

고성능 리튬-황 전지를 위한 금속산화물을 첨가한 탄소나노튜브 프리스탠딩 전극

신윤정* · 정현서* · 김은미* · 김태윤** · 정상문*†

*충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
**에스엔피랩(주)
28116 충북 청주시 청원구 오창읍 양청4길 45
(2023년 6월 19일 접수, 2023년 7월 14일 수정본 접수, 2023년 7월 15일 채택)

Metal Oxides Decorated Carbon Nanotube Freestanding Electrodes for High Performance of Lithium-sulfur Batteries

Yun Jung Shin*, Hyeon Seo Jeong*, Eun Mi Kim*, Tae Yun Kim** and Sang Mun Jeong*†

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

**SNPLab Co. Ltd., 45, Yangcheong 4-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28116, Korea
(Received 19 June 2023; Received in revised from 14 July 2023; Accepted 15 July 2023)

요 약

차세대 전지로 주목받는 리튬-황 전지는 높은 에너지 밀도를 갖는 반면, 황의 절연 특성, 셔틀 현상 그리고 부피 팽창으로 인하여 상용화에 어려움이 있다. 본 연구에서는 경제적이고 간단한 진공여과 방법으로 바인더와 집전체가 없는 프리스탠딩 전극을 제조하였고 탄소나노튜브(CNT)를 황의 전기전도도 향상을 위하여 사용하였다. 여기서 CNT는 집전체와 도전체 역할을 동시에 수행하였다. 추가로 리튬폴리설파이드의 흡착에 용이한 금속산화물(MO_x , $M=Ni, Mg$)을 CNT/S 전극에 첨가함으로써 리튬-황 전지의 셔틀반응을 억제하였다. $MO_x@CNT/S$ 전극은 금속산화물을 도입하지 않은 CNT/S 전극에 비해 높은 용량 특성과 사이클 안정성을 나타내었으며, 이는 금속산화물의 우수한 리튬폴리설파이드 흡착 특성으로 인하여 황 활물질의 손실을 억제한 결과이다. $MO_x@CNT/S$ 전극 중에서 NiO를 도입한 NiO@CNT/S 전극은 1 C에서 780 mAh g^{-1} 의 높은 방전용량을 나타내었고 200 사이클 후 134 mAh g^{-1} 으로 극심한 용량 감소가 나타났다. MgO@CNT/S 전극은 비록 초기 사이클에 544 mAh g^{-1} 의 낮은 방전용량을 나타냈지만, 200 사이클까지 용량을 90% 유지하는 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. 고용량과 사이클 안정성 확보를 위하여 Ni:Mg를 0.7:0.3의 비율로 혼합한 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ 전극은 755 mAh g^{-1} (1 C)의 초기 방전용량과 200 사이클 후에도 90% 이상의 용량 유지율을 나타내었다. 따라서 이원 금속산화물의 CNT/S 프리스탠딩으로의 적용은 고용량 특성뿐만 아니라 가장 큰 문제인 리튬폴리설파이드의 용출을 효과적으로 개선하여 경제적이고 고성능 리튬-황 전지의 개발이 가능함을 시사한다.

Abstract – Lithium-sulfur batteries, recently attracting attention as next-generation batteries, have high energy density but are limited in application due to sulfur's insulating properties, shuttle phenomenon, and volume expansion. This study used an economical and simple vacuum filtration method to prepare a freestanding electrode without a binder and collector. Carbon nanotubes (CNTs) are used to improve the electrical conductivity of sulfur, where CNT also acts as both collector and conductor. In addition, metal oxides (MO_x , $M=Ni, Mg$), which are easy to adsorb lithium polysulfide, are added to the CNT/S electrode to suppress the shuttle reaction in lithium-sulfur batteries, which is a result of suppressing the loss of active sulfur material due to the excellent adsorption of lithium polysulfide by metal oxides. The $MO_x@CNT/S$ electrode exhibited higher capacity characteristics and cycle stability than the CNT/S electrode without metal oxides. Among the $MO_x@CNT/S$ electrodes, the NiO@CNT/S electrode displayed a high discharge capacity of 780 mAh g^{-1} at 1 C and an extreme capacity decrease to 134 mAh g^{-1} after 200 cycles. Although the MgO@CNT/S electrode exhibited a low discharge rate of 544 mAh g^{-1} in the initial cycle, it showed good cycle stability with 90% of

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.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.

capacity retention up to 200 cycles. Further, to achieve high capacity and cycle stability, the $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ electrode, mixed with Ni:Mg in the ratio of 0.7:0.3, manifested an initial discharge rate of 755 mAh g^{-1} (1 C) and a capacity retention rate of more than 90% after 200 cycles. Therefore, applying binary metal oxides to CNT/S provides a freestanding electrode for developing economical and high-performance Li-S batteries, effectively improving lithium polysulfide's high capacity characteristics and dissolution.

Keywords: Lithium-sulfur batteries, Freestanding electrode, Vacuum filtration method, Metal oxides, Dissolution of polysulfide

1. 서 론

리튬이온전지(Lithium ion batteries, LIBs)는 높은 작동전압과 에너지 밀도, 장수명 특성 등으로 소형부터 대형 에너지 저장 장치로 광범위하게 사용되고 있다[1,2]. 하지만 전기자동차 등 대용량 기기의 수요가 늘어남에 따라 고용량, 고출력, 긴 수명 특성을 갖는 전원에 대한 요구가 증가하고 있다. 또한 현재 상용 중인 LIBs는 독성이 있거나 코발트를 비롯한 값비싼 소재를 사용하여 가격과 친환경 측면에서 많은 제약을 받는다[3-7]. 따라서 대용량 전원에 적합한 고출력 및 고에너지가 가능한 친환경 차세대 전지 개발이 시급하다.

리튬-황 전지(Lithium-sulfur batteries, Li-S)는 기존의 LIBs 보다 6배가량 높은 에너지 밀도(2600 Wh kg^{-1} , 2800 Wh L^{-1})와 자원 매장량이 풍부한 독성이 없는 황을 양극활물질로 사용하기 때문에 경제적이고 친환경적이며 차세대 전지로 주목받고 있다[8-11]. 그러나 황($5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$) 활물질의 절연 특성으로 인해 활물질로 사용 시 필히 탄소, 전도성 고분자와 같은 전도성 물질과 함께 사용해야 한다[7,12,13]. 그리고 리튬-황 전지는 S 원자 1개가 Li 원자 2개와 반응하여 최종 생성물인 리튬 황화물(Li_2S)을 형성하는 반응에 의해 높은 이론 용량과 에너지 밀도를 제공하지만, 방전 과정 중 생성되는 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li_2S_x , $2 < x \leq 8$)가 전해질로 용출되어 양극과 음극 사이를 이동하는 셔틀 효과(Shuttle effect)와 리튬 음극의 덴드라이트 형성으로 활물질 손실과 함께 용량 및 사이클 성능이 저하된다[14-17]. 또한, 황(2.07 g cm^{-3})과 최종 생성물인 Li_2S (1.66 g cm^{-3})의 밀도 차이로 인해 충·방전이 거듭됨에 따라 부피가 팽창되어 활물질의 비가역적 손실과 전극의 기계적 구조 붕괴로 이어지며 전지의 수명이 짧아진다[18].

많은 연구에서는 황 활물질의 전기전도도 향상을 위하여 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 다공성 탄소, 그래핀 등 전도성이 우수한 탄소 재료 또는 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), polythiophene, polyaniline과 같은 전도성 고분자 재료를 황과 복합화하는 연구가 진행되고 있다[19-27]. 특히, 유연한 탄소 소재의 사용은 충·방전 시 발생하는 부피팽창을 효과적으로 억제하는 것으로 보고된 바 있다[28-31]. Chong 연구그룹에서는 습식방사법을 이용하여 전도성이 높고 견고한 rGO/GC/S 하이브리드 전극을 제조하여, 에너지 저장능력을 향상시켰고, GC는 황의 부피팽창을 수용하는 동시에 전극에 높은 전도성을 제공하였다. rGO 및 GC의 도입한 rGO/GC/S 전극은 0.2 C에서 713 mAh g^{-1} 의 초기 방전용량과 100 사이클 후 524 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었다[30].

앞서 언급한 그래핀과 CNT 등의 비극성 재료는 극성인 리튬폴리설파이드와의 낮은 친화성으로 많은 양의 리튬폴리설파이드가 전해질로 용출된다[32]. 따라서 물리적 또는 화학적으로 리튬폴리설파이드의 흡착에 용이한 금속산화물(TiO_2 , MnO_2 , Ti_4O_7 , SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) 등 극성 물질에 관한 연구도 진행되고 있다[33-38].

Wu 그룹에서는 황 활물질을 yolk-shell 구조의 다공성 NiO@C 를 제조하여 내부에 황을 흡수하기 위한 충분한 공간을 제공하고, NiO 코어는 리튬폴리설파이드를 흡착하여 전해질의 용출을 억제하였다. 탄소 셸은 전자의 확산을 용이하게 하고 부피 변화를 억제하여 0.2 C에서 1210 mAh g^{-1} 의 높은 초기 방전용량과 100 사이클 기준 66%의 용량 유지율을 나타내었다[39].

최근에는 웨어러블 시장의 확대로 경량 전지에 대한 수요도 증가하는 추세이다. 최근 몇몇 연구에서는 집전체와 바인더가 없는 프리스탠딩 플렉서블 전극에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 플렉서블 전극은 사이클 진행 과정에서 발생하는 부피팽창을 억제할 수 있으며, 바인더/집전체의 부재로 매우 경제적인 특성을 갖는다[40,41]. 프리스탠딩 전극의 제조 방법은 진공여과 방법, 전기 방사법, 그리고 동결 건조 방법이 있다[42-45]. Wang 연구그룹에서는 황이 로딩된 rGO (S-rGO) 페이퍼를 동결 건조와 저온 열처리를 통해 합성하였고 S-rGO는 전자 이동 네트워크 프레임워크를 제공하고 부피팽창을 완화시켜 주는 것으로 나타났다. 결과적으로, 0.5 C에서 749 mAh g^{-1} 의 초기 방전용량과 200 사이클 후 658 mAh g^{-1} 의 용량을 유지하였다[45].

본 연구에서는 간단한 진공여과 방법으로 CNT를 집전체 겸 도전재로, 바인더가 없는 프리스탠딩 플렉서블 전극을 제조하고 리튬-황 전지의 황의 셔틀효과를 개선하고자 다공성 금속산화물(MO_x , $\text{M}=\text{Ni, Mg}$)을 프리스탠딩 전극에 도입하였다. 바인더와 집전체가 없는 경량의 프리스탠딩 전극은 경제적이며, 기존의 슬러리 방식과는 달리 전극을 접거나 구부리는 과정에서 코팅이 집전체에서 떨어질 우려가 없어 전극의 기계적 구조 안정성이 우수하다. 또한 집전체 겸 전도성 소재로 사용한 CNT는 황 활물질의 전기전도도를 향상시키고, 다공성 금속산화물은 방전 과정에서 생성되는 리튬폴리설파이드를 화학적으로 흡착시킴으로써 활물질의 이용률을 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2-1. 금속산화물 합성

금속산화물(MO_x , $\text{M}=\text{Ni, Mg}$)을 제조하기 위하여 0.08 g N-Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99.0%, Samchun chemical)과 0.4 g Polyvinyl pyrrolidone (K30, PVP, TCI)을 25 mL 증류수와 15 mL ethyl alcohol (anhydrous, 99.9%, Samchun chemical)를 혼합한 용액에 첨가하여 투명해질 때까지 교반시켰다. 그다음 2 mmol의 금속산화물의 전구체($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 97.0\%$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma-Aldrich)와 20 mmol urea (99.0%, Samchun chemical) 그리고 5 mL cyclohexane (99+%, Alfa Aesar)를 위 용액에 첨가하여 4시간 동안 교반시킨 후, 110°C 에서 3시간 동안 수열합성을 진행하였다. 수열합성된 Ni 전구체는 증류수와 에탄올로 여러 번 세척하여 60°C 에서 하루 정도 건조시켰다. 건조 후, 5°C min^{-1} 의 승온

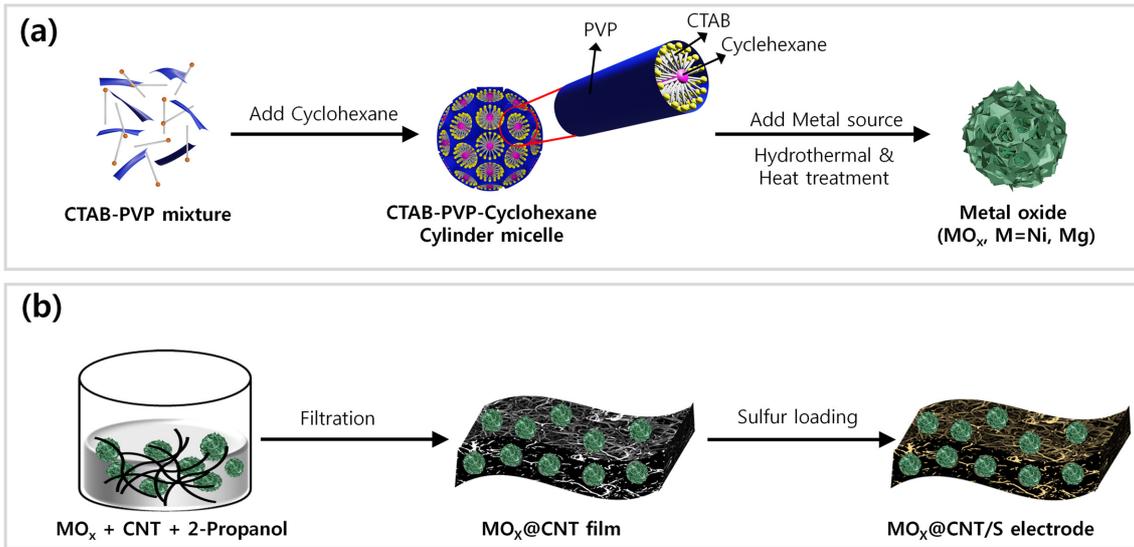


Fig. 1. Scheme illustration of the synthesis of (a) metal oxides, and (b) freestanding MO_x@CNT/S electrodes.

속도로 300 °C에서 3시간, 550 °C에서 5시간 공기 분위기에서 열처리를 진행하여 최종 금속산화물을 얻었다. Fig. 1(a)은 다공성 금속산화물의 제조공정을 나타내었다.

2-2. 프리스탠딩 전극 제조

프리스탠딩 전극은 Fig. 1(b)와 같이 진공여과 방법을 이용하여 제조하였다. 프리스탠딩 전극 제조를 위하여 5 wt%의 금속산화물을 먼저 40 mL의 isopropanol (2-Propanol, 99.5%, Samchun chemical)에 1시간 동안 초음파를 이용하여 분산시켰다. 그다음, 20 mg의 탄소 나노튜브(Carbon nanotube, CNT, Multiwall, D: ~20 nm, L: ~5 μm, Carbon Nanomaterial Tech. Co, Ltd.)를 첨가하여 30 분 동안 500 rpm에서 교반한 후, 30 분간 초음파를 진행하였다. 분산된 혼합액은 아스피레이터를 이용하여 여과지(Advantec no. 2, 5 μm, Thickness: 0.26 mm, Advantec) 위에 여과시켜 60 °C에서 건조시켰다. 건조하여 얻은 필름은 여과지에서 벗겨낸 후, 0.14 mmol의 황(precipitated, 99.5%, Alfa Aesar)을 포함한 이황화탄소(99.0%, Kanto Chemical Co., INC.) 용액을 스포이드로 적정하여 황을 전극 중량의 60 wt%로 로딩하였으며 프리스탠딩 전극의 두께는 80 μm이다.

2-3. 분석 방법

고분자 분해 및 결정 형성 온도를 확인하기 위하여 25 °C에서 700 °C의 온도 범위에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA, LABSYS evo TGA, SETARAM Instrumentation)을 진행하였다. 금속산화물의 결정 구조는 X선 회절 분석(X-Ray Diffractometry, XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)으로 분석되었으며, 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Carl Zeiss, LEO-1530)을 이용하여 형태를 확인하였다. 전극 내 물질의 분산은 에너지분산 X선 분석(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통해 확인하였다. 리튬폴리설파이드의 흡착 특성은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis spectrophotometer, Cary-5000 UV-Vis-NIR, Agilent)를 이용하여 분석하였으며, X선 광전자 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, PHI Quantera-II, Al Ka, 1486.6 eV, Ulvac-PH)은 CNT

및 금속산화물의 화학적 결합상태를 확인하기 위해 사용되었다.

리튬-황 전지의 전기화학적 특성은 CR2032 coin half cell로 제작하여 분석하였다. 제조한 프리스탠딩 전극은 2 cm² (D=1.6 cm) 크기로 준비되었고 활물질 중량은 약 2.25 mg cm⁻²이다. Li 금속호일(Li Metal, 0.5 t, Welcos)을 음극으로, Polypropylene (PP, Celgard 2400, Celgard)을 분리막으로 사용하였으며, 전해질은 1 M lithium bis (trifluoromethane) sulfonamide salt (LiTFSI, LiN(SO₂CF₃)₂)를 포함한 1,2-dimethoxyethane (DME)/1,3-dioxolane (DOL) = 1:1 (v/v) 용액에 0.1 M의 LiNO₃ (Sigma-Aldrich) 첨가제를 첨가하여 사용하였다. 셀 조립은 산소와 수분 함량이 1 ppm 미만인 아르곤 분위기의 글로브박스 안에서 진행되었다. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV, WonATech, WBCS 3000L)은 0.1 mV s⁻¹에서 1.7~2.8 V 전압 범위에서 측정하였고, 정전류 충·방전법(Galvanostatic charge-discharge test, WonATech, WBCS3000L)은 1 C (1 C=1675 mA g⁻¹)로 1.7~2.8 V 전압 범위에서 측정하였다. 전기화학적 임피던스 특성(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS, Metrohm Autolab B.V., PGSTAT302N)를 이용하여 0.01~100 kHz의 주파수 범위에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다. 모든 충·방전 특성은 25 °C에서 셀 안정화를 위해 낮은 전류밀도(0.1 C)에서 5회 충·방전 진행 후 측정되었다.

2. 결과 및 고찰

Fig. 2는 열처리 온도를 결정하기 위해 측정된 금속산화물 전구체의 TGA 곡선이다. Ni 전구체의 경우, 260 °C 부근까지 전구체 표면의 수분 증발에 의해 약 2.1 wt%의 중량 감소가 나타났고, 260~320 °C는 고분자(CTAB, PVP)의 분해와 Ni 전구체가 NiO로의 상변이(반응식 (1, 2))에 의한 중량 감소(24.3 wt%)이다.



320~550 °C 범위에서 나타나는 3.5 wt%의 중량 감소는 반응식

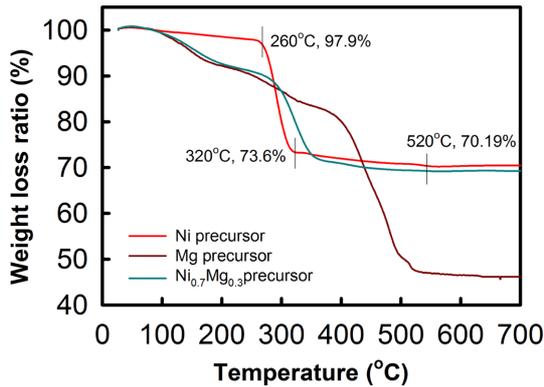


Fig. 2. TGA curves of hydrothermal materials as metal precursors at air atmospheric conditions.

(3)에서 나타난 것과 같이 아산화된 NiO_x가 NiO와 O₂로 분해되면서 나타났다[46].



Mg 전구체(Mg(OH)₂)도 Ni 전구체와 비슷한 TGA 곡선 형태를 나타냈으며, 400~500 °C 범위에서의 상변이에 의한 중량변화가 나타났다으며, 상변이 과정의 반응식 (4)와 같다[47].



Ni_{0.7}Mg_{0.3} 전구체는 수분 증발에 따른 7.7 wt%의 중량 감소와 고분자 분해와 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O로의 상변이로 인한 중량 감소는 각각 -260 °C와 300 °C 근처에서 나타났다. 열 중량 분석 결과, 모든 샘플의 중량 감소는 520 °C까지 일어나는 것으로 확인되었으며, 따라서 300 °C에서 3시간의 안정화 단계와 550 °C에서 5시간의 열처리 공정을 통해 금속산화물을 합성하였다.

Fig. 3(a)에 열처리한 금속산화물 분말의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 수열합성한 Ni 전구체의 XRD 결정구조 분석 결과 (001), (100), (101), (102), (110), (111), (201) 결정면에 해당하는 회절피크가 19°, 33°, 38.5°, 52°, 59°, 62.7°, 72.7°에서 나타났고, 이는 입

방체 구조의 Ni(OH)₂ (JCPDS card no. 14-0117) 결정구조와 일치하였다. 300 °C에서 3시간 열처리한 샘플은 37°, 43°, 63°, 75°, 79°에서 NiO (JCPDS card no. 47-1049)에 해당하는 (111), (200), (220), (300), (222) 결정면 회절피크가 나타났으며 550 °C에서 3시간 열처리 후, 결정 강도가 증가한 것으로 나타났다. MgO는 550 °C에서 열처리한 후에 36.9°, 42.9°, 62.3°, 78.5°에서 MgO (JCPDS card no. 43-1022)에 해당하는 (111), (200), (220), (222) 결정면의 회절피크가 나타났다. Mg의 첨가에 따라 NiO의 회절피크는 더 넓고 강도가 감소되는 것을 Fig. 3(b)에서 명확하게 관찰할 수 있다. 이는 평균 결정 크기의 감소와 관련이 있다[48,49].

Fig. 4(a, b)는 제조한 NiO 금속산화물의 열처리 전후에 따른 FE-SEM 이미지를 나타내었다. NiO는 열처리 전 다공성의 약 2 μm 크기의 구형 입자로 나타났고 입자는 열처리에 따른 형태 변화가 거의 없었다. MgO (Fig. 4(c))와 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O (Fig. 4(d)) 입자는 각각 -5.5, -3 μm의 입자크기를 갖는 NiO와 비슷한 구형의 다공성 구조를 나타내었다. 일반적으로 다공성 구조는 전해질의 확산 및 전자의 이동이 용이하고 충·방전 과정 중 부피 변화를 완화할 뿐만 아니라, 방전 과정 중 생성되는 용해성 리튬폴리설파이드의 흡착이 용이하여 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다[50,51]. 제조한 금속산화물의 원소 분포를 확인하기 위하여 EDS를 분석하였고 그 결과를 Fig. 4(e-g)에 나타내었다. 합성한 금속산화물의 금속 및 산소 원소는 균일한 분포를 나타내었으며, 이는 금속산화물이 성공적으로 합성되었음을 의미한다.

리튬폴리설파이드(Li₂S₄) 흡착 특성을 알아보기 위하여 제조한 금속산화물과 탄소나노튜브를 Li₂S₄/THF 용액 4 mL 담은 바이알 병에 각각 40 mg씩 첨가하여 30 분 동안 담지하여 색 변화를 관찰하였다. Li₂S₄/THF 용액은 30.5 mL 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF, anhydrous, ≥99.9%, Sigma-Aldrich) 용액에 0.023 g 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li₂S, 99.98%, Sigma-Aldrich)와 0.048 g 유허 분말을 첨가하여 80 °C에서 Fig. 5(a) (Li₂S₄ 이미지)와 같이 진한 노란색이 될 때까지 교반하였다. 흡착 특성 관찰 결과, MgO를 첨가한 용액의 색상이 가장 연한 노란색을 띠었고, 이는 MgO가 가장 우수한 Li₂S₄의 흡착 특성 갖는 것을 의미한다. 다음으로 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O, NiO, CNT 순으로 용액의 색상이 연하게 나타났다. 이러한 우수한 Li₂S₄의 흡착 특성은 충·방전 과정 중 활물질 손실을 억제함으로써

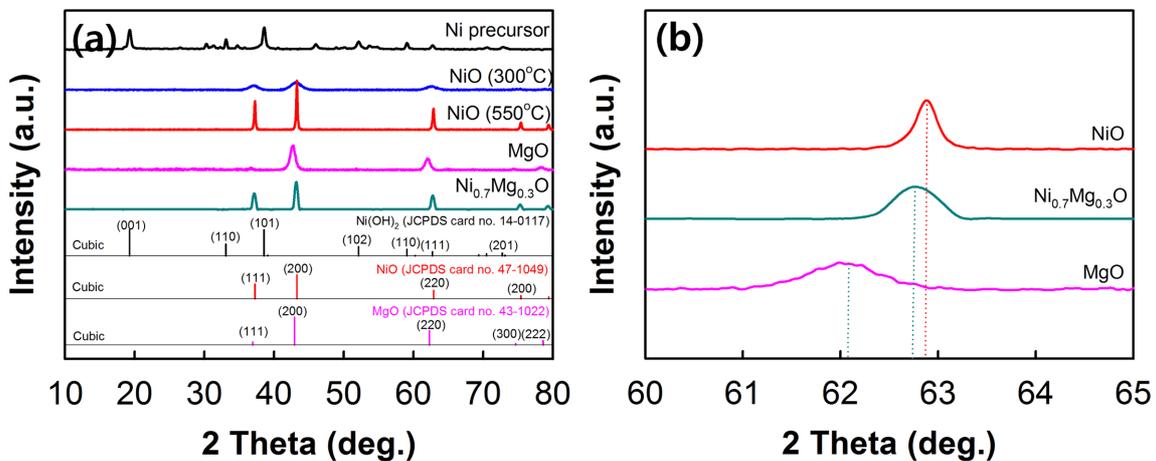


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) various materials before and after calcination, and (b) partially enlarged XRD patterns between 60° and 65°.

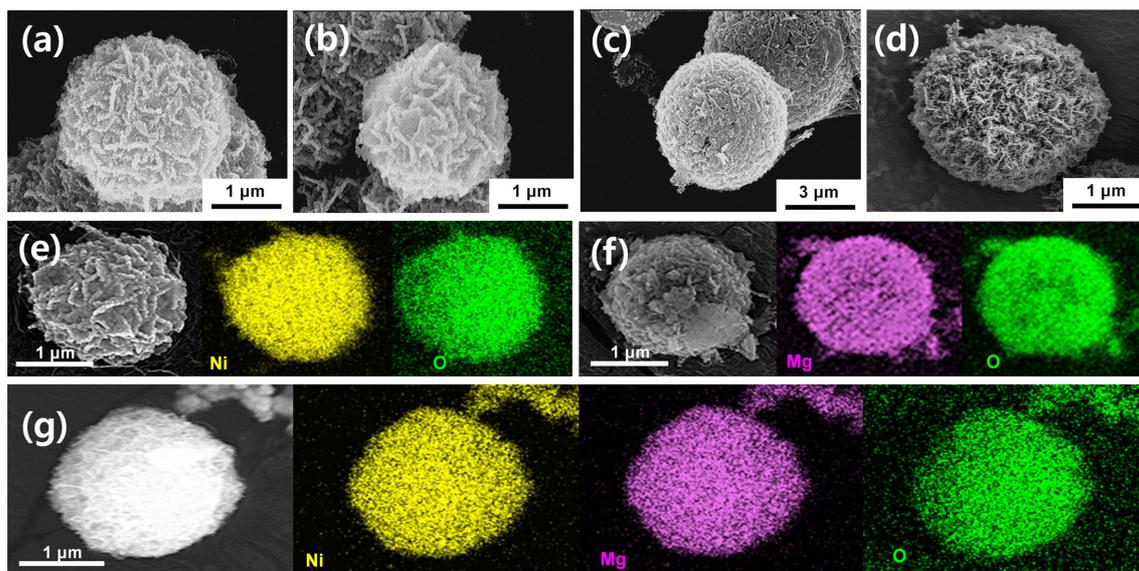


Fig. 4. FE-SEM images of (a) hydrothermal Ni precursor, (b) NiO, (c) MgO, (d) $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ powders, and EDS mapping images of (e) NiO, (f) MgO, and (g) $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ powders.

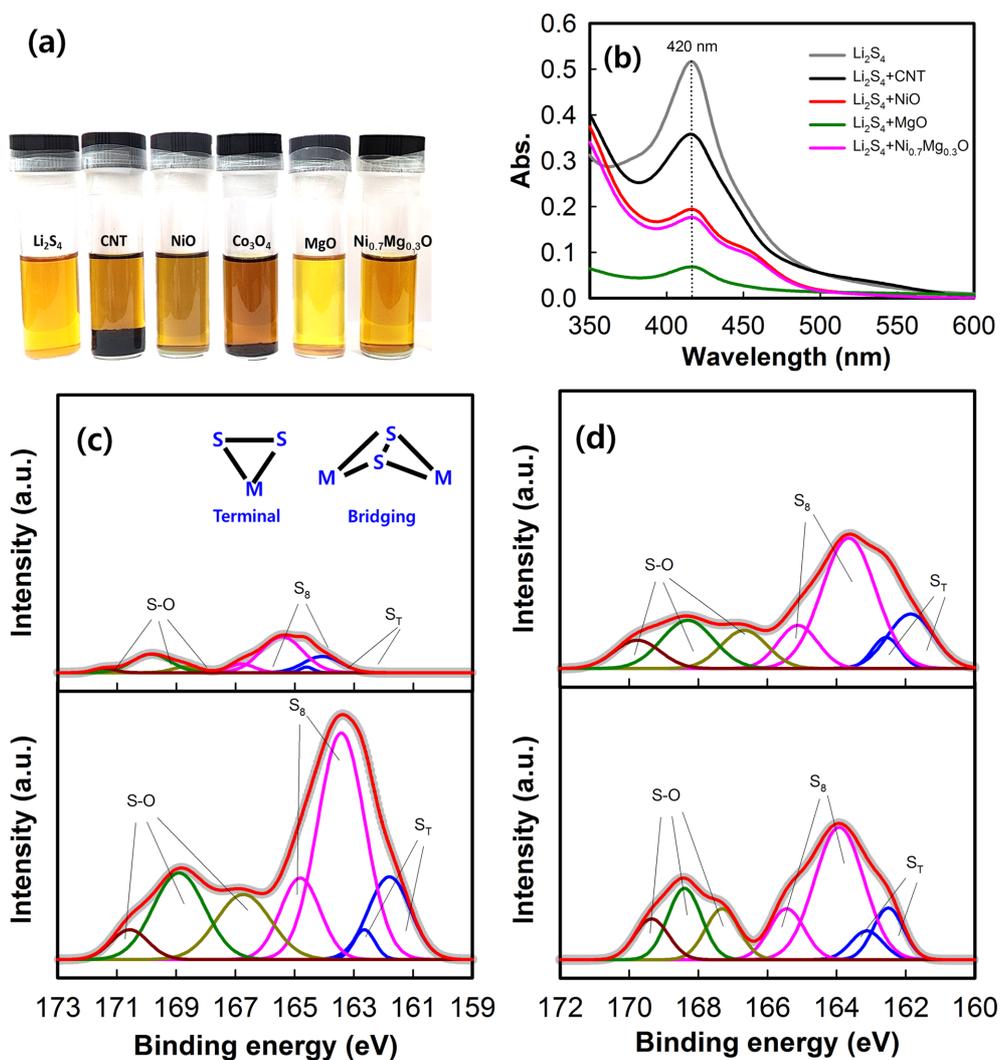


Fig. 5. Chemical interaction and adsorption of metal oxides with lithium polysulfides (Li_2S_4). (a) Visual observation of lithium polysulfides (Li_2S_4) adsorption test, (b) UV-Vis spectra of Li_2S_4 solution upon adsorption by CNT and different metal oxides, XPS spectra for S 2p of (c) CNT, (d) NiO, (e) MgO, and (f) $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ adsorbed on Li_2S_4 .

리튬-황 전지의 가장 큰 문제점인 셔틀효과 개선이 가능하다. 추가로 Li_2S_4 의 흡착 특성은 Fig. 5(a)의 바이알 위쪽 용액을 취하여 UV-vis 스펙트럼 분석과 바이알 아래쪽의 분말을 건조한 후의 XPS 분석을 통하여 분석되었다. Fig. 5(b)의 용액의 UV-vis 스펙트럼에서 나타난 것과 같이 분말을 첨가하지 않은 $\text{Li}_2\text{S}_4/\text{THF}$ 용액은 약 420 nm의 파장에서 흡수 피크가 나타났고, CNT 또는 금속산화물을 첨가함에 따라 흡수 피크 강도는 감소한 것으로 나타났다. 육안으로 색 변화를 관찰한 결과와 마찬가지로 MgO 를 첨가한 용액의 흡수 피크가 가장 작게 나타났다[52-54].

CNT 또는 다양한 산화물에서의 원자의 화학적 상태를 추가적으로 분석하기 위하여 Fig. 5(a)에서와 같이 안정화한 침전물을 필터링하여 건조한 후 분말의 S 2p XPS 스펙트럼을 측정하였고 그 결과를 Fig. 5(c~f)에서 나타내었다. 모든 S 2p XPS 스펙트럼에서는 각각 terminal S (S_T)와 bridging S (S_B)에 기인하는 피크가 163.6 eV과 165.4 eV에서 나타났다[46,55]. Terminal S (S_T)는 S_4^{2-} 의 말단의 황에 기인하고, bridging S (S_B)는 중앙 가교 황 원자에 기인한다[55]. S_T 및 S_B 결합 에너지는 우수한 폴리설파이드의 흡착을 의미하고 이는 방전 시 생성되는 가용성 리튬폴리설파이드를 흡착함으로써 리튬-황 전지의 셔틀효과를 억제하고 활물질 손실을 개선할 수 있다. XPS 스펙트럼 분석 결과, MgO 가 강한 S_T 및 S_B 결합 에너지를 나타내었고 이는 UV-vis 결과와 일치한 리튬폴리설파이드에 대한 가장 우수한 흡착 능력을 의미한다. 168~172 eV의 결합 에너지에서 나타나는 피크는 Li_2S_4 와 화학적 활성 산소를 포함하는 물질과의 산화-환원 반응으로 형성된 polythionate, thiosulfate와 같은 S-O ($-\text{SO}_x$) 결합에 기인하며 polythionate와 thiosulfate 성분은 전기화학적 활성을 보이며 충전 시 Li_2S 로의 환원에 유리하다[56,57].

Fig. 6은 다양한 전극을 이용한 리튬-황 전지의 순환전위전류(CV) 곡선을 나타내었다. 모든 전극은 두 개의 환원(b, b') 및 산화(a, a') 피크를 나타내었고, 환원 피크 b와 b'는 각각 방전 과정에서 S_8 이 용해성 긴 사슬의 리튬폴리설파이드(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)로 환원되는 반응과 긴 사슬 리튬 폴리설파이드가 불용성의 짧은 사슬 리튬폴리설파이드(Li_2S_2 , Li_2S)로 환원되는 반응과 관련 있다. 산화 피크 a와 a'는 Li_2S_2 , Li_2S 가 긴 사슬의 리튬폴리설파이드(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)와 S_8 로 산화되는 반응에 의한 것이다[55]. CNT/S 전극의 첫 번째 산화-환원 피크는 각각 2.44(a), 2.35(a'), 2.22(b) 및 1.96(b') V의 전압영역에서 나타났고 그 후의 사이클부터는 산화-환원 피크 간격($\Delta V' > \Delta V$)이 감소한 것으로 나타났다. 이는 황과 폴리설파이드의 전환-용해-확산 과정에서 발생하는 상전리로 인한 양극화의 감소와 전기화학적으로 유리한 위치로 이동하는 활물질의 재배열 때문이다[58]. 특히 NiO@CNT/S 전극은 2.0 V의 전압영역에서 날카롭고 높은 환원 피크 전류를 나타냈으며 피크의 위치이동이 가장 적은 것으로 나타났다. 이는 NiO에서 빠른 환원 반응에 의한 우수한 전기화학적 가역성을 의미한다[59].

리튬이온의 확산 특성을 확인하기 위하여 다양한 스캔 속도(0.2~0.5 mV s^{-1})에서 CV 특성을 측정하고 그 결과를 Fig. 7(a-d)에 나타내었다. 리튬이온의 확산계수(D_{Li})는 Randles-Sevcik 방정식(식 (5))에 의해 계산할 수 있다[60].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{1.5} A \times D_{Li}^{0.5} \times C_{Li} \times v^{0.5} \quad (5)$$

여기서 I_p 는 피크 전류이고, n은 반응 원자 당 전자 수($n=2$), A는 활성 전극 면적(2 cm^2), D_{Li} 는 리튬 이온 확산 계수, C_{Li} 은 리튬이온의 농도(mol/mL), 그리고 v는 스캔 속도이다. 식 (5)에서 알 수 있듯이

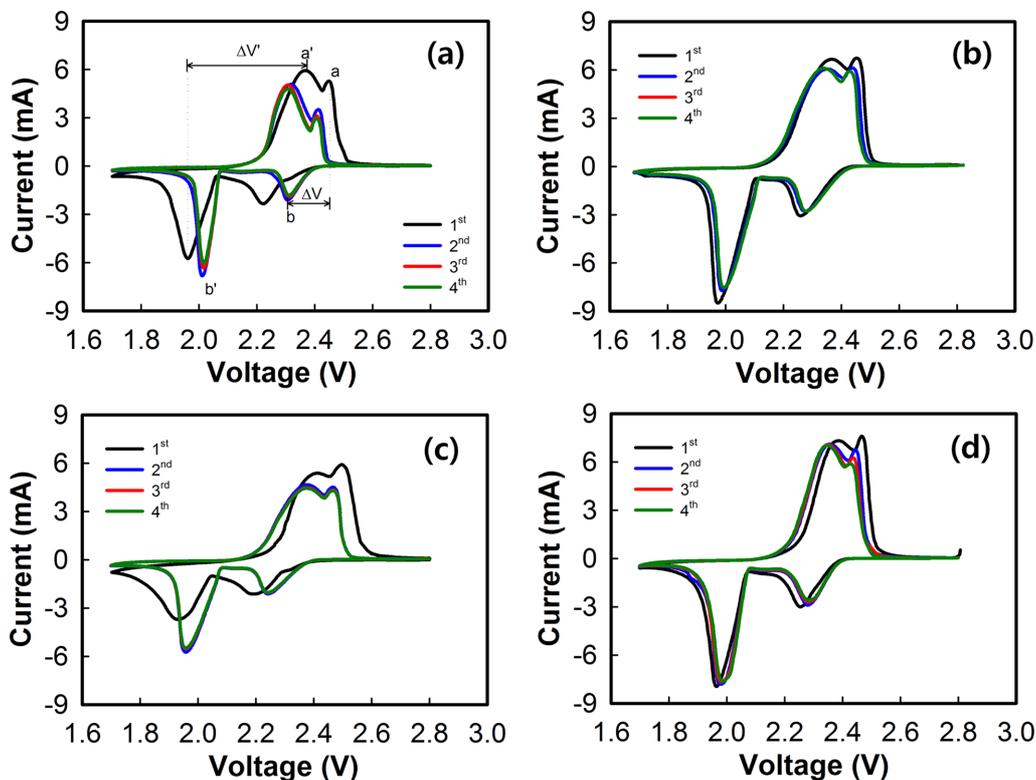


Fig. 6. First-four cycle CV curves of the (a) CNT/S, (b) NiO@CNT/S, (c) MgO@CNT/S, and (d) $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ @CNT/S electrodes at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} .

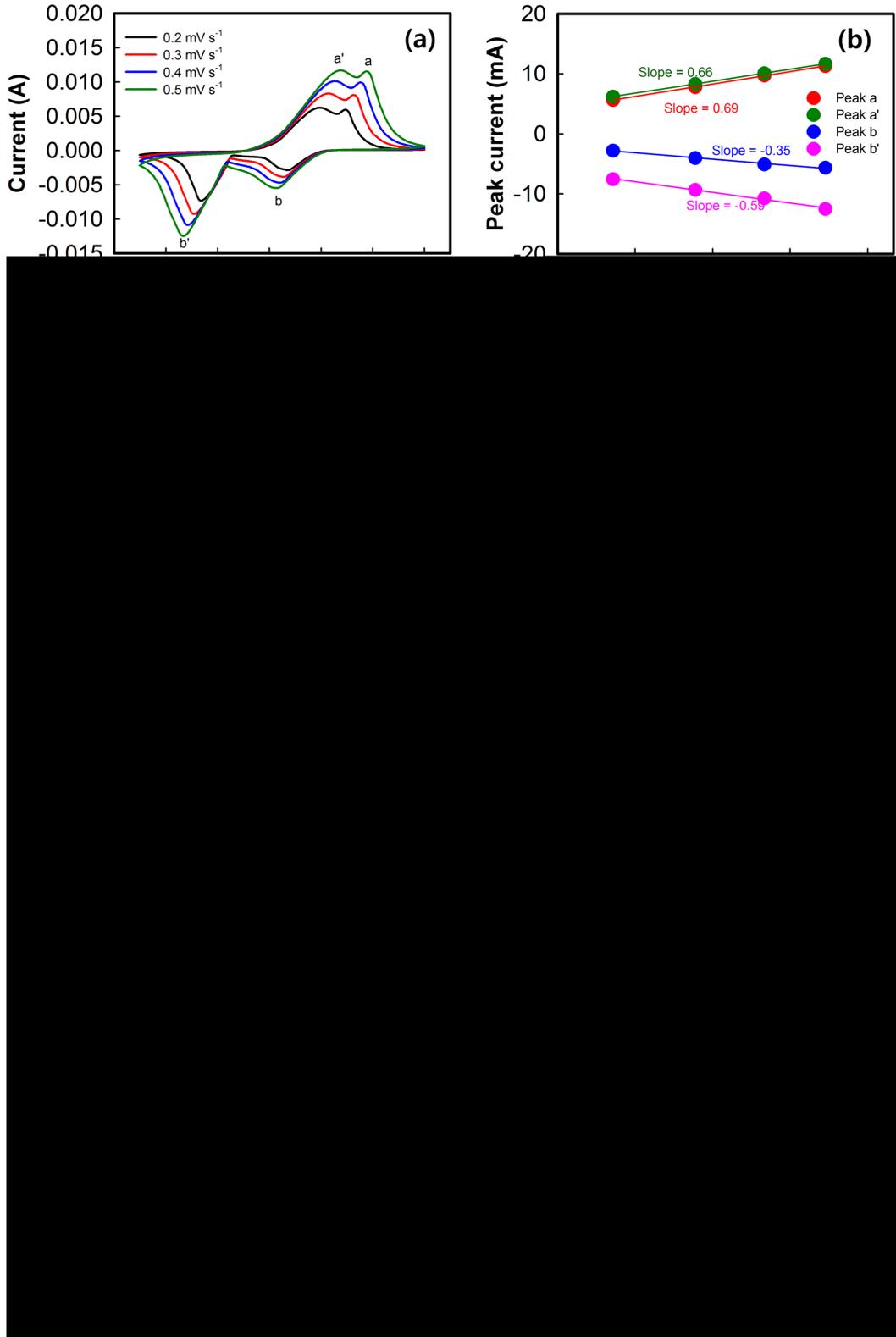


Fig. 7. CV curves and peak current (I_p) versus square root of scan rates ($v^{0.5}$) and linear fits of current peaks (a, a', b, and b') dependence on the scan rates for (a, b) CNT/S, (c, d) NiO@CNT/S, (e, f) MgO@CNT/S, and (g, h) Ni_{0.7}Mg_{0.3}O electrodes at different scan rates from 0.2 to 0.5 mV s⁻¹.

피 피크 전류는 스캔 속도의 제곱근과 선형을 이루며, 따라서 D_L 는 Fig. 7(e, f)와 같이 피팅한 기울기에 의해 계산할 수 있다. CNT/S, NiO@CNT/S, MgO@CNT/S 및 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S 전극의 D_L 는

피크 b에서 각각 3.00×10^{-13} , 5.63×10^{-13} , 4.47×10^{-13} , 5.60×10^{-13} cm² s⁻¹, 피크 b'에서 각각 8.55×10^{-13} , 6.58×10^{-13} , 4.12×10^{-13} , 5.79×10^{-13} cm² s⁻¹로 나타났고 모든 피크에서 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S 전극이 가장 우수

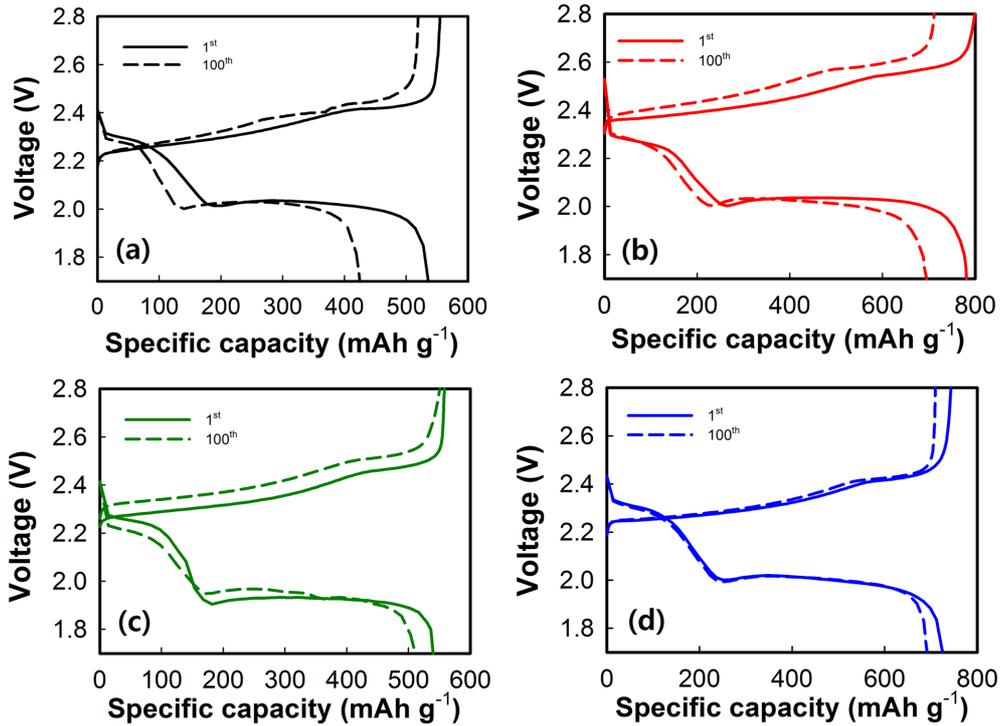


Fig. 8. Charge-discharge curves of (a) CNT/S, (b) NiO@CNT/S, (c) MgO@CNT/S, and (d) Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S electrode based Li-S batteries.

한 D_{Li} 를 나타냈으며 이는 Ni 일부를 Mg로 치환하여 리튬이온 전달에 기여했을 것으로 생각된다. 반면에 리튬폴리설파이드 흡착 특성이 가장 우수한 MgO@CNT/S 전극은 느린 확산 특성을 보이며 산화-환원 반응에 대해 제한된 표면 활동을 나타낸다[61].

Fig. 8은 CNT/S, NiO@CNT/S, MgO@CNT/S 및 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S 전극을 이용한 리튬-황 전지를 1 C에서 측정된 충·방전 곡선이다. 충·방전 전압 평탄 영역은 CV 곡선에서 나타난 피크의 위치와 일치하였으며, ~2.3 V 근처에서 나타나는 방전 평탄 전위는 황이 긴 사슬의 리튬폴리설파이드로 환원되는 영역으로, 약 418 mAh g⁻¹의 낮은 이론 용량을 갖는다. ~2.0 V 근처에서 나타나는 방전 평탄 전위는 긴 사슬 리튬폴리설파이드가 불용성 리튬폴리설파이드(Li₂S₂, Li₂S)로 환원되는 반응에 해당하며, 1254 mAh g⁻¹의 높은 이론 용량에 해당하는 구간으로 방전용량의 대부분을 차지한다[59]. 초기 방전용량은 1 C에서 NiO@CNT/S 전극이 가장 높게

나타내었으며 100 사이클 후 첫 사이클에 비해 용량 감소량이 가장 작은 것은 MgO@CNT/S와 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S 전극으로 나타났다. CNT/S, NiO@CNT/S, MgO@CNT/S 및 Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S 전극의 초기 용량은 각각 538, 780, 544, 755 mAh g⁻¹으로 나타났다. 금속산화물을 도입한 순수 CNT를 이용한 전극에 비해 높거나 비슷한 방전용량을 나타내었으며, 100 사이클까지의 용량 감소율은 모두 작게 나타났다. 이것은 금속산화물이 방전 과정 중 생성된 가용성 리튬폴리설파이드의 우수한 흡착 특성으로 인하여 활물질의 이용률을 향상시켜 사이클 안정성이 우수한 것으로 판단된다[62].

Fig. 9(a)는 다양한 전극을 이용한 리튬-황 전지의 사이클 및 율속 특성을 나타내었다. NiO@CNT/S 전극은 초기 방전용량이 780 mAh g⁻¹으로 다른 전극에 비해 높게 나타났지만 110 사이클 후 급격한 용량 감소가 나타났으며, 200 사이클 후에는 134 mAh g⁻¹의 낮은 방전용량을 나타내었다. 이것은 금속산화물의 표면에 흡착된

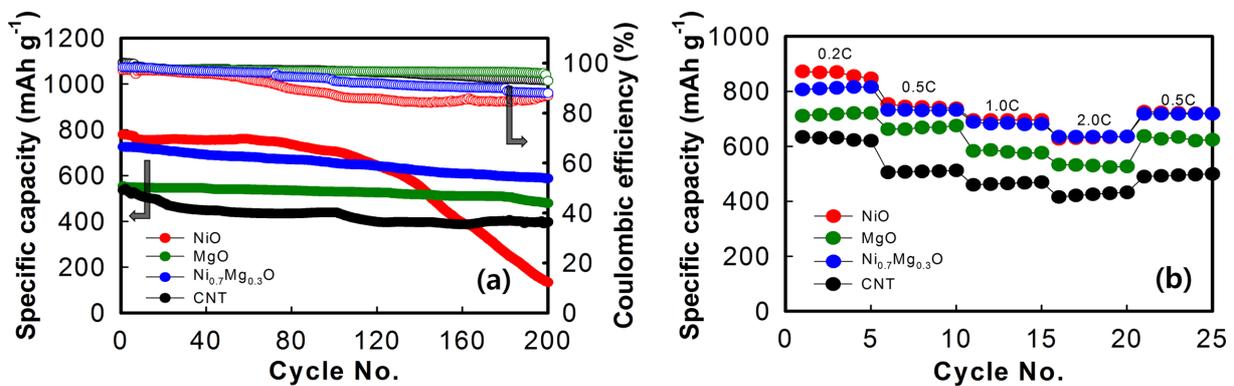


Fig. 9. Electrochemical performance of Li-S batteries. (a) cycling performance at 1 C rate and (b) rate capability of the CNT/S, NiO@CNT/S, MgO@CNT/S, and Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S electrode used Li-S batteries.

항화물이 높은 확산성으로 인해 빠른 산화-환원 반응을 보이지만, 상대적으로 낮은 리튬폴리설파이드의 흡착력으로 인해 사이클이 진행됨에 따라 활물질의 손실이 발생된 것으로 판단된다[63]. 반면에 강한 흡착 특성을 갖는 MgO@CNT/S 전극은 비록 낮은 초기 용량을 나타내었지만 200 사이클 후 90% 이상의 우수한 사이클 성능을 보였다. 그리고 30%를 Mg로 치환한 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ 전극은 NiO@CNT/S 에 비해 낮은 755 mAh g^{-1} 의 초기 방전용량을 나타내었지만, Mg 도입으로 인하여 200 사이클 후에도 초기의 약 80%의 용량을 유지하였다. 이는 Ni 활성 사이트로 인한 빠른 확산으로 높은 용량 구현이 가능하였고, MgO의 높은 흡착 특성은 서플효과를 효과적으로 억제하여 황 활물질의 이용률을 향상시킨 것으로 판단된다[63]. Fig. 9(b)는 리튬-황 전지의 율속 특성을 보여주었다. 율속 특성 또한 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ 전극이 가장 우수하게 나타났으며, 0.2 C 대비 2 C의 방전용량은 약 78%로 유지되었으며 이는 Ni 이온보다 큰 크기의 Mg 이온으로 인하여 결정 구조적으로 리튬이온의 확산에 용이하여 속도성능이 우수한 것으로 판단된다[64].

Fig. 10은 사이클 측정 전후에 따른 다양한 전극을 이용한 리튬-황 전지의 Nyquist 그래프이다. Nyquist 그래프는 Fig. 10(a)의 등가회로를 이용하여 NOVA (Version 1.10.4, Metrohm Autolab B.V.) 프로그램을 이용하여 피팅하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 등가회로에서의 R_s , R_{ct} , W 는 고주파수에서 나타나는 전해질 저항, 중간 주파수에서 나타나는 전극과 전해질 계면에서의 전자 전달 저항, 그리고 전해질에서의 Li^+ 의 확산 저항, R_{SEI} 는 전극과 전해질 계면에서 형성된 SEI (solid electrolyte interphase, Li_2S_2 , Li_2S) 저항이다[65]. 사이클 전, 두 전극 모두 높은 주파수에서 전극의 전하 전달 저항에 해당하는 한 개의 반원이 나타났고, $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$

전극이 CNT/S 전극에 비해 낮은 저항값을 나타내었다. 10 사이클 후, SEI 층의 형성함에 따라 두 전극 모두 한 개의 반원이 추가로 나타났고 저항은 사이클 전에 비해 감소하였으며, 이것은 금속산화물의 도입으로 인하여 사이클이 진행됨에 따라 전극의 표면에 리튬폴리설파이드가 흡착되어 잔류 황화물이 전해질과의 접근성이 향상되어 전하 이동 저항이 낮아지기 때문에 사이클 전에 비해 현저히 낮은 저항값을 보이는 것이다[60]. Table 1에 측정된 EIS의 결과를 나타내었다. $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ 전극의 총-방전 전후의 저항은 모두 CNT/S 전극과 비교하여 낮게 나타났고, 사이클 전의 R_{ct} 는 43.5Ω 으로 작게 나타났다. 또한 10회 사이클 한 후, 7.2Ω 으로 감소한 저항값을 나타내었으며 R_{SEI} 는 3.3Ω 으로 CNT/S 전극(4.7Ω)에 비해 낮게 나타났다. 또한 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}$ 의 표면에 사이클 과정에서 생성되는 가용성 폴리설파이드를 흡착 특성은 폴리설파이드의 전해질로의 용출을 억제하고 빠른 확산 및 전자 전달 특성으로 인하여 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ 전극은 다른 전극에 비해 전체 저항이 작게 나타난 것으로 판단된다[63]. 리튬이온의 확산계수(D_{Li})는 아래의 식 (6, 7)으로부터 구할 수 있다[61].

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-0.2} \quad (6)$$

$$D_{Li} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^2 C^2 \sigma^2} \quad (7)$$

여기서 Z' 는 실수부 임피던스를 의미하고, σ 는 Warburg factor, ω 는 각 주파수, R 은 기체상수, T 는 절대온도, A 는 전극의 표면적, n 은 반응이 일어날 때 발생하는 전자의 개수이고, F 는 패러데이 상수, C 는 활물질에서 리튬이온의 농도이다. σ 값은 Warburg 확산 저항과 Z' 에

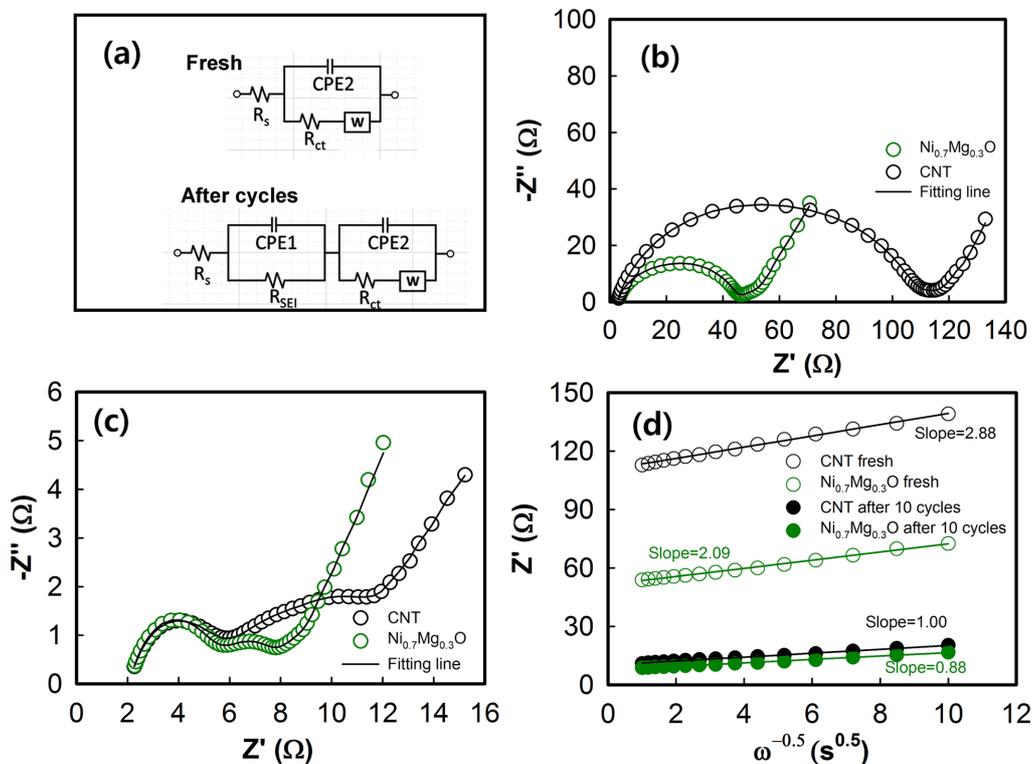
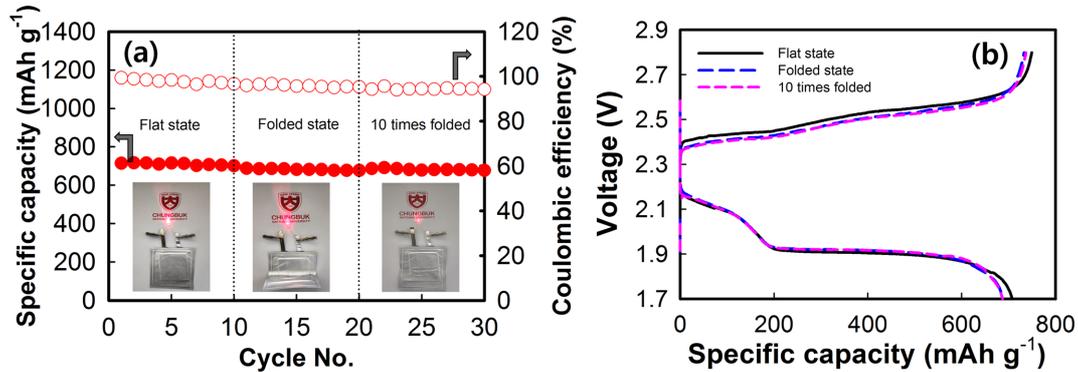


Fig. 10. (a) Equivalent circuit model for electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis. Nyquist plots of Li-S batteries with CNT/S and $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ electrodes at (b) fresh state and (c) after 10 cycles. (d) Relationship between imaginary resistance (Z'') and inverse square root of angular speed (at $\omega^{-0.5}$) for CNT/S and $\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O@CNT/S}$ electrodes.

Table 1. EIS results and lithium ion diffusion coefficient (D_{Li}) of Li-S batteries with CNT/S and $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ electrodes

Samples	Fitting results of EIS parameters				
	Cycle No.	R_s (Ω)	R_{SEI} (Ω)	R_{ct} (Ω)	D_{Li} ($cm^2 s^{-1}$)
CNT/S	Fresh	2.4	-	103	1.92×10^{-6}
	10 th	1.9	4.7	19.8	2.65×10^{-6}
$Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$	Fresh	2.3	-	43.5	5.54×10^{-6}
	10 th	1.9	3.3	7.2	6.30×10^{-6}

**Fig. 11. Electrochemical properties of freestanding flexible $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ electrodes in flat state, folded state and 10 times folded state at a current density of 1 C. (a) cycling performance and (b) charge-discharge curves.**

관한 Fig. 10(d)의 기울기로부터 구할 수 있다. D_{Li} 계산 결과(Table 1), 사이클 전과 10 사이클 후의 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ 전극의 리튬 이온 확산계수 D_{Li} 는 5.54×10^{-6} 및 $6.30 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ 로 CNT/S 전극에 비해 높게 나타났으며, 이는 금속산화물 도입에 따라 빠른 리튬 이온의 확산을 의미한다[62].

Fig. 11는 유연성과 안정성을 확인하기 위해 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ 전극을 파우치셀로 조립하여 구부림 정도에 따라 측정된 사이클 특성 결과이다. 전극은 $4 \times 5 cm^2$ 면적으로 제작한 파우치셀 측정은 1.7~2.8 V의 전압 범위로 1 C에서 측정하였다. 파우치 셀은 구부리지 않은 Fresh 상태에서 10 사이클까지 $710 mAh g^{-1}$ 정도의 안정적인 사이클 용량 특성을 나타내었고, 10회 구부림을 반복한 후 90°로 접힌 상태(Bent)와 180° (Unfolded) 상태에서의 방전용량 값은 Fresh 상태와 비슷한 방전용량과 함께 안정한 사이클 특성을 나타내었다. 각 상태에서의 파우치셀을 연결하여 LED를 밝힌 결과 밝기 차이는 거의 없었으며, 따라서 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ 전극의 유연성과 안정성을 입증하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬-황 전지의 전기전도도를 향상시키기 위하여 탄소나노튜브(CNT)를 사용하여 간단한 진공여과 공정으로 접착제와 바인더가 없는 프리스텐딩 전극을 제조하였다. 또한 용해성 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하기 위해 리튬 폴리설파이드와 화학적 흡착이 가능한 금속산화물을 첨가하였다. 간단한 수열합성 방법으로 NiO, MgO 그리고 $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O$ 를 성공적으로 제조하였고, 프리스텐딩 CNT 전극에 첨가하였다. 황의 함량은 전극의 전체 중량 중 60 wt%로 제어하였다. NiO@CNT/S는 초기 방전용량이 $780 mAh g^{-1}$ 로 높지만, 100 사이클까지 안정성을 보이다 이후 급격한 용량 감소를 나타내었으나, Mg 금속을 첨가함으로써 해결되었

다. $Ni_{0.7}Mg_{0.3}O@CNT/S$ 전극은 초기, 100 사이클 후, 200 사이클 후의 방전용량은 각각 $755 mAh g^{-1}$, $655 mAh g^{-1}$ (초기 용량 대비 87% 용량 유지) 및 $588 mAh g^{-1}$ (초기 사이클 대비 78% 용량 유지)로 나타났다. 따라서 금속산화물의 도입이 폴리설파이드의 전해질로의 용출을 효과적으로 억제하여 활물질의 이용률을 향상시키는 데 효과적임을 입증하였다. 또한 파우치셀에 적용한 결과, 원래 상태, 구부린 후, 구부린 후 편 상태에서 모두 $686 mAh g^{-1}$ 이상의 사이클 특성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2022년도 정부(산업통상자원부, 과학기술정보통신부)의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP) (No. 20224000000070), 연구개발특구진흥재단-기술이전사업화 사업(R&BD) (2022-IT-RD-0106)의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- Chen, J. S., Wang, X. L., Jin, E. M., Moon, S. G. and Jeong, S. M., "Optimization of B_2O_3 Coating Process for NCA Cathodes to Achieve Long-Term Stability for Application in Lithium-Ion Batteries," *Energy*, **222**, 119913(2021).
- Lim, W. G., Jo, C., Lee, J. and Hwang, D. S., "Simple Modification with Amine- and Hydroxyl- Group Rich Biopolymer on Ordered Mesoporous Carbon/Sulfur Composite for Lithium-Sulfur Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(2), 579-586(2017).
- Choi, J. H., Choi, S. H., Cho, J. S., Kim, H. K. and Jeong, S. M., "Efficient Synthesis of High Areal Capacity Si@graphite@SiC Composite Anode Material via One-step Electro-deoxidation," *J. Alloys Compd.*, **896**, 163010(2022).
- Nam, K. C., Seon, Y. H., Bandyopadhyay, P., Cho, J. S. and Jeong,

- S. M., "Porous Nanofibers Comprising Hollow $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanospheres and Nitrogen-doped Carbon Derived by Fe@ZIF-67 as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Int. J. Energy Res.*, **46**(7), 8934-8948(2022).
5. Sung, J. H., Kim, T. W., Kang, H. K., Choi, S. Y., Hasan, F., Mohanty, S. K., Kim, J., Srinivasa, M. K., Shin, H. C. and Yoo, H. D., "Superior High Voltage $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Using Li_3PO_4 Coating for Lithium-Ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(5), 1059-1065(2021).
 6. Chen, J. S., Wang, X. L., Jin, E. M. and Jeong, S. M., "Synthesis of Carbon-Coated FeO_x Nanoparticles Via Spray Solidification as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Appl. Surf. Sci.*, **611**, 155647(2023).
 7. Jin, E. M., Lee, G. E., Na, B. K. and Jeong, S. M., "Electrochemical Properties of Commercial NCA Cathode Materials for High Capacity of Lithium-Ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 163-169(2017).
 8. Son, D. H., Lim, W. G. and Lee, J. W., "A Short Review of the Recent Developments in Functional Separators for Lithium-sulfur Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**, 473(2023).
 9. Saroha, R., Ahn, J. H. and Cho, J. S., "A Short Review on Dissolved Lithium Polysulfide Catholytes for Advanced Lithium-Sulfur Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(3), 461-474(2021).
 10. Shin, Y. J., Lee, W. Y., Kim, T. Y., Moon, S. G., Jin, E. M. and Jeong, S. M., "Preparation and Electrochemical Properties of Freestanding Flexible S/CNT/NiO Electrodes for Li-S Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(2), 184-192(2022).
 11. Wang, X. L., Chen, J., Jin, B., Jiang, Q., Jin, E. M. and Jeong, S. M., "Electrochemical Performance of Electrospun Lotus-Root-Structure Porous Multichannel Carbon Nanotubes for Lithium-Sulfur Battery Applications," *J. Electroanal. Chem.*, **878**, 114564(2020).
 12. Zhu, M., Tang, J., Wei, W. and Li, S., "Recent Progress in the Syntheses and Applications of Multishelled Hollow Nanostructures," *Mater. Chem. Front.*, **4**(4), 1105-1149(2020).
 13. Lee J. S., Yang J. H. and Cho, J. S., "Nanofibers Comprising $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}_2\text{N}$ Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide as Functional Interlayers for Lithium-Sulfur Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(4), 574-581(2022).
 14. Zhang, Z., Li, Q., Zhang, K., Chen, W., Lai, Y. and Li, J., "Titanium-Dioxide-Grafted Carbon Paper with Immobilized Sulfur as a Flexible Free-Standing Cathode for Superior Lithium-Sulfur Batteries," *J. Power Sources*, **290**, 159-167(2015).
 15. Wang, Z. Y., Han, D. D., Liu, S., Li, G. R., Yan, T. Y. and Gao, X. P., "Conductive RuO_2 Stacking Microspheres as an Effective Sulfur Immobilizer for Lithium-Sulfur Battery," *Electrochim. Acta.*, **337**, 135772(2020).
 16. Yang, C., Li, P., Yu, J., Zhao, L. D. and Kong, L., "Approaching Energy-Dense and Cost-Effective Lithium-Sulfur Batteries: From Materials Chemistry and Price Considerations," *Energy*, **201**, 117718(2020).
 17. Jo, M. and Cho, J., "Application of Hierarchically Porous Fe_2O_3 Nanofibers for Anode Materials of Lithium-ion Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(2), 267-273(2019).
 18. Bandyopadhyay, S. and Nandan, B., "A Review on Design of Cathode, Anode and Solid Electrolyte for True All-solid-state Lithium Sulfur Batteries," *Mater. Today Energy*, **31**, 101201(2023).
 19. Lee, W. Y., Jin, E. M., Cho, J. S., Kang, D. W., Jin, B. and Jeong, S. M., "Freestanding Flexible Multilayered Sulfur-Carbon Nanotubes for Lithium-Sulfur Battery Cathodes," *Energy*, **212**, 118779(2020).
 20. Jin, K., Zhou, X., Zhang, L., Xin, X., Wang, G. and Liu, Z., "Sulfur/Carbon Nanotube Composite Film as a Flexible Cathode for Lithium-Sulfur Batteries," *J. Phys. Chem. C.*, **117**(41), 21112-21119(2013).
 21. Fan, L., Zhuang, H. L., Zhang, K., Cooper, V. R., Li, Q. and Lu, Y., "Chloride-Reinforced Carbon Nanofiber Host as Effective Polysulfide Traps in Lithium-Sulfur Batteries," *Adv. Sci.*, **3**(12), 1600175(2016).
 22. Xia, Y., Fang, R., Xiao, Z., Huang, H., Gan, Y., Yan, R., Lu, X., Liang, C., Zhang, J., Tao, X. and Zhang, W., "Confining Sulfur in N-Doped Porous Carbon Microspheres Derived from Microalgae for Advanced Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(28), 23782-23791(2017).
 23. Li, C., Sui, X. L., Wang, Z. B., Wang, Q. and Gu, D. M., "3D N-Doped Graphene Nanomesh Foam for Long Cycle Life Lithium-Sulfur Battery," *Chem. Eng. J.*, **326**, 265-272(2017).
 24. Wang, H., Yang, Y., Liang, Y., Robinson, J. T., Li, Y., Jackson, A., Cui, Y. and Dai, H., "Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability," *Nano Lett.*, **11**(7), 2644-2647(2011).
 25. Li, H., Sun, M., Zhang, T., Fang, Y. and Wang, G., "Improving the Performance of PEDOT-PSS Coated Sulfur@activated Porous Graphene Composite Cathodes for Lithium-sulfur Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 18345(2014).
 26. Wu, F., Chen, J., Chen, R., Wu, S., Li, L., Chen, S. and Zhao, T., "Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *Phys. Chem. C*, **115**, 6057(2011).
 27. Luo, Y., Guo, R., Li, T., Li, F., Liu, Z., Zheng, M., Wang, B., Yang, Z., Luo, H. and Wan, Y., "Application of Polyaniline for Li-Ion Batteries, Lithium-Sulfur Batteries, and Supercapacitors," *ChemSusChem*, **12**, 1591(2019).
 28. Yang, S., Zhang, Z., Lin, J., Zhang, L., Wang, L., Chen, S., Zhang, C. and Liu, X., "Recent Progress in Quasi/All-Solid-State Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries," *Front. Energy Res.*, **10**, 945003(2022).
 29. Wang, C., Wang, X., Yang, Y., Kushima, A., Chen, J., Huang, Y. and Li, J., "Slurryless $\text{Li}_2\text{S}/\text{Reduced Graphene Oxide}$ Cathode Paper for High-Performance Lithium Sulfur Battery," *Nano Lett.*, **15**, 1796(2015).
 30. Chong, W., Xiao, Y., Huang, J. Q., Yao, S., Cui, J., Qin, L., Gao, C. and Kim, J. K., "Highly Conductive Porous Graphene/sulfur Composite Ribbon Electrodes for Flexible Lithium-sulfur Batteries," *Nanoscale*, **10**, 21132(2018).
 31. Chen, S., Zhang, J., Wang, Z., Nie, L., Hu, X., Yu, Y. and Liu, W., "Electrocatalytic NiCo_2O_4 Nanofiber Arrays on Carbon Cloth for Flexible and High-Loading Lithium-Sulfur Batteries," *Nano Lett.*, **21**, 5285(2021).
 32. Pang, Q., Liang, X., Kwok, C. Y. and Nazar, L. F., "Advances in Lithium-sulfur Batteries Based on Multifunctional Cathodes and Electrolytes," *Nat. Energy*, **1**, 16132(2016).
 33. Shao, H., Wang, W., Zhang, H., Wang, A., Chen, X. and Huang, Y., "Nano- TiO_2 Decorated Carbon Coating on the Separator to

- Physically and Chemically Suppress the Shuttle Effect for Lithium-Sulfur Battery,” *J. Power Sources*, **378**, 537-545(2018).
34. Chen, H., Dong, W. D., Xia, F. J., Zhang, Y. J., Yan, M., Song, J. P., Zou, W., Liu, Y., Hu, Z.-Y., Liu, J., Li, Y., Wang, H. E., Chen, L. H. and Su, B. L., “Hollow Nitrogen-Doped Carbon/Sulfur @MnO₂ Nanocomposite with Structural and Chemical Dual-Encapsulation for Lithium-Sulfur Battery,” *Chem. Eng. J.*, **381**, 122746(2020).
35. Guo, Y., Li, J., Pitcheri, R., Zhu, J., Wen, P. and Qiu, Y., “Electrospun Ti₄O₇/C Conductive Nanofibers as Interlayer for Lithium-Sulfur Batteries with Ultra Long Cycle Life and High-Rate Capability,” *Chem. Eng. J.*, **355**, 390-398(2019).
36. Liu, Q., Jiang, Q., Jiang, L., Peng, J., Gao, Y., Duan, Z. and Lu, X., “Preparation of SnO₂@rGO/CNTs/S Composite and Application for Lithium-Sulfur Battery Cathode Material,” *Appl. Surf. Sci.*, **462**, 393-398(2018).
37. Liu, M., Hou, J., Xiang, J., Shen, X., Luan, K. and Zhang, Y., “Effect of Non-Woven Al₂O₃/C Nanofibers as Functional Interlayer on Electrochemical Performance of Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**(11), 7824-7829(2018).
38. Campbell, B., Bell, J., Bay, H. H., Favors, Z., Ionescu, R., Ozkan, C. S. and Ozkan, M., “SiO₂-Coated Sulfur Particles with Mildly Reduced Graphene Oxide as a Cathode Material for Lithium-Sulfur Batteries,” *Nanoscale*, **7**(16), 7051-7055(2015).
39. Wu, Y., Li, D., Pan, J., Sun, Y., Huang, W., Wu, M., Zhang, B., Pan, F., Shi, K. and Liu, Q., “Realizing Fast Polysulfides Conversion within Yolk-Shelled NiO@HCSS Nanoreactor as Cathode Host for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, **10**(30), 16309-16318(2022).
40. Wu, F., Chen, J., Chen, R., Wu, S., Li, L., Chen, S. and Zhao, T., “Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, **115**(13), 6057-6063(2011).
41. Mentbayeva, A., Belgibayeva, A., Umirov, N., Zhang, Y., Taniguchi, I., Kurmanbayeva, I. and Bakenov, Z., “High Performance Free-standing Composite Cathode for Lithium-Sulfur Batteries,” *Electrochim. Acta.*, **217**, 242-248(2016).
42. Kim, J., Kang, Y., Song, S. W. and Suk, J., “Freestanding Sulfur-Graphene Oxide/Carbon Composite Paper as a Stable Cathode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Electrochim. Acta.*, **299**, 27-33(2019).
43. Köse, H., Kurt, B. Ş., Dombaycıoğlu, Ş. and Aydın, A. O., “Rational Design of Cathode Structure Based on Free-Standing S/rGO/CNT Nanocomposite for Li-S Batteries,” *Synth. Met.*, **267**, 116471(2020).
44. Zhang, Y. Z., Zhang, Z., Liu, S., Li, G. R. and Gao, X. P., “Free-Standing Porous Carbon Nanofiber/Carbon Nanotube Film as Sulfur Immobilizer with High Areal Capacity for Lithium-Sulfur Battery,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(10), 8749-8757(2018).
45. Wang, C., Wang, X., Wang, Y., Chen, J., Zhou, H. and Huang, Y., “Macroporous Free-Standing Nano-Sulfur/Reduced Graphene Oxide Paper as Stable Cathode for Lithium-Sulfur Battery,” *Nano Energy*, **11**, 678-686(2015).
46. Wang, D., Xu, R., Wang, X. and Li, Y., “NiO Nanorings and Their Unexpected Catalytic Property for Co Oxidation,” *Nanotechnol.*, **17**(4), 979-983(2006).
47. Dhaouadi, H., Chaabane, H. and Touati, F., “Mg(OH)₂ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB,” *Nano-Micro Lett.*, **3**(3), 153-159(2011).
48. Setoudeh, N., Zamani, C. and Sajjadnejad, M., “Mechanochemical Synthesis of Nanostructured Mg_xNi_{1-x}O Compound by Mg-NiO Mixture,” *J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.*, **50**(1), 51-59(2017).
49. Li, Y., Lu, G. and Ma, J., “Highly Active and Stable Nano NiO-MgO Catalyst Encapsulated by Silica with a Core-Shell Structure for CO₂ Methanation,” *RSC Adv.*, **4**(34), 17420-17428(2014).
50. Wu, J., Pan, Z., Dai, Y., Wang, T., Zhang, H., Yan, S., Xu, J. and Song, K., “Encapsulation of Sulfur Cathodes by Sericin-Derived Carbon/Co₃O₄ Hollow Microspheres for the Long-Term Cyclability of Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Alloys Compd.*, **823**, 153912(2020).
51. Liu, J., Yuan, L., Yuan, K., Li, Z., Hao, Z., Xiang, J. and Huang, Y., “SnO₂ as a High-efficiency Polysulfide Trap in Lithium-sulfur Batteries,” *Nanoscale*, **8**, 13638(2016).
52. Yuan, Z., Peng, H. J., Hou, T. Z., Huang, J. Q., Chen, C. M., Wang, D. W., Cheng, X. B., Wei, F. and Zhang, Q., “Powering Lithium-Sulfur Battery Performance by Propelling Polysulfide Redox at Sulfiphilic Hosts,” *Nano Lett.*, **16**(1), 519-527(2016).
53. Hu, L., Dai, C., Lim, J. M., Chen, Y., Lian, X., Wang, M., Li, Y., Xiao, P., Henkelman, G. and Xu, M., “A Highly Efficient Double-Hierarchical Sulfur Host for Advanced Lithium-Sulfur Batteries,” *Chem. Sci.*, **9**(3), 666-675(2018).
54. Shen, C., Xie, J., Zhang, M. Andrei, P., Zheng, J. P., Hendrickson, M. and Plichta, E. J., “A Li-Li₂S₄ Battery with Improved Discharge Capacity and Cycle Life at Low Electrolyte/Sulfur Ratios,” *J. Power Sources*, **414**, 412-419(2019).
55. Zhang, Z., Li, Q., Zhang, K., Chen, W., Lai, Y. and Li, J., “Titanium-Dioxide-Grafted Carbon Paper with Immobilized Sulfur as a Flexible Free-Standing Cathode for Superior Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Power Sources*, **290**, 159-167(2015).
56. Xue, W., Yan, Q.-B., Xu, G., Suo, L., Chen, Y., Wang, C., Wang, C. A. and Li, J., “Double-Oxide Sulfur Host for Advanced Lithium-Sulfur Batteries,” *Nano Energy*, **38**, 12-18(2017).
57. Ma, F., Liang, J., Wang, T., Chen, X., Fan, Y., Hultman, B., Xie, H., Han, J., Wu, G. and Li, Q., “Efficient Entrapment and Catalytic Conversion of Lithium Polysulfides on Hollow Metal Oxide Submicro-Spheres as Lithium-Sulfur Battery Cathodes,” *Nanoscale*, **10**(12), 5634-5641(2018).
58. Peng, H., Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, J., Jiang, H., Chen, X., Zhang, Z., Zeng, Y., Sa, B., Wei, Q., Lin, J. and Guo, H., “Reducing Polarization of Lithium-Sulfur Batteries Via ZnS/Reduced Graphene Oxide Accelerated Lithium Polysulfide Conversion,” *Mater. Today Energy*, **18**, 100519(2020).
59. Singhal, R., Chung, S. H., Manthiram, A. and Kalra, V., “A Free-Standing Carbon Nanofiber Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, **3**(8), 4530-4538(2015).
60. Majumder, S., Shao, M., Deng, Y. and Chen, G., “Two Dimensional WS₂/C Nanosheets as a Polysulfides Immobilizer for High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5386(2019).
61. Li, J., Yang, Q.-Q., Hu, Y. X., Liu, M. C., Lu, C., Zhang, H., Kong, L. B., Liu, W. W., Niu, W. J., Zhao, K., Wang, Y. C., Cheng, F., Wang, Z. M. and Chueh, Y. L., “Design of Lamellar Mo₂C Nanosheets Assembled by Mo₂C Nanoparticles as an Anode Mate-

- rial toward Excellent Sodium-Ion Capacitors; *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 18375(2019).
62. Li, B., Han, C., He, Y. B., Yang, C., Du, H., Yang, Q. H. and Kang, F., "Facile Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ Composite with Super Rate Performance;" *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9595(2012).
63. Seh, Z. W., Sun, Y., Zhang, Q. and Cui, Y., "Designing High-Energy Lithium-Sulfur Batteries;" *Chem. Soc. Rev.*, **45**(20), 5605-5634(2016).
64. Lee, Y. S. and Ryu, K. S., "Study of the Lithium Diffusion Properties and High Rate Performance of $\text{TiNb}_6\text{O}_{17}$ as An Anode in Lithium Secondary Battery;" *Sci. Rep.*, **7**, 16617(2017).
65. Li, M., Zhou, J., Zhou, J., Guo, C., Han, Y., Zhu, Y., Wang, G. and Qian, Y., "Ultrathin SnS_2 Nanosheets as Robust Polysulfides Immobilizers for High Performance Lithium-Sulfur Batteries;" *Mater. Res. Bull.*, **96**, 509-515(2017).

Authors

Yun Jung Shin: Master, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; yjsh14@naver.com

Hyeon Seo Jeong: Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; gustj0903@naver.com

Eun Mi Kim: Researcher, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jinenmei@chungbuk.ac.kr

Tae Yun Kim: CEO, SNPLab Co. Ltd., Cheongju 8116, Korea; taesway@gmail.com

Sang Mun Jeong: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; smjeong@chungbuk.ac.kr