

분자 동역학을 이용한 상호 관통된 Metal Organic Framework의 수소 흡착에 관한 연구

이 태범¹⁾, 김 대진¹⁾, 정 동현¹⁾, 김 자현²⁾, 최승훈¹⁾

Molecular Dynamics Simulation on Hydrogen Adsorption into Catenated Metal Organic Frameworks

Tae Bum Lee, Daejin Kim, Dong Hyun Jung, Jaheon Kim, Seung-Hoon Choi

Key words : Metal Organic Framework(유기 금속 문치화합물), Hydrogen Adsorption(수소흡착), Hydrogen Storage(수소저장), Catenation(연쇄), Molecular Dynamics Simulation(분자동역학)

Abstract : We performed molecular dynamics simulations on the conventional MOF, IRMOF-14 and the catenated MOF with two MOF chains, IRMOF13, to find out rational design and synthetic strategies toward efficient hydrogen storage materials. The molecular dynamics calculations were done using Universal force fields and the analysis of result was performed during the NVE dynamics after preliminary NVT dynamics at 77K. The results showed the density of adsorbed hydrogen molecules was increased in the various pores created by catenation of MOFs while the large amount of volume in conventional MOF was not effectively utilized to store hydrogen. Those calculation results commonly showed the proper control of pore size for hydrogen storage into MOF by catenation would be one of the efficient ways to increase hydrogen capacity of MOFs.

subscript

MOF : metal-organic framework
IRMOF : isoreticular metal-organic framework
NVE : constant mass, volume, energy
NVT : constant mass, volume, temperature

1. 서 론

MOF는 유기금속 문치와 유기화합물로 이루어진 작용기가 3차원적으로 배열하여 구성되는 세공 구조를 가지는 결정이다.¹⁾ 이 결정구조는 다른 재료에 비해 가혹하지 않은 상온 상압의 조건에서 가역적으로 많은 양의 수소를 저장할 수 있는 가능성이 있어서 특히 주목을 받아왔다.²⁾ 그럼에도 불구하고 수소가 MOF에 흡착하는 과정에 대한 자세한 메커니즘은 아직까지도 확실히 규명되지는 못하고 있었으나 최근의 몇몇 이론적 연구와^{3,4)} 극저온의 중성자 회절실험⁵⁾ 등을 통해서 MOF에 흡착하는 수소의 위치와 흡착 에너지에 대한 고찰이 시도되었다. 또한 다양한 유기 작용기를 도입하거나 다양한 금속 원소를 도입하는 등

의 방법으로 여러 MOF를 합성, 수소 저장 용량의 증대를 도모하고 있다. 그러나 일련의 노력에도 불구하고 저장 용량의 증대는 DOE(Department of Energy)가 요구하는 응용 수준에는 아직 미치지 못하고 있다.^{6,7,8)}

이런 과정에서 기존 구조 특성에 대한 자세한 고찰을 통해서 얻어진 정보 중에 하나는 수소를 저장하는 MOF의 세공 크기가 지나치게 크다는 것이다.⁹⁾ 즉 수소 분자의 개별 부피에 비해 MOF구조가 가지는 세공의 부피가 상대적으로 너무 커서 수소 기체가 충분한 효율을 가지고 흡착하지 못한다는 것이다. 이러한 가정을 바탕으로 MOF의 세공 구조를 수소 저장에 최적화하도록 하려는 노력이 있었는데 그 중 MOF의 catenation 현상을 이용한 결과가 주목할 만한 하다.¹⁰⁾ 이 연구에서는 catenated된 MOF가 만들어내는 보다 작은 세공(aperture)이 수소를 저장하는 효과를 증대한다고 보고하였다.

그러나 실험적 분석의 한계로 이러한 현상에 대한 직접적인 증거를 제시하지는 못하였다. 본 연구에서는 이러한 현상의 검증을 분자동역학법

(Molecular Dynamics)을 이용한 분자 수준의 전산모사를 시도해 보고 catenation의 수소흡착 증대 가능성을 검증하였다.

2. 분자동역학을 이용한 MOF 격자내의 수소 흡착 거동의 조사

본 연구에서는 여러 MOF의 결정구조 중에서 Fig. 1에 보이는 바와 같이 Catenation 현상을 보이는 대표적인 구조를 이용하여 conventional cell(IRMOF-14)과 catenated cell(IRMOF-13)에서의 수소 흡착 거동의 차이를 경험적 포텐셜을 이용한 분자동역학법으로 고찰하였다. 본 연구에서는 Accelrys™사의 MS Forcite 프로그램을 이용하여 모든 계산을 수행하였다.¹¹⁾

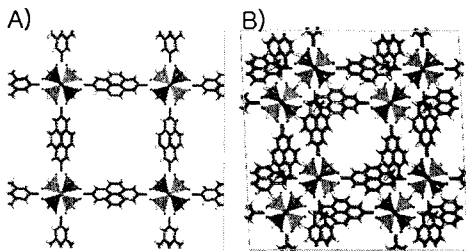


Fig. 1 A) IRMOF-14결정의 단위격자 구조 B) IRMOF-14결정의 catenated 구조인 IRMOF-13결정의 단위격자 구조

2.1 Computation Details

MOF의 격자 구조 안에서 거동하는 수소를 관찰하고 정량적으로 흡착 특성을 평가하기 위해서 다음과 같은 요소들을 고려하여 분자동역학 계산을 수행하였다.

2.2 수소 흡착 영역의 정의

IRMOF-14는 일반적인 여타 IRMOF 시리즈와 같이 두 가지 형태의 세공 구조를 가진다. (Fig. 2의 L, M 구조 참조) 여기서 L과 M pore의 영역은 동일하나 유기 작용기의 정렬 방향에 따라 점유 부피가 달라지므로 이를 구분하여 세공을 정의하였다.

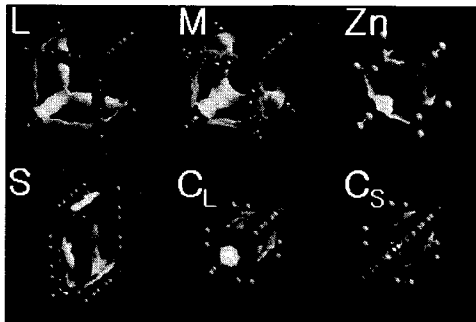


Fig. 2 L)과 M) 세공은 conventional MOF 구조에서 나타나는 세부구조이며 Zn, S, C_L, C_S는

catenation에 의해 생성되는 새로운 세부 세공 구조임.

이 구조가 catenation을 일으키면 추가적으로 4가지의 새로운 세공 구조(Zn, S, C_L, C_S)를 정의할 수 있게 된다. 이들 세부 구조에서 Zn pore는 화학적으로 연결되지 않은 개별 Zn₄O cluster가 만나서 만들어지며, S pore는 conventional cell에 존재하는 L과 M pore 사이에 존재하는 영역이다. L과 M pore의 정의와 유사하게 C pore는 유기 작용기의 방향에 따라 서로 다른 점유 가능한 부피를 가지는 세공이다. 이들 각각의 세공에 존재하는 수소 분자의 밀도를 관측하여 Catenation의 효과를 조사한다. 각 세부 세공 구조에 존재하는 수소의 밀도를 평가하는 데에는 Table 1.에 정리된 바와 같이 각 세공구조의 점유 가능한 부피(available volume)를 기준으로 하였다.

Table 1 각 wt%에 해당하는 수소 분자 개수

	Available Volume of MOFs (Å ³)				
	L	M	S	C*	Zn
IRMOF-13	4583.64	3839.69			
IRMOF-14	1332.64	1037.42	738.02	93.05	34.89

*C = (C_L + C_S)/2, C_S와 C_L의 비율이 같고 영역부피가 같으므로 평균적인 C pore의 부피를 밀도 계산에 이용함.

2.3 용량에 따른 수소 흡착 특성

MOF의 격자 구조 안에서 거동하는 수소를 관찰하고 정량적으로 흡착 특성을 평가하기 위해서 Table 2.에 나타낸 수소 농도에 대해서 분자동역학 계산을 수행하였다.

Table 2 각 wt%에 해당하는 수소 분자 개수

	No. of Hydrogen(H ₂) in MOFs			
	1wt%	2wt%	5wt%	liquid*
IRMOF-13	91	181	453	592
IRMOF-14	45	91	227	725

*액체수소 상태의 수소 분자 개수 = MOF의 total available volume / 액체 수소 분자 1개의 점유 부피(47.48 Å³)

2.4 분자동역학 계산과정

각 모델 구조에 대해서 UFF(Universal Force Field)를 이용하여 포텐셜 에너지를 계산하였다.¹²⁾ 각 수소 용량에 따른 수소 분자를 임의로 분산한 초기 구조를 만들고 600K에서 50ps동안 NVT dynamics를 수행하여 수소를 random하게 분포하였다. 이 구조를 입력구조로 다시 77K에서 50ps 동안 NVT dynamics를 수행하고 400ps 동안 NVE dynamics를 수행하여 NVE dynamics 결과 중 후반 200ps 동안의 수소 거동을 분석에 사용하였다.

3. 수소 저장을 위한 Catenation의 효과

본 연구에서는 MOF의 수소 저장 능력 증대를 위해 취할 수 있는 구조적 변화 중 catenation에 의

한 효과를 수소 용량의 증가에 따라 조사하였다. 이때 전체 수소 분자와 흡착한 수소 분자의 개수를 구분하고, 그때 각 세공에서의 밀도를 분석해서 catenation이 수소 흡착에 기여하는 메커니즘을 정량적으로 분석하였다.

3.1 MOF와 수소의 흡착 거리 결정

본 연구에서는 IRMOF-13, IRMOF-14가 실험적으로 77K에서 보이는 저장 용량보다 많은 수소를 모델에 집어넣었다. 이런 결과로 과량의 수소(excess hydrogen molecule)가 세공에 존재하고 이중 유효하게 MOF에 흡착하는 수소의 개수를 결정하였다. Fig. 3에 정리된 바와 같이 수소 흡착 거동을 수소와 MOF간의 거리분포를 통해 살펴보면 다음과 같은 특성을 분석해낼 수 있다.

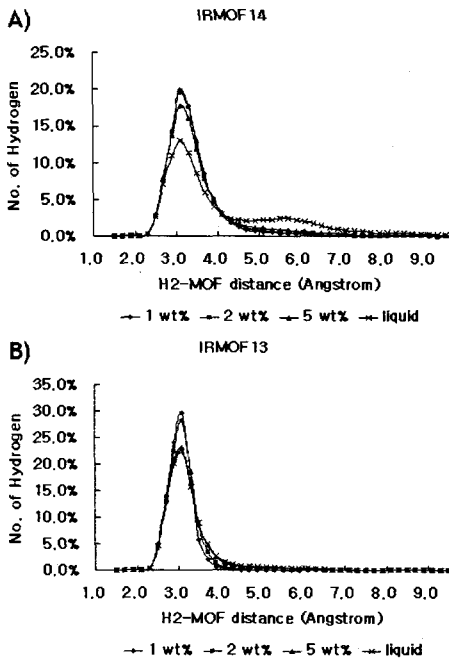


Fig. 3 wt%에 따른 MOF격자 구조에 존재하는 수소와 MOF 간의 거리 분포 A) IRMOF-14 B) IRMOF-13

첫째, IRMOF-14와 IRMOF-13 공히 수소와 MOF의 최적 흡착 거리는 모델에 사용된 수소의 용량에 관계없이 3.1 Å 근방에서 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이를 통해 수소와 MOF의 평균 흡착 거리가 이 거리임을 알 수 있는데 이는 기존의 양자역학적 정밀 계산과도 부합한다.^{3,4,13)} 두 번째로 관측된 현상은 IRMOF-14의 경우 6 Å 근처에서 분포가 증가하는데 이는 IRMOF-14의 L과 M 세공에서 수소가 MOF 표면에 흡착한 뒤 수소-수소 반발 거리 이후에서 다시 뭉치는 일종의 hydrogen cloud 현상을 보이는 것으로 볼 수 있다. 이런 현상은 *ab-initio* molecular dynamics를 통한 연구에서 높은 밀도의 수소가 세공에 주입될 경우 발생할 수 있다고 예측한 바 있다.⁴⁾ 그러나 이러한 2차 수소 뭉치가 IRMOF-13에서

는 관측되지 않았는데 이는 catenation에 의해 구성된 MOF의 세공이 이러한 거동을 보이기에 너무 작은 것으로 판단된다. 이제 simulation에 사용된 전체 수소 개수와 MOF 표면에 3.1 Å 이내로 접근한(흡착한) 수소의 밀도를 가지고 catenation에 의해 변화하는 각 세공에서의 수소 흡착 거동을 조사하였다.

3.2 conventional cell (IRMOF-14)의 수소 저장 용량에 따른 흡착 거동

Table 3에 정리된 결과 중, 우선 1 wt%의 수소 분자가 존재하는 MOF의 세공에서는 다음과 같은 사실이 관찰되었다. 즉 전체 수소를 고려한 밀도에서는 L pore가 M pore에 대해 큰 밀도를 가지고 있으나 이를 흡착 가능한 거리 내에 존재하는 수소의 개수만으로 분석할 경우 L과 M pore에서의 밀도는 거의 동일했다. 역으로 이러한 사실은 1 wt%에서도 상당량의 수소 분자가 77K에서 흡착하지 못하거나 흡착과 탈착을 반복하는 것으로 볼 수 있으며 이는 L pore의 부피가 필요 이상으로 큰데 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 MOF의 개별 세공에 흡착 가능한/흡착한 수소 분자 개수에 기반한 조사가 중요한 정보를 전달할 수 있음을 보인다. 2 wt%와 5 wt%에서도 또 그 이상에서도 전체 수소 개수를 포함한 분석에서는 모두 큰 세공 구조가 수소를 많이 함유하고 있다. 그러나 실제 흡착 가능한 거리내의 수소 개수만으로 분석하면 5 wt%정도부터 L pore 보다 작은 부피를 가지는 M pore의 흡착 가능한 수소 밀도가 L pore보다 커진다. 즉 이러한 현상은 동일한 조건에서 상대적으로 작은 세공을 가지는 MOF가 실제 수소 저장 밀도를 증대시킬 수 있는 가능성을 가진다는 것을 의미한다.

Table 3 IRMOF-14 세공 구조의 수소 저장 밀도

		H ₂ density in IRMOF-14			
counting*	pore	1 wt%	2 wt%	5 wt%	liquid
All H ₂	L	0.0017	0.0035	0.0082	0.0226
	M	0.0008	0.0017	0.0050	0.0202
Within	L	0.006	0.0012	0.0025	0.0050
	M	0.006	0.0012	0.0033	0.0100

* 수소 분자의 개수/각 세공의 점유 가능한 부피(available volume)

3.2 catenated cell (IRMOF-13)의 수소 저장 용량에 따른 흡착 거동

IRMOF-14의 simulation과 동일하게 진행된 IRMOF-13의 결과는 Table 4에 정리되었다. 이 결과로부터 다음과 같은 사실이 밝혀졌다. 첫째, 실험적 연구를 통해서 예측되었던 것처럼 catenation에 의해 생성된 S, C, Zn pore의 수소 밀도가 기존의 L, M pore 보다 공히 모든 용량에서 높았다. 즉 수소가 catenation에 의해 생성된 이런 틈(aperture)에서 MOF에 더 잘 흡착됨을 확인하였다.¹⁰⁾ Zn pore의 경우는 용량에 따라 밀도 값의 변화가 심한데 이는 Zn pore가 가지는 점유 가능한 부피가 매우 작아서 수소가 그 공간에 잡혀 들어가는 경우의 수가 매우 작기 때문으로 보

인다. 두 번째는 수소 용량이 증가하면서 catenation에 의한 수소 저장 밀도의 이득은 급격히 포화된다는 것이다. 우리의 결과에서는 5 wt%의 수소 개수에서 이미 S와 C pore에서는 수소 저장 밀도가 더 이상 의미 있는 증가를 보이지 못하고 있다는 것이다. 즉 5 wt% 이상에서 흡착한 수소 개수의 증가는 대부분 기존 L과 M pore에 기인한다고 볼 수 있다. 이는 catenation에 의한 수소 저장 밀도의 증대가 5 wt% 정도까지 한계라는 점을 시사한다.

Table 4 IRMOF-13 세공 구조의 수소 저장 밀도

H ₂ density in IRMOF-13					
counting pore	1 wt%	2 wt%	5 wt%	liquid	
All H ₂	L	0.0011	0.0028	0.0134	0.0188
	M	0.0015	0.0042	0.0156	0.0232
	S	0.0018	0.0041	0.0115	0.0146
	C	0.0177	0.0297	0.0397	0.0455
Within 3.1 Å	Zn	0.0123	0.0091	0.0185	0.0155
	L	0.0007	0.0015	0.0056	0.0074
	M	0.0011	0.0027	0.0092	0.0139
	S	0.0013	0.0028	0.0070	0.0086
C		0.0127	0.0194	0.0280	0.0323
	Zn	0.0108	0.0079	0.0162	0.0141

4. 결론

본 연구를 통해서 다음과 같은 사실을 정리할 수 있었다. 첫째, 기존의 경험적 포텐셜로 MOF에 흡착하는 수소의 거동을 정량적으로 묘사할 수 있었으며 흡착수소와 MOF의 거리도 결정할 수 있었다. 두 번째로 IRMOF-14와 같은 conventional cell은 상당 부분 수소 저장에 불필요하거나 효과적인 수소 저장에 적합하지 않았으며 상대적으로 작은 세공 구조가 수소의 흡착에 유리할 수 있음을 보였다. 세 번째, 실험적으로 관측된 catenation의 수소 저장 증가 효과에 대한 메커니즘을 분자 동역학을 통한 분석으로 제시하였으며 더 나아가 catenation에 의한 이러한 수소 저장 능력의 이득은 비록 압력이나 온도와 같은 제반 물리 화학적 조건이 충분한 상태에서조차도 5 wt% 정도에서 그러한 효과의 한계를 보일 것으로 예측되었다.

후기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(고효율 수소에너지제조, 저장, 이용 기술개발사업단)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'Keefe, M., Yaghi, O. M. 2003. "Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks" *Science*, 300, 1127
- [3] Sagara, T., Klassen, J., Ortony, J., Ganz, E. 2005. "Binding energies of hydrogen molecules to isorecticular metal-organic framework materials" *J. Chem. Phys.*, 123, 014701
- [4] Mueller, T., Ceder, G., 2005. "A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5" *J. Phys. Chem.*, 109, 17974
- [5] Yildirim, T., Hartman, M. R., 2005. "Direct Observation of Hydrogen Adsorption Sites and Nanocage Formation in Metal-Organic Frameworks" *Phys. Rev. Lett.*, 95, 215504
- [6] Rowell, J. L. C., Millward, A. R., Park, K. S., Yaghi, 2004. "Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks" *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5666
- [7] Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D., Kim K., 2004. "Microporous Manganese Formate: A Simple Metal-Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties" *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 32
- [8] Kaye, S. S., Long, J. R., 2005. "Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues M₃[Co(CN)₆]₂ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)" *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6506
- [9] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., 2005. "Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks" *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 4670
- [10] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M., 2006. "Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Framework" *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1304
- [11] Accelrys Scientific Support 10188 Telesis Court Suite 100 San Diego, CA 92121 US
- [12] Rappé, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A., Skiff, W. M., 1992. "UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations" *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10024
- [13] D. Kim, T. B. Lee, S. B. Choi, J. H. Yoon, J. Kim, S-H. Choi, 2006. "A density functional theory study of a series of functionalized metal-organic frameworks" *Chem. Phys. Lett.*, 420, 256