



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월12일  
(11) 등록번호 10-2624152  
(24) 등록일자 2024년01월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)  
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/1397 (2013.01)  
H01M 10/054 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0073870  
(22) 출원일자 2021년06월08일  
심사청구일자 2021년06월08일  
(65) 공개번호 10-2022-0165349  
(43) 공개일자 2022년12월15일  
(56) 선행기술조사문헌  
CN109659528 A  
CN110797535 A  
CN110890534 A  
KR1020170045300 A

(73) 특허권자  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
김광범  
서울특별시 용산구 이촌로87길 14, 105동 704호  
(이촌동, 강촌아파트)  
나자리안사마니마수드  
서울특별시 서대문구 연희로18안길 6, 101호 (연희동 51-43)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 5 항

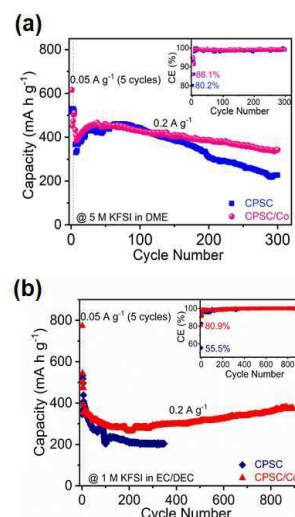
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 칼륨 이온 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 칼륨 이온 전지

(57) 요약

본 발명은 칼륨 이온 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 칼륨 이온 전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , 코발트 분말, 및 탄소계 도전재를 볼-밀링하여 제조한, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소계 도전재를 함유하는 음극이 제공되며, 상기 음극을 채용한 칼륨 이온 전지는 사이클링 특성 및 율 특성의 개선을 나타내었다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

**H01M 10/0569** (2013.01)

**H01M 4/5815** (2013.01)

**H01M 4/625** (2013.01)

(72) 발명자

**사파 하기가트 시사반**

서울특별시 서대문구 연희로18안길 6, 101호 (연희동 51-43)

**나자리안 사마니 마그부베**

서울특별시 서대문구 성산로17길 7-14, 203호(연희동)

**이건우**

서울특별시 은평구 통일로65길 12-6, 603호(대조동, 서경 아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711112009

과제번호 2019R1A2C1088424

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 층상 및 터널구조 안정화를 통한 나트륨 및 칼륨 이온전지용 고용량 장수명 금속 황

인화물 음극소재 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Cu 분말, P 분말, 및 S 분말을 물리적 혼합하여  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  를 형성시키는 단계; 및  
상기  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , 코발트 분말, 및 탄소계 도전재를 물리적 혼합하는 단계를 포함하는,  
코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소계 도전재를 함유하는 칼륨 이온 전지용 음극의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 물리적 혼합이 볼-밀링(ball-milling)인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 3

코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 를 함유하는 칼륨 이온 전지용 음극 활물질.

#### 청구항 4

코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소나노튜브를 포함하는 칼륨 이온 전지용 음극.

#### 청구항 5

코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소계 도전재를 함유하는 음극;  
상기 음극에 대향하는 양극; 및  
상기 음극과 양극 사이의, 알킬 에테르계 용매에 칼륨염이 용해된 전해질을 포함하는 칼륨 이온 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 칼륨 이온 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 칼륨 이온 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 특히 최근에는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되고 있으며, 발전소에서 생산된 전력을 저장하거나 태양광 에너지나 풍력 에너지와 같은 방식으로 생산된 전기 에너지를 효율적으로 관리하기 위한 ESS(Energy Storage System)용으로도 널리 사용되고 있다.

[0003] 현재까지 이차 전지로 가장 각광을 받고 있는 것은 리튬 이온 전지이나, 리튬은 자원이 한정 및 편재되어 있어서 수급 불균형이나 그에 따른 가격 폭등의 우려가 있고 또한 그 성능 향상이 한계에 근접해 있다고 인식되어 있다.

[0004] 이에 따라 리튬 이온 이외의 다른 전하 수송자로서 칼륨(K) 이온이 고려되고 있다. 칼륨은 자원이 풍부하고, 이에, 칼륨 이온 전지는 제조 비용의 절감을 기대할 수 있으며 출력 밀도가 높다는 이점이 있다.

[0005] 그러나 칼륨 이온 전지는 칼륨 이온에 적합한 음극 소재의 개발에 어려움이 있고, 사이클링 특성, 율 특성 등에서 개선이 필요하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 사이클링 특성 및 율 특성과 같은 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 칼륨 이온 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 칼륨 이온 전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, Cu 분말, P 분말, 및 S 분말을 물리적 혼합하여  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  를 형성시키는 단계; 및 상기  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ , 코발트 분말, 및 탄소계 도전재를 물리적 혼합하는 단계를 포함하는, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소계 도전재를 함유하는 칼륨 이온 전지용 음극의 제조 방법이 제공된다.

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 물리적 혼합이 볼-밀링(ball-milling)일 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 를 함유하는 칼륨 이온 전지용 음극 활물질이 제공된다.

[0010] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소나노튜브를 포함하는 칼륨 이온 전지용 음극이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또다른 일 양태에 따르면, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소계 도전재를 함유하는 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 및 상기 음극과 양극 사이의, 알킬 에테르계 용매에 칼륨염이 용해된 전해질을 포함하는 칼륨 이온 전지가 제공된다.

### 발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 칼륨 이온 전지용 음극은 사이클링 특성 및 율 특성과 같은 전기화학적 특성을 개선할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 제조예에서 제조한 음극 재료들의 XRD 분석 결과이다.

도 2는 본 제조예에서 제조한 CPS, CPSC, 및 CPSC/Co 의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.

도 3은 TEM (전자투과현미경)을 통해서 본 SAED (selected area electron diffraction) 패턴을 나타낸다.

도 4에서 (a), (b), (c)는 각각, 본 제조예에서 제조한 CPS, CPSC, 및 CPSC/Co 의 TEM 현미경 사진이고, (d)는 에너지 분산형 X선 분광법(energy-dispersive spectroscopy, EDS)에 의한 원소맵이다.

도 5 는 전해질을 다르게 하여 CPSC 및 CPSC-Co의 0.2 A/g 에서의 사이클링 시험을 수행하고 그 결과를 나타낸 것이다. 전해질로는 (i) DME (디메틸 에테르) 중 5M KFSI 및 (ii) EC (에틸렌 카보네이트) 및 DEC (디에틸 카보네이트)의 혼합 용매 중 1 M KFSI 를 사용하였다.

도 6 은 도 5에서와 마찬가지로 2종의 상이한 전해질을 사용하고 전류 밀도를 단계적으로 다양하게 하여 CPSC 및 CPSC-Co의 사이클링 시험을 수행하고 그 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0015] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 구현예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다.

[0016] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다, "함유"한다, "가지다" 라고 할 때, 이는 특별히 달리 정의되지 않는 한, 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0018] 칼륨 이온 이차 전지는 일반적으로 음극, 상기 음극과 대향하는 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함한다. 상기 칼륨 이온 전지는 상기 음극, 양극, 분리막으로 구성되는 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 더 포함할 수 있다.

[0020] 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 도전재, 바인더 등이 선택적으로

더 포함될 수 있다.

- [0022] 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 캐소드 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0024] 음극 활물질은 본 발명에 따른 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 를 포함한다. 상기 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 는 Cu 분말, P 분말, 및 S 분말을 물리적 혼합, 예를 들어 볼-밀링하여  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 를 형성시키는 단계 및 상기  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 를 코발트 분말과 함께 물리적 혼합, 예를 들어 볼-밀링하는 단계를 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 여기서 상기 Cu 분말, P 분말, 및 S 분말의 물리적 혼합에 의해 제조된 상기  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 는 입상일 수 있으며,  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  입자의 크기는 직경이 대략 5 내지 55 nm, 예를 들어 10 내지 50 nm일 수 있다.
- [0025] 상기 음극 활물질은 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  이외에도, 통상적으로 사용되는 음극 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 통상적으로 사용되는 음극 활물질은 칼륨 이온을 가역적으로 삽입/탈리가 가능한 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 칼륨 금속, 칼륨 합금, 탄소계 활물질 등이 있다. 상기 탄소계 활물질의 예로는 흑연, 소프트 카본, 하드 카본 등을 들 수 있다.
- [0027] 상기 도전재는 바람직하게는 탄소계 도전재일 수 있다. 상기 탄소계 도전재의 예로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼나스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유; 탄소나노튜브 등을 들 수 있다. 상기 도전재는 탄소계 도전재 이외에도, 통상적으로 사용되는 도전재, 예를 들어 금속 분말 등을 더 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 음극은  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  입자, 코발트 분말, 및 탄소계 도전재를 물리적 혼합, 예를 들어 볼-밀링함으로써 제조될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 탄소계 도전재는 탄소나노튜브일 수 있으며, 이에, 코발트로 도핑된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  및 탄소나노튜브를 함유하는 음극이 제공될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면 음극 활물질과 탄소계 도전재는 대략 9:1 내지 5:5의 중량비, 예를 들어 7:3의 중량비로 배합될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면 코발트의 도핑량은  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 와 탄소계 도전재의 총 중량을 기준으로 0.5 내지 20 중량%, 예를 들어 0.5 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0031] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 해당 분야에 사용되는 통상적인 것이 사용될 수 있고, 특별히 제한되지 않는다.
- [0033] 본 발명에서 전해질은 비수전해질이다. 비수전해질로서는, 칼륨이온을 포함하는 전해질염을 함유하는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 이러한 전해질염을 비수용매에 용해시킨 것이 바람직하다. 전해질염으로서, 칼륨이온을 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, N, N-비스(플루오로설포닐)이미드칼륨 (KFSI), N, N-비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (KTFSI), 육불화인산칼륨 ( $\text{KPF}_6$ ), 플루오로붕산칼륨 ( $\text{KBF}_4$ ), 과염소산칼륨 ( $\text{KClO}_4$ ),  $\text{KCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{KBeTi}$  등을 들 수 있고, KFSI,  $\text{KPF}_6$ 가 바람직하다. 전해질염은, 1종만을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0035] 비수용매로서는, 통상 전지용의 비수용매로서 이용되는 환상 탄산에스테르, 쇠상 탄산에스테르, 에스테르류, 환상 에테르류, 쇠상 에테르류, 니트릴류, 아미드류 등을 들 수 있으며, 이 중 1종을 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0036] 환상 탄산에스테르로서는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등을 들 수 있고, 이들의 수소기의 일부 또는 전부가 불소화 되어 있는 것도 사용할 수 있으며, 예를 들면 트리플루오로프로필렌카보네이트, 플루오로에틸카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0037] 쇠상 탄산에스테르로서는, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트 등을 들 수 있고, 이들의 수소기의 일부 또는 전부가 불소화 되어 있는 것도 사용할 수 있다.
- [0038] 에스테르류로서는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피

오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤 등을 들 수 있다. 환상 에테르류로서는, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 프로필렌옥사이드, 1,2-부틸렌옥사이드, 1,4-디옥산, 1,3,5-트리옥산, 푸란, 2-메틸푸란, 1,8-시네올, 크라운 에테르 등을 들 수 있다.

[0039] 쇠상 에테르류로서는, 1,2-디메톡시에탄, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디헥실에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 메틸페닐에테르, 에틸페닐에테르, 부틸페닐에테르, 펜틸페닐에테르, 메톡시톨루엔, 벤질에틸에테르, 디페닐에테르, 디벤질에테르, *o*-디메톡시벤젠, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디부톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 1,1-디메톡시메탄, 1,1-디에톡시에탄, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸 등을 들 수 있다.

[0040] 니트릴류로서는, 아세트니트릴 등을 들 수 있고, 아마이드류로서는, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 전해질로서 쇠상 에테르계 용매, 구체적으로 알킬 에테르계 용매, 예를 들어 디메틸 에테르에 칼륨염을 용해시킨 것을 사용할 수 있다.

[0043] 일반적으로, 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물인 전극 합체를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

[0045] 양극 집전체로서는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 음극 집전체로서 예시한 것 등을 이용할 수 있고, 음극 집전체와 동일한 재질의 것 및/또는 음극 집전체와 동일한 형상의 것을 사용할 수 있다. 도전재, 바인더도 상기 음극 재료로서 열거한 것들을 이용하여도 된다.

[0047] 양극 활물질로는 칼륨을 흡착 및 방출할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 칼륨 함유 화합물이 포함될 수 있다. 칼륨 함유 화합물로서는, 예를 들면 층상 산화물계 재료인 칼륨 철 복합산화물( $\text{NaFeO}_2$ ), 칼륨 코발트 복합산화물( $\text{KCoO}_2$ ), 칼륨 크롬 복합산화물( $\text{KCrO}_2$ ), 칼륨 망간 복합산화물( $\text{KMnO}_2$ ), 칼륨 니켈 복합산화물( $\text{KNiO}_2$ ), 칼륨 니켈 티탄 복합산화물( $\text{KNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ ), 칼륨 니켈 망간 복합산화물( $\text{KNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ), 칼륨 철 망간 복합산화물( $\text{K}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ), 칼륨 니켈 코발트 망간 복합산화물( $\text{KNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ), 이들의 고용체나 비화학량론 조성의 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 칼륨 함유 화합물로서는, 예를 들면, 칼륨 망간 복합산화물( $\text{K}_{2/3}\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ ), 칼륨 니켈 망간 복합산화물( $\text{K}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ,  $\text{KNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_2$ ) 등을 들 수도 있다. 또한, 칼륨 함유 화합물로서는, 예를 들면 올리빈계 재료인 칼륨 철 인산 화합물( $\text{KFePO}_4$ ), 칼륨 망간 인산 화합물( $\text{KMnPO}_4$ ), 칼륨 코발트 인산 화합물( $\text{KCoPO}_4$ ) 등을 들 수도 있다. 또한, 칼륨 함유 화합물로서는, 예를 들면 불화올리빈계 재료인  $\text{K}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ,  $\text{K}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ ,  $\text{K}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  등을 들 수도 있다.

[0049] 본 발명의 다른 일 양태에 따르면, 상기 칼륨 이온 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0051] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 톨(Power Tol); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0053] 이하에서는 본 발명의 실시예를 참조하여 발명을 더욱 구체적으로 설명하겠다. 실시예는 발명의 설명을 위해 제시되는 것이므로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

#### [0055] [제조예] 음극의 제조

[0056] 원소 Cu 분말, red P 분말, 및 황 분말을 서로 혼합하고 10 시간 동안 볼-밀링하여  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  나노결정 (이하, CPS-10h)을 제조하였다. 그 후, 상기 제조된 그대로의  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  분말을 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes)와 함께 7:3의 중량비로 혼합하고 추가로 50시간 동안 볼-밀링하였다. 이하, 이렇게 제조된  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ -탄소나노튜브(CNT) 복합체를 CPSC로 칭한다.

[0057] CPSC/Co 분말의 합성의 경우, 2% Co 분말을  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  분말 및 CNT에 첨가하여 50 시간 동안 볼-밀링하여 수행하였다.

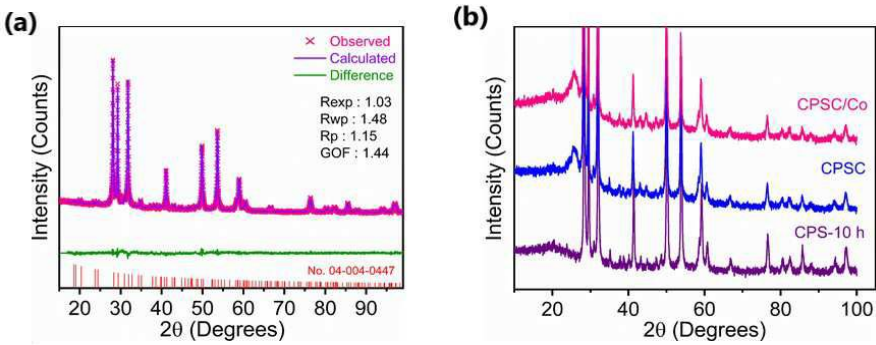
#### [0059] [평가예 1]



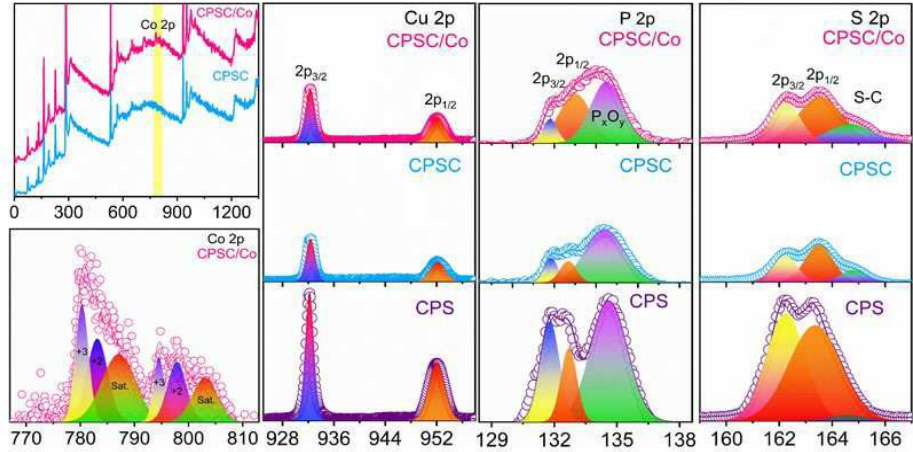
- [0060] 제조예에서 제조한 CPS-10h의 XRD 분석 결과를 도 1의 (a)에 나타내었으며, CPS-10h, CPSC, CPSC/Co 사이의 비교를 위해 이들의 XRD 분석 결과를 도 1의 (b)에 나타내었다. 도 1의 (a)와 (b)로부터 본 제조예에서 제조된 재료들은  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$ 의 결정상과 일치하였으며, Co 도핑이나 음극재료로서의 제조 후에도  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  결정상을 잘 유지하고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0061] 도 2는 본 제조예에서 제조한 CPS, CPSC, 및 CPSC/Co의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. XPS 스펙트럼의 peak 165가 S-C bonding에 해당하며 도 2의 아래에서 위로 갈수록 해당 peak가 올라오는 것을 볼 수 있다. 이는 CPSC/Co에서 S-C bonding이 형성되고 복합화가 잘 되었다는 것을 보여주는 것이다. 좌측 스펙트럼은 결정 구조를 나타내는 것으로서, 3가지 재료 모두 결정 구조가 잘 유지되고 있음을 보여준다.
- [0062] 도 3은 TEM (전자투과현미경)을 통해서 본 SAED (selected area electron diffraction) 패턴을 나타낸다. 본 제조예에서 제조한 CPS, CPSC, 및 CPSC/Co의 SAED 패턴으로부터 분말이 다결정성(poly-crystalline)이고, CNT를 사용하여 2번 밀링하였어도 무정형 상으로 변하지 않고 결정성이 잘 유지되고 있는 것을 알 수 있다.
- [0063] 도 4에서 (a), (b), (c)는 각각, 본 제조예에서 제조한 CPS, CPSC, 및 CPSC/Co의 TEM 현미경 사진이고, (d)는 에너지 분산형 X선 분광법(energy-dispersive spectroscopy, EDS)에 의한 원소맵이다. 도 4의 (a)에서 CPS는 10 내지 50 nm 크기의 입자로 형성되어 있었으며 격자 프린지가 잘 보인다는 것을 알 수 있다. 또한 도 4의 (d)로부터 Co가 전체적으로 고르게 잘 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.
- [0065] **[평가예 2]**
- [0066] 전해질로 (i) DME(디메틸 에테르) 중 5M KFSI를 사용하여 0.2 A/g에서 사이클링 시험을 수행하였고, (ii) EC(에틸렌 카보네이트) 및 DEC(디에틸 카보네이트) 혼합 용매 중 1M KFSI를 사용하여 0.2 A/g에서 사이클링 시험을 수행하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0067] CPSC/Co의 경우 전해질이 DME이었을 때 ICE가 86.1%였고, Co를 도핑하지 않은 경우에는 ICE 값이 80.2%까지 감소하였다. DME 전해질을 사용한 CPSC/Co의 초기 방전 용량은 616 mAh/g이었으며, CPSC의 경우에는 515 mAh/g이었다. EC/DEC 전해질을 사용한 CPSC/Co의 초기 방전 용량은 773 mAh/g이었으나, Co 도핑을 하지 않은 CPSC의 경우에는 533 mAh/g이었다.
- [0068] 300 사이클 이후 CPSC/Co의 최종 용량은 DME 전해질을 사용하였을 때 342 mAh/g이었던 반면, CPSC 단독의 경우에는 오직 226 mAh/g이었다. EC/DEC의 경우 892 사이클 이후의 최종 용량은 378 mAh/g이었던 반면, CPSC 전극은 오직 347 사이클 동안에만 작동하였고 종국적인 방전 용량은 204 mAh/g이었다.
- [0070] **[평가예 3]**
- [0071] 평가예 2에서와 마찬가지로, 2종의 상이한 전해질을 사용하였으며, 다양한 전류 밀도에서 단계적으로 사이클링시켜 재료의 특성을 평가하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. DME 전해질의 경우, 0.05 A/g 및 2 A/g에서 CPSC/Co는 각각 658 mAh/g 및 204 mAh/g의 용량을, CPSC는 각각 614 mAh/g 및 127 mAh/g의 용량을 나타내었다. EC/DEC 전해질의 경우, 0.05 A/g 및 2 A/g에서 CPSC/Co는 728 mAh/g 및 121 mAh/g의 용량을, CPSC는 각각 694 mAh/g 및 30 mAh/g의 용량을 나타내었다. DME 중의 5 M KFSI 전해질을 사용한 경우에 보다 더 뛰어난 속도 동역학을 나타내었다.
- [0073] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1

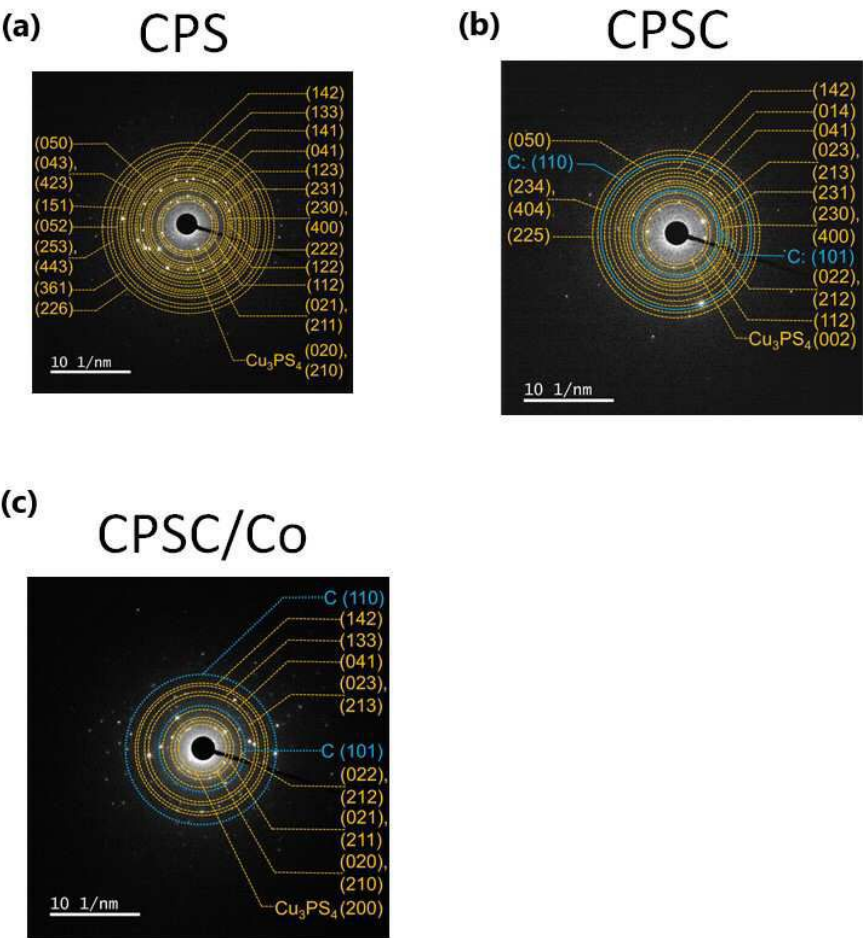


도면2



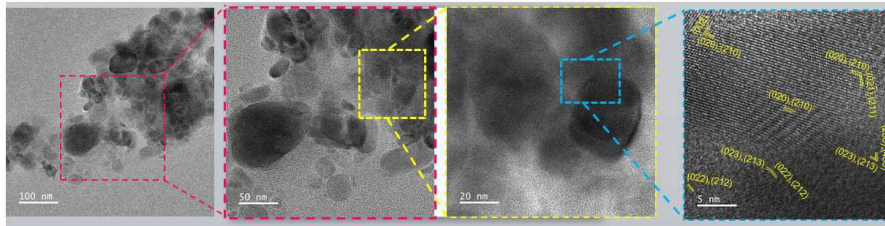


도면3

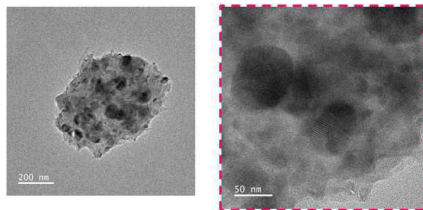


도면4

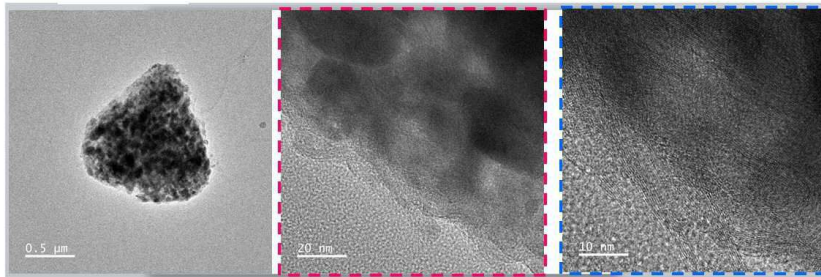
(a) CPS



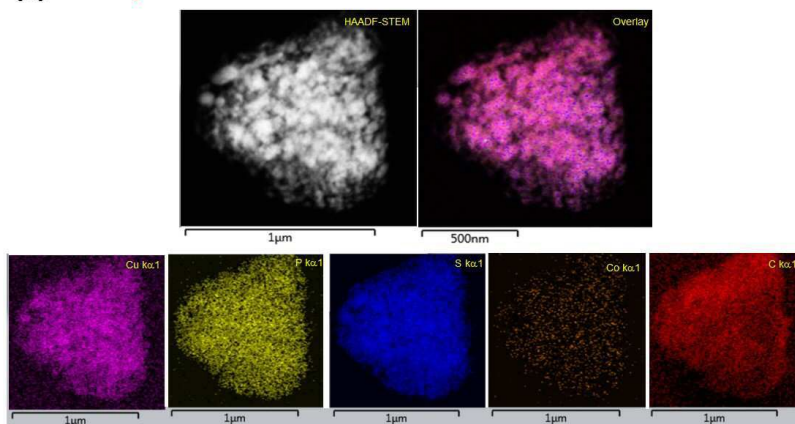
(b) CPSC



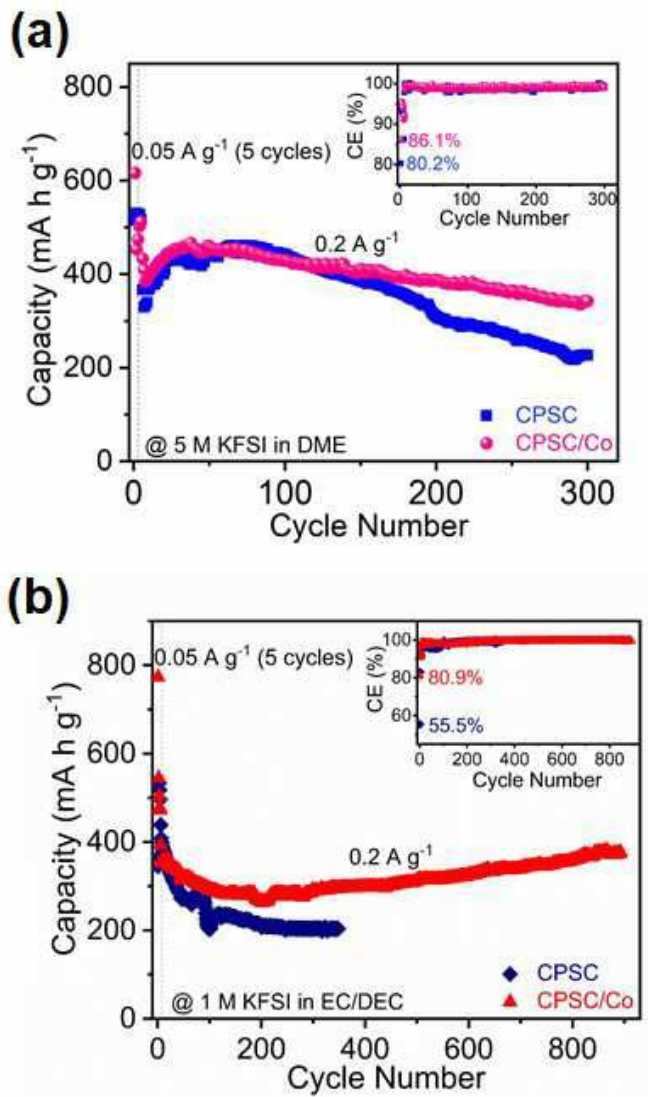
(c) CPSC/Co



(d) CPSC/Co



도면5



도면6

