

## 마이크로파에 의한 Zeolitic Imidazolate Framework 물질, ZIF-8의 합성

박정화 · 박선희 · 정성화\*

경북대학교 화학과

(접수 2009. 7. 8; 수정 2009. 8. 3; 게재확정 2009. 8. 25)

## Microwave-Syntheses of Zeolitic Imidazolate Framework Material, ZIF-8

Jung Hwa Park, Seon Hye Park, and Sung Hwa Jung\*

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received July 8, 2009; Revised August 3, 2009; Accepted August 25, 2009)

**요 약.** Metal organic frameworks (MOF)과 유사하게 금속과 유기물로 이루어진 골격 물질 중 제올라이트와 유사한 구조를 갖는 zeolitic imidazolate framework (ZIF)를 처음으로 마이크로파(MW)를 이용하여 합성하였다. ZIF 중 잘 알려진 ZIF-8을 전통적인 전기 가열(CE)과 마이크로파 조사로 합성하였으며 ZIF-8은 140~180 °C의 범위에서 용이하게 얻을 수 있었다. MW 합성에 의해 ZIF-8을 신속 하게 합성할 수 있었으며 결정 크기는 전통적인 합성에 비해 전반적으로 감소하였다. 140 °C에서의 합성 결과 전통적인 합성에 비해 MW에 의해 약 5배의 반응 속도가 증가함을 알 수 있었고 4시간 이내에 합성 반응이 종료됨을 알 수 있었다. MW로 얻어진 ZIF-8은 CE에 의한 ZIF-8에 비해 증가된 표면적과 세공부피를 가졌다. 얻어진 모든 ZIF-8은 질소 흡착 실험 결과 type-I 흡착 등온선을 보였고 미세 세공을 가짐을 알 수 있었다. FTIR 및 TGA 결과 두 방법으로 얻어진 ZIF-8은 서로 유사한 결합 및 열적 특성을 보였다.

**주제어:** ZIF-8, 마이크로파, 합성, ZIF, MOF

**ABSTRACT.** One of zeolitic imidazolate framework materials (ZIF), ZIF-8, has been synthesized with microwave irradiation and conventional electric heating at 140~180 °C. ZIFs are porous crystalline materials and are similar to metal organic framework (MOF) materials because both ZIFs and MOFs are composed of both organic and metallic components. ZIFs are very stable and similar to zeolites because ZIFs have tetrahedral networks. ZIF-8, with a decreased crystal size, can be synthesized rapidly with microwave irradiation. The microwave synthesis of ZIF-8 is completed in 4 h at 140 °C and the reaction time is decreased by about 5 times compared with the conventional electric heating. The ZIF-8 obtained by microwave heating has larger surface area and micropore volume compared with the ZIF-8 synthesized with conventional electric heating. It can be confirmed that ZIF-8s show type-I adsorption isotherms, explaining the microporosity of the ZIF-8s. Based on FTIR and TGA results, it can be understood that the ZIF-8s have similar bonding and thermal characteristics irrespective of heating methods such as microwave and conventional heating.

**Keywords:** ZIF-8, microwaves, synthesis, ZIF, MOF

### 서 론

MOF-5라고 불리는, 금속과 유기물로 이루어진 골격 물질인 다공성의 metal-organic framework (MOF)이 1999년에 합성된<sup>1</sup> 이후 MOF는 매우 큰

표면적, 설계 가능한 구조, 개조 가능한 특성 및 다양한 응용 가능성 등으로 인해 매우 활발하게 연구되고 있다.<sup>2</sup> 그러나 MOF는 대부분 열 혹은 수열 안정성이 높지 못해 상업적 적용을 위해서는 물성의 개선, 특히 안정성의 향상이 필요한 상황

이다. 2006년에 zeolitic imidazolate framework (ZIF) 라고 불리는 제올라이트와 유사한 구조를 갖는, MOF와 유사한 다공성 물질이 보고되었으며 이러한 ZIF는 매우 안정한 특성을 보였다.<sup>3</sup> 최근에 유사한 ZIF가 다수 보고되었고 특히 이산화탄소의 흡착/저장에 활용될 큰 가능성을 보여 주고 있다.<sup>4</sup> 한편, ZIF-8이라고 불리는 구조는 ZIF 중 가장 잘 알려진 구조의 하나로 소달라이트 (SOD, sodalite) 구조를 가지고 있고 다양한 흡착연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5</sup> 이 ZIF-8은 ZIF의 대표적인 물질로 일부의 합성 연구도 알려져 있는데  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 2-methylimidazole의 농도가 매우 높은 반응물을 이용하여 ZIF-8을 합성하면 나노 크기의 ZIF-8 입자를 실온에서 제조할 수 있다고 보고된 바 있다.<sup>6</sup>

한편, 최근에는 MOF 혹은 ZIF는 대부분 ‘수열(hydrothermal) 반응’ 혹은 용매열(solvothetmal) 반응’이라고 불리는 방법으로, 즉, 압력반응기에 반응물을 넣은 후 전기를 이용한 전통적인 가열로 고온 및 고압의 조건에서 얻어졌으며 최근에는 마이크로파 (microwave)<sup>7</sup> 및 초음파<sup>8</sup>를 새로운 열원으로 이용하고자 한 시도가 보고되고 있다. 마이크로파에 의하면 신속한 합성은 물론이고 나노 크기의 입자를 얻을 수 있고 열역학적 안정성 및 속도론에 따른 상선택성(phase-selectivity)을 얻을 수도 있었다.<sup>7</sup> 한편, 초음파에 의한 합성에서는 저온 및 저압의 합성이 가능하였다.<sup>8</sup>

그러나 ZIF-8을 포함한 ZIF의 마이크로파 합성은 거의 알려져 있지 않고 학회의 초록으로만 보고된 정도이다.<sup>9</sup> 특히 공개된 문헌에는 ZIF의 마이크로파 합성 연구는 알려진 바가 없으며 상업적 적용을 위해서는 용이하고 효과적인 합성 방법의 개발이 필요한 상황이다. 본 연구에서는 ZIF 중 가장 잘 알려진 ZIF-8를 전통적 수열 반응 외에 최초로 마이크로파 합성으로 제조하였고 얻어진 ZIF-8의 특성을 비교 분석하였다.

## 실 험

### 합성

ZIF-8은  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.0%, Aldrich), 2-methylimidazole (MIm, 99.0%, Aldrich) 및 N,N-dimethylformide (DMF)를 원료 혹은 용매로 사용하여 문헌의 알려진 방법과<sup>1</sup> 유사하게 고온에서 합성하였다.

반응물의 조성은 ZnO: MIm: 292 DMF 였으며 140 ~ 180 °C에서 일정한 시간 가열하여 합성을 진행하였다. 가열 방법은 일반적인 전기 가열 (Conventional electric heating: CE) 및 마이크로파 가열 (Microwave heating: MW)을 활용하였고 각각 6 ~ 24시간 및 0.5 ~ 4시간 유지하여 반응시켰다. 마이크로웨이브 오븐 (Mars-5, CEM)을 이용한 합성 방법은 다른 문헌에 자세히 기술되어 있다.<sup>10</sup> CE, MW의 두 가지 합성에서 반응 온도로 가열하거나 반응 후 냉각 할 때 특별한 온도 프로그램은 적용하지 않았다. 즉, 승온 시에는 1분 이내에 급격히 온도를 증가시키거나 (MW 합성) 미리 가열된 전기 오븐에 반응기를 넣어 승온에 필요한 시간을 최소화하였다 (CE 합성). 또한 냉각 시에는 반응 후 공기 중에 방치하여 자연적으로 냉각되게 하였으며 특별히 냉각 속도를 제어하지 않았다. 반응 후 원심분리를 이용하여 고-액 분리를 하였고 다량의 DMF 및 물로 세척한 후 100 °C에서 건조하였다. 생성물의 수율은 얻어진 물질의 무게와 예상된 무게를 비교하여 구하되 Zn를 기준으로 하였다. XRD, FTIR, TGA 및 SEM 등의 특성 연구는 합성된 상태의 물질을 이용하여 수행하였고 흡착 특성은 진공처리 후 흡착 장치를 이용하여 분석하였다.

### 특성 연구

얻어진 ZIF-8의 결정 구조는 XRD (MO3X-HF, Model No. 1031,  $\text{CuK}_\alpha$  radiation)로 확인하였고 결정 모양은 장방출(field emission) 주사전자현미경(FESEM, Hitachi, S-4300)을 사용하여 분석하였다. 결합 특성을 분석하기 위해 Perkin-Elmer의 FTIR 분광광도계 (Spectrum GX & AutoImage)를 사용하여 KBr pellet의 스펙트럼을 얻었다. 흡착 특성을 분석하기 위해 Micromeritics의 Tristar II 3020 흡착 장치를 활용하여 -196 °C에서 질소의 흡착 등온선을 얻었다. 표면적은 BET 및 Langmuir 식을 이용하여 얻었으며 미세세공부피는 t-plot을 이용하여 구하였다. 흡착 특성 측정 전에 시료는 140 °C에서 24시간 진공 ( $\sim 10^{-2}$  torr) 처리 후 분석되었다. TGA는 열분석기 (Seiko, TG320, SSC5200H) 이용하여 질소를 흘려주며 측정하였다.

### 결과 및 토의

마이크로파에 의한 다양한 물질의 합성은 신속한 합성을 포함한 여러 가지의 특징과 장점을 보이며 따라서

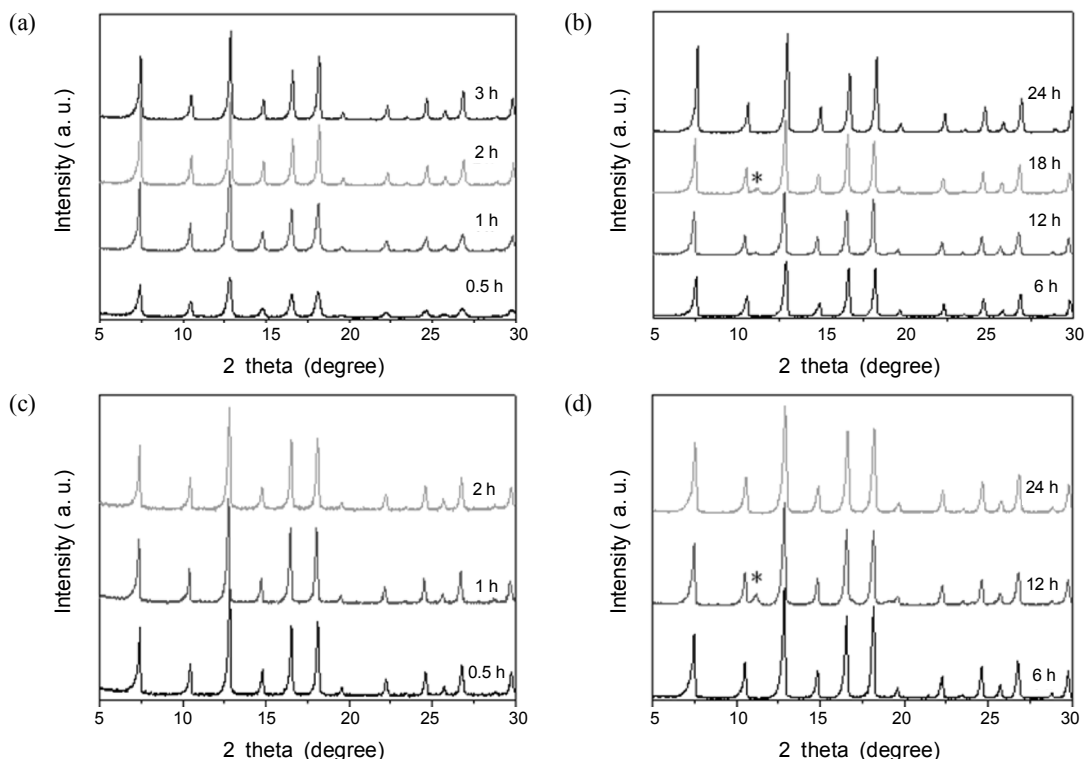


Fig. 1 XRD patterns of ZIF-8 synthesized at 160 and 180 °C from same reactant gel in various reaction times with MW and CE heating: (a) microwave heating at 160 °C; (b) conventional electrical heating at 160 °C; (c) microwave heating at 180 °C; (d) conventional electrical heating at 180 °C. The reaction times are shown in the figures. An XRD peak highlighted with \* represents a diffraction pattern from an unidentified impurity.

그 중요성이 계속 증가되고 있다. 이러한 배경으로 세 공물질의 경우에도 MW에 의한 합성이 다양하게 연구되고 있다. 이러한 마이크로파를 이용한 세공물질의 합성은 빠른 결정화,<sup>11,12</sup> 결정 크기의 균일성<sup>13</sup> 등의 다양한 특징과 장점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 기술은 결정 모양의 조절<sup>14</sup>이 매우 용이하고 열역학적으로 불안정한 상(phase)을 선택적으로 얻을 수 있는 장점이 있다고<sup>7,15</sup> 보고된 바 있다. 또한 빠른 반응 특성을 이용하여 매우 효과적으로 반응 인자의 영향을 손쉽게 분석할 수도 있을 뿐만 아니라<sup>16</sup> 매우 빠른 반응 특성을 이용하면 연속식으로 다공성 물질 등을 합성할 수 있다고 제안된 바 있다.<sup>17</sup>

본 연구에서는 우선 같은 조성을 갖는 반응물로부터 MW 및 CE에 의한 ZIF-8의 합성을 시도했으며 Fig. 1에서 보는 바와 같이 160 혹은 180 °C에서 ZIF-8이 성공적으로 얻어짐을 확인할 수 있었다. 즉, 얻어진 XRD 형태는 ZIF-8의 알려진 회절 형태와<sup>1</sup> 잘 일치함을 알

수 있었다. 다만, CE에 의한 합성 시 일부의 미확인 불순물이 포함됨을 (\*로 표시함) 알 수 있었다. Fig. 2는 160 °C에서 얻어진 ZIF-8의 결정 모양을 보여주는 대표적인 사진으로 일부의 미반응 불순물 등이 결정 표면에 존재하였으나 결정 크기는 20~30 μm 정도였으며 비교적 균일한 모양을 보였다. Figs. 1 및 2로부터 CE에 의해서는 약 6시간의 반응 시간이 필요하나 MW에 의하면 약 30분의 반응으로도 ZIF-8이 얻어짐을 알 수 있었다.

MW에 의한 반응 시간의 감소를 보다 정량적으로 이해하고자 140 °C의 저온에서 반응 시간을 다양하게 변화하며 ZIF-8을 합성하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 CE방법에 의하면 12~24시간 사이에 합성이 이루어지나 MW의 경우에는 약 0.5~4시간에 ZIF-8 구조가 얻어짐을 알 수 있었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 CE 및 MW에 의해 각각 24 시간 및 3 시간 합성한 후 얻어지는 결정들은 ZIF-8의 구조(cubic)와 잘 일치

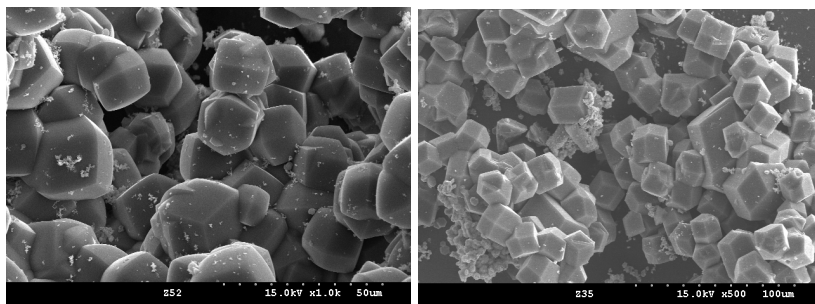


Fig. 2. FESEM images of ZIF-8: (left) synthesized by MW at 160 °C for 2 h; (right) synthesized by conventional electrical heating at 160 °C for 24 h. Magnifications are different (left: X 1,000; right: X 500).

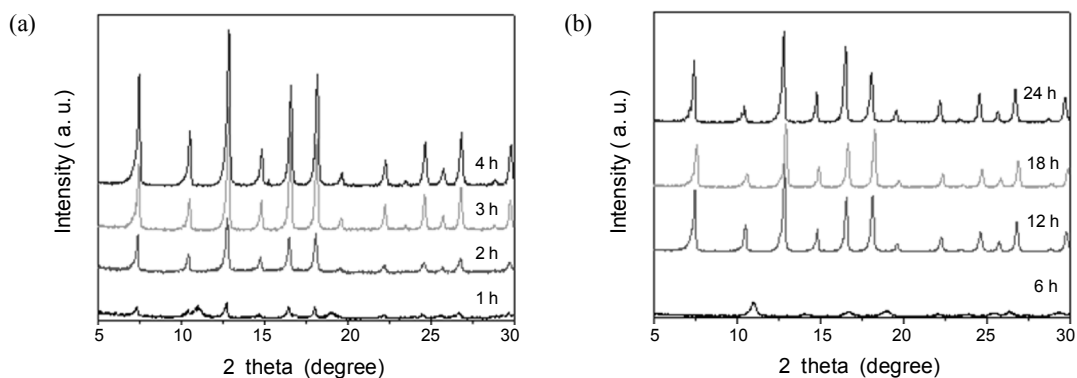


Fig. 3. XRD patterns of ZIF-8 synthesized at 140 °C from same reactant gel in various reaction times with (a) MW and (b) CE heating. The reaction times are shown in the figures.

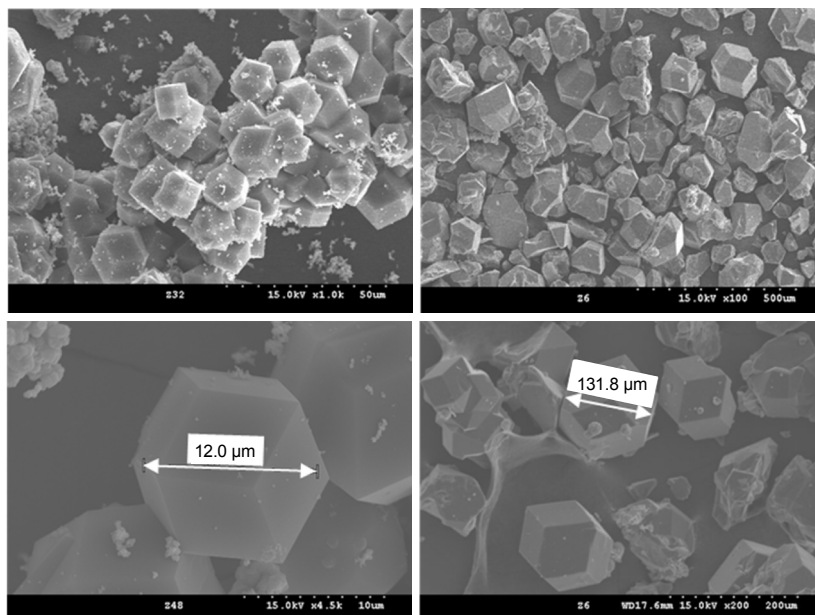


Fig. 4. FESEM images of ZIF-8: (left) synthesized by MW at 140 °C for 3 h; (right) synthesized by conventional electrical heating at 140 °C for 24 h. Bottom images show the enlarged images of top samples. Magnifications are different.

Table 1. Average crystal sizes of ZIF-8s synthesized in various conditions.

| Heating method <sup>a</sup> | Temp. (°C) | Time (h) | Crystal size (μm) <sup>b</sup> |
|-----------------------------|------------|----------|--------------------------------|
| MW                          | 140        | 3        | 16                             |
|                             |            | 0.5      | 10                             |
|                             | 160        | 1        | 16                             |
|                             |            | 2        | 18                             |
|                             |            | 3        | 19                             |
|                             | 180        | 0.5      | 13                             |
| CE                          | 140        | 12       | 60                             |
|                             |            | 24       | 140                            |
|                             | 160        | 6        | 120                            |
|                             |            | 12       | 100                            |
|                             |            | 24       | 25                             |
|                             | 180        | 6        | 42                             |

<sup>a</sup>CE: conventional electric heating, MW: microwave heating.

<sup>b</sup>Relative error is about 30%.

하는 rhombic dodecahedron 모양을 가졌다. 특히 MW에 의한 합성에서 얻어진 ZIF-8은 CE에 의해 합성된 ZIF-8에 비해 매우 작은 결정 크기를 보였다. Table 1에는 합성 방법, 합성 시간 및 온도에 따른 입자의 대략적인 크기를 보여주고 있으며 전반적으로 CE 합성에 비해 MW 합성에 의해 얻어진 ZIF-8은 결정 크기가 대략 1/10 정도로 감소함을 알 수 있었다. 즉, MW에 의해서는 최대 20 μm 이하의 결정이 얻어지나 CE 합성으로는 비록 편차는 심하지만 거의 50~150 μm의 크기의 ZIF-8을 얻을 수 있다. CE 합성에 비해 MW는 작은 결정을 얻는데 유리하다는 사실이 최근에 다수의 연구에서 보고된 바가 있다.<sup>14,18</sup> 제올라이트, 알루미늄오포스페이트 및 MOF의 합성과 유사하게 ZIF-8의 합성에서도 MW 합성에서는 핵 형성 속도가 증가하여 많은 농도의 핵이 얻어지고 따라서 합성 속도는 증가하나 얻어진 결정 크기는 작아짐을 알 수 있다.<sup>18</sup> 반면 CE 합성에서는 결정 핵의 농도가 낮고 따라서 오랜 시간 동안 결정이 성장할 수 있으므로 다양한 입도 분포를 갖는 비교적 큰 결정이 얻어짐을 알 수 있다. 작은 입자는 촉매, 흡착, 확산 및 필름/막 등의 제조에 유리하며 세공물질의 응용성을 높일 수 있을 것이다. Fig. 5는 반응 시간에 따른 결정의 수율 변화를 보여주는 그림이며 MW 및 CE 합성에서는 각각 3~4시간 및 18~24시간의 합성 시간 경과 후 수율이 거의 포화됨을 알 수 있다. 그

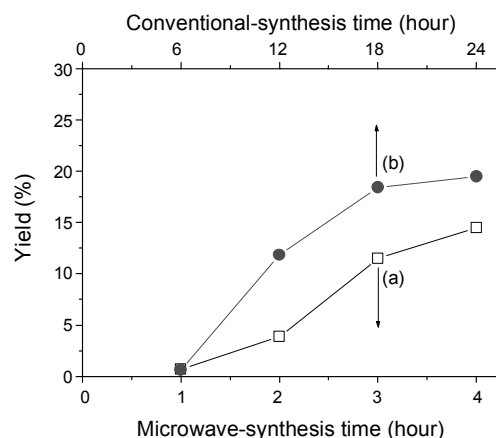


Fig. 5. Change of yields of ZIF-8 synthesized at 140 °C with (a) MW heating; (b) CE heating.

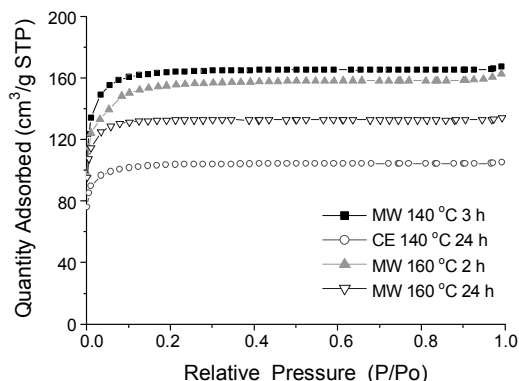


Fig. 6. Typical nitrogen adsorption isotherms of ZIF-8s synthesized with MW or CE at 140 or 160 °C.

러나 최종 수율은 20% 이내로 매우 낮으며 이는 높은 용매 농도 혹은 ZIF-8 합성의 특징 때문으로 생각된다. MOF를 포함한 다양한 세공물질은 합성 수율이 매우 광범위하게 변하며 수열 합성에 비해 용매열 합성에서, 특히 저온의 합성 시 전반적으로 수율이 낮았다.<sup>19</sup> ZIF-8의 합성도 용매열 합성으로 진행되어 비교적 수율이 낮을 수 있을 것이다.

MOF, ZIF 등의 가장 큰 특징은 큰 표면적 및 세공부피이며 이를 확인하고자 질소 흡착실험을 하였고 Fig. 6은 질소 흡착 등온선들을 보여 주고 있다. 전체적으로 Type-I 등온선을 보이며 이는 ZIF-8의 세공이 미세 세공으로 이루어져 있다는 사실과 잘 일치한다. 대표적 인 ZIF-8의 표면적과 미세 세공부피는 Table 2에 정리

Table 2. Reaction conditions and textural properties of ZIF-8.

| Reaction condition |                             |            |          | Textural properties                               |  |   |
|--------------------|-----------------------------|------------|----------|---|--|---|
| Sample name        | Heating Method <sup>a</sup> | Temp. (°C) | Time (h) | S <sub>BET</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g) | S <sub>Lang</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g) | PV <sub>micro</sub> <sup>d</sup> (cc/g) |
| A                  | MW                          | 140        | 3        | 646   | 685  | 0.23                                    |
| B                  | CE                          | 140        | 24       | 409   | 435  | 0.14                                    |
| C                  | MW                          | 160        | 2        | 580   | 613  | 0.20                                    |
| D                  | CE                          | 160        | 24       | 532   | 565  | 0.19                                    |

<sup>a</sup>CE: conventional electric heating, MW: microwave heating. <sup>b</sup>S<sub>BET</sub>: BET surface area. <sup>c</sup>S<sub>Lang</sub>: Langmuir surface area. <sup>d</sup>PV<sub>micro</sub>: microporevolume calculated with t-plot.

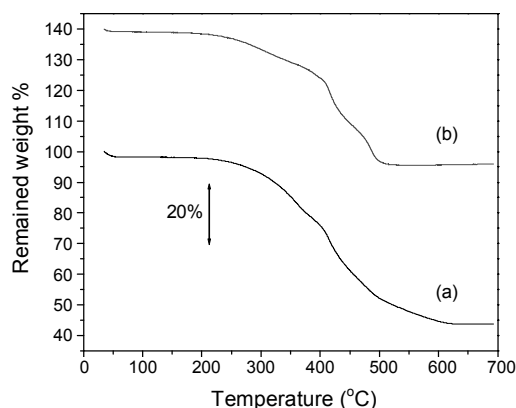


Fig. 7. Typical TGA patterns of ZIF-8s synthesized with MW or CE at 140 °C. (a): ZIF-8 synthesized by conventional heating for 24 h; (b): ZIF-8 synthesized by microwave for 3 h. The figure (b) is shifted upward from (a) by 40%.

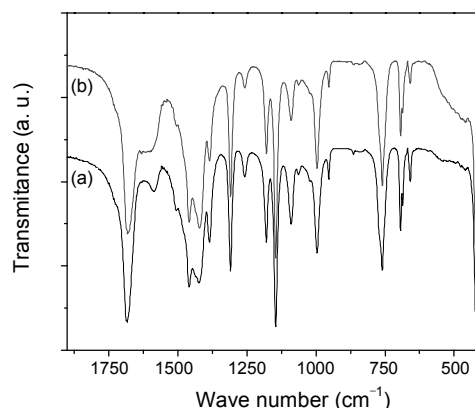


Fig. 8. Typical FTIR spectra of ZIF-8s synthesized with MW or CE at 140 °C. (a): ZIF-8 synthesized by conventional heating for 24 h; (b): ZIF-8 synthesized by microwave for 3 h.

되어 있으며 400~650 m<sup>2</sup>/g과 0.14~0.23 cc/g의 값을 보인다. 이러한 값은 기 보고된 표면적과 세공부피의 최대치에 비해 상당히 낮은 분포를 보인다. 그러나 MOF는 합성 방법, 정제 방법 및 시료 처리에 따라 매우 다양한 다공성을 보임이 잘 알려져 있다.<sup>20</sup> ZIF-8도 유사한 특성을 보이는 것으로 생각되며 시료 정제 및 합성 최적화 등으로 그 차이가 줄어들 것으로 기대된다. 실제 나노 크기의 ZIF-8 및 일부의 연구에서도 ZIF-8의 표면적은 850~960 m<sup>2</sup>/g 정도라고 보고된 바 있으며 이 결과들도 기 보고된 표면적과는 큰 차이를 보인다. 한편, 본 연구에서는 질소 흡착을 위한 전처리 (탈착) 시의 진공도가 10<sup>-2</sup> torr 수준으로 좋지 못해 세공 내에 존재하는 물질의 탈착이 비교적 효과적이지 못했고 이러한 결과 낮은 표면적과 세공부피를 유도할 수도 있을 것이다. 이는 ZIF-8의 세공 입구가 0.34 nm로 매우 좁기 때문에 흡착된 물질의 탈착이 어려웠을 가능성이 충분히 있기 때문이다. 흥미롭게도 Table 1

과 Fig. 6에서 보면 CE에 의한 시료에 비해 MW에 의한 시료는 항상 높은 표면적과 미세세공부피를 보이는 데 이는 작은 결정으로 인해 정제와 탈착이 더욱 용이하기 때문인 것으로 풀이된다. 또한 CE에 비해 MW에 의한 합성으로 보다 표면적과 세공부피가 향상된 ZIF-8이 얻어질 가능성도 있다.

Fig. 7과 8은 TGA 형태와 FTIR 스펙트럼들을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 MW 및 CE에 의해 얻어진 ZIF-8은 열안정성 및 분해 특성과 결합 특성이 아주 유사함을 알 수 있다. 즉, 비록 결정 크기는 MW 합성에 의해 어느 정도 감소될 수 있으나 다른 특성은 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

## 요약 및 결론

Metal organic frameworks (MOF)와 유사하게 금속과 유기물로 이루어진 골격물질이면서 제올라이트와

유사한 구조를 갖고 안정성이 뛰어난 zeolitic imidazolate framework (ZIF), 특히 ZIF-8를 처음으로 MW를 이용하여 합성하였고 CE 합성과 대비하였다. ZIF-8은 140~180 °C의 온도에서 합성할 수 있었으며 140 °C의 온도에서 MW에서는 0.5~4시간, CE에서는 6~24시간의 반응시간이 필요함을 알 수 있었다. 즉, MW 합성은 CE 합성에 비해 유사한 조건에서 반응 시간을 약 5배 정도 감소시킬 수 있었으며 MW 합성의 경우 빠른 핵 형성 및 핵 농도의 증가로 인해 결정 크기는 전반적으로 감소하였다. 일반적인 CE 합성에 비해 MW 합성으로 얻어진 ZIF-8은 상대적으로 큰 표면적과 미세 세공부피를 보였으며 이러한 특성은 작은 결정 크기 및 탈착 혹은 정제가 용이하기 때문인 것으로 풀이될 수 있다. FTIR 및 TGA 특성 등 다른 물성은 두 가지 합성 방법에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 유사한 결합 및 열적 특성을 가짐을 알 수 있었다. MW에 의한 ZIF-8의 합성을 통해 표면적과 미세세공부피 등 보다 물성이 우수한 ZIF를 보다 빠른 시간 내에 얻을 수 있을 것이다.

**감사의 글.** 본 연구는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-C00193).

## REFERENCES

- Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, 276.
- (a) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, 423, 705; (b) Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191.
- Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* **2006**, 103, 10186.
- (a) Hayashi, H.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 501; (b) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, 319, 939; (c) Wang, B.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **2008**, 453, 207.
- (a) Wu, H.; Zhou W.; Yildirim T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 3029; (b) Wu, H.; Zhou, W.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5314.
- Cravillon, J.; Munzer, S.; Lohmeier, S.-J.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebecke, M. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1410.
- (a) Yoon, J. W.; Jhung, S. H.; Kim, Y. H.; Park, S.-E.; Chang, J.-S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, 26, 558; (b) Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Yoon, J. W.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J. S. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 121; (c) Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Forster, P. M.; Férey, G.; Cheetham, A. K.; Chang, J. S. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7899; (d) Choi, J. Y.; Kim, J.; Jhung, S. H.; Kim, H.-K.; Chang, J.-S.; Chae, H. K. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2006**, 27, 1523; (e) Ni, Z.; Masel, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12394. (f) Seo, Y. K.; Hundal, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, 119, 331.
- (a) Qiu, L.-G.; Li, Z.-Q.; Wu, Y.; Wang, W.; Xu, T.; Jiang, X. *Chem. Commun.* **2008**, 3642; (b) Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. *Chem. Commun.* **2008**, 6336.
- (a) Losilla, J. A.; Balkus, K. Abstracts of Papers, 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, 2007, INOR-1243; (b) Losilla, J. A.; Balkus, K. Abstracts of Papers, 235th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, April 6-10, 2008, INOR-968.
- Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Grenéche, J.-M.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 845.
- Park, S.-E.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Kim, D. S.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S. *Catal. Survey Asia* **2004**, 8, 91.
- Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 296.
- Xu, X.; Yang, W.; Liu, J.; Lin, L. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 195.
- (a) Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Park, S.-E.; Kim, D. S.; Kwon, U. K.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S.; Park, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 45, 556; (b) Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Park, S.-E. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 280; (c) Jhung, S. H.; Lee, J. H.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 112, 178.
- Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, J. S.; Park, S.-E. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 64, 33.
- (a) Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Hwang, J.-S.; Park, S.-E.; Chang, J.-S. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 3161; (b) Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Yoon, J. W.; Grenéche, J.-M.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 5552.
- Jhung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Cheetham, A. K.; Chang, J.-S. G.; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4455.
- Jhung, S. H.; Jin, T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4410.
- Jhung, S. H.; Chang, J.-S., *et al.* unpublished result.
- Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14176.