(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 7 월 16 일 (16.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/145504 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) ***H01M 4/136*** (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) ***C01G 49/12*** (2006.01)
H01M 4/75 (2006.01) ***D01D 5/00*** (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/016015

(22) 국제출원일: 2019 년 11 월 21 일 (21.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0001587 2019 년 1 월 7 일 (07.01.2019) KR

(71) 출원인: 경상대학교 산학협력단 (**INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY**) [KR/KR]; 52828 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).

(72) 발명자: 안주현 (**AHN, Jou Hyeon**); 52853 경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호, Gyeongsangnam-do (KR). 이윤기 (**LEE, Younki**); 52855 경상남도 진주시 사들로 35, 807-902, Gyeongsangnam-do (KR). 조규봉 (**CHO, Gyu Bong**); 52718 경상남도 진주시 진주대로 805, 105동 1702호, Gyeongsangnam-do (KR). 조권구 (**CHO, Kwon-Koo**); 52701 경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호, Gyeongsangnam-do (KR). 안효준 (**AHN, Hyo Jun**); 52717 경상남도 진주시 진주대로829번길 21. 102동 1402호, Gyeongsangnam-do (KR).

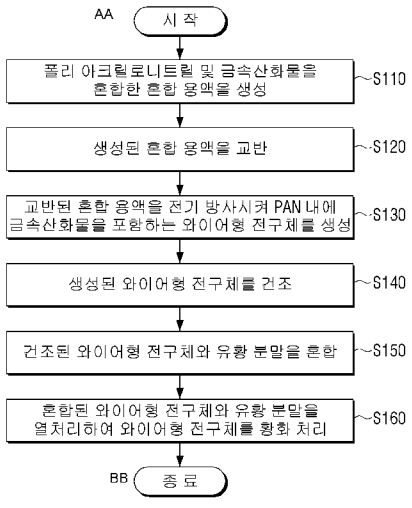
(74) 대리인: 김태헌 (**KIM, Tae-hun**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343 신덕빌딩 9층, Seoul (KR).

(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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유

(54) **Title:** COMPOSITE SULFIDE ELECTRODE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 복합 황화물 전극 및 제조 방법



S110 ... Prepare mixed solution of polyacrylonitrile and metallic oxide
S120 ... Stir prepared mixed solution
S130 ... Electrospin stirred mixed solution to prepare wire-type precursor bearing metallic oxide in PAN
S140 ... Dry prepared wire-type precursor
S150 ... Mix dried wire-type precursor and sulfur powder
S160 ... Thermally treat mixture of wire-type precursor and sulfur powder to sulfurize wire-type precursor
AA ... Start
BB ... End

(57) **Abstract:** A composite sulfide electrode and a manufacturing method therefor are disclosed. A method for manufacturing a composite sulfide electrode comprises the steps of: preparing a mixed solution of polyacrylonitrile (PAN) and a metallic oxide; stirring the prepared mixed solution; electrospinning the stirred mixed solution to prepare a wire-type precursor bearing a metallic oxide in PAN; drying the prepared wire-type precursor; mixing the dried wire-type precursor and a sulfur powder; and injecting a gas to the mixture of the wire-type precursor and the sulfur powder to sulfurize the wire-type precursor.

(57) **요약서:** 복합 황화물 전극 및 제조 방법이 개시된다. 복합 황화물 전극의 제조 방법은 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 금속산화물을 혼합한 혼합 용액을 생성하는 단계, 생성된 혼합 용액을 교반시키는 단계, 교반된 혼합 용액을 전기 방사시켜 PAN 내에 금속산화물을 포함하는 와이어형 전구체를 생성하는 단계, 생성된 와이어형 전구체를 건조시키는 단계, 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 단계 및 혼합된 와이어형 전구체와 유황 분말에 가스를 주입하여 와이어형 전구체를 황화 처리하는 단계를 포함한다.

WO 2020/145504 A1

[다음 쪽 계속]

럽 (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))

명세서

발명의 명칭: 복합 황화물 전극 및 제조 방법

기술분야

[1] 본 개시는 복합 황화물 전극 및 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 합성된 이종 황화물을 포함하는 복합 황화물 전극 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템(ESS)과 같은 고 에너지 밀도 어플리케이션에 대한 에너지 수요가 증가함에 따라 첨단 에너지 저장 장치에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 관점에서 최근 리튬 및 나트륨 기반 에너지 저장 장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고 에너지 밀도 어플리케이션이 상용화되기 위해 리튬 이온 배터리(Lithium-ion battery, LIB) 및 나트륨 이온 배터리(Sodium-ion battery, SIB) 모두에서 고성능 전극 물질을 개발하는 것이 필수적이다. 이론적으로 높은 용량을 갖는 전이 금속 황화물은 리튬 및 나트륨 이온 저장을 위한 전극 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나, 널리 연구된 이차전지용 전극물질인 FeS_2의 경우처럼 나노 Fe^0의 형성과 응집 작용 및 사이클링 과정에서 생성된 폴리황화물 생성물로 인한 비가역적 용량 손실 때문에 실제 응용은 제한된다. 또한, 큰 체적 변화로 인한 큰 변형(huge strain)은 전극 구조를 파괴하고 수명주기(cycle life)를 제한한다.

[3] 따라서, 에너지밀도를 손상시키지 않고 황화물 기반 전극의 용량과 재현성(cyclability)을 향상시킬 수 있는 복합 물질 황화물 전극에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[4] 본 개시는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 개시의 목적은 특성이 우수하고 공정을 간소화하는 복합 황화물 전극 및 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[5] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 복합 황화물 전극의 제조 방법은 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 금속산화물을 혼합한 혼합 용액을 생성하는 단계, 상기 생성된 혼합 용액을 교반시키는 단계, 상기 교반된 혼합 용액을 전기 방사시켜 PAN 내에 금속산화물을 포함하는 와이어형 전구체를 생성하는 단계, 상기 생성된 와이어형 전구체를 건조시키는 단계, 상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 단계 및 상기 혼합된 와이어형 전구체와 유황 분말을 열처리하여 상기 와이어형 전구체를 황화 처리하는 단계를 포함한다.

[6] 그리고, 상기 혼합 용액을 생성하는 단계는 상기 PAN과 상기 금속산화물을 5:1 내지 1:5의 비율로 혼합할 수 있다.

[7] 또한, 상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 단계는 상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 1:1 내지 1:9의 비율로 혼합할 수 있다.

[8] 또한, 상기 황화 처리하는 단계는 500도 내지 700도의 온도에서 5시간 내지 7시간 동안 아르곤 분위기에서 상기 와이어형 전구체를 황화 처리할 수 있다.

[9] 한편, 상기 금속산화물은 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함할 수 있다.

[10] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따르면, 복합 황화물 전극은 상술한 제조 방법으로 제조된다.

[11] 그리고, 상기 복합 황화물 전극은 섬유 형태의 활물질을 포함하고, 상기 섬유 형태의 활물질은 황화 폴리아크릴로니트릴(Sulfurized Polyacrylonitrile, SPAN) 및 상기 SPAN 내부에 입자 형태로 포함된 금속황화물을 포함할 수 있다.

[12] 한편, 상기 금속황화물은 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분과 유황 성분이 결합될 수 있다.

발명의 효과

[13] 이상 설명한 바와 같이, 본 개시의 다양한 실시 예에 따르면, 복합 황화물 전극 및 제조 방법은 금속황화물과 SPAN 모두를 포함하는 복합 활성 물질 전극을 제공할 수 있다.

[14] 그리고, 복합 황화물 전극 및 제조 방법은 높은 이론적인 용량과 안정성을 가진 SPAN으로 인해 금속황화물의 용량과 수명을 향상시킬 수 있다.

[15] 또한, 복합 황화물 전극 및 제조 방법은 금속황화물로 인해 SPAN의 전도성 문제를 보완함으로써 고에너지 밀도 어플리케이션을 위한 시너지 효과가 있는 이중 활성 물질 전극을 제공할 수 있다.

[16] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해 될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[17] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극 제조 방법의 흐름도이다.

[18] 도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극을 제조하는 과정을 설명하는 도면이다.

[19] 도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극을 설명하는 도면이다.

[20] 도 4a 내지 도 4b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극 물질의 주사전자현미경 이미지를 나타내는 도면이다.

[21] 도 4c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

[22] 도 5a 내지 도 5b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[23] 도 5c 내지 도 5d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 EDS 매핑 이미지를 나타내는 도면이다.

[24] 도 6a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 라만 스펙트럼 이미지를 나타내는

도면이다.

[25] 도 6b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 FTIR 스펙트럼 이미지를 나타내는 도면이다.

[26] 도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TGA 곡선을 나타내는 도면이다.

[27] 도 7a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 리튬 셀의 복합 황화물 전극의 충방전 곡선을 나타내는 도면이다.

[28] 도 7b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 리튬 셀의 복합 황화물 전극의 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

[29] 도 8a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 나트륨 셀의 복합 황화물 전극의 충방전 곡선을 나타내는 도면이다.

[30] 도 8b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 나트륨 셀의 복합 황화물 전극의 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 다양한 실시 예를 보다 상세하게 설명한다. 본 명세서에 기재된 실시 예는 다양하게 변형될 수 있다. 특정한 실시 예가 도면에서 묘사되고 상세한 설명에서 자세하게 설명될 수 있다. 그러나, 첨부된 도면에 개시된 특정한 실시 예는 다양한 실시 예를 쉽게 이해하도록 하기 위한 것일 뿐이다. 따라서, 첨부된 도면에 개시된 특정 실시 예에 의해 기술적 사상이 제한되는 것은 아니며, 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[32] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 이러한 구성요소들은 상술한 용어에 의해 한정되지는 않는다. 상술한 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[33] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[34] 그 밖에도, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그에 대한 상세한 설명은 축약하거나 생략한다. 한편, 각 실시 예는 독립적으로

구현되거나 동작될 수도 있지만, 각 실시 예는 조합되어 구현되거나 동작될 수도 있다.

[35] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극 제조 방법의 흐름도이고, 도 2는 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극을 제조하는 과정을 설명하는 도면이다. 도 1 및 도 2를 참조하여 복합 황화물 전극의 제조 과정을 설명한다.

[36] 복합 황화물 전극은 황화금속(MwSz)을 포함하는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 포함한다. 황화금속을 포함하는 폴리아크릴로니트릴은 섬유 형태로 형성될 수 있다. 황화금속을 포함하는 폴리아크릴로니트릴 섬유는 전기 방사법에 이어 황화 처리 공정으로 합성될 수 있다.

[37] 복합 황화물 전극을 제조하기 위해 먼저, 복합 황화물 전극의 제조 공정은 폴리아크릴로니트릴 및 금속산화물(MxOy)을 혼합한 혼합 용액 생성 과정을 수행한다(S110). 금속산화물은 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속산화물이 Fe_2O_3인 경우, PAN 및 Fe_2O_3 나노 입자는 약 5:1 내지 1:5의 비율로 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml 용액에 균일하게 분산될 수 있다. 즉, 혼합 용액은 PAN과 금속산화물을 약 5:1 내지 1:5의 비율로 혼합하여 생성될 수 있다.

[38] 복합 황화물 전극의 제조 공정은 생성된 혼합 용액을 교반하는 과정을 수행한다(S120). 예를 들어, 혼합 용액은 균일하게 교반될 수 있도록 약 6시간 내지 12시간 동안 교반될 수 있다.

[39] 복합 황화물 전극의 제조 공정은 교반된 혼합 용액을 전기 방사시켜 PAN 내에 금속산화물을 포함하는 와이어형 전구체 생성 과정을 수행한다(S130). 예를 들어, 복합 황화물 전극의 제조 공정은 혼합 용액을 탈기시키는 탈기 과정을 수행할 수 있다. 그리고, 복합 황화물 전극의 제조 공정은 혼합 용액을 주사기 펌프에 구비된 주사기(11)에 넣고(loaded) 전기방사 과정을 수행하여 금속산화물/PAN 나노섬유를 생성할 수 있다. 전기방사 과정은 고전압 전원 장치(12)를 통해 전압을 인가하고 그라운드와 연결된 집전 장치(current collector)(13)를 회전시켜 집전 장치(13)의 표면에서 금속황화물/PAN 나노섬유를 획득하는 과정을 의미한다. 일 실시 예로서, 작동 전압은 20kV, 유속은 0.3ml h^{-1}, 바늘 팁과 집전 장치 간의 거리는 15cm, 습도는 26-28%로 유지될 수 있다. 획득된 금속황화물/PAN 나노섬유는 섬유질 매트 형태일 수 있다. 금속산화물/PAN 나노섬유가 와이어형 전구체이고, 금속산화물이 Fe_2O_3인 경우 Fe_2O_3/PAN 나노섬유가 생성될 수 있다. 즉, 도 2에 도시된 바와 같이, Fe_2O_3/PAN 나노섬유는 와이어 형태의 PAN(51)의 내부에 Fe_2O_3(52) 나노 입자가 분포된 형태일 수 있다.

[40] 복합 황화물 전극의 제조 공정은 생성된 와이어형 전구체를 건조하는 과정을 수행한다(S140). 생성된 섬유질 매트 형태의 와이어형 전구체는 잔류 용매를 제거하기 위해 건조될 수 있다. 예를 들어, 생성된 섬유질 매트 형태의 와이어형

전구체는 약 6시간 동안 진공 상태에서 건조될 수 있다.

[41] 복합 황화물 전극의 제조 공정은 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 과정을 수행한다(S150). 예를 들어, 와이어형 전구체와 유황 분말은 약 1:1 내지 1:9의 비율로 혼합될 수 있다.

[42] 복합 황화물 전극의 제조 공정은 혼합된 와이어형 전구체와 유황 분말에 가스를 주입하여 와이어형 전구체를 황화 처리하는 과정을 수행한다(S160). 예를 들어, 와이어형 전구체와 유황 분말의 혼합물은 약 500도 내지 700도의 온도에서 약 5시간 내지 7시간 동안 아르곤 분위기에서 램프 속도 약 5 도/분의 속도로 황화 처리될 수 있다. 상술한 과정을 통해 금속황화물이 혼입된 황화 폴리아크릴로니트릴 나노섬유(metal sulfide incorporated sulfurized polyacrylonitrile nanofiber)가 획득될 수 있다. 상술한 바와 같이 복합 황화물 제조 공정에서 금속산화물이 Fe_2O_3인 경우, 황화철(FeS) 또는 이황화철(FeS_2)이 혼입된 황화 폴리아크릴로니트릴(sulfurized polyacrylonitrile, SPAN) 나노섬유가 획득될 수 있다. 와이어형 전구체와 유황 분말의 혼합 비율에 따라 황화 폴리아크릴로니트릴 나노 섬유에 황화철 또는 이황화철이 혼입될 수 있다.

[43] 또한, 금속산화물이 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함하는 경우, 금속황화물은 각각 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함할 수 있다. 획득된 금속황화물이 혼입된 황화 폴리아크릴로니트릴 나노섬유는 복합 황화물 전극으로 사용될 수 있다. 즉, 도 2에 도시된 바와 같이, 복합 황화물 전극은 황화 폴리아크릴로니트릴 나노섬유(110)의 내부에 황화철(120)을 포함할 수 있다.

[44] 도 3은 본 개시의 일 실시 예에 따른 복합 황화물 전극을 설명하는 도면이다.

[45] 도 3을 참조하면 와이어형 전구체가 도시되어 있다. 와이어형 전구체는 금속산화물(MxOy)(52) 입자가 내부에 분포된 PAN(51)일 수 있다. 상술한 바와 같이, 와이어형 전구체는 PAN과 금속산화물을 혼합한 혼합 용액을 전기방사시켜 획득될 수 있다. 금속산화물(52)은 Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함할 수 있다. 와이어형 전구체는 황화 처리될 수 있다. 황화 처리는 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합한 후 아르곤 분위기에서 수행될 수 있다. 와이어형 전구체가 황화 처리되면 금속황화물(MwSz)(120)이 혼입된 SPAN(110) 나노섬유가 획득될 수 있다. 예를 들어, 금속산화물이 Fe_2O_3인 경우, 금속황화물은 FeS일 수 있다. 황화처리된 나노섬유는 SPAN(110) 내부에 금속황화물(120) 입자를 포함할 수 있다. SPAN(110) 및 금속황화물(120)은 모두 양극 활물질 역할을 수행할 수 있다.

[46] 기존 기술의 경우, 양극 활물질로서 SAPN 또는 FeS만을 사용한다. SPAN을 활물질로 사용하는 전극은 안정성의 장점을 가지지만 용량이나 전도성이 떨어지는 단점을 가지고, FeS를 활물질로 사용하는 전극은 용량이나 전도성의 장점을 가지지만 안정성이 떨어지는 단점을 가진다. 그러나, 본 개시의 복합 황화물 전극은 SPAN 내부에 FeS(또는, 금속황화물) 입자가 포함되어 있기 때문에 FeS를 활물질로 사용하는 전극과 SPAN을 활물질로 사용하는 전극의

장점을 모두 가질 수 있다. 또한, 본 개시의 복합 황화물 전극의 SPAN은 황화처리된 그라파이트(graphite)일 수 있다. 따라서, 기존 전극은 활물질 이외에 도전재와 바인더가 추가로 필요하지만 본 개시의 복합 황화물 전극의 SPAN은 도전재의 역할을 수행할 수 있기 때문에 별도의 도전재가 필요없다. 또한, 본 개시의 복합 황화물 전극은 SPAN 내부에 FeS(또는, 금속황화물) 입자가 혼입된 구조이기 때문에 별도의 바인더가 필요하지 않은 장점을 가진다.

[47] 아래에서는 일 실시 예로서, 금속산화물은 Fe_2O_3이고, 금속황화물은 FeS인 샘플에 대해 분석한 결과를 설명한다. 황화처리 전의 전기방사된 나노섬유(Fe_2O_3/PAN 섬유) 및 복합 황화 나노섬유(FeS/SAPN 섬유)의 형태학적 분석은 전계 방출 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 수행되었고, 구조적 특성은 Cu Ka X-선 소스를 가지는 X-선 회절계를 사용하여 샘플의 회절 패턴을 기록하여 결정되었다. 고해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 이미지는 복합 황화 나노섬유의 구조적 및 형태학적 측면을 확인하기 위해 300 kV의 가속 전압에서 작동하는 투과전자현미경을 사용하여 기록되고 분석되었다. FeS/SAPN의 특성 피크는 FT-IR 분광기 및 HR 마이크로 라만 분광계로 분석되었다. 활성 물질 함량(FeS/SAPN)(amount of active material content)은 대기압 하에서 상온에서 800도까지 10도 분$^{-1}$의 램프 속도로 샘플의 열중량 분석에 의해 측정되었다. X-선 광전자 분광 스펙트럼(X-ray photoelectron spectroscopy spectrum)은 단색 Al Ka X-선 소스를 사용하여 수집되었다.

[48] 도 4a 내지 도 4b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극 물질의 주사전자현미경 이미지를 나타내는 도면이다.

[49] 도 4a는 전기방사된 Fe_2O_3/PAN 섬유의 FE-SEM 이미지이고, 도 4b는 황화처리된 FeS/SAPN 섬유의 FE-SEM 이미지이다. 도 4a에 도시된 바와 같이, 전기방사된 Fe_2O_3/PAN 섬유의 평균 직경은 약 200 nm 정도일 수 있다. 그리고, 황화 처리 전과 후의 섬유는 FE-SEM 이미지 상에서 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

[50] 도 4c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 X-선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

[51] FeS/SAPN 섬유의 주요 X-선 회절 피크는 육각형의 철 황화물에 대응하는 ICCD 카드 번호 01-089-6926에 할당할 수 있다. 그러나, 넓은(broad) 그라파이트형 피크(graphite-like peak)는 탈수소(dehydrogenation), 고리화(cyclization) 및 무질서한 카본과 유사한 PAN과 황의 공유 결합 구조(covalent bond formation)의 결과로서 (002) 면에 대응하는 24-28°에서 보여질 수 있고, PAN 섬유의 황화에 의해 합성된 순수한 SPAN 합성물과 일치한다. 또한, 원소 황의 결정질 피크는 복합체에서 관찰되지 않았으며, 원소 황이 Fe_2O_3 및 PAN과 완전히 반응하여 FeS가 임베디드된 SPAN 섬유 매트릭스가 형성됨을 의미한다.

[52] 도 5a 내지 도 5b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TEM 이미지를 나타내는 도면이다.

[53] 도 5a는 FeS 나노 입자가 포함된 섬유 매트릭스의 TEM 이미지이다. 도 5a를 참조하면, 다양한 크기(약 ≤ 70nm)의 FeS가 황화처리된 섬유 매트릭스에 포함된 것을 알 수 있다. 도 5b는 FeS/SAPN 섬유의 고해성도 TEM 이미지이다. 도 5b를 참조하면, (101) 평면에 대응하는 FeS의 면간 거리(약 0.26 nm)가 확인된다.

[54] 도 5c 내지 도 5d는 본 개시의 일 실시 예에 따른 EDS 매핑 이미지를 나타내는 도면이다.

[55] 도 5c는 황 원소에 대한 합성물(복합 황화 섬유)의 EDS 매핑 이미지이고, 도 5d는 철 원소에 대한 합성물의 EDS 매핑 이미지이다. 도 5c 및 도 5d를 참조하면, 철 원소와 황 원소가 공존함을 확인할 수 있다.

[56] 도 6a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 라만 스펙트럼 이미지를 나타내는 도면이고, 도 6b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 FTIR 스펙트럼 이미지를 나타내는 도면이며, 도 6c는 본 개시의 일 실시 예에 따른 TGA 곡선을 나타내는 도면이다.

[57] 도 6a를 참조하면, FeS 상용 분말, SPAN 섬유 및 합성된 FeS/SAPN 복합 섬유의 라만 스펙트럼이 도시되어 있다. FeS에서 대칭 및 비대칭 모드에 기여하는 217, 283 및 401 cm^{-1}의 특성 진동 밴드는 FeS/SPAN 복합 섬유 및 상용 FeS 샘플에서 관찰될 수 있다. SPAN에서 관측된 일반적인 C-S 및 S-S 결합은 FeS/SPAN 복합 섬유에서도 309, 378 및 930 cm^{-1}에서 나타날 수 있다. 또한, 각각 PAN의 열분해를 나타내는 그라파이트 평면의 G 모드 sp2 카본 결합 스트레칭(G mode sp2 carbon-bond stretching) 및 무질서한 카본의 D 모드 sp3 카본 결합 브리딩(D mode sp3 carbon-bond breathing)에 기여하는 고강도 흡수 밴드는 1325 및 1513 cm^{-1} 주변에서 SPAN 및 FeS/SAPN 복합 섬유 모두에서 획득될 수 있다. 일반적으로 I_D/I_G 비율은 재료의 무질서/결함의 레벨을 나타내고, 대체로 합성 온도가 1000도 이하일 때 증가하는 것으로 나타났다.

[58] 도 6b를 참조하면, FeS/SPAN 복합 섬유의 FT-IR 스펙트럼은 상용 FeS의 특성 피크인 3416, 1606, 1124 및 617 cm^{-1}과 일치한다. 육각 고리 구조의 형상을 나타내는 C-C 및 C-N 대칭 스트레칭 진동은 1500-1000, 801 cm^{-1}에서 명백하게 나타난다.

[59] 도 6c를 참조하면, 대기압에서 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 통해 합성된 FeS/SPAN 복합 섬유의 활성 물질의 함량의 측정 결과가 도시되어 있다. 합성 섬유는 FeS가 Fe_2O_3로 산화됨으로써 200-350도에서 점진적으로 중량이 증가되었다. 350-550도에서 관찰된 중량 손실은 합성 섬유 내의 황 및 탄소의 산화에 기인할 수 있다. 그러나, 순수 SPAN 섬유는 450도에서 급격히 무게가 감소된다. TGA 곡선을 분석함으로써, 복합 섬유에 포함된 FeS와 SAPN 함량은 각각 약 51.61% 및 48.38%로 추정될 수 있다. 복합 섬유의 활성 물질 함량은 FeS의 양과 SPAN의 활성 황 함량의 백분율을 고려하여 약 ~79%로 계산된다.

[60] 도 7a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 리튬 셀의 복합 황화물 전극의 충방전

곡선을 나타내는 도면이고, 도 7b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 리튬 셀의 복합 황화물 전극의 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

[61] FeS/SPAN 복합 전극의 전기 화학적 성질은 리튬과 관련하여 분석되었다. 도 7a에는 0.2A g^{-1}의 낮은 전류 밀도에서 FeS/SPAN 복합 전극의 충방전 곡선이 도시되어 있다. 첫번째 사이클은 SPAN 및 FeS에 대응하는 두 개의 전형적인 방전 플래토우(plateau)를 보여주며, 앞쪽은 2.1V에서 시작하여 1.3V, 뒷쪽은 1.3V에서 1V로 상용 FeS와 본래 SPAN의 충방전 프로파일을 조합한 것과 유사하다. 두번째 사이클은 전극의 활성 물질로서 존재하는 FeS와 SPAN 모두를 확인하는 FeS의 전환 반응에 대응하는 최초 사이클보다 더 높은 포텐셜(~ 1.45V)에서 플랫 전압 플래토우가 뒷따르는 SPAN과 유사한 초기 슬로피(sloppy) 방전 프로파일을 보여준다.

[62] 도 7b는 100 사이클 후에도 716mAh g^{-1}의 고용량을 나타내는 0.2 a g^{-1}에서의 FeS/SPAN 복합 섬유의 사이클링 성능을 나타낸다.

[63] 도 8a는 본 개시의 일 실시 예에 따른 나트륨 셀의 복합 황화물 전극의 충방전 곡선을 나타내는 도면이고, 도 8b는 본 개시의 일 실시 예에 따른 나트륨 셀의 복합 황화물 전극의 사이클 성능을 나타내는 도면이다.

[64] FeS/SPAN 복합 전극의 전기 화학적 성질은 나트륨과 관련하여 분석되었다. 도 8a를 참조하면, 초기 사이클에서 음극 피크는 1.4V에서 나타나고, 음극 피크는 후속 사이클에서 더 낮은 전위로 약간 이동한다. 두번째 사이클 이후부터는 1.89V에서 나타나는 주요 양극 피크를 제외하면 용량성 동작이 지배적이다. 나트륨을 사용한 전기화학적 특성은 주로 100mA g^{-1}의 낮은 전류 밀도에서 테스트되었다. 초기에 910mAh g^{-1}의 매우 높은 방전 용량이 얻어졌고, 방전 플래토우는 약 1V 기울어졌다. 두번째 사이클 이후부터는 충방전 프로파일이 SPAN과 비슷하게 완만하게 나타났다.

[65] 도 8b를 참조하면, 합성 황화물 섬유는 약 83.5%의 용량(759.4mAh g^{-1})을 유지할 수 있고, 이후 40 사이클 동안 유지될 수 있다.

[66] 상술한 바와 같이, 본 개시에 따른 복합 황화물 전극은 리튬 및 나트륨 이온 저장을 위한 이중 활물질 전극 역할을 수행할 수 있어 1A g^{-1}만큼 높은 전류 속도에서 우수한 용량을 나타내고, 복합 황화물 전극은 다황화물의 흡착을 촉진하는 FeS의 우수한 촉매 흡착력 때문에 전지의 수명 주기를 연장할 수 있다. 그리고, 복합 황화물 전극은 FeS의 방전 과정에서 형성된 Fe 나노 입자로 인해 Li_2S의 산화를 촉진하여 시스템의 전하 이동 속도를 향상시킬 수 있다. 또한, 복합 황화물 전극은 나노 크기의 FeS 및 일차원 섬유 형태로 인해 리튬/나트륨 이온 확산 장벽뿐만 아니라 계면 저항성을 크게 감소시켜 시스템의 동역학적인 능력을 향상시키며 복합 황화물 전극의 구조 안정성 때문에 가역 용량 및 속도를 유지할 수 있다.

[67] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본

발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

[68]

청구범위

[청구항 1] 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN) 및 금속산화물을 혼합한 혼합 용액을 생성하는 단계;
상기 생성된 혼합 용액을 교반시키는 단계;
상기 교반된 혼합 용액을 전기 방사시켜 PAN 내에 금속산화물을 포함하는 와이어형 전구체를 생성하는 단계;
상기 생성된 와이어형 전구체를 건조시키는 단계;
상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 단계; 및
상기 혼합된 와이어형 전구체와 유황 분말을 열처리하여 상기 와이어형 전구체를 황화 처리하는 단계;를 포함하는 복합 황화물 전극의 제조 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 혼합 용액을 생성하는 단계는,
상기 PAN과 상기 금속산화물을 5:1 내지 1:5의 비율로 혼합하는, 복합 황화물 전극의 제조 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합하는 단계는,
상기 건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 1:1 내지 1:9의 비율로 혼합하는, 복합 황화물 전극의 제조 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 황화 처리하는 단계는,
500도 내지 700도의 온도에서 5시간 내지 7시간 동안 아르곤 분위기에서 상기 와이어형 전구체를 황화 처리하는, 복합 황화물 전극의 제조 방법.

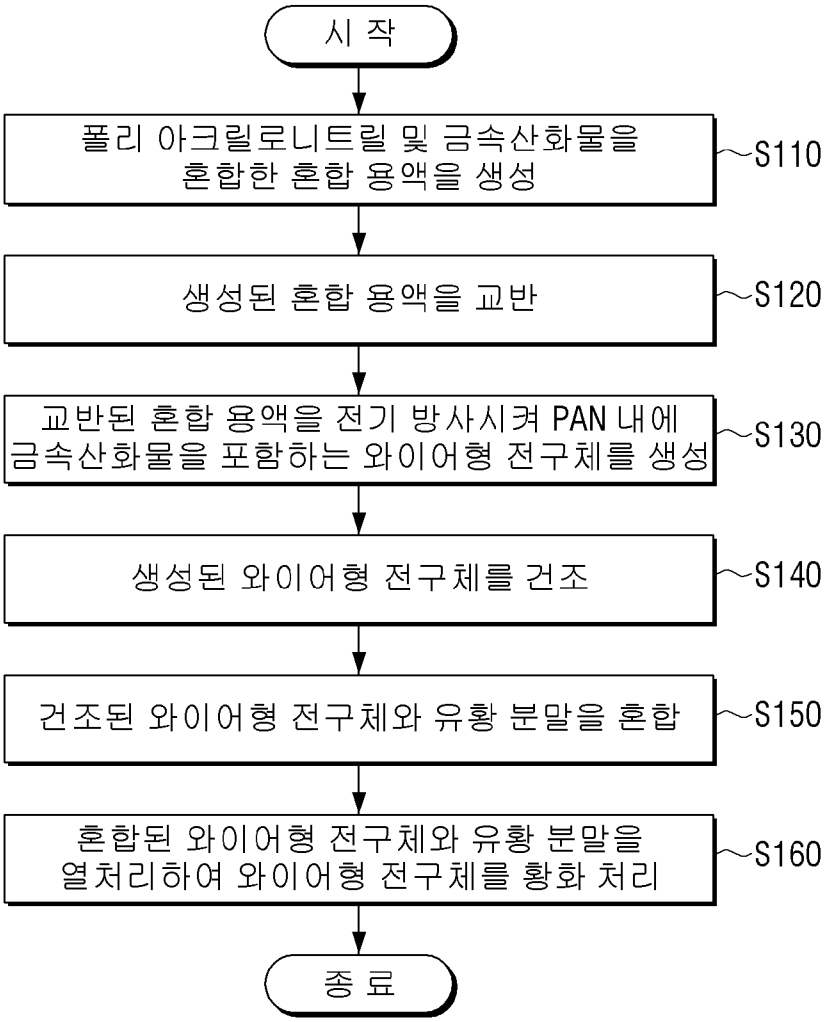
[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속산화물은,
Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분을 포함하는, 복합 황화물 전극의 제조 방법.

[청구항 6] 제1항의 방법으로 제조되는 복합 황화물 전극.

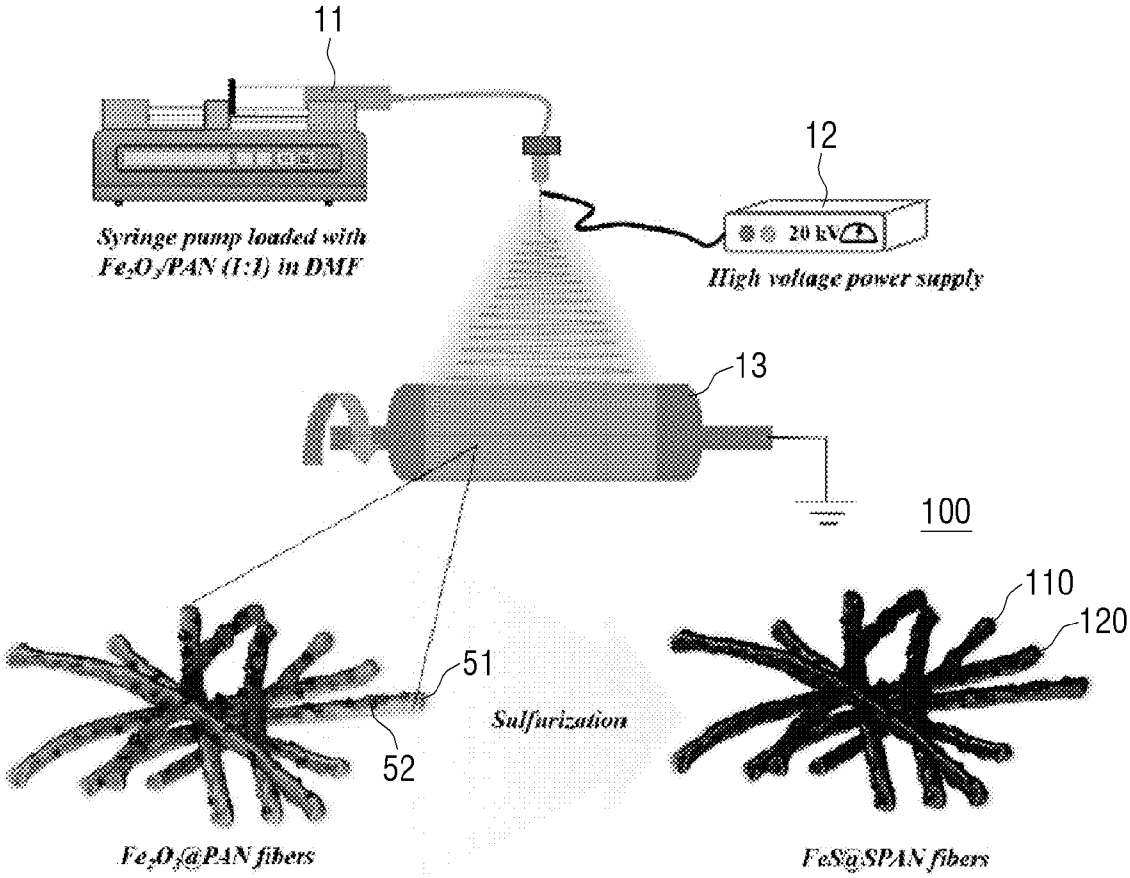
[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 복합 황화물 전극은,
섬유 형태의 활물질을 포함하고,
상기 섬유 형태의 활물질은,
황화 폴리아크릴로니트릴(Sulfurized Polyacrylonitrile, SPAN) 및 상기 SPAN 내부에 입자 형태로 포함된 금속황화물을 포함하는, 복합 황화물 전극.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 금속황화물은,
Fe, Ni, Co 또는 Cu의 금속 성분과 유황 성분이 결합된, 복합 황화물 전극.

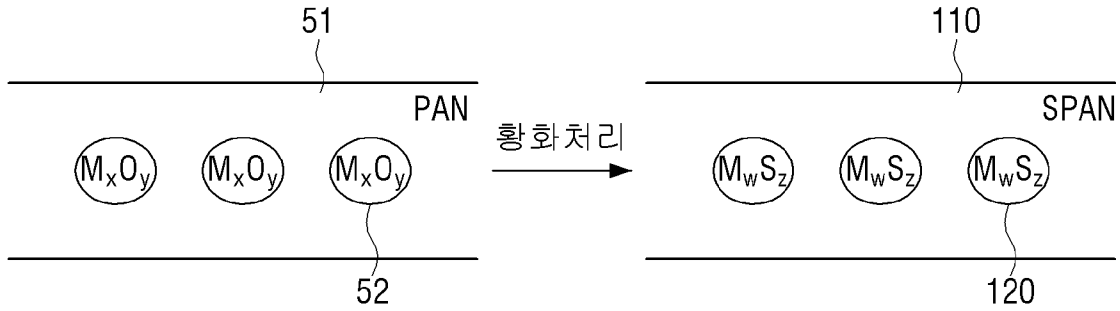
[도1]


시 작
폴리 아크릴로니트릴 및 금속산화물을 혼합한 혼합 용액을 생성
S110
생성된 혼합 용액을 교반
S120
교반된 혼합 용액을 전기 방사시켜 PAN 내에 금속산화물을 포함하는 와이어형 전구체를 생성
S130
생성된 와이어형 전구체를 건조
S140
건조된 와이어형 전구체와 유황 분말을 혼합
S150
혼합된 와이어형 전구체와 유황 분말을 열처리하여 와이어형 전구체를 황화 처리
S160
종 료

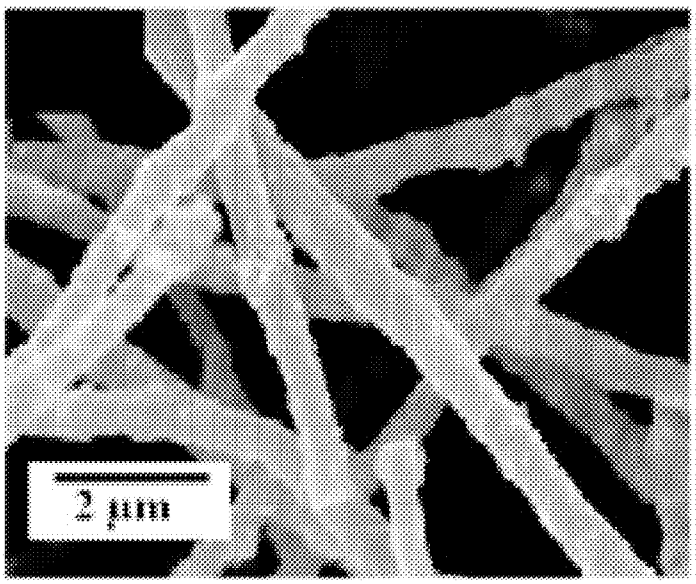
[도2]


11
12
Syringe pump loaded with
Fe2O3/PAN (1:1) in DMF
20 kV
High voltage power supply
13
100
110
120
51
52
Sulfurization
Fe2O3@PAN fibers
FeS@SPAN fibers

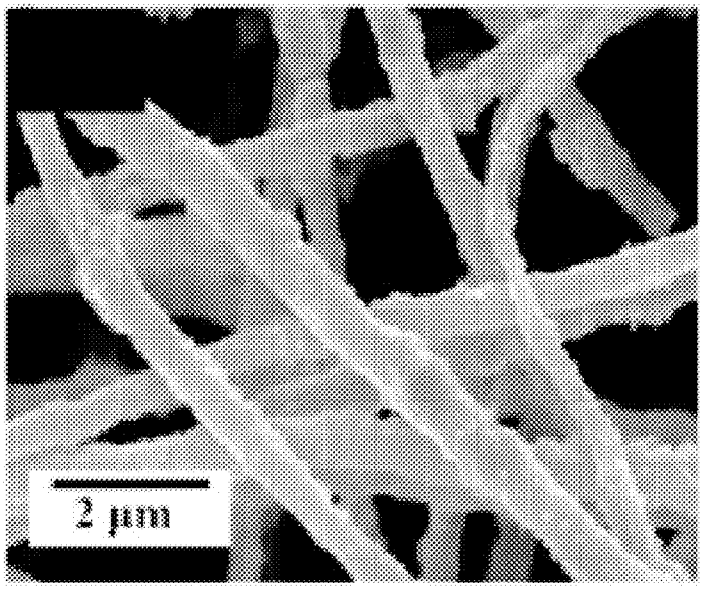
[도3]


51
PAN
MxOy
MxOy
MxOy
52
황화처리
110
SPAN
MwSz
MwSz
MwSz
120

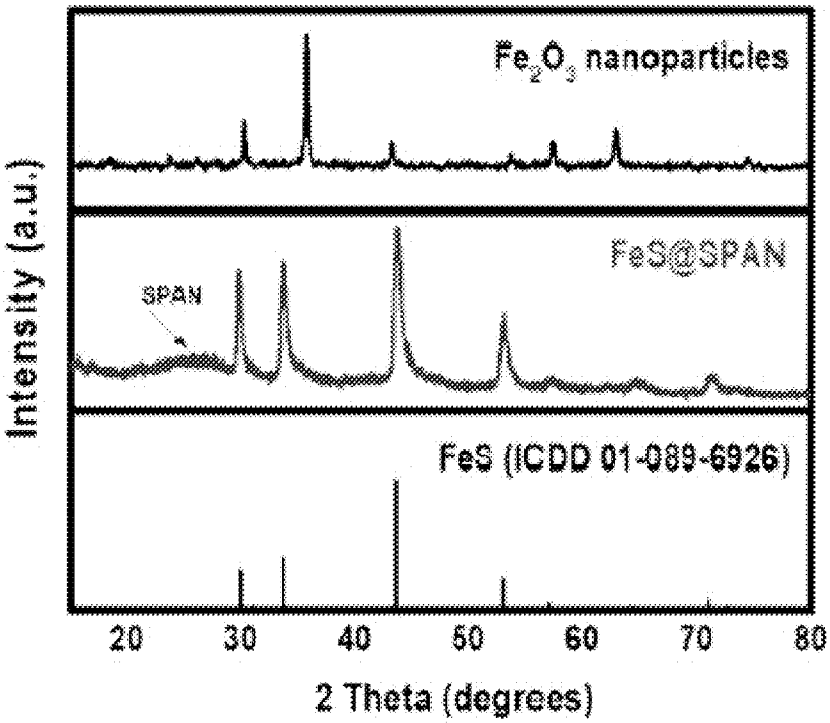
[도4a]


2 μm

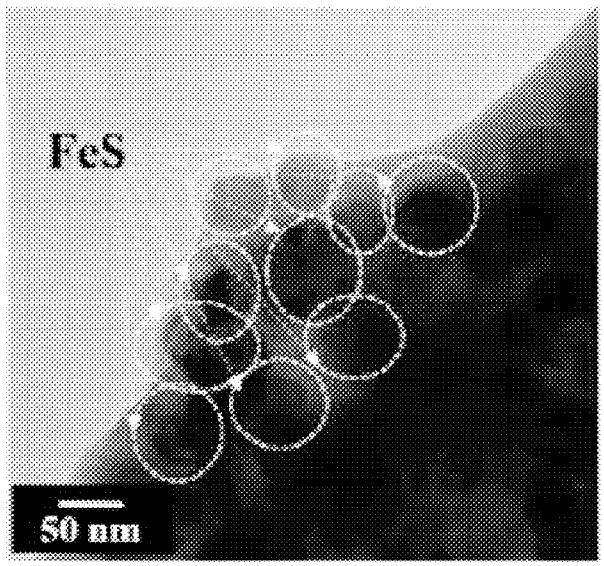
[도4b]


2 μm

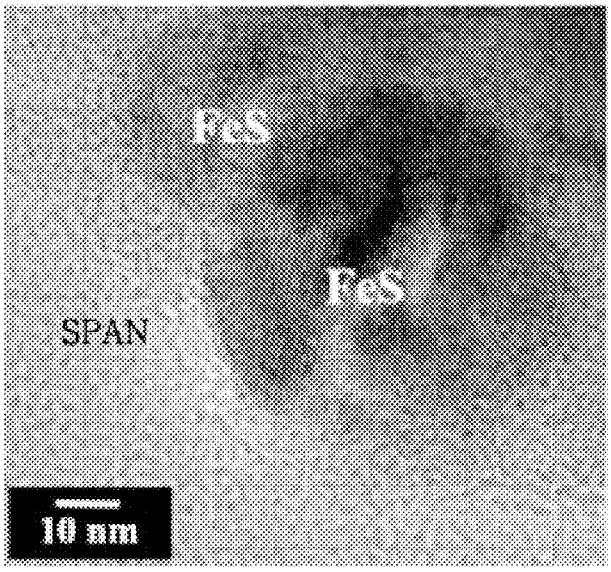
[도4c]


Fe2O3 nanoparticles
FeS@SPAN
SPAN
FeS (ICDD 01-089-6926)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta (degrees)

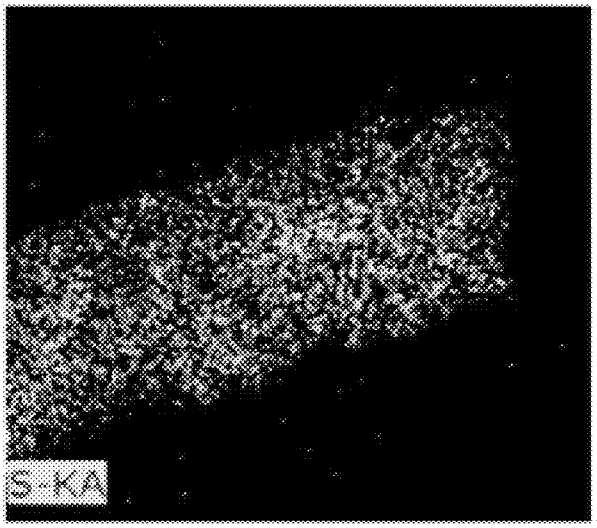
[도5a]



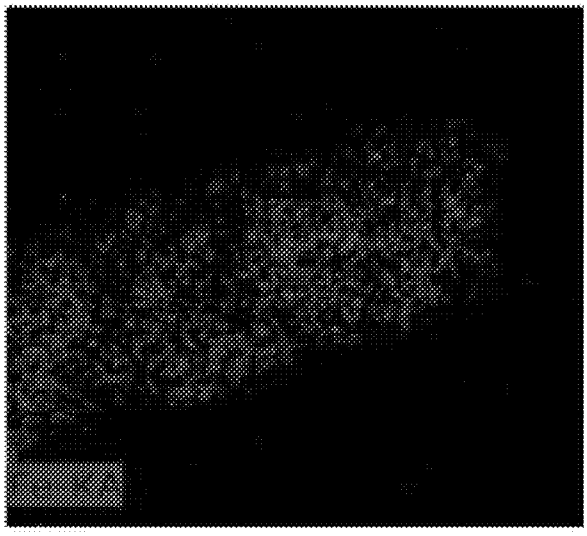
[도5b]



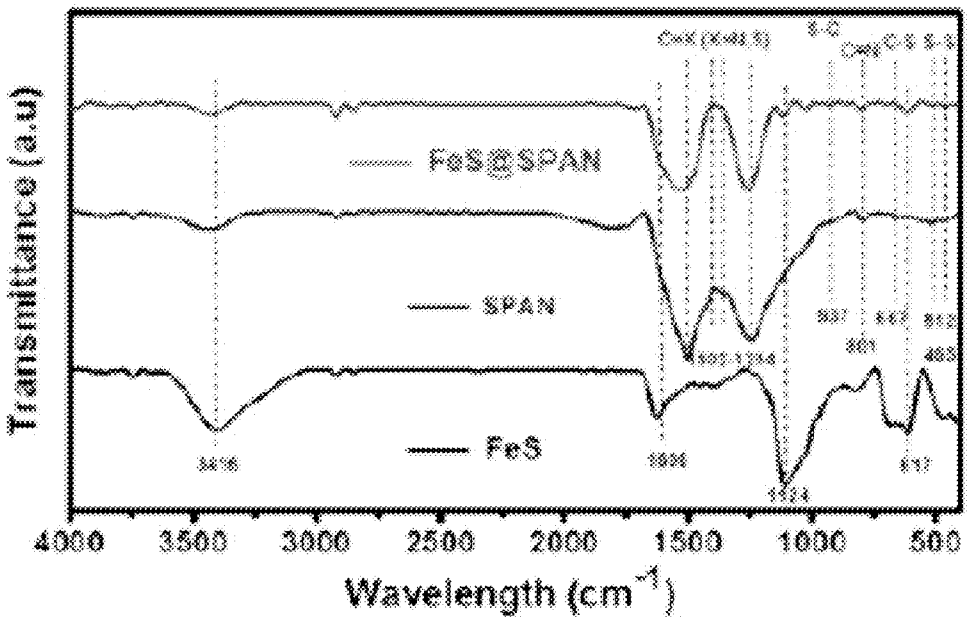
[도5c]



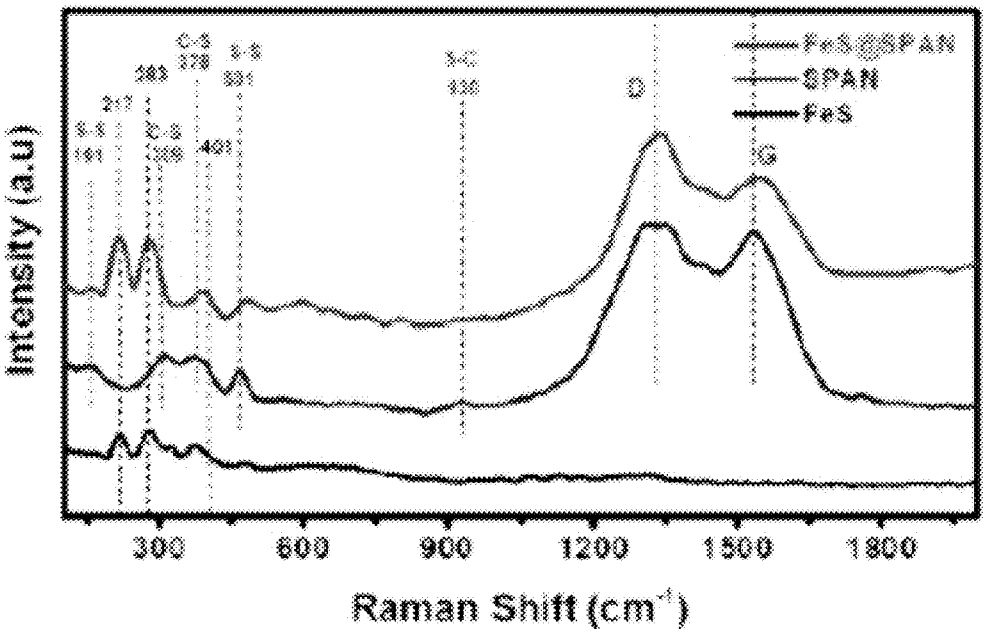
[도5d]



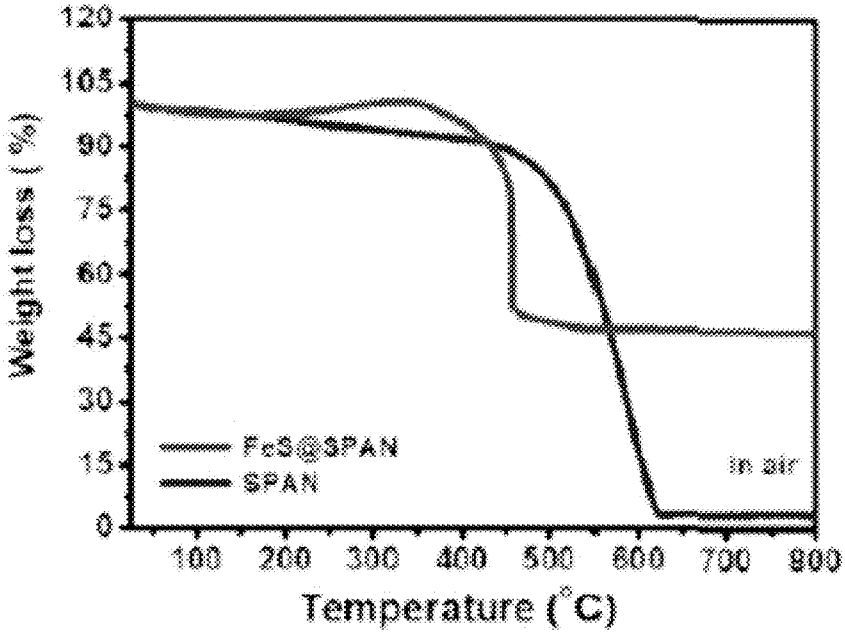
[도6a]


FeS@SPAN
SPAN
FeS
Transmittance (a.u)
Wavelength (cm^{-1})
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

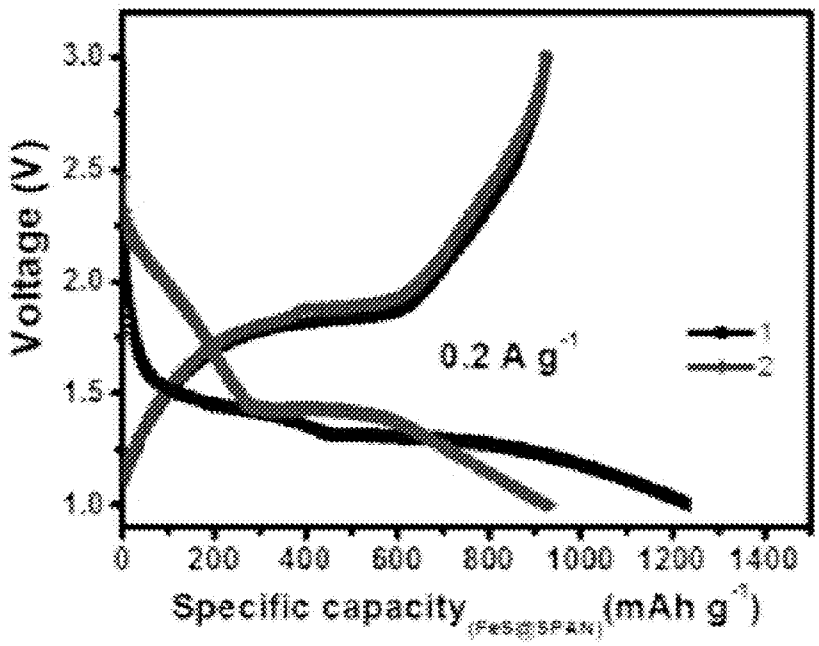
[도6b]


FeS@SPAN
SPAN
FeS
Intensity (a.u)
Raman Shift (cm^{-1})
300
600
900
1200
1500
1800

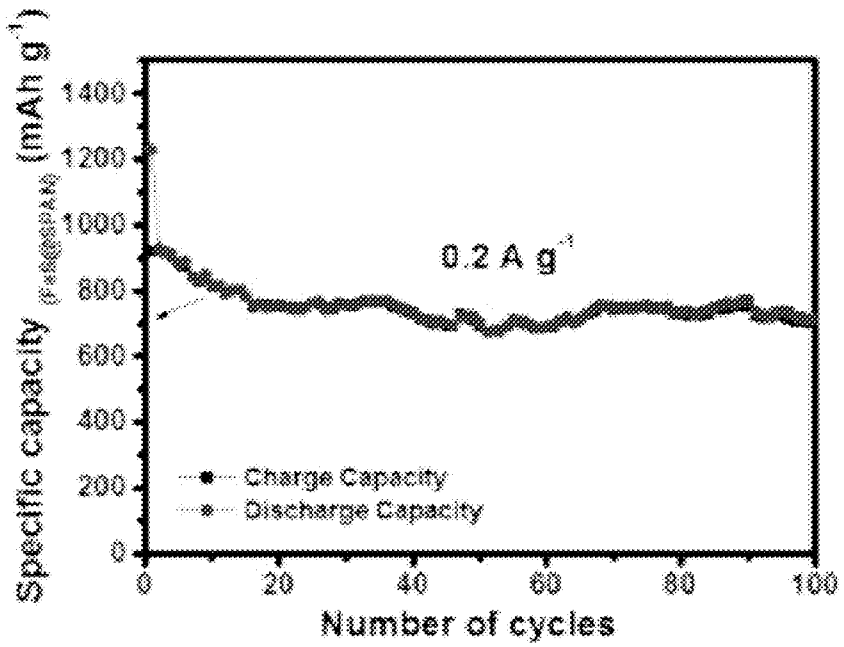
[도6c]


Weight loss (%)
120
105
90
75
60
45
30
15
0
FeS@SPAN
SPAN
in air
100
200
300
400
500
600
700
800
Temperature (°C)

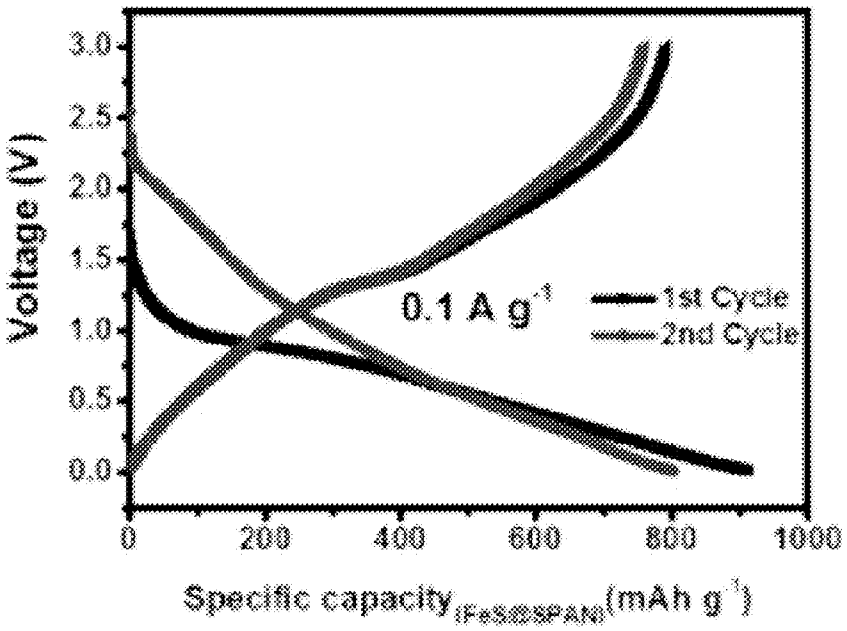
[도7a]


Voltage (V)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.2 A g-1
1
2
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
Specific capacity(FeS@SPAN) (mAh g-1)

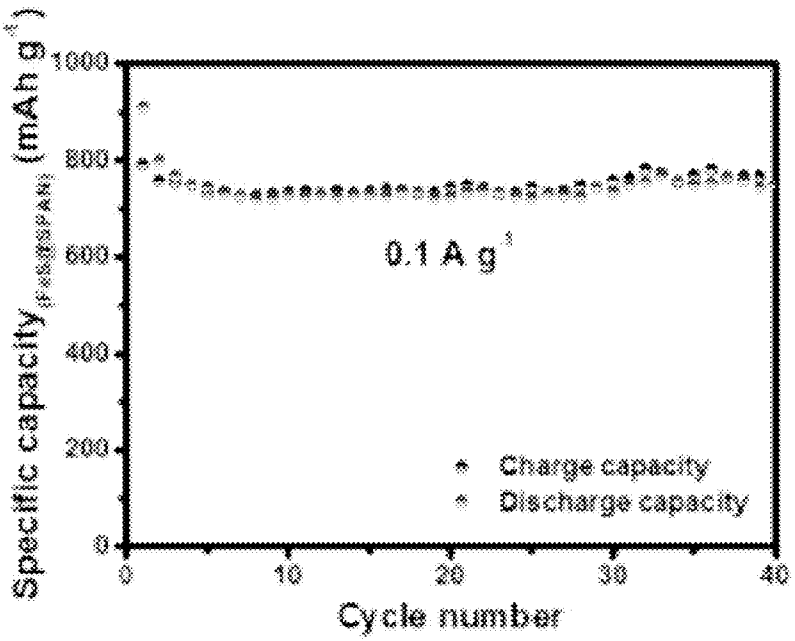
[도7b]


Specific capacity (mAh g-1)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0.2 A g-1
Charge Capacity
Discharge Capacity
0
20
40
60
80
100
Number of cycles

[도8a]


Voltage (V)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0.1 A g-1
1st Cycle
2nd Cycle
0
200
400
600
800
1000
Specific capacity (mAh g-1)

[도8b]


Specific capacity (mAh g-1)
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
Cycle number
0.1 A g-1
Charge capacity
Discharge capacity

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/016015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/75(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 49/12(2006.01)i, D01D 5/00(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 4/36; B01J 31/12; B01J 37/08; D01F 1/10; D01F 9/12; H01M 10/04; H01M 10/0525; H01M 4/1397; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/75; H01M 4/136; C01G 49/12; D01D 5/00

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: composite sulfide electrode, polyacrylonitrile, metal oxide, electrospinning, sulfurization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0675923 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 30 January 2007 See claims 1-3, 8, 11; paragraph [0018].	1-8
Y	JP 2013-037960 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. et al.) 21 February 2013 See claim 1; paragraphs [0010], [0020], [0032]-[0035].	1-8
A	KR 10-2014-0065515 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 30 May 2014 See claims 1-3, 5; example 1.	1-8
A	KR 10-1802301 B1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 November 2017 See claims 1, 4, 6; paragraphs [0047], [0070], [0071]; example 1.	1-8
A	KR 10-2016-0011097 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 29 January 2016 See the entire document.	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 MARCH 2020 (09.03.2020)	**09 MARCH 2020 (09.03.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/016015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0675923 B1	30/01/2007	None	
JP 2013-037960 A	21/02/2013	JP 5754590 B2	29/07/2015
KR 10-2014-0065515 A	30/05/2014	KR 10-1451905 B1	23/10/2014
KR 10-1802301 B1	29/11/2017	KR 10-2017-0110186 A WO 2017-164561 A1	11/10/2017 28/09/2017
KR 10-2016-0011097 A	29/01/2016	KR 10-1656406 B1 WO 2016-013724 A1	12/09/2016 28/01/2016

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/016015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/75(2006.01)i, H01M 4/1397(2010.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 49/12(2006.01)i, D01D 5/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; B01J 31/12; B01J 37/08; D01F 1/10; D01F 9/12; H01M 10/04; H01M 10/0525; H01M 4/1397; H01M 4/38; H01M 4/58; H01M 4/62; H01M 4/75; H01M 4/136; C01G 49/12; D01D 5/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: 복합 황화물 전극(composite sulfide/sulfur electrode), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 금속산화물(metal oxide), 전기 방사(electrospinning), 황화처리(sulfurization)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-0675923 B1 (전남대학교산학협력단) 2007.01.30 청구항 1-3, 8, 11; 단락 [0018]	1-8
Y	JP 2013-037960 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP. 등) 2013.02.21 청구항 1; 단락 [0010], [0020], [0032]-[0035]	1-8
A	KR 10-2014-0065515 A (한국에너지기술연구원) 2014.05.30 청구항 1-3, 5; 실시예 1	1-8
A	KR 10-1802301 B1 (한국과학기술원) 2017.11.29 청구항 1, 4, 6; 단락 [0047], [0070], [0071]; 실시예 1	1-8
A	KR 10-2016-0011097 A (경상대학교산학협력단) 2016.01.29 전체 문헌	1-8

☐ 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

"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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 03월 09일 (09.03.2020)	2020년 03월 09일 (09.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/016015

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0675923 B1	2007/01/30	없음	
JP 2013-037960 A	2013/02/21	JP 5754590 B2	2015/07/29
KR 10-2014-0065515 A	2014/05/30	KR 10-1451905 B1	2014/10/23
KR 10-1802301 B1	2017/11/29	KR 10-2017-0110186 A WO 2017-164561 A1	2017/10/11 2017/09/28
KR 10-2016-0011097 A	2016/01/29	KR 10-1656406 B1 WO 2016-013724 A1	2016/09/12 2016/01/28