

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0018787

(43) 공개일자 2025년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/054 (2010.01) *C01B 32/16* (2017.01)*H01M 10/0568* (2010.01) *H01M 4/46* (2006.01)*H01M 4/583* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)*C01B 32/16* (2017.08)

(21) 출원번호 10-2023-0099880

(22) 출원일자 2023년07월31일

심사청구일자 2023년07월31일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

진형준

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호

윤주희

인천광역시 미추홀구 인하로77번길 28, 나동 101호

윤영수

경기도 수원시 영통구 광교호수공원로 80, 106동 1903호

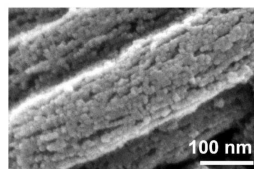
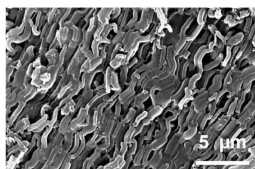
(74) 대리인

최우성

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하는 알루미늄 이차전지 및 이의 제조방법****(57) 요약**

본 명세서는 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하는 알루미늄 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따른 알루미늄 이차전지는 우수한 전하 전달 성능 및 안정적인 사이클링 성능을 나타낸다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 4/463 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

H01M 2300/0054 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711181345
과제번호	2022R1F1A1067606
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	리튬메탈전지 음극용 아임계 열수처리 피브로인 판상결정
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711184732
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체 및 음극 활물질을 포함하는 음극부;
양극 집전체 및 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및
상기 양극부 및 음극부 사이에 개재되는, 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부;
를 포함하고,
상기 음극 활물질은 알루미늄을 포함하며,
상기 양극 활물질은 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하며,
상기 전해질은 할로겐화 알루미늄 및 이온성 액체를 포함하는, 알루미늄 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노로드의 직경은 10 nm 내지 500 nm인, 알루미늄 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노로드의 나노 기공의 크기는 3 nm 내지 5 nm인, 알루미늄 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노로드는 산소 작용기가 있는 비정질 탄소 구조를 가지며, 상기 탄소 나노로드 중의 O 원자 농도와 C 원자 농도의 비율인 O/C값은 0.02 내지 0.06인, 알루미늄 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 탄소 나노로드의 나노 기공 내에 알루미늄 나노 입자가 함유되는, 알루미늄 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 할로겐화 알루미늄은 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 및 AlI_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 알루미늄 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 이온성 액체는 에틸메틸이미다졸륨 알루미늄클로라이드($EMImAlCl_4$; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium aluminiumchloride), 에틸메틸이미다졸륨 헵타클로로알루미늄네이트($EMImAl_2Cl_7$; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium heptachloroaluminate), 부틸메틸이미다졸륨 알루미늄클로라이드($BMImAlCl_4$; 1-Butyl-3-Methylimidazolium aluminiumchloride), 다이메틸이미다졸륨클로라이드-알루미늄클로라이드($DMImCl-AlCl_3$; 1,3-Dimethylimidzaoliumchloride aluminiumchloride), 트리부틸메틸암모늄클로라이드-알루미늄클로라이드($TBMACl-AlCl_3$; 1,3-Tributylmethylammoniumchloride aluminiumchloride)를 포함하는, 알루미늄 이차전지.

AlCl_3 ; Tributylmethylammoniumchloride aluminiumchloride), 부틸메틸피리디늄클로라이드-알루미늄클로라이드 (BMPyriCl- AlCl_3 ; 1-Butyl-4-methylpyridiniumchloride aluminiumchloride) 및 에틸메틸이미다졸륨 나이트레이트([EMIm][NO_3])로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 알루미늄 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 할로겐화 알루미늄 및 이온성 액체의 몰비는 1 : 0.5 내지 2인, 알루미늄 이차전지.

청구항 9

주형이 되는 메소 기공 실리카의 메소 기공 내에 탄소를 도입하여, 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 제조하는 것;

상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것; 및

상기 메소 기공 실리카/탄소 복합체로부터 상기 메소 기공 실리카를 제거하여, 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 제조하는 것;

을 포함하고,

상기 열처리는 100℃ 내지 1000℃에서 수행되는, 제1항 내지 제8항 중 한 항에 따른 알루미늄 이차전지의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것은,

상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 100℃ 내지 200℃에서 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 분말을 제조하고,

상기 메소 기공 실리카/탄소 분말을 500℃ 내지 1000℃에서 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것;

을 포함하는, 알루미늄 이차전지의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서에는 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하는 알루미늄 이차전지 및 이의 제조방법이 개시된다.

배경 기술

[0002] 최근, 전기자동차 및 에너지저장시스템 시장의 급속한 성장으로 리튬의 수요가 급격히 증가할 것으로 전망되나, 리튬 자원 공급의 불균형과 제한된 공급자에 의한 과도한 가격 상승으로 가격 절감이 쉽지 않아 대용량화에 한계가 있으며, 짧은 수명, 낮은 출력, 안전성 등에 이슈가 있어 개선이 필요하다. 이러한 자원적 한계를 지니는 리튬 계열의 에너지저장소재를 벗어나, 이들의 대안이 될 수 있는 초저가, 고안전성, 고출력 및 장수명 특성을 갖는 대안적 에너지저장소재 기반의 이차전지 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 알루미늄 이차전지는 알루미늄 이온을 사용하여 에너지를 저장하는 최신 기술로서 알루미늄은 많은 자원이 존재하고, 가격이 저렴하며, 친환경적이어서 향후 장기적으로 범용적으로 기존의 리튬이온전지 등을 대체할 수 있는 가능성이 매우 높은 기술이다.

[0003] 하지만, 알루미늄 이차전지에 대한 지난 수년간에 걸친 연구는 낮은 전압, 리튬이차전지에 비하여 낮은 용량, 빠른 전지 용량 감소와 짧은 수명 등의 문제로 인해 다른 종류의 이차전지만큼 성공적이지 못했다. 그 대안으로서 한국 등록특허공보 제10-1950070호는 전기화학적 성능 및 안정성을 향상시키기 위하여 $\text{K}_x\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot z(\text{H}_2\text{O})$ 를 포함하는 전극(x는 0 이상 내지 2 이하, y는 0 이상 내지 1 미만, z는 0 이상 내지 (2-x+6y) 이하)을 도입하였다. 그러나, 이온성 액체 기반 전해 시스템의 전하 전달 메커니즘은 종래 유기 전해질의 메커니즘과 다

르기 때문에, 이온성 액체 기반 전해 시스템에서 발생하는 큰 과전위 및 순환 붕괴를 해결하기 위한 기술의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1950070호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 측면에 따른 목적은 우수한 전하 전달 성능 및 안정적인 사이클링 성능을 나타내는 알루미늄 이차전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면에서, 본 발명은 음극 집전체 및 음극 활물질을 포함하는 음극부; 양극 집전체 및 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및 상기 양극부 및 음극부 사이에 개재되는, 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부를 포함하고, 상기 음극 활물질은 알루미늄을 포함하며, 상기 양극 활물질은 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하며, 상기 전해질은 할로겐화 알루미늄 및 이온성 액체를 포함하는, 알루미늄 이차전을 제공한다.

[0007] 다른 일 측면에서, 본 발명은 주형이 되는 메소 기공 실리카의 메소 기공 내에 탄소를 도입하여, 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 제조하는 것; 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것; 및 상기 메소 기공 실리카/탄소 복합체로부터 상기 메소 기공 실리카를 제거하여, 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 제조하는 것;을 포함하고, 상기 열처리는 100℃ 내지 1000℃에서 수행되는, 상기 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따른 알루미늄 이차전지는 우수한 전하 전달 성능 및 안정적인 사이클링 성능을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 NPC의 FE-SEM 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 NPC의 FE-TEM 이미지이다.

도 3은 CB의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 CB의 FE-TEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 기공 크기 분포 그래프이다.

도 7은 CB의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다.

도 8은 CB의 기공 크기 분포 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 XRD 패턴 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 11은 CB의 XRD 패턴 그래프이다.

도 12는 CB의 라만 스펙트럼 그래프이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.

- 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 15는 CB의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 16은 CB의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 17 및 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 구성을 나타내는 개략도이다.
- 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 정전류 증착 프로파일 그래프이다.
- 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 순환 전압전류도 그래프이다.
- 도 21 내지 도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.
- 도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 전기화학적 과전위를 나타낸 그래프이다.
- 도 25는 NPC-2.5 전극 재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다.
- 도 26은 NPC-2.5 전극 재료의 기공 크기 분포 그래프이다.
- 도 27은 NPC-2.5 전극 재료의 정전류 증착 프로파일 그래프이다.
- 도 28은 NPC-2.5 전극 재료의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.
- 도 29는 NPC-1600 전극 재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다.
- 도 30은 NPC-1600 전극 재료의 라만 스펙트럼 그래프이다.
- 도 31은 NPC-1600 전극 재료의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 32는 NPC-1600 전극 재료의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.
- 도 33은 NPC-1600 전극 재료의 정전류 증착 프로파일 그래프이다.
- 도 34는 NPC-1600 전극 재료의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.
- 도 35는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 36 및 도 37은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면을 나타내는 개략도이다.
- 도 38은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 이온 종의 수 밀도 분포 그래프이다.
- 도 39는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 확산 계수 그래프이다.
- 도 40은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 확산 계수 그래프이다.
- 도 41은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 쿨롱 효율 그래프이다.
- 도 42는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 전기화학적 임피던스 그래프이다.
- 도 43은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 사이클링 성능 그래프이다.
- 도 44는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 정전류 충전-방전 프로파일 그래프이다.
- 도 45는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 추출 후 FE-SEM 이미지 및 제한시야회절분석 패턴 이미지이다.
- 도 46은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 주사 이미지 및 EDS 이미지이다.
- 도 47은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 기공 크기 분포 그래프이다.
- 도 48은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 50사이클 후 XPS 깊이 프로파일 그래프이다.
- 도 49는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 XRD 패턴 그래프이다.
- 도 50은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 라만 스펙트럼 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0010]

- [0011] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0012] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0013] 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.
- [0014] **알루미늄 이차전지**
- [0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 음극 집전체 및 음극 활물질을 포함하는 음극부; 양극 집전체 및 양극 활물질을 포함하는 양극부; 및 상기 양극부 및 음극부 사이에 개재되는, 분리막 및 전해질을 포함하는 전해질부를 포함하고, 상기 음극 활물질은 알루미늄을 포함하며, 상기 양극 활물질은 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 포함하며, 상기 전해질은 할로겐화 알루미늄 및 이온성 액체를 포함하는, 알루미늄 이차전지를 제공한다.
- [0016] 본 발명자들은 알루미늄 증착 과정에서 음전하를 띤 나노 기공이 전해질의 역학을 억제하여 충돌 속도를 증가시키고, 촉진된 음이온 충돌에 의해 유도된 음이온 종의 빠른 화학적 평형은 알루미늄 금속을 형성하는 보다 유리한 환원 반응을 유도한다는 점을 지견하여 본 발명을 완성하였다. 이러한 나노 구속(nano confinement) 효과는 여러 개의 제한된 나노 기공에서 알루미늄 나노 입자들의 분리된 핵 생성 및 성장을 유발하여, 우수한 전하 전달 성능 및 안정적인 사이클링 성능을 나타낸다.
- [0017] “나노로드(nano-rod)”란 용어는 단면의 지름이 나노미터(nm) 단위의 미세 로드들을 의미한다. “나노로드”란 용어가 여기의 상세한 설명 전반을 통해 예시적으로 나타내기 위해 칭해지지만, 나노튜브의 사용도 포함한다. 나노튜브는 여기에서 설명된 특성 및 장점을 제공하기 위해, 단독으로 또는 나노로드와 결합하여, 나노로드에 대해 여기에서 설명되는 바와 같이 나노튜브의 결합으로 형성될 수 있다. 또한, 본원에서 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드는 나노다공성 탄소(nanoporous carbon, NPC)로 이루어진 나노로드를 지칭한다.
- [0018] 일 구현예에서, 상기 전해질은 할로겐화 알루미늄 및 이온성 액체를 포함한다. 종래의 유기 전해질에서, 보호 산화물 층이 금속 표면 상에 자발적으로 형성되어 전하 전달을 크게 방해하였다. 따라서, 알루미늄 이차전지에서 더 나은 전기화학적 성능을 달성하기 위해 새로운 화학을 개발할 필요가 있다. 본 발명자들은 이러한 유기 전해질을 알루미늄을 포함하는 음이온 전하 캐리어가 있는 이온성 액체 기반 시스템으로 대체하여, 보호 산화물 층으로 인해 발생하는 문제를 해결하였다. 본 발명자들은 유기 용매가 없는 전해질은 금속 산화 전극 표면 상에 산화물 층을 생성하지 아니하여 높은 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE)로 가역적인 알루미늄 금속 증착-탈착 사이클을 유도했다는 점을 지견하였다.
- [0019] 알루미늄의 복합 환원은 4개의 음이온 분자와 3개의 전자를 통해 진행되는 반응으로서 특히 농도 분극으로 인해 큰 과전위를 겪는다. 또한, 전기장 하에서 분극된 전극 표면 상에 전기화학적 이중층을 형성함으로써, 이온성 액체 양이온은 알루미늄 이온 전하 캐리어의 물질 전달을 방해한다. 큰 농도 분극은 확산 제어 금속 환원을 야기하여, 수지상 금속의 성장을 유발한다. 수지상 금속의 형성은 단락 및 성능 저하로 인하여 야기되는 안전 위험 등의 문제를 야기한다. 이에 본 발명자들은 이온성 액체를 기반으로 하는 전하 캐리어의 나노 구속에 의해, 나노다공성 탄소(nanoporous carbon, NPC) 전극으로 매우 효율적이고 안정적인 알루미늄 금속 증착/탈착 반응이 유도될 수 있음을 지견하였다. 종합하면, 본 발명자들은 (1) 알루미늄의 저장을 위한 이온성 액체 기반 전하 캐리어의 농도 분극이 상당히 완화될 수 있다는 점, 및 (2) NPC의 나노 구속 효과를 이용하여 보다 나은 사이클링 효율을 달성할 수 있다는 점을 입증하였다.
- [0020] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노로드의 길이는 수 마이크로미터이고, 상기 탄소 나노로드의 직경은 10 nm 내지 500 nm이다. 보다 구체적으로, 상기 탄소 나노로드의 직경은 10 nm 이상, 20 nm 이상, 30 nm 이상, 40 nm 이상, 50 nm 이상, 60 nm 이상, 70 nm 이상, 80 nm 이상, 90 nm 이상, 100 nm 이상, 110 nm 이상, 120 nm 이상, 130 nm 이상, 140 nm 이상, 150 nm 이상; 500 nm 이하, 490 nm 이하, 480 nm 이하, 470 nm 이하, 460 nm

이하, 450 nm 이하, 440 nm 이하, 430 nm 이하, 420 nm 이하, 410 nm 이하, 400 nm 이하, 390 nm 이하, 380 nm 이하, 370 nm 이하, 360 nm 이하, 350 nm 이하, 340 nm 이하, 330 nm 이하, 320 nm 이하, 310 nm 이하, 300 nm 이하, 290 nm 이하, 280 nm 이하, 270 nm 이하, 260 nm 이하, 250 nm 이하, 240 nm 이하, 230 nm 이하, 220 nm 이하, 210 nm 이하, 200 nm 이하, 190 nm 이하, 180 nm 이하, 190 nm 이하, 160 nm 이하, 150 nm 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노로드의 나노 기공의 크기는 3 nm 내지 5 nm이다. 보다 구체적으로, 상기 탄소 나노로드의 나노 기공의 크기는 3 nm 이상, 3.1 nm 이상, 3.2 nm 이상, 3.3 nm 이상, 3.4 nm 이상, 3.5 nm 이상, 3.6 nm 이상, 3.7 nm 이상, 3.8 nm 이상, 3.9 nm 이상, 4 nm 이상; 5 nm 이하, 4.9 nm 이하, 4.8 nm 이하, 4.7 nm 이하, 4.6 nm 이하, 4.5 nm 이하, 4.4 nm 이하, 4.3 nm 이하, 4.2 nm 이하, 4.1 nm 이하, 4 nm 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노로드는 산소 작용기가 있는 비정질 탄소 구조를 가지며, 상기 탄소 나노로드 중의 O 원자 농도와 C 원자 농도의 비율인 O/C값은 0.02 내지 0.06이다. 보다 구체적으로, 상기 O/C값은 0.02 이상, 0.025 이상, 0.03 이상, 0.035 이상, 0.04 이상; 0.06 이하, 0.055 이하, 0.05 이하, 0.045 이하, 0.04 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 O/C값이 낮으면 상기 탄소 나노로드 중의 산소 함량이 낮음을 나타내고, 산소 함유 작용기가 적음을 나타낸다.

[0023] 일 구현예에서, 상기 탄소 나노로드의 나노 기공 내에 알루미늄 나노 입자가 함유된다. 나노다공성 탄소(nanoporous carbon, NPC) 입자의 내부 영역 전체에 걸쳐, 나노 기공의 크기와 유사한 직경의 알루미늄 나노 입자가 함유된다. 전하 캐리어는 금속상으로 쉽게 핵이 생성되며, 이에 따라 수많은 알루미늄 나노 입자가 형성된다. 이러한 나노 입자는 나노다공성 탄소의 내부 영역에서 가역적으로 제거된다. 이러한 나노 구속(nanoconfinement) 효과는 여러 개의 제한된 나노 기공에서 알루미늄 나노 입자들의 분리된 핵 생성 및 성장을 유발하여, 우수한 전하 전달 성능 및 안정적인 사이클링 성능을 나타낸다.

[0024] 일 구현예에서, 상기 할로젠화 알루미늄은 $AlCl_3$, $AlBr_3$ 및 AlI_3 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.

[0025] 일 구현예에서, 상기 이온성 액체는 에틸메틸이미다졸륨 알루미늄클로라이드($EMImAlCl_4$; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium aluminiumchloride), 에틸메틸이미다졸륨 헵타클로로알루미늄에이트($EMImAl_2Cl_7$; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium heptachloroaluminate), 부틸메틸이미다졸륨 알루미늄클로라이드($BMImAlCl_4$; 1-Butyl-3-Methylimidazolium aluminiumchloride), 다이메틸이미다졸륨클로라이드-알루미늄클로라이드($DMImCl-AlCl_3$; 1,3-Dimethylimidazoliumchloride aluminiumchloride), 트리부틸메틸암모늄클로라이드-알루미늄클로라이드($TBMACl-AlCl_3$; Tributylmethylammoniumchloride aluminiumchloride), 부틸메틸피리디늄클로라이드-알루미늄클로라이드($BMPyriCl-AlCl_3$; 1-Butyl-4-methylpyridiniumchloride aluminiumchloride) 및 에틸메틸이미다졸륨 나이트레이트($[EMIm][NO_3]$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다.

[0026] 일 구현예에서, 상기 할로젠화 알루미늄 및 이온성 액체의 몰비는 1 : 0.5 내지 2 이다. 보다 구체적으로, 상기 할로젠화 알루미늄 및 이온성 액체의 몰비는 1 : 0.5 이상, 1 : 0.6 이상, 1 : 0.7 이상, 1 : 0.8 이상, 1 : 0.9 이상, 1 : 1 이상, 1 : 1.1 이상, 1 : 1.2 이상, 1 : 1.3 이상; 1 : 2 이하, 1 : 1.9 이하, 1 : 1.8 이하, 1 : 1.7 이하, 1 : 1.6 이하, 1 : 1.5 이하, 1 : 1.4 이하, 1 : 1.3 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 알루미늄 이차전지의 제조방법

[0028] 본 발명의 다른 예시적인 구현예들에서는, 주형이 되는 메소 기공 실리카의 메소 기공 내에 탄소를 도입하여, 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 제조하는 것; 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것; 및 상기 메소 기공 실리카/탄소 복합체로부터 상기 메소 기공 실리카를 제거하여, 나노 기공을 갖는 탄소 나노로드를 제조하는 것;을 포함하고, 상기 열처리는 100℃ 내지 1000℃에서 수행되는, 상기 알루미늄 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[0029] 주형이 되는 메소 기공 실리카의 메소 기공 내에 도입되는 탄소는 “탄소 전구체”를 의미한다. 상기 “탄소 전구체”란 열분해에 의해 탄소를 생성할 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 탄소 전구체의 예로는, (1) 상온에서 액체이며, 또한 열중합성의 폴리머 전구체(예를 들어, 푸르푸릴알코올, 아닐린 등); (2) 탄수화물의 수용액과

산의 혼합물(예를 들어, 수크로오스(자당), 크실로오스(목당), 글루코오스(포도당) 등의 단당류, 혹은 이당류, 다당류와, 황산, 염산, 질산, 인산 등의 산과의 혼합물); (3) 2액 경화형의 폴리머 전구체의 혼합물(예를 들어, 페놀과 포르말린 등)을 들 수 있다.

- [0030] 일 구현예에서, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것은, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 100℃ 내지 200℃에서 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 분말을 제조하고, 상기 메소 기공 실리카/탄소 분말을 500℃ 내지 1000℃에서 열처리하여, 메소 기공 실리카/탄소 복합체를 제조하는 것;을 포함한다.
- [0031] 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하는 것은, 탄소 전구체를 메소 기공 내에서 탄화시키는 단계이다. 탄소 전구체의 탄화는 탄소 전구체를 포함하는 메소 기공 실리카를 소정 온도로 가열함으로써 행한다.
- [0032] 일 구현예에서, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하는 온도는 100℃ 내지 200℃이다. 보다 구체적으로, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하는 온도는 100℃ 이상, 105℃ 이상, 110℃ 이상, 115℃ 이상, 120℃ 이상, 125℃ 이상, 130℃ 이상, 135℃ 이상, 140℃ 이상, 145℃ 이상, 150℃ 이상, 155℃ 이상, 160℃ 이상; 200℃ 이하, 195℃ 이하, 190℃ 이하, 185℃ 이하, 180℃ 이하, 175℃ 이하, 170℃ 이하, 165℃ 이하, 160℃ 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 일 구현예에서, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하는 것은, 100℃ 내지 120℃의 온도에서 1시간 내지 24시간 동안 수행한 후, 150℃ 내지 200℃의 온도에서 1시간 내지 24시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 메소 기공 실리카/탄소 혼합물을 열처리하는 것은, 100℃의 온도에서 12시간 동안 수행한 후, 160℃의 온도에서 12시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0034] 일 구현예에서, 상기 메소 기공 실리카/탄소 분말을 열처리하는 온도는 500℃ 내지 1000℃이다. 보다 구체적으로, 상기 메소 기공 실리카/탄소 분말을 열처리하는 온도는 500℃ 이상, 600℃ 이상, 700℃ 이상, 800℃ 이상, 900℃ 이상; 1000℃ 이하, 990℃ 이하, 980℃ 이하, 970℃ 이하, 960℃ 이하, 950℃ 이하, 940℃ 이하, 930℃ 이하, 920℃ 이하, 910℃ 이하, 900℃ 이하일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 탄소 나노로드의 주형이 되는 상기 메소 기공 실리카는 실리카원을 축중합시킴으로써 얻을 수 있다. 이 때, 실리카원, 계면 활성제 및 촉매를 포함하는 반응 용액 중의 계면 활성제 농도 및 실리카원의 농도를 각각 어느 특정한 범위로 한정하면, 연주 구조를 구비할 수 있고, 또한 평균 1차 입자 직경, 기공 직경, 기공 용량, 탭 밀도 등의 특정한 범위에 있는 메소 기공 실리카가 얻을 수 있다. 또한, 이러한 연주 구조를 구비한 메소 기공 실리카를 주형에 사용하면, 연주 구조를 구비한 탄소 나노로드가 얻어진다.
- [0036] 상기 “연주 구조”란 1차 입자가 연주 형태로 연결되어 있는 구조를 말한다. 연주 구조를 구성하는 1차 입자는, 그 내부에 기공을 갖고 있다. 1차 입자 내의 기공은, 주형에 사용한 메소 기공 실리카의 세공벽을 제거한 후에 남은 공동이다.
- [0037] 구현예에서, 상기 실리카원의 예로는, (a) 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 테트라에틸렌글리콜시실란 등의 테트라알콕시실란류; (b) 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란 등의 트리알콕시실란류를 들 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 메소 기공 실리카는 SBA-15이다.
- [0038] 상기 탄소 나노로드의 주형이 되는 상기 메소 기공 실리카에 대하여, 환경 처리를 수행할 수 있다. “환경 처리”란 1차 입자 내의 메소 기공의 직경을 확대시키는 처리를 의미한다. 환경 처리는 구체적으로는, 합성된 전구체 입자(계면 활성제 미제거의 것)를 환경제를 포함하는 용액 중에서 수열 처리함으로써 행한다. 이 처리에 의해 전구체 입자의 세공 직경을 확대시킬 수 있다. 환경제의 예로는, (a) 리메틸벤젠, 트리에틸벤젠, 벤젠, 시클로헥산, 트라이소프로필벤젠, 나프탈렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸 등의 탄화수소; (b) 염산, 황산, 질산 등의 산을 들 수 있다.
- [0039] 이하, 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] {실시예}

[0041] <제조예 1> 실시예에 따른 탄소 나노로드의 제조

[0042] 1. 주형이 되는 메소 기공 실리카의 제조

[0043] Pluronic P123(4g, Sigma-Aldrich)을 35℃에서 HCl(25g, Daejung Co.) 및 증류수(130g)의 혼합물에 용해시켰다. 이어서, 테트라에틸 오르토실리케이트(8.5g, Alfa Aesar)를 상기 혼합물에 용해시키고 24시간 동안 교반하였다. 상기 용액을 100℃에서 24시간 동안 대류 오븐에 두었다. 상기 용액을 진공여과한 후, 세척되지 않은 생성물은 5 ℃/min의 승온 속도로 550℃에서 공기 하 관로에서 소성하고, 생성물을 목표 온도에서 6시간 동안 유지했다. 이로써, 최종 제품인 SBA-15를 얻었다.

[0044] 2. 메소 기공 실리카/탄소 복합체의 제조

[0045] 제조된 SBA-15(1g)를 자당(1.25g, Sigma-Aldrich) 및 황산(0.09g, Duksan)과 함께 증류수(5g)에 녹였다. 이어서 상기 혼합물을 100℃에서 12시간 동안 대류 오븐에서 숙성시킨 다음, 160℃에서 12시간 동안 숙성시켰다. 상기 혼합물에 자당(0.8g), 황산(0.09g) 및 증류수(5g)를 첨가한 후, 동일한 열처리(100℃에서 12시간, 160℃에서 12시간)를 연속적으로 수행하였다. 생성된 분말을 질소 하에서 100 mL/min의 유속으로 900℃로 가열했다. 5 ℃/min의 승온 속도를 적용하고, 샘플을 2시간 동안 목표 온도에서 유지했다.

[0046] 3. 주형이 되는 메소 기공 실리카를 제거

[0047] 상온으로 냉각한 후, 생성물을 5중량% 불산(Duksan)에 12시간 동안 상온에서 침지하여, SBA-15 템플릿을 제거하였다. 마지막으로 증류수와 에탄올로 여러 번 세척한 후 나노다공성 탄소(nanoporous carbon, NPC)를 얻었다.

[0048] <참고예 1> 비교예에 따른 전극 재료의 준비

[0049] 기공 구조의 분명한 차이 때문에 전극의 전기화학적 성능을 비교할 수 있는 카본블랙(carbon black, CB, Super P[®])을 대조군 샘플로 사용했다. 또한, 탄소 기반 전극 재료의 효과를 확인하기 위하여, 무탄소 2D 스테인리스강(stainless steel, SS)을 대조군 샘플로 사용했다.

[0050] <참고예 2> 비교예에 따른 전극 재료의 준비

[0051] 기공 크기의 분명한 차이 때문에 전극의 전기화학적 성능을 비교할 수 있는 NPC-2.5 전극을 준비하였다. 이는 ~2,315 m²/g의 훨씬 더 넓은 비표면적, ~2.5 nm의 기공 폭 및 복잡한 기공 기하학을 갖는 NPC 전극 재료이다.

[0052] <참고예 3> 비교예에 따른 전극 재료의 준비

[0053] 조성의 차이 때문에 전기화학적 성능을 비교할 수 있는 NPC-1600 전극을 준비하였다. 이는 1600℃에서 제조된 NPC 전극 재료이다.

[0054] <실험예 1> 나노다공성 탄소의 구조 분석

[0055] 1. 평가 방법

[0056] 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan) 및 전계방출형 투과전자현미경(FE-TEM, JEM2100F, JEOL, Japan)을 사용하여 나노다공성 탄소(nanoporous carbon, NPC)를 관측하였다. 그 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 NPC의 FE-SEM 이미지이다. 한편, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 NPC의 FE-TEM 이미지이다. 비교를 위하여 CB를 준비하였다. 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다. 도 3은 CB의 FE-SEM 이미지이다. 한편, 도 4는 CB의 FE-TEM 이미지이다.

[0057] 2. 평가 결과

[0058] 도 1로부터, NPC의 길이는 수 마이크로미터이고, 직경이 100 nm 내지 200 nm인 막대 모양의 형태를 갖는 것을 확인할 수 있다. 도 2로부터, 상기 막대 모양의 NPC는 균일한 크기를 가진 잘 정렬된 나노 기공으로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0059] <실험예 2> 나노다공성 탄소의 다공성 분석

[0060] 1. 평가 방법

[0061] 다공성 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로부터 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선으로부터, NPC의 다공성 및 표면 특성을 분석하였다. 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극

재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다. 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 기공 크기 분포 그래프이다. 비교를 위하여 CB를 준비하였다. 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7은 CB의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다. 한편, 도 8은 CB의 기공 크기 분포 그래프이다.

2. 평가 결과

도 5로부터, NPC의 경우 IUPAC의 Type-IV에 해당하는 메조 기공 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 도 6으로부터, NPC의 경우 약 ~ 4 nm를 중심으로 매우 좁은 기공 크기 분포로, 잘 발달된 기공을 갖는 것을 확인할 수 있다. NPC의 비표면적은 $\sim 1,075$ m²/g이었으며, 공극 부피는 ~ 1.19 cm³/g인 것으로 나타났다. 이로부터, 알루미늄의 높은 체적 용량($\sim 8,040$ mAh/cm³)을 고려할 때, 1 mg의 NPC가 1 cm⁻² 상에 로드될 때 약 9.6 mAh의 절대 용량이 나노 기공에 저장될 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 이는 NPC가 나노 기공에 알루미늄 금속을 수용함으로써 전극에 충분한 전하를 전달할 수 있음을 나타낸다.

한편, CB의 비표면적은 ~ 53 m²/g이었으며, 공극 부피는 ~ 0.079 cm³/g인 거대 다공성 구조를 가지는 것으로 나타났다. 이는 각각 NPC의 1/20 및 1/17에 해당한다.

<실험예 3> 나노다공성 탄소의 미세 구조 분석

1. 평가 방법

XRD(Rigaku D/MAX 2500, Rigaku, Japan) 및 라만 분광법(514.5 nm, 2.41 eV 및 16 mW)을 사용하여, NPC의 미세 구조를 분석했다. 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다. 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 XRD 패턴 그래프이다. 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 라만 스펙트럼 그래프이다. 비교를 위하여 CB를 준비하였다. 그 결과를 도 11 및 도 12에 나타내었다. 도 11은 CB의 XRD 패턴 그래프이다. 한편, 도 12는 CB의 라만 스펙트럼 그래프이다.

2. 평가 결과

도 9로부터, XRD 패턴에서 각각 22.5° 및 43.4° 에서 매우 넓은 유사 흑연 (002) 및 (100) 피크가 관찰되었으며, 이로부터 NPC가 불량한 흑연 정렬을 가지는 것을 알 수 있다.

도 10으로부터, 라만 스펙트럼은 $\sim 2,820$ cm⁻¹에서 매우 넓은 2D 밴드를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 흑연 구조가 제대로 정렬되지 않은 것을 알 수 있다. 육각형 탄소 구조의 무질서한 A_{1g} 호흡 모드(D 밴드) 및 E_{2g} 진동 모드(G 밴드)로부터 유래한 고유 탄소의 두 밴드는 유사한 강도를 나타내어, 탄소 구조에 수많은 위상 결함이 있음을 나타낸다. 디콘볼루션된 D-대-G 밴드 강도 비율(I_D/I_G)을 사용하여, 용합된 D 및 G 밴드의 상세한 탄소 밴드를 비교했다. NPC의 I_D/I_G 값은 ~ 1.8 로, NPC에서 탄소 구조가 잘 정렬되지 않은 것을 알 수 있다.

<실험예 4> 나노다공성 탄소의 화학적 구조 분석

1. 평가 방법

XPS(PHI 5700 ESCA, Chanhassen, USA)를 사용하여, NPC의 화학적 구조를 분석했다. 그 결과를 도 13 및 도 14에 나타내었다. 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다. 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 재료의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다. 비교를 위하여 CB를 준비하였다. 그 결과를 도 15 및 도 16에 나타내었다. 도 15는 CB의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다. 한편, 도 16은 CB의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.

2. 평가 결과

도 13으로부터, 디콘볼루션된 XPS C 1s 프로파일에서 sp²-혼성화된 탄소-탄소 결합의 피크는 이중 결합이 NPC의 주요 화학 구조임을 나타낸다. 탄소-탄소 단일 결합에 해당하는 sp³-혼성화된 탄소의 강한 피크도 관찰되었으며, 이는 결합 탄소 구조의 존재를 나타내는 라만 스펙트럼 데이터와 일치한다. 두 개의 구별되는 산소 작용기, 즉 탄소-산소 단일 결합 및 이중 결합 구성이 보다 높은 결합 에너지 영역에서도 관찰되었다.

도 14로부터, O 1s XPS 프로파일은 보다 구체적인 산소-탄소 결합 구성을 보여, 에테르/수산화물, 카르보닐 및 카르복실산 기의 존재를 확인하고, 상대 강도는 카르보닐 기가 주요 산소 작용기임을 나타낸다. NPC의 O/C 비율

은 ~0.04였다. 이로부터 NPC는 낮은 산소 함량에도 불구하고, 극성 전해질과 상호작용하기에 충분한 극성이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0077] **<제조예 2> 실시예에 따른 코인 셀의 제조**

[0078] 이하의 전기화학적 실험을 수행하기 위하여, 2032형 코인 셀 및 자동 배터리 사이클러(WBCS3000, Wonatech, Korea)를 준비하였다. 알루미늄 함유 NPC 샘플의 공기 노출을 최소화하기 위해 NPC 입자가 탑재된 TEM 그리드로 2032형 코인 셀을 조립했다. 상기 코인 셀은 중앙에 구멍(직경 1/2인치)이 있는 Kapton 폴리이미드 테이프로 밀봉되었다. 도 17 및 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 구성을 나타내는 개략도이다.

[0079] 작업 전극은 NPC 또는 CB 90 중량%를 사용하여 슬러리법으로 제조하였다. 이 방법은 N-메틸-2-피롤리돈 용액에 10중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, Sigma-Aldrich, USA) 바인더를 혼합하는 것을 포함하였다. 이어서, 바 코팅을 사용하여 용액을 SS 호일(0.025mm, Alfa aesar, USA)에 균일하게 코팅했다. 전극(직경 1/2 인치)을 펀칭하고, 각 전극에 대해 활성 물질 로딩 밀도를 $\sim 1 \text{ mg/cm}^2$ 로 제어했다. 상기 코인 셀은 아르곤 가스로 채워진 글로브박스에서 조립되었다. NPC, CB 또는 SS는 작업 전극으로 사용되었으며, 알루미늄(Sigma-Aldrich, USA)은 기준 전극 및 상대 전극으로 사용되었다. 분리막으로서 Glass Microfiber Filter(GF/F, Whatman, US)를 사용하였다. 대칭 셀은 2 mAh/cm^2 에서 하프셀 구성으로 전기화학적으로 사전 증착된 알루미늄을 포함하는 2개의 동일한 NPC로 조립되었다.

[0080] **<실험예 5> 나노다공성 탄소의 전기화학적 성능 분석 1**

[0081] **1. 평가 방법**

[0082] 제조예 2에서 제조된 코인 셀에 대하여, 차단 용량 1 mAh/g^1 로, AlCl_3 및 에틸메틸이미다졸륨 알루미늄클로라이드(EMImAlCl₄; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium aluminiumchloride)의 전해질 혼합물(1 : 1.3 몰비)에서 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 19에 나타내었다. 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 정전류 증착 프로파일 그래프이다.

[0083] 한편, 제조예 2에서 제조된 코인 셀에 대하여, 1 mV/s 의 스캔 속도에서, $0.01 \sim 0.7 \text{ V}$ 의 전압 창(vs. Al^{3+}/Al)에 대한, NPC, CB 및 SS 전극의 순환 전압전류 분석을 수행하였다. 그 결과를 도 20에 나타내었다. 도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 순환 전압전류도 그래프이다.

[0084] **2. 평가 결과**

[0085] 도 19에서, 전극 상에서 알루미늄의 정전류 증착에 대한 프로파일은 $\sim 50 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ 에서 핵 생성 과전위(η_n)에 의해 유도되는 과도 전압을 나타낸다. 이러한 결과는 이온으로부터 금속상을 형성하기 위한 활성화 에너지와 밀접한 관련이 있다. NPC, CB 및 SS 전극의 핵 생성 과전위(η_n) 값은 각각 ~ 7.1 , ~ 24.4 및 $\sim 73.6 \text{ mV}$ 였으며, 여기서 NPC 전극은 가장 낮은 핵 생성 과전위(η_n) 값을 가지며, 이는 NPC 전극이 알루미늄의 핵 생성을 가장 효과적으로 촉매한다는 것을 나타낸다. 한편, NPC 전극의 전기화학적 과전위(η_e)는 CB 및 SS 전극보다 훨씬 낮았다. 초기 전기화학적 과전위(η_e)는 주로 음 분극에서 비롯되며, 전기화학적 과전위(η_e) 값이 낮을수록 유효 전류 밀도가 낮음을 나타낸다.

[0086] 도 20으로부터, NPC 전극이 가장 높은 커패시턴스 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 NPC 전극이 CB 및 SS 전극보다 훨씬 더 높은 전기화학적 활성 표면적을 가지고 있음을 나타낸다.

[0087] **<실험예 6> 나노다공성 탄소의 전기화학적 성능 분석 2**

[0088] **1. 평가 방법**

[0089] 제조예 2에서 제조된 코인 셀에 대하여, 0.5 내지 3.0 mA/cm^2 의 면적 전류 밀도에서 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 21 내지 도 23에 나타내었다. 도 21 내지 도 23은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.

[0090] **2. 평가 결과**

[0091] 도 21 내지 도 23으로부터, 서로 다른 면적 전류 밀도에서 전기화학적 과전위(η_e) 값에서 큰 차이를 내는 것을 확인할 수 있다. CB 전극 및 SS 전극에서 알루미늄 환원을 위한 전압은 충전 상태(state of charge, SOC)에 따라 점차적으로 감소하는 반면, SS 전극은 충전 상태의 끝에서 큰 전압 강하를 나타내었고, 이는 면적 전류 밀도가 증가할수록 더 빠르게 발생하였다. 이 극적인 전압 강하는 농도 분극으로 인한 것이다.

[0092] **<실험예 7> 나노다공성 탄소의 전기화학적 성능 분석 3**

[0093] **1. 평가 방법**

[0094] 제조예 2에서 제조된 코인 셀에 대하여, 서로 다른 충전 상태(state of charge, SOC)에서 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 24에 나타내었다. 도 24는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 전기화학적 과전위를 나타낸 그래프이다.

[0095] **2. 평가 결과**

[0096] “활성화 + 옴 과전위” 및 “농도 과전위”에 대한 전기화학적 과전위(η_e) 값을 나타내는 도 24로부터, NPC 전극이 서로 다른 다른 전류 밀도 및 충전 상태(state of charge, SOC)에서 부족한 농도 분극으로 보다 낮은 전기화학적 과전위(η_e) 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 NPC 전극의 우수성을 나타낸다.

[0097] **<실험예 8> NPC-2.5 전극의 특성 분석**

[0098] **1. 평가 방법**

[0099] 참고예 2에서 준비된 NPC-2.5 전극에 대하여, 다공성 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로부터 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선으로부터, 다공성 및 표면 특성을 분석하였다. 그 결과를 도 25 및 도 26에 나타내었다. 도 25는 NPC-2.5 전극 재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다. 도 26은 NPC-2.5 전극 재료의 기공 크기 분포 그래프이다.

[0100] 한편, NPC-2.5 전극에 대하여, 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 27 및 도 28에 나타내었다. 도 27은 NPC-2.5 전극 재료의 정전류 증착 프로파일 그래프이다. 도 28은 NPC-2.5 전극 재료의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.

[0101] **2. 평가 결과**

[0102] 도 25 및 도 26으로부터, NPC-2.5 전극의 비표면적은 $\sim 2,315 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 기공 폭은 $\sim 2.5 \text{ nm}$ 인 것으로 나타났다. 도 27로부터, NPC-2.5 전극의 핵 생성 과전위(η_n) 값은 NPC 전극의 핵 생성 과전위(η_n) 값($\sim 7.1 \text{ mV}$)의 두 배 이상인 $\sim 17.4 \text{ mV}$ 로 나타났다. 도 28로부터, NPC-2.5 전극은 알루미늄 금속 증착-탈착 과정에서 더 높은 전기화학적 과전위(η_e) 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 NPC 전극의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해서는 비표면적보다 기공 크기 및 기하학적 구조가 핵심임을 나타낸다.

[0103] **<실험예 9> NPC-1600 전극의 특성 분석**

[0104] **1. 평가 방법**

[0105] 참고예 3에서 준비된 NPC-1600 전극에 대하여, 다공성 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로부터 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선으로부터, 다공성 및 표면 특성을 분석하였다. 그 결과를 도 29에 나타내었다. 도 29는 NPC-1600 전극 재료의 질소 흡착 및 탈착 등온선 그래프이다.

[0106] 한편, NPC-1600 전극에 대하여, 라만 분광법(514.5 nm , 2.41 eV 및 16 mW)을 사용하여 미세 구조를 분석했다. 그 결과를 도 30에 나타내었다. 도 30은 NPC-1600 전극 재료의 라만 스펙트럼 그래프이다.

[0107] XPS(PHI 5700 ESCA, Chanhassen, USA)를 사용하여, NPC-1600 전극의 화학적 구조를 분석했다. 그 결과를 도 31 및 도 32에 나타내었다. 도 31은 NPC-1600 전극 재료의 C 1s XPS 스펙트럼 그래프이다. 도 32는 NPC-1600 전극 재료의 O 1s XPS 스펙트럼 그래프이다.

[0108] 한편, NPC-1600 전극에 대하여, 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 33 및 도 34에 나타내었다. 도 33은 NPC-1600 전극 재료의 정전류 증착 프로파일 그래프이다. 도 34는 NPC-1600 전극 재료의 정전류 증착-탈착 프로파일 그래프이다.

[0109] 2. 평가 결과

[0110] 도 29 내지 도 32로부터, NPC-1600 전극에 비하여 NPC 전극의 탄소 미세 구조가 더 발달된 것을 확인할 수 있다. 도 33으로부터, NPC-1600 전극의 표면 산소 함량은 열처리로 0.01의 O/C 비율로 감소한 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 33 및 도 34로부터, NPC-1600 전극의 더 발달된 흑연 구조가 전기화학적 성능에 역효과를 내는 것을 확인할 수 있다. 이는 이온성 액체 기반 전해질의 습윤성 감소로 인한 것으로서, 이는 유효 표면적을 감소시켜 핵 생성 과전위(η_n) 및 전기화학적 과전위(η_e) 값을 증가시킬 수 있다.

[0111] <실험예 10> 나노다공성 탄소의 금속 증착 양상 분석

[0112] 1. 평가 방법

[0113] 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4300, Hitachi, Japan)을 사용하여, 1.0 mA/cm^2 에서 1.0 mAh/cm^2 의 알루미늄 금속을 증착한 전극을 관측하였다. 그 결과를 도 35에 나타내었다. 도 35는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 FE-SEM 이미지이다.

[0114] 2. 평가 결과

[0115] 도 35로부터, SS 전극(도 35의 a 및 b)에서 금속의 수지상 성장이 확인되었으며, 이는 NPC 전극(도 35의 c) 및 전극 CB (도 35의 d)의 것과 분명히 구별된다. 알루미늄 음이온 전하 캐리어의 부족은 금속의 수지상 성장을 동반하는 확산 제어 반응을 유발할 수 있다. 알루미늄 전하 캐리어의 자발적인 공급은 농도 분극을 감소시키고, 따라서 금속의 수지상 성장 없이 알루미늄을 균일하게 증착하는 열쇠가 될 수 있다.

[0116] <실험예 11> 나노다공성 탄소의 분자 역학 분석 1

[0117] 전극에서의 반응 메커니즘에 의하면, (i) 전자 전달에 의해 Al_2Cl_7^- 음이온이 전극 표면에 Al 원자를 방출하고, 나머지 AlCl_4^- 및 3Cl^- 음이온이 주변으로 방출되는 ‘알루미늄 환원 과정’, 및 (ii) 방출된 3개의 Cl^- 음이온이 3개의 인접한 Al_2Cl_7^- 음이온과 착물을 형성한 다음 6개의 AlCl_4^- 음이온으로 전환되는 ‘음이온 전환 과정’을 수반한다.

[0118] 이때, 첫 번째 단계에서 전하 밀도가 높은 과량의 염소 음이온이 생성되어, 전하 중성을 강하게 교란시킨다. 이는 반응 환경에서 급격한 열역학적 불안정을 유도하여, 핵 생성 과전위(η_n)의 주요 원인이 될 수 있다. 따라서, Al 핵형성의 전체 반응성은 쿨롱 반발을 최소화하기 위해 음이온의 평균 전하 밀도를 낮춤으로써, 이러한 과잉 염소 음이온이 AlCl_4^- 를 형성하는 속도에 따라 결정될 수 있다. 따라서, 이러한 일련의 반응들은 바람직하게는 음이온성 종 간의 충돌 빈도가 높은 조건 하에서 진행된다.

[0119] 1. 평가 방법

[0120] 잘 정렬된 NPC 재료의 구조적 특징이 음이온성 종 간의 충돌 빈도를 증가시켜 전기화학적 성능을 향상시키는지 여부를 확인하기 위해, 전극 표면 구조에 따른 이온성 액체 분자의 동적 거동을 분자 역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션을 사용하여 분석했다.

[0121] 도 36 및 도 37은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면을 나타내는 개략도이다. 도 36 및 도 37은 각각 에틸 메틸이미다졸륨 헵타클로로알루미늄염($\text{EMImAl}_2\text{Cl}_7$; 1-Ethyl-3-Methylimidazolium heptachloroaluminate) 전해질 및 플랫폼(flat), 트렌치(trench), 웰(well) 유형 흑연 전극 표면의 개략도와 실제 나노맵 커패시터 모델을 나타낸다.

[0122] 세 가지 유형의 전극 표면 상의 이온성 액체 분자의 동적 거동을 충전 조건에 따라 분석했다. 그 결과를 도 38에 나타내었다. 도 38은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 이온 종의 수 밀도 분포 그래프이다.

[0123] 2. 평가 결과

[0124] 전극 표면의 법선 방향에 따른 이온성 액체 분자의 수 밀도 분포를 나타내는 도 38로부터, 충전되지 않은 상태에서, 양이온 및 음이온이 고르게 분포되어 각 유형의 표면 상에서 전기 이중층(electrical double-layer, EDL) 영역의 전하 균형을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 음으로 대전된 조건 하에서, 전극 표면에 인접한 양이온 밀도는 증가하는 반면, 음이온 밀도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 이온 성분만으로 구성된 전

기 이중층의 구조적 특성으로 인해, 여전히 음이온 농도는 음극 표면 근처에 존재하여 AI 환원을 용이하게 한다.

[0125] <실험예 12> 나노다공성 탄소의 분자 역학 분석 2

[0126] 1. 평가 방법

[0127] 각 표면 상에서 음이온의 충돌 거동의 차이를 결정하기 위해, 평균 제곱 변위의 계산을 통해 음이온 종의 확산 계수를 분석했다. 충돌 빈도는 확산 계수에 반비례하므로, 확산 계수가 낮을수록 충돌 확률이 높아진다. 그 결과를 도 39에 나타내었다. 도 39는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 확산 계수 그래프이다. 한편, 양이온 종의 확산 계수에 관한 결과를 도 40에 나타내었다. 도 40은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 표면의 확산 계수 그래프이다.

[0128] 2. 평가 결과

[0129] 각 전극의 바닥면으로부터 5 nm 이내의 표면 전하 밀도(surface charge density)에 따른 음이온 종의 확산 계수를 나타내는 도 39로부터, 충전되지 않은 상태에서, 플랫(flat) 유형 전극 표면에서 음이온 확산도는 $2.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인 반면, 트렌치(trench) 및 웰(well) 유형 전극 표면의 음이온 확산 계수는 플랫(flat) 유형 전극 표면에 비해 각각 37% 및 66% 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한, 확산 계수는 기하학적 구조의 차수가 증가함에 따라 거의 선형으로 감소하며, 이는 트렌치(trench) 유형 전극 표면에 대한 1차원 구속 조건 및 웰(well) 유형 전극 표면에 대한 2차원 구속 조건에서 관찰된다. 나노 규모의 기하학적 구속 내에서 이러한 억제된 확산 거동은, 음이온 종 간의 충돌을 촉진하여, 클로로알루미늄에이트 음이온 착물의 빠른 화학적 평형을 가능하게 한다. 이러한 경향은 양이온 종의 확산 계수를 나타내는 도 40에서도 관찰된다. 이로부터, 이온 성분의 역학이 전극 표면 상에 분포된 전하에 의해 쉽게 교란되지 않으며, 인접한 음이온으로부터의 AI 핵 생성은 제한된 나노 기공에서 발생하며, 이는 음이온 충돌을 촉진하여 핵 생성 과전위(η_n)값을 낮추고 더 낮은 농도 분극으로 속도 특성(rate capability)을 증가시키는 것을 알 수 있다.

[0130] <실험예 13> 하프 셀의 전기화학적 성능 분석

[0131] 1. 평가 방법

[0132] 제조예 2에서 제조된 하프 셀에 대하여, 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과를 도 41 내지 도 44에 나타내었다. 도 41은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE) 그래프이다. 도 42는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 그래프이다. 도 43은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 사이클링 성능 그래프이다. 도 44는 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 정전류 충전-방전 프로파일 그래프이다.

[0133] 2. 평가 결과

[0134] 도 41로부터, 나노 구속 효과로 인해 NPC 전극은 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 면적 전류 밀도에서 ~99.6%의 가장 높은 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE)을 보였고, 다른 전극과 비교하여 NPC 전극의 쿨롱 효율 차이는 면적 전류 밀도가 증가함에 따라 증가한 것을 확인할 수 있다. 도 42로부터, NPC 전극의 전하 전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct})이 CB 및 SS 전극의 전하 전달 저항보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 도 43으로부터, NPC 전극은 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 면적 전류 밀도와 $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 의 차단 용량에서 1000 사이클 이상 안정적이고 장기적인 사이클링 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 동일한 사이클링 조건 하에서 각각 ~310 및 ~170 사이클 후에 급격한 순환 붕괴를 나타내는 CB 및 SS 전극들보다 우수하다. 도 44로부터, $2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 의 알루미늄 질량 로딩을 포함하여 두 개의 동일한 NPC 전극으로 조립된 대칭 셀에 대한 사이클링 데이터는, NPC 전극의 안정적인 사이클링 성능을 뒷받침한다. 초기의 낮은 전기화학적 과전위(η_e)값은 1000회 반복 사이클 동안 잘 유지되었다. 따라서, 나노 구속 효과로 인해, NPC 전극은 보다 나은 왕복 효율과 사이클링 안정성을 제공하는 것을 알 수 있다.

[0135] <참고예 4> 추출 후(ex situ) 분석

[0136] 제조예 2에서 제조된 코인 셀에 대하여, 알루미늄이 증착될 때까지 $1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 에서 전지를 방전시켰다. 방전 후, TEM 그리드를 전지로부터 추출하고 무수 아세토니트릴 용액으로 세척하였다. 이어서, 추출 후(ex situ) 분석을

수행하였다. 여기서 추출 후(*ex situ*) 분석이란 전기화학적 셀을 반복적으로 가동한 후 원하는 전위에서 중단하고 전극을 추출하여 분석하는 것을 의미한다. 분석을 위해 완전히 밀봉된 용기를 사용했다. 분석 동안, 샘플은 단지 몇 초 동안만 공기에 노출되었다.

[0137] **<실험예 14> 전극의 추출 후(*ex situ*) 구조 분석**

[0138] **1. 평가 방법**

[0139] 도 45는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 추출 후 FE-SEM 이미지 및 제한시아회절분석(selected area electron diffraction, SAED) 패턴 이미지이다. 보다 구체적으로, 도 45의 a는 1 mAh/cm²에서 알루미늄 증착 후 NPC 전극의 추출 후(*ex situ*) FE-TEM 이미지; 도 45의 c는 후속 추출 NPC 전극의 추출 후(*ex situ*) FE-TEM 이미지; 도 45의 c는 1 mAh/cm²에서 알루미늄 증착 후 NPC 전극의 추출 후(*ex situ*) SAED 패턴 이미지; 도 45의 d는 후속 추출 NPC 전극의 추출 후(*ex situ*) SAED 패턴 이미지이다.

[0140] **2. 평가 결과**

[0141] NPC 입자의 내부 영역 전체에 걸쳐 직경이 약 2 내지 3 nm인 다수의 알루미늄 나노 입자가 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다(도 45의 a). 또한, 나노 입자가 (111), (200), (220), (311) 및 (222) 평면을 갖는 알루미늄으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다(도 45의 b). 증착된 금속을 제거한 후, 알루미늄 나노 입자는 NPC 입자의 내부 영역에서 가역적으로 제거된 것을 확인할 수 있다(도 45의 c). 이 경우, 알루미늄 나노 입자가 없는 NPC의 넓은 링 패턴을 보여주었다(도 45의 d).

[0142] **<실험예 15> 전극의 추출 후(*ex situ*) 조성 분석**

[0143] 도 46은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 주사 이미지 및 에너지 분산형 X-선 분광법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 이미지이다. 도 46으로부터, 완전 방전 후 NPC의 전체 영역에 걸쳐 많은 양의 알루미늄 함유 음이온이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 제한된 나노 기공에 전하 캐리어가 집중됨에 따라, 알루미늄의 증착-탈착이 점진적으로 역전된다는 것을 나타낸다.

[0144] **<실험예 16> 전극의 추출 후(*ex situ*) 다공성 분석**

[0145] **1. 평가 방법**

[0146] 다공성 분석기(ASAP 2020, Micromeritics, USA)로부터 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선으로부터, 전극의 추출 후(*ex situ*) 다공성 및 표면 특성을 분석하였다. 설득력 있는 결과를 얻기 위해 여러 코인 셀들로부터 ~0.1g의 알루미늄 함유 NPC 입자를 수집하였으며, 알루미늄 증착된 NPC 샘플의 기공 구조는 -196℃에서 특성화되었다. 그 결과를 도 47에 나타내었다. 도 47은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 기공 크기 분포 그래프이다.

[0147] **2. 평가 결과**

[0148] 도 47로부터, 질소 등온선으로부터 얻은 추출 후(*ex situ*) 기공 크기 분포 곡선은 ~4 nm를 중심으로 하는 나노 기공의 피크 강도가 알루미늄 증착 후 상당히 감소되었음을 확인할 수 있다. 알루미늄이 탈착된 후, 나노 기공에 해당하는 피크가 더 강해져서, 제한된 나노 기공에서 알루미늄의 증착-탈착이 가역적임을 알 수 있다. 또한, 연속 50사이클 후에도 나노 다공성 구조가 잘 유지되었다. 이 결과는 증착된 알루미늄으로 나노 기공이 채워져, 가역적으로 제거되었음을 분명히 나타낸다.

[0149] **<실험예 17> 전극의 추출 후(*ex situ*) 화학적 구조 분석**

[0150] **1. 평가 방법**

[0151] XPS(PHI 5700 ESCA, Chanhassen, USA)를 사용하여, 전극의 추출 후(*ex situ*) 화학적 구조를 분석했다. 보다 구체적으로, 500회의 알루미늄 증착-탈착 사이클 후, 셀로부터 NPC를 추출하고 무수 아세트니트릴 용액으로 세척하였다. 그 결과를 도 48에 나타내었다. 도 48은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 50사이클 후 XPS 깊이 프로파일 그래프이다.

[0152] **2. 평가 결과**

[0153] 도 48로부터, 정제된 NPC 전극의 나노 다공성 구조의 내부 영역이 70 원자% 이상의 높은 탄소 함량을 가짐을 확인할 수 있다. 이러한 발견은 부반응으로부터 보호 산화물 층을 형성하지 않고 탄소 표면이 잘 유지되었음을 시사하며, 이는 NPC 전극이 장기간에 걸쳐 우수한 사이클링 안정성을 나타냄을 입증한다.

[0154] <실험예 18> 전극의 추출 후(*ex situ*) 미세 구조 분석

[0155] 1. 평가 방법

[0156] XRD(Rigaku D/MAX 2500, Rigaku, Japan) 및 라만 분광법(514.5 nm, 2.41 eV 및 16 mW)을 사용하여, 전극의 추출 후(*ex situ*) 화학적 구조를 분석했다. 그 결과를 도 49 및 도 50에 나타내었다. 도 49는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 XRD 패턴 그래프이다. 도 50은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 라만 스펙트럼 그래프이다.

[0157] 2. 평가 결과

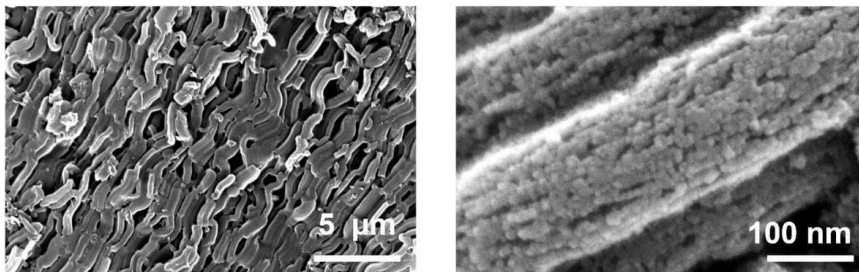
[0158] 도 49로부터, 알루미늄 증착에 이은 탈착 후(*ex situ*) XRD 패턴에서, Al(111) 및 Al(200) 피크는 각각 약 38.5° 및 44.7° 에서 나타났으며, 흑연(002) 피크는 넓은 것으로 나타났으며, 여기서, 증착된 알루미늄 금속의 크기는 셰러(Scherrer) 방정식을 통해 ~3.8 nm로 계산되었다. 계산된 금속 크기는 NPC 전극의 기공 크기와 유사하며, 이는 도 45의 추출 후(*ex situ*) FE-TEM 이미지 및 도 47의 추출 후(*ex situ*) 기공 크기 분포 그래프의 결과와 부합된다.

[0159] 도 50으로부터, 알루미늄 피크는 가역적으로 제거된 반면, 흑연(002) 피크는 알루미늄 탈착 후 잘 유지된 것을 확인할 수 있으며, 이는 알루미늄 증착-탈착 사이클 동안 NPC 전극의 탄소 구조가 약간의 영향을 받았음을 의미한다. 또한, 추출 후(*ex situ*) 라만 스펙트럼은 NPC 전극의 탄소 미세 구조가 알루미늄 금속 증착-탈착 과정에서 변하지 않았음을 나타낸다.

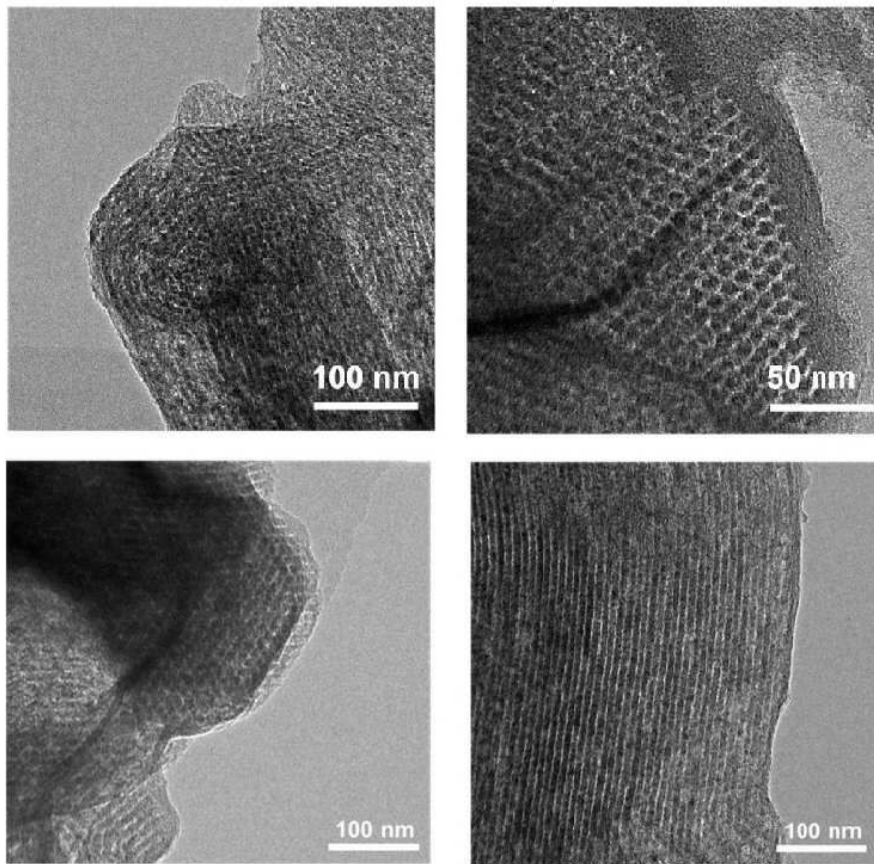
[0160] 이상에서 본 발명의 예시적인 구현예가 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 청구범위에는 본 발명의 요지에 속하는 한 이러한 수정이나 변형이 포함될 것이다.

도면

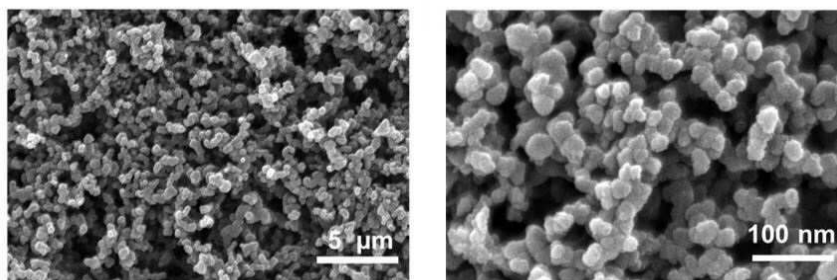
도면1



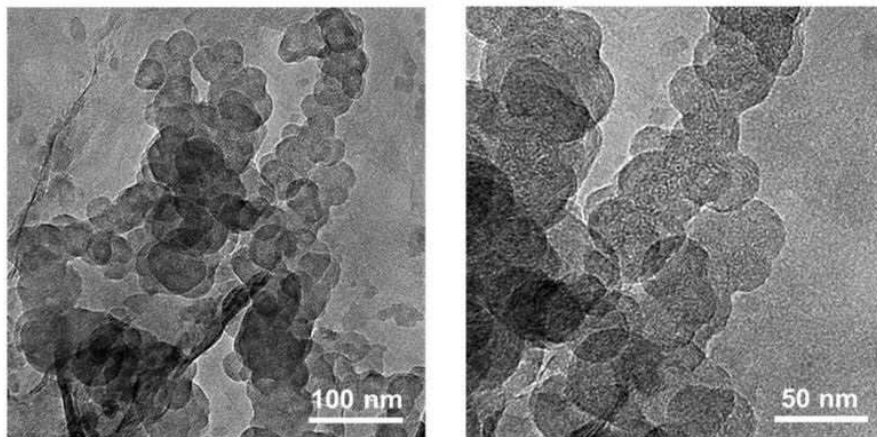
도면2



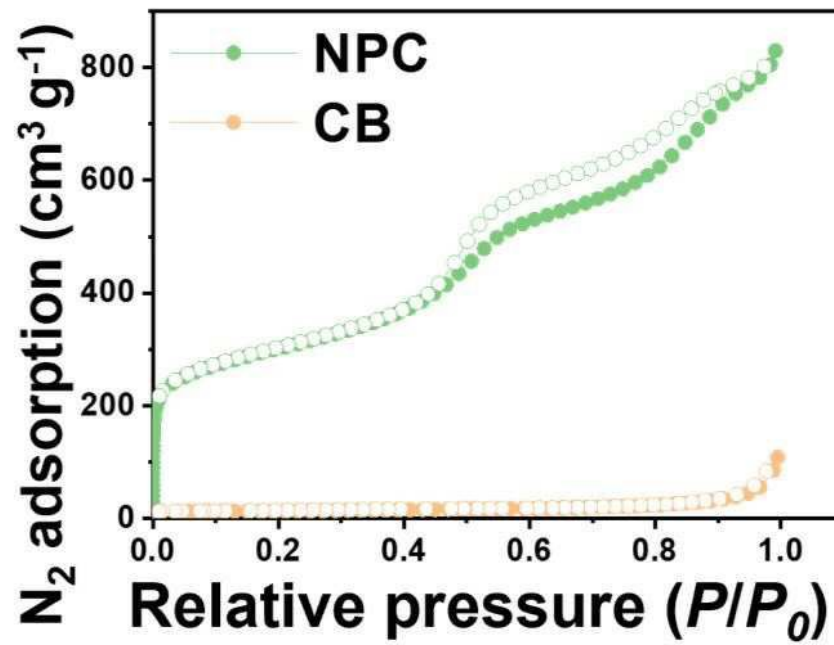
도면3



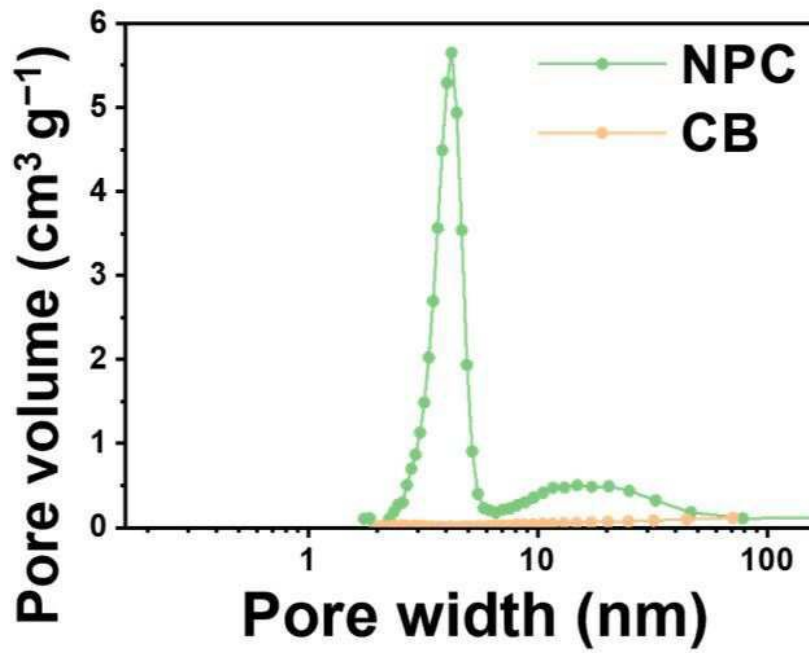
도면4



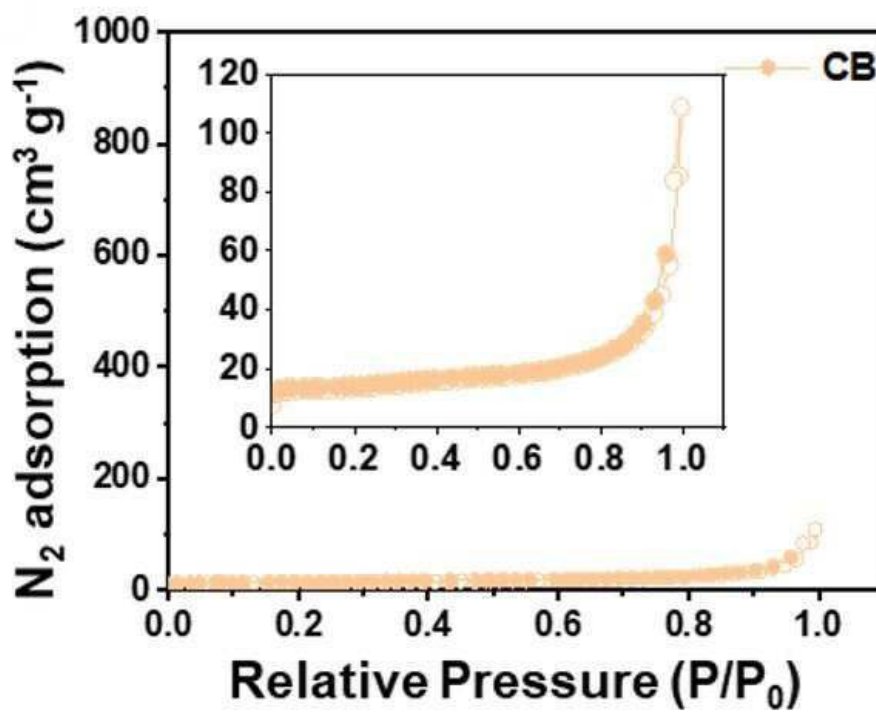
도면5



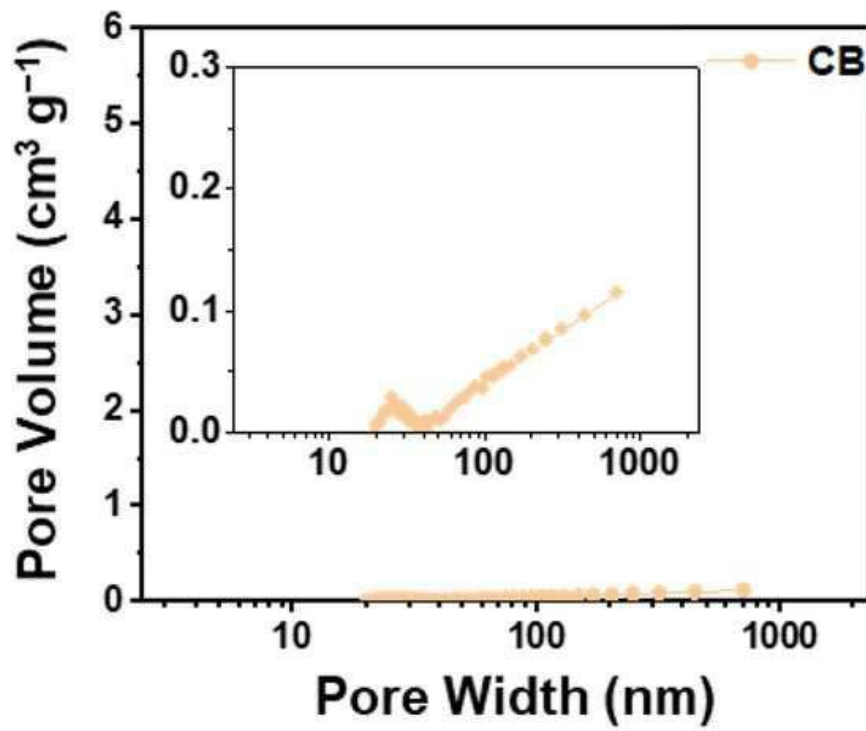
도면6



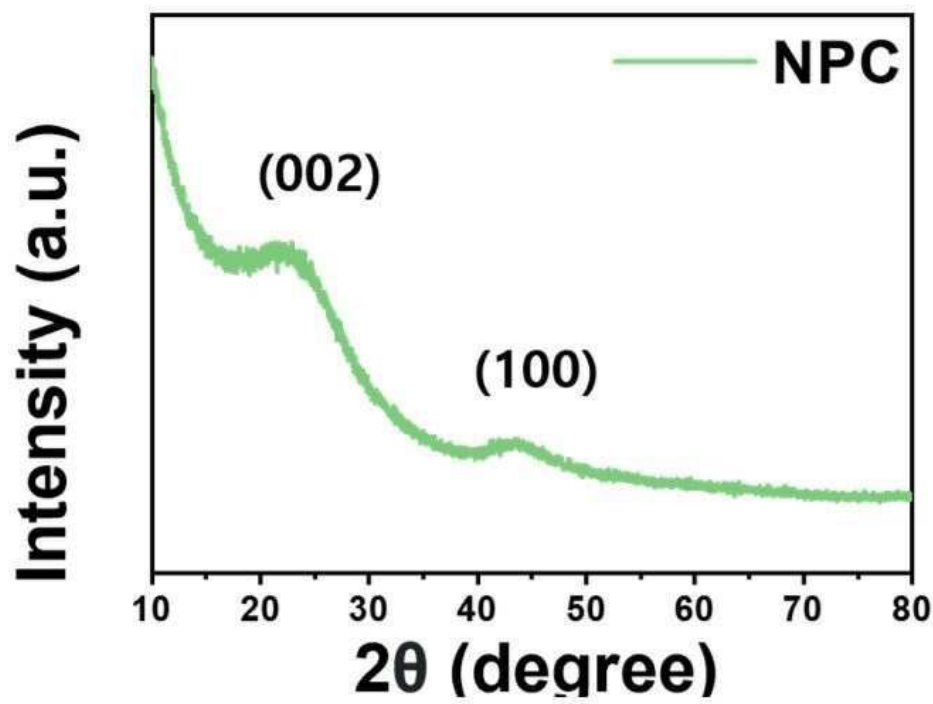
도면7



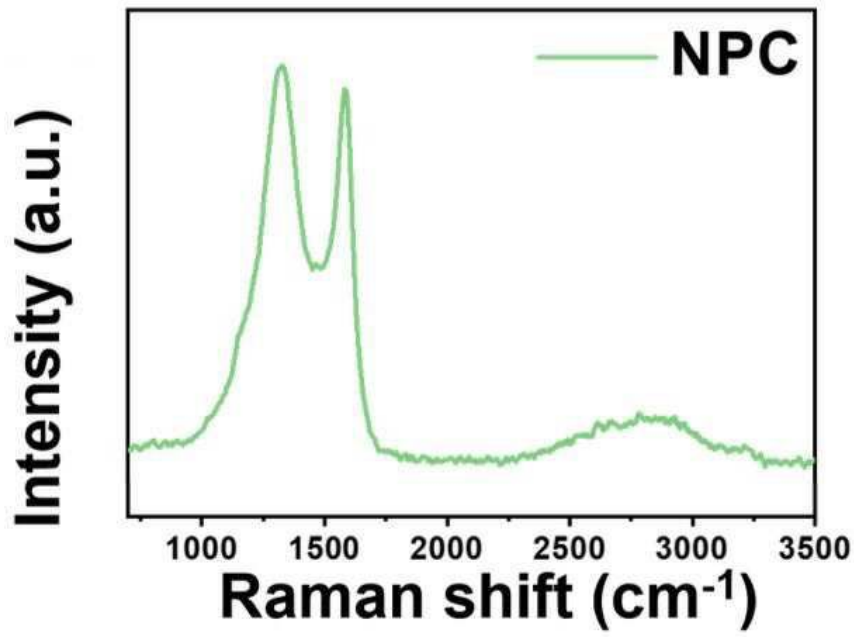
도면8



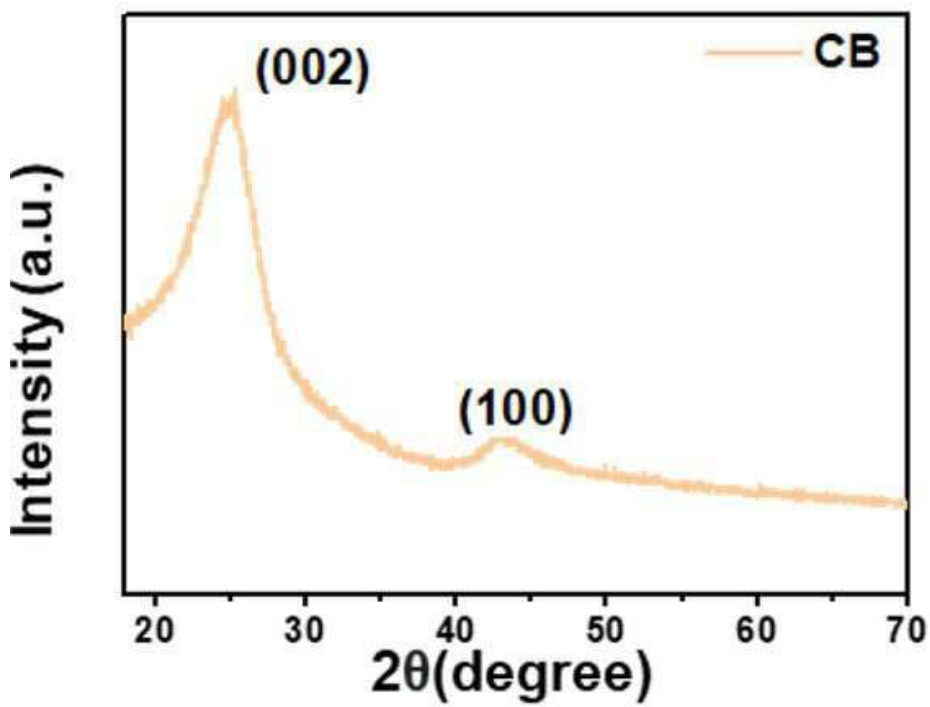
도면9



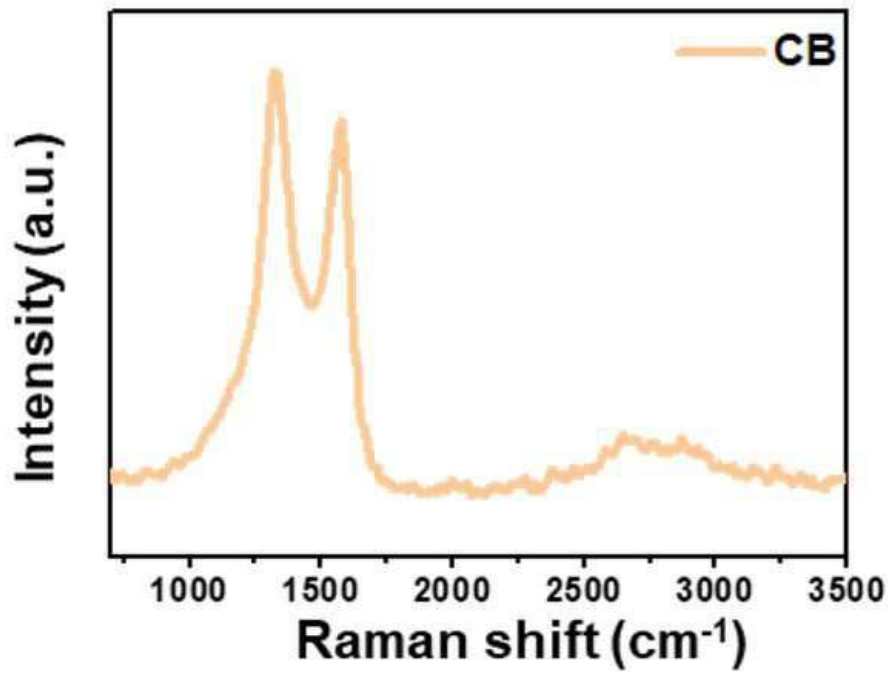
도면10



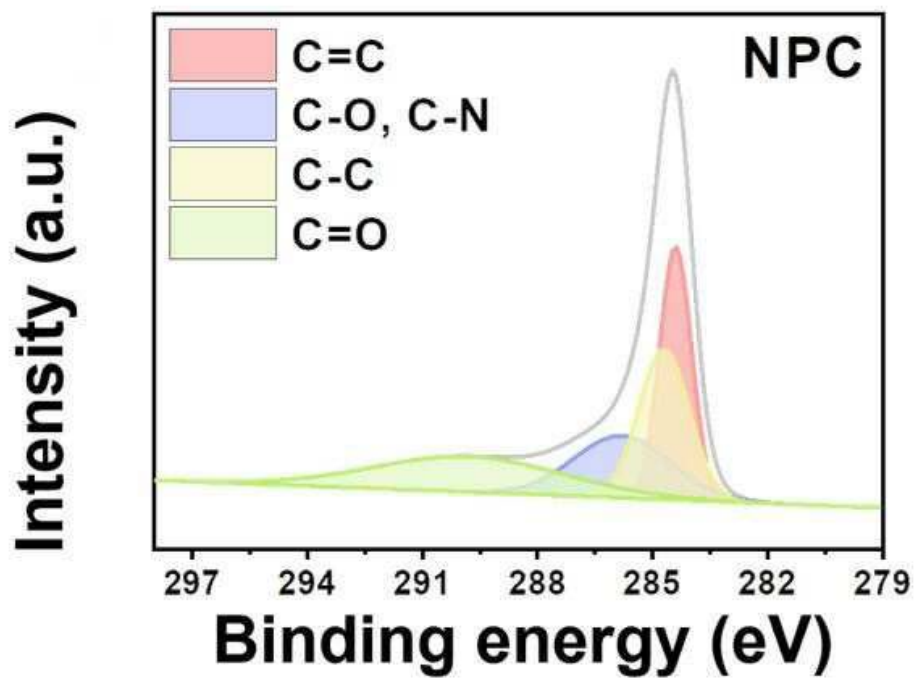
도면11



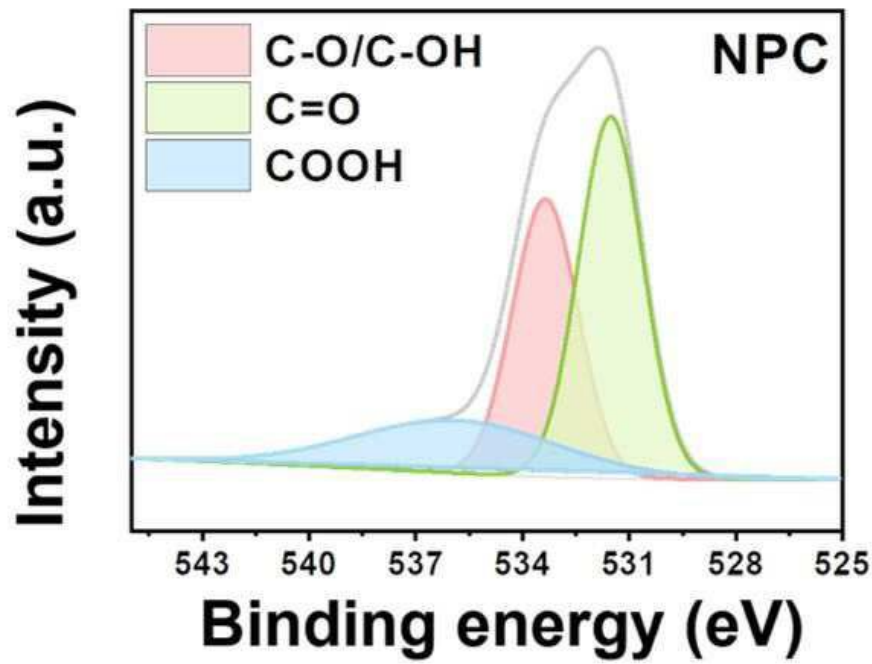
도면12



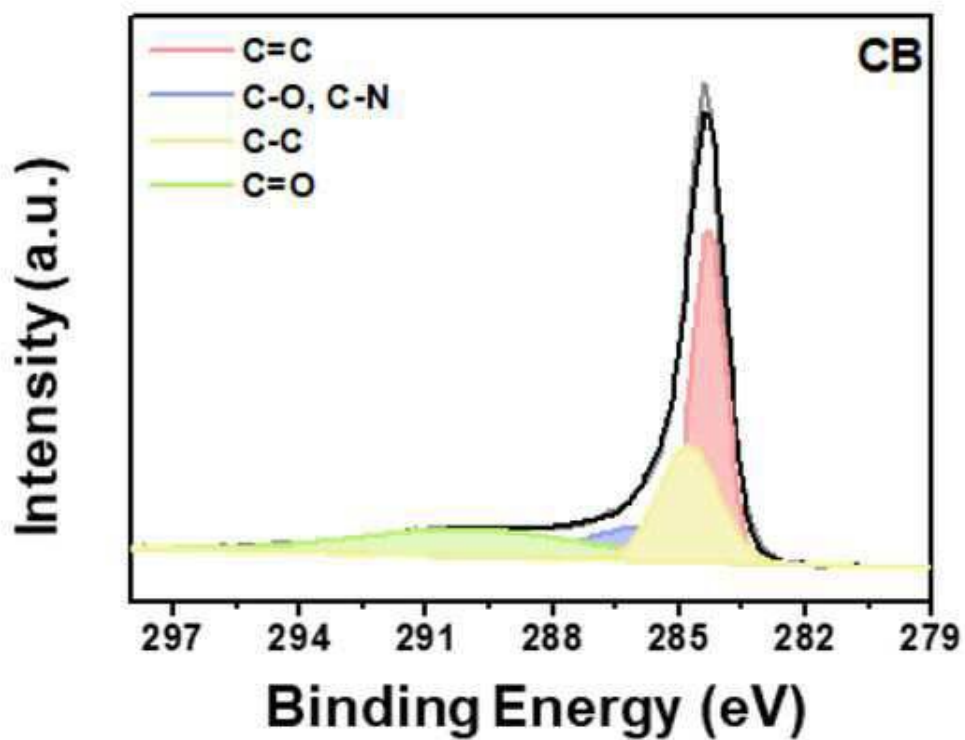
도면13



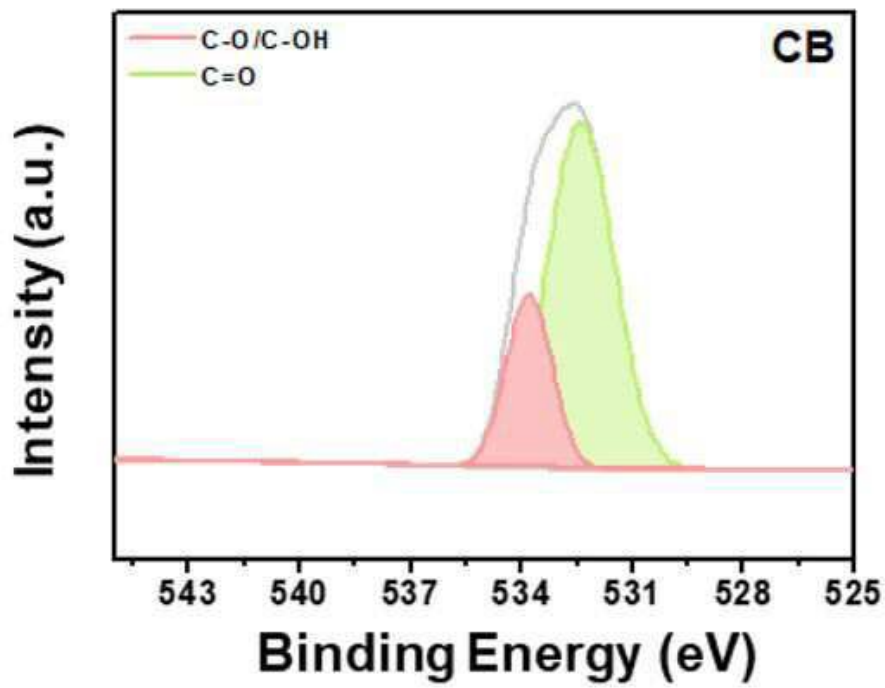
도면14



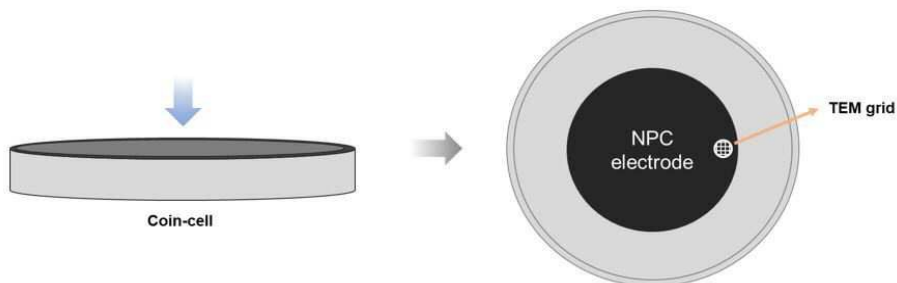
도면15



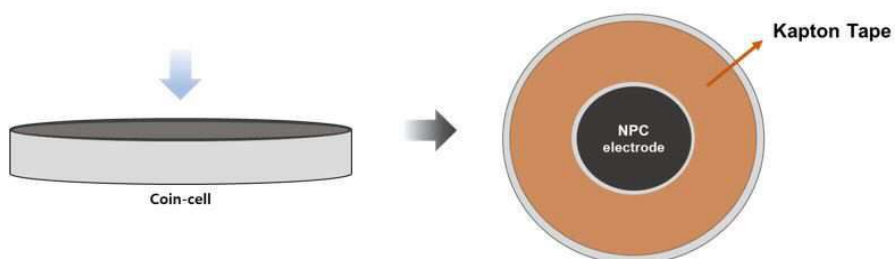
도면16



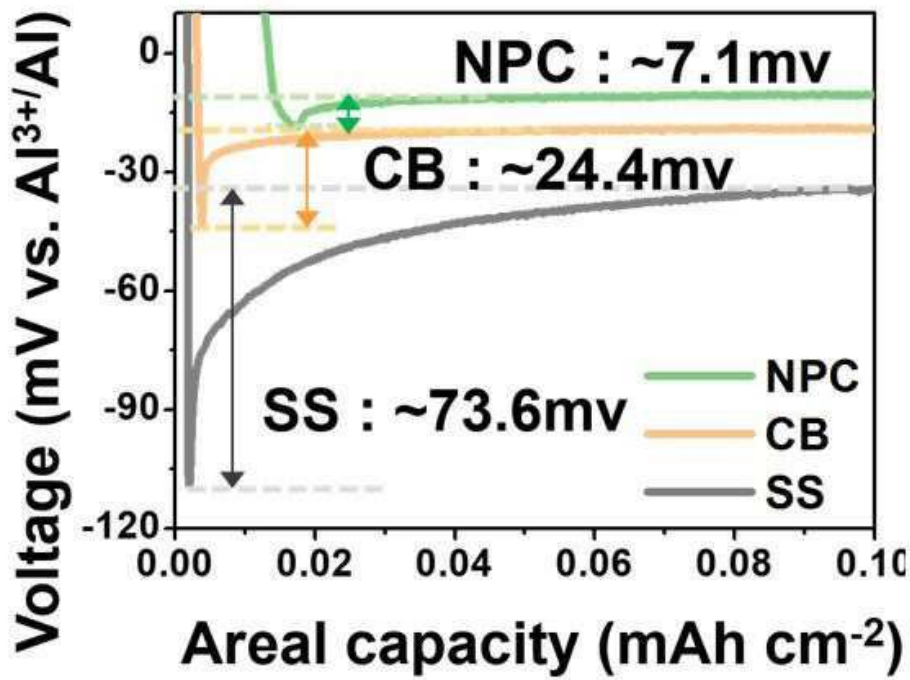
도면17



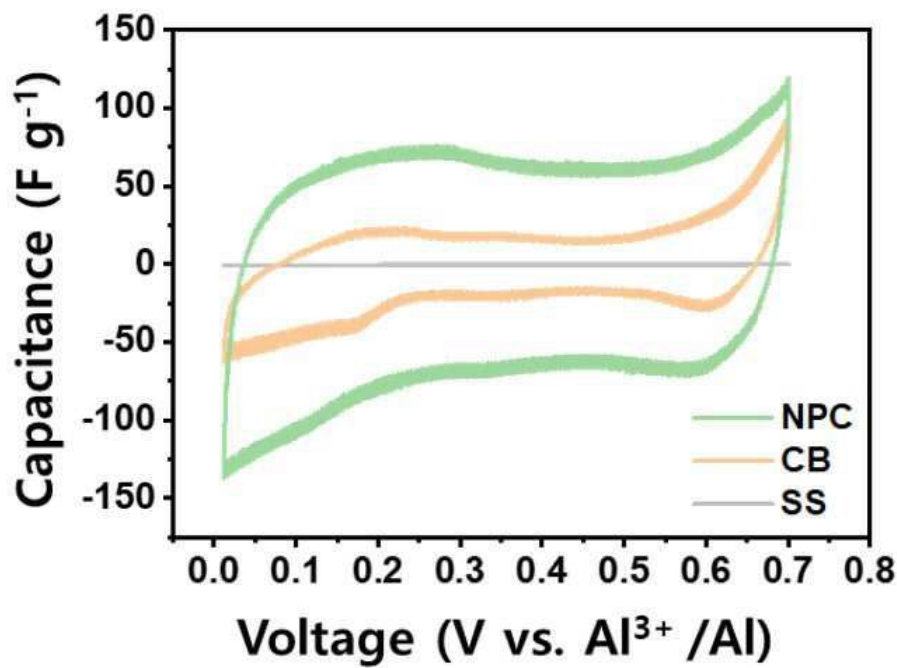
도면18



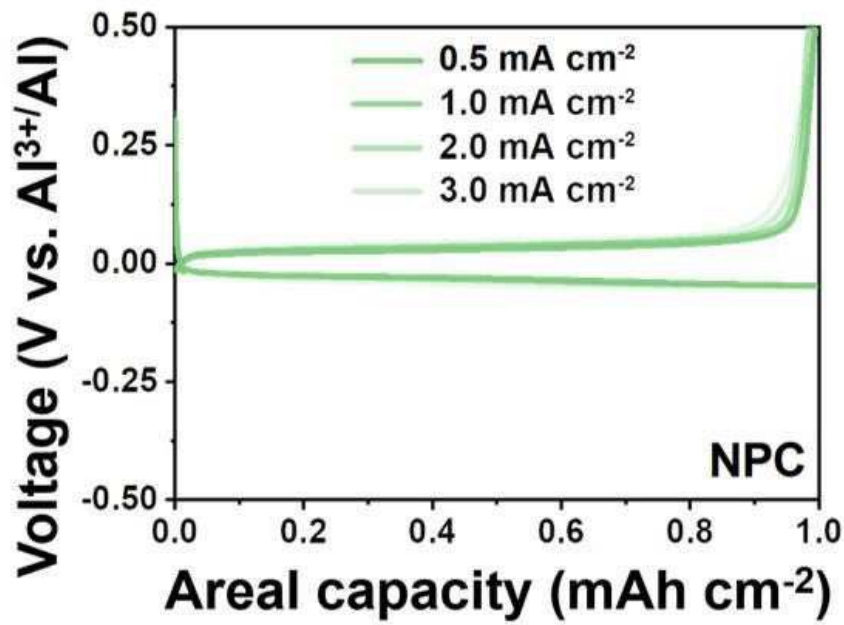
도면19



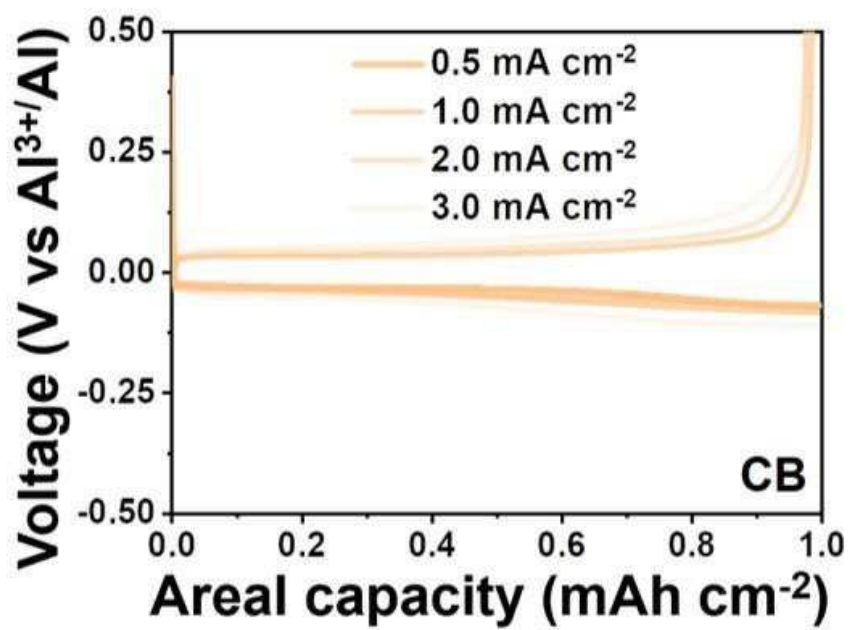
도면20



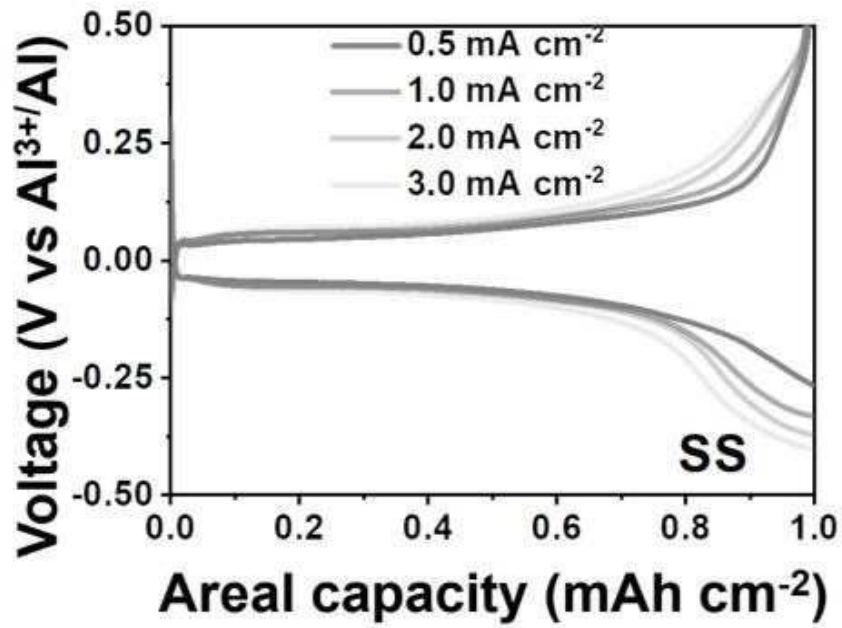
도면21



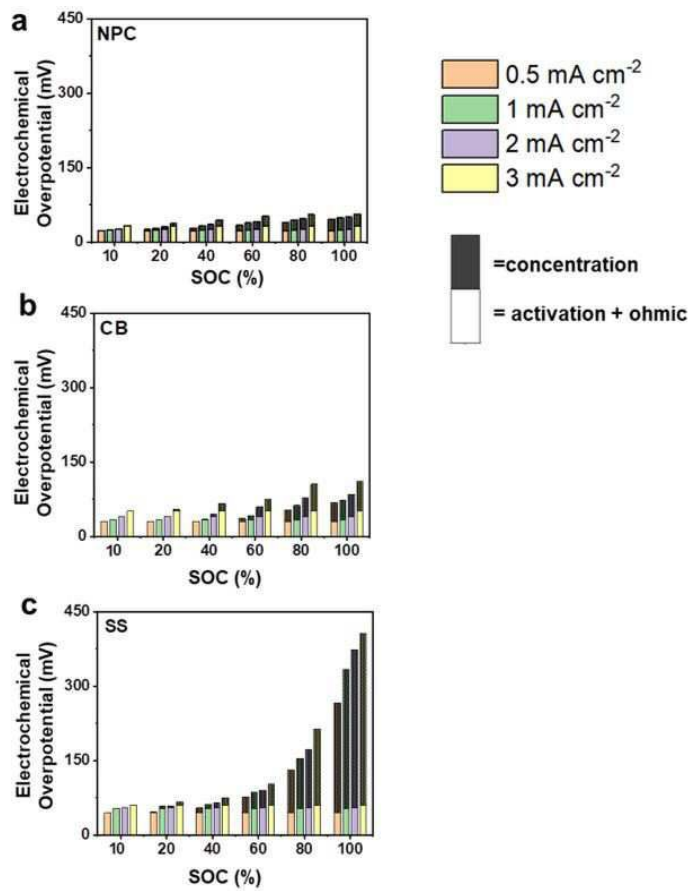
도면22



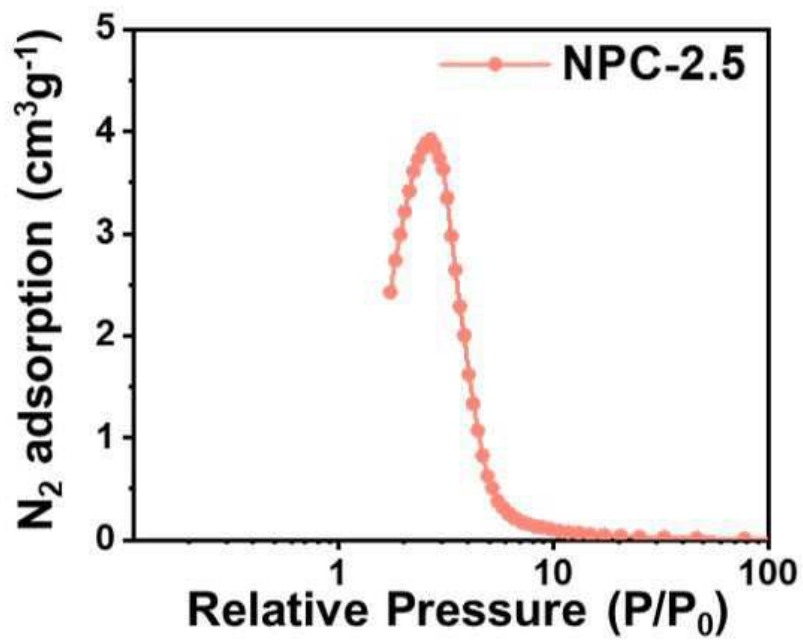
도면23



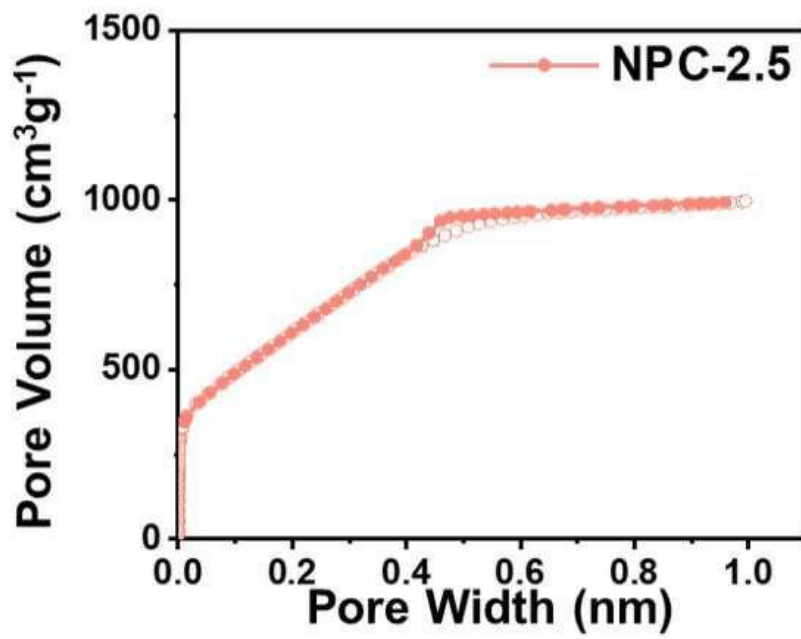
도면24



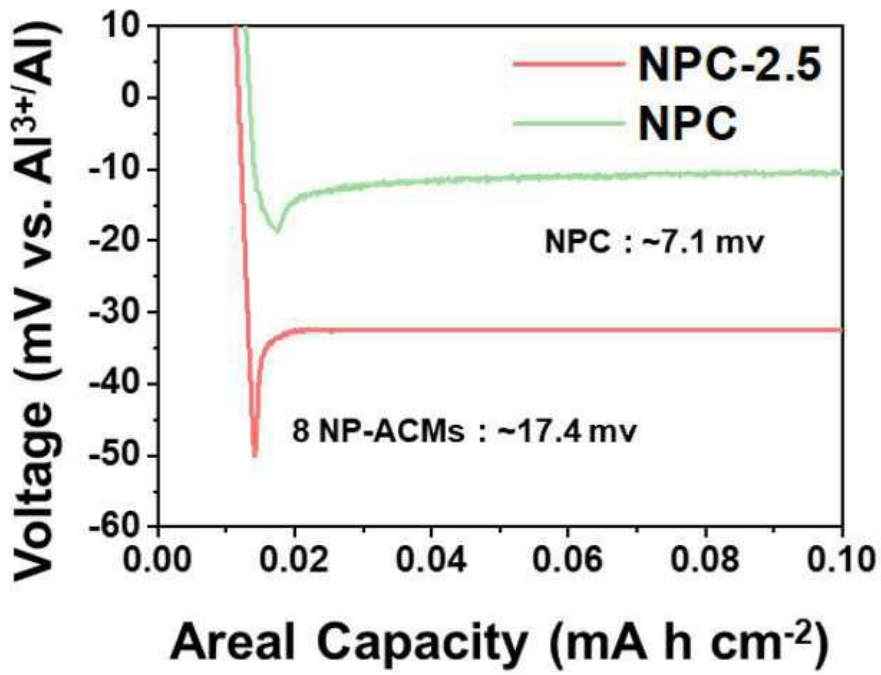
도면25



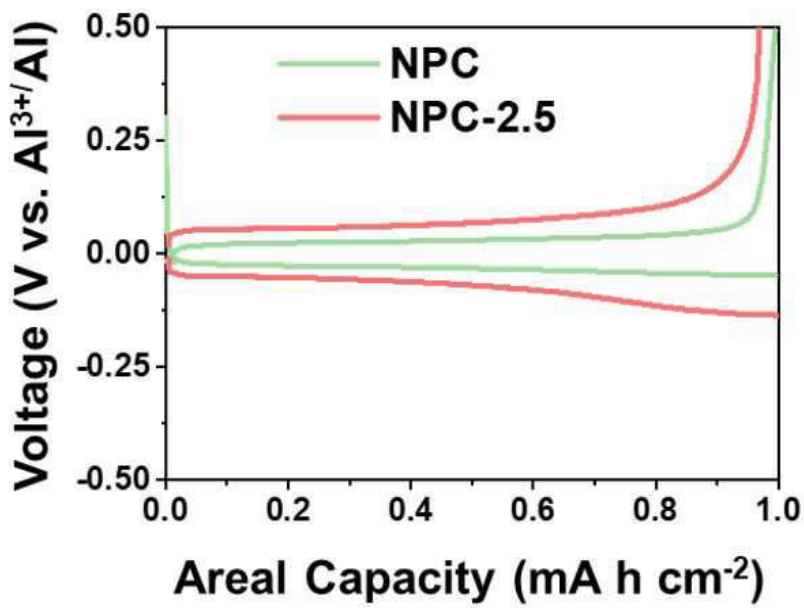
도면26



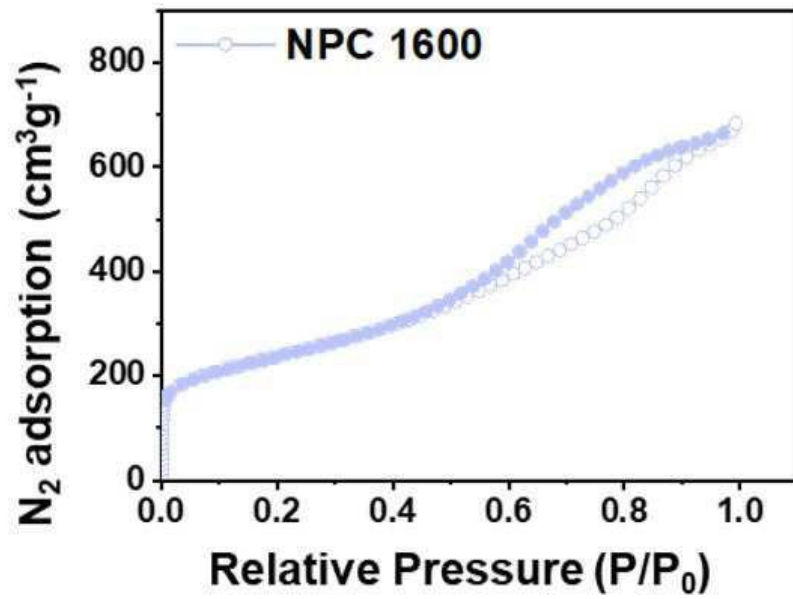
도면27



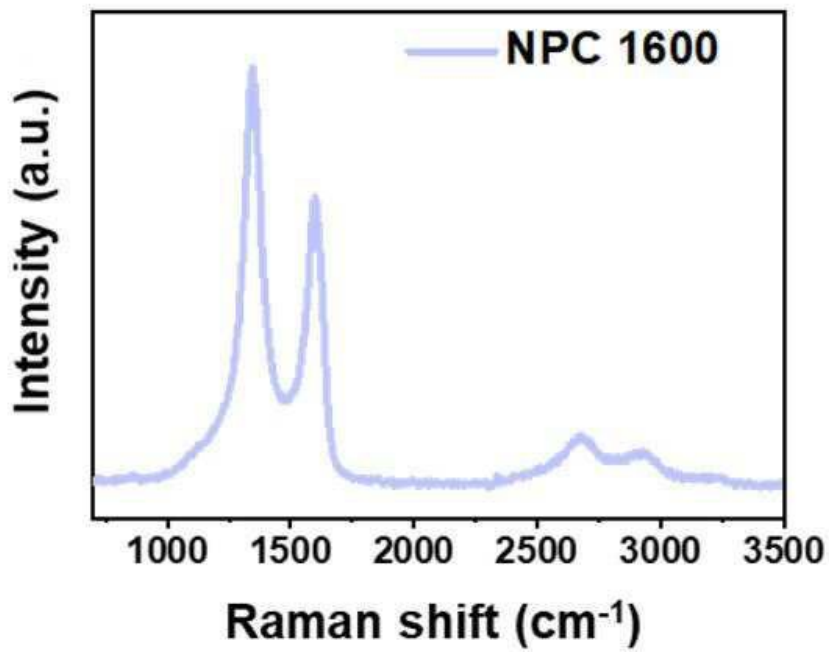
도면28



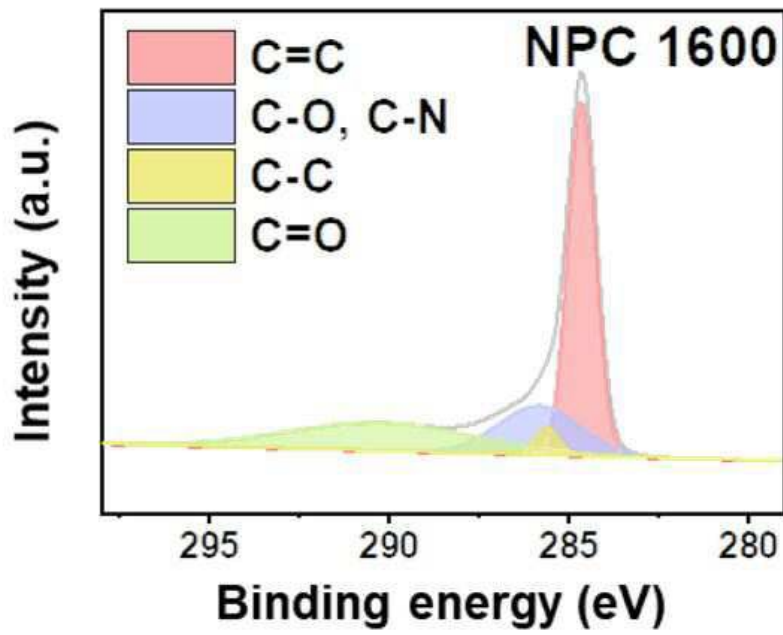
도면29



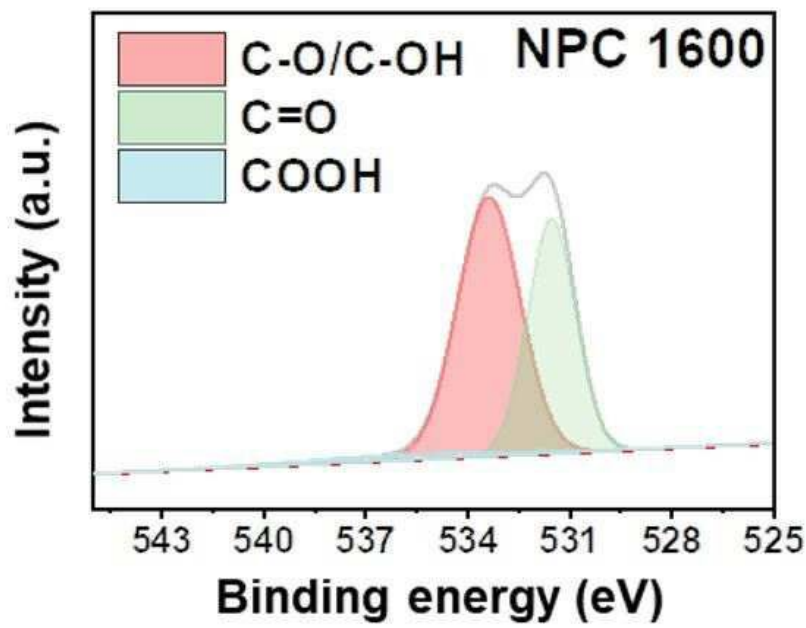
도면30



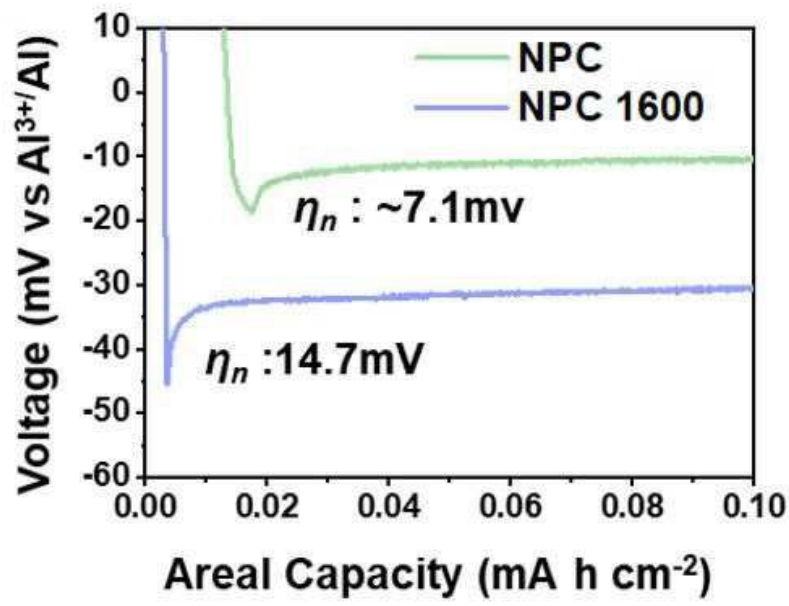
도면31



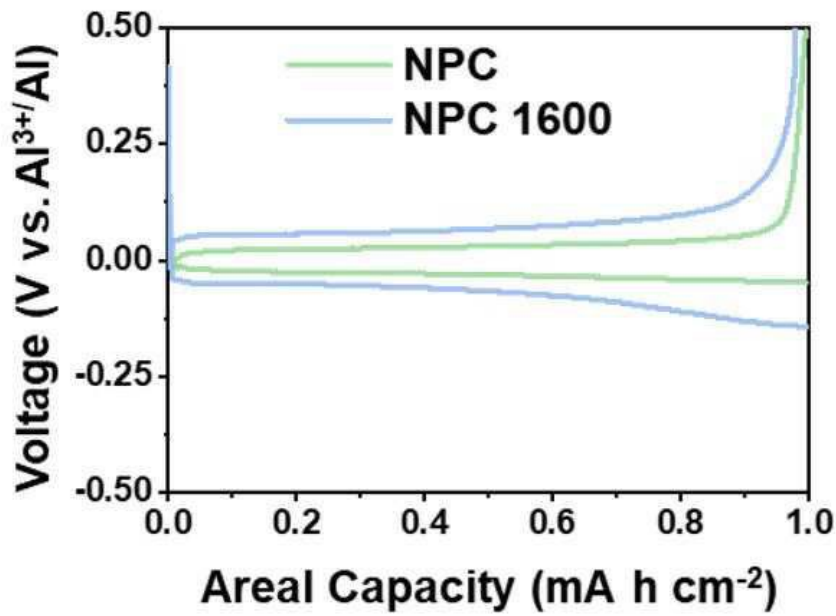
도면32



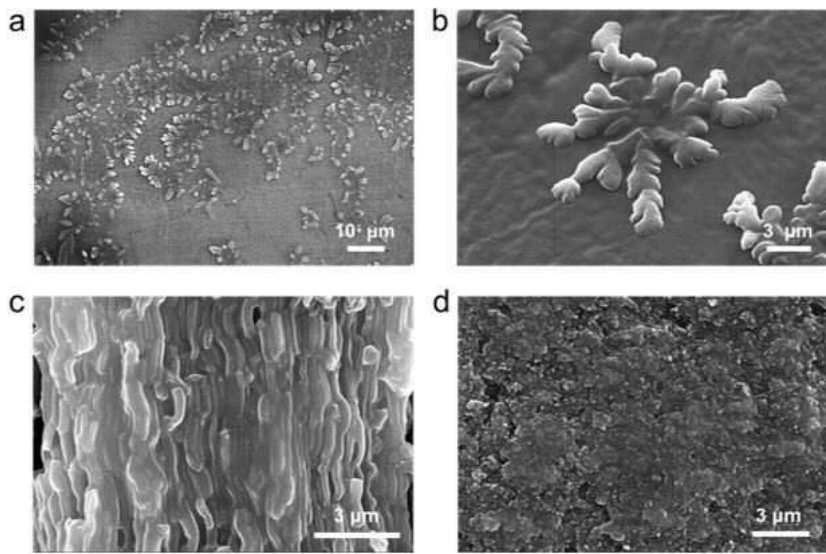
도면33



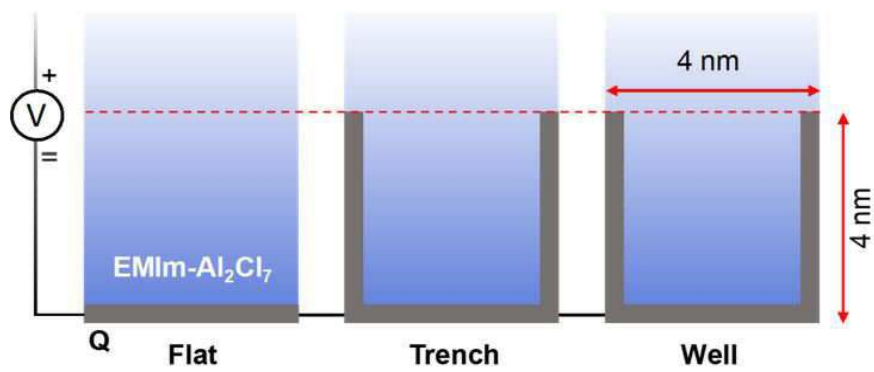
도면34



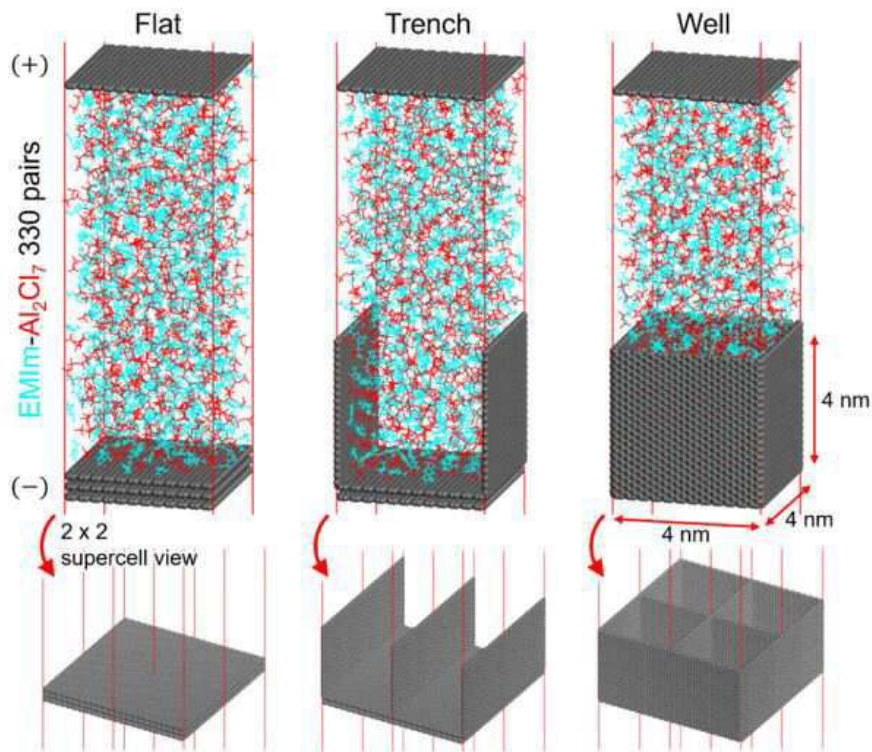
도면35



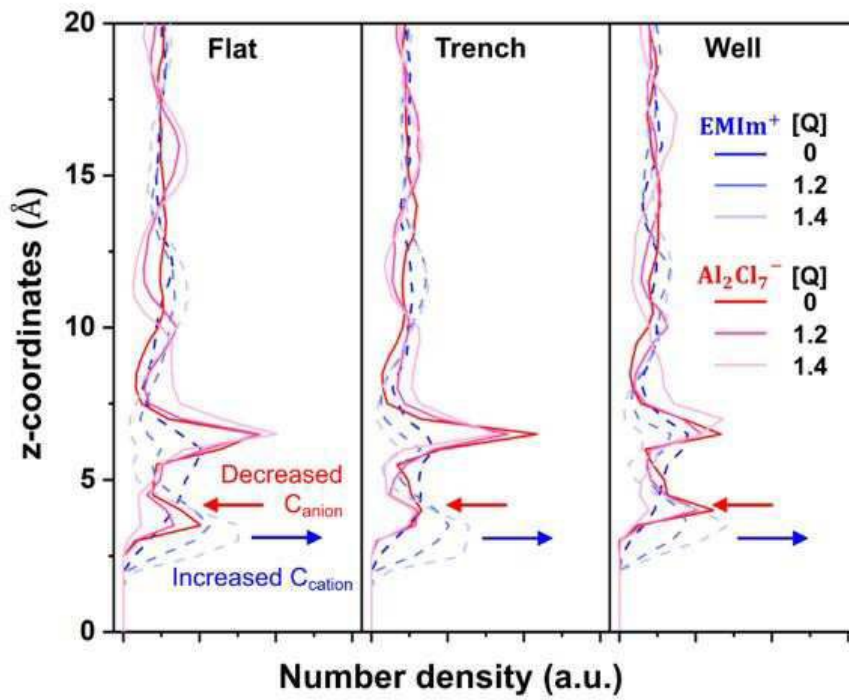
도면36



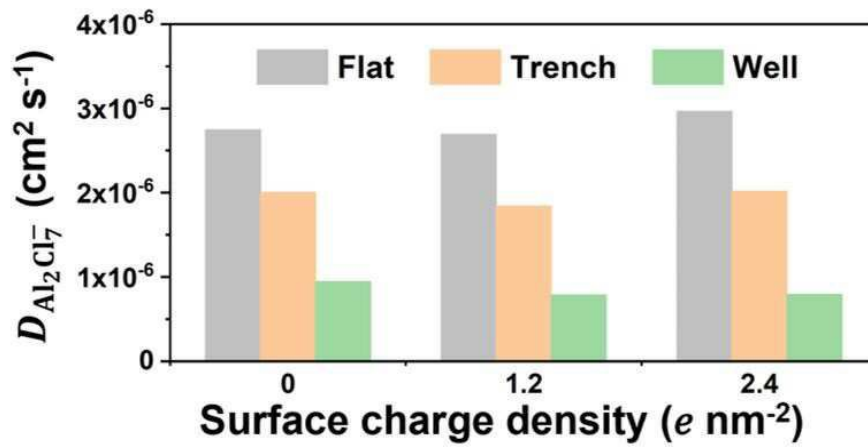
도면37



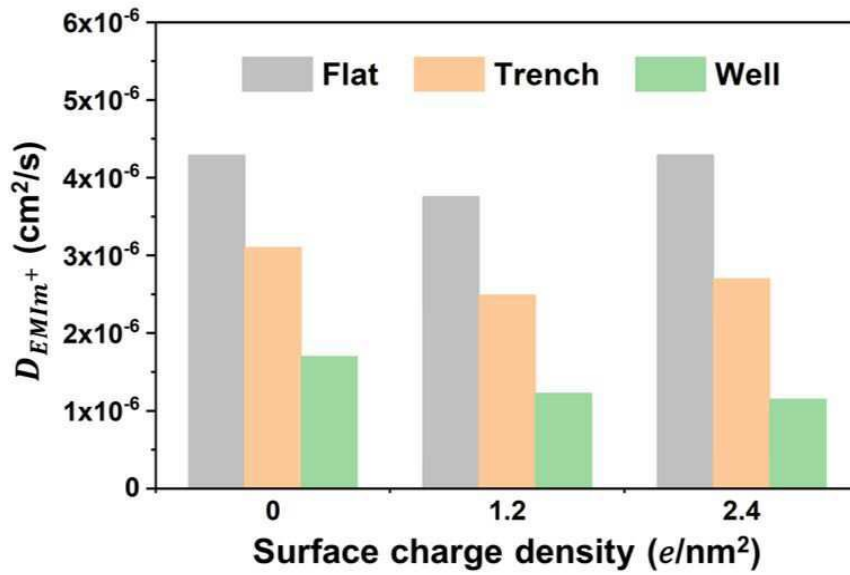
도면38



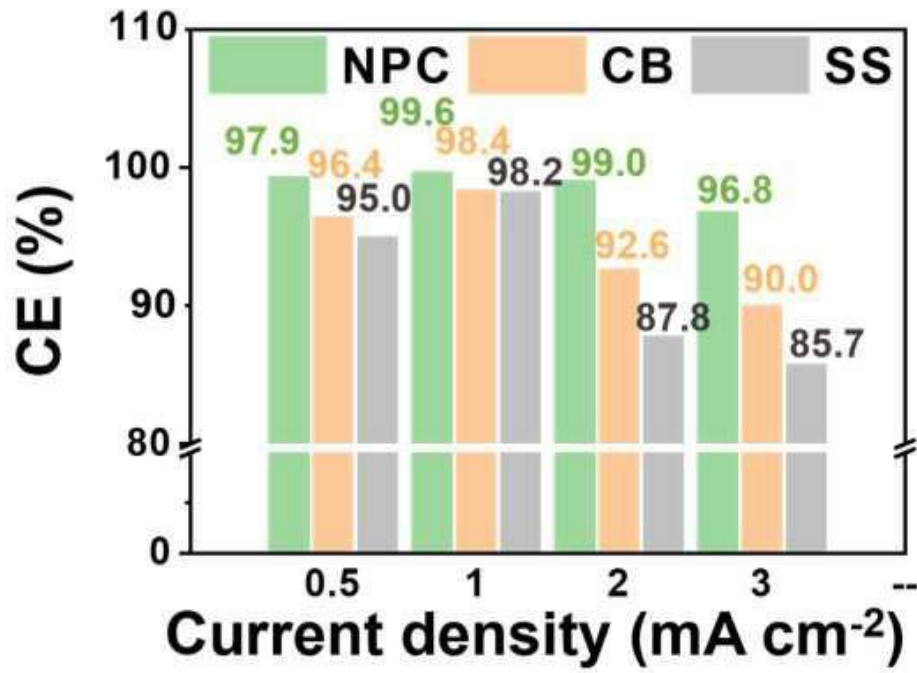
도면39



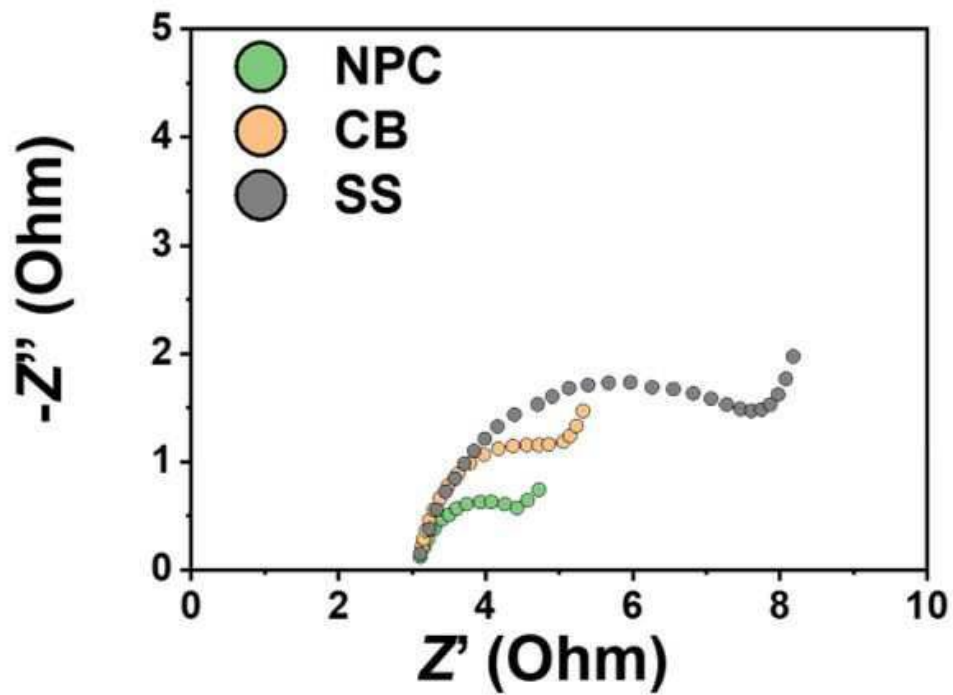
도면40



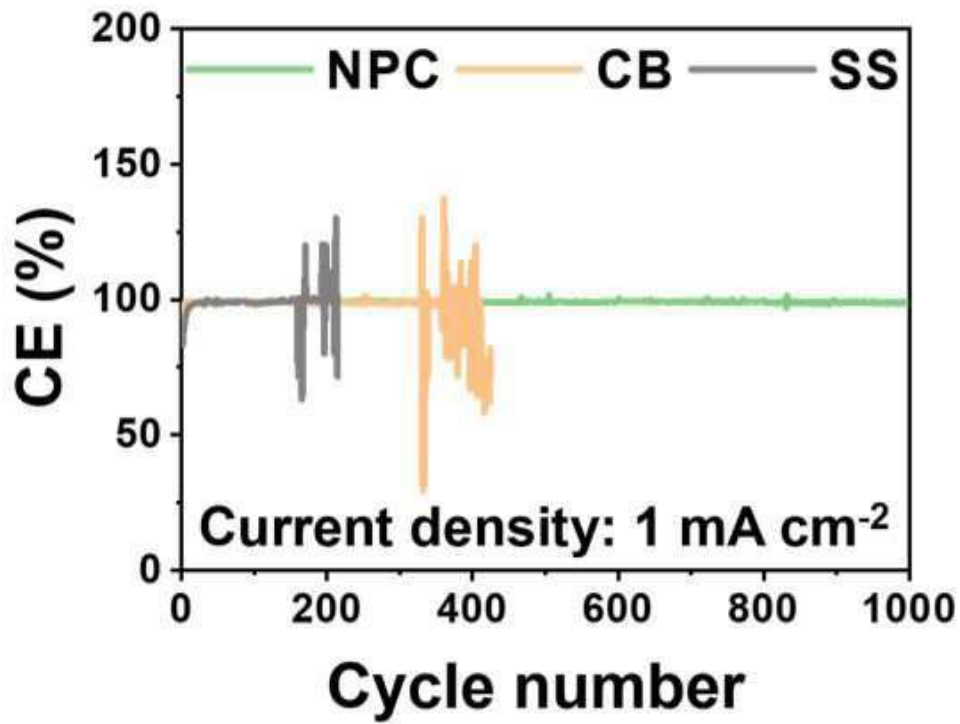
도면41



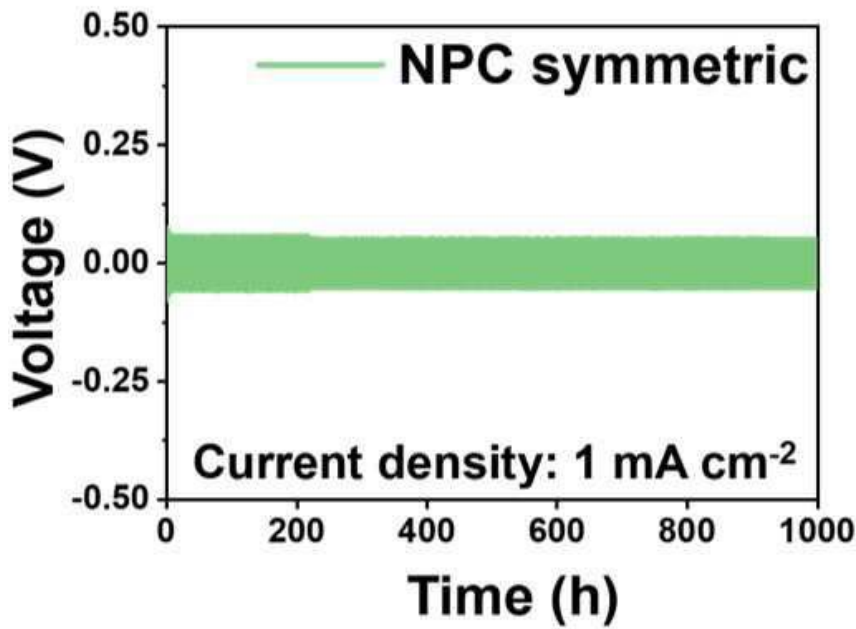
도면42



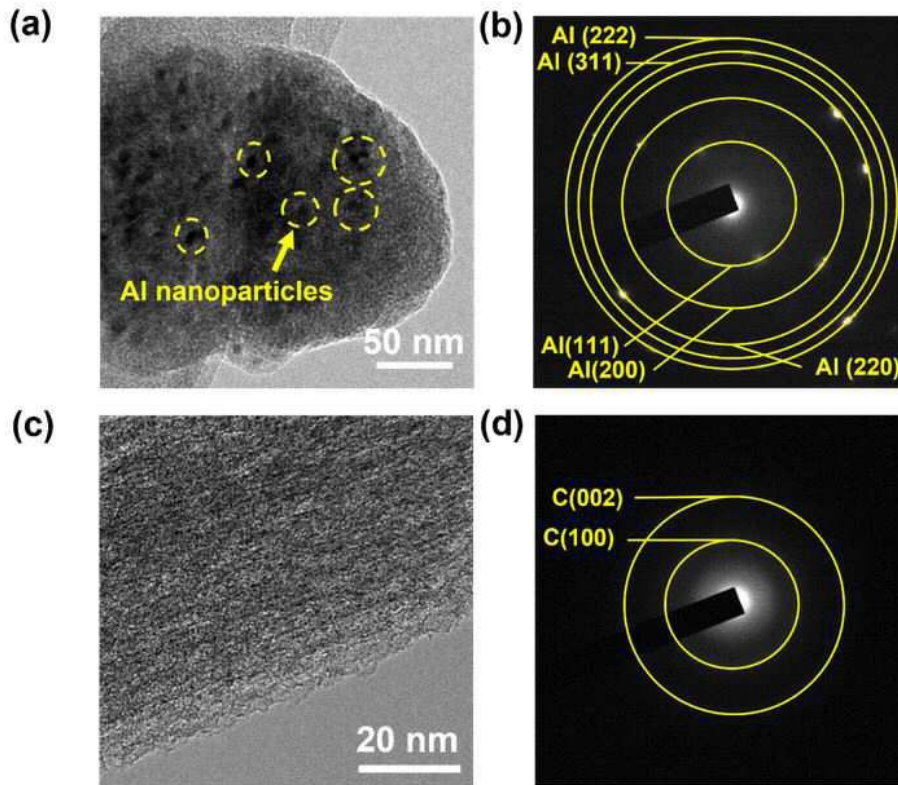
도면43



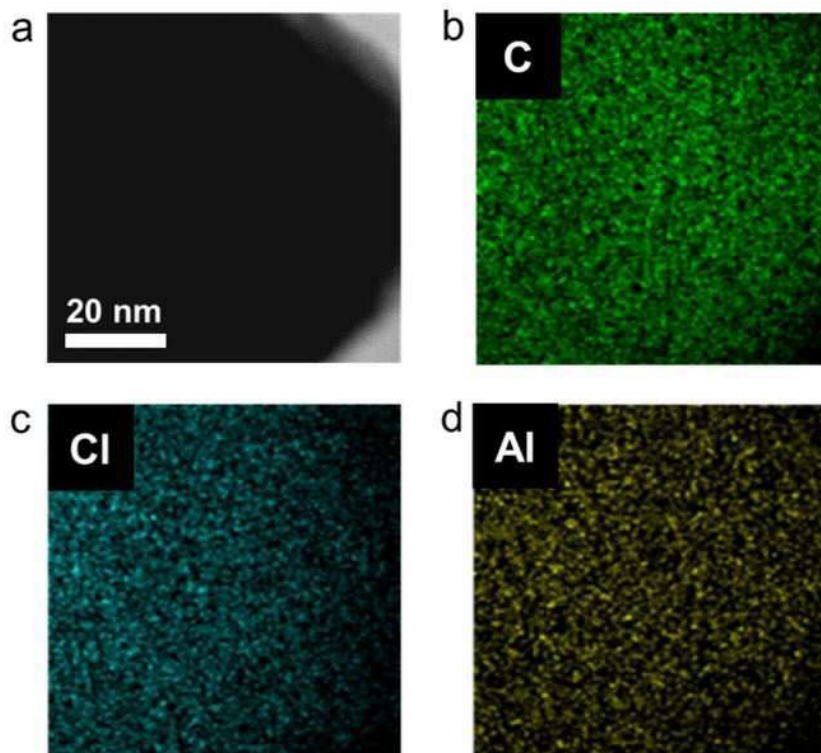
도면44



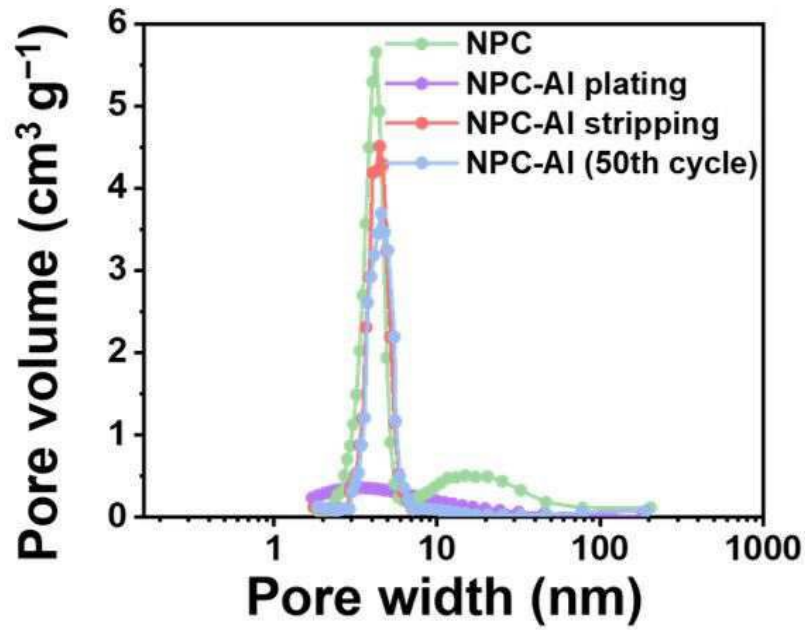
도면45



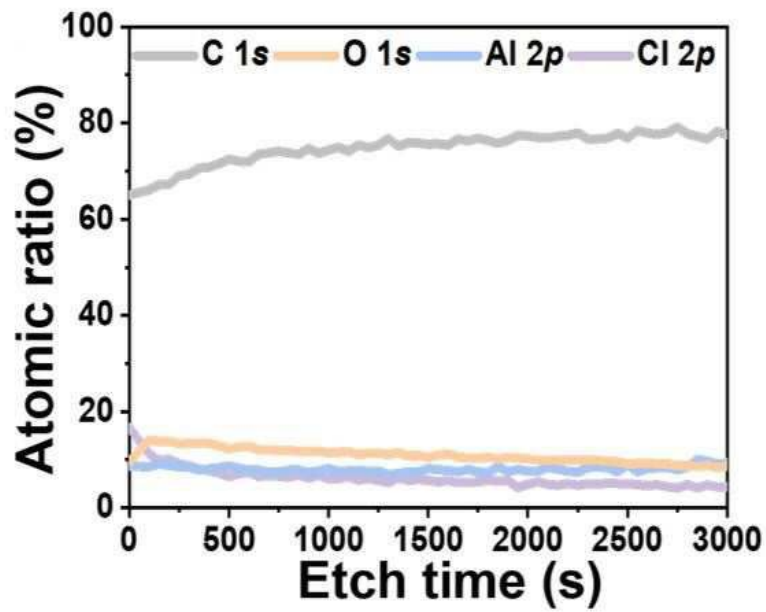
도면46



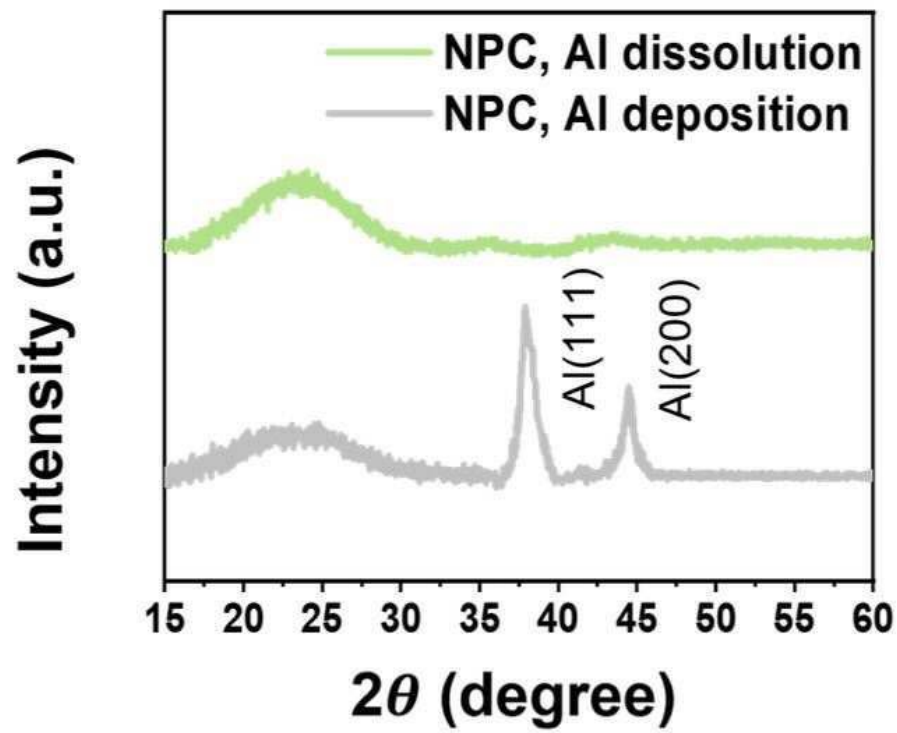
도면47



도면48



도면49



도면50

