



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0111017
(43) 공개일자 2022년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2015.01) C01G 49/00 (2006.01)
C01G 49/14 (2006.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/5825 (2013.01)
C01G 49/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0014128

(22) 출원일자 2021년02월01일

심사청구일자 2021년02월01일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김중순

서울특별시 용산구 백범로90길 74, 103동 1006호
(문배동, 이안용산)

강정민

서울특별시 노원구 동일로178길 53 하나플러스
903호

(74) 대리인

특허법인이상

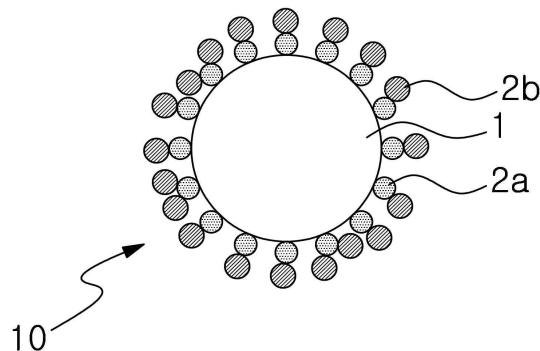
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지

(57) 요약

본 발명은 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 포타슘이온 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ 화합물을 포함하는 양극 활물질은 능면체 결정구조를 가지므로, K^+ 이온이 삽입/탈리될 수 있는 공간을 함유하고, 나노크기를 가짐으로써 K^+ 이온 확산 경로의 거리가 짧으므로 전도성이 향상되어 포타슘이온 이차전지용 양극활물질로서 유용하게 사용될 수 있다. 특히, $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3/\text{C}$ 복합체의 형태는 코어인 $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ 표면에 부착된 전도성 카본에 의해 전도성이 극대화 되고, 충방전시 부피 팽창이 억제되어, 포타슘이온 이차전지에서 양극활물질로 사용시 높은 용량과, 작동 전압, 충방전시 우수한 용량 유지율 등의 우수한 전기화학 성능을 나타내므로, 포타슘이온 이차전지용 양극활물질로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01G 49/14 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711119676
과제번호	2020M2D8A2070870
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	방사선고부가신소재개발(R&D)
연구과제명	에너지 저장 소자 성능향상 요인 규명을 위한 첨단고도분석 기반 메커니즘 해석
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2020.04.17 ~ 2020.12.31

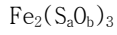
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 포타슘 이온전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 부착된 전도성 카본 입자들을 더 포함하는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질은 입자 직경이 1 내지 999 nm의 나노 입자인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 는 능면체(rhombohedral) 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 S_aO_b 는 -2의 전하를 갖는 황 산소산음이온(sulfur oxyanions)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 황 산소산음이온은 SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), SO_3^{2-} (sulfite), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate), $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (dithionite), $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (disulfite), $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (dithionate), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (disulfate), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxydisulfate) 또는 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetrathionate)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 전도성 카본은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 전도성 카본은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 비정질 카본층; 및 상기 비정질 카본층 상에 코팅된 결정질 카본층을

포함하는 이중층 이상의 다중층을 형성하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그라파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 탄소벽이 2~10개인 소수벽 탄소나노튜브, 및 탄소벽이 10개 초과인 다중벽 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전도성 카본의 함량은 전체 양극 활물질 100 중량부에 대하여 30 중량부 미만인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 전도성 카본의 함량은 전체 양극 활물질 100 중량부에 대하여 비정질 카본 10 중량부 이상 20 중량부 미만, 및 결정질 카본 0 중량부 초과 10 중량부 이하를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 13

$\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)을 제조하는 단계; 및

$\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 와 전도성 카본을 혼합하여 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계를 포함하는, 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전도성 카본은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계는

$\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)와 비정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜, $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 의 표면에 비정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체를 제조하는 단계; 및

상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체와 결정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 상기 비정질 카본 입자 표면에 결정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그라파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.

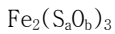
청구항 17

상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질이 도포된 양극;

상기 양극과 대향하여 위치하는 포타슘 음극; 및

상기 음극 및 상기 양극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 포타슘이온 이차전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수이다.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 양극 활물질은 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 부착된 전도성 카본 입자들을 더 포함하는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체인 것을 특징으로 하는 포타슘이온 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 전도성 카본은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 비정질 카본층; 및 상기 비정질 카본층 상에 코팅된 결정질 카본층을 포함하는 이중층 이상의 다중층을 형성하는 것을 특징으로 하는 포타슘이온 이차전지.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 포타슘이온 이차전지 내에서 충방전시, 양극 활물질은 전해질 내의 포타슘 이온과 반응하여 $\text{K}_x\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이 때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수, $0 < x \leq 2$ 임)를 형성하는 것을 특징으로 하는 포타슘이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 포타슘이온 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고비용의 리튬이온 이차전지를 대체하기 위하여 세계적으로 지속적인 연구가 진행되고 있는 가운데, 포타슘(K)을 이용한 포타슘이온 이차전지 개발이 가장 주목 받고 있다.

[0003] 포타슘이온 이차전지는 리튬이온 대비 낮은 가격대를 형성할 뿐 아니라, 리튬과 비교했을 때 포타슘은 리튬과 비슷한 작용 메커니즘을 지니고 있어, 기존의 리튬이온 이차전지시장에 쉽게 적용가능하다. 또한, 포타슘은 표준 산화환원준위(-2.93 V vs. SHE)가 리튬(-3.04 V vs. SHE)과 매우 유사하다는 장점을 지닌다. 하지만, 포타슘은 리튬대비 이온 반경이 커서 지속적인 상 전이시 리튬대비 큰 부피변화를 동반하며, 낮은 작동전압을 지니고 있어 표준환원전위 또한 낮은 문제점이 남아있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2008-0053803호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 신규한 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극과 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명의 일 측면은 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질을 제공한다. 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$

[0011] (상기 화학식 1에서, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수이다.)

[0012] 상기 양극 활물질은 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 부착된 전도성 카본 입자들을 더 포함하는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체인 것일 수 있다.

[0013] 상기 양극 활물질은 입자 직경이 1 내지 999 nm의 나노 입자일 수 있다.

[0014] 상기 양극 활물질은 능면체(rhombohedral) 결정구조를 가질 수 있다.

[0015] 상기 S_aO_b 는 -2의 전하를 갖는 황 산소산음이온(sulfur oxyanions)일 수 있다.

[0016] 상기 황 산소산음이온은 SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), SO_3^{2-} (sulfite), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate), $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ (dithionite), $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (disulfite), $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (dithionate), $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (disulfate), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxydisulfate) 또는 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetrathionate)일 수 있다.

[0017] 상기 전도성 카본은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0018] 상기 전도성 카본은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 비정질 카본층; 및 상기 비정질 카본층 상에 코팅된 결정질 카본층을 포함하는 이중층 이상의 다중층을 형성할 수 있다.

[0019] 상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그라파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0020] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 탄소벽이 2~10개인 소수벽 탄소나노튜브, 및 탄소벽이 10개 초과인 다중벽 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0021] 상기 전도성 카본의 함량은 전체 양극 활물질 100 중량부에 대하여 30 중량부 미만일 수 있다.

[0022] 상기 전도성 카본의 함량은 전체 양극 활물질 100 중량부에 대하여 비정질 카본 10 중량부 이상 20 중량부 미만, 및 결정질 카본 0 중량부 초과 10 중량부 이하를 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 측면은 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공한다. 상기 양극 활물질의 제조방법은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)을 제조하는 단계; 및 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 와 전도성 카본을 혼합하여 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 전도성 카본은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

- [0025] 상기 전도성 탄소의 함량은 전체 양극 활물질의 중량에 대하여 30 중량부 미만일 수 있다.
- [0026] 상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)와 비정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜, $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 의 표면에 비정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체를 제조하는 단계; 및 상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체와 결정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 상기 비정질 카본 입자 표면에 결정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그라파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 또 다른 측면은 상기 양극 활물질을 포함하는 포타슘이온 이차전지를 제공한다. 상기 포타슘이온 이차전지는 상기 양극 활물질이 도포된 양극; 상기 양극과 대향하여 위치하는 포타슘 음극; 및 상기 음극 및 상기 양극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 양극 활물질은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 부착된 전도성 카본 입자들을 더 포함하는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체일 수 있다.
- [0030] 상기 전도성 카본은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 비정질 카본층; 및 상기 비정질 카본층 상에 코팅된 결정질 카본층을 포함하는 이중층 이상의 다중층을 형성할 수 있다.
- [0031] 상기 포타슘이온 이차전지 내에서 충방전시, 상기 양극 활물질은 전해질 내의 포타슘 이온과 반응하여 $\text{K}_x\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수, $0 < x \leq 2$ 임)를 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 화합물을 포함하는 양극 활물질은 Fe를 기반으로 하고, 구조 내 전기음성도가 높은 S-O 결합을 포함하는 다중음이온을 사용함으로써 높은 산화-환원 전위를 가질 수 있다. 또한, 능면체 결정구조를 가지므로, K^+ 이온이 삽입/탈리될 수 있는 공간을 함유하고, 나노크기를 가짐으로써 K^+ 이온 확산 경로의 거리가 짧으므로 전도성이 향상되어 포타슘이온 이차전지용 양극활물질로서 유용하게 사용될 수 있다. 특히, $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체의 형태는 코어인 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면에 부착된 전도성 카본에 의해 전도성이 극대화 되고, 충방전시 부피 팽창이 억제되어, 포타슘이온 이차전지에서 양극활물질로 사용시 높은 용량과, 작동 전압, 충방전시 우수한 용량 유지율 등의 우수한 전기화학 성능을 나타내므로, 포타슘이온 이차전지용 양극활물질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 양극 활물질의 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 X선 회절 분석(XRD) 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진 및 이에 대응하는 Fe, S 및 O 원소의 에너지 분산 분광계(EDS)-맵핑을 나타낸다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 (a)결정 구조, 및 (b) 결정 구조 내의 가능한 K^+ 이온 위치 및 확산 경로를 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 K^+ 이온 함량에 대한 형성 에너지의 함수로 나

타넨 Convex-hull 플롯이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 실험적 및 이론적 전압 곡선을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 전압-용량 그래프이다.

도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 전압-용량 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서 충방전 사이클에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서 충방전 사이클에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 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.

[0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0038] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0040] 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질

[0041] 본 발명의 일 측면은 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 포타슘이온 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0043] [화학식 1]

[0044] $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$

[0045] 상기 화학식 1에서,

[0046] a는 1 내지 5의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 1, 2, 3 또는 4일 수 있다.

[0047] b는 2 내지 9의 정수일 수 있으며, 일 예로서, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8일 수 있다.

- [0048] S_xO_y 는 황 산소산음이온(sulfur oxyanions)으로, -2의 전하를 갖는 음이온일 수 있다. 일 예로서, SO_3^{2-} (sulfite), SO_4^{2-} (sulfate), $S_2O_3^{2-}$ (thiosulfate), $S_2O_4^{2-}$ (dithionite), $S_2O_5^{2-}$ (disulfite), $S_2O_6^{2-}$ (dithionate), $S_2O_7^{2-}$ (disulfate), $S_2O_8^{2-}$ (peroxydisulfate), $S_4O_6^{2-}$ (tetrathionate)일 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 상기 양극 활물질은 $Fe_2(SO_4)_3$ 을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 양극 활물질은 Fe를 함유함으로써, 다른 전이금속 기반 화합물에 비해 표준 형성 엔탈피의 음의 값이 적어 더 높은 산화-환원 전위를 달성할 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질은 전기음성도가 높은 다중음이온인 S를 함유하고, 구조 내에 S-O 결합에 의한 유도 효과에 의해 높은 산화-환원 전위를 가질 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질은 일반적인 전이 금속 화합물에 비해 높은 작동 전압을 나타낼 수 있다.
- [0051] 상기 양극 활물질은 나노 크기인 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 입자 직경이 수 내지 수백 나노미터 크기의 나노 입자일 수 있다. 더욱 구체적으로는 입자 직경이 1 내지 999 nm, 일례로서 5 내지 500 nm, 더 구체적으로는 10 내지 100 nm일 수 있다. 이러한 나노 크기로 인해 이온 확산 경로(ion diffusion path)의 거리가 짧으므로 전도성이 향상될 수 있다.
- [0053] 상기 양극 활물질은 $Fe_2(S_aO_b)_3$ 표면 상에 부착된 전도성 카본 입자들을 더 포함하여 $Fe_2(S_aO_b)_3/C$ 복합체의 형태를 가질 수 있다.
- [0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 모식도이다.
- [0055] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질(10)은 코어로서 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$; 및 상기 코어 표면에 부착된 전도성 카본 입자들(2)을 포함할 수 있다.
- [0056] 코어로서 상기 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 는 전체 양극활물질(코어+전도성 카본)을 100 중량부로 할 때, 80 중량부 이상 100 중량부 미만인 것이 바람직하다. 만일, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전지 성능이 발휘되지 않는 문제가 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 양극 활물질(10)에 있어서, 상기 전도성 카본 입자(2)들은 상기 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 의 표면 상에 부착되어 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 의 표면에 전도도를 부여하고, 충방전시 활물질의 부피 팽창을 완화시키는 역할을 한다.
- [0059] 이때, 상기 전도성 카본 입자들은 상기 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 의 표면을 전부 감싸는 형태로 부착되어 코팅될 수도 있고, 표면 일부에만 부착될 수도 있다.
- [0060] 상기 전도성 카본 입자들(2)은 상기 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 표면에 부착되어 $Fe_2(S_aO_b)_3/C$ 복합체(10)를 형성하며, 형성된 $Fe_2(S_aO_b)_3/C$ 복합체의 입자 직경은 1 내지 999 nm, 일례로서 5 내지 500 nm, 더 구체적으로는 10 내지 100 nm일 수 있다. 이러한 나노 크기로 인해 이온 확산 경로(ion diffusion path)의 거리가 짧으므로 전도성이 향상될 수 있다.
- [0061] 이때, 사용되는 전도성 카본(2)은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0063] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 양극 활물질의 모식도이다.
- [0064] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 코어인 $Fe_2(S_aO_b)_3(1)$ 에 전도성 카본으로서 비정질 카본층(2a) 및 상기 비정질 카본층 상에 코팅된 결정질 카본층(2b)을 포함하는 이중층 이상의 다중층을 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그라파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0066] 구체적으로, 상기 비정질 카본은 카본 블랙이고, 상기 결정질 카본은 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0067] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 탄소벽이 2~10개인 소수벽 탄소나노튜브(FWCNT), 또는 탄소벽이 10개 초과인 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 모두 사용 가능하며, 제조 방식에 따라 구형 타입, 열기설기 얽힌(entangled) 타입 및 번들(bundle) 타입으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 형태를 가질 수 있다.
- [0068] 상기 전도성 카본(2,2a,2b)은 0차원, 1차원, 2차원, 3차원의 구조 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 전도성 카본(2,2a,2b)은 나노 크기인 것을 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 입자 직경이 수 내지 수백 나노미터 크기의 나노 입자, 나노 다공체, 나노 와이어, 나노 로드 또는 나노 섬유이거나, 나노 시트를 이용할 수 있다.
- [0070] 상기 전도성 카본(2,2a,2b)의 함량은 전체 양극활물질의 중량을 100중량부로 할 때 30 중량부 미만일 수 있으며, 구체적으로는 10 중량부 이상 30 중량부일 수 있다. 또한, 상기 전도성 카본(2)이 비정질 카본(2a) 및 결정질 카본(2b)의 이중층을 포함하는 경우, 비정질 카본의 함량은 전체 양극활물질의 중량을 100중량부로 할 때 10 중량부 이상 20 중량부 미만이고, 결정질 카본은 전체 양극활물질의 중량을 100중량부로 할 때 0 중량부 초과 10 중량부 이하를 포함할 수 있다. 상기 전도성 카본층이 상기 범위 내의 함량인 경우, 양극 활물질의 부피팽창을 줄임과 동시에 전도성을 향상시켜 양극활물질의 전지 특성을 나타낼 수 있다.
- [0072] **포타슘이온 이차전지용 양극 활물질의 제조방법**
- [0073] 또한, 본 발명의 다른 측면은 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0074] 상기 양극활물질의 제조방법은
- [0075] $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)을 제조하는 단계(S10); 및
- [0076] 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 와 전도성 카본을 혼합하여 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계(S20)를 포함할 수 있다.
- [0077] 먼저, 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 를 제조하는 단계(S10)는 당 업계에 공지된 방법을 수행할 수 있다.
- [0078] 일례로서, 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 수화물을 열처리하여 수분을 증발시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0079] 이때, $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 수화물은 능면체(rhombohedral) 결정구조를 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 열처리는 예를 들면 100~300℃, 구체적으로 120~270℃, 더 구체적으로 150~250℃의 온도 범위 내에서 수행할 수 있다.
- [0081] 일 실시예에서는 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 수화물을 열처리하여 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 얻었으며, 상기 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 는 R3 공간군을 갖는 능면체(rhombohedral) 결정구조를 가지는 것으로 확인되었다.
- [0083] 다음으로, 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계(S20)는 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 와 전도성 카본을 혼합 및 분쇄하면서 나노화 및 반응시킴으로써 수행할 수 있다. 상기 혼합 및 분쇄 방법은 일례로서 고상 혼합방법을 통하여 수행할 수 있으며, 구체적으로는 기계적 밀링, 예컨대 고에너지 밀링, 더 구체적으로는 고에너지 볼 밀링을 통하여 수행할 수 있다.
- [0084] 상기 고에너지 밀링은 고상 혼합 방법 중 하나로서, 반응기에 들어있는 볼의 고속회전 및 높은 에너지로 시료와 충돌을 반복하여 시료가 혼합되면서 나노크기로 분쇄된다. 이로부터 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 와 전도성 카본이 모두 나노화되며, 강한 충격에 의해 상기 전도성 카본은 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 표면 상에 부착되어 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 형성하게 된다.
- [0085] 이때, 상기 전도성 카본은 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이루어진 군로부터 선택되는 적어도 하나일 수

있으며, 구체적으로 상기 비정질 카본은 카본 블랙 등을 들 수 있고, 상기 결정질 카본은 카본 파이버, 탄소나노튜브, 그래핀, 그래핀산화물 및 그래파이트(graphite)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0086] 상기 전도성 카본의 함량은 전체 양극활물질(전도성 카본과 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 의 합)의 중량에 대하여 30 중량부 미만일 수 있으며, 구체적으로는 10 중량부 이상 30 중량부일 수 있다. 상기 전도성 카본층이 상기 범위 내의 함량인 경우, 양극활물질의 부피팽창을 줄임과 동시에 전도성을 향상시켜 양극활물질의 전지 특성을 나타낼 수 있다.
- [0087] 상기 전도성 카본과의 혼합 및 분쇄는 반복하여 수행할 수 있다.
- [0088] 예를 들면, 상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계는
- [0089] $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수임)와 비정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜, $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 의 표면에 비정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체를 제조하는 단계; 및
- [0090] 상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{비정질 카본}$ 복합체와 결정질 카본을 혼합하고, 고에너지 밀링을 통해 나노화 및 반응시켜 상기 비정질 카본 입자 표면에 결정질 카본 입자들이 부착된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 전도성 카본이 비정질 카본 및 결정질 카본의 이중층을 포함하는 경우, 비정질 카본의 함량은 전체 양극활물질의 중량을 100중량부로 할 때 10 중량부 이상 20 중량부 미만이고, 결정질 카본은 전체 양극활물질의 중량을 100중량부로 할 때 0 중량부 초과 10 중량부 이하를 포함할 수 있다. 상기 전도성 카본층이 상기 범위 내의 함량인 경우, 양극 활물질의 부피팽창을 줄임과 동시에 전도성을 향상시켜 양극활물질의 전지 특성을 나타낼 수 있다.
- [0092] 제조된 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체는 나노 크기로 나타났으며, X선 회절분석(XRD) 등으로 결정구조 등을 확인할 수 있다.
- [0093] 상기 나노 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체의 XRD 스펙트럼은 도 4에서 확인할 수 있고, XRD 분석 결과, 상기 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ 복합체는 $\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3$ 과 동일한, R3 공간군을 갖는 능면체(rhombohedral) 결정구조를 가지는 것으로 확인되었다.

[0095] **포타슘이온 이차전지**

- [0096] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- [0097] 도 3을 참조하면, 이차전지(100)는 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층(120), 양극 활물질을 함유하는 양극 활물질층(140) 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함한다. 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.
- [0099] <양극>
- [0100] 양극은 위에서 설명한 이차전지용 활물질, 도전재 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻어 제조되는 것일 수 있다.
- [0101] 우선, 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질과 도전재를 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 이에 따라, 이차전지용 활물질-도전재 복합체를 얻을 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 황 산소산음이온을 포함하는 이차전지용 활물질은 하기 화학식 1로 나타내어진다.
- [0103] 도전재는 전극에 도전성을 향상시키기 위하여 이용되는 것으로, 본 발명에 따라 구성되는 이차전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성의 특성을 부여할 수 있는 재료이면 사용가능하다. 바람직하게는 흑연계 물

질, 카본계 물질, 금속계 또는 금속 화합물계 물질 및 전도성 고분자 중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 흑연계 물질의 일 예로서, 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있다. 상기 카본계 물질의 일 예로서, Super P carbon black, 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등 일 수 있다. 상기 금속계 또는 금속 화합물계 물질로는 산화주석, 인산주석, 산화티타늄 또는 페로브스카이트 물질 일 수 있다. 또한, 도전재의 물질은 이에 한정되는 것이 아니다. 이 때, 도전재의 함량은 적절하게 조절하여 사용할 수 있으며, 일 예로서 도전재는 양극 활물질 100 중량부에 대해 10 내지 30 중량부로 함유되는 것일 수 있다.

[0104] 상기에서 얻어진 이차전지용 활물질-도전재 복합체를 밀링 공정으로 분쇄 및 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 밀링 공정은 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill) 또는 진동밀(vibrating mill)으로 실시하는 것일 수 있으며, 이에 한정되지 않고 통상적으로 이용되는 밀링 장치 또는 밀링법을 이용할 수 있다.

[0105] 상기 밀링 공정은 400 내지 800rpm의 속도로 실시할 수 있으며, 10시간 내지 24시간 동안 이루어질 수 있다. 일 예로서, 500 내지 700rpm의 속도에서, 12시간 내지 20시간 동안 이루어지는 것일 수 있다. 상기 혼합 공정 속도 및 시간에 해당하는 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 평균 입자 크기가 컨버전 반응을 빠르게 수행할 수 있을 정도로 나노 입자화될 수 있다.

[0106] 이차전지용 활물질-도전재 복합체는 밀링 공정을 통해 나노 입자화됨으로써, 양극 활물질-도전재 복합체의 입자 크기가 나노 크기를 가짐에 따라 입자의 표면적이 증대될 수 있다. 따라서, 이에 따른 양극 활물질-도전재 복합체 입자는 이차전지 내에서 빠른 컨버전 반응을 유도하여 이차전지의 전기화학적 성능을 극대화시킬 수 있다.

[0107] 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 결합제는 상기 양극활물질 100 중량부에 대해 2 내지 9 중량부로 함유되는 것일 수 있다.

[0108] 상기에 따라 얻어진 이차전지용 활물질-도전재 복합체와 결합제를 용매에 녹여 슬러리를 제조할 수 있다. 얻어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테인레스스틸(SUS), 몰리브덴(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0110] <음극>

[0111] 음극은 포타슘이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 포타슘 금속 또는 포타슘 합금을 단독으로 사용하거나, 음극 활물질을 도전재 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻은 후, 음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하여 제조할 수 있다.

[0112] 이때, 음극 활물질은 포타슘 금속, 포타슘 합금, 카본계 물질 등을 사용할 수 있다.

[0113] 상기 카본계 물질로는, 종래의 리튬 이차전지에서 일반적으로 사용되는 카본계 음극 활물질이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 결정질 카본, 비정질 카본 또는 이들의 혼합물이다. 상기 결정질 카본은 예를 들어 무정형, 판상, 플레이크상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연; 또는 인조 흑연이며, 상기 비정질 카본은 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

[0114] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0115] 음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 스테

인레스스틸(SUS), 몰리브데늄(Mo) 등의 도전체일 수 있다. 음극 재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0117] <전해질>

[0118] 상기 전해질은 포타슘염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질, 예를 들어, 비수계 액체 전해질일 수 있다. 상기 포타슘염은 이 기술분야에서 포타슘염으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 용매는 이 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기용매는 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란 등일 수 있다.

[0119] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥시드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수계 액체 전해질을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 이차전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0121] <세퍼레이터>

[0122] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0124] <이차전지의 제조방법>

[0125] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 포타슘이온을 포함하는 비수계 액체 전해질에 함침시킴으로써 포타슘이온 이차전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 포타슘이온 이차전지를 제조할 수 있다.

[0127] 본 발명에 따른 이차전지의 경우, 상기 포타슘이온 이차전지 내에서 충방전시, 상기 양극 활물질은 전해질 내의 포타슘 이온과 반응하여 포타슘 이온의 삽입/탈리를 통해 $\text{K}_x\text{Fe}_2(\text{S}_a\text{O}_b)_3/\text{C}$ (이때, a는 1~5의 정수, b는 2~9의 정수, $0 < x \leq 2$ 임)를 형성할 수 있다.

[0128] 한편, 전이반응 기반의 전극에서는 알칼리 금속과의 화학적 결합으로 인해 구조의 재배열 및 분해가 반복되므로, 보다 용이한 충방전을 위해서는 입자의 표면적을 증대시키는 것이 중요할 수 있다. 이에 대하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 밀링 공정을 통하여 나노 입자화 과정을 거쳐, 활물질 입자의 표면적을 증대시킬 수 있다. 따라서, 이를 포함하는 이차전지는 우수한 특성을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 이차전지는 높은 작동 전압을 가질 수 있으므로, 고에너지 밀도를 가지는 이차전지를 얻을 수 있다.

- [0130] <전지모듈>
- [0131] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지모듈에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지들을 포함하는 중대형 전지팩에 단위전지로도 사용될 수 있다. 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전지모듈은 전술한 이차전지를 단위전지로 포함하며, 본 발명의 또다른 일 실시예에 따른 전지팩은 상기 전지모듈을 포함한다.
- [0132] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0133] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0135] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 제조예(example) 및 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 제조예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 제조예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 양극 활물질의 제조 : 제조예 1-3
- [0138] <제조예 1 : 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질의 제조>
- [0139] 능면체 결정구조(rhombohedral)의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60.0-80.0%, KANTO CHEMICAL)를 공기중 200℃에서 6시간 동안 열처리를 진행하여 잔여 H_2O 를 제거하여 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 얻었다. 이렇게 얻어진 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 85 중량부에 비정질 카본로서 Super P 카본 블랙 15 중량부를 혼합하여 200rpm에서 12시간 동안 고에너지 볼밀링을 수행하여, 나노크기로 분쇄하면서 혼합함으로써 상기 Super P 카본 블랙이 상기 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 표면에 코팅된 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 분말을 제조하였다.
- [0141] <제조예 2 : 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질의 제조>
- [0142] 상기 제조예 1에서 제조된 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 99 중량부에 결정질 카본로서 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotube) 1 중량부를 혼합하여 200rpm에서 12시간 동안 고에너지 볼밀링을 수행하여, 나노크기로 분쇄하면서 혼합함으로써 상기 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 표면에 Super P 카본 블랙 층 및 탄소나노튜브 층으로 이중 코팅된 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 분말을 제조하였다.
- [0144] <제조예 3>
- [0145] 능면체 결정구조(rhombohedral)의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60.0-80.0%, KANTO CHEMICAL)를 공기중 200℃에서 6시간 동안 열처리를 진행하여 잔여 H_2O 를 제거하여 얻은 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 양극 활물질로 사용하였다.
- [0147] 양극의 제조 : 제조예들 4-6
- [0148] <제조예 4>
- [0149] 양극 활물질로서 상기 제조예 1에서 제조된 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 87.5 중량부, 도전재로서 Super P 카본 블랙 2.5 중량부, 바인더로서 PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드) 10 중량부를 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)에 분산시켜 슬러리를 형성하였다. 형성된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 호일 집전체에 균일한 두께로 도포한 후, 100℃에서 12시간 동안 건조시켜 양극을 제조하였다.

- [0151] <제조예 5>
- [0152] 양극 활물질로서 상기 제조예 2에서 제조된 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0154] <제조예 6>
- [0155] 양극 활물질로서 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 대신 제조예 3에서 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0157] 포타슘이온 이차전지의 제조 : 제조예 7-9
- [0158] <제조예 7>
- [0159] 아르곤 분위기의 글로브박스에서 제조예 4에서 제조된 양극, K(포타슘) 음극, 유리 섬유 분리막, EC:DMC (3:7 v/v%) 혼합용매 내 0.5 M KPF₆이 용해된 전해액을 사용하여 R2032 cell 형태의 포타슘 이온전지를 제조하였다.
- [0161] <제조예 8>
- [0162] 상기 제조예 4에서 제조된 양극 대신 제조예 5에서 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 포타슘 이온전지를 제조하였다.
- [0164] <비교예 9>
- [0165] 상기 제조예 4에서 제조된 양극 대신 제조예 6에서 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 포타슘 이온전지를 제조하였다.
- [0167] 실험예
- [0168] <실험예 1 : X선 회절분석>
- [0169] 제조예 2에서 제조된 양극 활물질을 CuK α 방사선(파장=1.54178 Å)을 이용한 X선 회절분석기(PANalytical)로 측정하여 도 4에 나타내었다. 2 θ 범위는 10° 내지 80° 이었다.
- [0170] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질인 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 X선 회절 분석(XRD) 스펙트럼이다.
- [0171] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 *R3* 공간군을 갖는 능면체(rhombohedral) 결정구조로서, 불순물 또는 2차 상은 존재하지 않음을 확인하였다.
- [0173] <실험예 2 : 투과전자현미경 관찰>
- [0174] 제조예 2에서 제조된 양극 활물질의 표면을 투과전자현미경(TEM) 및 에너지 분산 분광계(EDS)-맵핑 분석하여 도 5에 나타내었다.
- [0175] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 투과전자현미경(TEM) 사진 및 이에 대응하는 Fe, S 및 O 원소의 에너지 분산 분광계(EDS)-맵핑을 나타낸다.
- [0176] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 평균 약 400 nm의 크기의 나노 입자로 나타났으

며, 상기 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 입자 내에서 Fe, S 및 O 원소들은 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.

[0178] <실험예 3 : 결정구조 및 K^+ 이온 확산 경로 분석>

[0179] 본 발명에 따른 양극 활물질인 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에 K^+ 이온이 삽입될 수 있는 공간 및 가능한 K^+ 이온 확산 경로를 알아보기 위하여 결합-원자가 에너지 환경(bond-valence energy landscape, BVEL) 분석을 수행하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0180] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 (a) 결정 구조, 및 (b) 결정 구조 내의 가능한 K^+ 이온 위치 및 확산 경로를 나타낸다.

[0181] 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 능면체(rhombohedral) 결정구조의 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체로서, 상기 결정구조 내에는 K^+ 이온이 삽입 가능한 공공(vacant site)들이 다수 형성되어 있어, 상기 구조 내에 K^+ 이온 확산이 용이할 것으로 예상되는 바, 상기 양극 활물질은 포타슘(K) 전지 시스템에 유용하게 사용될 수 있음을 확인하였다.

[0183] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 K^+ 이온 함량에 대한 형성 에너지의 함수로 나타낸 Convex-hull 플롯이다.

[0184] 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서 2.2V 내지 4.1V (vs. K^+/K)간의 허용가능한 전압 범위 내에서 K^+ 이온들이 가역적으로 탈리/삽입될 수 있음을 확인하였다. 또한, $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 상과 $\text{K}_0\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 상 사이에 몇몇의 안정한 간헐적 상이 존재함이 예측되었으며, 이는 K^+ 이온의 탈리/삽입 동안 $\text{K}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 단일 상 반응(single-phase reaction)을 시사한다.

[0186] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 실험적 및 이론적 전압 곡선을 나타낸다.

[0187] 도 8에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 평균 작동 전압은 약 3.3V로서 종래 포타슘이온 이차전지용 다른 Fe계 양극 활물질에 비해 높은 작동 전압을 나타내었으며, 이는 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 의 다중음이온에 의해 '유도 효과'가 일어남으로써 산화환원 전위가 증가한 것으로 판단된다. 게다가 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 단일 상 반응에 대응되는 충전/방전 곡선을 나타내었다. 따라서, 이러한 실험적 및 이론적 전압 곡선을 통해 본 발명에 따른 양극 활물질은 포타슘이온 이차전지에 적용이 가능함을 확인하였다.

[0189] <실험예 4 : 전기화학적 특성 평가>

[0190] 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극 활물질로 사용한 이차전지의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여, 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0191] 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용한 포타슘이온 이차전지에 대한 전기화학적 특성을 평가하기 위하여, 제조예 7 및 8에서 제조된 전지에 대하여 2.2-4.1 V의 전압 범위 및 30 °C 환경에서 충전/방전 시험 시스템(WBCS 3000, WonATech)을 이용하여 다양한 전류속도에서 방전 용량 및 평균 작동 전압을 측정하여 도 9 및 도 10에 나타내었다. 이때, 전류속도는 C/20, C/10, C/5, C/2, 2C 및 5C 였다.

[0192] 도 9는 본 발명의 제조예 7에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 전압-용량 그래프이다.

- [0193] 도 10은 본 발명의 제조예 8에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 전압-용량 그래프이다.
- [0194] 도 9 및 도 10에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용한 포타슘이온 이차전지의 작동 전압은 약 3.3V로써, 고전압을 보였고, C/20에서 약 $80\sim 100 \text{ mAhg}^{-1}$ 의 용량 특성을 나타냄을 확인하였으며, 이는 이론 용량의 약 80~89%를 도달함을 나타낸다.
- [0195] 특히, 제조예 8에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 즉, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 입자를 비정질 카본(Super P) 및 결정질 카본(CNT)로 이중층 코팅한 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극 활물질로 사용한 포타슘 이차전지는 C/20에서 약 100 mAhg^{-1} 의 매우 우수한 용량 특성을 나타내며, 이는 이론 용량의 약 89%를 도달한 것이다. 이를 Super P만 코팅한 전극과 Super P 및 CNT를 코팅한 전극을 비교한 결과, 또한 매우 빠른 전류인 5C에서도 약 80 mA hg^{-1} 의 용량을 보이며, 이는 고속 충전도 가능함을 시사한다.
- [0197] 또한, 제조예 7 및 제조예 8에서 제조된 전지에 대하여, 2C의 전류속도에서 300 사이클의 충방전을 수행하여 충방전 사이클에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 측정하여 도 11 내지 도 12에 나타내었다.
- [0198] 도 11은 본 발명의 제조예 7에서 제조된, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서 충방전 사이클에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- [0199] 도 12는 본 발명의 제조예 8에서 제조된, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서 충방전 사이클에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- [0200] 도 11에 나타난 바와 같이, Super P를 코팅한 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 용량은 300 사이클 이후 용량유지율이 초기 용량 대비 54%를 나타내고, 97%의 쿨롱 효율을 나타내었다.
- [0201] 또한, 도 12에 나타난 바와 같이, 비정질 카본(Super P) 및 결정질 카본(CNT)로 이중층 코팅을 수행한 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 용량은 300사이클 이후 용량유지율이 초기 용량 대비 83%를 나타냄을 나타내고, 99%의 높은 쿨롱효율을 나타내었다.
- [0202] 이로부터, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 표면에 전도성 카본으로 코팅하여 복합체를 형성하는 경우, 우수한 용량유지율 및 쿨롱 효율을 나타낼 수 있으며, 특히, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 표면에 비정질 카본 및 결정질 카본으로 이중층 코팅을 함으로써 전기전도도, 출력특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0203] 도 13은 본 발명의 제조예 8에서 제조된 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극활물질로 사용하고 포타슘 음극을 포함하는 포타슘이온 이차전지에서의 다양한 전류속도에 대한 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- [0204] 도 13에 나타난 바와 같이, 각 전류속도에서 5 사이클씩 전류속도 측정을 실시한 결과, 본 발명에 따른 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 양극 활물질로 사용한 포타슘이온 이차전지는 다양한 전류속에서도 일정하게 용량을 유지함을 확인하였다.
- [0205] 따라서, 본 발명에 따른 나노 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 능면체 결정구조를 가지므로, K^+ 이온이 삽입/탈리될 수 있는 공간을 함유하고, 나노크기를 가짐으로써 K^+ 이온 확산 경로의 거리가 짧으므로 전도성이 향상되고, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 표면에 부착된 전도성 카본에 의해 전도성이 극대화 되고, 또한, 비정질 카본(Super P) 및 결정질 카본(CNT)로 이중층 코팅된 경우 충방전시 부피 팽창이 더욱 억제되어, 포타슘이온 이차전지에서 양극활물질로 사용시 높은 용량과, 작동 전압, 충방전시 우수한 용량 유지율 등의 우수한 전기화학 성능을 나타내므로, 포타슘이온 이차전지용 양극활물질로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0207] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이

가능하다.

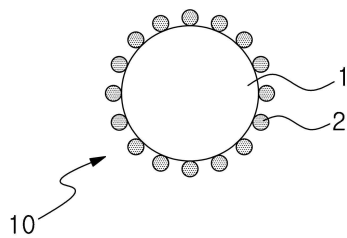
[0208] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

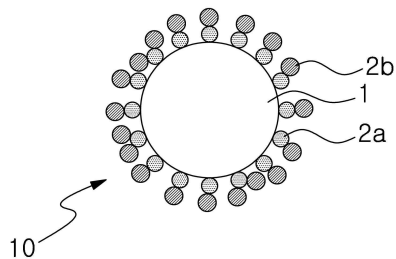
[0209] 1: $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$
 2: 전도성 카본
 2a: 비정질 카본
 2b: 결정질 카본
 10: 양극 활물질
 100 : 이차 전지
 110 : 음극 집전체
 120 : 음극 활물질층
 130 : 세퍼레이터
 140 : 양극 활물질층
 150 : 양극 집전체
 160 : 전해질

도면

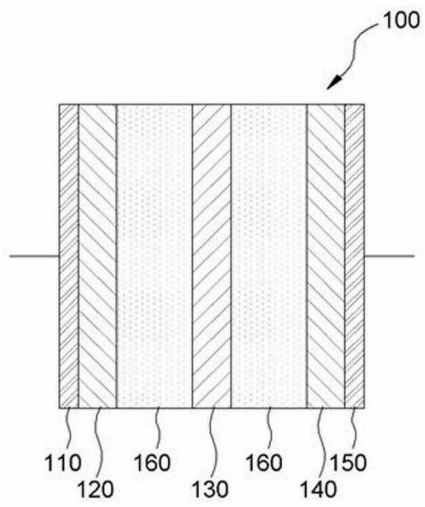
도면1



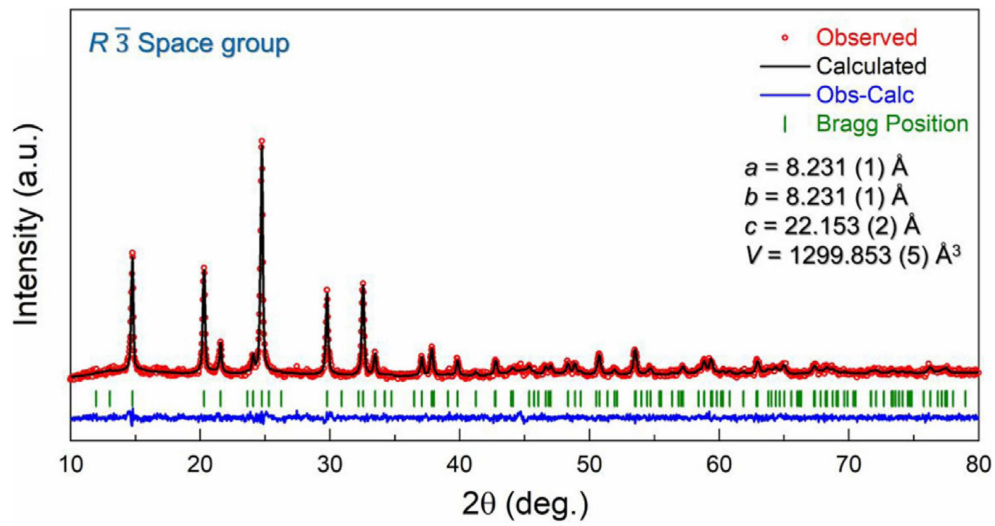
도면2



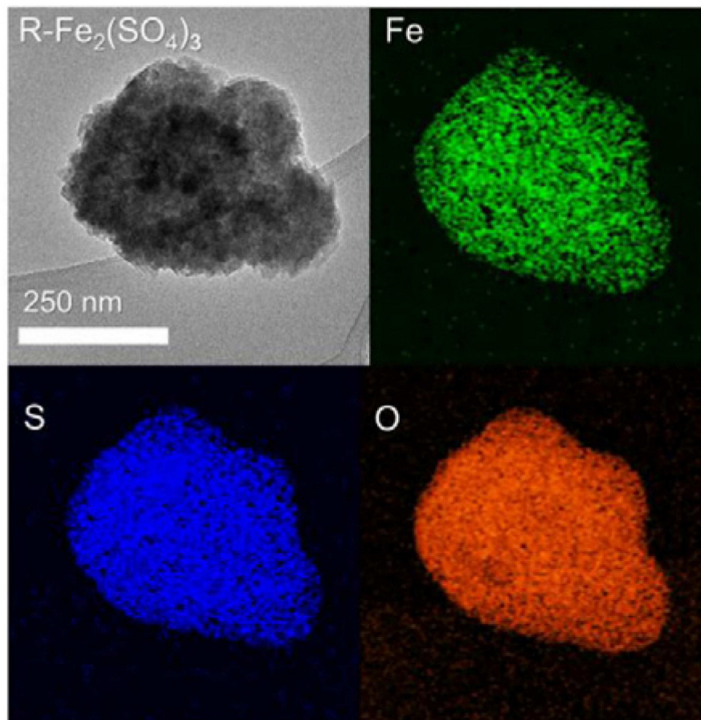
도면3



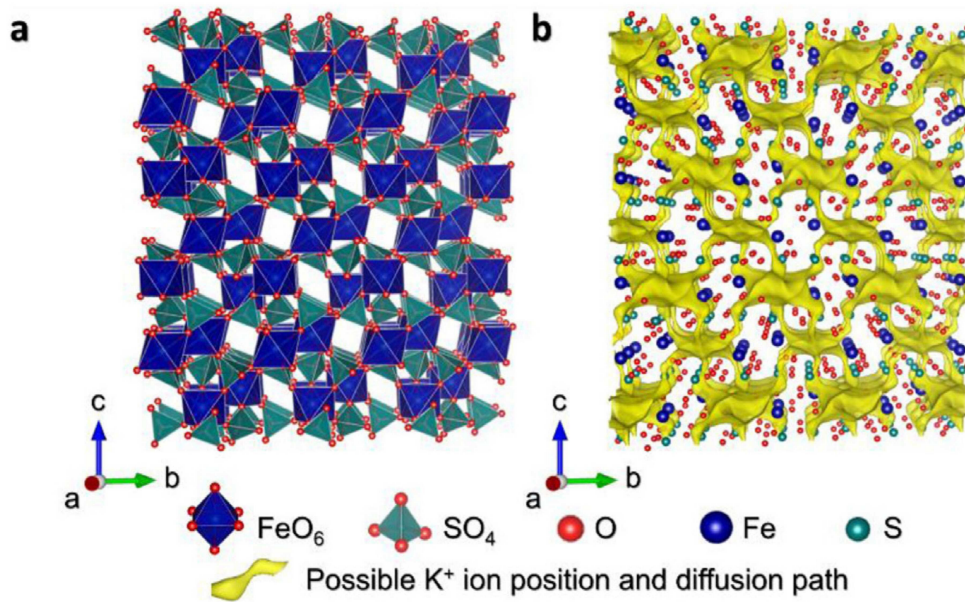
도면4



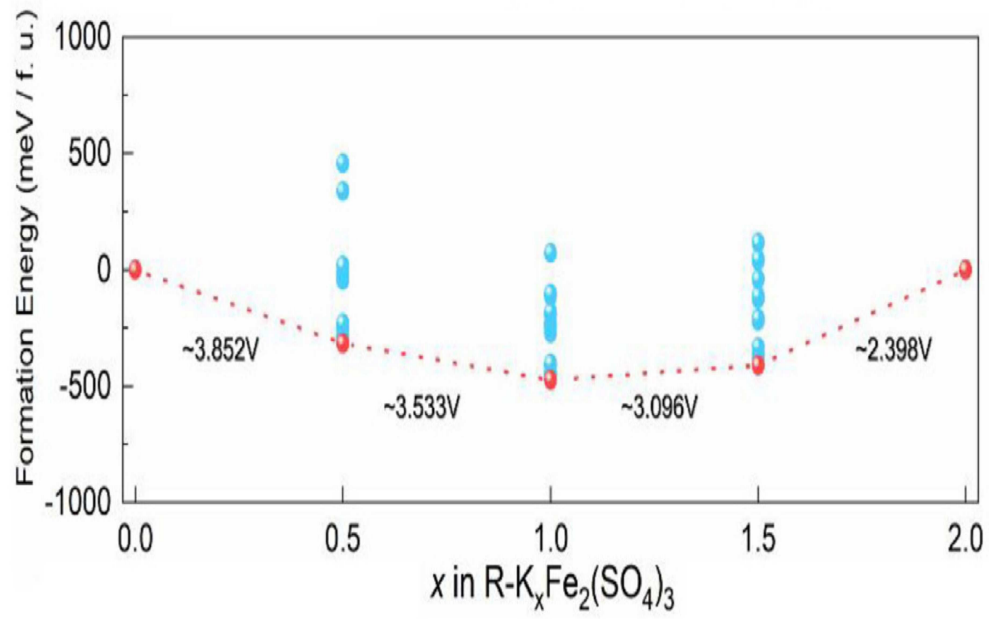
도면5



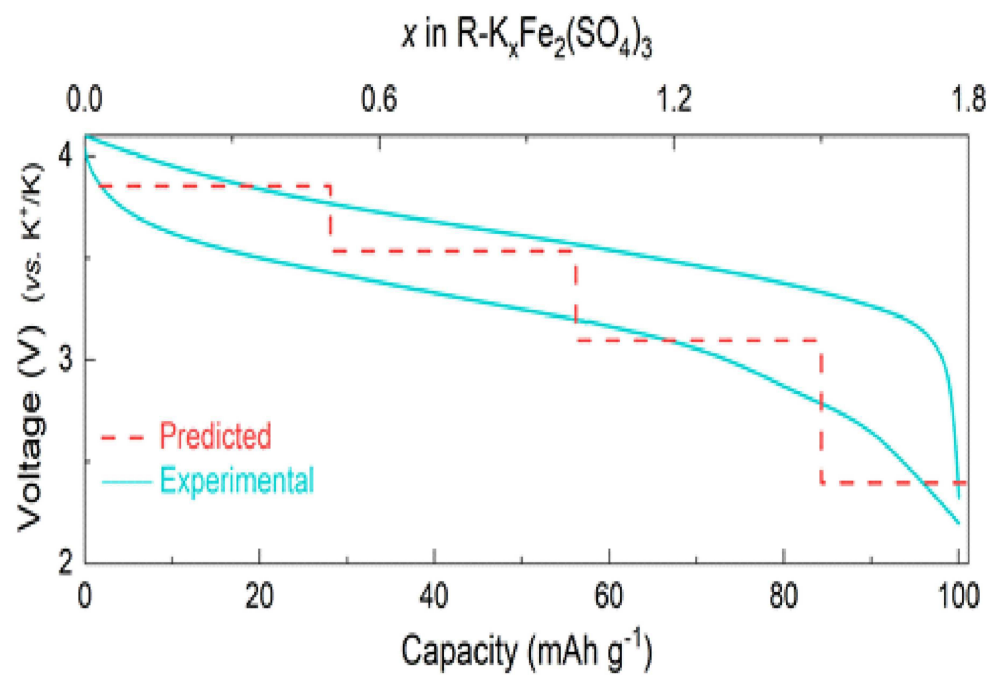
도면6



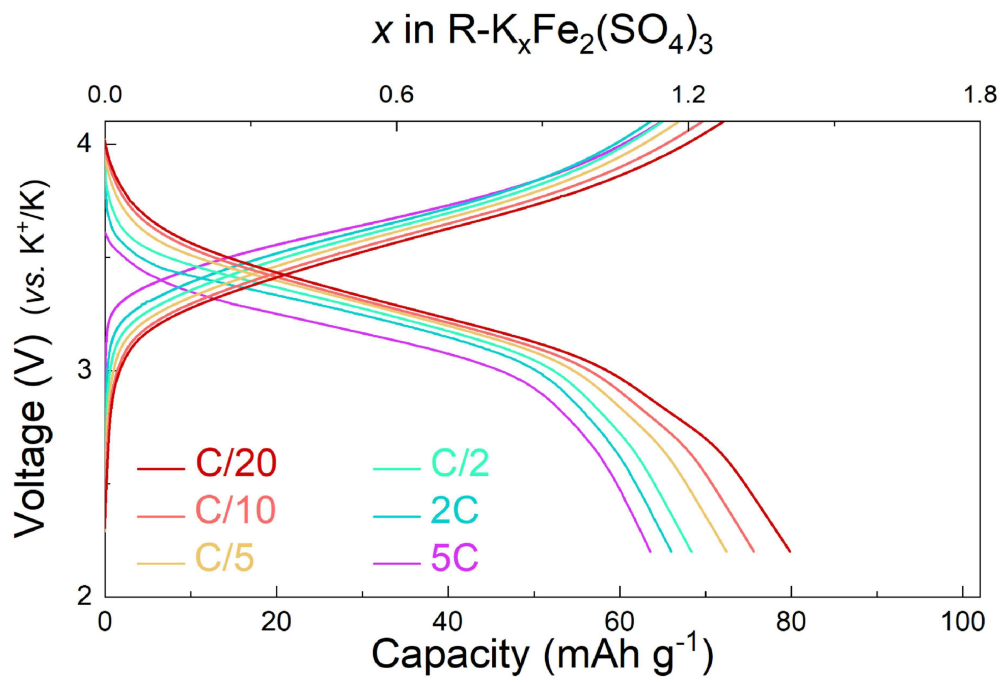
도면7



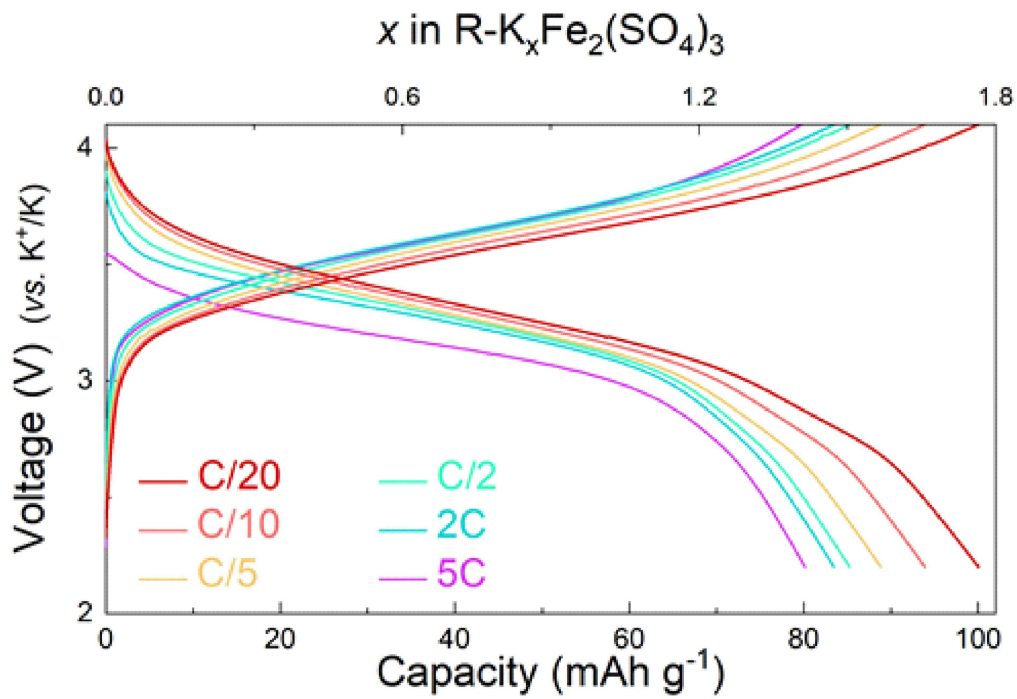
도면8



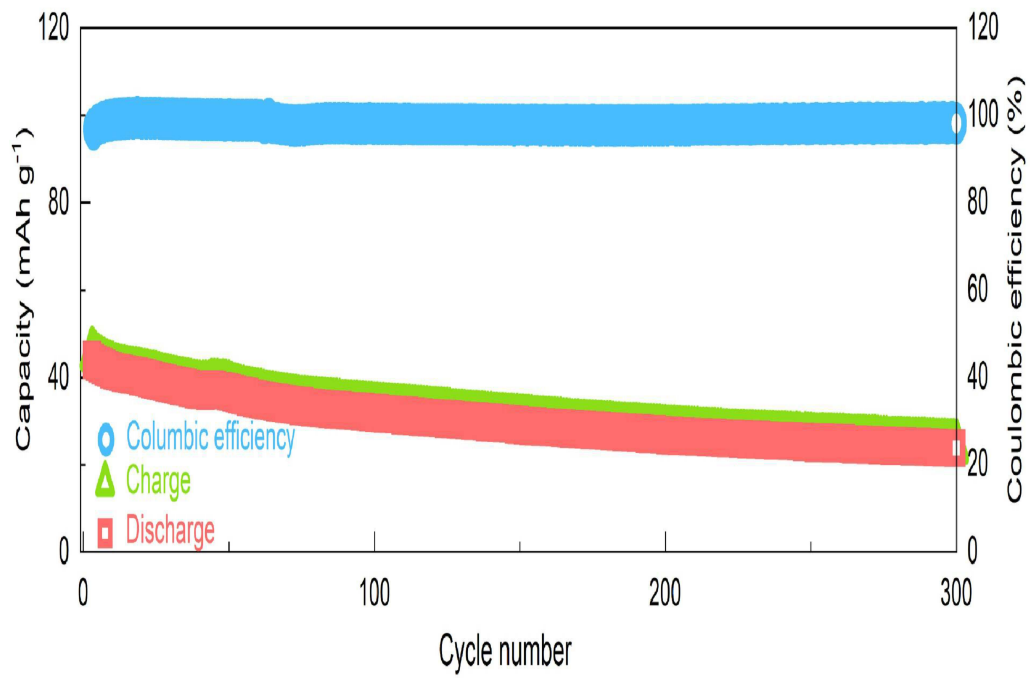
도면9



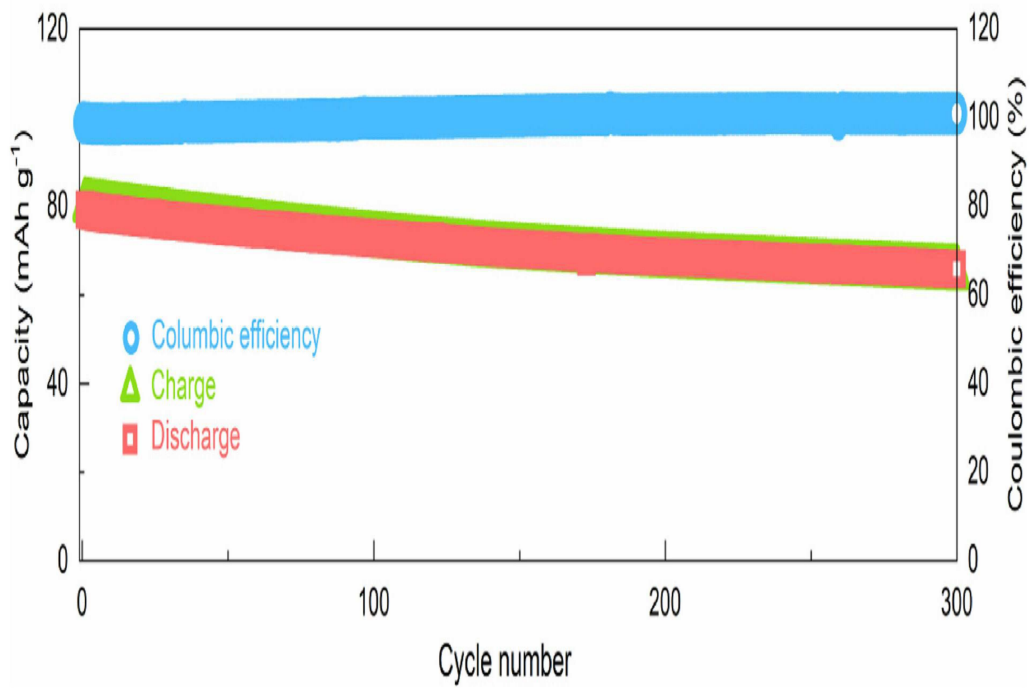
도면10



도면11



도면12



도면13

