



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0079401
(43) 공개일자 2012년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) *C01G 23/04* (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0000662

(22) 출원일자 2011년01월04일

심사청구일자 2011년01월04일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

재단법인대구경북과학기술원

대구광역시 달성군 현풍면 상리 50-1

(72) 발명자

황성주

서울특별시 마포구 토정로 167, 해모로아파트 108동 1301호 (창전동)

김인영

서울특별시 관악구 청룡길 78, 101동 501호 (봉천동, 서울대입구 아이원아파트)

이장미

전라남도 영광군 홍농읍 샘목로6길 13, 월평

(74) 대리인

특허법인다인

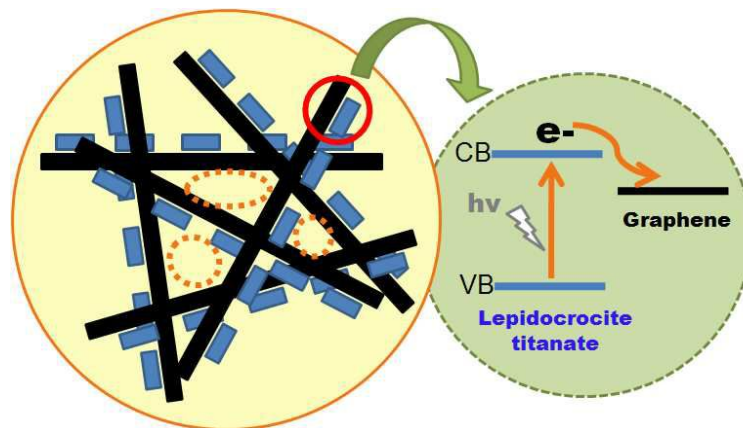
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 다공성 그래핀-층상 티타늄산화물 나노혼성체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖는 그래핀의 표면에 레피도크로사이트 결정형의 층상 티타늄 산화물이 형성되어 혼성화된 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체는 기존의 층상 티타늄 산화물에 비해 훨씬 확장된 비표면적을 갖는 층상 티타늄 산화물 기반 다공성 화합물을 티타늄 산화물 줄입자와 그래핀 나노시트간의 혼성화를 통해 합성하여 비표면적의 증대와 그래핀의 우수한 전기전도성에 의한 효과로 우수한 흡착능과 광촉매 및 전극활성을 갖는 신소재로서 기능할 수 있다.

대표도 - 도8



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10-BD-01

부처명 교육과학기술부

연구사업명 대구경북과학기술원 연구운영비지원

연구과제명 신재생에너지 지능형로봇 융합기술 개발

주관기관 대구경북과학기술원

연구기간 2010.01.01 ~ 2010.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖는 그래핀의 표면상에 레피도크로사이트 결정형의 층상 티타늄 산화물이 형성되어 혼성화된 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 층상 티타늄산화물은 평면의 양축방향의 길이가 각각 10 내지 100nm 범위의 크기를 갖고 상기 그래핀은 평면의 양축방향의 길이가 각각 50 내지 1,000nm 범위의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기공은 0.5 내지 10 nm 범위의 크기인 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체.

청구항 4

박리화된 그래핀 콜로이드 용액과 TiO_2 나노줄을 혼합한 후 교반하며 그래핀의 표면상에 층상 티타늄산화물을 형성하고 그래핀이 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖도록 상호 응집시키는 단계를 포함하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 층상 티타늄산화물은 평면의 양축방향의 길이가 각각 10 내지 100nm 범위의 크기를 갖고 상기 그래핀은 평면의 양축방향의 길이가 각각 50 내지 1,000nm 범위의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 층상 티타늄산화물의 형성 및 그래핀의 응집반응은 상온 내지 100 °C 범위의 온도에서 환류시키며 1 내지 10일 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖는 그래핀의 표면상에 레피도크로사이트 결정형의 층상 티타늄 산화물이 형성되어 혼성화된 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

그래핀(graphene)이라는 용어는 6 개의 탄소 원자로 sp^2 -혼성화된 고리의 단위자 두께의 평면 시트를 의미한다. 완전한 그래핀은 육각형 셀로만 이루어진다. 실린더형 그래핀층은 탄소 나노튜브로 지칭된다. 또한 그래핀이라는 용어는 그래파이트 중의 단일층의 특징을 논의할 경우에도 사용될 수 있다. 이러한 특징은 예를 들어 반응성 또는 일어나는 반응 각각, 또는 구조적 관계이다.

- [0003] 최근 그래핀(graphene)에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그래핀은 좋은 전기전도도를 가지고 있기 때문에 금속산화물과 함께 사용되어 이들의 광촉매나 전극 성능을 향상시켜줄 수 있다. 그래핀층은 적절한 마모(abrasion), 기계적 박리(mechanical exfoliation) 또는 화학 기상 침착에 의하여 생성될 수 있다. 이러한 방법 중 하나는 이른바 스카치테이프법이다. 이 방법에서, 단일층들이 그래파이트 결정으로부터 벗겨져 샘플 홀더(sample holder)로 옮겨진다. 최근에는 화학 기상 침착법이 개시되는데, 여기서 그래핀층 생성이 가능하기에 앞서, SiO₂/Si 기판이 얇은 Ni 층으로 피복되어야 하고, 이러한 코팅된 기판은 특수한 가스 처리를 거쳐야 한다. 다른 기판을 코팅하기 위하여 사용할 수 있는 그래핀층 제조에 있어서, Ni 또는 SiO₂ 층이 용해되어야 한다. 이러한 그래핀 필름은 매우 우수한 전기적, 광학적, 기계적 특성(예를 들어 굽힘)을 가졌다. 또 다른 방법은 실리콘 카바이드를 고온(1100 °C)으로 가열하여 그래핀으로 환원하는 것이다. 이 공정은 사용된 SiC 기판의 크기에 의존하는 넓은 층을 형성하고, 값비싼 출발 물질로 인하여 상당히 비용이 많이 들며, 또한 고온이 필요하므로 사용이 제한된다. 그래핀은 대부분의 고체와 상당히 다르고, 그래핀은 반금속 또는 "제로-갭(zero-gap)" 반도체로서 거동하고, 실온에서 현저하게 큰 전자 이동도를 가진다.
- [0004] 또한, 그래파이트, 그래핀 또는 탄소 나노튜브와 같은 탄소질 재료의 수성 분산물이 문헌에 기재되어 있다. 1 μm 내지 50 μm 또는 1 μm 내지 100 μm 각각의 바람직한 입자 크기를 가지고, 다양한 분산제에 의하여 안정화되는 수성 그래파이트 분산물을 그래파이트로부터 제조하는 것이 기재되어 있다 (예를 들어 US 5,476,580 및 WO2007/031055 참조). 이들 문헌에 따르면 최대 20 중량% 또는 최대 70 중량% 각각의 그래파이트가 물에 분산될 수 있다.
- [0005] 한편, 광촉매에 대표적으로 사용되는 티타늄 산화물은 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 레피도크로사이트(lepidocrocite)와 같은 다양한 결정구조를 가지고 있다. 특히 이 중에서 층상구조 레피도크로사이트 티타늄 산화물은 판상 결정형태를 가지기 때문에 이를 박리화시켜 얻은 나노시트는 여러가지 다공성 화합물을 만들기 위한 빌딩블록으로 사용할 수 있다.
- [0006] 지금까지 아나타제 구조를 갖는 티타늄 산화물 나노입자와 그래핀간의 혼성화는 시도된 바 있으나 층상구조인 레피도크로사이트 티타늄 산화물과 그래핀 나노혼성체에 대한 연구는 아직까지 보고된 바 없다. 이 경우 두 가지 물질이 모두 층상 결정형태를 지닌다는 점을 고려하면 이들 간의 결합을 통해 다공구조 형성이 보다 용이할 것으로 기대한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 티타늄 산화물의 결정성과 열적 안정성을 향상시키고, 유기물 광분해 전자 전달 메커니즘에 있어서도 그래핀의 높은 전자전도도로 인해 레피도크로사이트 티타늄 산화물의 유기물 광분해 촉매 활성을 향상시키는 것을 기대할 수 있도록 층상구조인 레피도크로사이트 티타늄 산화물과 그래핀을 혼성화시킨 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖는 그래핀의 표면에 레피도크로사이트 결정형의 층상 티타늄 산화물이 형성되어 혼성화된 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체를 제공한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 층상 티타늄산화물이 평면의 양축방향의 길이가 각각 10 내지 100nm 범위의 크기를 갖고 상기 그래핀은 평면의 양축방향의 길이가 각각 50 내지 1,000nm 범위의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 기공이 0.5 내지 10 nm 범위의 크기인 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체를 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 박리화된 그래핀 콜로이드 용액과 TiO₂ 나노졸을 혼합한 후 교반하며 그래핀의 표면에 층상 티타늄산화물을 형성하고 그래핀이 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖도록 상호 응집시키는 단계를 포함하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 층상 티타늄산화물은 평면의 양축방향의 길이가 각각 10 내지 100nm 범위의 크기를 갖

고 상기 그래핀은 평면의 양축방향의 길이가 각각 50 내지 1,000nm 범위의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법을 제공한다.

- [0013] 또한, 본 발명은 상기 층상 티타늄산화물의 형성 및 그래핀의 응집반응은 상온 내지 100 °C 범위의 온도에서 환류시키며 1 내지 10일 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 다공성 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체는 레피도크로사이트 티타늄 산화물에 그래핀을 도입함으로써 티타늄 산화물의 결정성과 열적 안정성을 향상시키는 효과를 보았고, 유기물 광분해 전자 전달 메커니즘에 있어서도 그래핀의 높은 전자전도도로 인해 레피도크로사이트 티타늄 산화물의 유기물 광분해 촉매 활성을 향상시킨 결과를 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결정구조 나타낸 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 그래프이다.
- 도 2는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 주사 전자현미경(FE-SEM) 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 티타늄 K-edge X-선 흡수 스펙트럼 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 결합특성을 나타내는 푸리에 트랜스-적외선 분광기(FT-IR spectroscopy)에 의한 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 Raman 분광 분석 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 질소 흡탈착 등온곡선이다.
- 도 7은 본 발명에 관한 실시예 1에 따라 제조된 생성물의 메틸 오렌지 유기물 광분해 활성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 다공성 그래핀-티탄산화물 나노혼성체는 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖는 그래핀의 표면에 레피도크로사이트 결정형의 층상 티타늄 산화물이 형성되어 혼성화된 것이다. 본 발명의 다공성 그래핀-티타늄산화물 나노혼성체는 박리화된 그래핀 콜로이드 용액과 TiO_2 나노줄을 혼합한 후 교반하며 그래핀의 표면에 층상 티타늄산화물을 형성하고 그래핀이 내부에 기공을 갖는 카드집 형태의 3차원 구조를 갖도록 상호 응집시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0017] 상기 박리화된 그래핀 콜로이드 용액 및 TiO_2 나노줄의 합성방법과 그 크기 등은 공지 기술이다. 그래핀 콜로이드는 표면에 남아있는 일부 아세테이트기로 인해 수용액에 분산되며, 크기는 평면의 양축방향의 길이가 50 내지 1,000 nm 범위의 크기를 갖게 된다(참고문헌; Nature nanotechnology 2008, 3, 101-105). 한편, TiO_2 나노줄은 가수분해를 동반하는 전형적인 졸-겔 반응을 통하여 합성되며, 입자 크기가 1 내지 12 nm 범위의 크기를 갖게 된다(참고문헌; Chem. Mater. 1998, 10, 3217-3223). 상기 박리화된 그래핀 콜로이드 용액 및 TiO_2 나노줄의 합성방법과 상기 문헌이나 다른 공지의 방법에 의해 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 모두 잘 알 것이므로 본 명세서에서 더 이상의 설명은 하지 않기로 한다.
- [0018] 본 발명의 실시예에서 상기 층상 티타늄산화물은 평면의 양축방향의 길이가 각각 10 내지 100nm 범위의 크기를 갖고 상기 그래핀은 평면의 양축방향의 길이가 각각 50 내지 1,000nm 범위의 크기를 갖게 된다.
- [0019] 상기 층상 티타늄산화물의 형성 및 그래핀의 응집반응은 상온 내지 100 °C 범위의 온도에서 환류시키며 1 내지 10일 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이렇게 반응을 시키게 되면 표면에 층상 티타늄산화물이 형성된 그래핀이 3차원 구조로 상호 응집하게 되며, 내부에 0.5 내지 10 nm 범위의 크기를 갖는 기공이 형성되게 된다.
- [0020] 이하에서 본 발명의 실시예를 통해 본 발명에 대해 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0021] 실시예 1. 박리화된 그래핀 나노시트 콜로이드용액의 제조

[0022] 박리화된 그래핀 나노시트 콜로이드용액의 준비방법은 다음과 같다. 흑연 분말(graphite powder) 2 g에 0 °C 진한 H₂SO₄ 수용액(46 ml)을 넣고, KMnO₄ 분말(6 g)을 천천히 넣는다. 혼합물을 35 °C에서 2시간 교반 후, 과량의 증류수 92 ml를 더해준다. 이 후 증류수 280 ml를 더 넣고, 30% H₂O₂ 수용액 5 ml를 넣어준다. 혼합물을 원심분리하고, 금속 이온들을 제거하기 위해 1:10 HCl 수용액 (v/v%) 500 ml를 가지고 세척한다. 50 °C 오븐에서 건조시키면 산화그래파이트(graphite oxide)가 얻어진다. 산화그래파이트를 0.05wt% 농도로 30분 동안 sonication을 실시하여 물에 분산시킨다. 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리하여 박리화가 되지 않은 산화그래파이트를 제거한다. 산화그래파이트 콜로이드 50 ml를 50 ml 증류수, 50 µl hydrazine solution (35wt.% in water), 350 µl ammonia solution (28wt.% in water)에 넣는다. 몇 분 동안 격렬하게 교반시켜 주고, 95 °C 수조에 1시간 동안 놓아두어 박리화된 그래핀 콜로이드 용액을 수득하였다.

[0023] 한편, 티타늄 산화물은 다음과 같이 제조하였다. 우선, 194.3 ml n-butanol에 3.08 ml acetylacetone을 넣는다. 거기에 titanium n-butoxide (1.701 ml)를 천천히 더한다. 이 혼합물을 15분 동안 교반한다. 발열반응이 일어나면서 노란색 용액으로 된다. 혼합물의 가수분해는 질산 수용액 (물 0.9 ml + 질산 0.0643 ml)을 한 방울씩 더해줌으로써 진행된다. 이 용액을 60 °C에서 24시간 동안 가열하여 TiO₂ 나노졸을 합성하였다.

[0024] 각각 위에서 합성한 그래핀 콜로이드 용액 150 ml에 TiO₂ 나노졸 120 ml를 떨어뜨려 60 °C에서 3일 동안 환류시키며 교반하여 그래핀과 티타늄산화물을 반응시켰다. 얻어진 파우더는 에탄올과 증류수로 세척 후, 50 °C 대기 오븐에서 건조하였다.

[0025] X-선 회절 분석기로 분석한 합성된 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체의 회절패턴을 도 1에 나타내었다. 합성된 나노혼성체(c)는 레피도크로사이트 티타늄 산화물의 결정구조를 보인다. 순수한 레피도크로사이트 티타늄 산화물(a)의 회절패턴과 비교해보았을 때, 나노혼성체의 티타늄 산화물의 결정성이 더 좋을 수 있다. 이는 TiO₂ 나노졸로부터 층상 티타늄 산화물이 형성될 때 그래핀이 층상결정 형성에 지지체 역할을 한 것이라고 해석할 수 있다. 또한 이 시료들의 열적 안정성을 평가하기 위해 500 °C까지 열처리를 해보았을 때 순수한 레피도크로사이트 티타늄 산화물은 400 °C에서 레피도크로사이트 구조에서 아나타제 구조인 TiO₂로 상전이가 일어나는데 반해(b) 나노혼성체는 500 °C에서 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다(e). 이는 그래핀이 티타늄 산화물을 레피도크로사이트 구조를 유지하기 위한 지지체 역할을 한 것이라고 다시 한 번 확인시켜준다.

[0026] 그래핀-층상 티타늄 산화물의 결정형태를 관찰하기 위하여 FE-SEM을 사용하였다. 도 2에서 보는 것처럼 20?50 nm 크기를 갖는 티타늄 산화물 층들(왼쪽)이 나노혼성체에서는 100 nm?1 µm 크기를 갖는 그래핀 표면에 붙어있음을 볼 수 있다(오른쪽).

[0027] 나노혼성체에서 티타늄 산화물의 결정구조는 X-선 흡수분광 분석을 통해서도 재확인되었다. 도 3에서 보는 것처럼 나노혼성체(d)와 그의 열처리 유도체들(e,h)의 Ti K-edge 흡수 스펙트럼은 레피도크로사이트 티타늄 산화물(c)의 특징을 갖는다. 이는 X-선 회절분석 결과와 일치한다.

[0028] 나노혼성체에 있는 그래핀의 존재를 확인하기 위하여 FT-IR(도 4)과 Raman분광분석(도 5)을 실시하였다. FT-IR 결과 나노혼성체(c)에서는 1600 cm⁻¹에서 aromatic C=C vibration만 관찰되고 C-O, C=O vibration이 거의 나타나지 않는 것으로 보아 이는 나노혼성체 안에서 그래핀이 환원된 상태로 존재함을 의미한다. 또한 Raman 스펙트럼에서 1369와 1596 cm⁻¹에서 보이는 피크는 그래핀의 A_{1g} symmetry의 k-point phonon의 breathing mode와 E_{2g} phonon의 first-order scattering와 일치한다. 1000 cm⁻¹ 아래에서 보이는 피크들은 레피도크로사이트 티타늄 산화물 구조의 진동을 나타내는 피크와 일치한다. 이로써 FT-IR과 Raman 분석을 통해 산화그래파이트가 환원된 그래핀과 레피도크로사이트 티타늄 산화물이 나노혼성체 안에 공존해 있다고 해석할 수 있다.

[0029] 그래핀-레피도크로사이트 티타늄 산화물 나노혼성체의 비표면적과 기공분포도를 알기 위해서 질소 흡탈착 등온측정을 실시하였다. 도 6에서 보는 것과 같이 동결건조한 그래핀(a)은 비표면적이 30 m²/g밖에 되지 않는 것에 비해 나노크기의 순수한 레피도크로사이트 티타늄 산화물(b)과 그래핀-레피도크로사이트 티타늄

나노혼성체(c)는 비표면적이 각각 $370 \text{ m}^2/\text{g}$, $366 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이 중에서 특기할 만한 것은 나노혼성체가 나노크기의 순수한 레피도크로사이트 티타늄 산화물의 마이크로기공을 갖는 성질과 동결건조한 그래핀의 메조기공을 갖는 성질을 모두 나타낸다는 것이다. 나노혼성체는 질소 흡탈착 등온곡선에서 H3 타입의 이력현상 보여준다.

[0030]

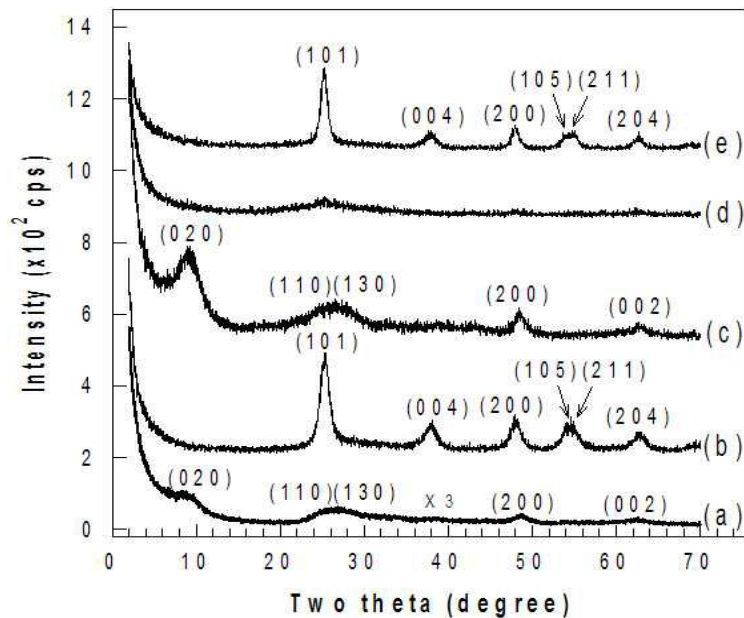
본 연구에서는 얻어진 나노혼성체 물질의 광촉매 활성을 검증하기 위하여 자외선 하에서 메틸 오렌지의 분해 실험을 수행하였다. 도 7에서 보는 것과 같이 대조군인 고상합성한 레피도크로사이트 티타늄 산화물(a), 나노크기의 레피도크로사이트 티타늄 산화물(b)에 비해 그래핀-층상 티타늄 산화물 나노혼성체(c)는 우수한 분해능을 보였다. 이는 대조군인 나노크기의 레피도크로사이트 티타늄 산화물과 나노혼성체의 비표면적이 비슷함에도 불구하고, 나노혼성체의 경우 자외선에 의해 여기된 레피도크로사이트 티타늄 산화물의 전자가 a나 c축 방향으로 흐르지 못하고 b축으로만 이동하는 것을 그래핀이 a, c 축 방향으로 흐를 수 있는 기반을 제공해줌으로써 전자-정공의 재결합반응을 감소시킴으로써 유기물 광분해 활성 효율이 높아진 것이라고 해석할 수 있다.

[0031]

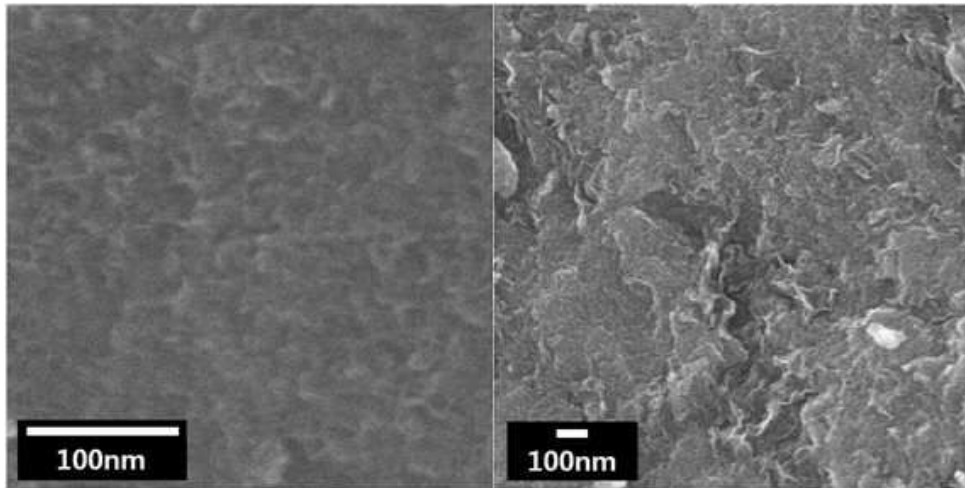
앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

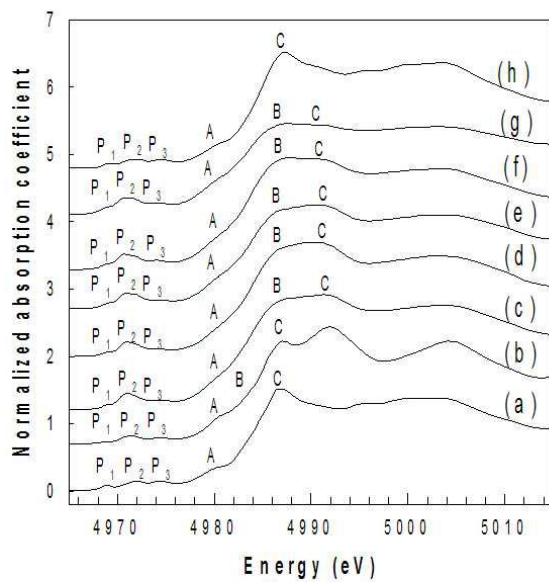
도면1



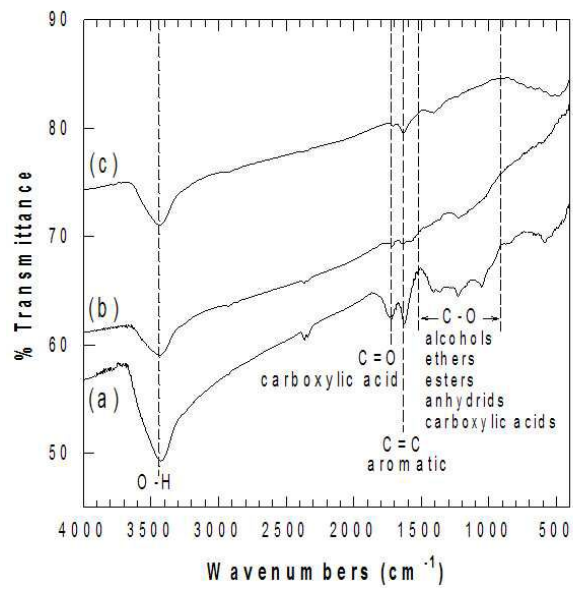
도면2



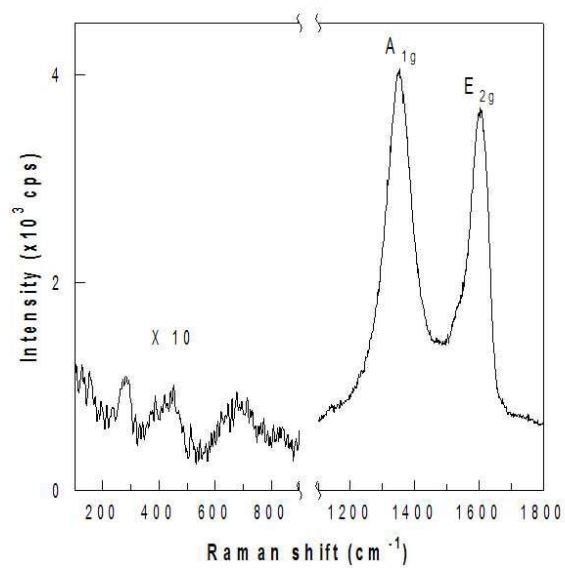
도면3



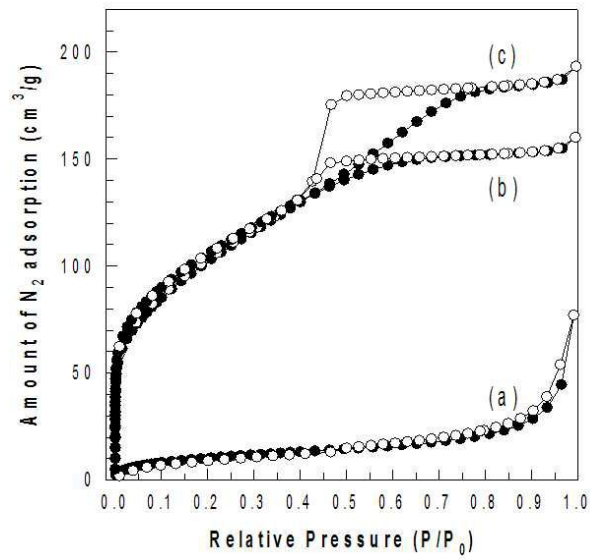
도면4



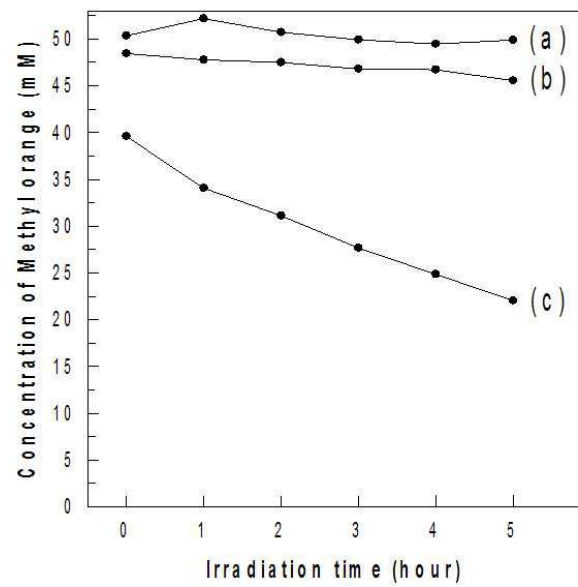
도면5



도면6



도면7



도면8

