

# Metal-Organic Framework의 수소 흡착 메커니즘의 이해

이 태범<sup>1)</sup>, 김 대진<sup>1)</sup>, 윤 지혜<sup>2)</sup>, 최 상범<sup>2)</sup>, 김 자현<sup>2)</sup>, 최 승훈<sup>1)</sup>

## Understanding the Mechanism of Hydrogen Adsorption into Metal Organic Frameworks

Tae-Bum Lee, Daejin Kim, Ji Hye Yoon, Sang Beom Choi, Jaheon Kim, Seung-Hoon Choi

**Key words** : Metal Organic Framework, Hydrogen Adsorption, Hydrogen Storage, Density Functional Theory, Adsorption Mechanism

**Abstract** : Hydrogen adsorption mechanism onto the porous metal-organic frameworks (MOFs) has been studied by density functional theory calculation. The selected functionals for the prediction of interaction energies between hydrogen and potential adsorption sites of MOF was utilized after the evaluation with the various functionals for interaction energy of  $H_2C_6H_6$  model system. The adsorption energy of hydrogen molecule into MOF was investigated with the consideration of the favorable adsorption sites and the orientations. We also calculated the second favorable adsorption sites by geometry optimization using every combination of two first absorbed hydrogen molecules. Based on the calculation of first and second adsorption sites and energies, the hydrogen adsorption into MOF follows a cooperative mechanism in which the initial metal sites initiate the propagation of the hydrogen adsorption on the whole frameworks. In addition, it was found that the interaction strength between the simple benzene ring with hydrogen is significantly reinforced when the benzene ring has been incorporated into the framework of MOFs.

### subscript

MOF : metal-organic framework  
DFT : density functional theory  
IRMOF : isoreticular metal-organic framework  
GGA : generalized gradient approximation  
LDA : local density approximation  
PESS : potential energy surface scanning

### 1. 서론

MOF는 유기금속 문치와 유기화합물로 이루어진 작용기가 3차원적으로 배열하여 구성되는 세공 구조를 가지는 결정이다.<sup>1)</sup> 이 결정구조는 spin-crossing, crystal-to-crystal transformation, interpenetration of framework, chiral framework 등의 특징을 가지는데 그 중에서 가장 주목을 받고 있는 물성은 다른 저장 재료에 비해 비교적 가혹하지 않은 조건인 상온 상압에서 가역적으로 많은 양의 수소를

저장할 수 있는 가능성이다.<sup>2)</sup> 그럼에도 불구하고 MOF에 존재하는 유기 작용기가 수소의 흡착에 유리하게 작용할 것이라는 가설 외에는 수소가 흡착하는 메커니즘에 대한 명확한 설명이 제시되어 있지 않다.<sup>3-5)</sup> 따라서 수소의 흡착에 대한 분자 수준의 정밀한 조사는 보다 효율적인 수소 저장 물질을 개발하는데 중요하다고 할 수 있다. 그러나 실험적으로 수소의 흡착 거동을 관측하는 것은 수소가 가지는 극히 작은 분자 질량과 정확한 측정에 방해가 되는 양자 수준의 성질 때문에 대단히 어렵다. 본 연구에서는 이러한 실험적인 접근의 한계를 극복할 수 있는 분자설계(molecular modeling) 기법들 중, 양자 수준의 이론적 연구방법에 하나인 DFT법의 수소 흡착 연구에 대한 적용가능성과 수소의 MOF에 대한 흡착 메커니즘의 특징을 규명하였다.

## 2. 분자실계 기법을 이용한 수소 흡착 메커니즘의 계산 방법론

본 연구에서는 MOF의 결정 구조가 가지는 주기성을 이용해서 계산과 특성 규명에 유리한 문치 구조를 설정하였다. 아울러 양자 수준의 여러 계산 기법 중 DFT 방법론을 이용하여 수소 분자와 MOF간의 상호작용 에너지를 계산하는 방법으로 수소 흡착을 조사하였다. 본 연구에서는 Accelrys™사의 DMol3 프로그램을 이용하여 모든 계산을 수행하였다.<sup>6)</sup>

### 2.1 MOF의 모델 구조 작성

Fig. 1에 보이는 바와 같이 본 연구에 사용된 MOF는 MOF 시리즈 중 가장 기본적이며 대표적인 IRMOF-1 구조를 사용하였다. MOF의 결정은 3차원의 격자를 가지면서 내부에 대단히 크고 빈 공간을 가지고 있다. MOF는 각 변 단위로 동일한 화학적 특성을 가지고 있으므로 본 연구의 계산에서는 MOF의 결정 구조 중에서 한 변만을 이용하여 수소와의 상호작용을 조사하였다. 이때 잘라낸 MOF 모델은 methyl(-CH<sub>3</sub>) 그룹을 이용하여 각 말단을 채웠다.

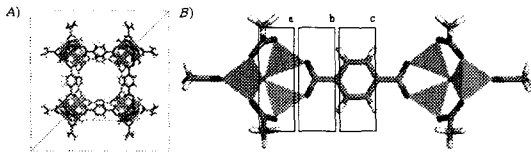


Fig. 1 A) IRMOF-1 결정의 단위격자 구조 B) methyl 그룹으로 말단을 채운 MOF 구조 모델

### 2.2 계산 방법론의 검증

수소의 양자적 거동을 정확하게 묘사하기 위해서는 양자계산을 이용한 방법론이 필수적이다. 그 방법론 중에서 DFT법은 대상 시스템에 따라, GGA와 LDA법의 적용에 따라 다양한 functional을 이용한다. 본 연구에서는 수소의 에너지와 구조 예측에 타당한 functional을 결정하기 위해 각 functional(BP<sup>7)</sup>, BOP<sup>8)</sup>, BLYP<sup>9)</sup>, PBE<sup>10)</sup>, RPBE<sup>11)</sup>, VWN-BP<sup>12)</sup>, PW91<sup>12)</sup>, HCTH<sup>13)</sup>)에 대하여 GGA법을 이용, 벤젠과 수소 분자사이의 PESS를 수행하였다. 이때 수소의 벤젠분자에 대한 배향을 Fig. 2와 같이 정리하고 벤젠의 무게 중심과 수소 분자의 무게중심간의 직선거리를 변화시키면서 상호작용 에너지의 변화를 각 functional에 대해서 조사하였다.

### 2.3 초기 수소 흡착 위치의 결정

본 연구에서 사용하는 MOF 모델구조는 수소가 접근할 수 있는 면적이 대단히 넓다. 따라서 DFT법을 이용한 구조최적화 작업을 위한 수소의 초기 구조(initial geometry)는 대단히 많아질 수 있다. 그러나 Fig. 1 B에 보이는 것과 같이 MOF 모델 구조가 가지는 대칭성과 화학적 특징을 이용하면 a, b, c의 세 영역으로 수소의 초기 위치를 제한할 수 있다. 이제 DFT 방법론 중 LDA법을 이용하여 a, b, c 각 영역에 무작위로 놓인 수소 분자의 구조를 최적화해서 중복되거나 불안정한 상호작용을 보이는 경우들을 제거하여 14곳의 초기 위치를 결정하였다. 이때

a, b, c 각 영역은 그 화학적 특성에 따라 “metal”, “carboxylato”, “ring”으로 명명하였다.

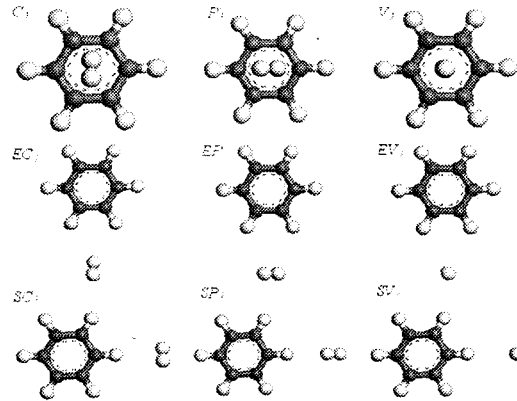


Fig. 2 벤젠 평면에 위치하는 수소 분자의 개별 배향 구조 C) 평면 위에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축을 가로지르는 수소 분자의 배향, P) 평면 위에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 평행한 수소 분자의 배향, R) 위에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 수직인 수소 분자의 배향, EC) 평면 모서리에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축을 가로지르는 수소 분자의 배향, EP) 평면 모서리에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 평행인 수소 분자의 배향, EV) 평면 모서리에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 수직인 수소 분자의 배향, SC) 벤젠 평면 옆에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축을 가로지르는 수소 분자의 배향, SP) 벤젠 평면 옆에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 평행한 수소 분자의 배향, SV) 벤젠 평면 옆에서 벤젠의 두 수소가 이루는 축에 수직인 수소 분자의 배향

## 3. 수소 연구를 위한 DFT 방법론의 적용 가능성과 수소의 흡착 메커니즘

벤젠-수소 분자간의 상호작용을 PESS를 통해서 조사한 결과 상호작용의 예측 값은 어느 정도 DFT의 각 functional에 의존하였다. 이 중에서 모델 전체에 대해 기존 연구에서 보고한 흡착에너지와 유사한 값을 가지는 functional을 선택하고 이 선택된 functional을 가지고 MOF에 대한 수소의 흡착을 계산하였다.

### 3.1 수소 흡착에너지 계산을 위한 DFT functional의 선택

기존의 이론적 연구를 통해서 벤젠-수소간의 상호작용은 어느 정도 수소의 배향에 영향을 받지만 대략 -1 kcal/mol 내외의 에너지와 3.0 Å 내외의 질량 중심간 거리를 가진다고 보고 되었다.<sup>11,15)</sup> 다양한 functional에 대한 PESS의 결과 크게 BLYP 계열의 functional과 PW91 계열의 functional로 나뉘어 졌다. BLYP functional 계열의 경우 기존 이론적 연구에 의해 밝혀진 벤젠-수소간의 상호작용을 묘사하는데 부적합함을 보였다. (Fig. 3) 또 PW91 계열의 functional 중 RPBE는 에너지는 적절하였으나 안정한 벤젠-수소간 거리를 너무 멀리 예측, 최종적으로

PBE, HCTH, PW91의 세 가지 functional이 수소의 흡착 거동을 묘사하는데 적절한 방법론으로 선택하였다.

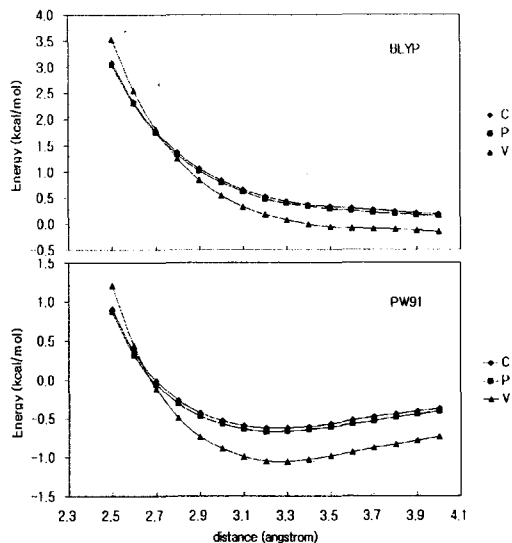


Fig. 3 functional에 따른 벤젠-수소 분자 간 PESS

### 3.2 MOF 격자에 흡착하는 수소의 위치와 흡착에너지의 결정

수소가 MOF에 흡착할 때 가지는 흡착에너지를 각 functional에 대하여 계산한 결과가 Table 1에 정리되어 있다. 이 결과로부터 기존의 탄소재료 중심의 수소 저장 재료와 달리 MOF는 금속 원자 주변이 가장 강한 수소 흡착 자리임을 알 수 있다. 또한 기존의 벤젠이 주 구조인 탄소 나노튜브 계열의 재료와 달리 벤젠 고리의 모서리에서도 수소의 흡착이 일어날 수 있음을 알 수 있다. 이는 MOF의 금속이나 Carboxylate 그룹의 영향에 의해서 MOF의 벤젠고리에 전자 구조가 변화되어 있음을 의미한다.

흡착한 수소의 위치와 배향을 정리한 Fig. 4를 통해서 수소의 MOF내부의 흡착에 대한 구조적인 정보를 얻을 수 있다. 3가지 functional의 결과 모두 수소가 MOF의 금속원자와 직접적으로 상호 작용할 만한 거리에는 존재하지 않았다. 또 수소와 MOF의 유기 그룹인 벤젠 고리간의 거리를 보면 수직인 배향에 대해서 3.3 Å 내외의 거리를 보이고 있다. 그러나 에너지에서는 수직 배향의 수소 흡착이 상대적으로 약화되었는데 이는 MOF에서 수소의 흡착이 벤젠 고리 주변에서 보다 다양한 배향을 가지고 일어날 수 있음을 보여준다. 최근 극저온 단결정 X-ray를 이용한 연구결과에서 Ar과 N<sub>2</sub>을 이용한 MOF의 흡착 위치 조사를 통해 일반적인 탄소 중심의 재료에서 발견되지 않는 벤젠의 모서리에서 흡착 위치가 발견되어 본 연구의 예측과 들어맞고 있다.<sup>16)</sup>

Table 1 IRMOF-10에 흡착하는 수소의 흡착에너지

Adsorption site		$\Delta E$ (kcal/mol)		
Position	Orientation	HCTH	PW91	PBE
Metal Site	P	-1.08	-1.02	-0.67
	V	-0.72	-0.76	-0.48
	SC	-0.60	-0.80	-0.31
	SP	-0.64	-0.69	-0.37
	SV	-0.70	-0.73	-0.36
Carboxylato Site	C	-0.45	-0.69	-0.37
	O*	-0.84	-1.00	-0.66
	P	-0.27	-0.59	-0.31
Ring Site	C	-0.19	-0.59	-0.15
	P	-0.60	-0.40	-0.29
	V	-0.27	-0.37	-0.35
	EC	-0.21	-0.38	-0.34
	EP	-0.35	-0.53	-0.30
	EV	-0.33	-0.55	-0.41

\* MOF 모델 구조의 장축에 평행하게 접근하지만 수소의 배향이 기울어진 경우

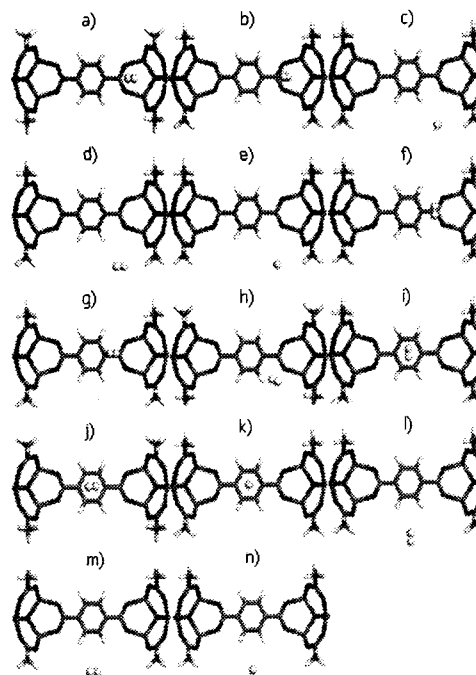


Fig. 4 IRMOF-10에 흡착한 수소의 구조와 위치 a) metal P, b) metal V, c) metal SC, d) metal SP, e) metal SV f) carboxylato C, g) carboxylato P, h) carboxylato O i) ring C, j) ring P, k) ring V, l) ring EC, m) ring EP, n) ring EV. (수소의 각 흡착위치에 대한 이름 짓기는 Fig. 1 B와 Fig. 2의 원칙을 결합해서 적용하였다.)

#### 4. 결론

본 연구를 통해서 MOF의 수소 흡착 거동을 이론적으로 연구하는데 적절한 functional을 결정할 수 있으면 DFT 방법론을 적용해서 그 거동을 예측할 수 있음을 보였다. MOF에서 수소 흡착은 금속 원소 주변의 구조부터 이루어지며 차례로 유기 그룹 쪽으로 전파되어 감을 알 수 있다. 또한 MOF의 유기 그룹의 전자 환경은 기존의 탄소 중심의 재료와 달리 보다 다양한 수소의 배향을 가능케 함으로서 수소가 보다 많은 흡착 기회를 가질 수 있음을 보였다. 따라서 분자수준의 적절한 설계를 통해서 이러한 능력을 극대화하면 MOF 재료의 수소 저장 능력을 증대시키는 데 기여할 수 있음을 보였다.

#### Acknowledgement

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

#### References

- [1] Kitagawa, S., Noro, S.-I. 2004. "Functional porous coordination polymers" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2334
- [2] Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. 2003. "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks" *Science* 300, 1127
- [3] Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange F., Loiseau, T., Percheron-Gugan A. "Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate  $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)(M = Al^{3+}, Cr^{3+})$ , MIL-53" *Chem. Commun.* 2003, 24, 2976
- [4] Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D., Kim, K. "Microporous manganese formate: A simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties" *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 32
- [5] Pan, L., Sander, M. B., Huang, X., Li, J., Smith, M., Bittner, E., Bockrath, B., Johnson, J. K. "Microporous metal organic materials: Promising candidates as sorbents for hydrogen storage" *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1308
- [6] Delley, B. "From molecules to solids with the DMol(3) approach" *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 7756
- [7] Becke, A. D. "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules" *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 2547
- [8] Tsuneda, T., Suzumura, T., Hirao, K. "A new one-parameter progressive Colle-Salvetti-type correlation functional" *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 10644
- [9] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density" *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785
- [10] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. "Generalized gradient approximation made simple" *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865
- [11] Hammer, B., Hansen, L. B., Norskov, J. K. "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals" *Phys. Rev. B* 1999, 59, 7413
- [12] Perdew J. P., Wang, Y. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy" *Phys. Rev. B* 1992, 45, 13244
- [13] Boese, A. D., Handy, N. C. "A new parameterization of exchange-correlation generalized gradient approximation functionals" *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5497
- [14] Hübner, O., Glöss, A., Fichtner, M., Klopfer, W. "On the interaction of dihydrogen with aromatic systems" *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3019
- [15] Hamel, S., Côté, M. "First-principle study of the rotational transitions of H-2 physisorbed over benzene" *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 12618
- [16] Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K., Yaghi, O. M. "Gas adsorption sites in a large-pore metal-organic framework" *Science*, 2005, 309, 1350