

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0023894
(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/96 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/96 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2018-0100379
(22) 출원일자 2018년08월27일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대
학교)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
송경화
경기도 용인시 기흥구 평촌3로 12-1 (동백동)
심상은
인천광역시 연수구 송도문화로28번길 81 (송도동,
송도더샵그린스퀘어) 105동 903호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

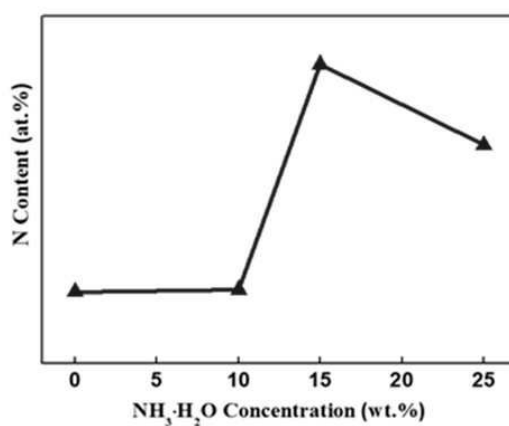
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬-공기 전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬-공기 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬-공기 전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬-공기 전지에 관한 발명으로 보다 상세하게는 리튬-공기 전지의 캐소드에 양극활물질로서 사용되는 그래핀에 관한 발명이다. 본 발명은 환원된 산화 그래핀의 표면에 치환된 아민기(-NH₂)가 포함되되, 환원된 산화 그래핀은 2.00 이상 2.75at% 이하의 질소를 포함할 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 산화 그래핀의 환원에 따른 비표면적 및 기공도의 감소에도 불구하고 리튬-공기 전지의 전기화학적 특성을 향상시키는 양극활물질을 제공할 수 있다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

백성현

서울특별시 양천구 목동서로2길 22 (목동, 한신청
구아파트) 108동 1509호

김민재

경기도 수원시 영통구 동탄원천로915번길 36 (매탄
동, 주공그린빌) 301동 1101호

임동욱

서울특별시 영등포구 도신로29길 28 (영등포동, 영
등포푸르지오) 214동 1301호

장석훈

인천광역시 미추홀구 소성로 40 (학익동, 인하대학
교기숙사) 제3생활관 305호

나은빈

인천광역시 연수구 원인재로 180 (연수동, 연수우
성2차아파트) 207동 2105호

김지은

인천광역시 미추홀구 인하로47번길 83 (용현동)
105호

명세서

청구범위

청구항 1

환원된 산화 그래핀의 표면에 치환된 아민기($-\text{NH}_2$)가 포함되되,

상기 환원된 산화 그래핀은 2.00 이상 2.75at% 이하의 질소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀은 15 내지 25wt%의 암모니아수로부터 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 15 내지 25wt%의 암모니아수는 산화 그래핀 100 중량부를 기준으로 135 내지 225 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량은 상기 산화 그래핀의 질소 함유량 대비 3배 이상인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀은 81.0이상 81.8at% 이하의 탄소 및 15.4 이상 17.0at% 이하의 산소를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 비표면적 또는 기공 총 부피는 산화 그래핀보다 작은 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극활물질.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 메조기공 부피는 산화 그래핀보다 작은 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 비표면적은 96 내지 $412\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 환원된 산화 그래핀의 기공 총 부피는 0.474 내지 $1.76\text{cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 메조기공의 부피는 0.461 내지 $1.74\text{cm}^3/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항의 양극 활물질이 캐소드에 포함된 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬-공기 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬-공기 전지에 관한 발명으로, 보다 상세하게는 리튬-공기 전지의 캐소드에 양극 활물질로서 사용되는 그래핀에 관한 발명이다.

배경 기술

[0003] 리튬-공기 전지는 리튬 산화물의 생성 및 분해를 이용하여 전기 에너지를 생산하는 전지로서 보다 구체적으로 방전 시 $\text{Li}_2\text{O}_2(\text{s})$, $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ 또는 $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 와 같은 리튬 산화물이 생성되고 충전 시 리튬 산화물이 O_2 및 Li^+ 등으로 분해되는 기작으로 작동되는 전지이다. 최근, 리튬-공기 전지는 스마트폰이나 전기자동차에 탑재되는 리튬 이온 전지보다 성능이 좋아 차세대 전지로서 각광받고 있다.

[0004] 리튬-공기 전지의 캐소드에 활물질로서 그래핀을 사용하려는 시도가 있다. 그래핀은 이론적으로 높은 전기전도도 및 표면성질을 나타내지만, 전극에 사용하려는 경우 산화 그래핀의 환원 시 $\pi-\pi$ 재척층(restacking) 응집 현상으로 비표면적 및 기공도가 감소하여 이론적 기대 성능을 구현할 수 없으며, 충방전 시 높은 과전압이 요구된다.

[0005] 한편, 특허문헌 1은 슈퍼커패시터의 전극으로 p-페닐렌디아민이 결합된 환원된 산화 그래핀 복합체를 사용한다. 특허문헌 1은 하이드라진을 이용한 산화 그래핀의 환원 공정을 별도로 요하며, 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 향상시키는 수단으로 p-페닐렌디아민을 환원된 산화 그래핀에 결합시켜 비표면적 및 기공부피를 증가시키는 것에 그친다.

[0006] 비특허문헌 1은 암모니아수를 이용하여 아민기를 치환함과 동시에 산화 그래핀을 환원시키므로 특허문헌 1보다

제조 공정이 단순하다고 볼 수 있다. 하지만, 비특허문헌 1에 보고된 암모니아수 대비 산화 그래핀의 중량비율은 슈퍼커패시터의 특성을 고려한 것이므로 이를 곧바로 리튬-공기 전지의 캐소드의 양극활물질의 제조에 사용할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2018-0016668

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) Linfei Lai et al.. One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties. Carbon. ELSEVIER, 5 April 2011

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 산화 그래핀의 환원에 따른 비표면적 및 기공도의 감소에도 불구하고 리튬-공기 전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 양극활물질의 제조를 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 환원된 산화 그래핀의 표면에 치환된 아민기(-NH₂)가 포함되되, 환원된 산화 그래핀은 2.00 이상 2.75at% 이하의 질소를 포함할 수 있다.

[0013] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀은 15 내지 25wt%의 암모니아수로부터 제조될 수 있다.

[0014] 바람직하게, 15 내지 25wt%의 암모니아수는 산화 그래핀 100 중량부에 대하여 135 내지 225 중량부일 수 있다.

[0015] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량은 산화 그래핀의 질소 함유량 대비 3배 이상일 수 있다.

[0016] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀은 81.0이상 81.8at% 이하의 탄소 및 15.4 이상 17.0at% 이하의 산소를 포함할 수 있다.

[0017] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀의 비표면적 또는 기공 총 부피는 산화 그래핀보다 작을 수 있다.

[0018] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀의 메조기공 부피는 산화 그래핀보다 작을 수 있다.

[0019] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀의 비표면적은 96 내지 412m²/g일 수 있다.

[0020] 바람직하게, 환원된 산화 그래핀의 기공 총 부피는 0.474 내지 1.76cm³/g일 수 있다.

[0021] 바람직하게, 메조기공의 부피는 0.461 내지 1.74cm³/g일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명은 산화 그래핀의 환원에 따른 비표면적 및 기공도의 감소에도 불구하고 리튬-공기 전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 양극활물질을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 암모니아수의 중량비율에 따른 환원된 산화 그래핀 내 질소 함유량을 나타낸다.
- 도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 조성을 비교 분석한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 대한 BET(Brunauer-Emmett-teller) 그래프로서 실시예 1에 대한 질소 기체의 흡탈착 곡선을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 대한 BJT(Barrett-Joyner-Halenda) 그래프로서 실시예 1에 대한 기공 분포 곡선을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 각각을 캐소드의 양극활물질로 사용한 코인셀의 풀 방전 용량을 2.3V 내지 4.5V에서 측정한 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 각각을 캐소드의 양극활물질로 사용한 코인셀을 충방전용량이 1000mAh/g으로 제한된 상태에서 측정한 사이클 횟수를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 다만, 본 발명이 예시적 실시 예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 목적 및 효과는 하기의 설명에 의해서 자연스럽게 이해되거나 보다 분명해 질 수 있으며, 하기의 기재만으로 본 발명의 목적 및 효과가 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 환원된 산화 그래핀의 표면에 치환된 아민기($-NH_2$)가 포함되되, 환원된 산화 그래핀은 2.00 이상 2.75at% 이하의 질소를 포함할 수 있다. 이에 따라, 치환된 아민기 중 비공유전자쌍을 갖는 질소는 환원된 산화 그래핀에 전자주개 그룹(Electron Donating Group)으로서 작용하여 환원된 산화 그래핀의 전기전도도를 증가시킬 수 있음은 물론 리튬이온 전해질과의 상호작용을 향상시킬 수 있다.
- [0028] 도 1은 암모니아수의 중량비율에 따른 환원된 산화 그래핀 내 질소 함유량을 나타낸다. 도 1을 참조하면, 환원된 산화 그래핀은 15 내지 25wt%의 암모니아수로부터 제조될 수 있다.
- [0029] 10wt%의 암모니아수로부터 제조된 환원된 산화 그래핀 내 질소함유량이 현저히 적으며 실질적으로 환원되지 않은 산화 그래핀의 질소 함유량과 동일하다 볼 수 있으므로 리튬-공기 전지의 전기전도도를 향상시키는데 한계가 있다. 따라서, 11.1wt% 이상의 암모니아수를 사용하는 것이 바람직하며, 15wt% 이상의 암모니아수를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0030] 25wt%를 초과하는 암모니아수로부터 제조된 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량은 실질적으로 25wt%의 암모니아수로부터 제조된 환원된 산화 그래핀의 질소함유량과 동일하므로 산화 그래핀을 환원시키는데 25wt% 이하의 암모니아수를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 15 내지 25wt%의 암모니아수는 산화 그래핀 100 중량부를 기준으로 135 내지 225 중량부이다.
- [0031] 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량은 산화 그래핀의 질소 함유량 대비 3배 이상일 수 있다. 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량이 3배 미만인 경우, 환원된 산화 그래핀의 비표면적 감소에 따른 활성영역이 현저하게 감소하며 개질되는 아민량이 적어 전지 특성 예를 들어 충방전용량 및 사이클 횟수가 현저히 저하되기 때문이다.
- [0032] 한편, 본 발명의 환원된 산화 그래핀은 81.0이상 81.8at% 이하의 탄소 및 15.4 이상 17.0at% 이하의 산소를 포함할 수 있다.
- [0033] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0034] 실시예 1
- [0035] 100mg의 산화 그래핀을 40ml의 에틸렌글리콜 용매에 첨가하고 초음파 분산 장치를 이용해 산화 그래핀을 분산시킨 후, 1ml의 암모니아수를 첨가하였다. 첨가된 산화 그래핀은 Angstrom Materials 社의 N002-PDE의 산화 그래

핀 파우더를 사용하였으며 암모니아수는 질소 함유량이 15wt%인 암모니아수를 제조하여 사용하였다. 암모니아수의 중량부는 산화 그래핀 100중량부에 대하여 135중량부에 해당한다. 이후, 용액을 테플론 라이너에 옮겨 오토 클레이브 반응기(사용모델: SH-FU-27MG) 안에서 180°C에서 10시간 동안 열수화 반응을 진행하였다. 그리고 용액을 원심분리하여(모델: MF550) 환원된 산화 그래핀을 추출한 후 증류수로 세척하였다. 마지막으로 추출된 환원된 산화 그래핀을 60°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0036] 실시예 2

[0037] 암모니아수로 질소 함유량이 25wt%인 암모니아수를 사용한 것 이외에 실시예 1과 동일하게 환원된 산화 그래핀을 제조하였다. 실시예 2의 암모니아수의 중량부는 산화 그래핀 100중량부에 대하여 225중량부에 해당한다.

[0038] 비교예 1

[0039] 실시예 1 및 실시예 2의 환원된 산화 그래핀을 제조하기 위하여 사용된 Angstrom Materials 社의 N002-PDE의 산화 그래핀 파우더를 비교예 1로 한다.

[0040] 도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 조성을 비교 분석한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 도면이며, 표 1은 도 2에 나타난 각 조성을 정리한 것이다.

표 1

구분	질소(at%)	탄소(at%)	산소(at%)
실시예 1	2.75	81.8	15.4
실시예 2	2.00	81.0	17.0
비교예 1	0.660	83.2	16.1

[0042] 도 2 및 표 1를 참조하면, 실시예 1은 질소 2.75at%, 탄소 81.8at% 및 산소 15.4at%를 포함하며, 실시예 2는 질소 2.00at%, 탄소 81.0at% 및 산소 17.0at%를 포함하며, 비교예 1은 질소 0.660at%, 탄소 83.2at% 및 산소 16.1at%를 포함한다.

[0043] 비교예 1 및 실시예 2에 질소가 각각 0.660at% 및 2.00at% 포함되므로 비교예 1에 대비하여 실시예 2에 질소 원자가 약 3.03 배 포함되며, 비교예 1 및 실시예 1을 비교하면 실시예 1에 2.75at% 질소가 포함되므로 비교예 1에 대비하여 실시예 1에 질소 원자가 약 4.14 배 포함되는 것을 알 수 있다. 따라서, 환원된 산화 그래핀의 질소 함유량은 산화 그래핀의 질소 함유량 대비 적어도 3배 이상인 것을 알 수 있다.

[0044] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 대한 BET 그래프로서 실시예 1에 대한 질소 기체의 흡탈착 곡선을 나타낸다. 도 4는 본 발명의 실시예 1에 대한 BJT(Barrett-Joyner-Halenda) 그래프로서 실시예 1에 대한 기공 분포 곡선을 나타낸다. 표 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 비표면적, 기공 총 부피, 메조기공 부피를 BET법 및 BJT법으로 계산한 것을 나타내는 표이다.

표 2

구분	비표면적 (m^2/g)	기공 총 부피 (cm^3/g)	메조기공 부피 (cm^3/g)	마이크로 기공 부피(cm^3/g)
실시예 1	412	1.76	1.74	0.018
실시예 2	96.0	0.474	0.461	0.005
비교예 1	530	4.446	4.44	0.006

[0046] 도 3, 도 4 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2의 비표면적은 각각 $412\text{m}^2/\text{g}$ $96.0\text{m}^2/\text{g}$ 로 비교예 1의 비표면적 $530\text{m}^2/\text{g}$ 보다 작으며, 실시예 1 및 2의 기공 총 부피가 각각 $1.76\text{cm}^3/\text{g}$ 및 $0.474\text{cm}^3/\text{g}$ 으로 비교예 1의 총 기공 부피 $4.446\text{cm}^3/\text{g}$ 보다 작은 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 및 2는 메조기공 부피를 각각 $1.74\text{cm}^3/\text{g}$ 및 $0.461\text{cm}^3/\text{g}$ 을 가지나 비교예 1의 $4.44\text{cm}^3/\text{g}$ 보다 작은 것을 알 수 있다. 이를 통해, 산화 그래핀을 암모니아수로 환원하는 경우 환원된 산화 그래핀의 비표면적, 총 기공 부피 및 메조기공 부피는 감소하는 것을 알 수 있다.

[0047] 이하, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 조성범위 특히 질소 함유량을 리튬-공기 전지의 전기특성과 관련하여 상세히 설명한다. 이에 앞서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 환원된 산화 그래핀 및 산화 그래핀을 리튬-공기 전지의 캐소드로 제작하는 과정 및 이를 포함하는 코인셀(리튬-공기 전지)의 제작과정을 설명한다.

[0048] 리튬-공기 전지의 캐소드 제작에 박막법(Film Method)을 사용하였다. 실시예 1 및 실시예 2의 환원된 산화 그래핀 및 비교예 1의 산화 그래핀 각각을 PTFE (Polytetrafluoroethylene, Binder)와 4:1 중량비율(wt%)로 혼합하고 혼합한 샘플을 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이 되도록 밀링(Milling)하였다. 그리고 프레스로 혼합 샘플에 압력을 가하여 GDL(Current Collector, Sigaret 10 BC 社)에 적층하였다.

[0049] 코인셀은 CR2032 타입으로 제조하였다. 애노드로 1.2cm의 Li포일을 사용하였고, 전해질은 $160\mu\text{l}$ 의 LiPF_6 (TEGDME)를 사용하였고, 분리막으로 Whatman GF/B를 사용하였다.

[0050] 도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 각각을 캐소드의 양극활물질로 사용한 코인셀의 풀 방전 용량을 2.3V 내지 4.5V에서 측정한 그래프이다. 도 6은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 각각을 캐소드의 양극활물질로 사용한 코인셀의 충방전용량이 1000mAh/g으로 제한된 상태에서 측정한 사이클 횟수를 나타낸다. 표 3은 도 5 및 도 6에서 측정된 각 코인셀의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수를 나타낸다.

표 3

구분	풀 방전 용량 (mAh/g)	사이클 횟수
실시예 1	19,789	27
실시예 2	17,421	20
비교예 1	15,794	17

[0052] 도 5, 도 6 및 표 3을 참조하면, 실시예 1의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수는 각각 19789mAh/g 및 27회로 비교예 1의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수 15794mAh/g 및 17회보다 높게 측정되었다. 구체적으로, 실시예 1의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수는 비교예 1보다 각각 25.3% 및 58.8% 증가되었다. 실시예 1 및 비교예 1의 비교를 통해 아민기의 전자 주개 효과로 그래핀에 전달되는 아민기의 비공유전자쌍이 그래핀의 전기적 활성을 증가시켰음을 확인할 수 있다.

[0053] 실시예 2의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수는 각각 17,421mAh/g 및 20회로 비교예 1의 풀 방전 용량 및 사이클 횟수보다 각각 10.3% 및 17.6% 증가되었다. 실시예 2 및 비교예 1의 비교를 통해서도 아민기의 전자 주개 효과를 확인할 수 있다.

[0054] 실시예 1 및 실시예 2를 비교하면, 15wt%의 암모니아수로 제조된 실시예 1이 25wt%의 암모니아수로 제조된 실시예 2보다 더 나은 풀 방전 용량 및 사이클 횟수가 나타났다. 이는 비표면적 및 아민 개질량과 전지 성능의 상관관계에 기초한다.

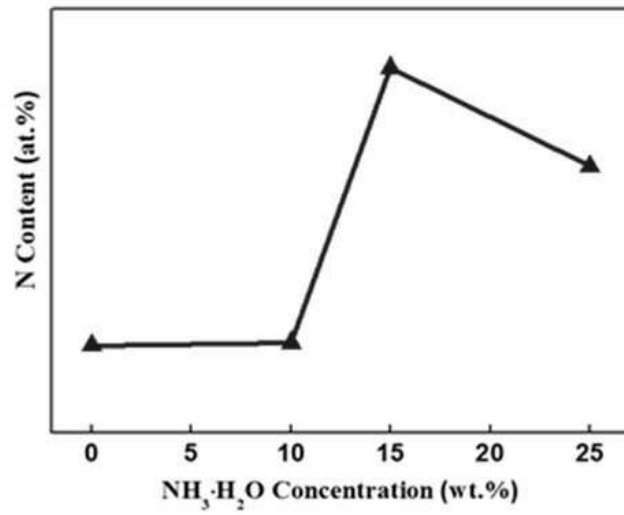
[0055] 실시예 2의 비표면적은 실시예 1의 비표면적보다 현저하게 감소되었으며 이는 곧 캐소드 내에서의 활성영역 또한 현저히 감소되었음을 의미한다. 이에 따라, 풀 방전 용량이 감소되는 것이며, 충방전이 반복되는 경우 동일한 양의 리튬산화물이 생성되더라도 충전시 분해되지 않은 리튬산화물이 캐소드 내 기공을 막아 상대적으로 넓은 표면적을 가진 실시예 1보다 활성이 짧은 시간 내 저하되므로 사이클 횟수가 감소하는 현상이 나타나는 것이다.

[0056] 25wt%의 암모니아수를 첨가하여 제작된 실시예 2의 아민 개질량이 15wt%의 암모니아수를 첨가하여 제작된 실시예 1의 아민 개질량보다 적으므로 개질된 아민에 의한 전자주개 효과가 감소함에 따라 전기화학적 활성이 감소되므로 전지 성능 또한 저하되는 것이다.

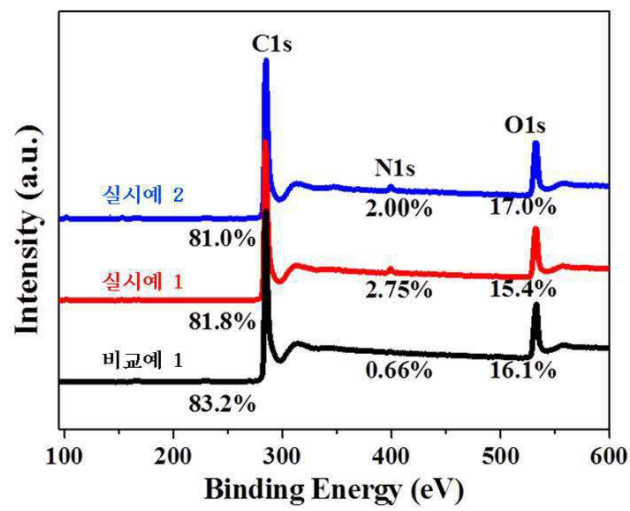
[0057] 이상에서 대표적인 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상술한 실시예에 대하여 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 변형이 가능함을 이해할 것이다. 그러므로 본 발명의 권리범위는 설명한 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 특허청구범위와 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태에 의하여 정해져야 한다.

도면

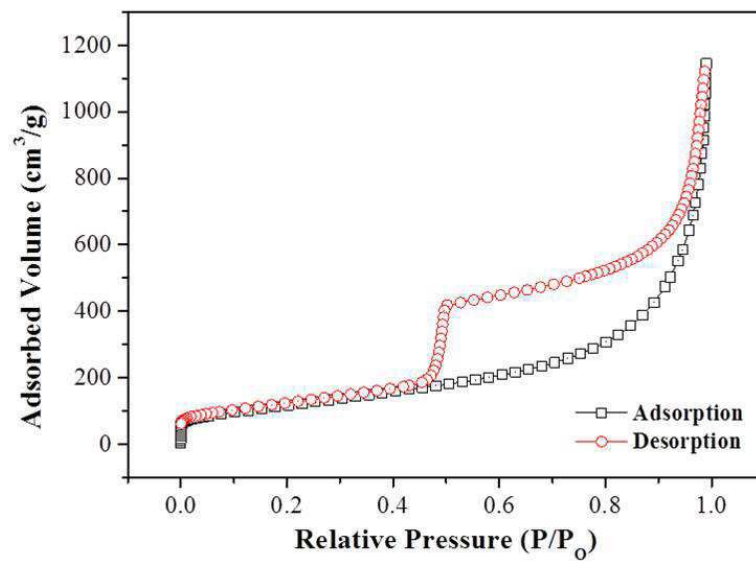
도면1



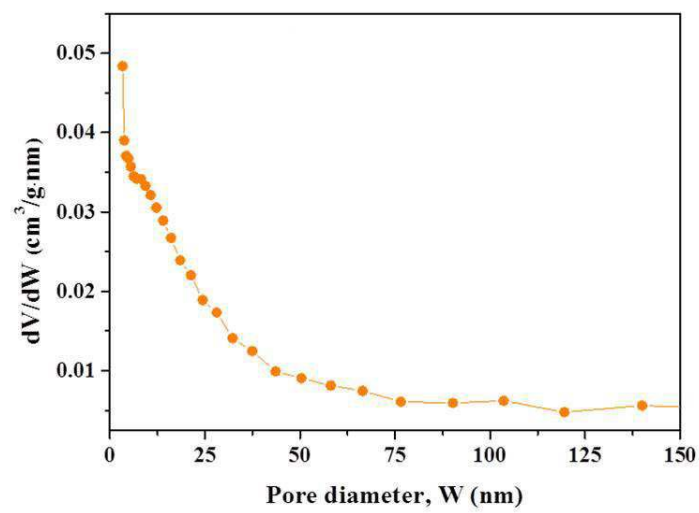
도면2



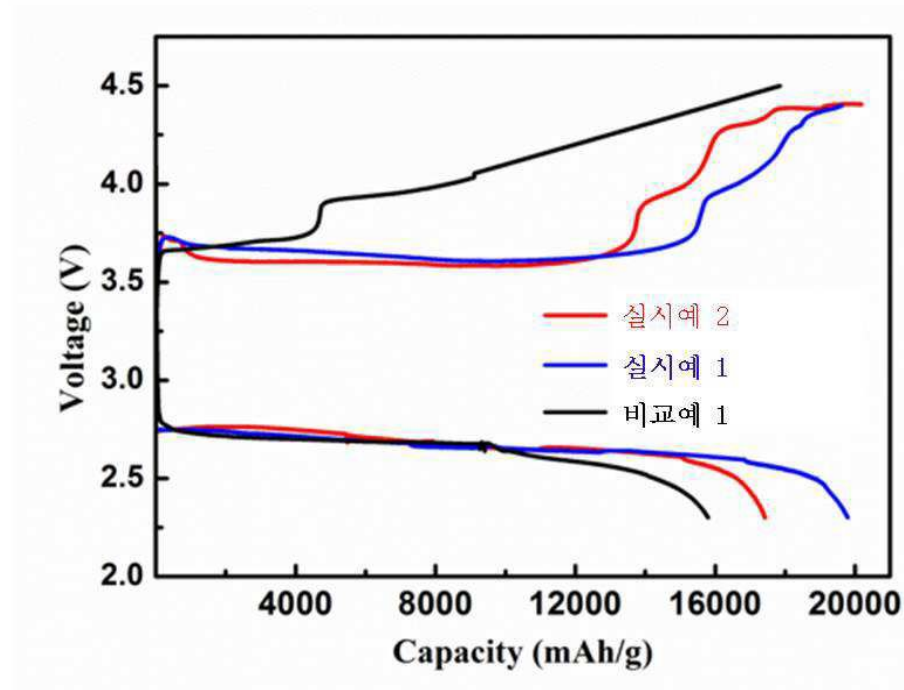
도면3



도면4



도면5



도면6

