



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0016663
(43) 공개일자 2022년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01) C01C 1/04 (2006.01)
H01L 33/04 (2010.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
B01J 23/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0096864

(22) 출원일자 2020년08월03일

심사청구일자 2020년08월03일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 136-11, 1001호 (상수동, 신구강변연가 아파트)

구태하

서울특별시 마포구 대흥로24라길 9, 302호 (염리동)

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

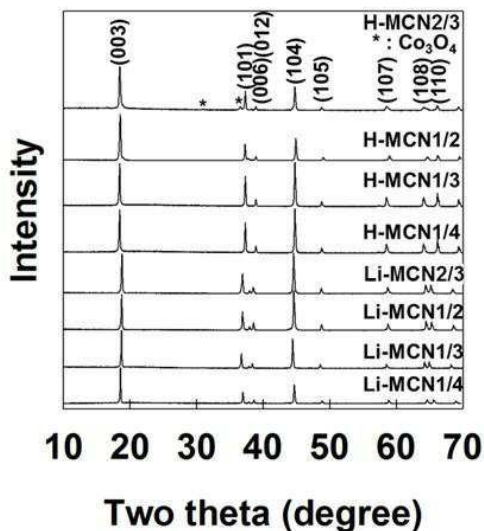
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 나노시트, 이를 이용한 나노하이브리드 및 상기 나노하이브리드의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노하이브리드, 이를 포함하는 광촉매, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 나노시트는 구성 원소 비율을 조절하여 표면 결합 성질을 제어한 전도성 3원 금속산화물 나노시트로, 이를 양자점과 혼성화 반응을 통해 결합하여 양자점의 광안정성과 광반응성을 향상된 나노하이브리드를 제조할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 나노하이브리드는 기존의 가시광촉매 소재와 비교하여 동역학적 계면 전하 수송능, 가시광 수확능, 전자 이동성 및 광 여기된 전자-정공 재조합 억제능 등이 현저히 향상된다. 본 발명에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매는 기존의 촉매 물질과 비교하여 광촉매적 촉매 특성이 우수하고, 특히 수소발생반응 또는 암모니아 고정 반응의 촉매로 유용하게 활용될 수 있다. 아울러 본 발명에 따른 나노하이브리드의 제조방법은 간단한 공정으로 이와 같은 나노하이브리드를 제조할 수 있도록 한다.

대표도 - 도1



Material	a (Å)	c (Å)
H-MCN2/3	2.818	14.318
H-MCN1/2	2.818	14.376
H-MCN1/3	2.821	14.380
H-MCN1/4	2.822	14.420
Li-MCN2/3	2.842	14.140
Li-MCN1/2	2.855	14.176
Li-MCN1/3	2.855	14.180
Li-MCN1/4	2.869	14.278

(52) CPC특허분류

B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/16 (2013.01)
C01C 1/0411 (2013.01)
H01L 33/04 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117290
과제번호	2020M3D1A1068632
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Defectronics 설계를 통한 돌연변이 기능성 혼성 결합구조 촉매-흡착소재 개발
기 여 율	4/5
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.04.29 ~ 2020.08.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091139
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/5
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

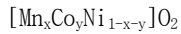
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 화합물의 나노시트.

[일반식 1]



상기 일반식 1에서,

x는 1/6 내지 5/6 이고,

y는 1/6 내지 5/6이며,

x와 y의 합은 1/6 내지 5/6이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식 1은 $[\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 또는 $[\text{Mn}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{3/8}]\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는, 나노시트.

청구항 3

제 1 항에 따른 나노시트 상에 반도체가 결합되는, 나노하이브리드(nanohybrid).

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 반도체는 CdS 양자점 또는 g-C₃N₄인 것을 특징으로 하는, 나노하이브리드.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 결합은 음전하를 가지는 나노시트와 양전하를 가지는 반도체의 혼성화 반응(hybridization reaction)에 의하여 형성되는 것을 특징으로 하는, 나노하이브리드.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노하이브리드는 가시광을 흡수하는 것을 특징으로 하는, 나노하이브리드.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 나노하이브리드는 가시광 조사 하에서 광촉매 활성 기능을 포함하는, 나노하이브리드.

청구항 8

제 1 항에 따른 나노하이브리드를 포함하는, 광촉매.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 광촉매는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction) 또는 질소 고정 반응(nitrogen fixation reaction)의 촉매인 것을 특징으로 하는, 광촉매.

청구항 10

하기 일반식 1로 표시되는 나노시트의 콜로이드 현탁액을 CdS 양자점(quantum dot; QC) 또는 g-C₃N₄의 현탁액과 혼합하는 단계를 포함하는, 나노하이브리드의 제조방법:

[일반식 1]



상기 일반식 1에서,

x는 1/6 내지 5/6 이고,

y는 1/6 내지 5/6이며,

x와 y의 합은 1/6 내지 5/6이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 일반식 1은 $[\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 또는 $[\text{Mn}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{3/8}]\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는, 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 혼합하는 단계 후, 혼합물을 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 나노하이브리드의 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 가열은 40 내지 80℃로 1 내지 6 시간 동안 수행하는 것을, 특징으로 하는, 나노하이브리드의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노시트, 이를 이용한 나노하이브리드, 및 상기 나노하이브리드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양 에너지는 유망한 재생 가능한 에너지원 중 하나이며, 화석 연료를 대체할 수 있고 지속 가능한 에너지에 대한 증가하는 세계적 수요를 만족시킬 수 있다. 상기 태양 에너지를 활용하기 위한 가장 효과적인 접근 중에는 하나는 반도체 광촉매를 이용하여 H₂와 NH₃ 분자를 생산하는 것이다. 이와 관련된 많은 연구에도 불구하고, 지금까지 개발된 무기 광촉매의 대부분은 큰 밴드갭 에너지, 낮은 광안정성과 양성자의 환원에 대한 부적합한 대역(bandwidth) 위치 등의 문제 때문에, 가시광 반응의 촉매로 활용되기에 적합하지 않다.

[0003] 황화카드뮴(CdS) 양자점은 물을 분해하여 수소를 발생시키는 데에 이상적인 밴드갭 구조를 가지고 있어서 수소 발생용 광촉매의 소재로 각광 받고 있으나, 광 안정성이 좋지 않아 장시간 빛을 받으면 구조가 무너지는 단점이 있다.

[0004] 질화 탄소(g-C₃N₄)는 물을 분해하여 질소 기체를 암모니아로 환원시키는 데에 이상적인 밴드갭 구조를 가지고 있어 암모니아고정용 광촉매의 소재로 각광 받고 있으나, 암모니아고정량이 상용화 수준에 미치지 못한다.

[0005] 한편, 한국등록특허 제10-1018111호 "양자점-금속산화물 복합체, 양자점-금속산화물 복합체의 제조방법 및 양자점-금속산화물 복합체를 포함하는 발광장치" 등의 연구에서 양자점-금속산화물 복합체를 이용한 연구가 개시된 바 있으나, 광촉매로 실용화하기 위해서는 촉매활성을 더욱 상승시키고 화학적 안정성을 개선할 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1018111호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 하나의 목적은, 가시광의 흡수가 가능하며, 동역학적 계면 전하 수송능, 가시광 수확능, 전자 이동성 및 광 여기된 전자-정공 재조합 억제능 등이 우수한 나노하이브리드를 제조할 수 있는 나노시트를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 하나의 목적은, 상기 나노시트를 이용한 전기 화학적 특성이 우수한 나노하이브리드를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 하나의 목적은, 광안정성 및 광반응성과 같은 광촉매적 촉매 특성이 우수하고, 가시광을 이용하는 수소 발생 반응 및 암모니아 고정에서 유용하게 활용될 수 있는 광촉매를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 하나의 목적은, 간단한 공정을 통하여 상기와 같은 나노하이브리드를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않는 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여,

[0013] 본 발명은 하나의 양태로, 하기 일반식 1로 표시되는 화합물의 나노시트(nanosheet)를 제공한다.

[0014] [일반식 1]

[0015] $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$

[0016] 상기 일반식 1에서, x는 1/6 내지 5/6 이고, y는 1/6 내지 5/6이며, x와 y의 합은 1/6 내지 5/6이다.

[0017] 또한, 본 발명은 다른 하나의 양태로, 상기 일반식 1로 표시되는 화합물의 나노시트 상에 반도체가 결합되는, 나노하이브리드(nanohybrid)를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 일반식 1로 표시되는 나노시트의 콜로이드 현탁액을 CdS 양자점(QD) 또는 g-C₃N₄의 현탁액과 혼합하는 단계를 포함하는, 나노하이브리드의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 나노시트는 구성 원소 비율을 조절하여 표면 결합 성질을 제어한 전도성 3원 금속산화물 나노시트로, 이를 반도체와 혼성화 반응을 통해 결합하여 반도체의 광안정성과 광반응성을 향상된 나노하이브리드를 제조할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 나노하이브리드는 기존의 가시광촉매 소재와 비교하여 동역학적 계면 전하 수송능, 가시광 수확능, 전자 이동성 및 광 여기된 전자-정공 재조합 억제능 등이 현저히 향상된다. 본 발명

에 따른 나노하이브리드를 포함하는 광촉매는 기존의 촉매 물질과 비교하여 광촉매적 촉매 특성이 우수하고, 특히 수소발생반응 또는 질소 고정 반응의 촉매로 유용하게 활용될 수 있다. 아울러 본 발명에 따른 나노하이브리드의 제조방법은 간단한 공정으로 이와 같은 나노하이브리드를 제조할 수 있도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0021]

도 1은 본 발명에 따른 나노시트의 분말 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 나노시트의 투과전자현미경 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 나노시트의 제타전위를 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 금속산화물 나노시트와 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 제조 과정을 개략적으로 도시한 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 분말 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 투과전자현미경 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 EDS-원소 맵핑 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 분광 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 밴드갭 에너지 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 PL 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 XANES/EXAFS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 12은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 광촉매적 활성을 살펴보기 위해 가시광을 이용한 수소 발생 반응에서의 수소 생성량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명에 따른 CdS QD이 결합된 나노하이브리드의 광전류를 생성량을 가시광선 조명 하에서 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 분말 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 확산 반사 UV-vis 분광 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 밴드갭 에너지 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 17은 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 PL 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 18은 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 N 1s XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 19는 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 C 1s XPS 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 20은 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 광촉매적 활성을 살펴보기 위해 가시광을 이용한 질소 고정 반응에서의 암모니아 생성량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 21은 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 광촉매 반응에 의해 질소가 고정되어 암모니아가 생성되는지 살펴보기 위해 아르곤과 질소 기체 하 암모니아 생성량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 22는 본 발명에 따른 $g-C_3N_4$ 가 결합된 나노하이브리드의 질소고정경쟁반응인 수소 발생 반응이 억제된다는 것을 보여주기 위해 가시광을 이용한 수소 발생 반응에서의 수소 생성량을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022]

이하 설명하는 기술은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 이하 설명하는 기술을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이하 설명하는 기술의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0023] 본 발명에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 본 발명에서, 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0026] 본 발명에 있어서, "나노시트"의 표현은 단층 또는 다층의 층상구조를 가지는 금속산화물, 단층 구조 또는 다층으로 적층된 구조를 가지는 금속, 또는 금속산화물의 각 층(layer)이 낱장 상태로 용매에 분산된 상태를 의미한다.
- [0027] 본 발명에 있어서, "나노하이브리드"는 나노크기의 반도체와 층상 금속산화물이 결합하여 생성된 나노크기의 물질로, 결합 전 각각의 전구체 물질들의 밴드갭 에너지와는 다른 새로운 밴드갭 에너지를 갖는 나노 혼성체를 의미한다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 반도체는 황화카드뮴 양자점과 질화탄소($g-C_3N_4$)를 의미한다.
- [0029] 본 발명에 있어서, "QD"는 양자점을 의미한다. 예를 들어, "CdS QD"는 황화카드뮴 양자점을 의미하고, "CdS- $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ "는 황화카드뮴(CdS) 양자점과 일반식 $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ 로 표시되는 나노시트가 결합된 나노하이브리드를 의미한다.
- [0030] 본 발명에 있어서, " $g-C_3N_4$ - $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ "는 질화탄소($g-C_3N_4$)과 일반식 $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ 로 표시되는 나노시트가 결합된 나노하이브리드를 의미한다.
- [0032] 본 발명은 하나의 양태로, 하기 일반식 1로 표시되는 화합물의 나노시트를 제공한다.
- [0033] [일반식 1]
- [0034] $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$
- [0035] 상기 일반식 1에서, x는 1/6 내지 5/6 이고, y는 1/6 내지 5/6이며, x와 y의 합은 1/6 내지 5/6이다.
- [0036] 상기 일반식 1은 $[Mn_{1/6}Co_{2/3}Ni_{1/6}]O_2$, $[Mn_{1/4}Co_{1/2}Ni_{1/4}]O_2$ 또는 $[Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$ 또는 $[Mn_{3/8}Co_{1/4}Ni_{3/8}]O_2$ 일 수 있다. 상기 일반식 1의 3원 금속산화물 나노시트의 각 원소의 비율이 상기 수치 범위 내일 경우, 이를 이용한 나노하이브리드는 동역학적 계면 전하 수송능, 가시광 수확능, 전자 이동성 및 광 여기된 전자-정공 재조합 억제능 등과 같은 특성이 현저히 향상된다.
- [0037] 본 발명은 다른 하나의 양태로, 하기 일반식 1로 표시되는 화합물의 나노시트 상에 반도체가 결합되는, 나노하이브리드(nanohybrid)를 제공한다.
- [0038] 상기 반도체는 CdS 양자점 또는 $g-C_3N_4$ 를 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 결합은 음전하를 가지는 나노시트와 양전하를 가지는 반도체의 혼성화 반응(hybridization reaction)에 의하여 형성되는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 나노하이브리드는 가시광을 흡수하는 것일 수 있다.
- [0041] 상기 나노하이브리드는 가시광 조사 하에서 광촉매 활성 기능을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 나노하이브리드는 나노시트 표면 상에서 일어나는 자가조립, 강력한 계면 전자 결합(혼성화) 및 산소 빈자리 생성(산소 결실)을 통하여 가시광촉매적 특성이 현저히 향상된 광촉매의 소재로 활용될 수 있다.
- [0043] 이에, 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 상기 나노하이브리드를 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0044] 상기 광촉매는 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction)의 촉매일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 광촉매는 가시광, 고온 및 고압에서의 안정성과 광반응성이 뛰어나 기존의 수소 발생 반응의 광

촉매를 대체할 수 있다.

[0046] 본 발명은 또 다른 하나의 양태로, 하기 일반식 1로 표시되는 나노시트의 콜로이드 현탁액을 반도체의 현탁액과 혼합하는 단계를 포함하는, 나노하이브리드의 제조방법을 제공한다.

[0047] 상기 일반식 1은 $[\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$, $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$ 또는 $[\text{Mn}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{3/8}]\text{O}_2$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $[\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$ 일 수 있다. 상기 일반식 1의 3원 금속산화물 나노시트의 각 원소의 비율이 상기 수치 범위 내일 경우, 이를 이용하여 제조된 나노하이브리드는 동역학적 계면 전하 수송능, 가시광 수확능, 전자 이동성 및 광 여기된 전자-정공 재조합 억제능 등과 같은 특성이 현저히 향상된다.

[0048] 본 발명에 따른 상기 나노하이브리드의 제조방법은 혼합하는 단계 후, 혼합물을 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 가열은 40 내지 90℃로 1 내지 6 시간 동안 수행하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 70℃로 2 내지 5 시간 동안, 보다 바람직하게는 55 내지 65℃로 2.5 내지 4 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0052] 실시예 1: 나노시트의 제조

[0053] 나노하이브리드의 전구체인 $[\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}]\text{O}_2$ 나노시트는 양성자화된 $\text{Li}[\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}]\text{O}_2$ 에 테트라메틸암모늄(tetramethylammonium; TMA) 양이온을 첨가하여 저온에서 약 10 일 동안 반응시켜 제조하였다. $[\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}]\text{O}_2$ 나노시트는 하기 표 1에서와 같이, Mn, Co 및 Ni의 비율을 결정하는 $x : y$ 를 1/6 : 2/3, 1/4 : 1/2, 및 1/3 : 1/3 및 3/8 : 1/8로 달리하여 각각 제조하였다.

표 1

샘플명	나노시트
MCN2/3	$[\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$
MCN1/2	$[\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$
MCN1/3	$[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$
MCN1/4	$[\text{Mn}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{3/8}]\text{O}_2$

[0056] 실시예 2: 나노시트 특성 분석

[0057] 2-1: 분말 X-선 회절 분석

[0058] 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트를 이용하여 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction; XRD, Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25℃)을 수행하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, H 또는 Li와의 결합여부와 무관하게 본 발명에 따른 모든 나노시트는 (003), (101), (104) 등에서 반사가 식별되었다. 이는 본 발명에 따른 나노시트가 균일하게 형성되었음을 의미한다.

[0060] 2-1: 투과전자현미경 분석

[0061] 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 결정 형태 및 구조를 투과전자현미경(Transmission electron microscopy; TEM, JEOL JSM-6700F)으로 분석하였다. 그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 나노시트가 양호하게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0063] **2-2: 제타 전위 측정**

[0064] 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트의 제타전위를 측정하였다. 그결과 도 3에 나타난 바와 같이, 이와 같이, 제조된 나노시트의 제타 전위를 측정한 결과, MCN2/3, MCN1/2, MCN1/3 및 MCN1/4 나노시트는 모두 약 -40 mV 이하의 음의 제타 전위를 갖는 것으로 나타나, 표면에 음전하를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0066] **실시예 3: 황화카드뮴 양자점이 결합된 나노하이브리드의 제조**

[0067] 본 실시예에서는 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트를 이용하여 양자점과 나노시트가 결합된 나노하이브리드를 제조하였다. 본 실시예에서는 양자점으로 황화카드뮴 양자점(CdS QD)을 사용하였다.

[0068] 도 4에 도시된 바와 같이, 나노하이브리드는 금속산화물 나노시트와 CdS QD사이의 사이의 정전기 구동 자기 조립에 의해 이루어지는 혼성화 반응에 의한 표면결합을 통해 형성된다.

[0069] 양으로 하전된 CdS QD는 다음의 방법으로 제조하였다. 카드뮴 아세테이트 디하이드레이트(cadmium acetate dehydrate), 2-메르kap토에틸아민 하이드로클로라이드(2-mercaptoethylamine hydrochloride) 및 티오아세트아마이드(thioacetamide)를 혼합한 용액을 40℃에서 5시간 동안 반응시킨 다음, 온도를 60℃로 변경하여 5시간 동안 반응시켜 생성물을 수득하였다. 이 후 생성물을 건조하여 분말 상태의 아민-개질된 CdS QD를 제조하였다. 상기 분말 상태의 아민-개질된 CdS QD를 물에 반복 분산시키고 이소 프로필 알코올을 첨가하여 침전시킨 후, 침전물을 회수하여 양으로 하전된 CdS QD를 제조하였다.

[0070] 상기 MCN2/3, MCN1/2, MCN1/3 및 MCN1/4 나노시트의 콜로이드 현탁액을 각각 CdS의 수성 현탁액에 적가하면서 실온에서 교반한 후, 60℃에서 3시간 동안 혼성화 반응(hybridization reaction)을 수행하였다. CdS : $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ 는 1 : 0.5 몰비가 되도록 하였다. 반응 후, 황색을 나타내는 침전물을 원심 분리로 분리하고 탈이온수로 세척한 후, 진공 상태에서 50℃로 1일 동안 건조하여 CdS- $[Mn_xCo_yNi_{1-x-y}]O_2$ 나노하이브리드를 제조하였다.

[0071] 본 발명에 따른 나노하이브리드와 광촉매적 특성을 비교실험하기 위하여, 대조군으로 CoO₂ 및 MnO₂ 나노시트와 CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드를 제조하였다.

[0072] 본 실시예에 따라 제조된 나노하이브리드는 하기 표 2와 같다.

표 2

샘플명	나노하이브리드
CC	CdS+CoO ₂
CMCN2/3	CdS+ $[Mn_{1/6}Co_{2/3}Ni_{1/6}]O_2$
CMCN1/2	CdS+ $[Mn_{1/4}Co_{1/2}Ni_{1/4}]O_2$
CMCN1/3	CdS+ $[Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}]O_2$
CMCN1/4	CdS+ $[Mn_{3/8}Co_{1/4}Ni_{3/8}]O_2$
CM	CdS+MnO ₂

[0075] **실시예 4: 황화카드뮴 양자점이 결합된 나노하이브리드 결정 형태 및 구조 분석** 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노하이브리드의 결정 구조, 결정 형태 및 구조를 분석하였다.

[0077] **4-1: 분말 X-선 회절 분석**

[0078] CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드의 결정 구조는 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction; XRD, Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25℃) 방법으로 확인하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0079] 도 5에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 모든 나노하이브리드의 XRD 패턴은 6 각형 CdS 상(hexagonal

CdS phase, JCPDS no. 41-1049)의 전형적인 브래그 반사를 나타내며, 이는 CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드에서 CdS QD가 안정화되었음을 의미한다. 한편, 층상 금속산화물에서 나타나는 (001) 반사는 식별되지 않았다. 이는 CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드에서는 나노시트와 양자점이 상 분리 없이 균일하게 결합되었음을 의미한다.

4-2: 투과전자현미경 분석

CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드의 결정 형태 및 구조를 투과전자현미경(Transmission electron microscopy; TEM, JEOL JSM-6700F)으로 분석하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, 매우 얇은 나노시트와 CdS 양자점이 결합되어 있음을 확인할 수 있다.

4-3: EDS-원소 맵핑 분석

CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드의 공간적 원소 분포를 조사하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope; FE-SEM)에 장착된 에너지-분산 X-선 분광계를 사용하여 EDS-원소 맵핑(EDS-elemental mapping) 분석을 실시하였다. 도 7에 나타난 바와 같이, 모든 시료에서 금속산화물 나노시트와 CdS QD가 균일하게 혼성화되어, 시료 전체에서 Cd, S, Mn, Co, 및 Ni 원자가 균일한 분포를 나타냄을 확인할 수 있다.

4-4: 확산 반사 UV-vis 분광 분석

CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드의 광학적 특성을 확산 반사 UV-vis 분광법(diffuse reflectance UV-vis spectroscopy)을 이용하여 분석하였다. 도 8에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드는 전구체인 CdS QD 보다 가시광의 흡수능이 우수함을 알 수 있다.

또한, Kubelka-Munk 함수를 이용하여 밴드갭 에너지를 계산한 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드는 2.70 내지 2.72 eV의 밴드갭 에너지를 나타내어 CdS QD와 대비하여 밴드갭 에너지 특성이 양호함을 알 수 있다.

4-5: PL 스펙트럼 분석

CdS QD와 금속 산화물 나노 시트 사이의 계면 전하 이동을 PL 스펙트럼(photoluminescence spectrum)으로 확인하였다. PL 스펙트럼은 퍼킨 엘머 (Perkin Elmer) LS55 형광 분광계를 사용하여 350 nm의 여기 파장으로 측정하였다. 도 10에 나타난 바와 같이, 전구체 CdS QD는 ~450-650 nm 파장에서 넓은 PL 피크를 나타낸다. CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드에서는 이와 같은 PL 피크가 관찰되지 않는다. 이러한 결과는 광 CdS QD에서 여기된 전자가 금속산화물 나노시트로 전달되기 때문이다. CoO₂ 및 MnO₂ 나노시트를 이용한 나노하이브리드보다 본 발명에 따른 나노시트를 이용한 CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드의 PL 신호가 더 낮음을 확인할 수 있다. 이로써, 본 발명에 따른 CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드에서는 CdS와 금속산화물 나노시트 사이에 계면 전하 이동이 효율적으로 일어남을 알 수 있다.

4-6: XANES/EXAFS 분석

CdS QD와 금속산화물 나노 시트 계면 사이의 화학적 상호 작용을 XANES/EXAFS(X-ray absorption near-edge structure/extended X-ray absorption fine structure)로 분석하였다. 도 11 ((A) Mn K-edge, (B) Co K-edge, (C) Ni K-edge, (D) Cd K-edge XANES)에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 모든 나노 하이브리드는 전구체인 CdS QD와 거의 동일한 스펙트럼 특징을 나타낸다. 이는 금속산화물 나노시트와 혼성화 후에도 CdS QDs와 금속산화물 나노시트의 국부적 구조가 무너지지 않고 유지되어 있는 것을 알 수 있다.

실시예 5: 황화카드뮴 양자점이 결합된 나노하이브리드의 광촉매 활성 측정

[0098] **5-1. 수소 발생 반응 촉매 활성 측정**

[0099] 상기 실시예 3에 따라 제조된 나노하이브리드의 수소 발생 반응 촉매 활성을 살펴보기 위하여, 파이렉스 반응 셀에서 나노하이브리드 (50mg) 현탁액을 이용하여 가시광($\lambda > 420 \text{ nm}$)에 의해 생성되는 H_2 양을 측정하였다.

[0100] 희생제로는 0.1M Na_2S 와 0.02M Na_2SO_3 의 혼합 수용액을 사용하였으며, 광 반응 전에 나노하이브리드 현탁액을 30 분 동안 배기시켰다. 광촉매 반응은 UV 차단을 위한 광학 차단 필터 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 및 IR 방사선을 제거하기 위한 워터 필터를 구비하는 뉴 포트 Xe 램프(300W)를 사용하였다. 생성된 H_2 가스의 양은 가스크로마토그래피 (GC, Shimadzu GC-2014)로 측정하였다.

[0101] 도 12에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드는 전구체인 CdS QD보다 현저하게 많은 H_2 를 생성함을 알 수 있다. 또한, CC 및 CM와 비교하여도, 본 발명에 따른 CMCN 나노하이브리드가 H_2 생성에 있어서, 더 나은 광촉매적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 특히, CMCN1/2의 경우 최고 H_2 생성율이 $1340 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 의 나타나 광촉매 활성이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 CdS QD의 $408 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 보다 약 ~3.3배 더 높은 것이다.

[0103] **5-2: 광전류 생성 특성 측정**

[0104] 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노하이브리드의 광전류 생성 특성을 측정하였다. 도 10에 나타난 바와 같이, CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드는 CC 및 전구체인 CdS QD보다 가시광선 조명 하에서 훨씬 더 높은 광전류를 생성할 수 있음을 알 수 있다.

[0105] 본 실시예 5의 실험결과를 종합하여 볼 때, CdS 양자점이 결합된 나노하이브리드는 CC, CMn 및 전구체인 CdS QD와 비교하여 광촉매 활성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0107] **실시예 6: 질화탄소 양자점이 결합된 나노하이브리드의 제조**

[0108] 본 실시예에서는 상기 실시예 1에 따라 제조된 나노시트를 이용하여 양자점과 나노시트가 결합된 나노하이브리드를 제조하였다. 상기 실시예 3의 방법으로 황화카드뮴 양자점 대신 질화탄소($\text{g-C}_3\text{N}_4$)를 사용하였다.

[0109] 본 실시예에 따라 제조된 나노하이브리드는 하기 표 3와 같다.

표 3

샘플명	나노하이브리드
GC	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + \text{CoO}_2$
GMCN2/3	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + [\text{Mn}_{1/6}\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}]\text{O}_2$
GMCN1/2	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + [\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/2}\text{Ni}_{1/4}]\text{O}_2$
GMCN1/3	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + [\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$
GMCN1/4	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + [\text{Mn}_{3/8}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{3/8}]\text{O}_2$
GM	$\text{g-C}_3\text{N}_4 + \text{MnO}_2$

[0112] **실시예 7: 질화탄소가 결합된 나노하이브리드 결정 형태 및 구조 분석**

[0113] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드의 결정 구조, 결정 형태 및 구조를 분석하였다.

[0115] **7-1: 분말 X-선 회절 분석**

[0116] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드의 결정 구조는 분말 X-선 회절 분석(powder X-ray diffraction;

XRD, Rigaku, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 25°C) 방법으로 확인하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0117] 도 14에 나타난 바와 같이, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 결합된 모든 나노하이브리드의 XRD 패턴은 (100) 및 (002)의 브래그 반사를 나타내며, 이는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 결합된 나노하이브리드에서 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 안정화되었음을 의미한다. 한편, 층상 금속산화물에서 나타나는 (001) 반사는 식별되지 않았다. 이는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 결합된 나노하이브리드에서는 나노시트와 반도체가 상 분리 없이 균일하게 결합되었음을 의미한다.

[0119] 7-2: 확산 반사 UV-vis 분광 분석

[0120] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드의 광학적 특성을 확산 반사 UV-vis 분광법(diffuse reflectance UV-vis spectroscopy)을 이용하여 분석하였다. 도 15에 나타난 바와 같이, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 결합된 나노하이브리드는 전구체인 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 보다 가시광의 흡수능이 우수함을 알 수 있다.

[0121] 또한, Kubelka-Munk 함수를 이용하여 밴드갭 에너지를 계산한 결과, 도 16에 나타난 바와 같이, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 가 결합된 나노하이브리드는 2.88 내지 2.97 eV의 밴드갭 에너지를 나타내어 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 대비하여 밴드갭 에너지 특성이 양호함을 알 수 있다.

[0123] 7-3: PL 스펙트럼 분석

[0124] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 금속 산화물 나노 시트 사이의 계면 전하 이동을 PL 스펙트럼(photoluminescence spectrum)으로 확인하였다. PL 스펙트럼은 퍼킨 엘머 (Perkin Elmer) LS55 형광 분광계를 사용하여 350 nm의 여기 파장으로 측정하였다. 도 17에 나타난 바와 같이, 전구체 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 ~400-650 nm 파장에서 넓은 PL 피크를 나타낸다. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드에서는 400-600 nm 파장에서 보다 좁고 낮은 PL 피크를 나타낸다. 이러한 결과는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 에서 여기된 전자가 금속산화물 나노시트로 전달되기 때문이다. CoO_2 및 MnO_2 나노시트를 이용한 나노하이브리드와 비교하더라도 본 발명에 따른 나노시트를 이용한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드의 PL 신호가 더 낮음을 확인할 수 있다. 이로써, 본 발명에 따른 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드에서는 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 금속산화물 나노시트 사이에 계면 전하 이동이 효율적으로 일어남을 알 수 있다.

[0126] 7-4: X-선 광전자 분광 분석

[0127] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드를 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 분석하였다. 도 18에 나타난 바와 같이, N 1s XPS를 통해 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 MCN 나노시트가 혼성화되어 나노하이브리드를 형성하는 경우 다른 전도성 나노시트와 혼성화하여 나노하이브리드를 형성할 때 보다 N 결합(defect)이 효과적으로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0128] 또한, 도 19에 나타난 바와 같이, C 1s XPS를 통해서도 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 와 MCN 나노시트가 혼성화 시 다른 전도성 나노시트와 혼성화 할때 보다 탄소-질소 종(carbon-nitrogen species)이 감소하는 것으로 나타나, N 결합이 효과적으로 도입됨을 알 수 있다.

[0130] 실시예 9: 질화탄소 양자점이 결합된 나노하이브리드의 광촉매 활성 측정

[0131] 9-1: 질소 고정 반응 촉매 활성 측정

[0132] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드의 질소 고정 반응 촉매 활성을 살펴보기 위하여, 파이렉스 반응 셀에서 나노하이브리드 (30mg) 현탁액을 이용하여 가시광($\lambda > 420 \text{ nm}$)에 의해 생성되는 암모니아 양을 측정하였다.

[0133] 증류수를 수용액으로 사용하였으며, 광 반응 전에 나노하이브리드 현탁액을 30분 동안 배기시켰다. 광촉매 반응

은 UV 차단을 위한 광학 차단 필터 (λ 420 nm) 및 IR 방사선을 제거하기 위한 워터 필터를 구비하는 뉴 포트 Xe 램프(300W)를 사용하였다. 생성된 암모니아(NH_3)의 양은 가스크로마토그래피 (GC, Shimadzu GC-2014)로 측정하였다.

[0134] 도 20에 나타난 바와 같이, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드는 전구체인 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 보다 현저하게 많은 NH_3 를 생성함을 알 수 있다. 또한, GC 및 GM과 비교하여도, 암모니아 생성에 있어서, 더 나은 광촉매적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0135] 또한, 도 21에 나타난 바와 같이, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드는 아르곤기체 하에서는 암모니아를 생성하지 않고 질소기체 하에서만 암모니아를 생성하여, 생성된 암모니아는 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드의 광촉매 반응에 의한 것임을 확인할 수 있다.

[0137] 9-2. 수소 발생 반응 촉매 활성 측정

[0138] 상기 실시예 6에 따라 제조된 나노하이브리드의 수소 발생 반응 촉매 활성을 살펴보기 위하여, 파인렉스 반응 셀에서 나노하이브리드 (50mg) 현탁액을 이용하여 가시광($\lambda > 420$ nm)에 의해 생성되는 H_2 양을 측정하였다.

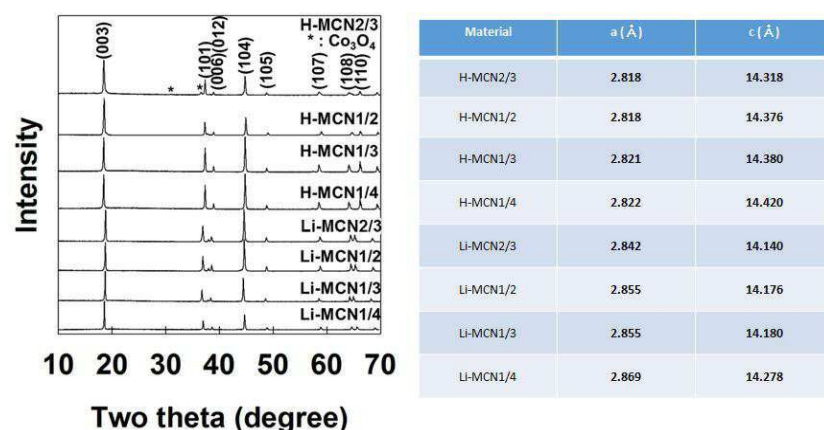
[0139] 희생제로는 0.1M Na_2S 와 0.05M Na_2SO_3 의 혼합 수용액을 사용하였으며, 광 반응 전에 나노하이브리드 현탁액을 30 분 동안 배기시켰다. 광촉매 반응은 UV 차단을 위한 광학 차단 필터 (λ 420 nm) 및 IR 방사선을 제거하기 위한 워터 필터를 구비하는 뉴 포트 Xe 램프(300W)를 사용하였다. 생성된 H_2 가스의 양은 가스크로마토그래피 (GC, Shimadzu GC-2014)로 측정하였다.

[0140] 도 22에 나타난 바와 같이, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 양자점이 결합된 나노하이브리드는 전구체인 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 보다 현저하게 적은 H_2 를 생성함을 알 수 있다. 이로써, 본 발명에 따른 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 이 결합된 나노하이브리드는 암모니아 고정 반응과 경쟁반응인 H_2 생성 반응은 억제하고 암모니아 고정 반응만 촉진하여, 우수한 광촉매적 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

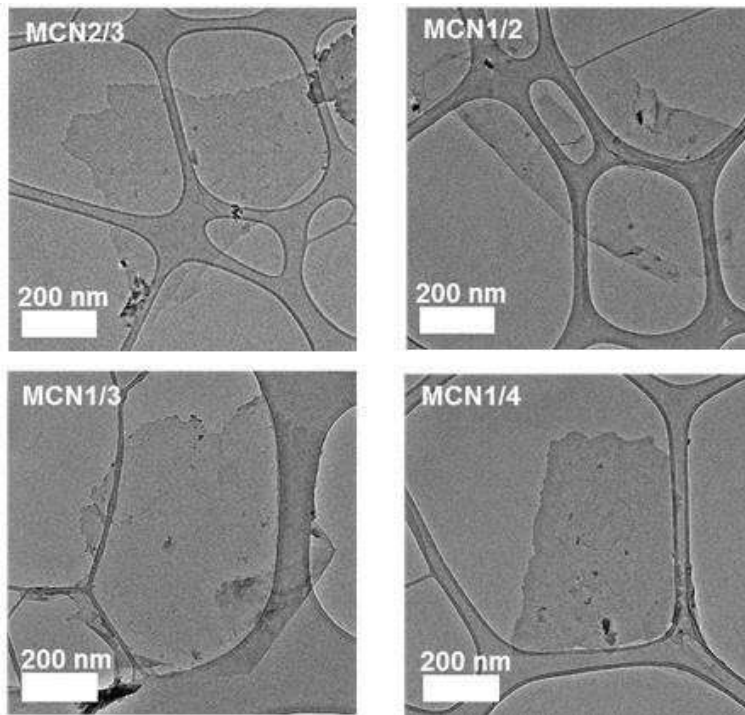
[0142] 상기 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

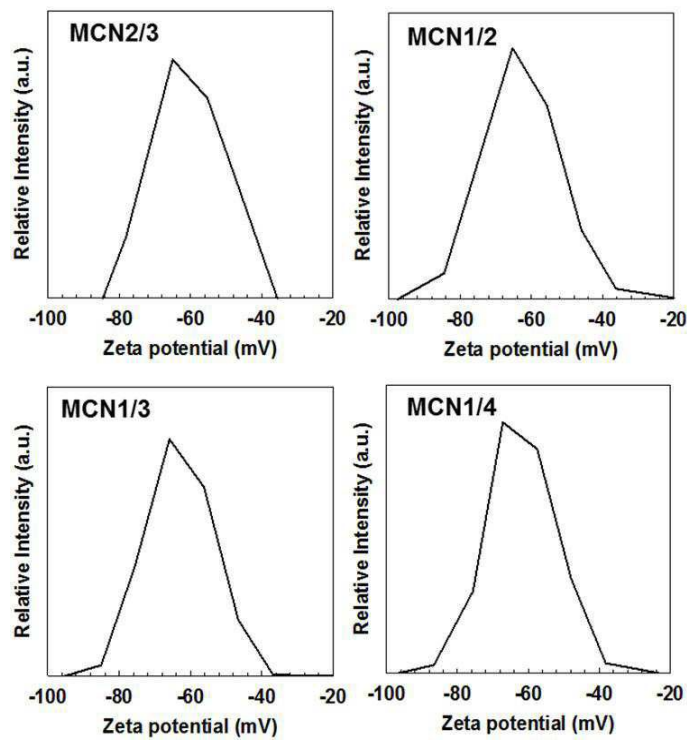
도면1



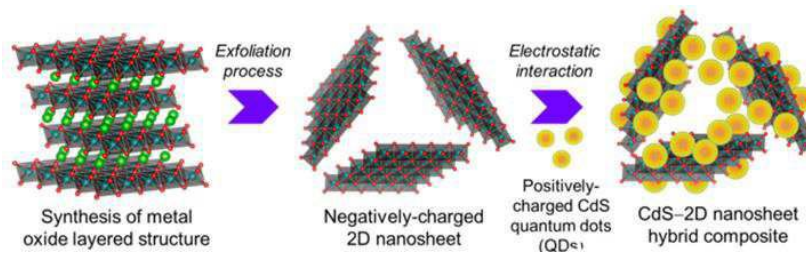
도면2



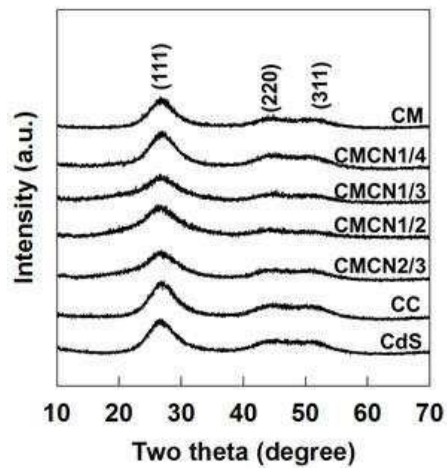
도면3



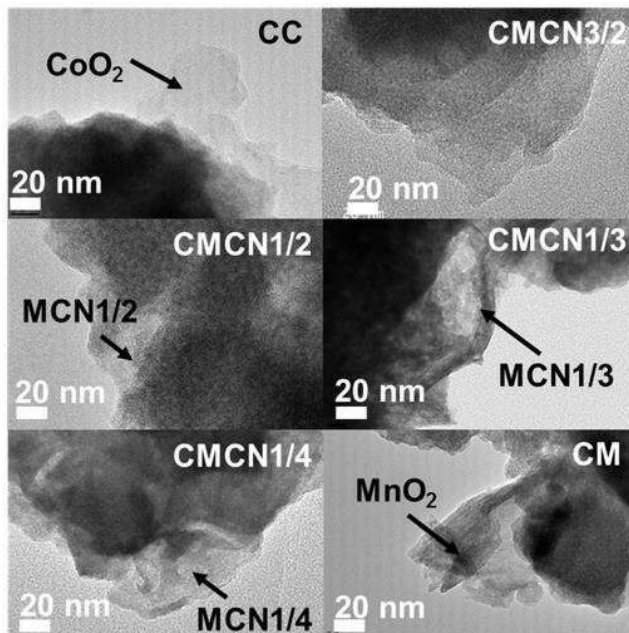
도면4



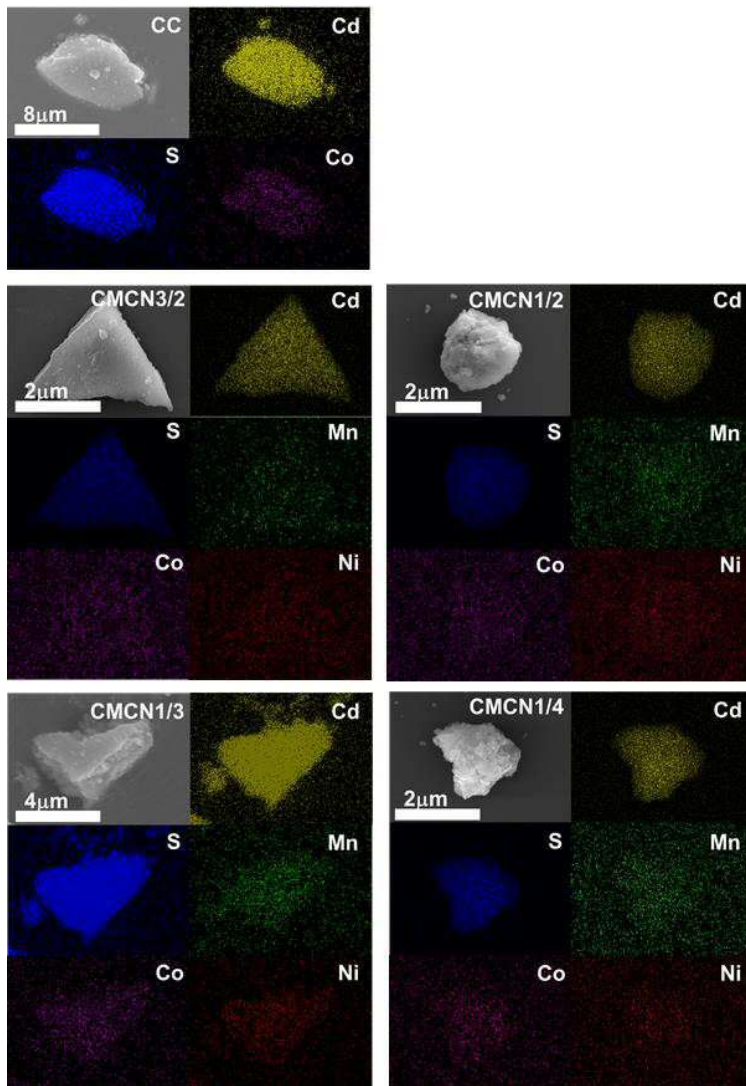
도면5



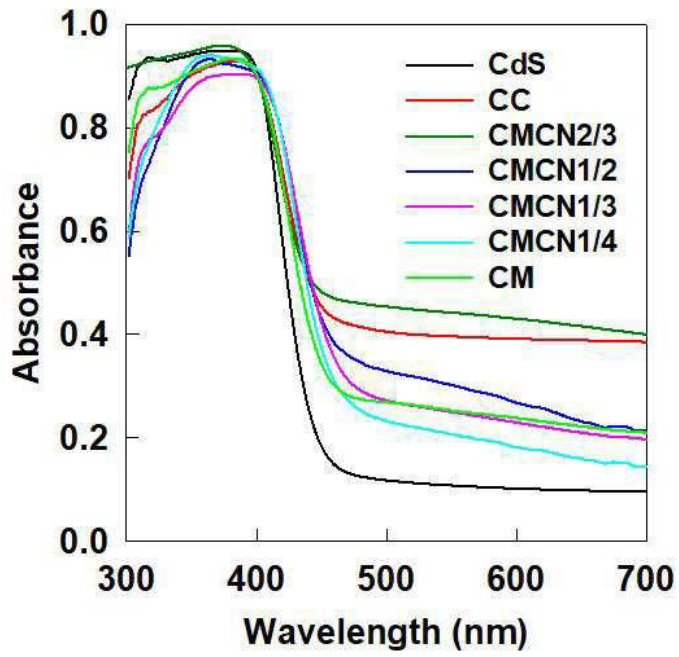
도면6



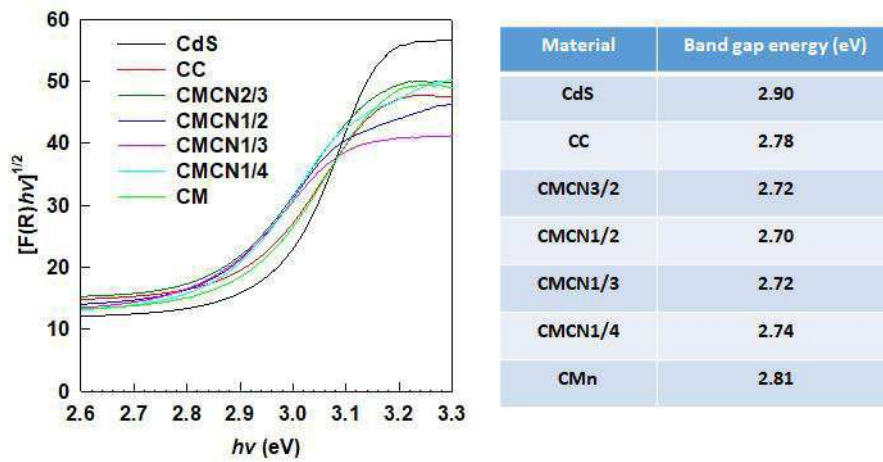
도면7



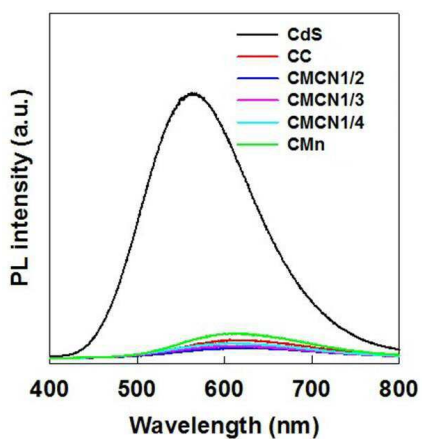
도면8



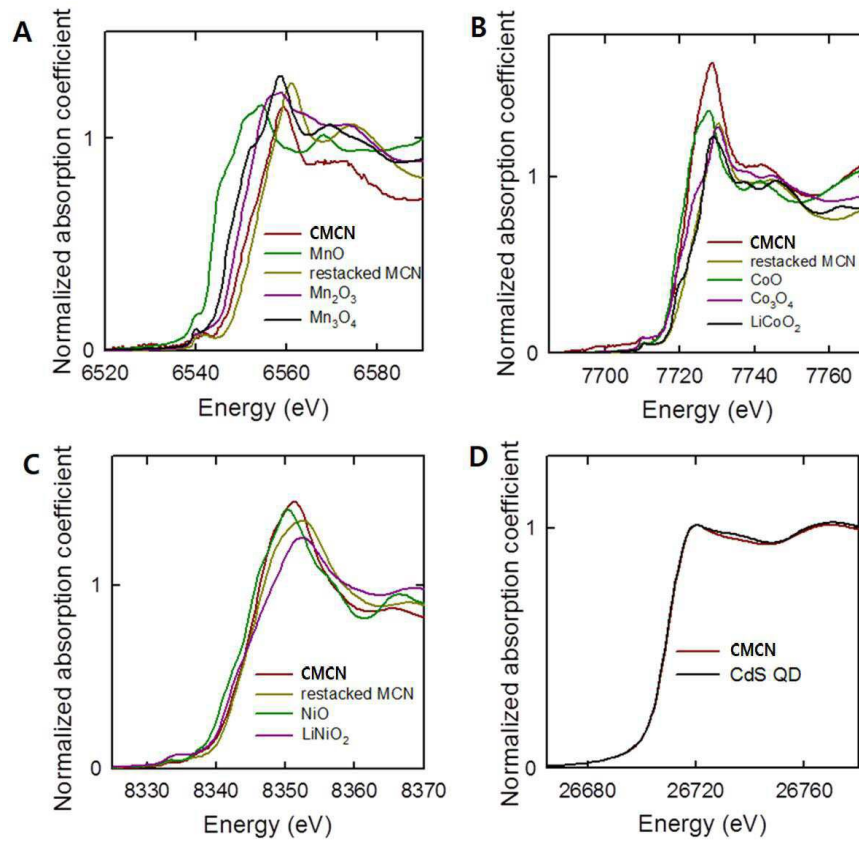
도면9



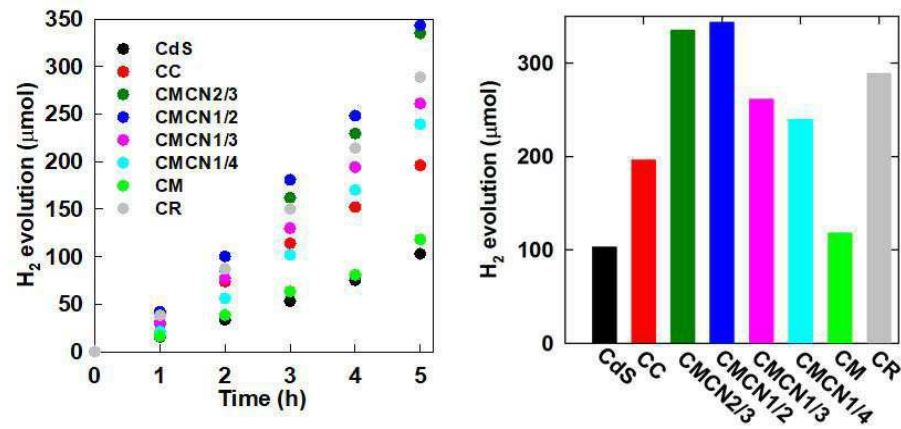
도면10



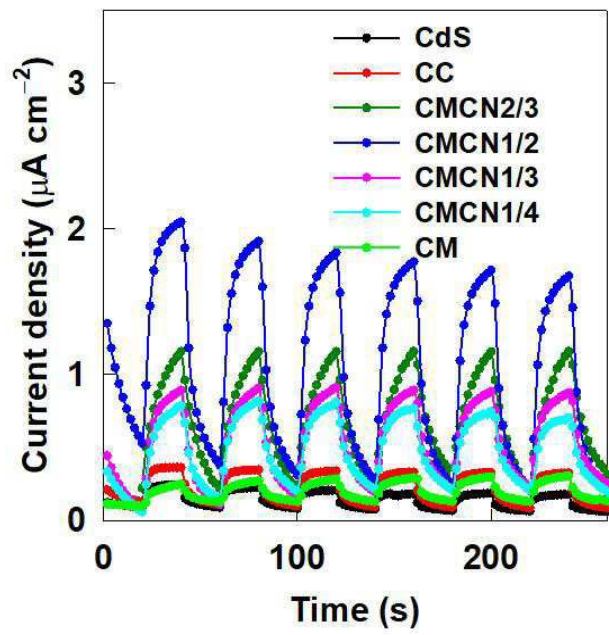
도면11



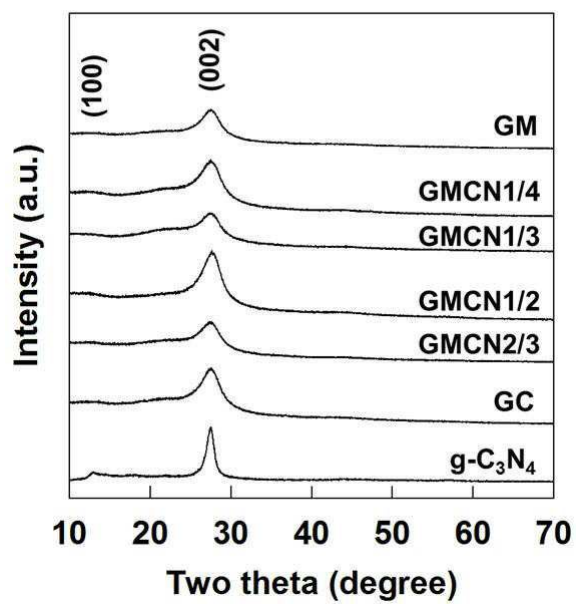
도면12



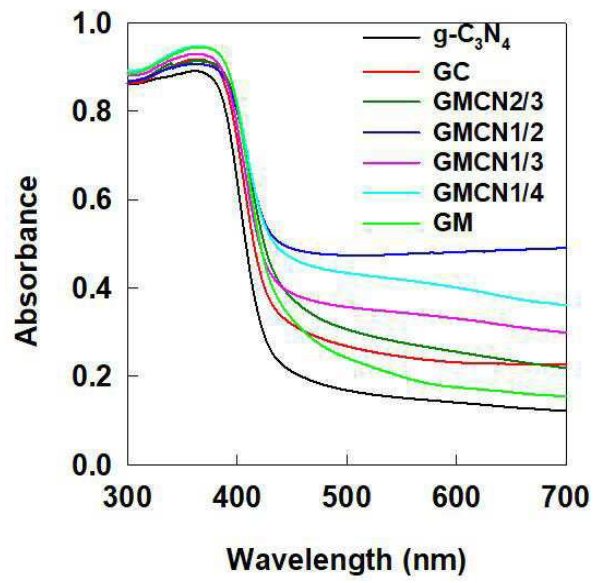
도면13



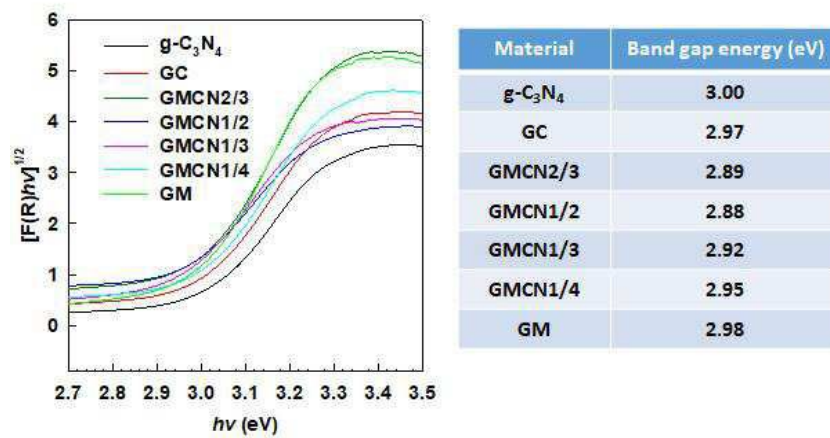
도면14



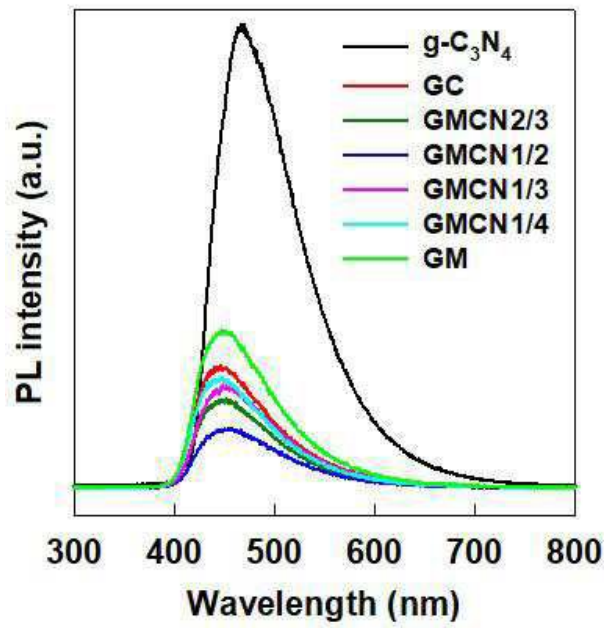
도면15



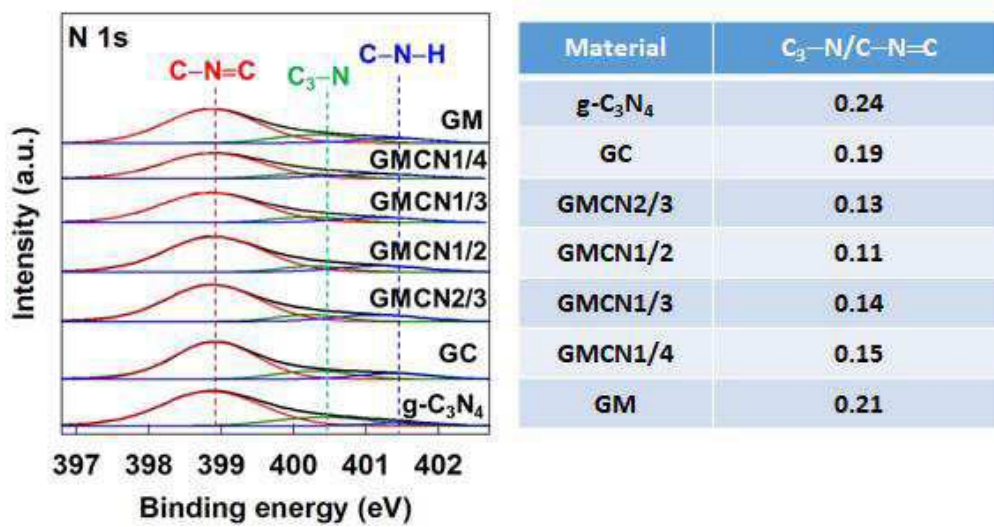
도면16



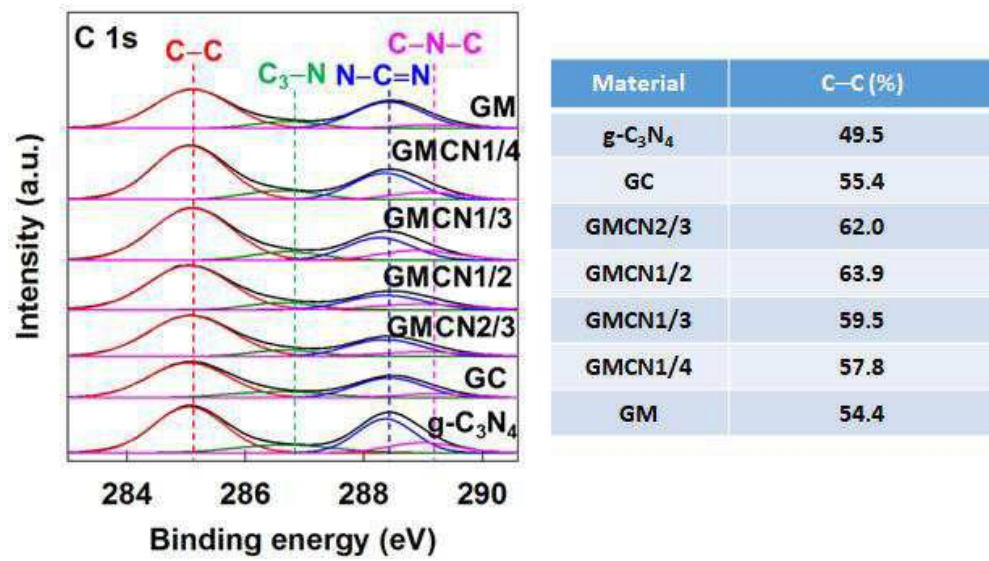
도면17



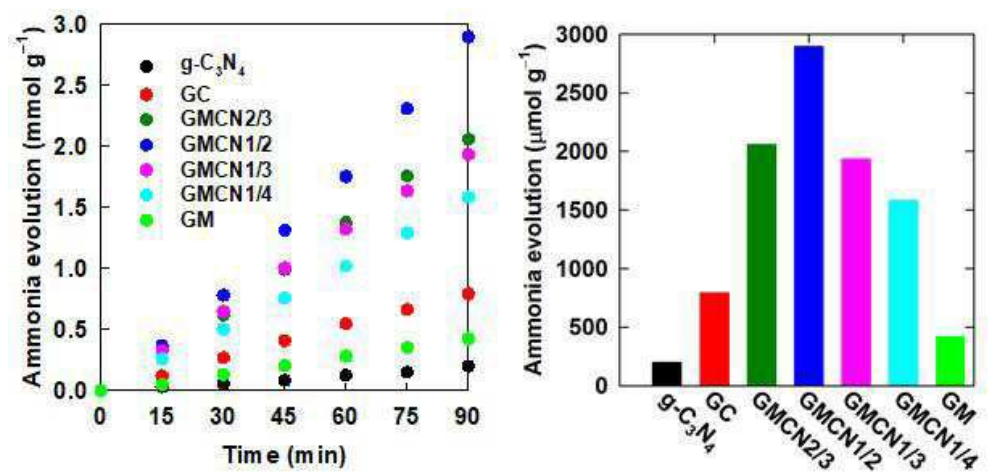
도면18



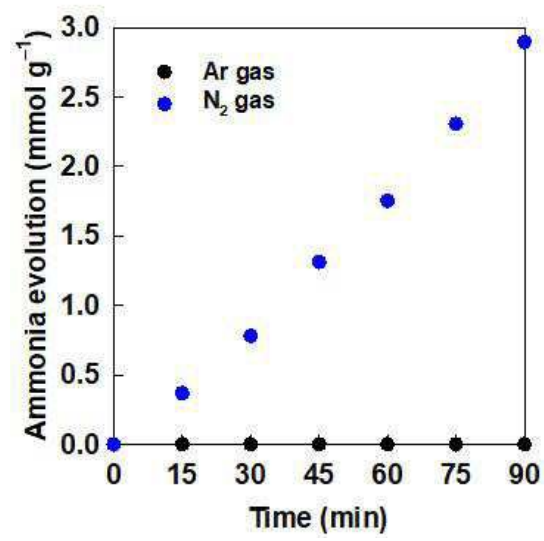
도면19



도면20



도면21



도면22

