



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071427

(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/05 (2017.01) *H01M 10/054* (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)

H01M 10/054 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0158531

(22) 출원일자 2020년11월24일

심사청구일자 2020년11월24일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)

사지, 니티샤

경기도 수원시 영통구 청명로59번길 44, B03호(영통동)

(74) 대리인

특허법인 하나

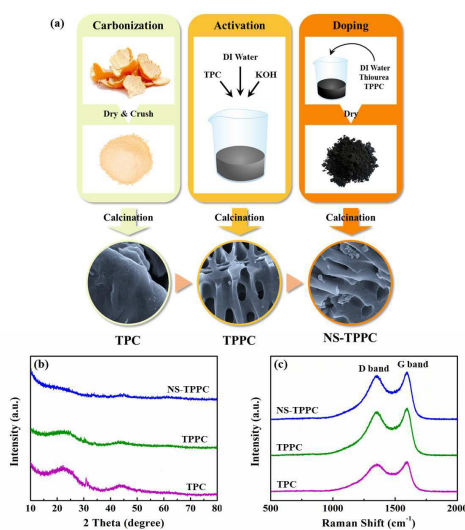
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 유기성폐기물 유래 나트륨이온전지용 전극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 명세서의 일 실시예는 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 포함하고, 상기 탄소물질의 탄소 중 적어도 일부가 질소 또는 황으로 도핑된, 나트륨이온전지용 전극 활물질 및 이의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)
C01P 2002/52 (2013.01)
C01P 2002/82 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116659
과제번호	2017H1D8A2031138
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 공학연구자 육성사업
연구과제명	미래청정 SMART 에너지 플랫폼연구 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2017.05.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 유기성폐기물을 건조 및 분쇄하여 유기성폐기물 분말을 제조하는 단계;
- (b) 상기 유기성폐기물 분말을 탄화시켜 탄소물질을 제조하는 단계;
- (c) 상기 탄소물질을 염기 용액과 반응시켜 다공성 탄소물질을 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 다공성 탄소물질을 질소 및 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소물질을 제조하는 단계;를 포함하는, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기성폐기물은 감귤류 껍질인, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염기 용액은 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 질소 및 황을 포함하는 화합물은 티오우레아계 화합물인, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 상기 다공성 탄소물질 및 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물의 중량비는 1 : 1 내지 10 : 1인, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법.

청구항 6

유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 포함하고, 상기 탄소물질의 탄소 중 적어도 일부가 질소 또는 황으로 도핑된, 나트륨이온전지용 전극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 라만 피크 강도비(I_G/I_D)가 0.5~1.1인, 나트륨이온전지용 전극 활물질.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적이 $1,000 \sim 2,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 인, 나트륨이온전지용 전극 활물질.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 평균 기공 직경이 1~5 nm인, 나트륨이온전지용 전극 활물질.

청구항 10

제6항에 따른 나트륨이온전지용 전극 활물질을 포함하는, 나트륨이온전지용 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 나트륨이온전지용 전극의 전하전달저항(R_{ct})이 10~300 Ω 인, 나트륨이온전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 질소 및 황이 도핑된 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 포함하는 나트륨이온전지용 전극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지는 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬이온이 음극 활물질에 삽입되고 방전 시 다시 탈리되어 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 전지로서, 기타 전지에 비해 고에너지밀도, 높은 안정성, 높은 수명사이클 등의 우수한 특성으로 인해 다양한 휴대용 전자 및 통신기기에 이용되고 있다.

[0003] 한편, 리튬이온전지의 주재료인 리튬 자원은 전세계적으로 일부 지역에 국한되어 있어, 리튬 수요가 급증함에 따라 수급 불균형, 원재료 가격 상승, 리튬 보유국의 자원 무기화 등의 문제가 발생하고 있다. 이에 따라, 리튬의 대체재로서 자원 매장량이 풍부한 알칼리 금속인 나트륨을 이용하는 나트륨이온전지에 관한 연구가 재조명되고 있다.

[0004] 그러나, 리튬과 나트륨의 이온 반경 차이로 인해 기존의 리튬이온전지에 사용되던 전극 활물질을 나트륨이온전지에 그대로 사용할 수 없는 문제점이 존재한다. 예를 들어, 리튬이온전지에 일반적으로 사용되는 음극 활물질인 흑연을 나트륨이온전지에 사용할 경우, 흑연의 좁은 층간 간격으로 인해 나트륨이온을 잘 수용하지 못하게 되고, 그에 따라 충분한 전기화학적 성능을 나타내지 못하게 된다.

[0005] 따라서, 나트륨이온전지에 적합한 전극 활물질로서 충분한 전기화학적 성능 및 안정성을 나타내는 새로운 소재의 개발이 요구되고 있다. 특히, 탄소 기반 소재는 자원이 풍부하고 높은 전기 전도도를 나타내며 저렴한 비용 및 구조적 다양성으로 인해 나트륨이온전지용 전극 활물질로의 활용이 제안되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서의 기재사항은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 명세서의 일 목적은 전기화학적 성능이 우수한 유기성폐기물 유래 나트륨이온전지용 전극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면 (a) 유기성폐기물을 건조 및 분쇄하여 유기성폐기물 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 유기성폐기물 분말을 탄화시켜 탄소물질을 제조하는 단계; (c) 상기 탄소물질을 염기 용액과 반응시켜 다공성 탄소물질을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 탄소물질을 질소 및 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소물질을 제조하는 단계를 포함하는, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법이 제공된다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 유기성폐기물은 감귤류 껍질일 수 있다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 염기 용액은 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것일 수 있다.

- [0010] 일 실시예에 있어서, 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물은 티오우레아계 화합물일 수 있다.
- [0011] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 상기 다공성 탄소물질 및 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물의 중량비는 1 : 1 내지 10 : 1일 수 있다.
- [0012] 다른 일 측면에 따르면, 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 포함하고, 상기 탄소물질의 탄소 중 적어도 일부가 질소 또는 황으로 도핑된, 나트륨이온전지용 전극 활물질이 제공된다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 라만 피크 강도비(I_G/I_D)가 0.5~1.1일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적이 $1,000 \sim 2,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 평균 기공 직경이 1~5 nm일 수 있다.
- [0016] 또 다른 일 측면에 따르면 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질을 포함하는, 나트륨이온전지용 전극이 제공된다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨이온전지용 전극의 전하전달저항(R_{ct})이 10~300 Ω 일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 명세서의 일 측면에 따른 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법은 유기성폐기물을 사용함으로써 환경문제 해결에 기여할 수 있고, 경제적 효용성이 우수한 나트륨이온전지용 전극 활물질을 생산할 수 있다.
- [0019] 또한 본 명세서의 다른 일 측면에 따른 나트륨이온전지용 전극 활물질 및 이를 포함하는 나트륨이온전지용 전극은 전기화학적 성능이 우수하여 용량 및 안정성이 우수한 나트륨이온전지에 적용될 수 있다.
- [0020] 본 명세서의 일 측면의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 NS-TPPC의 제조방법에 대한 개략도 및 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 결정 구조 분석 결과이다.
- 도 2는 본 명세서의 일 실시예에 의한 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 HR FE-SEM 이미지이다.
- 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 의한 TPPC 및 NS-TPPC의 FE-TEM 이미지 및 NS-TPPC의 EDS 원소 매핑 결과이다.
- 도 4는 본 명세서의 일 실시예에 의한 NS-TPPC의 XPS 분석 결과이다.
- 도 5는 본 명세서의 일 실시예에 의한 NS-TPPC를 음극 활물질로 사용한 반전지의 전기화학적 특성 분석 결과이다.
- 도 6은 본 명세서의 일 실시예에 의한 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 속도 특성 평가 결과 및 NS-TPPC 전극의 사이클링 전후 EIS 스펙트럼이다.
- 도 7은 양극 활물질 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-C}$ 및 본 명세서의 일 실시예에 의한 음극 활물질 NS-TPPC를 포함하는 나트륨이온전지의 개략도 및 상기 나트륨이온전지의 전기화학적 성능 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 명세서의 일 측면을 설명하기로 한다. 그러나 본 명세서의 기재사항은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 명세서의 일 측면을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아

니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0024] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 명세서의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법
- [0027] 본 명세서의 일 측면에 따른 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조방법은 (a) 유기성폐기물을 건조 및 분쇄하여 유기성폐기물 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 유기성폐기물 분말을 탄화시켜 탄소물질을 제조하는 단계; (c) 상기 탄소물질을 염기 용액과 반응시켜 다공성 탄소물질을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 탄소물질을 질소 및 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소물질을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 (a) 단계는 유기성폐기물을 건조시킨 후 미세한 분말로 분쇄하여 유기성폐기물 분말을 제조하는 것으로, 이러한 유기성폐기물 분말을 이용함으로써 환경 친화적이고 경제적 효율성이 우수한 나트륨이온전지용 전극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용된 용어 "유기성폐기물(biowaste)"은 폐기물의 건중량을 기준으로 유기물의 함량이 40 중량% 이상인 폐기물을 의미하며, 음식물 쓰레기, 가축 분뇨, 동식물성 잔재물 등을 포함한다.
- [0030] 상기 유기성폐기물은 감귤류 껍질일 수 있다. 상기 감귤류 껍질의 주성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 펙틴 등으로, 이들은 효과적인 탄소 전구체로 사용될 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 사용된 용어 "감귤류"는 감귤나무아과에 속하는 식물 과수의 총칭으로, 특히 감귤속, 금감속, 탱자나무속에 속하는 각 종 및 이들 3속에서 파생되어 온 품종을 의미한다.
- [0032] 상기 감귤류 껍질은 귤, 오렌지, 자몽, 레몬, 라임, 포멜로, 시트론, 광귤, 당귤 및 유자로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 껍질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본 명세서의 일 실시예에 있어서, 상기 유기성폐기물은 귤 껍질일 수 있다.
- [0034] 상기 (b) 단계는 상기 유기성폐기물 분말을 탄화시켜 유기성폐기물 유래 탄소물질을 제조하는 것으로, 상기 유기성폐기물 분말의 탄화는 불활성 조건, 예를 들어 아르곤 또는 질소 하에서 500~1,000 °C에서 1~5 시간 동안 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 가열 온도는 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1,000 °C 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있고, 상기 가열 시간은 1 시간, 1.5 시간, 2 시간, 2.5 시간, 3 시간, 3.5 시간, 4 시간, 4.5 시간, 5 시간 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다.
- [0035] 상기 (c) 단계는 상기 유기성폐기물 유래 탄소물질을 염기 용액으로 활성화시켜 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 제조하는 것으로, 상기 탄소물질 내에 형성된 기공은 후술하는 (d) 단계의 질소 및 황을 포함하는 화합물의 탄소 내벽으로의 확산을 촉진하여 헥제로 원자의 균일하고 효율적인 도핑을 가능하게 할 수 있다.
- [0036] 상기 유기성폐기물 유래 탄소물질의 활성화는 상기 유기성폐기물 유래 탄소물질과 염기 용액을 혼합하는 단계; 및 이를 통해 생성된 혼합물을 불활성 조건, 예를 들어 아르곤 또는 질소 하에서 500~1,000 °C에서 1~5 시간 동안 가열하는 단계;를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 가열 온도는 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1,000 °C 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있고, 상기 가열 시간은 1 시간, 1.5 시간, 2 시간, 2.5 시간, 3 시간, 3.5 시간, 4 시간, 4.5 시간, 5 시간 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다.
- [0037] 상기 혼합물에 포함된 유기성폐기물 유래 탄소물질 및 염기 용액의 중량비는 1 : 1 내지 1 : 5일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기성폐기물 유래 탄소물질 및 염기 용액의 중량비는 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 3, 1 : 3.5, 1 : 4, 1 : 4.5, 1 : 5 또는 이들 중 두 중량비의 사이 비율일 수 있다.
- [0038] 상기 염기 용액은 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 (d) 단계는 상기 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 질소 및 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 질소 및 황이 도핑된 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 제조하는 것으로, 질소 및 황을 포함하는 헥제로 원자 도핑

은 전기전도도를 향상시키고, 충분한 활성 사이트를 제공하며 탄소 격자 내부의 층간 간격을 증가시켜 전하 축적 및 나트륨 이온의 저장 용량을 향상시킬 수 있다.

[0040] 상기 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질의 도핑은 상기 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질과 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물을 혼합하는 단계; 및 이를 통해 생성된 혼합물을 불활성 조건, 예를 들어 아르곤 또는 질소 하에서 500~1,000 °C에서 1~5 시간 동안 가열하는 단계;를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 가열 온도는 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1,000 °C 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있고, 상기 가열 시간은 1 시간, 1.5 시간, 2 시간, 2.5 시간, 3 시간, 3.5 시간, 4 시간, 4.5 시간, 5 시간 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다.

[0041] 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물은 티오우레아계 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 본 명세서의 일 실시예에 있어서, 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물은 티오우레아일 수 있다.

[0043] 상기 다공성 탄소물질 및 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물의 중량비는 1 : 1 내지 10 : 1일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소물질 및 상기 질소 및 황을 포함하는 화합물의 중량비는 1 : 1, 1.5 : 1, 2 : 1, 2.5 : 1, 3 : 1, 3.5 : 1, 4 : 1, 4.5 : 1, 5 : 1, 5.5 : 1, 6 : 1, 6.5 : 1, 7 : 1, 7.5 : 1, 8 : 1, 8.5 : 1, 9 : 1, 9.5 : 1, 10 : 1 또는 이들 중 두 중량비의 사이 비율일 수 있다.

[0044] 나트륨이온전지용 전극 활물질

[0045] 본 명세서의 다른 일 측면에 따른 나트륨이온전지용 전극 활물질은 유기성폐기물 유래 다공성 탄소물질을 포함하고, 상기 탄소물질의 탄소 중 적어도 일부가 질소 또는 황으로 도핑 또는 치환된 것일 수 있다.

[0046] 상기 질소는 피리딘계 질소(N-6), 피롤린계 질소(N-5), 4차 질소(N-Q) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 N-6은 다수의 활성 사이트를 형성하여 전지 용량을 향상시킬 수 있으며, 상기 N-5는 나트륨 이온 확산 및 전하 이동을 촉진하기 위한 활성 사이트를 제공하여 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0047] 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질은 (a) 유기성폐기물을 건조 및 분쇄하여 유기성폐기물 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 유기성폐기물 분말을 탄화시켜 탄소물질을 제조하는 단계; (c) 상기 탄소물질을 염기 용액과 반응시켜 다공성 탄소물질을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 탄소물질을 질소 및 황을 포함하는 화합물과 반응시켜 질소 및 황이 도핑된 다공성 탄소물질을 제조하는 단계를 포함하는, 나트륨이온전지용 전극 활물질의 제조 방법에 의거하여 제조된 것일 수 있다.

[0048] 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 라만 피크 강도비(I_G/I_D)가 0.5~1.1일 수 있다. 예를 들어, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 라만 피크 강도비는 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 또는 1.1일 수 있다. 탄소 구조의 무질서도가 증가할수록 라만 피크 강도비는 감소하며, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 라만 피크 강도비는 상기 제조방법 중 (b) 단계의 생성물인 유기성폐기물 유래 탄소물질의 라만 피크 강도비에 비하여 낮은 값일 수 있다.

[0049] 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적이 1,000~2,000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 BET 비표면적은 1,000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,100 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,700 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 1,900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, 2,000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다. 높은 비표면적은 전극 활물질 내 전해질 흡입을 촉진하고 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0050] 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 평균 기공 직경이 1~5 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 평균 기공 직경은 1 nm, 1.5 nm, 2 nm, 2.5 nm, 3 nm, 3.5 nm, 4 nm, 4.5 nm, 5 nm 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다. 나노 크기의 기공은 나트륨 저장을 위한 더 많은 활성 사이트를 생성하고, 전기화학 공정 중의 이온 수송을 촉진시켜 전기화학적 성능이 우수한 나트륨이온전지의 전극 활물질로 사용될 수 있다.

[0051] 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질은 50 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 100 사이클 후 100~1,000 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 방전 용량은 100 mAh g^{-1} , 150 mAh g^{-1} , 200 mAh g^{-1} , 250 mAh g^{-1} , 300 mAh g^{-1} , 350 mAh g^{-1} , 400 mAh g^{-1} , 450 mAh g^{-1} , 500 mAh g^{-1} , 550 mAh g^{-1} , 600 mAh g^{-1} , 650 mAh g^{-1} , 700 mAh g^{-1}

g^{-1} , 750 mAh g^{-1} , 800 mAh g^{-1} , 850 mAh g^{-1} , 900 mAh g^{-1} , 950 mAh g^{-1} , $1,000 \text{ mAh g}^{-1}$ 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다.

[0052] 나트륨이온전지용 전극

[0053] 본 명세서의 또 다른 일 측면에 따른 나트륨이온전지용 전극은 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질을 포함할 수 있다.

[0054] 본 명세서의 일 실시예에 있어서, 상기 나트륨이온전지용 전극은 나트륨이온전지용 음극일 수 있다.

[0055] 상기 나트륨이온전지용 전극의 전하전달저항(R_{ct})이 $10 \sim 300 \Omega$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 전하전달저항은 10Ω , 50Ω , 100Ω , 150Ω , 200Ω , 250Ω , 300Ω 또는 이들 중 두 값의 사이 값일 수 있다. 낮은 전하전달저항은 상기 나트륨이온전지용 전극 활물질의 다공성 구조 및 헤테로 원자 도핑에 기인한 것으로, 상기 나트륨이온전지용 전극은 전기화학적 성능이 우수한 나트륨이온전지 제작에 사용될 수 있다.

[0056] 이하, 본 명세서의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 명세서의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 명세서의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0057] 분석기기

[0058] Cu-K α 방사선($1.5406 \text{ \AA}$)을 사용한 X-선 회절(XRD, X-ray diffraction, M18XHF-SRA, Mac Science 社)을 이용하여 합성된 시료의 결정 구조를 분석하였다. 고분해능 라만 분광기(HR-Raman spectrometer, inVia 社)를 사용하여 합성된 시료의 기능적 특성을 분석하였다. 고분해능전계방출형주사전자현미경(HR FE-SEM, MERLIN, Carl Zeiss 社) 및 전계방사 투과전자현미경(FE-TEM, JEOL JEM-2100F)을 사용하여 준비된 시료의 형태학적 특징 및 고유 특성을 분석하였다. 표면의 원자가 전자 상태 및 원소 조성은 단색 알루미늄 X-선(Al-K α line: 1486.6 eV)를 사용하여 X-선 광전자분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, MultiLab2000, Thermo VG Scientific System)으로 분석하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 기술을 사용한 표면적 분석과 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 계산법을 사용한 기공 크기 및 부피 분석은 BELSORP-max 기기(BEL, 일본)로 수행하였다.

[0059] 실시예

[0060] 대한민국 제주도에서 구입한 귤의 껍질을 채취하고, 탈이온수(DIW, deionized water)로 세척하여 불순물을 제거하였다. 세척된 껍질은 100°C 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 미세한 분말로 분쇄하여 건조한 상태에서 깨끗한 병에 보관하였다.

[0061] 귤 껍질 분말은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 800°C , 아르곤 하에서 3 시간 동안 탄화시켰다. 탄화된 귤 껍질을 수집하고, 이를 귤 껍질 유래 탄소(TPC, tangerine peel-derived carbon)로 명명하였다. 그 후, 상기 TPC를 KOH로 활성화시켜 귤 껍질 유래 다공성 탄소(TPPC, tangerine peel-derived porous carbon)를 수득하였다. 이때, 1 g 의 TPC 과 3 g 의 KOH를 완전 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 상기 슬러리를 아르곤 하에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 800°C 의 관식 가열로에서 2 시간 동안 가열하였다. KOH 활성화된 탄소는 pH가 약 7에 도달할 때까지 탈이온수로 여러 번 세척하고, TPPC를 얻기 위해 80°C 에서 12 시간 동안 건조하였다.

[0062] 상기 TPPC를 티오우레아(thiourea)로 처리하여, 질소 및 황이 도핑된 귤 껍질 유래 다공성 탄소(NS-TPPC, nitrogen, sulfur-doped tangerine peel-derived porous carbon)를 제조하였다. 티오우레아 및 TPPC를 1 : 5의 최적화된 비율로 30 ml 의 탈이온수에 분산시키고 12 시간 동안 교반하였다. 수분을 제거하기 위해 80°C 에서 가열하고 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 램핑 속도로 아르곤 하에서 3 시간 동안 850°C 에서 하소하였다. 생성된 NS-TPPC는 건조 조건 하에 보관하였다.

[0063] 실험예 1 : 결정 구조 분석

[0064] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 NS-TPPC의 제조방법 및 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 결정 구조 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0065] 도 1(a)는 본 명세서의 일 실시예에 따라 화학 활성화제인 KOH 및 도펀트인 티오우레아를 사용하여 유기성폐기물인 귤 껍질로부터 NS-TPPC를 제조하는 방법을 도식화한 것이다.

[0066] 상기 NS-TPPC 제조방법의 각 단계에서 생성된 탄소구조인 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 결정도를 XRD를 이용하여 분

석하였다.

- [0067] 도 1(b)를 참고하면, $2\theta = 23^\circ$ 및 44° 주변의 넓고 약한 피크는 흑연 탄소의 (002) 및 (100) 평면에 기인한 것으로, 이러한 피크의 특성은 탄소 구조가 무정형임을 나타낸다. 또한 TPPC 및 NS-TPPC의 경우 피크의 강도가 낮게 나타났는데, 이는 KOH 활성화 및 티오우레아 도핑으로 인한 것일 수 있다. 활성화 및 헤테로 원자 도핑 과정은 탄소 구조의 결합 형성을 유도하여 탄소 구조의 흑연 특성을 감소시킨다.
- [0068] TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 탄소 구조를 추가적으로 분석하기 위해 HR-Raman 분석을 수행하였다.
- [0069] 도 1(c)를 참고하면, 모든 샘플에 대해 각각 약 1350 cm^{-1} 및 약 1580 cm^{-1} 에서 특징적인 피크인 D 및 G 밴드가 나타났으며, TPC, TPPC 및 NS-TPPC의 라만 피크 강도비(I_G/I_D)는 각각 1.2, 1.1 및 1.0로 나타났다. D 밴드는 탄소 격자의 무질서와 관련이 있으며, G 밴드는 탄소의 흑연 특성과 관련이 있다. 따라서, 활성화 및 도핑 후 I_G/I_D 값이 감소한 것은 활성화 및 헤테로 원자 도핑 과정 후 탄소 구조의 무질서도가 증가하였음을 나타낸다.
- [0070] 실험예 2 : 형태학적 특징 분석
- [0071] 도 2 및 3은 HR FE-SEM, FE-TEM 및 EDS 원소 매핑을 이용하여 유기성폐기물 유래 탄소 구조의 형태학적 특징을 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0072] 도 2(a) 내지 2(c)는 TPC의 HR FE-SEM 이미지를 나타낸 것으로, 탄소 표면에 기공 구조가 나타나지 않으며 표면이 매끄러움을 알 수 있다.
- [0073] 도 2(d) 내지 2(f)는 TPPC의 HR FE-SEM 이미지를 나타낸 것으로, KOH로 활성화한 후 탄소에 3차원적으로 상호연결된 무질서한 다공성 구조가 발생한 것을 확인하였다. TPPC에 형성된 기공은 티오우레아의 탄소 내벽으로의 확산 및 헤테로 원자의 균일하고 효율적인 도핑에 유용하다.
- [0074] 도 2(g) 내지 2(i)는 NS-TPPC의 HR FE-SEM 이미지를 나타낸 것으로, 헤테로 원자 도핑 후 다공성 구조가 유지되었음을 알 수 있다.
- [0075] 도 3(a) 내지 3(c) 및 도 3(d) 내지 3(f)는 각각 TPPC 및 NS-TPPC의 FE-TEM 이미지를 나타낸 것으로, KOH로 활성화시킨 후 기공이 형성되고, 형성된 다공성 구조가 헤테로 원자 도핑 후에도 유지됨을 알 수 있다.
- [0076] 탄소 내 다공성 구조는 전해질 침투를 효과적으로 개선하여 이온 전달 경로를 단축시킴으로써 나트륨 저장을 위한 전기 화학적 활성 사이트를 증가시킬 수 있다. NS-TPPC에서 질소와 황의 존재는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 원소 매핑을 통해 확인하였다.
- [0077] 도 3(g) 내지 3(j)을 참고하면, 질소 및 황 헤테로 원자가 무질서한 다공성 탄소에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 헤테로 원자 도핑은 내부 층간 간격을 증가시켜 전하 축적 및 나트륨 이온 이동을 개선시킬 수 있다.
- [0078] 실험예 3 : 원소 조성 분석
- [0079] 도 4(a) 내지 4(d)는 NS-TPPC의 원소 조성을 확인하고, 헤테로 원자 도핑 여부를 확인하기 위한 XPS 분석 결과를 도시한 것이다. 도 4(e) 및 4(f)는 NS-TPPC의 탄소 구조 내 기공 크기 분포 및 표면적을 조사하기 위한 질소 흡착-탈착 분석 결과를 도시한 것이다.
- [0080] 도 4(a)를 참고하면, NS-TPPC의 측량검사 결과를 통해 탄소, 질소 및 황의 존재를 확인하였으며, 원소 분석을 통해 탄소, 질소, 황의 원자 비율은 각각 91.97, 7.17, 0.86 %인 것을 확인하였다.
- [0081] 도 4(b)는 C 1s 내각 준위 스펙트럼을 나타낸 것으로, 284 eV에서 C=C/CC, 285 eV에서 CO/CN/CS, 및 286 eV에서 C=O에 해당하는 3 개의 피크로 분해된 스펙트럼이 나타났다. 이를 통해, NS-TPPC에서 질소 및 황 헤테로 원자가 탄소와 강하게 결합되어 있음을 확인하였다.
- [0082] 도 4(c)는 N 1s 내각 준위 스펙트럼을 나타낸 것으로, 피리딘계 질소(pyridinic N, N-6), 피롤린계 질소(pyrrolic N, N-5) 및 4차 질소(quaternary N, N-Q)에 기인한 세 개의 피크가 나타났다. N-6에 의해 생성되는 다수의 결합 및 외부 활성 사이트는 배터리 용량을 향상시킬 수 있다. N-5는 전기화학적 반응 중의 빠른 나트륨 이온 확산 및 전하 이동을 촉진하기 위한 활성 사이트를 제공할 수 있다.
- [0083] 도 4(d)는 S 2p 스펙트럼을 나타낸 것으로, 168 eV의 결합 에너지에서 피크를 나타내며, 이는 준비된 시료 표면에 황 산화물이 존재함을 나타낸다. 도핑된 황 원자는 추가적인 활성 사이트를 생성하고 전극 반응의 동역학을

개선함으로써 나트륨 이온의 저장 용량을 향상시킨다.

[0084] 따라서 XPS 결과를 통해 질소 및 황 헤테로 원자가 다공성 탄소 구조에 성공적으로 도핑되었음을 확인하였다.

[0085] 도 4(e) 및 4(f)는 NS-TPPC의 질소 흡착-탈착 등온선 및 기공 크기 분포를 나타낸 것이다. NS-TPPC는 미세 다공성 구조에 기인하는 I 형 등온선을 나타냈다. NS-TPPC의 BET 표면적은 $1,479 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이고, BJH 계산법에 의한 기공의 직경은 약 2nm로 확인되었다. 이러한 나노 크기의 기공은 나트륨 저장을 위한 더 많은 활성 사이트를 생성하고, 전기화학 공정 중의 이온 수송을 촉진시킨다. 높은 비표면적은 전해질 삼입을 촉진하고 전기화학적 성능을 향상시킨다. 따라서 헤테로 원자가 도핑된 다공성 탄소 구조를 나타내는 NS-TPPC는 저비용 및 환경친화적인 나트륨이온전지용 음극 활물질로 사용될 수 있다.

[0086] 실험예 4 : 전기화학적 특성 분석

[0087] 도 5는 NS-TPPC를 음극 활물질로 사용한 반전지의 전기화학적 특성 분석 결과를 도시한 것이다.

[0088] 아르곤 글러브 박스에서 조립된 CR2032-타입 코인 전지를 사용하여 나트륨이온전지용 음극재로서 NS-TPPC의 전기화학적 특성을 분석하였다. 작업전극은 활물질(TPC, TPPC 및 NS-TPPC), 덴카블랙(Denka black) 및 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 용매로 사용하여 제작하였다. 혼합된 슬러리를 구리 호일에 코팅한 후, 코팅된 전극을 밤새 자연 건조하고, 120 °C에서 5 시간 동안 오븐 건조하였으며, 마지막으로 100 °C에서 5 시간 동안 진공 건조하였다. 전극을 롤 프레스하고 직경 14 mm의 원형 디스크에 편칭하여 나트륨이온전지의 음극으로 사용하였다. 나트륨이온전지의 반전지를 제작하기 위해 준비된 전극을 음극으로, 나트륨 금속 호일을 반대전극으로, Whatman 유리 극세사 필터(GF/D)를 분리막으로, 부피비 1 : 1의 에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필렌 카보네이트(PC) 중 1M NaClO₄에 5 중량%의 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 첨가하여 전해질로 사용하였다.

[0089] 도 5(a)는 0.2 mV s^{-1} 의 스캐닝 속도 및 0.005~3.0 V의 전압 범위에서 첫 4 사이클에 대한 순환전압전류법(CV, Cyclic voltammetry) 곡선을 도시한 것이다. CV는 전기화학 분석기(Iviumstat, Ivium Technologies 社)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 초기 사이클의 1.1 V에서 관찰된 환원 피크는 고체 전해질 계면(SEI, solid electrolyte interphase) 층의 형성 및 표면 작용기와 나트륨 이온 사이의 비가역적 반응으로 인해 이후 사이클에서 사라진 것을 확인하였다. 0.01 V 부근의 환원 피크는 활성화 및 헤테로 원자 도핑에 의해 형성되는 NS-TPPC의 다공성 구조 및 결합이 있는 그래핀 층에 나트륨 이온이 삼입되어 나타난다.

[0090] 도 5(b)는 dQ/dV -전압 곡선을 도시한 것으로, CV 데이터와 일치하는 결과를 나타냈다. 초기 사이클의 CV 곡선에 나타난 바와 같이 표면 부반응 및 SEI 층 형성으로 인하여 1.5 V에서 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 두 번째 사이클부터는 양극 및 음극 곡선에서 눈에 띄는 변화가 관찰되지 않았으며, 이는 안정적인 SEI 층 형성 및 사이클링 동안의 우수한 전기화학적 가역성을 나타낸다.

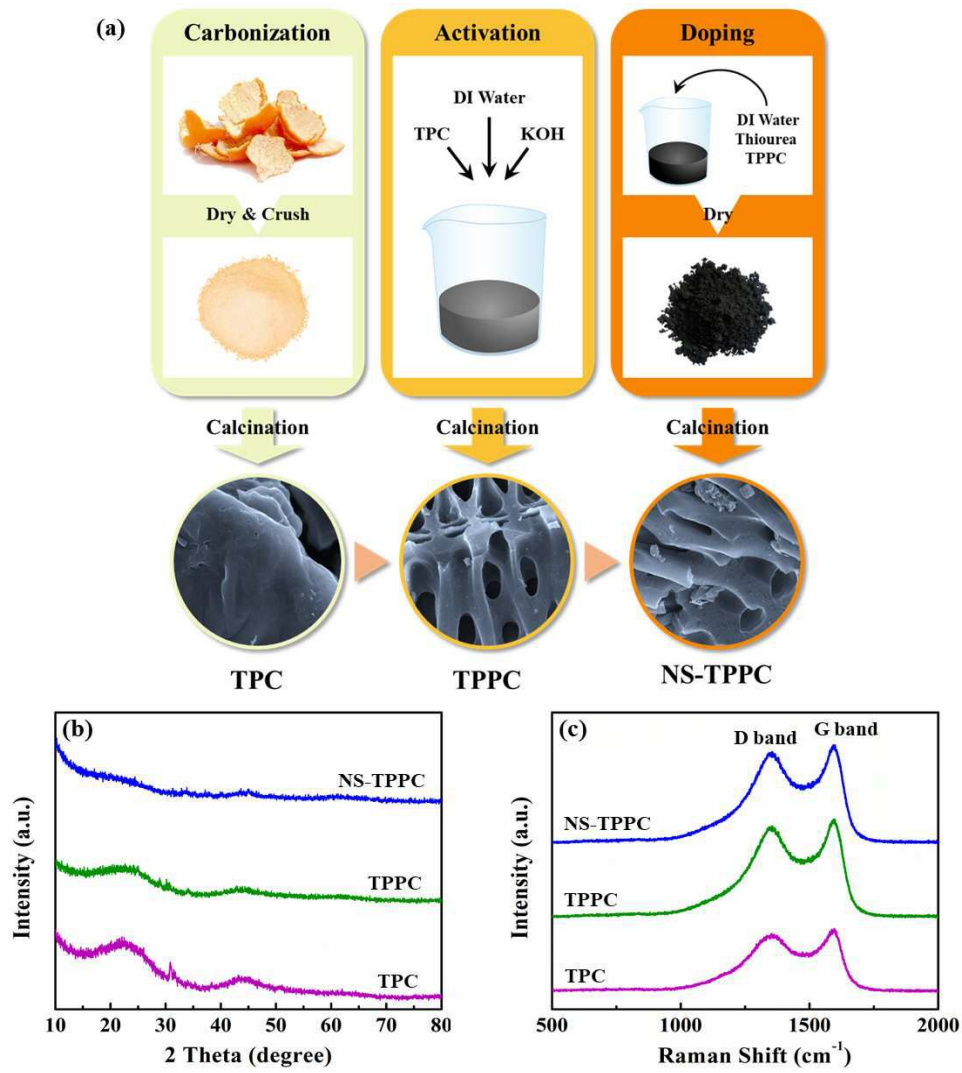
[0091] 도 5(c)는 0.005~3.0 V의 전압 범위에서 50 mA g^{-1} 의 전류 밀도로 NS-TPPC에 대해 수행한 정전류 충방전법의 초기 4 사이클 전위 프로파일을 나타낸 것이다. 정전류 사이클링은 전기화학 사이클러(Battery Tester 05001, HTC)를 사용하여 분석하였다. 첫 번째 사이클에서 NS-TPPC 음극은 각각 1,960 및 266 mAh g^{-1} 의 비방전 및 충전 용량을 나타냈다. NS-TPPC 음극의 초기 쿨롱 효율은 14 %에 불과했으나, 후속 사이클에서 쿨롱 효율이 크게 증가하였다. 또한, 2, 3, 4 번째 사이클에 대해 각각 336/271 mAh g^{-1} , 338/297 mAh g^{-1} 및 357/302 mAh g^{-1} 의 방/충전 용량을 나타냈다. 첫 번째 사이클의 낮은 쿨롱 효율은 일반적으로 SEI 층의 형성, 표면 작용기와 나트륨 이온 사이의 부반응 및 전기화학적 반응에서 생성되는 비가역적 부산물로 인해 나타난다. 또한, 비가역적 나트륨 이온 포획은 첫 번째 사이클에서 큰 가역적 용량 손실을 초래하며, 일반적으로 높은 비표면적을 가진 탄소 기반 전극에서 낮은 초기 쿨롱 효율이 관찰된다.

[0092] 도 5(d)는 TPC, TPPC, 및 NS-TPPC의 사이클링 안정성 평가 결과를 나타낸 것으로, 50 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 최대 100 사이클까지 평가하였다. TPC, TPPC 및 NS-TPPC 음극은 첫 번째 사이클에서 각각 264, 1,297, 1,960 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 제공하였다. NS-TPPC는 100 번째 사이클에서 377 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 제공했으며, 90 %의 우수한 용량 유지율로 안정적인 사이클링을 나타냈다. 쿨롱 효율은 안정화되어 초기 20 사이클 이후 약 99 %로 유지되었다. TPC 전극은 100 번째 사이클에서 57 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 나타냈으며, 이는 TPPC 및 NS-TPPC에 비해 기공이 없고 비표면적이 작기 때문이다.

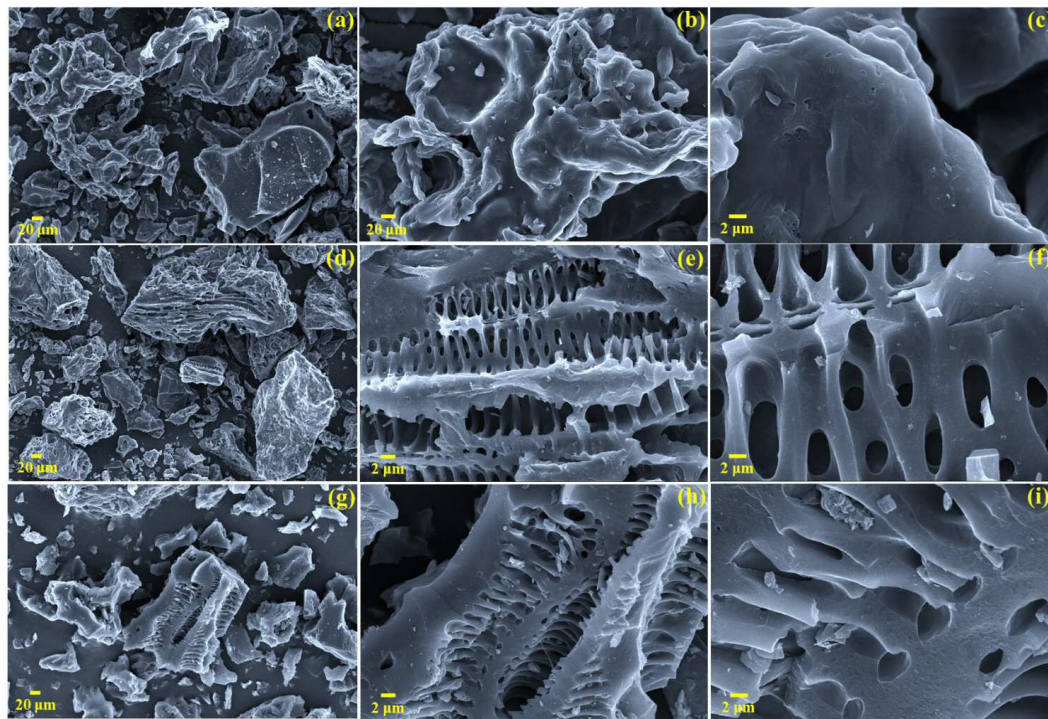
- [0093] 도 5(e)는 500 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 NS-TPPC의 사이클링 안정성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 170 mAh g^{-1} 의 방전 용량이 2,000 사이클 후에도 유지되었으며, 세 번째 사이클 용량을 기준으로 94 %의 용량 유지율을 나타냈다. 몇 번의 초기 사이클 후에 99~100 %의 쿨롱 효율이 달성되었으며, 이는 장기 사이클에 대한 NS-TPPC의 안정성 및 가역성을 나타낸다.
- [0094] 도 6(a)는 다양한 전류 밀도에서 전극의 안정성을 분석하기 위하여, $50\sim 4,000 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 속도 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. NS-TPPC는 50, 100, 200, 400, 800, 1,000, 2,000 및 $4,000 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류 밀도에서 360, 262, 205, 160, 134, 11, 103 및 70 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 달성하였다. 특히, $4,000 \text{ mA g}^{-1}$ 의 높은 전류 밀도에서 NS-TPPC는 70 mAh g^{-1} 의 비방전 용량을 유지하였으나, TPPC 및 TPC는 23 및 10 mAh g^{-1} 만을 유지하였다. 전류 밀도가 다시 50 mA g^{-1} 가 되었을 때, NS-TPPC의 방전 용량은 372 mAh g^{-1} 로 회복되어, 높은 전류 밀도에서 전극의 가역성 및 안정성을 확인하였으며, 이는 해테로 원자 도핑 및 상호연결된 기공 구조에 기인한 것이다.
- [0095] NS-TPPC의 강화된 나트륨 저장 특성을 추가로 확인하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(EIS, Electrochemical impedance spectroscopy) 연구를 수행하였다. EIS는 전기화학 분석기(Iviumstat, Ivium Technologies 社)를 사용하여 $100 \text{ kHz}\sim 0.01 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 5 mV 의 진폭으로 분석하였다. Nyquist 플롯에 나타난 고주파 영역의 반원 및 저주파 영역의 직선은 각각 전하전달저항(charge transfer resistance, R_{ct}) 및 Warburg 임피던스로 인한 것이다.
- [0096] 도 6(b)는 50 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 사이클 전 및 100 사이클 후의 NS-TPPC의 EIS 스펙트럼을 도시한 것이다. NS-TPPC 전극의 100 사이클 후 전하전달저항은 $42 \text{ }\Omega$ 으로 사이클링 전의 전하전달저항보다 현저히 낮게 나타났으며, 이를 통해 SEI 층과 전극/SEI 계면에 걸친 고속 나트륨 이온 전달을 확인하였다.
- [0097] 실험예 5 : 나트륨이온전지의 제작 및 평가
- [0098] NS-TPPC를 나트륨이온전지용 음극으로 실제 적용하기 위하여, 용액 증발법에 의해 합성된 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-C}$ 를 양극 활물질로 사용한 전지를 제작하였다.
- [0099] 도 7(a)는 제작된 나트륨이온전지의 개략도를 나타낸 것이다. 상기 전지는 $0.5\sim 3.5 \text{ V}$ 의 전위 범위에서 사이클링되었으며, 최대 나트륨 이온 방출 및 가역성을 얻기 위하여 전지를 포메이션(formation) 사이클에서 먼저 20 mA g^{-1} 의 낮은 전류 밀도로 처리하고, 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 평가하였다.
- [0100] 도 7(b)를 참고하면, 전지는 첫 번째 사이클에서 각각 152 및 110 mAh g^{-1} 의 충전 및 방전 용량을 나타냈으며, 쿨롱 효율은 72 %였다. 비가역적 용량 손실은 음극 표면에 형성된 SEI 층 및 NS-TPPC 음극 질의 높은 비표면적으로 인한 것이다.
- [0101] 도 7(c)는 100 mA g^{-1} 에서 전지의 사이클링 성능을 평가한 것으로, 50 사이클 후 방전 용량은 103 mAh g^{-1} 이었고, 95 %의 우수한 용량 유지율을 나타냈다. 이를 통해 NS-TPPC를 실제 나트륨이온전지에 적용 가능성을 확인하였다.
- [0102] 전술한 본 명세서의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 일 측면이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서에 기재된 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0103] 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

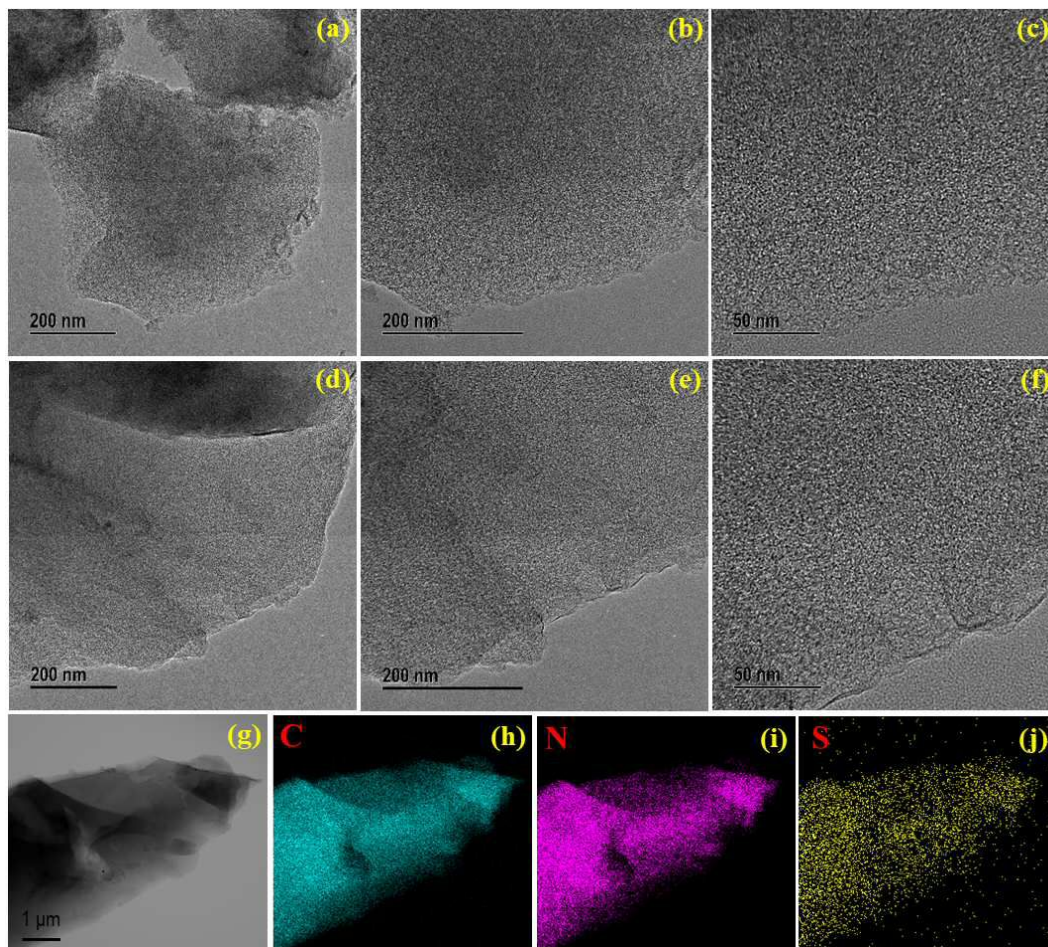
도면1



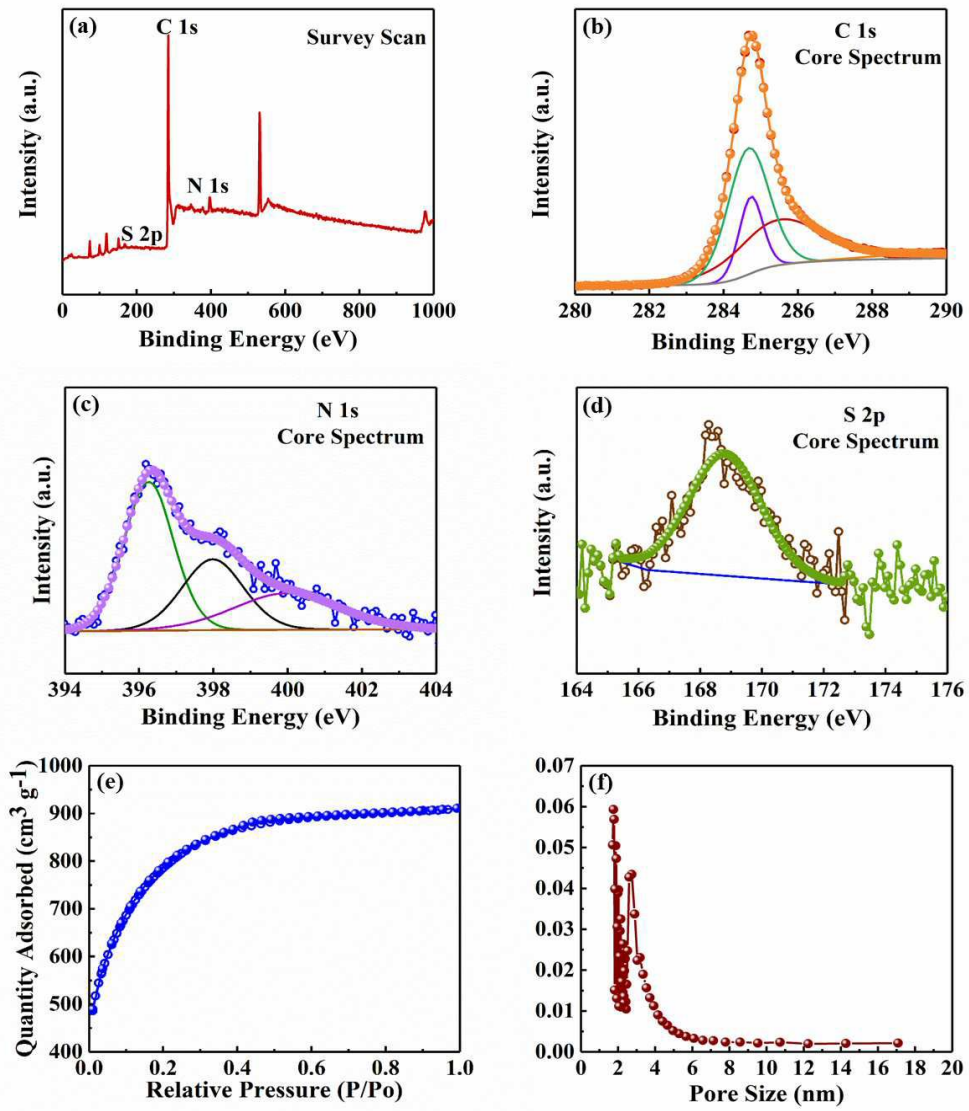
도면2



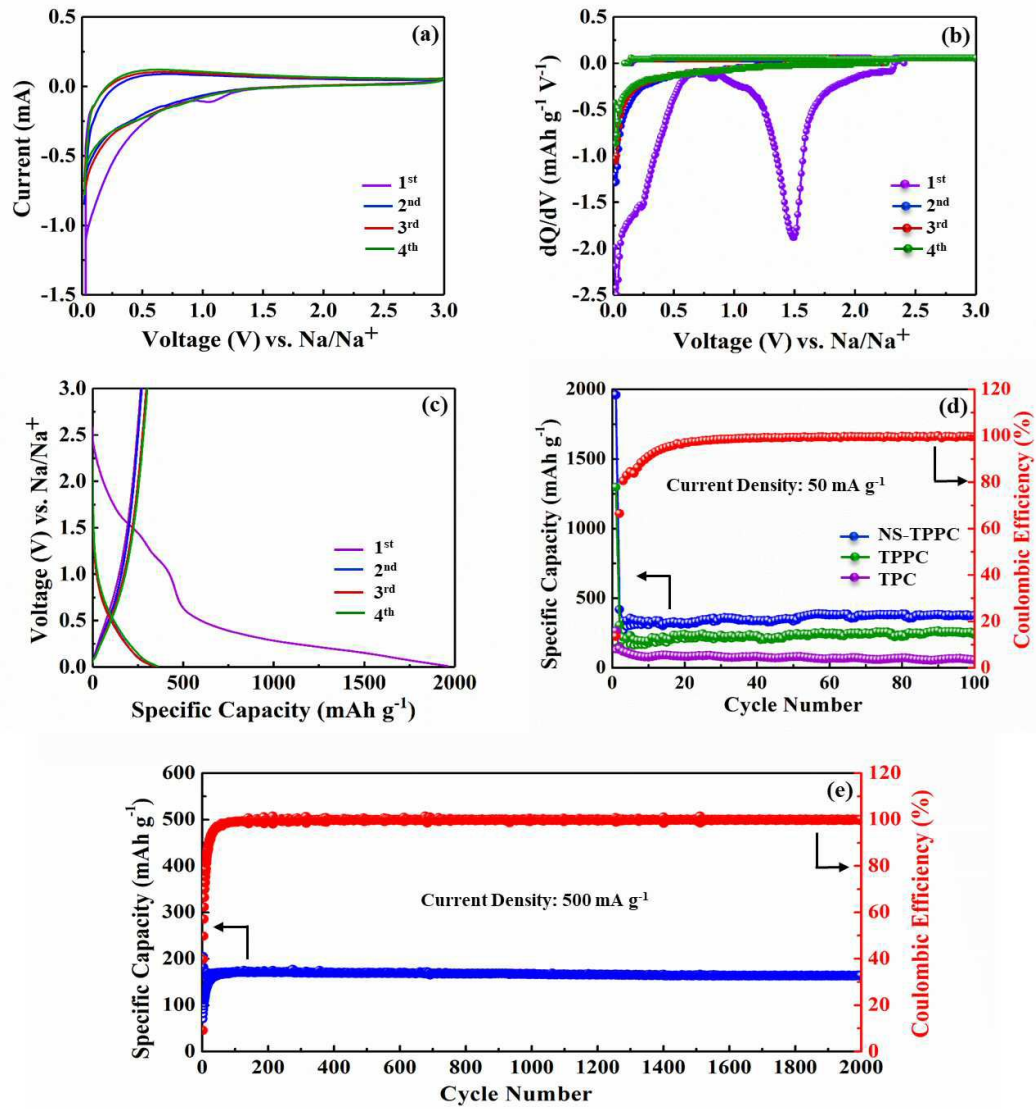
도면3



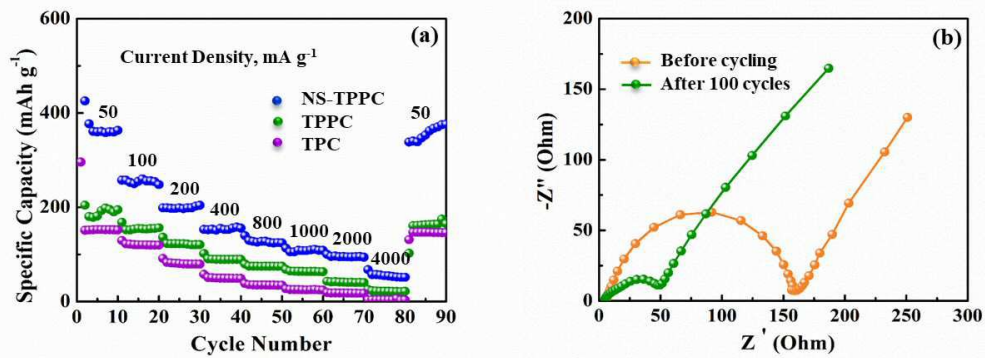
도면4



도면5



도면6



도면7

