저비용 저에너지 메조기공 이산화탄소 흡착제 제조 공정

이도훈*, †

1. 서 론

지구온난화와 기후변화의 심화로 인해 이산화탄소(CO_2)의 배출 저감은 전 세계적으로 가장 중요한 환경 및 에너지 기술 과제로 인식되고 있다. 대표적인 CO_2 포집기술로는 흡수, 막분리, 흡착 공정이 있으며, 이 중 흡착법은 낮은 에너지 소비, 우수한 재생성, 간단한 공정 구성 및 운전 특성으로 인해 차세대 CO_2 포집기술로 주목받고 있다. 특히 고체 흡착제를 이용하는 흡착공정은 흡수법에서 문제시되는 용매 손실, 장치 부식 및 높은 재생에너지 요구량을 크게 줄일 수 있어 산업적 활용 가능성이 높다.[1~3]

메조기공 실리카(mesoporous silica)는 높은 비표면적, 큰 기공부피 및 조절 가능한 기공구조를 가지므로 CO_2 흡착제의 우수한 담체로 널리 연구되어 왔다. 그러나 순수 실리카는 CO_2와의 화학적 친화력이 낮기 때문에 대부분의 연구에서는 하소를 통해 계면활성제를 제거한 후 형성된 메조기공 내부에 polyethyleneimine, tetraethylenepentamine 등의 1차, 2차 및 3차 아민을 함침하거나, 아미노실란을 이용하여 실리카 표면을 화학적으로 개질함으로써 CO_2 흡착 성능을 향상시켜 왔다. 이러한 방법은 높은 CO_2 선택성과 흡착용량을 확보할 수 있으나, 고온 하소공정이 필수적이며 추가적인 아민 도입 공정이 요구되어 제조공정이 복잡하고 에너지 소비가 증가하는 한계를 가진다.[4]

한편, MSU 계열 메조기공 실리카는 일반적인 사차 암모늄 계면활성제 대신 1차 또는 2차 아민 계면활성제를 구조유도체(structure-directing agent, SDA)로 사용하여 합성되는 특징을 가진다. 따라서 하소하지 않은 as-made 상태에서도 기공 내부에 아민 기능기가 그대로 존재하며, 이 아민이 CO_2와 직접 반응할 수 있는 활성점으로 작용할 수 있다. 이러한 특징은 기존의 메조기공 실리카 기반 흡착제와 달리 SDA를 제거하지 않고 그대로 활용할 수 있음을 의미하며, 고온 하소공정을 생략함으로써 제조 에너지와 공정시간을 동시에 절감할 수 있는 장점을 제공한다.[5]

본 연구에서는 1차 아민을 SDA로 사용하여 합성한 as-made MSU 계열 메조기공 실리카를 별도의 하소공정이나 표면개질 없이 직접 CO_2 흡착제로 활용하는 새로운 개념을 제안하였다. 또한 SDA로 잔존하는 아민 기능기가 CO_2 흡착에 미치는 영향을 규명하고, 다양한 MSU 구조에 따른 흡착 특성을 비교함으로써 하소공정을 생략한 저에너지 고체 흡착제 제조의 가능성을 평가하고자 하였다.

* 한국생산기술연구원 지속가능기술연구소 저탄소전환연구부문 / 수석연구원(보) / david@kitech.re.kr / 교신저자

2. 본 론

2.1 실험방법

CO_2 흡착제로 사용된 메조기공 실리카는 1차 또는 2차 아민 계면활성제를 SDA로 사용하여 하소공정을 거치지 않은 as-made 상태로 합성하였다(표 1). Wormhole 구조의 HMS[6]와 MSU-J[7], 층상 구조의 MSU-SA[8], 액포 구조의 MSU-V[9] 및 MSU-G[10]를 각각 제조하였으며, 실리카 전구체로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS) 또는 sodium silicate(SS)를 사용하였다. 각 시료는 상온 또는 수열반응 조건에서 일정 시간 반응시킨 후 여과와 증류수 세척을 실시하였으며, 상온에서 건조하여 최종 흡착제로 사용하였다.

합성된 메조기공 실리카의 구조 특성은 X선 회절(XRD, Miniflex 600, Rigaku, Japan), 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan) 및 질소 흡탈착(N_2 adsorption-desorption, Belsorp-Max, Microtrac, Japan) 분석을 이용하여 평가하였다. 질소흡탈착 분석으로부터 Brunauer–Emmett–Teller(BET) 비표면적, Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기공분포 및 기공부피를 계산하였다. 또한 열중량분석(TGA, TGA 4000, Perkin-Elmer, US)을 이용하여 시료 내 잔존하는 계면활성제의 함량을 측정하고, 이를 통해 as-made 메조기공 실리카에 존재하는 아민 함량을 산출하였다.

CO_2 흡착 성능은 TGA를 이용하여 평가하였다. 시료는 100 ℃, 질소 분위기(50 mL/min)에서 12시간 전처리한 후 75 ℃에서 CO_2(80 mL/min)를 2 시간 동안 흘려 흡착을 진행하였다.

표 1. 각 메조기공 실리카의 합성 조건

	SDA		Si Source		Acid		용매		반응온도 (℃)	반응시간 (h)
	종류	양 (g)	종류	양 (g)	종류	양 (mL)	물 (mL)	EtOH (mL)		
HMS	DDA	0.56	TEOS	2.52	-	-	13.9	1	25	20
MSU-J	D-2000	3.0	SS	2.7	0.5M HCl	20.8	30	-	25	20
MSU-SA	DDA	2.3	SS	40.5	아세트산	7.0	450	-	25	20
MSU-V	DADD	0.63	TEOS	2.52	-	-	11	7.29	25	48
MSU-G	Tomah3	0.61	TEOS	2.52	-	-	18	2	100	72

2.2 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 1차 또는 2차 아민 계면활성제를 로 사용하여 합성된 as-made MSU 계열 메조기공 실리카를 CO_2 흡착제로 활용하였다. 본 연구에서는 SDA로 사용된 아민을 제거하지 않고 그대로 유지함으로써, 계면활성제 자체를 CO_2 흡착 활성점으로 활용하는 새로운 개념을 제안하였다 (그림 1). 이를 위하여 wormhole 구조의 HMS와 MSU-J, 층상 구조의 MSU-SA, 액포 구조의 MSU-V 및 MSU-G를 제조하였으며, 각 구조적 특성과 CO_2 흡착 성능의 상관관계를 체계적으로 분석하였다.

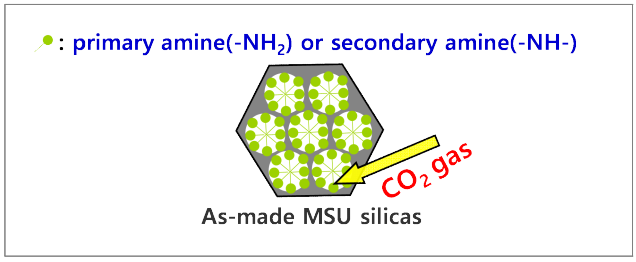


그림 1. 1차 또는 2차 아민을 SDA로 이용하여 합성한 as-made MSU 실리카와 흡착제로의 응용 개략도

그림 2는 제조된 메조기공 실리카의 XRD 패턴과 TEM 이미지를 나타낸 것이다. Calcined HMS와 MSU-J에서는 각각 wormhole 구조에 해당하는 전형적인 저각 회절 피크가 관찰되었으며, TEM 분석에서도 불규칙하지만 연속적으로 연결된 3차원 기공 구조가 확인되었다. HMS는 비교적 작은 입자로 구성되어 입자 간 공극이 잘 발달한 반면, MSU-J는 보다 큰 입자와 균일한 기공을 나타내었다. 이러한 차이는 이후 CO_2 분자의 확산 및 흡착 특성에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

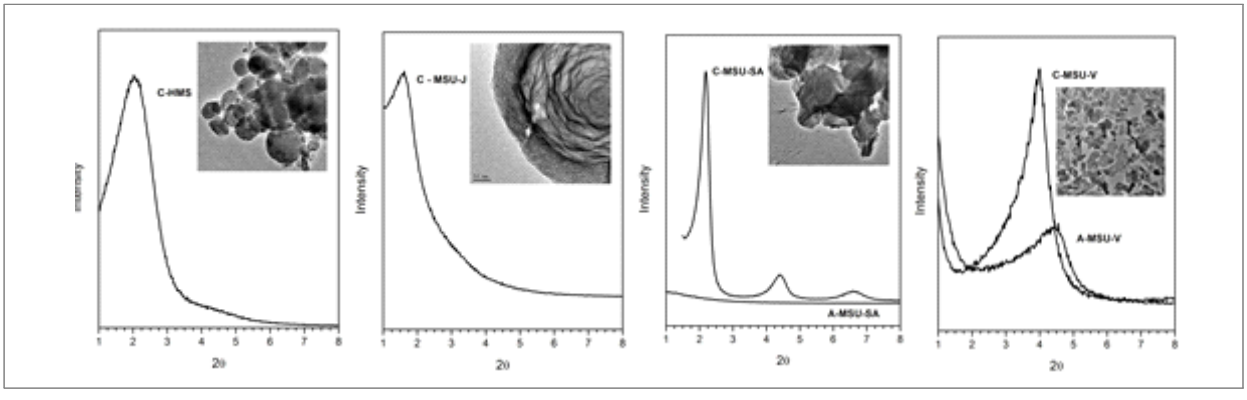


그림 2. 좌로부터 as-made (A-) 및 calcined (C-) HMS, MSU-J, MSU-SA, MSU-V의 XRD 패턴 및 투과전자현미경 이미지

MSU-SA는 층상 구조를 나타내었으며, 하소 전에는 규칙적인 층간 배열을 유지하지만 하소 후에는 회절 피크가 거의 사라지는 것으로부터 구조적 붕괴가 발생함을 확인하였다. 이는 pillar가 존재하지 않는 층상 메조기공 구조의 특성으로 알려져 있으며, 기존 연구결과와도 잘 일치한다. 그러나 본 연구에서는 하소 전인 as-made 시료를 실제 흡착제로 사용하므로 이러한 구조 붕괴의 영향은 최소화될 것으로 판단된다.

한편 MSU-V는 액포 구조 특유의 회절 패턴을 나타내었으며, TEM에서도 다층 구조의 골격을 확인할 수 있었다. 액포 구조는 wormhole 구조와 비교하여 입자의 내부와 외부에서 모두 CO_2가 접근할 수 있는 확산 경로를 제공할 가능성이 있으며, 이는 이후 흡착 성능 향상에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 문헌에 보고된 바와 같이 MSU-G 역시 액포 구조를 형성하는 것으로 판단하였으나, XRD 분석은 수행하지 않았으므로 이후의 구조 해석에서는 TEM 및 흡착 특성을 중심으로 논의하였다.

이상의 결과는 사용된 SDA의 종류뿐 아니라 형성되는 메조기공 구조가 크게 달라짐을 보여준다. 특히 wormhole 구조는 높은 접근성과 큰 기공부피를 제공하며, 액포 구조는 입자 내부까지 CO_2가 확산할 수 있는

독특한 전달 경로를 형성한다. 반면 층상 구조는 층간 간격이 제한되어 있으며 계면활성제의 충진 정도가 높기 때문에 CO_2 접근성이 상대적으로 감소할 가능성이 있다. 따라서 동일한 아민 함량을 가지더라도 메조기공 구조에 따라 실제 흡착 성능은 크게 달라질 것으로 예상된다.

그림 3은 하소 전후 메조기공 실리카의 질소흡탈착등온선을 나타내며, 기공 특성은 표 2에 정리하였다. As-made 시료는 계면활성제가 기공 내부를 대부분 차지하고 있으므로 전형적인 메조기공 응축은 거의 관찰되지 않았다. 따라서 질소 흡착은 주로 입자 간 textural pore에 의해 결정되며, 이러한 경향은 모든 시료에서 공통적으로 나타났다.

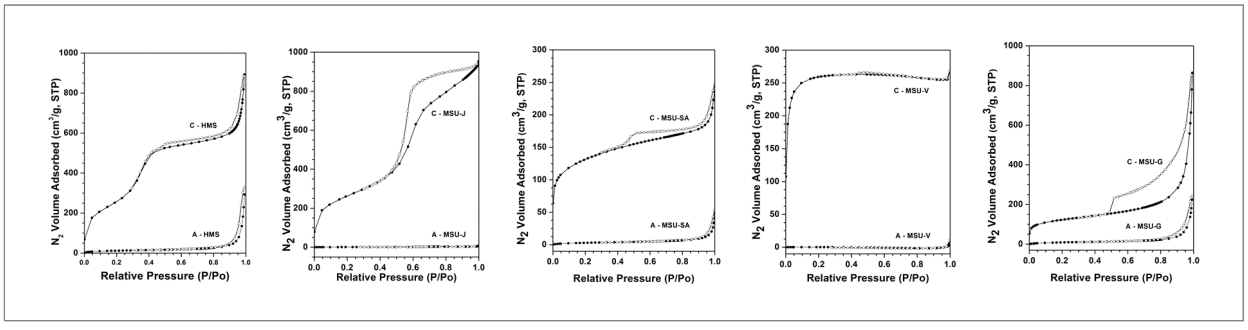


그림 3. 좌로부터 HMS, MSU-J, MSU-SA, MSU-V, MSU-G의 질소흡탈착 등온선

표 2. 하소 전후의 메조기공 실리카 질소 흡탈착 실험 결과

	HMS		MSU-J		MSU-SA		MSU-V		MSU-G	
	as-made	calcined	as-made	calcined	as-made	calcined	as-made	calcined	as-made	calcined
비표면적 (m^2/g)	42	1117	3.17	915	12	433	0.25	735	36	397
기공 부피 (cm^3/g)	0.51	1.38	0.01	1.47	0.08	0.38	0.02	0.42	0.38	1.34
기공 크기 (nm)	—	2.3	—	5.1	—	3.9	—	1.9	—	15.9

HMS는 as-made 상태에서도 42 m^2/g의 비표면적과 0.51 cm^3/g의 기공부피를 나타내어 가장 발달된 textural pore를 형성하였다. 이는 TEM에서 관찰된 작은 입자들이 서로 응집하면서 형성된 입자 간 공극의 영향으로 판단된다. 반면 MSU-J는 상대적으로 큰 입자 크기로 인해 비표면적과 기공부피가 매우 낮게 나타났으며, 입자 간 확산 경로가 충분히 형성되지 못한 것으로 해석된다. MSU-SA 역시 층상 구조의 특성상 계면활성제가 기공 내부를 대부분 채우고 있어 질소 흡착량이 제한적으로 나타났다. 이에 비해 MSU-G는 as-made 상태에서도 비교적 큰 textural pore를 유지하였으며, 이는 액포 입자의 응집에 의해 형성된 외부 공극의 영향으로 판단된다. 특히 하소 후에는 약 1 cm^3/g 수준까지 기공부피가 증가하였는데, 이는 입자 간 공극뿐 아니라 액포 내부 공간이 개방되었기 때문으로 해석된다.

Calcined 시료에서는 계면활성제가 제거되면서 메조기공이 형성되었기 때문에 모든 메조기공 실리카에서 비표면적과 기공부피가 크게 증가하였다(표 2). 그러나 본 연구의 목적은 하소된 메조기공의 활용이 아니라 하소 전의 구조 자체를 CO_2 흡착제로 이용하는 것이므로, 높은 BET 비표면적 자체보다 계면활성제가 존재하는

상태에서 형성되는 textural pore와 CO_2 접근성이 더욱 중요한 인자로 판단된다.

기공 내부에 존재하는 SDA의 아민은 CO_2 흡착을 결정하는 가장 중요한 활성점으로 작용한다. 따라서 as-made 메조기공 실리카의 흡착 특성을 이해하기 위해서는 각 시료에 존재하는 아민의 양과 실제 CO_2 흡착량의 상관관계를 분석할 필요가 있다. 본 연구에서는 TGA를 이용하여 계면활성제의 열분해에 따른 질량 감소를 측정하고, 이를 바탕으로 각 시료에 존재하는 아민 함량을 계산하였다. Monoamine 계면활성제를 사용한 HMS와 MSU-SA는 약 2.3–3.0 mmol/g 수준의 아민을 포함하였으며, diamine 계면활성제를 사용한 MSU-J, MSU-V 및 MSU-G 역시 유사한 수준의 아민 함량을 나타내었다. 다만 분자량이 큰 SDA를 사용한 MSU-J는 다른 시료에 비해 상대적으로 낮은 아민 함량을 보였으며, 이는 동일한 유기물 함량에서도 단위 질량당 아민기의 수가 감소하기 때문으로 판단된다.

그러나 아민 함량과 실제 CO_2 흡착량은 단순한 비례관계를 나타내지 않았다. As-made 흡착제의 CO_2 흡착량은 HMS가 0.36, MSU-V가 0.57, MSU-G가 0.70 mmol/g으로 나타난 반면, MSU-J와 MSU-SA에서는 매우 낮은 흡착량이 측정되었다. 이러한 결과는 CO_2 흡착이 단순히 아민의 절대량에 의해 결정되는 것이 아니라, CO_2 분자가 아민 기능기에 얼마나 쉽게 접근할 수 있는지에 크게 의존함을 의미한다. 즉, 동일한 아민 함량을 가지더라도 구조적 접근성이 확보되지 않으면 실제 흡착에는 효과적으로 기여하지 못한다.

이를 정량적으로 비교하기 위하여 아민 함량 대비 CO_2 흡착량을 이용한 흡착효율을 다음 식으로 정의하였다.

$$\eta = \frac{CO_2\ 흡착량\ (mmol/g-sorbent)}{아민함량\ (mmol/g-sorbent)} \qquad 식\ (1)$$

흡착효율을 비교한 결과 HMS는 약 0.15, MSU-V는 약 0.20, MSU-G는 약 0.22로 계산되었다. 특히 MSU-G는 HMS보다 낮은 BET 비표면적을 가지면서도 가장 높은 흡착효율을 나타내었다. 이는 그림 2에서 확인한 액포 구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. Wormhole 구조에서는 CO_2가 주로 입자 외부에서 내부 방향으로 확산하지만, 액포 구조에서는 입자의 내·외부 양방향에서 접근이 가능하여 확산 저항이 감소한다. 따라서 동일한 아민 함량에서도 보다 많은 활성점이 실제 흡착에 참여할 수 있었던 것으로 해석된다.

반면 MSU-SA는 상대적으로 높은 아민 함량에도 불구하고 거의 흡착이 이루어지지 않았다. 이는 층상 구조 내부에서 계면활성제가 높은 충진밀도로 배열되어 CO_2의 확산을 방해하기 때문으로 판단된다. 또한 MSU-J 역시 wormhole 구조를 가지지만 입자 크기가 크고 textural pore가 거의 형성되지 않아 CO_2가 내부 아민까지 충분히 접근하지 못한 것으로 해석된다. 이러한 결과는 앞서 BET 분석에서 확인한 구조적 특성과도 잘 일치하며, CO_2 흡착에는 비표면적보다 활성점의 접근성이 더욱 중요한 인자임을 보여준다.

기존 연구에서는 SDA를 제거한 후 새로운 아민을 도입하는 것이 일반적인 접근법이었으나, 본 연구에서는 합성 과정에서 사용된 SDA 자체를 CO_2 흡착 활성점으로 활용하였다. 별도의 하소공정과 추가적인 아민 함침공정 없이도 CO_2 흡착이 가능함을 확인하였다. 또한 메조기공 구조의 종류에 따라 CO_2 접근성이 크게 달라지며, 특히 액포 구조가 활성점 이용효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 향후 SDA의 종류와 메조기공 구조를 최적화한다면 하소공정을 생략한 고효율 CO_2 흡착제의 개발 가능성은 높아질 것으로 기대된다.

3. 결 론

1차 또는 2차 아민을 SDA로 사용하여 합성한 as-made MSU 계열 메조기공 실리카를 별도의 하소공정 없이 CO_2 흡착제로 활용할 수 있음을 확인하였다. 메조기공 구조에 따라 CO_2 흡착 성능은 차이를 보였으며, 특히 액포 구조를 갖는 MSU-G와 MSU-V는 높은 흡착효율을 나타내어 구조적 접근성이 CO_2 흡착에 중요한 영향을 미침을 확인하였다. 본 연구는 SDA를 제거하지 않고 CO_2 흡착 활성점으로 직접 활용하는 새로운 흡착제 설계 개념을 제시하였으며, 하소공정을 생략함으로써 제조공정을 단순화하고 에너지 소비를 절감할 수 있는 가능성을 제시하였다.

참고문헌

[1] 박상도, 물리학과 첨단기술, June (2009) 19.

[2] Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P. and Gupta, R., Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(4) (2012) 1438.

[3] Nguyen, T. S., Dogan, N. A., Lim, H., Yavuz, C. T., Accounts of Chemical Research, 16(19) (2023) 2642.

[4] Chen, C., Kim, S.-S., Cho, W.-S., Ahn, W.-S., Applied Surface Science, 332 (2015), 167.

[5] Custodis, V. B. F., Karakoulia, S. A., Triantafyllidis, K. S., van Bokhoven, J. A., ChemSusChem, 9 (2016), 1134.

[6] Pauly, T. R., Pinnavaia, T. J., Chemistry of Materials, 13 (2001) 987.

[7] Park, I., Wang, Z., Pinnavaia, T. J., Chemistry of Materials, 17 (2005) 383.

[8] Billinge, S. J. L., McKimmy, E. J., Shatnaw, M., Kim, H., Petkov, V., Wermeille, D., Pinnavaia, T. J., Journal of the American Chemical Society, 127 (2005) 8492.

[9] Tanev., P. T., Liang, Y., Pinnavaia, T. J., Journal of the American Chemical Society, 119 (1997) 8616.

[10] Kim, S.-S., Zhang, W., Pinnavaia, T. J., Science, 282 (1998) 1302.