

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0099365
(43) 공개일자 2023년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/04 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
C25B 11/073 (2021.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)
B01J 21/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0188656

(22) 출원일자 2021년12월27일
심사청구일자 2021년12월27일

(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)

김현규

서울특별시 노원구 동일로227길 25, 1110동 407호 (상계동, 상계주공11단지아파트)

(74) 대리인

한상수

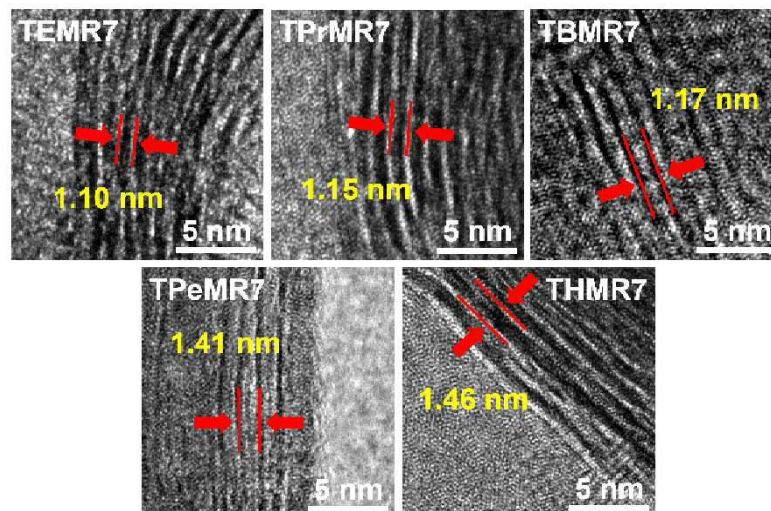
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기리간드로 재적층한 전기화학적 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 나노시트 구조를 가지는 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있고, 이와 동시에 표면 활성자리를 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 전기화학적 촉매를 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 23/462 (2013.01)

B01J 35/0033 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C25B 1/04 (2022.01)

C25B 11/073 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139523
과제번호	2020R1A2C3008671
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	격자결합 및 표면기공 구조제어를 통한 고성능 단일원자촉매 합성법 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711126673
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 형성하는 단계; 및
- (2) 상기 혼성화된 나노시트 적층물의 층간 거리를 조절하기 위하여 유기 양이온 물질을 혼합하는 단계; 를 포함하는 전기화학적 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (2) 단계 이후 혼합물을 50 내지 90℃로 열처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 금속산화물 나노시트는 전체 혼성화된 나노시트 적층물에 대하여 5 내지 15 mol %로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 양이온 물질은 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 5 내지 15 mol %로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매의 제조방법.

청구항 5

금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트가 혼성화되어 적층되며;

상기 혼성화된 나노시트 내부 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 유기 양이온 물질을 포함하는 전기화학적 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속산화물 나노시트는 RuO₂, Graphene 및 MXene으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트는 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 및 MoTe_2 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 유기 양이온 물질은 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion)인 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트 표면의 전부 또는 일부가 산화된 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에서 선택된 전기화학적 촉매는,

수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기화학적 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학적 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노시트 구조를 가지는 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있고, 이와 동시에 표면 활성자리를 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 전기화학적 촉매에 관한 것이다.

[0002] 나아가 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 제고시킬 수 있어서 다양한 분야로의 활용이 가능한 고효율 전기화학적 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전 세계 인구가 증가함에 따라 화석연료 사용량은 지속적으로 증가해 왔고 이러한 화석연료는 카본 다이옥사이드(carbon dioxide)와 같이 지구온난화에 악영향을 주는 물질을 배출하고 매장량 고갈에 대한 문제가 있어 이를 대체할 에너지원에 대한 연구가 계속되어 왔다. 이에 따라 에너지 밀도가 크고 환경 친화적인 수소가 화석연료의 대체 물질로 소개되었고, 이러한 수소를 생산에 사용되는 전기화학적 촉매 물질은 주로 백금을 사용하지만 에너지 효율이 낮고, 가격이 비싸다는 단점이 존재하기 백금을 대체할 수 있도록 쉽게 구할 수 있으며 활성이 높은 전기화학적 촉매의 개발이 필요하다.

[0005] 한편, 이황화몰리브덴(MoS_2)은 몰리브덴(Molybdenum)과 황(Sulfur)으로 구성된 무기화합물로서, 전이금속칼코겐 화합물로 분류된다. 이와 같은 이황화몰리브덴은 벌크 상태의 경우 간접 밴드갭을 가지지만 단일층으로 박리할 경우 직접 밴드갭을 가지는 반도체 특성을 나타내고, 수소가 반응할 수 있는 표면 활성 자리로 인하여 백금을 대체하여 수소 발생반응의 촉매로 활용하기 위한 연구가 계속되고 있다.

[0006] 그러나 이러한 이황화몰리브덴을 이용한 전기화학적 촉매는 다음과 같은 문제점을 가지고 있어서 수소 발생반응의 촉매로 활용하는데 어려움이 있다.

[0008] 첫번째, 이황화몰리브덴을 이용한 전기화학적 촉매는 낮은 전기전도성을 가짐으로 인하여 전자나 이온의 이동 및 확산이 원활히 이루어지지 못하기 때문에 촉매 활성이 충분하지 못한 문제가 있다. 이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 상기 이황화몰리브덴과 전기전도성이 우수한 금속을 혼합하여 촉매를 제조하는 기술이 소개되었으나, 이 경우 전기전도성이 향상됨은 별론으로, 두 가지 물질의 혼합에 따른 촉매의 구조적 안정성이 크게 저하되어 전기화학적 안정성을 담보할 수 없는 문제가 있다.

[0010] 두번째, 상기 이황화몰리브덴과 금속을 나노 사이즈로 제조하여 전기화학적 촉매를 제조하는 경우, 이들 물질이 균일하게 혼합되지 못하여 촉매활성을 충분히 나타내지 못하는 문제 또한 발생할 수 있다. 즉 이황화몰리브덴 또는 금속이 한쪽으로 뭉쳐서 형성되어 균일하지 못한 전기화학적 특성을 나타내는 등 촉매의 성능을 균일하게 확보하지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0012] 세번째, 상기 이황화몰리브덴과 금속을 나노 사이즈의 시트 형태로 제조되는 경우 수소가 반응할 수 있는 반응자리가 충분치 않아서 오히려 촉매활성이 떨어지는 문제점이 있어 전기화학적 촉매로의 활용의 어려움이 있었다. 즉, 이황화몰리브덴 시트와 금속 시트의 층간 공간을 충분히 확보하지 못하는 등 층간 사이 거리에 따른 문제점이 보고되었다.

[0014] 이에 따라, 시트 형태로 구현된 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있고, 이와 동시에 표면 활성자리를 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있으며, 나아가 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 담보할 수 있는 고효율 전기화학적 촉매에 대한 연구가 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 대한민국 공개공보 2013-0005885 (2015.01.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 상술한 문제를 극복하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 해결하고자 하는 첫번째 과제는 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있는 전기화학적 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0018] 또한 본 발명의 해결하고자 하는 두번째 과제는 전기화학적 촉매의 표면에 수소가 반응할 수 있는 표면 활성자리를 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있는 전기화학적 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0019] 나아가 본 발명의 해결하고자 하는 세번째 과제는 두 가지 이상의 물질이 혼성화 됨에도 불구하고 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 담보할 수 있는 전기화학적 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명은 상술한 과제를 해결하기 위해 (1) 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 형성하는 단계 및 (2) 상기 혼합물에 층간 거리를 조절하기 위하여 유기

양이온 물질을 혼합하는 단계를 포함하는 전기화학적 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0022] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (2) 단계 이후 혼합물을 50 내지 90℃로 열처리 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (1) 단계에서 금속산화물 나노시트는 전체 혼합물에 대하여 5 내지 15 mol %로 혼합되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명은 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트가 혼성화되어 적층되며 상기 혼성화된 나노시트 내부 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 유기 양이온 물질을 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다.
- [0025] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속산화물 나노시트는 전도성 나노시트일 수 있으며, RuO₂, Graphene 및 MXene으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트는 MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂ 및 MoTe₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 유기 양이온 물질은 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion)인 것일 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트 표면의 전부 또는 일부가 산화된 것일 수 있다.
- [0029] 또한 상술한 전기화학적 촉매는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명은 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있으며 이와 동시에 수소가 촉매의 표면에서 반응할 수 있는 표면 활성자리를 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0032] 나아가 본 발명은 두 가지 이상의 물질이 혼성화 됨에도 불구하고 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 제고시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1 내지 7은 각각 유기 양이온 물질의 입자 크기를 달리한 실시예 1 내지 5의 X선회절 실험 결과, 라만 측정 결과, Mo의 XPS 측정 결과, Ru의 XPS 측정 결과, TEM 이미지, 질소흡탈착 실험 결과, Mo-S의 배위수 감소를 나타내는 그래프이다.
- 다음, 도 8은 함량을 달리한 실시예 1, 8 및 10의 X선회절 실험 결과를 나타낸다.
- 도 9 내지 11은 각각 실시예 1, 6 내지 10의 X선회절 실험, SEM이미지, 라만 측정 결과를 나타내며 도 12 및 13은 각각 이의 ECSA 측정 결과 및 EIS 측정 결과를 나타낸다.
- 다음, 도 14 및 15는 실시예 1 내지 10의 HER 측정 결과를 나타내며, 도 16 및 17은 이의 EIS 측정 결과를 나타내며, 도 18 및 19는 이의 XPS 측정 결과를 나타내며 도 20는 in-situ micro-Raman 측정 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [0037] 상술한 바와 같이, 종래 이황화몰리브덴을 사용하는 전기화학적 촉매는 낮은 전기적 특성, 구조적 안정성 문제 또는 충분한 촉매 효율을 나타내지 못하는 문제 등으로 인해 백금을 대체할 수 있는 이황화몰리브덴의 특성을 온전히 활용하는데 제한이 있었다.
- [0038] 이에 본 발명은 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 형성하는 (1) 단계 및 상기 혼성화된 나노시트 적층물에 층간 거리를 조절하기 위하여 유기 양이온 물질을 혼합하는 (2) 단계를 포함하는 전기화학적 촉매의 제조방법 제공하여 상술한 문제의 해결을 모색하였다.
- [0039] 이를 통해, 혼성화된 나노시트 적층물의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있으며, 이와 동시에 수소가 촉매의 표면 활성자리를 현저히 증가시키고 격자구조를 변화시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있다. 나아가 본 발명은 두 가지 이상의 물질이 혼성화 됨에도 불구하고 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 제고시킬 수 있다.
- [0041] 이하 본 발명에 따른 전기화학적 촉매의 제조방법을 설명한다.
- [0042] 본 발명에 따른 전기화학적 촉매의 제조방법은 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 형성하는 (1) 단계를 포함한다.
- [0043] 일반적으로 백금을 대체하여 수소발생 반응에 촉매로 사용되는 물질은 유기합성 등을 통해 제조된 귀금속 촉매가 사용되었다. 그러나 이와 같은 귀금속 촉매는 높은 표면 에너지로 인하여 귀금속 입자가 응집하는 경향을 나타내고, 이는 접근 가능한 표면적 및 촉매 활성을 감소시키는 문제점을 유발되는 기술적 한계가 존재하였다.
- [0044] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 그래핀과 유사한 고비표면적을 가지는 2차원 층상 구조의 전이금속칼코겐화합물이 소개되었다. 전이금속칼코겐화합물은 박막의 시트가 스택되어 있는 형태로 이루어져 있는 바, 이를 단일 층으로 박리하여 2차원 벌크 상태에서 나타내지 못하는 특유의 물리적, 화학적 또는 전기적 특성을 나타낼 수 있어서 촉매 물질로 사용되고 있다.
- [0045] 한편 이와 같은 전이금속칼코겐화합물은 전기전도도가 낮은 특성을 가지고 있어서 이온이나 전자의 이동 및 확산에 매우 불리하다. 이에 따라 종래에는 전이금속칼코겐화합물을 박리하여 시트 형태로 제조한 후, 전기전도도가 높은 다른 금속과 혼합하여 사용하였는데, 이 경우 전기전도성이 향상됨은 별론으로, 두 가지 물질의 혼합 및 전이금속칼코겐화합물의 내재된 구조적 불안정성으로 인해 촉매의 안정성이 크게 저하되는 문제가 있었으며, 또한 서로 다른 화학적, 물리적 특성 등으로 인하여 균일하게 혼합되지 않을 경우, 촉매활성을 충분히 나타내지 못하는 문제 또한 발생할 수 있었다.
- [0047] 이에 본 발명은 단일층으로 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트와 전기전도도가 우수한 박리된 금속산화물 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 통해 전술한 문제를 해결하였다.
- [0048] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 혼성화된 나노시트 적층물은 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이에 박리된 금속산화물 나노시트가 개재되어 적층된 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 박리된 금속산화물 나노시트가 전기적/구조적 안정성이 낮은 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트 사이에 표면의 친수성을 증가시킴으로써 수소발생반응 도중 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트와 중간체의 흡착을 증가시켜 전기적/구조적 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0049] 또한 본 발명의 다른 실시예에 따른 혼성화된 나노시트 적층물은 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트들이 금속산화물 나노시트의 상면 및 하면2개 이상 적층된 구조를 가질 수 있으며, 본 발명에 따른 혼성화된 나노시트 적층물은 사용되는 전이금속칼코겐화합물 및 금속산화물의 함량 또는 최종 제조되는 전기화학적 촉매의 특성을 고려하여 적절히 변경될 수 있으므로 특별히 한정하지 않는다.
- [0050] 이와 같이 본 발명에 따른 혼성화된 나노시트 적층물은 고비표면적을 가지는 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트를 이용하되, 전기전도도와 구조적 안정성의 보안을 위해 박리된 금속산화물 나노시트를 혼성화하여 적층시킴으로써 촉매 효율이 우수하면서도 안정성을 크게 향상시킨 전기화학적 촉매를 제조할 수 있다.
- [0052] 이를 위해 상기 전이금속칼코겐화합물은 박리되었을 때 벌크 상태와 달리 우수한 전기적 특성을 나타내는 공지

의 통상적인 전이금속칼코겐화합물이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 MoS_2 , TiS_2 , TaS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 이 사용될 수 있고 보다 바람직하게는 이황화몰리브덴을 사용하는 것이 사용될 수 있다.

[0053] 이때, 상기 전이금속칼코겐화합물은 혼성화된 나노시트 적층물에 대하여 80내지 95 mol%로 혼합되어 혼성화될 수 있다. 이때 만일 상기 전이금속칼코겐화합물이 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 95 mol%를 초과하여 포함되는 경우 충분한 전도성의 향상을 얻어내지 못하는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 전이금속칼코겐화합물이 혼성화된 나노시트 적층물에 대하여 80 mol% 미만으로 포함되는 경우 반응의 주체인 전이금속칼코겐화합물의 혼합물의 반응자리가 적어져 무게 대비 효율이 낮아지는 문제가 있다.

[0054] 또한 상기 금속산화물 나노시트는 전기전도도가 우수하며 전이금속칼코겐화합물과 혼성화 될 수 있는 공지의 통상적인 금속산화물을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 RuO_2 , Graphene, MXene이 사용될 수 있고 가장 바람직하게는 RuO_2 를 사용하는 것이 전도성이 높고, 친수성을 나타내기 때문에 자가적층이 적게 일어날 수 있으며 파이프-파이 결합으로 인한 자가적층이 일어나지 않는 면에서 유리할 수 있다.

[0055] 이때, 상기 금속산화물은 혼성화된 나노시트 적층물에 대하여 5 내지 15 mol%로 혼합되어 혼성화될 수 있다. 이때 만일 상기 금속산화물이 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 15 mol%를 초과하여 포함되는 경우 전이금속칼코겐 나노시트 사이에 균일하게 혼성화되지 않고, 금속산화물끼리 자가적층되어 계면 혼성화 효과가 낮아지는 한 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 금속산화물이 혼성화된 나노시트 적층물에 대하여 5 mol% 미만으로 포함되는 경우 혼성체의 전도성을 충분히 향상시키지 못하여 원하는 만큼의 성능 향상을 얻어내지 못하는 문제가 있을 수 있다.

[0057] 한편 상기 전이금속칼코겐화합물 및 금속산화물을 박리시키는 방법은 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 방법이 사용될 수 있으므로 특별히 제한하지 않으나, 이에 대한 비제한적인 예로 알칼리 금속을 이용한 층간 삽입(intercalation), 그리고 후속적으로 박리(exfoliation) 단계를 수행하여 박리된 전이금속칼코겐화합물 및 금속산화물을 수득할 수 있다.

[0058] 상기 층간 삽입(intercalation) 단계는 종래에 알려진 방식, 예를 들면 이온 교환법, 산-염기 반응, 수소 결합, 레독스(redox) 반응, 전기화학 반응(예를 들면, electrochemical lithiation: 애노드로서 Li 포일, 그리고 MoS_2 -함유 캐소드를 사용함) 등과 같은 직접 층간 삽입 방법, 몰타르 및 폐슬(pestle)를 이용하여 반응 혼합물을 그라인딩 함으로써 고-고(solid-solid) 및 고-액(solid-liquid) 계면을 통하여 기계적으로 층간 삽입하는 방법 등을 사용할 수 있으나, 이에 대한 비제한적인 예로 알칼리 금속 화합물(예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨 등), 구체적으로 알칼리 금속 이온을 함유하는 화합물을 사용한 층간 삽입 방식을 적용할 수 있다. 또 다른 예로 층간 삽입을 위하여 리튬 이온을 함유하는 화합물을 사용할 수 있다. 이러한 리튬 이온-함유 화합물의 예로서 n-부틸리튬(n-butyllithium), LiOH , LiCl . 또는 이의 조합을 들 수 있다. 상술한 리튬 층간 삽입은 유기 용매, 구체적으로 헥산, THF, 벤젠, 톨루엔 및 이의 조합으로부터 선택되는 유기 용매 또는 물 용매 내에서 수행될 수 있다. 이때, 리튬 이온-함유 화합물: 벌크 상의 MoS_2 의 몰 비는, 예를 들면 약 1 내지 20 내지 30 : 1 범위일 수 있으며, 또한 유기 용매에 용해된 리튬 이온-함유 화합물의 농도는, 예를 들면 약 0.5 내지 3 M, 구체적으로 약 0.7 내지 2 M, 보다 구체적으로 약 1 내지 1.8 M 범위일 수 있다.

[0059] 상기 박리(exfoliation) 단계는 수용액(예를 들면, 물) 매질 내에 수행될 수 있으며, 이 경우 알칼리 금속 이온이 층간 삽입된 MoS_2 화합물의 수분산물(또는 서스펜션)을 형성하여 물과 반응하여 수소 가스를 발생시킨다. 생성된 수소 가스의 팽창으로 인하여 다층의 또는 벌크 상의 MoS_2 내 층상 구조가 박리되어 단일 층 또는 적은 수의 층을 갖는 MoS_2 시트를 형성하게 된다

[0061] 다음, 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트를 혼성화하여 적층하는 방법은 본 발명의 목적에 부합하는 한 공지의 통상적인 방법이 사용될 수 있으며, 이에 대한 비제한적인 예로 침침법, 침전법, 흡착법 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 콜로이드 상태에서 혼합할 수 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 예에 따라 콜로이드 상태에서 박리된 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트를 혼성화하여 적층하는 방법은 전이금속칼코겐화합물 85 ~ 95 mol %, 금속산화물 5 ~ 15 mol % 그리고 용매 잔량과 후술할 유기 양이온 물질을 더 포함시켜 혼합한후 교반 및 분리하여 침전된 상태의 혼성화된 나노시트

적층물을 수득할 수 있다. 상기 용매는 특별히 제한하지 않으나 전이금속칼코겐화합물, 금속산화물 및 후술할 유기 양이온 물질이 콜로이드 상태로 혼합되어 혼성화 될 수 있는 용매를 사용할 수 있다.

- [0064] 한편 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트를 혼성화하여 적층하는 경우, 상기 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트 사이 또는 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이의 층간 거리를 제어할 수 없어서 층간 공간을 충분히 확보하지 못하거나 너무 크게 확보가 되는 등 층간 거리에 따른 문제점이 발생할 수 있다.
- [0065] 이에 본 발명은 상기 혼성화된 나노시트 적층물의 층간 거리를 조절하기 위하여 유기 양이온 물질을 혼합하는 (2) 단계를 포함한다.
- [0066] 즉, 상기 (1) 단계에서 제조된 혼성화된 나노시트 적층물의 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트 사이 또는 상기 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이의 층간 공간에는 유기양이온 등이 침투하여 나노시트에 변형을 주어 결합을 형성할 수 있고, 이와 같은 결합은 수소와 반응할 수 있는 반응자리를 제공할 수 있다. 이에 따라 이와 같은 층간 공간을 확보함으로써 본 발명에 따른 전자 또는 이온의 확산 장벽을 낮춰 이동도가 증가하여 전기화학적 촉매의 효율을 현저히 향상시킬 수 있으나, 상기 층간 공간이 너무 넓은 경우 전도성 나노시트와의 거리가 멀어지고, 결합이 증가함에 따라 전자 또는 이온의 이동도가 저하되기 때문에 적절한 층간 공간을 설계 및 제어하여야 한다.
- [0068] 이에 본 발명은 상기 유기 양이온 물질을 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트 사이 또는 상기 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이에 정전기적 인력을 이용하여 적층 또는 개재시킴으로써 상술한 층간 거리를 조절할 수 있다.
- [0069] 보다 구체적으로, 상기 유기 양이온 물질은 상기 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트 사이 또는 상기 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이의 층간 거리를 조절하기 위하여, 유기 양이온 물질의 크기를 달리하여 사용할 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 유기 양이온 물질은 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion)을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 테트라알킬암모늄 이온(tetraalkylammonium ion) 중에서 TEOH(Tetraethylammonium hydroxide), TPrAOH (Tetrapropylammonium hydroxide), TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide), TPcAOH (Tetrapentylammonium hydroxide), THAOH (Tetrahexylammonium hydroxide)를 사용할 수 있으며, 가장 바람직하게는 TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide)을 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 바람직한 예에 따라 전이금속칼코겐화합물을 이황화몰리브덴을 사용하고 상기 금속산화물은 루테튬옥사이드를 사용하여 혼성 적층한 나노시트에 상술한 TBAOH(Tetrabutylammonium hydroxide)을 더 혼성화시킨 전기화학적 촉매의 경우 도 8을 참조하면, 루테튬옥사이드 나노시트의 두께가 얇기 때문에 루테튬옥사이드 나노시트의 양이 증가할수록 (002) 피크가 고각으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 루테튬옥사이드 나노시트의 양이 증가할수록 이황화몰리브덴 나노시트와 루테튬옥사이드 나노시트 층간 거리가 작아짐을 알 수 있다.
- [0072] 반면, 도 1을 참조하면 유기 양이온의 크기가 커질수록, 즉 탄소수가 많은 테트라알킬암모늄 이온을 사용할수록 (002) 피크가 저각으로 이동하는 것을 알 수 있고, 이를 통해 유기 양이온 물질의 크기가 커질수록 이황화몰리브덴 나노시트와 루테튬옥사이드 나노시트 층간 거리가 커짐을 알 수 있다.
- [0073] 이와 같이 본 발명은 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트 사이 또는 전이금속칼코겐화합물 나노시트들 사이의 층간 거리를 조절할 수 있어서 수소와 반응할 수 있는 반응자리를 제공할 수 있는 결합의 수를 제어할 수 있고 이를 통해 전기화학적 촉매의 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0074] 이를 위해 상기 유기 양이온 물질은 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 5 내지 15 mol %로 혼합될 수 있다. 이때 만일 상기 유기 양이온 물질이 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 15 mol %를 초과하여 혼합되는 경우 충분히 용해되지 못하는 비균질성 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 유기 양이온 물질이 혼성화된 나노시트 적층물 전체에 대하여 너무 적게 혼합되는 경우 넣어준 나노시트가 모두 반응하지 못하고 부분적으로만 반응된 혼성체가 합성되는 문제가 있을 수 있다.

- [0076] 한편, 본 발명은 전이금속칼코겐화합물 나노시트 및 금속산화물 나노시트를 혼성화 하여 적층하는 경우 촉매 효율을 보다 향상시키기 위하여 (2) 단계 이후 혼합물을 60 내지 80℃로 열처리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0077] 보다 구체적으로, 본 발명의 바람직한 예에 따라 이황화몰리브덴 나노시트와 루테튬옥사이드 나노시트를 혼성화 하여 혼성화된 나노시트 적층물을 구현한 후 열처리시 E_{2g}^1 및 A_{1g} 피크의 Red shift를 통해 이황화몰리브덴의 결합이 몰리브덴-산소(Mo-O)으로 passivation되는 구조의 변화가 일어나 이황화몰리브덴에서 몰리브덴과 결합이 감소되어 구조의 질서도가 증가한다.
- [0078] 이와 같은 열처리를 통해 결합자리가 몰리브덴-산소(MO-O)으로 passivation되거나, 황이 산소로 치환되는 경우 황보다 산소의 전자친화도가 크기 때문에 표면의 전자밀도가 증가하여 수소와 흡착을 더 강하게 형성하여 열처리를 진행하지 않은 혼성화된 나노시트 적층물 대비 촉매 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 이를 위해 상기 열처리는 본 발명의 목적에 부합하는 통상적인 열처리 방법을 이용하여 50 내지 90℃, 바람직하게는 60 내지 80℃로 수행할 수 있다. 이때 만일 상기 열처리 온도가 50℃도 미만일 경우 산소 결합이 형성되기에 충분하지 못할 수 있다는 문제가 있을 수 있고, 또한 만일 상기 열처리 온도가 90℃를 초과하는 경우 전도성이 높은 1T' 구조의 MoS_2 가 벌크 MoS_2 와 같은 전도성이 낮은 2H MoS_2 구조로 상변화가 일어난다는 문제가 있을 수 있다.
- [0082] 이와 같이 본 발명에 따른 전기화학적 촉매의 제조방법은 (1) 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트를 혼합하여 혼성화된 나노시트 적층물을 형성하는 단계 및 (2) 상기 혼합물에 층간 거리를 조절하기 위하여 유기 양이온 물질을 혼합하는 단계를 포함하여 구현되어, 전기화학적 촉매의 층간 거리를 조절함으로써 전자 또는 이온의 이동 및 확산을 촉진시켜 우수한 전기화학적 특성을 담보할 수 있으며 이와 동시에 수소가 촉매의 표면에서 반응할 수 있는 활성자리 증가시킴으로써 촉매 효율을 현저히 향상시킬 수 있다. 나아가 본 발명은 두 가지 이상의 물질이 혼성화 됨에도 불구하고 구조적 안정성과 전기화학적 안정성을 모두 제고시킬 수 있다.
- [0084] 다음 본 발명에 따른 전기화학적 촉매에 대하여 설명한다. 다만 중복을 피하기 위해 전기화학적 촉매의 제조방법에서 이미 기술한 내용과 동일한 부분에 대하여는 설명을 생략하기로 한다.
- [0085] 본 발명은 금속산화물 나노시트 및 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트가 혼성화되어 적층되며 상기 혼성화된 나노시트 내부 층간에 개재되어 층간 거리를 조절하는 유기 양이온 물질을 포함하는 전기화학적 촉매를 제공한다.
- [0086] 이때 상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트 표면의 전부 또는 일부가 산화된 것일 수 있다. 즉, 상기 전이금속칼코겐화합물(TMDC) 나노시트 표면의 전부 또는 일부는 상술한 열처리를 통해 전이금속과 산소의 결합이 형성되어 산화된 것일 수 있다. 이 경우 결합자리가 상대적으로 적어지게 되어 열처리를 진행하지 않은 혼성화된 나노시트 적층물 대비 촉매 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0087] 한편, 상기 전기화학적 촉매는 수소발생반응(hydrogen evolution reaction, HER)에서 촉매로 사용될 수 있으며, 이 경우 도 8에 도시된 것과 같이 상기 열처리를 수행한 전기화학적 촉매가 열처리를 수행하지 않은 전기화학적 촉매 대비 개시전압(onsetpotential)과 과전압(overpotential)이 모두 우수함을 알 수 있다.
- [0089] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0091] **실시예 1 - 전기화학적 촉매의 제조**

[0092] (1) 박리된 MoS_2 나노시트의 합성

[0093] 플라스크에 MoS_2 (회사: Sigma Aldrich) 0.5g을 넣고 진공펌프를 이용하여 진공조건을 만든다. 주사기로 1.6M n-butyllithium (회사: Acros Organics) 50ml를 넣고 72h 동안 상온에서 반응한다. 반응시킨 용액을 n-hexane (회사: Samchun)으로 과량의 n-butyllithium을 씻어내고 건조한다. 건조한 샘플을 400ml 증류수에 분산시켜서 1h 동안 초음파(회사: JAC-3010)로 박리하고 원심분리기를 이용하여 침전물을 걸러 박리된 MoS_2 나노시트를 합성하였다.

[0095] (2) 박리된 RuO_2 나노시트의 합성

[0096] Na_2CO_3 (회사: Daejung) 0.5g과 RuO_2 (회사: Alfa Aesar) 0.943g, Ru (회사: Alfa Aesar) 0.238g를 몰타르에 넣고 갈아준 뒤 pellet을 만들어 알루미늄 보틀에 넣는다. 알루미늄 보틀을 가스퍼니스에 넣어 Ar 가스를 흘려주며 1h에 100℃의 승온속도로 900℃에서 12h 반응시키고 자연적으로 상온까지 식힌다. 고상으로 합성한 시료 1g당 1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (회사: Sigma Aldrich) 100ml를 넣고 72h동안 상온에서 반응한다. 이후 증류수로 과량의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 씻어내고 50℃ 오븐에서 건조한다. 건조한 샘플 1g당 1M HCl (회사: Samchun) 100ml를 넣고 3일간 매일 갈아주며 교반한다. 이후 증류수로 중성이 될 때까지 씻어내고 건조해서 얻은 샘플 0.5g당 0.0061M TBAOH (Tetrabutylammonium hydroxide) (회사: Sigma Aldrich) 125.5ml를 넣어주고, 10일 동안 상온에서 교반한다. 합성된 용액은 원심분리기를 이용하여 침전물을 걸러 박리된 RuO_2 나노시트를 합성하였다.

[0098] (3) 혼성

[0099] 박리된 MoS_2 나노시트와 박리된 RuO_2 나노시트를 RuO_2 의 양이 7mol%가 되도록 콜로이드 상태로 혼합하고 1M TBAOH로 교반하고 있는 용액에 떨어뜨려 10분간 상온에서 교반 한 뒤 얻어진 침전물을 원심분리기를 이용하여 pH 7근처까지 증류수로 충분히 씻어 주고 24h 동결건조 한다.

[0101] **실시예 2 내지 10- 전기화학적 촉매의 제조**

[0102] 상기 실시예 1에서 하기 표 1와 같이 RuO_2 의 함량 및 열처리 수행을 달리하여 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0103] 이때 실시예 6, 7 및 9는 하기 (4) 열처리 공정을 추가적으로 수행하였다.

[0104] (4) 열처리

[0105] 상기 (3)에서 교반한 후 히팅맨틀로 70℃까지 온도를 올리고 70℃를 유지하며 1시간동안 교반하였다..

[0107] 상기 실시예 1에서 하기 표 1와 같이 RuO_2 의 함량 및 열처리 수행을 달리하여 제조한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0109] **비교예 1 - 전기화학적 촉매의 제조(Physical mixture)**

[0110] 상기 실시예 1의 (1) 및 (2)에서 제조한 각각의 나노시트를 (3)의 TBAOH 같은 유기 양이온 물질을 포함하지 않고, 혼성 및 열처리 과정을 생략하여 물리적으로 혼합하기 위하여 동결 건조하고 몰타르에 넣고 갈아서 나노시트 혼합물을 제조하였다.

표 1

	전이금속칼로겐화합물 나노시트		금속산화물 나노시트		유기 양이온 물질	열처리 수행
	종류	함량	종류	함량		
실시예 1 (TBM7),	MoS ₂	93	RuO ₂	7	TBAOH	X
실시예 2(TEM7)	MoS ₂	93	RuO ₂	7	TEAOH	X
실시예 3 (TPrMR7)	MoS ₂	93	RuO ₂	7	TPrAOH	X
실시예 4(TPeMR7)	MoS ₂	93	RuO ₂	7	TPeAOH	X
실시예 5(THMR7)	MoS ₂	93	RuO ₂	7	THAOH	X
실시예 6(TBMR7A),	MoS ₂	93	RuO ₂	7	TBAOH	O
실시예 7 (TBM9A)	MoS ₂	91	RuO ₂	9	TBAOH	O
실시예 8(TBM9)	MoS ₂	91	RuO ₂	9	TBAOH	X
실시예 9(TBM11A)	MoS ₂	89	RuO ₂	11	TBAOH	O
실시예 10(TBM11)	MoS ₂	89	RuO ₂	11	TBAOH	X
비교예 1 (Physical mixture)	MoS ₂	93	RuO ₂	7	없음	X

실험예 1- 수소발생반응 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 성능 측정.

상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1에서 제조한 전기화학적 촉매 2mg을 0.8 ml의 3차 증류수와 0.2ml의 isopropanol (회사: KANTO)용액에 풀고 5wt% Nafion (회사: Sigma-Aldrich) 용액 20 ml을 넣고 초음파 (회사: JAC-3010)를 통해 분산시킨다. 분산시킨 용액은 10 ml을 취해서 Glassy Carbon (GC) Rotating Disk Electrode (RDE) 전극(회사: ALS)에 샘플링한다. 기준전극으로는 SCE전극을 쓰고 상대전극으로 Pt wire을 쓴다. 측정은 RRDE-3A Rotating Ring Disk Electrode Apparatus (회사: ALS)을 이용하여 N₂를 30분이상 purging시킨 0.5M H₂SO₄ 전해질에서 수소발생 반응 촉매활성을 테스트한다.

실험예 2- X선 회절패턴 분석

상기 실시예에 대하여 X선 회절 패턴을 분석하였다(X-ray diffraction-회사: Rigaku MiniFlex600).

실험예 3- SEM 이미지

상기 실시예에 대하여 전자주사현미경 이미지 (Field Emission-Scanning Electron Microscopy-회사: JEOL JSM-7001F)를 확인하였다.

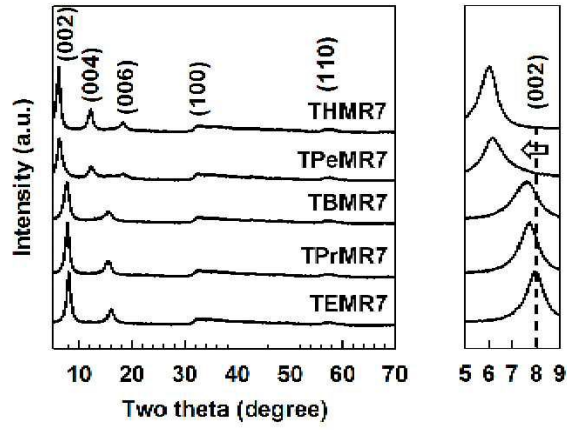
실험예 4- 라만 분석

상기 실시예에 대하여 대한 Micro-Raman 데이터 (회사: Horiba LabRam Aramis)를 측정하였다.

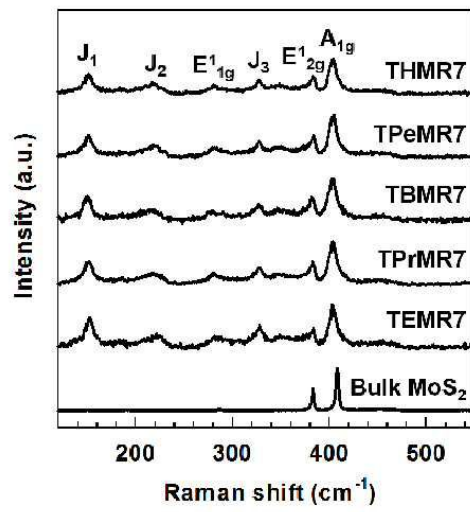
- [0126] **실험예 5- 3d XPS**
- [0127] 상기 실시예에 대하여 대한 3d XPS를 분석하였다.
- [0129] 상기 표 1 및 도 1 내지 20를 참조하면,
- [0130] 도 1 내지 7은 각각 유기 양이온 물질의 입자 크기를 달리한 실시예 1 내지 5의 X선회절 실험 결과, 라만 측정 결과, Mo의 XPS 측정 결과, Ru의 XPS 측정 결과, TEM 이미지, 질소흡탈착 실험 결과, Mo-S의 배위수 감소를 나타내는 그래프이다.
- [0131] 도 1 내지 7을 참조하면, 혼성화 이후에도 전도성이 높은 1T'-MoS₂ (J₁, J₂, J₃) 구조를 유지할 함을 알 수 있다. 또한, 이온크기가 커질수록 전도성이 높은 1T'-MoS₂ 구조의 비율 증가하고 층간거리가 변화하더라도 Ru 3p 변화는 없고 MoS₂에만 영향을 주는 것을 알 수 있다. 이때 이온크기가 증가할수록 층간거리가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 층간거리가 증가할수록 표면적이 증가하고 Mo-S 배위수(CN) 감소하여 결합의 형성 증가함으로써 반응자리를 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [0133] 다음, 도 8은 함량을 달리한 실시예 1, 8 및 10의 X선회절 실험 결과를 나타낸다. 도 8을 참조하면 금속산화물 나노시트의 함량이 증가할수록 (002)에 해당하는 피크가 우측으로 이동함을 알 수 있다. 이를 통해 함량을 증가시킨 금속산화물 나노시트가 넣어준 만큼 혼성체 내에 고르게 적층되어 있음을 알 수 있다.
- [0135] 다음, 도 9 내지 11은 각각 실시예 1, 6 내지 10의 X선회절 실험, SEM이미지, 라만 측정 결과를 나타내며 도 12 및 13은 각각 이의 ECSA 측정 결과 및 EIS 측정 결과를 나타낸다.
- [0136] 도 9 내지 11을 참조하면, 열처리 이후에도 다공성의 적층 구조 잘 유지되고 있음을 알 수 있고, 열처리 이후에도 1T'-MoS₂ 구조 (J₁, J₂, J₃) 유지되고 있으며, 결합자리 및 황의 산소결합 치환으로 인하여 구조적 질서도가 증가하여 E_{2g}¹의 높은 에너지 shift를 나타냄을 알 수 있다.
- [0137] 도 12 및 13을 참조하면, 열처리 한 물질의 전기화학적 활성 표면적이 가장 높음을 알 수 있으며 특히 7, 9, 11 mol% 모두 열처리한 후 혼성체의 전하 수송 저항을 나타내는 반원 크기가 작게 나타남을 알 수 있다.
- [0139] 다음, 도 14 및 15는 실시예 1 내지 10의 HER 측정 결과를 나타내며, 도 16 및 17은 이의 EIS 측정 결과를 나타내고, 도 18 및 19는 이의 XPS 측정 결과를 나타내며 도 20은 in-situ micro-Raman 측정 결과를 나타낸다. 이를 참조하면, 열처리 후 (Mo-O) 결합에 해당하는 피크가 새로 형성되어 높은 에너지 쪽의 intensity가 증가함을 알 수 있고, Ru 3p는 열처리 전 후 변화가 보이지 않아 열처리가 MoS₂ 나노시트만 영향을 주었음을 확인할 수 있다. 한편 유기 양이온으로 층간거리를 확장시키고, 전도성 나노시트를 혼성화시켜 전도성을 높인 혼성체와 열처리 이후 혼성체 모두 MoS₂ 나노시트에 비해 HER 반응이 일어나는 포텐셜을 줄여주는 동안 수소의 흡착이 강화되어 A_{1g} 피크가 넓어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 특히 비교예 1(Physical mixture)의 경우 본 발명의 실시예들과 달리 나노시트가 혼성화 되지 않고, 물리적으로 혼합된 상태이기 때문에 본 발명에 따른 촉매효율을 향상시키는 효과를 전혀 가질 수 없어서 도 14와 같이 실시예들 대비 촉매 효율이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있다.

도면

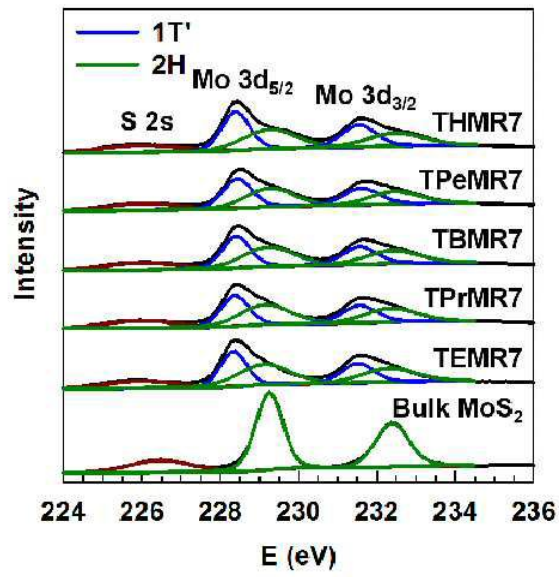
도면1



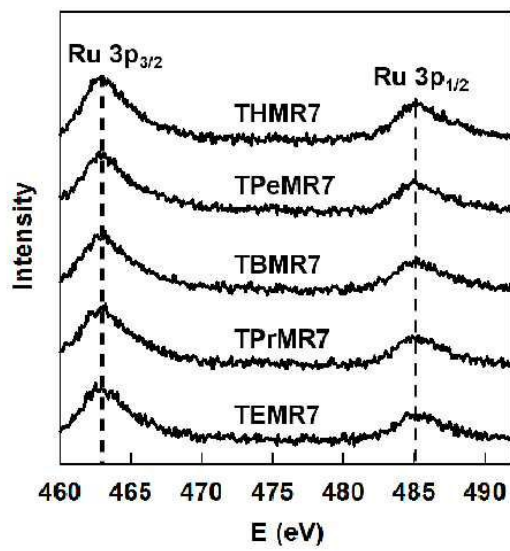
도면2



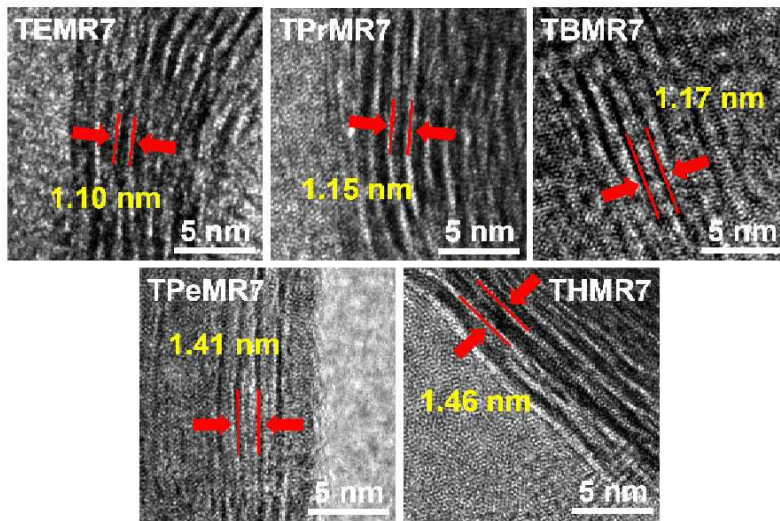
도면3



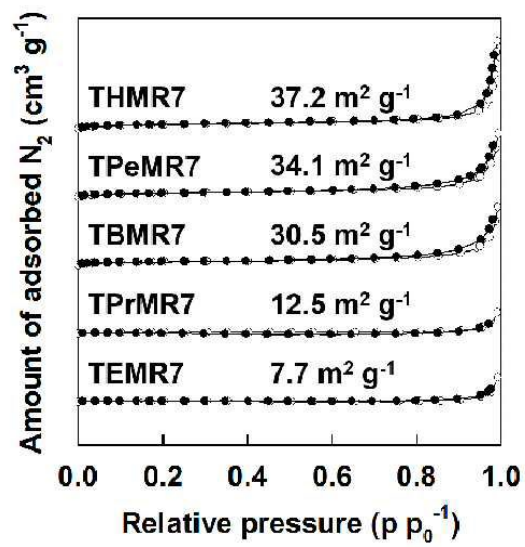
도면4



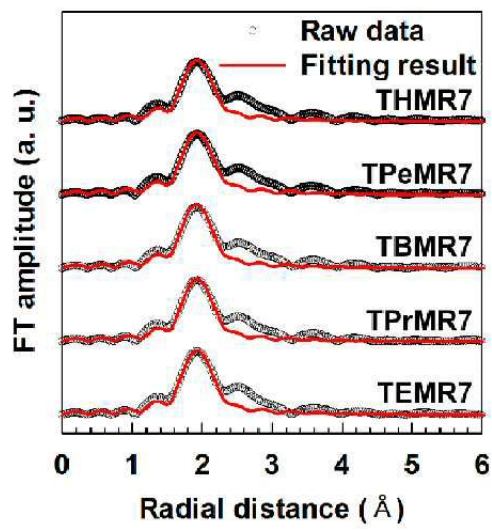
도면5



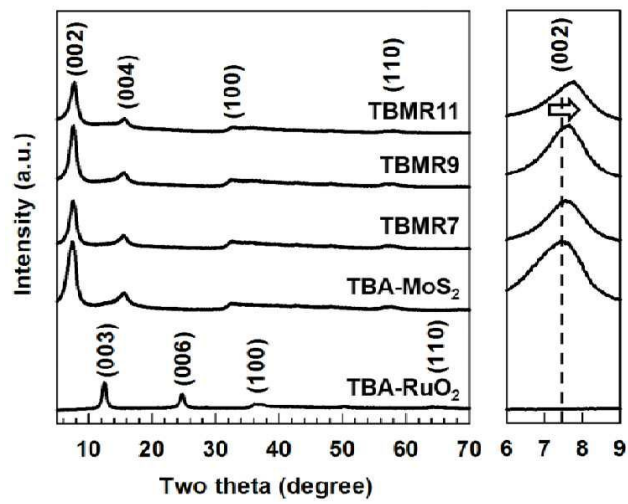
도면6



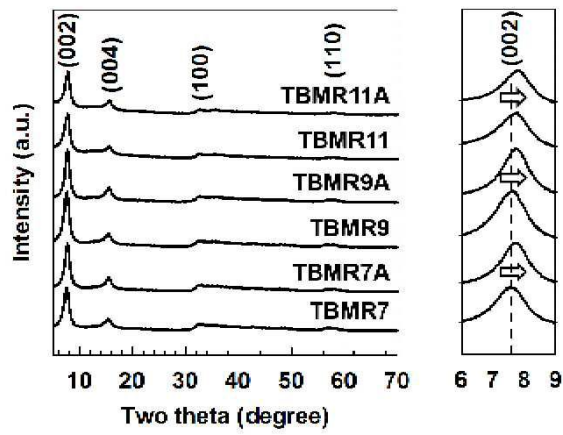
도면7



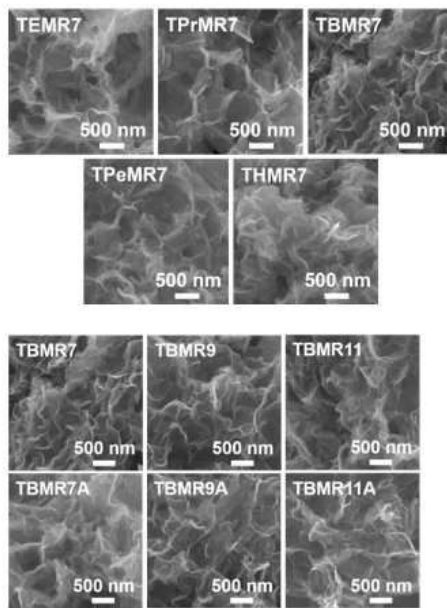
도면8



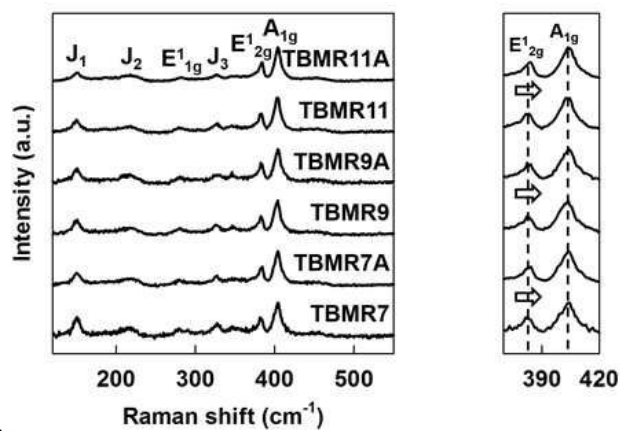
도면9



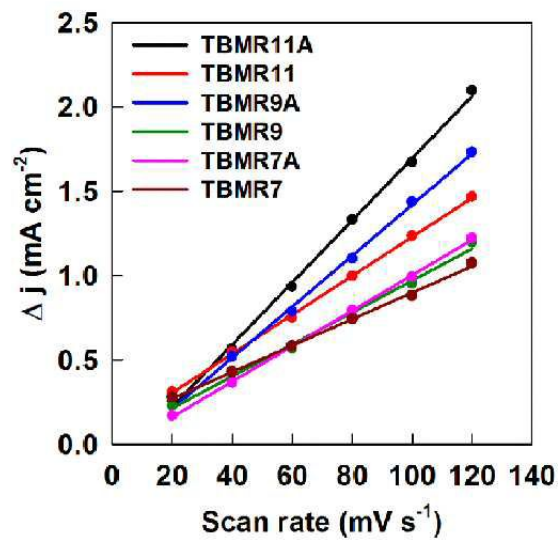
도면10



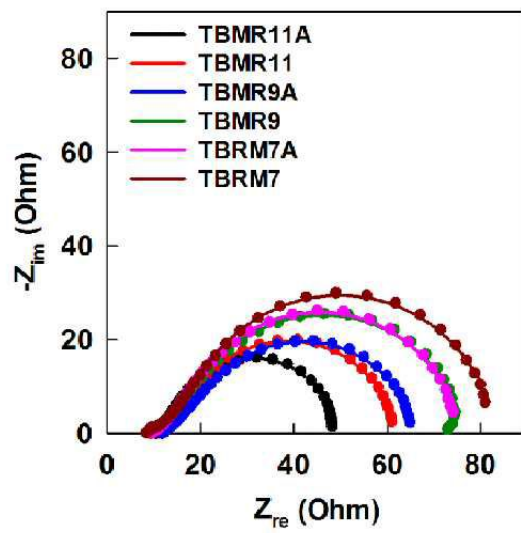
도면11



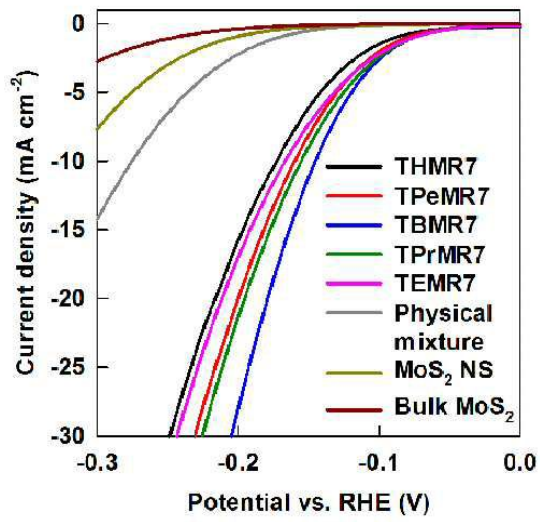
도면12



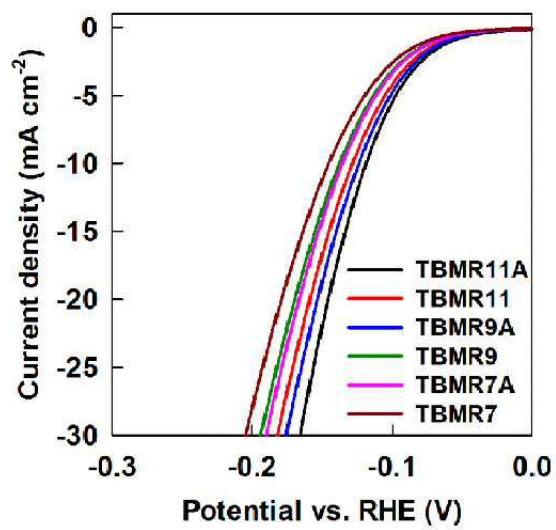
도면13



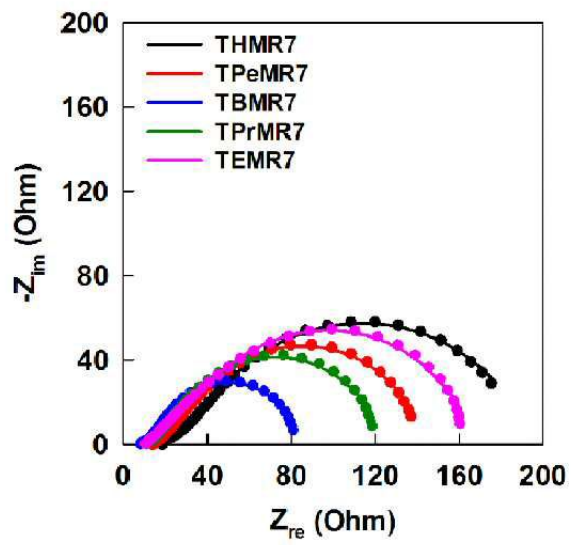
도면14



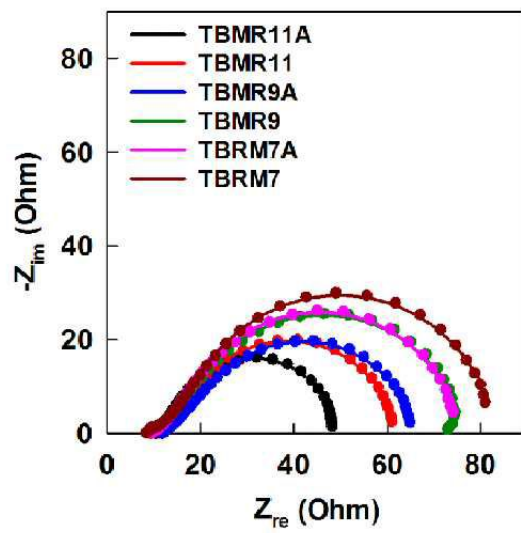
도면15



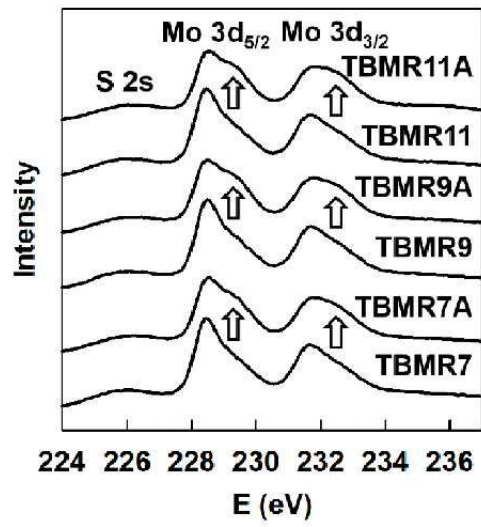
도면16



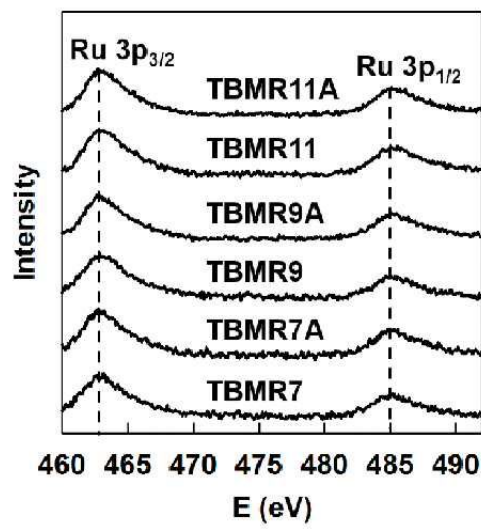
도면17



도면18



도면19



도면20

