

# 이미다졸/이미다졸륨 기반 금속 유기 골격체와 공유결합 유기 골격체 연구 동향

Recent Advances in Imidazole/Imidazolium-Based Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks

이규형<sup>1</sup> · 이은성<sup>2</sup> | Gyuhyeong Lee<sup>1</sup> · Eunsung Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Basic Sciences (RIBS), Seoul National University,

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Seoul National University,

1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

E-mail: eunsung@snu.ac.kr

## 1. 서론

결정질의(crystalline) 다공성 고분자의 한 종류로 금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)와 공유결합 유기 골격체(covalent organic framework, COF)는 금속 클러스터, 유기 링커(linker)와 같은 분자 빌딩 블록(molecular building blocks) 간의 망상 화학(reticular chemistry)을 통해 설계된다.<sup>1</sup> MOF와 COF는 높은 비표면적과 열적/화학적 안정성 및 조정 가능한 기공 크기, 정렬된 나노 채널(channel) 그리고 맞춤 설계 가능성(tailorability) 등의 특성으로 인해 기체 저장/분리, 촉매, 센서, 에너지 저장 및 변환과 같은 여러 응용 분야에서 유망한 소재로 각광받고 있다.

이미다졸(imidazole)과 이미다졸륨(imidazolium)은 화학적으로 안정된 방향족 고리 구조와 독특한 전기화학적 특성을 지닌 물질이다. 이미다졸은 생체분자 및 유기합성의 필수적인 구성 요소로 사용되며, 이미다졸륨은 양이온 형태로 이온성 액체(ionic liquid, IL)와 같은 고기능성 화합물의 핵심 성분으로 활용된다. 특히, 이미다졸륨 기반 이온성 액체는 높은 화학적 안정성과 조정 가능한 용해도, 열적 특성을 제공하여 가스 분리, 촉매, 전해질 등 여러 산업적 응용에서 뛰어난 성능을 보여준다.<sup>2</sup> 또한, 이미다졸 유도체인 *N*-하테로고리 카벤(*N*-heterocyclic carbene, NHC)은 높은 전자 밀도와 안정성을 가진 유기화학적 리간드(ligand)로, 금속 착물 촉매와의 강한 결합을 통해 다양한 유기 합성과 촉매 반응에서 활용된다.

이미다졸/이미다졸륨 작용기를 MOF와 COF에 도입하면 구조적 안정성과 다공성 조정 가능성이 향상되어 다양한 기능성을 부여할 수 있다. 이미다졸륨 기반 MOF는 가스 분리 및 흡착에서 높은 선택성과 재생 가능성을 보이며, COF 골격에 포함된 이미다졸 작용기는 전자-정공 분리(electron-hole separation) 특성을 강화하여 광촉매 및 전기촉매 반응에서 우수한 성능을 발휘한다. 이러한 특성은 친환경 촉매 반응, 그리고 에너지 저장과 같은 고부가가치 응용에서 강점을 가지며, MOF 및 COF의 활용 가능성을 크게 확장할 수 있다. 본 특집에서는 MOF와 COF의 주요 합성법 및 이미다졸/이미다졸륨 작용기를 두 소재에 기능화(functionalization)하여 활용한 응용 전략에 대해 소개하고자 한다.

Author



이규형

2022 충남대학교 화학과 (학사)  
2024 포항공과대학교 화학과 (석사)  
2024-현재 서울대학교 기초과학연구원  
연구원



이은성

1999 포항공과대학교 화학과 (학사)  
2001 포항공과대학교 화학과 (석사)  
2009 Stanford University 화학과 (박사)  
2009-2013 Harvard University 화학/생화학과  
(Post-Doc.)  
2013-2024 포항공과대학교 화학과 정교수  
2024-현재 서울대학교 화학부 부교수

## 2. 본론

### 2.1 MOF와 COF의 합성법

MOF와 COF는 정밀하게 제어된 구조와 다기능적 특성으로 인해 다공성 물질 연구 분야에서 핵심적인 위치를 차지하며, 각각 고유한 합성 전략과 특성을 통해 광범위한 응용 가능성을 제공한다. MOF는 금속 이온 또는 금속 클러스터와 다양한 유기 결합체 간의 배위 화학(coordination chemistry)을 활용하여 다양한 구조적 변형이 가능하며, 이를 통해 높은 표면적, 가변적인 기공 크기, 및 화학적 기능화를 실현할 수 있다. 반면, COF는 경량 원소(lightweight elements)로 구성된 유기 분자 간의 강력한 공유 결합을 기반으로 높은 열적 안정성과 화학적 내구성을 지닌 결정성 다공성 물질을 생성한다. 두 물질군은 설계 단계에서부터 기공 크기, 표면 화학, 구조 안정성, 및 기능성을 정밀하게 조정할 수 있는 장점을 제공한다. 응용 목적에 따른 적합한 합성 전략의 선택은 MOF 및 COF의 구조적 및 기능적 최적화를 가능하게 하며, 이들의 실용적 잠재력을 극대화하는 데 기여한다.

### 2.1.1 MOF 합성 전략

MOF는 합성 조건에 따라 다양한 구조 및 물성을 보인다.<sup>3</sup> 용매열 합성법은 가장 보편적인 방법으로 사용된 용매의 종류와 반응 온도에 따라 다양한 구조의 MOF를 생성할 수 있다. 그러나, 용매열 합성법은 반응 시간이 길고, 결정 크기와 품질 제어가 어려우며, 반응 조건에 민감하고 복잡한 구조 합성이 제한적이라는 한계가 있다.

용매열 합성법의 한계점을 보완하고자, 여러 대안적 합성법이 제안되고 있다. 마이크로웨이브 합성법을 통해 반응 속도를 가속화하거나 결정의 크기와 모양을 제어할 수 있다. 초음파 합성법은 나노구조를 효과적으로 생성하며 반응 시간을 단축시키는 데 유용하며, 전기화학적 합성법은 금속 이온을 정밀하게 조절하여 고순도의 MOF를 형성한다. 이러한 대안적 접근법과 조건 조절은 MOF 합성의 다양성과 활용 가능성을 크게 확장한다.

### 2.1.2 COF 합성 전략

COF는 공유 결합을 통해 고도로 정렬된 1차원(1D), 2차원(2D), 3차원(3D)의 다공성 구조를 형성하며, 설계와 기능 조정의 유연성이 뛰어나다.<sup>4</sup> 특히, 2D COF는 육각형, 사각형, 삼각형 등 다양한 기공 형태를 구현할 수 있는 위상 설계(topology design)를 통해 정밀하게 조정된 다공성 네트워크를 형성한다. COF의 기능성은 이민(imine), 보로네이트 에스터(boronate ester),  $\beta$ -케토에나민( $\beta$ -ketoenamine) 등 다양한 연결 유형과 반응 조건을 활용해 조절된다(그림 1).<sup>5</sup> 주로 사용되는 이민 결합(imine linkage)은 시프 염기(Schiff-base) 반응으로 형성되며, 안정성이 높아 다양한 환경에서 COF의 활용 가능성을 크게 확장할 수 있다.

합성법으로는 고온·고압 조건에서 높은 결정성을 갖는 COF를 형성하는 용매열 합성법이 주로 사용된다. 또한, 용매 사용을 최소화해 친환경적 생산이 가능한 기계화학적 합성법, 기판 위에 COF를 성장시켜 얇은 필름 형태로 제작하는 인터페이스(interface) 합성법 등도 활용된다. 특히, 기판에서 성장된 자립형 필름(freestanding film) 형태의 COF는 전자 소재 및 촉매 분야에서 응용되고 있으며, 재료 혼성화(hybridization) 기술과 결합하여 COF의 활용 범위를 더욱 넓히고 있다.

## 2.2 흡착 및 분리 분야

MOF와 COF는 특정 목표 분자를 선택적으로 포획할 수 있는 기능성 기공 표면을 가지고 있어 분자 및 이온 분리를 위한 유망한 후보 소재이다. 이온성 액체는 용해도 차이를 통해 비슷한 분자 크기 혹은 화학/물리적 특성을 가진 기체 분자들을 효과적으로 분리할 수 있으며,<sup>6</sup> 이와 같은 특성을 이용한 이미다졸륨 작용기가 기공 골격에 도입되면 기체 흡착 및 분리에 활용될 수 있다.

본 연구팀은 기공 채널을 따라 정렬된 이미다졸륨 그룹과 피라졸레이트(pyrazolate) 금속 결합 부위를 통해 높은 내수성을 지닌 이미다졸륨 기반 3D 양이온성(cationic) MOF인 JCM-1을 개발하였다(그림 2a).<sup>7</sup> JCM-1은 직경 12.5 × 3.9

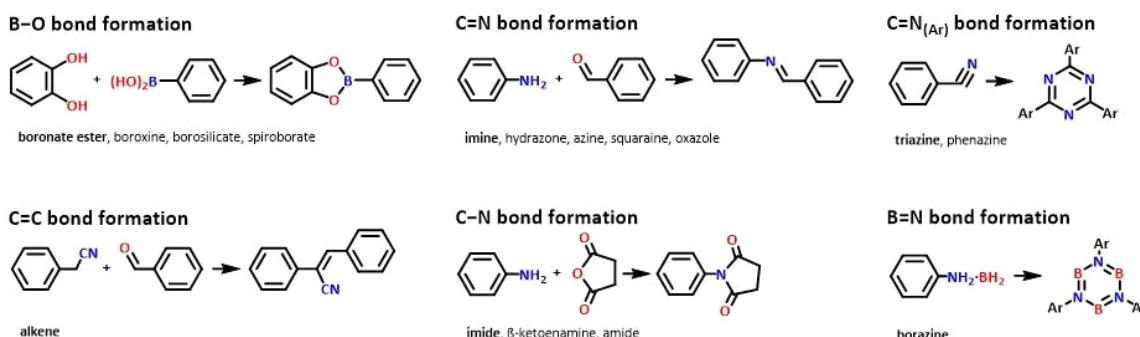


그림 1. COFs에 활용되고 있는 다양한 결합(bond linkage) 및 링커 연결성(linker connectivity).<sup>5</sup>

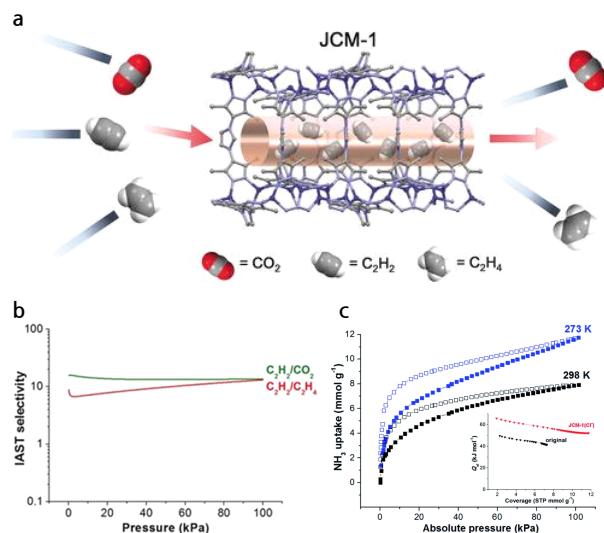


그림 2. (a) JCM-1 MOF의 기공 채널을 통한 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 선택적 분리 모식도.<sup>7</sup> (b) 298 K에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 기체 혼합물에 대한 예측 IAST 선택성.<sup>7</sup> (c) JCM-1(Cl)<sup>-</sup>의 NH<sub>3</sub> 흡착 등온선 (273 K 및 298 K).<sup>8</sup>

$\text{\AA}$ 의 1D 채널을 가지며, BET(Brunauer–Emmett–Teller) 비표면적 550 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>으로 계산되었다. JCM-1의 미세다공성(microporous) 특성과 이미다졸륨 작용기를 활용하여 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)으로부터 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 선택적 분리 성능을 측정하였다. 298 K 및 100 kPa 조건에서 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 이성분 가스 혼합물(50:50 v/v 및 1:99 v/v)에 대해 각각 13.7과 13.4의 높은 선택성을 나타냈다(그림 2b). 이러한 선택적 흡착은 JCM-1 채널 내부의 이미다졸륨 양이온과 상대 음이온(counter anion)인 nitrate(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 그룹이 CO<sub>2</sub>(쌍극자 상호작용)보다 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(수소 결합 상호작용)과 더 강한 분자 간 상호작용을 형성하기 때문이다. 또한, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(3.3  $\text{\AA}$ )와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(4.2  $\text{\AA}$ )의 분자 크기 차이에 따라, JCM-1의 적절한 채널 직경(3.9  $\text{\AA}$ )이 분자 체 효과(molecular sieving effect)를 유발하여 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택적 분리가 가능하다.

추가로, JCM-1의 상대 음이온을 chloride ion(Cl<sup>-</sup>)으로 치환(exchange)하여 JCM-1(Cl<sup>-</sup>)을 합성하였다.<sup>8</sup> 273 K에서 기존 JCM-1(7.9 mmol g<sup>-1</sup>)에 비해 높은 암모니아(NH<sub>3</sub>) 흡착량(11.7 mmol g<sup>-1</sup>)을 보였다(그림 2c). 흡착된 암모니아는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 Cl<sup>-</sup> 이온과 이미다졸륨 간의 수소 결합을 경쟁하며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 비해 상대적으로 약한 수소 결합을 가지는 Cl<sup>-</sup> 이온은 NH<sub>3</sub> 흡착에 유리한 이점을 가진다. 이는 흡착된 NH<sub>3</sub>가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 Cl<sup>-</sup> 이온과 이미다졸륨 간의 수소 결합을 경쟁하는 과정에서, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 상대적으로 약한 수소 결합을 가지는 Cl<sup>-</sup> 이온이 암모니아 흡착에 유리한 조건을 제공할 수 있다.

중국원자력연구소(CIAE)의 G. Ye 박사 연구팀은 토륨(thorium) 이온(Th<sup>4+</sup>)의 선택적 흡착을 위해 이미다졸과 이미다졸륨 작용기가 각각 포함된 Py-TFIIm-25 COF와

Py-TFIIm-25 COF를 개발하였다.<sup>9</sup> 이미다졸 작용기는 자유 전자쌍을 제공해 Th<sup>4+</sup> 이온과 강한 Th-N 결합을 형성하는 반면, 이미다졸륨 작용기는 양이온성 구조로 인해 상대적으로 낮은 흡착 성능을 보였다. Py-TFIIm-25 COF는 Th<sup>4+</sup> 이온에 대해 더 높은 흡착 용량(500 mg/g)과 분배 계수( $K_d$ ) 값( $1.21 \times 10^4 \text{ mL/g}$ )을 보였으며, 경쟁 이온(희토류, 우라늄 등)과의 분리에 있어서도  $10^2$ ~ $10^5$  범위의 높은 분리 계수(separation factor) 값을 나타냈다.

### 2.3 이온 전도성 분야

이온 전도성(ionic conductivity) 연구를 위한 소재로 MOF와 COF는 강한 내구성과 높은 비표면적으로 인해 더 많은 이온 전도 부위와 접근 가능한 기공을 제공하여 이온 이동(ion transport)을 촉진할 수 있다. 또한, 광물체(framework) 내부의 작용기에 대한 미세 조정(fine tuning) 및 구조 예측 가능성(predictability)을 통해 전도에 적합한 기공 광물을 설계할 수 있다.<sup>10</sup> 최근 이온 전도성 소재로서 MOF와 COF의 활용은 고도로 정렬된 기공 채널을 통한 고성능의 고체 전해질 개발과 이온 전달 메커니즘(mechanism)을 규명하는데 있다.

#### 2.3.1 양성자 전도성

양성자 전도성(proton conductivity)은 연료 전지(fuel cell)에서 양성자 교환막(polymer–electrolyte membrane, PEM)을 통해 양성자(H<sup>+</sup>)를 효율적으로 전달하여 전기화학적 에너지 변환에 응용되는 양성자 전도 재료의 가장 중요한 특성이다.<sup>11</sup> 일반적으로 이미다졸과 이온성 액체는 MOF와 COF 기공 내부에 양성자 운반체(proton carrier) 역할의 게스트 분자(guest molecule)로 도입/loading)되어 양성자 전도성 향상이 보고되었다. 한편, 리간드를 이미다졸과 이온성 액체 작용기로 기능화하여 기공 내부의 화학적 환경을 조성하면 게스트 분자가 기공 내부에서 빠져나오는 용출 문제를 해결하고 더 높은 전도성을 기대할 수 있다.

중국과학원 G. Xu 교수 연구팀은 양쪽성(zwitterionic) 이온성 액체 작용기가 MOF 광물에 도입된 지르코늄(Zirconium, Zr) MOF인 IL<sub>1</sub>MOF를 개발하였다(그림 3).<sup>12</sup> IL<sub>1</sub>MOF는 이온성 액체를 게스트 분자로 도입한 MOF(IL@MOF)에 비해 약 1~2배 전도도 향상을 보였으며, 무수 조건에서  $1.89 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ (80 °C)의 전도도를 달성하였다. IL@MOF는 MOF 내부에 이온성 액체가 무질서 상태(random state)로 존재하여 차량(vehicle) 메커니즘이 우세하게 작용하여 낮은 전도도를 보이며, IL<sub>1</sub>MOF는 기공 채널 내에서 이온성 리간드가 장거리 규칙적 배열(long-range order)을 이뤄 양성자 전도에 유리한 경로를 제공하여 그로투스(Grotthuss) 메커니즘이 우세하게 작용하게 한다.

난팡과기대학교(SUSTech) Q. Xu 교수 연구팀은 이미다졸

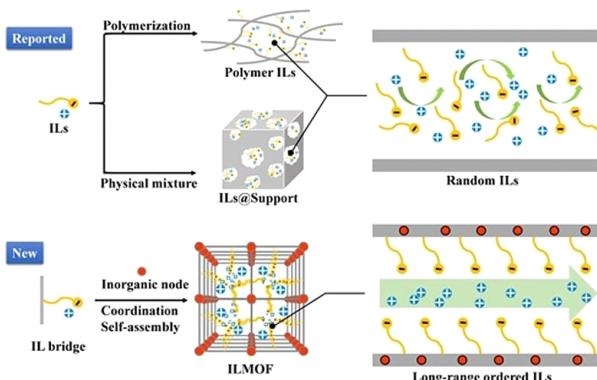


그림 3. 이온성 액체(IL)를 지지체(support) 내에 도입하여 무질서한 구조를 특징으로 하는 IL@Support와 IL 작용기를 도입하여 장거리 규칙적 구조를 가진 결정성 ILMOF에 대한 그림.<sup>12</sup>

기반 COF(imidazole-linked COF)인 PyTFB-1에 인산(phosphoric acid, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 게스트 분자 적재 및 술폰산(sulfonic acid, RSO<sub>3</sub>H) 작용기를 추가적으로 도입하여 초고성능 양성자 전도성 전해질(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@PyTFB-1-SO<sub>3</sub>H)을 개발하는 “all-in-one” 전략을 제시했다.<sup>13</sup> 이미다졸, 술폰산, 인산은 COF 채널 내부에서 다중 수소 결합과 전기적 상호작용을 형성하여 안정적이고 고밀도의 양성자 전도 경로를 제공하며, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>@PyTFB-1-SO<sub>3</sub>H는 1.15 × 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup>(353 K, 98% RH)의 높은 전도도를 달성했다.

### 2.3.2 리튬 전도성

톈진대학교 W. Feng 교수 연구팀은 이미다졸륨 기반 양이온성 COF인 Im-COF를 이온 교환을 통해 브로민 음이온 (Br<sup>-</sup>)을 bis(trifluoromethylsulfonyl)imide 음이온(TFSI<sup>-</sup>)으로 대체한 Im-COF-TFSI를 개발하였다(그림 4).<sup>14</sup> Im-COF-TFSI는 TFSI<sup>-</sup>의 높은 소수성과 낮은 배위성 및 이미다졸륨 양이온 부분(moiety)과의 상호작용을 바탕으로 4.04 × 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> (423K)의 리튬 이온 전도도를 나타냈다. 또한, Im-COF-TFSI를 전해질로 사용한 리튬 이온 배터리는 123.3 mAh g<sup>-1</sup>(353 K)의 초기 방전 용량(initial discharge capacity)과 100회 충방전 후 91.6%의 용량 유지율을 보여 COF 기반 고체 전해질이 차세대 배터리에서 활용될 가능성을 입증하였다.

### 2.4 촉매 분야

MOF와 COF의 미세다공성(microporous) 및 높은 비표면적은 반응물의 확산에 용이하고 골격체 내부에서 기질의 선택적 접근이 가능하여 높은 촉매 확성 및 선택성을 제공한다.<sup>15</sup> 금속 나노입자의 캡슐화(encapsulation), 촉매의 주입(impregnation) 같은 기존 촉매와의 호스트-게스트 상호작용(host-guest interaction)을 통해 기존 촉매의 내구성 및 활성을 개선할 수 있다. 특히 COF의 경우, 금속화 반응(metalation)을

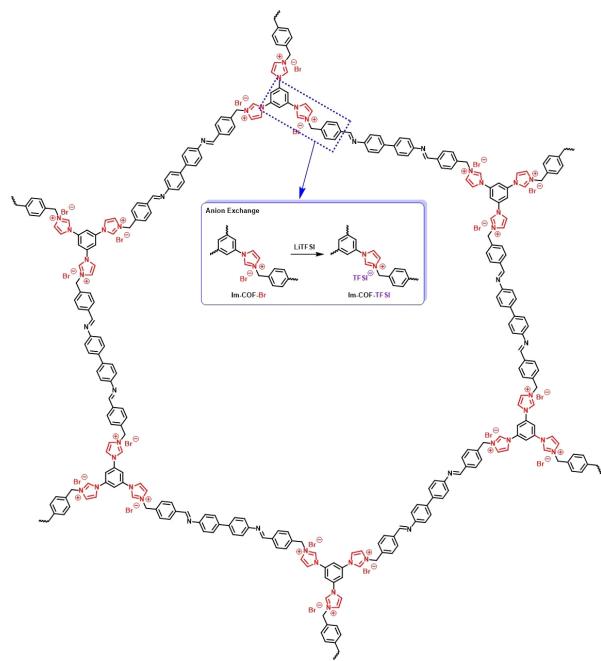


그림 4. 이미다졸륨 작용기가 도입된 Im-COF-Br 구조 및 음이온 교환(anion exchange)을 통한 Im-COF-TFSI 합성 과정 그림.<sup>14</sup>

활용해 단일 원자 금속 사이트를 기공 내부에 앵커링(anchoraging)하여 새로운 촉매 플랫폼 응용 가능성을 확장하고 있다.

### 2.4.1 불균일 촉매

본 연구팀은 copper(I) halide(CuCl, CuBr, CuI)와 gold(I) chloride(AuCl)를 NHC 리간드와 반응시켜 금속 복합체를 형성하고, 이를 Zn 클러스터와 함께 하단 구축(bottom-up) 방식을 통해 MOF에 도입된 Cu-NHC MOFs와 Au-NHC MOF를 개발하였다.<sup>16</sup> 두 NHC MOFs는 높은 다공성과 구조적 안정성을 유지하며, 다양한 유기 용매 환경에서도 변형되지 않는 특성을 보였다. Cu-NHC MOFs와 Au-NHC MOF는 Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC), multicomponent reaction(MCR) 등의 유기 반응에서 높은 촉매 활성도와 구조적 안정성을 유지한다. 또한, 높은 비표면적과 안정성을 기반으로 내부 기공에서 크기 선택적 반응을 유도하며, 금속 이온의 용출이 적어 실용적이고 효율적인 이종 촉매로서의 가능성을 보여주었다.

산동사범대학교 Y. B. Dong 교수 연구팀은 퀴놀린 기반 COF를 설계하여 이를 황산(SO<sub>3</sub>H) 및 이온성 액체로 기능화한 COF-IM-SO<sub>3</sub>H를 개발하였다.<sup>17</sup> COF-IM-SO<sub>3</sub>H는 용매 없는 조건에서 다양한 기질에 대해 Biginelli 반응을 촉진하며, 높은 수득률(최대 98%)과 짧은 반응 시간(2.5시간)을 보였다. 또한, COF-IM-SO<sub>3</sub>H를 포함한 카토산 에어로겔(chitosan aerogel) 기반의 반응기(reactor)를 제작하여 높은 촉매로

딩(80 wt%)과 효율적인 측매–생산물 분리를 통해 Biginelli 반응의 대량 합성이 가능하다.

### 2.4.2 광촉매

본 연구팀은 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)을 위한 광촉매로 phenanthroimidazole 기반 COFs인 PIm-COF1과 PIm-COF2를 개발하였다(그림 5a).<sup>18</sup> PIm-COF2는  $\beta$ -케토에나민 연결을 특징으로 하며, 이민 연결로 이루어진 PIm-COF1( $528.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )에 비해 14배 높은  $7417.5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 의 수소 발생률(hydrogen evolution rate)을 보였다. PIm-COF의 이미다졸 작용기는 전자 공여체(donor)로 작용하며, 벤젠과 같은 전자 수용체(acceptor)와 공여–수용 효과(donor–acceptor effect)를 통해 전자–정공 분리를 촉진한다. 이 과정에서  $\beta$ -케토에나민 연결이 공명 효과를 강화하고 전하 이동 경로를 최적화하여, 전자–정공 결합 에너지를 낮추고 전자 이동을 더욱 촉진한다. 이를 통해, PIm-COF2는 광범위한 가시광 흡수와 낮은 밴드갭 에너지(2.13 eV)와 함께 낮은 에시톤 결합 에너지와 높은 전자 이동 효율을 보였다.

### 2.4.3 전기 촉매

베이징화공대학교(BUCT) S. Wang 교수 연구팀은 다중 성분 Debus–Radziszewski 반응을 통해 이미다졸 결합(imidazole-linked)을 가진 3D COF인 BUCT-COF-7을 개발하였다.<sup>19</sup> 이미다졸 결합은 COF의 구조적 안정성을 강화하고  $\pi$ -전자 전달 경로를 확장하여 전기적 성능을 향상시키는 핵심 역할을 한다. BUCT-COF-7은 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에서 이미다졸의 전자 밀도 조절 특성을 통해 산소와 반응 중간체의 흡착을 최적화하며,  $2e^-$  경로를 통해 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 선택적으로

생산한다. 알칼리성 조건 하에서 높은 과산화수소 선택성(83.4%)과 최대  $326.9 \text{ mmol/g} \cdot \text{h}$ 의 생성 속도를 달성했다. 이러한 COF는 환경적 응용, 특히 폐수 처리에서 과산화수소를 이용한 효율적인 오염물 분해에 유용하며, 소재의 내구성 및 반응 메커니즘은 에너지 및 환경 분야에서 혁신적인 가능성을 제시한다.

### 2.5 센서 분야

창춘대학교 X. Hu 교수 연구팀은 물 환경에서  $\text{Fe}^{3+}$  이온과  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  이온 감지를 위해 이미다졸 작용기가 도입된 란타넘 금속 MOF(Ln-MOF)인 Eu-MOF와 Tb-MOF를 수열 합성법(hydrothermal method)을 통해 개발하였다(그림 5b).<sup>20</sup> MOF 내부에 통합된 이미다졸 작용기는 질소 공여체를 통해 비배위 자리(uncoordinated site)에서의 상호작용 능력을 향상시켜 Ln-MOFs의 물에 대한 안정성(최대 30일)과 광범위한 pH(pH 3–12) 및 온도( $-20^\circ\text{C}$ – $60^\circ\text{C}$ ) 변화에서도 구조를 유지하였다.

또한, Eu-MOF와 Tb-MOF는 물 환경에서  $\text{Fe}^{3+}$  이온에 대해 각각  $2.028 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  및  $1.204 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 의 소광 상수(quenching constant,  $K_{\text{sv}}$ ) 값을 나타내었으며,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  이온에 대해 선형적인(linear correlation) 감출 성능을 보였다. 이는  $\text{Fe}^{3+}$ 과  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  이온이 MOF의 이미다졸 리간드와 광흡수 에너지를 경쟁적으로 흡수함으로써, 리간드에서 란타넘 금속으로의 에너지 전달(energy transfer)을 방해하여 빛광이 감소하는 메커니즘을 통해 이루어지며 MOF 소재가 유해 이온 감지 센서로 작용할 잠재력을 보여준다.

## 3. 결론

MOF와 COF는 구조적 안정성과 다공성 조정 가능성을

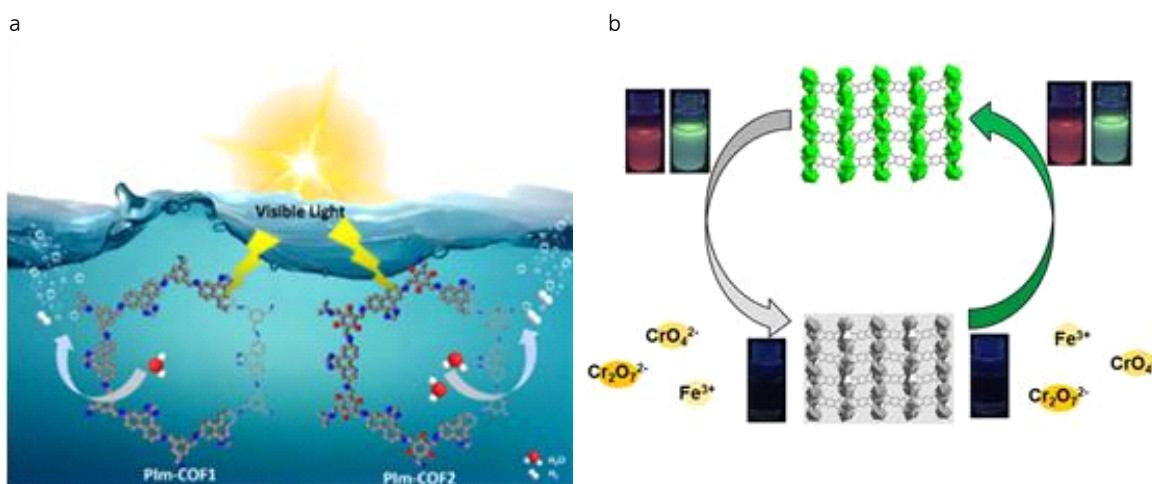


그림 5. (a) Pim-COF1과 Pim-COF2의 수소 발생 반응(HER) 광촉매 모식도.<sup>18</sup> (b) Eu-MOF와 Tb-MOF의  $\text{Fe}^{3+}$  이온과  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$  이온 센서 응용에 대한 모식도.<sup>20</sup>

통해 흡착/분리, 이온 전도성, 촉매 및 센서 등 다양한 첨단 기술 분야에서 큰 잠재력을 가진 소재로 주목받고 있다. 특히, 이미다졸 및 이미다졸륨 작용기의 도입은 이러한 골격체의 기능성과 활용성을 획기적으로 확장할 수 있다. 이미다졸/이미다졸륨 작용기는 골격체와 기체 분자 간의 상호작용을 극대화하여 분리 효율을 높이고, 양성자와의 수소 결합 및 작용기의 양이온 부분을 통해 이온 전도성을 촉진한다. 또한, 이미다졸의 질소 원자가 가진 전자 공여체 성질은 골격체의 설계를 더욱 유연하게 하여 친환경적이고 효율적인 촉매 및 센서 응용을 가능하게 한다. MOF와 COF의 합성과 기능화를 위한 다양한 전략과 응용 사례를 통해 향후 에너지, 환경 및 바이오 기술 분야에서의 실질적인 활용 가능성을 제시했다. 앞으로는 소재의 안정성과 대량 생산 가능성을 높이고, 다양한 응용 분야에서 실질적인 성능을 검증하는 연구가 필요하며, 이는 지속 가능한 미래 기술 개발에 중요한 기여할 것으로 기대된다.

### 참고문헌

- R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dinca, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscianska, M. Kalmutzki, U. Lachelt, E. Ploetz, C. S. Diercks, and S. Wuttke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 23975 (2021).
- E. B. Anderson and T. E. Long, *Polymer*, **51**, 2447 (2010).
- N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112**, 933 (2012).
- K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, and D. Jiang, *Chem. Rev.*, **120**, 8814 (2020).
- C. S. Diercks and O. M. Yaghi, *Science*, **355**, eaal1585 (2017).
- Z. Lei, C. Dai, and B. Chen, *Chem. Rev.*, **114**, 1289 (2012).
- J. Lee, C. Y. Chuah, J. Kim, Y. Kim, N. Ko, Y. Seo, K. Kim, T. H. Bae, and E. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 7869 (2018).
- J. Lee, Y. Seo, D. W. Kang, S. Park, H. Kim, J. Kim, K. Kim, C. S. Hong, D. W. Lim, and E. Lee, *RSC Adv.*, **12**, 7605 (2022).
- X. Liu, F. Gao, T. Jin, K. Ma, H. Shi, M. Wang, Y. Gao, W. Xue, J. Zhao, S. Xiao, Y. Ouyang, and G. Ye, *Nat. Commun.*, **14**, 5097 (2023).
- W. Lee, H. Li, Z. Du, and D. Feng, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 8182 (2024).
- R. Sahoo, S. Mondal, S. C. Pal, D. Mukherjee, and M. C. Das, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2102300 (2021).
- W. L. Xue, W. H. Deng, H. Chen, R. H. Liu, J. M. Taylor, Y. K. Li, L. Wang, Y. H. Deng, W. H. Li, Y. Y. Wen, G. E. Wang, C. Q. Wan, and G. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 1290 (2021).
- T. X. Luan, P. Zhang, Q. Wang, X. Xiao, Y. Feng, S. Yuan, P. Z. Li, and Q. Xu, *Nano Lett.*, **24**, 5075 (2024).
- Z. Li, Z. W. Liu, Z. J. Mu, C. Cao, Z. Li, T. X. Wang, Y. Li, X. Ding, B. H. Han, and W. Feng, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 1164 (2020).
- A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, and J. Gascon, *Chem. Rev.*, **120**, 8468 (2020).
- H. Kim, H. Kim, K. Kim, and E. Lee, *Inorg. Chem.*, **60**, 18687 (2021).
- B. J. Yao, W. X. Wu, L. G. Ding, and Y. B. Dong, *J. Org. Chem.*, **86**, 3024 (2021).
- C. X. Liu, D. L. Pan, Y. Seo, S. Park, J. L. Kan, J. Y. Koo, W. Choi, and E. Lee, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 1126 (2023).
- Y. Zhang, Z. Qiao, R. Zhang, Z. Wang, H. J. Wang, J. Zhao, D. Cao, and S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202314539 (2023).
- H. Yu, M. Fan, Q. Liu, Z. Su, X. Li, Q. Pan, and X. Hu, *Inorg. Chem.*, **59**, 2005 (2020).