

실험계획법을 이용한 MOF-5 합성공정 최적화 연구

이민형* · 이상민** · 유계상*,**,†

*서울과학기술대학교 융합대학원 에너지화학공학과, **서울과학기술대학교 화공생명공학과
(2022년 6월 19일 접수, 2022년 7월 14일 수정, 2022년 7월 15일 채택)

A Study of the Optimization of the MOF-5 Synthesis Process using Design of Experiments

Min Hyung Lee*, Sangmin Lee* and Kye Sang Yoo*,**,†

*Department of Energy & Chemical Engineering, Graduate School of Convergence Science, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

**Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

(Received June 19, 2022; Revised July 14, 2022; Accepted July 15, 2022)

초 록

실험계획법을 이용하여 MOF-5 합성공정의 최적화에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 전구체의 농도를 최적화 하기 위하여 혼합물 설계법을 이용하였다. 합성에 사용되는 세 가지 전구체인 terephthalic acid, zinc acetate dihydrate, *N,N*-dimethylformamide의 농도비를 extreme vertices design methods로 최적화 하였다. MOF-5 합성을 위한 최적의 농도는 1 mol : 2.7 mol : 40 mol로 예측되었다. 이후, 온도, 시간 및 교반 속도와 같은 합성 반응 조건이 합성에 미치는 영향을 분석하기 위해 다단계 요인 설계법을 사용하였다. 수행된 통계 분석에 따라 교반 속도는 후속 연구에서 제외되었다. 합성 시간과 온도를 고려한 합성 공정 최적화는 중앙 조성 설계법을 이용하였다. 13번의 합성 실험을 통해 도출된 2차 모델 방정식을 이용하여 결과를 추정하였다. 설계에 사용된 모델에 의하면 119 °C 및 10.4 h 조건에서 합성된 MOF-5가 최대의 결정화도를 가지는 것으로 예측되었다.

Abstract

Statistical design of experiments was used to optimize the MOF-5 synthesis process. A mixture design was employed to optimize precursor concentration. The optimal composition of three chemical materials, terephthalic acid, zinc acetate dihydrate, and *N,N*-dimethylformamide for MOF-5 synthesis was determined by extreme vertices design methods as follows; 1 mol : 2.7 mol : 40 mol. A multilevel factorial design was selected to screen the significance of synthesis reaction conditions such as temperature, time, and stirring speed. Statistical analysis results suggested excluding stirring speed from further investigation. Using a central composition design, the synthesis time and temperature were optimized. The quadratic model equation was derived from 13 synthesis experiments. The model predicted that MOF-5 synthesized at 119 °C for 10.4 h had the highest crystallinity.

Keywords: Statistical design of experiments, MOF-5, Synthesis optimization

1. 서 론

Metal organic framework (MOF)는 금속이 함유된 무기 클러스터와 유기 리간드에 의해 공간 전체에 연결되어 3차원 구조를 형성하는 새로운 종류의 하이브리드 유기 무기 미세 다공성 결정 물질이다. 무기물 부분은 3차원 구조의 교점 역할을 하는 반면 리간드는 안정적이고 규

칙적으로 형성된 열린 구조를 생성하는 역할을 한다. 이후 형성된 분자 구성 블록을 모듈식으로 설계된 합성물로 조립하여 다양한 구조를 가지는 물질이 형성된다[1-5]. 최근, MOF는 제올라이트보다 표면적이 더 높고 다양한 구조를 가지는 다공성 물질로 새롭게 관심을 받고 있다. 특히 MOF의 흡착 특성과 함께 비선형 광학 및 촉매로서의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-12]. 1999년에 처음 발견된 MOF-5는 Zn₄O 무기물을 벤젠-1,4-디카복실레이트(BDC)에 연결하여 다공성 결정질 입방정계 구조를 형성한다. 이후 MOF-5 합성법에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 가지 합성방법 중 가장 간단하고 보편적인 Solvothermal 법 이외에도 microwave 법, ultrasonic 법, 계면활성제법 등이 있다[13-15]. 또한 다양한 Zn 전구체에

† Corresponding Author: Seoul National University of Science and Technology
Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul 01811, Korea
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

대한 연구도 수행되고 있는데 Zn₂O를 포함하는 nitrate, sulfate, acetate, oxide, chloride 등이 있다. 이 밖에도 금속전구체와 유기 리간드 사이의 비율, solvent의 종류 및 농도도 비용과 환경적인 측면에서 고려해야 한다. 또한 합성 온도, 시간 및 교반 속도와 같은 공정변수도 합성법에 따라서는 매우 중요한 요인으로 평가되고 있다. 이와 같이 MOF-5의 합성 방법 다양해짐에 따라 최적의 합성조건을 찾기 위한 실험 가지 수는 급격히 증가한다. 따라서 기존의 trial and error 방법으로 최적의 합성 조건을 찾는 데는 한계가 있으며 새로운 실험방법론이 필요하다.

실험계획법(design of experiments, DOE)은 유효하고 객관적인 결론을 효과적으로 도출할 수 있도록 실험을 설계하고 분석하는 방법을 말한다. DOE는 일련의 테스트로 설명될 수 있으며, 이 테스트에서는 응답 반응의 유의한 변화의 원인을 식별할 수 있도록 입력 인자들의 도적으로 변경한다. 이는 실험을 계획, 설계, 분석하는 절차를 포함한다[16]. DOE는 새로운 공정을 개발하거나 기존 공정을 자세히 분석한다. 다음 해당 공정을 최적화하는 유용한 통계적 방법이다. 기본적으로 DOE는 특정 실험 패턴을 사용하여 공정에 대한 많은 정보를 생성하는 동시에 정보를 얻기 위한 실제 실험의 과정을 최소화하는 것이다. 현재 제품 성능 및 신뢰성, 공정 능력 및 수율을 개선하여 제조 업계에서 널리 인정받고 있으며 새로운 연구분야에 대한 실험계획법의 적용이 점진적으로 확대되고 있다 [17]. 실험계획법은 설계 변수의 효과가 혼합되는 ‘효과 교란’을 제거한다. 효과가 교란된다는 것은 제품 변화와 제품 특성을 연관시킬 수 없다는 것을 의미한다. 또한, 실험계획법은 실험 오류를 처리하는 데 도움이 된다. DOE를 사용하면 제어할 필요가 있는 중요한 변수뿐만 아니라 제어할 필요가 없는 중요하지 않은 변수를 결정할 수 있다. 이와 같은 기능은 one-fact-at-a-time (OFAT) 실험방법론으로는 달성할 수 없기 때문에 매우 중요한 상호작용의 측정 및 정량화를 가능하게 한다. 본 연구에서는 MOF-5 합성 공정을 최적화하기 위하여 서로 다른 3가지 실험계획법을 순차적으로 사용하였다. 먼저 합성에 사용되는 전구체에 대한 최적의 농도를 mixture design으로 결정하였다. 이 후 주요 반응공정 인자를 선별하기 위해 multilevel factorial design을 사용하였고 이를 통해 선정된 반응조건을 response surface method를 통해 제시하였다. 이와 같이 최소의 시간과 비용으로 최적의 MOF-5의 합성공정을 예측하는 방법론을 확립할 수 있었다.

2. 실험

MOF-5 합성에 사용된 전구체인 terephthalic acid, zinc acetate dihydrate, N,N-dimethylformamide (DMF) 및 에탄올은 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 먼저 terephthalic acid를 DMF에 녹인 후에 zinc acetate dihydrate를 첨가한 후 10 min 동안 교반하였다. 전구체의 양은 설계에 의해 정해진 농도비에 따라 조절하였으면 교반은 homogenizer를 이용하여 속도를 제어하였다. 이후 준비된 혼합물을 autoclave에 옮긴 후 다양한 온도와 시간의 조건 하에서 합성반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 물질을 원심분리기를 이용하여 분리한 후에 에탄올을 이용하여 세척하였다. 이후 상온에서 24시간 동안 건조한 후 MOF-5 입자를 얻었다. 제조된 MOF-5의 결정구조를 알아보기 위해 X선 회절 분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuK α 회절(wavelength 1.5406 Å)을 이용하는 Rigaku Denki사의 powder X-선 회절분석기(D/max=IIIC)를 사용하였다. 실험계획법에서 반응인자로 사용된 결정화도는 구해진 XRD pattern의 main peak intensity 값으로 사용하였다[18]. 모든 실험 조건의 설계 및

결과 분석은 Minitab 19을 이용한 통계적 실험계획법으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mixture design for precursor optimization

먼저 MOF-5 합성에 최적의 전구체 조성을 결정하기 위하여 mixture design을 적용하였다. 이 방법은 여러 성분으로 구성된 물질을 분석하기 위한 반응 표면 설계법 중 하나이다. 혼합물 설계법은 다양한 성분을 포함하는 제품 개발에 효과적이며 통계적 분석 결과는 개별 성분의 비율에 대한 함수로 표현된다. MOF-5의 합성을 위한 조성을 최적화하기 위해 terephthalic acid (TPA), zinc acetate dihydrate (ZnAc), N,N-dimethylformamide (DMF)에 대한 혼합물 설계법을 수행하였다. 본 연구에서는 성분 비율의 하한과 상한 범위가 0부터 1이 아니기 때문에 설계에 추가적인 제약을 도입하는 혼합물 설계의 방법론 중 하나인 극한 정점 설계를 채택하였다. 따라서 실험 설계를 구성할 때 3가지 성분의 비율이 모두 동일한 범위를 가지는 것은 아니다. 설계에 사용된 값은 몰 농도를 기준으로 설정하였고 범위는 Table 1에 명시하였다. 실제로 혼합물법 설계를 용이하게 하기 위하여 변형된 몰 비를 사용하였다. 구체적으로는 다른 두 개의 성분보다 큰 용량을 사용하는 DMF의 몰 농도를 1/10로 줄여서 설계를 구성하였다. 이후 실제 실험을 수행할 때에는 설계 값에서 10배로 환산한 몰 수를 사용하여 MOF-5를 합성하였다. Table 1의 범위로 설정된 mixture design 법으로 몰 비를 기반으로 한 세 개의 전구체에 대한 13개의 실험조건이 설계되었다. 동일한 반응조건인 80 °C, 24 h 그리고 800 rpm의 교반 속도 하에서 MOF-5를 합성하였다. 이 후 XRD 분석에서 얻은 crystallinity의 자료를 통하여 통계학적 분석을 수행하였다.

합성에 사용된 3가지 전구체의 몰 분율에 따라 합성된 MOF-5 시료의 결정도에 대한 혼합물 등고선도가 Figure 1에 도시되었다. TPA의

Table 1. Bounds of Mixture Components for Mixture Design

Factor	Proportion	
	lower	Upper
Terephthalic acid (TPA)	0.1	0.3
Zinc acetate dihydrate (ZnAc)	0.3	0.6
N,N-dimethylformamide (DMF)	0.2	0.5

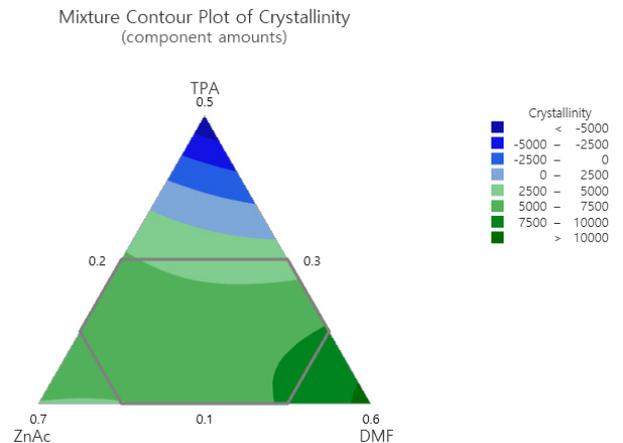


Figure 1. Mixture contour plot of crystallinity of MOF-5 synthesized with various modified mol fraction of precursors.

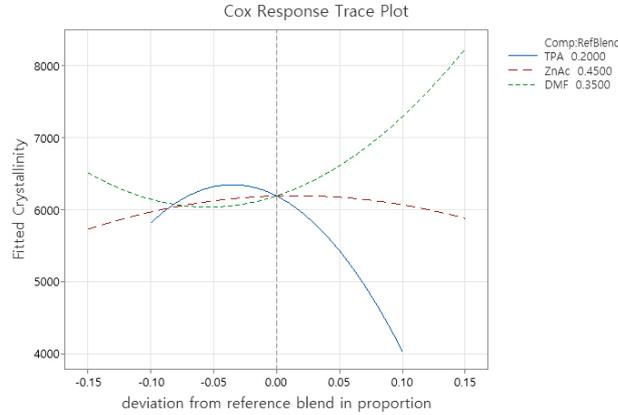


Figure 2. Cox response trace plot of crystallinity of MOF-5 based on precursor composition.

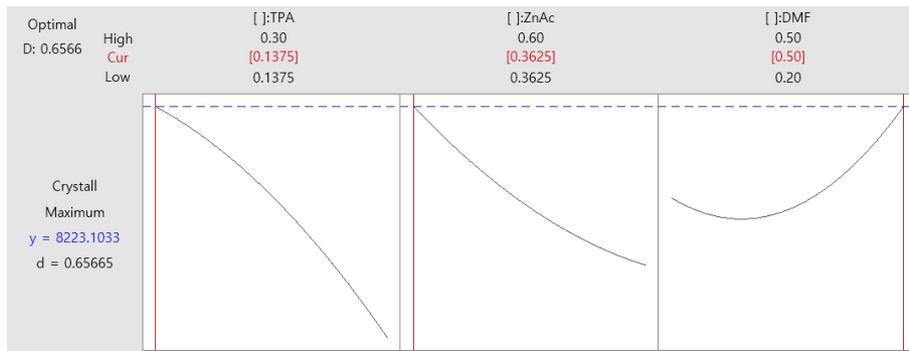


Figure 3. Response optimization plot for the maximum crystallinity of MOF-801 synthesized with various modified mol fraction of precursors.

양이 증가함에 따라 합성된 MOF의 결정화도가 급격히 감소하는 것으로 예측되었다. 특히 결정화도가 우수한 MOF-5를 합성하기 위해서는 충분한 양의 DMF를 사용해야 된다는 것을 알 수 있었다. 최적의 전구체 몰 분율은 등고선도의 우측 아래쪽에 위치한다는 것이 예측되었다. Figure 2에는 혼합물 성분을 일정 비율로 유지하면서 각각의 혼합물 성분을 변경함에 결정화도에 미치는 효과를 보여주는 Cox 반응 궤적도를 제시하였다. 추적 곡선은 기준 혼합을 정점에 연결하는 가상의 선(방향)을 따라 해당 성분을 변경하는 효과를 보여준다. 그림은 가장 영향력 있는 성분을 식별한 다음 등고선도 또는 표면도에 표시할 수 있다. 실제로 TPA와 DMF가 MOF-5의 결정화도에 미치는 영향이 그림에서 명확하게 관찰되었다. 이와 같은 경향은 Figure 1에서 언급한 것과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 이 후 합성공정에 대한 최적화를 위해서 3가지 전구체의 최적의 몰 비율을 결정하였다. 이를 위해서 서로 다른 실험조건에 대한 예측된 반응을 보여주는 response optimizer tool을 이용하였다. Figure 3에서 도시된 것처럼 TPA : ZnAc : DMF의 변형 몰 비가 0.1375 : 0.3625 : 0.5로 MOF-5를 합성할 경우 가장 높은 결정화도를 갖는 것으로 예측되었다. 실제로 DMF의 경우 더 많은 양을 사용할 경우 더 높은 결정화도를 갖는 MOF-5를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 하지만 고가이고 환경적으로 유해할 수 있는 DMF를 다량으로 사용하는 것은 실제 공정에 적합하지 않다. 따라서 주어진 조건에서 최대 비율로 최적화 하였다. 따라서 다음 연구를 위해 최적화된 전구체의 실제 비는 1 mol : 2.7 mol : 40 mol이다.

3.2. Multilevel Factorial Design for synthesis condition screening
MOF 합성에서 고려해야 할 조건으로는 합성온도, 시간 및 전구체

Table 2. Factor and Level for General Factorial Design

Factor	Level		
	low	Middle	High
Temperature (°C)	80	100	140
Time (h)	6	12	24
Speed (rpm)	0	-	800

들의 교반 속도가 있다. 이전의 본 연구팀의 연구에서 이 3가지 조건에 MOF의 합성에 영향을 주는 것으로 알려졌다. 하지만 혼합속도의 경우 합성온도나 시간에 비해 영향력이 미비한 것이 사실이다. 이를 고려해 3가지 합성조건 영향과 설계범위에 대한 선별과정으로서 다단계(multilevel) 요인설계법을 사용하였다. Table 2에 도시한 것 같이 합성온도와 시간은 3-level로 교반 속도는 2-level의 범위에서 MOF-5 합성 조건을 설계하였다. 설계 결과 18개의 조건이 도출되었고 이 합성조건에 따라서 실험을 수행하였다. 합성으로 얻어진 MOF-5 샘플의 결정화도를 결정한 후 통계학적 분석을 수행하였다. 3가지 합성 조건이 결정화도에 미치는 영향을 구하기 위하여 주효과도를 Figure 4에 도시하였다. 주효과도는 하나 이상의 요인에 대한 수준 평균 간의 차이를 조사하는 데 사용되며 요인의 다른 수준이 반응에 다르게 영향을 미칠 때 주효과가 있다. 주효과도는 선으로 연결된 각 요인 수준에 대한 응답 평균을 보여준다. 선이 수평이 아닌 경우 주효과가 있으며 기울기가 가파를수록 주효과의 영향이 크게 된다. 따라서 교반 속도의 주효과도는 거의 미비하다고 볼 수 있다. 반면 합성온도와 시간은 주효과도가 있는 것으로 나타났으며 특히 합성시간의 경우 최적화 점

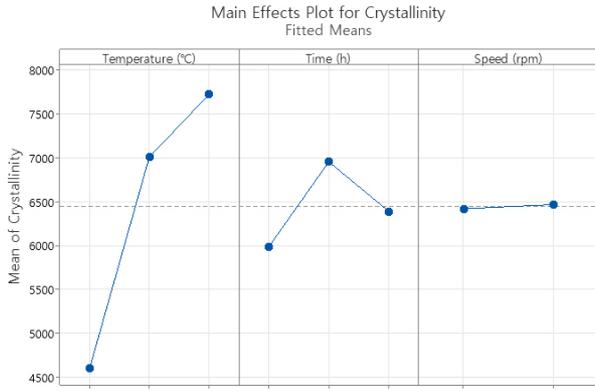


Figure 4. Main effects plot for crystallinity of MOF-5 synthesized with various synthesis conditions designed by full factorial method.

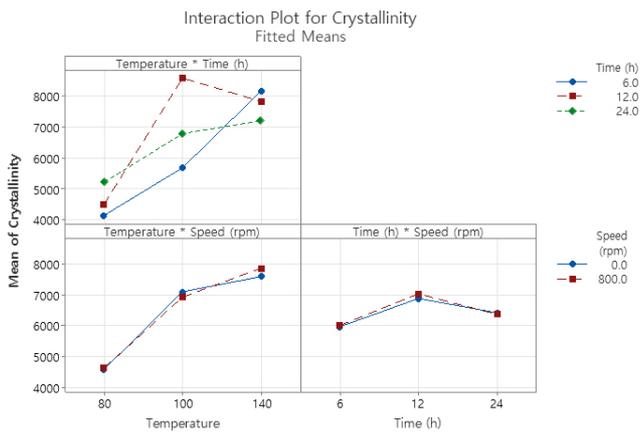


Figure 5. Interaction plot for crystallinity of MOF-5 synthesized with various synthesis conditions designed by full factorial method.

이 관찰되었다.

Figure 5에서는 요인들 간의 상호작용 분석을 나타내는 교호작용도를 도시하였다. 교호작용도는 한 범주형 요인과 계량형 반응 간의 관계가 두 번째 범주형 요인의 값에 어떻게 의존하는지 보여준다. 이 그림은 x축에 한 요인의 수준에 대한 평균을 표시하고 다른 요인의 각 수준에 대해 별도의 선을 표시한다. 상호 작용이 없는 경우 두 개의 선이 평행하게 나타나는 반면, 상호 작용이 존재하는 경우에는 평행하지 않은 선이 관찰된다. Figure 5에서 관찰된 것과 같이 교반 속도와 다른 두 요인 사이에는 평행선이 있어 상호 작용이 거의 없었다. 크지는 않지만 합성 온도와 시간 사이에는 상호 작용이 있었다. 이와 같이 주효과도와 교호작용도의 결과에 따라 교반 속도는 MOF-5의 결정화도에 미치는 영향의 거의 없으므로 공정최적화의 요인에서는 배제할 수 있다.

3.3. Central composition design for synthesis condition optimization

MOF-801 합성을 최적화하는 주요 인자는 결정되었지만 통계적 최적화를 완성하기 위하여 response surface method (RSM)를 사용하였다. RSM은 응답을 더 잘 이해하고 최적화하기 위한 고급 DOE 기술이다. 이 방법론은 주로 요인 설계를 사용하여 중요한 요인을 결정 한 후 모형을 세분화하는 데 사용된다. 2차 회귀 모델의 활용으로 RSM은 반응 표면의 영역을 이해하거나 매핑하고, 반응을 최적화할 변수

수준을 찾고, 규격을 충족하기 위한 작동 조건을 선택할 수 있다. 실제로 본 연구에서는 RSM 방법 중 하나인 중심 합성 설계(이하 CCD)를 사용하였다. CCD는 빠르게 계획된 요인 실험의 정보를 포함하여 완전 이차 모형을 제시할 수 있다. 따라서 이전에 수행된 요인 설계에 중앙점과 축 점을 추가하여 곡면성을 갖는 반응 변수를 모형화 하는 것이 유용하다. CCD 방법을 사용하여 합성 온도와 시간을 최적화하기 위해 실험을 설계하였다. 설계에 대한 요인 및 수준은 Table 3에 제시하였다. 일부 수준(-1 & +1)은 이미 요인 설계에 사용되었다. 13 번의 실험 실행이 설계되었고, MOF-5 합성이 제시된 조건에 따라 수행되었다. CCD에서 얻은 결과는 2차 다항식 방정식에 적합하여 다음과 같이 설계 변수에 대한 결정화도의 관계식이 도출되었다.

Crystallinity

$$= -35859.0 + 586.5 \text{ Temperature} + 1906.0 \text{ Time} - 2.2 \text{ Temperature} \times \text{Temperature} - 53.0 \text{ Time} \times \text{Time} - 6.8 \text{ Temperature} \times \text{Time}$$

실제 반응과 예측 반응 간의 상관관계를 평가하는 데 사용된 선형 상관(R²)을 상기 모델식에서 계산해 본 결과 0.954로 얻어졌다. 이는 MOF-5의 결정화도에 대한 변동의 95.4%가 연구에 사용된 변수에 의해 설명될 수 있고 4.6% 만이 모델에 의해 설명되지 않음을 나타낸다. 또한 분산 분석(ANOVA)을 통해 모형 적합성을 분석하여 2차 반응 표면 모형 적합 결과를 Table 4에 제시하였다. 분산 분석에서는 결과의 완전한 변동을 모형과 관련된 변동과 실험 오차와 관련된 변동으로 세분화하여 모형에서의 변동이 유의한지 여부를 나타낸다. 이와 같은 평가는 실험 데이터의 좋은 예측 변수가 되는지를 주로 P-값에 의해 수행한다. 여기서 구한 P-값은 0.000으로 통계학적으로 본 설계 모델을 매우 정확하다는 것을 의미한다. 특히 가장 부정확하게 예측된 두 변수 간의 상호작용도 0.024로 유의수준인 0.05보다 매우 낮은

Table 3. Factor and Level for Central Composition Design

Factor	Level				
	-α	-1	0	+1	+α
Temperature (°C)	90	100	120	140	150
Time (h)	4	6	9	12	14

Table 4. Analysis of Variance (ANOVA) for Central Composition Design

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	5	26090506	5218101	28.90	0.000
Linear	2	16448143	8224071	45.54	0.000
Temp.	1	9858656	9858656	54.60	0.000
Time	1	5924353	5924353	32.81	0.001
Square	2	10787419	5393710	29.87	0.000
Temp. × Temp.	1	7106598	7106598	39.35	0.000
Time × Time	1	3831776	3831776	21.22	0.002
2-Way Interactions	1	1500089	1500089	8.31	0.024
Temp. × Time	1	1500089	1500089	8.31	0.024
Error	7	1264041	180577		
Lack-of-Fit	3	1232047	410682	51.34	0.001
Pure Error	4	31994	7999		
Total	12	27354547			

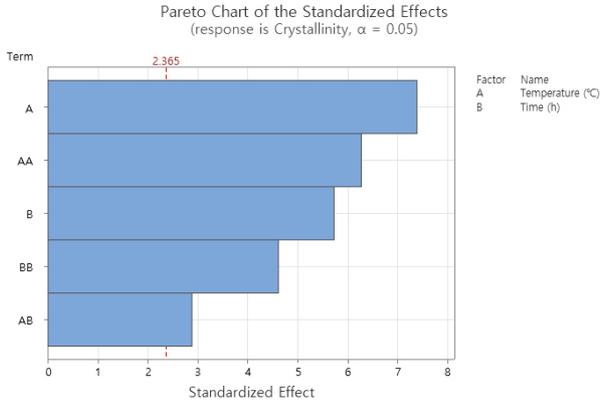


Figure 6. Pareto chart of the effects of synthesis conditions of MOF-5 on crystallinity designed by central composition design.

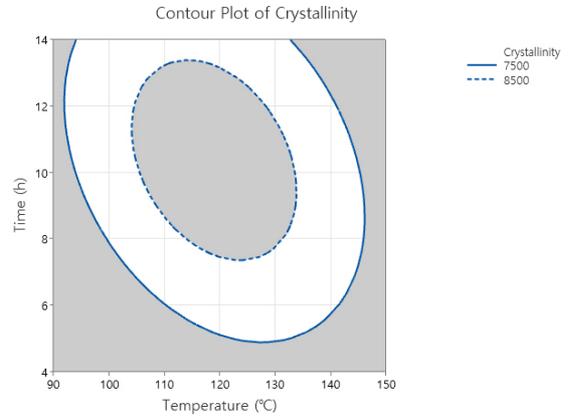
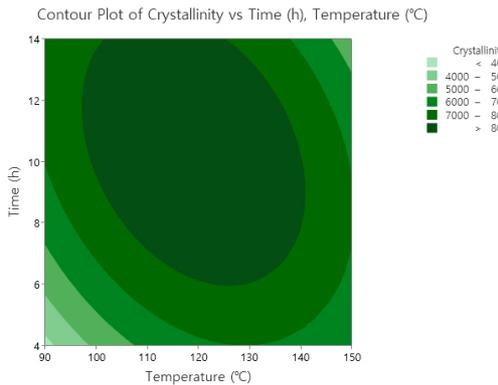


Figure 8. Overlaid contour plot for crystallinity of MOF-5 synthesized with various synthesis conditions designed by central composition design.



Surface Plot of Crystallinity vs Time (h), Temperature (°C)

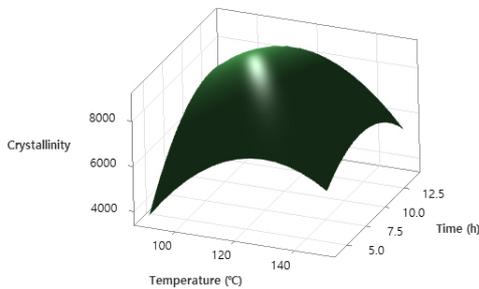


Figure 7. Contour and surface for crystallinity of MOF-5 synthesized with various synthesis conditions designed by central composition design.

것을 볼 수 있다. 더불어 입력 요인의 유의성 및 입력 요인과 출력 반응의 상호작용을 조사하기 위해 통계 분석이 수행되었다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 인자의 중요성을 비교하기 위한 파레토 차트를 도시하였다. 파레토 차트에서 주 인자와 교호작용 사이의 상대적 중요도와 통계적 유의성을 비교하기 위해 상대적 중요도를 제시하였다. 차트 내에서 2.365에 표시된 기준선을 넘어서는 요인은 잠재적으로 중요한 요인으로 간주된다. 설계된 모델에 사용된 모든 인자들의 조합이 차트의 기준선을 넘었으면 이는 분산 분석에서의 분석과 같이 예

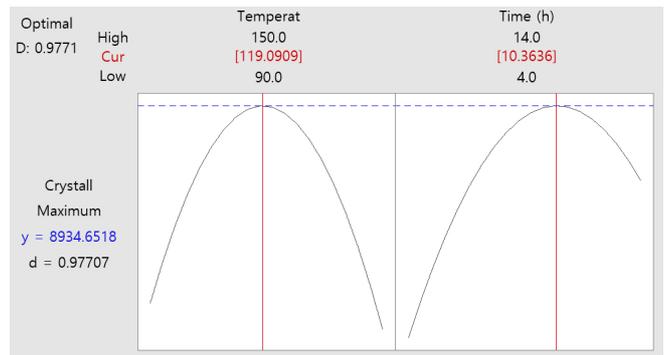


Figure 9. Response optimization plot for the maximum crystallinity of MOF-5 synthesized with various synthesis conditions designed by central composition design.

측 모델의 우수함을 확인할 수 있었다.

Figure 7에서 MOF-5의 두 가지 합성조건인 온도와 시간이 결정화도에 미치는 효과를 등고선도와 표면도를 이용하여 제시하였다. 등고선도는 반응 값이 동일한 점을 연결하여 등고선이 생성되는 2차원 형상을 보여주며, 표면도에는 두 변수의 3차원 관계가 2차원으로 표시되고 반응 변수는 매끄러운 표면으로 표시된다. 이와 같이 합성온도와 시간에 따른 MOF-5의 결정화도를 예측할 수 있었다. 등고선도에서는 합성온도는 100~140 °C 구간에서 그리고 합성시간은 6~14 h에서 상대적으로 광범위한 최적의 조건이 제시되었다. 또한 표면도에서 최적의 합성온도 및 시간이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 보다 구체적인 하나 이상의 반응변수의 예측 범위를 정의하기 위하여 중첩 등고선도를 도출하였다. Figure 8에서와 같이 중첩 등고선도를 사용하면 관심을 갖고 있는 영역을 시각적으로 나타낼 수 있다. 실제로 본 연구에서 도출된 MOF-5의 결정화도 수치 7500~8500, 및 8500 이상을 가질 수 있는 합성조건을 명확하게 식별할 수 있었다. 반응 표면 분석법의 주요 목적은 매개 변수의 최적 조건을 결정하는 것이다. MOF-5의 최대 결정화도를 달성하기 위한 합성온도와 합성시간의 최적의 값을 response optimizer를 사용하여 도출하였다. Figure 9에 도시한 바와 같이 합성온도 119 °C 그리고 합성시간 10.4 h의 조건에서 최대 결정화도를 가지는 MOF-5를 합성할 수 있는 것으로 예측되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 실험 계획법에서 제시하는 통계적 설계를 이용하여 MOF-5의 합성 조건을 최적화하는 것이다. 합성에 사용된 전구체인 terephthalic acid, zinc acetate dihydrate, *N,N*-dimethylformamide을 혼합물 설계법을 이용하여 최적화 하였다. 동일한 합성 반응 조건하에서 가장 우수한 결정화를 가지는 MOF-5는 조성비를 response optimizer tool을 사용하여 예측하였다. 이는 최소한의 실험을 통해 최적의 조성을 구하는 데 매우 우수한 방법론이다. 이 후 합성 반응 조건을 최적화하기 위해서는 두 가지 실험 계획법을 사용하였다. 3가지 반응 조건에 대한 screening 과정으로써 다단계 요인설계법을 도입하였다. 이는 반응 조건의 영향도를 고려하여 선택적으로 설계 범위를 제어하는 방법이다. 이를 통해서 반응시간과 온도에 대한 중요성을 확인 했으며 교환 속도는 실제적인 최적화 과정에서 제외하였다. 따라서 반응시간과 온도에 대한 최적화를 위해 반응 표면법 중 하나인 중심 합성 설계법을 이용하였다. 이는 서로 독립적인 반응변수들의 최적화에 우수한 방법이다. 분산 분석을 통해 설계에 사용된 2차 다항식의 통계적 정확성이 매우 우수한 것으로 확인되었다. 이를 통해 가장 우수한 결정화도를 가지는 MOF-5를 합성할 수 있는 최적의 조건을 예측할 수 있었다.

감 사

This study was supported by the Research Program funded by the SeoulTech(Seoul National University of Science and Technology)

References

1. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal–organic carboxylate frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319-330 (2001).
2. M. Eddaoudi, J. Kim, N. L. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, **295**, 469-472 (2002).
3. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 176-782 (2005).
4. J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Assembly of metal–organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: New examples and simplifying principles for complex structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8239-8247 (2001).
5. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **423**, 705-714 (2003).
6. M. J. Rosseinsky, Recent developments in metal–organic framework chemistry: Design, discovery, permanent porosity and flexibility, *Microporous Mesoporous Mater.*, **73**, 15-30 (2004).

7. W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura, and T. Sato, Molecular-level design of efficient microporous materials containing metal carboxylates: Inclusion complex formation with organic polymer, gas-occlusion properties, and catalytic activities for hydrogenation of olefins, *Microporous Mesoporous Mater.*, **73**, 31-46 (2004).
8. A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Coté, J. Kim, and O. M. Yaghi, Design, synthesis, structure, and gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) sorption properties of porous metal-organic tetrahedral and heterocuboidal polyhedra, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7110-7118 (2005).
9. R. Q. Snurr, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen, Prospects for nanoporous metal-organic materials in advanced separations processes, *AIChE J.*, **50**, 1090-1095 (2004).
10. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4670-4679 (2005).
11. A. R. Millward and O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999 (2005).
12. S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K. P. Lillerud, M. Bjorgen, and A. Zecchina, Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal–organic framework: ZnO quantum dot behaviour, *Chem. Commun.*, 2300-23001 (2004).
13. R. Sabouni, H. Kazemian, and S. Rohani, A novel combined manufacturing technique for rapid production of IRMOF-1 using ultrasound and microwave energies, *Chem. Eng. J.*, **165**, 966-973 (2010).
14. M. Ma, D. Zacher, X. Zhang, R. A. Fischer, and N. Metzler-Nolte, A method for the preparation of highly porous, nanosized crystals of isorecticular metal–organic frameworks, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 185-189 (2011).
15. Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H. K. Jeong, C. B. Ching, and Z. Lai, Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates, *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**, 296-301 (2009).
16. J. Antony, *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, 1st ed., 6-16, Elsevier, Amsterdam, Nederland (2003).
17. D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 10th ed., 1-20, Wiley, New York, USA (2020).
18. H. M. Kareem and R. T. Alrubaye, Synthesis and characterization of metal organic frameworks for gas storage, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **518**, 062013 (2019).

Authors

Min Hyung Lee; B.Sc., Graduate Student, Department of Energy & Chemical Engineering, Graduate School of Convergence Science, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea; mhlee11@seoultech.ac.kr

Sangmin Lee; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; leesangmin0529@dsmetal.com

Kye Sang Yoo; Ph.D., Professor, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; kyoo@seoultech.ac.kr