



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

리튬폴리설파이드 용출 억제를 위한
다기능 분리막 기반 플렉시블
고에너지밀도 리튬황전지



2023년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부 화 학 공 학 전 공

홍 정 원

공 학 석 사 학 위 논 문

리튬폴리설파이드 용출 억제를 위한
다기능 분리막 기반 플렉시블
고에너지밀도 리튬황전지

지도교수 박 이 슬

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2023년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부 화 학 공 학 전 공

홍 정 원

홍정원의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023년 8월 18일



위 원 장 공학박사 이 상 호 (인)

위 원 공학박사 박 이 슬 (인)

위 원 공학박사 박 준 우 (인)

목 차

그림목차.....	ii
논문요약.....	vii
영문초록.....	viii
I. 서 론.....	1
II. 이론적 배경	5
III. 연구 방법	8
1. 탄소나노튜브 기반 황 양극 제작.....	8
2. 인 도핑된 탄소 및 인 도핑된 탄소 코팅 분리막 제작	10
3. 전기화학적 평가	12
4. 특성 평가.....	13
IV. 연구 결과	14
1. 고로딩 황 플렉시블 양극.....	14
2. 인 도핑된 탄소 중간층	18
3. 인 도핑된 탄소 중간층의 다기능 억제 효과.....	28
4. 리튬황 전지의 전기화학적 성능.....	33
5. 유연한 리튬황 전지.....	39
V. 논의(고찰)	43
참고문헌	44

그림목차

Figure 1. Lithium sulfur battery : Discharge and charge process ...	6
Figure 2. Schematic image of Shuttle effect and Lithium dendrite .	7
Figure 3. Schematics of the CNT-based high-S-loading cathode preparation process, and a digital camera image of the flexible freestanding S cathode.....	9
Figure 4. A process flow for the P-doped carbon composite with a polymer binder(Carbon@P@PVDF) and its solution-based blade coating on a PE membrane	11
Figure 5. X-ray diffraction patterns of the elemental S, pristine MWCNT, and MWCNT@S films.....	15
Figure 6. Digital camera image of the CNT-based free-standing S cathode, and scanning electron microscopy (SEM) image of the CNT-based S cathode, showing that the MWCNT@S are well-distributed in the cathode and 3D fibrous network formed an electrical conduction pathway.....	17
Figure 7. Structures of the flexible Li-S batteries and infiltration behavior of the liquid electrolyte on a PE membrane.....	20
Figure 8. The pore size distribution plot of (a) SPB and (b) YP.....	21

Figure 9. a) Cross-section SEM images of the P-doped carbon interlayer (thickness = 30 μm). b, d) Their SEM images and c, e) EDS mapping images for the analysis of the distribution of elemental P in the surface and side-section, respectively	22
Figure 10. UV-vis absorption profiles of the Li_2S_x solutions, inset: digital camera image of the LiPSs (Li_2S_8) solutions before and after being maintained at room temperature for 24 h, with the insertion of different types of carbons (i.e., pristine YP, P-doped YP (YP@P), and P-doped SPB (SPB@P))	24
Figure 11. Contact angle measurement of the liquid electrolyte on a) bare PE and b) YP@SPB@P-coated PE separators	25
Figure 12. Photographs showing the diffusion properties of the Li_2S_x solution through the various separators. a) The P-doped carbon complex on PE (YP@SPB@P), b) mixed activated carbon and carbon black composite without P-doping on PE (YP@SPB), and c) a bare PE separator without a carbon coating (PE)	27
Figure 13. Photographs of the disassembled Li-S cells after 50 cycles: a) PE separator anode side with the YP@SPB@P interlayer-coated (left) and bare PE without a carbon coating (right), and b) Li metal anode with the YP@SPB@P-coated separator (left) and that	

with the bare PE (right). FE–SEM images of the PE membranes (anode side) after 50 cycles: c) with P–doped carbon interlayer and d) bare PE. FE–SEM images of the Li metal anodes after 50 cycles: e) with and f) without P–doped carbon interlayers on the PE membranes..... 30

Figure 14. Nyquist plots of the Li–S cells representing the characterization of the electrochemical impedance spectra a) after the first and b) after 50 discharge cycles 31

Figure 15. XRD patterns of the a) Li metal anodes after 50 cycles: pristine Li and those with bare PE and a P–doped carbon interlayer (YP@SPB@P) on the PE separator, b) PE separator sides after 50 cycles: pristine YP and P–doped active carbon (YP@P)–coated PE separators. XPS profiles of c, d) the Li metal anodes and e, f) PE separator anode sides c, e) without (bare PE) and d, f) with the incorporation of the P–doped carbon interlayer on PE 32

Figure 16. Discharge capacity and Coulombic efficiency of the Li–S cells based on the CNT–based freestanding S cathode and with the assembly of different types of separators: bare PE without carbon coating (PE) and those with a pure active carbon (YP) coating, mixed active carbons (YP@SPB), and P–doped active carbon

mixture (YP@SPB@P) on PEs. A cycling test was performed at a charge/discharge current density of 1.53 mA cm^{-2} 36

Figure 17. a) Galvanostatic charge/discharge profiles of the Li-S cells with a P-doped carbon interlayer (YP@SPB@P) at various C-rates (discharge current density: 1.43, 7.15, 14.33, 28.6 mA cm^{-2} ; fixed charge current density: 1.43 mA cm^{-2} ; S loading: $\approx 8.2 \text{ mg cm}^{-2}$). b) Cycling performance profiles at different C-rates (0.1 C to 2.0 C) for the Li-S cells with a bare PE membrane (PE) and carbon interlayer-coated PEs with (YP@SPB@P) and without P-doping (YP@SPB) in carbon composites 37

Figure 18. a) Cycling performance profiles of the Li-S cells with a bare PE and P-doped carbon interlayer (YP@SPB@P)-coated PE membrane, at a fixed 0.5 C-rate, increasing the charge/discharge cycling numbers by up to 100 cycles (S loading: $\approx 7.8 \text{ mg cm}^{-2}$). b) Areal capacities at a charge/discharge current density of 0.1 C/0.1 C for different S mass loading values of the CNT-based composite electrodes in the Li-S cells (S loading: ≈ 3.3 , ≈ 8.1 , and $\approx 10.4 \text{ mg cm}^{-2}$) 38

Figure 19. a) Digital camera images showing the stable operation of a red LED based on the flexible Li-S battery under various deformation (i.e., flat, curved, rolled, and

crumpled) conditions. b) Photographs and c) cycling performance of the flexible Li-S battery under flat and bent conditions (current density = 1.32 mA cm^{-2})... 41

Figure 20. a) Volumetric energy densities ($\text{Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$) of the flexible and freestanding Li-S cells as a function of the areal S-loading (gsulfur cm^{-2}) (denoted as red stars); these results are compared with previously reported flexible Li-S cells (more details are included in Table 1). b) Comparison of the volumetric ($\text{Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$ and gravimetric ($\text{Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$) energy densities of our flexible Li-S cells with different types of rechargeable power sources 42

논문요약

리튬폴리설파이드 용출 억제를 위한 다기능 분리막 기반 플렉시블 고에너지밀도
리튬황전지

홍 정 원

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 융 합 공 학 부 화 학 공 학 전 공

요 약

리튬황 전지는 1,672mAh/g의 높은 이론용량 때문에 리튬이온전지의 대체품으로 많은 관심을 받고 있다. 하지만 리튬황 전지의 많은 장점에도 불구하고 사이클 불안정성, 낮은 황 함량, 기계적 스트레스 조건에서의 결함 등의 이유 때문에 플렉시블 리튬황 배터리의 상용화는 여전히 어려운 과제이다.

본 연구는 물리적 흡착과 화학적으로 기능화된 탄소 중간층을 통한 Li_2S_x 의 다기능 흡착 효과를 통해 우수한 장기 사이클 안정성을 나타내는 독립적인 황 양극 기반으로 한 고에너지밀도 플렉시블 리튬황 전지를 제안한다.

전기전도성의 섬유 CNT를 사용해 만든 황 양극은 빠른 전기화학반응을 위한 경로를 제공하고 고로딩을 지원하고 다공성 구조를 통해 액체전해질에 대한 높은 흡윤성을 가능하게 한다. 화학적으로 기능화된 탄소 중간층은 물리적인 흡착과 Li_2S_x 와 원소 인과의 강력한 상호작용을 통한 이중 흡착 효과를 이용해 음극 측으로의 Li_2S_x 확산을 방지하는 데 필수적인 역할을 한다. 이러한 기능을 통해 유연한 리튬황 전지는 높은 에너지밀도($\approx 387\text{Wh/kg}_{\text{cell}}$)와 100cycle이상의 장기 사이클 안정성 및 높은 기계적 유연성을 달성했다.

영문초록

Multifunctional Separator for Suppressing Lithium Polysulfide Dissolution in Flexible High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries

Jeong-Won Hong

Department of Chemical Engineering, the Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Lithium-sulfur(Li-S) batteries have attracted a lot of attention as a replacement for lithium-ion batteries(LIB) because of their extraordinarily high capacity of 1,672mAh/g. However, it remains a formidable challenge to commercialize flexible Li-S batteries despite the numerous advantages of Li-S batteries owing to cycle instability limitations, low S loading values, and mechanical failure under stress conditions.

Herein, we propose high-energy-density flexible Li-S batteries based on a freestanding and high-S-loading cathode, which show excellent long-term cycling stability via the multimodal capture effects of Li_2S_x through physical traps and chemically functionalized carbon interlayers on a commercial separator.

The S cathode created by using a conductive fibrous carbon nanotubes provides an efficient electrical conducting pathway for a fast electrochemical reaction, supports high-S-loading, and achieves high wettability to liquid electrolytes owing to the efficient absorption of their porous structure. The S cathodes were assembled in a Li-S battery with phosphorous(P)-doped microporous and mesoporous carbon complex interlayers. The chemically functionalized carbon interlayer plays an essential role in preventing Li_2S_x diffusion to the anode side through dual-capturing effects via physical trapping and strong interaction between Li_2S_x and elemental P. With these features, the flexible Li-S batteries achieved a high energy density ($\approx 387\text{Wh/kg}_{\text{cell}}$), long-term cycle stability of at least 100 cycles, and high mechanical flexibility.

I. 서론

리튬이온전지(lithium ion batteries: LIBs)를 기반으로 한 재충전 가능한 전지는 고에너지밀도, 장기 수명 안정성으로 인해 여러 전자기기 및 전기차(electric vehicle: EV)에서 널리 사용되고 있다.^[1] 이러한 리튬이온전지는 휴대용 전기화학 에너지 저장을 위한 여전히 주요 선택지이다. 그러나 휴대용 전자기기에 대한 장기적 요구 사항을 모두 충족할 수 있는지는 확실하지 않다. 다양한 휴대용 스마트 기기들은 고속 데이터 처리, 소셜 커뮤니케이션, 엔터테인먼트, 비디오 스트리밍 서비스, 실시간 건강 모니터링 및 GPS 네비게이션 시스템과 같은 다양한 기능을 수행하도록 설계되었다. 이러한 기기들은 더 많은 전기 에너지를 필요로 한다. 게다가, 주요 전자 제조업체들은 2021년 소비자 전자제품 전시회에서 공개된 바와 같이 고성능과 자유로운 형태(유연하고, 접을 수 있고, 심지어 말릴 수 있는 기능 등)를 가진 최첨단 스마트 기기들을 출시하고 있다. 이러한 혁신적인 기술 트렌드에 맞춰 미래의 에너지 저장 장치 및 시스템은 기계적으로 유연하고 가벼워야 하며, 기계적인 응력 조건 하에서도 높은 전기화학적 성능과 높은 안정성을 제공해야 한다.

리튬이온전지의 사용이 제한되는 이유는 기계적 변형 조건에 노출되었을 때의 불안정한 전기화학적 성능과 높은 화재 가능성 때문이다. 또한 상대적으로 낮은 에너지밀도로 인해 유연한 전자기기에서의 사용이 제한되고 있다.^[6-8] 그래서 차세대 전자기기는 높은 에너지 밀도와 기계적 유연성을 갖는 새로운 종류의 재충전 가능한 전지가 필요하다. 현재 리튬이온전지를 대체하기 위해 개발 중인 다양한 고급 배터리 중에서 리튬황 전지는 경제적으로 실현 가능하며, 비독성이고, 양극에 사용할 수 있는 천연 자원이 풍부하여 유망한 후보이다.^[2] 원소 황(Sulfur: S)으로 이루어진 양극(S₈)은 전기화학 반응이 완전히 진행될 때 매우 높은 이론 용량인 1672 mAh g⁻¹을 갖고 있다.^[3,4] 이는 리튬이온전지에 사용되는 활물질인 리튬 니켈

코발트 망간 산화물 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$: NCM)^[5], 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$: NCA)^[6], 및 리튬 철 인산염 (LiFePO_4 : LFP)^[7]의 이론 용량과 비교했을 때 약 10배 더 크다. 따라서 평균 운전 전압이 Li/Li^+ 대비 2.2 V인 경우, 리튬황 전지는 약 2600 Wh kg^{-1} 의 특정 에너지 밀도를 보인다.^[2-4]

리튬황 전지는 이론적으로 고용량 및 고에너지 밀도를 가지고 있지만, 다양한 문제로 인해 만족스럽지 않은 성능을 제공한다. 이러한 문제에는 황 양극의 전기 전도도가 낮은 것, 황(S_8)과 황화리튬(Li_2S) 간의 큰 부피 변화, 덴드라이트 성장, 전해질 내에 용해된 리튬폴리설파이드(Li_2S_x)로 인한 셔틀 현상 등이 포함된다.^[8-10] 리튬황 전지의 다양한 구성 요소 중에서 원소 황과 양극은 전기화학적 성능을 결정하는 가장 중요한 재료이다. 따라서, 미세 다공성 및 중공성 탄소^[11], 계층 구조를 가진 황 전극^[12], 코어-셸 중공 나노구조^[13, 14], Li_2S 코어-탄소 셸 전극 캡슐화^[15], 다양한 고체 및 분자 (황 입자, 도전재, 집전체 및 폴리설파이드)와 강한 접착력을 가지는 바인더^[16], 전도성 고분자^[17]와 같은 황 양극에 대한 합리적인 설계가 높은 활물질의 로딩을 실현하고, 전도성을 증가시키며, 황을 캡슐화하고, 폴리설파이드 용출을 억제하는데 크게 기여할 수 있다. 황과 탄소 기반의 전도성 첨가제의 단순한 혼합물은 초기에 황의 이용률을 향상시킨다. 그러나 전도성 다공성 구조는 탄소 기반 물질과 폴리설파이드 간의 약한 상호작용으로 인해 전해질 내에서 용해된 폴리설파이드를 완전히 억제하지 못한다.^[18] 이는 주기적인 충전-방전 반응 동안 전기화학적 성능의 상대적으로 빠른 감소로 이어진다. 황을 고정시키기 위해 황과 Li_2S_x 사이에 강한 상호작용을 유도하는 화학적인 접근 방법은 물리적인 구속 방법의 대안으로 사용될 수 있다.^[19]

일반적인 황 양극은 집전체 위에 슬러리 기반 캐스팅 방법을 통해 제조된다.^[20, 21] 그러나 이는 금속 집전체가 비활성 구성 요소이기 때문에 고에너지 밀도를 달성하기에 적합하지 않다. 이로 인해 전지의 중량에 대한 에너지 밀도가 크게 감소한다. 알루미늄(Al) 호일과 같은 금속 호일 위에 니

켈(Ni)을 코팅하여 황의 비활성성을 줄일 수 있으며, 이는 황의 이용률을 향상시킨다.^[22] 그러나 유연한 전지는 구부리는 조건에서 작동해야 하며, 이로 인해 활물질 층이 집전체에서 벗겨지고 전극이 파괴될 수 있다.^[23] 따라서 유연하거나 접을 수 있는 리튬황 전지에서는 집전체의 사용을 피해야 한다. 왜냐하면 기계적인 응력 조건에서 활물질이 쉽게 집전체에서 분리될 수 있기 때문이다.^[14, 24] 이러한 문제를 해결하기 위해 이전 연구에서는 집전체가 없는 독립형 황 양극을 설계하여 리튬황 전지의 성능을 개선했다.^[25] 이러한 방법에는 독립형 이중층 탄소-황(carbon-sulfur) 양극^[26], 황 증기 증착을 통한 탄소 나노섬유(carbon nanofiber: CNF)-황 복합체^[27], 미세 다공성 활성 탄소 섬유에 용해된 원소 황의 침투^[28], 탄소 두 개 층 사이에 황을 삽입^[29], 그리고 그래핀 형광과 알루미늄 코팅 조직지의 다중 적층 재활성 층^[30] 등이 포함된다. 앞서 언급한 문제를 극복하기 위해 상당한 노력이 기울여졌음에도 불구하고, 유연한 리튬황 전지의 상업화는 주기적인 안정성 제한, 낮은 황 로딩값 및 응력 조건 하에서의 기계적인 결함으로 인해 여전히 큰 도전으로 남아있다.

본 논문에서는 상용 분리막 상의 물리적이고 화학적으로 기능화된 탄소 중간층을 통한 리튬폴리설파이드의 다중 억제 효과로 우수한 장기 수명 안정성을 나타내는, 독립형 및 고로딩 황 양극을 기반으로 한 고에너지밀도의 유연한 리튬황 전지를 제안한다. 탄소 나노튜브(carbon nanotubes: CNTs)를 기반으로 한 전도성 섬유 형태의 구조물을 사용하여 무거운 금속 집전체와 고분자 바인더 없이 독립형 황 양극을 제조했다.^[8-10] 이 양극은 빠른 전기화학 반응을 위한 효율적인 전기 전도 경로를 제공하며, 황 고로딩을 지원하고 다공성 구조의 효율적인 전해질 흡수로 인한 높은 습윤성을 달성한다.^[31] 황 양극은 인(phosphorus: P)-도핑된 미세 다공성 및 중공성 탄소 복합 중간층으로 리튬황 전지에 조립되었다. 화학적으로 기능화된 탄소 중간층은 물리적 억제와 황 원소와의 강한 상호작용을 통한 이중 포획 효과를 통해 리튬폴리설파이드의 음극 측으로의 확산을 방지하는 중요한 역할을 한다.^[8] 이러한 특징으로 인해 유연한 리튬황 전지는 높은

에너지 밀도 ($\approx 387 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$), 최소 100회의 장기 수명 안정성 및 높은 기계적 유연성을 달성했다. 파우치형 리튬황 전지는 가벼운 무게와 고에너지 밀도의 재충전 가능한 배터리 시스템에 통합되어, 공기 드론과 착용 가능한 스마트 기기와 같은 자유로운 형태 요소를 갖춘 제품에 사용될 수 있다. 같은 무게에서 기존 리튬이온전지 팩을 사용한 것과 비교하여 더 긴 작동 시간(약 5배)이 관찰되었다. 마지막으로, 독립형 황 양극을 기반으로 한 유연한 리튬황 전지 개발에 있어 이전에 보고된 것들 중에서 가장 높은 에너지 밀도를 실현했다.



II. 이론적 배경

리튬황 전지(Lithium-sulfur battery)는 리튬(Lithium)과 황(Sulfur)을 주요 화학물질로 사용하는 전지이다. 리튬황 전지는 최근 연구와 개발이 진행되고 있는 차세대 전지 기술 중 하나로 간주된다. 이전에 사용되던 리튬이온 전지와 비교하면 높은 에너지 저장 용량과 낮은 재료 비용, 그리고 친환경적인 특성을 가지고 있어 큰 관심을 받고 있다.

리튬황 전지의 동작 원리는 리튬이온전지와 약간 다르다. 리튬이온전지에서는 리튬 이온이 양극과 음극 사이를 오가며 전하를 이동시키는 반면, 리튬황 전지에서는 리튬 이온이 양극에서 음극으로 이동하면서 황과 반응하여 Li_2S 를 생성한다. 이후 충전 시, 리튬 이산화물이 역으로 분해되고 리튬과 황으로 재생된다. 리튬황 전지의 가장 큰 장점 중 하나는 높은 에너지 저장 용량이다. 황은 매우 가벼우면서도 높은 에너지 밀도를 가지고 있어, 단위 무게당 많은 양의 에너지를 저장할 수 있다. 또한, 리튬황 전지는 리튬이온전지와 비교하여 재료 비용이 상대적으로 저렴하다. 리튬과 황은 지구상에서 풍부하게 존재하는 자원으로, 생산 및 확보 비용이 낮아지는 경향이 있다. 이는 전기 자동차 등 대용량 에너지 저장 시스템에 적용할 때 경제적인 이점을 가져다 줄 수 있다.

하지만 황이 전하를 이동시키는 과정에서 전기화학적 반응이 복잡하며, Figure 2에서처럼 리튬과 황 사이의 중간 생성물인 리튬폴리설파이드는 전지 내부에서 상호작용하거나 이동할 수 있어 전지의 수명과 성능을 저하시킬 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 전해질 및 양극 구조 개선 연구가 활발히 이루어지고 있다. 리튬황 전지는 현재 연구 단계에서 상용화 단계로 전환되기 위해 몇 가지 기술적인 도전과제를 극복해야 한다. 그러나 그 높은 에너지 저장 용량과 저렴한 재료 비용으로 인해, 대규모 에너지 저장 시스템 및 이동식 전력 저장장치 등에 적용되어 기존 전지 기술을 대체하는 가능성이 높다고 평가되고 있다.

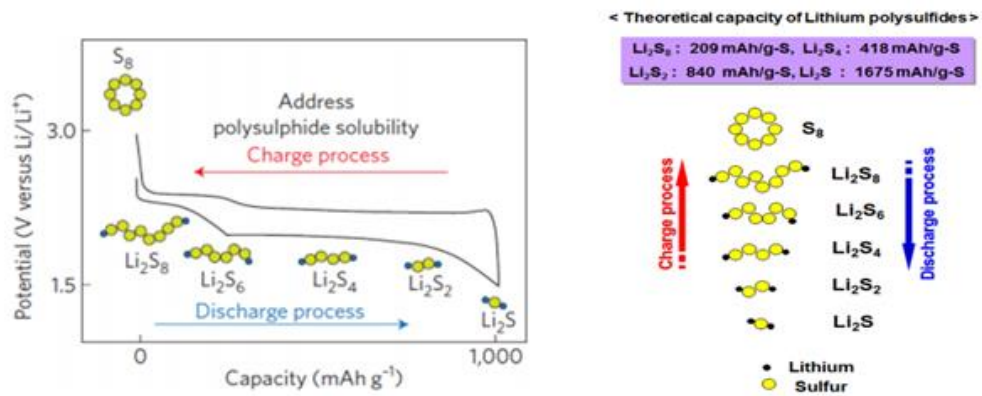


Figure 1. Lithium sulfur battery : Discharge and charge process^[35]

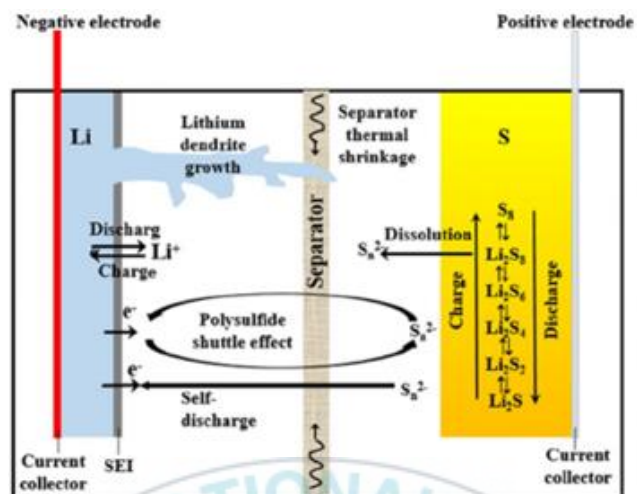


Figure 2. Schematic image of Shuttle effect and Lithium dendrite^[45]

III. 연구 방법

1. 탄소나노튜브 기반 황 양극 제작

황 분말(<99%, Sigma-Aldrich, USA)을 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNTs, 직경 = 9.5 nm, Nanocyl, Belgium) (S:MWCNT = 7:3 wt%)와 에탄올에 볼밀링하여 혼합하였다(450rpm, 30분, 5cycle). 여과 후 에탄올을 제거하고 얻어진 MWCNT@S 혼합물을 진공 오븐에서 24시간 동안 70℃에서 가열하여 갇힌 용매를 제거한 다음 원소 S의 CNT 네트워크로의 용융 확산을 위해 155℃에서 2시간 동안 가열하였다. 준비된 MWCNT@S는 SWCNT 분말 및 용액(nepes, 한국)과 혼합되었으며, SWCNT 분말은 10분 동안 볼 밀링을 통해 H₂O에 분산되었다. 그런 다음 진공 여과하고 진공 오븐에서 24시간 동안 60 ° C에서 건조했다. 제어된 필름 두께(로딩 값에 따라 150–350 μm)로 탄소나노튜브 기반의 유연한 황 양극을 얻었다.

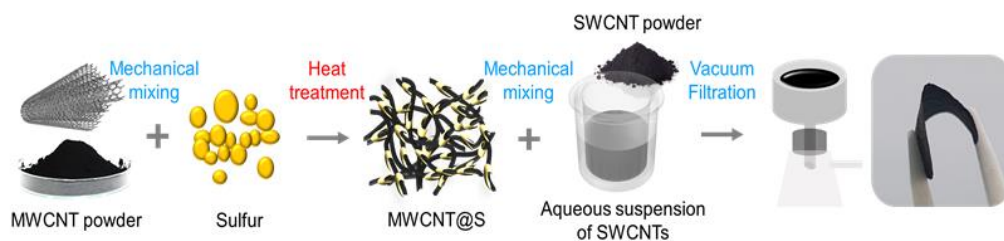


Figure 3. Schematics of the CNT-based high-S-loading cathode preparation process, and a digital camera image of the flexible freestanding S cathode



2. 인 도핑된 탄소 및 인 도핑된 탄소 코팅 분리막 제작

인 도핑된 탄소는 간단한 기상 증착법을 통해 제조되었다. SPB(Super-P Carbon Black) 및 YP(Active Carbon)와 같은 두 가지 유형의 탄소 재료는 기계적 볼 밀링을 통해 7:3 중량 비율로 혼합되었다. 펠렛 형태의 NaPO_2H_2 (Sigma-Aldrich, USA) 10g을 준비한 후 탄소재와 펠렛을 각각 직렬로 연결된 두 개의 다른 열처리 챔버에 배치하였다. 여기서 열처리 장치에는 첫 번째 튜브에서 두 번째 튜브의 탄소 혼합물로 P 증기를 운반하는 Ar 가스 캐리어가 있다. 증착 공정을 위해 탄소 혼합물이 포함된 열처리 튜브의 온도는 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 씩 점진적으로 증가했다. 온도는 600°C 에서 2시간 동안 유지되었고 NaPO_2H_2 튜브는 5°C min^{-1} 씩 증가한 다음 300°C 에서 2시간 동안 유지되었다. 기계적 혼합법으로 제조된 인 도핑된 탄소 혼합물(YP@SPB@P)을 PVDF(Solvay Corp., Belgium) 기반 고분자 바인더와 8:2의 중량 비율로 혼합하여 슬러리를 만든다. 이 슬러리를 PE 분리막 (W-Scope, Tokyo, Japan) 위에 약 $30\mu\text{m}$ 의 필름 두께로 캐스팅 후 50°C 에서 12시간 동안 건조하였다.

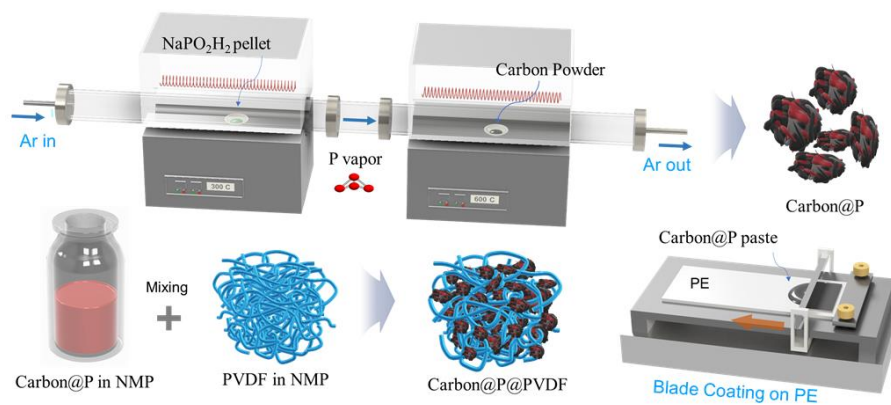
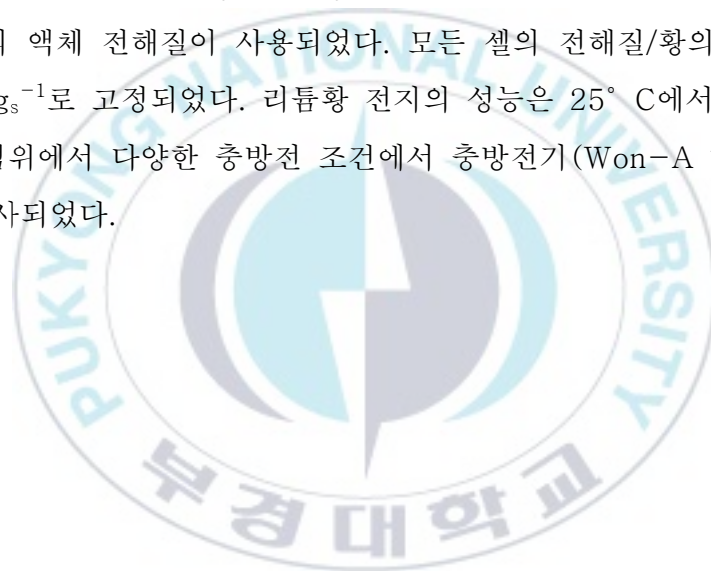


Figure 4. A process flow for the P-doped carbon composite with a polymer binder(Carbon@P@PVDF) and its solution-based blade coating on a PE membrane

3. 전기화학적 평가

CR2032형 코인 및 파우치 타입 리튬황 전지를 전기화학적 평가에 사용하였다. 파우치 타입 전지의 양극, 음극, 분리막의 크기는 각각 (30×50), (32×52), (35×55) mm×mm이다. 알루미늄 호일은 탄소 페이스트로 양극 측면에 부착되었고 구리 호일은 롤 프레스 기계를 사용하여 음극 측면에 연결되었다. 100 μ m의 Li 금속과 1wt% LiNO₃ 첨가제가 들어간 1M lithium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (LiTFSI) in DOL:DME = 1:1 (v/v)의 액체 전해질이 사용되었다. 모든 셀의 전해질/황의 비율(E/S)은 10mL g_s⁻¹로 고정되었다. 리튬황 전지의 성능은 25° C에서 1.8~2.8 V의 전위 범위에서 다양한 충방전 조건에서 충방전기(Won-A Tech)를 사용하여 조사되었다.



4. 특성 평가

X-ray diffraction(XRD, X'Pert PRO MPD, PANalytical) 및 Thermo-gravimetric analysis(TGA, SDT Q600, TA Instruments)를 통해 MWCNT@S의 구조 및 물리화학적 특성을 조사하였다. 전극의 표면 및 단면 형태는 Energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS)와 함께 Field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM, S-4800, Hitachi)로 특성화되었다. DOL/DME에서 Li_2S_x 의 용해는 UV-visible 흡수 분광법(V-770, Jasco)을 사용하여 분석되었다. 50회 충전/방전 사이클 후, 리튬황 전지를 분해하고 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, ESCALAB250, VGScientific)을 사용하여 Li 금속 음극 및 분리막(음극면) 표면을 조사했다. XPS 분석은 1 eV s^{-1} 의 단계 크기로 0에서 1400 eV의 결합 에너지 사이에서 수행되었다. X-ray 소스의 분석 전압과 방출 전류는 각각 15 kV와 10 mA였다.

IV. 연구 결과

1. 고로딩 황 플렉시블 양극

유연한 고에너지밀도 리튬황 전지를 개발하려면 금속 집전체와 폴리머 바인더 없이 독립형 양극을 준비해야 한다. 본 연구에서 MWCNT 및 S 분말(MWCNT@S)은 S 및 MWCNT를 혼합한 다음 고에너지 볼밀링 및 155° C에서 2시간 동안 열처리하여 원소 S의 섬유질 CNT 네트워크로의 용융 확산을 통해 준비되었다.^[11, 31] 용융 공정 중에 나노 크기의 두꺼운 S 층이 MWCNT 표면에 균일하게 형성되었다.

Figure 5에서 나타낸 것처럼 MWCNT@S 복합체의 형성은 XRD 분석을 통해 검증되었으며, MWCNT와 원소 S의 결합된 회절 피크가 확인되었다. 탄소나노튜브 수용액과 분말형 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 및 MWCNT@S를 기계적 볼 밀링을 통해 혼합했다. 복합 황 양극은 진공 여과 후에 최종적으로 준비되었다.^[9, 10, 32] 실험 섹션에는 준비 방법에 대한 세부 사항이 포함되어 있다.

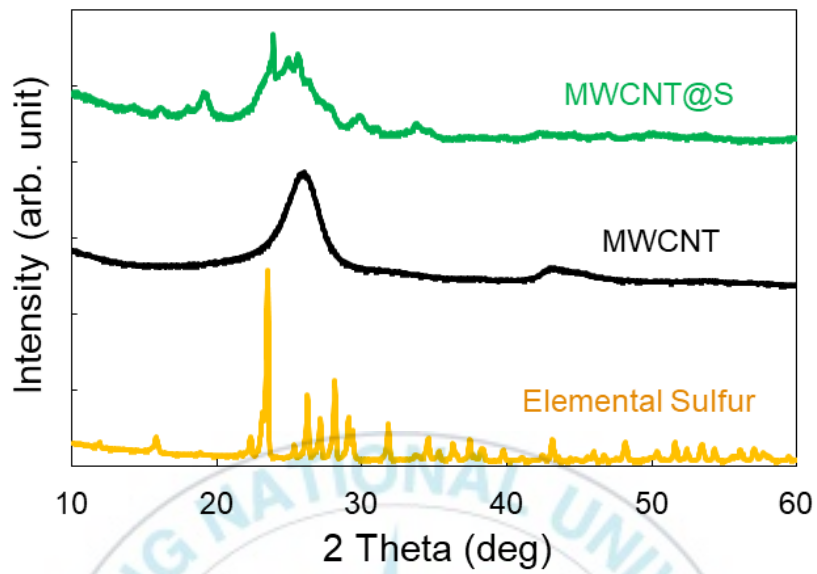


Figure 5. X-ray diffraction patterns of the elemental S, pristine MWCNT, and MWCNT@S films

Figure 6의 디지털 카메라 이미지는 기계적 유연성이 높은 독립형 탄소 나노튜브 기반 황 양극을 보여준다. 또한 SEM 이미지는 잘 분포된 MWCNT@S 활물질과 SWCNT 전도성 첨가제가 균일한 조성을 가지고 있음을 보여준다. SWCNT는 일반적으로 우수한 전기적, 기계적 특성을 나타내지만 강한 반데르발스 상호작용으로 인해 SWCNT의 고농도 및 용융 확산 공정에서 안정적인 분산을 거의 얻지 못했다. 더욱이, SWCNT 자체는 여전히 상업용 배터리 시스템에 적용하기에 경쟁력 있는 가격이 아니다. 따라서 본 연구에서는 두 가지 유형의 CNT를 자립형 및 고로딩 황 양극의 도전재로 사용했다. MWCNT는 SWCNT보다 준비가 쉽고 저렴하기 때문에 활물질의 고로딩이 가능하고, SWCNT는 주로 전도성이 높은 3D 네트워크를 형성하여 높은 황 로딩($\approx 10.2 \text{ mg cm}^{-2}$)에서도 높은 방전율을 나타낼 수 있도록 돕는다.^[31, 33] 또한, 직경이 다른 제안된 재료(MWCNT 및 SWCNT)의 계층 구조는 모세관 작용을 제공하여 전해질에 대한 습윤성을 증가시켜 낮은 E/S 비율을 가능하게 한다.^[34] 로딩 값 제어에 따르면 CNT 기반 황 양극은 $150\text{--}350 \mu\text{m}$ 의 목표 두께에서 높은 황 로딩 값을 얻을 수 있다. 따라서 황 양극의 이러한 구조적 고유성은 리튬황 전지에 대해 높은 유연성과 상당히 향상된 전기화학적 성능을 제공한다.

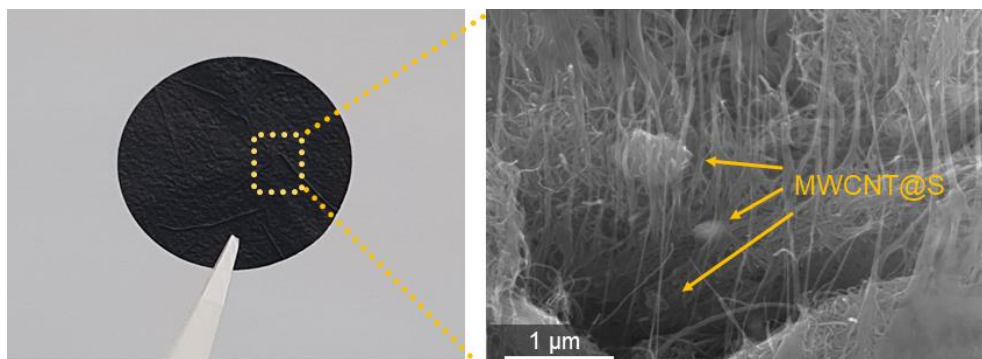


Figure 6. Digital camera image of the CNT-based free-standing S cathode, and scanning electron microscopy (SEM) image of the CNT-based S cathode, showing that the MWCNT@S are well-distributed in the cathode and 3D fibrous network formed an electrical conduction pathway

2. 인 도핑된 탄소 중간층

Figure 7는 CNT 기반 독립형 황 양극과 인 도핑 탄소 중간층으로 구성된 유연한 리튬황 전지 구조의 개략도를 보여준다. Li_2S_x 는 전해질에 용해되며 순수한 폴리에틸렌(PE) 멤브레인을 사용하여 음극 측으로 쉽게 퍼질 수 있다. 이는 셔틀 효과 및 Li_2S 패시베이션 층의 형성으로 알려져 있으며, 이는 리튬황 전지의 전기화학적 성능 저하를 유발한다. 따라서 다양한 유형의 탄소 재료 표면의 계층적 기공 구조에 Li_2S_x 를 물리적으로 포획하고 원소 인과 Li_2S_x 사이의 화학적 상호작용을 통해 효과적으로 Li_2S_x 를 흡착하기 위해 PE 분리막에 인이 도핑된 탄소 복합 중간층을 준비했다. 특히 기능성 중간층은 카본블랙(SPB)과 활성탄(YP)으로 구성된 두 종류의 탄소소재를 혼합한 것이다. 최근 연구에서는 Li_2S_x ($2 < x \leq 8$)의 크기가 $> 0.8 \text{ nm}$ 이고^[37] 폴리설파이드는 크기가 $< 0.9 \text{ nm}$ 인 기공을 투과할 수 없다고 추정했다.^[38, 39] 이러한 이유 때문에 Li_2S_x 확산을 억제하기 위한 중간층으로 사용할 탄소 재료를 선택하는 것은 중요하다.

pore size 분포 분석에서 YP의 기공 크기는 $0.5 \sim 4 \text{ nm}$ 이고 SPB의 기공 크기는 $40 \sim 100 \text{ nm}$ 이다. 국제순수응용화학연맹(International Union of Pure and Applied Chemistry)에 따르면 YP는 주로 미세기공과 중간기공으로 구성되는 반면 SPB는 대부분 거대기공으로 구성된다. 특히, 다른 탄소 재료의 다양한 기공 크기는 리튬황 전지에서 다른 기능을 갖는다. 활물질의 용출 억제는 일반적으로 기공 크기가 증가함에 따라 감소하는 반면 이온 수송은 향상된다.^[40] 따라서 YP의 미세기공은 폴리설파이드의 캡슐화를 위한 공간 구속 효과가 있었고, 중간기공은 주로 활물질의 고로딩에 기여하고 반응 중 부피 팽창을 완화하는 데 사용되었다. SPB의 거대기공은 이온 수송을 지원하기 위해 전해질 저장에 사용되었다.^[40] 따라서 다양한 기공 크기 분포를 특징으로 하는 두 가지 유형의 탄소 구성 요소를 포함하는 계층적 구조는 황에 대한 높은 저장 용량과 전해질의 침투를 개선

할 수 있는 많은 수의 접근 가능한 산화환원 사이트를 얻기 위해 특별히 설계되었다.^[37] SPB의 작은 입자 크기는 상대적으로 평균 입자 크기가 큰 YP 사이의 자유 공간을 동시에 채운다.^[26, 36, 39, 41, 42]

제작된 코팅 분리막을 FE-SEM 및 SEM-EDS 분석을 통해 확인하였다. (Figure 9) SEM-EDS 이미지는 분리막의 상단 표면과 단면 측면 모두에서 균열이나 결함이 없음을 나타낸다. 또한, EDS 분석의 원소 매핑 이미지는 분리막에 원소 인이 균일하게 분포되어 있음을 보여준다.



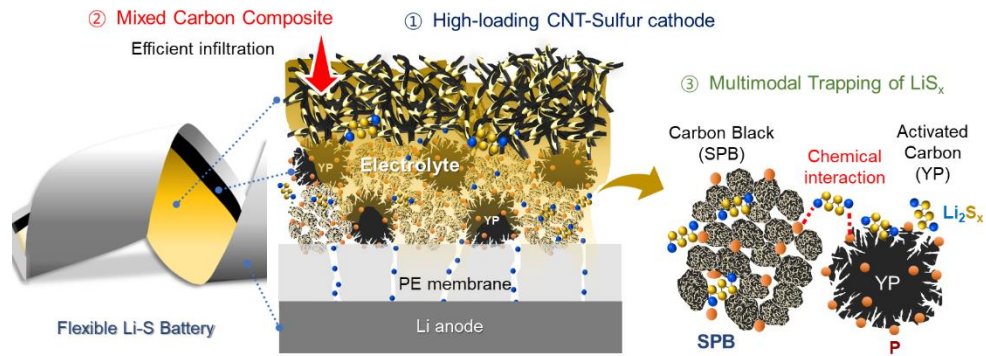


Figure 7. Structures of the flexible Li-S batteries and infiltration behavior of the liquid electrolyte on a PE membrane

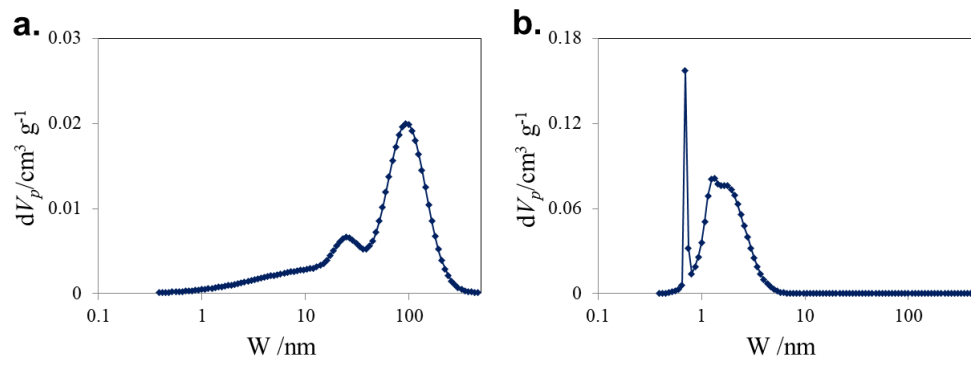


Figure 8. The pore size distribution plot of (a) SPB and (b) YP



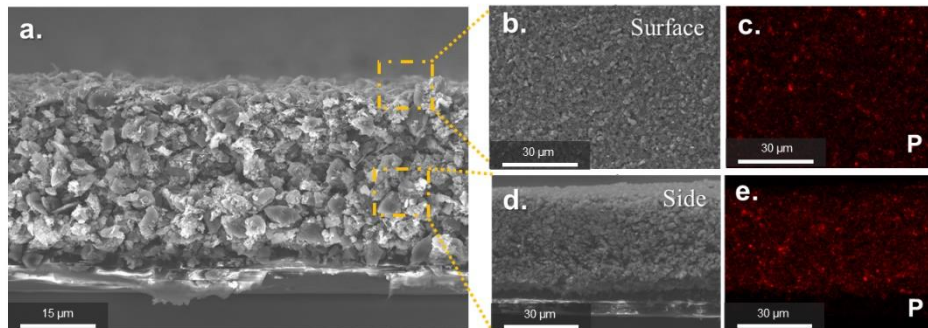


Figure 9. a) Cross-section SEM images of the P-doped carbon interlayer (thickness = 30 μm). b, d) Their SEM images and c, e) EDS mapping images for the analysis of the distribution of elemental P in the surface and side-section, respectively

고농도의 Li_2S_x 에 대한 화학적으로 기능화된 탄소의 흡착 효과를 확인하기 위해 UV-vis 흡수 분광법을 수행했다(Figure 10). DOL:DME = 1:1 (v/v) 비율에서 Li_2S_8 의 폴리설파이드 용액(0.01 M)을 준비했다. 깨끗한 SPB 및 YP와 같은 다양한 유형의 탄소 재료와 인이 도핑된 것(SPBP@P 및 YP@P)을 동일한 무게로 각 용액에 첨가했다.^[31, 43] 각 용액의 색상을 관찰하고 UV-vis 흡수 프로파일에서 특징적인 흡수 피크를 확인했다. Figure 10의 삽입 이미지에서 볼 수 있듯이 초기 Li_2S_x 용액은 짙은 노란색을 띠며 UV-vis 흡수 스펙트럼에서 약 560nm에서 S_8 피크가 관찰되었다. YP 황성탄을 함유한 Li_2S_x 용액의 경우 24시간 후 색상이 옅은 노란색으로 변했다. 황성탄 자체는 미세기공과 중간기공으로 인해 특정 폴리설파이드 흡착 능력을 가졌다.^[4, 21, 44] 그러나 약 420 nm에서 Li_2S_4 종에서 발생하는 상당히 큰 피크 강도는 DOL:DME에서 더 짧은 길이의 폴리설파이드(예: Li_2S_4 종)의 용해 결과로 여전히 관찰되었다. 이 결과는 Li_2S_x 의 부분적인 흡착 효과를 나타내지만, YP만으로는 충분한 트래핑을 달성할 수 없었음을 나타낸다. 반대로, 인 도핑된 SPB(SPBP@P, 24h) 및 인 도핑된 YP(YP@P, 24h)는 모두 Li_2S_x 를 완전히 포착했다. 폴리설파이드 용액은 투명한 색상으로 바뀌었고 Li_2S_x (420nm에서 Li_2S_4 및 470nm에서 Li_2S_6)로부터 특징적인 피크 없이 일관된 흡수 스펙트럼을 나타냈다.

또한 탄소재료(SPBP와 YP)는 기공 크기가 다른 고다공성 구조를 가지므로 이러한 구조적 특징이 모세관 작용을 유도하여 액체 전해질의 침투를 촉진한다.^[34] 인 도핑된 탄소 중간층의 습윤성을 측정하기 위해 DOL:DME = 1:1 (v/v) 용매 한 방울을 분리막에 떨어뜨린 직후 관찰을 통해 접촉각을 얻었다. Figure 11에서 볼 수 있듯이 인 도핑된 탄소 중간층이 있는 PE 분리막은 12.2° 의 평균 각도를 특징으로 하는 원래 PE 분리막과 비교하여 약 7.5° 의 더 작은 평균 접촉각을 가졌다. 이 결과는 인 도핑된 SPBP 및 YP 탄소 중간층이 PE 분리막의 습윤성을 향상시킬 수 있으며, 이는 높은 이온 전도도로 우수한 전기화학적 활성에 기여함을 보여준다.

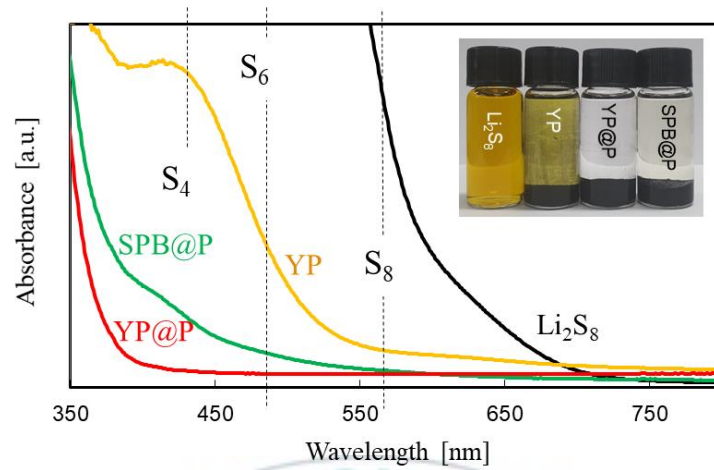


Figure 10. UV-vis absorption profiles of the Li_2S_x solutions, inset: digital camera image of the Li_2S_8 solutions before and after being maintained at room temperature for 24 h, with the insertion of different types of carbons (i.e., pristine YP, P-doped YP (YP@P), and P-doped SPB (SPB@P))

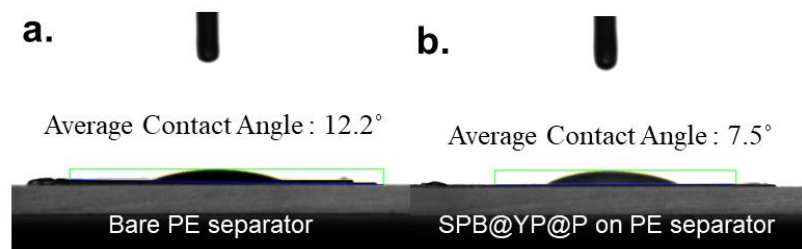


Figure 11. Contact angle measurement of the liquid electrolyte on a) bare PE and b) YP@SPB@P-coated PE separators



Figure 12a–c는 셔틀 효과 억제를 간단하게 시각화하기 위해 H형 셀을 사용한 간단한 실험을 보여준다. 상용 PE 분리막을 통한 Li_2S_x 의 셔틀 효과를 방지하는 인 도핑된 탄소 중간층의 효과를 확인하였다. 동일한 PE 분리막을 리튬폴리설파이드 용액(오른쪽, DOL/DME의 0.1M Li_2S_8 용액 = 1/1 (v/v))과 순수한 용매 혼합물(왼쪽, DOL/DME = 1/1 (v /v)), 여기서 탄소 코팅된 표면은 Li_2S_8 용액 방향인 오른쪽을 향하고 있다. 12시간 후, 순수한 PE 분리막과 SPB와 YP 탄소 재료의 단순한 혼합물(YP@SPB)이 코팅된 PE 분리막은 Li_2S_x 의 확산으로 인해 색이 점차 적갈색으로 변했다. 대조적으로, 인 도핑된 탄소(YP@SPB@P)로 코팅된 PE 분리막은 Li_2S_x 의 성공적인 억제로 인해 눈에 띄는 색상 변화를 보이지 않았다.^[31, 46] 이는 활성탄과 카본 블랙의 미세기공과 중간기공을 통한 1차 물리적 흡착의 기여뿐만 아니라 원소 인과 Li_2S_x 사이의 2차 강한 화학적 상호작용에 기인할 수 있다. 인과 Li_2S_x 사이의 루이스산 기반 화학적 상호작용은 화학적 상호작용을 통한 Li_3PO_4 의 형성을 통해 P–S와 Li–P 결합의 결과로 셔틀 효과를 방지했다.^[36] Carbon@P@PVDF 중간층의 형태학적 및 화학적 특징을 기반으로, 탄소 복합체의 계층적 미세/중간/거대기공 구조와 잘 분포된 인 원소 도핑은 높은 S-로딩 값에서 S 캐소드로부터 다량의 Li_2S_x 가 용해되었음에도 불구하고 Li_2S_x 용출을 효율적으로 억제했다.

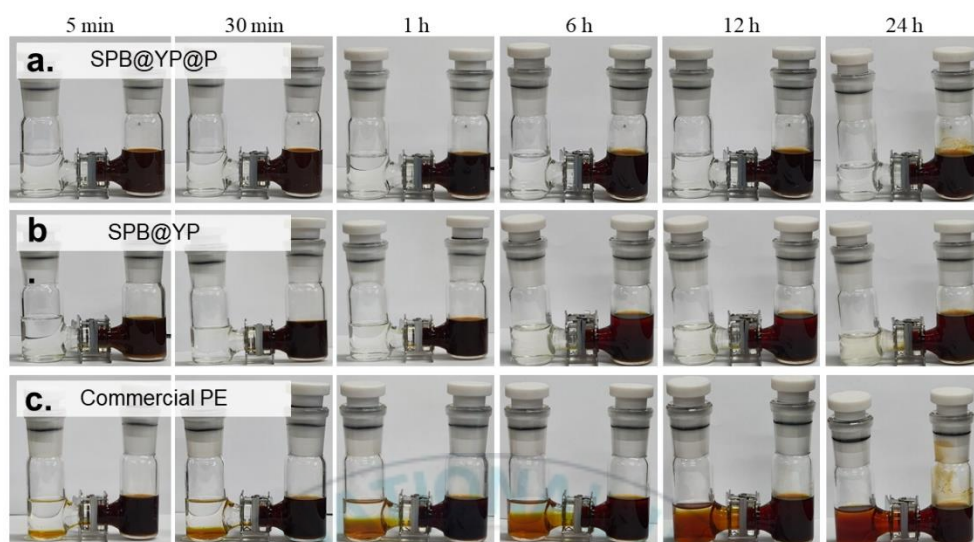


Figure 12. Photographs showing the diffusion properties of the Li_2S_x solution through the various separators. a) The P-doped carbon complex on PE (YP@SPB@P), b) mixed activated carbon and carbon black composite without P-doping on PE (YP@SPB), and c) a bare PE separator without a carbon coating (PE)

3. 인 도핑된 탄소 중간층의 다기능 억제 효과

Figure 13a, b는 PE 분리막에 인 도핑된 탄소 중간층이 있거나 없는 50번째 충전/방전 주기 후 분해된 리튬황 전지의 디지털 카메라 이미지를 보여준다. YP@SPB@P 탄소 중간층은 PE 분리막을 통해 Li_2S_x 의 확산을 효과적으로 억제했다. 따라서, 분리막의 음극 측면과 Li 금속 음극은 모두 Li_2S 패시베이션 층의 증착 없이 깨끗한 상태를 보여주었다. 대조적으로, 탄소 중간층이 없는 전지는 Li_2S_x 확산으로 인해 음극 표면에 바람직하지 않은 색상 변화 및 침전물을 나타냈다. 분리막(음극 쪽)과 Li 금속 음극의 표면 상태를 FE-SEM 분석을 통해 추가로 조사했다. **Figure 13c-f**에서 볼 수 있듯이 탄소 층간 코팅 PE 분리막은 50회 충전/방전 주기 후에도 깨끗한 표면을 유지했다. 대조적으로 일반 PE 분리막은 패시베이션 층의 증착으로 인해 상당히 다른 형태를 가졌다. 또한, YP@SPB@P 탄소 중간층의 조합을 갖는 Li 금속 음극은 사이클링 테스트를 시작하기 전에 원래의 Li 금속과 거의 유사한 표면 상태를 나타냈다. YP@SPB@P 탄소 중간층 없이 일반 PE 분리막을 통한 Li_2S_x 의 확산은 비가역적인 고체 형성으로 인해 패시베이션층의 대량 증착을 초래했다.

인 도핑된 탄소 중간층이 보호막 형성 및 이온 전도도 감소에 미치는 영향을 시험하기 위해 전기화학적 임피던스 분광 분석을 수행하였다. 그림 **Figure 14a, b**는 첫 번째 및 50번째 방전 주기 후 전기화학 전지에 대한 Nyquist 플롯을 보여준다. 초기 방전 사이클 이후의 임피던스 프로파일에 서 코팅 분리막을 이용한 리튬황 전지는 일반 PE 분리막을 사용한 경우보다 상대적으로 낮은 저항을 나타냈다. 이러한 저항 값은 첫 번째 사이클에서 큰 차이를 나타내지 않았지만 인 도핑된 탄소 중간층의 흡착 효과는 50번째 방전 사이클 후 리튬황 전지에서 뚜렷하게 나타났다. **Figure 14b**에 도시된 바와 같이, 폴리설퍼이드 셔틀 현상이 인 도핑된 탄소 중간층 없이는 억제되지 않았기 때문에 저항이 상당히 증가하였다. 반면 리튬황

전지는 중간 탄소층을 도입한 후 저항 증가가 적으며 높은 이온 전도도를 유지하여 리튬황 전지 수명 안정성 향상에 크게 기여할 것으로 기대된다.^[41, 42, 47]

패시베이션 층의 결정 구조와 화학종은 각각 XRD(**Figure 15a, b**) 및 X선 광전자 분광법(XPS) 분석(**Figure 15c-f**)을 사용하여 확인하였다. 인도핑된 탄소 중간층을 갖는 Li 금속의 XRD 패턴은 50번째 방전 사이클 후 36° 및 52° 에서 특정 피크를 나타내었고, 이는 초기 Li 금속의 XRD 패턴과 일치하였다. 대조적으로 탄소 중간층이 없는 Li 금속 음극은 **Figure 15a**에서 빨간색 화살표로 표시된 43° , 44° 및 50° 에서 추가 피크를 나타냈다. 이러한 피크는 Li_2S_x 상에 할당되었으며 Li_2S_x 확산을 통해 Li 금속 표면에 패시베이션 층이 형성되었음을 나타낸다. 또한 XPS 분석은 인도핑된 탄소 중간층의 Li_2S_x 흡착 효과도 나타낸다.^[32, 36] YP@SPB@P를 사용한 PE 분리막은 일반 PE 분리막과 비교하여 162.3 및 163.9 eV 모두에서 무시할 수 있는 피크 강도를 나타냈다. 162.3 및 163.9 eV에서의 S $2p_{3/2}$ 피크는 각각 저차 리튬폴리설파이드($\text{Li}_2\text{S}_x(\text{II})$) 및 고차 리튬폴리설파이드($\text{Li}_2\text{S}_x(\text{I})$) 또는 원소 황을 나타내는 것으로 확인되었다.^[48, 49]

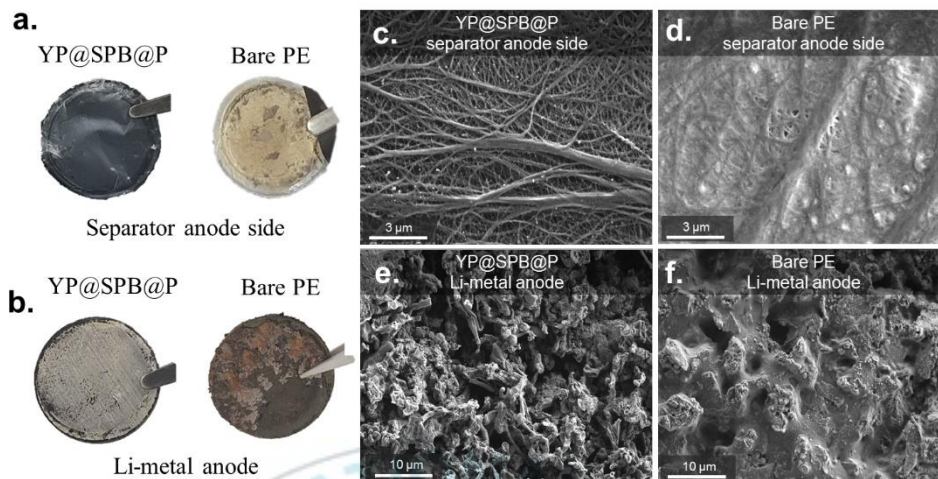


Figure 13. Photographs of the disassembled Li-S cells after 50 cycles: a) PE separator anode side with the YP@SPB@P interlayer-coated (left) and bare PE without a carbon coating (right), and b) Li metal anode with the YP@SPB@P-coated separator (left) and that with the bare PE (right). FE-SEM images of the PE membranes (anode side) after 50 cycles: c) with P-doped carbon interlayer and d) bare PE. FE-SEM images of the Li metal anodes after 50 cycles: e) with and f) without P-doped carbon interlayers on the PE membranes

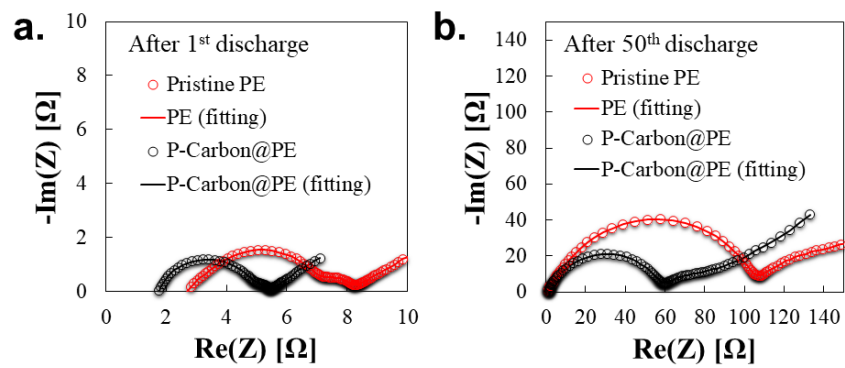


Figure 14. Nyquist plots of the Li-S cells representing the characterization of the electrochemical impedance spectra a) after the first and b) after 50 discharge cycles

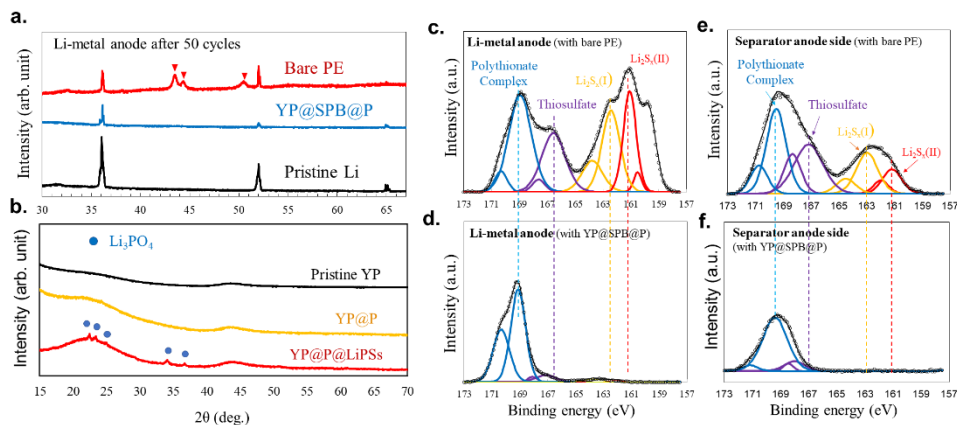


Figure 15. XRD patterns of the a) Li metal anodes after 50 cycles: pristine Li and those with bare PE and a P-doped carbon interlayer (YP@SPB@P) on the PE separator, b) PE separator sides after 50 cycles: pristine YP and P-doped active carbon (YP@P)-coated PE separators. XPS profiles of c, d) the Li metal anodes and e, f) PE separator anode sides c, e) without (bare PE) and d, f) with the incorporation of the P-doped carbon interlayer on PE

4. 리튬황 전지의 전기화학적 성능

리튬황 전지는 고차 형태의 S_8 을 저차 리튬폴리설파이드 및 Li_2S 로 변환하는 일련의 전기화학 반응을 통해 기능한다. Li_2S 는 거의 불용성이기 때문에, Li 금속 음극 표면의 Li_2S 절연층 형성은 활물질의 감소, 용량 감소, 사이클 안정성 저하 및 이온 전도도 감소로 인해 전기화학적 성능을 저하시킨다. 음극 측에 형성되는 패시베이션 층은 저항을 증가시키고 Li 금속 음극 산화를 가속화하여 리튬황 전지의 수명 안정성을 감소시키는 중요한 요소이다.^[32, 39, 41, 47, 49]

Figure 16는 1.53mA cm^{-2} 의 충전/방전 전류 밀도에서 리튬황 전지의 방전 용량 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency: CE)을 보여준다. 각 전지에는 일반 PE 분리막, YP@SPB@P 코팅 분리막, YP@SPB 코팅 분리막, YP 코팅 분리막을 적용하였다. 특히, YP와 인 도핑 없는 YP@SPB의 간단한 혼합물은 Li_2S_x 를 물리적으로 흡착하고 액체 전해질의 습윤성을 개선하도록 설계되었다. 모든 리튬황 전지가 대략 $1,200\text{mAh g}^{-1}$ 의 유사한 초기 방전 용량을 나타내었지만, 일반 PE 분리막을 가진 전지는 낮은 쿨롱 효율뿐만 아니라 10 사이클 직후에 용량이 급격히 감소했다. 리튬황 전지의 용량은 사용 가능한 총 충전량으로 정의할 수 있으며, 이는 배터리 내의 활물질량에 크게 의존한다. 전지에서 접근할 수 없는 내부 구성 요소가 전기화학적 성능에 영향을 미치기 때문에 용량 손실은 PE 분리막을 통한 폴리설파이드의 이동에 기인할 수 있다.

수명 안정성은 YP 중간층을 PE 분리막에 코팅한 후 향상되었지만 여전히 점진적인 충전 용량 감소와 감소된 쿨롱 효율을 보여 30번째 사이클 이후에 서틀 효과가 발생했음을 나타낸다. YP@SPB는 YP 탄소 중간층이 있는 전지와 비교하여 100회 이상 동안 방전 용량을 안정적으로 유지하여 더 나은 순환 안정성에 부분적으로 기여한다. 그러나 단순히 물리적인 흡착 방식으로는 Li_2S_x 확산을 완전히 방지할 수 없으며, 방전 사이클이 길

어지면 장기 수명 안정성과 내구성이 저하되는 효과가 발생한다. 원소 인을 포함하는 화학적으로 기능화된 탄소 중간층(YP@SPB@P)은 초기 방전 용량이 약 1200 mAh g^{-1} 인 우수한 리튬황 전지의 전기화학적 성능과 우수한 안정성, 100회 충전/방전 주기 동안 800 mAh g^{-1} 이상의 용량을 유지하고 거의 100%의 쿨롱 효율을 갖는다. 높은 방전 용량과 수명 안정성은 원소 P와 Li_2S_x 사이의 화학적 상호 작용을 통해 형성된 Li_3PO_4 로 인한 빠른 산화 환원 동역학의 결과일 것이다. Li_3PO_4 중간상은 Li^+ 전도도를 증가시켜 빠른 황 반응 역학을 촉진한다.^[50]

Figure 17a는 1.43 mA cm^{-2} 의 고정된 충전 전류 밀도에서 방전 전류 밀도가 $1.43(0.1 \text{ C})$ 에서 $28.6 \text{ mA cm}^{-2}(2 \text{ C})$ 로 변경될 때, PE 분리막에 인이 도핑된 탄소 중간층(YP@SPB@P)이 있는 리튬황 전지의 정전류 프로파일에 대한 방전 속도 성능을 보여준다. 독립적이고 유연한 황 양극은 화학적으로 기능화된 중간층으로 조립되었으며 상당히 높은 방전 용량을 나타냈다. 50번째 사이클 동안의 평균 방전 용량은 가장 낮은 전류 밀도에서 약 $1020 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ 였으며, 최고 전류 밀도(28.6 mA cm^{-2})에서 약 $710 \text{ mAh g}_{\text{sulfur}}^{-1}$ 의 높은 방전 용량을 유지했다. Figure 17b는 다양한 탄소 코팅 PE 분리막이 있는 리튬황 전지의 사이클링 성능을 보여준다. 일반 PE 분리막을 포함하는 리튬황 전지는 Li_2S_x 이동을 통해 음극 및 양극 표면 모두에서 비가역적이고 비전도성인 고체층(Li_2S 또는 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$) 형성으로 인해 높은 C-rate에서 급속한 열화를 나타냈으며, 이는 Li^+ 이온의 확산과 차단된 산화환원 반응과 관련이 있다. 서로 다른 종류의 탄소 재료 (YP@SPB)를 단순히 혼합한 경우 일반 PE 분리막과 비교하여 리튬황 전지의 속도 능력이 향상되었지만, 높은 C-rate에서 방전 용량이 상당히 감소하는 현상이 여전히 나타났다. 반면, PE 분리막 위에 화학적으로 기능화된 탄소 중간층 (YP@SPB@P)을 사용하면 Li_2S_x 흡착을 통한 용출의 효과적인 억제와 활물질의 보존 특성 개선으로 인해 리튬황 전지의 용량 향상 특성이 보장된다.

Figure 18a는 황 양극을 인 도핑된 탄소 중간층(YP@SPB@P) 코팅

PE 분리막과 조립하여 0.5 C-rate로 100 사이클까지 충전/방전한 리튬황 전지의 사이클링 성능 프로필을 보여준다. YP@SPB@P 탄소 중간층이 100 사이클 후에 초기 용량의 70%까지 높은 방전 용량을 보여준다는 것을 확인했다. 최적화된 황 로딩값을 검증하기 위해 다양한 CNT 기반 황 양극이 제작되어 동일한 인 도핑 탄소 코팅이 된 PE 분리막을 가지고 두께가 각각 150 μm (S-로딩: 3.3 mg cm^{-2}), 250 μm (S-로딩: 8.1 mg cm^{-2}) 및 300 μm (S-로딩: 10.4 mg cm^{-2})인 리튬황 전지의 면적용량을 측정했다. **Figure 18b**의 50 사이클 동안의 면적용량에 표시된 바와 같이, 독립형 CNT 기반 황 양극의 황 로딩값은 두께가 증가함에 따라 증가하여 상당한 면적용량 증가를 야기했다. YP@SPB@P 중간층을 사용하면 리튬황 전지가 높은 황 로딩값 ($\approx 10.4 \text{ mg cm}^{-2}$)에서 작동하여 다른 종류의 리튬황 전지 중에서 가장 높은 면적용량을 달성할 수 있다.

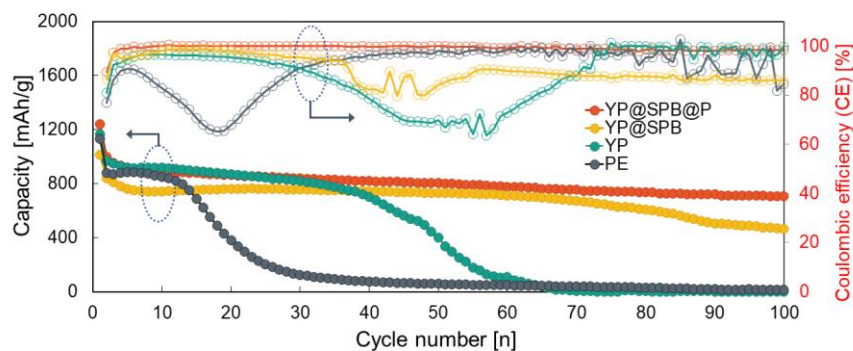


Figure 16. Discharge capacity and Coulombic efficiency of the Li-S cells based on the CNT-based freestanding S cathode and with the assembly of different types of separators: bare PE without carbon coating (PE) and those with a pure active carbon (YP) coating, mixed active carbons (YP@SPB), and P-doped active carbon mixture (YP@SPB@P) on PEs. A cycling test was performed at a charge/discharge current density of 1.53 mA cm^{-2}

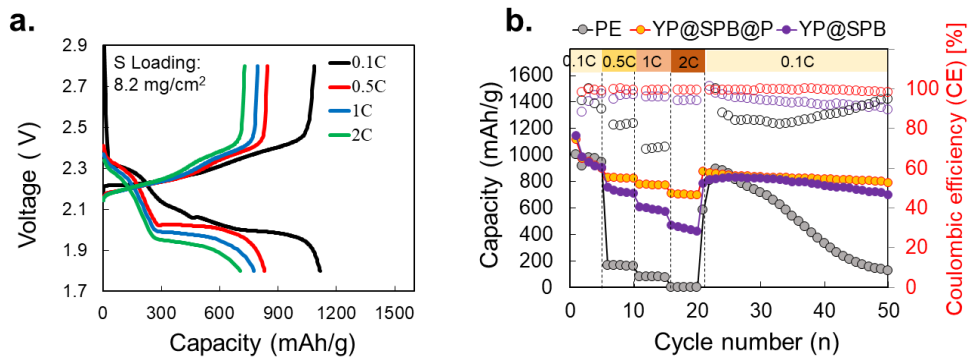


Figure 17. a) Galvanostatic charge/discharge profiles of the Li-S cells with a P-doped carbon interlayer (YP@SPB@P) at various C-rates (discharge current density: 1.43, 7.15, 14.33, 28.6 mA cm⁻²; fixed charge current density: 1.43 mA cm⁻²; S loading: $\approx$ 8.2 mg cm⁻²). b) Cycling performance profiles at different C-rates (0.1 C to 2.0 C) for the Li-S cells with a bare PE membrane (PE) and carbon interlayer-coated PEs with (YP@SPB@P) and without P-doping (YP@SPB) in carbon composites

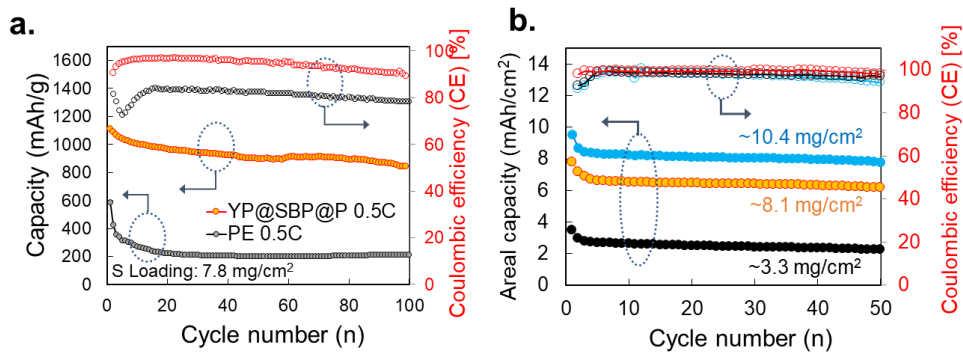


Figure 18. a) Cycling performance profiles of the Li-S cells with a bare PE and P-doped carbon interlayer (YP@SPB@P)-coated PE membrane, at a fixed 0.5 C-rate, increasing the charge/discharge cycling numbers by up to 100 cycles (S loading: $\approx 7.8 \text{ mg cm}^{-2}$). b) Areal capacities at a charge/discharge current density of 0.1 C/0.1 C for different S mass loading values of the CNT-based composite electrodes in the Li-S cells (S loading: ≈ 3.3 , ≈ 8.1 , and $\approx 10.4 \text{ mg cm}^{-2}$)

5. 유연한 리튬황 전지

리튬황 전지의 기계적 유연성은 다양한 변형 조건에서 조사되었다. **Figure 19a**에서 볼 수 있듯이 독립형 황 양극 및 인 도핑된 탄소 중간층을 기반으로 하는 유연한 리튬황 전지는 말림, 접힘 및 구겨짐과 같은 극한 변형 조건에서도 발광 다이오드(LED)를 성공적으로 작동했다. **Figure 19b, c**는 50번째 충전/방전 주기 동안 유연한 리튬황 전지의 전기화학적 성능을 보여준다. 리튬황 전지는 10사이클마다 반복되는 형상 변형 조건에서 50번째 사이클 동안 $1011 \text{ mAh g}_s^{-1}$ 의 높은 방전 용량을 유지했으며, 1.32 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 99.89%의 우수한 쿨롱 효율을 보였다.

CNT 기반 독립형 황 양극과 인 도핑된 탄소 중간층이 있는 유연한 리튬황 전지는 재료 선택 및 구조적 특징과 관련하여 기존 리튬황 전지보다 많은 이점이 있다. 간단히, i) 황 양극의 3D SWCNT scaffold는 높은 전기 전도도, 방전 중 S_8 에서 Li_2S 로 변환하는 동안의 부피 변화 완화를 위한 적절한 섬유 구조, 심한 기계적 변형 조건에서 높은 유연성을 위한 독립형 박막 전극을 가진다. 따라서 이러한 조건은 금속 집전체 및 고분자 바인더 없이 높은 황 로딩 값에서 전기적 성능을 크게 향상시켜 기존 리튬황 전지와 비교할 때 가장 높은 중량 및 체적 에너지 밀도를 달성한다. 리튬황 전지의 체적 에너지 밀도는 이전에 보고된 유연한 리튬황 전지와 비교한 황 로딩 값(mg cm^{-2})의 함수로 표시되었다(**Figure 20a**). 본 연구의 유연한 리튬황 전지는 높은 황 로딩에서도 약 $395 \text{ Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$ 의 가장 높은 체적 에너지 밀도를 나타냈으며, 이는 이전에 조사한 유연한 황 양극을 기반으로 한 리튬황 전지에서 달성한 것보다 훨씬 뛰어났다. 유연한 리튬황 전지의 이점을 강조하기 위해 중량 및 체적 에너지 밀도(각각 $387 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$ 및 $395 \text{ Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$)를 다른 유형의 충전식 배터리 시스템과 비교했다(**Figure 20b**).^[51] 이는 체적 에너지 밀도가 리튬이온전지의 체적 에너지 밀도와 비슷하다는 것을 보여주었다. ii) 증기 증착 공정을 사용한 화학적

기능화는 대량 생산을 위해 쉽게 확장될 수 있다. 또한, 인 도핑된 탄소 중간층은 Li_2S_x 셔틀 효과를 완화하는 데 필수적인 역할을 하여 우수한 속도 성능과 충전/방전 주기 안정성을 갖춘 신뢰할 수 있는 리튬황 전지를 보장한다. iii) 탄소 중간층의 다중 모드 흡착 효과는 유기 전해질에 용해된 음전하를 띤 화학종(Li_2S_x)을 효과적으로 차단했다. 다양한 유형의 탄소 재료의 계층적 기공 구조 표면에 인 도핑 처리는 Li_2S_x 확산을 방지하기 위해 미세기공에서 물리적 흡착으로 작용하기보다는 추가적인 화학적 상호작용을 제공했다. Li-P 결합을 통한 Li_3PO_4 형성은 Li^+ 이온 수송을 가속화하여 전지 저항을 감소시켰고, 이는 충전/방전 전기화학 반응 동안 빠른 산화환원 동역학에 기여했다.^[31, 36] (iv) 섬유질 황 양극 및 중간층에서 서로 다른 입자 및 기공 크기를 갖는 탄소 혼합물의 형태학적 특징은 향상된 이온 수송을 위한 액체 전해질의 습윤성을 개선한다. 이렇게 개선된 습윤성은 양극과 분리막에서 전해질을 더 빨리 흡수하고 더 효과적으로 사용하기 때문에 E/S 비율을 낮추는 데 기여한다. 특히, 전해질의 과도한 사용은 플렉시블 리튬황 전지의 방전/충전 반응 주기 동안 부반응 및 가스 발생을 증가시킬 수 있으며, 이는 환경에 상당한 위험으로 작용한다. 따라서 안정적인 전기화학적 성능은 물론 안전에도 도움이 될 수 있다.

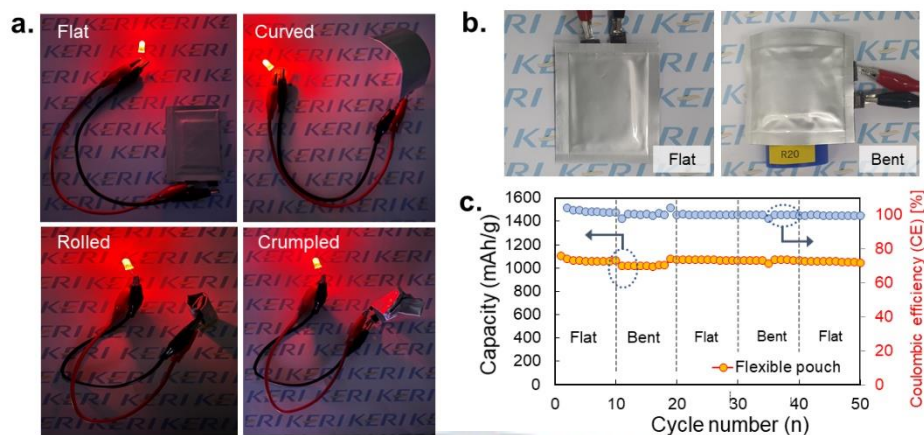


Figure 19. a) Digital camera images showing the stable operation of a red LED based on the flexible Li-S battery under various deformation (i.e., flat, curved, rolled, and crumpled) conditions. b) Photographs and c) cycling performance of the flexible Li-S battery under flat and bent conditions (current density = 1.32 mA cm^{-2})

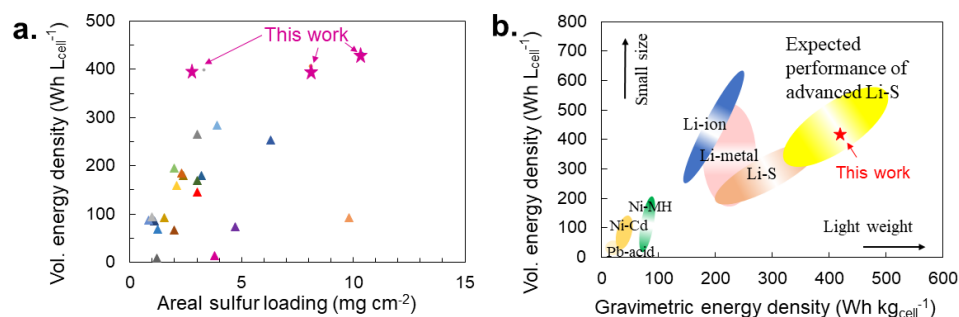


Figure 20. a) Volumetric energy densities (Wh L_{cell}⁻¹) of the flexible and freestanding Li-S cells as a function of the areal S-loading (g_{sulfur} cm⁻²) (denoted as red stars); these results are compared with previously reported flexible Li-S cells. b) Comparison of the volumetric (Wh L_{cell}⁻¹ and gravimetric (Wh kg_{cell}⁻¹) energy densities of our flexible Li-S cells with different types of rechargeable power sources

V. 논의(고찰)

고에너지 밀도의 플렉서블 리튬황 전지는 순항 거리가 긴 차세대 플렉서블/휴대용 전자 장치 및 EV용으로 개발되었다. 리튬황 전지는 CNT 기반 독립형 황 양극과 PE 분리막에 코팅된 인 도핑 탄소 중간층으로 성공적으로 조립되었다. 활물질 함량이 높은 자립형 및 유연한 양극을 위해 절연성 고분자 바인더 및 금속 집전체가 없는 전도성 CNT 기반 scaffold를 기반으로 섬유 구조가 설계되었다. 인 도핑된 탄소 중간층(YP@SPB@P)은 탄소 혼합물의 미세기공과 중간기공에 동시에 물리적으로 흡착할 뿐만 아니라 루이스 산-염기 상호작용으로 인해 P와 Li_2S_x 사이의 강한 화학적 상호작용을 통해 폴리설파이드 셔틀 효과를 효과적으로 포착하고 억제했다. 이러한 다기능 흡착 효과는 리튬폴리설파이드를 고정하는 데 매우 효율적이었다. 따라서 일반 PE 분리막을 사용하는 기존의 리튬황 전지에 비해 고용량, 빠른 산화환원 동역학 및 순환 안정성 측면에서 전기화학적 성능이 크게 향상되었다. 본 연구의 리튬황 전지는 100 사이클에 걸쳐 850 mAh g^{-1} 의 상당히 안정적인 용량을 보여주었고, 또한 $387 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$ 의 가장 높은 중량 에너지 밀도와 $395 \text{ Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$ 의 체적 에너지 밀도를 달성했다. 리튬황 전지는 전극 사이의 단락이나 고장 없이 심각한 변형(구겨진) 조건에서도 매우 유연한 기계적 특성을 나타냈다. 리튬황 전지는 본 연구에서 사용된 재료 선택 및 설계 전략으로 인해 상용화를 위한 제조 과정에서 비용 효율성과 단순성을 제공하므로 차세대 이차 전지 개발을 위한 유망한 솔루션일 수 있다.

참고문헌

- [1] a) N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* 2015, 18, 252; b) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 2001, 414, 359.
- [2] J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20531.
- [3] 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.
- [4] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 2011, 47, 8157.
- [5] Y. Zheng, S. Wang, Y. Gao, T. Yang, Q. Zhou, W. Song, C. Zeng, H. Wu, C. Feng, J. Liu, *ACS Appl. Energ. Mater.* 2019, 2, 6952.
- [6] S. Vadivel, N. Phattharasupakun, J. Wutthiprom, S. duangdangchote, M. Sawangphruk, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 30719.
- [7] J. Li, Z.-F. Ma, *Chem* 2019, 5, 3.
- [8] L. Li, Z. Wu, S. Yuan, X.-B. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2101.
- [9] X. Wang, X. Lu, B. Liu, D. Chen, Y. Tong, G. Shen, *Adv. Mater.* 2014, 26, 4763.
- [10] 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.
- [11] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* 2009, 8, 500.
- [12] T. Acti, A. Chauraya, S. Zhang, W. G. Whittow, R. Seager, J. C. Vardaxoglou, T. Dias, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 2015, 14, 638.
- [13] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 5904.

- [14] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* 2011, 11, 4462.
- [15] S.-H. Chung, P. Han, C.-H. Chang, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700537.
- [16] Y. Chu, N. Chen, X. Cui, A. Liu, L. Zhen, Q. Pan, *J. Energy Chem.* 2020, 46, 99.
- [17] L. Xiao, Y. Cao, J. Xiao, B. Schwenzer, M. H. Engelhard, L. V. Saraf, Z. Nie, G. J. Exarhos, J. Liu, *Adv. Mater.* 2012, 24, 1176.
- [18] X. Fan, W. Sun, F. Meng, A. Xing, J. Liu, *Green Energy Environ.* 2018, 3, 2.
- [19] a) L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 18522; b) R.-P. Qing, J.-L. Shi, D.-D. Xiao, X.-D. Zhang, Y.-X. Yin, Y.-B. Zhai, L. Gu, Y.-G. Guo, *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1501914; c) G. Zhou, E. Paek, G. S. Hwang, A. Manthiram, *Nat. Commun.* 2015, 6, 7760.
- [20] a) Q. Pang, L. F. Nazar, *ACS Nano* 2016, 10, 4111; b) Z. Wang, J. Liu, L. Sun, Y. Zhang, Q. Fu, H. Xie, H. Sun, *Chem. – Eur. J.* 2018, 24, 14154; c) M. Yu, Z. Wang, Y. Wang, Y. Dong, J. Qiu, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1700018; d) K. Zhang, F. Zhang, H. Pan, J. Yu, L. Wang, D. Wang, L. Wang, G. Hu, J. Zhang, Y. Qian, *Electrochim. Acta* 2020, 354, 136648.
- [21] 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.
- [22] G. Zhou, A. Yang, G. Gao, X. Yu, J. Xu, C. Liu, Y. Ye, A. Pei, Y. Wu, Y. Peng, Y. Li, Z. Liang, K. Liu, L.-W. Wang, Y. Cui, *Sci. Adv.* 2020, 6, 5098.
- [23] R. Gao, Q. Zhang, Y. Zhao, Z. Han, C. Sun, J. Sheng, X. Zhong, B. Chen, C. Li, S. Ni, Z. Piao, B. Li, G. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* 2022,

<https://doi.org/10.1002/adfm.202110313>.

- [24] X. Liang, Y. Rangom, C. Y. Kwok, Q. Pang, L. F. Nazar, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1603040.
- [25] A. Eftekhari, D.-W. Kim, *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 17734.
- [26] H.-S. Kang, Y.-K. Sun, *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1225.
- [27] K. Fu, Y. Li, M. Dirican, C. Chen, Y. Lu, J. Zhu, Y. Li, L. Cao, P. D. Bradford, X. Zhang, *Chem. Commun.* 2014, 50, 10277.
- [28] A. Swiderska-Mocek, E. Rudnicka, *J. Power Sources* 2015, 273, 162.
- [29] Y. Fu, Y.-S. Su, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1300655.
- [30] 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 Adv.* 2016, 6, 60537.
- [31] 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.
- [32] Y. Wang, L. Tian, Z. Yao, F. Li, S. Li, S. Ye, *Electrochim. Acta* 2015, 163, 71.
- [33] a) M. S. Mousa, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018, 305, 012025; b) L.-M. Peng, Z. Zhang, S. Wang, *Mater. Today* 2014, 17, 433.
- [34] M.-J. Kim, J.-W. Park, B. G. Kim, Y.-J. Lee, Y.-C. Ha, S.-M. Lee, K.-J. Baeg, *Sci. Rep.* 2020, 10, 11923.
- [35] Wild, M., O'Neill, L., Zhang, T., Purkayastha, R., Minton, G., Marinescu, M., & Offer, G. J., *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12), 3477–3494.
- [36] Z. Wang, M. Feng, H. Sun, G. Li, Q. Fu, H. Li, J. Liu, L. Sun, A. Mauger, C. M. Julien, H. Xie, Z. Chen, *Nano Energy* 2019, 59, 390.

- [37] J. Wang, S. Y. Chew, Z. W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S. H. Ng, S. L. Chou, H. K. Liu, *Carbon* 2008, 46, 229.
- [38] C. Hu, H. Chen, Y. Shen, D. Lu, Y. Zhao, A.-H. Lu, X. Wu, W. Lu, L. Chen, *Nat. Commun.* 2017, 8, 479.
- [39] Z. W. Seh, H. Wang, P.-C. Hsu, Q. Zhang, W. Li, G. Zheng, H. Yao, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 672.
- [40] C. Sun, Y. Liu, J. Sheng, Q. Huang, W. Lv, G. Zhou, H.-M. Cheng, *Mater. Horiz.* 2020, 7, 2487.
- [41] Z. Song, X. Lu, Q. Hu, J. Ren, W. Zhang, Q. Zheng, D. Lin, *J. Power Sources* 2019, 421, 23.
- [42] P. Zeng, L. Huang, X. Zhang, R. Zhang, L. Wu, Y. Chen, *Chem. Eng. J.* 2018, 349, 327.
- [43] Y. Sun, Y. Ding, D. Li, R. Zhou, X. Su, J. Yang, X. Guo, C. Chong, J. Wang, W. Zhang, C. Bai, L. Wang, Y. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017, 56, 14627.
- [44] a) J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 4431; b) K. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 20509; c) C. Zhang, A. Yamazaki, J. Murai, J.-W. Park, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 17362; d) H. Chu, J. Jung, H. Noh, S. Yuk, J. Lee, J.-H. Lee, J. Baek, Y. Roh, H. Kwon, D. Choi, K. Sohn, Y. Kim, H.-T. Kim, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2000493.
- [45] Wei, Z., Ren, Y., Sokolowski, J., Zhu, X., & Wu, G., *InfoMat*, 2020, 2(3), 483–508.
- [46] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* 2011, 23, 5641.

- [47] J. Wang, H. Yang, Z. Chen, L. Zhang, J. Liu, P. Liang, H. Yang, X. Shen, Z. X. Shen, *Adv. Sci.* 2018, 5, 1800621.
- [48] P. J. H. Kim, J. Seo, K. Fu, J. Choi, Z. Liu, J. Kwon, L. Hu, U. Paik, *NPG Asia Mater.* 2017, 9, 375.
- [49] J. Xu, D. Su, W. Zhang, W. Bao, G. Wang, *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 17381.
- [50] S. Muy, J. C. Bachman, L. Giordano, H.-H. Chang, D. L. Abernathy, D. Bansal, O. Delaire, S. Hori, R. Kanno, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 850.
- [51] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tübke, *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1401986.

