

Zeolite를 이용한 수소의 흡착 특성 규명

Characterization of Hydrogen Adsorption using Zeolite

송미경, 배동한*, 박기상*, 전영인, 김정섭*, 노경태

(사) 분자설계연구소, *(주) 카이로라이트

상온 20bar에서 약 0.75 wt% 수소저장능력을 보유하는 나노 다공성 유기체를 라이트 물질을 합성하였으며, 3차원 구조가 알려진 zeolite계 물질의 구조를 이론적으로 재현할 수 있는 계산방법과 합성을 위한 최적의 zeolite 및 유기물질을 스크리닝 하는 방법을 정립하였다. 이를 통해, 다양한 유기물들의 Zeolite 내에서의 수소 흡착 모델을 전산모사 하였으며, 수소와의 흡착능이 큰 물질을 유도하였다. 또한, X-type의 zeolite에 수소 분자가 흡착되는 현상을 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation을 이용하여 전산모사 하였으며, 다양한 상태에 대한 통계 data를 통해 흡착 온도와, zeolite 내의 양이온의 종류가 수소 기체의 거동에 어떤 영향을 미치는 지를 계산하고 분석하였다.

1. 서론

수소에너지는 미래의 청정에너지源(원) 가운데 하나로서 연소 시 극소량의 질소 외에 공해물질을 배출하지 않으며, 연료전지 등의 연료로 사용이 간편하다. 또한 물을 원료로 해 제조할 수 있으며 가스나 액체로 쉽게 저장·수송할 수 있는 장점이 있다. 또한 산업용 기초소재에서부터 일반연료, 자동차, 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 system 에서 사용되는 거의 모든 분야에 대체가 가능한 가장 우수한 에너지원으로 평가받고 있다. 그러나, 수소가 명실상부한 대체에너지로 자리매김하려면 제조기술보다 수소를 안전하고 효율적으로 저장·수송하는 기술을 개발하는 것이 더 시급하다. 수소의 저장은 고압상태의 기체나 액체 상태로 취급하고 있지만 안전성, 수송 및 저장의 효율성, 경제성 등의 관점에서 효율이 좋은 방법은 아니었다.

새로운 수소저장재료로 금속의 합금을 이용한 금속수소화물과 탄소계 신소재 등의 나노신소재를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 여러 방법들의 개발과 더불어 최근에는 수소 저장을 위한 새로운 저장체로서 Metal Organic Framework (MOF)를 개발하려는 일련의 연구들이 시도되고 있다. 이 MOF는 DOE가 제시하는 경제적인 수소 저장을 이룰 가능성이 있는 물질로서, 유기 다리

리간드가 배위결합을 통하여 금속이온이나 금속 뭉치를 연결하여 형성되는 미세 다공성 결정 화합물로 되어 있다.¹⁻³⁾ 제올라이트 역시 3차원 골격구조를 가지며, 자연적으로 만들어진 환경친화적인 물질로서 전체부피의 약 50%가 빈 공간인 동공(Cavity)으로 구성되어 있다. 이 동공들이 3차원으로 연결되어 각종 분자차원의 입구를 가진 채널과 윈도우들을 형성하므로 분자체로서도 현재 많이 사용되고 있다. 가격이 저렴하고 물리화학적 process의 조절이 쉬우며 active site가 명확히 알려져 있을 뿐만 아니라 가역반응이 가능하므로 recharging이나 release가 쉬운, 그래서 디바이스의 제작이 간편한 이점을 가진다. 또한 수소저장에 필요한 특성 향상을 위한 modification을 하기 쉬운 장점을 가지고 있다. 이러한 제올라이트의 물리화학적 특성과 분말이라는 물리적인 특성을 이용하여 수소의 저장시스템으로 활용하고자 하는 연구들이 1960년대 초부터 시작되었는데, 미국의 Sandra Laboratory에서는 제올라이트와 함께 구조 화합물을 이용한 연구가 진행되고 있으며, 이스라엘의 Weizmann Institute에서는 합성 제올라이트 A를 이용한 수소의 캡슐화가 연구 중에 있다. 제올라이트의 동공들은 분자차원의 크기이므로 수소기체 분자들을 고농도로 저장할 수 있어서 수소기체의 안전한 취급 및 정량과 미량의 사용을 가능하게 하고, 저장 시 수반되는 분리효과를 이용해 고순도의 수소기체를 얻을 수도 있다.

본 연구에서는 이러한 제올라이트를 실용화 가능한 수준의 수소 저장 매체로 만들기 위한 선행 연구로서, 제올라이트의 수소 흡착 능력에 중요한 영향을 끼칠 것으로 보이는 금속이온의 효과와 제올라이트에 유기물이 선행 흡착된 경우에 수소의 흡착에 어떤 영향을 끼치는지를 실험과 이론을 병행하여 알아보았다. 이 연구는 효율적인 수소저장을 할 수 있는 제올라이트 기반의 새로운 유무기 복합재료의 설계에 유용한 자료가 될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 및 계산방법

2-1. 유기제올라이트의 합성 및 수소 흡착

$\text{Na}_{55}\text{Si}_{137}\text{Al}_{55}\text{O}_{384}$ 와 $\text{Na}_{86}\text{Si}_{106}\text{Al}_{86}\text{O}_{384}$ 의 조성식을 갖는 수화된 제올라이트 10.0g을 25°C에서 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, Certified ACS grade) 수용액 400mL와 혼합하였다. 혼합된 현탁용액은 이따금씩 저어주며 1일 2회씩 용액을 교환하여 5일간 이온교환 시켰다. 3차 증류수로 세척을 한 후 실온에서 24시간 동안 건조한 후, 400°C, 2.0×10^{-6} torr에서 4일간 탈수하였다. 이온교환이 끝난 제올라이트의 색깔은 무색으로 색깔변화는 없었다. Mn^{2+} 이온 이외의 다른 양이온도 같은 방법으로 이온 교환하여 준비하였다.

유기 zeolite의 합성에 사용된 유기물은 진공상태에서 승화시켜 5.0×10^{-3} torr에서 50°C~80°C 온도범위에서 재결정화하여 사용하였다. 제올라이트에 유기물이

고르게 흡착되는데 2일 정도 소요되었으며 흡착색깔이 균일하게 된 유기-zeolite는 2일간 50℃ 진공에서 정치하였다. 흡착과 정치가 끝난 제올라이트는 50℃ 진공에서 3일간 과량으로 흡착된 여분의 유기물을 탈착 제거하였다. 각 System에서 유기물 흡착이 완료된 제올라이트는 무게변화를 측정하여 흡착된 유기물의 무게를 wt%로 산출하였다. 유기제올라이트의 수소분자 흡착성능 실험은 무게법으로 수행하였다.

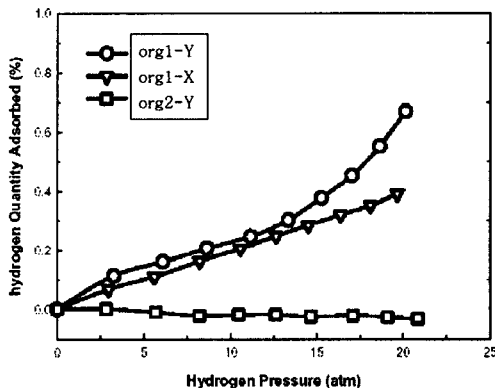
2-2. Model 및 계산방법

유기물이 흡착된 제올라이트를 수소 저장용 물질로 응용하기 위한 연구로서 다양한 유기물에 수소가 흡착된 model을 구현하여 양자계산과 통계역학적 simulation을 수행하였다. 이 때, 모든 양자화학적 계산은 MP2/6-31+g** level로 수행하였으며, 본 연구에 사용된 zeolite-X 구조는 실험적으로 밝혀진 X-ray 결정구조⁴⁾를 기반으로 하여 Si/Al ratio가 1.0이 되게 얻었다. 또한, 수소분자의 zeolite 동공 내로의 흡착 연구를 위해 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) Simulation을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험으로부터 얻은 유기제올라이트의 수소 흡착능

<그림1>에 합성된 유기제올라이트의 수소흡착능을 보였다. 도입된 유기분자는 분자의 zeolite 동공 안에서 금속이온과 결합하여 보다 많은 표면적을 제공하며, π -전자와의 상호작용에 기인하는 인력으로 수소분자의 흡착자리가 증가하는 것으로 보여진다. 유기분자의 종류에 따른 작용기의 특성으로 인해, 수소흡착 성능이 달라짐을 확인할 수 있었으며, 이 결과를 바탕으로 보다 유효한 유기분자의 예견이 가능하게 되었다.



<그림1> Zeolite의 수소 흡착능(wt%) at 25℃

유기분자가 도입되지 않은 제올라이트의 경우에는 상온에서 수소분자의 흡착이 극한 조건(100bar)에서도 거의 이루어지지 않는 반면에 (약 0.03 wt%)⁵⁻⁶⁾ 유기제올라이트는 25℃, 20bar에서 약 0.75 wt%의 매우 높은 수소흡착 성능을 나타내었다. 이러한 실험결과는 기존의 제올라이트가 수소분자를 흡착하는 것과는 전혀 다른 메커니즘에 기인하는 것으로 보이며, 향후 새로운 작용기를 가진 유기분자의 도입 및 적절한 전하균형 금속이온을 도입하는 등의 다양한 방법으로 기존의 제올라이트에 변화를 가하여 매우 유용한 수소저장재로의 발전이 가능할 것으로 평가된다.


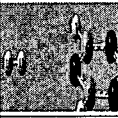





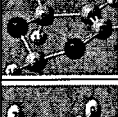
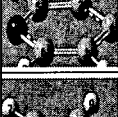

3-2. Modeling으로부터 얻은 유기제올라이트의 수소 흡착능과 흡착에너지

다양한 2가 양이온이 치환된 zeolite X의, 경우 치환되는 양이온의 종류에 따라 치환 정도도 달라지며, 구조의 변화도 다양하게 발생한다. 따라서 zeolite의 유효 부피와 표면적의 변화가 발생하며, 존재하는 양이온으로 인해 동공 내에 생기는 electric field가 생기게 되며, 이로 인해 수소의 흡착량과 흡착의 세기가 달라지게 된다. 또한 흡착온도와 압력에 따라서도 흡착량과 흡착에너지의 차이가 생기지만 상온 1 atm에서 수소분자는 거의 흡착이 일어나지 않았으며, 수소의 흡착력 역시 77K에서 보다 약 1 kcal/mol 정도 약한 것을 알 수 있었다. 흡착되는 수소의 압력을 20 atm으로 상승시키면, 흡착량은 증가하지만 흡착의 세기는 1 atm에서와 거의 같았으며 대부분의 경우에 supercage 쪽의 양이온 주변에 수소분자가 분포하였다.

수소 분자에 전자를 제공함으로써 수소 흡착 능력을 좋게 할 것으로 판단되는 비공유 전자쌍을 포함하는 방향족 화합물과 분자의 대칭성을 낮춤으로써 오비탈의 에너지 준위를 다양하게 변화시켜 수소의 오비탈과 상호작용을 높일 수 있는 유기물들을 선정하여, 수소와의 흡착력을 계산해 보았다.

계산결과 <표1>에서 보듯이 $C_4N_2 + H_{2(겔)}$ 와 $C_5N_1 + H_{2(겔)}$, 그리고 $C_4O_2 + H_{2(수)}$ 의 세 가지 경우에 수소분자의 흡착에너지가 크게 계산되었다. 그러나, 산소 원자가 치환된 유기분자들은 zeolite내 양이온과, 수소와의 흡착 사이트를 동시에 갖는 것이 어려울 것이므로, 제올라이트에 배워된 유기물을 고려할 때 $C_5N_1 + H_{2(겔)}$ 가 가장 좋은 흡착 모델이 될 것으로 판단된다. 그러나 제올라이트 환경내에서의 보다 정확한 계산이 필요하며, 실험적으로 알려져 있지 않은 유기물들의 제올라이트 내 배워 모델을 설정한 후 그 모델을 바탕으로 수소 분자의 흡착 모델을 계속 연구할 계획이다.

<표1> 분자의 종류에 따른 수소의 흡착에너지

분자종류	structure	흡착에너지(kcal/mol)
$C_3N_3 + H_2(\text{수직})$		0.298
$C_3N_3 + H_2(\text{옆})$		0.357
$C_4N_2 + H_2(\text{수직})$		0.182
$C_4N_2 + H_2(\text{옆})$		0.438
$C_5N_1 + H_2(\text{수직})$		0.369
$C_5N_1 + H_2(\text{옆})$		0.547
$C_3O_3 + H_2(\text{수직})$		0.382
$C_4O_2 + H_2(\text{수직})$		0.477
$C_5O_1 + H_2(\text{수직})$		0.377
$C_5O_1 + H_2(\text{옆})$		0.395

4. 결론

분자 모델링을 통하여 구조적으로 가장 효율적인 제올라이트 골격구조를 탐색하였으며, 금속이온과의 상호작용을 통해, 수소의 흡착용량을 최적화 시킬 수 있는 유기분자를 조사하였다. 이를 토대로, 제올라이트의 3차원 골격구조에 screening된 유기분자를 도입하여 제올라이트 기공내의 공간적 구조변형을 이루었으며, 이를 기반으로 새로이 조성된 화학적 환경 하에서 수소흡착 용량이 개선된 우수한 물성을 가지는 수소저장체로서의 가능성을 갖는 유기제올라이트를 합성하였다.

감사

본 연구는 고효율 수소에너지 제조저장이용 기술개발사업단의 연구비지원으로 이루어 졌으므로 이에 대해 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) (a) "Nanocubes may give portable fuel cells", Chemistry & Industry, 4 Nov. 2002, No. 21, P. 4.(b) U. Muller: "Nanocubes as Hydrogen Storage Units: The "Battery of Tomorrow"for Laptops and Cell Phones", News release from BASF, Journalists and Scientists in Dialogue: Nanotechnology in Chemistry - Experience meets Vision on 28/29 October 2002 in Mannheim. (c) O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, H. Li, J. Kim, N. Rosi, U. S. Patent Application2003/0004364.
- 2) (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Science, 2002, 295, 469. (b) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki: Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 38, No. 1-2, 1999, P. 140.
- 3) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: Science, 2003, 300, 1127.
- 4) Y.H. Yeom, S.B. Jang, Y. Kim, S.H. Song, K. Seff, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 6914.
- 5) V. B Kazansky, V. Yu. Borovkov, A. Serich, H.G. Karge, Micro. Meso. Mater. 1998, 22, 251
- 6) H. W. Langmi, A. Walton, M.M. Al-Mamouri, S.R. Johnson, D. Book, J.D. Speight, P.P. Eswards, I. Gameson, P.A. Anderson, I.R. Harris, J. Alloys Comp. 2003, 356-357, 710.