



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

미세 다공성 물질을 이용한
머스타드 가스 흡착 및 제독 연구



2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

손예림

이 학 석 사 학 위 논 문

미세 다공성 물질을 이용한
머스타드 가스 흡착 및 제독 연구

지도교수 김 현 성

이 논문을 이학석사 학위 논문으로 제출함.

2021년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

손예림

손예림의 이학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일



위원장 이학박사 김 영 일 (인)

위원 이학박사 이 송 이 (인)

위원 이학박사 김 현 성 (인)

목차

목차.....	i
그림 목록.....	v
초록.....	vii
I. 서 론	
I-1. 연구 배경.....	3
1. 화학전작용제.....	3
1.1. 화학전작용제의 제독.....	4
1.2. 머스타드가스.....	5
1.3. 머스타드가스의 반응.....	6
2. 제올라이트(Zeolite).....	8
2.1. 정의.....	8
2.2. 물리 화학적 성질.....	8
2.3. 다양한 골격구조의 제올라이트.....	10
2.4. 은 이온.....	11
3. 금속 유기 골격체(MOFs).....	13

3.1. 정의	13
3.2. Zeolite와 MOFs의 비교.....	14
3.3. 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체(ZIFs)	14
3.4. ZIF-8과 ZIF-67.....	15
II. 은 제올라이트 Y를 이용한 머스타드 가스의 빠른 가수분해 및 제거반응 연구	
II-1. 실험방법	17
1. 시약.....	17
2. 제올라이트 양이온교환.....	18
3. 공기 중 HD 유사체 포집 실험.....	18
4. 용매상에서 HD 유사체 제거 실험	19
5. HD 가스를 이용한 공기 중 포집 실험	20
6. HD 가스를 이용한 용매 중 가수분해 실험.....	20
7. 사용한 장비목록.....	20
II-2. 실험결과	23
1. 이온교환된 제올라이트의 물성 파악	23
1.1. Na ⁺ @Y 와 (Ag ⁺) _n @Y (n=12, 21, 32, 43, 55) 내부의 물 함량 계산.....	24
1.2. 이온 교환된 제올라이트 기공의 변화 확인	25
2. 공기 중 HD 유사체 포집 실험	27
2.1. 공기중 흡착의 가역성 확인	29
3. 용매상에서 HD 유사체 제거 실험	30
3.1. CEES 흡착 메커니즘 규명.....	33

3.2. CEES 가수분해물 제거 메커니즘	35
3.3. 용매상 Cl ⁻ 의 영향 확인.....	37
3.4. 유기용매에 따른 반응성 차이	39
4. 다른 흡착제와 비교	42
5. Real Agent(HD) 실험	44
II-3. 결론.....	46
III. 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체 ZIF-8과 ZIF-67을 이용한 머스타드 가스	
의 빠른 포집	
III-1. 실험방법.....	47
1. 시약.....	47
2. ZIF-8과 ZIF-67의 합성	48
3. 용매상에서 HD 유사체 흡착 실험	48
4. ZIF-8과 ZIF-67 재사용 실험	49
5. Real Agent(HD) 흡착 실험	49
6. 섬유에 ZIF-8및 ZIF-67 합성.....	50
7. 사용한 장비목록.....	51
III-2. 실험결과.....	53
1. ZIF-8과 ZIF-67의 물성 파악	53
2. ZIF-8과 ZIF-67의 용매상 흡착 실험	54
2.1. 용매상 가수분해 확인	56
2.2. ZIF-8과 ZIF-67의 에탄올 용매% 별 흡착실험	57

2.3. ZIF-8과 ZIF-67의 조건에 따른 흡착 실험.....	60
3. 흡착 열역학 곡선.....	62
4. 재사용 실험.....	64
5. 다른 흡착제와 비교.....	66
6. Real Agent(HD) 실험.....	68
7. 섬유에 ZIF-8 및 ZIF-67 합성.....	69
7.1. 섬유 상 ZIF-8과 ZIF-67 분석.....	70
7.2. 섬유 상 합성한 ZIF-8과 ZIF-67 의 CEES 제거 실험.....	71
III-3. 결론.....	74
IV. 참고문헌.....	75

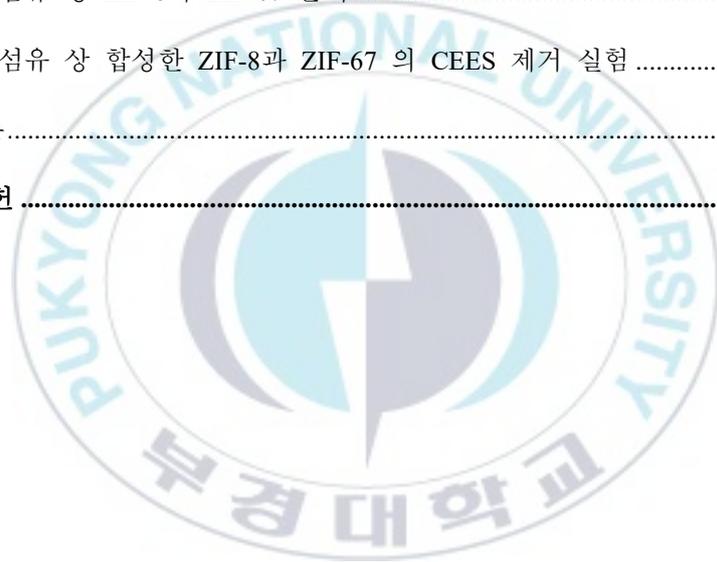


그림 목록

- 그림 1. 머스타드 가스의 친핵성 치환반응
- 그림 2. 다양한 제올라이트의 골격구조
- 그림 3. 제올라이트 내부에서의 은이온교환
- 그림 4. ZIFs의 이미다졸과 제올라이트 골격의 결합각 비교
- 그림 5. ZIF-8과 ZIF-67의 구조
- 그림 6. $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_n@Y$ ($n=12, 21, 32, 43, 55$)의 TGA 그래프
- 그림 7. $\text{Na}^+@Y$ 와 Ag^+ 이온을 교환한 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 XRD 패턴
- 그림 8. $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 BET N_2 흡착 분석 그래프
- 그림 9. CEES 공기중 흡착 실험에서 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 조건에 따른 효율 비교
- 그림 10. CEES 흡착 후 탈착 실험 IR 그래프
- 그림 11. CEES 용매상 흡착 실험에서 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 조건에 따른 효율 비교
- 그림 12. 각 조건에서의 HEES와 2-에톡시에탄올 흡착 실험
- 그림 13. CEES 반응물의 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼
- 그림 14. Cl^- 의 영향에 따른 CEES 제거율 변화
- 그림 15. 각 용매에서의 CEES와 가수분해된 CEES의 GC 그래프
- 그림 16. 에탄올 용매와 아세트나이트릴 용매에서의 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 CEES 제거율 비교
- 그림 17. $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 유무에 따른 에탄올 용매와 아세트나이트릴 용매에서의 CEES 가수분해 비교
- 그림 18. 다양한 $\text{Ag}^+@$ 제올라이트의 CEES 흡착/가수분해 제거 효율 비교

- 그림 19. Ag^+ 양에 따른 HD의 제올라이트의 흡착/가수분해 제거 효율 비교
- 그림 20. ZIF-8과 ZIF-67의 XRD, SEM, BET 데이터
- 그림 21. CEES 용매상 가수분해 제거 비율
- 그림 22. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 흡착-가수분해 제거 량 그래프
- 그림 23. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES와 HEES 흡착비교
- 그림 24. ZIF-8과 ZIF-67의 시간, 온도에 따른 CEES 흡착 효율 비교
- 그림 25. ZIF-8과 ZIF-67의 양에 따른 CEES 흡착 효율 비교
- 그림 26. ZIF-8과 ZIF-67의 농도에 따른 CEES 흡착 효율 비교
- 그림 27. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 흡착에 대한 열역학 곡선
- 그림 28. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 흡착 재사용 효율 그래프
- 그림 29. 재사용 후 ZIF-8과 ZIF-67의 XRD, SEM 데이터
- 그림 30. 물-에탄올 9:1 용매서 각 흡착제의 CEES 흡착-가수분해 비율 그래프
- 그림 31. 물-에탄올 9:1, 5:5 용매서 ZIF-8 과 ZIF-67의 HD 제거수율
- 그림 32. 섬유상의 ZIF-8 및 ZIF-67 사진, SEM, XRD 데이터
- 그림 33. 유리판 위에서의 CEES 제거실험 모식도와 그 결과

미세 다공성 물질을 이용한 머스타드 가스 흡착 및 제독 연구

손 예 립

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

머스타드가스(HD)의 빠른 흡착과 동시에 제독을 위해 미세 다공성 물질인 제올라이트 Y의 골격의 양이온을 은이온(Ag^+)으로 교환한 제올라이트Y($Ag^+@Y$)를 이용하였다. HD의 흡착 실험을 진행한 결과 제올라이트 세공 내부에 있는 Ag^+ 은 HD와의 높은 형성상수로 인하여 흡착 및 제독 반응이 가속되며 Ag^+ 교환량이 많을수록 더 좋은 포집 및 분해 효율을 보였다. 또한 HD를 빠르게 포집하기 위해 미세 다공성 물질인 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체(ZIF-8, 67)를 이용하여 물-에탄올 혼합용매에서 흡착 실험을 진행하였다. 실험 결과 물-에탄올 혼합용매에서 물의 함량이 높을수록 ZIF-8은 빠르고 높은 HD 흡착 효율을 보였다. 특히 물-에탄올 비율이 9:1일 경우 ZIF-8가 99% 이상의 HD를 흡착하였다.

Studying Adsorption and Detoxification of Sulfur Mustard using Microporous Materials

Yerim Son

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

For rapid adsorption of mustard gas and for detoxification at the same time, zeolite Y ($\text{Ag}^+@Y$) in which the cation of the framework of the microporous material zeolite Y was exchanged for silver ions (Ag^+) was used. As a result of the decontamination experiment of HD, Ag^+ in zeolite pores accelerated adsorption and hydrolysis reactions due to the high formation constant with HD, and the higher the amount of Ag^+ exchanged, the better the adsorption and decomposition efficiency. Also, in order to rapidly absorb mustard gas (HD), an adsorption experiment was conducted in a water-ethanol mixed solvent using a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8, 67), which is a microporous material. As a result of the experiment, the higher the water content in the water-ethanol mixed solvent, the faster and higher the HD adsorption efficiency of ZIF-8 and 67 was. In particular, when the water-ethanol ratio was 9:1, ZIF-8 adsorbed HD 99% or more.

I. 서 론

화학전작용제들은 화생방가스 라고도 하는데 이 화생방 가스는 한번 노출 시 광범위한 범위에 피해를 끼치고, 남은 잔류물질이 2차 피해를 입힌다. 이런 화학전작용제들은 적을 물리게 하는 목적으로도 쓰였지만 더 이상 적의 진군을 막기 위해서도 쓰였기에 잔류성인 경우가 많으며, 잔류성을 더 높이기 위해 고분자 같은 증점제와 혼합하여 사용하기도 하였다. 제거가 힘들어진 화학전 작용제는 전쟁이 끝난 이후에도 잔여 피해를 일으켰다. 대부분의 화학전작용제는 아직 해독제가 개발되지 않았기 때문에 노출 될 시 최대한 몸에 묻은 물질을 닦는 것 이외의 처치는 불가능한 실정이다.^[1-3]

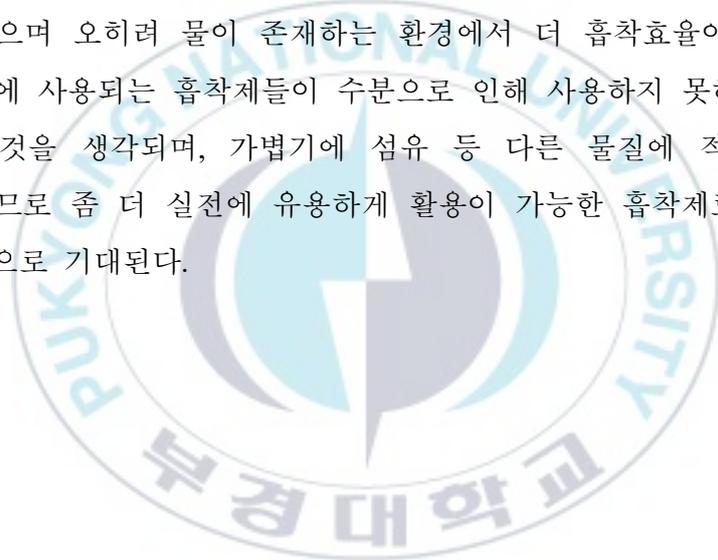
현대에 들어서는 테러집단이 화학전작용제를 이용한 민간의 테러를 일으켜 더 이상 화학전 작용제가 전장에서만이 아닌 민간에도 위협을 일으킬 수 있다는 사실을 보여주었다.^[4]

머스타드 가스는 세계 1차대전에 개발된, 가장 오래된 화학전작용제 중 하나이다. 합성이 쉽고 간단한 데다 그 효능도 널리 알려져 있기에 각종 조약에서 금지하고 있는 화학전작용제 이지만 세계 1차대전이 끝난 지 100년도 더 지난 현대에도 종종 쓰인다. 최근에는 ISIS가 전장에서 이 작용제를 살포하기도 하는 만큼 지속적인 치료 연구와 제독 연구가 필요한 물질이다.^[5-7]

이 연구에서는 다공성 물질인 제올라이트와 그 양이온 교환 성질을 이용해 환경의 머스타드 가스를 포집하는 실험을 진행하였다. 우선 제올라이트 내부의 은 이온을 이용하였는데, 머스타드 가스의 작용기인 황과 염소와 친화도가 높은 은 이온을 이용해 머스타드 가스를 포집하였다. 또한 은 제올라이트로 인해 용매상에서의 가수분해가 빠르게 일어나고

가수분해 생성물을 포집함으로 인해 용매의 pH를 유지시켜 HCl로 인한 화학적 화상 또한 방어가 가능하다, 이로 인해 머스타드 가스의 보호제로서 제올라이트 사용의, 더 나아가 해독제 개발의 가능성을 확인하였다.

또한, 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체를 이용하여 머스타드 가스를 포집하였는데, 일반적인 흡착제는 수분이 존재할 시 물분자가 표면에 흡착되기에 효율이 떨어지는 것에 반해 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체는 내부가 소수성이기 때문에 물로 인한 흡착효율 저해가 없으며 오히려 물이 존재하는 환경에서 더 흡착효율이 좋아진다. 이는 실전에 사용되는 흡착제들이 수분으로 인해 사용하지 못하는 경우가 많아지는 것을 생각되며, 가볍기에 섬유 등 다른 물질에 적용하기에도 쉬운 편이므로 좀 더 실전에 유용하게 활용이 가능한 흡착제로서 사용이 가능할 것으로 기대된다.



I-1. 연구 배경

1. 화학전작용제

화학전작용제(Chemical Warfare Agents, CWAs)는 전장에서 대량살상을 목적으로 개발된 화학무기이다. UN에서는 이를 “화학작용을 통해 사망이나 부상 또는 일시적인 무력화를 유발하는 독성 화학 물질 혹은 그 전구체” 라고 정의하고 있으며, 미군에서는 “노출된 사람 혹은 동물에게 독성작용을 일으켜 무력화시키거나 심각한 부상 또는 사망을 일으키는 목적으로 개발된 군사용 독성물질” 이라고 정의하였다.^[8,9]

19세기 급격한 화학의 발전으로 각종 독극물의 대량생산이 가능해지면서 무기로서의 사용이 대두되었고, 세계 1차대전에서 수많은 CWAs가 개발 및 사용되었다. CWAs에 노출 시 무력화되며 사망에 이르거나, 살아남는다고 하여도 영구적인 후유증을 가지게 되어 노출된 전장 혹은 도시에 장기적인 피해를 일으킨다. CWAs가 사용된 화학전에서 보인 특유의 독성과 치명성, 그리고 광범위한 피해로 인류가 개발한 다른 살상무기 중에서도 가장 잔혹한 무기로 이름을 떨쳤다. 이러한 연유로 CWAs를 무기로 개발하고 사용하는 것을 제재하기 위해 제네바협약(1925)을 체결하고 화학무기금지기구(OPCW) 및 화학무기협약(CWC)를 설립해 CWAs의 사용을 금지하기 위해 노력하였다. 하지만 일부 화학물질은 산업에 사용되기에 완전한 금지는 어려웠고, 전장에서도 조약을 위반하고 암암리 하게 사용되었다. 현대에서도 시리아내전 등 전장에서 사용되고 있으며, 현대에 들어서는 전장뿐만 아니라 테러에서도 CWAs의 사용이 감지되고 있다.^[10, 11] 이로 인해 더 이상 CWAs는 일상에서도 위협이 된다는 사실이 대두되고 있기에 CWAs의 제제, 제독, 그리고 이전에 생성되었던 CWAs의 폐기방안에 대한 연구가 시급한

실정이다.

CWAs는 작용 분류에 따라 신경 작용제(Nerve agent), 질식제(Asphyxiant agent or Choking agent), 수포작용제(Blister agent), 최루 가스, 무력화제로 나뉜다.^[12]

CWAs에 해당하는 대부분의 물질은 그 치료법이 명확하게 밝혀져 있지 않다. 특정 CWAs의 경우 해독제가 존재하지만, 해독제가 밝혀진 CWAs의 수는 얼마 되지 않는다.^[3]

1.1. 화학전작용제의 제독

제독이란 CWAs의 위험성을 제거하기 위해 수행하는 과정으로, 전장에서 뿐만 아니라 실험실, 공장, 화학약품 생산소 등의 장소에도 필요한 활동이다. 특히 CWAs의 경우 제독이 더욱 중요한데, 군사용으로 개발된 대부분의 CWAs는 적의 진군을 막기 위해 개발되었기에 오랫동안 지속되는 경우가 많다. 일반적으로 화학적, 물리적 방법을 이용해 사람들과 장비, 차량, 시설 등에서 빠르게 CWAs를 제거해야 하기에 고체 표면의 오염제거에 초점을 두고 있다.

오염된 표면을 긁거나 다른 물질로 덮는 물리적인 제독이 일반적으로 많이 사용되는데, 이러한 물리적 제독은 CWAs가 노출된 부위를 손상시키고 그 부산물을 폐기시키는 방법이기 때문에 손상시키기 힘든 표면(장비, 피부 등)이나 용매상에서 퍼진 CWAs의 경우 화학적 제독을 필요로 한다. 특히 몇몇 작용제의 경우 발포시 고분자 증점제와 혼합하여 발포하는 경우가 있는데 이 경우 일반 CWAs보다 점성이 좋고 표면에 부착되어 제거가 어렵다.

화학적 제독은 표면의 특성과 표면과 CWAs의 상호작용이 제독 설계에서의 주요 관심사이다. 화학반응을 이용한 제독방법의 경우, 용매의 특성에 영향을 크게 받는다. 앞서 말한 고분자 증점제와 혼합된 CWAs의 경우 고

분자가 물과의 계면을 형성하기에 이 상태의 CWAs를 용해시키기 위한 용매가 필요하다. 따라서 제독제의 용매는 제독 반응의 주요 변수 중 하나이며 CWAs를 잘 용해시키고 원하는 반응을 촉진시킬 수 있는 용매라면 제독반응에 사용하기 이상적이라고 할 수 있다.^[13]

1.2. 머스타드 가스

수포작용제란 눈 또는 피부, 점막에 통증 및 자극을 일으켜 노출시 심각한 화학적 화상과 고통스러운 물집이 생기게 하는 화학작용제이다.^[14] 머스타드 가스는 대표적인 수포작용제 중 하나로, 머스타드 황 이라고도 불리며 군사약칭인 HD로 많이 불리고 있다. HD의 분자식은 $(C_2H_4Cl)_2S$ 이며, 순수한 HD의 경우 무색 무취의 액체이지만 불순물로 인해 겨자나 마늘과 비슷한 냄새가 나기에 머스타드 가스라는 이름이 붙여졌다.^[15] 비극성 분자이기 때문에 유기용매에 쉽게 용해되고 물에는 약간 용해된다. HD는 강력한 알킬화가 일어나며, 친핵성, 친유성, 세포독성, 돌연변이 유발 및 발암 특성을 가지는 대표적인 화생방 물질이다.^[16]

HD는 세계 1차대전 독일군에 의해 처음 사용되었으며, 지금까지 기록된 화학전 부상의 80% 이상을 차지하고 있을 정도로 빈번하게 사용되었다. 1차대전 이후에 금지되었지만 그 사용은 지속되었고 이란-이라크 전쟁(1980-1988)에서 사용되어 이로 인해 10만여명의 사람들이 HD에 노출되고 그 중 1/3 이 후유증으로 고통 받고 있다.^[17]

HD가 작용하는 메커니즘은 크게 4가지이다. HD의 가수분해로 인해 생성되는 HCl로 인한 화상, 단백질이나 효소의 저해제로서의 작용, 저장된 글루타티온과 지질의 고갈, 마지막으로 세포의 알킬화이다.^[18] 이 중 세포의 알킬화가 가장 주요한 독성 원인으로 여겨지고 있다. HD가 체내로 들어갈 시, HD는 자발적으로 체내에 순환한다. 체내에 순환되는 HD는 해당작용의

간접적인 저해제로 작용해, 이 과정에서 DNA, RNA, 단백질 등의 생체분자를 파괴시킨다. DNA가 파괴될 시 이를 수복시키기 위해 수복 단백질을 활성화 시켜 세포를 유지하려 하는데, 과도한 수복단백질의 활성화로 인해 해당과정이 억제된다. 이로 인해 세포의 에너지 생산이 저해되어 ATP 손실이 발생해 세포의 사멸을 일으킨다.^[19]

HD노출시 보통 몇시간 안에 증상이 나타나며 며칠 이내에 모든 증상이 발현한다. HD에 노출시 가장 손상을 입는 기관은 눈, 피부, 호흡기이다. 이 세 기관은 노출시 자극과 작열감을 느끼고 조직을 손상시키며 심한경우 영구적인 장애나 후유증을 안긴다.^[20] 과거 HD에 노출되었던 참전용사의 장기적인 합병증을 조사해 본 결과 폐, 말초신경, 피부, 눈에 관련된 합병증이 각각 95%, 77.5%, 75%, 65% 발생하였다고 보고되었다. 이외에도 면역기능을 손상시킬 수 있으며 생식장애를 일으킨다는 연구도 보고된 바 있다.^[7]

HD 중독은 아직 특정한 해독제가 발견되지 않았다. HD에 노출되었을시 노출지역에서 신속하게 벗어난 후 온 몸에 남은 잔여 HD를 씻어내고 추가적인 감염을 막는 것 외에는 방안이 없다.^[3]

1.3. 머스타드 가스의 반응

HD는 물에서 용해되지 않으나 그 계면에서 가수분해가 일어나며, 가수분해가 일어날 경우 HD는 친핵성 치환반응이 일어나게 된다. HD의 친핵성 치환반응은 S_N1 메커니즘을 통해 진행되며, 분자 중심의 황은 말단의 C-Cl 결합이 끊어지면서 고리형 설포늄 이온 중간체를 형성하게 된다. 여기서 외부 친핵체인 Nu(OH⁻ 또는 다른 친핵체)가 반응시 일부 경우를 제외하고는 중심의 황과 결합하지 않고 에틸체인과 결합한다^[21].

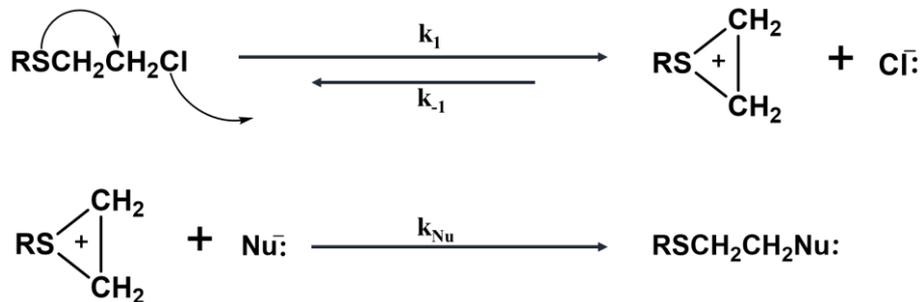


그림 1. 머스타드 가스의 친핵성 치환반응

관찰된 S_N1 치환반응의 속도는 Nu^- 에 의해 증가할 수 있다. 이는 Nu^- 와 Cl^- 이온이 서로 경쟁하며 설포늄 이온과 반응하기 때문이다. 이러한 친핵체가 존재하여도 반응의 속도결정단계(k_1)는 용매의 극성에만 의지한다. HD 제독을 위해 사용된 친핵체들은 일반적으로 음이온이 포함되고 최종 생성물이 무독성인 생성물을 형성하는 물질들을 사용한다.^[22]

2. 제올라이트(Zeolite)

2.1. 정의

제올라이트는 고체 산화물로, 이름은 끓는(zein) 돌(litos) 라는 그리스 에서 유래되었다. 가열하여도 끓지 않으나, 가열할 때 수증기가 발생하는 모양이 끓는 것처럼 보여서 이름 붙여졌다.

제올라이트는 구성 원자의 결합 방법에 특징이 있는 물질이다. 중심원자인 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자 네 개와 정사면체 형태로 배위하는데, 중심 원자가 산소 원자 네 개와 배위한 단위를 TO_4 라고 부른다. TO_4 단위는 산소 원자를 서로 공유하면서 결합한다. TO_4 단위들이 모인 구조를 2차 결합 구조(secondary building unit, SBU)라고 부르는데, 다양한 모서리를 공유할 수 있기에 다양한 구조가 있다.^[23] 제올라이트는 한 종류 또는 여러 종류의 SBU가 3차원적 규칙성을 유지하며 결합하는 결정성 물질이다. 일정한 모양의 SBU 단위가 규칙적으로 배열되어 있기에 제올라이트는 모양과 크기가 일정한 세공이 발달되어 있는 다공성 물질이기도 하다. 제올라이트는 결정성 물질이기에 결정구조가 쉽게 부서지지 않으며, 가열과 배기 조작을 통한 가역적인 흡착-탈착이 가능하기에, 반복적인 사용도 가능하다.

[24, 25]

2.2. 물리 화학적 성질

(1) 양이온 교환 성질

제올라이트의 골격을 이루는 실리콘은 +4가 인데 알루미늄은 +3가 이기에 알루미늄이 들어있는 제올라이트는 전기적 중성을 유지하기 위한 양전

하를 띤 알칼리나 알칼리토금속이 들어있다. 양이온은 특정한 자리에 고정되어 있지 않고 음전하를 띤 골격에 대전되어 있기에 조건에 따라 다른 양이온으로 교환이 가능하다. 제올라이트 내에 들어있는 양이온이 용매 내의 양이온과 서로 교체되는 것을 “양이온 교환(cation exchange)” 이라고 하며 양이온 교환의 원동력은 엔트로피의 증가와 농도 차이에 의한 화학 포텐셜 차이이다. 이 양이온 교환은 흡착제와 촉매로서 제올라이트의 성질을 조절하기에 매우 중요하다.^[26]

(2) 산-염기 성질

제올라이트 골격에 알루미늄이 들어있어서 산-염기 성질이 나타난다. 앞서 언급했듯이, 알루미늄 원자가 섞여 있으면 골격이 음전하를 띄고, 이를 중화하기 위한 양이온이 존재한다. 이로 인하여 제올라이트 내부에는 양과 음으로 하전된 자리가 나타나며 원자의 종류에 따라 전자의 농도가 다르기에 이 차이로 산성과 염기성이 나타난다. 제올라이트는 부도체이므로 전기가 흐르지 않아서 전자 밀도가 낮은 산점과 전자 밀도가 높은 염기점이 생성될 수 있다. 이러한 제올라이트의 산-염기 성질은 촉매와 흡착제로서 활용된다.^[24]

(3) 흡착 성질

계면에서 특정 물질의 농도가 증가하는 현상을 흡착(adsorption) 이라고 한다. 제올라이트는 높은 온도에서 배기하여 세공 내 물질을 제거하면 다른 물질을 흡착할 수 있는 공간이 나타난다. 제올라이트 알갱이의 겉 표면적은 매우 작지만, 세공 벽 표면적의 합인 세공 내 표면적은 매우 넓어서 흡착 용량이 매우 크다. 또한 결정성 물질이므로 종류가 정해지면 세공의 모양과 크기는 모두 같아, 세공 크기와 흡착되는 분자의 크기에 따라 세공 내 흡착물질이 결정되는 분자체 효과가 나타난다.

종류에 따라 차이는 있지만, 제올라이트는 열적 안정성이 높다. 이로 인

해 높은 온도로 가열하거나 배기하여 세공 내에 흡착된 물질을 제거할 수 있기에 가역적인 흡착제로 사용할 수 있다.^[24]

2.3. 다양한 골격구조의 제올라이트와 그 특징



그림 2. 다양한 제올라이트의 골격구조

제올라이트는 앞서 기술한 대로 내부의 Si-Al 비와 골격 구조에 따라 다양한 코드로 (topology) 분류, 구분된다. 가장 많이 볼 수 있는 대표적인 제올라이트의 골격구조로는 LTA 타입인 제올라이트 A와, FAU 타입인 제올라이트 X와 Y, MOR 인 모더나이트와 MFI 인 ZSM-5 등이 있다. 일반적으로 많이 알려진 LTA 구조인 제올라이트 A의 골격구조는 Si-Al 비율이 1 이기에 양이온이 많으며 골격이 강한 극성을 띄기에 물을 많이 포집할 수 있어 제습용으로 사용되기도 한다. FAU 타입은 제올라이트 X와 제올라이트 Y 두 가지가 많이 알려져 있다. 두 골격은 Si-Al 비 차이에 의해 구분된다. 제올라이트 X가 제올라이트 Y보다 낮은 Si-Al 비를 가지며, 이로 인해 극성과 양이온 양이 차이하게 되며 제올라이트 X는 Si-Al 비가 1~1.5 정도로, 높은 Al 비율로 인하여 골격 자체가 염기를 띈다. 제올라이트 Y는 제올라이트 X와 동일한 FAU 구조이지만, 골격의 Si-Al 비가 1.5~3 정도 이기에 제올라이트 X 보다 상대적으로 낮은 극성의 골격을 가지며 Si 함량이 더 높기에 높은 내산성과 열안정성을 가진다. 안정성과 더불어 큰 기공과 기공입구의 특성으로 인해 많은 촉매 분야에 사용되고 있다. 모더나이트는

MOR의 채널형태 골격구조를 갖는다. 이 구조는 내부 기공이 상대적으로 Si-Al 비율이 높기에 다른 제올라이트에 비해 산에 강하다. 모더나이트와 유사하게 채널형태인 ZSM-5는 MFI 골격구조를 가지며, 매우 높은 Si-Al 비율을 갖는 특징이 있다.^[27-29]

	Topology	Chemical composition	CEC [mmol/g]
Zeolite A	LTA	Na ₈₃ [Al ₉₇ Si ₉₇ O ₃₈₄]	7.0
Zeolite X	FAU	Na _{82.4} [Al ₈₃ Si ₁₀₉ O ₃₈₄]	3.0
Zeolite Y	FAU	Na ₅₈ [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄]	3.5
Mordenite	MOR	Na ₂₉ [Al ₂₉ Si ₁₆₃ O ₃₈₄]	2.3
ZSM-5	MFI	Na ₉ [Al ₉ Si ₁₈₃ O ₃₈₄]	0.78

표 1. 일반적인 제올라이트의 조성 and 양이온 교환 용량

제올라이트의 양이온 교환 용량 (Cation exchange capacity, CEC)은 제올라이트에 교환될 수 있는 양이온의 총 당량수이다. CEC의 경우 일반적으로 Si-Al 비에 의해 결정되지만, 단위 질량당 기준으로 나타내는 값이기에 구조나 결정의 개수에 따라 달라져 제올라이트 마다 다른 값을 갖는다. 사용한 각 제올라이트의 분자구조와 CEC는 표 1.에 표시하였다.^[27-29]

2.4. 은 이온

중세시대의 은은 독극물을 검출하는데 많이 사용되었다. 은은 황과 비소가 포함된 물질에 노출될 시 빠르게 변색이 되기 때문에 황 기반 독의 경우 은으로 검출이 가능하였다.

은은 즉각적인 황 기반 독을 검출하는데 쓰이는 만큼 황화은은 빠르게 형성된다. 황화은(Ag₂S)의 용해도곱상수(K_{sp})는 6.31×10⁻⁵⁰으로 매우 낮은 값을 갖기에 침전이 잘 일어난다. 공기중의 황화수소와 반응하여 변색될 정

도로 매우 친화도가 높아, 은을 이용해 황화물이나 황 기반 오염물을 잡는 연구도 보고되어 왔다.^[30, 31]

또한 은은 염소와 반응 시 염화은(AgCl)이 형성되고, 염화은의 K_{sp} 또한 1.77×10^{-50} 으로 매우 낮아 쉽게 착물을 형성한다.^[32]

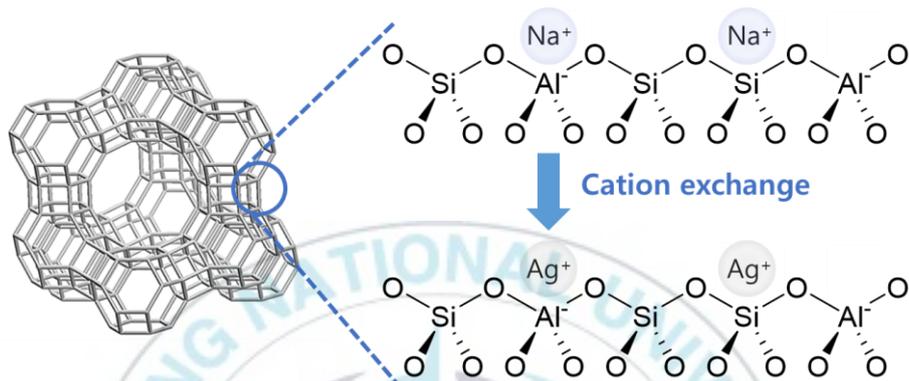


그림 3. 제올라이트 내부에서의 은이온교환

제올라이트의 이온교환 성질을 이용해 제올라이트 내부에 은 이온 형태로 골격 내부에 함침시키는 것이 가능하며, HD의 주요 작용기인 S와 Cl과 높은 친화도를 가지는 은 이온을 통해 HD 가스의 제거 효율이 증가할 것으로 예상된다.

3. 금속 유기 골격체 (MOFs)

3.1. 정의

금속 유기 골격체(Metal Organic Frameworks, MOFs)는 현재 무기화학의 주요 연구주제로 자리잡고 있다. MOFs 는 링커(linker)라 불리는 유기분자와 노드(node) 라 불리는 금속 혹은 금속 착물로 구성된 3차원 결정구조이다. 링커와 노드가 배위결합으로 자가조립되어 형성되기에 동일하고 주기적인 배열을 가지며, 다공성 물질을 형성하는 것이 그 특징이다.^[33-35]

MOFs는 구성하는 링커와 노드에 따라서 다양한 크기와 직경, 형태, 성질을 갖게 되기에 무수히 많은 변형이 가능하고, 원하는 성질의 MOFs를 설계하고 합성하는 것 또한 가능하다. 이를 증명하듯이, 1990년대 초에 최초의 MOFs가 보고된 이후, 현재까지 수많은 MOFs가 개발되어 결정 정보 데이터베이스인 Crystal Cambridge Data Center(CCDC)에는 현재까지 수 만개 이상의 MOFs 가 등록되어 있다.

상기한 링커와 노드의 다양한 조합의 가능성으로, MOFs는 활용도 다양하게 가능한데, 약물전달체, 의약품, 촉매, 광촉매, 가스흡착 및 분리, 폐수처리, 배터리 등 수 많은 분야에서의 적용을 위한 연구가 진행되고 있다.^[34]

많은 MOFs의 활용 중 MOFs의 다공성과 높은 표면적을 이용한 흡착 연구는 가장 활발히 연구되고 있는 주제 중 하나이다. MOFs는 기존의 흡착체에 비해 높은 다공성을 가지고 있으며 그 구조적 자유도로 인해 표적물질을 흡착하거나 제거하는데 유용하다. 또한 광 촉매적 특성을 이용해 포집한 물질을 반응시키거나, 특정 조건에서 탈착이 가능하게 하여 MOFs를 재사용 하는것도 가능하며 이러한 특성을 이용한 MOFs의 용매상 흡착연구가 보고되어있다.^[36]

3.2. Zeolite 와 MOFs의 비교

MOFs와 제올라이트는 다공성 물질이며 일정한 구조가 반복되는 결정성 물질이다. 또한 두 물질 모두 내부에 분자를 포집하는 것이 가능하고, 촉매로서 사용되기도 한다. 하지만 MOFs의 경우 제올라이트 보다 낮은 밀도와 큰 직경의 기공을 가지고, 온화한 합성조건을 가진다. 반면에 MOFs의 골격은 제올라이트와 비교하였을 때 낮은 구조적 안정성을 갖는다.^[37]

MOFs에 제올라이트의 장점을 적용하고자, 제올라이트의 구조를 모방한 MOFs의 연구도 진행되고 있다. 제올라이트의 제올라이트와 유사한 금속 유기 골격체(Zeolite like Metal Organic Frameworks, ZMOFs)는 링커와 노드의 결합이 제올라이트의 TO_4 구조의 각도와 유사하도록 하여 제올라이트의 골격의 SBU 형태를 모방한 사례 중 하나이다. 이렇게 합성된 골격체에서는 무기골격에서는 나타나지 않는 특성(카이랄성 등)을 갖게 되며 유기화합물 특유의 낮은 극성으로 골격의 특성이 본질적으로 달라지게 된다.^[38]

3.3. 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체(ZIFs)

MOFs의 하위 분류중 하나인 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs)는 링커로 이미다졸 종류를 사용하는 MOFs이다. 노드로는 주로 Zn 와 Co를 사용하는데, 몇몇 ZIFs는 4배위가 가능한 금속인 Fe이나 Cu를 사용하기도 한다.

ZIFs는 이미다졸의 N이 금속과 배위결합 할 때 각도가 145° 가 되며, 이는 제올라이트 내의 Si-O-Si의 결합각과 유사하기에 제올라이트와 유사한 골격구조가 형성된다. 이 골격구조 덕분에 ZIFs는 다른 MOFs보다 열적, 화학적 안정성이 높다.^[39] 또한 골격을 이루는 이미다졸은 비극성물질이기 때

문에 골격과 내부가 소수성을 가지게 되어 골격이 극성인 제올라이트와 차별점을 가지고, 내부에 물이 침투하지 않아 물에 안정하고 물이 흡착되지 않기에, 다른 흡착제가 공기중의 물 분자 흡착으로 인해 효율이 감소하는 문제가 ZIFs의 흡착에서는 나타나지 않는다.^[40]

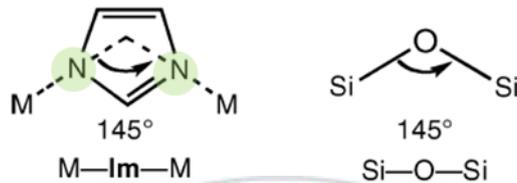


그림 4. ZIFs의 이미다졸과 제올라이트 골격의 결합각 비교

ZIFs의 흡착 메커니즘은 매우 간단하다. 골격을 이루는 이미다졸이 비극성이기에 ZIFs의 골격과 골격을 이루는 내부 공간은 비극성, 즉 소수성을 띤다. 따라서 비극성 물질을 기공 내에 잘 흡착하며, 주변의 환경이 극성이 될수록 비극성 분자를 더 잘 흡착한다.^[41]

3.4. ZIF-8과 ZIF-67

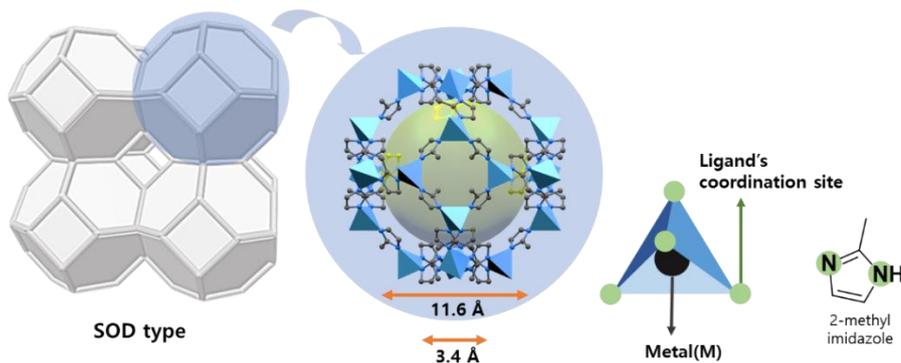


그림 5. ZIF-8과 ZIF-67의 구조

ZIF-8과 ZIF-67은 제올라이트의 SOD 골격을 가진 대표적인 ZIFs 이다. 골격을 이루는 이미다졸은 2-methyl imidazole을 사용하며 ZIF-8은 Zn, ZIF-67은 Co가 배워되어 있다. ZIF-8과 ZIF-67 골격의 기공은 3.4 Å의 좁은 입구를 통해 11.6 Å의 내부 기공으로 접근이 가능하며, 높은 열 안정성과 넓은 표면적을 가지고 있다. ZIF-8과 ZIF-67 골격의 이미다졸 고리 인해 골격과 내부가 소수성을 띄어 수분에 저해되지 않는 유기물 흡착이 가능하며, 골격의 π 전자는 다른 방향족과의 흡착 상호작용을 용이하게 한다. [42, 43]



II. 은 제올라이트 Y를 이용한 머스타드 가스의 빠른 가수분해 및 제거반응 연구

II-1. 실험방법

1. 시약

Zeolite Y (lot no. 1997060001) 는 평균 입자 크기 $\sim 1.5 \mu\text{m}$ 를 구매하였다. 3차 증류수(DDW) 는 증류수 장비(EMD Millipore Milli-Q Direct 16)를 통해 얻었다.

CEES (99.5%, TCI), 염화나트륨 (NaCl, SAMCHUN), 질산은[Ag(NO₃), SAMCHUN], 아세트나이트릴 (99.8%, SAMCHUN), 그리고 에탄올(99.95%, Alfa) 을 사용하였다.

NMR 측정에는 D₂O 와 CD₃CN 용매를 사용하였다. HD의 흡착과 가수분해 실험에 사용된 실제 화학전작용제(CWA)는 국방과학연구소(ADD)에서 도움을 받았다.

주의 : 화학전작용제는 흡입하거나 접촉 시 매우 위험하므로 적절한 장비가 갖춰진 상태에서 훈련된 사람만이 다루야 한다.

2. 제올라이트 양이온교환

Si-Al 비율이 2.4인 제올라이트 Y 10.0 g을 2.0 M NaCl 용액 200ml가 담긴 삼각플라스크에 넣고 24시간동안 교반하여 내부의 양이온이 완전히 Na^+ 가 되도록 교환해준다. 이온교환이 완료된 제올라이트 Y의 상층액에 Cl^- 가 없어질 때까지 원심분리기를 이용해 세척해 주었다. 그 후 제올라이트 내부의 Na^+ 를 Ag^+ 로 이온교환하기 위해 세척된 제올라이트 Y 분말 1.0 g을 증류수에 분산시키고 HNO_3 1.0 mM 수용액을 첨가해 pH를 약 5.5로 맞추어 주었다. 다른 용기에 6 mmol의 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 1.85 g을 100ml의 증류수에 용해시켜준 후 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 용액과 pH가 맞춰진 Na^+ 이온 교환된 제올라이트 Y 가 분산된 용액을 섞어 상온에서 12시간 이상 교반하여 제올라이트 내부의 Na^+ 를 Ag^+ 로 이온 교환해 주었다. Ag^+ 로 이온 교환된 제올라이트 Y는 원심분리기를 이용하여 상층액은 버리고 아래 분말은 깨끗한 증류수를 이용하여 10회 이상 세척하였다.

앞선 과정과 동일하게 진행하되, 이온교환단계에서 $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ 의 양을 조절해 단위셀 당 Ag^+ 의 개수를 달리하여 Ag^+ 로 교환된 제올라이트 Y를 여러 종류 준비하였다. 세척된 Ag^+ 로 이온 교환된 제올라이트 Y 가루는 $(\text{Ag}^+)_n@Y$ ($n=5, 13, 21, 32, 43, 55$) 라 명시해 놓고 60 °C 오븐에서 건조해 두었다.

3. 공기 중 HD 유사체 포집 실험

실제 HD를 사용하는 것은 위험하기 때문에 HD와 분자구조적으로 비슷하고 유사한 메커니즘으로 반응하나 좀 더 독성이 낮은 유사체인 2-

클로로에틸에틸설파이드 (2-Chloroethyl ethyl sulfide, CEES)를 이용하여 먼저 포집 실험을 진행하였다.

상온조건에서 CEES 포집 분석은 불꽃 이온화 검출기(FID)를 검출기로 사용하는 가스크로마토그래피(GC, Claus 500, PerkinElmer)로 측정하였다. Ag⁺@Y 20 mg을 2 ml 바이알에 넣고 CEES 2.5 μ L 를 주입 후 밀봉한다. 이 혼합물을 볼텍스 믹서를 이용하여 10초동안 흔들어 준 후 항온기에 넣어 25 $^{\circ}$ C를 유지시켜주었다. 그 후 내부표준물질인 사이클로헥산을 4 μ L를 아세토나이트릴 10ml에 희석시킨 용액 1 ml를 반응이 끝난 바이알에 주입 후 흔들어주었다. 이렇게 혼합된 용액을 실린지필터(0.2 μ m)를 사용하여 여과해 주었다. 여과된 용액 중 0.2 μ L를 GC에 주입해 제거된 CEES의 양을 정량하였다.

4. 용매상에서 HD 유사체 제거 실험

아세토나이트릴-물 5:5 (v/v) 혼합용액에서의 CEES 가수분해 제거량 분석은 GC의 FID를 사용하여 측정하였다. Ag⁺@Y 20mg을 1ml 아세토나이트릴-물 5:5 (v/v) 용액 1 ml가 들어있는 2 ml 바이알에 넣고 밀봉한 후 1분동안 초음파로 처리하여 용액에 균일하게 분산시켜준다. 그 후 CEES 2.5 μ L를 바이알에 주입 후 밀봉한다. 이 혼합물을 볼텍스 믹서를 이용하여 10초동안 흔들어 준 후 항온기에 넣어 교반해 주면서 25 $^{\circ}$ C를 유지시켜주었다. 그 후 내부표준물질인 사이클로헥산을 4 μ L를 아세토나이트릴 10ml에 희석시킨 용액 1 ml를 반응이 끝난 바이알에 주입 후 흔들어주었다. 이렇게 혼합된 용액을 실린지필터(0.2 μ m)를 사용하여 여과해 주었다. 여과된 용액 중 0.2 μ L를 GC에 주입해 Ag⁺@Y 가 있을때의 CEES 가수분해량을 정량하였다..

5. HD 가스를 이용한 공기 중 포집 실험

20 μL 의 펜탄에 0.4 μL 의 HD를 별도의 바이알에 희석해 놓는다. 그 후 각 유리 바이알에 20mg의 흡착제를 첨가했다. 반응혼합물이 들어있는 바이알을 볼텍스 믹서에서 2분동안 섞어주고, 상온에서 흡착하였다. 15분, 30분, 60분씩 반응하고, 잔류한 HD는 1.5 ml의 에틸아세테이트에서 2시간 동안 추출하고 용액을 GC로 분석하였다.

6. HD 가스를 이용한 용매 중 가수분해 실험

가수분해 실험은 0.5ml의 아세토나이트릴-물 5:5 (v/v) 용액에 각 샘플을 20mg씩 현탁시킨다. 그 후 2.5 mg의 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, 내부표준물)와 2.5 μL 의 HD를 현탁액에 주입하고 혼합물을 볼텍스 믹서에서 1분동안 섞어준다. HD 농도의 변화는 상온에서 상층액을 추출해 GC에 0.2 μL 주입하여 FID 검출기를 통해 분석하였다. 소량의 CWAs를 흡입하거나 접촉 시 매우 위험하므로 적절한 장비가 갖추어진 상태에서 훈련된 사람만이 다뤄야 한다.

7. 사용한 장비목록

불꽃 이온화 검출기(FID)와 모세관 극성 컬럼(Elite-624, PerkinElmer)이 장착된 가스 크로마토그래피(GC, Claus 500, PerkinElmer Instruments)를

사용하여 CEES 및 HD에 대한 흡착 및 가수분해량을 정량하였다. GC에 사용된 모세관 컬럼은 길이가 60m에 내경 0.25mm, 두께 1.4 μm 인 중간극성컬럼(6% cyanopropyl phenyl—94% dimethylpolysiloxane)이다. GC 조건은 H_2 (99.999%)를 이동상으로, 유속 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 이었으며 분할비는 20:1 이다. 주입구 온도는 200 $^{\circ}\text{C}$, 검출기 온도는 250 $^{\circ}\text{C}$ 였다. 초기 컬럼 온도는 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 하고 1분간 유지 후 1차 온도상승비는 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 하여 220 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올려 0 분 유지하였다. 2차 온도상승비는 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 하여 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올렸다.

샘플의 결정성은 X-선 회절 패턴(XRD)을 통해 확인하였다. 샘플의 XRD 패턴은 X-선 회절계(STOE, Stadi MP)의 Ni-필터 $\text{Cu-K}\alpha$ 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 통해 얻었다. 저압 가스 흡착 곡선은 BELSORP-max 표면적 분석기를 통해 최대표면적, 기공의 부피 및 미세기공의 부피를 측정하였다. 샘플은 측정전 12시간동안 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공을 잡아 전 처리하였다. 샘플의 비표면적과 총 기공 부피는 77K에서 N_2 흡착 등온선으로 계산하였다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석을 기반으로 하여 흑연탄소($49.52 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 이라 가정)를 기준으로 잡아 샘플의 비표면적과 총 기공 부피를 얻었다. 추가로 미세세공부피는 t-plot을 사용하여 얻었다.

PerkinElmer TGA 7.을 사용하여 열 중량 분석(TGA)를 진행해 가수분해된 제올라이트 샘플의 수분 함량을 확인했다. $25\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 질소 가스 흐름에서 가열속도는 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 으로 진행되었다.

푸리에 변환 적외선 (FTIR) 분광계 (FT / IR-4100, JASCO)를 사용하여 샘플의 FTIR 스펙트럼을 측정할때, 스펙트럼은 평균 500 회 스캔으로 4cm^{-1} 간격으로 400 ~ 4000cm^{-1} 범위로 측정하였다.

Na⁺, Ag⁺, Si, 그리고 Al의 원자비를 구하기 위해 유도 결합 플라즈마 질량 분석법 (Agilent Technologies, 7700 series ICP-MS)과 전자주사현미경((MIRA 3 LMH In-Beam Detector, TESCAN)에 장착된 에너지 분산형 X-선 분석기(Oxford, 51-SMS1010)와 X-선 형광분석기(SHIMADZU, XRF-1700)를 이용해 제올라이트 Y의 원소 분석을 하였다.

수소 NMR (¹H NMR, liquid state) 스펙트럼은 600 MHz 분광계(JNM ECP-600, Jeol)로 기록되었다. 화학적 이동은 내부 tetramethylsilane(0 ppm) 을 기준으로 보정된 ¹H NMR에 대한 ppm 값으로 보고받았다.



II-2. 실험결과

1. 이온 교환된 제올라이트의 물성 파악

다양한 양의 Ag^+ 와 이온교환된 $\text{Na}^+@Y$ 내부의 Ag^+ 조성비를 확인하기 위해 ICP-OES를 측정하였다. 이온 교환되었다 해도 제올라이트의 골격 변화는 없어 Si-Al-O-M+의 비율은 기존과 동일하므로 Na^+ 와 Ag^+ 의 비를 구하면 Ag^+ 교환 정도를 계산할 수 있다. 하지만 제올라이트 내부에 포집되어 있는 물 분자의 양이 달라져 분자량이 달라질 수 있기에 $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_n@Y$ 의 TGA를 측정하여 물분자 함량을 확인하였다.

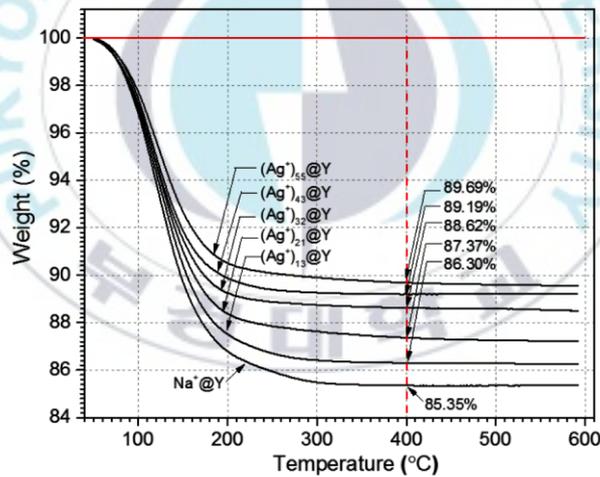


그림 6. $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_n@Y$ ($n=12, 21, 32, 43, 55$)의 TGA 그래프

그림 6.의 결과를 토대로 제올라이트 각 유닛셀의 물 분자 함량을 계산하였다.

1.1. Na⁺@Y 와 (Ag⁺)_n@Y (n=12, 21, 32, 43, 55) 내부의 물 함량 계산

(1) Na⁺@Y 와 (Ag⁺)₅₅@Y의 단위격자당 조성비

$$\rightarrow \text{Na}^+\text{@Y의 단위격자당 분자량} = 12809.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow (\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y의 단위격자당 분자량} = 17495.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 수화된 Na⁺@Y 와 (Ag⁺)₅₅@Y에 들어있는 물분자 함량(mol)

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Na}^+\text{@Y (85.35\%)} : 20.0\text{mg} \times 10^{-3} \times 0.1465 \div 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = 1.628 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow (\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y (89.69\%)} : 20.0\text{mg} \times 10^{-3} \times 0.1031 \div 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = 1.146 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

(3) 무수화물 Na⁺@Y 와 (Ag⁺)₅₅@Y의 단위격자 몰수

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{Na}^+\text{@Y (85.35\%)} : 20.0\text{mg} \times 10^{-3} \times 0.8535 \div 12809.4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = 1.333 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow (\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y (89.69\%)} : 20.0\text{mg} \times 10^{-3} \times 0.8969 \div 17495.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = 1.025 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

(4) Na⁺@Y 와 (Ag⁺)₅₅@Y의 각 단위격자당 물 분자 개수

→ (2)의 결과값에 (3)의 결과값을 나눔

$$\rightarrow \text{Na}^+\text{@Y (85.35\%)} : 1.628 \times 10^{-4} \div 1.333 \times 10^{-6} = 122$$

$$\rightarrow (\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y (89.69\%)} : 1.146 \times 10^{-4} \div 1.025 \times 10^{-6} = 112$$

동일한 방법을 이용하여 Na⁺@Y 와 (Ag⁺)_n@Y (n = 12, 21, 32, 43, 55) 의 물분자 함량 계산이 가능하며, 총 계산 결과를 표 2. 에 표기하였다.

계산결과 제올라이트의 단위격자에 58개의 양이온 자리 중 최대 55개의 Ag⁺가 교환된 것을 확인하였다.

Zeolite Y	Composition
Na ⁺ @Y	Na ₅₈ [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 122H ₂ O
(Ag ⁺) ₁₃ @Y	Ag _{12.9} Na _{45.1} [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 123H ₂ O
(Ag ⁺) ₂₁ @Y	Ag _{21.4} Na _{36.6} [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 117H ₂ O
(Ag ⁺) ₃₂ @Y	Ag _{32.1} Na _{25.9} [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 111H ₂ O
(Ag ⁺) ₄₃ @Y	Ag _{43.1} Na _{14.9} [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 112H ₂ O
(Ag ⁺) ₅₅ @Y	Ag _{55.2} Na _{2.8} [Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄] \cdot 112H ₂ O

표 2. Na⁺@Y 와 (Ag⁺)_n@Y (n = 12, 21, 32, 43 and 55)의 조성비

1.2. 이온 교환된 제올라이트 기공의 변화 확인

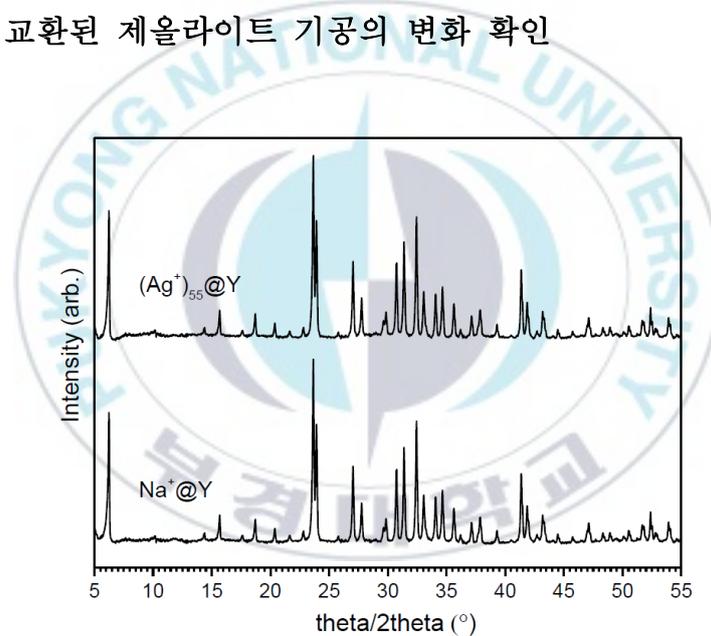


그림 7. 이온교환전의 Na⁺@Y와 Ag⁺ 이온을 과량으로 교환한 (Ag⁺)₅₅@Y의 XRD 패턴

(Ag⁺)_n@Y 가 Na⁺@Y 와 비교하였을 때 기공의 변화가 나타났는지 확인하기 위해 XRD를 측정해 가장 많은 Ag⁺ 가 교환된 (Ag⁺)₅₅@Y와 Na⁺@Y 의 XRD 패턴을 비교하였다(그림 7). 두 제올라이트의 XRD 패턴이

동일한 것으로 보아, 은으로 이온교환하는 과정에서 그 골격이 파괴되지 않았음을 확인 할 수 있다.

양이온의 크기를 비교하여 보면 Na^+ 의 크기가 Ag^+ 보다 작은 것을 볼 수 있다. 따라서 양이온의 크기로 인해 내부 기공의 부피나 표면적이 변화했는지 알아보기 위해 BET를 이용해 비표면적을 측정하였다. 비표면적 측정은 77K 에서 N_2 기체 흡착방법을 이용해 $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 를 측정해 비교하였다(그림 8.).

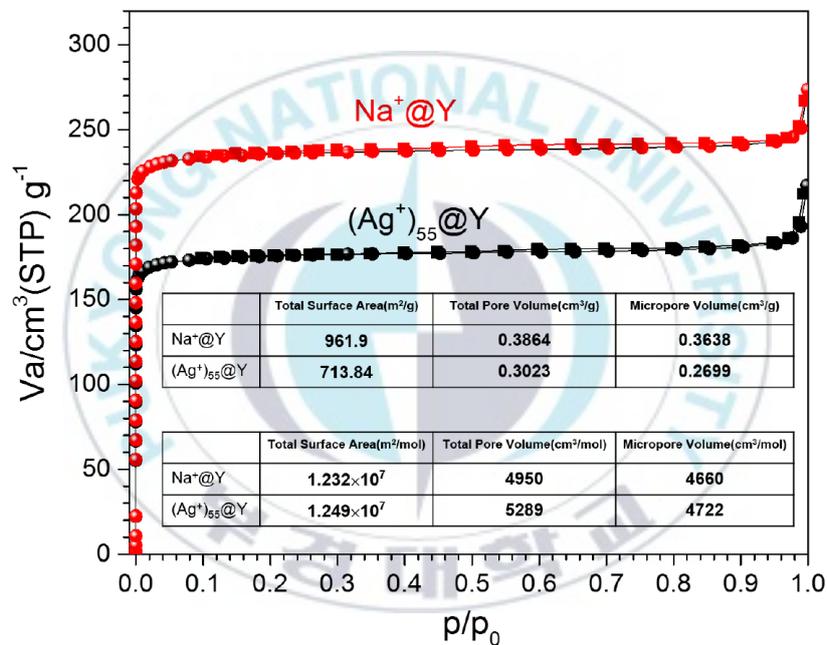


그림 8. $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 BET N_2 흡착 분석을 통해 얻은 N_2 흡착 곡선과 BET 비표면적, 총 기공 부피, 미세세공 부피

측정 결과 $\text{Na}^+@Y$ 의 비표면적은 $961.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 비표면적은 $713.84 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 으로 단순 값만 보면 이온 교환시 비표면적이 작아지는 것처럼 보인다. 하지만 BET의 비표면적 결과는 무게 단위 이므로 단위격자 단위로 바꿔서 계산하여야 한다. $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 의 단위격자 몰수(각

12806, 17491 g·mol⁻¹)를 이용해 몰수당 비표면적 계산시 각각 1.232×10^7 , 1.249×10^7 m²mol⁻¹ 의 값을 갖게 된다. 즉 제올라이트의 양이온이 Na⁺에서 Ag⁺로 바뀌어도 비표면적은 크게 변화하지 않는다. 또한 기공의 총 부피도 동일하게 단위격자 몰수 단위로 변환시 각 4950, 5289 cm³mol⁻¹ 이 된다. 이 차이는 10% 미만의 차이 이므로 두 물질의 내부 기공 부피는 유사하다 볼 수 있다. 즉 Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y의 이온으로 인한 공간적 차이는 없다.

2. 공기 중 HD 유사체 포집 실험

공기 중에서의 흡착을 진행할 때, 반응조건은 상온(25 °C)에서 진행되었으며 20mg의 흡착제를 사용하여 여러 변수를 주어가며 실험을 진행하였다. 흡착제로는 Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y 를 사용하였으며, 아무것도 없는 blank 도 비교를 위해 추가하여 우선 반응 시간에 따른 흡착량을 확인하였다. **그림 9. (a)** 를 보면 (Ag⁺)₅₅@Y는 5분만에 50%가 제거되었으며, 흡착시간이 증가함에 따라 흡착량이 증가되는 경향을 보였다. 반면에 Na⁺@Y 는 아무런 흡착제를 넣지 않은 Blank 와 동일한 CEES 감소량이 나타났으며 30분이 되어도 10% 미만의 흡착량을 보였다. 이 결과로 Ag⁺ 교환 시 흡착 효율이 좋아짐을 확인하였다. (Ag⁺)₅₅@Y의 흡착량은 흡착시간이 20분이 될 때까지 급격하게 증가하다가 그 이후로 증가량이 감소하였기에 흡착시간을 20분으로 고정하고 온도에 따른 흡착 효율을 비교하였다. **그림 9. (b)** 결과 온도가 증가함에 따라 흡착 효율이 증가하는 것을 확인하였는데 이는 CEES의 증기압이 증가하기 때문으로 추측된다. 상온에서 80%의 CEES가 흡착되었으며 30 °C에서 95%의 CEES 흡착을 보였다. 앞선 실험에서 Ag⁺가 CEES를 흡착하는데 효과가 있는 것을 확인하였으니 단위격자 내의 Ag⁺ 양에 따른 흡착 경향과 (**그림 9. (c)**),

(Ag⁺)₅₅@Y 양에 따른 흡착 경향을 확인하였다(그림 9. (d)). 두 결과 모두 총 Ag⁺ 양이 많아질수록 동일 조건에서의 CEES 흡착 효율이 좋아짐을 보였다. 따라서 제올라이트 내부의 Ag⁺가 CEES의 흡착에 영향을 끼치며 양이 많아질수록 그 효율이 좋아짐을 확인하였다.

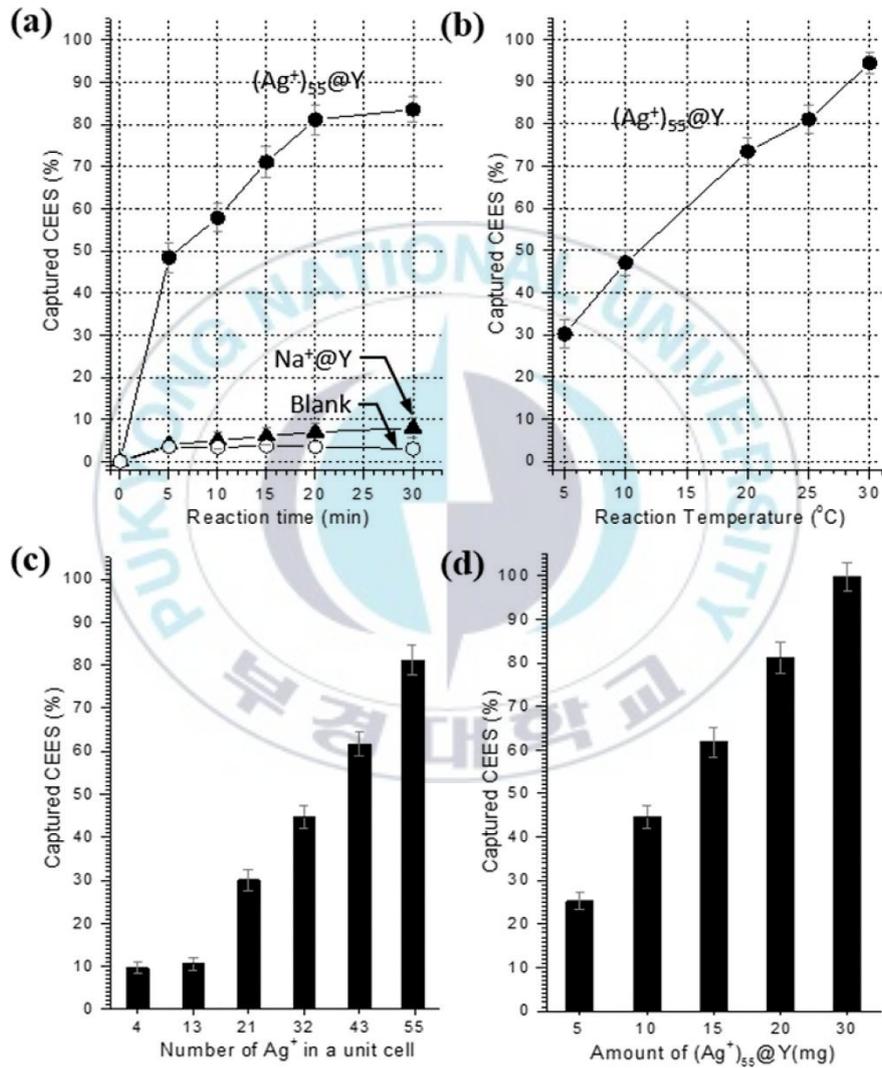


그림 9. CEES 흡착 실험에서 (a) Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y 의 시간에 따른 흡착량, (b) (Ag⁺)₅₅@Y 의 온도에 따른 20분간 흡착량, (c) 단위 격자 내의 Ag⁺ 양에 따른 흡착량, (d) (Ag⁺)₅₅@Y 양에 따른 흡착량

2.1. 공기중 흡착의 가역성 확인

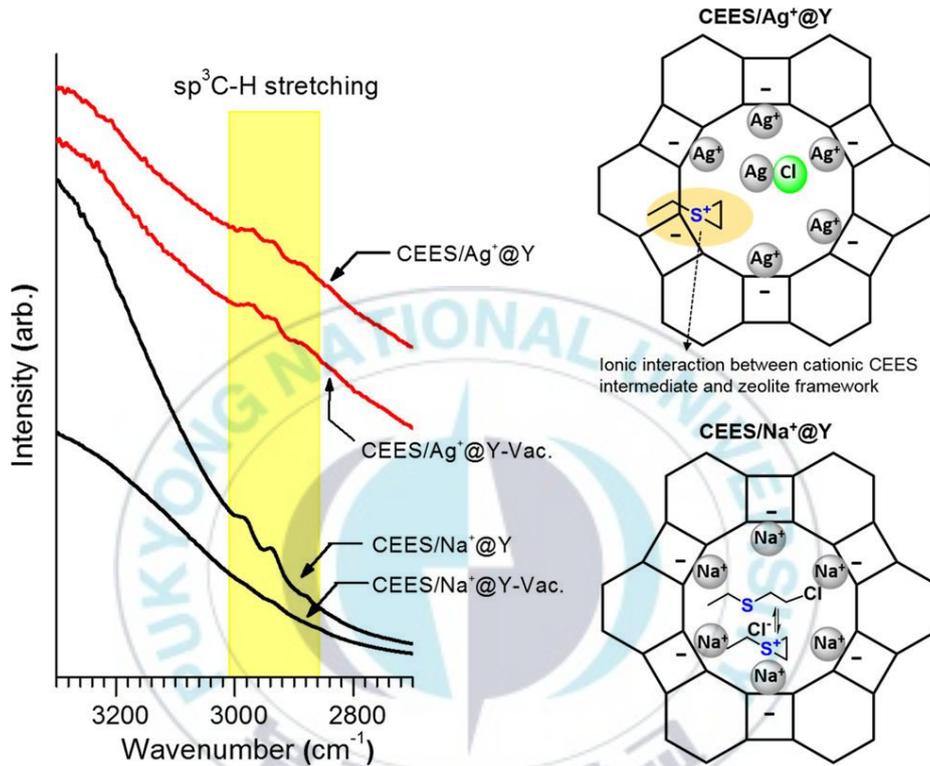


그림 10. (좌) CEES가 흡착된 Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y 를 진공을 이용해 탈착시킨 전후 IR 그래프, (우) Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y의 CEES 포집 묘사

흡착된 물질이 탈착 될 시 그 흡착제를 재사용 할 수도 있으나, 그 반응이 자발적이고 상온조건에서도 일어난다면 탈착된 CWAs에 노출될 위험이 있다. 이를 방지하기 위해 흡착 반응이 가역적인지 실험을 통해 확인하였다. 우선 앞선 흡착 실험과 동일하게 Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y 에 CEES 2.5 μL를 흡착시킨 후 그 중 일부를 가열하는데, 너무 고온으로 가열 시 Ag⁺가 환원되기 때문에 60 °C에 진공을 잡아주어 CEES를 탈착

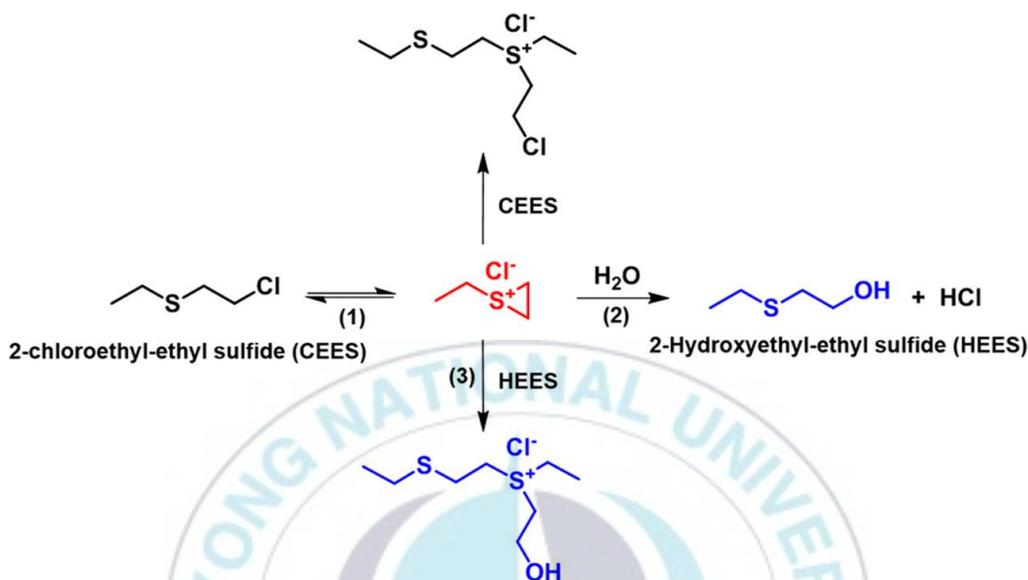
시켜주고 탈착 전 후 비교를 위해 IR 스펙트럼을 측정하였다.

그림 10. 좌측을 보면, CEES로 인해 나타나는 sp^3 C-H 결합에 해당하는 3000cm^{-1} 부근의 IR 피크가 진공 잡기 전에는 $\text{Na}^+@Y$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 둘 다 나타나 있다. 하지만 고온진공처리 후(Vac.)의 IR 데이터에선 $\text{Na}^+@Y$ 는 sp^3 C-H IR 피크가 사라진 반면에 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 는 그 피크를 계속 유지하고 있다. 이러한 차이가 나타나는 이유는 **그림 10.** 우측에 묘사해 봤는데, 제올라이트 내부에 들어간 CEES는 제올라이트 골격의 극성으로 인해 설퍼늄 이온과 Cl^- 로 변한다. $\text{Na}^+@Y$ 의 경우, 내부의 설퍼늄 이온과 Cl^- 는 다른 물질과 반응하지 않기에 반응이 가역적으로 이루어져 CEES 탈착이 가능해진다. 그와 비교했을 때 $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 는 골격 내부에서 Cl^- 는 Ag^+ 와의 높은 형성상수로 인해 AgCl 을 형성하며, Ag^+ 의 자리에 설퍼늄 이온이 자리잡아 강하게 흡착되기에 비 가역적인 흡착이 일어나게 된다.

3. 용매상에서 HD 유사체 제거 실험

용매상에서의 분해를 확인 하여야 하는데 CEES는 물과의 친화도가 낮기 때문에 유기물이 섞인 용매를 사용하였다.^[44] CEES가 잘 녹으며, 반응성이 거의 없는 아세트나이트릴을 유기물로 사용하였다. CEES는 따로 촉매가 없어도 가수분해 반응이 일어나는 것이 기존 연구에서 밝혀져 왔다. 즉 촉매를 이용한 분해실험을 할 경우 용매 자체의 가수분해량을 고려하여야 한다. 용매상에서의 가수분해는 **scheme 1.**의 반응 (1), (2)가 일반적이다.^[45] 이 반응경로로 반응이 진행될 경우 물에 용해된 CEES는 이온화 되어 설퍼늄 이온과 Cl^- 으로 용해되고 (1), 용해된 설퍼늄 이온이 물과 반응하여 2-하이드록시에틸에틸설파이드(2-Hydroxyethyl ethyl sulfide, HEES)를 형성하며 남은 H^+ 는 Cl^- 와 반응하여 HCl 을 형성해 용액의 pH를

감소시킨다(2). 이렇게 형성된 HCl은 화학적 화상을 입히기 때문에 부가적인 위험요소 중 하나이다.^[45]



Scheme 1. CEES의 가수분해 경로

이 실험에서 반응조건은 아세트나이트릴-물 1:1 (v/v) 용매 1 ml에 흡착제 20mg을 분산시키고 CEES 2.5 μ L를 주입하고 밀봉한 바이알에 상온으로 반응해 시간에 따른 결과를 확인하였다. 흡착제는 $Na^+@Y$ 와 $(Ag^+)_{55}@Y$ 를 사용하였으며 그리고 아무런 흡착제가 없는 Blank를 측정해 함께 비교하였다. (그림 11. (a)) 아무런 촉매가 없는 Blank는, 30분 이상 반응할 경우 주입한 CEES의 70%가 가수분해되었으며, 용매의 pH도 1에 가깝게 떨어졌다. 이 후 12시간 이상 지나도 더 이상 CEES의 가수분해량이 증가하지 않았다. $Na^+@Y$ 와 $(Ag^+)_{55}@Y$ 가 흡착제로 존재할 경우를 Blank와 비교하여보았는데, $Na^+@Y$ 는 Blank와 유사한 제거 양상을 보였다. 이로 인해 순수한 제올라이트의 골격은 CEES의 가수분해 반응의 촉매로 작용하지 않는다는 것을 확인했다. 반면에 $(Ag^+)_{55}@Y$ 경우, 거의 100%에

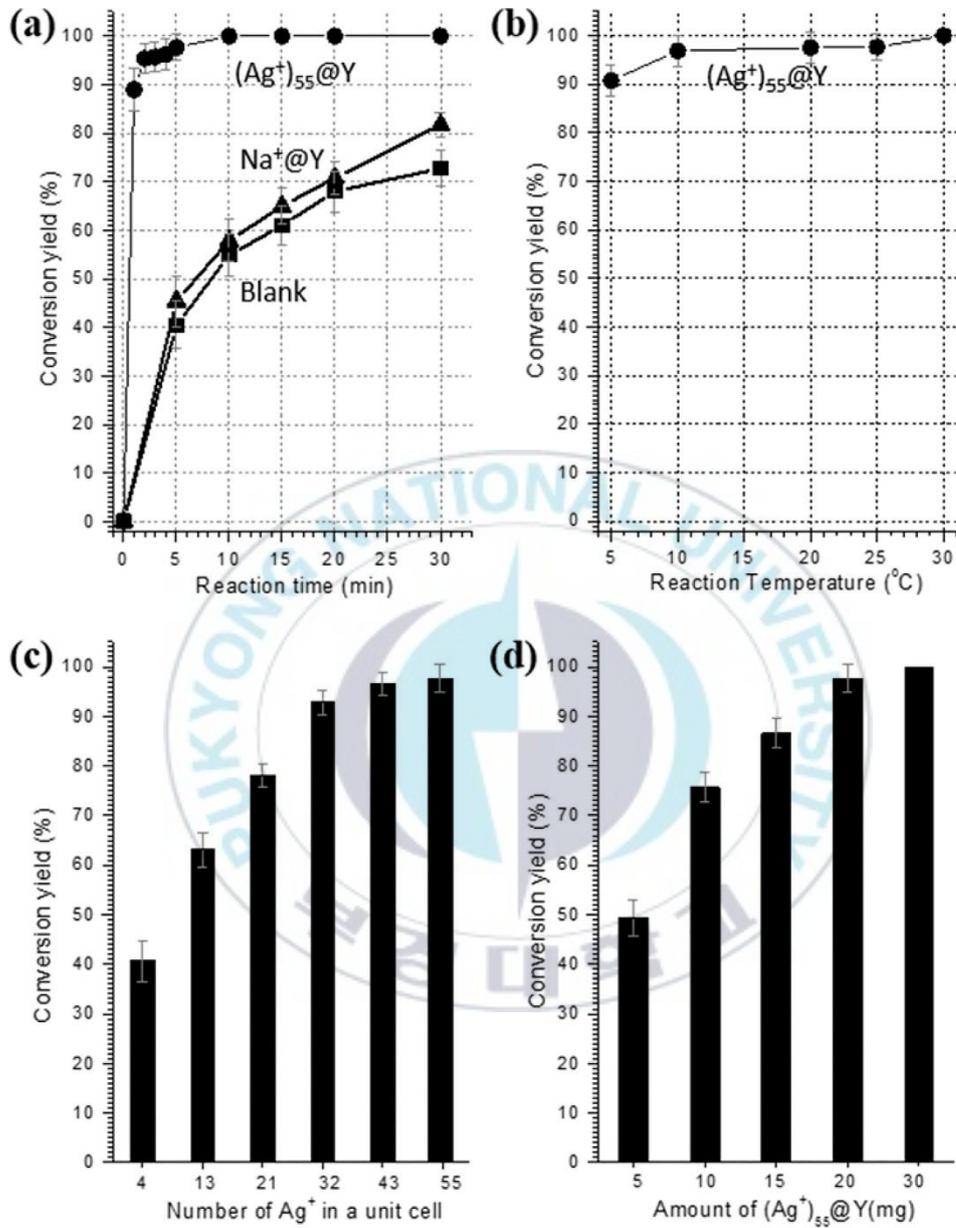


그림 11. 아세트나이트릴-물 5:5 (v/v) 용매에서 CEES 가수분해 실험. (a) Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y, Blank 의 시간에 따른 CEES 제거량. 20분간 반응했을 때 (b) (Ag⁺)₅₅@Y 의 온도에 따른, (c) 단위 격자 내의 Ag⁺ 양에 따른, (d) (Ag⁺)₅₅@Y 양에 따른 CEES 제거량

가까운 CEES 를 제거하였으며 노출된 지 5분만에 95% 이상의 CEES 가 제거됨을 확인했다.

(Ag⁺)₅₅@Y는 5분 만에 대부분의 CEES를 제거함을 확인하였으니 반응시간을 5분으로 고정하고 용매상에서의 (Ag⁺)₅₅@Y 온도에 따른 CEES 제거량을 확인하였다(그림 11. (b)). 용매상에서의 CEES 제거는 온도의 증감에 크게 영향을 받지 않고 측정한 온도구간(5~30 °C)에서 90% 이상의 CEES를 제거하는 효율을 보였다. 마지막으로 공기중 실험에서와 마찬가지로 단위격자 내의 Ag⁺ 양에 따른 CEES 제거량 경향과 (그림 11. (c)), (Ag⁺)₅₅@Y 양에 따른 흡착 경향을 확인하였다(그림 11. (d)). 두 결과 모두 총 Ag⁺ 양이 많아질수록 동일 조건에서의 CEES 흡착 효율이 좋아짐을 보였다. 따라서 공기중 흡착과 마찬가지로 제올라이트 내부의 Ag⁺가 CEES의 총 제거량 영향을 끼치며 양이 많아질수록 그 효율이 좋아짐을 확인하였다.

3.1. CEES 흡착 메커니즘 규명

(Ag⁺)_n@Y이 Na⁺@Y 보다 더 CEES를 잘 포집하며, 그 반응이 비가역적이라는 것을 앞의 실험을 통해서 확인하였다. Ag⁺가 들어가서 효율이 좋은 이유는 CEES 중심의 황과 Ag⁺가 높은 친화도를 가지기에 때문이라고 예상 가능하다. 이를 확인하기 위하여 HEES 와 2-에톡시에탄올(2-ethoxy ethanol)의 공기중 에서와 용매상에서의 흡착실험을 진행하였다. 2-에톡시에탄올을 채용한 이유는 HEES에서 중심원소가 황 대신 산소이기에 황과 은의 상호작용 유무를 판단하기 적합하기 때문이다. 흡착제로 Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y를 사용하였다. 공기중 반응조건은 이전 공기중 흡착과 동일한 조건으로 CEES만 HEES와 2-에톡시에탄올로 변경하였으며, 용매상 반응조건은 물-에탄올 9:1 (v/v) 용매 1ml에 20mg의

흡착제를 분산시킨 후 HEES나 2-에톡시에탄올 2.5 μL 를 주입 후 상온에서 5분동안 반응시켰다. 우선 그림 12.. (b)에서 $\text{Na}^+\text{@Y}$ 의 경우 HEES와 2-에톡시에탄올 둘 다 공기중과 용매상 흡착에서 낮은 흡착량(< 20%)을 보였다. 그림 12.. (a) 에서 볼 수 있듯이 $(\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y}$ 는 2-에톡시에탄올은 $\text{Na}^+\text{@Y}$ 와 유사하게 낮은 흡착 경향을 보였다. 반면에 HEES는 공기중과 용매상 모두 80% 이상의 흡착을 보였다. 따라서 분자 내의 황이 Ag^+ 와

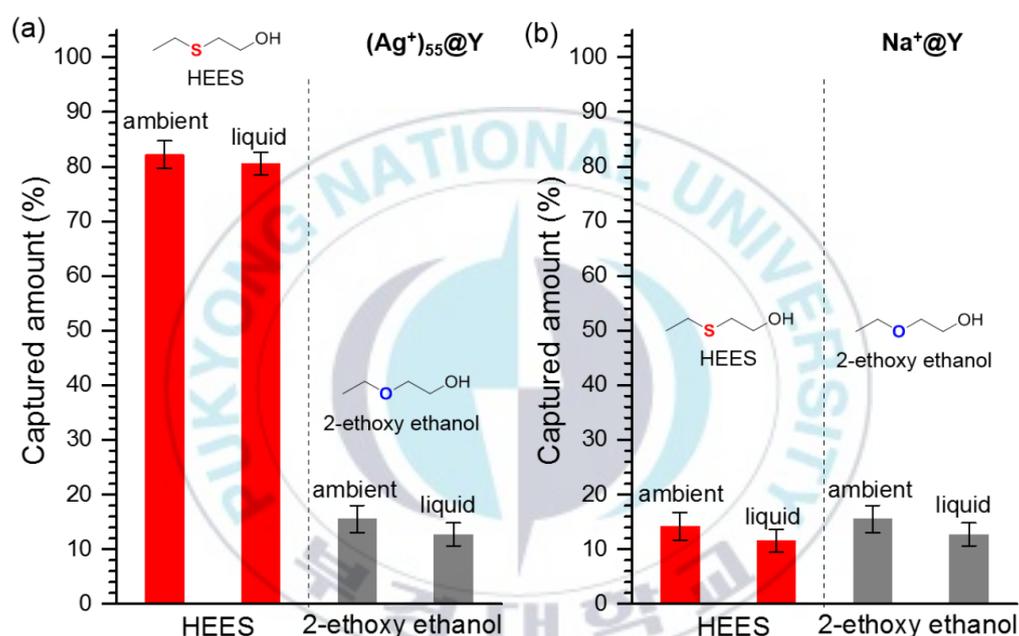
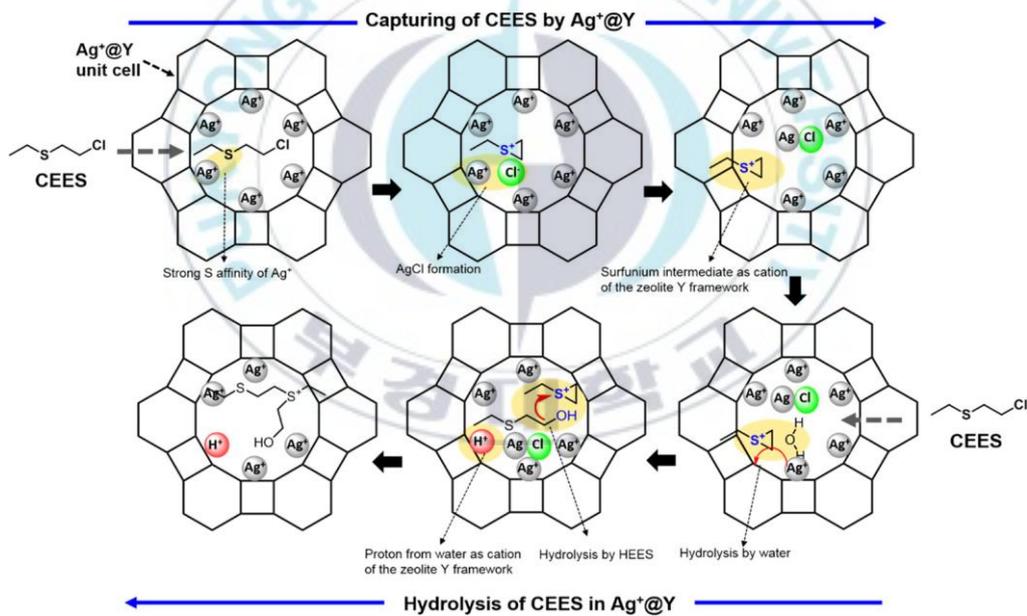


그림 12. $\text{Na}^+\text{@Y}$ 와 $(\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y}$ 을 이용한 공기 중에서도와 용매상에서의 HEES와 2-에톡시에탄올 흡착실험.

상호작용을 하여 빠른 흡착이 진행됨을 이 결과를 통해 확인하였다. 즉 CEES는 은과 상호작용을 하게 되면 황 원자는 은 이온으로 인해 사이클릭설포늄 이온 형성이 가속되어 골격내부에 설포늄 이온을 형성시켜 Scheme 1. (1)의 반응경로를 따라간다. 이때, 형성반응의 속도상수는 온도, 용매 등의 환경에 영향을 받는다. 그 과정에서 형성된 클로라이드 이온은

은 이온과의 높은 형성상수로 인해 양이온 자리의 은 이온이 AgCl을 형성하여 제올라이트 내부에 축적하게 된다. 제올라이트는 골격자체에서 사라진 Ag⁺의 양이온 자리에 형성된 설포늄이온을 양이온 자리에 위치시켜, 골격의 음이온으로 인해 설포늄이온을 빠르게 안정화시켜 반응 속도를 가속시킨다. 본래 CEES의 가수분해 반응에서 **Scheme 1. (1)**의 설포늄이온 형성반응은 가역적이며,^[41] 용매의 물과 반응해 HEES를 형성하는 방향으로(**Scheme 1. (2)**) 일어나지만, Ag⁺@Y로 인해 빠르게 안정화된 설포늄이온은 다시 역반응으로 진행되지 않아, 이로 인해 비가역적으로 제올라이트 내부에 화생방 유사체가 흡착되게 된다. (**Scheme 2. (위)**)



Scheme 2. Ag⁺@Y의 CEES 흡착(위)과 가수분해(아래)

3.2. CEES 가수분해물 제거 메커니즘

일반적으로 CEES는 가수분해가 일어난 후 HEES가 생성된다. 하지만

$\text{Ag}^+@Y$ 를 촉매로 사용하여 CEES 가수분해 제거반응을 진행한 후 GC로 분석을 진행하였을 때, 반응 시간이 지날수록 그래프에서 HEES에 해당하는 피크 감소하여 20분이 지나자 피크 사라지는 현상이 나타났다. 이는 용매상에서 형성된 HEES가 어떠한 반응을 통해 제올라이트의 기공 내로 들어갔다는 것을 의미한다. 가장 유력한 반응은 **Scheme 1. (3), (4)**처럼 제올라이트 내부에 이미 형성되어 안정화된 설포늄 이온의 반응으로 새로운 설포늄 이온을 형성하여 용매상의 HEES를 제거하는 것이다. CEES는 용매상에서 매우 짧은 시간에 $\text{Ag}^+@Y$ 내부에 설포늄 양이온을 형성하면서 제거되는데 가수분해로 인해 형성된 OH가 친핵체 역할을 하게 되어, HEES는 내부의 설포늄 양이온과 반응해 **Scheme 2.**와 같이 새로이 형성된 설포늄이온이 내부의 양이온 자리를 차지하게 된다.

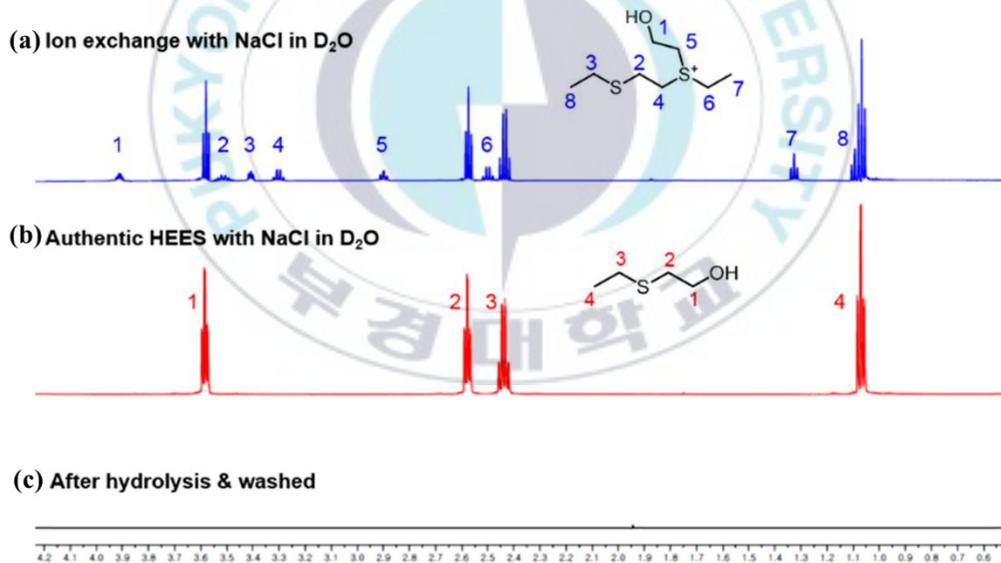


그림 13. ^1H NMR 스펙트럼. (a) $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 용매상 반응 후 내부의 양이온을 Na^+ 와 이온교환해 추출한 것, (b) HEES (D_2O 용매상에서), (c) $(\text{Ag}^+)_{55}@Y$ 중수소 용매상 반응 후 추출한 상층액

이 가설을 증명하기 위해 내부에 합성된 양이온을 추출하여 NMR를

측정하였다(그림 13.). 우선 앞선 실험에서와 마찬가지로 아세트나이트릴-물 5:5 (v/v) 용매 1ml에 $(Ag^+)_{55}@Y$ 20mg을 disperse 하고 30분동안 상온에서 반응하고 상층액을 GC로 분석하여 용액 내 HEES가 완전히 제거됨을 확인하였으며 이 상층액을 1H NMR로 분석해 용매 내에 다른 유기물이 존재하지 않음을 그림 13. (c) 스펙트럼으로 확인하였다. 그 후 HEES를 포집한 $(Ag^+)_{55}@Y$ 내부에 합성된 양이온을 추출하기 위해 D_2O 용액에 NaCl을 녹인 0.2 M 염 수용액으로 6시간동안 이온교환을 진행하였다. 그 후 상층액을 HNMR을 통해 분석하였으며 비교를 위해 HEES 분자도 D_2O 에 녹여 1H NMR을 측정, 각 스펙트럼을 그림 13. (a), (b) 에 나타내었다. 반응에 참여한 분자가 CEES와 H_2O 두가지 이므로 그림 13. (a)의 NMR 스펙트럼을 분석하면 대략적인 분자구조 예측이 가능하며 $(Ag^+)_{55}@Y$ 내부에서 Scheme 1. (4) 반응이 일어남을 해당 스펙트럼을 통해 확인이 가능하다.

3.3. 용매상 Cl^- 의 영향 확인

$Ag^+@Y$ 가 촉매로 용매상에 존재하는 경우에는 용매에 해리된 CEES의 Cl^- 이온이 Ag^+ 와 반응하여 $AgCl$ 침전을 형성하기 때문에 용매상에서 CEES 제거 이후에도 용매의 pH는 변화하지 않으나, 일반적으로는 CEES가 용매에 노출되어 가수분해가 일어날 경우 해당 분자에서 Cl^- 이온이 해리되어 물 분자와 반응해 HCl 을 형성해 용매의 pH를 낮춘다. 반응용매에 CEES가 해리되어 생성되는 Cl^- 이외의 Cl^- 이 존재할 시 $Ag^+@Y$ 의 CEES 제거 반응은 어떠한 양상을 띄는지 확인하기 위해 제올라이트 내부의 Ag^+ 와 용매상의 존재하는 Cl^- 의 비에 따른 CEES 제거 실험을 진행하였다. 이때 Cl^- 원으로 NH_4Cl 을 사용하였으며, 반응조건으로는 아세트나이트릴-물 5:5 (v/v) 용매 1ml 에 20mg의 $(Ag^+)_{55}@Y$ 를 투입하고

Ag⁺ 양에 따른 Cl⁻의 비율을 증가시키며 (0~1) 상온에서 20분동안 CEES 2.5 μL 의 제거 반응을 진행하였으며, 비교를 위해 Na⁺@Y도 동일한 조건으로 실험하였다(그림 14.).

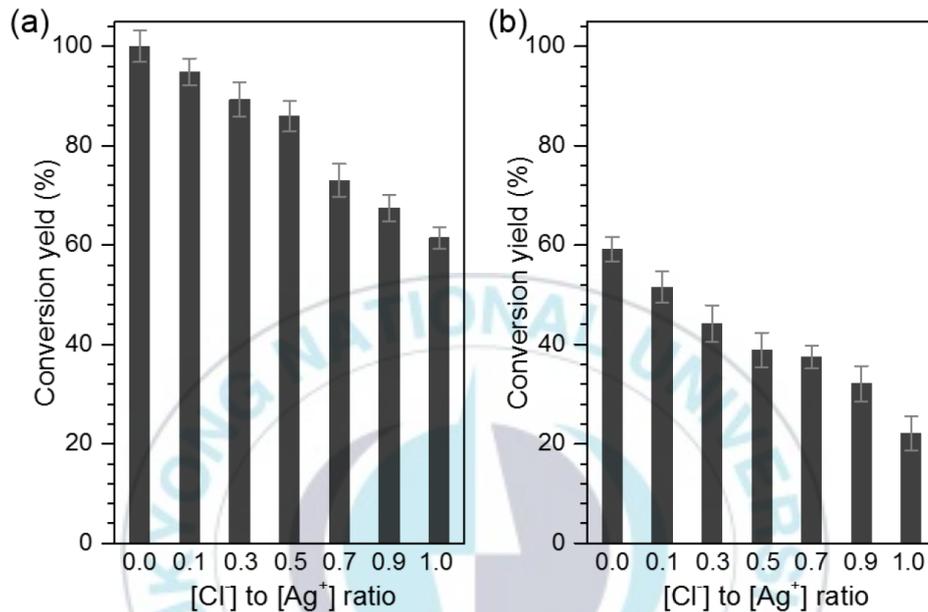


그림 14. Na⁺@Y와 (Ag⁺)₅₅@Y의 Cl⁻-Ag⁺ 비에 따른 CEES 제거율

실험 결과 우선 Na⁺@Y의 경우에는 Cl⁻ 이온 농도비가 0일때, 용매의 가수분해로 인한 제거와 비슷한 제거량을 보이다 Cl⁻ 이온의 비가 증가함에 따라 가수분해로 인한 제거량이 감소함을 보였는데, 이는 Cl⁻의 농도가 증가함에 따라 평형반응에 의해 반응이 역으로 가려 하기 때문이다.^[13] (Ag⁺)₅₅@Y의 경우 용매 내에 Cl⁻이 존재하지 않을 때 100%에 가까운 제거율을 보였으나, Cl⁻의 비율이 증가함에 따라 제거 비율이 감소했다. [Cl⁻]와 [Ag⁺]의 농도비가 1이 되었을 때의 제거량은 ~60%로, 아무 촉매가 없는 용매상에서의 가수분해로 인한 제거비율과 유사하다. 이 결과를 통해 용매상 Cl⁻은 설포늄 이온과 경쟁적으로 반응하여 Ag⁺의 CEES 제거반응을 저해시킨다.

3.4. 유기 용매에 따른 반응성 차이

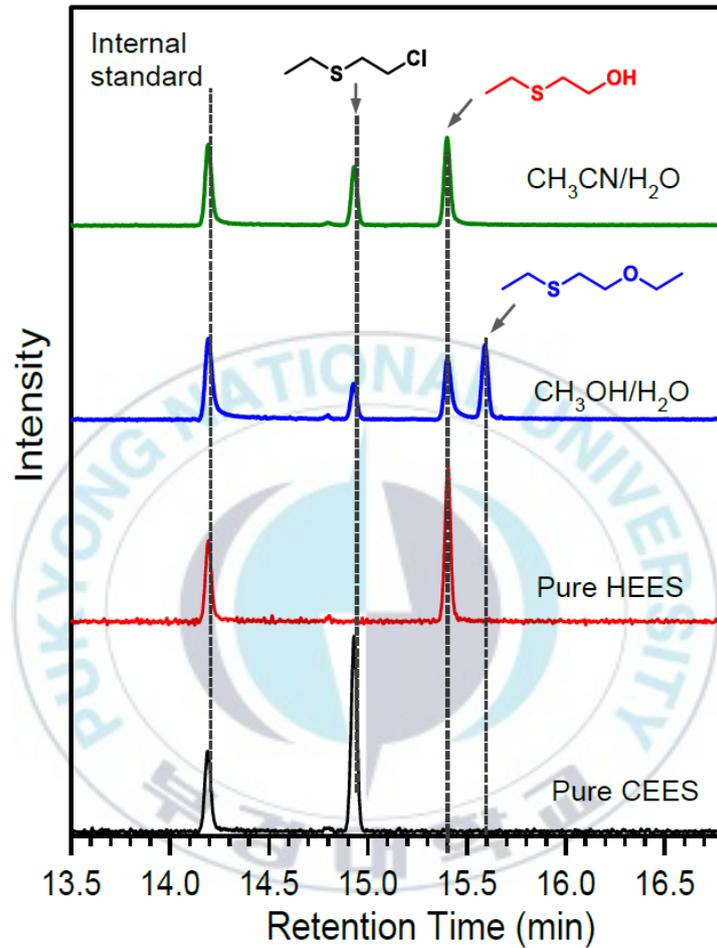


그림 15. 각 용매에서의 CEES 가수분해와 순수한 CEES, HEES GC 그래프.

HD와 CEES의 가수분해는 용매가 극성을 떨어뜨릴수록 Scheme 1. (1) 이 가속화되어 더 빠르게 반응이 진행된다.^[47] 따라서 아세트나이트릴 보다 좀 더 극성이 강한 유기용매인 에탄올을 이용해 가수분해 반응을 진행하면 더 좋은 제거 효율을 보일 것으로 예상하였다. 하지만 아세트나이트릴 대신 에탄올을 사용하여 가수분해 반응을 진행시, 설포늄 이온은 물과도

반응하지만 에탄올과도 반응을 해 새로운 형태의 반응물을 형성한다. 이 경우 OH기 대신 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 가 결합하며 이는 그림 15. 의 GC 그래프를 통해 확인 할 수 있다.

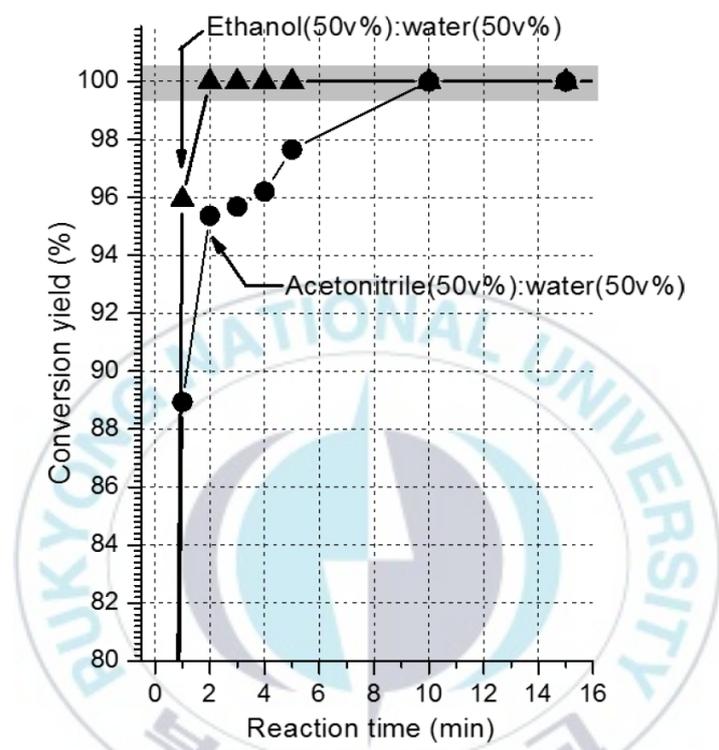


그림 16. 에탄올 50% 용매와 아세토나이트라일 50% 용매에서 $(\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y}$ 를 반응하였을 때, CEES 제거율

에탄올을 유기용제로 사용하였을때 아세토나이트릴과의 차이점을 확인하기 위해 각 용매를 아세토니트릴-물, 에탄올-물 5:5 (v/v) 수용액 1ml 용액에 $(\text{Ag}^+)_{55}\text{@Y}$ 20 mg을 분산시켜 상온에서 시간을 바꾸어가며 실험을 진행, 두 결과를 비교하였다. 그림 16. 에서 보이듯이 두 용액 모두 10분 이상이 지나면 주입한 CEES양의 100%를 제거하였으나, 좀 더 짧은 시간간격으로 실험을 진행할 시 에탄올에서의 가수분해가 아세토나이트릴 에서의

가수분해보다 더 빠르게 진행되는 것을 관찰하였다. 즉 에탄올 용액에서 더 CEES 제거가 잘 일어난다는 것을 확인할 수 있다.

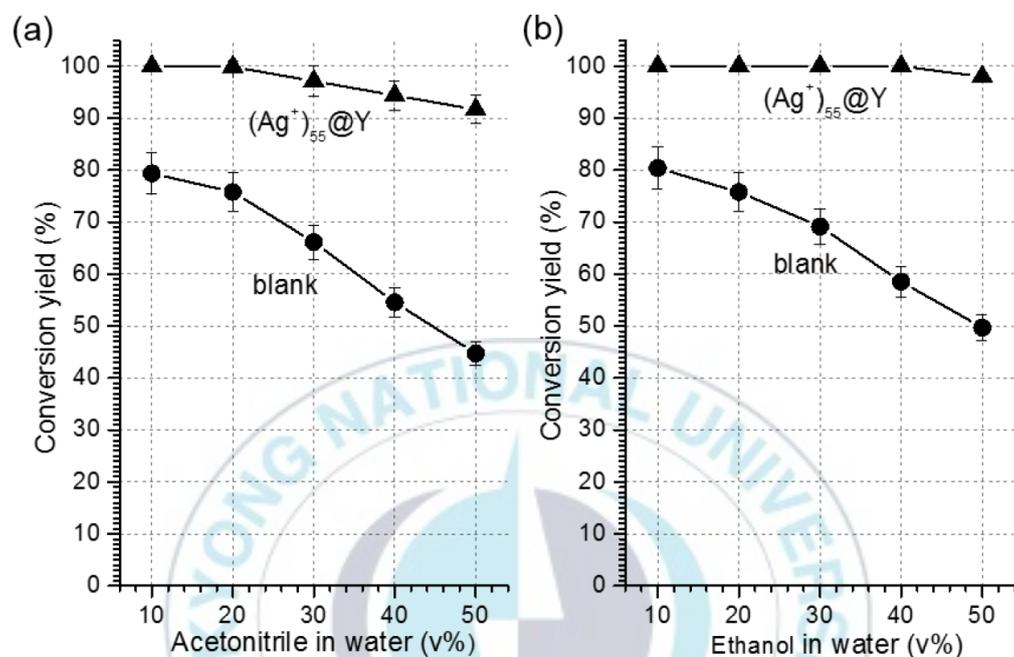


그림 17. (Ag⁺)₅₅@Y가 있을때와 아무런 촉매가 없을때의 (a) 아세토나이트릴용매의 가수분해, (b) 에탄올용매의 가수분해

또한 용매에서 유기물의 비율이 달라짐에 따른 반응성 차이를 보기 위해 용매의 에탄올과 아세토나이트릴의 비율을 일정하게 줄여가며 실험을 진행하였다. 1ml 용매에서 (Ag⁺)₅₅@Y 20mg을 분산시켜 CEES 2.5 μL를 주입해 상온에서 1분동안 반응하였으며, 비교군으로 아무런 촉매 없이 Blank로 동일하게 반응을 하여 CEES의 가수분해로 인한 제거량을 GC를 통해 정량하였다. (그림 17.) 비교 결과 Blank의 가수분해는 에탄올이 조금 더 우수하였으나 눈에 띄는 정도로 우수하진 않았으며, 용매에 유기용제 함량이 증가할수록 가수분해되는 비율은 감소하였다. 반면에 (Ag⁺)₅₅@Y가 촉매로 존재할 시, 두 용제 모두 물 양이 50%로 감소하여도 90% 이상의

제거율을 유지하였다. 특히 아세트나이트릴의 경우 유기 용제의 비율이 20%를 넘어가게 되면 제거율이 서서히 떨어지는 것이 관찰되는 것에 반해 에탄올의 경우 유기용제 비율이 50%까지 증가해도 이전과 유사한 제거율을 유지하였다.

4. 다른 흡착제와 비교

우리가 이온 교환하여 실험에 사용한 제올라이트는 제올라이트Y 하나만 사용하였으나, 제올라이트는 매우 다양한 Si/Al 비와 골격구조를 가지고 있다. 따라서 다른 제올라이트들도 제올라이트Y와 동일한 제거효율을 보이는지 확인하기 위해 대표적으로 많이 언급되는 몇가지 제올라이트들도 $Ag^+@Y$ 처럼 은으로 이온교환하여 CEES 제거 실험을 진행하였다. 비교 실험에 사용한 제올라이트는 제올라이트A, 제올라이트X, 모더나이트(modenite, MOR), ZSM-5 이다.

제올라이트 A는 제올라이트 Y와 다른 골격구조의 제올라이트로, 기공 입구가 작다. 제올라이트 X는 Y와 동일한 골격구조를 가지고 있으나 Y보다 작은 Si/Al 비율을 가지고 있어 더 많은 양이온 교환자리가 존재한다.^[48] MOR은 제올라이트 Y가 채널형태로 이루어진 골격 이다.

Zeolites	Composition
$(Ag^+)@ZSM5$	$Ag_{8.1}Na_{0.9}[Al_9Si_{183}O_{384}]$
$(Ag^+)@MOR$	$Ag_{21.7}Na_{7.3}[Al_{29}Si_{163}O_{384}]$
$(Ag^+)@A$	$Ag_{80.2}Na_{2.8}[Al_{97}Si_{97}O_{384}]$
$(Ag^+)@X$	$Ag_{74.3}Na_{8.1}[Al_{83}Si_{109}O_{384}]$

표 3. 다양한 Ag^+ 제올라이트의 화학조성

각 제올라이트는 앞서 $(Ag^+)_{55}@Y$ 로 이온교환한 것과 동일한 방법으로 이온교환을 진행하였으며, 각각 골격의 내부에 존재하는 은 이온 함량은

Ag@Y와 동일한 방법으로 측정해 표 3.에 나타내었다. 모두 성공적으로 은이온교환이 진행된 것을 확인하였기에 공기중 제독과 용매상 제독(아세트나이트릴-물 5:5 (v/v)) 실험을 진행, 기존의 (Ag⁺)₅₅@Y 실험결과와 비교하였다. 두 세트의 실험 모두 기존에 사용한 (Ag⁺)₅₅@Y가 Ag⁺ 교환된 다른 제올라이트보다 좋은 효율을 보이는 것을 확인하였다. (그림 18.)

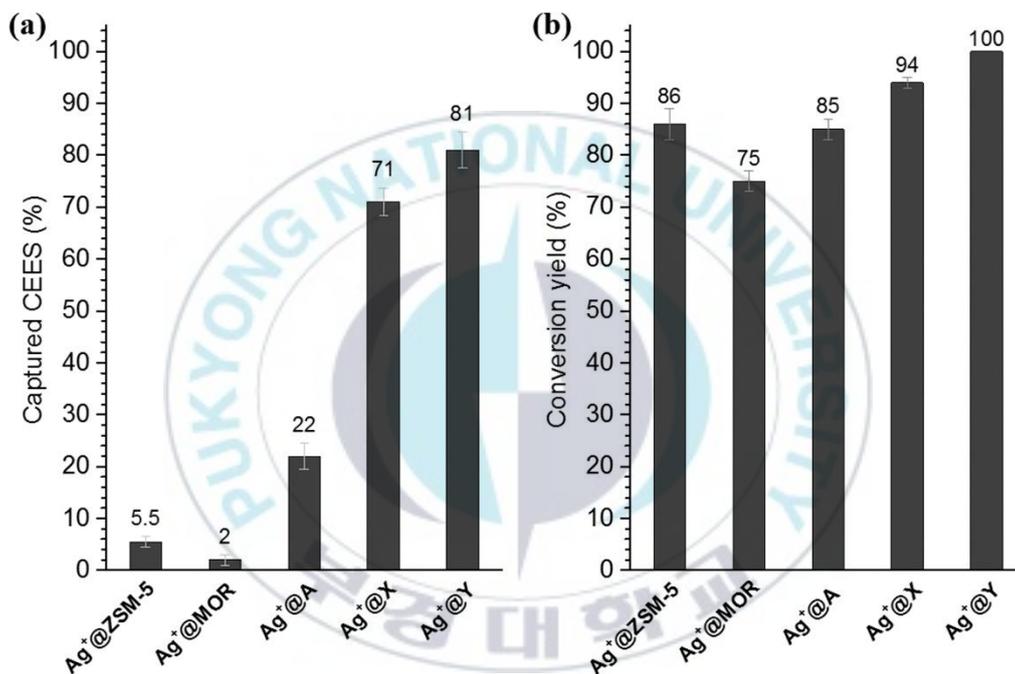


그림 18. Ag⁺ 교환된 다양한 제올라이트 들의 (a) CEES 흡착과 (b) CEES 가수분해 제거 효율 비교.

다른 제올라이트들의 공기중 및 용매상의 CEES 흡착 효율이 Y 보다 좋지 못한 것을 확인하였다. ZSM-5의 경우에는 매우 높은 Si-Al 비로 인해 단위격자 내부의 은이온 함량이 적어 낮은 효율을 보였다. 제올라이트 Y가 채널형태로 연결되어있는 MOR의 경우 제일 낮은 흡착 효율을 보였고, 특히 용매에서는 Blank에 가까운 흡착 효율을 보였다. 이는 채널형태의

골격구조로 인해 CEES가 골격 내부로 들어가 은 이온과 반응하기 힘들어지며, 자체의 은 이온 함량도 $(Ag^+)_{55}@Y$ 에 비해 작기 때문으로 예상된다. 제올라이트 A와 X의 경우 낮은 Si-Al 비로 인해 단위격자당 은 이온 함량이 제올라이트 Y 보다 높다. 하지만 흡착 효율은 떨어지는데 이 이유는 두 제올라이트의 낮은 Si-Al 비로 인하여 골격 내부의 극성이 Y보다 강해 비극성 물질인 CEES가 골격 내부로 잘 들어가지 못하기 때문이다. 특히 제올라이트 A는 작은 기공 입구로 인하여 제올라이트 X 보다 더 낮은 제독효율을 보인다. 이는 우리가 실험에 사용한 $(Ag^+)_{55}@Y$ 가 HD 유사체를 제독하는데 최적의 제올라이트 형태임을 시사한다.

5. Real Agent(HD) 실험

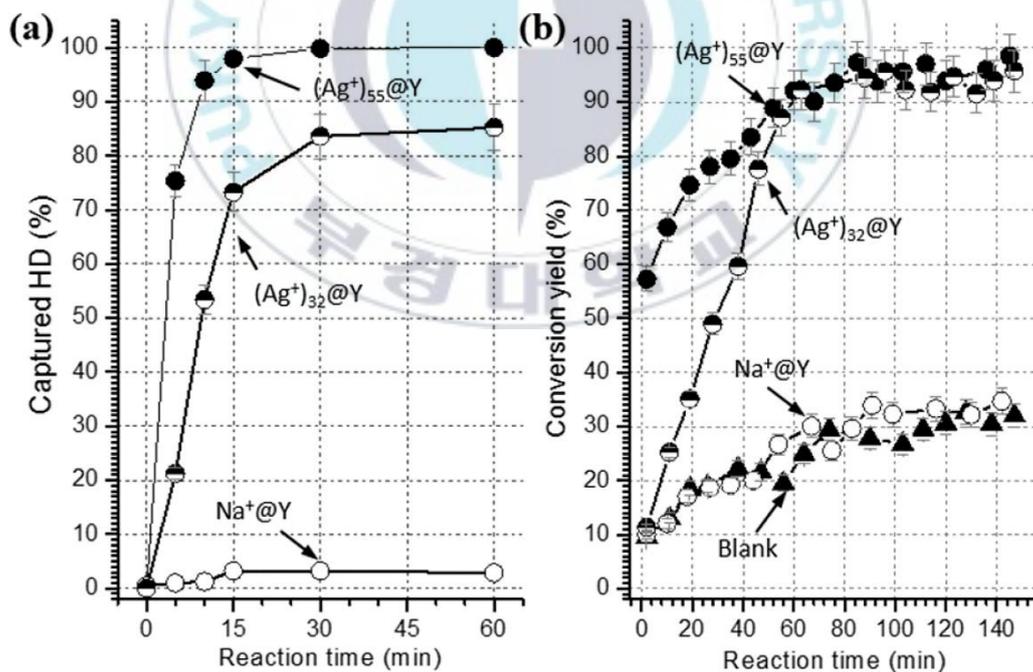


그림 19. $Na^+@Y$, $(Ag^+)_{24}@Y$, $(Ag^+)_{55}@Y$ 의 상온에서의 HD (a)흡착반응과 (b) 가수분해반응

화생방 유사체를 이용하여 $(Ag^+)_{55}@Y$ 를 사용하였을때 유사체의 흡착 및 가수분해가 기존의 제올라이트보다 뛰어나다는 것을 확인하였다. 하지만 이는 독성이 약한 유사체를 사용한 결과이므로, 실제 화학전 작용제인 HD를 이용해 동일한 제독 효율을 보이는지 공기중과 용매상(아세트니트릴-물 5:5 v/v 1ml)에서 20mg의 촉매를 투입해 시간에 따른 제독실험을 진행하였다(그림 19.). 이때 사용한 제독제는 제올라이트 내 은이온 개수에 따라 총 3가지 촉매($(Ag^+)_n@Y, n=0, 32, 55$)를 사용하였다. 실험결과 실제 화학전작용제인 HD도 CEES와 마찬가지로 은 함량이 많을수록 좋은 제독효율을 보임을 확인하였다.



II-3. 결론

이 실험에서는 $\text{Ag}^+\text{@Y}$ 를 이용하여 HD와 그 유사체인 CEES를 공기중에서 흡착시키고 용매상에서 가수분해를 촉진하는 능력을 확인하였다. $\text{Ag}^+\text{@Y}$ 는 공기중에서 빠르게 CEES와 HD를 빠르게 포집하는 것을 보였으며, 포집한 물질을 골격 내부에서 빠르게 분해시키는 것을 확인하였다.

설펀 이온을 형성할 때 떨어진 Cl^- 는 골격 내부의 Ag^+ 와 반응하여 AgCl 을 만들고 설펀 이온은 Ag^+ 의 양이온 자리에 머무르게 한다. 제올라이트 골격의 음이온이 중간체인 설펀 이온을 안정화 시킴으로 인해 빠른 포획이 가능하고 비 가역적인 가수분해를 촉진시킨다.

이 연구를 통해 Ag^+ 로 교환된 제올라이트는 실제 현장에서 HD를 해독하는데 적용 가능성이 높아졌다. 또한, 이 연구를 확장시키면 제올라이트에 다양한 양이온을 함치시켜 다른 화학전작용제 포집과 해독제 개발이 촉진될 것으로 기대된다.

III. 제올라이트형 이미다졸레이트 골격체 ZIF-8과 ZIF-67을 이용한 머스타드 가스의 빠른 포집

III-1. 실험방법

1. 시약

ZIF-8과 ZIF-67의 합성에 질산아연 육수화물(zinc nitrate hexahydrate, 99%, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa), 코발트(II)질산 육수화물(cobalt nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Alfa), 2-메틸이미다졸(2-methylimidazole, 97%, $C_4H_6N_2$, Alfa), 메탄올(methanol, 99.8%, DUKSAN) 이 사용되었다.

HD 흡착 실험을 진행하기 위해 2-클로로에틸에틸설파이드(2-chloroethyl ethyl sulfide, CEES, 99.5%, TCI), 에틸-2-하이드록시에틸설파이드(ethyl-2-hydroxyethyl sulfide, 98%, Acros), N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, 99.5%, SAMCHUN), 아세토니트릴(acetonitrile, 99.8%, SAMCHUN), 에탄올(ethanol, 99.9%, SAMCHUN)이 사용되었다.

또한 섬유의 표면을 개질시키기 위해 톨루엔(toluene, 99.5%, SAMCHUN), 그리고 3-아미노프로필 트라이메톡시실레인(3-amino propyl trimethoxysilane, 96%, TCI) 이 사용되었다.

2. ZIF-8과 ZIF-67의 합성

ZIF-8 과 ZIF-67 결정은 다른 연구에서 보고하였던 방법을 따라, 금속이온원을 제외하고는 동일한 과정으로 합성되었다.^[49, 50]

ZIF-67의 경우, 우선 0.9 g (3.1 mmol) 의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 1.0 g (12.2 mmol) 의 2-methylimidazole을 따로 삼각플라스크에 담고 각 삼각플라스크에 30ml, 10ml 의 메탄올을 넣어 녹인다. 코발트 이온 (Co^{2+}) 용액에 2-methylimidazole 용액을 붓고 마그네틱바를 이용해 12시간동안 약하게 교반시켜준다. 보라색의 ZIF-67 결정이 형성된 후에, 용액은 원심분리기를 이용해 8000rpm 10분으로 용액과 결정을 분리하였으며, 결정은 메탄올로 5회 씻어주었다. ZIF-8의 경우, 0.9 g (3.1 mmol)의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 사용하여 아연 이온(Zn^{2+})원으로 사용한 것 외에는 동일한 과정으로 진행되었으며, 그 결과로 흰 결정을 얻을 수 있다.

3. 용매상 HD 유사체(CEES) 흡착 실험

실제 HD를 사용하는 것은 위험하기 때문에 1부에서와 마찬가지로 HD의 유사체인 2-클로로에틸에틸설파이드 (2-Chloroethyl ethyl sulfide, CEES)를 이용하여 먼저 흡착 실험을 진행하였다.

ZIF-8 및 ZIF-67이 CEES를 얼마나 효과적으로 흡착하는지 확인하기 위해 CEES 2.5mg을 밀봉된 바이알에 주입했다. 각 바이알에는 다양한 부피비의 물/에탄올 혼합용액 (1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1) 1ml가 들어있으며 용매에는 ZIF-8 혹은 ZIF-67 결정이 20mg씩 분산되어 있다. CEES를 주입한 바이알은 흡착을 위해 1분동안 상온(20°C)에서 교반하였다. 순수한 물의 경우 CEES와 HD가 용액내에서 분산되지 않기 때문에 물-에탄올 용액이

사용되었다. CEES를 포집한 후 용액을 원심분리기를 통해 여과하고 상층액을 아세트나이트릴로 희석하였다. 마지막으로 가스크로마토그래피(Gas chromatography, GC)를 사용하여 상층액을 분석해 제거된 CEES의 양을 정량하였다.

4. ZIF-8과 ZIF-67 재사용 실험

HD 또는 CEES를 흡착하고 난 후의 ZIF-8 과 ZIF-67의 재사용성은 물-에탄올 9:1(v/v) 용액에서 실험하였다. 첫번째 흡착 후 ZIF-8 과 ZIF-67을 10,000rpm에서 10분동안 원심분리하여 분리하고, 얻은 ZIF를 순수한 아세트나이트릴 10 ml로 반복세척 하고 원심분리하였다. 원심분리하여 얻은 상층액을 GC를 통해 분석하여 ZIF에서 나온 CEES를 정량했으며, CEES가 검출되지 않을 때까지 세척을 진행하였다. 그 후 두번째 사이클로서 동일한 조건에서의 흡착을 다시 진행하였다. 구체적으로는, CEES 2.5 mg을 1 ml의 물-에탄올 혼합물(9:1, v/v)에 분산 된 재사용 ZIF 입자 20 mg이 들어있는 밀봉된 바이알에 주입하였으며, 흡착은 상층액을 GC를 이용해 분석하여 정량하였다. 이 절차는 재사용 가능성을 확인하기 위해 5회동안 반복되었다.

5. Real agent (HD) 흡착 실험

실제 CWAs인 HD의 흡착실험은 각 ZIF-8 및 ZIF-67 샘플 20 mg을 물-에탄올 9:1 혹은 5:5 (v/v) 용액 0.5 ml에 각각 현탁하여 실험을 진행하였다. 그 후 1.5 μ L의 cyclohexanol (내부표준물질) 과 2.5 mg의 HD를 앞서 언급한 현탁액에 주입하였다. 혼합물을 볼텍스믹서 를 이용해 1분동안 교반한 후

원심분리 하여 GC 에 주입해 분석하였다. CWAs는 소량이어도 흡입하거나 피부에 접촉하면 치명적이라고 알려져 있기에 실험은 적합한 시설이 갖춰진 곳에서 인가받은 연구원만 진행하여야 한다.

6. 섬유 위에 ZIF-8과 ZIF-67 합성

미리 준비해놓은 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 로 자른 사각면을 O_2 플라즈마로 처리하여 곁에 있을수 있는 유기 오염물을 제거하고 면 표면에 하이드록실기(-OH)를 생성하였다. 표면 처리를 한 면을 100 ml 둥근바닥플라스크에 넣은 다음 10^{-2} torr 이하의 진공을 2 시간동안 잡아준 후 내부를 고순도 아르곤으로 채웠다. 무수 톨루엔 50 ml 를 플라스크에 첨가하고 5 분동안 초음파로 처리하여 면을 충분히 톨루엔에 적신다. 표면에 실레인제를 붙이기 위해, 3-Aminopropyl trimethoxysilane 0.5 ml 를 추가하고 6 시간동안 교반하면서 환류해주었다. 그 다음 반응기를 상온으로 냉각하고 깨끗한 톨루엔으로 세척하여 여분의 실레인제를 완전히 제거하였다. 세척 후 표면이 개질된 정사각형면을 진공에서 20 분동안 건조시켰다. 다음으로, 아민 작용기가 붙은 정 사각형 면을 각각 아연 아세테이트 (zinc acetate, 10 mM) 또는 코발트 아세테이트 (cobalt acetate, 10 mM) 가 에탄올에 녹아있는 용액이 들어있는 바이알에 각각 첨가 한 다음 1 시간 동안 환류시켰다.

금속이온이 배워된 사각형 면을 다량의 신선한 에탄올로 세척한 후 각 종류의 면을 5 개씩 2-methyl imidazole 0.06 g (0.06 mol)을 5 ml 메탄올에 용해 시킨 용액에 넣은 후 6 시간동안 부드럽게 교반하여준다. 그 후 ZIF-67 의 경우, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.484 g 을 먼저 50 mL 의 메탄올 (용액 A)에 용해시키고 별도로 2-methyl imidazole 3.278 g 을 50 ml 의 메탄올에 용해시켰다(용액 B). 앞서 코발트 처리가 된 면 조각을 용액 A 에 담근 후, 상온에서 용액 A 를

천천히 교반하면서 용액 B 를 천천히 붓고 200rpm 으로 6 시간동안 교반해준다. 그 다음 면 샘플을 콜로이드가 분산된 용액으로부터 분리하고 깨끗한 메탄올로 3 회 세척하였다. 마지막으로 얻어진 결과물을 추가적으로 특성을 확인하기 위해 공기중에서 건조시켜주었다. ZIF-8 의 경우 아연아세테이트가 처리된 면에 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 바꾸어 주고 동일한 과정으로 진행하면 된다.

7. 사용 장비

불꽃 이온화 검출기(FID)와 모세관 극성 컬럼(Elite-624, PerkinElmer)이 장착된 가스 크로마토그래피(GC, Claus 500, PerkinElmer Instruments)를 사용하여 CEES 및 HD 에 대한 흡착 및 가수분해량을 정량 하였다.

ZIF 의 결정성은 X-선 회절 패턴(XRD)을 통해 확인하였다. 샘플의 XRD 패턴은 X-선 회절계(STOE, Stadi MP)의 Ni-필터 Cu-K α 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)을 통해 얻었다.

ZIF-8 과 ZIF-67 의 전자주사현미경(SEM) 사진은 전자주사현미경인 (FE)-SEM(MIRA 3 LMH In-Beam Detector, TESCAN) 을 사용하였으며 가속전자는 40 kV 이다.

N_2 흡착-탈착 곡선은 BELSORP-max(BEL, JAPAN)을 이용해 77 K 에서 측정하였다. 저압가스흡착 등온선을 측정하기 위하여 ZIF-8 과 ZIF-67 샘플은 진공에서 200 °C 로 가열한 채 12 시간동안 전처리 해주었다. 샘플의 표면적, 총 기공 부피, 그리고 미세 세공 부피는 77 K 에서 N_2 흡착을 통해 측정하였다.

미량저울 (Mettler Toledo MT5 Microbalance) 은 섬유에 합성한 ZIF 의 양을 측정하기 위해 사용하였다.



III-2. 실험결과

1. ZIF-8과 ZIF-67의 물성 파악

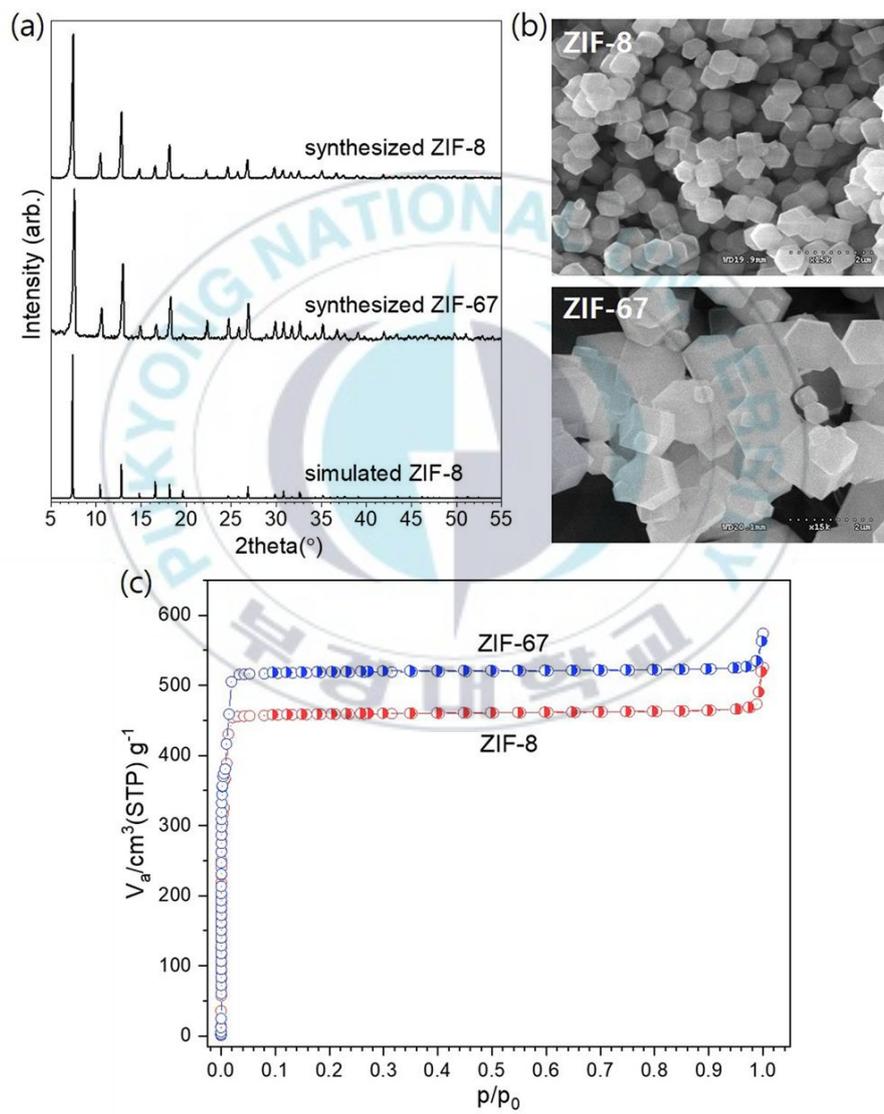


그림 20. ZIF-8과 ZIF-67의 (a) XRD 패턴, (b) SEM 사진, (c) BET 흡착곡선

실험방법을 통해 합성된 흰색과 보라색 침전물이 각 ZIF-8과 ZIF-67의 결정인지 확인하기 위해서 XRD를 측정하였다. 측정한 XRD와 비교를 위해 crystal maker 프로그램으로 소달라이트 구조인 ZIF-8 결정의 XRD 패턴을 시뮬레이션 하여 그래프로 나타냈다(그림 20. (a)).^[39] 그 후 합성한 두 종류의 ZIF의 XRD 데이터와 비교하였다. 비교 결과 ZIF-8과 ZIF-67의 XRD 그래프는 시뮬레이션 한 그래프와 동일한 패턴이 나타났기에 성공적으로 ZIF-8과 ZIF-67이 합성되었음을 알 수 있다. 그 후 합성된 ZIF-8과 ZIF-67의 결정 형태와 크기를 확인하기 위해 SEM을 측정하였다. SEM 이미지를 통해 결정이 적절한 팔면체 형태를 가지고 있다는 것을 확인하였고, ZIF-67의 결정이 ZIF-8 보다 크게 형성된 것을 확인 할 수 있다(그림 20. (b)).

합성된 ZIF-8과 ZIF-67의 표면적을 측정하기 위해 BET를 측정하였다(그림 20. (c)). 전처리는 150 °C 에서 12시간 동안 진행하였으며, N₂ 기체를 77 K 에서 흡착하였다. 흡착-탈착 그래프를 통해 ZIF-8과 ZIF-67 의 비표면적이 각각 1887, 2126 m²g⁻¹으로 이는 문헌에 보고된 값에 일치하는 범위이다.^[51]

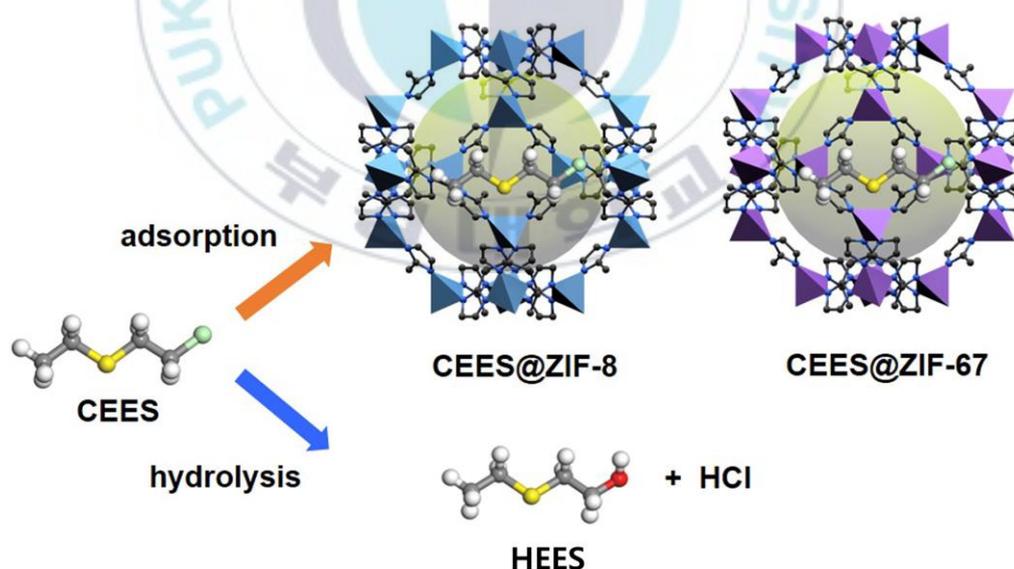
2. ZIF-8과 ZIF-67의 용매상 흡착 실험

제독에 사용한 물질은 앞서 합성하였던 ZIF8과 ZIF67을 사용하였다. 두 물질은 중심 금속이 각각 Zn²⁺, Co²⁺ 인 것을 제외하면 동일한 2-methyl imidazole로 이루어져 있어 동일한 골격구조를 갖고 있다. 두 ZIF는 문헌에 의하면 입구는 직경이 3.4 Å이며, 내부 기공의 직경은 11.6 Å 이다.

ZIF-8과 ZIF-67의 흡착능력을 확인하기 위해 실험은 용매 환경에서 진행하였다. ZIF의 골격과 내부가 소수성인 것을 이용해, 물이 있는 극성

환경에서 ZIF-8과 ZIF-67에서 비극성 분자인 CEES가 흡착될 것이라고 예측하였다. CEES는 물과의 낮은 용해도로 인해 유기용매를 섞어줄 필요가 있는데, 용매 환경을 극성으로 유지하면서 CEES의 용해도를 고려하기 위해서 다양한 비율의 물-에탄올 희석 용매로 실험을 진행하였다.

이 연구에서 CEES 2.5 μL 를 20 mg의 ZIF-8이나 ZIF-67 입자가 분산된 용액 1ml에 주입하고 일정 시간 동안 흡착시킨 다음 상층액을 GC로 정량분석 하였다. CEES 제거수율은 GC에 의해 검출 된 CEES의 초기 양과 비교하여 흡착 후 CEES의 감소를 통해 확인하였다. 그러나 CEES는 흡착과 동시에 가수분해 반응도 일어나기 때문에 남은 CEES 가 적다고 해도 다 흡착에 의해 제거된 것은 아니다. 이전 보고들에 따르면 물/에탄올 용액에서 CEES는 에틸 2-하이드록시에틸에틸설파이드(2-Hydroxyethyl ethyl sulfide, HEES) 및 에톡시 에틸 설파이드 (ethoxyethyl sulfide, EOES) 로 가수분해되고 HCl을 수용액상으로 방출한다(Scheme 3).^[46]



Scheme 3. CEES의 가수분해와 흡착

2.1. 용매상 가수분해 확인

CEES는 용매 자체에서도 가수분해 반응이 일어나기 때문에 ZIF-8과 ZIF-67의 정확한 흡착량을 확인하기 위해서는 용매상에서 가수분해로 인해 제거되는 CEES의 양을 고려하여야 한다. 따라서 다양한 물-에탄올 비율의 혼합용매 1 ml에 2.5 μL 의 CEES를 주입해 흡착제 없이 가수분해가 일어나는 CEES의 양을 측정해 그래프로 나타내었다. (그림 21.)

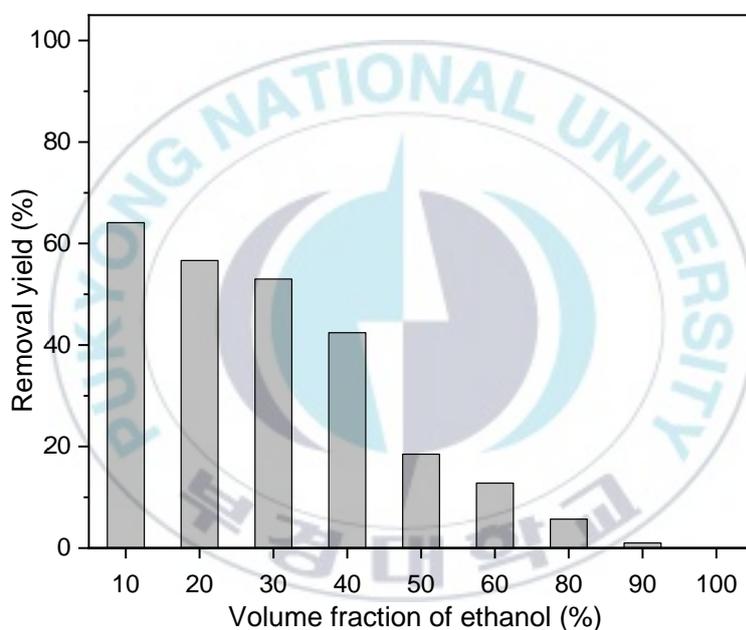


그림 21. 아무 흡착제가 없을 때의 상온에서 에탄올 부피%에 따른 CEES 가수분해 제거 비율-

용액에 물의 비율이 증가할수록 가수분해되는 CEES의 양이 증가하였으며, 에탄올 100% 에서는 가수분해 반응이 일어나지 않았다. CEES가 용매상에서 가수분해 반응이 일어날 경우 **scheme 3. (아래)**의 반응이 일어나게 되어, 최종적으로 HEES와 HCl을 형성한다. 이렇게 형성된

생성물 중 HCl로 인해 용액의 pH가 감소하게 되는데 물-에탄올 9:1 v/v 용매에서는 중성이던 용액의 pH가 CEES 가수분해 반응이 일어난 후에는 1~2까지 내려갔다.

물의 양이 많아질수록 가수분해 반응이 더 많이 일어날 뿐 만 아니라 속도도 빨라지는데, 물-에탄올 비율에 따라 주입한 CEES 2.5 μ L 가 상온에서 50% 가수분해되기 까지 걸린 시간을 초 단위로 측정하였다(표 4). 실험결과 아무 흡착제가 없는 상태에서 물의 비율이 증가할수록 가수분해 속도가 더 빨라졌고 물이 90% 인 상태에서는 1초 미만의 반감기를 가졌다. 이는 노출되자마자 CEES가 가수분해 반응이 일어남을 보여주며, ZIF-8과 ZIF-67의 용매상 흡착량을 규명하려고 할 시 제거되는 CEES중 가수분해 되는 양을 고려하여야 함을 시사한다.

Ethanol contents	10%	20%	30%	40%	50%
time (s) half-lives	<<1	35	130	480	4950

표 4. 흡착제가 없을 때 용매 별 상온에서 CEES 2.5 μ L의 반감기

2.2. ZIF-8과 ZIF-67 에탄올 용매% 별 흡착실험

정확한 CEES 흡착량을 구하기 위해서는 가수분해된 CEES의 양도 정량이 필요하다. 가수분해된 CEES의 양은 HEES와 EtEES를 정량하여 전체 CEES중 가수분해된 물수를 계산하였고 순수한 ZIF-8 과 ZIF-67의 흡착량은 용매 내에서 제거된 CEES 량에서 가수분해된 CEES의 양을 제하여 계산하였다. 실험은 다양한 물-에탄올 비율 (10~90%) 용액 1 ml가 들어있는 바이알에 흡착제인 ZIF-8 이나 ZIF-67을 20 mg씩 분산시킨 후 CEES 2.5 μ L 를 주입하여 상온에서 10분동안 교반해 준 후 상층액을 추출해 GC로 분석하여 CEES 제거량을 확인하였다.

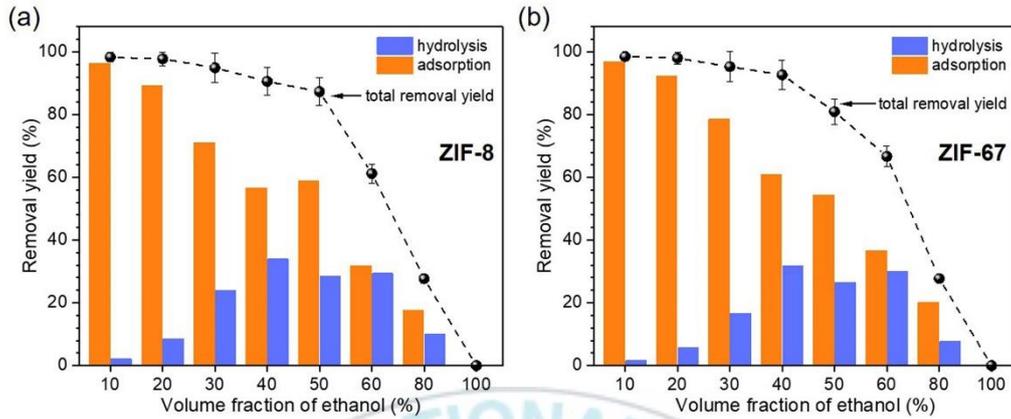


그림 22. (a) ZIF-8과 (b)ZIF-67의 총 CEES 제거량(검은 점)과 흡착(주황색바), 가수분해(파란색바) 비율.

그림 22. 에서 ZIF-8 과 ZIF-67 모두 에탄올 100% 용매에서는 CEES가 전혀 감소하지 않았지만, 물의 비율이 증가하자 CEES의 총 제거량이 서서히 증가하였다. 물의 비율이 60% 이상이 되자 두 흡착제 모두 물 양이 적어질수록 총 제거량은 증가하나 CEES의 가수분해량이 감소함을 보였다. 이 경향은 물 비율이 90% 일때 가장 눈에 띄게 나타났는데 주입한 양의 80% 이상의 CEES가 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착으로 제거되었고 용매에 남아있는 가수분해된 CEES는 주입한 양의 10% 미만이었다.

ZIF-8과 ZIF-67이 훌륭한 흡착 성능을 갖는 것은 확인하였으나, 물-에탄올 9:1 용매에서는 가수분해 반응이 매우 빠르게 일어나기 때문에 가수분해 반응으로 형성된 HEES 와 EtEES 를 흡착하여 골격 내부에 들어가 있을 가능성이 있다. 따라서 ZIF-8과 ZIF-67이 20 mg 분산되어 있는 물-에탄올 9:1 (v/v) 1 ml 용액에서 CEES와 HEES를 2.5 μ L씩 함께 주입하고 상온에서 흡착 실험을 진행하였다(그림 23). CEES와 HEES 두 물질이 동시에 존재할 경우 ZIF-8 ZIF-67 모두 CEES의 흡착을 더 우선시함을 보였으며, HEES의

흡착은 거의 일어나지 않았다. 즉 물-에탄올 9:1 용액에 ZIF-8 이나 ZIF-67이 존재할 경우 주입한 CEES 의 80% 이상을 흡착을 통해 제거함을 확인하였다. 또한 두 물질이 동시에 존재하여도 CEES가 흡착됨을 확인하였으니, 이미 가수분해 산물이 존재하는 용매에서도 CEES가 제거가 가능하다는 것을 확인하였다.

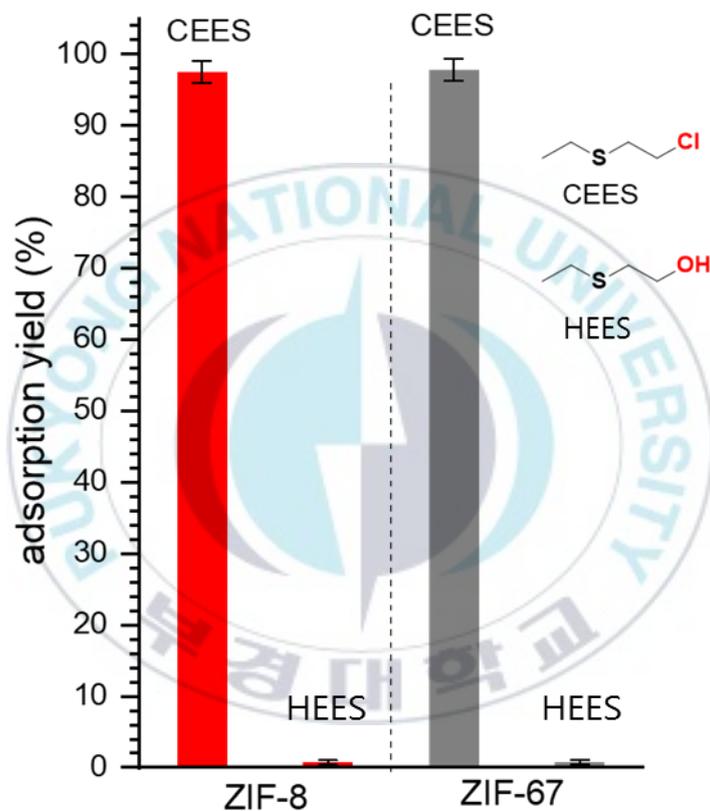


그림 23. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES와 HEES의 흡착 비교

가장 흡착 효율이 좋은 용매조건인 물-에탄올 9:1 v/v 에서 다른 반응 변수가 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위하여 반응시간, 온도, 촉매량을 바꾸어가며 실험을 진행하였다. 가장 먼저 그림 24. (a) 에서 흡착시간에 따른 CEES 감소량을 보여준다. CEES 는 1분 내에

상온조건에서 거의 대부분이 포집 되는것을 확인하였다. 흡착은 1분내에 다 일어났으나 흡착후 용매내에 방치하여도 흡착된 CEES가 도로 탈착되지 않는것을 확인하기 위해 그래프에서는 20분 까지만 표시하였으나 60분 이상을 교반한 후 GC로 분석을 진행하였으나 추가로 탈착되거나 침출되지 않았다. 즉, CEES 는 물-에탄올 9/1 용매에서 ZIF와 매우 강한 친화력을 가지고 있으며 용매조건이 변화하지 않는 한 해당 흡착반응은 비가역적임을 알 수 있다.

2.3. ZIF-8과 ZIF-67의 조건에 따른 흡착 실험

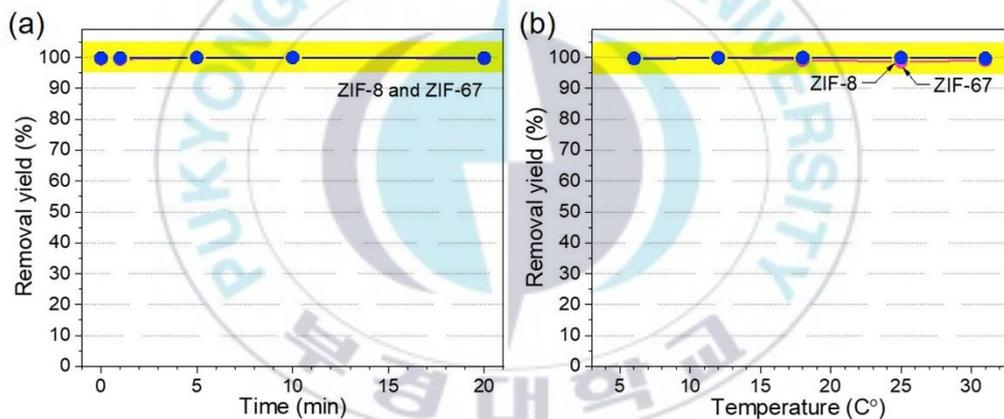


그림 24. 물-에탄올 9:1 (v/v) 에서 ZIF-8과 ZIF-67의 (a) 시간에 따른 제거량과 (b) 온도에 따른 제거량

그림 24. (b)에서는 온도에 따른 흡착 능력을 테스트하였다. 물-에탄올 9:1 v/v 용매에 각각 ZIF를 20 mg 분산시켰으며 CEES 2.5 μ L 를 주입한 후 바이알을 밀봉하고 밀봉한 바이알 주변 온도를 바꿔가며 5분동안 용매상에서 흡착시켰다. 온도는 5, 10, 15, 20, 30 $^{\circ}$ C로 바꿔가며 진행하였으며 실험결과 ZIF-8과 ZIF-67 모두 온도에 의해 흡착 효율이 변화하지 않는

것을 확인하였다. 즉 ZIF의 흡착은 주변 온도에 의해서 효율이 감소하지 않는다.

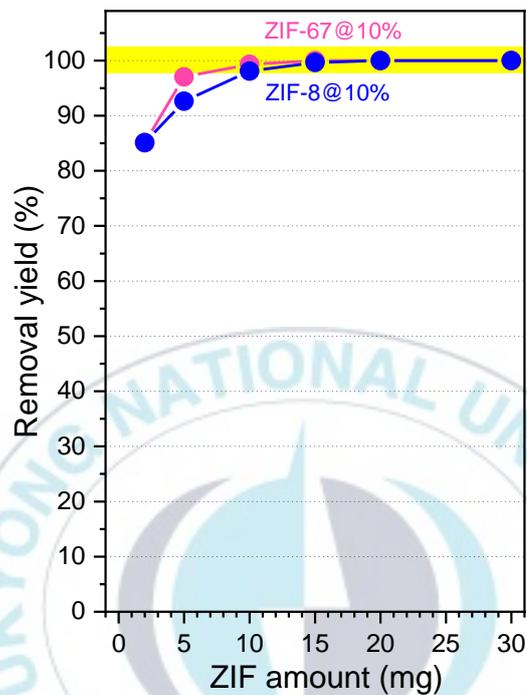


그림 25. 물-에탄올 9:1 (v/v) 에서 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착제 양에 따른 CEES 제거량

그림 25. 에서 물-에탄올 9:1 (v/v) 1 ml를 용매에 분산시킨 ZIF-8과 ZIF67의 양을 달리하여 CEES 2.5 μ L를 5분동안 상온조건에서 흡착하는 실험을 진행하였다. 흡착제의 양을 2.5, 5, 10, 15, 20 mg 으로 달리 하여 적정량의 흡착제는 몇 mg인지 확인하였다.

마지막으로 CEES 농도에 따라 흡착 효율이 달라지는지 확인해보기 위해 물-에탄올 9:1 (v/v) 1ml 용매에 ZIF-8과 ZIF67 20 mg을 분산시켰으며 주입하는 CEES 의 양을 조절해가며 5분동안 상온(25)조건에서 흡착하는 실험을 진행하였다(그림 26). 실험결과 CEES 의 농도가 감소하여도

동일한 양의 가수분해와 흡착이 일어났기 때문에, CEES 의 농도가 감소한다고 해서 흡착량이 감소하지는 않음을 보였다. 이는 ZIF의 CEES 의 흡착이 농도에 비례하지 않아 낮은 농도의 오염물의 흡착능력 또한 좋다는 것을 보인다.

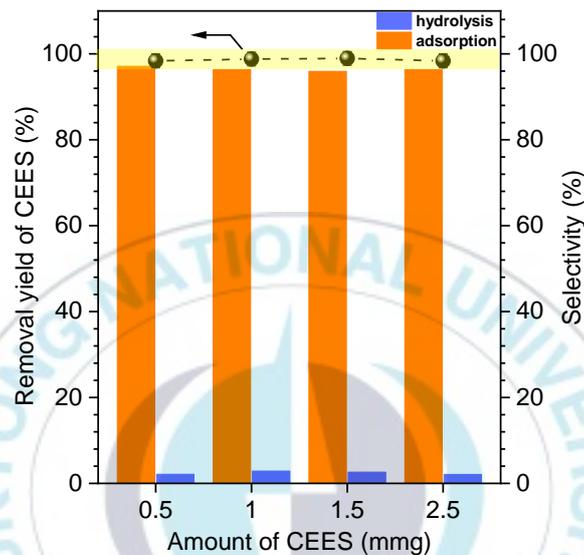


그림 26. ZIF-67 20mg을 물-에탄올 9:1 (v/v) 에 분산시켰을 때 주입한 CEES 양에 따른 흡착률

3. 흡착 열역학 곡선

추가적으로 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착 가능 용량과 CEES의 흡착 성질을 확인하기 위하여 흡착 열역학곡선을 그려보았다. 열역학곡선을 그리기 위한 흡착의 조건은 상온 (25°C), 물-에탄올 9:1 (v/v) 용액에서 5분동안 CEES의 농도를 1.0 에서부터 25 g/L 로 점진적으로 증가하며 진행하였다. 실험결과 가수분해로 인해 제거된 양을 제외한 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착에 의한 CEES 제거량을 주입한 CEES 양을 통해 확인하여 흡착 용량을

계산하였다. 주입한 CEES 의 농도가 증가할수록 흡착되는 양도 증가하는 것을 그래프를 통해 확인할 수 있다.

흡착 열역학곡선의 유형을 통해 ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 에 대한 흡착용량과 흡착성질을 확인할 수 있다. 대표적으로, Langmuir 모델의 경우, 단분자층 흡착이며, Fradurich 모델의 경우 다분자층 흡착임을 유추할 수 있다. 각각의 그래프의 식을 데이터를 통해 적용 하여 R² 값을 구할 수 있으며, R 값이 1에 가까울수록 더 해당모델에 근접함을 시사한다.

흡착 열역학 곡선을 그리기 위해 사용한 식은 다음과 같다.^[52, 53]

$$\text{Langmuir model : } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

$$\text{Freundlich model : } q_e = k C_e^{1/n}$$

이때 $q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 는 ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 흡착에 대한 평형 용량을 뜻하며, $C_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 는 CEES의 농도, $q_m(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 은 CEES 단분자층 흡착 용량 마지막으로 K_L 과 k 는 각각 Langmuir, Freundlich 흡착상수이다.

각 식에서 C_e 를 x 축으로, q_e 를 y축으로 하여 그래프를 그리고 각각의 식에 데이터를 적용하고 결과를 확인하여 보았다. 데이터를 적용한 결과, 그림 27. 와 같은 결과가 나왔다.

각 데이터를 적용한 결과, Langmuir 모델의 R² 값은 R²>0.98 이었으며, Freundlich 모델의 R² 값은 R²<0.80 이었으므로, ZIF-8과 ZIF-67의 흡착모델은 Langmuir 모델에 더 가깝다는 것을 알 수 있다. 즉, ZIF의 흡착 성질은 물리적 흡착에 가깝다. 모델이 Langmuir 값에 가깝다는 것을 알았으므로, 흡착모델의 데이터를 통해 흡착의 상수를 구할수 있다. 앞서 이론에서 설명한 것과 같이, Langmuir 모델에서의 K_L 값은 Langmuir 흡착상수이며, q_m 은 단분자층의 흡착용량 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 이다. 즉 ZIF의 최대흡착용량은 q_m 값을 따르며. 상온 물-에탄올 9:1 (v/v) 용매에서의 ZIF-

8과 ZIF-67의 q_m 값은 각각 456.61, 463.30 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다.

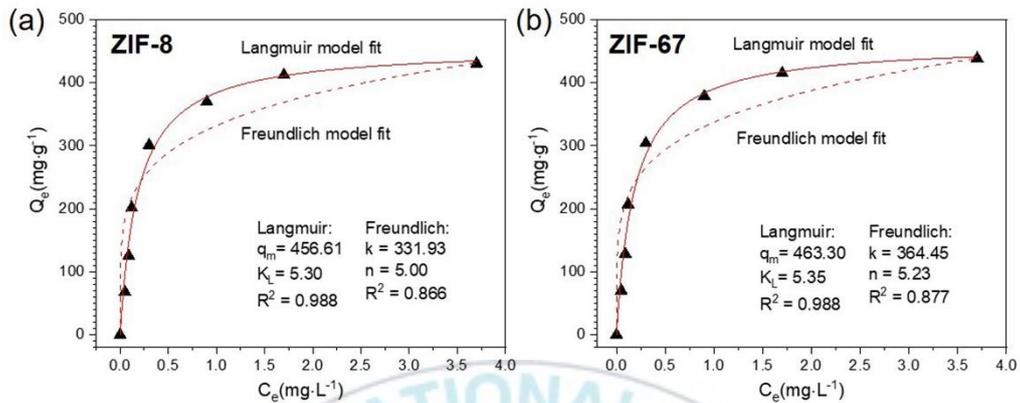


그림 27. (a)ZIF-8과 (b) ZIF-67 의 CEES에 대한 흡착 열역학 곡선
(물-에탄올 9:1 (v/v))

전체적으로 ZIF-8과 ZIF-67은 유사한 흡착능력을 보였다. 추가적으로, ZIF-8과 ZIF-67의 골격을 이루는 주요 금속인 Zn^{2+} 와 Co^{2+} 는 CEES 와의 상호작용이 일어나지 않았다. 즉 ZIF-8과 ZIF-67의 흡착에서 중심금속은 큰 영향을 끼치지 않는다는 것을 유추할 수 있으며, 흡착은 이 금속이온보다 골격에 더 영향을 받는다는 것을 확인하였다

4. 재사용 실험

ZIF-8 및 ZIF-67의 CEES 흡착은 극성-비극성 성질을 이용하였으며, 흡착등온선을 통해 ZIF의 흡착이 물리적 흡착의 관여가 크다는 것을 확인하였다. ZIF-8 및 ZIF-67의 골격은 흡착반응 시에 화학적으로 참여하지 않으므로 흡착 후에도 골격을 유지하고 있다. 또한 에탄올에 비해 상대적으로 비극성 용매인 아세트나이트릴을 이용하여 흡착된 CEES를 탈착하여 추출이 가능하다는 것을 확인하였다. 이를 통해 CEES 흡착반응

실험 후 아세토나이트릴을 이용해 추출하여 ZIF-8 및 ZIF-67의 재사용성을 확인하였다. 흡착반응은 앞선 실험과 마찬가지로 가장 효율이 좋았던 물-에탄올 9:1 (v/v) 용매에 ZIF-8 및 ZIF-67을 분산시켜 상온에서 2.5 μL CEES 흡착반응후 상층액은 추출하여 분석하고, 남은 흡착제는 아세토나이트릴로 내부의 CEES를 탈착시켜준 후 말려서 다시 동일하게 반응을 진행하였다. 가수분해된 CEES가 생성하는 HCl로 인해 골격이 파괴되거나 흡착된 CEES가 완전히 탈착되지 않아서 흡착률이 감소하는지 확인하기 위하여 5회 반복하여 확인하였다. 분석결과 아세토나이트릴로 탈착 후 다시 반응을 진행하는것을 5회 반복하여도 ZIF의 흡착효율은 변화가 없는것을 확인하였다(그림 28.).

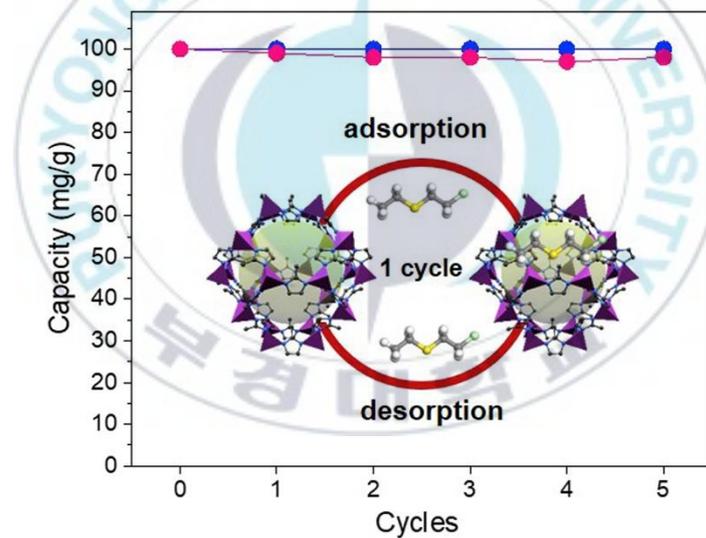


그림 28. ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 흡착 후 재사용성 확인

ZIF-8 및 ZIF-67을 5회 재사용하여도 흡착효율이 변화가 없는것은 확인하였으나 ZIF의 골격과 결정성을 계속해서 유지하는지 확인하기 위해 5번 재사용한 ZIF-8 및 ZIF-67의 XRD를 측정하였으며 결정 형태에 변화가 있는지 확인을 위해 동일한 샘플의 SEM을 측정하였다(그림 29.). XRD

패턴의 경우 이전 ZIF-8 및 ZIF-67 특성화와 마찬가지로 simulated 한 XRD 그래프와 주요 피크가 일치하는 것을 보여 해당 용매에서의 CEES 흡착이 결정성에 영향을 끼치지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 SEM을 통해 결정 형태도 characterization 할 시 측정된 SEM 과 유사한 형태를 보여 결정 형상을 유지하는 것을 확인하였다

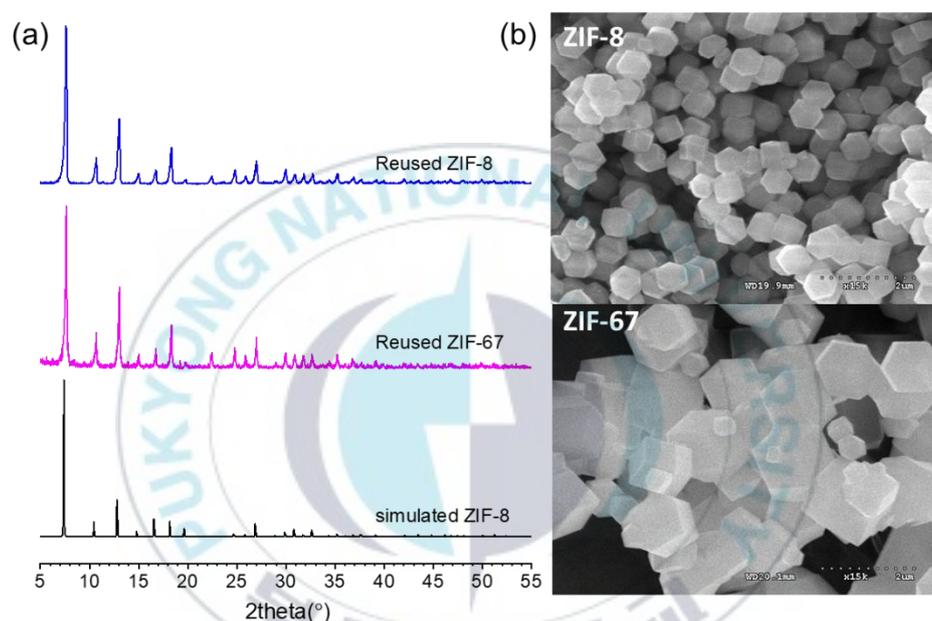


그림 29. 재사용한 ZIF-8과 ZIF-67의 (a) XRD 패턴과 (b) SEM 사진

5. 다른 흡착제와 비교

우리는 앞선 실험들을 통해 ZIF-8 및 ZIF-67이 CEES 를 흡착하여 제독하는 데에 좋은 효율을 보이는 것을 확인하였다. 이 흡착 성능을 비교하기 위하여 많이 사용되는 흡착제 몇가지를 이용하여 동일하게 실험을 진행하였다. 비교를 위해 사용한 흡착제는 우선 대표적인 다공성 물질 제올라이트류 중에서 많이 사용되는 제올라이트A($\text{Na}^+@A$),

제올라이트X($\text{Na}^+@X$), 제올라이트Y($\text{Na}^+@Y$) ZSM-5 4가지와 흡착제로 많이 사용하는 실리카와 활성탄을 비교군으로 준비하였다. 또한 다른 ZIF와의 비교를 위해 ZIF-7을 사용하였는데, 이 ZIF-7은 Zn 중심금속에 benzimidazole을 사용하여 골격을 형성하는 ZIF로, 벤젠링으로 인해 ZIF-8과 ZIF-67 보다 좁은 기공입구를 가지고 있다. 실험조건은 제거가 가장 잘 일어나고 물 함량이 많이 있는 물-에탄올 9:1 용매 1ml에서 진행되었으며, 각각의 흡착제 20mg을 용매에 분산시킨 후 2.5 μL 의 CEES를 주입하여 10분동안 상온에서 반응시킨 후 상층액을 분석하였다. Fig 6.

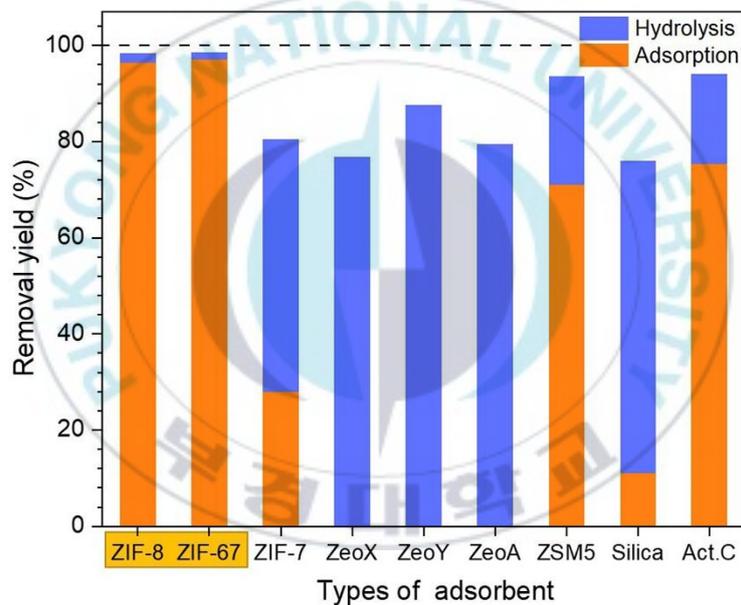


그림 30. 물-에탄올 9:1 (v/v)에서 흡착제에 따른 CEES 흡착과 가수분해 비율

실험결과, 전체 CEES 제거량만 봐도 ZIF-8과 ZIF-67이 가장 많은 양의 CEES*를 제거하며 활성탄과 ZSM-5 도 90% 이상의 CEES 를 제거하였다. 그 다음으로 $\text{Na}^+@Y$, ZIF-7, $\text{Na}^+@A$, 실리카, $\text{Na}^+@X$ 순으로 CEES가 제거되었다. 여기서 가수분해로 인한 CEES 의 제거를 고려하여 순수한

흡착량만 확인하였을 때, ZIF8과 67은 흡착으로 인한 제거가 대부분인 것을 확인할 수 있으나 활성탄과 ZSM 의 제거비율 중 20% 이상이 가수분해로 인한 것임을 볼 수 있으며 나머지 제올라이트류의 경우 CEES 제거는 흡착이 하나도 일어나지 않았음을 확인할 수 있다.

우선 총 CEES 제거량이 작은 흡착제의 경우, ZIF-7은 입구의 직경이 작아 CEES 분자가 내부에 들어가지 못하여 흡착량이 줄어들게 된다. 그리고 제올라이트 A, X, Y 의 경우 골격과 그 내부기공이 극성이기 때문에 비극성물질인 CEES는 내부 기공에 들어가지 못하고 가수분해 반응만 일어난다. 실리카의 경우도 제올라이트와 유사하게 극성을 띄는 흡착제이기 때문에 CEES가 흡착되기 보다 가수분해되는 양이 더 많은 것을 볼 수 있다. ZSM-5는 Si/Al 비가 200정도로 강한 소수성과 적절한 기공의 크기로 인해 흡착으로 인한 CEES 제거량이 높은 제올라이트류의 흡착제이다. 하지만 흡착을 통한 제거율은 ZIF-8과 ZIF-67이 더 높는데, 이는 ZIF-8과 ZIF-67가 ZSM-5 보다 접근성이 높은 골격구조를 가지고 있기에 나타난 결과이다.^[54] ZSM-5는 직선 채널 형태이기에 기공영역이 $453\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 인것에 반해 ZIF-8과 ZIF-67은 각 1887 과 $2126\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 을 갖는다. 활성탄은 독성물질 제거에 주로 사용되는 흡착제로, 앞선 실리카와는 달리 비극성의 표면을 가지기에 CEES의 흡착에 매우 용이할 것으로 예상되었다. 하지만 이 실험조건에서 활성탄은 50%의 CEES를 흡착하는데 그쳤고 나머지 30%의 제거량은 가수분해로 인한 제거량이었다. 이는 표면에서 흡착이 일어나기에 가수분해반응이 일어나며 ZIF-8과 ZIF-67 보다 낮은 흡착률을 보였다.^[55]

6. Real Agent(HD) 실험

ZIF-8과 ZIF-67은 HD 유사체인 CEES에 대해 훌륭한 흡착성능을 보였다. 유사체에서의 효율을 확인하였으니 실제 작용제인 HD에 대한 흡착성능을 확인해보았다. 실험은 물-에탄올 9:1, 5:5 (v/v) 용매에서 진행되었으며, ZIF-8과 ZIF-67을 각 용매에 20 mg씩 분산시켜 2.5 mg의 HD를 주입하여 상온에서 시간에 따른 HD 제거수율을 GC를 이용해 측정하였다(그림 31). 측정 결과 물-에탄올 5:5 (v/v) 의 용매에서는 5분 안에 90%의 HD가 제거되었으며 물-에탄올 9:1 (v/v) 용매에서는 거의 100%에 가까운 제거율을 보였다.

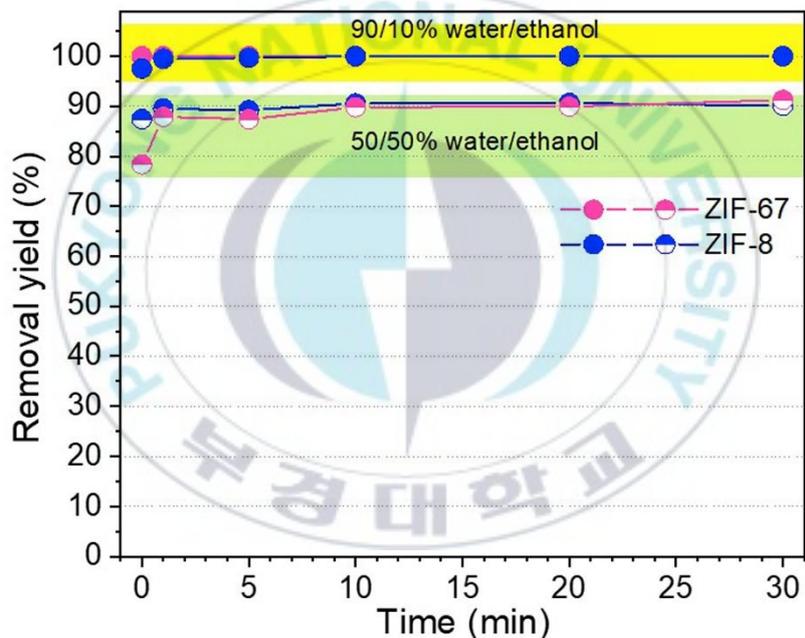


그림 31. ZIF-8과 ZIF-67 물-에탄올 5:5, 9:1 (v/v) 용매에서의 HD 제거수율

7. 섬유에 ZIF-8 및 ZIF-67 합성

ZIF-8과 ZIF-67이 실제 화생방가스의 흡착에도 효과가 있는것을 확인하였으므로 ZIF를 섬유상에 합성하여 기능성 섬유를 만들어 실제로

적응이 가능한지 여부를 실험으로 확인하였다. 섬유는 면(cotton) 섬유를 정사각형으로 잘라서 사용하였다. 섬유를 산소 플라즈마를 이용하여 표면의 불순물을 깨끗하게 청소하고 섬유 표면에 OH기를 개질시킨다. 이렇게 개질된 섬유의 표면의 실레인기를 환류로 증착시킨다. 우리가 사용한 실레인기인 3-Aminopropyl trimethoxysilane의 끝단에는 아민기가 달려있기에, 산소와 친화력이 좋은 실레인기가 섬유표면의 산소와 결합시 자연스럽게 말단의 아민기는 섬유 바깥쪽을 향하게 된다. 이렇게 아민 작용기를 처리한 섬유를 ZIF core metal 이온을 녹인 메탄올에 담근다. 예를들어, ZIF-8을 합성할 때에는 Zn^{2+} 용액에 담그고, ZIF-67을 합성할 때에는 Co^{2+} 용액에 담근다. 일정시간동안 담가주어 표면의 아민 작용기와 금속이온의 배위결합이 되었으면, ZIF 합성용액에 해당섬유를 넣고 약하게 교반해준다. 이렇게 해주면 배위결합되어 있는 금속이온을 중심으로 ZIF가 형성이 되어 섬유에 ZIF가 합성된다.

7.1. 섬유 상 ZIF-8과 ZIF-67 분석

표면에 ZIF-8과 ZIF-67이 면에서 ZIF가 제대로 합성되었는지 확인하기 위해 ZIF-8 과 ZIF-67 섬유를 분석하였다. 합성한 ZIF-8, ZIF-67 섬유를 분석하고 이와 비교하기 위하여 아무 처리도 하지 않은 표면 개질 전의 면 섬유도 함께 분석을 진행하였다(그림 32. (a)). 우선 표면에 ZIF 결정이 형성되었는지 확인하기 위해 SEM 을 찍어 확인하였다(그림 32. (b)). SEM 이미지를 보면 아무 처리 전의 섬유는 표면의 곁에 아무것도 붙어있지 않고 매끄러운 것을 확인할 수 있다. 여기서 표면에 ZIF-8과 ZIF-67을 형성한 두 섬유의 경우, 표면에 입자가 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며 이를 확대하면 작은 결정형태의 나노입자들이 표면에 성장해 있는것을 확인할 수 있다. 표면에 성장되어 있는 입자가 ZIF 인지 확인하기 위하여

SEM 분석을 진행하였던 섬유들을 XRD를 통해 분석하고, ZIF-8의 XRD 예상 데이터와 대조하여 보았다(그림 32. (c)). XRD 데이터 대조 결과, 처리 전의 섬유에서는 보지 못했던 ZIF의 특징적인 피크가 나타나는 것을 확인하였기에 표면에 ZIF-8과 ZIF-67 결정이 성공적으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 표면에 합성된 ZIF가 안정적으로 붙어있는지 확인하기 위해 ZIF-8과 ZIF-67이 합성된 각 섬유를 물-에탄올 9:1 (v/v) 용매에 넣고 12시간동안 교반하고 건조하여 교반 전-후의 무게를 마이크로밸런스 로 측정하였다. 측정 결과 교반 전-후의 무게 감소는 10% 이하로, ZIF-8과 ZIF-67이 표면에 안정적으로 합성되었음을 확인하였다.

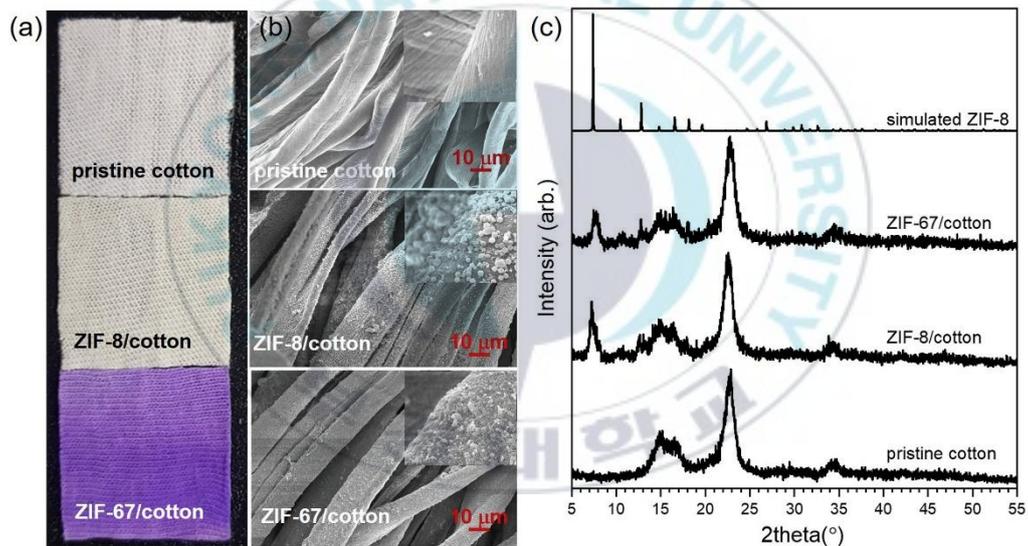


그림 32. 각 섬유의 (a) 사진, (b) SEM 사진, (c) XRD 패턴

7.2. 섬유 상 합성한 ZIF-8과 ZIF-67의 CEES 제거 실험

면 섬유 표면에 합성된 ZIF가 앞선 실험처럼 CEES를 제거하는데 유효한지 확인하기 위하여 간단한 실험을 진행하였다. 실험은 그림 33. (a)에 나타내었다. 유리판 표면에 마이크로 실린지를 이용해 2.5 μL 의 CEES를

올리고, 물-에탄올 9:1 (v/v) 용액에 1분동안 담가놓은 ZIF-8-cotton과 ZIF-67-cotton 그리고 표면 개질전의 면섬유를 이용하여 각 유리판을 닦아준다. 이렇게 닦아준 유리판의 표면에 남은 CEES를 아세트나이트릴로 추출하여 GC 분석을 하였다. 또한 물-에탄올 9:1 (v/v) 용액에 유리판을 닦은 섬유를 담가 섬유가 머금은 CEES 양을 분석하였다(그림 33. (b)). 분석결과 ZIF가 함유된 섬유는 유리판의 표면에 CEES 나 HEES 가 나타나지 않은 것을 확인하였으며, 일반 면섬유의 경우 가수분해된 CEES의 꺾이 나타났다. 또한 섬유가 머금은 CEES 양 분석 결과 마찬가지로 ZIF 섬유의 경우에는 꺾이 거의 나타나지 않았으나 일반 면섬유의 경우 가수분해된 CEES의 꺾이 나타났다. 아무 처리도 하지 않은 면섬유 실험결과 유리판에 남은 CEES와 섬유가 머금은 CEES의 양을 합치면 총 80% 이상의 CEES가 남아있는 것을 확인하였으며 그와 대조적으로 ZIF 섬유 실험결과에서는 CEES가 거의 남아있지 않은 것을 확인하였다.

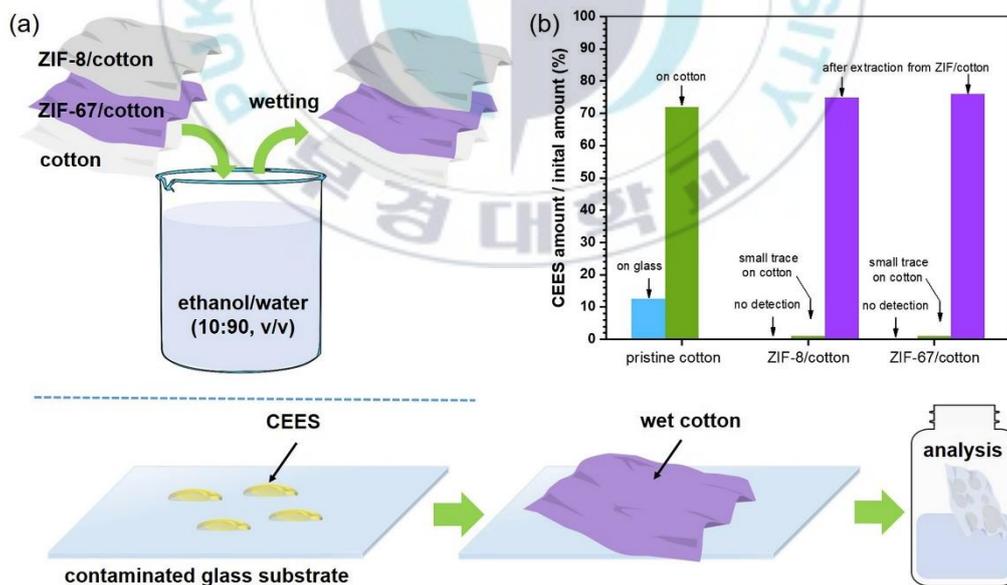


그림 33. (a) 유리판 표면의 CEES 제거실험 모식도와 (b) 그 결과

추가로 섬유가 머금은 CEES의 양과 반응여부를 확인하기 위하여 물-에탄올 9:1 용액으로 몇번 씻어서 말려준 후 아세토니트릴로 탈착하여 섬유위 ZIF가 흡착한 CEES의 양을 분석하였다. 일반 면 섬유의 경우 CEES 나 HEES에 대한 픽이 나타나지 않았으나, ZIF 섬유의 경우 8, 67 둘 다 처음 주입한 양의 70% 이상의 CEES 를 추출하였다.

이 실험을 통해 실제 섬유에 ZIF-8과 ZIF-67을 안정적으로 로딩할 수 있다는 것을 확인하였으며 표면에 로딩된 ZIF는 CEES 제거에 효과적이라는 것을 확인하였다. 이는 ZIF의 활용성이 좋다는 것을 보여주고 실제 현장에서 다양한 보호구로서의 사용이 가능하다는 것을 시사한다.



III-3. 결론

수용액 상에 퍼져 있는 CEES 나 HD 를 신속하게 흡착제거가 가능한 포집체인 ZIF-8 과 ZIF-67 의 기능을 이 실험에서 입증했다. 매우 빠른 흡착의 속도와 충분한 용매에 대한 안정성, 높은 흡착 용량 그리고 재사용 가능성에 있어 다른 흡착제와 비교하여도 나쁘지 않은 조건이며, 특히 ZIF-8 과 ZIF-67 은 내부의 빈공간으로 인해 가법기에 섬유나 면 같은 직물에 손쉽게 적용이 가능하다. 이러한 ZIF-8 과 ZIF-67 의 특징들은 실용적인 흡착제로서의 가능성을 더 높인다.

또한 빠른 흡착으로 인해 ZIF-8 과 ZIF-67 은 전장에서 HD 노출시 용매상의 HD 가 즉시 제거 가능한 물질 개발의 가능성을 보여주기에 이 실험은 화학전 방어를 위한 ZIF 기반 물질의 개발에 동기가 될 것이다.

IV. 참고문헌

- [1] G. C. Rodgers and C. T. Condurache, "Antidotes and treatments for chemical warfare/terrorism agents: An evidence-based review," *Clin. Pharmacol. Ther.*, vol. 88, no. 3, pp. 318–327, 2010.
- [2] P. Aas, "The threat of mid-Spectrum chemical warfare agents," *Prehosp. Disaster Med.*, vol. 18, no. 4, pp. 306–312, 2003.
- [3] S. Polat, M. Gunata, and H. Parlakpinar, "Chemical warfare agents and treatment strategies," *Ann. Med. Res.*, vol. 25, no. 4, p. 776, 2018.
- [4] S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe, and M. A. Barlaz, "A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 2, pp. 112–136, 2008.
- [5] M. Balali-Mood and M. Hefazi, "The clinical toxicology of sulfur mustard," *Arch. Iran. Med.*, vol. 2, no. 1, pp. 205–211, 2005.
- [6] J. C. Dacre and M. Goldman, "Toxicology and pharmacology of the chemical warfare agent sulfur mustard," *Pharmacol. Rev.*, vol. 48, no. 2, pp. 289–326, Jun. 1996.
- [7] Y. Panahi et al., "Complications and carcinogenic effects of mustard gas - A systematic review and meta-analysis in Iran," *Asian Pacific J. Cancer Prev.*, vol. 16, no. 17, pp. 7567–7573, 2015.
- [8] US Army Medical Research Institute of Chemical Defense. *Chemical Agents—General Concepts and Terminology. Medical Management of Chemical Casualties Handbook*. 4th ed.
- [9] Ref CW Agent Group. (n.d.) Brief description of chemical weapons, chemical weapon as defined by the CWC. Organization for the Prohibition of Chemical Weapons. Retrieved July 25, 2017, from www.opcw.org/about-chemical-weapons/what-is-a-chemical-weapon/
- [10] F. N. Diauddin et al., "A review of current advances in the detection of

organophosphorus chemical warfare agents based biosensor approaches,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 26, no. July, p. 100305, 2019.

[11] S. Chauhan et al., “Chemical warfare agents,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 26, no. 2, pp. 113–122, Sep. 2008.

[12] P. D. Anderson, “Emergency management of chemical weapons injuries,” *J. Pharm. Pract.*, vol. 25, no. 1, pp. 61–68, 2012.

[13] Y. C. Yang, J. A. Baker, and J. R. Ward, “Decontamination of Chemical Warfare Agents,” *Chem. Rev.*, vol. 92, no. 8, pp. 1729–1743, 1992.

[14] Z. A. Amata, Richard; Beblo, Dolores A.; Rosemond, “Toxicological Profile for Sulfur Mustard,” *U.S. Dep. Heal. Hum. Serv.*, no. September, pp. 1–287, 2003.

[15] K. Ganesan, S. Raza, and R. Vijayaraghavan, “Chemical warfare agents,” *J. Pharm. Bioallied Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 166–178, Jul. 2010.

[16] S. M. Razavi, M. Karbakhsh, and P. Salamati, “Preventive measures against the mustard gas: A review,” *Med. J. Islam. Repub. Iran*, vol. 27, no. 2, pp. 83–90, 2013.

[17] K. G. Davis and G. Aspera, “Exposure to liquid sulfur mustard,” *Ann. Emerg. Med.*, vol. 37, no. 6, pp. 653–656, 2001.

[18] K. Kehe, F. Balszuweit, J. Emmler, H. Kreppel, M. Jochum, and H. Thiermann, “Sulfur mustard research—strategies for the development of improved medical therapy,” *Eplasty*, vol. 8, p. e32, 2008.

[19] K. Kehe, F. Balszuweit, D. Steinritz, and H. Thiermann, “Molecular toxicology of sulfur mustard-induced cutaneous inflammation and blistering,” *Toxicology*, vol. 263, no. 1, pp. 12–19, Sep. 2009.

[20] M. Rafati-Rahimzadeh, M. Rafati-Rahimzadeh, S. Kazemi, and A. A. Moghadamnia, “Therapeutic options to treat mustard gas poisoning – Review,” *Casp. J. Intern. Med.*, vol. 10, no. 3, pp. 241–264, 2019.

[21] S. P. McManus, N. Neamati-Mazraeh, B. A. Hovanes, M. S. Paley, and J. M. Harris*, “Hydrolysis of Mustard Derivatives. Failure of the Raber-Harris Probe in Predicting Nucleophilic Assistance,” *Am. Chsmical Soc.*, vol. 6, no. 2, pp. 3393–3395, 1985.

- [22] W. Zheng and W. Liu, "Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid," *Pestic. Sci.*, vol. 55, no. 4, pp. 482–485, 1999.
- [23] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York (1974), Chapter 2.
- [24] 서곤(2005), *제올라이트 첫걸음*, 전남대학교 출판부.
- [25] 임재석, 임평(2006), *제올라이트의 특성과 응용기술*, 내하출판사.
- [26] R. P. Townsend and E. N. Coker, "Chapter 11 Ion exchange in zeolites," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 137, pp. 467–524, 2001.
- [27] P. Kabwadza-Corner, M. W. Munthali, E. Johan, and N. Matsue, "Comparative Study of Copper Adsorptivity and Selectivity toward Zeolites," *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 05, no. 07, pp. 395–405, 2014.
- [28] H. Yamada, K. Tamura, Y. Watanabe, N. Iyi, and K. Morimoto, "Geomaterials: Their application to environmental remediation," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 6, 2011.
- [29] A. S. Zola, M. A. S. D. Barros, E. F. Sousa-Aguiar, and P. A. Arroyo, "Determination of the maximum retention of cobalt by ion exchange in H-zeolites," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29, no. 2, pp. 385–392, 2012.
- [30] T. Pal, A. Ganguly, and D. S. Maity, "Use of a silver-gelatin complex for the microdetermination of hydrogen sulphide in the atmosphere," *Analyst*, vol. 111, no. June, pp. 691–693, 1986.
- [31] K. Dastafkan, M. Sadeghi, and A. Obeydavi, "Manganese dioxide nanoparticles-silver-Y zeolite as a nanocomposite catalyst for the decontamination reactions of O, S-diethyl methyl phosphonothiolate," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 905–918, 2015.
- [32] G. M. Langdon, "The solubility of silver chloride in true and colloidal solution," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 19, no. NOVEMBER, pp. 285–287, 1923.
- [33] M. Usman, G. Haider, S. Mendiratta, T. T. Luo, Y. F. Chen, and K. L. Lu, "Continuous broadband emission from a metal-organic framework as a human-friendly white light source," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 21, pp. 4728–4732, 2016.

- [34] F. Boorboor Ajdari et al., "A review on the field patents and recent developments over the application of metal organic frameworks (MOFs) in supercapacitors," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 422, p. 213441, 2020.
- [35] T. W. Duan and B. Yan, "Hybrids based on lanthanide ions activated yttrium metal-organic frameworks: Functional assembly, polymer film preparation and luminescence tuning," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 26, pp. 5098–5104, 2014.
- [36] H. Wang, W. P. Lustig, and J. Li, "Sensing and capture of toxic and hazardous gases and vapors by metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 13, pp. 4729–4756, 2018.
- [37] C. Janiak, "Functional Organic Analogues of Zeolites Based on Metal-Organic Coordination Frameworks," *Angew. Chemie (International Ed. English)*, vol. 36, no. 13–14, pp. 1431–1434, 1997.
- [38] M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, and V. Guillerm, "Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): Design, synthesis, and properties," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 228–249, 2015.
- [39] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'keeffe, and O. M. Yaghi, "Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 1, pp. 58–67, 2010.
- [40] K. Wang et al., "An ultrastable Zr metal-organic framework with a thiophene-type ligand containing methyl groups," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 19, pp. 3586–3590, 2015.
- [41] K. Y. A. Lin and H. A. Chang, "Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water," *Chemosphere*, vol. 139, pp. 624–631, 2015.
- [42] J. W. Wang, N. X. Li, Z. R. Li, J. R. Wang, X. Xu, and C. S. Chen, "Preparation and gas separation properties of Zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) membranes supported on silicon nitride ceramic hollow fibers," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8949–8954, 2016.
- [43] Z. Lai, "Development of ZIF-8 membranes: opportunities and challenges for

- commercial applications,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 78–85, 2018.
- [44] R. M. Herriott, “SOLUBILITY OF MUSTARD GAS [BIS (beta-CHLOROETHYL) SULFIDE] IN WATER, MOLAR SODIUM CHLORIDE, AND IN SOLUTIONS OF DETERGENTS,” *J. Gen. Physiol.*, vol. 30, no. 6, pp. 449–456, 1947.
- [45] K. Kehe and L. Szinicz, “Medical aspects of sulphur mustard poisoning,” *Toxicology*, vol. 214, no. 3, pp. 198–209, 2005.
- [46] S. Y. Bae and M. D. Winemiller, “Mechanistic insights into the hydrolysis of 2-chloroethyl ethyl sulfide: The expanded roles of sulfonium salts,” *J. Org. Chem.*, vol. 78, no. 13, pp. 6457–6470, 2013.
- [47] Y. Yang, J. R. Ward, and T. Luteran, “Hydrolysis of Mustard Derivatives in Aqueous Acetone-Water and Ethanol-Water Mixtures,” vol. 11, no. 6, pp. 2756–2759, 1986.
- [48] N. Y. Chen, “Hydrophobic properties of zeolites,” *J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 1, pp. 60–64, 1976.
- [49] N. L. Torad et al., “Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 25, pp. 2521–2523, 2013.
- [50] D. Saliba, M. Ammar, M. Rammal, M. Al-Ghoul, and M. Hmadeh, “Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 5, pp. 1812–1823, 2018.
- [51] G. Zhong, D. Liu, and J. Zhang, “The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 1887–1899, 2018.
- [52] M. H. Armbruster and J. B. Austin, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 467–475, 1938.
- [53] H. K. Chung, W. H. Kim, J. Park, J. Cho, T. Y. Jeong, and P. K. Park, “Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 241–246, 2015.

[54] S. K. Parida, S. Dash, S. Patel, and B. K. Mishra, “Adsorption of organic molecules on silica surface,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 121, no. 1–3, pp. 77–110, 2006.

[55] J. A. Mattson, H. B. Mark, M. D. Malbin, W. J. Weber, and J. C. Crittenden, “Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 116–130, 1969.

