

리튬-황 전지용 프리스탠딩 플렉서블 S/CNT/NiO 전극의 제조 및 전기화학적 특성

신윤정* · 이원열* · 김태윤** · 문승근*** · 김은미* · 정상문*†

*충북대학교 화학공학과
 28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
 **에스엔퍼랩
 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 성산길 12-47
 ***성진코퍼레이션(주)
 28184 충북 청주시 서원구 저산척북로 413
 (2021년 10월 20일 접수, 2021년 11월 15일 수정본 접수, 2021년 11월 16일 채택)

Preparation and Electrochemical Properties of Freestanding Flexible S/CNT/NiO Electrodes for Li-S Batteries

Yun Jung Shin*, Won Yeol Lee*, Tae Yun Kim**, Seung-Guen Moon***, En Mei Jin* 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-si, Chungbuk, 28116, Korea
 ***Sungjin Corp., Ltd, 413 Jeosancheokbuk-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28184, Korea
 (Received 20 October 2021; Received in revised from 15 November 2021; Accepted 16 November 2021)

요 약

수열합성을 통해 합성한 다공성 NiO는 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하기 위하여 리튬-황 전지의 전극에 사용되었다. 리튬-황 전지의 전극은 경제적이고 간단한 진공 여과 방법을 이용하여 집전체와 바인더가 없는 프리스탠딩 플렉서블 전극으로 제작되었다. 다공성 NiO를 첨가한 S/CNT/NiO 전극은 순수 S/CNT 전극에 비해 125 mA h g⁻¹ 증가한 877 mA h g⁻¹ (0.2 C)의 초기 방전용량과 200 사이클 후 84% (S/CNT: 66%)의 우수한 용량 유지율을 나타내었다. 이는 방전 과정 중에서 NiO와 리튬 폴리설파이드의 강한 화학적 결합에 의하여 리튬 폴리설파이드의 전해질로 용출되는 것을 억제하여 나타난 결과이다. 또한 S/CNT/NiO 전극의 유연성 테스트를 위해 1.6 × 4 cm²의 파우치셀로 제작하여 폴딩한 상태와 하지 않은 상태에서 모두 620 mA h g⁻¹의 안정적인 사이클 특성을 나타내었다.

Abstract – Porous NiO synthesized via hydrothermal synthesis was used in the electrodes of lithium-sulfur batteries to inhibit the elution of lithium polysulfide. The electrode of the lithium-sulfur battery was manufactured as a freestanding flexible electrode using an economical and simple vacuum filtration method without a current collector and a binder. The porous NiO-added S/CNT/NiO electrode exhibited a high initial discharge capacity of 877 mA h g⁻¹ (0.2 C), which was 125 mA h g⁻¹ higher than that of S/CNT, and also showed excellent retention of 84% (S/CNT: 66%). This is the result of suppressing the dissolution of lithium polysulfide into the electrolyte by the strong chemical bond between NiO and lithium polysulfide during the charging and discharging process. In addition, for the flexibility test of the S/CNT/NiO electrode, the 1.6 × 4 cm² pouch cell was prepared and exhibited stable cycle characteristics of 620 mA h g⁻¹ in both the unfolded and folded state.

Key words: Lithium-sulfur batteries, NiO, Carbon nanotube, Freestanding flexible electrode, Vacuum filtration method, Dissolution of polysulfide

1. 서 론

리튬이온 전지(Lithium ion batteries, LIBs)는 높은 작동 전압과 에너지 밀도, 긴 수명 등으로 미래의 가장 유망한 에너지저장장치로 주목받고 있다[1]. 하지만 최근에 고에너지밀도 및 고출력이 요구되는 대용량 전원에 대한 요구가 높아짐에 따라 LIBs는 한계를

† 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.

나타내고 있다[2-8]. 예를 들어, 전기자동차의 경우, 현재 LIBs의 에너지 밀도($<250 \text{ W h kg}^{-1}$)의 두 배 이상을 필요로 한다[4,9]. 최근에는 대용량 전원에 적합한 고용량, 고에너지가 가능한 리튬-황 전지, 전고체 전지, 리튬-공기 전지 등의 차세대 전지 연구가 활발히 진행되고 있다.

그중 리튬-황(Li-S) 전지는 자원이 풍부한 황을 양극 소재로 사용하여 독성이 없는 친환경적이고 경제적인 전지이다. 또한 황 원자 1개당 2개의 Li 원자와 반응하여 높은 이론 용량(1675 mA h g^{-1})과 에너지 밀도(2600 W h kg^{-1})를 제공한다[5,7]. 그러나 활성 물질인 황($5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$)과 방전생성물인 Li_2S ($10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$)의 낮은 전기전도도는 사이클 진행 동안 황의 이용률을 감소시켜 급속한 용량 감소가 발생한다[4,11,12]. 리튬-황 전지의 또 하나의 단점은 충·방전 과정 중 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드(LiPS , Li_2S_x , $2 < x < 8$)가 전해질로 용출되어 발생하는 셔틀 효과 (Shuttle effect)이다. 리튬 폴리설파이드는 리튬 음극 쪽으로 이동하여 불용성인 Li_2S_2 , Li_2S 층을 생성하여 결국 리튬 덴드라이트 현상을 일으켜 단락 현상이 발생한다. 일부의 Li_2S_2 와 Li_2S 는 다시 음극으로 이동하여 지속적인 반응으로 인해 전체 황 함량이 소비될 때까지 계속된다. 이러한 반응은 쿨롱 효율의 저하를 일으키고, 용량도 빠르게 감소한다[4,13-15]. 그리고 리튬-황 전지는 충·방전에 따른 황의 부피 팽창이 발생한다. 이는 방전 과정에서 S_8 은 리튬 폴리설파이드를 거쳐 Li_2S 로 변환되고, 충전 과정에서 Li_2S 가 다시 S_8 로 환원되면서 충·방전 과정에서 팽창과 수축이 반복하게 된다. 이렇게 팽창과 수축이 반복되면서 전극에서 황 활성물질의 비가역적 손실이 발생되고 구조가 붕괴된다[1,11,16,17]. 따라서 리튬-황 전지의 상용화를 위해서는 이러한 문제점들을 해결해야 한다.

지금까지 황의 이용률을 높이기 위해 탄소 나노튜브[9,18,19], 탄소나노섬유[20], 다공성 탄소[21], 그래핀[22,23], Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)[24], polythiophene[25], polyaniline[26]과 같은 전도성 물질을 황과 결합하여 황의 전기전도도를 향상시키고 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하여 리튬-황 전지의 성능을 향상시키는 등 연구가 진행되고 있다. Gueon 그룹에서는 황의 분산 특성과 용량을 향상시키기 위하여 분무건조 방법으로 수백 나노미터의 기공 크기를 갖는 계층적 다공성 CNT를 제조하였다. 그 결과, 70 wt%의 황을 로딩한 S/CNT (바인더, 카본도전재, Al 전체 포함) 전극은 초기에 0.2 C의 전류밀도에서 1034 mA h g^{-1} 의 높은 가역 용량과 100 사이클 후에도 71%의 용량 유지율을 보였다[6].

또한, 금속 산화물(MgO [27,28], TiO_2 [29], MnO_2 [30], Ti_4O_7 [31], SnO_2 [32], Al_2O_3 [33], SiO_2 [34])을 리튬-황 전지에 도입함으로써 리튬 폴리설파이드의 셔틀 효과를 억제하는 연구도 진행되고 있다. Xiaobo 그룹에서는 폴리설파이드의 용출을 억제하며, 전기전도도를 향상시키기 위하여 수열합성한 NiO-CNT/S 복합체를 리튬-황 전지에 적용하였고, 0.1 C에서 1072 mA h g^{-1} 의 초기 방전용량과 160 사이클 후에 609 mA h g^{-1} 으로 용량이 유지되었다. 이 연구에서는 비교적 낮은 유지율(57%)을 보였지만 99.4%(100 사이클 기준)의 우수한 쿨롱 효율을 나타냈다[35].

리튬-황 전지의 충·방전 시 발생하는 부피 팽창은 플렉서블 소재 또는 플렉서블 전극을 도입함으로써 개선이 가능하다[36,37]. 이러한 플렉서블 소재 및 전극의 개발은 웨어러블 시장의 확대를 촉진시켰고 경량 전지에 대한 수요는 지속적으로 증가하는 추세이다.

따라서 최근에는 프리스탠딩 전극에 대한 연구가 많이 집중되고 있으며 이러한 전지는 가볍고 바인더와 집전체가 없고 제조공정도 간소화되어 보다 경제적인 특성을 갖는다[38-40].

본 연구에서는 부피 팽창에 의한 구조 붕괴를 억제하고, 전기전도도를 높이기 위해 탄소 나노튜브에 황을 직접 로딩하여 바인더와 집전체가 없는 프리스탠딩 황/탄소 나노튜브 전극(S/CNT)을 간단한 진공 여과 방법으로 제조하였다. 프리스탠딩 전극은 바인더와 집전체가 없어 가볍고 경제적이며 전극을 접거나 구부릴 때 코팅이 집전체에서 떨어질 염려가 없어 전극의 구조 붕괴 현상을 개선하여 사이클 안정성 구현이 가능하다[38]. 다만 플렉서블 특성이 우수한 소재 개발이 우선시되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 상업용 유연성이 뛰어난 상용 CNT를 사용하여 10 wt%의 다공성 NiO를 도입하여 S/CNT/NiO 플렉서블 프리스탠딩 전극을 제조하여 충·방전 과정에서 생성되는 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드의 전해질로 용출을 억제하고자 하였다.

2. 실험

프리스탠딩 황/탄소 나노튜브/NiO (S/CNT/NiO) 전극은 간단한 진공 여과 방법을 이용하여 제작하였다. 우선 CNT 18 mg과 NiO를 90:10 중량 비율로 Isopropanol(2-Propanol, 99.5%, Samchun chemical) 40 mL에 넣고 30분간 교반한 후 바로 이어서 한 시간 동안 초음파를 진행한다. 초음파 처리 후 잘 분산된 혼합용액은 아스피레이터(A-1000S, EYELA Co)를 이용하여 여과지(Advantec no. 2, Advantec) 위에 80 μm 의 두께로 여과시켰다. 여과시킨 전극은 여과지와 함께 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조시킨 후 여과지에서 조심히 떼어 내었다. 이렇게 제조한 CNT/NiO 전극에 이황화탄소에 황을 녹인 용액을 스포이드로 적정시킨 다음 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 황의 중량은 전체 전극 중량의 60%로 제어되었다.

사용된 NiO는 Fig. 1(a)과 같이 제조되었다. 증류수 25 mL과 무수에탄올(Anhydrous 99.9%, Samchun chemical) 15 mL을 섞은 혼합용액에 0.08 g의 N-Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 99.0%, Samchun chemical)와 Polyvinylpyrrolidone K30 (PVP, TCI) 0.4 g을 넣고 용액이 투명하게 될 때까지 교반하였다. 제조된 투명 용액에 5 mL의 사이클로헥세인(cyclohexane, 99.9%, Alfa Aesar), 9 mmol의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97.0\%$, Sigma-Aldrich), 90 mmol의 urea (99.0%, Samchun chemical)를 첨가하여 3시간 동안 교반시킨 후에 수열반응 용기에 넣어서 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 수열반응을 진행하였다. 이후 증류수와 에탄올로 몇 차례 세척하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 건조하였다. 수열합성한 NiO 전구체는 공기 분위기에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 3시간, 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 5시간 2단계 열처리하여 다공성 NiO를 제조하였다. 비교를 위하여 S/CNT 전극은 NiO 첨가하지 않은 S/CNT/NiO와 같은 제조 공정으로 제조하였다.

제조한 전극은 직경 1.6 cm인 원판(면적 2 cm^2)으로 재단되었고 Li 음극과 Polypropylene(PP, Celgard 2400, Celgard) 분리막을 이용하여 CR2032 타입의 코인셀로 조립하였다. 셀은 산소와 수분이 1 ppm 미만인 아르곤 분위기의 글로브박스에서 조립되었다. 전해질은 1 M bis (trifluoromethane) sulfonamide lithium salt (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, Sigma-Aldrich)를 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma-Aldrich)와 1,3-dioxolane (DOL, Sigma-Aldrich) (1:1, v/v)의 혼합 용매에 용해시켜 0.1 M의 LiNO_3 (Sigma-Aldrich) 첨가제를 첨가하여 사용하였다.

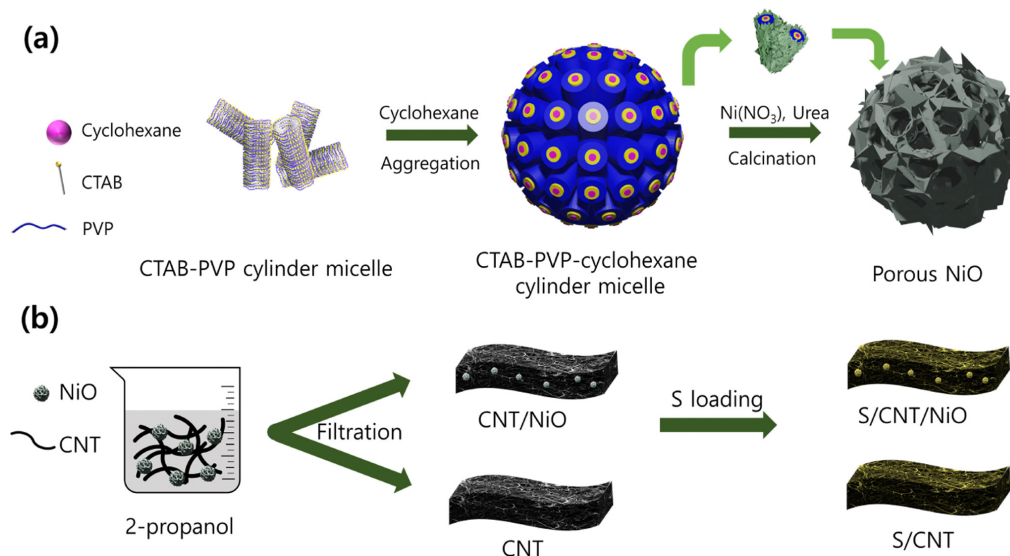


Fig. 1. Schematic illustration of (a) the formation mechanism of the NiO nanoprecipitates and (b) the freestanding S/CNT, S/CNT/NiO electrodes via facile vacuum filtration method.

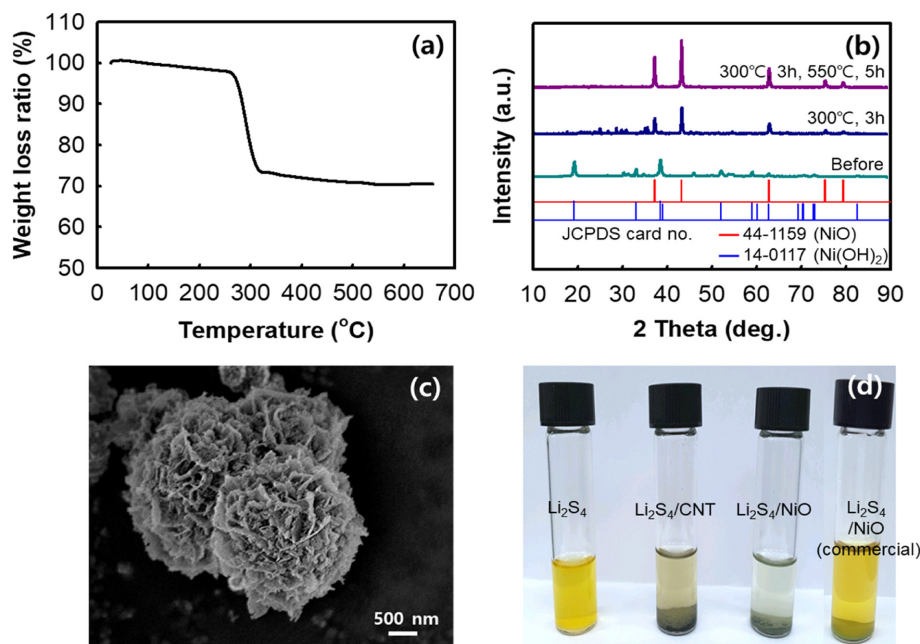


Fig. 2. Physical properties of hydrothermal NiO precursor and after calcinated NiO at different temperatures. (a) TGA curves of hydrothermal NiO precursor in air conditions, (b) X-ray diffraction patterns of before and after calcinated of NiO particles at 300 and 550 $^{\circ}\text{C}$, (c) FE-SEM image of NiO particles after calcination at 550 $^{\circ}\text{C}$, and (d) adsorption test of CNT and NiO powder in $\text{Li}_2\text{S}_4/\text{THF}$ solutions after 1 h.

파우치셀은 코인셀 조립과 동일한 셀 구성으로 S/CNT/NiO 전극을 $1.6 \times 4 \text{ cm}^2$ 면적으로 조립하였다. 측정을 위하여 캡톤테이프로 알루미늄 탭을 S/CNT/NiO 전극에 연결하고 니켈 탭을 리튬 음극에 연결하였다. 파우치셀의 밀봉은 파우치셀 진공 밀봉 기계(VS-120J, J-Innotech, Korea)를 사용하여 글로브박스 내에서 진행하였다.

합성한 NiO, S/CNT 및 S/CNT/NiO 전극의 결정구조는 X-선 회절분석(XRD, Bruker AXS, D8 Discover with GADDS)으로 분석되었다. 구조 및 형태는 주사전자현미경(FE-SEM, Carl Zeiss, LEO-1530)을 이용하였고, 전극 내 물질의 분산은 에너지분산 X-선 분석(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통하여 확인하

였다. 고분자분해 및 결정 형성을 위한 열처리 온도 설정을 위하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도로 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA, LABSYS evo TGA, SETARAM Instrumentation)을 진행하였다.

순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV, WonATech, WBCS3000L, 0.1 mV s^{-1} , 전압 범위 1.7-2.8 V)과 정전류 충·방전법(Galvanostatic charge-discharge cycles, WonATech, WBCS3000L, 1.7-2.8 V, 0.2 C)은 리튬-황 전지의 전기화학적 특성 분석을 위하여 측정되었고, 측정 시 셀의 안정화를 위해 초기 두 사이클은 0.05 C의 낮은 전류밀도에서 진행하였다. 모든 전기화학적 특성 분석은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진행되

었다. 전지의 전기화학적 임피던스 특성(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 Metrohm 사의 전기화학 측정 장비(Autolab, PGSTAT 302N)를 이용하여 0.01 Hz에서 100 kHz까지의 주파수 범위에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 수열합성 후 건조한 NiO 전구체의 공기 분위기에서 측정된 열중량 곡선이다. 전구체의 열중량 곡선에서 NiO 전구체는 300 °C 부근에서 급격한 중량 감소가 나타났고 이는 CTAB 및 PVP 고분자의 분해와 Ni(OH)₂가 NiO로의 상변이가 나타나면서 감소한 것이며, 300 °C에서 550 °C의 온도 범위에서 미세한 중량 감소가 감지된 것은 잔존 Ni(OH)₂의 분해로 인하여 나타난 것이다. 이는 Fig. 2(b)의 XRD 결과로부터 해석될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 열중량 분석을 바탕으로 NiO의 구조 보존과 결정성 향상을 위하여 300 °C까지 가열하여 3시간 동안 유지한 후, 이어서 550 °C 까지 승온하여 5시간 동안 열처리를 진행하였다. 열처리 온도에 따른 NiO 전구체 및 NiO의 결정구조는 Fig. 2(b)의 XRD에서 보여주었다. 열처리 전의 NiO 전구체는 Ni(OH)₂ 결정에 해당하는 회절피크를 나타내었고 300 °C에서 열처리 후에는 NiO와 Ni(OH)₂의 회절피크가 동시에 나타났다. 300 °C에서 열처리 후 계속해서 550 °C에서 열처리한 샘플은 NiO 회절피크만 관찰되었으며 300 °C에서 열처리한 샘플에 비해 우수한 결정성을 나타내었다. Fig. 2(c)는 550 °C에서 열처리한 NiO 분말의 FE-SEM 이미지를 보여주었다. NiO 분말은 판상구조의 꽃잎 모양이 서로 응집된 구형의 다공성 구조를 나타내었다. 다공성 구조의 NiO는 충·방전 과정의 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드를 표면에 흡착시켜 리튬-황 전지의 가장 큰 문제점인 양극 활물질의 손실을 억제하고 나아가 안정한 사이클 용량 유지가 가능하다[35]. 다공성 구조를 갖는 NiO 분말의 리튬 폴리설파이드의 흡착특성은 Fig. 2(d)에 보여주었다. 리튬 폴리설파이드의 흡착특성 확인을 위해 우선 2 mg mL⁻¹의 Li₂S₄/THF 용액을 제조하여 4개의 바이알 병에 각각 4 mL씩 담았다. 그리고 세 개의 바이알 병에 각각 CNT, 시판용 NiO, 그리고 본 연구에서 제조한 다공성 NiO 분말을 각각 40 mg 첨가하여 30분간 안정화한 후에

용액으로 색 변화를 관찰하였다. Li₂S₄/THF 용액은 30.5 mL 테트라히드로푸란(Tetrahydrofuran, THF, anhydrous, ≥ 99.9%, Sigma-Aldrich)에 23 mg의 리튬설파이드(lithium sulfide, Li₂S, 99.98%, Sigma-Aldrich) 및 48 mg 유황 분말을 넣고 80 °C에서 교반하여 제조하였다[41]. 본 연구에서 제조한 다공성 NiO 분말을 첨가한 바이알 병의 용액은 거의 투명한 물에 가까운 색상을 나타내었고 그다음으로 CNT를 첨가한 것, 상용 비다공성 NiO를 첨가한 순으로 색 변화가 관찰되었다. 이는 다공성 NiO가 가장 우수한 리튬 폴리설파이드와의 흡착특성을 나타냄을 의미한다.

제조한 다공성 NiO를 첨가한 것과 첨가하지 않은 프리스텐딩 전극(S/CNT, S/CNT/NiO)의 FE-SEM 이미지 및 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 황을 담지한 S/CNT (Fig. 3(a), (b)), S/CNT/NiO (Fig. 3(c), (d)) 전극의 표면은 별다른 차이를 보이지 않았고 전극 두께는 약 100 μm를 나타내었다. 전극의 황 원소의 매핑 이미지는 두 전극에서 황은 모두 균일하게 분포되었음을 확인할 수 있었으며, S/CNT/NiO 전극에서 Ni 원소가 고른 분포를 나타내었다. 이는 두 전극에서 황이 균일하게 담지되었음을 알 수 있고 균일한 황의 분포는 전극의 우수한 전기전도도로 인하여 충·방전 시 우수한 전기화학적 특성 구현이 가능하다. Fig. 3(e)는 S/CNT와 S/CNT/NiO 전극의 XRD 결정구조를 나타내었다. XRD 분석 결과, 두 전극 모두 황(JCPDS card no. #08-0247)의 회절피크가 관찰되었고, 37°, 43°, 63°, 75°, 및 79°의 2θ에서 각각 [101], [12], [110/104], [113] 및 [202/006] 결정면에 해당하는 NiO (JCPDS card no. #44-1159)의 피크가 S/CNT/NiO 전극에서 관찰되었다. 이는 황 전구체를 isopropanol에 용해시킨 용액을 CNT 또는 CNT/NiO 필름에 적정 및 건조를 통하여 프리스텐딩 전극에 황을 성공적으로 로딩하였음을 의미한다.

Fig. 4(a)와 (b)는 각각 S/CNT와 S/CNT/NiO 전극의 충·방전 곡선을 나타내었다. 두 전극은 모두 방전 과정에서의 평탄 전위구간은 2.3 V와 2.1 V 근처에서 방전 평탄 영역을 나타내었고, 2.3 V 근처에서 관찰되는 방전 평탄 전위는 고체인 황(S₈)이 리튬과 반응하여 용해성인 긴 사슬의 리튬 폴리설파이드(Li₂S_x, 4≤x≤8)로 환원되는 것을 의미하며 418 mA h g⁻¹의 낮은 이론 용량에 해당한다[4,38]. 2.1 V 영역의 방전 평탄 전위는 용해성 긴 사슬 리튬 폴리설파이드

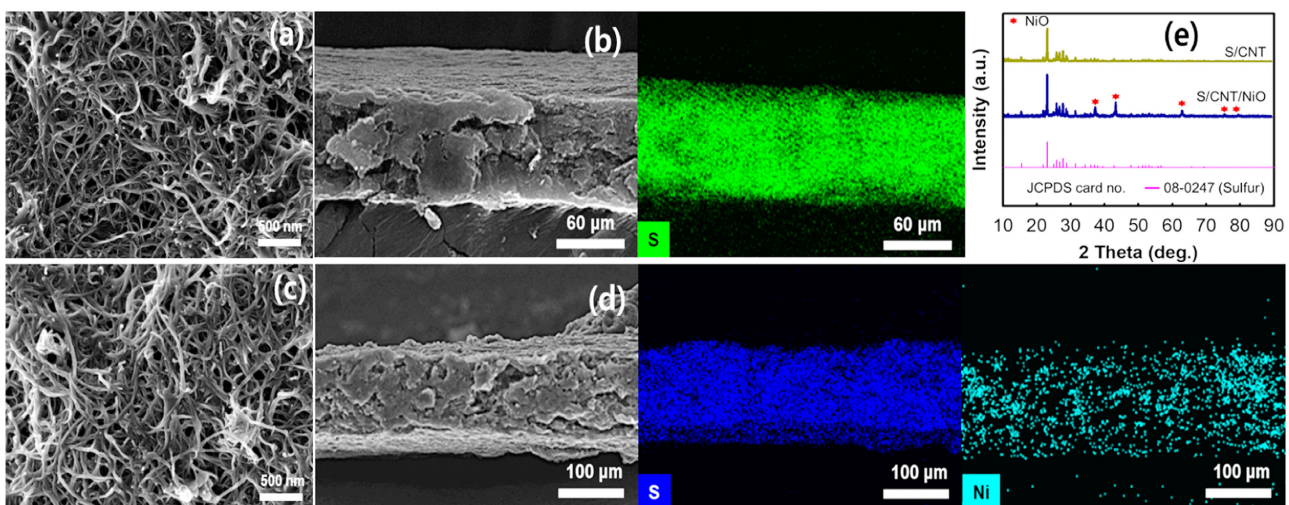


Fig. 3. FE-SEM and S-, Ni-element mapping images of (a,b) S/CNT, (c,d) S/CNT/NiO electrodes, and (e) XRD patterns of S/CNT and S/CNT/NiO electrodes.

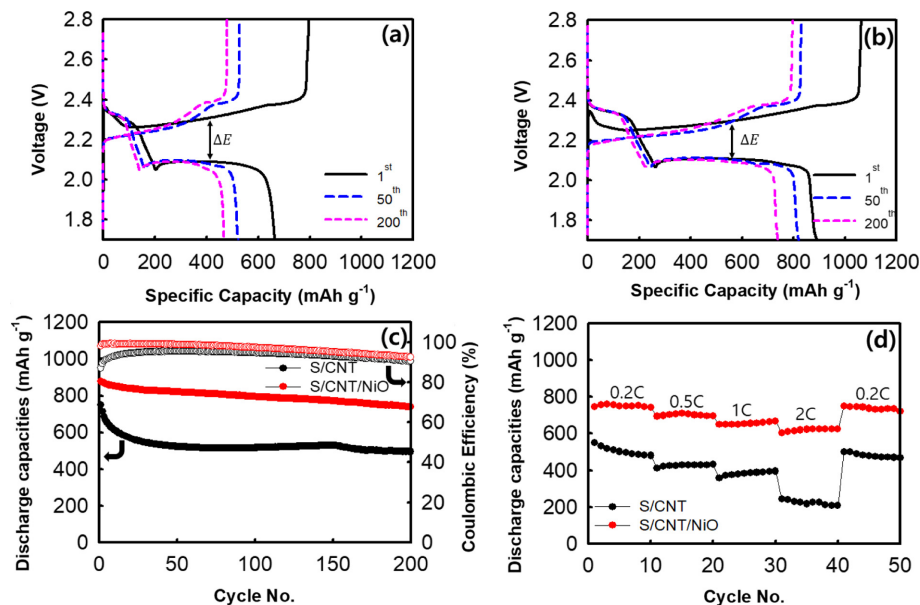


Fig. 4. Charge-discharge curves of (a) S/CNT, (b) S/CNT/NiO electrode- based Li-S batteries; Electrochemical performance based Li-S batteries; (c) cycling performance, (d) rate capability of the S/CNT and S/CNT/NiO electrode.

(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)가 짧은 사슬 리튬 폴리설파이드인 Li_2S_2 , Li_2S 로 환원되는 반응에 해당한다. 2.1 V 영역의 방전 평탄 전위에 해당하는 반응은 불용성 고체인 Li_2S_2 와 Li_2S 의 반응으로 반응속도가 느리며 1254 mA h g^{-1} 의 이론 용량에 해당하는 구간이다[42]. 충전 과정에서도 두 개의 방전 평탄 영역에서의 역반응에 해당되는 2.25 V와 2.4 V 부근에서 충전 평탄 전위가 나타났다[43]. 또한 전극의 분극 (ΔE)이 S/CNT (0.26)가 S/CNT/NiO (0.19)보다 크게 나타났는데, 이 또한, NiO 첨가로 리튬 폴리설파이드의 용출 억제에 의한 빠른 산화-환원 반응과 전극의 높은 가역성을 의미한다[44]. S/CNT 전극은 초기 사이클 대비 200 사이클에서 751 mA h g^{-1} 의 용량이 감소한 495 mA h g^{-1} 의 방전용량을 나타내었다. 반면에 S/CNT/NiO의 초기 방전용량은 877 mA h g^{-1} 로 S/CNT 전극에 비해 높은 값을 나타내었으며 사이클에 따른 용량 감소도 적은 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2(d)와 같이 NiO를 전극에 첨가함으로써 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하여 방전 시 황 활물질 이용률이 향상되어 나타난 현상으로 생각된다. Fig. 4(c)는 두 전극의 사이클 특성을 나타내었다. S/CNT 전극은 사이클이 진행됨에 따라 초기 50 사이클까지 방전용량이 급격한 감소를 보였고, 그 이후의 사이클에서는 비교적 안정화된 사이클 특성을 보여주었다. 이것은 충·방전이 거듭됨에 따라 S/CNT 전극의 표면에 형성되는 SEI (solid electrolyte interface)에 의해 더 이상의 황이 전해질로 용해되는 것을 방지하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 S/CNT/NiO 전극은 200 사이클 후에 739 mA h g^{-1} 의 방전용량과 92.6%의 쿨롱 효율과 함께 84%의 방전용량 유지율 나타내었다. Fig. 4(d)는 S/CNT와 S/CNT/NiO 전극의 율속 특성을 보여주었다. 모든 율속에서 S/CNT/NiO는 S/CNT 전극보다 높은 방전용량값을 나타내었고, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 C에서 각각 751 , 700 , 655 , 619 mA h g^{-1} 의 방전용량을 나타내었다. 2 C/0.2 C 기준 82%의 율속특성을 나타내었다. 이것은 NiO를 첨가함으로써 높은 전류밀도에서 리튬 폴리설파이드가 전해질로 용출되는 것을 억제하여 전극의 분극 현상이 개선되었기 때문에, 빠른 충·방전 반응과 활물질 손실이 억제되어 나타난 현상으로 판단된다

[45,46].

Fig. 5(a), (b)는 S/CNT와 S/CNT/NiO 전극을 이용한 리튬-황의 순환 전위전류(CV) 특성을 나타내었다. CV 특성은 0.1 mV s^{-1} 의 주사 속도에서 1.7-2.8 V의 전압 범위에서 측정하였다. 두 전극은 모두 두 개의 산화피크(a,b)와, 두 개의 환원피크(a',b')를 나타내었다. a'와 a는 S_8 이 용해성 긴 사슬 리튬 폴리설파이드(Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$)로 산화-환원되는 반응에 의해 나타난 것이고, b', b는 용해성 긴 사슬 리튬 폴리설파이드가 짧은 사슬 리튬 폴리설파이드인 Li_2S_2 , Li_2S 로 산화-환원 반응에 의해 나타난 것이다[47]. Fig. 5(a)의 S/CNT 전극인 경우, 사이클이 진행됨에 따라 산화피크는 낮은 전압 영역으로, 환원피크는 높은 전압영역으로 피크 전위값이 이동된 것으로 나타났다. 이는 사이클로 α 상 S_8 이 첫 사이클 방전 후 β 상으로 상전이가 일어나면서 CV 결과에서와 같이 산화-환원피크의 전압의 이전이 나타난 것이다[48]. 충·방전이 거듭됨에 따라 피크전류가 감소된 것으로 나타났고, 이는 활물질이 손실되면서 나타난 현상이다. 특히 대부분의 용량은 2.0 V 근처에서 나타나는 환원피크에 의해 얻어지는데, 피크전류의 위치변화는 전극의 분극 현상에 의한 것이다[49]. 반면에 S/CNT/NiO의 경우 산화 피크전류의 전위는 사이클에 따라 거의 변화가 없는 것으로 나타났고, 2.0 V에서의 환원 피크전류도 사이클이 진행됨에 따라 전위 위치변화가 거의 없었다. 이것은 첨가한 NiO의 리튬 폴리설파이드의 흡착특성으로 인한 가역적인 충·방전 특성을 의미하며, 또한 S/CNT/NiO 전극에서의 산화-환원 피크전류 값이 S/CNT에 비해 증가하였다. 이는 더 높은 황 활물질의 이용률을 의미한다[50].

Fig. 5(c)와 (d)는 S/CNT 및 S/CNT/NiO 전극의 사이클에 따른 교류 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. 전지의 양극/음극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학 반응은 Fig. 5(c)에 삽입된 등가회로와 같이 NOVA (Version 1.10.4, Metrohm Autolab B.V.) 프로그램을 이용하여 피팅되었고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 등가회로에 표기된 R_s 는 전해질 저항을 의미하고, R_{SEI} 는 반원의 형태로 나타나는 SEI 필름 저항, R_{ct} 는 음극과 전해질 계면/양극과 전해질 계면에

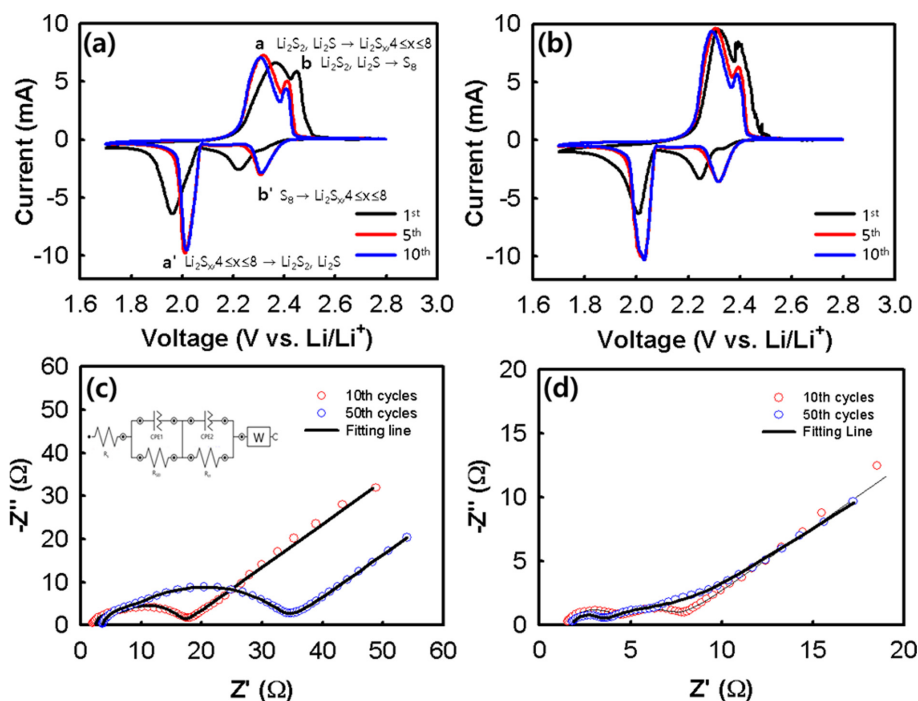


Fig. 5. CV curves of (a) S/CNT and (b) S/CNT/NiO electrode at scan rate of 0.1 mV s^{-1} . EIS curves of (c) S/CNT and (d) S/CNT/NiO electrode.

Table 1. Fitted EIS parameters for Li-S batteries with S/CNT and S/CNT/NiO electrodes

Electrodes	Cycle No.	Electrode resistance		
		$R_s [\Omega]$	$R_{SEI} [\Omega]$	$R_{ct} [\Omega]$
S/CNT	10 th	2.5	11.1	3.0
	50 th	3.5	26.0	4.1
S/CNT/NiO	10 th	1.2	1.9	1.8
	50 th	1.8	4.6	1.4

서의 Li^+ 산화/환원 반응에 의해 생성한 전자의 전달에 발생하는 저항을 의미한다. W 는 결정구조 내부로의 Li^+ 중간삽입에 의한 화학적 확산 저항을 의미한다[38]. S/CNT 전극은 50 사이클의 전극 및 SEI 저항이 10 사이클보다 증가하였고 S/CNT/NiO 전극은 10 사이클과 50 사이클의 저항 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 S/CNT/NiO 전극의 저항은 모든 사이클에서 S/CNT 전극에 비해 작게 나타났다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 NiO가 충·방전 시 생성되는 가용성 폴리설파이드가 전해질로의 용출을 억제한 결과로 생각된다.

Fig. 6(a)와 (d)에서 100 사이클 충·방전 후의 S/CNT와 S/CNT/NiO 전극 표면 이미지를 나타내었다. 사이클 후의 S/CNT 전극(Fig. 6(a))의 경우 리튬 폴리설파이드가 전극 표면에 형성된 반면, S/CNT/NiO 전극(Fig. 6(b)) 표면에는 리튬 폴리설파이드 거의 형성되지 않은 것으로 나타났다[51]. S/CNT와 S/CNT/NiO 전극 단면의 황 원소 매핑 이미지를 통해 사이클 후의 황의 분포를 확인하였다. 100 사이클 후 황 입자는 S/CNT 전극 표면에서 응집 현상을 보였고 S/CNT/NiO 전극은 균일한 황 분포를 나타내었다. 전극의 단면에 표시된 화살표는 NiO가 위치하여 검게 나타난 것이다. 이를 통해 NiO가 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하였음을 확인하였다.

전극의 유연성과 안정성 확인을 위하여 S/CNT/NiO 전극을 $1.6 \times 4 \text{ cm}^2$ 면적의 전극을 이용하여 Fig. 7(a)과 같은 파우치셀을 제

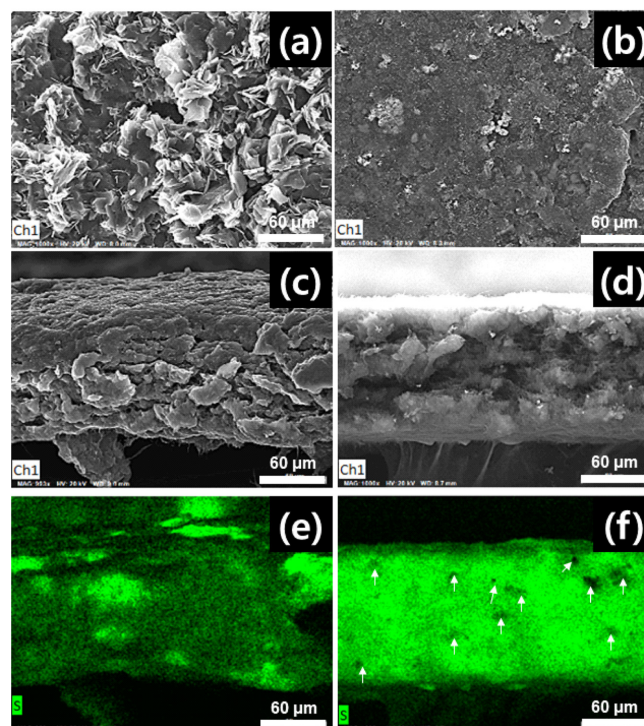


Fig. 6. FE-SEM top view, side view, and sulfur element mapping images of (a, c, e) S/CNT and (b, d, f) S/CNT/NiO electrode; S/CNT/NiO electrodes.

조하였다. 폴딩 전, 1회 폴딩 후 편 상태, 10회 폴딩 후 편 상태에서 파우치셀 전압을 1.7-2.8 V 범위로 하여 0.2 C에서 사이클 특성을 분석하였고 Fig. 7(b)에 나타내었다. 모든 상태에서 S/CNT/NiO 전극을 이용한 파우치셀은 약 620 mA h g^{-1} 이상의 방전용량과 함께 안정한 사이클 특성을 나타내었다. Fig. 7(c), (d), (e) 각각 충전 후

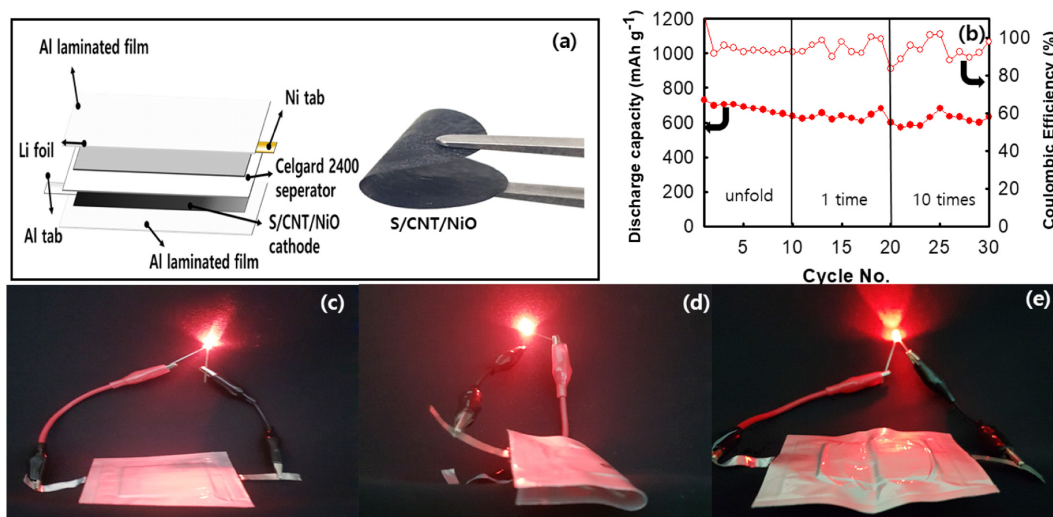


Fig. 7. (a) Schematic illustration of pouch cell, (b) cycling performance of the various state of the S/CNT/NiO electrode such as unfold and 180° folded once, and folded ten times, and photographs of pouch cell in each state, i.e. (c) is unfolded, (d) is 180° folded once, (e) is folded ten times.

폴딩 전, 1회 폴딩한 상태, 그리고 10회 폴딩 후 편 상태에서의 LED를 발광한 사진을 나타내었고 모든 상태에서 LED는 점등되었으며 이는 S/CNT/NiO 전극의 우수한 유연성과 외부 충격에서도 안정함을 입증하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 프리스탠딩 황/탄소 나노튜브/NiO (S/CNT/NiO) 전극을 간단한 진공 여과 방법으로 제조하였으며, 다공성 NiO의 흡착 특성을 확인하기 위하여 S/CNT 전극을 제조하여 비교하였다. 탄소 나노 튜브는 황의 부피 팽창 및 낮은 전도도를 개선하기 위해 사용하였으며, 수열 합성 및 열처리를 통해 합성된 다공성 NiO는 리튬 폴리설파이드의 용출을 억제하기 위해 적용되었다. S/CNT/NiO 전극은 S/CNT 전극에 비하여 우수한 성능을 보였으며, 이를 양극으로 사용하여 제작한 코인셀은 0.2 C의 율속에서 초기 방전용량은 877 mA h g^{-1} , 200 사이클 후 방전용량은 739 mA h g^{-1} 을 나타내었다. 이를 통해 다공성 NiO가 리튬 폴리설파이드의 용출을 효과적으로 억제하며, 리튬 폴리설파이드의 산화-환원 반응 속도를 향상시켜 활물질의 손실을 감소시킬 수 있다. 또한 S/CNT/NiO 전극은 전도성과 유연성이 뛰어난 탄소 나노튜브를 사용함으로써 파우치셀로 제작하여 폴딩 여부와 상관없이 모든 상태에서 620 mA h g^{-1} 정도의 안정적인 사이클 특성을 나타내었다.

감 사

이 논문은 2021학년도 충북대학교 연구년제 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- Kim, T., Song, W., Son, D.-Y., Ono, L. K. and Qi, Y., "Lithium-Ion Batteries: Outlook on Present, Future, and Hybridized Tech-

nologies," *Journal of Materials Chemistry A.*, **7**(7), 2942-2964 (2019).

- Ould Ely, T., Kamzabek, D., Chakraborty, D. and Doherty, M. F., "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions," *ACS Applied Energy Materials.*, **1**(5), 1783-1814(2018).
- Wang, Z.-Y., Han, D.-D., Liu, S., Li, G.-R., Yan, T.-Y., Gao, X.-P., "Conductive RuO_2 Stacking Microspheres as an Effective Sulfur Immobilizer for Lithium-Sulfur Battery," *Electrochimica Acta.*, **337**(2020).
- Saroha, R., Ahn, J.-H., Cho, J. S., "A Short Review on Dissolved Lithium Polysulfide Catholytes for Advanced Lithium-Sulfur Batteries," *Korean Journal of Chemical Engineering.*, **38**(3), 461-474 (2021).
- 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**(2020).
- Jin, E., Lee, G., Na, B. and Jeong, M., "Electrochemical Properties of Commercial NCA Cathode Materials for High Capacity of Lithium Ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 163-169(2017).
- 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).
- Lee, Y., Jeong, S. and Cho, J., "Application of Porous Nanofibers Comprising Hollow $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanospheres Prepared by Applying Both PS Template and Kirkendall Diffusion Effect for Anode Materials in Lithium-ion Batteries," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(6), 819-825(2018).
- Gueon, D., Hwang, J. T., Yang, S. B., Cho, E., Sohn, K., Yang, D.-K. and Moon, J. H., "Spherical Macroporous Carbon Nanotube Particles with Ultrahigh Sulfur Loading for Lithium-Sulfur Battery Cathodes," *ACS Nano.*, **12**(1), 226-233(2018).
- Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., Zu, C. and Su, Y.-S., "Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries," *Chemical Reviews.*, **114**(23), 11751-11787(2014).
- 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," *Journal of Materials Chemistry A*, **9**(19), 11651-11664(2021).
12. Zhu, M., Tang, J., Wei, W. and Li, S., "Recent Progress in the Syntheses and Applications of Multishelled Hollow Nanostructures," *Materials Chemistry Frontiers*, **4**(4), 1105-1149(2020).
 13. Raulo, A., Bandyopadhyay, S., Ahamad, S., Gupta, A., Srivastava, R., Formanek, P. and Nandan, B., "Bio-Inspired Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene): Poly(Styrene Sulfonate)-Sulfur@Polyacrylonitrile Electrospun Nanofibers for Lithium-Sulfur Batteries," *Journal of Power Sources*, **431**, 250-258(2019).
 14. Zhang, J., Yang, C. P., Yin, Y. X., Wan, L. J. and Guo, Y. G., "Sulfur Encapsulated in Graphitic Carbon Nanocages for High-Rate and Long-Cycle Lithium-Sulfur Batteries," *Adv Mater.*, **28**(43), 9539-9544(2016).
 15. Liu, S., Li, Y., Zhang, C., Chen, X., Wang, Z., Cui, F., Yang, X. and Yue, W., "Amorphous TiO₂ Nanofilm Interface Coating on Mesoporous Carbon as Efficient Sulfur Host for Lithium-Sulfur Batteries," *Electrochimica Acta*, **332**(2020).
 16. Xu, Z.-L., Kim, J.-K. and Kang, K., "Carbon Nanomaterials for Advanced Lithium Sulfur Batteries," *Nano Today*, **19**, 84-107(2018).
 17. Gong, Q., Gu, S., Li, J., Wang, Q., Sun, X. and Zhou, G., "Fabrication of Silica/Sulfur@Polyaniline Spheres with Radial Mesochannels as Enhanced Cathode Materials for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *ChemNanoMat*, **6**(5), 827-836(2020).
 18. 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," *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(41), 21112-21119(2013).
 19. 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).
 20. 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 (Weinh)*, **3**(12), 1600175(2016).
 21. 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).
 22. 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," *Chemical Engineering Journal*, **326**, 265-272(2017).
 23. 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).
 24. Yan, L., Gao, X., Thomas, J. P., Ngai, J., Altounian, H., Leung, K. T., Meng, Y. and Li, Y., "Ionically Cross-Linked PEDOT:PSS as a Multi-Functional Conductive Binder for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *Sustainable Energy & Fuels*, **2**(7), 1574-1581(2018).
 25. Oschmann, B., Park, J., Kim, C., Char, K., Sung, Y.-E. and Zentel, R., "Copolymerization of Polythiophene and Sulfur to Improve the Electrochemical Performance in Lithium-Sulfur Batteries," *Chemistry of Materials*, **27**(20), 7011-7017(2015).
 26. Chelladurai, K., Venkatachalam, P., Rengapillai, S., Liu, W.-R., Huang, C.-H. and Marimuthu, S., "Effect of Polyaniline on Sulfur/Sepiolite Composite Cathode for Lithium-Sulfur Batteries," *Polymers*, **12**(4), 755(2020).
 27. Zhao, X., Wang, J., Sun, X., Wei, K., Wang, W., Wang, A., Huang, Y. and Guan, Y., "Hierarchical Porous Carbon with Nano-MgO as Efficient Sulfur Species Micro-Reactors for Lithium-Sulfur Battery," *Journal of The Electrochemical Society*, **168**(4), 040506(2021).
 28. Ponraj, R., Kannan, A. G., Ahn, J. H. and Kim, D.-W., "Improvement of Cycling Performance of Lithium-Sulfur Batteries by Using Magnesium Oxide as a Functional Additive for Trapping Lithium Polysulfide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(6), 4000-4006(2016).
 29. Shao, H., Wang, W., Zhang, H., Wang, A., Chen, X. and Huang, Y., "Nano-TiO₂ Decorated Carbon Coating on the Separator to Physically and Chemically Suppress the Shuttle Effect for Lithium-Sulfur Battery," *Journal of Power Sources*, **378**, 537-545(2018).
 30. 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," *Chemical Engineering Journal*, **381**, 122746(2020).
 31. 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," *Chemical Engineering Journal*, **355**, 390-398(2019).
 32. 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," *Applied Surface Science*, **462**, 393-398(2018).
 33. 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," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18**(11), 7824-7829(2018).
 34. 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).
 35. Jia, X., Liu, B., Liu, J., Zhang, S., Sun, Z., He, X., Li, H., Wang, G. and Chang, H., "Fabrication of NiO-Carbon Nanotube/Sulfur Composites for Lithium-Sulfur Battery Application," *RSC Advances*, **11**(18), 10753-10759(2021).
 36. Ghosh, A., Manjunatha, R., Kumar, R. and Mitra, S., "A Facile Bottom-up Approach to Construct Hybrid Flexible Cathode Scaffold for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(49), 33775-33785(2016).
 37. Mao, Y., Li, G., Guo, Y., Li, Z., Liang, C., Peng, X. and Lin, Z., "Foldable Interpenetrated Metal-Organic Frameworks/Carbon Nano-

- tubes Thin Film for Lithium-Sulfur Batteries,” *Nat Commun.*, **8**, 14628(2017).
38. 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**(2020).
 39. Chang, C.-H., Chung, S.-H. and Manthiram, A., “Highly Flexible, Freestanding Tandem Sulfur Cathodes for Foldable Li-S Batteries with a High Areal Capacity,” *Materials Horizons*, **4**(2), 249-258 (2017).
 40. Mentbayeva, A., Belgibayeva, A., Umirov, N., Zhang, Y., Taniguchi, I., Kurmanbayeva, I. and Bakenov, Z., “High Performance Freestanding Composite Cathode for Lithium-Sulfur Batteries,” *Electrochimica Acta*, **217**, 242-248(2016).
 41. Liu, J., Yuan, L., Yuan, K., Li, Z., Hao, Z., Xiang, J. Huang, Y., “SnO₂ as a High-efficiency Polysulfide Trap in Lithium-sulfur Batteries,” *Nanoscale*, **8**, 13638(2016).
 42. Seh, Z. W., Sun, Y., Zhang, Q. and Cui, Y., “Designing High-Energy Lithium-Sulfur Batteries,” *Chem Soc Rev*, **45**(20), 5605-5634(2016).
 43. Chung, S. H. and Manthiram, A., “Bifunctional Separator with a Light-Weight Carbon-Coating for Dynamically and Statically Stable Lithium-Sulfur Batteries,” *Advanced Functional Materials*, **24**(33), 5299-5306(2014).
 44. Yan, L., Luo, N., Kong, W., Luo, S., Wu, H., Jiang, K., Li, Q., Fan, S., Duan, W. and Wang, J., “Enhanced Performance of Lithium-Sulfur Batteries with an Ultrathin and Lightweight MoS₂/Carbon Nanotube Interlayer,” *Journal of Power Sources*, **389**, 169-177(2018).
 45. Qu, L., Liu, P., Yi, Y., Wang, T., Yang, P., Tian, X., Li, M., Yang, B. and Dai, S., “Enhanced Cycling Performance for Lithium-Sulfur Batteries by a Laminated 2D g-C₃N₄/Graphene Cathode Interlayer,” *ChemSusChem*, **12**(1), 213-223(2019).
 46. Song, H., Suh, S., Park, H., Jang, D., Kim, J. and Kim, H. J., “Synthesis of Pompon-Like ZnO Microspheres as Host Materials and the Catalytic Effects of Nonconductive Metal Oxides for Lithium-Sulfur Batteries,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **99**, 309-316(2021).
 47. 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,” *Journal of Power Sources*, **290**, 159-167(2015).
 48. Singhal, R., Chung, S.-H., Manthiram, A. and Kalra, V., “A Free-Standing Carbon Nanofiber Interlayer for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, **3**(8), 4530-4538(2015).
 49. Li, M., Zhou, J., Zhou, J., Guo, C., Han, Y., Zhu, Y., Wang, G. and Qian, Y., “Ultrathin SnS₂ Nanosheets as Robust Polysulfides Immobilizers for High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Materials Research Bulletin*, **96**, 509-515(2017).
 50. Mukkabla, R., Meduri, P., Deepa, M., Shivaprasad, S. M. and Ghosal, P., “Sulfur Enriched Carbon Nanotubols with a Poly(3,4-Ethylenedioxypyrrole) Coating as Cathodes for Long-Lasting Li-S Batteries,” *Journal of Power Sources*, **342**, 202-213(2017).
 51. Carbone, L., Verrelli, R., Gobet, M., Peng, J., Devany, M., Scrosati, B., Greenbaum, S. and Hassoun, J., “Insight on the Li₂S Electrochemical Process in a Composite Configuration Electrode,” *New Journal of Chemistry*, **40**(3), 2935-2943(2016).

Authors

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

Won Yeol Lee: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea, dnjsdof22@naver.com

Tae Yun Kim: CEO, SNPLAB co. Ltd., Cheongju 28116, Korea, taesway@gmail.com

Seung-Guen Moon: Team Leader, Sungjin Corp., Ltd, Cheongju 28182 Korea, msg4857@sungjincorp.co.kr

En Mei Jin: Researcher, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea, jinenmei@chungbuk.ac.kr

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