

금속-유기 골격체(Metal-organic Frameworks)를 활용한 물로부터의 유해 유기물의 흡착 제거

서필원 · 송지윤 · 정성화[†]

경북대학교 화학과 및 청정나노소재 연구소
(2016년 5월 18일 접수, 2016년 6월 24일 심사, 2016년 6월 25일 채택)

Adsorptive Removal of Hazardous Organics from Water with Metal-organic Frameworks

Pill Won Seo, Ji Yoon Song, and Sung Hwa Jung[†]

Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea
(Received May 18, 2016; Revised June 24, 2016; Accepted June 25, 2016)

초 록

수자원의 효과적 활용을 위해 유해물질을 제거하는 기술이 중요하며 흡착이 하나의 경쟁력 있는 기술로 검토/개발되고 있다. 흡착공정이 경쟁력을 가지기 위해서는 뛰어난 성능의 흡착제 개발이 중요하다. 유기물과 무기물 모두를 함유한 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 큰 표면적, 세공부피, 잘 정의된 세공 구조 및 용이한 기능화 등으로 인해 다양한 흡착에 활용되고 있다. 본 고에서는 MOFs를 이용하여 물로부터 유해한 유기물을 흡착제거하는 기술을 요약, 정리하였다. 단순히 흡착량이나 속도를 증가하는 연구 대신에 흡착질과 흡착제 간의 상호작용의 메커니즘을 요약하였고 이를 위해 MOFs를 수정/기능화한 연구를 정리하였다. 이러한 요약으로부터 독자들은 유해물질의 흡착제거를 위한 흡착제의 필요 물성 및 수정에 대해 이해를 하게 될 것이며 흡착 외에 유기물들의 저장 및 전달에 대한 새로운 아이디어를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract

Removing hazardous materials from water resources is very important for efficient utilization of the resources, and adsorptive removal is regarded as a competitive technology when good adsorbents with high capacity/selectivity are available. Metal-organic framework (MOF), composed of both organic and inorganic (metallic) species, have been tried for various adsorptions because of huge surface area/pore volume, well-defined pore structure, and facile functionalization. In this review, we summarized technologies on adsorptive removal of hazardous organics from water mainly using MOFs as adsorbents. Instead of reporting high adsorption capacity or rate, we summarized mechanisms of interaction between adsorbates (organics) and adsorbents (MOFs) and methods to modify or functionalize MOFs for effective adsorptions. We expect for readers of this review to understand needed characteristics of adsorbents for the adsorptive removal, functionalization of MOFs for effective adsorption and so on. Moreover, they might have an idea on storage and delivery of organics via understanding of the mechanism of adsorption and interaction.

Keywords: adsorption, hazardous materials, mechanism, metal-organic frameworks

1. 서 론

21세기는 물의 시대라고 흔히들 얘기하고 있고 지난 2015년 4월에 대구/경북에는 제7차 세계 물포럼이 열린 바와 같이 깨끗하고 안전한 물의 확보는 국가의 미래를 결정할 정도로 매우 중요한 사항이다. 우리나라는 인구 밀집과 과도한 산업화는 물론이고 의약품 및 생활용품(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)의 오남용으로 수

질이 계속 악화되고 있고 특히 환경호르몬의 축적으로 인해 다양한 문제점이 발생하고 있다. 예로, 국내 물고기의 중성화는 최근 약 10년 사이에 4-6배나 증가하고 있으며 안동 근방의 낙동강에서 발견되는 붕어의 45.5%가 중성이다[1]. 또한 가장 강력한 항생제인 반코마이신에 내성이 있는 균의 비율이 낙동강 분류에는 100%이며 다른 나라에 비해서도 매우 높은 내성균 비율을 보일 정도로 강물의 오염은 심각한 상황이다[1]. 최근의 시드니대학교의 연구결과[2]에 따르면 한국의 강에서 다양한 유기 오염물질(새롭게 부각되는 유기 오염물질, Contaminants of emerging concern, CECs)이 환경적으로 영향을 줄 정도로 검출되고 있다. 그러나, 전통적인 수처리 방법(예로, 응집, 침전, 여과, 소독 등)으로는 유기오염물, 특히 CECs을 제거하는 것에는 큰 한계가 있고 새로운 기술 개발이 아주 필요한 상황이다[3-5]. 즉, 이러한

[†] Corresponding Author: Kyungpook National University,
Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center, Daegu
41566, Korea
Tel: +82-53-950-5341 e-mail: sung@knu.ac.kr

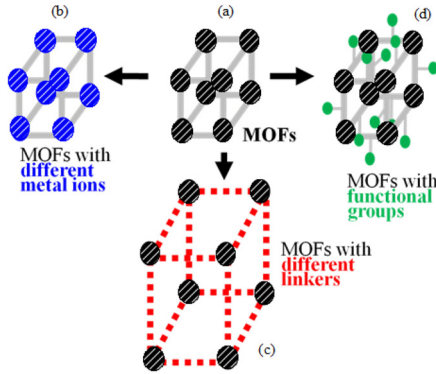


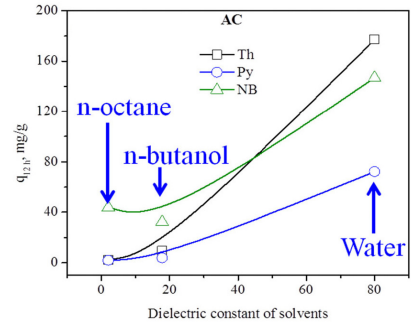
Figure 1. Schematic presentations of analogous MOFs. (a) Pristine MO; (b) MOF with different metal ion; (c) MOF with different linker; (d) MOF with functional groups. Redrawn from the reference[9].

CECs 문제를 해결하기 위한 노력, 특히 제거 기술 개발이 극히 필요하다. 최근 이러한 유기 오염물의 제거를 위한 연구가 비교적 활발히 시작되고 있으나 단편적인 연구 결과가 나열되고 있고 체계적이고 화학적인 접근이 부족한 현실이다[5-7]. 향후 국내외를 통틀어 물의 중요성 및 정제/재활용의 중요성이 크게 증가될 것이 자명하므로 유기 CECs의 제거 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다.

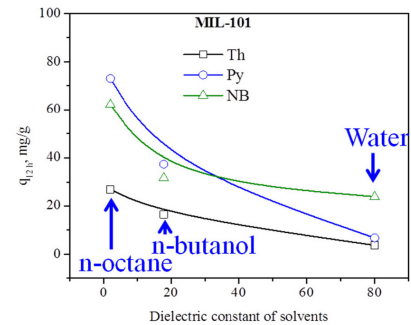
수질에 큰 영향을 주는 유기물로는 산업용 유기물(벤젠, 염소화된 벤젠류, 니트로벤젠, 페놀, 염소화된 페놀류 및 프탈레이트 등), 염료(dye), 의약품 및 생활용품(PCPs)과 유출된 기름(spilled oil) 등을 들 수 있다[7]. 산업용 유기물은 생산, 유통 및 사용 중에 유출을 최소화하는 것이 중요하다. 염료는 10만 가지 이상이 개발되었고 매년 약 100만 톤이 사용되고 그중 약 2%가 방류되는 것으로 알려져 있다[7]. 염료는 진한 색을 가지고 수명이 길어 환경에 아주 큰 악영향을 준다. 생활 수준의 향상에 따라 사용량이 급격히 늘고 있는 PPCPs는 소비자의 요구에 따라 수명이 길며 사용하지 않고 버려지는 양도 매우 높아 최근에 환경 관점에서 큰 관심을 끌고 있다[7]. 기름 유출은 보통 사고로 발생하나 2007년 태안 앞바다의 사고를 회상하면 그 영향은 매우 심각하다고 할 수 있다. 이상에서 본 바와 같이 근원에 무관하게 유기물은 수자원을 크게 오염시킬 수 있고 이를 제거하는 기술 개발이 아주 중요하다[5-7].

전술한 바와 같이 전통적인 수처리 방법으로는 이러한 유기물들을 충분히 제거하기가 어렵다. 흡착제거는 운전조건이 온화하고 촉매/산소/수소 등의 값비싼 원료가 필요하지 않고 특히 2차 오염물질이 발생하지 않는 등 유해 유기물을 제거하는 하나의 경쟁력 있는 기술로 생각할 수 있고 최근 활발히 연구되고 있다[5-7]. 그러나 흡착제거의 경쟁력을 위해서는 값싸고 재생 가능한 우수한 흡착제의 개발이 매우 중요하다. 활성탄을 포함한 탄소 소재, 제올라이트 및 메조 다공성 물질 등은 물론이고 다양한 부산물들이 흡착제로 개발되고 있다[5-7].

유기물과 무기물(금속)을 모두 함유한 다공체(금속-유기 골격체, metal-organic frameworks, MOFs)는 다양한 조성, 구조는 물론이고 용이한 기능화 등으로 아주 많은 연구가 진행되고 있고 다양한 응용 가능성을 보이고 있다[8]. Figure 1은 MOF의 구조를 보이고 있다. Figure 1a는 일반적인 MOFs의 구조를 보이며 빗금 친 원으로 표기된 부분이 금속 혹은 금속 클러스터를 의미하고 막대로 표기된 부분은 유기물 혹은 링커(linker)라 불리는 부분을 나타낸다. 금속과 유기물 간의 이러한 조립(배위 결합)으로 MOFs가 얻어지며 큰 표면적 및 세공부피를 갖고 세공의 크기도 조절 가능하기에 다양한 흡착연구가 진행되고



(a)



(b)

Figure 2. Adsorbed amounts of simple aromatics such as thiophene, pyrrole and nitrobenzene from solutions with different solvents (n-octane, n-butanol, and water). Figure (a) and (b) show the adsorption over activated carbon and typical MOF (MIL-101), respectively[21].

있다[9-14]. 특히 Figure 1은 ‘유사 MOFs’ (analogous MOFs)의 개념을 보여주고 있다[9]. 즉, 같은 구조의 MOFs에 금속을 대체한 구조도 가능하며(Figure 1b), 유기 링커를 대체하여도 유사한 구조가 얻어질 수가 있다(Figure 1c). 또한, 기존 MOFs에 다양한 작용기를 도입하여도 구조가 유지될 수 있다(Figure 1d). 이러한 유사 MOFs는 금속 및 링커 효과는 물론이고 작용기를 활용/대비할 수 있으므로 최근에 큰 관심을 끌고 있고 특히 화학적 관점에서 매우 흥미로운 물질이다[9].

본 고에서는 MOFs를 이용하여 물로부터 유기물을 흡착제거한 연구를 정리하였다. 단순히 흡착량 및 흡착 속도 증가 등의 연구 결과 보다는 흡착 메커니즘에 초점을 맞춘 연구를 요약하였다. 이러한 메커니즘 연구는 흡착제거는 물론이고 향후 저장 및 전달(특히 의약품 및 농약 등)에 관련된 기술 개발에 활용될 수 있기 때문에 매우 중요하다. 반면, MOFs 및 유해 물질 등에 관한 소개 및 정리는 최소화하였다. 관련된 훌륭한 총설 문헌이 매우 많기 때문이다. 본 고를 통해 독자들은 MOFs와 유기물의 상호작용의 메커니즘에 대해 이해할 수 있고 이를 바탕으로 유기물의 흡착, 제거 및 분리 등의 개발에 관한 새로운 아이디어를 얻을 수 있을 것이다.

2. 본 론

2.1. MOFs의 흡착제거의 유용성

MOFs는 매우 큰 표면적/세공부피, 잘 정의된 세공크기 등의 우수한 특징을 가져 흡착제로 사용될 가능성이 매우 높다[10-14]. 실제 연구의 흡착탈황 및 탈질 공정 등에 많은 연구가 이루어지고 있다

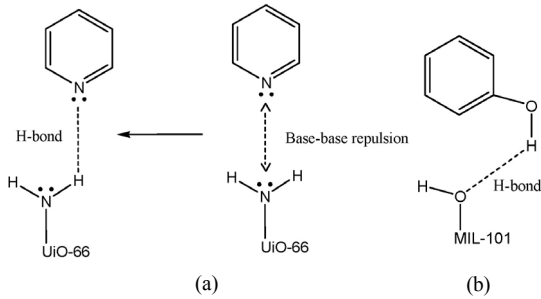


Figure 3. Schemes to show the contribution of H-bonding in (a) adsorption of pyridine over UiO-66-NH₂ and (b) adsorption of phenol over MIL-101-OH[24,25].

[15-19]. 또한 유해한 물질의 흡착제거에도 활용될 수 있고[10,11] 물의 재순환에도 적용될 가능성이 있다[20]. 한편, MOFs는 금속 및 유기물을 모두 함유할 뿐만 아니라 다양한 작용기(예로, μ -OH기 등)를 가져 보통 친수성을 보인다. 따라서 활성탄 같은 소수성 물질에 비해 물로부터 어떤 유기물을 흡착하기에는 부적합할 때가 많다[21]. 예를 들자면 Figure 2와 같이 단순한 방향족 화합물의 흡착량은 옥탄에서는 활성탄에 대비하여 전형적인 MOF (MIL-101)가 우수한 성능을 보이나 물에서는 그 반대의 경향을 보였다[21]. 그러나 다양한 흡착자리를 도입하거나[6,7] 복합체[22]를 만들면 선택적 흡착이 가능해지고 어떤 유기물을 물로부터 효과적으로 흡착/제거할 수가 있다. 이미 말한 바와 같이 MOFs는 다양한 작용기를 도입하는 것이 비교적 용이 [23]하므로 MOFs의 수정 후 우수한 흡착 성능 및 선택성을 보이게 된다[6,7,14,15]. 물론, 수정 없이도 일부의 MOFs는 흥미로운 흡착 성능을 보이기도 한다[6,7]. 물로부터 유기물을 선택적으로 제거하기 위해서는 단순히 MOFs의 표면적과 세공부피를 높이거나 반데르발스 상호작용을 증가하여 성능을 향상시켜도 한계가 있다. 대신에 적당한 작용기의 도입으로 아주 선택적인 흡착메커니즘을 도입하는 것이 흡착성능, 선택성 및 속도 등을 높이는 데 유용한 방안이다[6,7]. 지금부터는 그러한 선택적 흡착 메커니즘 및 관련된 연구현황을 기술한다.

2.2. 수소 결합에 의한 흡착제거

수소 결합은 비록 결합 세기는 비교적 약하지만 다양한 화학적 현상, 특히 바이오폴리머 등의 크기가 큰 분자의 화학현상을 설명하는데 활발히 사용되고 있다. MOFs 관련 연구에서도 수소 결합은 다양한 분야에서 특히 흡착에서 큰 기여를 한다. 그 이유는 MOFs에 다양한 극성 결합 혹은 성분이 존재하기 때문이다. 흡착질에도 극성 자리가 존재하면 MOFs와 다양한 수소 결합을 할 수 있다. 예로, Figure 3a에서 보여진 바와 같이 아미노 그룹이 있는 MOF에 피리딘을 흡착하면 쉽게 예측되는 염기-염기 간의 반발보다는 수소 결합으로 흡착량 및 속도 등의 성능이 향상된다[24]. 반면, 염료류에 존재하는 페놀을 흡착할 시 HO 기가 존재하는 MOF (MIL-101-OH)를 적용하면 Figure 3b와 같이 수소 결합을 하게 되고 HO 기가 없는 MOF 대비하여 흡착 성능이 크게 향상되었다[25]. Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 피리딘 및 페놀 흡착 시 MOFs들은 각각 수소 주개(donor) 및 수소 받개(acceptor)로 작용한다. 즉, 흡착제 및 흡착질의 성질에 따라 매우 다양한 수소 결합이 일어날 수 있다.

MOF들을 기반으로 한 수처리를 위한 흡착에서도 유기물은 다양한 극성 작용기를 가지므로, MOF를 극성 자리를 가지도록 기능화하면 다양한 수소 결합이 일어날 수 있다. 예로, 니트로페놀의 흡착 시 NH₂

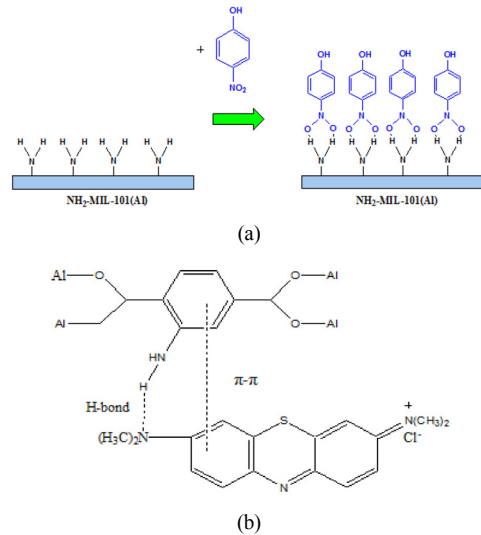


Figure 4. Schemes to show the contribution of H-bonding in (a) adsorption of nitrophenol over MIL-101-Al-NH₂ and (b) adsorption of methylene blue over MIL-53-Al-NH₂[26,27].

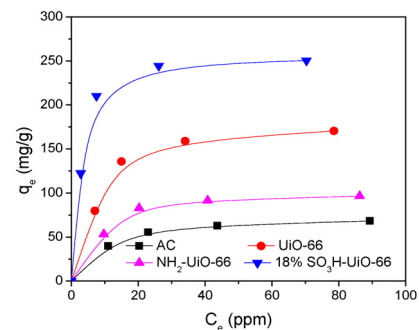


Figure 5. Adsorption isotherms (for the adsorption of DCF over AC, UiO-66, NH₂-UiO-66 and 18% SO₃H-UiO-66) to show the importance of acid-base interaction in adsorption of DCF[32].

기가 존재하는 MOF (NH₂-MIL-101-Al)를 사용하면 작용기가 없는 MOF에 비해 매우 높은 흡착량을 보였다[26]. 이러한 결과는 Figure 4a와 같이 6각형의 안정한 고리구조를 갖는 수소결합으로 설명될 수 있었다. 메틸렌 블루(MB) 및 말라카이트 그린(MG) 같은 양이온 염료의 흡착에도 수소 결합이 큰 역할을 한다[27]. NH₂ 기가 존재하는 MOF를 사용하면 Figure 4b와 같은 수소 결합이 MOF와 염료 사이에 발생하는 것이다. 그 외 다양한 수소 결합을 기대할 수 있다. 예로 -OH와 -NH₂ 같은 작용기는 수소 주개는 물론이고 받개로도 작용할 수 있으므로 다양한 방법으로 수소결합을 할 수 있고 흡착량 및 선택성 증가를 유도할 수 있다[28-31].

2.3. 산-염기 상호작용에 의한 흡착제거

염료나 PPCPs 등의 유기물은 산성 혹은 염기성 작용기를 가질 수 있고 MOFs도 유사한 작용기를 도입할 수 있으므로 산-염기 상호작용은 흡착 성능 및 선택성 개선에 큰 기여를 한다. 예로, diclofenac (DCF)의 흡착 시 HSO₃⁻ or H₂N⁺ 작용기를 도입한 UiO-66 MOF들은 DCF의 -COOH 작용기와 산-염기 (인력) 혹은 염기-염기(척력)의 상호작용을 할 수가 있다[32]. 따라서, Figure 5에서 보는 바와 같이 H₂N-UiO-66 < UiO-66 < HSO₃-UiO-66의 성능 증가를 보였다. 이는

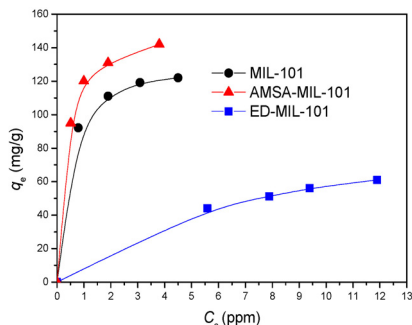


Figure 6. Adsorption isotherms (for adsorption of naproxen over the virgin and modified MIL-101s)[33] to show the importance of acid-base interaction in adsorption of naproxen.

DCF의 염기성 작용기(-NH)와 MOFs의 작용기들 간의 산-염기 및 염기-염기 상호 작용 때문에 일어나는 현상이다.

대표적인 PPCPs인 naproxen과 clofibric acid의 흡착에서 산 혹은 염기 작용기를 도입한 MOFs (MIL-101)를 적용하였다[33]. 앞의 경우와 유사하게 산-염기 상호작용이 큰 효과를 보였으나 이 경우에는 두 PPCPs에 공존하는 -COOH와 MOFs의 작용기 간의 상호작용이 중요하였다. 즉, 산성 작용기가 존재하면 산-산 간의 반발이 발생하고 염기성 작용기가 존재하면 산-염기 간의 인력이 작용하여 두 PPCPs의 흡착량은 Figure 6과 같이 ED-MIL-101 < MIL-101 < AMSA-MIL-101 순으로 증가하였다(AMSA: aminomethanesulfonic acid; ED : ethylenediamine)[33].

수처리 외에 연료유 정제에도 다양한 산-염기 반응이 흡착 효율을 증가시키기 위해 적용되었다. 특히 휘발된 같은 염기성의 질소 함유 화합물은 산성 작용기를 MOFs에 도입할 경우 흡착량이 크게 증대될 수 있었고[34-36] 황 함유 화합물의 흡착 제거에서도 황 함유 화합물은 약한 루이스 염기이므로 흡착제 즉 MOFs의 산성 성분은 흡착에 효과적이었다[37-40].

2.4. 배위결합에 의한 흡착제거

배위결합은 루이스산에 루이스염기가 전자쌍을 주는 산-염기 상호 작용으로 볼 수도 있으나 배위결합이 여러 흡착에서 흥미로운 결과를 보여 본 절에서 별도로 설명한다. MOFs의 금속은 보통 결합 자리가 모두 포화되거나(결합에 참여하나) 탈수 반응 등을 통해 일부의 금속 자리는 추가로 결합을 할 수 있는 배위 빈자리(coordinationally unsaturated sites, CUSs) 혹은 빈금속자리(open metal sites, OMSs)로 바뀔 수 있다[41]. 이러한 자리에 전자가 풍부한(예로 : N 등) 작용기를 함유한 흡착질이 접근하면 배위결합이 일어날 수 있고[41] 따라서 흡착 성능이 크게 개선될 수 있다.

p-Arsanilic acid (ASA)과 roxarsone (ROX) 같은 유기비소산은 아주 유해한 무기 비소화합물로 변환되기 전에 제거하는 것이 필요하며 유사 MIL-100s들을 사용하여 흡착제거하고자 하였다[42]. 아주 흥미롭게도 MIL-100들 중 중심금속이 철인 경우에만 탁월한 성능을 보였고 (알루미늄 및 크롬인 경우는 효과가 미약함) 이는 용이한 물의 탈착 (ASA or ROX의 흡착을 위해 필요한 단계) 때문임을 알 수 있었고 중심금속의 중요성도 알 수 있었다[42]. 흡착 후 FTIR 분석 및 재생성 실험을 통해 흡착은 철의 OMS에 유기비소산 이온이 배위결합을 통해 일어남을 알 수 있었다. 일반 유기용매를 사용한 탈착(흡착된 유기비소산)은 매우 비효율적이었으나 소량의 산을 적용하면 산이 촉매로

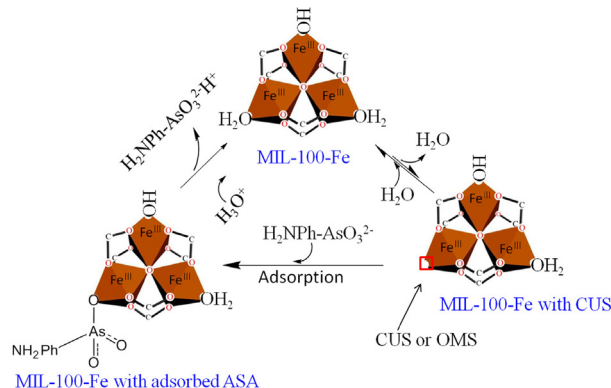


Figure 7. Suggested mechanism for the adsorption and desorption of p-arsanilic acid (ASA) over MIL-100-Fe[42] to show the contribution of coordination in adsorption of ASA.

작용하여 탈착을 충분히 쉽게 일어나게 하고 따라서 재생 가능한 흡착제로 여러 번 사용할 수 있었다. Figure 7은 흡착/탈착/재생 메커니즘을 보여주고 있다[42].

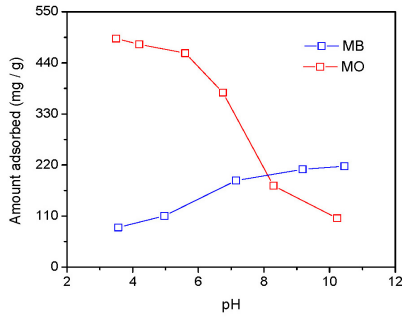
PFOA (perfluorooctanoic acid)의 음이온도 MIL-101-Cr의 OMS (Cr(III) 자리)에 배위결합 혹은 콤플렉스를 통해 흡착됨도 보고된 바 있고[43] MB가 MIL-100-Fe에 흡착될 때 MB의 N(CH₃)₂가 Fe(III) OMS에 흡착되는 현상도 알려진 바 있다[44].

2.5. 정전기적 인력에 의한 흡착제거

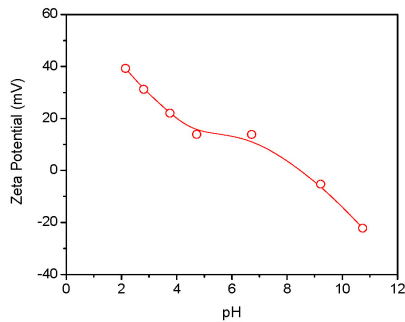
MOF를 이용한, 물로부터의 유기물 흡착에서 전통적으로 가장 흔히 관찰되는 메커니즘은 정전기적 인력에 의한 상호작용이다[6,7]. 그 이유는 흡착제인 MOFs는 다양한 표면전위를 가질 수 있고 특히 pH에 따라 표면전위가 크게 변화하기 때문이다. 또한 최근에는 MOF의 기능화 후 다양한 전하를 도입할 수도 있다. 반면 흡착질도 여러 작용기를 가지므로 pH에 따라 다양한 전하를 가지게 된다. 따라서, 정전기적 인력 및 척력이 아주 흔히 관찰되는 현상이고 이를 이용하여 흡착 성능을 개선한 예가 다양하게 알려져 있다.

정전기적 인력을 활용한 흡착은 2010년부터 보고되기 시작하였다. 즉, MIL-101을 기능화하여 아미노기를 도입한 후 산처리를 하여 암모늄기를 얻고 난 후 음이온 성의 염료 (MO)의 흡착량을 크게 증가시킬 수 있었다[45]. 또한, MOF-235를 활용한 MO 및 MB 흡착 실험에서 pH에 따른 아주 흥미로운 결과를 보였다[46]. Figure 8a에서 보는 바와 같이 pH가 증가하면 MO의 흡착량은 크게 감소하나 MB의 흡착량은 반대로 증가하였다. 그 MOF의 표면전하를 측정하여 pH가 증가할수록 흡착제의 표면은 음의 전하를 가지는 것을 알 수 있었다 (Figure 8b). 따라서 높은 pH에서 음이온인 MO와 양이온인 MB는 음의 흡착제와 각각 척력 및 인력을 가지게 되고 관측된 pH 효과를 아주 잘 설명할 수 있었다. 따라서, 정전기적 인력이 아주 중요한 흡착 메커니즘임을 알 수 있었다.

음이온성 MOFs에 양이온의 염료를 흡착하거나[47] MOF의 작용기에 양의 전하를 도입하여 음이온의 염료를 흡착한 결과[48]도 정전기적 인력의 중요성을 보여 주었다. MOF에 유사하게 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)의 양이온 성분을 도입하여 음이온 성분(-COO)과 정전기적 상호작용을 증가시키기도 하였다[49]. Naproxen, clofibric acid [50], bis-phenol-A (BPA)[51], 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)[52], 프탈산[53], ASA[54], methylchlorophenoxypropionic



(a)



(b)

Figure 8. Figures to show the contribution of electrostatic interactions in adsorption of MO and MB. (a) Effect of pH of dye solutions on the adsorbed amount of MO and MB over MOF-235, (b) Zeta potential of MOF-235 in various pH conditions[46].

acid (MCPP)[55], 및 DCF[32] 등의 흡착에서도 유사한 메커니즘이 중요한 기여를 하였다.

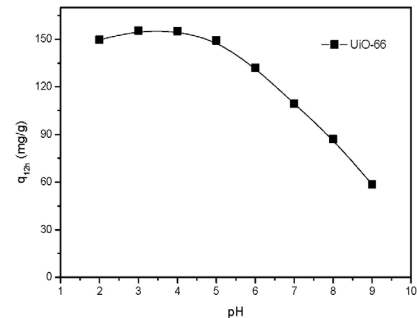
2.6. π-π 상호작용에 의한 흡착제거

MOFs는 다양한 유기물을 링커로 사용하여 합성되나 보통 벤젠, 나프탈렌 및 이미다졸 같은 방향족의 고리형 물질을 사용한 예가 많다 [8,9]. 또한 물에서 관측되는 PPCPs 등의 다양한 유기물들은 보통 방향족 고리를 함유할 경우가 많다. 흡착제와 흡착질 모두 방향족 고리를 가지고 있으므로 π-π 상호작용이 쉽게 기대되며 실제 MOFs를 사용한 많은 유기물의 흡착이 π-π 상호작용에 의해 일어난다.

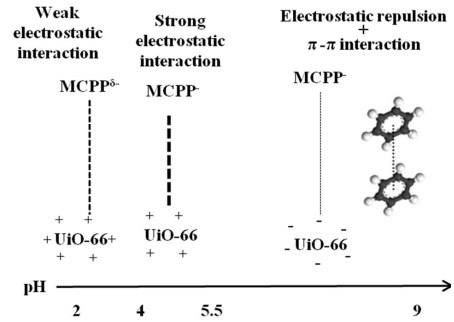
UiO-66을 이용한 MCPP의 흡착에서 표면전위와 높은 pH에서의 MCPP의 음의 전하를 고려하면 높은 pH에서는 정전기적 반발이 기대되었고 흡착량이 아주 낮을 것으로 예측되었다[55]. 그러나 Figure 9a와 같이 pH > 5에서도 상당량의 흡착량을 보였는데 이는 π-π 상호작용으로 해석할 수 있었다. UiO-66에서의 MCPP 흡착은 Figure 9b와 같이 정전기적 인력 및 π-π 상호작용으로 설명될 수 있었다[55]. Graphene-ZIF-67에서의 benzotriazole[56], ZIF-8에서의 tetracycline [57], MIL-53-Al-NH₂에서의 양이온 염료(MB, MG)[27], MIL-101에서의 BPA[58] 및 ZIF-8에서의 humic acid의 흡착[59]에서도 유사한 π-π 상호작용이 중요한 메커니즘으로 보고되었다.

2.7. 기타 메커니즘에 의한 흡착제거

MOFs는 제올라이트 및 메조세공물질 등과 유사하게 잘 정의된 세공 구조를 가지므로 형상선택적 흡착 및 분리가 가능하다. 이러한 현상은 기상[60]은 물론이고 액상에서도 관측되었다[61]. 예로, 세공크



(a)



(b)

Figure 9. (a) Effect of pH on the amount of adsorbed MCPP over UiO-66. (b) Scheme to show the plausible mechanism of MCPP adsorption over UiO-66[55].

기가 다른 유사한 3종류의 MOFs에 MO, MB 및 rhodamine B (RB)를 흡착하였고 다른 두 염료에 비해 크기가 큰 RB의 흡착은 용이하지 않았다.

유기비소산의 흡착에서 언급된 바와 같이 유사한 MOFs의 중심금속도 흡착에 큰 효과를 보였다[42]. 유사하게 MO와 MB의 흡착에서 MIL-100-Cr, -Fe는 매우 흥미로운 결과를 보였다[62]. MIL-100-Fe는 두 흡착질 모두에 우수한 흡착 성능을 보였다. 그러나 MIL-100-Cr은 오로지 MB에만 우수한 흡착능을 보였다. 따라서 두 물질은 염료 제거는 물론이고 선택적 분리에도 적용될 수 있다는 점을 보였다. 자세한 메커니즘의 연구 필요성이 제시되었다[62].

소수성 MOFs가 소수성 물질(예로 누출된 기름 등)을 흡착 시에는 소수성 상호작용이 매우 중요한 역할을 한다. 전술한 바와 같이 MOFs는 대부분 친수성이나[63] 일부 zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)[64] 및 fluorous MOF (예로 FMOF-1)는 소수성이 크며 따라서 소수성 상호작용을 통해 소수성의 흡착질 제거에 우수한 성능을 보였다[65]. Graphene-ZIF-67을 이용한 benzotriazole의 흡착[56]에도 소수성 상호작용이 중요한 역할을 하였다. 최근 연구 결과에 의하면 수분 혹은 산소를 함유한 물질의 존재 하에서 오히려 흡착 탈착 성능이 증가하는 결과(유연한 MOFs, MIL-53을 적용한 연구)도 보고된 바 있으며[66] 흡착 공정이 단순하게 한 두 개의 인자로 설명되지 않는 연구 결과를 보였다.

MOFs의 결정크기를 변경하거나 메조 세공을 도입한 MOFs 등의 흡착에서는 흡착 메커니즘이 기본 MOFs의 메커니즘에서 크게 변화하지 않는다. 다만, 흡착 속도는 일반적으로 결정크기가 작아지거나 메조 세공을 도입할수록 증가하였다[54]. 따라서 실제 공업적 적용에서는 이러한 인자들이 중요한 역할을 할 것이다.

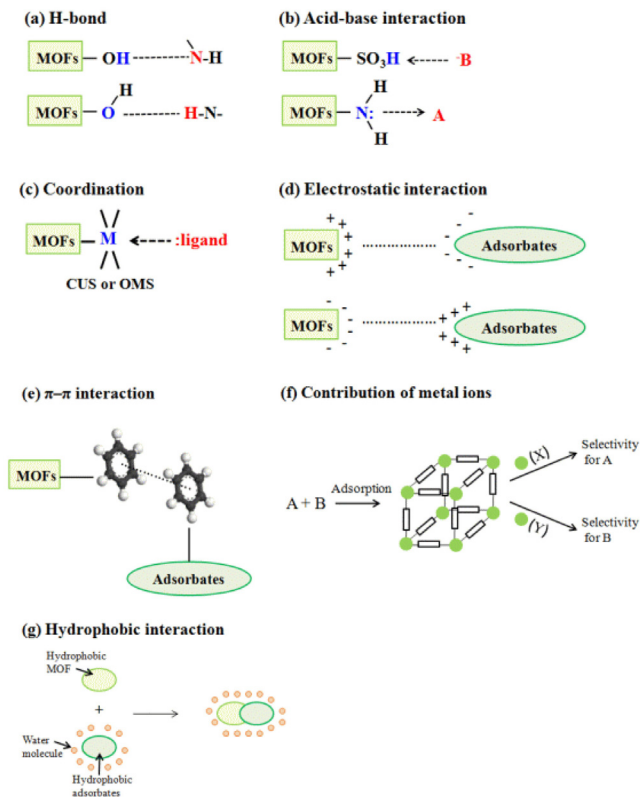


Figure 10. Schematic diagram of possible mechanisms for adsorptive removal of organics over MOFs : (a) H-bond, (b) acid-base interaction, (c) coordination, (d) electrostatic interaction, (e) π - π interaction, (f) contribution of metal ions of MOFs, and (g) hydrophobic interaction.

3. 결 론

본 고에서는 MOFs를 활용하여 물로부터 유해 유기물을 흡착제거하는 연구, 특히 메커니즘에 대해 정리 및 요약하였다. MOFs의 다양한 수정 가능성 및 표면 전위는 물론이고 흡착질 유기물의 다양한 작용기 및 전하 등으로 다양한 흡착메커니즘이 작동함을 알 수 있었다. 실제 흡착에서는 하나 이상의 흡착메커니즘이 흡착 현상을 설명하는데 필요하기도 하였다. 중요한 메커니즘으로는 Figure 10에서 요약된 바와 같이 수소 결합, 산-염기, 정전기적 인력, π - π 상호작용, 중심 금속의 기여, 세공크기 효과(형상선택적 흡착) 및 소수성 상호작용 등을 들 수 있다. 유기물과 MOFs의 다양한 작용기, 화학적 성질 및 수정 가능성을 고려하면 물로부터 유해한 유기물을 흡착제거하기 위해서는 흡착 메커니즘을 고려하면 탁월한 흡착성능 및 선택적 흡착이 달성될 수 있을 것이다. 이러한 기술은 단순히 흡착제거에 응용되는 것 외에 더 나아가 저장 및 전달(약물, 농약, 향료 등)에 활용될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2015학년도 경북대학교 복원학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. The Chosun Ilbo (2014. 11. 28-29).
2. Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo et al., A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.*, **619**, 473-474 (2014).
3. J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. A. Ferro-García et al., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, **93**, 1268-1287 (2013).
4. D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer et al., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202-1211 (2002).
5. C. Jung, A. Son, N. Her et al., Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review, *J. Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1-11 (2015).
6. N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review, *J. Hazard. Mater.*, **244**, 444-456 (2013).
7. Z. Hasan and S. H. Jhung, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *J. Hazard. Mater.*, **283**, 329-339 (2015).
8. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe et al., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, **341**, 1230444 (2013).
9. S. H. Jhung, N. A. Khan, and Z. Hasan, Analogous porous metal-organic frameworks: Synthesis, stability and application in adsorption, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 7099-7109 (2012).
10. E. Barea, C. Montoro, and J. A. R. Navarro, Toxic gas removal - metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5419-5430 (2014).
11. J. B. DeCoste and G. W. Peterson, Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals, *Chem. Rev.*, **114**, 5695-5727 (2014).
12. B. V. de Voorde, B. Bueken, J. Denayer et al., Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5766-5788 (2014).
13. H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson et al., Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 836-868 (2012).
14. N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, Adsorption and removal of sulfur or nitrogen-containing compounds with metal-organic frameworks (MOFs), *Adv. Porous Mater.*, **1**, 91-102 (2013).
15. I. Ahmed and S. H. Jhung, Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks, *J. Hazard. Mater.*, **301**, 259-276 (2016).
16. N. A. Khan and S. H. Jhung, Remarkable adsorption capacity of CuCl₂ loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1198-1201 (2012).
17. N. A. Khan, J. W. Jun, J. H. Jeong et al., Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene, *Chem. Commun.*, **47**, 1306-1308 (2011).
18. B. V. de Voorde, M. Boulhout, F. Vermoortele et al.,

- N/S-Heterocyclic contaminant removal from fuels by the mesoporous metal-organic framework MIL-100: The role of the metal ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9849-9856 (2013).
19. I. Ahmed, N. A. Khan, and S. H. Jung, Graphite oxide/metal-organic framework (MIL-101): Remarkable performance in the adsorptive denitrogenation of model fuels, *Inorg. Chem.*, **52**, 14155-14161 (2013).
 20. E. M. Dias and C. Petit, Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 22484-22506 (2015).
 21. B. N. Bhadra, K. H. Cho, N. A. Khan et al., Liquid-phase adsorption of aromatics over a metal-organic framework and activated carbon: Effects of hydrophobicity/Hydrophilicity of adsorbents and solvent polarity, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 26620-26627 (2015).
 22. I. Ahmed and S. H. Jung, Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption, *Mater. Today*, **17**, 136-146 (2014).
 23. S. M. Cohen, Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 970-1000 (2012).
 24. Z. Hasan, M. Tong, B. K. Jung et al., Adsorption of pyridine over amino-functionalized metal-organic frameworks: Attraction via hydrogen bonding versus base-base repulsion, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 21049-21056 (2014).
 25. B. N. Bhadra, I. Ahmed, and S. H. Jung, Remarkable adsorbent for phenol removal from fuel: Functionalized metal-organic framework, *Fuel*, **174**, 43-48 (2016).
 26. B. Liu, F. Yang, Y. Zou et al., Adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solutions on metal-organic frameworks: Effect of hydrogen bonding, *J. Chem. Eng. Data*, **59**, 1476-1482 (2014).
 27. C. Li, Z. Xiong, J. Zhang et al., The strengthening role of the amino group in metal-organic framework MIL-53 (Al) for methylene blue and malachite green dye adsorption, *J. Chem. Eng. Data*, **60**, 3414-3422 (2015).
 28. I. Ahmed and S. H. Jung, Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups, *J. Hazard. Mater.*, **283**, 544-550 (2015).
 29. I. Ahmed and S. H. Jung, Remarkable adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel by a graphene oxide/MIL-101 composite through a combined effect of improved porosity and hydrogen bonding, *J. Hazard. Mater.*, **314**, 318-325 (2016).
 30. P. W. Seo, I. Ahmed, and S. H. Jung, Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel using a metal-organic framework having a free carboxylic acid group, *Chem. Eng. J.*, **299**, 236-243 (2016).
 31. P. W. Seo, I. Ahmed, and S. H. Jung, Adsorption of indole and quinoline from a model fuel on functionalized MIL-101: Effects of H-bonding and coordination, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 14787-14794 (2016).
 32. Z. Hasan, N. A. Khan, and S. H. Jung, Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks, *Chem. Eng. J.*, **284**, 1406-1413 (2016).
 33. Z. Hasan, E. J. Choi, and S. H. Jung, Adsorption of naproxen and clofibrac acid over a metal-organic framework MIL-101 functionalized with acidic and basic groups, *Chem. Eng. J.*, **219**, 537-544 (2013).
 34. A. Gallego, A. García-Cabañes, M. Carrascosa et al., Pyroelectric trapping and arrangement of nanoparticles in lithium niobate opposite domain structures, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 407-415 (2016).
 35. I. Ahmed, N. A. Khan, Z. Hasan et al., Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic framework (MOF) MIL-101 impregnated with phosphotungstic acid: Effect of acid site inclusion, *J. Hazard. Mater.*, **250**, 37-44 (2013).
 36. I. Ahmed, Z. Hasan, and N. A. Khan, Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs, *Appl. Catal. B*, **129**, 123-129 (2013).
 37. N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jung, Ionic liquid@MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: Remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel, *Chem. Commun.*, **52**, 2561-2564 (2016).
 38. N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jung, Ionic liquids supported on metal organic frameworks: Remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization, *Chem. Eur. J.*, **20**, 376-380 (2014).
 39. N. A. Khan and S. H. Jung, Scandium-triflate/metal-organic frameworks: Remarkable adsorbents for desulfurization and denitrogenation, *Inorg. Chem.*, **54**, 11498-11504 (2015).
 40. N. A. Khan and S. H. Jung, Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid, *Fuel Process. Technol.*, **100**, 49-54 (2012).
 41. Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang et al., Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4144-4148 (2008).
 42. J. W. Jun, M. Tong, B. K. Jung et al., Effect of central metal ions of analogous metal-organic frameworks on adsorption of organo-arsenic compounds from water: Plausible mechanism of adsorption and water purification, *Chem. Eur. J.*, **21**, 347-354 (2015).
 43. K. Liu, S. Zhang, X. Hu et al., Understanding the adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-Based anionic-exchange metal-organic frameworks: Comparing DFT calculations with aqueous sorption experiments, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 8657-8665 (2015).
 44. F. Tan, M. Liu, K. Li et al., Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene, *Chem. Eng. J.*, **281**, 360-367 (2015).
 45. E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang et al., Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 535-542 (2010).
 46. E. Haque, J. W. Jun, and S. H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *J. Hazard. Mater.*, **185**, 507-511 (2011).
 47. S. Kumar, G. Verma, W. Y. Gao et al., Anionic metal-organic framework for selective dye removal and CO₂ fixation, *Eur. J. Inorg. Chem.*, DOI: 10.1002/ejic.201600218.
 48. H. Hahm, S. Kim, H. Ha et al., Charged functional group effects on a metal-organic framework for selective organic dye adsorptions, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, 8418-8422 (2015).
 49. K.-Y. A. Lin, H. Yang, and W.-D. Lee, Enhanced removal of diclofenac from water using a zeolitic imidazole framework functionalized with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), *RSC Adv.*, **5**, 81330-81340 (2015).
 50. Z. Hasan, J. Jeon, and S. H. Jung, Adsorptive removal of naprox-

- en and clofibric acid from water using metal-organic frameworks, *J. Hazard. Mater.*, **209**, 151-157 (2012).
51. E. Y. Park, Z. Hasan, N. A. Khan et al., Adsorptive removal of bisphenol-A from water with a metal-organic framework, a porous chromium-benzenedicarboxylate, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 2789-2794 (2013).
52. B. K. Jung, Z. Hasan, and S. H. Jung, Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework, *Chem. Eng. J.*, **234**, 99-105 (2013).
53. N. A. Khan, B. K. Jung, Z. Hasan et al., Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal-organic frameworks, *J. Hazard. Mater.*, **282**, 194-200 (2015).
54. B. K. Jung, J. W. Jun, Z. Hasan et al., Adsorptive removal of p-arsanilic acid from water using mesoporous zeolitic imidazolate framework-8, *Chem. Eng. J.*, **267**, 9-15 (2015).
55. Y. S. Seo, N. A. Khan, and S. H. Jung, Adsorptive removal of methylchlorophenoxypropionic acid from water with a metal-organic framework, *Chem. Eng. J.*, **270**, 22-27 (2015).
56. K.-Y. A. Lin and W.-D. Lee, Self-assembled magnetic graphene supported ZIF-67 as a recoverable and efficient adsorbent for benzotriazole, *Chem. Eng. J.*, **284**, 1017-1027 (2016).
57. C.-S. Wu, Z.-H. Xiong, C. Li et al., Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution, *RSC Adv.*, **5**, 82127-82137 (2015).
58. F.-X. Qin, S.-Y. Jia, Y. Liu et al., Adsorptive removal of bisphenol A from aqueous solution using metal-organic frameworks, *Desalin. Water Treat.*, **54**, 93-102 (2015).
59. K.-Y. A. Lin, and H.-A. Chang, Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8), *Water Air Soil Pollut.*, **226**, 10 (2015).
60. C. Y. Lee, Y.-S. Bae, N. C. Jeong et al., Kinetic separation of propene and propane in metal-organic frameworks: Controlling diffusion rates in plate-shaped crystals via tuning of pore apertures and crystallite aspect ratios, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5228-5231 (2011).
61. H.-N. Wang, F.-H. Liu, X.-L. Wang, K.-Z. Shao et al., Three neutral metal-organic frameworks with micro and meso-pores for adsorption and separation of dyes, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 13060-13063 (2013).
62. M. Tong, D. Liu, Q. Yang et al., Influence of framework metal ions on the dye capture behavior of MIL-100 (Fe, Cr) MOF type solids, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8534-8537 (2013).
63. V. Bon, N. Kavoosi, I. Senkowska et al., Tolerance of flexible MOFs toward repeated adsorption stress, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 6770-6777 (2016).
64. S. Bhattacharjee, M.-S. Jang, H.-J. Kwon, and W.-S. Ahn, Zeolitic imidazolate frameworks: Synthesis, functionalization, and catalytic/adsorption applications, *Catal. Surv. Asia*, **18**, 101-127 (2014).
65. C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather et al., Fluorous metal-organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18094-18097 (2011).
66. N. A. Khan, J. W. Yoon, J.-S. Chang, and S. H. Jung, Enhanced adsorptive desulfurization with flexible metal-organic frameworks in the presence of diethyl ether and water, *Chem. Commun.*, **52**, 8667-8670 (2016).