

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125498

(43) 공개일자 2020년11월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 31/226 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0049507
(22) 출원일자 2020년04월23일
심사청구일자 2020년04월23일
(30) 우선권주장
1020190049030 2019년04월26일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자
이동일
서울특별시 강서구 우현로 67
최우준
서울특별시 도봉구 해등로25길 41
곽규주
서울특별시 마포구 마포대로11길 84
- (74) 대리인
특허법인 플러스

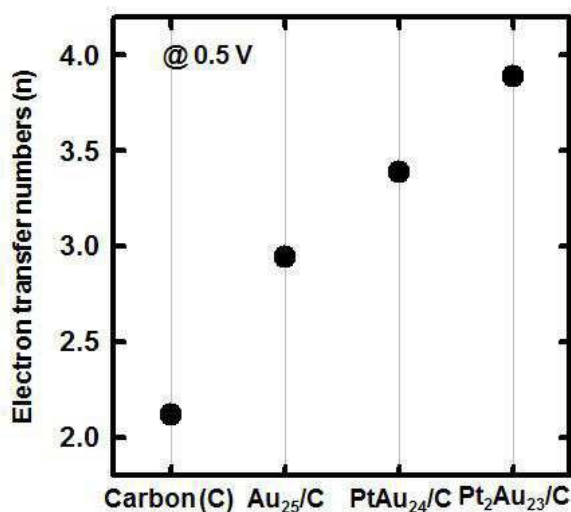
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 촉매

(57) 요약

본 발명은 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매에 관한 것으로, 백금 원자가 금 나노클러스터에 다중 도핑됨에 따라 제어되는 전기 화학적 특성을 이용하여 산소 환원 반응에 효과적인 촉매를 제공한다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

H01M 4/9008 (2013.01)
B01J 2531/0211 (2013.01)
B01J 2531/18 (2013.01)
B01J 2531/828 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077868
과제번호	2018M3D1A1089380
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Power-to-Gas 전환 반응용 맞춤형 거대원자 촉매 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083639
과제번호	2017R1A2B3006651
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	거대원자입자 기반 맞춤형 전기화학 촉매 개발연구(3/5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

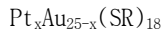
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알킬티올인 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터.

청구항 3

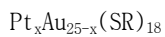
a) 금 전구체와 2가의 백금 전구체의 혼합금속염을 준비하는 단계;

b) 촉매 존재 하 상기 혼합금속염과 유기티올계 리간드 화합물을 반응시키는 단계; 및

c) 상기 b) 단계의 반응물에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 제조하는 단계;

를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 금 전구체 : 2가의 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10인, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 2가의 백금 전구체는 PtCl_2 , PtBr_2 , PtI_2 , K_2PtCl_4 , Na_2PtCl_4 및 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 금 전구체 : 유기티올계 리간드의 몰비는 1 : 1 내지 10인 백금 원자가 다중도핑된 금 나노클러스터의 제조방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알킬티올인 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항의 백금 원자가 다중도핑된 금 나노클러스터를 채용한 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특정 개수의 금속 원자와 리간드로 구성되는 나노클러스터(nanocluster) 또는 거대원자(superatom)는 입자가 가지는 정전위상 전자(valence electron)가 새롭게 정의되는 거대원자 오비탈 이론을 따르며, 이를 하나의 거대한 원자로 보겠다는 이론이다.

[0003] 나노클러스터는 원자 하나 또는 나노입자(nanoparticle) 대비 안정적이며, 금속적인 성질보다 분자적인 성질이 강해 나노입자와는 전혀 다른 광학적 및 전기화학적 성질을 가진다. 특히, 나노클러스터는 금속 원자의 개수, 금속 원자의 종류 및 리간드 등에 따라 광학적, 전기적 및 촉매적 성질이 민감하게 달라짐에 따라, 매우 다양한 분야에서 나노클러스터에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다.

[0004] 한편, 연료전지 기술은 수소 연료가 산소와의 전기화학반응을 거쳐 물로 전환될 때 에너지가 발생하는 것을 근간으로 하는 것으로, 에너지 생산 효율이 높고, 공해가 거의 없어 친환경 차세대 에너지원으로 주목 받고 있다.

[0005] 상기 연료전지 기술은 하기의 반응 과정을 가지는데, 특히 환원전극(양극)에서 일어나는 산소 환원 반응(ORR, oxygen reduction reaction)이 얼마나 잘 일어나는가에 따라 반응 효율이 달라진다.

[0006] ▶ 산화전극(음극): $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

[0007] ▶ 환원전극(양극): $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

[0008] 이는 ORR의 여러 단계 반응 중 에너지 벽이 높은 산소 흡착 단계가 존재하기 때문으로, 산소 흡착 강도가 ORR의 반응 효율을 결정하는 중요한 변수로 작용한다.

[0009] 이에 따라, 연료전지의 반응 효율을 향상시키기 위하여 최적의 산소 흡착 강도를 가지는 촉매 개발에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다.

[0010] 현재까지는 최적화된 산소 흡착 에너지를 가지는 백금(Pt)이 촉매로 주로 이용되고 있으나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있음에 따라, 이를 대체할 수 있는 산소 환원 반응용 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0011] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1753662호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1753662호 (2017.06.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 산소 환원 반응 활성을 가진 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 촉매를 제공하는 것

을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매에 관한 것이다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $\text{Pt}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_{18}$
- [0017] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수이다.)
- [0018] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알킬티올일 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 금 전구체와 2가의 백금 전구체의 혼합금속염을 준비하는 단계; ,b) 촉매 존재 하 상기 혼합금속염과 유기티올계 리간드 화합물을 반응시키는 단계; 및 c) 상기 b)단계의 반응물에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $\text{Pt}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_{18}$
- [0022] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수이다.)
- [0023] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 금 전구체 : 2가의 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 상기 2가의 백금 전구체는 PtCl_2 , PtBr_2 , PtI_2 , K_2PtCl_4 , Na_2PtCl_4 및 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [0024] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알킬티올일 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명은 본 발명의 백금 원자가 이중도핑된 금 나노클러스터를 채용한 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매는 고가의 백금만으로 구성된 백금 촉매 대비 가격이 저렴하면서도, 산소 환원 반응에 촉매로 활용 시 그 성능이 우수하다는 장점이 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법은 2가의 백금 전구체를 사용함으로써 금 나노클러스터에 백금 원자를 다중 도핑할 수 있다는 장점이 있다.
- [0028] 또한 본 발명의 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 채용한 전극은 반응효율이 높아 상기 전극을 채용한 연료전지는 우수한 에너지 효율을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 전기분무 이온화 질량 분석도이다.
- 도 2는 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 동위원소 패턴(isotope patterns) 분석 자료이다.
- 도 3은 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼이다.
- 도 4는 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 구형과 볼타모그램 분석 자료로, 가로축은 전압(V vs $\text{Fc}^{+/0}$)이며, 세로축은 전류(A)이다.
- 도 5는 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 순환 전압 전류도이다.
- 도 6은 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로, 음의 전류는 디스크 전류이며, 양의 전류는 링 전류이다.

도 7은 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 반응성 분석 자료로, 검은실선(원형 점으로 표시)은 산소 환원 반응에 참여 가능한 전자수(n)를 계산한 자료이며, 검은점선(삼각형 점으로 표시)은 과산화물 생성 비율을 나타낸 자료이다.

도 8은 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로, 음의 전류는 디스크 전류이며, 양의 전류는 링 전류이다.

도 9는 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 반응에 참여 가능한 전자수(n)를 계산한 자료이다.

도 10은 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 촉매 반응 상수(catalytic rate constant)를 분석한 자료이다.

도 11은 제조예 4 및 비교제조예 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 선형주사 전위법을 활용한 수소 생성 순환 전압 전류도이다.

도 12는 제조예 4 및 비교제조예 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 정전압 분해법을 활용한 수소 생성 반응 전환수 분석 자료이다.

도 13은 제조예 4 및 비교제조예 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 수소 생성 반응에 대한 타펠 분석 자료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 촉매에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0031] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0032] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0034] 연료전지 기술은 하기의 반응 과정을 포함하는데, 특히 환원전극(양극)에서 일어나는 산소 환원 반응(ORR, oxygen reduction reaction)이 얼마나 효과적으로 잘 일어나는가에 따라 반응 효율이 달라진다.
- [0035] ▶ 산화전극(음극): $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
- [0036] ▶ 환원전극(양극): $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- [0037] 이는 ORR의 여러 단계 반응 중 에너지 벽이 높은 산소 흡착 단계가 존재하기 때문으로, 산소 흡착 강도가 ORR의 반응 효율을 결정하는 중요한 변수로 작용한다. 현재까지 ORR 촉매의 금속으로는 백금(Pt)이 주로 이용되고 있으나, 상기 백금(Pt)은 가격이 높을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있어 경제성이 낮고 상용화를 저해하는 제약요소가 되고있다.
- [0038] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터가 백금 대비 가격이 저렴하면서도 우수한 산소 환원 반응성을 가짐을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0039] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매에 관한 것으로, 하기 화학식 1을 만족함으로써 백금 대비 가격이 저렴하면서도 산소 환원 반응에 대한 우수한 활성을 가질 수 있다.

- [0040] [화학식 1]
- [0041] $\text{Pt}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_{18}$
- [0042] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수로, 보다 좋게는 x는 2 내지 6에서 선택되는 정수일 수 있다. 상기 도핑 수에서 산소 환원 반응에 대해 백금 촉매에 필적할 만한 우수한 활성을 가지면서도 백금 촉매 대비 높은 경제성을 가질 수 있어 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드인 SR은 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이때, 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠기(-F, -Br, -Cl, -I), 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 7의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0044] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 글루타티온, 티오프로닌, 티올레이티드 폴리(에틸렌글리콜), p-머캅토펜올 및 (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 상기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매를 포함하는 산소 환원 반응용 필름에 관한 것이다. 보다 구체적으로 상기 산소 환원 반응용 필름은 상기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매, 도전재 및 고분자 바인더 등을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매:도전재의 중량비는 1:5 내지 20, 좋게는 1:08 내지 15일 수 있다. 상기 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매:도전재의 중량비가 상기 범위를 만족할 경우, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매가 도전재의 표면을 단일층으로 덮을 수 있어 최소한의 촉매를 사용하여 원가를 절감할 수 있음과 동시에 최대 촉매 효율을 나타낼 수 있어 좋다.
- [0047] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 도전재는 탄소체일 수 있으나 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 탄소체의 구체적인 예로, 카본블랙, 슈퍼피(super-p), 활성탄소, 하드카본 및 소프트카본 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 고분자 바인더는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매와 도전재의 견고한 고정을 위해 사용되는 것으로, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 나피온 등일 수 있다. 고분자 바인더의 첨가량은 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매와 도전재가 견고하게 고정될 정도라면 특별히 그 함량을 한정하지 않으며, 구체적인 일 예시로, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터 산소 환원 반응용 촉매:고분자 바인더의 중량비는 1:0.01 내지 3, 좋게는 1:0.1 내지 1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 금 전구체와 2가의 백금 전구체의 혼합금속염을 준비하는 단계; b) 촉매 존재 하 상기 혼합금속염과 유기티올계 리간드 화합물을 반응시키는 단계; 및 c) 상기 b)단계의 반응물에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 제조하는 단계;를 포함하는, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0050] [화학식 1]
- [0051] $\text{Pt}_x\text{Au}_{25-x}(\text{SR})_{18}$
- [0052] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, x는 2 내지 13에서 선택되는 정수로, 보다 좋게는 x는 2 내지 6에서 선택되는 정수일 수 있다. 이때, 화학식 1의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.
- [0053] 보다 우수한 반응효율을 얻기위한 측면에서 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-

C10)알킬티올일 수 있다.

- [0054] 이처럼, 본 발명의 일 예에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법은 2가의 백금 전구체를 사용함으로써 금 나노클러스터에 백금 원자를 다중 도핑할 수 있다. 반면, 4가의 백금 전구체를 사용할 시 백금 전구체의 첨가량을 늘리더라도 백금 원자가 하나 도핑된 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ 만 합성될 수 있다.
- [0055] 이하, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터의 제조방법의 각 단계에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0056] 먼저, a) 금 전구체, 2가의 백금 전구체 및 촉매를 포함하는 반응용액을 반응시키는 단계를 수행할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, HAuCl_4 , AuCl_3 , 사업화금칼륨 KAuCl_4 및 수산화금 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 HAuCl_4 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 좋다.
- [0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 2가의 백금 전구체는 Na_2PtCl_4 , PtCl_2 , PtBr_2 , PtI_2 , K_2PtCl_4 및 $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Na_2PtCl_4 를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다. 전술한 바와 같이, 2가의 백금 전구체를 사용함으로써 금 나노클러스터에 백금 원자를 다중 도핑할 수 있으며, 4가의 백금 전구체를 사용할 시 백금 전구체의 첨가량을 늘리더라도 백금 원자가 하나 도핑된 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ 만 합성될 수 있다.
- [0059] 특히 바람직하게, 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 제조하기 위해서는 금 전구체와 2가의 백금 전구체의 혼합 비율을 적절하게 조절하여 주는 것이 중요하다. 2가의 백금 전구체 대비 금 전구체의 몰비가 많을 경우, 백금 원자가 하나 도핑된 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ 만 합성될 수 있다.
- [0060] 구체적인 일 예시로, 상기 금 전구체 : 2가의 백금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 10일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 1 내지 3, 특히 좋게는 1 : 1 내지 1.5일 수 있다. 이와 같은 범위에서 백금 원자가 다중도핑된 금 나노클러스터가 잘 합성될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 반응 촉매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이 라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB) 및 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh_4Br) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB)를 사용하는 것이 반응 효율을 향상시킴에 있어 좋다.
- [0062] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계의 반응용액은 금속 전구체의 용해 및 반응 용이성의 향상을 위해 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 용매는 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세트니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 테트라히드로푸란을 사용하는 것이 좋다. 상기 용매는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 50 내지 100 mL가 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 다음으로, b) 상기 반응용액에 유기티올계 리간드 화합물을 첨가하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드 화합물은 상기 SR 대비 수소가 떨어지기 전의 화합물인 RSH일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이때, 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠기(-F, -Br, -Cl, -I), 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 7의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.
- [0065] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 글루타티온, 티오프로닌, 티올레이티드 폴리(에틸렌글리콜), p-머캅토펜올 및 (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란) 등

으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0066] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알킬티올일 수 있으며, 보다 우수한 효과를 가지 위한 측면에서 바람직하게는 (C4-C10)알킬티올일 수 있으며, 구체적으로 부틸티올, 이소부틸티올, 네오부틸티올, tert-부틸티올, 펜틸티올, 헥실티올, 2-헥실티올, 3-헥실티올 또는 헵틸티올일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명의 일 예에 있어, 금 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 금 전구체 : 유기티올계 리간드 화합물의 몰비는 1 : 1 내지 10, 보다 좋게는 1 : 2 내지 8, 더욱 좋게는 1 : 2 내지 8일 수 있다. 이와 같은 범위에서 합성 효율이 우수하면서도 반응 불순물을 줄일 수 있어 좋다.
- [0068] 다음으로, c) 상기 유기티올계 리간드 화합물이 첨가된 반응용액에 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예로, 환원제는 NaBH_4 , 트라이에틸아민, 일산화탄소 (CO) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 아울러, 상기 환원제는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 5 내지 30 mmol이 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 또한, c)단계의 반응 완료 후 고순도의 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0073] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 백금 원자가 다중 도핑된 금 나노클러스터와 이의 제조방법, 및 산소 환원 반응용 촉매에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0074] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0076] [실시예 1] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 합성
- [0077] $\text{HAuCl}_4\cdot\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ 를 1:1의 몰비로 혼합하여 총 0.5 mmol의 혼합 금속염을 준비하였다.
- [0078] 상기 혼합 금속염 및 0.58 mmol의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB)를 15 ml의 THF에 녹인 후, 1.25 mmol의 n-헥산티올($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$)을 3분 간 천천히 적가하였다. 2분 간 교반한 후 5 mmol의 NaBH_4 (in 5 ml H_2O)를 신속하게 한 번에 첨가하였다. 24시간 동안 추가 교반하여 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 합성하였다.
- [0079] 반응이 완료되면, 물과 메탄올로 5회 씻어 불순물을 제거한 후, 디클로로메탄으로 추출한 후 건조하였다.
- [0080] 고순도의 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하기 위하여, 아세트나이트릴:디클로로메탄의 혼합용매(부피비=2:1)로 추출한 후 건조하여 고순도의 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하였다.
- [0082] [비교예 1] $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$
- [0083] 0.5 mmol의 HAuCl_4 및 0.58 mmol의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB)를 15 ml의 THF에 녹인 후, 2.5 mmol의 n-헥산티올($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$)을 3분 간 천천히 적가하였다. 2분 간 교반한 후 5 mmol의 NaBH_4 (in 5 ml H_2O)를 신속하게 한 번에 첨가하였다. 24시간 동안 추가 교반하여 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 합성하였다.

- [0084] 반응이 완료되면, 물과 메탄올로 5회 씻어 불순물을 제거한 후, 디클로로메탄으로 추출한 후 건조하였다.
- [0085] 고순도의 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하기 위하여, 아세트나이트릴:디클로로메탄의 혼합용매(부피비=2:1)로 추출한 후 건조하여 고순도의 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 수득하였다.
- [0087] [비교예 2] $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$
- [0088] 2가의 Na_2PtCl_4 대신 4가의 H_2PtCl_6 를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 그 결과 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 만이 합성되었다.
- [0090] [제조예 1] 0.2 층
- [0091] 200 μg 의 카본 블랙과 3.5 μl 의 나피온이 혼합된 33.0 μl 의 테트라히드로푸란(THF) 용액을 2시간 이상 초음파 교반한 후, 실시예 1에서 제조된 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 13.6 μg (in THF 16.0 μl)를 추가적으로 넣고 10분 정도 초음파 분산을 진행하여 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 제조하였다.
- [0092] 다음으로, 상기 제조한 나노클러스터-카본블랙 복합 분산액을 1 cm^2 면적의 기체 확산형 미세 공극 탄소전극 (Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL); GDE)에 용액 증착하여 카본블랙-나노클러스터 복합 필름을 제조하였다.
- [0093] 이때, 상기 층(layer)은 전극 지지체로 사용되는 카본블랙에 나노클러스터가 올라가는 층의 수로, 상기 0.2 층은 카본블랙의 전체 표면적 중 20 %의 표면적이 나노클러스터로 덮인 것을 의미하며, 이는 카본블랙의 표면적 측정(BET) 결과와 나노클러스터의 단면적 합의 비(나노클러스터의 단면적 합/카본블랙의 표면적)로 정량하였다.
- [0095] [제조예 2] 0.1 층
- [0096] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 8 μg 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0098] [제조예 3] 0.5 층
- [0099] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 40 μg 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0101] [제조예 4] 1.0 층
- [0102] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 을 80 μg 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0104] [비교제조예 1]
- [0105] 나노클러스터 없이 200 μg 의 카본 블랙과 3.5 μl 의 나피온이 혼합된 46.6 μl 의 테트라히드로푸란(THF) 용액을 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0106] [비교제조예 2]
- [0107] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 대신 비교예 1에서 제조된 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0109] [비교제조예 3]
- [0110] $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 대신 비교예 2에서 제조된 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 를 사용한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진

행하였다.

[0112] [결과 분석]

[0113] 1) 합성 확인

[0114] 도 1 및 2를 통해 백금 원자가 도핑된 금 나노클러스터의 합성을 확인하였다.

[0115] 상세하게, 도 1은 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 전기분무 이온화 질량 분석도로, 단일 조성의 나노클러스터가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0116] 도 2는 동위원소 패턴(isotope patterns) 분석 자료로, 계산된 동위원소 패턴과 비교했을 시 동일한 동위원소 패턴을 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0117] 2) UV-IR 흡수 스펙트럼

[0118] 도 3은 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 자외선-가시광선-근적외선 흡수 스펙트럼 측정 결과로, 거의 유사한 흡수 파장을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 백금 원자의 도핑수에 따라 나노클러스터의 구조가 크게 변하지 않으며, 중심금속 표면의 물리적 특성만 개질됨을 확인할 수 있었다. $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 경우, 하나의 백금 원자는 중심금속 중심에 우선적으로 위치하며, 다른 하나의 원자는 중심금속 표면에 위치할 수 있다.

[0119] 3) 전기화학적 특성 분석

[0120] 도 4는 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 의 구형과 볼타모그램 분석 자료로, 가로축은 전압(V vs $\text{Fc}^{+/0}$)이며, 세로축은 전류(A)이다.

[0121] 도 4에 도시된 바와 같이, $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 및 $\text{PtAu}_{24}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 는 거의 유사한 형태의 구형과 볼타모그램을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 백금 원자의 도핑수에 따라 나노클러스터의 구조가 크게 변하지 않으며, 중심금속 표면의 물리적 특성만 개질됨을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

[0122] 4) 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 촉매 반응성 확인

[0123] 도 5는 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 순환 전압 전류도로, $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 가 첨가된 제조예 4의 필름이 가장 높은 전류밀도를 가져 우수한 산소 환원 반응 활성을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0124] 도 6은 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로, 음의 전류는 디스크 전류이며, 양의 전류는 링 전류이다.

[0125] 도 6에 도시된 바와 같이, 층(layer)의 수가 증가할수록 산소 환원 반응 활성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

[0126] 도 7은 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 반응성 분석 자료로, 검은실선(원형 점으로 표시)은 산소 환원 반응에 참여 가능한 전자수(n)를 계산한 자료이며, 검은점선(삼각형 점으로 표시)은 과산화물 생성 비율을 나타낸 자료이다.

[0127] 도 7에 도시된 바와 같이, 층(layer)의 수가 증가할수록 산소 환원 반응에 참여 가능한 전자수(n)가 4에 가까워지는 것을 알 수 있었다. 이는 한 번에 4개의 전자를 한꺼번에 이동시키는 고성능 촉매임을 확인한 것이다.

[0128] 도 8은 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 회전 링-디스크 전극(RRDE)을 이용한 산소 환원 반응성 확인 자료로, 음의 전류는 디스크 전류이며, 양의 전류는 링 전류이다.

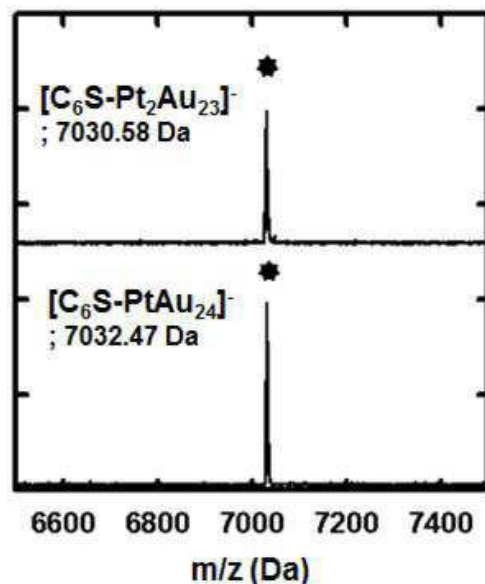
[0129] 도 8에 도시된 바와 같이, 백금 원자의 도핑 수가 증가할수록 산소 환원 반응 활성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

[0130] 도 9는 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 산소 환원 반응에 참여 가능한 전자수(n)를 계산한 자료이다.

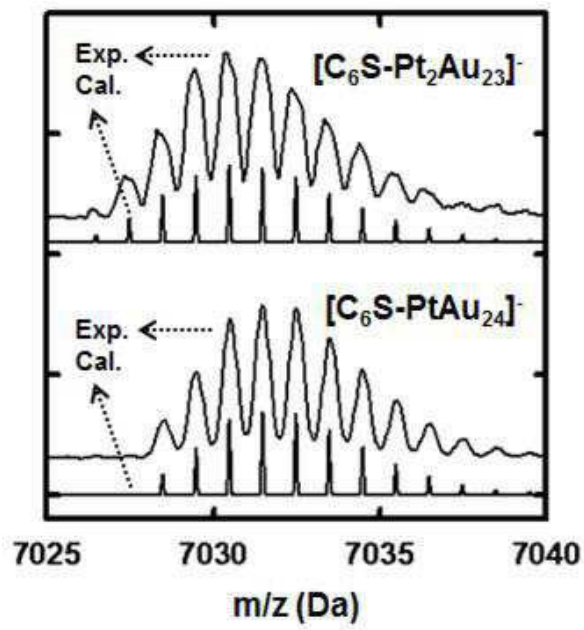
- [0131] 도 9에 도시된 바와 같이, 나노클러스터 촉매가 첨가되지 않은 비교제조예 1의 경우, 단위시간 동안 2개의 전자만 반응에 참여하는 반면, 비교제조예 2는 3개, 비교제조예 3은 3.5개, 제조예 4는 4개의 전자가 반응에 참여하여 백금 원자의 도핑 수가 증가할수록 산소 환원 반응 활성이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 가 첨가된 제조예 4의 필름은 단위시간 동안 4개의 전자가 반응에 참여하는 매우 빠른 ORR이 관찰되었다.
- [0132] 도 10은 제조예 4, 비교제조예 1 내지 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 촉매 반응 상수 (catalytic rate constant)를 분석한 자료로, 단위시간 동안 $\text{Pt}_2\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ 가 첨가된 제조예 4의 필름이 가장 우수한 산소 환원 반응 활성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0133] 도 11 내지 13은 제조예 4 및 비교제조예 3에서 각각 제조된 카본블랙-나노클러스터 복합 필름의 수소 생성 반응성을 확인한 자료로, 도 11은 선형주사 전위법을 활용한 수소 생성 순환 전압 전류도이며, 도 12는 정전압 분해법을 활용한 수소 생성 반응 전환수 분석 자료이고, 도 13은 수소 생성 반응에 대한 타펠 분석 자료이다.
- [0134] 도 11 내지 13에 도시된 바와 같이, 백금 원자가 중심금속의 중심에 위치 시, 백금 원자의 도핑 수에 상관없이 빠르게 수소 기체가 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 수소 발생 반응(HER)과 산소 환원 반응(ORR)의 반응 활성점이 분리되어있으며, 수소는 중심금속의 중심, 산소는 중심금속의 표면에서 반응이 일어난다는 사실을 확인할 수 있었다.
- [0136] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0137] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

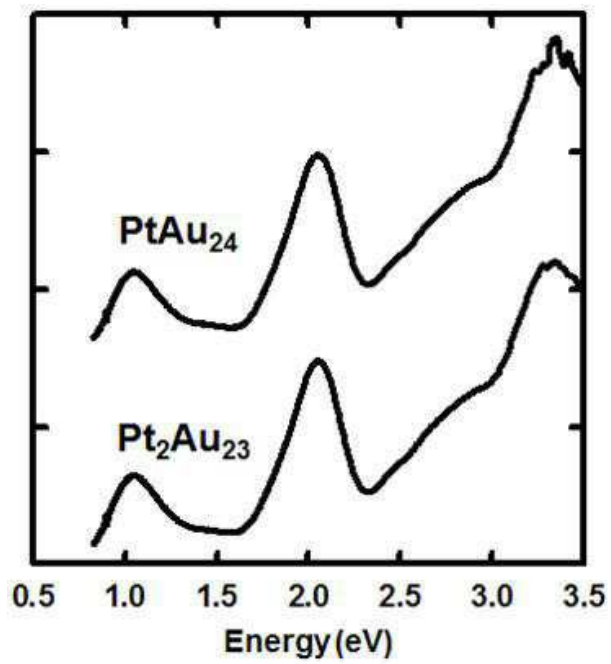
도면1



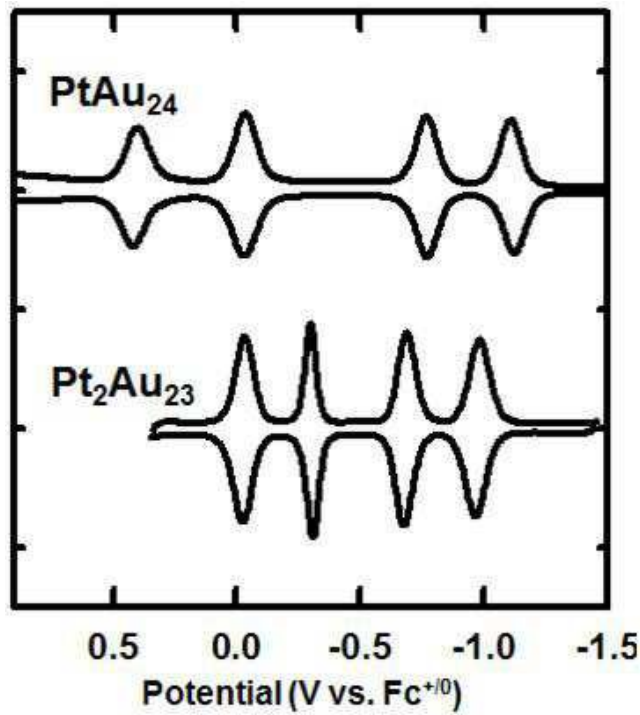
도면2



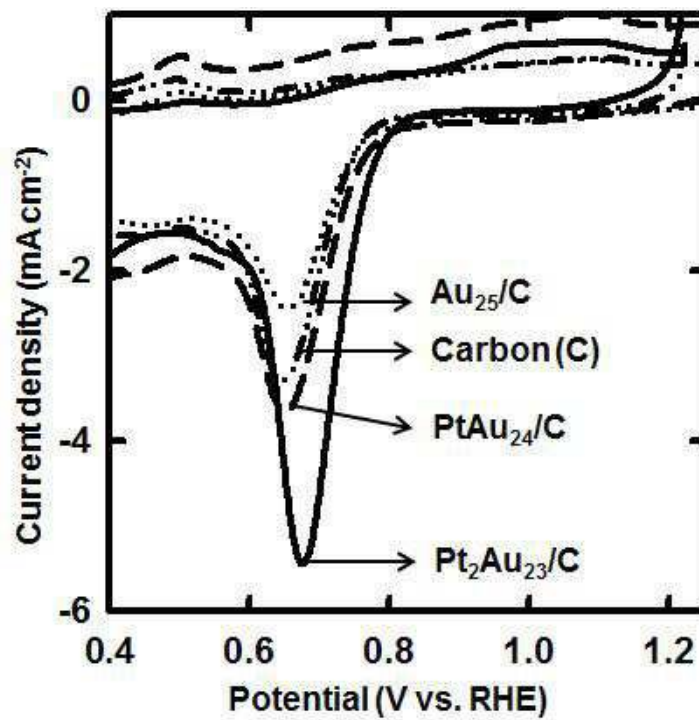
도면3



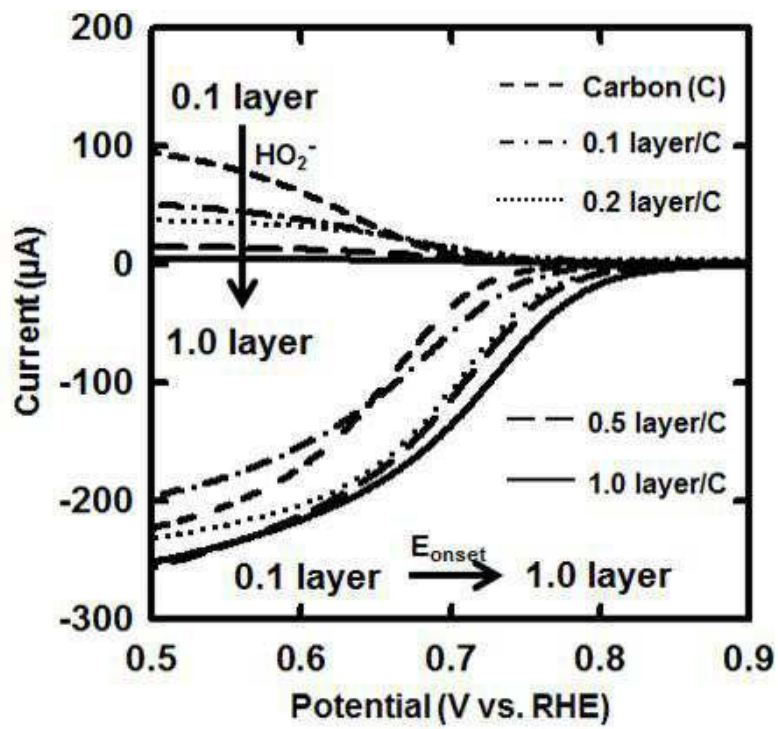
도면4



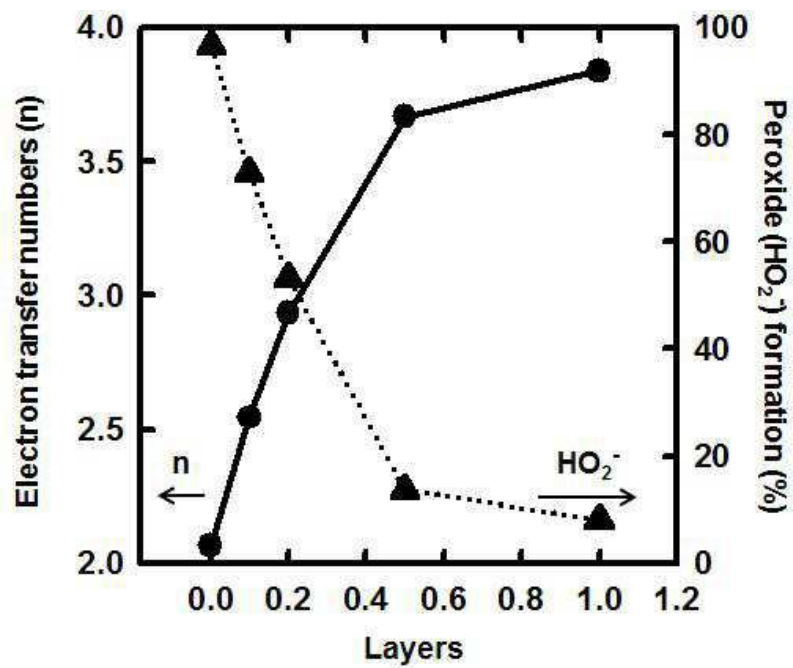
도면5



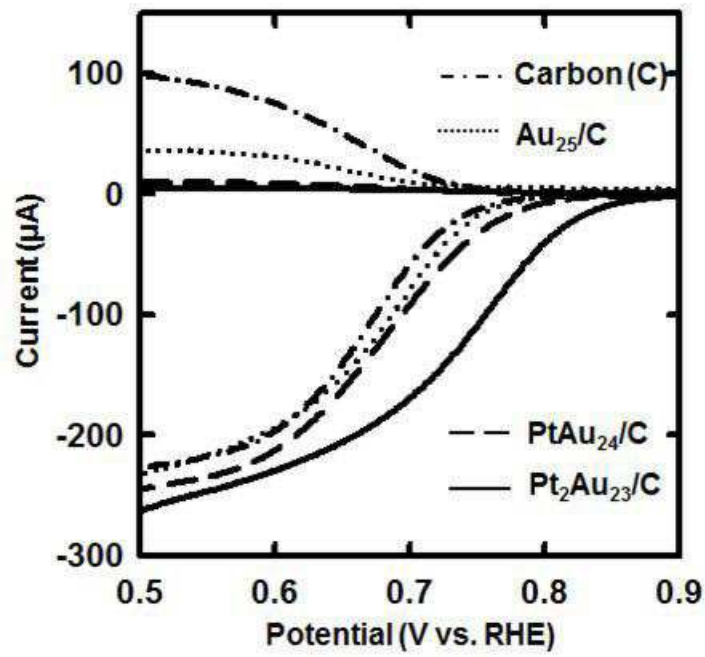
도면6



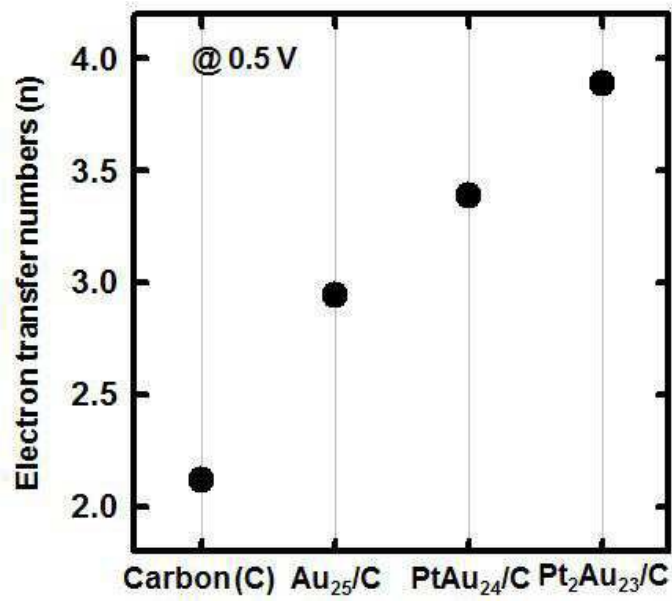
도면7



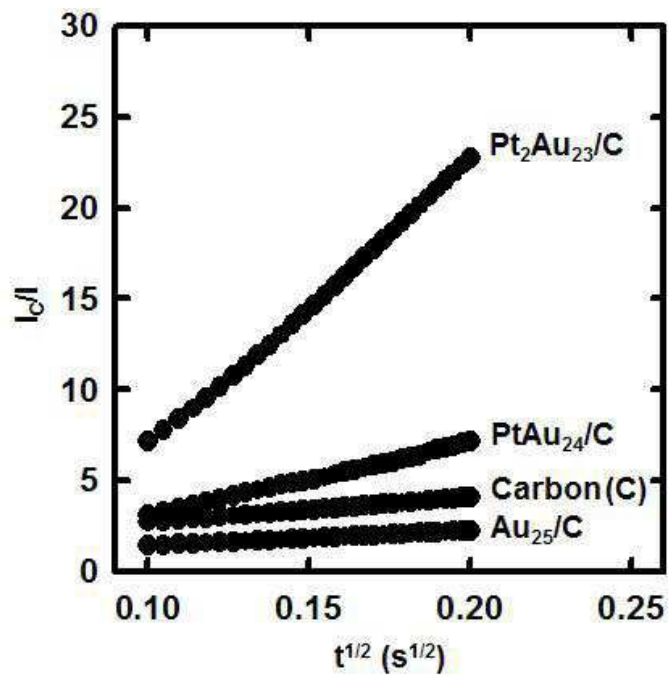
도면8



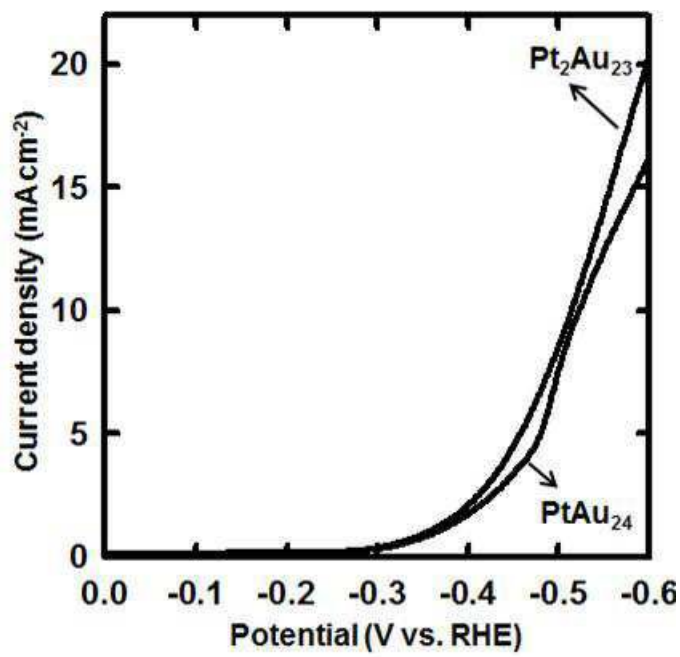
도면9



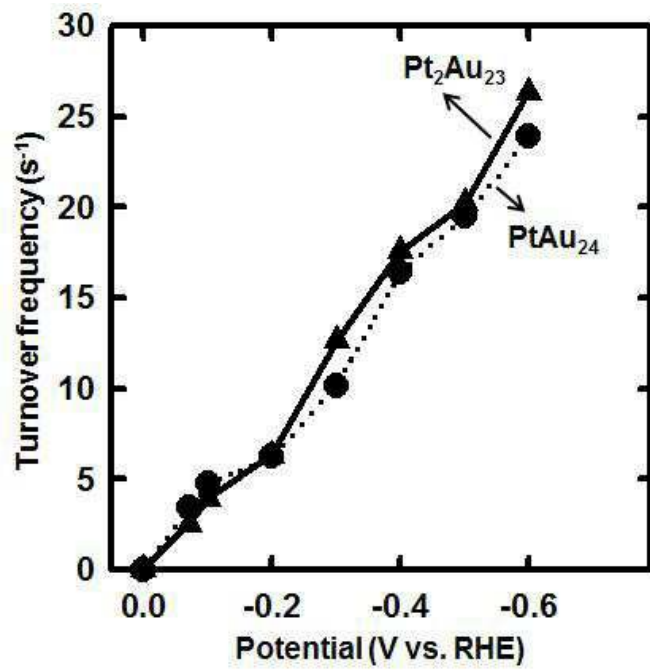
도면10



도면11



도면12



도면13

