



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056085
(43) 공개일자 2017년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 37/00 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
 B01J 23/89 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
 B01J 37/08 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
 H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)

(52) CPC특허분류
 B01J 37/0018 (2013.01)
 B01J 23/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0159036
 (22) 출원일자 2015년11월12일
 심사청구일자 2015년11월12일

(71) 출원인
 서울대학교산학협력단
 서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
 기초과학연구원
 대전광역시 유성구 유성대로1689번길 70 (전민동,KT대덕2연구센터)

(72) 발명자
 현택환
 서울특별시 관악구 관악로 1 302동 819호 (신림동, 서울대학교)
 성영은
 서울특별시 관악구 관악로 1 302동 729호 (신림동, 서울대학교)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 한상수

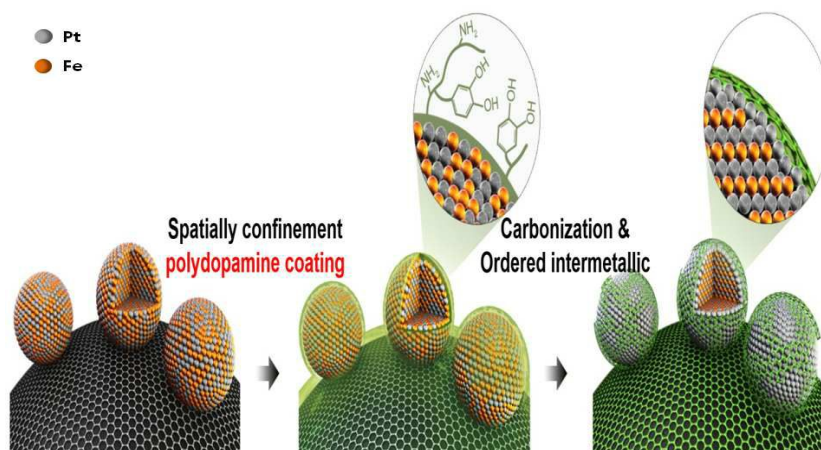
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법, 이에 의해 제조된 정렬된 백금철 나노입자 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 균일한 크기를 갖는 정렬된 백금 함유 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게 정렬된 백금 함유 나노입자는 백금 전구체와 철 전구체를 공환원시켜 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 탄소지지체 표면에 백금철 나노입자를 흡착시켜 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅시키고 열처리하는 단계를 포함하여 제조되며, 상기 열처리 단계에서 폴리도파민의 탄화로 형성되는 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 백금철 나노입자의 응집이 억제되어 균일한 입자 형성이 가능하며, 정렬된 격자구조의 백금철 나노입자가 형성되는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명에 따른 정렬된 백금철 나노입자는 연료전지의 환원극 촉매로서 적용할 시, 백금 로딩량을 절감하면서도 우수한 성능 및 안정성을 확보할 수 있다는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/8906 (2013.01)

B01J 35/023 (2013.01)

B01J 37/084 (2013.01)

H01M 4/86 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 8/10 (2013.01)

Y02E 60/521 (2013.01)

(72) 발명자

정동영

서울특별시 관악구 관악로 1 302동 1007호 (신림동, 서울대학교)

전우주

서울시 관악구 관악로 10길 31-5,302호(봉천동)

명세서

청구범위

청구항 1

정렬된 백금철 나노입자의 제조방법에 있어서,

백금철 나노입자를 제조하는 단계;

상기 백금철 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하는 단계;

상기 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 단계;

상기 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 열처리하여 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 열처리 단계에서 폴리도파민의 탄화(carbonization)로 형성되는 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 정렬된 백금철 나노입자가 형성되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열처리 단계에서 형성되는 정렬된 백금철 나노입자는 면심사방 격자구조를 가지는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 백금철 나노입자를 제조하는 단계는,

백금 전구체와 안정화제를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

상기 혼합용액에 철 전구체를 혼합한 뒤, 소정의 온도에서 공환원시켜 백금철 나노입자를 제조하는 단계;

상기 백금철 나노입자를 세척 및 건조시키는 단계;

를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 안정화제는 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 정렬된 백금철 나노입자는 평균입경이 4 내지 8nm 인 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한

정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 6

청구항1에 있어서,

상기 탄소지지체는 탄소나노튜브, 카본 블랙, 카본 분말, 탄소나노파이버, 탄소나노와이어로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 비활성기체 분위기 하에서 650 내지 700℃의 온도로 3 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 열처리 단계에서 형성되는 질소 도핑 탄소층의 두께는 0.2 내지 2nm 인 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 탄소 코팅을 이용한 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법.

청구항 9

청구항 1 내지 청구항 8 중에서 선택되는 어느 한 항에 따라 제조되는 정렬된 백금철 나노입자.

청구항 10

청구항 9에 따른 정렬된 백금철 나노입자를 촉매로서 포함하여 제조되는 전극.

청구항 11

청구항 10에 따른 전극을 포함하여 제조되는 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 균일한 크기를 갖는 정렬된 백금 합금 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 백금 합금 나노입자가 형성된 탄소지지체의 표면에 폴리도파민을 코팅하고 열처리하여 정렬된 백금 합금 나노입자를 제조하고, 이를 연료전지의 환원극 촉매로서 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료전지(Fuel cells, FCs)는 연료의 화학에너지를 전기 화학적 반응에 의해 전기 및 열 에너지로 직접 변환시키는 장치로 높은 에너지 밀도, 높은 효율성 및 미량의 유해가스 배출 등으로 인하여 신규 에너지 요구에 대한

해결책으로 고려되고 있다. 연료전지 중에서 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 및 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 소형·휴대용 전자기기의 동력원뿐만 아니라 무공해 전기차량 및 가정용 발전기 등의 광범위한 분야의 미래 에너지원으로 활발하게 연구되어 왔다.

[0004] 일반적으로 연료전지의 성능은 산화극(anode)와 환원극(cathode)의 촉매의 성능에 의해 크게 좌우되며, 전극의 촉매 재료로서 귀금속인 백금이 가장 많이 사용되고 있다. 산화극 및 환원극에 사용되는 백금 촉매는 비표면적이 크고 전기전도성이 우수한 탄소지지체에 백금 나노입자를 담지시킨 Pt/C 촉매가 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 Pt/C 촉매는 고가의 금속인 순수 백금을 사용하여 제조됨에 따라 촉매의 가격을 절감하는데 있어 제한되고, 환원극의 산소환원반응으로 인해서 백금 표면에 산소가 흡착되어 백금 산화물이 생성되면서 발생하는 과전압에 의하여 30% 가량의 에너지 손실을 발생시켜 상용화가 지연되고 있다.

[0005] 이러한 문제점을 해소하기 위하여 백금의 사용량을 줄여 촉매의 가격을 낮추면서도 구조적 특성에 의해 촉매 활성이 높은 백금합금 촉매에 관한 연구가 이루어지고 있다. 백금합금 촉매는 백금과 니켈, 코발트, 철, 바나듐, 티타늄 등의 전이금속을 포함하는 면심 입방 구조의 나노합금을 탄소지지체에 담지하여 제조된다. 또한, 백금합금 촉매 제조 시 촉매 활성을 향상시키기 위하여 700℃ 이상의 고온에서 열처리하는 공정을 수행하는데, 이때 백금합금의 합금도가 향상되면서 촉매 활성이 증가할 수 있으나 높은 온도로 인해 백금합금 입자간의 응집이 발생하여 활성 면적이 저하되는 문제점이 있었다.

[0006] 이와 같은 문제점을 해소하고자 고온의 열처리 공정 없이 백금합금 촉매를 제조하고자 하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있으나, 고온의 열처리 공정 없이 입자간의 응집을 제어할 뿐 촉매의 활성 및 내구성을 향상시키는 데 어려움이 있었다.

[0007] 이와 관련하여 대한민국 등록특허 제 1117066호(발명의 명칭: 백금합금/담체 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 촉매 및 연료전지, 이하 종래기술 1이라고 한다.)는 백금합금/담체 촉매의 제조방법에 관한 것으로, (a) 촉매활성을 가지는 금속의 수용성 염 및 유레아를 물에 용해시키고, 담체를 분산시켜 분산용액을 제조하는 단계와, (b) 분산용액을 고온에서 교반하여 담체의 표면에 수산화금속 입자를 침강시키는 단계와, (c) 수산화금속 입자가 침강된 담체를 환원하는 단계를 포함하는 백금합금/담체 촉매의 제조방법에 관한 기술을 개시한 바 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-1117066

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅하고 열처리하여 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 균일한 크기의 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것을 일 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 백금 량을 절감하면서도 촉매 활성이 높은 정렬된 백금철 나노촉매에 관한 기술을 제공하여 촉매 활성 및 안정성을 향상시키고 나아가 연료전지의 내구성 향상에 기여하는 것을 또 다른 일 목적으로 한다.

[0011] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 정렬된 백금철 나노입자의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 실시예에 있어서, 정렬된 백금철 나노입자는 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 백금철 나노입자를 탄소지지체에

흡착시켜 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 단계, 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 열처리하여 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 단계를 포함하고, 열처리 단계에서 폴리도파민의 탄화(carbonization)로 형성되는 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 정렬된 백금철 나노입자가 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 또한, 본 발명의 열처리 단계에서 형성되는 질소 도핑 탄소층의 두께는 0.2 2nm 이고, 정렬된 백금철 나노입자는 면심사방 구조를 가지며, 평균입경이 4 내지 8nm 인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명의 일실시예에서 열처리하는 단계는 비활성기체 분위기하에서 650 내지 700℃의 온도로 3 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일실시예에 있어서, 백금철 나노입자를 제조하는 단계는 백금 전구체와 안정화제를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계, 혼합용액에 철 전구체를 혼합한 뒤, 소정의 온도에서 공환원시켜 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 백금철 나노입자를 세척 및 건조시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일실시예에서 안정화제는 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 정렬된 백금철 나노입자를 촉매로서 포함하여 제조되는 전극을 제공하며, 나아가 상기 전극을 포함하는 연료전지에 관한 기술을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 실시예에 따르면, 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 균일한 크기의 정렬된 백금철 합금 나노입자를 제조할 수 있다는 제1효과, 균일한 크기를 갖는 정렬된 백금철 합금 나노입자를 촉매로 적용할 시 백금 사용량을 절감하면서도 높은 촉매 활성 및 안정성을 확보할 수 있다는 제2효과, 정렬된 백금철 나노입자를 연료전지의 환원극 촉매로 적용할 시 연료전지의 내구성 향상에 기여할 수 있다는 제 3효과를 갖으며, 백금 촉매의 제조단계 절감에 기여하고 연료전지의 안정성을 확보함에 따라 연료전지의 상용화에 기여할 수 있다는 부수적인 효과가 있다.
- [0021] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 2 본 발명의 일실시예에 따라 제조되는 탄소 담지 백금철 나노입자(disordered fcc-PtFe/C)의 TEM 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자(ordered fct-PtFe/C)의 TEM 이미지이다.
- 도 4는 폴리도파민을 코팅하지 않고 열처리하여 제조된 탄소 담지 백금철 나노입자(PtFe/C)의 TEM 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 2에 따른 탄소 담지 백금철 나노입자와 비교예 3에 따른 탄소 담지 백금 나노입자의 고해상도 분말 회절 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 정렬된 백금철 나노입자의 Cs-corrected HAADF-STEM 이미지, 격자구조 모델링 이미지 및 FFT 패턴 이미지이다.
- 도 7은 실시예 1 및 비교예 2에 따른 탄소 담지 백금철 나노입자와 비교예 3에 따른 탄소 담지 백금 나노입자의 전기화학적 특성분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 및 비교예 2에 따른 탄소 담지 백금철 나노입자와 비교예 3에 따른 탄소 담지 백금 나노입자의

가속 내구성 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 실시예 1에 따른 막전극 집합체의 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 비교예 4에 따른 막전극 집합체의 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이다.

도 11은 실시예 2와 비교예 4에 따른 막전극 집합체의 안정성 테스트 결과로 도출된 최대 전력 밀도를 시간의 함수로 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0025] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 또한, 본 명세서에서 사용된 "정렬된"이라는 용어는 백금철 나노입자를 구성하는 철과 백금의 배열이 규칙성을 가짐으로써 조성비가 일정한 것을 의미한다. 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0028] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의한 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 방법을 나타내는 모식도이다. 이를 참조하면, 정렬된 백금철 나노입자는 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 백금철 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 단계, 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 열처리하여 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 이하, 상기 제조방법을 단계별로 상술하는 방식으로 구체적으로 설명한다.
- [0030] 먼저, 본 발명의 제1단계인 백금철 나노입자를 제조하는 단계는 백금 전구체와 안정화제를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계, 혼합용액에 철 전구체를 혼합한 뒤, 소정의 온도에서 공환원시켜 백금철 나노입자를 제조하는 단계, 제조된 백금철 나노입자를 세척 및 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일실시예에서 백금 전구체는 백금 아세틸아세토네이트, 백금 아세테이트, 백금 클로라이드, 백금 브로마이드, 백금 아이오다이드, 염화백금산, 백금 설페이트, 백금 나이트레이트 중에서 선택되는 화합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0032] 또한, 본 발명은 균일한 크기와 모양을 갖는 나노입자를 합성하기 위하여 안정화제를 사용하며, 일실시예에서 안정화제는 올레산(oleic acid) 및 올레일아민(oleylamine) 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일실시예에서 철 전구체는 철 아세틸아세토네이트, 철 아세테이트, 철 펜타카보닐 중에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아님을 명시한다.
- [0034] 안정화제와 백금 전구체 및 철 전구체를 균일하게 혼합한 뒤에 공환원 반응을 유도하기 위하여 소정의 온도로 가열하는 것이 바람직 할 수 있으며, 본 발명의 일실시예에서 공환원 반응은 200℃ 내지 250℃에서 수행될 수 있다. 또한, 공환원 반응시간은 1 내지 3시간 동안 수행하는 것이 바람직할 수 있으며, 상기 시간보다 짧을 경우, 백금 전구체와 철 전구체의 환원이 충분히 일어나지 못할 수 있고, 반응시간이 지나치게 길어지면 입자간의

응집으로 나노입자를 제조하기 곤란할 수 있다.

- [0036] 다음으로, 본 발명의 제2단계는 백금철 나노입자를 탄소지지체에 흡착시켜 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하는 단계로 탄소지지체는 탄소나노튜브, 카본 블랙, 카본 분말, 탄소나노파이버, 탄소나노와이어로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0038] 다음으로, 본 발명의 제 3단계는 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 단계이다. 전술한 바와 같이 본 발명은 질소 도핑된 탄소 코팅층을 형성함으로써 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는데, 폴리도파민은 질소 도핑된 탄소 코팅층을 형성하기 위한 전구체로서 코팅된다. 폴리도파민은 접착 특성이 우수한 물질로 알려져 있으며, 이를 탄소 담지 백금철 나노입자에 코팅하고 열처리를 수행하면, 백금철 나노입자의 응집이 억제되어 열처리 이후에도 균일한 크기를 가지는 백금철 나노입자의 제조를 가능케 할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일실시예에서 폴리도파민 코팅은 도파민 모노머와 트리스 버퍼 용액을 혼합하여 제조된 도파민 용액에 탄소 담지 백금철 나노입자를 첨가한 뒤 상온에서 소정의 시간 동안 교반함으로써 가능할 수 있다. 교반하는 시간에 따라 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 코팅되는 폴리도파민의 두께를 제어할 수 있으며, 바람직하게 폴리도파민을 코팅하는 시간은 0.5 내지 2시간 일 수 있다. 폴리도파민 코팅 시간이 상기보다 짧을 경우, 이를 열처리함으로써 형성되는 질소 도핑된 탄소 코팅층의 두께가 얇아 백금철 나노입자의 응집억제 효과가 미비하여 균일한 크기의 정렬된 백금철 나노입자를 제조하기 곤란할 수 있으며, 코팅 시간이 상기보다 긴 경우, 폴리도파민의 두께가 두꺼워지며 이는 정렬된 백금철 합금 나노입자를 촉매로서 적용하는 경우 촉매 활성을 저하시키는 문제점을 유발할 수 있다.
- [0040] 다음으로, 본 발명의 제 4단계는 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 열처리하여 정렬된 백금철 나노입자를 제조하는 단계이다.
- [0041] 통상 백금철 합금 나노입자는 백금 전구체와 철 전구체를 용액 중에서 환원시켜 제조하는데, 이때, 환원성이 높은 백금 전구체가 먼저 환원되고 나서 철 전구체가 환원되는 것으로 알려져 있다. 이에 의해 최종적으로 제조되는 백금철 나노입자의 표면에는 백금보다는 철의 함량이 더 높아 백금철 나노입자를 촉매로 적용하는 경우 촉매 활성을 극대화시키는데 제한될 수 있다. 또한, 이를 연료전지에 적용하는 경우, 산성분위기의 구동환경에 의해 합금 나노입자 표면의 철 금속이 용출/용해되어 연료전지의 안정성을 확보기 곤란하다는 문제점이 있었다. 따라서 본 발명의 상기와 같은 문제점을 해소하고자 폴리도파민을 코팅 후 열처리하는 단계를 수행하며, 열처리하는 단계는 비활성기체 분위기 하에서 650 내지 700℃의 온도로 3 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0042] 상기와 같은 조건의 고온의 열처리 공정에 의해 탄소 담지 백금철 나노입자의 표면에 코팅된 폴리도파민은 탄화(carbonization)되어 질소 도핑된 탄소 코팅층을 형성하며, 이는 백금철 나노입자의 응집을 억제할 뿐만 아니라 정렬된 백금철 나노입자를 형성할 수 있다. 이하, 도 1을 참조하여 정렬된 백금철 나노입자의 구조에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [0043] 도 1(b)는 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자이며, 이를 참조하면 백금철 나노입자는 금속간 결합이 불규칙적인 것을 확인할 수 있다. 그러나 이를 고온의 열처리에 따른 폴리도파민의 탄화로 질소 도핑된 탄소 코팅층이 형성되고, 이때 백금철 합금 나노입자를 구성하는 금속간 결합이 규칙적인 배열을 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한, 고온의 열처리 공정을 수행하면 상대적으로 밀도가 높은 백금은 표면으로 이동하여 최종적으로 백금철 합금을 백금층이 둘러싸는 구조를 가지는 정렬된 백금철 나노입자가 형성된다.
- [0044] 또한, 열처리 온도 상기보다 낮을 경우, 질소 도핑된 탄소 코팅층이 형성되지 않는 문제점이 있을 수 있으며, 이에 따라 정렬된 백금철 나노입자가 형성되지 않을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 상기보다 높은 경우, 반응물의 안정성을 확보할 수 없기 때문에 바람직하지 않다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 따라 열처리 단계에서 형성되는 질소 도핑 탄소층의 두께는 0.2 내지 2nm인 것이 바람직할 수 있으며, 이는 탄소 담지 백금철 나노입자에 폴리도파민을 코팅하는 시간에 따라 결정될 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명의 실시예에 따라 질소 도핑된 탄소 코팅에 의한 정렬된 백금철 나노입자는 평균 입경이 4 내지

8nm인 것을 특징으로 할 수 있으며, 면심사방 격자 구조를 가지는 것을 특징으로 할 수 있다. 이에 관하여는 후술하는 실시예 및 실험예에서 구체적으로 설명하기로 한다.

[0049] 나아가 본 발명에 따른 정렬된 백금철 나노입자는 연료전지의 환원극 촉매로 적용할 수 있으며, 연료전지에 적용될 시 전지의 성능 및 내구성을 향상시킬 수 있게 된다. 전술한 바와 같이 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 정렬된 백금철 나노입자는 정렬된 면심사방 구조체이며, 나노입자의 표면층은 백금으로 이루어짐에 따라 촉매 활성 면적이 높은 구조를 가지고 있다. 따라서, 상용 탄소 담지 백금 촉매 대비 백금의 함량을 절감하면서도 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있다. 또한, 정렬된 백금철 나노입자를 연료전지에 적용할 시, 연료전지 환원극의 산 성분위기하에서 철이 용출되어 연료전지의 성능을 저하시키는 문제점을 억제할 수 있어 연료전지의 성능 및 안정성 향상에 기여할 수 있는 것이다. 이에 관하여는 하기 실험예에서 구체적으로 설명하기로 한다.

[0051] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 기재한다.

[0052] [실시예 1]

[0053] <정렬된 백금철 나노입자(ordered fct-PtFe/C)의 제조>

[0054] 1. 백금철 나노입자의 제조

[0055] 아르곤 분위기하에서 Pt(acac*)₂ 0.2g, 올레산 1.28mL 및 올레일아민 1.36mL을 넣고 30분 동안 교반하여 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액을 120℃로 가열 한 뒤, Fe(CO)₅ 0.16mL를 상기 혼합용액에 빠르게 주입하였다. 다음으로, 승온속도 3℃/분으로 용액의 온도를 220℃까지 가열한 뒤, 1시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응 완료 후, 혼합용액을 상온으로 냉각시킨 뒤, 이소프로필알코올 및 에탄올을 이용하여 충분히 세척하였다. 세척이 완료된 후 진공오븐에서 1시간 동안 건조시켜 백금철 나노입자(PtFe NPs)를 수득하였다. (acac*: acetyl acetate)

[0057] 2. 백금철 나노입자를 탄소지지체에 흡착시키는 단계

[0058] 탄소지지체인 불칸(Vulcan) XC 72 (Cabot 社)와 분산매를 혼합하고 초음파 처리하여 탄소지지체 용액을 제조하였다. 다음으로, 제조된 탄소지지체 용액에 상기 백금철 나노입자를 혼합하여 상온에서 24시간 동안 탄소지지체에 백금철 나노입자를 흡착시킨 뒤, 여과하였다. 여과 후 수득된 고형분을 185℃에서 열처리하여 유기물을 제거함으로써 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하였다. 이와 같이 제조된 탄소 담지 백금철 나노입자의 TEM 이미지를 도 2에 기재하였다.

[0060] 3. 폴리도파민을 코팅하는 단계

[0061] 도파민 하이드로클로라이드(시그마 알드리치 社)를 tris-HCl 버퍼 용액(10 mM, pH 8.5)에 3mg·mL⁻¹의 농도로 용해시켜 제조되는 도파민 용액에 탄소 담지 백금철 나노입자를 넣고 1시간 동안 교반하며 폴리도파민을 코팅시켰다. 코팅이 완료된 후, 에탄올과 증류수를 이용하여 수회 세척하여 코팅되지 않은 폴리도파민을 제거하였다. 다음으로, 80℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하였다.

[0063] 4. 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 열처리하는 단계

[0064] 상기 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 5% H₂⁺/Ar 분위기하에서 700℃에서 2시간 동안 열처리하여 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자(ordered fct-PtFe/C)를 제조하였다.

- [0066] 폴리도파민 코팅 유무에 따라 유도되는 효과를 분석하기 위하여 하기와 같이 비교예 1을 제조하였다.
- [0068] [비교예 1]
- [0069] <폴리도파민을 코팅하지 않은 탄소 담지 백금철 나노입자의 제조>
- [0070] 실시예 1과 동일한 조건 및 방법으로 백금철 나노입자 및 탄소 지지체 용액을 제조하였다. 다음으로, 지지체 용액에 백금철 나노입자를 혼합하여 탄소지지체에 20 wt%의 비율로 백금철 나노입자를 담지시킨 뒤, 400℃에서 열처리하여 폴리도파민을 코팅하지 않은 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하였다.
- [0072] 상기 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 탄소 담지 백금철 나노입자의 TEM 분석을 실시하였으며, 이의 결과로도 3 및 도 4에 도시하였다. 도 3은 폴리도파민 코팅 후 700℃에서 열처리하여 제조된 탄소 담지 백금철 나노입자의 TEM 이미지이며, 도 4는 폴리도파민을 코팅하지 않고 400℃에서 열처리하여 제조된 탄소 담지 백금철 나노입자의 TEM 이미지이다.
- [0073] 먼저, 도 3을 참조하면, 폴리도파민 코팅 후 열처리하여 제조된 실시예 1의 백금철 나노입자는 균일한 크기를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 반면 도 4에 도시된 비교예 1의 백금철 나노입자는 실시예 1 대비 낮은 온도에서 열처리가 이루어졌음에도 불구하고 입자 크기가 크고 불균일 분포를 갖는 것을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로 폴리도파민을 코팅하여 제조된 나노입자의 평균입경은 6.5nm인 것으로 확인되었다. 이와 같은 수치는 탄소지지체에 담지된 백금철 나노입자를 열처리하기 이전의 크기와 거의 동등한 수준으로 폴리도파민을 코팅한 뒤 열처리함으로써 나노입자의 응집이 상당히 억제될 수 있음을 의미한다.
- [0075] 폴리도파민 코팅 후 열처리 유무에 따른 탄소 담지 백금철 나노입자의 구조변화를 분석하기 위하여 하기와 같이 비교예를 제조하였다.
- [0077] [비교예 2]
- [0078] <폴리도파민 코팅 후 열처리하지 않은 백금철 나노입자(disordered fcc-PtFe/C)의 제조>
- [0079] 실시예 1과 동일한 조건으로 폴리도파민이 코팅된 탄소 담지 백금철 나노입자를 제조하고, 700℃에서 열처리하는 단계를 생략하였다.
- [0081] [비교예 3]
- [0082] 상용 Pt/C(Johnson Matthey Co., 20 wt %)를 사용하였다.
- [0084] 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 제조되는 정렬된 백금철 나노입자의 구조를 분석하기 위하여 실시예 1 및 비교예 2에 따른 탄소 담지 백금철 나노입자와 비교예 3에 따른 탄소 담지 백금 나노입자의 고해상도 분말 회절 분석(High Resolution Powder Diffraction, HRPD)을 실시하였으며, 이의 결과를 도 5에 도시하였다.
- [0085] 고해상도 분말 회절 분석을 통한 비교예 2 및 비교예 3에 따른 나노입자의 분말 회절 패턴과 비교하여 도출된 실시예 1에 따른 백금철 나노입자는 철과 백금입자가 규칙적으로 정렬되어 면심사방 격자구조를 이루고 있는 것으로 확인되었다. 구체적으로, 도 5에서 아스테리스크(*) 표기된 피크는 정렬된 금속간의 면심사방 구조를 의미하는 특징적인 초격자 피크인데, 폴리도파민 코팅 후 열처리하지 않고 제조된 비교예 2의 회절 패턴에서는 초격자 피크를 확인할 수 없었다. 이는 폴리도파민 코팅 후 고온 열처리 하여 형성되는 질소 도핑된 탄소 코팅층에 의해 정렬된 면심사방 격자구조를 갖는 백금철 나노입자가 형성될 수 있음을 의미한다.
- [0087] 또한, 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자의 구조는 고각 환형 암시야 주사 투과전자 현미경 분석(high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy, HAADF-

STEM) 및 고속 푸리에 변환 분석(fast Fourier transform, FFT)을 통해서도 확인할 수 있었으며, 이의 결과들도 6에 도시하였다. 도 6(a)는 Cs-corrected HAADF-STEM 이미지를 나타내며, 도 6(b)는 정렬된 백금철 나노입자의 격자구조를 보여주는 모델링 이미지이고, 도 6(c)는 FFT 패턴 이미지이며, 이를 참조하면 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자의 면심사방 격자 구조를 보다 명확하게 확인할 수 있다.

[0089] 실시예 1에 따른 질소 도핑된 탄소 코팅에 의한 정렬된 백금철 나노입자의 촉매로서의 특성을 분석하기 위하여 전기화학적 특성 분석을 실시하였다.

[0091] [실험예 1]

[0092] <환원극 촉매의 물성 및 활성 측정>

[0093] 나피온 이오노머(듀폰 社)와 이소프로판올을 혼합하여 제조된 용액에 실시예 1에 따른 정렬된 백금철 나노입자를 20wt%로 첨가하고 초음파 처리하여 촉매잉크를 제조하였다. 상기 촉매잉크를 취하여 글래시 카본 소재의 회전 디스크 전극에 도포한 뒤 건조시켜 작업전극(활성면적 0.196cm^2)을 제조하였다. (이때, 백금의 로딩량은 $7.8\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이었다.) 상기 작업전극과 기준전극으로서 SCE(포화 칼로멜 전극) 전극, 상대전극으로 백금선을 이용한 전기화학측정장치(Auto lab.)를 사용하여 1M의 HClO_4 전해질 용액에서 전기화학적 특성 분석을 실시하였다.

[0094] 또한, 비교예 2에 따른 백금철 나노입자(fcc-PtFe/C) 및 비교예 3에 따른 탄소 담지 순수 백금 나노입자(Pt/C)를 사용하여 상기와 동일한 조건으로 전기화학적 특성 분석을 실시하였다. (각각의 백금 로딩량은 $7.8\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $16\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이었다.)

[0095] 전기화학측정장치를 이용하여 산소환원반응(oxygen reduction reaction) 활성을 측정하였으며, 이는 스캔 범위 0.05 V 내지 1.0 V (vs RHE), 스캔 속도 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 의 조건으로 수행되었다. 또한, 측정하는 동안 디스크 전극의 회전속도는 1600 rpm으로 유지하였으며, 산소환원반응 실험을 위한 전처리로 전해질 용액을 산소로 포화시킨 상태를 유지하며 측정하였다. 전기화학적 특성 분석 결과로부터 단위면적당 활성 및 단위그램당 활성을 도출하였으며, 분석결과를 도 7에 도시하였다.

[0096] 도 7(a)는 상기 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 3에 따른 나노입자를 포함하여 제조된 작동전극의 산소환원반응 활성 측정 결과를 나타내는 그래프로, 이를 참조하면, 실시예 1에 따른 정렬된 백금철 나노입자(ordered fct-PtFe/C)는 비교예 2의 백금철 나노입자(disordered fcc-PtFe/C) 및 비교예 3의 탄소 담지 순수 백금 나노입자(Pt/C) 대비 반과장전위차가 가장 높은 것을 확인할 수 있는데, 이는 실시예 1에 따른 백금철 나노입자를 환원극 촉매로 적용할 경우, 산소환원반응에서 발생하는 과전압이 가장 적은 것을 의미한다.

[0097] 도 7(b)는 전기화학적 특성 분석 결과로부터 도출된 단위면적당 활성과 이로부터 계산된 백금의 단위그램당 활성을 막대그래프로 도시한 것이며, 이를 표 1에 수치로 나타내었다.

표 1

[0099]

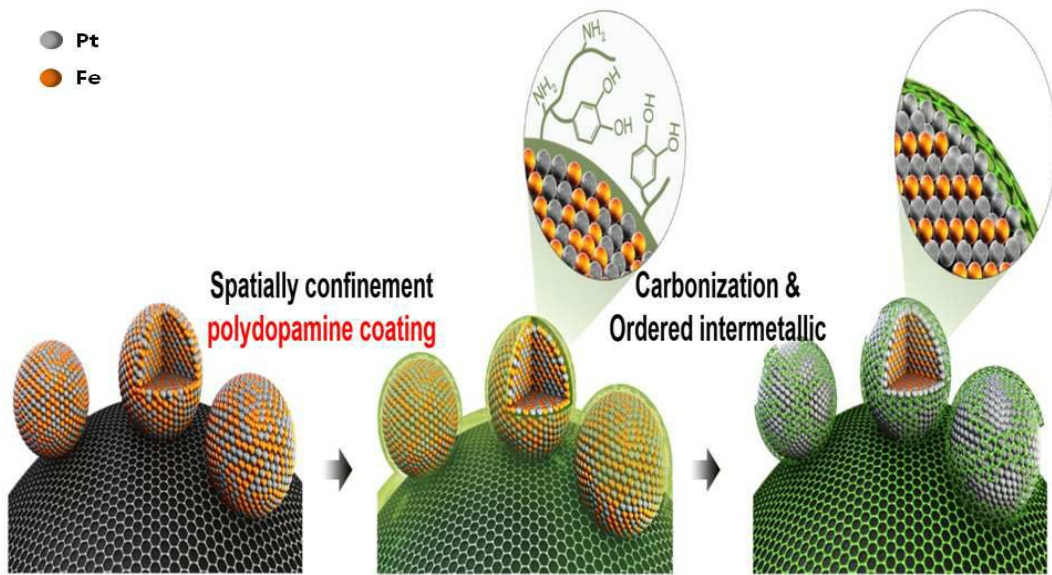
	실시예 1 (ordered fct-PtFe/C)	비교예 2 (disordered fcc-PtFe/C)	비교예 3 (Pt/C)
Mass activity [$\text{A}\cdot\text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$]	1.6	0.71	0.14
Specific activity [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	2.3	1.1	0.22

- [0101] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1에 따른 정렬된 백금철 나노입자의 단위그램당 활성은 $1.6 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 로 비교예 3 대비 11.4배 높은 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 단위면적당 활성은 비교예 3 대비 실시예 1이 약 10.5배 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자 촉매의 안정성을 평가하기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- [0105] [실험예 2]
- [0106] <환원극 촉매의 가속 내구성 테스트(accelerated durability test, ADT)>
- [0107] 내구성 측정은 실험예 1과 동일한 조건으로 제조된 촉매잉크를 도포한 작동전극을 준비한 뒤, 백금철 나노촉매의 용해를 가속시키는 조건에서 순환 전압-전류법을 이용하여 측정되었다. 구체적으로 가속 내구성 테스트는 아르곤 또는 산소 분위기하에서 전압 0.6 내지 1.0 V (vs RHE)의 범위를 10,000회 순환시켜 측정하였으며, 이의 결과를 이의 결과를 도 8에 도시하였다. (실험예 1과 동일한 조건으로 Pt/C 촉매잉크를 도포하여 제조된 작동전극 및 disordered fcc-PtFe/C 촉매잉크를 도포하여 제조된 작동전극을 비교예로 한다.)
- [0108] 도 8(a)는 환원극 촉매의 가속 내구성 테스트 전후 산소환원반응 활성 측정 결과를 나타내는 그래프이며, 도 8(b)는 내구성 테스트 전후 반파장 전위차를 막대그래프로 도시한 도면이다. 이를 참조하면, 실시예 1에 따른 나노촉매는 촉매의 용해 및 응집을 강제로 가속화시키는 조건하에서 전기화학적 특성 분석을 실시하였음에도 불구하고 초기와 동일한 전기화학적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 반면에 Pt/C 나노촉매 및 disordered fcc-PtFe/C 나노촉매의 경우 초기 대비 반파장 전위차가 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 나아가 본 발명에 따른 정렬된 백금철 나노촉매가 연료전지의 성능에 미치는 영향을 측정하기 위하여 CCM(catalyst coated membrane) 방식으로 막전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조한 뒤, 안정성 테스트를 수행하였다.
- [0111] [실시예 2]
- [0112] <정렬된 백금철 나노촉매를 포함하는 막전극 접합체의 제조>
- [0113] 먼저, 나피온 212막 (듀폰 社)을 과산화수소와 황산을 이용하여 전처리 및 건조시켜 막전극용 막을 준비하였다. 다음으로, 증류수, 이소프로필알코올, 나피온 이오노머 및 ordered fct-PtFe/C 분말을 혼합하고 30분 동안 초음파 처리하여 20wt% ordered fct-PtFe/C 촉매잉크를 제조하였다. 상기 촉매잉크를 건조된 나피온 212 막에 스프레이 코팅한 뒤 건조시켜 환원극을 형성하였다. 또한, 상용 Pt/C(Johnson Matthey Co., 20wt%)를 로딩하여 산화극을 형성함으로써 막전극을 제조하였다. (환원극과 산화극에 로딩된 촉매의 양은 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 으로 동일하며, 전극의 유효 면적은 5 cm^2 이다.) 다음으로, 가스확산층(GDL, SGL 35 BC)과 가스켓을 이용하여 막전극 접합체를 조립하고, PEMFE 테스트를 위해 단위전지를 조립하였다.
- [0115] [비교예 4]
- [0116] <탄소 담지 백금 나노촉매를 포함하는 막전극 접합체의 제조>
- [0117] 촉매잉크 제조 시, ordered fct-PtFe/C 대신 분말 상용 Pt/C(Johnson Matthey Co., 20wt%)를 사용하고 이를 환원극에 로딩하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 막전극 접합체를 조립한 뒤, 단위전지를 조립하였다.

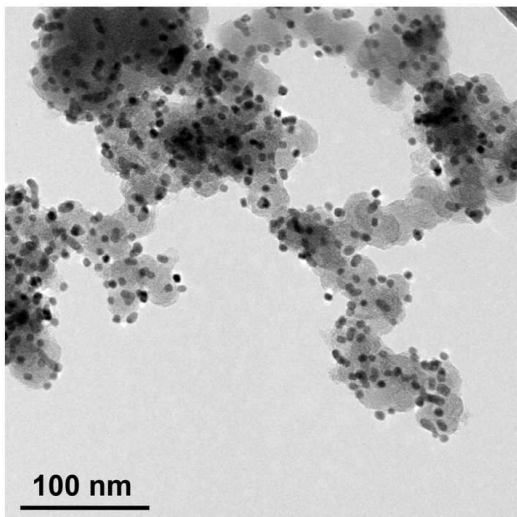
- [0119] [실험예 3]
- [0120] 실시예 2 및 비교예 4에 따라 조립된 단위전지의 안정성을 평가하기 위하여 PEMFC 테스트 스테이션(CNL Energy Co.)에 연결한 뒤, 단위전지의 온도 80℃ 조건하에서 운전하였다. 또한, 환원극 및 산화극에 공급되는 수소 및 산소 가스는 상대습도 100% 조건으로 운전하였다. 단위전지의 안정성을 평가하기 위하여 100시간 동안 전지를 구동하였으며, 이의 결과를 도 9 내지 도 11에 도시하였다.
- [0121] 도 9는 실시예 2에 따른 막전극 접합체의 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이고, 도 10은 비교예 4에 따른 막전극 접합체의 안정성 테스트 결과를 나타내는 그래프이며, 도 11은 실시예 2와 비교예 4에 따른 막전극 접합체의 안정성 테스트 결과로 도출된 최대 전력 밀도를 시간의 함수로 도시한 그래프이다.
- [0122] 이를 참조하면, 실시예 2에 따른 막전극 접합체의 경우, 100 시간 동안 초기 최대 전력 밀도 대비 3.4%의 손실이 발생하였으나, 비교예 4에 따른 막전극 접합체의 경우 27%의 손실이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 통하여 정렬된 백금철 나노촉매를 연료전지에 적용하는 경우 연료전지의 안정성 향상에 기여할 수 있으며 이는 본 발명에 따른 정렬된 백금철 나노촉매가 우수한 촉매 내구성을 가지고 있음을 의미한다.
- [0123]
- [0124] 상기 실험결과를 종합하면, 탄소 담지 백금철 나노입자에 폴리도파민을 코팅한 뒤 열처리 함으로써 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 균일한 크기의 정렬된 백금철 나노입자를 제조할 수 있으며, 정렬되지 않은 면심입방 구조의 백금철 나노입자는 폴리도파민 코팅 후 열처리하는 공정에 의해 정렬된 면심사방 구조를 형성하는 것으로 확인되었다. 또한, 질소 도핑된 탄소 코팅층은 백금철 나노입자의 응집을 상당히 억제하며, 정렬된 백금철 나노입자를 연료전지의 환원극 촉매로 적용할 시, 연료전지의 산성분위기로부터 백금철 나노입자의 용출 및 용해를 억제시키는 것을 확인하였다. 또한, 질소 도핑된 탄소 코팅에 의해 정렬된 백금철 나노입자 촉매는 상용 백금 촉매 대비 적은 양의 백금으로 제조되면서도 높은 촉매 활성을 나타내는 것을 확인하였으며, 가속 내구성 테스트를 통해 연료전지의 장기 안정성 향상에 기여하는 것을 확인하였다.
- [0126] 전술한 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. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0127] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

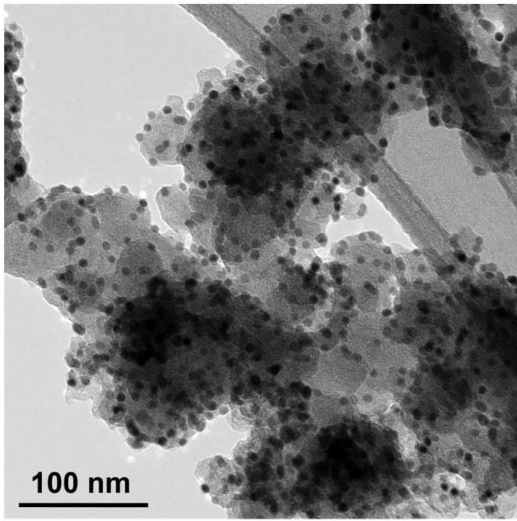
도면1



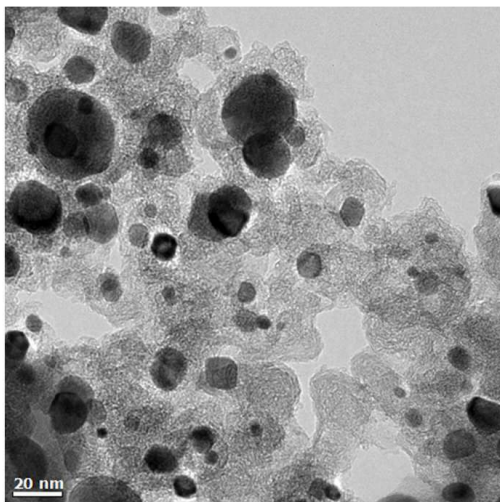
도면2



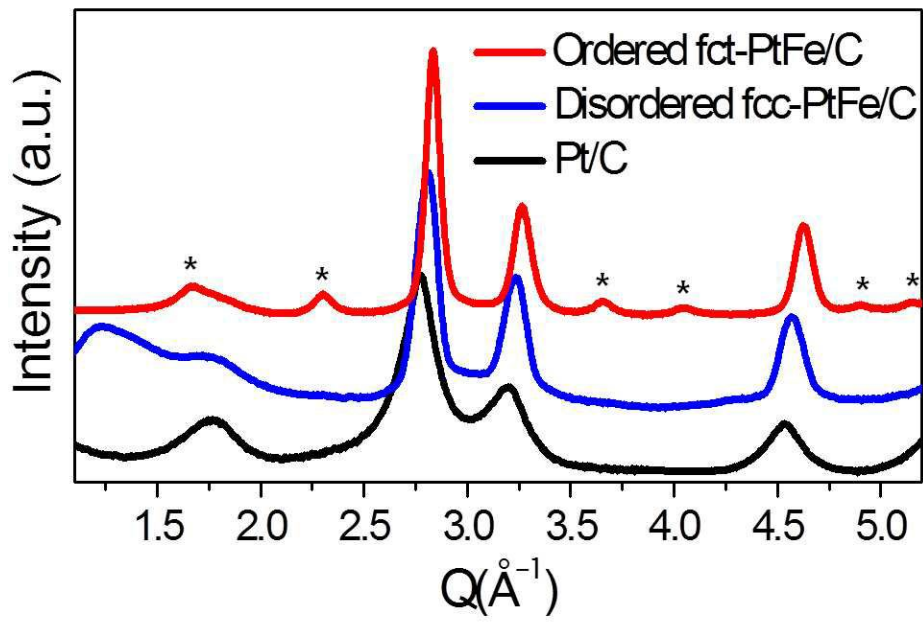
도면3



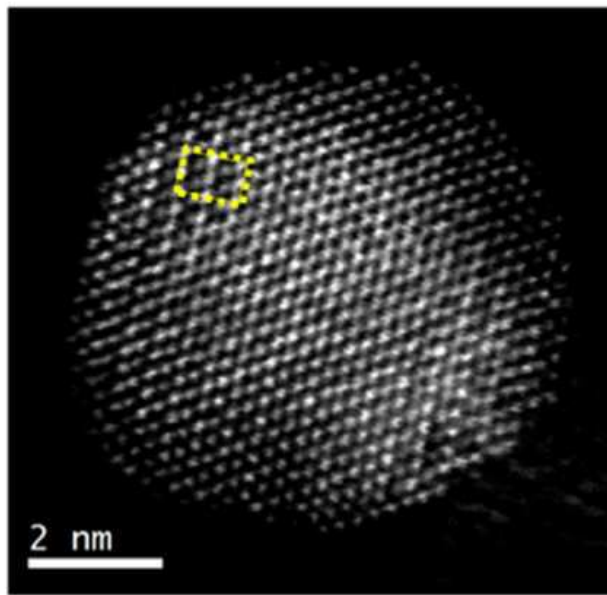
도면4



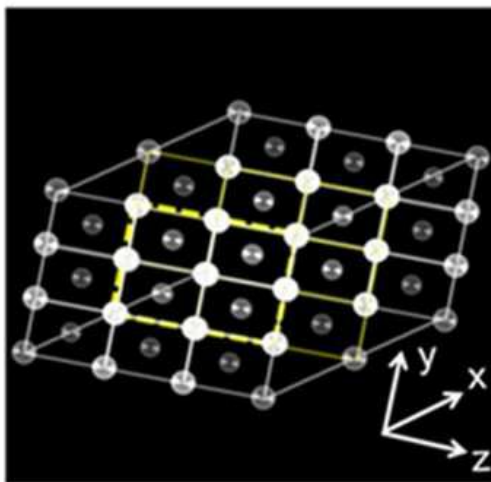
도면5



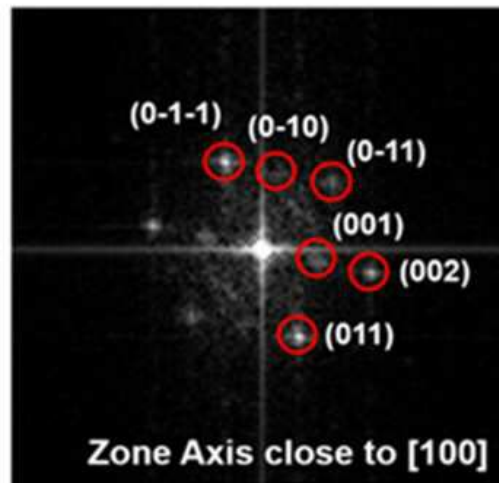
도면6



(a)

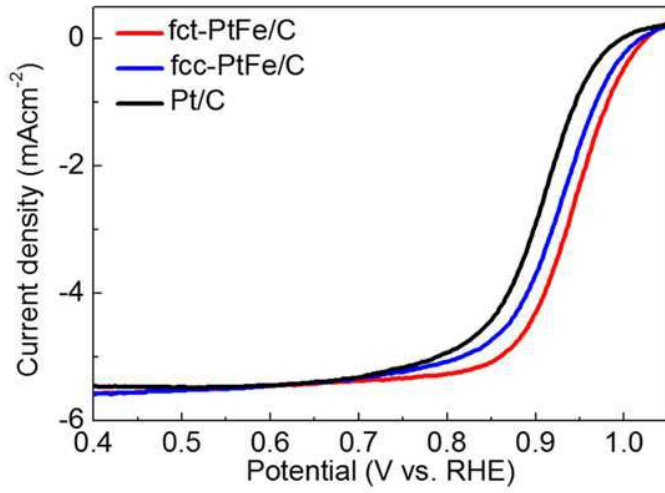


(b)

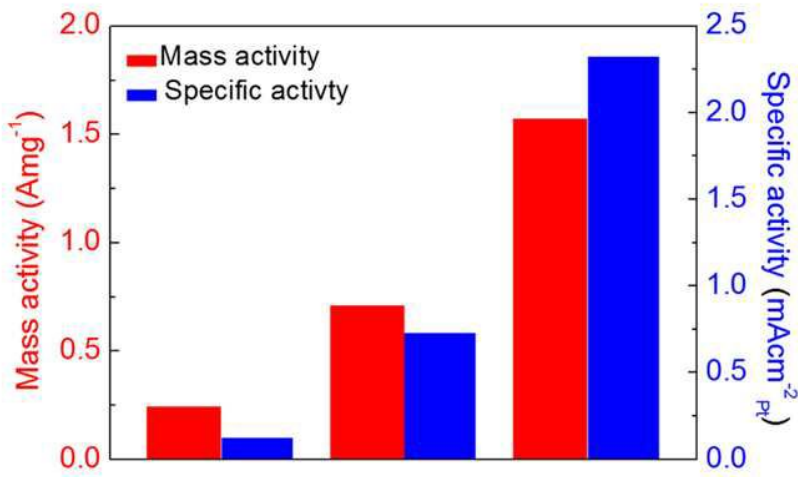


(c)

도면7

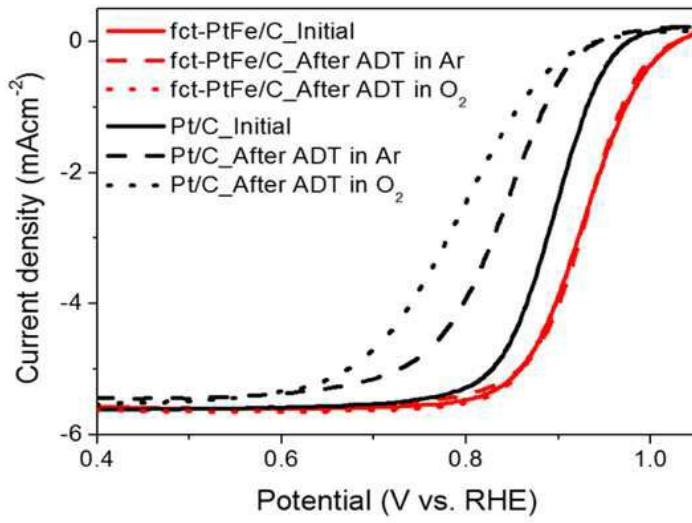


(a)

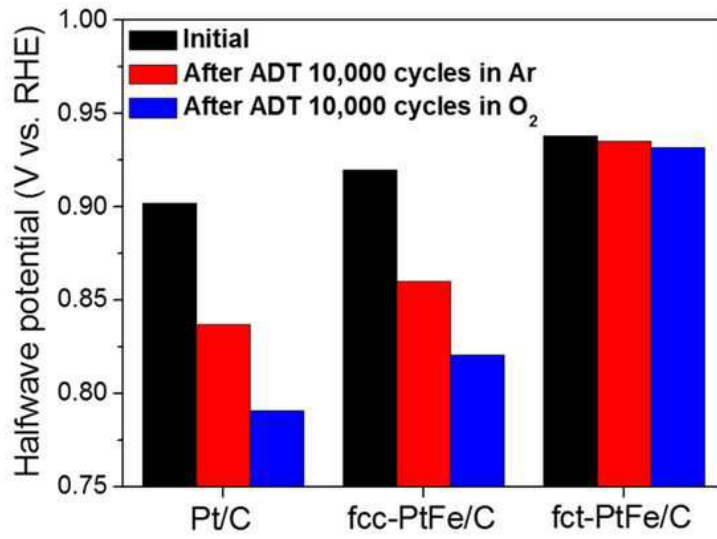


(b)

도면8

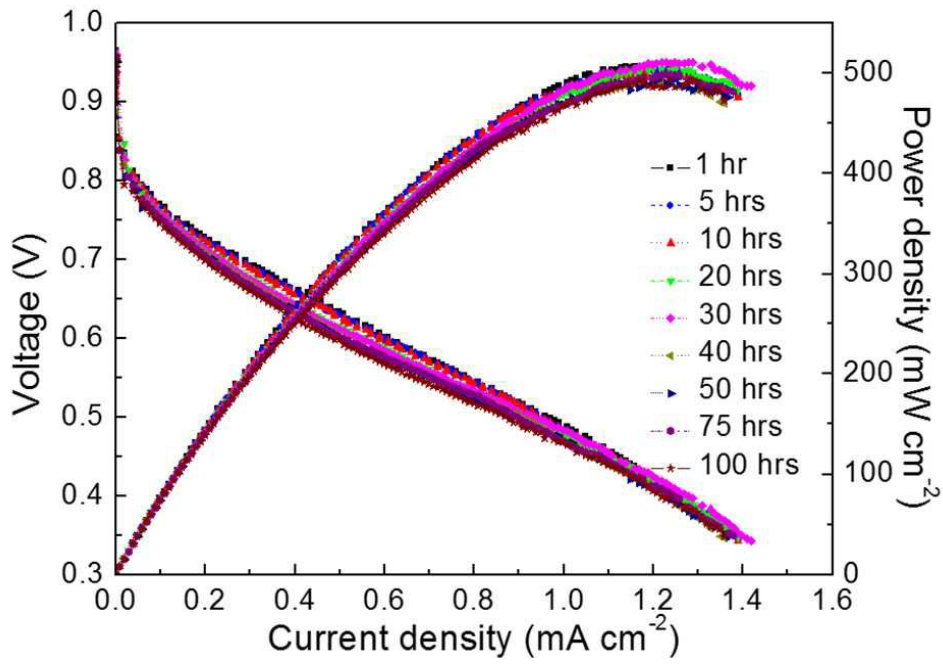


(a)

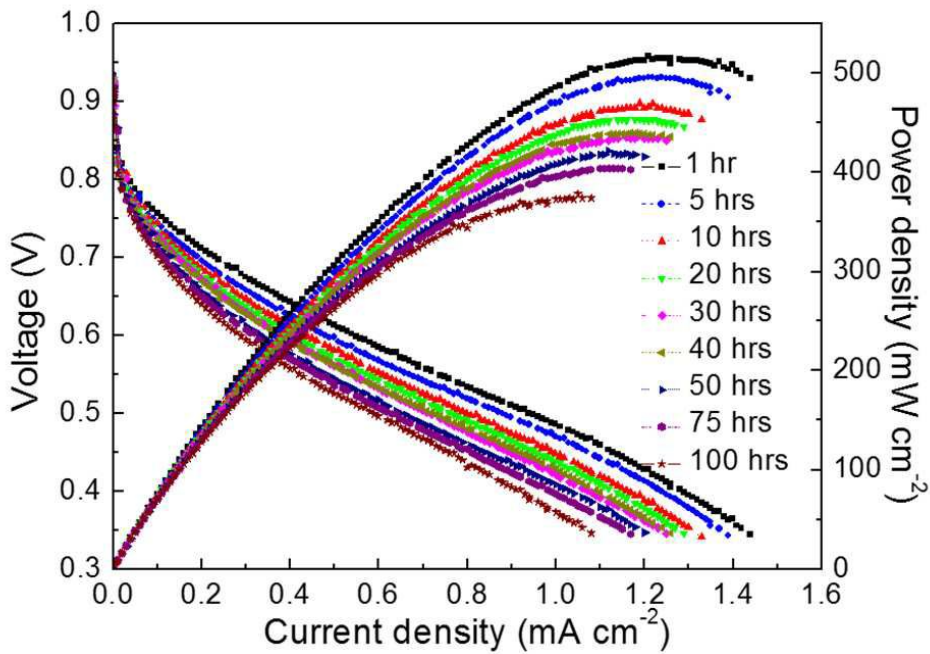


(b)

도면9



도면10



도면11

