

서로 다른 산을 조절인자로 활용하여 제조한 지르코늄 기반 금속유기골격체의 Diisopropyl Methylphosphonate 흡착 특성

장원형* · 김홍현*,** · 정상조*,**,†

*육군사관학교 핵·WMD방호연구센터, **육군사관학교 토목·환경학과
(2021년 7월 16일 접수, 2021년 8월 4일 수정, 2021년 8월 18일 채택)

The Characteristics of Diisopropyl Methylphosphonate Adsorption on Zirconium-based Metal Organic Frameworks Manufactured by using Different Acids as Modulators

Wonhyeong Jang,* Honghyun Kim*,** and Sangjo Jeong*,**,†

*Nuclear & WMD Protection Research Center, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea

**Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea

(Received July 16, 2021; Revised August 4, 2021; Accepted August 18, 2021)

초 록

UiO-66은 높은 흡착능력과 구조적 및 열적 안정성 등으로 여러 현장에 적용 가능한 금속유기골격체(MOF)이다. UiO-66은 제조과정에서 조절인자로 사용되는 산의 종류와 양에 따라 구조적 특성이 변형되고, 화학작용제 흡착 능력을 높일 수 있다고 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 산을 조절인자로 첨가하여 UiO-66을 합성하고, 그 특성을 FT-IR, XRD, 적정장치, 그리고 유사화학작용제 diisopropyl methylphosphonate (DIMP)를 활용한 흡착실험을 통해 분석하였다. 연구 결과 UiO-66의 제조과정에서 염산을 첨가할 시 UiO-66의 Zr-OH 결합과 UiO-66의 유기연결체인 테레프탈산 구조에 일부 손상이 있었다. 특히 이러한 구조 손상은 염산의 농도가 일정 수준 이상으로 높을 때, 그리고 합성 시간이 일정 시간 이상으로 길어질 때 발생하였다. 하지만 아세트산과 포름산을 조절인자로 활용하여 제조한 UiO-66은 구조적 손상이 발견되지 않았으며, 염산을 활용하여 제조한 UiO-66에 비하여 결정도, 비표면적, 공극의 부피, 그리고 DIMP 흡착 능력이 모두 높게 나타나 향후 화학작용제 흡착제로서 활용 가능성이 높을 것으로 판단되었다.

Abstract

Depending on the type and amount of acid used as a modulator in the manufacturing process, the structural properties of UiO-66 can be modified and the adsorbability of chemical warfare agents can be enhanced. In this study, several acids as a modulator were used to synthesize UiO-66. Their properties were analyzed with FT-IR, XRD, titrator, and adsorption isotherms using chemical warfare agent simulant, DIMP. The UiO-66, structurally damaged by hydrochloric acid as a modulator, showed lower crystallinity and DIMP adsorption capacity and also smaller specific surface area and volume of voids compared to those of UiO-66, which was manufactured using acetic acid, and formic acid as a modulator. Additionally, UiO-66 which was synthesized by adding formic acid and hydrochloric acid as a modulator, showed the highest DIMP adsorption capacity and is likely to be used as an adsorbent for chemical warfare agent in the future.

Keywords: Metal organic frameworks, UiO-66, Chemical warfare agents, Adsorption, DIMP

1. 서 론

적이나 테러집단에 의한 화학작용제 공격 혹은 사고로 인한 유독가스 누출은 군을 비롯한 정부 기관이나 산업체에서 항상 대비해야 할 주요한 재난 상황 중의 하나이다. 전 세계는 1993년에 체결된 화학무기

금지협약(Cheical Weapons Convention)에 의해 화학무기의 사용을 엄격히 금지하고 있으나, 이란-이라크 전쟁, 이라크 크루드 지역 분쟁, 시리아 내전 등 많은 분쟁 지역에서 암암리에 사용된 것으로 알려져 있다[1-2]. 또한 1995년 일본의 도교 지하철에서 옴진리교에 의한 사린가스 테러가 발생하여 다수의 사람들이 사망하거나 다쳤으며 많은 시민들이 공포에 휩싸였다. 이외에도 1968년 미국 유타주에서 미군의 신경작용제 VX로 인해 약 6,000마리의 양이 죽는 사고가 발생하였으며, 1984년 인도 보팔에서는 살충제 공장 저장탱크에서 발생한 유독가스 누출사고로 많은 인명 피해가 발생하였다[2]. 이러한 적의 공격이나 재난 상황은 언제든지 발생할 수 있으며, 이러한 상황에서 인명을 효과적으로 보호하기 위한 장치 개발에 대한 요구가 지속적으로

† Corresponding Author: Korea Military Academy
Department of Civil Engineering and Environmental Science, Seoul 01805,
Republic of Korea
Tel: +82-2-2197-2960 e-mail: sangjo.jeong@mnd.go.kr

로 증가하고 있다.

유독가스로부터 생명을 보호하기 위해 가스 제거 성능이 우수하고 착용이 용이한 방독면 및 보호장비에 대한 개발이 지속적으로 이루어져 왔으며, 유독가스를 제거하기 위한 방독면 및 보호의 충진물질로 활성탄이 주로 사용되어 왔다. 활성탄은 미세공극을 갖는 물질로 다양한 오염물질을 효과적으로 흡착할 수 있는 장점이 있지만, 특정 오염물질 흡착에 대한 선택성이 부족하고 공극의 크기, 모양 등이 일정하지 않으며 활성탄에 반응성이 뛰어난 작용기를 부착하기 어렵고, 순수한 탄소로 이루어진 활성탄은 유독가스로 포화되었을 때 오염물질이 다시 탈착 될 수 있는 단점을 지니고 있다[1,3]. 이러한 활성탄이 갖는 단점을 보완하고 유독가스 제거 효율을 향상시키기 위해 새로운 흡착제에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

금속유기골격체는 일정한 조건에서 무기금속 클러스터와 유기연결체가 스스로 결합하여 형성된다. 금속유기골격체는 제조과정이 간단하며, 금속의 종류 및 농도, 유기연결체 종류 및 농도, 용매, 조절인자 등 제조 조건을 변화시켜 원하는 형태의 구조와 공극 분포를 가질 수 있다. 또한 조절인자를 사용하여 금속유기골격체의 합성 속도, 형태, 구조적으로 결합되지 않은 금속의 open site를 형성하고, 서로 다른 유기연결체를 사용하여 구조적 변형 없이 작용기를 결합할 수 있는 장점이 있다[4-6].

특히 UiO-66은 2008년 알려진 물질로서 무기금속물질 $Zr_6O_4(OH)_4$ 클러스터가 12개의 노드로 유기연결체 1,4-benzene-dicarboxylate (BDC)와 공유 결합한 물질이다[7]. UiO-66은 넓은 비표면적을 지니며, 450 °C까지의 고온, 수분, 다양한 용매와 pH 조건 등에서 안정된 특성을 지니기 때문에 현장에서 유독가스 흡착 물질로의 활용 가능성이 높다. UiO-66의 안정성은 $Zr_6O_4(OH)_4$ 클러스터의 강한 Zr(IV)-O의 결합에 기인하는 것으로 알려져 있다[6,8-9].

UiO-66 제조 시 추가되는 다양한 조절인자(modulator)의 종류 및 양에 따라 특성을 변화시킬 수 있다. Schaate *et al.*[4]은 UiO-66 제조 시 아세트산과 벤조산을 추가할 경우 결정이 판면체를 잘 유지한 채 성장하는 것을 발견하였고, Katz *et al.*[10]은 조절인자로 추가되는 염산이 DMF의 염기성 분순물을 중화시켜 용매의 조건을 변화시키거나 유기연결체와 결합하기 이전에 Zr-클러스터의 형성을 촉진한다고 보고하였다. 또한 UiO-66 제조 시 염산을 추가하면 DMF에 녹는 $ZrCl_4$ 의 용해 속도가 증가하고, 비록 UiO-66의 모양은 불규칙하게 바뀌지만 합성 속도가 매우 빨라짐을 발견하였다. Qiu *et al.*[11]은 염산을 조절인자로 사용하여 제조한 UiO-66보다 아세트산을 조절인자로 사용하여 제조한 UiO-66가 더욱 정형화된 판면체 결정구조를 보이고, 892-1,090 m^2/g 의 넓은 비표면적을 가짐을 보고하였다.

유사화학작용제는 화학작용제와 유사한 구조와 특성을 지니면서도 상대적으로 화학작용제보다 독성이 낮아서 실험실에서 화학작용제의 반응을 연구하는 데 많이 사용되고 있다. DIMP는 사린가스를 생산 시 발생하는 부산물로서, 신경작용제 GD의 유사화학작용제로 활용된다[12]. 본 연구에서는 다양한 조절인자를 사용하여 DIMP의 흡착 성능이 뛰어난 UiO-66를 제조하고 이들의 물리·화학적 특성이 DIMP 흡착에 미치는 영향을 연구하였다. 조절인자의 영향을 고찰하기 위하여 염산, 아세트산, 포름산, 그리고 포름산+염산을 조절인자로 활용하여 동일한 조건에서 UiO-66을 제조하였다. 일부 시료는 첨가되는 산의 농도와 합성 시간의 영향을 고찰하기 위하여 이들을 각각 변화시키면서 UiO-66를 제조하였다. 제조된 UiO-66의 특성은 XRD를 활용한 결정구조, 비표면적 및 미세공극 크기 및 분포, FT-IR을 활용한 작용기 특성, 적정장치를 활용한 Lewis 산도, 그리고 DIMP에 대한 흡착

능력 등에 대해 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험에 사용한 zirconium(IV) chloride ($ZrCl_4$, 98%)와 terephthalic acid (BDC, 99%)는 Acros Organics에서, hydrochloric acid (HCl, 37%), acetone (CH_3COCH_3 , 99.5%)은 삼전순약에서, N,N-dimethylmethanamide (DMF, 99%)와 formic acid (HCOOH, 97%)는 Alfa Aesar에서, 그리고 acetic acid (CH_3COOH , Glacial Class 8)와 hexane (95%)은 Sigma Aldrich에서 각각 구매하였다. 모든 시약은 판매처로부터 구매 이후 추가적인 처리과정 없이 사용하였다. 필터링을 위한 Econoftr 주사기 필터는 Agilent Technology로부터 구매하였고, 모든 용액 제조 및 실험에서는 Barnstead Nanopure (Thermo Scientific)에 의해 제조된 초순수 ($> 18 M\Omega \cdot cm$)를 사용하였다. 실험에 사용된 질소가스, 수소가스, 압축공기는 한미가스테크로부터 구매하였다.

2.2. UiO-66 제조

UiO-66은 Katz *et al.*[10]의 방법을 응용하여 제조하였다. 간단히 제조 방법에 대해 기술하면 용매 DMF 20 mL에 $ZrCl_4$ 625 mg (2.7 mmol)을 넣고 원하는 실험조건에 따라 조절인자를 염산, 아세트산, 포름산, 그리고 포름산+염산을 각각 추가하였다. 용액은 초음파 처리기(Power Sonic 410, Hwashin Technology)를 활용하여 약 10분간 처리한 다음 120 °C 오븐에서 1시간 가열하여 $ZrCl_4$ 를 완전히 용해시켰다. 위 용액과 별도로 DMF 50 mL 용매에 615 mg (3.7 mmol)의 테레프탈산(terephthalic acid)을 넣고 약 10분간 초음파 처리 후 120 °C 오븐에서 1시간 가열하여 완전히 용해시켰다. 이후, $ZrCl_4$ 용액과 테레프탈산 용액을 상온에서 냉각시킨 후 혼합하고 120 °C 오븐에서 20시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 형성된 흰색 침전물은 필터를 이용하여 분리하고 DMF와 acetone으로 각각 3회 세척하였다. 세척이 끝난 시료는 120 °C 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 사용하였다. 조절인자로 염산, 아세트산, 포름산, 그리고 포름산+염산을 첨가하여 제조한 시료를 UiO-66-HA, UiO-66-AA, UiO-66-FA, 그리고 UiO-66-FH로 각각 명명하였다.

2.3. UiO-66의 물리·화학적 특성 분석

UiO-66의 입자 결정구조는 서울과학기술대학교 공동실험실습관 엑스선회절분석기(XRD, X-ray Diffractometer, Bruker)를 이용하여 분석하였다. X선은 Cu K α (파장 0.15406 nm) 광원을 이용하였으며 40 kV, 40 mA 조건으로 5~56° 범위를 0.02° 간격, 분당 5.7° 속도로 스캔하였다.

UiO-66의 질소가스 흡-탈착 분석을 위한 비표면적 및 공극 분포 측정은 서울과학기술대학교 공동실험실습관 비표면적 측정장치(3flex, multipoint chemisorption/physisorption/micropore analyzer, Micromeritics)를 이용하여 실시하였다. 분석에 앞서 시료의 수분 제거를 위하여 200 °C에서 하룻밤 동안 전처리하였으며, 비표면적과 미세공극의 크기는 각각 BET (Brunauer-Emmett-Teller)와 H-K (Horvath-Kawazoe) 방법으로 계산하였다.

UiO-66의 유기 작용기 분석은 Universal ATR sampling accessory를 부착한 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectrometer, PerkinElmer)를 활용하여 분석하였다. 약 3 mg의 고형물과 200 mg의 브롬화칼륨 (KBr)을 절구에서 부드럽게 간 후, 균일하

게 혼합하고 분석하였다. 스펙트럼은 4,000 cm⁻¹ 부터 400 cm⁻¹까지 구간을 4 cm⁻¹ 해상도로 100회 스캔하여 획득하였다.

UiO-66의 Lewis 산도는 800 Dosino를 구비한 916 Ti-Touch Metrohm을 사용하여 산-염기 적정 방법으로 측정하였다. UiO-66 시료 50 mg을 60 mL 0.01 M NaNO₃ 용액에 넣고 1시간 교반 후 실험실 벤치에 하룻밤 동안 두었다. 적정은 0.1 M HCl을 이용하여 pH를 3으로 맞춘 후 0.1 M NaOH 용액을 0.3 mL/min으로 주입하여 pH가 10.5에 도달할 때까지 실시하였다. 적정 실험은 동일한 일자에 동일한 조건에서 실시하였다.

2.4. UiO-66의 DIMP 흡착 특성 분석

UiO-66의 흡착 특성은 상온 대기압 하에서 DIMP에 대한 등온흡착 실험을 통해 분석하였다. 먼저, 테플론 뚜껑을 가진 갈색병(4 mL screw neck vial, Grace)에 UiO-66 시료 1~2 mg을 넣고, 주사기(Agilent Technologies)를 이용하여 DIMP를 1 μL 주입한 후 즉시 밀봉하였다. 밀봉된 테플론 뚜껑을 가진 갈색병은 vortex mixer (Hwashin Technology)를 이용하여 약 1분 정도 교반 후 상온에서 회전기 (Glas-Col)로 24시간 동안 평형에 이르도록 하였다. UiO-66-HA, UiO-66-AA, UiO-66-FA, 그리고 UiO-66-FH에 DIMP를 흡착한 시료를 P-UiO-66-HA, P-UiO-66-AA, P-UiO-66-FA, 그리고 P-UiO-66-FH로 각각 명명하였다.

평형 후 테플론 뚜껑을 가진 갈색병에 약 2 mL의 헥산을 주입하고 밀봉 후 vortex mixer를 활용하여 약 1분 동안 교반하여 DIMP를 추출하였다. 헥산을 이용한 DIMP 추출 시 용기 내에 가스상으로 존재하는 DIMP의 손실을 최소화하기 위하여 시료를 2 °C 냉장고에 약 30분 보관 후 추출하였다. DIMP를 추출한 헥산은 0.45 μm pore size syringe filter (Econofiltr PVDF, Agilent Technologies)로 필터링 후 2 mL

병에 옮기고 Flame Ionization Detector를 갖춘 gas chromatography (GC, Agilent technologies 7890A)를 사용하여 분석하였다. GC는 splitless mode로 분석하였으며, 운반기체는 질소 1 mL/min이었다. 이때 사용한 칼럼은 DB-624 (0.32 mm × 30 m, 1.80 μm film thickness) 이고, 칼럼 오븐 온도는 초기 50 °C에서 2분간 유지 후 250 °C까지 20 °C/min 비율로 증가시킨 후 10분간 유지하였다. 실험의 신뢰도 제고를 위해 동일한 조건에서 실험은 2회 이상 실시하였고 그 평균값과 표준편차를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

Figure 1은 UiO-66-HA, UiO-66-FH, UiO-66-FA, UiO-66-AA, 그리고 각 시료가 DIMP를 흡착한 P-UiO-66-HA, P-UiO-66-FH, P-UiO-66-FA, P-UiO-66-AA의 FT-IR 스펙트럼 정보를 나타낸다. 스펙트럼 상에서 1,600 cm⁻¹ 부근은 UiO-66의 유기연결체인 테레프탈산의 카르복실기의 C=O 신축운동과 벤젠 고리의 C-C 신축운동, 1,400 cm⁻¹ 부근은 카르복실기 C=O 신축운동의 짝지음(coupling)과 카르복실기의 O-H 굽힘운동, 1,240 cm⁻¹ 부근은 DIMP의 P=O 신축운동, 그리고 1,000 cm⁻¹ 부근은 DIMP의 P-O-C 신축운동을 각각 나타낸다[13,14]. UiO-66-HA와 P-UiO-66-HA의 경우 벤젠 고리와 테레프탈산에서 관찰되는 신축운동(1,600 cm⁻¹)에 해당하는 피크가 매우 낮은 흡수도를 나타내었는데, 이를 다른 시료의 경우와 비교하면 Table 1과 같다. DIMP의 P-O-C 신축운동을 나타내는 1,000 cm⁻¹에서의 흡수도에 대한 UiO-66의 C-C, C=O 신축운동을 나타내는 1,600 cm⁻¹에서의 흡수도의 비율을 계산하면, 비교적 약산을 첨가한 다른 시료들에 비하여 강산인 염산을 첨가한 P-UiO-66-HA에서 비율이 매우 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

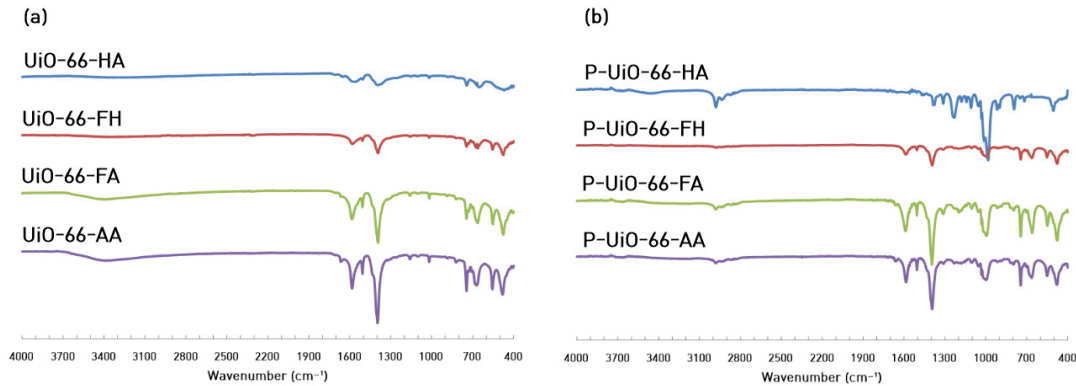


Figure 1. FT-IR spectra of (a) UiO-66 samples made with different modulators and (b) their DIMP adsorbed samples

Table 1. The Ratio of IR Absorbance of C=O Stretch / C-C Aromatic Peaks to P-O-C Stretch Peaks of DIMP Adsorbed UiO-66 Samples

	← Strong acid			Weak acid →
	P-UiO-66-HA (HCl)	P-UiO-66-FH (HCl + HCOOH)	P-UiO-66-FA (HCOOH)	P-UiO-66-AA (CH ₃ COOH)
C=O stretch / C-C aromatic (~1,600 cm ⁻¹)	1.03	3.25	10.79	9.15
P-O-C stretch (~1,000 cm ⁻¹)	25.33	4.08	12.51	8.35
Absorbance ratio at 1,600 cm ⁻¹ /1,000 cm ⁻¹	4.1%	79.7%	86.3%	109.5%

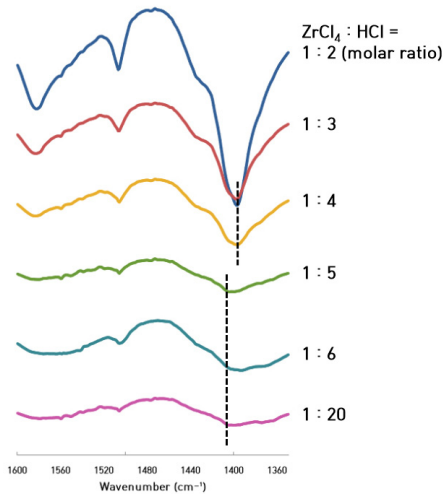


Figure 2. FT-IR spectra of UiO-66 samples made with various $ZrCl_4:HCl$ molar ratios.

Figure 2는 염화지르코늄과 염산의 몰농도 비에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화를 분석한 것이다. 이를 통해 염산의 농도에 따른 UiO-66의 구조 손상 정도를 분석하고자 하였다. 염화지르코늄과 염산의 몰농도 비가 1:2였을 때는 카르복실기의 C=O 신축운동과 벤젠 고리의 C-C 신축운동($\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$), 카르복실기 C=O 신축운동의 짝지움(coupling)과 카르복실기의 O-H 굽힘운동($\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 피크가 모두 명확하게 관찰되었으나, 몰농도 비의 증가에 따라 해당 peak들의 강도가 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 여기에 더해 C=O 신축운동의 짝지움(coupling)과 카르복실기의 O-H 굽힘운동($\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$)에 해당하는 peak의 경우 몰농도 비 1:2 ~ 1:4에서는 1397 cm^{-1} 에 peak이 형성되었지만, 1:5 ~ 1:20에서는 $1,405\text{ cm}^{-1}$ 에 peak이 형성되어 청색편이(blue shift)가 일어났음을 알 수 있었다. FT-IR에서 peak의 편이는 곧 분자의 일부 화학적 결합 혹은 구조 손상을 의미하기 때문에 [15-16], 구조적 손상이 적은 UiO-66 합성을 위해서는 염화지르코늄과 염산의 몰농도 비는 가능한 1:2 이하로 유지되어야 함을 알 수 있다.

Figure 3은 UiO-66의 합성 과정에서 염산을 첨가했을 때 반응 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화를 분석한 것이다. 이를 통해 염산이 첨가된 환경에서 반응 시간이 경과함에 따라 UiO-66의 구조 손상이 어떻게 진행되는지 분석하고자 하였다. 염화지르코늄과 염산의 몰농도 비는 1:6으로 고정하였다. 12시간 동안 합성시킨 UiO-66-HA의 경우 $1,582\text{ cm}^{-1}$ 에서 좁은(sharp) peak을 형성하였지만 20, 40시간 동안 합성시킨 UiO-66-HA의 경우 넓은(broad) peak을 형성한 것을 알 수 있다. 이를 정량적으로 확인하기 위하여 각 peak을 추세한 뒤, 추세 곡선에 대한 반치전폭(full width at half maximum) 값을 구하면 Table 2와 같다. FT-IR 스펙트럼에서 특정 peak이 첨예하다는 것은 그만큼 해당 영역에서의 분자 운동이 명확하게 일어난다는 것이며, 이는 곧 분자 구조의 손상이 적다는 것을 의미한다[15-16]. 분석 결과를 통해 고농도의 염산을 첨가하여 UiO-66를 합성할 경우 합성 시간은 12시간 이내로 제한하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

Figure 4는 UiO-66-HA, UiO-66-FH, UiO-66-FA, UiO-66-AA의 NaOH 적정 곡선과 적정 곡선의 1차 도함수의 이동 평균을 나타낸다. 구조가 손상되지 않은 Zr-UiO-66의 경우 삼양성자 산으로써 $\mu_3\text{-OH}$ ($pK_{a1} = 3.52$), Zr-OH₂ ($pK_{a2} = 6.79$), Zr-OH ($pK_{a3} = 8.30$) 결합의 수소

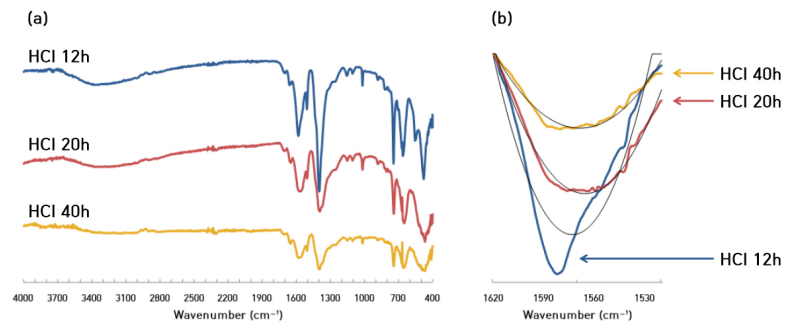


Figure 3. (a) FT-IR spectra of UiO-66 with various reaction time (using hydrochloric acid) and (b) peak sharpness analysis at $1,620\text{--}1,520\text{ cm}^{-1}$.

Table 2. Full width at Half Maximum of Near $1,600\text{ cm}^{-1}$ FT-IR Peaks of UiO-66-HA Made with Different Reaction Time

Reaction time (using HCl)	12 hours	20 hours	40 hours
Full width at half maximum(cm^{-1})	66.88	71.58	74.70

이온을 나타내는 3개의 변곡점이 나타나며, pH = 5~6, 9~10에서 2개의 1차 도함수 peak을 가진다[17]. UiO-66-FA, UiO-66-AA의 경우 선행연구의 결과와 같이 2개의 1차 도함수 peak을 나타내어 UiO-66의 $\mu_3\text{-OH}$, Zr-OH₂, Zr-OH 결합이 모두 정상적으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 하지만 UiO-66-HA의 경우 적정 곡선의 1차 도함수가 1개의 peak을 가져 Zr-OH 결합에 해당하는 수소의 적정이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이는 곧 UiO-66-HA의 Zr-OH 결합이 손상되었음을 의미한다. UiO-66-FH의 경우 2개의 1차 도함수 peak이 나타나기는 하나, UiO-66-FA, UiO-66-AA와 달리 명확한 변곡점이 형성되지 않아 일부 구조 손상이 있음을 알 수 있다.

Figure 5는 염화지르코늄과 염산의 몰농도 비에 따른 UiO-66-HA의 적정 곡선과 적정 곡선의 1차 도함수의 이동 평균을 나타낸다. 앞서 설명한 것과 같이 구조가 손상되지 않은 UiO-66의 경우 2개의 1차 도함수 peak을 가지는데, 몰농도 비 1:2 ~ 1:3에서는 2개의 1차 도함수 peak이 나타나 구조 손상이 일어나지 않았지만, 몰농도 비 1:6 이상에서는 Figure 4a와 마찬가지로 1개의 1차 도함수 peak이 나타나 UiO-66 합성 시 고농도의 염산을 첨가하면 일부 구조 손상이 일어남을 확인하였다.

Figure 6은 UiO-66-HA, UiO-66-FH, UiO-66-FA, UiO-66-AA의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타낸다. UiO-66-FA, UiO-66-FH, UiO-66-AA의 경우 $2\theta = 7.3^\circ$ (111), 8.5° (200)에서 UiO-66의 주 회절선이 나타나 뚜렷한 결정 구조가 나타났지만, UiO-66-HA의 경우 피크의 첨예도(sharpness)가 눈에 띄게 감소해 FT-IR 분석 결과와 마찬가지로 UiO-66-HA의 결정 구조가 손상되었음을 확인할 수 있다. 이러한 분석 결과는 UiO-66 합성 과정에서 산 촉매로써 염산과 아세트산을 비교한 Qiu *et al.*[11]의 연구와 맥락을 같이 한다. 해당 연구에서 아세트산을 이용하여 합성한 UiO-66의 X선 회절 패턴은 UiO-66가 가지는 고유한 회절 패턴을 모두 나타내었지만, 염산을 이용하여 합성한

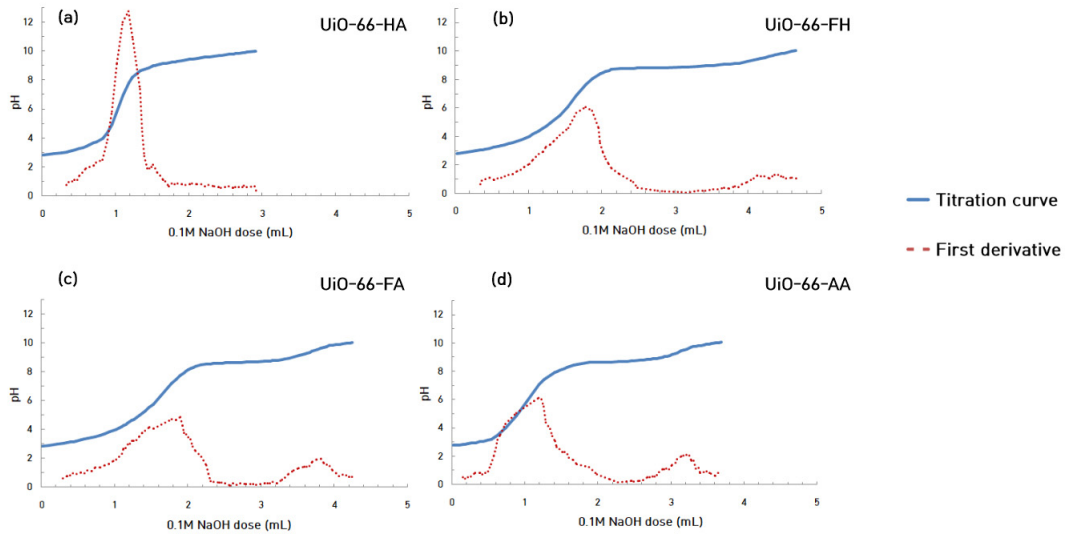


Figure 4. Acid-base titration curves of UiO-66 (solid line) samples made with different modulators and their first derivative curves (dashed line).

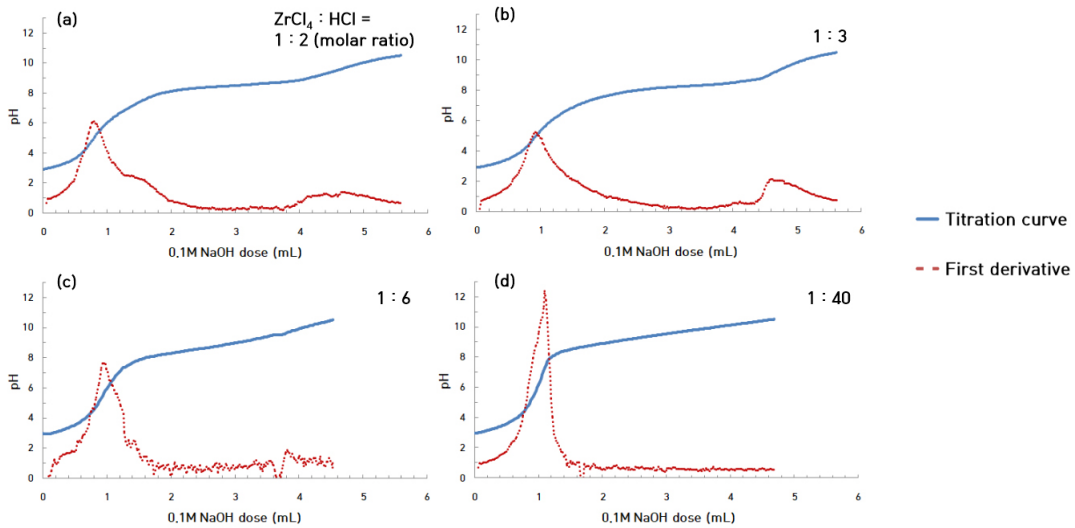


Figure 5. Acid-base titration curves of UiO-66 (solid line) samples made with different molar ratio of hydrochloric acid and their first derivative curves (dashed line).

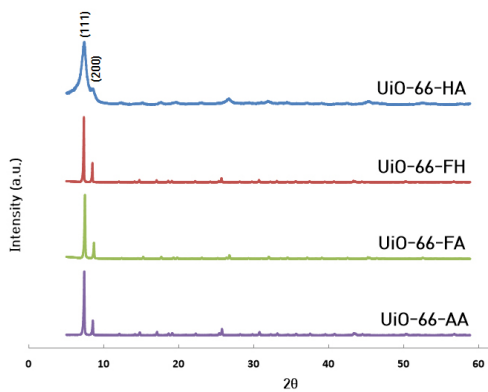


Figure 6. XRD patterns of UiO-66 samples made with different modulators.

UiO-66의 경우 피크의 강도(intensity)와 첨예도가 모두 낮아져 염산을 이용하여 합성한 UiO-66의 결정도(crystallinity)가 낮고 입자 크기가 작음을 알 수 있었다. 이는 UiO-66의 합성 과정에서 아세트산이 첨가될 경우 지르코늄 클러스터가 아세트산과 결합하게 되어 2차 핵생성이 제한되고, 이 때문에 지르코늄 클러스터에 테레프탈산이 적게 연결되기 때문이다. 결과적으로 새로운 UiO-66의 핵생성이 제한되어 적은 수의 UiO-66 핵이 큰 결정으로 자라나게 되는 것으로 해석된다. 반면 염산의 경우 강산으로써 이온화도가 높아 아세트산과 같이 지르코늄 클러스터에 결합할 수 없고, 오히려 반응 용액의 수소 이온 농도를 과하게 증가시켜 결정 성장을 방해하게 된다[11]. 본 실험에 사용된 포름산은 UiO-66의 결정 성장에 아세트산과 유사한 역할을 하는 것으로 판단되고, 포름산과 염산을 동시에 첨가하였을 때는 염산의 농도가 높지 않아 결정형성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

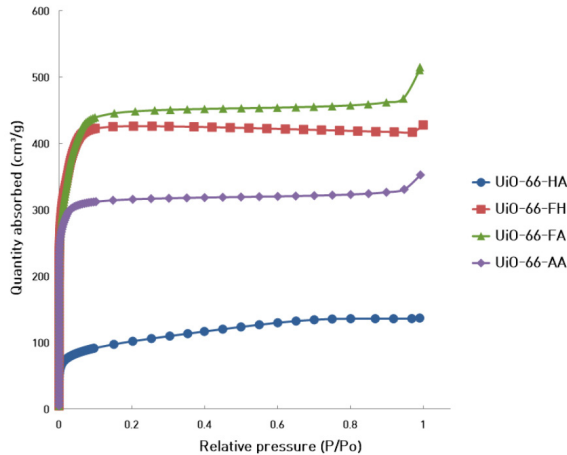


Figure 7. N₂ adsorption isotherms of UiO-66 samples made with different modulators.

Figure 7과 Table 3은 77 K에서 N₂로 측정된 UiO-66의 기체 흡착 성능, 비표면적과 평균 공극의 부피를 나타낸다. UiO-66-HA의 경우 N₂의 흡착량이 다른 시료에 비해 적게 나타나 앞선 FT-IR 스펙트럼 분석 결과로 해석했던 것과 일치하는 결과가 나타났으며, UiO-66-FA가 UiO-66-FH, UiO-66-AA에 비하여 N₂ 흡착 성능, 비표면적의 넓이, 공극의 부피 모두 우수한 것으로 나타났다. 특히 UiO-66-FA의 N₂ 흡착 성능과 비표면적의 넓이는 최근 발표된 UiO-66 관련 선행연구에서 [18-22] 보고한 것에 비하여 높게 나타났다(Table 4).

Figure 8은 UiO-66-HA, UiO-66-FH, UiO-66-FA, UiO-66-AA의 공극 크기 분포를 Horvath-Kawazoe model을 통해 계산한 것이다. UiO-66-HA의 경우 다른 시료에 비하여 공극 크기와 비표면적 모두 적어 앞선 FT-IR, XRD 분석 결과와 일치하는 결과가 나타났다. 한편, 구조 손상이 발견되지 않았던 UiO-66-AA와 UiO-66-FA의 경우 공극 크기 분포에서 큰 차이가 발견되었는데, UiO-66-AA의 경우 4~5 Å 크기의 공극이 다량 분포한 것과 달리 UiO-66-FA는 4~5 Å 크기의 공극은 UiO-66-AA에 비해 적게 분포하였지만, 6~12 Å 크기의 공극은 UiO-66-AA에 비하여 많이 분포한 것을 알 수 있었다. 이러한 공극 크기 분포의 경향성은 DIMP 흡착 성능의 경향성과도 일치하는 모습을 보였는데, Figure 9은 UiO-66의 질량 당 흡착된 DIMP의 질량비를 나타낸 것이다.

분석 결과 UiO-66-FH가 가장 높은 DIMP 흡착 성능을 나타냈으며, UiO-66-FA와 UiO-66-AA가 그 뒤를 이었고, 구조가 일부 손상된 UiO-66-HA는 4가지 시료 중에서 가장 낮은 DIMP 흡착 성능을 나타냈다. 이러한 결과가 나타난 것은 DIMP의 분자 길이를 토대로 계산한 이론적 분자 크기가 6.5~8.5 Å라는 것을 감안할 때 6 Å보다 큰 공극을 다량 함유한 UiO-66-FH와 UiO-66-FA가 UiO-66-AA보다 DIMP를 더 잘 흡착하는 것으로 판단된다. 특히 UiO-66-FH는 포름산과 더불어 첨가된 소량의 염산이 일부 구조를 손상시켜 UiO-66의 활성도를 높여 DIMP에 대한 흡착량을 증가시키는 것으로 판단된다. 다만 정확한 원인에 대해서는 추가적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

UiO-66의 합성 과정에서 염산을 첨가할 시 UiO-66 구조에 일부 손상이 발생함을 확인하였다. 염산을 첨가한 UiO-66에 대한 FT-IR 분석

Table 3. BET Surface Area and Pore Volume of UiO-66 Samples Made with Different Modulators

Sample name	BET specific surface area (m ² /g)	Horvath-Kawazoe maximum pore volume (cm ³ /g)
UiO-66-HA	362	0.151
UiO-66-FH	1,722	0.659
UiO-66-FA	1,847	0.691
UiO-66-AA	1,244	0.487

Table 4. BET Surface Area Comparison with References

References	This work	Lau <i>et al.</i> [18]	Kim <i>et al.</i> [19]	Piscopo <i>et al.</i> [20]	Cheng <i>et al.</i> [21]	Lin <i>et al.</i> [22]
BET specific surface area (m ² /g)	1,847	1,390	1,473	1,571	1,310	1,479

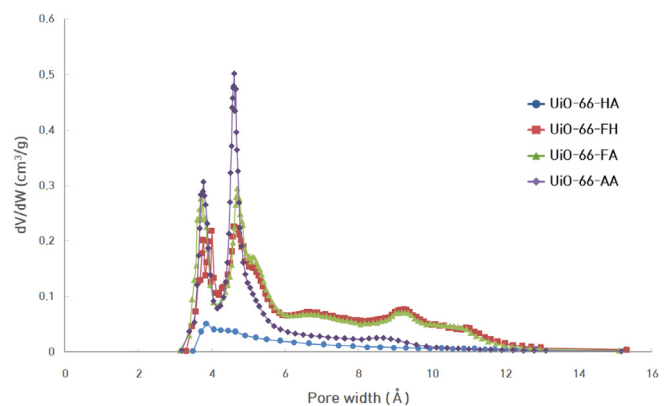


Figure 8. Pore size distribution of UiO-66 samples based on Horvath-Kawazoe model.

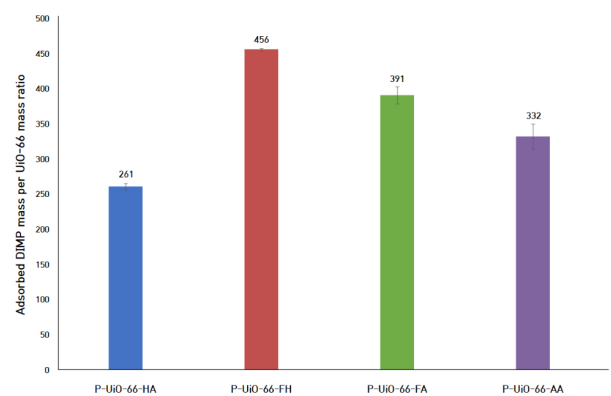


Figure 9. The ratios of absorbed DIMP mass (mg) to UiO-66 mass (g).

결과 UiO-66의 C-C, C=O 신축운동을 나타내는 1,600 cm⁻¹에서 IR흡수비율이 낮게 나타나 UiO-66의 유기 연결체인 테레프탈산이 손상되었음을 알 수 있었다. 수산화나트륨을 이용한 적정 결과 정상적인 UiO-66의 적정 곡선에서 나타나야 하는 변곡점이 관찰되지 않아 UiO-66의 Zr-OH 결합이 손상되었음을 알 수 있었으며, X선 회절 패

던 분석 결과 peak의 첨예도가 낮아 결정도가 낮음을 알 수 있었다. 여기에 더해 기체 흡착 성능과 비표면적, 평균 공극의 부피, DIMP 흡착량 역시 모두 염산을 첨가하여 제조한 UiO-66가 아세트산, 포름산을 첨가하여 제조한 UiO-66보다 낮게 나타났다.

본 연구에서는 다양한 염산농도 조건에서의 UiO-66 합성에 따른 결과를 제시하였다. 염산을 조절인자로 사용할 때는 염화지르코늄과 염산의 농도비를 가능한 1:2 이하로 하고, UiO-66 합성 시간이 증가함에 따라 구조 손상도 역시 증가하기 때문에 반응 시간을 12시간 이하로 할 때 염산에 의한 구조 손상을 최소화할 수 있을 것이다. 포름산을 첨가하여 합성한 UiO-66의 경우 구조상 금속-산소 결합, 유기 결합체 등에서 손상이 발견되지 않았으며, BET 비표면적과 공극 부피도 선행 문헌에서 보고된 수치를 넘는 높은 값을 나타내었다. 포름산의 기작은 선행연구에서 제시한 아세트산의 기작과 마찬가지로 포름산이 지르코늄 클러스터가 결합하여 2차 핵생성을 제한함으로써 적은 수의 UiO-66 핵이 큰 결정으로 자라나게 되는 것으로 보이며, 아세트산과 달리 비교적 6-12 Å 크기의 공극을 많이 형성하는 특징이 있었다.

하지만 DIMP의 흡착 성능은 포름산과 염산을 동시에 추가하여 제조한 UiO-66가 가장 우수하였다. UiO-66-FH는 포름산에 의해 결정구조와 공극을 형성하면서도, 염산에 의해 결정 중 일부 연결 부위가 손상되어 DIMP와의 반응 활성도가 높아진 것으로 사료된다. 다만 정확한 원인에 대해서는 추가적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

감 사

본 논문은 육군사관학교 핵·WMD 방호연구센터 2021년도(21-센터-5) 연구활동비 지원을 받아 연구되었습니다. 본 논문 작성에 필요한 분석 기회를 제공해준 서울과학기술대학교 공동실험실습관 관계자들과 실험에 필요한 지원을 해준 이연희 님에게도 감사드립니다.

References

1. J. B. DeCoste and G. W. Peterson, Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals, *Chem. Rev.* **114**, 5695-5727 (2014).
2. R. C. Gupta, *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2015).
3. J. P. Ruffley, I. Goodenough, T. Y. Luo, M. Richard, E. Borguet, N. L. Rosi, and J. K. Johnson, Design, synthesis, and characterization of metal-organic frameworks for enhanced sorption of chemical warfare agent stimulants, *J. Phys. Chem. C* **123**, 19748-19758 (2019).
4. A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebecke, and P. Behrens, Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals, *Chem. Eur. J.* **17**, 6643-6651 (2011).
5. G. Lu, C. Cui, W. Zhang, Y. Liu, and F. Huo, Synthesis and self-assembly of monodispersed metal-organic framework microcrystals, *Chem. Asian J.* **8**, 69-72 (2013).
6. Z. Hasan and S. H. Jung, Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions, *J. Hazard. Mater.* **283**, 329-339 (2015).
7. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13850-13851 (2008).
8. A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 15018 (2016).
9. T. F. Liu, N. A. Vermeulen, A. J. Howarth, P. Li, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Adding to the arsenal of zirconium-based metal-organic frameworks: the Topology as a platform for solvent-assisted metal incorporation, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 4349-4352 (2016).
10. M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, and O. K. Farha, A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, *Chem. Comm.* **49**, 9449-9451 (2013).
11. J. Qiu, Y. Feng, X. Zhang, M. Jia, and J. Yao, Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms, *J. Colloid Interface Sci.* **499**, 151-158 (2017).
12. G. Hu, W. Xiong, H. Luo, H. Shi, Z. Li, J. Shen, X. Fang, B. Xu, and J. Zhang, Raman spectroscopic detection for simulants of chemical warfare agents using a spatial heterodyne spectrometer, *Appl. Spectrosc.* **72**, 151-158 (2018).
13. H. Ogawa, T. Chihara, S. Teratani, and K. Taya, Infrared spectrum of terephthalic acid adsorbed on alumina surface, *Bull. Tokyo Gakugei Univ. Sect IV* **40**, 51-55 (1988).
14. A. Mott and R. Peter, Calculated infrared spectra of nerve agents and simulants, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **91**, 256-260 (2012).
15. S. R. Ryu, I. Noda, and Y. M. Jung, What is the origin of positional fluctuation of spectral features: true frequency shift or relative intensity changes of two overlapped bands? *Appl. Spectrosc.* **64**, 1017-1021 (2010).
16. L. G. Wade, *Organic chemistry*, 8th ed., Pearson, London, UK (2012).
17. R. C. Klet, Y. Liu, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal-organic frameworks using potentiometric acid-base titration, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1479-1485 (2016).
18. C. H. Lau, R. Babarao, and M. R. Hill, A route to drastic increase of CO₂ uptake in Zr metal organic framework UiO-66, *Chem. Comm.* **49**, 3634-3636 (2013).
19. S. I. Kim, T. U. Yoon, M. B. Kim, S. J. Lee, Y. K. Hwang, J. S. Chang, H. J. Kim, H. N. Lee, U. H. Lee, and Y. S. Bae, Metal-organic frameworks with high working capacities and cyclic hydrothermal stabilities for fresh water production, *Chem. Eng. J.* **286**, 467-475 (2016).
20. C. G. Piscopo, F. Trapani, A. Polyzoidis, M. Schwarzer, A. Pace, and S. Loebbecke, Positive effect of the fluorine moiety on the oxygen storage capacity of UiO-66 metalorganic frameworks, *New J. Chem.* **40**, 8220-8224 (2016).
21. X. Cheng, X. Jiang, Y. Zhang, C. H. Lau, Z. Xie, D. Ng, S. J. Smith, M. Hill, and L. Shao, Building additional passageways in polyamide membranes with hydrostable metal organic frameworks to recycle and remove organic solutes from various solvents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 38877-38886 (2017).
22. S. Lin, J. K. Bediako, C. Cho, M. Song, Y. Zhao, J. Kim, J. Choi, and Y. Yun, Selective adsorption of Pd(II) over interfering metal

ions (Co(II), Ni(II), Pt(IV)) from acidic aqueous phase by metal-organic frameworks, *Chem. Eng. J.* **345**, 337-344 (2018).

Authors

Wonhyeong Jang; M.Sc., Researcher, Nuclear & WMD Protection Research Center, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; 0596129081538@narasarang.or.kr

Honghyun Kim; M.Sc., Assistant Professor, Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; khh90@mnd.go.kr

Sangjo Jeong; Ph.D., Professor, Department of Civil Engineering and Environmental Science, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; sangjo.jeong@mnd.go.kr