creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

나노 카본을 이용한 3D 구조 황 양극 및 분리막을 사용하는 고 에너지 밀도 유연 리튬-황 배터리

2021년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

스마트그린기술융합공학

조 성 찬

공 학 석 사 학 위 논 문

나노 카본을 이용한 3D 구조 황 양극 및 분리막을 사용하는 고 에너지 밀도 유연 리튬-황 배터리

지도교수 백 강 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2021 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

스마트그린기술융합공학

조 성 찬

조성찬의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021 년 8 월 27 일

위 원 장 이학박사 김 창 우 (인)

위 원 공학박사 백 강 준 (인)

위 원 공학박사 이 지 열 (인)

목 차

목 차 i

List of Figures iii

List of Tables v

Abstract vi

I. 서 론 1

II. 이 론 4

1. 리튬-황 배터리 4

III. 실험 및 측정 7

1. 실험 재료 7

가. Sulfur 의 Melting diffusion 공법을 이용한 황/탄소 복합체 형성 7

나. 용액 분산 교반을 이용한 CNF/탄소 복합체 형성 8

2. 실험 방법 9

가. 유연 황 양극 제작 9

나. 나노 카본 코팅 GA55 분리막 제작 11

다. 폴리설파이드(Li_2S_x) 용출 억제 실험 13

3. 측정 방법 14

가. X-ray diffraction (XRD) 14

나. TGA 15

다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 15

라. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) 16

마. Electrochemical performance and flexible test 16

Ⅳ. 실험 결과 18

1. 3차원 유연 황 전극 제작 18
2. 나노 카본 코팅 Glass Fiber 분리막 21
3. Electrochemical performance of the flexible Li-S cells 25
4. After cycle cell analysis 28
5. Mechanical flexibility of Li-S batteries 32
Ⅴ. 요 약 39
참 고 문 헌 40

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Figures

Figure 1. Lithium sulfur battery : Discharge and charge process....4

Figure 2. Schematic image of shuttle effect and lithium dendrite....5

Figure 3.Schematic of the sulfur (yellow) confined in the interconnected pore structure of mesoporous carbon, CMK-3, formed from carbon tubes that are propped apart by carbon nanofibers to form channels.....6

Figure 4. Image of vacuum filtration equipment....7

Figure 5. Image of 3-dimentional flexible sulfur cathode....9

Figure 6. Fabrication processes of CNT@CNF, synthesis of the MWCNT@S powders, and stepwise fabrication flow of the flexible sulfur cathodes....10

Figure 7. Schematics showing the preparation and fabrication method of the functional carbon nanotube (CNT)-coated GA55 separator....12

Figure 8. Image of H type cell....14

Figure 9. Image of X-ray diffraction machine....14

Figure 10. Image of Thermo-gravimetric machine....15

Figure 11. Image of Field-emission scanning electron microscopy....16

Figure 12. Image of R20 bending machine with curved pouch cell....17

Figure 13. Schematic image of flexible lithium-sulfur battery with 3-dimentional sulfur cathode with carbon coated separator....18

Figure 14. Characterization of fibrous sulfur cathodes. (a) XRD pattern of MWCNT@S and (b)TGA profiles for quantifying the sulfur content on MWCNT@S, forming the active material. Contact angle measurement of (c) the conventional sulfur cathodes and (d) CNF-based sulfur cathodes. (e) Scanning electron microscopy (SEM) and digital camera images of the cellulose nanofiber (CNF)-based sulfur cathode(scale bar = 100 μm). The CNFs are

well coated with CNTs, and MWCNT@S is well distributed on the cathode.(f)SEM and EDS images of the prepared cathodes after 1000 cycles of the R20 bending machine.....17

Figure 15. Structures and permeation behavior of CNT−coated glass fiber membrane. (a) SEM images of a cross−section (scale bars = 100 μm) and the surfaces of the (b) CNT−coated GA55 and (c) pristine GA55 separation membranes. The pores are denser on the CNT−coated surface than on pristine GA55 (scale bars = 50 μm and 10 μm in surface images). (d), (e) Photographs of the CNT−coated front side and back side of the pristine separator. (f) Photographs show the permeation behavior of polysulfides through various separators, such as the CNT@GA55, commercial polyethylene (PE), and pristine GA55 separators.....18

Figure 16. Electrochemical performance of Li−S cells. (a) Discharge capacity and Coulombic efficiency of Li−S cells based on a CNF−based sulfur cathode and a commercial GA55 separator with and without a CNT−interlayer coating. The cycling test was performed at a charge/discharge current density of 1.57 mAh cm^{-2}.(b) Cycling performance profiles of the Li−S cells at various C−rates and at 7.87 and 15.74 mAh cm^{-2}. (c) Galvanostatic charge/discharge profiles and (d) discharge rate capabilities of the Li–S cells with a CNF−based sulfur cathode and a CNT−interlayer coated GA55 separator over a wide range of discharge current densities (1.57–31.48 mAh cm^{-2}) at a fixed charge current density (1.57 mAh cm^{-2}) and a voltage range of 1.5–3.3 V (sulfur loading = 8–9mg cm^{-2}).....19

Figure 17. Cycling stability of Li−S cells. (a), (b) Photographs of the disassembled Li−S cells after 20 charge/discharge cycles. (a) The pristine GA55 separator without the CNT coating changes to a reddish−brown color after the infusion of lithium−polysulfide through the GA55 membrane; in contrast, (b) the cell with the CNT interlayer exhibits no appreciable color change. c–f FE−SEM images of the anode and CNT@GA55 separator sides after 50 charge/discharge cycles: (c) Li−metal without the CNT interlayer and (d) Li−metal with the CNT interlayer and (e) separator without the CNT interlayer and (f)separator with the CNT interlayer. (g) EIS Nyquist plots after the 1st discharge and (h) after the 100th discharge. i XRD patterns of pristine Li−metal and GA55 separators with and without the CNT interlayer after 50 charge/discharge cycles. The Li2Sx peaks are labeled. S 2p XPS spectrum (j) of the pristine GA55 separator (facing the Li−metal anode) after 50 cycles and

(k) of the GA55 separator with an SWCNT coating (facing the Li–metal anode) after 50 cycles. 21

Figure 18. Characterization fo Flexible Li–S battery. Digital camera images showing a red light–emitting diode (LED) logo lit by (a) a flat and bent Li–S battery (bent states: folded (180°), rolled, and crumpled) and (b) cycling performance of the flexible Li–S battery under flat and bent conditions (current density = 1.06 mAh cm^{-2}). 23

Figure 19. The areal capacity of Li–S cells as a function of areal sulfur loading based on representative flexible and free–standing sulfur cathodes 24

Figure 20. A comparison chart of volumetric energy density as a function of gravimetric energy density illustrates the volumetric (i.e., energy density) and specific energy densities are showing smaller sizes and lighter weight cell. Star indicates the performance result of the flexible Li–S battery in this work 25

List of Tables

Table 1. Comparison of electrochemical performance of flexible Li–S battery cells based on the free–standing and flexible sulfur cathodes 28

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

High energy density flexible Li-S battery with nano carbon free standing sulfur cathode and functioinal membrane

Jo Seong-Chan

Department of Smart Green Technology Engineering

Pukyong National University

Abstract

For the realization of next-generation foldable and wearable electronic products, it is essential to develop high-performance and mechanically flexible batteries at the industry level. Lithium-sulfur(Li-S) batteries are a promising alternative to conventional lithium-ion batteries owing to their high theoretical capacity (1675 mAh g^{-1}) and natural abundance. However, their widespread adoption is hampered by practical concerns such as their rigid form factor, limited cycle stability, and flammability under mechanical failure. Herein, we report flexible and high-energy density Li-S batteries based on fibrous flexible sulfur cathodes and separators functionalized by carbon nanotubes (CNT). [1,3]

The cellulose nanofiber (CNF)-based sulfur cathodes were fabricated by deposing sulfur on the surface of multi-walled CNTs and mixing with single-walled CNTs to increase the electrical conductivity of sulfur electrode and to form a three-dimensional porous structure to conduct ions electrode without the use of a metal collector.[27,30] Glass fiber separator was coated with CNTs via a cost-effective method to suppress the shuttle effects by adsorbing Lithium-polysulfide in carbon materials with the small pores, thereby improving the redox kinetics and cycle stability.

The fabricated Li-S batteries showed the high capacities ranging from 940 to 597mAh g^{-1} as the charge current density ranged from 1.57 to 15.74 mAh cm^{-2} at 25 ℃, and the coulombic efficiency exceeding 90 % even after 50 charge/discharge cycles. With its structural uniqueness and chemical functionality, the Li-S batteries are mechanically flexible and rollable without any damage. Under

bending states, those cells exhibited a high first discharge capacity of 834 mAh g^{-1} and maintained a remarkable capacity of 754 mAh g^{-1} at a current density of 1.06 mAh cm^{-2} over 100 charge/discharge cycles.

I. 서 론

최근에는 폴더블 5G 스마트 폰 인 삼성 갤럭시 Z 플립, 화웨이 메이트 X 와 같은 일부 선구적인 기업들이 혁신적인 모바일 스마트 기기를 출시했다. 이러한 폴더블 폰은 주류가 아니지만 이러한 기술 트렌드는 더욱 유지 될 것이며 신소재 및 부품 개발은 가속화 될 것으로 예상된다. 웨어러블 스마트 장치 또한 연구자들로부터 상당한 관심을 받아 실시간 의료 모니터링, 웨어러블 보조 로봇 또는 외골격, 증강 현실 및 인간을 위한 엔터테인먼트와 같은 다양한 애플리케이션에 대한 연구가 증가하고 있다. 유연하고 착용 가능한 전자 제품에 대한 수요가 증가함에 따라 기계적으로 유연한 에너지 저장 장치 개발이 필수적이다. 이러한 새로운 에너지 저장 장치는 가벼워야 하며 높은 에너지 밀도, 높은 출력 및 높은 수명 안정성 과 함께 높은 전기 화학적 성능을 가져야합니다. 플렉서블 인쇄 회로 기판 및 플렉서블 또는 폴더블 디스플레이와 같은 차세대 스마트 장치의 다른 핵심 구성 요소와 관련하여 괄목할만한 진전과 비교하여 기계적 유연성과 고성능을 갖춘 이차 전지의 개발은 상당히 더디다. [3, 25-28]

현재까지 리튬 이온 배터리 (LIB)는 높은 에너지 밀도 (~ 300Whkg^{-1}), 높은 작동 전압 및 긴 수명으로 인해 휴대용 전자 장치 및 전기 자동차에 널리 사용되었다. 그러나 유연한 전자 장치에서 LIB의 광범위한 채택은 기계적 변형 조건에서 불안정한 전기 화학적 기능 및 낮은 에너지밀도로 인해 제한된다. 다양한 차세대 전지 중 리튬-황 (LiSB) 배터리는 높은 에너지 밀도 (2500Whkg^{-1}) 및 사용 가능한 양극 활성 물질의 자연적 풍부함 측면에서 LIB의 유망한 대안으로 간주되었다. 황 양극의 이론적 용량은 리튬 니켈 코발트 망간 ($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, layer-structured), 니켈 코발트 알루미늄 ($LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$, layer-structured), 인산 철 리튬 ($LiFePO_4$, olivine structured)와 같이 LIB에 사용되는 기존의 양극 재료보다 ~ 10 배 더 높다는 이점이 있다.

앞서 설명한 황 양극 활물질의 유리한 특성으로 인해 리튬-황 배터리는 유연한 전자 장치에서 기존 LIB의 대안으로 떠오르고 있으며, 높은 이론적 용량 및 에너지 밀도에도 불구하고 현재의 리튬-황 배터리는 원소 황의 낮은 전기 및 이온 전도도, 황(S_8)과 Li_2S 간의 큰 부피 변화, 기존 고분자 바인더의 구조적 불안정성, 리튬 음극 표면의 덴드라이트(dendrite) 생성 전해질에 용해 된 리튬 폴리 설파이드 (Li_2S_x)에 의한 셔틀효과(Shuttle effect) 과 음극 표면 저항층 형성 등 다양한 연구를 필요로 한다.[17]

일반적으로 리튬-황 배터리는 황 양극, 바인더, 분리막, 전해질, 음극 및 집전체와 같은 여러 구성 요소로 구성됩니다. 그 중에서 원소 황을 포함하는 양극은 전지의 구조와 밀접한 관련이 있고 상당한 전기 화학적 성능을 결정하기 때문에 가장 중요한 물질이다. 일반적으로 황과 탄소 기반 전도성 첨가제의 혼합물은 슬러리 기반 생산 방법[4,18,19]에 의해 금속 집전체에 캐스팅 된다. 그러나 이 캐스팅 공정에서는 금속 호일이 비활성 구성 요소이기 때문에 높은 에너지 밀도를 달성하기가 어렵고 결과적으로 배터리의 중량 에너지 밀도가 감소한다.[20-24] 또한 바인더와 구조적 불안정성에 의해 활물질은 기계적 스트레스 조건에서 금속 집전체로부터 쉽게 탈리 되는 현상이 발생한다.[25,27,28]

위와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 셀룰로스 나노 섬유(CNF)를 프레임으로 이용 전자 전도성 CNT 첨가제로 구성된 황 양극의 섬유질 구성을 기반으로 하는 유연한 Li-S 배터리를 제시한다. 고분자 바인더를 사용하여 금속 집전체에 황/탄소 복합물을 슬러리 주조하는 대신 CNT 코팅 CNF를 직접 적용하여 3차원 구조 전극을 만든다. CNF 와 CNT로 형성된 구조체는 황으로 캡슐화 된 다중 벽 탄소 나노 튜브(MWCNT)와 결합되어 금속 집전체와 고분자 바인더없이 독특한 3 차원 양극 구조를 형성합니다. 3D 양극은 CNT 코팅 된 GA55 분리막과 함께 Li-S 배터리로 조립된다. 이 전지는 매우 높은 에너지 밀도 (443Wh kg_{cell}^{-1})와 안정적인 수명 유지 특성을 나타낸다. 나노 탄소재를 이용한 황 양극 및 분리막을 포함하는 리튬-황 배터리는 구겨지거나

말아도 단락없이 안정적인 전기 화학적 성능을 보여주기 때문에 여기에 설명 된 재료 설계 및 제조 접근 방식은 미래의 유연한 전자 응용 제품을 위한 저비용, 유연성 및 고 에너지 밀도 리튬-황 배터리를 실현할 수 있다.[5, 8]

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

II. 이 론

1. 리튬-황 배터리

리튬-황 배터리는 이론적 에너지 밀도가 현재의 리튬이온전지 약(~570Whkg^{-1})의 약 7 배 에 달하는 높은 값 약(~2600Whkg^{-1}) 을 나타내고 있으며, 양극 소재로 사용되고 있는 황은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하므로 전지의 제조 단가를 낮출 수 있다는 장점으로 인해 높은 관심을 받고 있다. 1970 년대 초 에는 고온에서 작동하는 리튬-황 배터리에 1979 년에 상온에서 작동하는 리튬-황 배터리를 구성하기위해 황 전극 활물질을 유기전해질에 녹인 액상 양극을 사용하였다. 국내에서도 리튬-황 배터리 관련 초기 기술은 상당한 역량을 쌓아 왔으나 상용화까지는 이르지 못하였으며, 최근 전기자동차의 주행거리 향상 등을 위한 저가격의 고용량 이차전지에 대한 관심이 증대되면서 리튬-황 배터리가 차세대 이차전지로 재조명되고 있다. 이에 최근 리튬-황 전지용 전극 및 전해질에 대한 연구 결과가 활발히 진행되고 있다. 리튬-황 배터리는 양극소재로 앞서 설명한 황을 사용하고 음극 소재로는 리튬-금속을 사용한다.[24]

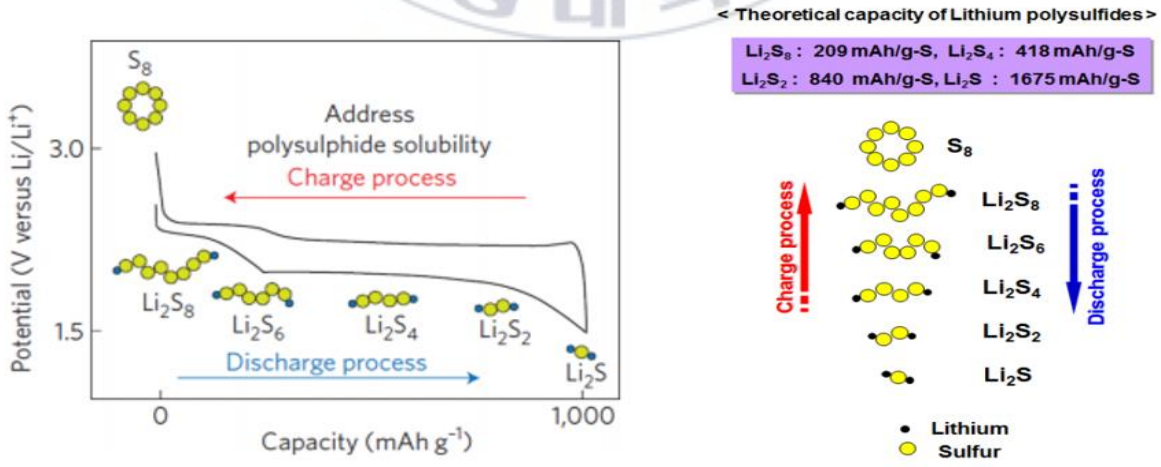
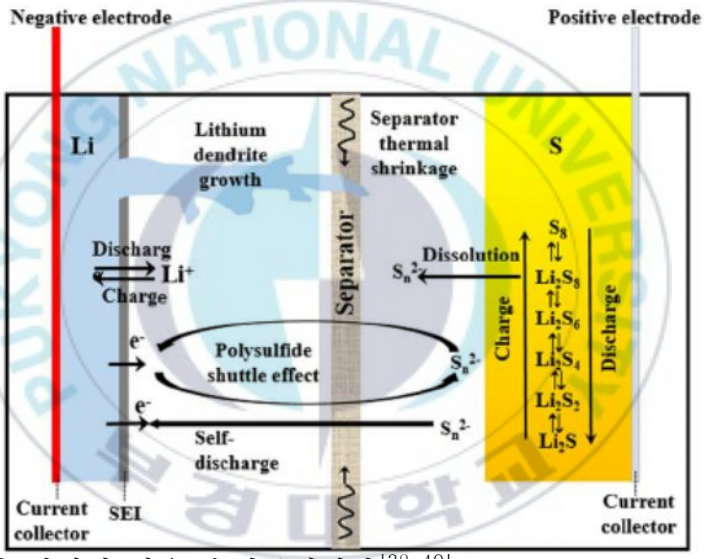


Figure. 1 Lithium sulfur battery : Discharge and charge process[55]

Fig. 1 에 나타낸 바와 같이 리튬-황 배터리의 방전 반응 중 음극에서는 리튬 의 산화반응이 발생하고 양극에서는 황의 환원반응이 발생한다. 이런 반응 중 황은 고리 구조의 S_8 에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리 설파이드 (Li_2S_2, Li_2S_4, Li_2S_8)로 변환되고 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 리튬 설파이드 (Li_2S)가 생성된다 각. 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다. 리튬황전지의 상용화를 위해서 가장 우선적으로 해결해야 할 문제점이 바로 리튬

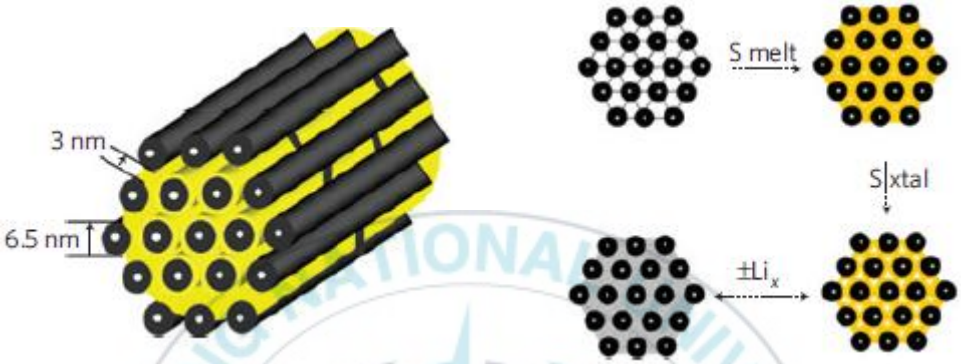


폴리설파이드에 의한 전지의 낮은 수명특성이다[38, 40].

Figure. 2 Schematic image of Shuttle effect and Lithium dendrite[56]

Fig. 2 에서 나타낸 바와 같이 리튬-황 전지는 전기화학 반응 중에 생성되는 중간 생성물인 리튬폴리설파이드가 유기 전해액에 대한 용해도가 높아 방전 반응 중 에 지속적으로 녹아 나면서 양극 소재의 양이 감소하고 이에 수명이 떨어진다는 문제를 가지고 있다. 또한 황 자체로는 전기전도도가 매우 낮기 때문에 양극 재료로 황 만을

사용할 수 가 없기 때문에 전도성 카본 및 고분자 등과 복합체 코팅 등의 기술이 필수적으로 요구된다. 이에, 양극 활물질로 사용되는 황 대신 다른 전도성 소재가 포함되기 때문에 셀 전체 에너지 밀도를 떨어뜨릴 수 있으므로 전지 내의 황의 함량을 최대화하고 전도성 소재의 함량을 최소화시켜야 한다는 문제점도 지니고 있다. 두 문제를 동시에 해결하기 위해 전도성 소재를 통해 황과 전해질과의 접촉을 줄이는 등의



연구가 활발히 진행되고 있다. (Fig. 3)

Figure. 3 Schematic of the sulfur (yellow) confined in the interconnected pore structure of mesoporous carbon, CMK-3, formed from carbon tubes that are propped apart by carbon nanofibers to form channels.[1]

III. 실험 및 측정

1. 실험 재료

가. Sulfur 의 Melting diffusion 공법을 이용한 황/탄소 복합체 형성

본 연구는 황의 전기적 도전성 향상을 위해 melting diffusion 공법[1]을 이용하였으며 황 분말 (<98 %, Wako Chemical, Japan)은 MWCNT (직경 = 9.5nm, Nanocyl, 벨기에) 와 에탄올을 용매로 이용 볼 밀링 (450rpm, 30 min, 10cycle)을 통해 (황 : MWCNT = 7 : 3)로 혼합되었다. 이후 진공 필터링 과정 후 에탄올을 제거 하였다. MWCNT @ S 혼합물을 70 ° C 에서 24 시간 동안 가열하여 갇힌 에탄올을 제거한 다음 155 ° C 에서 6 시간 동안 열처리 하여 황/탄소 복합 양극재를 제작했다.

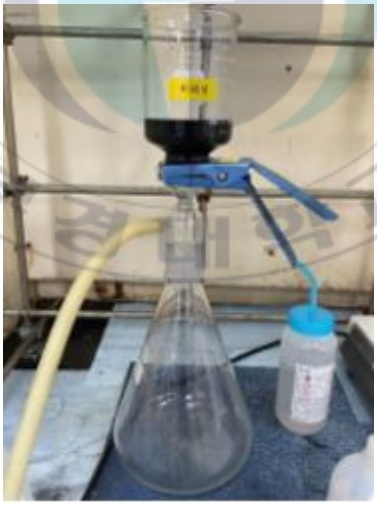


Figure. 4 Image of vacuum filtration equipment

나. 용액 분산 교반을 이용한 CNF/탄소 복합체 형성

본 연구는 CNF(Cellulose nano fiber)의 전기적 도전성 향상을 위해 도전성 나노 카본소재를 이용 CNF 표면에 코팅을 진행 하였다. 방법은 분말 형태의 CNF 와 H_2O 용매에 분산된 도전성 CNT 를 24 시간 교반을 통해 형성 하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2. 실험 방법

가. 유연 황 양극 제작

앞서 준비한 재료인 황/탄소 복합재 및 CNF/CNT 를 볼 밀링을 통해 10 분 동안 기계적 혼합 이후 진공 필터링을 통해 전극을 형성한다. 이후 진공 오븐 60 ° C 에서 24 시간 동안 건조한다. CNF 기반의 유연한 황 양극은 활물질의 함유량에 따라 두께 (로딩 값($mg_{sulfur}cm^{-2}$)에 따라 250 ~ 600 μm)로 얻어진다.

Figure. 5 Image of 3-dimentional flexible sulfur cathode

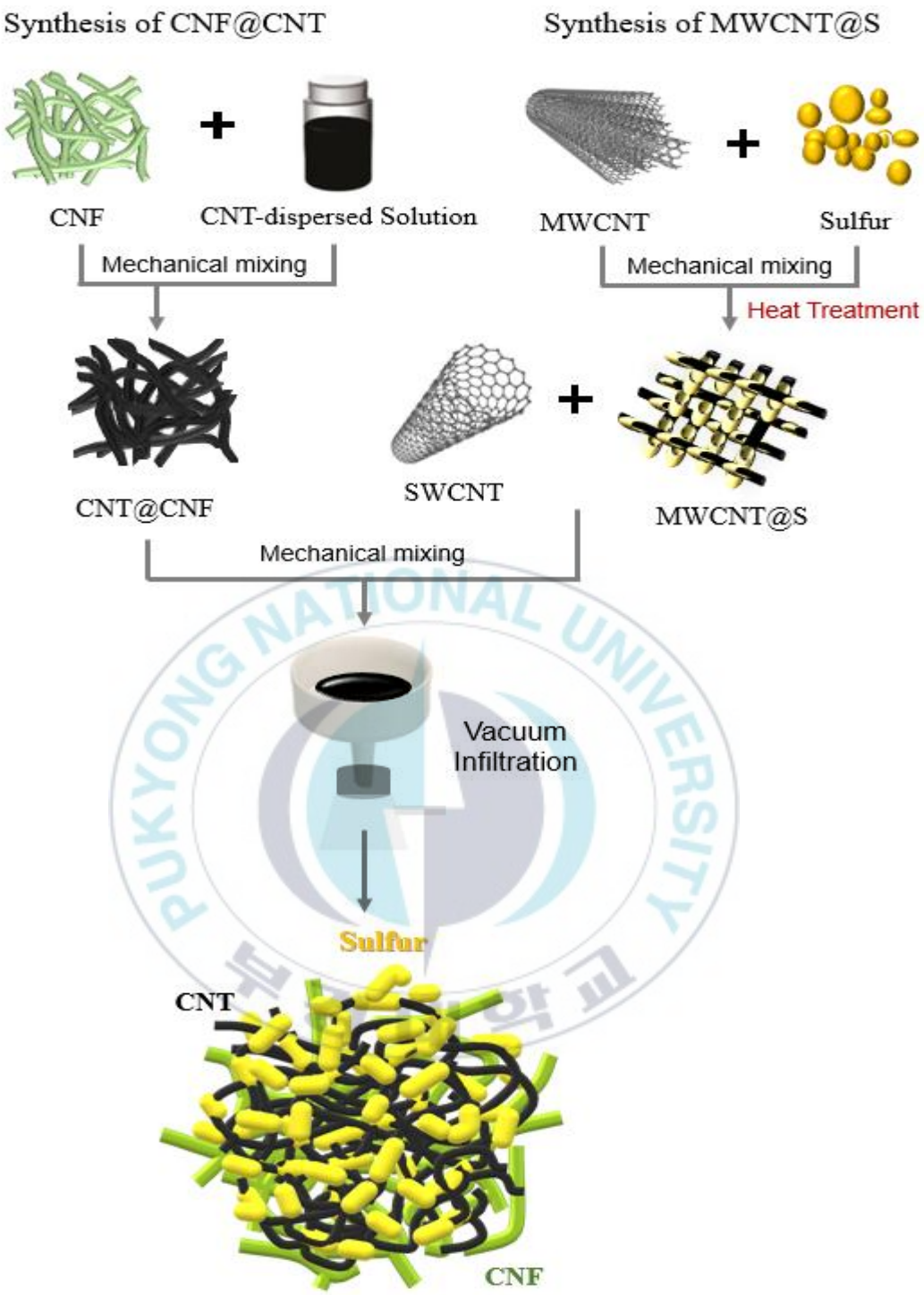


Figure. 6 Fabrication processes of CNT@CNF, synthesis of the MWCNT@S powders, and stepwise fabrication flow of the flexible sulfur cathodes

나. 나노 카본 코팅 GA55 분리막 제작

본 연구에서는 활물질인 황 용출에 의해 형성되는 폴리설파이드(Li_2S_X)의 음극 층 이동을 억제하기 위해 GA55 분리막에 기능성 나노 카본을 코팅하였다. 먼저, CNT 분산 용액 (SWCNTs, 0.4 wt %, in NMP Nepes Corp., Korea)을 polyvinylidene fluoride (PVDF) 바인더 (Solvay Corp., Belgium)와 CNT : PVDF = 9 : 1 의 조성으로 혼합했다. . CNT 용액을 건조 된 상업용 Glass fiber 멤브레인 GA55 (Advantec, Ehime, Japan)에 30μm 의 두께로 캐스팅 한 다음 60 °C 에서 24 시간 동안 진공 건조한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

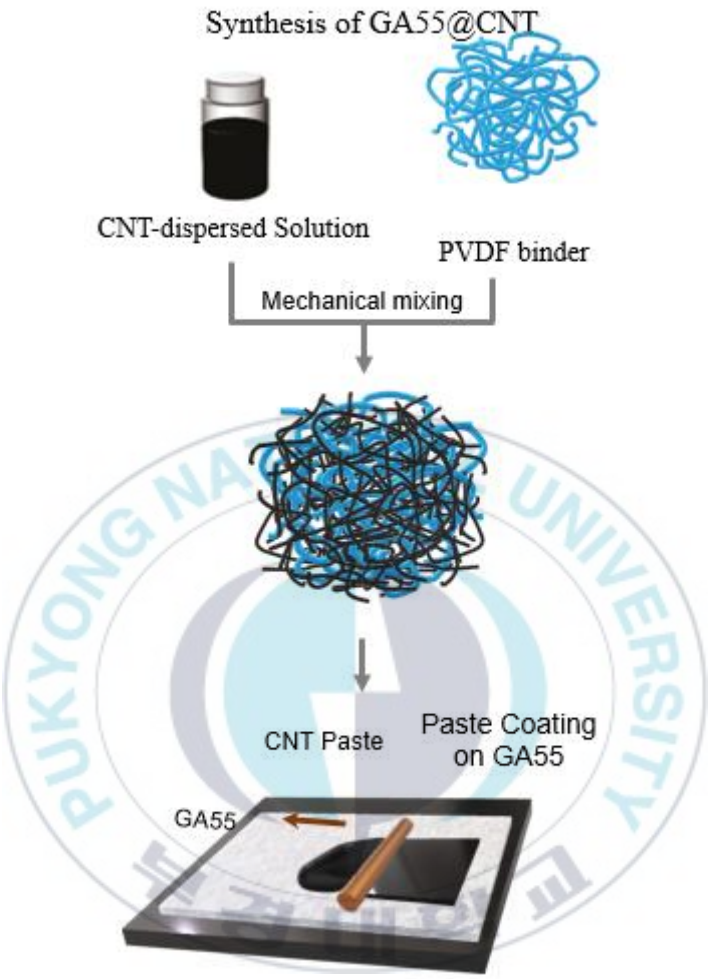


Figure. 7 Schematics showing the preparation and fabrication method of the functional carbon nanotube (CNT)-coated GA55 separator.

다. 폴리설파이드(Li_2S_x) 용출 억제 실험

본 연구는 나노 카본 코팅된 GA55 분리막의 폴리설파이드 용출 억제 효과를 확인하고자 간단한 실험을 준비하였다. 실험은 0.1mol Li_2S_8 solution in DOL/DME=1/1 [v/v]으로 제조한 뒤 중간이 분리 되어있는 형태의 H 타입 유리관 한쪽에 20ml 을 반대쪽에 순수한 DOL/DME 용액을 넣은 후 중간층에 분리막을 삽입 24 시간 관찰 하였다.

Figure. 8 Image of H-type cell

3. 측정 방법

가. X-ray diffraction (XRD)

황/탄소 복합재 합성 확인 및 리튬-메탈 표면의 폴리설파이드 생성에 의한 저항층 형성을 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였으며 XRD 분석 조건은 Be 창을 사용하여 샘플을 비대기 노출 상태로 밀봉한 후 15mA 와 40Kv 에서 MiniFlex 600 굴절계 (Riguku Corp.)에 고정시켜 측정하였다.

Figure. 9 Image of X-ray diffraction machine

나. TGA[10]

양극내 황 함유량의 정확한 확인을 위해 Thermo-gravimetric analysis (SDTQ600, TA Instruments)를 이용하였다. 측정 조건은 Argon 분위기에서 분당 5℃ 최대 1000℃ 까지 상승 하였다.

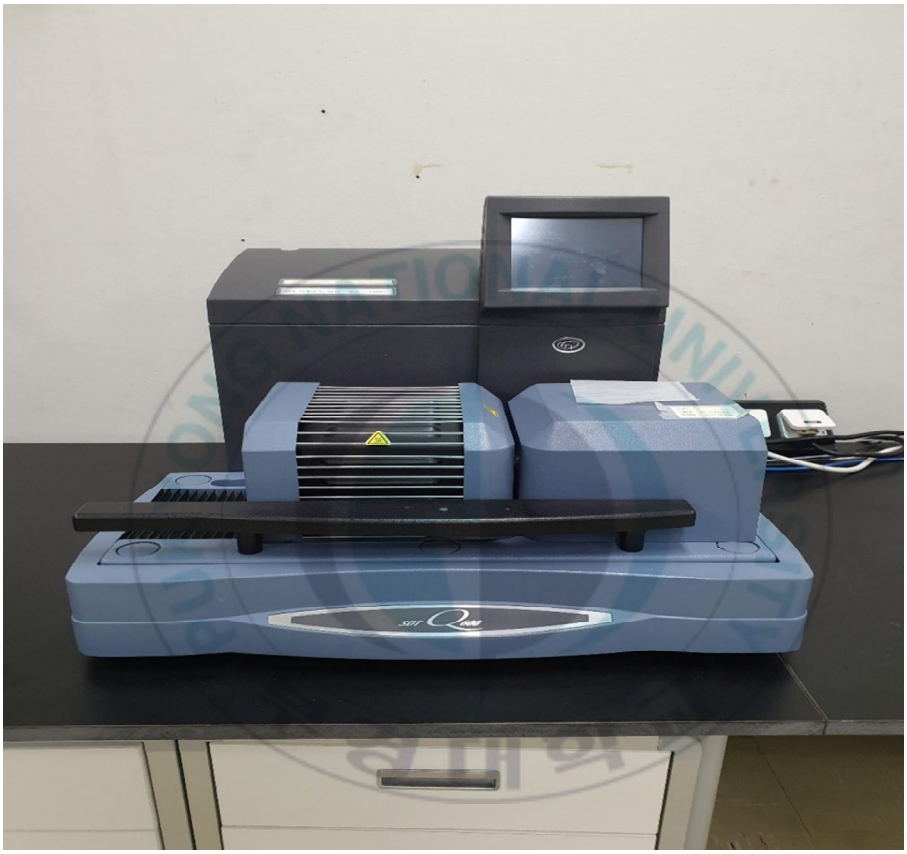


Figure. 10 Image of Thermo-gravimetric machine

다. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

본 연구는 셔틀효과에 의한 음극내 폴리설파이드 용출을 확인하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. 측정 조건은 Al Kα X- 선 복사 (hν = 14868)와 50.0 eV 의 통과 (분해능) 에너지를 사용하는 분광기 (ESCALAB250, VGScientific)를 이용하였다. XPS 분석은 0 ~ 1400eV 의 결합 에너지 사이에서 1eV s^{-1}의 스텝 크기로 수행되었다. 분석

전에 샘플을 양면 Cu 점착 테이프에 펴 홀더에 수평으로 부착하고 정전기 렌즈에 정상적으로 배치했다. X 선 소스의 분석 전압과 방출 전류는 각각 15kV 와 10mA 였다.

라. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)

본 연구는 제작된 황 양극의 구조 와 표면 분석을 위해 FE-SEM EDS(S-4800, Hitachi) 분석을 진행하였다.

Figure. 11 Image of Field-emission scanning electron microscopy

마. Electrochemical performance and flexible test

CR2032 형 동전 및 파우치 형 Li-S 전지는 전기 화학적 특성화에 사용되었다. 우리는 1 Mol Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (LiTFSI)DOL / DME = 1/1 (v /

v)에 1 wt. % LiNO3 첨가제를 포함하는 액체 전해질 과 함께 100 μm 의 리튬-메탈 음극을 사용했다. 모든 전지의 전해질과 S 비는 (E / S) 10 mL g_{sulfur}^{-1} 로 고정되었습니다. Li-S 전지 성능은 전위에서 다양한 충 방전 조건 1.8-2.8V 범위 하에서 25 ℃에서 사이클 테스터 (Won-A Tech)를 사용하여 조사되었다. 유연성 테스트는 30*50 크기의 파우치셀을 제작하여 R20 bending machine 을 이용하여 측정되었다.

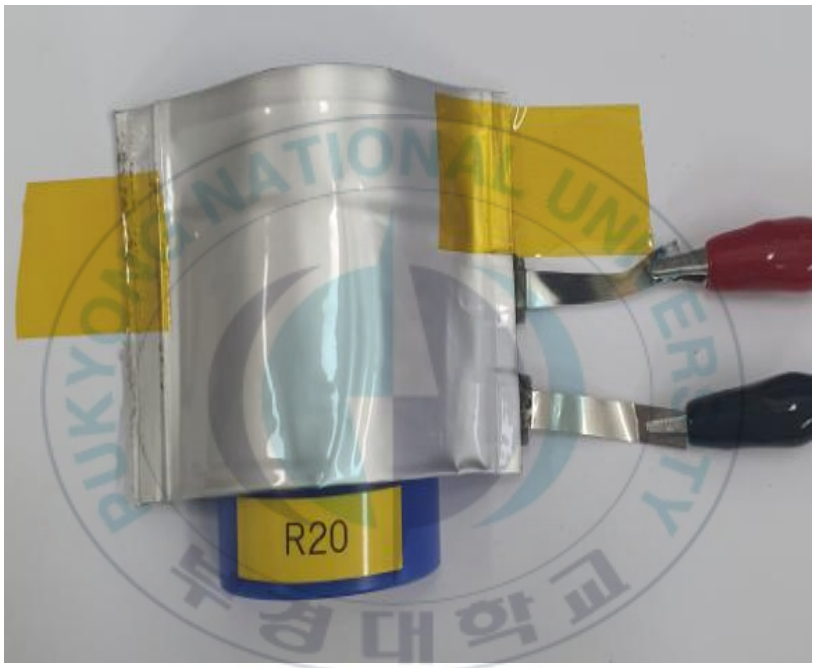


Figure. 12 Image of R20 bending machine with curved pouch cell

Ⅳ. 실험 결과

1. 3 차원 유연 황 전극 제작

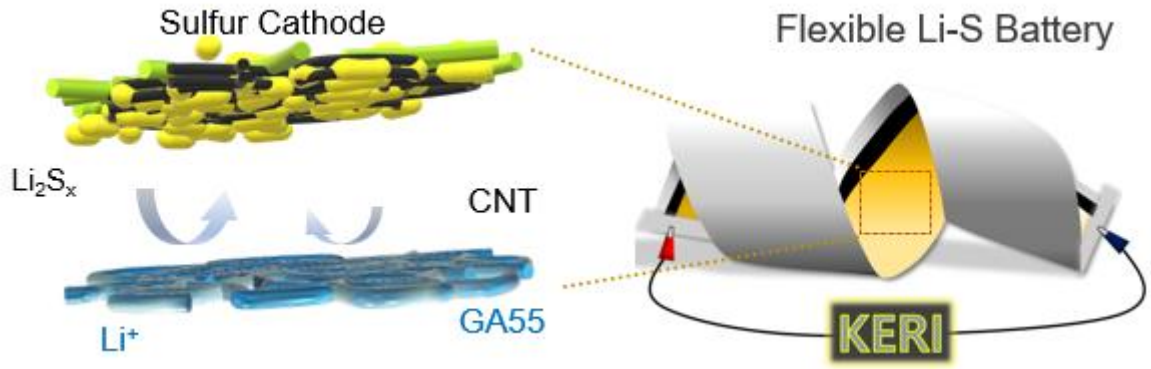


Figure. 13 Schematic image of flexible lithium-sulfur battery with 3-dimentional sulfur cathode with carbon coated separator.

황은 이론적 비 용량 (1675 mA h g^{-1})과 에너지 밀도 (2500 Wh kg^{-1})가 우수하기 때문에 Li-S 배터리의 주요 활성 물질이다. 그러나 순수 황(Sulfur)은 전기 및 이온 전도도와 관련하여 절연체이며, 순수 황을 포함하는 전극은 낮은 전기 전도도와 큰 전하 전달 저항을 갖게된다. 따라서 높은 전기 화학적 성능을 가진 Li-S 배터리를 얻기 위해서는 황의 전기 전도성을 높이기 위해 전도성 나노 물질이 황 양극에 통합 되어야 한다. 본 연구에서 우리는 전도성 CNT에 용융 확산된 황을 CNF 지지체와 결합하여 황 양극의 섬유 네트워크를 만들려고 시도했다. Fig. 6 은 CNT @ CNF 기반 황 양극 및 CNT 코팅 GA55 분리막을 기반으로 유연한 Li-S 배터리를 제조하는 단계적 프로세스를 보여준다. 먼저, CNF(Cellulose Nano Fiber)와 Single wall CNT (SWCNT)의 수성 분산액을 기계적으로 혼합하여 유연한 바인더로 CNT @ CNF를 제조했다. 별도로 황의 전기전도도를 상승시킨 복합 활물질인 MWCNT @ S는 고 에너지 볼 밀링을 통해 황 분말을 MWCNT와 혼합하

고 155 ° C에서 6 시간 동안 가열하여 용융 확산 과정을 활용함으로써 제조되었다. 용융 확산 과정에서 MWCNT의 1 차원 구조 표면에 나노 크기의 두께를 가진 황 층이 형성된다. MWCNT @ S의 형성은 XRD에 의해 확인되었다. Fig. 14a의 분말 XRD 측정에서 순수한 황은 cycloocta sulfur (S8) 분자로부터 사방 정계 구조를 갖는 α- 황 결정을 보여준다. 반면에 MWCNT @ S의 XRD 피크는 MWCNT에 패턴과 잘 합성 되었다. 이 결과는 황 입자의 응집없이 용융 확산 공정 후 원소 황이 CNT 네트워크에 성공적으로 함침되었음을 보여준다. MWCNT @ S 복합재의 황 함량을 조사하기 위해 TGA를 일정 조건에서 수행했다. Fig. 14b는 MWCNT@S 복합재의 TGA분석 그래프를 보여준다. 그래프에 의하면 190-310 ℃ 범위에서 상당한 질량 손실이 관찰되었음을 보여준다. 이는 황의 기화와 SO_2 에 대한 화학 반응 때문이다. 따라서 우리는 약 65 wt%의 상대적으로 높은 황 함량을 얻은 것을 확인 했다. CNF 기반 황 양극은 최종적으로 제조 된 MWCNT @ S와 CNT @ CNF 및 SWCNT 분말을 볼 밀링 및 초음파 처리를 통해 혼합 한 다음 진공 여과 공정을 거쳐 제작되며 이후 진공 오븐에서 24 시간 동안 60 ℃에서 건조하여 제작 되었다. 황 양극의 두께는 진공 여과 과정에서 황@MWCNT 복합 활물질 함량에 따라 250-600 μm로 제어 할 수 있다. Scanning electron microscopy 전자 현미경(SEM) 과 에너지 분산 형 X 선 분광기 (SEM-EDS) 이미지 (Fig 14 e, f)는 복합 전극의 CNT @ CNF, SWCNT 및 MWCNT @ S 재료가 잘 혼합되어 있고 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. CNF 기반 황 양극의 중량 기반 조성 비율은 원소 황, MWCNT, CNT @ CNF 및 SWCNT에 대해 각각 51.80, 27.0, 8.4 및 12.8 wt. %이다. 특히, 모든 섬유질 황 양극은 스스로 구조를 형성 유지하여 기존의 고분자성 바인더 및 금속성 집전체가 필요없다는 장점이 있다. 이 얇은 구조 설계는 우수한 기계적 성능을 제공 할 수 있으며, 이는 반복적으로 구부리거나 접을 때 유연성과 안정적인 전기 화학적 성능으로 나타 나며 3 차원 유연 황 전극의 기계적 유연성을 확인 하기 위해, R20 굽힘 테스트가 수천 사이클

동안 구현 진행 하였다. Fig. 14e, f의 디지털 및 FE-SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 섬유질 복합 전극에는 눈에 띄는 균열이나 결함이 없음을 확인 할 수 있다. 또한, 잘 발달 된 기공과 직경이 다른 부직포 CNF 기반 황 양극 재료의 특징은 액체 전해질 (LE)의 전극 내부 침투를 촉진하는 모세관 작용을 유도한다. CNF 기반 황 양극의 젖음성을 확인하기 위해 접촉각 측정을 진행하였으며 전극 표면에 액체 전해질을 떨어 뜨려 수행되었다. Fig. 14c, d에 서 보여주듯 나노 카본 기반의 3차원 유연 황 양극은 기존 전해질에 대한 접촉각이 더 낮았다. 이는 SPB와 같은 구형 재료가 사용되는 기존의 양극보다 낮은 각도이며, 이 결과는 전해질이 높은 로딩 값 또는 두꺼운 두께를 갖는 후막 양극에 효율적으로 침투하여 산화 환원 반응에 기여하는 이온 경로를 형성하는데 도움을 줄 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

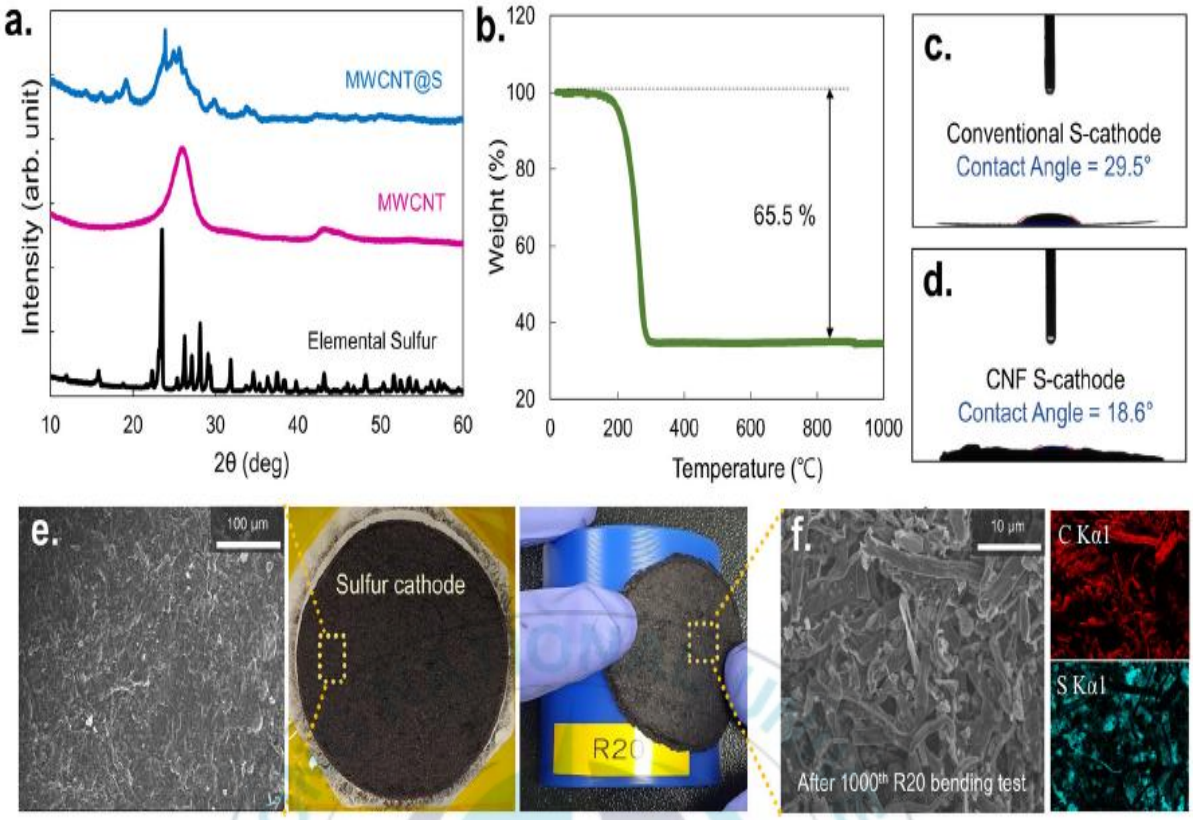


Figure. 14 Characterization of fibrous sulfur cathodes. (a) XRD pattern of MWCNT@S and (b) TGA profiles for quantifying the sulfur content on MWCNT@S, forming the active material. Contact angle measurement of (c) the conventional sulfur cathodes and (d) CNF-based sulfur cathodes. (e) Scanning electron microscopy (SEM) and digital camera images of the cellulose nanofiber (CNF)-based sulfur cathode (scale bar = 100 μm). The CNFs are well coated with CNTs, and MWCNT@S is well distributed on the cathode. (f) SEM and EDS images of the prepared cathodes after 1000 cycles of the R20 bending test.

2. 나노 카본 코팅 Glass Fiber 분리막

CNT 코팅 된 GA55 (CNT @ GA55) 분리막의 제조를 위해, nmethyl-2-pyrrolidone (NMP)에 분산 된 CNT 용액을 CNT : PVDF = 9 : 1 중량의 조성으로

PVDF 바인더와 혼합했다. 그 후, CNT 및 PVDF 혼합 용액을 coating blade 를 사용하여 20-40㎛ 조절 가능한 두께로 건조 된 GF 분리막 (GA55)에 균일하게 코팅 한 다음 60℃ 에서 24 시간 동안 진공 건조하여 제조했다. Fig 15.a-e 는 전도성 CNT 층의 두께가 ~ 30㎛ 인 SWCNT 네트워크를 형성한 분리막의 단면 SEM 이미지를 보여준다. CNT @ GA55 분리막은 CNT 가 있는 검은 색 (전면)면과 CNT 가 없는 깨끗한 분리막 인 흰색 (후면)면의 두 가지 다른 면을 가지고 있다. Fig. 15b 와 15c 에서 볼 수 있듯이 550 ~ 750nm 범위의 기공 크기를 가진 많은 작은 기공이 SWCNT 코팅된 면에서 발견되며, 이는 기존의 GA55 (5.5 ~ 10 ㎛)의 평균 기공 크기 보다 훨씬 작다. 이러한 다공성 네트워크 구조는 LE 로 채워진 후 이온을 전도하는 역할을하지만 CNT 코팅 층의 작은 서브 마이크론 기공은 Li_2S_x가 음극으로 이동하는 것을 억제 할 것으로 예상된다.

"셔틀 효과" 방지에 대한 CNT 코팅 분리막의 효과를 확인하기 위해 다양한 분리막 (즉, CNT @ GA55, 상용 Polyehtylene)을 통한 LE 에서 Li_2S_x 의 투과 거동을 확인하였다. (PE) 두께가 16 μm 이고 CNT 코팅이 없는 GA55 를 시간이 지남에 따라 관찰 모니터링 했습니다. Fig. 3f 는 간단한 실험 설정을 통해 폴리 설파이드 확산을 시각화하여 설명 하였다. 실험은 서로 다른 분리막은 폴리 설파이드 용액 (왼쪽, DOL / DME 의 0.1M Li_2S_8 용액 = 1/1 [v / v])과 순수한 전해질 (오른쪽 측면, DOL / DME = 1/1 [v / v])사이에 위치시킨 후 시간경과에 따른 시각적 변화를 확인 하였다. 실험 결과 12 시간 후에도 CNT 코팅 된 GA55 분리막의 경우 폴리설파이드 용출에 의한 눈에 띄는 색상 변화가 관찰되지 않았지만 코팅되지 않은 GA55 분리막 및 PE 상용 분리막의 용액은 시간에 따라 적갈색으로 변했다. 이 결과는 CNT @ GA55 분리막입 Li_2S_x 용출을 효과적으로 억제했음을

보여준다. 특히, PE 분리막과 비교하여 GA55 는 폴리 설파이드 용출이 더 빠르게 일어 났으며, 이는 GA55 의 상대적으로 큰 기공 크기 때문이다. 그러나 Li-S 배터리 셀 내부의 투과 거동은 본 실험 과 같은 극한 상황에서의 투과 거동과는 분명히 다르며 셀 내부에서 폴리설파이드를 흡수 하여 음극으로 확산됨을 억제 한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

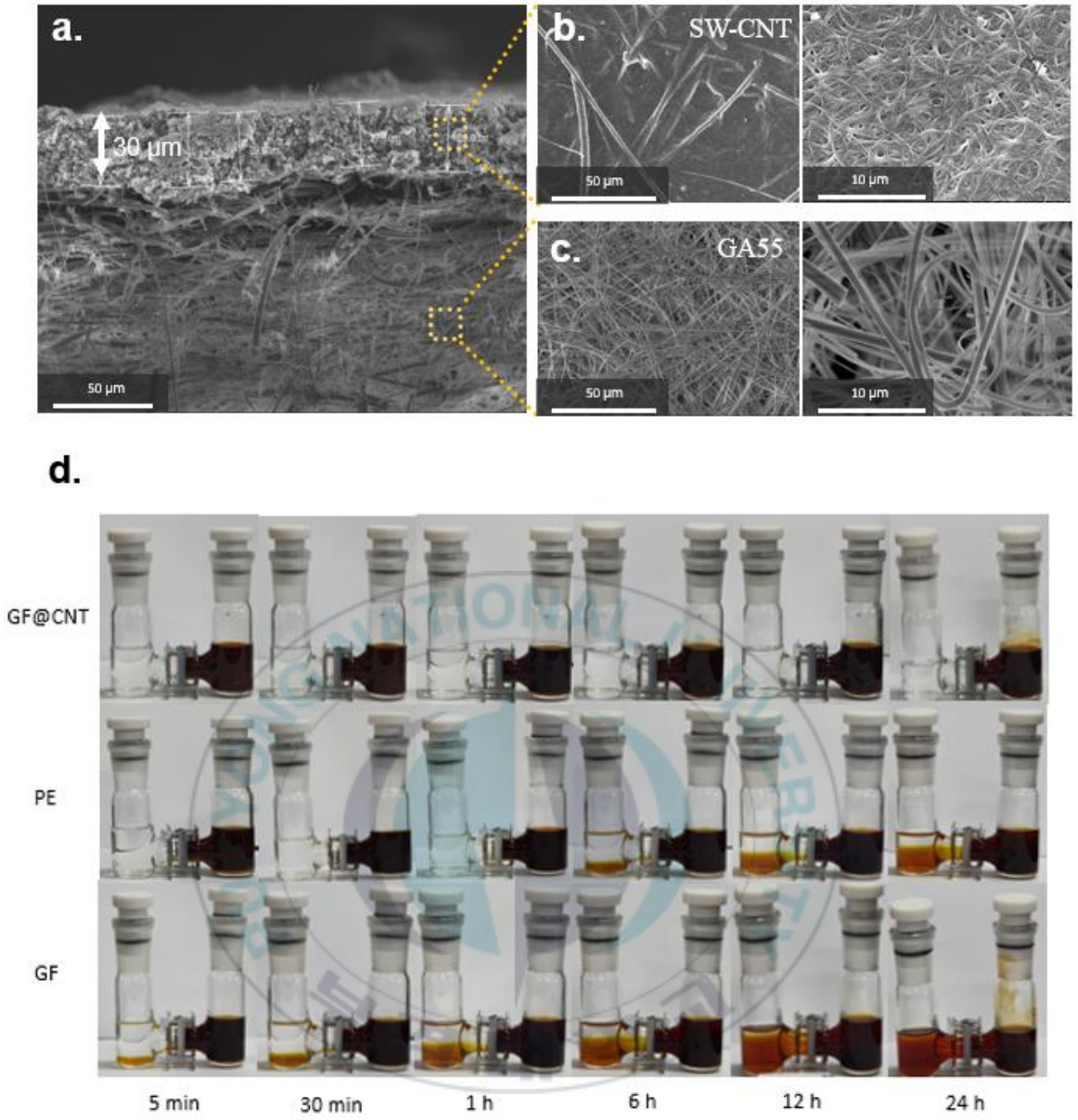


Figure. 15 Structures and permeation behavior of CNT-coated glass fiber membrane. (a) SEM images of a cross-section (scale bars = 100 μm) and the surfaces of the (b) CNT-coated GA55 and (c) pristine GA55 separation membranes. The pores are denser on the CNT-coated surface than on pristine GA55 (scale bars = 50 μm and 10 μm in surface images). (d), (e) Photographs of the CNT-coated front side and back side of the pristine separator. (f) Photographs show the permeation behavior of polysulfides through various separators, such as the CNT@GA55, commercial polyethylene (PE), and pristine GA55 separators .

3. Electrochemical performance of the flexible Li-S cells

CNT @ CNF 기반 황 양극과 CNT 코팅 된 GA55 분리막의 조합은 기존의 황 양극 및 분리막에 비해 전기 화학적 성능이 크게 개선 된 전지를 가능하게 했다. Fig 16a 는 CNT @ CNF 기반 황 음극 및 GA55 분리막을 사용하는 유연한 Li-S 셀의 방전 용량 및 쿨롱 효율 (Current density = 1.57 mAh cm^{-2})과 관련된 사이클링 성능 프로파일을 보여준다. GA55 분리막에 CNT 중간층을 포함하는 Li-S 배터리는 동일한 C-rate (0.1C)에서 일반적인 GA55 분리막에 비해 50cycle 동안 우수한 수명 안정성을 보여주었습니다. 뿐만 아니라, 800mAh g^{-1} 이상의 높은 방전 용량은 주로 SWCNT 및 MWCNT 에 의해 형성된 전도 경로를 따라 전자 전달을 위한 나노 스케일 섬유 네트워크가 형성 되어 나타내며, 또한 높은 C-rate 0.5C 및 1.0C 에서도 우수한 사이클링 안정성을 보여주었습니다. 특히, CNT @ CNF 양극 및 CNT @ GA55 분리막을 기반으로 한 Li-S 배터리는 초기 비용 량이 0.5C 에서 약 667mAh g^{-1} 은 100cycle 후 cycle 당 1 % 미만의 감쇠율을 나타 냈다 (Fig 16b). CNT @ GA55 분리막을 사용한 고에너지밀도 리튬-황 전지의 우수한 사이클링 유지 특성은 용해 된 Li_2S_x 의 셔틀 현상의 효과적인 억제에 기인한다. CNT 코팅 분리막은 폴리 설파이드의 확산을 완화하여 사이클링 과정에서 용량 유지율을 향상 시킨다. CNT 코팅 된 GA55 는 분리막의 기공 크기를 5μm 에서 900nm 로 줄이고 폴리설파이드와 코팅된 CNT 의 정전기적 상호작용은 전지 내의 이온 수송 중 Li_2S_x 의 이동은 사이클링 안정성을 상승 시켰다. Fig 16c 는 서로 다른 Current density 에서 충전 및 방전을 보여준다. 유연한 황 양극 및 CNT 기능화 된 GA55 멤브레인으로 조립 된 Li-S 셀의 사이클링 성능은 1.57, 7.87, 15.74 및 31.48 mAh cm^{-2} 의 다른 방전 전류 밀도에서 조사되었으며, 이는 각각 940, 656, 592 및 457 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 나타냈다. 셀의 방전 능력은 또한

다른 C-rates (Fig 16b)에서 확인되었으며, 방전 밀도는 1.57mAh cm^{-2} 의 고정 된 충전 전류 밀도에서 7.87 에서 15.74mAh cm^{-2} 로 변경하며 측정하였으며 특히, 100 사이클 동안 방전 용량은 각각 7.87 및 15.74 mAh cm^{-2} 의 전류 밀도에서 659 및 571 mAh g^{-1} 로 안정적으로 유지되다. Fig 16d 에서 볼 수 있듯이 높은 C-rate 에서도 CNT @ CNF 기반 황 양극 및 CNT 층간 코팅 GA55 분리막 조립 셀을 기반으로 한 Li-S 셀은 높은 황 로딩값 8.5 mg cm^{-2} 에도 잘 구동했다. 섬유질 복합 전극은 기존의 대규모 금속 집전체를 포함하지 않았기 때문에 총 면적 중량은 기존 Li-S 전지에서 동일한 면적을 가진 황 양극보다 상당히 낮았다. 결과적으로 CNT @ CNF 기반 황 양극은 기존의 황 양극보다 셀 중량 당 훨씬 더 높은 황 함류량을 가질 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

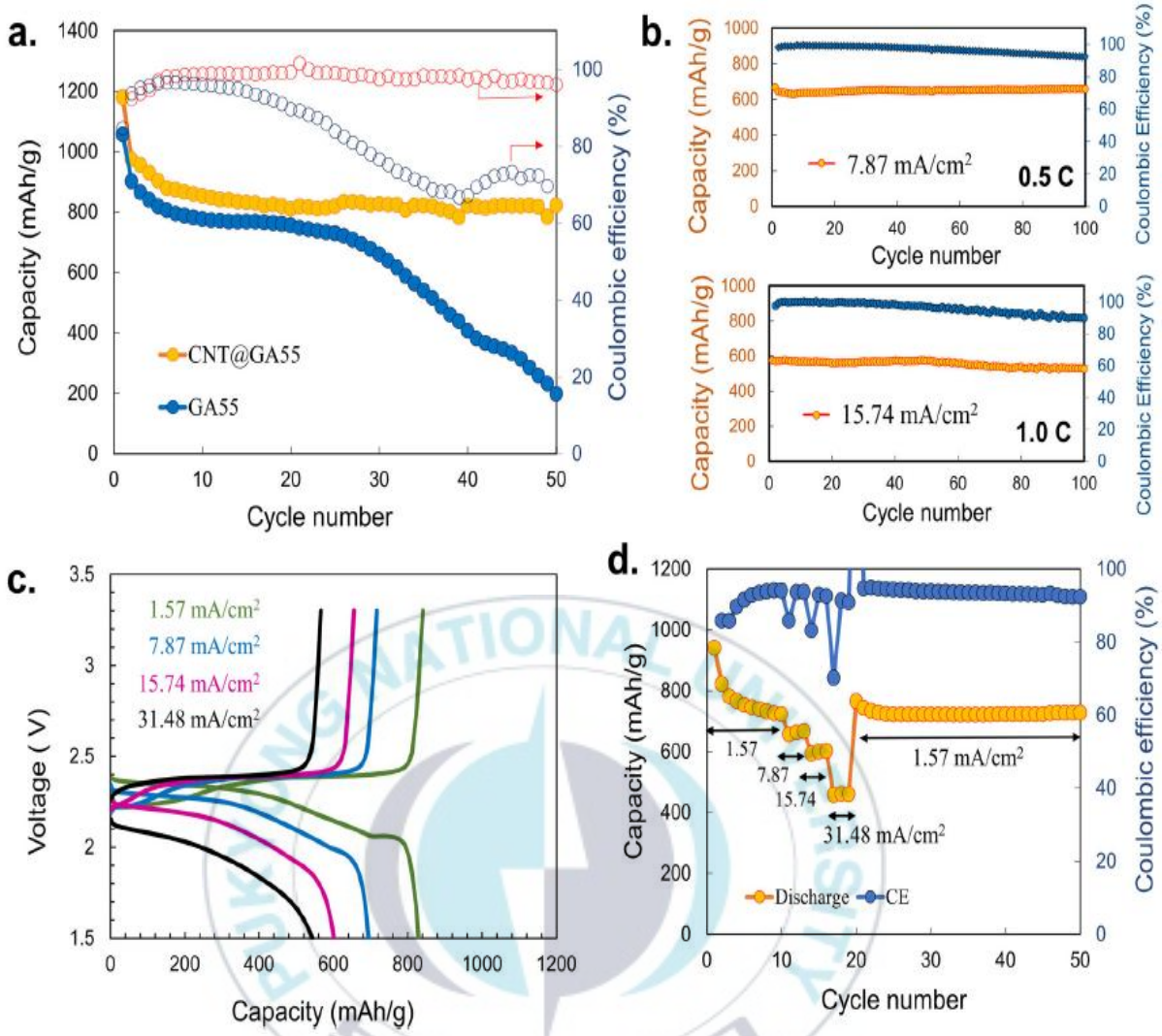


Fig. 16 Electrochemical performance of Li–S cells. (a) Discharge capacity and Coulombic efficiency of Li–S cells based on a CNF–based sulfur cathode and a commercial GA55 separator with and without a CNT–interlayer coating. The cycling test was performed at a charge/discharge current density of 1.57 mAh cm^{-2}.(b) Cycling performance profiles of the Li–S cells at various C–rates and at 7.87 and 15.74 mAh cm^{-2}. (c) Galvanostatic charge/discharge profiles and (d) discharge rate capabilities of the Li–S cells with a CNF–based sulfur cathode and a CNT–interlayer coated GA55 separator over a wide range of discharge current densities (1.57–31.48 mAh cm^{-2}) at a fixed charge current density (1.57 mAh cm^{-2}) and a voltage range of 1.5–3.3 V (sulfur loading = 8–9mg cm^{-2}).

4. After cycle cell analysis

앞서 설명한 리튬-황 전지의 높은 용량 및 장기 수명안정성을 확보하기 위해서는 분리막에 코팅 된 CNT 중간층은 다양한 기계적 스트레스 조건에서도 전해질에서 용해 된 Li_2S_x 의 이동을 억제하는 강력한 성능을 보여야한다. 이와 관련하여 제작 된 Li-S 전지를 분해 한 후 분리막 표면과 리튬-메탈 음극 측의 분석을 통해 나노 카본층을 포함하는 GA55 분리막의 효과를 확인 하였다. 50 회 충전 / 방전 사이클 후 셀. Fig 17a,b 는 각각 순수한 GA55 및 CNT 코팅 GA55 를 기반으로 50 사이클 후 분해 된 Li-S 셀의 사진을 보여줍니다. CNT 코팅이 없는 GA55 분리막은 폴리설파이드에 의한 색상 변화를 보였다. 일반 GA55 Li_2S_x 용출로 인해 흰색에서 적갈색으로 변화하는 반면, CNT 코팅층을 포함하는 Li-S 셀의 경우 깨끗한 Li 금속과 Li_2S_x 오염이 없는 분리막을 보여주었다. Li-metal 음극의 FE-SEM 이미지에서 50 회 충전 / 방전 사이클 후 (Fig 17c-f), CNT 중간층이 없는 음극의 표면은 리튬 덴드라이드 형성 및 폴리설파이드와의 반응으로 Li_2S_2 또는 Li_2S 와 같은 물질 형성 및 열화가 진행되었으며 상당히 거칠어 짐이 확인되었다. 이와 대조적으로, 이러한 현상은 CNT 코팅 된 GA55 를 포함하는 셀 에서는 관찰되지 않았다. 셔틀 효과는 폴리 설파이드 이온을 Li 금속과 반응시키고 고체상인 Li_2S_2 또는 Li_2S 를 표면에 형성시키며 이는 양극 활물질인 황 의 감소로 방전용량이 줄어들며 음극 표면의 저항층 형성 및 부반응 유발로 인한 충전량 상승으로 이어지며 이는 배터리 셀의 쿨롱 효율이 감소로 이어졌다. 따라서 CNT 중간층은 셔틀 현상을 방지하기 위해 리튬 금속 음극으로의 폴리 설파이드의 이동을 억제하는 데 매우 효과적이라는 것이 검증 했다.

더 나아가 CNT 코팅층을 포함하는 GA55 분리막의 효과를 명확히 확인하고자 다양한 분석을 진행하였다. 일련의 전기 화학적 측정은 첫 번째 방전 후와 100 회의 충,

방전주기 이후에 전지에 대해 수행되었다. 비교를 위해 SWCNT 코팅 된 GA55 분리막, 상용 PE 및 GA55 분리막을 CNT @ CNF 기반 황 양극과 함께 셀 성능 테스트를 진행하였으며 이후 분석을 진행하였다.

먼저, 내부 저항 및 전하 전달 프로세스를 특성화 하기 위해 전기 화학 임피던스 분광법 (EIS) 측정으로 테스트 하였다. Fig 17g-h 는 등가 회로 모델과 저항 구성 요소를 결정하는 해당 결과를 보여줍니다. 첫 번째 방전 후 SWCNT 코팅 분리막을 기반으로 한 셀은 일반 GA55 및 PE 분리막을 포함하는 셀보다 훨씬 더 작은 전하 전달 저항 (Rct) 값을 나타냈다 (Fig 17g). 이 결과는 전자 수송을 위한 빠른 경로를 제공하는 전도성 CNT 네트워크에 기인 하여 전극의 향상된 전하 이동 특성을 나타낸다. 또한 EIS 스펙트럼은 SWCNT 코팅 된 GA55 분리막이 100 회의 충반전 후에도 낮은 Rct 를 유지함을 보여주었다. 이에 비해 PE 및 일반 GA55 분리막은 리튬-메탈과의 반응 후 절연 고체상(Li_2S_2, Li_2S)의 음극 표면상에 형성으로 인해 100 회 방전 후 Rct 가 크게 증가했다 (Fig 17h). 이러한 결과는 SWCNT 중간층이 리튬 폴리 설파이드의 이동을 효율적으로 억제한다는 것을 확인된다.

다음으로 리튬-메탈 음극을 향하는 분리막의 표면은 XRD 로 분석하였다. Fig 17i 는 순수한 리튬-메탈 음극과 50 회 방전 사이클 후 CNT @ GA55 와 일반 GA55 를 포함하는 셀의 음극 표면 XRD 패턴을 보여준다. 2θ = 43 °, 44 ° 및 51 °에서 발생되는 Li_2S_x 피크는 CNT 코팅층이 있는 셀의 양극에서 거의 검출되지 않았지만, CNT 코팅층이 없는 일반 GA55 분리막을 사용한 음극에서는 셔틀효과로 인한 Li_2S_n (n= 1, 2)설파이드 고체상의 피크가 나타났습니다. 또한 생성된 고체상의 정확한 화학 종 분석을 위해 Fig j, f 와 같이 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하여 Li-metal 음극을 향하는 분리막 면을 측정했다. XPS 스펙트럼에서 S 2p3 / 2 피크는

162.6 및 163.7 eV 에서 각각 폴리 설파이드 Li2Sx (II) 및 고체 폴리 설파이드 Li2Sx (I)에 해당하며 또한 168.4 eV 에서 S 2p3 / 2 피크는 Poly thioante 복합체를 나타내는 것으로 알려져 있다. CNT @ GA55 샘플은 기존의 GA55 분리막에 비해 훨씬 작은 리튬 폴리 설파이드 피크를 나타냈으며, 이는 CNT 중간층이 폴리 설파이드를 작은 서브 마이크로 미터 기공에 부분적으로 표면 전하로 인한 Gibbs-Donnan 효과에 의해 포획함으로써 폴리 설파이드의 이동을 억제 할 수 있음을 시사한다.

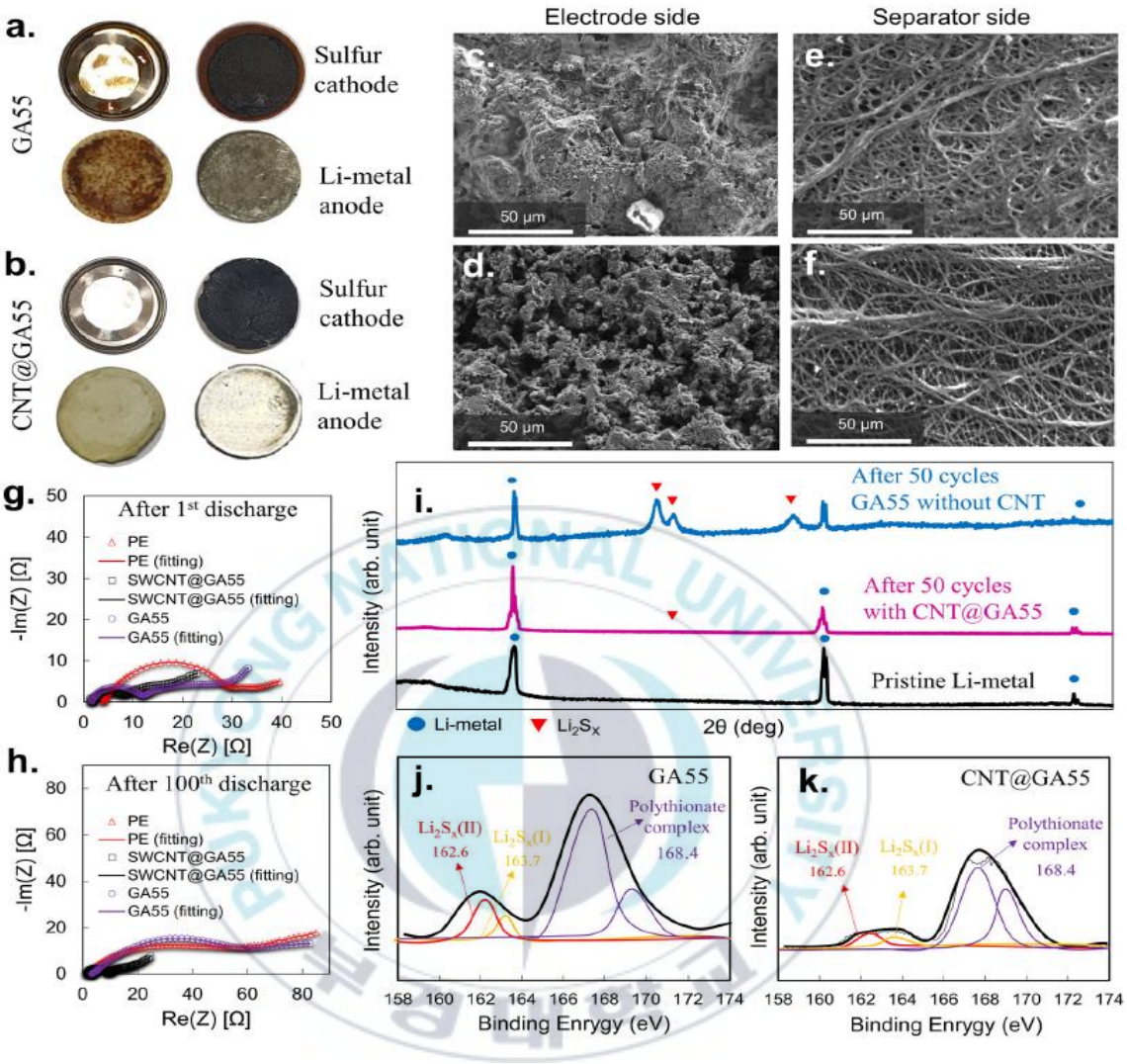


Fig. 17 Cycling stability of Li–S cells. (a), (b) Photographs of the disassembled Li–S cells after 20 charge/discharge cycles. (a) The pristine GA55 separator without the CNT coating changes to a reddish–brown color after the infusion of lithium–polysulfide through the GA55 membrane; in contrast, (b) the cell with the CNT interlayer exhibits no appreciable color change. c–f FE–SEM images of the anode and CNT@GA55 separator sides after 50 charge/discharge cycles: (c) Li–metal without the CNT interlayer and (d) Li–metal with the CNT interlayer and (e) separator without the CNT interlayer and (f)separator with the CNT interlayer. (g) EIS Nyquist plots after the 1st discharge and (h) after the 100th discharge. i XRD patterns of pristine Li–metal and GA55 separators with and without the CNT interlayer after 50 charge/discharge cycles. The Li2Sx peaks are labeled. S 2p XPS spectrum (j) of the pristine GA55 separator (facing the Li–metal anode)

after 50 cycles and (k) of the GA55 separator with an SWCNT coating (facing the Li–metal anode) after 50 cycles.

5. Mechanical flexibility of Li–S batteries

기계적 유연성 테스트를 위해 CNT @ CNF 기반 황 양극 및 CNT 코팅 된 GA55 분리막을 기반으로 30 × 50 파우치 형 Li–S 셀을 제작했다. 총 46 개의 발광 다이오드를 사용한 테스트 키트를 조립하여 다양한 변형 조건 (예 : 90 ° 굽힘, 180 ° 접힘, 롤링 및 구겨짐)에서 플렉시블 배터리의 안정적인 작동을 시각적으로 확인했다. Fig 18a 에서 볼 수 있듯이 본 논문이 제시한 유연한 Li–S 배터리는 심하게 변형 된 (구겨진) 상태에서도 전기적 단락 없이 성공적으로 LED 모듈에 전원을 공급했다. Fig 6b 는 R20 굽힘 시험기를 사용하여 반복 변형 조건에서 플렉시블 배터리의 전기 화학적 성능을 보여줍니다. 834mAh g^{-1} 의 초기 높은 방전 용량과 1.06mAh cm^{-2} 의 전류 밀도에서 쿨롱 효율이 안정적으로 유지되었다 (Fig 18b). Li–S 전지의 우수한 기계적 유연성과 안정적인 사이클링 성능은 기계적 스트레스를 견딜 수 있고 SWCNT 중간층과 GA55 분리막의 강한 기계적 결합을 가능하게하는 높은 전도성 및 독립형 전체 섬유 기반 황 양극에 기인한다. 복합 양극의 CNT 네트워크는 전자 수송 및 높은 전기 전도도를 위한 효율적인 경로를 제공 할뿐만 아니라 높은 황 로딩을 가능하게 하여 높은 에너지 밀도를 달성하는 데 중요한 역할을 했다. 또한 CNT 코팅 된 GA55 분리막은 기계적으로 심한 구부러진 상태에서도 누설 전류를 방지하는 동시에 폴리 설파이드의 셔틀 효과를 효과적으로 억제했다.

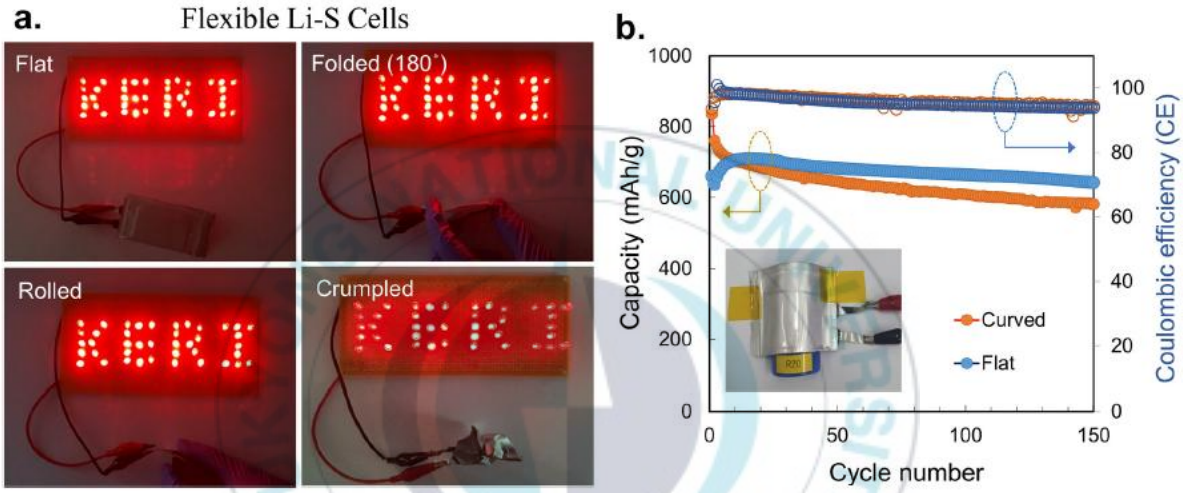


Fig. 18 Characterization for Flexible Li–S battery. Digital camera images showing a red light–emitting diode (LED) logo lit by (a) a flat and bent Li–S battery (bent states: folded (180°), rolled, and crumpled) and (b) cycling performance of the flexible Li–S battery under flat and bent conditions (current density = 1.06 mAh cm^{-2}).

CNT @ CNF 기반 고에너지밀도 황 양극 및 CNT 코팅된 GA55 분리막을 포함하는 본 논문의 유연한 Li-S 셀은 재료 선택 및 구조적 특징 측면에서 기존 Li-S 배터리에 비해 많은 장점을 가졌습니다. (i) CNT @ CNF 기반 황 양극은 전도성 CNT 네트워크의 형성으로 인해 높은 전기 전도성을 가진다. 따라서 이 양극은 집전체를 필요로 하지 않고 기존의 Li-S 양극과 동일한 두께 내에서 다량의 황을 포함 할 수 있어 높은 에너지 밀도를 달성 할 수 있었다. (ii) CNT @ GA55 분리막은 간단한 용액 공정으로 제조되었으며, 상용 분리막에 코팅 된 CNT 중간층은 Li_2S_x 의 셔틀 효과를 완화하는 데 필수적인 역할을 하여 사이클링 안정성을 확보했다. 유기 LE 에 용해 된 음전하 화학 종은 작은 (<1μm) CNT 기공에 의해 음극으로의 확산이 차단되고 CNT 기저 평면의 음전하로 인해 정전기적 반응에 의해 반발 된다. (iii) 황 양극과 CNT 코팅 막의 3 차원 섬유 구조는 전자와 리튬 이온에 대한 2 채널 연속 경로를 제공하여 가역적 충전 및 방전 전기 화학 반응의 빠른 산화 환원 역학에 기여한다. (iv) CNF 의 친수성 표면은 순응적인 CNT 네트워크 형성을 지원하고 우수한 LE 습윤성을 제공한다. 이는 후막전극의 전해질 침투성을 증가시키고 전지의 산화 환원 역학에 기여한다. (v) 마지막으로, CNF 기반 섬유 구조는 고분자 바인더를 사용하지 않고도 기계적 유연성과 견고성을 유지했다. 이 결과는 고분자성 바인더와 전해질의 불필요한 부반응을 방지하고 절연 고분자 바인더로 인한 특정 용량 감소를 방지할 수 있다. Fig 19 및 표 1 에서 볼 수 있듯이 600μm 두께의 섬유질 황 양극 및 CNT 코팅 된 GA55 분리막을 기반으로 한 본 논문의 유연한 Li-S 배터리는 8.4mAh cm^{-2} 의 높은 면적당 방전 용량을 가짐을 확인할 수 있다.

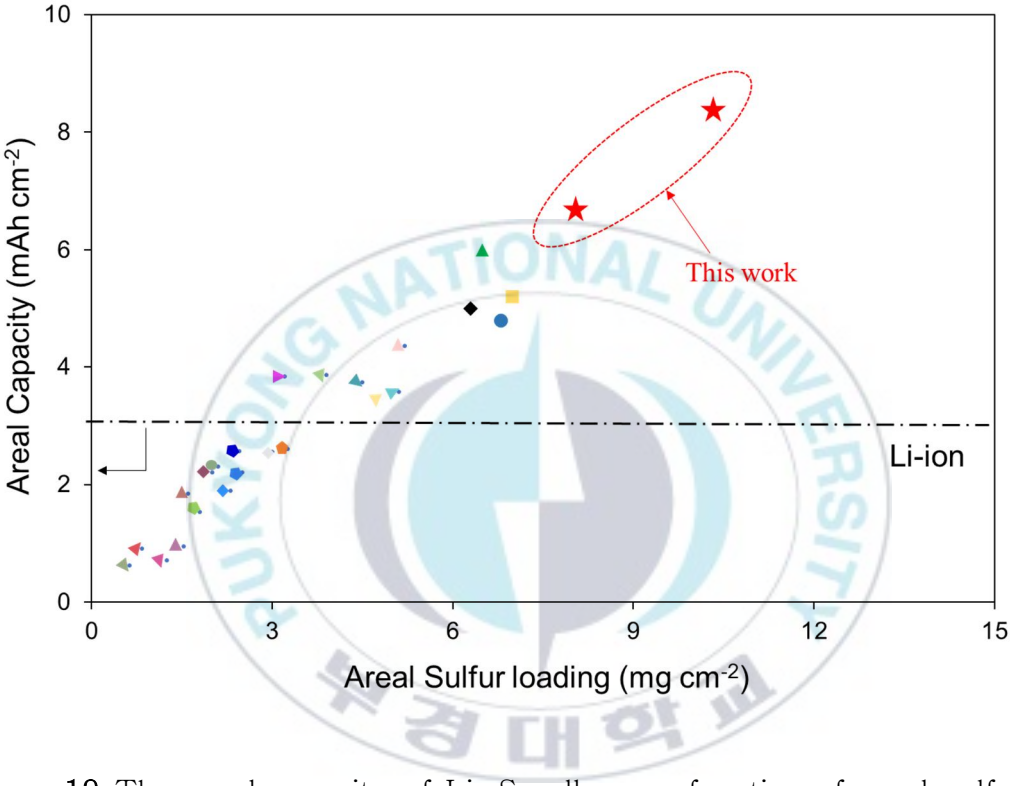


Figure. 19 The areal capacity of Li–S cells as a function of areal sulfur loading based on representative flexible and free–standing sulfur cathodes.[33–54]

References	C-Rate	Areal sulfur loading [mg cm^{-2}]	Areal capacity [mAh cm^{-2}]	Thickness [μm]
This Work	**0.1C**	**10.4**	**8.4**	**600**
	0.1C	**8.1**	**6.68**	**475**
	0.1C	**5.2**	**4.37**	**350**
S1	0.2	2.5	2.2	140
S2	0.1	7.0	5.2	200
S3	0.5	6.8	4.8	80
S4	0.1	6.3	5.0	250
S5	0.9	1.25	0.71	50
S6	0.1	3.25	2.6	40
S7	0.18	2.45	2.57	50
S8	0.1	1.53	0.95	50
S9	1	2.3	1.9	50
S10	0.1	6.5	6.0	600
S11	0.5	2.0	2.2	90
S12	0.06	0.63	0.63	50
S13	0.2	3.9	3.86	120
S14	0.2	2.1	2.3	100
S15	0.9	1.8	1.53	70
S16	0.2	3.2	3.84	60
S17	0.25	1.6	1.84	70
S18	0.5	3	2.55	150
S19	0.2	4.5	3.74	65
S20	0.2	0.83	0.91	50
S21	0.2	5.1	3.57	100

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 1. Comparison of electrochemical performance of flexible Li–S battery cells based on the free–standing and flexible sulfur cathodes.[33–54]

본 연구의 황 양극의 두께가 475 및 350 μm 로 감소했을 때 면적 용량은 여전히 6.68 및 4.37 mAh cm^{-2}로 높게 유지하였으며 황 로딩은 8.1 mg cm^{-2}, 5.2 mg cm^{-2} 이다. Fig. 20 은 준비된 Li–S 배터리의 에너지 밀도를 다른 유형의 배터리 범주와 비교 한 차트를 보여 주며, 빨간색 별표는 이 연구에서 우리가 제작한 리튬–황 전지의 전기 화학적 성능을 보여준다. 이 표는 Li–S 배터리가 우수한 중량 및 체적 에너지 밀도를 나타내어 가볍고 컴팩트 한 에너지 저장 장치를 제작할 수 있음을 보여주며 본 연구에서 제시한 유연한 Li–S 배터리의 높은 방전 용량과 우수한 사이클링 내구성은 고 에너지 밀도의 유연한 에너지 저장 매체로 사용될 수 있어 유연한 전자 제품과 웨어러블 스마트 장치를 구현할 수 있음을 보여준다.

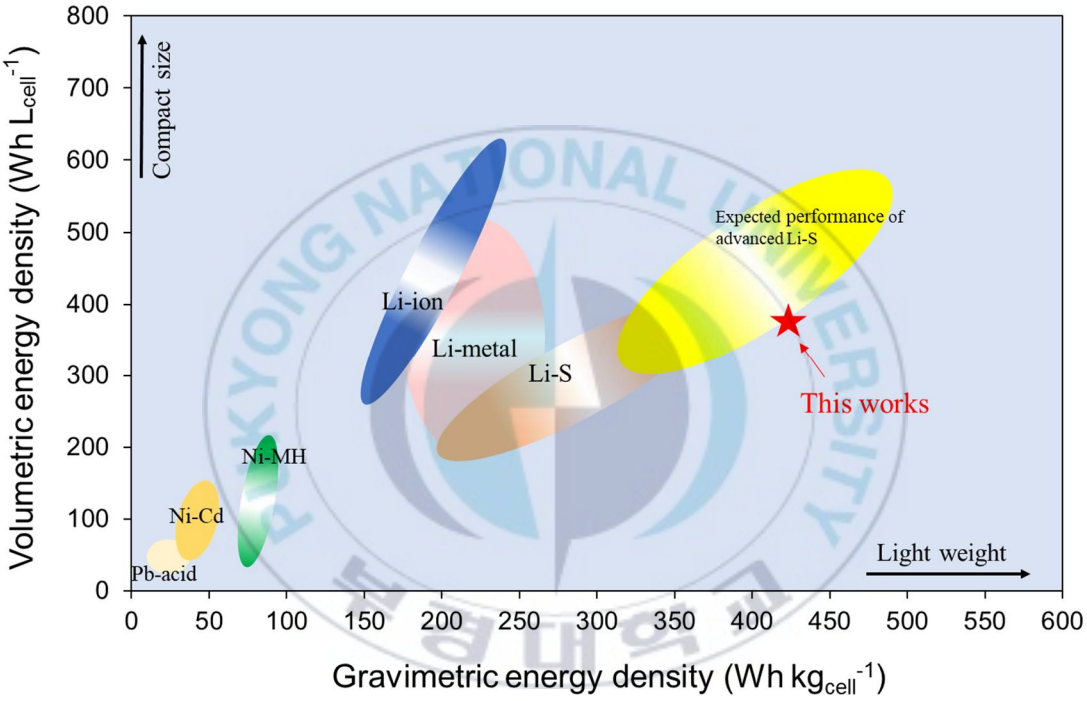


Figure 20. A comparison chart of volumetric energy density as a function of gravimetric energy density illustrates the volumetric (i.e., energy density) and specific energy densities are showing smaller sizes and lighter weight cell. Star indicates the performance result of the flexible Li–S battery in this work.

Ⅴ 요 약

본 논문에서는 차세대 플렉서블 및 웨어러블 전자 제품의 응용을 위한 플렉서블 고에너지 밀도 Li-S 배터리를 선보였다. Li-S 셀은 CNF 기반 황 양극 및 CNT 코팅 GA55 분리막 과 함께 조립되었다. 고분자 바인더와 중금속 집전체 없이 모든 고에너지밀도 복합 양극을 설계하고 상용화를 위한 단순하고 저렴한 재료를 선택했다. 전도성 CNT 네트워크는 높은 전기 전도성과 전극에 높은 황 함량을 제공하여 높은 에너지 밀도를 가능하게 하며 SWCNT 코팅 된 GA55 분리막은 작은 기공과 기능화 된 나노 카본 재료로 인한 Li_2S_x 정전기적 반발 및 물리적 흡착을 통해 폴리 설파이드로 인한 셔틀 효과를 효과적으로 억제했다. 제작 된 Li-S 배터리는 기존의 Li-S 셀에 비해 산화 환원 역학 및 사이클링 안정성 측면에서 크게 향상된 전기 화학적 성능을 보여 주었다. 본 논문의 나노 카본 기반의 3 차원 양극 및 분리막을 포함하는 Li-S 셀은 50 회의 충방전 동안 854mAh g^{-1} 의 안정적인 용량을 보였으며 셀당 443.4Wh kg^{-1} 의 높은 중량 에너지 밀도를 달성했다. 높은 에너지 밀도 외에도 심한 변형 (구겨짐, 굽힘 등) 극한의 조건에서도 두 전극 사이에 단락이 일어나지 않으며 기계적 유연성을 입증했다. 본 논문에서 제안 된 CNF 및 CNT 기반 복합 전극과 나노 카본 개질 Li-S 배터리 분리막은 첨단 차세대 플렉시블 배터리 개발을 위한 유망한 솔루션이 될 수 있다.

참 고 문 헌

[1] Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. *Nat. Mater*. 2009, 8, 500–506.

[2] Kim, J.-H. et al. *Energy Environ. Sci*. 2019, 12, 177–186.

[3] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C.* 2013, *117*, 20531.

[4] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 2013, *160*, A1304.

[5] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 2011, *47*, 8157.

[6] Y. Zheng, S. Wang, Y. Gao, T. Yang, Q. Zhou, W. Song, C. Zeng, H. Wu, C. Feng, J. Liu, *ACS Applied Energy Materials* 2019, *2*, 6952.

[7] S. Vadivel, N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, S. duangdangchote, M. Sawangphruk, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2019, *11*, 30719.

[8] J. Li, Z.-F. Ma, *Chem.* 2019, *5*, 3.

[9] L. Li, Z. Wu, S. Yuan, X.-B. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 2101.

[10] X. Wang, X. Lu, B. Liu, D. Chen, Y. Tong, G. Shen, *Adv. Mater.* 2014, *26*, 4763.

[11] Z. Yuan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-Y. Liu, D.-W. Wang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* 2014, *24*, 6105.

[12] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. Nie, G. J. Exarhos, J. Liu, *Advanced Materials* 2012, *24*, 1176.

[13] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angewandte Chemie International Edition* 2011, *50*, 5904.

[14] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Letters* 2011, *11*, 4462.

[15] Baeg, K.-J., Caironi, M. & Noh, Y.-Y. *Adv. Mater.* 2013, 25, 4210-4244.

[16] X. Fan, W. Sun, F. Meng, A. Xing, J. Liu, *Green Energy & Environment* 2018, *3*, 2.

[17] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Journal of the American Chemical Society* 2011, *133*, 18522.

[18] R.-P. Qing, J.-L. Shi, D.-D. Xiao, X.-D. Zhang, Y.-X. Yin, Y.-B. Zhai, L. Gu, Y.-G. Guo, *Advanced Energy Materials* 2016, *6*.

[19] G. Zhou, E. Paek, G. S. Hwang, A. Manthiram, *Nature Communications* 2015, *6*, 7760.

[20] Q. Pang, L. F. Nazar, *ACS Nano* 2016, *10*, 4111.

[21] Z. Wang, J. Liu, L. Sun, Y. Zhang, Q. Fu, H. Xie, H. Sun, *Chemistry – A European Journal* 2018, *24*, 14154.

[22] H. Yao, K. Yan, W. Li, G. Zheng, D. Kong, Z. W. Seh, V. K. Narasimhan, Z. Liang, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* 2014, *7*, 3381.

[23] M. Yu, Z. Wang, Y. Wang, Y. Dong, J. Qiu, *Adv. Energy Mater.* 2017, *7*, 1700018.

[24] K. Zhang, F. Zhang, H. Pan, J. Yu, L. Wang, D. Wang, L. Wang, G. Hu, J. Zhang, Y. Qian, *Electrochimica Acta* 2020, *354*, 136648.

[25] X. Liang, Y. Rangom, C. Y. Kwok, Q. Pang, L. F. Nazar, *Advanced Materials* 2017, *29*, 1603040.

[26] A. Eftekhari, D.-W. Kim, *Journal of Materials Chemistry A* 2017, *5*, 17734.

[27] H.-S. Kang, Y.-K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* 2016, *26*, 1225.

[28] K. Fu, Y. Li, M. Dirican, C. Chen, Y. Lu, J. Zhu, Y. Li, L. Cao, P. D. Bradford, X. Zhang, *Chemical Communications* 2014, *50*, 10277.

[29] A. Swiderska-Mocek, E. Rudnicka, *J. Power Sources* 2015, *273*, 162.

[30] Y. Fu, Y.-S. Su, A. Manthiram, *Advanced Energy Materials* 2014, *4*, 1300655.

[31] J.-H. Choi, J.-W. Jung, S.-H. Jung, C. Y. Choi, W.-H. Ryu, S.-M. Jo, D.-S. Lim, S. Jeon, H.-M. Lee, I.-D. Kim, *RSC Advances* 2016, *6*, 60537.

[32] J.-H. Kim, Y.-H. Lee, S.-J. Cho, J.-G. Gwon, H.-J. Cho, M. Jang, S.-Y. Lee, S.-Y. Lee, *Energy Environ. Sci.* 2019, *12*, 177.

[33]. J.-L. Shi, H.-J. Peng, L. Zhu, W. Zhu, Q. Zhang, *Carbon*. 2015, 92, 96-105.

[34]. X.-B. Cheng, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, L. Zhu, S.-H. Yang, Y. Liu, H.-W. Zhang, W. Zhu, F. Wei, Q. Zhang, *J. Power Sources*. 2014, 261, 264-270 .

[35] L. Li, Z. P. Wu, H. Sun, D. Chen, J. Gao, S. Suresh, P. Chow, C. V. Singh, N. Koratkar, *ACS Nano*. 2015, 9, 11342-11350.

[36] Z. Yuan , H.-J. Peng , J.-Q. Huang, X.-Y. Liu, D.-W. Wang , X.-B. Cheng, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater*. 2014, 24, 6105-6112.

[37] G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, P.-X. Hou, L. Yin, C. Liu, G. Qing (Max) Lu, I. R. Gentle, H.-M. Cheng, *Energy Environ. Sci*. 2012, 5, 8901-8906.

[38] K. Jin, X. Zhou, L. Zhang, X. Xin, G. Wang, Z. Liu, *J. Phys. Chem. C*. 2013, 117, 21112-21119 .

[39] G. Zhou, *Springer Theses*, 2017.

[40] J. Jin, Z. Wen, G. Ma, Y. Lu, Y. Cui, M. Wu, X. Liang, X. Wu, *RSC Advances*. 2013, 3, 2558-2560.

[41] J.-Q. Huang, H.-J. Peng, X.-Y. Liu, J.-Q. Nie, X.-B. Cheng, Q. Zhang, F. Wei, J. Mater. Chem. A. 2014, 2, 10869-10875.

[42] R. Elazari , G. Salitra , A. Garsuch , A. Panchenko, D. Aurbach, Adv. Mater. 2011, 23, 5641-5644.

[43] Z. Zhang, Q. Li, K. Zhang, W. Chen, Y. Lai, J. Li, J. Power Sources. 2015, 290, 159-167.

[44] C. Wang, X. Wang, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, Y. Huang, Nano Energy. 2015, 11, 678-686.

[45] G. Zhou, Y. Zhao, A. Manthiram, Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1402263 .

[46] C. Wu, L. Fu, J. Maier, Y. Yu, J. Mater. Chem. A. 2015, 3, 9438-9445.

[47] G. Zhou, L. Li, D.-W. Wang, X.-Y. Shan, S. Pei, F. Li, H.-M. Cheng, Adv. Mater. 2015, 27, 641-647.

[48] G. Zhou,Y. Zhao, C. Zu, A. Manthiramn, Nano Energy. 2015, 12, 240-249.

[49] H. Chen, C. Wang, Y. Dai, S. Qiu, J. Yang, W. Lu, L. Chen, Nano Lett. 2015, 15, 5443-5448.

[50] H.-S. Kang, Y.-K. Sun, Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 1225-1232.

[51] W. Zhou, B. Guo, H. Gao, J. B. Goodenough, Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1502059.

[52] H. Wang, W. Zhang, H. Liu, Z. Guo, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 3992-3996.

[53] S.-H. Chung, Chi-Hao Chang, A. Manthiram, Robust, Small. 2016, 12, 939-950.

[54] Hwang, J-Y., et al. J. Electrochem. Soc. 2018, 165, A5006-A5013.

[55]M. Wild, et al., *Energy Environ Sci.*, 2015, 8, 3477-3494.

[56]Z. Wei, et al., , 2020, 2, 483-508