



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월04일
 (11) 등록번호 10-1357116
 (24) 등록일자 2014년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/583 (2010.01) C01B 31/02 (2006.01)
 C10B 53/00 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0033300
 (22) 출원일자 2012년03월30일
 심사청구일자 2012년03월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0110942
 (43) 공개일자 2013년10월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020110109626 A
 KR1020030027191 A
 KR100277788 B1
 JP2004534713 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 윤성훈
 대전광역시 유성구 전민로 71 삼성푸른아파트
 112-1106
 이철위
 대전광역시 유성구 반석서로 109 반석마을7단지아
 파트 703-2304
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 노석철

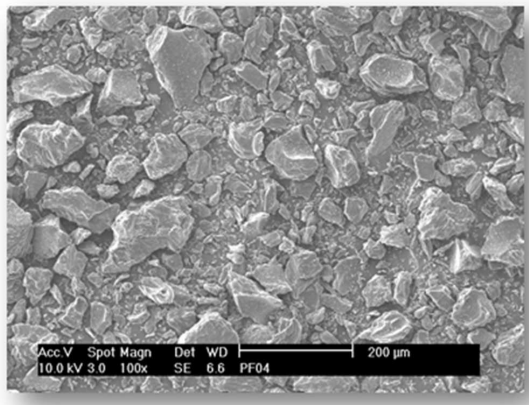
(54) 발명의 명칭 **석유화학 부산물로부터 제조되는 핏치 및 이의 고수율 제조 방법, 및 이를 이용한 고성능 탄소 음극 재료**

(57) 요약

본 발명은 탄소 음극 재료의 제조 방법에 관한 것으로, 본 제조 방법은 핏치를 산화시키는 단계 및 산화된 핏치를 불활성 기체 하에서 탄화시키는 단계를 포함한다. 상기 핏치의 제조 방법은 석유화학 부산물을 고온 및 고압 하에서 열처리하는 단계 및 열처리 중에 고산도 촉매 물질을 첨가하는 단계를 포함한다.

본 발명은 종래의 기술과는 달리 고온 고압 열처리 중간에 수율 및 성능 개선을 위한 물질을 첨가한다는 점에 차이가 있으며, 중간 첨가제가 핏치 제조 시 촉매로 작용하여 수율이 향상되며, 나아가 이러한 핏치를 이용하여 제조된 전지의 전지 효율 및 용량도 향상되게 된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1206-E0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 경질올레핀 생산을 위한 첩촉분해 촉매의 상용화 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

석유화학부산물을 200~500℃의 온도 및 2~50기압의 압력 하에서 열처리하는 단계; 및
고산도 촉매물질을 상기 열처리 중에, 그리고 상기 열처리 시작으로부터 1~4시간 후에 첨가하고 혼합하는 단계를 포함하는, 음극 재료용 핏치의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 석유화학 부산물이 열분해 연료유(Pyrolysis Fuel Oil, PFO), 중질류(heavy crude), 초중질유(extra heavy crude), 감압잔사유(vacuum residue), 상압잔사유, 오일샌드 비투맨, 또는 이들 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 고산도 촉매 물질이 제올라이트, 실리카 또는 알루미늄나인 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 기체를 투여하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 기체가 대기, 산소, 질소, 일산화탄소 또는 스팀인 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 첨가되는 고산도 촉매 물질의 중량비가 석유화학 부산물에 대비 0.001 내지 0.1인 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 투여되는 기체의 부피비가 전체 반응기 대비 1 내지 100인 것을 특징으로 하는 핏치의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 핏치를 산화시키는 단계; 및
산화된 핏치를 불활성 기체 하에서 탄화시키는 단계를 포함하는 탄소 음극 재료의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 산화시키는 단계가 핏치를 분쇄 또는 분급한 후 산화시키는 것을 특징으로 하는 탄소 음극 재료의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 탄화시키는 단계가 500 내지 3000 ℃의 온도에서 30 분 내지 10 시간 동안 탄화시키는 것을 특징으로 하는 탄소 음극 재료 제조 방법.

청구항 11

입자 크기가 0.1 내지 200 μm이고, 표면적이 0.1 내지 100 m²/g인 것을 특징으로 하는, 제 8 항의 방법에 의해

제조된 탄소 음극 재료.

청구항 12

라만 분석 결과로서 D 밴드세기와 G 밴드세기의 비율 (ID/IG)가 0.5 내지 1.2인 것을 특징으로 하는, 제 8 항의 방법에 의해 제조된 탄소 음극 재료.

청구항 13

제 8 항의 방법에 의해 제조된 탄소 음극 재료를 포함하는 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고성능 탄소 음극 재료의 제조 방법 및 이 제조 방법에 의해 제조된 음극 재료를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고에너지 밀도의 리튬 이차전지의 경우 현재 휴대 전화, 노트북, 하이브리드(hybrid) 자동차 등의 전원장치로 보급되고 있다.

[0003] 특히, 이들 제품의 주요 구성품으로는 양극, 음극, 전해질 등이 있으며 이중 음극 재료는 통상적으로 10 % 정도의 가격 구성을 차지하며 현재 시판되는 음극 재료로는 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연계 음극 재료와 저온소성 탄소인 소프트카본, 하드카본 등이 있다. 특히 저온처리 탄소 물질(소프트 카본)은 가격이 저렴하고 충방전 속도가 우수하며 초기 효율이 우수하여 기존의 하드카본 물질보다 고출력, 저가 특성이 중요한 중대형 전지에 적용되는 음극재로서 주목받고 있는 음극 활물질이다.

[0004] 현재 시판되는 중대형 리튬 이차전지의 음극재에는 흑연계 탄소와 하드카본 혹은 소프트 카본을 혼합하여 사용하고 있다.

[0005] 이와 같이 저온소성 음극재 탄소는 통상적으로 석유계 및 석탄계 유기물질을 이용하여 이를 핏치로 제조하고 핏치 제조 후 탄화하거나 코크스 등을 탄화하여 음극 재료를 제조하므로 가격은 비교적 저렴하나 가역 용량이 300 mAh/g 이하로 작으며 핏치 제조시에 수율이 낮다는 단점을 지닌다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해 핏치 제조 후 높은 용량을 발현하는 금속인 Si, SiOx, Sn, SnOx 등과 복합체를 형성하거나(한국 특허 제10-0646547호), 핏치 제조시에 흑연 및 상기의 금속 산화물을 함께 넣어 핏치를 제조하는 방법이 제시되었다(한국 특허 제10-1085048호).

[0007] 그러나 상기 특허 발명을 통해 제조되는 핏치 재료를 이용하여 제조되는 음극 물질은 상기한 바와 같이 복합체 투여로 인한 가격 상승, 금속 및 금속 산화물로 인한 사이클 안정성 저하, 복잡한 제조 공정으로 인한 생산성 저하 등의 문제점을 야기하며 전지 제조시 안전성 저하의 문제점이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에 본 발명자들은 이러한 문제점을 극복하기 위하여 열심히 연구한 결과, 석유화학 부산물을 사용하면서도 높은 용량, 초기 효율, 생산성이 증가된 탄소 음극 재료의 제조 방법을 개발하는 데 성공하였다. 즉, 본 발명은 고성능의 저온 소성 탄소 음극 재료 및 이의 제조 방법, 및 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공함에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 석유화학 부산물을 고온 및 고압 하에서 열처리하는 단계 및 열처리 중에 고산도 촉매 물질을 첨가하는 단계를 포함하는 음극 재료용 핏치의 제조 방법에 관한 것이다.

[0010] 또한 본 발명은 이러한 방법에 의해 제조된 핏치를 이용한 고성능 탄소 음극 재료 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 또한 본 발명은 이러한 방법에 의해 제조된 고성능 탄소 음극 재료를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 제조 방법으로 인해 핏치의 수율 및 생산성이 높아지며 이로부터 제조되는 음극재 및 이차전지의 용량, 효율 또한 향상되게 된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예 2를 통해 얻어진 탄소 재료의 전자 현미경 사진이다.

도 2는 실시예 6에서 제조된 전지의 충방전 그래프이다.

도 3은 비교예 2에서 제조된 전지의 충방전 그래프이다.

도 4는 비교예 1 및 실시예 2를 통해 얻어진 탄소 재료에 대하여 라만 분석을 수행한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 석유화학 부산물을 고온 및 고압 하에서 열처리하는 단계 및 열처리 중에 고산도 촉매 물질을 첨가하는 단계를 포함하는 음극 재료용 핏치의 제조 방법에 관한 것이다. 고산도 촉매 물질을 첨가함으로써 핏치 열처리시 수율 및 성능을 향상시킬 수 있다.

[0015] 석유화학 부산물은 석유화학 제품을 생산하는 공정에서 발생하는 부산물을 말한다. 구체적으로, 테레프탈산 제조 과정, 프탈산 제조 과정, 이소프탈산 제조 과정, 2,6-나프탈렌 디카르복실산 제조 과정, 트리멜릭산 제조 과정, 메타메틸크릴산 제조 과정 또는 니트로 톨루엔류 제조 과정에서 발생하는 부산물을 말한다. 석유화학 부산물에는 카르보닐기(C=O)를 가진 화합물, 황산화에 의한 황산기(-SOx)를 가진 화합물 또는 질산화에 의한 질산기(-NOx)를 가진 화합물 등이 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 보다 구체적으로 상기 석유화학 부산물에는 벤조산, 파라-톨루산, 산화스티론, 1,2-에폭시-페녹시프로판, 글리시딜-2-메틸페닐 에테르, (2,3-에폭시프로필)벤젠, 1-페닐프로필렌 옥사이드, 산화스티벤, 2-(또는 3-또는 4-) 할로(예를 들면, 클로로, 플루오르, 브로모, 또는 이오도)스티벤 옥사이드, 벤질 글리시딜 에테르, C1-10 직쇄형 또는 분지쇄형 사슬 알킬(예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸등)페닐 글리시딜 에테르, 4-할로(예를 들면, 클로로, 플루오르, 브로모, 또는 이오도)페닐 글리시딜 에테르 등이 있다. 특히 본 발명에서는 열분해 연료유(Pyrolysis Fuel Oil, PFO), 중질류(heavy crude), 초중질유(extra heavy crude), 감압잔사유(vacuum residue), 상압잔사유, 오일샌드 비투멘, 또는 이들 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[0016] 상기 핏치의 제조 방법은 기존의 제조 방법과는 다르게 고온 고압 열처리 중간에 수율 및 성능 개선을 위한 고산도 촉매 물질을 첨가한다는 것에 차이가 있다.

[0017] 통상적으로 핏치의 제조는 저분자량의 물질이 고분자량의 물질로 전환되는 과정인데 이러한 과정의 속도를 증가시키기 위해서는 HF, F₂, HBr, Br₂, BF₃ 등의 촉매가 사용된다. 이러한 촉매는 저분자량의 물질을 산화시켜 반응 산점을 형성하여 고분자화 반응을 촉진하게 되나 이러한 촉매는 반응성이 매우 크고 유독한 특징을 갖고 있다. 본 발명에 의해 핏치화 반응 중간에 다양한 산점을 가지는(고산도) 물질을 첨가하고 반응시키거나, 산화 및 분산을 촉진하는 기체 등을 투여하고 반응하는 것을 통해, 고분자화 반응이 개시되어 반응성이 높아진 단계에서 이를 촉진하는 물질을 첨가하여 수율을 증대시키고 생산성을 향상하게 된다.

[0018] 본 발명의 핏치 제조시에는 석유화학 부산물을 고온 및 고압 하에서 열처리하는 단계를 포함하는데, 열처리 단계의 온도는 200 내지 500 °C가 바람직하고, 압력은 2 내지 50 기압이 바람직하다.

[0019] 상기 핏치 제조 중간에 첨가되는 물질은 제올라이트(zeolite), 실리카(silica), 알루미나(alumina) 등이 바람직하고, 산화 및 분산을 촉진하기 위해 투여하는 기체는 대기, 산소, 질소, 일산화탄소, 스팀 등이 바람직하다.

[0020] 상기 핏치 제조 중간에 첨가되는 물질의 석유화학 부산물 대비 중량비는 0.001 내지 0.1인 것이 바람직하다. 그 중량비가 0.001 미만인 경우 너무 함량이 적어 특성의 변화에 미치는 영향이 미미하다는 문제가 있을 수 있으며, 0.1을 초과하는 경우는 증가된 양으로 인하여 용량 저하 등의 단점이 심각히 나타날 수 있는 문제가 있

을 수 있다. 상기 고산도 촉매 물질은 열처리 후 1 시간 내지 5시간 후에 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0021] 상기 산화 및 분산을 촉진하기 위하여 투여하는 기체는 전체 반응기 크기 대비 부피비로서 1 내지 100인 것이 바람직하다. 그 부피비가 1 미만인 경우 너무 함량이 적어 특성의 변화에 미치는 영향이 미미하다는 문제가 있을 수 있으며, 100을 초과하는 경우는 증가된 양으로 인하여 핏치화 저하 등의 단점이 심각히 나타날 수 있는 문제가 있을 수 있다.
- [0022] 상기 핏치의 제조 단계까지 거쳐 제조된 핏치는 70 내지 300 °C의 연화점을 가지며 이를 바로 열처리할 경우에는 용융 상태를 거쳐 입자가 하나의 덩어리(monolith)로 형성되는 문제점이 발생하게 된다. 리튬 이차전지 음극재는 수 μm 크기의 입자상을 갖는 것이 바람직하므로, 이를 위해 제조된 핏치를 분쇄 분급한 후 산화시키게 된다. 이러한 과정을 거치면 핏치의 표면에 산소를 포함한 관능기들이 형성되게 되고 고온에서의 탄화 시에도 입자의 모양이 유지되는 장점을 갖는다.
- [0023] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 핏치를 산화시키는 단계 및 산화된 핏치를 불활성 기체 내에서 탄화시키는 단계를 포함하는 탄소 음극 재료의 제조 방법, 및 이를 통해 제조된 고성능 탄소 음극 재료에 관한 것이다.
- [0024] 상기 제조된 핏치를 분쇄 또는 분급한 후, 산화시키는 단계는 제조된 핏치를 분쇄 분급한 후, 대기 중에서 100 내지 400 °C의 온도로 30 분 내지 5 시간 동안 산소 또는 공기를 주입하면서 산화시킬 수 있다.
- [0025] 상기 산화된 핏치를 탄화시키는 단계는 500 내지 3000 °C의 온도에서 30 분 내지 10 시간 동안 탄화시킬 수 있다. 이러한 탄화 과정에서 핏치 성분들은 탄소의 형태를 갖게 되어 탄소 음극 재료가 형성된다.
- [0026] 상기 단계를 거쳐 제조된 탄소 음극 재료는 입자 크기가 0.1 내지 200 μm 이며, 표면적이 0.1 내지 100 m^2/g 이며, 라만 분석 결과로서 D 밴드와 G 밴드의 강도비가 0.5 내지 1.2가 되며, 음극에 적용했을 때 충방전 용량이 적어도 400 mAh/g 이상이 되게 된다.
- [0027] 또한 본 발명은 상기 단계를 거쳐 제조된 탄소 음극 재료를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [0028] 상기 단계를 거쳐 제조된 탄소 음극 재료를 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride; PVDF), 도전제인 카본블랙을 혼합하여 알루미늄 집전체로 코팅한후, 이를 건조시키고 롤프레스하여 전극을 제조할 수 있으며, 이를 리튬 이차전지에 활용할 수 있다.
- [0029] 이하, 제조예 및 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야 할 것이다.
- [0030] 비교 제조예 1 : 핏치의 제조
- [0031] 나프탈렌이 약 20 중량% 함유된 PFO(이일산업)를 온도 350 °C 압력 7 기압에서 열처리하여 핏치를 제조하였다.
- [0032] 제조예 1 : 제올라이트 첨가 핏치의 제조
- [0033] 나프탈렌이 약 10 중량% 함유된 PFO(이일산업) 500 g을 온도 300 °C 압력 5 기압에서 열처리하고, 열처리 시작 2 시간 후에 제올라이트 물질인 ZSM5 1 g을 첨가하여 충분히 혼합한 후 반응시켜 핏치를 제조하였다.
- [0034] 제조예 2 : 알루미늄 첨가 핏치의 제조
- [0035] 나프탈렌이 약 10 중량% 함유된 PFO(이일산업) 500 g을 온도 300 °C 압력 5 기압에서 열처리하고, 열처리 시작 2 시간 후에 알루미늄 물질 1 g을 첨가하여 충분히 혼합한 후 반응시켜 핏치를 제조하였다.
- [0036] 제조예 3 : 산소 투여 핏치의 제조
- [0037] PFO(이일산업) 500 g을 온도 300 °C 압력 5 기압에서 열처리하고, 열처리 시작 1 시간 후에 산소를 10 분 동안 투여한 후 반응시켜 핏치를 제조하였다.

[0038] 제조예 4 : 질소 투여 핏치의 제조

[0039] PFO(이일산업) 500 g을 온도 300 °C 압력 5 기압에서 열처리하고, 열처리 시작 1 시간 후에 질소를 10 분 동안 투여한 후 반응시켜 핏치를 제조하였다.

[0040] 비교 제조예 1 및 제조예 1 내지 4에서 제조된 핏치의 수율을 표 1로 나타내었다.

표 1

[0041]

	열처리 중 첨가/투여 물질	핏치 수율 (%)
비교 제조예 1	없음	25
제조예 1	제올라이트	28
제조예 2	알루미나	27
제조예 3	산소	28
제조예 4	질소	30

[0042] 비교예 1 : 탄소 음극 재료의 제조

[0043] 비교 제조예 1의 방법으로 제조된 핏치를 대기하에서 250 °C에서 산화시키고, 이를 700 °C에서 1 시간 동안 질소 기체 하에서 탄화를 수행하여 탄소 음극 재료를 제조하였다.

[0044] 실시예 1 : 탄소 음극 재료의 제조

[0045] 제조예 1의 방법으로 제조된 핏치를 대기 하에서 250 °C에서 산화시키고, 이를 1000 °C에서 1 시간 동안 질소 기체 하에서 탄화를 수행하여 탄소 음극 재료를 제조하였다.

[0046] 실시예 2 내지 4 : 탄소 음극 재료의 제조

[0047] 실시예 1과 동일한 방식으로 제조예 2 내지 4의 방법으로 제조된 핏치를 각각 산화 및 탄화시켜 탄소 음극 재료를 제조하였다. 실시예 2를 통해 얻어진 탄소 재료의 전자 현미경 사진을 도 1에 나타내었다.

[0048] 비교예 2 : 리튬 이차전지의 제조

[0049] 비교예 1의 방법으로 제조된 탄소 음극 재료와 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride; PVDF), 도전제인 카본블랙(상업명 : super p)을 90:5:5의 비율로 혼합하여 이를 알루미늄 집전체로 코팅한 후, 이를 건조시키고 롤프레스(roll press)하여 제조된 전극을 사용하여 코인셀을 제작하였다. 여기서 사용된 전해질은 1M LiPF₆ EC/DMC를 이용하였다. 제조된 전지의 충방전 그래프를 도 3에 나타내었다. 즉, 도 3은 비교예 1을 통해 얻어진 탄소 재료를 이용하고, 비교예 2로 코인셀을 제조하여 리튬 이차전지 음극재 특성을 평가한 결과이다. 도 3을 참조하면 초기 효율이 50 %이고, 초기 방전 용량이 250 mAh/g 정도로 작음을 확인할 수 있다.

[0050] 실시예 5 : 리튬 이차전지의 제조

[0051] 실시예 1의 방법으로 제조된 탄소 음극 재료와 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene Fluoride; PVDF), 도전제인 카본블랙(상업명 : super p)을 90:5:5의 비율로 혼합하여 이를 알루미늄 집전체로 코팅한 후, 이를 건조시키고 롤프레스(roll press)하여 제조된 전극을 사용하여 코인셀을 제작하였다. 여기서 사용된 전해질은 1M LiPF₆ EC/DMC를 이용하였다.

[0052] 실시예 6 내지 8 : 리튬 이차전지의 제조

[0053] 실시예 5와 동일한 방식으로 실시예 2 내지 4의 방법으로 제조된 탄소 음극 재료를 각각 이용하여 코인셀을 제작하였다. 실시예 6에서 제조된 전지의 충방전 그래프를 도 2에 나타내었다. 즉, 도 2는 실시예 2를 통해 얻어진 탄소 음극 재료를 이용하고, 실시예 6으로 코인셀을 제조하여 리튬 이차전지 음극재 특성을 평가한 결과이다. 도 2를 참조하면, 초기 효율이 69 %이고, 초기 방전 용량 479 mAh/g 정도로 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 이는 실리콘 등의 물질이 전혀 함유되지 않음에도 매우 높은 가역 용량이 발현되었음을 의미한다.

[0054] 비교예 2 및 실시예 5 내지 8에서 제조된 전지의 초기 효율 및 가역 용량을 표 2로 나타내었다.

표 2

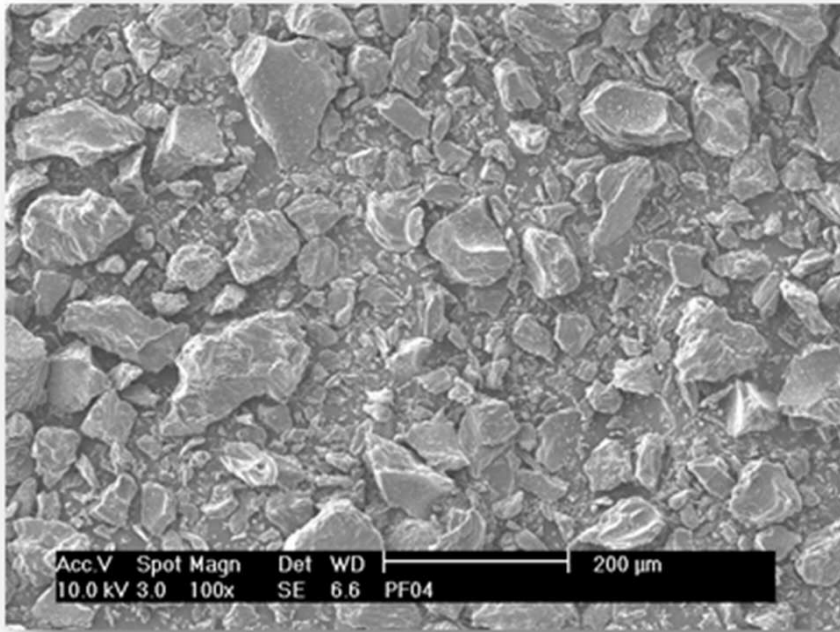
	열처리 중 첨가/투여 물질	초기 효율 (%)	가역 용량 (mAh/g)
비교예 2	없음	50	250
실시예 5	제올라이트	65	450
실시예 6	알루미나	69	479
실시예 7	산소	67	465
실시예 8	질소	65	462

[0056] 실시예 9 : 라만 분석

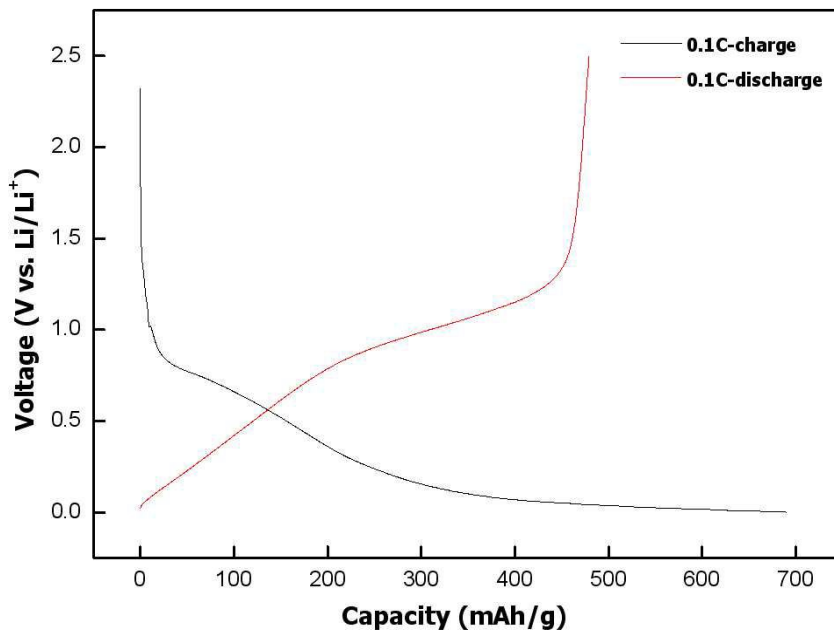
[0057] 비교예 1 및 실시예 2를 통해 얻어진 탄소 재료에 대하여 라만 분석을 수행하였다. 여기서 사용된 라만 분석기는 Bruker사의 20 mW 532 nm line의 레이저를 사용하여 제조된 탄소를 분석하였다. 도 4에 이에 대한 결과를 나타내었다. 1580 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 결정질의 흑연 구조에 기인하는 G 밴드, E2g symmetry에 의한 것이며, 1360 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 저결정성의 구조에 기인하는 D 밴드, A1g symmetry에 의한 것으로서 이러한 각각의 피크에서 피크 강도의 비율 값은 탄소의 결정성을 결정하는 중요한 인자이다. 비교예 1과 실시예 2의 경우 피크 강도의 비율이 각각 1.4 및 1.0으로서 실시예 2를 통하여 제조된 탄소가 더 낮은 비를 갖는다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 높은 결정성을 갖는다는 것을 의미한다.

도면

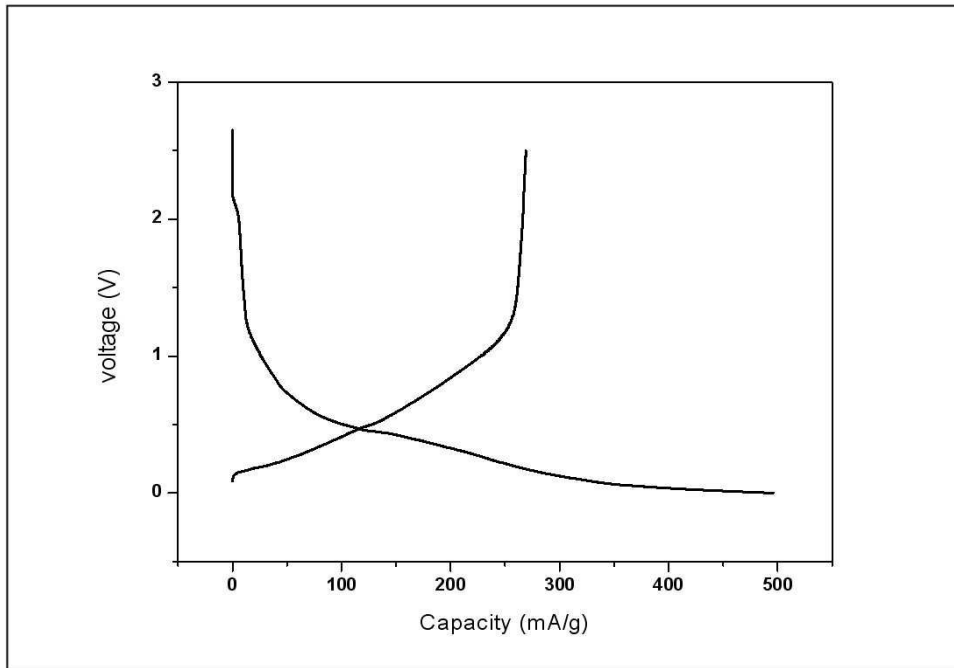
도면1



도면2



도면3



도면4

