



(19) 대한민국 지식재산청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년03월17일
(11) 등록번호 10-2940583
(24) 등록일자 2026년03월12일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0056456</p> <p>(22) 출원일자 2023년04월28일
심사청구일자 2023년04월28일</p> <p>(65) 공개번호 10-2024-0159311</p> <p>(43) 공개일자 2024년11월05일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
KR1020180039898 A*
KR1020220063392 A*
KR1020230043661 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)</p> <p>인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)</p> <p>(72) 발명자
윤영수
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)</p> <p>양승재
인천광역시 연수구 아트센터대로97번길 76, 1403동 1102호 (송도동, 송도 더샵 하버뷰 14단지)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김중선, 이형석</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

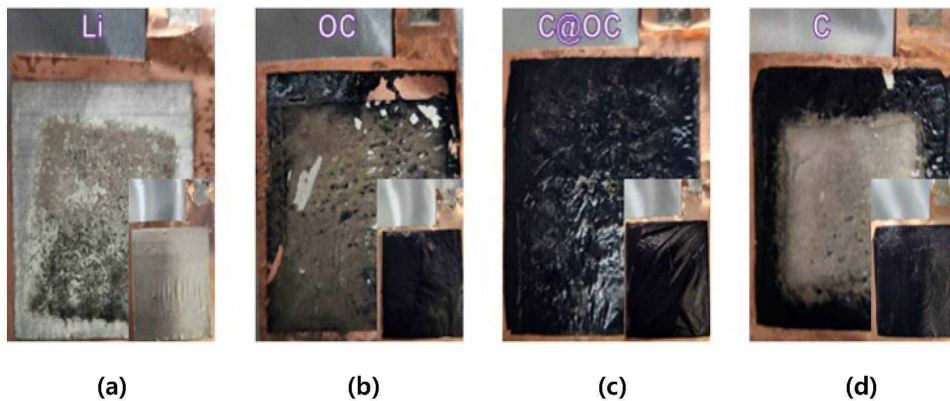
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관; 및 상기 기관의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하는, 리튬이차전지용 음극에 대하여 개시한다. 본 발명의 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 표면 에너지가 비대칭적으로 제어된 이중막 구조의 전극 보호막을 포함함에 따라, 리튬 덴드라이트 형성을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조 방법은 간단한 개질 공정에 의해 리튬이차전지의 손쉬운 대면적화를 이뤄낼 수 있다.

대표도 - 도12



- (52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

박지용

인천광역시 미추홀구 재념이길 128, 101호 (용현동, 리가하우스)

- (72) 발명자

하손

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711146150
과제번호	2019R1A2C1084836
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명
기 여 율	3/10
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2019.09.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154070
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	3/10
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173277
과제번호	20010853
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발
기 여 율	2/10
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2020.04.01 ~ 2024.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179474
과제번호	20017548
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	고순도 고결정성 단일벽 탄소나노튜브 대량 합성 기술 개발
기 여 율	2/10
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.10.01 ~ 2025.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관; 및
 상기 기관의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하고,
 상기 전극 보호막은 내막 및 외막의 표면에너지가 비대칭적으로 제어된 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 전극 보호막은 산소기능기를 포함하는 내막; 및
 산소기능기를 포함하지 않는 외막;을 포함하는 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 내막은 산소기능기가 5 내지 30 at.%로 포함된 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 내막 및 상기 외막은 각각 독립적으로 탄소나노튜브, 그래핀 및 맥신으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 전극 보호막의 두께는 0.5 내지 2 μm 인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 전극 보호막의 강성은 20 내지 100 GPa인, 리튬이차전지용 음극.

청구항 7

Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관 상에 내막을 형성하는 단계; 및
 상기 내막 상에 외막을 형성하는 단계;를 포함하고,
 상기 내막 및 상기 외막의 표면에너지는 비대칭적으로 제어된 것인, 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
 상기 내막을 형성하는 단계는 상기 내막 표면에 산소기능기를 형성하는 단계를 포함하는 것인, 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 산소기능기를 형성하는 단계는 1 내지 10 분 동안 수행되는 것인, 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

양극;

전해질; 및

리튬이차전지용 음극;을 포함하고,

상기 리튬이차전지용 음극은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관; 및 상기 기관의 적어도 일면에 배치되고, 내막 및 외막의 표면에너지가 비대칭적으로 제어된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하는 것인, 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 리튬 덴드라이트 성장이 억제된 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 전력저장용, 전기자동차 등 대용량의 전력을 사용하는 산업들이 급속하게 발달함에 따라 대용량, 고성능, 고안전성의 이차전지에 대한 수요가 급증하고 있다.

[0003] 이들 산업에서는 대용량의 2차 전지가 필요하며 그 결과 극판의 면적이 큰 대면적 2차전지의 개발이 필수적이다. 일반적으로 대면적 2차전지란 공칭용량이 5.0Ah급 이상이거나, 크루드 셀의 길이(L) 또는 폭(W) 중 어느 하나의 크기가 100mm이상인 전지를 말한다.

[0004] 그러나 종래의 대면적 이차전지는 극판면적이 증가로 인해 전극계면이 밀착되지 못하여 크루드 셀이 변형되고, 이로 인해서 충전 및 방전시 전지성능을 저하되는 것과 동시에 양극판과 음극판이 접촉하여 쇼트가 발생하는 문제가 있었다.

[0005] 현재 리튬이온전지의 음극 재료로 사용되고 있는 층상 구조의 흑연은 이론적으로 완전 충전 시 탄소 여섯 개 당 리튬 한 개씩 저장할 수 있고(372 mAh g⁻¹), 양/음극 에너지 밀도와 충전 전위 설계에 의해 덴드라이트 형성도 억제할 수 있기 때문에, 모바일 전자기기의 필수 에너지원으로 사용되고 있다. 그러나, 리튬이온전지가 탑재된 휴대용 전자기기의 1회 충전 당 사용 시간이나 전기자동차의 1회 충전 당 운행 거리 등에 대한 성능 개선의 필요성으로 리튬이온전지의 에너지 밀도와 출력 밀도를 높이고자 하는 기술은 지속적으로 요구되고 있다. 이러한 기술 발전 경향에 맞추어 나가기 위해 고전압 양극 활물질과 고용량 음극 소재가 깊이 있게 연구되고 있다.

[0006] 그 가운데 리튬금속전극은 흑연전극보다 10 배 이상의 고용량(3,860 mAhg⁻¹)을 구현시킬 수 있기 때문에 전지의 소형화 및 경량화를 실현시킬 수 있지만, 리튬금속전극의 충방전시 불균일한 덴드라이트 성장 문제를 안정적으로 해결할 수 있는 기술은 아직 확립되어 있지 않다.

[0007] 덴드라이트란 리튬금속과 전해질의 화학반응으로 생성되는 환원 분해물인 부동태 피막(passivation layer)을 통과한 리튬이온이 리튬금속에 불균일하게 전착되는 현상을 말한다. 이로 인해 쿨롱 효율과 사이클 성능이 낮아지고 용량 손실 등의 문제가 유발될 수 있으며, 더 심각한 문제는 부동태 피막을 뚫고 계속해서 성장한 덴드라이트가 분리막을 뚫고 양극에 닿게 되는 단락(short circuit)에 의한 안전성 문제를 야기시킬 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 대면적으로 제조 가능하면서, 덴드라이트 성장을 억제시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극 및 이의 제조 방법을 제시하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관; 및 상기 기관의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하는, 리튬이차전지용 음극을 제공한다.
- [0010] 여기서 상기 전극 보호막은 산소기능기를 포함하는 내막; 및 산소기능기를 포함하지 않는 외막;을 포함할 수 있다.
- [0011] 여기서 상기 내막은 산소기능기가 5 내지 30 at.%로 포함될 수 있다.
- [0012] 여기서 상기 내막 및 상기 외막은 각각 독립적으로 탄소나노튜브, 그래핀 및 맥신으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [0013] 여기서 상기 전극 보호막의 두께는 0.5 내지 2 μm 일 수 있다.
- [0014] 여기서 상기 전극 보호막의 강성은 20 내지 100 GPa일 수 있다.
- [0015] 또한 본 발명은, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관 상에 내막을 형성하는 단계; 및 상기 내막 상에 외막을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 여기서 상기 내막을 형성하는 단계는 상기 내막 표면에 산소기능기를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 여기서 상기 산소기능기를 형성하는 단계는 1 내지 10분 동안 수행될 수 있다.
- [0018] 나아가 본 발명은, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 양극; 전해질; 및 리튬이차전지용 음극;을 포함하고, 상기 리튬이차전지용 음극은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기관; 및 상기 기관의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하는 것인, 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 표면 에너지가 비대칭적으로 제어된 이중막 구조의 전극 보호막을 포함함에 따라, 리튬 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다.
- [0020] 또한 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 리튬 덴드라이트 형성을 억제함에 따라 전지의 고성능화를 기대할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조 방법은 리튬이차전지의 에너지 밀도를 유지할 뿐만 아니라, 간단한 개질 공정에 의해 손쉬운 대면적화를 이뤄낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 전극 보호막 표면의 SEM이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조과정을 도시한 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소기능기 형성 공정의 수행시간에 따른 산소기능기 함량을 나타낸 것이다.
- 도 6은 Cu 기관을 사용하는 무음극 시스템에서의 리튬 덴드라이트 성장거동을 촬영한 SEM 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 XPS 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 물에 대한 접촉각을 나타내는 이미지이다.
- 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 요오드화메탄에 대한

접촉각을 나타내는 이미지이다.

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 SEM 이미지이다.

도 12은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 대면적 리튬이차전지용 음극의 리튬금속 성장 거동을 촬영한 것이다.

도 13는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 대칭셀 테스트(symmetric cell test)를 수행한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기판이 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0025] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0026] 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 요지를 통하여 다양한 응용을 할 수 있으므로, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기판된 사항을 기초로 하여 본 발명의 기술분야에 속하는 통상의 지식을 가진 자가 종래 기술을 이용하여 용이하게 치환 또는 변경하는 것이 자명한 부분에까지 미친다.

[0027] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<리튬이차전지용 음극>

[0030] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 본 발명은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기판; 및 상기 기판의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막;을 포함하는, 리튬이차전지용 음극을 제공한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 모식도이다. 도 1은 상기 기판(110)의 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막(120 및 130)을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 나타낸다.

[0032] 도 2 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 모식도이다. 도 2는 상기 기판(110)의 양면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막(120 및 130)을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 나타낸다.

[0033] 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 상기 기판의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막을 포함함에 따라, 리튬금속전극에서의 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 효과를 도모할 수 있다.

[0034] 도 3은 본 발명의 전극 보호막 표면의 SEM이미지이다. 보다 구체적으로 도 3a는 탄소나노튜브로 구성된 전극 보호막이고, 도 3b는 상기 탄소나노튜브에 산소기능기를 부여된 전극 보호막의 모습을 나타낸다.

[0035] 도 3에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 전극 보호막은 탄소나노튜브 기반의 초박막 멤브레인으로 구성됨에 따라, 높은 전기전도도, 높은 기계적 강성, 높은 리튬이온 전달능력 및 리튬친화성을 동시에 가질 수 있다. 다만, 본 발명의 전극 보호막은 탄소나노튜브 기반 초박막으로 국한되는 것은 아니며, 상술한 높은 전기전도도, 높은 기계적 강성, 높은 리튬이온 전달능력 및 리튬친화성을 가지는 탄소 기반 물질을 포함하는 것이라면, 그 어떠한 것도 사용 가능하다. 상기 전극 보호막으로서 사용 가능한 물질은 하단에서 보다 구체적으로 설명하도록

한다.

- [0036] 여기서 상기 전극 보호막은 산소기능기를 포함하는 내막; 및 산소기능기를 포함하지 않는 외막;을 포함할 수 있다. 즉 상기 도 3b의 산소기능기가 부여된 전극 보호막은 내막으로, 도 3a의 산소기능기가 부여되지 않은 전극 보호막은 외막으로 리튬이차전지용 전극 보호막에 포함될 수 있다. 본 발명의 전극 보호막은 산소기능기를 더 포함함에 따라, 전극 보호막 표면에서의 깃스자유에너지(Gib's free energy, 이하 "표면 자유에너지"라 함)가 작은 값을 나타낼 수 있다. 상기 표면 자유에너지가 작은 값을 나타내면, 리튬금속 성장을 위한 기핵 사이트(nucleation site)가 유도될 수 있다. 즉 정리하자면, 본 발명의 전극 보호막은 내막 및 외막의 표면에너지를 비대칭적으로 제어함에 따라, 리튬금속의 덴드라이트가 금속전극 및 전극 보호막의 계면에서만 선택적으로 자라도록 유도할 수 있다. 나아가, 전극 보호막의 외막 표면 및 전극 보호막과 SEI 층(Solid electrolyte interphase layer) 계면에서의 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하여, 리튬 덴드라이트로 인한 단락을 억제할 수 있다.
- [0037] 여기서 상기 내막은 산소기능기가 5 내지 30 at.%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 내막의 산소기능기가 5 at.% 미만으로 포함되는 경우, 상기 내막과 금속전극 계면에서의 금속 성장을 위한 충분한 표면 에너지를 갖기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 반면에, 상기 내막의 산소기능기가 30 at.%를 초과하는 경우, 상기 내막 표면에 산소기능기가 30 at.%를 초과하여 포함시키기 위한 공정비용이 증가하고 공정이 복잡해지는 등 제조공정이 용이하지 않은 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 내막 표면에 산소기능기가 30 at.%를 초과하여 포함된다 하더라도, 상기 산소기능기가 30 at.%로 포함되었을 때와 대비하여 보다 현저한 효과를 기대하기 어려우므로, 경제적이 못하다. 따라서, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막의 내막은 산소기능기가 5 내지 30 at.%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 내막에 산소기능기를 형성하는 보다 구체적인 방법은 하기의 <리튬이차전지용 음극의 제조 방법>에서 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0038] 여기서 상기 내막 및 상기 외막은 각각 독립적으로 탄소나노튜브, 그래핀 및 맥신으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 포함할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상술한대로 높은 전기전도도, 높은 기계적 강성, 높은 리튬이온 전달능력 및 리튬친화성을 가지는 탄소 기반 물질이라면, 그 어떠한 것도 사용 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 내막 및 외막으로서, 균일도가 매우 높고 조직도가 치밀하다는 장점이 있는 탄소나노튜브 기반 멤브레인을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0039] 여기서 상기 전극 보호막의 두께는 0.5 내지 2 μm 인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 상기 내막 및 외막의 두께가 각각 독립적으로 0.25 내지 1 μm 인 것이 바람직하다. 상기 전극 보호막의 두께가 0.5 μm 미만인 경우, 전극 보호막 외부 표면에서의 리튬 덴드라이트 성장을 억제하기 어려운 문제가 발생할 수 있다. 반면에 상기 전극 보호막의 두께가 2 μm 를 초과하는 경우, 이를 포함하는 리튬이차전지 성능의 저하를 유발하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 따라 상기 전극 보호막의 두께는 0.5 내지 2 μm 인 것이 바람직하다.
- [0040] 여기서 상기 전극 보호막의 강성은 15 내지 100 GPa일 수 있다. 종래 기술에 따르면, 리튬금속전극 상에 형성된 전극 보호막의 강성이 6 GPa 이상일 경우, 전극 보호막 외부 표면에서의 리튬 덴드라이트 성장이 억제될 수 있다. 본 발명에서는 상기 전극 보호막의 강성이 15 GPa 이상으로 나타남에 따라, 리튬 덴드라이트 형성을 물리적으로 억제하는 효과 역시 기대할 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 5 mA/cm² 이상의 높은 전류밀도에서도 리튬 덴드라이트 형성을 억제시킬 수 있다. 이에 관한 구체적인 내용은 이하의 {실시예 및 평가} 단락에서 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0043] <리튬이차전지용 음극의 제조 방법>
- [0044] 또한 본 발명은, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로 리튬이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0045] 도 4는 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조과정을 도시한 것이다. 도 4를 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조방법은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기판 상에 내막을 형성하는 단계; 및 상기 내막 상에 외막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 확인할 수 있다.
- [0046] 또한 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조방법은, 상기 기판의 양면에 배치된 이중막 구조의 전극 보호막을 포함하는 리튬이차전지용 음극을 제조하기 위하여, 상기 내막을 제조하는 단계; 상기 외막을 제조하는 단계; 상기 내막 및 외막을 집적하여 전극 보호막을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 전극 보호막에 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 담지하는 단계;를 포함할 수 있다. 여기서 상기 전극 보호막은 파우치 형태로 제조될 수 있다.

[0047] 상기 내막 및 외막은 탄소나노튜브, 그래핀 및 맥신으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상의 물질을 직접방사법(Direct spinning법), 습식방사법(Wet spinning법), 전기방사법(Electrospinning법)등의 방법을 이용하여 두께 1 μm 이하의 초박막 멤브레인으로 제조될 수 있다. 상기 직접방사법은 탄소와 촉매를 기체 상태로 고온 화로에 흘려보내 튜브 형태로 자라나게 한 다음, 특수 응고액에 통과시켜 섬유 상태로 뽑아내는 것을 말한다. 상기 내막 및 외막의 제조 방법은 상술한 방법에 국한되는 것은 아니며, 박막 필름의 형태를 형성할 수 있는 방법이면 그 어떠한 것이어도 가능하다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 내막 및 외막은 연속적이면서 대면적으로 제조가 가능하다는 관점에서 직접방사법을 통해 제조되는 것이 바람직할 수 있다.

[0048] 여기서 상기 내막을 형성하는 단계는 상기 내막 표면에 산소기능기를 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 내막에 산소기능기를 형성하는 방법으로는 특정한 어느 한 가지의 방법으로 국한되는 것은 아니며, 공지의 기술을 이용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공정이 용이하다는 점 및 연속적인 처리가 가능하다는 관점에서, 상기 내막에 산소플라즈마 처리하여 산소기능기를 형성하는 것이 바람직할 수 있다.

[0049] 여기서 상기 산소기능기를 형성하는 단계는 1 내지 10 분 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 산소기능기를 형성하는 단계가 1 분 미만으로 수행될 경우, 상기 내막 표면에 산소기능기가 충분히 도입되지 않아, 리튬 기핵의 형성을 유도하기 위한 충분히 낮은 표면 에너지를 갖기 어렵다. 반면에 상기 산소기능기를 형성하는 단계가 10분을 초과하는 경우, 상기 공정을 1 분 내지 10분 수행했을 때와 비교하여, 상기 내막 상의 산소기능기의 함량의 차이가 없을 뿐만 아니라 현저히 개선된 효과를 기대하기 어려워 경제적이지 못하다.

[0050] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소기능기 형성 공정의 수행시간에 따른 산소기능기 함량을 나타낸 것이다. 보다 구체적으로 상기 전극 보호막에 산소플라즈마 처리하여 산소기능기를 형성한 리튬 이차전지용 전극 보호막이다. 도 5의 그래프에 기판된 실시예 및 비교예의 산소플라즈마 처리 시간은 다음과 같다.

표 1

구분	산소플라즈마 처리 시간
실시예 1	1분
실시예 2	2분
실시예 3	3분
실시예 4	5분
실시예 5	6분
실시예 6	8분
실시예 7	10분
비교예 1	0분
비교예 2	20분

[0052] 도 5 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막은 산소플라즈마 수행시간이 증가함에 따라, 산소원자의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 다만, 산소플라즈마를 20분 수행한 비교예 2를 참조하면, 산소플라즈마를 10분 수행한 실시예 7 대비 산소함량에서 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 산소플라즈마 수행시간이 10분을 초과하면, 상기 산소플라즈마의 수행시간 증가에 따른 산소함량의 유의미한 변화를 기대하기 어렵다. 따라서, 본 발명에서, 상기 산소플라즈마 수행시간, 즉 산소기능기 형성 공정의 수행시간은 1 내지 10분으로 설정하는 것이 바람직함을 유추할 수 있다.

[0054] <리튬이차전지>

[0055] 나아가 본 발명은, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로, 양극; 전해질; 및 리튬이차전지용 음극;을 포함하고, 상기 리튬이차전지용 음극은 Li, Cu, Ni 및 Mo으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상의 금속을 포함하는 기판; 및 상기 기판의 적어도 일면에 배치된 이중막 구조의 보호막;을 포함하는 것인, 리튬이차전지를 제공한다.

[0056] 본 발명의 전극 보호막은 상기 보호막의 간단한 표면 개질을 통해 계면에너지를 제어하여 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 것이므로, 이차전지의 전해질 및 양극의 종류에 제한되는 것은 아니다. 즉, 리튬 덴드라이트의 성장이 확인되는 모든 이차전지에 적용 가능하다. 보다 구체적으로, 본 발명의 전극 보호막은 리튬금속을 전극으로 사용하는 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지의 음극 보호막으로도 활용될 수 있으며, 나아가, 초기 리튬 금속이

없는 기관(예로, Cu 기관, Ni 기관, Mo 기관 등)을 사용하는 무음극 시스템에서도 동일한 효과를 구현할 수 있다.

[0057] 도 6은 Cu 기관을 사용하는 무음극 시스템에서의 리튬 텐드라이트 성장거동을 촬영한 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로, 5 mA/cm²의 전류밀도에 있어서, 도 6a는 Cu 기관의 단면, 도 6b는 Cu 기관의 표면, 도 6c는 탄소 보호막을 포함하는 Cu 기관의 단면, 도 6d는 탄소 보호막을 포함하는 Cu 기관의 표면, 도 6e는 산소플라즈마 처리된 탄소 보호막을 포함하는 Cu 기관의 단면, 도 6f는 산소플라즈마 처리된 탄소 보호막을 포함하는 Cu 기관의 표면, 도 6g는 본 발명의 전극 보호막을 포함하는 Cu 기관의 단면, 도 6h는 본 발명의 전극 보호막을 포함하는 Cu 기관의 표면을 촬영한 SEM 이미지이다. 도 6을 참조하면, 도 6a 내지 6f는 보호막의 존재와 무관하게, Cu 기관의 표면에서 리튬 텐드라이트가 성장하는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 도 6g 및 도 6h를 참조하면, 본 발명의 전극 보호막을 포함하는 Cu 기관은 기관과 전극 보호막 사이의 계면에서 리튬금속의 성장이 유도되어, Cu 기관의 표면에서는 리튬 텐드라이트의 성장이 억제된 것을 확인할 수 있다.

[0058] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 발명에서의 기관사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0060] {실시예 및 평가}

[0061] <실시예>

[0062] 실시예 1

[0063] 3개의 가열 영역이 있는 용해로를 사용하여 부유 촉매 증착법에서 합성된 에어로겔상의 탄소나노튜브를 제조하였다. 제조된 에어로겔상의 탄소나노튜브를 PTFE 필름 원통형 롤러를 이용하여, 3 m/min의 winding rate로 10분간 스피닝하였다. 이후 에탄올을 막에 적하한 후, 60° C의 대류 오븐에서 3시간 동안 건조하여 두께가 0.5 μm인 탄소나노튜브 멤브레인을 제조하였다.

[0064] 제조된 탄소나노튜브 멤브레인을 넣은 플라즈마 챔버를 2.0 e⁻² torr까지 진공 처리한 다음, O₂ 가스를 10 sccm의 유량으로 플라즈마 챔버에 도입하였다. 50 W의 무선 주파수 출력 레벨에서 1분간 플라즈마 처리하여 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 1"이라 함).

[0066] 실시예 2

[0067] 2분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 2"라 함).

[0069] 실시예 3

[0070] 3분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 3"이라 함).

[0072] 실시예 4

[0073] 5분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 4"라 함).

[0075] 실시예 5

[0076] 6분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 5"라 함).

[0078] 실시예 6

[0079] 8분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다(이하 "실시예 6"이라 함).

- [0081] 실시예 7
- [0082] 10분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다 (이하 "실시예 7"이라 함).
- [0084] 비교예 1
- [0085] 플라즈마 처리하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다 (이하 "비교예 1"이라 함).
- [0087] 비교예 2
- [0088] 20분간 플라즈마 처리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬이차전지용 전극 보호막을 제조하였다 (이하 "비교예 2"라 함).
- [0090] 상술한 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지용 전극 보호막을 이용하여, 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0091] 제조예
- [0092] 상기 실시예 7에 따라 제조한 전극 보호막을 내막으로 하고, 산소플라즈마 처리하지 않은 탄소나노튜브 멤브레인을 외막으로 하여, 상기 내막과 외막을 겹적하여 파우치를 제조한 다음, 그 속에 리튬을 담지하여 리튬이차전지용 음극을 제조하였다.
- [0093] 상기 제조된 리튬이차전지용 음극을 이용하여 2전극 코인 셀을 제조하였다(이하 "제조예"라 함).
- [0095] 비교제조예 1
- [0096] 리튬금속을 음극으로 하여 2전극 코인 셀을 제조하였다(이하 "비교제조예 1"이라 함).
- [0098] 비교제조예 2
- [0099] 상기 비교예 1에 따라 제조한 전극 보호막으로 파우치를 제조한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 2전극 코인 셀을 제조하였다(이하 "비교제조예 2"라 함).
- [0101] 비교제조예 3
- [0102] 상기 실시예 7에 따라 제조한 전극 보호막만으로 파우치를 제조한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일하게 하여 2전극 코인 셀을 제조하였다(이하 "비교제조예 3"이라 함).
- [0104] <평가>
- [0105] **1. 산소기능기 함량에 따른 물리적 특성 평가**
- [0106] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 XPS 스펙트럼이다. 보다 구체적으로 도 7a는 비교예 1, 도 7b는 실시예 1, 도 7c는 실시예 4, 도 7d는 실시예 7에 따라 제조된 리튬이차전지용 전극 보호막을 나타낸다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막은 산소플라즈마 처리시간이 증가함에 따라, 산소 결합에너지 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0107] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 물에 대한 접촉각을 나타내는 이미지이다. 보다 구체적으로 도 8a는 비교예 1, 도 8b는 실시예 1, 도 8c는 실시예 4, 도 8d는 실시예 7의 물에 대한 접촉각을 나타내는 이미지이다. 도 8을 참조하면, 비교예 1에서의 접촉각은 125.8° , 실시예 1에서의 접촉각은 54.8° , 실시예 4에서의 접촉각은 43.2° , 실시예 7에서의 접촉각은 36.9° 으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0108] 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극 보호막의 산소플라즈마 수행시간에 따른 요오드화메탄에 대한 접촉각을 나타내는 이미지이다. 보다 구체적으로 도 9a은 비교예 1, 도 9b는 실시예 1, 도 9c는 실시예 4, 도 9d는 실시예 7의 접촉각을 나타내는 이미지이다. 도 9을 참조하면, 비교예 1에서의 접촉각은 11.5° , 실시예 1에서의 접촉각은 13.4° , 실시예 4에서의 접촉각은 14.1° , 실시예 7에서의 접촉각은 14.1° 로 나타나는 것을 확인할 수 있다.
- [0109] 상기 도 8 및 도 9에서 확인한 결과값을 확장 호크스 식에 적용하여, 각 실시예 및 비교예의 표면 자유에너지를 계산하였다. 각 실시예 및 비교예의 표면 자유 에너지값을 하기 표에 나타내었다.

표 2

[0110]

	산소함량(%)	접촉각(H ₂ O)	접촉각 (Diiodomethane)	$\Delta G_{\text{interf}} / \pi r^2$ (mJ · m ⁻²)
비교예 1	2.7	125.8°	11.5°	638
실시예 1	17.3	54.8°	13.4°	628
실시예 4	21.1	43.2°	14.1°	622
실시예 7	24.9	36.9°	14.1°	613

[0111]

상기 표 2를 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막은 산소기능기를 더 많이 포함함에 따라, 표면 자유에너지가 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 상술한대로 상기 표면 자유에너지가 낮은 값을 나타낼수록 상기 전극 보호막 표면에서의 리튬금속 성장을 위한 기핵 사이트(nucleation site)를 유도할 수 있고, 리튬의 덴드라이트가 금속 전극 및 전극 보호막의 계면에서만 자라도록 유도할 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막의 강성을 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0112]

구분	강성 (GPa)
비교예 1	20.61
실시예 7	16.35

[0113]

상기 표 3을 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막은 산소기능기를 더 포함함에 따라 강성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 다만 이러한 값은 물리적으로 리튬 덴드라이트 형성을 억제하기 위한 강성(약 6 GPa) 보다 충분히 높은 값으로서, 본 발명의 리튬이차전지용 전극 보호막은 리튬 덴드라이트 형성을 물리적으로도 억제할 수 있음을 유추할 수 있다.

[0114]

2. 리튬 덴드라이트 성장 평가

[0115]

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로 전류밀도 0.1 mA/cm²일 때 도 10a는 비교제조예 1, 도 10 b는 비교제조예 2, 도 10c는 비교제조예 3, 도 10d는 제조예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 SEM 이미지이다. 상기 SEM 이미지에서 붉은색 부분이 리튬 금속이 성장한 것을 나타낸다. 도 10를 참조하면, 0.1 mA/cm²의 비교적 낮은 전류밀도에서는 비교제조예 1을 제외한 모든 제조예에서 리튬금속의 성장이 이루어지지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 보호막으로서 도입된 탄소나노튜브의 높은 강성으로 인해 보호막 외부 표면에서의 리튬금속의 덴드라이트 성장이 억제된 것으로 유추할 수 있다.

[0116]

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 SEM 이미지이다. 보다 구체적으로 전류밀도 5 mA/cm²일 때 도 11a는 비교제조예 1, 도 11b는 비교제조예 2, 도 11c는 비교제조예 3, 도 11d는 제조예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극 표면에서의 리튬금속 성장 거동은 나타낸 SEM 이미지이다. 마찬가지로 상기 SEM 이미지에서 붉은색 부분이 리튬 금속이 성장한 것을 나타낸다. 도 11을 참조하면, 5 mA/cm²의 비교적 높은 전류밀도에서는 비교제조예 1 내지 3 모두에서 리튬금속의 덴드라이트 성장이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 높은 강성에도 불구하고, 높은 강성만으로는 높은 전류밀도 하에서는 리튬 덴드라이트 억제에 큰 효과를 보이지 않는 것으로 유추할 수 있다. 또한, 비교제조예 3의 경우, 리튬금속의 덴드라이트가 전극 보호막 표면 전반에 걸쳐 균일하게 성장한 것을 확인할 수 있다. 이는 비교제조예 3의 전극 보호막이 산소기능기를 포함함에 따라 상기 비교제조예 3의 전극 보호막의 표면 에너지 감소한 것에 기인한 결과이다. 반면에 제조예는 5 mA/cm²의 비교적 높은 전류밀도에서도, 리튬의 덴드라이트 성장이 억제된 것을 확인할 수 있다. 즉 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 전극 보호막 내막(산소기능기 포함) 및 외막(산소기능기 미포함)의 표면 에너지를 비대칭적으로 제어하는 것에 따라, 리튬 덴드라이트가 전극 보호막 내부에서만 성장할 수 있도록 유도할 수 있는 것을 시사하는 바이다.

[0117]

도 12은 본 발명의 일 실시예에 따라 대면적으로 제조된 리튬이차전지용 음극의 리튬금속 성장 거동을 촬영한

것이다. 보다 구체적으로, 도 12a는 비교제조예 1, 도 12b는 비교제조예 3, 도 12c는 제조예, 도 12d는 비교제조예 2에 따라 대면적(10 cm^2)으로 제조된 리튬이차전지용 음극의 리튬금속 성장 거동을 나타낸 모습을 촬영한 것이다. 상기 도 12의 촬영 이미지 내부 삽도는 동작 초기 모습을 나타낸다. 전류밀도는 1 mA/cm^2 으로 하였다. 도 12을 참조하면, 비교제조예 2 내지 3의 경우, 전극 보호막 상에 리튬의 덴드라이트가 성장한 것을 확인할 수 있다. 반면에, 제조예의 경우, 상기 전극 보호막의 외막 표면에서는 상기 덴드라이트의 성장이 억제된 것을 확인할 수 있다. 이는 상술한대로 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 산소기능기 포함유무에 따른 전극 보호막 내막 및 외막의 표면 에너지를 제어함에 따라, 리튬 덴드라이트가 리튬금속 및 전극 보호막 계면에서만 성장하도록 유도한 것에 기인한 결과이다.

[0119] 3. 전지 성능 평가

[0120] 도 13는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬이차전지용 음극의 대칭셀 테스트(symmetric cell test)를 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 13를 참조하면, 제조예의 경우 1000 시간의 충방전 사이클에도 전지성능을 유지하는 것을 확인할 수 있는 반면, 비교제조예 1 내지 3의 경우 최대 200 시간 이후에는 회복 불능 상태를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 비교제조예 1 내지 3의 전극 보호막 외부에서 성장하는 리튬 덴드라이트로 인해 단락된 것으로 유추할 수 있다. 본 발명의 경우, 비대칭적 표면 에너지를 가지는 전극 보호막을 도입함에 따라, 보호막 외부 표면에서 자라는 리튬 덴드라이트를 성공적으로 억제하여 전지의 충방전 사이클 성능이 개선된 것으로 유추할 수 있다.

[0122] 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 표면 에너지가 비대칭적으로 제어된 이중막 구조의 전극 보호막을 포함함에 따라, 리튬 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다.

[0123] 또한 본 발명의 리튬이차전지용 음극은 리튬 덴드라이트 형성을 억제함에 따라 전지의 고성능화를 기대할 수 있다.

[0124] 또한, 본 발명의 리튬이차전지용 음극의 제조 방법은 리튬이차전지의 에너지 밀도를 유지할 뿐만 아니라, 간단한 개질 공정에 의해 손쉬운 대면적화를 이뤄낼 수 있다.

[0125] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.

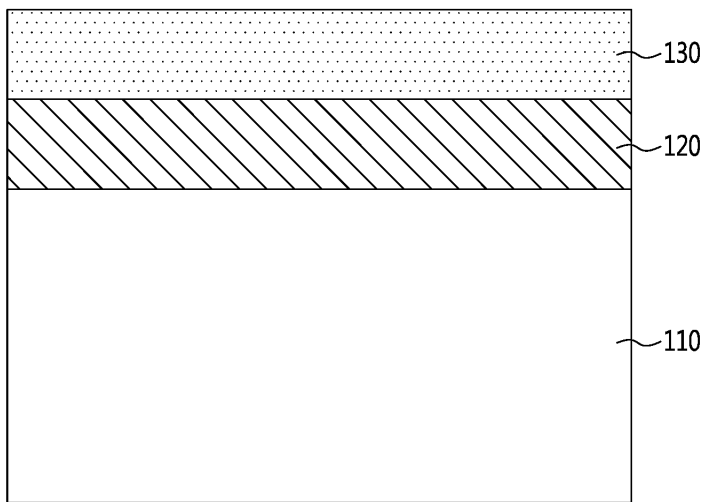
[0126] 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

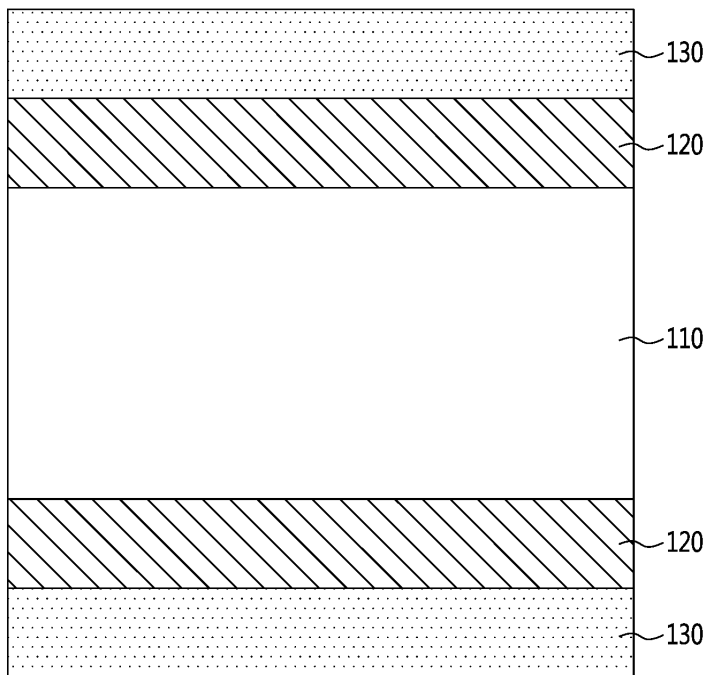
- [0127]** 110 : 기판
- 120 : 전극 보호막의 내막
- 130 : 전극 보호막의 외막

도면

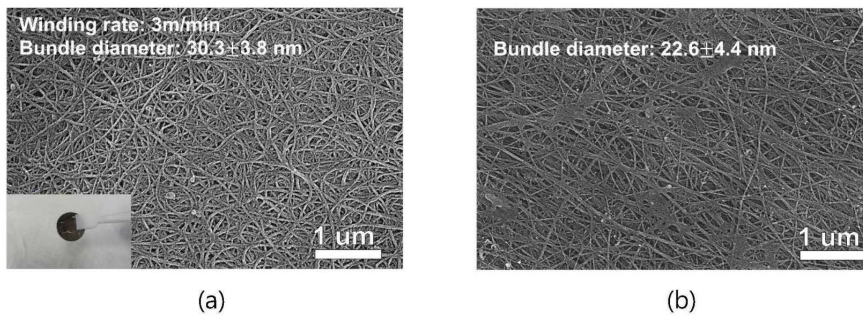
도면1



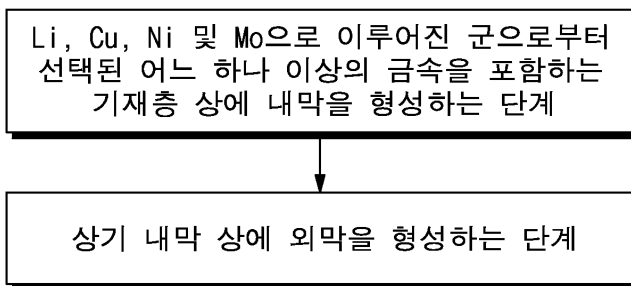
도면2



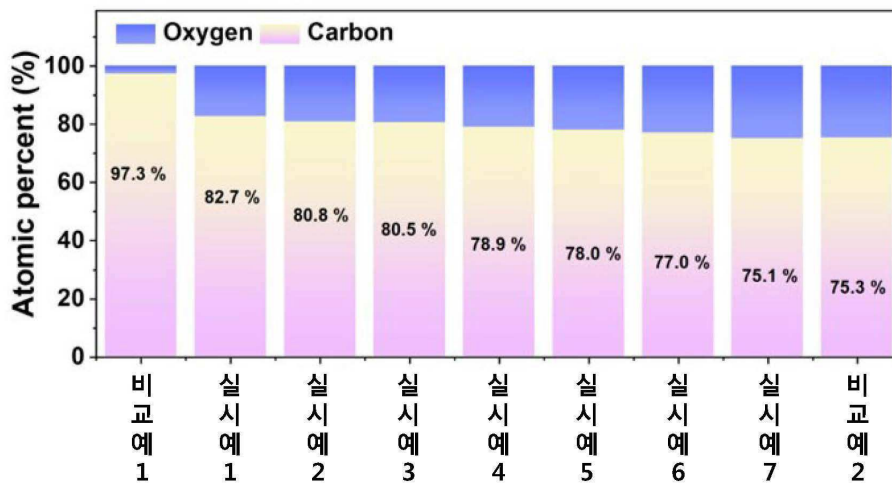
도면3



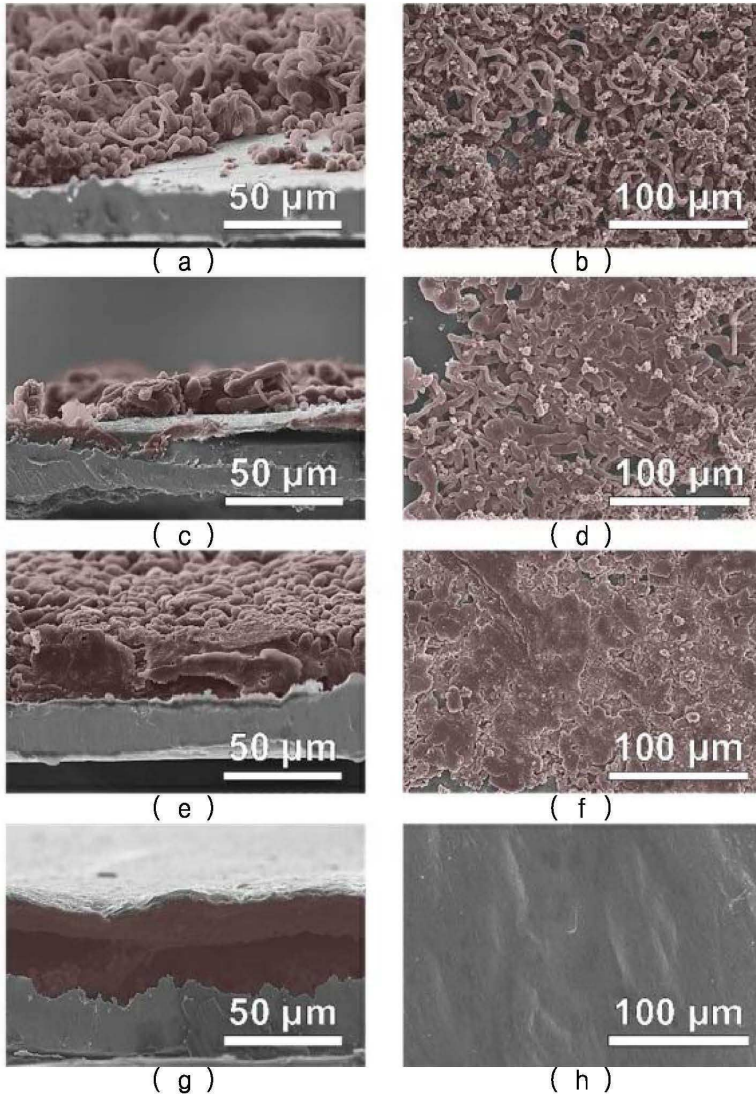
도면4



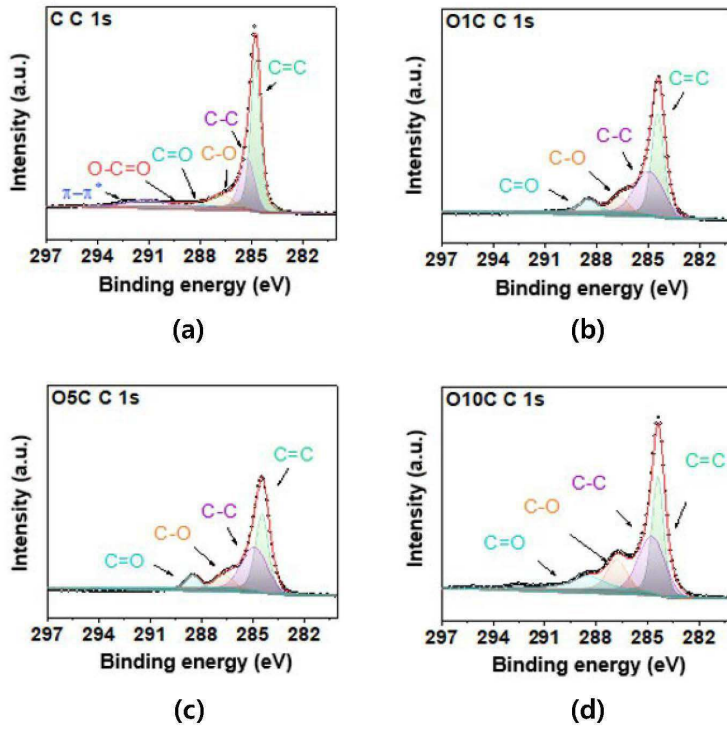
도면5



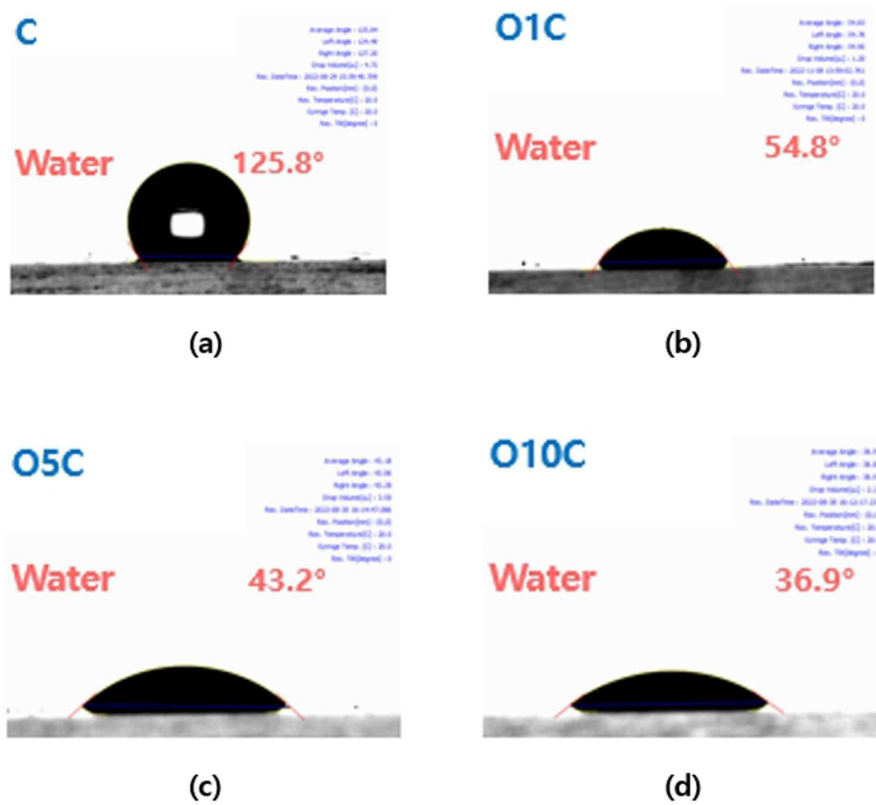
도면6



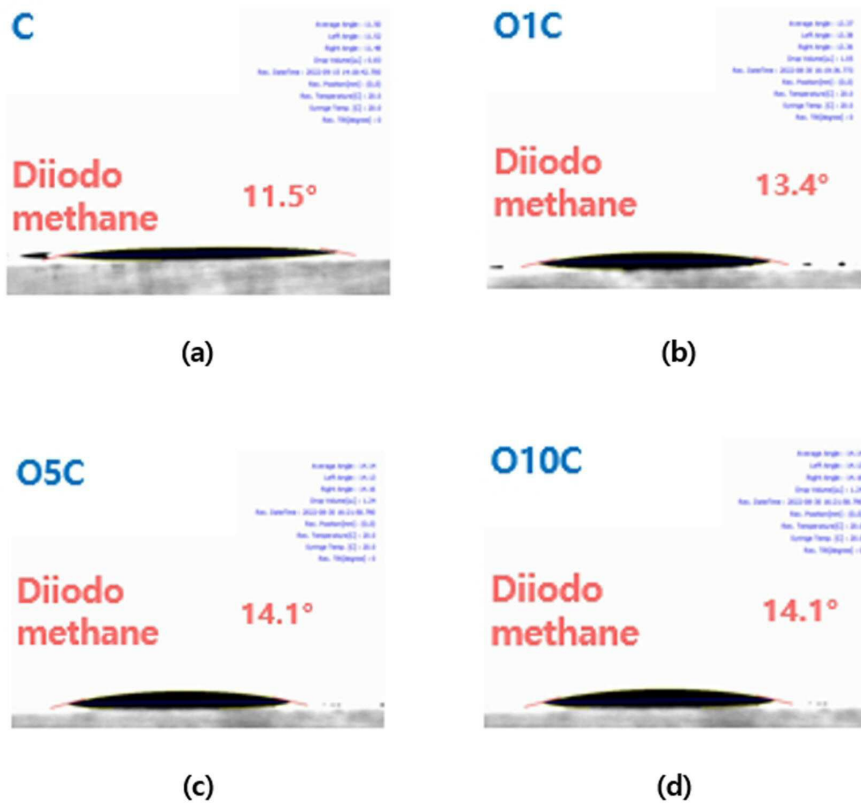
도면7



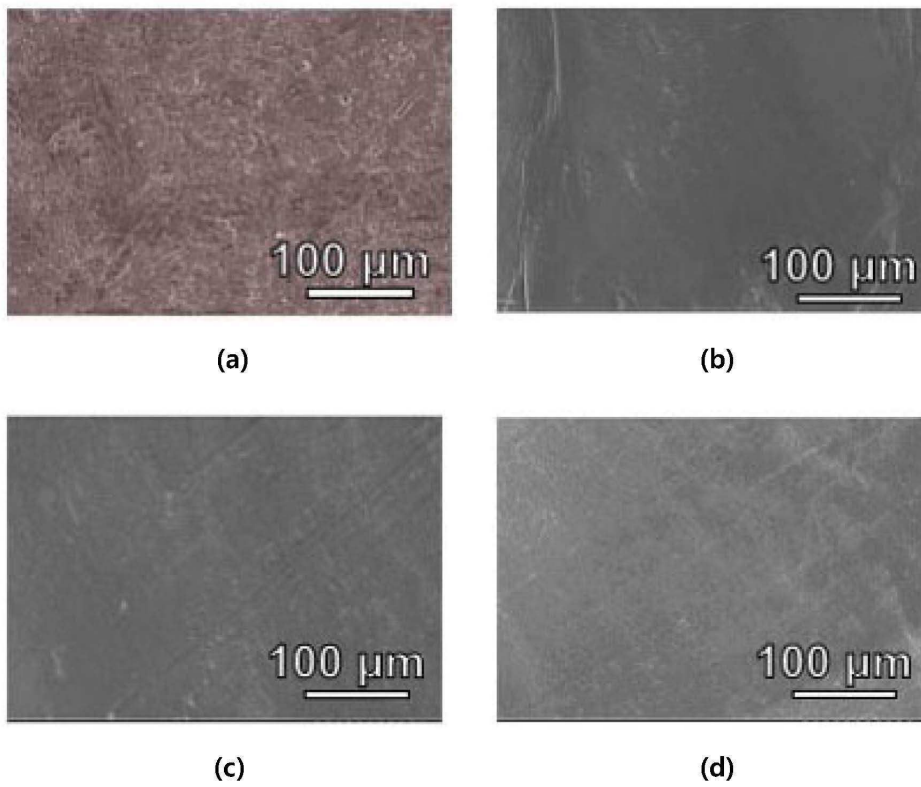
도면8



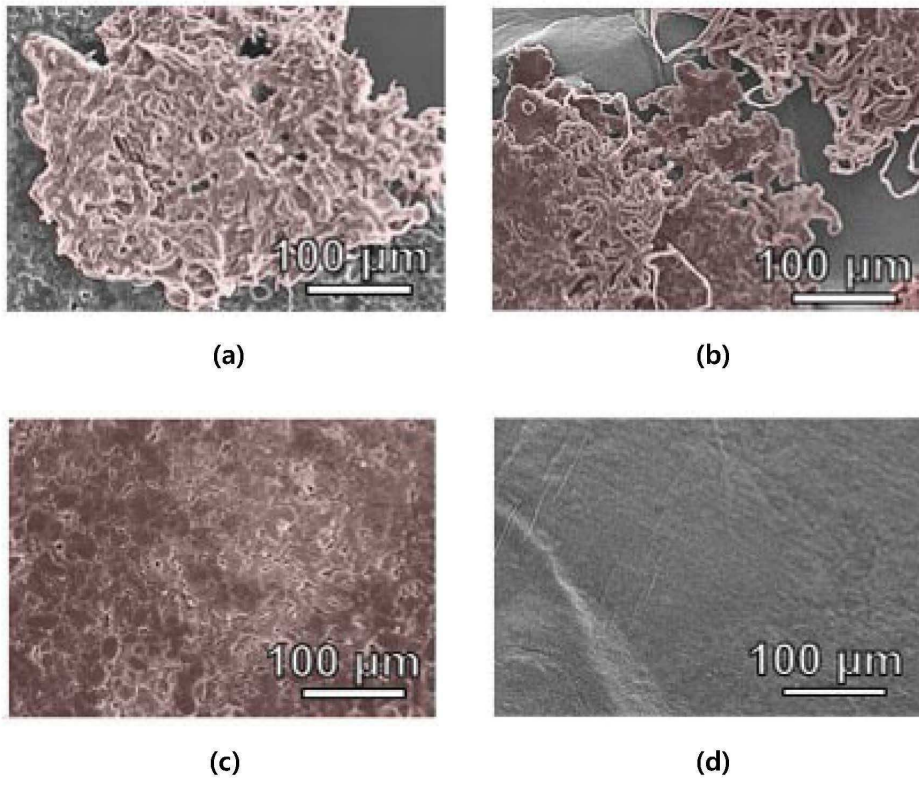
도면9



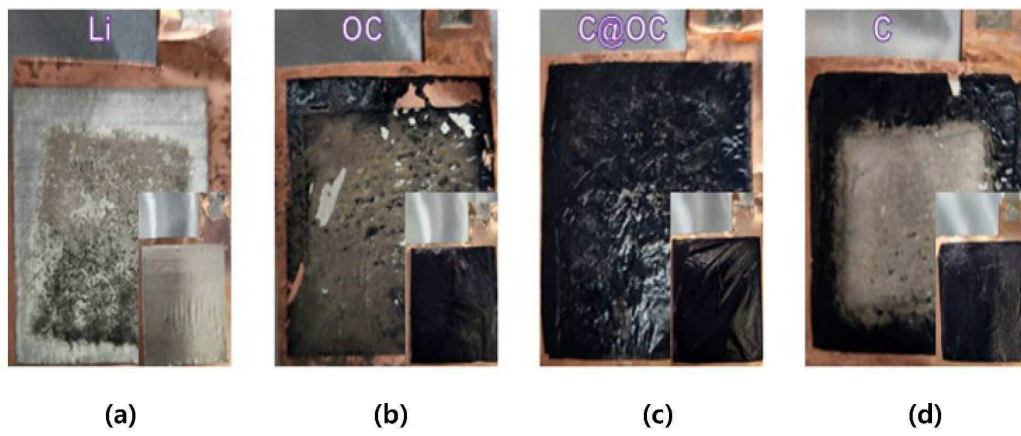
도면10



도면11



도면12



도면13

