

작용기를 치환한 Metal-Organic Frameworks 에 대한 DFT 연구 A Density Functional Theory Study on a Series of Functionalized Metal-Organic Frameworks

김대진, 이태범, 최승훈, 이은성*, 오유진*, 윤지혜*, 김자현*
(주)인실리코텍, *승실대학교 화학과

In order to find out rational design and synthetic strategies toward efficient hydrogen storage materials, we performed quantum mechanical calculations on a series of the Metal-Organic Frameworks (MOFs) containing functionalized organic linkers. Based on the shape of frontier orbitals and the electrostatic potential map of various MOFs from density functional theory calculations, it was found that the delocalization of electron and asymmetric polarization of the organic linker play an important role in the hydrogen storage capacity of Metal-Organic Frameworks. The prediction of the modeling study could be supported by the hydrogen adsorption experiments using MOF-5 and amine substituted MOF-5, which showed more enhanced hydrogen storage capacity of amine substituted MOF-5 compared with that of MOF-5.

1. 서론

Metal-Organic Frameworks (MOFs) 는 미세다공성 결정으로서 매우 독특한 특성을 갖는다. 그 특성으로는 프로토타입 제올라이트¹⁾에서 볼 수 없는 spin-crossing, 결정간 변형, 격자의 interpenetration, 그리고 chirality 등이다. 여러 흥미로운 성질 중에서 MOFs 의 수소 저장 능력이 새롭고 기대되는 수소 저장체로서 주목을 이끌게 되는 데는, 여타 물질과 비교하여 적당한 온도와 비교적 낮은 기압에서 가역적이면서 많은 양의 흡착을 보이기 때문이다^{2,4)}.

MOFs 의 본질과 수소 흡착 용량과의 상관관계를 이해하기 위하여 MOFs 와 그 유기 다리들 위에서의 수소 흡착에 대한 몇몇의 이론적 연구가 최근에 보고 되었으나^{5,6)}, 흡착용량과 관련하여 유기 다리의 작용기 치환에 따른 효과를 분명하게 파악하지는 못하였다.

본 연구에서는 MOF-5 의 작용기 치환 형태인 Isorecticular Metal-Organic Frameworks-1 (IRMOF-1, 즉, MOF-5), 아민기 하나가 치환된 MOF-5 (IRMOF-3) 그리고 메틸기 4개가 치환된 MOF-5 (IRMOF-18), 이 세가지 유형에 대하여 density functional theory (DFT) 계산을 수행하여 수소 흡착에 대한 우위를 조사하였다. MOF-5 유도체의 구조적, 화학적, 그리고 물리적 특성과 같은 여러 성질의 비교를 통해 유기다리의 화학적인 변형으로 인한 비대칭적 편극화, zinc-oxo carboxylato 고리와 유기다리 간의 전자 비편재화가 free volume ratio 나 specific surface area 보다 흡착용량을 증대 시키는데 좀더 결정적인 요인으로 간주된다. 마지막으로, 모델링 연구에 의한 예측을, IRMOF-1 과 -3 을 이용한 수소흡착 실험을 통해 77 K, H₂ 1 atm 하에서 IRMOF-1 보다 IRMOF-3 가 증대된 수소 흡착 용량을 보임을 알 수

있다.

2. 계산 방법

모든 양자역학 계산은 density functional theory (DFT)를 이용한 양자 역학 코드인 MS Modeling 3.1™ 패키지^{7,8)}의 DMol³ 프로그램으로 수행되었다. IRMOF-1, IRMOF-3 과 IRMOF-18 의 초기구조들은 X-ray 분석의 결과로부터 얻을 수 있었으며, periodic boundary condition (PBC)을 사용하여 각 격자들을 solid state 로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

적합한 functional을 선택하기 위하여 벤젠고리의 수직 방향으로 퍼텐셜 에너지를 조사하였다. 여러 가지 functional^{9,16)}을 사용하여 벤젠고리로부터 수소 분자가 멀어져 감에 따른 single point calculation을 수행하여 Fig. 1 에 나타내었다. 선행 계산 및 실험들^{5,6)}의 결과와 다양한 functional 에서의 퍼텐셜 에너지 스캔의 결과를 비교함으로써 Hamprecht, Coehn, Tozer and Handy (HCTH) functional 이 흡착 에너지와 분자간 거리의 함수로서 벤젠 고리와 수소 분자의 상호작용의 묘사에 적합함을 확인하였다. 그 결과, generalized gradient approximation (GGA) 수준의 HCTH functional⁹⁾을 double numeric polarization basis set⁷⁾과 사용하여 highest occupied molecular orbital (HOMO) 와 electrostatic potentials (ESP)를 계산하였다.

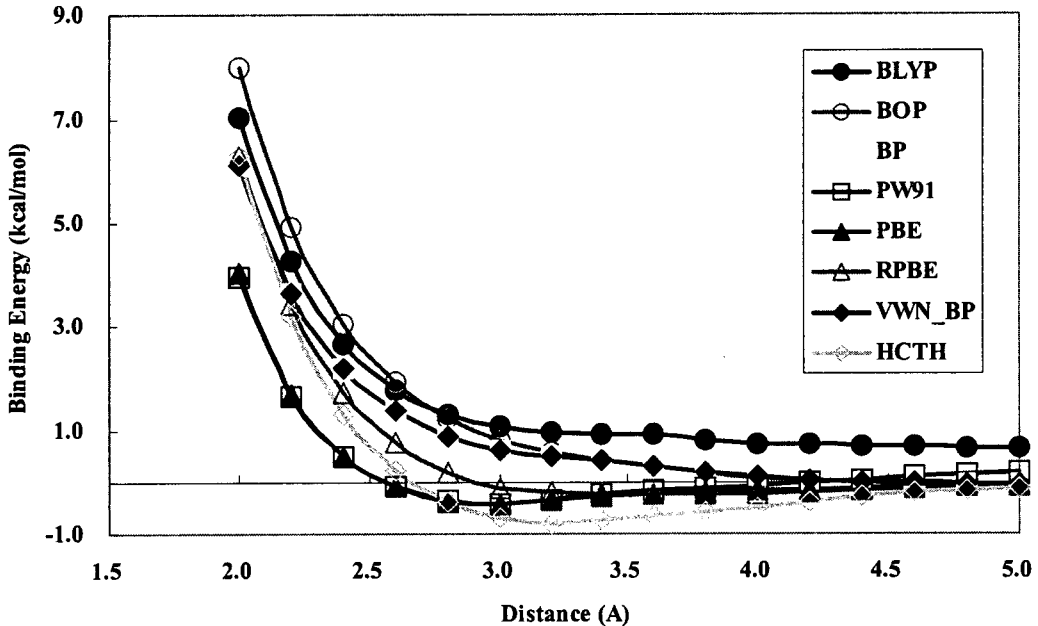


Fig. 1. The potential energy scanning for various GGA functionals.

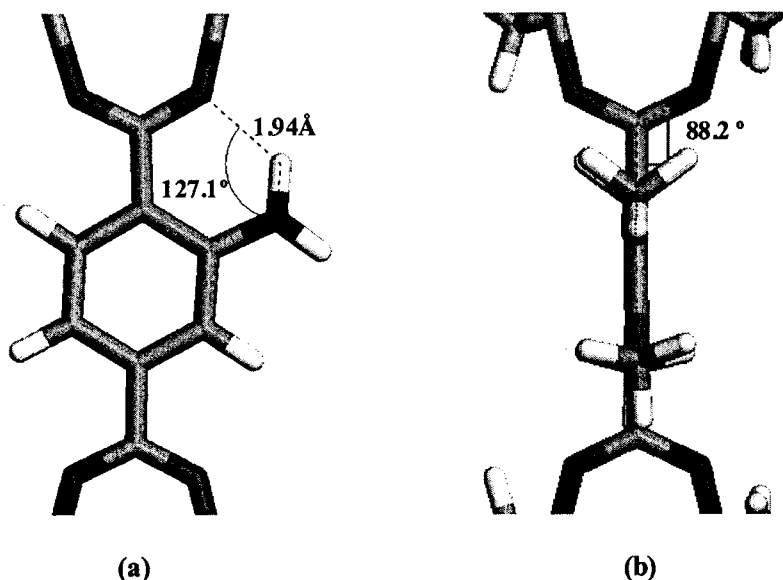


Fig. 2. Optimized structural geometry of (a) IRMOF-3 and (b) IRMOF-18. In IRMOF-3, an intra-molecular hydrogen bond between oxygen of carboxylato and hydrogen of amine strongly maintains the co-planarity of benzene ring and zinc-oxo carboxylato ring and then finally increase the delocalization of electron along two rings. The structure of IRMOF-18 shows that the benzene ring and zinc-oxo carboxylato ring is orthogonal.

수소 흡착량과 host material 의 surface area 및 free volume 과의 상관관계를 조사하기 위하여 우선 기하구조에 대한 분석을 free volume ratio 와 specific surface area 의 계산을 통해 수행하였다. IRMOF-18 의 surface area 는 IRMOF-1 보다 작다. MOF-5 에 작용기를 추가하면 일반적으로 absolute surface area 가 증가하지만, 네 개의 메틸기를 치환함으로써 격자의 밀도가 증가하고 specific surface area 와 free volume 이 작아진다. 이러한 결과는 Rowsell 등¹⁷⁾ 의 실험 자료와도 일치한다. IRMOF-3 의 경우, 방향족 작용기의 치환이 free volume 은 감소시키지만 accessible surface area 는 다소 증가 시킨다.

MOFs 에 작용기를 치환했을때 일어나는 구조적 변화를 DFT 계산으로 조사하였다. Fig. 2 는 IRMOF-3 과 IRMOF-18 의 최적화된 기하구조를 보여주고 있다. IRMOF-3 의 경우, zinc-oxo carboxylato 고리와 벤젠 고리가 동일 평면상에 존재하며 아민 기의 수소와 카르복실라토 기의 산소가 분자 내에서 수소 결합을 한다. 반대로 IRMOF-18 의 벤젠고리에 치환된 네 개의 메틸기가 입체적 장애를 일으켜 격자와 유기다리가 동일 평면상을 유지하기가 힘들다. IRMOF-1 과 IRMOF-18 간의 기하구조적 분석을 바탕으로 하면, IRMOF-18에서 동

일 평면상에 존재하는 것이 어려운 점이 gravimetric surface area를 줄어들게 하고, volumetric surface area 또한 줄어들게 한다. Zinc-oxo carboxylato 고리와 유기 다리 사이의 접합 부분 주위에서 surface area가 겹치게 됨으로서 total surface area를 감소시키고 수직 방향으로 동일 평면들이 변형된다. 이는 highest occupied molecular orbitals (HOMOs)에서도 그 영향을 찾아볼 수 있는데, IRMOF-3에서 보듯 zinc-oxo carboxylato 고리를 따라 전자 밀도가 비 편재화 됨으로서 아미드 기의 lone pair electron들이 변형에 참여하게 된다. 특히, 아민기에 대한 *ortho*- 와 *para*- 영역이 주목할 만 하다. 반면 IRMOF-1에서는 뒤틀어진 방향족 고리의 영향으로 전혀 다른 HOMO 모양을 나타낸다.

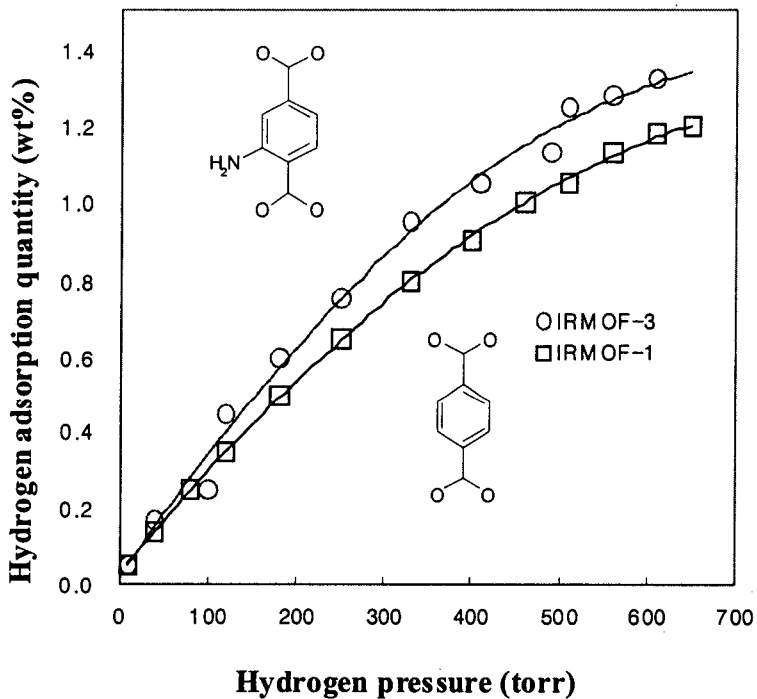


Fig. 3. Hydrogen adsorption isotherms for IRMOF-1 and IRMOF-3 at 77K. The sample of ~ 0.1 g was placed in the adsorption cell equipped with a vertical stopcock. The cell was then evacuated in order to remove a solvent at room temperature until 1×10^{-3} kPa. The adsorption isotherms of H_2 were measured with a volumetric gas adsorption apparatus. The sample portion of the adsorption cell was immersed in liquid nitrogen. The nitrogen level remained constant during the adsorption experiment. Each point in the isotherm was recorded after 5 min equilibrium.

Electrostatic potential 의 등고선 그림을 조사해서 수소의 흡착에 대한 잠재적 용량을 예측할 수 있다. 이 등고선 그림은 퍼텐셜 차이를 볼 수 있는데 이는 MOFs 내에 있는 빈 공간의 정전기적 강도를 반영하고 격자 상에 있는 수소 분자의 편극화의 정도에 영향을 미칠 수 있다. IRMOF-3 은 등고선 지도의 선 간격이 좁아 큰 퍼텐셜 차이를 보이고, IRMOF-1 에 비하여 높은 ESP 절대값을 갖는다. 이는 IRMOF-3 이 IRMOF-1 에 비하여 수소 저장체로서 더 나은 환경을 갖고 있다는 것을 나타내고, 77K, 1 atm H₂ 조건하에서의 수소 흡착 실험에서 이를 확인할 수 있었다(Fig. 3). IRMOF-18 의 경우, 등고선 그림에서 선 간격이 좁고 높은 절대치의 ESP를 갖고 있음에도 불구하고, 8.2 mg/g 의 수소 흡착량을 보여 IRMOF-1 의 77 K, 1 atm H₂ 에서 Yaghi 등¹⁷⁾이 보고한 수소 흡착량인 13.2 mg/g 보다 작은 값을 보인다. 이러한 IRMOF-18 에서의 결점은 메틸기 치환에 따른 밀도의 증가와 단일 평면성이 붕괴되어 surface area 가 줄어드는데 기인할 것이다.

4. 결론

세가지 유형의 MOFs (IRMOF-1, -3, 및 -18) 에 대한 이론적인 계산을 바탕으로 얻은 결과인, 유기 다리의 적절한 변경이 metal-organic frameworks 의 수소 흡착 용량을 증대시킬 수 있음을 실험으로 보였다. Zinc-oxo carboxylato 고리와 벤젠 모두에서의 전자 비편재화 및 유기다리의 편극화는 수소 분자와 격자의 상호작용을 용이하게 하며 이는 벤젠 고리의 작용기 치환에 의해 조절됨을 확인하였다.

후기

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

참고문헌

- (1) Yaghi, O. M. Eddaoudi, M. Li, H. Kim, J. Rosi, N. U. S. *Patent Application* 2003/0004364.
- (2) Li, H.; Eddaoudi, M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* 1999, 402, 276.
- (3) Rosi, N. L.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Cryst. Eng. Comm.* 2002, 4, 401.
- (4) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* 2003, 300, 1127.
- (5) Hbner, O. Glss, A. Fichtner, M. Klopfer, W. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3019.
- (6) Hamel, S. Cote, M. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 22.
- (7) Delley, B. *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508 .
- (8) Delley, B. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 7756.
- (9) Boese, A. D. Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5497.

- (10) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (11) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- (12) Perdew, J. P. Burke, K. Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (13) Hammer, B. Hansen, L. B. Norskov, J. K. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- (14) Tsuneda, T.; Suzumura, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10664.
- (15) Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (16) Lee, C. Yang, W. Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (17) Rowsell, J. L. C. Millward, A. R. Park, K. S. Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.