

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 6월 6일 (06.06.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/108026 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0585 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 2/10* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015111

(22) 국제출원일: 2018년 11월 30일 (30.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0164085 2017년 12월 1일 (01.12.2017) KR
10-2018-0151236 2018년 11월 29일 (29.11.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 송주용 (**SONG, Jooyong**); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김인
철 (**KIM, In Chul**); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김주리 (**KIM, Juri**);

34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 김현민 (**KIM, Hyun Min**); 34122 대전시
유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW
FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

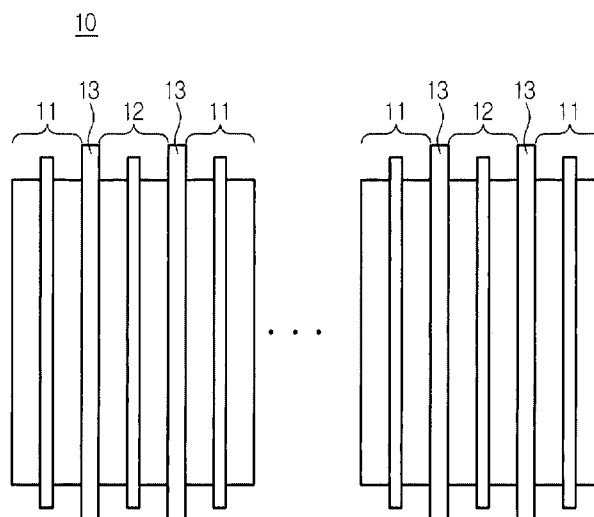
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: ELECTRODE ASSEMBLY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to: an electrode assembly in which two or more cathodes and one or more anodes are alternately stacked with separators interposed therebetween, wherein outermost cathodes are located at both outermost sides of the electrode assembly, respectively, each of the outermost cathodes includes a cathode current collector, a cathode active material layer formed on one side of the cathode current collector, and a lithium oxide-containing irreversible material coating layer formed on the other side of the cathode current collector, and the irreversible material coating layer is located at the corresponding outermost side of the electrode assembly; and a lithium secondary battery including the same.



WO 2019/108026 A1

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 2 이상의 양극과 1 이상의 음극이 세퍼레이터를 경계로 교대로 적층된 전극조립체로서, 상기 전극조립체의 최외곽 양면에는 각각 최외곽 양극이 위치해 있고, 상기 최외곽 양극들은, 각각 양극 집전체, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층 및 상기 양극 집전체의 타면에 형성된 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층을 포함하며, 상기 비가역 물질 코팅층은 상기 전극조립체의 최외곽면에 위치하는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【발명의 명칭】

전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2017년 12월 1일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0164085호 및 2018년 11월 29일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0151236호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고에너지 리튬 이차전지용 전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경기술】

15 다양한 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

20 이러한 리튬 이차전지는 양극 활물질로서, 층상 결정구조의 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2), 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)을 일반적으로 사용한다. 또한, 음극 활물질로서 탄소계 물질이 주로 사용되며, 최근에는 고에너지 리튬 이차전지의 수요 증가로 탄소계 물질보다 10배 이상의 유효 용량을 가지는 실리콘계 물질, 실리콘 산화계 물질과의 혼합 사용이 고려되고 있다.

25 한편, 최근 추세인 고에너지 리튬 이차전지 개발을 위해서는 실리콘계 물질을 음극 활물질로 사용한 음극의 사용이 필수적이라고 할 수 있다. 그런데, 실리콘계 물질이 적용된 음극은 비가역 용량이 크기 때문에 충/방전 효율이 낮다는 문제점이 있다.

30 이러한 문제점 해소를 위해, Li_2O_2 등과 같은 고용량의 비가역 첨가제가 혼합된 양극을 적용하여 전지를 제조하는 방안이 모색되었다. 그러나, 첫 번째 충전을 통해, Li_2O_2 가 분해되어 산소 가스를 배출하면서, 그 자리에 공극이

발생하게 되고, 이러한 공극 발생으로 인해 첫 번째 충전 후, 양극의 밀도가 낮아지게 되었으며, 이로 인해 전지의 에너지 밀도가 낮아지게 되는 등의 문제가 있다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 고용량의 비가역 첨가제를 양극 활물질과 혼합하여 양극을 사용한 경우의 문제점을 해소하기 위한 것으로, 적층형 전극조립체의 최외곽의 양면에 존재하는 양극의 최외곽에 존재하는 양극 활물질층 대신, 고용량의 비가역 물질 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 그를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 일 측면에 따르면, 2 이상의 양극과 1 이상의 음극이 세퍼레이터를 경계로 교대로 적층된 전극조립체로서, 상기 전극조립체의 최외곽 양면에는 각각 최외곽 양극이 위치해 있고, 상기 최외곽 양극들은, 각각 양극 집전체, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층 및 상기 양극 집전체의 타면에 형성된 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층을 포함하며, 상기 비가역 물질 코팅층은 상기 전극조립체의 최외곽면에 위치하는 것을 특징으로 하는 전극조립체가 제공된다.

여기서, 상기 비가역 물질 코팅층은, 비가역 물질인 리튬 산화물 외에, 촉매, 도전재, 및 바인더 등을 더 포함할 수 있다.

상기 촉매, 도전재, 및 바인더의 함량은, 비가역 물질 코팅층 전체 중량을 기준으로 각각 10 내지 50 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

상기 함량은 각 역할에 맞도록 적절히 선택될 수 있다.

이때, 상기 리튬 산화물은, Li_2O_2 , Li_2O , Li_2NiO_2 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

여기서, 상기 Li_2O_2 , Li_2O 는, 상기 전극조립체를 포함하는 전지의 첫 번째 충전 이후 소멸되는 것일 수 있다.

상기 리튬 산화물은 상세하게는, Li_2O_2 , 또는 Li_2NiO_2 일 수 있으며,

더욱 상세하게는, 소멸되는 Li_2O_2 일 수 있다.

그리고, 상기 음극은 음극 활물질로서, 실리콘(Si)계 물질을 포함하는 것일 수 있다.

이때, 상기 실리콘계 물질은, 실리콘 및 실리콘 산화물의 복합체;
5 실리콘 합금; 또는 실리콘 산화물의 복합체 및 실리콘 합금일 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전극조립체; 상기 전극조립체를
함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극조립체와 상기 비수 전해액을 내장하는
전지 케이스를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 전극조립체는
전술한 본원발명의 전극조립체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가
10 제공된다.

그리고, 본 발명에 따르면, 전술한 본원발명의 리튬 이차전지를
단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈, 이를 포함하는 전지팩 및
이러한 전지팩을 전원으로 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스가 제공된다.

여기서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-
15 인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장용 시스템일 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한
설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는
것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척
20 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

도 1은 종래의 전극조립체를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 따른 전극조립체를 개략적으로 나타낸
도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 충전 후의 전극조립체를
25 개략적으로 나타낸 도면이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 통상적이거나 사전적인
의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장
최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는
30 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로

해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

5

당 업계의 요구에 따른 고에너지 리튬 이차전지 개발을 위해서는 실리콘계 물질을 음극 활물질로 적용한 음극의 사용이 요구되는데, 이러한 음극은 비가역 용량이 커서 충/방전 효율이 낮기 때문에, 이를 해결하기 위해 고용량의 비가역 첨가제가 혼합된 양극을 사용해 왔다.

10 도 1은 종래의 전극조립체(10)를 개략적으로 나타낸 도면이다. 상기 도면을 참고하면, 양극 활물질층에 고용량의 비가역 첨가제가 혼합되어 있는데, 첫 번째 충전을 통해, 양극 활물질층 내부에 분산되어 있는 고용량의 비가역 첨가제가 분해되면서, 그 자리에 공극이 발생하게 되고, 그로 인해 양극 활물질층의 밀도가 낮아져, 궁극적으로 전지의 에너지 밀도가 낮아지게 되는 문제가 발생하였다.

15

본 발명에서는 양극 활물질과 고용량의 비가역 첨가제를 혼합하지 않고, 전극조립체의 최외곽에 존재하는 양극 중, 전극조립체의 최외곽면에 위치하는 양극 활물질층 대신, 비가역 물질 코팅층을 형성함으로써 전술한 종래기술의 문제점을 해소할 수 있었다.

20

도 2는 본 발명의 일 실시예 따른 전극조립체를 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 충전 후의 전극조립체를 개략적으로 나타낸 도면이다.

상기 도면들을 참조하여 본원발명에 대해 더욱 자세히 설명하면, 2
25 이상의 양극(110)과 1 이상의 음극(120)이 세퍼레이터(130)를 경계로 교대로 적층된 전극조립체(100)로서, 상기 전극조립체(100)의 최외곽 양면에는 각각 최외곽 양극(110)이 위치해 있고, 상기 최외곽 양극(110)들은, 각각 양극 집전체(111), 상기 양극 집전체(111)의 일면에 형성된 양극 활물질층(112) 및 상기 양극 집전체(111)의 타면에 형성된 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질
30 코팅층(113)을 포함하며, 상기 비가역 물질 코팅층(113)은 상기

전극조립체(100)의 최외곽면에 위치하는 것을 특징으로 한다.

상기 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층(113)이 상기 전극조립체(100)의 최외곽면에 위치하고 있고, 양극 활물질층에는 포함되어 있지 않기 때문에, 양극 활물질과 상기 비가역 물질을 혼합하는 공정이
5 불필요하다.

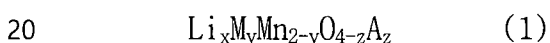
이때, 상기 리튬 산화물은, Li_2O_2 , Li_2O , Li_2NiO_2 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

여기서, 상기 Li_2O_2 , Li_2O 는, 상기 전극조립체를 포함하는 전지의 첫 번째 충전 이후 소멸되는 것일 수 있다. 이를 도 3에 나타내었다.

상기 Li_2O_2 , 또는 Li_2O 의 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층(113)에서, 상기 물질들은, 상기 전극조립체(100)를 포함하는 리튬 이차전지의 첫 번째 충전 이후 소멸된다. 이때, 리튬 산화물은 리튬 이온과 산소기체로 분해되어 소멸될 수 있다. 리튬 산화물이 소멸되는 현상을 나타내기 위해 도면은 모식적으로 도시한 것일 뿐이며, 촉매, 도전재, 및
15 바인더 등의 부가 물질은 남아있음은 물론이다.

또한, Li_2NiO_2 를 사용한 경우에는, 이 물질과, 촉매, 도전재, 및 바인더 등의 물질들이 그대로 남아있을 수 있다.

한편, 상기 양극 활물질층의 양극 활물질은 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

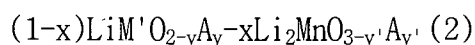


상기 식에서,

M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

25 $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이다.



상기 식에서,

M'은 Mn_aM_b 이고;

30 M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기

전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

A는 PO_4 , BO_3 , CO_3 , F 및 NO_3 의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

$0 < x < 1$, $0 < y \leq 0.02$, $0 < y' \leq 0.02$, $0.5 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $a + b = 1$ 이다.

5

한편, 상기 양극 활물질층에는 양극 활물질 외에 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

그리고, 상기 양극은 비가역 물질 코팅층을 형성하는 최외각 외에, 양극 집전체의 일면 또는 양면에서 부지부를 제외한 부분에 양극 활물질, 10 도전재 및 바인더의 혼합물인 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물 외에, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 15 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , $LiFe_3O_4$, V_2O_5 , $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x 20 = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 더 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

25 이때, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물은 포함되는 양극 활물질의 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 100 중량%로 포함된다.

상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 30 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸,

알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 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.

그리고, 상기 바인더는 활물질과 도전재 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 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

나아가, 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

한편, 상기 음극은, 음극 집전체의 일면 또는 양면에서 무지부를 제외한 부분에 음극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물인 전극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더

첨가하기도 한다.

상기 음극 활물질로서, 실리콘(Si)계 물질을 포함할 수 있고, 이러한 실리콘계 물질은 실리콘 및 실리콘 산화물의 복합체 및/또는 실리콘 합금일 수 있다.

- 5 이때, 실리콘계 물질은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

또한, 상기 음극 활물질은 탄소계 물질을 더 포함하고, 상기 탄소계 물질은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 70 중량% 이상 내지 99.9 중량% 이하로 포함될 수 있는 바, 상기 탄소계 물질은 결정질 인조 흑연, 결정질
10 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀 (graphene), 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 상세하게는, 결정질 인조 흑연, 및/또는 결정질 천연 흑연일 수 있다.

한편, 상기 음극 활물질은, 상기 탄소계 물질, Si계 물질 이외에,
15 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2 (0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (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-
20 Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 더 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

그리고, 음극을 구성하는 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며,
25 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
30 사용될 수 있다.

그리고, 상기 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다.

5 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.

10 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전극조립체; 상기 전극조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및 상기 전극조립체와 상기 비수 전해액을 내장하는 전지 케이스를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 전극조립체는 전술한 본 발명에 따른 전극조립체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.

15 여기서, 상기 비수 전해액은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸

20 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논,

25 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

그리고, 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드,

30 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이

사용될 수 있다.

또한, 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

5 그리고, 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

또한, 상기 리튬염 함유 비수 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의
10 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을
15 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

하나의 구체적인 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의
20 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 리튬 이차전지를
단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기
25 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

여기서, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게
30 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로

변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 명확하고 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

5

<실시예 1>

양극활물질($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$), 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 90:5:5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 두께 20 μm 의 알루미늄 집전체의 일면에 100 μm 두께로 도포하였으며, Li_2O_2 및 Pt 촉매와 1:1 비율로 혼합된 혼합물과, 카본블랙, PVdF가 8:1:1의 중량비로 혼합된 비가역 물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 상기 알루미늄 집전체의 타면에 10 μm 두께로 도포한 후, 130°C에서 건조하여 양극을 제조하였다.

음극활물질로서 인조흑연인 MCMB(mesocarbon microbead)과 SiO_2 가 95:5 중량비로 혼합된 혼합물, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 두께 20 μm 의 구리 집전체의 양면에 100 μm 두께로 도포한 후, 130°C에서 건조하여 음극을 제조하였다.

상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 하기 도 2와 같이 비가역 물질층이 최외곽에 위치하도록 양극/음극/양극 구조의 바이셀을 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.15M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.

<실시예 2>

상기 실시예 1에서, 비가역 물질층에 포함되는 물질로서, Li_2NiO_2 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 리튬 이차전지를 제조하였다.

<비교예 1>

상기 실시예 1에서, 비가역 물질층을 형성하는 대신, 양극 형성용 조성물을 알루미늄 집전체의 단면에 100 μm 두께로 도포하여 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 리튬 이차전지를 제조하였다.

<비교예 2>

상기 실시예 1에서, 양극 형성용 조성물을, 양극활물질($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$), 비가역 첨가제(Li_2O_2), 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 90:5:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 제조하였고, 이를 알루미늄 집전체의 단면에 100 μm 두께로 도포하여 양극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 리튬 이차전지를 제조하였다.

<실험예>

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 1 내지 2에서 제조된 리튬 이차전지들을 2.50V 내지 4.20V 의 전압 범위에서 0.1 C-rate의 전류 조건으로 초기 사이클을 진행하였을 때의 충전시 발현 용량값을 표 1에 도시하였다.

【표 1】

	충전용량(mAh/g)
실시예 1	231.2
실시예 2	230.8
비교예 1	226.6
비교예 2	221.5

표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 제조하는 경우 용량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 에너지 밀도의 증가를 의미한다.

특히, 비가역 첨가제를 양극 활물질과 혼합하여 활물질층을 형성하는 경우에는 용량 저하가 더욱 심한 것을 알 수 있다.

5

【산업상 이용가능성】

본 발명에 따르면, 적층형 전극조립체의 최외곽의 양면에 위치하고 있는 양극의 최외곽에 존재하는 양극 활물질층 대신, 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층을 포함하고 있어, 전지의 에너지 밀도를 높일 수 있다.

10

특히, 종래와 같이 양극 활물질층에 비가역 첨가제를 포함하지 않고 있어, 종래 발생했었던 양극에서의 공극 발생의 문제점 및 그로 인해 전지의 에너지 밀도가 저하되는 현상을 해소할 수 있다.

[부호의 설명]

15

10, 100: 전극조립체

11, 110: 양극

12, 120: 음극

13, 130: 세퍼레이터

111: 양극 집전체

20

112: 양극 활물질층

113: 비가역 물질 코팅층

【청구의 범위】

【청구항 1】

2 이상의 양극과 1 이상의 음극이 세퍼레이터를 경계로 교대로 적층된 전극조립체로서,

- 5 상기 전극조립체의 최외곽 양면에는 각각 최외곽 양극이 위치해 있고,
 상기 최외곽 양극들은, 각각 양극 집전체, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층 및 상기 양극 집전체의 타면에 형성된 리튬 산화물을 포함하는 비가역 물질 코팅층을 포함하며,

- 상기 비가역 물질 코팅층은 상기 전극조립체의 최외곽면에 위치하는
 10 것을 특징으로 하는 전극조립체.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

 상기 리튬 산화물은, Li_2O_2 , Li_2O , Li_2NiO_2 또는 이들의 혼합물인 것을
 특징으로 하는 전극조립체.

15 【청구항 3】

제2항에 있어서,

 상기 Li_2O_2 , 또는 Li_2O 은, 상기 전극조립체를 포함하는 전지의 첫 번째
 충전 이후 소멸되는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

【청구항 4】

- 20 제1항에 있어서,

 상기 음극은 음극 활물질로서, 실리콘(Si)계 물질을 포함하는 것을
 특징으로 하는 전극조립체.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

- 25 상기 실리콘계 물질은, 실리콘 및 실리콘 산화물의 복합체; 실리콘
 합금; 또는 실리콘 산화물의 복합체 및 실리콘 합금인 것을 특징으로 하는
 전극조립체.

【청구항 6】

전극조립체;

- 30 상기 전극조립체를 함침시키는 비수 전해액; 및

상기 전극조립체와 상기 비수 전해액을 내장하는 전지 케이스를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로,

상기 전극조립체는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전극조립체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

5 **【청구항 7】**

제6항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

【청구항 8】

제7항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

10 **【청구항 9】**

제8항에 따른 전지팩을 전원으로 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

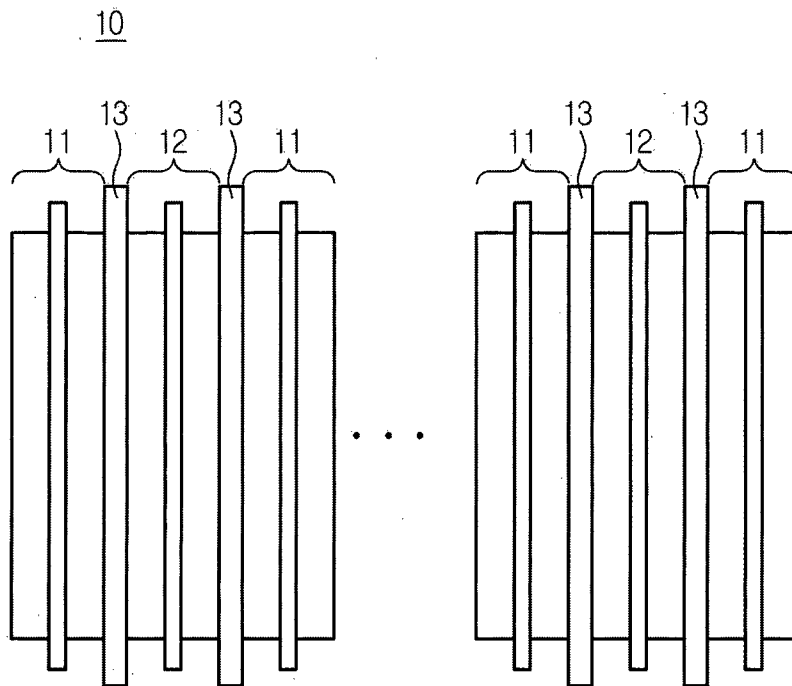
【청구항 10】

제9항에 있어서,

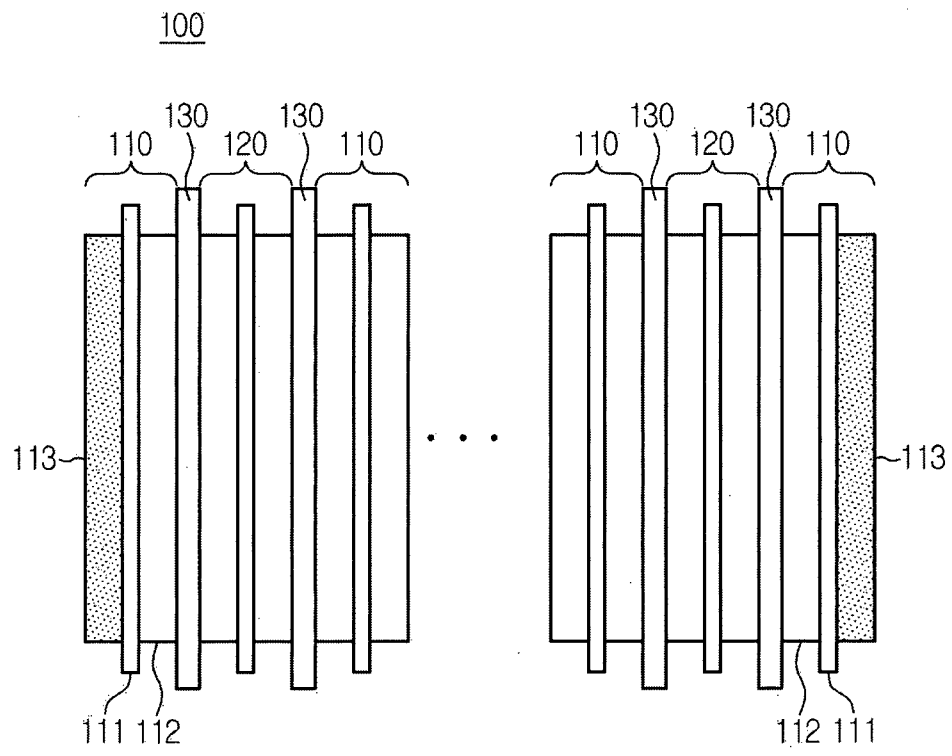
15 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

【도면】

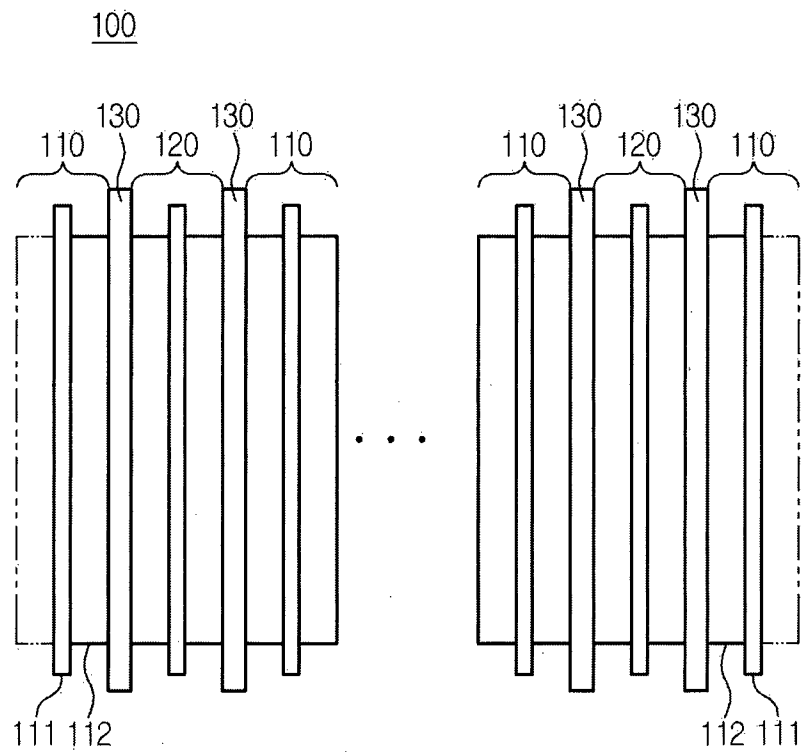
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*H01M 10/0585(2010.01)i, H01M 10/04(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i,
H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)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 10/0585; H01M 10/04; H01M 10/05; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/1391; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/134;
H01M 10/0525; H01M 2/10

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: electrode assembly, active material layer, irreversible material coating layer, outermost,
lithium oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1613285 B1 (LG CHEM, LTD.) 18 April 2016 See claims 1, 6, paragraphs [0040], [0041], [0044], [0045], the examples and figures 4(b), 5.	1-10
Y	KR 10-1625822 B1 (LG CHEM, LTD.) 31 May 2016 See claims 1, 6, 13, 18-20, 25-28 and paragraphs [0008], [0010], [0034].	1-10
A	KR 10-2016-0128014 A (LG CHEM, LTD.) 07 November 2016 See claims 1, 2 and examples 1-4.	1-10
A	JP 2015-122252 A (MITSUBISHI MOTORS CORP.) 02 July 2015 See claim 1, paragraphs [0005], [0006], [0014], [0015] and figures 1-3.	1-10
A	KR 10-1556299 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 October 2015 See claims 1, 2, 5 and figure 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

13 MARCH 2019 (13.03.2019)

Date of mailing of the international search report

15 MARCH 2019 (15.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, 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/KR2018/015111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1613285 B1	18/04/2016	KR 10-2015-0016018 A	11/02/2015
KR 10-1625822 B1	31/05/2016	CN 105247715 A	13/01/2016
		JP 2016-518012 A	20/06/2016
		JP 6254258 B2	27/12/2017
		KR 10-2015-0014878 A	09/02/2015
		US 10218002 B2	26/02/2019
		US 2016-0133933 A1	12/05/2016
		WO 2015-016548 A1	05/02/2015
KR 10-2016-0128014 A	07/11/2016	KR 10-1858729 B1	16/05/2018
JP 2015-122252 A	02/07/2015	NONE	
KR 10-1556299 B1	02/10/2015	KR 10-2015-0008307 A	22/01/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0585(2010.01)i, H01M 10/04(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0585; H01M 10/04; H01M 10/05; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/1391; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/134; H01M 10/0525; H01M 2/10

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: 전극조립체, 활물질층, 비가역 물질 코팅층, 최외곽, 리튬 산화물

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1613285 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.04.18 청구항 1, 6, 단락 [0040], [0041], [0044], [0045], 실시예 및 도면 4(b), 5 참조.	1-10
Y	KR 10-1625822 B1 (주식회사 엘지화학) 2016.05.31 청구항 1, 6, 13, 18-20, 25-28 및 단락 [0008], [0010], [0034] 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0128014 A (주식회사 엘지화학) 2016.11.07 청구항 1, 2 및 실시예 1-4 참조.	1-10
A	JP 2015-122252 A (MITSUBISHI MOTORS CORP.) 2015.07.02 청구항 1, 단락 [0005], [0006], [0014], [0015] 및 도면 1-3 참조.	1-10
A	KR 10-1556299 B1 (한국과학기술연구원) 2015.10.02 청구항 1, 2, 5 및 도면 1 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 03월 13일 (13.03.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 03월 15일 (15.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

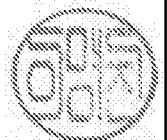
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이명진

전화번호 +82-42-481-8474



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1613285 B1	2016/04/18	KR 10-2015-0016018 A	2015/02/11
KR 10-1625822 B1	2016/05/31	CN 105247715 A	2016/01/13
		JP 2016-518012 A	2016/06/20
		JP 6254258 B2	2017/12/27
		KR 10-2015-0014878 A	2015/02/09
		US 10218002 B2	2019/02/26
		US 2016-0133933 A1	2016/05/12
		WO 2015-016548 A1	2015/02/05
KR 10-2016-0128014 A	2016/11/07	KR 10-1858729 B1	2018/05/16
JP 2015-122252 A	2015/07/02	없음	
KR 10-1556299 B1	2015/10/02	KR 10-2015-0008307 A	2015/01/22