

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년04월27일
HO1M 4/62 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0574639
HO1M 4/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년04월21일

(21) 출원번호	10-2004-0090449	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2004년11월08일	(43) 공개일자

(73) 특허권자 전남대학교산학협력단
 광주 북구 용봉동 300

(72) 발명자 이완진
 광주 북구 용봉동 우산주공 2차 103동 1205호

 정홍련
 광주 광산구 송정동 759-4

 이용현
 광주 서구 농성1동 농성A 1307

 주용완
 광주 서구 쌍촌동 현대아파트 101동 1203호

 김연모
 광주 북구 유동 45-6

 양갑승
 광주 북구 문흥동 787-6번지 우성A 103동 1002호

(56) 선행기술조사문헌
JP10298386 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 현승훈

(54) 리튬 고분자 전지용 솔폰화 바인더, 이를 함유하는 전극조성물 및 이 전극 조성물을 함유하는 리튬 고분자 전지

요약

본 발명은 리튬 고분자 전지용 솔폰화 바인더, 이를 함유하는 전극 조성물 및 이 전극 조성물을 함유하는 리튬 고분자 전지에 관한 것으로서, 솔폰화도가 7~39%이고 분자량이 20,000~100,000인 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 솔폰화도가 5%~36%이고 분자량이 20,000~70,000인 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하고, 상기 바인더를 유효성분으로 하여 전도성 고분자, 바인더, 도전제를 포함하는 복합양극 및 그의 제조 방법을 개시한다. 또한, 중량비가 다른 양극조성물을 사용하여 각각의 복합양극을 제조하고, 이를 사용한 리튬 고분자 전지 및 그의 제조방법도 개시한다. 새로운 개념의 솔폰화

바인더는 리튬 2차전지 뿐만 아니라 슈퍼캐패시터 분야, 각종 에너지저장용 디바이스의 바인더로서 유용하게 사용될 수 있으며, 상기 방법에 따라 제조된 전도성 고분자/술폰화바인더 리튬 고분자 전지는 고용량 및 안정한 사이클 특성을 요하는 전자부품 분야에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

대표도

도 8

색인어

리튬 고분자 전지, 술폰화, 전도성 고분자, 폴리디메틸페닐렌옥사이드, 폴리스티렌코부타디엔

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 술폰화하기 전의 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 후의 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 적외선분광스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 술폰화하기 전의 폴리스티렌코부타디엔 및 술폰화 후의 폴리스티렌코부타디엔의 적외선분광스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 술폰화제인 클로로술폰산 함량에 따른 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 술폰화도를 나타낸 것이다.

도 4는 술폰화제인 클로로술폰산 함량에 따른 술폰화 폴리스티렌코부타디엔의 술폰화도를 나타낸 것이다.

도 5는 복합양극의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 복합양극의 사이클 특성을 나타내는 것이다.

도 7은 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 5회 방전특성을 나타낸 것이다.

도 8은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 5회 방전특성을 나타내는 것이다.

도 9는 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 사이클 횟수에 따른 용량 변화를 나타내는 것이다.

도 10은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 사이클 횟수에 따른 용량 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 전도성 고분자의 도판트에 따른 용량변화를 나타낸 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 리튬 고분자 전지용 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌-코부타디엔 바인더 제조방법 및 상기 술폰화 바인더를 이용한 복합양극의 제조방법에 관한 것이다.

정보통신 분야의 급속한 발전으로 인하여 휴대용 전화기, 비디오카메라, 노트북과 같은 휴대용 전기·전자기기의 폭발적인 수요와 이러한 기기의 다기능화에 따른 고용량 및 장기 수명을 갖는 고성능화된 소형 2차 전지와 같은 전원의 확보가 세계적인 관심사가 되고 있다. 이를 위해서는 가볍고, 박형이며, 단단하고, 소형이며, 고 에너지밀도의 고분자 전지의 제조가 요구되고 있는 실정이다.

현재, 리튬 이온 전지의 양극재료로서 합성이 용이하고 높은 용량 및 충·방전 안정성을 지니고 있는 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂)가 널리 사용되고 있는데, 코발트의 코스트, 매장량, 환경규제 등의 문제로 향후 전지자동차용 전지 등의 양산화 및 대형화에는 부적절한 것으로 인식되고 있다. 이에 1990년대 중반부터 이산화망간리튬(LiMnO₂), 이산화니켈리튬(LiNiO₂) 및 이산화철리튬(LiFeO₂) 등의 양극활물질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 이 또한 합성이 어렵거나 열적 안정성 등의 여러 문제를 가지고 있고, 고가이며 무겁고, 자원이 제한되어 있다는 단점을 지니고 있다.

한편 전도성 고분자는 1977년에 iodine이 도핑된 폴리아세틸렌의 전기전도도가 10⁴지멘스(S/cm)로 금속에 버금간다는 사실이 밝혀진 이후, 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy), 폴리티오펜(PTh) 등의 다양한 고분자들의 존재가 밝혀짐에 따라 여러 분야에서 활발히 연구가 진행되었다. 전도성 고분자는 비편재화된 π전자사이의 반 데르 발스(Van der Waals) 상호작용으로 인해 분자 간 인력이 강하여 가공이 어렵다는 큰 단점을 지니고 있다. 이를 극복하기 위하여 단량체의 수소 대신 긴 알킬기를 치환하는 등의 화학적 개질에 의해 전기 전도도는 그대로 유지하면서 가공성은 향상시키고자 하는 연구들이 진행되어 왔으며, 최근 Heeger 등에 의해 도데실벤젠술포산(DBSA) 및 p-톨루엔술포산(p-TSA), 캄포술포산(CSA)과 같이 분자의 크기가 큰 유기산을 도판트로 사용하면 분자 간 인력이 줄어들어 도핑된 착체가 전기전도도는 그대로 유지하면서 유기용매에 용해될 수 있음이 보고되었다.

한편, 전도성 고분자는 사용하는 단량체 또는 도판트(dopant)의 종류에 따라 n-형 또는 p-형이 가능하여 전지의 양극 혹은 음극재료로서 사용이 가능하며, 전도성 고분자를 대표하는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등은 음이온 도판트를 사용하여 사슬에 양전하(+ 이온)를 생성시켜 리튬전지의 양극으로 사용될 수 있다. 리튬 금속을 음극으로, 음이온 도핑된 전도성 고분자를 양극으로 사용한 전지의 충전반응은 리튬음극에서 리튬이온(Li⁺)의 환원과 고분자 양극에서의 고분자 사슬 내로의 음이온 도핑에 의해 이루어지며 방전은 이의 역반응으로 진행된다. 그러나 상기의 리튬/전도성 고분자 전지는 용량이 적고 가역성이 떨어지며 음이온의 고분자 사슬내로의 이동속도가 느리고 산화·환원 반응 또한 느리기 때문에 전지의 급속 충·방전 특성이 낮고, 수명 또한 좋지 못하다. 또, 전도성 고분자의 도핑레벨이 폴리아닐린의 경우 50%, 폴리피롤 35%, 폴리티오펜의 경우 24%로 낮기 때문에 양극활물질로써 용량의 한계를 가지고 있다는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 1995년 이후 산화바나듐이나 망간계 금속산화물의 표면에 화학적, 전기화학적으로 전도성 고분자를 중합시켜 리튬 고분자 전지의 양극물질로 사용하기 시작하였고, 그 후 여러 종류의 흡·탈장(intercalation) 전이 금속산화물과 전도성 고분자의 양극복합체 제조 및 이를 이용한 리튬고분자전지의 연구가 계속해서 보고되고 있다. 그 외에 전이금속 산화물/전도성 고분자 양극복합체에 DMcT과 같은 양극보조제를 넣어 높은 용량을 기대하기도 하고 리튬이온전지의 음극 재료인 탄소(graphite), 활성탄(activate carbon) 등에 전도성 고분자를 혼합(blend) 또는 코팅(coating)하여 고용량 및 안정된 충·방전 용량을 얻으려는 노력도 시도되고 있다(Noboru Oyama 감수/폴리머 배터리의 최신기술, F. Huguenin et al./ Journal of Electroanalytical chemistry **536** (2002) 37-45, J. -U. Kim et al./ Journal of Power Sources **119** (2003) 686-689).

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 상술한 바와 같은 종래 양극활물질의 문제점들을 해결하고자 예의 연구한 결과, 술포화시킨 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술포화 폴리스티렌코부타디엔 바인더를 사용하면, 상기의 문제점을 일소할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

즉, 상기 바인더를 사용할 경우,

A) 바인더에 도입된 술포기(SO₃⁻)와 사슬의 길이가 긴 유기산(SO₃⁻)으로 도핑된 전도성 고분자간의 강한 상호작용을 유도하여 전도성 고분자간의 결합력을 증대, 즉, 전도성 고분자간의 강한 결합력으로 인해 전자의 원활한 이동을 도모하여 저항을 감소시키며, 적은 양의 술포화도 큰 결합력을 가져올 수 있다.

B) 전도성 고분자에 도데실벤젠술포산 및 파라톨루엔술포산, 캄포술포산과 같은 음이온 사슬의 길이가 긴 도판트를 도핑 시킴으로써 전도성 고분자 주사슬(backbone)간의 간격을 확장시키고 상호작용을 약화시키며, 전도성 고분자의 유리 용량 (free volume)을 증가시켜 리튬이온(Li⁺) 및 음이온의 이동을 용이하게 한다. 이로 인해, 디메틸카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 등의 전해액의 침투를 용이하게 하여 이온의 확산 및 이동을 증대시킨다

C) 전도성 고분자 사슬에 고정된 도데실벤젠술포산 사슬 끝의 술포기(SO₃⁻)에 리튬이온의 도핑·탈도핑 과정이 가역적으로 발생하여 산화·환원반응이 진행될 뿐만 아니라, 술포기가 도입된 바인더의 술포기(SO₃⁻) 또한 Li⁺ 이온의 산화·환원반응에 참가하여 전도성 고분자의 도핑레벨이 폴리아닐린의 경우 50%, 폴리피롤 35%, 폴리티오펜의 경우 24%로 낮아 양극 활물질로서 용량의 한계가 생기는 점을 보완해 줄 수 있다. 즉, 다시 말해, 전도성 고분자 및 술포화 바인더 모두 리튬이온 (Li⁺)의 산화 환원 반응에 참가하여 높은 충·방전 용량을 기대할 수 있다.

그리하여, 전술한 A)와 C)의 이유에 의해 술포화시킨 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 폴리스티렌코부타디엔 바인더의 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 위와 같은 새로운 인식에 기초한 본 발명의 목적은 리튬 고분자 전지용 전도성 고분자/술포화 바인더 복합양극을 제조함으로써 고용량, 가역적인 쿨롱효율(coulomb efficiency)을 가지는 고분자 전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적들을 위해, 본 발명은 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 대표적 탄성중합체(elastomer)인 폴리스티렌코부타디엔을 술포화한 후, 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술포화 폴리스티렌코부타디엔 바인더를 제조하였다.

또한, 본 발명은 폴리피롤을 비롯한 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 전도성 고분자를 도데실벤젠술포산과 같은 사슬이 긴 음이온으로 도핑시켜 제조한다. 이렇게 제조된 전도성 고분자 및 술포화 바인더, 도전제를 일정 중량별로 첨가하여 리튬 고분자 전지용 복합양극을 제조하고 리튬 고분자 전지를 제조하는 방법을 기술적 특징으로 한다.

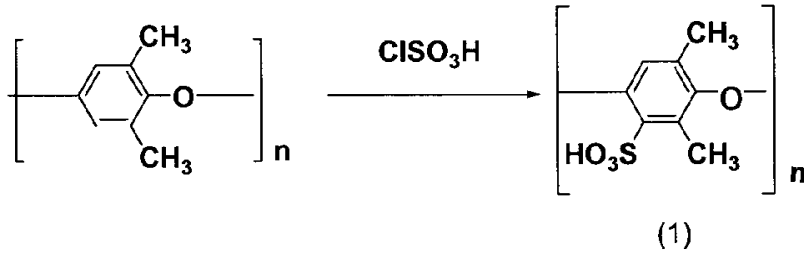
이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술포화 폴리스티렌코부타디엔은 고분자 전지용 양극재료의 바인더로 사용되며, 도입된 술포기에 의해서 Li⁺ 이온의 산화·환원반응을 불리일으켜 도핑 레벨이 50% 에서 24%로 낮은 전도성 고분자의 용량 한계를 보완하도록 고안된 것이다. 출발 고분자인 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔은 술포화 과정을 거쳐 바인더용의 새로운 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술포화 폴리스티렌코부타디엔을 형성한다.

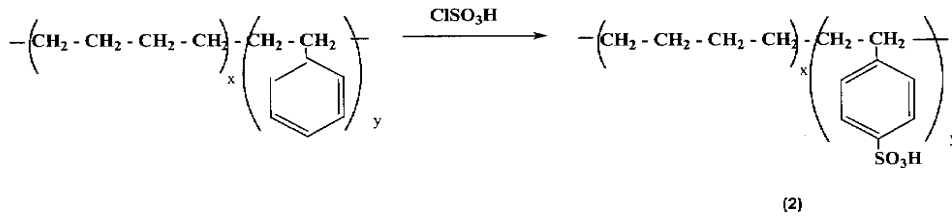
이때, 본 발명에서는 임의의 폴리디메틸페닐렌옥사이드[poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), PPO]와 폴리스티렌코부타디엔(polystyrene-co-butadiene, SBR)이 사용될 수 있는데, 바람직하게는 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 분자량이 20,000~100,000이며 결정성이 25~40%이고 유리 전이온도(Tg)가 490~498K, 용융온도(Tm)가 535~540K이며, 밀도는 1.06g/cm³, 용해도 지수(Solubility parameter)가 9.5~10.21MPa^(1/2)인 고분자를 사용한다. 또한 폴리스티렌코부타디엔은 스티렌 함유량이 20~70중량%이고 분자량이 20,000~70,000이며, 유리 전이온도는 221~286K, 밀도 0.92~0.95g/cm³, 스티렌의 함량이 15%일 때, 용해도 지수가 17.36MPa^(1/2)인 고분자를 사용한다.

또한, 결과적으로 생성되는 본 발명에 따른 신규의 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술포화 폴리스티렌코부타디엔은 기술적 특성을 달성할 수 있도록 술포화 범위가 가능한 넓을수록 좋은데, 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 경우 분자량이 20,000~150,000이고, 바람직하게는 70,000~156,000이며, 술포화도는 7~39%, 바람직하게는 18~39%이고, 술포화 폴리스티렌코부타디엔은 분자량이 20,000~80,000이며 바람직하게는 20,000~84,000이며 술포화도는 5~36%, 바람직하게는 17~36%인 것을 사용한다. 술포화 과정 전후의 적외선 스펙트럼을 도 1 및 도 2에 나타내었다.

본 발명에 따른 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술포화 폴리스티렌코부타디엔의 제조과정을 구체적으로 살펴보면 우선, 하기 화학식 1의 단위구조를 가지는 술포화 폴리디메틸페닐렌옥사이드는 하기 반응식에 의해 합성할 수 있다.



또한 화학식 2의 단위구조를 가지는 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 합성하기 위해 스티렌 함량이 45%인 폴리스티렌코부타디엔을 사용하여, 예를 들면, 하기 반응식에 따라 술폰화할 수 있다.



[식중, x는 부타디엔의 반복단위를 나타내고,

y는 스티렌의 반복단위를 나타낸다]

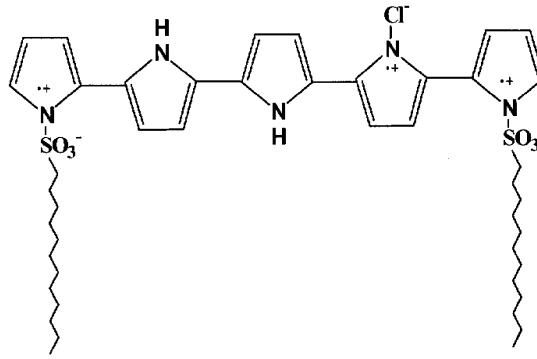
그러나, 폴리스티렌코부타디엔에 술폰기를 도입하기 위해서는 우선 상기 고분자의 주사슬에 존재하는 이중결합을 제거해야 하는데 이를 위해 추가적으로 수소화 과정을 진행하여야 한다.

또한, 술폰산기를 도입하기 위하여 일반적으로 술폰화제인 클로로술폰산(CSA), 황산, 아세트술폰페이트, 발연 황산과 같은 화합물을 사용한다. 본 발명에서는 클로로술폰산을 술폰화제로 사용하였는데 이는 반응성이 매우 우수하며 대기중에서 취급이 용이하기 때문이다.

반응식 1 및 반응식 2에 의하여 제조한 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔의 술폰화 여부를 판별하기 위한 적외선분광스펙트럼을 도 1, 2에 나타내었다. 도 1, 2를 분석하여보면 1250-1150cm⁻¹와 1060-1030cm⁻¹에서 넓은 S=O 피크가 나타나고 610-545cm⁻¹에서 SO₂ 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한 3500-3200cm⁻¹에서 수소결합으로 인한 O-H 스트레칭 진동 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 술폰화 피크의 전형적인 모습을 나타내는 적외선분광스펙트럼이다.

한편, 술폰화제의 함량에 따른 술폰화도의 측정 방법은 상기의 술폰화 고분자를 클로로포름에 완전 용해시킨 다음 소량의 페놀프탈레인을 넣고 교반시키면서 적색이 될 때까지 0.01 노르말 수산화나트륨-메탄올 용액으로 적정하며, 술폰화도는 술폰화 고분자의 몰%와 수산화나트륨의 몰%비로 계산한다. 도 3은 클로로술폰산의 양에 따른 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 술폰화도 변화를 보여주고 있다. 또한 도 4는 클로로술폰산의 양에 따른 폴리스타이렌코부타디엔의 술폰화도 변화를 보여준다. (참고, 이완진 외, 특허출원 10-2002-0046546, 2002. 08. 07, 이완진 외, 특허출원, 10-2002-0046548, 2002. 08. 07). 상기 도면에 의하면 클로로술폰산의 양이 증가함에 따라 술폰화도는 증가하였으나, 0.4몰 이상의 클로로술폰산으로 술폰화를 하였을 경우, 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌코부타디엔이 용매에 녹지 않아서 바인더의 용도로는 사용할 수가 없었다. 이는 소수성 고분자에 술폰산기인 친수성기가 도입됨으로 인하여 고분자 사슬간 친수성기의 극성결합이 야기되어 강하게 가교됨으로써 용매에 용해되기 어렵기 때문이다. 본 발명에서는 복합양극의 바인더로서 술폰화도가 36%인 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 스티렌 함량이 45%이고 술폰화도가 34%인 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 사용하였다.

또한, 하기 화학식 3의 구조를 합성하기 위해 피롤 단량체를 이용하여 Py⁺DBS⁻ 전도성 고분자 착체를 제조하였다.



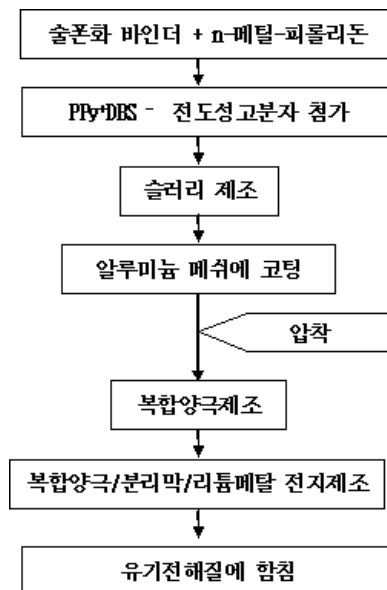
(3)

상기 전도성 고분자의 제조방법을 간략히 설명하면, 사슬이 긴 음이온계면활성제인 도데실벤젠설포산염을 증류수에 분산시키고, 전도성 고분자의 전구체인 피롤 단량체를 첨가하여 수시간 교반한다. 그런 다음, 산화제이자 도판트로 작용하는 염화철(III)-6수화물을 적하하여 24시간 동안 중합한다. 반응의 종결은 메탄올을 이용하고, 24시간 동안 50°C에서 하루정도 건조한다. 또한, 상기에 기술한 PPy⁺DBS⁻에 전도성 고분자 전구체로 아닐린 및 티오펜을 사용할 수 있고, 도판트로서 사슬이 긴 유기산 도데실벤젠설포산 및 파라톨루엔설포산, 캄포설포산 외에 염산, 염화철(III)을 사용할 수 있다. 그러나, 염산, 염화철(III)과 같은 무기 음이온으로 도핑하는 경우, 전도성 고분자의 사슬구조가 밀집된 형태를 가지게 되므로, 유기 전해질의 침투가 어렵게 되고, 리튬이온(Li⁺)의 고분자 사슬내로의 확산 및 리튬이온(Li⁺)의 흡착 및 탈착 속도가 느리기 때문에, 충·방전 반응의 지연을 가져올 수 있다. 또한, 매우 취성(brittle)이어서 물성이 좋지 못한 단점이 있다. 본 발명에서는 도데실벤젠설포산염과 염화철(III)을 도판트로 사용했을 때 나타나는 전지특성을 조사하고, 이를 도 11에 나타내었다.

본 발명의 궁극적 취지는 상기에 의해 제조된 술폰화 바인더와 전도성 고분자 조성물을 이용한 리튬 고분자 전지용 복합양극의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고분자 전지에 관한 것이므로, 이를 위하여 술폰화 바인더와 전도성 고분자 조성물과 슈퍼-피 카본(super-P carbon)을 도전체로 사용하여 복합양극을 얻었다. 더 상세히는, 상기의 술폰화 바인더 및 전도성 고분자, 슈퍼-피 카본을 중량별로 n-메틸-피롤리디논(NMP)용매에 녹인 후, 알루미늄 메쉬에 압착하여 복합양극을 제조하였으며, 이때의 중량은 바인더의 함량을 10중량%, 15중량%, 20중량%로 하여 중량비 10: 90: 10, 15: 85: 10, 20: 80: 10의 순서로 n-메틸-피롤리디논에 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이러한 방법으로 제조된 슬러리를 집적체인 알루미늄 메쉬에 놓고, 50°C에서 압착한 후, 본 발명의 기초가 되는 복합양극을 제조하였고, 이렇게 제조한 복합양극을 기초로 리튬 금속을 음극으로, 다공성 폴리프로필렌을 분리막

(separator)으로 사용하여 본 발명의 궁극적 목적인 고용량의 리튬 고분자 전지를 제조하였다.

이 제조방법을 도식화하면 아래와 같다.



상기에서, 액체 전해질은 비양자성 극성 용매에 리튬염을 첨가하여 제조한다. 본 발명에서는 점도가 높고, 유전율이 우수한 프로필렌카보네이트와, 점도가 낮고 유전율이 다소 떨어지는 디메틸카보네이트를 1: 1 부피%로 제조한 후, 이 혼합용매에 과염소산리튬(순도 99.9%)을 넣어 1몰의 액체 전해질을 제조하였다. 상술한 프로필렌카보네이트와 디메틸카보네이트 용매와 과염소산리튬 전해질 염은 본 발명에서 사용한 단지 하나의 전해질 구성물만을 소개한 것이며, 액체 전해액은 전술한 전해액 대신에 각종 용매와 전해질 염을 혼합하여 사용하는 것은 당분야에 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 유추할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 1몰의 과염소산리튬/(프로필렌카보네이트+ 디메틸카보네이트)(1: 1 부피%)의 사용을 예시하는 것이며, 이에 의해서 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다. 즉, 액체 전해질은 상기 혼합용매 이외의 다른 혼합용매에 의해서도 제조할 수 있다(참조, 이완진 외, 특허출원 10-2002-0046546, 2002. 08. 07, 이완진 외, 특허출원, 10-2002-0046548, 2002. 08. 07).

이하, 실시예 및 시험예를 들어 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며, 이에 의해서 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 술폰화 폴리메틸페닐렌옥사이드의 제조

술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드(PPO)를 제조하기 위하여, 먼저 질소 기류하에서 환류 응축기와 교반기가 부착된 3구 플라스크에 10중량%의 폴리디메틸페닐렌옥사이드(Aldrich사, 분자량 80,000)와 클로로포름을 넣고, 실온에서 용해하였다. 용해된 고분자 용액을 격렬히 교반시키면서 술폰산기를 도입하기 위하여 0.3몰의 클로로술폰산(Kanto Chem. 사 제품)을 천천히 적하시킨 다음, 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 끓는 증류수로 반응된 고분자 용액을 수회 세척한 후, 24시간 동안 진공 오븐에 건조시켜 술폰화된 폴리디메틸페닐렌옥사이드 분말을 얻었다. 이 술폰화된 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 술폰화도를 측정한 바, 술폰화도는 37%이었다.

실시예 2: 술폰화 폴리스티렌코부타디엔의 제조

술폰화된 폴리스티렌코부타디엔(SBR)을 제조하기 위하여, 먼저 질소 기류하에서 환류응축기와 교반기, 써머커플이 부착된 3구 플라스크에 12g의 폴리스티렌코부타디엔(Aldrich사, 분자량 60,000, 스티렌 함량 45%)과 600ml o-크실렌(o-xylene)을 넣고, 완전히 용해시켰다. 그 후, 수소화를 시키기 위해 58 g의 p-톨루엔술폰닐 히드라지드(p-toluenesulfonyl hydrazide)와 44.5g의 트리노말프로필아민(tri-n-propyl amine)을 첨가한 후, 135~140°C에서 4시간 반응을 시켰다. 고분자 용액이 진한 노란색을 띠면 반응을 멈추고 메탄올로 세척하여 건조시킨다.

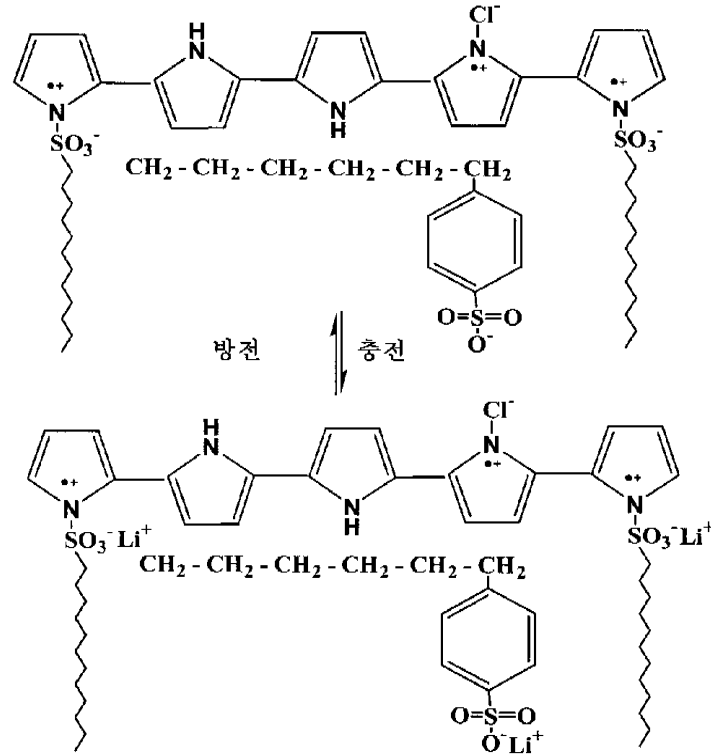
이렇게 얻어진 수소화 폴리스티렌코부타디엔을 실시예 1의 폴리디메틸페닐렌옥사이드의 술폰화 공정에서 0.35몰의 클로로술폰산을 적하시키는 것을 제외하고는 동일하게 반응시켜 술폰화도가 34%인 술폰화 폴리스티렌코부타디엔 고분자를 얻었다.

실시예 3: 전도성 고분자 PPy⁺DBS⁻의 제조

도데실벤젠술폰산(DBSA)을 증류수에 분산시키고, 약 2시간 교반한 후, 전도성 고분자의 전구체인 피롤 단량체와 클로로포름 혼합용액을 첨가하였다. 이어서, 산화제이자 도판트로 작용하는 염화철(III)·6수화물(FeCl₃·6H₂O)을 적하한 후, 24시간 동안 실온에서 중합하였다. 메탄올로 반응을 종결시키고, 24시간 동안 50°C에서 약 24시간 건조하였다. 또한, 동일한 방법으로 염화철(III)을 첨가하여 전도성 고분자 PPy⁺DBS⁻를 제조하였다.

실시예 4 : 복합양극의 제조 및 리튬 고분자 전지 제조

바인더로 사용하는 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌코부타디엔과 전도성 고분자, 슈퍼-피 카본을 중량별로 n-메틸-피롤리돈(NMP) 용매에 녹인 후, 알루미늄 메쉬에 압착하여 복합양극을 제조하였다. 이때의 중량은 바인더의 함량을 10중량%, 15중량%, 20중량%로 하여 중량비 10: 90: 10, 15: 85: 10, 20: 80: 10의 순서대로 함량을 변화시켰다. 제조된 슬러리를 집적체인 알루미늄 메쉬에 놓고, 50°C에서 압착한 후, 본 발명의 기초가 되는 복합양극을 제조하였다. 이와 같이 제조한 복합양극을 기초로 리튬 금속을 음극으로, 다공성 폴리프로필렌을 분리막(separator)으로 사용하여 본 발명의 궁극적 목적인 고용량의 리튬 고분자 전지를 제조하였다. 이때 전해질은 1몰의 과염소산리튬/(프로필렌카보네이트+ 디메틸카보네이트)(1: 1 부피%)을 사용하였다. 복합양극으로 제조한 리튬 고분자 전지의 충·방전 메커니즘은 하기와 같다.



이와 같은 메커니즘으로 본 발명의 궁극적인 목적인 고용량의 리튬고분자 전지를 제조할 수 있었으며, 고용량의 원인에 대해서는 발명의 효과에서 상세히 후술한다.

실시예 5: 술폰화 바인더 중량에 따른 임피던스

실시예 4에서 제조된 리튬 고분자 전지는 수분이 5ppm이하의 아르곤 가스가 채워진 글로브 박스 안에서 전지를 조립하였고, 리튬 고분자 전지의 내부저항을 조사하기 위해서 주파수 응답 분석기 (Impedance Analyzer, Zahner elektrik)를 이용하여 1mHz~100MHz 사이의 입력전압의 주파수 범위에서 전지의 저항을 측정하였다.

[표 1]

바인더 : 전도성 고분자 : 도전제 중량비	용액저항(옴)	계면저항(옴)
10 wt.% PPO: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	1.98	17.6
10 wt.% SPPO: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	2.21	8.2
10 wt.% SBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	3.35	28.5
10 wt.% SHSBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	1.1	17.7

본 발명의 핵심 물질인 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔 및 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 바인더, 전도성 고분자, 도전제가 10: 80: 10중량% 조성인 복합양극을 제조하였다. 위의 복합양극의 전기화학적 특성 즉, 저항 및 사이클 특성을 조사하기 위하여 삼-전극 실험을 실시하였는데, 구체적으로는 상기 복합양극을 작업전극, 리튬 금속을 상대전극이자 참조전극으로 사용하고, 1몰의 과염소산리튬/(프로필렌카보네이트+ 디메틸카보네이트)(1: 1 부피%)을 유기 전해액으로 사용하여 삼-전극을 제조하였다. 표 1은 일정한 중량비에 의해 제조한 복합양극을 사용하여 조립한 리튬 고분자 전지의 저항을 나타낸다. 전지의 저항은 첫째, 용액저항과, 둘째, 전극과 전해질과의 계면저항으로 나뉘는데 동일한 중량비일 때, 바인더에 관계없이 용액저항은 1.1에서 3.35옴으로 나타났고, 계면저항은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용한 경우가 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔을 사용한 경우보다 계면 저항이 낮음을 알 수 있다. 이는 바인더로 사용된 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔에 도입된 술폰기와 전도성 고분자의 강한 상호작용으로 인해 전도성 고분자간의 결합력을 증대시켜, 전자의 이동이 원활해 진 것이 저항 감소의 직접적인 원인으로 작용했으리라 사료된다. 또한 전도성 고분자에 사슬길이가 긴 음이온 도판트인 도데실벤젠술폰산을 도핑시킴으로서 전도성 고분자 주사슬(backbone)간 간격을 확장시키고 상호작용을 약화시키며, 전도성 고분자의 유

리 용량(free volume)을 증가시켜 전해액의 침투를 용이하게 하였고, 결과적으로 술폰화를 도입한 바인더와 함께 사용할 경우 더 많은 친수기로 인해 더욱 계면저항이 감소한 것으로 생각된다. 도 5는 표 1에 표시된 중량비에 의해 제조된 복합양극을 이용한 리튬 고분자 전지의 임피던스플롯이다. 또한 도 6은 표 1에 표시된 중량비에 의해 제조된 복합양극을 이용한 리튬 고분자 전지의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 각 복합양극을 이용하여 제조한 삼-전극 셀은 사이클 횟수가 증가하여도 전기화학적으로 가역적인 결과를 보였고, 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스타이렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 경우 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스타이렌코부타디엔을 바인더로 사용한 복합양극의 경우보다 산화전류 및 환원전류가 큰 것을 관찰할 수 있었다. 이는 술폰화기의 도입으로 인해 산화 환원반응이 술폰화 고분자의 술폰기에 의해 이루어 짐을 보여준다.

상기의 시험 방법은 복합양극으로의 제조한 리튬 고분자 전지의 내부저항을 조사하기 위해서 수분이 5ppm이하의 글로브 박스 안에서 전지를 조립하고, 주파수 응답 분석기 (Impedance Analyzer, Zahner elektrik)를 이용하여 1mHz - 100MHz 사이의 입력전압의 주파수 범위에서 리튬 고분자 전지의 저항을 측정하는 것이다.

또한 상기 시험에서 복합양극으로의 제조한 리튬 고분자의 내부저항 및 사이클 특성을 측정하기 위하여 리튬은 참조전극이자 상대전극으로, 본 발명의 복합양극은 작업전극으로 구성된 삼-전극 셀(3 electrode cell)을 제조하여 사용하였다.

실시예 6: 술폰화 바인더 중량에 따른 전기화학적 특성

본 발명의 핵심은 종래에 리튬 이차 전지의 바인더로 주로 사용되는 PVDF, PTFE에 비해 우수한 용량의 술폰화 바인더 제조 및 고분자 전지의 제조방법에 관한 것이므로, 전술한 내용을 증명하기 위해 본 발명에서는 술폰화 고분자의 함량에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. 이때, 술폰화도가 36%인 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화도가 34%인 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하였고, 바인더, 전도성 고분자, 도전제의 조성이 다른 각각의 시료를 준비하였다. 구체적으로는 술폰화 바인더, 전도성 고분자, 도전제의 중량비가 10: 80: 10, 15: 75: 10, 20: 70: 10인 복합양극을 제조하고 이러한 방법으로 제조한 복합양극과 리튬금속을 이용하여 이차전지를 제조하였다. 또한 이때의 유기 전해질은 1몰의 과염소산리튬/(프로필렌카보네이트+ 디메틸카보네이트)(1: 1 부피%)이 사용되었다. 표 2는 술폰화 처리가 되지 않은 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조한 고분자 전지의 10회 동안 방전용량을 나타낸 것이다. 10회 동안 충방전을 거듭하여도 방전용량의 감소는 전체적으로 적었고, 폴리디메틸페닐렌옥사이드를 바인더로 사용한 경우, 함량이 10, 15, 20중량%로 증가할 때 초기 방전용량이 36, 49, 42 mAh/g로 나타나는 것을 볼 때, 바인더의 함량이 15 중량%에서 가장 높은 방전용량을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 리튬 고분자 전지의 경우도 동일한 특성을 볼 수 있었다. 이는 바인더의 양이 15중량%인 경우가 3차원 망상의 구조를 잘 형성하여 전도성 고분자간의 결합력을 잘 유지시켜 주기 때문에 충·방전 특성이 우수한 것으로 생각된다. 그러나 바인더 중량비가 20중량%인 경우, 방전용량이 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 결합력을 유지할 수 있는 충분한 양인 15중량%보다 과량이 첨가되어 용량의 저해 인자로 작용했기 때문이다. 도 7은 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 전지의 5회 방전특성을 나타낸다. 또한 도 9는 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 전지의 사이클에 따른 방전특성을 나타낸다.

[표 2]

바인더 : 전도성 고분자 : 도전제 중량비	방전용량 (mAh/g)									
	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회
10 wt.% PPO: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	36	36.1	36	35.9	35.8	35.8	35.9	36	36	35.7
15 wt.% PPO: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	49	49	49	50	50	50	49	49	48	48
20 wt.% PPO: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	42.6	42.7	42.6	42.7	42.8	42.9	42.7	42.6	42.6	42.6
10 wt.% SBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	33.8	33.9	34	34.1	34.3	34.4	34.4	34.5	34.6	34.6
15 wt.% SBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	71.7	58.9	55.6	52.5	50.3	49	48.5	48.2	48.3	48.4
20 wt.% SBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	43.7	42.4	42.4	42.6	42.6	42.7	42.6	42.6	42.6	42.4

표 3은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조한 고분자 전지의 10회 동안 방전용량을 나타낸 것이다. 괄목할만한 사항은 상기의 표 2와 비교하여 볼 때 술폰화한 바인더로 제조한 리튬 고분자 전지의 방전용량이 약 50% 향상되었다는 점이다. 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드를 바인더로 사용한 경우, 함량이 10, 15, 20중량%로 증가할 때 초기 방전용량이 51, 74, 71 mAh/g로 이는 폴리디메틸페닐렌옥사이드 바인더의 36, 49, 42 mAh/g보다 1.5배 높은 값이며, 폴리디메틸페닐렌옥사이드를 바인더로 사용한 경우와 마찬가지로 15중량%에서 가장 높은 방전용량을 나타내었다. 또한 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 전지의 경우도 동일한 특성이 나타나는데 함량이 10, 15, 20중량%로 증가할 때 78, 92 85 mAh/g로 이는 폴리스티렌코부타디엔을 사용한 경우보다 높은 수치이다. 이 또한 폴리스티렌코부타디엔의 양이 15 중량%에서 가장 높은 방전용량을 보였다. 이는 위에 기술한 사항과 마찬가지로 15중량%에서 3차원 망상의 구조를 잘 형성하여 전도성 고분자간의 결합력을 잘 유지시켜 충전 및 방전 특성이 우수한 것으로 사료되고 20중량%일 때 용량이 저하되는 원인도 상기의 기술한 내용과 같다. 도 8은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 전지의 5회 방전특성을 나타낸다. 또한 도 10은 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용하여 제조된 전지의 사이클에 따른 방전특성을 나타낸다.

[표 3]

바인더 : 전도성 고분자 : 도전제 중량비	방전용량 (mAh/g)									
	1회	2회	3회	4회	5회	6회	7회	8회	9회	10회
10 wt.% SPP0: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	51.7	51.6	51.5	51.5	51.6	51.3	51.1	51.1	51	51.1
15 wt.% SPP0: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	74	74	73.9	73.8	74	74	73.9	74	74	74
20 wt.% SPP0: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	71.2	71.3	71.5	71.9	72.2	72.2	72.5	72.5	72.5	72.4
10 wt.% SHSBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	78.6	67.8	62.6	59.9	58.2	57.2	56.2	55.6	55.3	55.3
15 wt.% SHSBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	92.8	81.9	79.8	77.8	75.8	74	72.5	71	70	69.5
20 wt.% SHSBR: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	85.2	81.1	78.6	77.1	76.2	75.6	75.4	75.3	75.3	75

상기에 나타난 바와 같이, 술폰화 바인더를 사용할 경우, 방전특성이 우수한 이유는 상기 실시예 4의 전지의 충, 방전 메커니즘에 대해 나타낸 바와 같이, 충·방전 과정 중에 리튬이온(Li⁺)이 전도성 고분자의 도판트(SO₃⁻)와 술폰화 바인더의 술폰기(SO₃⁻)에 동시에 도핑 및 탈도핑 즉, 산화·환원되기 때문이며 용량은 술폰화 정도에 따라 1.5배~2배 가량 높아질 수 있다. 그러므로 본 발명의 술폰화 바인더는 도핑레벨이 낮은 전도성 고분자의 용량의 한계를 충분히 보완할 수 있으리라 생각된다.

상기 시험방법은 복합양극으로의 제조한 리튬 고분자 전지의 용량 및 사이클 특성을 조사하기 위하여 수분이 5ppm이하의 글로브 박스 안에서 전지를 조립하고, 포텐시오/갈바노스태트(Potentiostat/Galvanostat, Won A Tech, Korea)를 이용하여 측정하는 것이다.

또한, 상기 시험에서 복합양극으로의 제조한 리튬 고분자의 충방전 특성을 조사하기 위하여 리튬은 상대전극으로, 본 발명의 복합양극은 작업전극으로 구성된 이-전극 셀(2 electrode cell)을 제조하였다.

실시예 7: 리튬트리플루오로메탄술포네이트를 바인더로 이용한 리튬고분자 전지 제조

표 4는 리튬트리플루오로메탄술포네이트(PVDF)를 바인더로 사용하여 제조한 리튬 고분자 전지의 저항값을 나타낸 것이다. 본 발명의 핵심기술인 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 및 술폰화 폴리스티렌코부타디엔을 바인더로 사용할 경우에 비해 계면저항 및 전극저항이 큰 것으로 보아 본 발명의 술폰화 바인더의 우수성을 뒷받침해주는 근거가 된다고 사료된다. 또한, 상기 본 발명에 따른 결과가 종래의 PVDF, PTFE등을 바인더로 사용할 경우보다 현저히 수치상으로도 우수함을 알 수 있다.

[표 4]

바인더: 전도성 고분자: 도전제 중량비	용액저항 (옴)	계면저항 (옴)
10 wt.% PVDF: 80 wt.% PPy ⁺ DBS ⁻ : 10 wt.% Super-P	1.99	18.5

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 술폰화 바인더/전도성 고분자 복합양극은 다음과 같은 효과가 기대된다.

A) 바인더에 도입된 술폰기(SO₃⁻)와 사슬의 길이가 긴 유기산(SO₃⁻)으로 도핑된 전도성 고분자간의 강한 상호작용을 유도하여 전도성 고분자간의 결합력의 증대, 즉 전도성 고분자간의 강한 결합력으로 인해 전자의 원활한 이동을 도모하여 저항을 감소시키며, 적은 양의 술폰화도 큰 결합력을 가져올 수 있다.

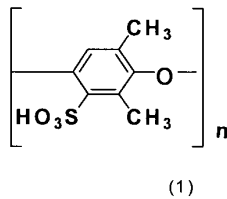
B) 전도성 고분자에 도데실벤젠술폰산 및 파라톨루엔술폰산, 캠포술폰산과 같은 음이온사슬의 길이가 긴 도판트를 도핑시킴으로서 전도성 고분자 주사슬간의 간격을 확장 및 상호작용의 약화를 일으키며 전도성 고분자의 유리 용량(free volume)을 증가시켜 Li⁺ 이온 이동을 용이하게 하였다. 또한, 디메틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트 등의 전해액의 침투를 용이하게 하여 이온의 확산 및 이동을 추가로 증대시켰다.

C) 전도성 고분자 사슬에 고정된 도데실벤젠술폰산 사슬 끝의 술폰기(SO₃⁻)에 Li⁺ 이온의 도핑 탈도핑 즉, 산화환원반응이 진행될 뿐만 아니라 술폰화기가 도입된 바인더의 술폰기(SO₃⁻)에 의해서도 Li⁺ 이온의 산화·환원반응이 가능하기 때문에 도핑레벨이 낮아 양극활물질로서 용량의 한계가 생기는 전도성 고분자를 보완해 줄 수 있었다. 즉, 바인더의 술폰화 또한 전도성 고분자의 음이온 도판트로서 작용한다고 보아진다.

(57) 청구의 범위

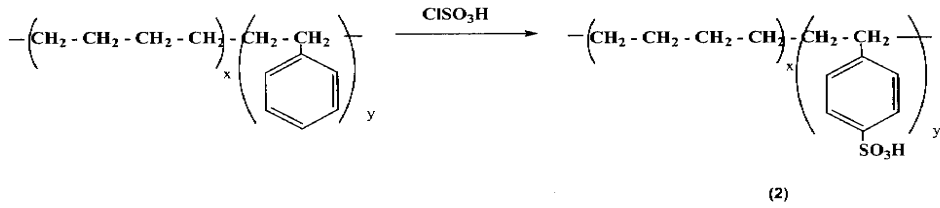
청구항 1.

하기 화학식 1의 단위구조를 가지며, 분자량이 20,000~150,000이고 술폰화도가 7~39%인 술폰화 폴리디메틸페닐렌옥사이드 바인더.



청구항 2.

하기 화학식 2의 단위구조를 가지며, 분자량이 20,000~84,000이고 술폰화도가 5~36%인 술폰화 폴리스티렌코부타디엔 바인더.



[식중, x는 부타디엔의 반복단위를 나타내고,

y는 스티렌의 반복단위를 나타낸다]

청구항 3.

제 1항 또는 2항 기재의 술폰화 고분자를 바인더로 함유하는 전극조성물.

청구항 4.

제 1항 또는 2항 기재의 술폰화 바인더와 음이온으로 도핑된 전도성 고분자 또는 사슬이 긴 유기산으로 도핑된 전도성 고분자의 복합 양극 조성물.

청구항 5.

제 4항의 복합 양극 조성물에 있어서 염산으로 도핑이 되고, 사슬이 긴 유기산인 도데실벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산 또는 캄포술폰산로 도핑된 전도성고분자를 사용한 복합 양극 조성물.

청구항 6.

제 5항의 복합 양극 조성물에 있어서, 사슬이 긴 유기산에 의해 도핑된 전도성 고분자가 폴리피롤, 폴리아닐린 또는 폴리티오펜인 복합 양극 조성물.

청구항 7.

제 3항의 조성물에 있어서, 술폰화 바인더가 폴리디메틸페닐렌옥사이드 또는 술폰화 폴리스티렌코부타디엔이고, 술폰화 바인더가 10~20중량%이며, 전도성 고분자가 70~80중량%, 도전제가 10중량%인 복합 양극조성물.

청구항 8.

제 7항 기재의 조성으로 된 복합양극과 음극으로서 리튬 금속으로 이루어진 리튬 고분자 전지.

청구항 9.

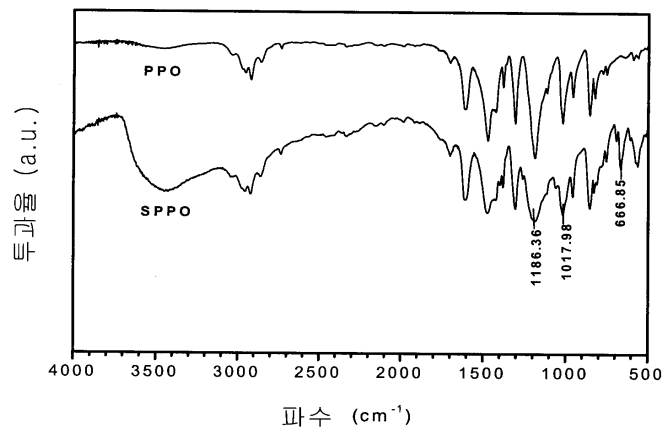
제 8항의 고분자 전지의 제조에 있어서, 액체 전해질이 프로필렌카보네이트와 디메틸카보네이트 혼합용매에 리튬염을 첨가하여 제조된 전해질을 사용함을 특징으로 하는 리튬 고분자 전지.

청구항 10.

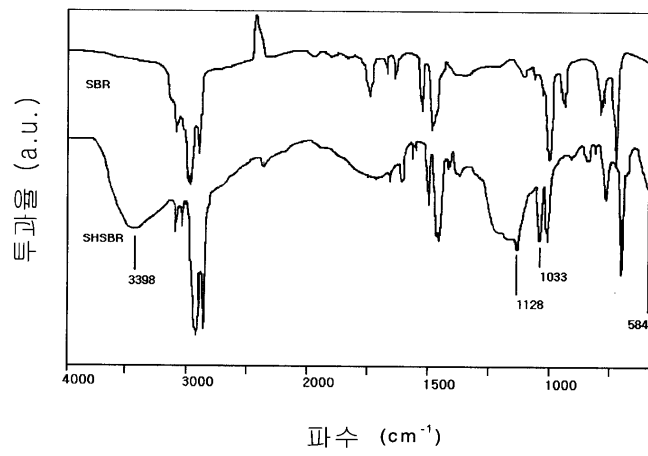
제 9항의 리튬고분자 전지의 제조에 있어서, 상기 리튬염이 과염소산리튬 또는 리튬트리플루오로메탄술포네이트인 것을 특징으로 하는 리튬 고분자 전지.

도면

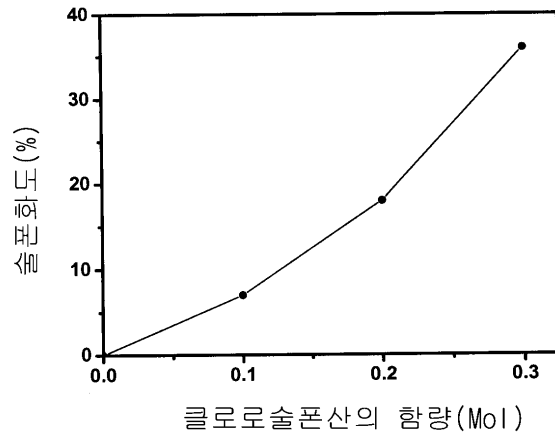
도면1



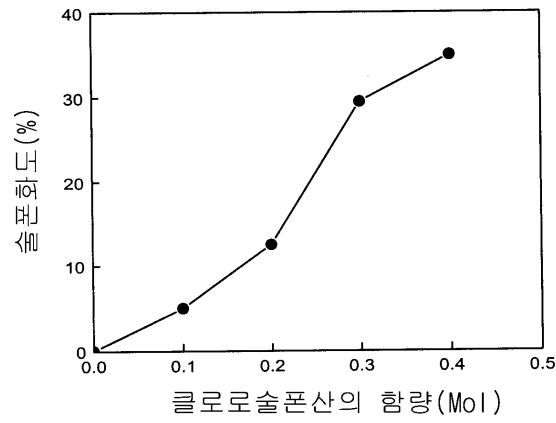
도면2



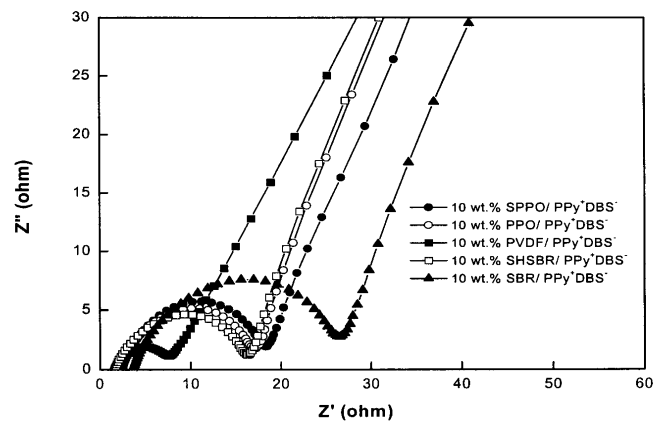
도면3



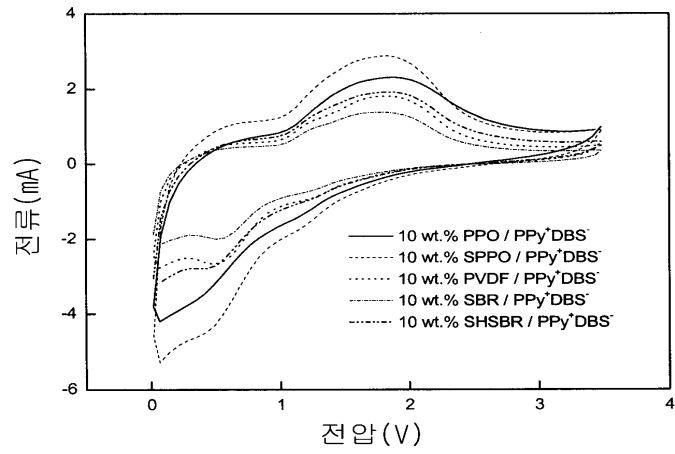
도면4



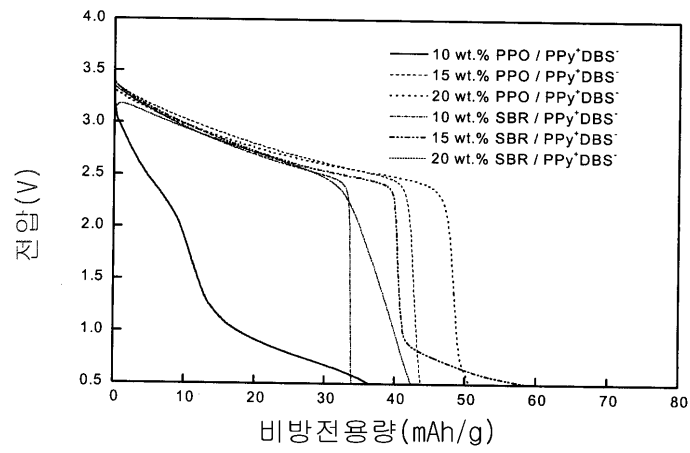
도면5



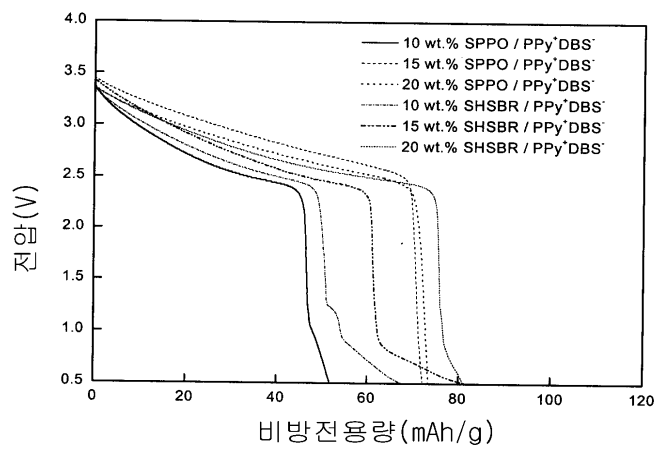
도면6



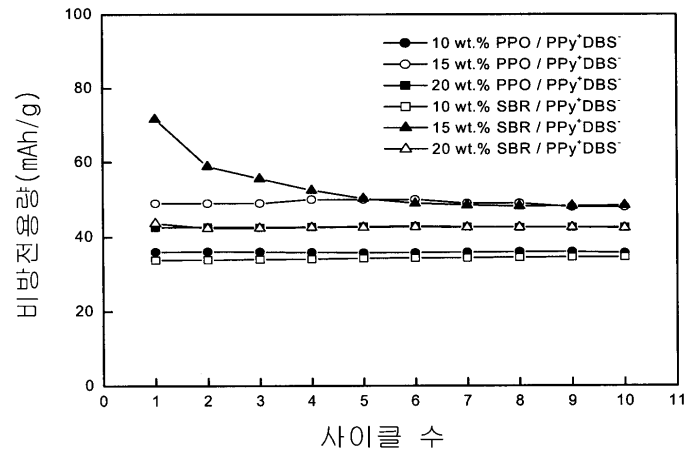
도면7



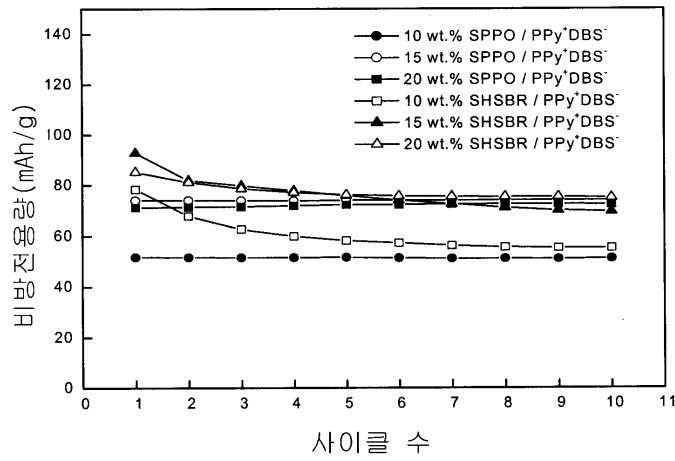
도면8



도면9



도면10



도면11

