

마이크로진동자 기반 금속유기골격체의 기체 흡탈착 분석

김하민* · 최현국* · 김문갑* · 이영세* · 임창용*,**,†

*경북대학교 나노소재공학부, **경북대학교 미래과학기술융합학과
(2021년 12월 14일 접수, 2021년 12월 20일 수정, 2021년 12월 21일 채택)

Gas Sorption Analysis of Metal-organic Frameworks using Microresonators

Hamin Kim*, Hyun-Kuk Choi*, Moon-Gab Kim*, Young-Sei Lee* and Changyong Yim*,**,†

*School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea
**Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University, Sangju 37224, Korea
(Received December 14, 2021; Revised December 20, 2021; Accepted December 21, 2021)

초 록

금속유기골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 나노사이즈의 기공을 가진 다공성 물질로, 금속이온과 유기리간드의 종류에 따라 기체흡착도 및 기공크기의 조절이 가능하다. 이러한 장점을 이용하여, 기체 포집 및 분리, 그리고 기체 센서분야에서 금속유기골격체에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 신속하고, 정량적인 기체 흡탈착 분석을 위해서는, 센서 표면에 균일한 필름 형태의 다양한 MOF 구조체를 형성해야 한다. 본 총설논문에서는 양극산화알루미늄, 산화아연 나노막대, 구리 박막으로부터 직접합성법을 이용하여 각각 MIL-53 (Al), ZIF-8, Cu-BDC와 같은 MOF를 마이크로진동자 센서 표면에 균일하게 합성하는 방법에 대해 정리하였다. 또한, 대표적인 마이크로진동자인 수정진동자미세저울과 마이크로캔틸레버의 작동원리와 금속유기골격체에 기체흡착 시 변하는 신호해석에 대한 내용을 다룬다. 이를 통해, 마이크로진동자 기반 금속유기골격체의 기체 흡탈착 분석에 대한 이해를 높이고자 한다.

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous materials with nano-sized pores. The degree of gas adsorption and pore size can be controlled according to types of metal ions and organic ligands. Many studies have been conducted on MOFs in the fields of gas storage and separation, and gas sensors. For rapid and quantitative gas adsorption/desorption analyses, it is necessary to form various MOF structures in uniform films on a sensor surface. In this review, some of representative direct methods for uniformly synthesizing MOFs such as MIL-53 (Al), ZIF-8, and Cu-BDC from anodized aluminum oxide, zinc oxide nanorods, and copper thin films, respectively on the surface of a microresonator are highlighted. In addition, the operation principle of quartz crystal microbalance and microcantilever, which are representative microresonators, and the interpretation of signals that change when gas is adsorbed to MOFs are covered. This is intended to enhance the understanding of gas adsorption/desorption analysis of MOFs using microresonators.

Keywords: Metal-organic frameworks, Microcantilever, Quartz crystal microbalance, Gas sorption analysis

1. 서 론

금속유기골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 금속이온과 유기리간드 간의 배위 결합으로 이루어진 다공성물질이다[1]. 금속유기골격체는 높은 비표면적과 더불어, 금속이온 및 유기리간드의 종류에 따라 금속 이온의 산화수 및 기공사이즈의 조절이 가능한 장점이 있다. 이를 통해, 촉매[2], 기체 저장 및 분리[3,4], 기체 흡착[5-7] 등의 분야에 사용되고 있다. 특히, MOF의 구조를 디자인하여 특정 기체에

대한 흡착 선택도와 흡착량을 개선하여 이산화탄소, 일산화탄소, 이산화황, 이산화질소, 제논 가스 등을 분리, 저장하는 연구가 활발히 진행되고 있다[8-11]. 기체 흡착 시 가장 중요하게 관찰해야 되는 지표에는 흡탈착 거동(sorption kinetics)이 있다.

다공성물질과 기체 간의 흡탈착 거동의 분석기법은 등온흡착평형과 파괴(breakthrough) 실험이 있다. 등온흡착평형 실험은 기체의 분압에 따라 흡착되는 기체의 양을 압력계를 통해 측정한다[12,13]. 이 때, 다양한 온도에 따라 등온흡착평형 실험을 진행하면, 기체의 흡착 에너지 및 흡착메커니즘을 분석할 수 있다. Breakthrough 실험의 경우, 다양한 종류의 기체를 흡착제에 노출시키면서 기체들이 흡착제를 통과하는 시간을 측정하는 방법이다[14]. 흡착제와 인력이 약한 기체는 단시간에 흡착제를 통과하고, 인력이 강한 기체는 일정시간이 지나야 검출이 가능하다. 기체의 흡착제 통과시간을 측정함으로써, 기체 분리

† Corresponding Author: Kyungpook National University,
School of Nano & Materials Science and Engineering, Sangju 37224, Korea
Tel: +82-54-530-1335 e-mail: cy.yim@knu.ac.kr

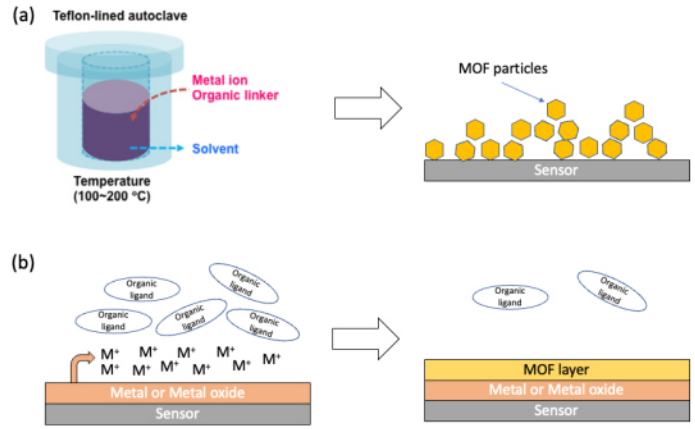


Figure 1. Schematic of (a) solvothermal synthesis of MOF (b) direct synthesis of MOF.

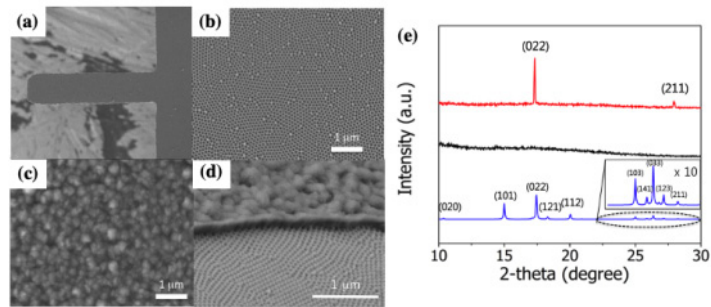


Figure 2. SEM images of (a) anodized aluminum (AAO) cantilever structure, (b) AAO surface, (c) MIL-53 (d) AAO surface and MIL-53. (e) XRD results of AAO and MIL-53 (Black line: AAO, red line: MIL-53, blue line: reference of MIL-53). Copyright 2015 Springer Nature Customer Service Centre GmbH.

공정조건을 설정할 수 있다. 하지만, 두 방식 모두 상당한 양(수 gram)의 흡착제가 요구되며, 측정시간이 수 시간단위가 걸린다는 단점을 가진다. 신속한 물질 개발을 위해서는 적은 양의 시료로도 빠르게 정량적인 기체 흡탈착 분석이 요구된다.

마이크로 캔틸레버(microcantilver)와 수정진동자 미세저울(quartz crystal microbalance, QCM)은 나노그램(nanogram)의 민감도를 가진 마이크로진동자 기반의 질량 센서이다[15,16]. 이러한 질량센서는 표면에서의 질량변화에 매우 민감하다. 센서 표면에 흡착되는 기체 분자의 질량이 증가함에 따라 공진 주파수가 감소하며, 마이크로 캔틸레버의 경우 피코그램(picogram), QCM의 경우 나노그램(nanogram)의 민감도를 가진다. 마이크로 진동자 표면에 MOF구조체를 형성시키면, 기체에 대한 선택도와 정량적인 분석이 가능한 기체센서분석 도구로 활용될 수 있다. 정량적인 분석을 위해서는 MOF구조체를 균일한 박막 형태로 센서표면에 성장시켜야 한다[17]. 일반적으로 MOF는 반응기에 금속이온과 유기리간드를 넣고 용매를 첨가해 가열하는 용매열 합성법으로 합성되는데, 이 방법으로는 MOF 합성이 간편하지만 필름 형태의 얇고 균일한 MOF를 합성하는 데에 어려움이 있다.

본 총설에서는 양극산화알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO), 산화아연 나노막대(zinc oxide nanorod), 구리 박막(copper thin film)으로 부터 직접합성법을 이용하여 각각 MIL-53 (Al), ZIF-8, Cu-BDC 와 같은 MOF 구조체를 마이크로진동자 표면 위에 각각 MIL-53 (Al), ZIF-8, Cu-BDC 형태로 센서 표면에 균일한 필름 형태의 다양한 MOF 구조체 형성방법에 대해 정리하였다. 또한, 대표적인 마이크로진동자인 QCM과 마이크로 캔틸레버의 작동원리와 MOF 구조체에 기체흡

착시 변화는 고유진동수와 같은 신호해석에 대한 내용을 다룬다. 이를 통해, 마이크로진동자 기반 금속유기골격체의 기체 흡탈착 분석에 대한 이해를 높이고자 한다[17,18].

2. 직접합성법을 이용한 다양한 금속유기골격체 합성전략

일반적으로 MOF 구조체는 Figure 1(a)와 같이 금속이온과 유기리간드를 용매에 용해 후, 열을 가하는 용매열 합성법을 이용하여 합성한다[19]. 이렇게 합성된 MOF 구조체의 기체흡탈착 거동을 분석하기 위해 센서표면에 drop & dry 방식이나, 스핀코팅 방식을 이용하여 코팅한다. 입자형태로 합성된 MOF 구조체는 센서표면에 대부분 불균일하게 코팅이 되거나, 균일하게 코팅이 되어도, 센서의 신호변화를 관찰하기에는 코팅 두께의 조절이 어렵다는 단점을 가진다[20,21]. 이러한 단점은 직접합성법을 통해 극복할 수 있다.

직접합성법은 MOF 구조체 합성 시 센서표면으로부터 금속이온을 제공하는 방식이다[17,18,22]. Figure 1(b)에서 보듯이, 센서표면에 있는 금속산화물이나 금속박막으로부터 금속이온이 용해되어 나오고, 용매에 용해된 유기리간드가 센서표면의 금속이온과 반응한다. 이렇게 되면, 센서표면 위에 MOF 구조체가 센서표면과의 공유결합을 통해 균일하게 성장하게 된다.

양극산화 알루미늄(AAO)의 경우 AAO를 이용하여 제작된 마이크로캔틸레버[Figure 2(a)]를 terephthalic acid 가 용해된 용매에 넣어 반응이 진행되면, AAO 표면[Figure 2(b)]을 MIL-53 (Al) MOF 구조체

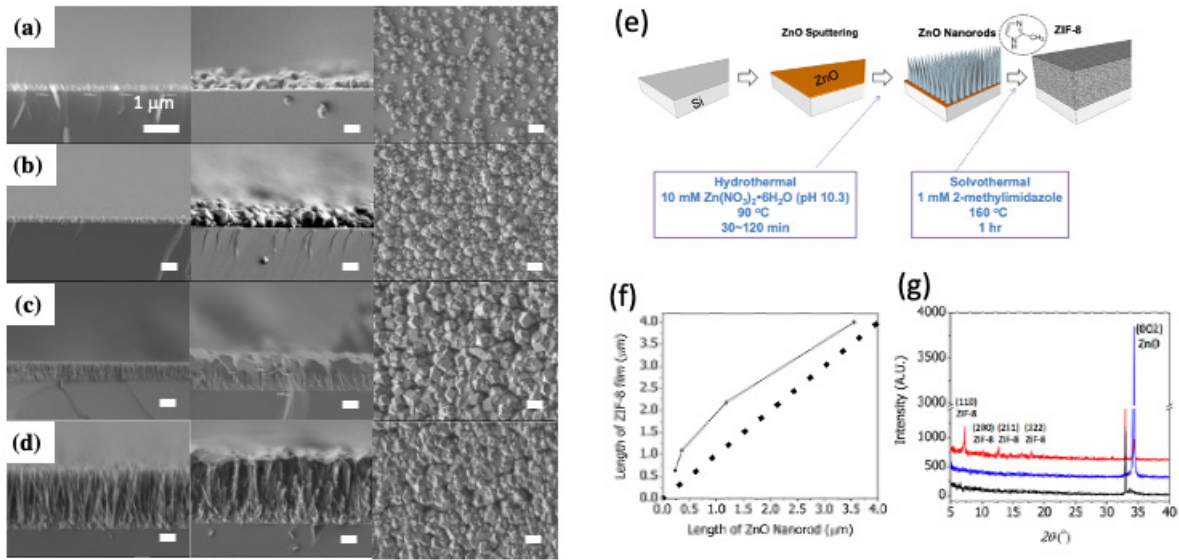


Figure 3. SEM images of (a)-(d) ZnO nanorods (left), ZIF-8 (middle), ZIF-8 top-view (right). (e) Schematic of ZIF-8 synthesis process, (f) Length of ZIF-8 film with respect to length of ZnO nanorod, (g) XRD results of ZIF-8, ZnO nanorod, and ZnO film (black: ZnO film, blue: ZnO nanorods, red: ZIF-8.) Copyright 2015 The Royal Chemical Society.

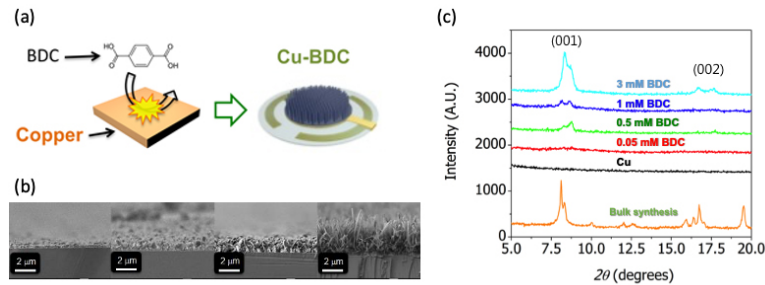


Figure 4. (a) Schematics of Cu-BDC synthesis process, (b) SEM images of Cu-BDC with varied organic ligand concentrations, (c) XRD results of Cu and Cu-BDC with different organic ligand. Copyright 2015 The Royal Chemical Society.

[Figure 2(c)]로 변환되는 것을 알 수 있다[17]. Figure 2(d)를 통해 약 100 nm의 두께의 MIL-53 (Al) 필름이 형성되었고, Figure 2(e)의 XRD 결과를 통해서도 AAO 표면 전체가 MOF 구조체로 변환됨을 확인할 수 있다. 약 100 nm의 얇은 MOF 구조체가 형성되었는데, 이는 AAO로부터 용해된 알루미늄 이온이 AAO 표면에만 존재하기 때문에, 유기 리간드인 terephthalic acid와 반응 시 센서 표면의 알루미늄이온의 농도가 전체적인 반응의 종말을 결정짓는 인자로 고려될 수 있다.

직접합성법을 이용하여 최종 MOF 구조체의 두께를 증가시키는 방법으로는 금속이온을 공급하는 구조체의 모양을 마이크로미터의 두께를 가지는 나노막대기(nanorod) 형태로 시작하는 방법이 있다[22]. Figure 3(a)-3(d)는 산화아연 나노막대기 길이에 따라 형성되는 ZIF-8 구조체의 두께 변화 및 표면 형상을 볼 수 있다. 약 수 마이크로미터의 길이로 성장된 산화아연 나노막대기는 아연이온을 나노막대기 주변에 공급하고, 이는 2-methylimidazole (2-mIm)과 결합하여 산화아연 나노막대기 주변을 ZIF-8로 변환시킨다[Figure 3(e)]. Figure 3(f)를 보면, 산화아연으로부터 형성된 ZIF-8은 다공성물질이기 때문에 기존의 산화아연 나노막대기의 두께보다 두꺼워지게 된다. 또한, XRD 분석 결과[Figure 3(g)]를 통해서, 최종 ZIF-8 구조체에 산화아연나노막대 결정구조가 확인되는 걸로 보아, 산화아연막대기 주변으로 ZIF-8 구조

체가 형성됨을 알 수 있다.

앞에서 제시한 나노막대물 지지체로 이용하여 MOF 구조체 두께를 증가시키는 방법 말고도 금속막으로부터 나노막대 형태의 MOF 구조체를 제작하는 합성전략도 있다[18]. Figure 4(a)에서 보듯이 센서 표면 위에 약 100 nm 정도의 구리필름을 증착한다. 이를 유기리간드와 반응하면 Cu-BDC 구조체를 성장시킬 수 있다. 이 때 성장하는 Cu-BDC 구조체는 Figure 4(b)와 같이 유기리간드의 농도가 증가함에 따라 나노막대기 형태의 Cu-BDC의 길이 또한 증가하게 된다. XRD 분석을 통해 구리 표면으로부터 Cu-BDC가 결정성을 가지고 성장됨을 확인할 수 있다[Figure 4(c)].

필름, 나노막대기와 같은 구조로부터 다양한 MOF 구조체를 직접합성법을 통해 센서표면에 균일하게 합성하는 전략에 대해 살펴보았다. 이와 같은 균일한 MOF 구조체는 기체 흡탈착 거동을 분석하는 데 활용될 수 있다.

3. 마이크로진동자

마이크로진동자는 기본적으로 고유진동수 또는 공명진동수를 가지고 있다. 기체 분자가 마이크로진동자의 표면에 흡착되게 되면, 공명

진동수가 변한다. 이 공명진동수의 변화량을 통해 기체분자 흡착에 대한 정량적인 분석이 가능하다. 또한, 시간에 따른 공명진동수의 변화를 관찰하면 기체 분자가 얼마나 빨리, 얼마나 많이 흡착되고 탈착되는지 알 수 있다. 마이크로진동자 중 기체흡탈착 분석에 많이 활용되는 마이크로캔틸레버와 수정진동자 미세저울(QCM)의 기본원리를 소개하고자 한다.

3.1. 마이크로캔틸레버

마이크로캔틸레버는 원자힘현미경(atomic force microscopy, AFM)에서 나노미터 수준의 물질표면 관찰을 위한 탐침으로 이용된다[23]. 몇몇 시료의 표면관찰시 AFM에 환경챔버를 이용하여 온도와 습도를 조절해야 된다. 1990년대 후반에 Thomas Thundat 박사가 AFM 실험시 온/습도 변화에 따라서 마이크로캔틸레버의 휨 정도와 고유진동수가 미세하게 바뀌는 현상을 발견한 이후, 마이크로 캔틸레버는 화학, 바이오, 기체 센서 분야 등에 초민감센서로 활용되기 시작하였다[24]. 일반적으로 MEMS 공정을 통한 실리콘 기반의 tipless 캔틸레버가 센서로 이용되며, 대략 500 μm × 100 μm 의 너비와 길이, 수 마이크로미터의 두께를 가진다. 마이크로캔틸레버의 공명진동수는 식 (1)과 같이 정의된다[25].

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Ewt^3}{4ml^3}} \quad (1)$$

f, m, k, E 는 각각 캔틸레버의 공진주파수, 유효 질량, 스프링 상수, 유효 Young's modulus를 나타내며, w, l, t 는 캔틸레버의 너비, 길이, 두께이다. 식 (1)에서 알 수 있듯이, 공명진동수는 캔틸레버의 스프링 상수와 유효질량에 대한 함수이다. 기체분자가 센서표면에 흡착되면 진동수가 변하게 되고 이를 통해 질량변화를 유추할 수 있다.

마이크로 캔틸레버는 그 두께가 수 마이크로미터 이하이기 때문에, 기체분자가 표면에 흡착 시 휨 정도를 나노미터 단위로 관찰이 가능하다. 이러한 휨 정도는 식 (2)와 같이 정의된다[26].

$$\Delta z = -\frac{3L^2(1-\nu)}{Et^2} \Delta \sigma \quad (2)$$

z, σ, ν, E 는 각각 캔틸레버의 휨, 표면 스트레스, Poisson's ratio, Young's modulus이며 L, t 는 캔틸레버의 길이와 두께이다. 기체분자가 센서표면에 흡착되면, 기체분자 간의 인력에 의해 캔틸레버 표면의 스트레스가 변하게 되고, 이로 인해 캔틸레버는 휘게 된다. 마이크로캔틸레버는 빠른 응답속도(수밀리초~초)와 초소형이라는 장점을 가지고 있지만, 센서 표면의 면적이 굉장히 작고, 표면 스트레스의 변화에 민감하기 때문에 적절하게 센싱물질과 결합시키는 것이 중요하다.

3.2. 수정진동자 미세저울

수정진동자 미세저울(QCM)은 반도체 분야에서 박막 증착시 박막의 두께 모니터링 용도로 널리 사용되고 있는 센서이다[18,27]. 일반적으로 결정축에 대하여 35.15°로 절단한 AT-cut 수정진동자가 온도에 대한 공진주파수의 변화가 적기 때문에 주로 사용되며, 두께 200 μm의 수정진동자는 9 MHz의 고유진동수를 가진다[28]. 수정의 양면에 각각 전극을 형성하고, AC 전압을 가하게 되면 AT-cut의 경우 thickness shear mode로 진동한다. 이러한 현상을 reverse 압전효과(piezoelectric effect)라고 부르며, 전압이 가해지면 변형(deformation)

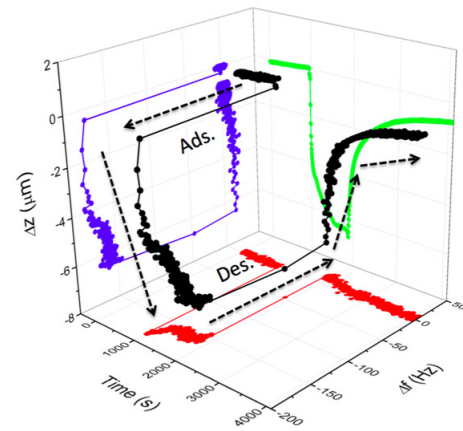


Figure 5. Graph of changes in time, bending degree, and resonance frequency when carbon dioxide gas is exposed to MIL-53(Al) micro-cantilever.

이 생겨 AC 전압을 가하면 주기적인 변형이 일어난다. 이를 공명현상이라 한다. 이러한 QCM의 공명진동수는 식 (3)과 같이 Sauerbrey equation으로 표현된다[29].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m \quad (3)$$

f_0, A, ρ_q, μ_q 는 QCM의 고유진동수, 센싱면적, 밀도, 전단계수이며, $\Delta f, \Delta m$ 은 각각 공진주파수 및 질량의 변화량이다. 식 (3)을 살펴보면, 공진주파수의 변화량은 질량의 변화량과 비례관계가 있다. Sauerbrey equation은 센서 표면이 균일하고, 얇은 두께의 박막에서 적용가능하다는 점에 유의해야 한다. 센서 표면에 기체분자가 흡착하면, 공진주파수가 변하게 되고, 변화된 공진주파수를 질량변화로 환산이 가능하다. QCM은 미세한 질량변화를 관찰할 때 용이하며, MOF 구조체와 같은 다공성물질을 활용하면, 공명진동수 신호변화 관찰에 매우 용이하다. QCM은 마이크로캔틸레버의 두께보다 약 100배 이상 두껍기 때문에, 센싱물질과의 결합이 쉬우며 사용하기에 편해 범용적으로 많이 쓰인다.

4. 마이크로진동자를 이용한 기체 흡탈착 분석

앞서 살펴본 MIL-53(Al), ZIF-8, Cu-BDC와 같은 MOF 구조체가 마이크로캔틸레버, QCM와 같은 진동자 위에 코팅이 된 상황에서 기체분자의 흡탈착 거동에 대해 살펴보려 한다. Figure 5는 MIL-53(Al) 마이크로캔틸레버에 이산화탄소 기체 노출 시 시간, 휨 정도, 공명진동수 변화량의 관계를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서는 시간-휨 정도, 시간-공명진동수, 휨 정도-공명진동수의 변화를 관찰할 수 있다. 먼저 시간-공명진동수를 보면, 이산화탄소에 센서가 노출될 때 공명진동수가 급격히 변함을 알 수 있다. 이는 다공성 MIL-53 구조체에 이산화탄소가 빠르게 흡착됨을 알 수 있다. 또한, 이산화탄소 탈착 시 빠른 속도로 탈착이 일어남을 알 수 있다. 흥미로운 점은 시간-휨 정도 관계이다. 이산화탄소 기체가 흡착이 되면, 캔틸레버의 표면 스트레스 변화로 인해 아래로 휘게 된다. 이후 이산화탄소가 탈착이 일어나게 되면, 흡착될 때보다는 느린 속도로 이산화탄소의 탈착이 진행됨을

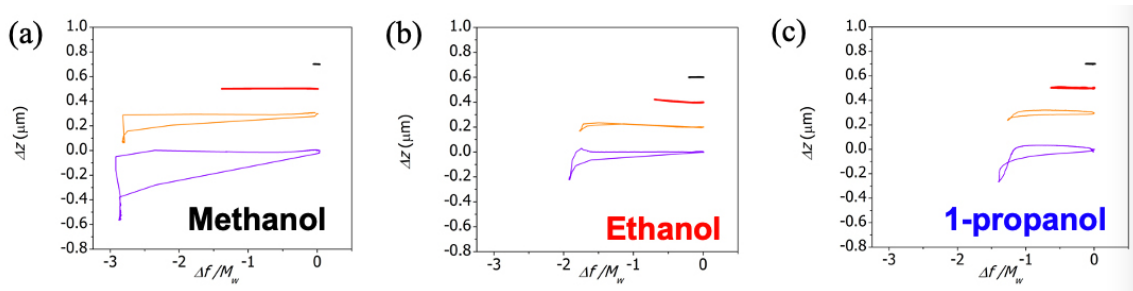


Figure 6. A graph of deflection and resonant frequency changes at various concentrations when methanol, ethanol, and 1-propanol gas are exposed to the ZIF-8 microcantilever (Upper Graph: Low Concentration, Graph Lower: High Concentration). Copyright 2015 The Royal Chemical Society.

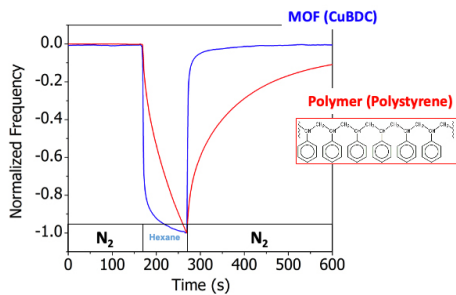


Figure 7. Graph of frequency changes over time when n-Hexane gas is exposed to Cu-BDC (blue) and polystyrene (red)-coated QCMs. Copyright 2015 The Royal Chemical Society.

볼 수 있다. 이는 MOF 구조체에 이산화탄소 흡착 시 유연한 MIL-53의 구조가 바뀌어 캔틸레버의 표면스트레스에 영향을 주는 것으로 해석할 수 있다. 좀 더 명확한 분석을 위해 힘-공명진동수의 관계를 살펴보면 이산화탄소 흡/탈착에 따라 이력현상(hysteresis)가 발생한다. 이는 기체흡탈착 시 MOF 구조체의 구조변화에 기인한 것으로 보인다. Figure 6은 ZIF-8 캔틸레버에 메탄올, 에탄올, 1-프로판올이 흡/탈착 될 때 힘-공명진동수의 관계를 나타낸 것이다. 공명진동수의 경우 기체 분자의 분자량으로 정규화 되었다. 이를 살펴보면 기체의 농도가 증가할수록 이력현상이 커짐이 보이며, 메탄올은 1-프로판올에 비해 더 큰 이력현상이 있음을 알 수 있다. 이를 통해, ZIF-8 구조에 알코올의 흡착은 매우 급격하게 일어나며, 흡착된 알코올은 ZIF-8의 구조변화를 일으킴을 확인할 수 있다. 또한, 분자의 크기가 클수록 적은 양의 분자가 제한된 ZIF-8의 기공에 침입함을 관찰할 수 있다. Figure 7은 각각 Cu-BDC, polystyrene이 코팅된 QCM에 n-Hexane 기체 노출 시 시간에 따른 진동수 변화 그래프이다. Cu-BDC의 유기리간드는 terephthalic acid로 polystyrene과 같이 벤젠 구조를 가지고 있는 유사성이 있다. Cu-BDC에 n-Hexane이 흡탈착되면, polystyrene에 비해 월등히 빠른 속도로 흡탈착이 일어남을 볼 수 있다. 이는 Cu-BDC가 고분자인 polystyrene보다 다공성의 구조를 가지고 있기 때문이다.

이와 같이 MOF 구조체를 마이크로캔틸레버, QCM 센서를 이용하여 기체 흡탈착 거동을 분석하면, 다른 분석법보다 매우 빠른 시간에 정량적인 분석이 가능하다.

5. 결 론

본 총설에서는 양극산화 알루미늄, 산화아연 나노막대, 구리박막으로부터 금속유기골격체인 MIL-53(Al), ZIF-8, Cu-BDC를 마이크로센

텔레버와 수정진동자 미세저울에 직접합성법을 이용한 합성법과 마이크로진동자를 이용한 기체흡탈착 분석에 대해 다루었다. 직접합성법으로 제작된 마이크로진동자 기반 금속유기골격체 센서는 타깃물질의 흡탈착 과정에서 발생하는 공진주파수의 변화나, 휨정도의 변화의 분석을 통해 기체흡탈착 거동을 분석하는 데 이용되었다. 다양한 타깃 기체들을 효과적으로 흡착할 수 있는 금속유기골격체에 대한 많은 연구진들의 추가적인 연구가 계속해서 수반되고 있는 가운데, 본고에서 정리한 직접 합성법 및 마이크로진동자를 이용한 기체흡탈착 거동 분석법이 향후 연구 수립에 도움을 주는 자료로써 활용되길 기대한다.

감 사

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. NRF-2021R1A5A8033165, NRF-2020R1G1A1099886).

References

1. S. L. James, Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 276-288 (2003).
2. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, and C. Y. Su, Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6011-6061 (2014).
3. Y. He, W. Zhou, G. Qian, and B. Chen, Methane storage in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5657-5678 (2014).
4. J. R. Li, J. Sculley, and H.-C. Zhou, Metal-organic frameworks for separations, *Chem. Rev.*, **112**, 869-932 (2012).
5. Y. Li and R. T. Yang, Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177, *Langmuir*, **23**, 12937-12944 (2007).
6. T. G. Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, and O. Yaghi, MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 163-170 (2011).
7. S. Kitagawa and R. Matsuda, Chemistry of coordination space of porous coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2490-2509 (2007).
8. F. Chen, D. Lai, L. Guo, J. Wang, P. Zhang, K. Wu, Z. Zhang, Q. Yang, Y. Yang, B. Chen, Q. Ren, and Z. Bao, Deep desulfurization with record SO₂ adsorption on the metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 9040-9047 (2021).
9. X.-D. Song, S. Wang, C. Hao, and J.-S. Qiu, Investigation of SO₂ gas adsorption in metal-organic frameworks by molecular simu-

- lation, *Inorg. Chem. Commun.*, **46**, 277-281 (2014).
10. E. Martínez-Ahumada, A. López-Olvera, V. Jancik, J. E. Sánchez-Bautista, E. González-Zamora, V. Martis, D. R. Williams, and I. A. Ibarra, MOF materials for the capture of highly toxic H₂S and SO₂, *Organometallics*, **39**, 883-915 (2020).
 11. W. Sun, L. Lin, X. Peng, and B. Smit, Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases, *AIChE. J.*, **60**, 2314-2323 (2014).
 12. A. Claudino, J. L. Soares, R. F. P. M. Moreira, and H. J. José, Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures, *Carbon*, **42**, 1483-1490 (2004).
 13. S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1095-1101 (2004).
 14. M. K. A. Mesfer, and M. Danish, Breakthrough adsorption study of activated carbons for CO₂ separation from flue gas, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 4514-4524 (2018).
 15. R. Datar, S. Kim, S. Jeon, P. Hesketh, S. Manalis, A. Boisen, and T. Thundat, Cantilever sensors: nanomechanical tools for diagnostics, *MRS. Bull.*, **34**, 449-454 (2009).
 16. D. Lee, N. Shin, K.-H. Lee, and S. Jeon, Microcantilevers with nanowells as moisture sensors, *Sens. Actuators B Chem.*, **137**, 561-565 (2009).
 17. C. Yim, M. Lee, M. Yun, G.-H. Kim, K. T. Kim, and S. Jeon, CO₂-selective nanoporous metal-organic framework microcantilevers, *Sci. Rep.*, **5**, 10674 (2015).
 18. C. Yim and S. Jeon, Direct synthesis of Cu-BDC frameworks on a quartz crystal microresonator and their application to studies of n-hexane adsorption, *RSC. Adv.*, **5**, 67454-67458 (2015).
 19. K. Okada, R. Ricco, Y. Tokudome, M. J. Styles, A. J. Hill, M. Takahashi, and P. Falcaro, Copper conversion into Cu(OH)₂ nanotubes for positioning Cu₃(BTC)₂ MOF crystals: controlling the growth on flat plates, 3D architectures, and as patterns, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 1969-1977 (2013).
 20. I. Stassen, N. Campagnol, J. Fransaer, P. Vereecken, D. D. Vos, and R. Ameloot, Solvent -free synthesis of supported ZIF-8 films and patterns through transformation of deposited zinc oxide precursors, *CrystEngComm*, **15**, 9308-9311 (2013).
 21. Y. Hwang, H. Sohn, A. Phan, O. M. Yaghi, and R. N. Candler, Dielectrophoresis-assembled zeolitic imidazolate framework nanoparticle-coupled resonators for highly sensitive and selective gas detection, *Nano Lett.*, **13**, 5271-5276 (2013).
 22. C. Yim, M. Lee, W. Kim, S. Lee, G.-H. Kim, K. T. Kim, and S. Jeon, Adsorption and desorption characteristics of alcohol vapors on a nanoporous ZIF-8 film investigated using silicon microcantilevers, *Chem. Commun.*, **51**, 6168-6171 (2015).
 23. F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 949-983 (2003).
 24. T. Thundat, R. J. Warmack, G. Y. Chen, and D. P. Allison, Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2894-2896 (1994).
 25. C. Yim, M. Yun, S. Kim, N. Jung, S.-H. Lim, M. Lee, S.-W. Rhee, T. Thundat, and S. Jeon, Nanomechanical Thermal Analysis of Indium Films Using Silicon Microcantilevers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 08KB07 (2012).
 26. T. T. P. I. O. and R. J. Warmack, Microcantilever sensors, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, **1**, 185-199 (1997).
 27. C. Yim, M. Yun, N. Jung, and S. Jeon, Quartz resonator for simultaneously measuring changes in the mass and electrical resistance of a polyaniline film, *Anal. Chem.*, **84**, 8179-8183 (2012).
 28. T. Abe and M. Esashi, One-chip multichannel quartz crystal microbalance (QCM) fabricated by Deep RIE, *Sens. Actuators Phys.*, **82**, 139-143 (2000).
 29. G. Sauerbrey, *The Use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications*, 1st ed., 1-17 (1991).

Authors

- Hamin Kim; Undergraduate Student, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; hamin.kim0816@knu.ac.kr
- Hyun-Kuk Choi; Ph.D., Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; hk_choi@knu.ac.kr
- Moon-Gab Kim; Ph.D., Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; mg_kim@knu.ac.kr
- Young-Sei Lee; Ph.D., Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; ysl@knu.ac.kr
- Changyong Yim; Ph.D., Assistant Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; cy.yim@knu.ac.kr