

금속유기구조체를 이용한 이산화탄소 흡착 연구

김 준 · 김희영 · 안화승[†]

인하대학교 화학공학과
402-751 인천광역시 남구 인화로 100
(2012년 12월 24일 접수, 2013년 1월 20일 채택)

CO₂ Adsorption in Metal-organic Frameworks

Jun Kim, Hee-Young Kim and Wha-Seung Ahn[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received 24 December 2012; accepted 20 January 2013)

요 약

금속유기구조체(metal-organic frameworks, MOF)는 넓은 비표면적, 규칙적인 구조 및 높게 분산된 금속 성분 등 뛰어난 물리화학적 특성으로 인해 활발한 연구가 이뤄지고 있는 다공성 물질이며, 특히 가스의 흡착, 분리 매체로서 뛰어난 성능이 보고되고 있다. MOF를 이용한 온실가스 이산화탄소의 흡착 연구는 상온 고압 영역에서 이산화탄소 저장 공정과 상온 저압 영역에서 이산화탄소 흡착 공정의 두 범주로 나눌 수 있으며, MOF의 넓은 비표면적 외에도 (1) MOF의 빈 배위결합 자리, (2) MOF의 기능화, (3) MOF의 상호 침투 효과, 및 (4) 이온 교환 효과를 이용한 연구 결과가 보고되고 있다. MOF 물질들은 비교적 낮은 수분 및 열에 대한 안정성이 문제로 제기되고 있으며, 제올라이트 유사 구조체(zeolitic imidazolate frameworks, ZIF) 또는 유기 골격 구조체(covalent organic frameworks, COF) 물질의 이산화탄소 흡착 특성이 거론되고 있다. 본 소고에서는 MOF를 이용한 이산화탄소 흡착에 대한 최근의 연구 결과를 본 연구실의 실험 결과를 중심으로 간략히 소개하고자 한다.

Abstract – Metal organic frameworks (MOFs) are a class of crystalline organic-inorganic hybrid compounds formed by coordination of metal clusters or ions with organic linkers. MOFs have recently attracted intense research interest due to their permanent porous structures, large surface areas and pore volume, high-dispersed metal species, and potential applications in gas adsorption, separation, and catalysis. CO₂ adsorption in MOFs has been investigated in two areas of CO₂ storage at high pressures and CO₂ adsorption at atmospheric pressure conditions. In this short review, CO₂ adsorption/separation results using MOFs conducted in our laboratory was explained in terms of four contributing effects; (1) coordinatively unsaturated open metal sites, (2) functionalization, (3) interpenetration/catenation, and (4) ion-exchange. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and covalent organic frameworks (COFs) were also considered as a candidate material.

Key words: Metal-organic Frameworks (MOFs), CO₂ Adsorption, ZIFs, COFs

1. 서 론

대기 중 온실가스의 축적에 따른 지구 온난화가 인류의 생존이 달린 중요한 환경 문제로 대두되고 있다. 대표적인 온실가스인 이산화탄소 감축이 전 세계적인 해결과제로 주목받고 있는 가운데, 미국은 다양한 방법을 사용한 이산화탄소 포획 및 처리, 전기 및 수소 생산 공장 디자인 및 건설 등의 연구를 통하여 이산화탄소 배출량을 최대 90% 처리를 목표로 하고 있다[1,2]. 유럽연합(EU)은 2020년까지 온실가스 20% 감축을 목표로 기후변화 연구개발이 추진되고 있으며, 일본도 2020년까지 1990년 대비 25% 온실가스 감축을 목표로 연구 개발을 수

행하고 있다[3,4]. 우리나라의 경우 지난 2008년 저탄소 녹색성장을 국정지표로 제시한 이래, 기후변화에 대응할 수 있는 기술 개발 추진 및 제도 개선을 통한 녹색 기술 개발을 지속적으로 강화하고 있다.

일반적으로 CCS (Carbon Capture and Storage) 기술은 연소 전 포집(pre-combustion), 연소 후 포집(post-combustion) 및 순 산소 연소(oxy-fuel combustion)의 3가지 형태로 분류할 수 있다[5]. 이 중 연소 후 이산화탄소 흡착 제거 기술은 아민계 흡수제나 암모니아 수를 이용한 습식 흡수법, 탄산칼슘 등을 이용한 건식 흡수법, 다공성 물질을 이용한 건식 흡착법 및 분리막 등이 연구되고 있으나, 대용량 배가스의 이산화탄소를 회수/분리하기 위한 상용화에는 여전히 비용과 에너지효율 부분에서 기술의 혁신이 필요하다[6-8]. 이 중 제올라이트[9,10], 탄소체[11,12], 메조 실리카[13,14], 금속 산화물 다공성 물질을 이용한 건식 이산화탄소 흡착법의 경우[15], 습식 이산화탄

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: whasahn@inha.ac.kr

*이 논문은 전남대학교 서근 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

소 흡수법이 가지고 있는 부식, 폐수발생 및 재생공정에서의 높은 에너지 소모의 문제점을 극복할 수 있을 것으로 기대되는 혁신기술로 인식되고 있다[16,17].

본 연구에서는 뛰어난 물리화학적 특성을 바탕으로 최근 주목받고 있는 금속유기구조체(metal-organic frameworks, 이하 MOF)를 이용한 이산화탄소 흡착 특성 결과를 보고하고자 한다. MOF는 금속 이온들이 유기 리간드와 배위결합을 통해 연결된 구조적 특징을 갖는 결정형 다공성 물질이다[18-20]. 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터가 유기 리간드로 연결되어 구조를 형성하는데, 이들의 연결 방식은 1차원, 2차원, 3차원 등으로 다양하며, 내부에 공동이 갖는 특징을 갖고 있다[21,22]. 일반적으로 규칙적인 세공구조를 갖는 MOF는 구조가 3차원으로 형성되며, 방향족 카르복실기 유기 리간드가 금속 이온 클러스터를 연결하여야 한다. 방향족 카르복실기는 BDC (benzene-1,4-dicarboxylate)처럼 양방향으로 금속 이온을 연결하거나, BTC (benzene-1,3,5-tricarboxylate)와 같은 세 방향, ATC (adamantane tetracarboxylate)와 같은 네 방향으로 연결할 수도 있다[23,24]. 이 외에도 연결 방식과 그 크기가 다양한 유기 리간드의 사용이 가능하므로 다양한 형태와 크기를 갖는 공동의 형성이 유도된다[25]. 이렇게 빌딩 블록의 구조적 성질을 이용하여 원하는 구조, 형태의 MOF를 고안하는 전략은 여러 연구자들에 의하여 정리 및 보고되고 있다[26-28]. 아래 Scheme 1에 대표적인 MOF 물질들을 나타내었다.

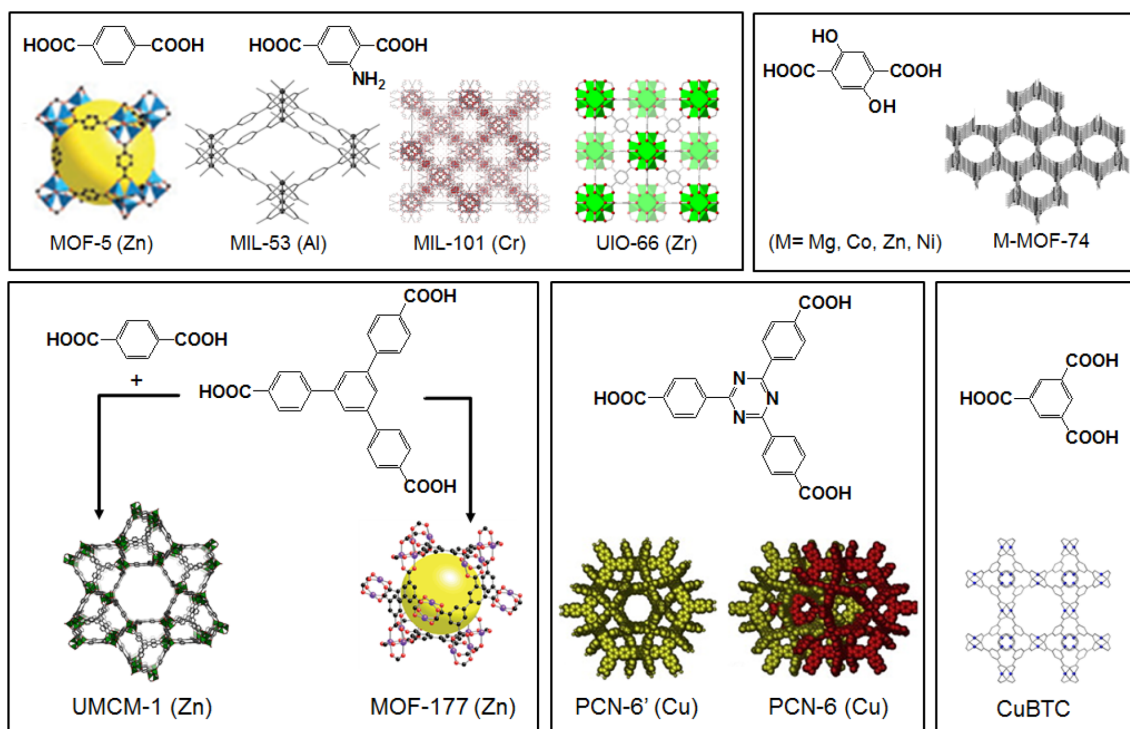
MOF는 일반적으로 전이금속 전구체와 유기 리간드 및 유기용매를 밀봉한 용기에 넣고, 가열하는 용매열 합성방법(solvothermal synthesis)으로 제조되며[29,30], 이는 용매로 물을 사용하는 제올라이트의 수열 합성방법(hydrothermal synthesis)과 근본적으로 대응소이다. 하지만 제올라이트에서와 같이 주형 유기물을 제거하기 위한 고온 소성의 과정은 거치지 않고, 용매치환, 세척 및 건조 과정을 통해 다공성 물질을 얻을 수 있다. 용매열 합성 방법은 주로 묽은 용액수준에서 장시간 동안 결정화하여 규칙적인 단결정의 구조를 가지도록 하는데

사용되고 있으나, 합성시간이 24시간 이상 투입되어야 우수한 결정들을 얻을 수 있다. MOF의 합성방법으로는 이외에도 마이크로파 합성법(microwave synthesis)[31,32], 전기화학 합성법(electrochemical synthesis)[33], 및 기계화학 합성법(mechanochemical synthesis)[34,35]이 제안된 바 있으며, 초음파 합성법(sonochemical synthesis)을 적용하여 MOF를 합성하는 연구가 본 연구진에 의해 최초로 규명되어 그 결과를 보고한 바 있다[36,37]. 차후 상기 MOF의 합성 방법을 토대로 하여 경제성을 고려한 MOF의 대량 합성 및 상업화 연구가 필요하다고 판단된다.

MOF는 잘 분산된 금속 이온/클러스터, 넓은 비표면적, 일정하게 정렬된 내부구조 및 후처리 기능화의 용이성 등 뛰어난 물리화학적 특성을 바탕으로 촉매[38,39], 약물전달매체[40], 센서[41] 및 나노물질 합성 틀[42] 등 다양한 응용 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 특히 수소, 메탄 및 이산화탄소 흡착 및 저장 매체로 MOF의 흡착성능 연구 및 활용가능성은 가장 많이 여러 문헌에 꾸준히 보고되고 있다[43-47]. 이 리뷰 논문에서는 MOF를 이용한 이산화탄소 흡착 원리 및 이를 이용한 이산화탄소 흡착 연구 동향을 본 연구실의 실험 결과를 바탕으로 살펴보고자 한다.

2. MOF를 이용한 이산화탄소 고압 흡착

MOF는 규칙적인 구조 및 넓은 세공 부피 등의 우수한 물리화학적 특징을 가지고 있으며, 3,000 m²/g 이상의 높은 비표면적을 갖는 물질을 사용하여 수소저장 매체의 대체물질로 연구를 시작하였으나, 이산화탄소 흡착 및 저장에 적용하였을 때 제올라이트 13X 또는 활성탄(MAXSORB)의 2배 이상 저장량을 나타낸다는 결과가 미국의 Yaghi 교수 팀에 의해 발표되었다[48]. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 아연(Zn)과 H₂BDC의 조합으로 제조된 MOF-5 (2,833 m²/g)[36,48], Zn와 4,4',4'-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid (H₃BTB)의 조합으로 제조된



Scheme 1. Representative MOF structures.

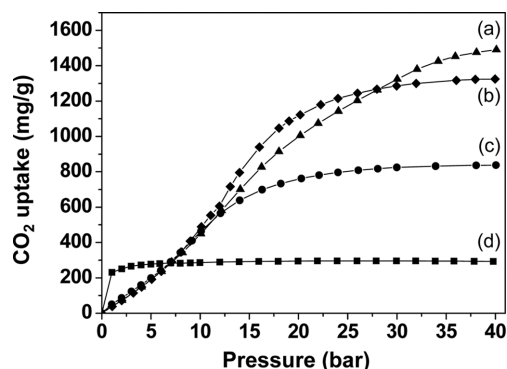
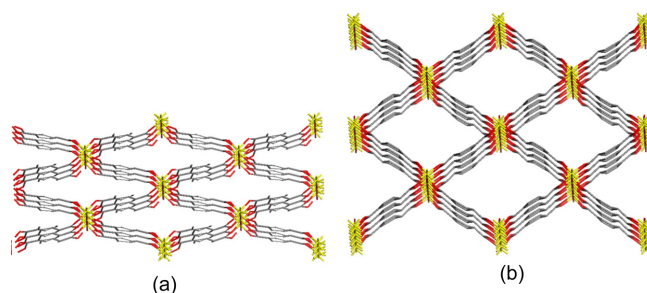


Fig. 1. High-pressure CO₂ adsorption isotherms of (a) UCMCM-1, (b) MOF-177, (c) MOF-5, and (d) zeolite 13X at 298 K.

MOF-177 (4,508 m²/g)[37,48] 중, 길이가 긴 유기 리간드가 사용된 MOF-177의 경우 더 넓은 비표면적을 바탕으로 하여 상온/고압에서 MOF-5에 비해 더 높은 이산화탄소 저장능을 가지며(812 mg-CO₂/g-MOF-5 및 1,208 mg-CO₂/g-MOF-177), MOF-5와 MOF-177의 유기 리간드로 사용된 H₂BDC와 H₃BTB, Zn의 조합으로 제조된 UCMCM-1의 경우(5,130 m²/g), 동일한 조건에서 가장 높은 이산화탄소 저장능을 갖는 것을 확인할 수 있었다(1,490 mg-CO₂/g-adsorbent)[49]. 아래 Table 1에서 볼 수 있듯이, 상온/고압 조건에서 더 높은 이산화탄소 저장능을 나타내기 위해 넓은 BET 비표면적을 갖는 MOF 물질의 설계 및 제조가 다양하게 이루어져 왔음을 알 수 있다[48-54]. 최근 보고된 MOF-200 (BET: 4,530 m²/g, Langmuir: 10,400 m²/g, pore volume: 3.6 cm³/g)과 MOF-210 (BET: 6,240 m²/g, Langmuir: 10,400 m²/g, pore volume: 3.6 cm³/g)의 경우 298 K/50 bar 조건에서 54.5 mmol/g (2,398 mg-CO₂/g-adsorbent)의 이산화탄소 흡착 성능을 갖는다고 보고하였으며, 이는 현존하는 MOF 물질 중 가장 넓은 비표면적과 세공부피를 가지고 있는 MOF 물질이라고 보고하였다[52].

프랑스의 Férey 교수 팀은 알루미늄(Al)과 H₂BDC를 조합하여 MIL-53이라고 하는 매우 독특한 MOF 물질을 제조하였다[55]. 이 MIL-53은 1차원 다이아몬드 구조를 갖고 있는 물질로, 상온에서 이산화탄소 압력이 증가할수록 구조가 narrow pore(np)에서 large



Scheme 2. The structures of (a) narrow-pore (np) and (b) large-pore (lp) form of MIL-53(Al) [57].

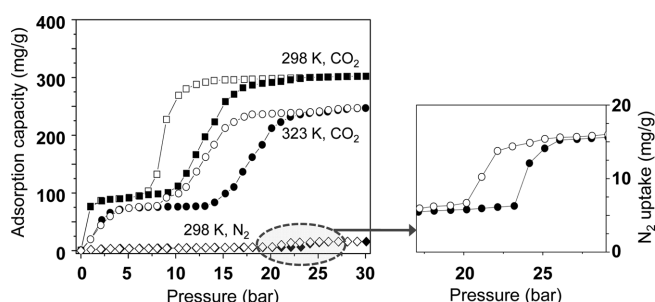


Fig. 2. High-pressure CO₂ and N₂ adsorption-desorption isotherms of amino-MIL-53(Al) [57].

pore(lp)로 세공 팽창되는 현상(breathing effect)이 일어나게 된다 (Scheme 2)[56]. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 298 K/5 bar 이하에서 이산화탄소 흡착능이 1차로 포화되어 98 mg/g의 흡착능을 유지하다가 (np), 10~15 bar에서 이산화탄소 흡착능이 급격히 증가하고(np lp), 20 bar 이상에서는 2차 이산화탄소 포화 상태를 유지하게 된다(lp)[55]. 5~20 bar 이산화탄소 조건에서 구조가 팽창되며 생기는 2단계 이산화탄소 흡착 등온선은 흡착온도, 시료의 물성, 기체 종류 등에 따라 구조가 팽창되는 특성이 변화함을 확인할 수 있었다[57]. 또한 H₂BDC 대신 아민 기능화 된 유기 리간드인(Scheme 1) H₂BDC-NH₂를 사용하여 제조한 amino-MIL-53의 경우, 질소 및 메탄 대비 이산화탄소 선택도가 확연하게 증가함을 확인할 수 있었으며[57,58],

Table 1. High-pressure CO₂ adsorption data of selected MOFs

Sample	Surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)	Temp. (K)	Pres. (bar)	CO ₂ uptake (mmol/g)	Ref.
	BET	Langmuir					
HKUST-1 (CUBTC)	1781	—	—	298	35	10.7	[48]
IRMOF-1 (MOF-5)	2833	—	—	298	35	21.7	[48]
IRMOF-3	2160	—	—	298	35	18.7	[48]
MIL-47(V)	—	1500	—	304	20	11.5	[50]
MIL-53(Al)	1300	—	0.4	298	25	6.8	[53]
MIL-53(Cr)	—	1500	—	304	25	10.0	[50]
MIL-100(Cr)	1900	—	1.1	304	50	18.0	[51]
MIL-101(Cr)	4230	—	2.2	304	50	40.0	[51]
MIL-102(Cr)	—	—	—	304	30	3.1	[54]
MOF-177	4508	—	—	298	35	33.5	[48]
MOF-200	4530	10400	3.6	298	50	54.5	[52]
MOF-205	4460	6170	2.2	298	50	38.1	[52]
MOF-210	6240	10400	3.6	298	50	54.5	[52]
MOF-505	1547	—	—	298	35	10.2	[48]
UMCM-1	4100	—	2.1	298	24	23.5	[49]

MIL-53과 같은 구조 팽창 현상을 활용한 이산화탄소 압력 순환 흡착(pressure swing adsorption, PSA) 실험을 통해 안정된 구조적 특성을 확인할 수 있었다[57].

3. MOF를 이용한 이산화탄소 상압 흡착

연소 후 이산화탄소 포집 공정에서의 응용을 위해서는 (1) 낮은 분압에서의 높은 이산화탄소 포집 성능 및 (2) 질소 또는 메탄 대비 높은 흡착 선택성이 필요하다[26]. 아래 Table 2에는 다양한 MOF 물질의 상온/저압에서 이산화탄소 흡착 특성을 정리하였다[26,59-71]. 대표적으로 MOF-5의 경우 높은 이산화탄소 저장 성능에도 불구하고 낮은 메탄 대비 흡착 선택도를 갖는 것을 확인할 수 있었으며[72], Fig. 1에서 볼 수 있듯이 낮은 분압에서 제올라이트 13X에 비해 낮은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 낮은 이산화탄소 분압에서의 흡착능 및 질소 또는 메탄 대비 선택성을 개선하기 위해 (1) 빈 배위결합 자리가 있는 MOFs의 제조, (2) MOFs의 기능화, (3) 상호 침투된 구조를 갖는 MOFs의 제조 및 (4) 이온 교환 효과 등의 4가지 방법이 일반적으로 고려되고 있다. 상기 제시된 4가지 방법을 사용한 MOFs 흡착제를 이용한 이산화탄소 흡착 거동에 대해 알아보려고 한다.

3-1. MOFs의 빈 배위결합 자리

일부 MOF 물질의 경우, 합성 과정 중 구조 내의 금속에 합성용매, 물 등이 배워되어 있는데, 열 및 진공 처리를 통해 이를 제거하게 되면 빈 배위 결합 자리(coordinationally unsaturated open metal sites, 이하 CUS)가 발생하게 된다[73]. 이 CUS와 이산화탄소의 4극자 상호작용(quadrupole interaction)에 의해 상압/상온 조건에서 높은 이산화탄소 흡착 성능을 보이게 된다고 보고되고 있다[74].

CuBTC (HKUST-1, MOF-199)는 1999년 Chui 등에 의해 보고된 MOF 물질로, 구리(Cu) 클러스터가 H_3BTC 에 의해 연결되어 외륜

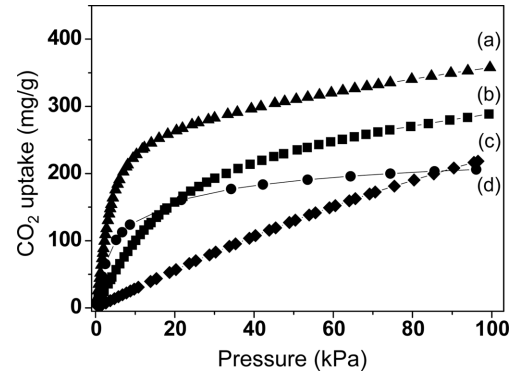


Fig. 3. CO_2 adsorption isotherms of (a) Mg-MOF-74, (b) Co-MOF-74, (c) CuBTC, and (d) zeolite 13X at 298 K [67,74].

(paddle-wheel)구조를 가지며, 뛰어난 열 및 수분 안정성을 바탕으로 하고, CUS를 가진 대표적인 MOF 물질 중 하나이다[75]. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 298 K/1 bar 조건에서 높은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것으로 알려진 제올라이트 13X와 비교하였을 때(206 mg- CO_2 /g-adsorbent) 거의 대등한 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다(218 mg- CO_2 /g-CuBTC)[76]. 또한 polyvinylalcohol (PVA)를 바인더로 사용하여 제조한 CuBTC 펠렛의 경우 298 K/1 bar 조건에서 CuBTC 분말 시료 대비 60%의 흡착능을 갖는 것을 확인할 수 있었는데(129 mg- CO_2 /g-adsorbent), 이는 PVA 바인더에 의한 일부 세공 막힘 현상에 의해 감소된 이산화탄소 흡착능을 갖는 것으로 판단된다[76].

M-MOF-74 시리즈는(M/DOBDC, CPO-37-M, M=Mg, Co, Zn, Ni) 아연, 마그네슘, 코발트, 니켈 등을 DOBDC (2,5-dihydroxybenzene carboxylic acid)를 유기 리간드로 연결하여 이루어진 MOF 물질이다[77-79]. 약 1.1 nm의 육각형 1차원 채널을 갖고 있으며, 6개의 배위 결합을 할 수 있는 금속 클러스터에 유기 리간드의 카르복실 기에서 4개의 산소원자, 히드록시 기에서 1개의 산소원자, 및 합성 용매 또

Table 2. CO_2 adsorption properties of selected MOFs

Sample	Temp. (K)	P (bar)	CO_2 conc. (%)	CO_2 uptake (mmol/g)	Selectivity		Ref.
					CO_2/CH_4	CO_2/N_2	
Cu(BDC-OH)	296	1.0	—	2.3	6.7	—	[61]
$Cu_2(Hbtc)_2$	298	1.0	50	—	12.4	—	[26]
HKUST-1 (CuBTC)	303	1.0	50	3.8	5	—	[62]
	298	15.0	100	12.7	2.8 ^a	5.3 ^a	[70]
IRMOF-1 (MOF-5)	298	1.0	50	1.8	2	—	[63]
	296	1.0	100	2.1	—	—	[71]
IRMOF-11	298	2.5	50	4	—	11	[59]
IRMOF-13	298	2.5	50	4	—	11	[59]
IRMOF-1-4Li (chem.-4Li MOF) ^b	298	1.0	15.6	—	—	395	[60]
IRMOF-16-4Li ^b	298	10.0	10	—	75	—	[66]
MIL-101	298	0.1	100	0.3	—	—	[68]
DETA-MIL-101 ^c	298	0.1	100	0.2	—	—	[68]
UiO-66	303	1.0	100	2.4	—	—	[69]
NH_2 -UiO-66	303	1.0	100	2.9	—	—	[69]
Mg/DOBDC (Mg-MOF-74)	298	1.0	100	8	283	—	[64]
Co/DOBDC (Co-MOF-74)	298	1.0	100	6.5	—	25	[67]
MIL-47(V)	298	2.5	50	2	—	10	[59]
ρ -ZMOF	298	1.0	50	2.2	500	—	[65]

^a CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivities at 298 K and 15 bar; ^b Li⁺-doped MOF structure; ^c DETA (diethylenetriamine) grafting on MIL-101.

는 물에서 1개의 배위결합을 이루어 구조가 형성되며, 열 및 진공처리에 의해 배워진 합성 용매 또는 물이 제거시키면 CUS를 형성하게 된다[79]. M-MOF-74 시리즈는 다른 MOF 물질에 비해 상온/상압에서 높은 이산화탄소 흡착능을 갖는 것으로 잘 알려져 있으며, Mg-MOF-74 (358 mg-CO₂/g-adsorbent)와 Co-MOF-74 (288 mg-CO₂/g-adsorbent)의 경우는 월등히 높은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다[67,74]. 특히 Mg-MOF-74는 현재까지 발표되었던 모든 MOF 물질 중 상온/상압 조건에서 가장 높은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었으며[27,74], 특히 매우 높은 메탄 대비 선택도 (281:1)를 갖는 것을 확인할 수 있었다[64]. 또한 Ni-MOF-74의 경우 전통적으로 사용되었던 제올라이트 이산화탄소 흡착제와 마찬가지로 수분이 이산화탄소 흡착에 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었다[80].

3-2. MOF의 기능화

다공성 물질에 아민 기능기를 도입하는 방법은 낮은 분압에서 이산화탄소 흡착 성능 및 흡착 선택도를 높이기 위한 가장 일반적인 방법 중 하나이다. MOF의 CUS가 루이스 산점과 이산화탄소의 4극자 상호작용을 이용하였다면, 루이스 염기점을 갖는 기능기를 MOF에 도입하는 방법은 이산화탄소의 산성과 산-염기 상호작용에 의해 높은 흡착 성능, 흡착열, 및 흡착 선택성을 제공하게 된다[26]. MOFs 물질에 기능기 도입하는 방법은 다음의 두 가지 방법이 제시되고 있다; (1) 특정 기능기가 부착된 유기 리간드를 사용하여 직접 MOFs를 제조하는 직접 기능화 방법(direct synthesis functionalization) 및 (2) 후처리 기능화 방법(post synthesis functionalization). H₂BDC를 유기 리간드로 사용하고 있는 MOF 물질들, 즉 MOF-5, MIL-101, 및 MIL-53 등에 일반적으로 가장 널리 쓰이고 있는 기능화 방법은, H₂BDC 대신에 H₂BDC-NH₂ (2-amino-1,4-benzene dicarboxylic acid)를 사용하여 MOF를 제조하는 직접 기능화 방법이다. MOF-5 (IRMOF-1)/IRMOF-3 [48], MIL-53/NH₂-MIL-53 [57] 및 UiO-66/NH₂-UiO-66 pair [68] 등 다양한 등방형 구조(isorecticular structure)의 MOF 물질들이 보고되고 있으며, 이산화탄소 흡착 거동이 연구되었다. Fig. 4에 나타난 MOF-5/IRMOF-3 pair의 이산화탄소 흡착 등온선에서 확인할 수 있듯이, 아민 기능기에 의해 MOF-5에 비해 저압 영역에서 높은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다(92 mg-CO₂/g-IRMOF-3 및 45 mg-CO₂/g-MOF-5)[48]. 반면에 아민 기능기에 의해 감소한 비표면적 및 세공부피에 의해[57] 고압 영역에서는 MOF-5에 비해 낮은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

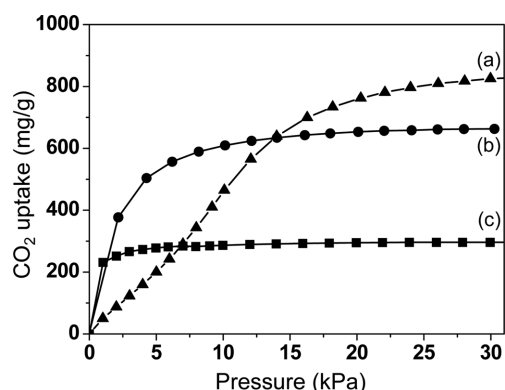
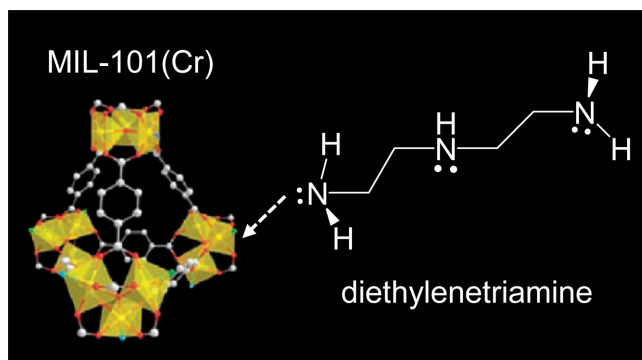


Fig. 4. High-pressure CO₂ adsorption isotherms of (a) MOF-5, (b) IRMOF-3, (c) zeolite 13X at 298 K.



Scheme 3. Diethylenetriamine (DETA) grafting on MIL-101 [68].

대부분의 MOF 물질은 마이크로 세공으로 구성되어 있다. 프랑스의 Férey 교수 팀은 Cr과 H₂BDC를 수열 합성 방법으로 제조하여, 넓은 BET 비표면적(4,230 m²/g), 메조 세공, 높은 수분, 열, 및 화학적 안정성을 갖는 동시에 CUS를 갖고 있기 때문에 공업적으로 응용 가치가 매우 높은 MOF 물질 중 하나인 MIL-101을 보고하였다[51]. 최근 이 MIL-101에 후처리 기능화 방법으로 아민을 기능화 한 논문이 보고된 바 있다(Scheme 3)[68,81]. 다음 Fig. 5A에는 MIL-101과 MIL-101의 CUS에 diethylenetriamine (DETA)를 그래프팅 한 DETA-MIL-101을 제조하여 298 K/1 bar에서 이산화탄소 흡착 등온선을 나타내었다. 1 bar 근처에서는 DETA에 의한 MIL-101의 세공이 막히는 현상에 의해 낮은 이산화탄소 흡착 성능을 보였지만(79 mg-CO₂/g-MIL-101 및 31 mg-CO₂/g-DETA-MIL-101), <15 kPa의 낮은 이산화탄소 분압에서는 DETA-MIL-101이 높은 이산화탄소 흡착성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다[68]. MIL-101과 DETA-MIL-101의 흡착열을 각각 계산하여 Fig. 5B에 나타내었으며, DETA-MIL-101의 경우(69 to 28 kJ/mol) MIL-101에 비해(45 to 22 kJ/mol) 높은 이산화탄소 흡착열을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 MIL-101에 기능화된 DETA와 이산화탄소가 결합하여 카르바메이트 형태의 화합물(carbamate-like complex)을 형성하기 때문에, MIL-101의 CUS와 4극자 상호 작용에 의해 흡착된 이산화탄소 보다 더 강하게 흡착하는 것을 보고하였다[68].

최근 MOF에 금속 이온을 도입하여 기능화하면 이산화탄소 흡착능 및 질소, 메탄 대비 선택도가 획기적인 증가 가능성이 발표되었다[60,66]. Zhong 교수 연구팀은 IRMOF-1 (MOF-5)과 IRMOF-16에 리튬(Li) 이온을 도입하여 유기 리간드의 수소 원자를 모두 치환하면, MOF 골격과 이산화탄소 사이의 정전기 상호작용(electrostatic interaction)이 증가하여, Table 2에서 볼 수 있듯이 메탄(395:1) 및 질소(75:1) 대비 선택도가 획기적으로 증가한다는 시뮬레이션 결과를 발표하였다[60,66].

3-3. MOFs의 상호침투구조

MOFs의 가스 저장 성능을 향상시키기 위해, 길이가 긴 유기 리간드를 이용하여 넓은 비표면적과 세공부피를 갖는 MOF 물질의 제조 연구가 이루어져 왔다. 하지만 길이가 긴 유기 리간드를 이용한 MOF 제조 시, 격자 구조 내부에 또 다른 핵이 생성되어 서로 엮달린 형태로 격자구조가 이루어지는 상호 침투 현상(interpenetration 또는 catenation)이 일어나게 된다[29,82]. 이를 방지하기 위해서 묶은 합성 모액을 사용하여 제조하거나, 첨가제를 넣어 격자 구조 내에서 다른 핵이 생

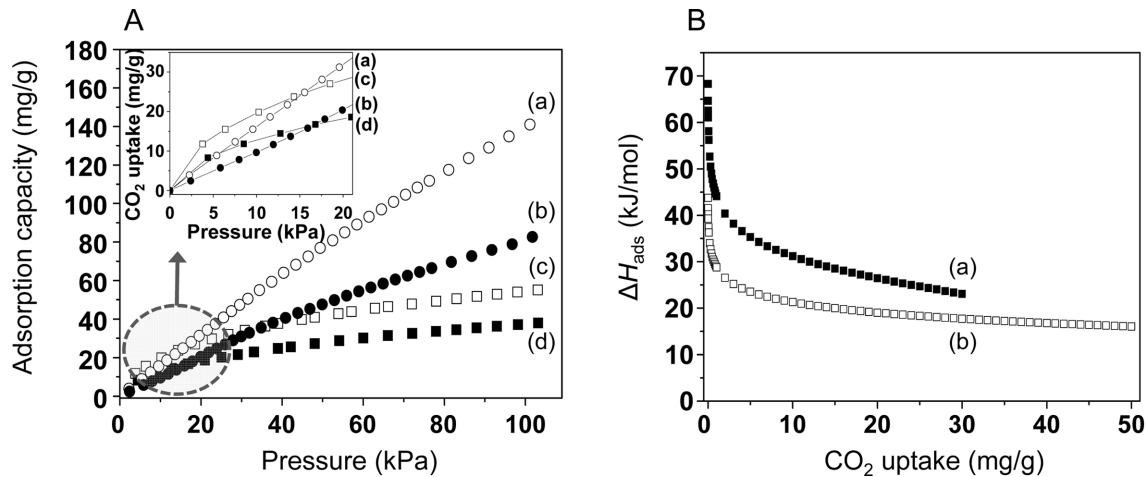
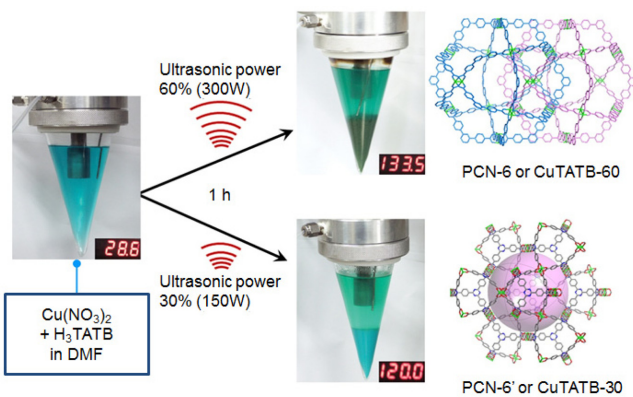


Fig. 5. (A) CO₂ adsorption of MIL-101 and DETA-MIL-101: MIL-101 at (a) 273 K and (b) 298 K, and DETA-MIL-101 at (c) 273 K and (d) 298 K. (B) Related heat of the CO₂ adsorption of (a) DETA-MIL-101 and (b) MIL-101 [68].



Scheme 4. The sonochemical preparation of CuTATB-30 and -60 is schematically shown. One benzoate moiety of each TATB ligand in the PCN-6 structure has been omitted for simplicity [82].

성되는 것을 방지하는 연구 결과가 보고된 바 있다[83-85]. IRMOF-9, IRMOF-11 및 IRMOF-13과 같은 상호 침투된 MOF의 경우 향상된 메탄 대비 이산화탄소 흡착 선택도가 보고된 바 있으며[86,87], 최근 초음파 합성 방법으로 MOF의 상호 침투 현상을 선택적으로 조절하여 합성한 CuTATB(TATB=4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate)의 이산화탄소 흡착 특성이 보고되었다(Scheme 4)[82]. Fig. 6의 이산화탄소 흡착 결과에서 볼 수 있듯이, 상호 침투된 CuTATB(PCN-6)의 경우(189 mg-CO₂/g-adsorbent) 발달된 마이크로 세공에 의해 낮은 이산화탄소 분압에서 상호 침투되지 않은 CuTATB(PCN-6')에 비해 (156 mg-CO₂/g-adsorbent) 높은 이산화탄소 흡착 성능 및 높은 질소 대비 흡착 선택도(>20:1)를 갖는 것을 확인할 수 있었다. PCN-6의 이산화탄소 흡탈착 반복 실험에서도 안정된 이산화탄소 흡착능을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 상압~고압의 넓은 이산화탄소 압력 범위에서 높은 이산화탄소 흡착 성능을 갖는 것을 확인할 수 있었다[82].

3-4. 이온 교환 효과

2006년, Eddaoudi 그룹에서는 제올라이트 유사 구조를 갖는 zeolite-like metal organic frameworks (ZMOFs) 물질을 보고하였다(Scheme 5)[88]. 이미다졸 카르복실기(imidazolecarboxylates) 불균등

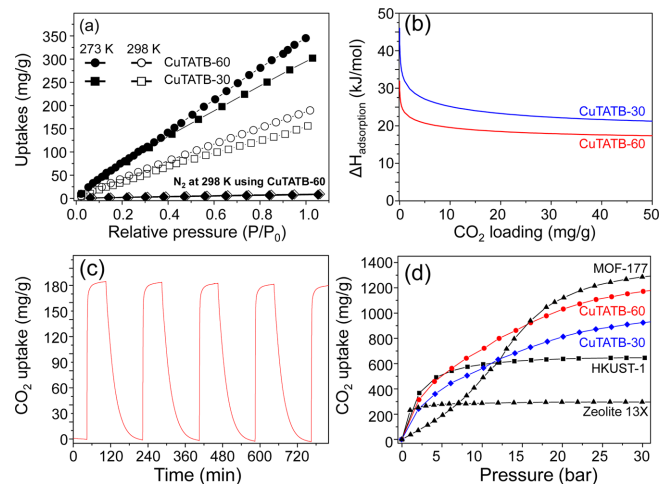


Fig. 6. (a) CO₂ and N₂ adsorption isotherms at 273 and 298 K of CuTATB-60 and CuTATB-30 and (b) related Heats of CO₂ adsorptions, (c) CO₂ adsorption recycling (5 times) test of CuTATB-60 using high purity CO₂, and (d) High pressure CO₂ adsorption isotherms of MOF-177, CuTATB-60, CuTATB-30, HKUST-1, and Zeolite 13X at 298 K. All materials were independently prepared by the authors [82].

유기 리간드를 사용하여, 제올라이트의 *sod*-type 및 *rho*-type ZMOF 구조체를 얻었는데, 전자의 경우 음이온 골격 구조를 양이온이 전하 밸런스를 이루고 있다[65,88,89]. 상기 *sod*-ZMOF의 이온 교환에 의한 이산화탄소 흡착 거동 연구가 최근 보고된 바 있으며[89] Fig. 7에 나타난 바와 같이, Li⁺ < Na⁺ < K⁺ 순으로 이산화탄소 흡착량이 증가하는 것을 확인하여, 이미 보고된 제올라이트의 이온교환 경우와 유사함을 알 수 있었다[9]. 또한 K⁺-*sod*-ZMOF 시료의 흡착 재생 실험을 통해 이온 교환된 시료의 흡착 안정성을 확인할 수 있었다[89].

4. 기타 MOF계 흡착제

MOF는 앞에 기술한 바와 같이 뛰어난 이산화탄소 저장, 흡착 및 분리 성능을 가진 다공성 물질임에도 불구하고, 제올라이트, 탄소체 등 다른 다공성 물질에 비해 낮은 수분, 열 및 산염기 안정성이 단점이다[27]. 이를 극복하기 위해 소수성 표면 특성을 갖는 MOF 물

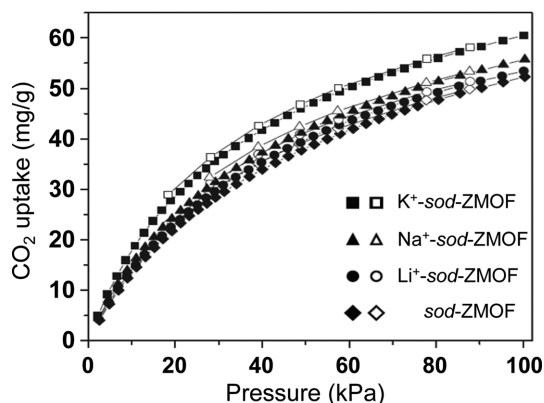
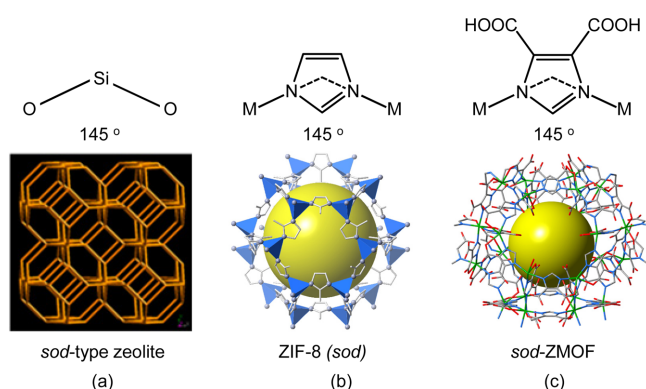


Fig. 7. CO₂ adsorption-desorption isotherms of alkali ion-exchanged sod-ZMOF samples at 298 K [89].

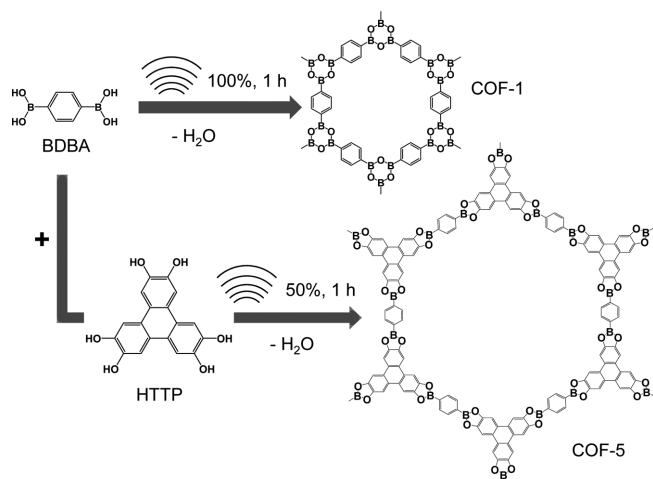


Scheme 5. Structure of (a) sod-type zeolite, (b) ZIF-8 (sod), and (c) sod-ZMOF. Reproduced from Ref. 88 and 92.

질의 개발 등의 연구가 진행되고 있다[90].

2008년 Science에 화력발전소 배가스 중 이산화탄소 흡착 분리에 적용 가능한 새로운 MOF계 물질이 발표되었다. 이들은 코발트(Co) 또는 아연(Zn) 등의 금속을 구조의 꼭지점으로 다양한 종류의 이미다졸 게 유기 리간드로 결합하여 3차원 다공성 구조를 이룬 물질들로서, 일반적으로 ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks)라고 명명된다(Scheme 5). 이 ZIFs 물질은 제올라이트에 해당하는 골격을 나타내는데, 일반적으로 Si, Al, P가 O로 연결된 제올라이트의 구조 대신, 금속 이온과 이미다졸기로 결합된 물질이다[91-93]. Zn²⁺가 2-methyl imidazolate에 의해 연결되어 sod-type 구조를 이루는 ZIF-8 물질이 합성하여 이산화탄소 흡착 특성이 연구된 바 있으나, 다른 MOF 흡착제 물질에 비해 낮은 이산화탄소 흡착능(30 mg-CO₂/g-adsorbent at 298 K/1 bar) 및 흡착열(18~12 kJ/mol)을 가지므로, 높은 수분 및 화학적 안정성을 갖기 때문에 흡착능을 증가하는 추가 연구가 필요하다고 판단된다[93].

COFs (Covalent Organic Frameworks)는 탄소와 유사한 물성 및 구조를 갖는 MOF계 물질로 주로 2D-구조를 가지는 것으로 보고되고 있다[94,95]. 1,4-benzenediboronic acid (BDDBA)가 자체적으로 응축되어 생성되는 COF-1 물질과, BDDBA와 hexahydroxytriphenylene (HHTP)의 응축으로 합성되는 COF-5가 발표되었다(Scheme 6). COF의 제조 방법은 합성 원료가 잘 용해되지 않는 용매에 넣어 응축을 제어하며 합성하며, 역 응축반응이 진행되지 않게 함이 중요하다고 보고된 바 있으며[92-95], 최근 COF-5 및 COF-102의 마이크로파 합성[96],



Scheme 6. COF-1 and COF-5 synthesis via sonochemical routes [95].

COF-1 및 COF-5와 필름 형태의 COF-5 막의 초음파 합성 결과가 발표된 바 있다[95]. 또한 COF-102는 상온/50 bar 이상의 조건에서 MOF-5보다 높은 이산화탄소 저장 가능성을 시뮬레이션을 통해 규명하여 발표한 바 있다(1,580 mg-CO₂/g-adsorbent)[98].

5. 결 론

연소 후 이산화탄소 포집 기술에 있어서 다공성 물질을 이용한 이산화탄소 흡착 제거 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 뛰어난 물리화학적 특성을 가지고 있는 MOF를 이용한 이산화탄소 흡착/분리 연구가 최근 활발히 연구되고 있다. 초기에 MOF의 넓은 비표면적과 높은 세공부피를 이용한 이산화탄소 저장 연구가 주를 이루었다가, MOF의 빈 배위 자리, 기능화, 상호 침투 효과 및 이온 교환 효과 등을 통한 낮은 분압 영역에서의 이산화탄소 흡착 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. MOF 물질은 높은 이산화탄소 흡착 성능 및 질소 대비 선택도를 바탕으로 이산화탄소 흡착제로서 매력적인 물질임을 확인할 수 있었으나, 낮은 열적 안정성 및 수분 안정성, 가격 경쟁력 등의 해결해야 할 단점이 남아있으며, ZIF 및 COF 물질이 이를 극복할 수 있는 대체물질로 활용 가능성이 연구되고 있다.

감 사

본 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년 기념을 위하여 투고되었습니다. 관련 연구를 지원해 주셨던 이산화탄소 저장 및 처리 기술개발 사업단(2006~2012)에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ciferno, J. P., Fout, T. E., Jones, A. P. and Murphy, J. T., "Capturing Carbon from Existing Coal Fired Power Plant," *Chem. Eng. Prog.*, **105**, 33-41(2009).
2. Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. and Srivastava, R. D., "Advances in CO₂ Capture Technology-The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2**, 9-20(2008).
3. ESRL, "ESRL's Global Monitoring Division, Trends in Atmo-

- spheric Carbon Dioxide," *ESRL*(2010).
4. Wilson, E. J. and Gerard, D., "Carbon Capture and Sequestration: Integrating Technology, Monitoring, Regulation," *Wiley*, England (2007).
 5. Rackley, S. A., "Carbon Capture and Storage," *Elsevier*(2010).
 6. Yamasaki, A., "An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming-emphasizing CO₂ Sequestration Options," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**, 361-375(2003).
 7. Yeh, J. T., Resnik, K. P., Rygle, K. and Pennline, H. W., "Semi-batch Absorption and Regeneration Studies for CO₂ Capture by Aqueous Ammonia," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1533-1546(2005).
 8. Xu, X., Song, C. S., Andresen, J. M., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., "Novel Polyethylenimine Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-capacity Adsorbent for CO₂ Capture," *Energy Fuels*, **16**, 1463-1469(2002).
 9. Yang, S. T., Kim, J. and Ahn, W. S., "CO₂ Adsorption Over Ion-exchanged Zeolite Beta with Alkali and Alkaline Earth Metal Ions," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **135**, 90-94(2010).
 10. Yang, S. T., Kim, J. Y., Kim, J. and Ahn, W. S., "CO₂ Capture over Amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2," *Fuel*, **97**, 435-442(2012).
 11. Chen, C., Kim, J. and Ahn, W. S., "Efficient Carbon Dioxide Capture over a Nitrogen-rich Carbon Having a Hierarchical Micropore Structure," *Fuel*, **95**, 360-364(2012).
 12. Youn, H. K., Kim, J., Chandrasekar, G., Jin, H. and Ahn, W. S., "High Pressure Carbon Dioxide Adsorption on Nanoporous Carbons Prepared by Zeolite Y Templating," *Mater. Lett.*, **65**, 1772-1774(2011).
 13. Kim, S. N., Son, W. J., Choi, J. S. and Ahn, W. S., "CO₂ Adsorption Using Amine-functionalized Mesoporous Silica Prepared Via Anionic Surfactant-mediated Synthesis," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115**, 497-503(2008).
 14. Chen, C., Yang, S. T., Ahn, W. S. and Ryoo, R., "Amine-impregnated Silica Monolith with a Hierarchical Pore Structure: Enhancement of CO₂ Capture Capacity," *Chem. Commun.*, 3627-3629(2009).
 15. Chen, C., Yang, S. T. and Ahn, W. S., "Calcium Oxide as High Temperature CO₂ Sorbent: Effect of Textural Properties," *Mater. Lett.*, **75**, 140-142(2012).
 16. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., Cho, S. H. and Yang, R. T., "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591-598(1995).
 17. Diaz, E., Munoz, E., Vega, A. and Ordenez, S., "Enhancement of the CO₂ Retention Capacity of X-zeolites by Na- and Cs-Treatments," *Chemosphere*, **70**, 1375-1382(2008).
 18. Eddaoudi, M., Moler, D. B. and Li, H., "Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-organic Carboxylate Frameworks," *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319-330(2001).
 19. Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortes, J. L., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1257-1283(2009).
 20. Long, J. R. and Yaghi, O. M., "The Pervasive Chemistry of Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214(2009).
 21. Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K. and Yaghi, O. M., "Gas Adsorption Sites in a Large-pore Metal-organic Framework," *Science*, **309**, 1350-1354(2005).
 22. Li, H. L., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Design and Synthesis of An Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-organic Framework," *Nature*, **402**, 276-279(1999).
 23. Zhao, D., Yuan, D. Q., Sun, D. F. and Zhou, H. C., "Stabilization of Metal-organic Frameworks with High Surface Areas by the Incorporation of Mesocavities with Microwindows," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9186-9188(2009).
 24. Yuan, D., Zhao, D., Sun, D. and Zhou, H. C., "An Isorecticular Series of Metal-organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-uptake Capacity," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 5357-5361(2010).
 25. Wang, Z. Q. and Cohen, S. M., "Postsynthetic Modification of Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1315-1329(2009).
 26. Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H. C., Balbuena, P. B. and Zhou, H. C., "Carbon Dioxide Capture-related Gas Adsorption and Separation in Metal-organic Frameworks," *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 1791-1823(2011).
 27. Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R. and Liu, J., "Progress in Adsorption-based CO₂ Capture by Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 2308-2322(2012).
 28. Li, J. R., Kuppler, R. J. and Zhou, H. C., "Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477-1504(2009).
 29. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. L., Vodak, D. T., Wachter, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular Metal-organic Frameworks and Application in Methane Storage," *Science*, **295**, 469-472(2002).
 30. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-organic Frameworks," *Science*, **300**, 1127-1129(2003).
 31. Choi, J. S., Son, W. J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Metal-organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 727-731(2008).
 32. Jung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Serre, C., Férey, G. and Chang, J. S., "Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability," *Adv. Mater.*, **19**, 121-124(2007).
 33. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastre, J., "Metal-organic Frameworks-prospective Industrial Applications," *J. Mater. Chem.*, **16**, 626-636(2006).
 34. Friščiak, T., Reid, D. G., Halasz, I., Stein, R. S., Dinnebier, R. E. and Duer, M. J., "Ion- and Liquid-assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 712-715(2010).
 35. Klimakow, M., Klobes, P., Thünnemann, A. F., Rademann, K. and Emmerling, F., "Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks: A Fast and Facile Approach Toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas," *Chem. Mater.*, **22**, 5216-5221(2010).
 36. Son, W. J., Kim, J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Sonochemical Synthesis of MOF-5," *Chem. Commun.*, 6336-6338(2008).
 37. Jung, D. W., Yang, D. A., Kim, J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Facile Synthesis of MOF-177 by a Sonochemical Method Using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a Solvent," *Dalton Trans.*, **39**, 2883-2887(2010).
 38. Kim, J., Bhattacharjee, S., Jeong, K. E., Jeong, S. Y. and Ahn, W. S., "Selective Oxidation of Tetralin over a Chromium Tereph-

- thalate Metal Organic Framework, MIL-101," *Chem. Commun.*, 3904-3906(2009).
39. Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. B. T. and Hupp, J. T., "Metal-organic Framework Materials as Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450-1459(2009).
 40. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J.F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P. and Gref, R., "Porous Metal-organic-framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging," *Nat. Mater.*, **9**, 172-178(2010).
 41. Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I. M., Kiener, C. and Moos, R., "Metal-organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase," *Sensors*, **9**, 1574-1589(2009).
 42. Liu, B., Shioyama, H., Akita, T. and Xu, Q., "Metal-organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5390-5391(2008).
 43. Yaghi, O. M. and Li, Q., "Reticular Chemistry and Metal-organic Frameworks for Clean Energy," *MRS Bull.*, **34**, 682-690(2009).
 44. Murray, L. J., Dinc, M. and Long, J. R., "Hydrogen Storage in Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1294-1314(2009).
 45. Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. and Hupp, J. T., "Metal-organic Framework Materials As Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450-1459(2009).
 46. Zou, Y. Q., Abdel-Fattah, A. I., Xu, H. W., Zhao, Y. S. and Hickmott, D. D., "Storage and Separation Applications of Nanoporous Metal-organic Frameworks," *Cryst.Eng Comm*, **12**, 1337-1353(2010).
 47. Férey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P. L., Weireld, D. G., Vimont, A., Daturif, M. and Chang, J. S., "Why Hybrid Porous Solids Capture Greenhouse Gases?," *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 550-562(2011).
 48. Millward, A. R. and Yaghi, O. M., "Metal-organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999(2005).
 49. Mu, B., Schoenecker, P. M. and Walton, K. S., "Gas Adsorption Study on Mesoporous Metal-organic Framework UCM-1," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6464-6471(2010).
 50. Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. and Férey, G., "Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13519-13521(2005).
 51. Llewellyn, P. L., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M. and Hamon, L., "High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metals Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101," *Langmuir*, **24**, 7245-7250(2008).
 52. Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J. and Yaghi, O. M., "Ultrahigh Porosity in Metal-organic Frameworks," *Science*, **329**, 424-428(2010).
 53. Arstad, B., Fjellvåg, H., Kongshaug, K. O., Swang, O. and Blom, R., "Amine Functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents for Carbon Dioxide," *Adsorption*, **14**, 755-762(2008).
 54. Surble, S., Millange, F., Serre, C., Duren, T., Latroche, M., Bourrelly, S., Llewellyn, P. L. and Férey, G., "Synthesis of MIL-102, a Chromium Carboxylate Metal-organic Framework, with Gas Sorption Analysis," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14889-14896(2006).
 55. Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Nogués, M., Marsolier, G., Louër, D. and Férey, G., "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x·H₂O," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13519-13526(2002).
 56. Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T. and Férey, G., "Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chem. Eur. J.*, **10**, 1373-1382(2004).
 57. Kim, J., Kim, W. Y. and Ahn, W. S., "Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO₂/N₂ Separation: Effect of Textural Properties," *Fuel*, **102**, 574-579(2012).
 58. Couck, S., Denayer, J. F. M., Baron, G. V., Rémy, T., Gascon, J. and Kapteijn, F., "An Amine Functionalized MIL-53 Metal-organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6326-6327(2009).
 59. Liu, B. and Smit, B., "Comparative Molecular Simulation Study of CO₂/N₂ and CH₄/N₂ Separation in Zeolites and Metal-organic Frameworks," *Langmuir*, **25**, 5918-5926(2009).
 60. Wu, D., Xu, Q., Liu, D. H. and Zhong, C. L., "Exceptional CO₂ Capture Capability and Molecular-level Segregation in a Li-Modified Metal-organic Framework," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16611-16617(2010).
 61. Chen, Z. X., Xiang, S. C., Arman, H. D., Li, P., Tidrow, S., Zhao, D. Y. and Chen, B. L., "A Microporous Metal-organic Framework with Immobilized -OH Functional Groups Within the Pore Surfaces for Selective Gas Sorption," *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3745-3749(2010).
 62. Cavenati, S., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E., "Metal Organic Framework Adsorbent for Biogas Upgrading," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 6333-6335(2008).
 63. Martin-Calvo, A., Garcia-Perez, E., Castillo, J. M. and Calero, S., "Molecular Simulations for Adsorption and Separation of Natural Gas in IRMOF-1 and Cu-BTC Metal-organic Frameworks," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 7085-7091(2008).
 64. Bao, Z. B., Yu, L. A., Ren, Q. L., Lu, X. Y. and Deng, S. G., "Adsorption of CO₂ and CH₄ on a Magnesium-based Metal Organic Framework," *J. Colloid Interface Sci.*, **353**, 549-556(2011).
 65. Babarao, R. and Jiang, J., "Unprecedentedly High Selective Adsorption of Gas Mixtures in ρ -zeolite-like Metal-organic Framework: a Molecular Simulation Study," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11417-11425(2009).
 66. Xu, Q., Liu, D. H., Yang, Q. Y., Zhong, C. L. and Mi, J. G., "Li-modified Metal-organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation: a Route to Achieving High Adsorption Selectivity," *J. Mater. Chem.*, **20**, 706-714(2010).
 67. Cho, H. Y., Yang, D. A., Kim, J., Jeong, S. Y. and Ahn, W. S., "CO₂ Adsorption and Catalytic Application of Co-MOF-74 Synthesized by Microwave Heating," *Catal. Today*, **185**, 35-40(2012).
 68. Kim, S. N., Yang, S. T., Kim, J., Park, J. E. and Ahn, W. S., "Post-synthesis Functionalization of MIL-101 Using Diethylenetriamine: a Study on Adsorption and Catalysis," *CrystEngComm*, **14**, 4142-4147(2012).
 69. Huang, Y., Qin, W., Li, Z. and Li, Y., "Enhanced Stability and CO₂ Affinity of a UiO-66 Type Metal-organic Framework Decorated with Dimethyl Groups," *Dalton Trans.*, **41**, 9283-9285

- (2012).
70. Liang, Z., Marshall, M. and Chaffee, A. L., "CO₂ Adsorption Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) Versus Zeolite (13X)," *Energy Fuels*, **23**, 2785-2789(2009).
 71. Zhao, Z., Li, Z. and Lin, Y. S., "Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-organic Framework (MOF-5)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 10015-10020(2009).
 72. Martin-Calvo, A., Garcia-Perez, E., Castillo, J. M. and Calero, S., "Molecular Simulations for Adsorption and Separation of Natural Gas in IRMOF-1 and Cu-BTC Metal-organic Frameworks", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 7085-7091(2008).
 73. Schlichte, K., Kratzke, T. and Kaskel, S., "Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal-organic Framework Compound Cu₃(BTC)₂," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **73**, 81-88(2004).
 74. Yang, D. A., Cho, H. Y., Kim, J., Yang, S. T. and Ahn, W. S., "CO₂ Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6465-6473 (2012).
 75. Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. and Williams, I. D., "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n," *Science*, **283**, 1148-1150(1999).
 76. Kim, J., Kim, S. H., Yang, S. T. and Ahn, W. S., "Bench-scale Preparation of Cu₃(BTC)₂ by Ethanol Reflux: Synthesis Optimization and Adsorption/catalytic Applications," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **161**, 48-55(2012).
 77. Caskey, S. R., Wong-Foy, A. G. and Matzger, A. J., "Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake Via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10870-10871(2008).
 78. Dietzel, P. D. C., Morita, Y., Blom R. and Fjellvåg, H., "An in Situ High-temperature Single-crystal Investigation of a Dehydrated Metal-organic Framework Compound and Field-induced Magnetization of One-dimensional Metal-oxygen Chains," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6354-6358(2005).
 79. Dietzel, P. D. C., Georgiev, P. A., Eckert, J., Blom, R., Strässle, T. and Unruh, T., "Interaction of Hydrogen with Accessible Metal Sites in the Metal-organic Frameworks M₂(dhtp) (CPO-27-M; M=Ni, Co, Mg)," *Chem. Commun.*, **46**, 4962-4964(2010).
 80. Liu, J., Wang, Y., Benin, A. I., Jakubczak, P., Willis, R. R. and LeVan, M. D., "CO₂/H₂O Adsorption Equilibrium and Rates on Metal-organic Frameworks: HKUST-1 and Ni/DOBDC," *Langmuir*, **26**, 14301-14307(2010).
 81. Hwang, Y. K., Hong, D. Y., Chang, J. S., Jhung, S. H., Seo, Y. K., Kim, J., Vimont, A., Daturi, M., Serre, C. and Férey, G., "Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4144-4148(2008).
 82. Kim, J., Yang, S. T., Choi, S. B., Sim, J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Control of Catenation in CuTATB-n Metal-organic Frameworks by Sonochemical Synthesis and Its Effect on CO₂ Adsorption," *J. Mater. Chem.*, **21**, 3070-3076(2011).
 83. Zhang, J. J., Wojtas, L., Larsen, R. W., Eddaoudi, M. and Zaworotko, M. J., "Temperature and Concentration Control Over Interpenetration in a Metal-organic Material," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17040-17041(2009).
 84. Ma, S., Sun, D., Ambrogio, M., Fillinger, J. A., Parkin, S. and Zhou, H. C., "Framework-catenation Isomerism in Metal-organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1858-1859(2007).
 85. Sun, D., Ma, S., Ke, Y., Collins, D. J. and Zhou, H. C., "An Interweaving MOF with High Hydrogen Uptake," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3896-3897(2006).
 86. Liu, B., Yang, Q., Xue, C., Zhong, C., Chen, B. and Smit, B., "Enhanced Adsorption Selectivity of Hydrogen/methane Mixtures in Metalorganic Frameworks with Interpenetration: A Molecular Simulation Study," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9854-9860(2008).
 87. Keskin, S. and Sholl, D. S., "Efficient Methods for Screening of Metal Organic Framework Membranes for Gas Separations Using Atomically Detailed Models," *Langmuir*, **25**, 11786-11795 (2009).
 88. Liu, Y., Kravtsov, V. C., Larsena, R. and Eddaoudi, M., "Molecular Building Blocks Approach to the Assembly of Zeolite-like Metal-organic Frameworks (ZMOFs) with Extra-large Cavities," *Chem. Commun.*, 1488-1490(2006).
 89. Chen, C., Kim, J., Yang, D. A. and Ahn, W. S., "Carbon Dioxide Adsorption over Zeolite-like Metal Organic Frameworks (ZMOFs) Having a *sod* Topology: Structure and Ion-exchange Effect," *Chem. Eng. J.*, **168**, 1134-1139(2011).
 90. Yang, C., Wang X. P. and Omary, M. A., "Fluorous Metal-organic Frameworks for High-density Gas Adsorption," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15454-15455(2007).
 91. Cho, H. Y., Kim, J., Kim, S. N. and Ahn, W. S., "High yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 Via a Sonochemical Route," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **169**, 180-184(2013).
 92. Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks," *PNAS*, **103**, 10186-10191(2006).
 93. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, C., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "High-throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture," *Science*, **319**, 939-943(2008).
 94. Côté, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., Matzger, A. J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks," *Science*, **310**, 1166-1170(2005).
 95. Yang, S. T., Kim, J., Cho, H. Y., Kim, S. and Ahn, W. S., "Facile Synthesis of Covalent Organic Frameworks COF-1 and COF-5 by Sonochemical Method," *RSC Adv.*, **2**, 10179-10181(2012).
 96. Campbell, N. L., Clowes, R., Ritchie, L. K. and Cooper, A. I., "Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, **21**, 204-206(2009).
 97. Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klöck, C., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "A Crystalline Imine-linked 3-D Porous Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 4570-4571(2009).
 98. Liu, Y., Liu, D., Yang, Q., Zhong C. and Mi, J., "A Comparative Study of Separation Performance of COFs and MOFs for CH₄/CO₂/H₂ Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2902-2906(2010).