[논 문] 한국재료학회지
Korean J. Mater. Res.
Vol. 28, No. 7 (2018)

https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.7.417

# 다공성 물질을 이용한 $CO_2$ 포집 및 분리: 다공성 탄소와 유연한 MOF 비교 연구

정민지 · 박서하 · 오현철† · 박귀일†
국립경남과학기술대학교 에너지공학과

# $CO_2$ Capture & Separation in Microporous Materials: A Comparison Between Porous Carbon and Flexible MOFs

Minji Jung, Seoha Park, Hyunchul Oh† and Kwi-il Park†

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, Gyeongnam 52725, Republic of Korea

(Received June 8, 2018 : Revised June 8, 2018 : Accepted June 25, 2018)

**Abstract** The stereotype of flexible MOFs(Amino-MIL-53) and carbonized porous carbon prepared from renewable resources is successfully synthesized for $CO_2$ reduction application. The textural properties of these microporous materials are investigated, and their $CO_2$ storage capacity and separation performance are evaluated. Owing to the combined effects of $CO_2$-Amino interaction and its flexibility, a $CO_2$ uptake of 2.5 mmol $g^{-1}$ is observed in Amino-MIL-53 at 20 bar 298 K. In contrast, $CH_4$ uptake in Amino-MIL-53 is very low up to 20 bar, implying potential sorbent for $CO_2/CH_4$ separation. Carbonized samples contain a small quantity of metal residues(K, Ca, Mg, S), resulting in naturally doped porous carbon. Due to the trace metal, even higher $CO_2$ uptake of 4.7 mmol $g^{-1}$ is also observed at 20 bar 298 K. Furthermore, the $CH_4$ storage capacity is 2.9 mmol $g^{-1}$ at 298 K and 20 bar. To evaluate the $CO_2$ separation performance, the selectivity based on ideal adsorption solution theory for $CO_2/CH_4$ binary mixtures on the presented porous materials is investigated.

**Key words** MIL-53-$NH_2$(Al), $CO_2$ capture, $CO_2/CH_4$ separation, metal-organic frameworks(MOFs), carbonized porous carbon.

## 1. 서 론

지구온난화로 인해 해수면 상승과 이상기후, 사막화 등 극단의 현상이 세계 곳곳에서 나타나고 있으며 이를 해결하기 위한 노력이 전 세계적으로 진행 중에 있다. 특히, 21세기 후반과 그 이후의 지구 평균기온은 이산화탄소($CO_2$) 누적 배출량과 비례하여 상승하고 있다. 산업화 이후 화석연료 사용과 토지이용 변화로 이산화탄소가 증가하여 지구 평균온도가 지속적으로 상승하고 있으며, 온실가스의 주요 주범인 이산화탄소를 포집/제거하는 것이 지구온난화의 가속을 늦추는 중요한 기술이 되고 있다.[1,2)]

이산화탄소 처리기술은 화석연료 연소 후 생성되는 이산화탄소가 대기 중으로 배출시키지 않도록 포집, 저장 및 고정화/재활용 기술로 분류할 수 있다.[3)] 그중 연소 후 포집 기술은 화력 발전소와 같은 대량 배출원에서 발생하는 연도 가스(flue gas)로부터 이산화탄소를 선택적으로 회수하는 기술이다.[4)] 최근에는 다공성 물질을 이용한 건식 흡착법 및 분리막 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 이산화탄소 흡착을 위한 다공성 물질에는 다양한 종류가 있으며 대표적으로 연구가 많이 되는 물질은 gas hydrate,[5)] zeolite,[6)] porous carbon,[7)] metal organic frameworks(MOFs)[8)] 등의 물질이 있다. 그 중 MOF에 대한 연구는 MOF의 독특한 성질(높은 비표면

†Corresponding author
E-Mail : oh@gntech.ac.kr (H. Oh, GNTECH)
kipark@gntech.ac.kr (K. Park, GNTECH)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

적, 빈 배위결합자리, 기능화, 플렉서블 구조 등[9])때문에 지속적인 관심을 가지고 있다. 최근 M. Mihaylov et. al.[10]는 대표적 플렉서블 MOF 물질인 MIL-53(Al)과 amino-modified MIL-53를 이용하여 이산화탄소 흡착에 대한 연구를 시도 했으며, 이산화탄소와 amino group과의 상호작용을 FT-IR을 이용해 보고했다. M. Mihaylov의 결과에 따르면 플렉서블 MOF에 amino group으로 기능화 하면 $CO_2$와의 반응을 통해 건식 흡착제로 사용 할 수 있을 거라 예측 가능하다. 문제는 이러한 MOF의 합성 단가가 높다는 점이다. 그 결과 또 다른 연구자들은 MOF의 합성 단가를 낮추는 연구를 하거나, MOF의 성능과 유사하게 보여주는 다른 다공성 물질을 개발하는데 많은 노력을 쏟고 있다. 최근 많이 연구가 되고 있는 분야는 바이오 폐기물을 단순 탄화 시켜 다공성 건식 흡착제로 활용하는 방법이다.[11] 이는 공정이 저렴하며 폐기물을 재활용 할 수 있다는 점에서 큰 장점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 대표적인 플렉서블 MOF 물질에 amino group을 기능화 한 MIL-53-$NH_2$를 건식 흡착제로 활용하여 $CO_2$의 포집 및 분리 성능을 확인해 볼 예정이다. 또한 재활용 불가능한 바이오 폐기물 중 하나인 땅콩 껍질을 활용하여 다공성 탄소를 제작하고, MOF와 $CO_2$의 포집 및 분리 성능을 비교 논의 할 예정이다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 플렉시블 금속-유기 골격체: MIL-53-$NH_2$

대표적 플렉서블 MOF인 MIL-53의 한 종류로, 유기 링커(linker)에 amino(NH2)가 붙어 있는 형태이다[Fig. 1(a)]. 초기 합성 시에는 기공이 닫혀있는 형태로 있다가, 기체가 주입되면 기공이 열리는 효과(breathing effect)를 보여주는 대표적인 시료이다. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$(493.6 mg), $H_2BDC\text{-}NH_2$(375.6 mg), 그리고 5 mL $H_2O$를 오토클레이브(autoclave)에 넣고 전기로 에서 150 °C, 5 시간 동안 합성을 하면 얻어진다. DMF 제거를 위해 얻어진 시료를(white powder)를 전기로에 150 °C, 12 시간 동안 놓아두었다.

### 2.2 바이오 폐기물(땅콩)을 활용한 탄화된 다공성 탄소

바이오 폐기물 중 땅콩 껍질이나 과일 씨앗 등은 음식물 쓰레기 재활용이 될 수 없어. 바로 폐기 되어야 한다. 따라서, 이렇게 버려지는 바이오 폐기물을 새로운 자원(흡착제)으로 활용하고자 하는 것이 탄화된 다공성 탄소를 활용하는 이유이다. 이를 위해 땅콩 껍질을 DI water로 씻긴 다음 105도 오븐에 약 24시간동안 건조 시켰다. 건조된 땅콩껍질을 잘게 분쇄하고 질소 분위기 800 °C에서 약 90분간 탄화 시켰다[Fig. 1(b)]. 제작된 탄화된 다공성 탄소를 carbonized Peanut Shell(PS)이라 명명하였다.

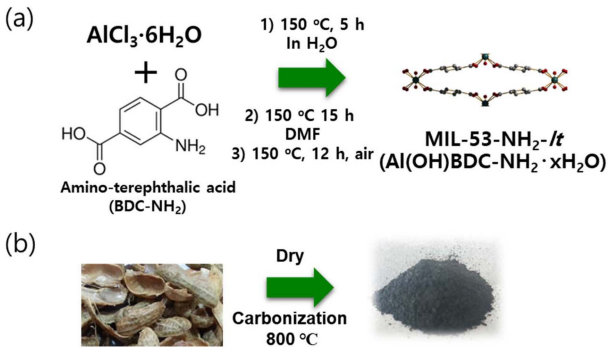


**Fig. 1.** Schematic diagram representing the synthesis of (a) MIL-53(Al)-$NH_2$ and (b) microporous carbon from agricultural waste products.

### 2.3 특성 분석

X-ray diffraction pattern(XRD): MIL-53(Al)-$NH_2$과 PS의 결정 구조는 X-선 회절분석기를 이용하여 분석 하였다. XRD 분석은 CuKα 선을 이용하여 2°/min.의 주사 속도로 5~50°(MIL-53(Al)-$NH_2$) 또는 5~80°(PS) 범위에서 실시하였다.

Brunauer-Emmett-Teller(BET): 두 물질의 비표면적은 BET 측정법을 이용하여 계산 하였다. 상업용 장비(Quantachrome Autosorp-1 MP)를 이용하여 각 물질의 $N_2$ isotherm을 77 K에서 측정하였으며, BET계산을 위해 사용한 각 물질의 압력 범위는 $P/P_0 = 0.05 \sim 0.2$ 였다.

High Pressure sorption Isotherm: 상업용 장비(Setaram, PCTPro E&E)를 이용하여 각 물질의 이산화탄소와 메탄의 흡착량을 상온(298 K)에서 20 bar 까지 측정하였다.

Ideal Adsorbed Solution Theory(IAST): 이산화탄소와 메탄의 혼합기체에서 이산화탄소 포집 선택도는 고압흡착장비(PCT Pro E&E)로부터 얻어지는 등온선을 활용하여 IAST계산이 가능하며, 활용된 fitting모델은 Dual-site Langmuir-Freundlich model이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Textual properties

Fig. 2는 MIL-53-$NH_2$와 PS의 XRD 결정 구조를 보여주고 있다. MIL-53-$NH_2$의 경우, 이론 값과 실제 측정값이 거의 동일하게 나왔으며, 결정성을 가진 MOF의 합성이 성공적이라 보여주고 있다. PS의 경우 다공성 탄

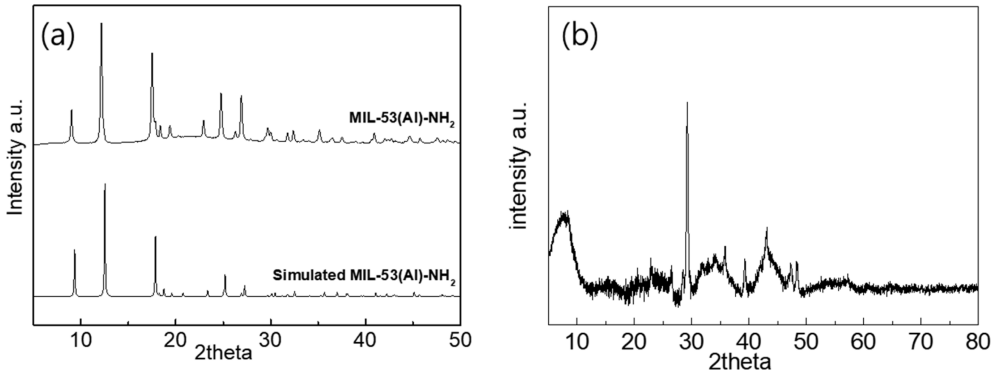


**Fig. 2.** XRD patterns of (a) MIL-53(Al)-$NH_2$, (b) Carbonized Peanut shell(PS).

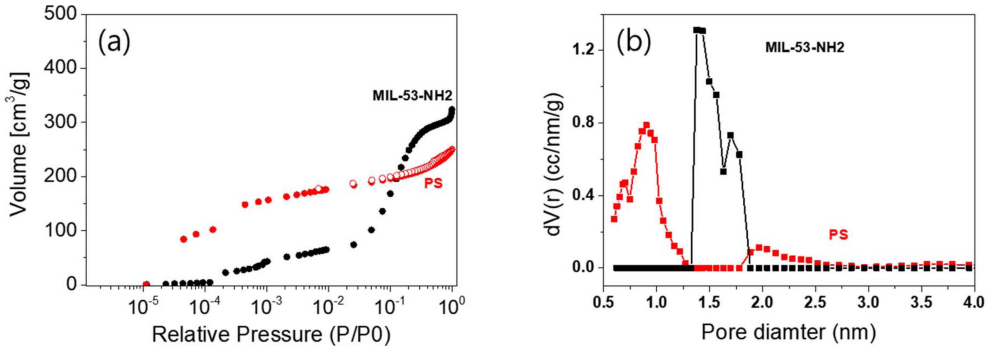


**Fig. 3.** (a) $N_2$ adsorption isotherms of MIL-53-$NH_2$ and PS, (b) Pore size distribution(PSD) of samples calculated from the adsorption branch of the isotherms.

**Table 1.** EDS data for PS composition.

| Sample | C [Atomic %] | O [Atomic %] | Mg [Atomic %] | S [Atomic %] | K [Atomic %] | Ca [Atomic %] | Total [Atomic %] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PS | 67.83 | 31.70 | 0.11 | 0.07 | 0.17 | 0.11 | 100 |

화 시료이므로 결정성을 가지고 있지는 않는다. 단, 30, 35, 45도 부분에서의 peak 은 유기물을 탄화 시킬 때 발생되는 잔류 금속(K, Ca, Mg, S)에서 나온 것이라 예측할 수 있었으며, energy dispersive spectrometer(EDS) 측정을 통해 해당 성분을 확인할 수 있었다(Table 1). Fig. 3a는 77 K에서 MIL-53-$NH_2$ 와 PS의 질소 흡착 등온선을 나타내며, BET 측정을 통해 계산된 비표면적은 각각 528 $m^2/g$(MIL-53-$NH_2$)와 692 $m^2/g$(PS) 였다. 흥미로운 점은 MIL-53-$NH_2$의 총 $N_2$ 흡착량이 PS보다 더 높았으나, 실제 비표면적은 PS가 더 높게 나왔다. 이는 MIL-53-$NH_2$의 호흡(breathing) 효과로 인하여 상대적 고압에서 기체 흡착이 증가하기 때문으로 보인다. 측정된 기공 크기 분포는 각각 1.3-1.8 nm(MIL-53-$NH_2$), 0.5-1.2 nm(PS) 였다.

### 3.2 Adsorption Isotherm and heat of adsorption

Fig. 4는 두 시료의 상온(298 K)에서 이산화탄소와 메탄의 흡착량을 보여주고 있다. 상온 20 bar에서 측정된 이산화탄소는 PS가 MIL-53-$NH_2$ 보다 약 2배이상의 흡착량을 보였다. PS의 비표면적이 MIL-53-$NH_2$ 보다 25 % 더 많다는 점을 감안하더라도 2배 흡착량 증가는 비표면적뿐만 아니라, 내부 잔류 금속과 이산화탄소와의 반응이 상대적으로 더 강한 영향으로 보여진다. PS의 메탄 흡착량 역시 MIL-53-$NH_2$ 보다 매우 높게 나타났으며, 특히 MIL-53-$NH_2$ 에서 메탄 흡착량은 거의 일어나지 않고 있다. 이는 상온에서 메탄 흡착이 일어나려면 MIL-53-$NH_2$ 닫힌 구조에서 열린구조로의 변환이 일어나야 하는데, 그러지 못했기 때문으로 여겨진다. 20 bar 이상의 고압을 적용하게 되면 큰 이력 현상과 동반한 메탄 흡착이 가능할 거라 여겨진다. 두 시료의 이산화탄

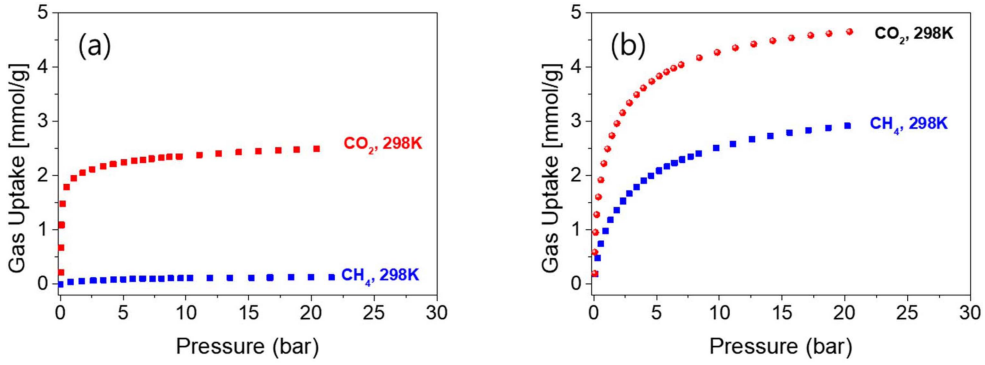


**Fig. 4.** Single component $CO_2$ and $CH_4$ adsorption isotherms for (a) MIL-53-NH2 and (b) PS at 298 K up to 20 bar.

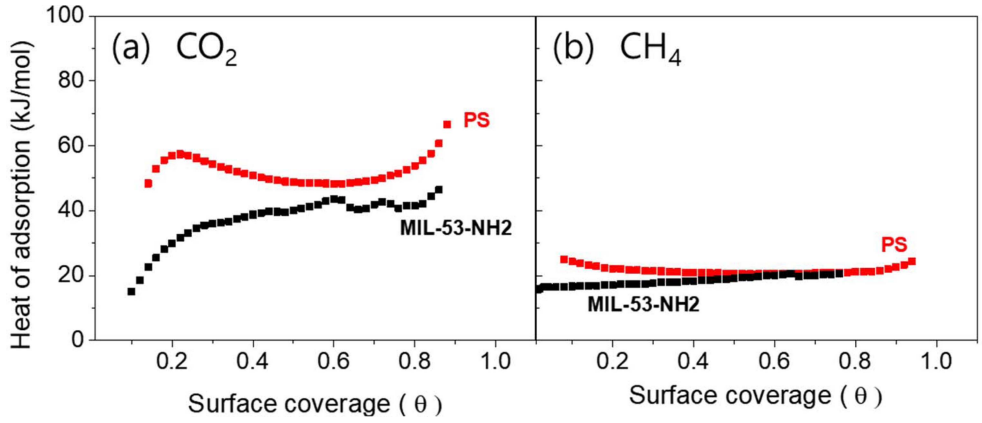


**Fig. 5.** The (a) $CO_2$ and (b) $CH_4$ heat of adsorption for MIL-53-$NH_2$ and PS.

**Table 2.** $CO_2$ and $CH_4$ uptake on MIL-53-NH2 and PS at 298K, 20 bar.

| | Temperature | $CO_2$(mmol/g) | $CH_4$(mmol/g) |
|---|---|---|---|
| MIL-53-NH2 | 298K | 2.5 | 0.12 |
| PS | 298K | 4.7 | 2.92 |

소 및 메탄 최대 흡착량은 Table 2에 나타내었다. Fig. 5는 clausius-clapeyron식을 이용한 이산화탄소 및 메탄의 등량흡착열(heat of adsorption)을 보여주고 있다.

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1)$$

R은 기체상수, p는 평형기체압력, ΔH 흡착엔탈피가 된다.

두 시료 모두 이산화탄소의 흡착열이 메탄보다 높게 나타내고 있으며, 이는 두 물질 모두 잠재적인 이산화탄소 포집 흡착제로 활용 가능하다는 것을 의미한다.

### 3.3 $CO_2/CH_4$ 분리 선택도 측정

이산화탄소의 포집 성능 측정을 위해 고압 흡착등온선을 측정하였으며, 분리 성능을 확인하기 위해 IAST를 이용하여 선택도를 계산하였다. IAST는 단일 성분 흡착등온선을 이용하여 동일 압력에서의 흡착량을 구하고, 이를 기반으로 분리 선택도를 계산하는 방식이다. 각 시료는 MOF의 호흡 효과 또는 PS 내 잔류 금속에 따른 불균일한 흡착사이트로 인하여 dual site langmuir-freundlich model을 사용하였다.

$$q \equiv q_1 + q_2 = \frac{q_{m1} b_1 p^{1/n1}}{1 + b_1 p^{1/n1}} + \frac{q_{m2} b_2 p^{1/n2}}{1 + b_2 p^{1/n2}} \quad (2)$$

q1, q2 는 흡착사이트, $q_m$, b, n은 단일 성분 흡착등온선을 fitting 함으로서 얻어질 수 있다(Table 3).

Fig. 6과 Table 3은 fitting 결과를 보여주고 있다. Fitting은 단일 성분 흡착등온선에 매우 잘 부합되었으나, MIL-53(Al)-$NH_2$의 경우 이산화탄소와 메탄과의 흡착량 차이가 매우 크고, 특히 메탄의 절대 흡착량이 매우 적어 수학적으로 의미있는 선택도를 구할 수가 없었다. Fig. 7은 298 K에서 PS의 이산화탄소/메탄 분리 선택도를 보여주고 있다. 두 기체의 혼합 비율은 5:5로 하였으며, 저압 선택도 5에서 시작하여 20 bar 선택도 10까지 증가

**Table 3.** Fitting parameters of the Langmuir-Freundlich model for the $CO_2$ and $CH_4$ adsorption isotherm in the MIL-53-NH2 and PS.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CO_2$ | | | | |
| | $R^2$ | $q_{m1}$ | $b_1$ | $n_1$ | $q_{m2}$ | $b_2$ | $n_2$ |
| PS | 0.99475 | 2.62467 | 0.83554 | 1.37799 | 2.62467 | 0.83606 | 1.37813 |
| MIL-53-NH2 | 0.99925 | 1.57806 | 0.70433 | 1.93845 | 1.2713 | 1678.39245 | 0.33072 |
| | | | $CH_4$ | | | | |
| | $R^2$ | $q_{m1}$ | $b_1$ | $n_1$ | $q_{m2}$ | $b_2$ | $n_2$ |
| PS | 0.99999 | 2.33011 | 0.17808 | 1.09938 | 1.30489 | 1.03175 | 1.17409 |
| MIL-53-NH2 | 0.99899 | 0.13674 | 0.42043 | 1.28081 | 0.01239 | 0.00281 | 0.22564 |

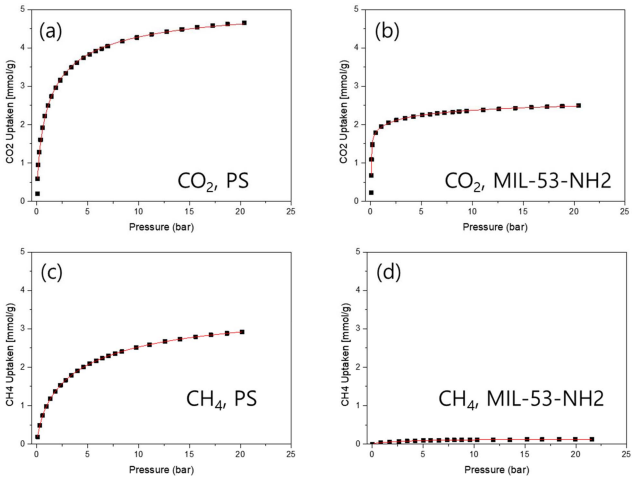


**Fig. 6.** (a), (b) $CO_2$, (c), (d) $CH_4$ adsorption isotherms for MIL-53-$NH_2$ and PS. Curves are fits to the Dual-site Langmuir-Freundlich model for IAST calculation.

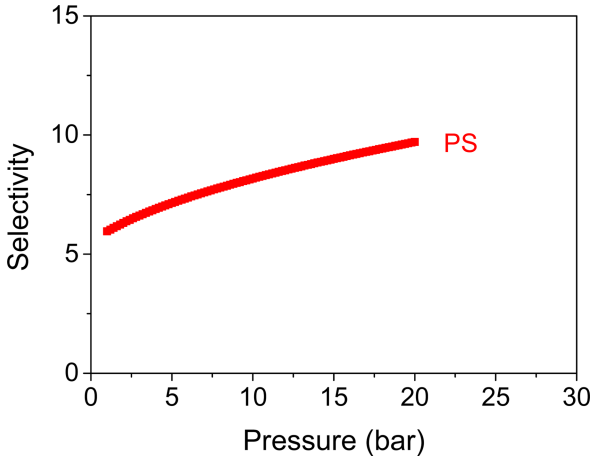


**Fig. 7.** $CO_2/CH_4$ selectivity of PS at 298 K up to 20 bar.

되었다. MIL-53(Al)-$NH_2$의 선택도는 수치상으로 얻을 수가 없었으나, 메탄의 흡착량과 이산화탄소의 급격한 흡착량 차이를 보면 breakthrough curve 측정에 매우 적합해 보임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

금속-유기 골격체(MOFs) 물질 중 호흡 효과가 있는 MIL-53에 amino($NH_2$)기를 추가하여 시료와 이산화탄소의 반응성을 높였으며, 비싼 MOF합성을 대체하기 위해 바이오 폐기물 중 하나인 땅콩을 탄화시켜 효율적이며/저렴한 이산화탄소 흡착제를 개발 하였다. 두 시료의 비표면적은 각각 528 $m^2/g$와 692 $m^2/g$ 였으며, 상온 20 bar에서 최대 이산화탄소 흡착량은 2.5, 4.7 mmol/g으로 PS가 약 두배 높게 흡착되었다. 이는 높은 비표면적뿐만 아니라 탄화 시료 내의 잔류금속(K, Ca, Mg, S)에 의해 이산화탄소와의 반응성을 높였기 때문으로 보인다. PS 선택도는 저압에서 5, 고압에서 10정도가 나왔다. MIL-53(Al)-$NH_2$의 경우 선택도를 구할 수는 없었지만, 이산화탄소 흡착량에 비해 메탄의 흡착량이 매우 미량이라는 점을 보면 추후 breakthrough curve 측정에 매우 적합한 흡착제가 될 수 있음을 의미한다.

## Acknowledgment

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2018.

## References

1. IEA, $CO_2$ Emissions from Fuel Combustion 2017, Retrieved May 30, 2018 from https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/$CO_2$EmissionsfromFuel-CombustionHighlights2017.pdf
2. S. A. Rackley, “Carbon Capture and Storage”, ed. S. A. Rackley, p. xi, Butterworth-Heinemann, Boston, USA (2010).
3. W. S. Ahn, J. Kim and H. Y. Kim, Korean Chem. Eng. Res., **51**, 171 (2013).
4. S. Yan, M. Fang, W. Zhang, W. Zhong, Z. Luo and K. Cen, Energy Convers. Manage., **49**, 3188 (2008).
5. H. J. Lee, J. D. Lee and Y. D. Kim, Korean J. Mater. Res., **18**, 650 (2008)

6. J. C. Fisher, R. V. Siriwardane and R. W. Stevens, Ind. Eng. Chem. Res., **50**, 13962 (2011).
7. J. Park, N. F. Attia, M. Jung, M. E. Lee, K. Lee, J. Chung and H. Oh, Energy, **158**, 9 (2018).
8. S. Hug, L. Stegbauer, H. Oh, M. Hirscher and B. V. Lotsch, Chem. Mater., **27**, 8001 (2015).
9. W. R. Lee and C. S. Hong, NICE (News & Information for Chemical Engineers), **31**, 466 (2013).
10. M. Mihaylov, K. Chakarova, S. Andonova, N. Drenchev, E. Ivanova, A. Sabetghadam, B. Seoane, J. Gascon, F. Kapteijn and K. Hadjiivanov, J. Phys. Chem. C, **120**, 23584 (2016).
11. T. S. Blankenship and R. Mokaya, Energy Environ. Sci., **10**, 2552 (2017).