

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0077450

(43) 공개일자 2023년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01D 53/8637 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0164725

(22) 출원일자 2021년11월25일

심사청구일자 2021년11월25일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김기환

경남 진주시 진주역로96번길 15

윤동환

경남 진주시 초장로14번길 27

공민식

경남 진주시 가좌길 52-4

(74) 대리인

김중석

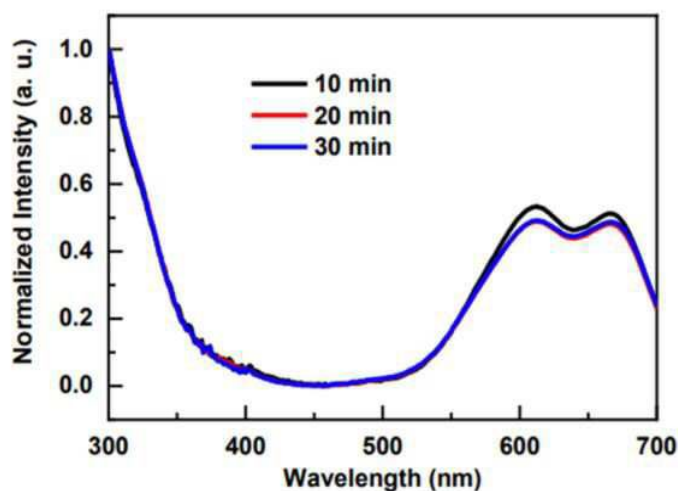
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 염료가 도핑된 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 자외선(UV) 영역에서 적용 가능한 이산화티타늄(TiO_2)에 가시광선 영역에서도 활용이 가능한 메틸렌 블루(methylene blue, MB)를 도핑하여 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 적용할 수 있는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/94 (2013.01)
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01D 2255/20707 (2013.01)
B01D 2255/802 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323328
과제번호	LINCPLUS-2020-7
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	산학연협력고도화지원(R&D)
연구과제명	사회맞춤형산학협력선도대학(LINC+)육성(0.5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332009
과제번호	2020R1A6A1A03038697
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	그린에너지융합연구소
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

TiO₂ 상에 메틸렌 블루가 도핑된 NO 제거용 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 NO 제거용 광촉매는 3 내지 10%의 NO 제거율을 갖는 것을 특징으로 하는 NO 제거용 광촉매.

청구항 3

(S1) TiO₂를 용매에 용해시키는 단계;

(S2) 용해된 TiO₂에 메틸렌 블루를 첨가하는 단계;

(S3) 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO₂를 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 NO 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올과 같은 알코올 용매; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트와 같은 에스테르 용매; 아세톤 및 부탄올과 같은 케톤 용매; 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 NO 제거용 광촉매의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (S3) 단계는 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO₂를 400 내지 600 °C에서 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계;인 것을 특징으로 하는 NO 제거용 광촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 자외선(ultraviolet rays, UV) 영역에서 적용 가능한 이산화티타늄(TiO₂)에 가시광선 영역에서도 활용이 가능한 메틸렌 블루(methylene blue, MB)를 도핑하여 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 적용할 수 있고 질소 산화물(NOx) 및 황 산화물(SOx) 제거에 적용할 수 있는 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 국제사회는 더 나은 건강 관리에 대한 요구가 증가함에 따라 깨끗한 환경 조건의 중요성이 강조되었다. 중국, 인도, 한국 등 일부 국가에서는 미세먼지(PM, 입자 오염이라고도 함)는 가장 심각한 문제 중 하나로 확인되고 있다.

[0003] 미세먼지는 공기 중의 미세한 고체 입자와 액체 방울의 혼합물로 구성되어 있으며, 폐와 신체의 기도에 체류하여 다양한 건강 문제를 유발할 수 있어 심각한 건강 문제를 일으킬 수 있다. 일부 입자는 각각 PM10 및 PM2.5로 알려진 <10 또는 2.5 μm이다. 미세먼지는 자연적 또는 인위적 출처를 가질 수 있으며, 최근에는 인위적인 것이 미세먼지의 주요 원인이 되고 있다.

- [0004] 대기 중의 미세먼지는 차량 배기가스, 산업 및 연소 배출물에서 방출되는 질소 산화물(NO_x) 및 황 산화물(SO_x)과 관련된 다양한 반응에서 생성될 수 있다. NO_x 배출은 인간과 환경 건강 모두에 특히 파괴적인 영향을 미치기 때문에, 최근에는 NO_x 를 제거하려는 노력이 상당히 증가하고 있다. 이러한 NO_x 를 제거하기 위한 방법 중 하나는 광촉매의 양전하 또는 음전하 특성을 이용하여 NO_x 를 제거하기 위해 광촉매를 사용하는 것을 포함한다.
- [0005] 광촉매는 일반적으로 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)가 있다. 태양광과 같은 외부 소스로부터 에너지를 받으면 상기 가전자대의 전하는 전도대로 여기된다. 외부 소스로부터 받은 에너지는 엑시톤(exciton)으로 알려진 한 쌍의 양전하와 음전하를 생성하는데 사용되며, 이는 최근 몇 년 동안 NO_x 를 줄이기 위해 점점 더 많이 사용되고 있다.
- [0006] 광촉매는 주로 TiO_2 , ZnO 및 Al_2O_3 와 같은 세라믹으로 만들어지며 양전하와 음전하를 쉽게 생성할 수 있다. 그러나, 상기와 같은 세라믹 광촉매는 가시광선이나 적외선 영역이 아닌 자외선 아래에서만 여기자를 형성할 수 있어 적용되는 분야가 한정될 수 밖에 없다.
- [0007] 따라서, 전술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 자외선 영역 뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 적용되어 NO_x 를 저감할 수 있는 광촉매의 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0744636호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 400 nm 이하인 자외선(ultraviolet rays, UV) 영역에서 적용 가능한 이산화티타늄(TiO_2)에 400 내지 700 nm의 가시광선 영역에서도 활용이 가능한 메틸렌 블루(methylene blue, MB)를 도핑하여 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 적용할 수 있고 질소 산화물(NO_x) 및 황 산화물(SO_x) 제거에 적용할 수 있는 염료가 도핑된 광촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0013] 본 발명은 TiO_2 상에 메틸렌 블루가 도핑된 NO 제거용 광촉매를 제공한다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 상기 NO 제거용 광촉매는 3 내지 10%의 NO 제거율을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 NO 제거용 광촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0016] (S1) TiO_2 를 용매에 용해시키는 단계;
- [0017] (S2) 용해된 TiO_2 에 메틸렌 블루를 첨가하는 단계;
- [0018] (S3) 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO_2 를 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올과 같은 알코올 용매; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트와 같은 에스테르 용매; 아세톤 및 부탄올과 같은 케톤 용매; 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계는 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO_2 를 400 내지 600 °C에서 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계;인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법은 400 nm 이하인 자외선(ultraviolet rays, UV) 영역에서 적용 가능한 이산화티타늄(TiO_2)에 400 내지 700 nm의 가시광선 영역에서도 활용이 가능한 메틸렌 블루(methylene blue, MB)를 도핑하여 자외선 및 가시광선 영역에서 모두 적용할 수 있고 질소 산화물(NO_x) 및 황 산화물(SO_x) 제거에 적용할 수 있다.

[0023] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)가 자외선 영역 및 가시광선 영역에서 흡수가 이루어지는지 확인한 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)에 염료인 메틸렌 블루가 도핑되었는지 확인한 FTIR-ATR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)에 염료인 메틸렌 블루가 도핑되었는지 확인한 라만 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)에 염료인 메틸렌 블루가 도핑되었는지 확인한 X-선 분말 회절 패턴(XRD)이다.

도 5는 도 4는 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)에 염료인 메틸렌 블루가 도핑 시 형태학적 변화 여부를 확인한 주사 전자 현미경(SEM)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0028] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

NO 제거용 광촉매 및 이의 제조방법

[0030] 본 발명은 TiO_2 상에 메틸렌 블루가 도핑된 NO 제거용 광촉매를 제공한다.

[0031] 상기 NO 제거용 광촉매는 상기 NO 제거용 광촉매는 3 내지 10%의 NO 제거율을 가질 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 NO 제거용 광촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0033] (S1) TiO_2 를 용매에 용해시키는 단계;
- [0034] (S2) 용해된 TiO_2 에 메틸렌 블루를 첨가하는 단계;
- [0035] (S3) 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO_2 를 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계.
- [0036] 상기 (S1) 단계에 사용된 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올과 같은 알코올 용매; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트와 같은 에스테르 용매; 아세톤 및 부탄올과 같은 케톤 용매; 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올과 같은 알코올 용매일 수 있다.
- [0037] 상기 (S3) 단계는 상기 메틸렌 블루가 첨가된 TiO_2 를 400 내지 600 °C에서 어닐링하여 NO 제거용 광촉매를 제조하는 단계;인 일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0040] 산화 티타늄 페이스트(Titanium oxide paste, TiO_2 , SC-HT040)는 ShareChem에서, 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate, $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98.0-101.0%)은 Sigma-Aldrich에서, 메틸렌 블루는 TCL Technology에서, 에탄올은 대정화학에서 구입했다.
- [0041] **실시예 1. 염료가 도핑된 광촉매 제조**
- [0042] TiO_2 를 에탄올(2 mg/mL)에 용해시키고, 메틸렌 블루(MB, 1.0 mL)를 상기 TiO_2 가 용해된 용액에 첨가하였다. 상기 용액을 유리기판에 2 mg/mL의 TiO_2 용액을 스프레이 건을 이용하여 스프레이 코팅하여 두께 200 nm의 피름을 제조하고, 상기 피름을 500 °C에서 어닐링하여, 본 발명에 따른 메틸렌 블루가 도핑된 TiO_2 광촉매를 제조하였다.
- [0043] **실험예 1. UV-Vis spectroscopy**
- [0044] 본 발명에 따른 광촉매가 자외선 영역 및 가시광선 영역에서 흡수가 이루어지는지 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO_2 광촉매에 대해 UV-Vis spectroscopy(MEGA-2100, SINCO, 한국)를 측정하였으며, 이를 도 1에 나타내었다.
- [0045] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)는 10분 어닐링(black), 20분 어닐링(red) 및 30분 어닐링(blue)을 수행하여도 자외선 영역과 가시광선 영역에서 함께 흡수가 이루어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0046] **실험예 2. Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR)**
- [0047] 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매에 염료가 도핑되어 있는지 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO_2 광촉매와 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO_2 에 대해 고압 단일 반사 ATR(ATR PR0470-H, Jasco, Japan)이 장착된 FT-IR 분광계(FT/IR-4200, Jasco, Japan)를 이용하여 4 cm^{-1} 의 분해능에서 $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 의 파장 범위에 걸쳐 16개의 스캔하여 측정하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.
- [0048] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)는 약 1610 cm^{-1} 에서 작은 피크를 명확하게 확인할 수 있다. 상기 피크는 메틸렌 블루 함유 유기 물질이 방향족임을 나타낸 것으로, 염료인 메틸렌 블루가 TiO_2 상이 잘 흡착되었음을 시사하는 것이라 할 수 있다.
- [0049] **실험예 3. Raman spectroscopy**
- [0050] 본 발명에 따른 TiO_2 광촉매에 염료가 도핑되어 있는지 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가

도핑된 TiO₂ 광촉매와 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂에 대해, 100-4000 cm⁻¹의 라만 이동 범위에서 현미경 (100x, 100x IR)에 대물렌즈 2개가 장착된 532 nm에서 마이크로 라만 분광광도계(NRS-3300, Jasco, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 이를 도 3에 나타내었다.

[0051] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)는 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂와 비교하여 TiO₂와 메틸렌 블루(염료) 사이의 상호작용으로 인해 약 1626 cm⁻¹의 피크가 생성된 것을 확인할 수 있다. 상기 피크는 C=O 신축 진동 또는 O-H 결합을 나타내는 것으로, C=O 또는 O-H는 TiO₂와 MB 사이의 반응에서 유래하는 것이라 할 수 있다.

[0052] 실험예 4. X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

[0053] 본 발명에 따른 TiO₂ 광촉매에 염료가 도핑되어 있는지 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO₂ 광촉매와 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂에 대해, 40 kV 및 30 mA에서 Cu-K α 방사선을 사용하여 20-80° 의 2 θ 범위 내에서 X선 회절계(X-ray diffractometer, X'Pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 측정하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[0054] 도 4를 참조하면, 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂는 대부분 아나타제(anatase) 결정 구조만을 가지고 있으나, 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)는 아나타제(anatase) 결정 구조와 루틸(rutile) 결정 구조가 함께 존재하는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 본 발명에 따른 TiO₂ 광촉매 상에 메틸렌 블루가 도핑되어 있기 때문이라 할 수 있다.

[0055] 실험예 5. Scanning electron microscopy (SEM)

[0056] 본 발명에 따른 TiO₂ 광촉매에 염료가 도핑되었을 때 형태학적 변화를 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO₂ 광촉매와 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂를 각각 전도성 SEM 스테이지에 장착하고, 충전 효과를 방지하기 위해 얇은 백금 층으로 스퍼터 코팅하고, 3 kV의 가속 전압에서 매핑하여 전계방출 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope, Merlin Compact, Carl Zeiss, United Kingdom)을 이용하여 측정하였으며, 이를 도 5에 나타내었다.

[0057] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 광촉매(실시예 1)는 염료가 도핑되지 않은 단일 TiO₂는 다공성을 갖는 구조임을 확인할 수 있다. 즉, 염료가 도핑되어도 TiO₂의 형태는 변하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0058] 실험예 6. NO 제거 효율

[0059] 본 발명에 따른 TiO₂ 광촉매에 염료의 NO 제거 활성을 확인하기 위해, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO₂ 광촉매를 ISO 22197-1 규격대로 NO 제거를 측정하였다. 보다 구체적으로, 상기 실시예 1에서 제조된 메틸렌 블루가 도핑된 TiO₂ 광촉매를 2시간 동안 6000 LUX의 가시광선과 10 W/m²의 자외선 (352 nm lamp, Sankyo Denki, Hiratsuka, Japan)을 방출하는 LED 및 형광등에서 3.0 L/min의 유속으로 1 ppm의 NO 가스에 노출시키고, 암실에서 30분 동안 NO를 흘려보낸 뒤, UV, LED 및 형광등을 5시간 동안 조사하였다. 그리고, NOx 분석기(Serinus 40 NOx, Ecotech, ACOEM Group, Australia)와 광도계(HD9021, Delta OHM, Italy)를 사용하여 NO 농도를 측정하고, 최종적인 NO 제거율(%)을 하기 [수학식 1]을 통해 계산하였다.

[0060] [수학식 1]

$$NO\text{제거 비율}(\%) = \frac{C_{\text{초기농도}} - C_{\text{최종농도}}}{C_{\text{초기농도}}}$$

[0061]

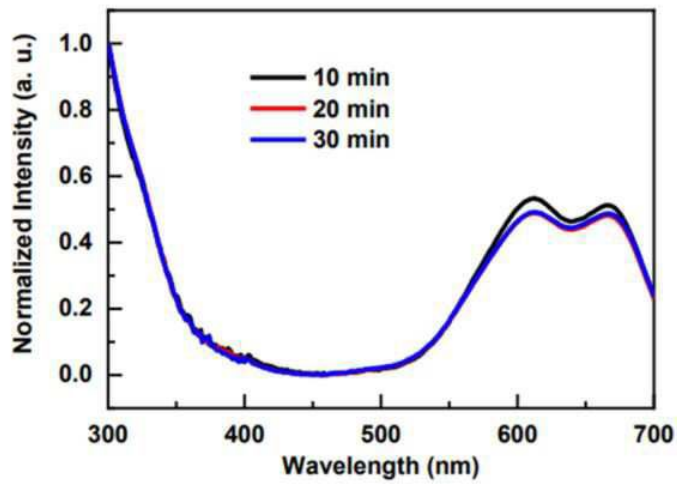
[0062] 본 발명에 따른 NO 제거용 광촉매(실시예 1)는 금속 산화물(TiO₂)의 UV 영역 파장과 메틸렌 블루의 가시광선 영역의 파장을 합해서 4.87%의 높은 NO 제거율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기

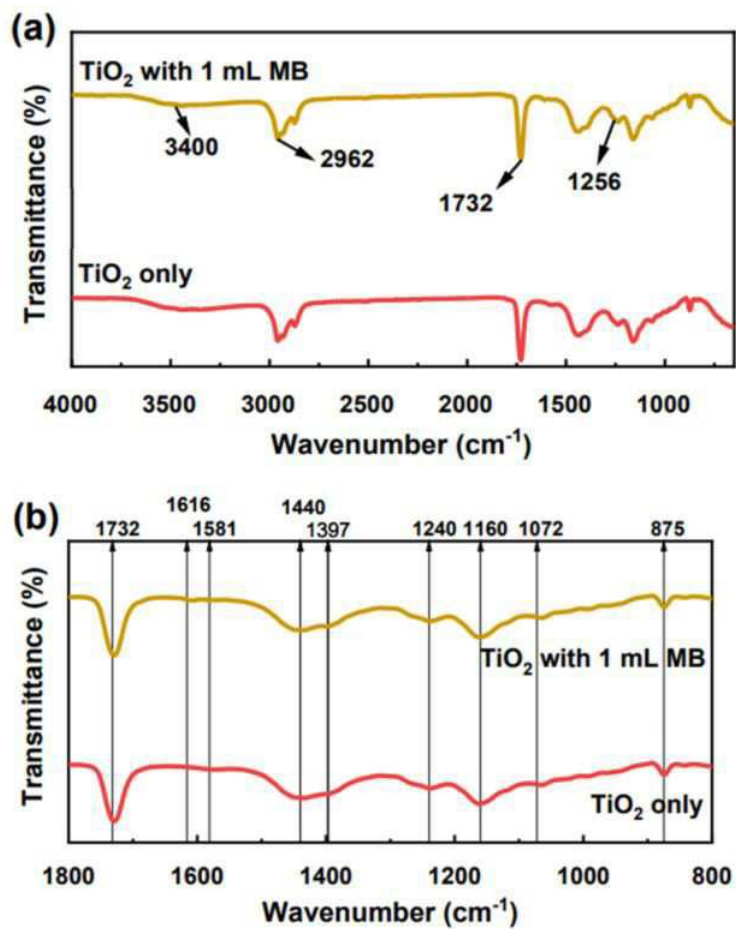
술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

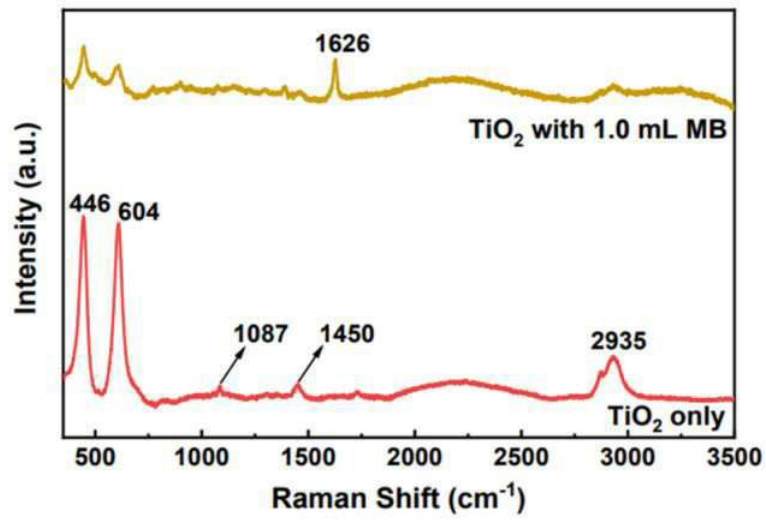
도면1



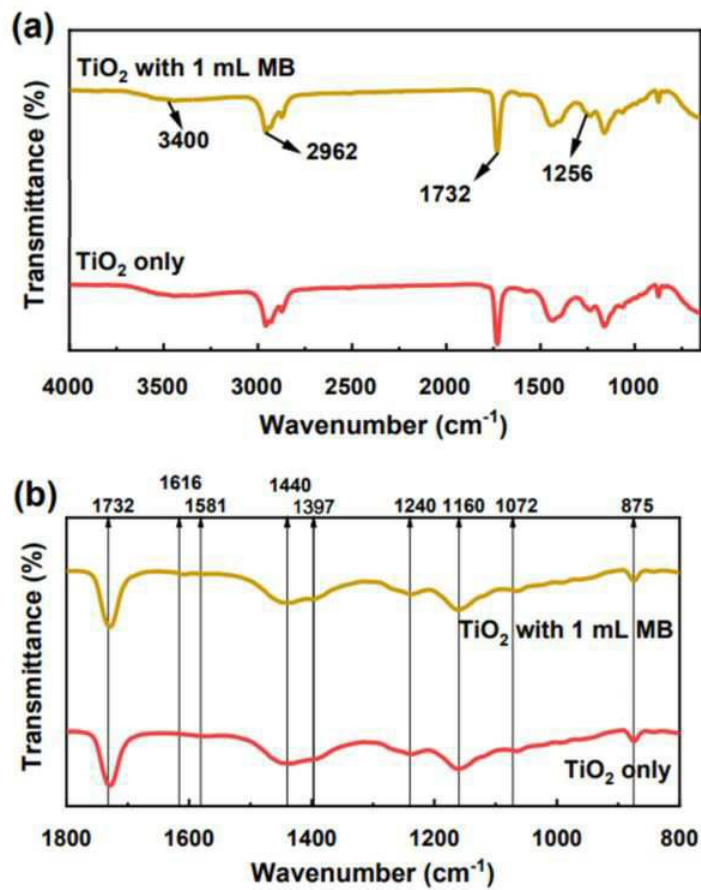
도면2



도면3



도면4



도면5

