

리튬2차전지와 고분자 전해질



• 김광만 •
한국전자통신연구원
전원소자연구팀 선임연구원



• 고장면 •
한밭대
공업화학과 부교수

1. 서 론

리튬이온전지는 에너지밀도 및 수명 특성에서 납 축전지나 니켈수소전지 보다 우수하여 소형 통신기기를 비롯하여 대형 전력저장용 축전지로서 매우 유망하다. 따라서, 본 총설에서는 리튬이온전지의 개발과정을 간략히 살펴보고, 리튬이온전지를 구성하는 많은 소재(표1)가운데 고체고분자전해질의 최근 연구동향을 간략히 언급하고자 한다. 본 총설의 대부분의 자료는 K.Kiyoshi의 “21세기의 리튬 2차전지

기술”에서 인용하였음을 밝혀둔다[1].

1.1 리튬전지 개발의 흐름

리튬전지의 개발 시작은 탁상용 전자계산기, 메모리 백업, 카메라, 시계 등에 사용되는 리튬금속을 사용하는 리튬 1차 전지부터 시작된다. 음극에는 리튬금속 포일을, 양극에는 Li^+ 이온의 삽입반응이 일어나는 이산화망간 (MnO_2)이나 불화흑연 (fluorinated graphite)이 사용되어 왔으나 현재는 이산화망간을 주로 사용된다. 이 전지에서는 리튬금속을 음극에

표 1. 리튬전지에 사용되는 소재

부품	재료와 기능	재료의 전형적 예
Cathode	Li^+ donating material	LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , polyaniline, polypyrrole
Anode	Li^+ accepting material	Graphite, lithium metal, SnO , lithium alloy
Electrolyte salt	Inorganic and organic lithium compounds	LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$
Electrolyte solvent	Aprotic solvent	Ethylene carbonate, propylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, dimethoxy ethane
Binding material	Polymer	Teflon, PVdF
Conducting material	Carbon	Acetylene black
Separator	Polymer	Polyethylene, polypropylene (partially fluorinated polymer)
Cell case	Plastic, stainless steel	Mo-rich stainless steel, polyethylene

사용하기 때문에 수계 (aqueous) 전해액을 사용할 수 없으므로 비프로톤성 (non-protonic or aprotic) 유기용매에 지지염을 용해시킨 것을 사용하였다. 즉 유기계 용매를 사용함으로 전지지 등과 비교하여 에너지 밀도가 높고 새로운 전지 시장을 창출하게 하였다. 그 후 이 리튬 1차전지를 2차전지화하기 시도하였는데 리튬금속을 음극으로 하고 유기 전해액을 사용하는 전지에 충방전을 행하면, 전지는 충방전에 따라 크게 열화되어, 실용화하는데 매우 곤란한 상황에 이르렀다. 이 때문에 리튬금속에 관한 연구가 행해졌다. 이러한 연구로 얻은 결과로부터 리튬 1차전지를 2차전지화 할 수 있음을 알게 되었고, 실제로 2차전지가 개발되었다. 그러나 리튬금속에 충방전을 반복하면 나뭇가지 (덴드라이트; dendrite) 형태의 리튬금속이 성장하여 전지 내부에서 양극과 단락하는 현상이 발생하여 전지의 안전성 저하를 초래함이 밝혀졌다. 이 때문에 리튬 (금속) 2차전지의 개발은 일시 중단되었다. 그 후 리튬금속 대신 탄소재료를 이용하는 전지가 제안되었다. 탄소를 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonate) 전해액 속에서 환원시키면 전위가 리튬금속에 대해 1.0V 정도까지 저하되지만 그대로 1.0V를 유지한다. 여기에서 일어나는 반응은 전해액의 환원분해로서 에너지 저장을 위한 반응은 아니다. 그러나 프로필렌 카보네이트 대신 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate)를 기준으로 하는 전해액을 사용하는 경우에는 이와 같은 전해액의 환원분해반응은 일어나지 않고 Li^+ 이온이 탄소 구조 내로 삽입되는 반응이 일어난다. 삽입된 Li^+ 이온은 물론 가역적으로 탄소에서 탈리되면서 전기 에너지를 발생시킨다. 이 반응이 발견된 이후로 탄소를 음극 활물질로 하는 리튬이온전지의 개발이 행해지게 되었다. 탄소라는 상자 속에 리튬을 넣게 되어 알몸 그대로의 리튬금속을 사용하지 않아도 좋게 됨으로써 덴드라이트에 신경 쓰던 리튬 2차전지의 개발은 크게 그 방향을 변화시키게 되었다. 그 이후 탄소 연구가 중점적으로 이루어져 그 성능이 향상되면 양극 활물질의 고용량화가 요구되고 또한 더욱 높은 전지 안전성에 관한 요구가 점점 높아져 갔다. 이러한 일련의 개발 역사를 그림1에 정리하였다. 음극인 탄소재료에 관한 연구는 현재 어떤 의미로 분기점에 와

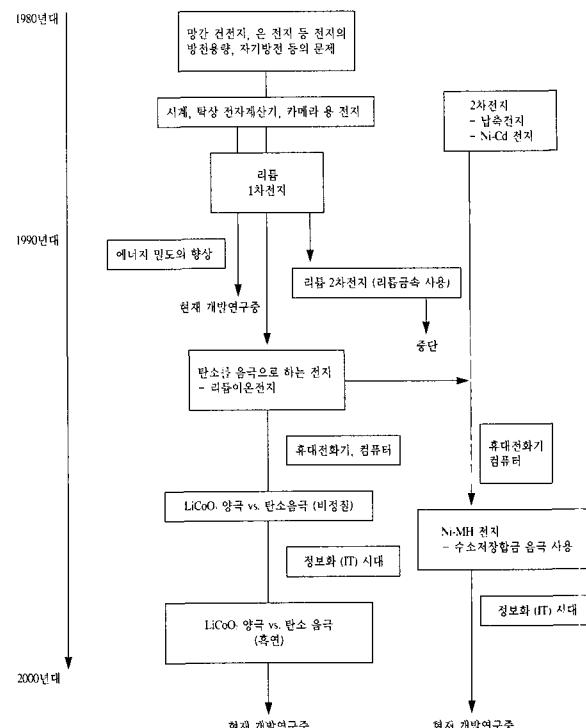
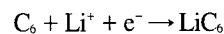


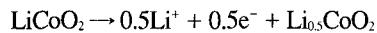
그림 1. 리튬전지 개발의 역사적 흐름.

있는 실정이다. 탄소의 반응식은



인데, 이 반응식에 따르면 그 방전용량은 372 mAh/g이다. 현 상황의 전지에 있어서 이 반응식에 따라 전지반응이 진행되는 흑연을 사용하는 경우에는 350 mAh/g 정도의 용량을 이미 실현하였으며, 그 이상의 개발은 기대하지 않고 있다. 한편 위의 반응식에 따르지 않는 비정질 탄소재료로는 더욱 큰 방전용량을 얻을 수 있는 가능성이 있으나 초기 충방전 시의 비가역용량이 커 실제로 사용하려면 어떤 연구가 필요하다. 그러나 많은 연구 결과, 비정질 탄소 속에서는 실용적인 것도 생기는데, 비정질 탄소의 비가역용량의 개량을 행하면 방전용량이 감소하는 경향을 보이므로 결국 비정질 탄소가 갖은 큰 방전용량 특징을 살릴 수 없다는 점이 현 상황이다. 이와 같은 연구·개발 상황을 배경으로 하여 현재로는

탄소 이외의 여러 가지 음극재료에 관한 연구도 속속 보고되고 있다. 또한 리튬금속을 사용하는 2차전지의 가능성에 관해서도 다시 한번 검토하려는 움직임도 나오고 있다. 그림 2에 지금까지의 음극재료 개발의 흐름을 정리하였다. 한편 양극 쪽을 보면 리튬이온전지 개발의 초기에는 LiCoO_2 , 뿐이던 것이 LiNiO_2 와 LiMn_2O_4 등이 출현하였고, 이 외에도 여러 가지 재료가 연구되어 왔다. 이를 연구 중에서 특히 최근에 들어 문제가 되고 있는 것이 전지의 안전성과 양극 활물질의 관계이다. 양극 활물질의 전지 내에서의 충전반응은



로 표현할 수 있다. 충전을 행하지 않은 LiCoO_2 는 안정하지만, 충전을 행한 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 는 열적으로 불안정하여 전지가 어떤 원인으로 발열되는 경우에 그화합물을 형성하는 산소가 전지 내에서 기체로 방출

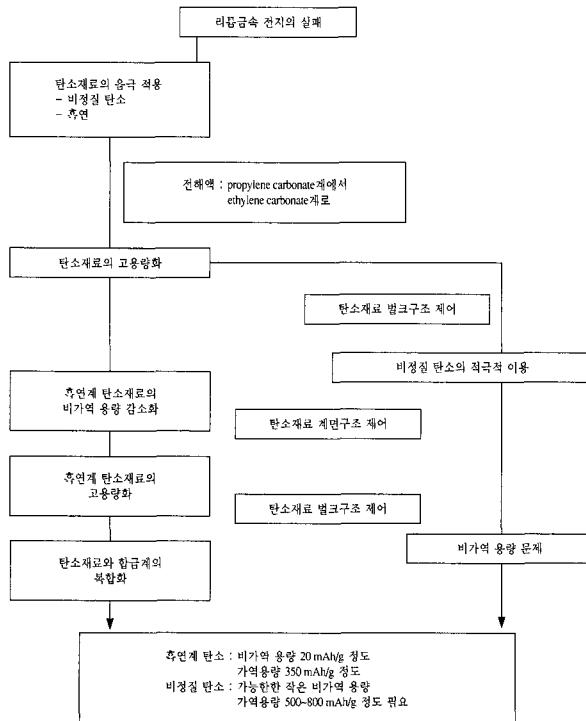


그림 2. 음극 활물질 연구개발 흐름.

된다. 산소는 물론 강력한 가연제로 작용한다. 이러한 조건 하에서 전지 내부의 전해액과 격리막 등의 유기성분과 탄소가 연소된다. 최종적으로는 전지의 격심한 발화가 일어난다. 이와 같은 현상은 당연히 전지의 안전성 관점에서 큰 문제이다. 이 때문에 산화물 뿐만 아니라 인산염과 황산염 등의 신규재료가 개발되고 있다. 이들 염은 열적으로 안정하여 전지의 온도가 상승하여도 분해되어 산소를 방출하지 않는다. 양극재료에 대한 또 하나 연구개발 방향은, 더욱 큰 방전용량을 갖는 재료의 탐색이다. LiCoO_2 의 개량과 신규 산화물 개발 등 많은 연구가 추진되고 있다. 그림3에 이러한 양극재료의 흐름을 간단히 정리하였다. 한편 리튬전지의 특징인 전해질에 대해서도 물론 여러 가지 검토가 행해져 왔다. 전해질의 주류는 유기용매계인데, 전지의 안전성 및 전지의 고에너지밀도화를 겨냥하여 젤 혹은 고분자 고체 전해질에 관한 연구가 행하여 왔다. 현재로는 젤계 전해질이 각형 리튬이온전지에 사용되기에 이르렀다. 또

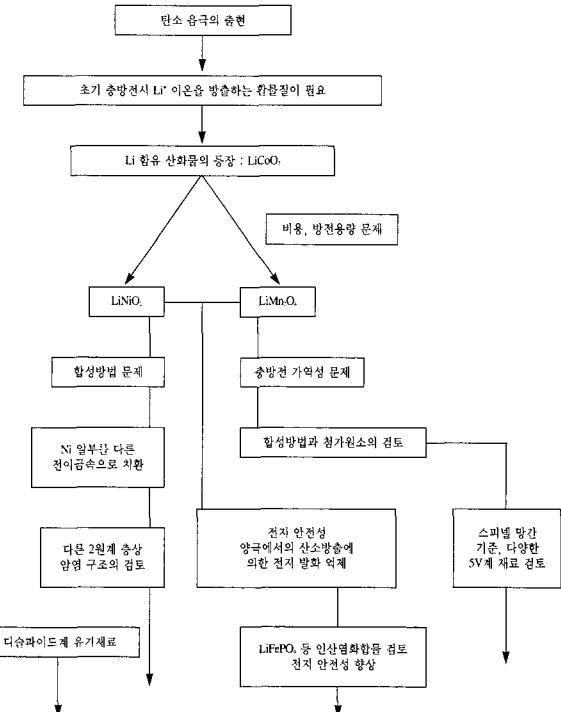


그림 3. 양극 활물질 연구개발 흐름.

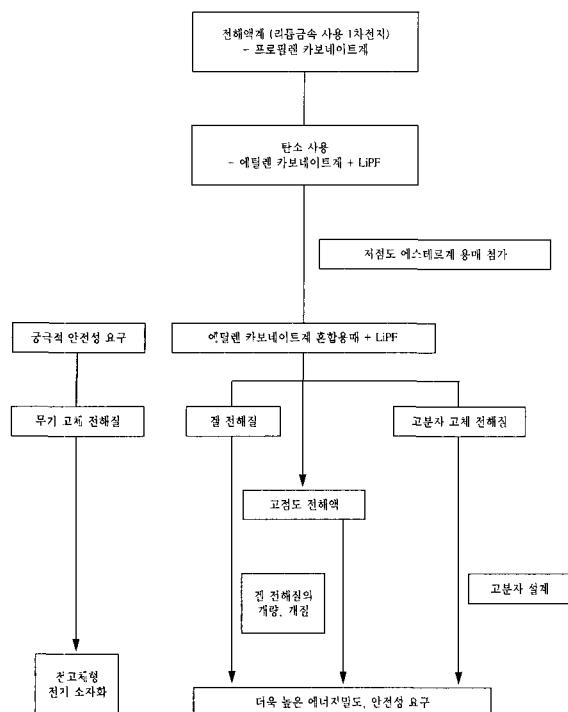


그림 4. 전해질 연구개발 흐름.

한 고분자 고체 전해질에 관해서도 이전과 비교하면 매우 이온전도도가 향상되고 실용영역에 가까워졌다. 이와 같이 전해액만이 아닌 전해질에 관해서도 서서히 변화되고 있다. 그림 4에 전해질계 연구개발의 흐름을 정리하였다.

2. 고분자 고체 전해질

고분자인 poly(ethyleneoxide) (PEO)와 리튬염으로 구성되는 복합체가 이온전도성을 보임이 1970년대에 발견된 이래, 리튬전지에 대해 고분자 전해질을 적용 가능성이 연구되어 왔다. 일반적으로 고분자 전해질을 적용함에 따라서 (1) 전지의 박막화, (2) 전지의 유연화 가능성, (3) 누액 등이 일어나지 않아 신뢰성이 향상, (4) 다수 적층구조에도 유리, (5) 전극 활물질의 전극간 이동이 일어나기 어려워 자기방전 특성이 개선됨, (6) 격리막 (separator)을 배제할 수 있음 등의 특징을 얻을 수 있다. 그리고 용액계 전해질에서 곤란한 리튬금속 음극 사용도 불가능하지 않다. 이 이유는 고분자 전해질과 리튬금속의 계면에서는 불균일한 리튬의 석출, 용해가 감소하고, 용액

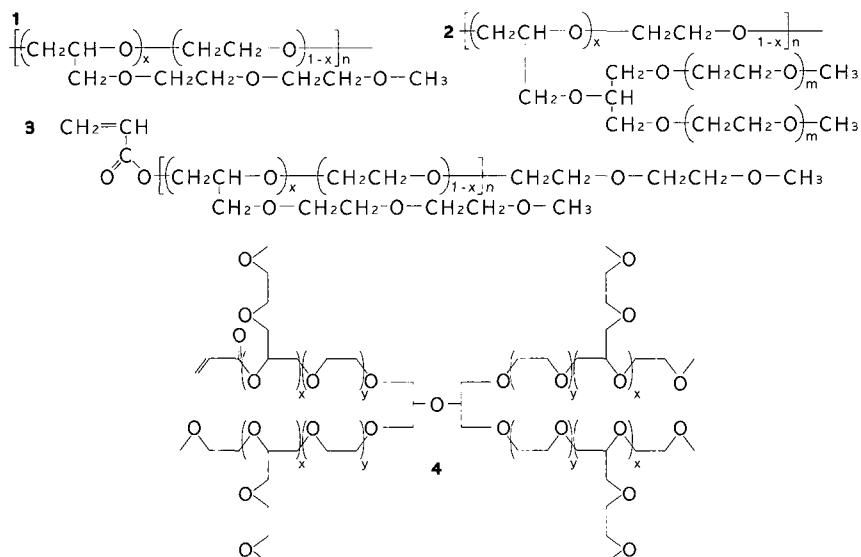


그림 5. 고속 이온수송을 가능케 하는 가지형 polyther 구조.

계보다 리튬 충방전의 쿨롱 효율이 향상되는 경우가 자주 보이기 때문이다[1].

2.1 고이온전도성 발현을 위한 분자설계

높은 이온전도도를 얻기 위한 분자설계의 예가 그림 5에 표시된 것과 같이 많이 가지의 polyether계 고분자이다. 가지형 고분자의 경우 고분자의 결정화가 억제되어 T_g 는 낮아진다. 그리고 측쇄의 분자운동은 주쇄보다 빠르고 또한 분자운동 속도의 온도 의존성이 작다. 이 때문에 이온배위 능력이 있는 측쇄에 의한 빠른 분자운동과 이온수송 현상을 협동적으로 일으키는 점이 이 분자설계에 있어서 발상의 원점이 되고 있다. 그럼 5의 1과 2 polyether는 분자량이 큰 고분자로서 100만 정도이다. 이 고분자 필름을 만들기 위해서는 acetonitrile과 같은 용매 속에서 이 고분자와 리튬염을 용해시켜 용액을 만들고 용매증발법으로 박막을 얻는다. 과정은 간단하지만 유기용제를 사용하지 않으면 막은 만들어지지 않는다. 그리고 고온에서의 역학적 강도를 확보하기 위해서는 어떤 가교구조의 도입이 필요하다. 한편 3과 4 폴리머는 분자량이 수백 ~ 수 천 정도로서, 소위 「macromonomer」라 하는 단량체이다. 상온에서 점도가 있지만 액체이고 이 속에 용제를 사용하지 않고 직접 리튬염을 용해시킬 수 있다. 그것을 적당한 방법으로 도포하고 열중합, 광중합, 또는 전자선 중합에 의해 가교반응시켜 막을 만든다. 즉 무용매계로 형성될 수 있는데, 막으로 만들기 위해 중합과정이 필요하다. 역학적 성질에 관해서는, 탄성율이 같아도 고분자량 polyether (1과 2)로 이루어지는 전해질 막은 파단 신장이 커서 늘어나는 막이 된다. Macromonomer (3과 4)로 구성되는 전해질 막은 파단 신장이 작아 바삭한 느낌을 받는다. 최적 분자량의 macromonomer를 사용하면 상온에서 10~4 S/cm order 까지 전도도를 올릴 수 있다. 측쇄의 분자운동이 이온전도도에 반영되는 예라고 생각된다. 상온에서 실용화가 가능한 고분자 전해질을 얻기 위해서는 ether계 고분자의 분자설계뿐 아니라 고이온전도도와 역학적 강도를 동시에 갖춘 고분자를 polymer alloy 방법이나 무기계 나노입자와의 복합화 등의 나노과학 (nano science), 나노기술 (nanotechnology)을 구사하여

실현할 필요가 있을 것이다[1].

2.2 전해질염의 영향

고분자 구조 뿐만 아니라 사용하는 염의 성질도 당연히 이온전도 거동에 크게 영향을 준다. 기본적으로 용액계에서 사용할 수 있는 리튬염은 고분자 전해질에서 사용하는 염의 후보가 된다. 실제로는 LiPF₆, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(C₂F₅SO₂)₂N 등이 자주 사용된다. 특히 후자 2가지, 소위 이미드염과 음이온이 고분자의 가소화 효과를 가진다고 하여, 고분자와 상용성이 좋은 전해질로 고려되고 있다. 상온에서 시용이 가능한 고분자고체 전해질을 개발하기 위해서는 상온에서 높은 이온전도도를 갖는 전해질염의 개발이 없이는 불가능할지도 모른다[2].

2.3 리튬이온의 수송율

고분자 전해질 개발의 또 하나의 흐름으로서, 현재 주류로 되어 있는 리튬이온전지에 적합한 재료를 목표로 “싱글이온 전도체” (single-ion conductor), 즉 리튬이온만의 전도체를 고분자 전해질에서 실현하려는 움직임이 있다[1]. 현재는 리튬이온의 수송율이 1에 가까운 것이 실현되지 못하고 있지만 다양한 시도가 이루어지고 있다. 일반적으로 행해지는 것은 음이온을 포집 (trap)하는 극성기를 고분자에 도입하든지, 또는 음이온 자체를 고분자 구조 내에 도입하여 음이온을 속박함으로서 리튬이온의 수송율을 향상시키는 방법이다. 그러나 리튬이온의 수송율 향상의 반대급부로 이온전도도 자체가 저하되는 경향이 자주 일어난다. 이 문제를 근본적으로 해결하는 것이 쉽지 않으리라 보인다.

2.4 충진재 영향

고분자 전해질 개량의 방책으로서 전해질 내에 Al₂O₃ 등의 세라믹 충진재를 적당량 혼합하여 기계적 강도의 개선, 잔류 수분과 불순물의 흡착제거라는 확실한 효과와 함께 전극계면구조를 개선할 수 있다[4]. 세라믹 충진재 효과의 진정한 원인은 아직 해명되지 않았으나, 최근 분자역학 계산에 의해 세라믹 입자 효과를 밝히고자 하는 연구가 있어 이론적인 접근법으로 흥미롭다. 재료의 복합화와 최적화

를 연구함으로써 상온용 소자로 실용화 수준에 도달하는 계가 나타나리라 기대하고 있다.

3. 리튬 폴리머 2차전지의 앞으로의 전개

그림 6에 리튬 폴리머 2차전지의 장점과 결점이 될 가능성을 제시하였다. 앞으로의 과제는 어떻게 결점이 될 가능성을 극복하는가에 달려 있다[3, 5].

3.1 계면특성

전극/전해질의 고체 계면 설계에는 많은 기초연구 과제가 남아 있다. 리튬금속과 polyether의 계면은 정적으로는 안정하다. 이상에서는 고분자의 구조에 따라 전극반응속도가 변화함을 나타내었는데, 이 관계의 해명은 중요하리라 생각된다. 용해, 석출 반응이

라는 동력학적 변화가 일어나는 충방전 반응의 고체/고체 계면의 해명은 아직 누구도 이루어내지 못한 상황이다. 복합양극과 고분자의 계면도 아직 미해명 상태에 있다. 어려운 과제이지만 착실히 진행시켜가지 않으면 안된다.

3.2 태양전지와 하이브리드화

리튬 2차전지 (특히 리튬이온전지)가 에너지 저장의 관점에서 보는 경우 가장 우수한 소자라 한다면 가장 청정한 에너지 (clean energy) 생성과정은 태양전지를 이용한 발전이다. 이러한 전지들을 조합함에 따라 2차전지의 결점인 충전 또는 1차전지의 결점인 전지교환이 불필요하게 된다. 이러한 특징을 발현하는 여러 가지 소자를 생각해 볼 수 있다. 그 한 예로서 시계용 전지를 들 수 있다. 손목시계의 전지는 대부분의 경우 리튬 1차전지를 사용한다. 따라서 전지가 소모되는 시점에서 전지 교환을 할 필요가 있다. 한편 만약 태양전지를 사용하면 밝은 장소와 주간에는 전지가 작동하지만 야간에는 전지가 정지하게 되므로 물론 손목시계에 사용하는 것은 불가능하다. 여기에서 그림 7에 보인 것과 같이 태양전지와 리튬이온전지를 조합시킴에 따라 각각의 결점을 보충하고 우수한 특성을 구현할 수 있다. 주간에 태양빛으로 발전을 하여 시계를 동작시키는 이상의 에너지가 발생하는 경우에는 잔여 에너지를 리튬이온전지에

리튬 폴리머 전지

〈장점으로 기대되는 점〉

- (1) 박형전지 실현 가능
- (2) 전지의 형상 자유도 증대
- (3) 용기 포함한 경우, 에너지밀도의 증대가 기대됨
- (4) 전극/전해질 계면을 사실상 소실 (응착, 압착, 중합 등의 방법으로)함에 따라 계면에 높은 압력을 가하지 않아도 고효율 충방전 반응이 실현 가능
- (5) 안전성 증대, 장래에는 보호회로 간소화 또는 제거
- (6) 전지제조 생산성을 비약적으로 향상시킬 가능성
- (7) (5)와 (6)의 이유로 대형전지에 적용

〈결점이 되는 점〉

- (1) 충방전 고온특성의 저하
- (2) 저온특성의 저하
- (3) 에너지밀도의 저하

그림 6. 리튬 폴리머 2차전지의 장점과 단점 가능성.

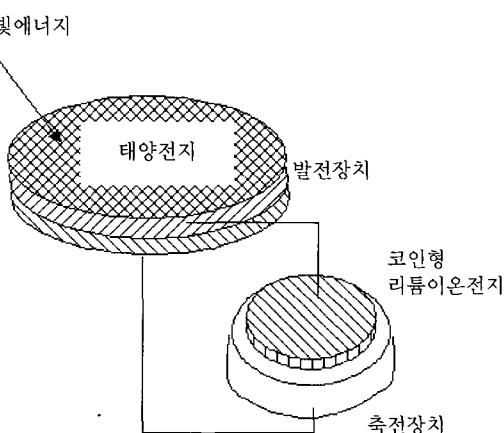


그림 7 태양전지와 리튬전지의 하이브리드화.

키는 것이다. 실제로 이와 같은 하이브리드형(hybrid-type) 전지는 생태시계(eco-watch)에 사용되고 있다. 이 방법은 손목시계 뿐만 아니라 다른 소자에도 사용될 수 있다. 이런 타입의 리튬이온전지는 과충전 및 과방전에 견디는 특성이 우수하여야 한다. 물론 특별한 회로를 사용하지 않고 재료의 특성으로 이런 성능을 실현하지 않으면 안된다. 장래에 이와 같은 리튬이온전지의 에너지밀도가 향상되면 단순히 손목시계 뿐만 아니라 휴대전화기는 물론 그것 이외의 휴대형 단말기기에도 이 하이브리드 시스템이 응용될 것이다. 이것은 전지의 새로운 시장을 개척하는 것으로서 앞으로의 전개가 큰 기대를 모으고 있다.

3.3 대형리튬전지

이미 많은 연구가 이루어지고 있지만, 앞으로 전기자동차에 사용되는 대형 리튬이온전지의 제작에는 더욱 노력을 해야 할 것이다. 왜냐하면 전기자동차는 미래사회 구축에는 없어서는 안되는 것이기 때문이다. 물론 현재 주목을 받고 있는 연료전지의 사용이 고려되고 있지만 2차전지를 제외하고서 전기자동차를 생각하기는 어렵다. 그런 의미에서 대형 리튬이온전지의 개발이 요망된다. 소형 리튬이온전지 개발기술과 대형 리튬이온전지 개발기술은 다르다. 예를 들어 전지에 활물질을 어떻게 충진시키는가 또는 극판을 어떻게 권취하는가 등 소형 리튬전지에서 중요하게 고려되고 있는 점과는 달리, 더욱 재료의 본질에 대한 요구가 많기 때문이다. 즉 단위체적당 에너지밀도보다, 단위중량당 에너지밀도보다 중요시된다. 또한 더욱 높은 안전성도 요구될 것이다. 이와 같은 때에 앞서 서술한 인산염 물질을 양극에, 고체 전해질을 격리막으로, 그리고 최소한의 리튬금속을 사용하도록 하는 전지의 개발이 하나의 중요한 고려사항이 될 수 있을 것이다. 완전히 새로운 전지 개발방향으로서, 모든 부자재를 고체로 만드는 것이 고려될 수 있다. 만일 이와 같은 전지를 만들 수 있다면 전지의 안전성은 반석에 놓여지며 어떠한 용도에도 사용이 가능하게 된다. 따라서 고체 전해질의 개발과 전극 매트릭스의 개발이 중요한 과제가 된다.

3.4 리튬전지 시장

리튬이온전지를 시장에서 보면, 단순히 휴대전화기 전원으로 사용하는데 지나치지 않을지도 모른다. 이 시장만을 조망해 보면 언젠가 시장이 채워져 전지 가격이 하락할 것이다. 실제로 그와 같은 현상은 이미 시작되고 있다. 그래서 조망 각도를 바꿔 지금 까지 1차전지가 사용되어 오던 분야나 새로운 에너지 분야에로 리튬이온전지의 적용을 고려해야 할 것이다. 물론 이를 위해서는 리튬이온전지만이 아니라 리튬금속을 사용하는 전지와, 리튬이온으로 현재의 형태로는 잡을 수 없는 새로운 리튬이온전지의 개발이 요망된다. 지금까지는 휴대전화기라는 소자를 크게 의식한 전지 개발의 역사인 것처럼 생각된다. 21세기에 전지가 더욱 비약적으로 날기 위해서는 신규 산업과 결부되는 신규시장을 만드는 것이 중요하다. 로보트, 가정용태양전지백업, 부하평준화 전력저장기, 전기자동차, 마이크로메신, 의료용 고성능화, 안전회로 없는 코인형 전지, IT 단말기 등이 유망하다. 미래사회의 키워드는 에너지, 환경, 리사이클, 고령화 사회, 자연 에너지, 도시공간, 휴대에서 착용으로, 정보 등을 들 수 있다. 이모두는 실제로 전지의 도움을 필요로 하는 중요한 테마이다.

참고 문헌

- [1] K. Kiyoshi, "Lithium Secondary Battery Technology for the 21st Century", CMC Press, 2001.
- [2] Nam-Soon Choi, Young-Gi Lee, Jung-Ki Park and Jang-Myoun Ko, "Preparation and electrochemical characteristics of plasticized polymer electrolytes based upon a P(VdF-co-HFP)/PVAc blend", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, p. 1581, 2001.
- [3] Dong-Won Kim, Jang-Myoun Ko, Jong-Han Chun, Sang-Hern Kim and Jung-Ki Park, "Electrochemical performances of lithium-ion cells prepared with polyethylene oxide-coated separators", *Electrochemistry Communications*, Vol. 3, p. 535, 2001.
- [4] Kwang Man Kim, Jang Myoun Ko, Nam-Gyu Park,

Kwang Sun Ryu and Soon Ho Chang,
 "Characterization of poly(vinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with rutile TiO₂ nanoparticles", Solid State Ionics", In Press.

- [5] Dong-Won Kim and Jang-Myoun Ko, "Highly conductive polymer electrolytes supported by microporous membrane", Solid State Ionics, Vol. 144, p. 329, 2001.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명: 김광만

四

- 1981년 - 1985년
연세대 화학공학과 공학사
 - 1986년 - 1988년
한국과학기술원 화학공학과 공학석사
 - 1991년 - 1995년
한국과학기술원 화학공학과 공학박사

५०

- 1997년 - 1998년
 (주)효성 중앙연구소 전지팀
 책임연구원
 - 1988년 - 1991년
 포항산업과학연구원 촉매 · 분리
 연구실 주임연구원
 - 1998년 - 현재
 한국전자통신연구원 전원소자팀
 선임연구원
 - 2001년 - 충주대 고분자공학과 전임강사

성명: 고장면

四

- 1980년 - 1984년
고려대학교 화학공학과 공학사
 - 1987년 - 1989년
한국과학기술원 화학공학과
공학석사
 - 1992년 - 1995년
한국과학기술원 화학공학과
공학박사

三

