



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

AlPO₄-5 나노 채널에 포함된 아조염료에 의한
유기 용매의 실시간 비색계 수분 함량 관찰



2020년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

유현지

이 학 석 사 학 위 논 문

AlPO₄-5 나노 채널에 포함된 아조염료에 의한
유기 용매의 실시간 비색계 수분 함량 관찰

지도교수 김 현 성

이 논문을 이학석사 학위 논문으로 제출함.

2020년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 과

유현지

유현지의 이학석사 학위논문을 인준함.

2020년 2월 21일



위 원 장 이학박사 강 용 철 (인)

위 원 이학박사 이 송 이 (인)

위 원 이학박사 김 현 성 (인)

목차

목차.....	I
그림 목록.....	III
초록.....	V
I. 서 론.....	1
II. 연구 배경.....	3
1. 산-염기(acid-base).....	3
1.1. 산-염기의 정의.....	3
1.2. 산-염기 지시약(acid-base indicator).....	4
1.3. 아조염료(AZO dye).....	5
2. 제올라이트(Zeolite).....	6
2.1. 정의.....	6
2.2. 특징.....	6
2.3. 제올라이트 유사 물질.....	8
2.4. $AlPO_4-5$	8
2.5. $AlPO_4-5$ 의 활용.....	10
III. 실험방법.....	12

1. 시약.....	12
2. 아조염료((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)-1-propylpyridin-1-ium bromide) 의 합성	13
3. 제올라이트 AIPO ₄ -5 합성	15
4. AIPO ₄ -5내 아조염료 캡슐화	15
5. 다양한 유기 용매에서 수분 감지.....	16
6. 기기.....	16
IV. 결과.....	18
1. AIPO ₄ -5의 합성 결과	18
2. pH 의존 염료의 흡광	20
3. AZO@AIPO ₄ -5의 합성 결과	23
3.1. AIPO ₄ -5에 캡슐화 된 아조염료의 농도 계산.....	24
4. 유기 용매내의 미량의 물 감지	25
5. 수분 검출 방법의 검증 및 실제 사용 구현	30
V. 결론.....	34
VI. 참고문헌.....	35

그림 목록

- 그림 1. 몇 가지 일반적인 산-염기 지시약과 색변화
- 그림 2. 아조염료의 구조와 H⁺에 의한 양성자화
- 그림 3. AlPO₄-5의 구조
- 그림 4. 결함구조를 가지는 AlPO₄-5의 구조 및 물 분자 흡착
- 그림 5. AlPO₄-5내 결함구조에 의한 물 분자 분해 및 아조염료의 양성자화
- 그림 6. 아조염료 합성 반응식
- 그림 7. AlPO₄-5의 합성 후, 분쇄한 후의 SEM 이미지, p-XRD 데이터
- 그림 8. AlPO₄-5의 N₂ 흡착 등온선과 수증기 흡착 등온선
- 그림 9. 아조염료의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 디지털 이미지, 아조염료가 캡슐화 된 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수 스펙트럼
- 그림 10. 디지털 이미지(아조염료의 캡슐화 전, 후 그리고 캡슐화 후 원심 분리), 원심분리 후 상층액의 UV-vis 스펙트럼
- 그림 11. 1차 알코올에 대한 AZO@AlPO₄-5의 감도와 상대 극성 사이의 관계 도식
- 그림 12. 1차 알코올 및 다른 유기용매의 수분 함량에 따른 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수 스펙트럼
- 그림 13. 1차 알코올 및 다른 유기 용매의 수분 함량에 따른 Kubelka-Munk 변화 값에 따른 도식
- 그림 14. 다양한 유기용매의 수분 함량에 따른 AZO@AlPO₄-5의 비양성자화를 나타내는 $\lambda_{\max}(\text{blue})$ 와 양성자화를 나타내는 $\lambda_{\max}(\text{red})$ 에 해당하는

Kubelka-Munk 변화량을 각각 직선 도시

그림 15. 1-propanol 샘플(0.0 wt% H₂O), 1-propanol 샘플(3.1 wt% H₂O)에 대한 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수 스펙트럼 및 디지털 사진

그림 16. ethanol 내의 수분 함량의 정량 분석을 위한 AZO@AlPO₄-5(red)와 칼 피셔 방법(blue)과의 비교, 색 도표를 이용한 ethanol(3.1 wt% H₂O) 샘플의 수분 함량 결정

그림 17. ethanol 샘플을 이용한 재사용 실험의 UV-vis 흡수 스펙트럼

그림 18. 다양한 상대습도 값에서 AZO@AlPO₄-5의 색 변화 및 UV-vis 흡수 스펙트럼



AlPO₄-5 나노 채널에 포함된 아조염료에 의한 유기 용매의 실시간 비색계 수분
함량 관찰

유 현 지

부 경 대 학 교 대 학 원 화 학 과

요약

제올라이트에 기능성 유기 염료를 캡슐화 하는 것은 화학적으로 안정된 수분 센서를 얻기 위해 실행 가능한 접근법이다. 본 연구는 다양한 유기 용매에 함유된 미량수분과 대기의 수분함량을 검출하기 위해 제올라이트인 AlPO₄-5에 캡슐화 된 pH에 민감한 유기 염료를 사용하였다. AlPO₄-5는 호스트 역할을 했을 뿐만 아니라 그 내부에서 화학적으로 처리된 물 분자의 분리를 촉진시켰다. 생성된 H⁺이온은 캡슐화 된 아조염료를 양성자화 시켜 맨눈으로 뚜렷이 볼 수 있는 색 변화를 일으켰다. 수분 함량은 약 575 nm, 465 nm에서 아조염료의 광학적 흡수에 대한 비례적인 변화를 통해 파악되었다. 다양한 알코올 및 비 알코올 용제의 수분 함량에 따른 색 변화 모니터링에서 높은 민감도, 넓은 탐지 범위(0.1-5.0 wt%), 빠른 반응(5초 이내) 및 재사용성이 달성되었다. 중요한 것은, 이 방법이 전통적인 칼 피셔 방식과 비교할 수 있는 높은 민감성과 정확성을 가지고 있다는 것이다. 따라서 이러한 휴대용 및 재사용 가능한 센서 설계는 편리한 산업 프로세스와 환경 모니터링을 위해 잠재적으로 채택될 수 있다.

Real-time colorimetric water content monitoring of organic solvents by an azo dye
incorporated into AlPO₄-5 nanochannel

Hyeonji Yoo

Department of Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Encapsulation of a functional organic dye in a rigid host is a viable approach to obtain a chemically stable water sensor. This study employed a H⁺-sensitive organic dye encapsulated in a zeolite, AlPO₄-5, for the detection of atmospheric moisture and trace water in various organic solvents. AlPO₄-5 not only acted as the host but also facilitated the dissociation of water molecules chemisorbed in its framework. The generated H⁺ protonated the encapsulated azo dye, resulting in a color change that could be clearly seen with the naked eyes. The water content was determined from the ratiometric change in the optical absorption of the azo dye at ~575 and ~465 nm. A high sensitivity, broad detection range (0.1–5.0 wt%), fast response (within 5 s), and multiple reusability were achieved in the colorimetric monitoring of various alcohol and non-alcohol solvents. Importantly, we demonstrated that this method has high sensitivity and comparable accuracy to the traditional Karl Fisher method. Thus, our portable and reusable sensor design can be potentially adopted for convenient industrial process and environmental monitoring.

I. 서 론

물은 일반적으로 석유 산업의 건식 화학 제품 공정에서 불순물로 간주된다. 미량의 물은 화학 활성 및 응용 뿐만 아니라 제품의 수율에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 산업 공정에서 기체/액체 유기 제품에서 정확하고 빠른 수분 확인은 높은 품질, 수율 및 신뢰성을 유지하는데 매우 중요하다^[1,2].

전통적으로 칼 피셔(Karl Fisher) 방법은 용액 내의 수분 함량을 정량적으로 분석하기 위하여 사용된다^[3,4]. 그러나, 그 성능은 전문 장비, 물이 완벽히 제거된 셀, 숙련된 엔지니어와 같은 전문적인 환경에 제한된다. 그 외 여러 전자 기기를 이용하여 미량의 물을 탐지 하기위한 노력이 진행되어왔으나 여전히 정확도와 측정의 용이성에 대하여 부족한 점이 많다^[5,6]. 형광 물질을 이용하여 검출하는 방법과 색을 통한 검출 방법은 쉽게 샘플 준비가 가능하며, 간단한 조작으로 높은 감도 및 쉬운 검출과 같은 여러 가지 장점을 갖는다^[7-16]. 특히, 쉽게 구별되는 색상 및 감도 변화를 가진다. 미량의 수분 검출을 위한 형광 측정의 장점이 있기 때문에, 유기 분자, 금속-유기 골격 및 변형된 형광 부위를 작는 중합체를 그의 골격에 사용한 수많은 연구가 수행되었다. 그러나 형광 감지는 분자 여기를 위해 특정 파장을 갖는 별도의 광원을 필요로 하고 형광 소제가 없는 상태에서 수행 되어야하기 때문에 편리한 현장 작동에 적합하지 않다. 최근 유기염료^[17-20] 및 유기 금속 화합물^[21,22]과 같은 색 변화를 기반으로 한 센서가 개발되었다. 이러한 센서는 육안으로 직접 관찰할 수 있으면서 빠른 검출과 높은 감도를 나타내지만 동일한 상(homogeneous-phase systems)에서만 사용할 수가 있다. 대조적으로, 금속-유기골격(Metal-Organic Framework, MOF)은 동일하지 않은 상(heterogeneous-phase systems)에서

사용될 수 있으나 물에서 화학적 안정성이 제한적이다^[23,24]. 따라서 색변화를 통한 센서에서 신속하고 정확하게 검출할 수 있을 뿐만 아니라 충분한 수명을 보장하는 화학적 안정성을 가져야 한다^[25].

기능성 유기 염료와 단단한 호스트를 결합하는 것은 실용성을 위한 훌륭한 수단이다. 규칙적인 개방형 3D 나노 포어 또는 나노 채널을 가지는 미세 다공성 물질인 제올라이트(Zeolite) 및 제오타입(Zeotype) 물질은 이상적인 강성 호스트이다. 이러한 물질들의 독특한 구조적 특징은 에너지 전달(energy transfer)^[26,27], 비선형 광학(nonlinear optics)^[28,29] 및 광학 태깅(optical tagging)^[30]과 같은 분야에 적용될 수 있는 넓은 탐색단 시스템을 제공한다. 수분 센서의 재료로 몇 가지 제올라이트의 예가 있다. 예를 들어, 형광기반으로 Ag 나노 입자^[31]가 함유된 LTA-제올라이트가 에탄올 내의 수분을 마이크로 범위까지 측정한다. 또한 물에 용해된 유기체의 검출을 위해 MFI-제올라이트가 코팅된 광섬유가 개발되었다. 이 경우 제올라이트 세공 내의 수용액으로부터 유기 분자의 선택적 흡착에 의해 발생하는 광학 반사율 변화를 측정함으로써 검출이 가능하다^[32].

본 연구에서 아조염료의 호스트로써, 또한 물 분자를 분리가능한 골격으로써 이용한다. 다양한 유기 용매에서 미량의 수분을 검출할 때 연구된 센서의 성능을 평가하기 위하여 정통적인 칼 피셔 방법과 비교한다.

II. 연구 배경

1. 산-염기(acid-base)

식초에 있는 아세트산, 레몬을 비롯한 감귤류 과일에 있는 시트르산, 시판 용 제산제 성분인 수산화 마그네슘, 가정용 청소용품에 포함된 암모니아 등이 우리가 일상생활에서 접하는 산과 염기에 속한다. 약 0.15 M 농도의 염산은 위액의 산 농도이며 소화에 필수적이고, 매일 1.2~1.5 L씩 위벽에서 분비되고 있다.

산과 염기의 특징은 수세기 동안 알려져 왔다. 산은 철, 아연과 같은 금속과 반응하여 기체를 발생하고, 토양의 산성에 따라 수국 꽃의 색이 변화한다. 산과 염기를 알맞은 비율로 혼합하면 산과 염기의 특징은 사라지고 염(salt)이라고 하는 새로운 물질이 얻어진다.^[33]

1.1. 산-염기의 정의

산과 염기를 정의하는데 여러가지 이론이 존재한다. 가장 일반적으로 많이 설명하고 있는 것이 Arrhenius 산, 염기 정의이다. 정의에 의하면 물에서 해리하여 수소이온(H^+)을 생성하는 물질을 산, 수산화 이온(OH^-)을 생성하는 물질을 염기라고 정의한다. 그러나 Arrhenius 정의만으로는 모든 물질의 산, 염기를 정의할 수 없다. 예를 들어 암모니아(NH_3)가 왜 염기인지를 설명할 수 없다. Arrhenius 정의보다 더 일반적으로 나타낸 이론이 Brønsted-Lowry 산, 염기 정의이다. 산은 다른 물질에게 양성자(H^+ 이온)를 줄 수 있는 물질이며, 염기는 반대로 H^+ 이온을 받을 수 있는 물질이다. Brønsted-Lowry에 의하면 NH_3 는 H^+ 이온을 받을 수 있기 때문에 염기이다. 이외에

도 전자쌍을 받을 수 있는 물질을 산, 전자쌍을 줄 수 있는 물질을 염기라고 정의한 Lewis 산, 염기가 있다.^[34]

산과 염기의 척도를 나타내는 수치를 수소 이온 농도 지수(pH)라고 한다. pH는 수소이온(H⁺)에 -log를 취하여 나타내는 값으로 pH가 7이면 중성, 7보다 작으면 산성, 7 보다 크면 염기성을 띤다.

1.2. 산-염기 지시약(acid-base indicator)

pH를 측정하기 위해 많은 물질들이 개발되었다. 그 중에서 널리 이용하고 있는 것이 바로 산-염기 지시약이다. 산-염기 지시약은 용액의 pH를 측정하기 위해 사용하는 약품으로 측정하고자 하는 pH 영역에 따라 지시약을 선택하여 사용한다.(그림 1.)

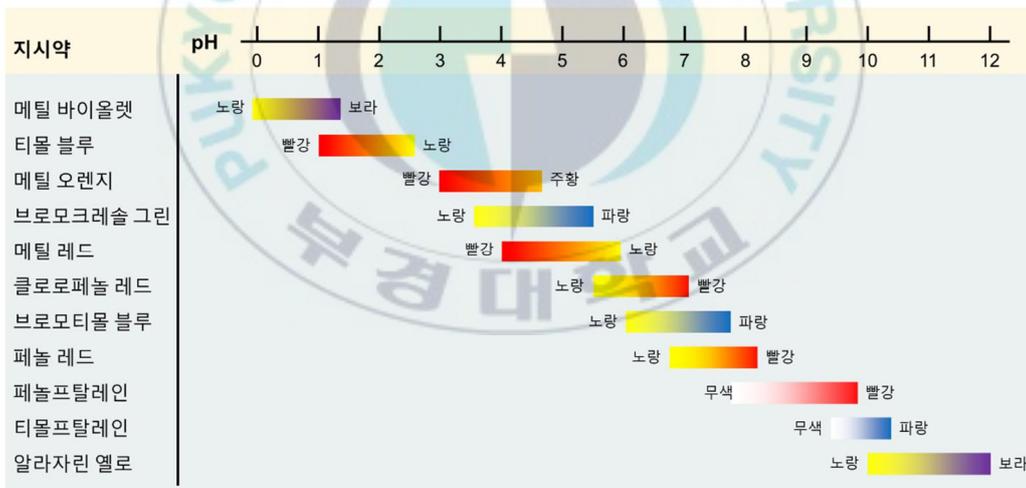


그림 1. 몇 가지 일반적인 산-염기 지시약과 색 변화

일반적으로 산-염기 지시약은 2 pH 단위 범위에서 색이 변화하며 여러가지 범위의 pH를 지시약으로 측정하기 위해서는 하나의 지시약만이 아닌 여러 지시약을 섞어 사용한다^[33]. (예: 만능지시약)

1.3. 아조염료(AZO dye)

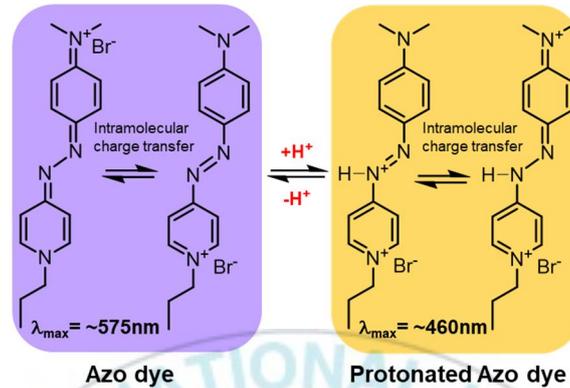


그림 2. 아조염료의 구조와 H⁺에 의한 양성자화

아조염료는 두개의 방향족 물질 사이에 -N=N- (아조)결합을 가지고 있어 아조염료라 부른다. 정식 명칭은 (E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)-1-propylpyridin-1-ium bromide으로 그림 2와 같은 구조를 가진다. 아조염료는 산-염기 지시약과 마찬가지로 산에 노출이 되면 양성자화가 일어나 색이 보라색에서 노랑색으로 변화한다. 그러나 약 1.0-6.1 pH 영역에서 색이 변화하며 비교적 넓은 영역의 pH 변화를 나타낸다. 색의 변화는 간단히 UV-vis spectroscopy를 이용하여 수치화하여 확인할 수 있으며 양성자화 되지 않은 아조염료의 경우 λ_{max} 값이 ~575 nm이며 양성자화 되어 색이 변화한 아조염료의 경우 λ_{max} 값이 ~460 nm에 해당한다.

2. 제올라이트(Zeolite)

2.1. 정의

제올라이트(zeolite)라는 이름은 끓는 돌(zein + litos)이라는 그리스어에서 유래되었다. 고체 산화물로 가열하여도 끓지는 않으나, 가열할 때 내부의 수분이 증발하여 생성된 수증기가 발생하는 모양이 마치 끓는 것처럼 보여 붙여진 이름이다.

제올라이트는 구성 원자의 결합 방법에 특징이 있는 물질로 중심원자인 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자 네 개와 정사면체(TO_4) 형태로 배위한다. TO_4 단위는 산소 원자를 서로 공유하면서 결합을 이루고 있으며 결합하는 방법에 따라 다양한 구조가 가능하다. TO_4 단위가 모여 2차 결합 구조(secondary building unit: SBU)을 형성하며 일정한 배열로 여러 SBU가 3차원적 규칙성을 유지하면서 결합하여 제올라이트를 형성한다. 다음과 같은 방식으로 형성된 제올라이트는 모양과 크기가 일정한 미세 세공이 가지고 있다. 수 많은 세공을 가진 다공성 물질로 세공의 크기보다 작은 분자들은 세공내를 자유롭게 이동할 수 있으며 세공 내부의 화학적 성질에 따라 화학적, 물리적 흡착 및 화학반응이 일어날 수 있다^[35-37].

2.2. 특징

(1) 양이온 교환 성질

제올라이트를 구성하는 기본원소인 실리콘과 알루미늄은 4개의 산소와 결합하여 사면체 구조를 이룬다. 실리콘은 최 외각 전자 수가 4개로 산소와 결합을 이루면 전기적인 중성을 이루지만, 알루미늄의 경우 최 외각 전

자수가 3개 이므로 산소와 결합 시 음전하를 띠게 된다. 이러한 전하의 불균형을 해소하기 위해 counter ion이라 불리우는 양이온을 가진다. 일반적으로 알칼리 또는 알칼리 토금속의 양이온을 가지며 음전하를 띠는 제올라이트 골격과 정전기적 인력으로 결합되어 있다. 제올라이트 내의 양이온은 다른 양이온과 쉽게 교환되며 원하는 이온을 내부에 위치시킬 수 있다. 제올라이트의 양이온 교환 성질은 양이온의 크기, 전하수, 농도 등에 영향을 받는다^[38].

(2) 흡착 성질

흡착이란 물체 표면의 농도가 주위보다 증가하는 현상을 말한다. 제올라이트는 다공성 물질로 넓은 표면적을 가지고 있어 큰 흡착용량을 가지는 물질이다. 제올라이트를 높은 온도에서 배기하여 내부에 흡착되어 있는 물질을 제거하면 다른 물질이 흡착할 수 있는 공간이 생겨나며 일반적으로 제올라이트는 높은 온도에서 안정성이 높다. 또한 내부 골격의 화학적 환경을 변화시켜 내부의 흡착성을 높이거나 특정 물질을 흡착시키기도 한다. 예를 들어 일반적으로 제올라이트는 많은 물 분자를 포함하고 있다. 이는 제올라이트 내부 골격이 음전하를 띠고 있어 물 분자와 같은 극성을 가지는 물질의 흡착성을 높인다. 따라서 내부의 Si/Al 비율을 조절하거나 양이온의 종류에 따라 흡착되는 물질과 그 정도가 달라질 수 있다^[37].

(3) 산성 및 염기성.

제올라이트는 실리콘과 알루미늄이 모두 산소와 강하게 결합 되어있어 자유전자가 생기지 않아 전기가 흐르지 않는다. 그러나 실리콘과 알루미늄의 하전이 서로 다르고 전기 음성도의 차이가 있어 골격 내 위치에 따라 전자 밀도가 높은 염기점과 전자 밀도가 낮은 산점이 생겨난다. 고체 산으로써의 제올라이트는 양성자를 주는 Brønsted 산점과 전자쌍을 받는 Lewis

산점을 가지며 이는 Si/Al의 비율에 따라 변화한다. 염기점은 이온화 경향이 강한 양이온이 존재하는 제올라이트에서 나타난다. 이외에도 제올라이트의 산/염기성은 내부 양이온 종류와 교환 정도 등 골격 내 화학적 환경에 따라 달라진다^[39].

2.3. 제올라이트 유사 물질

제올라이트 유사 물질 또는 제오 타입이라는 물질은 제올라이트와 같은 구조를 이루지만 TO_4 기본 단위의 중심이 실리콘이나 알루미늄이 아닌 다른 원자(P, Zn, Fe, Cu, Ti, Ga 등)로 이루어져 있다. 제올라이트처럼 TO_4 기본 단위 구조들이 모여 일정한 미세 세공을 가지는 다공성 물질을 만든다. 그 중에서 실리콘 대신 인이 들어가 인과 알루미늄으로 이루어진 $AlPO_4$ 계 제올라이트 유사 물질은 많이 연구되어 왔으며 종류가 상당히 많다. 실리콘 원자가 골격에 들어 있으면 SAPO, 마그네슘이 골격에 들어 있으면 MgPO 등으로 매우 다양하다^[40].

2.4. $AlPO_4-5$

주로 무기물로 이루어진 다공성 물질인 제올라이트는 촉매, 흡착, 분리, 호스트-게스트 어셈블리 및 기능성 재료 분야에서 널리 이용되고 있다. 1980년대 초 알루미늄 포스페이트 분자체($AlPO_4$)의 발견으로 금속 인산 염으로 이루어진 열린 골격 구조의 연구가 많이 진행되었다.

$AlPO_4-5$ 는 육각형 구조로 패킹 된 개방 1D 채널의 배열을 형성하는 AlO_4 와 PO_4 사면체의 4각형 또는 6각형의 고리를 포함하는 제올라이트이다. 주요 채널은 직경이 7.3 Å으로 정전기적인 중성인 골격을 가진다.

AlPO₄-5는 구조적 특징으로 인하여 유기물이 규칙적으로 배열된 유기-무기 복합물에 사용될 수 있다^[41-44]. (그림 3.)

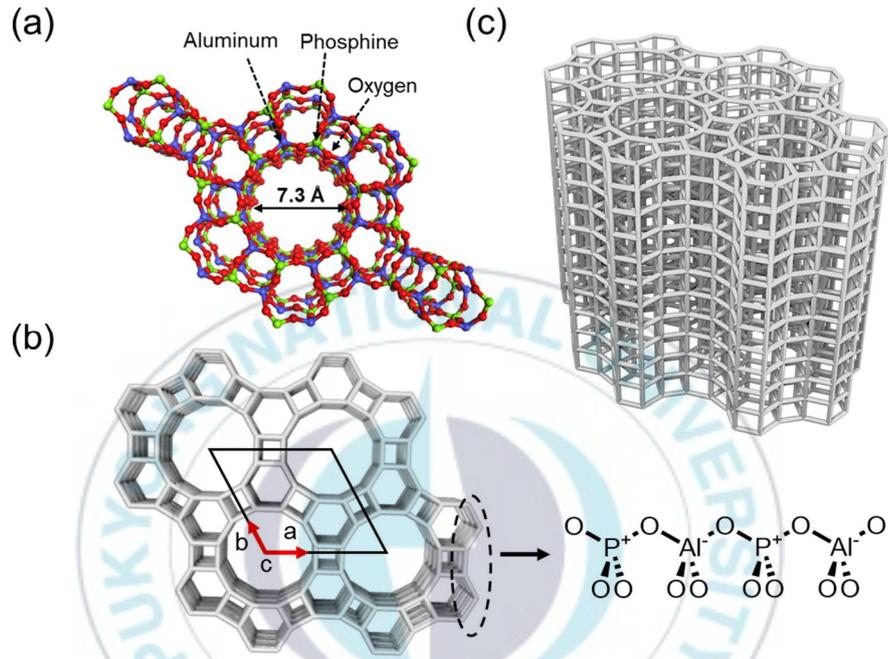
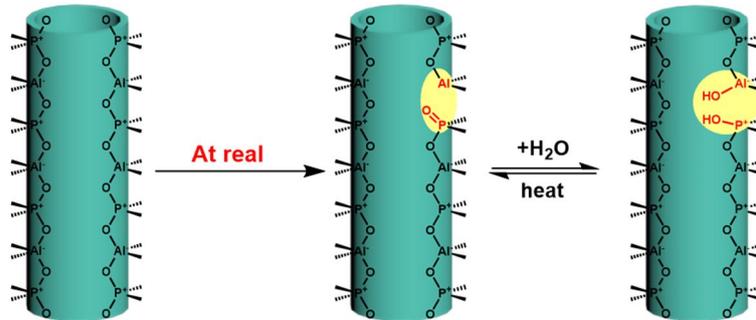


그림 3. AlPO₄-5의 구조

AlPO₄-5의 인은 최외각 전자가 5개이며 산소 4개와 결합을 하면 -1 음전하를 가지고 알루미늄은 최외각 전자가 3개로 +1 양전하를 가진다. 이상적으로 결합하여 구조를 형성하면 음전하와 양전하가 만나 상쇄가 되어 AlPO₄-5 골격은 전기적인 중성을 이다. 그러나 실제로는 인과 알루미늄이 정확하게 교차하여 1:1로 결합 되어있지 않다. 실제구조는 중간에 인과 알루미늄이 각각 연속적으로 존재하거나 인과 알루미늄의 결합사이에 산소가 없어 결합이 끊어진 경우가 존재하여 결합구조를 만든다^[45]. (그림 4.)



Ideal $\text{AlPO}_4\text{-5}$ structure

Defect site in $\text{AlPO}_4\text{-5}$ nanochannels

그림 4. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 이상적으로 $[\text{AlO}_4]^-$ 와 $[\text{PO}_4]^{+}$ 가 결합된 골격 구조와 실제 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 골격의 결합구조 및 내부에 물 분자가 들어 감에 따른 변화

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 골격에 결함이 생겨나면 전자를 받을 수 있는 Lewis 산점이 생겨난다. 이러한 골격에 물 분자가 접근하면 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 로 분리가 일어나며 각 이온이 골격과 결합한다. (그림 4.) 다음과 같은 결합은 가역적으로 충분한 온도를 가하여 주면 물 분자가 증발하여 제거되며 골격은 원래의 Lewis 산점을 회복한다^[46].

2.5. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 응용

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ 는 c축으로 채널을 가지고 있는 제올라이트이다. 내부의 채널은 약 7.3 Å으로 비교적 넓으며 구조적 특징으로 인해 여러 유기물질을 흡착시킬 수 있다. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 내부에 아조염료를 흡착시키면 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 내에 아조염료가 일정하게 배열된다. 내부에 물 분자가 들어가 그림 5와 같이 물 분자의 분해로 생겨난 H^+ 이온은 골격과 상호작용하지 않고 아조염료의 $-\text{N}=\text{N}-$ 을 양성자화 시킨다. 양성자화 된 아조염료는 보라색에서 노랑색으로 변화한다. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 내부에 아조염료를 위치시킴으로 물 분자, 즉 수분의 유무를

육안으로 쉽게 확인할 수 있게 된다.

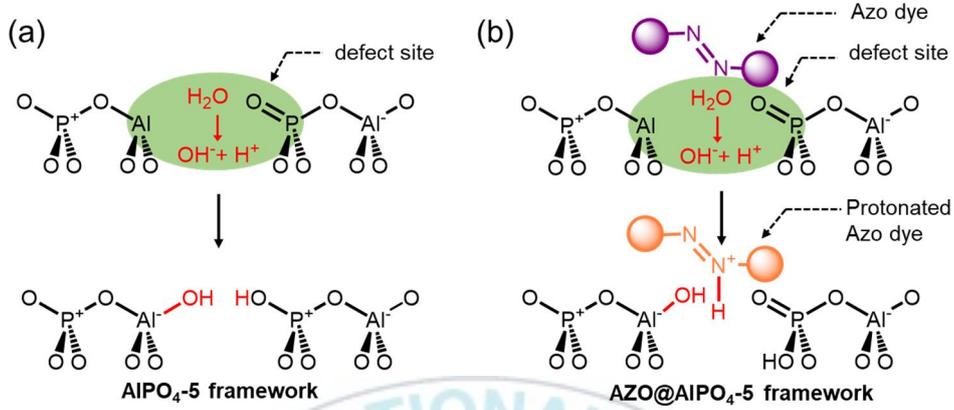


그림 5. (a) AlPO₄-5내의 결함구조에 의한 물 분자 분해, (b) AlPO₄-5내에 포함된 아조염료의 양성자화

제올라이트는 대부분의 유기물질에 녹지 않으며 간단한 작업을 통하여 제올라이트와 용액을 분리할 수 있다. 다시 말해서 제올라이트를 사용함으로써 균일상이 아닌 불균일상에서의 반응이 가능하게 된다. 예를 들어 에탄올 용액 내의 수분을 측정하기 위해 아조염료가 포함된 AlPO₄-5를 이용한 후 쉽게 에탄올과 AlPO₄-5를 분리할 수 있으며 내부의 에탄올과 물은 약간의 열을 가하여 제거해주면 가역적으로 다시 되돌아오게 된다.

Ⅲ. 실험 방법

1. 시약

아조염료의 합성을 위하여 4-aminopyridine(98%, Alfa Aesar), N,N-dimethylaniline(98%, Alfa Aesar), sodium nitrite(NaNO_2 , 99%, Samchun Chemicals), hydrochloric acid(HCl, 37 wt% aqueous solution, Samchun Chemicals), and 1-bromopropane(99.9%, Alfa Aesar)을 이용한다.

제올라이트 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 합성을 위하여 pseudoboehmite(Al_2O_3 , Samchun Chemicals), phosphoric acid(H_3PO_4 , 85.0 wt% aqueous solution, Alfa Aesar), and triethylamine(TEA, 99%, Sigma-Aldrich)을 사용한다.

유기용매 무수물은 methanol(99.9%, Alfa Aesar), ethanol(99.9%, Samchun Chemicals), 1-propanol(99.9%, Alfa Aesar), 1-butanol(99.9%, Alfa Aesar), ethyl acetate(99.9%, Acros Organics), diethyl ether(99.9%, Honeywell Research Chemicals), tetrahydrofuran(99.9%, Alfa Aesar), and 2-methoxyethanol(99.0%, Junsei Chemical)을 수분 검출 실험에 이용한다.

2. 아조염료((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)-1-propylpyridin-1-ium bromide)의 합성

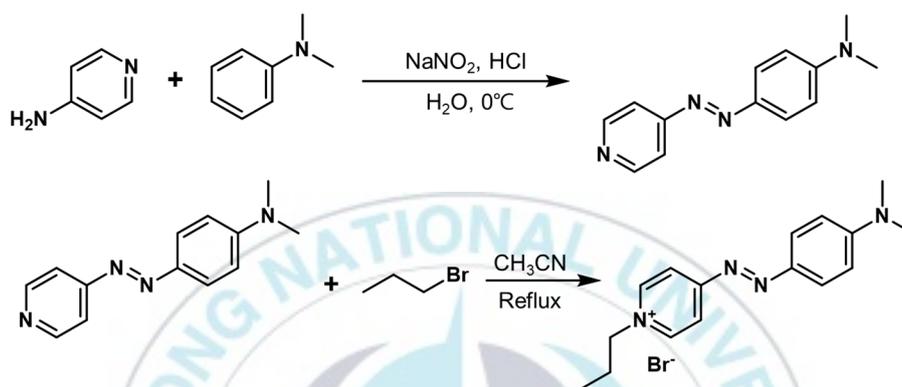


그림 6. 아조염료 합성 반응식

(E)-N,N-dimethyl-4-(pyridin-4-yl diazenyl)aniline을 다음과 같이 다이아조늄 커플링을 통하여 합성한다^[47]. NaNO₂(2.26 g)를 유리 바이알(용량 : 25 ml)에 서 물(10 ml)에 용해시킨 후, 별도로 4-aminopyridine(2.75 g, 0.029 mol)을 둥근 바닥 플라스크(용량 : 100 ml)에서 물(50 ml)에 첨가한다. HCl(7.75 g)을 천천히 첨가하고, 4-aminopyridine이 완전히 용해될 때까지 교반 한다. NaNO₂ 용액을 얼음수조 하에서 4-aminopyridine 용액에 천천히 첨가하고, 온도를 0 °C로 유지한다. NaNO₂ 첨가 후 혼합물을 3분동안 연속적으로 교반 하여 벤조다이아조늄 염의 황록색 용액을 얻는다.

이어서, 벤조다이아조늄 염 용액을 교반 하면서 N,N-dimethylaniline(3.60 g,

0.03 mol)을 천천히 첨가하고 얼음수조 내에서 냉각시킨다. N,N-dimethylaniline을 첨가하는 동안 다량의 검붉은색 침전물을 얻는다. 이 혼합물을 0 °C에서 10분간 교반 하여 반응을 완결시킨다. 반응이 끝난 후 반응물을 NaHCO₃ 용액으로 중화시키고 생성된 짙은 적갈색 고체 혼합물을 여과한 후 다량의 물로 세척하여 염을 제거한다. 여과한 생성물은 진공하에서 몇 시간동안 건조 후 diethyl ether로 재결정을 진행한다.

아조염료는 (E)-N,N-dimethyl-4-(pyridin-4-yl diazenyl)aniline(0.80 g, 3.54 mmol)과 1-bromopropane(5.48 g, 0.045 mol)을 acetonitrile(100 ml)하에서 하루동안 환류 시켜 얻는다. 반응 후 evaporator를 사용하여 용매를 제거한 후, ethyl acetate(100 ml)을 첨가한다. 실리카 겔 컬럼을 이용하여 순수한 ethyl acetate가 얻어질 때까지 ethyl acetate를 컬럼에 통과시킨다. 생성물을 실리카 겔로부터 분리하기 위해, methanol(200 ml)을 첨가하고 1시간동안 교반 한다. 생성물을 함유하는 진한 자주색 용액을 여과지를 사용하여 여과하여 수집한다. 진한 자주색 생성물의 용매를 증발시킨 후 최소한의 ethanol에 재 용해시킨다. 용액에 diethyl ether를 첨가하여 -20 °C에서 12시간동안 유지한다. 유리용기의 바닥에 침전된 아조염료를 여과에 의해 분리하고 진공 오븐에서 건조시켜 최종 생성물을 수득하였으며, 이는 ¹H/¹³C NMR 및 고분해능 질량분광법(HRMS)을 이용하여 분석한다.

3. 제올라이트 AIPO₄-5 합성

1Al₂O₃ : 0.75P₂O₅ : 1.3TEA : 30.6H₂O의 몰 비를 갖는 합성 겔을 제조한다^[41]. Pseudoboehmite(2.6 g)을 증류수(DDW; 10.0 g)와 H₃PO₄(4.3 g)이 포함된 용액에 천천히 첨가한다. 혼합물을 30분간 교반 한다. 이어서, DDW(3.8 g)와 TEA(3.4 g)이 섞인 용액을 앞의 현탁액에 천천히 첨가한다. 혼합물을 4시간동안 교반 한다. AIPO₄-5 겔을 성장시키기 위하여 autoclave을 이용하여 12시간동안 200 °C 오븐에 둔다. 반응이 끝난 AIPO₄-5는 원심분리기를 이용하여 세척한 후 100 °C 오븐에서 건조한다. 건조된 AIPO₄-5는 몰타르를 이용하여 미세하게 분쇄하고 550 °C에서 12시간동안 유기주형(organic template)를 제거한다.

4. AIPO₄-5 내 아조염료 캡슐화

아조염료를 AIPO₄-5 나노 채널에 캡슐화 시키기 위해 분쇄된 AIPO₄-5 결정(1.0 g)을 아조염료가 함유된 메탄올 용액(10 ml, 0.23 mM)과 바이알(용량 : 25 ml)내에서 실온에서 하루동안 교반 한다. 그 후 자주색으로 변한 AIPO₄-5 결정을 원심 분리기를 이용하여 용액으로부터 분리한다. 아조염료가 AIPO₄-5 나노 채널 내에 완전히 혼입되었음을 확인하기 위하여 메탄올을 첨가하고 원심 분리하여 상층액의 흡수 스펙트럼을 확인한다. 아조염료가 캡슐화 된 AIPO₄-5(AZO@AIPO₄-5)을 에탄올로 5회 세척하고 65 °C 오븐에서 건조시킨다. 상층액은 또한 UV-vis 분광법에 의해 염료의 존재 여부를 확인한다.

5. 다양한 유기 용매에서 수분 감지

AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 분광측정은 UV-vis quartz cell(diameter : 22 mm, path length : 2 mm)에 넣어 진행하였으며 반사모드로 측정한다. 수분을 제거하기 위해 100 °C 오븐에서 1시간동안 AZO@AlPO₄-5가 들어있는 셀을 건조한다. 건조 후 셀을 즉시 밀봉하고 냉각한다. 원하는 양의 수분을 함유하는 유기용매(600 μl)를 빠르게 첨가하고 셀을 완전히 밀봉한다. 이때 AZO@AlPO₄-5를 완전히 분산시키기 위하여 몇 초간 ultra-sonication을 이용한다. 끝으로 UV-vis 분광측정을 반사모드로 측정한다.

6. 기기

샘플의 UV-vis 스펙트럼은 반사장비가 포함된 Shimadzu UV-2600가 이용되었다. 스펙트럼은 Kubelka-Munk 기능을 이용하여 흡광도 측면에서 표현되었다. AlPO₄-5의 주사전자현미경(SEM) 이미지는 20 kV의 가속 전압에서 JEOL JSM-7500F 전계 방출 주사 전자 현미경을 사용하여 얻었다. 또한 AlPO₄-5의 구조를 식별하기 위한 X-ray diffraction(XRD) 패턴은 Ni여과 단색의 Cu K α 방사선을 갖는 X-ray diffractometer(STOE STADI MP system)으로 얻었다. MicrotracBEL BELSORP-maxII으로 77 K하에서 N₂ 흡착 등온선을 통하여 기공의 부피와 표면적을 구하였다. 각각의 샘플은 250 °C에서 12시간 동안 고진공(~10⁻⁵ Torr)하에서 나노 채널내의 물을 완전히 제거하였다. 수증기 흡착 등온선은 MicrotracBEL BELSORP-maxII으로 298 K에서 얻었다. 전처리 조건은 N₂ 흡착 등온선에서 사용된 바와 동일하다. 유기용매의 수분함량은 Metrohm 852 Titrando 적정기를 사용하여 Karl Fisher Titration에 의해 결정되었다. 이 분석을 위한 샘플은

Metrohm 860 KF Thermoprep을 사용하여 준비되었다.



IV. 결과

1. $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 합성 결과

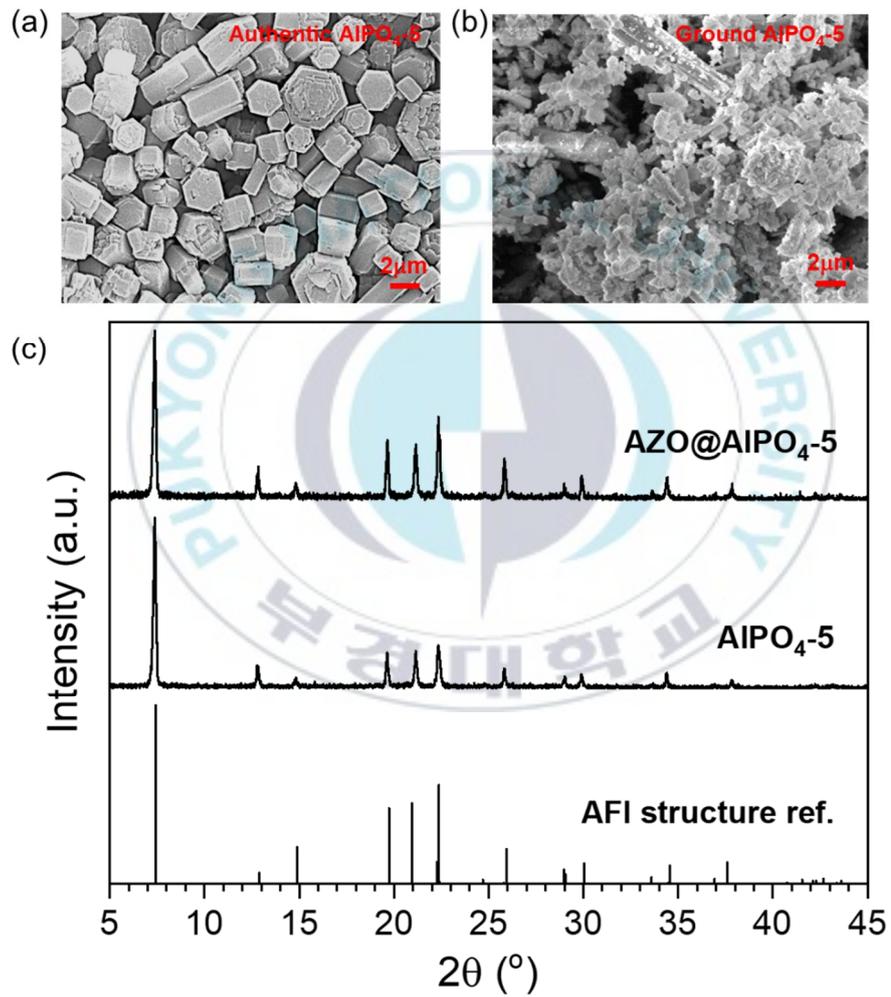


그림 7. (a) 합성 후, (b) 분쇄한 후의 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ SEM 이미지, (c) p-XRD 데이터

그림 7.는 AIPO₄-5의 SEM 이미지 이다. 육각기둥 형태를 가지고 있으며, p-XRD을 이용하여 AFI 구조 갖는 AIPO₄-5을 확인하였다.

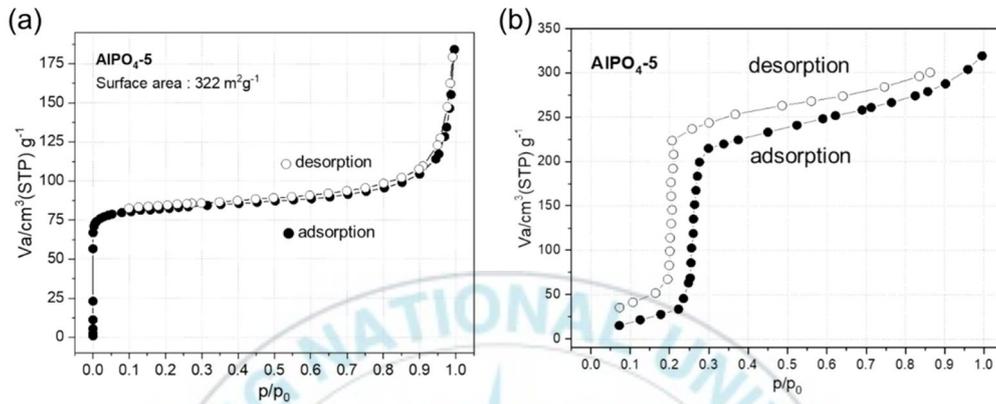


그림 8. AIPO₄-5의 (a) N₂ 흡착 등온선과 (b) 수증기 흡착 등온선

그림 8.a.는 77 K에서의 N₂ 흡착 등온선의 BET 분석은 AIPO₄-5의 표면적이 322 m²g⁻¹이며 평균 기공 직경은 약 0.71 nm임을 보여준다. 그림 8.b.은 298 K에서의 수증기 흡착 등온선은 나타낸다. 흡착량은 상대 압력이 증가함에 따라 약간 증가한다. (약 p/p₀ = 0.25까지) 그 후 p/p₀ = 0.3까지 흡착량이 급격하게 증가하며, 그 증가는 중간정도가 된다. 이러한 흡착 등온선은 IUPAC분류에 따라 타입 V에 해당하며 이전에 보고된 데이터와 일치한다. 물 분자는 AIPO₄-5 나노 채널에 흡착이 되며, 수증기 흡착은 공극에서 물 분자 사이의 강한 수소 결합으로 인하여 p/p₀ = 0.25에서 급격하게 증가한다. 298 K에서 수증기의 흡착-탈착 등온선은 p/p₀ 전체 범위에서 히스테리시스를 나타낸다. 매우 낮은 p/p₀은 나노 기공의 채움과 비움에만 기인하는 것은 아니다. 저압이력(low-power hysteresis)은 수증기 흡착 등온선의 일반적인 특징이며 AIPO₄-5에 의한 물의 강력한 응집에 대한 가장 유력한 설명은 골격의 결합 부위에서 물 분자의 해리 작용과

표면의 하이드록실(-OH) 그룹에 대한 수소결합이다. 이는 소량의 물이 존재할 경우, 오직 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 의 골격에 분해된 물질만 존재한다는 것을 나타낸다. 수산화이온(OH^-)은 Al^{3+} 와 결합하여 Al-OH 을 형성하고, 수소이온(H^+)은 표면의 산소이온에 결합하여 P-OH 를 형성하며, 이 현상을 바탕으로 나노 채널에서 물 분자의 해리에 의해 생성된 H^+ 를 정량적으로 물함량을 결정하는데 활용할 수 있다.

2. pH 의존 염료의 흡광

대부분의 pH 민감성 염료 (즉, pH 지시약)는 본질적으로 (탈) 양성자화가 가능한 발색단을 가지며, 용액이 산성 또는 염기성인지를 시각적으로 나타낼 수 있다. 따라서 pH 지시약은 아레니우스 모델에서 H_3O^+ 또는 H^+ 이온에 대한 화학적 검출기이다^[48]. 일반적으로 지시약은 pH의 변화에 따라 용액의 색이 변화한다. 기능성 pH 민감성 염료가 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 나노 채널에 포함되면 골격에 의하여 화학적으로 해리된 물분자의 H^+ 이온에 의해 염료의 색 변화를 일으킨다. 이 합리적인 가설에 의해, 우리는 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 에 캡슐화 된 pH 민감성 염료에 기초한 이상적인 물 센서를 개발하는 것을 목표로 한다.

본 연구에서 pH 민감성 염료로써 아조염료((E)-4-((4-(dimethylamino)phenyl)diazenyl)-1-propylpyridin-1-ium bromide)를 선택하였다. 이 염료는 아조(-N=N-)기에 의해 분리된 2개의 페닐 고리를 특징으로 하며, 기초 연구 및 응용 연구 모두에서 큰 관심을 받는 광범위하고 다재 다능하며 비교적 안정한 방향족 물질이다^[49]. 특히 아조염료는 전형적인 push-pull 발색단을 가지며, 여기서 전자는 π -공액 시스템을 통해 다이메틸아민으로부터 피리디늄 양이온 수용체로 전달된다^[28,42]. 이러한

전하이동이 가시광선 영역에서 강한 분자간 전하이동 흡수 밴드를 나타낸다. 고리 치환을 통하여 이러한 흡수 밴드는 자외선에서 가시광선 영역으로 어디에서나 이동할 수 있어 색의 미세조정이 가능하다. 아조염료가 양성자화 되는 경우, 그림 9.에서 나타낸 바와 같이 공여체 강도가 약해지고 또 다른 분자간 전하이동 흡수 밴드가 나타난다^[50]. 따라서 우리는 산성조건에서 아조염료의 민감성 테스트를 진행하였다. 다양한 pH (pH 1.0~6.1)에서 아조염료 수용액(0.018 mM)을 이용하여 UV-vis 분광기를 이용하여 흡수 스펙트럼을 얻는다. (그림 9.)

pH > 6에서 용액은 push 작용기(다이메틸아민)에서 pull(피리디늄)로 분자 내 전하이동에 상응하는 566 nm에서 강한 가시광선영역의 흡수를 가진다. pH가 감소함에 따라 566 nm에서의 흡광도가 점차 감소되는 반면에 457 nm에 나타난다. 등전점은 아조염료의 양성자화 및 탈 양성자화 형태 사이의 산-염기 평형을 명확하게 나타내며, 이는 pH = 1.0-6.1에서의 흡수 스펙트럼에 의해 확인된다. 이는 아조염료가 아조기의 양성자화 및 탈 양성자화에 기인하여 pH에 민감함을 나타낸다.

이 체올라이트 기반의 수분 센서의 전략은 pH 민감성 아조염료와 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 골격에서 물 분자 해리의 조합이다. 아조염료의 색 변화 정도는 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 나노 채널의 수분함량에 따라 달라질 것이다. (그림 9.d.) 따라서 유기용액의 물에 매우 민감한 센서를 만들 수 있을 것으로 기대한다.

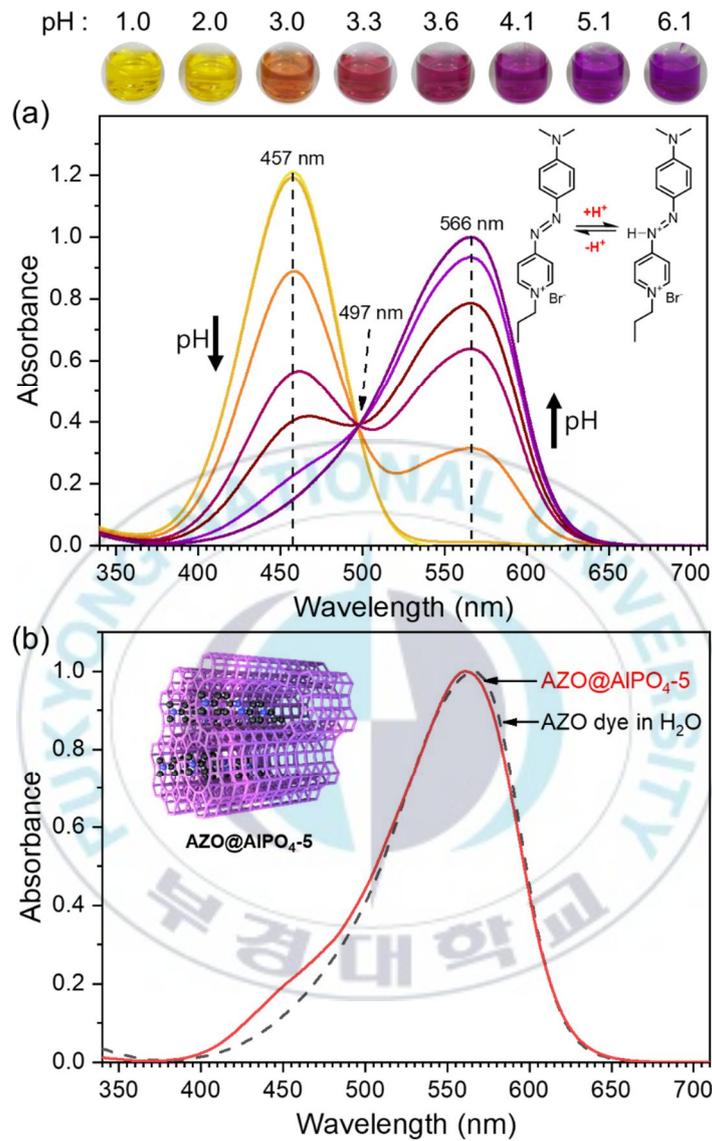


그림 9. (a) pH값이 다른 수용액에서 아조염료(0.018 mM)의 UV-vis 흡수 스펙트럼과 디지털 이미지, (b) 아조염료가 캡슐화 된 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수 스펙트럼

3. AZO@AIPO₄-5의 합성 결과

아조염료를 AIPO₄-5 나노 채널내에 캡슐화 하기 위하여 메탄올 하에서 교반 한다. 무색의 AIPO₄-5 내에 아조염료가 위치하면 보라색의 결정을 얻는다. AIPO₄-5 내 아조염료의 존재는 UV-vis 스펙트럼으로 확인하였으며, 이는 아조염료 수용액의 스펙트럼과 거의 동일하다. (그림 10.) 또한 그림 10.을 통하여 완전히 AIPO₄-5 내에 위치하였음을 나타낸다.

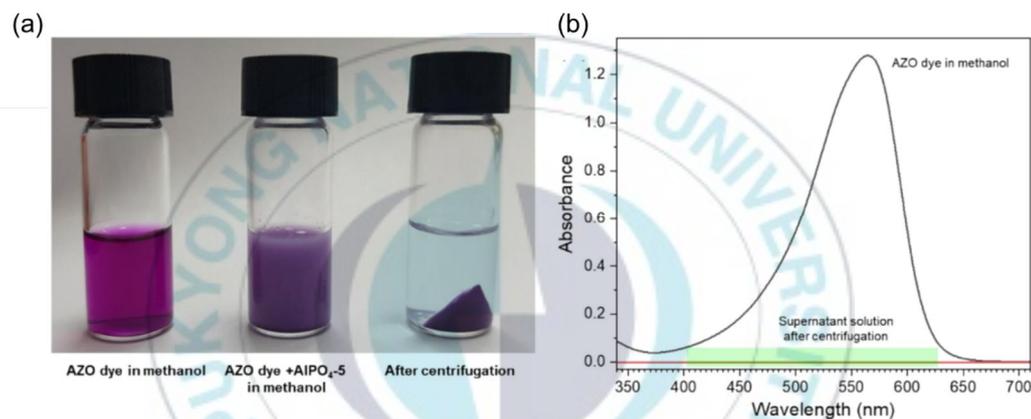


그림 10. (a) 디지털 이미지(아조염료의 캡슐화 전, 후 그리고 캡슐화 후 원심분리), (b) 원심분리 후 상층액의 UV-vis 스펙트럼

염료용액의 농도 및 AIPO₄-5의 양에 기초하여, AIPO₄-5의 단위 셀 당 최대 아조염료 분자수는 0.1이다. 계산에 대한 자세한 내용은 다음 장 (3.1.)에 설명 되어있다. 또한 혼입한 후 AZO@AIPO₄-5의 p-XRD 패턴을 통하여 구조의 변화가 없는 것을 알 수 있다.(그림 7.c.)

3.1. AlPO₄-5에 캡슐화 된 아조염료의 농도 계산

AlPO₄-5 단위 셀의 화학적 위치 :

AlPO₄-5 단위 셀의 몰 질량 :

(1) AlPO₄-5 (1.00 g) 단위 셀의 몰 수

→ 1.00 / (단위 셀의 몰 질량)

→ **6.83 x 10⁻⁴ mole**

(2) UV-vis 스펙트럼을 통하여

메탄올 하 아조염료 용액 (10 ml,

0.23 mM)이 모두 AlPO₄-5 (1.00 g)내에 위치함을 알고 있다.

AlPO₄-5 (1.00 g)내 아조염료의 총 몰 수

→ **2.30 x 10⁻⁶ mole**

(3) AlPO₄-5 단위 셀 내의 아조염료 개수

→ [(2)의 값] / [(1)의 값]

→ **3.37 x 10⁻³**

(4) AlPO₄-5 단위 셀의 부피

→ 1420.6 Å³

→ 1.4206 x 10⁻²⁷ m³

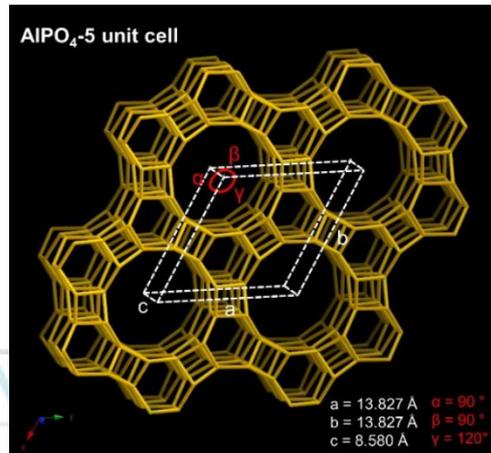
→ **1.4206 x 10⁻²⁴ L**

(5) AlPO₄-5 내에 캡슐화 된 아조염료의 농도

→ [(3)의 값 / (아보가드로 수)] / [(4)의 값]

→ 3.94 x 10⁻³ mole · L⁻¹

→ **3.94 mM**



흥미롭게도 아조염료가 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 나노 채널에 캡슐화 되면 절대로 용액으로 나오지 않는다. 예를 들어, 3일간 유기용액 내에 $\text{AZO@AlPO}_4\text{-5}$ 를 두고 상층액을 UV-vis 측정을 진행하면 어떠한 흡수를 보이지 않는다. 이는 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 나노 채널이 아조염료에 대하여 매우 강한 친화력을 가지기 때문이며, 유기용매에서 비평형, 비 가역적인 과정임을 나타낸다. 이러한 과정은 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 골격의 결함 부위와 아조염료 사이의 산-염기 상호작용에 의해서 발생할 수 있다.

4. 유기 용매내의 미량의 물 감지

다양한 유기 용매의 정량적 수분감지를 위한 $\text{AZO@AlPO}_4\text{-5}$ 의 감도는 확산 반사 UV-vis 흡수 스펙트럼을 통하여 결정된다.

Kubelka-Munk 함수를 이용하여 $\text{AZO@AlPO}_4\text{-5}$ 의 스펙트럼을 얻으며 1차 알코올 용매 (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol)의 다양한 물 농도 (wt%)을 나타낸다. (그림 12.a.) 다음 데이터는 시판되는 무수 용매를 기준으로 사용되었다. (약 0 wt% H_2O) 칼 피셔 적정에 의해 측정된 무수 1차 알코올 용매들의 수분함량은 0.1wt% 미만이다. 예를 들어 ethanol의 수분 함량이 0.0에서 7.1 wt%로 증가하면 $\text{AZO@AlPO}_4\text{-5}$ 의 색이 자주색에서 노란색으로 점진적으로 색이 변함을 육안으로 명확하게 볼 수 있다. (그림 12.) 동시에 비 양성자화 된 아조염료에 반응하는 578 nm에서의 흡수 강도는 점차 감소하고, 양성자화 된 아조염료에 반응하는 462 nm의 흡수강도는 증가한다. 또한 pH 변화에 따른 아조염료 수용액 스펙트럼과 유사하게 등전점은 496 nm에서 관찰된다. 감도 범위를 제외하고, 다른 모든 알코올은 육안으로 감지하는 것을 포함하여 유사한 패턴을 나타낸다. 흥미롭게도 선형 알코올의 탄소 원자개수가 증가함에 따라 (methanol에서

1-butanol) 수분 감지 감도의 범위가 감소한다. (methanol : 0.0 – 12.9 wt%, ethanol : 0.0 – 7.1 wt%, 1-propanol : 0.0 – 4.8 wt%, 1-butanol : 0.0 – 2.5 wt%) 다음의 이론은 설명하기 위하여 에탄올(0.038 wt%, 무수물로 간주)의 경우를 예를 들어 수분 함량 변화(x wt% = 1.3, 2.5, 3.1, 3.7, 4.9, 7.1)에 따른 578 nm에서의 Kubelka-Munk값의 변화를 도시한다. 이 분석을 다른 알코올에 대해서 동일하게 진행한다. 비록 $R^2(> 95\%)$ 값이 낮으나 각 직선 도시의 기울기는 측정가능한 범위와 관련이 있으며, 기울기가 높을수록 수분함량에 대한 민감도가 증가한다. 이러한 변화는 선형 알코올에서 탄소수가 증가함에 따라 감도가 증가하고, 직선 도시의 기울기와 극성의 선형 관계에 의해 밝혀진 것으로 용매 극성의 영향으로 인한 것임을 분명히 나타낸다. (그림 11.)

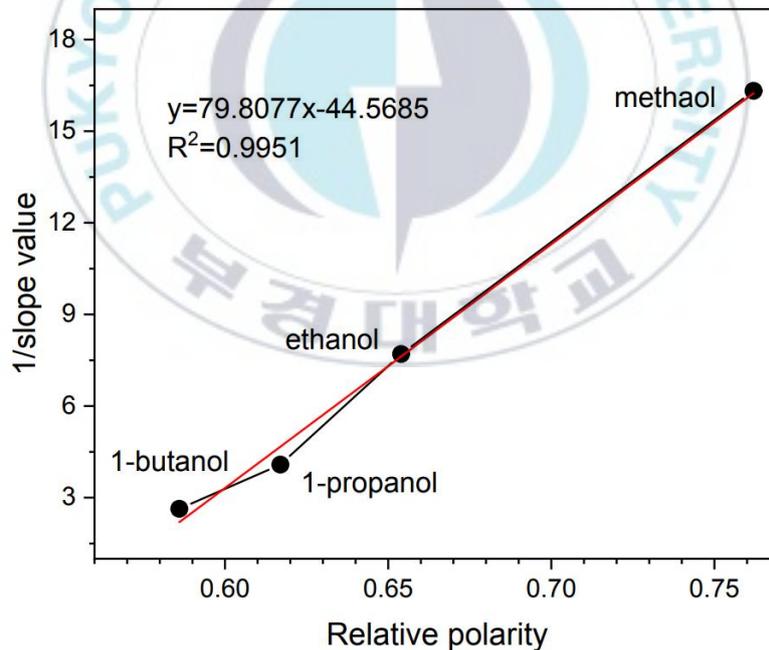


그림 11. 1차 알코올에 대한 AZO@AlPO₄₋₅의 감도와 상대 극성 사이의 관계 도시

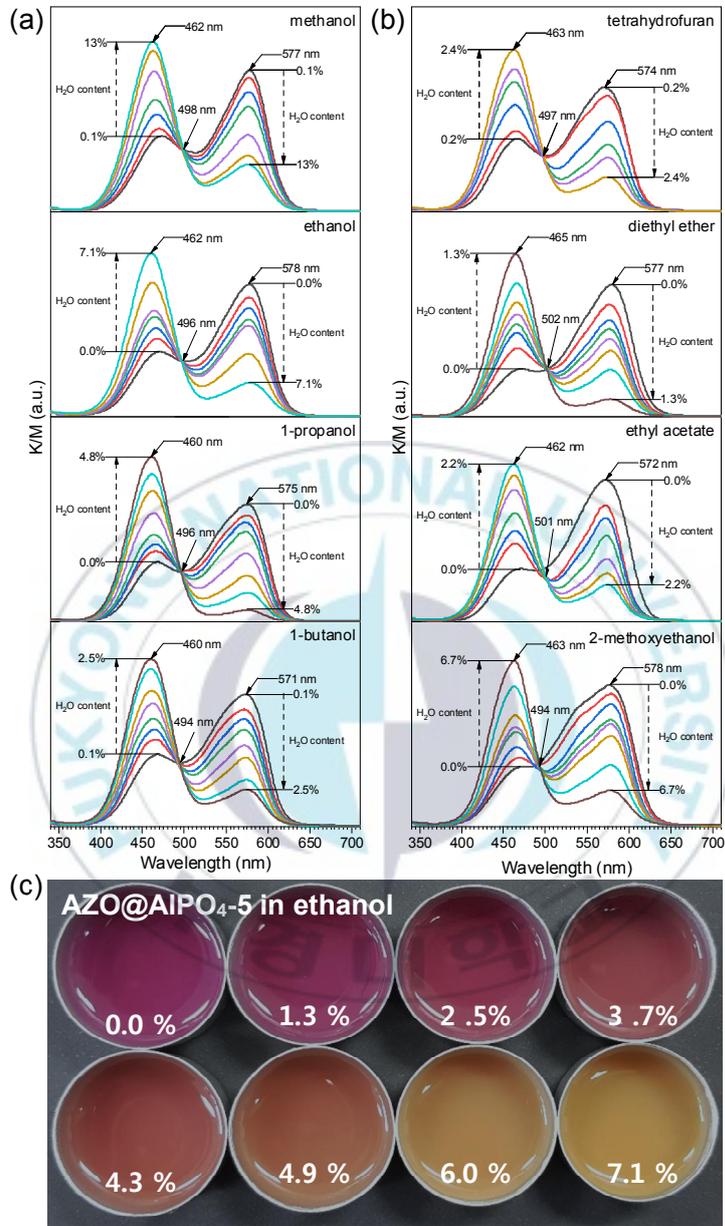


그림 12. (a) 1차 알코올(methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol) 및 (b) 다른 유기 용매(tetrahydrofuran, diethyl ether, ethyl acetate, 2-methylethanol)의 수분 함량에 따른 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수(Kubelka-Munk) 스펙트럼

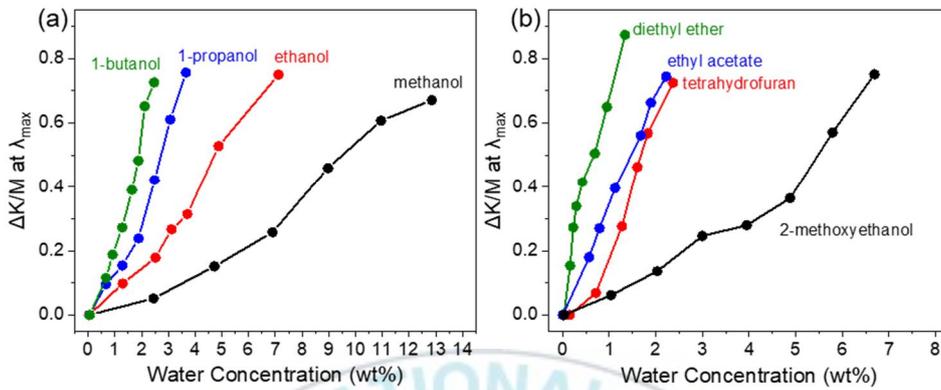


그림 13. (a) 1차 알코올(methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol) 및 (b) 다른 유기 용매(tetrahydrofuran, diethyl ether, ethyl acetate, 2-methylethanol)의 수분 함량에 따른 Kubelka-Munk 변화 값에 따른 도시

AZO@AIPO₄₋₅의 광범위한 응용을 증명하기 위하여 화학산업에서 많이 사용되는 용매(tetrahydrofuran, diethyl ether, ethyl acetate, 2-methylethanol)에 대한 수분 함량 검출 실험을 진행한다. 선형 1차 알코올의 경우와 마찬가지로 AZO@AIPO₄₋₅의 색이 수분이 존재함에 따라 변화하며 감도 및 응답 범위가 1차 알코올보다 우수하다.

~460 nm에서의 흡광도는 그림 14.의 수분함량에 대해 별도로 도시된다. 흥미롭게도 ~575 및 ~465 nm에서의 두 유형의 도시는 완전히 대칭이며, 수분 함량이 증가함에 따라 광 흡수의 선형, 점진적 변화를 나타낸다. (그림 14.의 청색 그래프) 이러한 결과는 AZO@AIPO₄₋₅가 수분 검출에 훌륭하게 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 모든 용매는 에탄올과 동일한 현상이 나타나지만, 다른 기울기를 갖는 경향을 가진다.

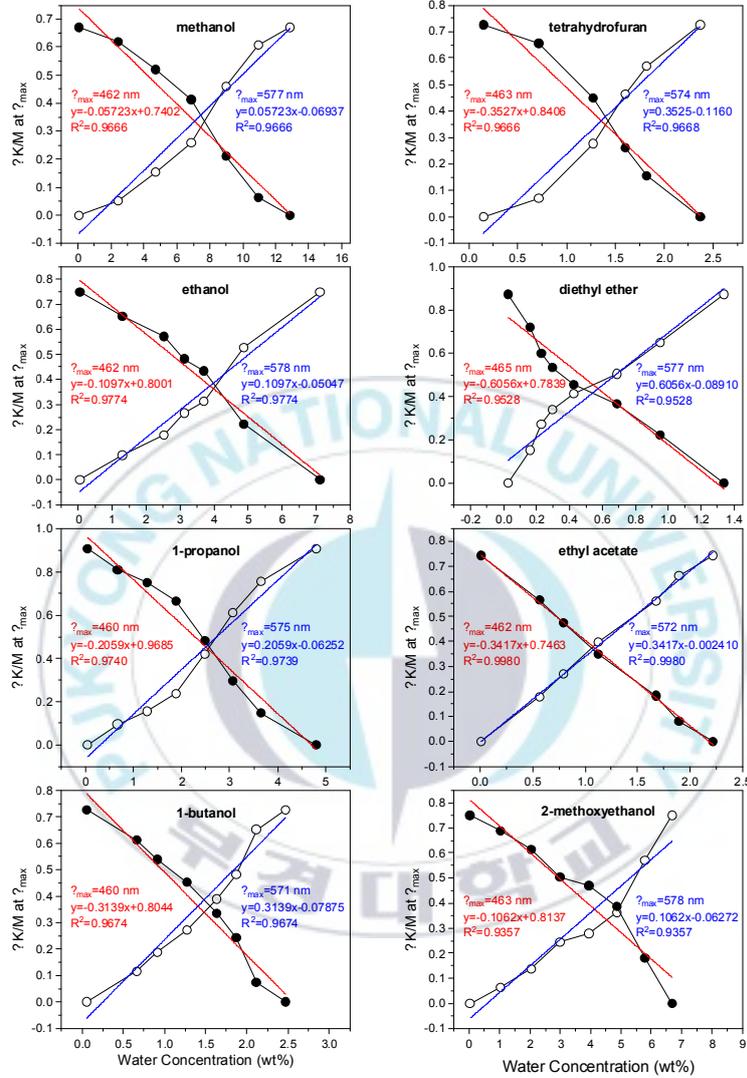


그림 14. 다양한 유기용매의 수분 함량에 따른 AZO@AlPO₄-5의 비양성자화를 나타내는 λ_{max} (blue)와 양성자화를 나타내는 λ_{max} (red)에 해당하는 Kubelka-Munk 변화량을 각각 직선 도시

수분 검출 감도에 대한 염료 로딩의 영향을 결정하기 위해 단위 셀 당

0.01, 0.06 및 0.1 분자의 서로 다른 아조염료 로딩을 가진 AZO@AIPO₄-5 샘플을 준비한다. 1-propanol을 사용하여 검출 실험을 진행하며 수분에 대한 감도가 모든 경우에서 거의 동일함을 보여준다. 그러나 적은 로딩으로 관찰된 성형성의 감소는 낮은 로딩을 갖는 샘플이 정확한 물 농도를 예측하기에 적합하지 않음을 의미한다. (그림 15.) 예를 들어 0.0 내지 3.1wt%의 수분 함량을 가지는 1-propanol에 대해 관찰된 색 변화는 더 높은 아조염료를 로딩한 AZO@AIPO₄-5가 더 명확하게 관찰된다. 결과적으로 최대의 아조염료 로딩을 갖는 AZO@AIPO₄-5가 후속 실험에 사용된다.

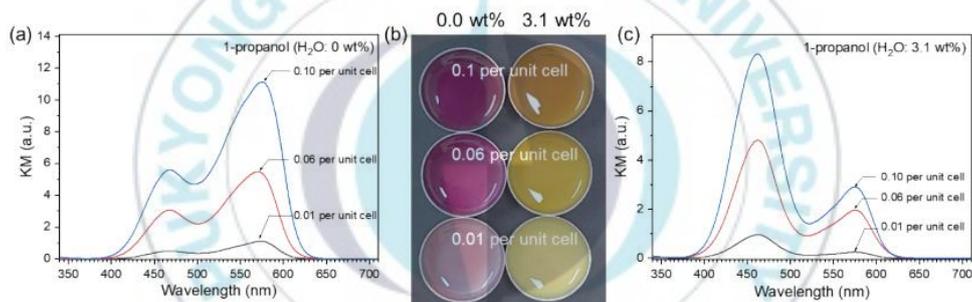


그림 15. (a) 1-propanol 샘플(0.0wt% H₂O), (c) 1-propanol 샘플(3.1wt% H₂O)에 대한 AZO@AIPO₄-5의 UV-vis(Kubelka-Munk) 흡수 스펙트럼, (b) 디지털 사진

5. 수분 검출 방법의 검증 및 실제 사용 구현

선형 관계를 통해 두 변수 사이에 인과 관계가 있는 경우 한 변수의 값을 다른 변수에서 예측할 수 있다. 비율적 흡광도의 변화를 이용하는 전략은 AZO@AIPO₄-5의 고유의 특성을 이용하여 에탄올 두 샘플의 물 함량을 정량적으로 분석을 수행함으로써 확인된다. AZO@AIPO₄-5의 흡광도와

에탄올 내의 수분 함량 정도 사이의 비례적 직선 관계는 두 개의 4.3, 6.0 wt%의 수분을 포함하는 에탄올 샘플을 이용하여 확립될 수 있다. 이 방법을 정확하게 평가하기 위해 수분 함량을 상업적으로 잘 알려진 칼 피셔 방법을 사용하여 측정한 것과 비교한다. 칼 피셔 방법과 AZO@AIPO₄₋₅의 비례적 흡광도 변화의 일치는 AZO@AIPO₄₋₅의 큰 잠재력과 실용성을 입증한 결과이다. (그림 16.a.) 이러한 결과에서 영감을 받아 AZO@AIPO₄₋₅을 배치하여 유기 용매에서 미량의 수분을 편리하고 신속하게 확인할 수 있는 시스템을 준비한다. 작은 용기(직경 : 15 mm, 깊이 : 5 mm)에 시험 용매(ethanol 샘플 0.3 ml)를 첨가하여 관찰하여 가능한 색변화로부터 수분 함량을 신속하게 추정한다. 색은 약 5초 내에 변하고 수분 함량 척도에 상응하는 색 도표와 일치한다. (그림 16.b.) 따라서 유기 용매 중의 수분 함량의 편리하게 추정이 가능하게 된다.

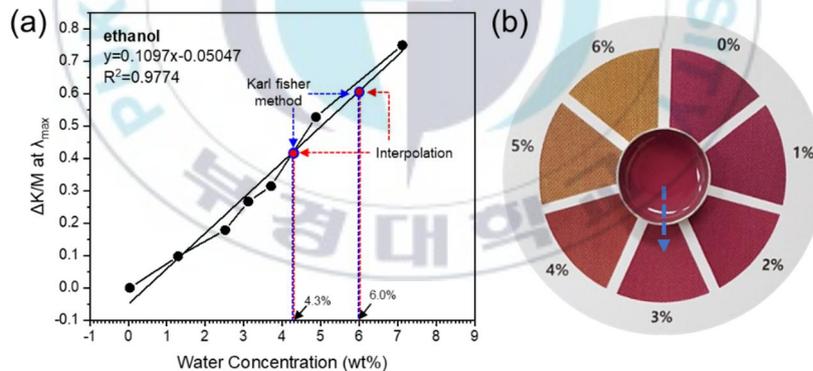


그림 16. (a) ethanol 내의 수분 함량의 정량 분석을 위한 AZO@AIPO₄₋₅ (red)와 칼 피셔 방법(blue)과의 비교. (b) 색 도표를 이용한 ethanol(3.1wt% H₂O) 샘플의 수분 함량 결정

중요한 것은 AZO@AIPO₄₋₅의 재사용 가능 여부이다. 따라서 우리는 추가적인 실험을 수행하였다. 수분 함량 분석 후, AZO@AIPO₄₋₅을 사용한

용매의 끓는점에 해당하는 온도의 오븐에 하루간 넣어두면 사용전의 AZO@AlPO₄-5로 돌아온다. 재사용 실험은 ethanol 4.0 wt% 용액으로 진행되었다. (그림 17.) 이를 통하여 AZO@AlPO₄-5가 성능 손실없이 지속적인 재사용이 가능함을 입증한다.

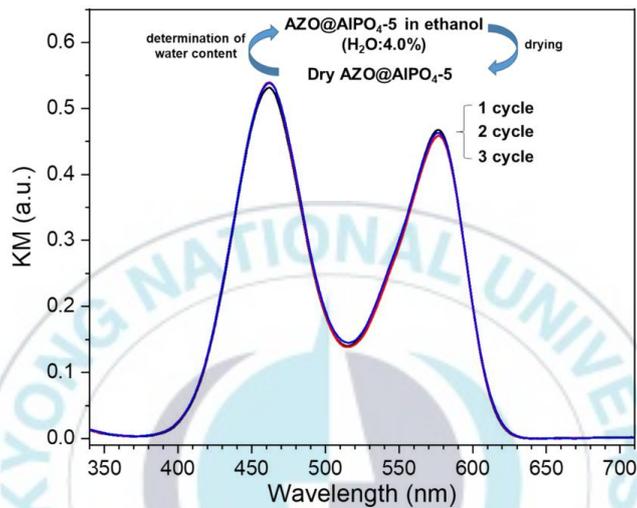


그림 17. ethanol(4.0 wt% H₂O) 샘플을 이용한 재사용 실험의 UV-vis 흡수 스펙트럼

더 나아가 공기중 수분 함량에 따른 AZO@AlPO₄-5의 색변화를 관찰한다. 상온에서 상대습도(relative humidity, RH) 0.0 - 70% 챔버 내에 3분간 둔 AZO@AlPO₄-5의 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정한다. (그림 18.) 완전히 건조된 상태의 스펙트럼은 자주색의 561 nm에서 최대의 흡수를 가진다 습한 공기에 노출이 되면 색이 점차 노란색으로 변화하며 561 nm에서의 흡수가 점차 감소한다. 이와 대조적으로 458 nm 근처에서 새로운 흡수가 나타난다. 497 nm에서 명확한 등전점이 관찰된다. 따라서 AZO@AlPO₄-5가 대기중의 습도를 감지하는 것 또한 적합한적으로 결론지어진다.

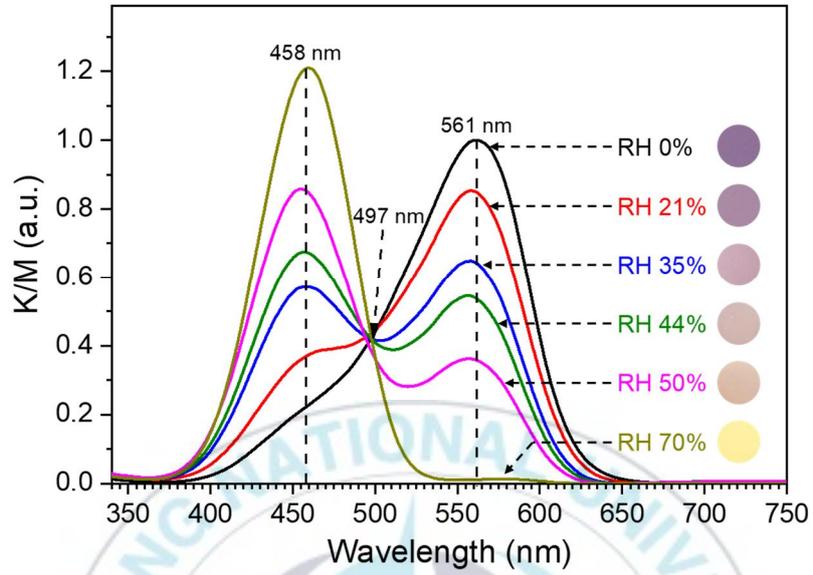


그림 18. 다양한 상대습도(RH%)값에서 AZO@AlPO₄₋₅의 색 변화 및 UV-vis (Kubelka-Munk) 흡수 스펙트럼

V. 결론

AZO@AIPO₄-5는 기능성 유기-무기 복합체로 유기 용매내의 수분 함량을 비색적으로 검출하는 데 적합하다. 주된 작동 원리는 골격에서 물 분자의 분리에 의해 생성된 H⁺ 이온에 의해 AIPO₄-5에 캡슐화 된 아조염료의 양성자화이다. AZO@AIPO₄-5은 알코올 및 비 알코올 유기 용매 모두에서 수분 검출에 대해 높은 감도를 나타낸다. 감도와 가역성 이외에도 AZO@AIPO₄-5는 저렴한 비용, 간단한 화학 합성, 쉬운 이용, 육안 탐지 및 빠른 응답 시간(몇 초 이내)과 같은 장점을 가진다. 또한 AZO@AIPO₄-5를 사용한 비색법의 정확도는 가장 정확한 기존의 방법 중 하나로 잘 알려진 칼 피셔 적정의 정확도와 유사하다. 따라서 이 AZO@AIPO₄-5을 이용한 방법은 기기의 도움없이 수분을 측정할 수 있는 휴대용 센서의 개발을 위한 길을 열었다.

VI. 참고문헌

- [1] H. S. Jung, P. Verwilt, W. Y. Kim and J. S. Kim, Fluorescent and colorimetric sensors for the detection of humidity or water content, *Chem. Soc. Rev.*, 45 (2016) 1242.
- [2] Q. Deng, Y. Li, J. Wu, Y. Liu, G. Fang, S. Wang and Y. Zhang, Highly sensitive fluorescent sensing for water based on poly (m-aminobenzoic acid), *Chem. Commun.*, 48 (2012) 3009.
- [3] H. A. Frediani, Automatic Karl Fischer Titration, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1126.
- [4] A. Cedergren and S. Jonsson, Progress in Karl Fischer Coulometry Using Diaphragm-Free Cells, *Anal. Chem.*, 73 (2001) 5611.
- [5] S. I. Ohira, K. Goto, K. Toda and P. K. Dasgupta, A capacitance sensor for water: trace moisture measurement in gases and organic solvents, *Anal. Chem.*, 84 (2012) 8891.
- [6] L. Viani, A. Minoia, J. Cornil, D. Beljonne, H.-J. Egelhaaf and J. Gierschner, J., Resonant energy transport in dye-filled monolithic crystals of zeolite L: Modeling of inhomogeneity, *Phys. Chem. C*, 120 (2016) 27192.
- [7] P. Kumar, R. Kaushik, A. Ghosh and A. D. Jose, Detection of moisture by fluorescent OFF-ON sensor in organic solvents and raw food products, *Anal. Chem.*, 88 (2016) 11314.
- [8] U. Fegade, S. Patil, R. Kaur, S. K. Sahoo, N. Singh, R. Bendre and A. Kuwar, A novel chromogenic and fluorogenic chemosensor for detection of trace water in methanol, *Sens. Actuators, B*, 210 (2015) 324.
- [9] A. Douvali, A. C. Tshipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C. D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides and M. J. Manos, Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time Detection of Traces of Water in Organic Solvents by a Flexible Metal-Organic Framework, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54 (2015) 1651.

- [10] L. Chen, J.-W. Ye, H.-P. Wang, M. Pan, S.-Y. Yin, Z.-W. Wei, L.-Y. Zhang, K. Wu, Y.-N. Fan and C.-Y. Su, Ultrafast water sensing and thermal imaging by a metal-organic framework with switchable luminescence, *Nat. Commun.*, 8 (2017) 15985.
- [11] T. Wehner, M. T. Seuffert, J. R. Sorg, M. Schneider, K. Mandel, G. Sextl and K. Müller-Buschbaum, Composite materials combining multiple luminescent MOFs and superparamagnetic microparticles for ratiometric water detection, *J. Mater. Chem. C*, 5 (2017) 10133.
- [12] H. Q. Yin, J. C. Yang and X. B. Yin, Ratiometric Fluorescence Sensing and Real-Time Detection of Water in Organic Solvents with One-Pot Synthesis of Ru@MIL-101(Al)-NH₂, *Anal. Chem.*, 89 (2017) 13434.
- [13] Y. Dong, J. Cai, Q. Fang, X. You and Y. Chi, Dual-emission of lanthanide metal-organic frameworks encapsulating carbon-based dots for ratiometric detection of water in organic solvents, *Anal. Chem.*, 88 (2016) 1748.
- [14] D. Chao, W. Lyu, Y. Liu, L. Zhou, Q. Zhang, R. Deng and H. Zhang, Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents, *J. Mater. Chem. C*, 6 (2018) 7527.
- [15] C. Zhu, F. Xu, L. Zhang, M. Li, J. Chen, S. Xu, G. Huang, W. Chen and L. Sun, Ultrafast preparation of black phosphorus quantum dots for efficient humidity sensing, *Chem. – Eur. J.*, 22 (2016) 7357
- [16] S. Song, Y. Zhang, Y. Yang, C. Wang, Y. Zhou, C. Zhang, Y. Zhao, M. Yang and Q. Lin, Ratiometric fluorescence detection of trace water in organic solvents based on aggregation-induced emission enhanced Cu nanoclusters, *Analyst*, 143 (2018) 3068.
- [17] K. Xie, A. Gao, C. Li and M. Li, Highly water-soluble and pH-sensitive colorimetric sensors based on a D- π -A heterocyclic azo chromosphere, *Sens. Actuators, B*, 204 (2014) 167
- [18] H. Zhang, A. Hou, K. Xie and A. Gao, Smart color-changing paper packaging sensors with pH sensitive chromophores based on azo-anthraquinone reactive dyes, *Sens. Actuators, B*, 286 (2019) 362.
- [19] P. Kumar, R. Sakla, A. Ghosh and D. A. Jose, Reversible colorimetric sensor for

moisture detection in organic solvents and application in inkless writing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017) 25600.

[20] P. Kumar, A. Ghosh and D. A. Jose, A simple colorimetric sensor for the detection of moisture in organic solvents and building materials: applications in rewritable paper and fingerprint imaging, *Analyst*, 144 (2018) 594.

[21] O. S. Wenger, Vapochromism in organometallic and coordination complexes: chemical sensors for volatile organic compounds, *Chem. Rev.*, 113 (2013) 3686

[22] J. Tan, X. Wang, Q. Zhang, H. Zhou, J. Yang, J. Wu, Y. Tian and X. Zhang, Chalcone based ion-pair recognition towards nitrates and the application for the colorimetric and fluorescence turn-on determination of water content in organic solvents, *Sens. Actuators, B*, 260 (2018)727.

[23] A. M. Ullman, C. G. Jones, F. P. Doty, V. Stavila, A. A. Talin and M. D. Allendorf, Hybrid polymer/metal-organic framework films for colorimetric water sensing over a wide concentration range, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 24201.

[24] D. Kou, S. Zhang, J. L. Lutkenhaus, L. Wang, B. Tang and W. Ma, Porous organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals for rapid visual detection of organic solvents, *J. Mater. Chem. C*, 6 (2018) 2704.

[25] N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, Water stability and adsorption in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 10575.

[26] A. Devaux, G. Calzaferri, P. Belser, P. Cao, D. Brühwiler and A. Kunzmann, Efficient and robust host-guest antenna composite for light harvesting, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 6878.

[27] D.-D. Hu, J. Lin, Q. Zhang, J.-N. Lu, X.-Y. Wang, Y.-W. Wang, F. Bu, L.-F. Ding, L. Wang and T. Wu, Multi-step host-guest energy transfer between inorganic chalcogenide-based semiconductor zeolite material and organic dye molecules, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 4099.

[28] H. S. Kim, S. M. Lee, K. Ha, C. Jung, Y.-J. Lee, Y. S. Chun, D. Kim, B. K. Rhee and K. B. Yoon, Aligned inclusion of hemicyanine dyes into silica zeolite films for

- second harmonic generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 673.
- [29] H. S. Kim, T. P. Tung and K. B. Yoon, Aligned inclusion of dipolar dyes into zeolite channels by inclusion in the excited state, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 2134.
- [30] C. Sprung and B. M. Weckhuysen, Differences in the Location of Guest Molecules within Zeolite Pores As Revealed by Multilaser Excitation Confocal Fluorescence Microscopy: Which Molecule Is Where?, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 1916.
- [31] E. Coutino-Gonzalez, W. Baekelant, D. Grandjean, M. B. J. Roeffaers, E. Fron, M. S. Aghakhani, N. Bovet, M. Van Der Auweraer, P. Lievens, T. Vosch, B. Sels and J. Hofkens, Thermally activated LTA (Li)-Ag zeolites with water-responsive photoluminescence properties, *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 11857.
- [32] J. Zhang, J. Dong, M. Luo, H. Xiao, S. Murad and R. A. Normann, Zeolite-fiber integrated optical chemical sensors for detection of dissolved organics in water, *Langmuir*, 21 (2005) 8609.
- [33] John E. Mcmurry, Robert C. Fay, 일반화학교재연구회(2014), 일반화학, 자유아카데미
- [34] S.-H. Paik, Understanding the Relationship Among Arrhenius, Brønsted-Lowry, and Lewis Theories, *J. Chem. Educ.*, 92 (2015) 1484.
- [35] 서곤(2005), 제올라이트 첫걸음, 전남대학교 출판부.
- [36] 임재석, 임평(2006), 제올라이트의 특성과 응용기술, 내하출판사.
- [37] T. Motsi, N. A. Rowson and M. J. H. Simmons, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 92 (2009) 42.
- [38] E. Alver and A. Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite : Adsorption kinetics and isotherm studies., *Chem. Eng. J.*, 202 (2012) 59.
- [39] S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Zhang, L. Chen, J. Yang, C. Ye and F. Deng, Brønsted / Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite : A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study., *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 11161.

- [40] S. E. Sen, S. M. Smith and K. A. Sullivan, Organic Transformations using Zeolites and Zeotype Materials, *Tetrahedron*, 55 (1999) 12657.
- [41] S. E. Choi, H. Kim, Y. S. Park and J. S. Lee, In-situ thickness controlled growth of AlPO₄-5 films, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219 (2016) 155.
- [42] G. Ihlein, F. Schuth, O. Krauß, U. Vietze and F. Laeri, Alignment of a Laser Dye in the Channels of the AlPO₄-5 Molecular Sieve, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 1117.
- [43] M. Ganschow, C. Hellriegel, E. Kneuper, M. Wark, C. Thiel, G. Schulz-Ekloff, C. Bra^{uchle} and D. Wo^{hrle}, Panchromatic Chromophore Mixtures in an AlPO₄-5 Molecular Sieve: Spatial Separation Effects and Energy Transfer Cascades, *Adv. Funct. Mater.*, 14 (2004) 269
- [44] D. Kim and H. S. Kim, Enhancement of fluorescence from one-and two-photon absorption of hemicyanine dyes by confinement in silicalite-1 nanochannels, *Microporous Mesoporous Mater.*, 243 (2017) 69.
- [45] C. Martin, N. Tosi-Pellenq, J. Patarin and J. P. Coulomb, Sorption Properties of AlPO₄-5 and SAPO-5 Zeolite-like Materials, *Langmuir*, 7463 (1998) 1774.
- [46] V. R. Choudhary and D. B. Akolekar, Site energy distribution and catalytic properties of microporous crystalline AlPO₄-5, *J. Catal.*, 103 (1987) 115.
- [47] K. Melánová, P. Kovář, M. Gamba, M. Pospíšil, L. Beneš, V. Zima, J. Svoboda, D. Miklík, F. Bureš and P. Knotek, Structural Arrangement of 4-[4-(Dimethylamino)phenylazo]pyridine Push–Pull Molecules in Acidic Layered Hosts Solved by Experimental and Calculation Methods, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2017) 115
- [48] L. van der Schueren and K. de Clerck, Coloration and application of pH-sensitive dyes on textile materials, *Technol.*, 128 (2012) 82.
- [49] Z. Lei, A. Vaidyalingam and P. K. Dutta, Photochemistry of Azobenzene in Microporous Aluminophosphate AlPO₄-5, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8557.
- [50] P. M. Blanchard, A. Gilbert and G. R. Mitchell, Photoinduced protonation of azo dyes in halogenated solvents and polymers, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 1015.
- [51] N. Floquet, J. P. Coulomb, N. Dufau and G. Andre, Structure and Dynamics of Confined Water in AlPO₄-5 Zeolite, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 13107.

- [52] J. Xu, L. Chen, D. Zeng, J. Yang, M. Zhang, C. Ye and F. Deng, Crystallization of AlPO₄-5 Aluminophosphate Molecular Sieve Prepared in Fluoride Medium: A Multinuclear Solid-State NMR Study, *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 7105
- [53] Y. Chen, Y. Zhang, D. Li, F. Gao, C. Feng, S. Wen and S. Ruan, Humidity sensor based on AlPO₄-5 zeolite with high responsivity and its sensing mechanism, *Sens. Actuators, B*, 212 (2015) 242.



감사의 글

먼저 연구실 생활을 시작했을 학부 시절부터 석사 논문이 무사히 끝날 때까지 3년 동안 많은 지도와 관심을 가져주신 지도교수 김현성 교수님께 깊이 감사드립니다. 교수님의 지도를 통하여 평소 배우지 못했던 많은 것들을 배우고 정말 많은 경험을 쌓을 수 있었습니다. 또한, 바쁘신 중에 논문을 지도해주신 강용철 교수님과 이송이 교수님께 감사드립니다.

화학과 동기로 같이 입학하고 함께 연구실 생활을 해온 손예림, 학업 뿐만 아니라 일상생활에서도 많은 도움과 격려를 해주었던 연구실 사람들, 끝으로 먼저 졸업한 유혜진, 이다인 언니와 이동현 오빠에게도 고마움을 표하고 싶습니다.

마지막으로 저를 항상 존중해 주시고 믿어주신 가족들에게도 깊이 감사드립니다.