

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0099424
(43) 공개일자 2020년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0017405
(22) 출원일자 2019년02월14일
심사청구일자 2019년02월14일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
주식회사 에스엠랩
울산광역시 울주군 삼남면 가천공단1길 27
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김준혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

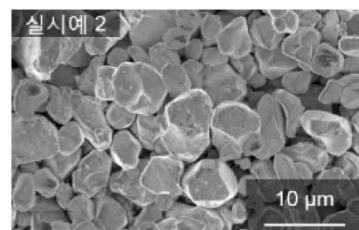
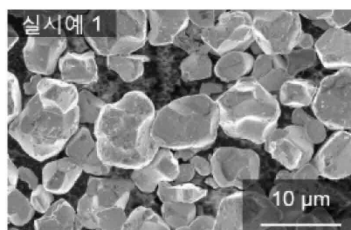
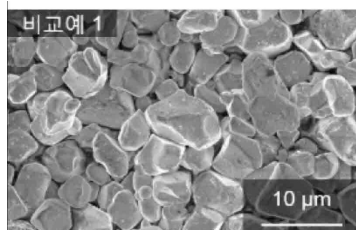
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 양극활물질, 이의 제조방법 및 상기 양극활물질을 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 배치되고 전이금속을 포함하는 코팅층; 을 포함하고, 상기 코팅층은 표면으로부터 150 nm 미만까지 코어 방향으로 전이금속의 농도가 변화하는 농도구배 영역을 포함하는 양극활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 표면에 배치되고 전이금속을 포함하는 코팅층;

을 포함하고,

상기 코팅층은 표면으로부터 150 nm 미만까지 코어 방향으로 전이금속의 농도가 변화하는 농도구배 영역을 포함하는, 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 Mn 및/또는 Co를 포함하고,

상기 코팅층은 Mn 또는 Co의 농도가 코팅층의 표면으로부터 코어 방향으로 감소하는 농도구배를 포함하는, 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 Mn 및/또는 Co를 포함하고,

상기 코팅층의 표면으로부터 100 nm 이하까지 코어 방향으로 Mn 또는 Co의 농도가 감소하는 농도구배 영역을 포함하는, 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어는 전이금속의 농도가 일정한, 양극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

M은 1종 이상의 전이금속이고,

$0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$ 이다.

청구항 6

제5항에 있어서,

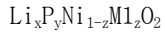
상기 M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함한, 양극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 2 로 표시되는, 양극활물질:

<화학식 2>



상기 화학식 2 중,

M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,

$0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < z < 1$ 이다

청구항 8

제7항에 있어서,

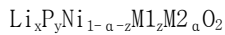
$0 < z \leq 0.5$ 인, 양극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는, 양극활물질:

<화학식 3>



상기 화학식 3 중,

M1 및 M2는 서로 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,

M1 및 M2는 서로 상이하고,

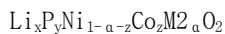
$0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < a < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < a + z < 1$ 이다

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 4로 표시되는, 양극활물질;

<화학식 4>



상기 화학식 4 중,

M2는 Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,

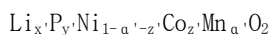
$0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < a < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < a + z \leq 0.5$ 이다.

청구항 11

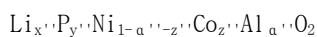
제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는, 양극활물질:

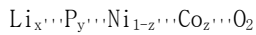
<화학식 5>



<화학식 6>



<화학식 7>



상기 화학식 5 내지 7 중,

$0.98 \leq x' \leq 1.02$, $0 < y' < 0.01$, $0 < a' \leq 0.3$, 및 $0 < z' \leq 0.3$ 이고,

$0.98 \leq x'' \leq 1.02$, $0 < y'' < 0.01$, $0 < a'' \leq 0.05$, 및 $0 < z'' \leq 0.3$ 이고,

$0.98 \leq x''' \leq 1.02$, $0 < y''' < 0.01$, 및 $0 < z''' \leq 0.2$ 이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 평균 입경(D50)은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인, 양극활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 코어는 단결정인, 양극활물질.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 코어는 단일 입자인, 양극활물질.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 코팅층에서 Ni의 농도가 코어에서 Ni의 농도보다 적은, 양극활물질.

청구항 16

리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; 및

상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 제공하는 단계;

를 포함하는, 양극활물질의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 코팅층을 제공하는 단계는:

상기 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속 전구체를 혼합하고, 열처리하는 단계를 포함하는, 양극활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 열처리는 400°C 내지 800°C 의 온도에서 1 내지 5시간 동안 수행되는, 양극활물질의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함한 양극;

음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 양극활물질, 이의 제조방법, 상기 양극활물질을 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 1991년 Sony社에 의해 상용화된 이후 mobile IT 제품과 같은 소형 가전으로부터, 중대형 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템까지 다양한 분야에서 수요가 급증하고 있다. 특히, 중대형 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템을 위해서는 저가형 고에너지 양극 소재가 필수적인데, 현재 상용화된 양극 활물질인 단결정형 LiCoO_2 (LCO)의 주원료인 코발트는 고가이다.

[0003] 그래서, 최근 중대형 이차전지용 양극 활물질로서 LCO 대신에 Co의 일부를 다른 전이금속으로 치환한, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, $x+y+z=1$) 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA, $x+y+z=1$)로 표시되는 Ni 계 양극활물질을 사용하며, 이러한 NCM 및 NCA계 양극활물질은 원료인 니켈의 가격이 저렴하고 높은 가역 용량을 갖는다는 장점을 가진다. 이러한 Ni계 양극활물질은 공침법으로 합성한 전이금속 화합물 전구체를 리튬 소스와 혼합한 후 고상으로 합성하여 제조된다. 그러나, 이렇게 합성된 Ni 계 양극 소재는 작은 입자입자들이 뭉쳐져 있는 입자입자 형태로 존재하여, 장기간의 충/방전 과정에서 입자입자 내부에 미세균열(micro-crack)이 발생된다는 문제점이 존재한다. 미세균열은 양극활물질의 새로운 계면과 전해액의 부반응을 유발하고, 그 결과 가스 발생에 따른 안정성 저하 및 전해액 고갈로 인한 전지 성능 저하와 같은 전지 성능 열화가 유발된다. 또한, 고에너지 밀도 구현을 위해 전극 밀도의 증가 ($>3.3\text{g/cc}$)를 필요로 하는데, 이는 입자입자의 붕괴를 유발해 전해액과의 부반응으로 인한 전해액 고갈을 유발하여 초기 수명 급락을 유발한다. 결국, 기존의 공침법으로 합성한 입자입자 형태의 Ni 계 양극활물질은 고에너지 밀도를 구현 할 수 없음을 의미한다.

[0004] 전술한 입자입자 형태의 Ni계 양극활물질의 문제점을 해결하고자, 최근에 단일자형 Ni계 양극활물질의 개발이 이루어지고 있다. 단결정형 Ni계 양극활물질은 고 에너지 밀도 구현을 위해 전극 밀도 증가 시 ($> 3.3\text{g/cc}$), 입자의 붕괴가 발생하지 않아 뛰어난 전기화학 성능을 구현할 수 있다. 하지만, 입자의 형상과 관계없이 Ni계 양극활물질은 전기화학 평가 시, 불안정한 Ni^{3+} , Ni^{4+} 이온으로 인해 구조적 및/또는 열적 불안정성으로 인해 배터리 안정성이 저하될 수 있다. 따라서, 고에너지 리튬 이차 전지 개발을 위해서, 단결정 Ni계 양극활물질의 개발과 함께 양극활물질 표면의 불안정한 Ni 이온을 안정화시키는 것이 필요하다

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 측면에 따라 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 배치되고 전이금속을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층의 표면으로부터 150nm 미만까지 코어 방향으로 전이금속, 예를 들어 Mn 또는 Co의 농도가 감소하는 농도구배 영역을 포함하는 양극활물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따라,

[0007] 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및

[0008] 상기 코어 표면에 배치되고 전이금속을 포함하는 코팅층;

[0009] 을 포함하고,

[0010] 상기 코팅층은 표면으로부터 150 nm 미만까지 코어 방향으로 전이금속의 농도가 변화하는 농도구배 영역을 포함하는 양극활물질이 제공된다.

[0011] 다른 측면에 따라,

[0012] 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; 및

[0013] 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 제공하는 단계;를 포함하는 양극활물질의 제

조방법이 제공된다.

[0014] 또 다른 측면에 따라,

[0015] 상기 양극활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0016] 일 측면에 따라 리튬 전이금속 산화물 표면에 농도구배 영역을 포함하는 코팅층을 포함하는 것에 의하여, 활물질 입자 표면에 불안정한 Ni 이온의 함량이 줄어들어서 구조적/열적 안정성이 향상되고, 고에너지 밀도 및 장수명 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 양극활물질의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 양극활물질의 평균 입도 분포 곡선이다.

도 3은 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 양극활물질의 SEM 사진이다.

도 4는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 양극활물질의 평균 입도 분포 곡선이다.

도 5a는 비교예 1에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 5b 비교예 1에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 6a는 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 6b 실시예 1에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 7a는 실시예 2에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 7b 실시예 2에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 8a는 비교예 2에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 8b 비교예 2에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 9a는 실시예 3에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 9b 실시예 3에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 10a는 실시예 4에서 얻은 양극활물질의 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)) 사진 및 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 그래프이다.

도 10b 실시예 4에서 얻은 양극활물질에 대한 위치별 전이금속 함량비율을 나타낸 그래프이다.

도 11은 실시예 5, 실시예 6 및 비교예 7에서 제작된 하프셀의 100 사이클에 대한 용량유지율을 보여주는 그래프이다.

도 12는 실시예 7, 실시예 8 및 비교예 8에서 제작된 하프셀의 100 사이클에 대한 용량유지율을 보여주는 그래프이다.

도 13은 실시예 7, 비교예 9, 및 비교예 10에서 제작된 하프셀의 초기 충전 및 방전 곡선이다.

도 14는 실시예 8, 비교예 11, 및 비교예 12에서 제작된 하프셀의 초기 충전 및 방전 곡선이다.

도 15는 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 리튬전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.
- [0020] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0021] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 포함한 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0022] 일 구현예에 따른 양극활물질은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 배치되고 전이금속을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층은 표면으로부터 150 nm 미만까지 코어 방향으로 전이금속의 농도가 변화하는 농도구배 영역을 포함한다.
- [0023] 고에너지 리튬 이차전지용 양극활물질로서, 고농도의 Ni를 함유하는 Ni계 양극활물질("고-Ni계 양극활물질")이 주목 받고 있다. 고-Ni계 양극활물질은 양극활물질을 구성하는 전이금속 중 니켈의 함량이 다른 전이금속에 비해 높음으로써, 고 용량을 갖지만 양극활물질 표면에 존재하는 불안정한 Ni^{3+} , Ni^{4+} 이온으로 인하여 구조적 불안정성을 갖는다는 한계점이 존재한다. 이러한 구조적 불안정성을 해결하기 위하여, 양극활물질 표면을 개질하는 다양한 기술들이 연구되고 있다.
- [0024] 이와 관련하여, 본 발명의 발명자는 고-Ni계 양극활물질 표면에 전이금속의 농도구배를 갖는 농도구배 영역을 포함하는 코팅층을 도입하는 것에 의하여, 불안정한 Ni 이온이 안정화된다는 견지에서 본 발명을 완성하였다.
- [0025] 본 발명의 일 측면에 따른 양극활물질은, 전이금속의 농도구배 영역을 포함하는 코팅층을 포함하는 것에 의하여, 구조적 및 열적 안정성이 향상되고, 그 결과 이러한 양극활물질을 포함하는 전지는 높은 에너지 밀도 및 장수명 특성을 가질 수 있다. 또한, 코팅층에 의해 코어 입자의 표면이 보호됨으로써, 활성 반응면적이 감소되고 전해질과의 계면 안정성이 증대되어 전극의 열적 안정성도 향상될 수 있다.
- [0026] 상기 코팅층은 Mn 및/또는 Co를 포함하고, 상기 코팅층은 Mn 또는 Co의 농도가 코팅층의 표면으로부터 코어 방향으로 감소하는 농도구배를 포함한다. 다시 말하면, Mn 또는 Co의 농도는 코팅층의 표면에서 가장 높고, 표면

에서부터 150nm 만큼 코어 중심을 향하여 점진적으로 감소하는 농도 구배를 갖는다. 이러한 농도 구배를 가짐으로써, 활물질 표면으로부터 코어 중심부까지 농도구배를 갖는 활물질에 비하여 표면에 더 많은 양의 Co 또는 Mn을 포함하는 코팅층의 도입이 가능하고, 그 결과 표면에 존재하는 더 많은 양의 불안정한 Ni 이온을 안정화하여, 활물질의 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0027] 상기 코팅층이 농도구배 영역을 포함함으로써, 고-니켈계 양극활물질 표면에 존재하는 불안정한 Ni 이온의 농도를 낮출 수 있다. 따라서, Ni의 농도는 코팅층의 표면에서 가장 낮을 수 있고, 고-니켈계 양극활물질의 구조적 및 열적 안정성이 향상된다.
- [0028] 상기 코팅층은 Mn 및/또는 Co를 포함하고, 상기 코팅층의 표면으로부터 100 nm 이하까지 코어 방향으로 Mn 또는 Co의 농도가 감소하는 농도구배 영역을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 표면으로부터 90 nm 이하, 80 nm 이하, 70 nm 이하, 60 nm 이하, 또는 50 nm 이하까지 코어 방향으로 Mn 또는 Co의 농도가 감소하는 농도구배 영역을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 양극활물질에서 코어 내의 전이금속의 농도는 일정하다. 예를 들어, 양극활물질의 코팅층은 전이금속의 농도구배 영역을 포함하고, 코어 내의 전이금속의 농도는 일정하다.
- [0030] 또한, 상기 코팅층은 전이금속의 농도가 일정한 기울기를 갖는 농도구배 영역을 포함함으로써, 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 구조적 및 열적 안정성을 가질 수 있다.
- [0031] 일 구현예에 따른 양극활물질은 인(P)를 도핑원소로서 소량 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 리튬전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0033] <화학식 1>
- [0034] $\text{Li}_x\text{P}_y\text{MO}_2$
- [0035] 상기 화학식 1 중,
- [0036] M은 1종 이상의 전이금속이고,
- [0037] $0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$ 이다
- [0038] 상기 M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 M은 Ni, Co, Mn, 및 Al 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 x는 $0.99 \leq x \leq 1.02$ 일 수 있다.
- [0041] 상기 y는 $0 < y \leq 0.009$, $0 < y \leq 0.008$, 또는 $0 < y \leq 0.007$ 일 수 있다.
- [0042] 상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0043] <화학식 2>
- [0044] $\text{Li}_x\text{P}_y\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$
- [0045] 상기 화학식 2 중,
- [0046] M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,
- [0047] $0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < z < 1$ 이다
- [0048] M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하고, $0 < z \leq 0.5$ 일 수 있다.
- [0049] M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하고, $0 < z \leq 0.4$ 일 수 있다.
- [0050] M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하고, $0 < z \leq 0.3$ 일 수 있다.
- [0051] M1은 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속을 포함하고, $0 < z \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 2 중, x는 $0.99 \leq x \leq 1.02$ 일 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 2 중, y는 $0 < y \leq 0.009$, $0 < y \leq 0.008$, 또는 $0 < y \leq 0.007$ 일 수 있다.

- [0054] 상기 화학식 2로 표시되는 양극활물질은, 니켈계 단결정 단일입자 양극활물질의 결정 구조 내에서 다른 원소를 치환하는 것이 아니고, 비어있는 정사면체 자리에 P 원소가 도핑된 구조를 갖는다. 따라서, P 원소의 도핑은 Li 또는 Ni, Co와 같은 전이금속의 화학량론 값에 영향을 주지 않는다. 결과적으로, 화학식 2로 표시되는 단결정 니켈계 양극활물질은 P 원소의 도입을 통해 화학량론적으로 벗어난 조성을 가질 수 있다.
- [0055] 상기 화학식 2로 표시되는 양극활물질은 P가 0.007 몰% 이하로 도핑될 수 있다.
- [0056] 일 구현예에 따르면, 상기 P 원소는 단결정의 층상 구조 중 사면체 자리에 위치할 수 있다. 상기 사면체 자리는 상기 단결정의 층상 구조 중 비어있는 자리일 수 있다. 상기 P 원소가 비어있는 사면체 자리에 위치함으로써, 잔류 리튬의 양이 저감되었다. 이론에 구속되는 것은 아니나, P가 결정 구조 내 비어있는 정사면체 자리에 부분적으로 치환 됨으로써 고온에서 제1열처리 단계에서 결정 구조 내 산소 결함 형성으로 인한 Li의 방출을 억제시킴으로써, 잔류 리튬을 저감시킬 수 있다. 방출된 Li는 고온에서 공기중의 CO₂ 및 수분과 반응하여 잔류 리튬 화합물을 형성시킬 수 있다. 하지만, 구조 내 비어있는 정사면체 자리에 존재하는 P는 양극 구조 내 산소 골격(framework)을 안정화 시킴에 따라 고온에서 산소 결함 형성 억제를 통해 잔류 리튬을 저감시킬 수 있다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 상기 P 원소는 단결정 내부에 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 P 원소는 단결정 양극활물질 표면에 존재하지 않고, 단결정 양극활물질의 내부에 존재할 수 있다.
- [0058] 상기 P 원소가 단결정 내부의 사면체 자리에 위치함으로써, 충방전에 따른 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 시에 상전이를 완화하여, 양극활물질의 상안정성에 기여한다.
- [0059] 상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0060] <화학식 3>
- [0061] $Li_xP_yNi_{1-a-z}M1_zM2_aO_2$
- [0062] 상기 화학식 3 중,
- [0063] M1 및 M2는 서로 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,
- [0064] M1 및 M2는 서로 상이하고,
- [0065] $0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < a < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < a + z < 1$ 이다.
- [0066] 상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다;
- [0067] <화학식 4>
- [0068] $Li_xP_yNi_{1-a-z}Co_zM2_aO_2$
- [0069] 상기 화학식 4 중,
- [0070] M2는 Mn, Al, Mg, V, 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상의 전이금속이고,
- [0071] $0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$, $0 < a < 1$, $0 < z < 1$, 및 $0 < a + z \leq 0.5$ 이다.
- [0072] 상기 리튬 전이금속산화물은 하기 화학식 5 내지 7 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0073] <화학식 5>
- [0074] $Li_x \cdot P_y \cdot Ni_{1-a'-z'} \cdot Co_z' \cdot Mn_{a'} \cdot O_2$
- [0075] <화학식 6>
- [0076] $Li_x \cdot P_y \cdot Ni_{1-a''-z''} \cdot Co_z'' \cdot Al_{a''} \cdot O_2$
- [0077] <화학식 7>
- [0078] $Li_x \cdot P_y \cdot Ni_{1-z'''} \cdot Co_z''' \cdot O_2$
- [0079] 상기 화학식 5 내지 7 중,
- [0080] $0.98 \leq x' \leq 1.02$, $0 < y' < 0.01$, $0 < a' \leq 0.3$, 및 $0 < z' \leq 0.3$ 이고,

- [0081] $0.98 \leq x'' \leq 1.02$, $0 < y'' < 0.01$, $0 < a'' \leq 0.05$, 및 $0 < z'' \leq 0.3$ 이고,
- [0082] $0.98 \leq x''' \leq 1.02$, $0 < y''' < 0.01$, 및 $0 < z''' \leq 0.2$ 이다.
- [0083] 상기 양극활물질의 평균 입경(D50)은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이다. 상기 양극활물질의 평균 입경은 상기 범위에 한정되는 것이 아니고, 상기 범위에서 선택되는 임의의 값들을 포함한다. 상기 양극활물질의 평균 입경이 상기 범위에 속하는 경우, 소정의 체적당 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [0084] 상기 양극활물질의 평균 입경이 $20\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우 충방전 용량의 급격한 저하를 가져오게 되고, $0.1\mu\text{m}$ 이하인 경우 원하는 체적당 에너지 밀도를 얻기 어렵다.
- [0085] 상기 코어는 단결정이다. 여기서, 단결정은 단일 입자와는 구별되는 개념을 갖는다. 단일자는 내부에 결정의 종류와 개수에 상관없이 하나의 입자로 형성된 입자를 지칭하는 것이며, 단결정은 입자 내에 단일 결정을 포함하는 것을 의미한다. 상기 코어가 단결정을 가짐으로써, 구조적 안정성이 매우 높다.
- [0086] 상기 코어는 단일입자이다. 여기서, 단일 입자는 복수의 단일 입자의 응집체인 이차입자와는 구별되는 개념이다. 상기 양극활물질이 단일입자의 형태를 가짐으로써, 높은 전극밀도에서도 입자의 부서짐을 방지할 수 있다. 따라서, 양극활물질의 고에너지 밀도의 구현이 가능해진다. 상기 코어는 단일 입자이므로, 압연시에 부서짐이 방지되어 고에너지 밀도의 구현이 가능하며, 입자의 부서짐에 따른 수명 열화도 방지할 수 있다.
- [0087] 상기 코팅층에서 Ni의 농도는 코어에서 Ni의 농도보다 적다. 그 결과, 불안정한 Ni 이온에 의해 형성되는 전기 화학적으로 비활성인 상의 형성이 억제하여 수명 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 양극활물질의 표면에서 Ni 이온과 전해액의 부반응을 억제하여 안정한 양극 SEI층을 형성하여, 리튬 이온의 확산을 촉진시킬 수 있다.
- [0088] 이하, 일 측면에 따른 양극활물질의 제조 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0089] 일 구현예에 따른 양극활물질의 제조방법은 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; 및 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 제공하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대응되는 몰당량의 Li-함유 전구체, P-함유 전구체, M-함유 전구체를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0091] <화학식 1>
- [0092] $\text{Li}_x\text{P}_y\text{M}_z\text{O}_2$
- [0093] 상기 화학식 1 중,
- [0094] M은 1종 이상의 전이금속이고,
- [0095] $0.98 \leq x \leq 1.02$, $0 < y < 0.01$ 이다.
- [0096] 상기 혼합하는 단계는 건식 기계적 혼합법에 의해 혼합된다. 상기 기계적 혼합은 기계적 힘을 가하여 혼합하고자 하는 물질들을 분쇄 및 혼합하여 균일한 혼합물을 형성하는 것이다. 기계적 혼합은 예를 들어, 화학적으로 불활성인 비드(beads)를 이용하는 볼 밀(ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼 밀(stirred ball mill), 진동 밀(vibrating mill) 등과 같은 혼합장치를 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 혼합 효과를 극대화하기 위하여, 에탄올과 같은 알코올, 스테아르산과 같은 고급 지방산을 선택적으로 소량 첨가할 수 있다.
- [0097] 상기 기계적 혼합은 산화 분위기에서 수행되는데, 이는 전이금속 공급원(예, Ni 화합물)에서 전이금속의 환원을 막아서, 활물질의 구조적 안정성을 구현하기 위한 것이다.
- [0098] 상기 Li-함유 전구체는 리튬 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, Li-함유 전구체는 LiOH 또는 Li_2CO_3 일 수 있다.
- [0099] 상기 P-함유 전구체는 P 원소를 제공할 수 있는 인-함유 화합물을 모두 포함한다. 예를 들어, P-함유 전구체는 NH_4HPO_4 일 수 있다.
- [0100] 상기 M-함유 전구체는 전이금속의 수산화물, 산화물, 질화물, 탄산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, NiO, NiCO_3 , MnO, MnCO_3 , CoO, CoCO_3 , AlO, AlCO_3 , 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [0101] 상기 혼합하는 단계 이후에, 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 열처리 단계는 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계를 포함할 수 있다. 상기 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계는 연속적으로 수행되거나, 제1 열처리 단계 이후에 휴식기를 가질 수 있다. 또한, 상기 제1 열처리 단계 및 제2 열처리 단계는 동일한 챔버 내에서 이루어지거나, 서로 상이한 챔버 내에서 이루어질 수 있다.
- [0102] 상기 제1 열처리 단계에서의 열처리 온도는 상기 제2 열처리 단계에서의 열처리 온도보다 높을 수 있다.
- [0103] 상기 제1 열처리 단계는 열처리 온도 800℃ 내지 1200℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도는 예를 들어, 850℃ 내지 1200℃, 860℃ 내지 1200℃, 870℃ 내지 1200℃, 880℃ 내지 1200℃, 890℃ 내지 1200℃, 또는 900℃ 내지 1200℃일 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [0104] 상기 제2 열처리 단계는 열처리 온도는 700℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도는 710℃ 내지 800℃, 720℃ 내지 800℃, 730℃ 내지 800℃, 740℃ 내지 800℃, 750℃ 내지 800℃, 700℃ 내지 780℃, 700℃ 내지 760℃, 700℃ 내지 750℃, 또는 700℃ 내지 730℃일 수 있으나, 이에 한정되지 않고, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [0105] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 열처리 단계에서의 열처리 시간은 상기 제2 열처리 단계에서의 열처리 시간보다 짧을 수 있다.
- [0106] 예를 들어, 상기 제1 열처리 단계에서 열처리 시간은 3시간 내지 5시간, 4시간 내지 5시간, 또는 3시간 내지 4시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [0107] 예를 들어, 상기 제2 열처리 단계에서 열처리 시간은 10시간 내지 20시간, 10시간 내지 15시간 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 범위 내에 임의의 두 지점을 선택하여 구성된 범위를 모두 포함한다.
- [0108] 상기 제1 열처리 단계는, 800℃ 내지 1200℃의 열처리 온도에서 3 내지 5시간 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 제2 열처리 단계는, 700℃ 내지 800℃의 열처리 온도에서 10 내지 20시간 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0110] 상기 제1 열처리 단계는 리튬 전이금속산화물이 층상구조의 양극활물질을 형성함과 동시에 입자의 성장을 유발하여, 단결정의 형상을 이룰 수 있도록 한다. 상기 제1 열처리 단계에서는 이차입자 형상의 리튬 전이금속산화물 내의 각각의 일차입자들이 급격하게 성장하여 입자 간 응력을 견디지 못함에 따라 일차입자들의 내부가 드러나면서 서로 융합되어, 이차전지용 단결정 양극 활물질이 형성되는 것으로 생각된다. 상기 제2 열처리 단계는 제1 열처리 단계에서 보다 낮은 온도로 열처리를 장시간 수행함으로써, 제1 열처리 단계에서 생성된 층상구조의 결정도를 높인다. 제1 및 제2 열처리 단계를 통하여 단일상, 단결정, 단일 입자의 니켈계 양극활물질이 얻어질 수 있다.
- [0111] 일 구현예에 따르면, 상기 제조 방법에 의해 제조된 리튬 전이금속 산화물은 단결정, 단일입자이고, 상기 단결정은 층상구조를 가질 수 있다. 또한, 상기 리튬 전이금속산화물의 평균 입경은 0.1 μ m 내지 20 μ m일 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 양극활물질의 제조 방법에 의해 제조된 양극활물질은 단결정 구조 내에 비어있는 정사면체의 자리에 P가 부분적으로 위치하는 양극활물질을 얻을 수 있었고, 이를 통해 충/방전시 상전이 역제를 통해 배터리 안정성 확보 및 장수명을 달성하였다
- [0113] 상기 코팅층을 제공하는 단계는 상기 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속 전구체를 혼합하고, 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0114] 상기 전이금속 전구체는 Mn 또는 Co의 산화물, 수산화물, 질화물, 탄산화물, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0115] 상기 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속 전구체를 혼합한 뒤, 열처리하는 단계는 열처리 온도 400℃ 내지 800℃에서 열처리 시간 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0116] 상기 열처리 온도는 예를 들어, 400℃ 내지 750℃, 400℃ 내지 700℃, 400℃ 내지 650℃, 400℃ 내지 600℃, 450℃ 내지 800℃, 500℃ 내지 800℃, 550℃ 내지 800℃, 또는 600℃ 내지 800℃일 수 있다. 열처리가 400℃ 내지 800℃의 열처리온도에서 수행됨으로써, 단결정 단일입자 리튬 전이금속 산화물의 결정구조를 유지하면서

코팅층에 전이금속의 농도구배를 형성할 수 있다.

- [0117] 상기 열처리 시간은 예를 들어, 1 내지 4시간, 1 내지 3시간, 2 내지 5시간, 2 내지 4시간일 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 코팅층이 충분히 형성될 수 있는 시간이면 된다.
- [0118] 다른 측면에 따르면, 전술한 양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [0119] 또 다른 측면에 따르면, 상기 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0120] 상기 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0121] 먼저 양극이 준비된다.
- [0122] 예를 들어, 전술한 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0123] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0124] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 그 혼합물, 금속염, 또는 스티렌 부타디엔 고무계폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또 다른 바인더의 예로는, 전술한 폴리머의 리튬염, 나트륨염, 칼슘염 또는 Na염 등이 사용될 수 있다.
- [0125] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0126] 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0127] 다음으로 음극이 준비된다.
- [0128] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 3 μ m 내지 500 μ m 두께를 갖는 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [0129] 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 니켈, 구리의 표면에 카본으로 표면 처리한 것이 사용될 수 있다.
- [0130] 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0131] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, 또는 Te일 수 있다.
- [0132] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0133] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0134] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄

소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

- [0135] 음극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0137] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0138] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 단일막 또는 다층막 일 수 있으며, 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태 이어도 무방하다. 또한, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0139] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0140] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0141] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0142] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0143] 예를 들어, 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0144] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트 등의쇄상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등이 있다. 이들을 단독 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 환상 카보네이트와쇄상 카보네이트를 혼합한 용매를 사용할 수 있다.
- [0145] 또한, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI , Li_3N , $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_2\text{S}_a$, $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_2\text{S}_a\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 등의 무기 고체 전해질을 사용할 수 있다.
- [0146] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y 는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0147] 도 15에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스(5)는

원통형, 각형, 파우치형, 코인형, 또는 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지(1)는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지(1)는 리튬이온전지일 수 있다.

[0148] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0149] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0150] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구, 전력 저장용 시스템 등에 사용될 수 있다.

[0151] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0152] [실시예]

[0153] (리튬 전이금속 산화물의 합성)

[0154] 제조예 1

[0155] 100g의 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 와 0.2g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 와 45.8g 의 Li_2CO_3 를 약 15분 기계적으로 혼합 후, 1150℃에서 4시간 및 780℃에서 10시간 소성을 통해 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속 산화물을 합성하였다

[0156] 제조예 2

[0157] 100g의 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 와 0.2g의 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ phosphate 와 45.2g 의 Li_2CO_3 를 약 15분 기계적으로 혼합 후, 1050℃에서 4시간 및 780℃에서 10시간 소성을 통해 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속 산화물을 합성하였다.

[0158] (양극활물질의 제조)

[0159] 실시예 1

[0160] 0.5g의 cobalt acetate를 30g의 ethanol에 용해시킨 뒤, 30g의 제조예 1에서 얻은 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속산화물을 투입하였다. 상기 리튬전이금속산화물의 균일 분산을 위해 500 r.p.m.에서 30분간 교반한 뒤, ethanol 용매를 약 80℃ 에서 증발시킨다. 남은 분말을 750℃에서 3시간 소성하여 Co 농도구배가 도입된 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 을 얻었다.

[0161] 실시예 2

[0162] 0.5g의 cobalt acetate 대신에 0.5g의 manganese acetate를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 합성하여 Mn 농도구배가 도입된 코팅층을 포함하는 단결정형 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0163] 실시예 3

[0164] 0.5g의 cobalt acetate를 30g의 ethanol에 용해시킨 뒤, 30g의 제조예 2에서 얻은 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속 산화물을 투입하였다. 상기 리튬 전이금속 산화물의 균일한 분산을 위해 500 r.p.m.에서 30분간 교반한 뒤, ethanol 용매를 약 80℃ 에서 증발시킨다. 남은 분말을 750℃에서 3시간 소성하여 Co 농도구배가 도입된 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 합성하였다.

[0165] 실시예 4

[0166] 0.5g의 cobalt acetate 대신에 0.5g의 manganese acetate를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 합성하여 Mn 농도구배가 도입된 코팅층을 포함하는 단결정형 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 얻었다.

- [0167] 비교예 1 및 2
- [0168] 제조예 1 및 2에서 얻은 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속 산화물 및 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 리튬 전이금속 산화물을 각각 비교예 1 및 비교예 2의 양극활물질로 사용하였다.
- [0169] 비교예 3
- [0170] cobalt acetate의 함량을 0.5g 대신에 1g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 합성하여, Co 농도구배 영역이 150 nm인 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 합성하였다.
- [0171] 비교예 4
- [0172] cobalt acetate의 함량을 0.5g 대신에 1.5g으로 한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 합성하여, Co 농도구배 영역이 200 nm인 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 합성하였다.
- [0173] 비교예 5
- [0174] cobalt acetate 대신에 manganese acetate 1g을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 합성하여, Mn 농도구배 영역이 150 nm인 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 합성하였다.
- [0175] 비교예 6
- [0176] cobalt acetate 대신에 manganese acetate 1.5g을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 합성하여, Mn 농도구배 영역이 150 nm인 코팅층을 포함하는 단결정 $\text{LiP}_{0.007}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 합성하였다.
- [0177] (코인셀의 제작)
- [0178] 실시예 5
- [0179] 실시예 1에서 얻은 양극활물질:도전재:바인더를 94:3:3의 중량 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 여기서, 상기 도전재로는 카본 블랙을 사용하였고, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시켜서 사용하였다.
- [0180] 상기 슬러리를 Al 집전체에 균일하게 도포하고, 110℃에서 2시간 건조하여 양극 전극을 제조하였다. 극판의 로딩 레벨은 11.0 mg/cm^2 이고, 전극밀도는 3.6 g/cc 이었다.
- [0181] 상기 제조된 양극을 작업전극으로 사용하고, 리튬 호일을 상대 전극으로 사용하고, EC/EMC/DEC를 3/4/3의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 리튬염으로 LiPF_6 를 1.3M의 농도가 되도록 첨가한 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 공정에 따라 CR2032 하프셀을 제작하였다.
- [0182] 실시예 6 내지 8
- [0183] 실시예 1에서 얻은 양극활물질 대신에, 실시예 2 내지 4에서 얻은 양극활물질을 각각 사용한 점을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 하프셀을 제작하였다.
- [0184] 비교예 7 내지 12
- [0185] 실시예 1에서 얻은 양극활물질 대신에, 비교예 1 내지 6에서 얻은 양극활물질을 각각 사용한 점을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 하프셀을 제작하였다.
- [0186] 평가예 1: 양극활물질의 입도 평가
- [0187] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 얻은 양극활물질에 대하여 SEM(Verios 460, FEI) 사진을 찍었고, 평균 입도 크기를 측정(Cilas1090, Scinco)하였으며, 그 결과는 도 1 내지 4에서 보여진다. 또한, 입도의 크기는 하기 표 1 및 2에서 보여진다.
- [0188] 도 1 및 2를 참고하면, 코팅층이 도입된 실시예 1 및 2의 양극활물질과 코팅층이 도입되지 않은 비교예 1의 양극활물질은 형상의 변화가 없음을 SEM 사진을 통해서 확인할 수 있고, 도 2에 따르면 입도 분포의 변화도 실질적으로 발생하지 않은 것으로 보아, 코팅층 도입을 위한 열처리가 추가적인 코어 입자의 성장을 유발하지 않음을 알 수 있다. 도 3 및 4에서 실시예 3 및 4, 및 비교예 2의 경우도, 도 1 및 2에서 논의한 바와 동일한 설명이 가능하다.

표 1

	$D_{\min}(\mu\text{m})$	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_{\max}(\mu\text{m})$
실시예 1	1.1	3.2	6.6	10.6	18.2
실시예 2	1.1	3.3	6.5	10.4	18.4
비교예 1	1.1	3.2	6.4	10.5	19.1

표 2

	$D_{\min}(\mu\text{m})$	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_{\max}(\mu\text{m})$
실시예 3	1.2	4.1	7.6	11.2	20.8
실시예 4	1.0	4.2	7.6	11.7	20.8
비교예 2	1.1	4.0	7.5	11.4	18.8

평가예 2: 양극활물질 표면의 전이금속 농도 평가

실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에서 얻은 양극활물질에 대하여, 고해상도투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM))을 이용하여 사진을 찍었고, 에너지분산형 x-레이 분광학(energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) 분석을 진행하였다. 그 결과는 도 5 내지 도 10에서 보여진다.

도 5a, 5b 및 도 8a, 8b를 참조하면, 코팅층을 포함하지 않는 비교예 1 및 비교예 2의 양극활물질은 일정한 전이금속 농도를 가짐을 알 수 있다.

도 6a, 6b 및 9a, 9b를 참고하면, 실시예 1 및 실시예 3에서 얻은 니켈계 양극활물질은 Co 농도구배를 갖는 코팅층을 포함하며, 코팅층을 포함하는 양극활물질의 표면으로부터 코어 중심을 향하여 약 150 nm까지 Co 농도가 감소하는 농도구배를 갖고, 코어 내부에서는 모든 전이금속의 농도가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 니켈계 양극활물질인 실시예 1 및 실시예 3의 양극활물질은, 표면에 Co 농도구배를 갖는 코팅층의 도입으로 인해, 표면에서 Ni의 농도가 최소일 뿐만 아니라, 코팅층을 갖지 않는 비교예 1(도 5a, 5b 참고)에 비해 표면 Ni 농도가 감소한 것을 확인할 수 있다.

도 7a, 7b 및 도 10a, 10b를 참조하면, 실시예 2 및 실시예 4에서 얻은 니켈계 양극활물질은 Mn 농도구배를 갖는 코팅층을 포함하며, 코팅층을 포함하는 양극활물질의 표면으로부터 코어 중심을 향하여 약 150 nm까지 Mn 농도가 감소하는 농도구배를 갖고, 코어 내부에서는 모든 전이금속의 농도가 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 니켈계 양극활물질인 실시예 2 및 실시예 4의 양극활물질은 표면에 Mn 농도구배를 갖는 코팅층의 도입으로 인해, 표면에서 Ni의 농도가 최소일 뿐만 아니라, 코팅층을 갖지 않는 비교예 2(도 8a, 8b 참고)에 비해 표면 Ni 농도가 감소한 것을 확인할 수 있다.

평가예 3: 상온 수명 평가(1)

실시예 5 내지 6 및 비교예 7에서 제작한 하프셀을 대상으로, 상온(25℃)에서 0.5C로 4.45V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 1C로 3.0V까지 CC mode로 방전을 진행하였으며, 이 과정을 총 100회 반복하였다.

초기 용량에 대하여 100회 충전 및 방전 후의 용량 유지율을 계산하였고, 그 결과는 하기 표 3에서 보여진다. 또한, 사이클에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프가 도 11에서 보여진다.

표 3

	100회 충전/방전 후 용량 유지율(%)
실시예 5	92.8
실시예 6	98.7
비교예 7	83.9

상기 표 3 및 도 11을 참고하면, 100회 충전/방전 후 용량 유지율은 농도구배 영역을 포함하는 코팅층을 포함한

실시에 5 및 6의 양극활물질을 포함하는 경우가, 농도구배 영역을 포함하지 않는 비교예 7에 비해 약 10% 이상 높은 용량 유지율을 보였다.

평가예 4: 상온 수명 평가(2)

실시에 7 내지 8 및 비교예 8에서 제작한 하프셀을 대상으로, 상온(25℃)에서, 0.5C로 4.3V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 1C로 3.0V까지 CC mode로 방전을 진행하였으며, 이 과정을 총 100회 반복하였다.

초기 용량에 대하여 100회 충전 및 방전 후의 용량 유지율을 계산하였고, 그 결과는 하기 표 4에서 보여진다. 또한, 사이클에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프가 도 12에서 보여진다.

표 4

	100회 충전/방전 후 용량 유지율(%)
실시에 7	92.6
실시에 8	94.1
비교예 8	78.5

상기 표 4 및 도 12를 참고하면, 100회 충전/방전 후 용량 유지율은 농도구배 영역을 포함하는 코팅층을 포함한 실시에 7 및 8의 고-니켈계 양극활물질을 포함하는 경우가, 농도구배 영역을 포함하지 않는 비교예 8에 비해 약 14% 이상 높은 용량 유지율을 보였다.

평가예 5: 전기화학평가(1)

실시에 7 및 비교예 9 내지 10에서 제작한 하프셀을 대상으로, 상온(25℃)에서, 0.5C로 4.3V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 1C로 3.0V까지 CC mode로 방전을 진행하여 초기화성과정을 진행하였다.

초기 충전 용량 및 방전 용량을 측정하였고, 초기 쿨롱 효율을 측정하여 하기 표 5에 나타내었다. 또한, 초기 충전 및 방전 곡선은 도 13에서 보여진다.

표 5

	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 방전 용량 (mAh/g)	초기 쿨롱 효율 (%)
실시에 7	223.1	203.2	91.0
비교예 9	223.0	194.1	87.0
비교예 10	225.2	193.5	85.9

상기 표 5 및 도 13을 참고하면, Co 농도 구배 영역이 150 nm 이상인 경우, 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 생각컨대, 농도구배 영역이 150nm 이상인 경우, Co 농도 구배 영역이 리튬이온의 저장층으로 작용하여 효율의 감소를 가져오는 것으로 생각된다.

평가예 6: 전기화학평가(2)

실시에 8 및 비교예 11 내지 12에서 제작한 하프셀을 대상으로, 상온(25℃)에서, 0.5C로 4.3V까지 CC mode로 충전한 뒤, 0.05C에 해당하는 전류까지 CV mode로 충전을 진행하였다. 다음, 1C로 3.0V까지 CC mode로 방전을 진행하여 초기화성과정을 진행하였다.

초기 충전 용량 및 방전 용량을 측정하였고, 초기 쿨롱 효율을 측정하여 하기 표 6에 나타내었다. 또한, 초기 충전 및 방전 곡선은 도 14에서 보여진다.

표 6

	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 방전 용량 (mAh/g)	초기 쿨롱 효율 (%)
실시에 8	222.3	201.7	90.7

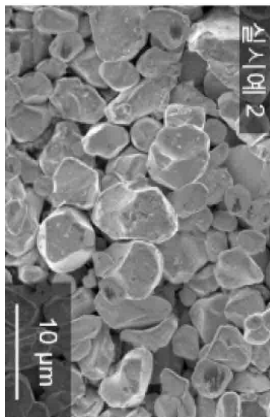
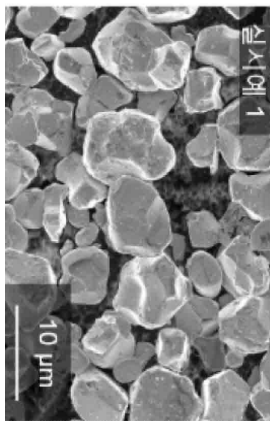
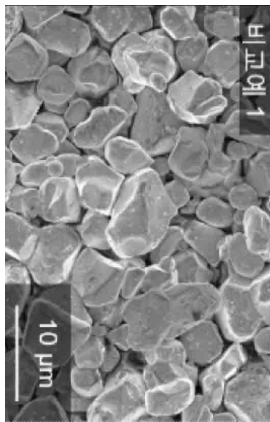
비교예 11	219.9	190.5	86.6
비교예 12	220.2	190.3	86.4

[0215] 상기 표 6 및 도 14을 참고하면, Mn 농도 구배 영역이 150 nm 이상인 경우, 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 생각컨대, 농도구배 영역이 150nm 이상인 경우, Mn 농도 구배 영역이 리튬이온의 저항층으로 작용하여 효율의 감소를 가져오는 것으로 생각된다.

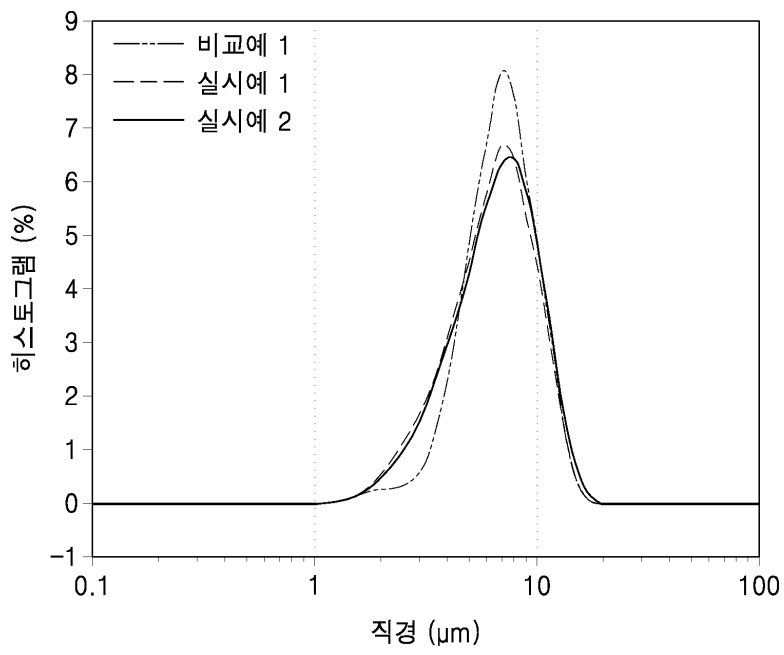
[0216] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

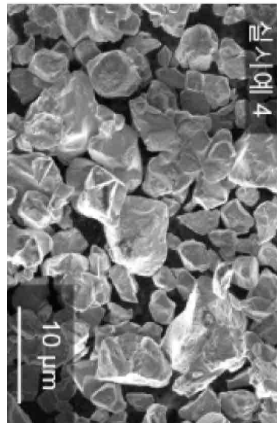
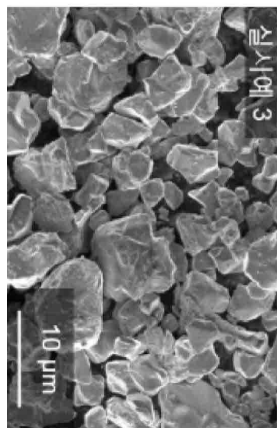
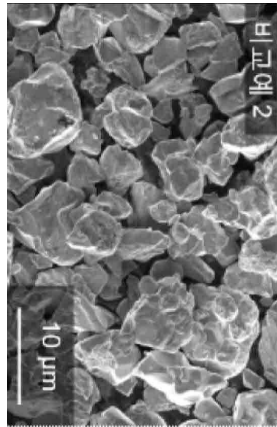
도면1



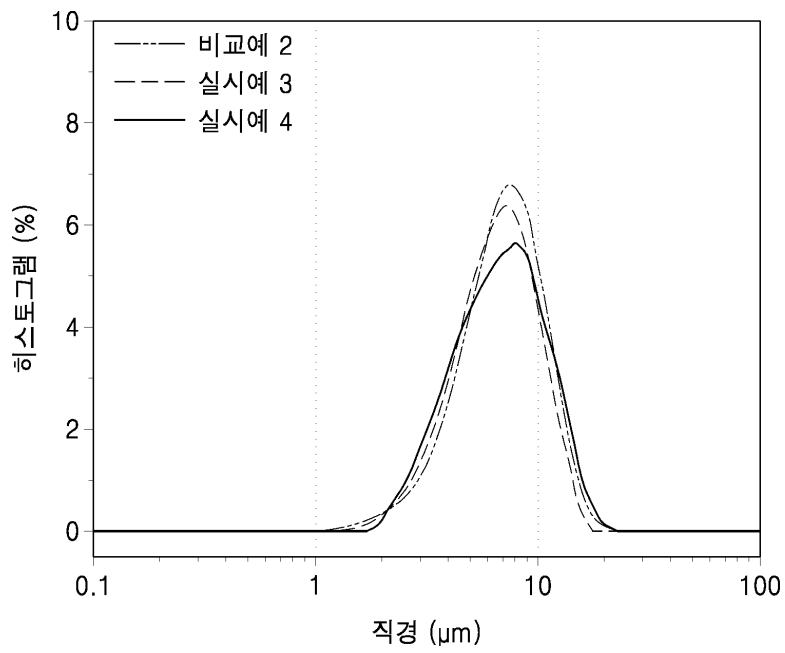
도면2



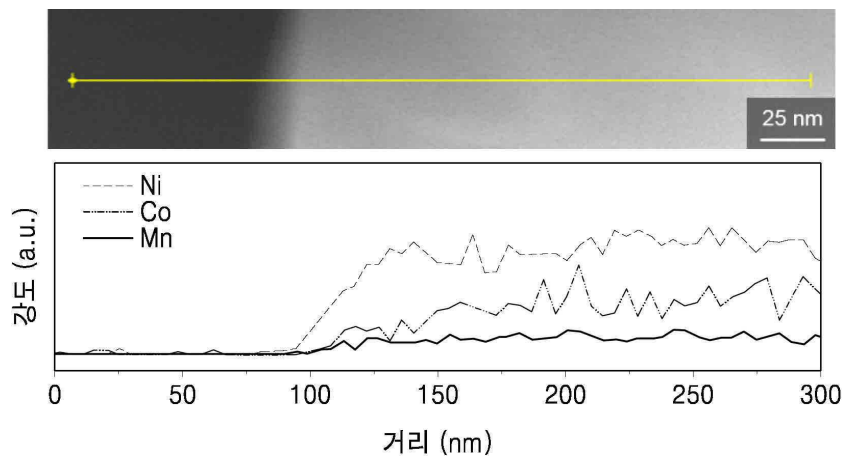
도면3



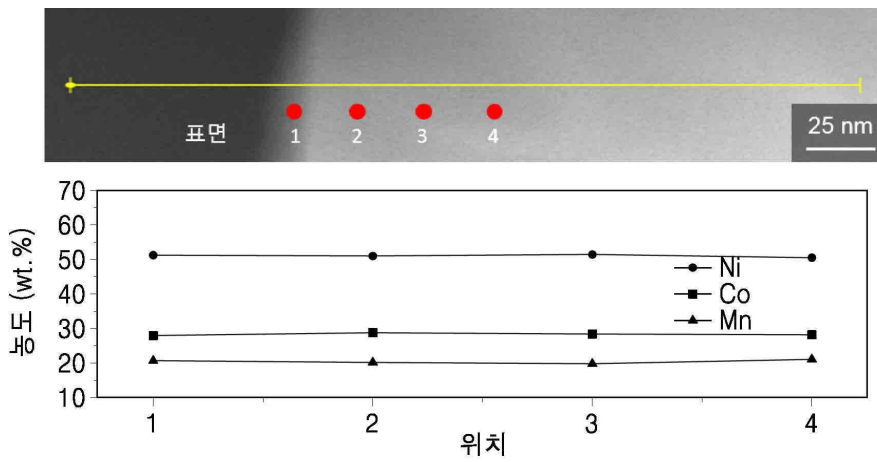
도면4



도면5a

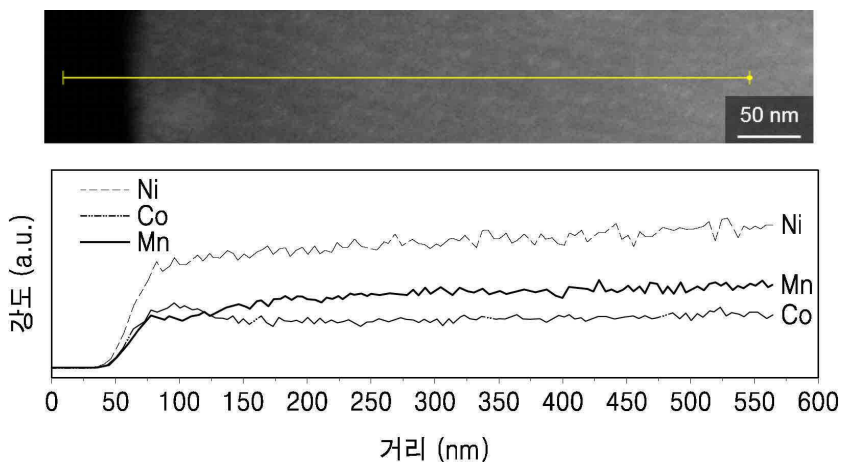


도면5b

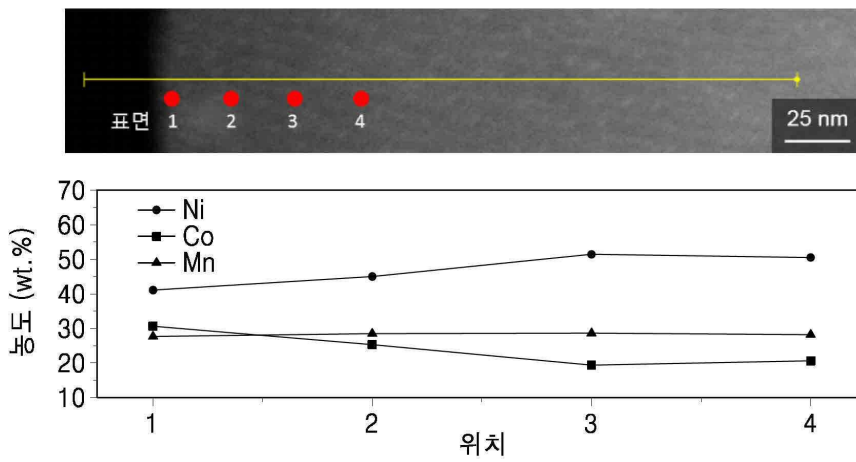


	Ni (wt.%)	Co (wt.%)	Mn (wt.%)
위치 1	51.2	20.8	28
위치 2	50.8	20.4	28.5
위치 3	51.5	19.9	28.6
위치 4	50.5	21.1	28.4

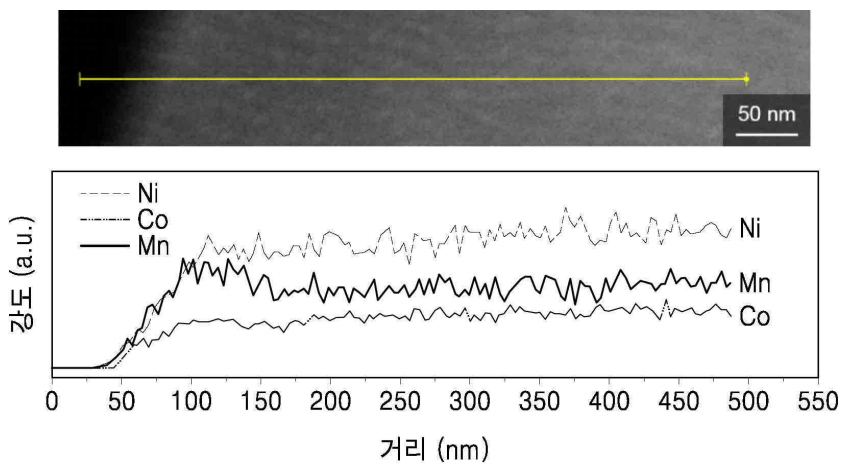
도면6a



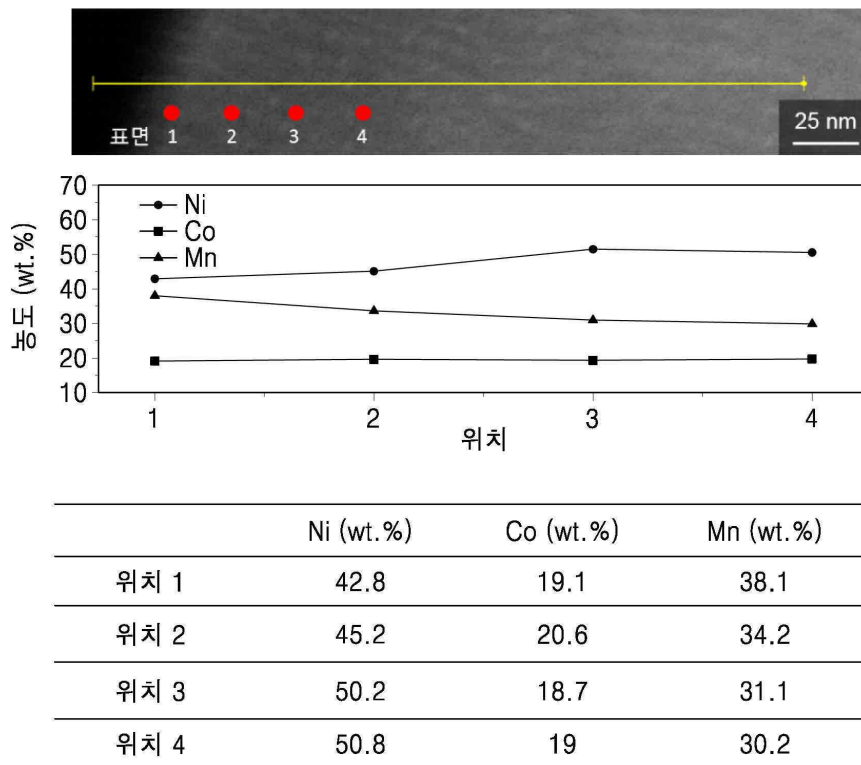
도면6b



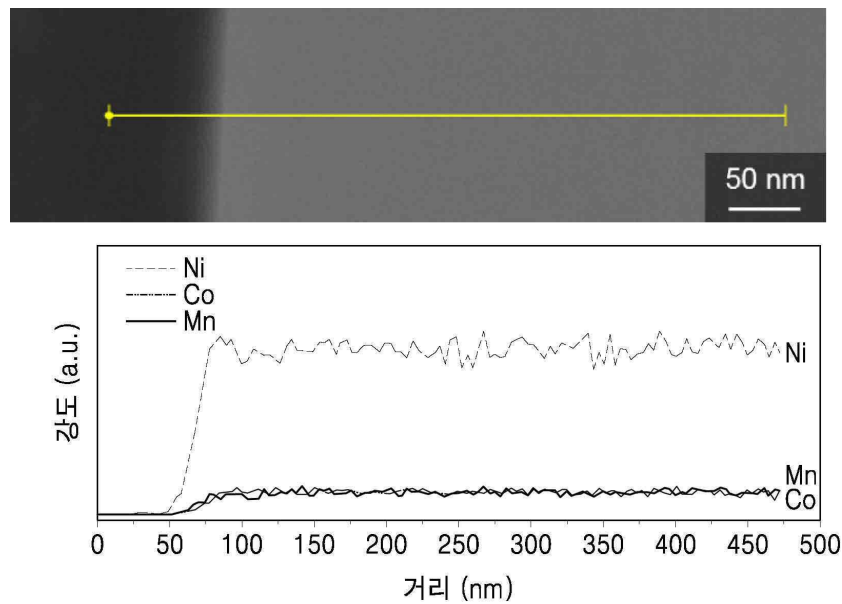
도면7a



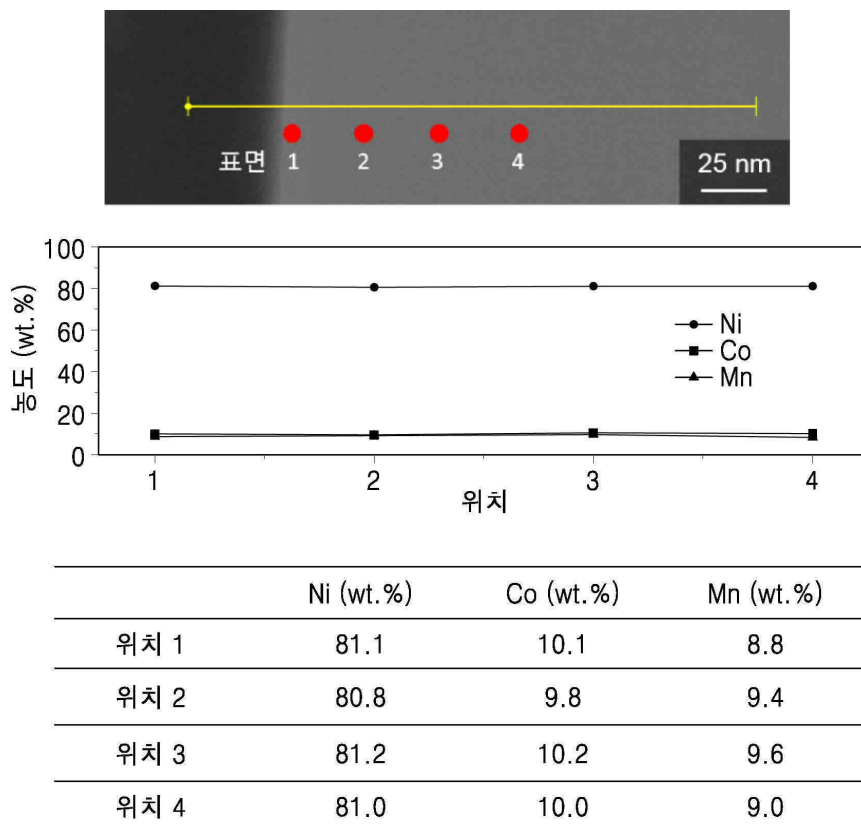
도면7b



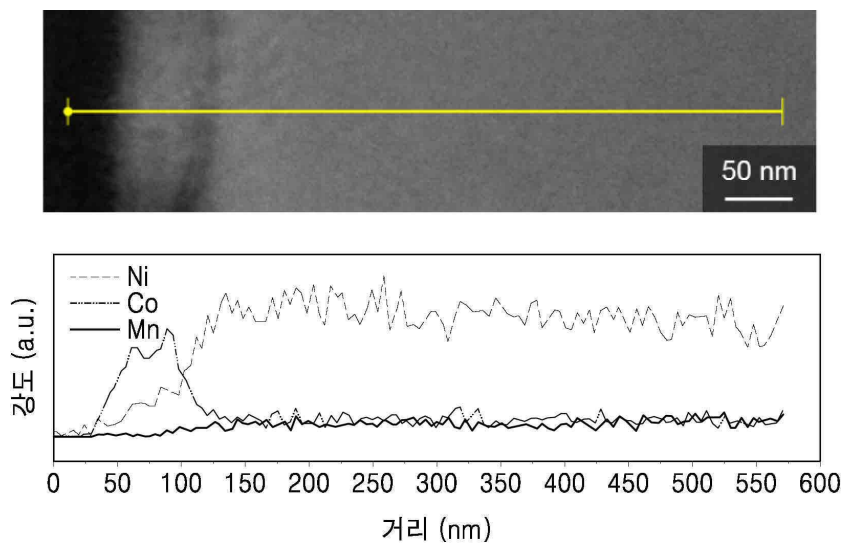
도면8a



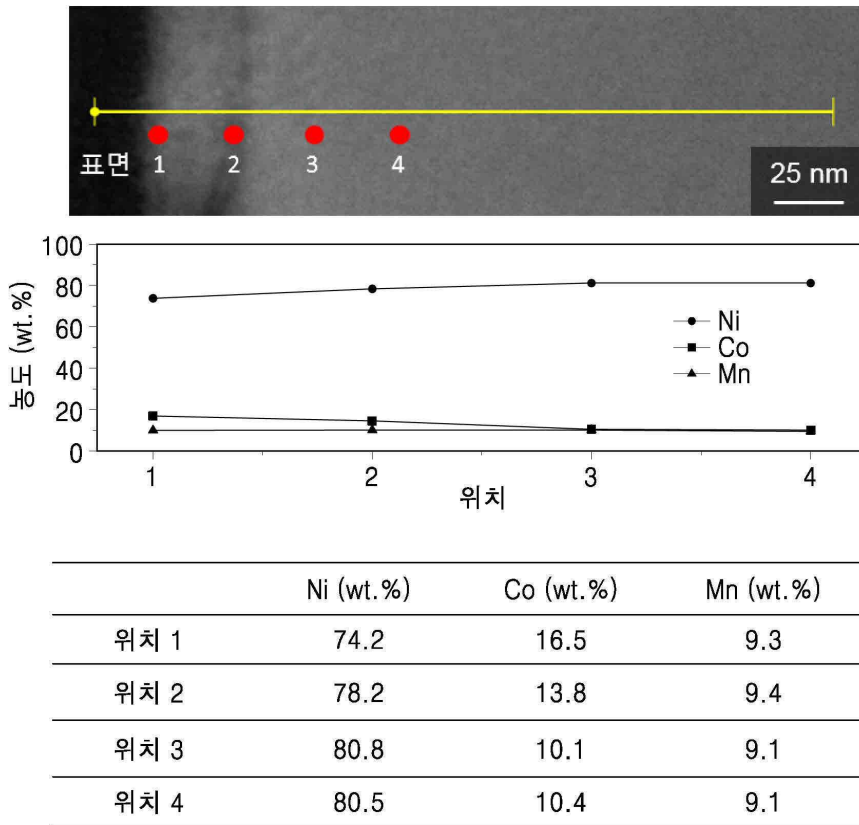
도면8b



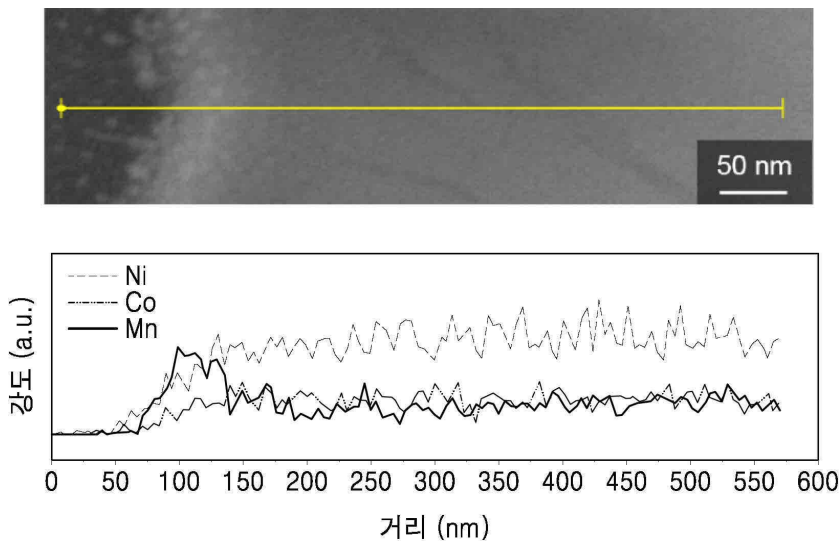
도면9a



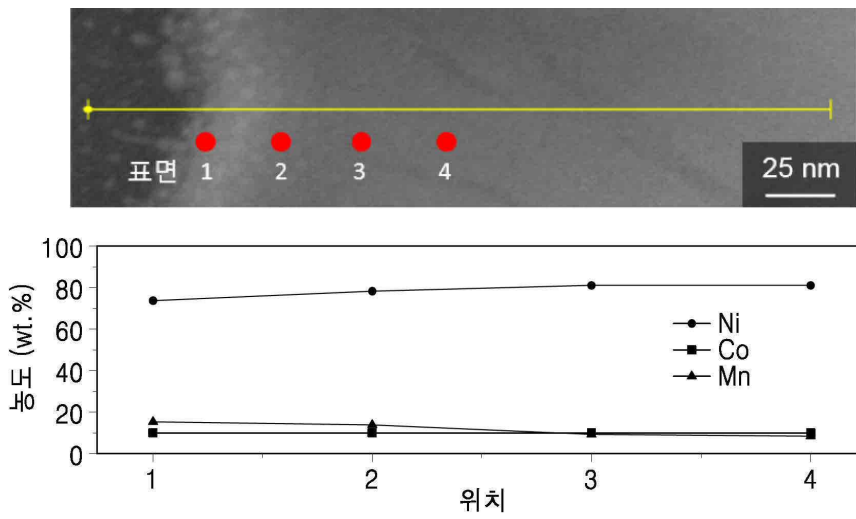
도면9b



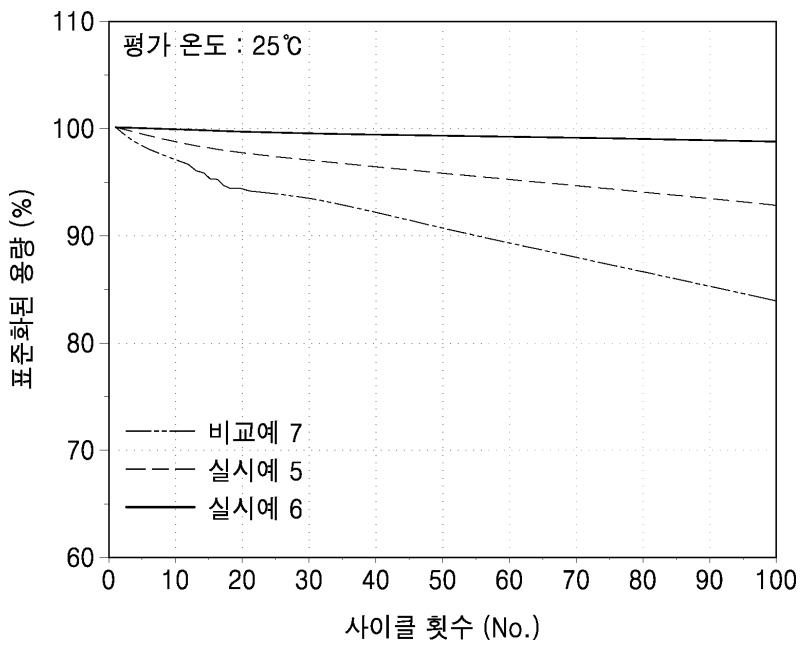
도면10a



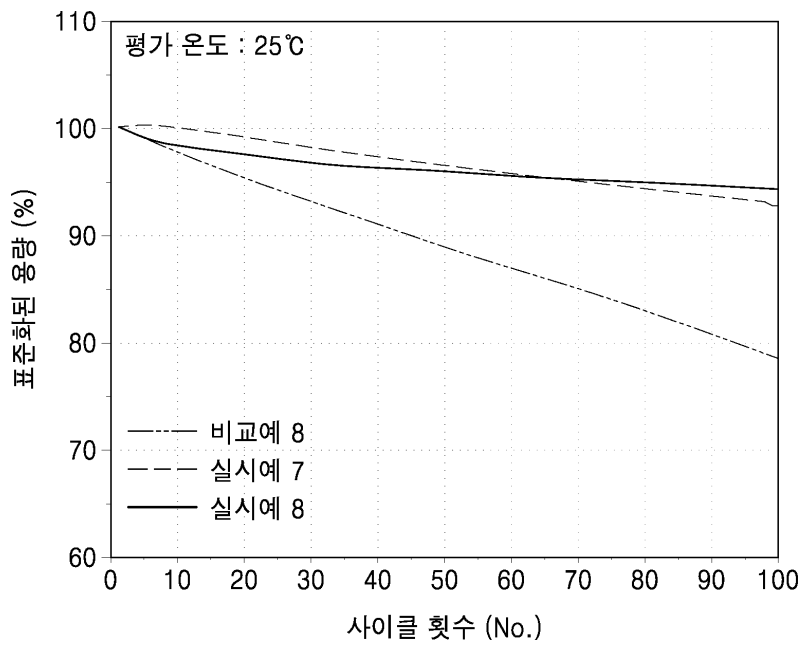
도면10b



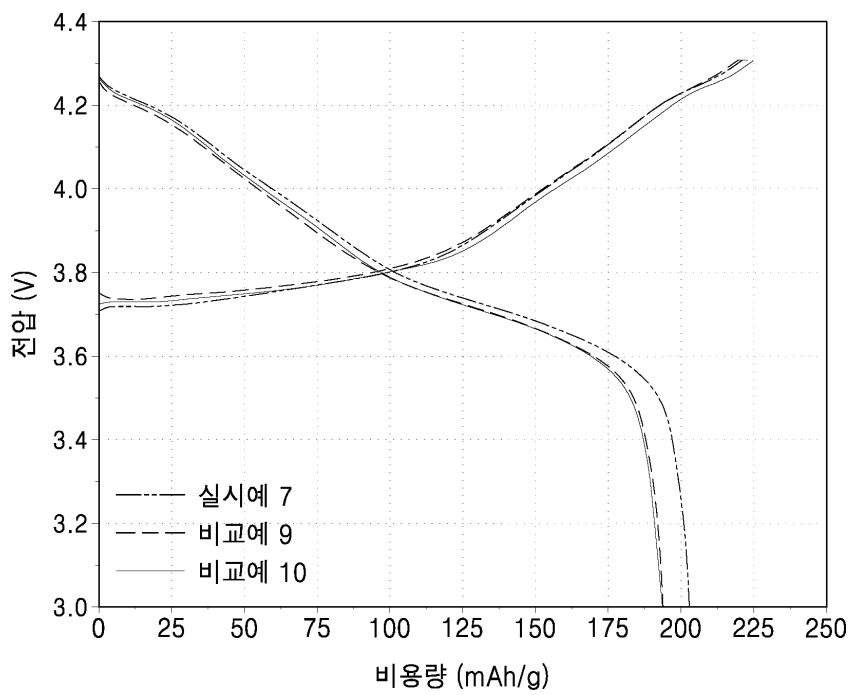
도면11



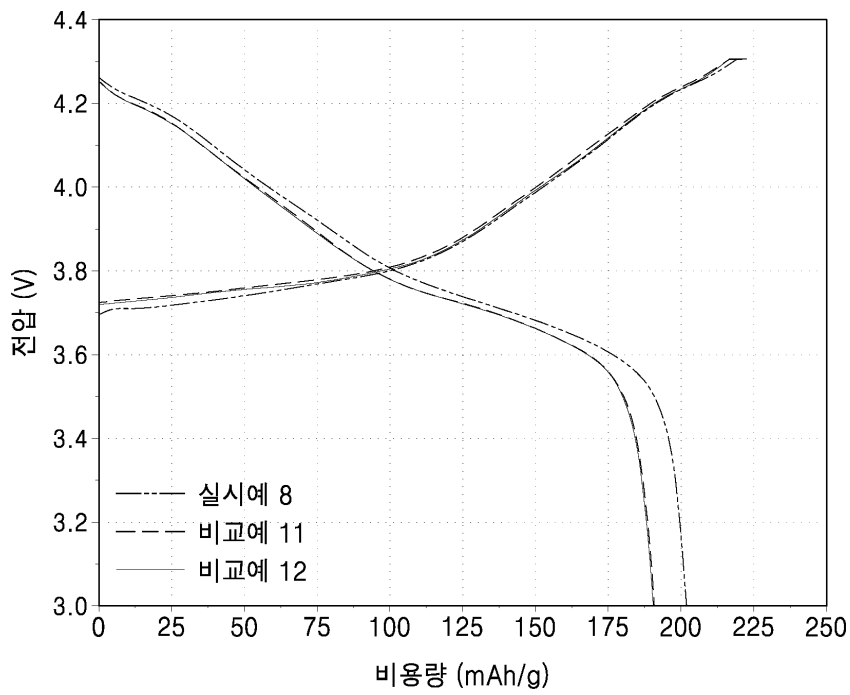
도면12



도면13



도면14



도면15

