

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0079890
(43) 공개일자 2020년07월06일**(51) 국제특허분류(Int. Cl.)**
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) *C01B 32/198* (2017.01)**(52) CPC특허분류**
B22F 1/007 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)**(21) 출원번호** 10-2018-0169564**(22) 출원일자** 2018년12월26일

심사청구일자 2018년12월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1, 501-2101 (역삼동, 개나리SK뷰)

성동범

경기도 용인시 기흥구 동백평촌로 43, 1207동 201호(동백동, 호수마을 동보노빌리티아파트)

(74) 대리인

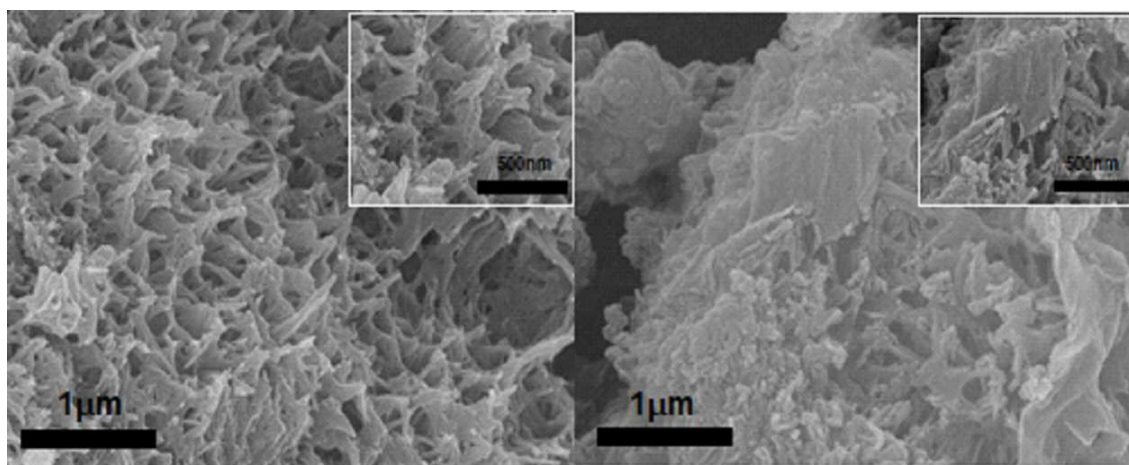
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법**(57) 요약**

본 발명은 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법에 관한 것으로서, 1) 그래파이트를 황산과 인산의 혼합액을 이용한 산화반응으로 박리된 그래핀 옥사이드 제조하는 단계, 2) 우레아, 암모니아 및 증류수를 혼합하여 A혼합용액을 준비하는 단계, 3) 전구체 티타늄 이소프로록사이드 (Titanium

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

Isopropoxide, TTIP), 에틸렌 글리콜 및 증류수를 혼합하여 B혼합용액을 준비하는 단계, 4) 상기 A혼합용액과 B혼합용액을 혼합한 후 황산을 첨가하여 pH4.3으로 조정하고 여과 및 건조한 혼합물을 준비하는 단계, 5) 상기 혼합물을 소성하여 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 제조하는 단계, 6) 상기 그래핀 옥사이드와 상기 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 혼합 후 NaOH 수용액을 이용하여 수열합성하는 단계를 포함한다.

상기와 같은 본 발명에 따르면, 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 제조방법을 제공함으로써, 비표면적이 우수한 나노튜브 형상의 물폴로지, 낮은 Band gap, 가시광선 영역에서의 높은 광 활성, 그리고 반복적인 광촉매 과정에서의 우수한 재생성을 특징으로 하는 고효율 광촉매를 제공하는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)

C01B 32/198 (2017.08)

B22F 2301/205 (2013.01)

B22F 2302/25 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R201503010

부처명 과학기술정보통신부 & 산업통상자원부

연구관리전문기관 (재)나노융합2020사업단

연구사업명 나노융합2020사업

연구과제명 Graphen-TiO₂ flake를 이용한 전자파 차폐 섬유

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2015.12.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 그래파이트를 황산과 인산의 혼합액을 이용한 산화반응으로 박리된 그래핀 옥사이드 제조하는 단계;
- 2) 우레아, 암모니아 및 증류수를 혼합하여 A혼합용액을 준비하는 단계;
- 3) 전구체 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium Isopropoxide, TTIP), 에틸렌 글리콜 및 증류수를 혼합하여 B혼합용액을 준비하는 단계;
- 4) 상기 A혼합용액과 B혼합용액을 혼합한 후 황산을 첨가하여 pH4.3으로 조정하고 여과 및 건조한 혼합물을 준비하는 단계;
- 5) 상기 혼합물을 소성하여 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 제조하는 단계;
- 6) 상기 그래핀 옥사이드와 상기 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 혼합 후 NaOH 수용액을 이용하여 수열합성하는 단계를 포함하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황산과 인산의 혼합액의 비율을 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 3:7, 2:8 또는 9:1 인 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 우레아는 6 내지 27g이 첨가되고,

상기 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium Isopropoxide, TTIP)는 10 내지 35 mL 첨가되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 소성은 300 내지 800 °C 의 온도로 1 내지 6 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 6)단계의 그래핀 옥사이드는 0.1 내지 20 wt%로 질소 도핑된 티타늄 나노 파티클과 혼합되는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 NaOH 수용액은 6 내지 14M 농도를 사용하고,

상기 수열반응은 100 내지 200 ℃의 온도에서 1 내지 18시간 동안 반응하는 것을 특징으로 하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에 관한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 기존의 제조방법과는 다른 방법으로 제조된 고효율 광촉매를 제공하는 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 인간에 의한 급속한 산업화로 기후 변화, 자원 고갈, 지구 온난화와 같은 환경 문제가 발생하고 있습니다. 그중 수질 오염은 가장 심각한 문제입니다. 유해 물질을 함유 한 폐수는 수질을 오염시킬뿐 아니라 인체 건강에 부정적인 영향을 미친다. 폐수를 처리하는 다양한 방법이 물리적, 화학적 및 생물학적 처리에 의해 폐수를 처리하려고 시도해왔다. 가장 보편적으로 사용되는 정수 방법 인 염소 소독은 경제적이며 지속적이며 오랜 기간 동안 그 효과를 유지할 수 있는 장점이 있습니다. 그러나 유기 물질과 결합하여 발암 물질을 생성합니다. 이 문제를 해결하기 위해 최근의 연구는 반도체를 이용한 광촉매 산화에 초점을 맞추고 있습니다. 그 중에서도 TiO_2 는 광촉매 특성과 장기간에 걸친 최적의 수질 정화용 물질 중 하나입니다. 또한 유기체에 영향을 미치지 않고 항균 작용이 강한 비 독성 물질이며, 산화력은 다른 물질을 분해 할 수있을 정도로 강하며 환경에 적합합니다. 그러나 TiO_2 는 자외선 영역에 해당하는 짧은 파장대의 빛만 흡수할 수 있기 때문에 태양광에너지의 큰 범위를 차지하고 있는 가시광선 영역을 흡수하지 못한다는 단점이 있으며, 상업적으로 개발된 TiO_2 는 회수가 용이하지 않고, 지속적으로 전자-정공 쌍의 재결합을 방지하기 위한 수단이 필요한 단점이 있다.

[0004] 이에 본 발명자는 폐수처리 효율 향상을 목적으로 하는 혁신적인 광촉매 활성의 소재를 개발하기 위해 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체를 이용한 고효율 광촉매 제조방법을 제공한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1749673호 “중형기공 아나타제 구형 티타늄 다이옥사이드 광촉매의 제조방법”

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체를 제조함으로써, 비표면적이 우수한 나노튜브 형상의 몰폴로지, 낮은 Band gap, 가시광선 영역에서의 높은 광 활성, 그리고 반복적인 광촉매 과정에서의 우수한 재생성을 특징으로 하는 고효율 광촉매를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 1) 그래파이트를 황산과 인산의 혼합액을 이용한 산화반응으로 박리된

그래핀 옥사이드 제조하는 단계, 2) 우레아, 암모니아 및 증류수를 혼합하여 A혼합용액을 준비하는 단계, 3) 전구체 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium Isopropoxide, TTIP), 에틸렌 글리콜 및 증류수를 혼합하여 B혼합용액을 준비하는 단계, 4) 상기 A혼합용액과 B혼합용액을 혼합한 후 황산을 첨가하여 pH4.3으로 조정하고 여과 및 건조한 혼합물을 준비하는 단계, 5) 상기 혼합물을 소성하여 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 제조하는 단계, 6) 상기 그래핀 옥사이드와 상기 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 혼합 후 NaOH 수용액을 이용하여 수열합성하는 단계를 포함하는 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체를 제조하는 방법을 제공함으로써, 비표면적이 우수한 나노튜브 형상의 몰폴로지, 낮은 Band gap, 가시광선 영역에서의 높은 광활성, 그리고 반복적인 광촉매 과정에서의 우수한 재생성을 특징으로 하는 고효율 광촉매를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노튜브와, 질소로 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 2은 실시예에 따라 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노튜브와, 질소로 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 사진이다.

도 3은 실시예4에 따라 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 가시광선 조사시간에 따른 로다민 비(rhodamine B) 분해 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명의 일 형태에 따른 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0016] 상기 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체 제조 방법은 1) 그라파이트를 황산과 인산의 혼합액을 이용한 산화반응으로 박리된 그래핀 옥사이드 제조하는 단계, 2) 우레아, 암모니아 및 증류수를 혼합하여 A혼합용액을 준비하는 단계, 3) 전구체 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium Isopropoxide, TTIP), 에틸렌 글리콜 및 증류수를 혼합하여 B혼합용액을 준비하는 단계, 4) 상기 A혼합용액과 B혼합용액을 혼합한 후 황산을 첨가하여 pH4.3으로 조정하고 여과 및 건조한 혼합물을 준비하는 단계, 5) 상기 혼합물을 소성하여 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 제조하는 단계, 6) 상기 그래핀 옥사이드와 상기 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 혼합 후 NaOH 수용액을 이용하여 수열합성하는 단계를 포함한다.

[0017] 상기 황산과 인산의 혼합액의 비율을 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 3:7, 2:8 또는 9:1 일 수 있다.

[0018] 상기 우레아는 6 내지 27g이 첨가될 수 있으며,

[0019] 상기 티타늄 이소프로폭사이드 (Titanium Isopropoxide, TTIP)는 10 내지 35 mL 첨가될 수 있다.

[0020] 상기 소성은 300 내지 800 ℃ 의 온도로 1 내지 6 시간 동안 수행할 수 있다.

[0021] 상기 6)단계의 그래핀 옥사이드는 0.1 내지 20 wt%로 질소 도핑된 티타늄 나노 파티클과 혼합 될 수 있으며, 상기 그래핀 옥사이드와 상기 질소 도핑된 티타늄 나노 파티클의 합이 100wt%다.

[0022] 상기 NaOH 수용액은 6 내지 14M 농도를 사용하고,

[0023] 상기 수열반응은 100 내지 200 ℃의 온도에서 1 내지 18시간 동안 반응 할수 있다.

[0024] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

- [0026] **실시예 1.**
- [0027] 황산, 인산 5:5 비율의 혼합용액 450ml에 그래파이트 1 g과 과망간산칼륨 6 g을 넣고 50 ℃에서 24 h 반응시킨 후, 이를 1 mL 과산화수소와 1 L 얼음물에 섞고 용액을 거른다. 거른 시료를 염산, 에탄올, 증류수의 순서로 세척 하여 pH7까지 산도를 높인 후 건조시켜 그래핀 옥사이드를 제조한다.
- [0028] 우레아 6 g, 8 mL의 암모니아수, 70 mL의 증류수를 1시간 동안 교반하여 균질된 A혼합용액을 제조하여 준비한다.
- [0029] TTIP 10 mL, 에틸렌 글리콜 10 mL 및 증류수 40 mL를 넣고 1시간 동안 교반시켜 B혼합용액을 제조하여 준비한다.
- [0030] 상기 A혼합용액과 B혼합용액을 혼합하고, 1 M 황산을 첨가하여 pH를 4.3으로 조정시킨 후, 30분간 초음파처리를 해준다. 생성물을 여과시킨후 80 ℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킨다.
- [0031] 상기 건조 후 만들어진 생성물을 300℃온도에서 1시간 동안 소성시켜 질소 도핑된 티타늄 나노파티클을 제조한다.
- [0032] 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 99.9 wt%와 그래핀 옥사이드 0.1 wt%로 혼합한 후 6M NaOH 수용액을 사용하여 1시간동안 교반시킨 후 Teflon-line autoclave에 넣고 100 ℃에서 1시간 동안 반응 시켰다. 마지막으로 반응을 마친 현탁액을 건조시켜 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/그래핀 옥사이드 복합체를 제조 하였다.
- [0034] **실시예 2.**
- [0035] 상기 실시예 1와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 6:4으로 하며, 우레아 첨가량을 9g, TTIP 첨가량을 15mL로 하며, 만들어진 생성물을 400℃온도에서 1시간 동안 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 99.5wt%와 그래핀 옥사이드 0.5 wt%로 혼합한 후 8M NaOH 수용액을 이용하여 140 ℃의 온도로 4 시간 동안 수열합성해서 수행하였다.
- [0037] **실시예 3.**
- [0038] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 7:3으로 하며, 우레아 첨가량을 12g, TTIP 첨가량을 20mL로 한다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 99wt%와 그래핀 옥사이드를 1 wt%로 혼합하여 수행하였다.
- [0040] **실시예 4.**
- [0041] 상기 실시예 3와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 8:2으로 하며, 우레아 첨가량을 15 g, TTIP 첨가량을 25 mL로 하며, 만들어진 생성물을 500 ℃온도에서 2시간 동안 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 97wt%와 그래핀 옥사이드 함량을 3 wt%로 혼합하고, 복합체 제조 시 10M NaOH 수용액을 이용하여 160 ℃의 온도로 6 시간 동안 수열합성해서 수행하였다.
- [0043] **실시예 5.**
- [0044] 상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 우레아 첨가량을 18 g로 하여 만들어진 생성물을 4시간 동안 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 95wt%와 그래핀 옥사이드 함량을 5 wt%로 혼합하고, 복합체 제조 시 12M NaOH 수용액을 이용하여 수열합성해서 수행하였다.
- [0046] **실시예 6.**
- [0047] 상기 실시예 5와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 9:1으로 하며, 우레아 첨가량을 21 g, TTIP 첨

가량을 30 mL로 하며, 만들어진 생성물을 600 °C온도에서 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 90wt%와 그래핀 옥사이드를 10 wt%로 혼합하고, 복합체 제조 시 180 °C의 온도로 10 시간 동안 수열합성해서 수행하였다.

[0049] 실시예 7.

상기 실시예 6와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 3:7으로 하며, 우레아 첨가량을 24 g로 하며, 만들어진 생성물을 700 °C온도에서 6시간 동안 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 85wt%와 그래핀 옥사이드 15 wt%로 혼합하고, 복합체 제조 시 수용액 NaOH 12M을 이용하여 15 시간 동안 수열합성해서 수행하였다.

[0052] 실시예 8.

상기 실시예 7와 동일하게 과정을 실시하되, 질산, 인산 비율을 2:8으로 하며, 우레아 첨가량을 27 g, TTIP 첨가량을 35 mL로 하며, 만들어진 생성물을 800 °C온도에서 소성시킨다. 상기 제조된 질소 도핑된 티타늄 나노파티클 80wt%와 그래핀 옥사이드 20 wt%로 혼합하고, 복합체 제조 시 200 °C의 온도로 18시간 동안 수열합성해서 수행하였다.

[0055] 비교예 1.

상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 우레아와 수열합성 반응을 하지 않고 수행하였다.

[0058] 비교예 2.

상기 실시예 4와 동일하게 과정을 실시하되, 그래핀 옥사이드를 넣지 않고 수행하였다.

상기 실시예 1 내지 8, 비교예 1과 2에 따른 제조조건을 하기 표 1에 도시하였다.

표 1

샘플명	그래핀 옥사이드 제조 시 황산/인산 비율 (v:v)	우레아 첨가량 (g)	TTIP 첨가량 (mL)	소성 온도 (°C)	소성 시간 (h)	그래핀 옥사이드 첨가량 (wt%)	NaOH 몰농도 (M)	수열반응 온도 (°C)	수열합성 시간 (h)
실시예 1	5:5	6	10	300	1	0.1	6	100	1
실시예 2	6:4	9	15	400	1	0.5	8	120	2
실시예 3	7:3	12	20	400	1	1	8	140	4
실시예 4	8:2	15	25	500	2	3	10	160	6
실시예 5	8:2	18	25	500	4	5	12	160	6
실시예 6	9:1	21	30	600	4	10	12	180	10
실시예 7	3:7	24	30	700	6	15	14	180	15
실시예 8	2:8	27	35	800	6	20	14	200	18
비교예 1	8:2	-	25	500	2	3	10	-	-
비교예 2	-	15	25	500	2	-	10	160	6

[0063] **측정예 1. 실시예에 따라 제조한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 모폴로지 및 표면구조 관찰**

[0064] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)를 통해 실시예에 따라 제조한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브와 질소로 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 모폴로지 및 표면구조를 관찰하였다.

[0065] 관찰결과는 도1에 도시하였다.

[0066] 도 1을 참조하면, 왼쪽은 질소 도핑된 티타늄 나노튜브를 나타내며, 오른쪽 그림은 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체를 나타냅니다. 따라서, 나노튜브 형상과 환원된 그래핀 옥사이드 복합체가 원, 오른쪽 그림에 잘 나타나있는걸 확인할 수 있습니다.

[0069] **측정예 2. 실시예에 따라 제조한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 모폴로지 및 표면구조 관찰**

[0070] Transmission Electron Microscope (TEM-2100F, JEOL Co., USA)를 통해 본 발명에서 제조한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 모폴로지 및 표면구조를 관찰하였다.

[0071] 관찰결과는 도2에 도시하였다.

[0072] 도2를 참조하면, 도1(SEM)보다 더 자세하게 확인할 수 있는 방법이 TEM을 이용하는 것입니다. 왼쪽 그림은 나노튜브형상만 나타나 있으며, 오른쪽 그림은 환원된 그래핀 옥사이드와 나노튜브가 같이 복합화 되어있는걸 확인할 수 있습니다.

[0074] **측정예 3. 실시예1 내지 8, 비교예 1, 2에 따라 제조한 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 광분해 능력 측정**

[0075] 질소 도핑된 티타늄 나노튜브/환원된 그래핀 옥사이드 복합체의 광분해 능력 측정을 위해, Solar simulator (Model 11000, Abet Technologies, USA)을 태양광 조사와 함께 교반이 될 수 있도록 설치하고, 반응기는 100 mL 비커를 사용했고 10 ppm 로다민 비 50 mL와 제조된 복합체 0.02 g을 첨가하였다. 우선 외부의 빛이 들어오지 않는 암실 조건에서 제조된 복합체를 로다민 비 (rhodamine B) 용액과 30분 동안 안정화 시킨 후 태양광과 함께 교반시켜 로다민 비 (rhodamine B)를 광분해 시켰다. 광분해를 측정을 위해 UV-Vis spectrophotometer (S-3100, Scinco Co., Korea)를 사용하였고, 15분 간격으로 3시간 동안 시료를 채취해 흡광도를 통해 농도 감소를 확인하였다.

[0076] 측정예 3의 로다민 비(rhodamine B) 분해효율 결과는 하기 표 2에 도시하였으며, 가장 효과가 좋은 실시예 4의 확인 결과는 도3에 그래프로 도시하였다.

[0077] 도 3을 참조하면, 175분 동안 광분해율을 측정 한 결과 로다민 비(rhodamine B)의 분해효율은 97.57%로 가장 좋은 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

표 2

[0079]

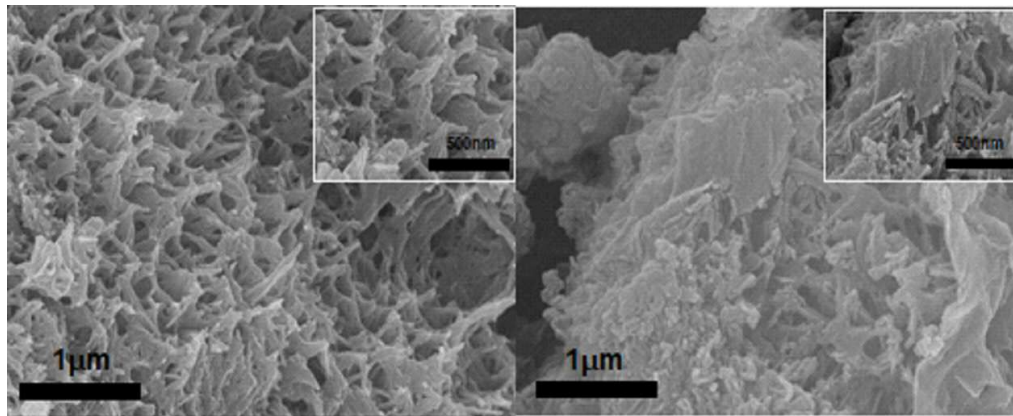
	로다민 비 분해율(%)
실시예 1	28.83
실시예 2	40.21
실시예 3	64.80
실시예 4	97.57
실시예 5	55.15

실시예 6	42.83
실시예 7	32.52
실시예 8	18.84
비교예 1	16.11
비교예 2	10.85

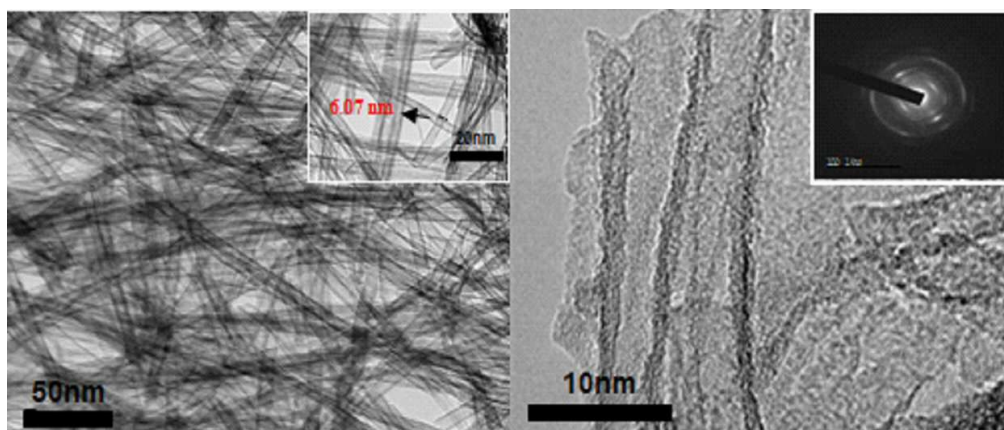
[0081] 이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

