



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월26일  
(11) 등록번호 10-2183381  
(24) 등록일자 2020년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 3/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01B 3/0078 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0172022

(22) 출원일자 2018년12월28일

심사청구일자 2018년12월28일

(65) 공개번호 10-2020-0081959

(43) 공개일자 2020년07월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100024341 A

JP2010006673 A

JP2006306700 A

KR1020090090522 A

(73) 특허권자

한국교통대학교산학협력단

충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

(72) 발명자

홍대환

충청북도 충주시 만리산10길 25, 101동 313호(안림동, 안림한영아파트)

김민겸

서울특별시 서초구 효령로21길 48, 202호(방배2동, 그린빌라)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 4 항

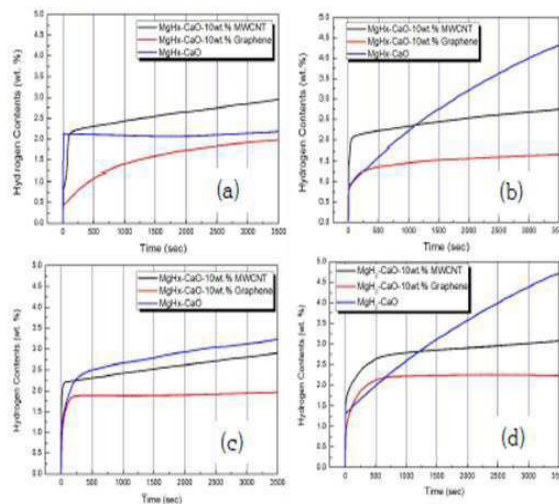
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘(Mg-CaO)계 수소저장합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 (a) 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT를 용기에 첨가하여 혼합하는 단계; (b) 상기 용기를 수소 분위기 가압하는 단계; 및 (c) 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합금화 처리하는 단계를 포함하는 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금에 관한 것으로, 본 발명에 따른 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금은 저온에서 높은 수소 저장 용량을 가지며, 수소 흡착 속도가 빠르고 친환경적인 특징이 있다.

대표도 - 도14



(72) 발명자  
**이영환**  
 충청북도 청주시 청원구 주성로96번길 9, 107동  
 1305동(울량동, 삼성아파트)

**한정흠**  
 경기도 안산시 단원구 광덕동로 25(고잔동, 안산레  
 이크타운푸르지오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	N0001595
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	기업연계형 연구개발 인력양성사업
연구과제명	철도분산전원용 에너지저장 시스템
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국교통대학교 산학협력단
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT(Multi-Walled Carbon Nano Tube)를 용기에 첨가하여 혼합하는 단계;  
 (b) 상기 용기를 수소 분위기로 가압하는 단계; 및  
 (c) 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합금화 처리로서 200~300rpm의 회전속도로 24~96시간 동안 BCR 30:1~66:1의 비율로 유성형 볼밀을 수행하는 단계를 포함하는,  
 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 MWCNT은 10 wt.%로 첨가하는 것을 특징으로 하는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1항의 방법으로 제조된, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금.

**청구항 6**

제5항에 있어서,  
 상기 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금은 저온에서 높은 수소 저장 용량을 가지며, 수소 흡착 속도가 빠르고 친환경적인 것을 특징으로 하는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 MWCNT(Multi-Walled Carbon Nano Tube)가 첨가된 마그네슘-산화칼슘(Mg-CaO)계 수소저장합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 과도한 화석연료의 소비로 환경규제에 대한 문제가 대두되고 있으며 대기, 수질, 폐기물에 대한 환경규제는 국가별 배출 총량 규제와 같은 엄격한 기준이 적용되고 있다. 이러한 환경문제를 보다 근본적으로 해결하기 위해 신재생 에너지의 연구가 폭넓게 추진되고 있으며, 이 중에서 수소저장 방법 중의 하나인 수소저장합금이 대표적인 신재생 에너지 후보군으로 제시되고 있다.

[0003] 수소화물은 금속 원자 결정의 격자구조 속에 머물러 있어 화재 등을 야기할 만한 위험이 없을 정도로 안전하며 기체, 액체 저장방식에 비해 체적 당 매우 높은 저장량을 보이고 있기 때문이다. 특히 마그네슘 수소화물은 높은 수소저장량 (7.6 wt.%)을 가지며 가격이 저렴하고 무게가 가벼워 수소저장합금으로서의 이점을 가지고 있다. 하지만 마그네슘(Mg)계 수소화물은 열역학적 안정성 및 높은 산화반응성 때문에 고온과 고압에서 수소화/탈수소화가 이루어진다는 단점이 있다. 또한 마그네슘 주조 시 슈퍼온실가스인 SF6 가스를 사용하는 문제점 때문에 신

재생 에너지에서 가장 중요시 되어야 할 탄소배출량의 측면에서도 단점을 가지고 있다.

- [0004] 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위해 전이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce), 금속 산화물 및 금속간 화합물을 첨가하여 반응속도와 탈수소화 온도를 낮추기 위한 다양한 노력들이 진행되고 있으나, 효과적인 성과를 이루지 못하고 있는 실정이다.
- [0005] 또한, 탄소재료들은 높은 비표면적과 경량으로 수소저장분야에서 주요하게 연구되어 왔지만 많은 양의 수소를 저장하지 못한다는 문제점이 있다.
- [0006] 따라서 탄소재료를 사용하면서 마그네슘 합금의 수소화 반응온도를 낮추고 수소화/탈수소화 속도를 촉진시킬 수 있는 새로운 기술의 개발이 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0076089호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 그러므로 본 발명의 목적은, 탄소재료를 사용하면서 마그네슘 합금의 수소화 반응온도를 낮추고 수소화/탈수소화 속도를 촉진시킬 수 있는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 방법으로 제조된 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명은, (a) 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT를 용기에 첨가하여 혼합하는 단계; (b) 상기 용기를 수소 분위기로 가압하는 단계; 및 (c) 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합금화 처리하는 단계를 포함하는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 MWCNT는 10 wt.%로 첨가하는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기계적 합금화 처리는 유성형 불밀 방법으로 수행하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 유성형 불밀 방법은 200~300rpm의 회전속도로 24~96시간 동안 BCR 30:1~66:1의 비율로 수행하는 것일 수 있다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 본 발명의 방법으로 제조된, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금을 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금은 저온에서 높은 수소 저장 용량을 가지며, 수소 흡착 속도가 빠르고 친환경적인 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0016] 본 발명은 (a) 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT를 용기에 첨가하여 혼합하는 단계; (b) 상기 용기를 수소 분위기로 가압하는 단계; 및 (c) 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합금화 처리하는 단계를 포함하는 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금에 관한 것으로, 본 발명에 따른 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금은 저온에서 높은 수소 저장 용량을 가지며, 수소 흡착 속도가 빠르고 친환경적인 특징이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은 XRD 패턴 분석 결과를 나타낸 것으로, 1a는 BCR 24 시간 30 : 1, 24 시간 66 : 1로 제조된 MgHx-CaO의

XRD 패턴을 나타낸 것이며(Mg : ●, MgH<sub>2</sub> : ○, CaO : ◆), 1b는 BCR 48 시간 30 : 1, 48 시간 66 : 1로 제조된 MgHx-CaO의 XRD 패턴을 나타낸 것이고(Mg : ●, MgH<sub>2</sub> : ○, CaO : ◆), 1c는 BCR 72 시간 30 : 1, 72 시간 66 : 1로 제조된 MgHx-CaO의 XRD 패턴을 나타낸 것이고(Mg:●, MgH<sub>2</sub>:○, CaO:◆, CaH<sub>2</sub>:◎), 1d는 BCR 96 시간 30 : 1, 96 시간 66 : 1로 제조된 MgHx-CaO의 XRD 패턴을 나타낸 것이다(Mg:●, MgH<sub>2</sub>:○, CaO:◆, CaH<sub>2</sub>:◎).

도 2는 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-24 hr 30:1, (b) MgHx-24hr 66:1, (c) MgHx-48 hr 30:1, (d) MgHx-48 hr 66:1를 나타낸 것이다.

도 3은 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-72 hr 30:1, (b) MgHx-72hr 66:1, (c) MgHx-96 hr 30:1, (d) MgHx-96 hr 66:1를 나타낸 것이다.

도 4는 PSA 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-24 hr 30:1, (b) MgHx-24hr 66:1, (c) MgHx-48 hr 30:1, (d) MgHx-48 hr 66:1, (e) MgHx-72 hr 30:1, (f) MgHx-72hr 66:1, (g)MgHx-96 hr 30:1, (h) MgHx-96 hr 66:1를 나타낸 것이다.

도 5는 TG 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-24 hr 30:1, MgHx-24hr 66:1, (b) MgHx-48 hr 30:1, MgHx-48 hr 66:1, (c) MgHx-72 hr 30:1, MgHx-72hr 66:1, (d) MgHx-96 hr 30:1, MgHx-96 hr 66:1를 나타낸 것이다.

도 6은 DSC 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-24 hr 30:1, MgHx-24hr 66:1, (b) MgHx-48 hr 30:1, MgHx-48 hr 66:1, (c) MgHx-72 hr 30:1, MgHx-72hr 66:1, (d) MgHx-96 hr 30:1, MgHx-96 hr 66:1를 나타낸 것이다.

도 7은 수소 흡착량을 분석한 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-24 hr 30:1, (b)MgHx-24hr 66:1, (c) MgHx-48 hr 30:1, (d) MgHx-48 hr 66:1의 수소 흡착량을 나타낸 것이다.

도 8은 수소 흡착량을 분석한 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-72 hr 30:1, (b) MgHx-72hr 66:1, (c) MgHx-96 hr 30:1, (d) MgHx-96 hr 66:1의 수소 흡착량을 나타낸 것이다.

도 9는 BCR 96h 66 : 1과 MgH<sub>2</sub>-CaO-Graphene / MWCNT로 제조된 MgHx-CaO의 XRD 패턴 결과를 나타낸 것이다(Mg:●, MgH<sub>2</sub>:○, CaO:◆, CaH<sub>2</sub>:◎ C Graphite:■, C Carbon:■).

도 10은 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-CaO-10wt.% 그래핀을 나타낸 것이고, (b) MgHx에서 MgHx-CaO-10wt.% 그래핀의 맵핑 이미지를 나타낸 것이며, (c) 탄소 중의 MgHx-CaO-10 wt.% 그래핀을 나타낸 것이다.

도 11은 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로, (a) MgHx-CaO-10wt.% MWCNT를 나타낸 것이고, (b) MgHx에서 MgHx-CaO-10wt.% MWCNT의 맵핑 이미지를 나타낸 것이며, (c)탄소 중의 MgHx-CaO-10wt.% MWCNT를 나타낸 것이다.

도 12는 (a) MgHx-CaO-10wt.% 그래핀 및 (b) MgHx-CaO-10wt.% MWCNT의 PSA 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 (a) TG 분석 및 (b) DSC 분석에 의한 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 MgHx-CaO-Graphene/MWCNT의 수소 흡착량을 나타낸 것으로, (a) 473K, (b) 523K, (c) 573K, (d) 623K에서의 분석 결과를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 탄소재료를 사용하면서 마그네슘 합금의 수소화 반응온도를 낮추고 수소화/탈수소화 속도를 촉진시킬 수 있는 새로운 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은, (a) 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT를 용기에 첨가하여 혼합하는 단계; (b) 상기 용기를 수소 분위기로 가압하는 단계; 및 (c) 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합금화 처리하는 단계를 포함하는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금의 제조방법을 제공함에 특징이 있다.

[0019] 구체적으로 상기 방법을 설명하면 다음과 같다.

[0020] 먼저, 마그네슘-산화칼슘 및 MWCNT를 용기에 첨가하여 혼합한다.

[0021] 이때 상기 마그네슘-산화칼슘(Mg-CaO)은 고순도의 마그네슘과 산화칼슘을 드릴링 기계를 이용하여 절분 형태로 준비하며, 이후 MWCNT를 첨가하여 혼합한다.

[0022] 여기서 상기 MWCNT는 10g 중량을 기준으로 10 wt.%로 첨가할 수 있다.

[0023] 이후 상기 용기를 수소 분위기로 가압하는 단계를 수행하며, 그 다음으로 수소 가압된 분위기 하에서 기계적 합

금화 처리하는 단계를 수행한다.

- [0024] 상기 기계적 합금화 처리는 유성형 불밀 방법으로 수행할 수 있으며, 기계적 합금은 유성형 불밀(Pulverisette-5, FRITSCH Co.)을 사용하였으며, 밀링용기는 STS304 재질로 제작하고 니들형 밸브를 장착하여 진공 및 가압 분위기를 유지할 수 있도록 하였다.
- [0025] 밀링용기에는 재료 분말과 절분 및 크롬 강구(AKS사 1/2인치)를 강구와 재료의 중량비(BCR)가 30:1~66:1이 되도록 장입하였다. 그리고 로터리 펌프를 이용하여  $5 \times 10^{-2}$  torr까지 진공 탈기하였다.
- [0026] 더욱 바람직하게, 상기 불밀은 200~300rpm의 회전속도로 24~96시간 동안 BCR 30:1~66:1로 수행한다.
- [0027] 상기 본 발명의 방법으로 제조된 본 발명의 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금에 대해 본 발명의 실시예에서는 물성 분석을 수행하였는데, 그 결과, (1) XRD 분석 결과에 의해, MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체에서 그래파이트 및 탄소 상(phase)이 모두 관찰되었고, 이러한 2개의 상(phase)은 수소화 속도와 수소저장에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. (2) TG/DSC 분석을 통해, Graphene / MWCNT의 촉매 첨가는 탈수소 반응온도를 30K 감소시키는 것으로 나타났고 반응 엔탈피 값도  $-2.2\text{kJ} / \text{g}$ 에서  $-1.2$  및  $-1.1\text{kJ/g}$ 로 현저히 낮아지는 것을 알 수 있었으며, (3) Kinetics 분석결과를 통해, Graphene의 첨가가 수소 저장 용량 및 수소 흡착 속도에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타난 반면, MWCNT 촉매의 첨가는 저온에서 수소 저장 용량 및 수소 흡착 속도를 크게 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 MWCNT를 촉매로 사용할 경우, 저온에서 수소를 사용할 수 있음을 알 수 있었다. (4) 나아가 수명주기 영향 평가 결과, 전력 사용으로 인한 환경 부하 값은 MgHx와 MgHx-CaO에서 각각 높게 나타났고, 특히, SF6 사용으로 인한 Climate Chage 값은 EI99에서 매우 높게 나타나, 본 발명의 방법으로 제조된 MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금은 친환경적임을 알 수 있었다.
- [0028] 그러므로 본 발명은 저온에서 높은 수소 저장 용량을 가지며, 수소 흡착 속도가 빠르고 친환경적인 것을 특징으로 하는, MWCNT가 첨가된 마그네슘-산화칼슘계 수소저장합금을 제공한다.
- [0030] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] <실험방법>
- [0033] ① 기계적 합금 방법
- [0034] 기계적 합금은 볼과 시편을 용기에 넣은 다음, 볼을 회전 시키거나 회전시키면서 시편 입자를 변형시키고 원자적으로 클리닝한다. 고-에너지 불밀(ball mill)은 복합 금속 분말을 제조하는데 사용될 수 있는데, 여기서 복합 금속 분말은 성분 원소들이 균일하고 미세한 합금 상으로 있다. 이러한 기계적 합금 방법의 장점은 우수한 텍스처 특성을 가질 것으로 기대할 수 있다는 것이고, 실온 부근의 온도에서만 액상 외관을 나타내며, 우수한 조직 특성을 가질 수 있고, 그레인 정제 효과, 높은 경화로 인한 경화 불 밀링 중에 발생하는 전위 밀도에도 적용할 수 있다. 또한, 강화 메커니즘의 합성 상승 작용으로 인해 우수한 기계적 특성을 기대할 수 있다. 또한, 주조법으로 제조하기 어려운 합금을 제조할 수 있다. 그러나 문제점은 생산량이 적고 산화 방지를 위해 불활성 가스를 도입해야 한다는 것이다.
- [0036] ② 수소 저장량 측정
- [0037] 수소 저장량 측정을 위해 체적 방법, 중량법 및 전기 화학적 방법을 사용하였다.
- [0039] <1> 체적 방법(Volumetric method)
- [0040] 체적 방법은 수소 흡착에 따라 감소하는 용기의 내부 압력을 측정하는 것으로, 수소의 압력을 일정 온도에서 변화시켰을 때의 수소 흡착량을 측정 할 수 있다. 반데르발스(van der Waals) 상태의 방정식은 수소 흡착량을 측정하는데 사용되며, 이 방법은 수소의 흡착 및 탈착량을 측정 할 수 있지만 사용 가능한 샘플이 작고 오류가 크고 활성화가 쉽지 않다.
- [0042] <2> 중량 분석법(Gravimetric method)
- [0043] 중량 분석법은 열중량 분석이라고도 하며, 이는 샘플의 온도가 증가함에 따라 저장된 수소의 탈착으로 인한 질량 변화를 확인함으로써 저장된 수소의 양을 측정하는 방법이다. 샘플의 질량 변화는 전자 저울에 의해 연속적으로 측정되며 수분의 영향이 크기 때문에 주의가 필요하다.

- [0045] <3> 전기 화학적 분석법(Electrochemical method)
- [0046] 전기 화학적 방법은 연료 전지에서 탄소 재료를 널리 사용하는 방법으로 정확한 수소 저장량을 측정할 수 있다. 그러나, 다른 수소 저장량 측정 방법보다 복잡하고, 수소 저장량은 각각 불리하다.
- [0048] ③ 기계적 합금에 의한 MgHx-CaO의 제조
- [0049] Mg-CaO 잉곳(ingot)은 드릴링 머신을 사용하여 절분(chip) 상태로 준비하였다. 10 mm 크롬 볼과 마그네슘 절분을 STS304 jar에 넣고 회전식 펌프를 사용하여  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 진공 청소기로 옮기고 유성 볼밀(Pulverisette-5, FRITSCH Co.)과 기계적으로 합금한 다음, 200 rpm으로 24 시간, 48 시간, 72 시간 및 96 시간 동안 각각 교반하였다. 이 경우, 마그네슘 절분에 대한 10 mm 크롬 강철볼의 볼 대 절분 비율 (BCR)은 30 : 1 및 66 : 1로 하였다.
- [0051] ④ 기계적 합금에 의한 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT의 제조
- [0052] MgHx-CaO-Graphene(Sigma-Aldrich,  $10^3$  S/m)/MWCNT(ILJIN Nanotech Co., Ltd) 복합 재료는 기계적 합금으로 제조하였다. 구체적으로 MgHx-CaO 분말을 3MPa 분위기의 수소가압형 기계적인 합금화 96hr 66:1 BCR을 통해 마그네슘 수소화물을 제조하였고(10g based), 제조된 마그네슘 수소화물에 10wt.%의 그래핀(Graphene) 또는 MWCNT를 첨가하여 1MPa의 Ar 분위기 상에서 10hr 30:1 BCR로 합성하였으며, 합금화는 200rpm에서 수행하였다.
- [0054] ⑤ 기계적 합금에 의한 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT의 복합체 특성분석
- [0055] 합성된 MgHx-CaO-MWCNT 복합체 (XRD, D8 Advance, Bruker Corp)의 탈수소 개시온도와 탈수소의 양을 분석하기 위해, 열분석(TG / DSC, NETZSCH STA490PC, RT-1673K, 10 °C/min, Ar 분위기)을 수행하였고, 미세구조 및 상의 관찰을 위해 X선 회절분석(SEM, Quanta-400, FEI Corp.)을 사용하여 분석하였다. 또한, 공극 크기와 평균 입자 크기는 Brunauer-Emmett-Teller 표면 분석기 (BET, 3flex, Micromeritics Corp.)를 이용하여 분석하였고, PSA(Particle size analysis) 방법은 시료의 입자 크기를 결정하는데 사용하였다. 수소화 반응을 관찰하기 위해 Sievert의 유형 Kinetics 장치를 사용하였고, 온도 범위는 각각 473K, 523K, 573K 및 623K로 하여 수행하였다.
- [0057] ⑥ 복합 재료의 재료 수명 평가
- [0058] Material Life Cycle Assessment는 KS ISO 14040 및 14044의 4 단계 (객관적 및 범위 정의, 재고 분석, 영향 평가, 해석)로 수행하였다. 수명주기 평가의 목적은 MgHx-CaO-MWCNT 복합체 생산의 환경, 수소화 특성, MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 단계에 대한 시스템 경계 및 특성분석 단계에서 발생하는 환경적 오염에 대한 평가를 수행하는 것이며, 원료, 제품 및 사용 단계 추출은 시스템 경계에 포함하지 않았다. Eco-inventory DB (v.2.2)를 사용하는 Gabi (v.4.4) 프로그램은 물질 수명주기 평가의 소프트웨어로 사용하였다. Gabi는 비생물 자원 고갈 (ARD), 지구 온난화 잠재력 (GWP), 오존 붕괴, 성층권 오존 붕괴 잠재력 (OD), 광화학 산화 잠재력 (POC), 산성화 잠재력 (AC), 부영양화 잠재력 (FAETP), 해양 수생 생태 독성 잠재력 (MAETP), 육상 생태 독성 가능성 (TETP) 및 인체 독성 가능성 (HT)의 10개의 카테고리의 분석을 위해 CML2001 방법론을 사용하였다.
- [0060] <실시예 1>
- [0061] MgHx-CaO의 수소 저장 특성 평가
- [0062] <1-1> XRD 분석
- [0063] MgHx-CaO에 대한 수소저장 특성을 평가하였다. 그 결과, 도 1a 내지 도 1d에 나타낸 바와 같이, 모든 피크는 MgH<sub>2</sub> 및 수소화 마그네슘으로 확인되었다. Mg 수소 첨가 피크의 강도를 비교하면, 시간과 BCR이 증가함에 따라 많은 MA가 안정화된 수소화물로 형성된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 표적 시료에 적합한 표본은 96 시간, BCR 66 : 1 표본임을 알 수 있었다. 참고로, 도 1a 내지 도 1d는 각각 24 시간, 48 시간, 72 시간 및 96 시간 MA 동안 합금된 MgHx-CaO 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- [0064] 또한 CaO상은 입방체 구조에서 24 시간의 샘플에서 나타났으나, MA가 증가하면 CaH<sub>2</sub> 상에 존재하고 JCPDS에 의해 사방 정계 구조로 나타남을 확인하였다. MgH<sub>2</sub> 및 CaH<sub>2</sub> 상 모두는 열적으로 불안정하지만 반응은 잘 발생하는 것으로 알려져 있다. 이러한 결과를 통해, MA와 BCR를 증가시킴에 따라 안정화된 수소화물을 합성할 수 있으며 이는 수소 저장량에 긍정적인 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

[0066] <1-2> SEM 분석

[0067] MgHx-CaO 복합체에 대한 SEM 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2는 Mg hydride 합성 과정 중, MA 시간 및 BCR에 따른 형태학적 변화를 나타낸 것이다.

[0068] 분석 결과, SEM 표면 크기는 0.1 $\mu$ m에서 5  $\mu$ m까지 다양했고 나노 크기의 입자가 관찰되었다. 24 시간 및 48 시간에는 3 $\mu$ m의 평균 입자 크기가 관찰되었고, BCR에 의한 효과는 작은 것으로 나타났다. 72 시간 및 96 시간의 결과에서는 0.5 $\mu$ m 미만의 입자가 관찰되었으며, 또한 BCR이 증가할수록 입자의 크기 및 형상이 보다 균일한 것으로 나타났다(도 3 참조). 입자 크기가 작아질수록 비표면적은 커지고 수소의 확산 길이가 짧아져 수소의 흡착 및 탈착이 용이해짐을 알 수 있었다.

[0070] <1-3> PSA 분석

[0071] 하기 표 1은 마그네슘 수소화물(Mg hybrid) 합성 과정동안 MA 시간 및 BCR에 따른 입자 크기의 변화를 나타낸 것으로, 24 시간 30:1(BCR)의 샘플은 52.2052 $\mu$ m의 비교적 큰 입자 크기를 나타내었고, 다른 샘플의 경우 29.1312 ~ 24.3898  $\mu$ m로 거의 비슷한 크기를 나타내었다. 한편, 96 시간 66:1(BCR) 샘플에서는 크기가 15.8259  $\mu$ m로 비교적 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 비표면적의 증가가 입자크기와 비례하는 것으로 보이며, 수소 저장량 및 수소화 반응속도를 향상시킬 수 있는 것으로 보인다.

표 1

MgHx-CaO 복합체의 입자 크기 분석 결과

MA \ Samples	MgHx
24 hr 30:1	52.2052
24 hr 66:1	29.1312
48 hr 30:1	28.8987
48 hr 66:1	27.1782
72 hr 30:1	24.3898
72 hr 66:1	25.1905
96 hr 30:1	25.5432
96 hr 66:1	15.8259

[0072]

[0073] 또한, 도 4는 입자 크기의 분포를 분석한 결과를 나타낸 것으로, 분말의 나노 크기는 수소 흡착율을 증가시키는 것으로 판단된다. 96 시간 66 : 1의 그래프에서, 0.1 $\mu$ m의 크기가 약 40%로 흩어져 있는 것으로 나타났고, 입자 크기는 15.8259  $\mu$ m인 것으로 나타났다.

[0075] <1-4> TG/DSC 분석

[0076] 도 5는 TG 분석 곡선을 나타낸 것으로 질량 변화를 통해 탈수소의 양을 분석할 수 있다. 탈수소의 양은 합금에서 다량의 수소화물(hydride)의 형성으로 증가하였다. 또한 탈수소의 양은 24 시간 30:1의 샘플에서 증가한 것으로 나타났고, 탈수소화 양은 0.28 wt.%인 것으로 나타났다. 24 시간 66:1의 샘플에서는 4.48 wt.%의 탈수소화양이 측정되었고, 48 시간 30:1 및 48 시간 66:1의 샘플은 MgH2 상에서는 증가되고 Mg 상에서는 감소로 인한 것으로 추정되었다.

[0077] 탈수소화 반응 온도는 640 K로 급격히 감소하였고 탈수소화 반응은 72 시간 30 : 1 샘플에서 4.55wt.%로 감소한 것으로 나타났고, 72 시간 66 : 1의 샘플에서 3.53 wt.%로 감소한 것으로 나타났다. 이것은 MA 시간 증가로 인



한 입자 크기의 감소 및 비표면적 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 96 시간 30 : 1 샘플에서는 5.36 wt.%를 나타내었고, 96 시간 66 : 1의 샘플에서는 5.32 wt.%를 나타내었다. 630K 온도가 탈수소화 개시점인 것으로 나타났고, XRD 결과에 나타낸 바와 같이, MA 시간과 BCR이 증가함에 따라 MgH<sub>2</sub> 상 및 CaH<sub>2</sub>- 안정화된 수소화물을 형성하며 탈수소 개시온도는 감소하는 것으로 나타났다.

[0079] 도 6은 DSC 분석 곡선을 나타낸 것으로, 반응 개시 온도는 TG 분석과 유사하며 수소화물의 분해 시 흡열 반응으로 흡열 피크를 형성한다. 하기 표 2는 흡열 곡선의 면적을 계산하여 반응 엔탈피 값을 나타낸 것으로, 반응 엔탈피 값은 24 시간 66 : 1에서 가장 낮은 것으로 나타났다. 그러나 TG 분석 결과에 나타낸 바와 같이, 수소 흡착량이 매우 작으므로 안정한 MgH<sub>2</sub> 상을 얻기는 어렵다. 엔탈피 값은 핵 생성 장벽을 줄임으로써 활성화 에너지를 낮추는 역할을 한다. 활성화 에너지를 낮추면 반응이 더 쉽게 진행되며, 따라서 엔탈피 값이 낮을수록 수소화 반응속도는 빨라진다. 탈수 및 탈수소 개시온도의 변화는 활성화된 온도 조건 및 각각의 형성된 복합 재료의 대기 형성을 확인하는데 사용될 수 있다. 수소화 반응 전의 활성화 처리는 수소화 반응 활성화 과정에 의해 수소 확산 거리를 감소시키는 역할을 하며, 물질 내 격자를 활성화시킴으로써 수소 저장율을 향상시키는데 중요한 역할을 한다.

표 2

MgH<sub>x</sub>-CaO 복합체의 TG / DSC 분석 결과

MA \ Analysis	TGA(wt.%)	DSC(ΔH kJ/g)
24 hr 30:1	0.23	-2.3
24 hr 66:1	1.48	-1.1
48 hr 30:1	4.48	-1.8
48 hr 66:1	5.14	-2.7
72 hr 30:1	3.53	-2.7
72 hr 66:1	4.55	-2.0
96 hr 30:1	5.36	-2.2
96 hr 66:1	5.32	-2.2

[0080]

[0082] <1-5> Kinetics 분석

[0083] 도 7 및 도 8은 MgH<sub>2</sub>-CaO 복합 재료의 수소화 반응속도를 473, 523, 573 및 623 K 온도에서 분석한 결과를 나타낸 것이다. 또한, 표 3 및 표 4는 흡착 1 시간째의 최대 수소 흡착량 및 초기 5 분 흡착량을 나타낸 것이다. 24 시간 및 48 시간에서의 MA는 각 온도에서 유사한 흡착량을 나타냈다. 또한, 초기 300 초 동안의 수소 흡착율은 거의 유사한 것으로 나타났다. 72 시간 30 : 1, 72시간 66 : 1은 623K에서 1.6 wt.% 및 3.0 wt.%를 나타내었고 비교적 낮은 수소 흡착율을 보였고, 결과는 TG 분석에서 수소 흡착의 감소와 유사한 것으로 나타났다. MA 시간이 증가함에 따라 분말은 나노 크기가 되며 분말 입자들끼리 응집되며, 수소 흡착량은 감소하는 것으로 판단된다.

[0084] 또한, 96 시간 30 : 1 샘플의 경우, 1.9 wt.%, 1.8 wt.%, 2.6 wt.% 및 3.7 wt.%인 것으로 나타났고, 2.3 시간에서 4.2 wt.%, 3.3 wt.% 및 4.8 wt.%로 나타났으며, 수소 흡착량의 최대치는 4.8 wt.%로 나타났다. 96 시간 66 : 1의 623 K 온도에서 초기 300초 수소 흡착량은 2.7 wt.%로 나타났다.

[0085] MA 시간과 BCR이 증가함에 따라, 수소 흡착량이 증가하고 수소화 흡착 속도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 촉매로서 그래핀의 첨가는 수소화 반응 속도 및 반응 온도를 향상시킬 수 있을 것으로 나타났고, 이 경우 96 시간 66 : 1로 고용량 시료를 사용하는 것이 가장 적합함을 알 수 있었다.

표 3

MgHx-CaO 복합체의 수소 흡수 능력

Temperature MA	473 K	523 K	573 K	623 K
24 hr 30:1	1.6	2.8	2.2	3.1
24 hr 66:1	1.8	2.4	2.8	3.6
48 hr 30:1	2.4	2.9	2.0	3.6
48 hr 66:1	3.4	1.7	2.7	1.0
72 hr 30:1	1.4	1.4	1.6	1.6
72 hr 66:1	1.3	1.9	2.8	3.0
96 hr 30:1	1.9	1.8	2.6	3.7
96 hr 66:1	2.3	4.2	3.3	4.8

[0086]

표 4

MgHx-CaO 초기 300초에서의 수소 흡착 능력

Temperature MA	473 K	523 K	573 K	623 K
24 hr 30:1	1.3	2.2	1.7	2.6
24 hr 66:1	1.1	1.7	2.8	3.5
48 hr 30:1	1.3	1.7	1.0	2.4
48 hr 66:1	0.7	2.2	1.5	2.7
72 hr 30:1	1.4	1.1	1.5	1.5
72 hr 66:1	0.5	1.6	2.5	2.1
96 hr 30:1	1.4	1.3	2.4	2.7
96 hr 66:1	2.2	1.6	2.6	2.0

[0087]

[0088]

이상의 결과를 통해 확인된 사항으로, 1) XRD 분석결과, HIMA에서 96시간 동안 Mg 상이 관찰되지 않았으며, CaH<sub>2</sub> 상이 관찰되었고, 이는 수소 저장량에 영향을 미칠 수 있을 것으로 보인다. 2) PSA 결과에 따르면, HIMA 96 hr BCR 66 : 1~ 15.8259 μm는 비표면적의 증가에 비례하는 작은 크기로 수소 저장율 및 수소 첨가 반응 속도를 높이는데 효과적임을 알 수 있었다. 3) 수소 저장량과 반응 엔탈피는 열분석을 통한 밀링 시간과 BCR의 증가에 영향을 받을 수 있으며, 특히, 96 시간 BCR 66 : 1은 5.32 wt.%의 수소 저장 용량을 가짐을 알 수 있었다. 4) 수소화 속도는 96 시간 BCR 66 : 1 시료에서 가장 높았다. 특히, 473K에서 초기 300 초의 저장 용량은 2.2 wt.%로 나타났고, 1 시간 수소화 후의 저장 용량은 4.8 wt.%인 것으로 나타났다.

[0090]

<실시예 2>

[0091] MgHx-CaO-Graphene / MWCNT의 수소 저장 특성 평가

[0092] <2-1> XRD 분석

[0093] 도 9는 MgHx-CaO 분말, MgHx-CaO-10wt.% 그래핀(Graphene) 및 MgHx-CaO-10wt.% MWCNT 복합체를 나타낸 것으로, 2θ = 42° 에서의 피크 강도는 다결정화 된 그래핀의 특성을 나타낸다. 또한, 수소화 마그네슘의 피크 강도를 비교하면, 그래핀 및 MWCNT를 도핑하면 강도가 감소하지만, 96 시간 BCR 66 : 1의 MA로 인해 안정화된 수소화물(hydrides)를 많이 형성할 수 있는 것으로 나타났다. 큰 회절 피크 면적은 수소화 확산거리의 단축에 의한 것이며, 합금 중 분쇄 공정으로 인한 입자 크기의 감소로 인한 것으로, 수소화 확산 거리의 감축에 의해 수소화 반응 속도는 증가한다. 본 분석 결과, 표적 시료에 대해 적합한 MgHx-CaO-Graphene 및 MgHx-CaO-MWCNT 복합체가 제조된 것을 알 수 있었다.

[0095] <2-2> SEM 분석

[0096] 도 10은 MgHx-CaO-그래핀 복합체의 표면을 관찰한 것으로, 기계적 합금 공정으로 인해 표면이 거칠게 형성되었고, 이는 비표면적을 증가시켜 수소화 반응 속도의 향상에 결함을 줄 수 있을 것으로 예상하였다. 매핑 분석은 또한 마그네슘 수소화물과 그래핀의 분포를 확인할 수 있었고, 그래핀의 분포는 균일하며 10 시간의 기계 연삭에 의한 것으로 보인다.

[0097] 도 11은 MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 표면을 관찰한 것으로, 입자 크기는 0.1µm에서 3 µm까지 다양하며 많은 나노 크기의 입자가 관찰되었다. 맵핑 이미지가 관찰되었을 때, 산란은 그래핀을 도핑한 것보다 더 일정한 것으로 나타났다. 이것은 다층 구조를 갖는 MWCNT 도핑의 효과에 의한 것으로 판단된다. 수소화 반응 속도는 작은 입자 크기와 수소화 마그네슘 및 MWCNT의 균일한 분포에 의해 증가됨을 알 수 있었다.

[0099] <2-3> PSA 분석

[0100] 하기 표 5는 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT의 PSA 분석 결과를 나타낸 것으로, MgHx-CaO-Graphene은 14.2889 µm로 MgHx-CaO보다 약 1 µm 작은 것으로 나타났다. 이것은 입자 크기가 작은 Graphene과 MgHx-CaO 사이의 기계적 연삭 때문인 것으로 보인다. 그러나, MgHx-CaO-MWCNT의 입자 크기는 약 32 µm로 증가한 것으로 나타났는데, 이는 다층 구조로 형성된 MWCNT를 이용한 합성 결과에 의한 것으로 보인다. 또한, 도 12(b)에 도시된 바와 같이, 다양한 입자 분산이 관찰되었는데, 이는 수소 흡착량의 증가 및 수소화 반응속도의 증가를 나타낸 것으로 보인다.

표 5

MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체의 입자크기 분석결과

MA	Samples	Particle size(µm)
	MgHx-CaO	15,8259
	MgHx-CaO-10wt.% Graphene	14,2889
	MgHx-CaO-10wt.% MWCNT	31,8994

[0101]

[0103] <2-4> TG/DSC 분석

[0104] 도 13에서 (a) 도면은 MgHx-CaO와 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체의 열 중량 분석 결과를 나타낸 것으로, MgHx-CaO 및 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합 재료의 탈수 개시 온도는 각각 631K, 599K 및 595K로 측정되었다. 또한 탈수량은 각각 5.32, 4.07 및 3.03 wt.%였다. 이러한 결과로 볼 때, 탈수 개시 온도는 촉매로 그래핀(Graphene) 또는 MWCNT를 사용할 경우 약 30K 낮아졌다. 결과적으로, 촉매로서 사용되는 그래핀(Graphene) 및 MWCNT는 모두 탈수 소화 개시 온도에 우수한 효과를 보이는 것으로 나타났고, 다만 탈수 양에 있어서는 크게 우수한 효과를 보이지 않는 것으로 나타났다.

[0105] 또한, 도 13의 (b)는 MgHx-CaO 및 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체의 DSC 분석 결과를 나타낸 것으로, 열 중량 분석 결과와 유사하게, MgHx-CaO 및 MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체의 탈수 소화 개시 온도는 각각 631, 599 및 595K로 측정되었다. 반응 엔탈피 값은 각각 -2.2, -1.2, -1.1 kJ/g이었다. 그래핀 및 MWCNT 촉매의 첨가는 반응 엔탈피를 감소시키는 것으로 나타났다. 이는 C-H 결합 에너지가 탈수소화 속도에 영향을 주어 탈수소화 속도를 낮춘다는 것을 의미하며, MWCNT가 촉매로서 가장 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

표 6

MgHx-CaO, MgHx-CaO-10 wt% 그래핀 및 MgHx-CaO-10 wt% MWCNT 복합체의 TG/DSC

분석결과

MA \ Analysis	TGA(wt.%)	DSC(ΔH kJ/g)
MgHx-CaO	5.32	-2.2
MgHx-CaO-10wt.% Graphene	4.07	-1.2
MgHx-CaO-10wt.% MWCNT	3.03	-1.1

[0106]

[0108] <2-5> Kinetics 분석

[0109] 도 14는 MgHx-CaO 및 MgHx-CaO-Graphene/MWCNT 복합체의 수소 흡착 동력학 측정 결과를 나타낸 것으로, 3MPa 수소 압력에서 각각 473, 523, 573 및 623K 온도에 따른 수소 흡착 정도를 나타낸 것이다. 그 결과, 그래핀은 473 ~ 623 K에서 낮은 수소 흡착율을 나타내었다. 낮은 수소 흡착 능력에도 불구하고, 473K의 온도에서는 높은 수소저장 능력을 나타냈는데, 이는 발열 반응이 상대적으로 높은 온도에서보다 쉽게 일어나기 때문인 것으로 보인다.

[0110] 또한 MgHx-CaO-10wt.% MWCNT를 촉매로 사용한 경우, 523-623K에서 수소 흡착량이 MgHx-CaO보다 적은 것으로 나타났다. 한편, 473K의 저온에서는 약 1 wt.% 정도 수소 흡착율이 향상되는 것으로 나타났다. 473 내지 623K의 모든 범위에서 3.0 wt.% 및 초기 흡착량은 2.3 wt.%였으며, 이는 TG / DSC 결과와 유사한 것으로 나타났다. 수소화 마그네슘의 경우, 수소가 흡착될 때 열이 흡수되고, 반대로 열을 방출할 때는 상기 반응은 열전달에 의존하여 발생한다. 따라서 열전도율이 우수한 MWCNT는 우수한 촉매제라고 할 수 있고, 또한, 1차원적인 MWCNT의 구조적 특징은 수소 흡착율을 증가시킬 수 있다.

표 7

MgHx-CaO 복합체의 수소 흡수 능력

MA \ Temperature	473 K	523 K	573 K	623 K
MgHx-CaO	2.3	4.2	3.3	4.8
MgHx-CaO-10wt.% Graphene	2.0	1.6	1.9	2.3
MgHx-CaO-10wt.% MWCNT	3.2	2.8	3.0	3.1

[0111]

표 8

초기 300초에서 MgHx-CaO의 수소 흡수 능력

Temperature MA	473 K	523 K	573 K	623 K
MgHx-CaO	2.2	1.6	2.6	2.0
MgHx-CaO-10wt.% Graphene	1.1	1.3	1.7	2.1
MgHx-CaO-10wt.% MWCNT	2.3	2.3	2.3	2.7

[0112]

[0113]

이상의 결과를 통해 살펴보면, (1) XRD 분석 결과에 의해, MgHx-CaO-Graphene / MWCNT 복합체에서 그래파이트 및 탄소 상(phase)이 모두 관찰되었고, 이러한 2개의 상(phase)은 수소화 속도와 수소저장에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. (2) TG/DSC 분석 결과, Graphene / MWCNT의 촉매 첨가는 탈수소 반응온도를 30K 감소시키는 것으로 나타났고 반응 엔탈피 값도  $-2.2\text{kJ/g}$ 에서  $-1.2$  및  $-1.1\text{kJ/g}$ 로 현저히 낮아지는 것으로 나타났다. (3) Kinetics 분석결과를 통해, Graphene의 첨가가 수소 저장 용량 및 수소 흡착 속도에는 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었고, 반면, MWCNT 촉매의 첨가는 저온에서 수소 저장 용량 및 수소 흡착 속도를 크게 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 MWCNT를 촉매로 사용할 경우, 저온에서 수소를 사용할 수 있을 것으로 예상된다. (4) 나아가 수명주기 영향 평가 결과, 전력 사용으로 인한 환경 부하 값은 MgHx와 MgHx-CaO에서 각각 높게 나타났고, 특히, SF6 사용으로 인한 Climate Chage 값은 EI99에서 매우 높게 나타났다.

[0114]

[0115]

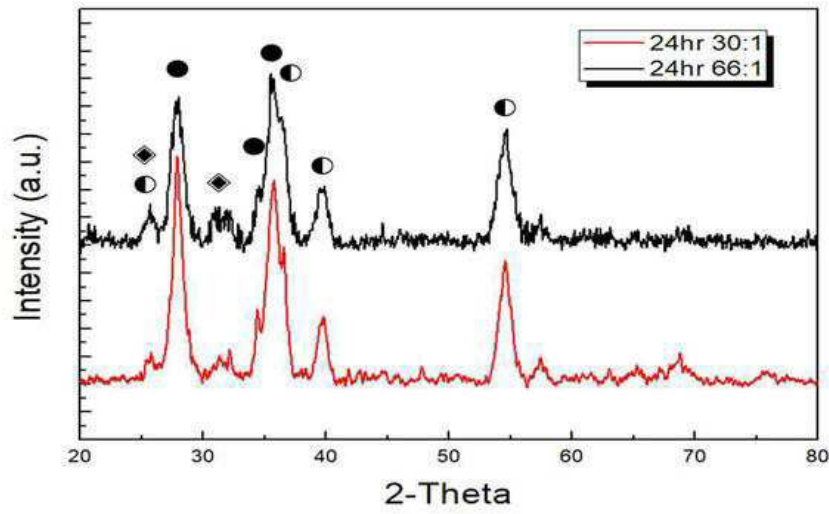
그러므로 본 발명자들은, MgHx-CaO 96 시간 BCR 66 : 1 복합체에서 CaH2 상(phase)은 수소화 저장에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었고, TG / DSC 측정을 통해 그래핀/MWCNT 촉매의 첨가에 따라 반응 엔탈피 값이 감소하는 것을 확인하였으며, 마그네슘 수소화물의 경우, 수소가 흡착될 때 열이 흡수되고, 반대로 열을 탈리할 때 이 반응은 열전달에 의존적임을 알 수 있었다. 따라서 열전도율이 우수한 MWCNT는 수소 분자의 해리에 효과적이므로 촉매의 역할을 효과적으로 수행할 수 있다. MgHx-CaO-MWCNT 복합체의 동역학은 특히 473K와 3.2wt %에서 우수한 수소 첨가율을 보임에 따라 저온에서 수소화의 가능성을 확인할 수 있었다.

[0117]

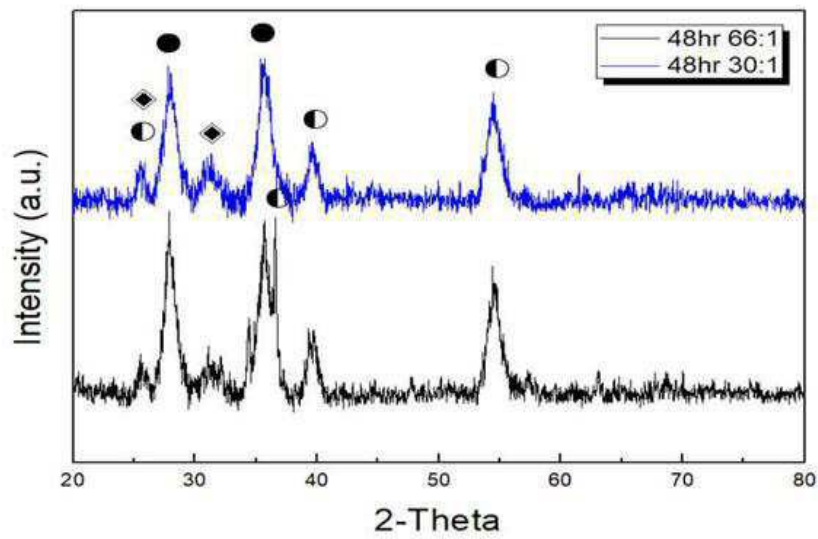
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

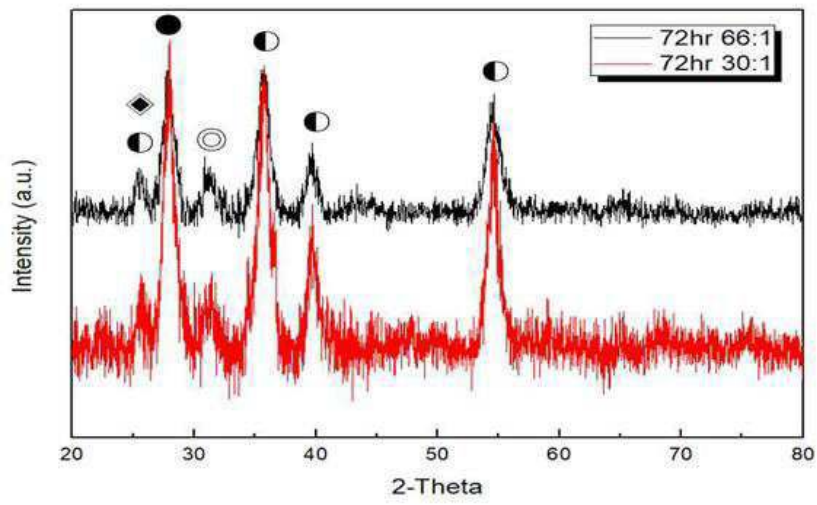
도면1a



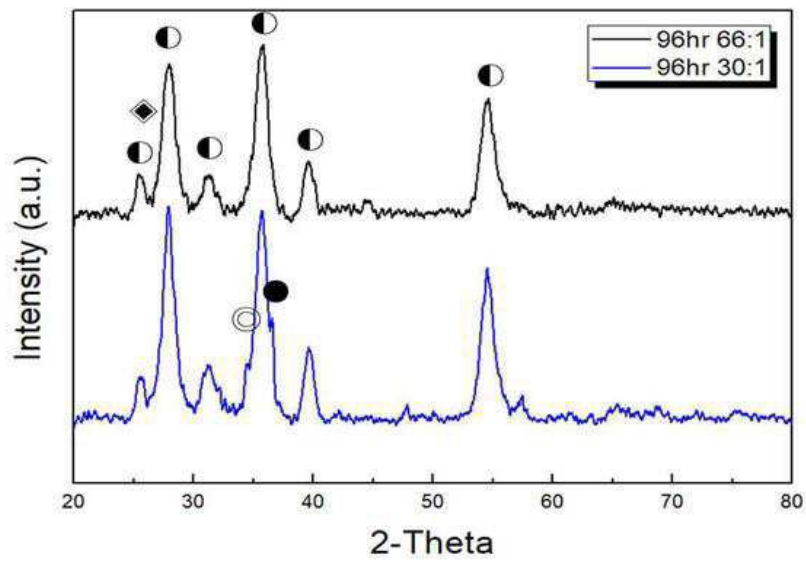
도면1b



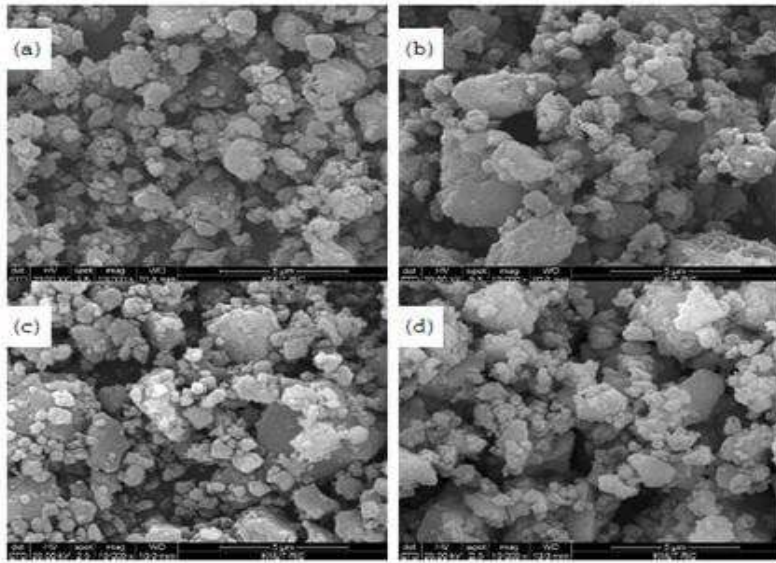
도면1c



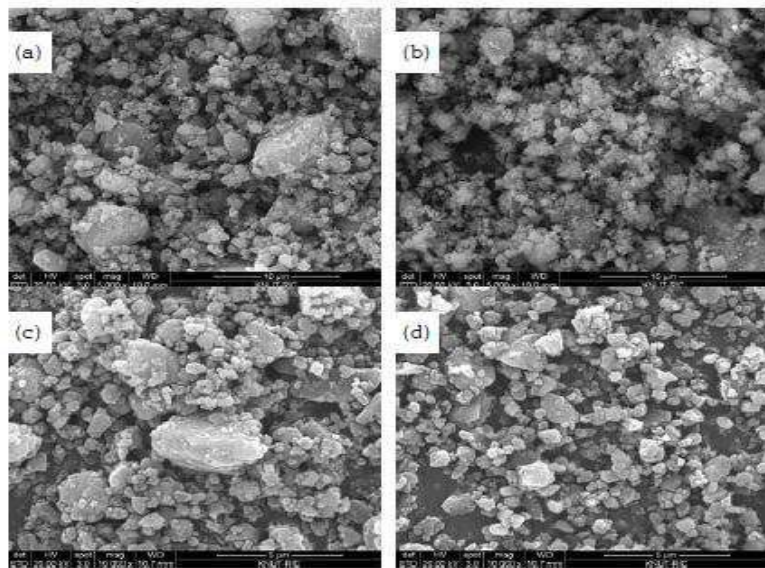
도면1d



도면2

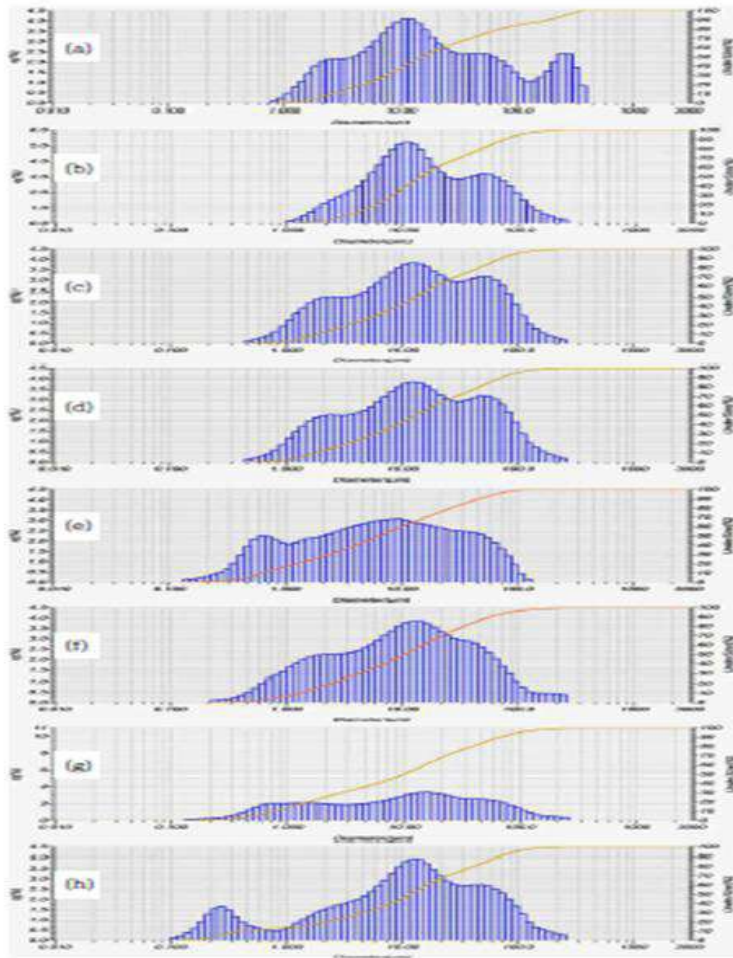


도면3

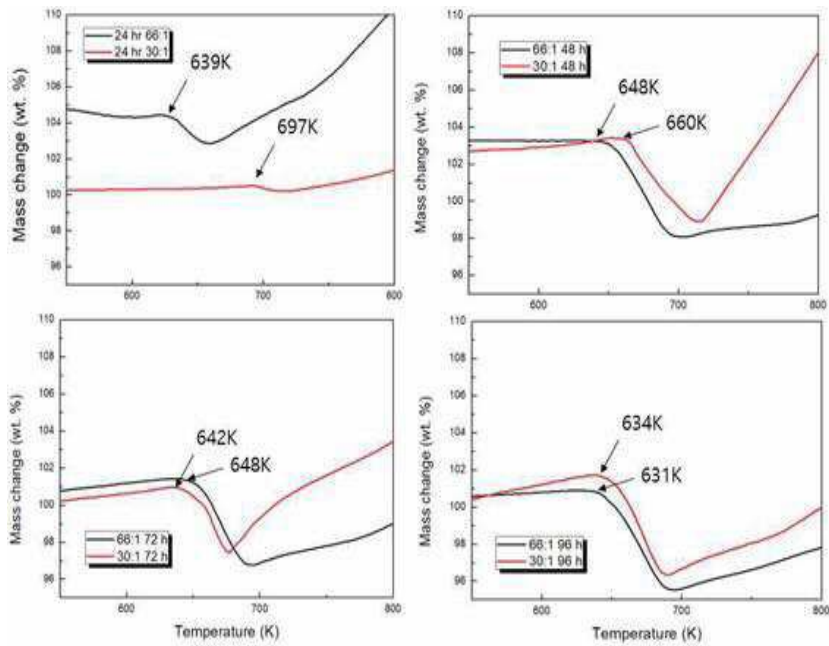




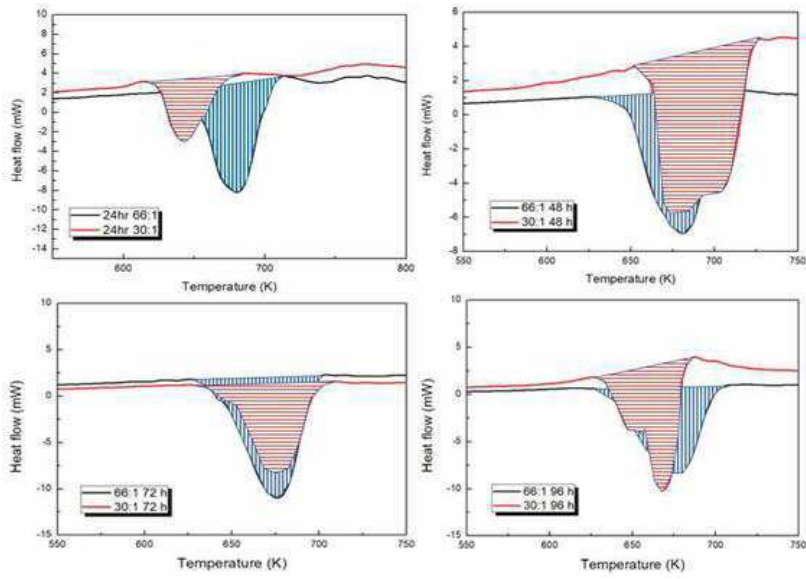
도면4



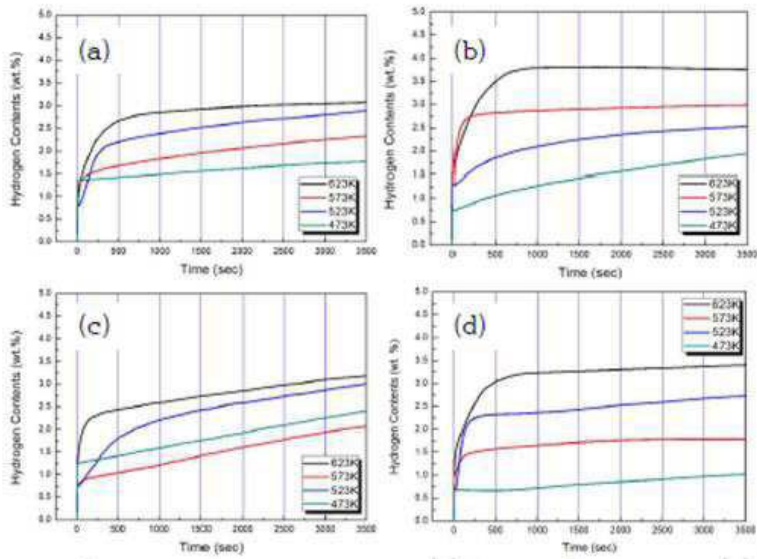
도면5



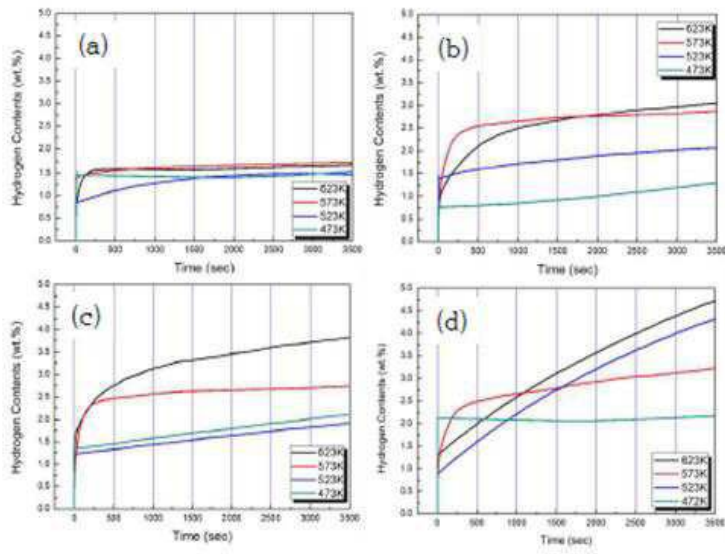
도면6



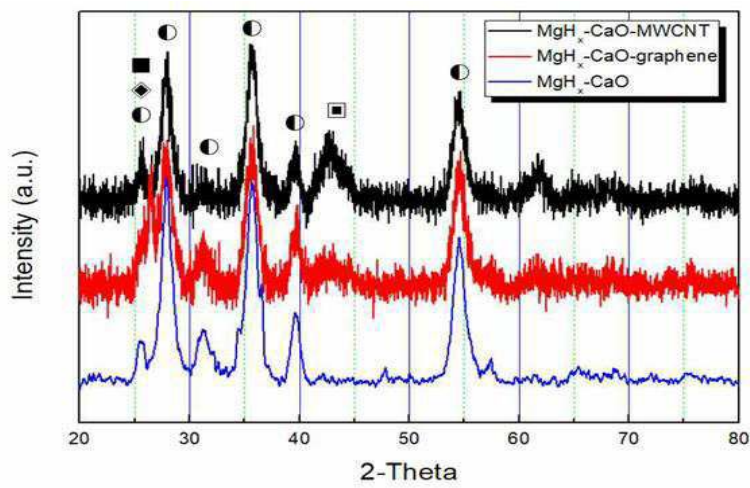
도면7



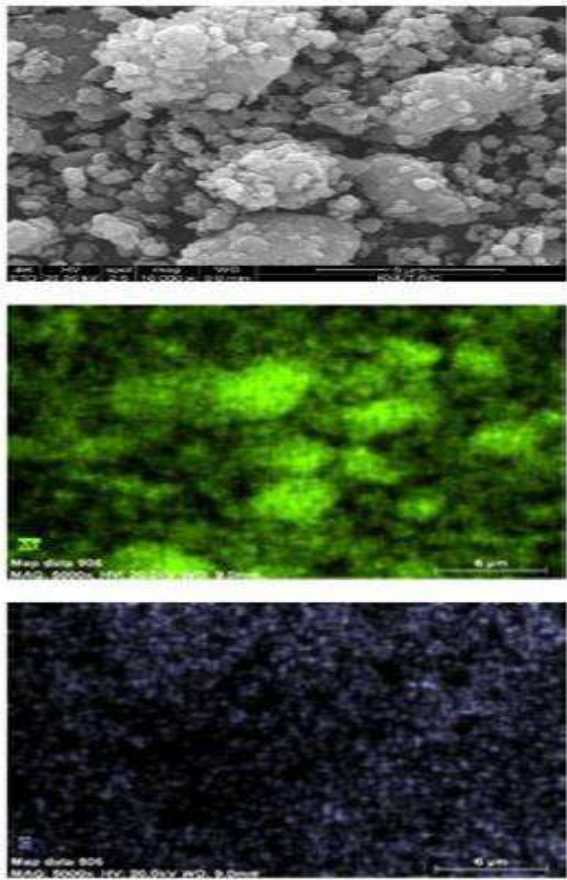
도면8



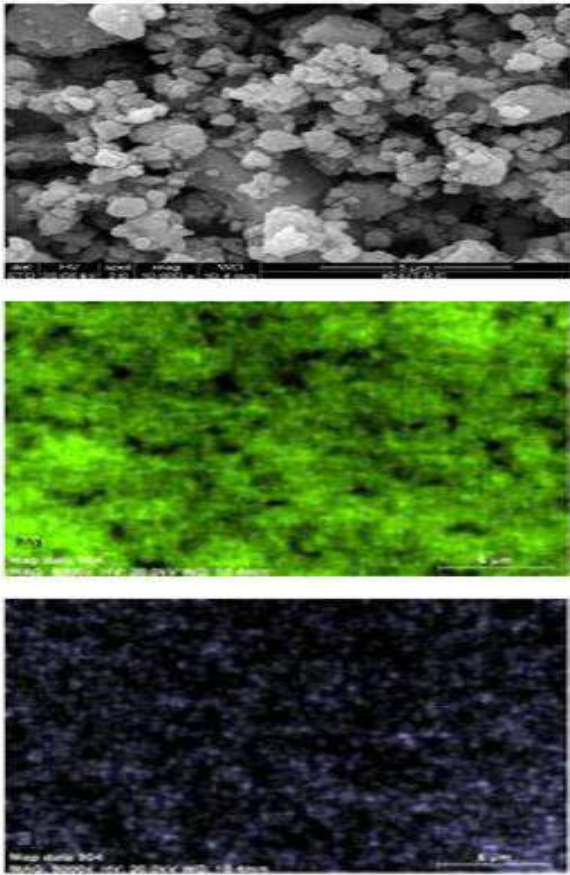
도면9



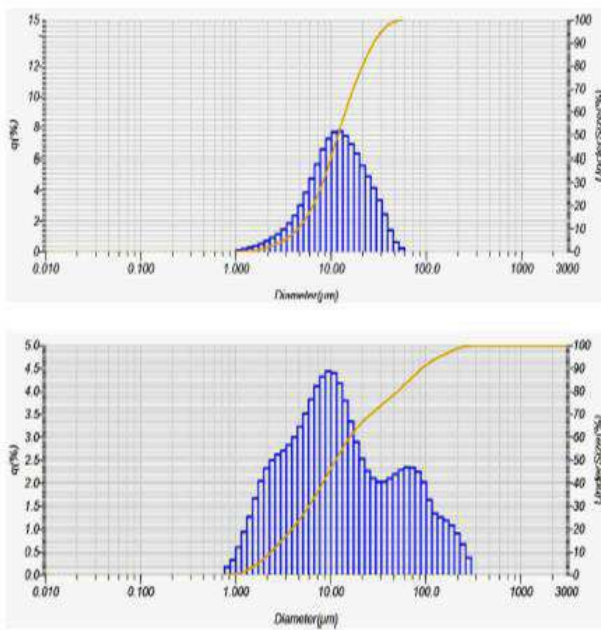
도면10



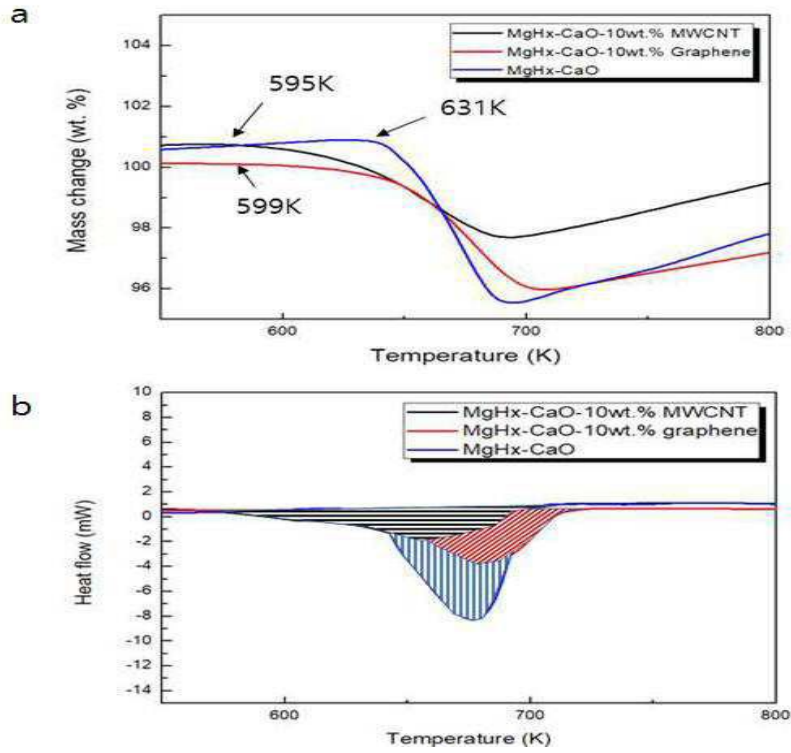
도면11



도면12



도면13



도면14

