



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0040389
(43) 공개일자 2018년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/02 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 45/02 (2013.01)
C25B 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0132203
(22) 출원일자 2016년10월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
황성주
서울특별시 마포구 토정로 167, 108동 1301호 (창전동, 해모로아파트)
진 사오안
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
강보현
서울특별시 영등포구 양평로 57, 102동 902호 (당산동5가, 성원아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

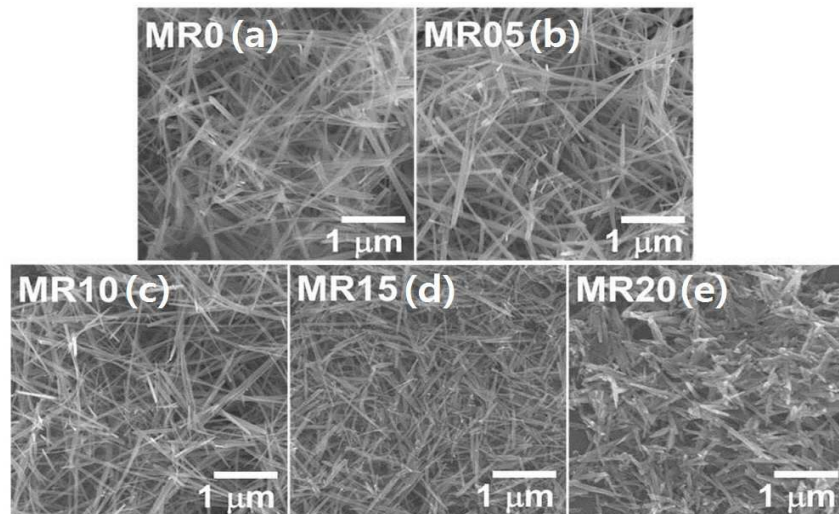
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 망간 산화물 나노구조체, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학 촉매

(57) 요약

전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체, 상기 망간 산화물 나노구조체의 제조방법, 및 상기 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 전기화학 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01P 2002/52 (2013.01)

C01P 2004/13 (2013.01)

C01P 2004/16 (2013.01)

C01P 2004/24 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A10052809

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-중견연구자지원사업-도약연구지원사업(전략)(연구분야지정)

연구과제명 박리화된 2차원 무기 나노시트와 그래핀 나노시트를 플랫폼으로 이용한 에너지 및 바이오
기능성을 갖는 나노융합소재의 합성법 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

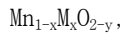
청구범위

청구항 1

전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체로서,

상기 망간 산화물 나노구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 망간 산화물 나노구조체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이금속을 포함하며,

$0 \leq x < 0.5$, $1 \leq y \leq 2$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물은 $\alpha\text{-MnO}_2$ 인 것인, 망간 산화물 나노구조체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물 나노구조체는, 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환된 것인, 망간 산화물 나노구조체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 1 : 1 내지 20인 것인, 망간 산화물 나노구조체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물 나노구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함하는 것인, 망간 산화물 나노구조체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 망간 산화물 나노구조체는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 및 산소 환원 반응

(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것인, 망간 산화물 나노구조체.

청구항 7

망간 전구체를 함유하는 용액 및 전이금속 전구체를 함유하는 용액을 혼합하여 교반하는 단계;

및 상기 교반된 혼합 용액을 수열합성하여 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환됨으로써 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체를 수득하는 단계

를 포함하는, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 수열합성은 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 수열합성은 1 시간 내지 120 시간 동안 수행되는 것인, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 1 : 1 내지 20인 것인, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 망간 산화물 나노구조체를 포함하는, 전기화학 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는, 전기화학 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체, 상기 망간 산화물 나노구조체의 제조방법, 및 상기 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 전기화학 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 자원고갈과 환경오염이 심각하여 이를 해결하기 위하여 에너지 관련 분야의 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 금속-공기 전지(metal-air cell), 연료전지, 물 전해조 등은, 여러 가지 장점 때문에

미래의 에너지 장치로서 주목을 받고 있다. 상기와 같은 에너지 장치들의 공통점은 산소 분자를 환원시키거나 발생시키는 일련의 과정을 포함하고 있다는 것인데, 이러한 환원의 발생 과정은 높은 전압을 필요로 하는 부진한 반응이기 때문에 효율적인 촉매가 필요하다.

[0003] 현재 대표적으로 사용되는 백금계/이리듐계 상용화 촉매들은 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있다는 단점이 있으며, 산소 환원 반응이나 산소 발생 반응 중 한가지 반응에만 높은 활성을 보인다는 한계가 있다. 최근 이 백금계/이리듐계 물질을 대체하기 위하여, 저렴하고 자원이 풍부한 망간 산화물에 대해서 많은 연구가 되고 있다.

[0004] 망간 산화물은 여러가지 상(phase)들을 많이 가지는데, 그 중에서도 알파 상(phase)의 MnO_2 ($\alpha-MnO_2$)는 산소환원 및 산소발생 양쪽 반응이 모두 된다는 장점을 가지고 있어 현재 많은 연구가 되고 있다. 하지만, 대표적으로 사용되는 백금계/이리듐계 촉매들보다는 훨씬 낮은 활성을 보인다. $\alpha-MnO_2$ 의 단점인 낮은 활성을 극복하기 위해, 이용되는 방법들 중 한 가지는 바로 원소 치환(doping)이다. 본원에서는 전도도가 높은 전이금속을 망간 산화물에 치환함으로써 망간 산화물의 전도도를 높이고자 하였으며, 전기화학 촉매 성능에 영향을 끼치는 망간-산소 결합(Mn-O)의 성격과 망간 이온의 산화 상태를 소량의 전이금속인 Ru 치환을 통해서 변화시키려고 시도하였다.

[0005] 망간 산화물 관련 산소 환원 및 산소 발생 반응 연구는 보고된 바가 많지만, 단 한번의 합성 과정으로 Ru이 치환된 망간 산화물 기반의 2 작용성 촉매를 만든 것은 보고된 바 없으며, 따라서 본원에서는 원 포트 (one-pot) 수열 합성법을 이용해 $\alpha-MnO_2$ 에 Ru 이온을 치환하는 합성법을 보고하고자 한다.

[0006] 대한민국 공개특허 제2016-0014943호는, 이산화루테튬, 이산화망간, 및 탄소 복합체를 이용한 리튬-공기 이차전지의 공기 전극 및 이의 제조 방법에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체, 상기 망간 산화물 나노구조체의 제조방법, 및 상기 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 전기화학 촉매를 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체로서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 망간 산화물 나노구조체를 제공한다:

[0010] [화학식 1]

[0011] $Mn_{1-x}M_xO_{2-y}$,

[0012] 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이금속을 포함하며, $0 \leq x < 0.5$, $1 \leq y \leq 2$ 임.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 망간 전구체를 함유하는 용액 및 전이금속 전구체를 함유하는 용액을 혼합하여 교반하는 단계; 및 상기 교반된 혼합 용액을 수열합성하여 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환됨으로써 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체를 수득하는 단계를 포함하는, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0014] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 망간 산화물 나노구조체를 포함하는, 전기화학 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 알파상의 망간 산화물 및 전이금속을 원-포트(one-pot) 수열합성법을 이용함으로써, 망간 산화물의 망간 일부가 전이금속에 의하여 치환된 망간 산화물 나노구조체를 손쉽게 제조할 수 있다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따른 망간 산화물 나노구조체는, 전이금속 양이온으로 알파상의 망간 산화물을 도핑함에 따라 나타나는 알파상 망간 산화물의 결합 성질과 전기 전도도의 변화로 인해, 전이금속이 치환되지 않은 알파상 망간 산화물에 비해 향상된 안정성을 가지며, 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 모두에 대해 높은 촉매적 활성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 물 전해조(water electrolyzer), 연료 전지(fuel cell), 또는 광전기 화학 전지(photoelectrochemical cell) 등에 활용될 수 있다.

[0017] 특히, 금속-공기 전지에서 전극으로 사용되기 위해서는, 충전 및 방전 반응(ORR, OER) 모두에서 성능을 보이는 촉매가 필요하다. 종래 대부분의 귀금속 등을 이용한 전기화학 촉매의 경우 OER 또는 ORR 중 한 가지 반응에서만 활성을 나타내기 때문에, OER 및 ORR 모두에서 높은 활성을 나타내는 본원의 일 구현예에 따른 망간 산화물 나노구조체는 금속-공기 전지에서 효과적으로 사용될 수 있다는 장점을 지닌다.

[0018] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 망간 산화물 나노구조체는, 재생 가능한 동력원으로부터 전기 에너지를 화학적 저장 및 변환할 수 있다는 점에서 발전 가능성이 있고, 종래에 사용되던 백금계 또는 이리듐계 촉매와 같은 귀금속 기반 촉매와 비교하여 비교적 값이 저렴하고 자원이 풍부한 망간을 기반으로 하여 제조된 것이므로, 향후 상업적 응용 시 경제적인 측면에서 이점이 있고, 대량생산이 수월하다는 장점을 지닌다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지이다.

도 3의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 투과 전자 현미경(TEM) 이미지이다.

도 4의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 마이크로 라만 라만(micro-Raman) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 측정 결과를 나타낸 그래프[(a) 및 (b)], 및 XANES(X-ray absorption near edge structure) 측정 결과를 나타낸 그래프[(c) 및 (d)]이다.

도 6의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 망간과 루테튬의 몰 비율을 상이하게 하여 합성된 망간 산화물 나노구조체들의 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction, OER)을 나타낸 그래프(a) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 촉매활성 결과를 나타낸 그래프(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지

않는다.

- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체로서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 망간 산화물 나노구조체를 제공한다:
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $Mn_{1-x}M_xO_{2-y}$,
- [0032] 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이금속을 포함하며, $0 \leq x < 0.5$, $1 \leq y \leq 2$ 임.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 α - MnO_2 일 수 있다. 예를 들어, 상기 α - MnO_2 의 Mn 이온 자리에 상기 전이금속 양이온이 수열 합성을 통해 부분적으로 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 상기 전이금속이 도핑된 후에도 α - MnO_2 의 결정 구조를 동일하게 유지할 수 있으며, 단일상(single-phase)를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는, 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 망간 산화물 나노구조체는 전이금속과 망간이 정전기적 인력 등에 의하여 서로 혼성화되어 MO_2 (여기서, M은 전이금속을 의미함)와 같은 새롭게 형성된 물질을 의미하는 것이 아니라, 알파상의 MnO_2 (α - MnO_2)의 결정 구조를 그대로 유지하면서 상기 α - MnO_2 의 망간 이온 자리에 상기 전이금속이 부분적으로 치환된 형태를 의미하는 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함할 수 있으며, 상기 망간 및 전이금속의 비율에 몰 비율에 따라 생성되는 망간 산화물 나노구조체의 형태가 변화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20, 약 1 : 1 내지 16, 약 1 : 1 내지 12, 약 1 : 1 내지 8, 약 1 : 1 내지 4, 약 1 : 4 내지 20, 약 1 : 4 내지 16, 약 1 : 4 내지 12, 약 1 : 4 내지 8, 약 1 : 8 내지 20, 약 1 : 8 내지 16, 약 1 : 8 내지 12, 약 1 : 12 내지 20, 약 1 : 12 내지 16, 또는 약 1 : 16 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속의 비율이 증가할수록, 망간 산화물의 망간 자리에 도핑되는 전이금속의 영향으로 생성되는 망간 산화물 나노와이어의 결정의 성장이 억제되어, 결과적으로는 나노와이어의 길이가 짧아질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이러한 결과는, 상기 도핑된 전이금속 이온과 망간 이온의 크기 차이에 기인할 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 상기 산소 발생 반응 및 산소 환원 반응은 모두 전기화학적 반응으로서, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이

금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체는, 전해질 용액에서 전압을 걸어주었을 경우 O_2 를 환원시켜 O^{2-} 로 변환시키는 산소 환원 반응을 나타낼 수 있으며, 전해질 용액에서 전압을 걸어주었을 경우 전해질 중의 O^{2-} 를 O_2 로 산화시키는 산소 환원 반응을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0040] 예를 들어, 상기 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체는, 도핑 시 금속 이온 및 전이금속 이온 두 가지의 금속 이온의 밴드가 중첩되어 전기 전도도가 향상되고, 분극률이 증가하여 이에 따라 OH^- 이온의 흡착이 증가함으로써, 전이금속이 도핑되지 않은 망간 산화물 나노구조체에 비하여 향상된 산소 발생 반응을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0042] 본원의 제 2 측면은, 망간 전구체를 함유하는 용액 및 전이금속 전구체를 함유하는 용액을 혼합하여 교반하는 단계; 및 상기 교반된 혼합 용액을 수열합성하여 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환됨으로써 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체를 수득하는 단계를 포함하는, 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법을 제공한다.

[0043] 본원의 제 2 측면에 따른 망간 산화물 나노구조체의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었다더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[0045] [화학식 1]

[0046] $Mn_{1-x}M_xO_{2-y}$,

[0047] 상기 화학식 1에서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Zr, Te, Pd, Hf, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 전이금속을 포함하며, $0 \leq x < 0.5$, $1 \leq y \leq 2$ 임.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 α - MnO_2 일 수 있다. 예를 들어, 상기 α - MnO_2 의 Mn 이온 자리에 상기 전이금속 양이온이 수열 합성을 통해 부분적으로 치환되어, 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체가 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 상기 전이금속이 도핑된 후에도 α - MnO_2 의 결정 구조를 동일하게 유지할 수 있으며, 단일상(single-phase)를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는, 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 망간 산화물 나노구조체는 전이금속과 망간이 정전기적 인력 등에 의하여 서로 혼성화되어 MO_2 (여기서, M은 전이금속을 의미함)와 같은 새롭게 형성된 물질을 의미하는 것이 아니라, 알파상의 MnO_2 (α - MnO_2)의 결정 구조를 그대로 유지하면서 상기 α - MnO_2 의 망간 이온 자리에 상기 전이금속이 부분적으로 치환된 형태를 의미하는 것일 수 있다.

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 전구체는 과망간산염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 과망간산염은 칼륨, 나트륨, 또는 리튬 양이온을 가져 수중에 과망간산 음이온을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함할 수 있으며, 상기 망간 및 전이금속의 비율에 몰 비율에 따라 생성되는 망간 산화물 나노구조체의 형태가 변화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열합성은 약 80℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 수열합성은 약 80℃ 내지 약 200℃, 약 80℃ 내지 약 180℃, 약 80℃ 내지 약 160℃, 약 80℃ 내지 약 140℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약

180℃, 약 100℃ 내지 약 160℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 180℃, 약 120℃ 내지 약 160℃, 약 120℃ 내지 약 140℃, 약 140℃ 내지 약 200℃, 약 140℃ 내지 약 180℃, 약 140℃ 내지 약 160℃, 약 160℃ 내지 약 200℃, 약 160℃ 내지 약 180℃, 약 180℃ 내지 약 200℃, 또는 약 100℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수열합성은 약 1 시간 내지 약 120 시간동안 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 수열합성은 약 1 시간 내지 약 120 시간, 약 1 시간 내지 약 96 시간, 약 1 시간 내지 약 72 시간, 약 1 시간 내지 약 48 시간, 약 1 시간 내지 약 24 시간, 약 1 시간 내지 약 12 시간, 약 1 시간 내지 약 6 시간, 약 6 시간 내지 약 120 시간, 약 6 시간 내지 약 96 시간, 약 6 시간 내지 약 72 시간, 약 6 시간 내지 약 48 시간, 약 6 시간 내지 약 24 시간, 약 6 시간 내지 약 12 시간, 약 12 시간 내지 약 120 시간, 약 12 시간 내지 약 96 시간, 약 12 시간 내지 약 72 시간, 약 12 시간 내지 약 48 시간, 약 12 시간 내지 약 24 시간, 약 24 시간 내지 약 120 시간, 약 24 시간 내지 약 96 시간, 약 24 시간 내지 약 72 시간, 약 24 시간 내지 약 48 시간, 약 48 시간 내지 약 120 시간, 약 48 시간 내지 약 96 시간, 약 48 시간 내지 약 72 시간, 약 72 시간 내지 약 120 시간, 약 72 시간 내지 약 96 시간, 약 96 시간 내지 약 120 시간, 또는 약 8 시간 내지 약 16 시간 동안 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20, 약 1 : 1 내지 16, 약 1 : 1 내지 12, 약 1 : 1 내지 8, 약 1 : 1 내지 4, 약 1 : 4 내지 20, 약 1 : 4 내지 16, 약 1 : 4 내지 12, 약 1 : 4 내지 8, 약 1 : 8 내지 20, 약 1 : 8 내지 16, 약 1 : 8 내지 12, 약 1 : 12 내지 20, 약 1 : 12 내지 16, 또는 약 1 : 16 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속의 비율이 증가할수록, 망간 산화물의 망간 자리에 도핑되는 전이금속의 영향으로 생성되는 망간 산화물 나노와이어의 결정의 성장이 억제되어, 결과적으로는 나노와이어의 길이가 짧아질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이러한 결과는, 상기 도핑된 전이금속 이온과 망간 이온의 크기 차이에 기인할 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 수열합성 단계 이후, 생성된 망간 산화물 나노구조체 외의 불순물을 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 세척은 증류수를 이용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체는, 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체는, 도핑 시 금속 이온 및 전이금속 이온 두 가지의 금속 이온의 밴드가 중첩되어 전기 전도도가 향상되고, 분극률이 증가하여 이에 따라 OH⁻ 이온의 흡착이 증가함으로써, 전이금속이 도핑되지 않은 망간 산화물 나노구조체에 비하여 향상된 산소 발생 반응을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 제 3 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 망간 산화물 나노구조체를 포함하는, 전기화학 촉매를 제공한다.

[0060] 본원의 제 3 측면에 따른 전기화학 촉매에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 3 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 α -MnO₂일 수 있다. 예를 들어, 상기 α -MnO₂의 Mn 이온 자리에 상기 전이금속 양이온이 수열 합성을 통해 부분적으로 치환되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 상기 전이금속이 도핑된 후에도 α -MnO₂의 결정 구조를 동일하게 유지할 수 있으며, 단일상(single-phase)를 가질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는, 상기 전이금속이 상기 망간 산화물의 망간 이온 자리에 부분적으로 치환된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 망간 산화물 나노구조체는 전이금속과 망간이 정전

기적 인력 등에 의하여 서로 혼성화되어 MO_2 (여기서, M은 전이금속을 의미함)와 같은 새롭게 형성된 물질을 의미하는 것이 아니라, 알파상의 MnO_2 ($\alpha\text{-MnO}_2$)의 결정 구조를 그대로 유지하면서 상기 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 망간 이온 자리에 상기 전이금속이 부분적으로 치환된 형태를 의미하는 것일 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 나노와이어(nanowire), 나노로드(nanorod), 나노입자(nanoparticle), 나노튜브(nanotube), 나노박막(nanolayer), 나노파이버(nanofiber), 또는 이들의 조합된 형태를 포함할 수 있으며, 상기 망간 및 전이금속의 비율에 몰 비율에 따라 생성되는 망간 산화물 나노구조체의 형태가 변화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속에 대한 상기 망간의 몰 비율은 약 1 : 1 내지 20, 약 1 : 1 내지 16, 약 1 : 1 내지 12, 약 1 : 1 내지 8, 약 1 : 1 내지 4, 약 1 : 4 내지 20, 약 1 : 4 내지 16, 약 1 : 4 내지 12, 약 1 : 4 내지 8, 약 1 : 8 내지 20, 약 1 : 8 내지 16, 약 1 : 8 내지 12, 약 1 : 12 내지 20, 약 1 : 12 내지 16, 또는 약 1 : 16 내지 20일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속의 비율이 증가할수록, 망간 산화물의 망간 자리에 도핑되는 전이금속의 영향으로 생성되는 망간 산화물 나노와이어의 결정의 성장이 억제되어, 결과적으로는 나노와이어의 길이가 짧아질 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이러한 결과는, 상기 도핑된 전이금속 이온과 망간 이온의 크기 차이에 기인할 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물 나노구조체는 전기화학적 산소 발생 반응(oxygen evolution reaction) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction)에 대해 촉매적 활성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 산소 발생 반응용 촉매의 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 금속 산화물 나노구조체는, 도핑 시 금속 이온 및 전이금속 이온 두 가지의 금속 이온의 밴드가 중첩되어 전기 전도도가 향상되고, 분극률이 증가하여 이에 따라 OH^- 이온의 흡착이 증가함으로써, 도핑되지 않은 금속 산화물 나노구조체에 비하여 향상된 산소 발생 반응을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학 촉매는 물분해 반응에 사용 가능한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 물분해 반응은 전기에너지를 화학에너지로 변환하는 반응으로서, 예를 들어, 물분해 반응 시 전압을 걸어줄 경우, 본원의 일 구현예에 따른 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 상기 전기화학 촉매는, 망간 산화물 나노구조체를 포함하지 않는 전기화학 촉매를 이용했을 때 물분해에 필요한 전압보다 더 낮은 전압으로 전지의 양극에서 산소를 발생시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전기화학 촉매는, 연료 전지 또는 공기 전지(air cell)에 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 공기 전지는, 양극의 활물질로 공기 중의 산소를 이용하는 전지 시스템으로서, 리튬 공기 전지의 경우 음극으로 리튬을 이용한다. 예를 들어, 상기 산소 발생 반응용 촉매를 포함하는 리튬 공기 전지는, 방전 반응 시 리튬 금속의 산화 반응에 의하여 리튬 이온과 전자가 생성되고, 상기 리튬 이온은 전해질을 통해 양극으로 이동하며 공기 중 산소는 상기 전자에 의해 환원되어 Li_2O_2 가 생성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속 양이온에 의하여 도핑된 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 전기화학 촉매는, 도핑되지 않은 망간 산화물 나노구조체를 포함하는 전기화학 촉매보다 더 높은 개시 전압(onset potential) 및 더 높은 전류 밀도(current density)를 나타낼 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0071] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1. 망간 산화물 나노구조체의 합성

[0075] 0.2 g의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (회사: Sigma-Aldrich), 0.5 g의 KMnO_4 (회사: Sigma-Aldrich), 및 0.048 g 내지 0.23 g의 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (회사: Sigma-Aldrich)를 30 mL의 1 차 증류수에 녹인 후, 30 분간 교반하였다. 이때, Ru 원소 도핑 비율에 따른 성능을 비교하기 위해서 KMnO_4 와 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 양은 고정된 후, Mn과 Ru의 몰 비율을 각각 9.5:0.5,

9:1, 8.5:1.5, 8:2로 바뀌주며 합성하였다. 각각 물 비율을 다르게하여 교반된 용액을 140℃에서 12 시간 동안 수열합성 시켰다. 그 후, 불순물을 증류수로 씻어내고 50℃의 오븐에서 충분히 말려 최종 산물인 망간 산화물 나노구조체를 합성하였다. 대조군으로서 Ru를 치환하지 않은 α -MnO₂의 경우에는, RuCl₃·H₂O를 넣지 않고 상기와 같은 방법으로 합성하였다. 합성한 대조군인 α -MnO₂와, Mn과 Ru의 몰 비율을 9.5:0.5, 9:1, 8.5:1.5, 8:2로 합성한 망간 산화물 나노구조체들을 각각 MR0, MR05, MR10, MR15, MR20으로 명명하였다.

[0077] 실시예 2. 망간 산화물 나노구조체의 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 및 산소 생성 반응(oxygen evolution reaction, OER) 성능 측정

[0078] 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체를 각각 5 mg, 전도성 탄소 (Vulcan-XC72R) (회사: PremetekCo.) 5 mg을 취하여 4 mL의 3차 증류수, 1 mL의 이소프로판올(회사: 삼전시약), 25 v l 의 5 wt% 나피온(Nafion, 회사: Sigma-Aldrich)에 넣고 초음파(회사: Branson 5510)를 통해 1 시간 동안 분산시켰다. 분산된 용액은 10 v l을 취해서 유리상 탄소(glassy carbon, GC) 회전 원반 전극(rotating disk electrode, RDE) (회사: ALS)에 샘플링하였다. 기준 전극으로는 SCE 전극을, 상대 전극으로는 Pt 와이어를 사용하였다. 측정은 산소가 포화된 0.1 M KOH 전해질 하에서 RRDE-3A 회전 링 디스크 전극 장치(rotating ring disk electrode apparatus) (회사: ALS)을 이용하여 측정하였다.

[0080] 도 1은, 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 분말 X-선 회절 패턴(powder X-ray diffraction)(회사: Rigaku D/Max-2000/PC)이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 각 샘플들의 XRD를 보면, 모든 물질이 α -MnO₂와 같은 위치에서 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해, Ru 원소로 치환된 후에도 각각의 샘플이 불순물 없이 α -MnO₂의 구조를 잘 유지하고 있으며, 단일상(single-phase)을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0081] 도 2는, 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 전자 주사 현미경(FE-SEM) (회사: JEOL JSM-6700F) 이미지이다. 전구체인 α -MnO₂를 비롯한 모든 샘플들이 나노와이어(nanowire) 형태를 가지고 있으며, 다른 형태의 물질이 관찰되지 않는 것으로 보아, Ru 원소로 치환된 후에도 본래의 형태를 잘 유지하는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 3은, 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 투과 전자 현미경(FE-TEM) (회사: JEOL JEM-2100F) 이미지이다. 상기 SEM 이미지인 도 2에서 확인한 것과 마찬가지로, 합성된 모든 샘플들은 나노와이어 형태를 가지고 있으며, 나노와이어 외의 다른 형태는 발견되지 않았다. 도 2에서와 보여지는 이미지와 마찬가지로 도 3에서도 알 수 있듯이, Ru 원소로 치환된 양이 증가할수록 생성되는 나노와이어의 길이가 짧아지는 것을 볼 수 있는데, 이는 루테튬 이온과 망간 이온의 크기 차이에 기인한다. 망간 자리에 도핑된 루테튬의 영향으로, 나노와이어 결정의 성장이 억제되게 된다.

[0083] 도 4는, 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 마이크로-라만(micro-Raman) (회사: JY LabRam HR spectrometer) 측정 결과이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 각 샘플들의 라만 데이터를 보면, 모든 합성한 시료들은 α -MnO₂ 상을 유지하고 있으며, Ru 원소로 도핑된 후에도 결정 구조에 변화가 없음을 확인할 수 있다. 팔면체 구조 MnO₆의 특징적인 피크인 580cm⁻¹ 부근의 A_{1g} 피크를 보면, Ru 원소로 치환된 후 피크의 강도가 작아지며, 치환 비율이 증가할수록 적색 이동을 하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ru 원소로 치환된 후 상대적인 (Mn-O) 결합 비율이 감소하였고, Ru의 큰 전기 음성도로 인해 (Mn-O) 결합이 약화되었음을 증명하는 것이다.

[0084] 도 5는, 상기 실시예 1에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 및 XANES(X-ray absorption near edge structure) 측정 결과이다. 도 5의 (a)에 나타난 각 샘플들의 EXAFS 측정 데이터를 보면, Ru K-엡지와 Mn K-엡지 모두에서 α -MnO₂의 특징적인 세 개의 피크가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이를 통해 Ru이 망간의 MnO₆ 자리에 잘 치환되었음을 알 수 있다. 또한, 대조군인 RuO₂의 EXAFS 데이터와 완전히 다른 형태를 가진 것으로 보아, RuO₂가 생성된 것이 아니라, 확실히 Ru 원소가 망간 산화물의 망간 일부분에 치환되었음이 증명되었다. 도 5의 (b)에 나타난 XANES 결과를 보면, Mn

K-엣지의 스펙트럼이 모두 비슷한 모양을 보이는 것으로 보아, 치환 전후에 α - MnO_2 의 결정 구조가 잘 유지되고 있음이 증명되었다. Ru K-엣지 스펙트럼은 치환 비율과 무관하게 RuO_2 의 K-엣지 스펙트럼과 거의 같은 모양을 유지하고 있는 것으로 보아, Ru 원소가 4 개의 산화수를 가지고 있으며, 치환된 양과는 무관하게 산화 상태가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0085] 도 6은, 상기 실시예 1 에서 합성된 대조군 및 망간 산화물 나노구조체 샘플들의 산소 생성 반응(oxygen evolution reaction, OER) 및 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR) 촉매 활성 결과를 나타낸 데이터이다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 모든 샘플은 RDE 회전속도를 1600 rpm에서 고정하고 측정되었다. OER의 경우, 모든 Ru 치환된 α - MnO_2 는 α - MnO_2 보다 낮은 개시전압(onset potential)을 보이며 더 큰 전류밀도(current density)를 나타냈다. 특히, 치환비율이 8:2인 MR20의 촉매 활성의 경우, 망간 산화물중에서 제일 좋은 활성을 나타내는데, 이는 상용화되고 있는 이리듐계 촉매인 Ir/C만큼의 활성을 나타내는 것이 확인되었다. ORR의 경우에도, Ru 치환된 α - MnO_2 가 α - MnO_2 보다 높은 개시 전압(onset potential)과 높은 전류 밀도(current density)를 보이며, 특히 MR15의 시료의 경우, 상용화 되고 있는 백금계 촉매인 Pt/C와 흡사한 활성을 보였다.

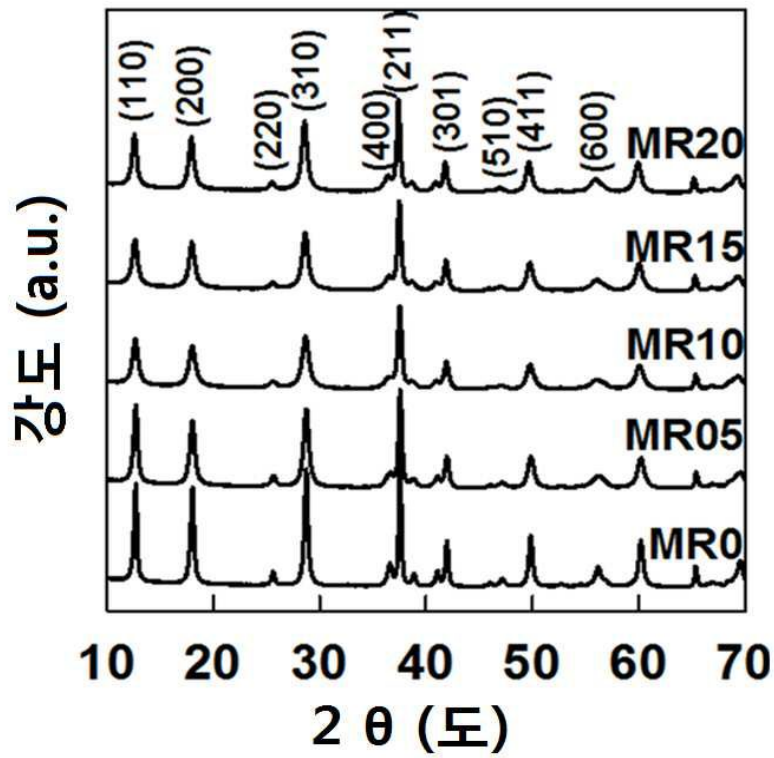
[0086] 즉, 본원에 따른 전기화학 촉매 활성의 결과는 소량의 Ru 원소를 망간 산화물의 망간 일부분에 치환했음에도 불구하고, 높은 산소 환원 및 산소 발생 촉매 활성을 가지는 것으로 확인되며, 원소 치환이 매우 효과적인 방법이라는 것을 증명하였다.

[0088] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 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.

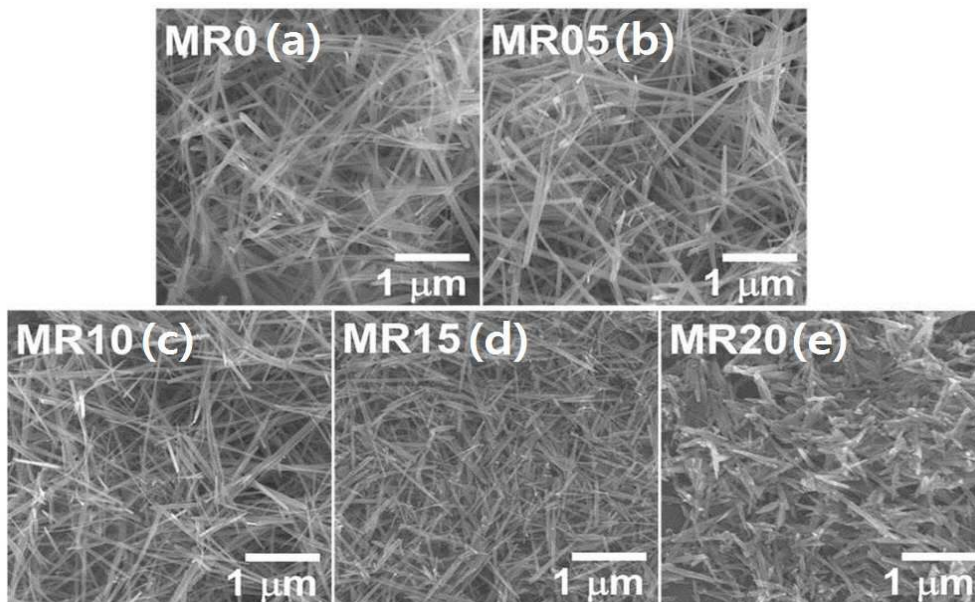
[0089] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

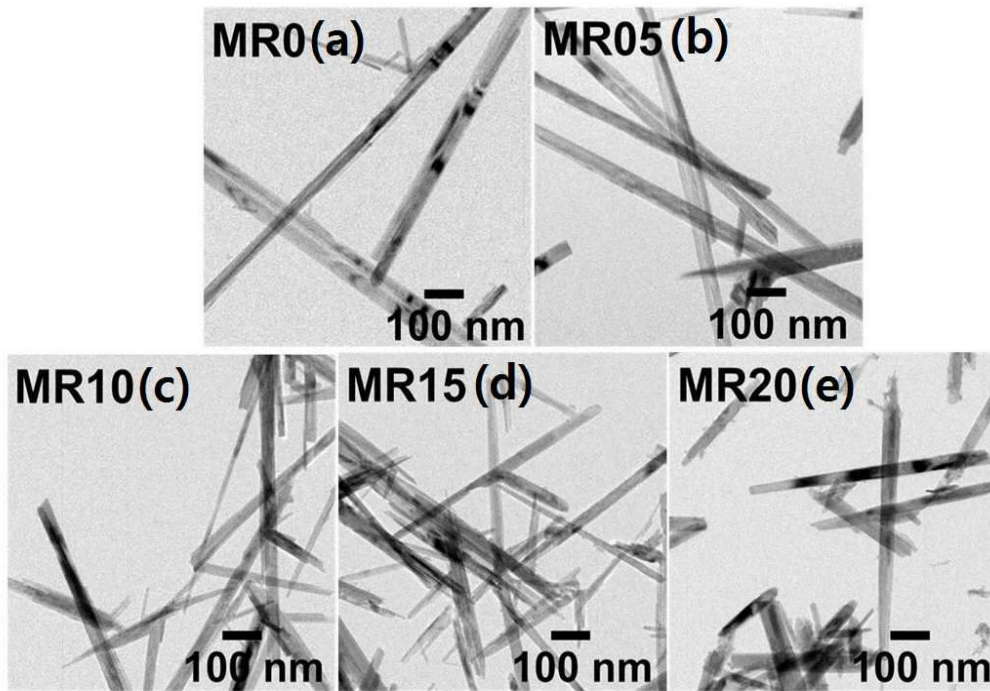
도면1



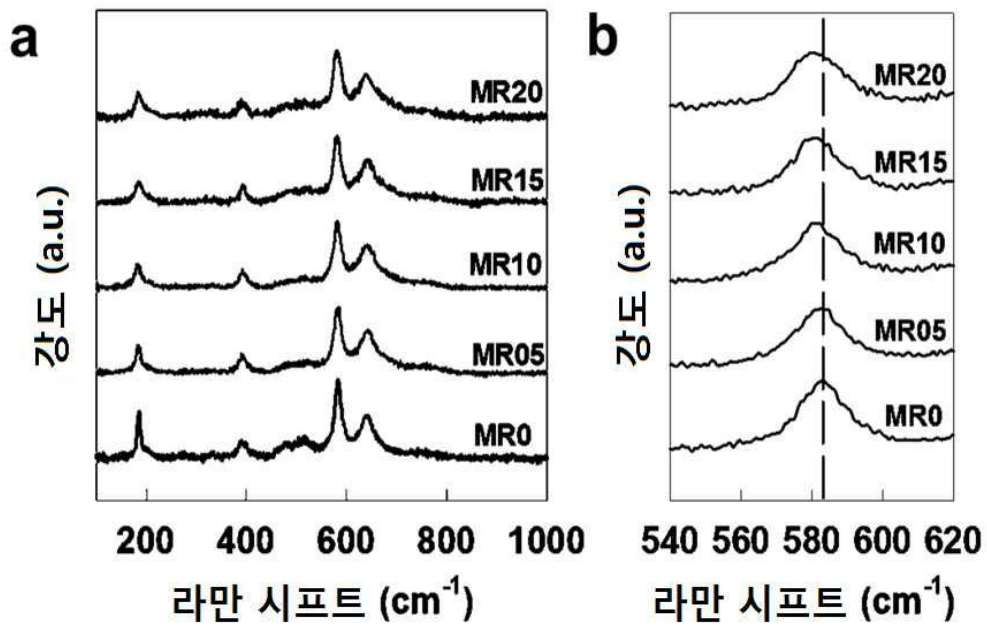
도면2



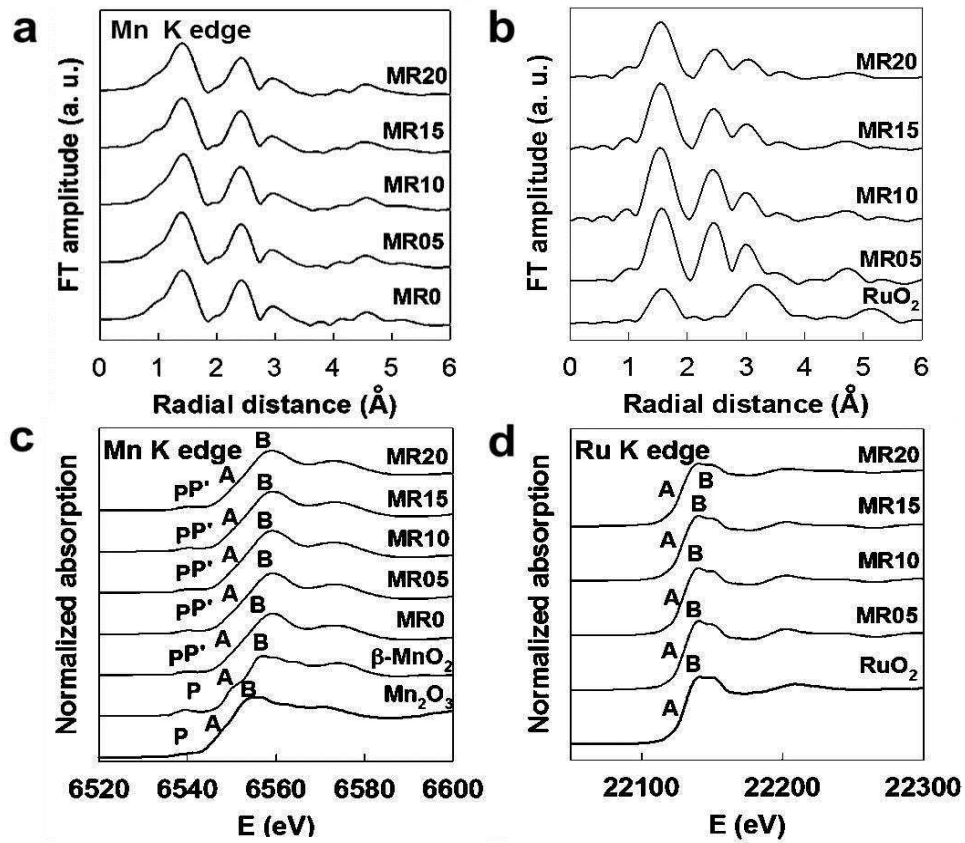
도면3



도면4



도면5



도면6

