



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월15일
(11) 등록번호 10-1867545
(24) 등록일자 2018년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7009712
(22) 출원일자(국제) 2011년09월16일
심사청구일자 2016년09월01일
(85) 번역문제출일자 2013년04월16일
(65) 공개번호 10-2014-0014069
(43) 공개일자 2014년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/NL2011/050628
(87) 국제공개번호 WO 2012/036555
국제공개일자 2012년03월22일
(30) 우선권주장
2005365 2010년09월17일 네덜란드(NL)
(56) 선행기술조사문헌
US20030042834 A1*
KR1020030008763 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
카본엑스 비.브이.
네덜란드, 암스테르담, 에이취에이 1096, 암스텔
플레인 1
(72) 발명자
코울지 크리쉬나 나라얀 쿠마르
네덜란드 엔엘-2600 에이에이 델프트 포스트버스
5 발리리제이션 센터 테크니셰 유니버슈트 델프
트 씨/에이
쿠퍼 제라르두스 조셉 마리아
네덜란드 엔엘-2600 에이에이 델프트 포스트버스
5 발리리제이션 센터 테크니셰 유니버슈트 델프
트 씨/에이
반 라르텐 루터 알렉산드르 다비드
네덜란드 엔엘-2600 에이에이 델프트 포스트버스
5 발리리제이션 센터 테크니셰 유니버슈트 델프
트 씨/에이
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 화학기상증착법에 의해 생성된 탄소 나노구조물 및 네트워크

(57) 요약

본 발명은 (i) 평균 입자 크기가 1 내지 100 nm인 금속 나노입자를 함유하는 이중연속성 마이크로에멀전을 제공
하는 단계; (ii) 상기 이중연속성 마이크로에멀전을 기관에 접촉시키는 단계; 및 (iii) 상기 금속 나노입자 및 기
체상의 탄소 공급원을 화학기상증착으로 도입하여, 탄소 나노구조물 및/또는 탄소 나노구조물의 네트워크를 형성
하는 단계를 포함하는 결정성 탄소 나노구조물 및/또는 결정성 탄소 나노구조물의 네트워크를 제조하는 방법에
관한 것이다. 그것과 함께, 결정성 탄소 나노구조물 네트워크, 바람직하게 탄소 나노튜브 네트워크를 얻는 것이
가능하다.

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 평균 입자 크기가 1 내지 100 nm이고, 평균 입자 크기로부터 입자 크기 편차가 10% 미만인 금속 나노입자를 함유하는 이중연속성 마이크로에멀전을 제공하는 단계;

(ii) 상기 이중연속성 마이크로에멀전을 기관에 접촉시키는 단계; 및

(iii) 상기 금속 나노입자와 기체상의 탄소 공급원을 화학기상증착시켜, 탄소 나노구조물 및/또는 탄소 나노구조물의 네트워크를 형성하는 단계

를 포함하는, 결정성 탄소 나노구조물의 네트워크를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이중연속성 마이크로에멀전은 금속 나노입자를 수성상에 기초하여 15 mM 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

Y-접합 및 H-접합을 포함한 접합을 통해 화학적으로 상호 연결된 결정성 탄소 나노구조물의 네트워크로서, 상기 네트워크는 제1항에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있는 것인 네트워크.

청구항 4

제3항에 있어서, 평균 크기가 1 내지 100 nm인 금속 나노입자가 상기 네트워크에 매립되어 있는 것인 네트워크.

청구항 5

제3항에 있어서, 탄소 나노튜브 네트워크인 것인 네트워크.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 내부에 매립되어 있고, 탄소 나노구조물에 물리적으로 부착되어 있으며, 파장영역 1000 내지 2000 cm^{-1} 의 부분적으로 오버래핑되되 별개인 두 개의 신호 및 신호 반값 폭 (width at half-height)이 적어도 300 cm^{-1} 인, 파장영역 1800 내지 3500 cm^{-1} 의 선택적인 세 번째 신호로 구성된 라만 스펙트럼을 갖는 것을 특징으로 하는 네트워크.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 신호는 신호 대 노이즈 비가 적어도 10인 것에 의해 동정되는 것인 네트워크.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 기재된 결정성 탄소 나노구조물의 네트워크 및 추가로 폴리머를 포함하는 복합재 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 네트워크는 복합재 조성물에 전체 폴리머 중량에 기초하여 0.1-10 wt%의 양으로 첨가되는 것인 복합재 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 탄소 나노튜브 (CNTs), 풀러린 (fullerenes), 그래핀 (graphenes) 등의 탄소의 나노구조물에 관한 것

이다. 더 구체적으로, 본 발명은 탄소 나노구조물의 네트워크에 관한 것으로, 특히 CNT 네트워크, 이들의 생산, 및 조성물질에서 이러한 네트워크의 용도에 관한 것이다. 또한 본 발명은 나노구조물 네트워크의 생산 용도로 적합한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 탄소 나노튜브는 한 층 이상의 그래핀에 의해 형성된 관 모양의 구조이다. 1990년대 초에 탄소 나노튜브를 만들기 위한 합성공정의 발견 이후로, CNTs의 뛰어난 전기적, 열적 및 기계적 물성과 넓은 비표면적 (比表面積, specific surface) 때문에 CNTs에 많은 관심이 집중되었다. 이에 기초하여, 마이크로 전자 소자, 디스플레이, 라디오 통신기술에서부터 연료전지까지 모든 종류의 응용이 제안되어 왔다.
- [0003] 단일 및 다중벽 탄소 나노튜브의 합성방법으로 세 가지 주요한 접근법이 있는데, 그래파이트 막대의 전기적인 아크 방전, 탄소의 레이저 식각, 및 탄화수소의 화학기상증착이 그것이다. 그러나, 탄소 나노튜브를 합성하는 가장 비용 효율적인 방법은 화학기상증착법 (CVD)에 기초한 것이다. 금속 촉매된 열적 CVD는 전형적으로 값싼 공급원료를 사용하고, 상대적으로 적은 에너지를 요구하므로, 대량 합성의 목적으로 관심을 끌고있다. CVD 방법에서는, 탄소 함유 기체는 높은 온도에서 분해되고, 미세하게 분배된 촉매 (보통 철, 니켈, 코발트, 또는 다른 전이금속이나 합금들)하에서 탄소 원자가 결합되어, CNTs를 형성한다. 촉매 입자들은 유기금속 화합물의 분해에 의해 인시튜 (in-situ)에서 제조될 수도 있고, 또는 고정된 기판상의 CVD 퍼니스 (furnace)로 넣어질 수도 있다.
- [0004] EP 1952467은 나노와이어 구조와 이러한 구조를 포함하는 상호 연결된 다공성 나노와이어 네트워크를 개시한다. 상기 나노와이어는 탄소 네트워크의 성장을 위한 형판 (型板)의 코어 역할을 한다. 촉매의 접근성 및 활용성을 최대화하기 위해, 연료전지의 응용을 예로 들면, EP'467은 나노와이어의 표면에 금속 촉매의 층 또는 박막을 증착시키는 것을 교시한다. 그러나, 나노와이어 지지대와 그 위에 증착된 촉매입자들 간의 긴밀한 결합으로 인해, 촉매의 효능과 전도성이 제한된다. 이에 더해, 촉매 입자들이 탄소 구조물 위에 위치하기 때문에 탈착에 더 취약하게 된다. 또한, 이렇게 얻어진 나노구조물은 비결정성이므로, 비결정성으로 인해 나노구조물이 많은 응용에 덜 적합하게 된다. EP'467의 내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다.
- [0005] 다른 이유 외에도 촉매 물성의 제어가 어렵기 때문에, CVD가 전형적으로 다량의 불순물을 야기한다는 것은 이 기술 분야에서 널리 알려져 있다. US2006/0104889는 좁은 크기분포를 갖는 평균 입자 크기가 작은 촉매를 교시하는데, 그렇지 않을 경우, 이들 촉매는 합성하기가 어렵다. US'889는 1:1 내지 1:50 입자의 중량비로 분말화된 산화물에 지지된 1 내지 50 nm 크기인 촉매 입자를 제안한다. US'889의 내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다.
- [0006] EP 1334064는 나노미터 크기의 금속 미립자들을 기체상에서 현탁화 시키는 것을 포함하는 탄소 나노튜브를 제조하는 공정을 개시한다. 이 공정에서는 탄소 나노튜브의 구조와 형태를 제어할 수 있다. 금속 나노입자는 대략 수에서 수백 나노미터의 평균 크기를 갖는다. 콜로이드 금속 입자의 응집을 방지하는 계면활성제의 사용을 통해 CNT 순도 제어가 시도된다. EP'064의 내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다.
- [0007] EP 2123602는 단백질의 S-층이 기판 위에서 생성되고, 대응하는 금속염 용액의 환원 및 인큐베이션을 통해 무기 나노입자를 증착할 경우 마스크로서 사용되는 CVD 공정을 사용하여 성장된 나노튜브를 개시한다. 도 1 및 2에는 나노구조물들 간에 아무런 화학적 상호 결합 없이, 별개 나노구조물들의 물리적인 어셈블리가 제시되어 있다. EP 2123602의 내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다.
- [0008] 그러나, 상기와 같이 이 기술 분야에 적용된 금속 촉매 입자의 좁은 크기 분포는 오직 낮은 밀도로만 제공될 수 있다. 마이크로에멀전을 사용하여 금속 입자를 안정화시켰더라도, 금속 입자의 농도는 대체로 대략 수 mM 이고, 부서질 수 있는 약점이 있다. EP 1334064에서 그 구체적인 예로, 금속 입자의 최대 농도는 10 mM이다. 그러나, 지금까지 이러한 정도의 농도에서는 탄소 나노입자의 네트워크가 이 기술 분야에서 관찰된 바 없다.
- [0009] 또한, CVD에서 입자 크기를 제어하기 위한 상기 시도와 상관없이, Takenaka 등의 문헌 ["Formation of carbon nanotubes through ethylene decomposition over supported Pt catalysts and silica-coated Pt catalysts" Carbon 47 (2009) 1251 - 1257]에 의하면, 금속 입자 크기를 초기에 제어한다 해도, 반드시 성공하리라는 보장이 없는 것으로 나타났는데, 이는 예방책 없이는 실제 탄소 탈착 과정에서 금속 입자가 심각하게 응집하기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이런 이유로, 이 기술 분야에서는 촉매 응집을 더 잘 제어하고, 결과적으로 탄소 나노구조물의 순도 및 균일성을 더 잘 제어하기 위해 많은 노력이 행하여지고 있다. 또한, 화학적으로 상호 연결된 탄소 나노구조물 네트워크를 생산하기 위해 간편한 CVD에 기초한 방법이 요구된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 (a) 소적형 마이크로에멀전 ('L2') (droplet-type micro-emulsion) 및 (b) 이중연속성 마이크로에멀전 (bicontinuous micro-emulsion)을 사용하여 생성된 플래티늄 나노입자를 비교한 도면이다.

도 2는 동적 광 산란법 (DLS)에 의해 측정된 이중연속성 마이크로에멀전으로 생성된 나노입자의 입자 크기 분포를 나타낸다. 이 특수한 배치 (batch)는 실시예 1의 제조법에 대응하는 5 nm 입자를 포함한다.

도 3a는 탄소 나노튜브 네트워크의 투과전자현미경 (TEM) 사진을 나타낸다. 굵고 긴 구조는 더 작은 나노튜브의 클러스터이다.

도 3b는 탄소 나노튜브가 도시된 오버레이 (overlays)와 함께 네트워크를 형성하고 있는 노드 부분을 강조한 도면이다.

도 4는 나노튜브가 화학적으로 상호 결합되어 있음을 보여준다. 검정 점들은 튜브를 성장시키는데 사용된 촉매 나노입자이다.

도 5는 끝 부분이 감싸진 다중벽 탄소 나노튜브를 나타낸다. 나노튜브의 어두운 코어를 둘러싸는 덮개가 더 밝은 것은 비정질층에 기인하거나, 또는 나노튜브의 곡률로 인한 수차 때문일 수 있다.

도 6은 종래기술에 따른 나노튜브 (b)와 본 발명에 의한 CNT 네트워크 (a) 간의 형태 및 구조상 차이점을 나타낸다. 도 6a는 본 발명에 의한 '스펀지 같은' 화학적으로 결합된 CNT 네트워크를 나타낸다. 도 6b는 클럼프 (clump) 형의 조직화되지 않은 전형적인, 시판되는 CNT를 도시한다.

도 7a 내지 d: 본 발명에 의한 화학적으로 결합된 CNT를 갖는 CNT 네트워크는 새로운 집합 방식을 나타낸다.

도 8은 (a) 철 및 (b) 은 촉매 나노입자를 사용하여 성장시킨 탄소 나노튜브 네트워크를 나타낸다.

도 9: (a) CNT 네트워크와 PMMA를 포함하는 조성물 및 폴리메틸메타크릴레이트의 전기 전도도; (b) CNT 네트워크와 PI 폴리이미드를 포함하는 조성물 및 폴리이미드의 저장 탄성률; (c) CNT 네트워크와 PE를 포함하는 조성물 및 폴리에틸렌의 저장 탄성률과 탄 델타 (tan delta); (d) CNT 네트워크와 에폭시를 포함하는 조성물 및 에폭시의 저장 탄성률과 탄 델타.

도 10은 (a) 다중벽 탄소 나노튜브와 (b) CNT 네트워크의 라만 스펙트럼을 비교한 도면이다.

도 11은 (a) 다중벽 탄소 나노튜브와 (b) CNT 네트워크의 공극률을 비교한 도면이다.

도 12: 전해질로 나피온® 및 전극으로 탄소 나노튜브 네트워크를 이용하여 만든 연료전지의 편극성 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 개요

[0013] 본 발명자는 단분산 분포된 나노크기의 금속 입자 주변에 나노구조물을 성장 및 형성함으로써 탄소 나노구조물 (CNT 등)을 제조하는 비용 효율적인 방법을 발견하였다. 구체적으로 화학적으로 상호 연결된 탄소 나노구조물의 네트워크를 상기 방법에 의해 전례 없이 합성할 수 있다. 상기 네트워크는 조성물에서 충전제로 사용될 때 선행 기술에는 전례가 없는 전기적 물성, 기계적 강도, 열적 물성 및 화학적 내성을 부여한다. 이러한 물성들의 몇 가지 예를 이하의 실시예에 나타내었다.

[0014] 탄소 나노구조물 분야는 아니지만, 이중연속성 (bicontinuous) 마이크로에멀전에서 성장하는, 고밀도의 좁은 크기 분포를 갖는 제어된 크기의 금속 입자들을 제공하는, WO 2010/041937에 개시된 기술을 이용한다. WO'937의 내용은 본 명세서에 참고문헌으로 통합된다. 상기 마이크로에멀전 특성으로 인해 입자 크기와 단분산성을 양호하게 제어할 수 있다. 본 발명자들의 통찰력에 의해 CVD 과정에서 불순물을 대폭 줄이면서도, 가상적인 어떠한

나노구조물도 성장시키는 것이 가능해졌다. 촉매의 증착은 회피된다.

- [0015] 본 발명의 공정의 핵심은 이중연속성 마이크로에멀전에서 제조된 촉매 입자 주위에 나노구조물을 성장시킨다는 것이다. 놀랍게도, 고온 CVD 환경에서 상기 이중연속성 마이크로에멀전 특성이 사라지는 반면, 금속 입자 크기는 유지되고, 응집이 일어날 가능성은 - 다른 안정화 시스템과 관련한 기술 분야에서와 달리 - 더 적은 것으로 보인다. 어떤 특정 이론에 구애되기를 원하는 것은 아니나, 본 발명자들은 770K 위의 온도에서 금속 입자 주변이 탄소화됨으로써, 탄소가 탈착되는 동안 입자들이 소결화 (sintering)되지 않도록 하는 마이크로에멀전에 그 원인이 있다고 믿는다.
- [0016] 게다가, 금속 입자 제조에 이중연속성 마이크로에멀전을 사용함으로써, WO 81/02688에 개시된 것과 같은 소적형 (小滴形: droplet-type) (유중수형, L2 상) 마이크로에멀전을 비롯한 다른 어떤 시스템보다도 더 높은 입자농도를 달성하는 것이 가능하다. 이 분야에서, 'L2'라는 용어는 연속 오일상 중에 작은 물 계면활성제 응집체로 이루어진 에멀전을 가리킨다. 명확성을 기하기 위해, L2형 마이크로에멀전을 예컨대 EP 2123602의 CVD 공정 등에 사용할 경우 어떠한 네트워크도 생성되지 않는다는 것이 첨부된 실시예를 통해 확인된다. 그러나 WO'688 그 자체는 탄소 나노튜브의 분야 밖이고, CVD 공정과의 관련성을 나타내는 어떠한 기재도 찾아볼 수 없다.
- [0017] 비록 본 발명자들은 특정 이론에 매이기를 원하지는 않지만, 증가된 입자 농도가 생성물 전구체 원자, 핵, 및 이어서 이중연속성 마이크로에멀전의 정교한 나노구조물을 통한 입자들의 동역학적 제어의 결과일 수 있다고 믿는다. 추가적으로, 이중연속성 마이크로에멀전 내에서 가능한 높은 계면활성제의 농도는 많은 작은 입자들에 의해 생성된 거대한 표면적을 안정화한다. 이에 따라 소적형 마이크로에멀전보다 금속 입자 농도의 자릿수를 증가시킬 수 있다. 본 발명자들은 촉매 나노입자를 고농도로 함으로써 수개의 핵형성 중심을 생성하고, 이들이 다시 성장하여 탄소 나노튜브 네트워크의 기반을 형성하는 브랜치 (branches)를 형성한다는 가설을 세운다. 본 발명이 속한 기술분야에서는 이러한 네트워크에 대하여 보고된 바 없다.
- [0018] 생성물 측면에서, 이렇게 수득된 탄소 나노구조물 및 그들의 네트워크는 통상적인 분광기를 이용한 조사 기술 (예를 들면, 유전체 분광법)을 사용하여 숙련된 기술자들이 과도한 부담 없이 손쉽게 확인할 수 있는 바와 같이 구조와 공극률 측면에서 뿐만 아니라, 화학적, 전기적, 및 기계적 물성 (전도율 및 유전율 등) 측면에서도 선행 기술에 따라 생성되는 나노구조물들과는 구별된다. 이러한 물성들은 촉매 (예를 들면, 불균일, 전기촉매), 금속 공학 (예를 들면, 알루미늄 생산용 양극), 전자공학 (예를 들면, 저장장치, 프로세서), 센서 (예를 들면, 생체 분자, 수중 독성이온), 및 다목적 도구용 프레임워크 (항공기나 자동차의 부품, 스포츠용품) 등의 응용에 이점이 될 수 있다. 이하의 실시예에서 이러한 물성들을 상세히 설명한다.
- [0019] 상세한 설명
- [0020] 일 측면에 따르면, 본 발명은 (i) 평균 입자 크기가 1 내지 100 나노미터인 금속 나노입자를 함유하는 이중연속성 마이크로에멀전을 제공하는 단계, (ii) 상기 이중연속성 마이크로에멀전을 기판에 접촉시키는 단계, 및 (iii) 상기 금속 나노입자 및 기체상의 탄소 공급원을 화학기상증착시켜 결정성 탄소 나노구조물을 형성하는 단계를 포함하는, 결정성 탄소 나노구조물, 바람직하게는 나노튜브를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0021] 유리하게는, 수성상이 최종 금속 입자로 환원될 수 있는 금속 착염을 함유하는 것인 제1 이중연속성 마이크로에멀전과 수성상이 상기 금속 착염을 환원시킬 수 있는 환원제를 함유하는 것인 제2 이중연속성 마이크로에멀전을 혼합하고; 혼합에 의해 금속 착염을 환원시켜, 금속 입자를 형성시킴으로써 상기 이중연속성 마이크로에멀전에서 금속 입자의 균일성을 제어한다. 혼합 도중에 상기 금속 착염은 환원되고, 금속 입자를 형성한다.
- [0022] 제어된 이중연속성 환경은 소결화 또는 오스발트 성숙 (Ostwald ripening)으로부터 입자를 안정화한다. 촉매 입자의 크기, 농도, 및 내성은 손쉽게 제어된다. 상기 범위 내로 평균 금속 입자 크기를 조정하기 위해 정기적인 실험이 고려되는데, 예를 들면, 금속 전구체 대 환원제의 몰 비율을 수정하는 것이다. 환원제의 양이 상대적으로 증가하면 더 작은 입자가 생성된다. 이렇게 얻어진 금속 입자는 단분산성이고, 평균 입자 크기의 편차는 바람직하게는 10% 이내, 더욱 바람직하게는 5% 이내이다.
- [0023] 또한, 본 발명의 기술에서는, 금속 전구체가 환원될 수 있지만 하면, 실제로 전구체 종류에 아무런 제한이 없다. 종래 기술과 달리, 그 후, 형성되는 금속 입자 위에 활성 촉매 물질 층을 증착할 필요도 없다. 촉매 CVD에서 공지의 효과적인 촉매 종 (species)은 귀금속 (Pt, Pd, Au, Ag), 철족 원소 (Fe, Co, 및 Ni), Ru, 및 Cu이다. 적합한 금속 착염은 (i) H_2PtCl_6 ; $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$; K_2PtCl_4 ; $K_2PtCl_4 \cdot xH_2O$; $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$; $Pt(C_5H_7O_2)_2$ 등의 플래티늄 전구체, (ii) $Ru(NO)(NO_3)_3$; $Ru(dip)_3Cl_2$ [dip = 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린]; $RuCl_3$ 등의 루테튬 전

구체, 또는 (iii) $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 등의 팔라듐 전구체, 또는 (iv) NiCl_2 또는 $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{AOT})_2$ [AOT = 비스(2-에틸헥실)설포숙시네이트] 등의 니켈 전구체가 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0024] 적합한 환원제로는 수소 기체, 소듐 보론 하이드라이드 (sodium boron hydride), 소듐 바이설파이트 (sodium bisulphate), 하이드라진 또는 하이드라진 하이드레이트, 에틸렌 글라이콜, 메탄올, 및 에탄올이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 시트르산 및 도데실아민 (dodecylamine)도 적합하다.
- [0025] 금속 전구체의 종류는 후술하는 실시예에서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 필수적인 부분은 아니다. 일 측면에서, 최종적으로 형성되는 탄소 나노튜브 네트워크의 형태를 제어하기 위해, 이중연속성 마이크로에멀전의 금속 입자는 바람직하게 Pt, Pd, Au, Ag, Fe, Co, Ni, Ru 및 Cu로 구성된 군에서 선택된다.
- [0026] "탄소 나노구조물 (carbon nanostructures)"이라는 용어에는 결정성의 sp^2 계 탄소 동소체, 즉, 예컨대 그래핀, 풀러렌, 및 탄소 나노튜브를 비롯한 육방정계 패턴에서 하나의 탄소 원자가 이웃하는 세 개의 탄소 원자와 결합된 물질이 포함되는 것으로 이해된다. 유리하게는, 이중연속성 마이크로에멀전의 사용 및 그것과 함께 균일성과 높은 금속 입자 농도를 제공하는 능력을 통해, 숙련된 기술자는 적용되는 실제 금속 입자 크기와 밀도에 따라, 원하는 결정성 탄소 나노구조물을 어떠한 것이든 제조할 수 있다.
- [0027] 탄소 나노튜브, 즉 직경이 수 앙스트롬 (angstroms) 내지 수 나노미터 범위이고, 길이가 직경의 10배 내지 1000배 범위인 원통형 탄소 분자가 바람직한 나노구조물이다. 본 발명에 의해, 나노튜브의 벽을 구성하는 탄소 층의 수를 나타내는, 단일벽 및 다중벽 (예를 들면, 이중벽) CNT 모두를 생성할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 방법은 Y- 및 H-접합을 비롯한, 모든 종류의 접합을 통해 화학적으로 상호 연결된 다중 탄소 나노구조물의 결정성 탄소 나노구조물 네트워크의 성장을 가능하게 한다 (도 7 참조).
- [0029] 화학기상증착법을 사용하여 탄소 나노튜브를 형성하는 본 발명의 반응 공정은 선행기술에 설명되어 있다. 그러므로, 본 발명에서는 특별하게 제한되는 것 없이, 온도, 시간, 및 압력 등 본 발명을 수행하기 위한 공정 파라미터는 선행기술로부터 이 기술분야의 통상의 기술을 가진 자가 손쉽게 채택할 수 있다. 단지 가이드라인으로서, 탄소 나노튜브를 형성하는 탄소 축적 반응을 촉진시키기 위해, 지지체나 캐리어에 증착되는 활성 금속 촉매를 사용하는 단계 (iii)에서 상기 반응 조건에는: 1 내지 360분의 반응시간 동안 고온 및 1 내지 5 bars의 압력 하에 반응기 내로 비활성 기체 (예를 들면, He, Ar 또는 N_2), 수소 및 탄소 공급원 기체를 도입시키는 것이 포함된다. 상기 고온 환경은 750 내지 1100K, 바람직하게는 800K 이상, 더욱 바람직하게는 850K 이상, 특히 900K 이상의 범위이다. 반응이 완결되면, 탄소 나노튜브를 회수하기 위해 지지체를 제거한다.
- [0030] 상기 공정은 탄소함유 기체 및 금속 촉매 입자를 반응기 셀 (cell) 내부로 배치시켜 그 안에서 반응주기 내내 유지시키는 것인 회분식 공정인 것이 바람직하다. 별법으로, 상기 공정은 금속 촉매 입자 및 탄소함유 기체를 연속적으로 공급하여, 반응기 내부에서 혼합하는 것인 연속식 공정일 수도 있다.
- [0031] 기체상의 탄소 공급원은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 헥산, 에틸렌, 아세틸렌, 및 프로필렌 등의 포화 및 불포화 양방의 지방족 탄화수소; 일산화탄소, 아세톤 및 메탄올 등의 산화된 탄화수소; 톨루엔, 벤젠 및 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소; 및 이들의 혼합물 (예를 들면, 일산화탄소와 메탄)을 포함한다. 아세틸렌의 사용은 다중벽 탄소 나노튜브의 형성을 촉진시키는 반면에, CO 및 메탄은 단일벽 탄소 나노튜브의 형성에 선호되는 기체이다. 기체상의 탄소 공급원은 임의로 질소, 헬륨, 아르곤, 또는 수소 등의 희석용 기체와 혼합될 수 있다.
- [0032] 지지체는 활성 금속 촉매가 목적하는 탄소 나노튜브의 합성반응을 촉진시킬 수 있도록, 가열 공정 동안 활성 금속 촉매와 의도치 않게 반응하지 않도록 선택된다. 지지체는 바람직하게 티타늄, 구리, 스테인리스 스틸, 몰리브덴, 및 실리카 (유리, 석영 (quartz)), 세라믹, 및 다이아몬드 등의 특수소재 (exotic material) 등의 비활성 산화물로부터 선택된다. 지지체로 제올라이트 (zeolite)를 이용하면 우수한 구조물이 얻어진다. 이중연속성 에멀전계 금속 촉매 입자를 이용하면, 지지체의 종류는 나노구조물의 성장에 있어 어떤 유해한 효과도 가져오지 않는다.
- [0033] 본 발명에 따른 공정의 결과로서, 금속 나노입자들이 내부에 매립되어 있고, 이 입자들 주위로 성장하고 형성하는 탄소 나노구조물에 물리적으로 부착된, 균일한 결정성 나노구조물이 얻어진다. 분석 결과, CVD 과정에서 금속의 응집이 최소화되어, 독특한 특성이 유지되는 것으로 밝혀졌다.
- [0034] 일 측면에서, 본 발명은 전술한 방법에 의해 얻어지거나 얻을 수 있는 화학적으로 결합된, 즉 공유결합된 탄소

나노구조물, 바람직하게는 CNT의 네트워크에 관한 것이다. 네트워크가 형성되는 금속 입자의 최소 농도는 숙련된 자에 의해 모두 손쉽게 제어되는 파라미터의 범위에 의존한다. 금속 입자의 밀도가 중요한 인자이기는 하지만, 그 밖에 중요한 인자로는, 이중연속성 유기상 및 계면활성제를 포함하는 이중연속성 에멀전의 종류 및 이들의 상대적인 양을 들 수 있다. 이중연속성. 후술하는 실시예에서는 몇 가지가 예시되어 있다. 통상의 기술자라면 네트워크 형성을 가능하게 하는데 충분한 금속 입자 밀도를 제공할 수 있으며 이중연속성 에멀전의 사용은 이 공정에 어떠한 제약 사항도 가하지 않는다.

[0035] 나노구조물 네트워크에 도달하기 위해서는, 그러나 이중연속성 마이크로에멀전 내의 금속 입자들을 15 mM 이상, 더욱 바람직하게는 20 mM 이상, 특히 25 mM 이상, 더욱 특히는 30 mM 이상의 활성 금속 농도로 CVD 공정 처리하는 것이 바람직하다. 40 mM 보다 높은 농도에서 매우 우수한 네트워크가 얻어진다. 이들은 이중연속성 마이크로에멀전 중의 수성상의 양에 상대적인 촉매 농도이다. 높은 촉매 입자 밀도에서, 탄소 나노튜브가 화학적으로 결합되어 있는 탄소 나노튜브 네트워크가 얻어진다 (도 3). 이러한 상대적인 양은 바람직하게는 기여 금속 입자의 함에 기초하는 것이 좋다. 이런 측면에서, 이렇게 형성된 탄소 나노구조물은 선행 기술과는 구별되는 것이다.

[0036] 이것은 비-탄소 (non-carbon) 네트워크에서 발견되는 거동과는 부합하지 않는, 탄소 나노구조물 네트워크의 물성에서도 반영된다. 화학적으로 결합되어 있지 않은 선행 기술의 탄소 나노구조물들은, 완전히 다른 거동을 나타낸다. 일 실시상태에 따르면, 이러한 네트워크는 라만 분광법에 의해 특징지어질 수 있는데, 파장영역 1000 내지 2000 cm^{-1} 에서 부분적으로 오버래핑된 두 개의 신호가 나타나고, 그리고 브로드한 세 번째 신호가 파장영역 1800 내지 3500 cm^{-1} 에서 나타난다; 신호는 일반적으로 신호 대 노이즈 비 (signal-to-noise ratio)를 5 이상, 바람직하게 10 이상, 더욱 바람직하게 20 이상으로 함으로써 확인된다. 상기 브로드한 신호는 신호 반값 폭 (width at half-height)이 100 cm^{-1} 이상, 바람직하게 100 내지 800 cm^{-1} , 더욱 바람직하게 100 내지 400 cm^{-1} 임을 특징으로 한다. 일 실시상태에서, 상기 신호 반값 폭은 300 cm^{-1} 이상, 바람직하게 1000 cm^{-1} 까지이다. CNT와 CNT 네트워크 간의 차이가 도 10에 예시되어 있다.

[0037] 추가적으로 또는 대안적으로, 본 발명의 실시상태에 따르면 탄소 나노구조물 네트워크 또는 CNT 네트워크는, 조직화되지 않고 160°C 보다 높은 온도, 바람직하게 175°C 보다 높은 온도에서 (두 번째) 전이에 의해 서로 화학적으로 결합되지 않은 CNT와 구별된다. 두 번째 전이 상태가 존재한다는 것은 튜브 개개라기 보다는 네트워크가 존재함을 가리키는 것이다. 도 9c에서 이에 관한 예를 나타낸다.

[0038] 또한 본 발명은 본 발명에 의한 탄소 나노튜브 네트워크를 포함하는, 나아가 폴리머, 예를 들어 상기 폴리머 기반 조성물에 기계적 내구력을 부여하기 위한 폴리머를 추가로 포함하는 복합재 조성물에 관한 것이다. 결과적으로 조성물에 전체 폴리머 중량에 기초하여, 예를 들면 0.1 내지 10 wt%, 더 바람직하게 0.5 내지 8 wt%, 더욱 더 바람직하게 1 wt%가 첨가될 수 있다.

[0039] 또한 본 발명은 평균 입자 크기가 1 내지 100 nm이고, 평균 입자 크기로부터의 입자 크기 편차가 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만인 금속 나노입자를 함유하는 이중연속성 마이크로에멀전에 관한 것이다. 금속 입자의 농도는 마이크로에멀전이 결정성 나노구조물 네트워크를 제공하는데 적합하도록 전술한 바와 같은 것이 바람직하다. 나노구조물 네트워크 또한 본 발명은 상기 상술한 바와 같이, 탄소 나노구조물 및 그들의 네트워크를 제조하는데 있어서 이러한 이중연속성 마이크로에멀전의 사용에 관한 것이기도 하다.

[0040] 실시예

[0041] 실시예 1. CVD에 의한 플래티늄 나노입자 상의 탄소 나노튜브 합성

[0042] 실시예 1a. 플래티늄 나노촉매의 합성

[0043] 수용액에 플루오로카본 계면활성제 [퍼플루오로(4-메틸-3,6-다이옥사옥탄)설폰네이트] 및 n-헥산올의 혼합물을 첨가한 후에 2종의 마이크로에멀전을 제조하였다. 첫 번째 마이크로에멀전은 플래티늄 전구체인 헥사클로로플라티산을 함유하였다. 두 번째 마이크로에멀전에 환원제인 히드라진을 첨가하였다. 혼합 도중에 완전한 환원을 위해 환원제의 양을 플래티늄 착물의 농도의 10배로 설정하였다. 이들 2종의 마이크로에멀전을 동량 혼합하여 나노입자의 합성을 수행하였다.

[0044] $\text{H}_2\text{PtCl}_6 (\text{aq}) + \text{N}_2\text{H}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 6\text{Cl}^- + \text{N}_2$

[0045] 투과전자현미경 (TEM) 및 동적 광산란 (DLS)을 사용하여 플래티늄 나노입자를 특징 지었다. 투과전자현미경

(TEM) 분석은 전자 공급원으로서 300 kV에서 작동하는 란타늄 헥사보라이드 (LaB6) 필라멘트가 구비된 필립스 CM30T 전자현미경을 사용하여 완수되었다. 구리격자판 상에 지지된 퀀티포일® 마이크로격자판 상에 샘플 현탁액을 적하시킴으로써 샘플을 상기 마이크로격자판 탄소 폴리머 위에 마운트시켰다. 상기 입자는 도 1b 및 도 2에 도시된 바와 같이, 평균 입자 크기가 약 5 nm인 것으로 나타내었다. 크기 편차는 평균 크기의 10% 이내인 것으로 분석되었다.

[0046] 비교예 1a.1. L2-상 마이크로에멀전

[0047] 도 1a는 L2-상 마이크로에멀전의 예를 나타낸다. 이 도면은 문헌 [D.-H. Chen, J.-J. Yen, 및 T.-C. Huang, J. Coll. Int. Sci., 215,(1999), 159-166]으로부터 가져온 것이다. 이 도면은 W0 81/02688에서 적용된 마이크로에멀전에 대한 모델이다. 도 1a에서 소적형 마이크로에멀전으로 생성된 나노입자는 크기가 약 9 nm였고, 서로 상당히 잘 분리되어 있었다.

[0048] 도 1b에 도시된 이중연속성 마이크로에멀전은 도 1a의 L2-상 마이크로에멀전보다 균일한 크기와 형상을 갖는 나노입자의 밀도가 더 높다는 것이 명백하다. 이중연속성 마이크로에멀전에서 나노입자는 나노입자를 함유하는 채널에 의해 연결된 풀 (pool)내에서 무리지어지는 것처럼 보이는데, 이것은 아마도 그 배경과 대조되지 않음으로 해서 보이지 않는, 이중연속성 구조의 모티프 때문인 것으로 여겨진다. 촉매 나노입자의 밀도가 높음으로 해서, CVD 공정에서 탄소 나노튜브 네트워크의 브랜칭 정도가 높아지고, 이에 따라 화학적으로 결합된 네트워크 구조가 생성되는 것으로 믿어진다.

[0049] 실시예 1b. 탄소 나노튜브의 합성

[0050] 반응기 바닥에 위치시킨 구리 격자판 위에 10 mM Pt 침전물을 함유하는 마이크로에멀전을 부었다. 질소 흐름 100 ml/min 하에서 온도를 973K (10 K/min)로 증가시킨 후에, 반응기 내부로 에틸렌 기체 (C₂H₄)를 10 ml/min으로 도입하였다. 이 기체 혼합물을 일정한 온도 973K에서 30분 동안 반응기를 통해 나노입자 위로 통과시켰다. 체류 단계가 끝나면, 합성 기체 흐름을 중단하고, 질소 흐름 100 ml/min 하에서 반응기를 실온으로 냉각시켰다.

[0051] 결과적으로 얻어진 상기 탄소 나노튜브를 전자 현미경 (도 3 내지 8), 에너지 분산 엑스선 분광법, 유전체 분광법 (도 9a), 기계적 분광법 (도 9b), 라만 분광법 (도 10), 및 질소 수착(收着) (도 11)을 이용하여 특징 지었다.

[0052] 튜브는 직경 5 내지 50 nm 및 길이 100 nm 내지 3 마이크로미터를 갖도록 조절될 수 있었다. 각 실험으로부터 전자 현미경 (도 3)하에서 관찰된 바와 같이 길이와 직경이 균일한 나노튜브를 얻었다. 편차는 직경이 18% 및 길이가 7%이었다.

[0053] 실시예 2. 탄소 나노튜브 네트워크

[0054] 높은 촉매 농도 100 mM를 사용한 것을 제외하고 실시예 1을 반복하였다. 결과적인 나노튜브 네트워크를 실시예 1에서 언급된 것과 동일한 기술로 특징 지었다. 이 네트워크는 크기가 50 μm 내지 1 mm 였다 (도 6).

[0055] 실시예 3. 흡수 분광법

[0056] 시스템 2000, 20 mW Ar 레이저 (514 nm)가 구비된 레니쇼 라만 이미징 현미경 (Renishaw Raman Imaging Microscope)을 사용하여 본 발명에 의한 나노튜브 네트워크에 대해 라만 분광법을 수행하였다. 실리콘웨이퍼를 사용하여 라마스콥 (Ramascop)의 눈금을 맞췄다. 그 결과를 문헌 [F. Inoue, A. R. Ando 및 P. Corio, J. Raman Spectrosc., 42,(2011), 1379-1383]으로부터 얻어진, 탄소 나노튜브에 대한 그래프로부터 얻어진 것과 비교하였다.

[0057] 다중벽 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 네트워크의 라만 흡수 스펙트럼을 도 10에 나타내었다. 탄소 나노튜브에 대한 I_D/I_G는 0.92로서, 이것은, 나노튜브 네트워크의 그것보다 높은 것인데, 이는 아마도 나노튜브의 생성과정 동안의 많은 결함 때문이다. 2D 밴드는 다중 층 또는 벽을 나타내는 나노튜브 네트워크에 대해 보다 더 넓다.

[0058] 실시예 4. 질소 수착 (nitrogen sorption)

[0059] 본 발명에 의한 나노튜브 네트워크에 질소 흡착 실험을 수행하는데 퀀타크롬 오토소브-1c 기기를 사용하였다. 모든 샘플을 진공상태에서 17시간 동안 350℃에서 탈기시켰다. 그 결과를 문헌 [M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen and H.-S. Koo, Diamond & Related Materials, 16, (2007), 1110-1115]으로부터 얻어진 탄소 나노튜브에

대한 그래프로부터 얻어진 값과 비교하였다.

- [0060] 도 11에 나타낸대로, 다중벽 탄소 나노튜브 및 탄소 나노튜브 네트워크 상의 질소 수착에 의해 얻어진 비표면적은 나노튜브 네트워크가 더 활성적임을 입증한다. 나노튜브 및 나노튜브 네트워크의 평균 공극 크기는 유사하지만, 네트워크는 입자간 빈 공극 때문에 넓은 분포를 갖고 있다.
- [0061] 실시예 5. 기계적 강도
- [0062] 탄소 나노튜브와 탄소 나노튜브 네트워크 사이의 명백한 차이점은 다른 물질이 첨가될 때 관찰된다. 도 9b에 나타낸대로, 폴리이미드 (PI)와의 조성물에서 나노튜브 네트워크는 탄소 나노튜브보다 평균적으로 더 기계적인 단단함을 준다. 탄소 나노튜브에 대한 그래프를 문헌 [X. Jiang, Y. Bin and M. Matsuo, *Polymer*, **46**, (2005), 7418-7424]로부터 얻었다.
- [0063] 초고분자량 폴리에틸렌의 경우 탄소 나노튜브 네트워크가 강도를 부여하였는데, 이에 따라 150℃에서 첫번째 전이 후에 저장탄성률의 더 긴 안정기가 결과되었을 뿐만 아니라 190℃에서 새로운 전이를 가져왔고, 나아가 이후에 더 긴 안정기가 결과되었다. 이 모두를 도 9c에 플롯하였다.
- [0064] 탄소 나노튜브 네트워크 2 wt%를 에폭시 폴리머에 첨가하자 강도가 거의 3배나 좋아졌으며, 이는 50 내지 200℃의 광범위한 온도 범위에 걸쳐 유지되었다: 도 9d.
- [0065] 퍼킨 엘머 인코포레이티드 (Perkin Elmer Incorporated)사의 파이리스 다이아몬드 (Pyris Diamond) DTMA를 동적인 기계적 분석에 사용했다. 벤딩 모드에서 각각의 샘플에 대해 0.1, 1, 및 10 Hz의 세 가지 다른 주파수를 탐지하였다.
- [0066] 실시예 6. 전기적인 물성
- [0067] 도 9a에 도시된 바와 같이 탄소 나노튜브 네트워크를 갖는 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 조성물의 전기 전도도는 이것이 농도에 무관하게 주파수에 대해 독립적임을 나타내는데, 이것은 삼출을 가리키는 것이다. 이 거동은 순수하거나 또는 희석되지 않은 PMMA에서는 보이지 않는다. 문헌 [D. O. Kim et al, *Organic Electronics*, **9**, (2008), 1-13]에서, 탄소 나노튜브 3 wt%가 복합된 PMMA는 전도율 0.01 Scm^{-1} 인데 이는 탄소 나노튜브 네트워크가 복합된 PMMA에 비해 전도율이 2 자릿수 더 낮은 것임을 알 수 있다.
- [0068] HP 4284A 정밀 LCR 미터가 장착된 Novocontrol GmbH사의 브로드밴드 유전체 분광기를 이용하여 유전체 분석을 수행하였다. 인가된 최대 전압은 0.9 V이었다.
- [0069] 실시예 7. 열적 특성
- [0070] 실리콘 폴리머 2 wt%가 혼합되자 CNT 네트워크는 298K에서 열 전도율을 0.64 로부터 $0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 로 증진시켰다.
- [0071] 아이소멧 코포레이션 (Isomet Corporation)사의 아이소멧 모델 104를 사용하여 열 전도율을 측정하였다. 측정 동안 모든 샘플을 열전도성이 없는 매트위에 위치시켰다. 보고된 전도율은 샘플의 상부 표면과 하부 표면의 평균값이다.
- [0072] 실시예 8. 촉매 물성
- [0073] 탄소 나노튜브 네트워크에 기반한 전극은 각각 연료 및 산화제로서 수소 및 산소를 사용한 경우 정점 전력 출력 10 mWcm^{-2} 을 나타내었다. 전력 곡선을 도 12에 나타내었다.
- [0074] 전극 면적 7 cm^2 을 사용하였다. $\text{H}_2:\text{O}_2$ 압력 비는 1.5:1였고 이들 두 기체의 유속은 50 ml/min 이었다. 나피온® 117 멤브레인을 전해질로서 사용하였다.
- [0075] 실시예 9. 다른 금속들
- [0076] 이중연속성 마이크로에멀전을 생성하기 위해 조합되는 여러 종류의 계면 활성제, 오일 및 금속 전구체에 따라 탄소 나노튜브 네트워크를 형성하는데 필요한 촉매 입자의 최소 농도 값도 달라질 것이다.
- [0077] 아래 표는 금속 입자들이 다양한 농도로 혼입된 다양한 이중연속성 마이크로에멀전의 목록을 나타낸 것이다; 아래 표의 각각 및 모든 경우에서 탄소 나노구조물 네트워크가 얻어졌다.

표 1

[0078]

촉매	계면활성제	오일	반응온도	촉매 지지체
Pt (20 mM)	AOT	n-헵탄	973K	티타늄
Pt (750 mM)	AOT	n-도데칸	973K	다이아몬드
Pt (50 mM)	불소 계면활성제	헥산올	973K	스테인리스 스틸
Pt (50 mM)	불소 계면활성제	헥산올	873K	몰리브데넘
Au (20 mM)	AOT	n-헵탄	973K	티타늄
Au (40 mM)	불소 계면활성제	헥산올	973K	몰리브데넘
Ag (50 mM)	AOT	n-헵탄	923K	스테인리스 스틸
Cu (25 mM)	AOT	n-헵탄	973K	티타늄
Cu (50 mM)	불소 계면활성제	헥산올	873K	스테인리스 스틸
Fe (100 mM)	AOT	n-헵탄	973K	세라믹
Co (50 mM)	AOT	n-헵탄	973K	쿼츠
Pt (10 mM) + Ni (10 mM)	AOT	n-헵탄	973K	세라믹

[0079]

주어진 촉매 농도는 마이크로에멀전에서 수성상의 양에 대해 상대적이다.

[0080]

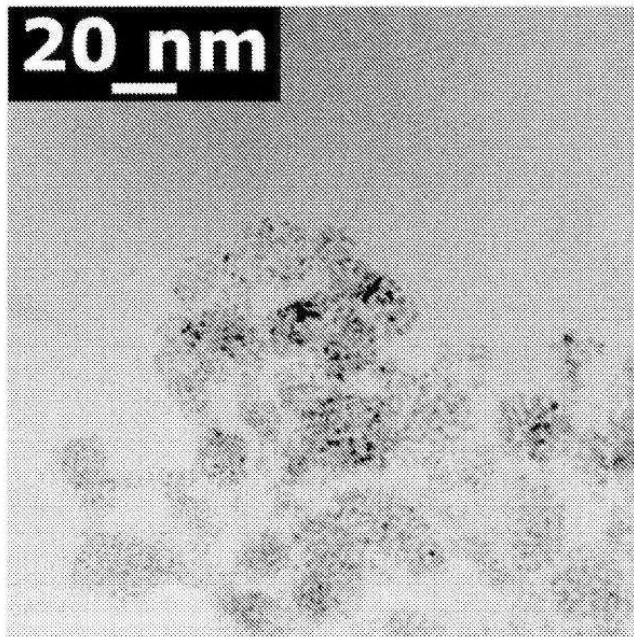
본 발명에 따른 방법을 사용하여, 이중연속성 마이크로에멀전에서 촉매 재료와 관계없이 탄소 나노튜브 네트워크를 얻었다. 그러나, 촉매 재료의 종류는 탄소 나노튜브 네트워크의 모폴로지 (morphology)에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 철 촉매 나노입자는 도 8a에 도시된 바와 같이 브랜치가 기복이 있는, 더 많이 다발화된 나노튜브 네트워크를 생성하는 반면에 은 촉매 나노입자는 더욱 직선적이고 얇은 브랜치들을 생성한다 (도 8b).

도면

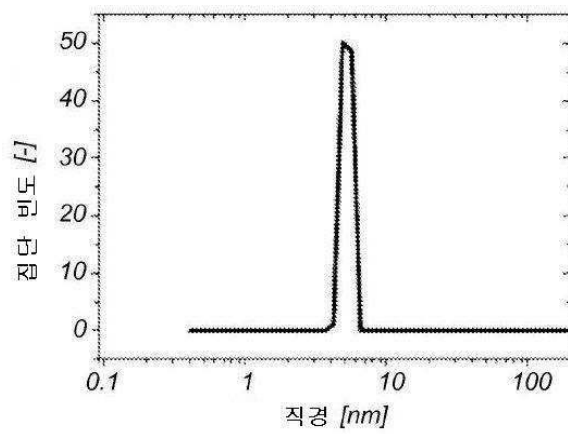
도면1a



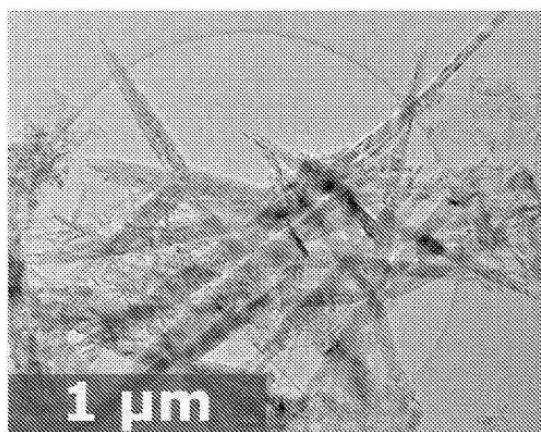
도면1b



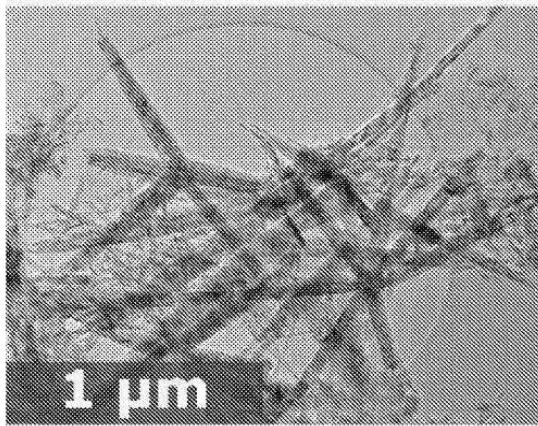
도면2



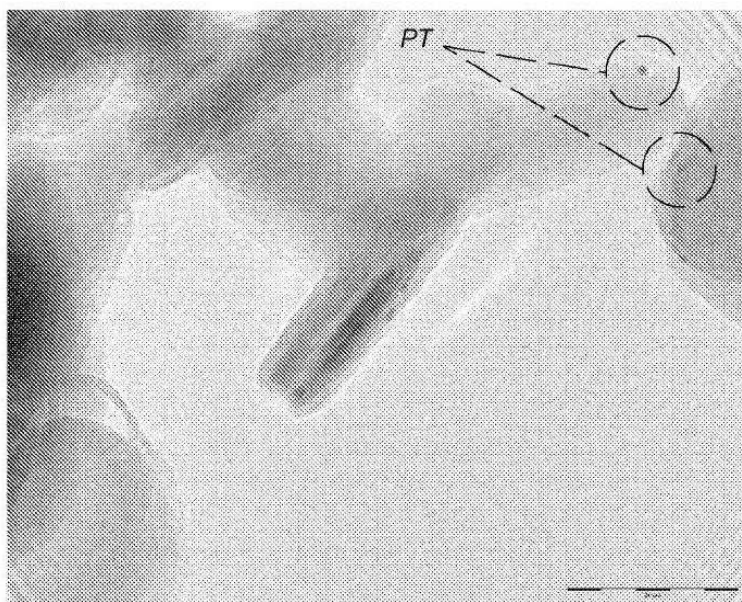
도면3a



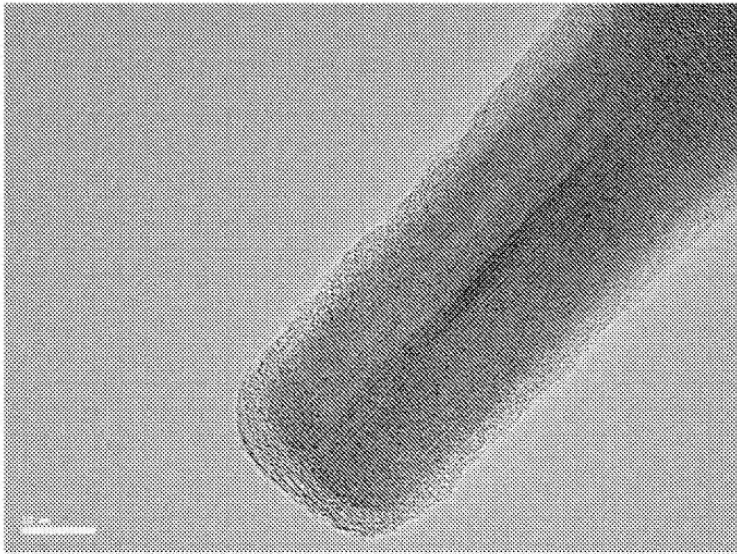
도면3b



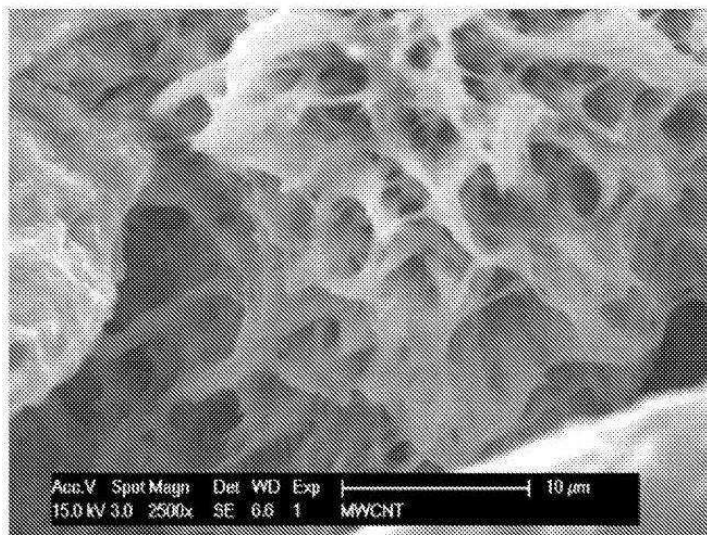
도면4



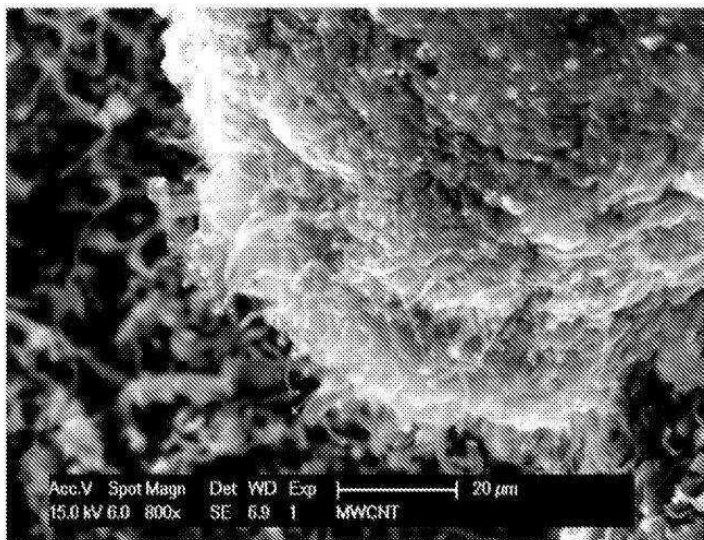
도면5



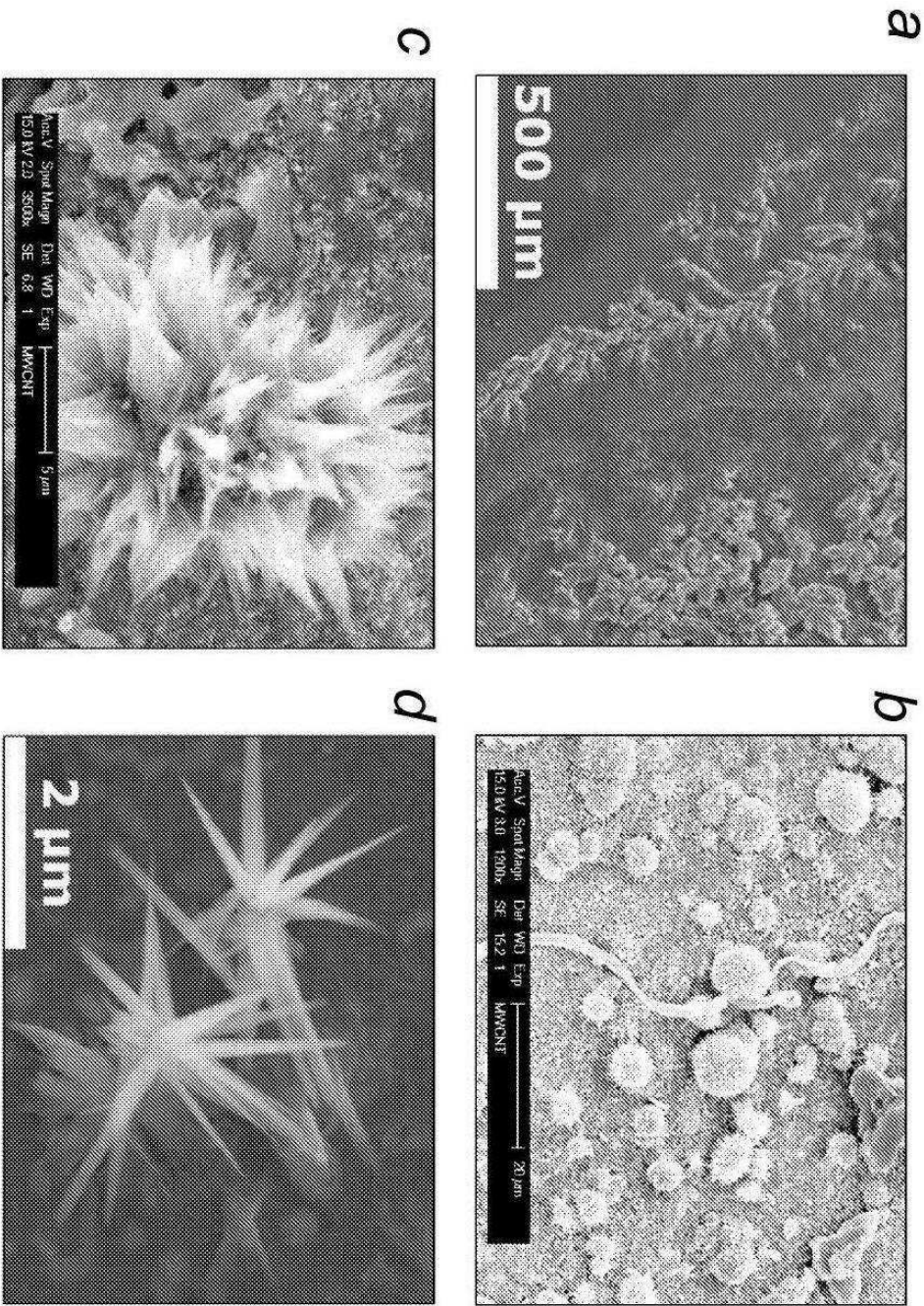
도면6a



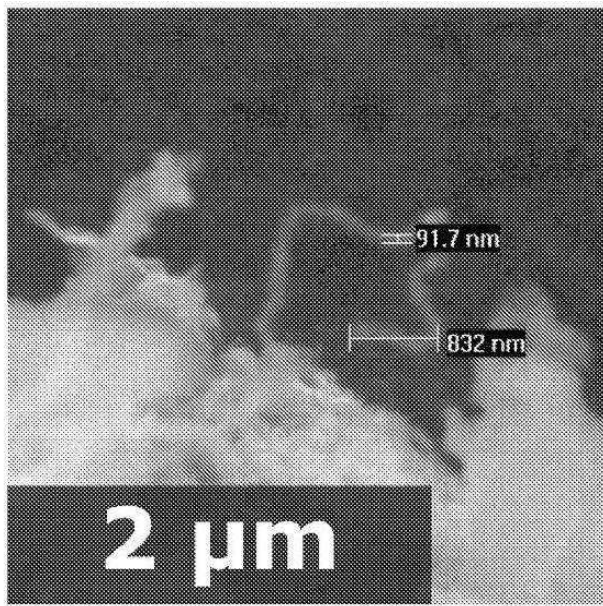
도면6b



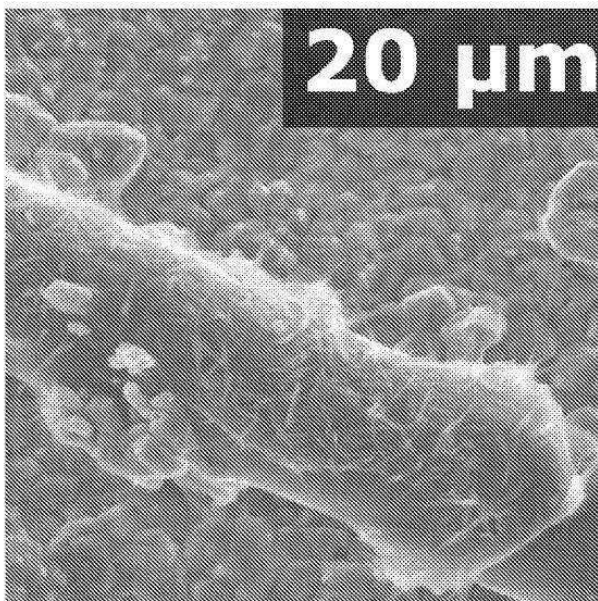
도면7



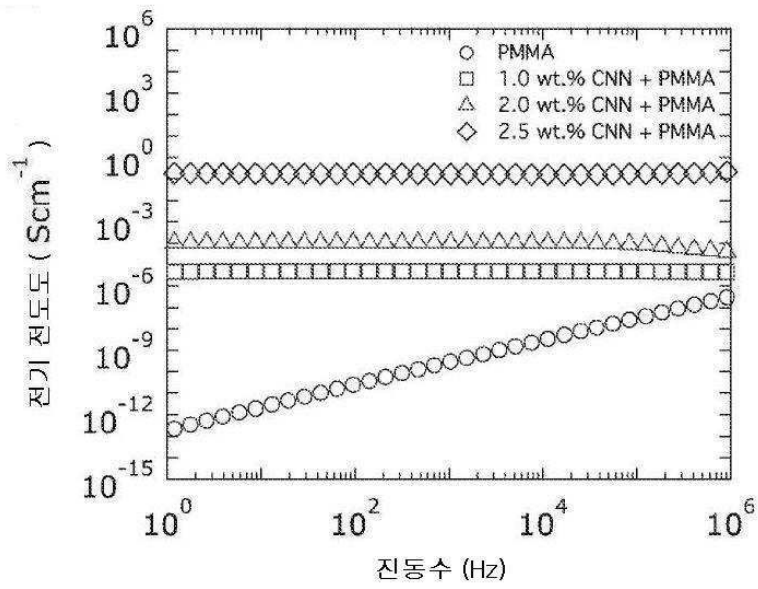
도면8a



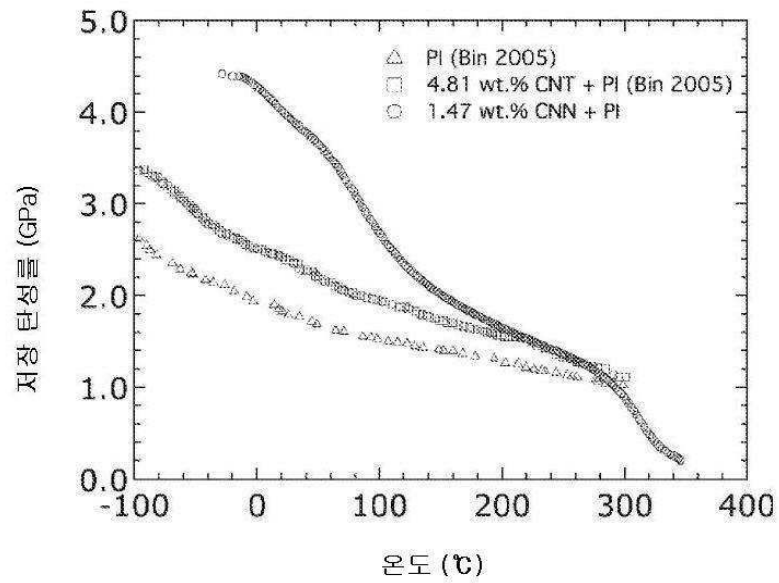
도면8b



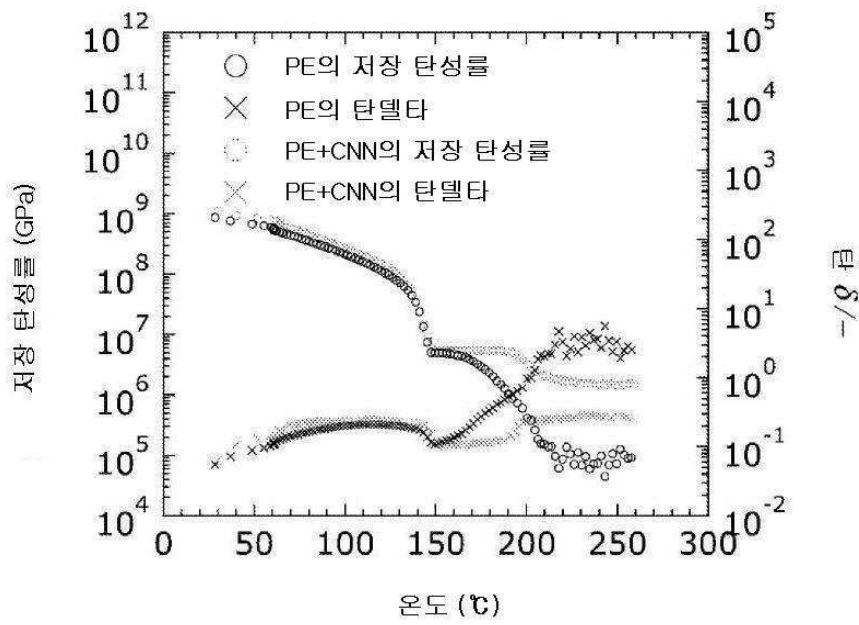
도면9a



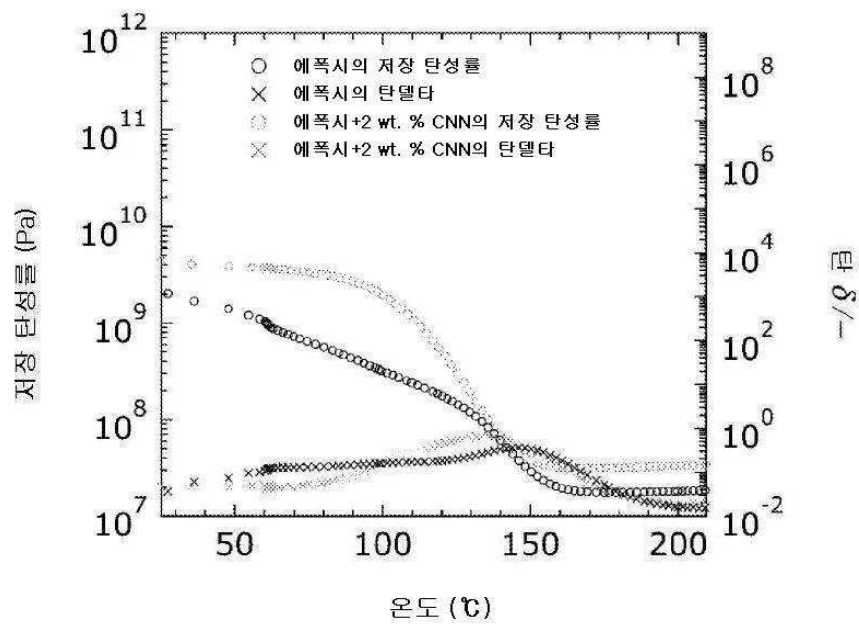
도면9b



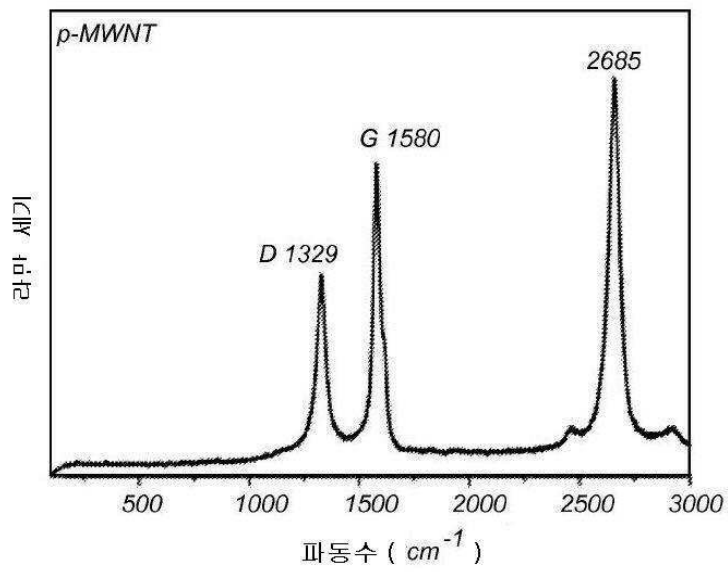
도면9c



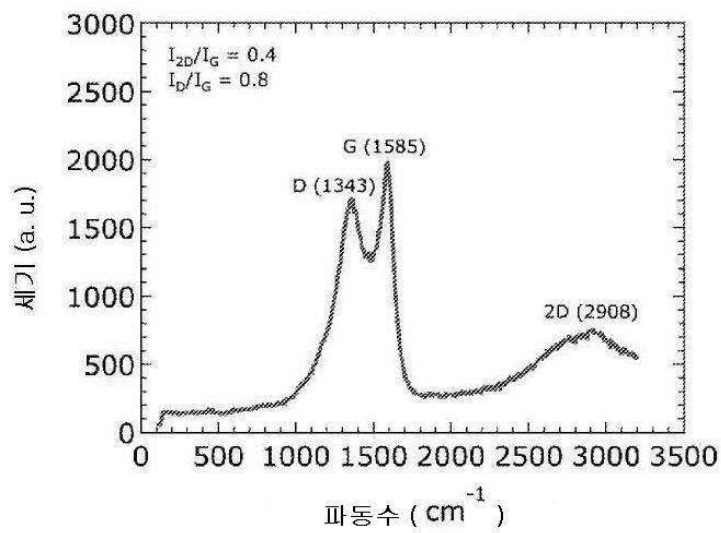
도면9d



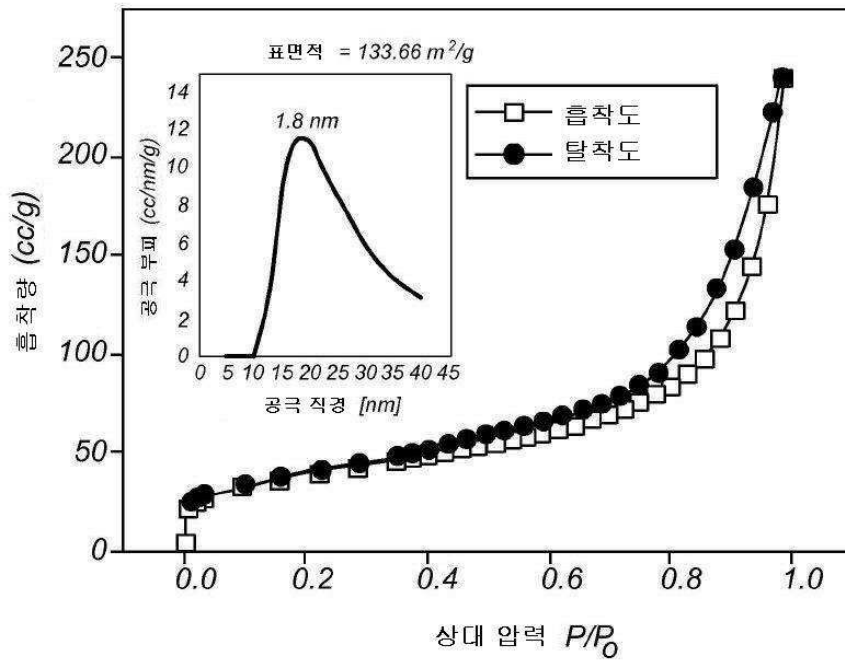
도면10a



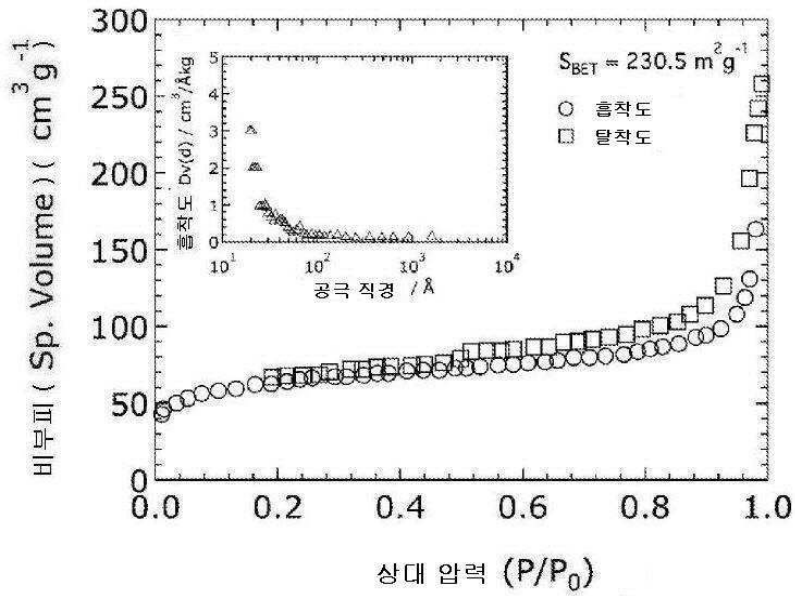
도면10b



도면11a



도면11b



도면12

