

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/045580 A1

2021년 3월 11일 (11.03.2021) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/139* (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/011987
- (22) 국제출원일: 2020년 9월 4일 (04.09.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0110928 2019년 9월 6일 (06.09.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 채오병 (CHAE, Oh-Byong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김예리 (KIM, Ye-Ri); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 황승혜 (HWANG, Seung-Hae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRE-SODIATION OF NEGATIVE ELECTRODE, PRE-SODIATED NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 음극 전극의 전소듐화 방법, 전소듐화 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: Presented are a method for pre-sodiation of a negative electrode, a pre-sodiated negative electrode, and a lithium secondary battery comprising the pre-sodiated negative electrode. The method comprises the steps of: preparing a simplified cell by positioning a negative electrode between a sodium (Na)-ion-supplying metal sheet and a separator; immersing the simplified cell in an electrolyte solution for pre-sodiation; and pre-sodiation of the negative electrode by electrochemically charging the simplified cell immersed in the electrolyte solution for pre-sodiation. The pre-sodiated negative electrode comprises: a current collector; a negative active material layer disposed on at least one surface of the current collector and comprising a negative active material; and a coating layer comprising Na-carbonate and Na on the surface of the negative active material layer.

(57) 요약서: 소듐(Na) 이온 공급 금속 시트와 분리막 사이에 음극을 개재시켜 간이 셀을 준비하는 단계; 상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 침지하는 단계; 및 상기 전소듐화용 전해액에 침지된 간이 셀에 전기화학 충전을 시켜 상기 음극을 전소듐화(pre-sodiation) 하는 단계;를 포함하는 음극의 전소듐화 방법, 및 집전체; 상기 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 음극활물질을 포함하는 음극활물질층; 및 상기 음극활물질층의 표면에 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는 코팅층;을 구비하는 전소듐화 음극, 상기 전소듐화 음극을 포함하는 리튬 이차전지가 제시된다.



WO 2021/045580 A1

명세서

발명의 명칭: 음극 전극의 전소듦화 방법, 전소듦화 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 음극 전극의 전소듦화 방법, 전소듦화 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 구체적으로 리튬 이차전지의 초기효율을 개선시키기 위한 음극 전극의 전소듦화 방법, 전소듦화 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2019년 9월 6일에 출원된 한국출원 제10-2019-0110928호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮다는 장점으로 각광을 받고 있다.
- [5] 종래의 리튬 이차전지는 양극으로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 등 리튬이 삽입되어 있는 화합물을 사용하기 때문에 음극으로 사용되는 탄소 전극에 리튬이 삽입되어 있지 않는 상태로 전지가 제조되고 있다. 탄소 전극인 경우는 초기 충전시 카본 전극 표면에 부동태 피막이 형성되는데, 이 피막은 탄소 격자층 사이로 유기용매가 삽입되지 않도록 방해하여 유기용매의 분해반응을 억제함으로써 탄소 구조의 안정화 및 탄소 전극의 가역성을 향상시켜 리튬 이차전지용 음극으로의 사용을 가능케 한다.
- [6] 그러나 이러한 피막형성 반응은 비가역적 반응이기 때문에 리튬 이온의 소모를 가져와 전지의 용량을 감소시키는 역효과도 있다. 또한 탄소 전극 및 양극은 충방전 효율이 완전히 100%가 아니기 때문에 사이클 수가 진행됨에 따라 리튬 이온의 소모가 발생하게 되어 전극용량의 감소시키고, 결국 사이클 수명을 저하시키는 문제가 발생할 수 있다.
- [7] 이를 해결하고자 하는 여러 연구 결과, 전리튬화된 탄소 전극을 음극으로

사용하면 초기 충전시 나타나는 피막형성 반응을 미리 시켰기 때문에 용량의 저하 없이 고용량의 리튬 이차전지를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 사이클 수가 증가함에 따라서 나타나는 리튬 이온의 소모를 보충해 주기 때문에 사이클 수명을 대폭 향상시킬 수 있다는 점이 확인되었다.

- [8] 이후, 상기 탄소 전극 등의 음극을 전리튬화하는 연구가 활발해지고 있는 바, 대표적으로, 탄소 활물질을 물리화학적 방법에 의해 리튬화 시킨 후 전극을 제조하는 방법 및 탄소 전극을 전기화학적으로 전리튬화 시키는 방법 등이 고려되고 있다.
- [9] 하지만, 상기 전리튬화 방법의 경우 리튬의 가격이 고가이므로, 이들 대체할 새로운 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 리튬 이차전지의 초기효율을 개선시키기 위한 음극의 전소듐화 방법을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 전소듐화 방법으로 얻어진 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 음극의 전소듐화 방법이 제공된다.
- [13] 제1 구현예에 따르면,
- [14] 소듐(Na) 이온 공급 금속 시트와 분리막 사이에 음극을 개재시켜 간이 셀을 준비하는 단계;
- [15] 상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 침지하는 단계; 및
- [16] 상기 전소듐화용 전해액에 침지된 간이 셀에 전기화학 충전을 시켜 상기 음극을 전소듐화(pre-sodiation)하는 단계;를 포함하는 음극의 전소듐화 방법이 제공된다.
- [17] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [18] 상기 전소듐화용 전해액이 소듐염 및 비수계 용매를 포함할 수 있다.
- [19] 제3 구현예에 따르면, 제2 구현예에 있어서,
- [20] 상기 소듐염이 NaCl, NaBr, NaI, NaClO₄, NaBF₄, NaB₁₀Cl₁₀, NaPF₆, NaCF₃SO₃, NaCF₃CO₂, NaAsF₆, NaSbF₆, NaAlCl₄, CH₃SO₃Na, CF₃SO₃Na, (CF₃SO₂)₂NNa, 클로로 보란 소듐, 저급 지방족 카르복산 소듐, 4 페닐 붕산 소듐, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [21] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [22] 상기 전기화학 충전이 상기 간이 셀에 가압한 상태로 실시될 수 있다.
- [23] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [24] 상기 전기화학 충전이 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 3 내지

50%까지로 실시될 수 있다.

[25] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[26] 상기 전기화학 충전이 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 10 내지
20%까지로 실시될 수 있다.

[27] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
[28] 상기 소듐 이온 공급 금속 시트가 소듐, 소듐 합금, 또는 이들의 혼합물로
이루어진 금속 단독으로 형성되거나, 또는 상기 금속의 일면에 상기 금속을
지지하는 기재가 더 부착된 형태일 수 있다.

[29] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 음극이 제공된다.

[30] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예로 얻어진
전소듐화 음극이 제공된다.

[31] 제9 구현예에 따르면,

[32] 집전체; 상기 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 음극활물질을 포함하는
음극활물질층; 및 상기 음극활물질층의 표면에 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는
코팅층;을 구비하는 전소듐화 음극이 제공된다.

[33] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 리튬 이차전지가 제공된다.

[34] 제10 구현예에 따르면,

[35] 제8 구현예 또는 제9 구현예의 전소듐화 음극을 포함하는 리튬 이차전지가
제공된다.

발명의 효과

[36] 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학 충전법을 이용한 음극의
전소듐화(pre-sodiation) 방법은, 종래의 전리튬화(pre-lithiation)에서 적용한
리튬을 사용하지 않고 소듐(Na)을 미리 반응시켜줌으로써 리튬 이차전지의
효율을 개선시킬 수 있다.

[37] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 리튬 대비 가격이 저렴한 소듐 이온을
이용하여 전소듐화를 시킴에 따라, 음극 표면에 비가역적 표면 부반응을 미리
반응시켜 줌으로써 이를 리튬 이차전지로 만들어 충방전 하였을 경우 초기
효율개선의 효과를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[38] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된
용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니
되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의
개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에
부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[39] 본 발명의 일 측면에 따른 음극의 전소듐화 방법은,

[40] 소듐(Na) 이온 공급 금속 시트와 분리막 사이에 음극을 개재시켜 간이 셀을
준비하는 단계;

- [41] 상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 침지하는 단계; 및
- [42] 상기 전소듐화용 전해액에 침지된 간이 셀에 전기화학 충전을 시켜 상기 음극을 전소듐화(pre-sodiation)하는 단계;를 포함한다.
- [43] 이하, 각 단계에 대해서 살펴보겠다.
- [44] 먼저, 소듐(Na) 이온을 공급하는 금속 시트인 소듐 이온 공급 금속 시트와 분리막 사이에 음극을 개재시켜 간이 셀을 준비한다.
- [45] 상기 소듐 이온 공급 금속 시트는 음극에 도핑되는 소듐 이온 공급원의 역할을 하며, 소듐 이온을 함유하고 있는 재질인 소듐, 소듐 합금, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 소듐 합금으로 Na-Pb, Na-K 합금 등이 있을 수 있다.
- [46] 상기 소듐 이온 공급 금속 시트는 소듐, 소듐 합금, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 금속 단독으로 형성될 수도 있고, 상기 금속의 일면에 금속을 지지하는 기체가 더 부착된 형태일 수 있다. 상기 기체로는 스테인레스 스틸(sus), 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리 등이 적용될 수 있다.
- [47] 상기 소듐 이온 공급 금속 시트는 15 내지 300 μm , 또는 20 내지 100 μm 범위의 두께를 갖는 것일 수 있다.
- [48] 상기 음극과 대향된 금속의 일면에 분리막이 배치된다. 상기 분리막은 소듐 이온 공급 금속 시트와 음극이 직접적으로 접촉하는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 이는, 소듐 이온 공급 금속 시트와 음극의 직접적인 접촉에 의해 도핑 공정(소듐화)이 진행될 수 있어, 도핑 공정의 제어가 어려워지고 음극에 균일한 도핑 공정이 진행될 수 없기 때문이다. 즉, 상기 분리막은 음극의 도핑 공정을 안정화시키는 역할을 할 수 있다. 이때, 상기 분리막은 통상의 이차전지에 적용되는 분리막이라면 제한 없이 사용될 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 음극은 음극 활물질로서, 탄소계 물질, 규소계 물질 (예를 들어, $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$ 의 규소산화물), Si 등을 포함할 수 있다.
- [50] 상기 탄소계 물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀(graphene), 및 섬유상 탄소로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 결정질 인조 흑연, 및/또는 결정질 천연 흑연일 수 있다.
- [51] 상기 음극 활물질은, 상기 물질들 외에, 예를 들어, $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z(0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있고, 상세하게는 탄소계 물질 및/또는 Si을 포함할 수 있다.
- [52] 일반적으로, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 분산매에 분산시켜 얻은 음극 슬러리를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에

따라서, 상기 전극 슬러리에 충전제를 더 포함할 수 있다.

- [53] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [54] 상기 도전제는 통상적으로 음극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 덴카블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [55] 한편, 상기 탄성을 갖는 흑연계 물질이 도전제로 사용될 수 있고, 상기 물질들과 함께 사용될 수도 있다.
- [56] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM, Ethylene Propylene Diene Terpolymer), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR, Styrene Butadiene Rubber), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [57] 상기 분산매는 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤 등을 사용할 수 있다.
- [58] 상기 충전제는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [59] 상기 음극을 분리막을 사이에 두고 소듐 이온 공급 금속 시트와 대면시켜서 간이 셀을 준비한다. 이때, 상기 음극은 무지부 탭부분과 음극 활물질 유지부를 구비하도록 절단하여 준비할 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전소듐화가 전소듐화용 전해액 중에서 수행되며, 이를 위해, 상기 음극의 음극 활물질층 위에 분리막 및 소듐 이온 공급

금속 시트를 순차적으로 적층한 후에, 이러한 음극 및 소듐 이온 공급 금속 시트의 위, 아래에 지그 (예를 들어 평판 지그)가 위치한 상태로 간이 셀을 준비할 수 있다.

- [61] 다음으로, 상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 침지한다.
- [62] 상기 전소듐화용 전해액은 소듐염 및 비수계 용매를 포함할 수 있다.
- [63] 상기 소듐염은 NaCl, NaBr, NaI, NaClO₄, NaBF₄, NaB₁₀Cl₁₀, NaPF₆, NaCF₃SO₃, NaCF₃CO₂, NaAsF₆, NaSbF₆, NaAlCl₄, CH₃SO₃Na, CF₃SO₃Na, (CF₃SO₂)₂NNa, 클로로 보란 소듐, 저급 지방족 카르보산 소듐, 4 페닐 붕산 소듐, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 비수계 용매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 유기용매라면 특별한 제한없이 사용될 수 있으나, 전소듐화 동안 증발에 의한 전소듐화용 전해액 소모가 최소화되도록 고비점 유기용매가 바람직하게 사용될 수 있다.
- [65] 상기 비수계 용매로는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다. 상기 비수계 용매의 예로는, 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤), 에틸 프로피오네이트, 메틸 프로피오네이트 등을 단독 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 여기에 제한되지 않는다.
- [66] 또한, 상기 전소듐화용 전해액은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [67] 상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate), 살리실릭산(salicylic acid), LiBF₄, LITFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate), LiDFOB(Lithium difluoro(oxalato)borate), 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 1 시간 내지 30 시간 동안 침지시켜 음극이 전소듐화용 전해액에 웨팅되도록 할 수 있다. 상기 침지 시간이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 상기 음극 활물질이 전소듐화용 전해액에 의해 충분히 웨팅되어 후속 공정인 전소듐화가 원활하게 이루어질 수 있고, 침지 시간이 너무 길어서 전극의 내구성이 약해져 공정시 활물질이 집전체에서 쉽게 떨어지게 되는 문제를 방지할 수 있다. 상기 웨팅을 통해 음극에 균일하게 전소듐화용 전해액이 침투되면 소듐 이온 공급 금속 시트로부터 유리된 소듐 이온이 음극에 균일하게 확산되어 음극 전체에 균일한 소듐 이온 농도로 전소듐화가 진행될 수 있다.
- [69] 상기 간이 셀이 전소듐화용 전해액에 침지되어 웨팅이 잘 이루어지도록 하기 위해 웨팅이 이루어지는 반응기를 760 mmHg 미만으로 진공화할 수 있다. 이 때, 웨팅이 이루어지는 전소듐화용 전해액 온도는 30 내지 60 °C 범위일 수 있다.

- [70] 이후, 상기 전소듦화용 전해액에 침지된 간이 셀에 전기화학 충전을 시켜 상기 음극을 전소듦화(pre-sodiation)한다.
- [71] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전소듦화용 전해액에 간이 셀을 침지하여 간이 셀의 내부까지 전소듦화용 전해액이 충분히 웨팅된 이후에 충방전기를 이용하여 간이 셀을 전기화학 충전시킬 수 있다.
- [72] 이때, 상기 충전시의 전류의 세기는 0.1 내지 10 mA/cm², 또는 0.5 내지 3 mA/cm², 또는 0.5 내지 2 mA/cm² 일 수 있다. 상기 충전시의 전류의 세기가 이러한 범위를 만족하는 경우에 소듦 이온이 음극에 균일하고 안정적으로 반응할 수 있다는 점에서 유리할 수 있다.
- [73] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전기화학 충전은 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 3 내지 50%까지, 또는 5 내지 30%까지, 또는 10 내지 20%까지로 실시될 수 있다. 상기 전기화학 충전이 이러한 범위로 실시되는 경우에 전지의 초기 효율 및 사이클 성능이 개선될 수 있고, 지나치게 소듦 전착이 발생하여 안정성이 저하되는 문제가 방지될 수 있다는 점에서 유리하다. 이때, 상기 음극 충전용량, 즉 로딩된 음극활물질의 이론 충전용량으로서 확인할 수 있고, 그 충전용량의 해당 %를 계산하여, 충방전기에 그 계산된 용량까지 충전된 후 충전을 중지하라는 조건을 걸어주는 방식으로 전기화학 충전을 실시할 수 있다.
- [74] 또한, 상기 전기화학 충전은 상기 간이 셀에 가압한 상태로 실시될 수 있다.
- [75] 상기 간이 셀에 가압하는 방법은 당업계에 일반적으로 알려진 방법이라면 특별한 제한없이 이용될 수 있다. 예컨대, 상기 간이 셀에 가압하는 가압 부재로서 장비를 이용하여 한 쌍의 평판 지그간의 거리를 변경시키는 장치 등이 적용될 수 있다.
- [76] 상기 지그와 같은 가압 부재는 유기 전해액에 반응성이 없는 재질로부터 제조될 수 있으며, 예컨대, 폴리에테르에테르케톤(PEEK) 재질로부터 제조될 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 간이 셀을 전소듦화용 전해액에 침지하여 웨팅한 이후에 가압 부재를 장착할 수도 있고, 전소듦화용 전해액 침지 전에 미리 간이 셀에 가압 부재를 장착하고, 이후 이를 전소듦화용 전해액에 침지하여 간이 셀에 전소듦화용 전해액을 웨팅할 수도 있다.
- [78] 구체적으로, 전술한 바와 같이 간이 셀이 상기 음극의 음극 활물질층 위에 분리막 및 소듦 이온 공급 금속 시트를 순차적으로 적층한 후에, 이러한 음극 및 소듦 이온 공급 금속 시트의 위, 아래에 지그가 위치한 상태로 간이 셀을 준비한 경우에는, 이러한 지그가 구비된 간이 셀 형태로 전소듦화용 전해액에 침지하여 웨팅하고, 이후 지그를 이용하여 가압하면서 전기화학 충전을 할 수 있다.
- [79] 또는, 지그가 구비되지 않은 간이 셀 형태로 전소듦화용 전해액에 침지하여 웨팅한 이후에, 상기 지그 등을 장착하고, 가압하면서 전기화학 충전을 할 수도 있다.

- [80] 상기 이러한 지그와 같은 가압 부재에 의해 일정한 압력이 가해짐으로써 소듐 이온 공급 금속 시트가 분리막을 매개로 하여 음극의 음극 활물질층과 대향한 상태로 가압 하에서 전기화학 충전이 진행될 수 있다. 상기 가압 부재에 의해 소듐 이온 공급 금속 시트를 예를 들어 10 내지 3,000 kPa, 또는 50 내지 2,000 kPa, 또는 100 내지 1,000 kPa의 압력으로 음극 활물질층을 향해 가압할 수 있다. 가압되는 압력이 상기 범위를 만족하는 경우에, 전소듐화가 원활하게 이루어지고, 전극이 물리적으로 손상이 일어나는 문제를 방지할 수 있다.
- [81] 상기 간이 셀을 가압한 상태로 전기화학 충전을 하게 되면, 미가압 상태로 충전을 하는 경우에 비하여, 균일하고 안정적으로 충전할 수 있다는 점에 유리할 수 있다.
- [82] 이후, 상기 전소듐화용 전해액으로부터 음극을 꺼내고 세척용 유기 용매를 이용하여 세척하고 건조시킬 수 있다. 상기 세척용 유기 용매로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 그 결과 음극을 손상시키지 않으면서 소듐염을 충분히 용해시켜서 세척할 수 있다.
- [83] 상기 건조는 당업계에서 통상적으로 이루어지는 방식으로 이루어질 수 있으며, 비제한적인 예로 20 °C 내지 40 °C의 드라이 룸에서 10분 내지 5시간 동안 건조될 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 전소듐화 방법으로 얻어진 전소듐화 음극이 제공된다.
- [85] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 전소듐화 음극은, 집전체; 상기 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 음극활물질을 포함하는 음극활물질층; 및 상기 음극활물질층의 표면에 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는 코팅층;을 구비한다.
- [86] 상기 음극은, 상기 음극활물질층의 표면에 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는 코팅층을 구비하고, 이러한 코팅층은 전술한 전소듐화 결과 생성된 부동태 피막에 해당된다. 또한, 전해액이 음극 내부까지 충분히 웨팅되므로, 상기 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는 코팅층은 음극활물질의 표면뿐만 아니라, 음극활물질층의 내부 기공에서도 형성될 수 있다.
- [87] 상기 음극의 전소듐화 과정에서 전소듐화용 전해액이 음극활물질과 접촉함으로써 계면에서 전해질 성분의 산화-환원 분해반응이 발생하게 되고, 이들 계면에 분해 생성물이 침착 또는 흡착되어 새로운 계면층인 코팅층이 형성될 수 있다.
- [88] 상기 코팅층은 전소듐화 과정에서 소듐 이온이 음극 쪽으로 이동하여 환원 침착된 Na, 소듐 이온과 유기용매인 카보네이트 화합물과의 환원 분해 반응의 결과로 생성된 Na-카보네이트(Na_2CO_3)을 포함할 수 있다. 또한 상기 코팅층은 Na-카보네이트 및 Na 외에, $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Na})_2$, $\text{NaO}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCO}_2\text{Na}$ 등을 더 포함할 수 있다.
- [89] 상기 코팅층은 음극 활물질층 사이로 유기용매가 삽입되지 않도록 방해하여

유기용매의 분해반응을 억제함으로써 음극활물질 구조의 안정화 및 음극의 가역성을 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 코팅층 형성 반응은 음극 활물질의 비가역 영역을 미리 반응시키는 것이므로, 추후 전지 구동시 리튬 이온의 소모를 가져와 전지의 용량을 감소시키는 문제를 미리 방지할 수 있어, 사이클 수명을 개선시킬 수 있다.

- [90] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전술한 전소듦화 음극을 포함하는 리튬 이차전지, 즉, 상기 전소듦화 음극은 양극 활물질을 포함하는 양극, 분리막과 함께 전극조립체를 구성하고, 상기 전극조립체와 전해질이 외장재 케이스에 수납되어 리튬 이차전지를 구성할 수 있다.
- [91] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서, y 는 0 ~ 0.33임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$ 또는 Ga 이고, $y = 0.01 - 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn}$ 또는 Ta 이고, $y = 0.01 - 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 삼성분계 리튬 망간복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)인 삼성분계 리튬 전이금속 복합산화물 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [92] 상기 양극 활물질은 바인더 고분자, 도전제 및 기타 첨가제와 함께 용매에 분산되어 양극합제 슬러리를 형성할 수 있으며, 양극 집전체의 적어도 일면에 코팅된 후에 건조 및 압연되어 양극으로 형성될 수 있다.
- [93] 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [94] 상기 양극에 사용되는 바인더 고분자, 도전제 및 기타 첨가제는 음극에서 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있다. 바인더 고분자 및 도전제에 대해서는 음극 관련하여 기재된 사항을 참조한다.
- [95] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 내지 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재 등의 다공성 고분자 기재 단독으로 사용되거나, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 위치하고 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 더 구비하는 형태로 사용될 수도 있다. 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자

필름일 수 있으며, 폴리올레핀계 외에
 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate),
 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate),
 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 과 같은 폴리에스테르(polyester);
 폴리아세탈(polyacetal); 폴리아미드(polyamide); 폴리카보네이트(polycarbonate);
 폴리이미드(polyimide); 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone);
 폴리에테르설포늄(polyethersulfone); 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide);
 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide); 등을 각각 단독으로 또는 이들을
 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

- [96] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴플루라이드,
 폴리비닐리덴플루라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene
 fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴플루라이드-트리클로로에틸렌
 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트
 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate),
 폴리부닐메타아크릴레이트 (polybutylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴
 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트
 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl
 acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate),
 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트
 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose
 acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan),
 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스
 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란
 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 들 수
 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [97] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 바인더 고분자는 분산제 역할도 같이 하는
 분산제 바인더 고분자와 비분산제 바인더 고분자로 구분될 수 있다. 상기 분산제
 바인더 고분자는 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 적어도 1 이상의 분산 기여
 관능기를 갖는 고분자이며, 상기 분산 기여 관능기로는 OH기, CN기 등이 있을
 수 있다. 이러한 분산제 바인더 고분자의 예로는, 셀룰로오스 아세테이트
 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate),
 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate),
 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜
 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose),
 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸
 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등이 있을 수 있다. 비분산제 바인더
 고분자는 상기 바인더 고분자 중 분산제 바인더 고분자를 제외한 예들이 해당될
 수 있다.

- [98] 상기 무기물 입자와, 바인더 고분자 및 가교 고분자의 총합의 중량비는 예를 들어 50:50 내지 99:1, 상세하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자 및 가교 고분자의 총합에 대한 무기물 입자의 함량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자와 가교 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자와 가교 고분자의 함량이 적기 때문에 형성되는 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.
- [99] 상기 무기물 입자의 비제한적인 예로는 유전율 상수가 5 이상 상세하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [100] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [101] 본원 명세서에서 '리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자'는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 (LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 계열 글래스(glass) ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [102] 상기 다공성 코팅층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 내지 $10 \mu\text{m}$, 또는 1.5 내지 $6 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 다공성 코팅층의 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 35 내지 65%일 수 있다.
- [103] 상기 전해액은 통상적인 전해질 성분, 예를 들면 유기용매 및 전해질 염을 포함한다. 사용 가능한 전해질 염은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히, 리튬염이 바람직하다. 예를 들면, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.
- [104] 상기 전해액에 사용되는 유기용매는 당업계에 통상적으로 알려진 용매, 예컨대 할로젠 치환체를 포함하거나 또는 포함하지 않는 환형 카보네이트계; 선형

카보네이트계; 에스테르계, 니트릴계, 인산염계 용매 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 예를 들면 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 프로필, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 펜틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 에틸 및 프로피온산 부틸 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

- [105] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [106] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 그 외형 또는 케이스에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [107] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬이온 이차전지, 리튬폴리머 이차전지 또는 리튬이온폴리머 이차전지 등, 통상적인 리튬 이차전지들을 모두 포함할 수 있다.
- [108] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [109] 실시예 1
- [110] <음극의 제조>
- [111] 음극 활물질로서 하드카본(hard carbon) 92 중량부, 도전재로서 덴카블랙(Denka black) 3 중량부, 바인더로서 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 3.5 중량부, 및 바인더 겸 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부를 분산매인 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.
- [112] 집전체로 20 μ m 두께의 구리 집전체의 한 면에 상기 제조된 음극 슬러리를 코팅하고, 온도 80°C로 건조하고, 롤 프레스 장비를 이용하여 기공도 28%에 맞추어 음극 합제층을 압연하여 타겟 두께를 맞추었다. 다음으로 130°C 진공 오븐에서 8시간 동안 건조하여서 음극을 제조하였다.
- [113] <전기화학 충전 전소듐화>
- [114] 상기에서 제조한 음극을 무지부 탭부분을 제외한 음극 활물질 유지부만의 영역이 34mm X 50mm 크기가 되도록 절단할 수 있는 타발기를 통해 절단한 후 분리막 (polypropylene 다공성 고분자 필름)을 사이에 두고 소듐 이온 공급 금속 시트인 소듐메탈/SUS플레이트(소듐메탈 일면에 SUS 플레이트가 부착된

형태)와 대면시켜 간이 셀을 준비하였다. 상기 음극-분리막-소듐메탈/SUS플레이트의 순으로 적층된 간이 셀을 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 플루오루에틸렌 카보네이트(FEC)가 2wt% 첨가되고 1M NaClO₄가 용해된 25°C의 전소듐화용 전해액에 3시간 웨팅(wetting) 시킨 후 가압 지그를 통해 1000 kPa의 압력으로 가압한 상태에서 충방전기를 통해 전기화학 충전을 시켜 음극에 전소듐화를 실시하였다. 이때 전류의 세기는 2mA/cm²로 설정하였고, 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 20%까지 충전해주었다. 전소듐화를 마친 음극은 디메틸카보네이트(DMC)를 이용하여 세척한 후 상온에서 건조시켜 전소듐화 음극을 제조하였다.

[115] <리튬 이차전지의 제조>

[116] 상기에서 제조한 전소듐화 음극을 코인셀 크기로 타발 후 대극인 리튬메탈 포일 사이에 분리막(폴리올레핀 다공성 고분자 필름)을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[117] 실시예 2

[118] 상기 전기화학 충전시 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 15%까지 충전한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로, 전소듐화 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[119] 실시예 3

[120] 상기 전기화학 충전시 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 10%까지 충전한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로, 전소듐화 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[121] 비교예 1

[122] 전소듐화를 하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[123] 비교예 2

[124] <음극의 제조>

[125] 음극 활물질로서 하드카본(hard carbon) 92 중량부, 도전재로서 덴카 블랙(Denka black) 3 중량부, 바인더로서 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 3.5 중량부, 및 바인더 겸 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부를 분산매인 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.

[126] 집전체로 20 μ m 두께의 구리 구리 집전체의 한 면에 상기 제조된 음극 슬러리를 코팅하고, 온도 80°C로 건조하고, 롤 프레스 장비를 이용하여 기공도 28%에 맞추어 음극 합제층을 압연하여 타겟 두께를 맞추었다. 다음으로 130°C 진공 오븐에서 8시간 동안 건조하여서 음극을 제조하였다.

[127] <전소듐화>

[128] 상기에서 제작한 음극상에 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 20%까지

충전될 수 있는 양의 Na-금속 분말(50 μ m)를 도포한 후 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 플루오루에틸렌 카보네이트(FEC)가 2 wt% 첨가되고 1M NaClO₄가 용해된 전해액에 3시간 동안 방치하여 전소듐화를 마친 음극을 DMC를 이용하여 세척한 후 상온에서 건조시켜 전소듐화 음극을 제조하였다.

[129] <리튬 이차전지의 제조>

[130] 상기에서 제조한 전소듐화 음극을 코인셀 크기로 타발 후 대극인 리튬메탈 포일 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[131] <초기 가역성 테스트>

[132] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 코인형 반쪽셀을 전기화학 충방전기를 이용하여 충방전 가역성 테스트를 하였다. 충전시 0.005 V (vs. Li/Li+)의 전압까지 0.1C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전해 주었고, 방전시 같은 전류밀도로 1.5 V의 전압까지 방전을 실시했다. 이때 충전용량 대비 방전용량의 비로 첫번째 사이클 효율을 확인하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[133] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
첫번째 사이클효율(%)	94	90	87	80	84

[134] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3의 경우 전기화학 충전에 의한 전소듐화를 통해서 하드 카본의 비가역 영역을 미리 반응시킨 결과 리튬 이차전지에서 충방전시 초기 효율이 개선되었다. 반면, 비교예 1의 경우와 같이 전소듐화를 진행하지 않았을 경우 초기 효율이 낮게 나타났고, 비교예 2의 경우와 같이 소듐 메탈을 직접 음극상에 로딩하여 전소듐화를 실시한 경우 소듐 메탈이 충분히 전소듐화에 사용되지 않고 잔류하여 초기 효율 개선이 크지 않았다. 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

- [청구항 1] 소듐(Na) 이온 공급 금속 시트와 분리막 사이에 음극을 개재시켜 간이 셀을 준비하는 단계;
상기 간이 셀을 전소듐화용 전해액에 침지하는 단계; 및
상기 전소듐화용 전해액에 침지된 간이 셀에 전기화학 충전을 시켜 상기 음극을 전소듐화(pre-sodiation)하는 단계;를 포함하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 전소듐화용 전해액이 소듐염 및 비수계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 소듐염이 NaCl, NaBr, NaI, NaClO₄, NaBF₄, NaB₁₀Cl₁₀, NaPF₆, NaCF₃SO₃, NaCF₃CO₂, NaAsF₆, NaSbF₆, NaAlCl₄, CH₃SO₃Na, CF₃SO₃Na, (CF₃SO₂)₂NNa, 클로로 보란 소듐, 저급 지방족 카르본산 소듐, 4 페닐 붕산 소듐, 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전기화학 충전이 상기 간이 셀에 가압한 상태로 실시되는 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전기화학 충전이 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 3 내지 50%까지로 실시되는 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전기화학 충전이 상기 음극 충전용량 (Na-ion 충전용량 기준)의 10 내지 20%까지로 실시되는 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 소듐 이온 공급 금속 시트가 소듐, 소듐 합금, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 금속 단독으로 형성되거나, 또는 상기 금속의 일면에 상기 금속을 지지하는 기체가 더 부착된 형태인 것을 특징으로 하는 음극의 전소듐화 방법.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법으로 얻어진 전소듐화 음극.
- [청구항 9] 집전체; 상기 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 음극활물질을 포함하는 음극활물질층; 및 상기 음극활물질층의 표면에 Na-카보네이트 및 Na를 포함하는 코팅층;을 구비하는 전소듐화 음극.
- [청구항 10] 제9항의 전소듐화 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/011987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/139(2010.01); C01G 45/12(2006.01); C01G 51/00(2006.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/38(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이차전지 (secondary battery), 음극 (anode), 전소듦화 (presodiation), 분리막 (separator), 침지 (immerse), 전해액 (electrolyte)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-507472 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 16 March 2017 (2017-03-16) See abstract; claims 1, 3, 8, 9, 15 and 16; and paragraphs [0003], [0010], [0017], [0019], [0029], [0030] and [0036].	9,10
Y		1-8
Y	US 2018-0198118 A1 (ZENLABS ENERGY, INC.) 12 July 2018 (2018-07-12) See abstract; paragraphs [0024] and [0122]; and figure 7.	1-8
A	JP 2016-027562 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO., LTD.) 18 February 2016 (2016-02-18) See entire document.	1-10
A	JP 2011-009202 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 13 January 2011 (2011-01-13) See entire document.	1-10
A	KR 10-2018-0112659 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2018 (2018-10-12) See entire document.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2020		Date of mailing of the international search report 17 December 2020
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/011987

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-507472 A	16 March 2017	JP 2017-505981 A	23 February 2017
		JP 6334720 B2	30 May 2018
		US 10333144 B2	25 June 2019
		US 2013-0257378 A1	03 October 2013
		US 2013-0257389 A1	03 October 2013
		US 2013-0260021 A1	03 October 2013
		US 2013-0260222 A1	03 October 2013
		US 2013-0260232 A1	03 October 2013
		US 2013-0260260 A1	03 October 2013
		US 2013-0266860 A1	10 October 2013
		US 2013-0266861 A1	10 October 2013
		US 2014-0038044 A1	06 February 2014
		US 2014-0050982 A1	20 February 2014
		US 2014-0154575 A1	05 June 2014
		US 2014-0176077 A1	26 June 2014
		US 2014-0178761 A1	26 June 2014
		US 2014-0186706 A1	03 July 2014
		US 2014-0186707 A1	03 July 2014
		US 2014-0186719 A1	03 July 2014
		US 2014-0205883 A1	24 July 2014
		US 2014-0239907 A1	28 August 2014
		US 2014-0239920 A1	28 August 2014
		US 2014-0255770 A1	11 September 2014
		US 2014-0264160 A1	18 September 2014
		US 2014-0335409 A1	13 November 2014
		US 2014-0370187 A1	18 December 2014
		US 2015-0200390 A1	16 July 2015
		US 2015-0243987 A1	27 August 2015
		US 2015-0243988 A1	27 August 2015
		US 2015-0263383 A1	17 September 2015
		US 2015-0266745 A1	24 September 2015
		US 2015-0266746 A1	24 September 2015
		US 2015-0270547 A1	24 September 2015
		US 2015-0287991 A1	08 October 2015
		US 2015-0311515 A1	29 October 2015
		US 2015-0349338 A1	03 December 2015
		US 2015-0357630 A1	10 December 2015
		US 2015-0357646 A1	10 December 2015
		US 2016-0028086 A1	28 January 2016
		US 2016-0056467 A1	25 February 2016
		US 2016-0087260 A1	24 March 2016
		US 2016-0118659 A1	28 April 2016
		US 2016-0285098 A1	29 September 2016
		US 2016-0336588 A1	17 November 2016
		US 2016-0340200 A1	24 November 2016
		US 2017-0018774 A1	19 January 2017
		US 2017-0149053 A1	25 May 2017
		US 8956760 B2	17 February 2015
		US 8968925 B2	03 March 2015
		US 9083041 B2	14 July 2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/011987

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 9099718 B2	04 August 2015
		US 9099719 B2	04 August 2015
		US 9159502 B2	13 October 2015
		US 9246164 B2	26 January 2016
		US 9269953 B2	23 February 2016
		US 9385370 B2	05 July 2016
		US 9406919 B2	02 August 2016
		US 9419278 B2	16 August 2016
		US 9431655 B2	30 August 2016
		US 9443664 B2	13 September 2016
		US 9450224 B2	20 September 2016
		US 9455431 B2	27 September 2016
		US 9455446 B2	27 September 2016
		US 9478798 B2	25 October 2016
		US 9484578 B2	01 November 2016
		US 9531002 B2	27 December 2016
		US 9531003 B2	27 December 2016
		US 9537131 B2	03 January 2017
		US 9546097 B2	17 January 2017
		US 9559358 B2	31 January 2017
		US 9567231 B2	14 February 2017
		US 9583751 B2	28 February 2017
		US 9595706 B2	14 March 2017
		US 9608268 B2	28 March 2017
		US 9620815 B2	11 April 2017
		US 9627671 B2	18 April 2017
		US 9634317 B2	25 April 2017
		US 9660241 B2	23 May 2017
		US 9660268 B2	23 May 2017
		US 9666866 B2	30 May 2017
		US 9680152 B2	13 June 2017
		US 9705130 B2	11 July 2017
		US 9735444 B2	15 August 2017
		US 9742027 B2	22 August 2017
		US 9745202 B2	29 August 2017
		US 9761866 B2	12 September 2017
		US 9847527 B2	19 December 2017
		US 9966602 B2	08 May 2018
		WO 2015-118857 A1	13 August 2015
US 2018-0198118 A1	12 July 2018	CN 103190026 A	03 July 2013
		EP 2636091 A2	11 September 2013
		EP 2636091 A4	17 December 2014
		JP 2014-502006 A	23 January 2014
		KR 10-2013-0108620 A	04 October 2013
		TW 201225371 A	16 June 2012
		US 2012-0105007 A1	03 May 2012
		US 2012-0107680 A1	03 May 2012
		US 9166222 B2	20 October 2015
		US 9923195 B2	20 March 2018
		WO 2012-061191 A2	10 May 2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/011987

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				WO	2012-061191	A3	12 July 2012
JP	2016-027562	A	18 February 2016	JP	2020-080333	A	28 May 2020
				US	10593929	B2	17 March 2020
				US	10615404	B2	07 April 2020
				US	2016-0006017	A1	07 January 2016
				US	2019-0267607	A1	29 August 2019
JP	2011-009202	A	13 January 2011	JP	5550988	B2	16 July 2014
KR	10-2018-0112659	A	12 October 2018	CN	110476275	A	19 November 2019
				EP	3591742	A1	08 January 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/139(2010.01); C01G 45/12(2006.01); C01G 51/00(2006.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/38(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지 (secondary battery), 음극 (anode), 전소듦화 (presodiation), 분리막 (separator), 침지 (immerse), 전해액 (electrolyte)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2017-507472 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 2017.03.16 요약; 청구항 1, 3, 8, 9, 15, 16; 단락 [0003], [0010], [0017], [0019], [0029], [0030], [0036]	9,10
Y		1-8
Y	US 2018-0198118 A1 (ZENLABS ENERGY, INC.) 2018.07.12 요약; 단락 [0024], [0122]; 도면 7	1-8
A	JP 2016-027562 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO., LTD.) 2016.02.18 전체 문헌	1-10
A	JP 2011-009202 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 2011.01.13 전체 문헌	1-10
A	KR 10-2018-0112659 A (주식회사 엘지화학) 2018.10.12 전체 문헌	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년12월17일(17.12.2020)		국제조사보고서 발송일 2020년12월17일(17.12.2020)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2017-507472 A	2017/03/16	JP 2017-505981 A	2017/02/23
		JP 6334720 B2	2018/05/30
		US 10333144 B2	2019/06/25
		US 2013-0257378 A1	2013/10/03
		US 2013-0257389 A1	2013/10/03
		US 2013-0260021 A1	2013/10/03
		US 2013-0260222 A1	2013/10/03
		US 2013-0260232 A1	2013/10/03
		US 2013-0260260 A1	2013/10/03
		US 2013-0266860 A1	2013/10/10
		US 2013-0266861 A1	2013/10/10
		US 2014-0038044 A1	2014/02/06
		US 2014-0050982 A1	2014/02/20
		US 2014-0154575 A1	2014/06/05
		US 2014-0176077 A1	2014/06/26
		US 2014-0178761 A1	2014/06/26
		US 2014-0186706 A1	2014/07/03
		US 2014-0186707 A1	2014/07/03
		US 2014-0186719 A1	2014/07/03
		US 2014-0205883 A1	2014/07/24
		US 2014-0239907 A1	2014/08/28
		US 2014-0239920 A1	2014/08/28
		US 2014-0255770 A1	2014/09/11
		US 2014-0264160 A1	2014/09/18
		US 2014-0335409 A1	2014/11/13
		US 2014-0370187 A1	2014/12/18
		US 2015-0200390 A1	2015/07/16
		US 2015-0243987 A1	2015/08/27
		US 2015-0243988 A1	2015/08/27
		US 2015-0263383 A1	2015/09/17
		US 2015-0266745 A1	2015/09/24
		US 2015-0266746 A1	2015/09/24
		US 2015-0270547 A1	2015/09/24
		US 2015-0287991 A1	2015/10/08
		US 2015-0311515 A1	2015/10/29
		US 2015-0349338 A1	2015/12/03
		US 2015-0357630 A1	2015/12/10
		US 2015-0357646 A1	2015/12/10
		US 2016-0028086 A1	2016/01/28
		US 2016-0056467 A1	2016/02/25
		US 2016-0087260 A1	2016/03/24
		US 2016-0118659 A1	2016/04/28
		US 2016-0285098 A1	2016/09/29
		US 2016-0336588 A1	2016/11/17
		US 2016-0340200 A1	2016/11/24
		US 2017-0018774 A1	2017/01/19
		US 2017-0149053 A1	2017/05/25
		US 8956760 B2	2015/02/17
		US 8968925 B2	2015/03/03
		US 9083041 B2	2015/07/14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 9099718 B2	2015/08/04
		US 9099719 B2	2015/08/04
		US 9159502 B2	2015/10/13
		US 9246164 B2	2016/01/26
		US 9269953 B2	2016/02/23
		US 9385370 B2	2016/07/05
		US 9406919 B2	2016/08/02
		US 9419278 B2	2016/08/16
		US 9431655 B2	2016/08/30
		US 9443664 B2	2016/09/13
		US 9450224 B2	2016/09/20
		US 9455431 B2	2016/09/27
		US 9455446 B2	2016/09/27
		US 9478798 B2	2016/10/25
		US 9484578 B2	2016/11/01
		US 9531002 B2	2016/12/27
		US 9531003 B2	2016/12/27
		US 9537131 B2	2017/01/03
		US 9546097 B2	2017/01/17
		US 9559358 B2	2017/01/31
		US 9567231 B2	2017/02/14
		US 9583751 B2	2017/02/28
		US 9595706 B2	2017/03/14
		US 9608268 B2	2017/03/28
		US 9620815 B2	2017/04/11
		US 9627671 B2	2017/04/18
		US 9634317 B2	2017/04/25
		US 9660241 B2	2017/05/23
		US 9660268 B2	2017/05/23
		US 9666866 B2	2017/05/30
		US 9680152 B2	2017/06/13
		US 9705130 B2	2017/07/11
		US 9735444 B2	2017/08/15
		US 9742027 B2	2017/08/22
		US 9745202 B2	2017/08/29
		US 9761866 B2	2017/09/12
		US 9847527 B2	2017/12/19
		US 9966602 B2	2018/05/08
		WO 2015-118857 A1	2015/08/13
US 2018-0198118 A1	2018/07/12	CN 103190026 A	2013/07/03
		EP 2636091 A2	2013/09/11
		EP 2636091 A4	2014/12/17
		JP 2014-502006 A	2014/01/23
		KR 10-2013-0108620 A	2013/10/04
		TW 201225371 A	2012/06/16
		US 2012-0105007 A1	2012/05/03
		US 2012-0107680 A1	2012/05/03
		US 9166222 B2	2015/10/20
		US 9923195 B2	2018/03/20
		WO 2012-061191 A2	2012/05/10

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		WO 2012-061191 A3	2012/07/12
JP 2016-027562 A	2016/02/18	JP 2020-080333 A	2020/05/28
		US 10593929 B2	2020/03/17
		US 10615404 B2	2020/04/07
		US 2016-0006017 A1	2016/01/07
		US 2019-0267607 A1	2019/08/29
JP 2011-009202 A	2011/01/13	JP 5550988 B2	2014/07/16
KR 10-2018-0112659 A	2018/10/12	CN 110476275 A	2019/11/19
		EP 3591742 A1	2020/01/08