



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0169512
(43) 공개일자 2022년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *A61L 9/20* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 23/652* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)
A61L 9/205 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0079428

(22) 출원일자 2021년06월18일

심사청구일자 2021년06월18일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이재상

서울특별시 성북구 길음동 삼성래미안3차아파트 610동 404호

이홍신

경상북도 칠곡군 석적읍 북중리3길 70, 113동 101호 (3공단부영아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 광촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

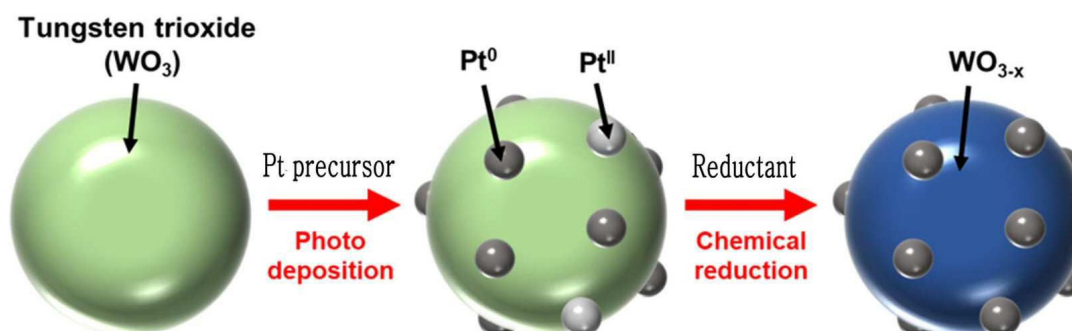
하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 입자, 및 상기 입자에 담지된 금속을 포함하는 광촉매와 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]

WO_{3-x}

상기 화학식 1에서, $0.05 < x < 0.29$ 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/86 (2013.01)

B01J 23/6527 (2013.01)

B01J 37/0225 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

B01J 37/345 (2013.01)

C02F 1/725 (2013.01)

B01D 2255/802 (2013.01)

C02F 2305/10 (2013.01)

(72) 발명자

김재성

서울특별시 강북구 도봉로53길 24-4(미아동)

김민정

서울특별시 광진구 영화사로3나길 7, 2층 (중곡동)

서새인

전라북도 고창군 고창읍 읍계안길 27

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 입자, 및

상기 입자에 담지된 금속을 포함하는 광촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.05 < x < 0.29$ 이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1에서 $0.05 < x < 0.22$ 인 광촉매.

청구항 3

제1항에서,

상기 입자의 평균 입경은 5 nm 내지 200 nm인 광촉매.

청구항 4

제1항에서,

상기 금속은 Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mn, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Ru, Rh, Sn, Ta, Ti, V, Zn, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 광촉매.

청구항 5

제1항에서,

상기 금속은 상기 광촉매 전체 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 4 중량%로 포함되는 광촉매.

청구항 6

제1항에서,

상기 광촉매는 태양광 또는 실내 조명의 광원에 의해 활성화되는 것인 광촉매.

청구항 7

제1항에서,

상기 광촉매는 0.1 W/m^2 이상의 광 세기에서 활성화되는 것인 광촉매.

청구항 8

제1항에서,

상기 광촉매는 400 nm 내지 450 nm의 파장 범위의 빛에 의해 활성화되는 것인 광촉매.

청구항 9

제1항에서,

상기 광촉매는 태양광 또는 실내 조명의 광원에 의해 활성화되어 수중 오염 물질, 공기 중 오염 물질, 세균, 또는 박테리아를 분해하는 것인 광촉매.

청구항 10

WO₃ 및 금속 전구체를 혼합하고 광원을 조사하여 광 환원(photo-reduction)하는 단계, 및 환원제를 첨가하여 화학적 환원(chemical-reduction)하는 단계를 포함하고, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 광촉매를 제조하는 것인 광촉매의 제조 방법.

청구항 11

제10항에서, 상기 광촉매의 제조 방법은 상온 및 상압에서 수행되는 것인 광촉매의 제조 방법.

청구항 12

제10항에서, 상기 광 환원은 UV-C를 조사하는 것인 광촉매의 제조 방법.

청구항 13

제10항에서, 상기 환원제는 상기 WO₃ 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 90 중량부로 첨가되는 것인 광촉매의 제조 방법.

청구항 14

제10항에서, 상기 광 환원 단계에서 금속이 담지된 WO₃ 입자를 수득하고, 상기 화학적 환원 단계에서 WO₃의 산소 결함이 발생하는 것인 광촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 광촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광촉매(photocatalyst)는 빛 에너지를 흡수하여 산화, 환원 등 화학 반응을 촉진하는 재료이다. 이러한 광촉매는 물을 분해하여 수소 및 산소를 제조하는 등 에너지 분야에 사용되기도 하고, 유기물을 분해하고 유해 미생물을 살균하는 능력이 뛰어나 환경 정화 분야에 널리 적용되어 왔다. 특히, 광촉매는 수중 유기 오염 물질이나, 대기 오염 물질, 바이러스, 및 박테리아 등을 제어하는 소재로 각광받고 있다.

[0003] 종래 광촉매의 광활성을 향상하는 기술로는 수은 램프와 같은 광원을 조사하여 TiO₂ 등의 광촉매 표면에 귀금속류를 담지하는 광 환원 기술이 있고, 아르클라즈마를 이용하여 광촉매에 금속 나노 입자를 도핑하는 기술 등이 있다. 그러나 기존의 기술로는 실내조명과 같은 낮은 조도에서도 뛰어난 광활성을 나타내는 촉매를 제조하는데 한계가 있다.

[0004] 이와 별개로 TiO₂, WO₃ 등의 광촉매에 산소 결함(oxygen vacancy)을 유도하는 기술로는 수소 가스 분위기에서 플라즈마를 처리하는 저온 플라즈마 기술이 있고, 수소 가스 분위기에서 열처리하는 튜브퍼니스 활용 기술이 있다. 하지만 이러한 기술들은 수소 가스 장치와 고온, 고압 설비 등 고가의 특별한 합성 장비가 요구되고, 복잡한 제조 과정이 수반되는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상온, 상압 조건에서 간단히 합성 가능하며, 실내조명 등 저조도의 광원에서도 뛰어난 광활성을 나타내는 광촉매와 이의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 구현 예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 입자, 및 상기 입자에 담지된 금속을 포함하는 광촉매를 제공한다.

[0007] [화학식 1]

[0008] WO_{3-x}

[0009] 상기 화학식 1에서, $0.05 < x < 0.29$ 이다.

[0010] 다른 일 구현 예에서는 WO_3 및 금속 전구체를 혼합하고 광원을 조사하여 광 환원(photo-reduction)하는 단계, 및 환원제를 첨가하여 화학적-환원(chemical reduction)하는 단계를 포함하는 광촉매의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 일 구현 예에 따른 광촉매는 태양광뿐만 아니라 실내 조명 등 낮은 조도의 광원에서도 뛰어난 광활성을 나타낸다. 또한 일 구현예에 따른 광촉매의 제조 방법은 광촉매에 금속을 담지하고 광촉매의 산소 결합을 동시에 발생시키는 기술로서, 상온 및 상압 조건에서 간단하게 진행할 수 있고, 고가의 장비가 요구되지 않아 경제적이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 일 구현예에 따른 광촉매의 제조 과정을 보여주는 이미지이다.

도 2는 실시예 광촉매에 대한 고해상도 투과전자현미경 사진 및 에너지 분산형 엑스선 분광법에 따른 원소 맵핑 사진이다.

도 3은 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 고해상도 투과전자현미경 사진이다.

도 4는 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XPS 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 5가 텅스텐과 6가 텅스텐의 비율 그래프이다.

도 5는 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XPS 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 2가 백금 및 0가 백금의 비율 그래프이다.

도 6은 WO_3 , 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XANES 스펙트럼이다.

도 7은 WO_3 , 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XANES 스펙트럼 및 이로부터 계산된 2가 백금 및 0가 백금의 비율 그래프이다.

도 8은 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

도 9는 실내 조명 아래에서 백금의 담지 함량에 따른 광촉매의 벤조산 제거 속도를 나타낸 그래프이다.

도 10은 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

도 11은 실내 조명 아래에서 광 세기에 따른 실시예와 비교예의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

도 12 및 도 13은 태양광 아래에서 실시예와 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 제거 성능을 평가한 사진으로, 왼쪽의 사진은 오염 물질 주입 후 시간별로 샘플을 촬영한 사진이고 오른쪽 그래프는 시간에 따른 태양광 세기를 나타낸 그래프이다. 도 12는 1 일차 평가 사진이고, 도 13은 2 일차에 반복 실험한 결과를 나타낸 사진이다.

도 14는 태양광 아래에서 실시예와 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 제거 성능을 평가한 사진으로, 위의 사진들은 석영관 위에 광촉매와 오염 물질을 혼합한 사진이고, 아래 사진들은 하루 경과 후의 변화를 촬영한 사진이다.

도 15는 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 제거 성능을 평가한 사진이다.

도 16은 실시예 및 비교예의 광촉매에 대한 XPS 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 5가 텅스텐과 6가 텅스텐의 비율 그래프이다.

도 17은 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

도 18은 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

도 19는 실내 조명 아래에서 실시예 및 비교예 광촉매의 수중 유기 오염 물질 분해 속도를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0014] 이하에서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [0015] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것으로 이해되어야 하며, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0016] 또한, 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석하여 각각 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분석기로 측정한 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피 % 인 입자의 지름(D_{50})을 의미할 수 있다.
- [0017] **광촉매**
- [0018] 일 구현예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 입자, 및 상기 입자에 담지된 금속을 포함하는 광촉매를 제공한다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020] WO_{3-x}
- [0021] 상기 화학식 1에서, $0.05 < x < 0.29$ 이다.
- [0022] 상기 광촉매는 예를 들어, 산소 결함을 가지는 텅스텐 산화물에 금속이 담지된 광촉매(photocatalyst loaded with metal on tungsten oxide with an oxygen vacancy)라고 할 수 있다. 일 구현예에 따른 광촉매는 간단하고 경제적인 방법으로 제조 가능한 것으로서, 태양광뿐만 아니라 실내 조명 등 낮은 조도의 광원에서도 매우 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있다. 예를 들어 상기 광촉매는 태양광 또는 실내 조명 아래에서 수중 유기 오염 물질 등을 분해 또는 제거하는 성능이 뛰어나고 분해하는 속도가 매우 빠르다.
- [0023] 상기 광촉매는 수중 유기 오염 물질을 제어하는 시스템이나 공정, 대기 오염 물질을 제어하는 시스템이나 공정, 그리고 항균 및 살균 시스템이나 공정 등에 이용될 수 있으며, 마스크, 휴대폰, 휴대폰 케이스, 공기 청정기 필터, 항균 소재, 건축 소재 등등 방오, 항균, 또는 살균이 필요한 재료에 활용될 수 있다.
- [0024] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 산소 결함 (즉 산소 결핍; oxygen vacancy)을 가지는 텅스텐 산화물이라고 할 수 있다. 상기 화학식 1에서 x 는 텅스텐 산화물에서 산소 결함 정도를 나타내는 것일 수 있다. 상기 광촉매는 $0.05 < x < 0.29$ 의 범위를 만족하는 텅스텐 산화물을 포함함으로써 낮은 조도에서도 매우 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있다. 상기 화학식 1에서 x 는 예를 들어 $0.06 \leq x \leq 0.28$, $0.06 \leq x \leq 0.27$, $0.06 \leq x \leq 0.26$, $0.06 \leq x \leq 0.25$, $0.06 \leq x \leq 0.24$, $0.07 \leq x \leq 0.23$, 또는 $0.08 \leq x \leq 0.22$ 일 수 있다. 또는, 상기 화학식 1에서 x 는

$0.05 < x < 0.22$ 를 만족하는 것일 수 있으며, 예를 들어 $0.06 \leq x \leq 0.21$, $0.06 \leq x \leq 0.20$, $0.06 \leq x \leq 0.19$, $0.06 \leq x \leq 0.18$, $0.06 \leq x \leq 0.17$, $0.06 \leq x \leq 0.16$, $0.06 \leq x \leq 0.15$, $0.06 \leq x \leq 0.14$, $0.07 \leq x \leq 0.13$, 또는 $0.08 \leq x \leq 0.12$ 일 수 있다. 화학식 1에서 x 가 상기 범위를 만족하는 경우, 이를 포함하는 광촉매는 태양광 및 저조도의 실내 조명 아래에서 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있고, 오염 물질들을 빠른 속도로 효과적으로 제거할 수 있다. 예를 들어 상기 화학식 1에서 x 가 0.05 이하이거나 0.29 이상일 경우 이를 포함하는 광촉매는 낮은 조도에서의 광활성이 현저히 떨어질 수 있고 이에 따라 오염 물질 등을 제거하는 성능이 급격히 떨어질 수 있다.

[0025] 한편, 상기 화학식 1에서 x 의 범위는 예를 들어 상기 광촉매에 대한 광학 현미경 촬영 사진에서 측정된 격자 상수로부터 도출된 값일 수 있고, 또는 상기 광촉매의 엑스선 광전자 분광 분석 스펙트럼으로부터 5가 텅스텐과 6가 텅스텐의 비율을 계산하고 이를 통해 도출한 값 등일 수 있다.

[0026] 상기 입자는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것으로서, 단일 조성을 포함할 수도 있고 복수의 조성을 포함할 수도 있다. 예를 들어 상기 입자는 화학식 1로 표시되는 화합물 중 예를 들어 $WO_{2.92}$, $WO_{2.91}$, $WO_{2.88}$ 등 중 어느 하나를 포함할 수도 있고, 둘 이상을 포함할 수도 있다. 또한 상기 입자는 화학식 1로 표시되는 화합물 이외에 다른 조성식의 화합물, 예를 들어 WO_3 등을 더 포함할 수도 있다.

[0027] 상기 입자는 그 평균 입경이 수 내지 수백 나노미터일 수 있고, 이에 따라 상기 입자는 나노 입자라고 표현될 수도 있다. 상기 입자의 평균 입경은 예를 들어 5 nm 내지 200 nm일 수 있고, 예컨대 10 nm 내지 150 nm, 15 nm 내지 100 nm, 또는 20 nm 내지 80 nm 등일 수 있다. 상기 입자의 평균 입경이 이러한 범위를 만족할 경우, 이를 포함하는 광촉매는 우수한 광활성을 나타낼 수 있고 다양한 분야에 활용되기에 유리하다. 상기 입자는 예를 들어 산소 결핍된 텅스텐 산화물을 포함하는 나노 입자라고 표현될 수도 있다. 여기서, 상기 입경은 예를 들어 광학현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정한 것일 수 있고, 상기 평균 입경은 광학현미경 사진에서 임의로 50개 또는 100여개 입자를 선택해 각각의 입경을 측정하고 이로부터 구한 산술평균 값을 의미할 수 있다. .

[0028] 상기 금속은 상기 입자의 표면에 담지된 것일 수 있고, 다양한 산화수를 갖는 금속으로 존재할 수 있다. 상기 금속은 광촉매의 광활성을 향상하는 역할을 할 수 있고, 나아가 후술할 제조 방법에서 텅스텐 산화물의 환원, 즉 산소 결함을 유도하는 데에도 관여하는 것으로 생각된다. 여기서 금속은 예를 들어 귀금속류일 수 있으며, 예컨대 Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mn, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Ru, Rh, Sn, Ta, Ti, V, Zn, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 일 예로 Pd, Pt, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0029] 상기 금속은 상기 광촉매 전체 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 4 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.01 중량% 내지 3 중량%, 0.01 중량% 내지 2 중량%, 0.01 중량% 내지 1.5 중량%, 또는 0.01 중량% 내지 1 중량%로 포함될 수 있다. 상기 금속이 이러한 함량 범위로 포함될 경우 상기 광촉매는 뛰어난 광활성을 나타내고 저조도의 광원에서도 다양한 오염 물질이나 세균 등을 제거할 수 있다. 상기 광촉매는 상기 금속을 0.01 중량% 수준으로 극미량 함유하는 경우에도 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있고, 이에 따라 고가의 금속 사용을 최소화할 수 있다. 이는 후술할 평가에 4에 구체적으로 확인할 수 있다.

[0030] 한편, 상기 광촉매는 태양광뿐만 아니라 낮은 조도의 실내 조명에서도 우수한 광활성을 나타낼 수 있는데, 예를 들어 상기 광촉매는 500 W/m^2 이하, 400 W/m^2 이하, 또는 300 W/m^2 이하의 조도에서 광활성을 나타낼 수 있고, 0.1 W/m^2 이상, 0.5 W/m^2 이상, 또는 1.0 W/m^2 이상의 조도에서 광활성을 나타낼 수 있다. 예컨대 상기 광촉매는 0.1 W/m^2 내지 100 W/m^2 , 0.1 W/m^2 내지 50 W/m^2 , 0.5 W/m^2 내지 10 W/m^2 , 또는 1 W/m^2 내지 5 W/m^2 의 낮은 조도 범위에서도 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있다.

[0031] 또한 상기 광촉매는 태양광 파장 혹은 가시광 파장 범위의 빛에 의해 활성 가능하며, 예를 들어 상기 광촉매는 400 nm 내지 450 nm의 파장에서 광활성을 나타낼 수 있다. 400 nm 내지 450 nm 파장 영역의 빛을 조사할 경우 상기 광촉매는 종래의 다른 광촉매에 비하여 더욱 뛰어난 광활성을 나타내고 각종 유기물 등을 효과적으로 분해할 수 있다.

[0032] 광촉매의 제조 방법

[0033] 일 구현예에서는 전술한 광촉매를 제조하는 방법을 제공한다. 이해를 돕기 위해 일 구현예에 따른 광촉매의 제조 방법을 도 1에 간략히 도시하였다. 일 구현예에 따른 광촉매의 제조 방법은 WO_3 와 금속 전구체를 혼합하고 광원을 조사하여 광 환원하는 단계, 및 여기에 환원제를 첨가하여 화학적 환원하는 단계를 포함한다. 상기 제조 방법은 광 환원과 화학적 환원을 순차적으로 진행하는 방법으로, 광촉매에 금속을 담지하는 것과 광촉매의

산소 결합을 동시에 발생시키는 기술이라고 할 수 있다. 이러한 제조 방법은 상온, 상압에서 간단하게 진행 가능하고 고가의 장비가 요구되지 않아 경제적이다. 이에 따라 제조된 광촉매는 태양광뿐만 아니라 실내 조명 등 낮은 조도의 광원에서도 뛰어난 광활성을 나타낼 수 있다. 상기 광촉매는 예를 들어 수중 오염 물질, 공기 중 오염 물질, 세균, 박테리아 등을 분해하고 제거하는 성능이 뛰어나다.

[0034] 상기 광 환원 단계에서, WO_3 는 나노 입자 형태일 수 있고, 그 평균 입경은 예를 들어 5 nm 내지 200 nm일 수 있고, 예컨대 10 nm 내지 150 nm, 15 nm 내지 100 nm, 또는 20 nm 내지 80 nm 등일 수 있다. 평균 입경은 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[0035] 상기 금속 전구체에서 금속은 예를 들어 귀금속류일 수 있으며, 예컨대 Ag, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ir, Mn, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Ru, Rh, Sn, Ta, Ti, V, Zn, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 일 예로 Pd, Pt, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 금속 전구체는 이러한 금속을 함유하는 화합물로서, 예컨대 H_2MCl_6 , K_2MCl_6 , MCl_4 , $M(C_3H_7O_2)_2$ 등일 수 있고, 여기서 M은 전술한 금속을 의미한다.

[0036] WO_3 와 금속 전구체를 혼합하는 것은, WO_3 및 금속의 총량에 대한 금속의 함량이 0.01 중량% 내지 4 중량%이 되는 함량 범위로 혼합하는 것일 수 있다. 상기 제조 방법에서는 금속 전구체를 극소량 사용하더라도, 저조도에서 우수한 광활성을 나타내는 광촉매의 제조가 가능하다.

[0037] 상기 광 환원 단계에서 광원을 조사하는 것은 자외선, 예를 들어 UV-C를 조사하는 것일 수 있다. 상기 광원을 조사하는 것은 예를 들어 10 분 내지 5시간, 또는 30분 내지 2시간 동안 조사하는 것일 수 있다. 이러한 광 환원 단계를 통해 WO_3 의 표면에 금속을 담지시킬 수 있다. 즉, 광 환원 방법을 통하여 금속이 담지된 텅스텐 산화물을 수득할 수 있다.

[0038] 상기 화학적 환원 단계는 금속이 담지된 텅스텐 산화물과 환원제를 반응시켜, 텅스텐 산화물의 산소 결합을 유도하는 단계이다. 상기 환원제는 예를 들어 수소화물(hydride)일 수 있고 그 중 $NaBH_4$, $LiAlH_4$, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예시한 환원제를 사용할 경우 원하는 수준의 산소 결합을 유도할 수 있고 이에 따라 낮은 조도에서도 우수한 광활성을 나타내는 광촉매의 제조가 가능하다.

[0039] 상기 환원제는 상기 WO_3 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 90 중량부로 첨가되는 것일 수 있고, 예를 들어 10 중량부 내지 80 중량부, 15 중량부 내지 70 중량부, 20 중량부 내지 60 중량부, 또는 30 중량부 내지 50 중량부로 첨가될 수 있다. 환원제의 함량이 이와 같을 경우 원하는 수준의 산소 결합을 유도할 수 있고 이에 따라 낮은 조도에서도 뛰어난 광활성을 나타내는 광촉매를 제조할 수 있다.

[0040] 상기 광촉매의 제조 방법은 상기 광 환원하는 단계 이후에 수득물을 필터링하는 것을 더 포함할 수 있고, 또한 상기 화학적 환원하는 단계 이후에 수득물을 필터링하고 건조하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0041] 상기 화학적 환원 단계에서, 텅스텐 산화물에 담지되어 있는 상기 금속은 단지 광활성을 촉진하는 역할을 할 뿐만 아니라 환원 자체 즉 텅스텐 산화물의 산소 결합을 유도하는 데에도 관여하는 것으로 생각된다. 즉, 광 환원과 화학적 환원을 순차적으로 진행함으로써, 일 구현예에 따른 높은 수준의 광활성을 나타내는 광촉매의 제조가 가능하다.

[0042] 종래의 방법 중, 예를 들어 광 환원만 진행하는 경우나 화학적 환원만 진행하는 경우에는 일 구현예에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 입자에 금속이 담지된 광촉매를 합성이 불가할 뿐만 아니라, 합성된 광촉매는 낮은 조도에서 열위한 광활성을 나타낼 수 있다. 또한 수소 가스를 이용하는 환원 방법은 고가의 장비가 필요하고 고온 또는 고압에서 진행해야 하는 단점이 있으며 과도한 산소 결합이 유도되는 등 일 구현예에 따른 광촉매를 합성하는 것이 어려운 면이 있고, 합성된 광촉매는 낮은 조도에서 열위한 광활성을 나타낼 수 있다. 종래 방법 등과의 비교는 평가예 등에서 후술하겠다.

[0043] 이하 본 발명의 실시예, 비교예 및 이에 대한 평가예를 기재한다. 아래 실시예는 본 발명의 일 예일뿐이며, 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 실시예 1 내지 8: 광 환원-화학적 환원

[0045] (1) **광 환원 과정:** 입경이 대략 50 nm인 WO_3 0.25 g, 메탄올 2 mL, 및 증류수 48 mL을 석영 반응기에 넣고, 금속 전구체 H_2PtCl_6 를 WO_3 및 금속 전구체 총량에 대하여 0.01 내지 4 중량% 범위가 되도록 투입하여 초음파를 3 분 동안 처리한 후 자외선 (24W UV-C)을 1시간 동안 조사한다. 반응 용액을 0.45 μ m PVDF 멤브레인으로 필터링

하여 백금이 담지된 텅스텐 산화물을 수득한다.

(2) 화학적 환원 과정: 수득한 백금이 담지된 텅스텐 산화물에 증류수 10 mL, 메탄올 10 mL 및 환원제(NaBH_4) 0.1 g를 넣고, 10 분 동안 반응시킨 후 0.45 μm PVDF 멤브레인으로 필터링한다. 불순물을 제거하기 위해서 증류수 200 내지 300 mL를 추가하면서 세척 및 필터 과정을 진행한다. 수득한 재료를 60℃ 오븐에서 건조하여, 분말 상태의, 백금이 담지된 산소 결합 텅스텐 산화물 광촉매의 합성을 완료한다. 금속 전구체의 함량에 따른 실시예의 순번은 아래 표 1에 나타내었다.

실시예 9

상기 (1) 광 환원 과정에서 금속 전구체로 H_2PdCl_6 를 1 중량%로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 광촉매를 제조한다.

비교예 1 내지 8: 광 환원

화학적 환원 과정 없이, 광 환원 과정만 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 내지 8과 동일한 방법으로 진행하여, 백금이 담지된 텅스텐 산화물 광촉매를 제조한다.

비교예 11 내지 18: 화학적 환원

광 환원 과정 없이, 화학적 환원 과정만 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1 내지 8과 동일한 방법으로 광촉매를 제조한다. 즉, WO_3 0.25 g, 환원제 NaBH_4 0.1 g 및 금속 전구체 H_2PtCl_6 0.01 내지 4 중량%를 반응시킨 후 필터링 하고 건조하여 광촉매를 제조한다.

상기 금속 전구체의 함량에 따른 실시예 및 비교예의 순번을 아래 표 1에 나타낸다.

표 1

광환원-화학적환원	광환원	화학적환원	금속 담지량 (중량%)
실시예 1	비교예 1	비교예 11	0.01
실시예 2	비교예 2	비교예 12	0.05
실시예 3	비교예 3	비교예 13	0.125
실시예 4	비교예 4	비교예 14	0.25
실시예 5	비교예 5	비교예 15	0.5
실시예 6	비교예 6	비교예 16	1
실시예 7	비교예 7	비교예 17	2
실시예 8	비교예 8	비교예 18	4

비교예 19

광촉매로 널리 사용되는 TiO_2 (anatase)를 사용한다.

비교예 20

광촉매로 널리 사용되는 TiO_2 (Degussa사의 P-25)를 사용한다.

비교예 21: 광 환원-수소 환원

실시예 6의 (1) 광 환원 과정 이후에, 200℃에서 수소가스 열처리 환원 과정을 수행하여 광촉매를 제조한다. 즉 광 환원 과정을 통해 수득한, 1 중량%의 백금이 담지된 텅스텐 산화물을, 튜브퍼니스에 넣고 수소가스 흐름 조건에서 200℃로 가열하여 광촉매를 제조한다.

비교예 22: 수소 환원-광 환원

WO_3 0.25 g을 튜브퍼니스에 넣고 수소가스 흐름 조건에서 400℃로 가열하여 수소가스 열처리 환원 과정을 수행한 후, 실시예 6의 (1) 광 환원 과정을 진행한다. 즉, 수소가스 열처리로 환원된 텅스텐 산화물에 금속 전구체 (H_2PtCl_6) 1 중량%를 혼합하고 자외선 처리하여 광촉매를 제조한다.

비교예 23

- [0064] 상기 (1) 광 환원 과정에서 금속 전구체로 HAuCl_4 를 1 중량%로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 광촉매를 제조한다.
- [0065] **평가예 1: HRTEM 및 EDX 맵핑**
- [0066] 도 2는 실시예 6에서 제조한 광촉매에 대한 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 사진과 에너지 분산형 엑스선 분광법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDX)에 따른 W, O, 및 Pt 원소의 맵핑 사진이다. 도 2를 참고하면, 실시예 6에 따라, 대략 50 nm 크기의 텅스텐 산화물 입자에 Pt 금속이 담지된 광촉매가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.
- [0067] **평가예 2: HRTEM 및 격자 간격**
- [0068] 도 3은 실시예와 비교예의 광촉매에 대한 고해상도 투과전자현미경(HRTEM) 사진이다. 도 3에서, 왼쪽 위 아래는 삼산화텅스텐(WO_3) 입자에 대한 사진이고, 가운데 위 아래는 비교예 6에 따라 광 환원 과정만으로 제조된, 백금이 담지된 텅스텐 산화물에 대한 사진이며, 오른쪽 위 아래는 실시예 6에 따라 제조된, 백금이 담지된 산소 결핍 텅스텐 산화물에 대한 사진이다.
- [0069] 도 3을 참고하면, WO_3 의 격자 간격은 0.392 nm로 나타났고, 비교예 6의 Pt-WO_3 에서 텅스텐 산화물의 격자 간격은 0.392 nm, Pt의 격자 간격은 0.23 nm로 나타났다. 즉, 광 환원으로 백금을 담지한 전후로 텅스텐 산화물의 격자 간격에 변화가 없고, 따라서 광 환원 과정만 거친 비교예 6의 경우 텅스텐 산화물에 산소 결함이 없는 것으로 판단된다(Pt-WO_3).
- [0070] 반면 실시예 6에서는 WO_3 의 격자 간격이 0.378 nm, Pt의 격자 간격이 0.23 nm로 나타났다. 즉, 텅스텐 산화물의 격자 간격이 0.392 nm에서 0.378 nm로 감소하였다. 이를 통해서 광 환원 및 화학적 환원을 순차적으로 진행한 실시예 6에서는 텅스텐 산화물에 산소 결함이 발생한 것으로 판단된다(Pt-WO_{3-x}). 실시예 6에 따라 격자 간격이 0.378 nm인 텅스텐 산화물은 기 문헌을 통해 $\text{WO}_{2.92}$ 로 판단되며, 여기서 WO_{3-x} 의 x 값은 0.08이다.
- [0071] **평가예 3: XPS 스펙트럼**
- [0072] 도 4는 실시예 6의 광촉매와 비교예 6의 광촉매에 대한 엑스선 광전자 분광 분석(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 5가 텅스텐과 6가 텅스텐의 비율 그래프이다. 도 5는 실시예 6의 광촉매와 비교예 6의 광촉매에 대한 XPS 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 2가 백금 및 0가 백금의 비율 그래프이다.
- [0073] 도 4 및 도 5를 통하여, 실시예 6은 비교예 6에 비하여 6가 텅스텐의 비율과 2가 백금의 비율이 감소하였음을 알 수 있다. 즉, 광 환원 이후 화학적 환원을 순차적으로 진행함으로써, 6가 텅스텐의 비율과 2가 백금의 비율이 감소하고, 5가 텅스텐의 비율과 0가 백금의 비율은 증가하였는데, 이는 텅스텐 산화물에서 산소 결함이 발생했다는 의미이다. 여기서 실시예 6의 텅스텐 산화물의 산소 결함 정도를, 비교예 6의 Pt-WO_3 을 기준으로 계산해 보면 $\text{WO}_{2.88}$ 로 판단되고, 이는 WO_{3-x} 에서 x 값이 0.12인 경우에 해당한다. 이러한 평가예 2를 통하여, 광 환원 및 화학적 환원을 순차적으로 진행함으로써 텅스텐 산화물의 산소 결함과 0가 백금이 유발된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0074] **평가예 4: XANES 스펙트럼**
- [0075] 도 6은 WO_3 , 비교예 6의 광촉매 및 실시예 6의 광촉매에 대한 X선 흡수 근단 구조(X-ray absorption near edge structure; XANES) 스펙트럼이다. 도 7은 WO_3 , 비교예 6의 광촉매 및 실시예 6의 광촉매에 대한 XANES 스펙트럼 및 이를 통해 계산된 2가 백금 및 0가 백금의 비율 그래프이다.
- [0076] 도 6을 참고하면 실시예 6의 광촉매만이 WO_3 스펙트럼에서 왼쪽으로 시프트되었음을 확인할 수 있고, 이는 실시예 6에서 산소 결핍이 발생했다는 증거가 된다. 도 7을 참고하면, 실시예 6의 경우 비교예 6에 비하여 2가 백금은 감소하고 0가 백금은 증가하였는데, 이 역시 텅스텐 산화물에서 산소가 결핍되었다는 증거이다. 이러한 평가예 3을 통해서, 광 환원 및 화학적 환원을 순차적으로 진행함으로써 텅스텐 산화물의 산소 결함과 0가 백금이 유발된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0077] **평가예 5: 광활성 평가 -수중 유기 오염 물질의 분해 속도 비교**

- [0078] 실시예 6의 광촉매와 비교예 6의 광촉매에 의한, 수중 유기 오염 물질인 4-클로로페놀(4-CP), 페놀(Ph), 벤조산(BA) 및 나이트로벤젠(NB)의 분해 속도를 평가하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 광촉매의 투입량은 0.5 g/L이고, 각 오염 물질의 주입 농도는 0.01 mM이며, 반응 용액의 pH는 7이고, 광원은 4 W 형광등 2개이며, 반응 시간은 60분이다. 도 8에서 세로축은 유사 1차반응 속도 상수를 의미한다. 도 8을 참고하면, 실시예 6은 비교예 6에 비하여 모든 오염 물질의 분해 속도가 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다.
- [0079] 또한, 광 환원-화학적 환원으로 제조한 실시예 1 내지 8의 광촉매, 광 환원만으로 제조한 비교예 1 내지 8의 광촉매, 및 화학적 환원만으로 제조한 비교예 11 내지 18의 광촉매에 대하여, 백금 담지 함량에 따른 벤조산 제거 속도를 평가하였고 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9를 참고하면, 실시예 1 내지 8은 비교예 1 내지 8 및 비교예 11 내지 18에 비하여 벤조산의 분해속도가 수 내지 수십배 빠르다는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1 내지 8에서 백금의 담지량이 0.125 중량% 미만인 경우(비교예 1 및 2)는 벤조산이 제거되지 않았고, 비교예 11 내지 18에서 백금의 담지량이 0.05 중량% 미만인 경우(비교예 11)도 벤조산이 제거되지 않았다. 실시예만이 유일하게 백금의 담지량이 0.01 중량%인 경우에도 벤조산이 제거되는 것으로 나타났다. 즉 실시예에 따라 합성된 광촉매는 백금의 담지량으로 0.01 중량% 내지 4 중량%의 모든 범위에서 광활성을 나타내며, 백금이 0.01 중량% 수준으로 극 미량인 경우에도 광촉매로서 역할을 충분히 수행한다는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 일 구현예에 따른 광촉매에서는 값비싼 백금의 사용량을 최소화할 수 있다.
- [0080] **평가예 6: 광활성 평가 -기준 광촉매와의 비교**
- [0081] 실시예 6, 비교예 19 및 비교예 20의 광촉매에 의한 수중 유기 오염 물질의 제거 속도를 평가하여 그 결과를 도 10에 나타내었다. 수중 유기 오염 물질은 4-클로로페놀(4-chlorophenol), 아세트아미노펜(Acetaminophene), 프로프라놀롤(Propranolol), 벤조산(Benzoic acid), 및 나이트로벤젠(Nitrobenzene)이며, 실험 조건으로 광촉매의 투입 양은 0.5 g/L이고, 오염 물질의 주입 농도는 0.01 mM이며, 반응 용액의 pH는 7이고, 광원은 4 W 형광등 2개이며, 반응 시간은 60분이다. 도 10을 참고하면, 저조도 조사 조건에서, 실시예 6의 광촉매는 상업적으로 널리 사용되고 있는 비교예 19와 비교예 20의 광촉매에 비하여 각종 수중 유기 오염 물질을 분해하는 속도가 월등히 빠르다는 것을 알 수 있다.
- [0082] 도 11은 광 세기에 따른 실시예 6과 비교예 20 광촉매에 의한 벤조산의 제거 속도를 나타낸 그래프이다. 평가에 사용된 광원은 4W 형광등 1개 (3.62×10^{-7} Einstein $L^{-1} s^{-1}$), 4W 형광등 2개 (4.52×10^{-7} Einstein $L^{-1} s^{-1}$), 4W 형광등 4개 (1.06×10^{-6} Einstein $L^{-1} s^{-1}$), 및 4W 형광등 6개 (2.06×10^{-6} Einstein $L^{-1} s^{-1}$)이다. 도 11을 참고하면, 저조도 조사 범위에서, 실시예 6의 광촉매는 비교예 20에 비하여 모든 광세기 범위에서 벤조산의 분해속도가 훨씬 더 빠르게 나타났다. 또한 4W 형광등 1 개의 광세기에서는 실시예 6의 광촉매만이 벤조산을 제거하는 것으로 나타났다.
- [0083] **평가예 7: 태양광 이용 광활성 평가**
- [0084] 창가에 조사되는 태양광을 이용하여 실시예 6과 비교예 6의 광촉매에 의한 수중 유기 오염 물질 로다민 b(Rhodamine B)의 제거 성능을 평가하였고, 1일차에 50 ppm의 로다민 b를 주입한 결과를 도 12에 나타내고, 2일차에 50 ppm 로다민을 다시 주입하여 반복 분해 실험을 하여 그 결과를 도 13에 나타낸다.
- [0085] 실험 조건으로 광촉매의 투입량은 0.5 g/L이고, 반응 용액의 pH는 7이며, 광원은 창가에 조사되는 태양광으로, 반응 시간은 1일차 90분, 2일차 180분이다. 창가에 조사되는 태양광의 광 세기는 약 $400 W/m^2$ 로써 실내 조명보다 수십-수백 배 강한 것으로 나타난다.
- [0086] 도 12 및 도 13의 왼쪽 사진은 로다민 b 주입 후 시간 별로 샘플을 촬영한 사진들로, 진한 분홍색이 얼어지는 것이 로다민 b이 제거된다는 것을 의미하며, 오른쪽 그래프는 시간에 따른 태양광 세기를 나타낸 그래프이다. 도 12 및 도 13을 참고하면, 실시예 6은 비교예 6에 비하여 태양광 조사 조건에서도 로다민 b의 제거 성능이 더욱 뛰어나고 이에 따라 실시예 6의 태양 광활성이 높다는 것을 확인할 수 있다. 또한 2일차에도 동일한 광활성 성능이 나타나는 것으로 보아 반복적인 사용이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0087] 또한, 하루 동안 창가에 조사되는 태양광을 이용하여 실시예 6, 비교예 6 및 비교예 20의 광촉매에 의한 로다민 b의 제거 성능을 평가하고, 그 결과를 도 14에 나타낸다. 본 실험에서는 석영관 위에 각 광촉매와 로다민 b를 올려 놓고 태양광이 조사되는 창가에서 1일 후의 색 변화를 관찰하였다. 도 14를 참고하면, 비교예 6 및 비교예 20에 비하여 실시예 6의 광촉매가 태양광 조사 조건에서도 가장 뛰어난 로다민 b의 제거 성능을 나타내고 이에 따라 가장 뛰어난 태양 광활성을 보이는 것으로 나타났다.

[0088] **평가예 8: 실내 조명 이용 광활성 평가**

[0089] 실내 천장 형광등 조사 조건에서, 실시예 6과 비교예 6의 광촉매에 의한 수중 유기 오염 물질 로다민 b의 제거 성능을 평가하고, 그 결과를 도 15에 나타낸다. 실험 조건으로, 광촉매의 투입량은 0.5 g/L이고, 로다민 b의 주입농도는 30 ppm이며, 반응 용액의 pH는 7이고, 광원은 실험실 천장에 설치된 형광등으로 광 세기는 약 1.09 W/m²이며, 반응 시간은 16 시간이다.

[0090] 한 세트는 은박으로 씌워 어둡게 설정하고(dark set), 다른 한 세트는 은박을 씌우지 않고 그대로 형광등에 노출되게 두었다(light set). 도 15에서 위의 사진들은 시간 별로 샘플들을 촬영한 사진이고, 아래 왼쪽은 16시간 후 샘플들의 사진이며, 아래 오른쪽은 16시간 후 각 샘플의 흡수 파장을 나타낸 그래프이다.

[0091] 도 15를 참고하면 두 세트에서 모두, 실시예 6이 비교예 6에 비하여 로다민 b의 제거 성능이 더욱 뛰어났다. 이에, 실시예 6은 실내 조명인 저조도 조건에서도 뛰어난 광활성을 보인다는 것을 확인할 수 있다.

[0092] **평가예 9: 텅스텐 산화물의 산소 결핍 정도에 따른 광활성 평가**

[0093] 도 16은 실시예 6, 비교예 6, 비교예 21 및 비교예 22의 광촉매에 대한 XPS 스펙트럼과 이로부터 계산된 5가 텅스텐과 6가 텅스텐의 비율 그래프이다. 이 분석을 통해, WO₃를 기준으로 하여 비교예 21과 비교예 22의 텅스텐 산화물의 산소 결핍 정도를 계산한 결과, 실시예 6의 경우 Pt-WO_{2.91}이고 여기서 WO_{3-x}의 x는 0.09이며, 비교예 21의 경우 Pt-WO_{2.78}이고 여기서 WO_{3-x}의 x는 0.22이며, 비교예 22의 경우 Pt-WO_{2.71}이고 여기서 WO_{3-x}의 x는 0.29이다.

[0094] WO₃, 비교예 6, 실시예 6 및 비교예 21의 광촉매에 의한 수중 유기 오염 물질인 벤조산의 제거 성능을 평가하여, 그 결과를 도 17에 나타낸다. 실험 조건으로, 광촉매의 투입량은 0.5 g/L이고, 각 오염 물질의 주입 농도는 0.01 mM이며, 반응 용액의 pH는 7이고, 광원은 4 W 형광등 2개이며, 반응 시간은 60분이다. 도 17을 참고하면, Pt-WO_{2.78}의 비교예 21에 비하여 Pt-WO_{2.91} 수준의 실시예 6의 광촉매의 벤조산 제거 속도가 더욱 빨랐고 광활성이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0095] 또한 WO₃, 비교예 6, 실시예 6 및 비교예 22의 광촉매에 의한 수중 유기 오염 물질인 4-클로로페놀의 제거 성능을 평가하여, 그 결과를 도 18에 나타낸다. 실험 조건은 전술한 바와 같다. 도 18을 참고하면, Pt-WO_{2.71}의 비교예 22는 광활성이 없는 것으로 나타났다.

[0096] **평가예 10: 담지된 금속의 종류에 따른 광활성 평가**

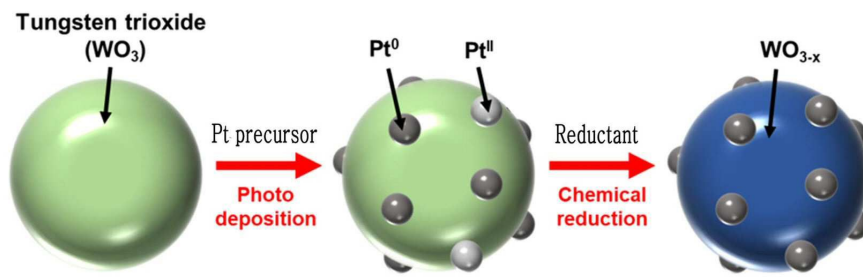
[0097] 실시예 6 (Pt), 실시예 9 (Pd) 및 비교예 23 (Au) 각각에서, 광 환원만 진행한 샘플과 광 환원과 화학적 환원을 순차적으로 진행한 샘플을 준비하여, 수중 오염 물질인 벤조의 제거 성능을 평가하고, 그 결과를 도 19에 나타낸다. 실험 조건으로, 광촉매의 투입량은 0.5 g/L이고, 벤조산 주입 농도는 0.01 mM이며, 반응 용액의 pH는 7이고, 광원은 4 W 형광등 2개이며, 반응 시간은 90분이다.

[0098] 도 19를 참고하면, 실시예 6과 실시예 9는 광 환원만 진행한 샘플에 비하여 광 환원과 화학적 환원을 순차적으로 진행한 샘플의 벤조산 제거 속도가 월등히 빠르게 나타났다.

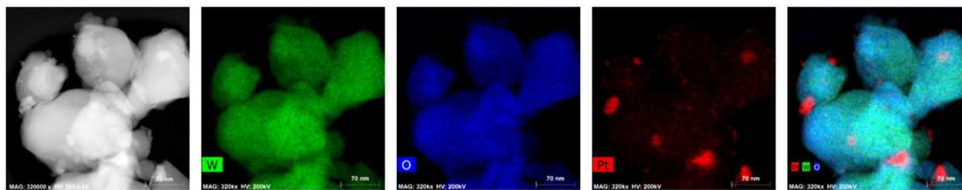
[0099] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

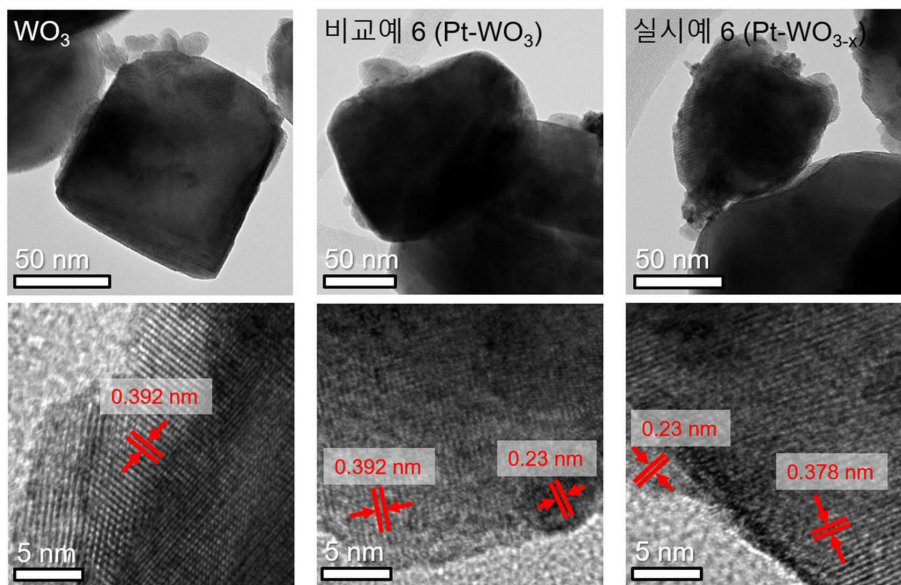
도면1



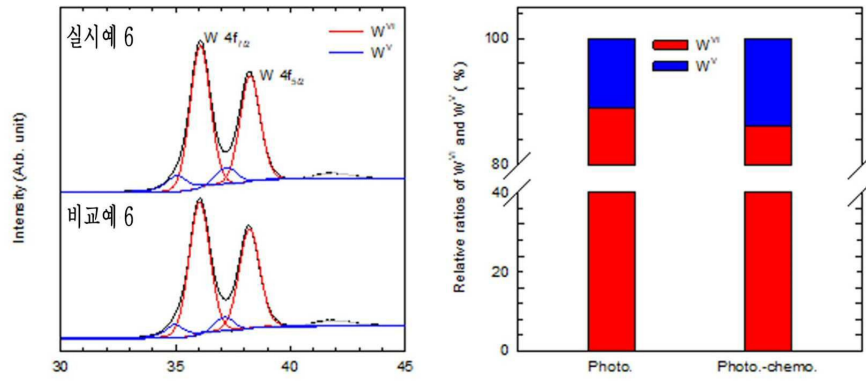
도면2



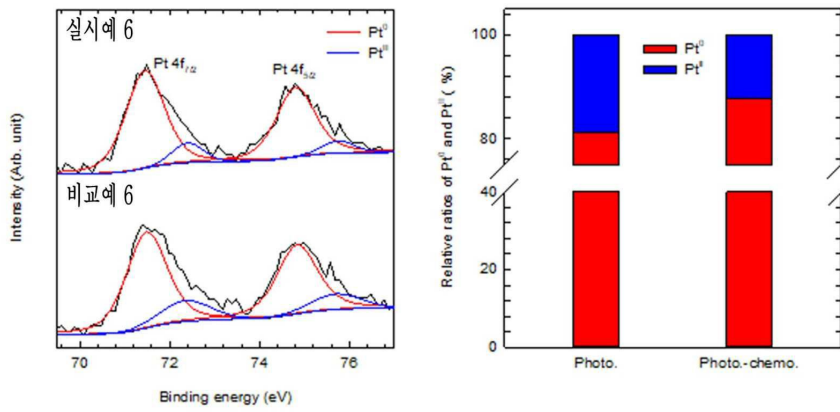
도면3



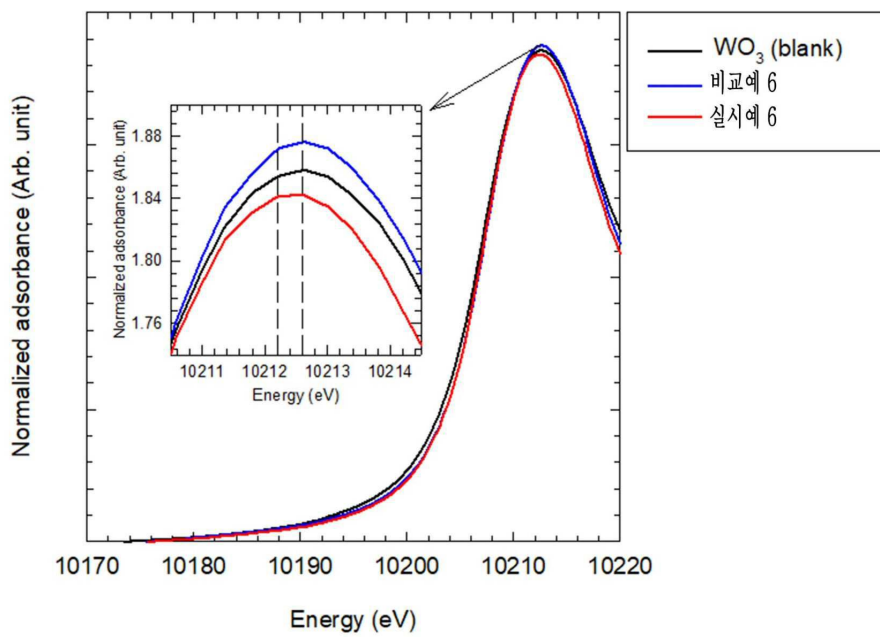
도면4



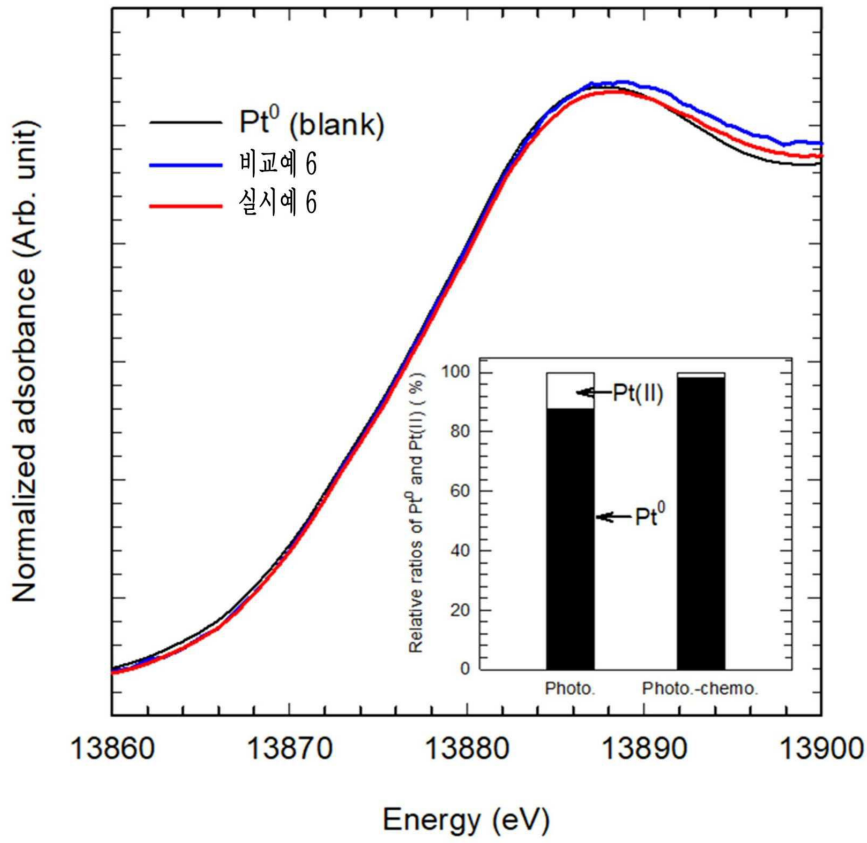
도면5



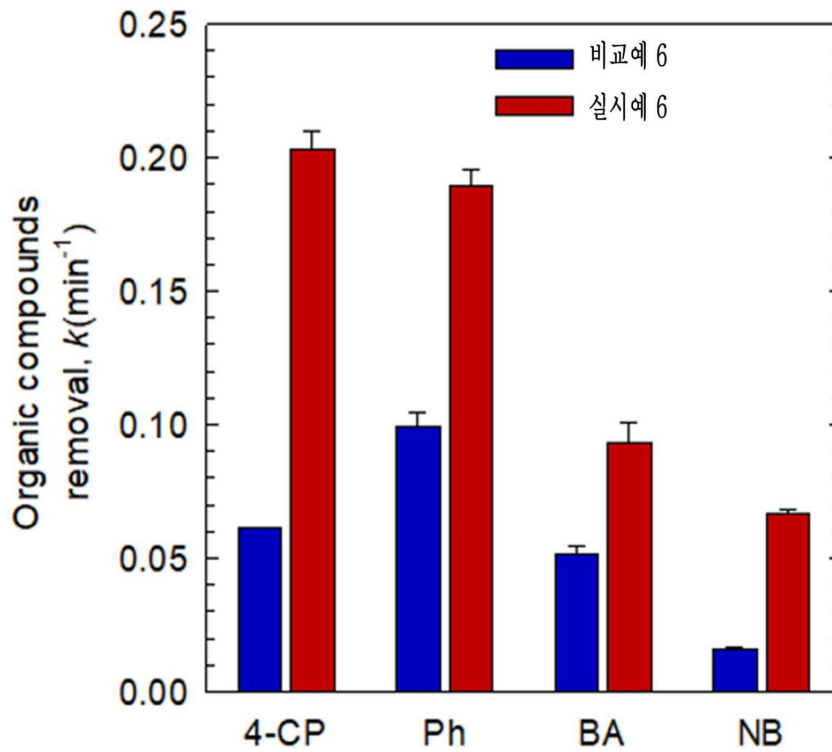
도면6



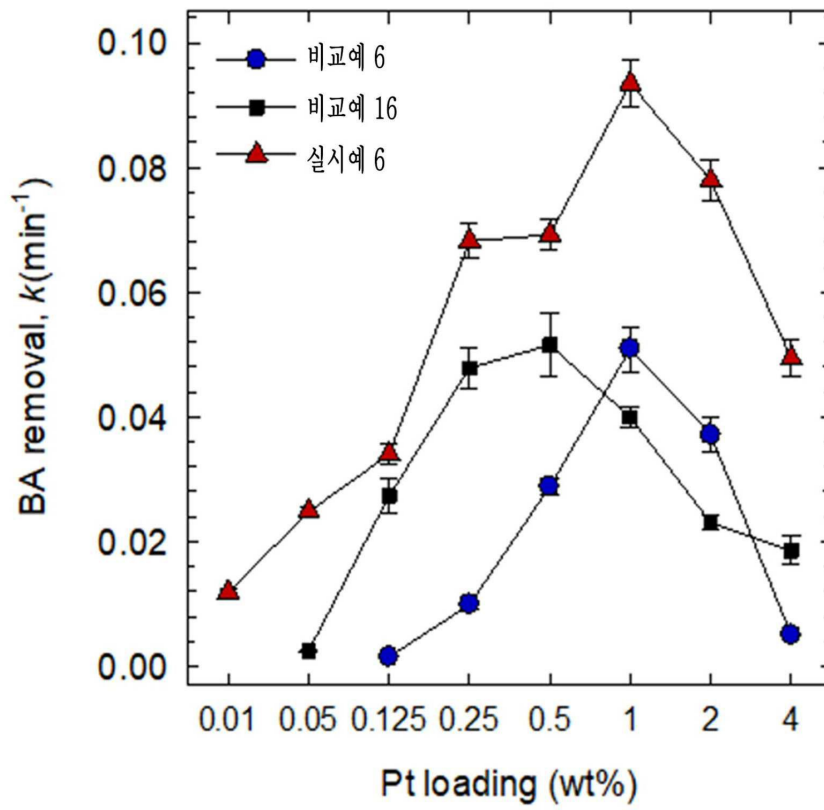
도면7



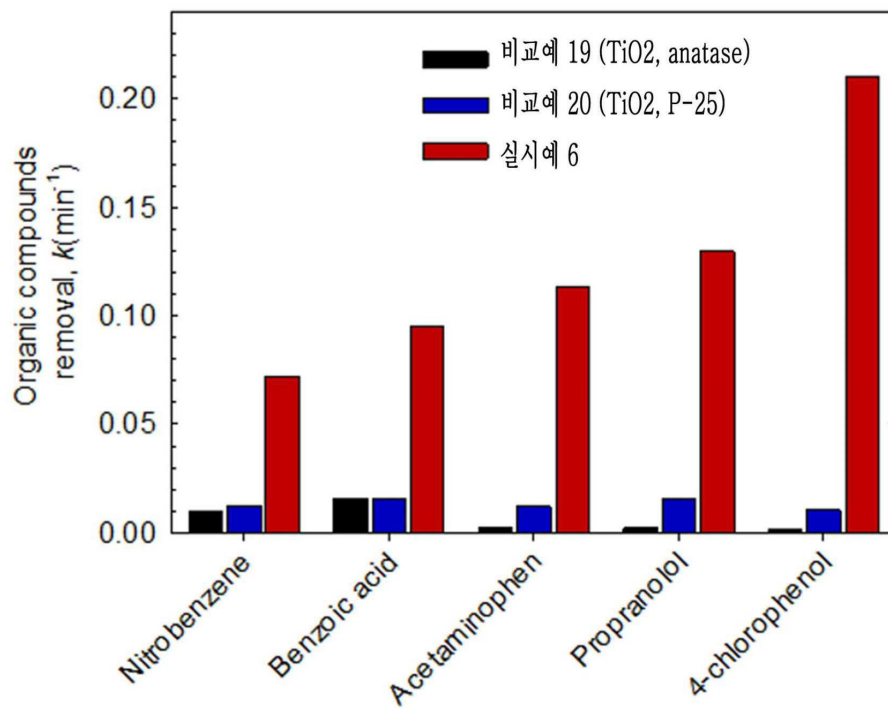
도면8



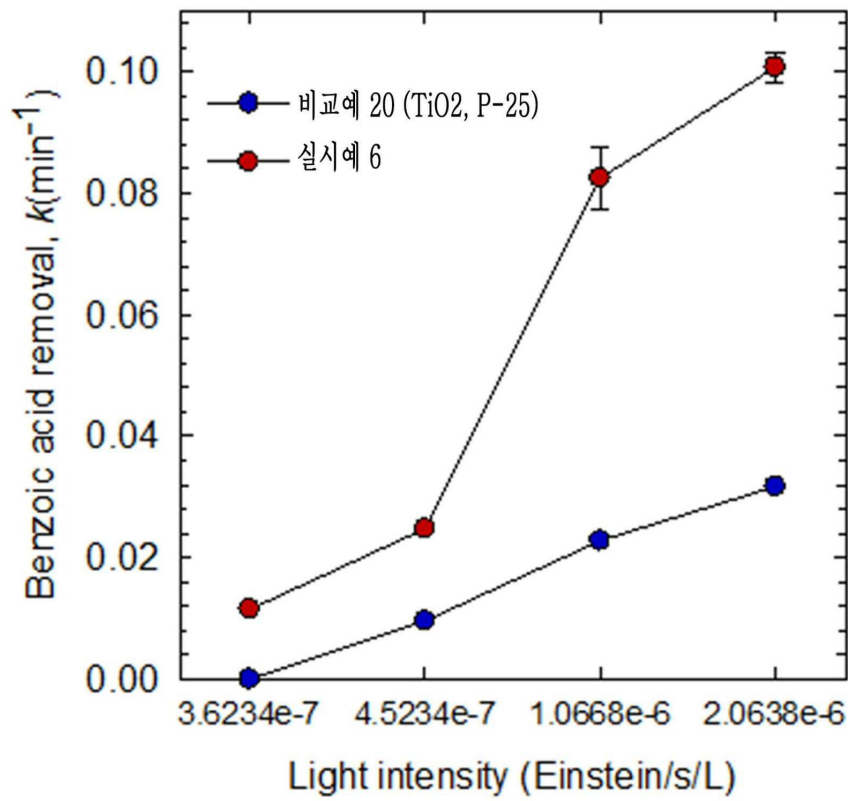
도면9



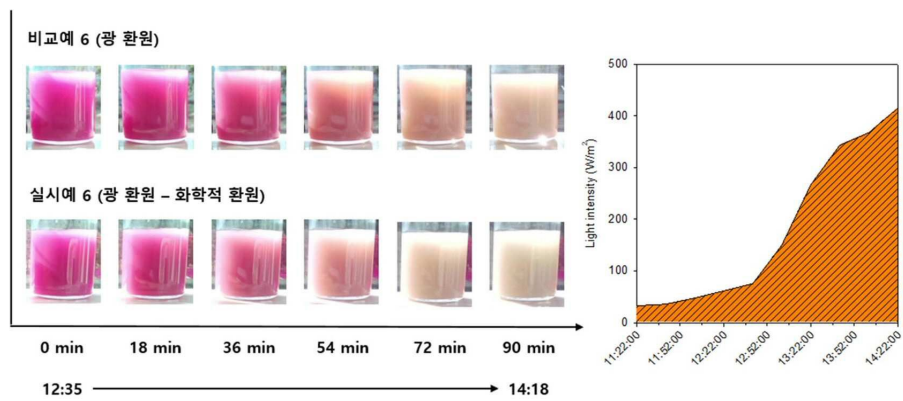
도면10



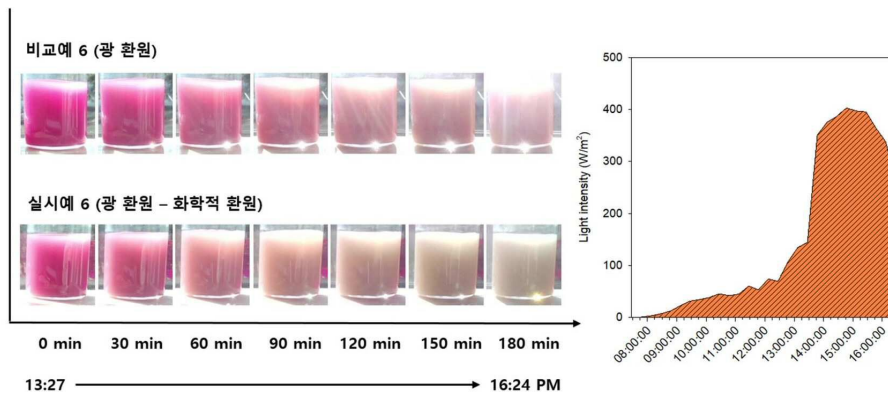
도면11



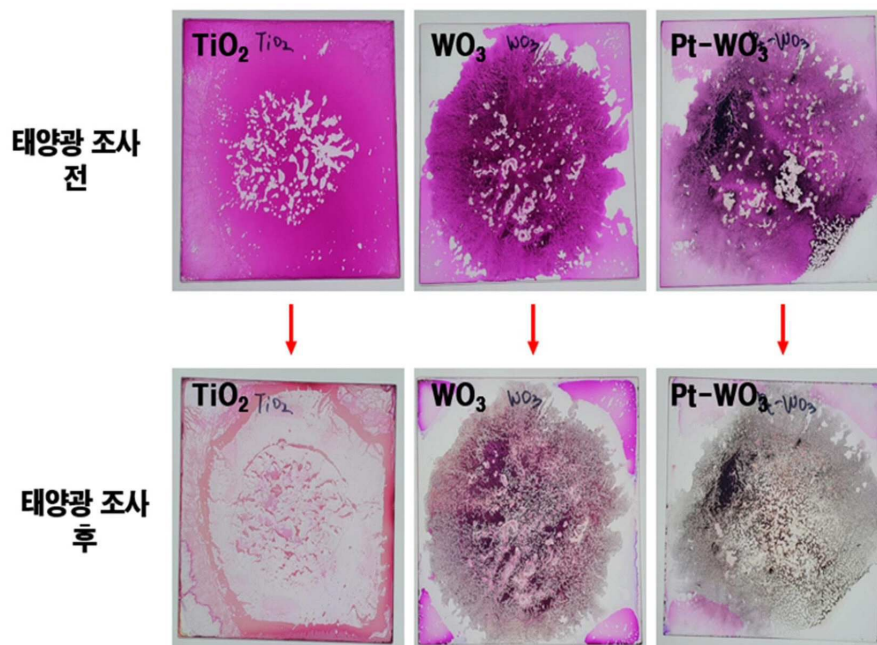
도면12



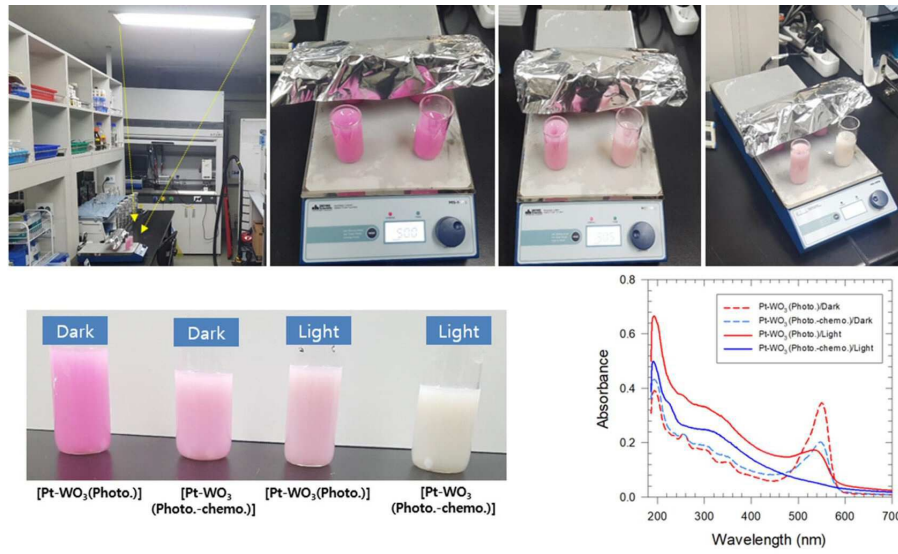
도면13



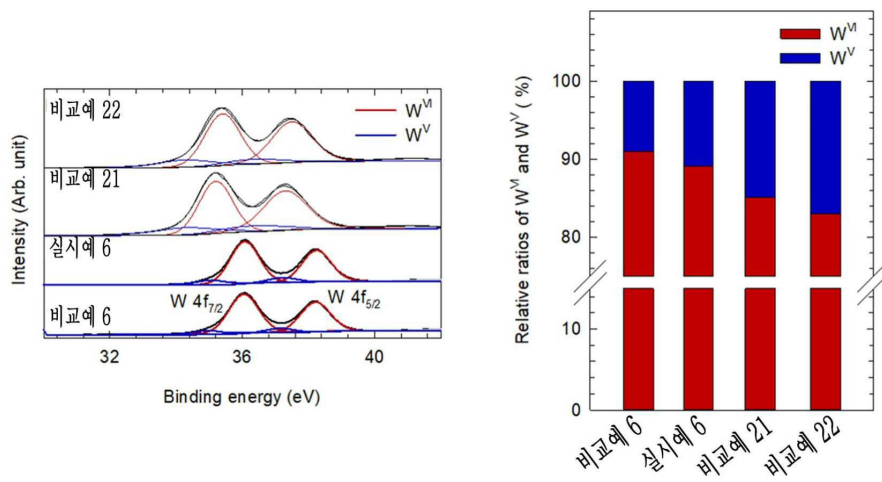
도면14



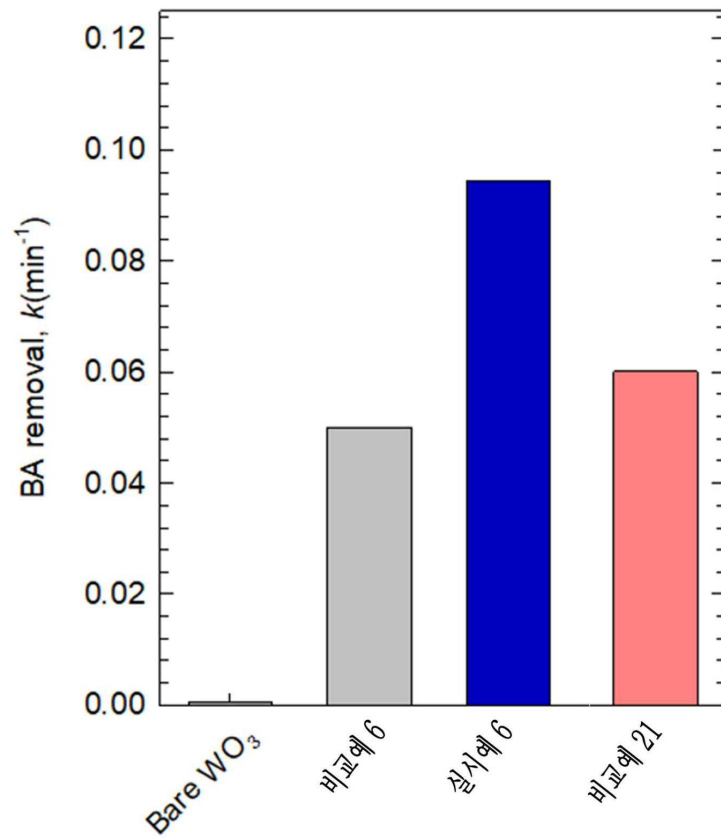
도면15



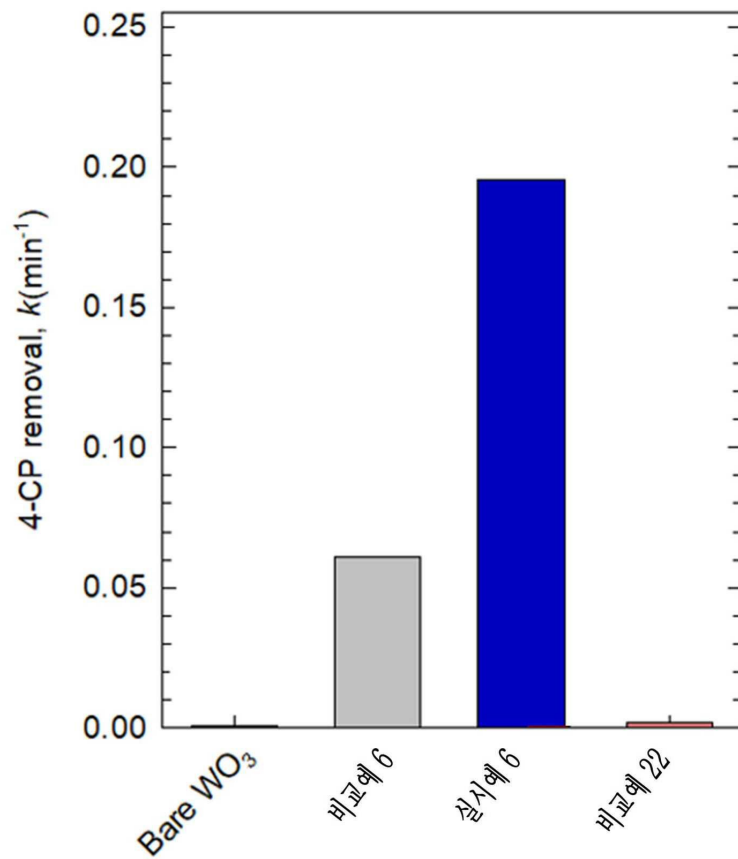
도면16



도면17



도면18



도면19

