

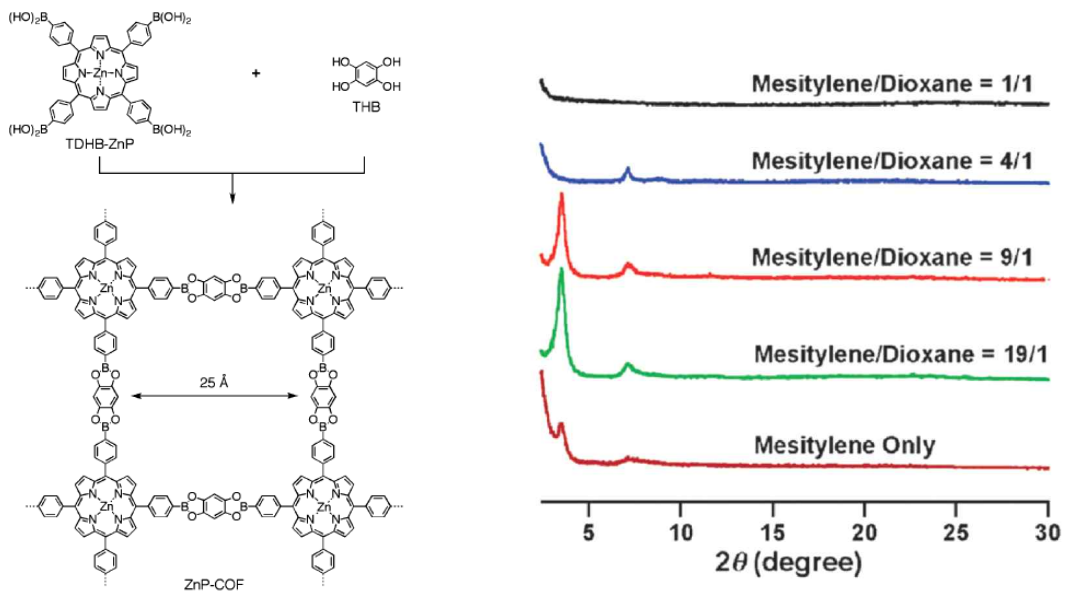
COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 4

Synthetic methods of COFs

2005년에 Yaghi와 동료 연구자들은 solvothermal method를 이용하여 최초로 COF 합성에 성공하였다[1]. 그 이후에 많은 연구자들이 다른 방법을 이용하여 COF를 합성하기 위하여 노력하였고, 이를 몇 가지로 정리하면 다음과 같다. Solvothermal, ionothermal, microwave 방법을 이용하여 COF 물질을 합성하였다. 또한, 금속 표면에 building unit를 승화시켜 금속표면에 COF를 성장시킨 방법도 보고되었다. 이들 방법에 대하여 구체적으로 살펴보자.

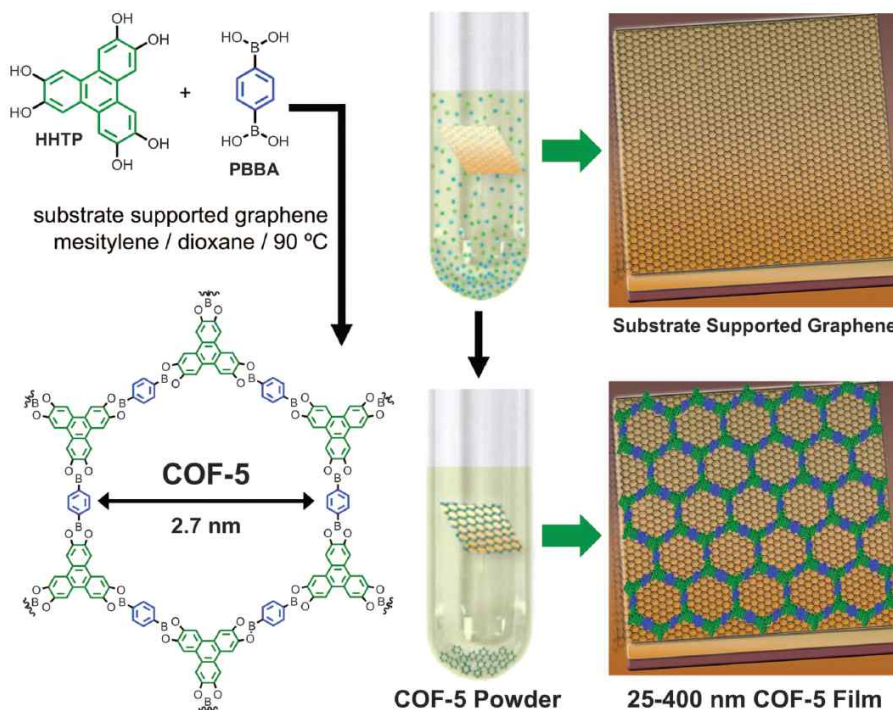
1. Solvothermal method

지금까지 합성된 대부분의 COF 구조들은 solvothermal 방법을 이용하여 제조되었다. 이 방법은 밀폐된 용기에서 열(10~120°C)을 가하면서 꽤 긴 시간(2~9일)이 걸려 종료된다. 이 합성법에서 중요하게 고려되어야 할 인자들은 밀폐 용기 안의 압력, 축합 반응을 위한 용매의 선택 및 반응 속도의 조절 등이다. 먼저 반응 수율에 큰 영향을 미치는 밀폐 용기 안의 압력에 대하여 살펴보자. Yaghi는 최초로 COF 합성에서 밀폐 용기안의 최적 압력이 150 mTorr 임을 발견하였다[1]. 한편, Lavigne과 동료 연구진은 대기압 상태에서 reflux procedure를 이용하여 3일간 반응시킴으로써 COF-18 Å를 합성하였다[2]. 다양한 합성 물질들에 의해 결정된 반응 속도는 합성되는 COF의 구조적 주기성을 갖게 하는데 매우 중요한 요소이다. 또, 하나의 중요 요소는 building unit들 사이의 축합반응을 위한 용매의 선택이다. 다음 그림은 결정성 COF를 형성하는데 있어서 용매의 선택의 중요성을 보여준다[3].

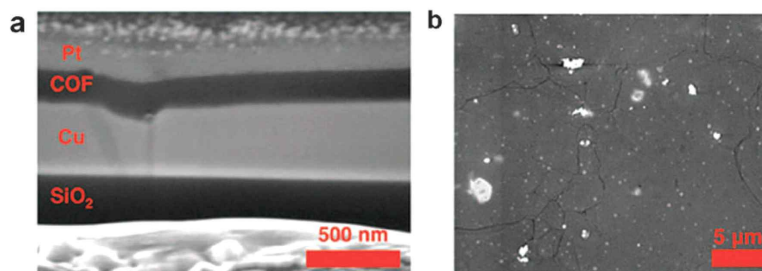


위에 왼쪽 그림처럼 zinc(II) 5,10,15,20-tetrakis(4-(dihydroxyboryl)phenyl) porphyrin (TDHB-ZnP)과 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene(THB)의 building unit을 이용하여 ZnP-COF를 합성하였다. 이때 mesitylene과 mesitylene:dioxane 부피비를 조절한 혼합 용매의 사용이 Zn-COF의 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 오른쪽 그림은 다양한 용매 조건에서 합성된 COF의 X-Ray powder diffraction(XRPD)을 보여준다. 부피비 1:1 용매에서는 비결정성의 고체(검정)임을 보여주고 mesitylene:dioxane = 9:1, or 19:1 용매에서는 매우 높은 결정성 COF가 합성된다(빨강, 초록). 이러한 이유는 다음과 같다. Dioxane에서의 TDHB-ZnP 모노머 용해도가 매우 높다. 따라서 용매에 dioxane이 많은 경우에는 높은 농도의 TDHB-ZnP가 존재하여 빠른 반응을 일으켜 비결정성의 파우더를 형성하게 된다. 또한, 이러한 용매의 영향은 합성된 COF의 형태에도 영향이 있음이 SEM 이미지로 확인되었다.

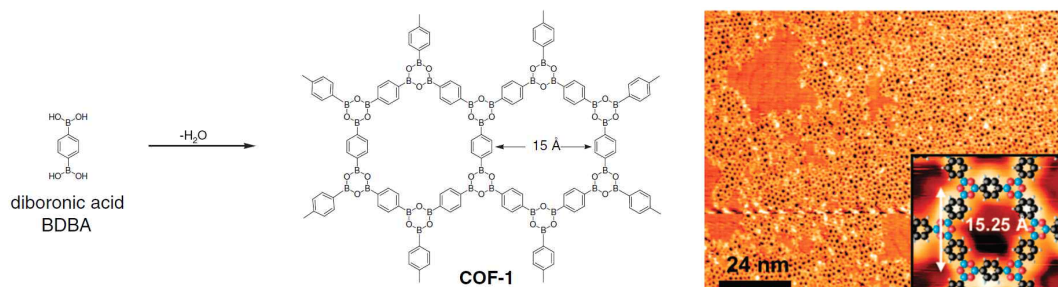
Solvothermal method을 이용하여 제조된 COF들은 대부분이 파우더 형태를 나타내어 기판을 이용하는 장치에 응용하는 것이 제한될 수 있다. 이러한 단점을 극복하고자 Dichtel과 동료연구진은 한 겹의 그래핀(single-layer graphene; SLG) 위에 2D COF 물질의 얇은 필름을 생성할 수 있는 solvothermal method를 개발하였다[4]. 1,4-phenylenebis(boronic acid)(PBBA)과 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene(HHTP)을 용매 mesitylene:dioxane(1:1 v/v)에 녹여 90°C에서 solvothermal 축합반응을 시키면 COF-5 파우더가 합성된다. 이러한 합성을 SLG/Cu 기판과 함께 진행하면 용해되지 않는 파우더가 형성되어 바닥에 떨어짐과 동시에 SLG/Cu 기판 위에 연속적으로 COF-5 필름이 형성된다. 다음 그림은 그 과정의 개략도가 보여주고 있다.



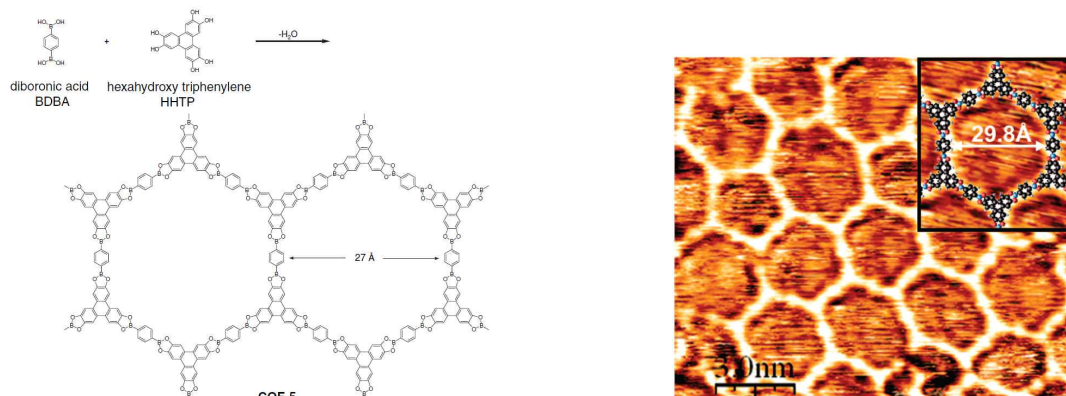
이렇게 SLG/Cu 기판위에 형성된 COF-5 얇은 층은 파우더에 비해 향상된 결정성을 가짐을 synchrotron x-ray diffraction 분석으로 확인되었다. 아래의 그림 a는 30분 동안 SLG/Cu 기판위에 성장된 COF-5 필름을 분석한 SEM 이미지이다. 두께가 약 195 ± 20 nm 임을 보여준다. 또한 그림 b는 형성된 COF의 면적이 $100 \mu\text{m}^2$ 임을 알 수 있다. 이 방법은 최초로 큰 면적의 2차원 필름 형태의 COF를 배열함으로써 COF의 응용 분야를 광전기 장치 등의 전자 분야 분야로 확대할 가능성을 보여주고 있다.



한편, 금속 표면에 COF를 submonolayer로 합성하는 방법이 보고되었다[5]. 아래 그림은 Ag(111) 기판 위에 BDDBA 모노머를 고진공 하에서 승화시킴으로써 거의 한 겹에 가까운 surface covalent organic framework(SCOF-1)를 성공적으로 제조하였다. 합성된 SCOF-1를 scanning tunneling microscopy(STM)으로 분석한 것이 오른쪽 그림이다. 원래 예측했던 포어 크기인 15 \AA 과 잘 일치함을 보여준다.

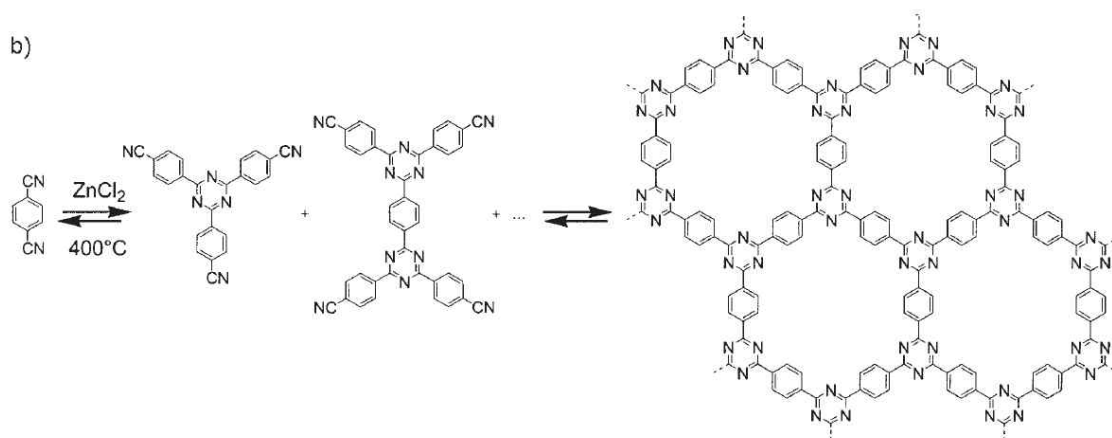


비슷한 방법으로 BDDBA와 HHTP를 이용하여 SCOF-5를 Ag(111) 기판 위에 형성하여 STM으로 분석하였다. 예측한 포어 크기와 비슷하게 약 30 \AA 의 포어가 관측되었다.

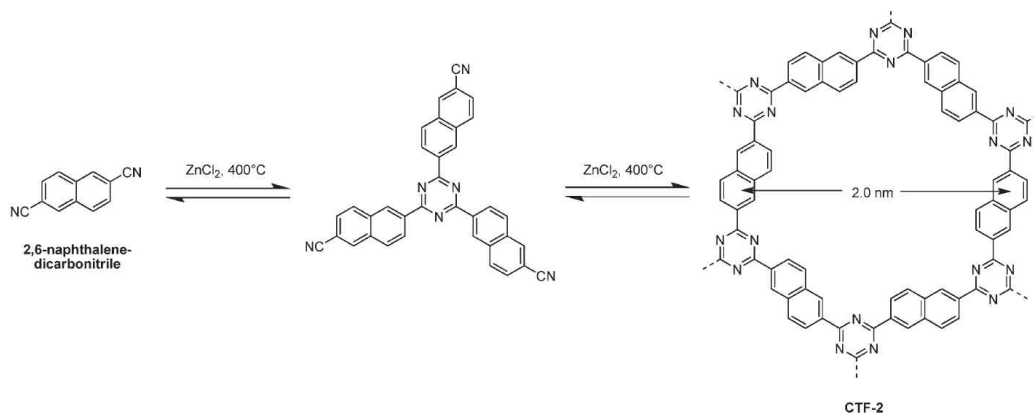


2. Ionothermal method

Thomas와 동료들은 화학적·열적으로 안정성이 뛰어나며 큰 결정성 구조를 갖는 covalent triazine-based framework(CTF)를 ionothermal 제조 방법을 이용하여 합성하였다[6]. 400°C에서 molten $ZnCl_2$ 용매에서 1,4-dicyanobenzene (nitrile building unit)의 cyclotrimerisation을 이용하여 다공성의 CTF를 제조하였다. $ZnCl_2$ 역할은 용매로서 뿐 아니라 가역적인 cyclotrimerisation 반응을 위한 촉매로서 매우 중요하다. 아래 그림은 ionothermal 방법을 이용하여 CTF를 합성하는 과정을 묘사한 것이다.



같은 연구 그룹에서 2,6-naphthalene-dicarbonitrile을 이용하여 비슷한 조건에서 CTF-2를 합성하는 과정을 묘사한 것이 아래 그림이다[7].

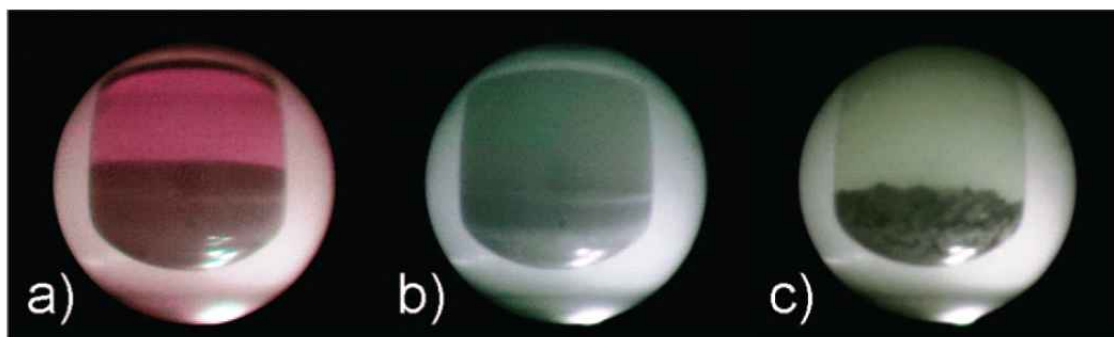


Solvothermal 방법을 이용한 COF 제조법보다 ionothermal 방법은 화학적·열적으로 더 안정한 COF를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 solvothermal 방법과 비교하여 가역 cyclotrimerisation 반응이 더 가혹(높은 온도 등) 조건에서 일어나고 COF의 결정성을 조절하기 어려운 단점을 갖고 있다. 하지만 ionothermal 방법을 이용한 CTF 합성도 활발한 연구가 진행되어 새롭게 합성된 물질들이 최근에 보고되고 있는 상황이다.

3. Microwave synthesis

마이크로파 가열은 화학 반응을 가속하기 위한 방법으로 폭넓게 사용되어 왔다. 결정성 MOF를 합성한 결과가 보고되었고, 최근에 Cooper와 그 동료들이 COF 합성을 위하여 마이크로파를 도입하여 성공하였다[8]. 이 방법의 가장 큰 장점은 COF 제조에 걸리는 시간이라 할 수 있다. 예를 들어 2D COF-5가 마이크로파를 이용하여 20분 만에 합성되었다. 이는 일반적으로 solvothermal 합성법으로 제조하는데 걸리는 72시간과 비교하면 약 200배 이상 빠르다. 또한, 마이크로파 합성법으로 제조한 COF-5의 표면적(2019 m²/g)이 solvothermal 방법의 제조한 COF-5의 표면적(1590 m²/g)보다 크다는 것을 알 수 있었다.

아래 그림은 마이크로파 반응기에서 COF-5 반응과 정제 과정의 사진을 보여준다. (a)는 최초 합성 후에 형성된 gray-purple COF-5 파우더를 보여주고, (b)는 HHTP-산화 이물질들이 첫 번째 마이크로파 추출 과정을 통하여 제거된 상태를 보여주며 (c)는 두 번째 마이크로파 추출 과정에서 정제된 gray COF-5을 보여준다.



이러한 마이크로파 가열 합성법은 다른 제조법에 비하여 제조시간이 매우 빠르고 상대적으로 깨끗한 방식일 뿐만 아니라 대용량의 COF 합성 및 응용에 적합 것으로 사료된다.

References

- [1] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O' Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks," *Science*, 310, 1166, 2005.
- [2] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, and J. J. Lavigne, "Facile Synthesis of a Highly Crystalline, Covalently Linked Porous Boronate Network," *Chem. Mater.*, 18, 5296, 2006.
- [3] X. Feng, L. Chen, Y. Dong, and D. Jiang, "Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters," *Chem. Commun.*, 47, 1979, 2011.

- [4] J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, and W. R. Dichtel, "Oriented 2D Covalent Organic Framework Thin Films on Single-Layer Graphene," *Science*, 332, 228, 2011.
- [5] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, and L. Porte, "Organized Formation of 2D Extended Covalent Organic Frameworks at Surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6678, 2008.
- [6] P. Kuhn, M. Antonietti, and A. Thomas, "Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 3450, 2008.
- [7] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, and M. Antonietti, "Rational Extension of the Family of Layered, Covalent, Triazine-Based Frameworks with Regular Porosity," *Adv. Mater.*, 22, 2202, 2010.
- [8] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, and A. I. Cooper, "Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks," *Chem. Mater.*, 21, 204, 2009.
- [1] X. Feng, X. Ding, and D. Jiang, "Covalent Organic Frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6010, 2012.
- [2] P. J. Waller, F. Candara, and O. M. Yaghi, "Chemistry of Covalent Organic Frameworks", *Acc. Chem. Res.*, 48, 3053, 2015.
- [3] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks", *Science* 310, 1166, 2005.
- [4] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications", *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.