



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106465
(43) 공개일자 2017년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/28 (2006.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/28 (2013.01)
H01M 10/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7023664(분할)
(22) 출원일자(국제) 2014년04월10일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2015-7031865
원출원일자(국제) 2014년04월10일
심사청구일자 2015년11월05일
(85) 번역문제출일자 2017년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/033652
(87) 국제공개번호 WO 2014/169122
국제공개일자 2014년10월16일
(30) 우선권주장
61/810,599 2013년04월10일 미국(US)

(71) 출원인
유니버시티 오브 휴스턴 시스템
미국 77204 텍사스주 휴스턴 이. 컬렌 빌딩 316
(72) 발명자
야오 옌
미국 77581 텍사스주 펄랜드 브라이어 뷰 드라이브 2713
량 옌량
미국 77004 텍사스주 휴스턴 알엠. 더블유 319
엔. 맥그레고리 웨이 4495
(74) 대리인
유미특허법인

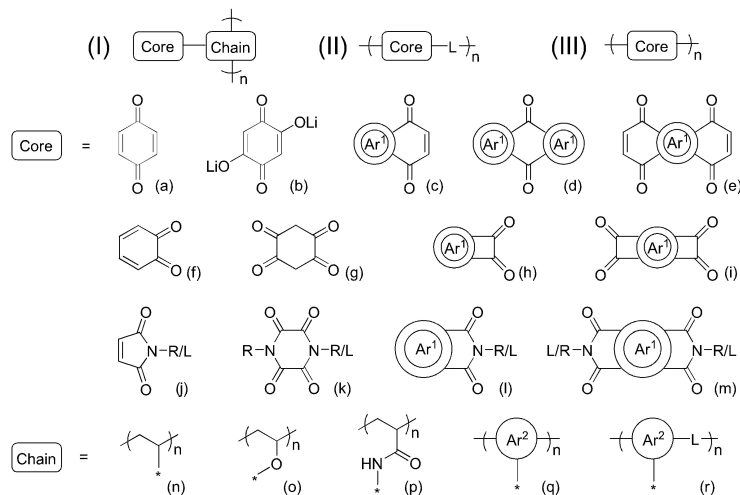
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 유기 전극 물질을 가지는 수성 에너지 저장 장치

(57) 요약

수성 금속 이온 전지 및 이의 구성 방법. 일 구현예에서, 상기 전지는 수성 전해질, 및 적어도 하나의 전극 물질을 포함하는 적어도 하나의 전극을 포함한다. 방법은 유기 전극 물질을 수성 금속 이온 전지의 전극 내로 통합시키는 단계를 포함한다. 상기 유기 전극 물질은 카보닐 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 물질을 추가로 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/606 (2013.01)

H01M 4/608 (2013.01)

H01M 2300/002 (2013.01)

Y02E 60/124 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수성 전해질; 및

하나 이상의 유기 전극 물질을 포함하는 하나 이상의 전극을 포함하는 수성 금속 이온 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

하나 이상의 유기 전극 물질은 유기 카보닐 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 카보닐 화합물은 (I), (II) 및 (III)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 구조식을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 유기 카보닐 화합물은 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), 및 (m)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조식을 가지는 코어를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코어는 폴리머 체인, 올리고머 체인, 디카보닐, NH, O, S, CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₆, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 및 다른 코어로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화학기(chemical group)에 커플링되는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 코어는 나프탈렌, 페릴렌, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기를 가지는 바이아릴, H, CH₃, 및 C₂H₅로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화학기를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 코어 내 카보닐은 환원되고 금속 이온에 배위되는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

적어도 하나의 유기 또는 무기 전극 물질로 구성되는 대전극(counter electrode)을 포함하는 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 대전극은 리튬(Li), 나트륨(Na), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 알루미늄(Al) 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 이온에 의하여 삽입(intercalation)/이에 배위 가능한 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기 대전극은 카보닐 화합물, 유기황 화합물, 라디칼 화합물, 비-공액 폴리머 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 11

지지체(support); 및

유기 전극 물질

을 포함하는 전지 전극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전극은 VIB, VIIB, VIII, IB, IIB 및 IIIA 족 금속으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 만들어진 폼, 호일 또는 메쉬로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 유기 전극 물질은 유기 카보닐 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 유기 카보닐 화합물은 (I), (II) 및 (III)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 구조식을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 유기 카보닐 화합물은 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l), 및 (m)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조식을 가지는 코어를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 코어는 폴리머 체인, 올리고머 체인, 디카보닐, NH, O, S, CH₂, (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₆, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 및 두 개의 동일하거나 또는 다른 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기를 가지는 바이아릴로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화학기에 커플링되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 코어는 나프탈렌, 페릴렌, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 두 개의 동일하거나 또는 다른 선

택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기를 가지는 바이아릴, H, CH₃, 및 C₂H₅로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화학기를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 18

하나 이상의 유기 전극 물질로 구성되는 제1 전극을 제조하는 단계;

제2 전극을 제조하는 단계; 및

상기 두 전극들을 수성 전해질과 접촉시키는 단계

를 포함하는, 수성 전지의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 전극은 (I), (II) 및 (III)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 구조식을 가지는 적어도 하나의 유기 카보닐 화합물을 함유하는 혼합물로 코팅된 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 제2 전극은 리튬(Li), 나트륨(Na), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 및 알루미늄(Al) 및 이의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 이온에 의하여 삽입/이에 배위 가능한 무기 또는 유기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 수성 전해질은 용질로서 적어도 하나의 금속염 및 90 wt% 이상의 물을 포함하는 수성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 2013,4,10자로 출원된 발명의 명칭 "유기 전극 물질을 가지는 수성 전지"인 미국 가출원 제 61/810,599호에 대한 우선권을 주장하며, 상기 문헌은 그 전체로서 원용에 의해 본원에 통합된다.

[0003]

정부 지원 연구 또는 개발에 대한 진술

[0004]

본 발명은 미국 에너지부에 의하여 "안전하고 강력한 에너지 저장을 위한 고에너지 신규 유기 애노드를 가지는 수성 리튬 이온 전지"라는 과제명으로 부분적으로 정부 지원으로 이루어졌다 (award number: DE- AR0000380). 정부는 본 발명에 있어서 어느 정도의 권리를 가진다.

[0005]

본원의 개시내용은 2차 또는 충전가능한 전지, 구체적으로 수성 전해질 및 전극을 위하여 사용되는 적어도 하나의 유기 물질을 가지는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0006]

일반적으로, 수성 금속 이온 전지(AMIBs)는 특히 차량 설계에서 상업적 및 산업적 적용을 위한 전지 기술에 있어서 잠재적 개선을 나타낸다. 원형(prototype) 수성 전지는 전극 중량을 기준으로 하여 ~75 Wh/kg의 에너지 밀도를 이전에 입증하였다. 그러나, 이러한 파라미터는 다양한 정부 및 규제적으로 권고되는 지표 및 일부 적용-특이성 요구를 충족시키기 위하여 요구되는 효과적인 특정 에너지 밀도에 미치지 못한다. 또한, 일부 비수성 리튬 이온 전지(LIBs) 내 사용되는 일부 캐소드 물질은 일반적으로 수성 전해질 내에서 안정한 것으로 입증되었다. 층상 LiCoO₂ 및 스핀넬 LiMn₂O₄와 같은 예시적 리튬계 캐소드 물질은 높은 충전/방전 속도에서 우수

한 가역성으로 이론적 값에 근접하는 용량을 보였다. 그러나, 삽입(intercalation) 화합물에 기초한 애노드는 벌크 전해질 내로 물질 용해 및 방전 상태에서 O_2 에 의한 산화로 인하여, 수성 리튬 이온 전지(ALIB)를 포함하는 AMIBs 내 만족스럽지 않은 사이클 특성을 보였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 현재, 고에너지 밀도 전지 내 작동을 위한 만족스러운 사이클 특성을 가지는 애노드 물질을 만드는 것은 전체적으로 AMIBs의 상업적 실행에 대한 기술적 난관이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원 개시는 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 적어도 하나의 전극을 가지는 AMIB를 포함하고, 상기 유기 전극 물질은 유기 전기활성 화합물을 포함한다. 또한, 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 제1 전극, 수성 전해질, 및 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 제2 전극을 포함하는 AMIB가 개시된다. 상기 제1 전극은 카보닐 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함한다.

[0009] 또한, 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 전극을 제조하는 단계, 상기 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 전극을 수성 전해질과 접촉시키는 단계, 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 전극을 제조하는 단계, 상기 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 전극을 상기 수성 전해질과 접촉시키는 단계, 및 전류를 상기 두 전극들에 가하는 단계를 포함하는, 수성 전지를 구성하는 방법이 개시된다. 상기 적어도 하나의 유기 전극 물질을 포함하는 전극은 전기활성 카보닐기를 가지는 유기 전극 물질들 중 하나 또는 이의 혼합물을 포함한다.

발명의 효과

[0010] 본원에 개시되는 유기 전극 AMIB 구조는 사이클 특성 및 에너지/전력 밀도 감소없이, 전지 제조 비용에 있어서 추가적인 감소를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0011] 개시된 구현예의 상세한 기재를 위하여, 도면을 참조한다.

도 1은 AMIB에 대한 전극 물질로서 실행하기 위한 유기 전극 물질(OEMs)의 대표적인 분자 구조를 예시하고;

도 2는 종래의 ALIBs 애노드 물질 (좌측) 및 개시된 유기 카보닐 화합물 (OCCs) (우측)의 전위 및 용량과 비교하여 pH의 함수로서 물의 O_2/H_2 발생 전위를 예시하고;

도 3은 예시적 OEMs의 분자 구조를 예시하고;

도 4는 1C (Coulomb: 쿨롱)의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 14에서 2.0 M Li_2SO_4 수용액 내 PAQS의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 5는 1C의 충전 및 방전 속도에서 중성(pH 7) 및 염기성 (pH 14) 조건에서 알칼리성 금속염계 전해질 ($[M^+] = 5$ M) 내 PAQS의 용량 및 사이클링 안정성의 비교를 예시하고;

도 6은 1C의 충전 및 방전 속도에서 pH 14에서 2.0 M TEACl 수용액 내 PAQS의 사이클링 성능을 예시하고;

도 7은 1C의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTD의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 8은 1C의 충전 및 방전 속도에서 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTD의 사이클링 성능을 예시하고;

도 9는 1C의 충전 및 방전 속도에서 전해질로서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 (pH 7)과 함께 애노드로서 PBDTD 및 캐소드로서 $LiMn_2O_4$ 를 포함하는 풀셀의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 10은 1C의 충전 및 방전 속도에서 pH 7에서 나트륨/알칼리 토금속염계 전해질 (각각 $[Na^+] = 5$ M and $[M^{2+}] = 2.5$ M) 내 PBDTD의 용량 및 사이클링 안정성의 비교를 예시하고;

도 11은 동일한 충전 및 방전속도에서 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTD의 방전 용량비를 예시하고;

도 12는 1C의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 13에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTDS의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 13은 동일한 충전 및 방전 속도에서 pH 13에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTDS의 방전 용량비를 예시하고;

도 14는 10C의 충전 및 방전 속도에서 pH 13에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBDTDS의 사이클링 성능을 예시하고;

도 15는 5C의 충전 AC 방전 속도에서 전해질로서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 (pH 13)과 함께 애노드로서 PBDTDS 및 캐소드로서 LiCoO_2 를 포함하는 풀셀의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 16은 1C의 충전 및 방전 속도에서 중성 (pH 7) 및 염기성 (pH 13) 조건에서 리튬염계 전해질($[\text{Li}^+] = 5 \text{ M}$) 내 PBDTDS의 용량 및 사이클링 안정성의 비교를 예시하고;

도 17은 1C의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBFFD의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 18은 1C의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PBFFDS의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 19는 1C의 충전 및 방전 속도에서 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 13에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PPQ의 충전-방전 프로필을 예시하고;

도 20은 1C의 충전 및 방전 속도에서 pH 13에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PPQ의 사이클링 성능을 예시하고;

도 21은 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PPTO의 충전-방전 프로필을 예시하고 (충전 및 방전 속도: 1C);

도 22는 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PNDI의 충전-방전 프로필을 예시하고 (충전 및 방전 속도: 1C);

도 23은 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PNDIE의 충전-방전 프로필을 예시하고 (충전 및 방전 속도: 1C);

도 24는 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PNDIE의 방전 용량비를 예시하고 (동일한 충전 및 방전 속도);

도 25는 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PNDIE의 사이클링 성능을 예시하고 (동일한 충전 및 방전 속도);

도 26은 pH 7에서 나트륨/마그네슘염계 전해질 (각각 ($[\text{Na}^+] = 5 \text{ M}$ and $[\text{Mg}^{2+}] = 2.5 \text{ M}$) 내 PNDIE의 용량 및 사이클링 안정성의 비교를 예시하고 (충전 및 방전 속도: 1C);

도 27은 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PNDIB의 충전-방전 프로필을 예시하고 (충전 및 방전 속도: 1C);

도 28은 3-전극 셀 내에서 측정된 pH 7에서 2.5 M Li_2SO_4 수용액 내 PPDIE의 충전-방전 프로필을 예시한다 (충전 및 방전 속도: 1C).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

개요: 일반적으로, 전기 에너지 저장 장치는 커패시터 및 전지를 포함한다. 이들 모두 다양한 용도를 가지나, 전지가 그들의 사이클 특성 및 에너지/전력 밀도로 인하여 컴퓨터 및 전기 자동차 산업에서 선호된다. 전지 및 특히 2차 또는 충전 가능한 전지는 충전 동안 전기 에너지를 화학 에너지로 전환시키고 방전 동안 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시킬 수 있는 하나 이상의 전기화학적 셀로서 구성된다. 대부분의 전형적인 전지의 작동에서, 캐소드 및 애노드는 방전 중에 조성 변화를 겪으며 이는 충전 중에 회복된다. 전극이 전기적으로 커플링되는 매체는 전해질이다. 현재, 수성/비수성 용매 내 염, 염기 및 산의 용액이 2차 전지 내 전해질로서 사용된

다.

- [0013] 본원의 개시는 수성 전해질 전지의 구조에 관한 것이다. 수성 전해질 전지는, 이에 제한되지 않으나 LIBs와 같은, 유기 전해질계 전지 구조에서 이용가능하지 않은 설계 옵션을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 수성 리튬 이온 전지(ALIB)를 포함하는 AMIBs는 보다 낮은 비용의 불연성 수성 전해질로 전형적인 LIBs의 매우 가액적인 이온 삽입 원칙을 이용하므로, AMIBs는 LIBs와 비교하여 감소된 시스템 비용으로 차량 설계에서 개선된 안전성 및 유연성을 가진다.
- [0014] 또한, 본원 개시는 이에 제한되지 않으나 OCCs를 포함하는 OEMs를 포함하는 적어도 하나의 전극을 포함하는 전지 구조에 관한 것이다. 본원 개시의 OEMs는 애노드 및 캐소드 모두로서 작동하거나 또는 이에 제한되지 않으나 리튬 혼합 산화물을 포함하는 기존의 캐소드 및 애노드 물질과 결합하도록 구성될 수 있다. 이러한 구조에서, AMIBs 내 OEM 적용은 무기 및 유기 하이브리드 레독스 커플을 입증한다. 본원에 개시되는 바와 같이, 이러한 레독스 커플은 중량 및 부피 모두에 있어서 에너지 밀도에 대한 기술적 성능 목표를 충족시키는 것으로 보인다. 또한, 이러한 특성들은 적어도 하나의 유기 전극을 포함하는 AMIB 구조에서 유지된다. 따라서, 본원에 개시되는 유기 전극 AMIB 구조는 사이클 특성 및 에너지/전력 밀도 감소없이, 전지 제조 비용에 있어서 추가적인 감소를 나타낸다.
- [0015] **유기 전극 물질:** 도 1은 AMIB에 대한 전극 물질로서 사용하기 위한 예시적인 OEMs의 대표적 분자 구조를 예시한다. 일반적으로, OCCs가 AMIB에 대한 애노드 물질로서 사용된다. 상기 OCCs는 가역적으로 환원가능한 $R-C(=O)-R'$ 을 특징으로 한다. 적합한 OCCs는 도 1에 예시되는 적어도 하나의 구조식을 포함한다. 상기 세 개의 구조식들은 전기활성 코어가 폴리-/올리고머 세그먼트에 부착되는 (I) 구조, 전기활성 코어가 중간의 링커로 결합되는 (II) 구조, 및 전기활성 코어가 서로 직접 연결되는 (III) 구조를 포함한다. 상기 구조식(I), (II) 및 (III)에서, 상기 코어는 카보닐기를 포함한다. 구조식 (I)에 있어서, 상기 체인은 임의의 폴리머 또는 올리고머를 포함한다. 마찬가지로, 구조식 (II)에서, L은 디카보닐, NH, O, S, CH_2 , $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_6$, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 및 두 개의 동일하거나 또는 다른 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기로 구성되는 바이아릴로 구성되는 군으로부터 선택되는 부분을 포함한다. 제한없이, "n"은 상기 식 내 반복 단위의 평균수를 나타낸다. 반복의 평균수는 적어도 2이다.
- [0016] 도 1은 또한 상기 세 개의 OCC 구조식 (I)-(II) 내에 맞는 예시적 코어 구조 (a) 내지 (m)을 예시한다. 상기 코어 구조 (a) 내지 (m)에서, Ar1은 나프탈렌, 페릴렌, 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기, 및 두 개의 동일하거나 다른 선택적으로 치환된 5-6원 아릴/헤테로아릴기로 구성되는 바이아릴로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부분을 포함한다. 또한, 상기 코어 구조 (a)-(m)에서, R은 H, CH_3 , or C_2H_5 로부터 선택되는 적어도 하나의 부분을 포함한다.
- [0017] 상기 OCCs는 일반적으로 환원 상태에서도 불용성이고, 유기 및 수성 전해질 모두 내에서 안정한 용량 보유력을 나타낸다. 사용되는 전기활성 부분은 제한없이 1,4-벤조퀴논, 1,2-벤조퀴논, 1,2-바이카보닐, 디이미드 및 이의 유도체를 포함한다. 방향족 고리가 도입되어 OCCs의 특성을 미세 조정할 수 있다. 임의의 특정 이론에 제한됨이 없이, 유기 화합물들의 구조적 다양성 및 설계 전략은 특정 장치 요구 조건을 충족시키기 위하여 넓은 범위에서 그들의 레독스 전위의 예측가능한 조정을 허용한다. (전기)화학적 환원을 통하여 제조되거나 전하-방전 중에 원 위치에서 형성되는, 금속 이온에 배위된 이들 구조의 환원된 형태 또한 본원 개시의 범위 내이다. 개시되는 OCCs는 ALIBs에 대한 전극 물질로서 사용하기 위한 특성을 보일 수 있다. 앞서 주목한 바와 같이, 이들 OEMs는 단지 대표적인 것일 뿐이며, 상기 OEMs의 관련 구조들은 본원 개시 범위 내인 것으로 고려된다.
- [0018] **유기 전극 전위:** 이제 도 2를 참조로 하여, pH의 함수로서, 예시적 수성 전해질 모델, 이 경우 물의 O_2/H_2 발생 전위가 예시된다. 보다 구체적으로, 물의 열역학적 안정성이 실선에 의하여 예시되고, 파선은 기체 발생을 위한 과전압을 고려하여 수성 전해질에 대한 키네틱 안정성 범위를 나타낸다. 본원 개시의 예시적 구현예에서, 상기 유기 전극 물질은 pH 7에서 가스 발생 과전압을 포함하는, 키네틱 안정성 범위 내 전위를 가지도록 선택 및 구성된다.
- [0019] 도 1에 예시되는 OCCs의 전기화학적 특징들을 표 1에 요약한다. 예시적 OCCs는 안트라퀴논 (AQ), 벤조퓨로[5,6-b]퓨란-4,8-디온 (BFFD), 2,5-디메톡시-1,4-벤조퀴논 (DMBQ), 폴리(2,5-디히드록시-1,4-벤조퀴논) (PDBS), 폴리(피로멜리틱 디이미드) (PI), 5,7,12,14-펜타센테트론 (PT), 및 피렌-4,5,9,10-테트라온(PTO)를 제한없이 포함한다.

표 1

OCC 전기화학적 특성

명칭	MW	카보닐 수	이론적 비용량 (mAh/g)	관찰된 비용량 (mAh/g)	평균 환원 전위 (V vs. Li/Li ⁺)
AQ	208.2	2	257	239	2.27
BFFD	188.1	2	285	257	2.45
DMBQ	168.2	2	319	312	2.60
PDBS	170.1	2	315	228	2.05
PI	257.2	4	417	237	2.08
PT	338.3	4	319	300	2.10
PTO	262.2	4	409	360	2.59

도 2를 다시 참조로 하면, 비용량의 함수로서 공지된 금속 산화물 전극 및 예시적 OEMs의 전위가 예시된다. 일반적으로 말해서, 금속 산화물 전극은 200 mAh/g를 초과하지 않는 비용량을 나타낸다. 금속 산화물 전극은 전형적으로 ALIBs 내에서 발견된다. 그러나, OEMs의 비용량은 200 mAh/g 보다 크다. 도 1에서, 예시적 OEMs은 앞서 논의한 OCCs를 포함한다. 따라서, 본원에 개시된 OEMs으로 구성된 전지는 전지의 비용량을 증가시키는 방법을 제공한다.

표 2

OEM 전기화학적 특성

명칭	MW	활성 카보닐 수	이론적 비용량 (mAh/g)	평균 환원 전위 (V vs. Ag/AgCl)
PAQS	238	2	225	-0.80
PBDTD	218	2	246	-0.45
PBDTDS	250	2	214	-0.42
PBFFD	186	2	288	-0.38
PBFFDS	218	2	246	-0.34
PPQ	206	2	260	-0.45
PPTO	260	4	412	-0.46
PNDI	264	2	203	-0.44
PNDIE	292	2	183	-0.56
PNDIB	340	2	158	-0.55
PPDIE	242	2	221	-0.79

전극 및 셀 제작: 지지체를 적어도 하나의 OEM을 함유하는 혼합물로 코팅함으로써 OEM 전극을 제작한다. 일반적으로, 상기 혼합물은 지지체 상에 코팅되고 압축 및/또는 건조되어 전극을 형성한다. 대안적으로, 상기 혼합물은 호일, 폼 또는 메쉬와 접촉하여 압축될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 혼합물은 적어도 하나의 OEM, 전도성 카본, 및 적어도 하나의 플루오로폴리머의 분산액을 포함한다. 어떠한 구조에서, 상기 혼합물은 이에 제한되지 않으나 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 에탄올 및 이소프로판올과 같은 극성 용매를 포함한다. 일부 예시적 OEMs의 전기화학적 특성을 표 2에 요약한다.

상기 혼합물은 OEM, 전도성 카본, 및 플루오로폴리머의 분산액을 포함한다. OEM의 농도는 약 20 wt% 내지 약 90 wt%이고, 어떠한 구조에서 약 30 wt% 내지 약 80 wt%이다. 전도성 카본 농도는 약 5 wt% 내지 약 75 wt%이고, 어떠한 구조에서 약 10 wt% 내지 약 60 wt%이다. 플루오로폴리머 농도는 약 1 wt% 내지 약 30 wt%이고, 어떠한 구조에서 약 5 wt% 내지 약 25 wt%이다. 상기 플루오로폴리머는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

상기 지지체는 집전 장치로 구성된다. 집전 장치의 비제한적 예는 금속 폼, 호일 또는 메쉬를 포함한다. 상기 폼, 호일 또는 메쉬의 금속은 VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB, 및 IIIA 족 금속을 포함하는, 적어도 하나의 전이 금속을 포함한다. 구성에 있어서, 상기 폼, 호일 또는 메쉬는 이에 제한되지 않으나 니켈 (Ni)과 같은 VIIIB 족 금속을 포함하고; 대안적으로, 상기 폼, 호일 또는 메쉬는 이에 제한되지 않으나 알루미늄 (Al)과 같은 IIIA 족

금속을 포함한다. 또한, 상기 폼, 호일 또는 메쉬는 앞서 열거한 전이금속 군으로부터 선택되는 제2 금속에 의하여 코팅될 수 있다. 또한, 상기 제2 금속은 이에 제한되지 않으나 니켈 (Ni)과 같은 VIII 족 금속이다. 대안적인 구성에서, 상기 폼, 호일 또는 메쉬는 스테인레스 강을 포함할 수 있다.

[0026] 일반적으로, 상기 혼합물은 상기 지지체를 코팅하고, 압축 및/또는 건조되어 OEM 전극을 형성한다. 대안적으로, 상기 혼합물은 건조 전에 상기 지지체 내로 들어가질 수 있다. 경우에 따라, 압력을 사용하여 상기 혼합물을 상기 폼 또는 메쉬 지지체 내로 밀어보낸다. 어떠한 경우, 상기 압력은 혼합물 주입, 메쉬 또는 폼의 압축, 및 (건조된) 혼합물이 적재된 메쉬 또는 폼의 압축을 포함한다. 압력은 제한없이 0.3-2.0 MPa를 포함할 수 있다.

[0027] **유기-금속 이온 하이브리드 전지:** 일부 구조에서, 개시된 전극 물질은 AMIBs 내 실행을 위하여 구성될 수 있다. 이러한 구조에서, 상기 전지는 리튬(Li), 나트륨(Na), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 및 어떠한 경우 알루미늄(Al)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 이온에 의한 삽입/이에 배위 가능한 전극을 포함한다. 특정 이론에 제한됨이 없이, 이와 같이 구성되는 전지는 상업용 AMIBs를 위한 기술적 성능 파라미터를 충족시키기 위하여 신뢰할 수 있는 고성능 전극 물질을 잠재적으로 제공하도록 금속 이온 전지 전극 화학 특성에 영향을 미치는 전기화학적 레독스 커플 군을 사용한다.

[0028] **대전극 제작:** 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 화합물을 함유하는 대전극을 사용할 수 있다. 일반적으로, 상기 대전극은 약 50 wt% 내지 약 100 wt%의 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 화합물을 포함하고; 대안적으로, 상기 대전극은 약 60 wt% 내지 약 95 wt%의 금속 함유 화합물을 포함한다. 수성 리튬 이온 전지의 제작을 위하여, 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 비제한적 예시적 화합물은 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 리튬 풍부 혼합 산화물, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, MnO_2 , 카보닐 화합물, 유기화 화합물, 라디칼 화합물, 비공액 폴리머 및 이의 조합을 포함한다. 예로서, 상기 대전극은 상기한 바와 같은 혼합 방법으로 제작된다. 또한, 이에 제한되지 않으나 LiNO_3 , Li_2SO_4 , LiCl , and LiOH ($[\text{Li}^+] = 0.5\text{-}14.0 \text{ M}$) 와 같은 하나 이상의 리튬염의 혼합물의 수용액이 전해질로서 사용된다.

[0029] 어떠한 구조에서, 개시된 전지는 상업용 ALIBs를 위한 기술적 성능 파라미터를 충족시키기 위하여 신뢰할 수 있는 고용량 애노드 물질을 잠재적으로 제공하도록 리튬 이온 전지 캐소드 화학 특성에 영향을 미치는 전기화학적 레독스 커플 군을 사용한다. 지속가능하고, 저비용 및 고에너지인 예시적 OEMs이 도 3에 예시된다. 하나의 예시적 전기화학적 레독스 커플 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PAQS}$ 은 식 1[EQ 1] 및 식 2[EQ 2] 에 예시되는 다음 반응을 가진다.

[0030] [EQ 1] 애노드: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{S} (\text{PAQS}) + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2\text{SLi}_x$ ($\sim -0.8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)

[0031] [EQ 2] 캐소드: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4 + x\text{Li}^+ + xe^-$ ($\sim 1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)

[0032] 구체적으로, 상기 수성 전해질은 용질로서 적어도 하나의 금속염 및 적어도 90 wt%의 물을 포함하는 수성 용매로 구성된다. 상기 수성 전해질은 약 pH 2 내지 약 pH 15 사이의 pH를 가질 수 있다. 대안적으로, 상기 수성 전해질은 약 pH 6 내지 약 pH 14의 pH를 가질 수 있다. 추가적인 구성에서, 상기 전해질은 금속 이온 삽입(탈리)/(탈)배위 가능한 캐소드 및 OEM 전극을 포함하는, 전극의 작동을 가장 안정하게 지지하도록 선택될 수 있다.

[0033] 또한, OEMs의 화학적 구조, 분자량 및 결정화도의 조정은 특히 기계적 외상 또는 열폭주의 경우, 증가된 안정성 및 견고성을 제공한다. 따라서, 개시된 OEMs은 차량 및 산업적 적용을 포함하는 상업적 적용에서 특별한 보호가 필요치않도록 AMIB 내로 혼입될 수 있다. 또한, 본원 개시에서, 상기 전기 구조는 다기능성이다. 2차 또는 충전 가능한 수성 금속 이온 전지 내 OEMs의 안정성 및 조정 가능성과 관련하여, 상기 전지는 구조 부재로서 구성될 수 있다. 예시적 구조 부재는 프레임, 지지체, 트러스, 샤프트, 또는 기타 전기 및 기계적 장치 부품을 포함할 수 있다.

[0034] 본원 발명의 다양한 예시적 구현예들을 추가로 예시하기 위하여, 다음 실시예들이 제공된다.

[0035] 실시예

[0036] **실시예 1: PAQS (도 3a)** PAQS (70 wt%), Super-P 카본 (20 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강 메쉬로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.0 M) 및 LiOH (1.0 M)의 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을

제작하여 $-0.80\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 4). PAQS는 나트륨($2.0\text{ M NaCl} + 1.0\text{ M NaOH}$)/칼륨($2.0\text{ M KCl} + 1.0\text{ M KOH}$)염계 전해질 내 작동시 가역적 사이클링 성능을 제공한다 (도 5). 특히, 테트라메틸암모늄(TEA)($2.0\text{ M TEACl} + 1.0\text{ M TEAOH}$)이 사용되었을 때, 1 C 속도 (충전 및 방전 모두)에서 50 사이클 후 주목할 만한 용량 감소가 관찰되지 않았다 (도 6). 중성 리튬염계 전해질($2.5\text{ M Li}_2\text{SO}_4$)이 사용되었을 때 더 낮은 용량이 얻어졌다.

[0037] **실시예 2: PBDTD (도 3b 참조)** PBDTD (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)을 스테인레스 강 메쉬로 압축하여 작동 전극 A를 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.45\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 4). 2-전극 코인셀 내에서 시험된 레이트 성능은 1C에서 얻어진 것과 비교하여 10C에서 93% 용량 보유력을 나타냈다. 1C 속도에서 (충전 및 방전 모두), 50 사이클 후 주목할 만한 성능 감소가 관찰되지 않았다 (도 9). 대안적으로, LiMn_2O_4 (80 wt.%), Super-P 카본 (10 wt.%), 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강 메쉬로 압축하여 대전극을 형성하였다. 코인셀을 제작하여 1.02 V의 평균 방전 전위를 입증한다 (도 10). PBDTD 또한 나트륨 (5 M NaNO_3)/칼슘($2.5\text{ M Ca(NO}_3)_2$)염계 전해질 내에서 작동시 안정한 사이클링 성능을 제공하였다 (도 11). 마그네슘염계 전해질을 사용하였을 때, 용량은 더 낮으나 유사한 사이클링 안정성이 얻어졌다.

[0038] **실시예 3: PBDTDS (도 3c 참조)**. PBDTDS를 PAQS에 대한 것과 유사한 방법으로 합성하였다. PBDTDS (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강 메쉬로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 및 LiOH (0.1 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.42\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 12). 2-전극 코인셀 내에서 시험된 레이트 성능은 10C 및 100C에서 각각 91% 및 60%의 용량 보유력을 나타냈다 (도 13). 10C 속도에서 (충전 및 방전 모두), 2000 사이클 후 93%의 본래 용량이 유지되었다 (도 14). 대안적으로, LiCoO_2 (80 wt.%), Super-P 카본 (10 wt.%), 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강 메쉬로 압축하여 대전극을 형성하였다. 코인셀을 제작하여 0.96 V의 평균 방전 전위를 입증한다 (도 15). 중성 전해질을 사용하였을 때, 더 낮은 용량이 얻어졌다 (도 16).

[0039] **실시예 4: PBFFD (도 3d 참조)** PBFFD를 PBDTD에 대한 것과 유사한 방법으로 합성하였다. PBFFD (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.38\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 17).

[0040] **실시예 5: PBFFDS (도 3e 참조)**. PBFFDS를 PAQS에 대한 것과 유사한 방법으로 합성하였다. PBFFDS (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.34\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 18).

[0041] **실시예 6: PPQ (도 3f 참조)**. PPQ를 PBDTD에 대한 것과 유사한 방법으로 합성하였다. PPQ (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 및 LiOH (0.1 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.45\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 19). 1C 속도에서 (충전 및 방전 모두), 200 사이클 후 용량 저하가 관찰되지 않았다 (도 20).

[0042] **실시예 7: PPTO (도 3g 참조)**. PPTO를 PBDTD에 대한 것과 유사한 방법으로 합성하였다. PPTO (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 $-0.46\text{ V vs Ag/AgCl}$ 의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 21).

[0043] **실시예 8: PNDI (도 3h 참조)**. PNDI (30 wt%), Super-P 카본 (60 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유

페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 -0.44 V vs Ag/AgCl의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 22).

[0044] **실시예 9: PNDIE (도 3i 참조).** PNDIE (60 wt%), Super-P 카본 (30 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 -0.56 V vs Ag/AgCl의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 23). 2-전극 코인셀 내에서 시험된 레이트 성능은 1C에서 얻어진 것과 비교하여 10C에서 84% 용량 보유력을 나타냈다 (도 24). 10C 속도 (충전 및 방전 모두)에서, 2000 사이클 후 주목할만한 용량 감소가 관찰되지 않았다 (도 25). PNDIE는 또한 나트륨(5 M NaNO_3)/마그네슘 (2.5 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 염계 전해질 내에서 작동시 안정한 사이클링 성능을 제공하였다 (도 26).

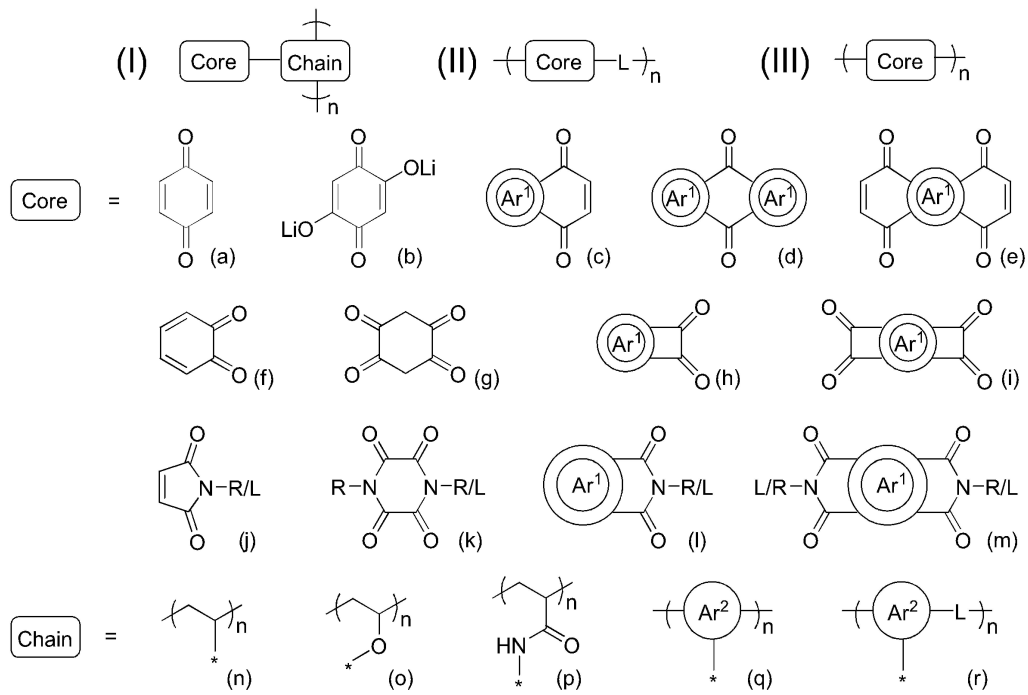
[0045] **실시예 10: PNDIB (도 3j 참조).** PNDIB (60 wt%), Super-P 카본 (30 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 -0.55 V vs Ag/AgCl의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 27).

[0046] **실시예 11: PPDIE (도 3k 참조).** PPDIE (60 wt%), Super-P 카본 (30 wt%) 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (10 wt%)의 혼합물을 스테인레스 강으로 압축하여 작동 전극을 형성하였다. Li_2SO_4 (2.5 M) 수용액으로 적셔진 유리 섬유 페이퍼를 상기 작동 전극과 대전극으로 작용하는 활성탄소전 사이에 놓는다. 3-전극 코인셀을 제작하여 -0.79 V vs Ag/AgCl의 평균 환원 전위를 입증한다 (도 27).

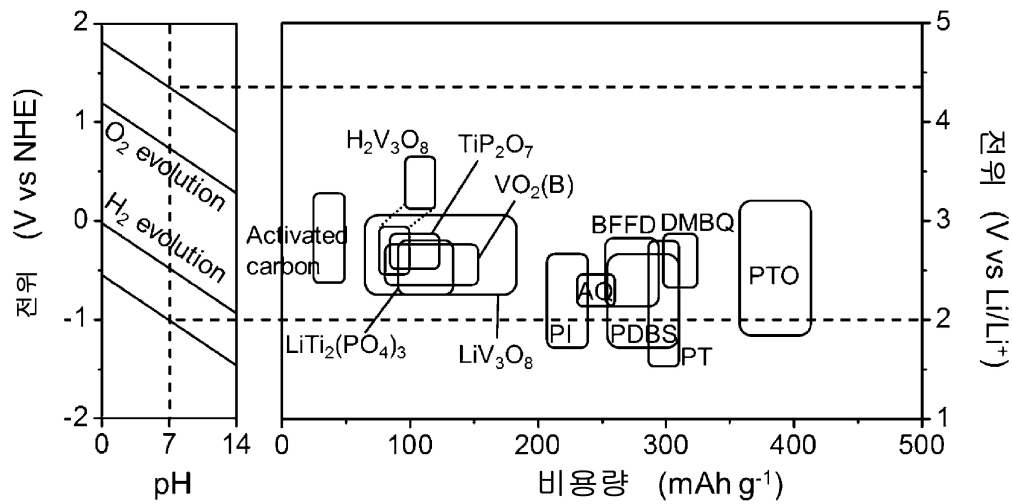
[0047] 당업자에 의하여 행하여지는 본원에 개시된 구현예(들) 및/또는 이의 특징들에 대한 변형, 조합 및/또는 변경은 본원 개시 범위 내이다. 구현예(들)의 특징들을 조합, 통합, 및/또는 생략함으로써 얻어지는 대안적 구현예들 또한 본원 개시 범위 내이다. 수치 범위 또는 한정이 명백히 기재되는 경우, 그러한 명백한 범위 또는 한정은 명백히 기재된 범위 또는 한정 내에 속하는 동일한 크기의 범위 또는 한정을 포함하는 것으로 이해되어야 한다 (예를 들어, 약 1 내지 약 10은 2, 3, 4 등을 포함하고; 0.10 초과는 0.11, 0.12, 0.13 등을 포함한다). 예를 들어, 하한 R_L 및 상한 R_U 를 가지는 수치 범위가 개시되는 경우, 상기 범위 내에 속하는 임의의 숫자가 구체적으로 개시된다. 특히, 범위 내 다음 숫자들이 구체적으로 개시된다: $R = R_L + k * (R_U - R_L)$, 여기서 k 는 1% 증분으로 1% 내지 100% 범위의 변수이다, 즉, k 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ... 50%, 51%, 52%, ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 또한, 상기 정의한 바와 같이 두 개의 R 숫자에 의하여 정의되는 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된다. 청구항의 선택적인 임의의 구성 요소와 관련하여 용어 "선택적으로"는 상기 구성 요소가 필요하거나 또는 대안적으로 상기 구성 요소가 요구되지 않거나, 이들 두 가지 경우 모두 그 청구항의 범위 내임을 의미한다. "포함하다", "함유하다", "가지는"과 같은 더 넓은 용어의 사용은 "포함하나 그에 제한되지 않는다"를 의미하며, "구성되는", "필수적으로 구성되는" 및 "실질적으로 구성되는"과 같은 더 좁은 용어에 대한 지지를 제공하는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 보호 범위는 상기 기재된 바에 의하여 제한되는 것이 아니라 이하 청구범위에 의하여 정하여지며, 그 범위는 청구항의 요지의 모든 균등물을 포함한다. 모든 청구항은 명세서 내로 추가적인 개시로서 통합되며, 청구항들은 본원 발명의 예시적 구현예(들)이다. 본원 개시에서 참조, 특히 본원의 우선일 이후의 공개일을 가지는 참조 문헌에 대한 논의는 그것이 종래 기술임을 인정하는 것이 아니다. 본원 개시에 인용되는 모든 특허, 특허 출원 및 간행물들의 개시는 이들이 본원 개시에 대한 예시적, 절차상의 또는 기타 보충 세부 사항을 제공하는 정도로, 본원에 참조로 통합된다.

도면

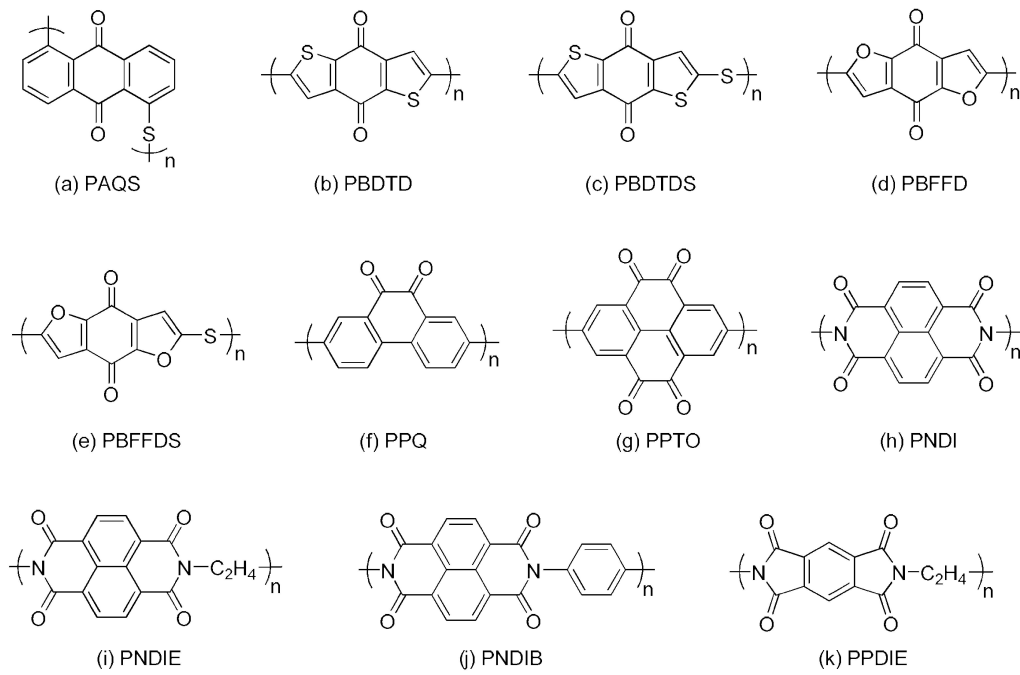
도면1



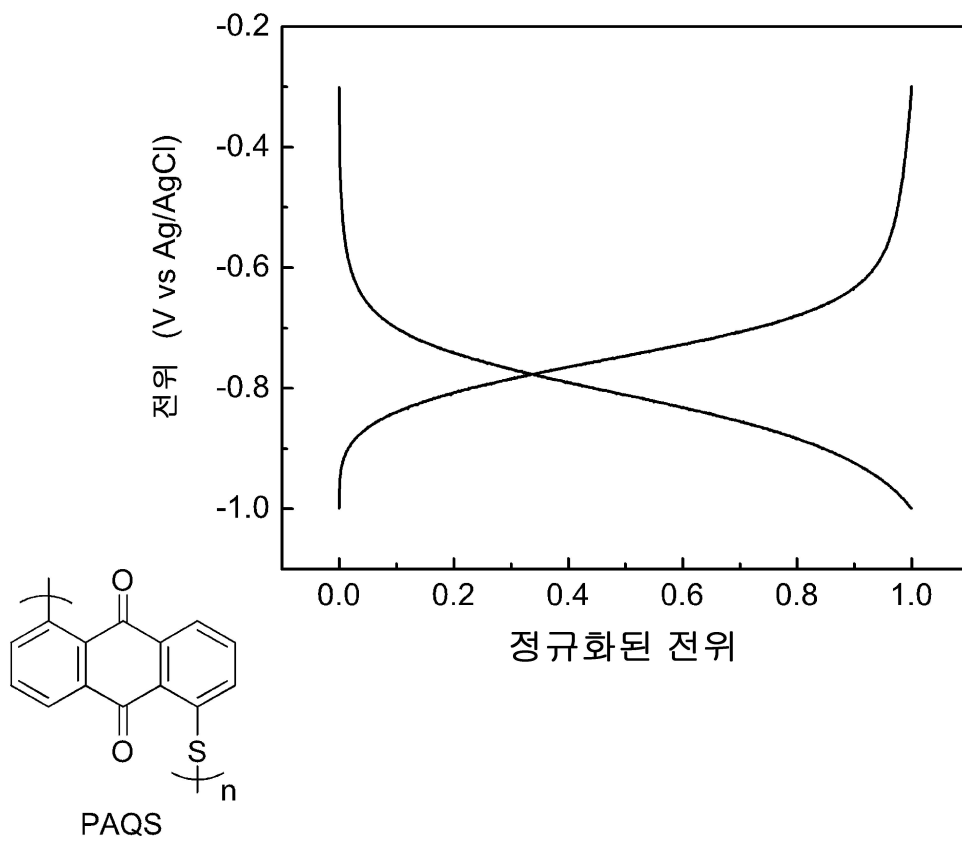
도면2



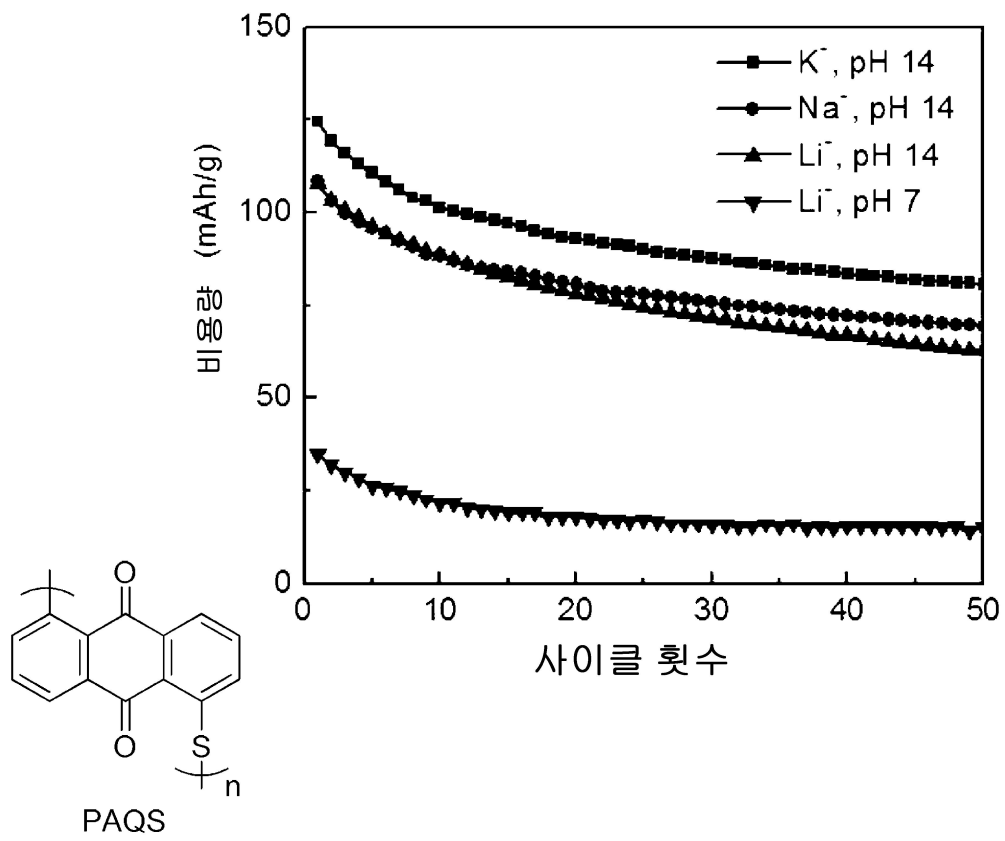
도면3



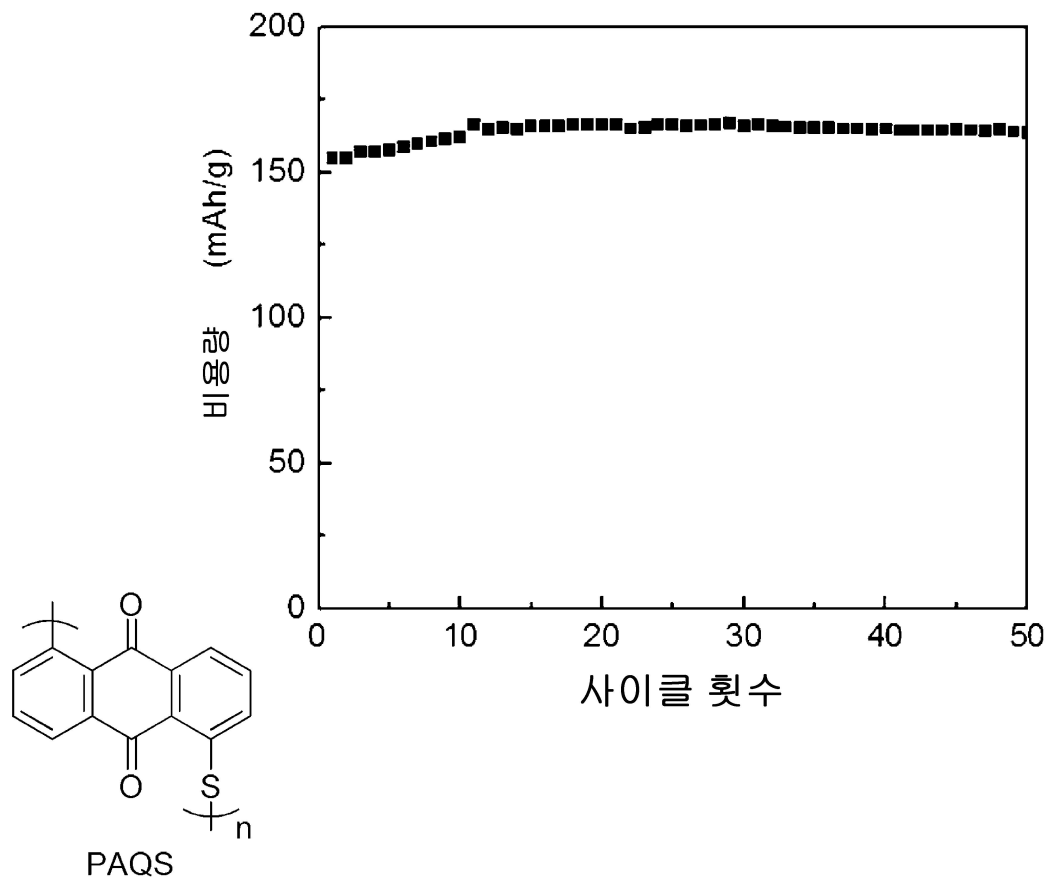
도면4



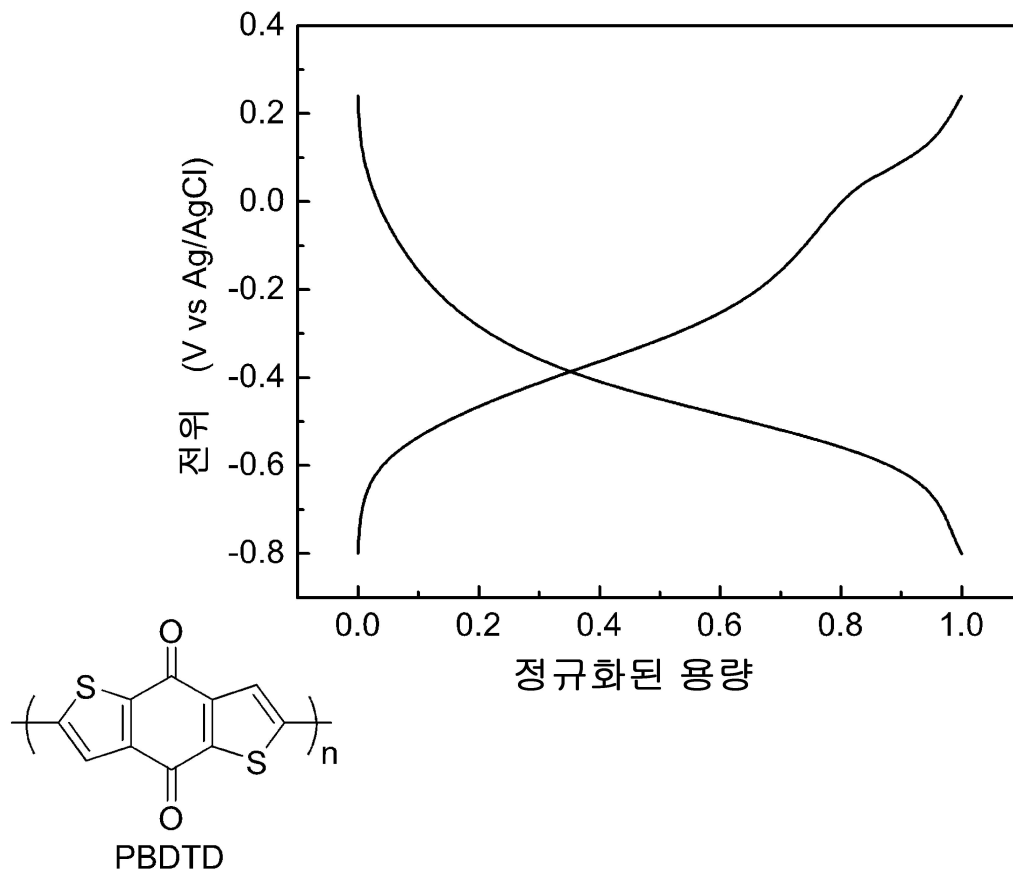
도면5



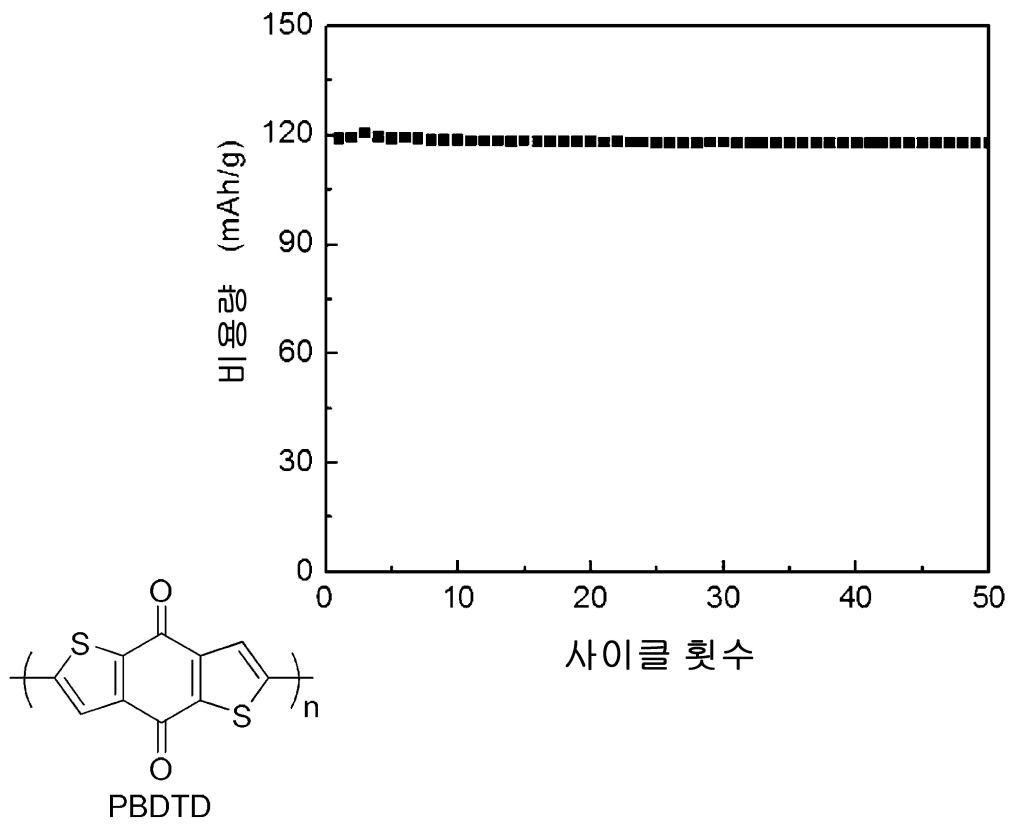
도면6



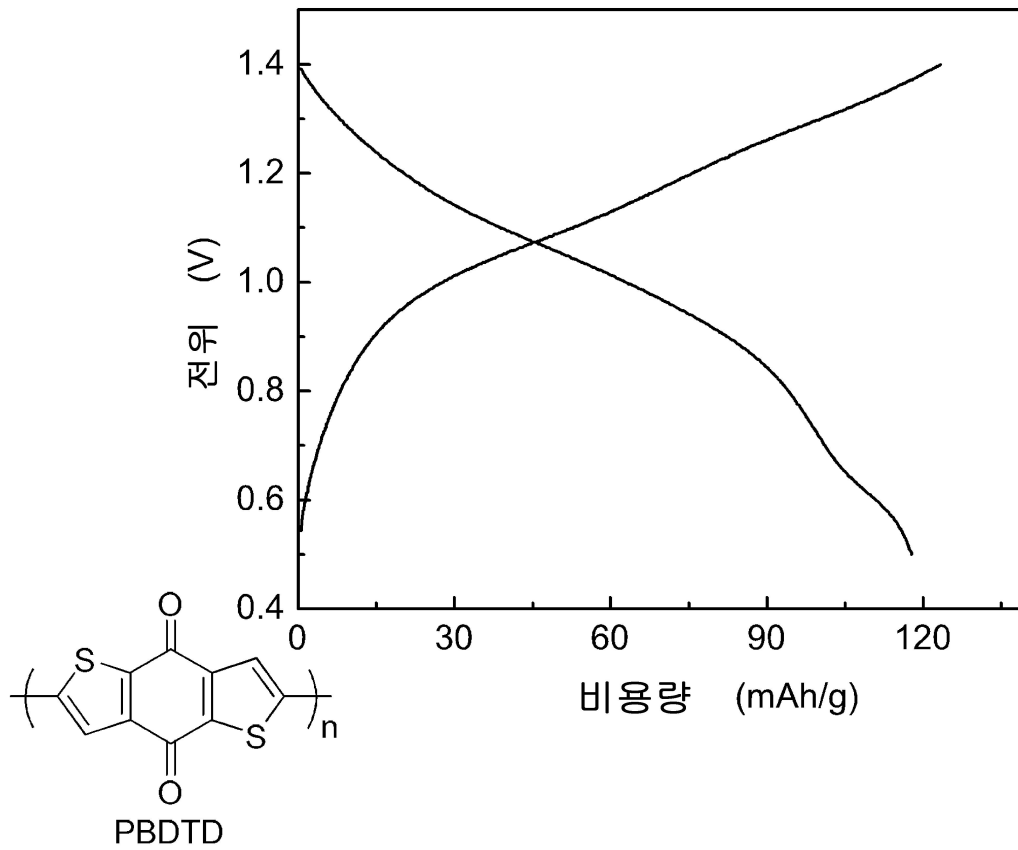
도면7



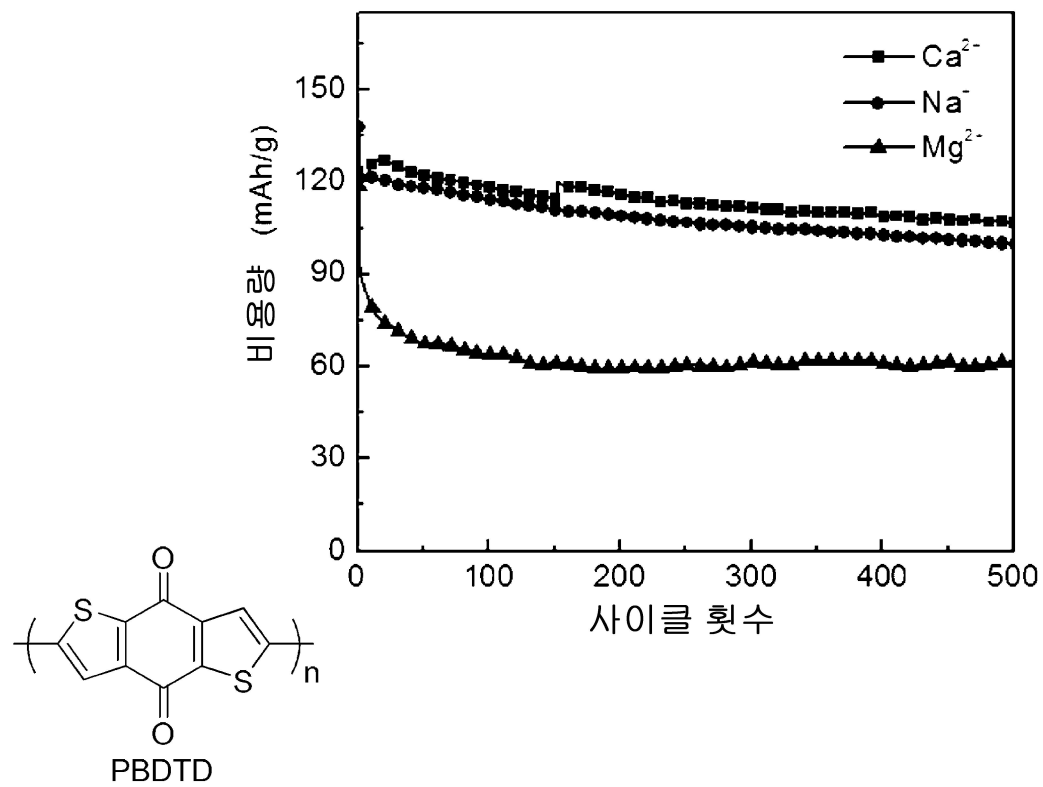
도면8



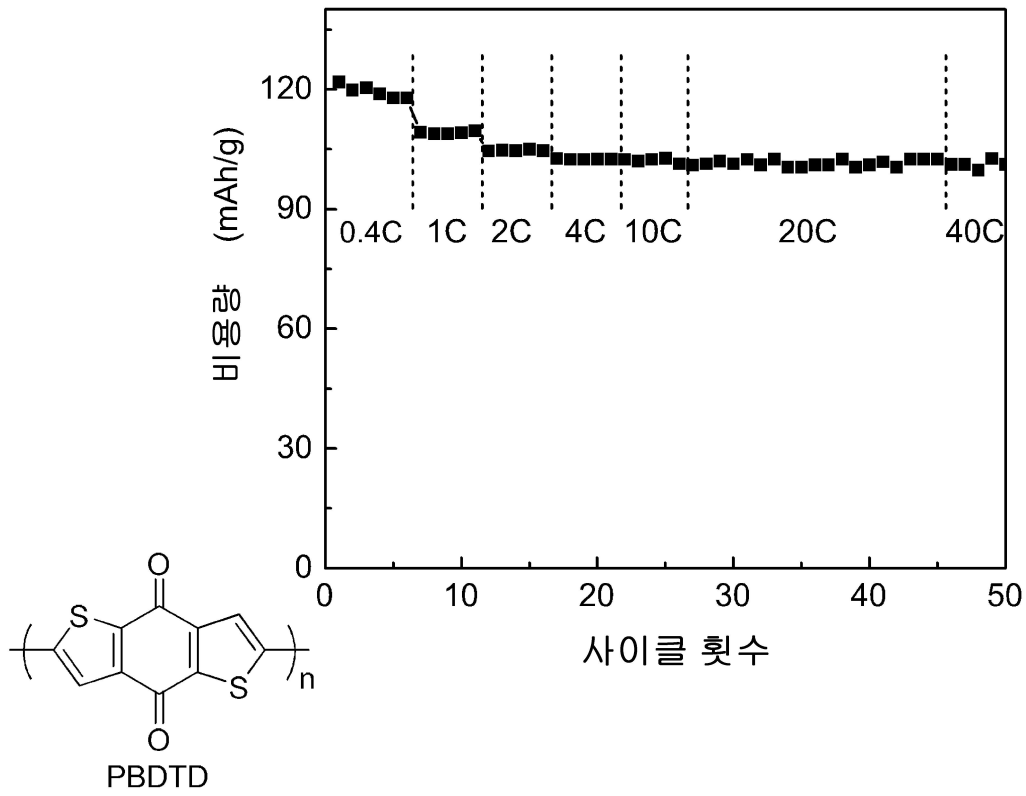
도면9



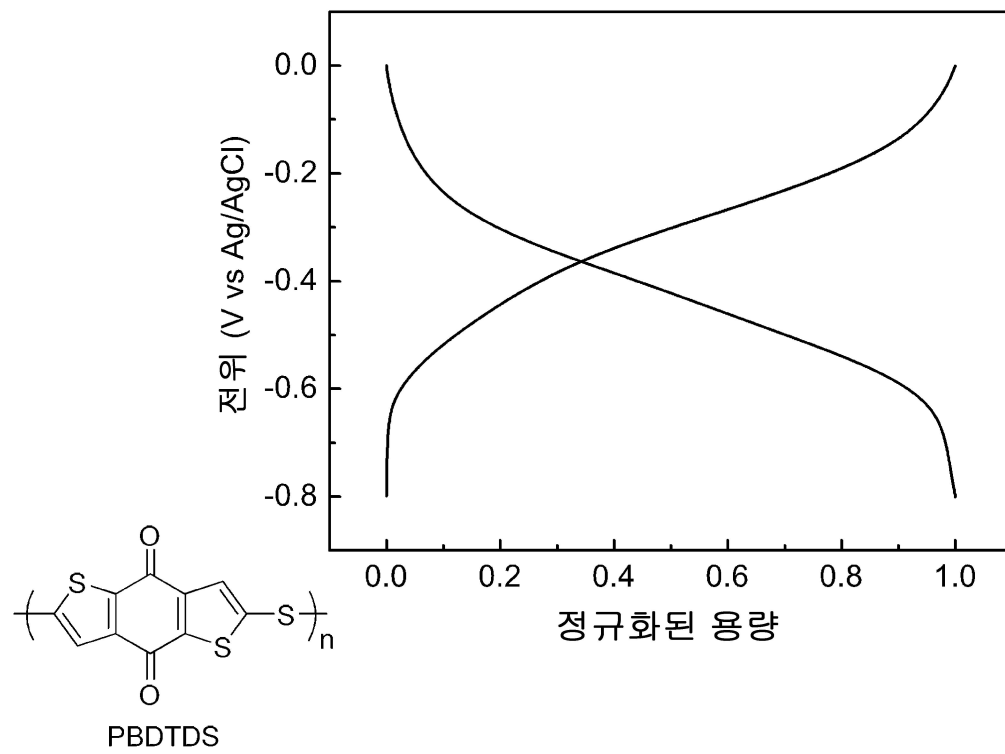
도면10



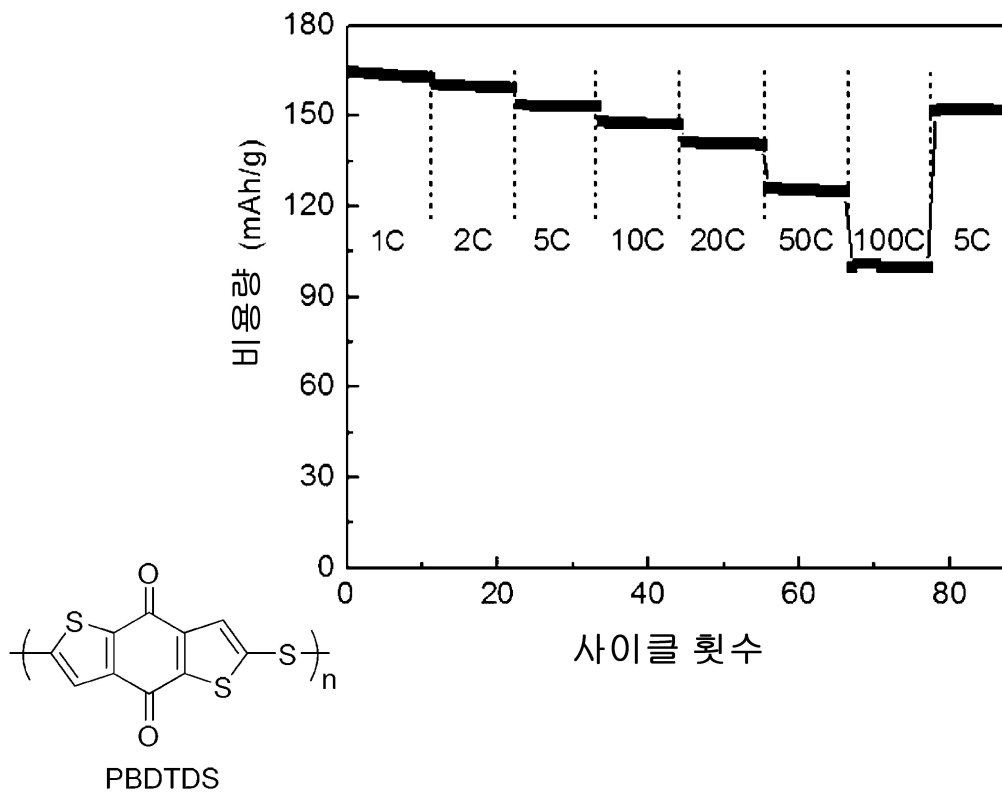
도면11



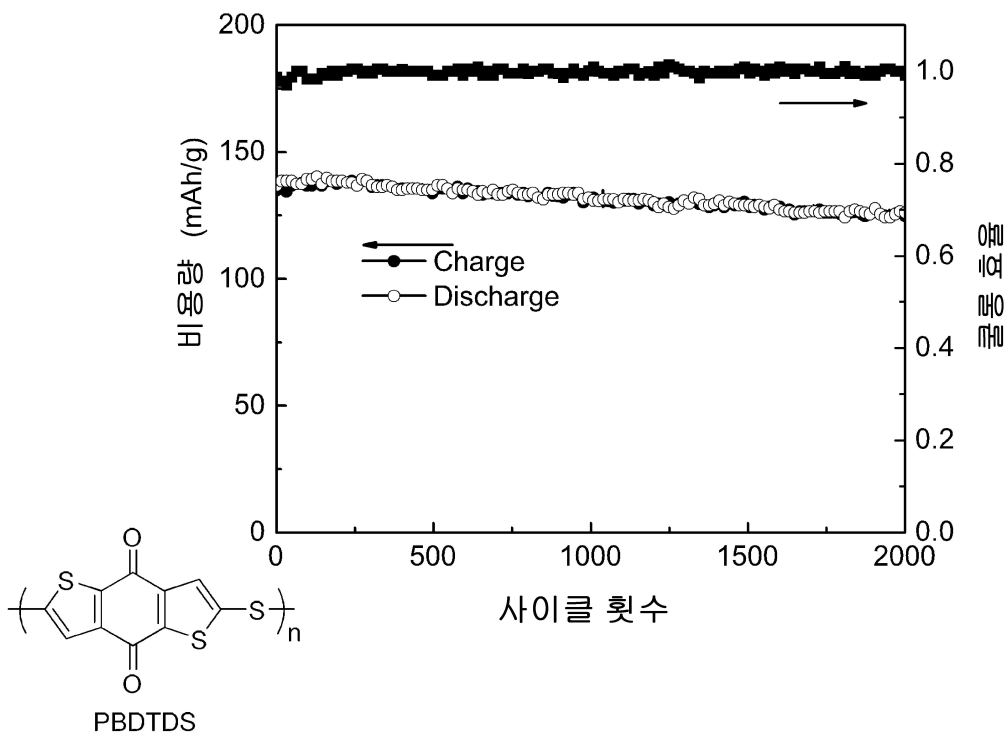
도면12



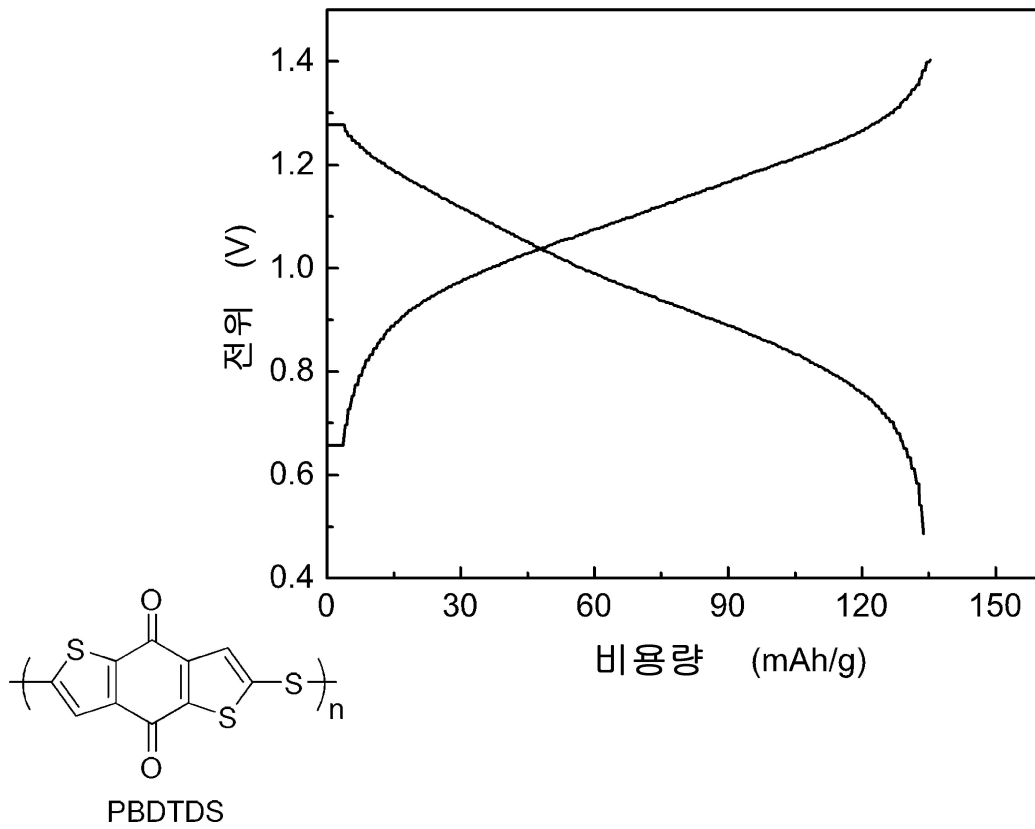
도면13



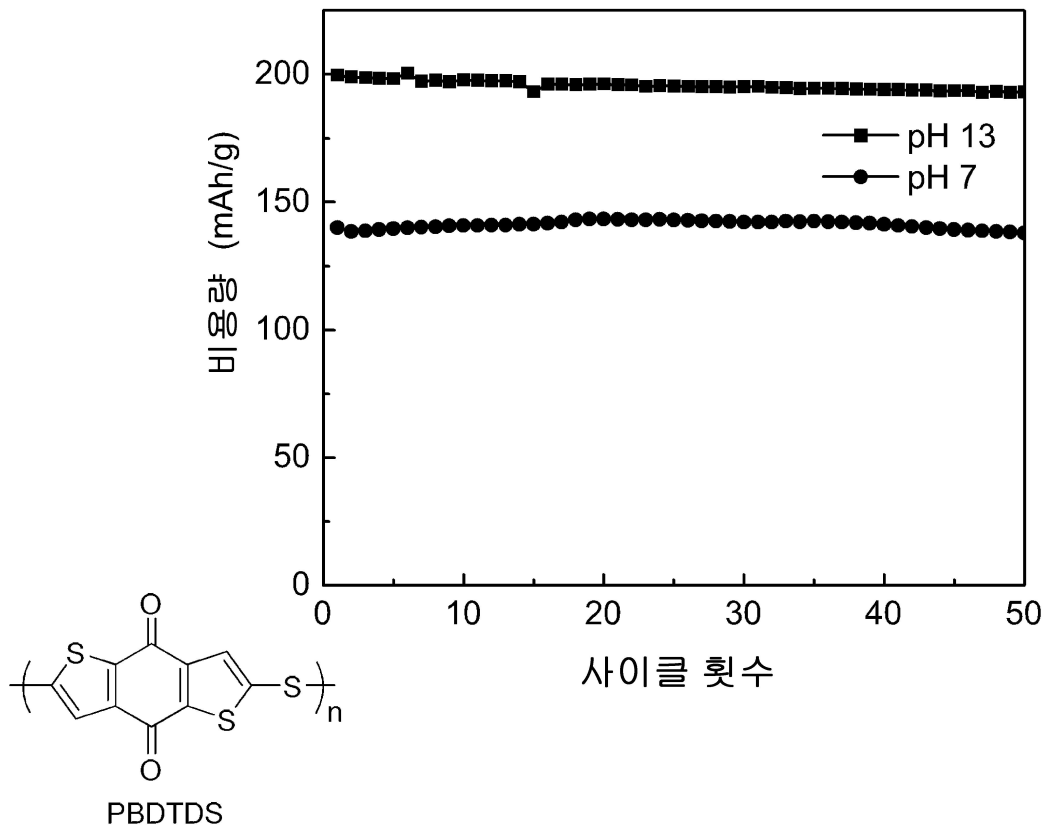
도면14



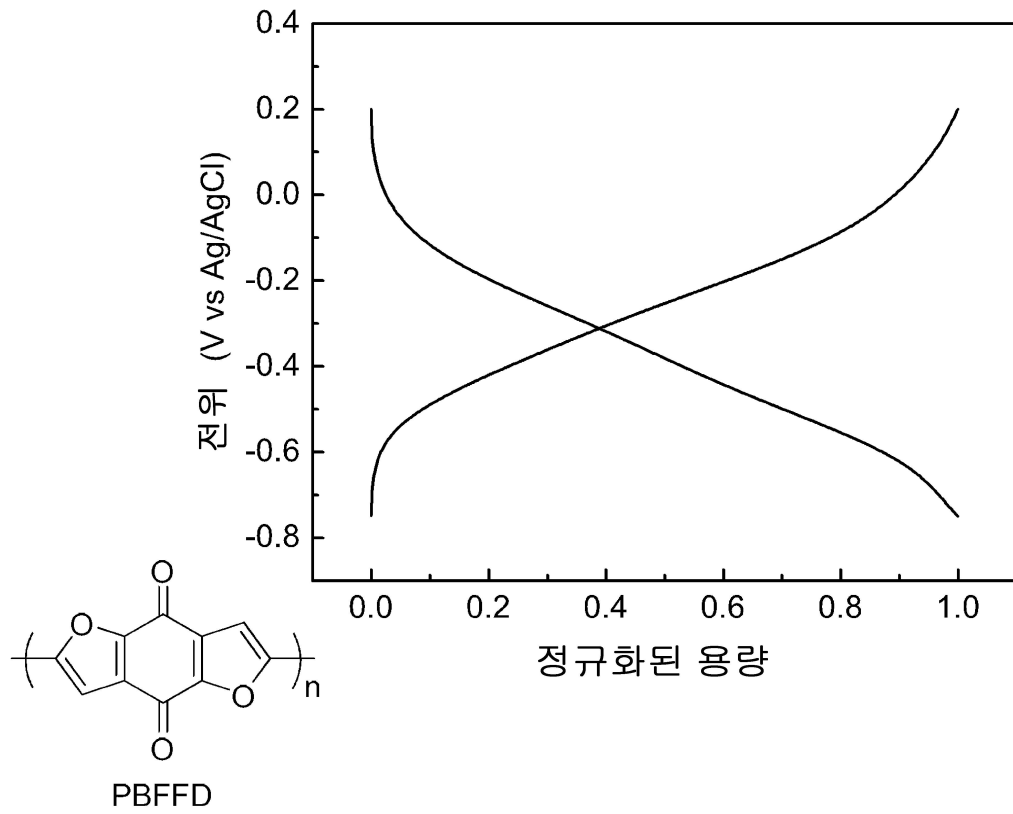
도면15



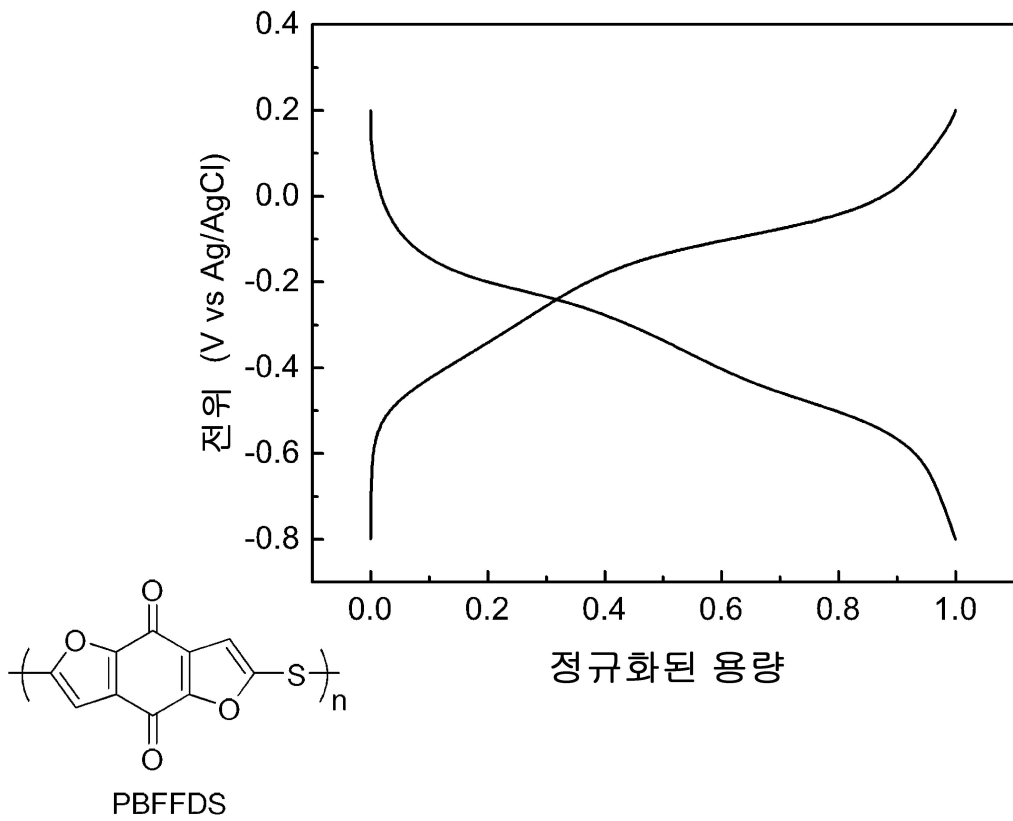
도면16



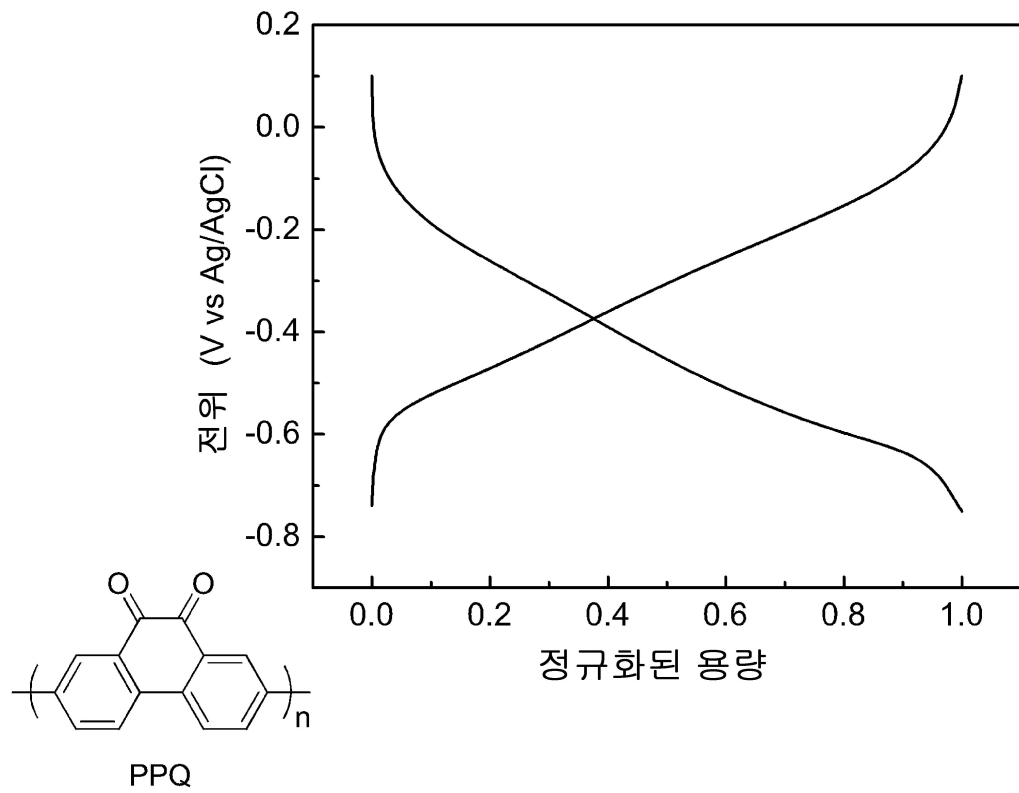
도면17



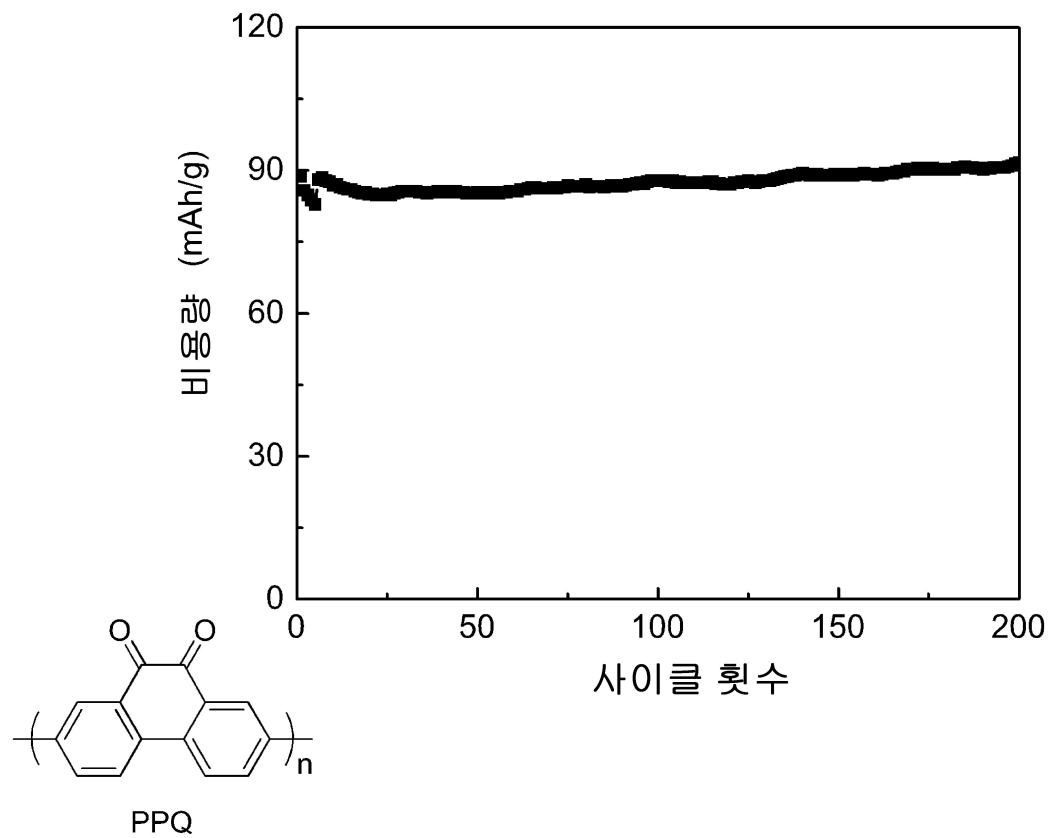
도면18



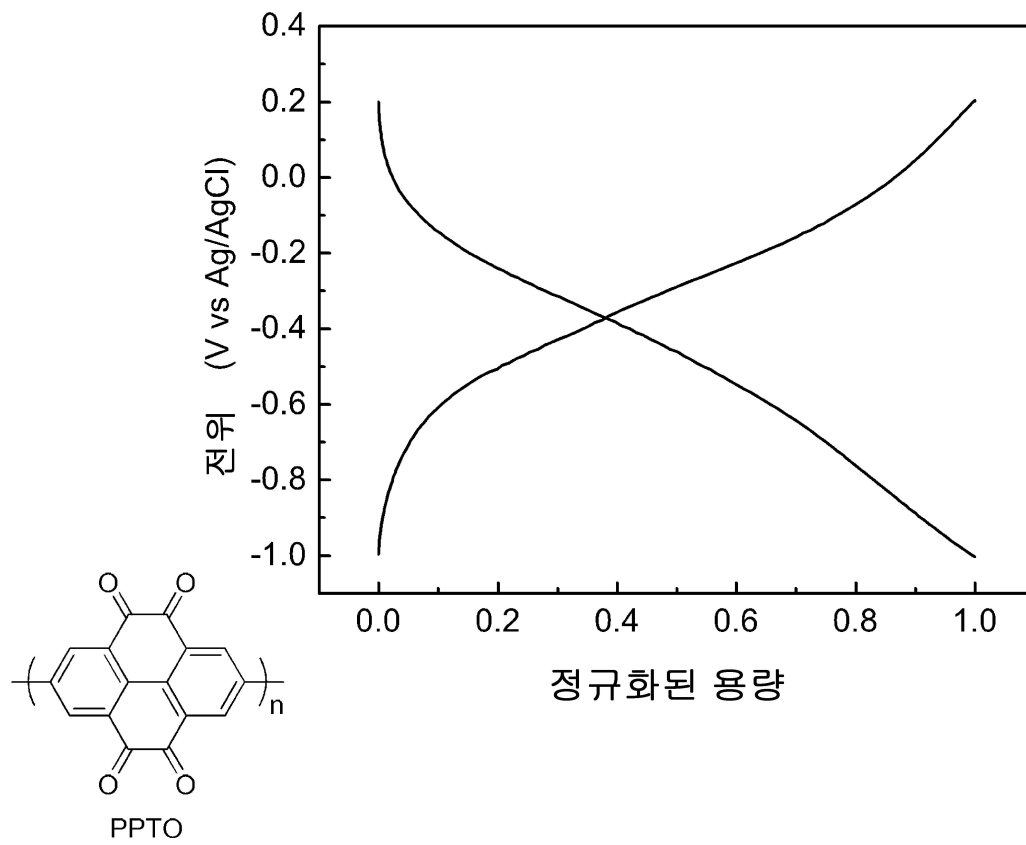
도면19



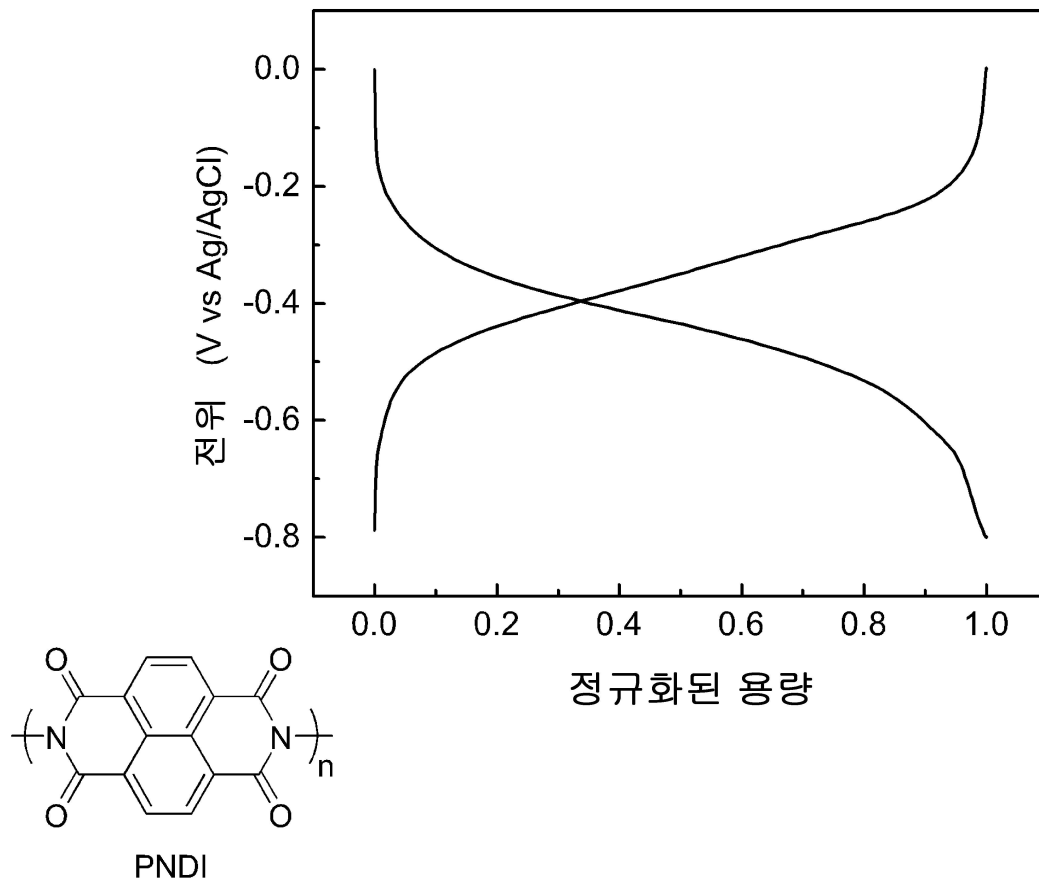
도면20



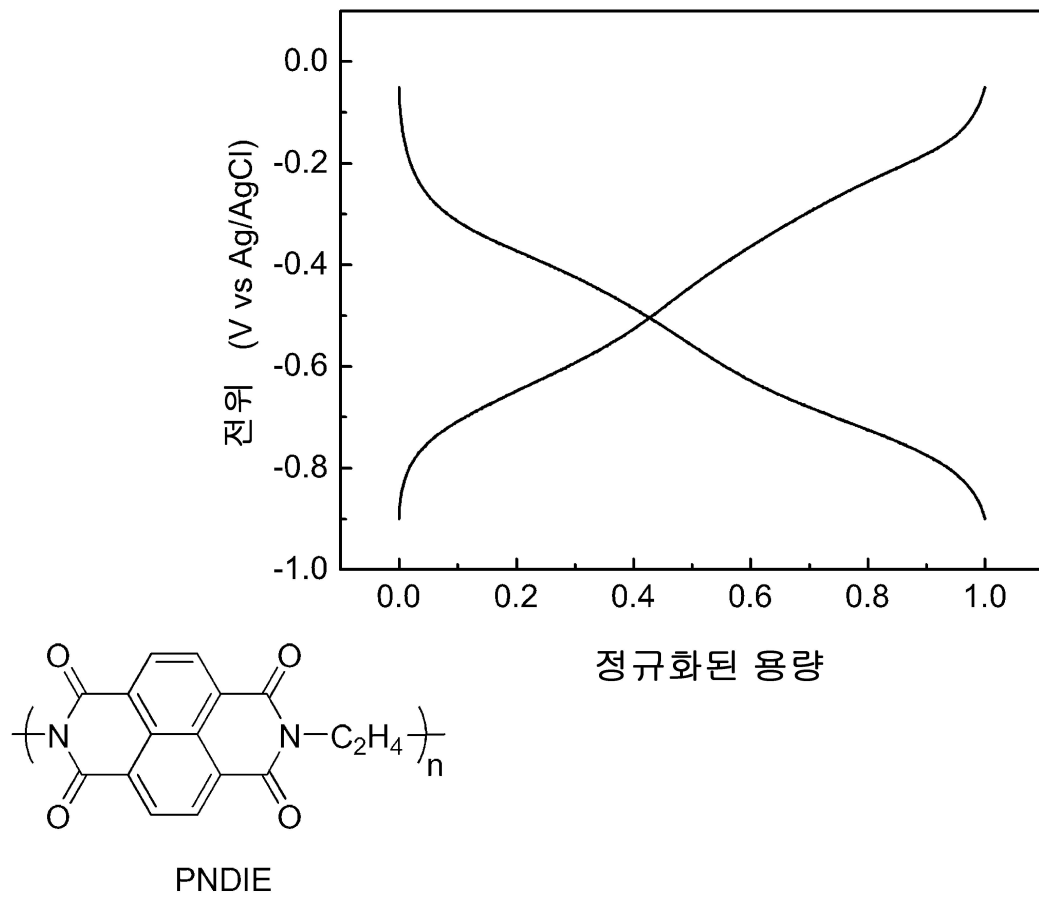
도면21



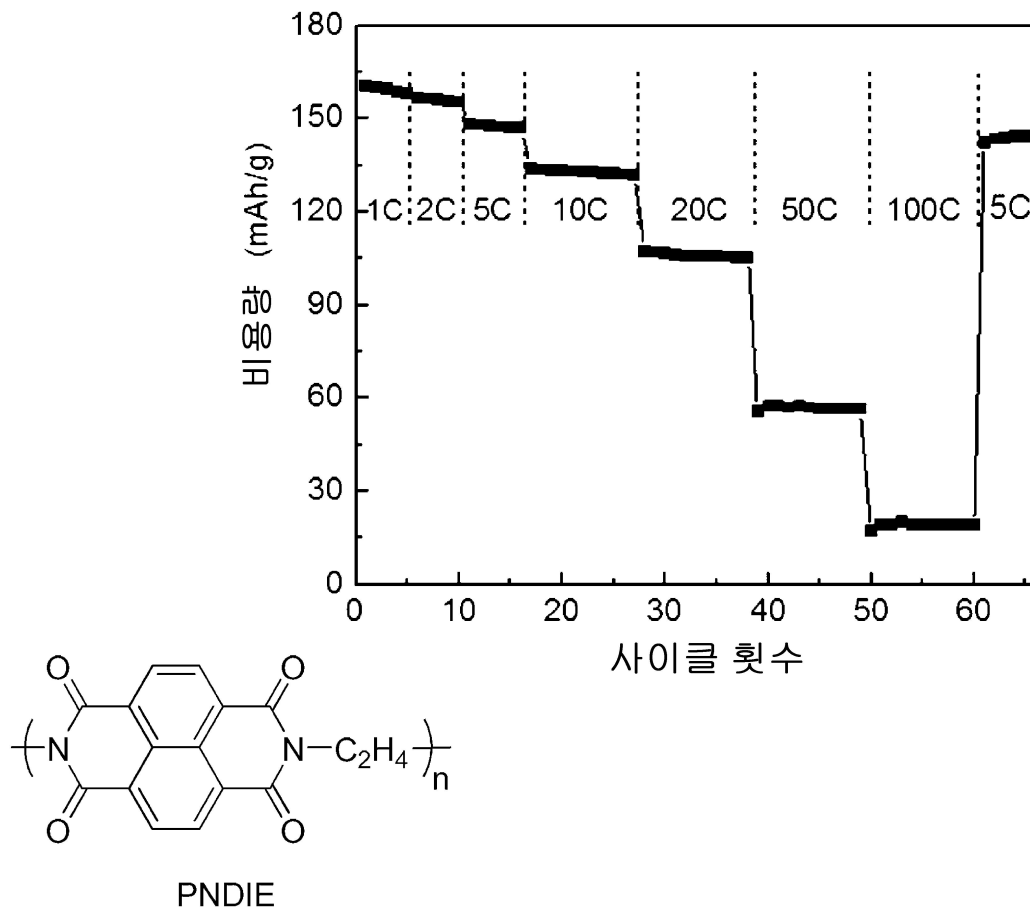
도면22



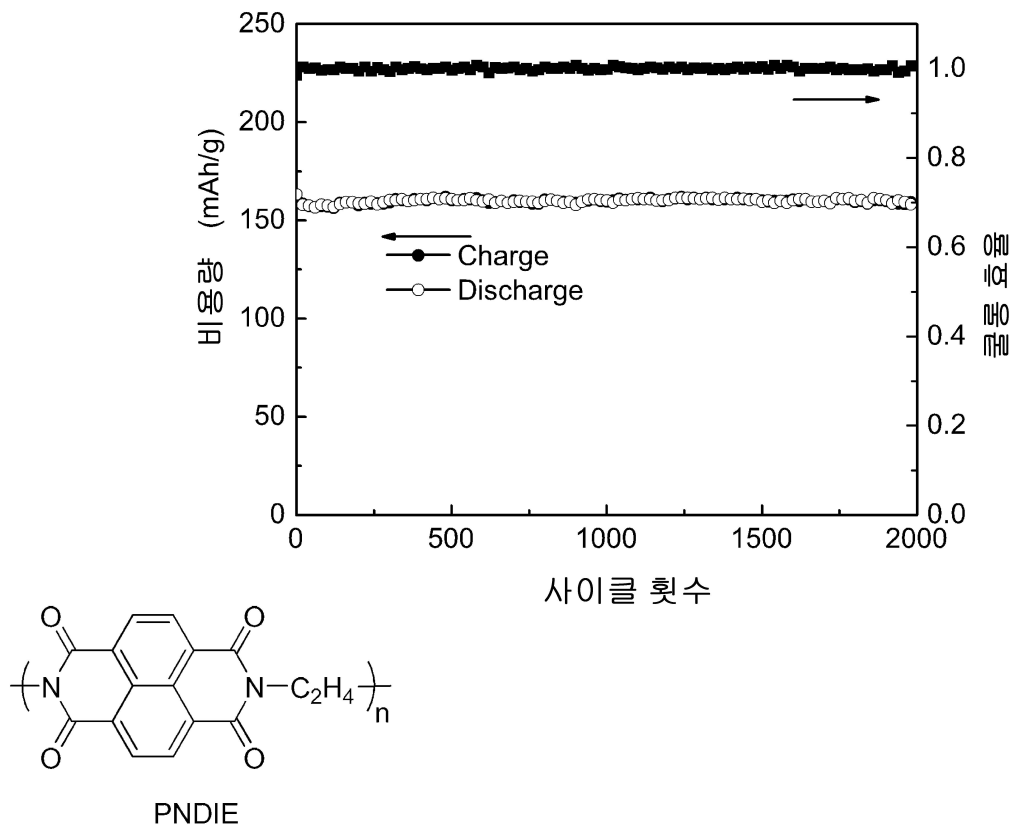
도면23



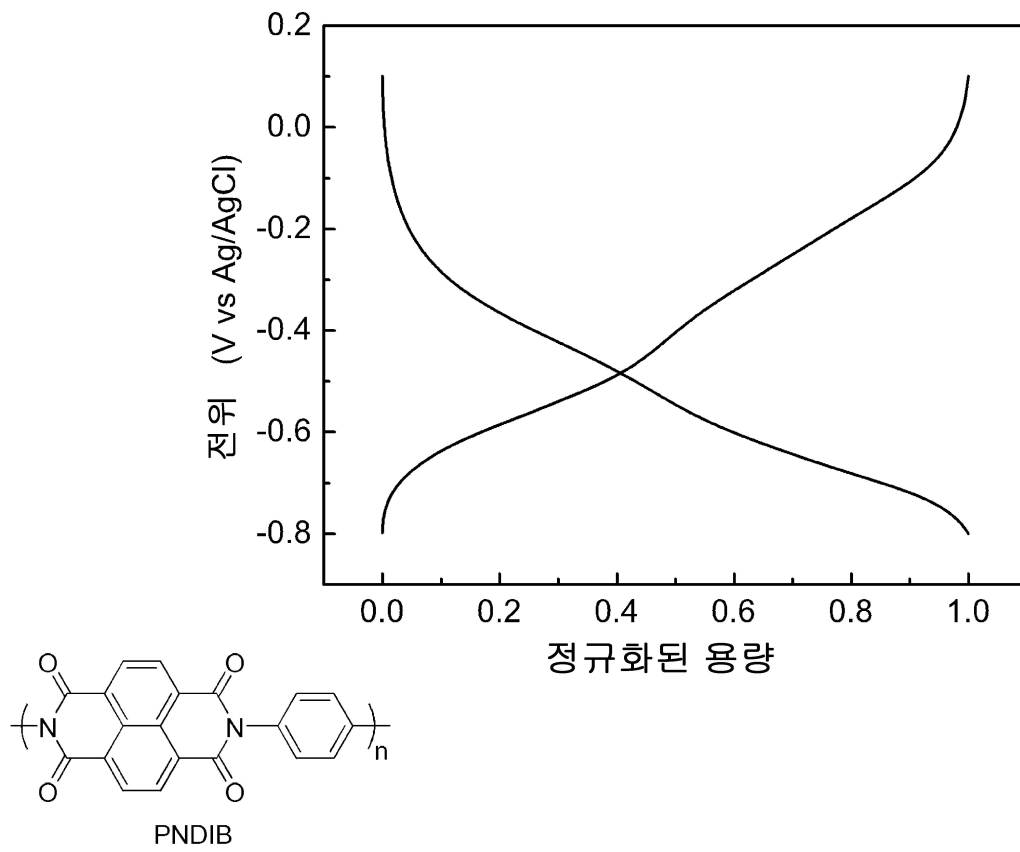
도면24



도면25



도면27



도면28

