

아세트산을 조절인자로 제작한 크롬 기반 금속유기골격체의 diisopropyl methyl phosphonate 흡착 특성 연구

정상조^{*,**,†}

*육군사관학교 핵·WMD방호연구센터, **육군사관학교 토목·환경학과
(2023년 9월 15일 접수, 2023년 11월 6일 채택)

A Study on the Adsorption Properties of Diisopropyl Methyl Phosphonate on Chromium-Based Metal-Organic Frameworks Using Acetic Acid as a Modulator

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 September 15, 2023; Accepted November 6, 2023)

초 록

크롬 기반 금속유기골격체(MIL-101(Cr))를 제조하고 이들을 활용한 유사화학작용제 diisopropyl methyl phosphonate (DIMP) 흡착 실험을 통해 방독면 정화통이나 보호의 충전물질로서 활용 가능성을 평가하였다. MIL-101(Cr)은 조절인자로 아세트산(MIL-101(Cr)-A)과 수산화나트륨(MIL-101(Cr)-N)을 활용하여 각각 제작하였는데, 아세트산을 조절인자로 사용하였을 때 보다 넓은 비표면적과 높은 DIMP 흡착량을 보였다. MIL-101(Cr)-A는 상대습도 90% 환경에서 10일 동안 노출 시 흡착제 무게 대비 약 160%의 수분을 흡수하여 활성탄 등 다른 흡착제와 비교할 때 흡수율이 높았다. MIL-101(Cr)-A를 상대습도 90% 환경에서 일정기간 노출한 시료에 대한 DIMP 흡착량 실험 결과 24시간 이후에는 노출되지 않았을 때 흡착량의 약 40% 수준으로 감소하였으나, 이 흡착량은 상용 방독면 정화통 충전 활성탄과 비교하였을 때 여전히 높은 흡착량으로 추후 방독면 정화통이나 보호의 충전물질로서 활용가능성이 높은 것으로 판단된다.

Abstract

Chromium-based metal-organic frameworks (MIL-101(Cr)) were synthesized, and their potential use as a filling material for gas masks or protective clothing was assessed through adsorption experiments using diisopropyl methyl phosphate (DIMP) as a simulant for chemical warfare agents. MIL-101(Cr) was prepared using acetic acid (MIL-101(Cr)-A) and sodium hydroxide (MIL-101(Cr)-N) as modulators. The use of acetic acid as a modulator resulted in a larger specific surface area and a higher DIMP adsorption capacity. MIL-101(Cr)-A absorbed approximately 160% of its own weight of moisture when exposed to an environment with a relative humidity of 90% for 10 days, surpassing other adsorbents such as activated carbon. The DIMP adsorption capacity of MIL-101(Cr)-A decreased to about 40% of its initial adsorption capacity after 24 hours of exposure to an environment with a relative humidity of 90%. However, this capacity is still higher compared to that of activated carbon used in commercial gas masks, suggesting a high potential for future use as a filling material for gas masks or protective clothing.

Keywords: Metal-organic frameworks, Chromium, Chemical warfare agents, Adsorption, Relative humidity

1. 서 론

적의 화학작용제 공격이나 산업 현장에서 유해가스 누출 사고 발생

시 효과적으로 인원을 보호하기 위한 방독면과 보호의의 중요성은 날로 증가하고 있다. 현재 화학작용제는 1993년 체결된 화학무기협약 (Chemical Weapons Convention)에 따라 국제적으로 사용이 금지되고 있으나, 이라크, 시리아 등 다양한 국지적인 분쟁지역에서 사용된 것으로 추정된다[1]. 행정안전부에서 발간한 2021년 재난연감에 따르면 최근 10년간 국내에서는 구미 불화수소산 누출사고를 포함하여 유해 화학물질 누출사고로 다수의 인명피해가 발생하였으며, 취급자나 주변 작업자의 안전을 보호하기 위한 추가적인 대책이 요구된다[2].

흡착을 활용한 유해물질 제거 기술은 사용 방법이 간단하고, 효율성 및 경제성이 높으며, 2차 오염물질이 발생하지 않는 장점으로 인해

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

경쟁력 있는 기술로 평가받고 있다[3-4]. 현재 방독면에는 주로 활성탄 등이 충전되어 유독한 화학물질을 흡착하여 제거하고 있지만, 활성탄의 경우 극성 분자들에 대한 부족한 흡착 용량, 불규칙한 공극의 크기 및 분포로 원하는 물질만 제거하기 어려운 낮은 선택성, 그리고 흡착 용량 포화 시 화학물질이 쉽게 탈착되는 잠재적인 문제점 등으로 새로운 흡착제 개발에 대한 수요가 증가하고 있다[5].

금속유기골격체(metal-organic frameworks)는 다양한 금속이온 혹은 금속이온 클러스터, 유기 연결체, 그리고 작용기 등의 조합으로 높은 비표면적, 희망하는 크기의 공극 분포, 그리고 흡착 및 촉매 활성도를 달성할 수 있기 때문에 유해화학물질의 포획, 감지, 분해 등에 사용할 수 있는 좋은 후보 물질 중의 하나이다[1,6]. 또한 일부 금속유기골격체는 금속이온 클러스터에 반응하지 않은 금속 자리(open metal site)가 있어 촉매나 다른 물질과의 반응 매개체로 활용할 수 있다[7].

크롬 기반 금속유기골격체(MIL-101(Cr))는 크롬을 금속이온으로, terephthalic acid를 유기연결체로 사용하여 제조되며, 높은 비표면적, 열적 및 화학적 안정성을 지니고, 많은 반응하지 않은 금속자리를 가지는 것으로 알려져 있다[8-10]. MIL-101(Cr)은 직경 2.9 nm와 3.4 nm 인 두가지 형태의 내부 케이지(cage)를 가지며 이들 내부로 접근하기 위한 마이크로포어 창의 크기는 1.2 nm와 1.6 nm로 다른 금속유기골격체와 비교하여 큰 공극 크기를 갖는다[10-12]. MIL-101(Cr)은 높은 흡착능을 활용하여 CH₄ 및 H₂의 저장, CO₂ 포획, C₂H₆/C₂H₄의 분리, H₂S의 제거, 물속의 methyl orange, xyleneol orange, 그리고 다양한 염료들의 흡착에 대해 연구되었다[13-14].

MIL-101(Cr) 제조 시 다양한 조절인자(modulator)를 사용하여 용해를 촉진하거나 결정의 성장 속도 및 형태에 영향을 미쳐 서로 다른 특성의 금속유기골격체를 제조할 수 있다[11]. Zhao *et al.*[15]은 MIL-101(Cr) 제조 시 조절인자로서 HF, HNO₃, NaOH, CH₃COOH, tetramethyl ammonium hydroxide (C₄H₁₃NO)의 효과를 평가하였고, 조절인자로 수산화나트륨 추가 시 용액의 pH를 높이고 금속유기골격체의 성장을 억제하여 제조된 금속유기골격체의 평균 입자크기를 감소시키고 비표면적 크기를 증가시킨다고 보고하였다. Zhao *et al.*[16]은 MIL-101(Cr) 제조 시 조절인자로 추가된 아세트산은 개별 결정 입자의 성장을 억제하고, 입자들을 서로 뭉치게 만들어 추가적인 메조포어의 형성을 유도하는 것을 보고하였다.

금속유기골격체를 유해물질 흡착제로 활용하기 위해서는 금속유기골격체의 공기 중 수분 노출 시 유해물질에 대한 흡착 성능 저하 정도에 대한 정보가 필수적이다. Zhao *et al.*[15]은 고온에서 진공 건조한 MIL-101(Cr)과 상온에서 공기에 노출하여 건조한 MIL-101(Cr)의 CO₂ 흡착 능력 측정 결과 각각 5.77 mmol/g과 3.07 mmol/g으로 MIL-101(Cr)의 반응하지 않은 금속 자리가 CO₂의 흡착을 증가시켰음을 보고하였다. Liu *et al.*[17]은 상대습도에 따른 MOF-199와 UIO-66-NH₂의 벤젠 흡착을 실험하였는데, MOF-199의 경우 상대습도가 0%에서 100%로 높아짐에 벤젠 농도가 100 ppm일 때 흡착량은 129 mg/g에서 10 mg/g으로 감소하였고, UIO-66-NH₂의 경우 상대습도가 0%에서 100%로 높아짐에 벤젠 농도가 100 ppm일 때 흡착량은 44.2 mg/g에서 5.1 mg/g으로 감소하였다. Zhang *et al.*[18]은 상대습도가 50%이고 면속도(face velocity)가 0.5 cm/s 일 때 MIL-125-NH₂의 톨루엔 제거 효율을 측정한 결과 건조 공기의 약 10% 수준으로 감소하였다. Jang and Jeong [19]은 UIO-66을 상대습도 90% 환경에 7일간 노출 시 diisopropyl methyl phosphonate (DIMP)에 대한 흡착량이 노출되기 전의 약 42%로 감소함을 발견하였다.

MIL-101(Cr)의 흡착능을 활용하여 다양한 수증 오염물질, 가스상

오염물질의 흡착에 대한 연구는 활발하게 진행되어왔으나 화학작용제 흡착에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 공극의 크기가 크고 물과 열에 안정적인 것으로 알려진 크롬 기반 금속유기골격체를 서로 다른 산을 조절인자로 활용하여 각각 제작하고, 제작한 금속유기골격체의 물리·화학적 특성 및 유사 화학작용제 흡착 능력에 대해 연구하였다. 신경작용제의 치명적 독성과 현실적인 실험실 여건을 고려하여 화학작용제와 구조 및 특성은 유사하지만 취급하기 안전한 유사 화학작용제인 DIMP를 사용하여 크롬기반 금속유기골격체의 흡착 성능을 평가하였다. 금속유기골격체 제작 시 사용되는 조절인자의 종류에 따른 변화, 고습 환경 노출 시 금속유기골격체의 수분 흡수 정도, 그리고 DIMP 흡착 성능 변화 등을 다른 종류의 금속유기골격체와 상용 방독면 정화통에 충전된 활성탄과 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에는 chromium(III) nitrate nonahydrate (99%, Sigma-Aldrich), terephthalic acid (≥ 99%, Acros Organics), diisopropyl methyl phosphonate (DIMP, 99%, Alfa Aesar), N, N-dimethylmethanamide (DMF, HPLC grade, Fisher), acetic acid glacial (Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (35.0~37.0%, Samchun), sodium hydroxide (> 98%, Sigma-Aldrich), ethyl alcohol anhydrous (99.9%, Samchun), hexane (> 95%, Sigma-Aldrich)이 사용되었으며, 모든 시약은 판매처로부터 구매 후 추가적인 처리과정 없이 사용하였다. 모든 용액 제조 및 실험에는 Barnstead Nanopure (Thermo Scientific)에 의해 만들어진 초순수(> 18 MΩ·cm)를 사용하였다. 또한 실험에 사용된 헬륨, 질소, 수소 및 압축공기는 한미가스테크로부터 구매하였다.

2.2. MIL-101(Cr) 제조

MIL-101(Cr)은 Zhao *et al.*[14]의 방법을 응용하여 제조하였다. Chromium(III) nitrate nonahydrate 2 mmol과 terephthalic acid 2 mmol을 90 mL 테플론 용기에 넣고 증류수 10 mL를 추가하였다. 자석 교반기를 이용하여 15분간 교반 후 조절인자로서 아세트산 12 mmol 혹은 수산화나트륨 2 mmol을 추가한 후 15분간 추가적으로 교반하였다. 조절인자로 아세트산과 수산화나트륨을 사용한 시료를 MIL-101(Cr)-A, MIL-101(Cr)-N으로 각각 명명하였다. 약 30분간 교반한 시료는 테플론 용기에 부은 다음 수열반응기에 넣고, 오븐에 위치시켜 220 °C에서 8시간 동안 반응시킨 후, 오븐을 끈 다음 상온까지 냉각시켰다. 수열처리 후 형성된 녹색 침전물은 원심분리기를 이용하여 분리하고 DMF를 이용하여 70 °C에서 2시간씩 2회, ethyl alcohol을 이용하여 60 °C에서 2시간씩 2회 처리하여 금속유기골격체를 형성하지 않은 terephthalic acid를 제거하였다. 처리과정이 끝난 시료는 120 °C에서 24시간 동안 건조 후 실험에 사용하였다.

추가적으로 비교 연구에 사용된 UIO-66-FH는 Jang and Jeong[19]에 기술된 방법으로 제조하였고, 상용 방독면 정화통에 충전된 활성탄은 구매 후 분쇄 및 체질하여 < 80 μm 이하 크기를 실험에 사용하였고 이를 AC in gas mask로 명명하였다.

2.3. MIL-101(Cr)-A의 수분 처리(moisture treatment)

MIL-101(Cr)-A의 고습 환경에서의 DIMP 흡착 성능 변화를 확인하기 위하여 MIL-101(Cr)-A를 상대습도 90% 환경의 밀폐된 용기 안에서 최대 10일간 노출시켰다. 수분 처리된 MIL-101(Cr)-A, UIO-66-FH,

그리고 AC in gas mask를 M-MIL-101(Cr)-A, M-UIO-66-FH, 그리고 M-AC in gas mask로 각각 명명하였다.

2.4. 시료의 물리·화학적 특성 분석

MIL-101(Cr)-A의 입자 결정구조는 서울과학기술대학교 공동실험실습관 엑스선회절분석기(X-ray Diffractometer, D8 Advance, Bruker)를 이용하여 측정하였다. X선은 Cu K α (파장 0.154 nm) 광원을 이용하였으며, 2~56° 범위를 0.02° 간격, 분당 5.7° 속도로 스캔하였다.

푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared Spectrometer, Spectrum 3, PerkinElmer)를 이용하여 MIL-101(Cr)-A의 유기 작용기 구조를 분석하였다. 약 10 mg의 시료와 200 mg의 브롬화칼륨(KBr)을 절구를 이용하여 혼합·분쇄한 뒤, 감쇠 전반사(attenuated total reflection)법으로 분석하였다.

서울과학기술대학교 공동실험실습관 비표면적 측정장치(3flex, Micromeritics)를 이용하여 MIL-101(Cr)의 비표면적 및 공극 분포를 측정하였다. 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법, 공극의 크기 및 분포는 H-K (Horvath-Kawazoe) 방법과 N₂ density function theory model로 계산하였으며, 분석 전 시료의 수분은 200 °C에서 12 시간 동안 전처리를 통해 제거하였다.

2.5. MIL-101(Cr)의 DIMP 흡착 특성 분석

MIL-101(Cr)의 흡착 특성은 DIMP에 대한 등온흡착 실험을 상온 대기압 하에서 실시하여 분석하였다. 먼저, 뚜껑 내부가 테플론으로 코팅된 갈색병(4 mL screw neck vial, Grace)에 MIL-101(Cr) 시료 약 5 mg을 넣고, 주사기(10 μ L gold standard autosampler syringe, Agilent)를 이용하여 DIMP 5 μ L를 주입한 후 즉시 밀봉하였다. 이후 vortex mixer (250 VM, Hwashin Technology)를 이용하여 1분 동안 급속 교반한 다음 회전기를 사용하여 상온에서 24시간 동안 완속 교반하였다. 24시간이 경과한 후 vial에 파이펫을 이용하여 hexane 2 mL를 주입하고 밀봉 후 vortex mixer를 이용하여 1분 동안 급속 교반한 후 DIMP를 추출하였다. DIMP 추출 시 용기 내에 가스상으로 존재하는 DIMP의 유실을 최소화하기 위하여 4 mL vial을 2 °C에 30분 동안 보관 후 추출하였다. DIMP를 추출한 hexane은 syringe filter (Econofiltr PVDF 0.45 μ m, Agilent)로 필터링 후 2 mL screw vial에 옮기고 gas chromatography and mass spectrometer(GC/MS, Agilent technologies 7890A)를 이용하여 분석하였다. 시료는 20:1 split mode로 주입하였으며, 운반기체는 헬륨 1 mL/min이었다. 이때 사용한 칼럼은 DB-1MS (0.25 mm \times 30 m, 0.25 μ m film thickness)이고, 칼럼 오븐 온도는 초기 50 °C에서 2분간 유지 후, 250 °C까지 20 °C/min 비율로 증가한 후 10분간 유지하였다. 실험의 신뢰도 확보를 위해 시료 분석은 동일한 조건에서 2회 반복 실시 후 평균과 표준편차 값을 사용하였다.

3. 결과 및 토의

Figure 1은 제조한 MIL-101(Cr)-A, 그리고 MIL-101(Cr)-A의 DIMP 흡착 및 탈착 후 X선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸다. MIL-101(Cr)-A는 대표적으로 $2\theta = 3.32^\circ, 3.97^\circ, 5.19^\circ, 5.91^\circ, 8.43^\circ, 9.11^\circ, 10.33^\circ, 16.57^\circ$ 등에서 강한 강도의 피크를 나타내고 이는 Yin *et al.*[20]의 결과와 유사하다. DIMP 흡착 후 MIL-101(Cr)-A의 X선 회절 피크들의 강도가 2θ 값이 9.11° 보다 큰 경우 그 감소폭이 크지 않았지만, 2θ 값이 9.11° 보다 작은 경우 현저히 감소하였다. 또한 대부분의 피크에서 2θ 값이 다소 증가되는 패턴도 보였다. 따라서, DIMP

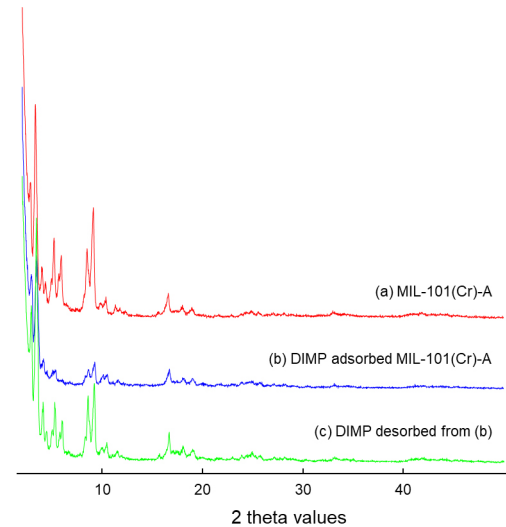


Figure 1. XRD patterns of (a) MIL-101(Cr)-A, (b) DIMP adsorbed MIL-101(Cr)-A, and (c) DIMP desorbed from (b) with thermal treatment.

흡착 시 MIL-101(Cr)-A의 결정구조는 변형되는 것으로 판단된다. 이것은 dimethyl methyl phosphonate (DMMP)가 Zr-MOFs의 공극 속으로 확산되었을 때 관찰되는 in situ synchrotron powder x-ray diffraction (PXRD) 피크 변화와 유사하다[5]. 하지만 DIMP를 120 °C 열처리로 탈착한 MIL-101(Cr)-A의 X선 회절패턴의 대표적인 피크들은 흡착 전과 유사하게 대부분 회복되어 DIMP 흡착 및 탈착으로 인해 결정 구조에 미치는 영향은 미미하게 관찰되었다.

Figure 2는 MIL-101(Cr)-A, DIMP, 그리고 DIMP를 흡착한 MIL-101(Cr)-A의 FT-IR 스펙트럼 정보를 나타낸다. MIL-101(Cr)-A의 경우 카르복실기의 대칭 신축진동이 1403 cm^{-1} 부근, 비대칭 신축진동이 1620 cm^{-1} 부근에서 각각 나타나고, 방향족 링의 γ (C-H) 진동은 748 cm^{-1} 부근, δ (C-H) 진동은 1017 cm^{-1} 부근에서 각각 관찰된다. Cr-O의 진동을 나타내는 피크는 590 cm^{-1} 부근에서 관찰된다[20-22]. 위 관찰 결과는 MIL-101(Cr)-A에 유기연결체가 존재하고 금속유기골격체가 실제로 형성되었음을 의미한다[21]. MIL-101(Cr)-A의 모든 작용기 피크는 DIMP 흡착 후에도 동일한 파수에 나타나고 있어 DIMP 흡착 시 분자구조적 변화는 관찰되지 않았다.

Figure 3은 MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N의 질소 등온 흡착선을 나타낸다. 시료의 등온 흡착선은 IUPAC의 기공구조에 따른 기체 등온 흡착선 분류에 따르면 IV형에 해당되어[14, 23], UIO-66-FH가 띄는 I형과 구별되며, MIL-101(Cr)-A의 질소 흡착량은 MIL-101(Cr)-N, UIO-66-FH보다 크게 나타났다. AC in gas mask의 등온 흡착선은 I형에 가까우며 질소 흡착량은 가장 적었다. MIL-101(Cr)-A가 질소 흡착 초기 단계인 낮은 압력($P/P_0 < 0.1$)에서 급격한 흡착량 증가를 나타내는 것은 매질에 미세 공극이 많이 존재함을 의미한다[24-25].

Table 1은 MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적과 총 공극 부피 및 평균 공극 지름을 나타낸다. 조절인자로 아세트산을 사용한 MIL-101(Cr)-A는 비표면적, 총 공극 부피, 그리고 평균 공극 지름이 2,775 m^2/g , 2.033 cm^3/g , 0.781 nm로 각각 나타났고, 조절인자로 수산화나트륨을 사용한 MIL-101(Cr)-N의 경우 2,199 m^2/g , 1.642 cm^3/g , 0.727 nm로 각각 나타나 그 값이 MIL-101(Cr)-A보다 작았다.

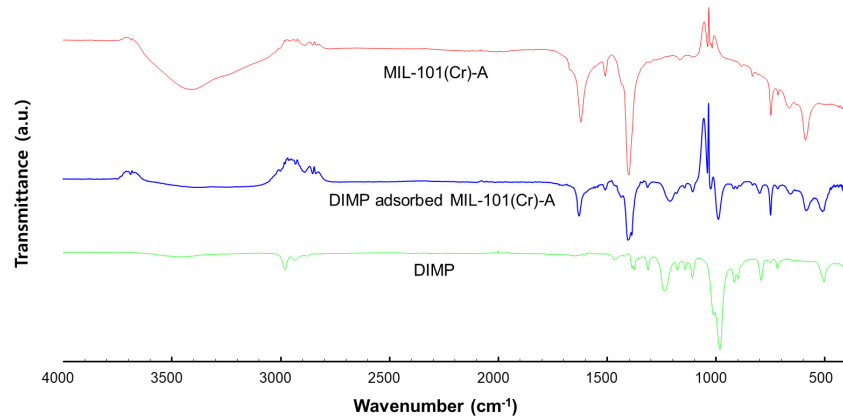


Figure 2. FT-IR spectra of MIL-101(Cr)-A, DIMP adsorbed MIL-101(Cr)-A, and DIMP.

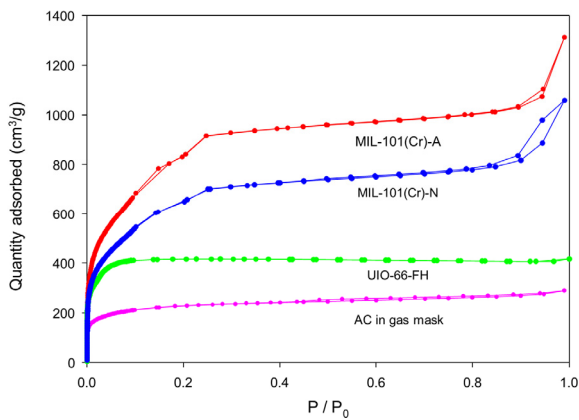


Figure 3. Nitrogen adsorption and desorption isotherms of the (a) MIL-101(Cr)-A, (b) MIL-101(Cr)-N, (c) UIO-66-FH(from [19]), and (d) activated carbon in commercial gas mask.

Table 1. BET Specific Surface Area, Horvath-Kawazoe Maximum Pore Volume and Average Pore Diameter of MIL-101(Cr)-A and MIL-101(Cr)-N Samples

Sample name	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
MIL-101(Cr)-A	2,775	2.033	0.781
MIL-101(Cr)-N	2,199	1.642	0.727

Figure 4는 N₂ density function theory model을 통해 계산한 MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N, UIO-66-FH, 그리고 AC in gas mask의 공극 크기에 따른 공극부피 분포를 나타낸다. MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N은 공극 크기가 1.1~3.0 nm와 8~150 nm에서 높은 공극 부피를 가지는 유사한 분포를 보이지만, 공극 크기가 13~24 nm 구간을 제외하면 MIL-101(Cr)-A의 공극 부피가 MIL-101(Cr)-N보다 큰 분포를 나타낸다. MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N의 공극 분포는 1.1~3 nm 구간에서 UIO-66-FH와 AC in gas mask와 비교하여 높은 값을 나타내며, UIO-66-FH와 AC in gas mask에서 관찰되지 않은 8~150 nm 크기의 공극도 분포하는 특징을 보인다. 반면 UIO-66-FH와 AC in gas mask는 0.8~1.1 nm에서 MIL-101(Cr)-A와 MIL-101(Cr)-N보다 높은 공극 부피 분포를 나타낸다.

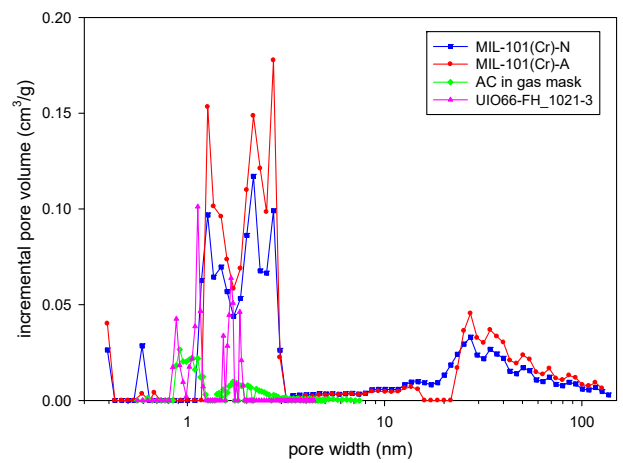


Figure 4. Pore size distribution of MIL-101(Cr)-A, MIL-101(Cr)-N, UIO-66-FH(from [19]), and activated carbon in commercial gas mask.

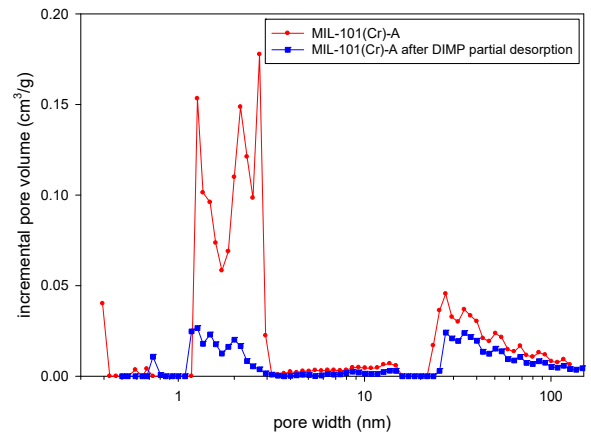


Figure 5. Pore size distribution of MIL-101(Cr)-A and MIL-101(Cr)-A after DIMP partial desorption.

Figure 5는 MIL-101(Cr)-A로 충전된 칼럼에 DIMP가 포함된 질소 가스를 흘려 DIMP로 흡착·포화시킨 후 깨끗한 질소가스를 흘려 부분적으로 탈착시킨 시료의 N₂ density function theory model을 통해 계산한 공극 크기에 따른 공극 부피 분포를 나타낸다. DIMP로 포화된

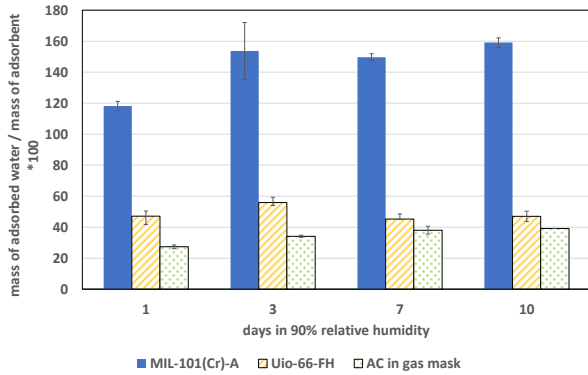


Figure 6. Water vapor adsorption capacity of MIL-101(Cr)-A, UiO-66-FH, and AC in gas mask for 10 days in 90% relative humidity.

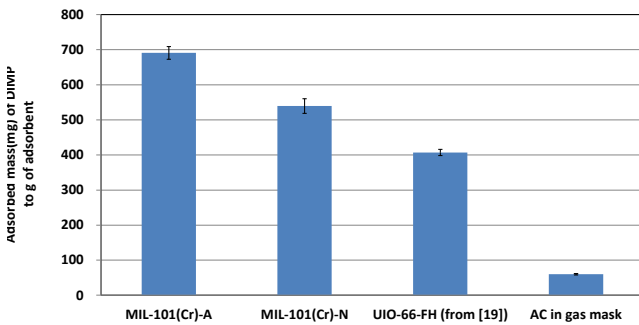


Figure 7. DIMP adsorption capacity of MIL-101(Cr)-A, MIL-101(Cr)-N, UiO-66-FH(from [19]), and AC in gas mask.

MIL-101(Cr)-A에 질소가스를 흐르게 하였을 때 20~150 nm 구간에서는 대부분 탈착되어 공극이 복원되었으나, 공극 크기가 1.2~3.0 nm 구간에서는 많은 DIMP가 탈착되지 않고 남아있어 공극의 부피가 현저히 적게 측정되었다. 따라서 질소가스 흐름에 의한 동일한 탈착 조건에서 매크로포어에 있는 DIMP가 마이크로포어에 있는 DIMP보다 먼저 탈착됨을 알 수 있다.

Figure 6은 MIL-101(Cr)-A, UiO-66-FH, 그리고 AC in gas mask 시료를 10일간 상대습도 90% 환경에 노출시킨 후 수분함량을 측정된 결과이다. 수분 함량은 일정기간 상대습도 90%에 노출된 시료의 무게를 측정하고, 이 시료를 120 °C 오븐에서 약 7시간 가열 후 무게를 측정하여 그 차이를 구하고, 건조한 시료의 무게 대비 수분의 무게 비율로 계산하였다. MIL-101(Cr)-A는 상대습도 90% 환경에서 1일 노출 시 약 118%의 수분을 흡수하였고 10일 노출 시 약 160%까지 증가하였다. 반면 UiO-66-FH와 AC in gas mask는 1일 노출 시 약 47%, 약 27%의 수분을 각각 흡수하였고, 10일 노출 시에도 그 값은 크게 증가하지 않았다. 이는 $P/P_0 = 0.9$ 에서 MIL-101과 UiO-66의 수분 함량이 각각 141.7%와 41.0%임을 보고한 Mesgarian *et al.*[13]의 결과와 유사하다.

Figure 7은 MIL-101(Cr)-A, MIL-101(Cr)-N, UiO-66-FH, 그리고 AC in gas mask의 DIMP 흡착량을 보여준다. MIL-101(Cr)-A의 DIMP 흡착량은 약 690 mg/g으로 MIL-101(Cr)-N (540 mg/g), 기 발표된 UiO-66-FH (407 mg/g)나 방독면 정화통의 활성탄(60 mg/g)보다 높게 나타나 추후 상용화된 화학작용제 흡착물질 후보군 중의 하나가 될 수 있을 것이다[19]. Figure 8은 동일한 실험조건에서 조절인자로 사

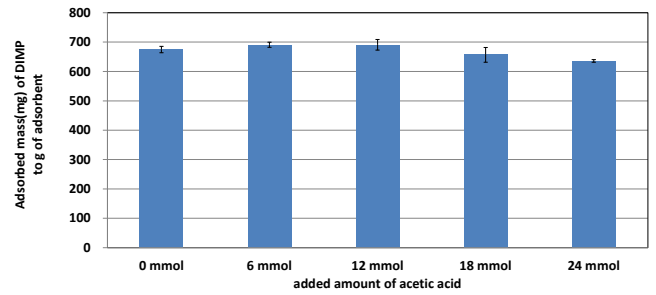


Figure 8. DIMP adsorption capacity of MIL-101(Cr)-A made with different amount of acetic acid as a modulator.

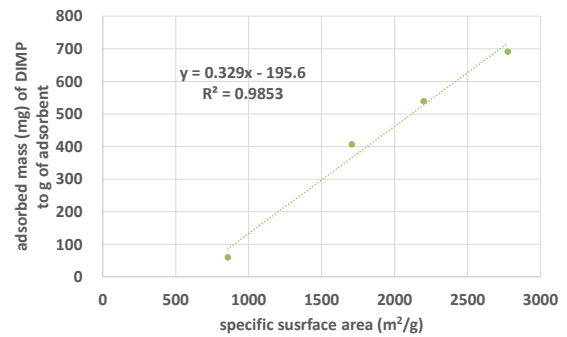


Figure 9. The relationship between adsorbed mass (mg) of DIMP to g of adsorbents and specific surface area of adsorbents.

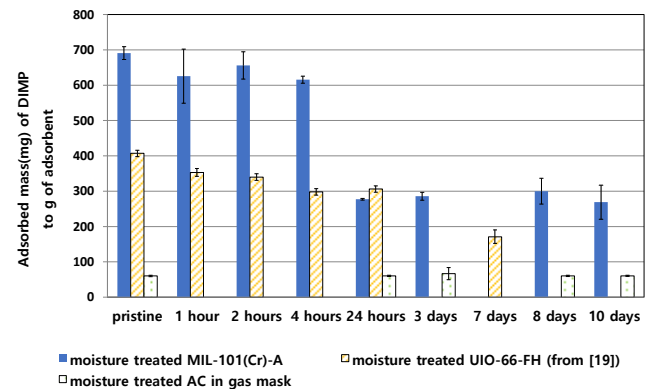


Figure 10. DIMP adsorption capacity of moisture treated MIL-101(Cr)-A, moisture treated UiO-66-FH(from [19]), and moisture treated AC in commercial gas mask.

용되는 아세트산의 양을 조절하여 제조한 MIL-101(Cr)-A의 DIMP 흡착량을 보여준다. 아세트산을 6~12 mmol 추가하였을 때 DIMP 흡착량이 최적화되어 아세트산을 추가하지 않았을 때와 아세트산을 18 mmol 이상 추가하였을 때보다 높았으나, 그 차이는 조절인자를 변경하였을 때보다 크지 않았다. 본 논문에서는 12 mmol 아세트산을 추가한 시료를 MIL-101(Cr)-A로 명명하고 분석하였다.

Figure 9는 흡착제의 비표면적과 흡착제 1 g이 흡착한 DIMP 양 (mg)의 상관관계를 나타낸다. 흡착제의 공극 부피와 평균 공극 크기도 DIMP의 흡착량과 상관성이 있었으나, 흡착제의 비표면적이 DIMP의 흡착량과 가장 높은 상관관계를 나타내었다.

Figure 10은 일정기간 상대습도 90%에 노출된 흡착제의 DIMP 흡착량 변화를 나타낸다. 수분 처리된 MIL-101(Cr)-A인 M-MIL-101

(Cr)-A의 DIMP 흡착량은 2시간까지는 수분에 노출되지 않았을 때와 유사하였으나 4시간 이후 흡착량이 감소하고 24시간 후에는 최초 흡착량의 약 40% 수준으로 감소하였다. 이후 10일 동안 상대습도 90%에 노출되어도 DIMP 흡착량은 1일 동안 노출 시와 유사한 분포를 보였다. M-MIL-101(Cr)-A의 DIMP 흡착량은 M-UIO-66-FH와 비교 시 4시간까지 노출 시에는 거의 두 배의 높은 값을 보이나 24시간 이상 노출 시에는 유사하거나 다소 높은 값을 나타낸다. MIL-101(Cr)-A와 UIO-66-FH의 DIMP 흡착량은 AC in gas mask와 비교할 때 상대습도 90%에 노출되었을 때와 노출되지 않았을 때 모두 높은 값을 나타낸다.

4. 결 론

크롬 기반 금속유기골격체의 DIMP 흡착 실험을 통하여 MIL-101(Cr)-A가 MIL-101(Cr)-N, 기 보고된 UiO-66-FH, 그리고 AC in gas mask보다 높은 흡착량을 보인다는 사실을 확인하였다. DIMP를 흡착하며 포화된 MIL-101(Cr)-A를 질소가스를 흘려 부분 탈착시킨 후 측정된 공극 분포에서 마이크로포어 부피는 급격히 감소한 반면 매크로포어 부피는 다소 감소하는 경향을 보였다. 이는 흡착된 DIMP가 탈착 시 마이크로포어보다 매크로포어에서 먼저 탈착이 이루어지고 마이크로포어에는 DIMP가 흡착되어 남아있음을 알 수 있었다. 아세트산을 조절인자로 제작된 MIL-101(Cr)-A는 수산화나트륨을 조절인자로 제작된 MIL-101(Cr)-N, UiO-66-FH, 그리고 AC in gas mask 대비 넓은 비표면적을 가졌으며, MIL-101(Cr)-A의 높은 DIMP 흡착량과 넓은 비표면적이 높은 상관관계를 보였다.

MIL-101(Cr)-A의 고습 환경에서의 흡착 성능 지속성 정도를 확인하기 위하여 상대습도 90%에 일정기간 노출 후 수분 흡착량을 측정하였다. MIL-101(Cr)-A는 1일 노출 시 약 118%, 10일 노출 시는 약 160%의 수분을 흡착하였다. 이는 10일 후 UIO-66-FH가 약 40%, AC in gas mask가 약 30%인 것과 대비하여 매우 높은 값을 보였다. 고습 환경에서 일정기간 노출한 MIL-101(Cr)-A, M-MIL-101(Cr)-A의 고습 환경 노출 기간에 따른 DIMP 흡착량을 측정한 결과 2시간까지는 변화가 크지 않았으나 4시간 이후 흡착량이 감소하고 24시간 이후에는 기존 흡착량의 약 40%로 감소함을 알 수 있었다. 이는 M-UIO-66-FH와 대비하여 4시간까지는 DIMP 흡착량이 매우 높았으나 고습 환경에 24시간 이상 노출 시에는 다소 높거나 유사한 분포를 보였다. 하지만 M-MIL-101(Cr)-A는 M-AC in gas mask와 비교하여 고습 환경에 노출 여부와 상관없이 상대적으로 높은 DIMP 흡착량을 보였다. 따라서 MIL-101(Cr)-A는 향후 화학작용제 제거를 위한 새로운 흡착제 개발 시 연구해야 할 후보 물질 중의 하나이다. 아울러 실제 상황에서 대기 중 습도에 노출되어도 급격하게 유해화학물질 흡착 성능이 저하되는 것을 방지할 수 있도록 친수성인 흡착제 표면을 소수성으로 변화시키는 기술에 대한 추가 연구가 필요하다.

사 사

본 논문은 육군사관학교 핵·WMD 방호연구센터 2023년도(23-핵 WMD-연구소-01) 연구활동비 지원을 받아 연구되었습니다.

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. Ministry of Public Administration and Security, *2021 Disaster Yearbook* (2022).

3. H. Wang, C. Wang, H. Yan, H. Yi, and J. Lu, Precisely controlled synthesis of Au@Pd core shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol, *J. Catal.*, **324**, 59-68 (2015).

4. P. W. Seo, J. Y. Song, and S. H. Jung, Adsorptive removal of hazardous organics from water with metal-organic frameworks, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 358-365 (2016).

5. A. M. Plonka, Q. Wang, W. O. Gordon, A. Balboa, D. Troya, W. Guo, C. H. Sharp, S. D. Senanayake, J. R. Morris, C. L. Hill, and A. I. Frenkel, In situ probes of capture and decomposition of chemical warfare agent simulants by Zr-based metal organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 599-602 (2017).

6. 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 simulants, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 19748-19758 (2019).

7. N. S. Bobbitt, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, and R. Q. Snurr, Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3357-3385 (2017).

8. A. Buragohain, S. Couck, P. Van Der Voort, J. F. M. Denayer, and S. Biswas, Synthesis, characterization and sorption properties of functionalized Cr-MIL-101-X (X=F, -Cl, -Br, -CH₃, -C₆H₄, -F₂, -(CH₃)₂) materials, *J. Solid State Chem.*, **238**, 195-202 (2016).

9. M. Lalehchini, M. M. Alavi Nikje, A. Mohajeri, and H. Kazemian, A green, economic method for bench-scale activation of a MIL-101(Cr) nano-adsorbent, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**, 598-609 (2023).

10. E. Niknam, F. Panahi, F. Daneshgar, F. Bahrami, and A. Khalafi-Nezhad, Metal-organic framework MIL-101(Cr) as an efficient heterogeneous catalyst for clean synthesis of benzoazoles, *ACS Omega*, **3**, 17135-17144 (2018).

11. T. Hu, H. Lv, S. Shan, Q. Jia, H. Su, N. Tian, and S. He, Porous structured MIL-101 synthesized with different mineralizers for adsorptive removal of oxytetracycline from aqueous solution, *RSC Adv.*, **6**, 73741-73747 (2016).

12. T. Zhao, F. Jeremias, I. Boldog, B. Nguyen, S. K. Henninger, and C. Janiak, High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr), *Dalton Trans.*, **44**, 16791-16801 (2015).

13. R. Mesgarian, A. Rashidi, A. Heydarinasab, and Y. Zamani, High performance MIL-101 nano-adsorbent for the natural gas dehydration, *J. Nanostructures*, **12**, 983-998 (2022).

14. T. Zhao, W. Geng, M. Dong, Y. Zhao, C. Janiak, L. Shen, J. Ying and X. Y. Yang, The enhanced dyes removal and catalytic property for nanofused structural chromium-benzenedicarboxylate metal-organic framework, *Chem. Phys. Lett.*, **803**, 139859 (2022).

15. T. Zhao, S. H. Li, L. Shen, Y. Wang, and X. Y. Yang, The sized controlled synthesis of MIL-101(Cr) with enhanced CO₂ adsorption property, *Inorg. Chem. Commun.*, **96**, 47-51 (2018).

16. T. Zhao, S. Li, Y. Xiao, C. Janiak, G. Chang, G. Tian, and X. Y. Yang, Template-free synthesis to micro-meso-macroporous hierarchy in nanostructured MIL-101(Cr) with enhanced catalytic activity, *Sci. China Mater.*, **64**, 252-258 (2021).

17. B. Liu, S. A. Younis, and K. H. Kim, The dynamic competition in adsorption between gaseous benzene and moisture on metal-or-

- ganic frameworks across their varying concentration levels, *Chem. Eng. J.*, **421**, 127813 (2021).
18. Y. Zhang, Z. Zhu, W. N. Wang, and S. C. Chen, Mitigating the relative humidity effects on the simultaneous removal of VOCs and PM_{2.5} of a metal-organic framework coated electret filter, *Sep. Purif. Technol.*, **285**, 120309 (2022).
 19. W. Jang and S. Jeong, Improving the DIMP sorption capacity durability of zirconium based metal-organic frameworks coated with polydimethylsiloxane at high humidity, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 296-301 (2022).
 20. D. Yin, C. Li, H. Ren, O. Shekhah, J. Liu, and C. Liang, Efficient Pd@MIL-101(Cr) hetero-catalysts for 2-butyne-1,4-diol hydrogenation exhibiting high selectivity, *RSC Adv.*, **7**, 1626-1633 (2017).
 21. S. A. El-Hakam, S. E. Samra, S. M. El-Dafrawy, A. A. Ibrahim, R. S. Salama, and A. I. Ahmed, Synthesis of sulfamic acid supported on Cr-MIL-101 as a heterogeneous acid catalyst and efficient adsorbent for methyl orange dye, *RSC Adv.*, **8**, 20517-20533 (2018).
 22. Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi, and Y. He, Adsorption of carbon dioxide by MIL-101(Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants, *Sci. Rep.*, **3**, 2916 (2013).
 23. M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051-1069 (2015).
 24. G. Han, Q. Qian, K. Mizrahi Rodriguez and Z. P. Smith, Hydrothermal synthesis of sub-20 nm amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles with high surface area and enhanced CO₂ uptake, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 7888-7900 (2020).
 25. H. Zhao, Q. Li, Z. Wang, T. Wu, and M. Zhang, Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance, *Microporous Mesoporous Mater.*, **297**, 110044 (2020).

Authors

Sangjo Jeong; Ph.D., Professor, 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; sangjo.jeong@mnd.go.kr