



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0021156

(43) 공개일자 2016년02월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 11/00 (2006.01) B01J 3/04 (2006.01)

H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/583 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C07F 11/00 (2013.01)

B01J 3/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0008786(분할)

(22) 출원일자 2016년01월25일

심사청구일자 2016년01월25일

(62) 원출원 특허 10-2013-0154777

원출원일자 2013년12월12일

심사청구일자 2013년12월12일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

안화승

서울 성북구 선잠로2길 128

이유리

경기 화성시 동탄중앙로 171, 354동 302호 (반송동, 시범다운마을우남퍼스트빌아파트)

김준

서울 양천구 오목로40길 17, 201호 (신정동, 럭키아파트)

(74) 대리인

김국진

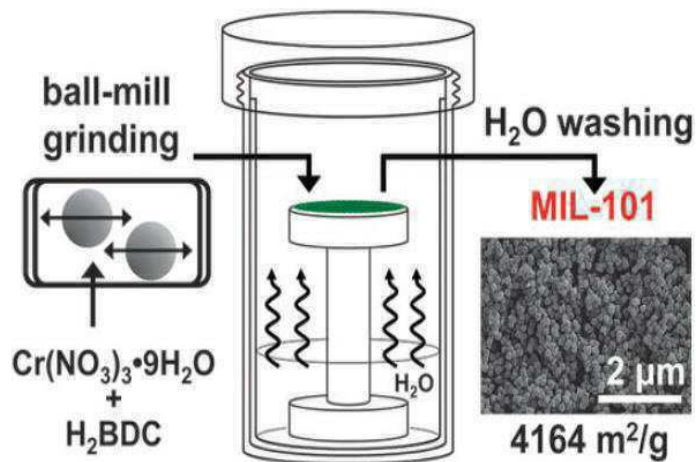
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 크롬염을 분쇄시켜 크롬염 분쇄물을 얻는 단계; 상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 크롬염-유기리간드 혼합물을 분쇄하여 크롬염-유기리간드 분쇄물을 얻는 단계;를 포함하는 2단계 분쇄 드라이젤 컨버전 방법을 통하여 4,100 m²/g 이상의 높은 비표면적 및 90%이상의 높은 수율 나타내며 복잡한 정제과정을 획기적으로 줄일 수 있는 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/58 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 47965-1

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구(개인)

연구과제명 금속유기 구조체의 합성, 기능화 및 촉매 응용(후속지원)

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

크롬염을 분쇄시켜 크롬염 분쇄물을 얻는 단계;

상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드인 1,4-벤젠디카르복실산과 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계;

상기 크롬염-유기리간드 혼합물을 재분쇄하여 크롬염-유기리간드 분쇄물을 얻는 단계; 및

상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 물 (H_2O) 및 불산 (HF) 용액이 포함된 오토클레이브 내에서 가열하여 크롬염-유기리간드 합성물을 얻는 단계를 포함하며,

상기 오토클레이브 내에서 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물의 가열은 오토클레이브 내에 구비되며 다수의 관통공이 형성된 테프론 지지체 상에 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 위치시키고 수행되며,

4100 내지 5900 m^2/g 의 BET 표면적을 갖는 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 방법은 상기 크롬염-유기리간드 합성물을 냉각시키고 탈이온수로 세척하는 단계를 더욱 포함하는 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 방법은 상기 세척된 크롬염-유기리간드 합성물을 건조시키는 단계를 더욱 포함하는 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 크롬염 분쇄물은 평균 직경이 40 내지 60 μm 인 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 크롬염-유기리간드 분쇄물의 유기리간드의 평균 직경은 4 내지 6 μm 인 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계는 상기 크롬염 분쇄물과 유기리간드를 1:1 내지 1:1.2의 물비로 혼합시키는 것인 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 가열은 215 내지 225 $^{\circ}C$ 에서 11 내지 13시간 동안 수행되는 것인 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 가열은 220℃에서 12시간 동안 수행되는 것인 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 별도의 정제과정 없이도 높은 BET 표면적 및 고수율을 갖는 크롬-계 금속유기 구조체를 제조하는 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속유기 구조체 (Metal Organic Frameworks, MOFs)는 금속이온 또는 산소원자로 연결된 금속이온 클러스터가 유기리간드 (organic ligand)와 배위결합으로 연결되어 1차, 2차 및 3차원적 골격을 형성하고 있는 결정형 다공성 물질이다. 기본적으로 금속유기 구조체는 넓은 비표면적 및 세공부피를 가지며, 규칙적인 세공구조 및 높은 금속함유의 특성을 나타낸다. 또한, 금속유기 구조체는 구조를 이루는 유기리간드에 대하여 다양한 후처리 및 기능화가 가능하고, 이러한 뛰어난 물리화학적 특징을 바탕으로 에너지 저장, 촉매, 이산화탄소 흡착, 수소 저장 및 분리, 약물전달, 센서 등 다양한 응용 연구가 이루어지고 있다.

[0003] 대부분의 MOF들은 합성 과정 도중 모든 금속이온들이 유기리간드에 의해 배위적으로 포화상태가 된다. 그러나 일부 MOF 물질의 경우에는 합성과정에 일부 금속 이온들이 용매 분자 또는 물 분자와 부분적으로 결합하게 되는데 이를 간단한 열처리 및 진공처리를 통해 제거하면 루이스 산 (Lewis acid) 특성을 갖는 빈 배위 결합자리 (coordinatively unsaturated open metal sites, CUS)가 형성된다.

[0004] 특히, 비표면적이 넓은 MOF가 촉매로 사용될 경우 활성부위 (active site)가 많기 때문에 촉매응용 분야에서 중요시되고 있으며, 이들은 기체의 흡착/분리 및 루이스 산 촉매로서 탁월한 성능을 갖는 것으로 보고된 바 있다. 한편, 대부분의 MOF 물질들은 열, 수분 및 산/염기에 대하여 비교적 낮은 안정성을 가지며, 이는 MOF 물질을 공업적으로 응용하는데 있어서 여전히 해결해야 할 중요한 과제이다.

[0005] 현재 합성이 보고된 MOF 중에서 특히 탁월한 수분 안정성을 보이며 열 및 화학적 안정성을 갖는 동시에 넓은 비표면적 (3900 내지 4300 m²/g) 및 거대한 셀 부피 (702,000 Å³)를 갖는 크롬(III) 테레프탈레이트 (chromium (III) terephthalate)계 MOF 물질로 MIL-101 (Materials of Institute Lavoisier 101)이 주목받고 있다.

[0006] MIL-101(Cr)은 일반적으로 수열합성법 (hydrothermal synthesis, HTS)을 통해 제조되며 수소 이온농도 (pH)가 2 미만인 산 조건하에서 약 8시간 동안 200 내지 220℃의 좁은 온도 범위에서 합성되는데, 근래 합성시간 단축을 위한 대안으로 마이크로파 합성법 (microwave-assisted synthesis)을 이용하여 합성한 연구 결과가 보고된 바 있다.

[0007] 한편, H₂BDC (1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid)) 리간드를 기반으로 MOF를 형성하는 MIL-101(Cr)의 경우, H₂BDC가 물에 잘 녹지 않으므로 구조 형성에 참여하지 않는 H₂BDC 리간드가 재결정화되어 MIL-101(Cr) 세공 안과 밖에 불순물로 존재하기 때문에 3,200 m²/g 이상의 BET 비표면적과 높은 세공 부피를 얻는데 한계가 있다.

[0008] 이를 해결하기 위한 방법으로, MIL-101(Cr) 합성 후 여러 단계의 정제 과정에 따라 BET 비표면적이 2200 내지 4230m²/g, 세공부피가 1.13 내지 2.15 ml/g로 크게 증가된 결과가 보고된 바 있으며, 정제 시간을 단축하기 위한 방법으로 디메틸포름아마이드 (dimethylformamide, DMF)를 용매로 사용하여 초음파로 처리한 연구 결과가 보고된 바 있다. 그러나, 이와 같은 정제 과정은 매우 복잡할 뿐만 아니라 시간 및 에너지 면에서 소모가 많기 때문에 이를 대량으로 합성하여 공업적으로 응용하기에는 한계가 있다.

[0009] 따라서, 이러한 복잡하고 비용소모가 많은 정제과정의 문제를 해결하기 위해서는 MOF 합성 후에 수행되는 정제 과정에 관한 연구 개발보다는 근본적인 문제인 H₂BDC 리간드의 재결정화를 방지하는 합성 대안 연구가 절실히 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명에서는, 크롬염을 분쇄한 후 유기리간드 (H_2BDC)와 혼합시키고, 이와 같이 혼합된 크롬염-유기리간드 혼합물을 재분쇄 (2차 분쇄)시켜 드라이겔 컨버전방법 (Dry gel conversion, DGC)을 이용하여 상술한 문제점을 해결할 수 있었고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 하나의 관점은 별도의 정제과정 없이도 높은 BET 표면적 및 고수율을 갖는 크롬-계 금속유기 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 관점을 달성하기 위한 본 발명에 따른 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법은 크롬염을 분쇄시켜 크롬염 분쇄물을 얻는 단계; 상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 크롬염-유기리간드 혼합물을 재분쇄하여 크롬염-유기리간드 분쇄물을 얻는 단계;를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 구현 예에 있어서, 상기 방법은 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 오토클레이브 내에서 가열하여 크롬염-유기리간드 합성물을 얻는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 구현 예에 있어서, 상기 방법은 상기 크롬염-유기리간드 합성물을 냉각시키고 탈이온수로 세척하는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 방법은 상기 세척된 크롬염-유기리간드 합성물을 건조시키는 단계를 더욱 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 크롬염 분쇄물은 평균 직경이 40 내지 $60\mu m$ 일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물의 유기리간드의 평균 직경은 4 내지 $6\mu m$ 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계는 상기 크롬염 분쇄물과 유기리간드를 1:1 내지 1:1.2의 몰비로 혼합시키는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 유기리간드는 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid)일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 크롬-계 금속유기 구조체는 4100 내지 5900 m^2/g 의 BET 표면적을 가질 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 오토클레이브에는 물 (H_2O) 및 불산 (HF)용액이 포함될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 오토클레이브 내에서 가열하는 것은 오토클레이브 내에 구비되며 다수의 관통공이 형성된 테프론 지지체 상에 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 위치시키고 수행되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 가열은 215 내지 225℃에서 11 내지 13시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 구현 예에 있어서, 상기 가열은 220℃에서 12시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 크롬-계 금속유기 구조체의 제조방법은 기존의 수열합성법과 달리, 오토클레이브 내에 크롬염 및 유기리간드를 위치시켜 고온의 수증기를 접촉시키는 드라이겔 컨버전방법을 이용하는 것과 동시에 상기 크롬염을 분쇄시킨 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜서 생성된 크롬염-유기리간드 혼합물을 재분쇄시키는 과정을 통하여 상기 유기리간드가 크롬염 내부로 침투되어 유기리간드와 수증기 간의 접촉을 최소화시킴으로서 물과의 접촉으로 인한 유기리간드 재결정화에 의하여 생기는 불순물의 잔존을 최소화시킬 수 있으며, 이에 따라 제조되는 크롬-계 금속유기 구조체의 BET 표면적을 극대화시키고 동시에 고순도의 크롬-계 금속유기 구조체 생

산 수율 또한 높일 수 있는 매우 우수한 장점을 갖는다.

[0026] 또한, 본 발명은 기존의 수열합성법에서 요구되는 복잡한 정제과정을 획기적으로 줄임으로써 고순도의 크롬-계 금속유기 구조체를 대량으로 생산하여 산업적 규모로 적용될 수 있다는 장점 또한 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 금속유기 구조체 MIL-101의 구조를 나타낸다.

도 2 및 3은 본 발명의 일 구현 예에 따라 DGC 합성법에 의하여 크롬-계 금속유기 구조체 MIL-101을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 크롬-계 금속유기 구조체인 DGC-MIL-101과 종래의 합성법에 의하여 제조된 금속유기 구조체인 HTS-MIL-101의 온도 변화에 따른 중량 변화를 나타낸다.

도 5의 (a)는 종래의 수열합성법에 의해 제조된 금속유기 구조체인 HTS-MIL-101의 SEM 사진이며, 바늘모양의 불순물을 확인할 수 있다. 도 5의 (b) 및 (c)는 각각 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 크롬-계 금속유기 구조체인 DGC-MIL-101의 SEM 사진이며, 각각 크롬염과 유기리간드인 H_2BDC 의 물비를 달리한 결과를 나타낸다 ((b) $Cr:H_2BDC=1:1$, (c) $Cr:H_2BDC=1:1.2$).

도 6은 본 발명의 제조방법에 사용된 반응기 사진을 나타내며, 반응 전 (a)과 $220^{\circ}C$ 에서 12시간 동안 반응이 이루어진 후 (b)를 나타낸다.

도 7은 MIL-101 합성에 사용되는 기질들의 XRD 분석패턴을 나타내는 그래프이며, (a)는 미분쇄 H_2BDC , (b)는 미분쇄 크롬염 ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), (c)는 크롬염과 H_2BDC 를 단일과정으로 분쇄한 것, (d)는 크롬염을 일차로 분쇄하고 H_2BDC 와 혼합한 후 이들 혼합물을 다시 분쇄한 것, (e)는 샘플 (d)를 과량의 물에 10분간 노출시켜 재수화시킨 (rehydrated) 샘플이고 (f)는 샘플 (d)를 24시간 동안 수증기에 노출시킨 것이다 (상기 (a) 및 (d)의 경우는 XRD 강도가 70% 축소되었다).

도 8은 H_2BDC 를 분쇄하기 전과 후의 SEM 사진이다.

도 9는 H_2BDC 를 분쇄하기 전과 후의 IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 10은 정제 전과 후의 HTS-MIL-101과 DGC-MIL-101의 XRD 패턴 (A) 및 IR스펙트럼 (B)을 나타낸다.

도 11은 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 불산(HF)의 양에 따른 DGC-MIL-101의 XRD 패턴 (A) 및 SEM 사진 (B)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명하기 전에, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어서는 아니되며, 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시 예의 구성은 본 발명의 바람직한 하나의 예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0029] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록, 본 발명의 바람직한 실시 예들을 상세히 설명한다. 아울러, 본 발명을 설명함에 있어서, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 관련된 공지기술에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0030] 본 발명은 크롬-계 금속유기 구조체 (MOFs)의 제조방법에 관한 것이며, 특히 탁월한 수분 안정성을 보이며 열 및 화학적 안정성을 갖는 동시에 넓은 BET 표면적 (3900 내지 $4300 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 거대한 셀 부피 ($702,000 \text{ \AA}^3$)를 갖는 크롬(III) 테레프탈레이트 (chromium (III) terephthalate)계 MOF 물질 (이하 "크롬-계 금속유기 구조체"라고도 한다)의 제조방법에 관한 것이다. 이러한 금속유기 구조체를 특히 MIL-101 (Materials of Institute Lavoisier 101)로 칭한다.

[0031] MIL-101 (Cr)은 전이금속인 크롬 (Cr(III)) 금속과 테레프탈산인 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-

benzenedicarboxylic acid)을 합성 원료로 하며, $\text{Cr}_3(\text{F}/\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO}_2)]_3n\text{H}_2\text{O}$ (n 은 1 내지 25의 정수)의 화학 구조식을 갖는다.

- [0032] 도 1은 이러한 MIL-101의 개략적인 입체 구조를 나타낸다. 즉, 도 1에 나타난 바와 같이, 팔면체 구조를 갖는 3가 크롬이온 삼량체 (trimer)가 꼭짓점을 이루며 이를 6개의 테레프탈레이트 (terephthalate) 음이온이 양방향으로 연결되어 수퍼테트라헤드론 (supertetrahedron, ST) 빌딩 유닛 (building unit)을 형성한다. 이러한 ST들은 3차원적으로 결합하여 제올라이트 엠티엔 (zeolite MTN) 구조를 이루며, 12 내지 16Å 범위의 2종류 미세 세공창 (micropore window)을 통해 연결되는 29 내지 34Å 범위의 2종류 메조기공 (mesoporous cage)을 갖고 있다.
- [0033] 또한, MIL-101(Cr) 물질은 안정된 구조를 지니고 있어 구조체 내부에 귀금속 (Pd, Pt, Au 등) 나노입자를 담지하는 것이 가능하며, 상당량의 불포화 배위 Cr(III) 금속 자리 (>3.0 mmol/g)를 보유하고 있어, 전자가 풍부한 다양한 기능기를 도입한 표면 기능화가 가능하고, 이를 통해 다양한 촉매 반응에서 뛰어난 활성 및 선택성을 보이는 등 불균일 촉매 및 지지체로서 가장 주목받고 있는 MOF 물질 중 하나이다.
- [0034] 본 발명자들은 기존의 수열합성법 (Hydrothermal Synthesis, HTS)과 달리, 별도의 복잡한 정제과정 없이도 고순도 고수율로 높은 BET (Brunauer, Emmett, and Teller) 표면적을 갖는 MIL-101을 제조하는 방법을 새롭게 개발하였다.
- [0035] 이러한 제조방법은 기본적으로 드라이-겔 컨버전 (Dry-gel conversion, DGC)합성법과 2단계의 분쇄과정에 기초한다.
- [0036] 1990년 추 (Xu) 교수팀에 의해 제올라이트의 새로운 합성법으로 DGC 합성법이 최초로 보고되었다. 이 합성법은 무정형 알루미노실리케이트 겔에 고온 고압의 수증기를 접촉시켜 제올라이트를 합성하는 방법으로 새로운 조성과 구조를 갖는 제올라이트 합성 응용으로 연구가 되어왔다.
- [0037] 한편, 최근에는 DGC 합성법을 MOF에 적용하여 ZIF-8 및 MIL-100(Fe)을 제조한 바 있으며, 이러한 합성방법은 합성 시간을 줄일 수 있으며 친환경적인 합성 방법으로 평가된다.
- [0038] 본 발명자는 이러한 DGC 합성법에 합성 전구체 분쇄과정을 접목시켜, 고온 및 고압 조건에서 수분 접촉으로 인해 대량의 물에서 발생하는 H_2BDC 의 재결정화를 제한하여, 합성 후 간단한 물 세척만으로도 4,100 m^2/g 이상의 높은 비표면적 및 재생성 있게 90 %이상의 높은 수율 갖는 MIL-101(Cr)의 합성법을 개발하였다.
- [0039] 도 2 및 3은 본 발명의 일 구현 예에 따라 DGC 합성법에 의하여 크롬-계 금속유기 구조체인 MIL-101을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸다. 즉, 도 2의 좌측 상단은 물 및 불산용액이 바닥에 담겨있는 오토클레이브 반응기를 나타내며, 이와 같은 오토클레이브 내에는 플레이트 형상의 지지체가 위치한다. 상기 지지체는 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 즉, 테프론 (Teflon)으로 이루어지며, 다수의 관통공이 형성된 플레이트형상이며, 약 5mm의 두께를 갖고 직경이 약 1mm인 다수의 관통공이 형성되어 있다. 이러한 관통공은 후술하는 바와 같이 오토클레이브에 존재하는 수증기의 통로 역할을 수행한다. 한편, 도 2의 우측 상단에 도시된 부피-압력 그래프는 오토클레이브 내에 존재하는 물이 2 가지의 상 (phase)을 동시에 가지는 영역 (liquid-vapour two phase region)이 존재함을 나타낸다.
- [0040] 본 발명의 일 구현 예에 따른 크롬-계 금속유기 구조체 MIL-101의 제조방법은 크롬염을 분쇄시켜 크롬염 분쇄물을 얻는 단계; 상기 크롬염 분쇄물을 유기리간드와 혼합시켜 크롬염-유기리간드 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 크롬염-유기리간드 혼합물을 분쇄하여 크롬염-유기리간드 분쇄물을 얻는 단계;를 포함하며, 추가적으로 상기 크롬염-유기리간드 분쇄물을 오토클레이브 내에서 가열하여 크롬염-유기리간드 합성물을 얻는 단계; 및 상기 크롬염-유기리간드 합성물을 냉각시키고 탈이온수로 세척하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0041] 기존의 MIL-101 수열합성법 및 단순한 드라이겔 컨버전방법과 달리, 본 발명에 따른 제조방법은 MIL-101의 전구체인 크롬염을 분쇄한 후, 이와 같이 분쇄된 크롬염을 MIL-101의 구조를 형성하는 유기리간드와 혼합하고, 이와 같이 혼합된 크롬염과 유기리간드의 혼합물을 다시 분쇄하는 과정을 거치는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 즉, 기존의 수열합성법은 크롬, 유기리간드, 불산용액 및 물을 단순히 혼합하는 과정을 거치며, 이와 같이 유기리간드가 물과 직접 접촉하는 경우는 재결정화가 촉진되어 상기 유기리간드가 금속유기 구조체 내에 불순물로 남게 되며, 이러한 불순물을 제거하기 위하여 매우 복잡한 정제과정이 요구되었다. 또한, 이와 같은 정제과정을 거친다고 하더라도 BET 표면적이 낮으며, 수율 또한 높지 않다는 문제가 있었다.

- [0043] 그러나, 본 발명에 따라 2단계 분쇄과정을 거치는 드라이젤 컨버전방법은 고온 고압의 수증기를 크롬-유기리간드 혼합물에 접촉시키는 한편, 분쇄된 크롬염과 유기리간드를 혼합한 후 다시 크롬염-유기리간드 혼합물을 분쇄하는 과정을 수행함으로써 유기리간드의 재결정화에 의하여 형성되는 불순물의 잔류를 최소화할 수 있게 된다. 즉, 분쇄된 크롬염 (직경이 약 $50\mu\text{m}$ 정도)과 혼합된 유기리간드를 다시 분쇄하여 상기 유기리간드의 직경이 약 $5\mu\text{m}$ 정도가 되면, 이와 같이 분쇄된 유기리간드가 상기 크롬염 속으로 침투되어 수증기와 직접적인 접촉이 차단되며, 따라서, 유기리간드가 수분에 의하여 재결정화되기 전에 크롬염과 반응하게 되고 결국, 낮은 불순물 함량을 갖는 고순도의 크롬-계 금속유기 구조체가 제조되는 것이다. 또한 재결정화된 유기리간드는 2 내지 3회의 물 세척만으로도 쉽게 제거되므로 최종적으로 제조되는 크롬-계 금속유기 구조체의 순도가 매우 높아지게 되며 결국 이에 따라 생산 수율도 증가하게 된다.
- [0044] 본 발명의 크롬염은 질산크롬 및 인산크롬 등 다양한 3가 크롬염이 사용될 수 있으나, 본 발명자들은 질산크롬 노아하이드레이트 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다.
- [0045] 본 발명에서는 MIL-101을 제조하기 위하여 오토클레이브 (autoclave)를 사용한다. 이와 같은 오토클레이브 내부 바닥에는 47%로 희석된 불산 (HF)용액과 소량의 물이 담겨져 있는 상태이며, 테프론 (Teflon) 지지체가 상기 오토클레이브에 위치한다. 크롬염-유기리간드 혼합 분쇄물을 상기 테프론 지지체 상에 위치시킨 후, 오토클레이브를 일정 시간 동안 가동시켜 금속유기 구조체를 합성한다. 테프론 지지체는 고온 고압의 조건에서 금속유기 구조체의 합성이 가능하도록 돕는 역할을 하며, 강산조건에서 내식성이 강한 특성을 지닌다. 특히, 전술한 바와 같이 상기 테프론 지지체에 다수의 관통공을 형성하여 오토클레이브 바닥에 존재하는 수분이 증발하여 크롬염 및 유기리간드에 도달하는 것을 돕게 된다.
- [0046] 한편, 상기 제조방법에 의하여 세척된 금속유기 구조체는 진공건조기를 이용하여 80°C 에서 약 12시간 정도 건조되어 다양한 분야에 이용될 수 있다.
- [0047] 상기 크롬염 분쇄물의 입자 크기는 평균 직경이 약 40 내지 $60\mu\text{m}$ 정도가 적당하다. 이러한 입자 크기는 Retsch사의 볼밀장치인 MM200을 이용하여 20 Hz에서 약 30분 동안 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0048] 또한, 크롬염-유기리간드 분쇄물의 유기리간드는 평균 직경이 4 내지 $6\mu\text{m}$ 정도가 될 때까지 분쇄된다. 이러한 입자 크기는 상기 볼밀장치를 이용하여 20 Hz에서 약 15분 동안 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0049] 한편, 크롬염 분쇄물과 유기리간드를 혼합하는 비율은 통상적인 MIL-101의 합성에 사용되는 혼합 물비는 1:1 정도가 적당하다. 크롬염 분쇄물과 유기리간드의 혼합 물비가 1:1.2를 초과하는 경우에는 재결정화된 H_2BDC 의 잔류량이 많아지는 문제가 있다.
- [0050] 본 발명에서 사용되는 유기리간드는 일반적으로 MIL-101의 합성에 사용되는 유기리간드인 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid, H_2BDC)이다.
- [0051] 한편, MIL-101을 제조하기 위하여는 크롬염 및 유기리간드 이외에도 불산 (HF) 및 물 (H_2O)이 요구된다. 불산 용액은 시중에 판매되는 47%희석 용액을 사용하며, 불산은 MIL-101합성에 있어서, 결정성을 증가시키고 결정체의 성장을 촉진시키기 위한 유용한 광화제 (mineralizing agent) 역할을 수행한다. 즉, HF없이 제조된 DGC-MIL-101은 HF를 이용하여 제조된 DGC-MIL-101에 비하여 더 낮은 결정성 및 기공부피 ($2910\text{m}^3/\text{g}$ 의 BET표면적)을 나타낸다. 사용되는 불산의 양이 증가할수록 DGC-MIL-101의 입자크기가 꾸준히 증가하며, 결정성 또한 좋아지는 경향을 보인다 (도 11). 이는 수열합성법에서도 동일하게 관찰되는 결과이다.
- [0052] 오토클레이브 내에서 이루어지는 가열은 215 내지 225°C 에서 11 내지 13시간 동안 수행된다. 합성온도가 215°C 보다 낮으면 충분한 합성이 이루어지지 않으며, 225°C 보다 높으면 MIL-101의 구조가 무너지는 문제가 발생한다. 본 발명자들은 다양한 실험에 의하여, 220°C 에서 12시간 동안 가열하여 합성하는 경우가 적당하다는 것을 발견하였다.
- [0053] 이와 같은 가열을 거치게 되면 암녹색 (dark green)의 약하게 뭉쳐있는 MIL-101 입자를 얻게 된다.
- [0054] 이와 같이 합성된 크롬-계 금속유기 구조체에는 약간의 불순물이 포함되어 있으므로 이를 회수하여 2 내지 3차례 증류수로 세척하고 건조시키는 과정을 수행한다.
- [0055] 이러한 과정을 통하여 제조된 MIL-101에는 재결정화된 H_2BDC 불순물이 거의 존재하지 않게 된다.
- [0056] 상기 H_2BDC 는 MIL-101을 제조하기 위하여 반드시 요구되나, 일반적인 수열합성법을 사용하는 경우 H_2BDC 가 재결

정화되어 MIL-101구조체 내부에 바늘 구조의 불순물 형태로 존재하게 된다. 종래에는 이러한 불순물을 수차례의 정제과정을 통하여 제거하였으나, 본 발명의 일 구현 예에서와 같이 DGC 합성법을 이용하는 경우에는 2 내지 3회의 간단한 수세 과정을 통해서도 상기 H_2BDC 불순물이 거의 완전히 제거된다.

[0057] 이와 같은 제조방법에 의하여 제조된 크롬-계 금속유기 구조체 MIL-101은 약 4100 내지 5900 m^2/g 의 BET 표면적을 갖게 된다.

[0058] 또한, 전구체인 크롬과 생산된 MIL-101에 존재하는 크롬을 비교하여 계산한 수율이 거의 90%에 가깝게 된다.

[0059] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 크롬-계 금속유기 구조체인 DGC-MIL-101과 종래의 수열합성법에 의하여 제조된 금속유기 구조체인 HTS-MIL-101의 온도 변화에 따른 중량 변화를 나타낸다. 즉, 정제 과정을 거치지 않은 두 가지 시료를 비교 분석해본 결과, DGC-MIL-101의 경우 250 내지 300℃의 온도 범위에서 급격한 무게 감소 변화를 보이는 반면, HTS-MIL-101의 경우 250 내지 500℃의 더 넓은 온도 범위에서 점차적으로 무게가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 수열합성법을 이용하여 MIL-101을 합성하는 경우에는 재결정화된 바늘형태의 H_2BDC 리간드가 MIL-101의 세공 안과 밖에 불순물로 존재하기 때문이다.

[0060] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 크롬-계 금속유기 구조체인 DGC-MIL-101과 종래의 합성법에 의하여 제조된 금속유기 구조체인 HTS-MIL-101의 전자현미경 사진을 나타낸다. 도 5를 참고하면, 수열합성법을 이용하여 합성된 MIL-101 (상단 사진)의 경우는 바늘형태의 H_2BDC 불순물 (점선)이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 본 발명에 따라 제조된 MIL-101의 경우 (하단 사진)는 이와 같은 H_2BDC 불순물이 전혀 존재하지 않는 것이 관찰된다. 도 5의 (a)는 종래의 수열합성법에 의해 제조된 금속유기 구조체인 HTS-MIL-101의 SEM 사진이며 바늘모양의 불순물을 확인할 수 있다. 도 5의 (b) 및 (c)는 각각 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 크롬-계 금속유기 구조체인 DGC-MIL-101의 SEM 사진이며, 각각 크롬염과 유기리간드인 H_2BDC 의 몰비를 달리한 결과를 나타낸다 ((b) Cr: H_2BDC =1:1, (c) Cr: H_2BDC =1:1.2).

[0061] 도 6은 본 발명의 제조방법에 사용된 반응기 사진을 나타내며, (a)는 반응전 (b)는 220℃에서 12시간 동안 반응이 이루어진 후의 사진을 나타낸다.

[0062] 도 7은 MIL-101 합성에 사용되는 기질들의 XRD 분석패턴을 나타내는 그래프이며, (a)는 미분쇄 H_2BDC , (b)는 미분쇄 크롬염 ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), (c)는 크롬염과 H_2BDC 를 단일과정으로 분쇄한 것, (d)는 크롬염을 일차로 분쇄하고 H_2BDC 와 혼합한 후 이들 혼합물을 다시 분쇄한 것, (e)는 샘플 (d)를 과량의 물에 10분간 노출시켜 재수화시킨 (rehydrated) 샘플, (f)는 샘플 (d)를 24시간 동안 수증기에 노출시킨 것이이다 (상기 (a) 및 (d)의 경우는 XRD 강도가 70% 축소되었다).

[0063] 도 8은 H_2BDC 를 분쇄하기 전과 후의 SEM 사진이다. 도 8을 살펴보면, H_2BDC 를 분쇄한 경우 분쇄하기 전에 비하여 훨씬 더 많은 양이 크롬염에 침투되어 있는 것을 확인할 수 있다. 도 9는 H_2BDC 를 분쇄하기 전과 후의 IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 10은 정제 전과 후의 HTS-MIL-101과 DGC-MIL-101의 XRD 패턴 (A) 및 IR 스펙트럼 (B)을 나타낸다.

[0064] 도 11은 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 불산(HF)의 양에 따른 DGC-MIL-101의 XRD 패턴 (A) 및 SEM 사진 (B)이다. 도 11을 참고하면, 불산의 양이 증가할수록 제조된 MIL-101의 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 이하 실시 예 및 비교 예를 통하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0066] 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1 내지 17은 드라이겔 컨버전방법을 이용한 것이며, 비교 예 18은 수열합성법을 이용한 것이다.

[0067] 실시 예 1

[0068] 불밀장치 (Rertsch MM200)를 이용하여 20Hz에서 30분 동안 질산크롬 200g을 곱게 분쇄하였다. 상기 분쇄된 질산크롬을 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid)과 1:1의 몰비로 혼합한 혼합물을 상기 불밀장치를 이용하여 다시 15분 동안 분쇄하였으며, 이와 같이 분쇄된 혼합물 140g을 30mℓ 오토클레이브 반응기 안의 테프론 지지체 위에 올려주고 반응기 바닥에 물 6.25mℓ와 47%의 불산 (HF)용액 1.0mℓ를 첨가하여 220℃에서 12

시간 동안 합성하였다. 합성 후, 생성물을 분리하고 이를 증류수로 2회 세척하여 80℃의 오븐에서 12시간 건조하여 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였다.

실시 예 2

실시 예 1과 동일한 조건에서 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였으며, 다만 합성시간을 14시간으로 변경하였다.

실시 예 3

실시 예 1과 동일한 조건에서 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였으며, 오토클레이브에 존재하는 물의 양을 3.0mℓ로 변경하였다.

실시 예 4

실시 예 1과 동일한 조건에서 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였으며, 오토클레이브에 존재하는 물의 양을 10.0mℓ로 변경하였다.

비교 예 1 내지 9 및 12 내지 17

하기 표 1과 같이 합성 조건을 다양하게 변경하여 실시 예 1과 유사한 방법으로 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였다.

비교 예 10

미분쇄된 질산크롬 및 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid)을 1:1의 물비로 혼합한 혼합물 140g을 이용하여 30mℓ 오토클레이브 반응기 안의 테프론 지지체 위에 올려주고 반응기 바닥에 물 6.25mℓ와 47%의 불산 (HF)용액 1.0mℓ를 첨가하여 220℃에서 12시간 동안 합성하였다. 합성 후, 생성물을 분리하고 이를 증류수로 2회 세척하여 80℃의 오븐에서 12시간 건조하여 DGC-MIL-101 금속 유기구조체를 제조하였다.

비교 예 11

질산크롬 및 1,4-벤젠디카르복실산 (1,4-benzenedicarboxylic acid)을 1:1의 물비로 혼합한 혼합물을 단일 분쇄공정을 통하여 분쇄한 후, 이와 같이 분쇄된 혼합물 140g을 30mℓ 오토클레이브 반응기 안의 테프론 지지체 위에 올려주고 반응기 바닥에 물 6.25mℓ와 47%의 불산 (HF)용액 1.0mℓ를 첨가하여 220℃에서 12시간 동안 합성하였다. 합성 후, 생성물을 분리하고 이를 증류수로 2회 세척하여 80℃의 온도에서 건조하였다.

비교 예 18- 수열합성법

질산크롬 (Chromium(III) nitrate nonahydrate) 1.6g, H₂BDC 0.64g, HF(47%, aq.) 0.02g 및 물 (H₂O) 19.2 mℓ를 잘 저으면서 혼합하였다. 이와 같이 혼합된 혼합물을 오토클레이브 내의 테프론 지지체 위에 위치시킨 후, 컨벡션 오븐 (convection oven)에서 220℃의 온도에서 8시간 동안 가열하였다. 이와 같이 수열반응 (hydrothermal reaction)을 진행한 후, 150℃에서 1시간 동안 유지하고, 상온으로 자연 냉각시켰다. 이러한 과정을 통하여 합성된 물질 (녹색 고체)을 100μm 체를 이용하여 필터링하여 결정화된 H₂BDC를 제거하였고, 그 후 25μm 필터 페이지를 이용하여 MIL-101 생성물을 분리하였다. 그 후, 이와 같은 과정으로 분리된 MIL-101 생성물을 1) 물(H₂O)로 2 내지 3회 세척, 2) 70℃에서 12시간 동안 물에 침지, 3) 80℃에서 24시간 동안 에탄올에 침지, 4) 60℃에서 12시간 동안 0.03M의 NH₄F 수계용액에 침지, 5) 60℃에서 12시간 동안 물에 침지 및 6) 150℃에서 12시간 동안 진공건조시키는 과정을 통하여 정제시켰다.

하기 표 1은 실시 예 1 내지 4 및 비교 예 1 내지 17을 통하여 제조된 MIL-10의 BET 표면적, 기공부피, 및 수율 등을 나타낸다.

표 1

실시 예/ 비교 예	합성조건				S _{BET} (m ² /g)	S _{Langmuir} (m ² /g)	V _{Pore} (cm ³ /g)	수율 (%)
	HF (mg)	H ₂ O (mℓ)	시간 (h)	온도 (℃)				
비교 예 1	-	6.25	12	220	2910	4356	1.89	78
비교 예 2	1	6.25	1/6	220	-	-	-	-

비교 예 3	1	6.25	1/3	220	-	-	-	-
비교 예 4	1	6.25	1/2	220	915	1286	0.69	21
비교 예 5	1	6.25	1	220	1865	2869	1.64	43
비교 예 6	1	6.25	2	220	2249	3460	1.85	64
비교 예 7	1	6.25	4	220	2690	4120	1.88	71
비교 예 8	1	6.25	8	220	3302	4620	2.15	80
비교 예 9	1	6.25	10	220	4130	5808	2.76	86
비교 예 10	1	6.25	12*	220	3492	4758	2.21	64
비교 예 11	1	6.25	12**	220	3724	5148	2.51	78
실시 예 1	1	6.25	12	220	4164	5850	2.77	90
실시 예 2	1	6.25	14	220	4075	5720	2.68	88
비교 예 12	1	0	12	220	-	-	-	-
실시 예 3	1	3.0	12	220	4138	5833	2.77	89
실시 예 4	1	10.0	12	220	4149	5846	2.77	89
비교 예 13	1	6.25	12	200	3488	4875	2.18	80
비교 예 14	1	6.25	12	240	4033	5630	2.42	88
비교 예 15	2	6.25	12	220	4087	5727	2.69	85
비교 예 16	4	6.25	12	220	3880	5428	2.41	83
비교 예 17	8	6.25	12	220	3150	4410	2.11	81

- [0085] <참고> S_{BET} : BET 표면적, S_{Langmuir} : 랭뮤어 표면적, V_{Pore} : 전체 기공부피, 수율: MIL-101제조에 사용된 Cr에 대한 제조된 MIL-101의 Cr의 비율로 계산, HF: 47% 수용액, *: 미분쇄된 크롬염 및 H_2BDC 를 이용한 경우, **: 크롬염 및 H_2BDC 를 단일 과정으로 분쇄하여 사용한 경우.
- [0086] 상기 표 1을 참고하면, 오토클레이브 내부에 물이 존재하지 않는 경우에는 MIL-101이 전혀 합성되지 않음을 알 수 있다 (비교 예 12).
- [0087] 한편, 오토클레이브 내의 물의 양을 변화시키면서 합성을 수행한 결과, MIL-101의 BET 비표면적에는 큰 변화가 없었다 (실시 예 3 및 4).
- [0088] 물의 양을 6.25mℓ로 고정하고 220 내지 240℃로 온도조건을 달리하고, 불산 (HF)의 양을 1 내지 8mg으로 변화시켜 주면서 합성을 수행하였다 (실시 예 1 및 비교 예 13 및 14). 그 결과, 가장 우수한 물성을 갖는 MIL-101 (Cr)의 합성 조건은 물의 양 6.25mℓ, 47%의 불산 1mg, 그리고 합성온도는 220℃임을 알 수 있었다 (실시 예 1).
- [0089] 또한, 상기 조건에서 합성된 MIL-101을 간단히 물로 세척하여 재생성 있게 높은 BET 비표면적을 갖는 크롬-계 금속유기 구조체를 높은 수율로 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0090] 한편, 이와 같은 실험결과는 DGC 합성 중에 수증기와의 제한된 접촉에 의하여 MIL-101의 재결정화가 제한된 것을 반영하는 것으로 여겨진다.
- [0091] 크롬염과 H_2BDC 를 하나의 단계로 동시에 분쇄하는 경우는 BET 비표면적이 3724m²/g이었으며, 수율은 78%였다 (비교 예 11).
- [0092] 오토클레이브의 온도를 200에서 220℃로 높였을 때, BET 표면적은 3488에서 4164m²/g으로 증가하였고, 수율은 80에서 90%로 증가하였다 (비교 예 13 및 실시 예 1). 그러나, 오토클레이브의 온도를 다시 240℃로 올렸을 때는 BET 표면적이나 수율 면에서 어떠한 증가도 보이지 않았다 (비교 예 14).
- [0093] 한편, 크롬염 분쇄물을 이용하여 수열합성법으로 MIL-101을 합성하는 경우에도 전형적인 합성법과 마찬가지로 H_2BDC 불순물이 생성됨을 확인할 수 있었으며, 따라서 크롬염 분쇄와 DGC합성법의 조합을 통하여 H_2BDC 불순물을 제거할 수 있음을 알 수 있다.
- [0094] 한편, 비교 예 18에 따라 수열합성법으로 합성한 MIL-101과 본 발명의 합성인 드라이겔 컨버전방법으로 합성한 MIL-101을 필터링, 물 세척, 에탄올세척 등의 여러 단계를 통하여 정제한 결과물의 BET 표면적을 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

정제 단계		BET 표면적 (m^2/g)	
		HTS-MIL-101	DGC-MIL-101
1	DF+H ₂ O 세척	1924	4164
2	H ₂ O (70℃, 12시간)	2168	4171
3	EtOH (80℃, 24시간)	2534	4188
4	0.03M NH ₄ F (60℃, 12시간)	3268	4194
5	H ₂ O (60℃, 12시간)	3482	4198

<참고> DF: 100 μm 체 (sieve) 및 25 μm 필터 페이퍼를 이용한 이중 여과 (Double Filtration)

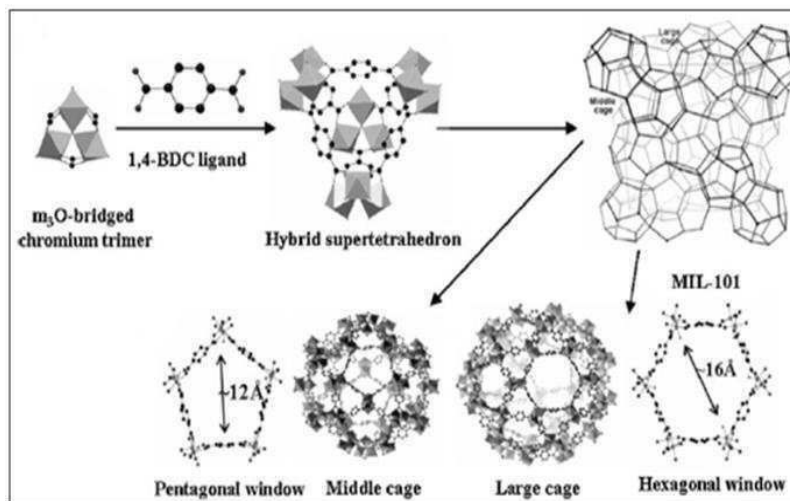
상기 표 2를 살펴보면, 수열합성법으로 합성한 MIL-101 (HTS-MIL-101)의 경우는 이중 여과 (DF) 및 물 세척만을 거친 후에는 1924 (m^2/g)으로 매우 낮은 BET 표면적을 나타내었으나, 수차례의 정제과정을 거치는 동안 BET 표면적이 점차적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

그러나, 본 발명에 따른 드라이겔 컨버전방법으로 합성한 MIL-101 (DGC-MIL-101)의 경우는 이중 여과 (DF) 및 물 세척만으로도 BET 표면적이 4164 (m^2/g)으로 매우 높은 것을 확인할 수 있으며, 이는 HTS-MIL-101을 5 단계의 정제과정을 통하여 정제한 후의 BET 표면적 값인 3482(m^2/g)보다 훨씬 높다는 것을 알 수 있다.

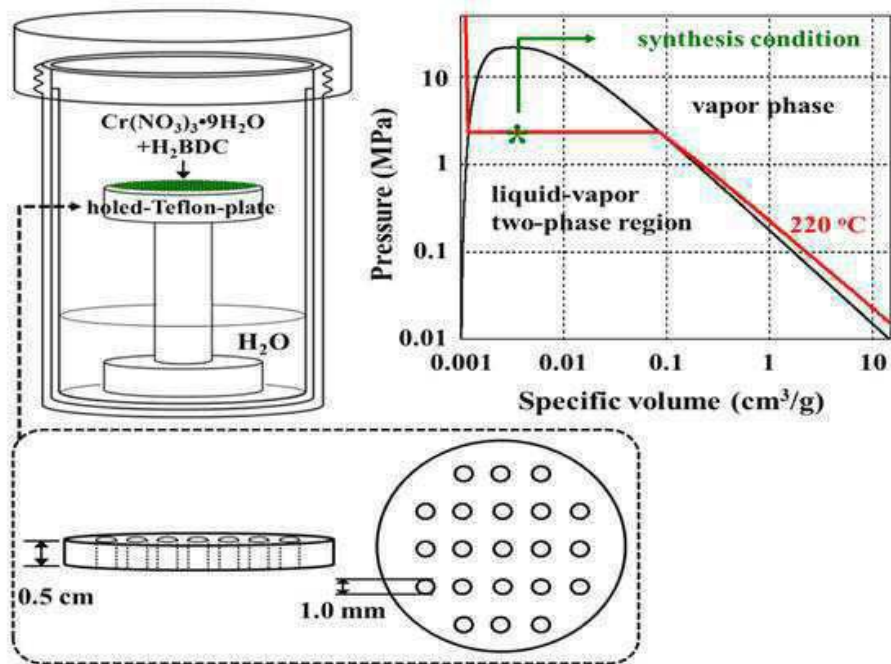
즉, 이는 본 발명에 따른 드라이겔 컨버전 방법으로 MIL-101을 합성하는 경우 간단한 물 세척만으로도 매우 높은 BET 표면적을 얻을 수 있음을 직접적으로 나타내는 결과인 것으로 해석된다.

도면

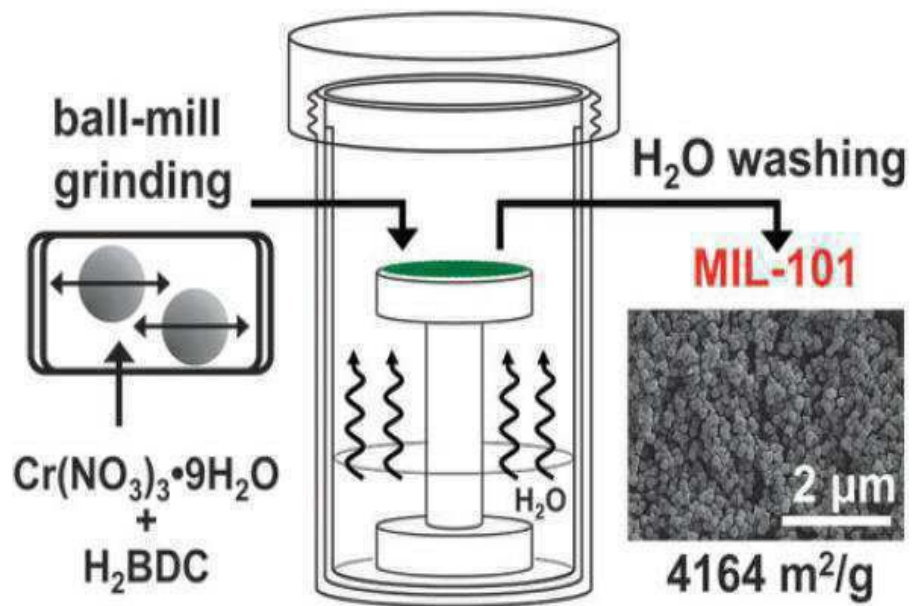
도면1



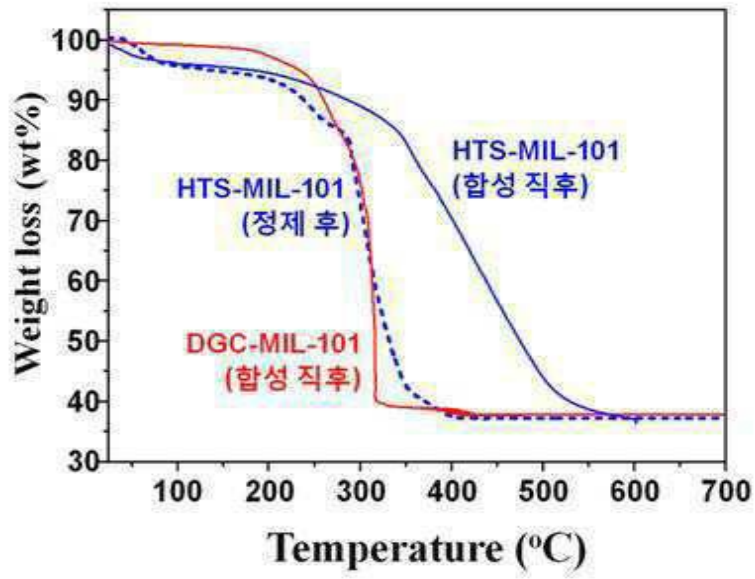
도면2



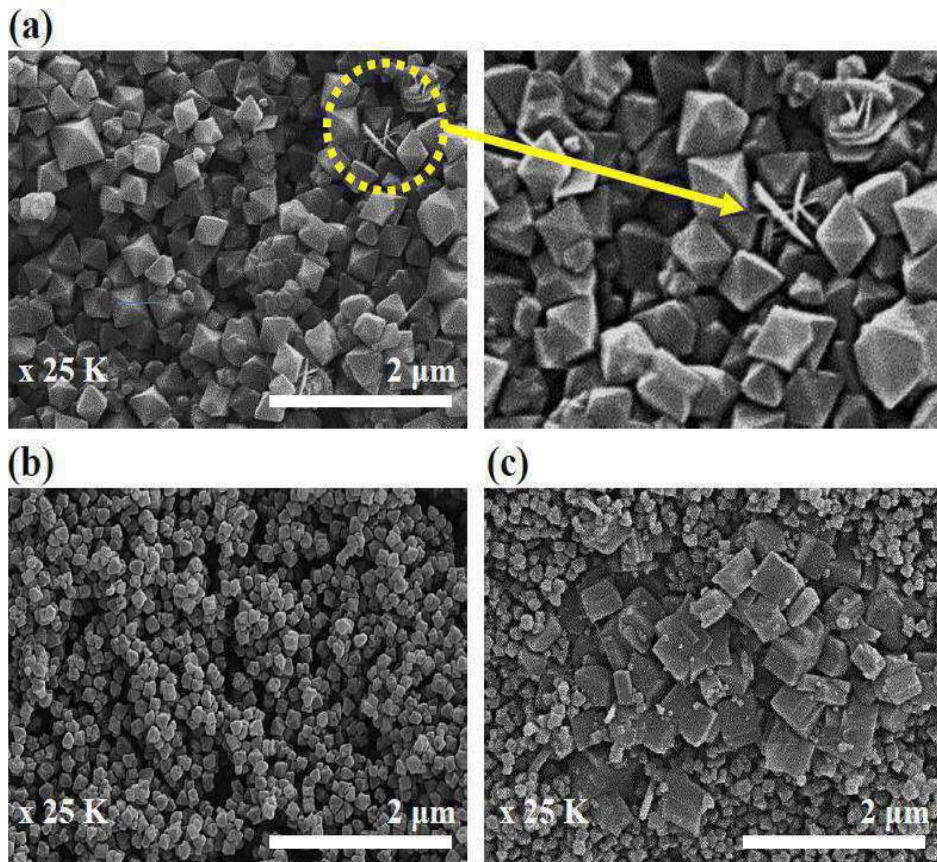
도면3



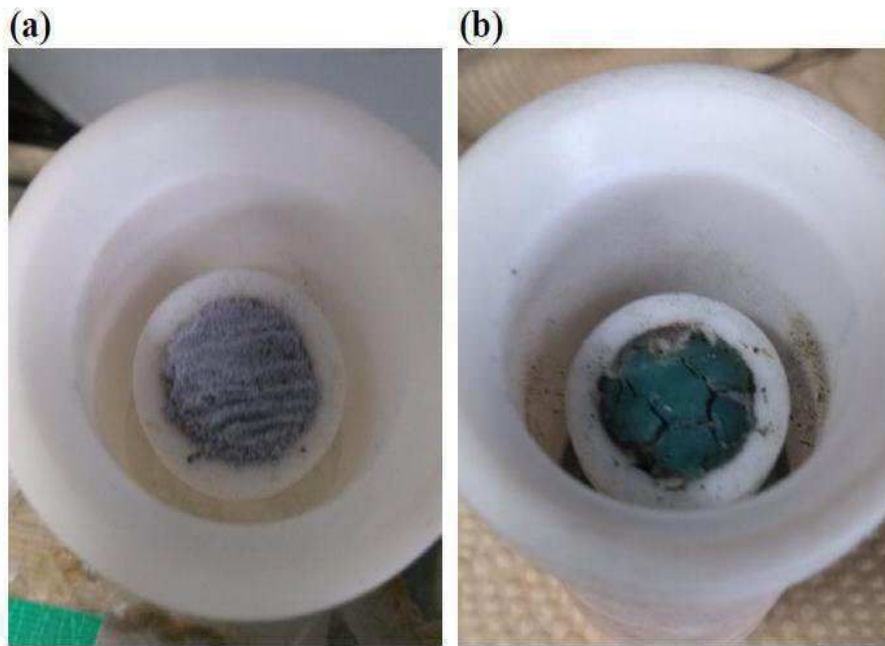
도면4



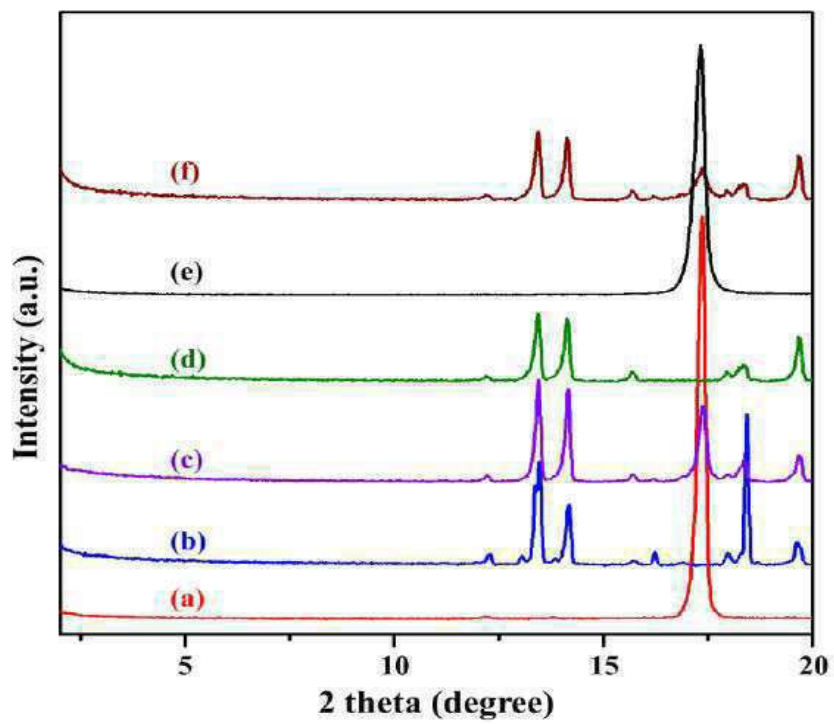
도면5



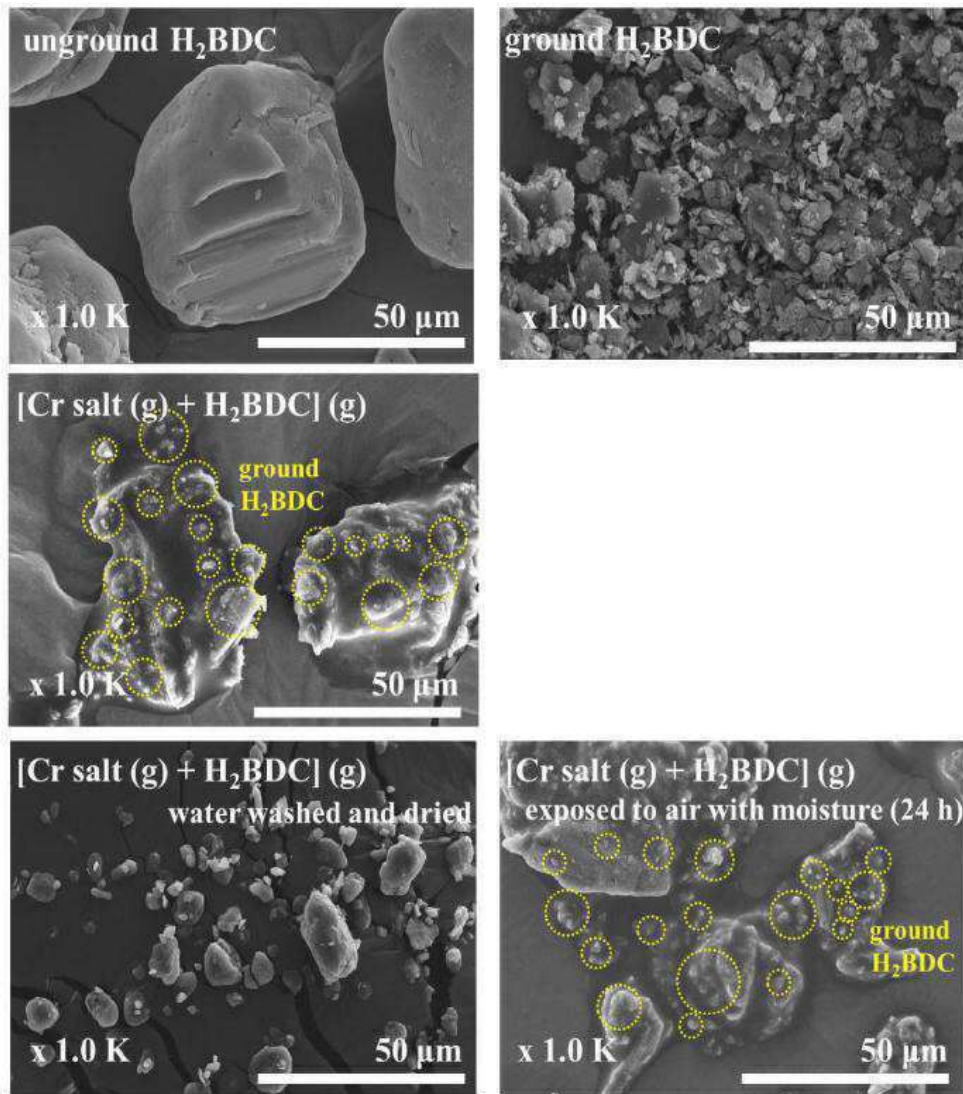
도면6



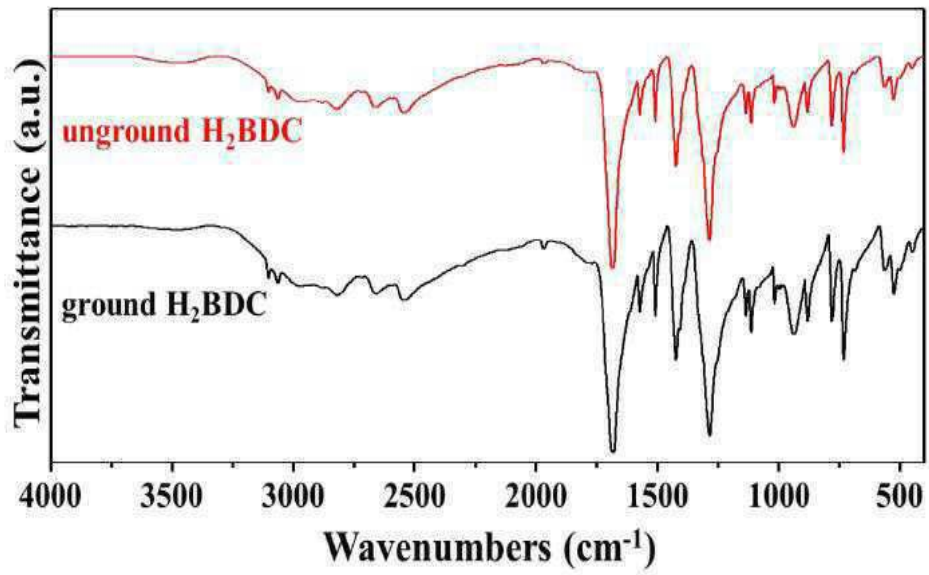
도면7



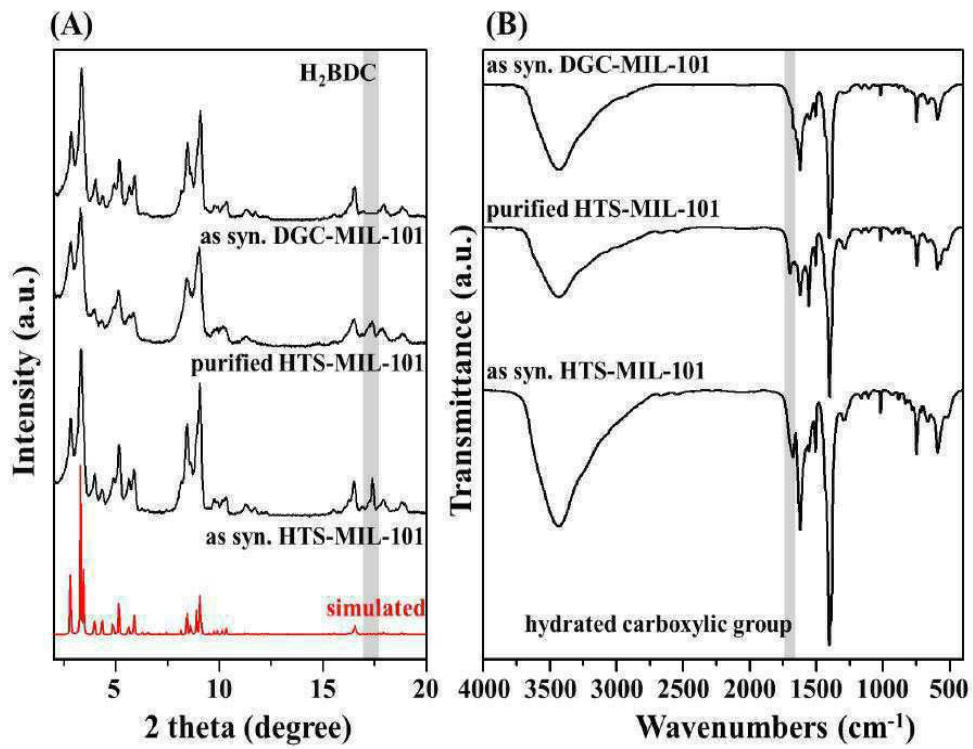
도면8



도면9



도면10



도면11

