A Review on Nanostructured Carbon Nitrides for CO₂ Capture

Seongjin Ha, Dongki Lee, Wenji Jin, Dae-Hwan Park[†]

Department of Nano Materials Science and Engineering, Kyungnam University,
Changwon, Gyeongsangnamdo 51767, Republic of Korea

Carbon Nitrides 나노구조체를 이용한 CO₂ 포집 연구의 최신동향

하성진, 이동기, 김문희, 박대환[†]
경남대학교 나노신소재공학과

(Received September 11, 2019; Accepted September 18, 2019)

Abstract

Carbon nitride has drawn broad interdisciplinary attention in diverse fields such as catalyst, energy storage, gas adsorption, biomedical sensing and even imaging. Intensive studies on carbon dioxide (CO₂) capture using carbon nitride materials with various nanostructures have been reported since it is needed to actively remove CO₂ from the atmosphere against climate change. This is mainly due to its tunable structural features, excellent physicochemical properties, and basic surface functionalities based on the presence of a large number of $-NH$ or $-NH_2$ groups so that the nanostructured carbon nitrides are considered as suitable materials for CO₂ capture for future utilization as well. In this review, we summarize and highlight the recent progress in synthesis strategies of carbon nitride nanomaterials. Their superior CO₂ adsorption capabilities are also discussed with the structural and textural features. An outlook on possible further advances in carbon nitride is also included.

Key words: Carbon nitride, Nanostructure, CO₂ capture

1. 서론

20세기 후반 산업혁명이 발발한 이후 급격한 화석연료 사용의 증가로 인해 대기 중에 CO₂와 같은 온실가스가 증가하였고 이로 인해 지구온난화가 심화되었다. 그 결과

지구의 평균 기온이 상승하여 기후변화가 발생하여 해수면 상승, 아열대 사막지방의 확장, 극지방의 빙하감소 등의 치명적인 결과를 초래하였다. 이에 “기후변화에 관한 국제 연합 기본 협약”(UNFCCC) 가입국 및 과학자들은 온실가스를 줄이기 위하여 수많은 연구를 진행하고 있

Fig. 1. Schematic illustration of the synthesis process of nanostructured carbon nitride by thermal polymerization of different precursors and CO₂ capture process (top) and the various nanostructures of carbon nitride (bottom).^{20,23,25)}

다.¹⁻³⁾ 질화탄소(carbon nitride) 화합물은 그 구조적, 물리화학적 특성을 바탕으로 광촉매, 에너지 저장 및 변환, 가스흡착, 센서 등 다양한 분야에서 주목받고 있다.⁴⁻⁷⁾ 일반적으로 질화탄소 화합물은 그 구조에 따라 5가지로 분류할 수 있는데, 2차원 흑연형 구조를 갖는 질화탄소(graphitic carbon nitride, g-C₃N₄), 3차원 구조를 갖는 α-C₃N₄, β-C₃N₄, cubic-C₃N₄, pseudocubic-C₃N₄로 나눌 수 있다.⁸⁻¹³⁾ 각각의 질화탄소는 그 구조에 따라 다양한 특성을 띄며 간단한 합성조건, 우수한 물리화학적 안정성을 가져 촉매, 이산화탄소 및 수소 포집, 수소 저장, 수질 오염제거, 태양에너지 변환 등의 에너지환경 분야에서 응용가능성이 높다.¹⁴⁻¹⁶⁾

최근, 질화탄소 구조 내의 아민기를 이용하여 루이스 산-염기 반응에 의해 산성을 띄는 CO₂ 분자를 효율적으로 포집 가능한 소재 관련 연구가 각광을 받고 있다.^{4,27)} 질화탄소는 일반적으로 멜라닌(melamine), 디시아나미드(dicyandiamide) 등 탄소 및 질소를 포함한 다양한 전구체를 이용하여 간단한 열중합을 통하여 합성할 수 있으며¹⁷⁻²⁶⁾ 합성과정 중 적절한 전략을 통하여 다양한 구조와 특성을 구현하여 CO₂ 포집능력을 향상시킬 수 있다.

예를 들면, 메조다공성 구조를 형성하여 비표면적을 증대시키거나, 3차원 구조로 형상을 제어하여 아민기와 CO₂ 분자와의 상호작용을 용이하게 하거나 높은 질소함량을 갖는 전구체를 이용하여 CO₂ 분자와 작용하는 활성기능기의 증가를 통하여 포집능력을 향상시킨 연구 결과들이 보고되었다. 또한, CO₂ 포집 능력을 갖는 이온성 액체를 코팅하거나 특정원소를 질화탄소 구조내에 도핑하는 등의 기능화 전략 및 다른 소재와의 하이브리드화를 통해 질화탄소 복합체를 형성하는 연구들도 발표되었다.

본 총설에서는 효율적인 CO₂ 포집을 위한 나노구조를 갖는 질화탄소 소재의 최신 연구동향을 기술하였다. 본문에서는, 최신 연구결과를 기반으로 그 합성전략 및 이를 통한 다양한 구조에 대하여 (1) 메조다공성 구조를 가지거나 다양한 3차원 형상을 보여주는 정렬된 나노구조를 갖는 질화탄소, (2)도핑 및 이온성 액체를 이용하여 기능화시킨 질화탄소, (3)타 소재와의 하이브리드화를 통해 기능성을 향상시킨 질화탄소 복합체를 이용한 CO₂ 포집으로 나누어 요약하고, 이에 해당하는 CO₂ 포집 용량 및 특성 등을 자세히 소개하였다. 더불어 획기적인 차세대 CO₂ 포집 소재 개발 및 그 잠재력에 대해 전망해보고자 한다.

2. 본론

2.1. 메조다공성 질화탄소를 이용한 CO₂ 포집

메조다공성 물질은 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 명명법을 기준으로 하여 2–50 nm의 미세기공을 갖는 물질이다.²⁸⁾ 일반적으로, 메조다공성 물질은 미세기공을 통하여 비표면적이 크게 높아지며, 증가한 비표면적은 특성에 중요한 영향을 미친다. 이를 활용한 소재로는 MOF (metal-organic

framework), 제올라이트, MSN (mesoporous silica nanoparticles) 등이 있으며, 이들은 높은 비표면적을 바탕으로 열안정성, 우수한 촉매활성 등의 특성을 가진다.^{29–31)}

메조다공성 질화탄소(MCN) 관련 초기 연구는 Vinu 연구팀에 의해 보고되었다.^{5,6)} 약 4 nm의 메조기공에 의하여 높은 비표면적을 가지며 정렬된 육각나노구조의 MCN-1(Fig. 2A(b))이 2005년에 최초로 개발되었고,⁵⁾ 이후 합성과정에서 전구체들의 질량비율 변화를 통하여

Fig. 2. A, (a) Highly idealized schematic wall structure of the MCN-1, (b) HRTEM image and (c) HRSEM image of MCN-1 samples prepared at different EDA to CTC weight ratios, B, (a) X-ray diffraction patterns of MCN-1-Ts samples, (b) CO₂ adsorption isotherms of MCN-1-Ts samples measured at 0 °C, C, HRTEM (top) and HRSEM (bottom) images of (a,b) MCN-1-100s, (c,d) MCN-1-130s, and (e,f) MCN-1-150s.^{5,6,21)}

기공직경과 질소함량을 제어할 수 있는 막대형태의 MCN-1(Fig. 2A(c))이 보고되었으며⁶⁾ MCN은 촉매, 가스흡착 등의 응용분야에 있어서 새로운 패러다임을 열 수 있는 질화탄소 화합물로 전망되었다.

Zhao의 연구팀에서는 mesostructured cellular silica foams (MCFs)을 하드 템플릿으로 사용하여 형태가 잘 제어된 구형의 메조다공성 질화탄소(3D CN spheres)를 합성하였다고 보고하였다.¹⁸⁾ EDA와 CCl₄를 전구체로 사용하여 600 °C에서 합성된 3D CN spheres는 약 4 μm의 직경을 가지며, 4–43 nm의 기공을 가지는 계층적 3D 메조구조로 확인되었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 4 μm의 직경을 갖는 구는 균일한 모양으로 합성되었으며, 이를 통해 측정된 표면적 및 기공부피는 각각 550 m²g⁻¹, 0.90 cm³g⁻¹로, 높은 비표면적을 갖는다. 3D CN spheres는 높은 비표면적을 통하여 2.90 mmol/g의 CO₂ 포집능력을 보였고, 몇 회에 걸친 실험에서도 안정적인 그래프를 보였다.

2015년 Vinu 연구팀에서는 균일한 입자형태 및 기공 직경을 가지며 이를 적절히 제어가능한 MCN-1소재를 개발하여 발표하였다.²¹⁾ 3개의 샘플인 MCN-1-100s, MCN-1-130s, MCN-1-150s는 간단한 중합반응에 의해 정적조건으로 제조된 SBA-15 silicas를 하드 템플릿으로 사용하였고, CCl₄와 EDA를 전구체로 이용하여 합성되었다. 얻어진 3가지 샘플의 XRD 패턴은 Fig. 2B(a)에서 볼 수 있듯이 낮은 2θ값에서 (100)면과 (110)면의 회절 피크가 나타난다. 샘플들의 구조를 확인하기 위하여 HRSEM, HRTEM 이미지 분석이 이루어 졌다. 각각 다른 온도에서 합성된 샘플(MCN-1-Ts, T: crystallized temperature)들은 HRSEM 이미지 분석에서 매우 균일한 직사각형 막대 형태의 입자를 명확히 보여준다(Fig. 2C). 저자는 이러한 형태는 정적조건에서 준비된 silicas 템플릿과 유사하지만 동적조건 하에서 준비된 SBA-15와 비교할 때 확연히 차이나는 균일함을 보인다고 한다.⁶⁾ 때문에 템플릿의 형태가 MCN-1-Ts 샘플로 복제되고 정적상태가 크기와 모양을 포함한 있다고 주장하고 있다. HRTEM 이미지에서도 역시 HRSEM에서 볼 수 있었던 정렬된 막대모양의 구조를 확인할 수 있었다(Fig.

Fig. 3. A. SEM image of the mesoporous CN spheres, B. CO₂ capture capacities of the mesoporous CN.¹⁸⁾

2C). 각각의 샘플은 MCN-1-100s, -130s, -150s 순서대로 3.76 nm, 4.99 nm, 5.94 nm의 기공직경을 가졌고 MCN-1-130s의 경우 적절한 기공직경을 통하여 가장 높은 기공부피인 0.87 cm³g⁻¹을 나타내었으며, 이를 통한 비표면적은 각각 621 m²g⁻¹, 678 m²g⁻¹, 518 m²g⁻¹의 수치를 보여 MCN-1-130s 샘플이 가장 높은 비표면적을 보였다. CO₂ 포집 능력 역시 MCN-1-130s 샘플이 가장 높은 16.5 mmol/g의 용량(0 °C, 30 bar)을 보였다(Fig. 3B(b)). 또한 이 샘플들은 뛰어난 소재사용수명과 높은 안정성을 가지고 있어 CO₂ 포집 및 변환과 관련된 대규모 산업분야에서 응용 가능될 것으로 예상된다.

Vinu 연구팀에서는 3D cage 타입의 MCN-7 메조다공성 질화탄소 소재도 개발하여 보고하였다.¹⁹⁾ 템플릿으로 사용된 FDU-12는 KCl과 1,3,5-trimethylbenzene을 사용하여 540 °C에서 합성되었다. 이후 이를 템플릿

Fig. 4. A. Schematic illustration of CO₂ on the surface of MCN-7, B. CO₂ adsorption isotherms for MCN-7-T samples.¹⁹⁾

으로 하여 EDA와 CCl₄의 열증합을 통하여 901.1 m²g⁻¹의 높은 비표면적을 가지는 조정 가능한 대형 cage 타입의 MCN-7이 제조되었다. XPS 및 FT-IR 분석을 통하여 MCN-7의 벽면구조가 CO₂ 포집을 가능하게 하는 아민기를 포함하고 있음을 확인하였고, 또한 소재벽면에 대한 XPS 분석결과 284.55 eV의 피크는 흑연형 구조를 가지는 질화탄소가 포함되었음을 입증하였다. 분석결과 Fig. 4B에서 볼 수 있듯이 MCN-7-130 소재가 가장 높은 CO₂ 포집용량인 13.5 mmol/g의 값을 나타내었다.

2017년, 기존 메조다공성 질화탄소보다 높은 질소함량을 갖는 3D 구조의 MCN-8이 보고되었다.²³⁾ MCN-8은 중공성 구소 템플릿(KIT-6)을 하드 템플릿으로, 3-amino-1,2,4-triazole을 전구체로 사용하여 제조되었다. 제조된 샘플들(MCN-8E-T, T: crystallized temperature)의 구조 및 특성은 XRD 패턴 분석을 통하여 확인되었다. MCN-8 샘플들은 모두 낮은 2θ에서 피크를 나타내었으며, (211), (200), (420)면과 8.65에서 9.39 nm의 면간거리를 가지는 Ia3d의 공간군을 보여주

Fig. 5. A. Schematic illustration of the synthesis process of MCN-8E and comparison of the CO₂ adsorption capacity of MCN-8E-150 and MCN-DCDA-150, B. TEM image with corresponding FFT diffractogram (inset) of MCN8E-150, C. CO₂ adsorption isotherms and D. N₂ adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distributions (inset) of MCN-8E.²³⁾

었다. 또한 균일하게 합성된 3D 메조구조를 가지며 정렬된 질화탄소의 벽구조를 가졌다. Fig. 5B는 MCN-8E-150의 고해상도 TEM 이미지와 그에 상응하는 FFT (fast Fourier transform) 회절도를 보여주며 평균 3.5 nm의 균일한 메조기공과 명확한 6각형의 배열을 보여준다. XPS 측정을 통하여 더 세부적인 정보를 확인할 수 있었는데, 스펙트럼에서 계산된 C/N 비율은 MCN-8E-150의 경우 약 0.59로 계산되며, 이는 일반적인 MCN이 갖는 0.75보다 낮다. 이 결과는 MCN-8E-150 샘플이 C₃N_{5.09}의 화학식을 가짐으로써 월등히 높은 질소 함량을 보유하는 것으로 판단할 수 있다. 또한 MCN-8E-150 샘플이 232 m²g⁻¹의 가장 높은 비표면적과 3.5 nm의 기공직경을 가졌다.

이후 CO₂ 포집능력을 확인하기 위하여 0 °C의 온도, 최대 30 bar까지 압력을 가하는 조건에서 데이터를 수집하였다. CO₂ 포집능력은 MCN-8E-150 샘플에서 5.63 mmol/g의 최대의 값을 보였으며(Fig. 5D) 이는 질소함량이 높은 샘플이 향상된 CO₂ 포집용량을 보임을 설명할 수 있다. 해당 결과는 질소함량을 제어하여 CO₂ 포집능력을 향상시킬 수 있는 새로운 MCN 나노소재 합성을 위한 방안을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

2.2. 기능화된 질화탄소를 이용한 CO₂ 포집

2.1절에 소개된 질화탄소를 이용한 CO₂ 포집 연구들은 대부분 메조다공성 구조를 통하여 비표면적을 증가시켜

CO₂와의 상호작용 가능성을 높여 CO₂ 포집능력을 향상시켰다. 본 절에서는 이온성 액체로 코팅한 흑연형 질화탄소, 원소도핑된 흑연형 질화탄소 등 기능화된 질화탄소 소재의 CO₂ 포집용량 향상 및 특성에 대하여 서술하였다.

2017년 Ramaprabhu의 그룹에서는 간단한 합성방법을 통하여 흑연형 질화탄소 나노시트인 NS-g-C₃N₄를 합성한후 이온성 액체인 [BMIM][TFSI] (1-Butyl-3-Methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfo nyl) imide)를 코팅하여 CO₂ 포집 용량을 비약적으로 상승시킨 최초의 연구를 보고하였다.²⁵⁾ 주로 사용되는 이온성 액체는 유기 양이온과 유기 또는 무기 음이온으로 이루어진 100 °C 미만의 녹는점을 가진 용해 염이며, 실온에서 이온성 액체는 화학적 및 열 안정성과 우수한 이온전도성, 높은 CO₂ 용해성의 특징을 가진다.^{32,33)}

합성과정을 보면(Fig. 6A), 벌크상태의 흑연형 질화탄소는 펄라닌을 전구체로 사용하여 열중축합 반응으로 합성되었고, 공기중에서 시행된 열산화화를 통한 열중합 반응에 의하여 나노구조를 가지게 되었다. 이후 이온기능화를 위하여 IPA (isopropyl alcohol)을 이용하여 분산시켰고, [BMIM][TFSI]를 첨가하여 건조시켜 최종 합성물인 NS-g-C₃N₄[BMIM][TFSI]가 제조되었다. FESEM 이미지를 통하여 샘플의 형태를 확인할 수 있었다. Fig. 6B(a)의 NS-g-C₃N₄ FESEM 이미지의 경우 부드러운 형태의 응집물을 형성하는 다공성 나노시트를 보여주며, Fig. 6B(b)는 NS-g-C₃N₄에 [BMIM][TFSI]가 이온기능

Fig. 6. A. Schematic illustration of NS-g-C₃N₄ and CO₂ captured ionic functionalized NS-g-C₃N₄ nanocomposite. B. FESEM images of (a) NS-g-C₃N₄ and (b) NS-g-C₃N₄[BMIM][TFSI]. C. CO₂ adsorption isotherms of NS-g-C₃N₄[BMIM][TFSI].²⁵⁾

Fig. 7. A. The proposed formation process of P-g-C₃N₄. B. (a) FESEM and (b) HRTEM images of P-g-C₃N₄ (top), CO₂ adsorption-desorption isotherms of g-C₃N₄ and P-g-C₃N₄ (bottom).²⁴⁾

화 되어 코팅되어 있는 형태를 확인할 수 있었다. NS-g-C₃N₄[BMIM][TFSI]의 CO₂ 포집능력을 확인하였을 때, Fig. 6C의 그래프에서 보이듯 25 °C, 15 bar의 조건에서 42.93 mmol/g의 가장 높은 포집 용량을 보여주었으며, 가장 낮은 실험 온도 25 °C에서 압력이 높아짐에 따라 포집 용량이 증가하는 경향성을 입증할 수 있었다. 2018년 Chen의 그룹에서는 인이 도핑된 흑연형 질화탄소 나노튜브(P-g-C₃N₄ nanotubes)를 one-step 열반응에 의해 합성하였고, 개발된 소재는 표면에 풍부한 아미노기를 보유한 것으로 판명되었다. 개발된 소재는 나노튜브형태 및 메조다공성 구조 특징을 바탕으로 높은 비표면적을 보유하고 있어 CO₂ 포집에 있어서 적합한 소재로 주목받고 있다.²⁴⁾

P-g-C₃N₄ 나노튜브는 멜라닌과 NaH₂PO₂ · H₂O의 혼합물을 가열하는 간단한 방법을 통하여 합성되었다. 이 과정에서, NaH₂PO₂ · H₂O의 열분해를 통하여 발생하는 인산염은 2차원 나노시트에서 1차원 나노튜브로의 형태변환을 유도하고, 멜라닌의 공중합반응 과정에서 인은 g-C₃N₄의 구조내에 도핑된다(Fig. 7A). FESEM 및 TEM 분석을 통해 P-g-C₃N₄ 나노튜브의 형태를 분석한 결과 FESEM 이미지에서 g-C₃N₄와는 상이한 직경 200 nm 두께 20~50 nm의 다층을 이루는 나노튜브 형

태를 확인하였다(Fig. 7B(a)). HRTEM 이미지는 P-g-C₃N₄ 나노튜브 우수한 결정성을 확인할 수 있었고(Fig. 7B(b)) XPS 분석을 통하여 인 도핑이후 표면에 아미노기가 형성된다는 것을 입증하였다. 또한, 측정된 제타전위는 pH=7에서 흑연형 질화탄소는 -30.9 mV, P-g-C₃N₄ 나노튜브는 -50.2 mV였고, 이는 P-g-C₃N₄ 나노튜브가 양성자의 흡착에 유리함을 보인다. CO₂ 포집용량 측정결과, 실온기준 P-g-C₃N₄ 나노튜브는 0.39 mmol/g의 값을 나타내어 g-C₃N₄ 0.12 mmol/g와 비교하여 약 3.14배로 향상된 값을 나타냄을 확인되었다(Fig. 7B). 그리고 탈착 분기점에서 큰 이력루프가 발생하였는데, 이는 P-g-C₃N₄ 나노튜브가 명백한 메조다공성 구조를 띠고 있음을 보여준다. 또한 기존의 g-C₃N₄ 보다 더 강한 CO₂와의 상호작용을 나타내며, 이는 산-염기 작용에 있어서 표면에 생성된 풍부한 아미노기와 관련이 있다고 설명하고 있다.^{34,35)}

2.3 하이브리드화된 질화탄소를 이용한 CO₂ 포집

일반적으로 하이브리드화를 통하여 복합체 소재를 형성할 시 각각의 특성을 포함할 뿐 아니라 새로운 특성을 나타낼 수 있다. 본 절에서는 질화탄소의 하이브리드화를 통해 향상된 CO₂ 포집능력을 나타내는 질화탄소 복합체

소재 관련 연구들을 서술하였다.

Yuan의 연구팀에서는 메조다공성 질화탄소와 탄소의 복합체인 MCN/C를 합성하여 CO₂ 포집 능력을 확인하였다. 대기압 조건하 0 °C에서 3.05 mmol/g, 25 °C에서 2.35 mmol/g의 CO₂ 포집 용량과 더불어 CO₂ 선택성이 (Fig. 8B) 우수한 소재로 밝혀졌다.¹⁷⁾ SBA-15를 하드 템플릿으로 하여 EDA와 CCl₄를 전구체로 이용하여 합성된 MCN에 분산과 건조 그리고 열처리과정을 통하여 MCN/C 복합체를 얻어냈다. Fig. 8A(a)에서 볼 수 있듯이 TEM 이미지 분석을 통하여 기공을 갖는 2차원 구조의 MCN을 확인할 수 있었고, HRTEM 분석은 MCN이 일부 흑연형 구조를 가짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 8B(b)에서 MCN/C의 TEM 이미지에서는 불규칙한 탄소 코팅 층을 형성한 복합체의 구조를 확인할 수 있었다. 얻어진 MCN/C는 MCN과 비교하였을 때 비표면적이 약 20 % 증가하였고(MCN: 278 m²g⁻¹, MCN/C: 338 m²g⁻¹), t-plot method를 통하여 미세기공 부피가 0.009 cm³g⁻¹에서 0.057 cm³g⁻¹으로 증가한 것을 확인하였으며, 질소 함량이 20.5 wt%에서 24.9 wt% 증가하여 CO₂ 포집 용량 향상에 기여하였다고 보고하였다.

2015년 국내 KAIST 김상욱교수 연구팀은 환원된 산화 그래핀(rGO) 에어로겔(aerogel) 표면에 하이브리드된 흑연형 질화탄소를 합성하여 CNA (carbon nitride aerogel)소재로 발표하였다. 이는 높은 선택성 및 우수한

Fig. 8. A. TEM images of (a) MCN and (b) MCN/C. B. CO₂ and N₂ adsorption isotherms of MCN/C.¹⁷⁾

사용수명을 갖는 CO₂ 포집 소재로 확인되었다.²⁰⁾ Fig. 9A에서 볼 수 있듯이 CNA는 3단계에 걸쳐 합성되었다. 산화그래핀 수용액에 전구체로 사용될 디시아디아미드를 투여하고 겔화 과정을 거쳤다. 이때 산화그래핀의 산소기능그룹(carboxyl, phenolic, carbonyl, hydroxy)

Fig. 9. A. Schematic illustration of synthetic procedure for CNA. B. HRTEM image of CNA and crystalline domains of g-C₃N₄ on rGO surface, scale bar represent approximately 1 nm. C. (a) CO₂ adsorption isotherms of CNA, D-rGA at various contents of nitrogen (3–8%), and pristine rGA (left), CO₂ and N₂ adsorption isotherms of CNA with high selectivity toward CO₂ (right).²⁰⁾

Table 1. Summary of different types carbon nitride structure and CO₂ adsorbed capacity

Name	Template	Precursor	Carbonization temperature (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _{ore} (nm)	CO ₂ capture (mmol/g)	Capture condition		Key feature	References
							T (°C)	P (Bar)		
MCN-1	SBA-15	Carbon tetrachloride Ethylenediamine	540	518-678	3.8-5.9	12.3-16.5	0	30	Rod shape	21
MCN-7	FDU-12	Carbon tetrachloride Ethylenediamine	600	632-901	3.4-8.3	10.5-13.5	0	30	3D cage	19
MCN-8	KIT-6	Triazole	500	108-206	3.0-3.5	3.63-5.63	0	30	High nitrogen content	23
Meso CN spheres	Cellular silica foams	Carbon tetrachloride Ethylenediamine	600	~550	4.0-43	2.90	25	-	3D CN spheres	18
CNA	-	Dicyandiamide	200	450	0.8	4.2	27	1	g-C ₃ N ₄ -tGA	20
MCN/C	SBA-15	Carbon tetrachloride Ethylenediamine	600	338	6.2	3.05	25	1	MCN and CNC composites	17
P-g-C ₃ N ₄ nanotubes	-	Melamine Sodium hypophosphite	550	13	25	0.39	25	-	Phosphorus-doped	24
NS-g-C ₃ N ₄ [BMDI][TFSI]	-	Melamine	550	135-183	17.2-31.5	42.93	25	15	Ionic functionalized	25
E-MCN-1	E-SBA-15	Carbon tetrachloride ethylenediamine	900	738	9.48	20.06	0	30	Tunable nitrogen contents	22
SEW-MCN-1	SEW-SBA-15	Carbon tetrachloride ethylenediamine	600	655	23.5	15.4	0	30	Calcination-free	27

은 디시안디아미드의 아민 그룹과 상호작용을 용이하게 하여 질화탄소의 성장을 위한 플랫폼을 제공한다.³⁶⁾ 이후 rGO 에어로겔로 기능화된 디시안디아미드를 생성시키기 위하여 L-ascorbic acid가 투여되고 가열하여 DC-rGO 에어로겔을 생성하였다. 최종적으로 200 °C에서 2 시간동안 가열하여 최종 생성물인 CNA를 합성하였다. Fig. 9B의 HRTEM 이미지 분석은 rGO 표면에 잘 분산되어 기능화 된 g-C₃N₄를 명확하게 보여주어 CNA소재가 성공적으로 합성되었음을 입증하였다. CNA, DC-rGO 에어로겔, rGO 에어로겔 3가지 샘플들에 대한 CO₂ 포집용량을 분석한 결과 CNA가 가장높은 4.2 mmol/g의 결과를 보여주었다(Fig. 9C). 또한 CNA의 저압(0.1bar)조건하에서의 적당한 CO₂ 흡착강도는 CO₂ 흡착 및 탈착과정에서 유리할 수 있으므로 사용수명이 뛰어난 소재로 보고하였다. 그리고 300 K의 등온조건에서 변화하는 압력에 따라 달라지는 CO₂, N₂ 흡착 그래프는(Fig. 9D) 탁월한 CO₂ 선택성을 보여주며 모든 특성을 종합적으로 보았을 때, CO₂ 포집에 있어서 우수한 소재로의 잠재력을 가진 것으로 판단되었다.

3. 결론

본 총설에서는 지구온난화의 주요원인인 온실가스를 감축하는데 중요한 의의를 갖는 CO₂ 포집을 위한 나노구조를 갖는 질화탄소 소재 관련 연구동향을 소개하였다. 최신 발표된 연구결과들을 토대로, 합성전략, 특성 및 CO₂ 포집능력에 대해 자세히 기술하였다.

CO₂ 포집을 위한 소재의 최신 연구들은 구조적 안정성, 비표면적 증가를 통한 CO₂와의 상호작용 향상, 소재 사용수명 연장 및 대기중 타 기체분자와의 작용을 고려하여, CO₂만을 선택적으로 포집할 수 있는 향상된 선택성 등에 목적을 두고 있다. 이러한 CO₂ 포집특성을 구현하는 획기적인 소재 개발을 위한 시도가 계속되고 있으며, 특히 여러가지 소재 중 나노구조를 갖는 질화탄소는 그 특유의 구조적 안정성과 간단한 열중합반응을 통하여 합성이 가능한 점, 템플릿을 이용하여 메조다공성 등 다양한 구조로 제조가 용이한 점, 그리고 구조 내 다양한 기능기

를 이용하여 기능화 및 하이브리드화를 통한 새로운 기능 구현 등 장점을 가지고 있어 차세대 CO₂ 포집소재로서 큰 기대를 모으고 있다.

Acknowledgments

This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (No. NRF-2019R1G1A1006582).

참고문헌

1. J. P. Smol, "Climate Change: A planet in flux," *Nature*, **483** 12–15 (2012).
2. L. Espinal, D. L. Poster, W. Wong-Ng, A. J. Allen, and M. L. Green, "Measurement, Standards, and Data Needs for CO₂ Capture Materials – A Critical Review," *Environ. Sci. Technol.*, **47** [21] 11960–11975 (2013).
3. R. M. Cue'llar-Franca, A. Azapagic, "Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts," *J CO₂ UTIL.*, **9** 82–102 (2015).
4. K. S. Lakhi, D. H. Park, K. A. Bahily, W. Cha, B. Viswanathan, J. H. Choy, and A. Vinu, "Mesoporous carbon nitrides: synthesis, functionalization, and applications," *Chem. Soc. Rev.*, **46** [1] 72–101 (2017).
5. A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, and Y. Bando, "Preparation and Characterization of Well-Ordered Hexagonal Mesoporous Carbon Nitride," *Adv. Mater.*, **17** [13] 1648–1652 (2005).
6. A. Vinu, "Two-Dimensional Hexagonally-Ordered Mesoporous Carbon Nitrides with Tunable Pore Diameter, Surface Area and Nitrogen Content," *Adv. Funct. Mater.*, **18** [5] 816–827 (2008).
7. C. Aannd, S. V. Priya, G. Lawrence, G. P. Mane, D. S. Dhawale, K. S. Presad, V. V. Balasubramanian, M. A. Wahab, A. Vinu, "Transesterification of ethylacetate catalysed by metal free mesoporous carbon nitride," *Catal. Today.*, **204** 164–169 (2013).
8. A. Y. Liu, M. L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids," *Science*, **245** [4920] 841–842 (1989).
9. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, "A

- metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat. Mater.*, **8** 76–80 (2009).
10. Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Graphitic carbon nitride materials: controllable synthesis and applications in fuel cells and photocatalysis," *Energy Environ. Sci.*, **5** 6717–6731 (2012).
 11. Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, and Z. Qiao, "Nanostructured Metal-Free Electrochemical Catalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction," *Small*, **8** [23] 3550–3566 (2012).
 12. G. Dong, K. Zhao, and L. Zhang, "Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C₃N₄," *Chem. Commun.*, **48** 6178–6180 (2012).
 13. G. Liu, P. Liu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. Lu, and H. M. Cheng, "Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄," *J. Am. Chem. Soc.*, **132** [33] 11642–11648 (2010).
 14. F. Goettmann, A. Fisher, M. Antonietti, and A. Thomas, "Chemical Synthesis of Mesoporous Carbon Nitrides Using Hard Templates and Their Use as a Metal-Free Catalyst for Friedel–Crafts Reaction of Benzene," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** 4467–4471 (2006).
 15. J. Xu, H. T. Wu, X. Wang, B. Xue, Y. X. Li, and Y. Cao, "A new and environmentally benign precursor for the synthesis of mesoporous g-C₃N₄ with tunable surface area," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** 4510–4517 (2013).
 16. J. Xu, T. Chen, X. Wang, B. Xue, and Y. X. Li, "Preparation of mesoporous graphitic carbon nitride using hexamethylene tetramine as a new precursor and catalytic application in the transesterification of β -keto esters," *Catal. Sci. Technol.*, **4** 2126–2133 (2014).
 17. Q. F. Deng, L. Liu, X. Z. Lin, G. Du, Y. Liu, Z. Y. Yuan, "Synthesis and CO₂ capture properties of mesoporous carbon nitride materials," *Chem. Eng. J.*, **203** 63–70 (2012).
 18. Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S. S. Park, C. S. Ha, and D. Zhao, "Facile Synthesis of Porous Carbon Nitride Spheres with Hierarchical Three-Dimensional Mesopores for CO₂ Capture," *Nano Res.*, **3** [9] 632–642 (2010).
 19. K. S. Lakhi, W. S. Cha, S. Joseph, B. J. Wood, S. S. Aldeyab, G. Lawrence, J. H. Choy, A. Vinu, "Cage type mesoporous carbon nitride with large mesopores for CO₂ capture," *Catal. Today.*, **243** 209–217 (2015).
 20. Y. T. Oh, V. D. Le, U. N. Maiti, J. O. Hwang, W. J. Park, J. W. Lim, K. E. Lee, Y. S. Bae, Y. H. Kim, and S. O. Kim, "Selective and Regenerative Carbon Dioxide Capture by Highly Polarizing Porous Carbon Nitride," *ACS Nano*, **9** [9] 9148–9157 (2015).
 21. K. S. Lakhi, A. V. Baskar, J. S. M. Zaidi, S. S. A. Deyab, M. E. Newehy, J. H. Choy, and A. Vinu, "Morphological Control of Mesoporous CN Based Hybrid Materials and their Excellent CO₂ Adsorption Capacity," *RSC Adv.*, **5** 40183–40192 (2015).
 22. K. S. Lakhi, D. H. Park, S. Joseph, S. N. Talapaneni, U. Ravon, K. A. Bahily, and A. Vinu, "Effect of Heat Treatment on the Nitrogen Content and Its Role on the CO₂ Adsorption Capacity of Highly Ordered Mesoporous Carbon Nitride," *Chem Asian J.*, **12** [5] 595–604 (2017).
 23. D. H. Park, K. S. Lakhi, K. Ramadass, M. K. Kim, S. N. Talapaneni, S. Joseph, U. Ravon, K. A. Bahily, and A. Vinu, "Energy Efficient Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon Nitrides with a High Nitrogen Content and Enhanced CO₂ Capture Capacity," *Chem Eur J*, **23** [45] 10753–10757 (2017).
 24. B. Liu, L. Ye, R. Wang, J. Yang, Y. Zhang, R. Guan, L. Tian, and X. Chen, "Phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanotubes with amino-rich surface for efficient CO₂ capture, enhanced photocatalytic activity and product selectivity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10** [4] 4001–4009 (2018).
 25. S. Ghosh, S. Ramaprabhu, "High-pressure investigation of ionic functionalized graphitic carbon nitride nanostructures for CO₂ capture," *J CO₂ UTIL.*, **21** 89–99 (2017).
 26. B. Tahir, M. Tahir, N. A. S. Amin, "Silver loaded protonated graphitic carbon nitride (Ag/pg-C₃N₄) nanosheets for stimulating CO₂ reduction to fuels via photocatalytic bi-reforming of methane," *Applied Surface Science*, **493** 18–31 (2019).
 27. K. S. Lakhi, D. H. Park, G. Singh, S. N. Talapaneni, U. Ravon, K. A. Bahily, and A. Vinu, "Energy efficient synthesis of highly ordered mesoporous carbon nitrides with uniform rods and their superior CO₂ adsorption capacity," *J. Mater. Chem. A.*, **5** 16220–16230 (2017).
 28. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H.

- Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramasay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *PURE APPL CHEM.*, **66** [8] 1739–1758 (1994).
29. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework," *Nature*, **378** 703–706 (1995).
30. Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, and K. Kaneko, "Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications," *Chem. Rev.*, **106** 896–910 (2006).
31. F. Tang, L. Li, and D. Chen, "Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery," *Adv. Mater.*, **24** 1504–1534 (2012).
32. M. Ramdin, T. W. D. Loos, and T. J. H. Vlucht, "State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** [24] 8149–8177 (2012).
33. K. Behera, S. Pandey, A. Kadyan, and S. Pandey, "Ionic Liquid-Based Optical and Electrochemical Carbon Dioxide Sensors," *Sensors*, **15** 30487–30503 (2015).
34. R. D. Richardson, E. J. Holland and B. K. Carpenter, "A renewable amine for photochemical reduction of CO₂," *Nature Chemistry*, **3** 301–303 (2011).
35. Y. Liao, S. W. Cao, Y. Yuan, Q. Gu, Z. Zhang, and C. Xue, "Efficient CO₂ Capture and Photoreduction by Amine-Functionalized TiO₂," *Chem. Eur. J.*, **20** 10220–10222 (2014).
36. Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, and J. Ye, "Wet chemical synthesis of nitrogen-doped graphene towards oxygen reduction electrocatalysts without high-temperature pyrolysis," *J. Mater. Chem.*, **22** 6575–6580 (2012).

●● 하성진

◎ 2014년-현재 경남대학교 나노신소재공학과 학사과정

●● 이동기

◎ 2019년 경남대학교 나노신소재공학과 학사
◎ 2019년-현재 경남대학교 나노신소재공학과 석사과정

●● 김문희

◎ 2004년 중국 연변대학교 화학공학과 학사
◎ 2006년 인하대학교 섬유공학과 석사
◎ 2013년 한화케미칼 시장개발팀/사업기획팀
◎ 2018년 중국 주장대학교 전임강사
◎ 2018년-현재 경남대학교 나노신소재공학과 박사과정

●● 박대환

◎ 2007년 연세대학교 화학공학과 학사
◎ 2013년 연세대학교 화공생명공학과 박사
◎ 2016년 이화여대 화학·나노과학과 지능형 나노바이오소재 연구센터 박사후연구원
◎ 2018년 Lecturer in Materials, The University of Newcastle, Australia
◎ 2018년-현재 경남대학교 나노신소재공학과 조교수