



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월04일
 (11) 등록번호 10-1672750
 (24) 등록일자 2016년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 4/13 (2013.01)
 H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0015648
 (22) 출원일자 2016년02월11일
 심사청구일자 2016년02월11일
 (56) 선행기술조사문헌
 CN105118958 A
 Journal of Power sources, 2014
 KR1020150016124 A
 KR1020150040141 A

(73) 특허권자
 한밭대학교 산학협력단
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 (72) 발명자
 이용민
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 유명현
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 조수익

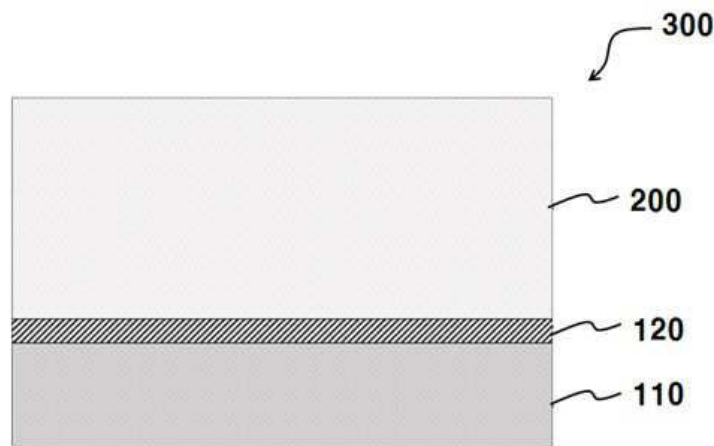
(54) 발명의 명칭 **친수성 내열 고분자가 포함된 다층구조전극 및 이의 제조방법 그리고 이를 포함하는 리튬이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 다층구조전극으로서, 상기 표면개질층은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체로 형성되는 리튬이차전지용 다층구조전극 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르면 리튬의 지속적인 삽입 및 탈리로 인한 전극 활물질의 부피변화나 고온 및 고전압의 구동 등의 조건에서도 바인더가 초기의 접촉상태를 유지하게 되며, 전극이 집전체로부터 떨어지는 문제를 해결할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

전현규

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

(72) 발명자
조인성

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

공석현

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014H1C1A106697

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성사업

연구과제명 플렉시블 리튬이차전지용 메탈과이버 집전체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2014.10.01 ~ 2016.09.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 다층구조전극으로서,
 상기 표면개질층은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체로 형성되며,
 상기 중합체는 폴리도파민 또는 이의 유도체인 리튬이차전지용 다층구조전극.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 표면개질층의 결합력은 하기 관계식 1 을 만족하는 리튬이차전지용 다층구조전극:

[관계식 1]

$$200 \leq \text{Adhesion strength} \leq 1000$$

[상기 관계식 1에서, Adhesion strength 는 상기 표면개질층 상부에 6 μm 의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, polyvinylidene fluoride) 막을 형성한 후, 이를 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올 =1:1:1 중량비인 50 mL 용액에 4 일간 팽윤시킨 후 측정된 결합력 N/m 이다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm 인 리튬이차전지용 다층구조전극.

청구항 5

집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 다층구조전극의 제조방법으로서,

a) 증류수 기반의 완충 용액과 극성 용매의 코팅용액을 pH 7 내지 12으로 조정하여, 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 투입하는 단계; 및

b) 상기 코팅용액에 집전체를 투입하여 침지하는 단계;를 포함하며,

상기 표면개질층은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체로 형성되며,

상기 중합체는 폴리도파민 또는 이의 유도체인 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 표면개질층의 결합력은 하기 관계식 1을 만족하는 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법:

[관계식 1]

$$200 \leq \text{Adhesion strength} \leq 1000$$

[상기 관계식 1에서, Adhesion strength 는 상기 표면개질층 상부에 6 μm의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, polyvinylidene fluoride) 막을 형성한 후, 이를 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올 =1:1:1 중량비인 50 mL 용액에 4 일간 팽윤시킨 후 측정된 결합력 N/m 이다.]

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm인 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법.

청구항 9

제 1항, 제 3항 또는 제 4항의 리튬이차전지용 다층구조전극을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 1회 사이클 용량에 대한 100회 싸이클의 용량 유지율이 80% 이상인 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친수성 내열 고분자가 포함된 다층구조전극 및 이의 제조방법 그리고 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 집전체 표면을 친수성 내열 고분자로 개질함으로써 활물질층과의 결합력이 향상된 다층구조전극 및 이의 제조방법 그리고 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대표적인 이차전지인 리튬이차전지는 전기자동차 및 대용량 에너지 저장 시스템의 전원으로 주목받고 있으며, 아울러 고에너지 밀도의 구현 및 장기 신뢰성 등이 크게 요구되고 있다. 특히, 전기자동차의 경우, 10년 이상의 장기 사용을 위해서는 이차전지를 이루는 구성 소재들이 내/외부 사이의 기압차, 물리적/화학적/기후 환경적 충격에 대한 안정성을 지니도록 설계하는 것이 매우 중요하다.

[0003] 보통, 이차전지용 전극은 금속의 집전체 표면에 접촉특성을 띠는 활물질층이 코팅되어 전기적 접촉상태를 유지하도록 설계되어 있다. 이때 코팅되는 활물질층은 에너지의 저장이 가능한 활물질과, 전자를 잘 전달할 수 있도록 하는 도전재, 그리고 이들을 고르게 엮어서 집전체 표면에 붙여주는 역할을 하는 바인더로 구성되어 있다.

[0004] 그러나 리튬의 지속적인 삽입 및 탈리로 인한 전극 활물질의 파괴변화나 고온 및 고전압의 구동 등의 조건에서는 바인더가 초기의 결합(binding) 상태를 유지하지 못하여, 활물질층이 집전체로부터 떨어지는 문제가 발생하거나 활물질 입자와 바인더간의 균열(크랙)이 발생할 수 있다.

[0005] 이를 해결하기 위하여, 상기 집전체 상에 활물질, 도전재 및 다른 종류의 바인더를 포함하는 활물질층을 형성하는 방법이 제시되었다(대한민국 공개특허 제2013-0116805호). 하지만, 이 또한 고온 및 고전압에서의 사용이 제한되는 문제점을 가지고 있으며, 치수의 안정성을 위하여 압착 또는 압연하는 추가적인 공정이 요구된다.

[0006] 또한 바인더, 활물질의 종류 및 집전체의 표면상태에 따라 활물질층과 집전체 간의 결합력이 활물질과 바인더 간의 결합력보다 낮은 경우가 있다. 이 경우 활물질층과 집전체 간의 결합력 확보를 위하여 전체적으로 과량의 바인더를 사용해야 하나, 이러한 과량의 바인더는 전극의 용량 및 전도성을 낮추는 악영향을 미치게 된다.

[0007] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 집전체 표면에 전극 활물질층과의 결합력이 우수한 친수성 내열 고분자 층을 도입함으로써, 전극의 전기화학적 특성 저하가 거의 없이 활물질층과 집전체 간 결합력을 크게 향상시킬 수 있는 기술을 제안한다. 특히, 집전체의 전기 전도 특성을 최소화 하기 위한 내열 고분자 층의 두께를 제어할 수 있는 제조 방법을 제공한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2013-0116805호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 집전체와 활물질층 사이에 결합력을 극대화하여, 장시간 충방전 작동시에도 이차전지의 비용량 및 전극의 전도성을 유지할 수 있는 새로운 리튬이차전지용 다층구조전극을 제안함에 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법을 제공하고자 함에 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극을 이용한 리튬이차전지를 제공함에 있다.

[0012] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 집전체를 표면 개질하여 집전체와 활물질층 사이의 결합력을 크게 개선하고, 장시간 충방전 작동시에도 이차전지의 비용량 및 전극의 전도성이 유지될 수 있는 새로운 리튬이차전지용 다층구조전극을 제공한다.

[0014] 즉, 상기 리튬이차전지용 다층구조전극은 집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 다층구조전극으로서, 상기 표면개질층은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체로 형성된다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극에 있어, 중합체는 폴리도파민 또는 이의 유도체일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극에 있어, 표면개질층의 결합력은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다:

[관계식 1]

[0018] $200 \leq \text{Adhesion strength} \leq 1000$

[0019] [상기 관계식 1에서, Adhesion strength 는 상기 표면개질층 상부에 6 μm의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, polyvinylidene fluoride) 막을 형성한 후, 이를 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올=1:1:1 중량비인 50 mL 용액에 4 일간 팽윤시킨 후 측정된 결합력 N/m 이다.]

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극에 있어, 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm 인 것이 본 발명의 장시간 충방전시 전도성 유지에 좋고, 집전체와 활물질층 사이의 결합력 향상에 좋으나, 상기 범주에 반드시 한정되지는 않는다.

[0021] 또한 본 발명은 집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법을 포함하며,

[0022] 상기 다층구조전극의 제조방법은 a) 증류수 기반의 완충 용액과 극성 용매의 코팅용액을 pH 7 내지 12으로 조정하여, 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 투입하는 단계; 및 b) 상기 코팅용액에 집전체를 투입하여

침지하는 단계;를 포함한다.

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법에 있어, a)단계시 화합물은 폴리도파민 또는 이의 유도체일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법에 있어, 표면개질층의 결합력은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다:
- [0025] [관계식 1]
- [0026] $200 \leq \text{Adhesion strength} \leq 1000$
- [0027] [상기 관계식 1에서, Adhesion strength는 상기 표면개질층 상부에 6 μm 의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, polyvinylidene fluoride) 막을 형성한 후, 이를 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올=1:1:1 중량비인 50 mL 용액에 4 일간 팽윤시킨 후 측정된 결합력 N/m 이다.]
- [0028] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법에 있어, 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm 인 것이 본 발명의 장시간 충방전시 전도성 유지에 좋고, 집전체와 활물질층 사이의 결합력 향상에 좋으나, 상기 범주에 반드시 한정되지는 않는다.
- [0029] 상기와 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 상술한 다층구조전극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지에 있어, 리튬이차전지는 1회 사이클 용량에 대한 100회 사이클의 용량 유지율이 80% 이상을 가질 수 있으며, 기계적 내구성과 전기적 안정성이 확보된 이차전지를 제공하므로 바람직하다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극은 집전체와 활물질층 사이의 결합력이 현저히 향상되고, 다층구조전극의 수명 특성 및 전기화학적 성능이 보다 상승된다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법은 고온 및 고압에서 압착 공정이 요구되는 작업 단계의 간소화가 가능하며, 고분자 바인더 함량의 증가 없이도 접착력 향상이 가능하고, 소량의 친수성 내열 고분자로 코팅하여도 접착력이 향상되므로 보다 경제성이 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 다층구조전극을 이용한 리튬이차전지는 장시간 충방전 작동시에도 이차전지의 비용량 및 전극의 전도성을 유지할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 다층구조전극을 이용한 리튬이차전지는 200사이클을 상회하는 우수한 사이클링 특성 및 출력 특성을 유지할 수 있다.
- [0035] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 종래 기술에 따른 이차전지의 절단면 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극을 도시한 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 표면개질층이 코팅된 집전체 및 비교예 2에 따른 집전체의 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 표면개질층이 코팅된 집전체 및 비교예 2에 따른 집전체의 SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고

있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0038] 이차전지의 장기간 사용시 충방전 특성의 유지 관점에서, 상기 이차전지를 이루는 구성 소재들이 내/외부 사이의 기압차, 물리적/화학적/기후 환경적 충격에 대한 안정성을 지니도록 설계하는 것이 매우 중요하다.
- [0039] 일 예로, 도 1에는 금속집전체(1), 및 전극활물질과 바인더가 포함된 활물질복합층(2)으로 구성되는 종래의 이차전지의 전극을 도시하고 있다. 상기 전극은 약 60 °C에서 충방전 횟수를 40회 이상 실시하는 경우, 전극활물질과 바인더 간의 크랙(3)이 발생하며, 이와 동시에 상기 금속집전체(1)과 활물질복합층(2) 간의 크랙(3)이 발생하는 것을 알 수 있다.
- [0040] 본 발명은 상술한 외부적 충격과 충방전 사이클 시 발생할 수 있는 집전체와 활물질층간의 크랙이나 박리를 최소화하기 위한 다층구조전극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 리튬이차전지에 관한 것으로, 상기 집전체의 표면을 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 개질함으로써, 상기 집전체와 활물질층 간의 결합력을 극대화하고 장시간 사용에 따른 이차전지의 비용량 및 전극의 전도성을 유지하도록 하는 것이다.
- [0041] 또한, 특이하게도 본 발명에서는 집전체와 활물질층 사이에 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체를 함유하는 표면개질층을 가지는 경우, 본 발명이 목적으로 하는 충분한 용량이나 전도성, 결합력을 보여주는 것을 알게되어 본 발명을 완성하였다. 본 발명에서는 별도로 비교하지는 않지만 상기 중합체를 단순히 활물질층의 바인더로 이용하는 경우에는 여전히 계면에서 크랙이 발생하여 성능이 현저하게 저하됨을 관찰하였다.
- [0042] 즉, 본 발명은 집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이에 상기 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체를 포함하는 표면개질층을 갖는 리튬이차전지용 다층구조전극을 제공한다.
- [0043] 상세하게, 상기 다층구조전극은 상기 집전체, 상기 집전체 상에 형성되는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체를 포함하는 표면개질층, 및 상기 표면개질층 상에 형성되고, 전극활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 활물질층;을 포함할 수 있다.
- [0044] 또한 본 발명에 있어, 상기 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm 인 것이 본 발명에 따른 다층구조전극의 기계적 강도 향상과 더불어 결합력 증가에 좋지만 이 또한 이에 한정되지 않는다. 다만, 상기 두께 범주를 만족하는 다층구조전극은 전극의 용량 및 전기전도도 유지에 바람직하다.
- [0045] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 표면개질층의 평균두께는 1 내지 90 nm인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 2 내지 40 nm 일 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극에 있어, 상기 중합체는 상기 집전체의 표면을 개질하여 보다 결합력이 향상되고 100 nm 이하로 코팅이 가능한 가공성이 좋은 물질이면 족하다.
- [0047] 상기 표면개질층을 형성하는 중합체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 물질일 수 있다. 이를 제한하지는 않으나 예를 들면, 상기 중합체는 폴리도파민(polydopamine), 폴리에피네프린(polyepinephrine), 폴리노르에피네프린(polynorepinephrine), 이들의 혼합물 등에서 선택되는 것일 수 있지만, 이에 한정하지 않는다.
- [0048] 예컨대, 상기 중합체가 폴리도파민 또는 이의 유도체인 경우, 활물질층의 바인더와 결합을 형성할 수 있다. 이때, 상기 중합체는 상기 활물질층의 바인더와 화학적 안정성 및 결합력이 더욱 향상되며, 더불어 50 nm 이하로 코팅이 가능하여 가공성 또한 좋다.
- [0049] 본 발명에 있어, 상기 활물질층의 바인더는 이 분야에 사용되는 것이라면 제한되지 않는다. 예를 들면, 올레핀계 수지, 불소계 수지, 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리설폰계 수지, 폴리아크릴로니트릴계 수지, 폴리아세탈계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 비닐리덴플루오라이드계 수지 등에서 하나 이상 선택된 것일 수 있으나, 본 발명이 이들에 한정되지 않는다.
- [0050] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0051] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극을 도시한 단면도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 다층구조전극(300)은 집전체(110), 표면개질층(120) 및 활물질층(200)을 포함한다. 본 발명은 상기 도 2와 같이, 본 발명의 특징인 표면개질층(120) 상부에 활물질층(200)이 형성되므로, 기계적 내구성이 우수하고, 장기간 사용시에도 신뢰성 또는 안정성이 향상된 이차전지로 응용될 수 있다.

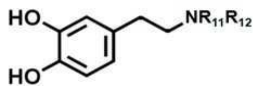
[0052] 상제하계, 상기 집전체(110)는 시트 형상으로 성형이 가능한 특성을 가지는 형태로, 크게 제한하지는 않으나 3 내지 500 μm 의 두께이면 좋다. 이러한 집전체(110)는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소나 이들의 합금이 사용될 수 있다. 또한, 상기 집전체 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것이거나, 고분자나 유리와 같은 비전도성 기판위에 전도성 물질이 코팅된 집전체에도 적용할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 집전체(110)는 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다. 또한, 상기 집전체층(110)는 금속 호일일 수 있고, 알루미늄(Al) 호일 또는 구리(Cu) 호일일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다. 이로, 본 발명에 따른 이차전지의 결합력을 더욱 향상시킬 수 있으나, 본 발명이 이들에 한정되지 않는다.

[0054] 이하에서는 본 발명의 표면개질층(120)에 대하여 구체적으로 살핀다.

[0055] 상기 표면개질층(120)은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체라면 제한되지 않지만, 하나의 구체적인 예를 든다면, 하기 화학식 1에 해당하는 단량체로 제조되는 것일 수 있다:

[0056] [화학식 1]



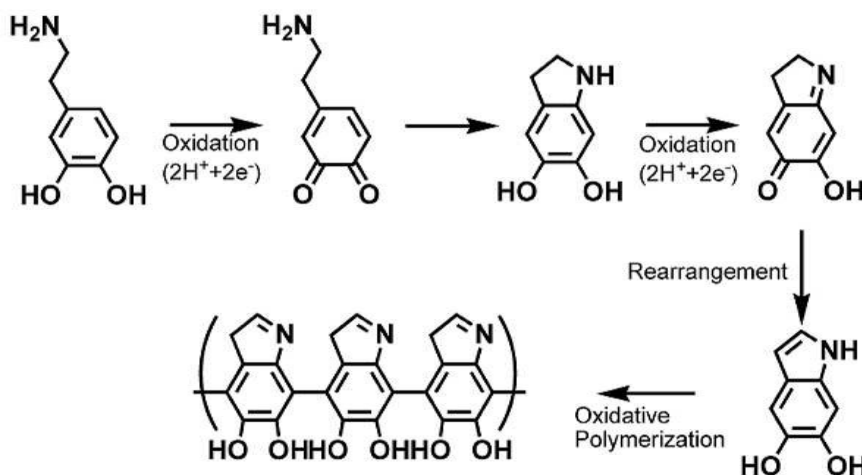
[0057]

[0058] [상기 화학식 1에서, 상기 R₁₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C5 알킬에서 선택되고 최소한 어느 하나는 수소이다.]

[0059] 상기 화학식 1에 해당하는 단량체로 바람직하게는 도파민일 수 있다. 상기 화학식 1의 단량체는 수산기를 포함하여 일정한 pH 범위에서 자가중합(self-polymerization)이 가능할 뿐만 아니라, 탁월한 화학적 안정성으로 보유했으며, 50 nm 이하로 코팅이 가능하여 가공성이 좋다. 특히 도파민의 경우 가격이 비싸고 인체에 해로운 유기용매를 대신하여 친환경적이고 저렴한 증류수 기반의 완충용액을 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0060] 본 발명의 바람직한 일 예로, 상기 화학식 1의 단량체에 포함되는 도파민은 pH 7 내지 12, 바람직하게는 pH 8 내지 10에서 하기 반응식 1과 같이 자발적으로 중합될 수 있다.

[0061] [반응식 1]



[0062]

[0063] 더욱이, 이와 같이 제조된 다중구조전극(300)의 결합력은 하기 관계식 1을 만족할 수 있다:

[0064] [관계식 1]

[0065] $200 \leq \text{Adhesion strength} \leq 1000$

[0066] [상기 관계식 1에서, Adhesion strength 는 상기 집전체 상부에 6 μm 의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF,

polyvinylidene fluoride) 막을 형성한 후, 이를 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올 =1:1:1 중량비인 50 mL 용액에 4 일간 팽윤시킨 후 측정된 결착력 N/m 이다.]

- [0067] 크게 한정하지는 않으나, 바람직한 일 예로서, 상기 다층구조전극(300)의 결착력은 200 N/m 이상인 것이 좋으며, 더 좋게는 250 내지 400 N/m 일 수 있다.
- [0068] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극은 통상적으로 리튬이차전지의 전해액에 사용되는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트의 용액에 장기간 방치하더라도, 상기 이차전지의 결착력은 최소 200 N/m 이상, 좋게는 250 N/m 이상을 가질 수 있다.
- [0069] 특히, 상기 전해액의 분해는 고온에서 촉진되므로, 전지를 고온에서 방치할 경우 팽윤(swelling) 현상이 더 촉진될 수 있다. 이는, 전지의 온도가 상승에 따른 상기 전해액이 분해하거나 부반응이 일어나 이산화탄소나 일산화탄소와 같은 가스가 발생하여 전지의 두께가 증가하기 때문이다.
- [0070] 이를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 고분자적층 집전체의 표면개질층은 하기 관계식 2를 만족할 수 있다:
- [0071] [관계식 2]
- [0072] $0.01 \leq (T_s - T_d)/T_d \leq 0.3$
- [0073] [상기 관계식 2에서, Td는 팽윤 테스트에 사용된 표면개질층의 평균 두께이며, Ts는 팽윤 테스트에 의해 팽윤된 표면개질층의 평균 두께로, 팽윤 테스트는 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올=1:1:1 중량 부인 1 L 용액에 상기 표면개질층을 투입하고, 60 °C에서 12 시간 방치한 후 평균 두께를 측정하여 수행된다.]
- [0074] 상기 표면개질층의 평균 두께의 측정 방법은 전자기파를 이용한 측정방법이면 족하며, 구체적인 예를 들자면, 전자현미경, 가시분광 엘립소미터를 이용하여 측정할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0075] 또한, 상기 관계식 2의 (Ts - Td)/Td는 0.01 내지 0.2 인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1 일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극에 있어, 상기 활물질층(200)은 전극활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 비제한적인 실시예에서, 상기 활물질층은 양극 활물질 또는 음극 활물질로 이루어질 수 있다. 상기 양극 활물질을 포함하는 제1활물질층은 양극의 고분자적층 집전체층 상부에 위치할 수 있으며, 상기 음극 활물질을 포함하는 제2활물질층은 상기 음극의 고분자적층 집전체층 상부에 위치할 수 있다. 여기서, 고분자적층 집전체층은 상술한 집전체와 표면개질층을 포함할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 양극 활물질의 비한정적인 예로는, 스피넬 구조의 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 음극 활물질의 비한정적인 예로는, 천연 흑연이나 인조 흑연 등은 흑연을 포함한 탄소계 활물질일 수 있으며, 실리콘을 포함하는 금속 또는 합금을 포함할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0081] 게다가, 상기 도전제는 크게 한정하지는 않으나 상기 활물질층 전체 중량인 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 30 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량부 인 것이 본 발명의 목적 달성에 좋다.
- [0082] 또한, 상기 바인더는 상술한 바와 같이, 표면개질층(120)과 화학적 또는 물리적 결합에 의해 고정되어 형성됨으로써, 본 발명에 따른 이차전지의 결착력 향상과 장기간 충방전에도 높은 비용량을 유지할 수 있는 물질이면 족하다.
- [0083] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 바인더는 올레핀계, 불소계, 에스테르계, 셀룰로오스계, 아미드계, 이미드계, 설펜계, 아크릴로니트릴계, 아세탈계, 카보네이트계, 비닐리덴플루오라이드계, 히드록실계 및 카르복실산계를 포함한 고분자일 수 있고, 비닐리덴 플루오라이드(VDF, Vinylidene Fluoride), 비닐 플루오라이드(VF, Vinyl Fluoride), 테트라플루오로에틸렌(TFE, Tetrafluoroethylene) 헥사플루오로프로필렌(HFP,

Hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE, chlorotrifluoroethylene), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로 부틸에틸렌, 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르(PMVE, perfluoro(methylvinylether)), 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르(PEVE, perfluoro(ethylvinylether)), 퍼플루오로 프로필 비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로 헥실 비닐 에테르(PHVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD), 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD), 및 아크릴산(acrylic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 중합된 형태로 포함하는 단독 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0084] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리도파민 또는 이의 유도체는 수소결합 및 다양한 재질의 재료와 접착력을 발휘하는 재료이므로, 다양한 고분자 바인더에 활용 가능하게되고 다양한 제품에 적용할 수 있는 매우 우수한 시장성 및 기술의 확장성을 가진다.

[0085] 또한 상기 바인더는 크게 한정하지는 않으나, 상기 활물질층 전체 중량인 100 중량부에 대하여 2 내지 50 중량 부일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 40 중량부, 더 바람직하게는 5 내지 30 중량부 인 것이 본 발명의 목적달성에 좋다.

[0086] 또한 본 발명은 상술한 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법을 제공한다.

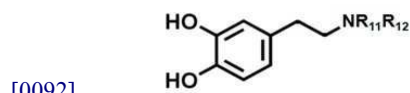
[0087] 상세하게, 상기 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법은 집전체, 활물질층, 및 집전체와 활물질층 사이의 표면개질층이 포함된 다층구조전극의 제조방법으로서,

[0088] a) 증류수 기반의 완충 용액과 극성 용매의 코팅용액을 pH 7 내지 12으로 조정하여, 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 투입하는 단계; 및 b) 상기 화합물이 투입된 용액에 집전체를 투입하여 침지하는 단계;를 포함한다.

[0089] 본 발명에 따른 구체적인 일 실시예에서, 상기 다층구조전극의 제조방법은 1) 증류수 기반의 완충 용액과 극성 용매를 30:70 내지 75:25의 부피비로 혼합하여, pH 7 내지 12인 혼합용액을 제조하는 단계; 2) 상기 혼합용액에 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 투입하여, 코팅용액을 제조하는 단계; 및 3) 상기 코팅용액에 집전체를 투입하여 침지하는 단계를 포함할 수 있다.

[0090] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물은 하기 화학식 1을 포함할 수 있다:

[0091] [화학식 1]



[0093] [상기 화학식 1에서, 상기 R₁₁ 내지 R₁₂는 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C5 알킬에서 선택되고 최소한 어느 하나는 수소이다.]

[0094] 또한, 상기 표면개질층의 평균두께는 1 내지 100 nm 일 수 있다.

[0095] 또한, 상기 코팅용액은 pH 8 내지 10에서 보다 바람직하게 제조될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0096] 또한, 상기 b) 단계시, 상기 침지 시간은 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물로부터 제조된 중합체가 형성되어 상술한 집전체와 활물질층의 결합력을 향상시키는 시간이면 족하다. 예를 들면, 상기 침지 시간은 1 분 (min) 이상일 수 있고, 바람직하게는 1 시간 내지 40 시간, 더욱 바람직하게는 24 시간 내지 40 시간일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0097] 또한, 상기 b) 단계시 제조된 중합체는 폴리도파민 또는 이의 유도체일 수 있다.

[0098] 또한, 상기 리튬이차전지용 다층구조전극의 결합력은 상술한 관계식 1을 만족할 수 있다.

[0099] 더불어, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 다층구조전극의 제조방법에 있어, 상기 b) 단계 이후에 상기 집전체 상부에 상술한 활물질층을 형성시키고 이를 50 내지 100 °C의 공기중이나, 불활성 분위기에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0100] 즉, 상기 불활성 분위기의 건조단계는 상기 활물질층의 바인더와 상기 표면개질층의 중합체 사이에 화학적 가교를 보다 형성하게 하며, 기계적 및 열적 안정성이 증가될 수 있다. 이로, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 다층

구조전극의 결합력과 수명 특성을 포함한 전기화학적 특성 및 고온 안정성이 더욱 향상될 수 있다.

- [0101] 또한 본 발명은 상술한 리튬이차전지용 다층구조전극을 포함한 리튬이차전지를 제공한다.
- [0102] 상세하게, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 상술한 다층구조전극, 분리막, 전해액 등을 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지에 있어, 상기 회 사이클 용량에 대한 100회 싸이클의 용량 유지율이 80% 이상인 것이 좋으며, 좋게는 85% 이상, 더 좋게는 90% 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0104] 더불어, 상기 다층구조전극 이외의 리튬이차전지에 포함되는 전해액, 분리막 등은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 자세한 설명을 생략한다.
- [0105] 또한, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0106] 또한, 본 발명은 상기 전지모듈을 중대형 디바이스의 전원으로 포함하는 전지팩을 제공하고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 및 전력 저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 상기 전지모듈 및 전지팩의 구조 및 그것들의 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 자세한 설명을 생략한다.
- [0108] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 실시예 1
- [0110] 먼저 20 μm 두께의 구리집전체를 준비하였다. 상기 구리집전체의 표면 개질을 위해 증류수 기반의 완충용액(10 mM Tris-EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid) buffer solution, pH 8.5)과 메탄올을 1:1 부피비로 섞고, 도파민을 1 mL 당 2 mg 용해한 코팅용액을 제조하였다. 30초간 교반 후, 상기 코팅용액에 상기 구리집전체를 넣고 침침시간을 24 시간으로 하여 자발적인 중합반응을 유도하였으며, 이를 통해 구리집전체 표면에 폴리도파민이 코팅되었다. 코팅 후 세척 과정으로 아세톤, 증류수, 아세톤 순서로 세척을 한 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 약 1시간 건조하여 상기 구리집전체와 결합된 표면개질층을 제조하였다.
- [0111] 이후, 상기 구리집전체 상부에 코팅된 표면개질층인 폴리도파민의 두께는 x-선 광전자 분광법을 이용하여 Depth Profiling으로 측정하였고, 이를 표 1에 수록하였다.
- [0112] 또한, 상기 구리집전체 상부에 코팅된 팽윤 특성을 확인하기 위하여, 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올=1:1:1 중량부인 1 L 용액에 상기 표면개질층을 투입하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 방치한 후 평균 두께를 표 2에 수록하였다. 표 2를 참조하면, T_s 는 팽윤 테스트에 사용된 상기 폴리도파민의 평균 두께이며, T_d 는 팽윤 테스트에 의해 팽윤된 상기 폴리도파민의 평균 두께이며, 상기 평균 두께는 x-선 광전자 분광법을 이용하여 Depth Profiling으로 측정하였다.
- [0113] 또한, 구리집전체에 폴리도파민이 실제로 코팅되어 있는지를 평가하기 위해 SEM를 통해 표면 사진을 측정하였고, 이를 도 4(d)~(f)에 나타내었다.
- [0114] 상기 폴리도파민이 코팅된 구리집전체에 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 10 wt.% 용액을 필름 도포에 사용하는 닥터 블레이드(Doctor Blade)를 이용하여 300 μm 두께로 도포한 후 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하여 필름을 제조하였다. 건조 후에는 약 20 μm 의 고분자 필름이 형성되었고, 도 3(a)의 우측편, 도 3(d), 및 도 3(e)에 각각 나타내었다.
- [0115] 폴리도파민 코팅에 따른 집전체의 결합력 향상을 확인하기 위하여 상기 PVdF 고분자 필름을 제조한 것과 같은 방법이나, 닥터 블레이드의 간격을 150 μm 로 조절하여 코팅한 결과 약 6 μm 의 고분자 필름 층이 형성되었다.
- [0116] 상기 약 6 μm 의 고분자 필름은 강도가 매우 강하므로, 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):메탄올=1:1:1 의 50 ml 용액에 약 4일 간 팽윤(swelling) 시킨 후, SAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System)를 통해 계면 접착력을 5회 측정하여, 그 평균값을 표 1에 수록하였다. 상기 SAICAS는 Boron Nitride의 갈날이 정하중 모드(수직속도: 2 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 수직속도: 0.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 압력하중: 0.5 N)로 구리집전체와 폴리도파민 사이

의 계면까지 들어가고, 계면에 도달하면 압력하중을 0.2 N으로 변경하여 상기 폴리도파민을 상기 구리집전체로부터 박리시키며 측정되는 힘을 통해 결합력을 측정하였다.

[0117] 폴리도파민 코팅 집전체의 리튬이차전지 내에서의 구동특성을 확인하기 위해, 물을 용매로 한 실리콘:도전재:바인더 = 60:20:20 인 중량비(wt.%) 조성의 슬러리를 제조하여 닥터 블레이드를 이용해 약 60 μm의 간격으로 도포한 후, 80 °C 에서 약 1시간 건조하였다. 그 결과 약 25 μm의 두께를 갖는 실리콘 전극이 제조되었다. 상기 도전재는 카본블랙(Super-P, TIMCAL)이었고, 바인더는 폴리아크릴산 (PAA, Polyacrylic acid, ARDRICH) 이었다. 상기 실리콘 전극을 이용하고 리튬메탈을 반대극으로 하는 단위 코인셀을 제조한 후, 수명특성 평가를 위해 0.05 V ~ 2.00 V 범위에서 측정된 충방전 사이클을 도 4에 나타내었고, 최대 비용량은 표 1에 수록하였다.

[0118] 실시예 2

[0119] 코팅용액에 상기 구리집전체를 넣고 함침시간이 36 시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과, 폴리도파민의 두께는 약 90 nm 이었다.

[0120] 실시예 3

[0121] 코팅용액에 상기 구리집전체를 넣고 함침시간이 48 시간인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그 결과, 폴리도파민의 두께는 약 130 nm 이었다.

[0122] 비교예 1

[0123] 구리집전체의 표면에 폴리도파민을 코팅하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0124] 상기 폴리도파민이 코팅되지 않은 구리집전체에 PVdF 필름을 실시예 1과 동일하게 제조한 후, 형성된 실물 사진을 도 2(a)의 좌측면, 도 2(b), 및 도 2(c)에 각각 나타내었다.

[0125] 또한, 실시예 1의 집전체와 표면 비교를 위해 SEM을 이용하여 폴리도파민을 코팅하지 않은 집전체 표면 사진을 측정 후 도면 4(a)~(c)에 나타내었다.

[0126] 비교예 2

[0127] 구리집전체의 표면에 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF)를 이용하여 표면개질층을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 상세하게, PVDF : NMP(N-메틸피롤리돈)의 양이 1 : 10 이 되도록 계량한 후 혼합한 슬러리를 제조하였고, 상기 슬러리를 상기 구리집전체 표면에 100 nm 두께로 도포하여 PVdF 표면개질층을 제조하였다.

표 1

[0128]

	함침시간 (hour)	코팅 두께 (nm)	결착력 (N/m)	최대 비용량 (mAh/g)
실시예 1	24	30	255.5	3500
실시예 2	36	90	280.0	3400
실시예 3	48	130	180.0	3100
비교예 1	-	-	150.0	3100
비교예 2	24	100	115.0	2800

표 2

[0129]

	Td (nm)	Ts (nm)	(Ts - Td)/Td
실시예 1	30	32.5	0.08
실시예 2	90	101	0.12
실시예 3	130	150	0.15
비교예 2	100	140	0.4

[0130] 도 3를 참조하면, 실시예 1에 따른 구리집전체 표면이 폴리도파민으로 개질된 경우에는 코팅된 PVdF 필름층이 상기 구리집전체 상에 부착되어 있었으나, 비교예 2에 따른 집전체는 PVdF 필름층의 박리 현상이 일어났다.

[0131] 더불어, 상기 PVdF 필름의 경우 10wt.%의 NMP(N-methylpyrrolidone) 용액의 형태로 집전체 위에 코팅되게 되는

데 용매의 증발과 함께 고분자의 수축이 일어나 붙어있는 계면의 접착력이 약할 경우 박리현상이 일어나게 된다.

[0132] 따라서, 본 발명에 따른 폴리도파민으로 개질한 리튬이차전지용 다층구조전극은 충분한 계면 접착력이 확보되어 PVdF의 수축에 의한 박리현상을 억제할 수 있으나, 폴리도파민으로 표면 개질되지 않은 집전체의 경우에는 접착력이 충분치 않아 고분자의 건조 시에 박리가 발생하였다.

[0133] 도 4을 참조하면, 실시예 1에 따른 집전체의 표면 모폴로지와 비교예 1에 따른 집전체의 표면 모폴로지는 큰 차이를 보이지 않았고, 이는 폴리도파민 코팅층이 매우 얇은 박막으로 제조되었기 때문으로 간주된다.

[0134] 도 5를 참조하면, 실시예 1에 따른 리튬이차전지는 200회 사이클 이상으로 안정된 수명특성을 나타내었고, 1회 사이클 용량에 대한 100회 사이클의 용량 유지율이 약 80% 이상으로 나타났다. 또한, 비교예 1 대비 실시예 1의 200회 사이클시 비용량은 약 25% 이상 크게 나타났다.

[0135] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

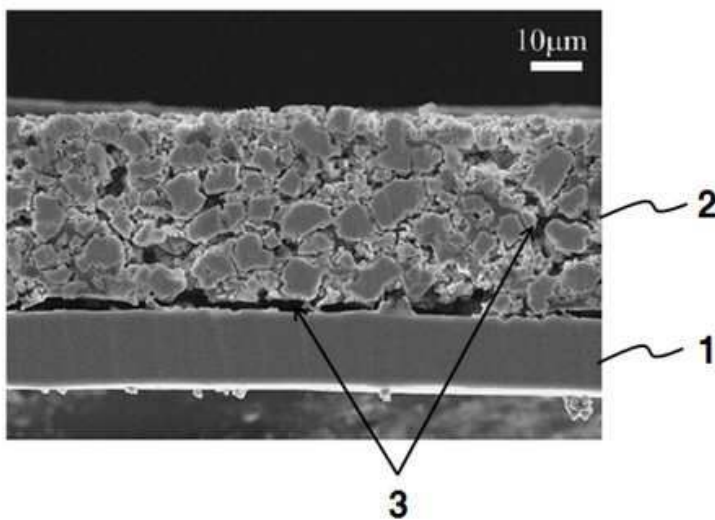
[0136] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

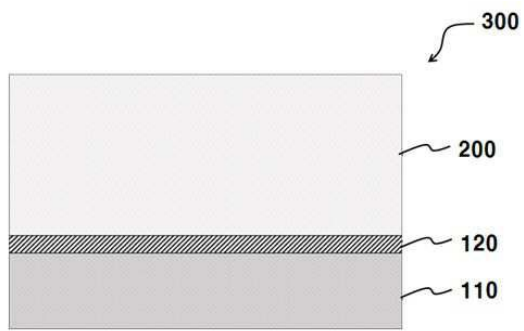
- [0137] 1: 금속집전체, 2: 활물질복합층, 3: 크랙
- 110: 집전체, 120: 표면개질층
- 200: 활물질층
- 300: 다층구조전극

도면

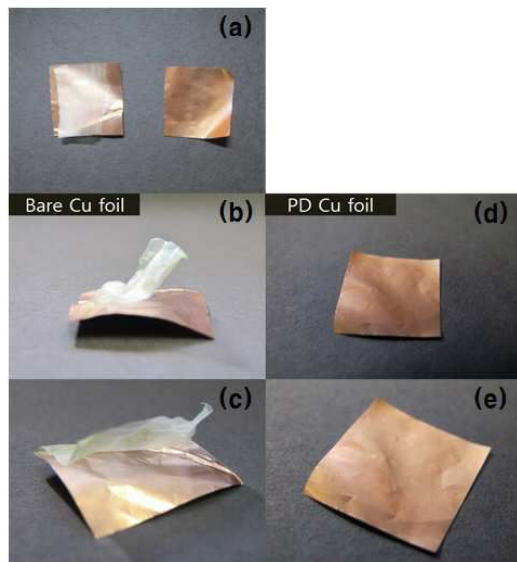
도면1



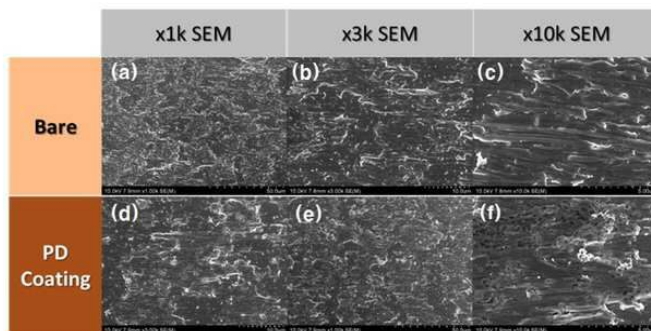
도면2



도면3



도면4



도면5

