

Metal based MOFs 특성 분석

최민서**, 윤수경*, 임은경*, 임현주*, 고문규†

*건양대학교 제약생명공학과

e-mail:mkko@konyang.ac.kr

Characterization Study of Metal Based MOFs

Min-Seo Choi**, Hyun-Ju Lim*, Su-Kyeong Yoon, Eun-Kyung Lim, Moon-Kyu Ko†

*Dept. of Pharmaceutical & Biotechnology, Konyang University

요약

Metal-organic frameworks (MOFs) represent an extensive class of porous crystals in which organic struts link metal containing clusters. Features of MOFs such as high porosities, with regular pores and extremely high surface areas, well-defined crystalline structures, and more accessible bulk volume have attracted many attentions of both academia and industry. These features of MOFs have led to numerous applications, such as most notably gas adsorption, storage of clean gas fuels, catalysis, separations, ion-exchange, and drug delivery. In this work, Metal based MOFs were synthesized. Synthesized MOFs were characterized by X-ray Diffraction, BET surface area analyzer, Energy Dispersive X-ray Spectrometer, UV-Visible Spectroscopy and FT-IR.

1. 서론

분자 내에 규칙적인 다공성 구조를 가진 나노 물질들은 그 구조로 인한 높은 흡착 성능과 그 크기 및 성능을 조절할 수 있다는 점, 우수한 이온 교환 능력 등의 장점으로 인해 수십 년간 주요 연구 분야로 주목받아왔다[1]. 대표적인 다공성 구조를 가진 나노 물질로서 금속 유기 골격체 (Metal Organic Frameworks, MOFs)를 예로 들 수 있다. MOF는 금속 이온 혹은 금속 클러스터로 구성되어 유기 리간드에 배위됨으로써 1차원, 2차원 혹은 3차원의 무한한 구조를 생성하는 결정성 물질이다[2]. MOF는 이러한 구조 덕분에 가스의 저장장치나 액상 분리, 비균일 상 촉매, 약물 전달체, 센서 등 여러 분야에 응용이 가능하며, 최근에는 태양에너지 전환소자로도 연구되고 있다[3]. 가스 저장 분야에서 MOF는 다른 나노 화합물에 비해 표면적이 월등히 넓어 수소, 메탄, 이산화탄소 등의 기체를 저장하는 분야에 이용되고 있다[4].

유기 링커 부분이 불균일계 촉매로 작용하기도 하는데, 예로서 링커의 아미노기나 아미드기는 고체 염기촉매로 작용한다.[5] MOF는 다공성 물질이며, 표면 기능을 조절하거나 기공크기를 미세하게 변화시킬 수 있으므로, 효율적인 약물 전달체(drug delivery material)가 될 수 있다[6].

MOF-5는 대표적인 MOFs 중 하나로, 4개의 Zn 분자와 1개

의 O 분자가 결합된 사면체 Zn_4O cluster와 이를 연결하는 terephthalate linker로 구성된다. 또한 이는 $Zn_4O(BDC)_3$ 의 화학식을 가진다[7]. MOF-5는 개방된 골격 구조와 높은 열 안정성 등을 바탕으로 가스 저장 및 분리, 촉매 및 의약분야에서 널리 연구되어 왔다[8].

Ni-MOF-5(Nickel based metal-organic framework)는 MOF를 구성하는 금속 이온 부분을 Zn이 아닌 Ni이 차지하고 있는 경우를 말한다. Ni-MOF의 경우 trimesic acid와 nickel ion의 몰 비를 조정함으로써 다양한 구조를 얻을 수 있다[9]. Zr-MOF-5는 Zr-O bond를 가지고 있는 MOF로, Zn-O bond를 가진 MOF-5에 비하여 더 향상된 수력 안정성을 가질 수 있다는 장점을 가지고 있다[5].

Fe-MOF-5는 Zn 대신 Fe가 금속이온으로써 참여하고 있는 MOF로, 촉매 활성 분야를 포함한 다양한 분야에서 응용되고 있다[10]. 결론적으로 MOF는 극도로 넓은 표면적, 다공성 구조, 구조설계가 가능하다는 점 등의 장점을 지니고 있어서, 향후 가스 저장 및 분리, 약물 전달체, 촉매 등 여러 산업 분야로의 응용이 더욱더 증가할 것으로 생각된다[11]. 본 연구에서는 MOF-5와 Ni-MOF-5를 합성하였으며, 합성된 MOF-5와 Ni-MOF-5는 XRD, FT-IR, UV-visible, SEM-EDS를 통해 특성을 비교 분석하였다.

2. 본론

2.1 기기 및 시약

기기

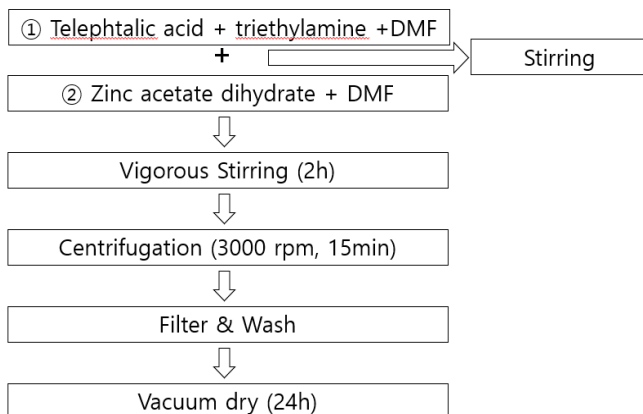
X-ray diffraction (Smart Lab, RIGAKU-JAPAN), BET surface area analyzer (Tristar II 3020-USA), Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FE-SEM, HITACHI SU5000), UV-Visible Spectroscopy (UV-2450, SHIMADZU-JAPAN), FT-IR (Nicolet IS5, Thermo- USA)을 이용하여 분석하였다.

시약

Telephthalic acid, triethylamine, DMF (Dimethylformamide), zinc acetate dihydrate, trimesic acid, nickel nitrate hexahydrate, zirconium tetrachloride, formic acid, iron(II) tetrafluoroborate hexahydrate을 사용하였다.

2.2 실험 방법

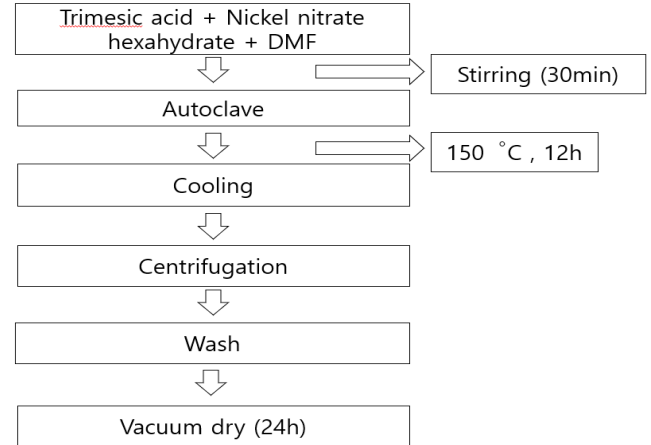
Synthesis OF MOF-5



[그림 1] Synthesis of MOF-5

MOF-5는 [그림 1]과 같은 순서로 합성하였다[8,10]. telephthalic acid 과 triethylamine, DMF를 혼합하여 용액 ①을 제조한다. zinc acetate과 DMF 를 혼합하여 용액 ②를 제조한다. 용액 ①을 뷰렛에 옮겨 담고, 용액 ②는 비커에 옮겨 담아 뷰렛의 밑에 위치시켜 준 뒤에, 용액 ①을 천천히 용액 ②에 떨어뜨리며 동시에 용액 ②가 담긴 비커에 교반을 실시한다. 용액 ①을 모두 소비하고 나면 용액 ①과 용액 ②가 섞여진 용액을 Homogenizer를 이용하여 다시 2시간동안 900 RPM으로 교반한다. 교반이 끝난 용액을 3000rpm에서 15분 가량 centrifugation을 실시한 뒤, DMF로 2회 여과 및 세척을 실시하고 Dry oven에서 건조해준 뒤에 24 시간 동안 Vacuum Dry를 실시한다.

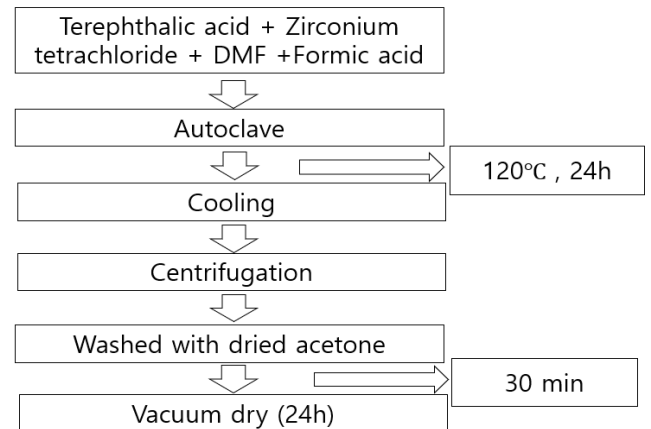
Preparation of Ni-MOF-5



[그림 2] Preparation of Ni-MOF-5

Ni-MOF-5는 [그림 2]와 같이 합성하였다[8,9]. trimesic acid와 nickel nitrate hexahydrate 를 을 DMF에 넣고 상온에서 30분간 교반을 실시한다. 혼합한 용액을 12시간 동안 Autoclave에 넣고 12시간 동안 150℃에서 12시간 반응시킨 후 꺼내어 상온에서 용액을 식혀준 뒤, 3000rpm에서 15분간 원심분리 하였다. 원심분리 후 용액은 DMF로 세척을 실시하고 Dry oven에서 건조해 준다. 건조한 Ni-MOF-5는 24 시간동안 진공건조를 실시한다.

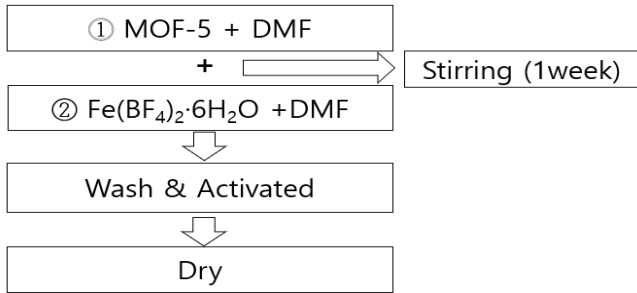
Preparation Zr-MOF-5



[그림 3] Synthesis of Zr-MOF-5

Zr-MOF-5는 [그림3]과 같이 합성하였다[5,13]. telephthalic acid와 zirconium tetrachloride , formic acid 을 DMF와 함께 혼합하여 준 뒤, 혼합물을 Autoclave에 넣고 120℃에서 24시간 동안 반응시켜준다. 반응이 끝난 혼합물을 꺼내어 상온에서 식혀준 뒤에 원심분리 하였다. 이를 다시 30분간 dried acetone으로 세척 후 24시간 동안 진공건조를 하였다.

Preparation of Fe-MOF-5



[그림 4] Synthesis of Fe-MOF-5

Fe-MOF-5는 [그림4]와 같이 제조하였다[10]. 미리 합성해둔 MOF-5 와 DMF를 섞은 용액 ①과 Fe(BF₄)₂·6H₂O과 DMF를 섞은 용액 ②를 상온에서 1주일동안 함께 교반시켜준다. 교반시킨 용액은 세척 및 진공 건조 시킨다.

3. 실험 결과

BET

합성된 MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5와 Fe-MOF-5의 BET 표면적을 [표 1]에 나타내었다. MOF-5가 1746.2 m²/g로 가장 큰 표면적을 나타내었고. 나머지 금속 MOF는 BET 표면적이 비교적 적게 나타났는데 이는 이온교환 또는 합성 금속에 기인한 것으로 생각 된다 [5,8-10,13-14].

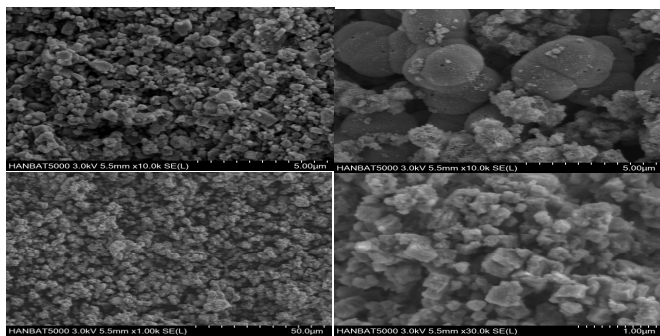
[표 1.] BET of MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5 and Fe-MOF-5

Catalyst	BET sulfate area (m ² /g)
MOF-5	1746.2
Ni-MOF	142.0
Zr-MOF	158.9
Fe-MOF	412.0

SEM-EDX

MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5, Fe-MOF-5의 SEM 이미지와 성분비를 [그림 5]와 [표 2]에 나타내었다.

합성된 MOF들의 결정을 확인할 수 있었으며, MOF-5는 O/Zn 성분비는 3.56, Ni-MOF-5의 O/Ni 성분비는 4.66, Zr-MOF-5의 O/Zr 성분비는 5.99, Fe-MOF-5의 O/Fe 성분비는 7.15임을 확인할 수 있었다.

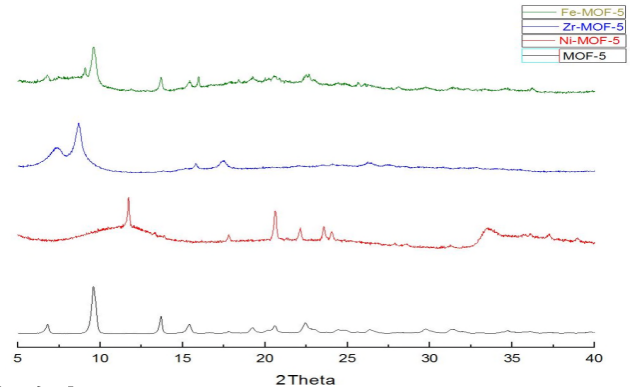


[그림 5] SEM images of MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5 and Fe-MOF-5

[표 2] SEM-EDX analysis of MOFs

MOFs	Element	Atomic ratio
MOF-5	O/Zn	3.56
Ni-MOF-5	O/Ni	4.66
Zr-MOF-5	O/Zr	5.99
Fe-MOF-5	O/Fe	7.15

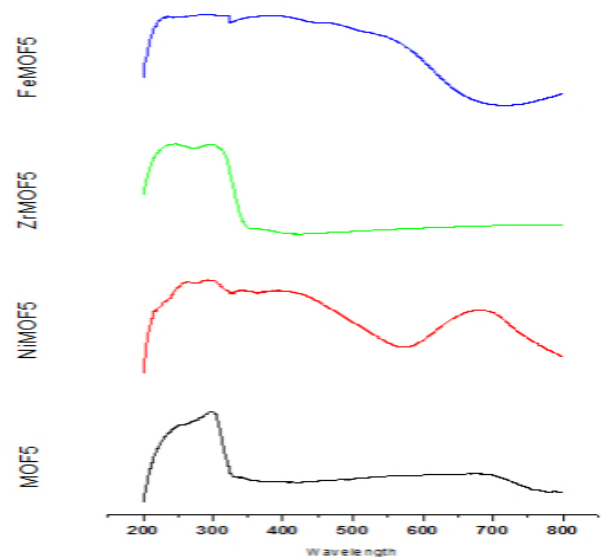
XRD



[그림 6] Power X-ray diffraction pattern of MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5 and Fe-MOF-5

MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5와 Fe-MOF-5의 Powder X-ray diffraction 분석 결과를 [그림 6]에 나타내었다. MOF-5는 2θ (6.8, 9.7, 13.7, 15.4°)에서 특성 피크를 확인하였으며, Ni-MOF는 2θ (22°)에서 특성 피크를 확인할 수 있었다. Zr-MOF의 경우 2θ (8.5, 17°)에서, Fe-MOF의 경우 2θ (9.7, 13.7, 15.4°)에서 특성 피크를 확인할 수 있었다[5, 8-13].

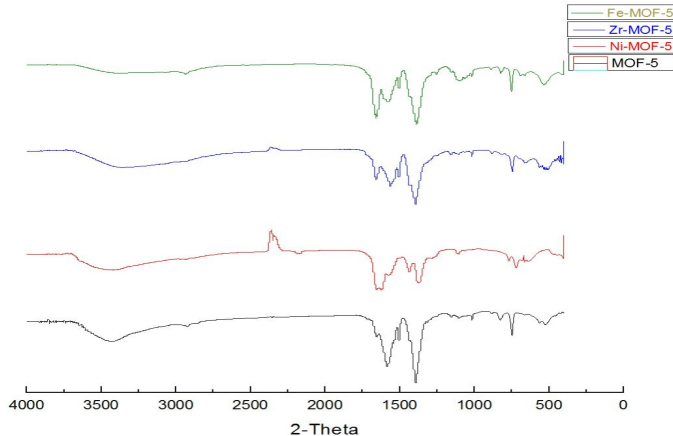
UV-vis spectrophotometer



[그림 7] UV-vis spectrophotometer of MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5 and Fe-MOF-5

UV-Visible spectrum의 결과를 [그림 7]에 나타내었다. UV-vis로 측정하여 MOF-5와 Ni-MOF, Zr-MOF, Fe-MOF의 특성 peak의 패턴을 얻었다.

FT-IR Spectroscopy



[그림 8] FT-IR spectra of MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5 and Fe-MOF-5

[그림 8]에 MOF-5, Ni-MOF-5, Zr-MOF-5와 Fe-MOF-5의 FT-IR spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과 모든 MOF들에서 750cm^{-1} 에서 Zn-O bond를 확인할 수 있었으며, 1388cm^{-1} 에서 C=O bond를, 1580cm^{-1} 에서 -COO groups를 확인할 수 있었다[5,9-13].

4. 결론

본 연구에서는 MOF-5와 이를 기본으로 한 Ni-MOF, Zr-MOF, Fe-MOF를 합성하였으며 XRD, FT-IR, UV-visible, SEM-EDX를 통하여 특성 분석을 하였다. SEM-EDSX 분석 결과 MOF-5의 O/Zn 성분비는 3.56, MIL-100의 O/Fe 성분비는 7.38, UIO-66의 O/Zr 성분비는 6.24 존재함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] 위정훈. "Growth of the secondary metal-organic frameworks (MOFs) onto MOF-5 template." Yonsei University, 2016.
- [2] Sosa, J.D. et al. "Metal - Organic Framework Hybrid Materials and Their Applications.", Crystals, 제 8권, pp.325, 8월, 2018년.
- [3] Pettinari, C. et al. "Application of metal-organic frameworks.", Polym International, 제 66권 6호, 1월, 2017년.
- [4] Tooba Saeed et al. "Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants", Microchemical Journal, 제159권, 8월, 2020년.
- [5] Cavka, J. et al. "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability.", Journal of the American Chemical Society, 제 130권 42호, pp.13850-13851, 10월, 2008년.

[6] Chen, G. et al. "Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Orionin Sustained Release Carrier.", Molecules, 제 24권 18호, 3369, 9월, 2019년.

[7] Greer, Heather et al. "Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5.", Crystal Growth & Design. 제 16권 4호, pp.2104-2111, 2월, 2016년.

[8] Mei Mei Peng et al. "Oxidation of Ethylbenzene Using Nickel Oxide Supported Metal Organic Framework Catalyst", Bulletin of the Korean Chemical Society 제 35권 11호, pp.3213-3218, 11월, 2014년.

[9] Du Pengcheng et al. "Fabrication of hierarchical porous nickel based metal-organic framework (Ni-MOF) constructed with nanosheets as a novel pseudo-capacitive material for asymmetric supercapacitor", Journal of colloid and interface science, 518호, pp.57-68, 2월, 2018년.

[10] Xiang, Bai-Lin et al. "Preparation of Fe(II)/MOF-5 Catalyst for Highly Selective Catalytic Hydroxylation of Phenol by Equivalent Loading at Room Temperature.", Journal of Chemistry. 2019호, pp.10, 6월, 2019년.

[11] Chui, S. et. al., "A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.", Science, 제 283권 5405호, pp.11148-11150, 2월, 1999년.

[12] Ata-ur-Rehman et al. "Synthesis of highly stable MOF-5@MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties", Arabian Journal of Chemistry, Volume 11, Issue 1, pp.26-33, 1월, 2018년.

[13] Ren, Jianwei et al. "Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications.", International Journal of Hydrogen Energy. 제39호, pp.890-895, 5월, 2014년.

[14] 심재웅, "Ni-nanoparticle를 도입한 MOF-5의 합성 및 수소저장 응용", 국내 석사 학위 논문 Graduated School Soongsil, 제 4권, pp.27, 2월, 2011년.