

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 2월 27일 (27.02.2020)



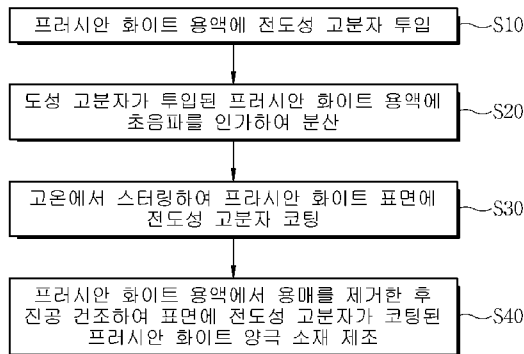
(10) 국제공개번호

WO 2020/040338 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *C23C 14/12* (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/009984
- (22) 국제출원일: 2018년 8월 29일 (29.08.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0097460 2018년 8월 21일 (21.08.2018) KR
- (71) 출원인: 전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 13509 경기도 성남시 분당구 새나리로 25, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 정구진 (JEONG, Goojin); 13599 경기도 성남시 분당구 내정로166번길 42,124-2701, Gyeonggi-do (KR). 조우석 (CHO, Woo Suk); 13525 경기도 성남시 분당구 동판교로 155,709-802, Gyeonggi-do (KR). 편규호 (PYUN, Kyuho); 16216 경기도 수원시 장안구 연무로32번길 21,401, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 박중환 (PARK, Chonghan); 08389 서울시 구로구 디지털로26길 5, 319호, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE AND SODIUM-ION BATTERY COMPRISING SAME, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법



- S10 ... Add conductive polymer to Prussian white solution
- S20 ... Apply ultrasound to Prussian white solution to which conductive polymer is added to disperse solution
- S30 ... Subject dispersed solution to sputtering at high temperature to coat surface of Prussian white with conductive polymer
- S40 ... Remove solvent from Prussian white solution, followed by vacuum drying, to prepare positive electrode material in which surface of Prussian white is coated with conductive polymer

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode material, a positive electrode and sodium-ion battery comprising same, and a preparation method therefor, for enhancing the battery characteristics of a sodium-ion battery. The present invention provides: a method for preparing a positive electrode material; a positive electrode material prepared using the preparation method; a positive electrode; and a sodium-ion battery. The method comprises: adding a conductive polymer to a Prussian white solution; applying ultrasound to the Prussian white solution to which the conductive polymer is added to disperse the solution; subjecting the dispersed solution to sputtering at high temperature to coat the surface of Prussian white with the conductive polymer; and removing a solvent



WO 2020/040338 A1

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), 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))

from the Prussian white solution, followed by vacuum drying, to prepare a positive electrode material in which the surface of Prussian white is coated with the conductive polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 나트륨이온전지의 전지특성을 향상시키기 위한 것이다. 본 발명은 프러시안 화이트 용액에 전도성 고분자를 투입하고, 전도성 고분자가 투입된 프러시안 화이트 용액에 초음파를 인가하여 분산시킨 후 고온에서 스테어링하여 프러시안 화이트 표면에 전도성 고분자를 코팅하고, 프러시안 화이트 용액에서 용매를 제거한 후 진공 건조하여 표면에 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트 양극 소재를 제조하는 방법과, 그 제조 방법으로 제조된 양극 소재, 양극 및 나트륨이온전지를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극 소재 표면에 전도성 고분자를 코팅하여 전지 성능을 향상시키는 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자제품의 디지털화와 고성능화 등으로 소비자의 요구가 바뀔에 따라 시장요구도 박형, 경량화와 고에너지 밀도에 의한 고용량을 지니는 전지의 개발로 흐름이 바뀌고 있는 상황이다. 또한, 미래의 에너지 및 환경 문제를 대처하기 위하여 하이브리드 전기 자동차나 전기 자동차, 및 연료전지 자동차의 개발이 활발히 진행되고 있는 바, 자동차 전원으로 전지의 대형화가 요구되고 있다.
- [3] 소형 경량화 및 고용량으로 충방전 가능한 전지로서 리튬이차전지가 실용화되고 있으며, 소형 비디오 카메라, 휴대전화, 노트북스컴 등의 휴대용 전자 및 통신기기 등에 이용되고 있다. 리튬이차전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며, 충전에 의해 양극 소재로부터 나온 리튬이온이 음극 소재에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등의 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하다.
- [4] 한편, 최근에는 리튬 대신에 나트륨을 이용한 나트륨 기반 이차전지(이하 '나트륨이온전지'라 함)의 연구가 다시 재조명 되고 있다. 나트륨은 자원 매장량이 풍부하기 때문에 리튬 대신에 나트륨을 이용한 이차전지를 제작할 수 있다면 이차전지를 낮은 비용으로 제조할 수 있게 된다.
- [5] 하지만 나트륨이온전지는 리튬이차전지와 비교하여 용량, 평균방전전압 및 수명과 같은 전지특성이 현저히 떨어지는 단점을 가지고 있다.

[6] [선행기술문헌]

[7] [특허문헌]

[8] 공개특허공보 제2017-0098529호 (2017.08.30. 공개)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명의 목적은 전지특성을 향상시킬 수 있는 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 나트륨이온전지의 충방전 반응 특성을 개선시킴으로써 나트륨이온전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 소재, 그를 포함하는 양극과 나트륨이온전지 및 그의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 프러시안 화이트 용액에 전도성 고분자를 투입하는 단계; 상기 전도성 고분자가 투입된 프러시안 화이트 용액에 초음파를 인가하여 분산시킨 후 고온에서 스테어링하여 프러시안 화이트 표면에 전도성 고분자를 코팅하는 단계; 및 상기 프러시안 화이트 용액에서 용매를 제거한 후 진공 건조하여 표면에 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트 양극 소재를 제조하는 단계;를 포함하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법을 제공한다.
- [12] 상기 프러시안 화이트는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$) 이다.
- [13] 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS, PEDOS, PANI 또는 PProDOT 일 수 있다.
- [14] 상기 제조하는 단계에서, 상기 양극 소재는 프러시안 화이트 95~99wt%와 PEDOT:PSS 1~5wt%를 포함한다.
- [15] 상기 코팅하는 단계는, 70~90°C에서 150~300rpm의 스테어링 속도로 3~7시간 동안 수행될 수 있다.
- [16] 상기 제조하는 단계에서, 상기 진공 건조는 130~200°C에서 20시간 이상 진행될 수 있다.
- [17] 본 발명은 또한, 프러시안 화이트; 및 상기 프러시안 화이트의 표면에 전도성 고분자로 코팅된 코팅층;을 포함하는 나트륨이온전지용 양극 소재를 제공한다.
- [18] 상기 코팅층은 상기 프러시안 화이트 표면의 적어도 일부에 형성될 수 있다.
- [19] 본 발명은 또한, 프러시안 화이트; 및 상기 프러시안 화이트의 표면에 전도성 고분자로 코팅된 코팅층;을 포함하는 나트륨이온전지용 양극 소재를 제공한다.
- [20] 본 발명은 또한 상기 양극 소재를 포함하는 나트륨이온전지용 양극을 제공한다.
- [21] 그리고 본 발명은 상기 양극을 포함하는 나트륨이온전지를 제공한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따르면, 표면에 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트를 나트륨이온 전지의 양극 소재로 사용함으로써, 나트륨이온전지의 충방전 반응 특성을 개선하고, 이를 통해서 나트륨이온전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [23] 본 발명에 따른 양극 소재는 습식 공정을 통해서 제조가 가능하기 때문에, 양극 소재의 대량 생산이 가능하고 제조 원가를 낮출 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명에 따른 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법에 따른 흐름도이다.
- [25] 도 2는 도 1의 제조 방법으로 제조된 양극 소재를 보여주는 도면이다.
- [26] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- [27] 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 이용한 나트륨이온전지의 초기

충방전 그래프와 초기 충방전 효율표를 보여주는 도면이다.

- [28] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 이용한 나트륨이온전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않는 범위에서 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.
- [30] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [31] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [32] 도 1은 본 발명에 따른 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법에 따른 흐름도이다.
- [33] 도 1을 참조하면, 먼저 S10단계에서 프러시안 화이트 용액에 전도성 고분자를 투입한다. 프러시안 화이트 용액에 투입되는 전도성 고분자는 제조된 양극 소재에 전도성 고분자가 1~5 wt%가 포함될 수 있도록 투입된다.
- [34] 이때 프러시안 화이트 용액은 용매에 프러시안 화이트를 스테어링(stirring)을 통하여 분산시켜 제조한다. 프러시안 화이트로는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6 (1.8 \leq x \leq 2.0)$ 가 사용될 수 있다. 용매로는 수분이 거의 없는 무수 에탄올이 사용될 수 있다. 그리고 전도성 고분자로는 PEDOT:PSS, PEDOS, PANI, PProDOT 등이 사용될 수 있다.
- [35] 다음으로 S20단계에서 전도성 고분자가 투입된 프러시안 화이트 용액에 초음파를 인가하여 분산시킨다.
- [36] 이어서 S30단계에서 분산된 전도성 고분자가 투입된 프러시안 화이트 용액을 고온에서 스테어링하여 프러시안 화이트 표면에 전도성 고분자를 코팅한다. 이때 코팅은 70~90°C에서 150~300rpm의 스테어링 속도로 3~7시간 동안 수행한다. 코팅 온도가 70°C 미만인 경우, 프러시안 화이트 표면에 코팅되는 전도성 고분자의 양이 부족할 수 있으며, 적정량의 전도성 고분자를 코팅하기 위해서는 스테어링 시간이 더 소요될 수 있다. 또한 전도성 고분자의 프러시안 화이트 표면에 대한 부착력이 떨어져, 이후 진공 건조하는 과정에서 프러시안 화이트 표면에서 전도성 고분자가 떨어져 나갈 수 있다.

- [37] 반대로 코팅 온도가 90°C를 초과하는 경우, 프러시안 화이트의 표면에 필요 이상의 전도성 고분자가 코팅되고, 이로 인해 제조되는 양극 소재의 전기화학적 특성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [38] 그리고 S40단계에서 프러시안 화이트 용액에서 용매를 제거한 후 진공 건조하여 표면에 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트 양극 소재를 제조한다. 이때 진공 건조는 130~200°C에서 20시간 이상 수행한다. 온도가 130°C 미만인 경우, 진공 건조에 더 많은 시간이 소요될 수 있다. 온도가 200°C를 초과하는 경우, 진공 건조하는 과정에서 전도성 고분자가 변형되거나 탄화되는 문제가 발생할 수 있다.
- [39] 이후 제조된 양극 소재가 덩어리 형태인 경우, 분쇄하여 분말화할 수 있다.
- [40] 이와 같은 본 발명의 제조 방법으로 제조된 양극 소재는 도 2와 같다. 여기서 도 2는 도 1의 제조 방법으로 제조된 양극 소재를 보여주는 도면이다.
- [41] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 양극 소재(100)는 프러시안 화이트(10)와, 프러시안 화이트(10)의 표면에 전도성 고분자로 코팅된 코팅층(20)을 포함한다. 이때 코팅층(20)은 프러시안 화이트(10) 표면의 적어도 일부에 형성될 수 있다.
- [42]
- [43] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 양극 소재의 전기화학적 특성을 확인하기 위해서, 아래와 같이 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 제조하였다.
- [44] 비교예에 따른 양극 소재로는 프러시안 화이트(Prussian white fresh)를 사용하였다. 실시예에 따른 양극 소재로는 표면에 5wt%의 PEDOT:PSS가 코팅된 프러시안 화이트를 사용하였다.
- [45] 실시예에 따른 양극 소재는 프러시안 화이트 95wt%와 PEDOT:PSS 5wt%가 될 수 있도록, PEDOT:PSS를 투입한다. 다음으로 PEDOT:PSS가 투입된 프러시안 화이트 용액에 초음파를 인가하여 분산시킨 후, 80°C에서 200rpm의 스테어링 속도로 5시간 동안 스테어링하여 프러시안 화이트 표면에 PEDOT:PSS를 코팅한다. 그리고 프러시안 화이트 용액에서 용매를 제거한 후 150°C에서 24시간 동안 진공 건조하여 실시예에 따른 양극 소재를 획득하였다.
- [46] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 보여주는 투과전자현미경(TEM) 사진이다. 여기서 (a)는 비교예에 따른 양극 소재의 사진이고, (b)는 실시예에 따른 양극 소재의 사진이다.
- [47] 도 3을 참조하면, 비교예에 따른 양극 소재와 대비해서 실시예에 따른 양극 소재의 표면에 PEDOT:PSS의 성분인 황(sulfur)이 균일하게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [48] 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 이용한 나트륨이온전지의 초기 충방전 그래프와 초기 충방전 효율표를 보여주는 도면이다. 이때 초기 충방전은 온도 25°C, 전압 2.0~4.0V, 전류 12mA/h에서 측정하였다.
- [49] 도 4를 참조하면, 비교예 및 실시예에 따른 양극 소재의 초기 충방전 거동이 거의 동일함을 알 수 있다. 즉 프러시안 화이트에 PEDOT:PSS로 코팅하더라도

초기 충방전 특성은 PEDOT:PSS를 코팅하지 않은 프러시안 화이트와 거의 동일한 특성을 나타낸다.

- [50] 그리고 용량에 있어서는 비교예에 따른 양극 소재가 157mA/g이고, 실시예에 따른 양극 소재가 159mA/g으로 측정되었다. 즉 실시예에 따른 양극 소재의 용량이 소폭 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [51] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재를 이용한 나트륨이온전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다. 여기서 수명 특성은 온도 25°C, 전압 2.0~4.0V, 전류 60mA/h에서 80사이클(cycle)을 측정하였다.
- [52] 0.1C(12mA/g)로 2사이클 충방전 이후 0.5C로 수명 특성을 측정한 결과를 비교하면, 실시예에 따른 양극 소재의 용량이 147mAh/g으로 비교예에 따른 양극 소재의 용량 142mAh/g에 비하여 용량이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [53] 80사이클 이후의 용량 변화를 확인하였을 때, 실시예에 따른 양극 소재의 용량이 100mAh/g이고, 비교예에 따른 양극 소재의 용량은 68mAh/g으로 측정되었다. 즉 실시예 및 비교예에 따른 양극 소재의 용량 유지율은 각각 67%와 48%으로, 실시예에 따른 양극 소재가 약 20% 정도 높은 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [54] 이와 같이 본 발명에서는 표면에 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트를 나트륨이온 전지의 양극 소재로 사용함으로써, 나트륨이온전지의 충방전 반응 특성을 개선하고, 이를 통해서 나트륨이온전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [55] 본 발명에 따른 양극 소재는 습식 공정을 통해서 제조가 가능하기 때문에, 양극 소재의 대량 생산이 가능하고 제조 원가를 낮출 수 있는 이점이 있다.
- [56] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.
- [57] [부호의 설명]
- [58] 10 : 프러시안 화이트
- [59] 20 : 코팅층
- [60] 100 : 양극 소재
- [61]

청구범위

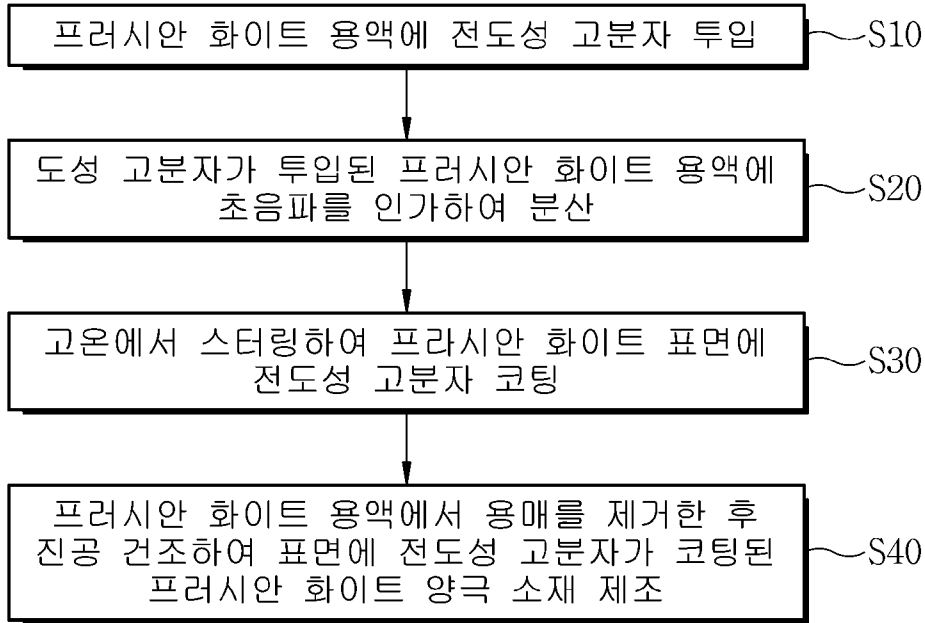
- [청구항 1] 프러시안 화이트 용액에 전도성 고분자를 투입하는 단계;
 상기 전도성 고분자가 투입된 프러시안 화이트 용액에 초음파를
 인가하여 분산시킨 후 고온에서 스테어링하여 프러시안 화이트 표면에
 전도성 고분자를 코팅하는 단계; 및
 상기 프러시안 화이트 용액에서 용매를 제거한 후 진공 건조하여 표면에
 전도성 고분자가 코팅된 프러시안 화이트 양극 소재를 제조하는 단계;
 를 포함하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 프러시안 화이트는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$)이고,
 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS, PEDOS, PANI 또는 PProDOT인 것을
 특징으로 하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 제조하는 단계에서,
 상기 양극 소재는 프러시안 화이트 95~99wt%와 PEDOT:PSS 1~5wt%를
 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 코팅하는 단계는,
 70~90°C에서 150~300rpm의 스테어링 속도로 3~7시간 동안 수행되는 것을
 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조
 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제조하는 단계에서,
 상기 진공 건조는 130~200°C에서 20시간 이상 진행되는 것을 특징으로
 하는 나트륨이온전지용 양극 소재의 제조 방법.
- [청구항 6] 프러시안 화이트; 및
 상기 프러시안 화이트의 표면에 전도성 고분자로 코팅된 코팅층;
 을 포함하는 나트륨이온전지용 양극 소재.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 프러시안 화이트는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$)이고,
 상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS인 것을 특징으로 하는
 나트륨이온전지용 양극 소재.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
 상기 코팅층은 상기 프러시안 화이트 표면의 적어도 일부에 형성되는
 것을 특징으로 나트륨이온전지용 양극 소재.
- [청구항 9] 프러시안 화이트와, 상기 프러시안 화이트의 표면에 전도성 고분자로
 코팅된 코팅층을 구비하는 양극 소재를 포함하는 나트륨이온전지용
 양극.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 프러시안 화이트는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$)이고,

상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고
상기 코팅층은 상기 프러시안 화이트 표면의 적어도 일부에 형성되는
것을 특징으로 나트륨이온전지용 양극.

[청구항 11] 프러시안 화이트와, 상기 프러시안 화이트의 표면에 전도성 고분자로
코팅된 코팅층을 구비하는 양극 소재를 함유하는 양극을 포함하는
나트륨이온전지.

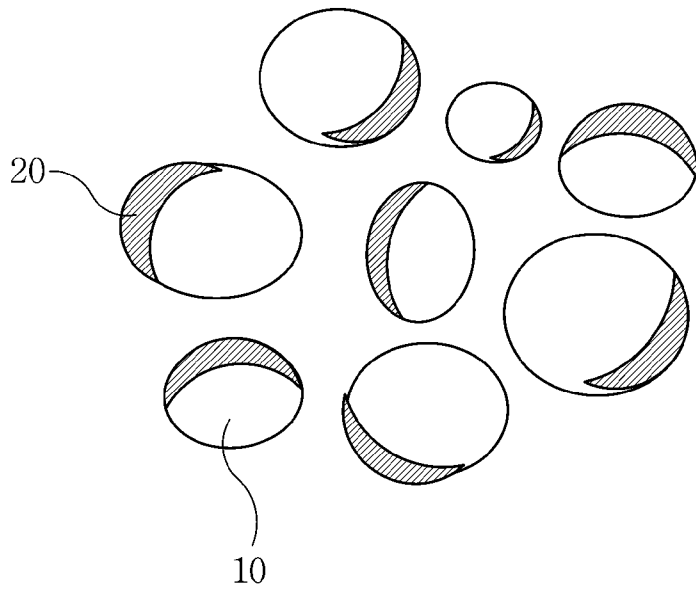
[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 프러시안 화이트는 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$)이고,
상기 전도성 고분자는 PEDOT:PSS이고
상기 코팅층은 상기 프러시안 화이트 표면의 적어도 일부에 형성되는
것을 특징으로 나트륨이온전지.

[도1]

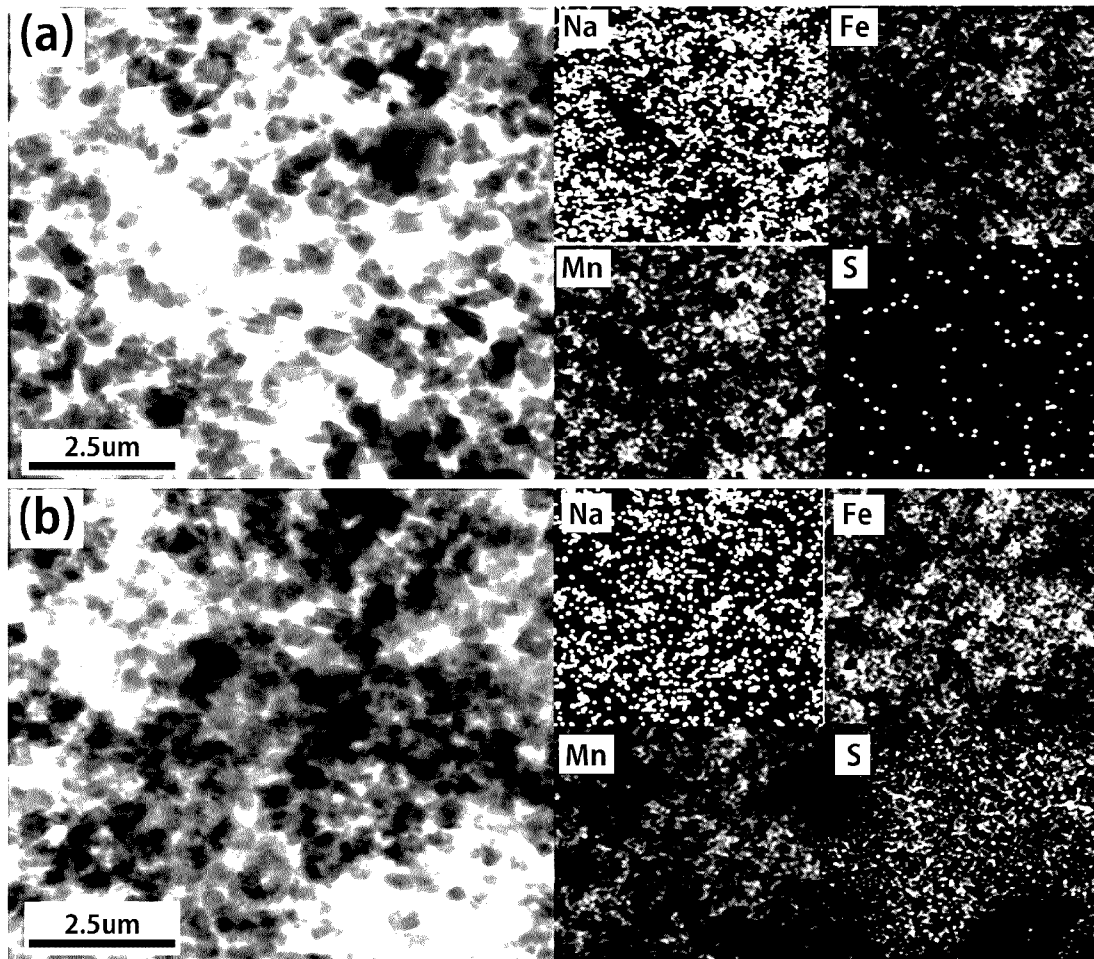


[도2]

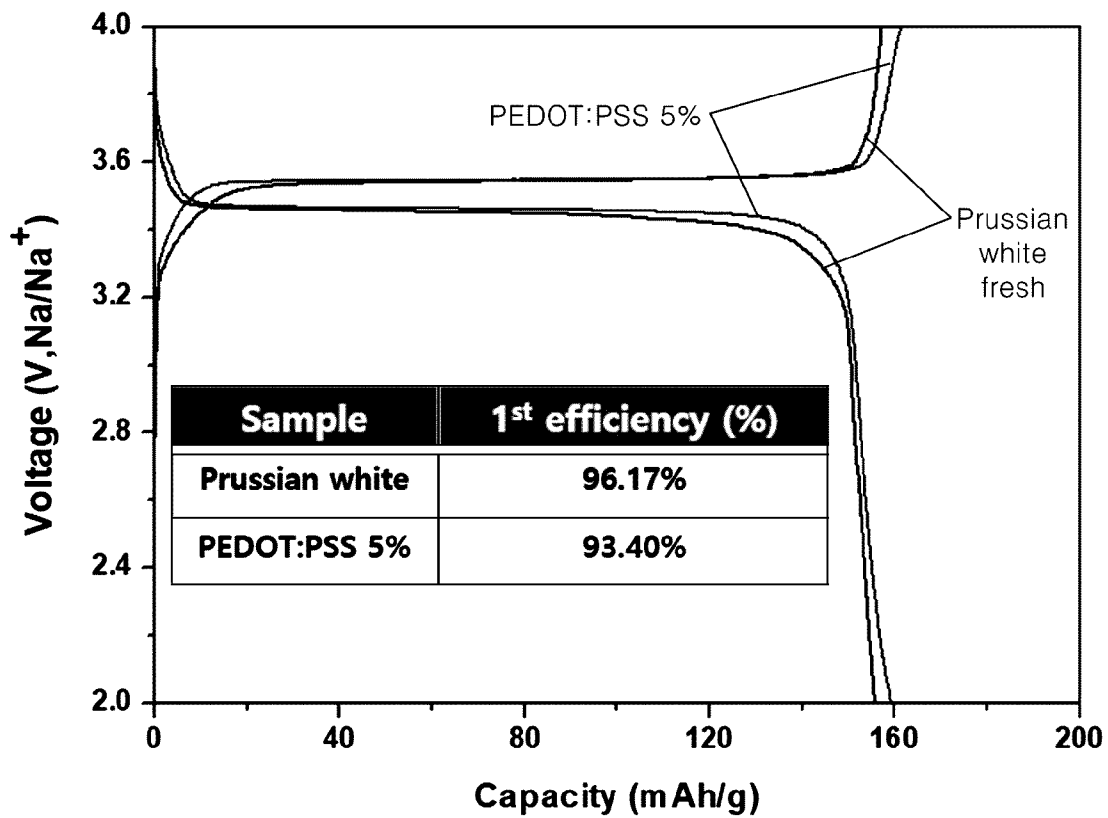
100



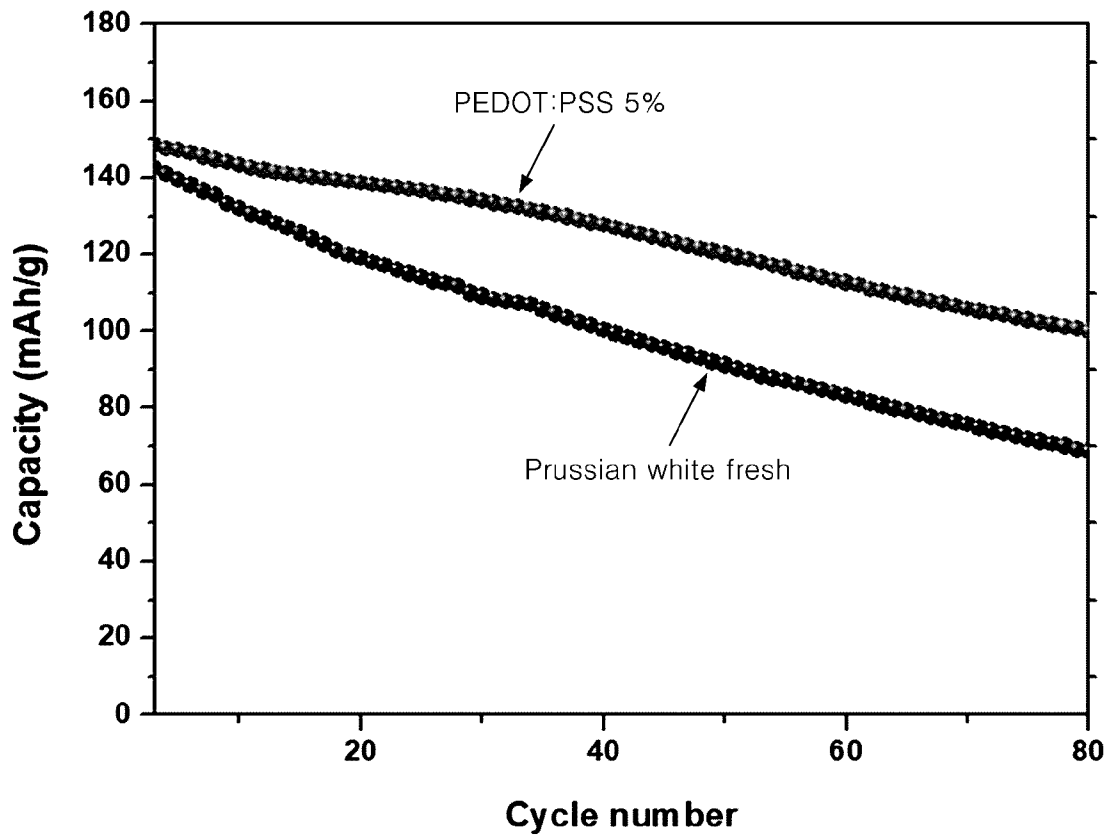
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/009984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, C23C 14/12(2006.01)i, C23C 14/34(2006.01)i, C23C 14/58(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; H01M 10/054; H01M 4/137; H01M 4/1399; H01M 4/38; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/76; H01M 4/60; H01M 4/62; C23C 14/12; C23C 14/34; C23C 14/58

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: sodium-ion battery, prussian white, conducting polymers, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0098529 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 30 August 2017 See claim 1; and paragraphs [0042], [0044].	1-12
Y	KR 10-2014-0119250 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 10 October 2014 See claim 1; and paragraphs [0109], [0110].	1-12
A	CN 107611404 A (SHANGHAI HANXING TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 January 2018 See claims 1, 8; and paragraphs [0033], [0034].	1-12
A	US 2017-0301922 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 19 October 2017 See claims 1-11.	1-12
A	KR 10-2017-0003305 A (LG CHEM, LTD. et al.) 09 January 2017 See the entire document.	1-12



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

17 MAY 2019 (17.05.2019)

Date of mailing of the international search report

17 MAY 2019 (17.05.2019)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/009984

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0098529 A	30/08/2017	None	
KR 10-2014-0119250 A	10/10/2014	KR 10-1488462 B1	02/02/2015
CN 107611404 A	19/01/2018	None	
US 2017-0301922 A1	19/10/2017	CN 108886138 A US 10236513 B2 WO 2017-160529 A1	23/11/2018 19/03/2019 21/09/2017
KR 10-2017-0003305 A	09/01/2017	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/054(2010.01)i, C23C 14/12(2006.01)i, C23C 14/34(2006.01)i, C23C 14/58(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36; H01M 10/054; H01M 4/137; H01M 4/38; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 4/76; H01M 4/60; H01M 4/62; C23C 14/12; C23C 14/34; C23C 14/58 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: 나트륨이온전지, 프리시안 화이트, 전도성 고분자, 코팅		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0098529 A (한국전기연구원) 2017.08.30 청구항 1; 및 단락 [0042], [0044] 참조.	1-12
Y	KR 10-2014-0119250 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2014.10.10 청구항 1; 및 단락 [0109], [0110] 참조.	1-12
A	CN 107611404 A (SHANGHAI HANXING TECHNOLOGY CO., LTD.) 2018.01.19 청구항 1, 8; 및 단락 [0033], [0034] 참조.	1-12
A	US 2017-0301922 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2017.10.19 청구항 1-11 참조.	1-12
A	KR 10-2017-0003305 A (주식회사 엘지화학 등) 2017.01.09 문서 전체 참조.	1-12
<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 “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 2019년 05월 17일 (17.05.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 05월 17일 (17.05.2019)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0098529 A	2017/08/30	없음	
KR 10-2014-0119250 A	2014/10/10	KR 10-1488482 B1	2015/02/02
CN 107611404 A	2018/01/19	없음	
US 2017-0301922 A1	2017/10/19	CN 108886138 A US 10236513 B2 WO 2017-160529 A1	2018/11/23 2019/03/19 2017/09/21
KR 10-2017-0003305 A	2017/01/09	없음	