

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0049337 (43) 공개일자 2016년05월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/58 (2015.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)	(71) 출원인 울산과학기술원 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50	
(21) 출원번호 10-2014-0146331	(72) 발명자 조재필 울산 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)	
(22) 출원일자 2014년10월27일 심사청구일자 2014년10월27일	(74) 대리인 유미특허법인	

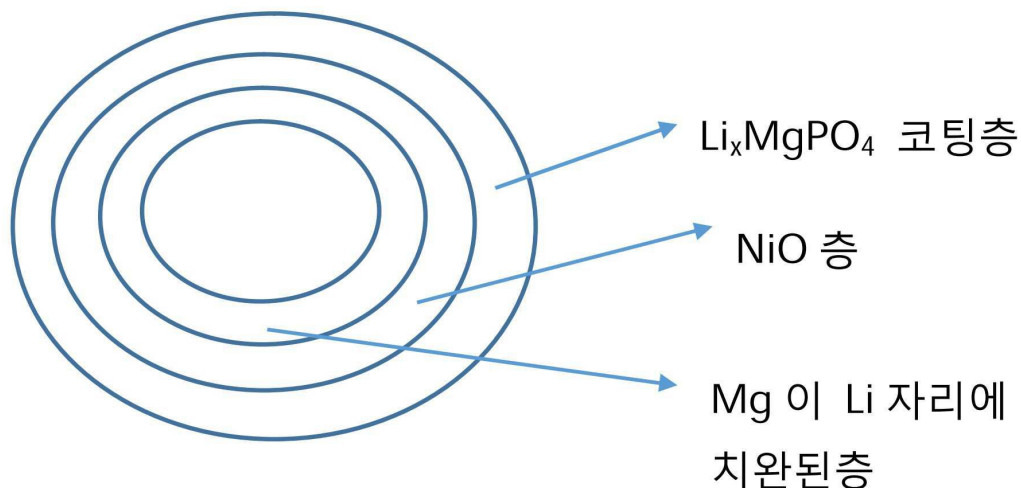
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업기술거점기관지원사업(RCMS)

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

층상계 리튬 복합 산화물 코어;

상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층;

상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및

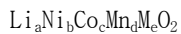
상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



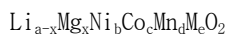
(상기 화학식 1에서, M은 Al, Zr, B 또는 이들의 조합인 금속이고, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.05$, 및 $b+c+d+e=1$ 이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅층은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, M은 Al, Zr, B, 또는 이들의 조합인 금속이고, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.05$, $b+c+d+e=1$, 및 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제3 코팅층은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 3]



(상기 화학식 1에서, $0.1 \leq a \leq 0.9$ 이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전체 코팅층의 함량은, 전체 양극 활물질 100중량%에 대해 0 초과 및 3 중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제3 코팅층의 두께는 0 초과 및 10nm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 코팅층의 두께는 0 초과 및 10nm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅층에서, 마그네슘의 리튬 자리의 도핑량은 1.9몰% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1, 제2, 및 제3 코팅층의 총 두께는 0 초과 및 500nm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 1차 입자 형태이며, 상기 1차 입자는 직경이 500nm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 2차 입자로 구성되며, 상기 2차 입자의 직경은 1 내지 10 μ m 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 2차 입자의 표면에 상기 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제4 코팅층을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 13

층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계; 및

상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;는,

30 내지 90℃에서 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;는,

1 내지 3시간 동안 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;이후,

80 내지 120℃에서 건조하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;는,

400 내지 700℃에서 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합

산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;는,
3 내지 8시간 동안 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;에서,

상기 용매에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 또는 이들의 조합을 더 용해시킨 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법 및 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0006] 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 과충전시 다른 활물질에 비하여 열적 안정성이 가장 우수하고, 환경에 대한 오염이 낮아 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 적다는 단점을 가지고 있다.

[0007] LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 약 3.7V 정도의 높은 전지 전압을 가지며, 사이클 수명 특성, 안정성 또한 방전 용량 역시 우수하므로, 현재 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이다. 그러나 LiCoO_2 는 가격이 비

짜기 때문에 전지 가격의 30% 이상을 차지하므로 가격 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.

[0008] 또한 LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 합성하기 어려운 단점이 있다. 또한 니켈의 높은 산화상태는 전지 및 전극 수명 저하의 원인이 되며, 자기 방전이 심하고 가역성이 떨어지는 문제가 있다. 아울러, 안정성 확보가 완전하지 않아서 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0009] 상기와 같이 종전의 기술들에서 전지 특성을 향상 시키기 위한 다양한 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질이 제공되어 왔었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 고용량, 고효율 및 수명특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0013] 기존의 층상계(구체적으로, Ni 계) 양극소재의 문제점을 근본적으로 해결하기 위해서는 표면층과 더불어 표면에서 내부로 이어지는 구조를 안정화 해야만 한다.

[0014] 모든 반응은 표면에서 시작하기 때문에 표면 구조 강화가 아주 중요하다.

[0015] 기존기술들은 주로 단순 표면 코팅을 통한 고온 특성 개선을 시도하였지만 고온 특성에는 문제가 많이 노출이 되었다.

[0016] 또한, 표면 코팅층이 상온에서 율속 평가에도 영향을 미쳐 성능을 저하시키는 결과를 가져온다.

[0017] 이런 문제점을 해결하기 위해 본 발명자는 표면에 다층을 형성 시 상기의 문제점을 크게 개선함을 발견하였다.

[0018] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 다층 코팅 구조의 양극 활물질의 제조 공정 개략도이다.

[0019] 보다 구체적으로, 표면의 구조 안정성을 강화하기 위하여 본 발명자는 표면에 수 nm두께를 가지는 리튬 마그네슘 포스페이트 코팅층 및 NiO 층을 형성하였다.

[0020] 이후, NiO 층 아래에는 코팅 공정 시 들어가는 마그네슘 이온들이 침투하여 리튬층에 자리 잡으면서 구조의 붕괴를 최소화하였다. 이를 통해 상온 율속 평가 시에도 성능 저하 없이 고온특성이 코팅 전대비 50%이상 개선되는 특성치를 보이는 것을 확인하였다.

[0021] 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0022] [화학식 1]

[0023] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$

[0024] (상기 화학식 1에서, M은 Al, Zr, B 또는 이들의 조합인 금속이고, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.05$, 및 $b+c+d+e=1$ 이다.)

[0025] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.005$,

및 $b+c+d+e=1$ 일 수 있다.

[0026] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.005$, 및 $b+c+d+e=1$ 일 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.005$, 및 $b+c+d+e=1$ 일 수 있다.

[0028] 상기 범위는 본원의 일 예시일 뿐, 이에 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0029] 상기 제1 코팅층은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[화학식 2]

[0031] $\text{Li}_{a-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2$

[0032] (상기 화학식 2에서, M은 Al, Zr, B, 또는 이들의 조합인 금속이고, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.05$, $b+c+d+e=1$, 및 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이다.)

[0033] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d+e=1$, 및 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이다.

[0034] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d+e=1$, 및 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이다.

[0035] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, $0.98 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 0.5$, $0.1 \leq c \leq 0.9$, $0.1 \leq d \leq 0.9$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d+e=1$, 및 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이다.

[0036] 상기 제3 코팅층은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[화학식 3]

[0038] Li_aMgPO_4

[0039] (상기 화학식 1에서, $0.1 \leq a \leq 0.9$ 이다.)

[0040] 상기 전체 코팅층의 함량은, 전체 양극 활물질 100중량%에 대해 0 초과 및 3 중량% 이하일 수 있다. 이러한 경우, 초기 용량의 큰 저하 없이 고온특성이 개선될 수 있다.

[0041] 상기 제3 코팅층의 두께는 0 초과 및 10nm 이하일 수 있다. 이러한 경우, 초기 용량의 큰 저하 없이 고온특성이 개선될 수 있다.

[0042] 상기 제2 코팅층의 두께는 0 초과 및 10nm 이하일 수 있다. 이러한 경우, 초기 용량의 큰 저하 없이 고온특성이 개선될 수 있다.

[0043] 상기 제1 코팅층에서, 마그네슘의 리튬 자리의 도핑량은 1 내지 10몰% 일 수 있다. 초기 용량의 큰 저하 없이 고온특성이 개선될 수 있다.

[0044] 상기 제1, 제2, 및 제3 코팅층의 총 두께는 0 초과 및 30nm 이하일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 양극 활물질은 1차 입자의 직경이 100-500nm으로 이루어진 등근형태의 2차입자로 이루어져 있다.

[0046] 또한, 전술한 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 2차 입자로 구성되며, 상기 2차 입자의 직경은 1 내지 10 μm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질도 본 발명의 범위에 포함될 수 있다.

[0047] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계; 및 상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의

제조 방법을 제공한다.

- [0048] 상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;는, 30 내지 90℃에서 수행될 수 있다. 이러한 범위는 저온에서도 코팅하는 전구체를 효과적으로 용매에서 효과적으로 분산시킬 수 있는 범위이다.
- [0049] 상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;는, 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 이러한 범위는 활물질과 코팅 전구체들의 균일 분산을 촉진시킬 수 있다.
- [0050] 상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;이후, 80 내지 120℃에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 건조 단계는 300℃이상의 열처리전 용매들을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0051] 상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;는, 400 내지 700℃에서 수행될 수 있다. 이러한 범위는 코팅 물질들이 표면의 리튬 잔류물인 리튬 수산화물, 리튬 카보네이트 등과 반응하여 이러한 잔류물을 제거하는 효과를 얻을 수 있는 범위이다. 또한, 코팅 물질들이 1차 입자의 표면과 반응하여 3중 코팅층의 형성을 촉진시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0052] 상기 마그네슘 포스페이트 화합물이 코팅된 코어; 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 열처리하여, 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 상기 코어 표면에 위치하며, 상기 코어 내 리튬 자리에 마그네슘이 도핑된 형태의 제1 코팅층; 상기 제1 코팅층 상에 위치하며, NiO 상의 제2 코팅층; 및 상기 제2 코팅층 상에 위치하며, 리튬 마그네슘 포스페이트를 포함하는 제3 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;는, 3 내지 8시간 동안 수행될 수 있다. 이러한 범위는 코팅 물질들이 표면의 리튬 잔류물인 리튬 수산화물, 리튬 카보네이트 등과 반응하여 이러한 잔류물을 제거하는 효과를 얻을 수 있는 범위이다. 또한, 코팅 물질들이 1차 입자의 표면과 반응하여 3중 코팅층의 형성을 촉진시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0053] 상기 층상계 리튬 복합 산화물 코어; 마그네슘 원료 물질; 및 인산염을 용매에 혼합 및 교반하여, 상기 코어 표면에 마그네슘 포스페이트 화합물을 코팅하는 단계;에서, 상기 용매에 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 또는 이들의 조합을 더 용해시킨 것일 수 있다.
- [0054] 이러한 물질은 코팅 전구체 물질들을 균일하게 양극표면에 코팅시키는 역할을 한다.
- [0055] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0056] 보다 구체적으로, 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은, 전술한 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0057] 상기 양극 활물질과 관련된 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 생략하도록 한다.
- [0058] 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리플루오린화비닐리덴(PVDF)가 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.

- [0062] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0063] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 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, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0066] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0068] 상기 바인더는 스티렌-부타디엔 러버를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0074] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0075] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다.
- [0078] 보다 구체적으로, 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌

카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0079] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , 등이 있다.

[0080] 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0081] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0082] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

발명의 효과

[0083] 우수한 전지 특성을 갖는 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0084] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 다층 코팅 구조의 양극 활물질의 제조 공정 개략도이다.

도 3은 상기 제조예1, 3, 및 4에 따른 분말 (3 wt%)을 이용하여 XRD분석 결과이다.

도 4는 제조예 3의 TEM 의 EDX (energy dispersive X-ray)분석이다.

도 5는 제조예 3의 고해상도 TEM사진 분석 결과이다.

도 6은 실시예 1(bare), 실시예 3 (1.5wt%)의 60℃ 고온 평가결과이다.

도 7 및 8은 제조예 1의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 일 실시예 일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] **제조예: 양극 활물질의 제조**

[0087] **제조예 1 (코팅 전 분말합성)**

[0088] $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 양극 분말은 50g의 LiOH와 47g의 $\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 분말을 건식으로 믹싱하여 900℃에서 10시간 소성을 하였다.

[0089] 제조된 양극 분말은 1차 입자가 뭉친 2차 입자 형태이며, 1차 입자의 입경은 100-500nm 이고, 2차 입자의 입경은 10 μm 였다.

[0090] 도 7 및 8은 제조예 1의 SEM 사진이다. 개략적인 입경을 확인할 수 있다.

[0091] **제조예2**

[0092] 0.75g $Mg(NO_3)_2$ 를 물 30g에 녹인 후 0.1g 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP)를 녹인다.

[0093] 이후 100g의 제조예1의 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 양극 분말과 더불어 0.75g 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate, $NH_4H_2PO_4$)를 넣어 60℃에서 2시간 교반하였다.

[0094] 이후 100℃에서 5시간 건조 후 0.75g 리튬 아세테이트 와 건식 교반 후 450℃에서 5시간 열처리하였다. (0.75 중량% 코팅)

[0095] 상기 코팅층은 1차 입자의 표면에 형성되었으며, 그 두께는 5nm였다.

[0096] **제조예3**

[0097] 1.5g $Mg(NO_3)_2$ 를 물 30g에 녹인 후 0.2g 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP)을 녹인다. 이후, 100g $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 양극 분말 (입도 5마이크론)과 더불어 1.5g 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate, $NH_4H_2PO_4$)를 넣어 60℃에서 2시간 교반하였다. 이후 100℃에서 5시간 건조 후 0.75g 리튬 아세테이트 와 건식 교반 후 450℃에서 5시간 열처리하였다. (1.5 중량% 코팅)

[0098] **제조예4**

[0099] 3g $Mg(NO_3)_2$ 를 물 30g에 녹인 후 0.2g 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP)을 녹인다. 이후 100g $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 양극 분말 (입도 5마이크론)과 더불어 3g 암모늄 포스페이트(ammonium phosphate, $NH_4H_2PO_4$)를 넣어 60℃에서 2시간 교반하였다. 이후 100℃에서 5시간 건조 후 3g 리튬 아세테이트 와 건식 교반 후 450℃에서 5시간 열처리하였다. (3중량% 코팅)

[0100] **제조예5**

[0101] 50g의 LiOH와 50g의 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 분말을 건식믹싱하여 800도에서 15시간 소성을하여 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 분말을 합성하였다.

[0102] **제조예6**

[0103] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 분말을 이용하여 상기 제조예2과 동일하되, 소성 조건을 600℃에서 5시간 실시하였다 (0.75중량%코팅).

[0104] **제조예7**

[0105] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 분말을 이용하여 상기 제조예3과 동일하되, 소성 조건을 600℃에서 5시간 실시하였다 (1중량% 코팅).

[0106] **제조예8**

[0107] 50g의 LiOH와 50g의 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ 분말을 건식믹싱하여 800도에서 15시간 소성을하여 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 분말을 합성하였다.

[0108] **제조예9**

[0109] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 분말을 이용하여 상기 제조예2과 동일하되, 소성 조건을 600℃에서 5시간 실시하였다 (0.75중량%코팅).

[0110] **제조예10**

[0111] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 분말을 이용하여 상기 제조예3과 동일하되, 소성 조건을 600℃에서 5시간 실시하였다 (1중량% 코팅).

[0112] **실시에 및 비교예: 코인셀의 제조**

[0113] 상기 제조예 1 내지 10에서 제조된 양극 활물질 80 중량%, 도전제로 Super P 10 중량%, 결합제로 PVDF 10 중량%를 용제(솔벤트)인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께 20 내지 40 μm 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 진공 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0114] 음극으로는 Li-금속을 이용하였다.

[0115] 이와 같이 제조된 양극과 Li-금속을 대극으로, 전해액으로는 1.15M LiPF_6 EC:EMC:DMC(3:4:3 vol%)을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

[0116] 정전류 충방전 실험을 수행하였으며, C-rate는 0.1C 또는 20C를 사용하였다. 평가 온도는 24 및 60℃이다.

[0117] **실험예**

[0118] **소재 분석**

[0119] 도 3은 상기 제조예1, 2, 3, 및 4에 따른 분말 (코팅전, 0.75, 1.5, 3 wt%)을 이용하여 XRD분석 결과이다.

[0120] 상기 제조예1, 2, 3, 및 4에 따른 분말 (코팅전, 0.75, 1.5, 3 wt%)을 이용하여 XRD분석 결과 LiMgPO_4 가 형성됨을 확인할 수 있었다. 보다 구체적으로, 표면에 이 코팅물질이 어느 정도의 결정질로 존재함을 확인 할 수 있다.

[0121] **리트벨트 분석 결과 (Rietveld)**

[0122] 하기 표 1 및 2는 리트벨트 분석 결과이다. XRD 장비, Full proofs software를 이용하여 측정하였다.

[0123] 리트벨트 분석 결과 원래 양극 소재가 가지는 층간 구조가 잘 발달됨을 모든 물질들에서 확인 할 수 있었다. 특히 코팅 시 들어가는 Mg의 영향으로 인해 Li의 자리 (3a)에 Mg이 치환되어 1.5wt% 코팅시는 0.6%까지 치환이 일어남을 알 수 있다. Mg은 Li자리에 치환 시 구조를 안정화시키는 역할을 한다. 비슷한 결과들은 제조예 5-10에서 발견 할 수 있다.

표 1

[0124]

구조		제조법1	제조법2	제조법3	제조법4
R-3m	Ni in Li (3a)(%)	1	0.3	0.6	0.8
	Mg in Li (3b)	0	0.7	0.6	1.86
C2/m	Ni in Li (3a)(%)	0	0.5	3	6.31
	Mg in Li (3b)	0	0	1	0.89

표 2

	제조법5	제조법 6	제조법 7	제조법 8	제조법 9	제조법10
Ni in Li (3a)(%)	2	1.5	1	1.5	1	0.6
Mg in Li (3b)	0	0.4	0.6	0	0.3	0.5

TEM 의 EDX (energy dispersive X-ray)분석 결과

도 4는 제조예 3의 TEM 의 EDX (energy dispersive X-ray)분석이다.

TEM 의 EDX (energy dispersive X-ray)분석을 통하여 양극 표면층의 원소들의 양을 분석결과 Mg은 P와 표면층에 공존함과 동시에 표면층의 내부로 확산되어 들어간 반면 P는 외부에만 존재하여 Li_xMgPO_4 층의 존재함을 확인할 수가 있었다.

고해상도 TEM사진 분석 결과

도 5는 제조예 3의 고해상도 TEM사진 분석 결과이다.

코팅전에 앞에서 기술한 바와 같이 층간 구조 (layered)구조가 표면의 3지역에서 모두 관찰됨을 알 수 있으나 제조예 3(1.5wt%) 코팅 후에는 내부 (빨간색 지역)에서는 층간구조, 파란색지역에서는 아래 초록색지역에서 발견된 NiO 상과 층상(layered)이 혼재함을 알 수 있다. 또한 제일 바깥 표면 쪽에서는 LiMgPO_4 상이 아주 작은 결정상 형태로 무작위로 배열되어 있음을 알 수 있다.

전기화학 특성 평가 (24℃ 상온 평가 4.7 V - 2V)

하기 표 3 및 4는 상온에서의 전기화학 특성 평가 결과이다.

상온에서는 베어물질(bare) 대비 코팅한 분말들이 초기효율 및 용량 유지율에서 우수한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

또한 코팅 한 분말중 1.5wt% 코팅품과 베어(bare)품과 20C방전까지 용량을 비교 평가 결과 거의 동등한 특성을 나타남을 확인할 수 있다.

표 3

4.7V -2V	제조법1	제조법 2	제조법 3	제조법 4
초기충전용량	342	307	305	297
초기방전용량	254	258	255	254
초기효율	74	84	84	85
100회뒤 용량	146	153	150	157
용량 유지율 (%)	82	84	84	83

제조법 5 내지 10은 상온에서 1C로 충방전을 100회 실시하였다.

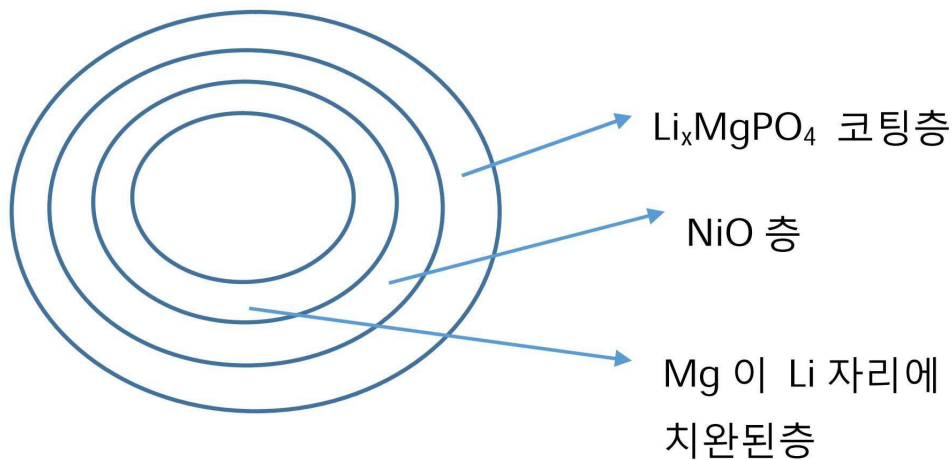
표 4

4.3V -3V	제조법5	제조법 6	제조법 7	제조법 8	제조법 9	제조법10
초기충전용량	213	211	211	194	194	193
초기방전용량	190	188	188	175	175	174
초기효율	89	89	89	90	90	90
100회뒤 용량	150	165	175	160	167	170
용량 유지율 (%)	79	88	93	91	95	98

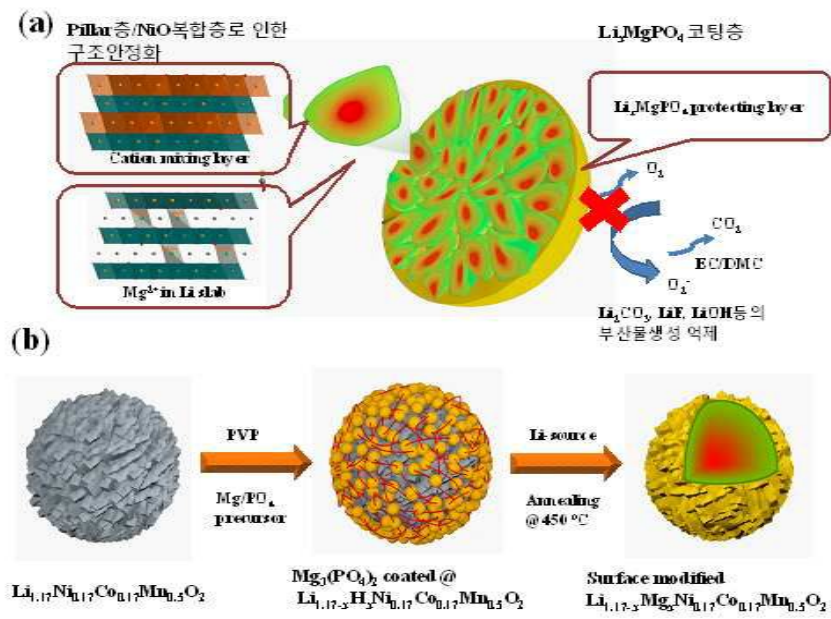
- [0139] 전기화학 특성 평가 (60℃ 고온 평가 1C, 4.7 V - 2V)
- [0140] 도 6은 실시예 1(bare), 실시예 3 (1.5wt%)의 60℃ 고온 평가결과이다. 도 6에서, (a)는 실시예 1의 데이터이며, (c)는 제조예 3의 데이터이다.
- [0141] 60℃ 고온 평가 결과, 코팅품이 베어 대비 250사이클의 수명 유지율이 52% 개선됨을 확인할 수 있다.
- [0142] 또한 도 6의 c, 및 d에서 보는 바와 같이 평균 전압대의 유지특성도 코팅품이 80%이상 개선이 되어 에너지밀도에서도 180 Wh/kg대비 560 wh/kg으로 획기적으로 개선됨을 확인할 수 있다.
- [0143] 상기 결과에서 보는 바와 같이 표면의 다층 구조의 코팅층으로 인해, 양극의 구조적인 안정성을 증강시켜 고온 특성이 50%이상 개선되는 결과를 얻을 수 있다.
- [0144] 이는, 전기 자동차용 전지의 가장 중요한 특성 중의 하나인 고온 특성을 개선으로 이어질 수 있다.
- [0145] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

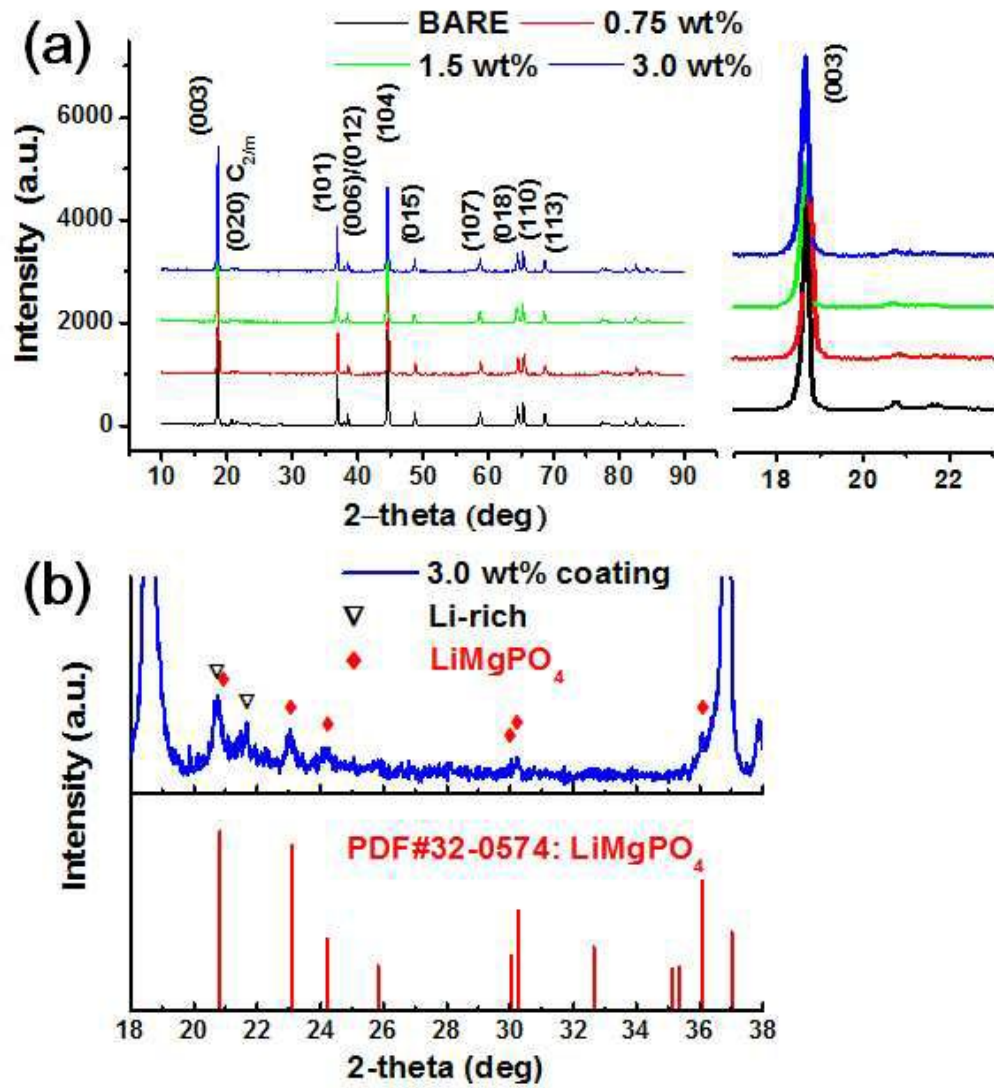
도면1



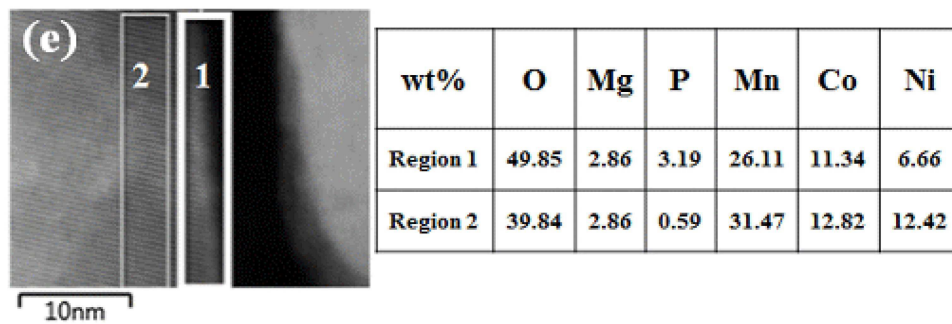
도면2



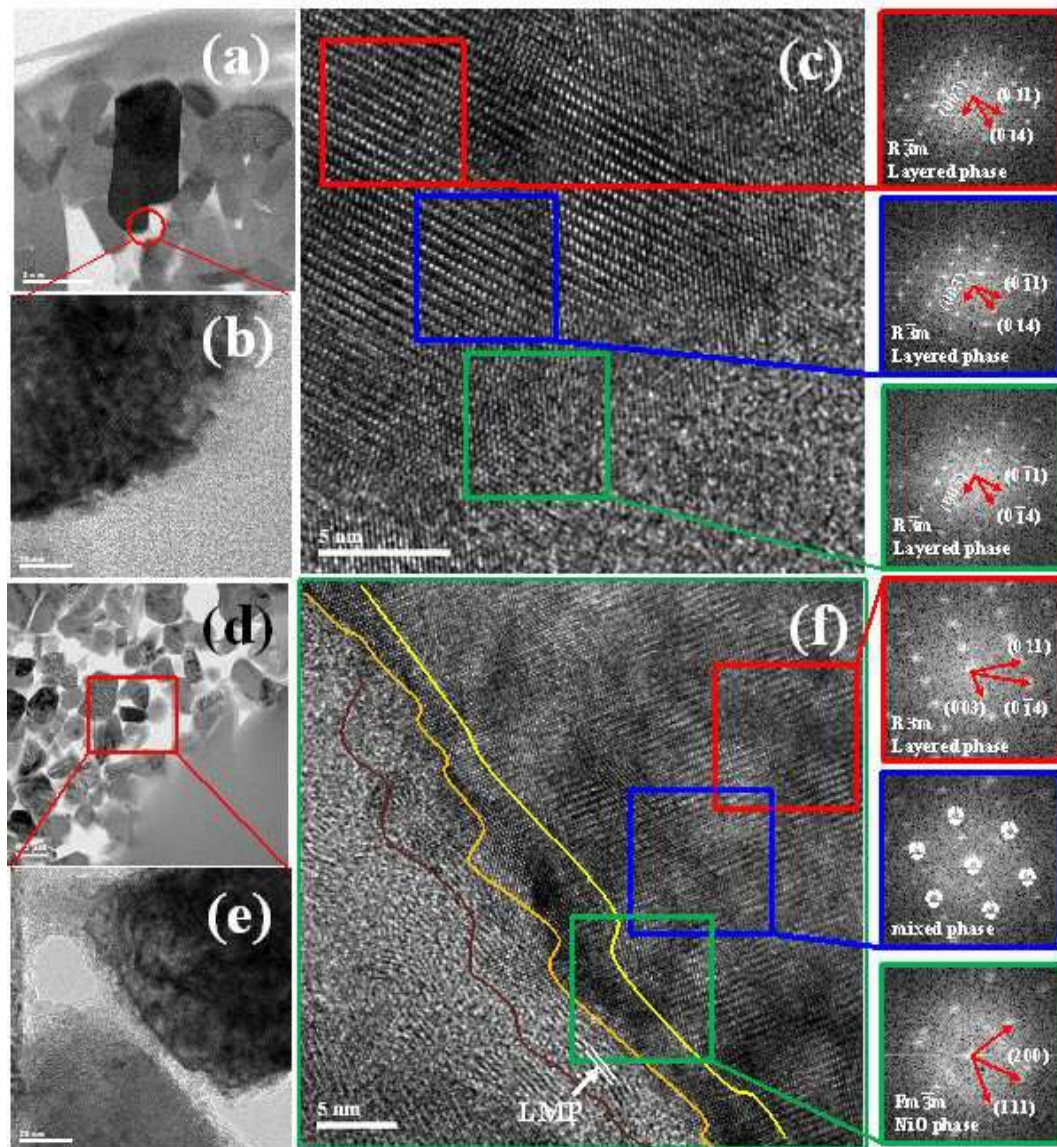
도면3



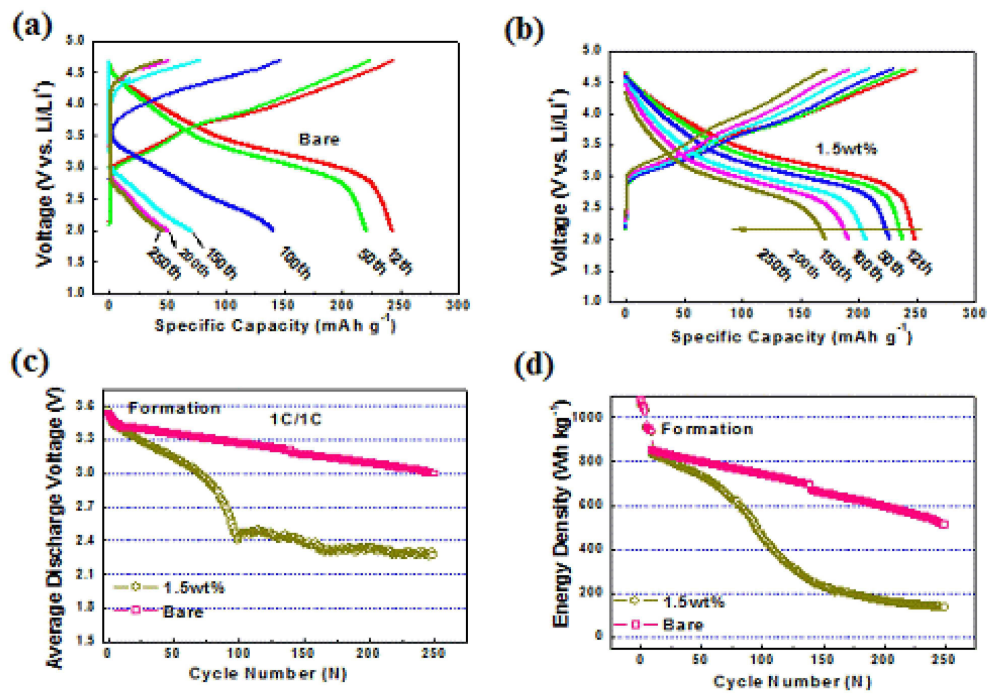
도면4



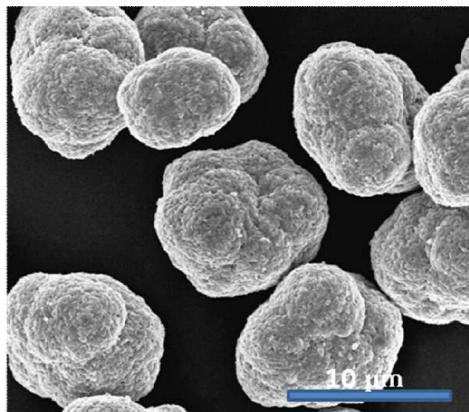
도면5



도면6



도면7



도면8

