

총 설

## 수소/이산화탄소 가스분리용 다공성 물질 탐색 및 고속전산스크리닝 연구동향

여병철<sup>†</sup>

부경대학교 에너지자원공학과  
48513 부산광역시 남구 용소로 45  
(2022년 6월 20일 접수, 2022년 8월 1일 수정본 접수, 2022년 8월 8일 채택)

### Discovery of Porous Materials for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Gas Separation and High-Throughput Computational Screening

Byung Chul Yeo<sup>†</sup>

Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea  
(Received 20 June 2022; Received in revised from 1 August 2022; Accepted 8 August 2022)

#### 요 약

가스 분리 기술은 혼합 가스로부터 신재생에너지 자원 및 환경 오염 물질과 관련된 수소(H<sub>2</sub>) 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 같은 주요 가스를 효과적으로 추출할 수 있기 때문에 매우 유용하다. 에너지 소비를 줄이기 위한 가스 분리 기술로서 분리막 공정과 흡착 공정이 널리 사용되고 있는데, 두 공정 모두 분리막과 흡착제의 역할을 하는 다공성 물질이 필요하다. 특히 다공성 물질의 한 종류인 금속-유기물 골격체(Metal-organic frameworks, MOFs)는 가스 흡착 및 분리를 목적으로 발전되었다. 그런데 MOF 구조의 수가 지속적으로 증가하고 있지만 시행착오 실험을 통해 우수한 MOF 기반의 분리막과 흡착제를 발견하는데 효율적이지 않다. 따라서 수소와 이산화탄소를 분리할 수 있는 고성능 다공성 물질의 발견을 가속화하기 위해 고속전산스크리닝(High-throughput computational screening) 기술이 등장하였고 현재까지 활용되고 있다. 본 리뷰에서는 다공성 물질에 대한 중요한 연구와 수소와 이산화탄소의 가스 분리에 초점을 맞춘 고속전산스크리닝 기술을 소개한다.

**Abstract** – Gas separation technology becomes more useful because key gases such as H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> regarding renewable energy resources and environmental pollutant can be effectively extracted in mixed gases. For reducing energy consumption on gas separation, membrane and adsorption processes are widely used. In both processes, porous materials are needed as membrane and adsorbent. In particular, metal-organic frameworks (MOFs), one class of the porous materials, have been developed for the purpose of gas adsorption and separation. While the number of the MOF structures is increasing due to chemical and structural tunability, good MOF membranes and adsorbents have been rarely reported by trial-and-error experiments. To accelerate the discovery of high-performing porous materials that can separate H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, a high-throughput computational screening technique was used as efficient skill. This review introduces crucial studies of porous materials and the high-throughput computational screening works focusing on gas separation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

Key words: Gas separation, Porous material, Membrane, Adsorbent, High-throughput computational screening

#### 1. 서 론

가스 분리는 혼합가스로부터 중요한 에너지원 또는 환경 오염 물질을 효과적으로 추출하는 기술이다[1]. 예를 들어, 화석연료가 에

너지 생산에 이용될 때, 발생된 혼합가스 안에는 수소(H<sub>2</sub>) 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 미량의 수증기(H<sub>2</sub>O), 일산화탄소(CO), 메탄(CH<sub>4</sub>) 등이 들어 있다[2]. 이 때, 수소는 수소자동차와 연료전지의 원료로 사용되기 때문에 중요한 친환경 에너지원이지만, 이산화탄소는 지구 온도를 높이는 온실가스로 여겨진다[3,4]. 따라서, 미래의 청정 에너지원 확보 및 지구온난화와 같은 환경문제 해소를 위해 혼합된 가스의 분리 기술에 대한 관심이 점점 더 높아지고 있다[5-8].

가스분리하는 기술은 전통적으로 가스들이 가지고 있는 고유한 끓는점의 차이를 이용해 분리하는 기술인 증류법이 있다. 증류법은

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: byeo@pknu.ac.kr

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.

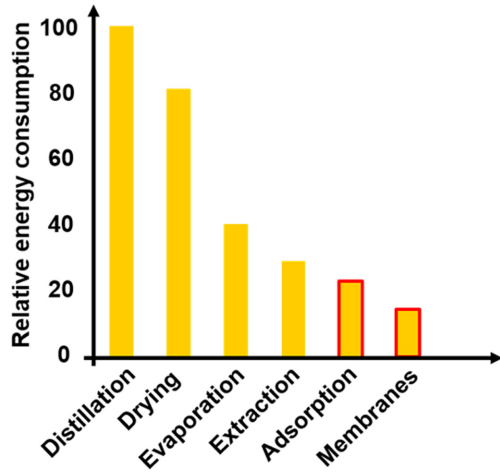


Fig. 1. Comparison of relative energy consumption between gas separation techniques [10].

약 80년 동안 사용되어온 전통적인 기술이기는 하지만 약 10~15%의 전세계 에너지 소비량으로 사용되고 있을 만큼 낭비가 너무 심하다 [9,10]. 따라서, Fig. 1에 나타난 기존의 방법보다 효율적으로 가스 분리 혹은 정제할 수 있는 대안 중에서 분리막(Membrane) 공정 과 흡착(Adsorption) 분리 공정 두 가지 방법을 집중해서 살펴보았다 [10-12]. 사실 두 방법끼리 비교했을 때, 분리막 공정이 흡착 분리 공정보다 에너지 소모량이 더 적지만, 가스 분리 순도는 흡착 분리 공정을 사용했을 때 오히려 더 좋다고 알려져 있다[13]. 결론적으로는 두 방법 모두 동시에 발전되고 있고, 공통적으로는 분리막 공정과 흡착 분리 공정은 분리막과 흡착제 물질들에 분자들을 통과시켰을 때 분자의 물리적/화학적 특성의 차이를 이용한 기술들이다[14]. 최근에는 고성능 가스분리용 분리막과 흡착제로서 다양한 다공성 물질(Porous material)들이 보고되고 있는 실정이다[15-18].

다공성 물질에는 제올라이트(Zeolite), 금속-유기물 골격체(Metal-organic framework, MOF), 제올라이트성 구조체(Zeolitic-imidazolate framework, ZIF) 등이 해당한다[19-32]. 특히, 가스 흡착 및 분리분야에서는 MOF 혹은 ZIF가 각광을 받고 있는데 높은 표면적(Surface area)과 나노 입자크기의 다공성(Porosity)를 보여주기 때문이다[33,34]. 또한, MOF와 ZIF은 금속 이온과 유기물 링커(Linker)의 조합으로 물질 내의 다양한 다공 크기 및 형태를 자유자재로 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다[33,35]. Fig. 2와 같이 이를 통해 지금까지 합성 가능한 다공성 물질들의 수는 수십만개에 이르고 앞으로도 기하급수적으로 늘어나고 있는 실정이다[26]. 수많은 다공성 물질 중에 가스 분리의 적합한 소재를 찾는 것이 중요한데, 가스 분리를 위한 분리막 공정과 흡착 분리 공정에서 필요로 하는 다공성 물질의 조건이 다르다. 먼저, 분리막 공정의 성능에 직접적으로 연관 있는 소재의 물성으로는 평균 다공 크기(Averaged pore diameter), 특정 분자 종류의 동적 크기(Kinetic diameter of gas molecules) 등이 있다[36]. 다음으로, 흡착 분리 공정의 성능에 상관 있는 특성으로는 가스 분자 종류별 흡착열(Heat of adsorption), 표면적(Surface area), 다공크기(Pore diameter) 등이 있다[37]. 이와 같은 소재 물성들에 신경을 써서 가스 분리 성능을 극대화할 수 있는 새로운 다공성 물질들을 소재 설계연구자에 의해 매년 제시되고 있지만 탐색된 숫자는 여전히 매우 적은 실정이다.

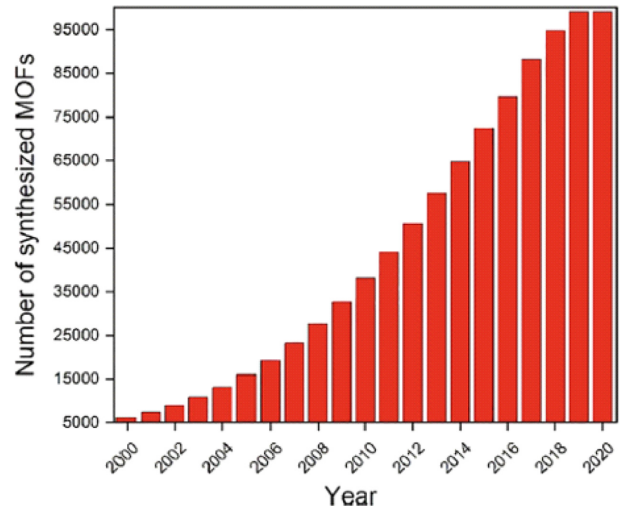


Fig. 2. Number of MOFs reported in the Cambridge Structural Database (CSD) according to years. Retrieved from the CSD on 4th March 2020 [26].

기존의 소재 설계 연구는 원하는 물성을 가지는 소재가 찾아질 때까지 소수의 연구자의 직관력과 실험적 시행착오(Trial-and-error)를 통해 진행되어왔으나, 탐색되는 유망한 소재군의 숫자가 매우 제한적이고 비효율적이다. 이를 극복하기 위해, 대용량의 다공성 물질 구조 및 물성 데이터가 저장된 데이터베이스와 가상의 실험을 수행하여 가스 분리 성능값들을 유추할 수 있는 컴퓨터 시뮬레이션을 융합한 연구들이 각광받아 왔다[38-40]. 이 때, 주로 이용된 데이터베이스로는 The Cambridge structural database (CSD), Inorganic crystal structure database (ICSD), Crystallography Open Database (COD) 등이 있고, 다공성 물질의 분리막 공정과 흡착 분리 공정의 전산모사방법들로는 각각 Grand canonical monte carlo (GCMC)와 분자동역학(Molecular Dynamics, MD) 시뮬레이션들이 있다[37,41-45]. 이를 바탕으로 다양한 분야에 적합한 고성능 다공성 물질들을 효율적으로 탐색하는 것이 가능해졌다. Fig. 3과 같이 이러한 기술을 전산재료과학분야에서는 고속전산스크리닝(High-

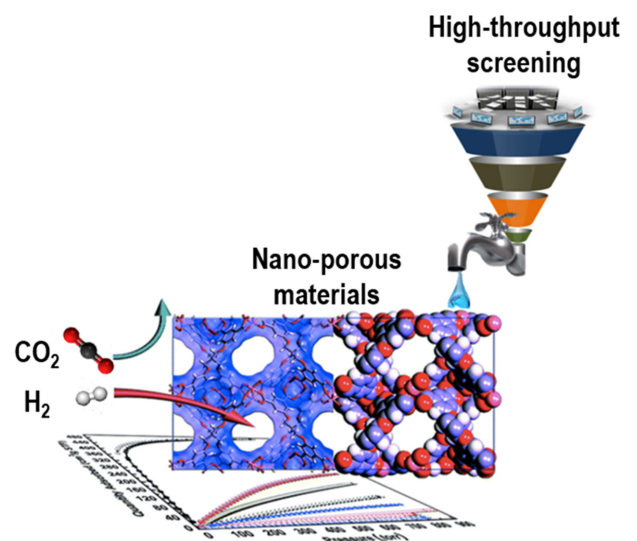


Fig. 3. High-throughput computational screening scheme for discovery of porous materials for gas separation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

throughput computational screening)이라 부르고 있다[37,45].

미래로 갈 수록 에너지·환경 문제에 대한 해결을 위해서는 가스 분리 기술이 중요해지고 있다. 더불어 보고되는 합성 가능한 다공성 물질의 수는 급진적으로 증가하고 있기 때문에 가스분리를 위한 다공성 소재 탐색의 가속화 욕구는 커질 전망이다. 우리는 이를 준비하기 위한 노력의 일환으로 가스 분리를 위한 다공성 물질 탐색과 데이터 기반 융합 기술과 관련된 연구들에 대해서 알아보려고 하였다. 본 리뷰에서는 다공성 물질 후보군에 대한 기초 지식과 두 가지 대표적인 가스 분리 방법과 현재까지 고성능이라고 밝혀진 다공성 후보 물질이 무엇인지 소개한다. 마지막으로 데이터 기반 소재연구 흐름의 중심이었던 고속전산스크리닝 방식에 대한 현재 기술 수준에 대해서 고찰하고자 한다.

## 2. 가스 분리와 다공성 물질

### 2-1. 수소/이산화탄소 가스분리

가스 분리가 필요한 산업은 다양하게 있지만 그 중에서 화석연료 사용 후 생성된 혼합가스로부터 친환경 에너지원인 수소가스를 정제 기술에 대한 사람들의 관심이 커지고 있다. 수소가스를 만들 수 있는 대표적인 화학공정으로는 석탄 가스화(Coal gasification)와 천연가스 개질(Natural gas reforming) 두 과정을 들 수 있다. 석탄 가스화 공정은 기본적으로 식 (1)을 통해 반응하고, 생성되는 가스들은 25~35%의 H<sub>2</sub>, 35~45%의 CO, 15~25%의 CO<sub>2</sub>, 0.1~0.3%의 CH<sub>4</sub>, 0.5~1%의 N<sub>2</sub>등이 분포되어 있다[46]. 또한, 천연가스 개질 공정은 식 (2)를 통해 반응하고 생성되는 가스들은 70~75%의 H<sub>2</sub>, 10~15%의 CO, 10~15%의 CO<sub>2</sub>, 1~3%의 CH<sub>4</sub>, 0.1~0.5%의 N<sub>2</sub>등이 분포되어 있다[47].



두 과정 모두 수소와 일산화탄소가 생성되는데 이 때 물을 첨가시키면 생산물이 수소가스가 되도록 하는 아래와 같은 반응(다른 용어로는 water-gas shift(WGS) 반응)이 일어나도록 추가 수행할 수 있다[48].



특히 공통적으로 최종적인 생성물이 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가 남아있기 때문에 에너지·환경 문제를 해결하기 위해 두 가스를 분리하는 기술이 굉장히 중요할 수 있겠다.

효율적으로 독립적인 가스를 확보할 수 있는 방법으로 두 가지를 소개하겠다. 첫번째로는 분리막 공정은 분리막에 혼합가스를 투과시켜 분자의 물리적 크기와 투과 속도 차이에 의해 분리하는 방법이다[49]. 분리막 공정에서는 선택도(Selectivity)와 투과도(Permeability)가 중요한 성능 인자이고 아래의 식을 따른다.

$$P_i = K_i \times D_i \quad (3a)$$

$$S_{mem} = P_i/P_j \quad (3b)$$

$P_i$ : 분리막 공정에서의  $i$  가스에 대한 투과성

$K_i$ :  $i$  가스에 대한 헨리 상수(Henry's constant)

$D_i$ :  $i$  가스에 대한 자가 확산성(Self-diffusivity)

$S_{mem}$ : 분리막 공정에서의 선택도

여기서 분리막 공정에서의 투과성은 일반적으로 흡착과 확산의 상호작용을 기술한 지표값이기 때문에 식 (3a)와 같이 흡착과 관련된 헨리 상수와 확산과 관련된 확산성을 곱해서 계산한다[45]. 또한, 분리막 공정에서의 선택도는 혼합가스가 분리막을 투과할 경우 특정한 가스가 그 밖의 다른 종류의 가스에 비해 상대적으로 분리된 비율을 의미하고 식 (3b)와 같이 서로 다른 두 종류의 가스의 투과성의 비율로 계산한다[45,50].

다음으로 흡착 분리 공정으로써 흡착제에 혼합가스를 주입시켜 고압과 저압조건에서 서로 다른 가스와 흡착제와의 흡착에너지의 차이에 의해 분리하게 된다[37]. 흡착 분리 공정에서 중요하게 다루는 성능 인자는 선택도(Selectivity)와 작업용량(Working capacity)이고 아래의 식을 따른다.

$$S_{ads} = K_i/K_j \quad (4a)$$

$$\Delta N = N_{ads} - N_{des} \quad (4b)$$

$S_{ads}$ : 흡착 분리 공정에서의 선택도

$K_i$ :  $i$  가스에 대한 헨리 상수(Henry's constant)

$K_j$ :  $j$  가스에 대한 헨리 상수(Henry's constant)

$\Delta N$ : 작업 용량

$N_{ads}$ : 고압에서의 가스 흡수율(uptake)

$N_{des}$ : 저압에서의 가스 흡수율(uptake)

여기서 흡착 분리 공정의 선택도는 혼합가스가 흡착제를 통과할 때 특정한 가스가 다른 종류의 가스에 비해 분리된 비율을 의미하고 식 (4a)와 같이 흡착과 관련된 헨리 상수를 사용하였고 서로 다른 두 종류의 헨리 상수의 비율로 계산한다[45]. 또한, 흡착 분리 공정의 작업용량은 높은 압력에서 흡착된 가스를 낮은 압력에서 탈착하여 회수한 양을 의미하기 때문에 식 (4b)와 같이 동일한 온도에서 고압 조건의 가스 흡수율과 저압 조건의 가스 흡수율의 차이로 계산한다[45].

궁극적으로는 두 분리 공정 모두 성능을 극대화할 수 있는 매개체인 분리막과 흡착제가 반드시 필요하고 어떤 소재가 적절한지 살펴보고자 한다.

### 2-2. 가스분리를 위한 다공성 물질

가스분리를 위한 분리막과 흡착제는 기본적으로 가스 분자가 자유롭게 통과할 수 있어야만 하기 때문에 기공이 많은 다공성 물질이어야 한다. 처음에는, 가스분리에 적절한 다공성을 가진 물질로 자연에서 발견할 수 있는 제올라이트(Zeolite)가 보고 되었다[31]. 1999년에 Yaghi그룹에서 금속과 유기물로 이루어진 골격 물질인 MOF-5를 처음 인공적으로 합성하는데 성공하였다[32]. 그 후, 자가유체로 내부의 다공구조를 개조하는 것이 가능하게 되면서 다양한 MOF들이 보고 되었다. 특히 MOF구조는 매우 유연하여 외부 압력 혹은 온도 조건에 따라 기공의 크기가 쉽게 달라지게 만들 수 있다[33]. 이 후, 2006년에 MOF와 동시에 유사한 구조를 갖는 COF, ZIF가 생성하였고 다수의 새로운 다공성 물질이 보고되어지면서 가스분리를 위한 다공성 물질 후보군 수가 증가하였다[33]. 그에 발맞춰 점점 더 높은 가스분리 성능을 가지는 다공성 물질이 보고되고 있고 실제 실험으로 검증한 사례들이 늘어나고 있다. 따라서 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>가 포함된 혼합가스에서 가스분리 성능을 높인 연구들을 하나씩 소개하겠다.

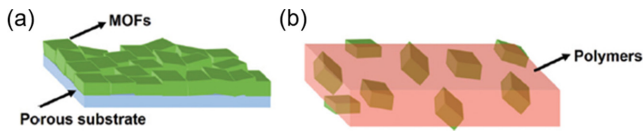


Fig. 4. Schematic diagrams of (a) pure MOF membranes and (b) mixed matrix membranes (MMM) [48].

우선 수소와 이산화탄소 분리를 위한 분리막으로 높은 성능을 가진 다공성 물질에 대해서 알아보도록 하겠다. 사실, Fig. 4와 같이 다공성 물질 기반의 분리막은 두가지 종류가 있다[49]. 첫번째 종류로는 지지체 위에 순수한 다공성 물질을 올려놓은 후 사용한 방법이 되겠고 두번째로는 다공성 물질과 고분자 물질을 혼합하여 사용하는 분리막이 되겠다. 첫번째 방법의 경우 지지체와 해당 다공성 물질 사이의 강한 결합을 유지하기 힘들기 때문에 두번째의 방법인 정해진 배열의 다공성 물질을 고분자 물질에 끼여 있는 형태가 더 유리하다. 이 때, 두번째 방법을 적용한 보고된 다공성 물질에 대해서 알아보도록 하겠다.

2014년 Kang et al.은 높은 분리 성능을 나타내는 새로운 Ni-MOF를 합성하는데 성공했는데 분리막을 만들기 위해서 Ni막을 이용하였고 MOF는 JUC-150을 사용하였다[51]. 이 때  $H_2$ 의 투과성은  $2.96 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 을 보였고 선택도는  $H_2/CO_2$ 의 경우 38.7을 나타냈다[51]. 2018년 Sun et al.은 그래핀 산화물(Graphene Oxide; GO)은 분리막 분야에서 각광받는 물질인데 MOF 종류 중 하나인 HKUST-1과 결합한 HKUST-1@GO를 합성하는 데 성공하였는데 여기서 HKUST-1은 금속 자리에 Cu가 위치해 있는 물질이었다[52]. 이 때,  $H_2/CO_2$  선택도와  $H_2$ 의 투과성은 각각 73.2와  $5.77 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 을 나타냈다[52].

다음으로는 수소와 이산화탄소 흡착 분리를 위한 흡착제로 역할을 할 수 있는 다공성 소재에 대해서 알아보도록 하겠다. 사실  $CO_2/CH_4$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $CH_4/H_2$ 의 흡착 분리를 위한 보고된 다공성 소재는 이미 있지만  $H_2/CO_2$ 의 흡착 분리를 위한 다공성 물질을 실험적으로 합성하여 보고한 자료가 상대적으로 많지는 않다[43]. 그럼에도 불구하고, 현재까지 혼합가스로부터 수소 정제를 위한 흡착 분리 공정 관련 연구를 정리한 자료를 찾을 수 있었다[53]. Fig. 5는 수소 정제를 위한 전통적인 흡착 분리공정에 대한 도식도를 나타냈는데 이 공정을 위해 사용될 다공성 소재에 대한 대표적인 사례들에 대

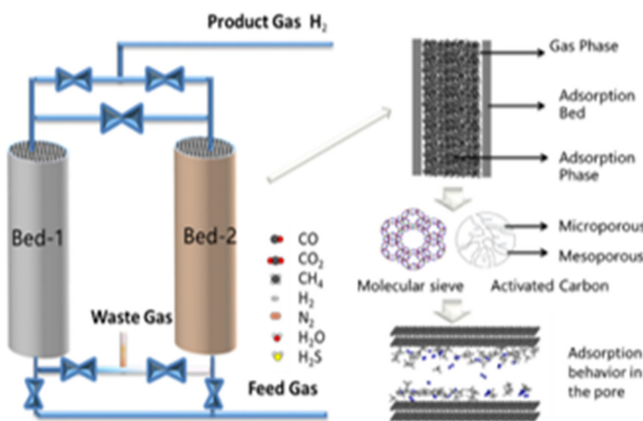


Fig. 5. Flow scheme of the classical pressure swing adsorption (PSA) system [54].

해서 하나씩 알아보도록 하겠다.

2013년 Banu et al.은 4가지 종류의 MOF 기반 다공성 물질인 UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)-Br, UiO-67(Zr), Zr-Cl<sub>2</sub>AzoBDC를 비교한 결과 UiO-66(Zr)-Br가 가장 좋은 수소 정제 효과를 가지는 흡착제로 확인하였다[54]. 2015년 Agueda et al.은 UTSA-16라는 이름으로 하는 새로운 MOF를 설계하였고 흡착 분리 공정에서 높은 성능을 보이는 물질임을 확인하였다[55]. 이 때, 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 가스들이 포함된 혼합가스로부터 수소의 순도를 최대 99.99~99.999%까지 나타냈고  $2\sim 2.8 \text{ mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 생산량을 보였다. 2019년 Brea et al.은 제올라이트 13X(NaX)와  $Ca^{2+}$ 와  $Mg^{2+}$  이온을 교환하여 새로운 제올라이트 두 종류인 CaX와 MgX를 합성한 후 수소, 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소 혼합가스에서 흡착 분리 공정 성능을 확인하였다[56]. 그 때, 세 흡착제 모두 수소의 순도가 99.9%이상 높은 성능 값을 가졌고 그 중 CaX경우가 가장 성능이 좋았다.

### 3. 고속전산스크리닝과 시뮬레이션

#### 3-1. 고속전산스크리닝 기술 적용 사례

앞서 소개한 가스분리를 위한 분리막과 흡착제로서의 다공성 물질이 많지 않다. 그 이유는 매년 가상으로 혹은 실제로 설계되는 다공성 물질의 숫자가 증가속도에 비해 실험으로 성능을 측정할 수 있는 소재 개수의 증가속도가 많이 못 미치기 때문이다. 이에 대한 책으로 수많은 다공성 물질에 대한 정보를 보유하고 있는 데이터베이스로부터 계산자동화를 접목한 고속전산스크리닝 기술이 대두되어 왔다. 그렇다면 이전 연구 중에서 수소와 이산화탄소 분리를 위해 고속전산스크리닝 기술을 적용한 사례를 살펴보도록 하겠다.

2016년 Chung et al.은 유전자 알고리즘을 활용하여 가상으로 무수히 많이 설계되어진 MOF구조가 저장된 데이터베이스와 함께 스크리닝기술을 적용한 결과 75개의 작업용량이 높은 소재와 99개의  $CO_2/H_2$  선택도가 높은 소재를 찾아내었다[39]. 이 때, Fig. 6(a)와 같이 가장 성능이 좋은 MOF의  $CO_2$  작업용량은  $7 \text{ mol kg}^{-1}$ 을 나타냈고  $CO_2/H_2$  선택도는 1000을 나타냈다. 2017년 Tong et al.은  $H_2$ 와  $CO_2$ 의 혼합가스로부터 500~800사이의 높은 선택도와  $2.5\sim 4 \text{ mol kg}^{-1}$ 의 작업용량을 보이는 COF (Covalent organic framework)에 속한 46개의 다공성 물질을 찾아내는데 성공하였다[57]. 2011년 Krishna et al.은  $CO_2/H_2$  분리를 위한 분리막 성능이 높은 6개의 MOF를 찾아냈고 성능이 좋다고 알려진 제올라이트 기반의 분리막보다 높은  $CO_2$  투과성을 나타내는 것을 확인하였다[40]. 2018년 Avci et al.은 수소와 이산화탄소 분리에 적합한 분리막과 흡착제를 대량의 합성된 MOF정보들을 보유하고 있는 CSD 데이터베이스로부터 고속전산스크리닝을 적용하였다[45]. 이 때, Fig. 6(b)와 같이 흡착 분리 공정에 적합한 상위 20개의 MOF 구조를 제시하였고 기존의 분리막 성능을 뛰어넘을 수 있는 899개의 MOF구조 또한 제시하였다.

앞서 살펴본 고속전산스크리닝을 적용시켜서 성공했던 사례들을 관찰해보면 대량의 다공성 물질에 대한 디지털 데이터로부터 의미 있는 정보를 추출하는 단계를 거쳐야만 한다. 기본적으로 다공성 물질이 분리막 혹은 흡착 분리를 이용한 가스 분리 성능과 가장 연관 지을 수 있는 구조적인 특성을 알아보자면 대표적으로 기공의 크기와 관련된 인자인 pore limiting diameter (PLD)와 largest cavity



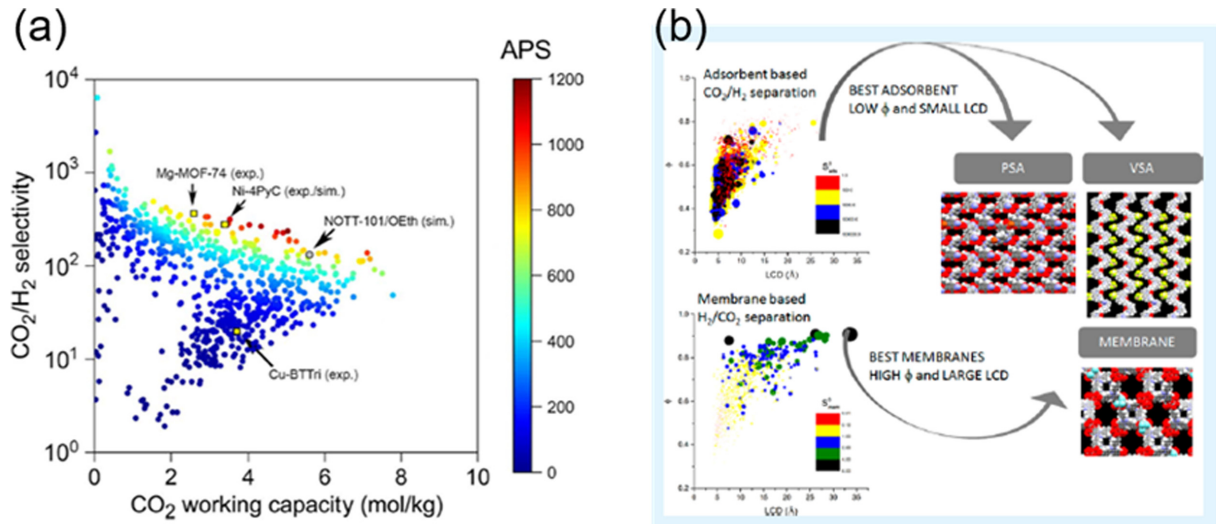


Fig. 6. (a) Aggregated data on computational screening of MOFs for CO<sub>2</sub> capture and (b) schematic diagrams for high-throughput computational screening of MOF adsorbents and membranes for H<sub>2</sub> purification and CO<sub>2</sub> capture [44,53].

diameter (LCD), 그리고 다공성 물질 내부와 가스와의 상호작용을 촉진할 수 있는 인자인 accessible surface area (SA)가 있다. 이 때, 다공성 물질을 구성하는 원자들의 위치정보를 입력하면 구조적인 특성과 관련된 인자들을 손쉽게 계산해줄 수 있는 프로그램들이 이미 나와있기 때문에 효율적인 계산이 가능해졌다[58]. 궁극적으로는 빠르고 정확하게 계산한 다공성 물질들의 구조적인 특성값을 가지고 가장 가스 분리 성능을 극대화할 수 있는 조건을 대입하여 대량의 다공성 물질로부터 소수의 잠재적인 다공성 물질들을 거를 수 있겠다.

### 3-2. 시뮬레이션 기반 가스분리 성능 분석

다음으로는 탐색된 소재에 대해 고성능을 보이는 지를 증명하는 단계가 필요하다. 고속전산스크리닝을 실현시켜줄 수 있었던 배경에는 실험을 직접 수행하지 않더라도 실험으로부터 측정된 값과 매우 유사한 성능값을 계산할 수 있는 시뮬레이션 방법들이 있기 때문이다[43,44]. 먼저, 분리막 공정에서의 성능값인 투과성은 정해진 온도와 압력 조건에서의 자가 확산성으로부터 계산할 수 있다[45]. 이 때, 분자동역학(Molecular dynamics, MD) 시뮬레이션을 이용하면 가스 종류마다의 자가 확산성을 계산할 수 있다. 다음으로는, 분리막 공정에서의 성능값인 투과성과 흡착 분리 공정에서의 성능값인 선택도를 알기 위해서는 헨리 상수가 필요하다[45]. 이 때, 통계학적 열역학적 접근 방법인 Widom particle insertion method을 이용하면 헨리 상수를 계산할 수 있는데 몬테카를로(Monte carlo, MC) 시뮬레이션을 통해 실현 가능하다고 알려져 있다[59]. 또한, 흡착 분리 공정에서의 성능값인 작업용량은 정해진 온도와 압력에서 가장 안정한 상태에서의 가스 흡수율(uptake)로부터 계산된다[37]. 이 때, grand canonical monte carlo (GCMC) 시뮬레이션을 이용하면 헨리 상수와 가스 흡수율을 모두 유추할 수 있다[60]. 궁극적으로는 두 가지의 시뮬레이션들을 반복 계산하여 여러 개의 다공성 물질의 성능값들을 얻어낼 수 있다. 또한, 단독으로 분석하였을 때에는 관찰하기 힘들지만 고속전산스크리닝을 통해 그나마 고성능이라고 여겨질 다공성 물질에 대해서 구조적인 특성과 계산된 성능값 사이에 나타나는 경향성들을 분석하기 굉장히 용이해졌으며 한 눈으로 가시화하기 편리해졌다. 이를 통해 아직 출시하진 못했지만 외삽

(extrapolation)을 통해 가스 분리를 위해 고성능을 보일 수 있는 다공성 소재를 설계할 수 있다.

## 4. 결 론

에너지 및 환경 이슈가 점점 더 영향력이 커지고 있는 현재 가스 분리기술에 대한 필요성은 점점 중요해지고 있다. 그 중에서도 수소와 이산화탄소 분리에 사람들의 관심이 집중하고 있고 효과적으로 해결할 수 있도록 다공성 물질을 활용한 분리막과 흡착 분리 공정이 떠오르고 있다. 그럼에도 불구하고 실험을 통해서 발견되는 고성능 다공성 물질이 제한적일 수밖에 없는 한계를 가진다. 긍정적인 관점으로는 4차산업과 관련하여 빅데이터와 인공지능 적용에 대한 필요성을 느낀 소재 연구자들에 의해 다공성 물질에 대한 디지털 데이터화하는 데 어느정도 성공한 것으로 비춰지고 ICSD, CSD등과 같은 대용량 데이터베이스가 점점 몸집을 키우며 성장하고 있다. 본 리뷰에서는 효율적으로 최적의 소재탐색을 실현시켜줄 대표적인 기술인 고속전산스크리닝을 적용하여 대용량 데이터베이스로부터 하나가 아닌 다수의 고성능 소재를 빠르게 제시하는 데 성공한 사례들을 소개하였다. 이를 통해 새로운 소재를 설계하는 방식의 전환점을 맞이했다고 볼 수 있다. 단지 수소와 이산화탄소가 섞여 있는 경우에서만 적용가능한 것이 아니라 다른 종류의 가스 분리의 분야에서 적용할 수 있기 때문에 확장성이 매우 높을 수밖에 없다고 사료된다.

## 감 사

이 논문은 2020학년도 부경대학교 신임교수 학술연구지원사업(CD20201552)의 연구비 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

## Reference

1. Chu, S., Cu, Y. and Liu, N., "The Path Towards Sustainable

- energy," *Nat. Mater.*, **16**, 16(2016).
2. Khan, M. A., Al-Shankiti, I., Ziania, A. and Idriss, H., "Demonstration of Green Hydrogen Production Using Solar Energy at 28% Efficiency and Evaluation of Its Economic Viability," *Sustain. Energy Fuels.*, **5**, 1085-1094(2021).
  3. Tollefson, J., "Hydrogen Vehicles: Fuel of the Future?," *Nature*, **464**, 1262-1264(2010).
  4. Chu, S., "Carbon Capture and Sequestration," *Science*, **325**, 1599 (2009).
  5. Tao, Y., Xue, Q., Liu, Z., Shan, M., Ling, C., Wu, T. and Li, X., "Tunable Hydrogen Separation in Porous Graphene Membrane: First-Principle and Molecular Dynamic Simulation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8048-8058(2014).
  6. Jaschik, J., Tanczyk, M., Warmuzinski, K. and Jaschik, M., "The Modeling of Multi-component Adsorption Equilibria in Hydrogen Recovery by Pressure Swing Adsorption," *Chem. Process Eng.*, **30**, 511-522(2009).
  7. Sircar, S., Waldron, W. E., Rao, M. B. and Anand, M., "Hydrogen Production by Hybrid SMR-PSA-SSF Membrane System," *Sep. Purif. Technol.*, **17**, 11-20(1999).
  8. Park, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H., Kim, J. D. and Yang, R. T., "Adsorber Dynamics and Optimal Design of Layered Beds for Multicomponent Gas Adsorption," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3951-3963 (1998).
  9. Sholl, D. S. and Lively, R. P., "Seven Chemical Separations to Change the World," *Nature*, **532**, 435-437(2016).
  10. U.S. Department of Energy (DOE), "Materials for Separation Technologies: Energy and Emission Reduction Opportunities," (2005).
  11. Sun, C., Wen, B. and Bai, B., "Application of Nanoporous Graphene Membranes in Natural Gas Processing: Molecular Simulations of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Separation," *Chem. Eng. Sci.*, **138**, 616-621(2015).
  12. Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption*, Butterworth, Boston(1987).
  13. Feng, X., Pan, C. Y., Ivory, J. and Ghosh, D., "Integrated Membrane/adsorption Process for Gas Separation," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 1689-1698(1998).
  14. Lin, J. Y. S., "Molecular Sieves for Gas Separation," *Science*, **353**, 6295(2016).
  15. Sanders, D. F., Smith, Z. P., Guo, R., Robeson, L. M., McGrath, J. E., Paul, D. R. and Freeman, B. D., "Energy Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: a Review," *Polymer*, **54**, 4729-4761(2013).
  16. Peters, T. and Caravella, A., "Pd-based Membranes: Overview and Perspectives," *Membranes*, **9**, 1-5(2019).
  17. Nomura, M., Ono, K., Gopalakrishnan, S., Sugawara, T. and Nakao, S. I., "Preparation of a Stable Silica Membrane by a Counter Diffusion Chemical Vapor Deposition Method," *J. Membr. Sci.*, **251**, 151-158(2005).
  18. Duval, J.-M., Kemperman, A. J. B., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G. and Smolders, C. A., "Preparation of Zeolite Filled Glassy Polymer Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409-418(1994).
  19. Murray, L. J., Dincă, M. and Long, J. R., "Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294-1314(2009).
  20. Dincă, M., Dailly, A., Liu, Y., Brown, C. M., Neumann, D. A. and Long, J. R., "Hydrogen Storage in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn<sup>2+</sup> Coordination Sites," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16876-16883(2006).
  21. Han, S. S. and Goddard, W. A. III., "Lithium-Doped Metal-Organic Frameworks for Reversible H<sub>2</sub> Storage at Ambient Temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8422-8423(2007).
  22. Blomqvist, A., Araújo, C. M., Srepusharawoot, P. and Ahuja, R. L., "Li-decorated Metal-Organic Framework 5: A Route to Achieving a Suitable Hydrogen Storage Medium," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **104**, 20173-20176(2007).
  23. Latroche, M., Surblé, S., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Llewellyn, P. L., Lee, J. H., Chang, J. S., Sung, H. J. and Férey, G., "Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL100 and MIL-101," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8227-8231(2006).
  24. Mavrandonakis, A., Klontzas, E., Tylianakis, E. and Froudakis, G. E., "Enhancement of Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks by the Incorporation of the Sulfonate Group and Li Cations. A Multiscale Computational Study," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13410-13414(2009).
  25. Mavrandonakis, A., Tylianakis, E., Stubos, A. K. and Froudakis, G. E., "Why Li Doping in MOFs Enhances H<sub>2</sub> Storage Capacity? A MultiScale Theoretical Study," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7290-7294 (2008).
  26. Daglar, H. and Keskin, S., "Recent Advances, Opportunities, and Challenges in High-throughput Computational Screening of MOFs for Gas Separations," *Coord. Chem. Rev.*, **422**, 213470 (2020).
  27. An, J., Geib, S. J. and Rosi, N. L., "High and Selective CO<sub>2</sub> Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 38-39(2010).
  28. Bae, Y. S. and Snurr, R. Q., "Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11586-11596(2011).
  29. Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Colossal Cages in Zeolitic Imidazolate Frameworks as Selective Carbon Dioxide Reservoirs," *Nature*, **453**, 207-211(2008).
  30. Thallapally, P. K., Tian, J., Kishan, M. R., Fernandez, C. A., Dalgarno, S. J., McGrail, P. B., Warren, J. E. and Atwood, J. L., "Flexible (breathing) Interpenetrated Metal-organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Separation Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16842-16843(2008).
  31. Beck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York(1974).
  32. Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L. and Yaghi, O. M., "Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC) 1,4-Benzenedicarboxylate," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8571-8572(1998).
  33. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "The Chemistry and Applications of Metal-organic Frameworks," *Science*, **341**, 1230444-1230444(2013).
  34. Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y. and Xia, Y., "Zeolitic Imidazolate Framework Materials: Recent Progress in Synthesis and Applications," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 16811-16831(2014).
  35. Li, J.-R., Sculley, J. and Zhou, H.-C., "Metal-Organic Frameworks for Separations," *Chem. Rev.*, **112**, 869-932(2012).
  36. Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D. and Kim, K.,

- “Microporous Manganese Formate: A Simple Metal–Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 32-33(2004).
37. Yeo, B. C., Kim, D., Kim, H. and Han, S. S., “High-Throughput Screening to Investigate the Relationship between the Selectivity and Working Capacity of Porous Materials for Propylene/Propane Adsorptive Separation,” *J. Phys. Chem. C*, **120**, 24224-24230 (2016).
38. Park, J., Lively, R. P. and Sholl, D. S., “Establishing Upper Bounds on CO<sub>2</sub> Swing Capacity in Sub-ambient Pressure Swing Adsorption via Molecular Simulation of Metal–organic Frameworks,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12258-12265(2017).
39. Chung, Y. G., Gómez-Gualdrón, D. A., Li, P., Leperi, K. T., Deria, P., Zhang, H., Vermeulen, N. A., Stoddart, J. F., You, F. and Hupp, J. T., “In Silico Discovery of Metal-organic Frameworks for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture Using a Genetic Algorithm,” *Sci. Adv.*, **2**, 1600909(2016).
40. Krishna, R. and van Baten, J. M., “In Silico Screening of Metal–organic Frameworks in Separation Applications,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10593-10616(2011).
41. Moghadam, P. Z., Li, A., Wiggin, S. B., Tao, A., Maloney, A. G. P., Wood, P. A., Ward, S. C. and Fairen-Jimenez, D., “Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future,” *Chem. Mater.*, **29**, 2618-2625(2017).
42. Allen, F. H., “The Cambridge Structural Database: a Quarter of a Million Crystal Structures and Rising,” *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **58**, 380-388(2002).
43. Koyuturk, B., Altintas, C., Kinik, F. P., Keskin, S. and Uzun, A., “Improving Gas Separation Performance of ZIF-8 by [BMIM][BF<sub>4</sub>] Incorporation: Interactions and Their Consequences on Performance,” *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10370-10381(2017).
44. Altintas, C., Avci, G., Daglar, H., Gulcay, E., Erucar, I. and Keskin, S., “Computer Simulations of 4240 MOF Membranes for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations: Insights into Structure–performance Relations,” *J. Mater. Chem. A*, **6**, 5836-5847(2018).
45. Avci, G., Velioglu, S. and Keskin, S., “High-Throughput Screening of MOF Adsorbents and Membranes for H<sub>2</sub> Purification and CO<sub>2</sub> Capture,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 33693-33706 (2018).
46. Liszka, M., Malik, T. and Manfrida, G., “Energy and Exergy Analysis of Hydrogen-oriented Coal Gasification with CO<sub>2</sub> Capture,” *Energy*, **45**, 142-150(2012).
47. Martinez, I., Romano, M. C., Chiesa, P., Grasa, G. and Murillo, R., “Hydrogen Production Through Sorption Enhanced Steam Reforming of Natural Gas: Thermodynamic Plant Assessment,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 15180-15199(2013).
48. Dzuryk, S. and Rezaei, E., “Intensification of the Reverse Water Gas Shift Reaction by Water-Permeable Packed-Bed Membrane Reactors,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 18907-18920(2020).
49. Lim, D.-W., Ha, J., Oruganti, Y. and Moon, H. R., “Hydrogen Separation and Purification with MOF-based Materials,” *Mater. Chem. Front.*, **5**, 4022-4041(2021).
50. Freeman, B. D., “Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes,” *Macromolecules*, **32**, 375-380(1999).
51. Kang, Z., Xue, M., Fan, L., Huang, L., Guo, L., Wei, G., Chen, B. and Qiu, S., “Highly Selective Sieving of Small Gas Molecules by Using An Ultra-microporous Metal–organic Framework Membrane,” *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4053-4060(2014).
52. Kang, Z., Wang, S., Fan, L., Zhang, M., Kang, W., Pang, J., Du, X., Guo, H., Wang, R. and Sun, D., “In Situ Generation of Intercalated Membranes for Efficient Gas Separation,” *Chem. Commun.*, **1**, 1-8(2018).
53. Du, Z., Liu, C., Zhai, J., Guo, X., Xiong, Y., Su, W. and He, G., “A Review of Hydrogen Purification Technologies for Fuel Cell Vehicles,” *Catalysts*, **11**, 393(2021).
54. Banu, A.-M., Friedrich, D., Brandani, S. and Dueren, T., “A Multiscale Study of MOFs as Adsorbents in H<sub>2</sub> PSA Purification,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 9946-9957(2013).
55. Agueda, V. I., Delgado, J. A., Uguina, M. A., Brea, P., Spjelkavik, A. I., Blom, R., Grande, C., “Adsorption and Diffusion of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in UTSA-16 Metal-organic Framework Extrudates,” *Chem. Eng. Sci.*, **124**, 159-169(2015).
56. Brea, P., Delgado, J., Águeda, V. I., Gutiérrez, P. and Uguina, M. A., “Multicomponent Adsorption of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in Zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of Performance in PSA Cycles for Hydrogen Purification,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **286**, 187-198(2019).
57. Tong, M., Yang, Q. and Zhong, C., “Computational Screening of Covalent Organic Frameworks for CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **210**, 142-148(2015).
58. Willems, T. F., Rycroft, C. H., Kazi, M., Meza, J. C., and Haranczyk, M., “Algorithms and Tools for High-throughput Geometry-based Analysis of Crystalline Porous Materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **149**, 134-141(2012).
59. Bakhshandeha, A. and Levin, Y., “Widom Insertion Method in Simulations with Ewald Summation,” *J. Chem. Phys.*, **156**, 134110 (2022).
60. Li, S., Chung, Y. G. and Snurr, R. Q., “High-Throughput Screening of Metal–Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture in the Presence of Water,” *Langmuir*, **32**, 10368-10376(2016).

#### Authors

**Byung Chul Yeo:** Assistant Professor, Department of Energy Resources Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; byeo@pknu.ac.kr