



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160472
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 59/26 (2006.01) G21F 9/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 59/26 (2013.01)
B01J 20/226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0042388
(22) 출원일자 2022년04월05일
심사청구일자 2022년04월05일
(30) 우선권주장
1020210068435 2021년05월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
오현철
경상남도 진주시 새평거로 30 엠코타운더프라하,
114동 2602호
박재우
경상남도 진주시 망경남길24번길 2 302호
정민지
경상남도 진주시 가좌길74번길 1, 306호(가좌동)
(74) 대리인
특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 동위원소 간의 확산 차이를 이용한 동위원소 분리 방법

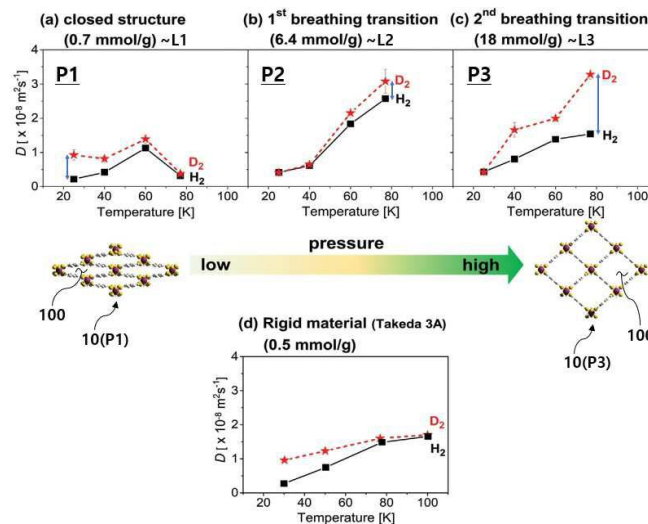
(57) 요약

본 발명의 동위원소 분리 방법은, 동적 양자 체(KQS) 효과에 의해 동위원소를 선택적으로 분리/포집가능한 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)를 이용하여, 특정 조건에서 동위원소 혼합물 중에서 선택적으로 특정 동위원소만을 분리할 수 있다. 이러한 분리 효과는 다공성 물질의 기공 내에서 동위원소 간의 확산 속도 차이에서 기인할 수 있다.

본 발명의 동위원소 간의 확산 속도 차이는, 기공(100)의 호흡 변이(BT)동안 동위원소 분자 수송의 미시적 관찰인 준탄성 중성자 산란(QENS) 실험에 의해 확인될 수 있다. QENS를 통해 중수소가 수소보다 기공(100)에서 더 빠르게 확산되는 것을 확인할 수 있고, 동위원소 간의 확산 속도 차이는 온도의 증가와 함께 더 커질 수 있다.

본 발명은 77K 이상의 고온에서도 KQS 효과를 이용하여 동위원소를 분리할 수 있는 흡착제에 활용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G21F 9/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 원소 및 제2 원소가 다공성 물질에 주입되는 주입 단계;

상기 다공성 물질의 기공 내에서의 상기 제2 원소의 확산 속도가 상기 제1 원소보다 증가하여 상기 제2 원소가 선택적으로 분리되는 분리 단계;를 포함하고,

상기 제1 원소와 제2 원소는 동위원소이고, 상기 제2 원소의 질량이 상기 제1 원소보다 더 크며,

상기 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계동안 상기 다공성 물질의 기공은 닫힌 구조, 제1 호흡 구조 및 제2 호흡 구조 중 하나로 구조가 변경되고,

상기 닫힌 구조의 기공 및 상기 제1 호흡 구조의 기공에 대하여 상기 제1 원소 및 제2 원소가 확산되며,

상기 제2 호흡 구조의 기공에 대하여 상기 제2 원소가 확산되는 동위원소 분리 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 분리 단계는,

상기 제1 원소가 제1 농도 이하로 주입되거나 상기 제2 원소가 제1 농도 이하로 주입되면, 상기 기공이 닫힌 구조로 변경되는 단계,

상기 제1 원소가 상기 제1 농도 이상 제2 농도 이하로 주입되거나 상기 제2 원소가 상기 제1 농도 이상 제2 농도 이하로 주입되면, 상기 기공이 제1 호흡 구조로 변경되는 단계,

상기 제2 원소가 제2 농도 이상 주입되면, 상기 기공이 제2 호흡 구조로 변경되는 단계를 포함하는 동위원소 분리 방법.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 기공이 제2 호흡 구조로 변경되는 단계에서, 상기 제2 원소가 제2 농도 이상 주입되면,

상기 제1 원소가 통과하는 기공은 상기 제1 호흡 구조에 머물고, 상기 제2 원소가 통과하는 기공은 상기 제1 호흡 구조에서 제2 호흡 구조로 변경되는 동위원소 분리 방법.

청구항 4

제2 항에 있어서,

상기 제2 농도는 18 mmol/g 이상인 동위원소 분리 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 제2 원소 및 제1 원소의 확산 속도의 차이는,

상기 닫힌 구조, 제1 호홉 구조 및 제2 호홉 구조 중 상기 제2 호홉 구조에서 가장 큰 동위원소 분리 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계의 온도는, 제1 온도 이상 제2 온도 이하이고,

상기 제1 원소 및 제2 원소의 확산 속도의 차이는 상기 제2 온도에서 가장 큰 동위원소 분리 방법.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 제2 온도는 77K 이상인 동위원소 분리 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 닫힌 구조, 제1 호홉 구조 및 제2 호홉 구조의 순서로 상기 기공의 크기가 증가하는 동위원소 분리 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계에서, 압력이 제1 압력에서 제2 압력으로 증가하면, 상기 기공은 상기 닫힌 구조, 제1 호홉 구조 및 제2 호홉 구조로 순차적으로 변경되는 동위원소 분리 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 제2 압력은 1 bar 이상인 동위원소 분리 방법.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 다공성 물질은 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF, Flexible Metal Organic Framework)인 동위원소 분리 방법.

청구항 12

제1 항에 있어서,

상기 다공성 물질은 MIL-53(M)이고,

상기 M은 Al, V, Cr, Fe, In, Co, Ga, Mn, SC, 및 Ni 중 적어도 하나를 포함하는 동위원소 분리 방법.

청구항 13

제1 항에 있어서,

상기 제1 원소와 제2 원소는,

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.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 온도 증가에 따라 동위원소간에 확산 차이를 이용한 동위원소 분리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 중수소 또는 삼중수소는 핵융합, 원자력발전, 반도체, 바이오 등을 포함하는 다양한 산업 전반 분야에서 중요하게 사용될 수 있고, 처리 후 부산물로 배출될 수 있어 이러한 동위원소의 분리는 중요한 이슈이다.

[0003] 동위원소는 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.

[0004] 최근의 후쿠시마 원전 유출 사태가 발생에 의해, 삼중수소 동위원소의 분리를 이용하여, 노심 냉각 후 버려지는 대규모의 방사성 오염수를 정화하는 기술의 중요성이 높아지고 있다.

[0005] 더 무거운 동위원소를 분리하기 위해, 다공성 물질의 기공 내에서 상대적으로 더 무거운 동위원소가 더 빠르게 확산하는 양자 체(QS, Quantum Sieving) 특성이 이용될 수 있다.

[0006] 기존의 삼중수소 분리 방법은 양자 체 특성을 가진 다공성 나노 물질을 이용하여, 저온(영하 254℃의 액체헬륨 온도 근방)에서 수행되어야 동위원소 간의 확산 속도 차이가 나타날 수 있어 고비용이 발생한다. 따라서, 방사성 오염수의 처리와 같이 대량의 동위원소 혼합물을 처리하는 것에는 경제적인 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 단단한 구조의 나노 다공성 물질에서는 일반적으로 온도가 낮아짐에 따라 동위원소의 확산 차이가 구현될 수 있다. 그러나, 이러한 단단한 다공성 물질은 낮은 온도(영하 254℃의 액체헬륨 온도 근방)에서만 동위원소의 확산 차이가 나타나고, 상대적 고온에서는 동위원소 간의 확산 속도 차이가 거의 나타나지 않는다.

[0008] 본 발명은 유연한 금속 유기 골격체를 활용한 동위원소 분리 방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 동위원소 분리 방법은 높은 주입량에서 기존의 경향성과는 정 반대로, 온도 증가에 따른 고온(영하 196℃의 액체질소 온도 근방)에서 확산도가 증가하여 높은 동위원소 분리 선택도를 가질 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 동위원소 분리 방법은 제1 원소 및 제2 원소가 다공성 물질에 주입되는 주입 단계, 다공성 물질의 기공 내에서의 상기 제2 원소의 확산 속도가 상기 제1 원소보다 증가하여 상기 제2 원소가 선택적으로 분리되는 분리 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 제1 원소와 제2 원소는 동위원소이고, 상기 제2 원소의 질량이 상기 제1 원소보다 더 클 수 있다.

[0011] 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계동안 상기 다공성 물질의 기공은 닫힌 구조, 제1 호흡 구조 및 제2 호흡 구조 중 하나로 구조가 변경될 수 있다.

[0012] 닫힌 구조의 기공 및 상기 제1 호흡 구조의 기공에 대하여 상기 제1 원소 및 제2 원소가 확산될 수 있고, 제2 호흡 구조의 기공에 대하여 상기 제2 원소가 확산될 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)를 이용한 동위원소 분리는, 높은 주입량(18mmol/g 이상)에서 온도를 증가시키면서 2차 호흡 효과 압력 범위(1bar 이내)보다 높은 압력(1 bar 이상)이 만들어질 수 있고, 이때 동위원소 간 확산 차이가 크게(3배 이상) 벌어질 수 있으며, 이를 활용하면 고온(영하 196℃의 액체질소 온도 근방)에서도 높은 선택도를 얻을 수 있다.
- [0014] 본 발명은 기공 구조가 온도나 압력 등 외부 자극에 의해 변하는 호흡 효과를 가지는 플렉서블 금속 유기 골격체를 활용하여 기공 내 수소 동위원소 확산 차이에 의한 효율적으로 동위원소를 분리할 수 있다.
- [0015] 구조 변화가 없는 단단한 구조의 다공성 물질 내에서 수소 및 중수소 확산은 저온에서 차이가 발생할 수 있지만, 유연한 구조를 가진 금속 유기 골격체 내 수소 및 중수소 확산은 고온에서 확산 차이가 발생하는 역전 효과가 발생할 수 있다.
- [0016] 본 발명은 기존의 동위원소 분리 방법에 비해 상대적 고온(77K 근방)에서 더 무거운 동위원소를 분리할 수 있어, 저비용으로 수소동위원소 분리를 수행할 수 있다.
- [0017] 본 발명은 유연한 금속 유기 골격체의 유연성 및 외부 조건의 조절만으로 동위원소 혼합물 내에서 더 무거운 동위원소를 분리할 수 있도록하여, 동위원소 분리를 위한 별도의 복잡한 물질의 준비 등의 복잡한 시스템 구축 없이도 효율적으로 중수소를 분리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1의 (a) 내지 (c)는 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)의 중수소 및 수소에 대한 온도에 따른 확산도 그래프이다. 도 1의 (d)는 단단한 금속 유기 골격체(RMOF)인 Takeda 3A의 중수소 및 수소에 대한 온도에 따른 확산도 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 단힌 구조, 제1 호흡 구조 및 제2 호흡 구조에 대한 설명도이다.
- 도 3은 본 발명의 호흡 전이(BT1, BT2) 및 농도(주입량, L1, L2, L3)에 대한 설명도이다.
- 도 4는 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)의 기공에 적용되는 힘과 에너지 간의 상호 작용에 대한 설명도이다.
- 도 5의 (a)는 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)에 대한 중수소 및 수소의 QENS이다.
- 도 6은 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)에 대한 중수소 및 수소의 운동량 전달(Q)과 반치반폭(HWHM)의 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)에 대한 중수소 및 수소의 아레니우스 타입(Arrhenius plot)의 온도와 확산도의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 다공성 물질에 주입되는 동위원소는 수소(H₂) 또는 중수소(D₂)를 실시예로 설명하나, 본 명세서에서 논의된 내용은 동위원소의 종류와 상관없이 다른 동위원소의 분리에도 확장 적용될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 동위원소 분리 방법은 제1 원소 및 제2 원소가 다공성 물질(10)에 주입되는 단계, 및 다공성 물질(10)의 기공(100) 내에서의 제2 원소의 확산 속도가 제1 원소보다 증가하여 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 제1 원소와 제2 원소는 동위원소일 수 있고, 제2 원소의 질량이 제1 원소 더 클 수 있다.
- [0022] 제1 원소와 제2 원소는, 수소의 동위 원소, 헬륨의 동위 원소, 산소의 동위 원소, 질소의 동위 원소, 및 탄소의 동위 원소로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 이하 본 발명의 일 실시 예로, 제1 원소는 수소(H₂)이고, 제2 원소는 중수소(D₂)일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 동위원소 분리를 위해 사용되는 다공성 물질(10)은 금속 유기 골격체(MOF)를 포함할 수 있다.
- [0025] 다공성 물질(10)은 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF, Flexible Metal Organic Framework)를 포함할 수 있다.
- [0026] 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)는 동적 양자 체 효과(KQS, Kinetic Quantum Seiving)를 이용하여 동위원소

분리에 사용될 수 있다.

- [0027] 동적 양자 체 효과(KQS)란 상대적으로 무거운 동위원소의 드 브로이 파장의 짧아짐에 의해, 극저온 조건하에서 제한 기공(confined pore)을 통해 무거운 동위원소가 가벼운 동위원소보다 더 빠르게 확산하는 것일 수 있다.
- [0028] 이러한 25K 근방의 극저온 조건하에서의 무거운 동위원소의 빠른 확산 경향은 견고한 금속 유기 구조체(RMOF, Rigid MOFs)에서 빈번히 나타나는 경향일 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 사용되는 유연한 금속 유기 구조체(FMOF)는, 호흡 전이(BT, Breathing Transition) 동안 견고한 금속 유기 구조체(RMOF)와는 다른 동위원소의 분자 수송 경향성을 가질 수 있다. 호흡 전이는 기공(100)의 구조가 특정 조건에서 구조적으로 변경되는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다공성 물질(10)은 FMOF의 일종인 MIL-53(M)일 수 있다. M은 Al, V, Cr, Fe, In, Co, Ga, Mn, SC, 및 Ni 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0031] 이하 본 발명의 실시 예들은 다공성 물질(10)로 MIL-53(Al)을 이용하여 수행된 것일 수 있다.
- [0032] 도 1 내지 도 7을 참조하여, 본 발명의 기공(100)의 구조, 및 이를 이용한 동위원소 분리 방법에 대해 설명한다.
- [0033] 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계동안, 다공성 물질(10)의 기공(100)은 닫힌 구조(P1), 제1 호흡 구조(P2) 및 제2 호흡 구조(P3) 중 하나로 구조가 변경될 수 있다.
- [0034] 닫힌 구조(P1)와 제1 호흡 구조(P2)는 제1 원소(H₂) 또는 제2 원소(D₂)가 확산될 수 있고, 제2 호흡 구조(P3)는 제2 원소(D₂)만 확산될 수 있다.
- [0035] 따라서, 본 발명은 특정 조건 하에서 다공성 물질(10)의 기공(100)은, 동위원소 혼합물 중 더 무거운 동위원소(D₂)를 통과시키는 제2 호흡 구조(P3)로 구조적 전이를 할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계는 다음의 3단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 제2 원소(D₂)가 선택적으로 분리되는 단계는, 제1 원소 또는 제2 원소가 제1 농도 이하로 주입되면, 다공성 물질(10)의 기공(100)이 닫힌 구조(P1)로 되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 제2 원소(D₂)가 선택적으로 분리되는 단계는, 제1 원소 또는 제2 원소가 제1 농도 이상 제2 농도 이하로 주입되면, 다공성 물질(10)의 기공(100)이 닫힌 구조(P1)에서 제1 호흡 구조(P2)로 되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0039] 제2 원소(D₂)가 선택적으로 분리되는 단계는, 제2 원소가 제2 농도 이상 주입되면, 다공성 물질(10)의 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 되는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 다공성 물질(10)의 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 되는 단계에서, 제2 원소(D₂)가 제2 농도 이상 주입되면, 제1 원소(H₂)가 통과하는 기공은 제1 호흡 구조(P2)에 머물고, 제2 원소(D₂)가 통과하는 기공은 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 변경될 수 있다.
- [0041] 제1 원소와 제2 원소가 다공성 물질(10)에 주입되는 농도는 3개의 제1 농도 구간, 제2 농도 구간, 및 제3 농도 구간으로 분별될 수 있다.
- [0042] 제1 농도 구간은 제1 농도 이하일 수 있고, 제2 농도 구간은 제1 농도 이상 제2 농도 이하일 수 있으며, 제3 농도 구간은 제2 농도 이상일 수 있다.
- [0043] 제1 농도를 기준으로 다공성 물질(10)의 기공(100)은 닫힌 구조(P1)에서 제1 호흡 구조(P2)로 구조 변경될 수 있고, 제2 농도를 기준으로 다공성 물질(10)의 기공(100)은 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 구조 변경될 수 있다.
- [0044] 제1 호흡 전이(BT1)은, 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 변경되는 것일 수 있다. 제2 호흡 전이(BT2)은, 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 변경되는 것일 수 있다.
- [0045] 다공성 물질(10)의 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)에서 제2 호흡 구조(P3)로 되는 단계에서, 제2 원소(D₂)의 제2 농도는 18 mmol/g 이상일 수 있다.
- [0046] 제1 원소(H₂) 및 제2 원소(D₂)의 확산 속도의 차이는, 닫힌 구조(P1), 제1 호흡 구조(P2) 및 제2 호흡 구조(P3) 중 제2 호흡 구조(P3)에서 가장 클 수 있다.

- [0047] 제2 원소(D2)가 선택적으로 분리되는 단계동안, 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2) 또는 제2 호흡 구조(P3)인 경우, 온도는 제1 온도 이상 제2 온도 이하에 속하는 온도로 설정될 수 있다. 제1 원소 및 제2 원소의 확산 속도의 차이는 제2 온도에서 가장 클 수 있다.
- [0048] 제1 온도는 25K 근방일 수 있고, 제2 온도는 77K 이상일 수 있다.
- [0049] 닫힌 구조(P1), 제1 호흡 구조(P2), 및 제2 호흡 구조(P3)의 순서로 기공(100)의 크기가 더 증가할 수 있다.
- [0050] 제2 원소가 선택적으로 분리되는 단계에서, 압력이 제1 압력에서 제2 압력으로 증가하면, 기공(100)은 닫힌 구조(P1), 제1 호흡 구조(P2), 및 제2 호흡 구조(P3)로 구조적 변경될 수 있다. 제2 압력은 1 bar 이상일 수 있다.
- [0052] 이하 본 발명의 실시 예를 이용하여 구체적으로 설명한다.
- [0053] 본 발명의 다공성 물질(10)로 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF) 중 MIL-53(A1)가 선택되어 수행되었다.
- [0054] 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)는 유기 리간드와 금속 빌딩 블록으로 구성된 배위결합물 중 외부자극에 의해 기공 구조가 변할 수 있는 다공성 물질일 수 있다. 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)는 적절한 유기 리간드와 금속 빌딩 블록을 선택함으로써, 특정 외부 자극에 선택적으로 반응해 기공 구조가 바뀔 수 있도록 설계될 수 있다.
- [0055] 일반적으로 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)는 크기 또는 모양이 다른 물질을 분리해내는데 활용될 수 있으나, 동위원소의 경우 크기 및 모양이 거의 동일하여 이용하여 중수소 등의 무거운 동위원소를 선택적으로 분리하는 것은 어려운 문제가 있다.
- [0056] 그러나, 본 발명은 특정 온도 및 압력의 외부 조건하에서 중수소에 의해서만 플렉서블 금속 유기 골격체(FMOF)의 기공이 열리는 구조 변화를 이용해 중수소만을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0057] 제1 원소로 수소(H₂)가 선택되고 제2 원소로 중수소(D₂)가 선택되어 수행되었다.
- [0058] 도 1의 (a) 내지 (c)는 중수소 및 수소에 대한 MIL-53(A1)의 온도에 따른 확산도 그래프일 수 있다.
- [0059] 또한, 도 1의 (d)는 단단한 금속 유기 금속체(RMOF, Rigid Metal Organic Framework)인 Takeda 3A의 중수소 및 수소에 대한 온도에 따른 확산도 그래프일 수 있다.
- [0060] 도 1의 (a) 내지 (c)에 표시된 수직 양방향 화살표는 중수소 및 수소 간의 확산도 차이를 나타낸 것일 수 있다. 제2 호흡 구조(P2)의 중수소 및 수소 간의 확산도 차이가 가장 큰 것을 알 수 있다.
- [0061] 본 발명의 기공(100)이 닫힌 구조(P1)인 경우, 중수소 및 수소 간의 확산도 차이는 저온(25K 근방)에서 최대로 될 수 있고, 고온(77K 근방)에서 최소로 될 수 있다.
- [0062] 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2) 또는 제2 호흡 구조(P3)인 경우, 중수소 및 수소 간의 확산도 차이는, 저온(25K 근방)에서 고온(77K 근방)으로 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보일 수 있다.
- [0063] 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2) 또는 제2 호흡 구조(P3)인 경우, 중수소 및 수소 간의 확산도 차이는, 고온(77K 근방)에서 가장 큰 값일 수 있다.
- [0064] 중수소 및 수소 간의 확산도 차이는, 기공(100)이 제1 호흡 구조(P2)인 경우보다 제2 호흡 구조(P3)인 경우 더욱 크게 벌어지는 것을 알 수 있다.
- [0065] 따라서, 본 발명의 동위원소 분리 방법은 제2 호흡 구조(P3)의 동위원소 간의 큰 확산 속도 차이를 이용하여 특정 동위원소만을 선택적으로 분리/포집할 수 있다.
- [0066] 도 1의 (d)를 참조하면, 단단한 금속 유기 금속체(RMOF)에서의 중수소 및 수소 간의 확산도 차이는 낮은 온도 구간에서 나타날 수 있다. 30K 에서 100K 까지 온도를 증가시키면 확산도는 점차 감소하여, 단단한 금속 유기 금속체(RMOF)는 높은 온도 구간에서 오히려 확산도가 감소할 수 있다.
- [0067] 본 발명의 플렉서블 유기 금속 구조체(FMOF)의 닫힌 구조(P1)의 온도 증가에 따른 동위원소의 확산 경향은, 단단한 금속 유기 금속체(RMOF)와 유사할 수 있다.
- [0068] 닫힌 구조(P1)인 경우와 비교하여 제1 호흡 구조(P2) 또는 제2 호흡 구조(P3)의 경우, 온도 증가에 따른 동위원

소 간 확산도 차이는 서로 반대 경향성을 보이는 것을 알 수 있다.

- [0069] 따라서, 본 발명은 기존의 동위원소 분리 방법에 비해 상대적 고온(77K 근방)에서 더 무거운 동위원소를 분리할 수 있다. 따라서, 본 발명은 영하 254℃ 근방의 액체 헬륨 대신에 영하 196℃ 근방의 액체 질소를 사용할 수 있어, 저비용으로도 수소 동위원소를 분리할 수 있는 장점이 있다.
- [0071] 이하, MIL-53(A1)를 이용하여 본 발명의 동위원소 분리 효과에 대해 설명한다.
- [0072] **MIL-53(A1)의 준비**
- [0073] MIL-53(A1)는 기존에 보고된 방법에 따라 준비되었다.
- [0074] 기체 확산도 실험을 위해, MIL-53(A1)이 적절한 상태인지는 X-ray 회절 패턴을 통해 알 수 있고, 이를 통해 확인된 MIL-53(A1)의 페이즈 순도(phase purity)는 MIL-53(A1)의 수화된 형태의 시뮬레이션된 패턴과 일치하였다.
- [0075] MIL-53(A1) 기공 내의 반응하지 않는 리간드 또는 디메틸 포름 아미드(DMF, dimethylformamide)의 완벽한 제거는 푸리에 변환 적외선 스펙트럼에서 예를 들어, 1690 cm^{-1} 및 1670 cm^{-1} 에 위치하는 피크가 없는 것으로부터 확인되었다.
- [0076] 상기 피크는 리간드 및 DMF 각각의 카르복실산의 C=O 신축 진동에 대응하였고, MIL-53(A1)의 특정 표면 영역은 예를 들어 $1387\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 으로 추정되었다.
- [0078] MIL-53(A1)의 기공 단면은 다이아몬드 모양의 구멍 형상일 수 있다. MIL-53(A1)은 외부 자극에 반응하여 기공 단면이 가역적으로 변하는 호흡 효과를 가질 수 있다. MIL-53(A1)는 양단이 개구된 길이 방향으로 길게 연장된 관 형상일 수 있다.
- [0079] MIL-53(A1)은, 좁은 기공(np, narrow pore)에서 큰 기공(lp, large pore)으로 제1 호흡 전이(BT1)할 수 있고, 큰 기공(lp, large pore)에서 매우 큰 기공(very large pore, vlp)으로 제2 호흡 전이(BT2)할 수 있다.
- [0080] 좁은 기공(np)은 닫힌 구조(P1)와 동일할 수 있고, 큰 기공(lp, large pore)은 제1 호흡 구조(P2)와 동일할 수 있으며, 큰 기공(lp, large pore)은 제3 호흡 구조(P3)와 동일할 수 있다.
- [0081] 수소 동위원소 분리에 유용할 수 있다. MIL-53(A1)의 특정 동위원소의 선택적인 분리 기능은 동위원소의 종류와 무관할 수 있다.
- [0083] **수소 동위원소의 흡착 및 탈착 등온선 측정(Hydrogen isotope sorption isotherms)**
- [0084] 수소 동위원소 흡착 및 탈착 등온선은 25-77K에서 an Autosorb iQ, 2MP-Xr with the Cryocooler (Quantachrome, USA) physisorption analysis instrument에 의해 측정되었다.
- [0086] 도 2는 본 발명의 동위원소 분리 방법에 이용되는 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)의 일 실시 예인 MIL-53(A1)의 수소 및 중수소에 대한 흡착 등온선이다. 도 2는 본 발명의 닫힌 구조(P1), 제1 호흡 구조(P2) 및 제2 호흡 구조(P3)에 대한 설명도이다.
- [0087] 도 3은 25 ~ 77K의 다양한 온도에서의 MIL-53(A1)에 대한 수소(H2) 및 중수소(D2)의 등온선일 수 있다. 닫힌 기호는 흡착을, 열린 기호는 탈착을 의미할 수 있다. 등온선에서의 검정 선은, QENS 측정에 대해 각 호흡 전이 지점인 0.7, 6.4, 및 18 mmol g^{-1} 주입량을 나타낼 수 있다.
- [0088] 도 2 및 도 3을 참조하면, MIL-53(A1)은 호흡 전이에 의해 유발된 구조적 변화에 의한 뚜렷한 히스테리시스 루프가 관측될 수 있다. 유연한 금속 유기 골격체(FMOF)에 대해, 외부 자극 기체는 S 형상의 수축을 포함한 동적인 변화를 유도할 수 있고, 이것을 호흡 현상이라 할 수 있다.
- [0089] 호흡 압력은 온도 증가와 함께 더 높은 압력 영역으로 변할 수 있다. 높은 온도에서, 기체 분자의 운동 에너지의 증가는 분자간의 포텐셜 에너지보다 클 수 있고, 기체 분자가 흡수되기 위해 더 높은 호흡 압력이 요구될 수

있다.

- [0090] 도 4는, MIL-53(A1)의 기공(100)에 대한 진동 에너지와 분자의 운동 에너지 변화, 및 온도에 대한 수축력에 대한 설명도이다.
- [0091] 도 4를 참조하면, 40K 이하에서는 동위원소에 대해 거의 동일한 확산도가 관측될 수 있고, 이는 낮은 온도에서 기공 벽에 의한 수축력 때문일 수 있으며, 구조체는 닫힌 구조가 되려는 경향이 있을 수 있다. 그러나, 기체 분자는 기공을 열 수 있다.
- [0092] 따라서, 주입된 동위원소는 제1 호흡 구조(P2)동안 전이된 구조체의 수축력에 의해서 동일하게 포획될 수 있다. 온도의 증가와 함께, 이러한 흡착 시스템의 열적 운동 에너지는 수축력에 대해 과잉보상할 수 있다. 이는 결과적으로 각각의 동위원소에 대한 확산 벽을 생성할 수 있고, 이는 영점 에너지가 다르기 때문일 수 있다.
- [0093] 기공이 완전히 열린 때, MIL-53(A1)의 기체 흡수 용량은 최대치가 될 수 있다. 예를 들어, 25K 에서 포화된 수소(H₂) 흡수량은 16 mmol g⁻¹일 수 있다. 반면에, 포화된 중수소(D₂) 흡수량은 거의 23 mmol g⁻¹일 수 있다. 이는 2단계의 MIL-53(A1) 기공(100)의 구조적 전이 때문일 수 있다. 이는 MIL-53(A1)의 수소 및 중수소에 대한 구조적 확산 전과 때문일 수 있다.
- [0094] 다공성 물질(10)에 투입되는 제1 원소 또는 제2 원소의 농도는, 제1 주입량(L1), 제2 주입량(L2), 및 제3 주입량(L3)으로 표현될 수 있다.
- [0095] 제1 주입량(L1)은 제1 농도 구간에 포함되는 어느 한 값일 수 있다. 제2 주입량(L2)은 제2 농도 구간에 포함되는 어느 한 값일 수 있다. 제3 주입량(L3)은 제3 농도 구간에 포함되는 어느 한 값일 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 제1 주입량(L1)은 0.7 mmol g⁻¹, 제2 주입량(L2)은 6.4 mmol g⁻¹, 제3 주입량(L3)은 18 mmol g⁻¹로 설정될 수 있다.
- [0097] MIL-53(A1)는 기공(100)의 크기 또는 기체 주입량에 따라 분별될 수 있는 제1 페이지, 제2 페이지, 제3 페이지 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 제1 페이지에서는 MIL-53(A1) 내에서 닫힌 구조(P1)가 지배적인 구조일 수 있고, 제2 페이지에서는 MIL-53(A1) 내에서 제1 호흡 구조(P2)가 지배적인 구조일 수 있으며, 제3페이지에서는 MIL-53(A1) 내에서 제2 호흡 구조(P3)가 지배적일 수 있다.
- [0098] 따라서, 제1 주입량(L1)에서는 제1 페이지가 나타날 수 있고, 제2 주입량(L2)에서는 제1 페이지(L1)에서 제2 페이지(L2)로 넘어가는 제1 호흡 전이(BT1)가 발생할 수 있다. 제3 주입량(L3)에서는 제2 페이지에서 제3 페이지로 넘어가는 제2 호흡 전이(BT2)가 발생할 수 있다. 제3 페이지 및 제2 호흡 전이(BT2)는 오직 중수소에서만 발생할 수 있다.
- [0100] **준-탄성 중성자 산란(QENS) 실험(Quasi-Elastic Neutron Scattering Experiment)**
- [0101] MIL-53(A1)의 수소 동위원소에 대한 QENS 측정은 BER-II, Helmholtz-Zentrum Berlin의 중성자 소스에서 time-of-flight NEAT spectrometer를 사용하여 수행되었다. QENS 스펙트럼은 중성자 파장 2.6, 및 8 Å 을 이용한 NEAT instrument에 의해서 기록되었다. 이것은 운동량 전달 범위가 0.15 Å⁻¹ 의 단계 사이즈로 0.375 에서 2.025 Å⁻¹ 인 100 μeV 에너지 해상도를 가진다.
- [0102] QENS 측정 전에, MIL-53(A1)은 습기와 흡수된 기체들을 제거하기 위해 13h 동안 1 K min⁻¹ 의 급격한 비율로 400 K까지 가열되어 활성화되었다. 활성화된 MIL-53(A1)의 거의 930 mg은, 공기 노출을 방지하기 위해 불활성 기체로 채워진 glovebox 안에 알루미늄으로 만들어진 원통형의 샘플 홀더 cell 로 옮겨졌다. 그런 후, 샘플 cell은 NEAT 기구로 옮겨졌다. QENS 측정중, NEAT에 이용가능한 기체 투입 시스템은, 다양한 온도에서 (25, 40, 60, and 77 K) 수소 동위원소의 0.7, 6.4, and 18 mmol g⁻¹ 압력을 가진 MIL-53(A1)의 기체 주입시 사용되었다. 주변의 영향 및 실험 왜곡은, 어떠한 기체도 없는 상태에서, 샘플 홀더 및 MIL-53 (A1)를 측정함으로써 수정되었다.
- [0104] 준-탄성 중성자 산란(QENS, Quasi-Elastic Neutron Scattering) 실험은 동적 호흡 전이하에서 분리 과정 동안의 동위원소 분자 수송의 미시적 관찰일 수 있다.

- [0105] 준-탄성 중성자 산란(QENS) 실험을 통해 더 높은 온도의 유연한 기공 구조에서 수소보다 중수소가 매우 빠르게 확산하는 것을 알 수 있다.
- [0106] 견고한 구조(CMS)와는 반대로 유연한 금속 유기 구조체(FMOF)에서는, 온도의 증가와 함께 유연한 구조체 내에서 동위원소간의 확산 차이는 증가할 수 있다. 따라서, 본 발명은 유연한 금속 유기 구조체 시스템을 이용하여 높은 온도에서조차 동위원소 분리에 효과적일 수 있다.
- [0107] MIL-53(A1)에서의 중수소 및 수소의 확산 형태는 온도 또는 농도에 의존적일 수 있다. 수소 동위원소의 확산 형태는 QENS에 의해 측정될 수 있고, 농도는 낮은 동위원소 농도에서부터 높은 농도까지 수행될 수 있다.
- [0108] 도 5의 (a)는, MIL-53(A1)에서 18 mmol g^{-1} 의 압력 주입시, $0.375 \text{ \AA}^{-1}$ 의 운동량 전달하고, 25, 40, 60, 77 K 온도에서 흡수되는 수소 동위원소의 QENS 스펙트럼일 수 있다.
- [0109] 도 5의 (b)는 MIL-53(A1)에서 18 mmol g^{-1} 의 압력 주입 및 77K 에서 흡수되는 $0.375 \text{ \AA}^{-1}$ 운동량 전달(Q)의 QENS 데이터의 피팅일 수 있다.
- [0110] Q는 운동량 전달(momentum transfer)일 수 있고, 이는 예를 들어 파의 산란에서 입사파와 산란파 간의 운동량의 차이를 의미할 수 있다.
- [0111] 로렌츠(Lorentzian) 함수, 가우시안(Gaussian) 함수, 및 두 함수의 합성은 각각 파란 점선, 녹색 점선, 빨간 굵은 선으로 표시될 수 있다.
- [0112] 도 5를 참조하면, 25, 40, 60, 77K의 다양한 온도에서 제3 주입량에 대한 QENS 시그널을 살펴보면, 제2 호흡 전이 동안의 동위원소 확산 전파가 측정될 수 있다.
- [0113] QENS 시그널의 세기는 자기 상관 함수(self-correlation function, $S(Q, \omega)$)에 비례할 수 있고, 자기 상관 함수는 확산, 진동, 회전 운동중 적어도 어느 하나를 기술할 수 있다. QENS 데이터 분석에 대한 에너지 범위는 회전 및 진동 운동은 무시할만한 영향을 가지고 오직 확산 운동만이 QENS 시그널에 기여하게 선택될 수 있다.
- [0114] 높은 온도에서 열 에너지 증가에 의해, 수소 및 중수소의 이동성은 증가할 수 있고, 결과적으로 QENS 시그널이 확장될 수 있다. MIL-53(A1)에서의 수소 및 중수소의 확산 운동에 대한 탄성적 또는 병진적 요소의 효과를 분석하기 위해, QENS 데이터는 로렌시안 및 가우시안 분포 함수(Lorentzian and Gaussian distribution functions)의 합성에 피팅(fitting)될 수 있다. 피팅(fitting)은 실험적인 유한한 데이터를 전체적인 데이터 경향성을 알 수 있게 연속된 함수로 표현하는 것을 의미할 수 있다.
- [0115] 가우시안 분포는 탄성 산란 시그널중 반사된 연속적인 확산을 기술할 수 있는 반면에, 로렌시안 분포는 중성자 실험 시간 스케일보다 훨씬 큰 확산 시간을 가지는 복잡한 확산 과정을 기술할 수 있다. 77K에서 중수소에 대한 로렌시안 분포의 폭은 수소보다 더 넓을 수 있고, 이는 MIL-53(A1)에서 중수소의 확산이 수소의 확산보다 더 빠르다는 것을 의미할 수 있다.
- [0117] **중수소와 수소의 확산 차이 도출**
- [0118] QENS 시그널은 수소 및 중수소의 자기 확산 운동으로부터 비롯될 수 있다. 따라서, 수소 및 중수소의 자기-확산도는, 측정된 QENS 데이터로부터 각각의 Q에서 로렌시안 함수의 HWHM(half-width at half maximum)을 추출함으로써 조사될 수 있다.
- [0119] 도 6은 MIL-53(A1)에서 수소 동위원소의 원시 QENS 신호 대 Q^2 에 대한 적합성(fits)을 위한 로렌지안의 HWHM(the half-width at half maximum)을 나타낸 것이다.
- [0120] 도 6을 참조하면, 실선(검정은 수소(H2))이고 빨강은 중수소(D2))은 점프 확산 모델(jump diffusion model)을 이용한 데이터와 맞춰질 수 있다.
- [0121] HWHM 데이터로부터 얻어지는 MIL-53(A1)의 수소 동위원소 역학은 나노 기공 물질에서 점프 방향의 뚜렷한 공간 방향성 없는 점프 확산 모델의 특성일 수 있다.
- [0122] 반치전폭(FWHM, full width at half maximum)은 특정 함수의 폭에 관한 특성일 수 있다. 반치전폭은 그 함수의 최댓값의 절반이 되는 두 독립변수 값들의 차이를 의미할 수 있다.

- [0123] 반치반폭(HWHM, half-width at half maximum)은 특정 함수의 폭에 관한 것일 수 있다. 반치반폭은 반치전폭의 절반의 폭을 의미할 수 있다.
- [0124] 낮은 Q 범위에서, 예를 들어 대략 10 옴스트롱이나 더 긴 거리에 대응하는 QENS 확장은 Q2에 대한 선형 의존성을 따른다. 이는 Fickian 확산으로 불릴 수 있고, 브라운 운동(Brownian motion)에 의해 유발될 수 있다.
- [0125] Q가 증가함에 따라, 탐지되는 거리는 점점 작아지고, 분자내 상호작용은 더 뚜렷해질 수 있다. 결과적으로, Q2 의존도는 더욱 복잡한 행동을 할 수 있고, 대체로 점프 길이와 잔존 시간에 의해 특정되어질 수 있다.
- [0126] 다른 흡착 지점간 또는 구에 대한 확산을 위한 점프 확산 모델(Jump-diffusion model)이 이용될 수 있다. 수소 및 중수소에 대한 Q2-의존적인 HWHM 값은 수학식 1로 주어지는 액체같은 점프 확산 모델(liquid-like jump diffusion model)을 이용하여 피팅(fitting)될 수 있다.

수학식 1

$$\text{HWHM}(Q) = \frac{\hbar}{\tau_0} \left(1 - \frac{1}{1 + Q^2 l_0^2} \right)$$

[0127]

[0128] τ_0 는 주어진 지점에서의 잔존 시간일 수 있고, l_0 는 고유 점프 길이일 수 있으며, $\hbar$ 는 플랑크 상수일 수 있다.

[0129] 점프 길이 $\rho(l)$ 의 지수 분포는 수학식 2로 주어질 수 있다.

수학식 2

$$\rho(l) = l \exp\left(-\frac{l}{l_0}\right)$$

[0130]

[0131] l 은 점프 길이일 수 있고, l_0 의 제곱은 $1/6 \langle l^2 \rangle$ 과 같을 수 있다. 수소 및 중수소의 HWHMs은 25K에서 비슷할 수 있다. 그러나, 이들은 온도가 증가함에 따라 달라지기 시작할 수 있다.

[0132] 자기 확산도(D, Self-diffusivity)는 수학식 1로부터 얻을 수 있는 매개 변수를 이용해 수학식 3으로부터 얻어질 수 있다.

수학식 3

$$D = \frac{l_0^2}{\tau_0}$$

[0133]

[0134] 다양한 온도에서 MIL-53(A1)의 온도-의존적인 확산도(D)는 기체의 주입 압력에 기반할 수 있다. 0.7 mmol g⁻¹의 매우 낮은 기체 주입량인 제1 주입량(L1) 및 25K의 낮은 온도에서, MIL-53(A1)은 매우 작은 축 개구를 가질 수 있고, 견고하고 닫힌 구조(P1)를 가질 수 있다.

[0135] KQS 효과는 낮은 온도와 제한된 기공 구조에서 지배적일 수 있고, 이는 수소 및 중수소간의 커다란 확산 차이로 이어질 수 있다. 그러나, 수소 동위원소의 확산도 차이는 온도가 77K에 도달함에 따라 감소할 수 있다. 즉, 견고한 기공 물질내에서의 H2 및 D2 간의 확산도 차이는 낮은 온도에서만 관측될 수 있다.

[0136] 기체 주입량이 6.4 mmol g⁻¹까지 증가할 때, 기공(100)은 제2 호흡 구조(P2)로 변환되기 시작할 수 있다. 수소

동위원소의 확산도는 온도의 증가와 함께 증가할 수 있으며, 제2 호흡 구조(P2)의 확산도는 닫힌 구조(P1)보다 더 높아질 수 있다.

- [0137] 동일한 주입량 조건(제3 주입량)에도 불구하고, 수소 및 중수소간의 페이즈 차이는 77K의 높은 온도에서의 동위원소간의 매우 큰 확산 차이에 기인할 수 있다.
- [0138] 수소(H₂)의 포화 흡수량은 16.0 mmol g⁻¹일 수 있고, 2.0 mmol g⁻¹의 과주입은 수소(H₂)의 이동성을 낮출 수 있고, 다른 수소(H₂) 분자의 경로를 방해할 수 있으며, 심지어 6.4 mmol g⁻¹의 수소 이동성보다 더 낮은 확산도를 가질 수 있다.
- [0139] 즉, 수소의 포화 흡수량이 제2 주입량일 수 있고, 이러한 제2 주입량을 넘는 수소 주입량이 동위원소 흡착제에 투입되는 경우, 주입된 주입량과 제2 주입량의 차이만큼의 과주입량이 수소의 이동성을 낮출 수 있다. 상기 과주입량은 수소의 이동 경로를 방해할 수 있고, 그로 인해 더 많은 수소를 주입했음에도, 과주입된 수소는 제2 주입량보다 오히려 더 낮은 확산도를 가질 수 있다.
- [0140] 수소와는 대조적으로, 중수소의 확산도는 높게 유지될 수 있고, 이는 중수소에서 의해서만 나타나는 제2 호흡 구조(P2)에 의해 설명될 수 있다.
- [0141] 오직 제2 호흡 구조(P2)는 높은 주입량에서의 중수소의 확산을 활성화시킬 수 있다. 이는 수소에서는 관측되지 않을 수 있고, 수소는 중수소보다 MIL-53(A1)의 공간을 덜 차지할 수 있다. 따라서, 닫힌 구조(P1)인 좁은 기공에서의 수소 동위원소의 확산 흐름은 제한될 수 있다. 닫힌 구조(P1)에 의한 확산도 차이는 오직 낮은 온도에서만 나타날 수 있다. 대조적으로, 다른 기체 주입량에서 기인하는 구조의 전이는 심지어 높은 온도에서조차 동위원소의 확산도 차이를 증가시킬 수 있다.
- [0142] 도 7은 수소 동위원소의 제3 주입량(L3)에서, 온도-의존적인 확산도에 대한 아레니우스 타입의 플롯(plot)을 보여준다.
- [0143] 수소 동위원소의 최대 확산도(D₀) 및 활성화 에너지(E_a)는 수학식 4에 의해 계산될 수 있고, 수학식 4는 아레니우스 식(Arrhenius equation)일 수 있다.

수학식 4

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}$$

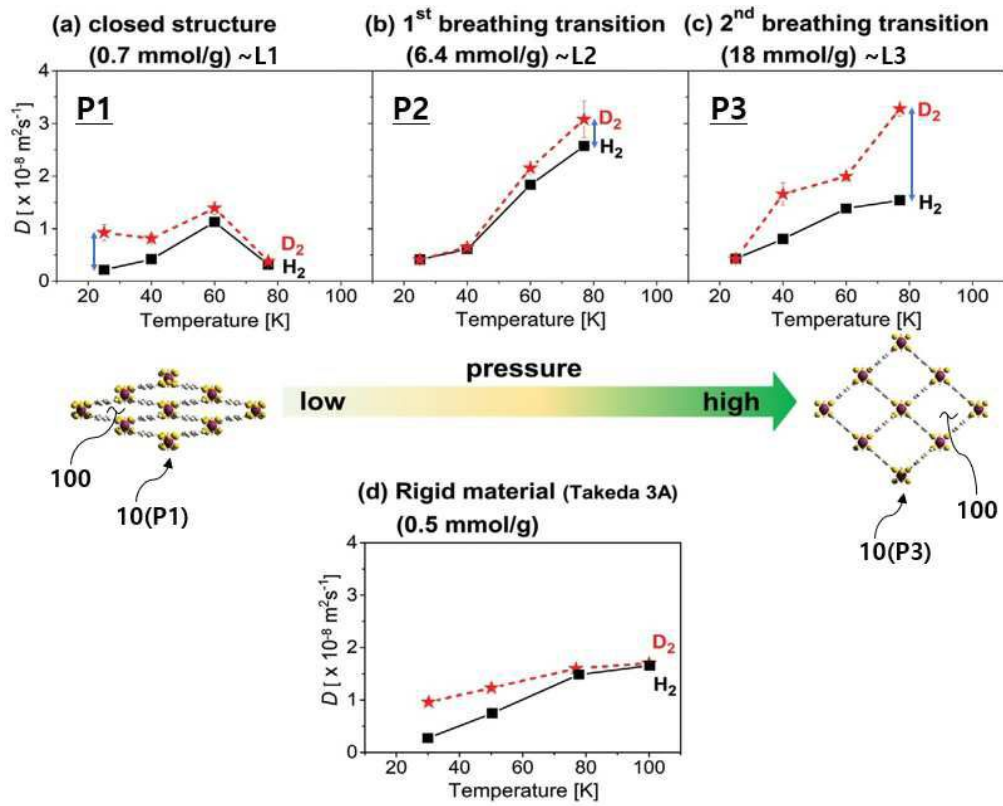
- [0144]
- [0145] R은 기체 상수일 수 있고, 중수소에 대해, D₀ 값은 7.75 × 10⁸ m² s⁻¹일 수 있고, 수소에 대해서는 2.93 × 10⁸ m² s⁻¹ 일 수 있다. 따라서, 동일한 주입량에서, 수소 및 중수소의 D₀값은 차이남을 알 수 있다. 이러한 D₀ 값의 차이는 MIL-53(A1)에서의 수소의 제1 페이즈 및 중수소의 제2 페이즈의 차이 때문일 수 있다.
- [0146] 견고한 금속 유기 금속체(RMOF)에서는, 온도가 상승함에 따라 확산도가 감소할 수 있다. 이는, MIL-53(A1)의 경우 제1 페이즈의 낮은 주입량에서의 확산도와 비슷할 수 있다.

부호의 설명

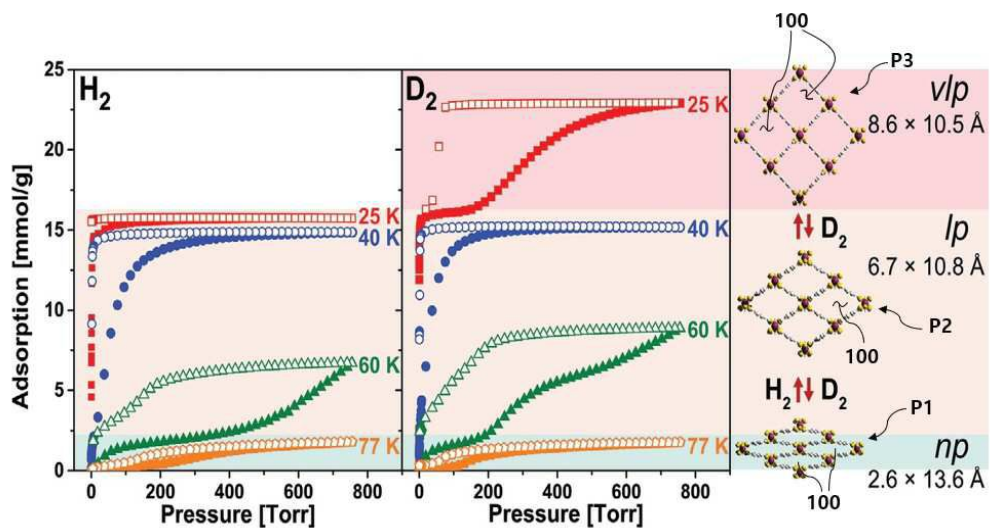
- [0147]
- | | | | |
|--------|----------|--------|----------|
| 10... | 다공성 물질 | 100... | 기공 |
| L1... | 제1 주입량 | L2... | 제2 주입량 |
| L3... | 제3 주입량 | BT1... | 제1 호흡 전이 |
| BT2... | 제2 호흡 전이 | P1... | 닫힌 구조 |
| P2... | 제1 호흡 구조 | P3... | 제2 호흡 구조 |

도면

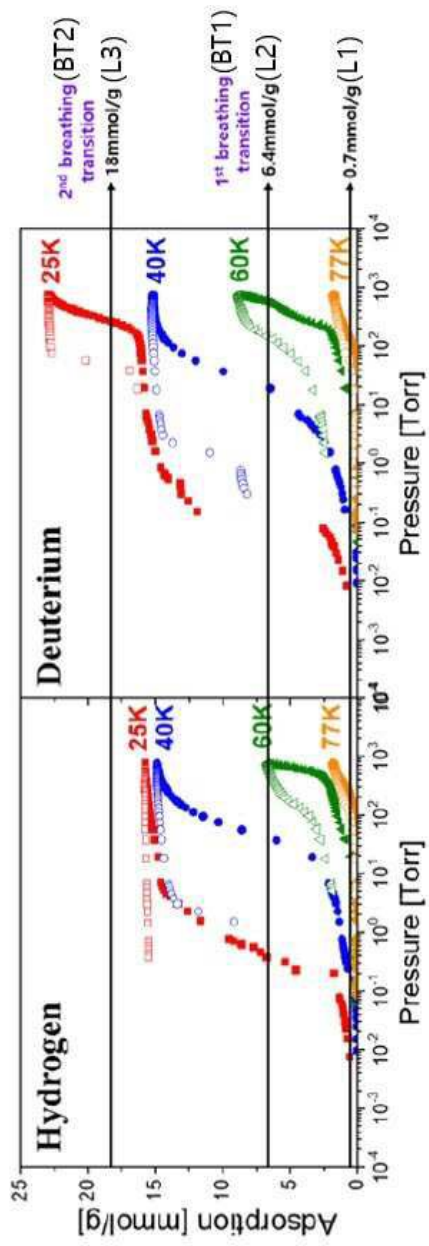
도면1



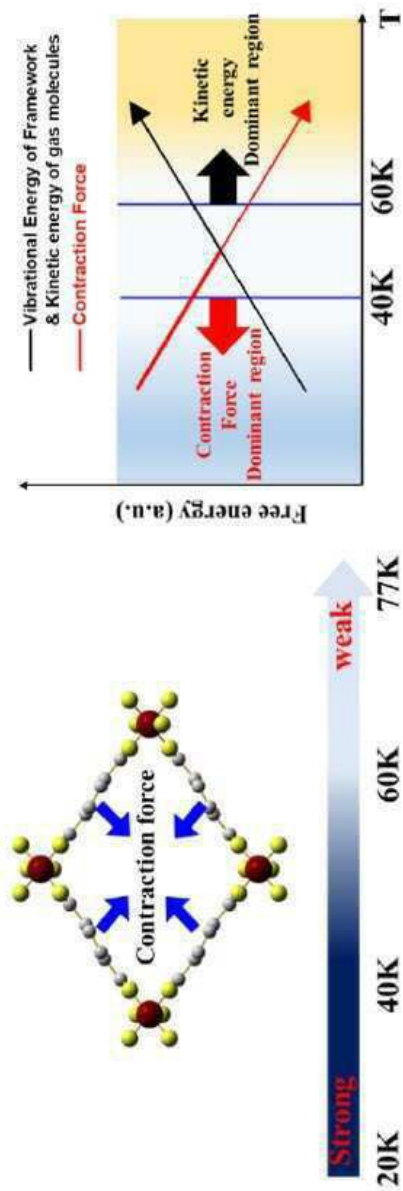
도면2



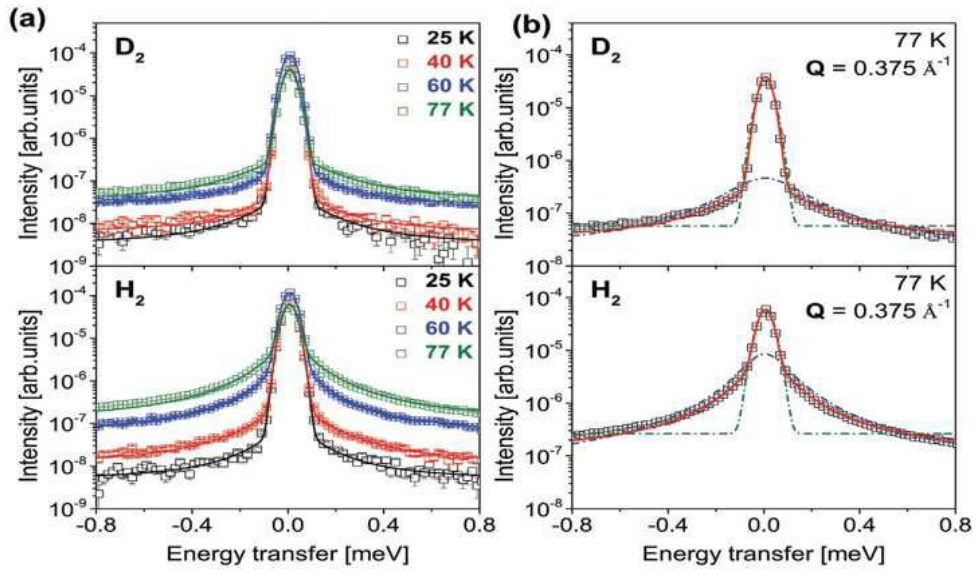
도면3



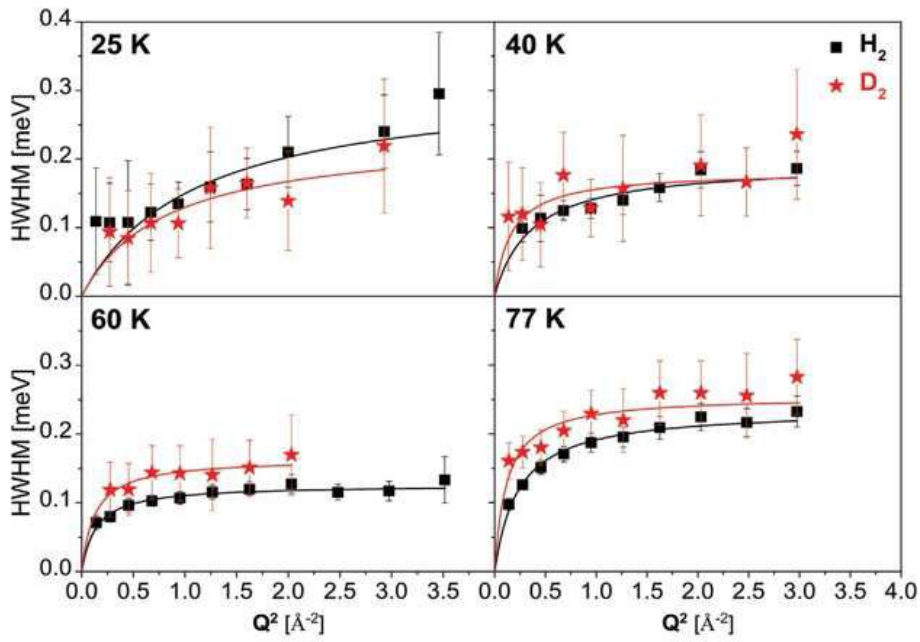
도면4



도면5



도면6



도면7

