



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0090496
(43) 공개일자 2019년08월02일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $H01M\ 4/36$ (2006.01) $C01B\ 25/08$ (2006.01)
 $C01B\ 32/21$ (2017.01) $C01G\ 39/06$ (2006.01)
 $H01M\ 10/0525$ (2010.01) $H01M\ 4/587$ (2010.01)
 $H01M\ 4/62$ (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 $H01M\ 4/366$ (2013.01)
 $C01B\ 25/08$ (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0009252
 (22) 출원일자 2018년01월25일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)
 경희대학교 산학협력단
 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)</p> <p>(72) 발명자
 이상민
 경상남도 창원시 진해구 석동로67번길 5, 205호 (석동)
 박민식
 경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 502호(영통동, 영통 이-편한세상)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인충정</p> |
|--|---|

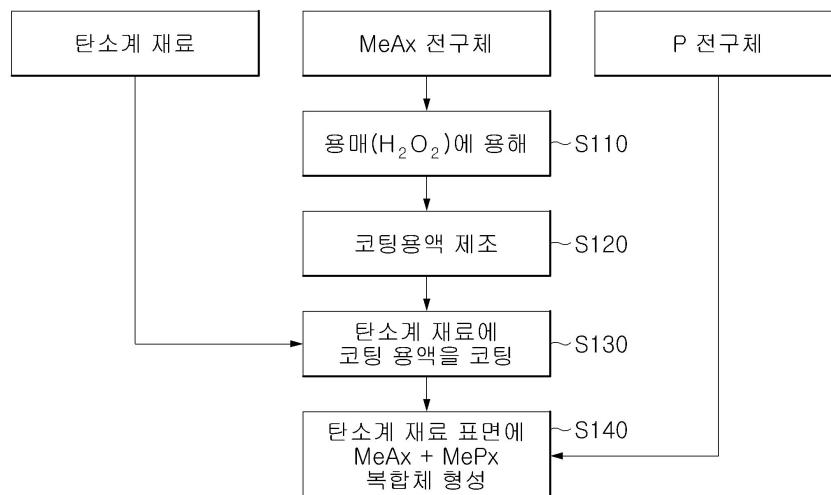
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 탄소계 표면에 자기 결합된 복합체 코팅을 포함하는 음극 활물질, 그의 제조 방법 및 이러한 음극 활물질을 구비한 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 탄소계 재료; 및 상기 탄소계 재료 표면에 형성되며 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)과 화학식 $Me_{x2}A_{y2}$ (여기서 A는 O 또는 S이고, $x2>0$, $y2>0$)로 표현되는 화합물의 복합체를 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 와 $Me_{x2}A_{y2}$ 의 Me는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 동일 금속 원소인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01B 32/21 (2017.08)

C01G 39/06 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

임하영

경기도 부천시 조마루로 84, 2602동 1403호(상동,
하얀마을 현대아이파크)

박금재

광주광역시 서구 치평로 107, 104동 406호(치평동,
대우금호아파트)

최정희

부산광역시 해운대구 해운대로 435, 101동 1403호
(우동, 해운대자이아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소계 재료; 및

상기 탄소계 재료 표면에 형성되며 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)과 화학식 $Me_{x2}A_{y2}$ (여기서 A는 O 또는 S이고, $x2>0$, $y2>0$)로 표현되는 화합물의 복합체를 포함하는 코팅층을 포함하고,

상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 와 $Me_{x2}A_{y2}$ 의 Me는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 동일 금속 원소인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Me은 Mo을 포함하고,

상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 MoP, MoP_2 , Mo_3P , MoP_4 , Mo_4P_3 및 Mo_8P_5 로 이루어진 그룹 중에서 최소한 1종을 포함하고,

상기 $Me_{x2}A_{y2}$ 는 MoO , MoO_2 및 MoO_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 코팅층에서,

MoP_x 의 함량은 1wt% 내지 99wt% 이하인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 음극 활물질은 X선 회절 패턴에서 $2\theta = 32.0^\circ$ 및 43.0° 부근에서 특징 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 음극 활물질은 X선 회절 패턴에서 $2\theta = 23.9^\circ$, 29.5° 및 41.7° 부근에서 특징 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Me는 Ni을 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 Ni_5P_2 , Ni_4P_2 , Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 및 NiP_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하고,

상기 $Me_{x2}A_{y2}$ 는 NiO 및 NiO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 Ni_3S_4 , Ni_7S_6 및 NiS_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Me는 Fe를 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 FeP, Fe_2P 및 Fe_3P 및 Mo_8P_5 로 이루어진 그룹 중에서 최소한 1종을 포함하고,

상기 $Me_{x2}A_{y2}$ 는 FeO, Fe_2O_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 FeS, Fe_3S 및 FeS_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Me는 Co를 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 CoP 및 Co_2P 로 이루어진 그룹 중에서 최소한 1종을 포함하고,

상기 $Me_{x2}A_{y2}$ 는 CoO, Co_3O_4 및 CoO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 CoS_2 , Co_4S_3 , Co_3S_4 및 CoS로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 Me는 Ti를 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 Ti_3P , Ti_2P , Ti_7P , Ti_4P_3 , TiP , Ti_5P 및 Ti_7P_4 로 이루어진 화합물 중에서 최소한 1종을 포함하고,

상기 $Me_{x2}A_{y2}$ 는 TiO, Ti_2O_3 , Ti_3O_4 , TiO_2 및 Ti_3O_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 Ti_8S_{10} , Ti_8S_9 , $Ti_{16}S_{21}$, Ti_2S , Ti_3S , Ti_6S , TiS_3 , TiS_2 및 TiS 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 상기 탄소계 재료의 표면에 균일하게 또는 부분적으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유 및 열분해 탄소로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 일종을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 입도가 $20\mu m$ 이하인 것을 특징으로 하는 흑연계 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지.

청구항 14

탄소계 재료를 준비하는 단계; 및

상기 탄소계 재료의 표면에 금속 원소 Me와 O 또는 S를 포함하는 제1 전구체 코팅층을 형성하는 단계;

상기 탄소계 재료의 상기 제1 전구체 코팅층에 P 전구체를 공급하는 단계;

상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체를 반응하여 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)과 화학식 $Me_{x2}A_{y2}$ (여기서 A는 O 또는 S이고, $x2>0$, $y2>0$)로 표현되는 화합물의 복합체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 와 $Me_{x2}A_{y2}$ 의 Me는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn 중 선택된 최소한 1종의 동일 금속 원소인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 P 전구체는 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), Phosphoric acid (H_3PO_4) 및 Phosphorous trichloride (PCl_3)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 P 전구체는 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), phosphorous, red (P), Phosphorous, black (P) 및 Triphenyl phosphine ($C_{18}H_{15}P$)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 코팅층 형성 단계는,

상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체를 반응하기 위하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체가 반응하여 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)를 생성하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 P 전구체는 금속 원소 Me를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 열처리 단계는,

500~1000℃의 비활성 가스 분위기에서 1~10시간 수행하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 급속충전 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용되는 탄소계 재료의 표면에 기능성 코팅층이 형성된 음극 활물질, 그를 갖는 비수계 리튬이차전지 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지, 리튬이차전지 등과 같은 신형의 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이 중 리튬이차전지는 금속 리튬을 음극 활물질로 하며 비수용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬이 매우 이온화 경향이 큰 금속이기 때문에 고전압 발현이 가능하여 에너지 밀도가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다. 리튬메탈을 음극 활물질로 하는 리튬이차전지는 차세대전지로서 장기간에 걸쳐서 이용되고 있다.

[0004] 이러한 리튬이차전지에 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용할 경우 리튬의 충방전 전위가 기존 비수계 전해질의 안정한 범위보다 낮아 충방전 시 전해질의 분해반응이 일어나게 된다. 이로 인해 탄소계 음극 활물질 표면에 피막을 형성하게 된다. 즉 리튬 이온이 탄소계 재료에 삽입(intercalation)되기에 앞서 전해질이 분해되어 전극 표면에 피막을 형성하는데, 이 피막은 리튬 이온을 통과시키는 성질은 가지고 있으나 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가지고 있기 때문에, 일단 피막이 형성되면 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 의한 전해질 분해가 억제되고 선택적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리(de-intercalation)만 가능하게 된다. 이와 같은 피막은 SEI(Solid Electrolyte Interface 또는 Solid Electrolyte Interphase)로 불리고 있다.

[0005] 이와 같은 이유로 충전 시 리튬 이온이 탄소계 소재로 삽입되는 과정에서 탄소계 재료 표면에서 발생하는 저항이 매우 크기 때문에 고율 충전 시 리튬금속 석출이 발생하고, 이는 탄소계 재료를 음극 활물질로 적용한 현재의 리튬이차전지의 고율 충전 시 낮은 충방전 효율과 수명특성 열화의 근본적인 원인으로 지적되고 있다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 탄소계 재료를 적용한 비수계 리튬이차전지의 고율 충전 특성 확보를 위해 탄소계 음극 활물질에 물리적 또는 화학적 표면개질을 통한 리튬 이온의 이동도를 개선하는 방법이 제안되고 있다. 그러나 이러한 표면 개질은 수명특성은 향상시킬 수 있지만, 리튬 금속의 석출과 용량, 고율특성 및 충방전 효율의 저하 문제는 해결할 수 없었다.

[0007] 따라서 탄소계 소재 표면에 다양한 방법으로 고율 충전 시 발생하는 저항을 감소시키고 리튬금속의 석출을 억제하기 위한 기능성 코팅층을 형성하는 연구가 진행 중이지만 아직까지 고율 충전 시 리튬 금속의 석출을 억제하는 기술은 개발되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 탄소계 재료의 표면에 2종 이상의 활물질의 복합체 코팅층을 포함하여, 리튬의 삽입 시 발생하는 저항을 감소시키고 리튬 금속의 석출을 억제를 통한 고율 충전 특성을 향상시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 충방전 효율 및 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 확보할 수 있고, 고율 충전 특성이 향상된 음극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 전술한 음극 활물질을 구비하는 비수계 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 전술한 음극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 탄소계 재료; 및 상기 탄소계 재료 표면에 형성되며 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)과 화학식 $Me_{x2}A_{y2}$ (여기서 A는 O 또는 S이고, $x2>0$, $y2>0$)로 표현되는 화합물의 복합체를 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 와 $Me_{x2}A_{y2}$ 의 Me는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 동일 금속 원소인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0013] 본 발명에서 상기 Me은 Mo을 포함하고, 상기 $Me_{x1}P_{y1}$ 은 MoP , MoP_2 , Mo_3P , MoP_4 , Mo_4P_3 및 Mo_8P_5 로 이루어진 그룹

중에서 최소한 1종을 포함하며, 상기 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 는 MoO , MoO_2 및 MoO_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 MoS_2 를 포함할 수 있다.

[0014] 이 때, 상기 코팅층의 MoP_x 의 함량은 1wt% 내지 99wt% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 음극 활물질은 X선 회절 패턴에서 $2\theta = 32.0^\circ$ 및 43.0° 부근에서 특징 피크, 이와 동시에 또는 이와 별도로 $2\theta = 23.9^\circ$, 29.5° 및 41.7° 부근에서 특징 피크를 가질 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에서 상기 Me는 Ni을 포함하고, 상기 $Me_{x_1}P_{y_1}$ 은 Ni_5P_2 , Ni_4P_2 , Ni_3P , $Ni_{12}P_5$, Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP , NiP_2 및 NiP_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하고, 상기 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 는 NiO 및 NiO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 Ni_3S_4 , Ni_7S_6 및 NiS_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 또한, 상기 Me는 Fe을 포함하고, 상기 $Me_{x_1}P_{y_1}$ 은 FeP , Fe_2P 및 Fe_3P 및 Mo_3P_5 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하고, 상기 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 는 FeO , Fe_2O_3 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 FeS , Fe_3S 및 FeS_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 또한, 상기 Me는 Co을 포함하고, 상기 $Me_{x_1}P_{y_1}$ 은 CoP 및 Co_2P 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하고, 상기 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 는 CoO , Co_3O_4 및 CoO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 CoS_2 , Co_4S_3 , Co_3S_4 및 CoS 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 Me는 Ti를 포함하고, 상기 $Me_{x_1}P_{y_1}$ 은 Ti_3P , Ti_2P , Ti_7P , Ti_4P_3 , TiP , Ti_5P 및 Ti_7P_4 로 이루어진 화합물 중에서 최소한 1종을 포함하고, 상기 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 는 TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_4 , TiO_2 및 Ti_3O_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하거나 Ti_8S_{10} , Ti_8S_9 , $Ti_{16}S_{21}$, Ti_2S , Ti_3S , Ti_6S , TiS_3 , TiS_2 및 TiS 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명에서 상기 코팅층은 상기 탄소계 재료의 표면에 균일하게 또는 부분적으로 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명에서 상기 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유 및 열분해 탄소로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있다.

[0021] 이 때, 상기 탄소계 재료는 입도가 $20\mu m$ 이하인 것이 바람직하다.

[0022] 또한 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 전술한 음극 활물질을 갖는 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지를 제공한다.

[0023] 또한 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 탄소계 재료를 준비하는 단계; 및 상기 탄소계 재료의 표면에 금속 원소 Me와 O 또는 S를 포함하는 제1 전구체 코팅층을 형성하는 단계; 상기 탄소계 재료의 상기 제1 전구체 코팅층에 P 전구체를 공급하는 단계; 및 상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체를 반응하여 화학식 $Me_{x_1}P_{y_1}$ (여기서 $x_1 > 0$, $y_1 > 0$)과 화학식 $Me_{x_2}A_{y_2}$ (여기서 A는 O 또는 S이고, $x_2 > 0$, $y_2 > 0$)로 표현되는 화합물의 복합체를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 $Me_{x_1}P_{y_1}$ 와 $Me_{x_2}A_{y_2}$ 의 Me는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn 중 선택된 최소한 1종의 동일 금속 원소인 것을 특징으로 하는 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 방법에서 상기 P 전구체는 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), Phosphoric acid (H_3PO_4) 및 Phosphorous trichloride (PCl_3)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종이거나 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), phosphorous, red (P), Phosphorous, black (P) 및 Triphenyl phosphine ($C_{18}H_{15}P$)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 방법에서 상기 코팅층 형성 단계는, 상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체를 반응하기 위하여 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0026] 이 때, 상기 P 전구체는 금속 원소 Me를 포함하지 않음에도 불구하고 상기 제1 전구체 코팅층과 상기 P 전구체

가 반응하여 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서 $x1>0$, $y1>0$)를 생성할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 상기 열처리 단계는, 500~1000℃의 비활성 가스 분위기에서 1~10시간 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소계 재료의 표면에 MeP_x 상을 포함하는 MeO_x 또는 MeS_x 복합체 코팅층을 형성함으로써, 탄소계 재료의 표면에서 보다 안정적인 고율 충전 특성을 유도할 수 있다.

[0029] 그리고 표면 코팅층을 통하여 음극 활물질의 표면에서 발생하는 저항을 감소시켜 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질로 적용 시 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 MoP 와 MoP_2 와 같은 인화 몰리브덴 (MoP_x)을 포함하는 MoO_x 기능성 코팅층이 형성된 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 과정을 모식적으로 도시한 절차도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 음극 활물질의 SEM 분석 결과를 나타낸 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질에 대한 XRD 패턴이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 활물질을 촬영한 TEM 분석 결과 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 활물질을 촬영한 EDS 분석 결과 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 하프셀 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 풀셀 충방전 특성을 비교한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 풀셀 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 풀셀 충방전 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.

[0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0034] 본 발명에 따른 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질은 탄소계 재료와, 상기 탄소계 재료 표면에 형성되며 화학식 $Me_{x1}P_{y1}$ (여기서, $x1>0$, $y1>0$, 이하 MeP_x)과 화학식 $Me_{x2}A_{y2}$ (여기서, A는 O 또는 S, $x2>0$, $y2>0$, 이하 MeA_x)로 표현되는 복합체를 포함하는 코팅층을 포함한다. 본 발명에서 Me는 전이금속원소로서 바람직하게는 Mo, Ni, Fe, Co, Ti, V, Cr, Nb 및 Mn으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있다. 이하 본 명세서에서 화학식 MeA_x 는 경우에 따라 산화물의 경우 MeO_x 로, 황화물의 경우 MeS_x 로 표현된다.

[0035] 본 발명에서 MeP_x 화합물과 MeA_x 화합물은 복합체(composites)를 형성하며 혼합물로 존재하는 것이 아니다. 본 발명에서는 화합물들은 물리적 및 화학적으로 자기 결합하며 결합을 위해 바인더가 요구되지 않는다. 또한, 본 발명에서 MeP_x 화합물과 MeA_x 화합물은 고용체(Solid Solution)를 형성할 수도 있다.

[0036] 또한, 본 발명에서 각 화합물의 금속 원소(Me)는 동일 금속 원소이다. 또, 본 발명에 따르면 상기 금속 원소는 출발 물질 또는 전구체에서 유래된 것일 수 있다.

[0037] 본 발명에서 상기 Me-P 화합물은 M1-P(M1은 전이금속)와 같은 2성분계 화합물이거나, M1-M2-P(M1, M2는 전이금속)와 같은 3성분계 화합물 또는 그 이상의 성분계를 포함하는 화합물일 수 있다. 또한, Me-P 화합물은 가수가 다른 2종의 상을 포함할 수 있다. 예컨대, Mo의 경우 Mo-P 화합물은 MoP, MoP₂, Mo₃P, MoP₄, Mo₄P₃ 및 Mo₈P₅로 이루어진 화합물 중에서 선택되는 2종 이상의 상이 공존하는 것일 수 있다.

[0038] 마찬가지로, 본 발명에서 MeA_x 화합물은 상기 MeP 화합물과 동일 금속의 산화물 또는 황화물이다. 또한, 상기 MeA_x 화합물은 2성분계 화합물이거나, 3성분계 화합물 또는 그 이상의 성분계를 포함하는 화합물일 수 있다. 또한, MeA_x 화합물은 가수가 다른 2종의 상을 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 음극 활물질로 존재 가능한 화합물의 예시는 다음 표와 같다.

표 1

[0040]

금속원소	화합물
Mo	MoP, MoP ₂ , Mo ₃ P, MoP ₄ , Mo ₄ P ₃ , Mo ₈ P ₅ MoO, MoO ₂ , MoO ₃ MoS ₂
Ni	Ni ₅ P ₂ , Ni ₄ P ₂ , Ni ₃ P, Ni ₁₂ P ₅ , Ni ₂ P, Ni ₅ P ₄ , NiP, NiP ₂ , NiP ₃ NiO, NiO ₂ Ni ₃ S ₄ , Ni ₇ S ₆ , NiS ₂
Fe	FeP, Fe ₂ P, Fe ₃ P FeO, Fe ₂ O ₃ FeS, Fe ₃ S, FeS ₂
Co	CoP, Co ₂ P CoO, Co ₃ O ₄ , CoO ₂ CoS ₂ , Co ₄ S ₃ , Co ₃ S ₄ , CoS
Ti	Ti ₃ P, Ti ₂ P, Ti ₇ P, Ti ₄ P ₃ , TiP, Ti ₅ P, Ti ₇ P ₄ TiO, Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₄ , TiO ₂ , Ti ₃ O ₂ Ti ₈ S ₁₀ , Ti ₈ S ₉ , Ti ₁₆ S ₂₁ , Ti ₂ S, Ti ₃ S, Ti ₆ S, TiS ₃ , TiS ₂ , TiS
V	VP V ₂ O ₃ , V ₃ O ₅ , V ₄ O ₇ , V ₅ O ₉ , V ₆ O ₁₁ , V ₇ O ₁₃ , V ₈ O ₁₅ , VO ₂ , V ₂ O ₅ VS, VS ₂
Cr	Cr ₂ P, Cr ₃ P, CrP, CrP ₄ , Cr ₁₂ P ₇ , CrP ₂ , CrP Cr ₂ O ₃ , Cr ₃ O ₄ Cr ₂ S ₃
Mn	Mn ₃ P ₂ , Mn ₂ P, MnP MnO, Mn ₂ O ₃ , MnO ₂ , Mn ₃ O ₄ Mn ₂ S ₇ , MnS ₂ , MnS
Nb	NbP NbO, NbO ₂ , Nb ₂ O ₅ NbS ₂

[0043] 예시적으로, Mo의 경우, 복합체 코팅층을 구성하는 인화물은 MoP, MoP₂, Mo₃P, MoP₄, Mo₄P₃ 및 Mo₈P₅로 이루어진 화합물 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있다. 바람직하게는 인화물은 MoP나 MoP₂를 포함한다. 또한, 상

기 복합체 코팅층에 포함되는 산화물은 MoO_2 , MoO 또는 MoO_3 일 수 있다. 바람직하게는 상기 산화물은 MoO_2 를 포함한다. 일례로, 본 발명에서 상기 복합체 코팅층의 인화물은 MoP 와 MoP_2 로 구성된 2종의 MoP_x 상을 포함할 수 있다. 이때 MoP 와 MoP_2 로 구성된 MoP_x 상은 MoA_x 상과 함께 탄소계 재료의 표면에 화학적 또는 물리적으로 결합하여 화합물 형태로 존재한다. 마찬가지로, 본 발명은 Ni, Fe, Co, V, Cr, Mn 및 Nb 또한 열거된 인화물, 산화물, 황화물의 복합체를 형성할 수 있으며, 이에 대해서는 설명을 생략한다.

- [0044] 상기 복합체 코팅층은 탄소계 재료의 표면에 균일하게 피복할 수 있다. 본 발명에서 상기 코팅층은 탄소계 재료의 일부 표면을 국부적으로 피복할 수도 있음은 물론이다.
- [0045] 이때 복합체 코팅층 내의 MoP 와 MoP_2 같은 인화 물리브텐의 함량은 5 wt% 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 50wt% 이상인 것이 좋다.
- [0046] 본 발명에서 탄소계 재료는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소 등의 결정질 또는 비정질 탄소로 이루어진 물질 중에서 적어도 하나가 사용될 수 있다. 탄소계 재료는 입도가 $20\mu\text{m}$ 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0048] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 비수계 리튬이차전지의 음극 활물질의 제조 방법을 설명한다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따라 MoP 와 MoP_2 와 같은 인화 물리브텐 입자를 포함하는 기능성 코팅층이 형성된 비수계 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조 과정을 모식적으로 도시한 절차도이다.
- [0050] 도 1을 참조하면, 탄소계 재료, MeA_x 전구체와 금속 인화물(MeP_x)을 형성하기 위한 인(P)을 포함하는 전구체 같은 물질이 준비된다.
- [0051] 본 발명에서 MeA_x 전구체로는 표 1에 열거된 산화물 또는 인화물이 사용될 수 있다. 예컨대, 물리브텐 산화물인 MoO_3 , 니켈 황화물인 NiS_2 가 전구체로 사용될 수 있다. 물론, 본 발명은 이에 한정되지 않고, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 등의 다양한 전구체가 사용될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 MeA_x 전구체에 포함된 Me는 인화물의 금속 소스로 작용할 수 있다. 즉, MeA_x 전구체는 P 전구체와 반응하여 MeP_x 화합물을 형성한다.
- [0053] 본 발명에서 P 전구체로는 인(P)을 포함하는 다양한 형태의 전구체가 사용될 수 있다. 예시적으로 액상 소스로 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), Phosphoric acid (H_3PO_4) 또는 Phosphorous trichloride (PCl_3)가 사용될 수 있다. 기상 소스로는 sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), phosphorous, red (P), Phosphorous, black (P) 또는 Triphenyl phosphine ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$)가 사용될 수 있다. 이들 소스는 1종 이상이 함께 사용될 수도 있다.
- [0054] 본 발명에서 상기 탄소계 재료로는 평균입자 크기(입도)가 $20\mu\text{m}$ 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 탄소계 재료로는 다양한 소재가 가능하지만, MoP 와 MoP_2 와 같은 인화 물리브텐을 포함하는 복합체 코팅층 형성을 고려할 때 흑연계 소재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 이하에서는 전술한 탄소계 재료, MeA_x 전구체 및 P 전구체로 복합체 코팅층을 형성하는 방법을 설명하되, 금속 원소가 Mo이고, MoO_x 및 MoP_x 의 복합체를 포함하는 코팅층을 형성하는 방법을 설명한다.
- [0056] 도 1을 참조하면, Mo를 포함하는 MoO_3 전구체를 H_2O_2 용매에 용해하여(S110) MoO_3 전구체 용액을 제조한다(S120). 이 때, MoO_3 와 H_2O_2 용액을 1:30의 부피비로 녹인 후 전구체 용액을 제조할 수 있다.
- [0057] 다른 예로, MoCl_5 전구체와 HCl 용매로 된 전구체 용액, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 전구체와 H_2O 용매로 된 전구체 용액이 본 발명에서 고려될 수 있는 다른 예이다.
- [0058] 전구체 용액 중 상기 물리브텐 함량은 전체 용액 내에 Mo 환산 기준으로 1 내지 15 wt% 포함되도록 혼합하는 것이 바람직하다
- [0059] 다음으로, 탄소계 재료에 제조된 코팅 용액을 코팅하고, 코팅된 탄소계 재료를 건조한다(S130). 건조는 상온

~100℃의 온도에서 수행할 수 있으며, 예컨대 건조는 100℃에서 2시간 동안 수행할 수 있다.

[0060] 다음으로, 건조된 탄소계 재료를 P를 포함하는 전구체를 공급한다. 예컨대, 건조된 탄소계 재료를 NaH_2PO_2 와 혼합함으로써 전구체 소스가 공급될 수 있다. P 전구체 소스가 공급되면 열처리를 통해 탄소계 재료의 표면에 MeA_x 및 MeP_x 의 복합체 코팅층을 형성한다(S140).

[0061] 예시적으로 MoP_x 및 MoO_x 코팅층의 경우 500~1000℃의 불활성가스 분위기에서 1~10시간 수행할 수 있으며, 예컨대 600℃의 질소가스 분위기에서 2시간 동안 수행할 수 있다.

[0062] 본 발명에서 MeA_x 전구체에 포함된 Me는 MeP_x 화합물의 소스로 작용한다. MoO_3 전구체가 사용된 경우, MoO_3 는 열처리 온도에서 열역학적으로 불안정한 상태에 있으며, 이보다 안정한 상태인 MoO_2 로 전이하며, 이 과정에서 P 소스와 반응하여 MoP 나 MoP_2 와 같은 화합물을 반응생성물로 생성한다.

[0063] 이와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질은 탄소계 재료의 표면에 MoP 와 MoP_2 와 같은 MoP_x 상과 MoA_x 상을 포함하는 복합체 코팅층을 형성함으로써, 고율 충전 시 탄소계 재료의 표면에서 리튬 금속의 석출 없이 보다 안정적인 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있다.

[0064] 또, 이러한 기능성 코팅층을 도입하여 음극 활물질의 표면의 반응성 및 구조적 안정성을 향상시켜 비수계 리튬 이차전지의 음극 활물질로 적용 시 고율 충전 시 리튬금속의 석출을 억제하고 수명 특성의 열화 없이 고율 충전 특성을 확보할 수 있다.

[0066] <실시예 1; 음극 활물질의 제조>

[0067] 본 발명의 일실시예에 따라 음극 활물질을 적용한 비수계 리튬이차전지의 수명특성 및 고율 충전 특성을 평가하기 위해서, 음극 활물질과 그를 이용한 비수계 리튬이차전지를 제조하였다. 이때, 탄소계 재료로는 평균 입도가 $17\mu\text{m}$ 인 인조흑연을 사용하였다. 비교예의 경우, 음극 활물질로 코팅층을 형성하지 않은 인조흑연을 사용하였다. 그리고 음극 활물질을 제외하면 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 제조 방법은 실질적으로 동일하게 진행되며, 이하에서는 실시예에 따른 비수계 리튬이차전지의 제조 방법을 중심으로 설명한다.

[0068] 먼저, 탄소계 재료 중 인조흑연 표면에 MoP_x 및 MoO_x 복합체로 된 코팅층을 제조하기 위하여 MoO_x 전구체로 MoO_3 를 2wt%, 5wt% 중량비로 H_2O_2 용액에 용해시켜 코팅 용액을 제조하였다.

[0069] 다음으로, 코팅 용액을 인조흑연 표면에 균일하게 코팅을 하고, 용매가 증발할 때 까지 교반 후 100℃에서 충분히 건조하였다. 이어서, 건조된 탄소계 재료를 NaH_2PO_2 와 혼합하고 600℃에서 열처리하였다.

[0070] 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1은 탄소계 소재 중 $20\mu\text{m}$ 이하의 입도를 갖는 코팅층이 형성되지 않은 인조흑연을 사용하였다. 실시예 1은 인조흑연의 표면에 2wt%의 MoO_3 전구체로 코팅한 것이고, 실시예 2는 인조흑연의 표면에 약 5wt%의 MoO_3 전구체로 코팅한 것이다.

표 2

구분	모재	모재 함량	MoO_3 코팅 함량	용매	건조 온도	열처리 온도
비교예 1	인조흑연	100 wt%	-	-	-	-
실시예 1	인조흑연	98 wt%	2 wt%	H_2O_2	100℃	600℃
실시예 2	인조흑연	95 wt%	5 wt%	H_2O_2	100℃	600℃

[0073] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 음극 활물질의 주사전자현미경 사진이고, 도 3은 실시예 및 비교예의 음극 활물질의 XRD 패턴이다.

[0074] 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시예의 경우 비교예와 다르게 인조흑연 표면에 인화물로 MoPx 화합물을 포함하는 코팅층이 형성되었음을 알 수 있다.

[0075] 도 3에 도시된 바와 같이, XRD 분석 결과 비교예 1과 실시예 1 및 2가 실질적으로 다른 피크 패턴을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다. 즉 본 발명의 실시예에 따라 제조된 활물질의 경우 비교예1에 따른 인조흑연과 비교할 때, MoP와 MoP₂에 해당하는 패턴이 관찰되었는데, 실시예의 경우 아래 표에 정리한 바와 같이, MoP의 특징 피크인 2 θ = 32.0° 및 43.0° 부근에서의 대응 피크를 관찰할 수 있고, MoP₂의 특징 피크인 23.9°, 29.5°, 41.7°, 47.2°, 및 50.0° 부근에서의 대응 피크를 관찰할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에서는 MoO₂의 특징 피크인 2 θ = 37.0° 및 53.5° 부근에서의 대응 피크와 MoO₃의 특징 피크인 2 θ = 9.7° 및 29.4° 부근에서의 대응 피크를 관찰할 수 있다.

표 3

구분	실시예 1	실시예 2
MoP	31.91°	31.93°
	43.15°	43.15°
MoP ₂	23.84°	23.94°
	29.41°	29.47°
	41.66°	41.74°
	47.19°	47.27°
	50.04°	50.02°
MoO ₂	37.0	37.0
	53.6	53.5
MoO ₃	9.6	9.7
	29.2	29.2

[0078] 한편, 위 상분석 결과 이외에 불순물의 형성이나 평균입도 및 비표면적의 변화 등 다른 성상은 실시예와 비교예 사이에 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다.

[0079] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시예에서는 MoO₃ 전구체와 P 전구체로 인조 흑연 표면을 코팅함으로써, MoPx 화합물로 MoP 및 MoP₂를 포함하고 MoO_x 화합물과의 복합체로 코팅층을 얻을 수 있다, 이것은 도 4의 TEM(transmission electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석 결과를 통하여 확인할 수 있었다. 여기서 도 4 및 도 5는 각각 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 활물질을 보여주는 TEM (transmission electron microscope) 사진과 EDS 분석 사진인데, 상기 코팅층에 MoP와 MoP₂ 입자를 포함하는 MoO_x 코팅층이 인조흑연 표면에 형성된 것을 확인 할 수 있다. 이는 인조흑연의 표면에 MoP와 MoP₂가 MoO_x와 물리적 또는 화학적으로 결합을 형성하고 있는 것임을 보여주는 것이다.

[0081] <실시예 2: 이차 전지의 제조>

[0082] 이상의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 음극 활물질을 사용하여 비수계 리튬이차전지를 제조하였다.

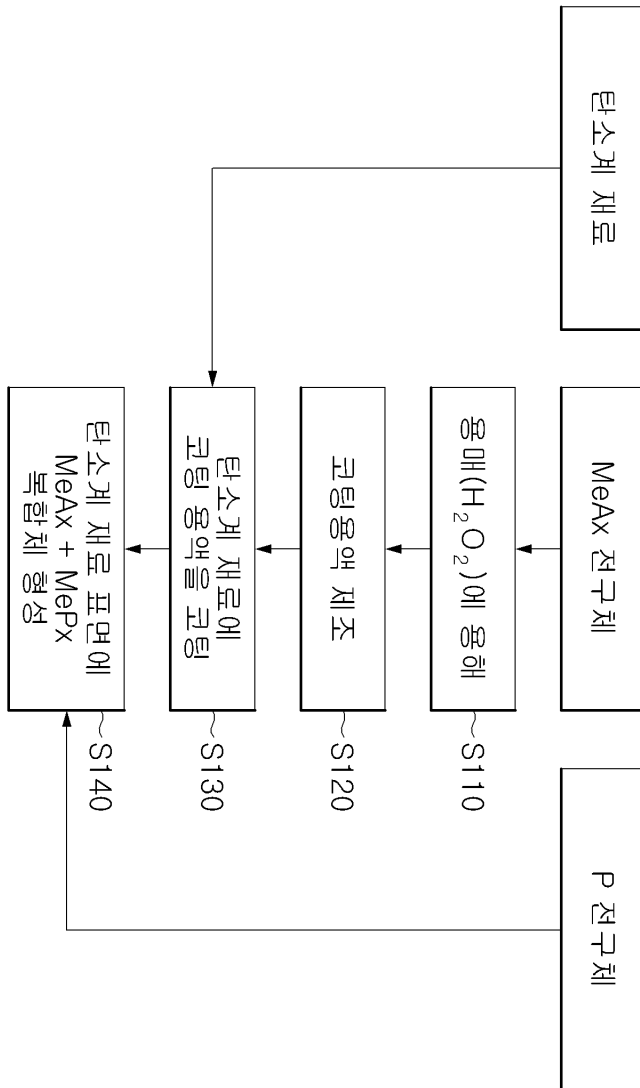
[0083] 먼저, 음극 활물질 96 wt%, 바인더 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 4 wt%로 하여, NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)를 용매로 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 포일위에 코팅 후 건조를 통해 전극을 제작하였다. 이때 전극의 로딩레벨은 5 mg/cm², 합제밀도는 1.5 g/cc 이다. 전기화학 특성은 리튬메탈 대극을

이용하여 half cell 제작 후 평가하였으며, 전해질은 1M LiPF₆ in EC/EMC를 사용하였다.

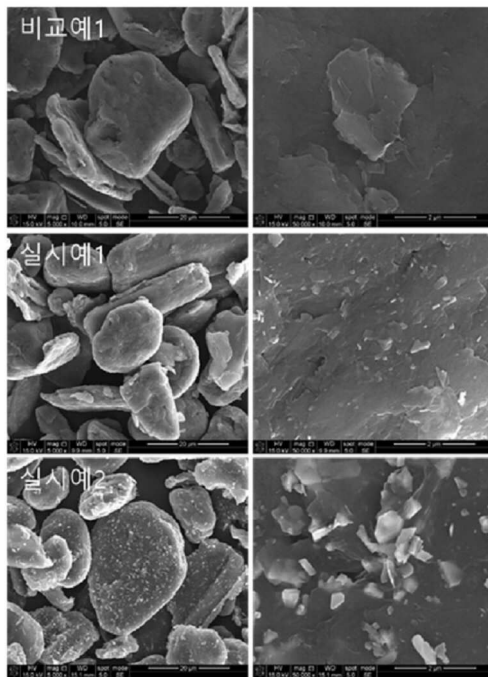
- [0084] 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 충방전 특성을 평가한 결과는 도 6과 같다. 여기서 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 율별 충전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0085] 비교예와 실시예의 수명평가는 0.01~2.0 V vs. Li/Li⁺ 전위영역에서 0.2C (70 mA/g)의 정전류로 3회 충방전을 진행하였으며, 그 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6의 (b)는 도 6의 (a)의 초기 구간을 확대 도시한 것이다.
- [0086] 도 6을 참조하면, 비교예 1과 비교하여, MoP 및 MoP₂ 입자를 포함하는 MoO_x 코팅층이 형성된 실시예 1 및 2는 충전 용량이 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 인조흑연의 표면에 MoP와 MoP₂로 구성된 MoP_x를 포함하는 MoO_x 코팅층 도입을 통하여, 인조흑연 표면에서 리튬 이온 삽입 시 저항을 효과적으로 감소시키고 고율 충전 시 보다 안정적인 리튬 이온의 이동을 유도함으로써 고율 충전 특성이 개선된 것으로 판단된다. 다만 실시예 1과 실시예 2의 비교를 통해 MoP와 MoP₂로 구성된 MoP_x를 포함하는 MoO_x 코팅층의 양이 증가할수록 흑연의 함량감소에 따른 가역용량감소가 확인 되었다.
- [0087] 실시예 및 비교예에 따른 비수계 리튬이차전지의 full cell 수명 특성을 평가한 결과는 도 7과 같다. 도 7의 (a)는 비교예 1, (b)는 실시예 1, (c)는 실시예 2의 결과이다. 이 때, 양극은 사용 NCM622 소재를 사용하였으며, 비교예 1과 실시예 1과 실시예 2를 대응 음극으로 제조하여 2.5~4.3 V vs. Li/Li⁺ 전위영역에서 0.2C (70 mA/g)의 정전류로 3회 충방전 후, 6C (2100 mA/g)의 정전류로 충전 후 1C (350 mA/g)의 정전류로 방전을 100회 진행하였으며, 그 결과를 도 7에 도시하였다. 여기서 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 음극 활물질을 이용한 비수계 리튬이차전지의 full cell 수명 특성을 비교한 그래프이다.
- [0088] 도 7과 도 8을 참조하면, 실시예 1과 실시예 2가 고율 충방전 시 상대적으로 우수한 용량 유지율을 나타내고 있으며, 도 9에 나타난 충방전 효율 결과에서도 개선된 특성을 나타내었다. 이는 MoP와 MoP₂로 구성된 MoP_x를 포함하는 MoO_x 코팅층이 도입된 실시예 1과 실시예 2의 고율 충전 특성이 개선된 것을 의미한다.
- [0090] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

도면

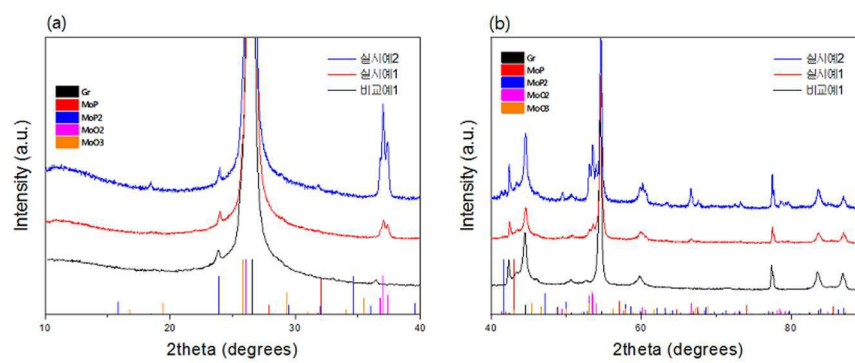
도면1



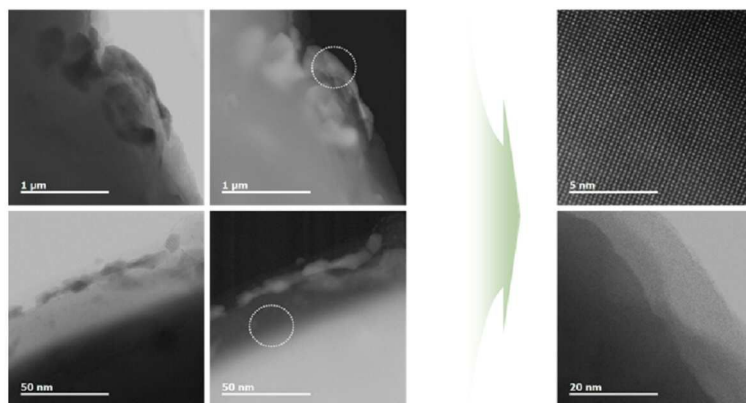
도면2



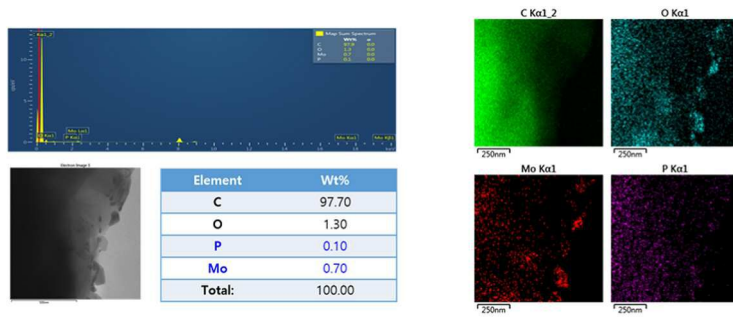
도면3



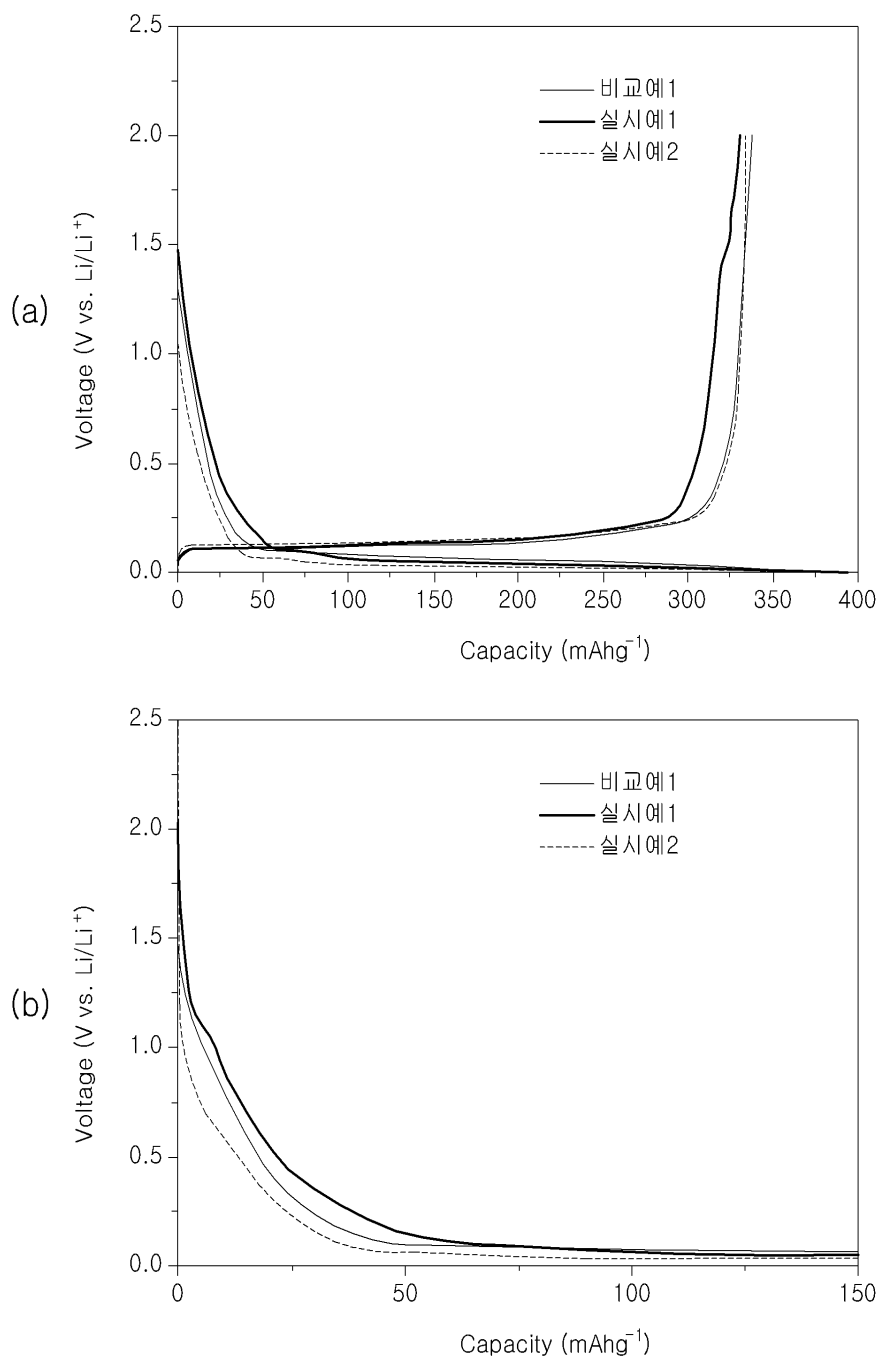
도면4



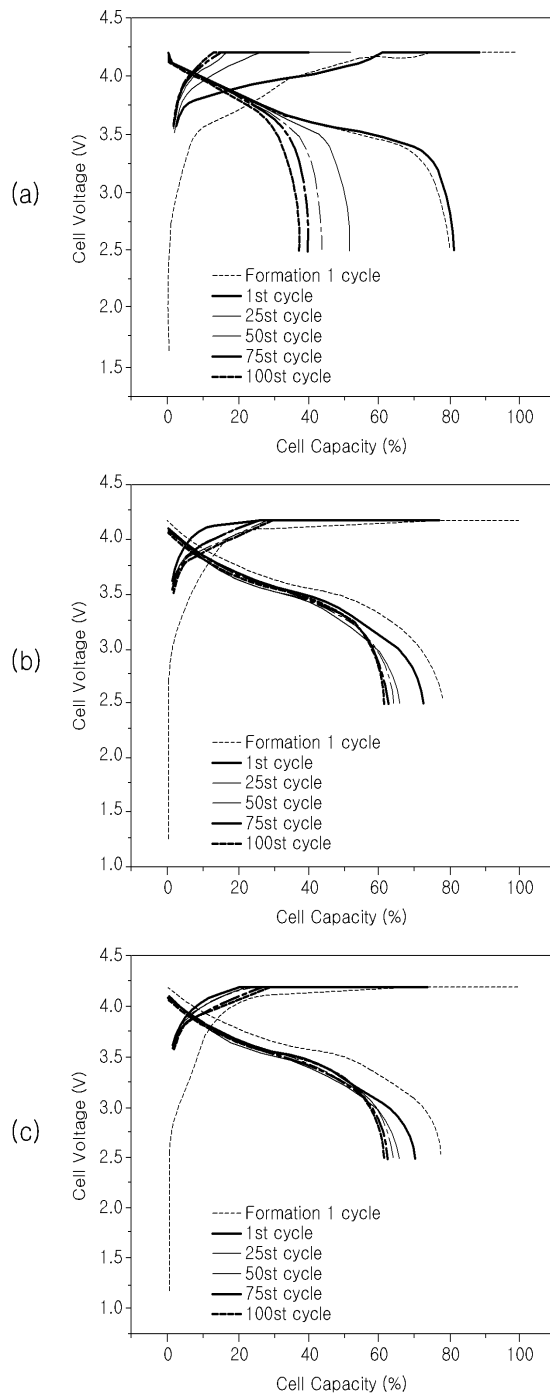
도면5



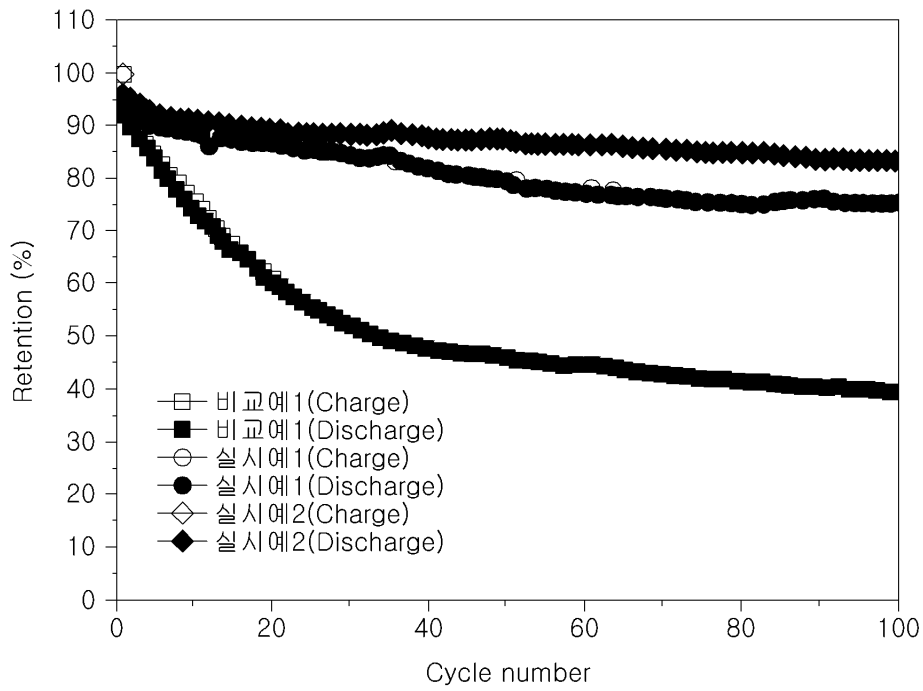
도면6



도면7



도면8



도면9

