

**B<sub>N</sub>-결합 질화붕소 나노튜브(B<sub>N</sub>-BNNT) 벽면에서의 CO<sub>2</sub> 흡착/전환 반응에 대한 ONIOM 계산 연구**

**ONIOM study on CO<sub>2</sub> adsorptions and conversions on B<sub>N</sub>-BNNT sidewalls**

최희철<sup>a\*</sup>, 박영춘<sup>b</sup>, 김용현<sup>c</sup>, 이운섭<sup>b</sup>

<sup>a\*</sup>국가핵융합연구소 플라즈마기술연구센터 (E-mail:hcchoi@nfri.re.kr), <sup>b</sup>KAIST 화학과, <sup>c</sup>KAIST 나노과학기술대학원

**초 록 :** QM/MM 혼성 이론 방법인 ONIOM 계산을 통해, CO<sub>2</sub>가 B<sub>N</sub>-BNNT 벽면에서의 흡착 반응과 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로의 전환 반응 메커니즘을 규명함으로써 B<sub>N</sub>-BNNT가 효과적인 CO<sub>2</sub> 흡착제와 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 생성 반응 촉매로 개발 가능성을 확인하였다.

**1. 서론**

인간 활동에 의해 발생하는 온실가스 중 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 지구 온난화 요인의 55 %를 차지하기 때문에 세계적으로 이 문제에 대한 관심이 증가하고 있다. 또한 2005년 2월 교토 의정서 공식 발효로 향후 우리나라의 온실 가스 저감 의무 부담이 증가할 것으로 예상되는바, CO<sub>2</sub> 저감 기술 확보는 미래 국가 경쟁력과 직결된다고 볼 수 있다. 이에 따라 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착 성능을 갖는 새롭고 다양한 흡착제의 개발이 활발히 진행되고 있으며 그 중에서 넓은 표면적을 갖는 탄소 나노튜브(CNT)의 흡착 성능이 기존의 다른 흡착제에 비해 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나, CNT의 물리/화학적 성질은 튜브의 직경과 기하 구조에 의해 큰 차이를 나타내며 정제가 매우 까다롭다는 단점을 가지고 있다. 이에 반해, CNT와 외형적으로 매우 흡사한 질화붕소 나노튜브(BNNT)는 구조와 직경에 상관없이 열적, 화학적 안정성이 우수하여 CO<sub>2</sub>를 비롯한 다른 공해 물질들의 제거제나 흡착제로서 응용 가능성에 대한 관심이 증가하고 있다. 본 연구에서는, 결합을 도입한 BNNT 벽면에서의 CO<sub>2</sub> 흡착 반응과 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로의 전환 반응에 대해 양자화학 이론 연구를 수행하였다.

**2. 본론**

본 연구에서는 N 원자 한 개가 B 원자로 치환된 zigzag형의 (8,0) B<sub>N</sub>-BNNT를 기본 모델로 양자화학 이론계산을 진행하였다. B<sub>N</sub>-BNNT의 구조를 사실적으로 묘사하면서 CO<sub>2</sub>의 흡착/전환 반응 메커니즘을 계산하기 위해 양자화학 이론 혼성방법(QM/MM) 중 ONIOM을 사용하였다. CO<sub>2</sub> 흡착 과정을 보면, CO<sub>2</sub>가 튜브의 B<sub>N</sub>-결합에 접근하면서 산소 원자의 비공유 전자쌍이 B<sub>N</sub>-결합에 제공되어 선형의 CO<sub>2</sub> 구조를 유지한 상태에서의 물리흡착이 일어나고 곧이어 튜브로부터의 전자-역공여 과정에 의해 C=O π-결합이 깨지면서 CO<sub>2</sub>가 굽은 형태로 바뀌는 화학흡착이 일어난다. 그림 1과 같이 B<sub>N</sub>-결합에 흡착된 CO<sub>2</sub>의 흡착에너지는 튜브의 직경에 상관없이 실온에서의 CO<sub>2</sub> 자유 에너지보다 높게 계산되었으며, 그림 2에서와 같이 B<sub>N</sub>-BNNT 벽면상에서 CO<sub>2</sub>가 두 개의 물 분자와 반응할 경우 전체 에너지가 낮아지면서 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 효과적으로 생성된다.

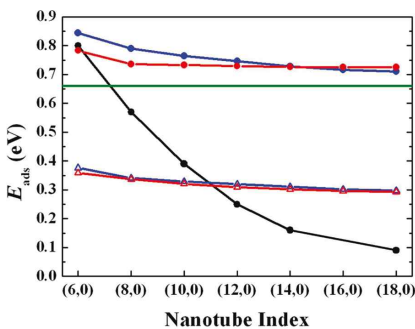


Fig. 1. CO<sub>2</sub> adsorption energies on B<sub>N</sub> in various (n,0) BNNTs

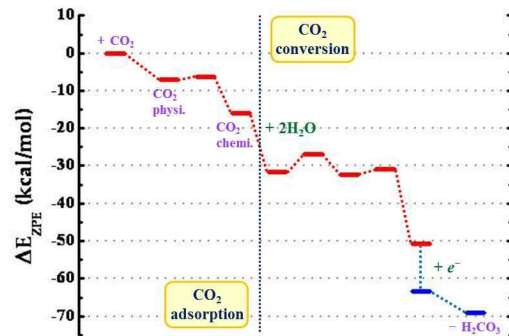


Fig. 2. Energy profile for CO<sub>2</sub> adsorption and conversion on B<sub>N</sub>-BNNT sidewalls

### 3. 결론

QM/MM 혼성 이론 방법인 ONIOM 계산을 통해, CO<sub>2</sub> 흡착 반응은 물리흡착과 화학흡착 과정을 거쳐 진행된다는 것을 알 수 있었다. 다른 형태의 나노튜브와 달리, B<sub>N</sub>-결합에 흡착된 CO<sub>2</sub>의 흡착에너지는 튜브의 직경에 상관없이 실온에서의 CO<sub>2</sub> 자유 에너지보다 높기 때문에 B<sub>N</sub>-BNNT는 CNT나 금속-유기 구조체(MOF)에 비해 훌륭한 CO<sub>2</sub> 흡착제로 사용될 수 있다. 또한 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 반응에서, B<sub>N</sub>-BNNT가 반응의 에너지 장벽을 현저히 낮춰 CO<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 쉽게 전환해 하는 효과적인 촉매로 사용 가능성을 확인하였다.

### 참고문헌

1. F.Maseras, K.Morokuma, J. Comp. Chem. 16 (1995) 1170.
2. H.Choi, Y.C.Park, Y.-H.Kim, Y.S.Lee, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 2084.