

통계학적 실험계획법을 이용한 수소정제용 UiO-66 흡착제 개발

이현식 · 김다솜 · 박지원 · 유계상[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
01811 서울특별시 노원구 공릉로 232
(2018년 8월 31일 접수, 2018년 9월 10일 수정본 접수, 2018년 9월 12일 채택)

Development of Adsorption Process with UiO-66 Particles for Hydrogen Purification Using Statistical Design of Experiment

Hyun Sik Lee, Da Som Kim, Ji Won Park and Kye Sang Yoo[†]

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

(Received 31 August 2018; Received in revised form 10 September 2018; accepted 12 September 2018)

요 약

다양한 합성조건에서 UiO-66 입자를 합성하여 수소정제용 이산화탄소 흡착량에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 통계학적 실험계획법을 이용하여 실험계획을 세우고 도출된 결과를 이용하여 분석하였다. 합성시간, 온도 및 아세트산의 용량이 증가할 수록 UiO-66입자의 결정도가 증가하였다. 특히 아세트산의 용량이 입자의 결정도를 결정하는데 중요한 인자로 확인되었다. 질소흡착법으로 측정한 입자의 비표면적의 경우도 유사한 경향을 보였다. 실험계획법 중 일반요인분석을 이용하여 주요 인자에 대한 주효과도 및 교호작용을 분석하였다. 또한 비선형 회귀법을 이용하여 이산화탄소 흡착량을 예측하였고, 모든 범위에서 대하여 흡착성능을 표면도와 등고선도를 통해 제시하였다.

Abstract – UiO-66 particles were synthesized under various synthesis conditions to study the adsorption of carbon dioxide for hydrogen purification. For the purpose, the design and analysis of experiments was performed using statistical design of experiment method. As the synthesis time, temperature and acetic acid amount increased, the crystallinity of UiO-66 particles increased. Especially, the amount of acetic acid was confirmed as an important factor in determining the crystallinity of the particles. The specific surface area of the particles measured by the nitrogen adsorption method also showed a similar tendency. Using the general factor analysis in the experimental design method, the main effects and interactions of major factors were analyzed. In addition, the carbon dioxide adsorption capacity was predicted using a nonlinear regression method. Then, the adsorption performance was shown through surface and contour maps for all ranges.

Key words: UiO-66 synthesis, CO₂ adsorption, Design of experiment, Hydrogen purification

1. 서 론

친환경에너지 사용의 증가에 따른 신에너지 시스템 구축은 21세기의 필수기술로 인식되고 있다. 이러한 인식을 바탕으로 신에너지 변환 및 저장 분야의 최첨단기술인 수소에너지는 최근 각국에서 많은 관심과 연구지원을 아끼지 않는 분야이다[1,2]. 수소에너지를 안정적으로 공급하기 위해서는 다양한 원료로부터 수소생산을 위

한 기술 확립 및 이에 따른 수소 혼합물의 분리정제 기술이 필요하다. 수소 혼합물을 분리정제하기 위한 분리기술은 화학공업과 다른 산업분야에서 매우 중요한 역할을 차지하여 왔으며, 최근 들어 환경오염으로 인한 문제가 심각해짐에 따라 오염 물질이 배제된 청정 에너지라는 면에서 그 중요성이 더해지고 있다. 특히 수소생산을 위한 분리공정 중 흡착제의 선택도를 이용하는 흡착공정은 에너지 절약형 분리공정의 특징을 가지고 있으며, 이는 분리기술 중 그 응용 용량이 상대적으로 크므로 기존의 에너지 소모 분리공정을 대체할 수 있는 가장 유력한 공정이다. 이에 흡착능력을 증대하기 위한 새로운 흡착제에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[3,4].

Metal-Organic Frameworks (MOFs)는 금속이온 또는 금속클러스터와 유기 리간드(Ligand)사이에 서로 강하게 결합하여 1~3 차

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

원의 결정구조를 형성하여 높은 결정성과 마이크로 기공(Micropore, ≤ 2 nm)에서 메조기공(Mesopore, 2~50 nm)을 가지며 넓은 비표면적($1000\sim 10000$ m²/g)을 가진 새로운 종류의 물질이다[5-8]. MOFs의 구조는 합성에 사용되는 유기 리간드 물질과 금속 성분에 따라 다양하게 조절할 수 있는 장점이 있다. UiO-66은 MOFs 물질 중 열적, 화학적, 물리적으로 가장 안정한 물질이며 기체흡착, 촉매 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 최근에는 UiO-66의 높은 안정성을 유지하면서 UiO-66의 다기능화(Multi-functionalization)를 위한 연구가 진행되고 있다[9]. 대부분 연구는 Post-synthetic modification 방법을 이용하여 리간드에 작용기를 적용하거나, UiO-66의 지르코늄 클러스터노드(Node)를 같은족 금속인타이타늄, 하프늄으로 대체한 연구가 진행되었다[10,11].

최적의 흡착공정을 개발하기 위해서는 흡착제 선정 이외에도 다양한 흡착조건에서 효율적인 공정최적화가 필요하다. 일반적으로 흡착공정의 효율에 대한 실험 변수의 의존성은 한 번에 1개 및 다 변수 기술로 조사할 수 있다. 하지만 여러 변수와 가능한 상호 작용을 동시에 최적화하기 위해서는 보다 빠르고 효율적인 방법이 필요하다. 이 경우 통계적 방법을 이용한 실험계획을 통해 실험의 경우에 수를 최적화할 수 있다[12,13]. 통계적 실험계획법은 설계(Design) 단계, 실험 자료의 분석(Analysis) 단계와 최적화(Optimization) 단계로 구성된다[7]. 설계 단계에서는 효율적인 실험을 위하여 실험구성의 선택과 순서의 랜덤화가 결정이 된다. 분석단계에서는 실험 자료에 대한 적절한 모형을 찾고, 최적화 단계에서는 실험 인자들의 최적 조건을 찾는다.

본 연구에서는 수소 정제를 위한 흡착제로 UiO-66을 합성하고 이에 대한 수소내의 이산화탄소 흡착 성능을 확인하였다. 또한, 실험 조건과 그 상호 작용이 흡착 성능에 미치는 영향을 실험 디자인을 이용하여 흡착성능에 대하여 연구하였다. 얻어진 실험 데이터 통계적 방법을 이용하여 공정 매개 변수 및 그 상호 작용의 최적 값을 예측하는데 사용하였다.

2. 실험재료 및 방법

UiO-66 입자를 합성하기 위하여 먼저 상온에서 3 mmol의 Zirconium Chloride (ZrCl₄, 98%, Sigma Aldrich)를 2 ml의 증류수에 용해시킨 후 30 ml의 dimethylformamide (DMF, 98% Sigma Aldrich)와 혼합한다. 이후 다양한 용량의 아세트산(Acetic acid, 98%, Daejung)을 금속 전구체 용액과 섞는다. 리간드 용액은 3 mmol의 Benzene-1,4-dicarboxylic acid (BDC, 98%, Aldrich)를 30 ml DMF에 용해시켜 만든다. 완전히 용해된 두 용액을 섞은 후 100 ml 용량의 autoclave에 옮긴 후 다양한 온도와 시간동안 반응시켜 UiO-66 입자를 합성하였다. 용액과 합성된 입자를 분리하기위해 원심분리를 사용하였다. 분리된 입자는 메탄올에 6 h 동안 3번 반복하여 세척한 후 70 °C 오븐에서 12 h 동안 건조하였다.

합성된 UiO-66 입자의 결정구조를 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였다. 측정을 위해서 CuK α 회절(wavelength 1.5406 Å)을 이용하는 Rigaku Denki 사의 powder X-선 회절분석기(D/max=IIIC)를 사용하였다. 촉매의 물리적인 특성은 질소 흡착법을 이용하는 비표면적 분석기(BELSORP-MINI II, Bel Co.)를 사용하여 측정하였다. 모든 시료는 150 °C에서 2시간 동안 헬륨가스로 전처리시킨 후 77 K에서 분석을 수행하였다. 제조된 입자의 형상을 확인

하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 사용하여 분석하였다. 실험 조건의 계획 및 결과 분석은 Minitab 17을 이용한 통계적 실험계획법으로 수행하였다.

CO₂ 흡착성능을 측정하기 위하여 stainless steel로 제작된 fixed-bed에서 수행하였다. UiO-66 입자 0.2 g을 흡착탑에 넣은 후 He 기체로 30 ml의 유량으로 흘려주면서 200 °C에서 2시간 동안 전처리를 한다. 전처리가 끝난 반응기내부의 온도가 상온으로 식을 때까지 기다린다. 흡착탑 내부의 온도가 상온으로 떨어지면 H₂와 CO₂ 혼합기체(20%)를 정해진 부피 유속의 비를 유지하며 흘려 보내 흡착 실험을 수행하였다. 배출된 기체는 기체크로마토그래피(영린 6500 GC)를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. UiO-66 입자 합성

UiO-66 입자의 합성은 핵 생성과 입자의 성장 단계로 나눌 수 있다. 금속 전구체 용액과 유기 리간드 용액이 혼합하고 특정 조건이 성립하면 금속 클러스터와 리간드가 결합하여 핵 생성이 시작되며, 생성된 핵이 성장하여 입자들이 입자들이 만들어진다. UiO-66 합성 시 실험조건이 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다양한 실험 조건을 설정하여 Table 1에 제시하였다. 먼저 합성시간의 영향을 살펴보기 위하여 12 h에서 24 h 까지 조건을 변화시키며 합성하였다. 제조된 입자의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석한 후 Fig. 1에 도시하였다. 반응시간에 상관없이 순수한 UiO-66 입자의 결정구조가 형성된 것으로 나타났다. 또한 형성된 입자의 결정도가 반응시간에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 반응시간이 증가할수록 입자의 결정도는 조금 증가하였다. 이는 질소흡착법으로 분석한 입자의 비표면적 분석에도 유사하게 나타났다. Table 2에서

Table 1. Independent variables and their levels in the experiments design for CO₂ adsorption by UiO-66

Independent variables	Levels		
	-1 (low)	0 (central)	1 (high)
(X1) Time (h)	12	18	24
(X2) Temperature (°C)	130	180	230
(X3) HAc (ml)	0	10	20

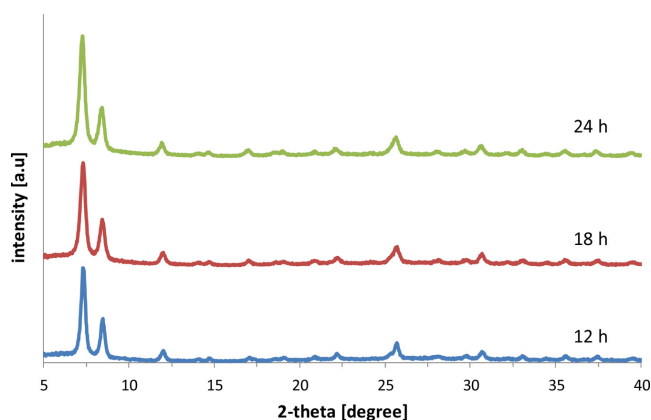
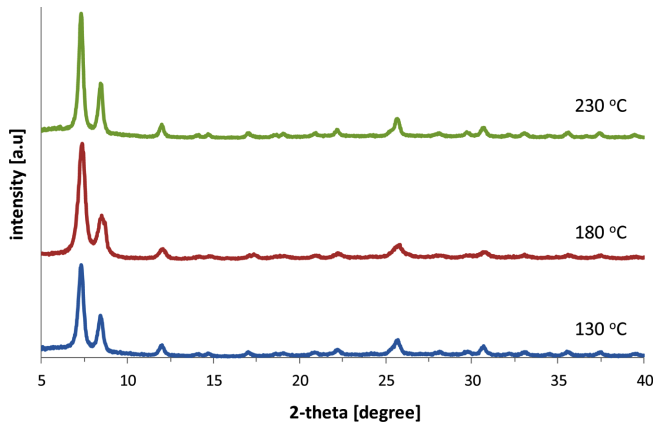


Fig. 1. XRD pattern of UiO-66 prepared with various time under identical synthesis conditions (Temperature: 130 °C, HAc: 0 ml).

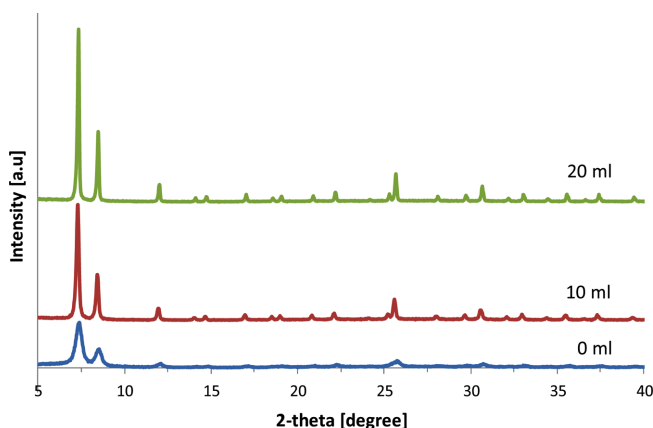
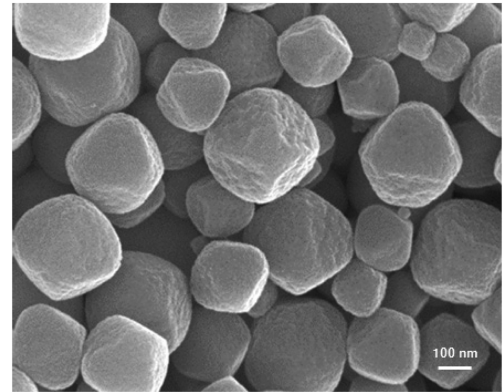
Table 2. BET surface area of UiO-66 particle prepared with various synthesis conditions

Variables	Time (h) ^a			Temperature (°C) ^b			HAc (ml) ^c		
	12	18	24	130	180	230	0	10	20
BET S.A. (m ² /g)	886.9	899.6	956.1	886.9	1003.8	1093.2	886.9	1335.0	1815.0

^aTemperature: 130 °C, HAc: 0 ml^bTime: 12 h, HAc: 0 ml^cTime: 12 h, Temperature: 130 °C**Fig. 2. XRD pattern of UiO-66 prepared with various temperatures under identical synthesis conditions (Time: 12 h, HAc: 0 ml).**

제사한 바와 같이 반응시간이 12시간에서 24시간으로 증가하였지만 비표면적은 상대적으로 많이 증가하지 않았음을 볼 수 있다.

합성온도가 UiO-66입자 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 합성온도를 130 °C에서 230 °C로 변화해 가면서 입자를 제조하였다. Fig. 2에 도시한 바와 같이 합성온도가 증가할 수록 생성된 입자의 결정도가 증가하였다. 이는 합성시간의 영향보다 상대적으로 다소 큰 것으로 보인다. 실제로 생성된 입자의 비표면적이 합성온도에 따라 증가하였고 영향도 합성시간도 다소 크다는 것을 알 수 있다 (Table 2 참조). 다음으로 아세트산이 합성에 미치는 영향을 살펴보았다. 주어진 동일한 합성 조건에서 아세트산의 함유량을 0-20 ml로 조절하며 합성을 수행하였다. 첨가된 아세트산의 농도에 따른 UiO-66 입자의 결정도를 Fig. 3에 도시하였다. 앞에서 수행한 다른

**Fig. 3. XRD pattern of UiO-66 prepared with various acetic acid amounts under identical synthesis conditions (Time: 12 h, Temperature: 130 °C).****Fig. 4. SEM image of UiO-66 prepared for 12 h, at 130 °C and HAc 20 ml.**

2개의 합성 조건에 비해서 아세트산이 UiO-66 입자 형성에 미치는 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. UiO-66은 12개의 secondary building unit (SBU)의 배위결합을 가지며 8면체 구조를 가지고 있는 지르코늄 클러스터 ($Zr_6O_4(OH)_4$)와 이를 둘러싸고 있는 12개의 BDC 리간드가 서로 결합되어 있는 구조를 가지고 가지고 있다. UiO-66의 결정을 형성하는 조절인자로 작용하는 아세트산과 벤조산 등 mono carboxylic acid를 가진 물질과 지르코늄의 비율에 따라 달라진다고 알려져 있다. 질소흡착법으로 측정한 비표면적 분석 결과에서도 동일한 경향이 나타났다. Table 2에 제시한 바와 같이 20 ml의 아세트산을 첨가해서 합성한 UiO-66 비표면적이 본 연구에서 합성한 다른 입자에 비해 매우 큰 것으로 측정되었다. 합성된 UiO-66의 결정형성을 확인하기 위하여 FE-SEM을 이용하여 측정하였다. 상기 합성조건에서 가장 우수한 결정성을 보인 UiO-66 입자를 측정결과를 Fig. 4에 도시하였다. 분석 결과 전형적인 UiO-66 입자 형성되는 정팔면체 결정모양을 확인할 수 있다. 결정크기 분포는 상대적으로 불 균일 하고 크기는 대략 100~200 nm 사이에서 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

Table 3. Obtained values from experiment design for CO₂ adsorption by UiO-66

Run	X ₁	X ₂	X ₃	Adsorption (mmol/g)
1	24	230	20	9.0
2	24	130	0	2.8
3	24	230	0	4.0
4	12	230	20	8.4
5	12	130	20	7.2
6	12	230	0	3.5
7	18	180	10	5.3
8	24	130	20	7.5
9	12	130	0	2.3

3-2. 실험계획법을 이용한 CO₂ 흡착 성능 평가

다양한 합성조건으로 제조된 UiO-66 흡착제의 CO₂에 대한 흡착 성능을 평가하기 위하여 통계학적 실험계획법을 이용하여 연구를 수행하였다. CO₂ 흡착에서 흡착제 합성조건인 주 효과와 상호 작용을 분석하기 위하여 Table 1에 제시한 조건을 실험 파라미터로 사용하였다. 먼저 모든 요인의 수준이 2단계가 아닌 경우 사용되는 일반 요인 방법을 사용하여 실험 설계를 수행하였다. Minitab 17

으로 설계된 실험 조건을 Table 3에 도시하였다. 설계된 실험 조건으로 수행한 CO₂ 흡착량에 대한 요인 수준 변경의 주요 효과를 Fig. 5에 도시하였다. 흡착제 제조 시간은 흡착 성능에 가장 적은 효과를 보이고 있다 하지만 흡착시 첨가하는 아세트산의 용량은 CO₂ 흡착 성능을 결정하는데 가장 주요한 효과를 나타내고 있다. 흡착제 제조 온도가 흡착 용량에 미치는 영향은 세가지 인자 중에서 중간으로 나타나고 있다. 또한 다른 요인의 수준에 따른 하나의 요인의 영

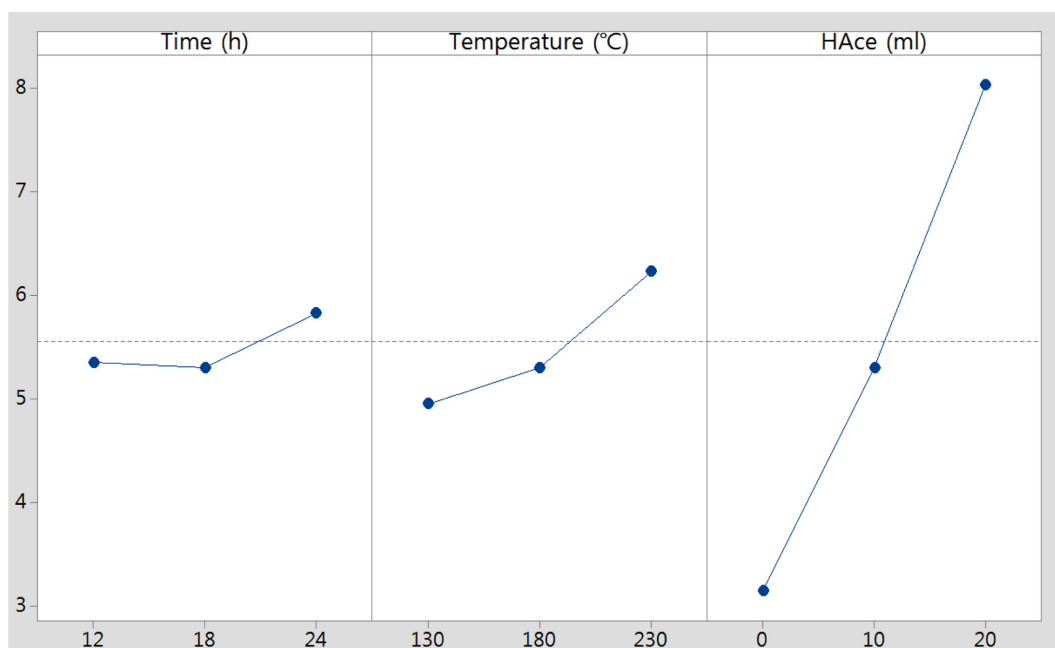


Fig. 5. Main effect plot for CO₂ adsorption of UiO-66 synthesized under 3 different conditions.

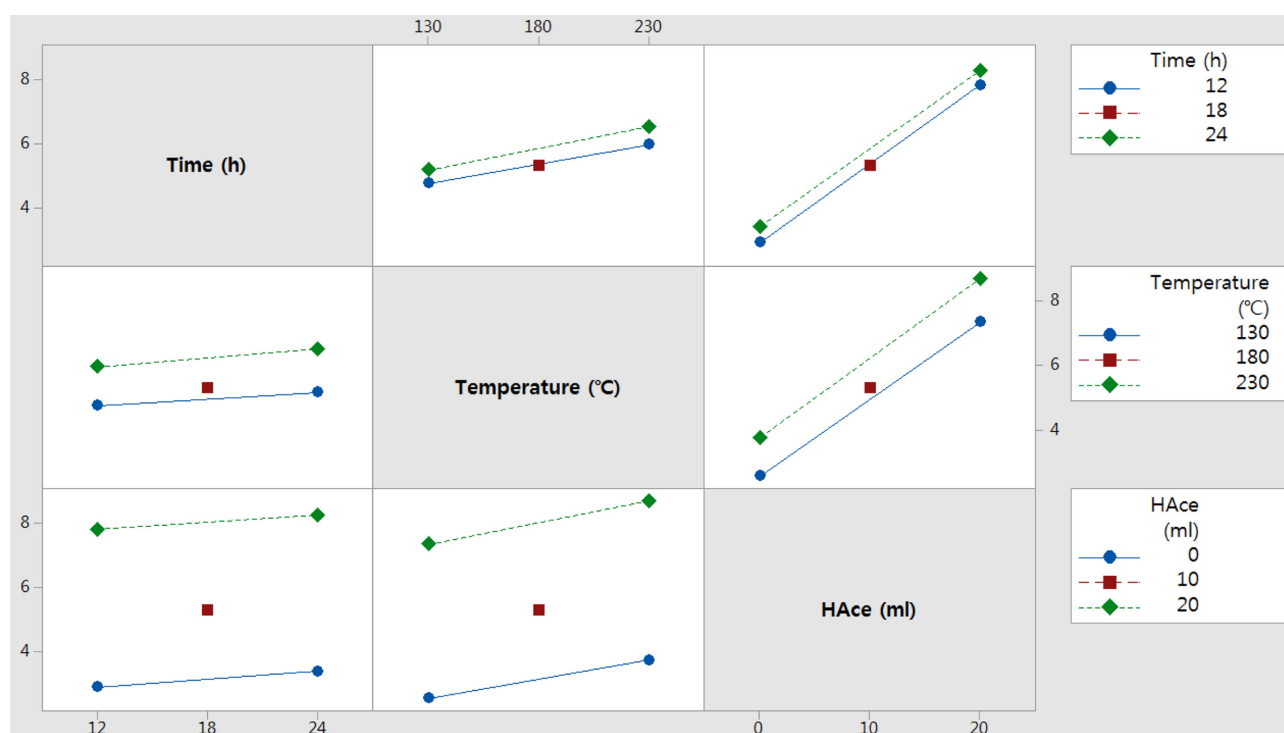


Fig. 6. Interaction plot for CO₂ adsorption of UiO-66 synthesized under 3 different conditions.

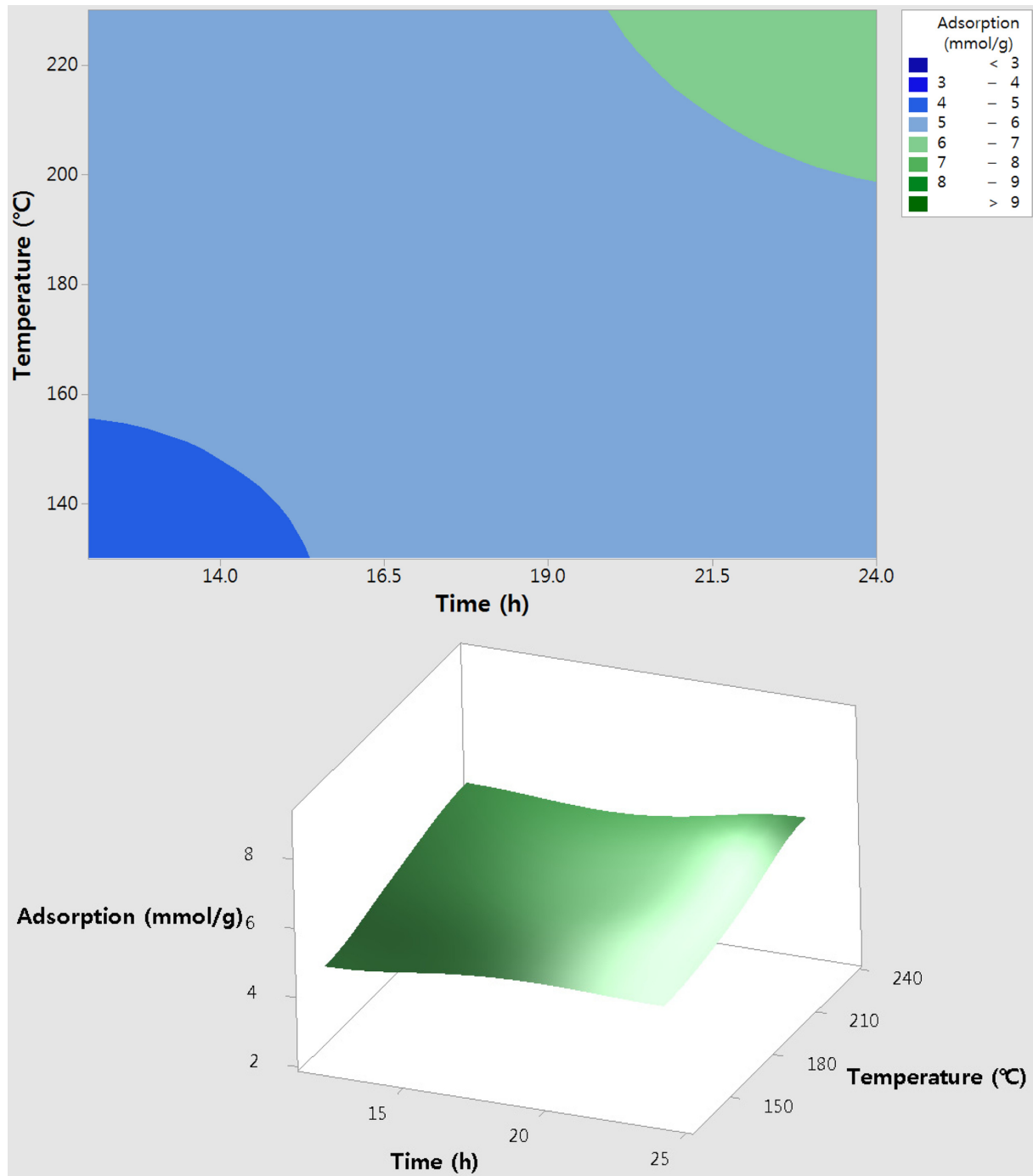


Fig. 7. Surface and contour plot of CO₂ adsorption of UiO-66 synthesized with various time and temperatures.

향 인 상호 작용을 Fig. 6에 도시하였다. 각 요소 사이에 흡착제의 흡착량에 미치는 상호작용은 거의 없는 것으로 나타났다.

주어진 주요인자에 따른 흡착량을 예측하기 위하여 비선형 회귀법을 이용하여 식을 유도하였다. 주요인자에 해당하는 변수가 삼차항 보다 크면 흡착량 예측 결과에 영향을 미치지 않았다. Table 3에 도시한 자료를 이용하여 유도한 예측 식은 아래와 같이 계산되었다.

$$Y = -1.15 \times 10^{15} + 1.02 \times 10^{14} X_1 - 2.83 \times 10^{12} X_2 + 8.99 \times 10^{12} X_3 - 2.49 \times 10^{10} X_1^2 - 3.29 \times 10^{13} X_2^2 + 1.64 \times 10^{12} X_3^2$$

이 식에서, Y는 CO₂의 흡착량을 의미하고, X₁은 합성시간, X₂는 합성 온도이고, X₃는 아세트산 용량이다.

상기 조건에서 CO₂ 흡착량에 대한 최적의 조건을 표면도와 등고선도를 이용하여 나타내었다. Fig. 7에서 도시한 바와 같이 UiO-66 입자의 합성 조건인 합성시간, 합성온도 및 아세트산 용량에 따른 흡착량을 모든 범위에서 제시하고 있다. Fig. 7에 도시한 바와 같이 합성시간과 온도사이의 흡착량의 예측결과를 살펴보면 합성시간과 온도가 증가할 수록 흡착량은 다소 증가했다. 합성시간과 아세트산의 용량에 따른 표면도와 등고선도를 Fig. 8에 제시하였다.

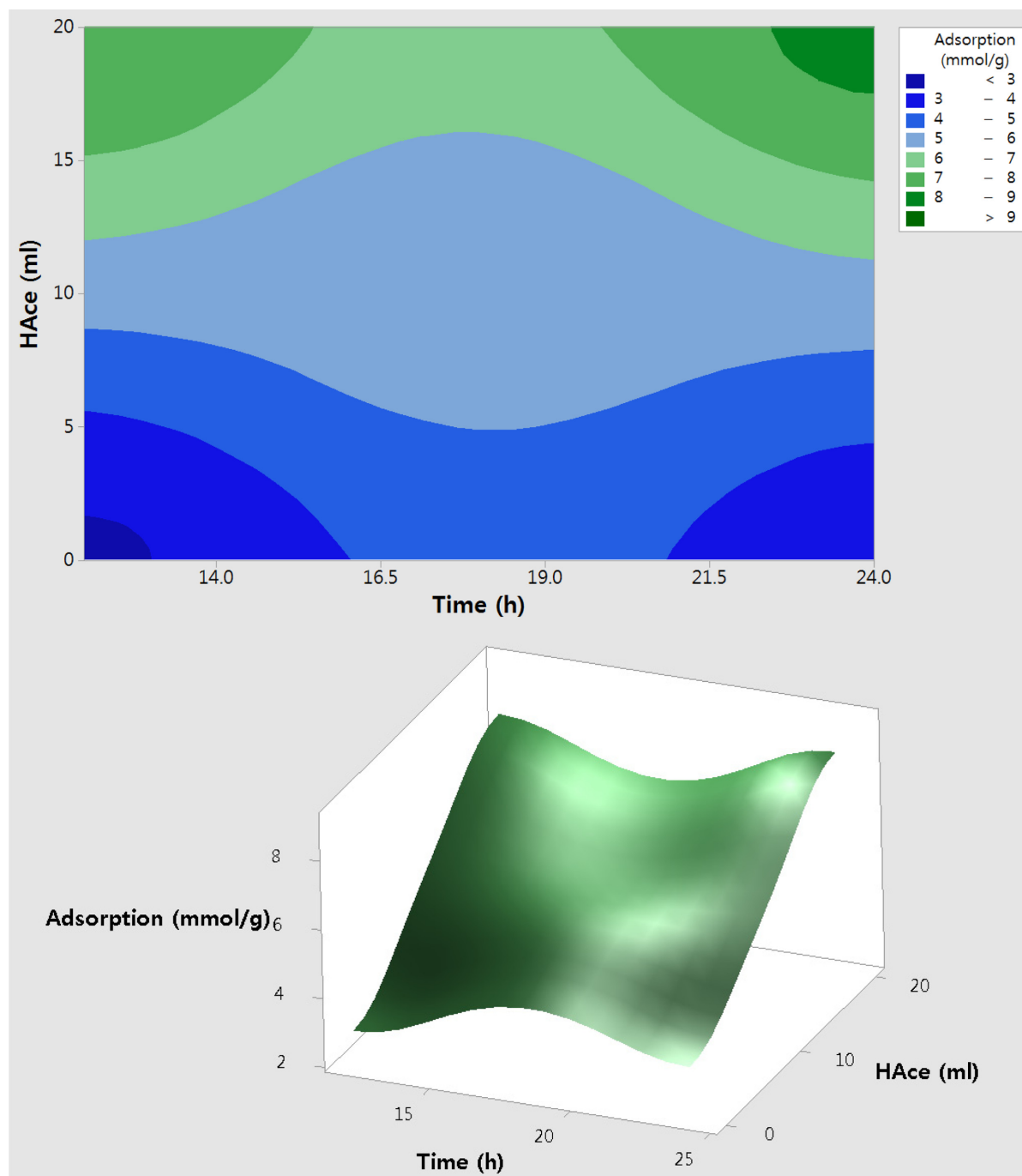


Fig. 8. Surface and contour plot of CO₂ adsorption of UiO-66 synthesized with various time and acetic acid amounts.

상기 그림에 도식되어 있는 바와 같이 합성 시 첨가되는 아세트산의 용량이 CO₂ 흡착성능을 주도적으로 증가함을 나타내었다. Fig. 9의 아세트산의 용량과 합성온도의 경우도 유사한 경향을 보였다.

4. 결 론

수소정제를 위하여 CO₂ 제거를 위한 흡착제로 UiO-66 입자를 제조하였다. 합성조건 중에서 합성시간과 합성온도에 비하여 아세트산의 용량은 입자의 결정도와 비표면적을 결정하는데 가장 중요한 요인으로 확인되었다. 이는 8면체 구조를 가지고 있는 지르코늄

클러스터와 이를 둘러싸고 있는 12개의 리간드 사이에 결합에 효과적인 영향을 주기 때문이다. 실험계획법을 이용하여 CO₂ 흡착실험계획을 흡착제 합성의 주요인자를 이용하여 설계하였다. 이는 통계적 실험 설계를 이용하여 최적의 실험조건을 구현하기 위함이다. 이를 이용하여 주요인자의 영향 및 상호작용에 대하여 제시하였다. 또한 흡착용량을 예측하기 위한 회귀식을 도출하였으며 주어진 합성조건에 따른 흡착량을 모든 범위에서 도출하였다. 본 연구에서 제시한 실험 방법은 향후 흡착공정을 설계하는데 유용한 방법론으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

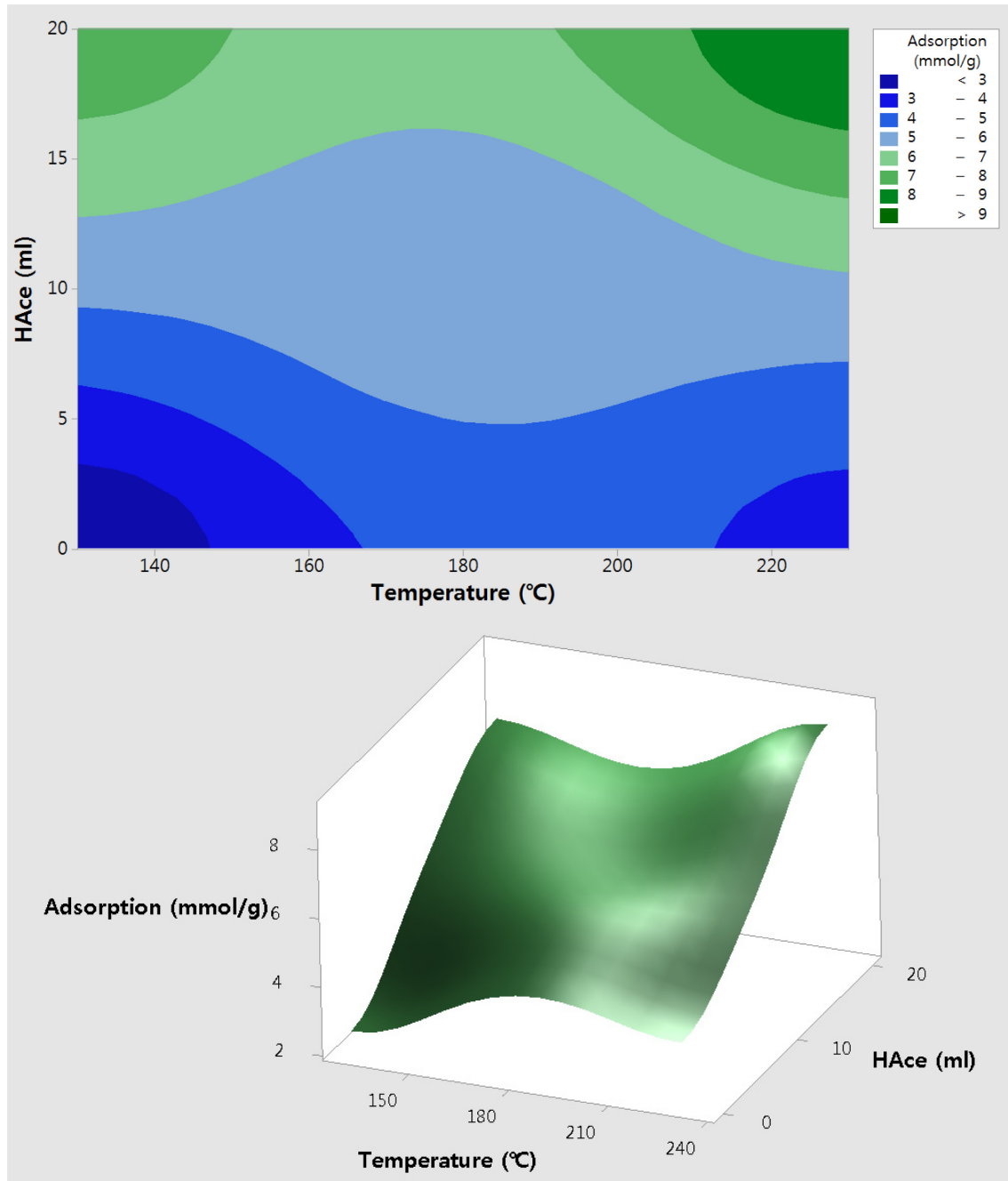


Fig. 9. Surface and contour plot of CO₂ adsorption of UiO-66 synthesized with various temperatures and acetic acid amounts.

감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

Reference

1. US DOE, A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy - To 2030 and Beyond, Feb. 2002.
2. Hassmann, K. and Kühne, H.-M., "Primary Energy Sources for Hydrogen Production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, 635-640(1993).
3. Martavaltzi, C. S. and Lemonidou, A. A., "Development of New CaO Based Sorbent Materials for CO₂ Removal at High Temperature," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **110**, 119-127(2008).
4. Ochoa-Fernández, E., Rusten, H. K., Jakobsen, H. A., Rønning, M., Holmen, A. and Chen, D., "Sorption Enhanced Hydrogen Production by Steam Methane Reforming Using Li₂ZrO₃ as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation," *Catal. Today*, **106**, 41-46(2005).
5. 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).
6. 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).
7. Long, J. R. and Yaghi, O. M., "The Pervasive Chemistry of Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214(2009).
8. Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K. and Yaghi, O. M., "Gas Adsorption Sites in a Large-pore Metalorganic Framework," *Science*, **309**, 1350-1354(2005).
9. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K. P., "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13850-13851(2008).
10. Hu, Z., Nalaparaju, A., Peng, Y., Jiang, J. and Zhao, D., "Modulated Hydrothermal Synthesis of UiO-66(Hf)-type Metal-organic Frameworks for Optimal Carbon Dioxide Separation," *Inorg. Chem.*, **55**, 1134-1141 (2016).
11. Smith, S. J., Ladewig, B. P., Hill, A. J., Lau, C. H. and Hill, M. R., "Post-synthetic Tiexchanged UiO-66 Metal-organic Frameworks that Deliver Exceptional gas Permeability in Mixed Matrix Membranes," *Scientific reports* **5** (2015).
12. Roosta, M., Ghaedi, M., Daneshfar, A. and Sahraei, R., "Spectrochim. Acta, Part A, "Experimental Design Based Response Surface Methodology Optimization of Ultrasonic Assisted Adsorption of Safaranin O by Tin Sulfide Nanoparticle Loaded on Activated Carbon," **122**, 223-231(2014).
13. Ghaedi, M., Barakat, E. A. Asfaram, A., Mirtamizdoust, B., Bazrafshan, A. A. and Hajati, S., *RSC Adv.*, "Efficient adsorption of Europhtal Onto Activated Carbon Modified with Ligands (1E,2E)-1,2-bis(pyridin-4-ylmethylene)hydrazine (M) and (1E,2E)-1,2-bis(pyridin-3-ylmethylene)hydrazine (SCH-4); Response Surface Methodology," **5**, 42376-42387(2015).