(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0059571
(43) 공개일자 2024년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *C08J 3/075* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08L 33/20 (2006.01) *C08L 33/26* (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)
C08J 3/075 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0144641
(22) 출원일자 2023년10월26일
심사청구일자 2023년10월26일
(30) 우선권주장
1020220139584 2022년10월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구 아파트 108동 1001호
고종국
서울특별시 관악구 낙성대로 37 낙성대현대2차 202동 1002호
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

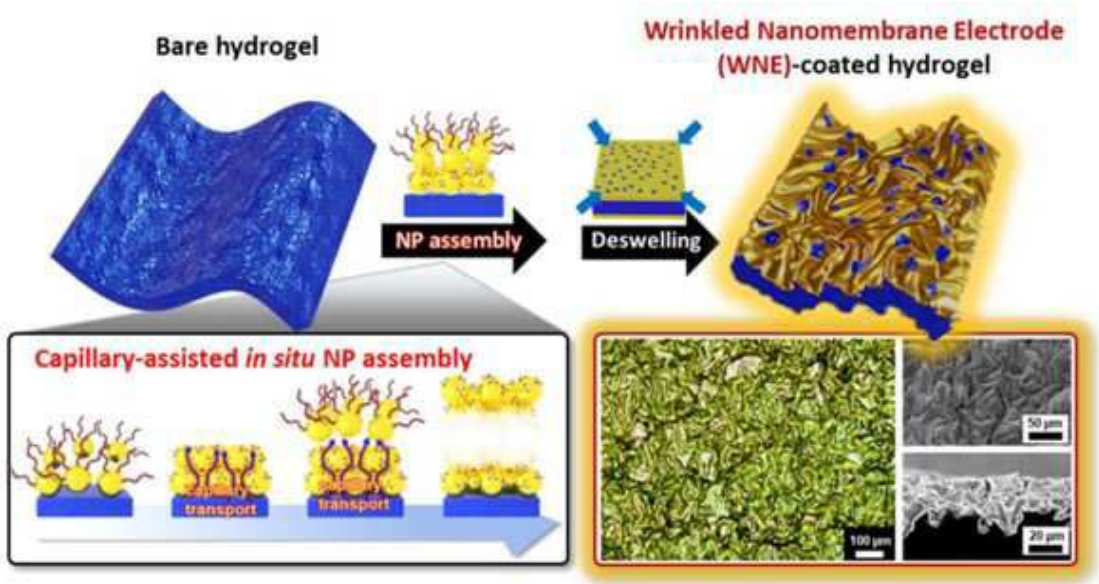
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **하이드로겔 기반 주름진 나노막 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 주름진 나노막 전극과 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 29/04 (2013.01)
C08L 33/02 (2013.01)
C08L 33/20 (2013.01)
C08L 33/26 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
H01B 13/0026 (2013.01)
H01B 3/30 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및

상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 주름진 나노막 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주름진 나노막 전극은 평균 크기가 1 ㎛ 내지 100 ㎛인 다공성 구조인 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 하이드로겔은 카르복실기를 포함하는 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 중합체는 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체; 아크릴산 및 비닐알코올 기반 공중합체; 아크릴산 단독 중합체; 또는 아크릴산 및 아크릴로나이트릴 기반 공중합체인 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아민기를 포함하는 유기분자는 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민 및 시스테아민로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노입자는 금, 백금, 니켈, 구리, 알루미늄, 갈륨 및 인듐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 전도성 나노입자인 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극.

청구항 7

(a) 하이드로겔을 아민기를 포함하는 유기분자가 용해된 수용액에 담지하여 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔을 제조하는 단계;

(b) 상기 침투된 하이드로겔 수용액을 유기용매에 분산된 나노입자 용액에 담지시키는 단계; 및

(c) 상기 침투된 하이드로겔 수용액 및 상기 유기용매에 분산된 나노입자 용액의 계면에서 상기 나노입자를 조립 및 소결시켜 나노막을 형성하는 단계를 포함하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나노막 형성시, 상기 아민기를 포함하는 유기분자의 모세관 수송 현상이 이루어지는 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

(d) 탈수를 통해 상기 형성된 나노막에 주름을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탈수는 비극성 매질 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 하이드로겔 기반 주름진 나노막 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 하이드로겔은 화학 구조의 다양성과 내부의 상당한 양의 액상의 존재로 기존의 연성 재료가 가질 수 없는 독특한 특성과 기능성들로 주목 받고 있다. 특히, 내부의 액상 및 고체상의 공존을 이용한 에너지 저장 장치의 전해질로의 응용뿐만 아니라 다양한 자극응답성을 바탕으로 바이오 메디컬 디바이스, 소프트 액츄에어터, 소프트 로봇, 인공근육 등의 핵심 재료로 주목 받고 있다.

[0004] 종래 액상 또는 고체상 전해질과 달리, 액상 및 고체상의 특성을 동시에 가지는 하이드로겔을 전해질로 사용할 경우 유연한 에너지 저장 장치를 구현할 수 있는 재료로 주목받고 있다. 이를 위한 가장 기본적인 단계로, 기계적 변형에도 높은 전도도를 유지할 수 있는 안정적인 전극층을 하이드로겔의 표면에 형성시키는 것이 요구된다.

[0005] 종래 자극감응성 하이드로겔의 경우, 반응 속도 느리고, 반응 정도를 조절하기 어렵다는 한계가 있어 왔다. 해결하기 위한 방법으로 전기적 자극을 사용하는 것이 제시되어 왔다. 이를 위해서는 하이드로겔의 물성과 기능성에 영향을 최소한으로 할 수 있는 고전도도 및 고신축성의 전극을 하이드로겔 표면에 형성시키는 것을 필요로 한다.

[0006] 하이드로겔 표면에 전극을 도입하려는 연구는 이루어지고 있지만, 하이드로겔 내부의 많은 수분양과 표면의 항시 젖음 현상으로 여러 한계가 있다. 즉, 종래 기술로는 하이드로겔의 물성과 기능성에 대한 영향을 최소화하면서 고전도도 및 고신축성의 안정적인 전극을 형성시키는데 어려움이 있었다. 따라서, 간단하면서 효율적으로 하이드로겔 표면에 전도도, 신축성 및 안정성이 우수한 전극을 제작할 수 있는 공정의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 주름진 나노막 전극 등을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 주름진 나노막 전극을 제공한다.

[0012] 상기 주름진 나노막 전극은 평균 크기가 1 μm 내지 100 μm인 다공성 구조일 수 있다.

[0013] 상기 하이드로겔은 카르복실기를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다.

[0014] 상기 중합체는 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체; 아크릴산 및 비닐알코올 기반 공중합체; 아크릴산 단독 중합체; 또는 아크릴산 및 아크릴로나이트릴 기반 공중합체일 수 있다.

[0015] 상기 아민기를 포함하는 유기분자는 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민 및 시스테아민로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0016] 상기 나노입자는 금, 백금, 니켈, 구리, 알루미늄, 갈륨 및 인듐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 전도성 나노입자일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 구현예로, (a) 하이드로겔을 아민기를 포함하는 유기분자가 용해된 수용액에 담지하여 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔을 제조하는 단계; (b) 상기 침투된 하이드로겔 수용액을 유기용매에 분산된 나노입자 용액에 담지시키는 단계; 및 (c) 상기 침투된 하이드로겔 수용액 및 상기 유기용매에 분산된 나노입자 용액의 계면에서 상기 나노입자를 조립 및 소결시켜 나노막을 형성하는 단계를 포함하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법을 제공한다.

[0018] 상기 나노막 형성시, 상기 아민기를 포함하는 유기분자의 모세관 수송 현상이 이루어질 수 있다.

[0019] (d) 탈수를 통해 상기 형성된 나노막에 주름을 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0020] 상기 탈수는 비극성 매질 내에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 것을 특징으로 함에 따라, 전기적 성능이 우수하며, 기계적 변형 하에서도 안정적인 전기적 특성을 가지는 이점이 있다.

[0023] 따라서, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 전도도, 신축성 및 안정성이 우수함에 따라, 에너지 저장 장치, 바이오 메디컬 디바이스, 소프트 액츄에어터, 소프트 로봇, 인공근육 등으로 다양하게 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 모세관-보조된 인시츄 NP 조립 및 탈팽윤 공정을 통해 제조된 WNE의 형성을 그들에 따른 광학 현미경 및 SEM 이미지와 함께 개략적으로 나타낸 그림이다.

도 2는 하이드로겔 상에서 WNE의 제조를 나타낸 것으로, 상이한 단계에서 하이드로겔 상에 WNE 형성 절차에 대한 사진 이미지 및 단면 그림이다. (A) 나노막 전극(탈팽윤 전) 및 WNE(탈팽윤 후)의 광학 현미경 및 SEM 이미

지이다. (B) 조립 시간의 함수로서 PAA-co-PAAm 상에 코팅된 나노막 전극의 시트 저항 및 전도도이다. (C) NP 조립의 60분 후 탈팽윤 시간의 함수로서 PAA-co-PAAm 상에 코팅된 WNE의 시트 저항 및 전도도이다. (B) 및 (C)에서 오류 막대는 SD를 나타낸다. (D) 신장 변형률과 굽힘 반경의 함수로서 신장된 또는 구부러진 상태에서 PAA-co-PAAm(WNE-2 및 WNE-3.8) 상에 코팅된 WNE에서 저항 변화이다. (E) 신장 전후에 발광 다이오드와 연결된 WNE-코팅된 PAA-co-PAAm의 사진 이미지이다. (F) 신장 변형률의 함수로서 WNE-코팅된 PAA-co-PAAm(본 발명) 및 종래 하이드로겔 기반 전극 사이의 전기 전도도 비교이다.

도 3은 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 다공성 구조를 나타낸 것이다. 평균 크기가 약 10 μm인 다공성 구조를 보여주는 동결 건조된 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 상이한 조성물을 갖는 하이드로겔의 팽윤 역학을 나타낸 것이다. 아크릴산 기반 하이드로겔의 부피 변화는 수성 PEI 용액(30 mg ml^{-1})에서 상이한 단량체로 합성되었다. 건조된 상태에서 PEI-침투된 하이드로겔의 부피는 하이드로겔의 초기 부피(V_0)로서 사용하였다. 이러한 경우, 아크릴아마이드 그룹의 우수한 친수성으로 인해 수성 PEI 용액에서 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 팽윤율이 순수 PAA 하이드로겔을 포함하는 다른 하이드로겔에 비해 훨씬 높은 것으로 관찰되었으며, 이는 하이드로겔 내부에서 물의 결합 및 수송을 촉진시켰다. 즉, PAA의 COOH기 및 PAAm의 NH_2기 뿐만 아니라, PAA의 COOH기 및 PEI의 NH_2기 사이의 유리한 수소-결합/정전기적 상호작용은 가교 밀도가 약간 있는 고분자 네트워크 구조의 형성을 유도할 수 있고, 하이드로겔의 팽윤율을 눈에 띄게 증가시켰다.

도 5는 PEI 농도-의존 기계적 물성을 나타낸 것이다. PAA-co-PAAm 하이드로겔의 PEI 농도-의존 팽윤율 및 영률이다.

도 6은 합성된 TOA-Au NP의 특성화를 나타낸 것이다. (A) 직경 8nm의 TOA-Au NP의 고해상도 TEM 이미지 및 (B) 톨루엔에 분산된 TOA-Au NP의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 7은 모세관-보조된 인시츄 NP 조립을 나타낸 것이다. 조립 시간이 120분으로 증가하면서 하이드로겔의 표면 상에 모세관-보조된 인시츄 NP 조립에 대한 광학 및 SEM 이미지이다.

도 8 역시 모세관-보조된 인시츄 NP 조립을 나타낸 것이다. 조립 시간의 함수로서 하이드로겔 상에 모세관-보조된 인시츄 NP 조립된 금속층의 두께를 나타낸 것이다.

도 9는 AuNP 사이에 흡착된 PEI의 형태를 나타낸 것이다. Au 표면 상에 PEI 사슬의 면적 밀도의 함수로서 Au(110) 표면(n개 PEI 사슬로 구분됨) 사이의 최소 분리 거리이다. 이러한 경우, 면적 밀도는 Au 표면의 초기 면적 당 PEI 사슬의 수로서 정의된다. 회색 점선은 벌크 격자(2.884 Å)에서 Au-Au 거리 값을 나타내며, 이는 초기에 분리된 두개 Au 슬래브 사이에 금속 소결이 형성되었음을 의미한다. 번호가 매겨진 이미지는 대응되는 데이터 포인트에서 시뮬레이션된 분자 구조를 보여준다.

도 10 역시 모세관-보조된 인시츄 NP 조립을 나타낸 것이다. (A) TOA-Au NP 분산된 톨루엔 상 및 PEI 분산된 수성 상 사이의 계면에서 모세관-보조된 인시츄 나노입자 조립의 개략도이다. (B) 다공성 NP-조립된 구조를 통한 PEI 수용액으로부터 PEI 분자의 모세관 수송은 TOA 리간드와의 연속적인 리간드 교환 공정 및 인접한 나노입자의 실온 소결을 유도하였다. 최대 120분까지 조립 시간을 늘려 바이알 바닥으로부터 측정한 사진 및 광학 현미경 이미지이다.

도 11은 WNE-코팅된 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 탈팽윤을 나타낸 것이다. 공기 또는 톨루엔 내 탈수 시간의 함수로서 Au 나노막 전극-코팅된 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 중량 변화이다.

도 12는 PEI 농도-의존적 특성을 나타낸 것이다. PAA-co-PAAm 하이드로겔의 PEI 농도-의존적 팽윤율 및 PAA-co-PAAm 하이드로겔 상에 코팅된 주름진 나노막 전극의 상대적인 표면적이다.

도 13은 WNE-하이드로겔의 기계적 안정성을 나타낸 것이다. 굽힘 사이클수의 함수로서 PAA-co-PAAm 하이드로겔 상에 코팅된 Au-나노막 전극(주름 없음) 및 2(WNE-2)의 상대적인 표면적을 가진 주름진 전극에 대한 기계적 안정성 테스트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 하이드로겔은 다양한 화학적 특성을 가지며 외부 자극에 반응하여 가역적으로 큰 기계적 변형을 나타낼 수 있고, 이러한 특성은 하이드로겔이 에너지 저장 장치, 바이오 메디컬 디바이스, 소프트 액츄에어터, 소프트 로

봇, 인공근육 등 다양한 장치에 대해 유망한 소재임을 시사한다.

[0027] 이에, 본 발명자들은 용액 공정을 기반으로 하이드로겔 표면에 금속 나노막을 형성시켜 고전도도 및 고신축성의 안정적인 전극을 제조하였다. 구체적으로, 본 발명자들은 폴리에틸렌이민(PEI)이 내부에 침투된 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체(PAA-co-PAAm) 하이드로겔 표면에 모세관-보조된 인시츄 나노입자(NP)를 조립 및 소결시킨 후, 탈수를 통해 주름진 나노막 전극(WNE; Wrinkled Nanomembrane Electrode)을 제조하였다. 이와 같이 제조된 주름진 나노막 전극은 전기적 성능이 우수하며, 기계적 변형 하에서도 안정적인 전기적 특성을 가짐을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0029] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0031] 주름진 나노막 전극

[0033] 본 발명은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 주름진 나노막 전극을 제공한다.

[0035] 구체적으로, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 하이드로겔 기반으로서, 상기 하이드로겔의 팽윤 공정 및 탈팽윤 공정을 반복에 따라 주름진 구조를 가지는 것을 특징으로 하며, 이러한 구조는 전극의 전기 전도도를 크게 증가시킬 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 다공성 구조일 수 있고, 상기 주름진 나노막 전극의 하이드로겔에 있어서, 다공성 구조(또는 기공)의 평균 크기는 1 μm 내지 100 μm일 수 있고, 1 μm 내지 50 μm인 것이 바람직하고, 1 μm 내지 20 μm인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이러한 다공성 구조로 인해, 상기 아민기를 포함하는 유기분자의 모세관 수송 현상이 원활하게 이루어질 수 있다.

[0038] 먼저, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔을 포함한다.

[0039] 상기 하이드로겔은 카르복실기를 포함하는 중합체를 포함할 수 있다. 이때, 상기 카르복실기는 상기 아민기를 포함하는 유기분자에 존재하는 아민기와 혼합 상호작용(즉, 수소 결합 및 정전기적 상호작용)을 하여 추가 가교제로서 역할을 할 수 있다. 따라서, 상기 하이드로겔의 기계적 강성을 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0040] 보다 구체적으로, 상기 중합체는 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체; 아크릴산 및 비닐알코올 기반 공중합체; 아크릴산 단독 중합체; 또는 아크릴산 및 아크릴로나이트릴 기반 공중합체일 수 있고, 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체인 것이 바람직하고, 아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체(몰비 7:3 내지 9:1)인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 상기 아크릴산에 존재하는 카르복실기 및/또는 상기 아크릴아마이드에 존재하는 아민기는 상기 아민기를 포함하는 유기분자에 존재하는 아민기와 혼합 상호작용을 함에 따라, 가교 밀도가 있는 고분자 네트워크 구조의 형성을 유도할 수 있고, 하이드로겔의 팽윤율을 증가시킬 수 있는 이점이 있다.

[0041] 상기 아민기를 포함하는 유기분자는 상기 하이드로겔 내부에 침투된 것으로, 이는 전술한 바와 같이 상기 카르복실기를 포함하는 중합체에 존재하는 카르복실기와 혼합 상호작용을 할 수도 있고, 모세관 수송 현상을 통해 후술하는 나노입자의 리간드로서 교환될 수 있다.

[0042] 보다 구체적으로, 상기 아민기를 포함하는 유기분자는 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민 및 시스테아민로 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 폴리에틸렌이민인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이때, 상기 폴리에틸렌이민의 중량평균분자량은 500 g mol^{-1} 내지 5,000 g mol^{-1}일 수 있고, 500 g mol^{-1} 내지 1,000 g mol^{-1}인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0044] 다음으로, 본 발명에 따른 주름진 나노막 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함한다.

[0045] 상기 나노입자는 상기 하이드로겔 표면에 조립 및 소결된 것으로, 보다 구체적으로, 금, 백금, 니켈, 구리, 알루미늄, 갈륨 및 인듐로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 전도성 나노입자일 수 있고, 금인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0046] 상기 나노입자는 리간드 교환 공정 후 상태를 의미하는 것으로, 유기 리간드(네이티브(native) 리간드)가 일부 또는 전부 제거되고, 상기 아민기를 포함하는 유기분자가 결합된 상태일 수 있다. 이때, 상기 유기 리간드는 다양한 소수성 리간드가 사용될 수 있고, 테트라옥틸암모늄(TOA; Tetraoctylammonium)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 한편, 상기 아민기를 포함하는 유기분자는 친수성 리간드로서, 상기 유기 리간드에 비해 상기 나노입자와의 결합 친화력이 우수하며, 폴리에틸렌이민, 에틸렌디아민, 트리스(2-아미노에틸)아민 및 시스테아민로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 폴리에틸렌이민인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0047] 상기 나노입자의 평균 크기는 1 nm 내지 100 nm일 수 있고, 1 nm 내지 50 nm인 것이 바람직하고, 1 nm 내지 20 nm인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0048] 상기 나노막은 상기 하이드로겔의 팽윤 공정 및 탈팽윤 공정을 반복에 따라 주름진 구조를 가진다. 상기 나노막의 두께는 조립 및 소결 시간이 증가함에 따라 두꺼워지는 것으로, 10 nm 내지 150 nm인 것이 바람직하고, 50 nm 내지 150 nm인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0050] 나아가, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극을 포함하는 장치를 제공할 수 있고, 상기 장치는 에너지 저장 장치, 바이오 메디컬 디바이스, 소프트 액츄에어터, 소프트 로봇, 인공근육 등일 수 있다.

[0052] 주름진 나노막 전극의 제조방법

[0054] 본 발명은 (a) 하이드로겔을 아민기를 포함하는 유기분자가 용해된 수용액에 담지하여 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔을 제조하는 단계; (b) 상기 침투된 하이드로겔 수용액을 유기용매에 분산된 나노입자 용액에 담지시키는 단계; 및 (c) 상기 침투된 하이드로겔 수용액 및 상기 유기용매에 분산된 나노입자 용액의 계면에서 상기 나노입자를 조립 및 소결시켜 나노막을 형성하는 단계를 포함하는, 주름진 나노막 전극의 제조방법을 제공한다.

[0056] 먼저, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극의 제조방법은 하이드로겔을 아민기를 포함하는 유기분자가 용해된 수용액에 담지하여 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔을 제조하는 단계[(a) 단계]를 포함한다.

[0057] 상기 아민기를 포함하는 유기분자가 용해된 수용액에 있어서, 그 농도는 0.1 mg ml^{-1} 내지 50 mg ml^{-1}일 수 있고, 상기 하이드로겔의 팽윤율 및 영률을 증가시키기 위해서는 5 mg ml^{-1} 내지 50 mg ml^{-1}인 것이 바람직하고, 20 mg ml^{-1} 내지 50 mg ml^{-1}인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0058] 상기 담지 동안, 상기 하이드로겔 내부로 상기 아민기를 포함하는 유기분자를 침투시킬 수 있으며, 그 담지 시간은 10 시간 내지 100 시간일 수 있고, 10 시간 내지 50 시간인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0059] 한편, 상기 “하이드로겔” 및 “아민기를 포함하는 유기분자”에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0061] 다음으로, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극의 제조방법은 상기 침투된 하이드로겔 수용액을 유기용매에 분산된 나노입자 용액에 담지시키는 단계[(b) 단계]를 포함한다.

[0062] 상기 유기용매에 분산된 나노입자 용액에 있어서, 상기 유기용매는 비극성 용매로서, 톨루엔일 수 있다.

[0063] 한편, 상기 “나노입자”에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0065] 다음으로, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극의 제조방법은 상기 침투된 하이드로겔 수용액 및 상기 유기용매에 분산된 나노입자 용액의 계면에서 상기 나노입자를 조립 및 소결시켜 나노막을 형성하는 단계[(c) 단계]를 포함한다.

[0066] 상기 조립 및 소결 시간은 10분 내지 10시간일 수 있고, 1시간 내지 5시간인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이로써, 상기 나노막의 두께를 최적으로 제어할 수 있다.

[0067] 상기 나노막 형성시, 상기 아민기를 포함하는 유기분자의 모세관 수송 현상이 이루어질 수 있다. 이러한 모세관 수송 현상을 통해, 상기 아민기를 포함하는 유기분자는 상기 나노입자의 유기 리간드와 리간드 교환 공정 통해 상기 나노입자와 우수한 결합 친화력을 기반으로 결합될 수 있다.

[0068] 한편, 상기 “나노막”에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0070] 선택적으로, 탈팽윤 공정을 통해 주름진 구조를 형성하기 위해, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극의 제조방법은 탈수를 통해 상기 형성된 나노막에 주름을 형성하는 단계[(d) 단계]를 추가로 포함할 수 있다.

[0071] 상기 탈수는 다양한 매질(공기, 톨루엔 등) 내에서 수행될 수 있으나, 느리고 균일한 탈팽윤 공정을 구현하여 주름진 구조를 효과적으로 제어하기 위해서는, 비극성 매질(톨루엔 등) 내에서 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0073] 상기 검토한 바와 같이, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 아민기를 포함하는 유기분자가 내부에 침투된 하이드로겔; 및 상기 하이드로겔 표면에 나노입자가 조립 및 소결된 나노막을 포함하는 것을 특징으로 함에 따라, 전기적 성능이 우수하며, 기계적 변형 하에서도 안정적인 전기적 특성을 가지는 이점이 있다.

[0074] 따라서, 본 발명에 따른 주름진 나노막 전극은 전도도, 신축성 및 안정성이 우수함에 따라, 에너지 저장 장치, 바이오 메디컬 디바이스, 소프트 액츄에어터, 소프트 로봇, 인공근육 등으로 다양하게 활용가능하다.

[0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0078] **[실시예]**

[0079] **테트라옥틸암모늄(TOA; Tetraoctylammonium)-Au NP의 합성**

[0080] TOA-Au NP의 합성에는 Brust 방법이 사용되었다. 먼저, 20 mM TOA 브로마이드(98%; Sigma-Aldrich)를 톨루엔(80 ml)에 용해시켰고, 30mM 금(III) 염화물 삼수화물($HAuCl_4$-$3H_2O$; ≥99.9%; Sigma-Aldrich)를 탈이온수(30 ml)에 용해시켰다. 30분 이상 교반하면서 혼합하였고, 톨루엔 상을 분리하였다. 그다음, 0.4 M 나트륨 보로하이드라이드($NaBH_4$; 99.99%; Sigma-Aldrich)를 탈이온수(25 ml)에 용해시켰고, 분리된 톨루엔 상에 교반하면서 첨가하였다. 3시간의 환원 반응 후, TOA-Au NPs의 용액을 H_2SO_4(0.1 M), NaOH(0.1 M) 및 탈이온수로 여러 번 세척하였다.

[0082] **아크릴산 및 아크릴아마이드 기반 공중합체(PAA-co-PAAm) 하이드로겔 필름의 합성**

[0083] 먼저, 아크릴산(Sigma-Aldrich) 및 아크릴아마이드(Sigma-Aldrich)를 4:1(각각, 12 및 3 mM)의 몰비로 탈이온수에 용해시켰다. 그다음, 200 μl 에틸렌 글라이콜 디메타크릴레이트(98%; Sigma-Aldrich) 및 30 mg 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(99%; Sigma-Aldrich)을 디메틸 설폭사이드(99.9%; Sigma-Aldrich)에 용해시켰고, 각각

가교제 및 개시제 역할을 하며, 아크릴산 및 아크릴아마이드의 수용액에 첨가하였다. 준비된 용액을 슬라이드 글라스 사이에 삽입된 특정 두께(50 내지 2000 μm)의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 프레임 안에 가두었다. 자외선을 30분 동안 조사하여 가두어진 용액을 중합시켰다.

[0085] **하이드로겔 상에 주름진 나노막 전극(WNE; Wrinkled Nanomembrane Electrode)의 제조**

[0086] 먼저, PAA-co-PAAm 하이드로겔을 24시간 이상 수성 폴리에틸렌이민(PEI) 용액(1 내지 30 mg ml^{-1})에 침지시켰다. PEI가 하이드로겔로 침투되기 때문에, 하이드로겔 필름은 PEI 용액의 농도에 따라 팽윤되었다. 그 다음, 팽윤된 PEI-침투 하이드로겔을 TOA-Au NP를 함유한 톨루엔 용액 내로 담그었다. TOA-Au NP의 증착 시간이 증가함에 따라, 흡착된 Au NP가 인시츄 NP 조립에서 모세관을 이용하여 다공성 Au 나노막 필름으로 변환되었다. 더욱이, 공기(3 시간) 또는 톨루엔(3 일) 내 Au 나노막 전극-코팅된 하이드로겔을 탈팽윤 시간의 함수로서 상이한 상대적인 표면 비율을 가지는 WNE를 생성하였다.

[0088] **MD 자극**

[0089] Au (100) 표면들 사이의 PEI 사슬로 구성된 모델 시스템 구축을 위해, 전체-원자 MD 시뮬레이션을 수행하였다. n개 PEI 사슬은 Au 슬래브들[12 × 12 슈퍼셀로 구성된 (100) 면으로 적층된 FCC] 사이에 위치하였다. PEI 사슬은 분자량이 777g mol^{-1}인 랜덤하게 분지된 사슬로서 모델링되었다. 이러한 시스템 구성을 기반으로, COMPASS 역장(COMPASS II, Material Studio 패키지에서 구현됨)을 가진 Forcite 모듈을 사용하여 298 K 및 1 bar에서 NPT-앙상블 MD 시뮬레이션을 수행하였다. 온도(298 K) 및 압력(1 bar)을 유지하기 위해, Nose-Hoover-Langevin 온도 조절기 및 Parrinello-Rahman 기압 조절기를 사용하였다. Ewald 요약 방법을 사용하여 정전기 전위 에너지(ac-curacy, 0.1 kcal mol^{-1}; 버퍼 폭, 0.5 Å)를 계산하였다. 원자-기반 기술(컷오프 거리, 12.5 Å; 스플라인 폭, 1 Å)을 사용하여 반데르발스 전위 에너지를 계산하였다.

[0091] **WNE-코팅된 하이드로겔의 특성화**

[0092] WNE-코팅된 하이드로겔의 특성화에 있어서, 샘플을 먼저 -80 ℃에서 24 시간 이상 동결건조하였다. 그 다음, WNE-코팅된 하이드로겔의 형태 및 두께를 특성화하였고 전계-방출 주사전자현미경(FE-SEM; Hitachi s4800)을 사용하여 측정하였다. 본 발명자들은 cryo-FE-SEM(Quanta-3D FEG)을 수행하여 결과를 추가로 확인하였다. 샘플의 면저항은 2점 프로브(Keithley 4200-SCS) 및 4점 프로브(MCP-T610, Mitsubishi Chemical Analytech)을 사용하여 측정하였다.

[0094] **실시예: 하이드로겔 상에 WNE의 제조**

[0095] 도 1은 모세관-보조된 인시츄 NP 조립 및 탈팽윤 공정을 통해 제조된 WNE의 형성을 그들에 따른 광학 현미경 및 SEM 이미지와 함께 개략적으로 나타낸 그림이다.

[0096] 또한, 도 2는 하이드로겔 상에서 WNE의 제조를 나타낸 것으로, 상이한 단계에서 하이드로겔 상에 WNE 형성 절차에 대한 사진 이미지 및 단면 그림이다.

[0097] 구체적으로, 본 발명자들은 하이드로겔 내로 PEI를 침투시키기 위한 폴리(에틸렌이민)(PEI) 수용액(pH 11) 내 공중합된 폴리(아크릴산)-폴리(아크릴아마이드)(PAA-co-PAAm) 하이드로겔(도 3)을 침지시켰다. 특히, 본 발명에 사용된 PAA-co-PAAm(8:2) 하이드로겔의 단량체 유형 및 조성물은 팽윤율, 전기삼투 및 작동 성능과 관련된 예비 실험 결과로부터 결정되었다(도 4). 이러한 경우, pH 11 PEI 용액[pK_a(K_a는 PEI의 산 해리 상수), ~10]에서 PAA-co-PAAm 하이드로겔의 다량의 카르복실레이트 이온(COO^-) 그룹이 카르복실레이트 이온(PAA의 pKa, ~4.5)으로 변환되었고, 음전하를 띈 COO^- 그룹 사이의 강한 정전기적 반발력으로 인해 하이드로겔을 10배(부피 기준) 이상 팽윤시켰다. 보다 구체적으로, PEI 농도가 0에서 30 mg ml^{-1}로 증가함에 따라 하이드로겔의 팽윤율이 1에서 11.4로 증가하였다(도 5). 이러한 경우, 침투된 PEI는 PEI의 NH_2/부분 NH_3^+ 그룹 및 하이드로겔의 부분

$COOH/COO^-$ 그룹 사이의 혼합 상호작용(즉, 수소 결합 및 정전기적 상호작용)을 통해 하이드로겔 내에서 추가 가교제로서 역할을 하였고, 이는 또한 하이드로겔의 기계적 강성에 주목할만한 영향을 미쳤다. 즉, PEI 용액(30 mg ml^{-1})을 사용했을 때, 하이드로겔의 영률은 4.2 MPa까지 증가했는데, 이는 PEI 용액(1 mg ml^{-1})에 침지시킨 하이드로겔(0.3 MPa)에 비해 약 14배 높은 수치이다(도 5). 기계적 강성의 이러한 손쉬운 제어는 하이드로겔 기반 장치의 성능이 하이드로겔의 팽윤율 및 기계적 강성과 밀접하게 관련되어 있기 때문에 하이드로겔 기반 장치에서 높은 성능을 달성하는데 매우 유용하였다. 이러한 결과를 토대로, 하이드로겔 몸체 제조에 사용되는 PEI 용액의 농도를 30 mg ml^{-1}로 고정하였다. 팽윤도 및 영률이 하이드로겔의 두가지 상충되는 기계적 특성이라는 점을 고려할 때, 이들 특성을 동시에 향상시키는 것은 매우 어려운 일이였다.

[0098] 팽윤된 PEI-침투된 하이드로겔은 직경이 약 8 nm인 테트라옥틸암모늄-안정화 Au NP(TOA-Au NP)가 함유된 톨루엔 용액에 담그었고(도 6), 하이드로겔 상에 조밀한 Au NP 층의 형성 및 생성된 Au NP-코팅된 하이드로겔의 탈팽윤(초기 PEI-침투된 하이드로겔과 비교하여 49% 감소)를 도출하였다. TOA-Au NP에 대한 증착 시간이 증가함에 따라, 흡착된 Au NP는 수많은 Au 나노플레이트로 구성된 다공성 Au 나노막 필름으로 변환되었으며, 이로 인해 Au 나노막의 두께[32 nm(30분 동안) 내지 125nm(3시간 동안)] 및 측면 크기가 증가하였(도 7 및 도 8). 이러한 특별한 현상은 주로 침투된 PEI의 1차 아민(NH_2) 그룹에 기인하며, 이는 천연 TOA 리간드의 암모늄 그룹보다 Au NP 표면에 대한 결합 친화력이 더 높았다. 즉, Au NP의 표면에 느슨하게 결합된 TOA 리간드는 수용액 및 톨루엔 용액 사이의 경계면에서 NH_2-기능화된 PEI로 대체되었고, 그 결과 층별 조립 접근법에 사용되는 반복적인 리간드 교환 공정 없이 인접한 Au NP의 실온 소결이 가능해졌다. 최근들어 충분히 작은 입자간 거리(<5 Å)가 상호 원자 확산을 통해 낮은 응집 에너지로 인접한 금속 NP 사이의 금속 결합을 유도하여, 실온에서 눈에 띄는 소결을 가능하게 한다는 것이 보고되었다. Au NP의 소결에 대한 PEI의 역할은 분자역학(MD) 시뮬레이션을 사용하여 인접한 Au NP 사이에 흡착된 PEI의 형태를 분석함으로써 조사되었다(도 9). 시뮬레이션 결과는 Au 표면 사이에 삽입된 PEI 사슬이 Au 원자와의 반데르발스 상호작용 반경 내에서 PEI 원자의 수를 최대화하기 위해 평평한 형태를 채택하였음을 보여주었고, 이는 분자내 또는 분자간 PEI 상호작용보다 PEI 및 Au 표면 간의 상호작용이 더 유리함을 나타내었다. 인접한 Au 표면 사이의 최소 분리(PEI 단층 삽입에 의한)는 약 5.6 Å으로 추정되었다. 계산된 분리 간격은 인접한 Au NP 사이의 금속 소결에 대한 임계 거리(~5 Å)보다 약간 더 컸지만, 작은 구조 변동으로 인해 Au NP 소결을 충분히 일으킬 수 있었다(배어(bare) Au NP 표면의 변동-유도된 일시적 노출로 인한 가능성). 따라서, 하이드로겔 내부에서 가장 바깥쪽 나노다공성 NP 층까지 PEI의 연속적인 모세관 수송은 물/톨루엔 경계면에서 Au NP의 수직 및 측면 성장을 통해 Au 나노플레이트 및 다공성 Au 나노막의 형성을 가속화할 수 있었다(도7).

[0099] 이러한 현상은 PEI 용액(물 내) 및 TOA-Au NP 용액(톨루엔 내)을 기반으로 하는 2상 액체 시스템을 통해 추가로 확인되었다(도 10). 이러한 경우, 리간드 교환 공정을 겪는 Au NP의 표면이 소수성(TOA 리간드에 의해)에서 친수성(PEI에 의해)으로 변화하기 때문에 분산된 TOA-Au NP는 물/톨루엔 계면에서 Au 나노플레이트 층으로 점진적으로 변형되었고, 이에 따라, 상부 TOA-Au NP 층을 향한 PEI의 추가 모세관 수송을 강력하게 유도하였다. 본 발명의 하이드로겔 시스템에서 관찰된 것과 매우 유사한 이러한 모세관 수송 현상은 물/톨루엔 경계면에서 다공성 Au 나노막의 형성을 위한 Au NP의 연속 소결을 유도하였고, 수직 및 측면 크기를 더욱 증가시켰다. 종래 NP 어셈블리가 반복적인 증착 단계를 통해 제한된 패킹 밀도를 갖는 단층 또는 높은 패킹 밀도를 갖는 다층을 생성한다는 점을 고려하면, 모세관-보조 인시츄 NP 어셈블리를 사용하는 본 발명은 습식 하이드로겔 상에 전도성 전극을 제조하기 위한 종래의 접근 방식 보다 유리하였다.

[0100] 또한, 하이드로겔 표면 상에 흡착된 높은 전도성 층(Au 나노막 전극으로 지정됨)은 하이드로겔의 추가적인 탈팽윤을 통해 주름진 구조를 나타내었다(도 2A). 공기 내에서 하이드로겔을 직접적이고 빠르게 탈수시키면 표면적(전극의 초기 표면적을 주름진 전극의 투영 표면적으로 나눈 값으로 정의함)이 3.8배 증가하는 주름이 많은 구조가 형성되었지만, 이러한 탈수 공정을 통해 탈팽윤 공정을 정확하게 제어하기가 어려워서 불균일한 구조가 발생하였다(즉, WNE-3.8). 따라서, 느리고 균일한 탈팽윤을 위한 환경 조건을 제공하기 위해, 본 발명자들은 탈수 시간에 따라 비극성 매질(톨루엔) 내에서 다공성 Au 나노막 전극-코팅된 하이드로겔을 천천히 탈팽윤시켰다. 이러한 경우, 탈수 공정은 약 3일 후에 정체기에 도달하였다(도 11). 결과적으로, 비극성 매질 내에서 탈팽윤은 하이드로겔 표면 상에서 다공성 구조를 갖는 제어가능한 WNE를 생성하였고, 이는 표면적의 2배 증가를 유도하였다(즉, WNE-2). 침투된 PEI의 용액 농도에 대한 하이드로겔의 초기 팽윤 비율의 강한 의존성은 하이드로겔 표면 상에 생성된 주름진 전극의 표면적을 효과적으로 제어할 수 있게 하였다(도 12).

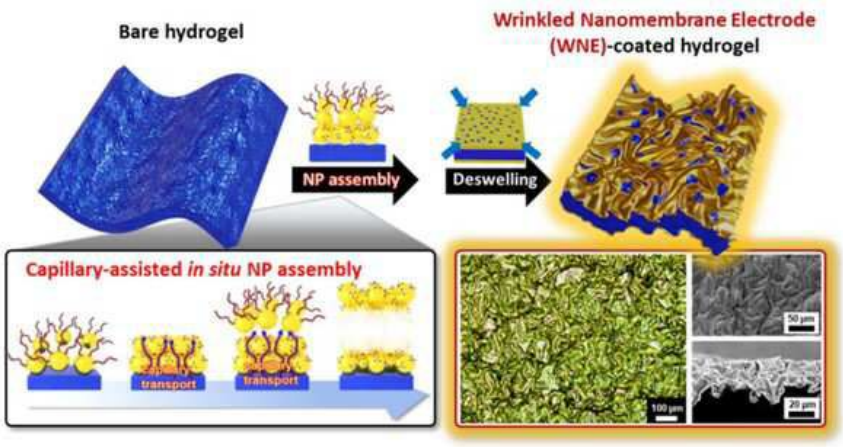
[0101] 이러한 결과를 바탕으로, 본 발명자들은 주름이 없는 Au 나노막(비-WNE) 및 주름진 Au 나노막 전극(WNE)의 전기

적 특성을 다양한 공정 조건으로 조사하였다. TOA-Au NP가 하이드로겔 상에 30분 동안 증착되었을 때, TOA-Au NP-조립된 하이드로겔은 1.7 S cm^{-1}의 전기 전도도를 나타냈다(도 2B). 증착 시간(조립 시간)이 30분에서 120분으로 증가함에 따라, 주름이 없는 Au 나노막의 시트 저항은 Au NP의 상호 연결성 증가 및 하이드로겔 상에서 Au 나노플레이트로의 후속 변환으로 인해 2.2 × 10^{5} ohms $square^{-1}$(전도도, ~1.7 S cm^{-1})에서 5.1 ohms $square^{-1}$(전도도, ~1.6 × 10^{4} S cm^{-1})로 급격히 감소하였다. 또한, 탈팽윤에 의한 주름진 구조의 형성은 하이드로겔 전극의 전기 전도도를 증가시켰다. 즉, 상대적인 표면 비율이 2인 WNE(즉, 증착 시간이 60분이고, 3일 동안 톨루엔에서 후속 팽윤하는 TOA-Au NP 어셈블리로 제조된 WNE-2)는 4.1 × 10^{4} S cm^{-1}의 전기 전도도 및 3 ohms $square^{-1}$의 시트 저항을 나타내었고, 이는 종래 하이드로겔 기반 전극 보다 성능이 뛰어났다. 전기적 특성의 이러한 주목할 만한 향상은 주로 하이드로겔 지지체의 추가 수축으로 인해 인접한 Au 나노플레이트 사이의 거리가 단축되었기 때문이다. 더욱이, WNE-코팅된 하이드로겔은 굽힘 및 신장을 포함한 기계적 변형 하에서도 매우 안정적인 전기 전도도를 나타내었다. 구체적으로, 110% 신장된 상태 및 완전히 구부러진 상태에서도, WNE-코팅된 하이드로겔의 전기 전도도는 각각 약 1.2 × 10^{4} 및 3.5 × 10^{4} S cm^{-1}이었다(도 2D 및 도 2E). 특히, 반복적인 기계적 변형 하에서도 안정적인 전기적 안정성을 보여주었고, 2000 사이클의 굽힘 테스트 후에도 낮은 면저항(< 10 ohms $square^{-1}$)을 유지하였다(도 13). WNE-코팅된 하이드로겔은 높은 전기 전도도 및 기계적 신축성을 동시에 나타내었으며, 이는 종래 하이드로겔 기반 전극보다 성능이 뛰어났다(도 2F).

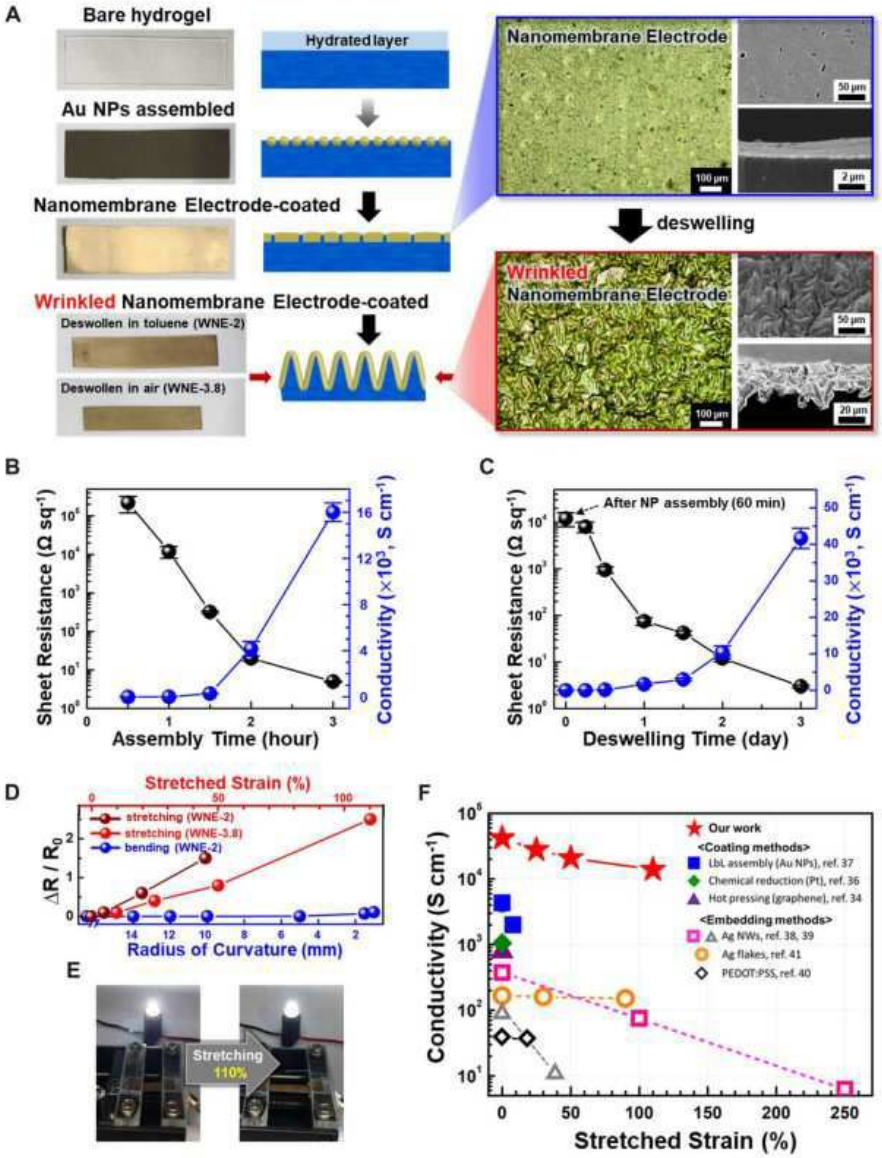
[0103] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

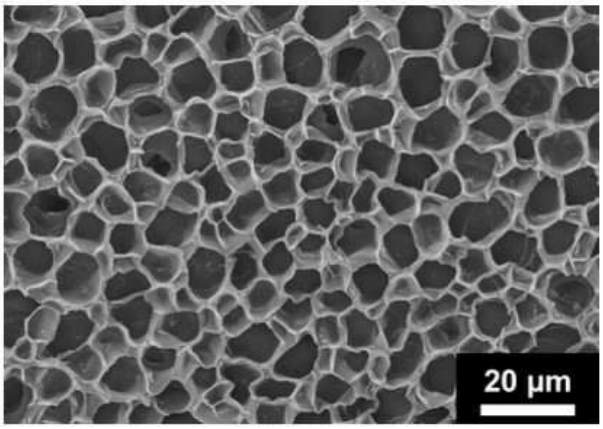
도면1



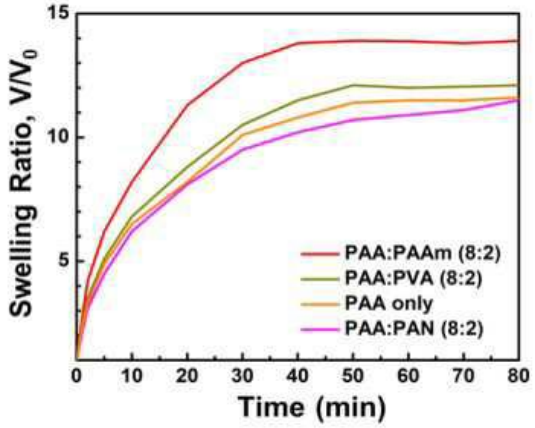
도면2


A
Bare hydrogel
Hydrated layer
Au NPs assembled
Nanomembrane Electrode-coated
Wrinkled Nanomembrane Electrode-coated
Deswollen in toluene (WNE-2)
Deswollen in air (WNE-3.8)
Nanomembrane Electrode
deswelling
Wrinkled
Nanomembrane Electrode
B
Sheet Resistance (Ω sq⁻¹)
Conductivity (×10³, S cm⁻¹)
Assembly Time (hour)
C
After NP assembly (60 min)
Deswelling Time (day)
D
Stretched Strain (%)
stretching (WNE-2)
stretching (WNE-3.8)
bending (WNE-2)
ΔR / R₀
Radius of Curvature (mm)
E
Stretching
110%
F
Our work
<Coating methods>
LbL assembly (Au NPs), ref. 37
Chemical reduction (Pt), ref. 36
Hot pressing (graphene), ref. 34
<Embedding methods>
Ag NWs, ref. 38, 39
Ag flakes, ref. 41
PEDOT:PSS, ref. 40
Conductivity (S cm⁻¹)
Stretched Strain (%)

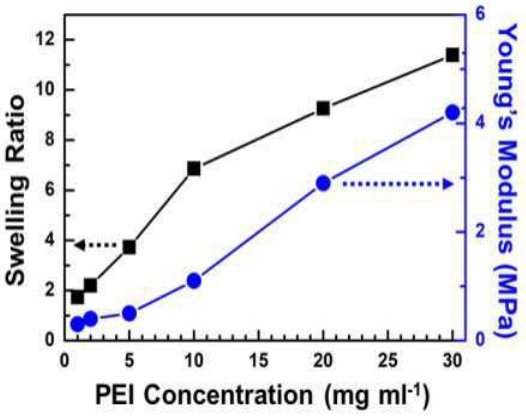
도면3


20 μm

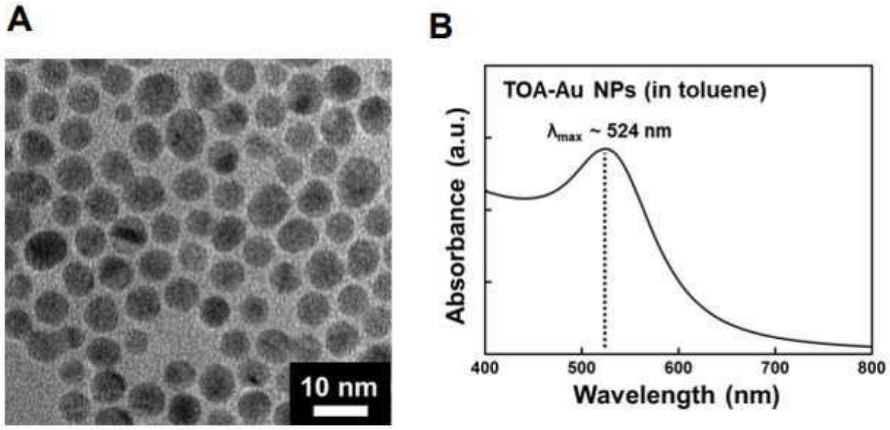
도면4


Swelling Ratio, V/V0
Time (min)
PAA:PAAm (8:2)
PAA:PVA (8:2)
PAA only
PAA:PAN (8:2)

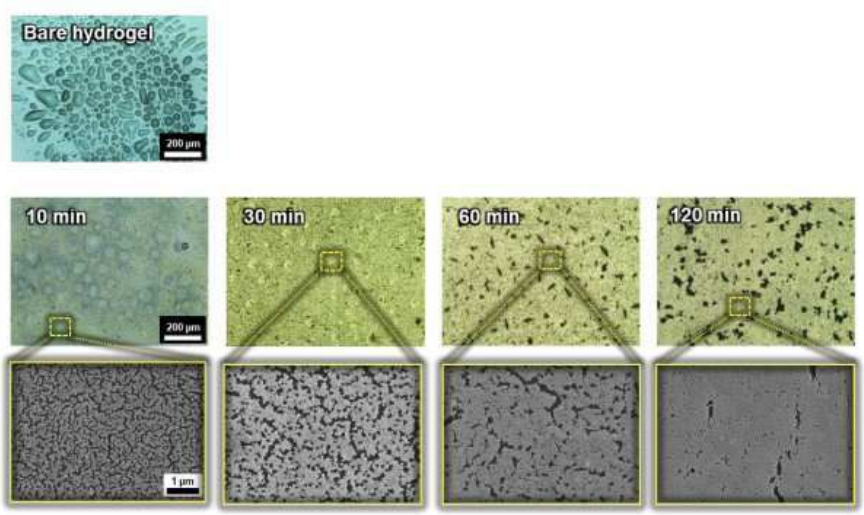
도면5


Swelling Ratio
Young's Modulus (MPa)
PEI Concentration (mg ml-1)

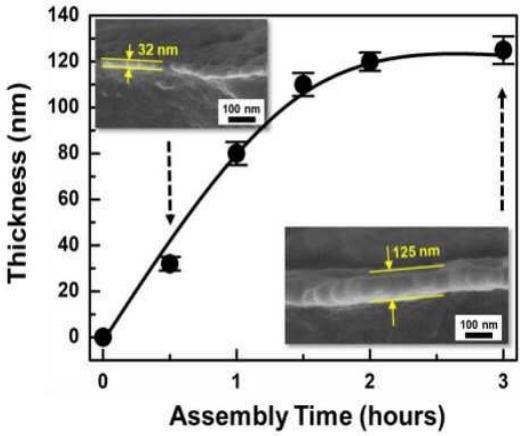
도면6


A
10 nm
B
TOA-Au NPs (in toluene)
λmax ~ 524 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

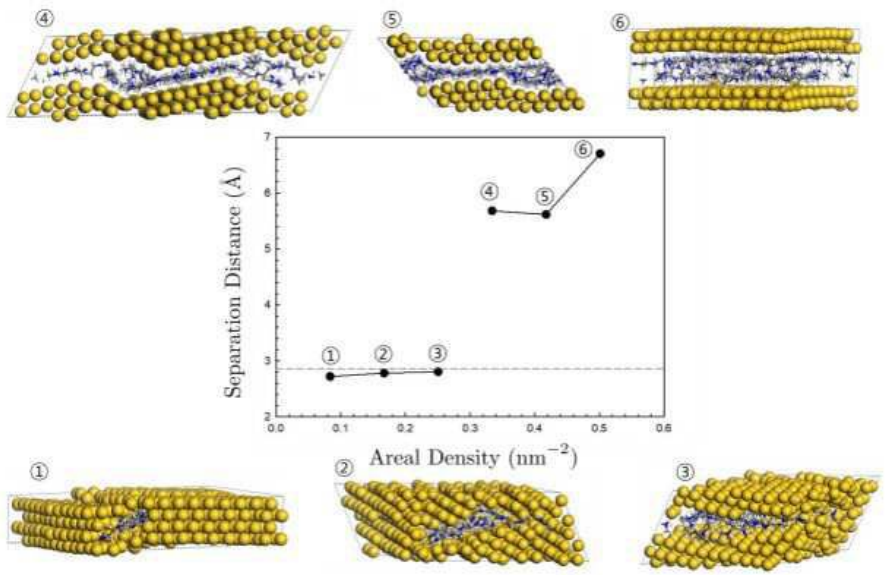
도면7


Bare hydrogel
200 μm
10 min
30 min
60 min
120 min
200 μm
1 μm

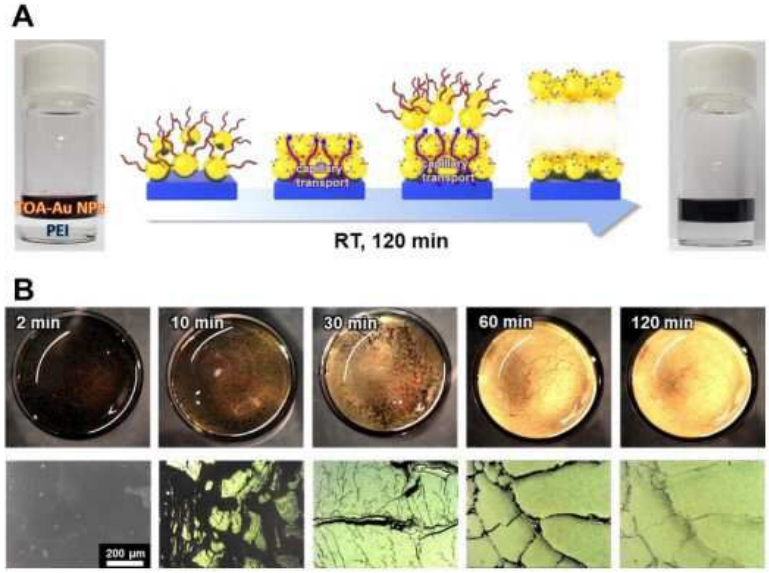
도면8


Thickness (nm)
Assembly Time (hours)
32 nm
100 nm
125 nm
100 nm

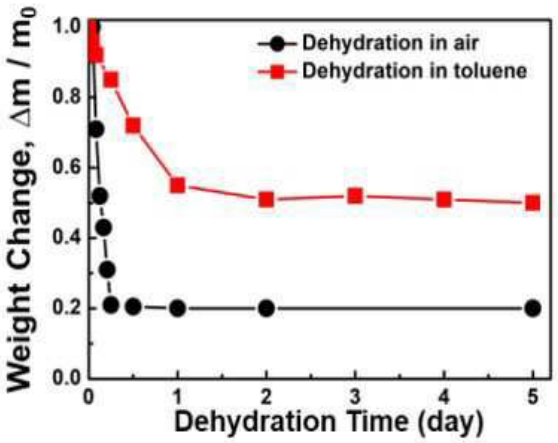
도면9


Separation Distance (Å)
Areal Density (nm^{-2})

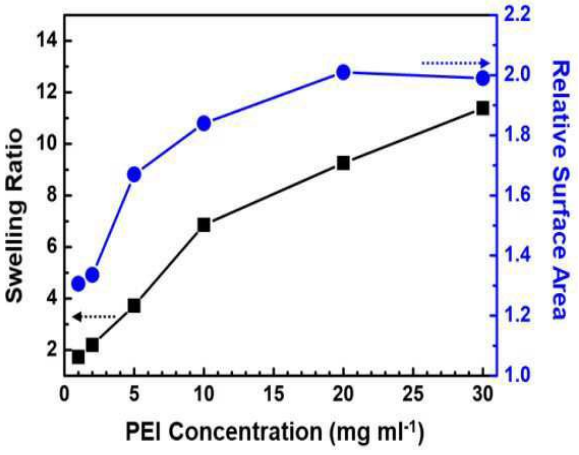
도면10



도면11



도면12



도면13

