

MOF-5 계열 화합물의 수소 흡착 용량 예측에 관한 분자모델링 연구 Molecular Modeling Studies on the Functionalized MOF-5

김대진, 이태범, 최승훈, 이은성*, 오유진*, 윤지혜*, 김자현*

(주)인실리코텍, *숭실대학교 화학과

In order to understand the relationship between molecular structure of Metal-Organic Framework(MOF) and capacity of hydrogen absorption, quantum mechanical calculations and grand canonical Monte Carlo simulations have been carried out on a series of MOF-5 having various organic linkers. The calculation results about specific surface area and electron density for various frameworks indicated that the capacity of the hydrogen storage is largely dependent on effective surface area rather than the free volume. Based on the iso-electrostatic potential surface from density functional calculation and the amount of adsorbed hydrogens from grand canonical Monte Carlo calculation, it was also found that the electron localization around organic linker plays an important role in hydrogen capacity of MOFs.

1. 서론

MOFs(Metal-Organic Frameworks)는 유기 다리 리간드가 배위결합을 통하여 금속 이온이나 금속 뭉치를 연결하여 형성되는 미세 다공성 결정성 화합물이다. 이 새로운 다공성 물질은 metal-organic 골격(-framework)이 제공하는 균일한 공동(cavity)을 가지고 있어서 손님 분자나 이온을 선택적으로 가두거나 거를 수 있으며, 특별한 화학 반응의 촉매나 반응기(nano-reactor) 역할을 하기도 한다. 제올라이트 같은 무기 미세 다공성 물질보다는 골격의 열 안정성이 떨어지지만 최근에는 300°C 이상까지도 안정한 화합물들의 합성에 대한 보고가 이루어지고 있다. 특히 진공에서 공동 내부의 손님 분자를 제거하여도 골격이 안정하게 유지되며 피흡착질을 가역적으로 흡착 및 탈착하는 기능을 갖고 있다. 제올라이트와 비교할 때 합성에 있어서 디자인의 개념을 더 잘 구현할 수 있다. 그리고 MOFs의 골격은 역동성을 지닌 경우가 종종 있어서 기체 흡착 곡선의 모양이 기존의 IUPAC이 제시한 전형과 크게 다른 경우를 나타내기도 한다¹⁾.

MOFs가 저온 및 상온에서 기체 분자를 흡착 및 탈착할 수 있다는 성질의 대표적인 응용 사례로는 메탄 기체의 저장에 있어서 기존의 제올라이트 등이 지니고 있던 능력을 상회한다는 실험 결과들을 들 수 있다²⁾. 최근에는 더 나아가 수소 기체를 기존의 저장 방법보다 더 효과적으로 저장할 수 있다는 일련의 가능성 있는 연구 결과들이 보고 되고 있다³⁻⁷⁾.

그러나 아직까지 수소 흡착과 MOFs의 구조와의 상관관계에 대한 체계적인 연구는 미미한 수준이다. 단지 최근에 MOFs의 유기 다리 리간드의 종류에 따른 수소 흡착 거동에 대한 비교 보고가 있을 뿐이다⁷⁾. 이전의 연구에서 수소 저장체로서의 MOFs를 개발하려는

시도의 일환으로, 본 연구에서는 나노 큐브 형태의 골격 구조를 지닌 MOFs 를 선택하여 분자 설계 기법을 이용한 종합적이고 효율적인 MOFs 디자인 방법이 보고 되었다⁸⁾. 이러한 MOFs 는 $Zn_4O(L_3)$ (L = 유기다리 리간드, organic linker) 의 구조식을 가지며 골격 구조는 CaB_6 의 B 의 그물이 갖는 위상 구조인 단순 입방 형태를 공통적으로 갖는다. 분자 모델링과 양자 역학적 계산을 통하여 MOF-5 구조에 $-NH_2$ 기와 $-Cl$, $-NO_2$ 기가 작용기(functional group)로 도입된 구조의 효율적인 수소 저장체로서의 조건을 조사하였다.

2. 계산 방법

전자 밀도의 편재화 혹은 비편재화가 수소 흡착에 주는 영향을 파악하기 위하여 IRMOF-1 의 organic linker 로 사용되는 1,4-benzenedicarboxylate (BDC)의 구조에 전자 주게 작용기 ($-NH_2$)와 전자 받게 작용기($-Cl$, $-NO_2$)를 도입하여 전자의 편재화도가 다른 6 개의 가상화합물을 설계하였고(Fig. 1), 이들 구조에 대한 양자역학 계산을 통하여 작용기의 변화에 따른 분자 성질의 변화 추이를 관찰하였다.

모든 양자역학계산은 MS Modeling 3.0 package¹¹⁾ 의 DMol³ 로 수행하였다. Becke exchange¹²⁾ 와 Lee-Yang-Parr correlation¹³⁾을 적용하였으며, 편극(polarization)을 포함한 double numerical basis-set (DNP)¹⁴⁾을 사용하였다. 각각의 구조로 periodic boundary condition 에서 최소에너지 구조를 위한 최적화 계산을 수행하였으며, 결과로 얻은 정전기 퍼텐셜 지도(electrostatic potential map)를 분석하였다.

MOFs 에 흡착되는 수소 분자를 관찰하기 위해 Accelrys사의 Cerius² 패키지⁹⁾에 있는 Sorption 모듈로 GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) 시뮬레이션을 실행하였다. 77K, 1 기압 조건 하에서 Universal Force-field¹⁵⁾를 사용하여 표현하였으며 모든 구조의 부분 전하는 위 조건의 DMol³ 계산에 의한 결과를 이용하였다. 또한, 수소 흡착량과 표면적과의 관계를 살펴보기 위해 probe 반경 1.0Å 으로 정의된 수소 분자가 접근할 수 있는 표면적, Connolly surface¹⁰⁾를 계산하였다.

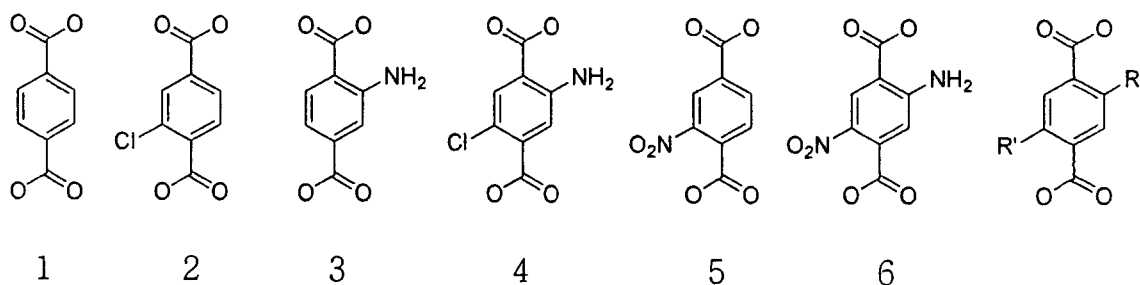


Fig. 1. Schematic drawings of the organic linkers used for the modeling studies.

3. 결과 및 고찰

현재까지 실험적으로 측정된 MOFs 의 일반적 수소 흡착 용량은 자유 공간의 큰 변화에도 불구하고 일정하게 수 wt%를 유지하고 있다.³⁻⁷⁾ 이러한 실험 결과들을 바탕으로 수소 흡착 용량은 자유 공간보다는 비표면적과의 더 밀접한 상관관계를 가질 것으로 가정하였으며, 상대적으로 낮은 수소 압력 분위기에서 골격을 구성하는 금속 문치와 유기 다리 리간드의 분자 표면 중에서 수소가 우선 흡착이 가능한 새로운 개념의 흡착 유효 비표면적의 계산이 필요성이 보고 되었다⁸⁾.

유효 비표면적으로 생각될 수 있는 iso-electrostatic 퍼텐셜 지도를 Fig. 2와 3 에 도시하였다. 이때, 느껴지는 정전기적 인력이 0.01 일 때는 푸른색으로, -0.01 일 때는 붉은색으로 표시하였다. 작용기의 치환에 따라 정전기 퍼텐셜의 분포가 커지는데, 마주보는 위치에 전자 주게 작용기와 전자 받게 작용기가 존재하면 전자의 편재화가 극대화됨을 확인할 수 있다.

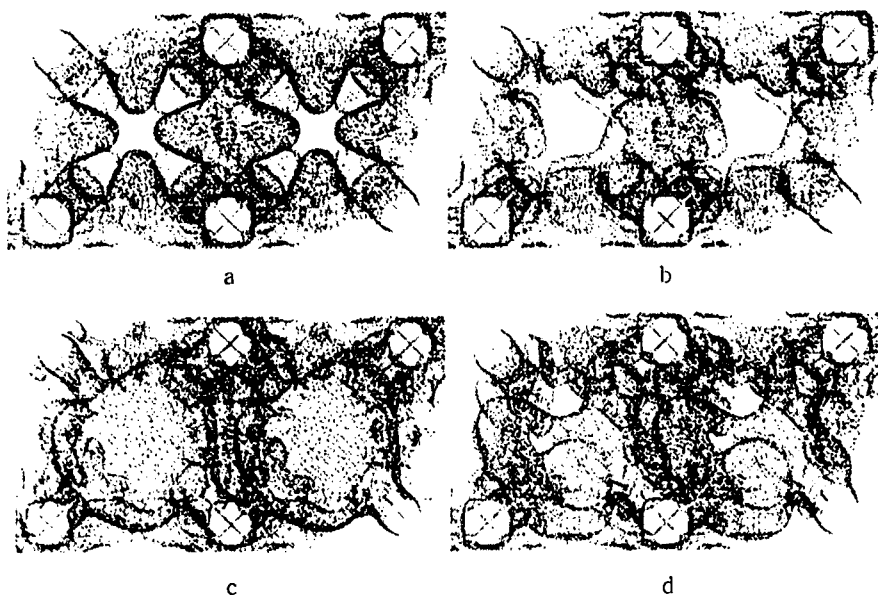


Fig. 2. Iso-electrostatic potential surface (blue: iso-value = 0.01, red: iso-value = -0.01) of the organic linkers depending on the functional groups (R, R'); (a) R = H, R' = H, (b) R = H, R' = Cl, (c) R = NH₂, R' = H, (d) R = NH₂, R' = Cl, respectively.

이러한 경향은 GCMC 시뮬레이션을 통한 수소분자의 흡착 결과에서도 나타난다. 77K, 1 기압에서 MOFs 에 흡착하는 수소 분자의 개수를 Fig. 4 에 나타내었다. 수소 분자의 개수는 formula unit (Zn₄O(L₃)) 당 흡착된 것을 말하며, 전자 받게 작용기(-Cl, -NO₂)에 의한 흡착량의 증가와 전자 주게 작용기(-NH₂)에 의한 증가량을 합한 것보다 더 많은 흡착량의 증가

가 서로 마주보는 위치에 전자 주게/받게 작용기가 자리함으로서 얻어낼 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 마주보는 위치의 전자 주게/받게 작용기가 상승작용을 하여 수소 흡착량의 증가를 초래함을 의미한다. 작용기가 $-NH_2$ (IRMOF-3)일 때의 수소 흡착량에 대한 조사는 당 연구팀의 이전 연구에서 실험을 통해 확인할 수 있었다⁸⁾.

또한, 전자 받게 작용기가 $-Cl$ 일때와 $-NO_2$ 일 때 서로 다른 양상을 보이는데, Fig. 4와 Table 1에서 보듯이, $-NO_2$ 작용기의 경우에는 혼자 치환된 결과는 흡착량의 감소를 보이지만 마주보는 위치에 $-NH_2$ 작용기가 치환됨으로써 전자의 편재화에 의해 흡착량에 많은 증가를 볼 수 있다.

이러한 결과를 Table 1에서와 같이 MOFs 의 표면적과 비교해 보면, 흡착량의 증가와 표면적의 증가와 직접적인 상관관계를 나타낼 수 없음을 알 수 있다. 즉, 유효 비표면적으로 설명될 수 있는 iso-electrostatic 퍼텐셜지도(Fig. 2, 3)의 분포에서 그 열쇠를 찾을 수 있다.

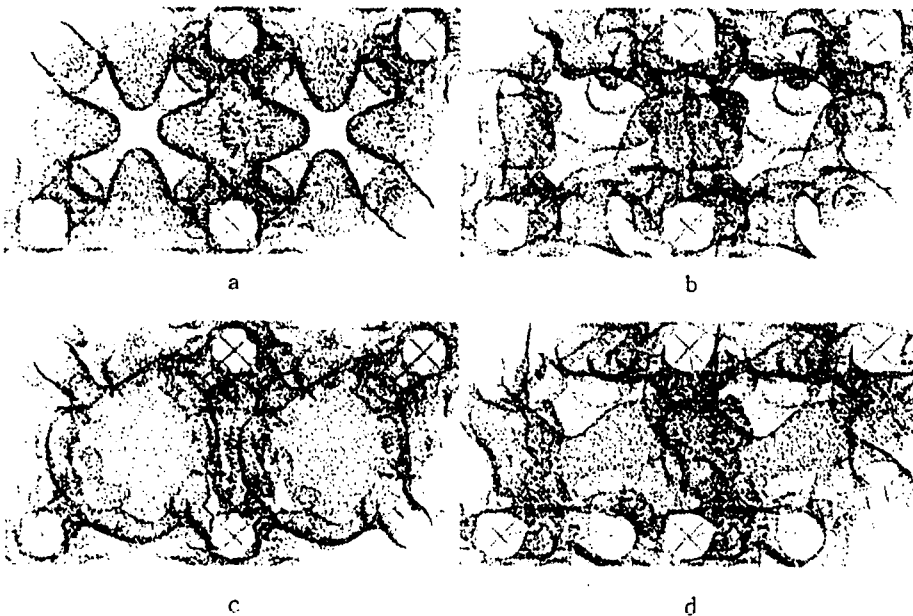


Fig. 3. Iso-electrostatic potential surface (blue: iso-value = 0.01, red: iso-value = -0.01) of the organic linkers depending on the functional groups (R, R'); (a) R = H, R' = H, (b) R = H, R' = NO_2 , (c) R = NH_2 , R' = H, (d) R = NH_2 , R' = NO_2 , respectively.

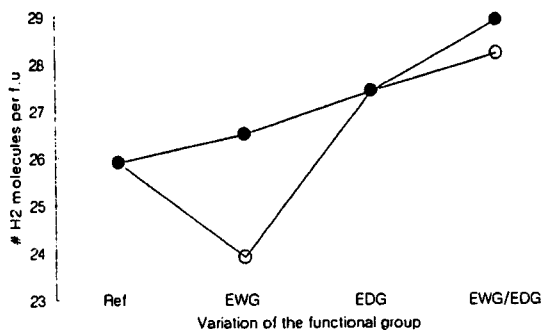


Fig. 4. Hydrogen adsorption calculated at 77K, 1atm. Ref for reference(MOF-5), EWG for Electron Withdrawing Groups(-Cl, ●; -NO₂, ○) and EDG for Electron Donating Group(-NH₂).

Table 1. Sorption Data for Metal-Organic Frameworks Calculated at 77K, 1atm.

material	$A_{surf}(m^2/g)$	H ₂ per f.u.
1	3544.5	25.9
2	3355.4	26.5
3	3497.5	27.4
4	3320.7	28.9
5	3479.8	23.9
6	3354.4	28.2

4. 결론

나노 큐브 형태의 MOFs 를 대상으로 분자 설계 기법을 통한 양자 역학적 최소에너지 계산, GCMC 시뮬레이션 등으로 작용기의 변화에 따른 수소 흡착량의 변화를 관찰하였다. 모델링 연구를 통하여 비표면적과 iso-electrostatic 퍼텐셜 표면이 전반적인 수소 흡착량을 예상하고 소수 저장 능력이 커 보이는 MOFs를 선별하는 첫 번째 기준이 될 수 있다는 것을 제안하였다. GCMC 시뮬레이션을 통해 벤젠 고리의 작용기로 전자 주개와 전자 받개의 성질을 지닌 -NH₂ 와 -Cl, -NO₂ 를 선정하여 수소의 흡착용량에 대한 영향을 정량적으로 계산하였으며 이는 각 작용기가 따로 치환되어 생기는 영향보다는 마주보는 위치에 치환되었을 때 발생하는 상승효과에 의한 영향이 훨씬 크다는 점을 말해 주었다.

이러한 결과는 MOFs 를 수소 저장체로서 사용하는 데 있어서 유기 다리 리간드의 적절한 선정이 요구되며 이를 위해서 분자 설계 기법에 의한 선별이 효과적으로 사용될 수 있음을 보여주었다.

후기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) (a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: *Nature*, **402**, 1999, 276. (b) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim: *Nature*, **423**, 2003, 705. (c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2004, 2334.
- 2) (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: *Science*, **295**, 2002, 469. (b) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1999, 140.
- 3) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: *Science*, **300**, 2003, 1127.
- 4) G. Frey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan: *Chem. Comm.*, 2003, 2976.
- 5) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2004, 32.
- 6) L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2004, 1308.
- 7) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2004, 5666.
- 8) E. Lee, Y. Oh, J. Yoon, J. Kim, T. Lee, D. Kim, S. Choi, J. Lee, S. J. Cho: *Transactions of the Korean Hydrogen Energy Society*, in press.
- 9) Accelrys, subsidiary of Pharmacoepia Inc. 2001-2004.
- 10) J.-D. Boissonnat, O. Devillers, J. Duquesne, M. Yvinec: *Journal of molecular graphics*, **12**, 1994, 61.
- 11) Accelrys Inc., MS Modeling Getting Started, San Diego: Accelrys Inc., 2003.
- 12) A. D. Becke: *The Journal of Chemical Physics*, **88**, 1988, 2547.
- 13) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr: *Physical Review B*, **37**, 1988, 785.
- 14) B. Delley: *The Journal of Chemical Physics*, **92**, 1990, 508.
- 15) A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard-III, W. M. Skiff: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1992, 10024.