

## 초음파 합성법을 이용한 UiO-66의 합성 및 이산화탄소 흡착/자일렌 이성체 분리 연구

김희영 · 김세나 · 김 준 · 안희승<sup>†</sup>

인하대학교 화학공학과  
402-751 인천광역시 남구 인화로 100  
(2013년 4월 19일 접수, 2013년 5월 17일 채택)

## Sonochemical Synthesis of UiO-66 for CO<sub>2</sub> Adsorption and Xylene Isomer Separation

Hee-Young Kim, Se-Na Kim, Jun Kim and Wha-Seung Ahn<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea  
(Received 19 April 2013; accepted 17 May 2013)

### 요 약

초음파-용매열 혼합방법으로 염화지르코늄과 1,4-benzenedicarboxylic acid를 사용하여 다공성 금속유기 구조체인 UiO-66을 1-L 규모로 제조하였다. 합성 개시 2시간 뒤 약 0.2 μm의 작고 고른 형태와 1,375 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 갖는 결정을 95%의 높은 수율로 얻을 수 있었다. 제조된 UiO-66 물질의 이산화탄소 흡착 거동을 조사한 결과, 1기압 273 K 및 298 K에서 각각 198 및 84 mg/g의 흡착량과 32:1 이상의 높은 질소 대비 이산화탄소 흡착 선택성을 갖는 것을 확인하였다. 흡착이 진행됨에 따라 흡착열은 33에서 25 kJ/mol로 감소하였다. 또한 UiO-66 물질을 사용하여 액상 회분식 조건에서 자일렌 이성체의 분리 연구를 수행하였으며, *o*-자일렌이 단일성분 최대 흡착능 및 경쟁흡착에서도 *m*-, *p*-자일렌 대비 약 2배 이상의 높은 흡착 선택도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – Zr-benzenedicarboxylate structure, UiO-66 was prepared in 1-L batch scale by using a unique sonochemical-solvothermal combined synthesis method. The produced UiO-66 showed uniform particles of ca. 0.2 μm in size with the BET surface area of 1,375 m<sup>2</sup>/g in high product yield (>95%). The UiO-66 showed 198 and 84 mg/g CO<sub>2</sub> adsorption capacity at 273 K and 298 K, respectively, with excellent CO<sub>2</sub> selectivity (CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=32:1) at ambient conditions. The isosteric heat of CO<sub>2</sub> adsorption varied from 33 to 25 kJ/mol as the adsorption progressed. The UiO-66 tested for xylene isomer separation in a liquid-phase batch mode confirmed preferential adsorption of the adsorbent for *o*-xylene over *m*-, and *p*-xylene.

Key words: Metal Organic Frameworks (MOFs), UiO-66, Sonochemical Synthesis, CO<sub>2</sub> Adsorption, Xylene Isomer Separation

### 1. 서 론

금속유기구조체(metal organic framework, MOF)는 금속 이온 또는 클러스터가 유기 리간드와 배위결합에 의해 연결되어 생성되는 결정형 다공성 물질이다[1,2]. MOF는 잘 분산된 금속 활성점, 넓은 비표면적, 일정하게 정렬된 내부구조 및 후처리 기능화의 용이성 등 뛰어난 물리화학적 특성을 갖고 있으며, 이들을 이용한 기체 흡착 및 저장[3-6], 촉매[7,8], 약물전달[9], 센서[10] 및 나노물질 합성[11] 등 다양한 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 일부 MOF 물질의 경우, 구조 내 금속 배위결합 자리에 결합된 수분 또는 용매를 열 및 진공처리를 통해 제거하면 루이스 산 특성을 갖는 금속 자리가 형성되게 된다. 이들은 기체의 흡착/분리[5,12,13] 및 루이스 산 촉매로서[14,15] 탁월한 성능을 갖는 것으로 보고된 바 있으며, 최근 MOF의 전기 유변학적 물성 또한 규명된 바 있다[16]. 한편 MOF의 열, 수분,

및 산/염기에 대한 비교적 낮은 안정성은 해결해야 할 과제이다[17].

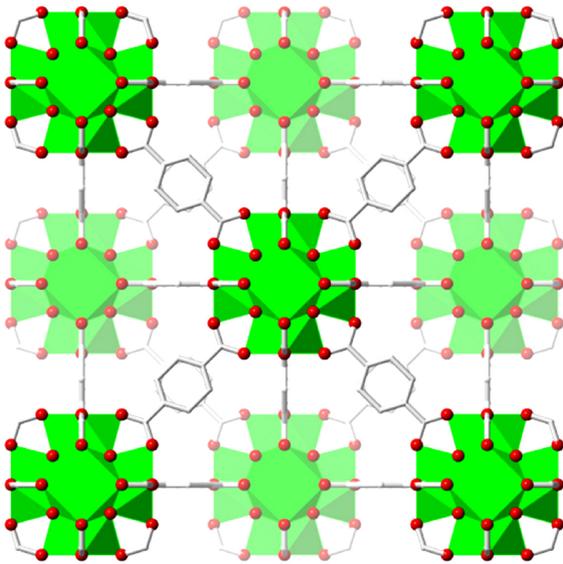
근래 노르웨이의 Lillerud 교수 팀에서는 내부식성이 강한 것으로 잘 알려진 전이금속 지르코늄과 1,4-benzenedicarboxylic acid(H<sub>2</sub>BDC)를 합성 전구체로 사용하여 MOF 구조체를 제조하였으며, 이를 UiO-66(UiO=University of Oslo)라고 명명하였다[18]. UiO-66는 아래 Scheme 1에서 볼 수 있듯이, +6가 지르코늄이 BDC 리간드의 산소 원자 8개와 결합하여 Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>12</sub> 구조의 secondary building unit(SBU)를 형성하며, 이는 다른 12개의 BDC 리간드와 결합하여 ~11 Å의 팔면체 기공과 ~8 Å의 사면체 기공 및 이를 연결하는 ~6 Å의 삼각형 윈도우를 형성한다[19]. UiO-66 물질은 용매 제거 후 루이스 산성을 갖는 금속 자리를 가지며, 높은 수분 안정성[20]을 갖고, 특히 pH=1의 염산 수용액 및 pH=14의 수산화나트륨 수용액 하에서도 안정된 구조를 유지하는 것이 보고된 바 있다[20].

물 또는 유기 용매에 합성 원료를 넣고 이를 가열하는 수열/용매열 합성법이 MOF 물질의 일반적 제조 방법으로 가장 많이 보고되고 있다[21,22]. 또한 전기화학법(electrochemical synthesis)[23], 마이크로파 가열 합성법(microwave-assisted synthesis)[24,25], 기계화학 합성

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: whasahn@inha.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



**Scheme 1. Crystal structure of UiO-66: Zr (polyhedra) and C (line). All hydrogen atoms are omitted for clarity.**

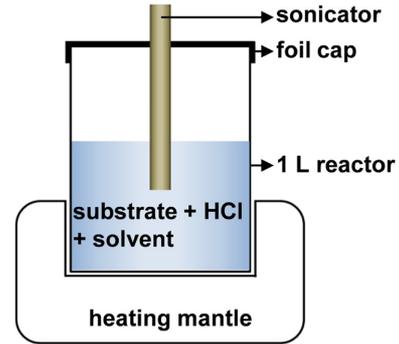
법(mechanochemical synthesis)[26,27] 및 초음파 합성법(sonochemical synthesis)이 [28,29] 효과적인 MOF 물질의 제조방법으로 제시되었다. 이 중 초음파 합성법은 액체나 용액 중에 조사된 초음파에 의해 국소적으로 발생하는 미세기포의 형성 및 소멸에 동반되는(acoustic cavitation) 약 5,000 K, 1,000 기압 이상의 고온/고압 조건을 합성에 이용하는 방법이다[30,31]. 이 합성법을 이용한 MOF 합성 연구가 본 연구진에 의해 최초로 시도되었으며, 짧은 합성시간에 비해 크기가 크고 작은 우수한 결정을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있는 특성을 보고하였다[28]. 최근 MOF계 물질 중 하나인 COF-5를 진공을 적용하지 않는 일반적 합성 조건에서 쉽게 제조하고, 실리카 디스크에 필름 형태로 코팅하는 연구를 보고한 바 있다[32]. 이 합성법은 초음파에 의해 유기 리간드의 탈수소화(deprotonation)가 진행/가속되기 때문에 탈수소화 능력이 우수한 특정 유기 용매 또는 시약급의 순수한 용매를 합성에 사용하지 않아도 된다는 장점이 있어, 차후 MOF 물질의 상업화에 적용이 용이할 것으로 판단되고 있다. 최근 이 초음파합성법을 이용하여 1-L 배치에서 ZIF-8의 합성 연구 결과가 보고된 바 있으나[33], 아직까지 초음파합성법을 이용한 MOF계 물질의 대량 합성 연구는 발표된 사례가 많지 않으며, 경제성을 고려하였을 때 개발 가치가 충분하다고 판단된다.

본 연구에서는 높은 구조적 안정성 및 루이스 산 금속 자리를 갖는 지르코늄 계 MOF 물질인 UiO-66을 초음파 합성법을 이용하여 합성하였으며, 제조된 UiO-66 물질은 XRD, 질소 흡탈착 등온선 및 주사전자현미경을 통해 구조 및 물리화학적 특성을 분석하였다. 또한 합성된 UiO-66 물질의 이산화탄소 흡착 특성 및 자일렌 이성체 분리 매체로서 활용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. UiO-66 합성

합성 원료로서 염화지르코늄(zirconium tetrachloride, Aldrich), 염산(HCl, Aldrich, 37%), DMF(*N,N*-dimethylformamid, 덕산약품), 그리고 삼성석유화학에서 제공받은 H<sub>2</sub>BDC (benzenedicarboxylic acid,



**Scheme 2. Schematic diagram of the reactor set-up for sonochemically-aided solvothermal synthesis of UiO-66.**

terephthalic acid)를 유기 리간드로 사용하였다. 각각 100 mmol의 염화지르코늄, 염산, H<sub>2</sub>BDC를 600 mL의 DMF 용매에 투입하여 아래 Scheme 2와 같이 꾸민 초자 반응기에 옮겨 합성을 진행하였다. 반응기는 전기가열기로 120 °C로 가열하였으며, VCX500 (SONICS, USA) 초음파 장치를 합성 모액 내부에 도입하여 사용하였고, 입구는 알루미늄 포일로 봉하여 합성 모액이 넘치는 것을 방지하였다. 2시간의 반응 뒤 생성물을 분리한 뒤 DMF로 세척하였으며, 메탄올을 이용하여 용매 치환한 후 상온에서 건조하였다.

### 2-2. 물성 분석 및 이산화탄소 흡착 연구

구조 분석을 위해 XRD(X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan, CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) radiation)를 사용하였으며, 시료의 형태 및 크기는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 사용하여 분석하였다. 세공 특성 분석을 위해 질소 흡탈착 실험(ASAP-2020, Micromeritics)을 77 K에서 수행하여 BET 방법으로 비표면적을 계산하였다. 상온/상압 조건에서 이산화탄소 및 질소 흡착 거동은 가스 흡착장치(BELsorp-mini, Japan)를 사용하여 수행하였다. 얻어진 이산화탄소 흡착 등온선은 Langmuir-Freundlich 식을 사용하여 모사한 다음, 이를 아래 식 (1)와 같이 Clausius-Clapeyron 식에 대입하여 이산화탄소 흡착열을 계산하였다. 흡착 실험 전, 시료는 423 K 진공 상태에서 전처리 과정을 거쳐 세공 내외부의 수분 등을 제거한 뒤 사용하였다.

$$\left[ \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_q = \frac{-\Delta H}{R} \quad (1)$$

여기서, P는 압력(kPa), T는 온도(K), q는 단위 무게 흡착제 당 흡착량(mol/g), R은 기체상수(8.314 J/mol·K),  $\Delta H$ 는 흡착열(J/mol)을 의미한다.

### 2-3. 자일렌 이성체 액상 분리 연구

자일렌 이성체 액상 분리 실험은 다음과 같이 수행하였다. 용매로 사용된 헵탄(Sigma-Aldrich, 99%)에 자일렌 이성체(o-, m-, p-xylene, Sigma-Aldrich, anhydrous, >99%)이 농도 별로 첨가된 용액 1 mL와 상기 제조된 UiO-66 25 mg을 1.8 mL의 유리 바이알에 넣고, 298 K에서 1시간 동안 교반하며 진행하였다. 액상 분리 실험 전, UiO-66 흡착제는 423 K 진공상태에서 전 처리를 수행하였으며, 용매로 사용한 헵탄이 UiO-66에 흡착되지 않아, 용매 흡착에 의한 자일렌 이성체의 흡착량 및 선택도에 영향이 없음을 확인하였다 [34]. 흡착 실험 뒤, 주사기 필터(Toyo Roshi Kaisha, Ltd., DISMIC<sup>®</sup>-13HP, 0.45  $\mu\text{m}$  filter)

를 사용하여 UiO-66 흡착제를 분리한 뒤, 남은 용액을 GC(Agilent 7890GC, FID detector, HP-INNOWax column: 60 m×0.320 mm, 0.50 μm)를 사용하여 분석하였으며, 시료 무게 대비 흡착량(wt%)은 반응 전후 흡착 용액의 농도 차이에 의해 계산하였다. 경쟁 흡착 실험은 각각 등 몰의 자일렌 이성질체가 첨가된 용액을 사용하여 수행하였으며, 자일렌 이성체에 대한 선택도  $\alpha_{ij}$ 는 다음 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{q_i}{q_j}\right) \times \left(\frac{c_j}{c_i}\right) \tag{2}$$

여기서,  $q_i$ 와  $q_j$ 는 UiO-66의 단위무게(g) 당 흡착된 자일렌 이성체의 양(mol/g)이고,  $c_i$ 와  $c_j$ 는 흡착 용액에 남아있는 자일렌 이성체의 농도(mol/L)를 의미한다[35].

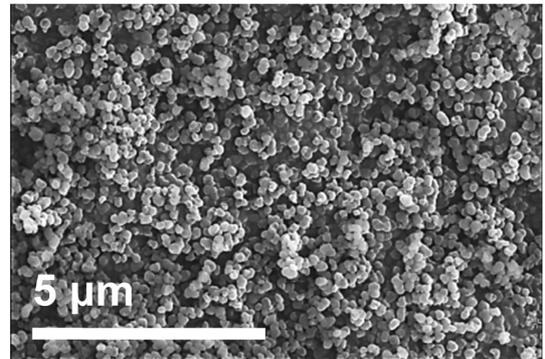
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. UiO-66의 초음파합성 및 물성 분석

우선 합성 모액을 1 L 초자 반응기에 넣고 초음파를 조사하여 UiO-66 합성을 시도하였으나, 2시간의 합성 반응 뒤에도 합성 모액의 온도는 약 383 K에 머무르며 더 이상 증가하지 않았고 합성이 진행되지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 문헌에 보고된 UiO-66의 용매 열 합성 온도인 393 K에 못 미치는 온도로서, 초음파 단독 조사 시 합성에 필요한 충분한 에너지가 공급되지 않았기 때문이라고 판단되어, 추가로 외부에서 열을 공급하는 초음파-용매 열 혼합 합성 방법을 사용하여 UiO-66의 1 L 배치 규모 합성을 수행하였다. 상온에서 합성 용매에 초음파와 열을 동시에 공급하며 합성을 시작하였으며, 반응 20분 후 합성 모액의 온도가 393 K에 도달한 것을 확인할 수 있었다. 제조된 UiO-66는 아래 Fig. 1(a)의 XRD 분석 결과에서 확인할 수 있듯이 UiO-66 고유의 특성 피크들을 확인할 수 있었으며 [18], Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 마이크로 세공을 반영하는 유형 I의 질소 흡착 등온선(77 K) 및 탈착 히스테리시스 나타내지 않는 것을 확인할 수 있었다. 다음 Table 1에서 확인할 수 있듯이, 2시간 합성 뒤 1,375 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 고품질의 UiO-66 물질이 95%의 높은 수율로 합성되었음을 확인할 수 있었으며, 3시간 합성 뒤에도 물성 및 수율 면에서 더 이상 개선되는 경향은 나타나지 않았다. 이러한 결과는 기존의 용매 열 합성 방법의 24시간 합성에 비하여 합성 시간이 상당히 단축된 결과이다. Fig. 2의 SEM 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, 초음파 합성에 의해 제조된 UiO-66 물질은 약 0.2 μm의

**Table 1. Evolution of textural properties and product yield of UiO-66 with synthesis time**

Synthesis time (h)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Yield (%)
1	988	0.44	82
2	1375	0.57	95
3	1322	0.56	94

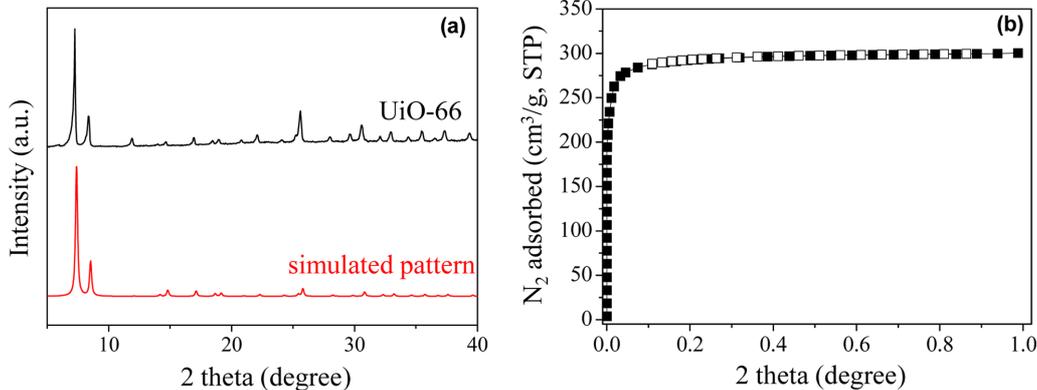


**Fig. 2. SEM image of the synthesized UiO-66 sample.**

작고 고른 크기를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기존 용매 열 합성에 의해 제조된 UiO-66 물질에 비해(약 1.5~2.0 μm) [18] 약 1/10 정도로 작은 크기를 나타내었다.

#### 3-2. UiO-66의 이산화탄소 흡착 특성

상기와 같이 합성된 UiO-66 물질을 사용하여 이산화탄소 흡착 거동 연구를 수행하였다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 UiO-66 물질은 1기압 273 K 및 298 K 조건에서 각각 198 mg/g 및 84 mg/g의 이산화탄소 흡착능을 나타내었다. 이는 Mg-MOF-74(358 mg/g)[5], Co-MOF-74(288 mg/g)[12], 및 HKUST-1(218 mg/g)[13] 등 다른 MOF 물질에 비해 낮은 흡착량이지만, 구조를 이루는 지르코늄의 높은 원자량에 의해 단위무게 당 흡착제 물질의 작은 절대량에 의한 것으로 판단된다. 반면 1기압 298 K 조건에서 UiO-66 물질의 질소 흡착량은 2.6 mg/g인 것을 고려하면 동일한 조건에서 32:1 이상의 높은 질소 대비 이산화탄소 흡착 선택도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이산화탄소 흡착열은 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 이산화탄소 흡착량이 증가함에 따라 33 kJ/mol에서 25 kJ/mol로 감소하였다.



**Fig. 1. (a) XRD pattern and (b) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the synthesized UiO-66.**

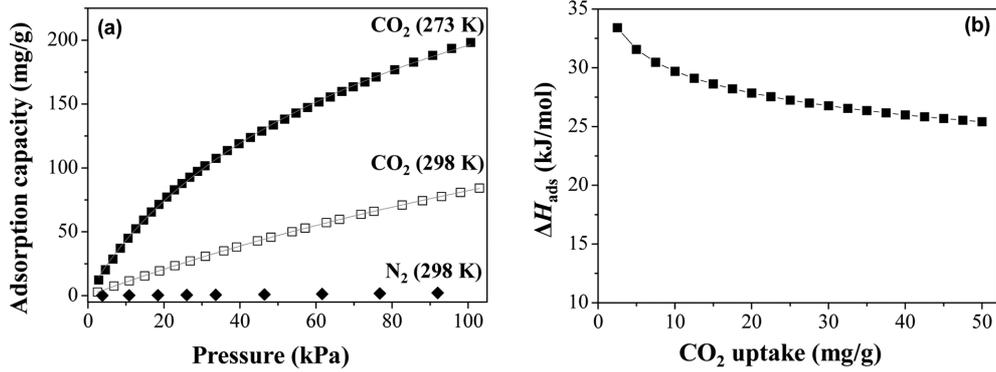


Fig. 3. (a) CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption isotherms of UiO-66 and (b) the corresponding heat of adsorption.

3-3. 자일렌 이성체의 흡착 및 분리 특성

자일렌 이성체는 끓는점이 비슷하기 때문에 (*p*-자일렌: 411 K, *m*-자일렌: 412 K, *o*-자일렌: 417 K) 증류를 통한 분리가 어렵다[36]. 한편 결정화를 이용한 자일렌 이성체 분리는 낮은 효율을 갖고 있기 때문에 사용되지 않으며, 흡착을 이용하는 방법이 이들을 분리하기 위해서 가장 널리 사용된다. MOF는 큰 표면적과 큰 세공 용적 때문에 흡착 분리를 위한 유망한 대체물질이며, 근래 MOF-5, MIL-47[37,38], MIL-53[39,40], MIL-125(Ti) [41] 및 MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> [42] 등 다양한 MOF 구조체들이 자일렌 이성체 분리에 연구된 바 있다. 그 중 MIL-53에서는 *o*-자일렌이, MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>에서는 *p*-자일렌이 선호됨을 알 수 있었다[39,42]. 최근 Barcia 등은 UiO-66을 사용한 흡착 과다 실험을 통해서 가장 부피가 큰 *o*-자일렌의 흡착이 선호된다고 보고하였는데[43], 이는 일반적으로 산업적으로 적용되는 흡착질과 흡착제 세공의 크기와 모양의 정합에 따른 흡착 공정에 반대하는 결과이다[44]. 본 연구에서는 UiO-66을 통한 자일렌 이성체의 분리 실험을 아직 보고되지 않은 액상 회분식으로 단일 성분 및 2성분, 3성분 체계의 경쟁 흡착까지 포괄적으로 수행하였다.

Fig. 4에 298 K에서 UiO-66의 헵탄을 용매로 사용한 자일렌 이성체의 단일 성분 흡착 등온선을 나타내었다. 이 등온선을 통해서 흡착제인 UiO-66 상에서 자일렌 이성체의 선호 순서를 확인하였다. *o*-자일렌은 0.37 M의 평형 농도에서 흡착제 대비 13.3 wt%로 가장 많은 흡착량을 보였으며, *p*-자일렌은 동일 농도에서 9.3 wt%로 가장 낮은 흡착량을 보였다. 이는 *o*-자일렌의 흡착량이 *p*-자일렌 보다 1.43 배 높은 것이며, 이것으로 UiO-66이 *o*-자일렌 흡착을 선호한다는 사실을 확인할 수 있었다. MOF 물질에서 벤젠고리가 포함된 탄화수소의 흡착은, 벤젠고리와 MOF 유기 리간드의 벤젠고리의 π 전자간 결합(π-π interaction)에 의해 발생되며[45], 자일렌 이성체 간 흡착거동은 벤젠링에 치환된 메틸기의 위치에 의해 흡착에 상대적으로 큰 공간이 요구되는 *o*-자일렌이 UiO-66의 세공과 정합되어 고정되기 때문에, UiO-66 세공 내에서 자유롭게 거동할 수 있는 *p*-자일렌 및 *m*-자일렌에 비해 높은 흡착능을 갖는 것으로 사료된다[43].

두 번째 실험으로는, 흡착제 UiO-66을 통해 같은 몰분율의 *p*-자일렌과 *o*-자일렌, 그리고 *m*-자일렌과 *o*-자일렌의 2성분 경쟁 흡착을 수행하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. *p*-자일렌과 *o*-자일렌의 경쟁 흡착 실험에서, *p*-자일렌에 대한 높은 *o*-자일렌의 선택도( $\alpha_{o/p}$  = 2.21-2.75)를 전체의 농도 범위에서 얻었고, *o*-자일렌 흡착 선택도는 농도가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. *m*-자일렌과 *o*-자일렌의 경쟁 흡착 실험에서도, *m*-자일렌에 대한

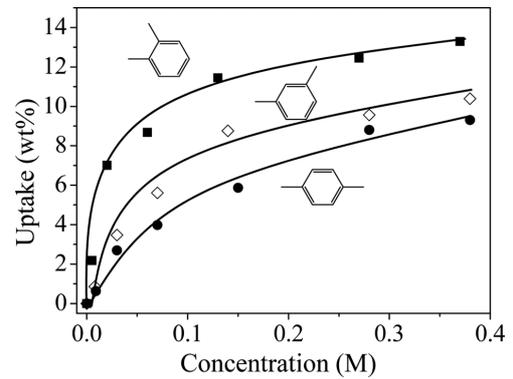


Fig. 4. Liquid phase adsorption equilibrium isotherm of xylene isomers on UiO-66 in single-component solutions at 298 K.

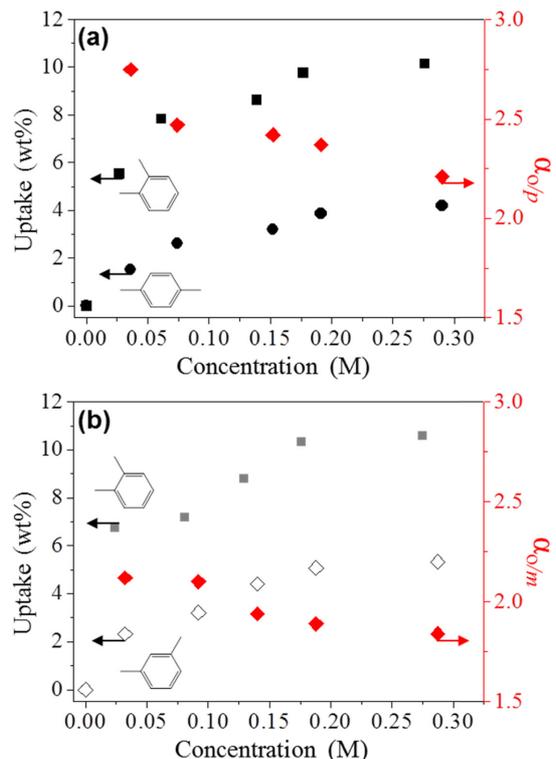


Fig. 5. Competitive adsorption of (a) *o*-xylene/*p*-xylene and (b) *o*-xylene/*m*-xylene on UiO-66 in 2-component mixed solutions in heptane.

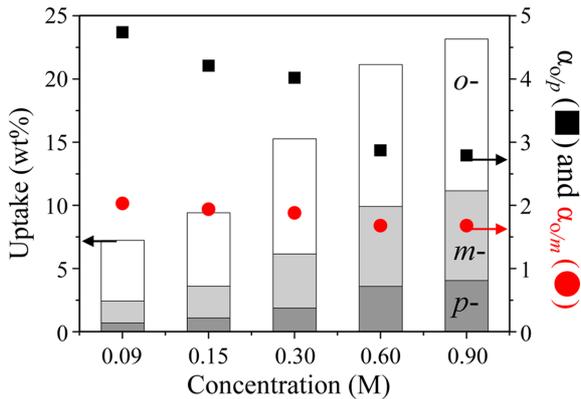


Fig. 6. Competitive adsorption of xylene isomers on UiO-66 in ternary-component solutions in heptane with initial concentration ratios of *p*-*o*-*m*-xylene=1:1:1 at 298 K.

*o*-자일렌의 선택도( $\alpha_{o/m}$ )는 전체의 농도 범위에서 1.84~2.12로 확인할 수 있었으며, 마찬가지로 자일렌 농도가 증가함에 따라 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6에는 298 K에서 UiO-66을 통해 자일렌 이성체의 3성분(*p*-, *m*-, *o*-자일렌)의 경쟁 흡착 등온선을 나타내었다. 초기 농도가 저 농도인 0.09 M에서는 *o*-자일렌이 전체의 흡착량 중에서 67%를 차지하며 가장 많은 흡착량을 보였으며, *m*-자일렌(24%), *p*-자일렌(9%)의 선호 순서를 보였다. 초기 농도가 고농도인 0.90 M에서도 *o*-자일렌이 전체의 흡착량 중에서 52%로 가장 많은 흡착량을 보였으며, *m*-자일렌(31%), *p*-자일렌(17%)의 같은 선호 순서를 확인하였다. 3성분 경쟁 흡착에서도 *o*-자일렌 흡착 선택도는 전체 농도 범위에서 *m*-자일렌 대비 1.68~2.03, *p*-자일렌 대비 2.79~4.74의 값을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 단일 성분 흡착 및 2성분 경쟁 흡착 실험에서의 경우와 동일한 선호 순서를 나타낸 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 UiO-66의 작은 사면체 세공(~8 Å) 내에 보다 강하게 흡착되어 고정된 *o*-자일렌의 잔류에 의해 다른 이성질체의 흡착이 제한되는 현상에 기인한 것으로 사료된다[43].

#### 4. 결 론

지르코늄 금속 클러스터와 1,4-benzenedicarboxylate 리간드로 구성된 MOF 구조체 UiO-66을 초음파-용매열 혼합방법을 사용하여 1-L 규모로 성공적으로 제조하였다. 2시간으로 단축된 합성 시간 후에 약 0.2 μm의 작고 균일한 결정을 높은 수율로 얻었고, 이들은 1,375 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 나타내었다. 제조된 UiO-66 물질을 사용하여 이산화탄소 흡착 거동을 조사하였으며, 1기압 273 K 및 298 K에서 각각 198 mg/g 및 84 mg/g의 흡착량과 높은 질소 대비 이산화탄소 흡착 선택성을 확인하였다. UiO-66의 액상 회분식 자일렌 이성체의 분리 연구를 수행하였으며, *o*-자일렌이 단일성분 흡착(13.29 wt%) 및 경쟁흡착에서도 *m*-, *p*-자일렌 대비 약 2배 이상의 높은 흡착 선호도를 갖는 것을 확인할 수 있었으나, 모액의 농도가 증가함에 따라 *o*-자일렌 선택성은 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감 사

본 논문은 한국연구재단의 핵심연구과제 후속과제(No. 2013005862)

에 의해 지원되었으며, 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하기 위하여 투고되었습니다.

#### References

1. Rowsell, J. L. C., Spencer, E. C., Eckert, J., Howard, J. A. K. and Yaghi, O. M., "Gas Adsorption Sites in a Large-pore Metal-organic Framework," *Science*, **309**, 1350-1354(2005).
2. Li, H. L., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Design and Synthesis of An Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-organic Framework," *Nature*, **402**, 276-279(1999).
3. Férey, G., Latroche, M., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T. and Guégan, A. P., "Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) (M=Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53," *Chem. Commun.*, **24**, 2976-2977(2003).
4. Kitaura, R., Seki, K., Akiyama, G. and Kitagawa, S., "Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428-431(2003).
5. Yang, D. A., Cho, H. Y., Kim, J., Yang, S. T. and Ahn, W. S., "CO<sub>2</sub> Capture and Conversion Using Mg-MOF-74 Prepared by a Sonochemical Method," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6465-6473(2012).
6. Kim, J., Kim, W. Y. and Ahn, W. S., "Amine-functionalized MIL-53(Al) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation: Effect of Textural Properties," *Fuel*, **102**, 574-579(2012).
7. Kim, J., Bhattacharjee, S., Jeong, K. E., Jeong, S. Y. and Ahn, W. S., "Selective Oxidation of Tetralin over a Chromium Terephthalate Metal Organic Framework, MIL-101," *Chem. Commun.*, 3904-3906(2009).
8. Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. B. T. and Hupp, J. T., "Metal-organic Framework Materials as Catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450-1459(2009).
9. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., Eubank, J. F., Heurtaux, D., Clayette, P., Kreuz, C., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Marsaud, V., Bories, P., Cynober, L., Gil, S., Férey, G., Couvreur, P. and Gref, R., "Porous Metal-organic-framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Delivery and Imaging," *Nat. Mater.*, **9**, 172-178(2010).
10. Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I. M., Kiener, C. and Moos, R., "Metal-organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase," *Sensors*, **9**, 1574-1589(2009).
11. Liu, B., Shioyama, H., Akita, T. and Xu, Q., "Metal-organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5390-5391(2008).
12. Cho, H. Y., Yang, D. A., Kim, J., Jeong, S. Y. and Ahn, W. S., "CO<sub>2</sub> Adsorption and Catalytic Application of Co-MOF-74 Synthesized by Microwave Heating," *Catal. Today*, **185**, 35-40(2012).
13. Kim, J., Kim, S. H., Yang, S. T. and Ahn, W. S., "Bench-scale Preparation of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> by Ethanol Reflux: Synthesis Optimization and Adsorption/catalytic Applications," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **161**, 48-55(2012).
14. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. and Garcia, H., "Metal-Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts for the Regioselective Ring Opening of Epoxides," *Chem. Eur. J.*, **16**, 8530-8536(2010).
15. Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M. and Garcia, H., "Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for Acetalization of Aldehydes with Methanol," *Adv. Synth. Catal.*, **352**, 3022-3030(2010).

16. Liu, Y. D., Kim, J., Ahn, W. S. and Choi, H. J., "Novel Electrorheological Properties of a Metal-organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ," *Chem. Commun.*, **48**, 5635-5637(2012).
17. Czaja, A. U., Trukhan, N. and Müller, U., "Industrial Applications of Metal-organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1284-1293(2009).
18. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. and Lillerud, K. P., "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13850-13851(2008).
19. Puchberger, M., Kogler, F. R., Jupa, M., Gross, S., Fric, H., Kickelbick, G. and Schubert, U., "Can the Clusters  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}$  and  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OOCR})_{12}]_2$  Be Converted into Each Other?" *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3283-3293(2006).
20. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F. and Lillerud, K. P., "Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs," *Chem. Mater.*, **22**, 6632-6640(2010).
21. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N. L., Vodak, D. T., Wachter, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular Metal-organic Frameworks and Application in Methane Storage," *Science*, **295**, 469-472(2002).
22. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "Hydrogen Storage in Microporous Metal-organic Frameworks," *Science*, **300**, 1127-1129(2003).
23. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. and Pastre, J., "Metal-organic Frameworks-prospective Industrial Applications," *J. Mater. Chem.*, **16**, 626-636(2006).
24. Choi, J. S., Son, W. J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Metal-organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 727-731(2008).
25. Jung, S. H., Lee, J. H., Yoon, J. W., Serre, C., Férey, G. and Chang, J. S., "Microwave Synthesis of Chromium Terephthalate MIL-101 and Its Benzene Sorption Ability," *Adv. Mater.*, **19**, 121-124(2007).
26. Friščević, T., Reid, D. G., Halasz, I., Stein, R. S., Dinnebier, R. E. and Duer, M. J., "Ion- and Liquid-assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 712-715(2010).
27. Klimakow, M., Klobes, P., Thünnemann, A. F., Rademann, K. and Emmerling, F., "Mechanochemical Synthesis of Metal-organic Frameworks: A Fast and Facile Approach Toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas," *Chem. Mater.*, **22**, 5216-5221(2010).
28. Son, W. J., Kim, J., Kim, J. and Ahn, W. S., "Sonochemical Synthesis of MOF-5," *Chem. Commun.*, 6336-6338(2008).
29. Li, Z. Q., Qiu, L. G., Su, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z. Y. and Jiang, X., " $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  At Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method," *Mater. Lett.*, **63**, 78-80(2009).
30. Suslick, K. S., Hammerton, D. A. and Cline, R. E., "Sonochemical Hot Spot," *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5641-5642(1986).
31. Suslick, K. S., "Sonochemistry," *Science*, **247**, 1439-1445(1990).
32. Yang, S. T., Kim, J., Cho, H. Y., Kim, S. and Ahn, W. S., "Facile Synthesis of Covalent Organic Frameworks COF-1 and COF-5 by Sonochemical Method," *RSC Adv.*, **2**, 10179-10181(2012).
33. Cho, H. Y., Kim, J., Kim, S. N. and Ahn, W. S., "High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 Via a Sonochemical Route," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **169**, 180-184(2013).
34. Maes, M., Alaerts, L., Vermoortele, F., Ameloot, R., Couck, S., Finsy, V., Denayer, J. F. M. and De Vos, D. E., "Separation of  $\text{C}_5$ -Hydrocarbons on Microporous Materials: Complementary Performance of MOFs and Zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2284-2292(2010).
35. Ruthven, D. M., "Fundamentals of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley and Sons, New York(1984).
36. Fabri, J., Graeser, U. and Simo, T. A., "Xylenes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," Wiley-VCH: Weinheim, Germany(2000).
37. Alaerts, L., Kirschhock, C. E. A., Maes, M., van der Veen, M. A., Finsy, V., Depla, A., Martens, J. A., Baron, G. V., Jacobs, P. A., Denayer, J. E. M. and De Vos, D. E., "Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4293-4297(2007).
38. Alaerts, L., Maes, M., Jacobs, P. A., Denayer, J. F. M. and De Vos, D. E., "Activation of the Metal-Organic Framework MIL-47 for Selective Adsorption of Xylenes and Other Difunctionalized Aromatics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2979-2985(2008).
39. Finsy, V., Kirschhock, C. E. A., Vedts, G., Maes, M., Alaerts, L., De Vos, D. E., Baron, G. V. and Denayer, J. F. M., "Framework Breathing in the Vapour-Phase Adsorption and Separation of Xylene Isomers with the Metal-Organic Framework MIL-53," *Chem.-Eur. J.*, **15**, 7724-7731(2009).
40. Alaerts, L., Maes, M., Giebler, L., Jacobs, P. A., Martens, J. A., Denayer, J. F. M., Kirschhock, C. E. A. and De Vos, D. E., "Selective Adsorption and Separation of ortho-Substituted Alkylaromatics with the Microporous Aluminum Terephthalate MIL-53," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14170-14178(2008).
41. Moreira, M. A., Santos, J. C., Ferreira, A. F. P., Loureiro, J. M., Ragon, F., Horcajada, P., Yot, P., Serre, C. and Rodrigues, A. E., "Toward Understanding the Influence of Ethylbenzene in p-Xylene Selectivity of the Porous Titanium Amino Terephthalate MIL-125(Ti): Adsorption Equilibrium and Separation of Xylene Isomers," *Langmuir*, **28**, 3494-3502(2012).
42. Vermoortele, F., Maes, M., Moghadam, P. Z., Lennox, M. J., Ragon, F., Boulhout, M., Biswas, S., Laurier, K. G. M., Beurroies, I., Denoyel, R., Roefsaers, M. B. J., Stock, N., Düren, T., Serre, C. and De Vos, D. E., "p-Xylene-Selective Metal-Organic Frameworks: A Case of Topology-Directed Selectivity," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18526-18529(2011).
43. Barcia, P. S., Guimaraes, D., Mendes, P. A. P., Silva, J. A. C., Guillemin, V., Chevreau, H., Serre, C. and Rodrigues, A. E., "Reverse Shape Selectivity in the Adsorption of Hexane and Xylene Isomers in MOF UiO-66," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **139**, 67-73(2011).
44. Smit, B. and Maesen, T. L. M., "Towards a Molecular Understanding of Shape Selectivity," *Nature*, **451**, 671-678(2008).
45. Moreira, M. A., Santos, J. C., Ferreira, A. F. P., Loureiro, J. M., Ragon, F., Horcajada, P., Shim, K. E., Hwang, Y. K., Lee, U. W., Chang, J. S., Serre, C. and Rodrigues, A. E., "Reverse Shape Selectivity in the Liquid-Phase Adsorption of Xylene Isomers in Zirconium Terephthalate MOF UiO-66," *Langmuir*, **28**, 5715-5723(2012).