는 빠른 전자 및 이온 전달을 위한 전도성 채널 역할을 하여 흡착된 LiPS와 Li₂S 사이의 산화환원 반응을 촉진한 결과, rGO를 포함하지 않는 Mo₂C/Mo₂N NFs보다 향상된 전기화학적 성능을 나타냈다. 결과적으로, Mo₂C/Mo₂N rGO NFs가 적용된 LSBs는 0.1 C의 일정한 전류밀도에서 400사이클 후 476 mA h g⁻¹의 최종 방전 용량을 나타냈으며 1.0 C의 전류밀도에서 574 mA h g⁻¹의 높은 방전 용량을 나타냈다. 본 연구에서 제시한 Mo₂C/Mo₂N 나노 결정 및 rGO가 포함된 섬유상 구조체는 LSBs 성능 향상을 위한 기능성 중간층 개발에 중요한 정보를 제공할 것으로 기대한다.

감 사

본 연구는 2021년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2021R1A4A2001687, NRF-2021R1I1A3057700).

Reference

- Kong, W., Yan, L., Luo, Y., Wang, D., Jiang, K., Li, Q., Fan, S. and Wang, J., "Ultrathin MnO₂/Graphene Oxide/Carbon Nanotube Interlayer as Efficient Polysulfide-Trapping Shield for High-Performance Li-S Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **27**(18), 1606663 (2017).
- Saroha, R., Oh, J. H., Seon, Y. H., Kang, Y. C., Lee, J. S., Jeong, D. W. and Cho, J. S., "Freestanding Interlayers for Li-S Batteries: Design and Synthesis of Hierarchically Porous N-Doped C Nanofibers Comprising Vanadium Nitride Quantum Dots and MOF-Derived Hollow N-Doped C Nanocages," *J. Mater. Chem. A.*, **9**(19), 11651-11664(2021).
- Saroha, R., Oh, J. H., Lee, J. S., Kang, Y. C., Jeong, S. M., Kang, D. W., Cho, C. and Cho, J. S., "Hierarchically Porous Nanofibers Comprising Multiple Core-Shell Co₃O₄@Graphitic Carbon Nanoparticles Grafted within N-Doped CNTs as Functional Interlayers for Excellent Li-S Batteries," *Chem. Eng. J.*, **426**, 130805 (2021).
- Chen, G., Li, Y., Zhong, W., Zheng, F., Hu, J., Ji, X., Liu, W., Yang, C., Lin, Z. and Liu, M., "MOFs-Derived Porous Mo₂C-C Nano-Octahedrons Enable High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *Energy Stor. Mater.*, **25**, 547-554(2020).
- Li, L. P., Guo, C. F., Sun, W. and Wang, Y., "Strong Surface-Bound Sulfur in Carbon Nanotube Bridged Hierarchical Mo₂C-Based MXene Nanosheets for Lithium-Sulfur Batteries," *Small*, **15**(3), 1804338(2019).
- Jiang, Y., Chen, F., Gao, Y., Wang, Y., Wang, S., Gao, Q., Jiao, Z., Zhao, B. and Chen, Z., "Inhibiting the Shuttle Effect of Li-S Battery with a Graphene Oxide Coating Separator: Performance Improvement and Mechanism Study," *J. Power Sources*, **342**, 929-938(2017).
- Yang, J. L., Cai, D. Q., Lin, Q., Wang, X. Y., Fang, Z. Q., Hyang, L., Wang, Z. J., Hao, X. G., Zhao, S. X., Li, J., Cao, G. Z. and Lv, W., "Regulating the Li₂S Deposition by Grain Boundaries in Metal Nitrides for Stable Lithium-Sulfur Batteries," *Nano Energy*, **91**, 106669(2022).
- Vizintin, A., Lozinsek, M., Chellappan, R. K., Foix, D., Krajnc, A., Mali, G., Drazic, G., Genorio, B., Dedryvere, R. and Dominko, R., "Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Interlayer in Li-S Batteries," *Chem. Mater.*, **27**(20), 7070-7081(2015).
- Hu, G., Xu, C., Sun, Z., Wang, S., Cheng, H. M., Li, F. and Ren, W., "3D Graphene-Foam-Reduced-Graphene-Oxide Hybrid Nested Hierarchical Networks for High-Performance Li-S Batteries," *Adv. Mater.*, **28**(8), 1603-1609(2015).
- Wang, X., Wang, Z. and Chen, L., "Reduced Graphene Oxide Film as a Shuttle-Inhibiting Interlayer in a Lithium-Sulfur Battery," *J. Power Sources*, **242**, 63-69(2013).
- Zhou, J., Yu, X., Fan, X., Wang, X., Li, H., Zhang, Y., Li, W., Zheng, J., Wang, B. and Li, X., "The Impact of the Particle Size of a Metal-Organic Framework for Sulfur Storage in Li-S Batteries," *J. Mater. Chem. A.*, **3**(16), 8272-8275(2015).
- Kim, K., Kim, P. J., Youngblood, J. P. and Pol, V. G., "Surface Functionalization of Carbon Architecture with Nano-MnO₂ for Effective Polysulfide Confinement in Lithium-Sulfur Batteries," *ChemSusChem* **11**(14), 2375-2381(2018).
- Liang, G., Wu, J., Qin, X., Liu, M., Li, Q., He, Y.-B., Kim, J.-K., Li, B. and Kang, F., "Ultrafine TiO₂ Decorated Carbon Nanofibers as Multifunctional Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(35), 23105-23113(2016).
- Zheng, X.-X., Zhao, S.-X., Yang, J.-L., Lu, Y.-M., Wu, Q.-L. and Zeng, X.-T., "Facile Synthesis of Porous Co₃O₄ Nanoflakes as an Interlayer for High Performance Lithium-Sulfur Batteries," *Dalton Trans.* **49**(17), 5677-5683(2020).
- Liu, X., Huang, J.-Q., Zhang, Q. and Mai, L., "Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium-Sulfur Batteries," *Adv. Mater.*

- 29(20), 1601759(2017).
16. Yang, J. L., Zhao, S. X., Lu, Y. M., Zeng, X. T., Lv, W. and Cao, G. Z., "In-Situ Topochemical Nitridation Derivative MoO₂-Mo₂N Binary Nanobelts as Multifunctional Interlayer for Fast-Kinetic Li-Sulfur Batteries," *Nano Energy*, **68**, 104356(2020).
 17. Zeng, X., Gao, X., Li, G., Sun, M., Lin, Z., Ling, M., Zheng, J. and Liang, C., "Conductive Molybdenum Carbide as the Polysulfide Reservoir for Lithium-Sulfur Batteries," *J. Mater. Chem. A.*, **6**(35), 17142-17147(2018).
 18. Kim, J.-K., "Hybrid Gel Polymer Electrolyte for High-Safety Lithium-Sulfur Batteries," *Mater. Lett.*, **187**, 40-43(2017).
 19. Ma, G., Wen, Z., Wang, Q., Shen, C., Peng, P., Jin, J. and Wu, X., "Enhanced Performance of Lithium Sulfur Battery with Self-Assembly Polypyrrole Nanotube Film as the Functional Interlayer," *J. Power Sources*, **273**, 511-516(2015).
 20. Chen, L., Yu, H., Li, W., Dirican, M., Liu Y. and Zhang, X., "Interlayer Design Based on Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries: A Review," *J. Mater. Chem. A.*, **8**(21), 10709-10735 (2020).
 21. Zhang, K., Qin, F., Fang, J., Li, Q., Jia, M., Lai, Y., Zhang, Z. and Li, J., "Nickel Foam as Interlayer to Improve the Performance of Lithium-Sulfur Battery," *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 1025-1029(2014).
 22. Xiao, Z., Yang, Z., Wang, L., Nie, H., Zhong, M., Lai, Q., Xu, X., Zhang, L. and Huang, S., "A Lightweight TiO₂/Graphene Interlayer, Applied as a Highly Effective Polysulfide Absorbent for Fast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries," *Adv. Mater.*, **27**(18), 2891-2898(2015).
 23. Fan, L., Li, M., Li, X., Xiao, W., Chen, Z. and Lu, J., "Interlayer Material Selection for Lithium-Sulfur Batteries," *Joule*, **3**(2), 361-386(2019).
 24. Huang, J. Q., Zhang, Q. and Wei, F., "Multi-Functional Separator/Interlayer System for High-Stable Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects," *Energy Stor. Mater.*, **1**, 127-145(2015).
 25. Liu, M., Yang, Z., Sun, H., Lai, C., Zhao, X., Peng, H. and Liu, T., "A Hybrid Carbon Aerogel With Both Aligned and Interconnected Pores as Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *Nano Res.*, **9**, 3735-3746(2016).
 26. Yu, B., Chen, D., Wang, Z., Qi, F., Zhang, X., Wang, X., Hu, Y., Wang, B., Zhang, W., Chen, Y., He, J. and He, W., "Mo₂C Quantum Dots@Graphene Functionalized Separator Toward High-Current-Density Lithium Metal Anodes for Ultrastable Li-S Batteries," *Chem. Eng. J.*, **399**, 125837(2020).
 27. Sun, Z., Zhang, J., Yin, L., Hu, G., Fang, R., Cheng, H. M. and Li, F., "Conductive Porous Vanadium Nitride/Graphene Composite as Chemical Anchor of Polysulfides for Lithium-Sulfur Batteries," *Nat. Commun.*, **8**, 14627(2017).
 28. Park, G. D., Cho, J. S., Kang, Y. C., "Multiphase and Double-Layer NiFe₂O₄@NiO-Hollow-Nanosphere-Decorated Reduced Graphene Oxide Composite Powders Prepared by Spray Pyrolysis Applying Nanoscale Kirkendall Diffusion," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**(30), 16842-16849(2015).
 29. Lee, J. S., Jo, M. S., Saroha, R., Jung, D. S., Seon, Y. H., Lee, J. S., Kang, Y. C., Kang, D. W. and Cho, J. S., "Hierarchically Well-Developed Porous Graphene Nanofibers Comprising N-Doped Graphitic C-Coated Cobalt Oxide Hollow Nanospheres as Anodes for High-Rate Li-Ion Batteries," *Small*, **16**(32), 2002213 (2020).
 30. Cho, J. S., Park, S. K., Jeon, K. M., Piao, Y. and Kang, Y. C., "Mesoporous Reduced Graphene Oxide/WSe₂ Composite Particles for Efficient Sodium-Ion Batteries and Hydrogen Evolution Reactions," *Appl. Surf. Sci.*, **459**, 309-317(2018).
 31. Zhuang, R., Yao, S., Liu, M., Wu, J., Shen, X. and Li, T., "β-Molybdenum Carbide/Carbon Nanofibers as a Shuttle Inhibitor for Lithium-Sulfur Battery with High Sulfur Loading," *Int. J. Energy Res.*, **43**(13), 7655-7663(2019).
 32. Oh, S. H., Park, S. M., Kang, D.-W., Kang, Y. C. and Cho, J. S., "Fibrous Network of Highly Integrated Carbon Nanotubes/MoO₃ Composite Bundles Anchored with MoO₃ Nanoplates for Superior Lithium Ion Battery Anodes," *J. Ind. Eng. Chem.*, **83**, 438-448(2020).
 33. Kong, L. L., Zhang, Z., Zhang, Y. Z., Liu, S., Li, G. R. and Gao, X. P., "Porous Carbon Paper as Interlayer to Stabilize the Lithium Anode for Lithium-Sulfur Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(46), 31684-31694(2016).
 34. Wang, D., Cao, Q., Jing, B., Wang, X., Huang, T., Zeng, P., Jiang, S., Zhang, Q. and Sun, J., "A Freestanding Metallic Tin-Modified and Nitrogen-Doped Carbon Skeleton as Interlayer for Lithium-Sulfur Battery," *Chem. Eng. J.*, **399**, 125723(2020).
 35. Wang, J., Wu, T., Zhang, S., Gu, S., Jin, J. and Wen, Z., "Metal-Organic-Framework-Derived N-C-Co Film as a Shuttle-Suppressing Interlayer for Lithium Sulfur Battery," *Chem. Eng. J.*, **334**, 2356-2362(2018).
 36. Zhuang, R., Yao, S., Shen, X. and Li, T., "A Freestanding MoO₂-Decorated Carbon Nanofibers Interlayer for Rechargeable Lithium Sulfur Battery," *Int. J. Energy Res.*, **43**(3), 1111-1120(2019).

Authors

Jae Seob Lee: Graduate Student, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; dlwtjq1995@naver.com

Ji Hoon Yang: Undergraduate Student, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; cst5445@naver.com

Jung Sang Cho: Professor, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jscho@cbnu.ac.kr