



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0119607
(43) 공개일자 2019년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7026289
(22) 출원일자(국제) 2018년02월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년09월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/017155
(87) 국제공개번호 WO 2018/148233
국제공개일자 2018년08월16일
(30) 우선권주장
62/456,936 2017년02월09일 미국(US)

(71) 출원인
더 리젠트스 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미합중국 캘리포니아주 94607-5200 오클랜드 프랭클린 스트리트 1111
포드 치어 인터내셔널 리미티드
브리티시 버진 아일랜드, 토르톨라, 로드 타운, 피.오.박스 3444
(72) 발명자
루, 용평
미국, 캘리포니아 90230, 컬버 시티, 클라몬 피엘 10789
수, 지양구오
미국, 캘리포니아 91789, 윌너트, 이스트 새들 릿지 레인 19846
웬, 리
미국, 캘리포니아 90095, 로스앤젤러스, 웨스트우드 플라자 420, 볼터 홀 5531
(74) 대리인
김순용

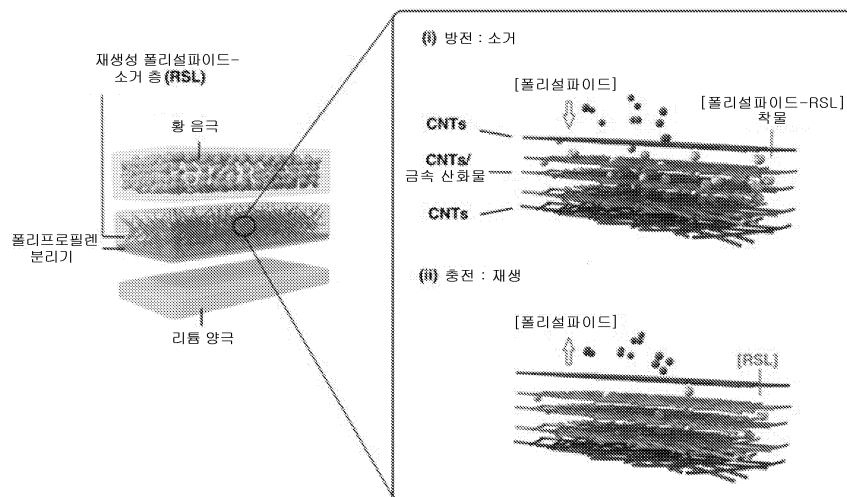
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 가진 리튬-황 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 재생성 폴리설파이드-소거 층(RSL)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 방법은 탄소 나노튜브(CNTs)의 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정을 매립하는 단계; 및 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 리튬-황 배터리를 가능하게 하기 위해, 매립된 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정 및 막을 갖는 RSL을 형성하는 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 RSL을 함유하는 리튬-황 배터리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 4/38 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 제조하는 방법:

탄소 나노튜브 (CNTs)의 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정을 매립하는 단계; 및

매립된 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정 및 막을 갖는 RSL을 형성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정 및 막은 연속적인 섬유질 구조를 형성하는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정은 약 30 나노미터의 직경을 가진 다공성인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속 산화물은 V_2O_5 를 포함하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정은 층상 결정질 구조인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, RSL에서 CNTs의 중량 백분율은 약 9.8 %인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 막은 가요성이며 전도성인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, RSL은 15 μm 의 두께를 가지는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 중심에 V_2O_5 가 풍부한 층으로 샌드위치된 다공성 CNTs 층을 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 하기를 추가로 포함하는 방법:

RSL을 황 음극 및 분리기 사이에 배치하는 단계.

청구항 11

제1항에 있어서, 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정의 매립 위치는 막의 중심에 있는 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

방전 동안, 생성된 폴리설파이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL와 반응되어 폴리설파이드-RSL 착물로 표시된 RSL

상에 고정되고; 및

후속 충전 공정은 고정된 폴리설파이드-RSL 작물을 제거하고 RSL을 재생시켜, 생성된 폴리설파이드의 동적 차단을 가능하게 하는, 방법.

청구항 13

하기를 포함하는, 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 제조하는 방법:

수열 반응을 이용하여 탄소 나노튜브 (CNTs)와 얹힌 금속 산화물 나노와이어의 복합체를 합성하는 단계;

초음파 처리에 의해 에탄올에 CNTs 및 CNTs/금속 산화물 복합체를 분산시키는 단계;

폴리프로필렌 막을 통한 CNTs, CNTs/금속 산화물 복합체 및 CNTs의 분산액을 여과하는 단계; 및

RSL을 제조하기 위한 가요성 삼층 막을 형성하는 단계.

청구항 14

제13항에 있어서, 금속 산화물 나노와이어는 V_2O_5 로 제조되는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 하기를 추가적으로 포함하는, 방법:

분산액으로부터 CNTs를 얹히게 하여 효과적인 전자 전도를 위한 CNTs 네트워크를 형성함으로써, CNTs/ V_2O_5 RSL와의 효과 산화 환원 반응을 수행하도록 허용하는 단계.

청구항 16

제14항에 있어서, 분산 후 하기의 단계를 추가로 포함하는, 방법:

제1 농도를 갖는 CNT 현탁액 및 제2 농도를 갖는 CNTs/ V_2O_5 현탁액을 각각 형성하는 단계;

CNT 현탁액의 제1 부피 및 CNT/ V_2O_5 현탁액의 제2 부피를 선택하는 단계; 및

폴리프로필렌 막을 통해 CNT 현탁액의 제1 부피 및 CNTs/금속 산화물 현탁액의 제2 부피를 여과하는 단계.

청구항 17

제13항에 있어서, 하기를 추가적으로 포함하는, 방법:

가요성 삼층 막을 제1 소정 시간 동안 제1 온도에서 건조시키는 단계; 및

가요성 삼층 막을 직경을 갖는 원형으로 편칭하는 단계.

청구항 18

제13항에 있어서, 합성하는 단계가 하기를 포함하는, 방법:

제1 질량의 암모늄 메타바나데이트 및 제2 질량의 P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$)을 제2 부피의 2 몰 (M) HCl을 가지는 제1 부피의 탈이온수 (DI)에 분산시켜 혼합물을 형성하는 단계;

활성화된 CNTs를 혼합물에 첨가하고 첫 번째로 초음파 처리하는 단계;

혼합물을 실온에서 두 번째로 교반하는 단계;

혼합물을 오토클레이브로 옮기는 단계;

혼합물을 제2 온도에서 제2 소정 시간 동안 가열하는 단계;

혼합물을 탈이온수 및 에탄올로 3회 행구는 단계; 및

혼합물을 진공에서 제3 온도에서 건조시키는 단계.

청구항 19

제13항에 있어서, 각각의 분리기 상의 RSL의 중량은 약 $0.4\text{--}0.6\text{ mg cm}^{-2}$ 인, 방법.

청구항 20

하기를 포함하는, 리튬-황 배터리:

리튬 금속을 사용하는 양극;

양극에 인접한 폴리프로필렌 분리기;

양극과 대향하는 황 양극; 및

폴리프로필렌 분리기와 황 양극 사이에 배치된 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL), RSL은 탄소 나노튜브 (CNTs)의 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정을 매립함으로써 제조됨.

청구항 21

제20항에 있어서, 황 양극은 슬러리 캐스팅 방법을 사용하여 제조된, 배터리.

청구항 22

제21항에 있어서, $1\text{--}2\text{ mg cm}^{-2}$ 의 밀도를 갖는 황 로딩을 갖는 전극의 경우, 황, 카본 블랙 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)가 5:4:1의 중량비로 혼합되어 N-메틸-2-피롤리돈과 균질한 슬러리를 형성하고, 이어서 닥터 블레이드(doctor blade)로 탄소-코팅된 알루미늄 호일 상에 캐스팅되고; 및 6 mg cm^{-2} 까지의 밀도로 황 로딩을 갖는 전극의 경우, 탄소/황 복합체, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 PVDF가 88:4:1:7의 중량비로 혼합되어 슬러리를 형성하는, 배터리.

청구항 23

제22항에 있어서, 다공성 탄소 입자는 Kejent black을 사용하여 제조되고, 탄소 및 황 복합체는 1:4의 중량비로 159°C 에서 액체 침윤법을 사용하여 제조되는, 배터리.

청구항 24

제23항에 있어서, 전극이 진공에서 70°C 에서 4 시간 동안 건조된 후 직경 16 mm의 조각으로 절단되는, 배터리.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 이 PCT 출원은 2017년 2월 9일자 출원된, Yunfeng Lu et al.에 의한 “높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 가진 리튬-황 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층 및 그 제조 방법”이라는 제목의, 미국 가특허 출원 일련번호 제62/456,936호에 대한 우선권 및 그 이익을 주장한다. 그 전체 내용은 원용에 의해 본원에 포함된다.
- [0002] 이 PCT 출원은 또한 2018년 2월 6일자로 출원된, 미국 특허 출원 일련번호 제15/889,603호에 관한 것이며, 이는 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된다.
- [0003] 특허, 특허 출원, 및 다양한 공보를 포함할 수 있는 일부 참조문헌이 본 발명의 설명에서 인용되고 논의된다. 이러한 참조에 대한 인용 및/또는 논의는 단지 본 발명의 설명을 명확하게 하기 위해 제공되며 이러한 참조가 본원에 기술된 본 발명에 대한 “선행 기술”임을 인정하는 것은 아니다. 본 명세서에서 인용되고 논의된 모든 참조문헌은 각각의 참조문헌이 개별적으로 참조에 의해 포함된 것과 동일한 정도로 전체적으로 원용에 의해 본원에 포함된다. 표기의 관점에서, 이하에서, [n]은 참조 목록에 인용된 n번째 참조문헌을 나타낸다. 예를 들어, [1]은 참조 목록에 인용된 첫 번째 참조문헌, 즉 Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S.-H.; Zu, C.; Su, Y.-S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chem. Rev.* 2014, 114, 11751-11787를 나타낸다.

[0004] 본 발명은 일반적으로 재생성 폴리설파이드-소거 층의 제조, 보다 상세하게는 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 가진 리튬-황 (Li-S) 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층을 제조하는 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 본원에 제공된 배경기술 설명은 본 발명의 맥락을 일반적으로 제시하기 위한 것이다. 본 발명 섹션의 배경에서 논의된 주제는 단지 본 발명 섹션의 배경에서 이의 언급의 결과로서 종래 기술인 것으로 가정되어서는 안된다. 유사하게, 본 발명 섹션의 배경에서 언급되거나 본 발명 섹션의 배경의 주제와 관련된 문제는 종래 기술에서 미리 인식된 것으로 가정되어서는 안된다. 본 발명 섹션의 배경에서의 주제는 단순히 다른 접근법을 나타내며, 그 자체가 또한 발명일 수 있다. 본 발명 섹션의 배경에 기술된 범위 내에서, 현재 지명된 발명자들의 작업뿐만 아니라 출원시 종래 기술로서 달리 자격이 없을 수 있는 설명의 양태는 본 발명에 대해서 종래 기술로서 명시적으로 또는 암시적으로 인정되지 않는다.

[0006] 높은 이론적 에너지 용량, 환경 친화성 및 저비용으로 유명한, 리튬-황 (Li-S) 배터리는 차세대 에너지 저장에 큰 잠재력을 가지고 있다 [1, 2]. 그러나, Li-S 배터리의 광범위한 적용은 낮은 중량 측정 에너지 밀도 및 짧은 사이클링 수명으로 인해 방해받았다. 한계는 주로 낮은 전자/이온 전도도, 큰 황 종의 부피 측정 변화 및 셔틀 효과 (shuttling effect)로 초래된다. 사이클링 동안, 리튬 폴리설파이드 (Li_2Sn , $n = 4-8$)는 전지 전체에 확산되어, 리튬-금속 양극과 기생 반응을 일으키고 전지의 사이클링 수명을 결과적으로 저하시킬 수 있다 [3].

[0007] 이러한 한계를 해결하기 위해 광범위한 노력이 기울여져 왔다. 한가지 중점은 황을 전도성 스캐폴드에 침투시키는 것이다 [4-10]. 방전 공정 동안 연속적으로 생성되는, 폴리설파이드는 여전히 전지 전체에 확산될 수 있다. 확산을 억제하기 위해, 다양한 물질이 분리기 상에 코팅되어 왔다. 예를 들어, 설폰화된 모이어티 ($-\text{SO}_3^-$)를 갖는 Nafion[®]으로 표시되는, 중합체 층 [11-13]은 정전기 반발을 통한 폴리설파이드 음이온의 확산을 차단할 수 있다. 그러나, 충분한 차단 효과를 달성하기 위해 고비용의 Nafion[®]의 많은 로딩 (예: 0.53 mg cm^{-2} 의 황을 로딩한 음극의 경우 Nafion[®]의 0.7 mg cm^{-2} 로딩)이 요구된다 [12]. V_2O_5 층으로 표시되는, 금속-산화물 층은 Li^+ 이온의 효과적인 수송을 허용하면서 폴리설파이드의 확산을 차단한다 [14]. 그러나, 이러한 무기 코팅은 일반적으로 솔-겔 공정으로 달성되는데, 이는 종종 취성이고 결함이 있다. 또한, 탄소 나노튜브 (CNTs) [15-20], 그래핀 [21, 22], 카본 블랙 [23-25], 탄소 섬유 [26], 다공성 탄소 [27-30]뿐만 아니라 탄소 및 비-반응성 무기 모이어티 (예를 들어, Al_2O_3 [31], TiO_2 [32] 및 SiO_2) [33]의 복합물을 흡착제로 사용함으로써, 탄소-코팅된 분리기에 대한 광범위한 연구가 수행되어 왔다. 폴리설파이드의 물리흡착을 통해, 이러한 탄소-코팅된 분리기는 셔틀 효과를 완화시키는데 도움을 준다; 그러나, 효과 및 향상은 대부분 낮은 황 로딩 ($< 2 \text{ mg cm}^{-2}$)을 갖는 음극으로 제한된다. 그러므로, 높은 비에너지 ($> 350 \text{ Wh. kg}^{-1}$) 및 연장된 사이클링 수명 (> 100 사이클)을 달성하기 위한 고 로딩 음극 ($> 6 \text{ mg cm}^{-2}$)용 효과적인 폴리설파이드-차단 층을 개발하는 것은 여전히 어려운 과제로 남아있다 [34].

[0008] 따라서, 기술한 결함 및 부적합을 해결하기 위한 종래의 해결되지 않은 요구가 당업계에 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 목적 중 하나는 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 리튬-황 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 제조하는 것이다.

[0010] 특정 양태에서, 본 발명은 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)에 기초한 효과적인 폴리설파이드-차단 전략을 개시하며, 이는 폴리설파이드의 확산을 동적으로 차단하고 사이클링 동안 스스로 재생할 수 있다.

[0011] 일 양태에서, 본 발명은 RSL을 제조하는 방법에 관한 것이다. 방법은 탄소 나노튜브 (CNTs)의 막을 갖는 금속

산화물의 나노와이어 또는 나노결정을 매립하는 단계; 및 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 리튬-황 배터리를 가능하게 하기 위해, 매립된 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정 및 막을 갖는 RSL을 형성하는 단계를 포함한다.

- [0012] 일 실시형태에서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정 및 막은 연속적인 섬유질 구조를 형성한다.
- [0013] 일 실시형태에서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정은 약 30 나노미터의 직경을 가진 다공성이다. 금속 산화물은 V_2O_5 를 포함한다.
- [0014] 일 실시형태에서, 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정은 층상 결정질 구조이다.
- [0015] 일 실시형태에서, RSL에서 CNTs의 중량 백분율은 약 9.8 %이다.
- [0016] 일 실시형태에서, 막은 가요성이며 전도성이다.
- [0017] 일 실시형태에서, RSL은 15 μm 의 두께를 가지며 중심에 V_2O_5 가 풍부한 층으로 샌드위치된 다공성 CNTs 층을 포함한다.
- [0018] 일 실시형태에서, 방법은 RSL을 황 음극 및 분리기 사이에 배치하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0019] 일 실시형태에서, 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정의 매립 위치는 막의 중심에 있다.
- [0020] 일 실시형태에서, 방전 동안, 생성된 폴리설파이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL와 반응되어 폴리설파이드-RSL 착물로 표시된 RSL 상에 고정된다; 및 후속 충전 공정은 고정된 폴리설파이드-RSL 착물을 제거하고 RSL을 재생시켜, 생성된 폴리설파이드의 동적 차단을 가능하게 한다.
- [0021] 또 다른 양태에서, 본 발명은 수열 반응을 이용하여 탄소 나노튜브 (CNTs)와 얹힌 금속 산화물 나노와이어의 복합체를 합성하는 단계; 초음파 처리에 의해 에탄올에 CNTs 및 CNTs/금속 산화물 복합체를 분산시키는 단계; 폴리프로필렌 막을 통한 CNTs, CNTs/금속 산화물 복합체 및 CNTs의 분산액을 여과하는 단계; 및 RSL을 제조하기 위한 가요성 삼층 막을 형성하는 단계를 포함하는 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0022] 일 실시형태에서, 금속 산화물 나노와이어는 V_2O_5 로 제조된다.
- [0023] 일 실시형태에서, 방법은 분산액으로부터 CNTs를 얹히게 하여 효과적인 전자 전도를 위한 CNTs 네트워크를 형성함으로써, CNTs/ V_2O_5 RSL와의 효과 산화 환원 반응을 수행하도록 허용하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0024] 일 실시형태에서, 방법은 분산 후 다음의 단계를 추가로 포함한다: 제1 농도를 갖는 CNT 현탁액 및 제2 농도를 갖는 CNTs/ V_2O_5 현탁액을 각각 형성하는 단계; CNT 현탁액의 제1 부피 및 CNT/ V_2O_5 현탁액의 제2 부피를 선택하는 단계; 및 폴리프로필렌 막을 통해 CNT 현탁액의 제1 부피 및 CNTs/금속 산화물 현탁액의 제2 부피를 여과하는 단계.
- [0025] 일 실시형태에서, 방법은 가요성 삼층 막을 제1 소정 시간 동안 제1 온도에서 건조시키는 단계; 및 가요성 삼층 막을 직경을 갖는 원형으로 편칭하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0026] 일 실시형태에서, 합성하는 단계는 하기를 포함한다: 제1 질량의 암모늄 메타바나데이트 및 제2 질량의 P123 (EO20PO70EO20)을 제2 부피의 2 몰 (M) HCl을 가지는 제1 부피의 탈이온수 (DI)에 분산시켜 혼합물을 형성하는 단계; 활성화된 CNTs를 혼합물에 첨가하고 첫 번째로 초음파 처리하는 단계; 두 번째로 혼합물을 실온에서 교반하는 단계; 혼합물을 오토클레이브로 옮기는 단계; 혼합물을 제2 온도에서 제2 소정 시간 동안 가열하는 단계; 혼합물을 탈이온수 및 에탄올로 3회 행구는 단계; 및 혼합물을 진공에서 제3 온도에서 건조시키는 단계.
- [0027] 일 실시형태에서, 각각의 분리기상의 RSL의 중량은 약 $0.4-0.6 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다.
- [0028] 또 다른 양태에서, 본 발명은 리튬 금속을 사용하는 양극; 양극에 인접한 폴리프로필렌 분리기; 양극과 대향하는 황 양극; 및 폴리프로필렌 분리기와 황 양극 사이에 배치된 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 포함하는 리튬-황 배터리에 관한 것이다. RSL은 탄소 나노튜브 (CNTs)의 막을 갖는 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정을 매립함으로써 제조된다.
- [0029] 일 실시형태에서, 황 양극은 슬러리 캐스팅 방법을 사용하여 제조된다.

- [0030] 일 실시형태에서, $1-2 \text{ mg cm}^{-2}$ 의 밀도를 갖는 낮은 황 로딩을 갖는 전극의 경우, 황, 카본 블랙 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)가 5:4:1의 중량비로 혼합되어 N-메틸-2-피롤리돈과 균질한 슬러리를 형성하고, 닥터 블레이드(doctor blade)로 탄소-코팅된 알루미늄 호일 상에 캐스팅되고; 및 6 mg cm^{-2} 까지의 밀도로 더 높은 황 로딩을 갖는 전극의 경우, 탄소/황 복합체, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 PVDF가 88:4:1:7의 중량비로 혼합되어 슬러리를 형성한다.
- [0031] 일 실시형태에서, 다공성 탄소 입자는 Kejent black을 사용하여 제조되고, 탄소 및 황 복합체는 1:4의 중량비로 159°C 에서 액체 침윤법을 사용하여 제조된다.
- [0032] 일 실시형태에서, 전극이 진공에서 70°C 에서 4 시간 동안 건조된 후 직경 16 mm의 조각으로 절단된다.
- [0033] 높은 이론적 에너지 밀도, 환경 친화성 및 저비용으로 유명한, 리튬-황 배터리는 차세대 에너지 저장에 큰 잠재력을 가지고 있다. 사이클링 동안 생성된 중간체인, 폴리설파이드는 전극 사이에서 서틀되어, 에너지 밀도 및 사이클링 수명을 손상시킬 수 있다. 특정 실시형태에서, 일종의 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)이 보고되는데, 이는 특히 높은 황 로딩을 가진 전극 (예를 들어, 6 mg cm^{-2})의 경우, 폴리설파이드를 효과적으로 고정시키고 재생시킨다. 생성된 전지는 365 Wh. kg^{-1} 의 높은 중량 측정 에너지 밀도, 7.94 mAh cm^{-2} 의 초기 면적 용량, 3일 휴지 후 2.45%의 낮은 자가-방전을 및 극적으로 연장된 사이클링 수명을 나타낸다. 이러한 차단 효과는 철저하게 조사되었고 폴리설파이드와의 결합 에너지뿐만 아니라 산화물의 일 함수 (work functions)와 상관되었다. 이 작업은 서틀 효과를 완화하기 위한 RSL의 일종일 뿐만 아니라 고급 리튬-황 배터리를 위한 정량화된 설계 골격을 제공한다.
- [0034] 본 발명의 이들 및 다른 양태는 다음의 도면과 관련하여 취해진 바람직한 실시예의 다음의 설명으로부터 명백해질 것이나, 그 안의 변형 및 수정은 본 개시의 새로운 개념의 사상 및 범위에서 벗어나지 않고 영향을 받을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 첨부한 도면은 본 발명의 하나 이상의 실시형태를 도시하고, 기재된 설명과 함께, 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다. 가능한 한, 실시형태의 동일하거나 유사한 요소를 지칭하기 위해 도면 전체에 걸쳐 동일한 참조 번호가 사용된다.
- 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 갖는 Li-S 전지의 개략도를 도시한다. RSL은 중심에 상호침투 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정이 내장된 CNTs 막으로 제조된다. (i) 방전 동안, 생성된 폴리설파이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL과 반응되며, [폴리설파이드-RSL] 착물로 표시되는 RSL 상에 고정된다. (ii) 후속 충전 공정은 고정화된 종을 제거하고 RSL을 재생하여, 폴리설파이드의 동적 차단을 가능하게 한다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 CNTs/ V_2O_5 복합체 및 CNTs/ V_2O_5 RSL의 구조를 도시한다. (a). 상호침투적 V_2O_5 나노와이어 및 CNTs로 제조된 섬유질 구조를 갖는 CNTs/ V_2O_5 복합체의 SEM 이미지. (b). $\sim 30 \text{ nm}$ 의 평균 나노와이어 직경을 갖는 연속적 및 다공성 구조를 보이는, CNTs/ V_2O_5 복합체의 TEM 이미지. (c). CNTs/ V_2O_5 복합체의 고해상도 TEM 이미지 및 이의 상응하는 선택 영역 FFT 이미지 (삽도). (d). CNTs/ V_2O_5 복합체의 X-선 회절 프로파일. e. 두 개의 CNTs 층 및 샌드위치된 CNTs/ V_2O_5 층으로 제조된 CNTs/ V_2O_5 RSL의 단면 SEM 이미지. 스케일 바는 각각 (a). 500 nm ; (b). 50 nm , 10 nm (삽도); (c). 5 nm , 1 nm (삽도); (e). $5 \mu\text{m}$ 이다.
- 도 3(a)-3(h)는 본 발명의 일 실시형태에 따른, 셀가드 폴리프로필렌 (PP) 분리기, CNTs RSL 또는 CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 보여준다. 도 3 (a)는 0.2 mV s^{-1} 의 스캐닝 속도에서 수득된 순환전압전류법을 도시한다. 도 3 (b)는 RSL과 함께 감소된 전하-이동 저항을 나타내는 나이퀴스트 플롯을 도시한다. 도 3 (c)는 0.3 C , 0.5 C , 1 C , 2 C , 4 C 및 0.3 C 방전율(rate) (황 로딩 2 mg cm^{-2})에서의 율속특성을 나타낸다. 도 3(d)-3(f)는 각각 1 C 방전율, 0.1 C 방전율 및 0.2 C 방전율에서의 정전류 사이클링 성능을 나타낸다. 빈 불릿 (○)은 방전 용량을 나타내고 원형 불릿 (●)은 쿨롱 효율을 나타낸다. 도 3(e)에서의 전지는 0.05 C 방전율에서 활성화된 반면, 도 3(f)에서의 전지는 0.1 C 방전율에서 활성화되었다. 도 3(g) 및 3(h)는 자가-방전 테스트를 보여준다. 전지가 0.2 C 에서 9 사이클 동안 사이클되고, 10번째 방전 동안 2.1 V 에서 정지되고, 방

전 과정이 재개되기 전에 3일 동안 휴지되었다. 전지의 전압-용량 프로파일이 기록되어, CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 전지가 극적으로 감소된 자가-방전율을 나타내는 것을 시사하였다.

도 4는 방전 및 충전 단계에서 CNTs/V₂O₅ RSL의 SEM 이미지 및 요소-매핑(element-mapping)을 도시한다. Li-S 전지는 본 발명의 일 실시형태에 따라, 0.3 C에서 1.7 내지 2.8 V로 사이클되었다. 도 4(a)는 방전 동안 2.05 V에서 중단되었고 도 4(b)는 충전 동안 2.60 V에서 중단되었다. 원으로부터의 화살표는 라인 스캔(line scan)의 방향을 나타내는 반면, 원은 시작점과 끝점을 나타낸다. 자색 선은 황을 나타내고 주황색 선은 바나듐을 나타낸다. 스케일 바는 도 4(a)에 대해 20 μ m이고 도 4(b)에 대해 25 μ m이다.

도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른, X-선 광전자 분광법 (XPS)에 의해 조사된 V₂O₅와 폴리설파이드 사이의 반응을 도시한다. (a). V₂O₅의 바나듐 2p_{3/2} 스펙트럼 및 (b). Li₂S₆의 존재 하에 V⁴⁺의 형성을 나타내는, V₂O₅와 Li₂S₆을 반응시킴으로써 형성된 V₂O₅/설파이드 화합물. (c). 예상 비가 1:2인 말단 (S_T⁻¹) 및 가교 (S_B⁰) 황 원자를 나타내는 Li₂S₆의 황 2p 코어 스펙트럼. (d). V₂O₅/설파이드 화합물의 황 2p 코어 스펙트럼. 폴리티오네이트 기의 형성은 Li₂S₆ 및 V₂O₅ 사이의 산화 환원 반응을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전지 성능, 산화물 모이어티의 일 함수 및 산화물과 폴리설파이드 사이의 결합 에너지 사이의 상관 관계를 도시한다. (a). 원심분리 후 금속 산화물과 혼합된 Li₂S₆ 용액의 사진. (b). 폴리설파이드의 산화 전위뿐만 아니라 다양한 금속 산화물의 전도대 및 원자가 전자대의 절대 전위 (자색으로 표시된 Li⁺/Li 대 2.2 내지 2.5 V). (c). 일련의 금속 산화물의 일 함수. (d). 금속 산화물과 폴리설파이드 (연녹색) 사이의 결합 에너지와 1 C (녹색)에서 100 사이클 후 상응하는 Li-S 전지의 비용량의 비교. 이들 전지는 이들 금속 산화물을 각각 함유하는 RSL을 사용하여 제조되었다. 결합 에너지는 금속 산화물 및 폴리설파이드의 해리 에너지, 전기 음성도 및 화학적 정도에 기초한 플로레(Flore)의 방정식으로 계산되었다.

도 7은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 폴리설파이드에 대한 소거 능력 및 재생 능력을 갖는 RSL을 도시한다.

도 8은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 0.2 V에서의 CNTs/V₂O₅ RSL 및 V₂O₅ 복합 층 (동일한 면적을 가짐)의 직류 분극 프로파일을 도시하며, (추가 CNTs 층이 없는) V₂O₅ 복합 층의 전도도가 CNTs/V₂O₅ RSL의 그것보다 4 등급 더 낮다. 전도성에서의 이러한 현저한 차이는 이들의 제조 방법 때문이다. CNTs/V₂O₅ RSL을 제조하기 위해, CNTs, V₂O₅ 복합체, 및 CNTs의 분산액이 다공성 분리기 상에 순차적으로 여과되었고, 이 동안 CNTs 및 V₂O₅ 복합체로부터의 CNTs가 효과적으로 전도성 네트워크를 형성하도록 얹힐 수 있다. 대조적으로, V₂O₅ 복합체 분산액만이 여과되어 V₂O₅ 복합 층을 형성하여, 더 적은 양의 CNTs의 존재 및 덜 효과적인 전도성 네트워크로 인한 상당히 더 낮은 전자 전도성을 초래하였다.

도 9는 본 발명의 일 실시형태에 따라, 복합체가 약 9.8%의 CNT를 함유함을 나타내는 CNT/V₂O₅ 복합체의 열중량 분석 (TGA) 플롯을 도시한다.

도 10은 본 발명의 일 실시형태에 따른, CNTs/V₂O₅ RSL의 디지털 사진을 도시한다: (A) 제조됨, (B) 접합; 및 (C) 복구된 상태.

도 11은 셀가드 (Celgard) PP 분리기, CNTs (2) RSL 또는 CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는, 전지의 정전류 사이클링 성능을 도시한다. 본 발명의 일 실시형태에 따라, 모든 전지가 3 사이클 동안 0.3 C 방전율, 및 이어서 250 사이클 동안 1 C 방전율 사이클되었다.

도 12는 본 발명의 일 실시형태에 따라, 상이한 CNTs/V₂O₅ 질량비를 가지지만 고정된 복합 질량으로 제조된 CNTs/V₂O₅ RSL로 제조된 전지의 용량 보유력을 도시한다.

도 13은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 0.3 C 방전율에서 셀가드 PP 분리기, CNTs RSL, CNTs/V₂O₅ RSL, 및 V₂O₅ 복합 층을 갖는 Li-S 배터리의 정전류 사이클링 성능을 도시한다. CNTs/V₂O₅ RSL은 재생성 소거제로 인해 CNTs RSL보다 우수한 용량 성능을 보여주며, CNTs RSL은 폴리설파이드를 흡착 및 탈착하는 이의 능력으로 인해 셀가드 PP 분리기보다 더 우수한 성능을 보여준다. 대조적으로, V₂O₅ 복합 층은 폴리설파이드를 효과적으로 소거할

수 있지만, 낮은 전도성 때문에 소거된 폴리설파이드가 충전 공정 중에 다시 방출될 수 없다. 이러한 재생 불가능한 공정은 복합체 내에 폴리설파이드를 계속적으로 포획하여, 용량의 연속적인 붕괴를 초래한다.

도 14는 상이한 황 로딩, 전해질과 황 (E/S) 사이의 비율 및 활성 물질의 비용량을 갖는 Li-S 전지의 에너지 밀도를 도시한다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, Li-S 전지의 비용량 및 평균 작동 전위는 동전형 전지의 전기화학적 성능을 기반으로 하며, 질량은 분리기, RSL, 황 음극, 리튬 양극 및 액체 전해질의 무게를 포함한, 전체 전지를 기반으로 한다.

도 15(A)는 본 발명의 일 실시형태에 따른, 상이한 Li_2S_6 농도에서의 CNTs 및 CNTs/ V_2O_5 RSL의 소거 정전용량을 보여준다.

도 15(B) 및 15(C)는 본 발명의 일 실시형태에 따른, 0.05 mV s^{-1} 의 스캐닝 속도에서 평형화된 CNTs RSL 및 평형화된 CNTs/ V_2O_5 RSL 음극의 순환전압전류법을 도시한다. CNTs 및 CNTs/ V_2O_5 RSL은 각각 다양한 농도로 Li_2S_6 용액에서 평형화되었다. 표면 상의 잔류 용액을 닦아낸 후, 평형화된 RSL을 음극으로 사용하고 리튬 금속을 양극으로 사용하여 전지가 조립되었다. 두 전지 모두 약 2.36 V의 개방 회로 전압 (OCV)을 나타내며, 이는 폴리설파이드의 산화 환원 전위와 동일하다. 이어서, 전류가 $1 \mu\text{A}$ 에 도달할 때까지 전지가 2.8 V로 유지되었고, 이 동안 흡착된 폴리설파이드로부터의 Li^+ 가 RSL로부터 제거되었다. 총 전하량이 측정되었고 RSL에 흡착된 Li_2S_6 의 양으로 전환되었다.

도 16은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 1 C에서 50 사이클 동안 사이클링한 후 리튬 표면의 SEM 이미지를 도시한다. (A) 및 (B) CNTs (1) RSL를 갖는 Li-S 전지, 및 (C) 및 (D) CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 Li-S 전지.

도 17은 RSL의 유무에 따른 황 음극으로 사이클링 한 후의 리튬 양극의 단면 SEM 이미지 및 요소 매핑을 도시한다. Li-S 전지가 (A) 및 (B)에 대한 CNT (1) RSL 및 C 및 D에 대한 CNTs/ V_2O_5 RSL로 조립되었다. 황색은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 황 종의 분포를 나타낸다.

도 18은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 산화물의 전도대 및 원자가 전자대의 상대 위치 및 분자의 산화 환원 전위에 관한 전자 이동 방향을 도시한다.

도 19는 본 발명의 일 실시형태에 따른, 물리 흡착 및 화학 흡착에서의 상호 작용을 도시한다.

도 20은 본 발명의 일 실시형태에 따른, RSL에 사용된 CNTs/산화물 복합체의 X-선 회절 (XRD) 플롯을 도시한다.

도 21은 본 발명의 일 실시형태에 따른, 상이한 CNTs/산화물 RSL을 갖는 Li-S 전지의 자가-방전율을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036]

이하, 본 발명의 예시적인 실시형태가 도시된, 첨부 도면을 참조하여 본 발명이 보다 상세히 설명될 것이다. 그러나, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 본원에서 설명하는 실시형태로 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려, 이들 실시형태는 본 개시가 철저하고 완전하도록 제공되며, 당업자에게 본 발명의 범위를 완전히 전달할 것이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조 숫자는 동일한 요소를 지칭한다. 이들 양태에 대한 다양한 변형은 당업자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반적인 원리는 다른 양태에 적용될 수 있다. 따라서, 청구범위는 본원에 도시된 양태로 제한되도록 의도된 것이 아니라, 언어 청구범위와 일치하는 전체 범위에 따라야 하며, 여기서 단수의 요소에 대한 언급은 구체적으로 그렇다고 언급되지 않는 한 "하나 및 단일 하나"를 의미하는 것으로 의도되는 것이 아니라 오히려 "하나 이상"을 의미한다. 단어 "예시적인"은 본원에서 "실시예(example), 실례(instance) 또는 예시(illustration)로서의 제공"을 의미하는 것으로 사용된다. 본원에서 "예시적인" 것으로 설명된 임의의 양태는 반드시 다른 양태보다 바람직하거나 유리한 것으로 해석될 필요는 없다. 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 용어 "일부"는 하나 이상을 지칭한다. "A, B, 또는 C 중 적어도 하나", "A, B, 또는 C 중 하나 이상", "A, B, 및 C 중 적어도 하나", "A, B, 및 C 중 하나 이상", 및 "A, B, C, 또는 이들의 임의의 조합"과 같은 조합은 A, B, 및/또는 C의 임의의 조합을 포함하고, A의 배수, B의 배수, 또는 C의 배수를 포함할 수 있다. 구체적으로, "A, B, 또는 C 중 적어도 하나", "A, B, 또는 C 중 하나 이상", "A, B, 및 C 중 적어도 하나", "A, B, 및 C 중 하나 이상" 및 "A, B, C, 또는 이들의 임의의 조합"과 같은 조합은 A만, B만, C만, A 및 B, A 및 C, B 및 C, 또는 A 및 B 및 C일 수 있으며, 임의의 이러한 조합은 A, B, 또는 C의 하나 이상의 구성원 또는 구성원들을 함유할 수 있다. 공지되거나 이후에 당업자에게 공지되어 있는 본 개시에 걸쳐 기술된 다양한 양태의 요소와 모든 구조적 및 기능적 등가물은 본원에 참조로 명백히 포함되

어 있으며 청구범위에 의해 포함되도록 의도된다. 더욱이, 본원에 개시된 것 중 어떠한 것도 그러한 개시가 청구범위에 명시적으로 인용되는지 여부에 관계없이 대중에게 전념되는 것으로 의도되지 않는다. "모듈", "메커니즘", "요소", "장치" 등의 단어는 "수단"이라는 단어의 대체재가 아닐 수 있다. 그와 같이, 청구범위 요소는 "~를 위한 수단"이라는 구를 사용하여 요소가 명백하게 인용되지 않는 한 수단 더하기 기능으로서 해석되지 않아야 한다. 방법 내의 하나 이상의 단계는 본 발명의 원리를 변경하지 않고 상이한 순서로 (또는 동시에) 실행될 수 있음이 이해되어야 한다.

[0037] 본 명세서에서 사용되는 용어는 일반적으로 당업계에서, 본 발명의 맥락 내에서, 및 각 용어가 사용되는 특정한 맥락에서 그들의 일반적인 의미를 갖는다. 본 발명을 설명하기 위해 사용된 특정 용어는 본 발명의 설명과 관련하여 실시자에게 추가적인 지침을 제공하기 위해, 이하 또는 명세서의 다른 곳에서 논의된다. 편의상, 예를 들어 이탤릭체 및/또는 따옴표를 사용하여 특정 용어가 강조될 수 있다. 강조의 사용은 용어의 범위 및 의미에 영향을 미치지 않는다; 용어의 범위 및 의미는, 강조되었는지 여부에 관계없이, 동일한 맥락에서, 동일하다. 동일한 것이 하나 이상의 방식으로 말해질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 결과적으로, 대안적인 언어 및 동의어가 본원에서 논의된 임의의 하나 이상의 용어에 사용될 수 있거나, 용어가 본원에서 상세화되거나 논의되는지의 여부에 대해 임의의 특별한 의미가 부여되지도 않는다. 특정 용어에 대한 동의어가 제공된다. 하나 이상의 동의어의 인용은 다른 동의어의 사용을 배제하지 않는다. 본원에서 논의된 임의의 용어의 예시를 포함하여 본 명세서에서 어디에서든지 예시의 사용은 단지 예시적인 것이며, 본 발명 또는 임의의 예시된 용어의 범위 및 의미를 제한하는 것은 아니다. 마찬가지로, 본 발명은 본 명세서에 제공된 다양한 실시형태로 제한되지 않는다.

[0038] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "포함되어" 있다고 언급된 때에는, 다른 구성 요소에 직접적으로 존재할 수 있거나 그들 사이에 중간 요소가 존재할 수 있는 것으로 이해될 것이다. 반대로, 어떤 요소가 또 다른 요소에 "직접적으로 포함되어" 있다고 언급된 때에는, 중간 요소가 존재하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 하나 이상의 관련된 열거된 항목의 임의 및 모든 조합을 포함한다.

[0039] 비록 제1, 제2, 제3 등의 용어가 본원에서 다양한 요소, 구성요소, 영역, 층 및/또는 섹션을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이들 요소, 구성요소, 영역, 층 및/또는 섹션은 이들 용어에 의해 제한되어서는 안되는 것으로 이해될 것이다. 이들 용어는 하나의 요소, 구성요소, 영역, 층 또는 섹션을 또 다른 요소, 구성요소, 영역, 층 또는 섹션과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서, 이하에서 논의되는 제1요소, 구성요소, 영역, 층 또는 섹션은 본 발명의 교시에서 벗어나지 않고 제2요소, 구성요소, 영역, 층 또는 섹션으로 칭해질 수 있다.

[0040] 본원에서 사용된 용어는 단지 특정한 실시형태를 설명하기 위한 것으로 본 발명을 한정하기 위해 의도된 것이 아니다. 본원에서 사용된 바와 같이, 단수 표현은 "하나(a)", "하나(an)" 및 "그(the)"는, 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수 표현을 포함하는 것으로 의도된다. 본 명세서에서 사용될 때 용어 "포함하다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)", 또는 "포함하다(includes)" 및/또는 "포함하는(including)" 또는 "갖다(has)" 및/또는 "갖는(having)"은 언급된 특징, 영역, 정수, 단계, 연산, 요소 및/또는 구성요소의 존재를 명시하고, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 연산, 요소, 구성요소, 및/또는 이들 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지는 않는 것으로 추가적으로 이해될 것이다.

[0041] 또한, "하부(lower)" 또는 "하부(bottom)" 및 "상부(upper)" 또는 "상부(top)"와 같은, 상대적인 용어는 도면에 도시된 바와 같이 하나의 요소에 대한 또 다른 요소와의 관계를 설명하기 위해 본원에서 사용될 수 있다. 상대적인 용어는 도면에 도시된 배향 외에 장치의 상이한 배향을 포함하기 위해 의도된 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 도면들 중 하나에서의 장치가 뒤집히면, 다른 요소의 "하부" 측에 있는 것으로 기술된 요소는 다른 요소의 "상부" 측에 배향될 것이다. 그러므로, 예시적인 용어 "하부"는 도면의 특정 배향에 따라 "하부" 및 "상부"의 배향을 모두 포함할 수 있다. 유사하게, 도면들 중 하나에서의 장치가 뒤집히면, 다른 요소들의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"와 같이 기술된 요소들은 다른 요소들 "위"로 배향될 것이다. 따라서, 예시적인 용어 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"는 위 및 아래의 방향을 모두 포함할 수 있다.

[0042] 다르게 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 용어들(기술적이거나 과학적인 용어를 포함)은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 사용되는 사전들에서 정의된 것들과 같은, 용어들은 관련 기술 및 본 개시의 맥락에서 그들의 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 이상적이거나 본원에서 명시적으로 정의되지 않은 한 지나치게 공식적인 의미로 해석되지 않을 것임이 추가적으로 이해될 것이다.

[0043] 본원에서 사용되는 바와 같이, "약(around)", "약(about)", "실질적으로" 또는 "대략(approximately)"은 주어진 값 또는 범위의 20% 이내, 바람직하게는 10% 이내, 더욱 바람직하게는 5% 이내를 일반적으로 의미할 것이다.

본원에 제공된 수량은 근사치이며, 용어 "약(around)", "약(about)", "실질적으로" 또는 "대략 (approximately)"은 명시적으로 언급되지 않는 한 추론될 수 있음을 의미한다.

- [0044] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "포함하다(comprise)" 또는 "포함하는(comprising)", "포함하다(include)" 또는 "포함하는(including)", "운반하다(carry)" 또는 "운반하는(carrying)", "가진다(has)/가진다(have)" 또는 "가지는(having)", "함유하다(contain)" 또는 "함유하는(containing)", "관련하다(involve)" 또는 "관련하는(involving)" 등은 제한이 없는, 즉 포함하지만 이에 제한되지 않는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0045] 이제 첨부 도면과 함께 본 발명의 실시형태에 대한 설명이 이루어진다. 이들 양태에 대한 다양한 변형은 당업자에게 용이하게 명백할 것이며, 본원에 정의된 일반적인 원리는 다른 양태에 적용될 수 있다. 본 발명의 목적에 따라, 본원에서 구현되고 광범위하게 설명된 바와 같이, 본 발명은 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 리튬-황 (Li-S) 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층을 제조하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다.
- [0046] 특정 양태에서, 본 발명은 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 기반으로 한 효과적인 폴리설파이드-차단 전극을 개시하며, 이는 폴리설파이드의 확산을 동적으로 차단하고 사이클링 동안 스스로 재생할 수 있다.
- [0047] 높은 이론적 에너지 밀도, 환경 친화성 및 저비용으로 유명한, 리튬-황 배터리는 차세대 에너지 저장에 큰 잠재력을 가지고 있다. 사이클링 동안 생성된 중간체인, 폴리설파이드는 전극 사이에서 서틀되어, 에너지 밀도 및 사이클링 수명을 손상시킬 수 있다. 특정 실시형태에서, 일종의 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)이 보고되는 데, 이는 특히 높은 황 로딩을 가진 전극 (예를 들어, 6 mg cm^{-2})의 경우, 폴리설파이드를 효과적으로 고정시키고 재생시킨다. 생성된 전지는 365 Wh. kg^{-1} 의 높은 중량 측정 에너지 밀도, 7.94 mAh cm^{-2} 의 초기 면적 용량, 3일 휴지 후 2.45%의 낮은 자가-방전을 및 극적으로 연장된 사이클링 수명을 나타낸다. 이러한 차단 효과는 철저하게 조사되었고 폴리설파이드와의 결합 에너지뿐만 아니라 산화물의 일 함수 (work functions)와 상관되었다. 이 작업은 서틀 효과를 완화하기 위한 RSL의 일종일 뿐만 아니라 고급 리튬-황 배터리를 위한 정량화된 설계 골격을 제공한다.
- [0048] 도 1에 도시된 바와 같이, RSL은 탄소 나노튜브 (CNTs)의 가요성 및 전도성 막으로 제조되며, 여기서 중심 층은 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정으로 매립된다. 외부로 확산된 폴리설파이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL과 반응되어 [폴리설파이드-RSL] 착물을 형성하고 RSL 내에 고정화된다. 후속 충전 공정은 이들 폴리설파이드를 제거하고 RSL을 재생시킨다. 소거된 다량의 폴리설파이드 및 재생 능력의 이러한 조합은 폴리설파이드의 매우 효과적이고 역동적인 소거를 제공하여, 특히 높은 황 로딩을 가진 전극의 경우, 현저하게 감소된 리튬 부식 및 연장된 사이클링 수명을 초래한다. 또한, RSL은 전자적으로 전도성이고 기계적으로 견고하므로, 전지의 성능을 추가적으로 향상시킨다. 폴리설파이드와의 물리 흡착 및 화학 반응에서 비롯된, 소거 효과는 철저히 조사되어 왔고 전지의 전기화학적 성능과 관련되어 있다.
- [0049] RSL의 합성 및 특성 : 이 개념을 설명하기 위해, V_2O_5 나노와이어는 모델 산화물로 선정되었으며, 이는 고용량, 빠른 Li^+ 삽입 역학, 및 긴 사이클링 수명 (> 500 사이클)을 가진 전기화학 에너지 저장을 위해 광범위하게 탐구되어왔다 (단위당 2 Li^+ 삽입/추출한 294 mAh g^{-1}) [35]. 게다가, 이는 1.8 내지 4.0 V (대 Li^+/Li)의 산화 환원 창 (redox window)을 나타내며, 황의 산화 환원 창 (1.7 내지 2.8 V 대 Li^+/Li)과 잘 일치한다. 예시적인 실시형태에서, CNTs와 얹힌 V_2O_5 나노와이어의 복합체를 수열 반응을 사용하여 합성하였다 [36, 37]. 이러한 복합체에 기초하여, CNTs/ V_2O_5 RSL은 CNTs, CNTs/ V_2O_5 복합체, 및 상업적인 폴리프로필렌 분리기 상에서 CNTs의 분산액을 순차적으로 여과함으로써 제조하였다. 이 제조 공정 동안, 분산액으로부터의 CNTs는 효과적인 전자 전도를 위한 CNTs 네트워크를 형성하면서 얹혀, CNTs/ V_2O_5 RSL 내에서 효과적인 산화 환원 반응을 허용할 수 있다. 이런 맥락에서, 도 7에 도시된 바와 같이, 충분한 전도성이 폴리설파이드에 대한 소거 능력 및 재생 능력을 RSL에 부여하기 위해 필수적이다.
- [0050] 도 1은 재생성 폴리설파이드-소거 층 (RSL)을 갖는 Li-S 전지의 개략도를 도시한다. RSL은 중심에 상호침투 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정이 내장된 CNTs 막으로 제조된다: (i) 방전 동안, 생성된 폴리설파이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL과 반응되며, [폴리설파이드-RSL] 착물로 표시되는 RSL 상에 고정되고; 및 (ii) 후속 충전 공정은 고정화된 층을 제거하고 RSL을 재생하여, 폴리설파이드의 동적 차단을 가능하게 한다.
- [0051] 구체적으로, 도 1에 도시된 바와 같이, RSL은 탄소 나노튜브 (CNTs)의 가요성 및 전도성 막으로 제조되며, 여기

서 중심 층은 금속 산화물의 나노와이어 또는 나노결정으로 매립된다. 외부로 확산된 폴리설퍼이드는 RSL에 의해 흡착되거나 RSL과 반응되어 [폴리설퍼이드-RSL] 착물을 형성하고 RSL 내에 고정화된다. 후속 충전 공정은 이들 폴리설퍼이드를 제거하고 RSL을 재생시킨다. 소거된 다량의 폴리설퍼이드 및 재생 능력의 이러한 조합은 폴리설퍼이드의 매우 효과적이고 역동적인 소거를 제공하여, 특히 높은 황 로딩을 가진 전극의 경우, 현저하게 감소된 리튬 부식 및 연장된 사이클링 수명을 초래한다. 또한, RSL은 전자적으로 전도성이고 기계적으로 견고하므로, 전지의 성능을 추가적으로 향상시킨다. 폴리설퍼이드와의 물리 흡착 및 화학 반응에서 비롯된, 소거 효과는 철저히 조사되어 왔고 전지의 전기화학적 성능과 관련되어 있다.

[0052] 도 2는 CNTs/V₂O₅ 복합체 및 CNTs/V₂O₅ RSL의 구조를 도시한다. 구체적으로, 도 2(a)는 상호침투적 V₂O₅ 나노와이어 및 CNTs로 제조된 섬유질 구조를 갖는 CNTs/V₂O₅ 복합체의 SEM 이미지를 도시한다. 도 2(b)는 약 30 nm의 평균 나노와이어 직경을 갖는 연속적 및 다공성 구조를 보이는, CNTs/V₂O₅ 복합체의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지를 도시한다. 도 2(c)는 CNTs/V₂O₅ 복합체의 고해상도 TEM 이미지 및 이의 상응하는 선택 영역 고속 푸레이 변환 (FFT) 이미지 (삽도)를 도시한다. 도 2(d)는 CNTs/V₂O₅ 복합체의 X-선 회절 프로파일을 도시한다. 도 2(e)는 두 개의 CNTs 층 및 샌드위치된 CNTs/V₂O₅ 층으로 제조된 CNTs/V₂O₅ RSL의 단면 SEM 이미지를 도시한다. 스케일 바는 도 2(a)에 대해서 500 nm; 도 2(b)에 대해서 50 nm, 10 nm (삽도); 도 2(c)에 대해서 5 nm, 1 nm (삽도); 및 도 2(e)에 대해서 5 μ m이다.

[0053] 구체적으로, 도 2 (a) 및 2(b)는 CNTs/V₂O₅ 복합체의 주사 전자 현미경 (SEM) 및 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지를 각각 나타내며, 상호침투 V₂O₅ 나노와이어 및 CNTs로 제조된 연속 섬유질 구조를 나타낸다. 나노 와이어는 약 30 nm의 직경을 가진 다공성 (삽입 참조)이다. 도 2(c)는 V₂O₅ 나노 와이어의 고해상도 TEM (HRTEM) 이미지 및 선택된 영역 고속 푸레이 변환 (FFT)을 나타내어, 이의 층상 결정질 구조를 확인한다. HRTEM 이미지는 0.211 nm의 *d*-간격을 표시하는데, 이는 V₂O₅의 (020) 격자면과 일치한다. 도 2(d)에서의 X-선 회절 (XRD) 분석은 9.2, 13.2, 26.4, 29.1 및 41.8° 에서, 층상 구조를 가진 V₂O₅의 (001), (002), (111), (200) 및 (020) 평면에 해당하는 특성 피크를 각각 나타낸다 [38, 39]. 열중량 분석 (TGA)에 의해 측정된, 복합체에서의 CNTs의 중량 백분율은 도 9에 도시된 바와 같이, 약 9.8%이다. 도 2(e)는 두께가 약 15 μ m인 RSL의 단면 이미지를 도시하며, 이는 중앙에 V₂O₅가 풍부한 층으로 샌드위치된 다공성 CNTs 층을 함유한다. 이러한 RSL은 또한 도 10의 디지털 사진에 도시된 바와 같이, 우수한 기계적 강도를 가진 가요성이다.

[0054] 전기화학 연구: 도 3은 셀가드 (Celgard) PP 분리기, CNTs RSL 또는 CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 도시한다. 구체적으로, 도 3 (a)에서, 순환전압전류법이 0.2 mV s⁻¹의 스캐닝 속도에서 수득된다. 도 3(b)에서, 나위키스트 플롯이 RSL과 함께 감소된 전하-이동 저항을 도시한다. 도 3(c)는 0.3 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 4 C 및 0.3 C 방전율 (황 로딩 2mg cm⁻²)에서의 율속특성을 도시한다. 도 3(d), 3(e) 및 3(f)는 각각 1 C 방전율, 0.1 C 방전율 및 0.2 C 방전율에서의 정전류 사이클링 성능을 도시한다. 빈 볼릿 (○)은 방전 용량을 나타내고 원형 볼릿 (●)은 쿨롱 효율을 나타낸다. 도 3(e)에서의 전지는 0.05 C 방전율에서 활성화된 반면, 도 3(f)에서의 전지는 0.1 C 방전율에서 활성화되었다. 도 3(g) 및 3(h)는 자가-방전 테스트를 도시한다. 전지가 0.2 C에서 9 사이클 동안 사이클되고, 10번째 방전 동안 2.1 V에서 정지되고, 방전 과정이 재개되기 전에 3일 동안 휴지되었다. 전지의 전압-용량 프로파일이 기록되어, CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 전지가 극적으로 감소된 자가-방전율을 나타내는 것을 시사하였다.

[0055] 셀가드 폴리프로필렌 (PP) 분리기 또는 CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 황 음극의 산화 환원 거동이 도 3(a)에 도시된 바와 같이, 0.2 mV s⁻¹의 스캐닝 속도에서 순환전압전류법 (CV)으로 조사되었다. CNTs 및 V₂O₅ 모이어티의 속성을 디콘볼루트 (deconvolute)하기 위해, CNTs RSL이 하기 표 1에 도시된 바와 같이, 유사한 방법을 통해 CNTs로 제조되고, 황 음극과 통합되었다. 모든 3개의 음극은 모두 원소 황 및 고차 리튬 폴리설퍼이드의 환원에 해당하는 2개의 음극 피크, 및 황 종의 산화에 해당하는 양극 피크를 나타낸다 [32]. RSL이 없는 전극은 느린 전기화학 역학을 나타내며, 이는 황 종의 낮은 전자 및 이온 전도성으로 인한 것이다 [4, 15, 40]. CNTs/V₂O₅ RSL 또는 CNTs RSL을 통합함으로써, 음극은 보다 적은 분극으로 잘 정의된 산화 환원 피크를 나타낸다.

표 1: 상이한 금속 산화물 및/또는 CNTs로 제조된 재생성 폴리설퍼이드 소거층 (RSL)의 조성 및 두께. CNTs RSL은 CNTs/산화물 RSL에서 CNTs의 동일한 질량을 갖는 반면, CNTs (2)는 CNTs/산화물 RSL의 동일한 질량을 갖는다.

RSL 조성	CNTs/산화물 질량 로딩 (mg cm^{-2})	두께 (μm)
CNTs	0.19	14
CNTs (2)	0.54	35
CNTs/ Fe_2O_3	0.19/0.34	17
CNTs/ CuO	0.19/0.40	18
CNTs/ MnO_2	0.19/0.41	20
CNTs/ MoO_3	0.19/0.42	20
CNTs/ V_2O_5	0.19/0.36	17
CNTs/ WO_3	0.19/0.35	17

도 3 (b)는 또한 전극의 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS)을 비교하여, 각각 셀가드 (Celgard) PP 분리기, CNTs/ V_2O_5 RSL 또는 CNTs RSL과 함께 160, 70 또는 55 옴의 전하 전달 저항을 나타낸다. 개선된 전도성은 전극의 율속 및 용량을 향상시킨다. 도 3(c)에 도시된 바와 같이, 셀가드 PP 분리막이 있는 황 전극은 각각 0.3 C 방전율 ($1 \text{ C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$)에서 663 mAh g^{-1} 의 초기 용량 및 0.5, 1, 2 및 4 C 방전율에서 521, 396, 352, 및 272 mAh g^{-1} 의 가역 용량을 나타낸다. 또한, CNTs RSL을 갖는 황 전극은 0.3 C 방전율에서 1396 mAh g^{-1} 의 초기 용량 및 각각 0.5, 1, 2 및 4 C 방전율에서 901, 768, 694 및 614 mAh g^{-1} 의 가역 용량을 나타낸다. 대조적으로, CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 황 전극은 0.3 C 방전율에서 1513 mAh g^{-1} 의 훨씬 더 높은 초기 용량 및 각각 0.5, 1, 2 및 4 C 방전율에서 가역 용량 1170, 1063, 954 및 858 mAh g^{-1} 을 제공한다. 제시된 전기 화학적 성능은 CNTs/ V_2O_5 RSL의 혼입이 향상된 율속특성 및 황의 이용을 초래한다는 것을 분명히 제시한다.

또한, 도 3(d)는 Li-S 전지의 사이클링 안정성을 1 C 방전율에서 셀가드 PP 분리기 또는 RSL과 비교한다. 통상적인 분리기에서는, 315 mAh g^{-1} 의 낮은 초기 용량이 관찰되며, 250 사이클 후 124 mAh g^{-1} 로 감소하는 반면, CNTs/ V_2O_5 RSL이 있는 전지는 1068 mAh g^{-1} 의 훨씬 더 높은 초기 용량 및 250 사이클 후 가역 용량 939 mAh g^{-1} 을 제공한다. 도 3(d)에 도시된 바와 같이, CNTs RSL을 갖는 전지는 250 사이클 후 498 mAh g^{-1} 의 가역 용량을 나타내며, 이는 CNTs/ V_2O_5 RSL보다 현저히 더 낮다. 또한, CNTs/ V_2O_5 RSL이 있는 것은 200 사이클 후에도 100%에 가까운 효율을 유지하는 반면, CNTs RSL이 있는 것은 쿨롱 효율이 극적으로 감소되어 심각한 서클 효과를 겪는다. 이러한 비교는 사이클링 안정성의 향상이 주로 V_2O_5 모이어티에 의한 것임을 나타낸다. 추가 비교를 위해, 더 두꺼운 CNTs RSL (CNT (2) RSL로 표시됨)이 또한 제조되었는데, 이는 약 2.5배의 CNTs를 함유한다. CNT (2) RSL을 갖는 전지는 도 11에 도시된 바와 같이, 250 사이클 후에 가역 용량 730 mAh g^{-1} 만을 유지하는 것으로 밝혀졌다. 일관되게, 고정된 총 질량을 갖지만 V_2O_5 와 CNTs 사이의 상이한 질량비를 갖는 일련의 CNTs/ V_2O_5 RSL도 또한 제조되었다. 폴리설퍼이드의 전하 이동 및 재생을 용이하게 하는 CNTs 층을 갖는, 더 높은 비율의 V_2O_5 를 갖는 CNTs/ V_2O_5 RSL은 도 12에 도시된 바와 같이, 리튬-황 배터리의 더 우수한 사이클링 안정성을 가능하게 한다. CNTs 층이 없으면, V_2O_5 모이어티는 방전 및 충전 동안 폴리설퍼이드를 연속적으로 흡착시키며, 이러한 비-재생성 공정은 도 13에 도시된 바와 같이, 리튬-황 배터리의 급속한 용량 감소를 초래한다..

또한, 도 3(e) 및 3(f)는 6 mg cm^{-2} 의 황 로딩을 가진 Li-S 전지의 전기화학적 성능을 각각 0.1 C 방전율 및 0.2 C 방전율에서 비교한다. 0.1 C 방전율에서, CNTs RSL 및 셀가드 PP 분리기를 갖는 전지는 유사한 용량 및

사이클링 안정성을 제공하는 한편, CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 전지는 0.05 C 방전율 (1309 mAh g⁻¹ 대 약 1105 mAh g⁻¹)에서 상당히 더 높은 초기 용량 및 0.1 C 방전율 (1037 mAh g⁻¹ 대 약 613 mAh g⁻¹)에서 50 사이클 후에 유지된 용량을 나타낸다. CNTs RSL의 사용은 낮은 황 로딩 (예를 들어, < 2 mg cm⁻²)을 갖는 전지의 성능을 향상시키지만, 높은 황 로딩을 갖는 전지 (예를 들어, 6 mg cm⁻²)에 대해서는 PP 분리기보다 개선이 관찰되지 않았는데, 이는 폴리설파이드에 대한 이들의 낮은 흡착 능력 때문일 수 있다. 리튬-황 전지의 초기 비용량 및 황 함량은 탄소/황 복합체, 도전제, 결합제 및 RSL의 중량을 포함하는, 음극의 총 중량을 기준으로 추가로 계산된다. 표 2에 나타난 바와 같이, CNTs/V₂O₅ RSL의 중량 기여의 고려는 황 함량을 70.4%에서 66.6%로 약간만 감소시킨다. CNTs/V₂O₅ RSL의 혼입이 황의 이용을 크게 향상시킨다는 점을 감안하면, CNTs/V₂O₅ RSL을 가진 음극의 비용량은 CNTs RSL 또는 셀가드 PP 분리기 (814 mAh g⁻¹ 대 약 700mAh g⁻¹)를 가진 것보다 훨씬 더 높다. 또한, 전기화학적 성능의 향상은 0.2 C 방전율에서 더욱 두드러진다. CNTs/V₂O₅ RSL이 있는 전지는 제1 활성화 사이클 후 1323 mAh g⁻¹의 용량과 7.94 mAh cm⁻²의 면적 용량을 제공하며, 100 주기 동안 약 100% 쿨롱 효율을 유지한다. 반대로, CNTs RSL을 갖는 전지는 제2 사이클 동안 890 mAh g⁻¹의 더 낮은 용량을 나타내며 서틀 효과로 인해 12 사이클 후에 실패하였다. 높은 전하 전달 저항으로 인해, 셀가드 PP 분리기가 있는 전지는 6 사이클 후 이의 용량의 대부분을 잃었다. 이러한 관찰은 CNTs가 전극의 전하 전달 저항을 감소시킨다는 것을 추가로 확인한다; 반면 V₂O₅는 폴리설파이드에 대한 더 나은 차단 능력을 가진 RSL을 부여하고, 리튬 부식을 완화시키고 전지의 사이클링 수명 (> 100 사이클 대 12 사이클)을 극적으로 연장시킨다.

표 2: 상이한 중간층을 가진 리튬-황 전지의 황 함량 및 초기 비용량 비교.

중간층 물질	황의 로딩 (mg/cm ²)	중간층의 로딩 (mg/cm ²)	황 함량 (%)		0.1 C 방전에서의 초기 비용량 (mAh/g)		
			음극 기반	음극 및 중간 층 기반	황 기반	음극 기반	음극 및 중간 층 기반
CNTs/V ₂ O ₅	6	0.49	70.4	66.6	1223	861	814
CNTs	6	0.13	70.4	69.3	991	698	694
셀가드 PP	6	0	70.4	70.4	999	703	703

현재의 연구를 문헌과 비교하기 위해, 표 3은 CNTs, 그래핀, 카본 블랙, 탄소 섬유 및 다공성 탄소 상의 폴리설파이드의 물리 흡착뿐만 아니라 Al₂O₃ 및 TiO₂와 같은 비-반응성 무기 모이어티와의 이들의 복합체를 기반으로 하는, 탄소-코팅된 분리기에 대해 발표된 연구를 요약한다. 대조적으로, 우리의 연구는 물리 흡착과 화학 반응을 이용하여 폴리설파이드를 차단하여, 훨씬 더 높은 폴리설파이드 소거 능력을 제공한다. 6.3 mg cm⁻²의 유사한 황 로딩을 함유하고 단일-벽 CNTs-코팅된 분리기를 사용하는, 보고된 최고 성능의 Li-S 전지는 사이클 당 0.423%의 용량 저하율을 가진 214 Wh. kg⁻¹의 초기 에너지 밀도를 제공할 수 있다 [19]. 100 중량% 리튬 과잉 및 5의 E/S 비율을 가진, CNTs/V₂O₅ RSL을 가진 전지는 사이클 당 0.303%의 더 낮은 용량 저하율을 갖는 365 Wh. kg⁻¹의 훨씬 더 높은 초기 에너지 밀도를 제공하는 반면, CNTs RSL을 갖는 것들은 사이클 당 0.77%의 용량 저하율을 갖는 311 Wh. kg⁻¹의 에너지 밀도를 나타낸다. 비교는 우리의 연구를 현재의 최신 기술과 분명히 구별한다. 도 14에 도시된 바와 같이, Li-S 전지의 에너지 밀도는 더 높은 황 로딩, 전해질의 부피와 황의 질량 로딩 (E/S, μ L/mg) 사이의 더 낮은 비율뿐만 아니라 활성 물질의 더 높은 비용량에 따라 증가한다. E/S (예를 들어, E/S = 3)의 비의 추가적인 최적화 및 전해질에 전기활성 용매의 첨가와 함께, 황의 비용량은 1500 mAh g⁻¹을 달성할 수 있고 전지의 에너지 밀도는 아마 560 Wh. kg⁻¹까지 도달할 수 있는데, 이는 Li-S 배터리를 실용화할 수 있다.

표 3: 문헌 및 현재 연구에서의 중간층 물질, Sn^{2+} 와의 상호 작용 및 최대 활 로딩 량의 비교 [1-22]. 참고 문헌 [1]-[4]에서의 활 로딩은 논문에서 언급되지 않으며 표에서 N/A로 표시된다.

참고 문헌 번호	설박이드 차단 층의 조성		Sn ²⁺ 와의 상호 작용	활의 질량 로딩 (mg/cm ²)	중간층의 질량 로딩 (mg/cm ²)	음극에서의 활 함량 (%)	음극 및 중간층에서의 활 함량 (%)	방전율 (C)	초기 용량 (mAh/g)	초기 면적 용량 (mAh/cm ²)	사이클 수	용량 저하율 (%/사이클)
1	CNT	다중-벽 CNT	표면에서의 물리흡착	N/A	0.1	70	N/A	0.2	1446	N/A	100	6.694
6		다중-벽 CNT		2	0.17	70	66.1	1	1073	2.15	300	0.19
11		그래핀 산화물/CNT		1.4	0.3	65	57.1	1	843	1.18	100	0.12
13		CNT/PEG		1.6	0.26	60	54.7	1	1250	2.00	500	0.12
14		PANINF/ CNT		1.4	0.01	60	59.7	1	1020	1.43	100	0.3
19		유리 섬유 /CNT		1.6	0.54	70	56.6	0.2	1111.7	1.78	230	0.12
20		자가 조립된 CNT		3	1.95	80	52.6	0.5	851	2.55	100	0.042
22		단일-벽 CNT		1.5	0.13	75	70.4	0.2	1132	1.70	300	0.18
				6.3	0.13	80	78.7	0.2	733	4.62	100	0.423
3	그래핀	그래핀 산화물 필름	N/A	N/A	80	N/A	0.1	1260	N/A	100	0.29	
9		플로우화된 환원된 그래핀 산화물	2	0.35	40	37.4	0.1	930	1.86	100	0.3	
10		TiO ₂ /그래핀	1.2	0.1	82	76.8	2	693	0.83	300	0.01	
15		그래핀 산화물	1.5	0.12	63	60.0	0.1	920	1.38	100	0.23	
17		환원된 그래핀 산화물	1.5	N/A	70	N/A	0.2	1067	1.60	100	0.18	
18		그래핀 /PP/Al ₂ O ₃	2.4	1.32	60	45.1	0.2	1068	2.56	100	0.25	
4	카본 블랙	NaOH 활성화된 카본 페이퍼	N/A	N/A	60	N/A	1	1240	N/A	100	0.15	
5		초 P/Al ₂ O ₃ , 초 P/TiO ₂	2	N/A	52.5	N/A	0.5	1350	2.70	200	0.09	
7		초 P	1.3	0.2	60	54.9	2	1045	1.36	200	0.2	

12		탄소화된 PAN/나피온 (Nafion) 나노섬유		1.2	4.3	65	19.5	0.2	1549	1.86	100	0.17
2	다공성 탄소	마이크로다공성 카본 페이퍼	표면 공극에서의 물리 흡착	N/A	N/A	70	N/A	1	1180	N/A	150	0.15
8		마이크로다공성 탄소		2	0.15	70	66.5	1	930	1.86	500	0.08
16		메조다공성 탄소		1.55	0.5	70	57.1	0.2	1378	2.14	500	0.061
21		마이크로다공성 탄소 나노섬유		2.2	0.35	70	63.0	0.2	1270	2.79	200	0.13
현재 연구	금속 산화물 /CNTs	CNT/ V_2O_5 RSL	물리흡착 및 화학흡착/반응	2	0.49	50	44.5	1	1068	2.14	250	0.048
				6	0.49	70.4	66.6	0.1	1308	7.85	60	0.305
				6	0.49	70.4	66.6	0.2	1155	6.93	100	0.34

V_2O_5 모이머티로부터의 용량 기여를 정량화하기 위해, 음극으로서 리튬 및 음극으로서 CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 전지가 조립되고 유사한 조건 하에서 시험되었다. CNTs/ V_2O_5 RSL의 용량 기여는 표 4의 Li-S 전지의 전체 용량의 1% 미만인 것으로 밝혀졌다. 따라서, CNTs/ V_2O_5 RSL를 갖는 전지의 향상된 성능이 주로 폴리설파이드-소거 효과 및 향상된 전도성으로부터 기인한 것이라고 결론짓는 것이 합리적이다. 소거 효과를 추가로 조사하기 위해, RSL은 다양한 농도의 Li_2S_6 용액에서 평형화되고 음극으로 사용되었다. 이어서 소거된 폴리설파이드의 양이 전기화학적으로 측정되었다. CNTs RSL 및 CNTs/ V_2O_5 RSL에 의해 소거된 Li_2S_6 의 최대량이 도 15(A)에 도시된 바와 같이, 각각 0.110 mg 및 0.486 mg 인 것으로 밝혀졌다. 또한, RSL에 의해 소거된 폴리설파이드는 도 8(B) 내지 도

8(C)에 도시된 바와 같이, 2.8 V 내지 1.7 V 사이에서 사이클링 시 방출되고 가역적으로 재포집될 수 있다. 10 사이클 동안 사이클링 시, CNTs RSL은 상당히 용량 감소를 보인 반면, CNTs/V₂O₅ RSL은 초기 용량 (소거된 폴리설파이드의 양)을 유지하여, CNTs/V₂O₅ RSL의 탁월한 소거 및 재생 능력을 명확하게 나타낸다.

표 4: 1C 방전에서 다양한 황 로딩을 갖는 Li-S 전지에서 CNTs RSL 및 CNTs/V₂O₅ RSL로부터의 용량 기여도 표. RSL의 용량은 유사한 테스트 조건 하에서 RSL는 음극으로서 사용하고 리튬을 양극으로서 사용하여 전기화학적으로 측정되었다.

	황 로딩	
	1 mg cm ⁻²	2 mg cm ⁻²
CNTs RSL을 가진 황 음극의 용량 (mAh)	1.4	1.5
CNTs/V ₂ O ₅ RSL을 가진 황 음극의 용량 (mAh)	1.6	2.3
CNTs RSL의 용량 (mAh)	0.011	0.01
CNTs/V ₂ O ₅ RSL의 용량 (mAh)	0.013	0.01
CNTs RSL으로부터의 용량 기여 (%)	0.78%	0.67%
CNTs/V ₂ O ₅ RSL으로부터의 용량 기여 (%)	0.81%	0.43%

향상된 용량, 사이클링 안정성 및 율속특성 외에도 CNTs/V₂O₅ RSL의 사용은 Li-S 전지의 자가-방전율을 또한 크게 감소시킨다. 0.2 C 방전율에서 9 사이클 동안 사이클링한 후, 10번째 방전은, 전지에서 폴리설파이드의 최대 농도에 해당하는 전압인 2.1 V에서 정지되었다 [40, 41]. 그런 다음 3일 후에 방전 공정이 재개되었으며, 그 동안 폴리설파이드의 확산이 전지의 자가-방전을 일으킬 수 있다. 도 3(g) 및 3(h)는 휴지 전후에 CNTs/V₂O₅ RSL이 있거나 없는 전지에 대한 충전-방전 전압 대 용량을 표시한다. 여기서 알 수 있는 바와 같이, RSL이 없는 전지는 9번째 사이클 (C_{9th}로 표시됨)에서 674mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타내며, 이는 휴지 후 (C_{10th}으로 표시됨) 539 mAh g⁻¹로 감소한다. 반대로, RSL이 있는 전지는 9번째 사이클 (C_{9th})에서 훨씬 더 높은 1174 mAh g⁻¹ 용량을 제공하며, 휴지 후 (1145 mAh g⁻¹, C_{10th}) 여전히 높은 용량을 유지한다. 정량 분석의 경우, 전지의 자가-방전율은 (C_{9th}-C_{10th})/C_{9th} · 100%로 추정될 수 있다. RSL을 혼입시, 전지의 자가-방전율은 26.7%에서 2.5%로 감소되어, 폴리설파이드의 확산을 차단하고 자가-방전율을 최소화하는데 있어서 CNTs/V₂O₅ RSL의 중요한 역할을 시사하며, 이는 리튬-황 배터리의 실질적인 이용에 있어 필수적이다.

소거 및 재생 공정에 대한 SEM 연구: 소거 및 재생 공정을 더 이해하기 위해, 상이한 전기화학 단계에서 CNTs/V₂O₅ RSL 내의 황 모이어티의 분포를 SEM 및 에너지 분산 X-선 (EDX) 분광법으로 분석하였다. CNTs/V₂O₅ RSL을 갖는 Li-S 전지를 각각 0.3 C에서 사이클시키고 방전 동안 2.05 V 또는 충전 동안 2.60 V에서 중단시켰다. 이어서, CNTs/V₂O₅ RSL을 전지로부터 분해하고 SEM 및 EDX 연구를 위해 아르곤-충전된 글로브 박스에서 건조시켰다.

도 4는 방전 및 충전 단계에서 CNTs/V₂O₅ RSL의 SEM 이미지 및 요소-매핑(element-mapping)을 도시한다. Li-S 전지는 0.3 C에서 1.7 내지 2.8 V로 사이클되었다. 도 4(a)는 방전 동안 2.05 V에서 중단되었고 도 4(b)는 충전 동안 2.60 V에서 중단되었다. 원 405 내지 403으로부터의 화살표 401 및 413은 각각 라인 스캔(line scan)의 방향을 나타내는 반면, 원 403, 405, 409 및 415는 시작점과 끝점을 나타낸다. 도 4(a)에서의 자색 선 407 및 도 4(b)에서의 자색 선 411은 황을 나타내고 도 4(a)에서의 주황색 선 400 및 도 4(b)에서의 주황색 선 414는 바나듐을 나타낸다. 스케일 바는 도 4(a)에 대해 20 μm이고 도 4(b)에 대해 25 μm이다.

구체적으로, 도 4 (a)는 2.05 V에서 중단된 RSL의 단면 SEM 이미지 및 상응하는 EDX 분석을 나타낸다. 이 전기화학 단계에서, 황은 주로 전극 및 전해질 내에 위치한 폴리설파이드로 전환된다. EDX 분석은 중심에 공동-국

소화된 황 및 바나듐과 관련된 2 개의 피크를 나타내며, 황 모이어티가 V_2O_5 층 (CNTs 영역에서 더 적은 양의 황) 내에 지배적으로 분포되어 있음을 나타낸다. 이러한 관찰은 폴리설파이드를 소거하는데 있어서 V_2O_5 의 중요한 역할과 일치한다. 도 4 (b)는 2.60 V에서 중단된 RSL의 단면 SEM 이미지 및 상응하는 EDX 분석을 제공한다. 이 전기화학적 단계에서, 소거된 폴리설파이드는 RSL이 재생되는 동안 부분적으로 제거된다. 일관되게, EDX 분석은 또한 황 및 바나듐 그러나 상당히 더 적은 양의 황 중에 대해 2 개의 공동-국소화된 피크를 나타낸다.

[0070] 결과적으로, CNTs/ V_2O_5 RSL의 소거 능력은 또한 사이클링 동안 리튬 양극의 부식을 완화시킨다. 도 16 및 17에서 도시된 바와 같이, CNTs RSL을 갖는 전지로부터의 리튬 양극은 두꺼운 황-함유 패시베이션 막 (약 300 μm)을 갖는 거친 표면을 나타낸다. 이에 비해, CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 전지로부터의 리튬 양극은 폴리설파이드의 상당히 더 얇은 침투를 가지는 (약 80 μm 깊이) 매끄러운 표면을 유지하여, 73.3% 더 적은 리튬 부식을 나타낸다.

[0071] XPS에 의해 조사된 V_2O_5 와 폴리설파이드 사이의 반응: 소거 효과는 폴리설파이드와 CNTs/ V_2O_5 RSL 사이의 화학-물리적 흡착 및/또는 반응에서 비롯된 것으로 추정된다. 메커니즘을 탐구하기 위해, Li_2S_6 를 대표적인 폴리설파이드 종으로서 사용하며, 이를 V_2O_5 나노와이어와 혼합하였다. 생성된 산화물/황화물 고체를 분리하고 XPS 분석을 사용하여 조사하였다.

[0072] 도 5는 XPS에 의해 조사된 V_2O_5 와 폴리설파이드 사이의 반응을 도시한다. 도 5(a)는 V_2O_5 의 바나듐 $2p_{3/2}$ 스펙트럼을 도시한다. 도 5(b)는 Li_2S_6 의 존재 하에 V^{4+} 의 형성을 나타내는, V_2O_5 와 Li_2S_6 를 반응시킴으로써 형성된 V_2O_5 /설파이드 화합물을 도시한다. 도 5(c)는 예상 비가 1:2인 말단 (S_T^{-1}) 및 가교 (S_B^0) 황 원자를 나타내는 Li_2S_6 의 황 2p 코어 스펙트럼을 도시한다. 도 5(d)는 V_2O_5 /설파이드 화합물의 황 2p 코어 스펙트럼을 도시한다. 폴리티오네이트 기의 형성은 Li_2S_6 및 V_2O_5 사이의 산화 환원 반응을 나타낸다.

[0073] 구체적으로, Li_2S_6 와의 혼합 전후의 V_2O_5 의 XPS 스펙트럼은 각각 도 5(a) 및 5(b)에 나타나 있다. V_2O_5 는 517.5 eV에서 V^{5+} 상태에 대한 일반적인 $2p_{3/2}$ 스펙트럼을 표시한다. 혼합 후, $2p_{3/2}$ 피크는 517.5 eV 및 516.0 eV에 중심이 있는 두 개의 피크로 분할되며, 이는 각각 V^{5+} 및 V^{4+} 상태로부터 기인한다 [42]. 도 5 (c) 및 5 (d)는 Li_2S_6 의 황 2p 코어 스펙트럼과 산화물/황 고체를 추가로 비교한다. Li_2S_6 는 163.0 eV 및 161.7 eV에서 2 개의 황 상태를 나타내며, 이는 각각 폴리설파이드 음이온에서 가교 (S_B^0) 및 말단 (S_T^{-1}) 황 원자에 할당될 수 있다 [6, 43, 44]. S_B^0 과 S_T^{-1} 의 비는 약 2:1이며, 이는 Li_2S_6 의 조성비와 일치한다. 대조적으로, 산화물/황화물 고체의 S 2p 스펙트럼은 2 개의 황 상태를 나타내며, 이는 각각 163.2 eV에서 S_B^0 와 167.9 eV에서 폴리티오네이트 착물에 기인할 수 있다 [43]. V^{4+} 및 폴리티오네이트 착물의 형성은 Li_2S_6 과 V_2O_5 사이의 산화 환원 반응의 발생을 시사하며, Li-V-O-S 착물을 형성한다. 한편, 산화물/황화물 고체에서 말단 황 원자 (S_T^{-1})는 검출되지 않았으며, 폴리설파이드와 쌍을 이룬, Li^+ 이온이 V_2O_5 에 인터칼레이션(intercalated)되거나 삽입됨을 시사한다.

[0074] 상기 제시된 연구에 기초하여, 가능한 메커니즘이 구성될 수 있다: 방전 동안, 가용성 폴리설파이드가 음극에서 연속적으로 생성되고 양극 쪽으로 확산되는 경향이 있다. CNTs/ V_2O_5 RSL의 혼입에 의해, 폴리설파이드는 매립 산화물에 의해 흡착 및 산화되어, 고체-상태의 [폴리설파이드-RSL] 착물을 형성하고 고정화된다. 후속 충전/탈리튬화 공정에서, 리튬 이온 및 폴리설파이드는 각각 RSL로부터 제거되고 전극 상에 재-증착된다. 이러한 동적 및 재생 공정을 통해, 폴리설파이드의 서틀 효과가 효과적으로 완화될 수 있어 상당히 개선된 전기화학적 성능을 가지는 Li-S 배터리를 초래한다.

[0075] 도 6은 전지 성능, 산화물 모이어티의 일 함수 및 산화물과 폴리설파이드 사이의 결합 에너지 사이의 상관 관계를 도시한다. 도 6(a)는 원심분리 후 금속 산화물과 혼합된 Li_2S_6 용액의 사진을 도시한다. 도 6(b)는 폴리설파이드의 산화 전위 (자색으로 표시된, 2.2 내지 2.5 V 대 Li^+/Li)뿐만 아니라 다양한 금속 산화물의 전도대 601 및 원자가 전자대 603의 절대 전위를 도시한다. 도 6(c)는 일련의 금속 산화물의 일 함수를 도시한다. 도 6(d)

는 1 C (오른쪽의 녹색 607)에서 100 사이클 후 상응하는 Li-S 전지의 비용량을 가지는 금속 산화물과 폴리설퍼이드 (왼쪽의 연녹색 605) 사이의 결합 에너지의 비교를 도시한다. 이들 전지는 이들 금속 산화물을 각각 함유하는 RSL을 사용하여 제조되었다. 결합 에너지는 금속 산화물 및 폴리설퍼이드의 해리 에너지, 전기 음성도 및 화학적 경도에 기초한 플로에(Flore)의 방정식으로 계산되었다.

[0076] 열역학적으로, 고체-기체와 고체-액체 계면 사이에서 자발적으로 흡착이 발생하여 계면 사이의 화학적 전위를 균형있게 한다. 이와 관련하여, 도 6(a)에서의 디지털 사진에서 도시된 바와 같이, 별개의 전자 구조를 갖는 일련의 금속 산화물이 Li_2S_6 용액과 혼합된 다음, 원심분리되었다. Li_2S_6 용액 (대조군)은 짙은 갈색을 나타내는데, CNTs, CeO_2 , ZnO , MgO , Al_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 , WO_3 , 또는 V_2O_5 를 함유하는 혼합물은 점점 더 밝은 색을 나타내는데, 산화물과 함께 황화물의 흡착 또는 반응의 정도가 증가함을 나타낸다. 이러한 관찰은 다양한 산화물이 RSL 제조를 위한 차단 모이머티로서 사용될 수 있음을 시사한다.

[0077] RSL과 폴리설퍼이드의 흡착 및 화학 반응을 이해하기 위해, 도 6(b)는 폴리설퍼이드 (E_{redox})의 산화 환원 전위와 일반적으로 사용되는 금속 산화물의 전도대 (E_c)를 비교한다 [45-48]. Li-S 배터리의 경우, 폴리설퍼이드의 산화 환원 전위는 이들의 조성 [40]에 따라 2.2 내지 2.5 V (대 Li^+/Li)의 범위로 존재하는데, 이는 도 6(b)에 표시되었다. 폴리설퍼이드의 산화 환원 전위가 산화물의 전도대 위에 있을 때, 폴리설퍼이드로부터의 전자가 산화물로 전달될 수 있으며, 도 18에 도시된 바와 같이, 화학-결합 형성과 함께 화학 흡착을 초래한다. 전도성 밴드의 상대 위치에 기초하여, 이러한 산화물은 두 그룹으로 분류될 수 있다: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Li_2O , CeO_2 , PbO , NiO 및 ZnO 를 포함하는 전자 전달 (물리 흡착) 없이 물리적으로 폴리설퍼이드를 흡착할 수 있는 하나의 그룹; SnO_2 , CoO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 , 및 CrO_3 을 포함하는 폴리설퍼이드와 반응할 수 있는 (화학 흡착) 다른 그룹.

[0078] 물리 흡착의 경우, 흡착은 주로 산화물의 일 함수 (또는 표면 전위에 비례하는, 표면 에너지)에 의해 좌우된다. 더 높은 표면 전위를 가진 산화물은 디바이 거리 (Debye length) 내에서 더 강한 전기장을 형성하여, 도 19에 도시된 바와 같이, 흡착물의 더 강한 흡착을 초래한다 [49]. 도 6(c)는 일련의 산화물 [47]의 일 함수를 나타내며, 이는 흡착 능력 또는 폴리설퍼이드-소거 능력에 대한 지표로 사용될 수 있다. MgO , CeO_2 및 ZnO 와 비교하여, Al_2O_3 는 시각적 실험에서 관찰된 바와 같이 가장 높은 일 함수 및 최고의 폴리설퍼이드-소거 성능을 가지며, 여기서 MgO , CeO_2 또는 ZnO 를 갖는 Li_2S_6 용액은 갈색으로 유지되는 반면 Al_2O_3 는 연한 황색을 나타낸다.

[0079] E_{redox} 보다 E_c 가 낮은 산화물과 관련하여, Li_2S_6 용액의 색이 산화물 (MoO_3 , TiO_2 , WO_3 및 V_2O_5)과 접촉하자마자 즉각적으로 감소되는 화학 흡착이 일어난다. 일반적으로 흡착제(adsorbents)와 흡착질(adsorbates) 사이의 결합 에너지는 해리 에너지 [50], 전기 음성도 및 화학적 경도 [47]와 관련이 있으며, 이는 플로에(Flore)의 식 [51]으로 계산할 수 있다. 산화물과 폴리설퍼이드 사이의 강한 결합 에너지가 더 나은 소거 또는 차단 효과를 가져야 한다는 가설을 세우는 것이 합리적이다. 이러한 가설을 조사하기 위해, 도 20에 도시된 바와 같이 CNT 및 상이한 산화물을 사용하여 일련의 CNTs/산화물 RSL을 제조하였고, 이들의 폴리설퍼이드-소거능을 평가하였다. 도 6 (d)는 폴리설퍼이드와 이들의 결합 에너지 및 1 C에서 100 사이클 후 이러한 RSL을 갖는 Li-S 전지의 용량을 제시한다. 여기에 나타난 바와 같이, 결합 에너지와 사이클링 안정성 사이에는 상당한 상관 관계가 있다: 산화물 및 폴리설퍼이드는 도 20에 도시된 바와 같이 더 높은 용량 유지 및 더 낮은 자가-방전율을 초래한다. 예를 들어, WO_3 및 폴리 설퍼이드는 13.62 eV의 높은 결합 에너지를 나타내어, 1075 mAh g^{-1} 의 고용량 및 거의 제로에 가까운 자가-방전율을 갖는 전지로 이어진다. CuO 및 폴리설퍼이드는 예상대로 9.83 eV의 낮은 결합 에너지를 나타내며, 572.9 mAh g^{-1} 의 더 낮은 용량 보유력 및 자가-방전율의 약 9.0%를 나타낸다. 이 관찰은 소거 물질과 폴리설퍼이드 사이의 결합 에너지를 사용하여 폴리설퍼이드 소거 능력을 평가하거나 예측하여 Li-S 배터리에 대한 정량화된 지침을 제공할 수 있음을 시사한다.

[0080] E_{redox} 보다 E_c 가 낮은 산화물과 관련하여, Li_2S_6 용액의 색이 산화물 (MoO_3 , TiO_2 , WO_3 및 V_2O_5)과 접촉하자마자 즉각적으로 감소되는 화학 흡착이 일어난다. 일반적으로 흡착제(adsorbents)와 흡착질(adsorbates) 사이의 결합 에너지는 해리 에너지 [50], 전기 음성도 및 화학적 경도 [47]와 관련이 있으며, 이는 플로에(Flore)의 식 [51]으로 계산할 수 있다. 산화물과 폴리설퍼이드 사이의 강한 결합 에너지가 더 나은 소거 또는 차단 효과를 가져야 한다는 가설을 세우는 것이 합리적이다. 이러한 가설을 조사하기 위해, 도 19의 XRD에 도시된 바와 같이

CNT 및 상이한 산화물을 사용하여 일련의 CNTs/산화물 RSL을 제조하였고, 이들의 폴리설파이드-소거능을 평가하였다. 도 6 (d)는 폴리설파이드와 이들의 결합 에너지 및 1 C에서 100 사이클 후 이러한 RSL을 갖는 Li-S 전지의 용량을 제시한다. 여기에 나타난 바와 같이, 결합 에너지와 사이클링 안정성 사이에는 상당한 상관 관계가 있다: 산화물 및 폴리설파이드는 도 20에 도시된 바와 같이 더 높은 용량 유지 및 더 낮은 자가-방전율을 초래하는 경향이 있다. 예를 들어, WO_3 및 폴리 설파이드는 13.62 eV의 높은 결합 에너지를 나타내어, 1075 mAh g^{-1} 의 고용량 및 거의 제로에 가까운 자가-방전율을 갖는 전지로 이어진다. CuO 및 폴리설파이드는 예상대로 9.83 eV의 낮은 결합 에너지를 나타내며, 572.9 mAh g^{-1} 의 더 낮은 용량 보유력 및 자가-방전율의 약 9.0%를 나타낸다. 이 관찰은 소거 물질과 폴리설파이드 사이의 결합 에너지를 사용하여 폴리설파이드 소거 능력을 평가하거나 예측하여 Li-S 배터리에 대한 정량화된 지침을 제공할 수 있음을 시사한다.

[0081] 도 7은 폴리설파이드에 대한 소거 능력 및 재생 능력을 갖는 RSL을 도시한다. 도 7에서, RSL은 2 개의 CNTs 층 및 샌드위치된 CNTs/금속 산화물 층으로 제조된다.

[0082] 요약하면, 일종의 RSL는 CNTs 및 저차원 형태의 산화물을 기반으로 개발되어, 폴리설파이드의 확산을 동적으로 차단하고 사이클링 중에 스스로 재생 할 수 있다. CNTs/ V_2O_5 RSL을 가진 Li-S 배터리는 60 사이클 동안 $> 6 \text{ mAh cm}^{-2}$ 의 높은 면적 용량, 극적으로 연장된 사이클링 수명 (> 100 사이클 대 12 사이클), 3일 휴지 후 2.45%의 낮은 자가-방전율 및 약 73.3%의 더 적은 리튬 부식을 나타낸다. 추가 최적화와 함께, RSL을 가지는 전지의 에너지 밀도는 560 Wh. kg^{-1} 까지 아마 달성할 수 있으며, 이는 Li-S 배터리를 실용화할 수 있다. 산화물의 전자 구조 및 폴리설파이드의 산화 환원 전위로부터 유래하여, 산화물의 소거능이 철저히 조사되고 Li-S 전지의 전기화학적 성능과 상관관계가 있다. 이 작업은 서둘러 효과를 효과적으로 해결하기 위해 일종의 폴리설파이드-소거 층을 제공할 뿐만 아니라, 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 Li-S 배터리에 대한 정량화된 설계 골격을 제공하여, 실용적 적용에 대해 한 단계 더 가까이 다가간다.

[0083] CNTs/산화물 복합체의 합성: CNTs/ V_2O_5 복합체를 이전에 보고된 절차에 따라 활성화된 CNTs로 합성하였다 [37]. 간략하게, 0.6 g의 암모늄 메타바나테이트 (Sigma-Aldrich) 및 1 g의 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) (Sigma-Aldrich)을 3 mL 2 M HCl과 함께 60 mL 탈이온수에 분산시켰다. 20 mg의 활성화된 CNT를 혼합물에 첨가하고 30 분 동안 초음파 처리하였다. 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 교반한 다음 오토클레이브로 옮기고 120°C 에서 24 시간 동안 가열하였다. 생성된 복합체를 탈이온수 (DI)와 에탄올로 3회 행구고 80°C 에서 밤새 진공 건조시켰다. 상이한 금속 산화물을 함유하는 다른 CNTs 복합체를 유사한 수열 방법을 사용하여 합성하였다.

[0084] RSL의 제조: RSL을 진공-여과법을 사용하여 제조하였다. CNTs 및 CNTs/금속 산화물 복합체를 초음파 처리에 의해 에탄올에 분산시키고, 0.1 mg mL^{-1} 및 1 mg mL^{-1} 현탁액을 개별적으로 형성하였다. 이어서, 20 mL CNT 현탁액, CNTs/금속 산화물 복합체의 6 mL 현탁액 및 20 mL CNT 현탁액을 폴리프로필렌 막 (셀가드 2500, 직경: 47 mm)을 통해 진공 여과하고 가요성 삼층 막을 형성하였다. 막을 70°C 에서 밤새 건조시킨 후 직경 18 mm의 둥근 형태로 편칭하였다. 각 분리기 상의 RSL의 중량은 표에서 약 $0.4\text{--}0.6 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다. CNTs RSL의 경우, 100 mL CNT 현탁액을 여과하였다.

[0085] 황 음극 및 Li_2S_6 용액의 제조: 황 음극은 슬러리 캐스팅 방법을 사용하여 제조하였다. 낮은 황 로딩 ($1\text{--}2 \text{ mg cm}^{-2}$)을 갖는 전극의 경우, 황, 카본 블랙 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF)를 5:4:1의 중량비로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈을 갖는 균질한 슬러리를 형성한 다음, 닥터 블레이드로 탄소-코팅된 알루미늄 호일에 주조하였다. 더 높은 황 로딩 (6 mg cm^{-2} 이하)을 갖는 전극의 경우, 탄소/황 복합체, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 및 PVDF를 88:4:1:7의 중량비로 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 다공질 탄소 입자를 Kejont black [52]을 사용하여 제조하였고 탄소/황 복합체를 159°C 에서 1:4의 중량비로 액체 침투법을 사용하여 제조하였다. 전극을 진공에서 70°C 에서 4 시간 동안 건조시킨 다음 직경 16 mm의 조각으로 절단하였다. 화학양론적 양의 원소 황 (Sigma Aldrich)과 Li_2S (Alfa Aesar)를 DOL:DME (부피비 1:1)로 혼합함으로써 $0.5 \text{ M Li}_2\text{S}_6$ 용액을 제조하였다. 130°C 에서 24 시간 동안 교반한 후, 균질한 진한 적색의 Li_2S_6 용액을 수득하였다.

[0086] 전기화학적 측정: 전기화학적 성능을 평가하기 위해, 리튬 금속을 양극으로 사용하여 2032-형 동전형 전지 (MTI Corporation)를 조립하였다. RSL을 폴리프로필렌 분리기와 황 음극 사이에 두었다. DOL/DME 중 0.5 M LiTFSI

및 2 중량% LiNO_3 를 전해질로 사용하였다. CV 측정을 Bio-Logic VMP3 전기화학 워크스테이션에서 수행하였다. 모든 rate에 대해 1.7-2.8 V의 전압 범위에서 Land CT2000 배터리 테스터를 사용하여 정전류 충-방전 측정을 수행하였다. 황의 질량과 관련하여 비용량을 계산하였다. EIS 테스트를 Solartron 1860/1287 전기화학 인터페이스에서 수행하였다.

[0087] 물질 특성: 구리 K α 방사선 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)을 사용하여 Rigaku MiniFlex 기기에서 XRD 측정을 수행하였다. TGA를 기류 하에서 40°C 내지 600°C에서 5°C min⁻¹의 가열 속도를 사용하는 TA 기기 SDT Q600에서 수행하였다. JEOL JSM-6700 FE-SEM에 대해 SEM 연구를 수행하였고 120 kV에서 작동하는 FEI T12에 대해 TEM 연구를 수행하였다. XPS 연구의 경우, 분석을 위해 XPS의 고진공 챔버 (AXIS Ultra DLD)로 신속하게 이송되기 전에 글러브 박스의 운반기에 샘플을 밀봉하였다. 모든 스펙트럼은 CasaXPS 소프트웨어를 사용하여 가우시안-로렌치안 (Gaussian-Lorentzian)함수 및 쉘리-타입 (Shirley-type)배정에 맞추었다. 결합 에너지 값은 모두 285.0 eV에서 C 1s 피크를 사용하여 보정하였다.

[0088] 본 발명의 범위를 제한하려는 의도 없이, 본 발명의 실시형태에 따른 실시 예 및 관련 결과가 하기에 제공된다. 그러나, 이들 실시예는 어떠한 의미로도 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0089] 실시예 1

[0090] 이 예시적인 실시예에서, 높은 에너지 밀도 및 연장된 사이클링 수명을 갖는 리튬-황 배터리를 가능하게 하는 재생성 폴리설파이드-소거 층이 도시되어 있다. 상이한 금속 산화물을 갖는 CNTs 복합체는 다음과 같이 합성된다.

[0091] CNTs/ Fe_2O_3 복합체의 제조: 1.25 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5 mL의 폴리에틸렌 글리콜 20,000 용액 (50 g L⁻¹) 및 20 mg의 활성화된 CNT를 초음파 처리에 의해 42.5 mL의 탈이온수에 분산시켰다. 5 mL의 희석된 암모니아 (2.5 중량%) 및 0.135 mL의 H_2O_2 (28-30 중량%)를 교반 하에 상기 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고 160°C에서 8시간 동안 수열 반응시켰다. 실온으로 냉각 한 후, 형성된 복합체를 여과하고, 증류수로 세척하고, 진공에서 60°C에서 밤새 건조시켰다.

[0092] CNTs/ CuO 복합체의 제조: 0.94 g 질산 구리 (Sigma-Aldrich), 1 g의 P123 및 20 mg 활성화 CNTs를 초음파 처리에 의해 40 mL 탈이온수에 분산시켰다. 이어서, 10 mL의 암모늄 하이드록사이드 용액 (27-30 중량%)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 실온에서 1 시간 동안 교반한 다음, 110°C에서 4 시간 동안 수열 반응을 수행하였다. 형성된 생성물을 탈이온수 및 에탄올로 3 회 행구고 진공에서 80°C에서 밤새 건조시켰다. 생성물을 300°C에서 2 시간 동안 질소에서 추가로 하소시켰다.

[0093] CNTs/ MnO_2 복합체의 제조: 0.72 g의 KMnO_4 및 20 mg의 활성화 CNTs를 초음파 처리에 의해 60 mL의 탈이온수에 분산시켰다. 혼합물을 100°C에서 24 시간 동안 수열 반응시켰다. 생성물을 탈이온수로 3 회 행군 다음 진공에서 80°C에서 밤새 건조시켰다.

[0094] CNTs/ MoO_3 복합체의 제조 : 1g (g) 암모늄 헥사몰리브데이트 테트라하이드레이트 및 1 g의 P123 및 40mg 활성화 CNTs를 초음파 처리에 의해 33mL의 탈이온수에 분산시켰다. 이어서, 6 mL의 HNO_3 를 첨가하고 180°C에서 24 시간 동안 반응시켰다. 생성물을 탈이온수로 3 회 행군 다음 진공에서 80°C에서 밤새 건조시켰다.

[0095] CNTs/ WO_3 복합체의 제조: 0.5 g의 텅스텐산나트륨, 0.25 g의 암모늄 설페이트 (Sigma-Aldrich) 및 20 mg의 활성화된 CNTs를 초음파 처리에 의해 10 mL의 탈이온수에 분산시켰다. 이어서, 3 M H_2SO_4 수용액을 첨가함으로써 용액의 pH를 1로 조정하였다. 혼합물을 100°C에서 12 시간 동안 수열 반응시켰다. 생성물을 탈이온수로 3회 행군 다음 진공에서 80°C에서 밤새 건조시켰다.

[0096] 도 8은 0.2 V에서의 CNTs/ V_2O_5 RSL 및 V_2O_5 복합 층 (동일한 면적을 가짐)의 직류 분극 프로파일을 도시한다. 직류 분극 프로파일은 (추가 CNTs 층이 없는) V_2O_5 복합 층의 전도도가 CNTs/ V_2O_5 RSL의 그것보다 4 등급 더 낮은 것을 도시한다. 전도성에서의 이러한 현저한 차이는 이들의 제조 방법 때문이다. CNTs/ V_2O_5 RSL을 제조하기 위해, CNTs, V_2O_5 복합체, 및 CNTs의 분산액이 다공성 분리기 상에 순차적으로 여과되었고, 이 동안 CNTs 및 V_2O_5 복합체로부터의 CNTs가 효과적으로 전도성 네트워크를 형성하도록 얹힐 수 있다. 대조적으로, V_2O_5 복합체

분산액만이 여과되어 V_2O_5 복합 층을 형성하여, 더 적은 양의 CNTs의 존재 및 덜 효과적인 전도성 네트워크로 인한 상당히 더 낮은 전자 전도성을 초래하였다.

[0097] 도 9는 복합체가 약 9.8%의 CNT를 함유함을 나타내는 CNT/ V_2O_5 복합체의 열중량 분석 (TGA) 플롯을 도시한다.

[0098] 도 10은 CNTs/ V_2O_5 RSL의 디지털 사진을 도시한다: (A) 제조됨, (B) 접합; 및 (C) 복구된 상태.

[0099] 실시예 2

[0100] 도 11은 셀가드 (Celgard) PP 분리기, CNTs (2) RSL 또는 CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는, 전지의 정전류 사이클링 성능을 도시한다. 모든 전지가 3 사이클 동안 0.3 C 방전율, 및 이어서 250 사이클 동안 1 C 방전율 사이클되었다. 도 11에 도시된 바와 같이, 셀가드 PP 분리기, CNTs (2) RSL 및 CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 각각의 전지에 대해, 사이클 수가 증가함에 따라 비용량이 감소한다. 동일한 사이클 수로, CNT (2) RSL을 갖는 전지에 대한 비용량은 CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 전지의 것보다 더 낮지만 셀가드 PP 분리기가 있는 전지의 것보다 더 높다.

[0101] 도 12는 상이한 CNTs/ V_2O_5 질량비를 가지지만 고정된 복합 질량으로 제조된 CNTs/ V_2O_5 RSL로 제조된 전지의 용량 보유력을 도시한다. 도 12에 도시된 바와 같이, CNTs/ V_2O_5 RSL의 비율이 1:1.33, 1:1.17 및 1:0.92 인 각각의 전지에 대해, 사이클 수가 증가함에 따라 비용량이 감소한다. 사이클 수가 동일한 사이클 수로, 0보다 크면, CNTs/ V_2O_5 RSL의 비율이 1:1.17 인 전지의 비용량은 CNTs/ V_2O_5 의 비율이 1:1.33인 전지의 그것보다 더 낮지만, CNTs/ V_2O_5 의 비율이 1:0.92 인 전지의 것보다 더 높다.

[0102] 도 13은 0.3 C 방전율에서 셀가드 PP 분리기, CNTs RSL, CNTs/ V_2O_5 RSL, 및 V_2O_5 복합 층을 갖는 Li-S 배터리의 정전류 사이클링 성능을 도시한다. CNTs/ V_2O_5 RSL은 재생성 소거제로 인해 CNTs RSL보다 우수한 용량 성능을 보여주며, CNTs RSL은 폴리설퍼아이드를 흡착 및 탈착하는 이의 능력으로 인해 셀가드 PP 분리기보다 더 우수한 성능을 보여준다. 대조적으로, V_2O_5 복합 층은 폴리설퍼아이드를 효과적으로 소거할 수 있지만, 낮은 전도성 때문에 소거된 폴리설퍼아이드가 충전 공정 중에 다시 방출될 수 없다. 이러한 재생 불가능한 공정은 복합체 내에 폴리설퍼아이드를 계속적으로 포획하여, 용량의 연속적인 붕괴를 초래한다.

[0103] 도 14는 상이한 황 로딩, 전해질과 황 (E/S) 사이의 비율 및 활성 물질의 비용량을 갖는 Li-S 전지의 에너지 밀도를 도시한다. Li-S 전지의 비용량 및 평균 작동 전위는 동전형 전지의 전기화학적 성능을 기반으로 하며, 질량은 분리기, RSL, 황 음극, 리튬 양극 및 액체 전해질의 무게를 포함한, 전체 전지를 기반으로 한다.

[0104] 도 15(A)는 상이한 Li_2S_6 농도에서의 CNTs 및 CNTs/ V_2O_5 RSL의 소거 정전용량을 도시한다. 도 15(B) 및 15(C)는 0.05 mV s^{-1} 의 스캐닝 속도에서 평형화된 CNTs RSL 및 CNTs/ V_2O_5 RSL 음극의 순환전압전류법을 각각 도시한다. 도 15(B) 및 15(C)를 참조하면, CNTs 및 CNTs/ V_2O_5 RSL은 각각 다양한 농도로 Li_2S_6 용액에서 평형화되었다. 표면 상의 잔류 용액을 닦아낸 후, 평형화된 RSL을 음극으로 사용하고 리튬 금속을 양극으로 사용하여 전지가 조립되었다. 두 전지 모두 약 2.36 V의 개방 회로 전압 (OCV)을 나타내며, 이는 폴리설퍼아이드의 산화 환원 전위와 동일하다. 이어서, 전류가 $1 \mu\text{A}$ 에 도달할 때까지 전지가 2.8 V로 유지되었고, 이 동안 흡착된 폴리설퍼아이드로부터의 Li^+ 가 RSL로부터 제거되었다. 총 전하량이 측정되었고 RSL에 흡착된 Li_2S_6 의 양으로 전환되었다.

[0105] 도 16은 1 C에서 50 사이클 동안 사이클링한 후 리튬 표면의 SEM 이미지를 도시한다. (A) 및 (B) CNTs (1) RSL을 갖는 Li-S 전지, (C) 및 (D) CNTs/ V_2O_5 RSL을 갖는 Li-S 전지.

[0106] 도 17은 RSL의 유무에 따른 황 음극으로 사이클링 한 후의 리튬 양극의 단면 SEM 이미지 및 요소 매핑을 도시한다. Li-S 전지를 (A-B) CNT (1) RSL 및 (C-D) CNTs/ V_2O_5 RSL로 조립되었다. 황색 1701은 황 종의 분포를 나타낸다.

[0107] 도 18은 산화물의 전도대 및 원자가 전자대의 상대 위치 및 분자의 산화 환원 전위에 관한 전자 이동 방향을 도시한다.

[0108] 도 19는 물리 흡착 및 화학 흡착에서의 상호 작용을 도시한다. 물리 흡착의 경우, 산화물에 의해 생성된 전기장은 표면 전위에 비례한다 [49]; 화학 흡착의 경우, 산화물 및 흡착된 종 사이의 결합 에너지는 이 둘의 해리 에

너지, 전기음성도 및 화학적 경도와 관련되며, 플로에(Flore)의 방정식으로 계산될 수 있다 [51].

- [0109] 도 20은 RSL에 사용된 CNTs/산화물 복합체의 XRD 플롯을 도시한다. 복합체는 Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5 및 WO_3 을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0110] 도 21은 상이한 CNTs/산화물 RSL을 갖는 Li-S 전지의 자가-방전율을 도시한다. 도 21에서, Li_2S_6 용액 (대조군)의 자가-방전율은 약 20%이다. NiO , CuO , Co_3O_4 , CNTs, ZnO , V_2O_5 및 WO_3 의 자가-방전율은 점점 더 작아진다. 전술한 각각의 구성 요소에 대한 정확한 자가-방전율 (%)은 도 21에 따라 스케일링될 수 있다.
- [0111] 전술한 본 발명의 예시적인 실시형태의 설명은 단지 예시 및 설명의 목적으로 제시되어 온 것이며 본 발명을 개시된 정확한 형태로 하나도 빠트리는 것 없거나 제한하려고 의도되지 않는다. 상기 교시에 비추어 많은 수정 및 변형이 가능하다.
- [0112] 본 발명의 여러 가지 대안적인 실시형태들이 도시되었지만, 논의되고 상술되며 하기의 청구범위 및 도면을 포함하는 본 발명의 기본 범위를 벗어나지 않고 당업자에게 알려진 바와 같이 특정 변경이 이루어질 수 있음이 이해되어야 한다. 또한, 전술된 실시형태 및 이하의 청구범위는 본 발명의 원리를 설명하기 위한 것일뿐, 본 발명의 범위를 개시된 요소로 제한하려는 것은 아니다.
- [0113] 실시형태는 본 발명의 원리 및 그들의 실제 적용을 설명하기 위해 선택되고 설명되어 당업자가 본 발명 및 다양한 실시형태 및 고려된 특정 용도에 적합한 다양한 변형을 활성화시킬 수 있게 한다. 대안적인 실시형태는 이의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 전술한 설명 및 여기에 설명된 예시적인 실시형태보다는 첨부된 청구범위에 의해 정의된다.
- [0114] **참조문헌 목록**
- [0115] [1] Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S.-H.; Zu, C.; Su, Y.-S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751-11787.
- [0116] [2] Yang, Y.; Zheng, G.; Cui, Y. Nanostructured Sulfur Cathodes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018-3032.
- [0117] [3] Mikhaylik, Y. V.; Akridge, J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1969.
- [0118] [4] Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. A Highly Ordered Nanostructured Carbon-Sulphur Cathode for Lithium-Sulphur Batteries. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500-506.
- [0119] [5] Elazari, R.; Salitra, G.; Garsuch, A.; Panchenko, A.; Aurbach, D. Sulfur-Impregnated Activated Carbon Fiber Cloth as a Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-S Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5641-5644.
- [0120] [6] Zhou, G.; Paek, E.; Hwang, G. S.; Manthiram, A. Long-Life Li/polysulphide Batteries with High Sulphur Loading Enabled by Lightweight Three-Dimensional Nitrogen/sulphur-Codoped Graphene Sponge. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7760.
- [0121] [7] Ji, X.; Evers, S.; Black, R.; Nazar, L. F. Stabilizing Lithium-Sulphur Cathodes Using Polysulphide Reservoirs. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 325.
- [0122] [8] Wei Seh, Z.; Li, W.; Cha, J. J.; Zheng, G.; Yang, Y.; McDowell, M. T.; Hsu, P.-C.; Cui, Y. Sulphur-TiO₂ Yolk-Shell Nanoarchitecture with Internal Void Space for Long-Cycle Lithium-Sulphur Batteries. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1331.
- [0123] [9] Chung, W. J.; Griebel, J. J.; Kim, E. T.; Yoon, H.; Simmonds, A. G.; Ji, H. J.; Dirlam, P. T.; Glass, R. S.; Wie, J. J.; Nguyen, N. A.; *et al.* The Use of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 518-524.
- [0124] [10] Ma, L.; Zhuang, H. L.; Wei, S.; Hendrickson, K. E.; Kim, M. S.; Cohn, G.; Hennig, R. G.; Archer, L. A. Enhanced Li-S Batteries Using Amine-Functionalized Carbon Nanotubes in the Cathode. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1050-1059.
- [0125] [11] Yan, N.; Yang, X.; Zhou, W.; Zhang, H.; Li, X.; Zhang, H. Fabrication of a Nano-Li-Channel

Interlayer for High Performance Li-S Battery Application. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26273-26280.

- [0126] [12] Huang, J.-Q.; Zhang, Q.; Peng, H.-J.; Liu, X.-Y.; Qian, W.-Z.; Wei, F. Ionic Shield for Polysulfides towards Highly-Stable Lithium-sulfur Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 347-353.
- [0127] [13] Jin, Z.; Xie, K.; Hong, X. Electrochemical Performance of Lithium/sulfur Batteries Using Perfluorinated Ionomer Electrolyte with Lithium Sulfonyl Dicyanomethide Functional Groups as Functional Separator. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8889.
- [0128] [14] Li, W.; Hicks-Garner, J.; Wang, J.; Liu, J.; Gross, A. F.; Sherman, E.; Graetz, J.; Vajo, J. J.; Liu, P. V_2O_5 Polysulfide Anion Barrier for Long-Lived Li-S Batteries. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3403-3410.
- [0129] [15] Su, Y.-S.; Manthiram, A. A New Approach to Improve Cycle Performance of Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries by Inserting a Free-Standing MWCNT Interlayer. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8817-8819.
- [0130] [16] Chung, S.-H.; Manthiram, A. High-Performance Li-S Batteries with an Ultra-Lightweight MWCNT-Coated Separator. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1978-1983.
- [0131] [17] Wang, G.; Lai, Y.; Zhang, Z.; Li, J.; Zhang, Z. Enhanced Rate Capability and Cycle Stability of Lithium-sulfur Batteries with a Bifunctional MCNT@PEG-Modified Separator. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7139-7144.
- [0132] [18] Kim, H. M.; Hwang, J.-Y.; Manthiram, A.; Sun, Y.-K. High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with a Self-Assembled Multiwall Carbon Nanotube Interlayer and a Robust Electrode-Electrolyte Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 983-987.
- [0133] [19] Chang, C.-H.; Chung, S.-H.; Manthiram, A. Effective Stabilization of a High-Loading Sulfur Cathode and a Lithium-Metal Anode in Li-S Batteries Utilizing SWCNT-Modulated Separators. *Small* **2016**, *12*, 174-179.
- [0134] [20] Kim, M. S.; Ma, L.; Choudhury, S.; Archer, L. A. Multifunctional Separator Coatings for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1600450.
- [0135] [21] Vizintin, A.; Lozinsek, M.; Chellappan, R. K.; Foix, D.; Krajnc, A.; Mali, G.; Drazic, G.; Genorio, B.; Dedryvere, R.; Dominko, R. Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Interlayer in Li-S Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7070-7081.
- [0136] [22] Huang, J.-Q.; Zhuang, T.-Z.; Zhang, Q.; Peng, H.-J.; Chen, C.-M.; Wei, F. Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3002-3011.
- [0137] [23] Zu, C.; Su, Y.-S.; Fu, Y.; Manthiram, A. Improved Lithium-Sulfur Cells with a Treated Carbon Paper Interlayer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2291-2297.
- [0138] [24] Yao, H.; Yan, K.; Li, W.; Zheng, G.; Kong, D.; Seh, Z. W.; Narasimhan, V. K.; Liang, Z.; Cui, Y. Improved Lithium-sulfur Batteries with a Conductive Coating on the Separator to Prevent the Accumulation of Inactive S-Related Species at the Cathode-separator Interface. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3381-3390.
- [0139] [25] Chung, S.-H.; Manthiram, A. Bifunctional Separator with a Light-Weight Carbon-Coating for Dynamically and Statically Stable Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5299-5306.
- [0140] [26] Singhal, R.; Chung, S.-H.; Manthiram, A.; Kalra, V. A Free-Standing Carbon Nanofiber Interlayer for High-Performance Lithium-sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4530-4538.
- [0141] [27] Balach, J.; Jaumann, T.; Klose, M.; Oswald, S.; Eckert, J.; Giebeler, L. Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5285-5291.
- [0142] [28] Chung, S.-H.; Han, P.; Singhal, R.; Kalra, V.; Manthiram, A. Electrochemically Stable

Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries with a Microporous Carbon Nanofiber Filter for Polysulfide. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500738.

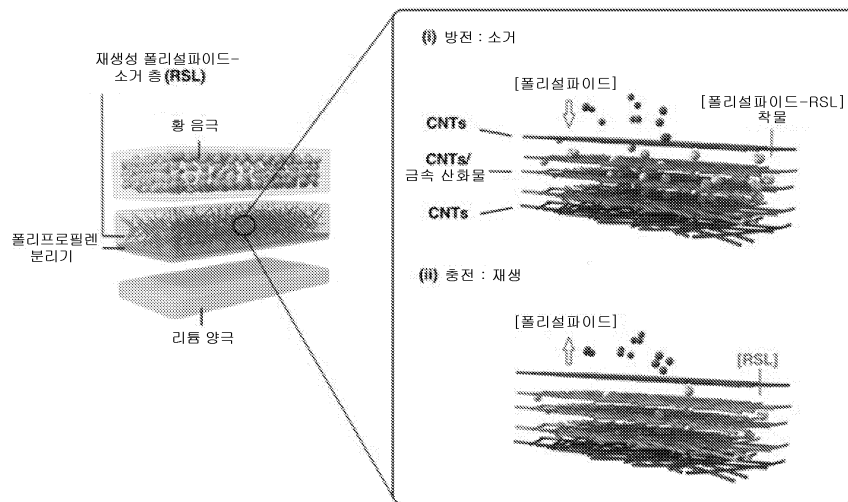
- [0143] [29] Chung, S.-H.; Manthiram, A. A Polyethylene Glycol-Supported Microporous Carbon Coating as a Polysulfide Trap for Utilizing Pure Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7352-7357.
- [0144] [30] Su, Y.-S.; Manthiram, A. Lithium-Sulphur Batteries with a Microporous Carbon Paper as a Bifunctional Interlayer. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1166.
- [0145] [31] Song, R.; Fang, R.; Wen, L.; Shi, Y.; Wang, S.; Li, F. A Trilayer Separator with Dual Function for High Performance Lithium-sulfur Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *301*, 179-186.
- [0146] [32] Xiao, Z.; Yang, Z.; Wang, L.; Nie, H.; Zhong, M.; Lai, Q.; Xu, X.; Zhang, L.; Huang, S. A Lightweight TiO₂/Graphene Interlayer, Applied as a Highly Effective Polysulfide Absorbent for Fast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2891-2898.
- [0147] [33] Kim, M. S.; Ma, L.; Choudhury, S.; Moganty, S. S.; Wei, S.; Archer, L. A. Fabricating Multifunctional Nanoparticle Membranes by a Fast Layer-by-Layer Langmuir-Blodgett Process: Application in Lithium-sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14709-14719.
- [0148] [34] Hagen, M.; Hanselmann, D.; Ahlbrecht, K.; Manja, R.; Gerber, D.; Tübke, J. Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401986.
- [0149] [35] Li, G.; Qiu, Y.; Hou, Y.; Li, H.; Zhou, L.; Deng, H.; Zhang, Y. Synthesis of V₂O₅ Hierarchical Structures for Long Cycle-Life Lithium-Ion Storage. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1103-1109.
- [0150] [36] Lee, J. W.; Lim, S. Y.; Jeong, H. M.; Hwang, T. H.; Kang, J. K.; Choi, J. W. Extremely Stable Cycling of Ultra-Thin V₂O₅ Nanowire-graphene Electrodes for Lithium Rechargeable Battery Cathodes. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9889.
- [0151] [37] Chen, Z.; Qin, Y.; Weng, D.; Xiao, Q.; Peng, Y.; Wang, X.; Li, H.; Wei, F.; Lu, Y. Design and Synthesis of Hierarchical Nanowire Composites for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3420-3426.
- [0152] [38] Petkov, V.; Trikalitis, P. N.; Bozin, E. S.; Billinge, S. J. L.; Vogt, T.; Kanatzidis, M. G. Structure of V₂O₅ · nH₂O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10157-10162.
- [0153] [39] Xiong, C.; Aliev, A. E.; Gnade, B.; Balkus, K. J. Fabrication of Silver Vanadium Oxide and V₂O₅ Nanowires for Electrochromics. *ACS Nano* **2008**, *2*, 293-301.
- [0154] [40] Zhang, S. S. Liquid Electrolyte Lithium/sulfur Battery: Fundamental Chemistry, Problems, and Solutions. *J. Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
- [0155] [41] Hart, C. J.; Cuisinier, M.; Liang, X.; Kundu, D.; Garsuch, A.; Nazar, L. F. Rational Design of Sulphur Host Materials for Li-S Batteries: Correlating Lithium Polysulphide Adsorptivity and Self-Discharge Capacity Loss. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2308-2311.
- [0156] [42] Mendialdua, J.; Casanova, R.; Barbaux, Y. XPS Studies of V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂ and V₂O₃. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **1995**, *71*, 249-261.
- [0157] [43] Liang, X.; Hart, C.; Pang, Q.; Garsuch, A.; Weiss, T.; Nazar, L. F. A Highly Efficient Polysulfide Mediator for Lithium-Sulfur Batteries. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5682.
- [0158] [44] Tao, X.; Wang, J.; Ying, Z.; Cai, Q.; Zheng, G.; Gan, Y.; Huang, H.; Xia, Y.; Liang, C.; Zhang, W.; *et al.* Strong Sulfur Binding with Conducting Magneli-Phase Ti_nO_{2(n-1)} Nanomaterials for Improving

Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5288-5294.

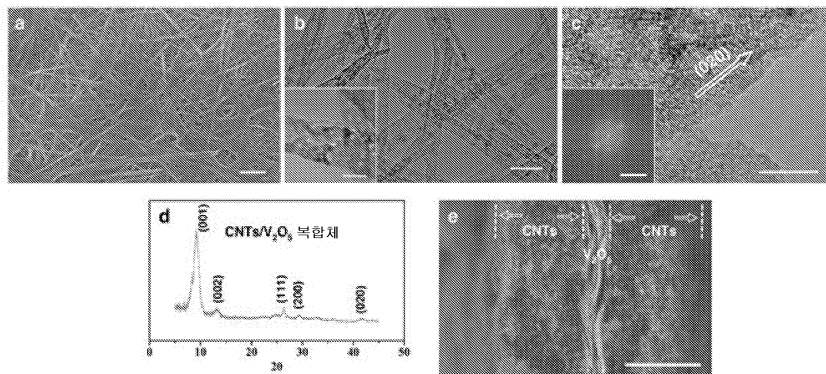
- [0159] [45] Greiner, M. T.; Helander, M. G.; Tang, W.-M.; Wang, Z.-B.; Qiu, J.; Lu, Z.-H. Universal Energy-Level Alignment of Molecules on Metal Oxides. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 76-81.
- [0160] [46] Xu, Y.; Schoonen, M. A. A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543-556.
- [0161] [47] Matar, S. F.; Campet, G.; Subramanian, M. A. Electronic Properties of Oxides: Chemical and Theoretical Approaches. *Prog. in Solid State Chem.* **2011**, *39*, 70-95.
- [0162] [48] Greiner, M. T.; Chai, L.; Helander, M. G.; Tang, W.-M.; Lu, Z.-H. Transition Metal Oxide Work Functions: The Influence of Cation Oxidation State and Oxygen Vacancies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4557-4568.
- [0163] [49] Hiemenz, P.C., Rajagopalan, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. In *The Electrical Double Layer and Double-Layer Interactions*; Marcel Dekker, New York, 1997; pp 509-510.
- [0164] [50] Dean, J. A. Lange's Handbook of Chemistry. In *Properties of Atoms, Radicals, and Bonds*; McGraw-Hill, New York, 1999; pp 599-611
- [0165] [51] Masel, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. In *Adsorption I: The Binding of Molecules to Surfaces*; John Wiley & Sons, New Jersey, 1996; pp 138-139.
- [0166] [52] Ma, Y.; Zhang, H.; Wu, B.; Wang, M.; Li, X.; Zhang, H. Lithium Sulfur Primary Battery with Super High Energy Density: Based on the Cauliflower-like Structured C/S Cathode. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14949.
- [0167] [53] Wang, X.; Wang, Z.; Chen, L. Reduced Graphene Oxide Film as a Shuttle-Inhibiting Interlayer in a Lithium-sulfur Battery. *J. Power Sources* **2013**, *242*, 65-69.
- [0168] [54] Zhang, Y.; Miao, L.; Ning, J.; Xiao, Z.; Hao, L.; Wang, B.; Zhi, L. A Graphene-Oxide-Based Thin Coating on the Separator: An Efficient Barrier towards High-Stable Lithium-sulfur Batteries. *2D Mater.* **2015**, *2*, 024013.
- [0169] [55] Chang, C.-H.; Chung, S.-H.; Manthiram, A. Ultra-Lightweight PANiNF/MWCNT-Functionalized Separators with Synergistic Suppression of Polysulfide Migration for Li-S Batteries with Pure Sulfur Cathodes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18829-18834.
- [0170] [56] Lin, W.; Chen, Y.; Li, P.; He, J.; Zhao, Y.; Wang, Z.; Liu, J.; Qi, F.; Zheng, B.; Zhou, J.; Xu, C.; Fu, F. Enhanced Performance of Lithium Sulfur Battery with a Reduced Graphene Oxide Coating Separator. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1624-A1629.
- [0171] [57] Lee, C.-L.; Kim, I.-D. A Hierarchical Carbon Nanotube-Loaded Glass-Filter Composite Paper Interlayer with Outstanding Electrolyte Uptake Properties for High-Performance Lithium-Sulphur Batteries. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10362-10367.

도면

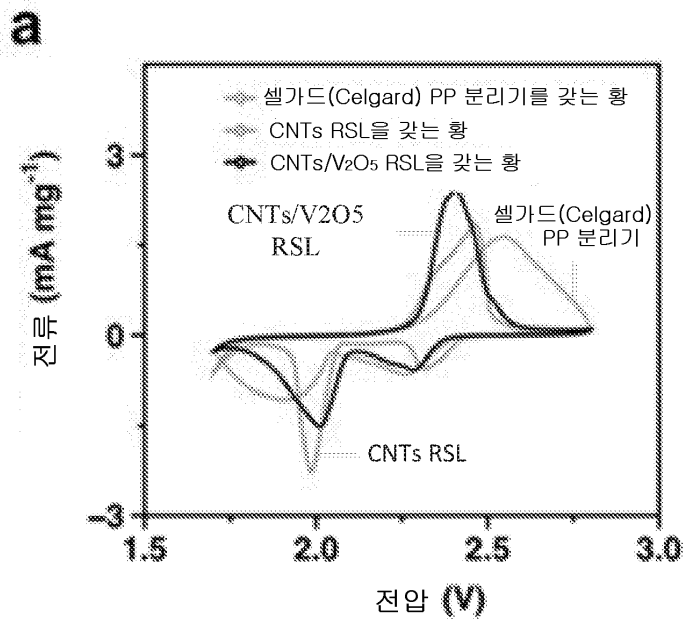
도면1



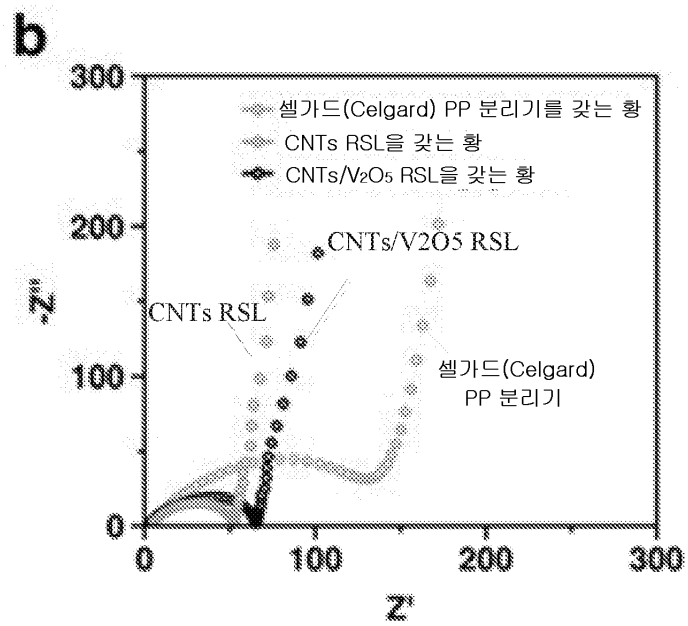
도면2



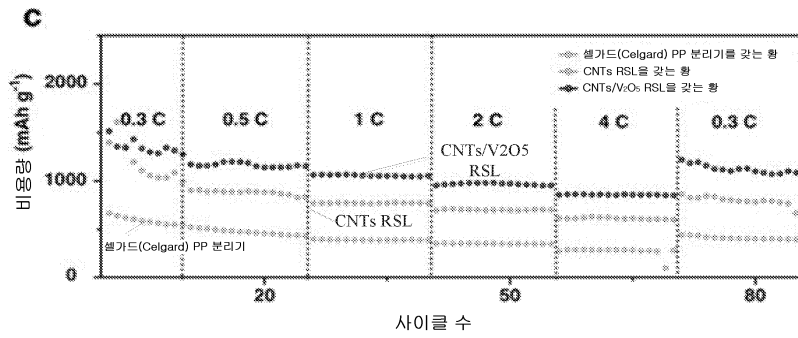
도면3a



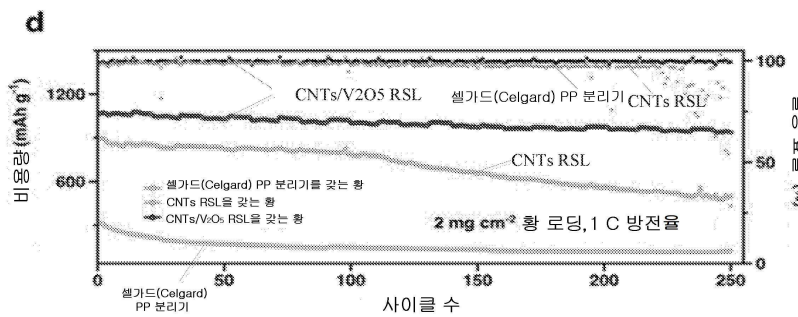
도면3b



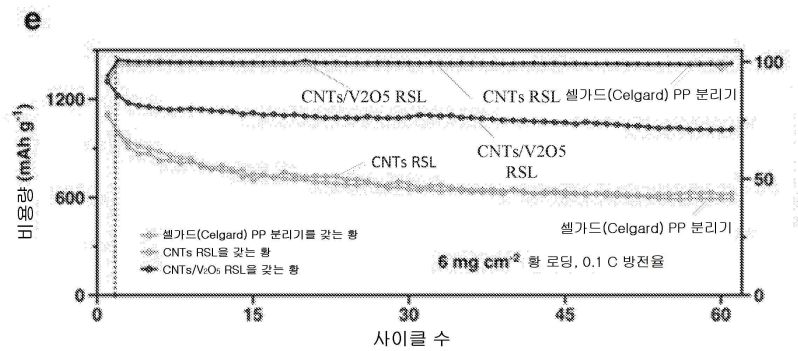
도면3c



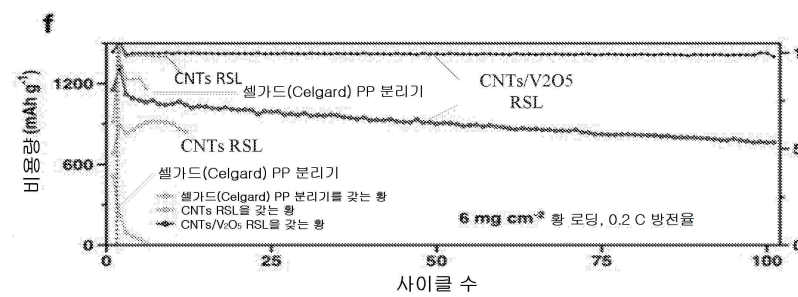
도면3d



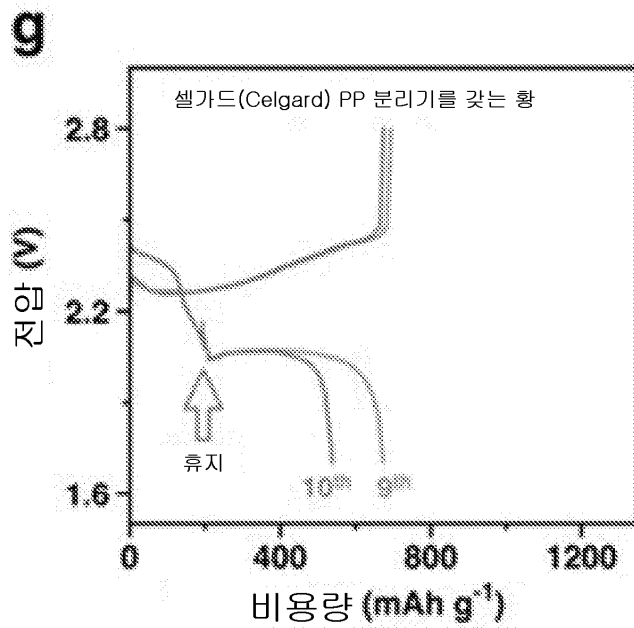
도면3e



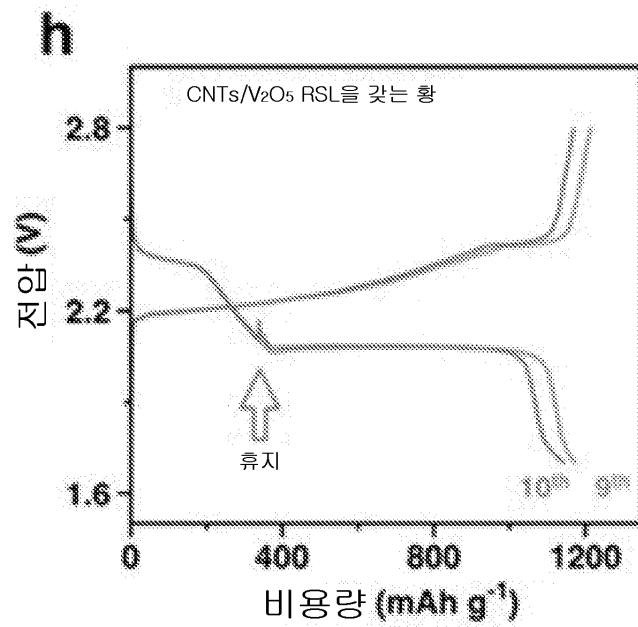
도면3f



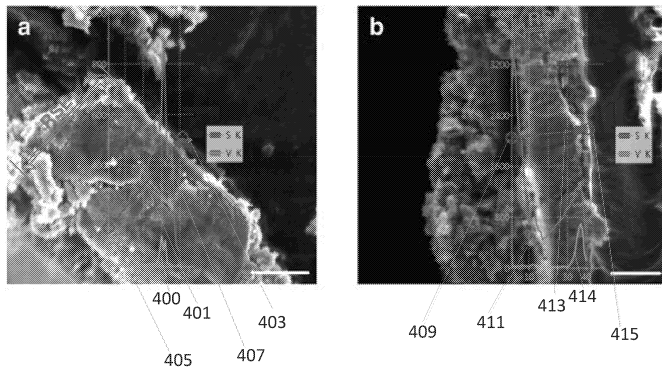
도면3g



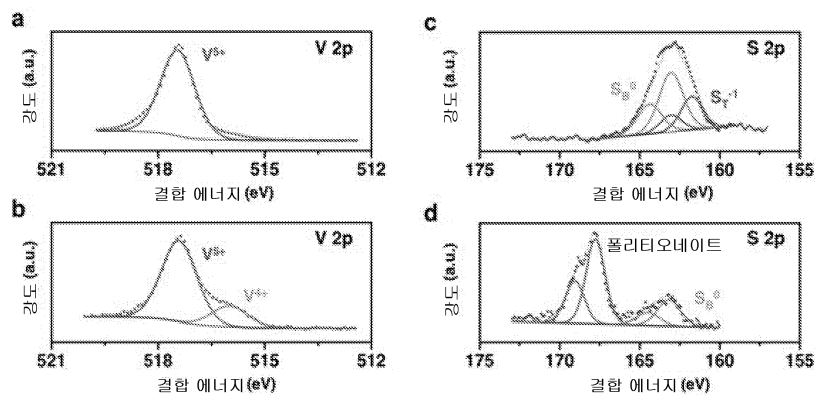
도면3h



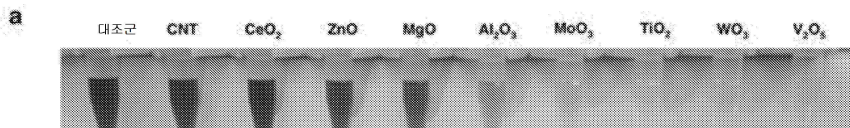
도면4



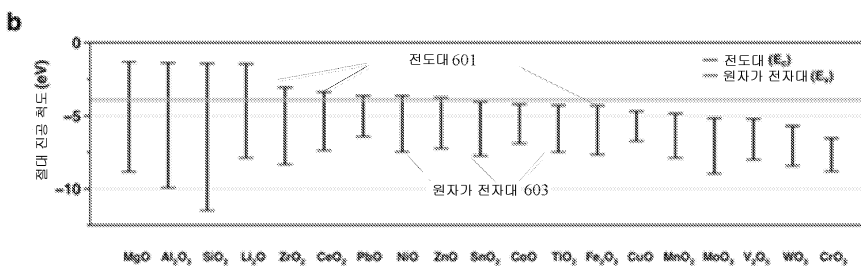
도면5



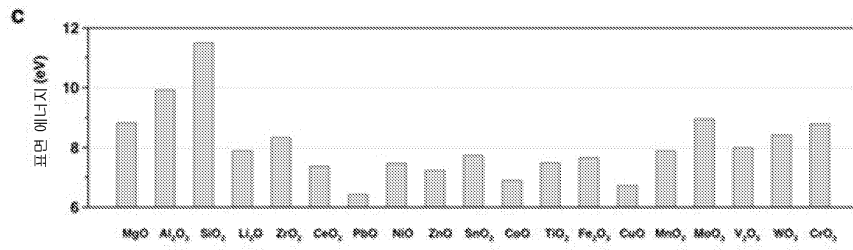
도면6a



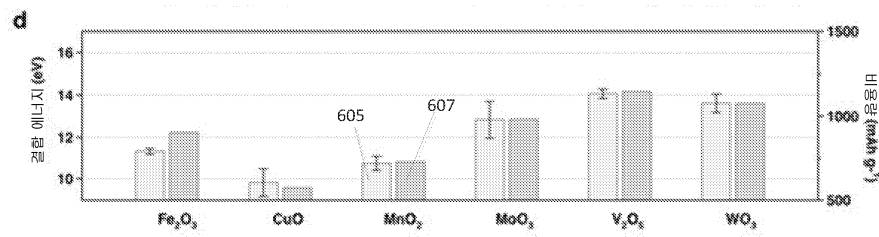
도면6b



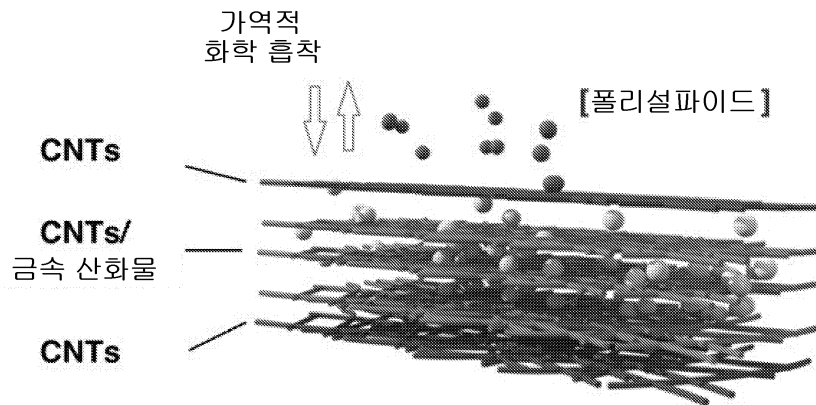
도면6c



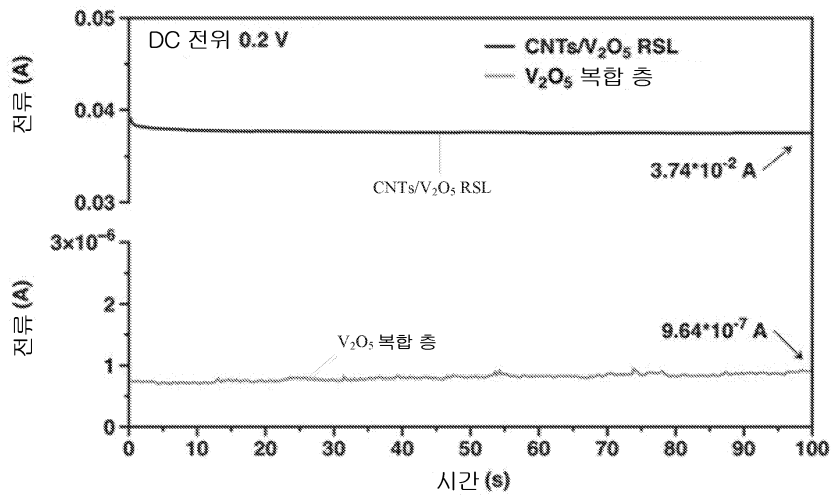
도면6d



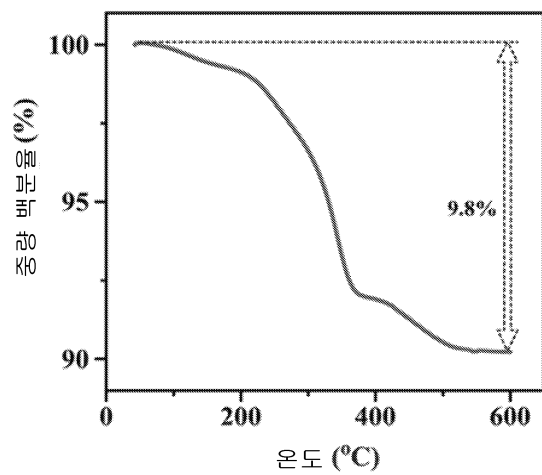
도면7



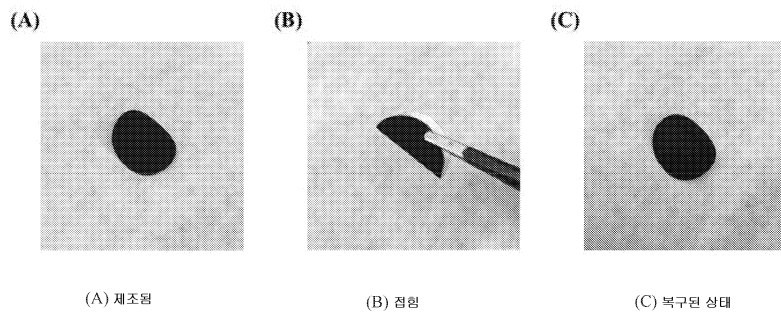
도면8



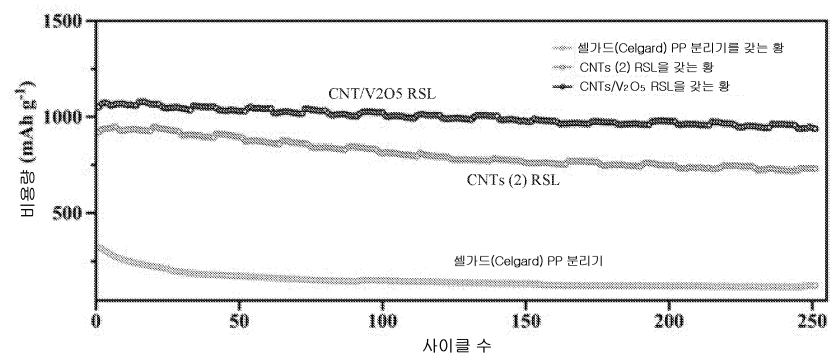
도면9



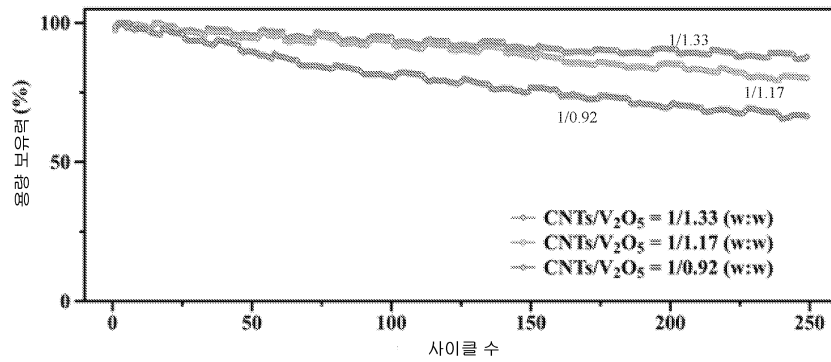
도면10



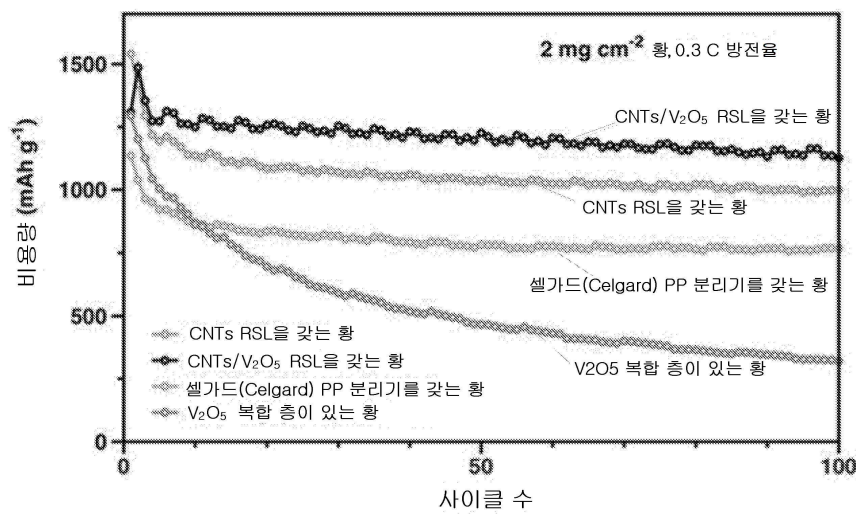
도면11



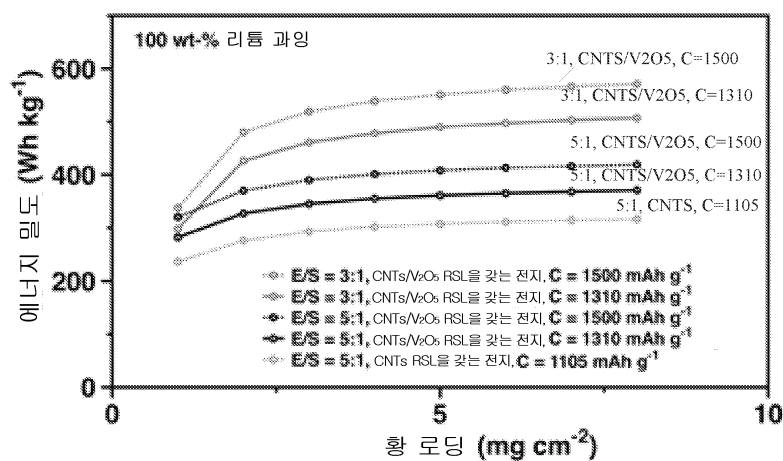
도면12



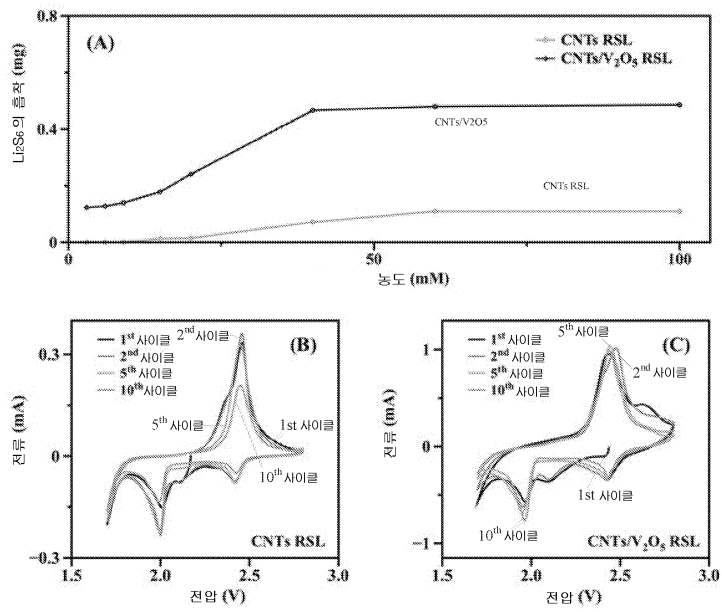
도면13



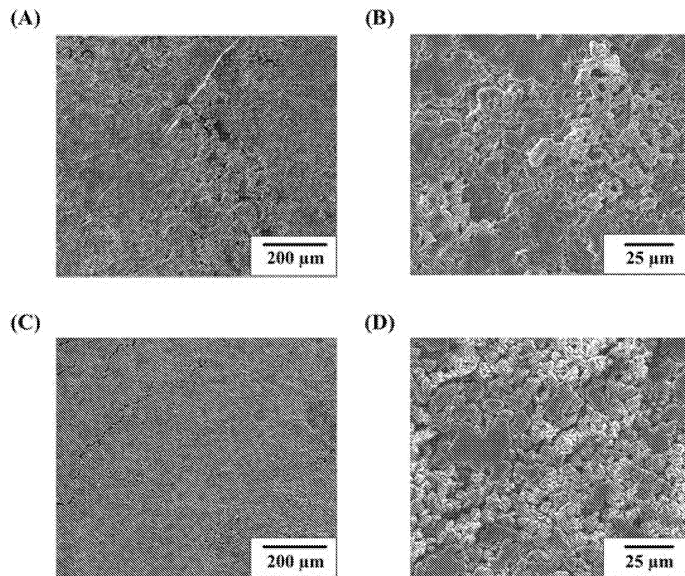
도면14



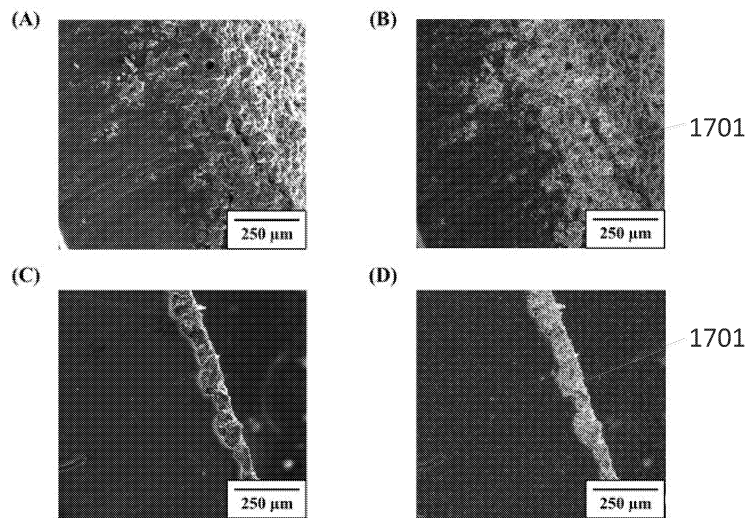
도면15



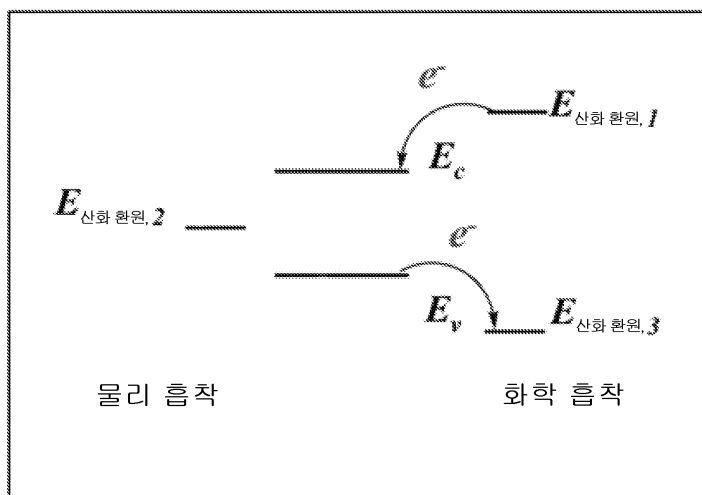
도면16



도면17

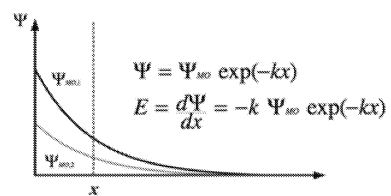


도면18



도면19

(i) 물리 흡착

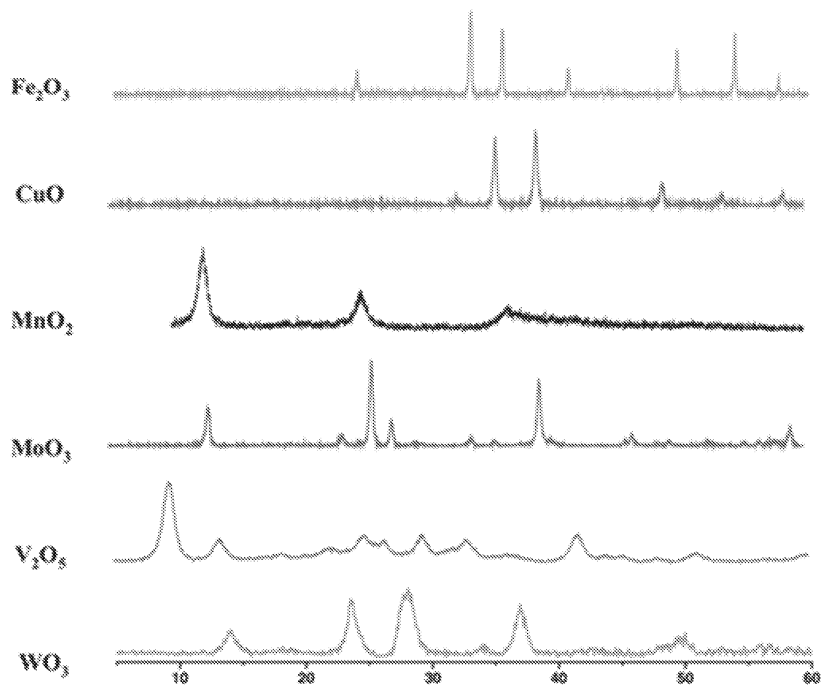


(ii) 화학 흡착

플로에(Flore) 식

$$D(MO-S) = E_{MO}^0 + E_S^0 + \frac{1}{2(\eta_{MO} + \eta_S)} (x_{MO} - x_S)^2$$

도면20



도면21

