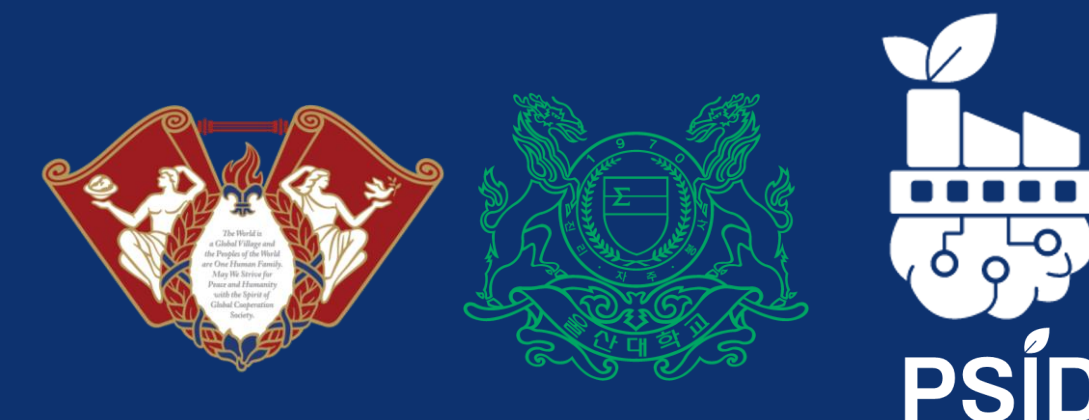


Development of an Isotherm Parameter Database for Nonpolar Gas Adsorption in MOFs

안용상^a, 안나현^b, 가성빈^c, 조형태^{a†}

^a 경희대학교 화학공학과, ^b 한국생산기술연구원 저탄소에너지그룹, ^c 울산대학교 화학공학부

(htcho@khu.ac.kr)



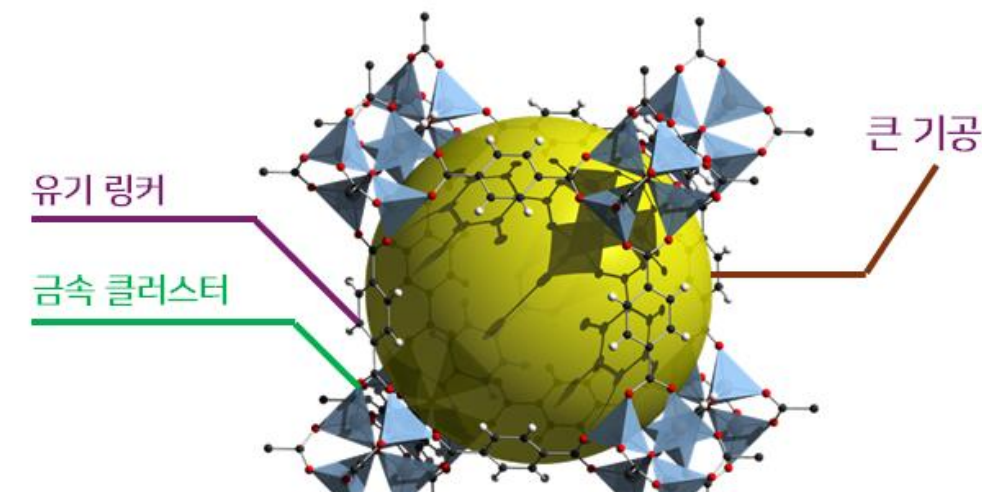
0. Abstract

Metal-Organic Frameworks(MOFs)는 다공성 결정 구조를 기반으로 다양한 기체의 흡착·분리가 가능하여 흡착 공정에서 핵심 소재로 주목된다. 하지만, 보고된 MOF의 종류가 수만 종에 달해 특정 공정에 적합한 MOF를 선별하는 절차가 필수적이다. 이때 등온선 파라미터를 활용하면 MOF 간 정량적인 흡착 성능을 비교할 수 있으나, 여러 MOF/GAS 시스템에 대해 이를 체계적으로 정리한 데이터베이스는 아직 부족하다. 본 연구는 Grand Canonical Monte Carlo 시뮬레이션과 머신러닝 기반 예측을 병행하여 수집한 흡착량 데이터를 등온선 모델에 피팅함으로써 대규모 등온선 파라미터 데이터베이스를 구축했다. 현재 이 데이터베이스는 5종의 비극성 기체를 대상으로 하며, 향후 다양한 기체로 확장할 계획이다. 구축된 데이터베이스는 공정 시뮬레이션과 소재 스크리닝에 즉시 활용될 수 있으며 MOF 기반 흡착 공정의 설계와 평가에 유의미한 역할을 할 것으로 기대된다.

1. Introduction

MOF (Metal Organic Framework)란?

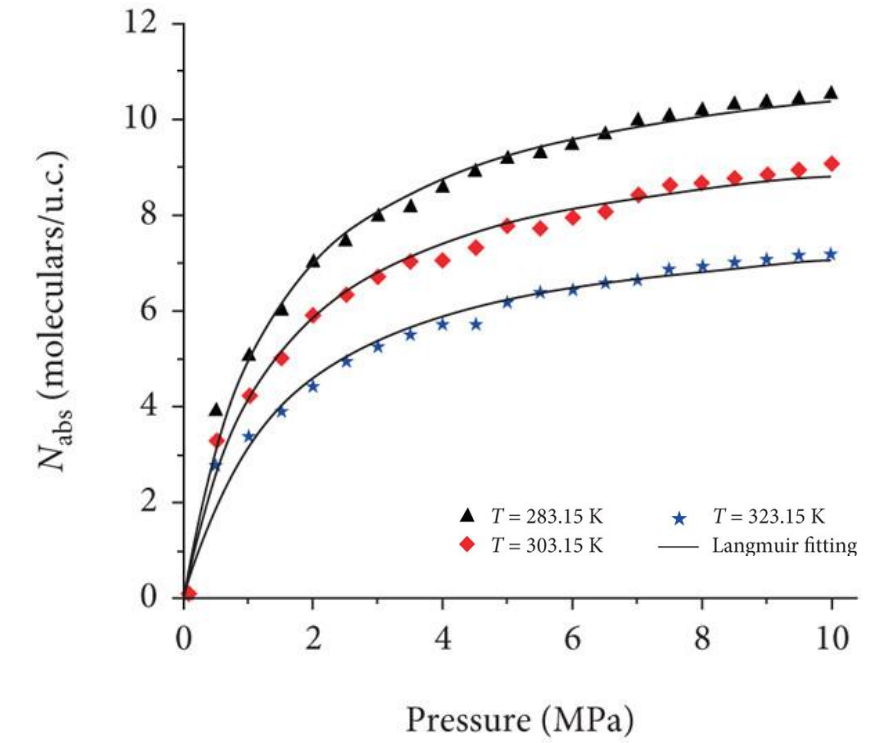
금속 이온과 유기 링커가 3차원 구조로 결합된 다공성 결정체.



1. 금속-유기 결합으로 뛰어난 화학적/열적 안정성
 - 가스 저장 / 분리 성능 우수
2. 기공 크기 및 구조 등을 분자 수준에서 정밀 제어 가능
 - 다양한 구조를 설계 및 제안하고 합성해볼 수 있다.

MOF의 Adsorption isotherm

흡착 특성을 정량적으로 나타내는 지표



- Adsorption isotherm은 특정 온도에서의 압력 대비 흡착량 q의 관계를 나타냄.
- 이를 통해 MOF가 어떤 가스를 얼마나 잘 흡착하는지의 **흡착 메커니즘** 파악 가능

Isotherm	Non-Linear Form	Linear Form	Plot	Constants obtained from plot
Henry	$q_u = q_m K_H C_u$	$q_u = K_H C_u$	q_u vs C_u	K_H
Langmuir	$q_u = q_m K_L C_u / (1 + K_L C_u)$	$q_u / C_u = q_m K_L / (1 + K_L C_u)$	q_u / C_u vs C_u	q_m and K_L
Freundlich	$q_u = K_F C_u^{1/n}$	$\log q_u = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_u$	$\log q_u$ vs $\log C_u$	K_F and n
Dubinin-Radushkevich	$q_u = q_m \exp(-K_{DR} C_u^2)$	$\ln q_u = \ln q_m - K_{DR} C_u^2$	$\ln(q_u / q_m)$ vs C_u^2	K_{DR} and q_m
Temkin	$q_u = \frac{RT}{b} \ln A C_u$	$q_u = \frac{RT}{b} \ln A + \ln C_u$	q_u vs $\ln(C_u)$	A and b
Harkins-Jura	$q_u = \frac{1}{A} \ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right)$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right) = A q_u$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right)$ vs q_u	A and B
Elovich	$q_u = \frac{1}{B} \ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right)$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right) = B q_u$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u} \right)$ vs q_u	K_L and q_m
Redlich-Peterson	$q_u = \frac{1}{1 + B C_u^a}$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u^a} \right) = -\ln(1 + B C_u^a)$	$\ln \left(\frac{1}{1 + B C_u^a} \right)$ vs C_u^a	A and B
Jossens	$C_u = \frac{q_u}{q_m} \exp(F q_u)$	$\ln \left(\frac{C_u}{q_u} \right) = -\ln(F) + F q_u$	$\ln \left(\frac{C_u}{q_u} \right)$ vs q_u	H and F

* 다양한 Adsorption Isotherm 이론 모델들

현재까지 제안된 MOF의 수

- 실험적으로 합성된 MOF: 약 100,000개 이상
- 이론적으로 제안된 MOF: 400,000개 이상

모든 MOF에 대해 실험적으로 Isotherm 측정?

- 비용/시간 측면에서 **현실적으로 불가능**

대안: 시뮬레이션 기반 평가

- GCMC 시뮬레이션을 통해 이론적으로 Isotherm 예측 가능
- 실험 없이도 다양한 MOF의 흡착 특성 정량화 가능

High Throughput (MOF) Screening

Isotherm parameter estimation을 위해서는 다양한 압력의 uptake가 필요

GCMC Simulation-based method for adsorption uptake estimation
Accurate but time-consuming

여러 MOF / Gas Isotherm parameter data의 방대한 누적

MOF Isotherm parameter Database?

- 아직까지 여러 MOF / Gas간 Isotherm parameter data를 체계적으로 정리한 Database는 부재한 상황
- 현재까지 계산된 결과들은 산발적으로 존재 / 논문별로 비일관적
- DB를 구축한다면 산업적으로 응용 가치가 클 것으로 판단.

최종 목표

MOF 소재 개발의 속도를 높이기 위해 체계적이고 표준화된 Isotherm Parameter Database 구축

Isotherm으로부터 파생되는 정보

- working capacity
- selectivity
- 흡착열 / 흡착에너지
- low pressure uptake

산업적 응용 가능성 판단 지표로 사용 가능

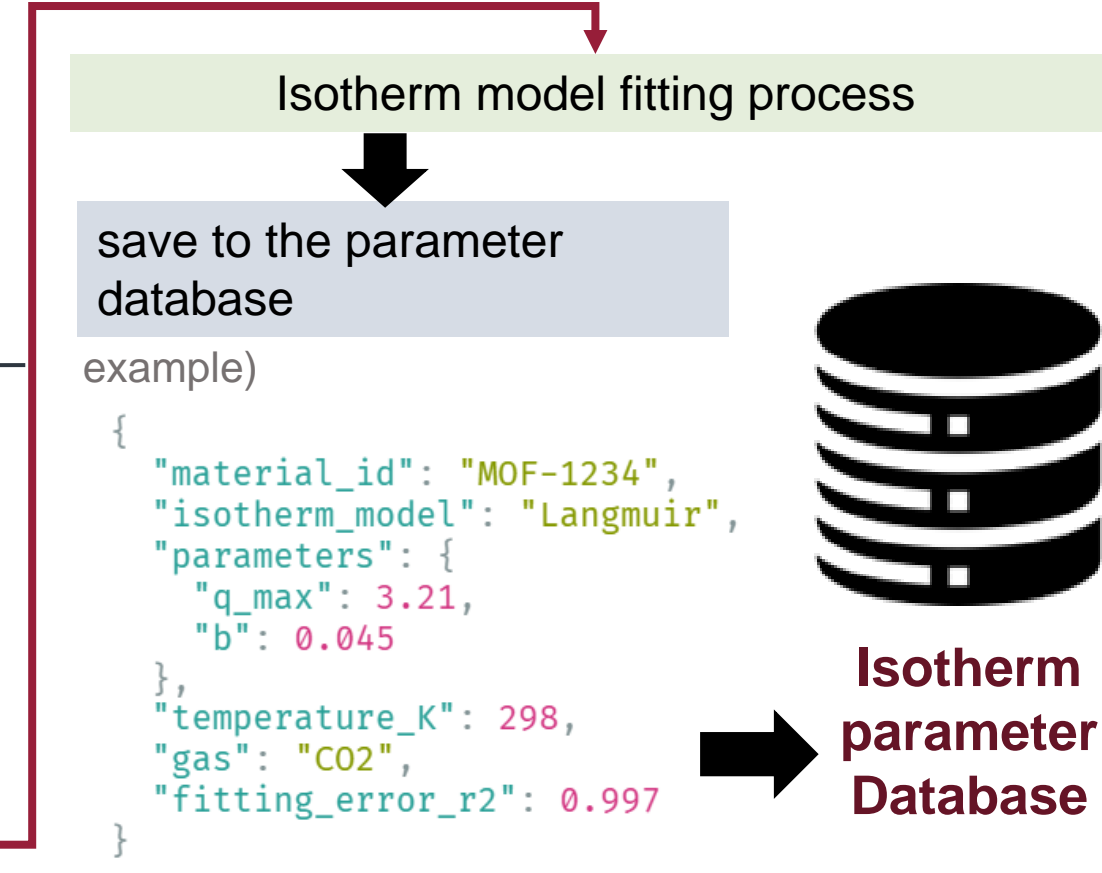
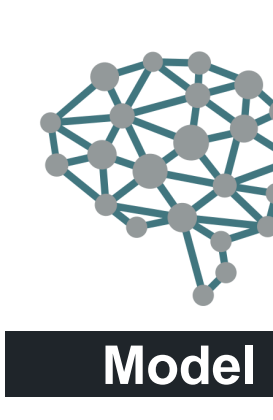
응용 분야	필요 정보	Isotherm으로부터 파생
가스 저장	최대 흡착량 / desorption 특성	working capacity
가스 분리	다성분 흡착량	selectivity (IAST 등으로 계산)
촉매/센서	표면 활성도 / 흡착 강도	흡착 에너지 유도 가능
CCS	저압에서의 CO ₂ 용량	low-pressure uptake, heat of adsorption

MOF features

- PLD
- LCD
- Pore Volume
- Surface Area
- Void Fraction
- Density
- Crystal structure
- low pressure uptake
- etc...

Output Feature

- Uptake (mol/kg)



2. Method and Results

Boundary for Isotherm Parameter Collection

MOF database / target gases / target temperatures

1 Target MOF database : CoREMOF 2019



- 약 14,400개의 MOF 구조파일 존재
- target gas별로 kinetic diameter기반 사전 screening 진행

2 Target gases

- 비활성 기체 대상



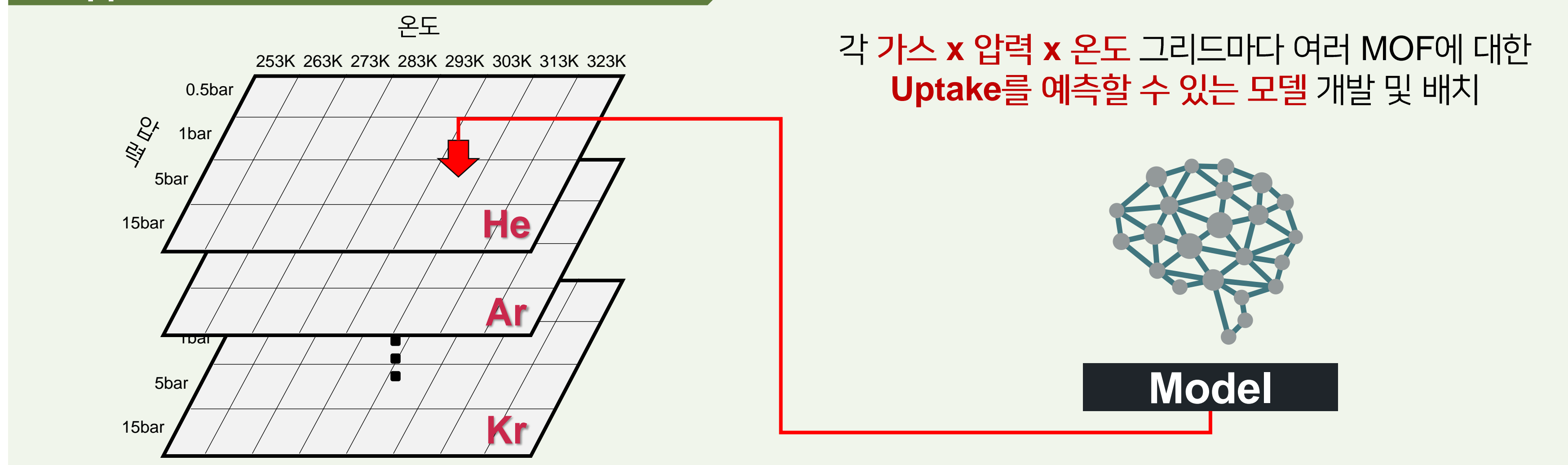
3 Target Temperatures

- 상온 298K / 313K

기체	Kinetic Diameter (pm)
He	260
Ne	275
Ar	340
Kr	360
Xe	396

Application of ML-augmented GCMC Method for Constructing an Isotherm Parameter Database

Application Scheme

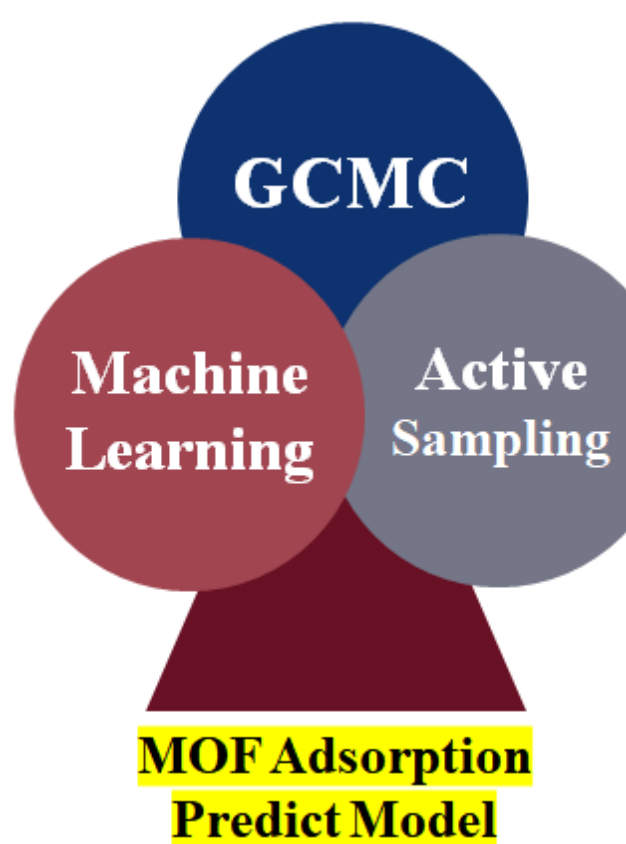


각 가스 x 압력 x 온도 그리드마다 여러 MOF에 대한 Uptake를 예측할 수 있는 모델 개발 및 배치

GCMC configuration for uptake calculation

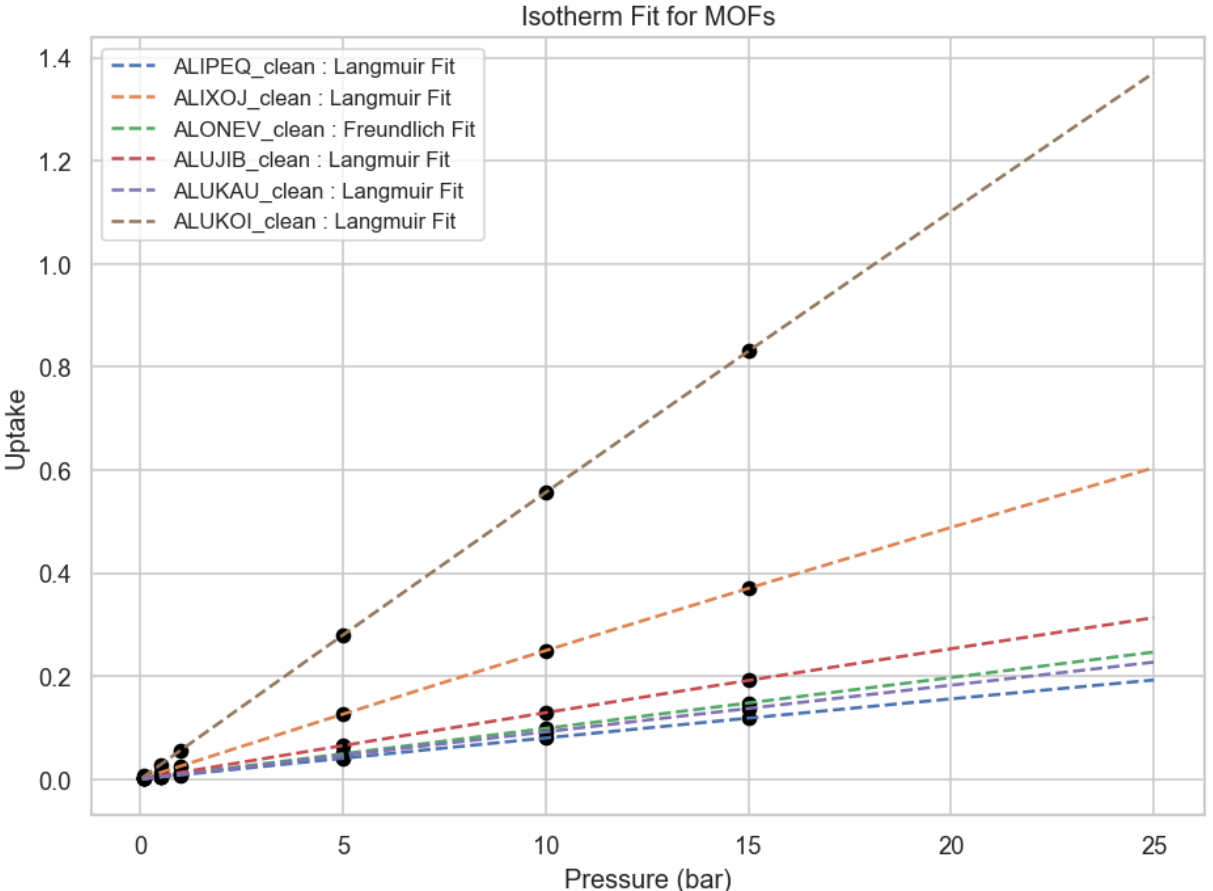
TraPPE / GarciaFerez forcefield / 20000 cycle

항목 (Parameter)	설정 값 (Setting)
Forcefield	TraPPE
Framework FF	Garcia-Pérez et al., 2006
Initial Steps	10,000
Production Steps	20,000
Ensemble	Grand Canonical (μVT)
Output Metric	Average Loading (mmol/g)



Uptake Database					
name	0.5 bar	1.0 bar	5.0 bar	10.0 bar	15.0 bar
ABAYOU_clean	0.012909	0.025487	0.128878	0.232331	0.366374
ABETAE_clean	0.003332	0.006518	0.032626	0.065438	0.096832
ABEXEM_clean	0.004083	0.008204	0.040343	0.089883	0.120685
ABEYEN_clean	0.003525	0.007019	0.035264	0.067820	0.103501
ABEYR_clean	0.003556	0.006799	0.034163	0.058112	0.102873
ABHYV_clean	0.00252	0.005101	0.025706	0.051176	0.074747
ABUWOJ_clean	0.008743	0.018098	0.089959	0.169284	0.265159
ACECJF_clean	0.000681	0.001324	0.006554	0.013671	0.019526
ACAJIZ_clean	0.004459	0.00883	0.04349	0.087802	0.12948
ACAKUM_clean	0.003312	0.006471	0.032224	0.067191	0.09673

Isotherm Fitting

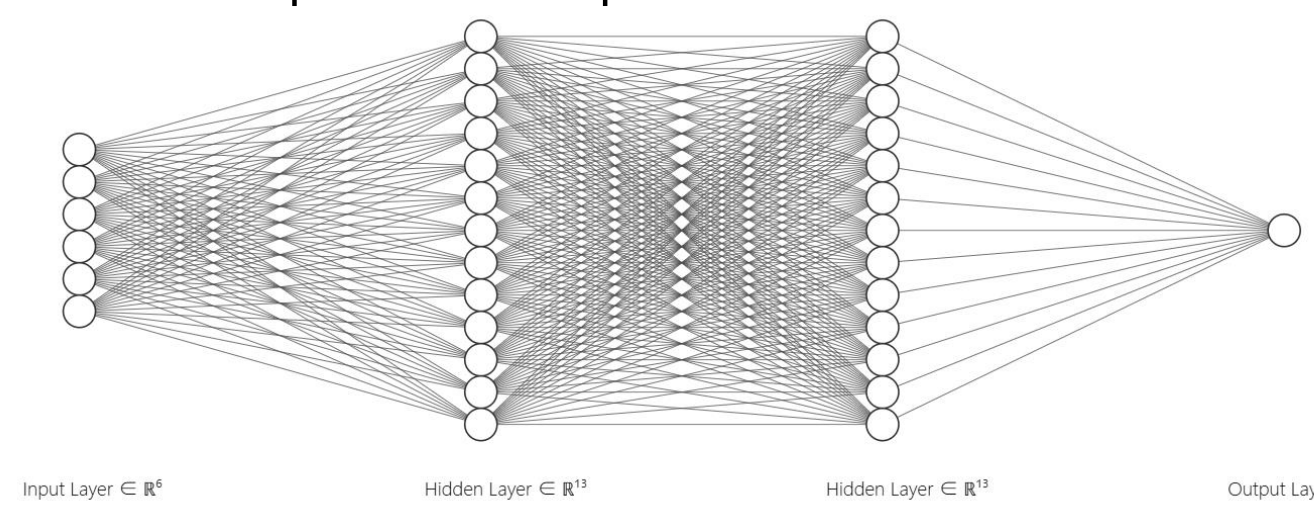


Uptake prediction model training configuration

Deep neural network / Active learning - Montecarlo Dropout

1 Deep neural network

- 13 Input features :
 - 12개의 MOF structure features + 1개의 low pressure uptake
- 1 output feature :
 - GCMC uptake
- layer configurations
 - input layer with 13 nodes
 - 2 hidden layer with 64 nodes
 - output layer with 1 node



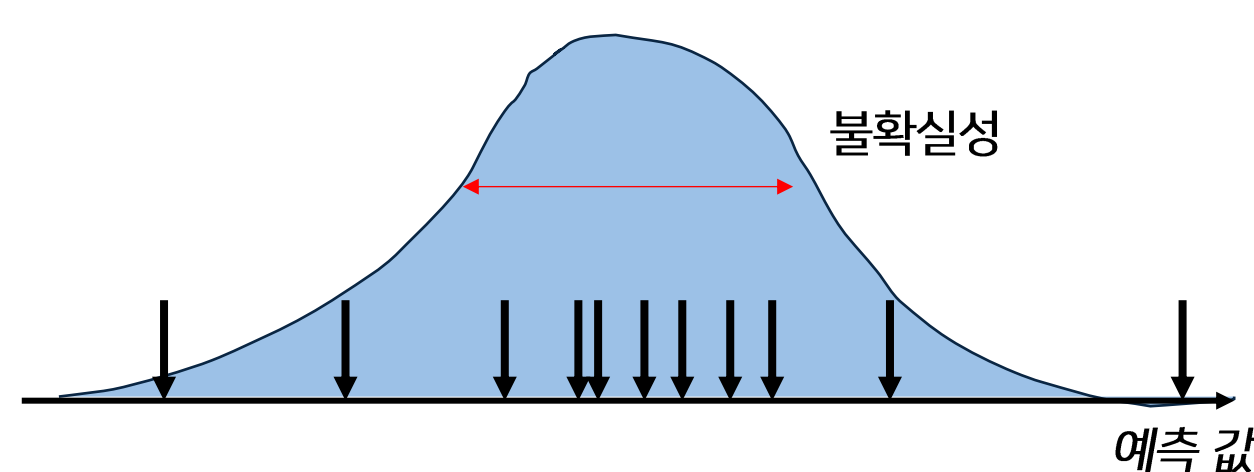
2 Active learning - Montecarlo Dropout

Monte Carlo Dropout

학습 이후 가중치 행렬은 input-output관계에 맞춰짐. 이후 예측 단계마다 일정 비율의 가중치를 랜덤하게 0으로 설정(dropout) 불완전한 예측을 여러 번 수행.

이들 반복함으로써 예측 값 출력의 분포를 추정

이때 도출된 예측 값 분포의 표준편차를 **"모델의 예측이 흔들리는 정도"**로 판단. 불확실성으로 정량화! 예측 값 분포



- Dropout 적용한 예측 횟수 : 20회

3. Conclusion

- 1 MOF의 응용 가능성을 평가하려면 정확한 **Isotherm Database** 구축이 필수적
- 2 GCMC의 계산 병목을 해결하기 위해 **ML + Active Learning** 기반 프레임워크를 도입하여 대규모 등온선 데이터를 효율적으로 확보함.
- 3 비활성 기체 대상 **112,792세트 Isotherm** 수집을 완료하였으며, 다양한 온도·기체·MOF로의 확장을 계획 중임.
- 4 본 프레임워크는 파이썬 기반으로 구현되어 재사용 가능한 형태로 제공될 예정임.

4. Reference

- [1] Ga, S., An, N., Lee, G. Y., Joo, C., & Kim, J. (2024). Multidisciplinary high-throughput screening of metal-organic framework for ammonia-based green hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 192, 114275. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114275>
- [2] Dubbeldam, D., Calero, S., Ellis, D. E., & Snurr, R. Q. (2016). RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, 42(2), 81-101. <https://doi.org/10.1080/08927022.2015.1010082>
- [3] Prasad, T. K., Hong, D. H., & Suh, M. P. (2010). High gas sorption and metal-ion exchange of microporous metal-organic frameworks with incorporated imide groups. *Chemistry - A European Journal*, 16(47), 14043-14050. <https://doi.org/10.1002/chem.201002135>
- [4] Zhang, X., Zhang, K., Yoo, H., & Lee, Y. (2021). Machine Learning-Driven Discovery of Metal-Organic Frameworks for Efficient CO₂ Capture in Humid Condition. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(7), 2784-2793. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08316>