



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147505

(43) 공개일자 2022년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/22 (2006.01) B01D 59/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/226 (2013.01)
B01D 59/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0042389
(22) 출원일자 2022년04월05일
심사청구일자 2022년04월05일
(30) 우선권주장
1020210073024 2021년06월04일 대한민국(KR)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
숙명여자대학교산학협력단
서울특별시 용산구 청파로47길 100 (청파동2가,
숙명여자대학교)
(72) 발명자
오현철
경상남도 진주시 새평거로 30 엠코타운더프라하,
114동 2602호
박재우
경상남도 진주시 망경남길24번길 2 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 16 항

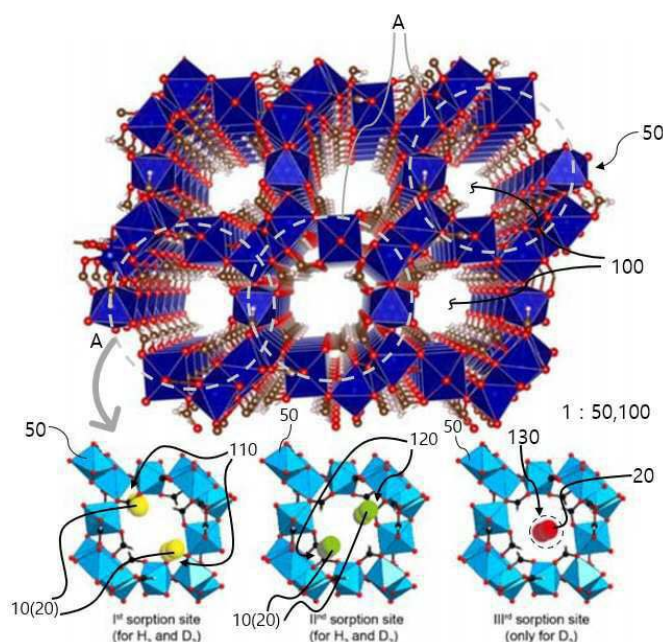
(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체를 이용한 동위 원소 흡착제 및 동위 원소 분리 방법

(57) 요약

본 발명의 동위 원소 흡착제는, 베이스부, 베이스부에 형성된 복수의 구멍인 기공 채널, 기공 채널의 벽 부분에 위치한 제1 흡착부 및 제2 흡착부, 및 기공 채널의 중앙 부분에 위치한 제3 흡착부를 포함할 수 있다.

제1 원소 및 제2 원소는 동위 원소이며, 제2 원소의 질량이 상기 제1 원소보다 더 큰 경우에 있어서, 본 발명의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



동위 원소 흡착제는, 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물이 상기 기공 채널에 주입되면, 상기 제1 원소 및 제2 원소 중 상기 제2 원소를 선택적으로 제3 흡착부에 흡착할 수 있다.

본 발명의 동위 원소 분리 방법은, 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물을 동위 원소 흡착제에 주입하는 단계, 제1 원소 또는 제2 원소가 상기 동위 원소 흡착제의 기공 채널의 벽 부분에 흡착되는 단계, 및 제1 원소보다 질량이 큰 상기 제2 원소가 상기 기공 채널의 벽 부분에 흡착되면, 상기 흡착된 제2 원소의 안쪽에 상기 제2 원소가 또 흡착되는 단계를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시 예는 동위 원소 흡착제로 코발트 포메이트를(CoFA)를 사용하여, 코발트 포메이트에 25K, 30mbar의 중수소를 먼저 흡착시킨 후, 동위 원소 혼합물을 주입하면 더 무거운 중수소만 선택적으로 흡착되어 선택도(중수소/수소) 44 이상의 기존보다 고효율의 중수소 분리가 가능할 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01D 2253/204 (2013.01)

(72) 발명자

정민지

경상남도 진주시 가좌길74번길 1, 306호(가좌동)

지서현

서울특별시 관악구 신림로29길 8 신림현대아파트,
106동 1511호

최경민

서울특별시 용산구 청파로47길 100

(30) 우선권주장

1020210054589 2021년04월27일 대한민국(KR)

1020210054584 2021년04월27일 대한민국(KR)

명세서

청구범위

청구항 1

베이스부;

상기 베이스부에 형성된 복수의 구멍인 기공 채널;

상기 기공 채널의 벽 부분에 위치한 제1 흡착부 및 제2 흡착부;

상기 기공 채널의 중앙 부분에 위치한 제3 흡착부; 를 포함하고,

제1 원소 및 제2 원소는 동위 원소이며, 상기 제2 원소의 질량이 상기 제1 원소보다 더 크고,

상기 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물이 상기 기공 채널에 주입되면, 상기 제1 원소 및 제2 원소 중 상기 제2 원소가 선택적으로 상기 제3 흡착부에 흡착되는 동위 원소 흡착제.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 의하여 상기 제2 원소가 상기 기공 채널의 벽 부분에 흡착되며,

상기 제2 원소가 상기 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 모두 흡착된 경우, 상기 제1 원소 및 제2 원소 중 상기 제2 원소만 선택적으로 상기 제3 흡착부에 흡착되는 동위 원소 흡착제.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 제1 흡착부에 상기 제1 원소가 흡착되고 상기 제2 흡착부에도 상기 제1 원소가 흡착된 경우, 상기 제2 원소는 상기 제3 흡착부에 흡착되지 않는 동위 원소 흡착제.

청구항 4

제1 항에 있어서,

압력의 증가에 따라, 상기 제1 원소 또는 제2 원소의 흡착율이 높아지는 동위 원소 흡착제.

청구항 5

제1 항에 있어서,

온도의 감소에 따라, 상기 제1 원소 또는 제2 원소의 흡착율이 높아지는 동위 원소 흡착제.

청구항 6

제1 항에 있어서,

압력의 증가에 따라, 상기 제1 원소 또는 제2 원소는, 상기 제1 흡착부, 제2 흡착부 및 제3 흡착부의 순서로 흡착되는 동위 원소 흡착제.

청구항 7

제1 항에 있어서,

온도의 감소에 따라, 상기 제1 원소 또는 제2 원소는, 상기 제1 흡착부, 제2 흡착부 및 제3 흡착부의 순서로 흡착되는 동위 원소 흡착제.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 기공 채널은 제1 축을 따라 상기 베이스부를 관통형으로 개방시킨 형상이고, 상기 기공 채널은 상기 제1 축을 따라 연장되며,

상기 제1 흡착부 및 제2 흡착부는 상기 제1 축을 중심으로 교대로 위치하고,

상기 제1 흡착부 또는 제2 흡착부는 상기 제1 축을 따라 서로 다른 위치에 지그재그로 연속되는 동위 원소 흡착제.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 제1 원소는 수소(H₂)이고 상기 제2 원소는 중수소(D₂)이며,

상기 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 수소(H₂)가 흡착되는 경우, 상기 제3 흡착부는 수소 또는 중수소를 흡착하지 않고,

상기 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 중수소(D₂)가 흡착되는 경우, 상기 제3 흡착부는 중수소(D₂)만 흡착하는 동위 원소 흡착제.

청구항 10

제1 항에 있어서,

금속 유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)의 일종인 코발트 포르민산염(Cobalt formate, CoFA)으로 이루어진 동위 원소 흡착제.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 베이스부 또는 기공 채널은,

코발트 테트라카르보닐(Cobalt tetracarbonyl hydride, Co(CO)₄) 및 포르산염 링커(formate linkers)으로 이루어진 동위 원소 흡착제.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 제1 흡착부, 제2 흡착부 및 제3 흡착부는,

KQS(kinetic quantum sieving) 효과 및 CAQS(chemical affinity quantum sieving)효과에 의해, 상기 제1 원소보다 무거운 상기 제2 원소와 더 강한 결합을 하는 동위 원소 흡착제.

청구항 13

제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물을 동위 원소 흡착제에 주입하는 단계;

상기 제1 원소 또는 제2 원소가 상기 동위 원소 흡착제의 기공 채널의 벽 부분에 흡착되는 단계;

상기 제1 원소보다 질량이 큰 상기 제2 원소가 상기 기공 채널의 벽 부분에 흡착되면, 상기 흡착된 제2 원소의 안쪽에 상기 제2 원소가 또 흡착되는 단계; 를 포함하는 동위 원소 분리 방법.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 기공 채널의 벽 부분에 제1 흡착부 및 제2 흡착부가 위치하고 상기 기공 채널의 중앙 부분에 제3 흡착부가 위치할 때,

온도의 감소 또는 압력의 증가에 따라, 제1 흡착 단계부터 제3 흡착 단계가 순차적으로 진행되고,

상기 제1 흡착 단계에서 상기 제1 흡착부에 상기 제1 원소 또는 제2 원소가 흡착되며,

상기 제2 흡착 단계에서 상기 제2 흡착부에 상기 제1 원소 또는 제2 원소가 흡착되고,

상기 제3 흡착 단계에서 상기 제3 흡착부에 상기 제2 원소가 흡착되는 동위 원소 분리 방법.

청구항 15

제13 항에 있어서,

상기 동위 원소 혼합물은,

수소의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소, 산소의 동위 원소, 질소의 동위 원소, 및 탄소의 동위 원소로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 동위 원소 분리 방법.

청구항 16

제13 항에 있어서,

상기 동위 원소 흡착제는 그램(g) 스케일로 합성가능한 동위 원소 분리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 동위 원소 혼합물에서 선택적으로 특정 동위 원소를 분리하기 위해 금속 유기 골격체를 이용하는 동위 원소 흡착제 및 동위 원소 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 동위 원소는 물리적, 화학적 성질이 거의 동일하기 때문에, 산업 공정의 부산물 등으로 혼합물이 된 경우 낮은 분리 계수로 인해 분리해 내는 것이 어려울 수 있다. 예를 들어, 중수소가 고농도로 함유된 경우 인체에 해로울 수 있어 순수 중수소로 분리해내는 것은 중요한 문제이다.

[0003] 기존에는 금속 유기 골격체(MOF)를 이용하여 동위 원소를 분리하는 방법으로, 기공 채널의 단면 크기를 정밀하게 제어하거나, 국소적으로 유연한 기공 채널을 이용하거나, 외부 자극에 따라 기공 채널의 구조가 변화되는 호흡 단계 등의 방법들이 제시되었다.

[0004] 그러나, 수소 동위 원소의 분리하기 힘든 특성으로 인해 중수소를 선별적으로 분리하는 시스템은 많지 않았다.

[0005] 최근에, Kim et al.(Kim, J. Y.; Park, J.; Ha, J.; Jung, M.; Wallacher, D.; Franz, A.; Balderas-Xicohtencatl, R. Hirscher, M.; Kang, S. G.; Park, J. T.; Oh, I. H.; Moon, H. R.; Oh, H. Specific Isotope-Responsive Breathing Transition in Flexible Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 13278-13282.)에 의해, 유연한 금속 유기 골격체(flexible MOF)인 MIL-53(AL)의 두 번째 호흡 단계를 이용하여 중수소 분자를 인식하여 선택적으로 분리하는 방법이 제시되었다. 그러나, 구체적인 분리 특성에 관해서는 설명되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 동위 원소 흡착제 및 동위 원소 분리 방법은, 일반적으로 분리하기 힘든 동위 원소 혼합물의 분리시에도, 독특한 구조(기공 채널 내부에 더 무거운 동위 원소만을 통과시키는 더 작은 기공 채널을 생성)를 가지는 동위 원소 흡착제를 소정의 온도와 압력의 조건에 노출시키면, 동위 원소 혼합물 중 특정 동위 원소(예를 들어, 더 무거운 동위 원소)만을 선별적으로 분리할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 동위 원소 흡착제는, 베이스부, 베이스부에 형성된 복수의 구멍인 기공 채널, 기공 채널의 벽 부분에 위치한 제1 흡착부 및 제2 흡착부, 및 기공 채널의 중앙 부분에 위치한 제3 흡착부를 포함할 수 있다.

[0008] 제1 원소 및 제2 원소는 동위 원소이며, 제2 원소의 질량이 상기 제1 원소보다 더 클 수 있다.

[0009] 본 발명의 동위 원소 흡착제는, 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물이 상기 기공 채널에 주입되면, 상기 제1 원소 및 제2 원소 중 상기 제2 원소를 선택적으로 제3 흡착부에 흡착할 수 있다.

[0010] 본 발명의 동위 원소 분리 방법은, 제1 원소 및 제2 원소를 포함하는 동위 원소 혼합물을 동위 원소 흡착제에 주입하는 단계, 제1 원소 또는 제2 원소가 상기 동위 원소 흡착제의 기공 채널의 벽 부분에 흡착되는 단계, 및 제1 원소보다 질량이 큰 상기 제2 원소가 상기 기공 채널의 벽 부분에 흡착되면, 상기 흡착된 제2 원소의 안쪽에 상기 제2 원소가 또 흡착되는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 동위 원소 흡착제 및 동위 원소 분리 방법의 일 실시 예는 동위 원소 흡착제로 코발트 포메이트를(CoFA)를 사용하고, 코발트 포메이트에 25K, 30mbar의 중수소를 먼저 흡착시킨 후, 동위 원소 혼합물을 주입하면 더 무거운 중수소만 선택적으로 흡착되어 선택도(중수소/수소) 44의 기준보다 고효율의 중수소 분리가 가능할 수 있다.

[0012] 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예로, 매우 저렴한 코발트 포메이트(CoFA)가 사용될 수 있고, 코발트 포메이트는 그램(g) 스케일로 합성가능하여 대량 생산이 가능한 장점이 있다.

[0013] 본 발명은 중수소와 높은 친화력을 보이는 코발트 포메이트(CoFA)를 이용하여, 중수소 분리에 적합한 기공 크기를 특정 외부 조건(압력, 온도)에서 생성하도록 함으로써 분리 효과를 극대화할 수 있다.

[0014] 본 발명은 기공 채널의 크기의 변화가 1,2차 기체 흡착량에 따라 변화되는 외부 조건을 이용하여 중수소 동위 원소를 분리할 수 있고, 코발트 포메이트(CoFA)는 25K 근방 극저온에서 특정 압력(20 mbar 이상) 이상에서 중수소에 의해서만 발생하는 추가적인 제3 흡착부가 나타날 수 있다.

[0015] 본 발명의 동위 원소 흡착제는, 제1 흡착부 및 제2 흡착부에서 수소와 중수소 모두 흡착이 일어날 수 있고, 수소와 중수소의 흡착에너지 차이(2.26kJ/mol)에 의해 수소보다 중수소가 동위 원소 흡착제 표면(기공 채널의 벽 부분)에 더 가깝게 붙게 될 수 있다. 본 발명의 동위 원소 흡착제의 기공 채널 외벽에 더 가깝게 중수소가 흡착됨에 따라, 기공 한가운데에 여분의 공간인 제3 흡착부가 만들어질 수 있고, 제3 흡착부에는 동위 원소중 더 무

거운 동위 원소, 예를 들어 중수소가 주로 흡착될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016]

도 1은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예로, 코발트 포메이트(CoFA)의 구조 단면과, 기공 채널 내부의 제1 흡착부 내지 제3 흡착부에 대한 설명도이다.

도 2는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 단면의 일 실시 예로, 본 발명의 기공 채널의 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 수소(H₂)가 결합되는 경우 추가로 제3 흡착부가 형성되지 않고, 본 발명의 기공 채널(100)의 제1 흡착부 및 제2 흡착부에 중수소(D₂)가 결합되는 경우 추가로 더 무거운 동위 원소가 흡착가능한 제3 흡착부가 형성되는 것을 나타낸다.

도 3의 (a)는 코발트 포메이트(CoFA) 내로 수소 분자의 이동을 나타낸다. 파랑색, 갈색, 밝은 녹색, 빨간색, 및 흰색은 각각 코발트, 탄소, 이동된 수소, 산소, 및 수소를 나타낸다. 도 3의 (b)는 코발트 포메이트(CoFA) 내부의 수소 이동에 대한 고전적인 에너지 프로파일이다.

도 4는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트(CoFA)에 대한 (a)수소(H₂)와 (b)중수소(D₂)의 흡착 등온선을 나타낸 것이고, 상기 등온선은 로그 스케일의 압력에 대한 다양한 온도에서 측정된 것이다.

도 5는 도 4의 일부로, 도 5의 (c)는 23K 및 20K 에서의 중수소 및 수소의 흡착 등온선을 나타내고, 도 5의 (d)는 40K 에서의 중수소 및 수소의 흡착 등온선을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 순수 기체(수소 및 중수소)의 열 탈착 분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트가 다양한 온도 및 압력에서 수소/중수소 혼합물에 노출된 것을 나타낸다. 도 7은, 노출 온도 25K에서 10분간 멈춘 상태에서 압력을 변화시키거나(a), 1 bar 에서 노출 시간을 변화시키며(b), 측정된 동위 원소 혼합물 중수소/수소의 열탈착분광(TDS) 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대하여 (a) 압력 (b)노출 시간을 변화시킨 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 10은 도 9의 일 실시 예이다.

도 11은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대하여 (a) 압력 (b)노출 시간을 변화시킨 선택도(S_{D_2/H_2})를 나타낸 것이다.

도 12은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 다양한 온도에서 가해지는 압력 증가에 따른 수소 및 중수소에 대한 흡수율(uptake)을 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 등물의 중수소/수소 혼합물에 대해, 25K 와 1bar 및 40K 와 100 mbar에서의 노출 시간에 대한 선택도를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트에 대하여, 30 mbar 중수소 및 1 bar의 등물의 중수소/수소 혼합물이 25K에서 10분간 노출된 경우의 TDS 스펙트럼이다.

도 15는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의, 중수소(1 mbar 에서 30 mbar 까지)가 30K에서 10분간 노출된 경우(a), 및 등물의 중수소/수소 혼합물(20 mbar 에서 1 bar 까지)이 30K에서 10분간 노출된 경우(b)에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 16은 도 15의 또 다른 실시 예이다. 도 16은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의, 중수소(20mbar)가 40K에서 10분간 노출된 경우(a), 및 등물의 중수소/수소 혼합물(100 mbar 에서 500 mbar 까지)이 40K에서 10분간 노출된 경우(b)에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 17은 보고된 기존의 동위 원소 흡착제와 본 발명의 동위 원소 흡착제 간에 선택도(중수소:수소) 및 흡수량의 비교를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예를 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려질 수 있다.
- [0018] 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)는, 물체를 형성하는 베이스부(50), 베이스부(50)에 형성된 복수의 구멍인 기공 채널(100), 기공 채널(100)의 벽 부분에 위치한 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120), 기공 채널(100)의 중앙 부분에 위치한 제3 흡착부(130)를 포함할 수 있다.
- [0019] 제1 원소(10) 및 제2 원소(20)는 동위 원소일 수 있고, 제2 원소(20)의 질량이 제1 원소(10)보다 더 클 수 있다.
- [0020] 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)는 제1 원소(10) 및 제2 원소(20)를 포함하는 동위 원소 혼합물이 기공 채널(100)에 주입되면, 제1 원소(10) 및 제2 원소(20) 중 제2 원소(20)가 선택적으로 제3 흡착부(130)에 흡착될 수 있다.
- [0021] 도 1은 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예로, 코발트 포메이트(CoFA)의 구조 단면과, 기공 채널(100) 내부의 제1 흡착부(110), 제2 흡착부(120), 및 제3 흡착부(130)를 설명한 것이다.
- [0022] 도 1의 상단은 동위 원소 흡착제(1)의 단면을 나타낸 것일 수 있다. 본 발명의 동위 원소 흡착 메커니즘의 이해를 위해, 동위 원소 흡착제(1)의 단면에 각 기공 채널(100)과 그 주변의 일부 베이스(50)를 포함하는 단위 구역(A)이 설정될 수 있다. 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 기공 채널(100)의 수만큼 단위 구역(A)이 설정될 수 있다.
- [0023] 도 1의 하단은 어느 하나의 기공 채널(100)을 포함하는 단위 구역(A)에 대하여, 제1 흡착부(110), 제2 흡착부(120), 및 제3 흡착부(130)에 제1 원소(10) 또는 제2 원소(20)가 선택적으로 흡착되는 것을 설명한 것이다.
- [0024] 도 1의 하단의 세 개의 그림은 어느 하나의 단위 구역(A)에 대하여 좌측에서 순서대로, 제1 흡착부(110), 제2 흡착부(120), 및 제3 흡착부(130)의 위치에 대해 설명한 것이다.
- [0025] 노란색 구는 제1 흡착부(110)에 동위 원소가 흡착되는 것을 나타낸 것이고, 제1 흡착부(110)에 흡착되는 동위 원소는 제1 원소(10, 수소)와 제2 원소(20, 중수소) 모두 가능할 수 있다.
- [0026] 초록색 구는 제2 흡착부(120)에 동위 원소가 흡착되는 것을 나타낸 것이고, 제2 흡착부(120)에 흡착되는 동위 원소는 제1 원소(10, 수소)와 제2 원소(20, 중수소) 모두 가능할 수 있다.
- [0027] 빨간색 구는 제3 흡착부(130)에 동위 원소가 흡착되는 것을 나타낸 것이고, 제3 흡착부(130)에 흡착되는 동위 원소는 오직 제2 원소(20, 중수소)만 가능할 수 있다.
- [0028] 도 2는 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 단면의 일 실시 예를 설명한 것으로, 본 발명의 기공 채널(100)의 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)에 수소(H₂)가 결합되는 경우 추가로 제3 흡착부(130)가 형성되지 않고, 본 발명의 기공 채널(100)의 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)에 중수소(D₂)가 결합되는 경우 추가로 더 무거운 동위 원소가 흡착가능한 제3 흡착부(130)가 형성되는 것을 나타낸다.
- [0029] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 특정 구조를 포함하는 메커니즘은 동위 원소 흡착제(1) 자체의 기공 채널(100) 이외에, 기공 채널(100) 내부에 추가로 직경이 더 작은 기공 채널이 형성되는 것일 수 있다. 제3 흡착부(130)는 동위 원소 혼합물 중 더 무거운 동위 원소(예를 들어 중수소)만을 흡착 가능한 위치로 기공 채널(100) 내부의 더 작은 기공 채널과 동일한 의미로 혼용되어 사용될 수 있다.
- [0030] 기공 채널(100)은 제조된 동위 원소 흡착제(1)의 다공성 기공 자체일 수 있다. 상기 더 작은 기공 채널은 기공 채널(100) 내부에 특정 동위 원소가 먼저 흡착된 후, 남은 기공 채널(100) 내부의 공간일 수 있다.
- [0031] 기존의 동위 원소 흡착제로 금속 유기 골격체(MOF)를 이용한 동위 원소를 분리하는 방법들이, 기공 채널의 단면 크기를 정밀하게 제어하거나, 국소적으로 유연한 기공 채널을 이용하거나, 외부 자극에 따라 기공 채널의 구조가 변화되는 호흡 효과 등이 제시한 것에 비해, 본 발명의 동위 원소 분리 방법은 선택된 동위 원소 흡착제 자체 구조로 인한 기공 채널(100) 내부에 더 작은 기공 채널을 형성하는 것으로, 기존의 동위 원소 분리 방법과는 다른 새로운 접근 방법일 수 있다.
- [0032] 일 실시 예로, 본 발명에 이용되는 동위 원소 혼합물은, 중수소(20)를 포함하는 수소(10)의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소, 산소의 동위 원소, 질소의 동위 원소, 및 탄소의 동위 원소로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을

포함할 수 있다.

- [0033] 즉, 이하 본 발명의 일 실시 예로, 중수소(D_2)/수소(H_2)의 동위 원소 혼합물을 이용하여 주로 설명하나, 본 발명의 동위 원소 분리 방법은 헬륨, 산소를 포함하는 다른 동위 원소의 분리에도 확장 적용될 수 있다
- [0034] 일 실시 예로, 본 발명의 동위 원소 분리 방법에 이용되는 동위 원소 흡착제(1)는 금속 유기 골격체(MOF, Metal-Organic Framework)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0035] 예를 들어, 본 발명의 동위 원소 분리 방법에 이용되는 동위 원소 흡착제(1)는 코발트 포메이트(CoFA, Cobalt formate)인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0036] 이하 본 발명의 일 실시 예로, 동위 원소 흡착제(1)는 금속 유기 골격체(MOF, Metal-Organic Framework)에 포함되는 코발트 포메이트(CoFA, Cobalt formate)로 주로 설명하나, 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)는 상기 특정 구조를 포함하는 메커니즘으로 동위 원소 분리가 가능한 물질로 확장 적용될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 동위 원소 흡착제가 동위 원소를 분리하는 것은 양자체(QS, quantum sieving) 효과에 기인한 것일 수 있다. 상기 양자체(QS) 효과는 운동 양자체(KQS, Kinetic Quantum Sieving) 효과 및 화학적 친화도 양자체(CAQS, Chemical Affinity Quantum Sieving) 효과 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0038] 예를 들어, 수소(H_2)보다 드 브로이 파장이 더 짧은 중수소(D_2)는 극저온 조건에서 기공을 통해 더 빠르게 확산될 수 있고, 수소보다 더 낮은 제로 포인트 에너지를 가진 중수소는 물질 내의 강한 흡착(sorption) 지점을 통해 우선적으로 흡수될 수 있다.
- [0039] 도 1을 참조하면, 본 발명의 동위 원소 분리 방법은, 제1 원소(H_2) 및 제2 원소(D_2)를 포함하는 동위 원소 혼합물을 동위 원소 흡착제(1)에 주입하는 단계, 제1 원소(H_2) 또는 제2 원소(D_2)가 상기 동위 원소 흡착제(1)의 기공 채널(100)의 벽 부분에 흡착되는 단계, 제1 원소(H_2)보다 질량이 큰 제2 원소(D_2)가 상기 기공 채널(100)의 벽 부분에 흡착되면, 흡착된 제2 원소(D_2)의 안쪽에 제2 원소(D_2)가 또 흡착되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 동위 원소 분리 방법은, 기공 채널(100)의 벽 부분에 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)가 위치하고 기공 채널(100)의 중앙 부분에 제3 흡착부(130)가 위치할 때, 온도의 감소 또는 압력의 증가에 따라, 제1 흡착 단계부터 제3 흡착 단계가 순차적으로 진행될 수 있다.
- [0041] 제1 흡착 단계에서 제1 흡착부(110)에 제1 원소(H_2) 또는 제2 원소(D_2)가 흡착될 수 있고, 제2 흡착 단계에서 제2 흡착부(120)에 제1 원소(H_2) 또는 제2 원소(D_2)가 흡착될 수 있으며, 제3 흡착 단계에서 제3 흡착부(130)에 제2 원소(D_2)가 흡착될 수 있다.
- [0042] 제1 원소(H_2) 또는 제2 원소(D_2)가 상기 동위 원소 흡착제(1)의 기공 채널(100)의 벽 부분에 흡착되는 단계에서, 기공 채널(100)에 먼저 흡착되는 동위 원소는, 흡착된 제2 원소(D_2)의 안쪽에 제2 원소(D_2)가 또 흡착되는 단계의 동위 원소 혼합물 중 하나일 수 있다. 그러나, 이에 제한되지 않는다.
- [0043] 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)에 먼저 흡착되는 물질은, 기공 채널(100) 내부의 일부 지점에 흡착되어 기공 채널(100)보다 작은 상기 더 작은 기공 채널을 생성하여 동위 원소 혼합물 중 일부 동위 원소 혼합물을 선택적으로 분리하는 것이면 확장적용될 수 있다.

[0045] 제조 예

[0046] 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 예인 코발트 포메이트(CoFA)의 제조 예 중 하나를 개시한다.

[0047] 물질

[0048] 코발트 (II) 질산염 6 수화물($\geq 98.0\%$), 포름산($\geq 99.0\%$) 과 N, N'- 디메틸 포름 아미드($\geq 99.0\%$)는 Sigma Aldrich에서 구입하였고, 디 에틸 에테르(99%)는 Alfa Aesar에서 구입하였다.

[0049] Cobalt (II) nitrate hexahydrate($\geq 98.0\%$), Formic acid($\geq 99.0\%$) and N, N'-dimethylformamide($\geq 99.0\%$) were purchased from Sigma Aldrich. Diethyl ether(99%) was purchased from Alfa Aesar.

[0051] 합성(코발트 포메이트, Cobalt Formate, $Co_3(HCOO)_6$)

[0052] 코발트(II) 질산염 6 수화물(Cobalt (II) nitrate hexahydrate)(17.6 mmol, 5.236 g) 과 포름산(Formic acid)(115.7 mmol, 4.5 mL)은 초음파 처리를 이용해 디 에틸 에테르 *N, N'*-dimethylformamide (15 mL) 에 용해되었다. 코발트 포메이트(CoFA) 결정으로 합성되기 위해 용액은 100℃에서 하룻밤 가열되었다. 결과물로 보라색 결정체가 얻어지고, DMF (10 mL)과 디에틸에테르 Diethyl ether (10 mL)에 각각 3번씩 씻겨졌다. 결정은 50℃의 진공 오븐에서 5시간 건조될 수 있고, 코발트 포메이트(CoFA)의 산출량은 거의 93% 였다(2.847 g).

[0054] 구조적 특징(Structural Characterization)

[0055] 실험예 1

[0056] 코발트 포메이트(CoFA)의 구조적 특징은 Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) 와 powder X-ray diffraction (PXRD)의 이용에 의해 수행되었다. FT-IR 스펙트럼은 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS50에 기록되어 있다. 열적 안정도는 공기를 가열률 10도/min로 550도까지 올리는 Perkin-Elmer TGA thermogravimetric analyzer를 이용하여 측정되었다. CoFA 결정의 PXRD 패턴은 실리콘 홀더로 5 ℃에서 45 ℃까지 분당 4 ℃의 스캐닝률을 가진 Bruker D8 Advanced (TRIO/TWIN)를 이용하여 측정되었다.

[0058] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 구조적 일 실시 예로, 동위 원소 흡착제(1)의 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)는 기공 채널(100)의 벽면과 대면하고, 상기 더 작은 기공 채널은 기공 채널(100)보다 작은 직경의 연장되는 중공 형상일 수 있다.

[0059] 코발트 포메이트(CoFA)은 다공성 금속 유기 골격체(MOF)로 관통하는 다양한 기공 채널(100)을 포함할 수 있다. 기공 채널(100)은 다이아몬드형의 열린 채널 구조체일 수 있고, 공통의 센터를 가지는 코발트 테트라카르보닐($\text{Co}(\text{CO})_4$) 노드 및 포름산염 링커(formate linkers)를 포함할 수 있다.

[0060] 기공 채널(100)은 관통 방향인 축 방향을 따라 지그재그 형상으로 연장될 수 있다. 코발트 포메이트(CoFA)의 빈 공간은 전체 구조체 부피의 29.9% 정도일 수 있다. 예를 들어, 기공 채널의 크기는 $4\text{\AA} \times 5\text{\AA}$ 일 수 있다. 지그재그 형태의 채널 구조와 강한 배위 결합 때문에, CoFA는 다양한 게스트분자들의 커플링 또는 디커플링 아래에서도 안정적인 수 있다.

[0061] 일 실시 예로, 동위 원소 흡착제(1)인 코발트 포메이트(CoFA)는 금속 노드에 인접한 흡착 지점인 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)를 포함할 수 있다.

[0062] 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)가 수소(H_2)로 가득 채워지는 경우, 기공 채널(100)은 수소로 이미 가득차 기공 공간의 부족에 의해 제3 흡착부(130)가 막히게 될 수 있고, 이로 인해 수소는 제3 흡착부(130)에 흡착되지 못할 수 있다.

[0063] 그러나, 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)에 중수소가 채워지는 경우, 코발트 포메이트(CoFA)에 대한 수소보다 강한 중수소의 결합력으로 인해 중수소는 더 치밀하게 결합될 수 있고, 결과적으로 기공 채널을 형성하는 구조와 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)를 차지하는 분자간의 결합 길이가 짧아질 수 있다.

[0064] 따라서, 제1 흡착부 및 제2 흡착부를 중수소로 채우는 경우, 기공 채널(100)을 관통하는 중앙부분에 여분의 공간이 생성될 수 있다.

[0066] 실험예 2

[0067] 밀도이론함수 계산(Density functional theory calculations)

[0068] 실험예 2는 기공 채널(100) 내부에 상대적으로 더 무거운 동위 원소(중수소)가 나머지 동위 원소(수소)보다 강력하게 결합하여 상기 더 작은 기공 채널에 더 무거운 동위 원소만 흡착되는 이유를 설명한다.

[0069] Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)가 밀도이론함수 계산(DFT+U calculation)을 위해 이용되었다. GGA-PBE functional은 에너지 수렴을 위한 1×10^{-4} eV (0.01 eV/Å)의 기준으로 모든 계산에 이용되었다. 에너지 컷오프 520 eV를 이용해 포르산염의 부피를 최적화한 후, 컷오프는 나중의 계산을 위해서 400 eV로 감소되었

다. $3 \times 2 \times 2$ 의 Monkhorst-Pack k - meshes 가 $1 \times 2 \times 1$ supercell을 위해 사용되었다. 코발트(Co)에 대한 스핀 편광 및 5.05 eV의 유효 U 값은 모든 계산에 포함되었다.

[0070] VASP 수행된 DFT-D3 (Becke-Jonson damping)를 이용해, 반 데르 발스 수정이 계산에 적용됐다. 코발트 포메이트(CoFA)에서의 수소/중수소 분자의 이동 에너지를 연구하기 위해, climbing image nudged elastic band (NEB) 계산이 수행됐다. 코발트 포메이트(CoFA)에 대한 수소 분자의 결합 에너지(E_b)는 제로점 에너지가 수정된 공식에 의해 결정되었다.

[0071] 도 3의 (a)는 코발트 포메이트(CoFA) 내로 수소 분자의 이동을 나타낸다. 파랑색, 갈색, 밝은 녹색, 빨간색, 및 흰색은 각각 코발트, 탄소, 이동된 수소, 산소, 및 수소를 나타낸다. 도 3의 (b)는 코발트 포메이트(CoFA) 내부의 수소 이동에 대한 고전적인 에너지 프로파일이다.

[0072] 도 3을 참조하면, 실험예 2의 밀도함수이론(DFT, Density functional theory)에 의한 계산에 의해, 중수소의 결합은 수소보다 2.26 kJ/mol 더 강하게 결합된 것을 알 수 있다.

[0073] 코발트 포메이트 내부의 수소(H₂) 이동에 대한 고전적인 장벽(classical barrier)은 매우 작은 1.09 KJ/mol일 수 있다. 반면에, 코발트 포메이트에 대한 수소 및 중수소의 결합에너지는 각각 -5.69 및 -7.95 kJ/mol 일 수 있다. 따라서 중수소의 결합력이 수소의 결합력보다 2.26 kJ/mol 만큼 더 높을 수 있다.

[0074] 즉, 중수소의 강한 결합 세기는 더 짧은 결합 길이로 이어질 수 있고, 이는 높은 농도의 중수소 환경에서 기공 채널(100)의 중간에 여분의 공간인 제3 흡착부(130)를 발생시킬 수 있다.

[0075] 중수소의 흡착은 수소의 흡착보다 낮은 압력에서 시작될 수 있고, 압력을 점점 상승 변화 시킴에 따라, 각 동위 원소와 동위 원소 흡착제간의 친밀도 차이를 확인할 수 있다.

[0076] 본 발명의 동위 원소 분리 방법은 동위 원소 혼합물이 주입되는 상기 동위 원소 흡착제(1) 주위의 외부 요인에 의해, 상기 기공 채널(100) 및 상기 더 작은 기공 채널에 대한 동위 원소의 흡착물이 변화될 수 있고, 상기 외부 요인은 압력과 온도 중 적어도 하나일 수 있다.

[0077] 일 실시 예로, 본 발명의 동위 원소 분리 방법은 20 K이상 77 K이하의 극저온에서 수행될 수 있다.

[0078] 일 실시 예로, 제1 원소(10) 또는 제2 원소(20)가 동위 원소 흡착제(1)의 기공 채널(100)의 벽 부분에 흡착되는 단계에서, 주입되는 더 무거운 동위 원소인 제2 원소(20)는 30 mbar 이상의 압력일 수 있다.

[0079] 일 실시 예로, 주입하는 단계의 동위 원소 혼합물은 1 bar 압력의 등물의 더 무거운 동위 원소(20) 및 나머지 동위 원소(10)로 이루어질 수 있다.

[0080] 일 실시 예로, 흡착된 제2 원소(20)의 안쪽에 제2 원소(20)가 또 흡착되는 단계에서 흡착되는 더 무거운 동위 원소(20) : 흡착되지 않는 나머지 동위 원소(10)의 비(선택비, 또는 분리 효율)가 44 이상일 수 있다.

[0081] 일 실시 예로, 동위 원소 흡착제(1)는 그램(g) 스케일로 합성가능한 것을 특징으로 할 수 있다.

[0082] 이하에서 사용되는, 제1 흡착 단계 및 제2 흡착 단계는 기공 채널(100) 내부의 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)에 소정의 동위 원소가 흡착되는 단계일 수 있고, 제3 흡착 단계는 제3 흡착부(130) 또는 기공 채널(100) 내부의 더 작은 기공 채널에 분리 목표로한 무거운 동위 원소(20, 중수소)가 흡착되는 단계일 수 있다.

[0084] 이하 실험예 3 및 실험예 4를 포함하여 본 발명의 동위 원소 흡착제(1) 및 동위 원소 분리 방법의 효과에 대해 설명한다.

[0085] 실험예 3

[0086] 가스 흡착 실험(Gas Sorption Analysis)

[0087] 가스 흡착 분석기인 autosorb-iQ2 (Quantachrome Instruments)가 가스(D₂ and H₂) 흡착 실험을 수행하기 위해 사용되었다. 흡착 실험 전에 샘플 세포는 온도에 대해 보정되었고, 더 나아가 온도 보정에 기반하여 빈 샘플 세포의 부피 보정이 수행되었다. 흡착 실험에 대해, 약 100mg의 샘플이, 샘플상의 어떠한 흡착된 용매 또는 가스 분자를 제거하기 위해 8시간동안 동적 진공 상태의 423K에서 활성화되었다. 조직 분석은 77K에서 질소(N₂) 흡착 분석을 측정하기 위해 수행되었다. 중수소(D₂) 와 수소(H₂) 흡착 등온선은 온도를 20 K에서 200K까지 제어하는 극저온 쿨러를 이용해 예측 예러가 0.1K이하로 20K에서 77K의 온도 범위에서 측정되었다.

- [0089] 도 4는 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예인 코발트 포메이트(CoFA)에 대한 (a)수소(H₂)와 (b)중수소(D₂)의 흡착 등온선을 나타낸 것이고, 상기 등온선은 로그 스케일의 압력에 대한 다양한 온도에서 측정된 것이다.
- [0090] 도 5는 도 4의 일부로, 도 5의 (c)는 23K 및 20K 에서의 중수소 및 수소의 흡착 등온선을 나타내고, 도 5의 (d)는 40K 에서의 중수소 및 수소의 흡착 등온선을 나타낸다.
- [0091] 도 4를 참조하면, 수소의 흡착 등온선은 40K 이하에서 미세한 히스테리시스적인 두 단계의 흡착 행동을 보일 수 있다. 60K 이상에서 수소의 등온선은 중수소 등온선에 의한 흡착과 비슷한 양상을 보일 수 있다.
- [0092] 도 5를 참조하면, 20K의 수소와 23K의 중수소의 흡착 등온선 비교를 하면, D₂만을 위한 추가적인 제3 흡착 단계가 존재함을 알 수 있다.
- [0093] 즉, 20K의 수소와 23K의 중수소인 상태에서 특정 압력이상에 도달하면, 중수소의 흡착은 급격히 증가하나, 수소의 흡착은 증가하지 않고 그대로 유지될 수 있다.
- [0094] 도 5의 A 지역을 참조하면, 중수소에 대한 제2 흡착 단계는 30 mbar에서 시작될 수 있고, 수소에 대한 제2 흡착 단계는 20 mbar에서 시작될 수 있다. 즉, 중수소의 제2 흡착 단계가 시작되는 압력은 수소의 제2 흡착 단계가 시작되는 압력보다 먼저 시작될 수 있고, 15배 더 낮은 압력일 수 있다.
- [0095] 도 5의 B 지역을 참조하면, CoFA에 대한 친밀도는 중수소가 수소보다 강하다는 것을 의미할 수 있다. 중수소의 제3 흡착 단계는 20 mbar에서 시작될 수 있고, 제3 흡착부 또는 제3 흡착 단계로 인해 동위 원소 흡착제의 중수소에 대한 전체 흡수량은 수소에 대한 전체 흡수량보다 13%정도 더 높을 수 있다.
- [0097] **실험예 4**
- [0098] 열탈착분광(TDS, Thermal Desorption Spectroscopic) 분석
- [0099] 열 탈착 분석은 quadruple mass spectroscopy (QMS)를 갖춘 home-built cryogenic thermal desorption spectroscopy(TDS)를 이용해 측정되었다. 샘플은 동적 진공(10^{-8} torr)상태에서 4시간동안 423K에서 활성화되었다. 질량 분석계(mass spectrometer)의 신호를 정량화하기 위해, 열탈착분광(TDS) 장비는 TiH₂ and PdCe alloy의 이용해 의해 보정되었다.
- [0100] 순수 가스 탈착 실험을 위해, 샘플은 1 bar, 각각 20K, 23K 에서 20분동안 순수 H₂ and D₂ 에 노출되었고, 모든 흡착 가스는 진공처리되었으며, 그 후 18K까지 식혀졌다. 결국 분당 3K로 100K까지 가열되었다. 중수소/수소(D₂/H₂) 혼합 가스의 탈착 실험은 특정 노출 시간에 대해 특정 노출 온도에서 등물의 중수소/수소(D₂/H₂) 조합을 이용하여 수행되었다. 순수 기체와 비슷하게, 여기서 또한 모든 비흡착가스는, 18K로 식혀지고, 최종 온도인 100K까지 분당 3K로 후속 가열 전에 진공처리되었다. 그러는 동안 탈착 가스는 quadruple mass spectroscopy (QMS)에 의해 동시적으로 감지되었다. 선택도(중수소:수소)는 보정 상수를 이용한 탈착 곡선아래 영역을 정량화한 후에 얻어졌다.
- [0102] 도 6은 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 순수 기체(수소 및 중수소)의 열 탈착 분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0103] 열탈착분광 스펙트럼 분석을 통해 동위 원소 흡착제(1)의 흡착 지점(110,120,200)의 특성을 살펴본다.
- [0104] 도 6을 참조하면, 동위 원소 흡착제(1)를 20K의 수소에, 23K의 중수소에 노출시킬 수 있다. 탈착 스펙트럼에는 에너지적으로 떨어진 두 개의 피크가 존재할 수 있다. 이는 흡착력이 비슷한 채널의 1차원 구조에 기인할 수 있다. 제1 흡착 단계 및 제2 흡착 단계는 1 mbar보다 낮은 압력일 수 있고, 제1 및 제2 흡착 단계는 더 높은 온도에서는 탈착동안에 오버랩될 수 있기 때문이다.
- [0105] 탈착 스펙트럼에서 두 개의 피크중 더 높은 온도의 피크는 제1 흡착 단계 또는 제2 흡착 단계를 포함할 수 있다. 제1 흡착 단계 및 제2 흡착 단계는 에너지적으로 비슷할 수 있고, 긴 시간 경과없이 상기 두 단계가 먼저

발생할 수 있다.

- [0106] 제1 흡착부 및 제2 흡착부의 우선적인 중수소 흡착은 더 높은 온도에서의 단일 흡착 시그널에 포함될 수 있다. 또한, 제1 흡착부(110) 및 제2 흡착부(120)의 우선적인 중수소 흡착은 강한 결합력에 의해 중수소가 빠르게 가득찰 수 있어 추가적인 공간이 생성될 수 있다. 이는 더 낮은 온도의 피크에서 강한 탈착 피크가 나타날 수 있고 이는 제3 흡착 단계를 포함할 수 있다.
- [0107] 동위 원소 흡착제(1)는 다양한 조건에서 실험되었다. 예를 들어, 코발트 포메이트(CoFA)는 수소/중수소 혼합물의 다양한 조건 아래에서 노출될 수 있다. 외부 압력을 1 bar까지 변화시킬 수 있고, 외부 온도는 25K에서 60K까지 변화시킬 수 있다.
- [0108] 도 7은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트가 다양한 온도 및 압력에서 수소/중수소 혼합물에 노출된 것을 나타낸다. 도 7는, 노출 온도 25K에서 10분간 멈춘 상태에서 압력을 변화시키거나(a), 1 bar 에서 노출 시간을 변화시키며(b), 측정된 동위 원소 혼합물 중수소/수소의 열탈착분광(TDS) 스펙트럼이다.
- [0109] 도 7의 (a)를 참조하면, 노출 온도 25K에서 중수소에 대한 강한 탈착 신호가 나타날 수 있다. 이는 모든 흡착 지점들이 중수소에 의해서 우선적으로 점유된다는 것을 의미할 수 있다.
- [0110] 도 7의 (b)를 참조하면, 20 mbar에서 1000 mbar까지 외부 압력을 증가시키는 경우, 극저온상태에서 탈착 피크의 사이즈는 오직 중수소에 대해서만 증가할 수 있다. 이는 중수소에 의한 흡착의 치밀화에 의해 내부 공간이 조정될 수 있고, 제3 흡착부가 노출되어 흡착 공간이 증가할 수 있다.
- [0111] 대조적으로, 노출되는 시간의 증가에 따라, 동위 원소 흡착제(1)의 금속 로드 근처의 수소의 흡수량은 감소할 수 있다. 이는 수소가 중수소로 대체될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0112] 도 8은 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0113] 도 9는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대하여 (a) 압력 (b)노출 시간을 변화시킨 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0114] 도 10은 도 9의 일 실시 예로, 노출 온도와 노출 시간을 다르게 한 것이다.
- [0115] 도 8 내지 도 10을 참조하면, 노출 온도 25K 근처에서, 강한 결합 지점뿐 아니라 약한 결합 지점에서도 중수소 결합이 발생할 수 있다. 그러나, 노출 온도의 증가와 함께, 약한 결합 지점으로부터의 탈착 신호 강도는 감소할 수 있고, 노출 온도 60K 근방에서는 거의 사라질 수 있다.
- [0116] 혼합 선택도(S)는 D₂/H₂로 주어질 수 있다. 선택도는 동위 원소 흡착제(1)의 분리 효율을 나타낼 수 있다.
- [0117] 노출 온도 25K 근방에서 선택도는 가해지는 압력에 따라 증가할 수 있다. 예를 들어, 1 bar에서 최고 선택도인 16.6일 수 있다. 이는 제3 흡착 단계에서 기인하는 중수소 흡수율의 증가와 연관될 수 있다.
- [0118] 비슷하게, 중수소와 수소의 흡수량간의 차이는 500 mbar에서 최대로 차이날 수 있고, 40K, 500 mbar에서 S(D₂/H₂)는 6.7로 최대치일 수 있다.
- [0119] 40K에서는 흡착 단계가 더 높은 압력으로 이동하기에, 흡수율 차이는 1bar에서 감소할 수 있고, 선택도는 더 낮아질 수 있다. 온도를 60K로 올리면, 흡착 단계는 장비로 측정 가능한 범위보다 더 높게 올라갈 수 있다.
- [0120] 도 11은 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 수소/중수소 혼합물에 대하여 (a) 압력 (b)노출 시간을 변화시킨 선택도(S_{D₂/H₂})를 나타낸 것이다.
- [0121] 도 12는 본 발명의 동위 원소 흡착제(1)의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 다양한 온도에서 가해지는 압력 증가에 따른 수소 및 중수소에 대한 흡수율(uptake)을 나타낸 것이다.
- [0122] 도 11의 (a)를 참조하면, 수소와 중수소의 흡수율의 차이는 가하는 압력과는 무관하게 거의 상수로 될 수 있고, 선택도(S)도 거의 상수일 수 있다.
- [0123] 도 11의 (b) 및 도 12를 참조하면, 노출 온도가 증가함에 따라, 선택도(S_{D₂/H₂})는 감소할 수 있다. 이는 중수소량이 감소할 수 있고 수소량이 증가하기 때문일 수 있다.
- [0124] 도 13은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의 동물의 중수소/수소 혼합물에 대해,

25K 와 1bar 및 40K 와 100 mbar에서의 노출 시간에 대한 선택도를 나타낸 것이다.

- [0125] 도 13을 참조하면, 운동 양자체(KQS, Kinetic Quantum Sieving) 효과에 의해, 확산 또한 낮은 온도의 흡착 프로세서에서 중요한 역할을 할 수 있다. 이는 25K 근방의 온도에서 선택도가 결국 증가한다는 것으로부터 알 수 있다.
- [0126] 한시간 정도의 노출후, 선택도는 25.8로 추정될 수 있다. 이러한 높은 선택도는 KQS와 동위 원소 반응 흡착의 시너지적인 효과에서 기인할 수 있다. 따라서, 노출 시간의 증가는 40K 근방에서 선택도에 제한된 효과를 줄 수 있다.
- [0127] 도 14는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트에 대하여, 30 mbar 중수소 및 1 bar의 등물의 중수소/수소 혼합물이 25K에서 10분간 노출된 경우의 TDS 스펙트럼이다.
- [0128] 도 15는 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의, 중수소(1 mbar 에서 30 mbar 까지)가 30K에서 10분간 노출된 경우(a), 및 등물의 중수소/수소 혼합물(20 mbar 에서 1 bar 까지)이 30K에서 10분간 노출된 경우(b)에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0129] 도 16은 도 15의 또 다른 실시 예이다. 도 16은 본 발명의 동위 원소 흡착제의 일 실시 예인 코발트 포메이트의, 중수소(20mbar)가 40K에서 10분간 노출된 경우(a), 및 등물의 중수소/수소 혼합물(100 mbar 에서 500 mbar 까지)이 40K에서 10분간 노출된 경우(b)에 대한 열탈착분광(TDS) 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0130] 도 14, 도 15, 및 도 16을 참조하면, 제3 흡착 단계는 20 mbar가 넘는 압력에서는 오직 중수소에 대해서만 발생할 수 있다. 따라서, 중수소 분리에 이러한 현상을 이용하기 위해서는, 먼저 동위 원소 흡착제(1)를 20 mbar의 중수소(D2)로 채울 수 있고, 그 후에 1 bar 동위 원소 혼합물에 노출시킴으로써, 혼합된 동위 원소 혼합물속에서 목표 동위 원소를 분리해낼 수 있다.
- [0131] 도 14를 참조하면, 제3 흡착 단계를 통한 우선적인 흡착에 의해, 중수소량의 큰 증가가 나타날 수 있다. 이는 선택도($S_{D2/H2}$)의 큰 증가를 야기하고, 25K 근방에서 44로 최대값이 될 수 있다.

표 1

Compound	Experimental Temperature (K)	D ₂ uptake (mmol g ⁻¹)	S _{D₂/H₂} for 1:1 isotopemixture
Cocryst1	30	4.7	8.0
Zeolite 5A	30	4.0	2.7
Py@COF-1	22	0.5	9.7
MIL-53(Al)	40	2.9	13.6
MOF-74-IM-10	77	2.8	26.0
MFU-4l	40	8.3	1.7
IFP-1	30	9.3	2.0
Takeda 3A	40	0.01	6.8
MFU-4(Co ₂ Cl)	30	4.72	4
MS13X	77	0.6	3.1
Ni ₂ Cl ₂ BBTA	77	11	4.5
Cobalt formate	25	7.0	25.8

[0132]

[0134] 표 1은 수소와 중수소의 1:1의 등물 등위 원소 혼합물을 이용하여 본 발명의 등위 원소 흡착제와 다른 물질의 실험 결과를 비교한 것일 수 있다.

[0135] 도 17은 보고된 기존의 등위 원소 흡착제와 본 발명의 등위 원소 흡착제 간에 선택도(중수소:수소) 및 흡수량의 비교를 나타낸다.

[0136] 표 1 및 도 17을 참조하면, 중수소(D₂) 흡수량과 선택도(S)의 값이 제3 흡착부 또는 제3 흡착 단계의 이용으로 인해 다른 물질보다 효율적이란 것을 알 수 있다.

[0137] 즉, 1차원 열린 지그재그 채널을 가진 다이아몬드형 구조체인 CoFA는 수소 등위 원소 분리에 효과적인 것을 알 수 있다. 예를 들어, 1:1 수소/중수소 혼합물은 25K, 1 bar에서 선택도는 26, 중수소 흡수량은 7 mmol/g로 최대 값을 가질 수 있다.

[0138] 결과적으로, 본 발명의 등위 원소 흡착제(1) 및 등위 원소 분리 방법은, 제3 흡착부(130)에 중수소만의 흡착을 허용할 수 있고, 이로 인해 선택도(S_{D₂/H₂})를 44까지 향상되어, 기존의 다른 등위 원소 흡착제보다 월등한 분리 효과를 가지는 것을 알 수 있다.

[0139] 이상에서 본 발명에 따른 실시예들이 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 범위의 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 다음의 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

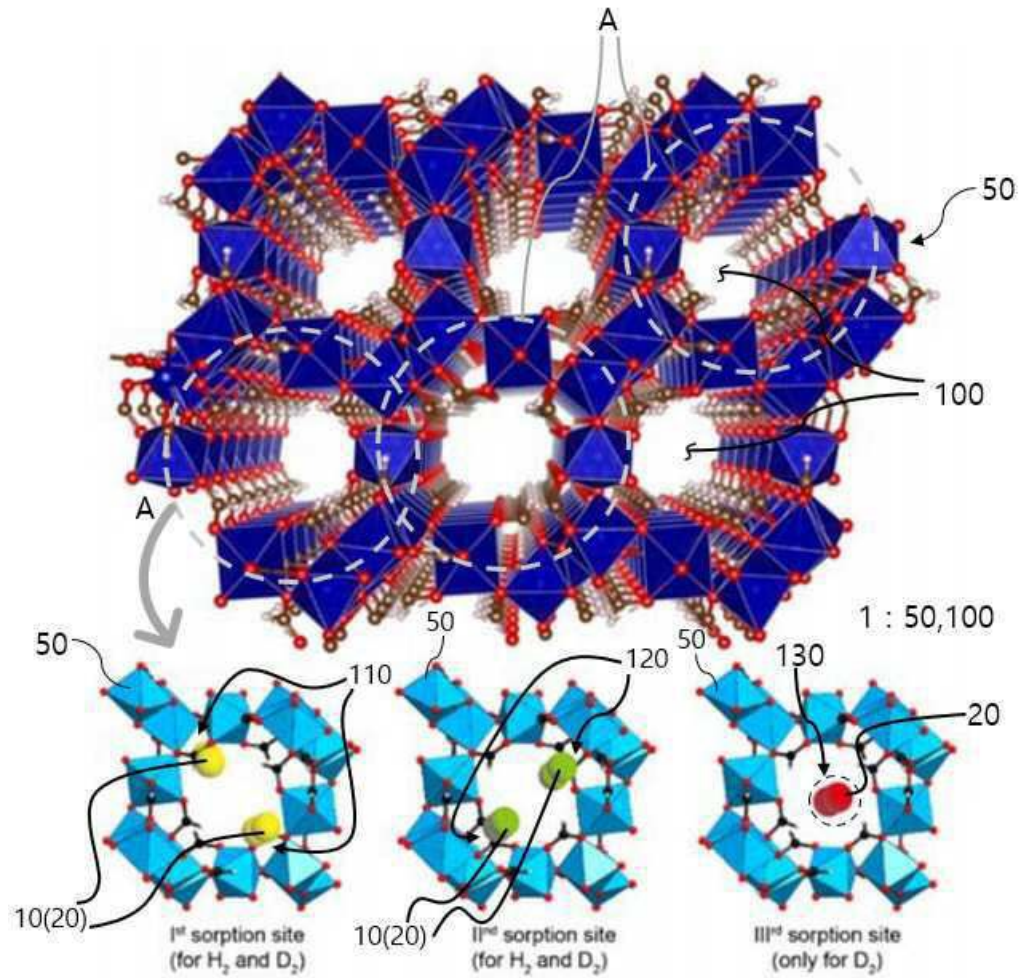
부호의 설명

[0140]

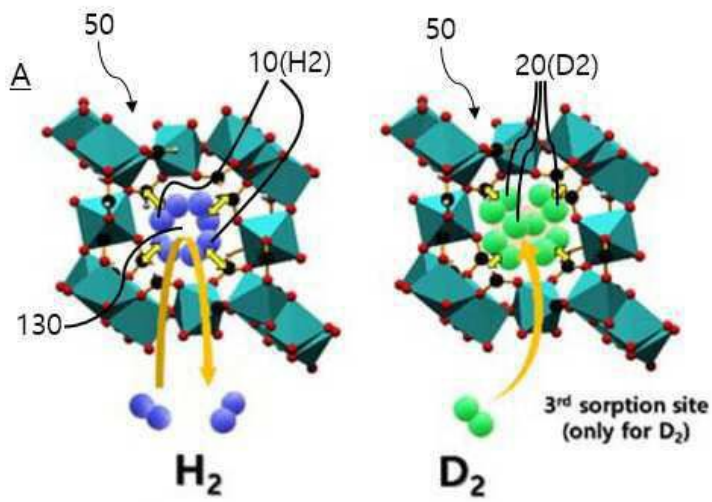
1... 동위 원소 흡착제 10... 제1 원소(수소)
 20... 제2 원소(중수소) 50... 베이스부
 100... 기공 채널 110... 제1 흡착부
 120... 제2 흡착부 130... 제3 흡착부
 A... 단위 구역

도면

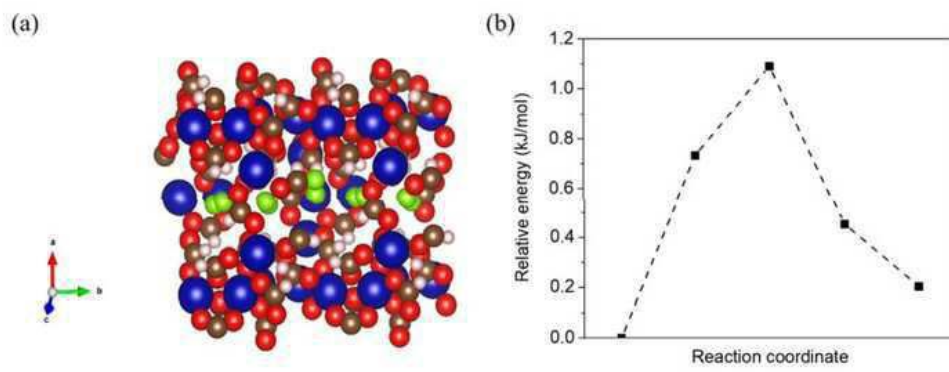
도면1



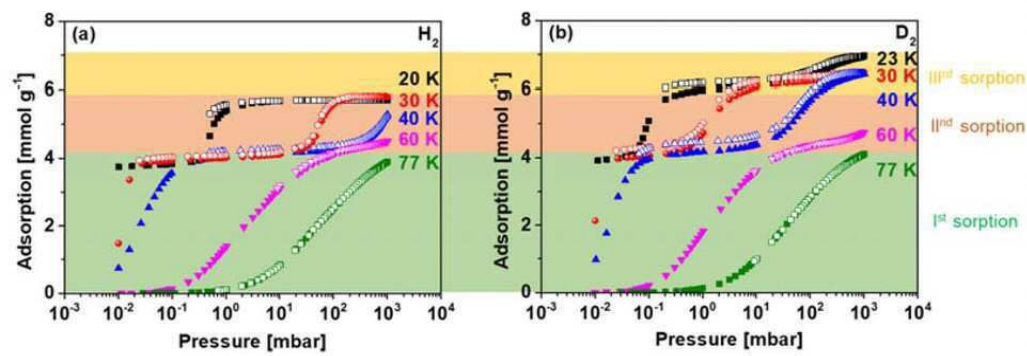
도면2



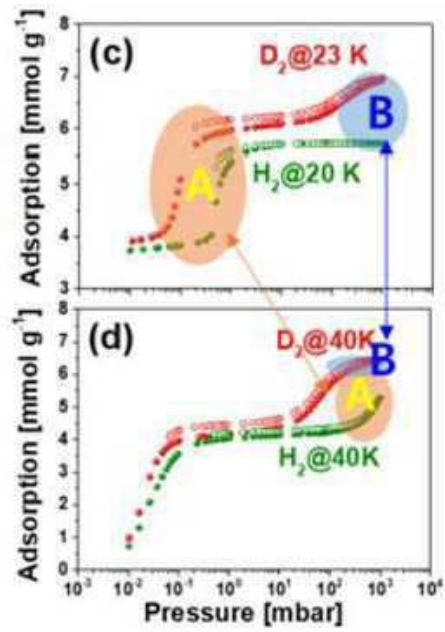
도면3



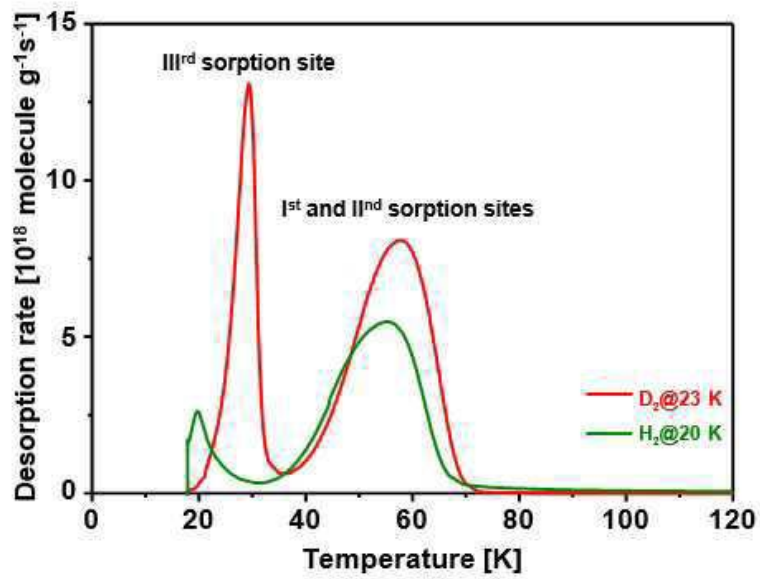
도면4



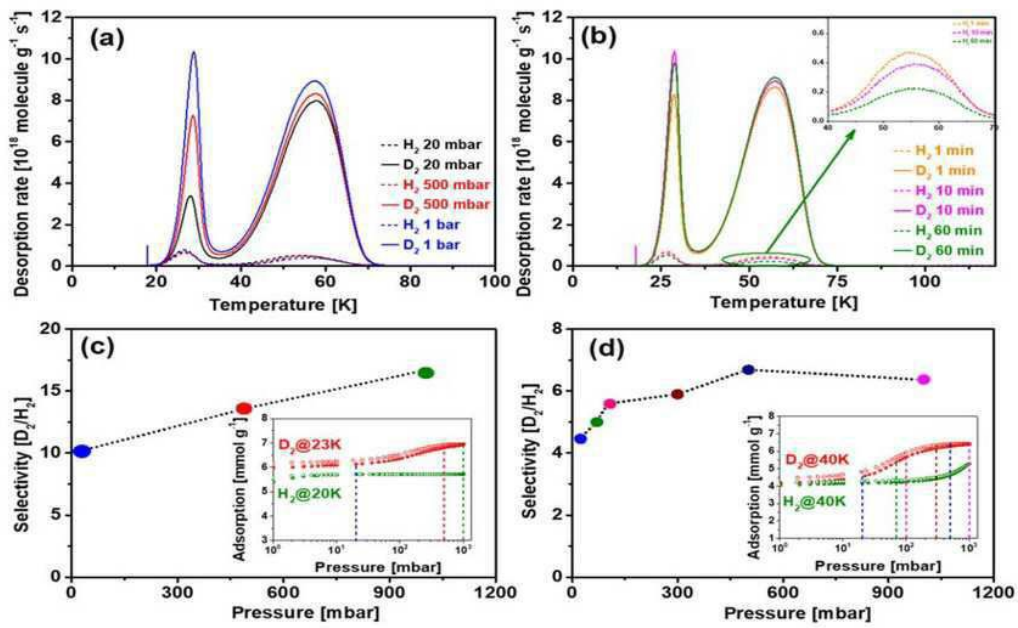
도면5



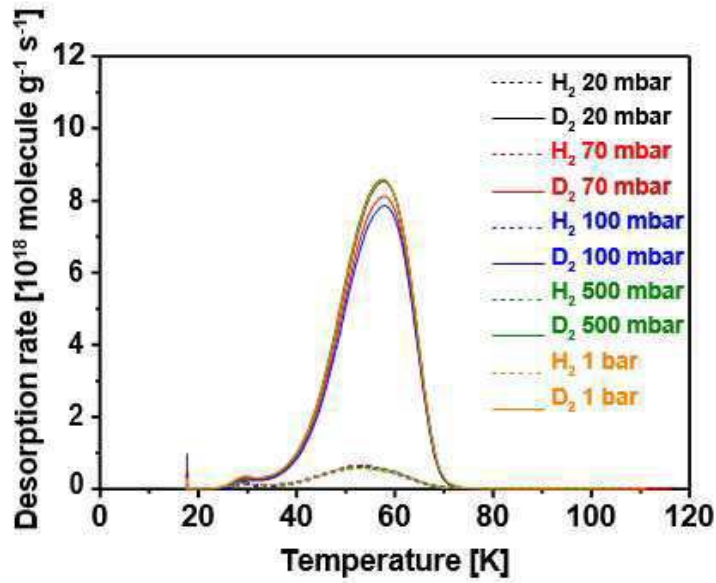
도면6



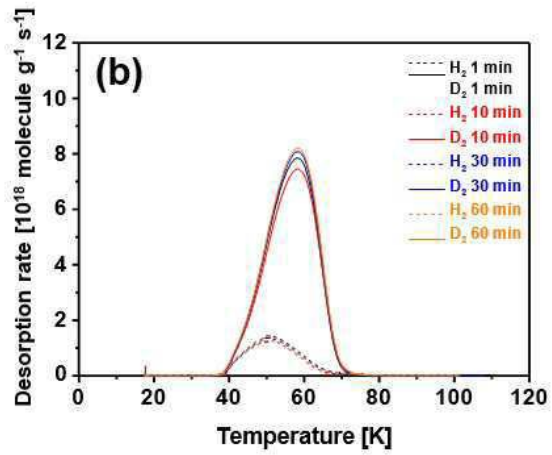
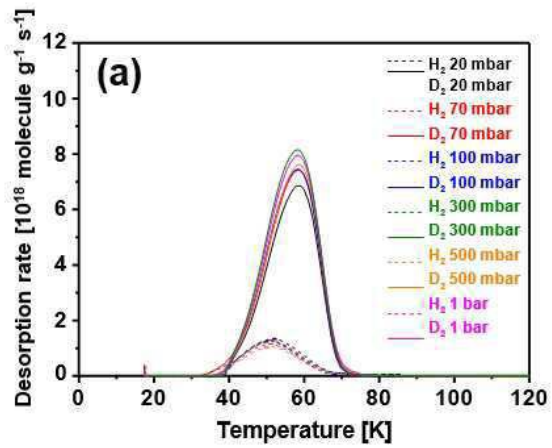
도면7



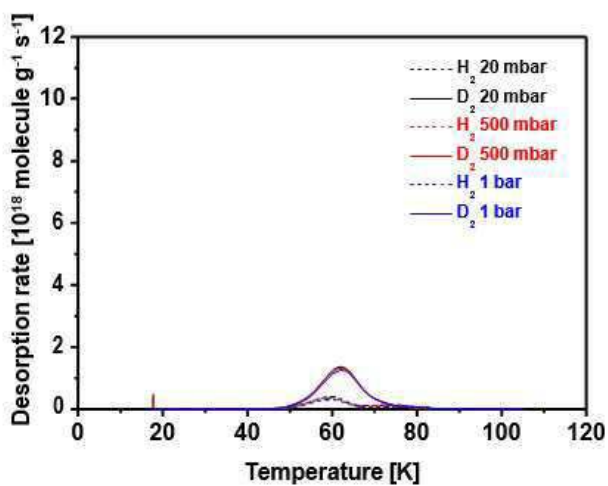
도면8



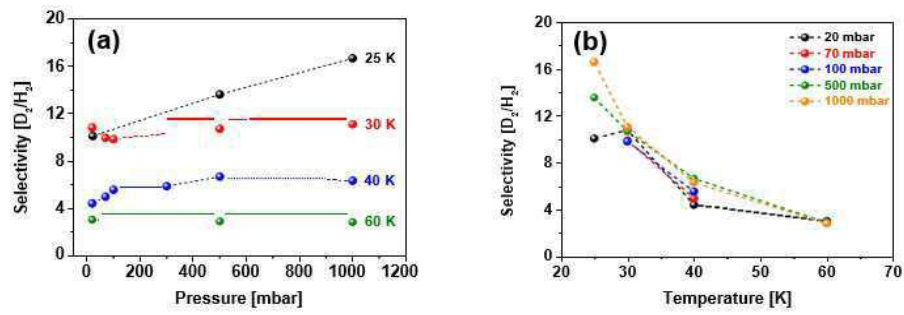
도면9



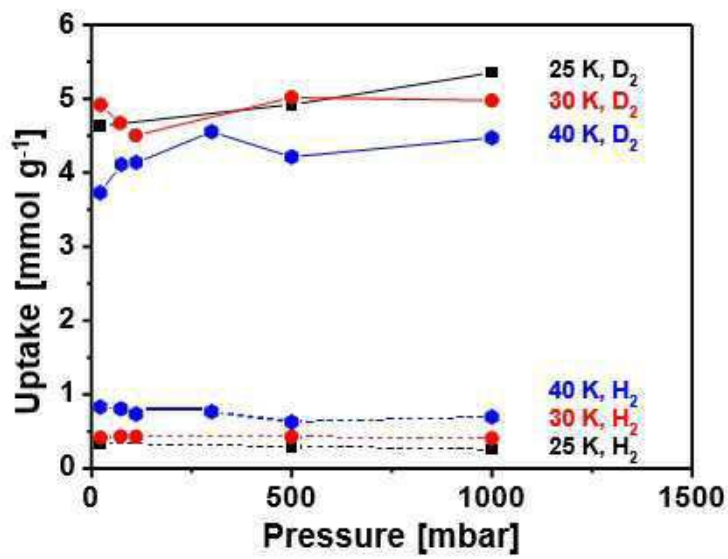
도면10



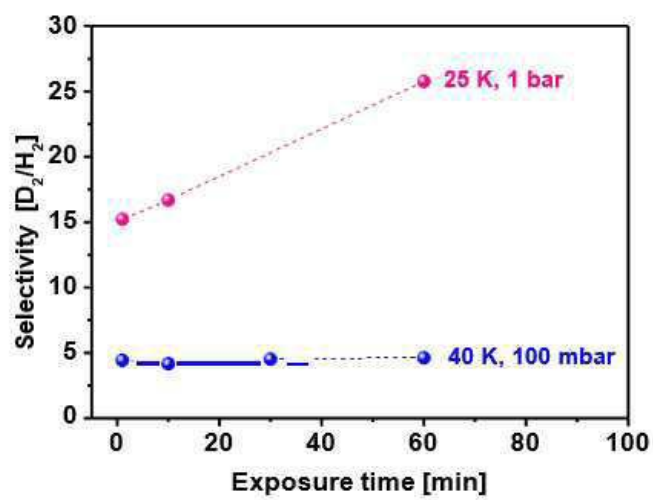
도면11



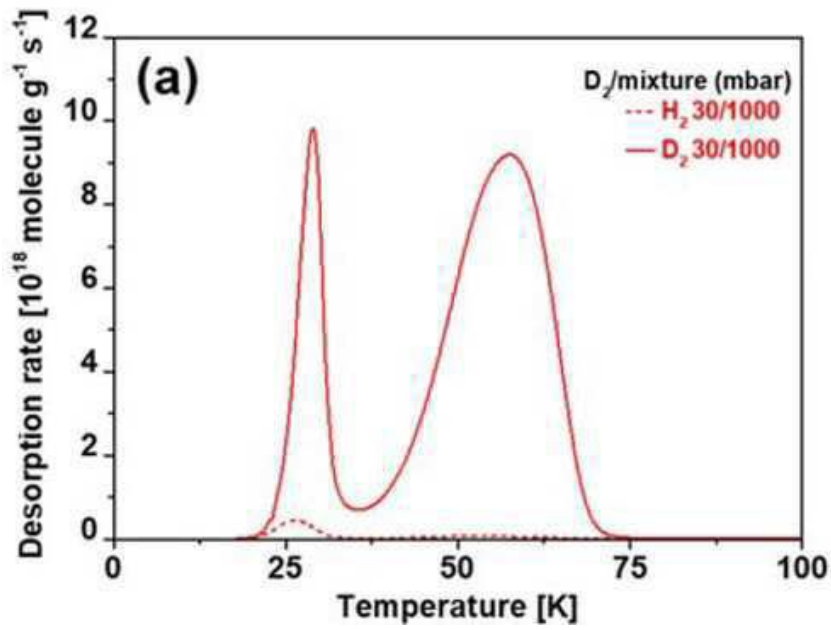
도면12



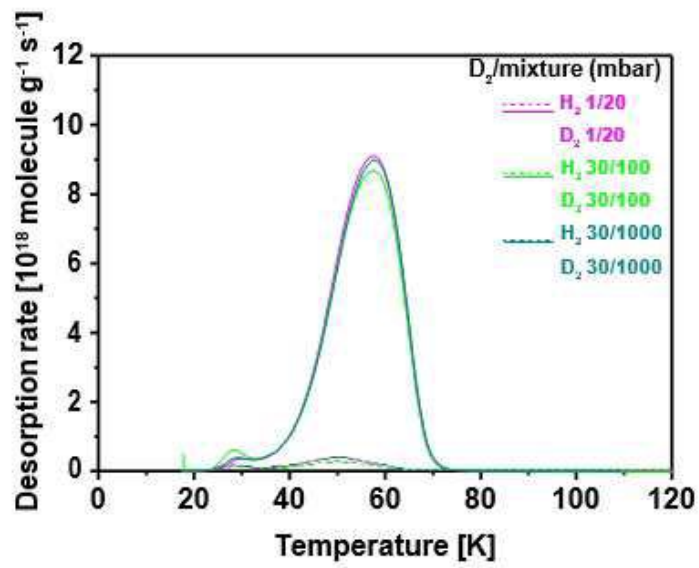
도면13



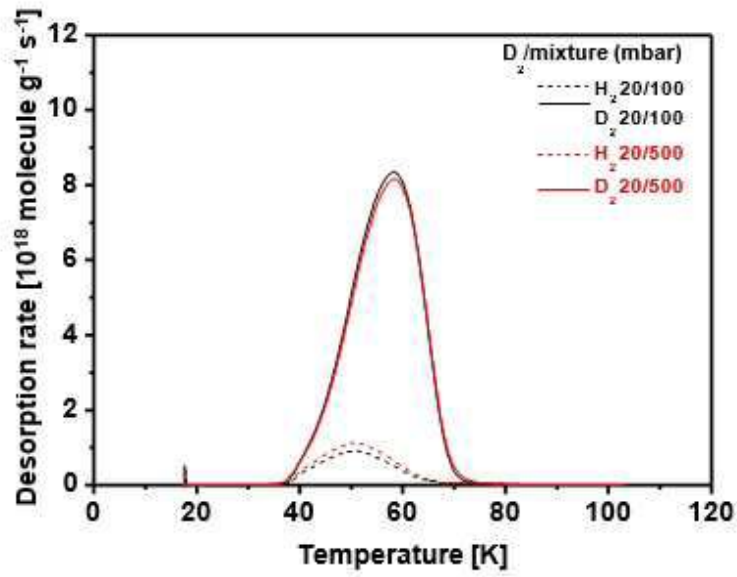
도면14



도면15



도면16



도면17

