



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월08일
 (11) 등록번호 10-1997074
 (24) 등록일자 2019년07월01일

- | | |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 2/16 (2006.01) CO1B 32/168 (2017.01)
HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 10/0525 (2010.01)
HO1M 10/054 (2010.01) HO1M 12/08 (2015.01)
HO1M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 2/1686 (2013.01)
CO1B 32/168 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2017-0032500
(22) 출원일자 2017년03월15일
심사청구일자 2017년03월15일
(65) 공개번호 10-2018-0105431
(43) 공개일자 2018년09월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2016532992 A
(뒷면에 계속) | (73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
조원일
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김문석
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 17 항

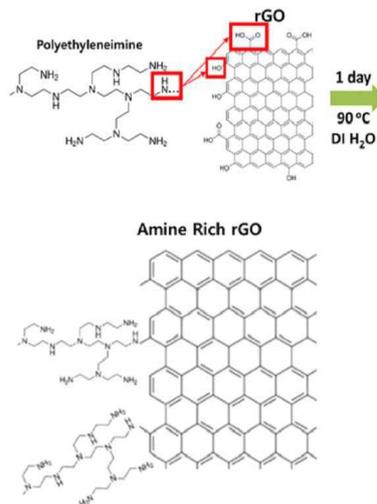
심사관 : 전현수

(54) 발명의 명칭 **폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료 및 이를 코팅한 리튬-황 전지용 분리막**

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌이마인이 부착된 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료에 관한 것이다. 이에 의하여, 리튬 폴리설파이드(LiPS, lithium polysulfides)를 흡착하여 리튬 폴리설파이드의 전해질 용해에 따른 음극과 양극 사이의 셔틀링 반응을 억제하고, 리튬 폴리설파이드의 재사용률을 증가시켜 결과적으로 전지의 수명특성 및 율특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/166 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)

(72) 발명자

나인옥

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

임영록

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

박선민

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

오인환

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(56) 선행기술조사문헌

US20150084604 A1*
CN103855361 A*
ACS NANO (2016)*
ELECTROCHIMICA ACTA 152 (2015)*
NANOTECHNOLOGY 26 204004*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌이마인이 부착된 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료로서,

상기 탄소재료는 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO) 및 그래핀 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

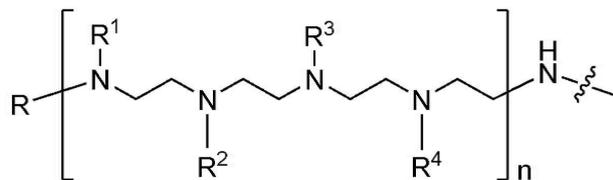
상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형 (dendrimer-type) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료.

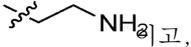
[구조식 1]



구조식 1에서,

R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

R⁵ 및 R⁶는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

n은 반복수이고,

평균분자량은 600 내지 100,000이다.

청구항 4

삭제

청구항 5

(a) 탄소재료 분말을 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 분산액에 폴리에틸렌이마인을 첨가하여 반응시킴으로써 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 탄소재료는 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO) 및 그래핀 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

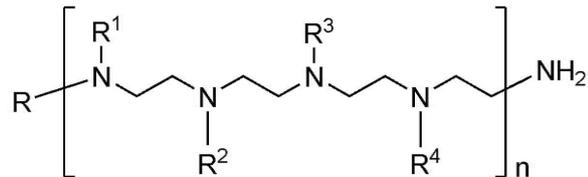
상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형(dendrimer-type) 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

단계 (b)의 상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법.

[구조식 2]



구조식 2에서,

R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NR⁵R⁶ 이고,

R⁵ 및 R⁶은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NH₂이고,

n은 반복수이고,

평균분자량은 600 내지 100,000이다.

청구항 8

제5항에 있어서,

단계 (b)에서,

상기 폴리에틸렌이마인은 상기 분산액에 분산된 탄소재료 분말 100중량부에 대하여 50 내지 300 중량부를 첨가하는 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법.

청구항 9

분리막; 및

상기 분리막 상에 코팅된 제1항 내지 제3항 중에서 선택된 어느 한 항의 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층;을 포함하는 이차전지용 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 이차전지용 분리막은 상기 분리막과 코팅층 사이에 부착력을 부여하는 버퍼층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 분리막은 폴리에틸렌계 고분자, 폴리프로필렌계 고분자, 부직포, 유리섬유, 및 페이퍼필터 중에서 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 버퍼층은 탄소나노튜브 및 탄소나노파이버 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

청구항 14

분리막 상에 제5항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항에 따라 제조된 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 코팅하는, 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 이차전지용 분리막의 제조방법은,

- (1) 분리막 상에 부착력을 부여하는 버퍼층을 형성하여 버퍼층이 코팅된 분리막을 제조하는 단계;
- (2) 용매에 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계; 및
- (3) 상기 버퍼층이 코팅된 분리막의 버퍼층 상에 상기 코팅액을 코팅하여 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 탄소재료는 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO) 및 그래핀 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 16

제9항의 이차전지용 분리막을 포함하는 이차전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 18

제16항의 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료 및 이를 코팅한 리튬-황 전지용 분리막에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 폴리설파이드(LiPS, lithium polysulfides)를 흡착할 수 있는 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료, 이를 코팅한 리튬-황 전지용 분리막, 그 분리막을 포함하는 리튬-황 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지(LiB)에 관한 최초의 개념은 1962년도에 설정되었으며, 바로 LiB(Lithium Ion Battery) 이차전지가

엑슨사의 M.S. Whittingham에 의해 제안되어 Li-TiS₂ 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS₂를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 Li 금속(LiM, Lithium Metal) 음극의 취약한 안전성과 공기/물에 예민한 TiS₂의 높은 제조비용 때문이었다.

[0003] 그 후에 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 일어나는 흑연과 양극 산화물(J.O Besenhard 개발)을 각각 음극과 양극으로 사용하여 이러한 문제들을 해결함으로써 현재와 같은 LiB의 상용화가 성공할 수 있었다. 1991년 처음으로 LiB의 상용 제품이 소니와 아사히 화성에 의해 출시되었으며, 휴대용 전자기기의 성공적인 시장 확산을 리드한 혁신적인 계기를 가져왔다. 이후 LiB는 폭발적으로 많이 사용되었으며, 특히 휴대폰, 뮤직플레이어, 스피커, 드론, 자동차 및 미세 센서 등과 같은 일상의 전기 디바이스의 지속적인 혁신과 직결된 전기 에너지 요구를 충족시켜 왔다. 많은 연구자와 과학자들이 증대하는 에너지 요구를 만족시키는 고정/이동형 에너지저장 시스템에 대한 새롭고 진보된 에너지 재료, 화학과 물리학을 조사·연구하게 되었다.

[0004] 최근 들어 상용 LiB 기술의 전개가 LiB의 전기화학적 성능의 점진적 개선만이 보고되는 포화 상태에 이르렀기 때문에, 다른 형태와 조성을 갖는 새로운 에너지 재료에 대한 연구 및 개발이 에너지 요구에 부응하기 위해 반드시 필요하다. 따라서 LiM 음극과 전환형 양극을 갖는 리튬-황과 리튬-공기전지와 같은 이차전지가 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 차세대전지로 주목받고 있다.

[0005] 황과 탄소기반 공기 양극은 이론적으로 각각 ~ 2,600 Wh/kg 및 ~ 11,400 Wh/kg의 에너지밀도를 가지며, LiB의 에너지밀도(~ 360 Wh/kg, C/Co₂O₄)의 거의 10배에 달하는 높은 값을 나타낸다. 음극 소재의 하나인 LiM은 ~ 3,560 Wh/kg의 높은 이론 에너지밀도와 함께 매우 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. S.H.E) 및 0.59 g/cm³의 밀도를 갖는 반면에, 흑연 음극재료는 ~ 372 mAh/g의 이론 에너지밀도와 약간 높은 산화환원전위와 밀도를 갖는다. 그러므로 흑연음극을 리튬음극으로 바꿀 경우, 기존 LiB의 무게당 에너지밀도가 크게 증가할 수 있다. 장차 리튬-황 및 리튬-공기전지가 상용화된다면, 이와 같은 LiM 음극과 전환형 양극은 미래에 높은 에너지밀도 요구를 극복하는 분야에 희망적인 길을 보여줄 수 있을 것으로 예측된다.

[0006] 이렇듯 좋은 장점이 있지만, LiM을 음극으로 하는 리튬-황 전지의 상용화를 위해서는 몇 가지 힘든 도전을 해결해야 한다. 우선 황은 낮은 전기전도도(5x10⁻³⁰ Scm⁻¹, 상온)를 가지며, 반응생성물인 Li₂S 역시 부도체이다. 또한 황의 부피가 완전히 충전되면 80% 가까이 증가하는 문제가 있다. 피할 수 없는 반응생성물인, Li₂S가 폴리실라이드(LiPS, Li₂S_n 2<n<8)라 불리는 중간 종을 형성하는 것인데, LiPS는 유기 전해질에 용해되어 활물질의 손실과 재이용성 저하의 문제를 일으킨다. LiPS가 전해액에 일단 존재하면, 분리막의 기공을 통해 이동하여 리튬 음극에 닿게 되고, 리튬음극과 황 양극사이에서 내부 셔틀링 경로를 형성한다. 이 현상은 LiPS 셔틀링으로 잘 알려져 있으며, 셔틀링 중에 용해된 LiPS가 특히 n값이 높은 LiPS가 리튬 표면에서 환원되어 음극표면을 부동태화시키고 그 결과로 Li-전지의 용량이 빠르게 감소하거나, 사이클 수명이 줄어들고, 쿨롱효율이 낮아지며, 화학적 단락이 발생된다. 이러한 LiPS에 의한 문제들을 해결하기 위하여, LiNO₃ 첨가제가 LiM보호에 매우 효과적인 것으로 알려졌지만, 근본적으로 전해액 첨가제로는 리튬 부동태의 형성을 막을 수 없다.

[0007] 다른 도전은 충방전시 일어나는 리튬이온의 전착과 용해의 가역성 확보가 있다. 리튬의 높은 반응성과 불균일한 전착은 열폭주, 전해액 분해, 리튬 손실과 같은 문제를 야기한다. 충전과정에서 일어나는 리튬이온의 불균일한 전착은 분리막을 꿰뚫게 되는 덴드라이트 성장을 일으키며, 이 단락은 많은 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전문제를 가져온다. LiM 전지의 또 다른 문제는 전지로 하여금 낮은 용량과 나쁜 수명특성을 갖게 하는 전해액 부반응과 쿨롱효율의 불안정이다. 이 불안정성은 LiM과 전해액 사이의 지속적인 반응에 의해 일어나는데, 계속되는 충전과 방전 사이클에서 SEI가 파괴되고 새로운 SEI가 형성되는, 원하지 않는 과정이 전해액의 지속적인 열화를 가져와서, 전지 내에 전기화학적 활성이 없는 종들을 형성하여 전지의 성능을 나쁘게 한다. 그러므로 우선 안정한 SEI를 형성하고 활발한 리튬 표면을 보호하여 리튬이온의 안정한 전착과 용해가 일어날 수 있는 안정한 정착 위치를 제공해야 한다. 이러한 시나리오에서 리튬 덴드라이트의 생성과 성장이 효과적으로 억제될 수 있다.

[0008] 초기 연구자들은 황과 카본의 기계적인 볼밀링이나 카본을 이용한 표면코팅과 같은 방법으로 성능을 개선해보고자 하였으나 큰 실효가 없었다. 전기전도도에 의해 전기화학반응이 제한되는 문제를 효과적으로 해결하기 위해서 다른 양극활물질 중의 하나인 LiFePO₄(전기전도도: 10⁻⁹~10⁻¹⁰ S/cm)처럼 입자의 크기를 수십 나노미터 이하의 크기로 줄이고 전도성 물질로 표면처리를 할 필요가 있는데, 이를 위하여 여러 가지 화학적(나노 크기의 다공성

탄소 나노구조체 혹은 금속산화물 구조체로의 melt impregnation), 물리적 방법(high energy ball milling) 등이 보고되고 있다.

[0009] LiPS의 용해를 막을 수 있도록 양극입자 표면에 코팅층을 형성하거나 용해된 LiPS를 잡을 수 있는 다공성 물질을 첨가하는 방법 등이 있는데 대표적으로 전도성 고분자로 황입자가 들어있는 양극구조체의 표면을 코팅하는 방법, 리튬이온이 전도되는 금속산화물로 양극구조체의 표면을 코팅하는 방법, LiPS를 다량 흡수할 수 있는 비표면적이 넓고 기공이 큰 다공성 금속산화물을 양극에 첨가하는 방법, 탄소구조체의 표면에 리튬폴리설파이드를 흡착할 수 있는 functional group을 부착하는 방법, graphene 혹은 graphene oxide 등을 이용하여 황입자를 감싸는 방법 등이 제시되었다.

[0010] 또한 최근 탄소와 금속산화물에 의해 다기능화된 분리막이 위에서 언급한 리튬-황 전지의 문제를 해결하기 위하여 적용되었다. 상위 전류집전체로 알려진 이러한 코팅을 적용한 분리막의 사용은 LiPS를 가로채서 충방전 사이클 중에 반복적으로 사용이 가능하도록 함으로써 활물질 이용율을 좋게 한다. 또한 리튬-황 전지의 자가방전과 클롱 효율도 향상 시킨다. 그러나 분리막에 대한 코팅은 추가적인 전지 무게의 상승을 초래하여, 양극물질의 사용량을 줄게 한다. 따라서 적합한 코팅 기술의 선택과 제대로 된 코팅재료의 선택이 매우 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2015-0045361호
- (특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2015-0078434호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬 폴리설파이드(LiPS, lithium polysulfides)를 흡착하여 리튬 폴리설파이드의 전해질 용해에 따른 음극과 양극 사이의 셔틀링 반응을 억제하고, 리튬 폴리설파이드의 재사용률을 증가시켜 결과적으로 전지의 수명특성 및 율특성을 향상시킬 수 있는 폴리에틸렌이마인이 부착된 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 제공하는 데 있다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 분리막을 이차전지, 특히 리튬-황 전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용함으로써 전기화학 커패시터 산업의 세계 경쟁력을 확보하는 데 있다.

과제의 해결 수단

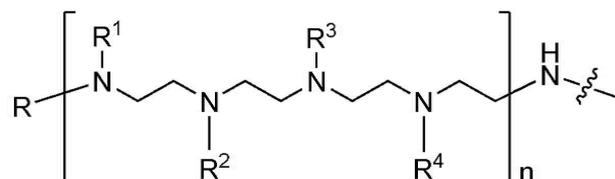
[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0015] 폴리에틸렌이마인이 부착된 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료가 제공된다.

[0016] 상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형(dendrimer-type) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

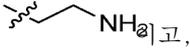
[0018] [구조식 1]



[0019] 구조식 1에서,
 [0020] R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

[0021] R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

[0022] R^1 내지 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

[0023] R^5 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

[0024] n은 반복수이고,

[0025] 평균분자량은 600 내지 100,000이다.

[0026] 상기 탄소재료는 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO), 그래핀, 탄소나노튜브, 케트젠 블랙(Ketjen black), 카본블랙, 슈퍼-P(Super-P) 및 흑연 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[0028] (a) 탄소재료 분말을 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 분산액에 폴리에틸렌이마인을 첨가하여 반응시킴으로써 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법이 제공된다.

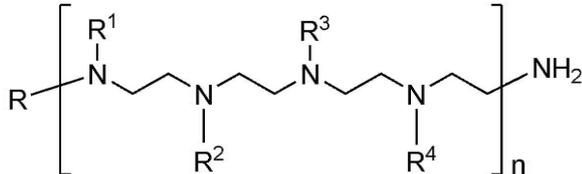
[0029] 상기 탄소재료 분말은 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO), 그래핀, 탄소나노튜브, 케트젠 블랙(Ketjen black), 카본블랙, 슈퍼-P(Super-P) 및 흑연 중에서 선택된 1종 이상의 분말일 수 있다.

[0030] 상기 용매는 물, 디메틸포름아이드 및 디메틸설폭사이드 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0031] 상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형(dendrimer-type) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

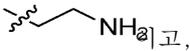
[0032] 단계 (b)의 상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 2로 표시될 수 있다.

[0033] [구조식 2]



[0034] 구조식 2에서,
[0035] R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

[0037] R^1 내지 R^4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

[0038] R^5 및 R^6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  이고,

[0039] n은 반복수이고,

[0040] 평균분자량은 600 내지 100,000이다.

[0041] 단계 (b)에서, 상기 폴리에틸렌이마인은 상기 분산액에 분산된 탄소재료 분말 100 중량부에 대하여 50 내지 300 중량부를 첨가할 수 있다.

[0042] 단계 (b) 이후, (c) 상기 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 세척하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0044] 분리막; 및 상기 분리막 상에 코팅된 제1항 내지 제4항 중에서 선택된 어느 한 항의 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층;을 포함하는 이차전지용 분리막이 제공된다.

- [0045] 상기 이차전지용 분리막은 상기 분리막과 코팅층 사이에 부착력을 부여하는 버퍼층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 분리막은 폴리에틸렌계 고분자, 폴리프로필렌계 고분자, 부직포, 유리섬유, 및 페이퍼필터 중에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 버퍼층은 탄소나노튜브 및 탄소나노파이버 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 50 μm 일 수 있다.
- [0049] 상기 버퍼층은 두께가 50 내지 5000 nm일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0051] 분리막 상에 상기 제조방법에 따라 제조된 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 코팅하는, 이차전지용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [0052] 상기 이차전지용 분리막의 제조방법은, (1) 분리막 상에 부착력을 부여하는 버퍼층을 형성하여 버퍼층이 코팅된 분리막을 제조하는 단계; (2) 용매에 상기 제조방법에 따라 제조된 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 분산시켜 코팅액을 제조하는 단계; 및 (3) 상기 버퍼층이 코팅된 분리막의 버퍼층 상에 상기 코팅액을 코팅하여 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0053] 단계 (2)의 용매는 알코올 용매일 수 있다.
- [0054] 단계 (2)의 상기 코팅액은 상기 용매에 탄소재료가 1 내지 30 mg/ml의 농도로 포함될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,
- [0056] 상기 이차전지용 분리막을 포함하는 이차전지가 제공된다.
- [0057] 상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

- [0059] 본 발명의 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료는 리튬 폴리설파이드(LiPS, lithium polysulfides)를 흡착하여 리튬 폴리설파이드의 전해질 용해에 따른 음극과 양극 사이의 셔틀링 반응을 억제하고, 리튬 폴리설파이드의 재사용률을 증가시켜 결과적으로 전지의 수명특성 및 율특성을 향상시킬 수 있다.
- [0060] 또한, 이와 같은 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료가 코팅된 분리막을 이차전지, 특히 리튬-황 전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용함으로써 전기화학 커패시터 산업의 세계 경쟁력을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0061] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 폴리에틸렌이마인이 부착된 환원 그래핀옥사이드 (PEIrGO)의 개략적인 구조를 도 1에 나타냈다.
- 도 2는 실시예 2에 따른 공정의 개략도이다.
- 도 3은 도 3은 실시예 2에 따라 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층이 코팅된 분리막의 제조공정에 따른 사진이다.
- 도 4는 실시예 2에 따라 제조된 분리막에 형성된 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층에 대한 XPS 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 2에 따라 제조된 분리막의 SEM 이미지이다.
- 도 6은 시험예 4에 따른 리튬-황 전지의 임피던스 비교 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7 및 도 8은 시험예 5에 따른 사이클 수명특성 및 쿨롱효율을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 시험예 6에 따른 리튬-황전지의 율특성 시험 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 시험예 7에 따른 분리막 수명 특성을 알아보기 위한 주사전자현미경 이미지이다.

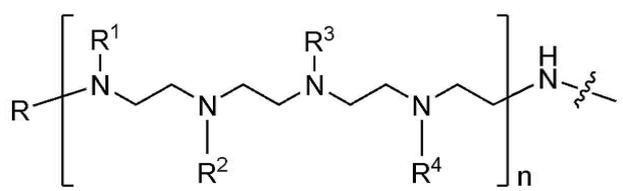
도 11은 시험예 7에 따른 분리막 수명 특성을 알아보기 위한 EDXS 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0063] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.
- [0064] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0065] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0066] 이하, 본 발명의 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료에 대해 설명하도록 한다.
- [0067] 본 발명의 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료는 폴리에틸렌이마인이 부착된 것을 특징으로 한다.
- [0068] 본 발명에 적용되는 폴리에틸렌이마인은 그의 유도체까지 포함하는 개념으로 사용하였다.
- [0069] 상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형 (dendrimer-type) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 분지형일 수 있다.
- [0070] 상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

[구조식 1]



- [0072] 구조식 1에서,
- [0074] R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,
- [0075] R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NR⁵R⁶ 이고,
- [0076] R⁵ 및 R⁶은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NH₂이고,
- [0077] n은 반복수이고,
- [0078] 평균분자량은 600 내지 100,000이다.

[0079] 상기 탄소재료는 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO), 그래핀, 탄소나노튜브, 케트젠 블랙(Ketjen black), 카본블랙, 슈퍼-P(Super-P), 흑연 등일 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0080] 이하, 본 발명의 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0081] 먼저, 탄소재료 분말을 용매에 분산시켜 분산액을 제조한다(단계 a).

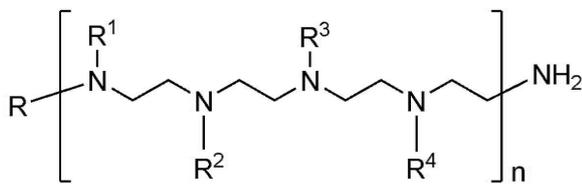
[0082] 상기 탄소재료 분말은 환원 그래핀옥사이드(rGO), 그래핀옥사이드(GO), 그래핀, 탄소나노튜브, 케트젠 블랙(Ketjen black), 카본블랙, 슈퍼-P(Super-P), 흑연 등의 분말을 사용할 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0083] 상기 용매는 물, 디메틸포아마이드, 디메틸설폭사이드 등일 수 있다.

[0084] 상기 폴리에틸렌이마인은 선형(linear), 분지형(branched) 및 덴드리머형(dendrimer-type) 중 어느 하나인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 분지형일 수 있다.

[0085] 상기 폴리에틸렌이마인은 하기 구조식 2로 표시될 수 있다.

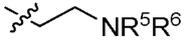
[0086] [구조식 2]



[0087]

[0088] 구조식 2에서,

[0089] R은 수소원자, 아미노기, 또는 C1 내지 C30 알킬기이고,

[0090] R¹ 내지 R⁴는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NR⁵R⁶ 이고,

[0091] R⁵ 및 R⁶은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는  NH₂이고,

[0092] n은 반복수이고,

[0093] 평균분자량은 600 내지 100,000이다.

[0094] 다음으로, 상기 분산액에 폴리에틸렌이마인을 첨가하여 반응시킴으로써 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 제조한다(단계 b).

[0095] 상기 폴리에틸렌이마인은 상기 분산액에 분산된 탄소재료 분말 100중량부에 대하여 50 내지 300중량부를 첨가하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 내지 150중량부일 수 있다.

[0096] 이후, 상기 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 세척한다(단계 c).

[0097] 이하, 본 발명의 이차전지용 분리막에 대해 설명하도록 한다.

[0098] 본 발명의 이차전지용 분리막은 분리막; 및 상기 분리막 상에 코팅된 상기 폴리에틸렌이마인이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층;을 포함한다.

[0099] 상기 이차전지용 분리막은 상기 분리막과 코팅층 사이에 부착력을 부여하는 버퍼층을 추가로 포함할 수 있다.

[0100] 상기 버퍼층은 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버일 수 있으나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0101] 상기 분리막은 폴리에틸렌계 고분자, 폴리프로필렌계 고분자, 부직포, 유리섬유, 페이퍼필터 등일 수 있으나 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0102] 상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 50 μm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 μm일 수 있다.

- [0103] 상기 버퍼층은 두께가 50 내지 5000 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 500 내지 2000 nm일 수 있다.
- [0104] 이하, 본 발명의 이차전지용 분리막의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0105] 본 발명의 이차전지용 분리막의 제조는 분리막 상에 상술한 방법으로 제조된 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소 재료를 코팅하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0106] 구체적으로, 먼저 분리막 상에 부착력을 부여하는 버퍼층을 형성하여 버퍼층이 코팅된 분리막을 제조한다(단계 1).
- [0107] 상기 분리막은 폴리에틸렌계 고분자, 폴리프로필렌계 고분자, 부직포, 유리섬유, 페이퍼필터 등일 수 있다.
- [0108] 상기 버퍼층은 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버에 의해 형성될 수 있다.
- [0109] 상기 버퍼층을 형성하는 탄소나노튜브 또는 탄소나노파이버는 용매에 분산시켜 코팅액을 제조한 후, 다양한 코팅법에 따라 버퍼층을 형성할 수 있다.
- [0110] 상기 코팅법은 딥 코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅 등에 따라 수행할 수 있으며, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [0111] 상기 버퍼층은 두께가 50 내지 5000 nm인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 500 내지 2000 nm가 되도록 코팅할 수 있다.
- [0112] 다음으로, 용매에 상술한 방법에 따라 제조된 상기 이차전지 분리막 코팅용 탄소재료를 분산시켜 코팅액을 제조한다(단계 2).
- [0113] 상기 용매는 알코올 용매인 것이 바람직하다.
- [0114] 상기 탄소재료 코팅액은 상기 용매에 탄소재료가 1 내지 30 mg/ml의 농도로 포함되도록 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 mg/ml.
- [0115] 이후, 상기 버퍼층이 코팅된 분리막의 버퍼층 상에 상기 코팅액을 코팅하여 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있다(단계 3).
- [0116] 상기 코팅액의 코팅은 딥 코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅 등에 따라 수행할 수 있으며, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.
- [0117] 상기 코팅층은 두께가 0.5 내지 50 μm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 μm 가 되도록 코팅할 수 있다.
- [0118] 본 발명은 상기 이차전지용 분리막을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0119] 상기 이차전지는 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지, 알루미늄이온전지 등일 수 있으나, 바람직하게는 리튬-황 전지일 수 있다.
- [0120] 또한, 본 발명은 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기, 에너지 저장장치 등의 디바이스를 제공한다.
- [0121] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 들어 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0122] [실시예]
- [0123] 실시예 1: 폴리에틸렌이마인이 부착된 환원 그래핀옥사이드(PEIrGO) 제조
- [0124] 본 발명에서는 진한 황산에 흑연 조각(을 분산시키고 0℃로 냉각한 다음, 과망간산칼륨 용액을 적하시키되 온도가 10℃가 넘지 않도록 하면서 5g을 넣었다. 증류수와 과산화수소수를 용액에 첨가하였다. 이 용액을 탈이온수

로 수 차례 여과하여 그래핀옥사이드를 얻었다. 그래핀옥사이드 분말을 관상로에서 수소기체를 100 sccm으로 넣어 주면서 800℃에서 120분간 처리하여 상온으로 자연 냉각시켜 환원 그래핀 옥사이드를 얻었으며, 이를 물에 잘 분산하여 PEI부착 공정을 실시하였다. 500ml의 증류수에 300mg의 환원그래핀 옥사이드를 넣은 후 초음파로 30분간 잘 분산시켰으며, 여기에 분자 폴리에틸렌이마인(평균 Mw ~25,000 (LS), 평균 Mn ~10,000 (GPC), branched) 0.5g을 가하였다. 이 용액을 오일 항온조에서 교반하면서 90℃로 24시간 유지한 다음 상온으로 냉각하고, 탈이온수로 10차례 원심분리하여, 세척하였다. 실시예 1에 따라 폴리에틸렌이마인을 rGO에 붙이고, 아민기가 풍부해진 PEIrGO의 개략적인 구조를 도 1에 나타내었다.

[0125] 실시예 2: 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 층이 코팅된 분리막 제조

[0126] 실시예 1에 따라 제조된 PEIrGO를 에탄올 용액에 ~ 2 mg/ml의 농도로 분산시킨 후, 30분간 초음파 분산시켜 코팅액을 준비하였다. 이와 같이 제조된 코팅액을 공기분무기를 이용하여 다중벽탄소나노튜브가 ~ 1500 nm 두께로 코팅된 Celgard 2500 분리막 위에 ~7-8 μm 두께가 되도록 코팅하였다. 코팅된 분리막을 60℃로 유지된 건조기에 넣어 12시간 정도 위치하여 수분을 제거하였다. 실시예 2에 따른 공정의 개략도를 도 2에 나타내었다.

[0127] 리튬금속 코팅

[0128] 음극으로 사용한 리튬금속 호일은 비교를 위해 그대로 사용하거나, Langmuir-Blodgett scooping (LBS) 방식을 사용하여 알루미늄 호일에 약 1 μm 두께의 리튬말단기 설핀네이트 티타니아 나노입자를 코팅후 리튬메탈에 롤프레스 방법을 사용하여 전사한 리튬음극을 사용하였다.

[0129] [시험예]

[0130] 시험방법

[0131] PEIrGO를 코팅한 분리막을 사용한 리튬-황전지의 전기화학적 특성을 조사하기위해 황전극을 양극으로 하여 시험을 하였다. 리튬금속 또 개질된 리튬금속을 음극으로 사용하고 다음과 같은 2개의 서로 다른 전해질을 사용하였다. ① 1 M LiTFSI 0.05 M LiNO₃ DME(dimethoxy ethane) : DOL(dioxolane)(1:1 v:v), ② 1 M LiTFSI DME : DOL(1:1 v:v)을 사용하였다. 셀가드 2500 분리막과 0.3ml의 전해액을 사용하였으며, 코인셀로 조립한 다음 측정하였는데, 0.5C-3C 조건에서 충/방전을 하였다.

[0132] AC 임피던스 측정을 위하여, 1 MHz 내지 0.1 Hz의 주파수 범위를 채택하였으며, 리튬금속 또 개질 리튬금속, 셀가드 2500 분리막, PEIrGO가 코팅된 셀가드 2500 분리막, 0.3ml 1 M LiTFSI DME : DOL (1:1 v:v) 전해액을 사용하여 리튬-황 셀을 조립하였으며, 전기화학 사이클 전에 측정하였다.

[0133] 시험예 1: 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층이 코팅된 분리막 확인

[0134] 도 3은 실시예 2에 따라 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층이 코팅된 분리막의 제조공정에 따른 사진이다. 도 3에 따르면, 폴리프로필렌 분리막의 표면에 다중벽탄소나노튜브를 얇게 도포하여 접착제 역할을 할 수 있는 버퍼층을 형성한 후 건조하고, 여기에 PEIrGO 분산액을 도포한 후 건조하여 PEIrGO 코팅 분리막을 제조하며, 접착제 없이도 코팅층이 우수한 부착력을 나타냄을 보여준다.

[0135] 시험예 2: XPS(X-ray photoelectron microscopy) 분석

[0136] 도 4는 실시예 2에 따라 제조된 분리막에 형성된 폴리에틸렌이 부착된 탄소재료를 포함하는 코팅층에 대한 XPS 분석결과를 나타낸 것이다. 도 4에 따르면, 탄소와 질소의 단일 및 이중결합과 탄소-질소-산소 결합 피크가 나타났으며, 이로부터 분리막의 표면에 아민기가 존재함을 확인할 수 있다.

[0137] 시험예 3: SEM 이미지 분석

[0138] 도 5는 실시예 2에 따라 제조된 분리막의 SEM 이미지이고, 여기서 공기 분사법에 의해 코팅된 MWCNT 접착층과 PEIrGO 코팅층의 두께와 코팅이 잘 되었는지를 확인할 수 있다. MWCNT 접착층의 개략적인 두께는 1.5 μ m이고, 공기 분사법에 MWCNT 접착층과 PEIrGO 코팅층 모두 균일한 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0139] 시험예 4: 리튬-황 전지의 임피던스 분석

[0140] 도 6은 실시예 2에 따라 제조된 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막과 PEIrGO 코팅층이 없는 Celgard 2500 분리막을 사용한 리튬-황 전지의 임피던스 비교 분석 결과를 나타낸 것이다. 도 6에 따르면, 다중벽탄소나노튜브와 PEIrGO이 코팅된 분리막에 리튬음극과 황양극을 갖는 리튬-황 전지의 전하전달 저항이 약 300 Ω 에서 180 Ω 으로 감소한 것으로 나타났고, 리튬음극을 티타니아 혹은 LTST(리튬 말단기를 갖는 설펜화 티타니아)로 처리한 리튬-황전지의 경우, 100 Ω 이하로 감소한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로 볼 때, 본 발명의 분리막을 도입하는 경우 전지 특성, 특히 율특성이 향상될 것으로 판단된다.

[0141] 시험예 5: 사이클 수명특성 및 쿨롱효율 분석

[0142] 도 7은 본 발명에 의한 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막과 일반 분리막을 사용하고 또 기능화한 티타니아를 코팅한 리튬음극을 기반으로 한 리튬-황 전지의 0.5C 정전류 충방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다. 도 7에 따르면, 통상의 리튬금속 음극과 분리막으로 구성된 리튬-황 전지는 60 사이클에서 ~600mAh/g의 용량과 ~77%의 쿨롱효율을 나타내는 반면, 리튬금속 음극과 PEIrGO로 코팅한 분리막을 사용한 리튬-황 전지는 동일한 60 사이클에서 ~1170 mAh/g 이상의 용량과 88% 이상의 쿨롱효율을 나타냈다. 또한 LTST(리튬 말단기를 갖는 설펜화 티타니아)가 코팅된 층을 갖는 리튬금속 음극과 PEIrGO로 코팅한 분리막을 사용한 리튬-황 전지는 동일한 60 사이클에서 ~1200 mAh/g 이상의 용량과 92% 이상의 쿨롱효율을 나타냈다.

[0143] 도 8은 LTST가 코팅된 층을 갖는 리튬금속 음극과 본 발명에 의한 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막을 사용한 리튬-황 전지의 0.5C-3C 정전류 충방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 리튬-황 전지는 0.5C 일때 150 사이클에서 ~1200 mAh/g 이상의 용량과 92% 이상의 쿨롱효율을 나타내고, 1C 와 3C 일 때 150 사이클에서 각각 ~1150 mAh/g & ~800 mAh/g 이상의 용량과 ~91% & ~95% 이상의 쿨롱효율을 나타낸다.

[0144] 시험예 6: 리튬-황전지의 율특성 시험

[0145] 도 9는 실시예 2에 따른 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막과 LTST 코팅층을 갖는 리튬금속으로 구성된 리튬-황전지의 율특성을 시험한 그래프이다. 0.5C에서 1200 mAh/g의 용량과 1C, 2C, 3C에서의 용량이 각각 1100 mAh/g, 1000 mAh/g, 및 900 mAh/g로서 0.1C 초기용량 1250 mAh/g 대비하여 96%, 88%, 80%, 72%의 매우 우수한 율 특성을 가지며, 이는 본 발명에 의해 셀 임피던스가 감소하였기 때문이다. 반면, 리튬금속 음극과 일반 분리막을 사용한 리튬황 전지는 동일한 450 사이클에서 성능이 끝났으며 용량 또한 많이 감소한 것으로 나타났다.

[0146] 시험예 7: 분리막 상의 PEIrGO 코팅층의 수명 특성

[0147] 도 10은 본 발명에 의한 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막을 리튬황 전지에 적용하여 100 사이클을 돌린 후 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분리막 상의 코팅층이 별다른 변화없이 잘 유지된 것을 볼 수 있다. (상단 좌우). 하단 우측 이미지를 보면 분리막 코팅의 두께가 ~8 μ m 정도 되며 하단 좌측 이미지를 보면 사이클 후에도 그래핀의 형태가 유지됐음을 알 수 있다.

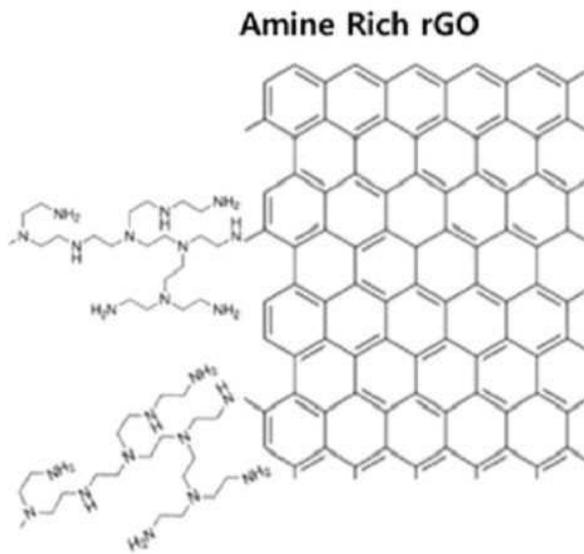
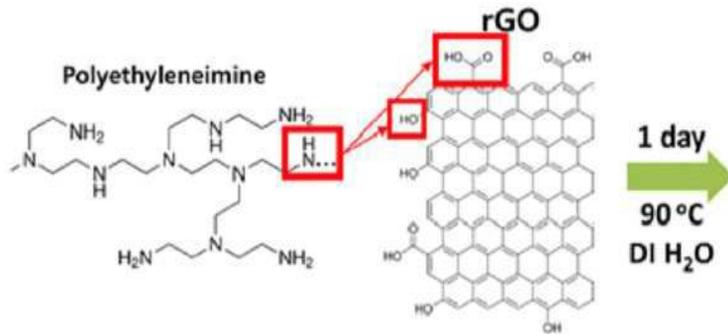
[0148] 도 11은 본 발명에 의한 PEIrGO 코팅층을 갖는 분리막을 리튬황 전지에 적용하여 100 사이클을 돌린 후, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDXS)통하여 C, N, O, S 원소 분석을 한 결과이다. 상단에 있는 주사전자현미경 사진은 충방전 사이클 전의 그래핀 코팅 면을 보여주며, 그래핀과 아민 그룹에 기인한 카본과 질소원소가 검출되는 반면 황 원소는 검출되지 않았다. 반면에 100 사이클이 지난 후, 그래핀 코팅층은 별다른 변화가 없었지만 황 원소가 많이 분포되어 있으며, 이는 PEIrGO가 LIPS를 잘 잡아주고 있음을 말해주며, 잡힌 LIPS를 활용하여 더 좋은 사이클 수명특성과 높은 쿨롱 효율을 얻을 수 있다.

[0149]

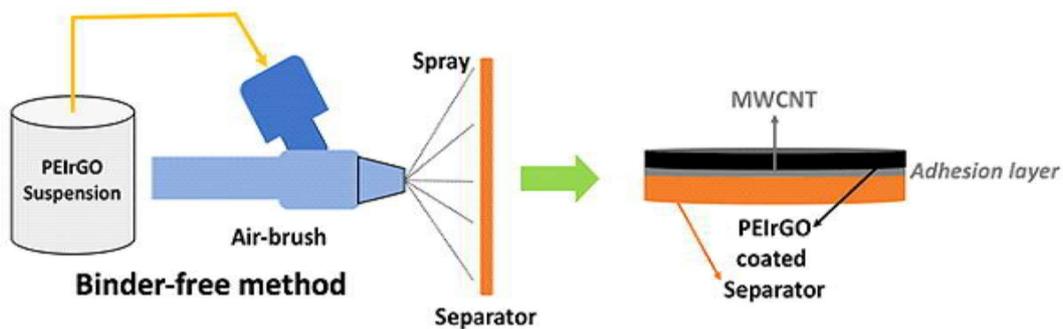
이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다 할 것이다.

도면

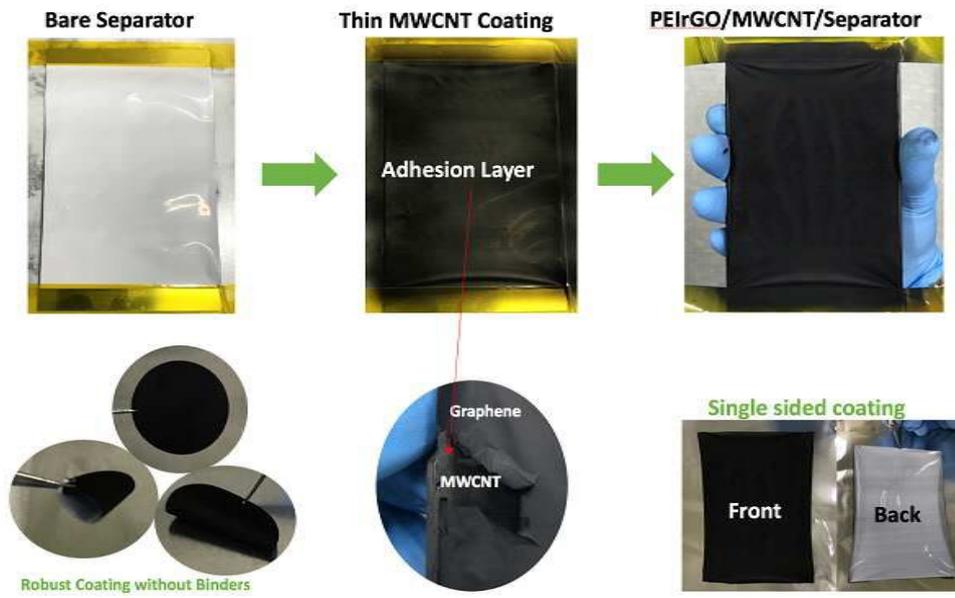
도면1



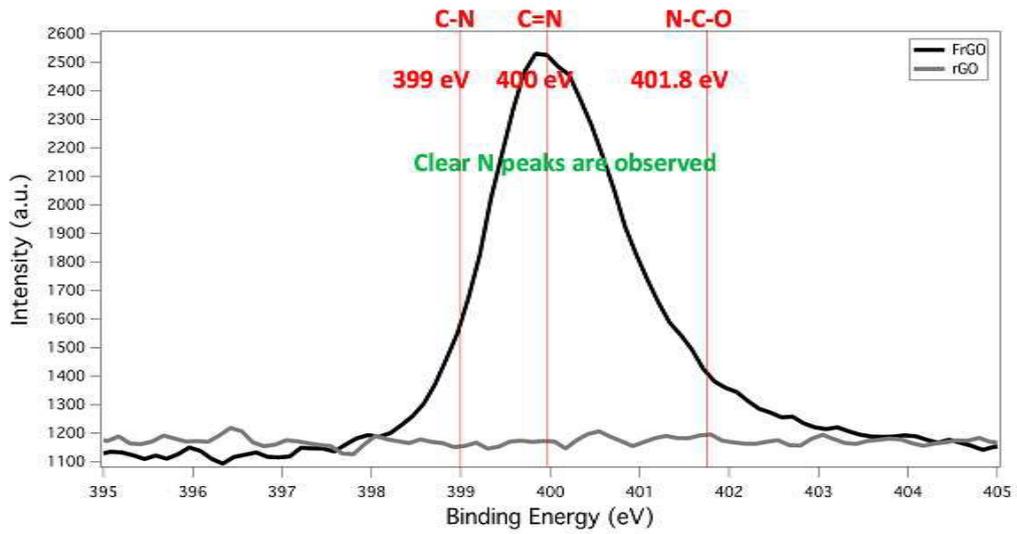
도면2



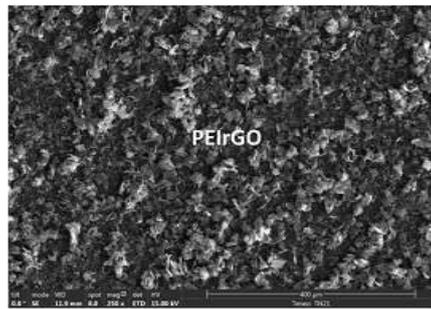
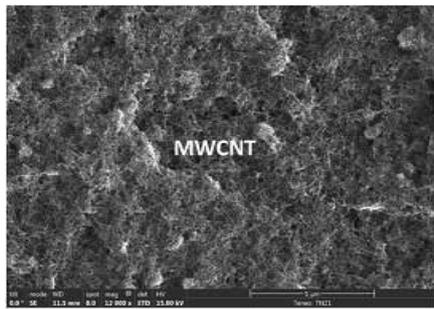
도면3



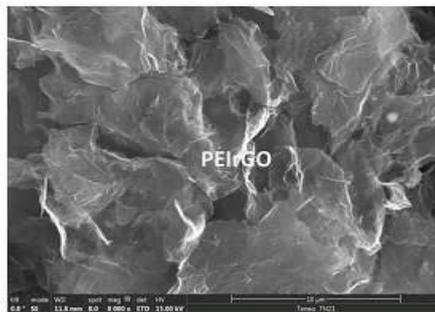
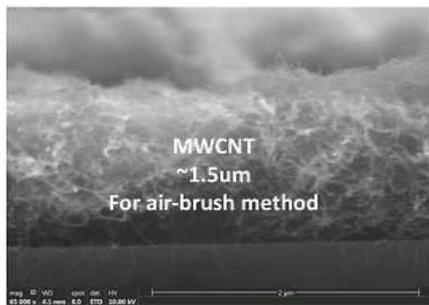
도면4



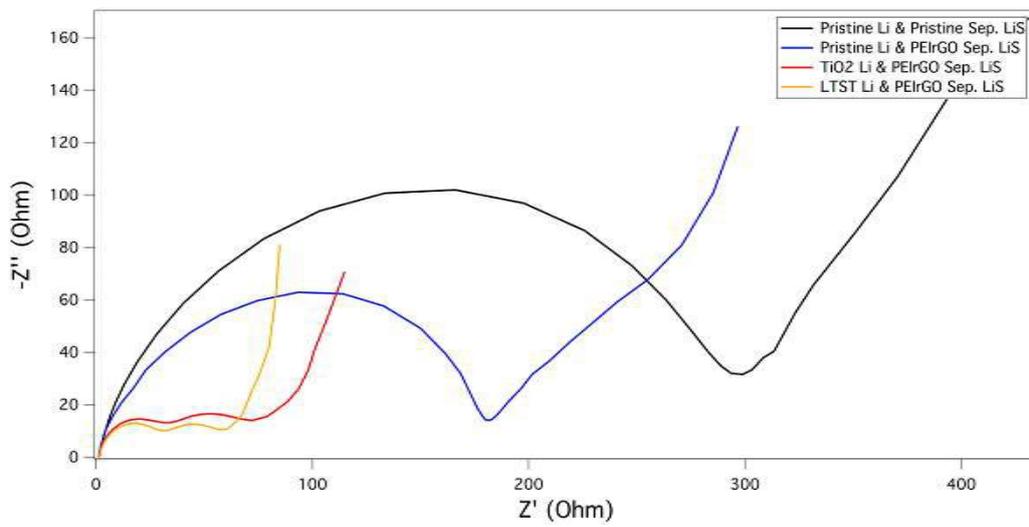
도면5



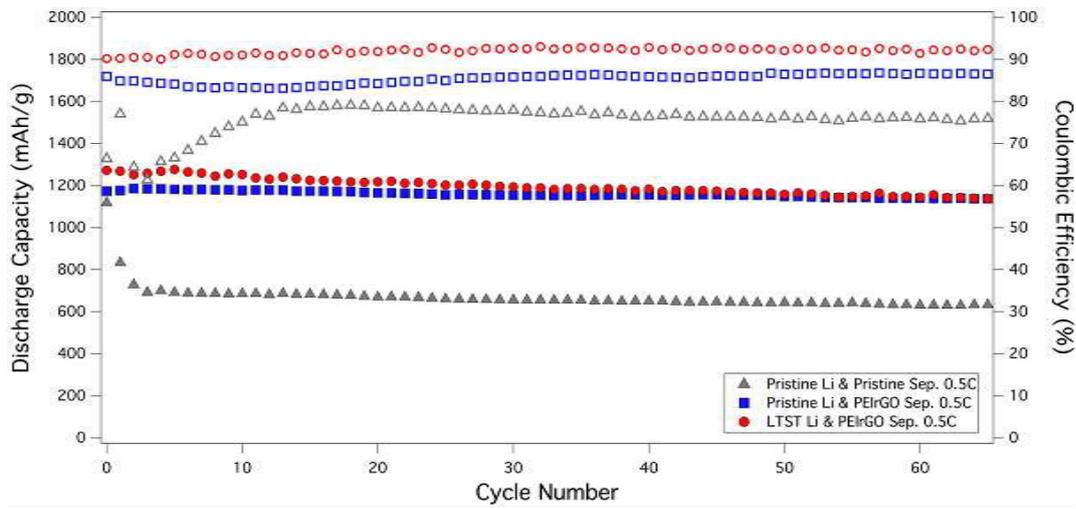
Pristine condition



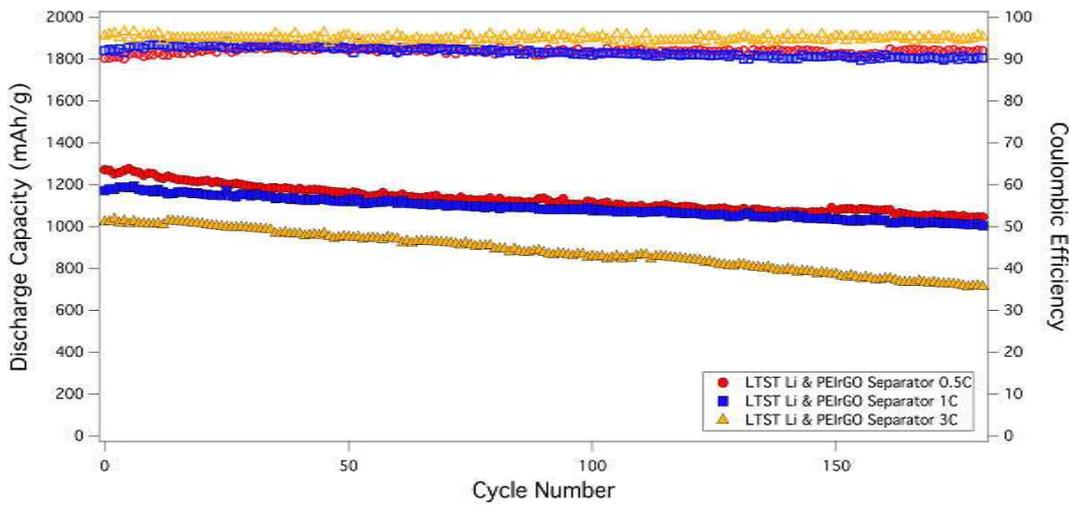
도면6



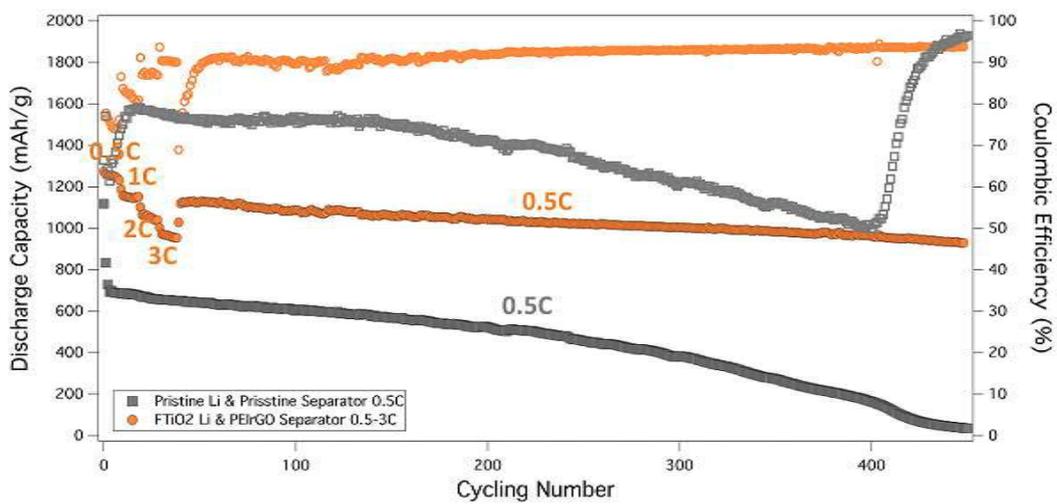
도면7



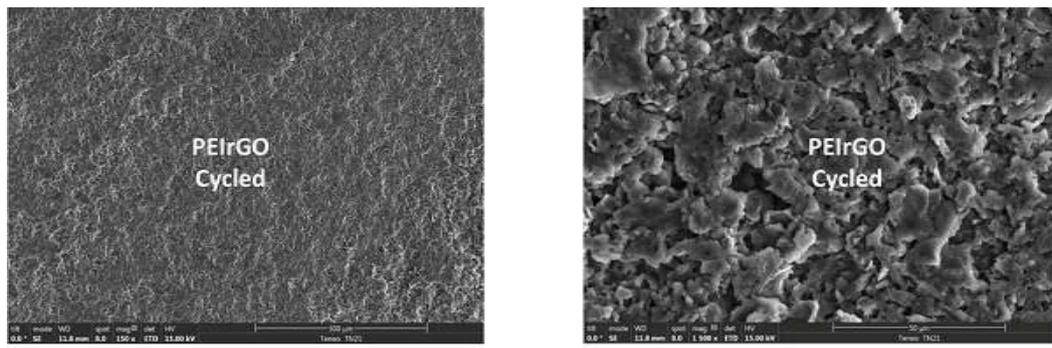
도면8



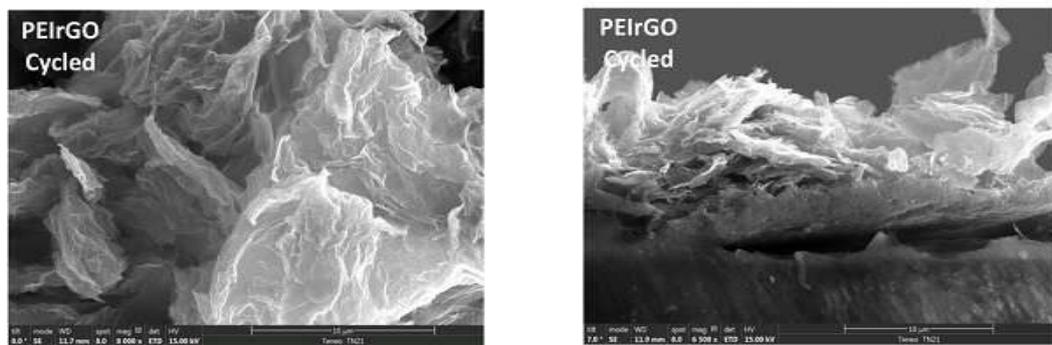
도면9



도면10



All on the separator



도면11

