



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0100242
(43) 공개일자 2022년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/12 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 45/1228 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0002448
(22) 출원일자 2021년01월08일
심사청구일자 2021년01월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강용목
서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호(홍파동, 경희궁자이 2단지)
이수원
경상남도 진주시 대신로 195, 16-2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

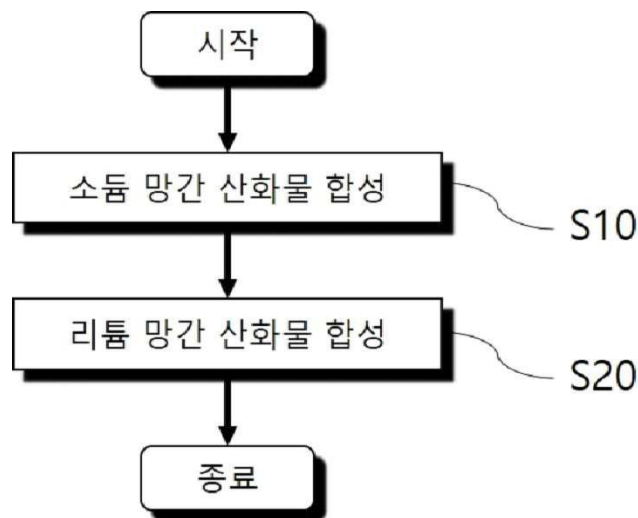
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 가역적 상전이를 보이는 리튬 망간 산화물; 과 가역적 상전이를 통한 리튬 망간 산화물의 전기화학 특성을 나타내며, (A) 망간 전구체를 이용해 소듐 망간 산화물을 합성하는 단계; 및 (B) 상기 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체와 반응시켜, 리튬 망간 산화물을 합성하는 단계; 를 포함하거나, C) 리튬 망간 산화물을 직접적으로 합성하는 양극 활물질 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최영주

서울특별시 성북구 고려대로27길 47, 404호

이기혁

충청남도 천안시 서북구 두정중9길 31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111832
과제번호	2017R1A2B3004383
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	상보적 복합화 방법 및 음이온 산화/환원에 기반한 신전극소재 탐색 및 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121529
과제번호	2020M3D1A1110527
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	디지털 트윈 기술 기반 반응계면이 극대화된 금속-공기 전지용 3D 공기극 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력
연구기간	2020.08.31 ~ 2024.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 망간 전구체를 이용해 소듐 망간 산화물을 합성하는 단계; 및
- (B) 상기 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체와 반응시켜, 리튬 망간 산화물을 합성하는 단계; 를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 2

- 제 1항에 있어서,
- 상기 망간 전구체는 소듐을 포함한 전구체로 구성되고,
- 상기 (A) 단계에서는,
- 상기 망간 전구체를 증류수에서 수열 합성 또는 마이크로파 공정으로, 소듐 망간 산화물을 합성하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 3

- 제 1항에 있어서,
- 상기 망간 전구체는 Mn(II) 전구체로 구성되고,
- 상기 (A) 단계에서는,
- 상기 망간 전구체, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA, Ethylenediamine tetraacetic acid) 디소듐염(disodium salt) 및 증류수를 혼합하고, NaOH 수용액을 순차적으로 첨가하여 소듐 망간 산화물을 합성하는 양극 활물질 제조 방법.

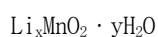
청구항 4

- 제 2항 또는 제 3항에 있어서,
- 상기 (B) 단계에서는,
- 상기 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체 수용액에서, 소듐-리튬 간 이온 교환시켜 리튬 망간 산화물을 제조하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 5

- 제 1항에 있어서,
- 상기 (B) 단계에서 제조된 리튬 망간 산화물은 하기 [화학식 1]로 표현되는 양극 활물질 제조 방법.

[화학식 1]



(여기서, $0.2\leq x\leq 1$, 및 $0.01\leq y\leq 0.5$ 이다.)

청구항 6

(C) 리튬, 망간 전구체를 산화/환원제나 킬레이트제를 이용한 실온 합성 또는 수열 합성으로 리튬 망간 산화물을 합성하는 단계; 를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 6항에 있어서,

리튬 망간 산화물을 포함하는 양극 활물질은 충/방전 시 가역적 상전이를 나타내는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 6항에 있어서,

리튬 망간 산화물을 포함하는 양극 활물질은 가역적 상전이로 인해 4.8 V 내지 1.5 V 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 진행했을 때 250 내지 285 mAh/g 범위의 초기 용량을 가지며, 및 이를 20 회 충/방전 후 용량 저감율은 0% 초과 5%미만인 양극 활물질 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전지(Battery)는 전기에너지를 화학에너지의 형태로 저장하는 장치이다. 이 중, 이차전지는 가역적인 충/방전이 가능한 특성을 가지며, 전극, 전해질 및 분리막을 포함한다.

[0003] 이 중, 이차전지의 전기화학적 특성에 주로 기여하는 것은 전극으로, 각각 양극과 음극으로 이루어져 있으며, 전기화학적 활성을 위한 활물질(Active material)을 포함한다.

[0004] 다양한 형태의 이차전지 중, 양극 활물질로 리튬계 물질을 포함하는 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 기억 효과(Memory effect)가 없으며, 자가 방전이 적은 편으로, 휴대 전자 기기용 에너지 저장 장치로 널리 활용되고 있다.

[0005] 다만, 전기 자동차(Electric vehicle)와 같이 기존의 에너지 저장을 필요로 하는 기기들 보다 높은 에너지 밀도, 우수한 수명 등 다양한 전기화학적 특성을 요구하는 기기들이 등장하면서 양극과 음극 활물질로 상용화되었던 LiCoO_2 , 탄소계 흑연보다 뛰어난 전극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 충/방전 시 나타나는 구조변화를 가역적으로 만들어 우수한 용량 및 수명 특성을 나타내는 양극 활물질 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법은 (A) 망간 전구체를 이용해 소듐 망간 산화물을 합성하는 단계; 및 (B) 상기 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체와 반응시켜, 리튬 망간 산화물을 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0010] 또한, 상기 망간 전구체는 소듐을 포함한 Mn 전구체로 구성되고, 상기 (A) 단계에서는, 상기 망간 전구체를 증류수에서 수열 합성 또는 마이크로파 공정을 통해, 소듐 망간 산화물을 합성할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 망간 전구체는 Mn(II) 전구체로 구성되고, 상기 (A) 단계에서는, 상기 망간 전구체, 에틸렌다이아민 테트라아세트산(EDTA, Ethylenediamine tetraacetic acid) 디소듐염(disodium salt) 및 증류수를 혼합하고, NaOH 수용액을 순차적으로 첨가하여 소듐 망간 산화물을 합성할 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 (B) 단계에서는, 상기 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체 수용액에서, 소듐-리튬 간 이온 교환시켜 리튬 망간 산화물을 제조할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 (B) 단계에서 제조된 리튬 망간 산화물은 하기 [화학식 1]로 표현될 수 있다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
- [0016] (여기서, $0.23 \leq x \leq 1$, 및 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 이다.)
- [0017] 한편, (C) 리튬과 망간 전구체를 산화/환원제나 킬레이트제를 이용한 실온 합성 또는 수열 합성으로 리튬 망간 산화물을 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 리튬 망간 산화물을 포함하는 양극 활물질은 충/방전 시 가역적 상전이를 나타낼 수 있다.
- [0019] 또한, 리튬 망간 산화물을 포함하는 양극 활물질은 가역적 상전이로 인해 4.8 V 내지 1.5 V 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 진행했을 때 250 내지 285 mAh/g 범위의 초기 용량을 가지며, 및 이를 20 회 충/방전 후 용량 저감율은 0% 초과 5%미만인 양극 활물질 제조 방법.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 실시예에 따르면, 충/방전 시 나타나는 구조변화를 가역적으로 만들어 우수한 용량 및 수명 특성을 나타내는 것이 가능하다.
- [0022] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법을 나타낸 흐름도이고,
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질 내 서로 다른 두 결정구조를 나타낸 예시도이고,
- 도 3과 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질의 충/방전 시의 결정구조 변화를 나타낸 예시도로, 도 3은 충전 상태, 도 4는 방전 상태를 각각 나타낸 것이고,
- 도 5는 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지를 나타낸 도면이고,
- 도 6은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질의 열중량 (Thermogravimetric) 분석 결과를 나타낸 그래프

이고,

도 7은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질의 X-선 회절(X-ray Diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 8은 발명의 실시예에 따른 양극 활물질의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 나타낸 그래프이고,

도 9는 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 초회 충/방전 특성을 나타낸 그래프이고,

도 10은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지 각각에 대한 사이클 용량 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.
- [0026] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0027] 여러 종류의 양극 활물질 중 층상구조 계열 소재는 높은 이론 용량 및 평균 전압으로 인해 전기 자동차 등의 분야에서 요구되는 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있어 최근에도 활발히 연구되고 있다. 하지만 층상구조 계열 소재의 장점인 높은 이론 용량은 알칼리 이온의 탈리량이 늘어날 때 발생하는 비가역적인 구조 변화 등으로 인해 도달할 수 없는 목표로 여겨져 왔으며, 산화/환원의 중심인 전이금속을 대체하거나 산소와 친화성이 높은 금속 원소 Doping을 통해 비가역적 구조변화를 지연시키는 것이 현존하는 해결책이다.
- [0028] 일반적으로 층상구조 계열 양극 활물질 소재는 전하 전달 매개체인 알칼리 금속(Li, Na, K 등) 층과 전이금속 산화물층으로 이루어져 있다. 이때 전이금속 산화물층 사이에 있던 알칼리 금속이 일정 비율 이상 빠져나가게 되면 열역학적으로 층상구조를 유지할 수 없게 되어 구조가 변하게 되고, 이렇게 형성된 구조는 기존 층상구조보다 열역학적으로 안정하기 때문에 다시 기존 층상구조로 돌아갈 수 없는 비가역성을 지닌다.
- [0029] 이러한 비가역적인 구조 변화는 상기 해결책을 사용하더라도 완전히 방지할 수는 없으며 이로 인해 층상구조 계열의 높은 이론 용량을 완전히 활용하는 것은 불가능한 것으로 여겨져 왔다.
- [0030] 본 발명에서는 망간계 금속 산화물층 사이에 삽입된 결정수를 이용해 가역적인 구조 변화를 유도시켜 층상구조 소재의 이론용량에 가까운 전기화학적 특성을 구현하고 충/방전 가역성을 극대화하고자 한다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법은 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10) 및 리튬 망간 산화물 합성 단계(S20)를 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명에서는 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10)는 2가지 공정으로 수행될 수 있다.
- [0034] 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10)에서 제1공정은 소듐을 포함하는 망간 전구체를 증류수 내에서 수열 합성 또는 마이크로파 공정을 수행하여, 소듐 망간 산화물을 합성할 수 있다.
- [0035] 또한, 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10)에서 제2공정은 결정수가 결정구조 내에 포함된 망간(Mn(II)) 전구체를 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA, Ethylenediamine tetraacetic acid) 디소듐염(disodium salt)를 증류수에 혼합한 후, 혼합된 용액에 NaOH 수용액을 점차 첨가하여, 소듐 망간 산화물을 합성할 수 있다.
- [0036] 한편, 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10)에서는 제1공정 또는 제2공정으로 얻어진 소듐 망간 산화물을 증류수로 세척한 후, 진공 분위기에서 건조하여 잔여 수분을 제거할 수 있다.
- [0037] 한편, 구체적인 공정은 아래의 [실시예]에서 후술한다.

- [0038] 또한, 본 발명에서는 리튬 망간 산화물 합성 단계(S20)는 2가지 공정으로 수행될 수 있다.
- [0039] 리튬 망간 산화물 합성 단계(S20)에서 제1공정은 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10)(제1공정 또는 제2공정)에서 합성된 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체 수용액과 반응시켜 소듐-리튬 간 이온 교환을 유도함으로써 리튬 망간 산화물 합성할 수 있다.
- [0040] 즉, 버네사이트에서는 망간이 Mn(II), (III), (IV)로 존재하기 때문에 Mn(II) 전구체를 산화(상기 제2공정) 또는 Mn전구체를 환원시키는 합성법(상기 제1공정)을 이용한다.
- [0041] 여기서, 버네사이트 구조의 리튬 망간 산화물은 반응성 문제로 인해 소듐 망간 산화물을 먼저 합성하고, 합성된 망간 산화물을 전구체로 리튬 수용액과 반응시켜 리튬 망간 산화물을 수득할 수 있다.
- [0042] 또한, 망간 전구체를 산화/환원시키는 과정에서 소듐을 사용하지 않고 리튬 전구체와 반응시키는 직접적 합성을 수행할 수도 있다.
- [0043] 한편, 구체적인 공정은 아래의 [실시예]에서 후술한다.
- [0044] 소듐 망간 산화물 합성 단계(S10) 및 리튬 망간 산화물 합성 단계(S20)를 통해 제조된 리튬 망간 산화물은 하기 [화학식 1]로 표현될 수 있다.
- [0045] [화학식 1]
- [0046] $\text{Li}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
- [0047] (여기서, $0.23 \leq x \leq 1$, 및 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 이다.)
- [0048] 즉, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 결정수를 포함하고 2차원 층상 결정구조를 나타내는 리튬-버네사이트(Li-birnessite)일 수 있다.
- [0049] 이하에서는, 도 2 내지 도 4를 함께 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조되며, 2차원 층상 결정구조를 나타내며 리튬-버네사이트(Li-birnessite)인 양극 활물질에 대해 설명한다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질 내 서로 다른 두 결정구조를 나타낸 예시도이고, 도 3과 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질의 충/방전 시의 결정구조 변화를 나타낸 예시도로, 도 3은 충전 상태, 도 4는 방전 상태를 각각 나타낸 것이다.
- [0051] 상술한 제조 방법으로 제조된 양극 활물질은 결정수를 포함하는 망간계 금속 산화물이며, 비가역적인 구조 변화가 완전히 일어나기 전에 결정구조 내에 적절히 함유된 결정수로 인해 안정상 대신에 준 안정상으로의 구조 변화가 유도됨으로써 방전 시 원래 구조로 돌아가는 가역성 상전이 현상을 보일 수 있다.
- [0052] 해당 양극 활물질은 결정수와 망간계 금속 산화물을 포함할 수 있다. 망간계 금속 산화물은 도 2에 나타난 바와 같이 망간(Mn)과 산소(O)가 결합된 단위 격자 구조가 2차원적으로 연장된 2차원 결정구조(도 2의 점선 네모 부분)를 가질 수도 있고, 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn)이 결정수(Crystal water) 내 산소(O)와 결합하여 3차원 결정구조(도 2의 점선 동그라미 부분)를 가질 수도 있다.
- [0053] 이하, 일 구현예에서는 편의상 상기 2차원 결정구조를 갖는 상을 제1 결정상, 상기 3차원 결정구조를 갖는 상을 제2 결정상이라고 각각 지칭한다.
- [0054] 우선, 상기 제1 결정상은 망간계 금속 산화물로 이루어진 2차원 결정구조(층상 결정구조)를 갖는다. 일 구현예에서, 상기 2차원 결정구조의 단위 격자 내에서, 상기 망간은 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있다.
- [0055] 2차원 결정구조는 다시 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층과, 상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되며, 리튬(Li) 원소를 포함할 수 있다.
- [0056] 리튬(Li) 원소는 충/방전 과정에서 2 이상의 단위층 사이의 공간에서 반복적으로 삽입되거나 탈리되어 망간(Mn)을 반복적으로 산화/환원시킬 수 있다. 구체적으로, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 방전 과정에서 리튬(Li) 원소는 단위층 사이로 삽입되고, 양극 활물질의 충전 과정에서는 리튬(Li) 원소가 단위층 사이에서 탈리될 수 있다.

- [0057] 즉, 리튬(Li) 원소는 상기 2 이상의 단위층 사이를 드나들면서 망간(Mn)의 전기화학적 활성을 유도하는 역할을 수행한다.
- [0058] 일 구현예에서, 상기 2 이상의 단위층 사이에는 결정수가 더 배치되어 있을 수 있다. 즉, 결정수는 리튬(Li) 원소와 함께 상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되어 있을 수 있다.
- [0059] 한편, 결정수는 2 이상의 단위층 사이에 존재할 수 있다. 결정수는 리튬(Li) 원소와는 달리 2 이상의 단위층 사이에 탈리되지 않고 계속 남아있을 수 있다. 이에 따라, 2 이상의 단위층 사이로 리튬(Li) 원소가 반복적으로 삽입, 또는 탈리되더라도 단위층들의 배열이 무너지지 않고 계속 유지될 수 있다.
- [0060] 한편, 일 구현예에 따른 결정수는 전술한 바와 같이 망간(Mn)과 화학 결합을 이룰 수 있다. 일 구현예에서, 상기 결정수와 망간 간의 화학 결합은 충/방전에 따라 가역적으로 진행될 수 있다. 구체적으로, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 충전 과정에서는 망간(Mn)과 상기 단위층을 구성하는 산소와의 결합이 끊어지고, 리튬(Li) 원소는 단위층 밖으로 탈리된다. 이때, 상기 결합이 끊어진 망간(Mn)은 상기 결정수 내의 산소와 결합을 이루어 3차원 결정구조를 형성하게 된다.
- [0061] 반면, 양극 활물질의 방전 과정에서는 결정수의 산소와 망간(Mn) 간의 결합이 끊어지고, 상기 결합이 끊어진 망간(Mn)은 단위층을 구성하는 산소와 재결합을 이룬다.
- [0062] 즉, 일 구현예에서 결정수 내의 산소와 망간의 결합에 의한 제2 결정구조 형성 반응과, 단위층을 구성하는 산소와 망간(Mn)의 결합에 의한 제1 결정구조 형성반응은 상호 가역적인 관계에 있을 수 있다.
- [0063] 이와 같이 상기 제1, 제2 결정구조의 형성 반응이 상호 가역적으로 이루어지는 현상은 상기 결정수 내 산소와 망간(Mn) 간 결합 및 단위층을 이루는 산소와 망간(Mn) 간 결합의 열역학적 안정성 차이에 기인한 것이다.
- [0064] 일 구현예에서, 단위층을 이루는 산소와 망간(Mn) 간 결합을 통해 형성되는 제1 결정상은 열역학적으로 안정상(stable phase)이다. 그러나, 결정수 내 산소와 망간(Mn)의 결합을 통해 형성되는 제2 결정상은 열역학적으로 준안정상(metastable phase)이다.
- [0065] 이에 따라, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 충전 상태에서 외부 에너지에 의해 안정상인 제1 결정상이 준안정상인 제2 결정상으로 상전이 되고, 방전 상태에서 준안정상인 제2 결정상이 안정상인 제1 결정상으로 상전이 될 수 있다.
- [0066] 일 구현예에서, 상기 제2 결정상은 전술한 바와 같은 3차원 결정구조를 가지며, 열역학적으로 준안정상이다.
- [0067] 일 구현예에 따른 양극 활물질의 초기 상태에서 제2 결정상이 상기 범위로 포함되는 경우, 양극 활물질의 충/방전 횟수(cycle)가 증가하더라도 제1 결정상과 제2 결정상 간 가역적 상전이 관계를 유지할 수 있다.
- [0068] 일 구현예에 따른 제2 결정상은 전술한 바와 같이 3차원 결정구조를 가질 수 있다. 상기 3차원 결정구조의 단위 격자 내에서, 상기 망간은 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site) 및 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우고 있을 수 있다. 즉, 2차원 결정구조의 단위 격자 내 망간과, 3차원 결정구조의 단위 격자 내 망간은 산소와의 결합 수가 상이할 수 있다.
- [0069] 일 구현예에서, 3차원 결정구조의 단위 격자 내 망간과 산소의 배치관계는 망간을 중심원소로 하는 스피넬(spinel) 결정구조의 배치관계와 유사한 양상을 나타낸다. 그러나, 일반적인 스피넬 결정구조가 망간(Mn) 하나에 산소 6개가 결합되는 것과 달리, 일 구현예에 따른 3차원 결정구조는 단위 격자 내에서 망간(Mn) 하나에 산소 4개가 결합되어 있을 수도 있고, 망간(Mn) 하나에 산소 6개가 결합되어 있을 수도 있다.
- [0070] 일반적인 스피넬 결정구조는 열역학적으로 안정적이며, 비가역적인 특성을 나타낸다. 충전 시 층상 구조가 열역학적으로 안정적인 스피넬 결정구조로 상전이될 경우, 반복적인 충/방전에 의해 스피넬 결정구조 함량이 점점 늘어가게 된다. 스피넬 결정 구조는 층상 구조에 비해 이론 용량이 낮으므로, 양극 활물질의 용량 및 수명이 두드러지게 저하될 수 있다.
- [0071] 따라서, 일반적인 이차전지용 양극 활물질로는 이와 같은 스피넬 결정구조를 갖는 물질을 포함하지 않도록 조절하는 것은 물론, 반복적인 충/방전 상태에서 스피넬 결정구조를 갖는 물질이 생성되지 않도록 조절해야 한다.
- [0072] 일반적인 이차전지용 양극 활물질은 고전압까지 충전하는 과정에서 스피넬 결정구조가 형성되므로, 스피넬 결정구조 형성을 방지하기 위해 전압을 낮추어 충/방전을 진행한다. 이와 같이 전압을 낮추어 충/방전 구동을 진행함에 따라 양극 활물질의 이론 용량보다 낮은 용량을 나타낼 수 밖에 없었다.

- [0073] 그러나, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 제1 결정상과 제2 결정상이 상호 가역적 상전이 관계에 있으므로, 고 전압에서 충/방전을 반복하더라도 망간과 결정수 내 산소와 결합을 이뤄 열역학적으로 준 안정상인 제2 결정상을 형성하는 가역적 상전이를 통해 이론 용량에 근접한 우수한 용량 특성과 우수한 수명 특성을 동시에 나타낼 수 있다.
- [0074] 한편, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 도 1에 도시된 바와 같이 상기 제1 결정상과 제2 결정상이 내부에 혼재되어 있을 수 있다. 단, 상기 제1 결정상과 제2 결정상은 입체적 차원이 서로 상이하므로, 양극 활물질 내 제1 결정상과 제2 결정상이 혼재되어 존재하더라도 제1 결정상과 제2 결정상의 함량에 따라 전반적인 미세 구조가 서로 다르게 나타날 수 있다.
- [0075] 즉, 양극 활물질의 임의의 한 영역을 선택할 경우, 해당 영역에서의 미세 구조는 제1 결정상과 제2 결정상 중 함량이 더 많은 결정상에 상응하는 미세 구조를 나타낸다.
- [0076] 상기 양극 활물질은 망간 전구체를 산화, 환원 작용을 통해 합성한다. 마이크로파, 수열, 실온합성 등 다양한 방법을 이용하며 각 합성 환경에서 필요한 산화/환원제, 수소 농도 지수, 킬레이트제를 사용한다.
- [0077] 또한, 도 3 및 도 4를 참조하면, 도 2에 따른 양극 활물질은 충/방전을 거치지 않은 초기 상태로서, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 충전과 방전을 한차례 수행함에 따라 내부 결정구조가 순차적으로 도 2, 도 3, 도 4 과 같은 순서로 변화하게 된다.
- [0078] 또한, 방전이 완료된 양극 활물질에 대하여 충/방전을 반복할 경우, 양극 활물질은 도 3, 도 4의 내부 결정구조를 반복하여 나타내게 된다.
- [0079] 우선 도 3을 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 충전 상태에서는 제1 결정상이 줄어들고 제2 결정상이 형성된다. 구체적으로, 양극 활물질의 충전 상태에서는 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn) 중 적어도 일부가 2차원 층상 결정구조로부터 이탈(migration)하여 2차원 층상 결정구조 대비 다소 열역학적으로 불안정해지고, 상기 이탈된 망간(Mn)이 결정수 내 산소(O)와 결합하는 반응이 지배적으로 진행된다. 따라서 충전이 진행될수록 양극 활물질 내 제2 결정상의 함량이 점차 증가하게 된다.
- [0080] 반면 도 4를 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 방전 상태에서는 제2 결정상이 줄어들고 제1 결정상이 형성된다. 구체적으로, 양극 활물질의 방전 상태에서는 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn)과 결정수 내 산소(O) 간 결합이 끊어지는 반응이 지배적으로 진행되며, 이탈(migration)되었던 망간(Mn)이 다시 열역학적으로 안정된 방향으로 되돌아가면서 단위층을 구성하는 산소와 결합을 이루어 2차원 층상 결정구조를 형성할 수 있다. 따라서 방전이 진행될수록 양극 활물질 내 제1 결정상의 함량이 점차 증가하게 된다.
- [0081] 이와 같이, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 열역학적으로 안정상인 제1 결정상과 열역학적으로 준안정상인 제2 결정상 간 상호 가역적 상 전이 관계에 있으므로, 충/방전을 반복하더라도 이론 용량에 근접한 우수한 용량 특성과 우수한 수명 특성을 동시에 구현할 수 있다.
- [0082] 이하에서는 도 5를 참조하여, 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지에 대해 설명한다.
- [0083] 도 5는 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지를 나타낸 도면이다.
- [0084] 도 5에 따른 이차전지(21)는 일구현예에 따른 양극 활물질을 함유한 양극(23), 음극(22) 및 전해질을 포함하는 분리막(24)을 포함한다.
- [0085] 양극(23) 및 음극(22)은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.
- [0086] 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 양극 활물질로는 전술한 일 구현예에 따른 양극 활물질을 사용한다.
- [0087] 한편, 도 5에 따른 이차전지(21)는 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지 구조에 관한 것일 뿐, 본 발명이 이로 한정되는 것은 아니며, 구체적인 실시 내용은 다음의 실시 과정을 통해 후술한다.
- [0089] [실시예]

- [0090] 소듐 망간 산화물 합성법 1 : 망간 전구체로 NaMnO_4 2.5 ml 를 증류수 40 mL 넣고 220 °C 의 온도에서 6 시간 동안 수열 합성 또는 마이크로파 공정을 수행함으로써 소듐 망간 산화물을 얻는다.
- [0091] 얻어진 소듐 망간 산화물을 증류수로 3 회 세척한 후, 진공 하에서 약 60 °C 24 시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.
- [0093] 소듐 망간 산화물 합성법 2 : 망간 전구체로 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 8 mmol 을 8 mmol 의 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA, Ethylenediamine tetraacetic acid) 디소듐염(disodium salt) 과 함께 2525 ml 의 증류수에 넣고 혼합한다. 혼합된 용액에 1.2M NaOH 수용액을 분당 33 mL 씩 넣어준다. 혼합된 용액을 약 1 시간 동안 교반 후 망간계 산화물을 얻는다. 얻어진 물질을 증류수로 3 회 세척한 후, 진공 하에서 약 60 °C 24 시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.
- [0095] 리튬 망간 산화물 합성법 1 : 상기 합성법을 사용해 합성한 소듐 망간 산화물을 리튬 전구체 수용액과 반응시켜 소듐-리튬 간 이온 교환을 유도함으로써 리튬 망간 산화물을 합성한다.
- [0097] 리튬 망간 산화물 합성법 2 : 상기 합성법에서 망간 전구체의 산화/환원 작용 시 리튬 전구체를 첨가하여 리튬 망간 산화물을 직접적으로 합성한다.
- [0099] 상기 과정을 거쳐 제조된 실시예의 양극 활물질은 $\text{Li}_{0.48}\text{MnO}_2 \cdot 0.30\text{H}_2\text{O}$ 로 표현되는 조성을 가진다.
- [0101] [비교예]
- [0102] 이후, 건조된 리튬-망간계 층상구조 산화물을 120 °C, 5 시간 조건으로 열처리한다. 상기 열처리 과정은 내부 결정수 함량을 상세 조절하는 과정으로, 내부 결정수 함량에 따라 리튬(Li) 원소에 의한 양극 활물질의 전기화학적 활성이 저해될 우려가 있다.
- [0103] 또한, 상기 열처리 과정에 있어서, 상기 열처리 온도가 300 °C 를 초과할 경우 불순물이 생성될 우려가 있고, 이로 인해 양극 활물질의 전기화학적 활성이 저해될 우려가 있다.
- [0104] 한편, 상기 열처리 시간이 12 시간을 초과할 경우 입자의 조대화가 진행되거나 다공성 구조가 붕괴되어버릴 우려가 있고, 리튬에 의한 양극 활물질의 전기화학적 활성이 저해될 우려가 있다.
- [0105] 비교예의 경우, 상기 열처리 온도를 120 °C, 상기 열처리 시간을 5 시간으로 제어하여 열처리를 수행함으로써 양극 활물질을 제조한다. 상기 열처리를 거쳐 제조된 비교예의 양극 활물질은 $\text{Li}_{0.48}\text{MnO}_2 \cdot 0.04\text{H}_2\text{O}$ 로 표현되는 조성을 가진다.
- [0107] [전극 및 전지 제조]
- [0108] [전극 제조]
- [0109] 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 양극 활물질로는 전술한 일 구현예에 따른 양극 활물질을 사용한다.
- [0110] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집

전체에 대한 활물질층의 접착력이 양호하다.

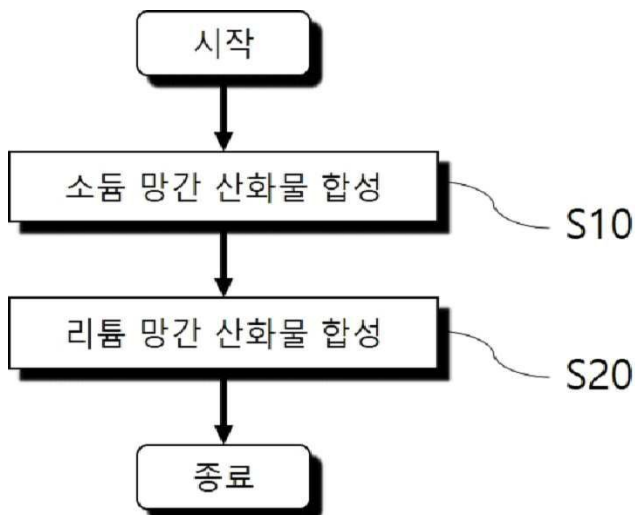
- [0111] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0112] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0113] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0114] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0115] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0116] 본 실험에서는 양극을 제조하기 위해 Al 집전체 위에 양극 활물질 : 도전제 : 바인더를 각각 8 : 1 : 1의 중량 비율로 섞어 진공오븐에 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 열처리한다.
- [0118] [전지 제작]
- [0119] 2032 coin type Li half cell을 글로브박스 안에서 제작한다.
- [0120] 일 구현예에 따른 전해질은 비수계 전해질일 수 있다. 일 구현예에서, 비수계 전해질은 금속염 함유 비수계 전해질일 수 있다.
- [0121] 금속염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 금속염으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다. 상기 금속염을 이루는 금속으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 중에서 선택된 어느 하나 이상의 원소를 사용할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 금속염은 리튬염, 나트륨염, 마그네슘염, 칼륨염, 칼슘염 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 금속염은 리튬염으로 구성될 수 있다.
- [0122] 상기 비수계 전해액으로는, 비제한적인 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0123] 상기 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리텐 등이 사용될 수 있다.
- [0124] 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이 사용될 수 있다.
- [0125] 상기 금속염으로 리튬염을 사용할 경우, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르복실산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

- [0126] 본 실험에서는 1M LiPF₆ in EC/DEC 전해질이 사용되었다.
- [0128] 이하에서는 도 6 내지 도 10을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 양극 활물질 및 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 특성에 대해 설명한다.
- [0129] [분석 결과]
- [0130] **평가 1: 양극 활물질 내 결정수 함유 여부**
- [0131] 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질에 대하여 열중량 분석법(Thermogravimetric analysis)을 이용하여 상온에서 700 °C까지 온도를 올리면서 각 양극 활물질의 무게 변화를 측정한 다음, 이를 도 6에 나타낸다.
- [0132] 여기서, 비교예는 망간계 산화물 건조 후 열처리 과정을 추가하는 것을 제외하고는 실시예와 동일한 과정을 거쳐 비교예에 따른 양극 활물질을 제조한다.
- [0133] 도 6은 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질의 열중량 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6을 참고하면, 실시예의 경우 상온에서 170 °C까지는 약 5.57 wt%의 무게 감소를 나타내는 반면, 비교예의 경우는 동일 조건에서 약 0.87 wt%의 무게 감소를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 도 6의 결과로부터, 실시예에 따른 양극 활물질은 비교예 대비 결정수가 더 많이 남아있는 것을 확인할 수 있다.
- [0135] 즉, 도 6의 결과로부터, 비교예에 따른 양극 활물질은 실시예 대비 열처리를 더 수행하여 결정수가 제거된 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 또한, 도 7은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질의 X-선 회절(X-ray Diffraction) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0137] 도 7을 함께 참조하면, 층간 거리를 나타내는 17 ° 부근의 peak 가 열처리를 실시한 비교예에서 더 high angle로 shift 되었음을 확인하였다.
- [0138] 도 7의 결과로부터, 실시예와 비교예에 남아있는 결정수 양의 차이로 인해 두 물질의 층간 거리가 달라졌음을 확인할 수 있다.
- [0140] **평가 2: 양극 활물질의 충, 방전에 따른 구조 변화**
- [0141] 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 이용하여 실시예에 따른 양극 활물질에 대한 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 얻은 다음, 이를 도 7에 나타낸다.
- [0142] 도 8은 발명의 실시예에 따른 양극 활물질의 라만 스펙트럼(Raman spectrum)을 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 8을 참고하면, 실시예의 pristine 및 충전 전극의 spectra에서는 약 650 cm⁻¹ 영역에서의 peak이 관찰되며, 이는 Mn이 4배위 및 6배위를 할 때 나타나는 스핀넬과 유사한 결정구조(spinel-like phase)의 형성을 의미한다. 반면, 방전과정에서는 약 590 cm⁻¹ 부근에서 peak이 관찰되는데, 이는 Mn이 6배위를 하는 층상 결정구조(layered phase)를 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0144] 도 8의 결과로부터, 실시예에 따른 양극 활물질은 충/방전에 따라 역학적으로 안정상인 제1 결정상과 열역학적으로 준안정상인 제2 결정상 간 상호 가역적으로 상전이가 되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 충/방전을 반복하더라도 이론 용량에 근접한 우수한 용량 특성과 우수한 수명 특성을 동시에 구현할 수 있다.
- [0146] **평가 3: 양극 활물질의 전기화학 특성**
- [0147] 상술한 바와 같이, 제조된 반쪽 전지(Li half cell)에 대하여 1.5 V 내지 4.8 V의 전압 범위에서 0.1 C의 전류 밀도로 1 회 충/방전을 수행한 다음, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0148] 도 9는 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 초회 충/방전 특성을 나타낸 그래프이다.

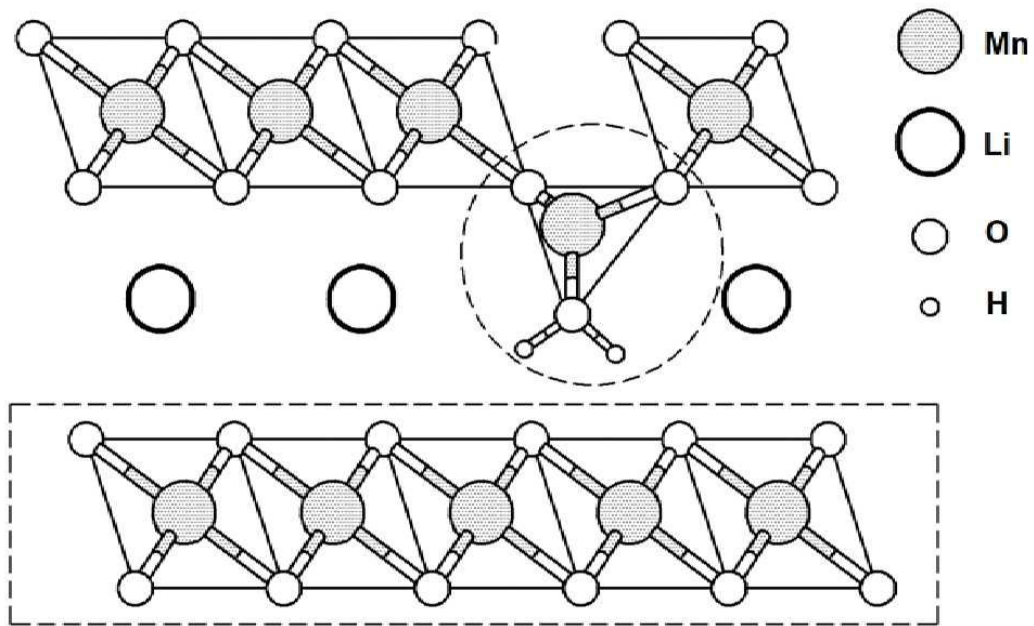
- [0149] 도 9를 참고하면, 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질 모두 첫 충전 수행 시 약 80 내지 100 mAh/g 의 용량을 나타내었다. 한편, 첫 방전 수행 시, 실시예에 따른 양극 활물질이 약 275 mAh/g, 비교예에 따른 양극 활물질이 약 250 mAh/g의 용량을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0150] 또한, 제조된 반쪽 전지에 대하여 1.5 V 내지 4.8 V의 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 20 회 충/방전을 수행한 다음, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0151] 도 10은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지 각각에 대한 사이클 용량 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0152] 도 10을 참고하면, 20회 째 기준으로 실시예는 약 225 mAh/g, 비교예는 약 218 mAh/g 의 방전 용량을 나타내고 있다. 또한 실시예는 초회차 대비 81 % 의 용량 유지율을 나타내고 있으며 도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예에 따른 양극 활물질은 비교예 대비 우수한 용량 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0154] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

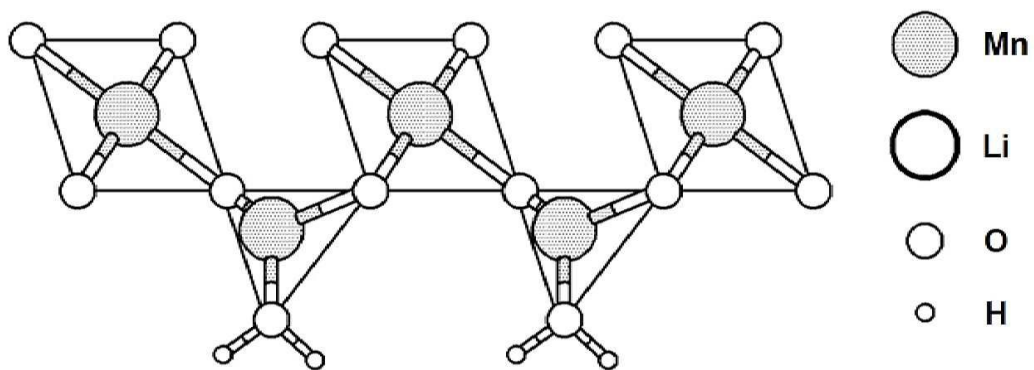
도면1



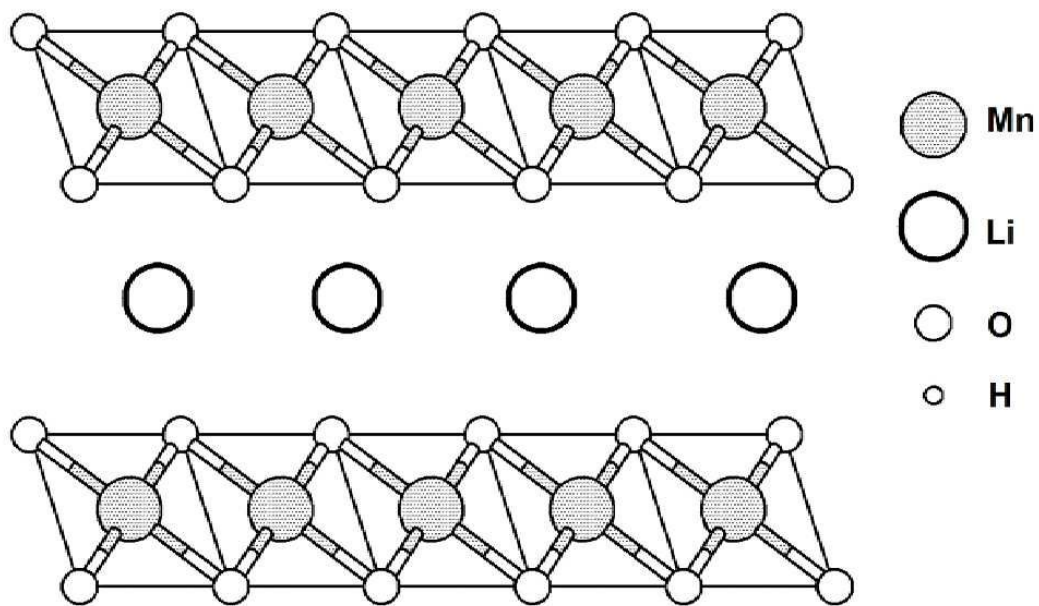
도면2



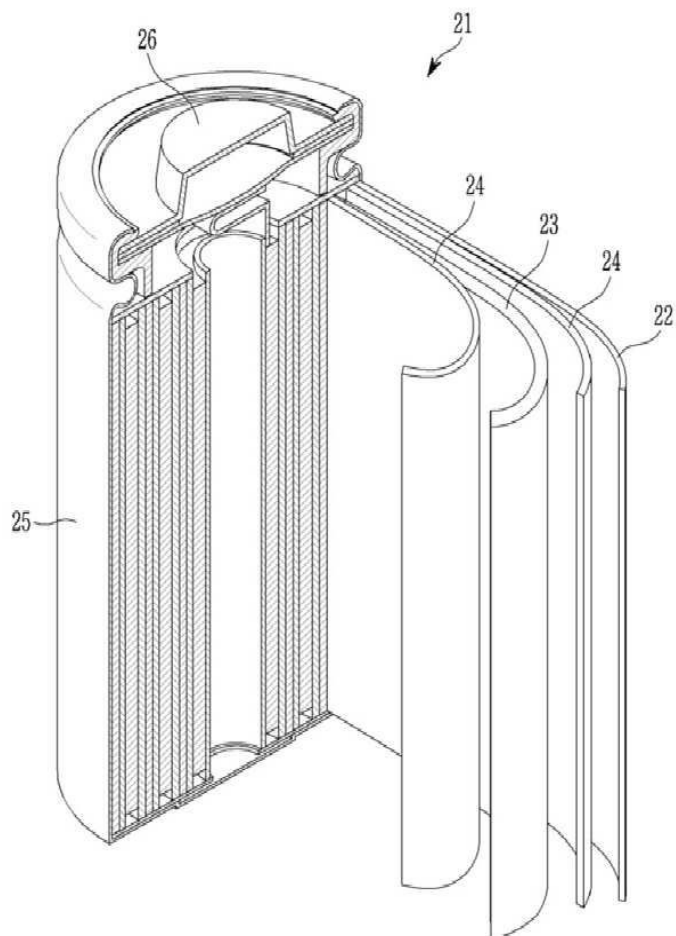
도면3



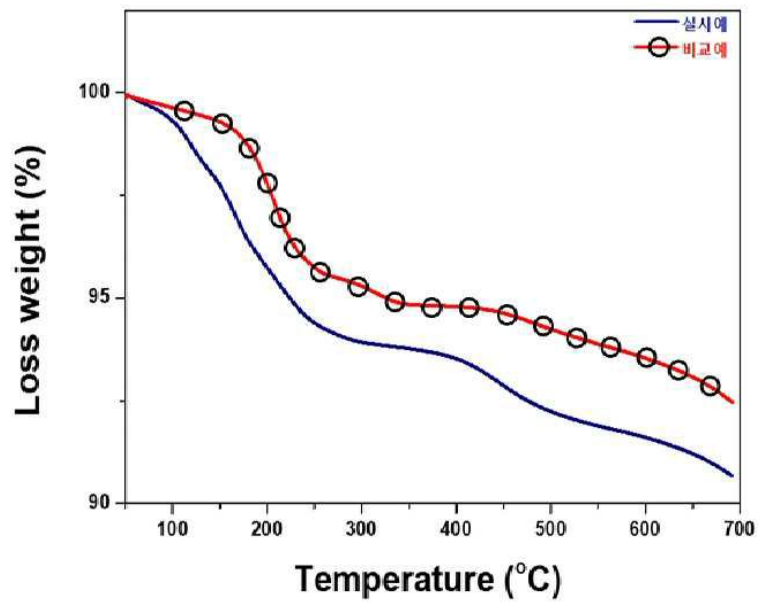
도면4



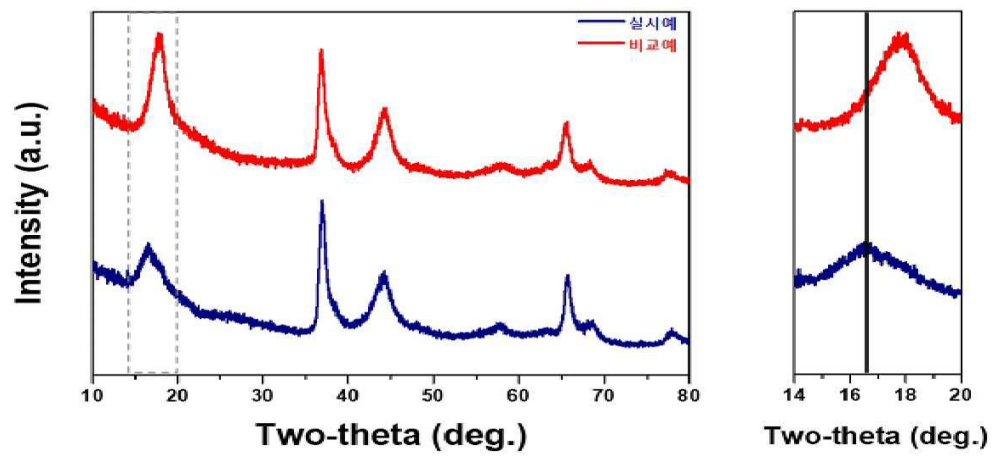
도면5



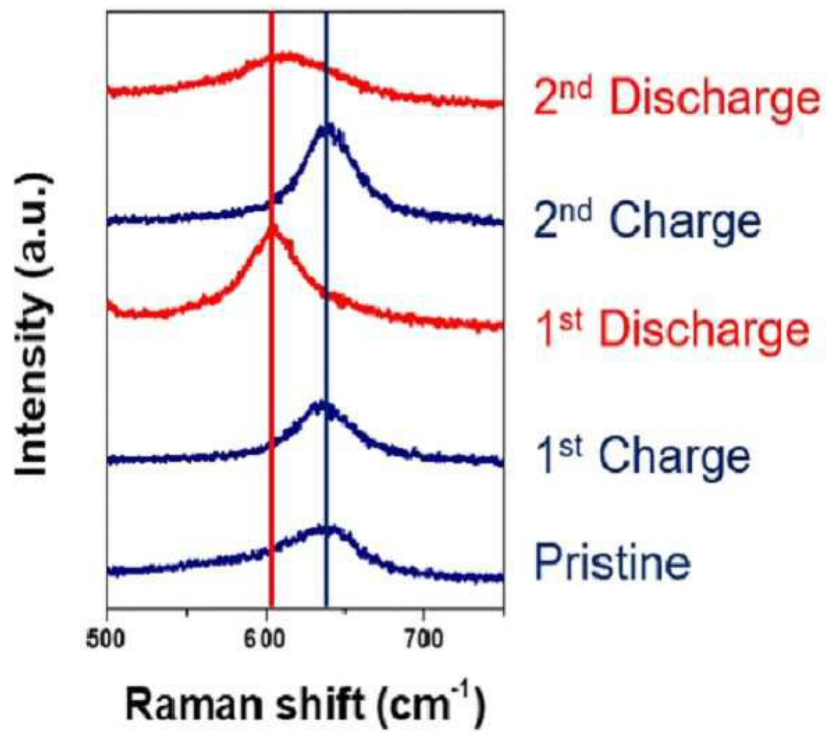
도면6



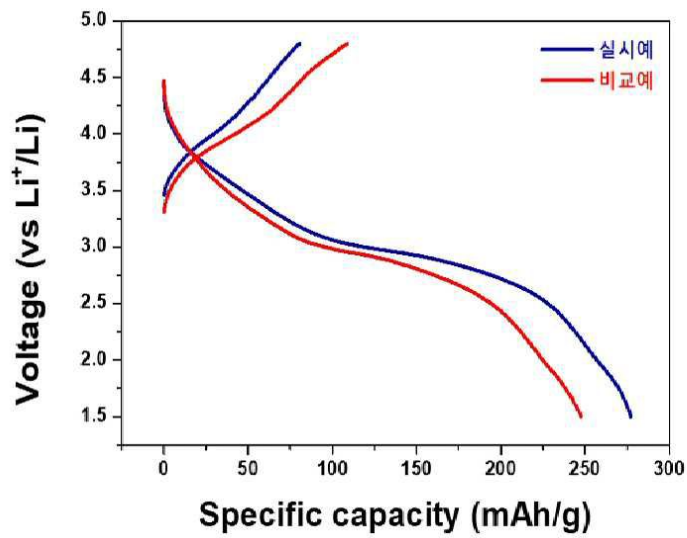
도면7



도면8



도면9



도면10

