



공 학 석 사 학 위 논 문

냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성 및 n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 비교에 대한 계산화학적 해석

2017년 2월

부경대학교대학원

화 학 공 학 과

안 혜 영

공 학 석 사 학 위 논 문

냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성 및 n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 비교에 대한 계산화학적 해석

지도교수 원 용 선

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2017년 2월

부경대학교대학원

화 학 공 학 과

안 혜 영

안혜영의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월 24일



- 위원장 공학박사 임도진(인)
- 위 원 공학박사 김용하(인)
- 위 원 공학박사 원용선(인)

목차
List of Tables iv
List of Figures v
Abstract vi
I. 서론 ···································
II. 냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성의 계산화학적 해석 3
1. 서론 3
2. 이론5
2.1 가스 하이드레이트 (Gas hydrate) 5
2.2 시기별로 이루어진 해수담수화
2.3 객체가스
2.3.1 R-134a 16
2.3.2 R-141b 19
2.3.3 R-227ea 19

2.3.4 R-236fa	20
3. 계산방법	21
4. 결과 및 고찰	24
4.1 R-134a	24
4.2 R-141b	28
4.3 R-227ea	28
4.4 R-236fa	31
5. 결론	34
Ⅲ. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로	비
III. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석	н) 36
Ⅲ. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석	비 36 36
III. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석 1. 서론 2. 이론	비 36 36 40
 III. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석 1. 서론 2. 이론 2.1. n-ZIF-90과 IL-ZIF-90 	н) 36 36 40 40
 III. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석 1. 서론 2. 이론 2.1. n-ZIF-90과 IL-ZIF-90 2.2. 이산화탄소 고정화를 통한 고리형 카보네이트 합성 반응 	н) 36 36 40 40
 III. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석 1. 서론 2. 이론 2.1. n-ZIF-90과 IL-ZIF-90 2.2. 이산화탄소 고정화를 통한 고리형 카보네이트 합성 반응 3. 계산방법 	н] 36 36 40 40 42 43
 III. n-ZIF-90 촉매와 L-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고정화반응의 경로 교에 대한 계산화학적 해석 1. 서론 2. 이론 2.1. n-ZIF-90과 L-ZIF-90 2.2. 이산화탄소 고정화를 통한 고리형 카보네이트 합성 반응 ······ 3. 계산방법 4. 결과 및 고찰 	н] 36 36 40 40 42 43 46

N.	결론	 52
IV.	결론	 5

참고문헌	 53
참고문헌	 5



List of Tables

Table 1. Properties of the structure I, II, and H9
Table 2. Ratios of molecular diameters* to cavity diameters $^{\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!$
molecules including natural gas-hydrate formers 11
Table 3. Distribution of water resources across the globe 15
Table 4. Physicochemical characteristics of HFC refrigerants 18
Table 5. Energy comparison for cavities with guest gases 26
Table 6. Binding energy comparison for cavities with guest gases 27
Table 7. Emissions of greenhouse gases and greenhouse effect rate

Table 8. Catalyst screening for cycloaddition of PO with CO₂. 50

List of Figures

Figure 1. Molecular structure of gas hydrates
Figure 2. Relative sizes of hydrate guests and host cavities
Figure 3. Molecular structures of refrigerants 17
Figure 4. Molecular structures of gas hydrate cavities without guest
22
Figure 5. Simulated results of gas hydrate cavities with R-134a 25
Figure 6. Simulated results of gas hydrate cavities with R-141b 29
Figure 7. Simulated results of gas hydrate cavities with R-277ea 30
Figure 8. Simulated results of gas hydrate cavities with R-236fa 32
Figure 9. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2
Figure 10. Synthesis of n-ZIF-90 and IL-ZIF-90 41
Figure 11. The smallest repeating units of n-ZIF-90 (left) and IL-ZIF-90
(right) 44
Figure 12. Energetics for CO_2 fixation and cyclic carbonate synthesis
with n-ZIF-90

Figure 13. Energetics for CO_2 fixation and cyclic carbonate synthesis with IL-ZIF-90. 48

Computational Chemistry Study on Gas Hydrate Formation with HFC Refrigerants and Comparison of CO_2 Fixation Mechanisms between n-ZIF-90 and IL-ZIF-90 catalysts.

Hye Young An

Department of Chemical Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Molecular modeling, a computational chemistry methodology, was introduced only about 50 years ago and now it is widely employed to assist the understanding of the molecular structures of chemical compounds and various reaction mechanisms. It has become an important research area itself today. In this study, molecular modeling was introduced to find out carbon dioxide fixation mechanisms when using n-ZIF-90 and IL-ZIF-90 catalysts, and also explain the gas hydrate formation with HFC refrigerants in view of thermodynamics.

1) Gas hydrate formation

HFC refrigerants such as R-134a, R-141b, R227ea and R-236fa was considered as guest gases for gas hydration formation. Gas hydrates have specific solid phase structures where guest gases are encapsulated into the

cavities organized H_2O molecules. In this study, I have calculated the binding energies between guest gases and H_2O cavities to evaluate which refrigerant is the most suitable for the desalination process using gas hydrate formation. As a result, I have selected R-134a and R-236fa based on their calculated binding energies (in other words, thermodynamic favorableness with more negativeness) and toxicity to human.

2) Carbon dioxide fixation

Carbon dioxide fixation by using epoxides to produce cyclic carbonates demands a high activate energy (55~59 kcal/mol). This reaction thus requires catalysts inevitably. In this study, I have studied about reaction mechanisms of the catalysts, n-ZIF-90 (normal) and IL-ZIF-90 (ionic liquid supported). The calculated energetics including the energies of reaction intermediates and transition complexes was used to explain the different catalytic conversions (IL-ZIF-90 > n-ZIF-90) of the two catalysts. The difference resulted not from the difference of activation energies of the two catalysts, but the different positions of stable reaction intermediates. Those two mechanisms were reported in *Green Chemistry* (2016) for the first time.

I. 서론

화학에는 유기화학, 무기화학, 물리화학 등의 다양한 하위 학문들이 있 지만 결국 이들이 공통적으로 추구하는 것은 물질의 구조, 성질, 전환 메 커니즘 등을 파악하는 것이다[1]. 물리법칙과 수학을 결합한 물리화학의 한 분야인 양자역학의 등장으로 인해 계산화학이라는 새로운 분야가 나타 나게 된다. 계산화학은 수식을 기반으로 한 물질의 열역학적, 양자역학적 특성 등을 컴퓨터를 이용하여 계산하는 학문이다. 또한 이렇게 이루어진 계산을 바탕으로 눈에 보이지 않는 원자단위의 물질구조를 시각적으로 보 여주는 시뮬레이션을 통하여 물질의 구조 및 전환 메커니즘의 이해를 돕 고 있다. 이전에는 실험적 결과를 바탕으로 반응 메커니즘을 추정하고 분 석했다면, 계산화학이 생긴 뒤로는 컴퓨터를 이용한 계산을 통해 반응 메 커니즘을 결정할 수 있다. 또한 계산화학을 바탕으로 한 시뮬레이션은 계 산을 통해 결정된 메커니즘이 정확히 이루어졌는지 확인하는 것뿐만 아니 라 이전에는 시도해보지 않았던 화학반응 및 그 결과를 예측할 수 있어 선구자로써의 역할도 하고 있다.

대표적인 계산화학 방법으로는 양자 레벨 계산의 밀도 범함수 이론 (density functional theory, DFT), 원자 레벨 계산의 분자 동역학 (molecular dynamics, MD), 그리고 굵은 입자 모델을 이용하는 중규모 동 역학 (coarse-grained dynamics, CGD)등이 있다.

전자들과 핵의 상호작용을 파악하여 물질의 전자 구조를 연구하는 양 자계산의 한 방법인 DFT는 전자를 밀도함수로 치환하여 계산한다. 원자 혹은 분자 간 결합 및 활성화 에너지를 계산하고 각 결합의 안정성 및 반 응 메커니즘을 예측할 수 있다. 고전역학의 뉴턴 운동식을 시간에 따라 적분하여 원자들의 위치 및 운동량을 추적하는 전원자 (all-atom) MD는 입자들의 물리적 거동과 상호작용을 연구하는 방법이다. 주기 경계 조건 (periodic boundary condition)의 적용을 통해 거시 세계의 현상 및 물성을 예측할 수 있으므로 통계 열역학 분야 연구에 유용하다[2]. CGD는 MD와 같이 입자들의 물리적 거동과 상호작용을 연구하는 방법이다. 원자 혹은 분자들의 상호작용 간소화를 위해 CGD 단위체로 모델화하며 이를 통해 MD의 시공간을 μ s, μ m 수준까지 비약적으로 증대할 수 있다[3]. 특히 CGD의 대표적인 방법 중 하나인 소산성 입자 동역학 (dissipative particle dynamics, DPD)은 거대화한 모델 시스템을 통해 분리 현상, 상평형 및 상 변이의 직접적 관찰이 가능하고, 유체의 유변학적 거동 연구가 가능하다 [4].

본 연구에서는 앞서 설명한 여러 방법들 중 DFT를 선택하였으며 계산 화학이 실제로 어떻게 이용될 수 있는 지 알아보기 위해 다음과 같은 연 구들을 진행하고자 한다. 첫 번째 연구에서는 HFC 계열 냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성에 대한 열역학적 안정성을 확인하고 이렇게 형성 된 가스 하이드레이트가 해수담수화에 이용될 수 있는지 확인하고자 한 다. 두 번째 연구는 n-ZIF-90촉매와 IL-ZIF-90촉매를 이용한 이산화탄소 고정화반응의 메커니즘을 결정하고 본 연구에서 결정된 메커니즘을 해석 하여 선례 연구에서 나타난 두 촉매의 수율과 전환율 등의 차이점의 원인 을 알아보고자 한다.

I. 냉매를 이용한 가스 하이드레이트 형성의 계산화학 적 해석

1. 서론

지구 표면의 약 70%는 물로 덮여 있으나 인류가 직접적으로 이용할 수 있는 물은 약 0.5%에 불과하다[5]. 특히나 인구의 증가, 산업 발달, 지 구온난화로 인한 사막화현상, 환경오염 등으로 인해 인류가 이용할 수 있 는 담수는 점점 줄어들고 있는 추세이다. 하지만 해수의 경우 지구상에 존재하는 물의 96%를 차지하고 있고 그 양 또한 방대하기 때문에 해수를 담수로 만드는 해수담수화 기술은 오랫동안 연구되어 왔다.

해수를 담수로 만드는 해수담수화에는 증발법 (distillation)과 RO 멤브 래인을 이용한 역삼투법 (reverse osmosis)이 주로 이용되어 왔다. 증발법 은 해수를 증발시켜 얻어진 수증기를 냉각시켜 담수를 얻는 방법이다. 하 지만 증발법은 공정이 진행되는 동안 열에너지를 계속 제공해주어야 하기 때문에 에너지 소비량이 많은 것이 단점이다. 역삼투법은 RO 멤브래인에 해수를 삼투압 이상으로 가압하여 담수를 얻는 방법이다. 이 방법은 막에 높은 압력이 계속 가해지고, 해수에 들어있는 입자들로 인해 RO 멤브래 인이 막히면 막에 걸리는 압력이 증가하여 멤브래인의 효율이 떨어지거나 찢어질 수 있다는 단점이 있다. 이를 방지하기 위하여 주기적으로 멤브래 인을 세척하거나 교체해야하는데 이 과정에서 많은 시간과 비용이 소모된 다. 이를 해결하는 방법 중에 하나가 가스 하이드레이트를 이용한 해수담 수화이다. 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화는 고체-액체 간의 상변화를 기반으로 하며, 가스 하이드레이트 결정구조 성장 시 물분자와 객체가스 분자만 참여하기 때문에 특별한 공정 없이 해수를 담수로 바꿀 수 있다는 장점이 있다. 또한 가스 하이드레이트 형성에는 낮은 온도조건이 필요한 데 객체가스를 냉매로 사용하면 온도를 낮추는 공정 또한 줄일 수 있다. 이처럼 가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화는 그 공정이 비교적 간단 하기 때문에 주목받고 있다[6].

본 연구에서는 주로 실험적으로 가스 하이드레이트 형성이 가능하다고 알려졌던 HFC계열의 냉매들을 객체가스로 하여 열역학적으로 가스 하이 드레이트 형성이 가능한지 계산화학을 통하여 이론적 연구를 시행하였다. 또한 각 냉매가 가스 하이드레이트의 어떤 구조를 형성하는지, 어떤 객체 가스가 가장 효율적으로 가스 하이드레이트를 형성하고 해수담수화에 적 합한지 알아보았다.

2. 이론

2.1 가스 하이드레이트 (Gas hydrate)

가스 하이드레이트는 10 ℃ 이하의 낮은 온도와 1 bar 이상의 높은 압 력 하에서 저분자량의 가스나 액체와 물이 물리적 결합을 통해 구조적으 로 엉키며 고채상태의 결정으로 존재하는 물질을 뜻한다. 수소결합에 의 해 3차원의 격자구조를 형성하는 물을 주체 (host)라고 부르며 이렇게 형 성된 공동 (cavity)에 포집되는 가스나 액체를 객체 (guest)라고 부른다. 1810년 Sir Humphrey Davy에 의하여 클로린 하이드레이트 (chlorine hydrate: Cl₂ · 6H₂O)의 존재가 확인된 이후 현재까지 130개 이상의 가스 분자들이 물분자와 결합하여 하이드레이트를 형성하는 것으로 보고되었다 [7].

가스 하이드레이트는 대부분이 탄화수소 화합물 중 가장 단순한 물질 인 메탄을 객체로 하며, *in-situ* 가스 하이드레이트의 대부분을 차지한다. 순수한 메탄 하이드레이트는 물분자 46개에 8개의 메탄 분자가 포획되어 있는 결합체이며, 분자식은 CH₄ · 5.75H₂O로 표시된다.

가스 하이드레이트는 물 분자들이 서로 수소결합 (hydrogen-bonded water molecule)을 하며 공극이라 불리는 5~6 Å (약 1/100,000,000 cm) 크 기의 빈 공간을 가지는 다면체 (polyhedra) 형태의 결정구조 (crystal structure)이다. 결정구조에서 5~6 Å 크기의 빈 공간을 가진다는 것은 결 정이 매우 불안정하는 것을 나타내는데, 빈 공간에 객체가스 분자가 들어 가게 되면 가스 하이드레이트가 안정해진다. 공동은 Jeffrey(1984)에 의 해 제안된 명명법을 따라 nⁱmⁱ로 표시되며, 현재까지 알려진 공동의 유형

- 5 -

에는 5¹², 5¹²6², 5¹²6⁴, 5¹²6⁸, 4³5⁶6³ 이 있다[8]. 예를 들자면 5¹²6²는 12개의 5각면 (pentagonal face)과 2개의 6각면 (hexagonal face)으로 구성된 14면 체의 공동을 의미한다. 각 공동은 구조 I (structure I), 구조 II (structure II), 구조 H (structure H) 로 분류될 수 있으며, Figure 1에 나 온 것과 같이 구조 I 에는 5¹²가, 구조 II 에는 5¹²6²와 5¹²6⁴가, 구조 H에는 5¹²6⁸, 4³5⁶6³가 포함된다.

자연 환경에서는 구조 1의 형태가 지배적이며, 구조 1은 공동에 작 은 크기의 0.40~0.55 nm의 객체가스를 포집할 수 있다. 구조 II는 일반적 으로 구조 1보다 더 큰 0.6~0.7 nm 크기의 객체가스를 포집하며, 이는 주로 인공적인 환경에서 발달한다. 이를 Figure 2에 나타내었다. 구조 H의 경우 앞서 말한 두 환경 모두에서 형성되며, 작은 크기의 객체가스와 0.8~0.9 nm의 큰 객체가스를 포집할 수 있다. 구조 1과 구조 II는 수소 결합으로 형성된 5¹² (pentagonal dodecahedra)라 불리는 기본 구조를 가 진다. 이 공동으로 포집된 작은 객체분자들은 제한된 병진운동을 하는 대 신 회전운동과 진동운동을 한다. 5¹² 공동을 가지는 가스 하이드레이트가 다른 5¹² 공동을 가지는 가스 하이드레이트의 정점 (vertex)과 만나면 구 조 1이 되고 면과 만나면 구조 II가 된다[9]. 각 구조별 특징을 Table 1 에 나타내었다.

하지만 앞서 말한 것처럼 모든 가스 하이드레이트들은 구조를 안정화 시키기 위하여 공동 내의 공간을 채울 필요가 있다. 5¹² 공동을 가지는 가 스 하이드레이트는 모든 객체가스에 대하여 안정적으로 가스 하이드레이 트를 형성 할 수 없다. 그래서 5¹² 공동 사이의 간극은 육각형을 포함한 공동에 의해 안정적으로 형성될 수 있다. 이로 인해 공동의 크기가 커진 가스 하이드레이트는 더 큰 객체분자를 포집할 수 있다. 만약 큰 공동과



Figure 1. Molecular structures of gas hydrates[7].



Figure 2. Relative sizes of hydrate guests and host cavities[10].

Hydrate crystal structure	Ι		II		Н		
Crystal system	body-centered cubic		diamond cubic		hexagonal		
Cavity	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Description	5 ¹²	$5^{12}6^2$	5^{12}	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	$4^{3}5^{6}6^{3}$	$5^{12}6^8$
Number of cavities per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius (Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Coordination number	20	24	20	28	20	20	36
Number of waters per unit cell	46	3	136		34		
Lattice parameter (Å)	a=12.0		a=17.3		a=12.26, c=10.17		

Table 1. Properties of the structure I, II, and H [6–7].

작은 공동이 같이 나타난다 하더라도 구조 1과 구조 11의 경우 작은 공 동에 비해 객체분자가 너무 크다면 작은 공동은 빈 채 큰 공동만 객체가 스를 가지게 된다. 반면 작은 객체분자의 경우 큰 공동과 작은 공동 모두 를 안정하게 만들 수 있다[11]. 반면 구조 H의 경우 큰 공동과 작은 공동 모두를 채워야 한다.

Table 2는 구조 I과 구조 II를 합친 총 네 가지 공동에 대하여 천연 가스로 이루어진 객체분자의 크기 비율을 나타낸다. 이 비율은 객체분자 의 크기를 공동의 반지름으로 나눈 것으로 이 값이 0.9이면 가스 하이드 레이트가 안정하다고 볼 수 있다. 하나의 객체분자로 인해 형성된 단순 하이드레이트 (simple hydrate or single guest hydrate)는 윗첨자 F로 표시 하였다[12]. 객체분자와 공동의 비율이 1을 넘으면 공동이 변형 (distortion)되지 않는 한 가스 하이드레이트를 형성 할 수 없으며, 0.76보 다 작은 경우 가스 하이드레이트는 안정성을 제공하지 못한다.

세 구조 모두는 일반적으로 하나의 공동에 하나의 객체분자를 가진다. 하지만 고압의 환경과 같은 특수한 상황에서 수소 혹은 비활성 기체와 같 이 매우 작은 객체분자들에 의해 하나의 공동에 여러 개의 객체가스를 포 집할 수 있다. 예를 들어, 수소는 매우 높은 압력에서 구조 II의 작은 공 동 내에 최대 두 개의 객체가스를, 큰 공동 내에서는 최대 네 개의 객체 가스를 포집하여 가스 하이드레이트를 형성할 수도 있다[11].

		(molecular diameter)/(cavity diameter)				
		struc	ture I	structure II		
molecule	guest dia. (Å)	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	
N ₂	4.1	0.804	0.700	0.817 ^F	0.616 ^F	
CH ₄	4.36	0.855 ^F	0.744 ^F	0.868	0.655	
H ₂ S	4.58	0.898 ^F	0.782 ^F	0.912	0.687	
CO ₂	5.12	1.00	0.834 ^F	1.02	0.769	
C ₂ H ₆	5.5	1.08	0.939 ^F	1.10	0.826	
C ₃ H ₈	6.28	1.23	1.07	1.25	0.943 ^F	
i-C ₄ H ₁₀	6.5	1.27	1.11	1.29	0.976 ^F	
n-C ₄ H ₁₀	7.1	1.39	1.21	1.41	1.07	

Table 2. Ratios of molecular diameters* to cavity diameters⁺ for some molecules including natural gas-hydrate formers[9].

*Molecular diameters obtained from von Stakelberg.

 $^{+}\mbox{Cavity}$ radii from Table 1 minus 1.4 Å water radii.

F indicates the cavity occupied by the simple hydrate former.

2.2 시기별로 이루어진 해수담수화

지구 표면의 약 70%는 물로 둘러싸여 있고, 그 중 약 2.5%만이 담수이 다. 하지만 2.5% 만이 존재하는 담수 중에서도 80%는 만년설 형태로 얼 어있거나 토양 내부에 존재하는 물인 토양수분의 형태로 존재한다. 두 형 태 모두 현실적으로 이용하기는 매우 어려우며 약 0.5%만이 존재하는 담 수를 모든 인류가 공평하게 나누어 마시기는 어렵다[5]. 또한 인구증가, 환경오염, 사막화현상으로 인해 인류가 이용할 수 있는 물의 양도 점점 줄어들고 있는 실정이다. 이로 인해 언젠가는 인류가 필요로 할 물을 모 두 공급받을 수 없을 것이라 생각했던 과학자들은 20 세기 초부터 해수를 담수로 바꾸기 위한 노력을 해왔다. 지구상에 존재하는 물의 양과 비율을 Table 3에 나타내었다.

1800년대까지 해수담수화는 선상에서 시도되었다. 선상에서의 해수담 수화는 증류단이 하나인 회분식 (batch) 반응기였으며 이 때 이용되는 열 은 코크 스토브나 용광로로부터 공급되었다. 담수화에 이용되는 장비와 담수의 질은 제조업체 및 제조업자에 따라 상당히 다양하였다. 이처럼 다 양한 결과가 나오는 이유는 제대로 된 증류장치가 없었기 때문으로 보인 다. 1800년대 초반 이후에 설립된 설탕 산업으로 인해 증류 프로세스는 더 크고 효율적으로 발전하게 된다. 해수담수화가 하나의 산업으로써 인 식하게 된 것은 20세기 초반으로 거슬러 올라가는데, 이 때 하루에 75 m³ 을 처리할 수 있는 여섯 개의 해수담수화 플랜트가 이집트에 설치되었다. 오일 산업의 시작으로 열에너지 공급이 쉬워지면서 해수를 이용한 담수의 총 생산량은 1929년부터 1937년까지 증가하였으며, 1935년부터 1960년까 지는 연간 17% 폭으로 기하급수적으로 증가하였다. 이후 1970년에 상업적 RO 멤브래인 (reverse osmosis membrane)의 개발이 이루어지면서 멤브래 인을 이용한 해수담수화가 진행되었다. RO 멤브래인을 이용한 해수담수 화는 세포막, 폐, 신장, 피부 등과 같은 생물학적 멤브래인의 기능을 모방 한 것으로 볼 수 있다[5].

하지만 RO 멤브래인을 이용한 해수담수화는 이물질을 여과하는 막을 이용한 다른 공정들처럼 멤브래인에 입자들이 쌓이며 파울링 (fouling) 현 상이 발생하게 된다. 파울링 현상이 발생하게 되면 멤브래인의 투과율이 떨어질 뿐만 아니라 멤브레인에 걸리는 압력이 증가하여 멤브래인이 찢어 질 위험까지 있다. 이렇게 되면 공정의 효율이 떨어지기 때문에 주기적으 로 멤브레인을 세척하거나 교체하는 작업이 필수적이다. 하지만 멤브래인 의 세척과 교체에 많은 시간과 비용이 소모되기 때문에 과학자들은 해수 담수화를 위한 다른 방법을 찾아보았으며, 그 중 하나가 가스 하이드레이 트를 이용한 해수담수화이다.

가스 하이드레이트를 이용한 해수담수화 공정은 남은 액체상으로부터 고체 물질을 분리하기 위한 물리적인 방법으로 고체-액체 간의 상변화에 기반을 두고 있다[13]. 또한 해수에 냉각제를 주입하여 가스 하이드레이트 를 생성시키고, 이어서 농축된 염수와 가스 하이드레이트 결정을 분리한 후 가스 하이드레이트를 해리시켜 담수를 얻는 공정으로 구성된다. 가스 하이드레이트 결정 구조 성장 시 물 분자와 가스 분자만이 참여하고, 염 (salt) 분자들은 분리되기 때문에 염을 제거하기 위하여 멤브래인이나 전 처리 공정, 특정 첨가제 등이 필요 없는 단순한 공정이기 때문에 많은 주 목을 받고 있다[6].

가스 하이드레이트 형성을 이용하여 바닷물로부터 음용수를 만드는 방 법은 1940년대에 제안되었으며 1960년대와 1970년대에 상당한 주목을 받 게 된다[13]. 하지만 이 시기에는 농축된 염수로부터 결정을 분리하고 담 수로부터 용해된 가스 하이드레이트의 객체분자를 제거하는 것이 어려웠 기 때문에 상업화단계에는 이르지 못하였다[14-17]. 이후 1995년에 가스 하이드레이트를 이용하면 해수 1 m³당 0.46~0.52 달러의 비용으로 경제적 으로 해수를 담수로 만들 수 있을 것이라는 연구결과가 나오면서 가스 하 이드레이트를 이용한 해수담수화 연구에 박차를 가하게 된다[18].



Resource	Volume(km ³)	Total water(%)	Fresh water(%)
Atmospheric water	12900	0.001	0.01
Glaciers	2,4064,000	1.72	68.7
Ground ice	300,000	0.021	0.86
Rivers	2,120	0.0002	0.006
Lakes	176,400	0.013	0.26
Marshes	11,470	0.0008	0.03
Soil moisture	16,500	0.0012	0.05
Aquifers	10,530,000	0.75	30.1
Lithosphere	23,400,000	1.68	/
Oceans	1,338,000,000	95.81	
Total	1,396,513,390	100	

Table 3. Distribution of water resources across the globe[5].

2.3 객체가스

객체가스는 앞서 말한 것처럼 가스 하이드레이트에 포집되는 가스를 말한다. 본 연구에서는 자연 상태에서 존재하는 가스 하이드레이트의 객 체가스인 CO₂, CH₄ 등이 아니라 객체가스로 사용되는 130 여 개의 물질 들 중 R-134a, R-141b, R-227ea, R-236fa 를 객체가스로 사용하였으며 이 물질들은 주로 냉매로 사용된다. 가스 하이드레이트 형성을 위한 객체가 스로 냉매를 사용하는 이유는 가스 하이드레이트를 형성하기 위한 온도 조건을 맞추는 동시에 가스 하이드레이트 구조를 안정화 할 수 있어 공정 단계를 줄일 수 있기 때문이다. 각 냉매의 분자구조를 Figure 3에, 각 냉 매의 특성을 Table 4에 나타내었다.

2.3.1 R-134a

R-134a의 IUPAC (internatinal union of pure and applied chemistry) 명 은 1,1,1,2-tetrafluoroethane이며 HFC-134a, Suva 134a, Dymel 134a, Forane 134a, Genetron 134a, HFA-134a, Norflurane 등으로도 불린다. R-134a의 화학식은 CH₂FCF₃로 나타낼 수 있으며, 상온에서는 기체이고 무색이다. R-134a의 용해도는 2040 mg/L (25 ℃)이며 ASHRAE safety group은 A1이다. ASHRAE safety group이 물질의 안정성을 나타내는 방법 은 영어 (A, B)와 숫자 (1, 2, 3)의 조합이다. 영어는 물질의 독성을 나타 내며 A는 낮은 독성을, B는 높은 독성을 나타낸다. 숫자는 인화성을 나타낸 내는데 1은 인화성이 없고 2는 낮은 인화성을, 3은 높은 인화성을 나타낸 다.



Figure 3. Molecular structures of refrigerants. a. R-134a b. R-141b c. R-227ea d. R-236fa

Refrigerant	R-134a	R-141b	R-227ea	R-236fa
Chemical formula	CH ₂ FCF ₃	C ₂ H ₃ Cl ₂ F	CF ₃ CHFCF ₃	CF ₃ CH ₂ CF ₃
Boiling point (°C)	-26.1	32.0	-15.6	-1.4
Solubility in water (mg/L)	2040 (25 °C)	420 (25 °C)	79.5 (25 ℃)	724 (20 ℃)
ASHRAE safety group	A1	none	none	Al
GWP	1600	700	3800	9400
	3	191		

Table 4. Physicochemical characteristics of HFC refrigerants.

1990년에 처음 상업적으로 만들어진 R-134a는 현재 가장 많이 사용되는 냉매 중 하나이며, 사용 시 오존층을 파괴하여 사용이 금지된 CFC-12를 대체하여 나온 물질이다[19]. 비록 오존층 파괴는 없지만 GWP (global warming point)가 1600으로 높다 (이산화탄소의 경우 GWP=1)[20].

2.3.2 R-141b

R-141b의 IUPAC 명은 1,1-dichloro-1-fluoroethane 이며 dichlorofluoroethane, HCFC-141b 등으로도 불린다. R-141b의 화학식은 C₂H₃Cl₂F로 나타낼 수 있으며, 상온에서 액체이고 무색이다. 용해도는 420 mg/L (25 ℃)이며 ASHRAE safety group은 아직 알려져있지 않다. 1990년 에 처음 상업적으로 제조된 R-141b는 냉매로도 사용될 수 있지만 polyurethanes, polyisocyanurate 등의 제조에 주로 사용된다. 오존층 파괴 가 거의 없고 GWP는 700으로 R-134a보다 낮지만 몬트리올 의정서에 의 해 2029년까지만 사용할 수 있다[20].

2.3.3 R-227ea

R-227ea의 IUPAC 명은 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane 이며 heptafluoropropane, apaflurane, HFC-227ea, HFC-227 등으로도 부를 수 있다. R-227ea의 화학식은 CF₃CHFCF₃로 나타낼 수 있으며, 상온에서는 기체이다. 약 79.5 mg/L (25 ℃)의 용해도를 가지며 ASHRAE safety group 은 아직 알려져 있지 않지만 가열하면 폭발의 위험성이 있다. R-227ea에 노출되면 눈에 심한 자극을 느낄 수 있다. 1996년에 처음 상업적으로 사 용된 R-227ea는 냉장고, 에어컨 등의 냉매로 사용된다. 오존층 파괴는 없 지만 GWP가 3800으로 높은 편이다. 하지만 R-141b와 달리 규제 대상은 아니다[20].

2.3.4 R-236fa

R-236fa의 IUPAC 명은 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane이며 FC-236fa, 2,2-dihydroperfluoropropane, bistrifluoromethylmethane, HFC-236fa, CCO610, HCFC-236fa, FE-36 등으로 불린다. R-236fa의 화학식은 CF₃CH₂CF₃로 나타낼 수 있으며 에스테르 냄새가 난다. 상온에서는 기체이 며 약 724 mg/L (20 ℃)의 용해도를 가진다. ASHRAE safety group은 R-134a와 같은 A1이다. 1996년에 처음 사용된 R-236fa는 주로 해상함선 이나 원자력발전소의 냉각제로 사용된다. 오존층파괴는 없으며 GWP가 9400으로 높은 편이다. R-141b를 제외한 다른 냉각제들처럼 규제대상은 아니다[20]. 3. 계산방법

Gaussian 09 프로그램을 통해 계산 작업을 수행하였다[21]. 각 결정을 안정화시키는 범함수로 B3LYP법을 사용하였으며, 각 결정의 밀도함수를 구하기 위하여 6-31g(d) 기저함수 (basis set)만을 사용하였다. 가스 하이드 레이트를 구성하고 있는 주체와 객체 원자들의 크기가 작기 때문에 기저 함수의 확장은 따로 필요하지 않았다. 가스 하이드레이트는 고체이기 때 문에 Figure 1에 나타나 있는 것처럼 공동들끼리 서로 붙어있다. 하지만 본 연구에서는 계산의 편리성을 위하여 반복되는 가스 하이드레이트 공동 하나만을 떼어내어 계산하는 cluster approximation을 진행하였다. 본 연구 의 목적은 가스 하이드레이트 생성에 대한 경향성을 파악하고 각 객체 별 에너지를 비교하는 것이기 때문이다.

계산에 이용한 가스 하이드레이트 구조는 5¹², 5¹²6², 5¹²6⁴ 세 종류이다. 가스 하이드레이트의 다양한 구조 중 이 세 종류만을 계산한 이유는 단일 객체가스를 이용하여 가스 하이드레트를 생성할 경우 모든 공동을 채울 수 없기 때문에 구조 I과 구조 II가 나타난다.

가스 하이드레이트의 안정화는 총 3단계를 거쳐 진행되었다. 첫째로 객체가스를 채우지 않고 가스 하이드레이트들을 각 구조별로 안정화하였 다. 객체가스로 차있지 않은 가스 하이드레이트를 먼저 안정화한 이유는 비어있는 공극에 각 객체가스를 넣어 계산하는 방식을 이용하면 계산시간 을 줄일 수 있고, 결합에너지를 구하기 위해 공동이 빈 가스 하이드레이 트 구조만의 에너지가 필요했기 때문이다. 공동이 비어있는 가스 하이드 레이트를 Gaussian 09프로그램을 사용하여 계산한 결과를 Figure 4에 나 타내었다. 그 다음으로는 공동에 객체가스를 집어넣은 후 물 구조는 고정



a. 5^{12} b. $5^{12}6^2$ c. $5^{12}6^4$

시킨 채 계산을 진행하였다. 마지막으로 물 분자의 고정을 풀고 전체 구 조를 안정화시키는 작업을 진행하였다. 이처럼 결정구조에 객체가스를 넣 은 후 두 단계에 걸쳐 안정화 작업을 진행한 이유는 계산이 원하지 않는 방향으로 진행될 확률을 줄일 수 있고 객체가스가 공동에 들어감으로 인 해 결정이 형성될 수 있는지에 대한 유무를 확실히 알 수 있기 때문이다.



4. 결과 및 고찰

4.1 R-134a

R-134a를 객체가스로 사용하였을 경우 각 공동별 가스 하이드레이트 생성 시뮬레이션 결과를 Figure 5에 나타내었다. R-134a의 경우 Table 5 에 나타나있는 것처럼 계산결과상으로는 객체가스가 없는 가스 하이드레 이트 보다 공동에 객체가스가 있는 가스 하이드레이트가 더 안정하다. 시 뮬레이션 상으로도 공동의 종류에 상관없이 안정적으로 가스 하이드레이 트를 형성하는 것으로 보인다. 하지만 Table 6에서 결합에너지 (binding energy)를 계산한 부분을 살펴보면 5¹² 공동의 경우 에너지 값이 3.592 kcal/mol로 양의 값을 나타낸다. 결합에너지가 양의 값을 나타낸다는 것은 구조를 안정적으로 형성할 수 없다는 것을 나타낸다. 즉, 5¹² 공동은 가스 하이드레이트를 형성할 수 없다는 뜻이 된다. 반면 5¹²6²공동과 5¹²6⁴공동 의 경우 결합에너지 결과값이 각각 -12.470 kcal/mol과 -14.780 kcal/mol로 음수값이 나왔기 때문에 공동을 안정적으로 형성할 수 있을 것으로 보인 다.

선례연구를 살펴보면 R-134a와 물분자간의 수화수 (hydration number) 는 17이고 구조 II 만을 형성하는데 구조 II 의 공동 중에서도 작은 공동에 는 들어갈 수 없어 본 연구의 결과와는 다르게 나타난다[22-15]. 수화수란 어떤 농도의 수용액에서 이온이 결합할 수 있는 물분자의 수로 이 수에 따라 가스 하이드레이트의 구조를 결정할 수 있다. 수화수를 구하기 위해 서는 온도-압력에 따른 엔탈피 변화량과 몰분율이 필요한데 본 연구에서 는 이러한 값들을 구하기보다는 단순히 결합에너지를 비교하기 때문에 이



a. 5^{12} cavity b. $5^{12}6^2$ cavity c. $5^{12}6^4$ cavity

Cavity	No guest	R-134a	R-141b	R-227ea	R-236fa
5 ¹²	-959217.405	-1258387.543	-1648332.289		-
$5^{12}6^2$	-1151064.353	-1450250.553	-1840211.758	-1661724.840	-1599466.130
$5^{12}6^4$	-1342908.805	-1642097.315	-2032065.924	-1853580.140	-1791325.866

Table 5. Energy comparison for cavities with guest gases.

Unit : kcal/mol

Table 6. Binding energy comparison for cavities with guest gases.

Cavity	R-134a	R-141b	R-227ea	R-236fa
5 ¹²	3.592	35.071	-	
5 ¹² 6 ²	-12.470	2.551	-0.970	-0.075
5 ¹² 6 ⁴	-14.780	-7.164	-11.820	-15.359
Unit : kca				

러한 차이점이 나타나는 것으로 보인다.

4.2 R-141b

R-141b를 객체가스로 사용하였을 경우 각 공동별 가스 하이드레이트 생성 시뮬레이션 결과를 Figure 6에 나타내었다. R-141b의 경우 전체적으 로 R-134a의 경우와 비슷한 양상을 보인다. 에너지 계산 결과 R-141b 객 체가스가 없는 가스 하이드레이트 보다 공동 내에 객체가스가 있는 가스 하이드레이트가 더 안정하다. 시뮬레이션 결과도 세 공동의 종류에 상관 없이 안정적으로 가스 하이드레이트를 형성하는 것으로 보인다.

결합에너지를 계산한 결과를 살펴보면 5¹² 공동의 경우 35.071 kcal/mol, 5¹²6² 공동의 경우 2.551 kcal/mol로 두 공동은 가스 하이드레이 트를 형성할 수 없을 것으로 보인다. 반면 5¹²6⁴ 공동의 경우 결합에너지 값이 -7.164 kcal/mol로 안정적으로 가스 하이드레이트를 형성할 수 있을 것으로 보인다.

선례연구에 의하면 R-141b도 R-134a와 마찬가지로 구조 II만을 형성 하며 그 중에서도 큰 공동에만 들어갈 수 있다[22-23]. 본 연구의 실험 결 과가 선례연구의 실험 결과와 일치하므로 선례연구의 실험 결과를 이론적 으로 뒷받침할 수 있다[26].

4.3 R-227ea

객체가스로 R-227ea를 사용하였을 경우 각 공동별 가스 하이드레이트 생성 시뮬레이션 결과를 Figure 7에 나타내었다. R-227ea를 객체가스로



a. 5^{12} cavity b. $5^{12}6^2$ cavity c. $5^{12}6^4$ cavity



한 가스 하이드레이트 에너지 계산 결과 5¹² 공동을 제외하고는 객체가스 가 없는 가스 하이드레이트 보다 공동 내에 객체가스가 있는 가스 하이드 레이트가 더 안정하다. 5¹² 공동의 경우 결과값이 아예 나오지 않았는데 시뮬레이션 결과 물 분자가 공동을 형성하지 못하고 구조가 깨져버렸다. 이는 객체가스가 공동 크기에 비하여 크기 때문으로 생각된다. 객체가스 가 공동 내로 들어가게 되면 공동이 없을 때 보다 공동의 크기가 커지게 되는데 이 때 공동의 크기가 너무 커지면 물분자간의 수소결합이 약해져 공동이 형성될 수 없는 것으로 보인다. 결합에너지를 계산한 결과 5¹²6² 공동은 -0.970 kcal/mol, 5¹²6⁴ 공동은 -11.820 kcal/mol로 가스 하이드레이 트를 형성할 수 있을 것으로 보인다. 이는 R-227ea가 가스 하이드레이트 를 형성할 수 있다는 선례연구를 이론적으로 뒷받침 할 수 있다.

4.4 R-236fa

객체가스로 R-236fa를 사용하였을 경우 각 공동별 가스 하이드레이트 생성 시뮬레이션 결과를 Figure 8에 나타내었다. R-236fa를 객체가스로 한 가스 하이드레이트 에너지 계산 결과는 R-227ea와 비슷한 경향을 보 인다. 결과값이 나오지 않은 5¹² 공동을 제외하고는 공동 내에 객체가스가 있는 가스 하이드레이트가 객체가스가 없는 가스 하이드레이트보다 더 안 정하다. 5¹² 공동의 경우 R-227ea와 마찬가지로 물 분자가 공동을 형성하 지 못하고 구조가 깨졌다. R-236fa와 R-227ea의 분자구조는 Figure 3에 나온 것처럼 하나의 원자를 제외하고는 같은 구조를 가진다. 그러므로 R-236fa가 5¹² 공동을 형성하지 못하는 이유도 R-227ea처럼 분자의 크기 가 크기 때문으로 보인다. 결합에너지를 계산한 결과 5¹²6² 공동은 -0.075



kcal/mol, 5¹²6⁴ 공동은 -15.359 kcal/mol로 가스 하이드레이트를 형성할 수 있을 것으로 보인다. 이는 R-236fa가 가스 하이드레이트를 형성할 수 있다는 선례연구를 이론적으로 뒷받침 할 수 있다[26].

해수담수화를 통해 얻어진 담수는 공업용 뿐 아니라 식용으로도 사용 될 수 있어야하기 때문에 해수담수화를 위해서는 독성이 잘 알려지지 않 은 R-141b나 R-227ea보다는 독성이 낮은 R-134a와 R-236fa를 이용해야 할 것으로 판단된다. 또한 R-141b와 R-227ea보다는 R-134a와 R-236fa의 경우가 열역학적으로도 더 안정적이기 때문에 R-134a와 R-236fa가 해수 담수화에 적합할 것으로 보인다.



5. 결론

본 연구는 계산화학을 이용하여 실험적으로 증명된 HFC 냉매를 객체 가스로 한 가스 하이드레이트 생성을 바탕으로 HFC 냉매와 각 공동간의 결합에너지를 알아보았으며 그 결과를 토대로 어떤 냉매가 해수담수화에 적합할 것인지 알아보았다.

(1) R-134a

R-134a를 객체가스로 사용하면 결합에너지가 5¹² 공동은 3.592 kcal/mol, 5¹²6² 공동은 -12.470 kcal/mol, 5¹²6⁴공동은 -14.780 kcal/mol 로 5¹²6²공동과 6¹²6⁴공동을 형성할 것으로 보인다. 하지만 선례연구에서는 구 조 II 의 5¹²6⁴공동만을 형성한다고 하였으며 본 연구와는 차이가 있다. 선 례연구에서는 수화수를 고려한 결과이고 본 연구는 단순 결합에너지를 비 교한 결과이기 때문에 차이가 나타나지만 5¹²6² 공동을 제외하면 선례연구 를 뒷받침한다고 볼 수 있다.

(2) R-141b

R-141b를 객체가스로 사용하면 결합에너지가 5¹² 공동은 35.071 kcal/mol, 5¹²6² 공동은 2.551 kcal/mol, 5¹²6⁴ 공동은 -7.164 kcal/mol 로 구 조 II의 5¹²6⁴ 공동만을 형성할 수 있을 것으로 나타났으며, 이는 선례연 구를 뒷받침 할 수 있는 결과이다.

(3) R-227ea

R-227ea를 객체가스로 사용하면 결합에너지가 5¹² 공동은 구조가 형성

되지 않기 때문에 에너지가 나타나지 않았으며 5¹²6² 공동은 -0.970 kcal/mol, 5¹²6⁴ 공동은 -11.820 kcal/mol 로 5¹²6² 공동과 5¹²6⁴ 공동을 형성 할 수 있을 것으로 계산되었다. 이 결과는 R-227ea가 가스 하이드레이트 를 형성한다는 선례연구를 뒷받침할 수 있다.

(4) R-236fa

R-236fa를 객체가스로 사용하면 결합에너지가 5¹² 공동은 구조가 형성 되지 않기 때문에 에너지가 나타나지 않았으며 5¹²6² 공동은 -0.075 kcal/mol, 5¹²6⁴ 공동은 -15.359 kcal/mol로 5¹²6² 공동과 5¹²6⁴ 공동을 형성 할 수 있을 것으로 계산되었다. 이 결과는 R-236fa가 가스 하이드레이트 를 형성한다는 선례연구를 뒷받침할 수 있다.

위와 같이 계산화학을 이용하여 결합에너지 비교를 통해 실제 실험의 결과를 뒷받침하는 이론적 근거를 확인할 수 있었다. 또한 R-134a와 R-236fa는 독성이 낮기 때문에 해수담수화에 사용할 냉매로 적합해 보인 다.

Ⅲ. n-ZIF-90 촉매와 IL-ZIF-90 촉매의 이산화탄소 고

정화반응의 경로 비교에 대한 계산화학적 해석

1. 서론

산업혁명 이후, 중화학공업의 성장으로 다양한 오염물질이 대기 중으 로 배출되어 온실효과를 일으킦으로써 지구 온난화 현상을 발생시켜 왔 다. 온실가스 중에서도 특히나 이산화탄소 (CO₂)가 주목받는 이유는 GWP (Global Warming Point)가 1로 낮지만 온실가스의 대부분을 이산화탄소가 차지하기 때문이다[20]. 뿐만 아니라 이산화탄소의 대기 중 농도는 기하급 수적인 증가세를 보이고 있다[27-28]. 지구 온난화를 가속화시키는 온실가 스의 배출량과 대기 중 농도의 연 증가율, 그리고 온실효과율에 대해 Table 7에 나타내었다. 이러한 이산화탄소의 양을 줄이기 위해 대기로 배 출되기 전에 고농도로 모은 후 압축 수송해 저장하는 기술인 탄소 포집 및 저장 (carbon capture and storage, CCS) 기술은 가장 현실적인 방안으 로 알려져 있으나 높은 에너지가 요구된다는 단점이 있다[29]. 따라서 CCS에 대한 대안으로 최근 이산화탄소를 원료로 이용하여 화학물질을 제 조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 에폭사이드 (epoxide)와 이산화탄소 를 이용해 리튬이온전지의 전해액 등으로 널리 활용 가능한 산업적으로 중요한 물질인 고리형 카보네이트 (cyclic carbonate)를 생성하는 반응에 대한 연구가 그 중에 하나이며 반응식은 Figure 9와 같다[30-31]. 이 반응 의 전체적인 반응은 발열반응이지만 55~59 kcal/mol에 달하는 높은 활성 화 에너지 (activation energy)를 가지기 때문에 비촉매 상태에서는 자발적

Table 7. Emissions of greenhouse gases and greenhouse effect rate[32].

	102		~~~	
Greenhouse gases	Emissions $(\times 10^4 \text{ ton})$	Atmospheric concentrations (ppm)	Annual growth rate (%)	Greenhouse effect rate (per 1 ppm)
CO ₂	2600	351	0.5	<u> </u>
CH4	300	1.675	0.9	25
N ₂ O	6	0.31	0.25	250
CFCs	1	0.002	4.0	20,000



Figure 9. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and $CO_{2.}$

으로 반응이 일어나지 않는다는 단점이 있다[33]. 그로 인해 지난 수십 년 간 포스핀[34-36], 유기염기[37], 이온성 액체[38-43], 유기금속착물[44-47], 금속산화물[48-50], 담지된 촉매[51-53] 등 다수의 균일 및 불균일 촉매들 이 개발되어 왔다.

고리형 카보네이트 합성반응에 관한 연구는 주로 실험적인 방법론을 통해 다양한 촉매에 대하여 반응의 전환율 (conversion)이나 수율 (yield)을 측정하게 된다. 하지만 본 연구에서는 앞서 언급하였던 계산화학을 이용 하여 n-ZIF-90 및 IL-ZIF-90촉매가 관여한 이산화탄소 고정화 반응의 이 론적인 메커니즘을 제시하고 실험적으로 얻어진 결과를 해석하였다. 또한 선례연구에 의해 제시된 반응 메커니즘들을 새로운 에너지도 (energetics) 로 통합하여 정리하고 반응물과 생성물, 반응 중간체 (intermediate)들의 에너지를 바탕으로 촉매반응 메커니즘에 대한 열역학적, 속도론적 해석을 수행하고자 한다. 뿐만 아니라 이온성 물질에 담지된 유무에 따라 두 촉 매의 전환율과 수율이 달라지는데 이 차이점이 어디서 나타나는지 메커니 즘 분석을 통하여 알아보고자 한다. 2. 이론

2.1. n-ZIF-90과 IL-ZIF-90

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)는 metal organic frameworks(MOFs)와 유사한 물질로 최근 생겨난 새로운 종류로 금속이 가운데 위치하고 있고 유기 이미다졸레이트들이 연결된 제올라이트의 구 조를 띠는 입체구조를 가진 물질이다. ZIF라고 부르는 이유는 zeolite의 Si-O-Si에 해당하는 145°의 배위각도를 MOF의 metal-imidazolate-metal (M-IM-M)의 결합 각도에 적용시켰기 때문이다[54]. ZIF가 가진 이러한 구 조는 기존 MOF의 높은 열 안정성과 영구세공도, 높은 표면적을 가지고 있을 뿐만 아니라 MOF보다도 훨씬 뛰어난 화학적 안정성을 가지게 한다. 특히 각종 화학공정의 부산물인 이산화탄소의 경우 ZIF와의 친화력이 높 은 것으로 알려져 있다[55]. 이산화탄소와의 친화력은 ZIF의 화학적 및 열 적 안정성이 높은 특성을 살려 이산화탄소 포집에 많은 응용을 할 수 있 게 한다[56]. ZIF-90은 결정성 분자로서 3차원 구조를 가지며 zinc를 중심 으로 하여 imidazole-2-carboxaldehyde (ICA) 링크로 이루어진 물질이다. Zinc nitrate tetrahydrate (Zn(NO₃)₂₄H₂O)와 H-ICA를 이용하여 용매열합성 법(solvothermal method), 기상 확산법 (vapor diffusion method) 등의 방법 으로 합성되며, 합성된 ZIF-90의 분자식은 Zn(C4H3N2O)2이다[57]. 뒤에 나 올 IL-ZIF-90과의 구분을 위하여 n-ZIF-90으로 부르기로 한다. IL-ZIF-90 촉매는 ionic liquid immobilized ZIF-90의 약자로 aminopyridine iodide를 n-ZIF-90에 고정화시켜 요오드 (I)가 음전하를, imine 부분이 양전하를 띠 는 이온성 액체 (ionic liquid)가 n-ZIF-90에 담지된 구조로 볼 수 있다. n-ZIF-90와 IL-ZIF-90의 합성방법을 Figure 10에 나타내었다.



Figure 10. Synthesis of n-ZIF-90 and IL-ZIF-90[58].

2.2. 이산화탄소 고정화를 통한 고리형 카보네이트 합성 반응

이산화탄소가 재생 가능한 탄소자원임에도 불구하고 그동안 이용이 어 려웠던 이유는 이산화탄소의 낮은 반응성으로 인해 합성 및 응용 가능성 이 제하적이었기 때문이다[59]. 하지만 이산화탄소와 에폭사이드간의 커플 링 반응에 촉매를 이용하게 되면서 이러한 어려움은 줄어들게 되었다. 더 욱이 이 반응이 주목받게 된 이유는 반응이 진행되는 과정에서 폐수와 같 은 부산물이 생성되지 않고[60], 생성물인 고리형 카보네이트가 리튞이온 전지의 전해질, 폴리카보네이트의 원료, 극성 비양성자성 용매등 다양한 목적으로 사용되기 때문이다[61]. 또한 비교적 간단한 공정을 거치기 때문 에 경제적인 이점도 있다. 에폭사이드와 이산화탄소를 사용한 고리형 카 보네이트 합성반응은 대부분 에폭사이드가 용매로 작용하기 때문에 별도 의 용매 없이 진행되며, 때로는 생성물이 용매로 작용하기도 한다. 촉매 를 사용하지 않은 반응에서 활성화 에너지는 55~59 kcal/mol이다. 이는 자 발적으로 반응이 일어나기엔 매우 높은 에너지를 요구한다. 따라서 이 반 응은 촉매의 사용을 필요로 하게 된다. 합성을 위한 조건으로는 촉매는 주로 루이스 산 또는 루이스 염기 촉매 하에서, 온도와 압력은 고온 고압 에서라는 반응조건이 있다. 압력과 온도가 대기압과 실온에 가까워질수록 고리형 카보네이트의 전체적인 제조비용 단가를 줄일 수 있고, 에너지를 최소화 시킬 수 있다[29].

3. 계산방법

모든 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하여 수행하였다[20]. 최적화 를 시키는 범함수 (model chemistry)로는 가장 일반적으로 사용되는 B3LYP법을 사용하였다. 밀도함수를 구하기 위해 쓰이는 기저집합은 원소 에 따라 다른 값을 사용하였다. 본 연구에서는 크기가 작은 원소들에 대 해서는 6-31g(d) 기저집합을 사용하였으며, 전자 수가 많은 요오드 (l) 원 소에 대해 LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory double zeta) ECP를 사용하였다[62]. LanL2DZ는 전자가 많은 원소의 최외각 전자들만을 고려 하고 안쪽에 있는 전자들은 하나의 core로 묶어 계산해주는 effective core potential (ECP) 방법 중의 하나이다.

n-ZIF-90의 경우 Bloch 이론과 반복경계조건 (periodic boundary condition)을 사용하여 3차원의 전체구조를 고려한 고체계산을 진행할 수 도 있지만 본 연구에서는 계산 시간을 크게 단축하기 위하여 알데하이드 작용기가 달린 n-ZIF-90의 최소 반복구조를 떼어내어 이를 기반으로 계산 을 진행하는 cluster approximation을 사용하였다[63-66]. 따라서 한쪽 질 소 원자가 비공유 전자를 가지므로 전체 가상 분자의 spin multiplicity는 doublet으로 설정하였다. 비교대상인 IL-ZIF-90는 aminopyridine iodide를 n-ZIF-90에 고정화시켜 요오드 (I)가 음전하를, imine 부분이 양전하를 띠는 이온성 액체 (ionic liquid)가 n-ZIF-90에 담지된 구조로 볼 수 있다. 따라서 n-ZIF-90에서와 같이 최소 반복구조에 대해 spin multiplicity를 doublet으로 설정하였다. 두 경우 모두 가상 분자 전체의 전하 (charge)는 중성 (neutral)인데 다만 IL-ZIF-90의 경우 촉매반응에 참여할 때 요오드 음이온 (I)이 자유롭게 움직일 수 있는 장점이 있다. Figure 11은 계산에 사용된 n-ZIF-90과 IL-ZIF-90의 최소 반복구조를 보여준다. 그리고 계산



Figure 11. The smallest repeating units of n–ZIF–90 (left) and IL–ZIF–90 (right).

에 사용한 에폭사이드는 같은 계열에서 분자의 크기가 가장 작은 PO (propylene oxide)를 사용하였다.

Gaussian 09 프로그램에 의해 구조 최적화가 이루어진 반응물, 생성물 및 반응 중간체 분자들의 경우 조화 진동수 (harmonic frequency) 계산에 의해 모두 에너지적으로 지역최소값 (local minima)에 위치함을 확인하였 으며 전이상태 분자들의 경우는 반응 좌표 (reaction coordinate)에 해당하 는 음수 값의 진동수가 존재함을, 즉 안점 (saddle point)이 존재함을 확인 하였다.



4. 결과 및 고찰

위에서 언급한 n-ZIF-90과 IL-ZIF-90 촉매에 대하여 에폭사이드와 이 산화탄소가 반응하여 고리형 카보네이트가 생성되는 반응경로를 Figure 12와 Figure 13에 각각 에너지도로 나타내었다. 우선 두 반응경로의 가장 큰 활성화 에너지 값들이 51.5와 56.47 kcal/mol로 실험적으로 알려진 촉 매가 없는 반응의 활성화 에너지인 55~59 kcal/mol과 거의 비슷하였다. 촉 매를 사용할 경우 활성화 에너지가 크게 낮아진다는 통념에 어긋나는 것 으로 보이지만 이는 계산이 전체 3차원의 n-ZIF-90이나 IL-ZIF-90의 고체 구조에 대한 것이 아닌 반복되는 최소의 부분만을 고려한 cluster approximation에 의해 진행되었기 때문이다. 즉, 클러스터 (cluster)가 일반 적인 singlet의 안정한 분자 구조가 아닌 불안정한 doublet의 가상분자 구 조이므로 절대적인 에너지 값에 큰 의미를 둘 수 없다. 다만 동일한 조건 이므로 n-ZIF-90과 IL-ZIF-90의 반응경로의 에너지도는 서로 비교가 가능 하며 실험적으로 구해진 전환율과 수율의 차이를 에너지도를 분석함으로 써 이론적 근거를 제시할 수 있다.

전체적인 반응을 비교해보자면 n-ZIF-90 과 IL-ZIF-90의 반응은 Figure 12와 Figure 13에서 보는 것처럼 서로 다른 에너지도를 갖는데, 첫 번째 차이점은 속도 결정 단계 (가장 높은 활성화 에너지를 가지는 단계)이다. n-ZIF-90의 경우 CO₂의 화학적 삽입이 일어나는 Int-2에서 Int-3로의 반응 이 속도 결정 단계인 반면, IL-ZIF-90의 경우는 Int-1에서 Int-2로의 PO의 고리 열림 (ring opening) 반응이 속도 결정 단계이다. 두 속도 결정 단계 에서의 에너지 장벽 (energy barrier)은 n-ZIF-90와 IL-ZIF-90이 각각 51.2 kcal/mol, 56.47 kcal/mol로 서로 비슷하다고 볼 수 있다. 두 번째 차이점 은 반응 중간체의 에너지 상태이다. n-ZIF-90의 경우 반응의 중간지점인



Figure 12. Energetics for CO_2 fixation and cyclic carbonate synthesis with n-ZIF-90.



Figure 13. Energetics for CO_2 fixation and cyclic carbonate synthesis with IL-ZIF-90.

Int-2가 가장 안정적인 상태인 반면 IL-ZIF-90의 경우는 반응의 마지막 단 계인 Int-5가 가장 안정적인 상태이다. 선례 연구에 따르면 PO 18.1 mmol 을 120 ℃에서 3시간 반응시키면 IL-ZIF-90의 전환율은 97%, n-ZIF-90의 전환율은 51%로 IL-ZIF-90이 n-ZIF-90보다 더 높은 전환율을 나타낸다 [58]. n-ZIF-90과 IL-ZIF-90의 수율과 전환율을 Table 8에 나타내었다. Figure 13의 전체 에너지도에서 보듯이 IL-ZIF-90의 경우 에너지 장벽을 넘어서 정반응으로 진행되던 반응이 Int-5에서 PC (propylene carbonate) 가 촉매로부터 분리되는 마지막 단계로 계속 진행되고 높은 에너지 장벽 을 갖는 역반응으로 진행되지 않는다. 반면 Figure 12의 에너지도에서 보 듯이 n-ZIF-90의 경우 Int-2의 에너지 상태가 가장 안정되었으므로 Int-3 로 진행된 반응이 역반응에 의해 다시 Int-2로 되돌아 올 가능성이 높다. 즉, 화학적으로 삽입되었던 CO2가 반응 중간에 다시 원상태로 분리될 수 있으므로 IL-ZIF-90에 비해 정반응으로의 계속된 진행에 의한 전환율이 상대적으로 낮아질 수 있다. 한편 Figure 12에서 요오드 음이온의 위치가 매우 자유롭게 형성되는 것을 알 수 있는데 이는 계산에 삽입된 요오드 음이온이 구조 최적화 과정에서 한 위치에서 다른 멀리 떨어진 위치로 움 직인다고 생각하기 보다는 이온성 액체의 성질을 고려하면 해당 위치의 요오드 음이온이 사라지고 다른 떨어진 위치에서 다른 요오드 음이온이 삽입되는 것으로 간주하면 된다. 즉, 많은 요오드 음이온들이 주위에 존 재하여 요오드 음이온이 각 단계마다 다양한 위치에서 반응에 참여하는 것으로 이해할 수 있다.

Table 8. Catalyst screening for cycloaddition of PO with CO₂[58].

Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)	Yield(%)
n-ZIF-90	51	96	49
IL-ZIF-90	97	98	95

Reaction conditions: PO = 18.1 mmol, P_{CO_2} = 1 MPa, temperature = 120 °C, time = 3 h, catalyst to PO ratio = 0.49 mol%.

5. 결 론

본 연구는 분자모델링을 이용하여 에폭사이드와 이산화탄소를 이용해 고리형 카보네이트를 생성하는 반응에 대해 실험적으로 증명된 n-ZIF-90 및 IL-ZIF-90 촉매의 활성을 이론적인 반응 메카니즘과 에너지도 탐색을 통하여 증명하는 것을 목표로 하였다. 알데하이드로 기능화된 n-ZIF-90 촉매와 aminopyridine iodide를 고정화한 IL-ZIF-90 촉매는 계산의 편의나 시간 단축을 위해서 최소 반복구조 (cluster)만을 떼어내 이를 유사 분자 로 가정하여 계산하였다. 두 촉매의 반응을 비교해보면 속도결정단계와 가장 안정한 반응 중간체의 에너지가 다름을 알 수 있었으며 특히 후자의 차이에 의해 IL-ZIF-90이 n-ZIF-90보다 더 높은 전환율을 가지는 이유를 확인해 볼 수 있었다. 또한 이를 통해 촉매의 수율과 전환율이 달라지는 원인을 확인해볼 수 있었다.

Ⅳ.결론

본 연구에서는 계산화학을 기반으로 하여 가스 하이드레이트 구조의 안정성과 촉매 반응 메커니즘을 규명하는 것을 목표로 하였다.

- (1) HFC 계열의 냉매를 객체가스로 사용한 가스 하이드레이트의 열역 학적 에너지 비교를 통하여 가장 효율적으로 가스 하이드레이트를 형성할 수 있는 객체가스를 선정하였다. 또한 객체가스로 사용된 각 냉매의 안전성을 비교하여 해수담수화에 이용할 수 있는 객체 가스로 R-134a와 R-236fa를 선정하였다.
- (2) n-ZIF-90과 IL-ZIF-90 촉매의 반응 매커니즘을 확인해보았으며 두 촉매의 매커니즘 비교를 통해 두 촉매의 수율과 전환율이 차이나 는 원인은 가장 안정적인 중간체의 위치가 다른 것임을 파악하였 다.

이와 같이 계산화학을 통하여 가스 하이드레이트 구조의 에너지를 계 산하고 촉매의 매커니즘을 규명함으로써 실험적 결과를 뒷받침하는 이론 적 근거를 제시할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

[1] F. Jensen, "Introduction to computational chemistry," *John Wiley & Sons* (2013)

[2] 정관영, 전우철, 신은혜, 곽상규, "특별기획 3: 다차원 분자 모델링 및 전 산모사 기법의 적용," *NICE*, **32**(6), 775-779 (2014)

[3] D. M. Heyes, J. Baxter, U. Tüzün, R. S. Qin, "Discrete-element method simulations: from micro to macro scales," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 1853 (2004)

[4] P. J. Hoogerbrugge, J. M. V. A. Koelman, "Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics," *Europhys. Lett.*, **19**(3), 155 (1992)

[5] H. T. El-Dessouky, H. M. Ettouney, "Fundamentals of salt water desalination," *Elsevier* (2002)

[6] 서유택, 강성필, 이재구, 이흔, "[특별기고] 가스 하이드레이트: 차세대 에 너지 자원으로의 가치, 현황, 그리고 전망," *NICE*, **26**(3), 324-344 (2008)

[7] E. D. Sloan, "Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed.," *Marcel Dekker* (1998).

[8] G. A. Jeffrey, "Hydrate inclusion compounds," *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1**(3), 211–222 (1984)

[9] E. D. Sloan, "Fundamental principles and applications of natural gas hydrates," *Nature*, **426**(6964), 353–363 (2003)

[10] E. D. Sloan, "Gas hydrates: review of physical/chemical roperties," *Energ. Fuel.*, **12**(2), 191–196 (1998)

[11] W. L. Mao, H. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, "Hydrogen clusters in clathrate hydrate," *Science*, **297**(5590), 2247–2249 (2002)

[12] E. D. Sloan, "Introductory overview: Hydrate knowledge development," *Am. Mineral.*, **89**(8-9), 1155-1161 (2004)

[13] K. N. Park, S. Y. Hong, J. W. Lee, K. C. Kang, Y. C. Lee, M. G. Ha, J. D. Lee, "A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na+, Mg 2+, Ca 2+, K+, B 3+)," *Desalination*, **274**(1), 91–96 (2011)

[14] R. Rautenbach, A. Seide, "Technical problems and economics of hydrate-processes," *Proceeding of International Symposium on Fresh Water from Sea*, 43–51 (1978)

[15] B. W. Tleimat, "Freezing methods (Chapter 7), Principles of Desalination, 2nd Ed.," *Academic Press Inc.* (1980)

[16] A. H. Khan, "Desalination processes and multistage flash distillation practice," *Elsevier* (1986)

[17] P. Englezos, "Clathrate hydrates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(7), 1251-1274 (1993)

[18] R. A. McCormack, R. K. Andersen, "Clathrate desalination plant preliminary research study," US Bureau of Reclamation, Technical Services Center, Water Treatment Engineering and Research Group (1995)

[19] R. Tillner-Roth, H. D. Baehr, "An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K and pressures up to 70 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**(5), 657-729 (1994) [20] J. M. Calm, "Toxicity data to determine refrigerant concentration limits," *Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute, Arlington, VA (US)* (2000)

[21] Gaussian 09, Revision C.01, K. E. Riley, M. Pitoňák, P. Jurečka, P. Hobza, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. MontgomeryJr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010)

[22] D. Liang, R. Wang, K. Guo, S. Fan, "Prediction of refrigerant gas hydrates formation conditions," *J. Therm. Sci*, **10**(1), 64–68 (2001)

[23] D. Liang, K. Guo, R. Wang, S. Fan, "Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1, 1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1, 1-difluoroethane (HFC-152a)," *Fluid Phase Equilib.*, **187–188**, 61–70, (2001)

[24] T. Ogawaa, T. Itoa, K. Watanabea, K. Taharab, R. Hiraokab, J. Ochiaib, R. Ohmurac, Y. H. Morid, "Development of a novel hydrate-based refrigeration system: a preliminary overview," *Appl. Therm. Eng.*, **26**(17), 2157–2167 (2006)

[25] M. VonStackelberg, H. R. Muller, "Feste gashydrate II: Struktur und

Raumchemie," Z. Elektrochem., 58(1), 25-39 (1954)

[26] X. Wang, M. Dennis, L. Hou,. "Clathrate hydrate technology for cold storage in air conditioning systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **36**, 34–51 (2014)

[27] P. T. Anastas, R. L. Lankey, "Life Cycle Assessment and Green Chemistry: The Yin and Yang of Industrial Ecology," *Green Chem.*, **2**(6), 289–295 (2000)

[28] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, "Origins, current Status, and future Challenges of green chemistry," *Acc. Chem. Res.*, **35**(9), 686–694 (2002)

[29] M. North, R. Pasquale, C. Young, "Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 ," *Green Chem.*, **12**, 1514–1539 (2010)

[30] T. Sakakura, K.ANDhno, "The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide," *Chem. Commun.*, **11**, 1312–1330 (2009)

[31] S. Inoue, N. Yamazaki, "Organic and bio-organic chemistry of carbon dioxide," *Halsted Press* (1982)

[32] J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C. A. Johnson, "Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change," *Cambridge University Press* (2001)

[33] J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, "Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings," *Green Chem.*, **17**, 1966–1987 (2015)

[34] Y. Matano, H. Nomura, H. Suzuki, "Synthesis and structural comparison of triaryl(sulfonylimino) pnictoranes," *Inorg. Chem.*, **41**, 1940–1948 (2002)

[35] S. Shimada, O. Yamazaki, T. Tanaka, M. L. N. Rao, Y. Suzuki, M. Tanaka, "5,6,7,12-tetrahydrodibenz[c,f][1,5]azabismocines: Highly reactive and recoverable organobisnuth reagents for cross-coupling reactions with aryl bromides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1845–1848 (2003)

[36] H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, "Syntheses, structures, and dynamic behavior of chiral racemic organoantimony and -bismuth compounds RR'SbCl, RR'BiCl, and RR'SbM [R=2-(Me₂NCH₂)C₆H₄,R'=CH(Me₃Si)₂,M=H,Li,Na]," *Inorg. Chem.*, **42**, 1751–1757 (2003)

[37] S. F. Yin, J. Maruyama, T. Yamashita, S. Shimada, "Efficient fixation of carbon dioxide by hypervalent organobismuth oxide, hydroxide, and alkoxide," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 6590–6593 (2008)

[38] J. M. Sun, S. I. Fugita, M. Arai, "Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids," *J. Organomet. Chem.*, **690**, 3490–3497 (2005)

[39] V. Calo, A, Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, "Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts," *Org. Lett.*, **4**, 2561–2563 (2002)

[40] K. Koseva, N. Koseva, K. Troev, "Calcium chloride as co-catalyst of onium halides in the cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes," *J. Mol. Catal. A.*, **194**, 29-37 (2003)

[41] J. J. Peng, Y. Q. Deng, "Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids," *New. J. Chem.*, **25**, 639-641 (2001)

[42] L. N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, "New procedure for recycling homogeneous catalyst: propylene carbonate synthesis under supercritical CO_2 conditions," *Green Chem.*, **5**, 92–94 (2003)

[43] H. Kawanami, A. Sasaki, K. Matsui, Y. Ikushima, "A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system," *Chem. Commun.*, 896-897 (2003)

[44] Y. M. Shen, W. L. Duan, M. Shi, "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes," *J. Org. Chem.*, **68**, 1559–1562 (2003)

[45] X. B. Lu, Y. J. Zhang, B. Liang, X. Li, H. Wang, "Chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under extremely mild conditions with highly active bifunctional catalysts," *J. Mol. Catal. A.*, **210**, 31–34 (2004)

[46] X. B. Lu, Y. J. Zhang, K. Jin, L. M. Luo, H. Wang, "Highly active electrophile-nucleophile catalyst system for the cycloaddition of CO_2 to epoxides at ambient temperature," *J. Catal.*, **227**, 537–541 (2004)

[47] R. L. Paddock, Y. Hiyama, J. M. Mckay, S. T. Nguyen, "Co(III) porphyrin/ DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO2 and epoxides," *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2023–2026 (2004)

[48] B. M. Bhanage, S. I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, "Synthesis of dimeyhyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity," *Appl. Catal., A,* **219**, 259–266 (2001)

[49] H. Yasuda, L. N. He, T. Takahashi, T. Sakakura, "Non-halogen catalysts for propylene carbonate synthesis from CO₂ under supercritical conditions," *Appl. Catal., A*, **298**, 177–180 (2006)

[50] H. Yasuda, L. N. He, T. Sakakura, "Cyclic Carbonate Synthesis from Supercritical Carbon Dioxide and Epoxide over Lanthanide Oxychloride," *J. Catal.*, **209**, 547–550 (2002)

[51] M. Alvaro, C. Baleizao, D. Das, E. Carbonell, H. Garcia, "CO2 fixation

using reconerable chromium salts catalysts: use of ionic liquids as cosolvent or high-surface-area silicates as supports," *J. Catal.*, **228**, 254-258 (2004)

[52] L. F. Xiao, F. W. Li, J. J. Peng, C. G. Xia, "Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides," *J. Mol. Catal. A*, **253**, 265–269 (2006)

[53] J. Q. Wang, W. D. Yue, F. Cai, L. N. He, "Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions," *Catal. Commun.*, **8**, 167–172 (2007)

[54] J. Tharun, G. Mathai, A. C. Kathalikkattil, R. Roshan, Y. S. Won, S. J. Cho, J. S. Chang, D. W. Park, "Exploring the catalytic potential of ZIF-90: Solventless and co-catalyst-free synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂," *ChemPlusChem*, **80**, 715–721 (2015)

[55] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture," *Science*, **319**, 939 (2008)

[56] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks," *Acc. Chem. Res.*, 42, 58 (2009)

[57] W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, "Crystals as Molecules: Postsynthesis Covalent Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, 130(38), 12626–12627 (2008)

[58] J. Tharun, K. M. Bhin, R. Roshan, D. W. Kim, A. C. Kathalikkattil, R. Babu, H. Y. Ahn, Y. S. Won, D. W. Park, "Ionic liquid tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO_2 ," *Green Chem.*, **18**(8), 2479–2487 (2015).

[59] T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, "A bifunctional catalyst for carbon dioxide fixation: cooperative double activation of epoxides for the synthesis of cyclic carbonates," *Chem. Commun.*, **48**(37), 4489-4491 (2012)

[60] D. Y. Kwon, J. I. Kim, H. J. Kang, D. Y. Kim, J. H. Kim, B. Lee, M. S. Kim, "Recent Development to Generate Carbon Dioxide-based Cyclic Carbonate and Polycarbonate," *Clean Technology*, **17**(3), 201–208 (2011)

[61] K. R. Roshan, A. C. Kathalikkattil, J. Tharun, D. W. Kim, Y. S. Won, D. W. Park, "Amino acid/KI as multi-functional synergistic catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO_2 under mild reaction conditions: a DFT corroborated study," *Dalton Trans.*, **43**, 2023–2031 (2014)

[62] C. E. Check, T. O. Faust, J. M. Bailey, B. J. Wright, T. M. Gilbert, L. S. Sunderlin, "Addition of Polarization and Diffuse Functions to the LANL2DZ Basis set for P-Block Elements," *J. Phys. Chem. A*, **105**(34), 8111-8116 (2001)

[63] Y. Widjaja, M. M. Mysinger, C. B. Musgrave, "Ab Initio Study of Adsorption and Decomposition of NH₃ on Si(100)- (2×1) ," *J. Phys. Chem*, **104**, 2527-2533 (2000)

[64] Y. Widjaja, C. B. Musgrave, "A density functional theory study of the nonlocal effects of NH_3 adsorption and dissociationon Si(100) (2×1)," Surf. Sci., 469, 9-20 (2000)

[65] G. T. Wang, C. Mui, C. B. Musgrave, S. F. Bent, "Example of a Thermodynamically Controlled Reaction on a Semiconductor Surface: Acetone on Ge(100)- 2×1 ," *J. Phys. Chem*, **105**, 12559–12565 (2001)

[66] C. Mui, C. B. Musgrave, "Initial Nitridation of the Ge(100)- 2 \times 1 Surface by Ammonia," *Langmuir*, **21**, 5230–5232 (2005)