



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0134680
(43) 공개일자 2018년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 33/02 (2006.01) C01B 32/182 (2017.01)
C01B 33/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 33/02 (2013.01)
C01B 32/23 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2017-0072740

(22) 출원일자 2017년06월09일

심사청구일자 2017년06월09일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김선재

서울특별시 동작구 동작대로39길 22 이수힐스테이트아파트 109동 1101호

양현우

인천광역시 계양구 용종로 123 서원아파트 128동 1401호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이상

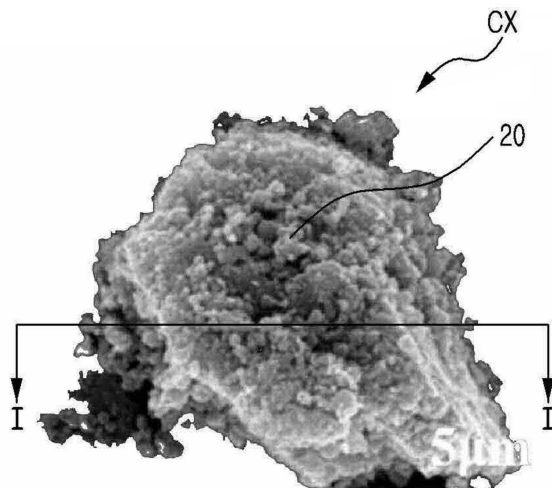
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 금속/카본 결정 입자 복합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 에너지 저장소자

(57) 요약

금속/카본 결정 입자 복합체를 제공한다. 상기 금속/카본 결정 입자 복합체는 금속 입자들과 카본 결정 입자들을 구비한다. 상기 금속 입자들은 응집되어 다수 개의 응집체들을 형성하고, 상기 응집체 내에서 상기 금속 입자들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 일부가 위치한다. 상기 응집체들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 다른 일부가 밀집된 카본 결정 입자 밀집 영역이 위치한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 33/12 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 4/362 (2013.01)
C01P 2004/24 (2013.01)
C01P 2004/50 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

박현영

경기도 이천시 영창로 90 관고동두산아파트 103동
 1207호

(72) 발명자

강우승

경기도 성남시 분당구 미금로 177 까치마을신원아
 파트 307동 1103호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711038714

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원

연구과제명 용액 반응법을 이용한 리튬 이차전지 음극재용 높은 가역성과 고용량을 갖는 SiO_x 활물질

합성기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 입자들과 카본 결정 입자들을 구비하고,

상기 금속 입자들은 응집되어 다수 개의 응집체들을 형성하고, 상기 응집체 내에서 상기 금속 입자들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 일부가 위치하고,

상기 응집체들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 다른 일부가 밀집된 카본 결정 입자 밀집 영역이 위치하는 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 카본 결정 입자들은 환원 그래핀 산화물인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본 결정 입자는 상기 금속 입자에 비해 두께와 폭 중 어느 하나가 더 작은 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 카본 결정 입자는 나노 사이즈의 폭을 갖는 판상 형태인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 입자는 금속 코어와 상기 금속 코어를 이루는 금속이 산화된 금속 산화막 쉘을 포함하는 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 코어는 결정질이고,

상기 금속 산화막 쉘은 비정질인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 금속 코어는 실리콘, 실리콘 합금, 주석, 또는 주석 합금인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속/카본 결정 입자 복합체는 수 마이크로 미터의 크기를 갖는 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속 입자는 수십 내지 수백nm의 크기를 갖는 구형 입자인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 응집체는 300 내지 1000 nm의 크기를 갖는 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 입자는 금속과 금속 산화물의 복합체인 금속/카본 결정 입자 복합체.

청구항 12

그래핀 플레이크와 금속 입자를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 산화성 분위기에서 불 밀링하여, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 금속/카본 결정 입자 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 금속/카본 결정 입자 복합체를 어닐링하는 단계를 포함하는 금속/그래핀 복합체 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 산화성 분위기는 비활성 기체와 공기의 혼합가스 분위기인 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 불 밀링은 플레너터리 불 밀링(planetary ball milling)인 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 불 밀링은 250 내지 350 rpm의 회전 속도로 수행하는 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 불 밀링은 지르코니아 불을 사용한 밀링인 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 어닐링은 비활성 기체 분위기에서 약 800 내지 1000도의 온도에서 수행하는 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 금속 입자와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하기 전에, 상기 금속 입자와 금속 산화물 입자를 혼합한 후 불 밀링하여 금속/금속 산화물 복합체를 얻는 단계를 더 포함하고,

상기 금속 입자와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하는 것은 상기 금속/금속 산화물 복합체와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하는 것인 금속/카본 결정 입자 복합체 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 금속/카본 결정 입자 복합체를 구비하는 제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 에너지 저장소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학 에너지 저장소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0003] 최근에는 흑연과 같은 탄소계 음극활물질이 많이 사용되고 있으나, 흑연과 같은 탄소계 음극활물질은 이론용량의 상한이 약 372 mAh/g로 제한되어 있어, 고용량을 요구하는 모바일 디지털융합기기에 부응하는 음극소재로는 미흡하다. 이를 해결하기 위해, 실리콘계 음극활물질을 사용하여 이론용량을 향상시키고자 하는 시도가 있다.

[0004] 그러나, 실리콘계 음극활물질은 리튬을 흡수 저장할 때에 결정구조의 변화가 야기되어 300% 이상의 큰 부피변화가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 부피변화로 인해 구성품의 온전한 상태(integrity)가 붕괴됨에 따라 용량 유지율이 크게 떨어지는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 공개 2009-0034045

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 용량 유지율이 향상되면서도 전도성이 우수한 금속/카본 결정 입자 복합체를 제공함에 있다.

[0007] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 금속/카본 결정 입자 복합체를 제공한다. 상기 금속/카본 결정 입자 복합체는 금속 입자들과 카본 결정 입자들을 구비한다. 상기 금속 입자들은 응집되어 다수 개의 응집체들을 형성하고, 상기 응집체 내에서 상기 금속 입자들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 일부가 위치한다. 상기 응집체들 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 다른 일부가 밀집된 카본 결정 입자 밀집 영역이 위치한다.

[0009] 상기 카본 결정 입자들은 환원 그래핀 산화물일 수 있다. 상기 카본 결정 입자는 상기 금속 입자에 비해 두께와 폭 중 어느 하나가 더 작을 수 있다. 상기 카본 결정 입자는 나노 사이즈의 폭을 갖는 판상 형태일 수 있다.

[0010] 상기 금속 입자는 금속 코어와 상기 금속 코어를 이루는 금속이 산화된 금속 산화막 셸을 포함할 수 있다. 상기 금속 코어는 결정질이고, 상기 금속 산화막 셸은 비정질일 수 있다. 상기 금속 코어는 실리콘, 실리콘 합금, 주석, 또는 주석 합금일 수 있다.

[0011] 상기 금속/그래핀 복합체는 수 마이크로 미터의 크기를 가질 수 있다. 상기 금속 입자는 수십 내지 수백nm의

크기를 갖는 구형 입자일 수 있다. 상기 응집체는 300 내지 1000 nm의 크기를 가질 수 있다.

[0012] 상기 금속 입자는 금속과 금속 산화물의 복합체일 수 있다.

[0013] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 금속/그래핀 복합 체 제조방법을 제공한다. 먼저, 그래핀 플레이크와 금속 입자를 혼합하여 혼합물을 형성한다. 상기 혼합물을 산화성 분위기에서 볼 밀링하여, 상기 금속/그래핀 복합체를 형성한다. 상기 금속/그래핀 복합체를 어닐링한다.

[0014] 상기 산화성 분위기는 비활성 기체와 공기의 혼합가스 분위기일 수 있다.

[0015] 상기 볼 밀링은 플레너터리 볼 밀링(planetary ball milling)일 수 있다. 상기 볼 밀링은 250 내지 350 rpm의 회전 속도로 약 5분 내지 40분간 수행할 수 있다. 상기 볼 밀링은 지르코니아 볼을 사용한 밀링일 수 있다.

[0016] 상기 어닐링은 비활성 기체 분위기에서 약 800 내지 1000도의 온도에서 수행할 수 있다.

[0017] 상기 금속 입자와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하기 전에, 상기 금속 입자와 금속 산화물 입자를 혼합한 후 볼 밀링하여 금속/금속 산화물 복합체를 얻는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 금속 입자와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하는 것은 상기 금속/금속 산화물 복합체와 상기 그래핀 플레이크를 혼합하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 에너지 저장소자를 제공한다. 상기 에너지 저장소자는 상기 금속/그래핀 복합체를 구비하는 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속/카본 결정 입자 복합체를 나타낸 개략도이다.

도 2a는 도 1의 I-I'를 따라 취해진 단면도이고, 도 2b는 도 2a의 구조를 도식화하여 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.

도 4는 음극 활물질 비교예 1에 따른 Si 입자와 rGO 플레이크의 혼합물(a, b)과 음극 활물질 제조예 1에 따른 30분간 볼밀된 복합체(c, d)의 단면 이미지들을 보여준다.

도 5는 이차전지 비교예 1의 과정 중 제조된 음극 표면(a)과 이차전지 제조예 1의 과정 중 제조된 음극 표면(b)을 촬영한 SEM(Scanning Electronic Microscope) 사진들을 보여준다.

도 6은 음극 활물질 제조예 1에 따른 복합체 내의 카본 결정 입자를 촬영한 SEM 사진과 EDS 분석결과이다.

도 7은 음극 활물질 비교예 1를 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 XRD 패턴들을 나타낸다.

도 8은 음극 활물질 비교예 1을 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 라만 그래프들을 나타낸다.

도 9는 음극 활물질 비교예 1을 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 입자 크기와 몰폴리지를 보여주는 SEM 사진들을 보여준다.

도 10은 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들 중 볼밀 시간을 30분 진행한 경우(a, b, c)와 1시간 진행한 경우(b, e, f)의 복합체를 촬영한 TEM(transmission electron microscope) 사진들을 보여준다.

도 11은 음극 활물질 비교예 2에서와 같이 실리콘 입자만을 이용한 볼밀 시간을 30분 진행한 경우(a), 1시간 진행한 경우(b), 그리고 2시간 진행한 경우(c) Si 입자를 촬영한 TEM(transmission electron microscope) 사진들을 보여준다.

도 12는 이차전지 비교예 1과 이차전지 제조예 1에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 13은 이차전지 비교예 1과 이차전지 제조예 1에 따른 리튬이차전지의 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14와 도 15는 각각, 음극 활물질 제조예 1에서 얻어진 30분 볼밀된 Si@SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질

로 구비하는 이차전지 제조예에 따른 리튬이차전지의 C-rate 특성을 나타낸 그래프와 500mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.

도 16 및 도 17은 각각, 이차전지 제조예 1과 이차전지 비교예 3에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 18 및 도 19는 각각, 이차전지 비교예 4와 비교예 5에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 20은 음극 활물질 제조예 2에 따른 복합체의 입자 크기와 몰폴러지를 보여주는 SEM 사진이다.

도 21 및 도 22는 각각, 이차전지 제조예 2에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0021] 금속/카본 결정 입자 복합체
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속/카본 결정 입자 복합체를 나타낸 개략도이고, 도 2a는 도 1의 I-I'를 따라 취해진 단면도이고, 도 2b는 도 2a 중 응집체의 일부 영역을 도식화하여 나타낸 개략도이다.
- [0023] 도 1, 도 2a, 및 도 2b를 참조하면, 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)는 다수개의 금속 입자들(20)과 다수 개의 카본 결정 입자들을 구비한다. 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)는 상기 금속 입자들(20)이 응집된 응집체들(30)을 다수개 구비하며, 상기 응집체들(30) 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 일부가 밀집된 카본 결정 입자 밀집 영역(10)이 배치될 수 있다. 상기 카본 결정 입자 밀집 영역(10)은 각 응집체(30)의 적어도 일부를 감싸는 혹은 각 응집체(30)를 둘러싸는 형태로 배치될 수 있다. 또한 상기 응집체(30) 내에서 상기 금속 입자들(20) 사이에 상기 카본 결정 입자들 중 다른 일부(10a)가 배치될 수 있다.
- [0024] 상기 카본 결정 입자 밀집 영역(10)에 배치된 카본 결정 입자 또는 상기 응집체(30) 내 상기 금속 입자들(20) 사이의 카본 결정 입자는 환원 그래핀 산화물일 수 있고, 이로 인해 상기 복합체(CX)는 라만 그래프에서 D 피크와 G 피크를 나타내고, G 피크 강도에 대한 D 피크 강도의 비인 I_D/I_G 는 0.5 내지 2, 구체적으로는 0.65 내지 1.9, 일 예로서는 0.7 내지 1일 수 있다. 환원 그래핀 산화물은 순수한 그래핀 대비 일부 산화영역과 결함영역을 가지기는 하지만, 다른 탄소 물질에 비해 전도성이 우수할 수 있다. 일 예로서, 상기 카본 결정 입자는 대체적으로 납작한 판상의 형태를 가질 수 있고, 이 때, 크기 또는 폭은 나노 사이즈 일 예로서, 수십 내지 수백 nm 구체적으로는 10 내지 999 nm, 또는 50 내지 800 nm를 갖고, 두께는 1 내지 10개의 그래핀 단위층들 구체적으로, 1 내지 5개의 그래핀 단위층들을 구비하여 1 내지 20 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 카본 결정 입자는 상기 금속 입자에 비해 두께와 폭 중 어느 하나가 더 작을 수 있다. 상기 복합체(CX) 내에서 상기 카본 결정 입자의 형태, 크기 또는 폭, 그리고 두께는 상기 범위 내에서 매우 다양하게 존재할 수 있다.
- [0025] 상기 응집체(30)는 금속 입자(20)를 수 내지 수십 개, 일 예로는 3 내지 60개, 구체적으로는 5 내지 30개 구비할 수 있다. 또한, 상기 응집체(30)는 300 내지 1000 nm의 크기를 가질 수 있다.
- [0026] 상기 금속 입자(20)는 나노 미터의 직경을 갖는 구형 입자일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 입자(20)는 수십 내지 수백 nm, 일 예로서 50 내지 150 nm, 나아가 80 내지 120 nm의 직경을 가질 수 있다. 상기 복합체(CX) 내에서 상기 금속 입자(20)의 직경은 상기 범위 내에서 매우 다양하게 존재할 수 있다. 또한 상기 금속 입자(20)는 결정질 금속 코어(20a)와 상기 금속 코어(20a)를 이루는 금속이 산화된 금속 산화막 셸(20b)을 포함할 수 있다. 상기 금속 산화막 셸(20b)는 화학양론비보다 적은 산소 원자수를 구비하여 비정질을 나타낼 수 있다. 금속 산화막(20b)은 1 내지 10 nm, 일 예로서 2 내지 7 nm, 구체적으로는 3 내지 5 nm의 두께를 나타낼 수 있다. 상기 금속 입자(20) 또는 상기 금속 코어(20a)는 실리콘, 실리콘 합금, 주석, 또는 주석 합금일 수 있다. 실리콘 합금은 Si-Li, Si-C, Si-Sn 등일 수 있고, 주석 합금은 Sn-Li, Sn-C, Si-Sn 등일 수 있다. 일 예로서, 상기 금속 입자(20)가 Si 코어와 SiO_x ($0 < x < 2$) 셸을 구비하는 Si 입자일 수 있다.
- [0027] 상기 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)는 수 마이크로 미터, 일 예로서 1 내지 10 μm , 구체적으로 2 내지 7 μm 의

크기를 가질 수 있다.

[0028] 다른 예에서, 상기 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)는 추가적으로 금속 산화물 입자(미도시)를 더 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 실리콘 산화물, 실리콘 합금 산화물, 주석 산화물, 또는 주석 합금 산화물일 수 있다. 실리콘 합금 산화물은 Si-Li 산화물, Si-C 산화물, Si-Sn 산화물 등일 수 있고, 주석 합금 산화물은 Sn-Li 산화물, Sn-C 산화물, Si-Sn 산화물 등일 수 있다. 일 예로서, 상기 금속 산화물 입자는 상기 금속/카본 결정 입자 복합체 내 금속의 산화물과 동일한 물질일 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 상기 금속 입자(20)의 크기보다 클 수 있는데, 일 예로서 수백 나노미터 일 예로서 200 내지 800 nm의 크기를 가질 수 있다. 상기 금속 산화물 입자는 상기 금속 입자와 복합체를 형성할 수 있고, 혹은 상기 금속 입자와 더불어 상기 응집체를 형성할 수 있다.

[0029] 이와 같이, 본 실시예에 따른 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)는 금속 입자(20)와 카본 결정 입자가 균질하게 혼합되고 또한 카본 결정 입자가 금속 입자들(20) 사이 또는 금속 입자 응집체(30)를 감싸도록 배치됨에 따라 금속 입자와 카본 결정 입자들 사이의 결합력이 우수할 수 있다. 이 때, 금속 입자(20)와 카본 결정 입자 사이의 결합력은 물리적 결합 또는 물리화학적 결합 (ex. 금속 카바이드 결합)일 수 있고, 금속 입자(20)와 카본 결정 입자 사이의 우수한 결합력은 구조적 안정성을 가져올 수 있다. 상기 물리적 결합 또는 물리화학적 결합은 복합체의 제조과정에서 사용되는 볼밀 등 기계적 힘에 의해 생성될 수 있다. 또한, 상기 물리적 결합의 세기 또는 물리화학적 결합의 생성여부는 볼밀 시간, rpm 세기 등에 의해서 조절할 수 있다.

[0030] 이러한 금속/카본 결정 입자 복합체(CX)를 이차 전지의 음극 활물질로 사용하는 경우, 상기 결정질 금속 코어(20a)에는 전지의 충방전 과정에서 알칼리 금속 이온 일 예로서, Li 이온 또는 Na 이온이 흡장 또는 방출될 수 있다. 상기 금속 산화막 셀(20b)은 상기 결정질 금속 코어(20a)가 알칼리 금속 이온 흡장 또는 방출에 수반한 체적변화를 억제하는 역할을 할 수 있다. 그 결과, 전지의 수명을 향상시킬 수 있다. 나아가, 앞서 설명한 바와 같이 금속 입자(20)와 카본 결정 입자가 균질하게 혼합되고 또한 카본 결정 입자가 금속 입자들(20) 사이 또는 금속 입자 응집체들 (30) 사이에 배치된 구조를 가짐에 따른 향상된 구조적 안정성은, 알칼리 금속 이온 흡장 또는 방출에 수반하여 상기 결정질 금속 코어(20a)에 나타날 수 있는 체적변화를 억제할 수 있어, 전지의 수명 향상에 기여할 수 있다. 또한, 이러한 특유의 구조 및 카본 결정 입자의 우수한 전도성은 상기 응집체(30) 또는 응집체 내의 금속 입자(20)와 상기 카본 결정 입자 사이의 전자 전도성이 향상되는 효과를 가져올 수 있다.

[0031] 이하, 금속/카본 결정 입자 복합체의 제조방법을 설명하기로 한다.

[0032] 먼저, 금속 입자와 그래핀 플레이크를 균일하게 혼합하여 혼합물을 형성할 수 있다. 상기 그래핀 플레이크 1 중량부에 대해 상기 금속입자는 3 내지 5 중량부로 혼합될 수 있다.

[0033] 상기 그래핀 플레이크는 다수개 구체적으로, 10 내지 20개의 그래핀 나노판들(graphene nano-platelet, GnP)이 응집된 형태를 가질 수 있다. 이 때, 응집은 상기 그래핀 나노판들이 적층되는 것을 의미할 수 있다. 이 GnP는 다수 개의 그래핀 단위층들 구체적으로, 수 내지 수십개, 일 예로서 3 내지 60개, 구체적으로는 3 내지 10개의 그래핀 단위층들을 구비하는 것으로, 1 내지 20 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 그래핀 플레이크는 수십 마이크로 미터 일 예로서, 10 내지 100 μ m의 폭을 가질 수 있다. 상기 그래핀 플레이크는 환원 그래핀 산화물 플레이크일 수 있는데, 상기 환원 그래핀 산화물 플레이크는 흑연을 산화 및 교반에 의해 박리한 그래핀 산화물 시트들을 열처리 혹은 화학처리 등을 통해 환원시킨 것으로서, 이러한 환원 그래핀 산화물은 순수한 그래핀 대비 일부 산화영역과 결함영역을 가지기는 하지만, 다른 탄소 물질에 비해 전도성이 우수할 수 있다.

[0034] 상기 금속 입자는 실리콘, 실리콘 합금, 주석, 또는 주석 합금일 수 있다. 실리콘 합금은 Si-Li, Si-C, Si-Sn 등일 수 있고, 주석 합금은 Sn-Li, Sn-C, Si-Sn 등일 수 있다. 상기 금속 입자는 수십 내지 수백 nm의 일 예로서 50 내지 150 nm, 나아가 80 내지 120 nm의 직경을 가질 수 있다. 상기 금속 입자는 결정성을 가질 수 있다.

[0035] 이 후 상기 금속 입자와 그래핀 플레이크의 혼합물을 산소를 포함하는 산화성 분위기에서 밀링할 수 있다. 상기 산화성 분위기는 비활성 기체와 공기의 혼합가스를 공급하여 형성할 수 있다. 상기 비활성 기체는 아르곤일 수 있다. 밀링은 볼 밀링(ball milling) 또는 어트리션 밀링(attrition milling)일 수 있다. 일 예로서, 상기 볼 밀링은 플레너터리 볼 밀링(planetary ball milling)일 수 있다. 플레너터리 볼 밀 장치는 일방향으로 회전하는 지지 디스크(supporting disk) 내에 상기 지지 디스크와 반대 방향으로 회전하는 그라인딩 보울(grinding bowl)을 구비하고, 상기 그라인딩 보울 내에 그라인딩 볼과 시료를 넣어 작동시키면 다른 볼 밀링 대비 그라인딩 볼이 시료에 대해 강하게 충돌할 수 있다. 상기 볼 밀링은 250 내지 350 rpm의 회전 속도로 약

5분 내지 40분간 수행할 수 있는데, 상기 플레너터리 볼 밀을 사용하고 상기 지지 디스크를 250 내지 350 rpm의 회전 속도로 회전시킨 것일 수 있다. 상기 회전 속도는 일 예로서 270 내지 330 rpm 구체적으로는 290 내지 310 rpm일 수 있다. 또한, 상기 밀링은 그라인딩 볼로서 수 밀리미터의 직경을 갖는 지르코니아 볼을 사용하는 볼 밀링일 수 있다.

[0036] 상기 산화성 분위기에서의 밀링 과정, 다시 말해서 기계적 커플링 과정에서, 상기 그라인딩 볼과 상기 금속 입자는 상기 그래핀 플레이크 상으로 반복적으로 부딪히면서 상기 그래핀 플레이크를 분쇄 및/또는 박리하여 상기 그래핀 플레이크는 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 카본 결정 입자로 변화될 수 있다. 이와 더불어서, 상기 금속 입자는 상기 그라인딩 볼에 의해 분쇄될 수도 있고, 또한 상기 그래핀 플레이크 상으로 반복적으로 부딪히면서 즉, 마이크로 단조(microforging)되면서 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 바와 같이 상기 카본 결정 입자에 결합(coupled to) 즉 물리적 결합될 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 입자와 상기 카본 결정 입자는 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 바와 같은 구조를 가진 복합체로 변화될 수 있다.

[0037] 한편, 상기 금속 입자는 산화성 분위기 내에서 기계적 에너지를 받음에 따라 그의 표면이 산화되어 금속 산화막으로 코팅될 수 있다. 이에 따라, 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 금속/카본 결정 입자 복합체를 제조할 수 있다.

[0038] 이 후, 생성된 복합체를 어닐링하여, 상기 밀링 과정에서 생성된 내부 변형을 완화시킬 수 있다. 상기 어닐링은 비활성 기체 분위기 구체적으로 약간의 수소가 함유된 비활성 기체 분위기에서 수행될 수 있고, 약 800 내지 1000도의 온도에서 수행할 수 있다.

[0039] 다른 예에서, 상기 금속 입자와 그래핀 플레이크를 균일하게 혼합하여 혼합물을 얻기 전에, 상기 금속 입자와 금속 산화물 입자를 혼합한 후 앞서 설명한 불밀법을 사용하여 불 밀링하여 금속/금속 산화물 복합체를 얻을 수 있다. 이 후, 상기 금속 입자와 그래핀 플레이크를 균일하게 혼합하는 것은 상기 금속/금속 산화물 복합체와 그래핀 플레이크를 균일하게 혼합하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 금속 산화물 입자는 실리콘 산화물, 실리콘 합금 산화물, 주석 산화물, 또는 주석 합금 산화물일 수 있다. 실리콘 합금 산화물은 Si-Li 산화물, Si-C 산화물, Si-Sn 산화물 등일 수 있고, 주석 합금 산화물은 Sn-Li 산화물, Sn-C 산화물, Si-Sn 산화물 등일 수 있다. 일 예로서, 상기 금속 산화물 입자는 상기 금속 금속 입자의 산화물과 동일한 물질일 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 입자는 상기 금속 입자의 크기보다 클 수 있는데, 일 예로서 수백 나노미터 내지 수 마이크로 미터 일 예로서 500 nm 내지 8 μm 구체적으로 2 내지 7 μm 의 크기를 가질 수 있다. 또한, 상기 복합체 형성과정에서 상기 금속 산화물은 200 내지 800 nm의 크기로 쪼개질 수 있다. 상기 금속 산화물은 상기 금속 입자와 복합체를 형성할 수도 혹은 금속 입자와 응집체를 형성할 수 있다.

[0041] 에너지 저장소자

[0042] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 에너지 저장소자를 나타낸 개략도이다.

[0043] 본 실시예에서, 에너지 저장소자는 전기화학 에너지 저장소자로서, 전기화학 캐패시터 또는 이차전지일 수 있다. 전기화학 캐패시터는 슈퍼캐패시터 또는 리튬 이온 캐패시터일 수 있다. 이차전지는 리튬이차전지, 나트륨이차전지, 또는 리튬공기전지일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 도 3을 참조하면, 에너지 저장소자는 음극 활물질층(120), 양극 활물질층(140), 및 이들 사이에 개재된 분리막(130)을 포함한다. 음극 활물질층(120)과 분리막(130) 사이, 및 양극 활물질층(140)과 분리막(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.

[0045] 분리막(130)은 절연성의 다공체로서 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 필름 적층체나 셀룰로오스, 폴리에스테르, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 섬유부직포일 수 있다.

[0046] 전해질(160)은 수계 또는 비수계의 전해질 용액일 수 있으나, 소자의 동작전압을 높이기 위해서는 비수계 전해질 용액이 바람직하다. 그러나, 이에 한정되지 않고 전해질(160)은 고체 전해질일 수도 있다. 비수계 전해질 용액은 전해질과 매질을 구비하는데, 전해질은 리튬염, 구리염 또는 암모늄염일 수 있다. 리튬염은 리튬퍼클로로레이트(LiClO₄), 리튬테트라플루오르보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆), 리튬트리플루오르메탄설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF₆), 또는 리튬트리플루오르메탄설포닐이미드(Li(CF₃SO₂)₂N)일 수 있다. 구리염은 싸이오사이안산 구리(I) (copper (I) thiocyanate), 트리플레이트 구리

(II) (copper (II) triflate) 등일 수 있다. 암모늄염은 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄), 트라이에틸모노메틸암모늄 테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, N, N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄(DEME)염일 수 있다. 상기 매질은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 아크릴로니트릴 또는 γ -카프로락톤일 수 있다.

[0047] 음극 활물질층(120)은 도 1, 도 2a, 및 도 2b를 참조하여 설명한 금속산화막 캡핑된 금속/카본 결정 입자 복합체(도 1 또는 도 2a의 CX)를 포함할 수 있다. 일 예에서, 상기 금속산화막 캡핑된 금속/카본 결정 입자 복합체를 고분자 바인더 및 용매와 섞어 슬러리를 형성한 후, 슬러리를 음극 집전체(110) 상에 도포 및 건조하여 음극 활물질층(120)을 형성할 수도 있다. 상기 복합체 내의 카본 결정 입자가 도전체의 역할을 수행할 수도 있으므로 상기 슬러리에서 도전체는 생략할 수 있다.

[0048] 상기 음극 집전체는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다. 일 실시예에서, 음극 집전체는 구리 또는 스테인레스강일 수 있다. 이러한 음극 집전체의 상부면은 상기 음극 활물질층(120)과의 접착강도 향상을 위해 조면화된(roughened) 것일 수 있다.

[0049] 한편, 양극(140)은 양극 활물질, 고분자 바인더, 및 용매를 혼합한 슬러리를 양극 집전체(150) 상에 코팅하여 형성할 수 있다. 양극 활물질은 코발트, 망간, 니켈, 철, 또는 이들의 조합과 리튬과의 복합산화물 또는 복합인산화물 중 1종 이상을 함유할 수 있다. 일 예로서, 양극 활물질은 LiCoO₂, LiNiO₂, Li(Co_xNi_{1-x})O₂(0.5 ≤ x < 1), LiMn₂O₄, LiMn₅O₁₂, 또는 Li_{1+x}(Ni_{1-y-z}Co_yMn_z)_{1-x}O₂(0 ≤ x ≤ 0.2, 0.1 ≤ y ≤ 0.5, 0.1 ≤ z ≤ 0.5, 0 < y+z < 1)일 수 있다.

[0050] 상기 음극 활물질층 및 양극 활물질층을 형성함에 있어서 사용되는 고분자 바인더는 서로에 상관없이 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지; 카복시메틸 셀룰로오스 등의 셀룰로오스를 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층 및 양극 활물질층을 형성함에 있어서 사용되는 용매는 유기 용매일 수 있고, 일 예로서, 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.

[0051] 상기 양극 집전체(150)는 내열성을 갖는 금속일 수 있는데, 일 예로서 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등일 수 있다. 일 실시예에서, 양극 집전체는 알루미늄 또는 스테인레스강일 수 있다. 이러한 양극 집전체(150)의 상부면 또한 상기 양극 활물질층(140)과의 접착강도 향상을 위해 조면화된(roughened) 것일 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0053] <음극 활물질 제조예 1 : Si@SiO_x/rGO 복합체>

[0054] 약 100 nm의 직경을 갖는 구형 Si 입자(Alfa Aesar Co.)와 약 70 μ m의 크기를 갖는 환원 그래핀 산화물 플레이크(RGO-V30-100, Standard Graphene Co., 이하 rGO 플레이크라 함)를 80:20의 중량비로 막자사발을 사용하여 혼합하였다. 이 혼합물을 50 vol%의 아르곤과 50 vol%의 공기의 혼합가스가 공급된 환경 내에서, 5 mm 과 3 mm의 지르코니아 볼들을 2:1의 중량비로 구비하는 고에너지 플레너터리 밀(high-energy planetary mill)을 사용하여, 300 rpm의 회전 속도로 볼-밀을 수행하였다. 볼-밀 시간은 10분에서 24시간으로 다양하게 진행하였다. 그 결과 얻어진 샘플들을 4 vol%의 수소와 나머지 아르곤을 포함하는 환원 분위기 내에서 900도에서 3시간 동안 열처리하였다.

[0055] <음극 활물질 제조예 2 : Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체>

[0056] 약 100 nm의 직경을 갖는 구형 Si 입자(Alfa Aesar Co.)와 약 5 μ m의 크기를 갖는 SiO_x 입자를 2 : 1 중량비로 막자사발을 사용하여 혼합 뒤 상기 제조예 1과 동일한 조건에서 수행하되 볼밀 시간 20분으로 진행하였다. 얻어진 Si/SiO_x 복합체와 rGO 플레이크를 (80:20)의 중량비로 혼합한 뒤 상기 제조예 1과 동일한 조건에서 추가 볼밀을 수행하였다. 얻어진 샘플을 4 vol%의 수소와 나머지 아르곤을 포함하는 환원 분위기 내에서 900도에서 3시간 동안 열처리하여, Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체를 얻었다.

- [0057] <음극 활물질 비교예 1 : Si + rGO>
- [0058] 약 100 nm의 직경을 갖는 구형 Si 입자(Alfa Aesar Co.)와 약 70 μm 의 크기를 갖는 rGO 플레이크(RGO-V30-100, Standard Graphene Co)를 80:20의 중량비로 막자사발을 사용하여 혼합하였다.
- [0059] <음극 활물질 비교예 2 : Si@SiO_x>
- [0060] 약 100 nm의 직경을 갖는 구형 Si 입자(Alfa Aesar Co.)를 50 vol%의 아르곤과 50 vol%의 공기의 혼합가스가 공급된 환경 내에서, 5 mm 과 3 mm의 지르코니아 볼들을 2:1의 중량비로 구비하는 고에너지 플레너터리 밀(high-energy planetary mill)을 사용하여, 300rpm의 회전 속도로 볼-밀을 수행하였다. 볼-밀 시간은 10분에서 24시간으로 다양하게 진행하였다. 그 결과 얻어진 샘플들을 4 vol%의 수소와 나머지 아르곤을 포함하는 환원 분위기 내에서 900도에서 3시간 동안 열처리하였다.
- [0061] <음극 활물질 비교예 3 :Si@SiO_x + 볼밀된 rGO >
- [0062] 약 100 nm의 직경을 갖는 구형 Si 입자(Alfa Aesar Co.)를 상기 제조예 1과 동일한 볼-밀조건 즉, 50 vol%의 아르곤과 50 vol%의 공기의 혼합가스가 공급된 환경 내에서, 5 mm 과 3 mm의 지르코니아 볼들을 2:1의 중량비로 구비하는 고에너지 플레너터리 밀을 사용하여, 300 rpm의 회전 속도로 30 분간 볼-밀하였다. 또한, 약 70 μm 의 크기를 갖는 rGO 플레이크를 위의 볼-밀 조건과 동일한 조건으로 30 분간 볼-밀하였다. 이 후, 볼-밀된 Si 입자와 볼-밀된 rGO 플레이크를 80:20의 중량비로 막자사발을 사용하여 혼합하였다. 그 결과 얻어진 샘플들을 4 vol%의 수소와 나머지 아르곤을 포함하는 환원 분위기 내에서 900도에서 3시간 동안 열처리하여, 볼-밀된 Si 입자와 볼-밀된 rGO 플레이크의 혼합물을 얻었다.
- [0063] <음극 활물질 비교예 4 : Si@SiO_x/카본블랙>
- [0064] 환원 그래핀 산화물 플레이크 대신에 카본 블랙(Super P, TIMCAL)을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 과정을 수행하되 30분간 볼밀하여, Si@SiO_x/카본 블랙 복합체를 얻었다.
- [0065] <음극 활물질 비교예 5 : Si + 카본블랙>
- [0066] 환원 그래핀 산화물 플레이크 대신에 카본 블랙(Super P, TIMCAL)을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정을 수행하되 Si/카본 블랙 혼합물을 얻었다
- [0067] <이차전지 제조예 1: Si@SiO_x/rGO 복합체를 음극 활물질로 사용한 이차 전지>
- [0068] 음극 활물질 제조예 1에서 볼밀 시간을 달리하여 제조된 각 분말 90 wt% 및 결합제(Na-CMC(Sodium Carboxymethyl cellulose)) 10 wt%를 중류수 내에서 혼합한 슬러리를 형성한 후, 이 슬러리를 구리 집전체 상에 닥터블레이드법을 사용하여 40 μm 로 코팅(약 0.45 mg/cm²)하여 음극을 형성하였다. 상기 음극을 80도의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 이 후, 리튬 포일을 양극으로 사용하고, 전해질 1.2M LiPF₆을 첨가제인 1 vol%의 비닐렌 카보네이트를 함유하는 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트(부피비 3:7) 혼합 유기용매 내에 녹인 비수전해액을 사용하여, CR2032 코인-타입 전지를 제조하였다.
- [0069] <이차전지 제조예 2: Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체를 음극 활물질로 사용한 이차 전지>
- [0070] 음극 활물질 제조예 1에서 제조된 분말 대신에 음극 활물질 제조예 2에서 제조된 Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체 분말을 사용한 것을 제외하고는 이차전지 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전지를 제조하였다.
- [0071] <이차전지 비교예 1 내지 5>
- [0072] 음극 활물질 제조예 1에서 제조된 복합체 분말 대신, 음극 활물질 비교예들 1 내지 5에서 제조된 각 분말을 사용한 것을 제외하고는 이차전지 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 이차전지를 제조하였다.
- [0073] 하기 표 1에 상기 음극 활물질 제조예들과 이차전지 제조예들의 주요 구성을 정리하여 나타내었다.

표 1

음극 활물질 제조		이차전지 제조
제조예 1 (Si@SiO _x /rGO)	100 nm Si 입자와 70 μm 의 rGO 플레이크를 혼합 (80: 20) 후 볼밀/ 볼밀 시간 10분, 30분, 1시간, 2시간, 24시간	제조예 1

제조예 2 (Si@SiO _x /SiO _x /rGO)	100 nm Si 입자와 5 μm의 SiO _x 를 혼합 (2:1) 후 20 분 불밀하여 Si/SiO _x 복합체를 얻고, Si/SiO _x 복합체를 다시 70 μm의 rGO 플레이크를 혼합 (80: 20)한 후 불밀	제조예 2
비교예 1 (Si + rGO)	100 nm Si 입자와 70 μm의 rGO 플레이크를 혼합 (80: 20)	비교예 1
비교예 2 (Si@SiO _x)	100 nm Si 입자만 불밀	비교예 2
비교예 3 (Si@SiO _x + 불밀된 rGO)	100 nm Si 입자만 30분 불밀/ 70 μm의 rGO 플레이크 30분 불밀/ 불밀된 Si 입자와 불밀된 rGO 플레이크 혼합 (80: 20)	비교예 3
비교예 4 ((Si@SiO _x /카본블랙)	100 nm Si 입자와 카본블랙을 혼합 (80: 20) 후 30 분 불밀	비교예 4
비교예 5 (Si + 카본블랙)	100 nm Si 입자와 카본블랙을 혼합 (80: 20)	비교예 5

[0075] 도 4는 음극 활물질 비교예 1에 따른 Si 입자와 rGO 플레이크의 혼합물(a, b)과 음극 활물질 제조예 1에 따른 30분간 불밀된 복합체(c, d)의 단면 이미지들을 보여준다. 이 단면 이미지들은 FIB(Focused Ion Beam)을 사용하여 얻은 단면을 SEM을 사용하여 촬영한 이미지들이다.

[0076] 도 4를 참조하면, 불밀 과정을 거치지 않은 Si 입자와 rGO 플레이크의 혼합물(a, b)은 rGO 플레이크의 표면에 Si 입자들이 단순히 접촉하고 있는 등 이들 두 종류의 입자가 단순 혼합 및/또는 각각 존재하는 형태로 보인다. 그러나, 30분간 불밀된 복합체(c, d)에는 카본 결정 입자가 Si 입자들과 거의 균일하게 섞여 이들 두 입자들이 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합을 이루고 있는 것으로 볼 수 있다. 구체적으로, 도 2a 및 도 2b를 참고하여 설명한 바와 같은 복합 구조체를 이루고 있는 것으로 판단된다.

[0077]

[0078] 도 5는 이차전지 비교예 1의 과정 중 제조된 음극 표면(a)과 이차전지 제조예 1의 과정 중 제조된 음극 표면(b)을 촬영한 SEM(Scanning Electronic Microscope) 사진들을 보여준다.

[0079] 도 5를 참조하면, 음극 활물질 비교예 1에 따른 불밀 과정을 거치지 않은 Si 입자와 rGO 플레이크의 혼합물을 사용한 음극 표면(a)은 Si 입자와 rGO 플레이크가 단순 혼합 및/또는 불균질 혼합되었기 때문에 전극의 표면이 거친 형태를 갖는 것으로 보인다. 음극 활물질 제조예 1에서 30분간 불밀되어 형성된 복합체를 사용한 음극 표면(b)은 다소 균질한 형태를 나타내는데, 이는 도 4를 통해 살펴본 바와 같이 두 입자들이 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합을 통한 균질한 형태를 갖기 때문인 것으로 추정되었다.

[0080] 도 6은 음극 활물질 제조예 1에 따른 복합체 내의 카본 결정 입자를 촬영한 SEM 사진과 EDS 분석결과이다. 분석에 사용된 시료는 음극 활물질 제조예 1에 따른 복합체를 99.99%의 에탄올에 넣고 2 시간 동안 초음파처리하여 얻었다.

[0081] 도 6을 참조하면, Si 입자와 카본 결정 입자 사이의 결합을 제거하기 위해 실시한 초음파처리된 Si/카본 결정 입자 복합체 중에 일부가 EDS 분석 결과 카본 결정 입자임을 알 수 있다. 또한, Si/카본 결정 입자 복합체 내에서 카본 결정 입자는 납작한 판상의 형태를 갖는 것을 알 수 있고, 크기 또는 폭은 나노 사이즈 구체적으로는 10 내지 999 nm의 범위 내에서 다양한 크기를 갖는 것을 알 수 있다.

[0082]

[0083] 도 7은 음극 활물질 비교예 1를 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 불밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 XRD 패턴들을 나타낸다.

[0084] 도 7을 참조하면, 불밀을 수행하지 않고 단순 혼합한 상태(a)이거나 혹은 불밀 시간이 30분에 이르기까지(b, c)는 Si의 입방체 형태의 결정구조를 나타내는 회절 패턴들 즉, 28.4°, 47.3°, 및 56.1°에서의 피크들을 나타내는데, 이들은 각각 (111), (220), 및 (311)의 격자판들에 대응될 수 있다. 그러나, 불밀 시간이 1시간을 경과(d, e)하면서부터 결정질 SiO₂ (스티쇼바이트 상, stishovite phase)의 피크가 나타나며, Si의 주요 피크인

28.4°에서의 피크는 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 결정질 SiO₂는 Si를 소모하면서 나타나는 것으로 이해할 수 있다. 한편, 볼밀 24시간 후(f)에는 브로드한 피크가 나타나는데, 이는 Si가 비정질화됨과 더불어서, Si를 소모하면서 생성된 결정질 SiO₂가 무질서한 구조로 변화되는 것을 의미할 수 있다.

[0085] 한편, 결정질 SiO₂는 전기적으로 절연체로서 이 결정질 SiO₂ 피크가 나타나는 볼밀 시간이 1시간을 경과된 경우는 생성 복합체의 전기적 저항이 높음을 추정해볼 수 있다.

[0086] 도 8은 음극 활물질 비교예 1을 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 라만 그래프들을 나타낸다.

[0087] 도 8을 참조하면, 볼밀을 수행하지 않고 단순 혼합한 상태(a)이거나 혹은 볼밀 시간이 1시간(b, c, d)에 이르기까지 1350 cm⁻¹ 및 1590 cm⁻¹ 에서 나타나는 브로드한 피크들은 각각 흑연 특성에 기인하는 D 와 G 밴드들이다. 볼밀 시간이 커질수록 D/G 피크 비는 0.74 내지 0.99로 증가하는데, 이는 무질서한 구조가 증가하는 것으로 이해할 수 있다. 한편, 볼밀이 2시간을 경과하는 경우 더 이상 G 밴드가 관찰되지 않으므로 이 경우 rGO가 비정질로 변화된 것으로 추정할 수 있다. 또한, 볼밀 시간이 10분(b), 30분(c), 1시간(d), 2시간(e) 그리고 24시간(f)으로 증가되면서, Si의 존재를 나타내는 519 cm⁻¹에서의 뾰족한 피크의 세기가, 512, 506, 505, 504, 및 500 cm⁻¹로 서서히 이동하는데, 이는 Si 입자가 기계적으로 스트레스를 받아 비정질 구조로 서서히 변해가는 것을 의미할 수 있다.

[0088] 도 9는 음극 활물질 비교예 1을 통해 얻어진 혼합물(a)과 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들(b, c, d, e, f)의 입자 크기와 몰폴러지를 보여주는 SEM 사진들을 보여준다. 도 9에서 a는 혼합 후 볼밀을 하지 않은 상태, b 내지 f는 각각 혼합 후 볼밀 10분, 30분, 1시간, 2시간 및 24시간 후 얻어진 샘플들을 촬영한 SEM 사진들이다.

[0089] 도 9를 참조하면, Si 입자와 rGO 플레이크의 단순 혼합 후(a)에는 rGO 입자의 표면에 부분적으로 Si 입자들이 단순히 붙어 있는 것으로 보인다. 그러나, 볼밀 10분 후(b, c, d, e, f)부터는 Si 입자들이 rGO 입자들이 결합되어 Si/rGO 복합체 입자가 형성되는 것으로 보인다. 한편, 볼밀 30분을 진행한 경우(c), Si/rGO 복합체 입자가 쪼개져 약 5 μm 정도의 크기를 갖는 균질한 크기의 작은 입자로 변화된 것을 알 수 있다. 그러나, 볼밀 시간이 30분을 넘어서 1시간(d), 그리고 2시간(e) 진행되는 경우에는, Si/rGO 복합체 입자들이 서로 응집되어 입자 사이즈가 커진 것과 더불어서 작은 조각들로 깨진 것들이 공존하다가, 24시간(f)이 되면서 매우 작은 조각들로 깨지는 것을 알 수 있다.

[0090] 도 10은 음극 활물질 제조예 1의 과정 중 혼합된 Si 입자와 rGO 플레이크의 볼밀 시간을 달리한 샘플들 중 볼밀 시간을 30분 진행한 경우(a, b, c)와 1시간 진행한 경우(b, e, f)의 복합체의 표면을 촬영한 TEM(transmission electron microscope) 사진들을 보여준다.

[0091] 도 10을 참조하면, 볼밀을 30분 동안 진행한 경우(a, b, c)와 1시간 동안 진행한 경우(b, e, f)에 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 것과 같이 실리콘 입자(20)에 카본 결정 입자(10)가 둘러싼 형태로 존재하는 것을 볼 수 있다. 또한, 상기 실리콘 입자(20)는 실리콘 코어(20a)와 상기 실리콘 코어(20a)의 외부를 둘러싸는 실리콘 산화막(20b)을 갖는 구조인 것으로 추정되나, 이러한 구조는 하기 도 11을 통해 더 자세히 살펴볼 수 있다. 이때, 상기 실리콘 산화막(20b)은 상기 실리콘 코어(20a)를 이루는 실리콘이 산화되어 형성된 것으로 추정되었다.

[0092] 도 11은 음극 활물질 비교예 2에서와 같이 실리콘 입자만을 이용한 볼밀 시간을 30분 진행한 경우(a), 1시간 진행한 경우(b), 그리고 2시간 진행한 경우(c) Si 입자를 촬영한 TEM(transmission electron microscope) 사진들을 보여준다.

[0093] 도 11을 참조하면, 볼밀을 30분 진행한 경우(a)에는 약 3 내지 5 nm의 산화물층(20b)이 생성되었고, 볼밀을 1시간 진행한 경우(b)에는 약 8 내지 10 nm의 산화물층(20b)이 생성되었음을 알 수 있다. 또한, 볼밀을 30분(a), 그리고 1시간 진행한 경우(b)에는 산화물층 안쪽의 코어 영역에 선명한 줄무늬가 보이는 것으로 보아 Si 코어(20a)가 결정질임을 알 수 있다. 반면, 볼밀을 2시간 진행한 경우(c)에는 산화물층 안쪽의 코어 영역에서 줄무늬는 보이지 않는데 이는 Si 코어가 비정질로 변화된 것으로 추정할 수 있다. 이는 도 7의 XRD 그래프에서도 확인할 수 있다.

[0094] 상기 도 4 내지 도 11을 통해 살펴본 바와 같이, 제조예 1에서 볼밀을 진행함에 따라 Si 입자 표면에 비정질

SiO_x가 형성되는 것을 알 수 있다. 다만, 불밀 진행 시간에 따라 비정질 SiO_x의 두께는 증가할 수 있다(도 10, 도 11). 그러나, 불밀을 1 시간 이상 진행하는 경우, 결정질 Si은 절연체인 SiO₂로 변화되는 것을 확인할 수 있다(도 7). 한편, 제조예 1에서 불밀을 진행함에 따라 rGO의 결정성은 감소하여, 불밀을 2 시간 이상 진행하는 경우, rGO는 비정질로 변화하는 것으로 추정할 수 있다(도 8). Si와 rGO는 불밀이 진행되면서 물리적으로 결합되거나 또는 물리화학적으로 결합될 수 있다. 또한, 불밀이 약 30 분 진행되는 경우 복합체의 평균 입자 사이즈는 약 5 μm로 균일하게 나타나나, 불밀이 약 1 시간 이상 진행되는 경우 복합체끼리의 응집이 일어나고 이에 더해 복합체가 매우 작은 조각들로 깨지는 것을 알 수 있다(도 9).

[0095] 이러한 결과로부터, 도 1, 도 2a 및 도 2b를 참조하여 설명한 금속/카본 결정 입자 복합체 구체적으로, Si/카본 결정 입자 복합체 즉, 결정질 Si 코어와 비정질 Si 산화막 셸을 구비하는 Si 입자와 카본 결정 입자의 복합체는 불밀이 10 분과 30 분 동안 진행되었을 때 생성될 수 있고, 또한 불밀이 30 분 동안 진행되면 상기 복합체는 비교적 균일한 사이즈를 가짐을 알 수 있다.

[0096]

[0097] 도 12는 이차전지 비교예 1과 이차전지 제조예 1에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

[0098] 구체적으로, 음극 활물질 비교예 1에서 얻어진 Si와 rGO 플레이크를 혼합 후 불밀을 진행하지 않은 상태의 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(0 min), 그리고 음극 활물질 제조예 1에서 불밀 시간을 10 분, 30 분, 1 시간, 그리고 2 시간으로 달리하여 제조된 각 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(10 min, 30 min, 1h, 2h)의 전지 충방전 특성을 나타내었다. 이 때, 충전은 1.5V까지 100 mA/g로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도의 정전류 방전을 0.01 V까지 행하였다. 그래프에 도시된 것은 1 번째 사이클에서의 충방전 특성을 보여준다.

[0099] 도 12를 참조하면, Si 입자와 rGO 플레이크의 단순 혼합물을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(0 min)는 58.6%의 가역성을 가지면서 방전 용량은 1753 mAh/g로 나타났다. 이는 Si의 이론 용량이 4200 mAh/g인 것을 고려하면 낮은 용량으로, 이는 Si 입자 상에 생성된 자연산화물에 기인하는 것으로 추정되었다. 한편, 10분 불밀된 Si@SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(10 min)는 70.7%의 가역성을 가지면서 방전 용량은 2000 mAh/g로 증가되었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, Si 입자와 카본 결정 입자가 물리적 또는 물리화학적으로 결합되었기 때문인 것으로 추정되었다. 또한, 30분 불밀된 Si@SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(30 min)는 73.5%의 가역성을 가지면서 방전 용량은 2151 mAh/g로 더욱 증가되었는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이, Si/rGO 복합체 입자가 쪼개져 약 5 μm 정도의 크기를 갖는 균질한 크기의 작은 입자로 변화됨과 더불어서 Si 입자와 카본 결정 입자가 물리적 또는 물리화학적으로 결합되었기 때문인 것으로 추정되었다.

[0100] 그러나, 1시간 그리고 2시간 불밀된 Si@SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(1h, 2h)는 방전 용량이 1038 mAh/g 그리고 520 mAh/g로, Si 입자와 rGO 플레이크의 단순 혼합물을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(0 min)에 비해서도 크게 감소하였는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이, 일부 복합체 입자들은 응집한 것과 더불어서 다른 복합체 입자들은 매우 작은 조각들로 깨졌고 또한 비정질 SiO₂가 생성되고 경우에 2h 이상부터는 rGO가 비정질화 되었기 때문인 것으로 추정되었다.

[0101] 이러한 결과로 볼 때, 산화막 캡핑된 실리콘 입자들과 카본 결정 입자들 사이의 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합과 더불어서 복합체 입자 크기가 고른 분포를 보일 때 방전 용량의 향상이 두드러지는 것을 알 수 있다.

[0102] 도 13은 이차전지 비교예 1과 이차전지 제조예 1에 따른 리튬이차전지의 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.

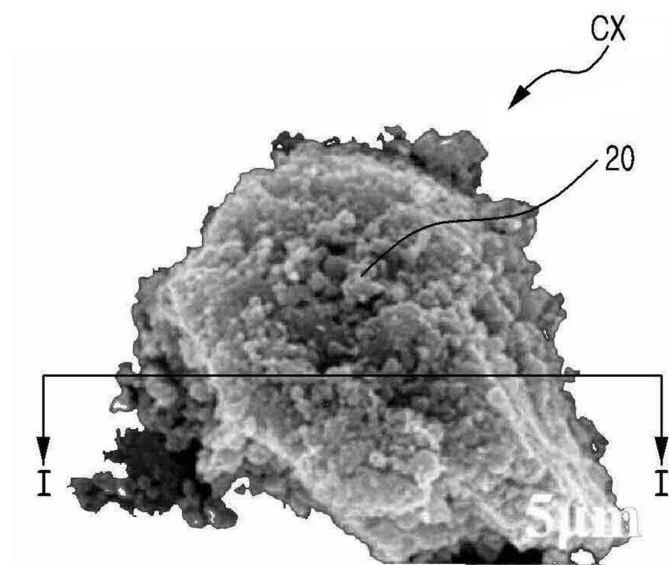
[0103] 구체적으로, 음극 활물질 비교예 1에서 얻어진 Si와 rGO 플레이크를 혼합 후 불밀을 진행하지 않은 상태의 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(0 min), 그리고 음극 활물질 제조예 1에서 불밀 시간을 10 분, 30 분, 1 시간, 그리고 2 시간으로 달리하여 제조된 각 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(10 min, 30 min, 1h, 2h)의 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타내었다. 이 때, 충전은 1.5V까지 100 mA/g로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도의 정전류 방전을 0.01V까지 행하는 사이클을 총 100회 진행하였다.

- [0104] 도 13을 참조하면, Si 입자와 rGO 플레이트의 단순 혼합물을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(0 min)는 30사이클에 이르기까지 1690 mAh/g 정도의 상대적으로 안정한 충방전용량을 유지하였으나, 그 이후 갑자기 계속적으로 감소되어 100사이클 근처에서는 1000 mAh/g로 감소하였다. 이는 Si 입자와 환원 그래핀 사이의 결합이, 충방전 사이클 동안 발생하는 Si의 반복적인 부피 변화에 기인한 변형 축적을 이겨낼 수 있을 정도로, 충분히 강하지 않기 때문인 것으로 추정되었다.
- [0105] 반면, 10분 불밀된 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(10 min)와 30분 불밀된 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(30 min)는 100 사이클에 이르기까지 높은 용량을 유지하였다. 이는 실리콘 입자들과 카본 결정 입자들 사이의 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합을 유지하는 것, 그리고 Si 입자가 결정질 Si 코어와 SiO_x 셸을 구비하기 때문인 것으로 풀이되었다.
- [0106] 한편, 1시간 그리고 2시간 불밀된 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(1h, 2h)는 10 사이클 후 방전 용량이 각각 500 mAh/g 그리고 100 mAh/g로 크게 감소하였는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이, 일부 복합체 입자들은 응집한 것과 더불어서 다른 복합체 입자들은 매우 작은 조각들로 깨졌고 또한 비정질 SiO_2 가 생성되고 경우에 2h 이상부터는 rGO가 비정질화 되었기 때문인 것으로 추정되었다.
- [0107] 도 14와 도 15는 각각, 음극 활물질 제조예 1에서 얻어진 30분 불밀된 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지 제조예에 따른 리튬이차전지의 C-rate 특성을 나타낸 그래프와 500 mA/g의 전류 밀도에서의 사이클 특성을 보여주는 그래프이다.
- [0108] 도 14를 참조하면, 0.1 A/g에서 5 A/g에 이르는 전류의 변화에도 불구하고, 안정한 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0109] 도 15를 참조하면, 100 mA/g의 전류 밀도로 진행한 도 13의 사이클 특성과 유사하게 500 mA/g의 전류 밀도로 진행한 충방전은 500 사이클에 이르기까지 우수한 사이클 안정성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.
- [0110] 도 16 및 도 17은 각각, 이차전지 제조예 1과 이차전지 비교예 3에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0111] 구체적으로, 음극 활물질 제조예 1에서 불밀 시간 30 분 조건에서 제조된 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(Sample B)와 음극 활물질 비교예 3에서 제조된 분말을 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우(Sample A) 충방전 특성과 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 측정하였다. 이 때, 충전은 1.5V까지 100 mA/g로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도의 정전류 방전을 0.01V까지 행하는 사이클을 총 50회 진행하였다.
- [0112] 도 16 및 도 17을 참조하면, 30분 불밀된 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(sample B)는 73.5%의 가역성을 가지면서 초기 방전 용량은 2151 mAh/g을 갖는 것으로 나타났고 또한 방전 용량의 유지율이 우수하였다. 반면, 30분 불-밀된 Si 입자와 30분 불-밀된 rGO 플레이트의 단순 혼합물을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(sample A)는 40%의 가역성을 가지면서 방전 용량은 1020 mAh/g을 갖는 것으로 나타났고 10 사이클을 진행하는 동안 방전 용량이 급격하게 낮아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0113] 이러한 결과로부터, Si 입자와 rGO 플레이트의 혼합물을 적절한 에너지로 적절한 시간동안 불밀하는 경우 얻어지는 $\text{Si@SiO}_x/\text{rGO}$ 복합체 분말의 경우, 결정질 Si입자 표면에 비정질 SiO_x 층이 형성된 입자 즉, Si@SiO_x 입자와 카본 결정 입자가 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합을 이루기 때문에 초기 방전용량이 우수하고 또한 사이클이 반복되더라도 상기 물리적 결합이 안정적으로 유지됨에 따라 안정적인 사이클 특성이 나타나는 것으로 유추할 수 있다.
- [0114] 도 18 및 도 19는 각각, 이차전지 비교예 4와 이차전지 비교예 5에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0115] 구체적으로, 음극 활물질 비교예 5에서 제조된 Si/카본 블랙 복합체 분말(막자사발 혼합)을 음극 활물질로 구비하는 이차전지를 제조한 경우(Sample C)와 비교예 4에서 제조된 Si/카본 블랙 복합체 분말(불밀)을 음극 활물질로 구비하는 이차전지를 제조한 경우(Sample D) 충방전 특성과 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 측정하였다. 이 때, 충전은 1.5V까지 100 mA/g로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도의 정전류 방전을 0.01V까지 행하는 사이클을 총 50회 진행하였다.

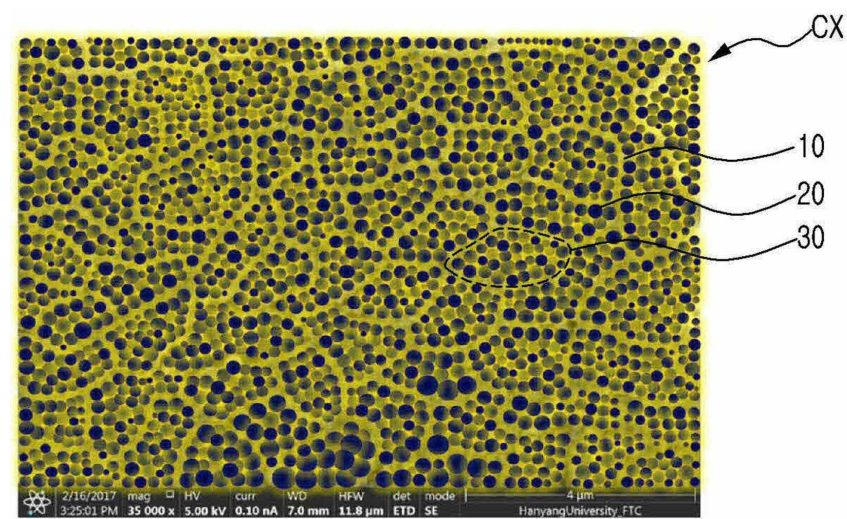
- [0116] 도 18 및 도 19를 참조하면, Si/카본 블랙 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(sample D)는 초기 방전 용량은 923 mAh/g을 갖는 것으로 나타났으나 방전 용량의 유지율은 양호한 것으로 나타났다. 한편, Si 입자와 카본 블랙의 단순 혼합물을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(Sample C)는 초기 방전 용량은 3007 mAh/g을 갖는 것으로 나타났으나, 20 사이클을 진행하는 동안 방전 용량이 급격하게 낮아지고 50 사이클을 진행한 후에는 방전 용량이 205 mAh/g에 이르는 등 방전 용량 유지율이 매우 열등한 것을 확인할 수 있다.
- [0117] 이러한 결과로부터, rGO 플레이크 대신 카본 블랙을 사용한 경우 용량유지율은 우수하더라도 용량 자체가 낮은 것을 알 수 있는데, 이로부터 rGO 또는 rGO로부터 생성된 카본 결정 입자가 Si@SiO_x입자와 우수한 물리적 결합력 또는 물리화학적 결합력을 나타내는 등 Si@SiO_x입자에 대한 가장 적절한 지지체인 것을 알 수 있다.
- [0118] 도 20은 음극 활물질 제조예 2에 따른 복합체의 입자 크기와 물폴리지를 보여주는 SEM 사진이다.
- [0119] 도 20을 참조하면, 도 9의 b와 유사한 입자 크기 그리고 물폴리지를 갖는 복합체 입자가 제조된 것을 알 수 있다. 구체적으로, Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체 입자 내에서 Si@SiO_x입자와 SiO_x 입자들은 카본 결정 입자와 함께 견고한 물리적 결합 또는 물리화학적 결합을 이루는 것으로 추정할 수 있다.
- [0120] 도 21 및 도 22는 각각, 이차전지 제조예 2에 따른 리튬이차전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프와 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0121] 구체적으로, 음극 활물질 제조예 2에서 제조된 분말을 음극 활물질로 사용하여 이차전지를 제조한 경우의 충방전 특성과 사이클 횟수에 따른 충전방전용량 변화를 측정하였다. 이 때, 충전은 0.01V에서 1.5V까지 100 mA/g로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도의 정전류 방전을 0.01 V까지 행하는 사이클을 총 100회 진행하였다.
- [0122] 도 21 및 도 22를 참조하면, Si@SiO_x/SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지는 초기 방전 용량은 1504 mAh/g을 갖는 것으로 나타났고, 100사이클을 진행한 후의 방전용량 유지율은 88%인 것으로 나타났다. 한편, 음극 활물질 제조예 1에서 제조된 30분간 불밀된 Si@SiO_x/rGO 복합체 분말을 음극 활물질로 구비하는 이차전지(도 12, 30min)가 2151 mAh/g의 초기 방전 용량을 나타내었고, 100사이클을 진행한 후의 82%의 방전용량 유지율을 나타낸 것에 비해, 초기 방전 용량은 다소 감소하였으나, 방전 용량의 유지율은 오히려 양호한 것으로 확인되었다.
- [0123] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

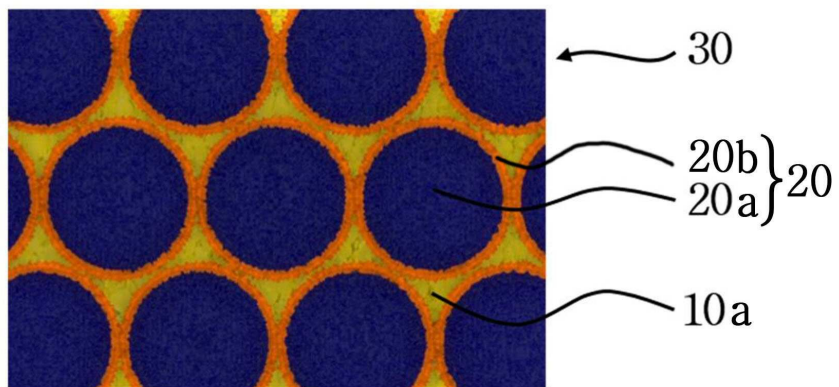
도면1



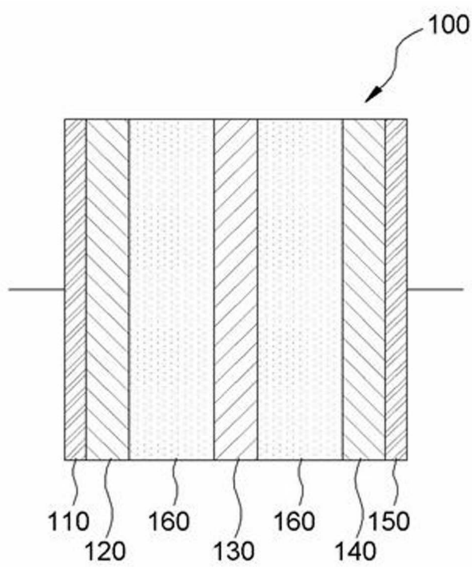
도면2a



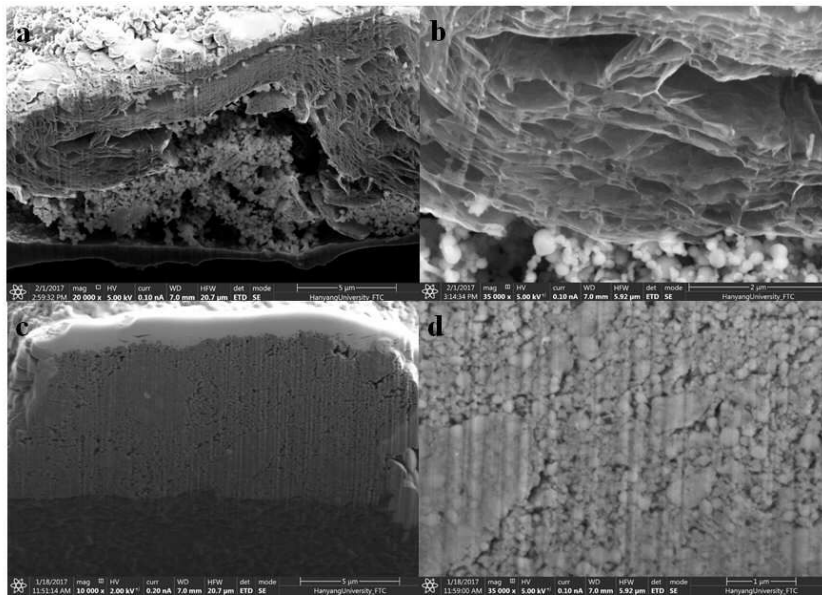
도면2b



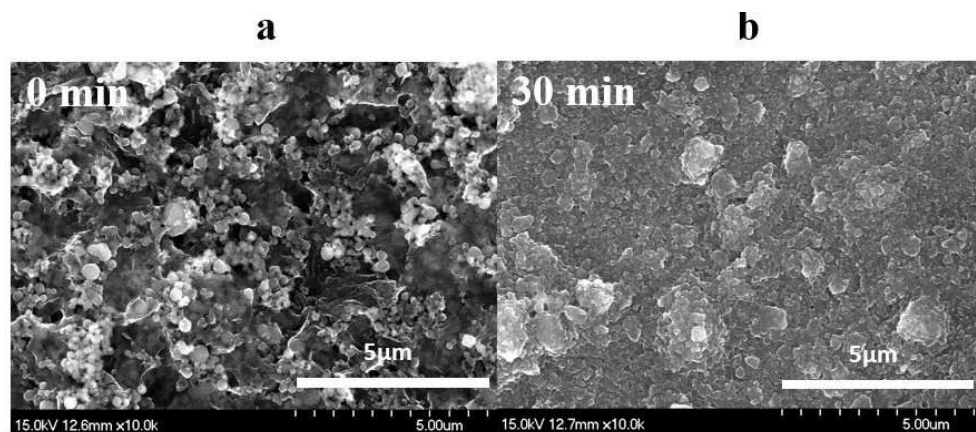
도면3



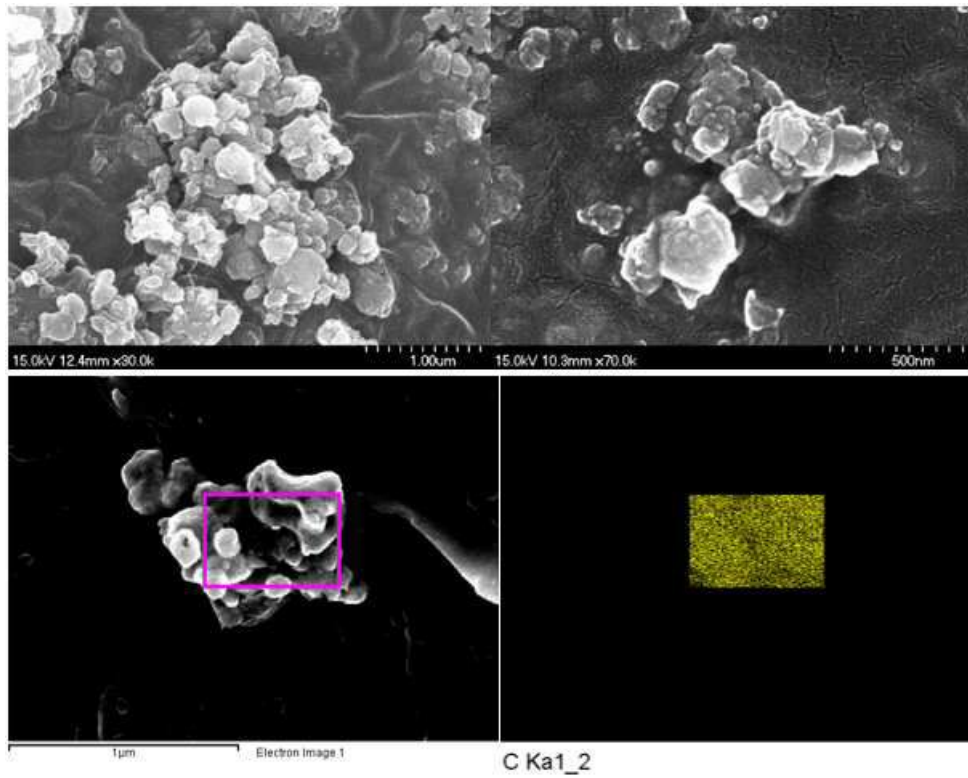
도면4



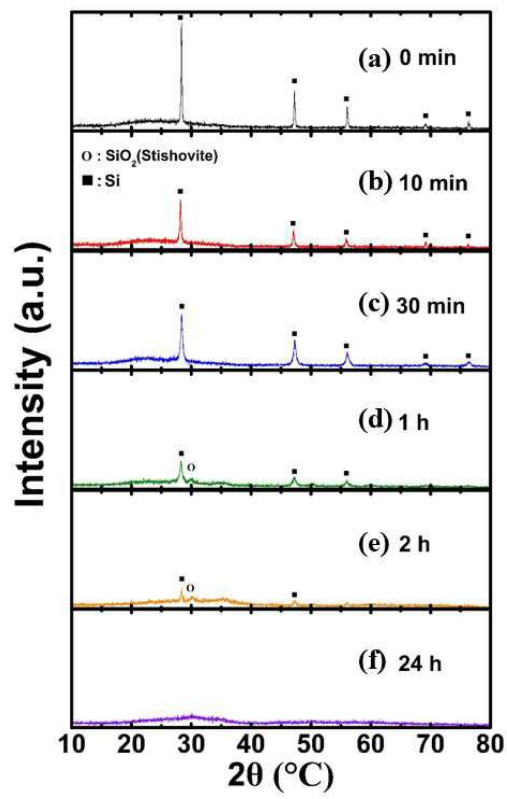
도면5



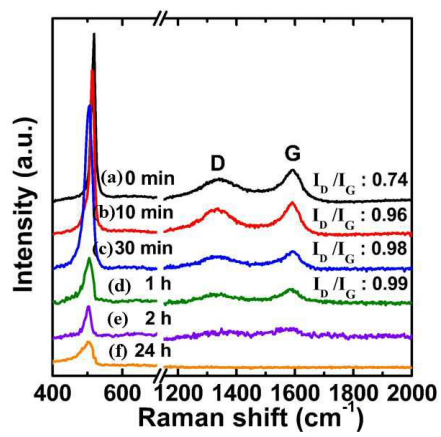
도면6



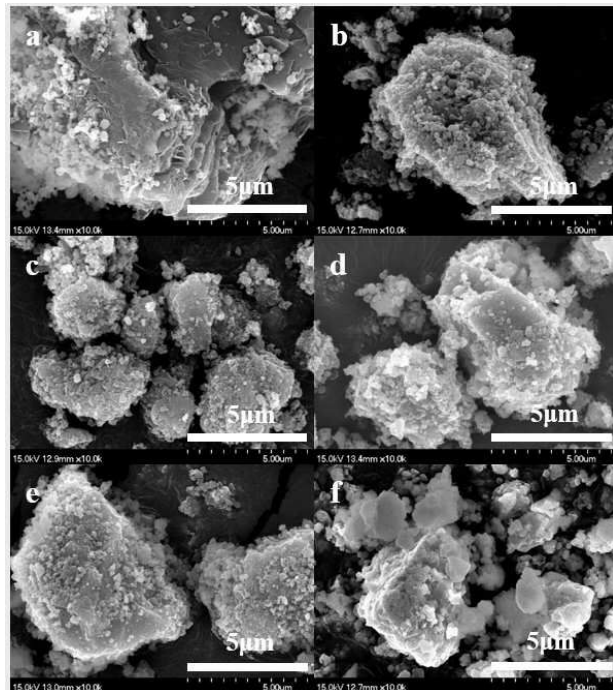
도면7



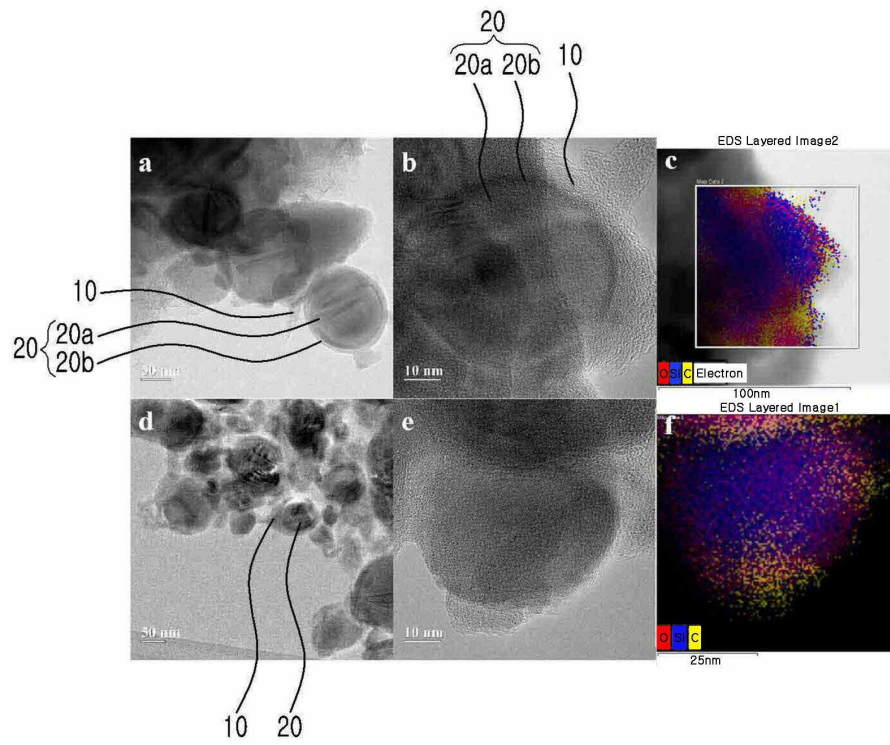
도면8



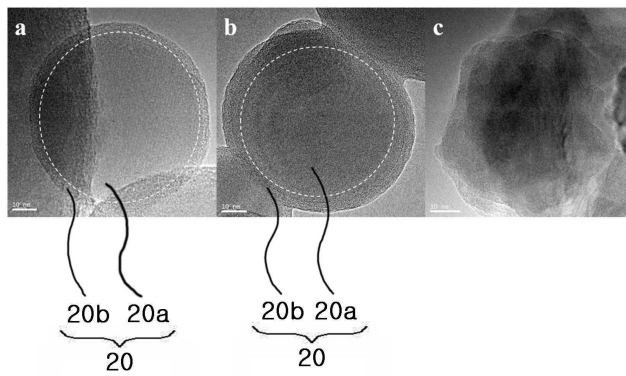
도면9



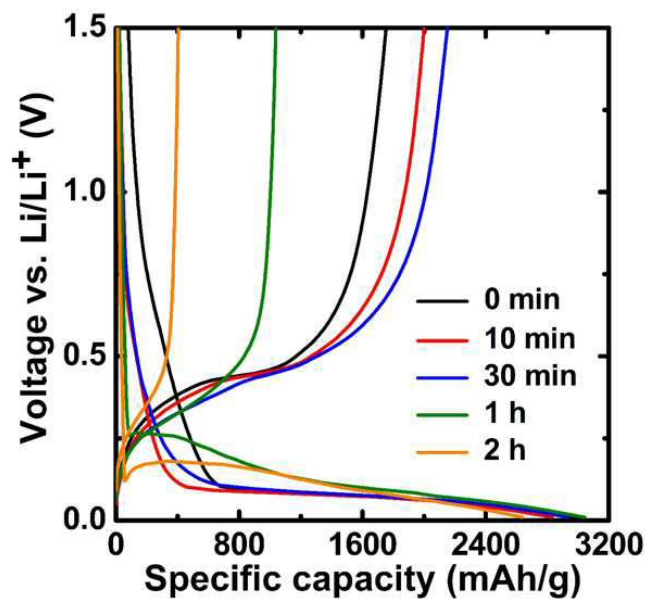
도면10



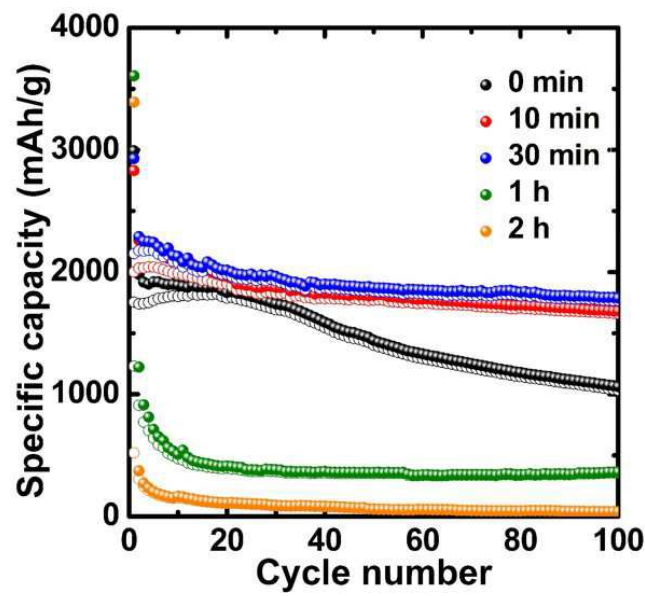
도면11



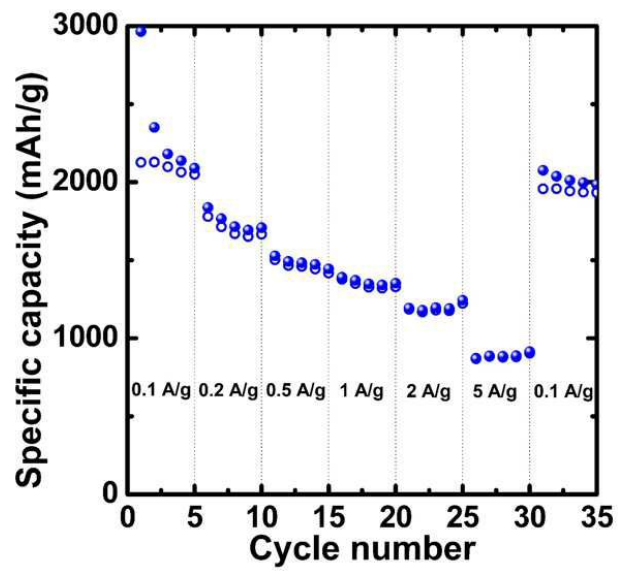
도면12



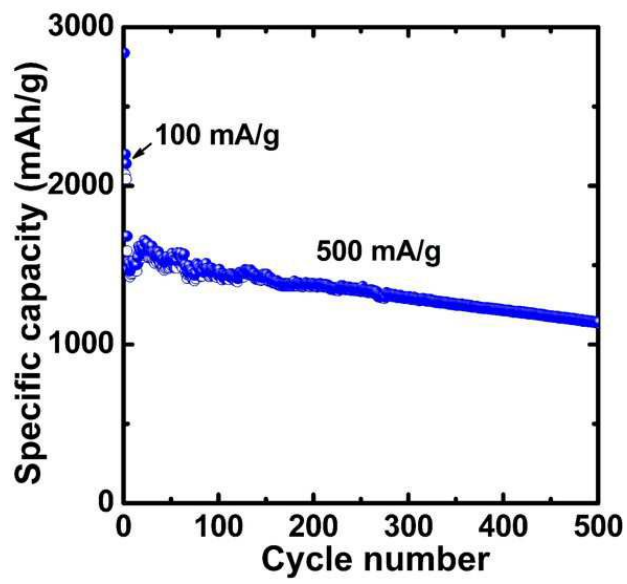
도면13



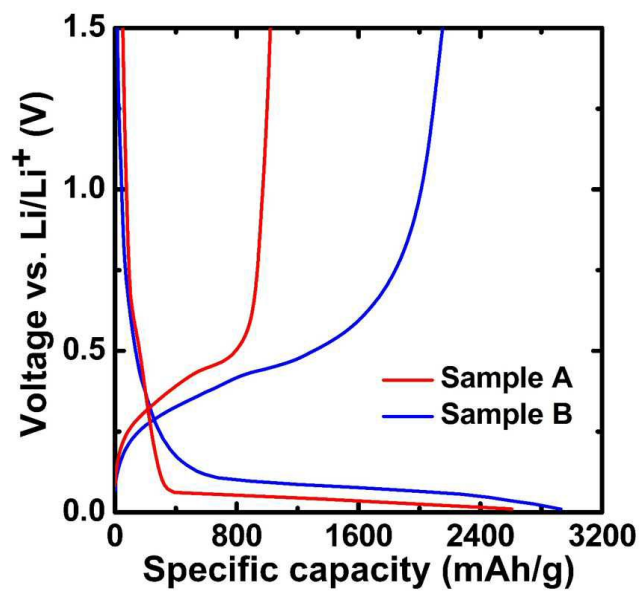
도면14



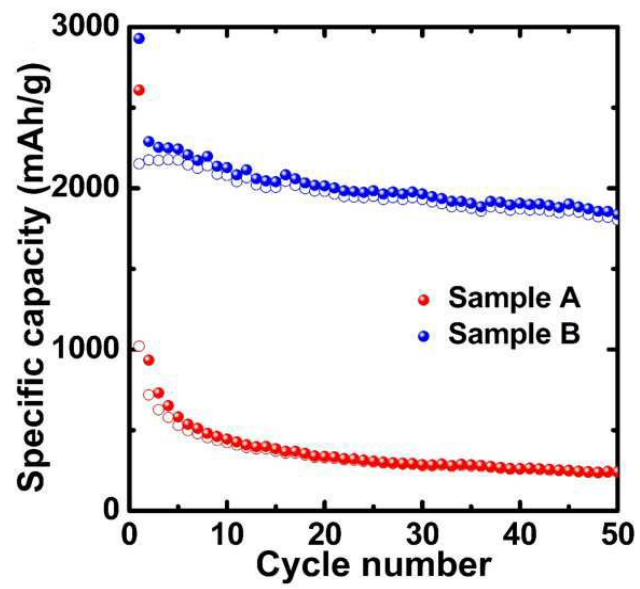
도면15



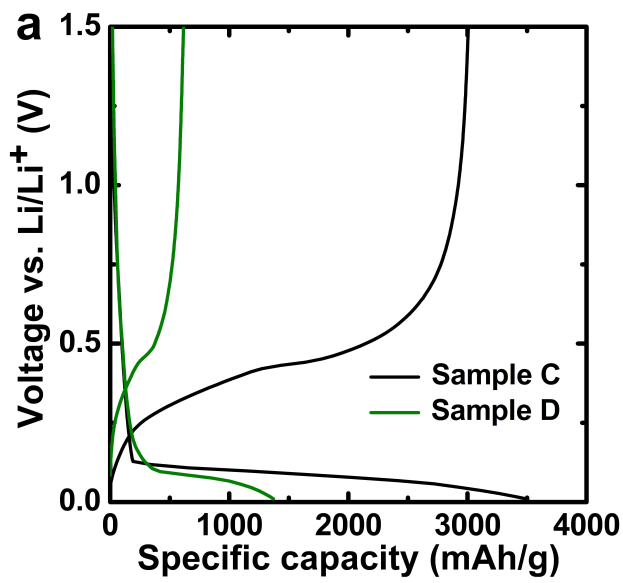
도면16



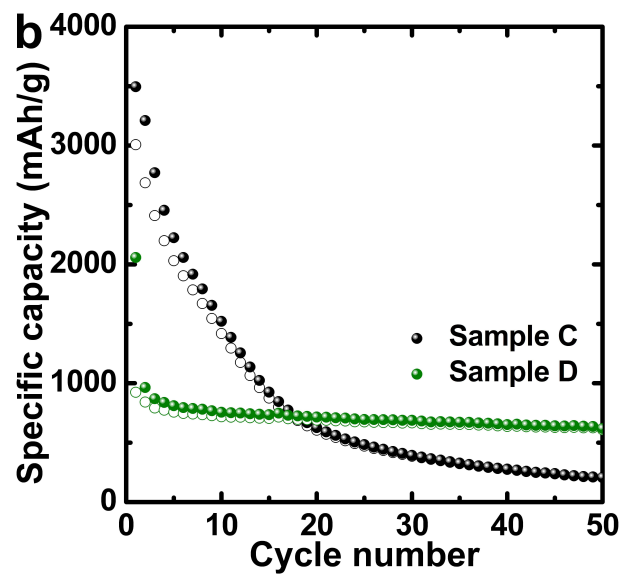
도면17



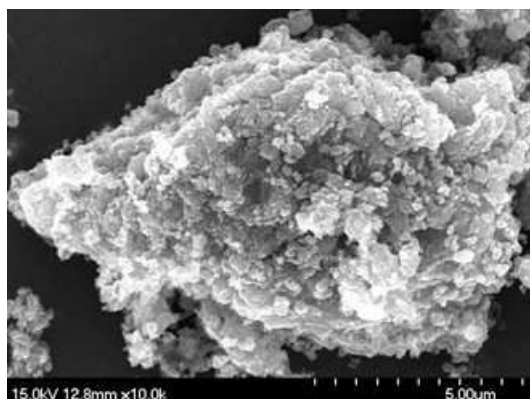
도면18



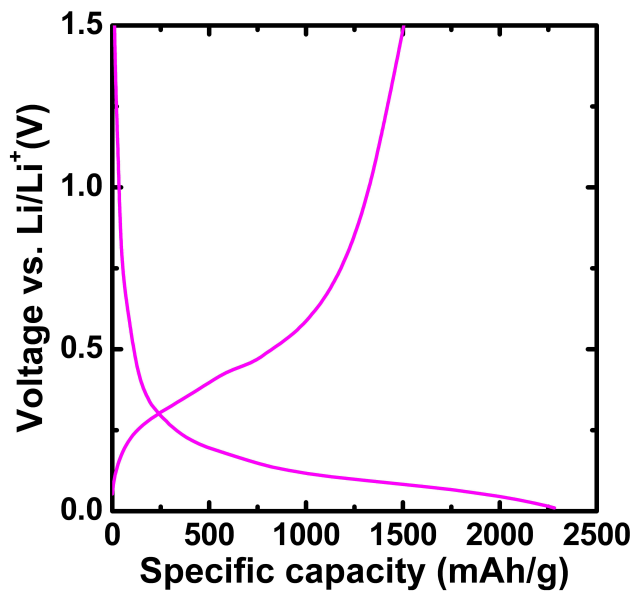
도면19



도면20



도면21



도면22

