

ORIGINAL ARTICLE

## 합성 금속-유기 골격체 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)를 이용한 염료의 흡착 및 광분해 제거

이준엽 · 최정학<sup>1)</sup>\*

㈜켄토피아 기업부설 생활환경연구소, <sup>1)</sup>부산가톨릭대학교 환경공학과

### Adsorption and Photocatalytic Degradation of Dyes Using Synthesized Metal-Organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)

Joon Yeob Lee, Jeong-Hak Choi<sup>1)</sup>\*

Life Environment R&D Center, Chemtopia Co. Ltd., Seoul 08377, Korea

<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

#### Abstract

In this study, a metal-organic framework (MOF) material NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) was synthesized using the solvothermal method, and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-visible spectrophotometry, field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), and surface area measurements. The XRD pattern of the synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) was similar to the previously reported patterns of MIL-101 type materials, which indicated the successful synthesis of NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). The FT-IR spectrum showed the molecular structure and functional groups of the synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). The UV-visible absorbance spectrum indicated that the synthesized material could be activated as a photocatalyst under visible light irradiation. FE-SEM and TEM images showed the formation of hexagonal microspindle structures in the synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe). Furthermore, the EDS spectrum indicated that the synthesized material consisted of Fe, N, O, and C elements. The synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) was then employed as an adsorbent and photocatalyst for the removal of Indigo carmine and Rhodamine B from aqueous solutions. The initial 30 min of adsorption for Indigo carmine and Rhodamine B without light irradiation achieved removal efficiencies of 83.6% and 70.7%, respectively. The removal efficiencies thereafter gradually increased with visible light irradiation for 180 min, and the overall removal efficiencies for Indigo carmine and Rhodamine B were 94.2% and 83.5%, respectively. These results indicate that the synthesized MOF material can be effectively applied as an adsorbent and photocatalyst for the removal of dyes.

**Key words** : Metal-organic framework, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe), Hexagonal microspindle, Dye, Adsorption, Photocatalytic degradation

Received 20 June, 2018; Revised 10 July, 2018;

Accepted 24 July, 2018

\*Corresponding author: Jeong-Hak Choi, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 46252, Korea

Phone : +82-51-510-0637

E-mail : jhchoi@cup.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

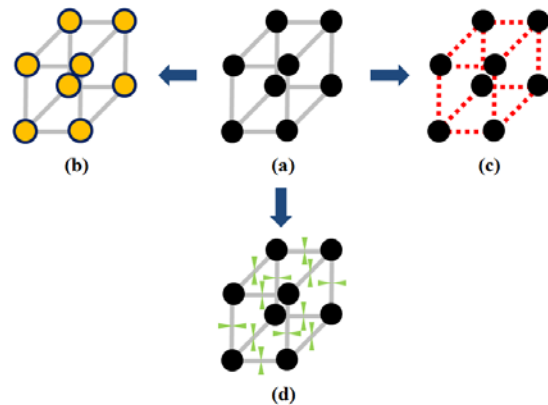
## 1. 서론

염색공정에서 발생하는 염색폐수는 염색방법과 사용되는 염료 및 매염제 등의 종류가 다양하여 그 성상이 매우 복잡하고, 일반적인 생물학적 처리공정에 의해 쉽게 처리가 되지 않는 대표적인 난분해성 폐수 중의 하나이다(Choi and Kim, 2016). 염색폐수의 전통적인 처리방법에는 응집(Kang et al., 2002), 흡착(Pendyal et al., 1999), 막분리(Mutlu et al., 2002), 오존 처리(Chen, 2000), Fenton 산화(Kang et al., 2002), TiO<sub>2</sub>/UV 처리(Alaton et al., 2002), 생물학적 처리(Banat et al., 1996; Fu and Viraraghavan, 2001) 등이 있는데, 이러한 처리방법들은 처리효율과 경제성 측면에서 장단점을 동시에 가지고 있다. 이 중 흡착 공정은 운전조건이 용이하고, 비용과 처리효율 측면에서 유리한 장점이 많아 수중 유·무기오염물질 및 특정 유해물질을 제거하는 경쟁력 있는 기술로 인식되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 흡착 공정이 지속적인 경쟁력을 가지기 위해서는 우수한 제거 효율을 가지면서 값싸고 재생 가능한 흡착제의 개발이 매우 중요하다. 최근 들어 활성탄을 포함한 탄소 소재, 제올라이트, 메조 다공성 물질 등이 많이 개발되고 있으며, 다양한 부산물들이 흡착제로 개발 적용되고 있는 추세이다(Khan et al., 2013; Hasan and Jung, 2015; Seo et al., 2016).

금속 무기물과 유기물을 모두 함유한 다공체로서의 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 금속 이온(metal ion) 또는 금속 이온 클러스터와 유기리간드(organic ligand or organic linker) 간의 배위 결합을 통해 형성되는 결정성 소재로 알려져 있다. 이는 저밀도의 다공성(porous) 구조를 나타내어 큰 표면적과 세공부피를 가지며, 금속 물질과 유기 연결체의 조성 변화를 통해 구조와 모양, 세공크기를 다양하게 조절할 수 있는 특징을 가진다(Jhung et al., 2012; Gangu et al., 2016; Seo et al., 2016). 또한 널리 상용화되고 있는 제올라이트와 비교해 볼 때, 표면적이나 세공크기 외에도 분자의 확산성이나 표면 특성의 다양성 측면에서 여러 가지 장점을 보이고 있어 분리, 흡착 및 저장, 촉매 분야 등을 포함한 다양한 영역에서 적용 가능성이 크게 확대되고 있다(Khan et

al., 2013; Abney et al., 2014; Gangu et al., 2016).

금속-유기 골격체(MOFs)의 일반적인 구조(a)와 ‘유사 MOFs(analogous MOFs)’의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 유사 MOFs는 같은 구조의 MOFs에서 금속 이온을 대체한 경우(b)와 유기 리간드(또는 유기 링커)를 대체한 경우(c)를 나타내며, 또한 기존 MOFs에 다양한 작용기(functional groups)를 도입한 경우(d)도 여기에 포함될 수 있다. Fig. 1에서 원형으로 나타낸 부분이 금속 이온 또는 금속 이온 클러스터를 의미하고, 실선 또는 점선으로 연결된 부분이 유기 리간드 또는 유기 링커를 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 기존 MOFs에서 금속 및 유기 링커를 대체하거나 작용기를 도입하여 유사 MOFs를 만들더라도 그 구조가 유지될 수 있으며, 이렇게 형성된 다양한 종류의 MOFs는 금속 및 링커 대체에 따른 세공크기 조절 효과 및 다양한 작용기의 활용 측면에서 상당한 장점을 가지게 되어 사용 목적에 따른 맞춤형 소재로서의 적용 가능성이 매우 높을 것으로 기대되고 있다(Jhung et al., 2012; DeCoste and Peterson, 2014; Seo et al., 2016).



**Fig. 1.** Schematic diagrams of analogous MOFs. (a) Pristine MOFs; (b) MOFs with different metal ions; (c) MOFs with different linkers; (d) MOFs with functional groups (Redrawn from the reference, Seo et al., 2016).

전술한 바와 같이 MOFs는 높은 다공성과 금속 및 유기 링커의 변경을 통해 기공의 크기와 모양을 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있어, 이산화탄소 흡착

및 저장(Li et al., 2011; Liu et al., 2012), 수소 저장(Suh et al., 2012), 휘발성 물질 흡착(Wu et al., 2012), 화학물질 분리(Li et al., 2012), 약물 전달 및 생체의학(Horcajada et al., 2012), 중합(Uemura et al., 2009), 촉매(Lee et al., 2009), 발광(Rocha et al., 2011) 등의 분야에서 그 적용이 날로 확대되고 있는 추세이다. 특히, 특정 작용기(functional group)를 가진 분자를 선택적으로 흡착하도록 MOFs 미세기공의 표면을 개질함으로써 흡착 성능을 향상시킬 수 있어 흡착제로서 매우 유망한 물질로 평가되고 있다(Khan et al., 2013). 최근에는 MOFs 소재의 높은 다공성과 기공의 기하학적 구조를 이용하여 환경 내 유해 물질을 흡착 제거하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있으며(Zhao et al., 2011; Abney et al., 2014; Guo et al., 2015), 특히 중심 금속, 기능화된 유기 링커, 활성 작용기들을 변경하여 조합함으로써 유해 물질의 흡착 제거 효과를 향상시키는 결과를 보이고 있다(Arstad et al., 2008; Khan et al., 2011; Khan and Jung, 2012).

MOFs는 흡착제로서의 기능뿐만 아니라 광촉매로서의 기능도 나타내고 있는데, 최근의 연구에 따르면 수소 생산(Horiuchi et al., 2012), CO<sub>2</sub> 감축(Lin et al., 2012), 염료 분해(Das et al., 2011) 등의 분야에서 대체 광촉매제로서 그 효과를 보이고 있다. 특히, Fe 기반의 MOFs 소재는 Fe-oxo 클러스터를 가짐으로써 가시광선 영역에서 큰 흡수계수(absorption coefficient)를 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 일부 연구자들은 Fe<sub>3</sub>-μ<sub>3</sub>-oxo 클러스터가 광유도 전하의 이동성을 향상시키고, 이로 인해 전자와 정공 간의 재결합(recombination)을 억제한다고 보고하였다. 또한 유기 링커를 아미노기(-NH<sub>2</sub>)로 대체 치환하고, 형태를 변화시킴으로써 광반응에서의 가시광 반응 범위를 조절할 수 있다고 보고한 바 있다(Abid et al., 2012). 이러한 연구 결과들을 기반으로 Fe(III)-MOFs 나노구조체(MIL-88A, MIL-53) 제조에 관한 연구가 집중적으로 이루어지고 있으며, 이를 활용한 수중 오염물질의 광촉매 분해 연구도 활발히 진행되고 있다(Laurier et al., 2013; Xu et al., 2014; Zhang et al., 2014).

이에 본 연구에서는 용매열 합성법(solvothermal processing)을 이용하여 Fe를 금속 클러스터로, 아미노기(-NH<sub>2</sub>)를 유기 링커로 하는 MOFs {NH<sub>2</sub>-MIL-

-101(Fe)} 소재를 실험실 규모에서 합성하고, 합성된 MOFs 소재의 특성 및 물성을 파악하기 위해 XRD, FT-IR, UV-vis absorption spectrum, SEM/EDS, TEM, BET 분석을 수행하였다. 또한, 합성된 MOFs {NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)} 소재의 흡착제 및 광촉매로서의 기능을 확인하기 위한 기초 연구로 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B에 대한 흡착과 광분해 실험을 수행하고 제거효율을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. MOFs {NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)} 소재 합성

NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 합성을 위하여 용매열 합성법(solvothermal method)을 이용하였으며(Zhang et al., 2016), 합성에 필요한 시약과 용매는 구입 후 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다. 먼저, 100 mL 비이커에 iron(III) chloride hexahydrate(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), 2-aminoterphthalic acid{H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-1,4-(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich}, dimethylformamide {HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich}를 몰비(molar ratio) 2 : 1 : 156의 비율로 첨가하여 5분간 교반시킨 후, 혼합액을 100 mL teflon-lined autoclave 용기에 옮겨 담아 오븐에 넣고 120°C 조건에서 24시간 동안 열처리를 진행하였다. 열처리 후 실온 상태에서 천천히 냉각시키고, 원심분리기를 이용하여 1차적으로 고-액 분리 과정을 거쳐 남은 고체상의 파우더를 dimethylformamide (DMF)와 methanol을 이용하여 여러 차례 원심분리를 하면서 세척하였다. 세척이 끝난 후 얻어진 파우더를 건조오븐 60°C에서 12시간 동안 건조하여 최종적으로 합성된 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)를 획득하였다.

### 2.2. 특성 분석

합성된 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 형태적인 특성과 성분을 확인하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4300), EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Hitachi), TEM(Transmission Electron Microscopy, Hitachi HT7700)분석을 수행하였다. 또한, 합성된 소재의 결정상 구조를 파악하기 위해 5°~30°의 2θ 범위에서 XRD(X-ray diffraction, Rigaku D/Max-2500) 분석을 진행하였으며, 소재의 분자구조 분석을 통한 작용기의 구조를 확인하기

위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, PerkinElmer)을 이용하여 분석하였다. 소재의 비표면적을 측정하기 위해 BET-비표면적 분석기(Brunauer-Emmett-Teller, Micrometrics ASAP 2020)를 이용하여 결과를 도출하였으며, 소재의 광흡수 패턴을 확인하기 위하여 UV-vis spectrophotometer(Varian CARY 5G)를 이용하여 200~800 nm 파장 범위에서 광흡수율을 측정하였다.

### 2.3. 흡착 및 광분해 효율 평가

합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  소재의 흡착제 및 광촉매로서의 기능을 확인하기 위하여 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B에 대한 흡착과 광분해 실험을 수행하였다. 염료의 흡착과 광분해 실험을 위한 반응기 구성을 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 흡착 및 광반응 시험부와 반응기의 온도를 유지하기 위해 냉각수를 연속적으로 주입할 수 있는 부분으로 구성되어 있다. 또한, 광(light)을 조사하기 위해 반응기 중간 부분은 비어있는 형태이다. 광원(light source)은 500 W 할로겐 램프를 가시광원으로 사용하였다. 제거효율 평가를 위해 Indigo carmine과 Rhodamine B 염료 용액의 초기농도를 각각 20 mg/L와 5 mg/L로 제조하고, 각 염료 용액 200 mL에 합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 를 50 mg씩 주입하였다. 흡착능을 확인하기 위해 초기 30분 동안은 광의 조사 없이 혼합하였으며, 30분 후 광을 조사하여 광분해 효율을 확인하였다.

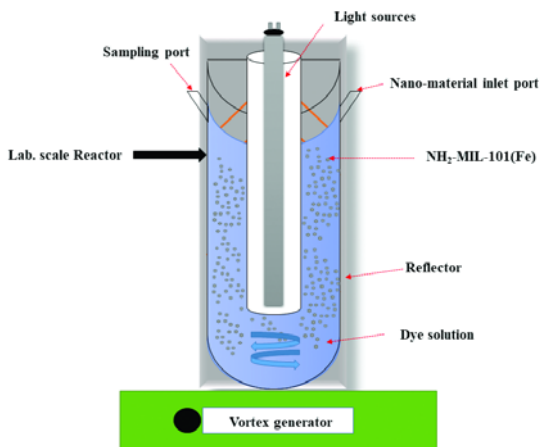


Fig. 2. Schematic diagram of reactor system.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 의 특성 분석

합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  소재에 대한 결정상과 결정상 회절 패턴을 확인하기 위해 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분석 결과, 합성된 소재의 회절 피크는  $2\theta = 5 \sim 8^\circ, 9^\circ, 16^\circ, 17^\circ$ 에서 주된 피크가 나타났으며, 이는 이전에 보고된 MIL-101 계열 MOFs 소재의 피크 패턴과 유사한 것으로 확인되었다(Sun et al., 2014; Zhang et al., 2016). 또한, 합성된 소재의 XRD 패턴이 평평한 배경과 강한 강도를 보이고 있어 소재의 높은 결정성을 의미하고 있으며, XRD 패턴에서 그 외에 별다른 피크가 검출되지 않은 것으로 보아 순수한  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 의 결정상이 얻어진 것으로 판단된다.

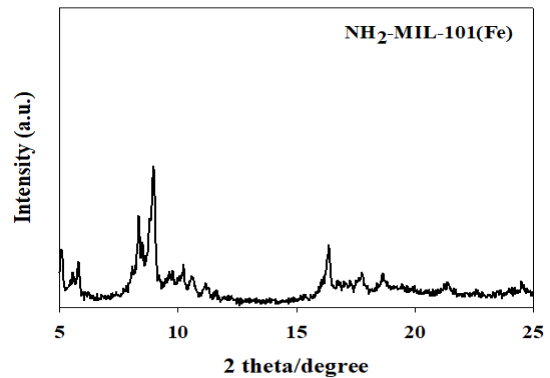


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of synthesized  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ .

합성된 소재의 분자 구조와 작용기(functional groups)를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $1600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  영역에서의 강한 밴드는 MIL-101 계열에서 O-C-O 골격체 bond의 대칭적 및 비대칭적 신축성(stretching) 움직임에 의해 나타나는 결과로, 이는 MIL-101 계열 MOFs의 전형적인 피크 특성으로 알려져 있다(Vu et al., 2014; Zhang et al., 2016). 또한,  $540 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 Fe-O bond의 진동과 관련한 피크이며(Modrow et al., 2012),  $3476 \text{ cm}^{-1}$  및  $3370 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크는 각각

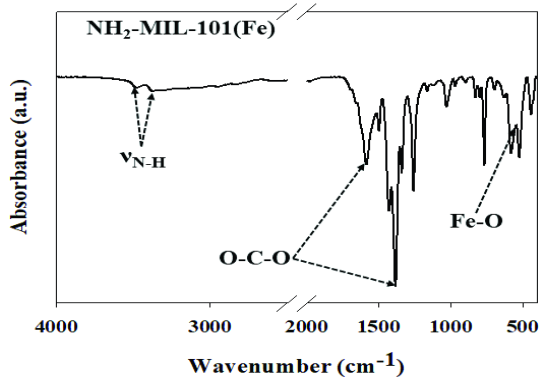


Fig. 4. FT-IR spectrum of synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe).

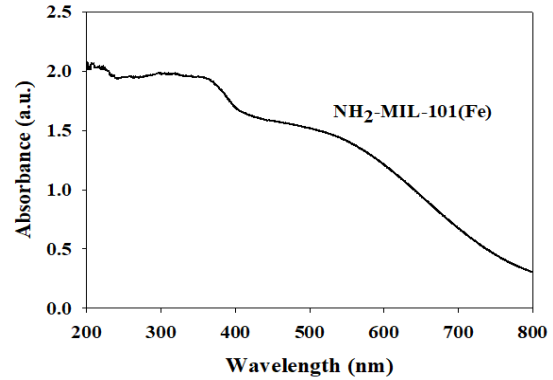


Fig. 5. UV-visible absorbance spectrum of synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe).

아민기 bond(N-H)의 비대칭적 및 대칭적 신축 진동(stretching vibration) 흡수에 기인한 것으로 판단된다. 1611 cm<sup>-1</sup>에서의 밴드는 C-O bond의 신축성 움직임에 따른 결과로 보이며, 1425 cm<sup>-1</sup>에서의 밴드는 carboxylate 기의 신축성과 관련된 것으로 판단된다(Zhang et al., 2016). 상기 XRD와 FT-IR 분석 결과로부터 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)의 분자 구조와 작용기의 형성을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 UV-vis spectrophotometer 이용하여 합성된 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재에 대한 자외선-가시광선 영역(200~800 nm)에서의 광흡수율을 측정된 결과이다. 결과 spectrum에 나타난 바와 같이 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 넓고 강한 광흡수 양상을 보이고 있어, 가시광선 영역에서 광촉매로서의 활성도가 충분히 가능할 것으로 예측되었다.

NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 형태 및 입자 크기를 확인하기 위한 FE-SEM 분석(a)과 TEM 분석(b)을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 합성된 소재는 약 2 μm의 길이에 0.5 μm의 폭을 가지고 있는 육각형 모양의 결정체로 확인되었으며, 이를 통해 육각형 미세스핀들(hexagonal microspindle) 형태의 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다. 또한, 합성된 소재의 구성 성분을 확인하기 위한 EDS 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었는데, EDS spectrum에 나타난 바와 같이 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 성분은 Fe, N, O 그리고 C 원소로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1에는 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 비표면적(specific surface area, SBET), 세공 부피(pore volume), 세공 크기(pore size)에 대한 분석 결과를

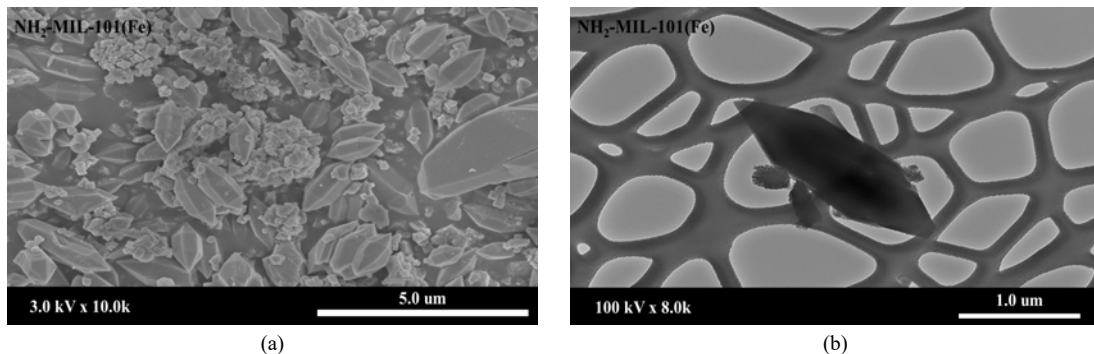
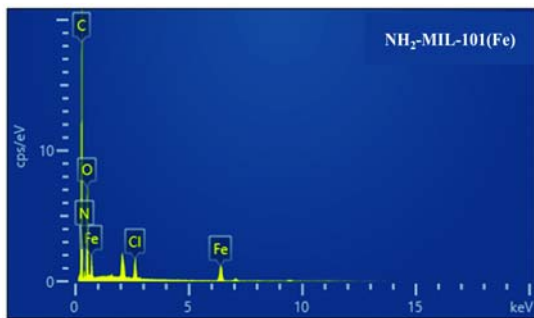


Fig. 6. FE-SEM(a) and TEM(b) images of synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe).

**Table 1.** Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), total pore volume, and pore size of synthesized  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 

Material	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Total pore volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	Pore size [nm]	
$\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$	1237.5	0.585	18.5	(This study)
MIL-125(Ti)	845	-	20~40	(Guo et al., 2015)

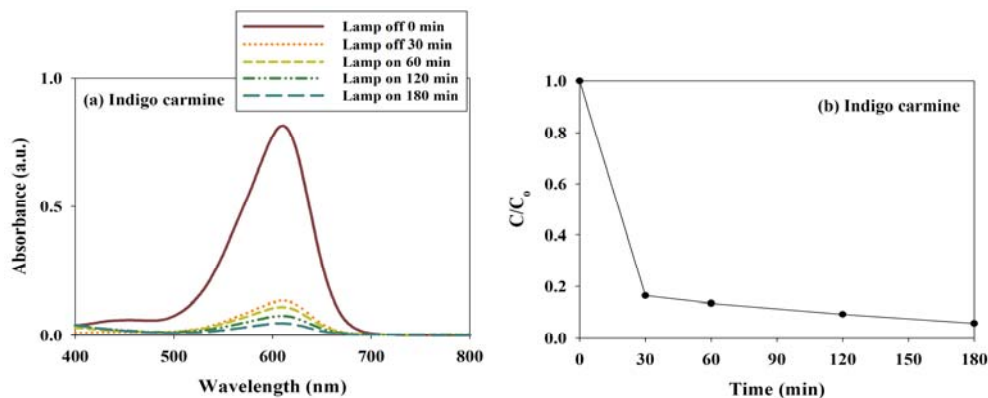
나타내었다. 비표면적은  $1237.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 가지는 것으로 나타났으며, 세공 부피는  $0.585 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 세공 크기는  $18.5 \text{ nm}$ 로 분석되었다. 타 연구(Guo et al., 2015)에서 합성된 MIL-125(Ti) 소재의 비표면적  $845 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 세공 크기  $20\sim40 \text{ nm}$ 와 비교해 볼 때, 합성  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  소재가 더 큰 비표면적과 작은 세공 크기를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 또한 본 합성 소재의 비표면적이 상용  $\text{TiO}_2$  광촉매인 Degussa P25의 비표면적  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 월등히 큰 값을 보임에

**Fig. 7.** EDS spectrum of synthesized  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ .

따라 환경적 응용 측면에서 오염물질에 대한 높은 흡착능과 광분해 효율을 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  소재의 흡착제 및 광촉매로서의 기능을 확인하기 위해 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B에 대한 흡착과 광분해 실험을 수행하였다.

### 3.2. $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 의 염료 흡착 및 광분해 효율 평가

합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$  소재를 이용하여 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B를 대상으로 흡착 및 광반응에 의한 제거 효율을 확인하였다. Indigo carmine과 Rhodamine B 염료 용액의 초기농도는 각각  $20 \text{ mg/L}$ 와  $5 \text{ mg/L}$ 로 하였고, 각 염료 용액  $200 \text{ mL}$ 에 합성된  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ 를  $50 \text{ mg}$ 씩 투입하였다. Fig. 8(a)에 반응 진행에 따른 Indigo carmine의 제거 양상을 UV-visible absorbance spectra를 통해 나타내었다. 반응 시작 후, 시간이 지남에 따라  $\lambda_{\text{max}}$  ( $610 \text{ nm}$ )에서의 흡광도가 감소하는 결과를 보이고 있으며, 가시적으로도 염료 용액의 색이 점차 얼어짐을

**Fig. 8.** Adsorption and photocatalytic degradation efficiencies of Indigo carmine as determined using synthesized  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ .



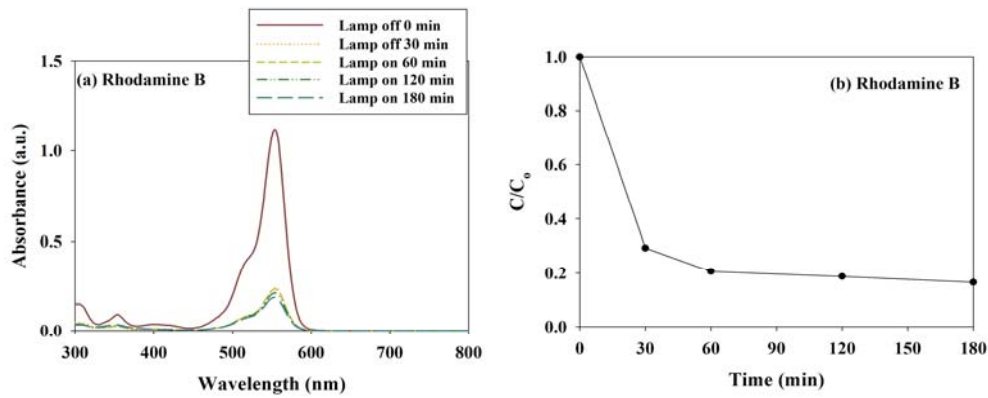


Fig. 9. Adsorption and photocatalytic degradation efficiencies of Rhodamine B as determined using synthesized NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe).

확인할 수 있었다. 광분해 반응 전 초기 흡착 여부를 확인하기 위해 처음 30분간 광을 조사하지 않고 반응을 수행하였으며, 그 결과 초기 흡착에 의한 제거율은 83.6%로 나타났다. 30분 이후 광을 조사하기 시작하여 광반응 소재로서의 활성을 60분, 120분, 180분 간격으로 확인한 결과, 시간이 지남에 따라 광분해에 의한 제거율이 조금씩 증가하여 각각 86.5%, 90.7%, 94.2%의 총 제거율을 보였다(Fig. 8(b)). Fig. 9(a)는 반응 진행에 따른 Rhodamine B의 제거 양상을 나타낸 UV-visible spectra 결과이다. 시간이 지남에 따라  $\lambda_{max}$ (554 nm)에서의 흡광도가 점차 감소하는 결과를 보이고 있으며, 광반응 전 초기 30분 흡착에 의한 제거율은 70.7%로 나타났다. 이후 광을 조사하기 시작하여 광반응 활성을 시간대별(60, 120, 180분)로 확인한 결과, 시간이 지남에 따라 광분해에 의한 제거율이 조금씩 증가하여 각각 79.4%, 81.3%, 83.5%의 총 제거율을 나타내었다(Fig. 9(b)). Indigo carmine과 Rhodamine B의 경우 광반응 이전 초기 30분 흡착에 의한 제거율이 매우 높은 것으로 나타나 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 흡착제로서의 기능과 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 이후 광반응을 통해 제거율이 점차 향상되는 결과를 보임에 따라 광촉매로서의 기능도 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

용매열 합성법(solvothermal processing)을 이용하

여 MOFs {NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)} 소재를 합성하고, 합성된 MOFs 소재의 특성 및 물성을 파악하고자 XRD, FT-IR, UV-vis absorption spectrum, SEM/EDS, TEM, BET 분석을 수행하였다. 또한, 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재의 흡착제 및 광촉매로서의 기능을 확인하기 위해 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B에 대한 제거 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재에 대한 XRD 분석 결과, 합성된 소재의 회절 피크는  $2\theta = 5\sim 8^\circ, 9^\circ, 16^\circ, 17^\circ$ 에서 주된 피크가 나타났으며, 이전 연구에서 보고된 MIL-101 계열 MOFs 소재의 피크 패턴과 유사한 것으로 확인되었다. 또한, XRD 패턴이 평평한 배경과 강한 강도를 보이고 있어 소재의 높은 결정성을 확인할 수 있었다.

2) FT-IR 분석 결과, MIL-101 계열 MOFs의 전형적인 피크 특성으로 알려진 1600~1400 cm<sup>-1</sup> 영역(O-C-O 골격체 bond)에서 강한 밴드를 보였으며, Fe-O bond와 관련된 540 cm<sup>-1</sup>에서, 아민기 bond와 관련된 3476 cm<sup>-1</sup> 및 3370 cm<sup>-1</sup>에서 특징적인 피크를 나타내어 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe)의 분자 구조와 작용기의 형성을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3) 자외선-가시광선 영역(200~800 nm)에서의 광흡수율을 측정된 결과, 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 넓고 강한 광흡수 양상을 보여 가시광선 영역에서 광촉매로서의 활성도가 충분히 가능할

것으로 예측되었다.

4) FE-SEM 및 TEM 분석 결과, 합성 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재는 약 2 μm의 길이에 0.5 μm의 폭을 가지고 있는 육각형 모양의 결정체로 확인되었으며, EDS 분석을 통해 Fe, N, O 그리고 C 원소로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

5) 비표면적 1237.5 m<sup>2</sup>/g, 세공 부피 0.585 cm<sup>3</sup>/g, 세공 크기 18.5 nm로 분석되었으며, 본 합성 소재의 비표면적이 상용 TiO<sub>2</sub> 광촉매인 Degussa P25의 비표면적에 비해 월등히 큰 값을 보였다.

6) 합성된 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) 소재를 이용하여 염료 물질인 Indigo carmine과 Rhodamine B를 대상으로 흡착 및 광반응에 의한 제거 효율을 평가한 결과, 광반응 이전 초기 30분 흡착에 의한 제거율이 매우 높은 것으로 나타나 흡착제로서의 기능과 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 이후 광반응을 통해 제거율이 점차 향상되는 결과를 보임에 따라 광촉매로서의 기능도 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2016년도 부산가톨릭대학교 교내학술연구비 지원과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단(기초연구사업, NRF-2017R1C1B2002709)의 지원을 받아 수행되었습니다.

### REFERENCES

- Abid, H. R., Ang, H. M., Wang, S., 2012, Effects of ammonium hydroxide on the structure and gas adsorption of nanosized Zr-MOFs (UiO-66), *Nanoscale*, 4, 3089-3094.
- Abney, C. W., Taylor-Pashow, K. M. L., Russell, S. R., Chen, Y., Samantaray, R., Lockard, J. V., Lin, W., 2014, Topotactic transformations of metal-organic frameworks to highly porous and stable inorganic sorbents for efficient radionuclide sequestration, *Chem. Mater.*, 26, 5231-5243.
- Alaton, I. A., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W., 2002, Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Water Res.*, 36, 1143-1154.
- Arstad, B., Fjellvag, H., Kongshaug, K. O., Swang, O., Blom, R., 2008, Amine functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as adsorbents for carbon dioxide, *Adsorption*, 14, 755-762.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A Review, *Bioresour. Technol.*, 58, 217-227.
- Chen, L. C., 2000, Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone, *Water Res.*, 34, 974-982.
- Choi, J. H., Kim, Y. H., 2016, Decolorization characteristics of acid and basic dyes using modified zero-valent Iron, *J. Environ. Sci. Int.*, 25, 1717-1726.
- Das, M. C., Xu, H., Wang, Z., Srinivas, G., Zhou, W., Yue, Y. F., Nesterov, V. N., Qian, G., Chen, B., 2011, A Zn<sub>4</sub>O-containing doubly interpenetrated porous metal-organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange, *Chem. Commun.*, 47, 11715-11717.
- DeCoste, J. B., Peterson, G. W., 2014, Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals, *Chem. Rev.*, 114, 5695-5727.
- Fu, Y., Viraraghavan, T., 2001, Fungal decolorization of dye wastewaters: A Review, *Bioresour. Technol.*, 79, 251-262.
- Gangu, K. K., Maddila, S., Mukkamala, S. B., Jonnalagadda, S. B., 2016, A Review on contemporary metal-organic framework materials, *Inorganica Chim. Acta*, 446, 61-74.
- Guo, H., Lin, F., Chen, J., Li, F., Weng, W., 2015, Metal-organic framework MIL-125(Ti) for efficient adsorptive removal of Rhodamine B from aqueous solution, *Appl. Organomet. Chem.*, 29, 12-19.
- Hasan, Z., Jhung, S. H., 2015, Removal of hazardous organics from water using Metal-Organic Frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions, *J. Hazard. Mater.*, 283, 329-339.
- Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., Ferey, G., Morris, R. E., Serre, C., 2012, Metal-organic frameworks in biomedicine, *Chem. Rev.*, 112, 1232-1268.
- Horiuchi, Y., Toyao, T., Saito, M., Mochizuki, K., Iwata, M., Higashimura, H., Anpo, M., Matsuoka, M., 2012, Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework, *J. Phys. Chem. C*, 116,



- 20848-20853.
- Jhung, S. H., Khan, N. A., Hasan, Z., 2012, Analogous porous metal-organic frameworks: Synthesis, stability and application in adsorption, *Cryst. Eng. Comm.*, 14, 7099-7109.
- Kang, S. F., Liao, C. H., Chen, M. C., 2002, Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, *Chemosphere*, 46, 923-928.
- Khan, N. A., Hasan, Z., Jhung, S. H., 2013, Adsorptive removal of hazardous materials using Metal-Organic Frameworks (MOFs): A review, *J. Hazard. Mater.*, 244-245, 444-456.
- Khan, N. A., Jhung, S. H., 2012, Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid, *Fuel Process. Technol.*, 100, 49-54.
- Khan, N. A., Jun, J. W., Jeong, J. H., Jhung, S. H., 2011, Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene, *Chem. Commun.*, 47, 1306-1308.
- Laurier, K. G., Vermoortele, F., Ameloot, R., de Vos, D. E., Hofkens, J., Roeffaers, M. B., 2013, Iron(III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14488-14491.
- Lee, J. Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T., 2009, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1450-1459.
- Li, J. R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yub, J., Jeong, H. K., Balbuena, P. B., Zhou, H. C., 2011, Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 1791-1823.
- Li, J. R., Sculley, J., Zhou, H. C., 2012, Metal-organic frameworks for separations, *Chem. Rev.*, 112, 869-932.
- Lin, Y., Kong, C., Chen, L., 2012, Direct synthesis of amine-functionalized MIL-101(Cr) nanoparticles and application for CO<sub>2</sub> capture, *RSC Adv.*, 2, 6417-6419.
- Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R., 2012, Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2308-2322.
- Modrow, A., Zargarani, D., Herges, R., Stock, N., 2012, Introducing a photo-switchable azo-functionality inside Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> by covalent post-synthetic modification, *Dalton Trans.*, 41, 8690-8696.
- Mutlu, S. H., Yetis, U., Gurkan, T., Yilmaz, L., 2002, Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes, *Water Res.*, 36, 609-616.
- Pendyal, B., Johns, M. M., Marshall, W. E., Ahmedna, M., Rao, R. M., 1999, Removal of sugar colorants by granular activated carbons made from binders and agricultural byproducts, *Bioresour. Technol.*, 69, 45-51.
- Rocha, J., Carlos, L. D., Paz, F. A. A., Ananias, D., 2011, Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 926-940.
- Seo, P. W., Song, J. Y., Jhung, S. H., 2016, Adsorptive removal of hazardous organics from water with metal-organic frameworks, *Appl. Chem. Eng.*, 27, 358-365.
- Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., Lim, D. W., 2012, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 782-835.
- Sun, J., Yu, G., Huo, Q., Kan, Q., Guan, J., 2014, Epoxidation of styrene over Fe(Cr)-MIL-101 metal-organic frameworks, *RSC Adv.*, 4, 38048-38054.
- Uemura, T., Yanai, N., Kitagawa, S., 2009, Polymerization reactions in porous coordination polymers, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1228-1236.
- Vu, T. A., Le, G. H., Dao, C. D., Dang, L. Q., Nguyen, K. T., Dang, P. T., Tran, H. T., Duong, Q. T., Nguyen, T. V., Lee, G. D., 2014, Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation, *RSC Adv.*, 4, 41185-41194.
- Wu, H., Gong, Q., Olson, D. H., Li, J., 2012, Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks, *Chem. Rev.*, 112, 836-868.
- Xu, W. T., Ma, L., Ke, F., Peng, F. M., Xu, G. S., Shen, Y. H., Zhu, J. F., Qiu, L. G., Yuan, Y. P., 2014, Metal-organic frameworks MIL-88A hexagonal microrods as a new photocatalyst for efficient decolorization of methylene blue dye, *Dalton Trans.*, 43, 3792-3798.
- Zhang, Y., Li, G., Lu, H., Lv, Q., Sun, Z., 2014, Synthesis,

- characterization and photocatalytic properties of MIL-53(Fe)-graphene hybrid materials, *RSC Adv.*, 4, 7594-7600.
- Zhang, Z., Li, X., Liu, B., Zhao, Q., Chen, G., 2016, Hexagonal microspindle of NH<sub>2</sub>-MIL-101(Fe) metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene, *RSC Adv.*, 6, 4289-4295.
- Zhao, Z., Li, X., Huang, S., Xia, Q., Li, Z., 2011, Adsorption and diffusion of benzene on chromium-based metal organic framework MIL-101 synthesized by microwave irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 2254-2261.