



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0144912
(43) 공개일자 2014년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/40 (2006.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0067098
(22) 출원일자 2013년06월12일
심사청구일자 2013년06월12일

(71) 출원인
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
최장욱
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
임수연
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 다해

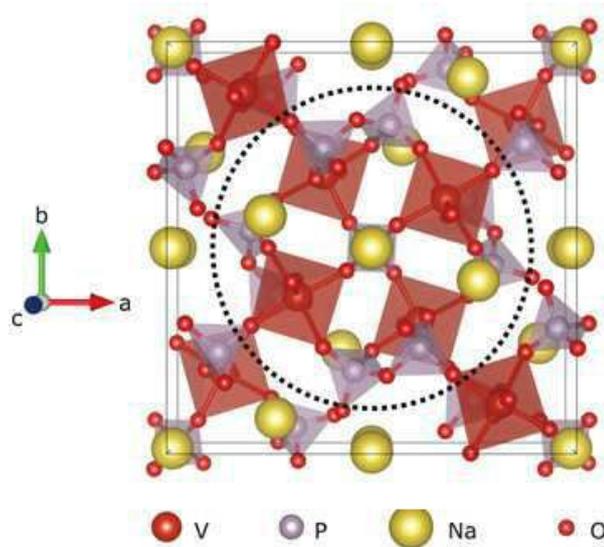
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 나트륨 이온 전지의 양극물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 나트륨 이온 전지

(57) 요약

나트륨 이온 전지 양극 물질로서, 상기 물질은 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)를 포함한다.

대표도 - 도1c



(72) 발명자

정유성

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

김희진

대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원

특허청구의 범위

청구항 1

나트륨 이온 전지 양극 물질로서, 상기 물질은 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)를 포함하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)는 단위 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 유닛이 반복되는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)는 충전-방전시 순수상과 충전상 사이에서 중간상을 형성하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 나트륨 이온 전지 양극 물질은, 전체 용량 영역에서 Na/Na^+ 대비 3.88 V 이상의 단일 포텐셜을 나타내는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 나트륨 이온 전지 양극 물질은, 그래핀 기반 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 그래핀 기반 물질은 환원 그래핀 산화물인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)와 환원 그래핀 산화물의 무게비는 1:3인 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)와 환원 그래핀 산화물을 물리적 혼합후 열처리되어, 서로 전기적 컨택을 이루는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 따른 나트륨 이온 전지 양극 물질을 포함하는 나트륨 이온 전지.

청구항 10

나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법으로,
 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 바나듐 펜톡사이드(V_2O_5), 및 암모늄 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)를 용매에서 혼합하는 단계;
 상기 혼합된 혼합물질을 건조하는 단계; 및
 상기 건조된 혼합물질을 불활성가스 분위기에서 열처리하여, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,
 상기 혼합하는 단계는 볼 밀링 방식으로 진행되는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,
 상기 열처리하는 섭씨 700 내지 800도로 진행되는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법.

청구항 13

나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법으로,
 제 10항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 따라 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제조하는 단계;
 환원 그래핀 산화물을 상기 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 와 혼합하는 단계; 및
 상기 혼합된 환원 그래핀 산화물과 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서,
 상기 환원 그래핀 산화물은 산화처리된 흑연으로부터 박리된 후, 환원된 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나트륨 이온 전지의 양극물질 및 그 제조방법, 이를 포함하는 나트륨 이온 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고상 반응에 의하여 합성되는 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 이용, 3.88 V의 일정한 단일 전압값을 플래토 (plateau) 형태로 나타낼 수 있는 나트륨 이온 전지의 양극물질 및 그 제조방법, 이를 포함하는 나트륨 이온 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나트륨 이온 전지는 현존하는 리튬 이온 전지의 대안 기술로 인정되고 있다. 많은 연구가 진행되고 있지만, 여전히 제한된 포텐셜과 싸이클 중 발생하는 상당 수준의 용량 손실의 문제로 인하여, 나트륨 이온 전지 전극 물질의 적용이 어려워지고 있다.

[0003] 종래의 다양한 다중음이온 구조가 나트륨 이온 전지의 양극 재료로 연구되고 있다. 대표적인 물질로서, TM 플루오라이드, 포스페이트, 및 파이로포스페이트 등이 이러한 양극 물질로 활발히 연구되고 있다. 비록 이들 물질은 가역적인 산화-환원 반응을 나타내고 있지만, 동작 포텐셜은 일반적으로 Na/Na⁺에 대하여 3.5 V 미만이다. 양극

전압을 증가시키기 위하여 높은 전기음성도를 갖는 불소를 다중음이온(polyanion) 백본에 첨가하기도 한다. 하지만, 불소가 첨가된 V-기반 나트륨 이온 전지 물질은 여전히 나쁜 전압 특성, 즉, 일정한 하나의 전압값을 보여주지 못하며, 싸이클 수명 또한 예측하기 어렵다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 새로운 나트륨 이온 전지의 양극물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 나트륨 이온 전지 양극 물질로서, 상기 물질은 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)를 포함하는 나트륨 이온 전지 양극 물질을 제공한다.

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)는 단위 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 유닛이 반복되는 구조이다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)는 충전-방전시 순수상과 충전상 사이에서 중간상을 형성한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나트륨 이온 전지 양극 물질은, 전체 용량 영역에서 Na/Na+ 대비 3.88 V 이상의 단일 포텐셜을 나타낸다.

[0009] 본 발명은 또한 상술한 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$); 및 그래핀 기반 물질을 포함하는 나트륨 이온 전지 양극 물질을 제공한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 그래핀 기반 물질은 환원 그래핀 산화물이며, 상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)와 환원 그래핀 산화물의 무게비는 1:3이다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)와 환원 그래핀 산화물을 물리적 혼합 후 열처리되어 전기적 접촉을 이룬다.

[0012] 본 발명은 상술한 나트륨 이온 전지 양극 물질을 포함하는 나트륨 이온 전지를 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법으로, 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3), 바나듐 펜톡사이드(V_2O_5), 및 암모늄 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)를 용매에서 혼합하는 단계; 상기 혼합된 혼합물질을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 혼합물질을 불활성가스 분위기에서 열처리하여, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 혼합하는 단계는 볼 밀링 방식으로 진행되며, 상기 열처리는 섭씨 700 내지 800도로 진행된다.

[0015] 본 발명은 또한 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법으로, 상술한 방법에 따라 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제조하는 단계; 환원 그래핀 산화물을 상기 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 와 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 환원 그래핀 산화물과 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나트륨 이온 전지 양극 물질 제조방법을 제공하며, 상기 환원 그래핀 산화물은 산화처리된 흑연으로부터 박리된 후, 환원된다.

발명의 효과

[0016] 상기 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은 고상 반응에 의하여 합성되는 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제공하여, 상술한 종래의 나트륨 이온 전지의 문제를 해결한다. 상호 연결된 $\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_7$ 구조에서 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 산화환원 이온쌍을 활용함으로써, 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 전체 용량 영역에서 Na/Na+ 대비 3.88 V의 일정한 단일 전압값

을 플래토(plateau) 형태로 나타내는데, 이것은 현재까지 보고된 양극 포텐셜 단일값 중 가장 높은 수치이다. 더 나아가, 본 발명에 따른 상기 물질은 그래핀과의 통합을 통해 500회 이상의 가역적인 충, 방전 특성을 보이는데, 이는 현존하는 고전압 나트륨 이온 전지에서는 유래를 찾을 수 없는 수준의 특성이다. 또한, 밀도 범함수 이론(DFT)을 통해 단일 값의 전압 플래토와 우수한 수명 특성이 물질 내의 독특한 구조 재배열에 기인함을 확인 하였다. 이러한 구조 재배열은 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 충, 방전에 따른 부피 변화를 줄여주고, 단일 값의 전압 플래토를 유지하게 한다. 또한 안정한 중간상은 이차전지의 반응 속도 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a, 1b는 각각 X-선 회절(XRD)와 중성자 회절(ND) 패턴 분석 결과로서, 관찰값(적색 개방원), 계산값(흑색 라인)과 그 차이(청색 라인)으로 나타난다.
- 도 1c는 c축을 따라 투사된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 결정 구조이며, 보라색은 PO_4 , 적색은 VO_6 , 황색원은 Na 원자이다.
- 도 1d는 다양한 Na 위치를 설명하는 도면이다.
- 도 1e는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 TEM 이미지이다.
- 도 2a는 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 정전류(galvanostatic) 측정 결과이다.
- 도 2b는 용량의 미분값(dQ/dV) 데이터 분석결과이다.
- 도 2c는 정전류식 적정 테크닉 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) 분석 결과이다.
- 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 현장의 (ex-situ) XRD 분석 결과이다.
- 도 3b는 A-타입과 B-타입 상의 상 변화를 나타내는 형성(formation) 에너지를 나타내는 그래프이다.
- 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 전극물질에 대한 정전류 분석 결과이다.
- 도 4b는 복합 전극 물질 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 속도 용량을 나타내는 그래프이다.
- 도 4c는 복합 전극 물질 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 에 대한 싸이클 성능 테스트 결과이다.
- 도 4d는 C/2에서 측정된 싸이클 성능 테스트 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0019] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위하여, 바나듐-기반 오르쏘-다이포스페이트($\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)를 나트륨 이온 전지의 양극물질로 제공한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 산화환원 이온쌍을 활용함으로써 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 전체 용량 영역에서 Na/Na+ 대비 3.88 V의 단일 포텐셜 값을 플래토(plateau) 형태로 나타내는데, 이러한 산화환원 포텐셜은 현존하는 나트륨 이온 전지 양극에서 단일 포텐셜 플래토 중 가장 높은 수치이다.
- [0021] 이하 본 발명에 따른 나트륨 이온 전지의 양극 재료인 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 합성 방법을 설명한다.

[0022] 실시예 1

[0023] 실시예 1-1

[0024] $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 합성

[0025] 당량비를 맞춘 나트륨 카보네이트(Na_2CO_3 (=99.5%, Aldrich)), 바나듐 펜톡사이드(V_2O_5 (=98%,

Aldrich)), 및 암모늄 포스페이트($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (=99.9%, Aldrich))를 아세톤과 함께 2일간 불-밀링 방식으로 혼합하고, 이후 아세톤을 섭씨 80도로 증발시켰다. 다음으로, 혼합물을 오븐에서 섭씨 70도로 건조시키고, 펠렛화하였다. 펠렛화 한 혼합물을 3시간 동안 아르곤을 흘리면서 섭씨 250도의 온도로 반응 시킨후 상온으로 식히고, 혼합물을 균일하게 만들기 위해서 막자사발로 철저히 섞었다. 최종적으로 혼합물을 다시 펠렛화 하여혼합물을 6시간 동안 아르곤을 흘리면서 섭씨 700내지 800도의 온도(본 발명의 일 실시예에서는 섭씨 800도))로 반응시켜, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 제조하였다.

[0026]

실시예 1-2

[0027]

환원 그래핀 산화물- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 복합 물질($\text{rGO-Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$) 합성

[0028]

먼저 환원 그래핀 산화물을, 흑연으로부터 얻어진 그래핀 산화물 현탁액으로부터 변형 Hummer 방식에 따라 제조하였다. 본 실시예에서 1g의 흑연을 산성 용액에서 먼저 산화시켰는데, 이때 상기 산성 용액은 0.5g의 나트륨 나이트레이트(NaNO_3 , Aldrich))와 3.5g의 과망간산칼륨 (KMnO_4 (Aldrich))를 23 mL의 황산(H_2SO_4 (Aldrich))에 용해시켜 얻었다.

[0029]

이후, 흑연 산화물 현탁액을 초음파처리하여 박리시키고, 마지막으로 그래핀 산화물 현탁액 200 mL(1 mg mL^{-1})을 하이드라진 모노하이드레이트($\text{H}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Aldrich))로 환원시켰다. 이후, 상기 환원된 현탁액을 섭씨 98도로 5시간 동안 리플럭스하고, 최종 얻은 현탁액을 탈이온수와 에탄올로 여러번 세정 및 필터링, 불순물을 제거하여 환원 그래핀 산화물(rGO)을 얻었다.

[0030]

본 발명의 일 실시예에서 상기 환원 그래핀 산화물- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 에서 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 과 rGO의 무게비가 3:1이었으며, 상기 무게비의 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 과 rGO를 불-밀링 방식으로 12시간 동안 혼합하였다. 다음 상기 혼합물을 퍼니스에서 섭씨 100 내지 300도, 바람직하게는 200도로 1시간 동안 아르곤 분위기하에서 열처리하여, 양 구성 물질 간의 전기적 접촉을 향상시켰다.

[0031]

실험예 1

[0032]

결정 구조 분석

[0033]

X-선 회절(XRD)와 중성자 회절(ND) 패턴을 분석하여, 상기 실시예에 따라 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 결정구조를 분석하였다.

[0034]

도 1a, 1b는 각각 X-선 회절(XRD)와 중성자 회절(ND) 패턴 분석 결과로서, 관찰값(적색 개방원), 계산값(흑색 라인)과 그 차이(청색 라인)으로 나타난다.

[0035]

상호 보완적인 XRD와 ND 측정은 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 구조 분석에 유용하다. 이 두 가지 분석 방법에 의하여 얻어진 결과는, Rietveld 정련(refinement) 방식에 의하여 분석 되었다.

[0036]

도 1a 및 1b를 참조하면, 이들 구조 분석 결과는, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 가 정방정계(Tetragonal)의 대칭성을 가지며, 이때 공간군(space group)은 $P-42_1c$ 이고, 격자 상수는 $a = 14.225(3) \text{ \AA}$, $c = 6.364(17) \text{ \AA}$ 이라는 것을 나타낸다.

[0037]

표 1 내지 3은 본 분석에 따라 얻어진 구조를 정리한 것이다.

[0038]

[표 1]

Crystal System ^o	tetragonal ^o	
Space group ^o	P-42 ₁ c (No. 114) ^o	
Lattice parameters ^o		
a(Å) ^o	14.225(3) ^o	
b(Å) ^o	14.225(3) ^o	
c(Å) ^o	6.364(17) ^o	
Unit volume (Å) ^o	1287.827 ^o	
Formula weight ^o	1155.439 ^o	
Source ^o	Neutron ^o	X-ray ^o
Wavelength (Å) ^o	1.834333 ^o	1.5418 ^o
2θ range ^o	10 - 150 ^o	10 - 110 ^o
Number of data points ^o	2800 ^o	5000 ^o
Number of reflections ^o	694 ^o	1387 ^o
R _B (%) ^o	5.14 ^o	7.96 ^o
R _o (%) ^o	3.61 ^o	10.0 ^o
R _{wr} (%) ^o	4.64 ^o	14.5 ^o
R _{exp} (%) ^o	2.31 ^o	10.51 ^o
χ ² ^o	4.01 ^o	1.93 ^o

[0039]

[0040]

[표 2]

Atom ^o	Site ^o	x/a ^o	y/b ^o	z/c ^o	B _{iso} (Å ²) ^o
V1 ^o	8e ^o	0.1200(4) ^o	0.1834(4) ^o	0.1322(9) ^o	1.55(13) ^o
P1 ^o	8e ^o	0.3037(3) ^o	0.0446(4) ^o	0.1108(9) ^o	1.41(12) ^o
P2 ^o	8e ^o	0.2571(4) ^o	0.3803(4) ^o	0.1399(7) ^o	0.81(11) ^o
P3 ^o	2a ^o	0 ^o	0 ^o	0 ^o	0.76(2) ^o
O1 ^o	8e ^o	0.0550(4) ^o	0.0632(4) ^o	0.1481(9) ^o	1.15(12) ^o
O2 ^o	8e ^o	0.3311(4) ^o	0.3632(4) ^o	0.3126(8) ^o	0.98(13) ^o
O3 ^o	8e ^o	0.5022(4) ^o	0.2410(4) ^o	0.4187(9) ^o	1.74(13) ^o
O4 ^o	8e ^o	0.0868(4) ^o	0.1966(4) ^o	0.4408(8) ^o	1.79(15) ^o
O5 ^o	8e ^o	0.2443(4) ^o	0.1224(4) ^o	0.2055(9) ^o	0.86(10) ^o
O6 ^o	8e ^o	0.1924(4) ^o	0.3004(4) ^o	0.1025(9) ^o	1.24(12) ^o
O7 ^o	8e ^o	0.4030(4) ^o	0.0736(4) ^o	0.0685(1) ^o	1.63(14) ^o
O8 ^o	8e ^o	0.1890(3) ^o	0.4646(4) ^o	0.2137(8) ^o	0.71(12) ^o
Na1 ^o	8e ^o	0.5799(5) ^o	0.7606(6) ^o	0.0986(13) ^o	1.87(18) ^o
Na2 ^o	2a ^o	0.5 ^o	0.5 ^o	0 ^o	5.59(6) ^o
Na3 ^o	4d ^o	0 ^o	0.5 ^o	0.1696(20) ^o	1.87(2) ^o

[0041]

[0042]

[표 3]

Bond (coordination) ^a	Distance (Å) ^a	Bond (coordination) ^a	Distance (Å) ^a
V-O (6) ^a	1.947(8) ^a	Na1-O(5) ^a	2.561(10) ^a
	2.058(8) ^a		2.348(10) ^a
	2.018(8) ^a		2.552(9) ^a
	2.029(8) ^a		2.584(10) ^a
	2.024(8) ^a		2.379(10) ^a
	1.966(8) ^a		
P1-O(4) ^a	1.530(8) ^a	Na2-O(4) ^a	2.303(10) ^a
	1.517(8) ^a		2.303(10) ^a
	1.496(8) ^a		2.402(11) ^a
	1.598(8) ^a		2.402(11) ^a
P2-O(4) ^a	1.541(7) ^a	Na3-O(4) ^a	2.537(6) ^a
	1.503(7) ^a		2.537(6) ^a
	1.482(8) ^a		2.537(6) ^a
	1.612(8) ^a		2.537(6) ^a
P3-O (4) ^a	1.519(6) ^a		
	1.519(6) ^a		
	1.519(6) ^a		
	1.519(6) ^a		

[0043]

[0044]

본 분석에 따라 얻어진 공간군과 XRD 분석결과 ($R_B = 7.96\%$, $R_p = 10.0\%$, $R_{wp} = 14.5\%$, $R_{exp} = 10.51\%$, $\chi^2 = 1.93$) 및 ND 분석결과 ($R_B = 5.14\%$, $R_p = 3.61\%$, $R_{wp} = 4.64\%$, $R_{exp} = 2.31\%$, $\chi^2 = 4.01$), 본 발명에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 는 $Na_7M_4(P_2O_7)_4PO_4$ ($M = Al, Cr, Fe$)와 등가구조(isostructural)를 갖는다.

[0045]

본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 은 4% 미만의 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 를 불순물로 가지고 있지만, 불순물 XRD 피크는 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 와 용이하게 분리되어 관찰될 수 있다.

[0046]

복합물질 분석은, 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 수행하였으며, 분석 결과 각 성분의 화학양론은 $Na : V : P = 6.8 : 4.0 : 8$ 이었으며, 이것은 최초 설계된 값에 근사하였다.

[0047]

도 1b 내의 삽입 이미지는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 의 SEM 이미지이다. 도 1b를 참조하면, 본 발명에 따른 고상 반응에 따라 1 내지 3 마이크로미터의 치수를 갖는 입자가 제조되었음을 알 수 있다.

[0048]

도 1c는 c축을 따라 투사된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 의 결정 구조이며, 보라색은 PO_4 , 적색은 VO_6 , 황색원은 Na 원자이다.

[0049]

도 1c를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 의 구조는 단위 유닛이 반복되는 형태로서, 4 개의 대칭축을 갖는 $(VP_2O_7)_4PO_4$ 를 함유한다. 상기 $(VP_2O_7)_4PO_4$ 유닛에서, $[PO_4]$ 는 중앙 사면체로서, 4개의 $[VO_6]$ 팔면체와 꼭지점을 공유한다. 또한 각 다이포스페이트기($[P_2O_7]$)는 2개의 $[VO_6]$ 팔면체와 꼭지점을 공유한다.

[0050]

상술한 바와 같이 상호 연결된 $(VP_2O_7)_4PO_4$ 유닛은, 나트륨 이온이 잘 유입될 수 있도록 3차원 골격구조(framework)의 이동 통로를 형성하며, 이로써 나트륨 이온 전지가 가지는 문제를 효과적으로 극복할 수 있는 양극 재료의 기본 원리를 제공할 수 있다.

[0051]

도 1d는 다양한 Na 위치를 설명하는 도면이다.

[0052]

도 1d를 참조하면, Na 위치 관점에서, Na 이온은 3개의 상이한 결정학적 위치를 차지한다. Na1, Na2, and Na3 이온은 각각 바이피라미드, 사각 평면 및 사면체 구조이며, 이것은 하기 표에 정리된다.

[0053]

도 1e는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 의 TEM 이미지이다.

[0054]

도 1e를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $Na_7V_4(P_2O_7)_4PO_4$ 은 2 마이크로미터 수준의 결정 치수를 가

지며, 이것은 도 1b에서 표시된 SEM 이미지와도 일치한다.

- [0055] 이상 살핀 바와 같이 본 발명은 특히 바나듐을 배터리 전극에 최초 활용하여 나트륨 전지의 효율을 향상시킨 점에서, 종래 기술과는 상이한 특징을 갖는다.
- [0056] 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 전극 사용시 특성을 분석하고자, 동전 형태의 반쪽전지를 제조하였으며, 여기에서 나트륨 막 디스크를 기준 전극과, 반대 전극으로 사용하였다. 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트를 1:1의 부피 비율로 혼합한 용매에 1M 나트륨 퍼클로레이트(NaClO_4)를 혼합해 전해질로 사용하였고, 폴리에틸렌 분리막을 사용하였다.
- [0057] 정전류(galvanostatic) 데이터는 도 2a에 도시된다.
- [0058] 도 2a는 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 정전류(galvanostatic) 측정 결과이다.
- [0059] 도 2a를 참조하면, C/40에서 측정된 데이터, 충전 및 방전시 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 용량이 81.5 및 77.1mAh g^{-1} 이며, 이것은 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 각 조성 유닛당 3.5 및 3.3 개의 나트륨 이온에 해당한다. C/20에서, 충전 및 방전 용량은 각각 78.5 및 73.6mAh g^{-1} 이었다. 이 값들은 각 조성 유닛당 4개의 나트륨 이온이 이론적으로 유입 가능하다는 것을 암시한다(92.8mAh g^{-1}). 비록 각 조성 유닛 내 복수 개의 다중 중이온이 큰 분자량을 차지하며, 그 결과 비용량의 감소가 유도될 수 있으나, 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 중심에 존재하는 4개의 바나듐에 의하여 4개의 나트륨 이온이 충, 방전시 활성화되어, 고용량의 작동이 가능하다.
- [0060] 도 2b는 용량의 미분값(dQ/dV) 데이터 분석결과이다.
- [0061] 도 2b를 참조하면, 충전-방전 피크에서의 불일치가 나타난다. 즉, C/20에서 측정되는 경우, 충전 프로파일은 3.88 및 3.92 V의 2개의 분리된 피크를 나타내지만, 방전시 프로파일은 3.86 V에서의 단일 피크만을 나타낸다.
- [0062] 이러한 특성은 NaFePO_4 와 유사한 것으로, 부피 변화에 따른 충방전시의 경로 차이로 알려져 있다. 하지만, 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 부피 변화에 따른 상이한 경로라기보다는, 상이한 분극에 기인하여 이러한 충방전 피크가 발생하는 것으로 판단된다.
- [0063] 도 2c는 정전류식 적정 테크닉 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) 분석 결과 얻어진 준평형 전압(QOCP; Quasi-Open Circuit Potential)이다.
- [0064] 도 2c를 참조하면, QOCP 프로파일은 3.87 V 및 3.89 V에서의 평형 포텐셜을 확인해주고 있으나, 프로파일은 2개의 구분되는 영역을 나타낸다. 첫 번째 절반 영역은 7 mV의 작은 분극을 보이고, 두 번째 절반 영역은 상대적으로 더 큰 분극(충, 방전시 각각 30 mV 와 20 mV)을 보인다. 상기 분석 결과로부터, 충전시 dQ/dV 데이터에서 분리된 피크는 이와 같이 상이한 분극을 갖는 구분되는 2개 영역과 관련된 것으로 판단할 수 있다. 하지만, 반대 방향으로 방전시, 상기 dQ/dV 데이터의 2 피크는 하나로 병합되며, 이것은 첫 번째 영역보다 커진 두 번째 영역의 분극 때문이다. 분리된 dQ/dV 데이터 피크는 또한 중간 조성($\text{Na}_5\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$)에서 안정한 상의 존재를 나타낸다.
- [0065] XRD 분석과 DFT 계산 방식을 적용하여 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 양극 물질로 함유하는 나트륨 이온 전지의 충방전 특성을 분석하였다.
- [0066] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 현장 외 (ex-situ) XRD 분석 결과이다.
- [0067] (1) 첫 번째 충전시, 현장 외 (ex-situ) XRD 분석 결과(도 3a 참조)는 두 개의 뚜렷한 특징적 곡선을 나타낸다. 첫 번째 플래토(도 3a에서 #2), 즉, 순수상(pristine) 및 중간상 사이의 2상 영역에서 보여지는 $22\bar{0}0$ - $30\bar{0}0$ 의 분리된 피크는 중간상이 구조적으로 순수상에 매우 유사하다는 것을 나타낸다. 나머지 절반 충전시(#3-#5), 중간상과 완전충전상(fully-charged) 사이의 2상 영역에서, 완전 충전 상에 대응되는 새로운 피크가 서서히 성장하며, 최종적으로 충전 완료시 새로운 스펙트럼이 나타나는 것을 알 수 있다. 중간상과 완전 충전상의 피팅된 격

자 파라미터는 각각 $a = 14.246\text{\AA}$, $c = 6.368\text{\AA}$ 및 $a = 14.541\text{\AA}$, $c = 6.240\text{\AA}$ 이었다. 본 명세서에서 이러한 순수상과 중간상을 "A-타입"으로, 완전 충전상을 "B-타입"으로 명명한다. 동일 사이클에서 방전시 스펙트럼은 가역적 변화를 나타내며, 이것은 나트륨 이온의 유입과 탈리에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 변화가 가역적임을 나타낸다.

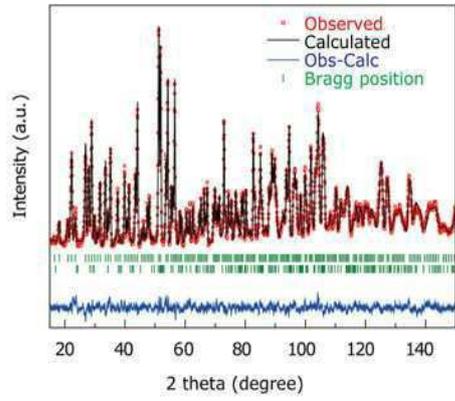
- [0068] (2) 순수 및 완전충전상의 전지에 대한 계산 및 실험 회전 스펙트럼이 도 3a에 도시된다(청색 및 적색 라인).
- [0069] 도 3b는 A-타입과 B-타입 상의 상 변화를 나타내는 형성(formation) 에너지를 나타내는 그래프이다. 도 3b를 참조하면, 충전시 결정 구조의 상 변화, 즉, A-타입에서 B-타입으로의 상 변화를 나타낸다. 이때 $(\text{VP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ (점선 네모)는 11.7도 만큼 시계 방향 및 반 시계방향으로 회전 한다. 그 결과, B-타입에서 반복되는 $(\text{VP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 인접하는 유닛과 더 규칙적으로 정렬되며, 이는 도 3b의 녹색 영역의 두 구조를 비교하여 보면 알 수 있다. $(\text{VP}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 회전을 위한 에너지 장벽은 60meV 미만으로 계산되었으며, 이것은 격자 구조 변화가 에너지적으로 자유롭게 이루어지며, 따라서, 충방전시 물질의 가역성에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.
- [0070] 순수상(pristine)에서는 Na1 위치의 나트륨 이온을 안정화 시키기 위해 A-타입의 구조를 가지게 된다. 하지만, 충전되는 과정에서 Na1 위치의 나트륨 이온들은 모두 빠져나가기 때문에, 나머지 이온들, 특히 Na2 위치의 나트륨 이온을 안정화 시키는 방향으로 구조 변화가 일어나며, 이렇게 변형된 구조가 B-타입 구조이다. 이 과정에서 Na2 위치는 산소 배위가 사각 평면에서 정사면체로 변형이 이루어지며 안정화 된다. 따라서, Na1 및 Na2 위치의 상대적 안정성과, 각 위치의 나트륨 이온 점유율이 A-타입에서 B-타입으로의 상 변화를 결정하며, 이는 도 3c에 도시된다. 도 3c는 순수 및 충전 상의 결정 구조를 나타내는 도면이다.
- [0071] (3) 본 발명에 따른 물질은 단일값 전압 플래토를 도 2에 도시한 바와 같이 나타낸다. 반응에 참여한 모든 나트륨 이온은 동일한 결정학적 위치(Na1)로부터 유래한 것이지만, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 충, 방전 과정에서 하나 이상의 상변화를 거치기 때문에, 단일값으로 나타나는 플래토는 본 발명에 따른 전극 물질이 갖는 독특한 특징이다. 즉, 첫 번째 절반 충전 과정에서 호스트 물질은 구조적 변화를 거의 겪지 않는 반면, 나머지 절반의 충전 과정에서는 상술한 기하학적 재배열(회전)을 겪게 된다. 하지만, 이 두 개의 서로 다른 충전 과정에서 같은 만큼의 에너지 손실과 이득을 유지할 수 있기 때문에 단일 값의 전압을 나타내게 되고, 이는 본 발명에 따른 전극 물질이 갖는 독특한 이온 배치와 구조적 회전 현상에 따른 것이다.
- [0072] 이차 전지의 반응 속도가 서로 다른 상 사이 계면(interface) 이동도에 의해 제한되는 경우, 중간상의 존재는 충, 방전에 따른 조성과 격자 상수의 변화를 완충할 수 있기 때문에, 분극을 감소시킬 것으로 예상할 수 있다. 반면, 중간상은 언제나 이에 대응하는 전압 계단을 발생시키므로, 본 발명에 따른 단일값 플래토는 다소 의외의 결과이다. 같은 맥락으로, 무한히 연속인 중간상이 존재하는 것으로 생각될 수 있는 단일상 반응은 경사가 있는 전압 플래토를 보여주나, 반응 속도 측면에서는 보다 빠르다.
- [0073] 이러한 관점에서, 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 2상 반응(단일값 플래토)와 단일상 반응(향상된 반응 속도)을 보여주며, 이것은 상술한 독특한 구조 재배열에 기인한다.
- [0074] 보다 향상된 전기화학적 특성을 달성하기 위하여, 본 발명자는 상술한 물질인 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 를 환원된 그래핀 산화물과 혼합하였다. 환원 그래핀의 혼합 사용에 따라 향상된 전기화학적 성질은 환원 그래핀 산화물의 높은 전기적 전도성, 우수한 기계적 특성 및 넓은 비표면적에 기인한다. 특히, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 과 함께 사용되는 그래핀 산화물은 입자 사이의 저항을 감소시키고, 더 나아가 향상된 반응 속도 성능을 유도하는 것으로 여겨진다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에서 그래핀 산화물의 복합 사용은 상술한 바와 같이 순수 분말을 환원 그래핀 산화물과 섞여 200도에서 1시간 동안 혼합하는 방식으로 진행되었다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 복합 전극 물질은 순수 분말 75%, 환원 그래핀 산화물 25%이었다. 입자의 결정 구조와 크기는 환원 그래핀 복합 사용에서도 변화가 없었으며, 환원 그래핀 산화물은 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 표면을 -10nm 두께로 커버한다.
- [0076] 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 전극물질에 대한 정전류 분석 결과이다.
- [0077] 도 4a를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합 전극물질(rGO 사용)은 3.88V에서의 포텐셜 플래토

를 보이며, 이것은 순수 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 와 일치한다. 더 나아가, rGO 복합 사용은 C/20인 경우 73.6에서 94.5 mAh g^{-1} 로의 가역 용량 증가를 유도하였다. 복합 시료에서의 증가된 용량은, 환원 그래핀 산화물 표면으로부터의 비 페러데이 용량과 향상된 전기 전도도의 복합 효과에 기인한다. (환원 그래핀 산화물의 용량에 대한 기여는 독자적으로 분리하기 어렵기 때문에, 복합 전극 물질의 비용량은 모두 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 질량으로부터 계산한 값이다.)

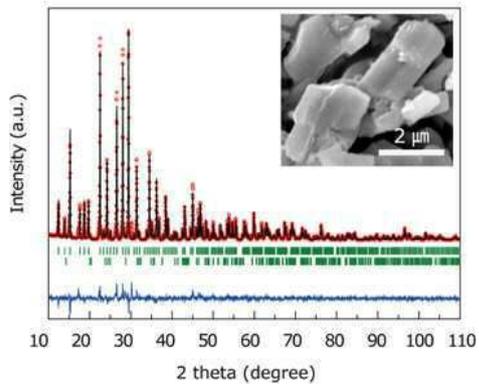
- [0078] 향상된 전기 전도도는 본 발명에 따른 복합 전극 물질 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 로 하여금 우수한 반응 속도 성능을 나타내게 한다.
- [0079] 도 4b는 복합 전극 물질 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 속도 용량을 나타내는 그래프이다.
- [0080] 도 4b에 도시된 바와 같이, 방전 속도를 C/20에서 30C까지 60배 증가할 때, 고유 용량의 54%는 그대로 유지되었다. 마이크로-크기의 큰 입자 크기에서 1분의 방전 시간동안 52.1 mAh g^{-1} 의 용량이 가능하였다는 점은 본 발명에 따른 복합 전극 물질의 우수한 반응 속도 성능을 나타낸다. 더 나아가, 10C 및 30C에서 고속으로 충, 방전 측정 후, 다시 C/2의 속도로 측정 했을 때 고유 용량의 96.2%까지 회복하였다. 이것은 본 발명에 따른 복합 물질이 갖는 우수한 전기화학적 성능을 증명하는 것이다.
- [0081] 도 4c는 본 발명에 따른 복합 전극 물질 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 우수한 사이클 성능을 보여준다.
- [0082] 도 4c를 참조하면, 본 발명에 따른 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 500사이클 진행 후에도 초기 용량의 97.4% 수준의 용량을 유지하였다.
- [0083] 도 4d는 C/2에서 측정된 사이클 성능 테스트 결과이다.
- [0084] 도 4d에서는 보다 많은 수의 충, 방전이 진행되었음에도 초기 용량의 약 89.7%가 유지되었다. 이러한 속도 및 용량 유지 특성은 현존하는 모든 고전압 나트륨 이온 전지 양극 중 최고 특성으로 판단되며, 따라서 본 발명에 따른 복합 전극 물질인 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 가 나트륨 이온 전지의 전극 물질로 활용될 수 있다.
- [0085] 비록, 복합 전극 물질인 rGO- $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 가보다는 용량 유지 특성이 다소 떨어지지만 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 또한 우수한 사이클 성능을 보였다(도 4c 참조). 이것은 본 발명에 따른 전극 물질의 구조적 특성상, 다면체가 가지는 꼭지점 공유 효과와, 전기 화학 반응에 참여하지 않고 단지 골격 구조의 안정성에만 기여하는 관찰자 이온의 효과 때문으로 판단된다. 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 전기화학적 활성부분, (NaVP_2O_7)₄과 관찰자 이온 부분(Na_3 및 PO_4)으로 분리될 수 있다.
- [0086] 더 나아가, XRD 피크에 따르면 본 발명에 따른 물질인 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 우수한 열적 안정성도 보이며, 원 XRD 피크를 통해서도 알 수 있다.
- [0087] 이상 살핀 바와 같이, 본 발명은 새로운 나트륨 이온 전지의 양극 물질로서, $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 의 합성 및 전기화학 특성과 원인 분석을 제공한다. 상기 물질은 전체 용량 범위에서 Na/Na+에 대하여 3.88V의 최고 단일 플래트를 보여주며, 특히 불소를 첨가 없이 적절한 다중음이온 구조의 선택만으로 높은 전압을 얻었다는 점에서 차별화 된다. 또한 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 독특한 등-에너지 구조 재배열을 하고, 중간상에 의하여 2상 반응의 속도가 증가하며, 이것은 계면 경계의 에너지가 낮아지기 때문이다. 이러한 관점에서, 본 발명에 따른 $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ 는 등-에너지 상의 형성을 통하여 2상 반응과 단일상 반응의 장점을 모두 가지고 있으며, 환원 그래핀 산화물과의 복합 사용을 통하여 더욱 향상된 반응 속도 및 사이클 성능을 갖는다.

도면

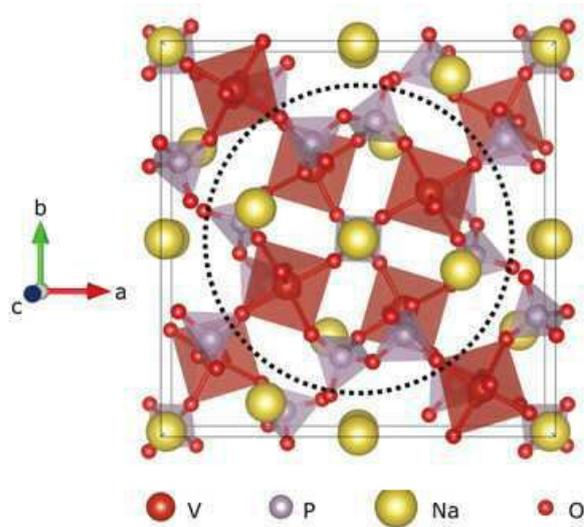
도면1a



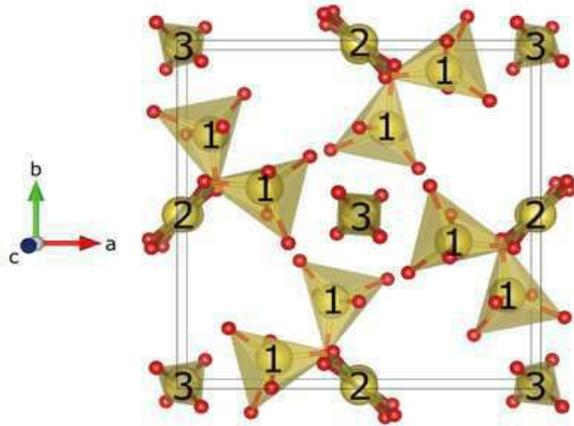
도면1b



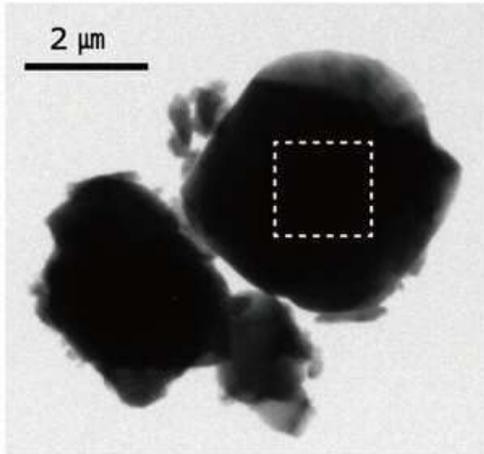
도면1c



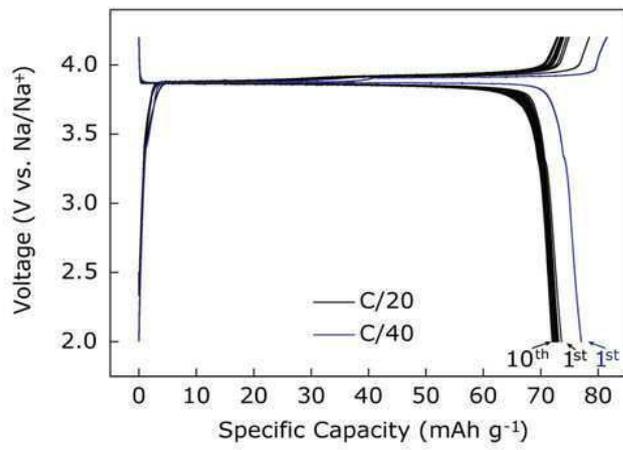
도면1d



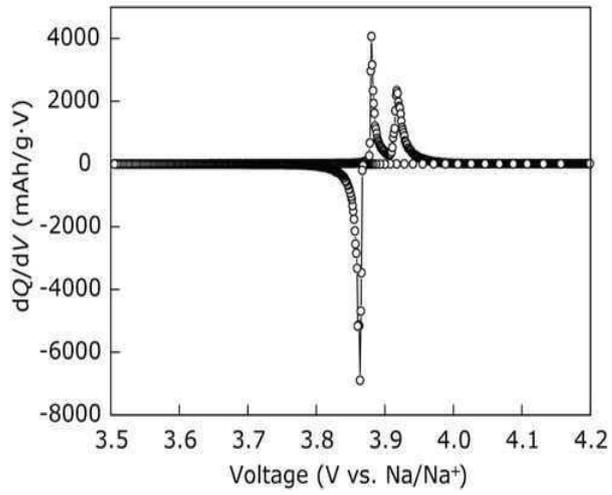
도면1e



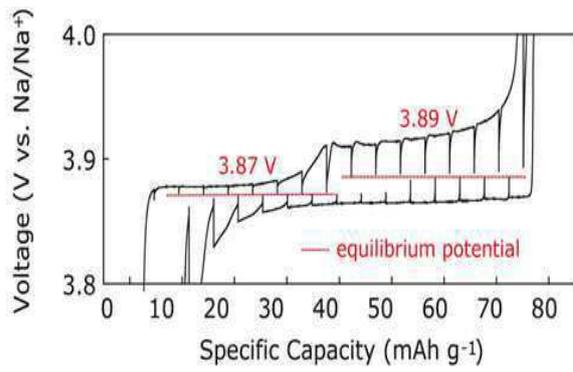
도면2a



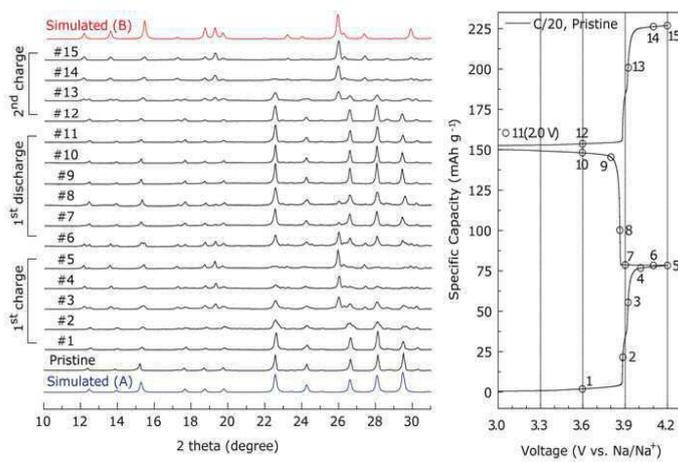
도면2b



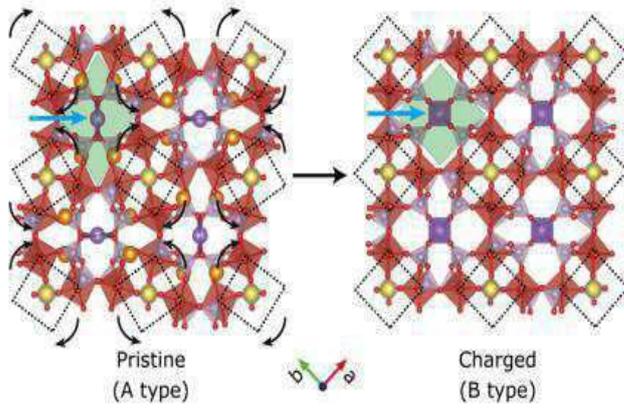
도면2c



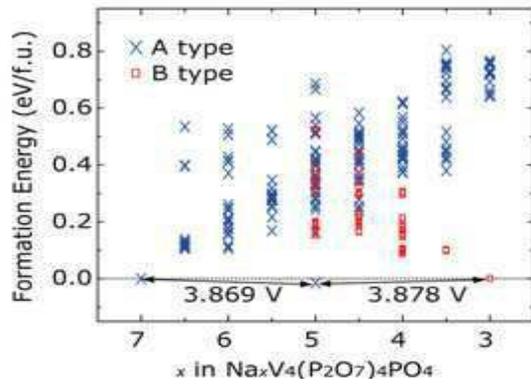
도면3a



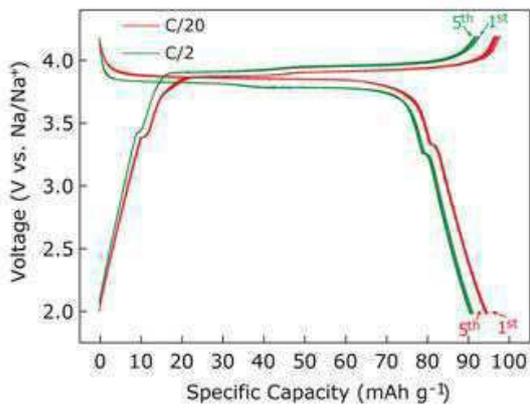
도면3b



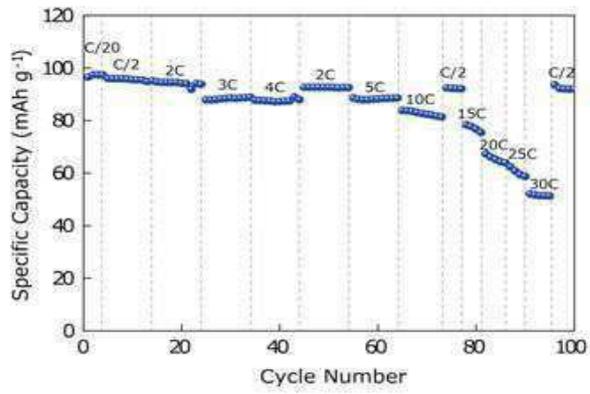
도면3c



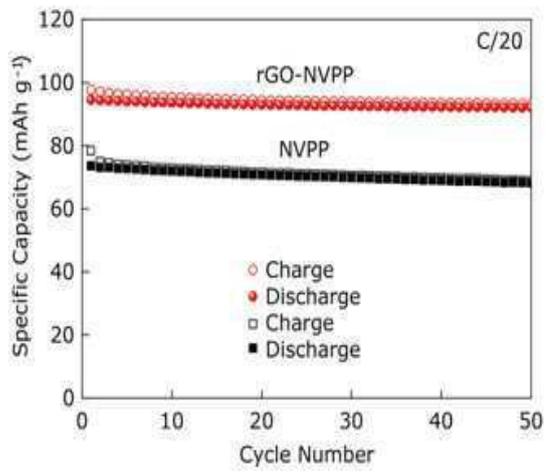
도면4a



도면4b



도면4c



도면4d

