Appl. Chem. Eng., Vol. 32, No. 6, December 2021, 621-626
https://doi.org/10.14478/ace.2021.1078

Article

순차적 실험계획법을 이용한 MOF-801 합성공정 최적화

이민형 · 유계상†

서울과학기술대학교 화공생명공학과
(2021년 9월 17일 접수, 2021년 10월 24일 수정, 2021년 10월 27일 채택)

Optimization of MOF-801 Synthesis Using Sequential Design of Experiments

Min Hyung Lee and Kye Sang Yoo†

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea
(Received September 17, 2021; Revised October 24, 2021; Accepted October 27, 2021)

초 록

MOF-801 합성공정의 최적화를 위해 순차적인 실험 계획법을 이용하였다. 먼저 screening을 위한 완전 2-요인 설계와 이후 반응표면 분석법 중에 하나인 중심합성 계획법을 연속적으로 사용하였다. 두 가지 반응변수인 MOF-801의 결정화도와 BET 비표면적 중에 실험계획법에 보다 적합한 변수를 선택하기 위하여 fumaric acid, dimethylformamide (DMF) 및 formic acid의 몰비를 이용한 2^3 요인 설계법을 수행하였다. MINITAB 19 소프트웨어에 따라 설계된 8번의 MOF-801 합성 실험을 수행한 이후 XRD 분석 및 질소흡착법을 이용하여 특성분석을 수행하였다. 두 가지 반응변수 중 결정화도의 R^2이 0.999로 BET 비표면적보다 실험계획법에 보다 적합하였다. 분산 분석(ANOVA)을 통해 fumaric acid와 formic acid의 몰 비가 MOF-801의 결정화도를 결정하는 주요 인자임을 확인하였다. response optimization과 두 인자의 contour plot을 통해 최적의 몰비는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: fumaric acid : DMF : formic acid = 1 : 1: 39 : 35로 추정되었다. 이후 합성반응 공정의 최적화를 위해 도출된 전구체의 몰 비 조건에서 합성 기간과 온도에 대한 박스-벤켄설계법을 수행하였다. 설계된 9번의 합성실험을 통해 도출된 결과를 2차 모델 방정식을 이용하여 계산하였다. 이를 이용하여 MOF-801의 최대 결정화도는 합성시간 7.8 h 그리고 합성온도 123 °C의 조건에서 얻을 수 있음을 예측하였다.

Abstract

A sequential design of experiments was used to optimize MOF-801 synthesis process. For the initial screening, a general 2^k factorial design was selected followed by the central composition design, one of the response surface methods. A 2^3 factorial design based on the molar ratio of fumaric acid, dimethylformamide (DMF), and formic acid was performed to select the more suitable response variable for the design of experimental method among the crystallinity and BET specific surface area of MOF-801. After performing 8 synthesis experiments designed by MINITAB 19 software, the characteristic analysis was performed using XRD analysis and nitrogen adsorption method. The crystallinity with R^2 = 0.999 was found to be more suitable for the experimental method than that of BET specific surface area. Based on analysis of variance (ANOVA), it was confirmed that the molar ratio of fumaric acid and formic acid was a major factor in determining the crystallinity of MOF-801. Through the response optimization and contour plot of two factors, the optimal molar ratio of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: fumaric acid : DMF : formic acid was 1 : 1 : 39 : 35. In order to optimize the synthesis process, the central composition design on synthesis time and temperature was performed under the identical molar ratio of precursors. The results derived through the designed 9 synthesis experiments were calculated using the quadratic model equation. Thus, the maximum crystallinity of MOF-801 predicted under the synthesis time and temperature of 7.8 h and 123 °C, respectively.

***Keywords**: Sequential design of experiments, MOF-801, Synthesis optimization*

1. 서 론

Metal-Organic Frameworks(MOF)는 최근 여러 가지 분야에서 주목받고 있는 다공성 물질로 알려져 있다[1]. 망상화학(reticular chemistry)의 개념에 따르면 MOF는 secondary building unit (SUB)와 linker[2]로 구분되는 두 가지 물질로 구성되어 있다. SBU는 산소 또는 질소에 의해 배위 된 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 무기 클러스터이다. 이 클러스터는 linker인 유기 분자를 통해 서로 결합된다. SBU와 linker의 수많은 가능한 조합으로 인해 많은 수의 MOF가 생성될 수 있다. 또한, linker에 작용기를 결합하면 특정한 용도에 적합한 MOF의 특성을 추가할 수 있다. 이러한 MOF의 유연성 때문에 가스

† Corresponding Author: Seoul National University of Science and Technology Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul 01811, Korea
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2021 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

저장 및 분리[3], 촉매[4,5], 수질 및 대기 정화[6,7], 생의학[8,9]와 같은 다양한 분야에 적용이 가능하다. 하지만, MOF의 조성과 결정 구조만이 이와 같은 응용분야에서 활용할 수 있는 중요한 물성은 아니다. 입자의 크기와 구조결함의 정도는 MOF 특성에 지대한 영향을 미칠 수 있다. 배위 변조의 개념이 MOF의 형태, 입자크기, 결정도 및 결함 정도를 제어하는 데 사용될 수 있다[10]. 합성에 사용되는 mono-carboxylic acids는 조절제로서 금속이온의 배위를 형성하는데 linker의 역할을 할 수 있다. 조절제의 농도는 일반적으로 linker의 농도보다 높기 때문에 금속이온은 조절제 분자로부터 배위 구를 먼저 형성한다. 그러나 linker는 금속이온과 하나 이상의 결합을 형성할 있으므로 합성 반응과정에서 조절제를 대체한다. 이러한 과정으로 MOF의 결정 성장속도는 느려지며 결과적으로 결정도가 향상된다. 만일 결정성장 속도보다 조절제의 대체속도가 느릴 때 조절제의 농도가 높다면 구조의 결함이 발생될 수 있다. 이와 같이 linker, 조절제 그리고 acid의 조성비는 MOF의 구조를 결정하는데 중요한 요소이다.

지르코늄 기반 MOF는 뛰어난 안정성과 구조의 다양성으로 인해 가장 집중적으로 연구되고 있는 MOF 물질이다[11]. 유기 linker로 fumaric acid을 사용하는 MOF-801은 12개의 연결된 $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ 클러스터를 기반으로 fcu topology를 생성한다[12-14]. 특히 SBU의 강한 공유 결합과 높은 배위는 매우 안정적인 framework를 생성한다. MOF-801은 두 개의 사면체와 한 개의 팔면체인 세 가지 유형의 기공을 포함한다. Fumarate 이온은 선형이 아니며 카르복실기는 서로 정확히 아래에 위치하지 않고 이중 결합 선에서 반대 방향으로 이동한다. 이는 약간 기울어진 SBU와 5.6 Å 및 4.8 Å의 두 가지 유형의 사면체 기공을 형성시킨다. 팔면체 기공의 직경은 약 7.4 Å이며 이러한 작은 기공들은 작은 분자 흡착을 위한 최적의 구조다. 실제로 MOF-801은 수소[15,16]와 물[17-22]의 흡착과 불소[23-25], 비소[26] 및 크롬[27,28] 제거를 위한 연구에 적용되었다. 이 밖에도, 물에 대한 fumaric acid의 높은 용해도 때문에 MOF-801은 수성 매질에서 쉽게 합성될 수 있으며 환경 영향 측면에서도 명백한 이점이 있다[13]. 이와 더불어 fumaric acid의 매우 낮은 비용은 MOF-801의 상업화에 유리한 측면이 있다.

하지만 MOF-801의 합성 단계가 복잡하고 원료의 종류가 증가함에 따라 최적의 합성조건을 찾기 위한 실험 가지 수는 급격히 증가한다. 따라서 기존의 trial and error 방법으로 최적의 합성 조건을 찾는 데는 한계가 있다. 이 경우 통계적 실험계획을 통해 실험의 횟수를 최소화할 수 있다. 실험계획법(Design of Experiment: DOE)이란 실험 목적에 적합한 실험 내용을 제안하고, 도출한 데이터의 처리 방법과 통계적 데이터해석을 통해 최소한의 실험 횟수안에서 최대의 정보를 얻을 수 있게 사전에 실험을 계획하는 것을 말한다. 하지만 기존의 실험계획법은 단순한 공정에 적용이 가능하지만 복잡한 공정의 경우 그 한계점이 있다. 최근 실험계획법은 기존의 방법들을 조합하거나 개선하여 보다 복잡한 산업공정에 대한 해석에 적용하고 있다. 요인 설계법과 반응표면분석법(RSM)을 조합하거나 RSM과 Robust Parameter Design (RPD) 법을 조합하는 시도들이 진행되고 있다. 이와 같은, 순차적 실험계획법(sequential design of experiments)은 주요인자를 찾는 실험과 최적화 실험에 모두 활용하는 실험방법으로서 고유기술에 대한 정보가 충분하지 않거나 탐색적 연구를 해야 하는 경우에 적합하다. 본 연구에서는 MOF-801 합성공정을 최적화하기 위하여 2단계 실험계획법을 이용하는 순차적 실험계획법을 사용하였다. 먼저 합성에 사용되는 주요 성분에 대한 최적의 조건을 결정한 후, 반응공정 인자를 최적화하는 요인인자의 수준 조합을 찾아내어 최적의 실험조건을 제시하였다.

2. 실 험

MOF-801 합성에 사용된 전구체인 fumaric acid, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, N,N-Dimethylformamide (DMF), formic acid 및 메탄올은 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. Zr 전구체의 농도는 일정하게 유지하고 fumaric acid, DMF 및 formic acid의 농도를 조절하였다. 먼저 fumaric acid와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$를 DMF와 formic acid 혼합물에 첨가한 후 10분간 교반하였다. 이렇게 준비된 혼합물을 Autoclave에 옮긴 후 다양한 온도와 합성시간의 조건 하에서 합성반응을 수행하였다. 반응 후 생성된 물질을 원심분리기를 이용하여 분리한 후에 메탄올과 DMF을 이용하여 세척하였다. 이후 150 °C에서 24시간 동안 건조한 후 MOF-801 입자를 얻었다. 제조된 MOF-235의 결정구조를 알아보기 위해 X선 회절분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuKa 회절(wavelength 1.5406Å)을 이용하는 Rigaku Denki사의 powder X-선 회절분석기(D/max=IIIC)를 사용하였다. MOF-801의 비표면적은 질소 흡착법을 이용하는 비표면적 분석기(BELSORP-MINI II, Bel Co.)를 사용하여 측정하였다. 모든 시료는 150 °C에서 2시간 동안 헬륨가스로 전처리 시킨 후 77 K에서 분석을 수행하였다. 실험 조건의 계획 및 결과 분석은 Minitab 19을 이용한 통계적 실험계획법으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 1st Step - screening using 2^3 FFD

다공성 금속산화물인 MOF-801의 최적의 합성공정을 도출하기 위하여 순차적 실험계획법을 수행하였다. 먼저 실험계획법에 사용되는 반응변수(response variable)을 결정하기 위한 screening test 과정으로 MOF-801의 두 가지 물성을 사용하였다. 일반적으로 합성과정에서 충분한 결정화 과정이 이루어지면 MOF 입자는 높은 결정화도와 비표면적이 형성된다. 따라서 입자의 두 가지 물성으로 합성 조건의 유용성을 판단할 수 있다. 먼저, 결정화도와 비표면적 중 통계적 실험계획법 적용에 보다 적합상 물성을 판단하기 위하여 완전요인배치법(full factorial design, FFD)을 이용하였다. 완전요인배치법은 모든 실험계획법의 이론적 근거가 되고, 최적화 및 인자선별의 목적으로 주요 사용된다. MOF-801의 합성공정 중에서 전구체들의 조성비를 최적화하기 위하여 4가지 주요 전구체 중에서 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$의 농도는 고정하고 나머지 3가지 전구체를 가지고 2수준 3인자 완전 요인 설계법을 수행하였다. 이로 인하여 8개의 고유한 실험 조건이 발생하였다. 본 연구에 사용된 인자(factor) 및 각 수준(level)은 Table 1에 정리한 것과 같다. 여기서의 값은 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$에 대한 상대 몰 비를 의미한다.

Table 1. Factor and Level for General Factorial Design

Factor	Level	
	low (-1)	High (+1)
Fumaric acid (mol)	0.5	1
DMF (mol)	26	52
Formic acid (mol)	18.5	37

2^3-FFD를 이용하여 설계한 8가지 실험조건을 통해 MOF-801을 합성한 이후 XRD를 이용하여 결정화도 (crystallinity)를 구하였다. 또한 동일한 샘플에 대한 BET 비표면적을 질소흡착법을 이용하여 측정하였다. 이 두 가지 물성 중 실험계획법에 보다 적합한 data를 판단하기

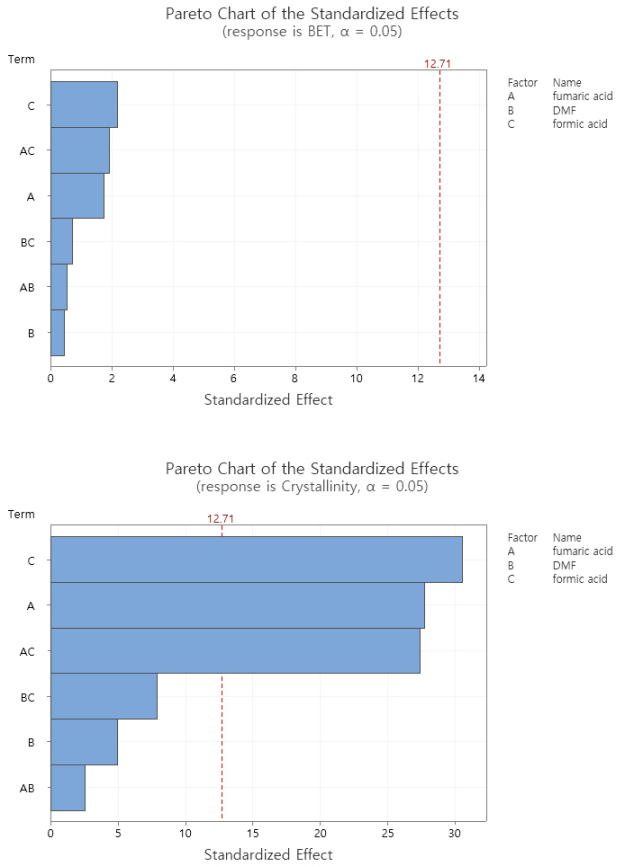

Figure 1. Standardized effects for BET surface area and crystallinity of MOF-801 using Pareto Chart based on precursor composition.

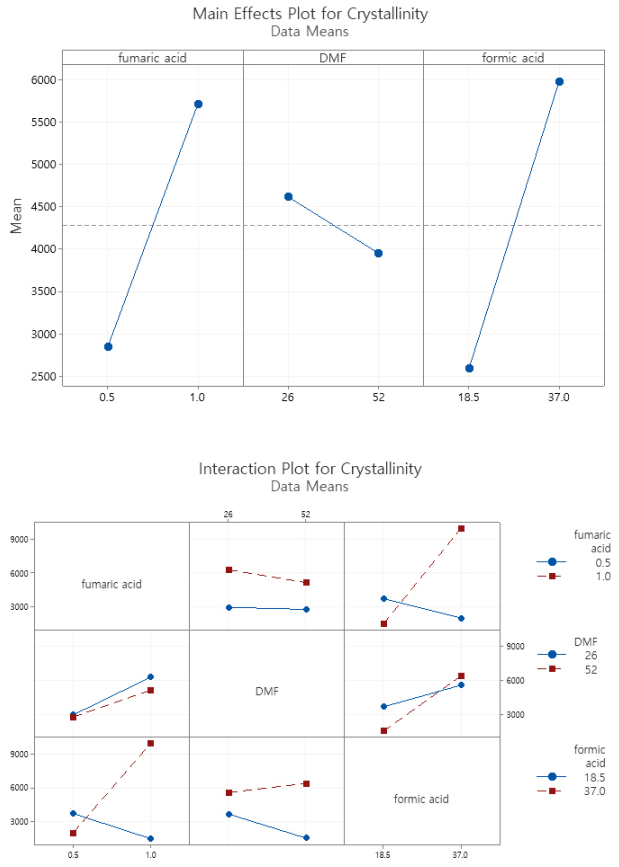

Figure 2. Main effects and Interaction plot for crystallinity of MOF-801 based on precursor composition.

위하여 Pareto Chart를 작성하여 Figure 1에 도시하였다. 상기 chart는 data 범위를 group으로 분할하여 주요효과와 그 상호 작용의 상대적인 크기와 통계적 유의성을 제시한다. Chart 내에 12.71에서 표시된 기준선을 넘는 인자는 잠재적으로 중요한 인자를 의미한다. Figure 1에서 관찰할 수 있듯이 crystallinity를 사용하여 분석한 인자들의 효과가 BET 표면적을 이용하여 분석한 효과보다 월등히 유의미하다는 것을 알 수 있다. 결정화도를 이용하여 분석한 중요인자들 중 가장 낮은 값을 보인 인자가 BET 비표면적을 이용하여 분석한 모든 인자의 값보다 큰 것을 보였다. 따라서 실험계획법을 이용한 추가적인 분석에서 결정화도를 이용한 결과가 통계학적으로 의미가 있다는 결론에 도달하였다.

주요 전구체 조성이 MOF-801이 결정도에 대한 영향을 해석하는 모델의 신뢰성을 분산분석(ANOVA)를 통하여 확인하였다. 분산분석에 사용된 모델의 적합성을 평가하는 R^2 값에서도 0.999로 계산되었으며 이는 도출된 모델이 반응의 변동성을 99.9% 이상 설명할 수 있다는 것을 의미한다. 조정된 R^2도 매우 높았으며(0.995), 본 모델이 매우 의미 있다는 것을 확인시켜주었다. Table 2에서 각각의 항목에 대한 P-value는 그 수치가 낮을수록 통계적으로 의미가 있다. 결과적으로 fumaric acid와 formic acid의 농도가 주요한 영향을 미치며, 두 성분의 교호작용이 중요한 인자로 평가되었다. P-value를 고려해 보면 3개의 source가 거의 동일한 영향이 있는 것으로 판단할 수 있다. Figure 2에서는 MOF-801의 결정도에 대한 fumaric acid, DMF 및 formic acid의 주요효과와 변수들 간의 상호작용을 제시하였다. 주요효과 그래프에서 기울기가 증가함에 따라 결과에 대한 영향이 큰 것으로 해석된다. 따라서, fumaric acid과 formic acid가 MOf-801의 결정화도에 미치는 영향은 유사하게 DMF에 비해 지대한 것으로 나타나다. 인자 간의 상호작용에 대한 그래프에서도 fumaric acid와 formic acid 간의 영향력이 매우 큰 반면 DMF와 관련된 상호작용은 미미한 것으로 보인다. 이는 분산분석의 P-value값 경향과 유사한 것으로 나타났다.

MOF-801의 합성 공정의 최적화를 위해 response optimization을 이용하여 최대 결정화 도를 얻을 수 있는 3가지 전구체의 조성을 예측하였다. Figure 3에서 도시한 바와 같이 주어진 조건에서 최대의 결정화도를 갖는 MOF-801을 합성하기 위한 조성은 1:52:37 몰비였다. 하지만 DMF의 경우 농도에 따른 결정화 도에 영향이 미미하였다. 원료비의 절감을 위하여 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 대비 몰 비 39까지는 몰 비를 낮추어도 MOF-801 합성에 유사한 결과를 얻는 것을 볼 수 있다. DMF의 몰 비를 39로 고정하고 다른 두 개의 acid들의 몰 비에 대한 MOF-801의 결정화도를 예측하였다. Figure 4에 도시한 바와 같이 두 성분의 몰 비가 증가할수록 MOF-801의 결정화도가 유사한 경향으로 증가였다. Contour plot을 기반으로 본 연구의 실험 범위에서 최적의 몰비는 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: fumaric acid : DMF : formic acid = 1 : 1: 39 : 35로 추정할 수 있다.

3.2. 2nd Step optimization using BBD

MOF-801의 합성조건이 결정화도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 2가지 주요 합성인자인 온도와 시간에 대한 최적화 연구를 위해서

Table 2. Analysis of Variance (ANOVA) for General Factorial Model

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	97043786	16173964	232.50	0.050
Linear	3	86437009	28812336	414.18	0.036
Fumaric acid	1	53480747	53480747	768.79	0.023
DMF	1	1726831	1726831	24.82	0.126
Formic acid	1	64814194	64814194	931.71	0.021
2-Way Interactions	3	56889120	18963040	272.60	0.044
Fumaric acid*DMF	1	464969	464969	6.68	0.235
Fumaric *Formica acid	1	52077816	52077816	748.63	0.023
DMF*Formic acid	1	4346335	4346335	62.48	0.080
Error	8	69564	69564		
Total	15	97113351			

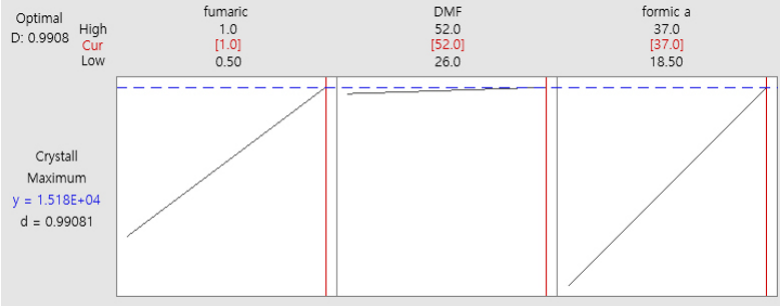

Figure 3. Response optimization plot for the crystallniity of MOF-801 based on precursor composition.

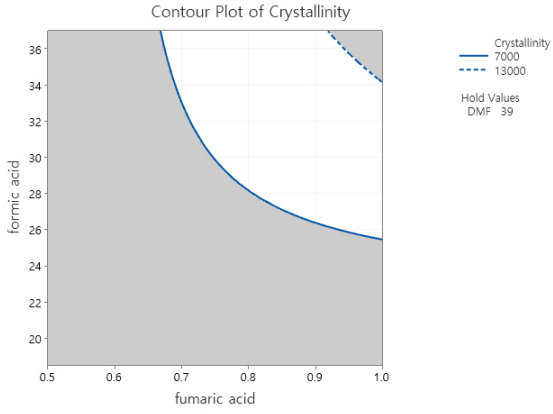

Figure 4. Contour plot for crystallnity of MOF-801 based on precursor composition.

반응 표면 분석법을 사용하였다. 통상적으로 독립변수들(인자)과 종속변수(특성 변수) 간의 함수 관계를 추정하여 독립변수에 따라서 특성변수가 어떻게 변하는지 예측한다. 또한, 종속 변수의 최적화 조건을 찾아내고, 적은 수의 실험으로부터 가장 좋은 정밀도를 주는 반응표면의 통계적인 성질을 규명한다. 반응표면분석법은 특히 생산공정에서 인자들의 최적공정조건을 결정하는 데 효과적인 방법으로 사용된다. 본 연구에서는 2차 다항모형의 회귀계수를 효과적으로 추정할 수 있는 박스-벤켄설계법(BBD: Box-Behnken design)을 사용하여 실험을 수행하였다. Table 3에 주요 요인으로 사용한 합성 온도 및 시간을

Table 3. Factor and Level for Box-Behnken design

Factor	Level		
	low (-1)	Central (0)	High (+1)
Temperature (°C)	100	130	180
Time (h)	3	6	12

3개의 수준으로 조건을 도시하였다. 반응표면분석법 중에서 2요인-3수준의 박스-벤켄설계법을 이용하여 9개의 실험조건을 설계한 후, 설계된 조건으로 MOF-801을 합성하였다. 합성된 입자를 XRD 분석을 통해서 결정화도를 얻은 후 중심합성계획법을 이용하여 독립변수 사이의 상관관계를 2차 다항식으로 도출하였다.

MOF-801의 결정도에 대한 합성 시간과 온도에 대한 주요효과와 변수들 간의 상호작용을 Figure 5에 도시하였다. 합성 시간의 주요 효과는 일정한 영향이 있는 것이 아니라 최적의 값이 존재하는 것이 명확하게 관찰되었다. 이는 합성 온도의 경우에도 동일하게 측정되었다. 이와 같은 경우에는 두 인자 간의 상호작용은 상대적으로 작게 나타나다. 실제적으로 Figure 5의 상호작용 결과에서 유사한 경향을 볼 수 있었다. 두 인자의 변화에 따른 MOF-801의 결정도의 변화를 관찰하기 위하여 등고선도를 측정하여 Figure 6에 제시하였다. 상기 주요효과에서도 예측할 수 있듯이 전형적인 등고선 경향이 나타났다. 반응시간 및 온도 모두 명확한 최적의 지점이 존재하였고 이를 중심으로 등고선 경향으로 분포하는 것을 볼 수 있다. 반응 공정의 최적화를 도출하기 위하여 response optimization을 수행하였고 이를 Figure 7에 도시하였다. MOF-801의 최대 결정화도는 합성시간 7.8 h 그리고 합

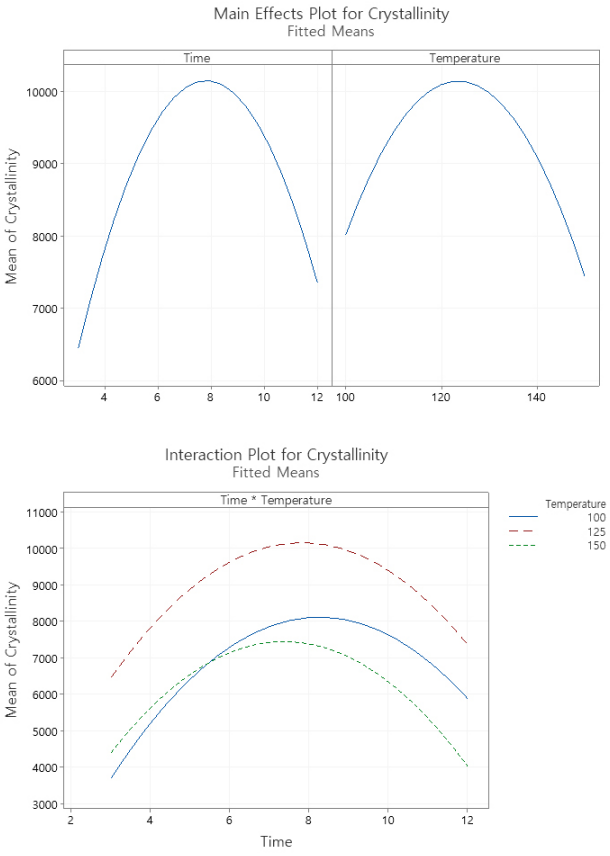

Figure 5. Main effects and Interaction plot for crystallinity of MOF-801 based on synthesis conditions.

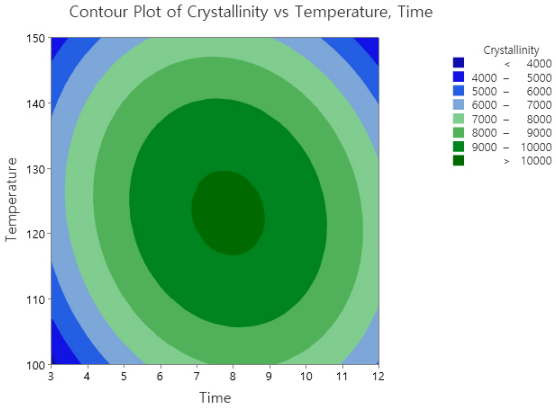

Figure 6. Contour plot for crystallnity of MOF-801 based on synthesis conditions.

성온도 123 °C의 조건임이 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOF-801의 합성공정 최적화를 위하여 연속적인 실험계획법을 MINITAB 19 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 먼저 2^3 요인 설계법을 사용하여 MOF-235의 결정도와 BET 비표면적 중

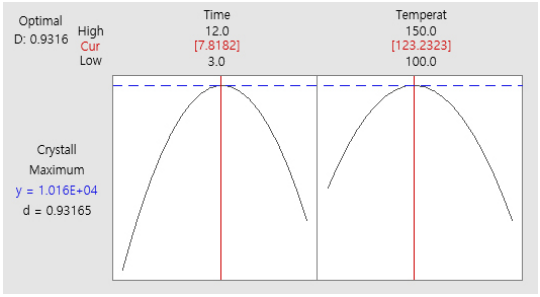

Figure 7. Response optimization plot for the crystallniity of MOF-801 based on synthesis conditions.

실험계획법에 적합한 반응변수를 결정하였다. 이를 기반으로 최적의 반응물들의 몰 비를 예측하였다. 분산 분석을 통해 예측된 통계적 결과의 R^2 값이 0.99로 매우 우수한 예측도를 보였다. 1 step 실험계획법을 통해서4가지 전구체 사이의 최적의 몰 비를 결정하였다. 2 step에서는 결정된 전구체의 몰 비 조건에서 두 가지 합성 조건 MOF-801의 합성에 미치는 영향을 조사하였다. 합성 시간과 온도가 MOF-801의 결정화도에 미치는 영향을 예측하기 위하여 반응표면분석법 중 하나인 박스-벤켄설계법을 사용하였다. 설계된 실험 조건에서 수행한 결과에서 계산된 회귀식은 반응변수의 함수로 나타낼 수 있었다. 이 모델의 적합성은 응답에 대한 실험값과 예측 값 간의 상관관계에 의해 높은 상관성을 가지는 것으로 평가되었다. 계산된 모델식을 통하여 최적의 MOF-801이 합성되는 합성반응조건을 도출하였다.

감 사

This study was supported by the Research Program funded by the SeoulTech(Seoul National University of Science and Technology)

References

1. V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, and C. Lamberti, Metal-organic frameworks: Structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russ. Chem. Rev.*, **85**, 280-307 (2016).
2. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1257-1283 (2009).
3. V. V. Butova, V. A. Polyakov, E. A. Bulanova, M. A. Soldatov, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, A. F. Abd El-Rehim, H. Algarni, A. M. Aboraia, and A. V. Soldatov, MW synthesis of ZIF-65 with a hierarchical porous structure, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **293**, 109685 (2020).
4. A. L. Bugaev, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, E. G. Kamyshova, M. A. Soldatov, G. Kaur, S. Oien-Odegaard, L. Braglia, A. Lazzarini, M. Manzoli, S. Bordiga, U. Olsbye, K. P. Lillerud, A. V. Soldatov, and C. Lamberti, Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons, *Faraday Discuss.*, **208**, 287-306 (2018).
5. S. Smolders, K. A. Lomachenko, B. Bueken, A. Struyf, A. L. Bugaev, C. Atzori, N. Stock, C. Lamberti, M. B. J. Roeffaers, and D. E. De Vos, Unravelling the redox-catalytic behavior of Ce^{4+}

metal-organic frameworks by X-ray absorption spectroscopy, *ChemPhysChem*, **19**, 373-378 (2018).
6. V. V. Butova, V. A. Polyakov, A. P. Budnyk, A. M. Aboraia, E. A. Bulanova, A. A. Guda, E. A. Reshetnikova, Y. S. Podkovyrina, C. Lamberti, and A. V. Soldatov, Zn/Co ZIF family: MW synthesis, characterization and stability upon halogen sorption, *Polyhedron*, **154**, 457-464 (2018).
7. V. V. Butova, V. A. Polyakov, E. A. Erofeeva, I. S. Yahia, H. Y. Zahran, A. F. Abd ElRehim, A. M. Aboraia, and A. V. Soldatov, Modification of ZIF-8 with triethylamine molecules for enhanced iodine and bromine adsorption, *Inorg. Chim. Acta*, **509**, 119678 (2020).
8. H. Z. He, L. H. Du, H. L. Guo, Y. C. An, L. J. Lu, Y. L. Chen, Y. Wang, H. H. Zhong, J. Shen, J. Wu, and X. T. Shuai, Redox responsive metal organic framework nanoparticles induces ferroptosis for cancer therapy, *Small*, **16**, 2001251 (2020).
9. S. A. Noorian, N. Hemmatinejad, and J. A. R. Navarro, Bioactive molecule encapsulation on metal-organic framework via simple mechanochemical method for controlled topical drug delivery systems, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **302**, 8 (2020).
10. A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, and P. Behrens, Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: from nano to single crystals, *Chem. Eur. J.*, **17**, 6643-6651 (2011).
11. Y. Bai, Y. Dou, L.H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 2327-2367 (2016).
12. G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, and P. Behrens, Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF, *Micropor. Mesopor. Mater*., **152**, 64-70 (2012).
13. G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, and P. Behrens, A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **203**, 186-194 (2015).
14. H. Furukawa, F. Gandara, Y. B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4369-4381 (2014).
15. L. Z. Xia, and F. L. Wang, Prediction of hydrogen storage properties of Zr-based MOFs, *Inorg. Chim. Acta*, **444**, 186-192 (2016).
16. K. S. Vetlitsyna-Novikova, V. V. Butova, I. A. Pankin, V. V. Shapovalov, and A. V. Soldatov, Zirconium-based metal-organic UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801 frameworks. Influence of the linker effect on the hydrogen sorption efficiency, *J. Surf. Ingestig.*, **13**, 787-792 (2019).
17. H. Furukawa, F. Gandara, Y. B. Zhang, J. C. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4369-4381 (2014).
18. H. Kim, H. J. Cho, S. Narayanan, S. Yang, H. Furukawa, S. Schiffres, X. S. Li, Y. B. Zhang, J. C. Jiang, O. M. Yaghi, and E. N. Wang, Characterization of adsorption enthalpy of novel water stable zeolites and metal-organic frameworks, *Sci. Rep.*, **6**, 19097 (2016).
19. H. Kim, S. Yang, S. R. Rao, S. Narayanan, E. A. Kapustin, H. Furukawa, A. S. Umans, and O. M. Yaghi, E. N. Wang, Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight, *Science*, **356**, 430-432 (2017).
20. H. Kim, S. R. Rao, E. A. Kapustin, L. Zhao, S. Yang, O. M. Yaghi, and E. N. Wang, Adsorption-based atmospheric water harvesting device for arid climates, *Nat. Commun.*, **9**, 1191 (2018).
21. J. Choi, L. C. Lin, and J. C. Grossman, Role of structural defects in the water adsorption properties of MOF-801, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5545-5552 (2018).
22. M. V. Solovyeva, L. G. Gordeeva, T. A. Krieger, and Y. I. Aristov, MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: Equilibrium and dynamics of water adsorption, *Energy Conv. Manag.*, **174**, 356-363 (2018).
23. F. Ke, C. Y. Peng, T. Zhang, M. R. Zhang, C. Y. Zhou, H. M. Cai, J. F. Zhu, and X. C. Wan, Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea, *Sci. Rep.*, **8**, 939 (2018).
24. X. H. Zhu, C. X. Yang, and X. P. Yan, Metal-organic framework-801 for efficient removal of fluoride from water, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **259**, 163-170 (2018).
25. T. L. Tan, P. A. P. Krusnamurthy, H. Nakajima, and S. A. Rashid, Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks, *RSC Adv.*, **10**, 18740-18752 (2020).
26. S. M. Prabhu, S. Kancharla, C. M. Park, and K. Sasaki, Synthesis of modulator-driven highly stable zirconium- fumarate frameworks and mechanistic investigations of their arsenite and arsenate adsorption from aqueous solutions, *CrystEngComm*, **21**, 2320-2332 (2019).
27. J. Yoo, U. Ryu, W. Kwon, and K. M. Choi, A multi-dye containing MOF for the ratiometric detection and simultaneous removal of $Cr_2O_7^{2-}$ in the presence of interfering ions, *Sens. Actuator B Chem.*, **283**, 426-433 (2019).
28. M. Q. Zheng, X. D. Zhao, K. K. Wang, Y. B. She, and Z. Q. Gao, Highly efficient removal of Cr(VI) on a stable metal-organic framework based on enhanced H-bond interaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 23330-23337 (2019).

Authors

Min Hyung Lee; B.Sc., Researcher, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; mhlee11@seoultech.ac.kr

Kye Sang Yoo; Ph.D., Professor, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 01811, Korea; kyoo@seoultech.ac.kr