

## 리뷰: MOF의 구조, 합성 및 응용

이 준 웅<sup>\*,1)</sup>

<sup>1)</sup> 한국과학기술정보연구원 기술정보분석센터 ReSEAT 사업팀

### Review : Structures, Synthesis and Applications of MOF

Junwung LEE<sup>\*,1)</sup>

<sup>1)</sup> Technology Information Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology Information, Korea

(Received 7 November 2013 / Revised 21 April 2014 / Accepted 13 June 2014)

#### ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks(MOFs) are attracting attentions from various fields including chemistry, materials science, physics and medical science because of its exceptionally large pore volumes and surface areas which far exceed those of zeolites. The possibilities of applications of MOFs for gas separation, catalysts, drug delivery, and high explosives detections have already been verified. In these review the author describes the structures, synthetic methods and applications of MOFs based on the literatures published during last 15 years to give the readers general pictures of MOF itself as well as the global research trends of these materials.

Key Words : MOF(금속-유기물 골격), Organic Ligands(유기물 리간드), Hydrogen Storage(수소저장), Gas Separation(가스 분리), Explosive Detection(고폭화약 탐지)

#### 1. 서론

기공성 나노결정은 촉매, 가스 흡착/저장, 식품 등 다양한 분야에 응용되는데, 이 중에서 특히 금속-유기물 골격(MOF : Metal Organic Frameworks)이 가장 주목을 받고 있다. MOF는 표면적과 기공 부피가 크다는 점 외에 적절한 빌딩블록을 선택하고, 합성 후 처리를 통해서 MOF의 화학적 특성을 조절하여 원하는 특성을 갖는 분자를 설계할 수 있다는 점이 가장 큰 장점

이다.

MOF 연구는 1950년대에 시작되었으나, *Univ. of Melbourne*의 R. Robson이<sup>[1]</sup> 1989년 3-D 구조로 연결된 폴리머 골격을 발표하고, *Arizona Univ.*의 Omar H. Yaghi(현재 UC, Berkeley)가 1999년에 등방성 대칭구조의 MOF-5를 소개함으로써 이 분야 발전의 계기가 마련되었다<sup>[2]</sup>.

구조 내 빈 공간의 효과적 응용이야말로 과학자들이 도전할 만한 가치가 있는데, 예를 들면, MOF의 공극을 다양한 방법으로 '설계'하면 CO<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>를 저장하거나 고폭화약을 탐지할 수 있다.

저자는 녹색화학 분야를 체계적으로 정리하기 위해

\* Corresponding author, E-mail: dalmaioikr@reseat.re.kr  
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

서 2010년 ‘고체상 수소저장기술 동향’을<sup>[3]</sup> 시작으로 2011년에 ‘녹색화학 기술동향’<sup>[4]</sup>, 2012년 ‘녹색용매 기술동향’<sup>[5]</sup>, 2013년에는 ‘이온성액체 기술동향’ 리뷰를 발표하였다<sup>[6]</sup>. 이 리뷰는 이 시리즈의 일환으로 녹색 화학 신물질로 등장한 MOF의 최신기술 연구동향을 작성한 것이다.

이 리뷰에 등장하는 복잡한 화학 명들은 각 문단 끝에 소개하였고, 여기에 소개된 다양한 MOF들의 분자식과 구조는 저자가 2013년에 작성한 기술보고서에 소개되어 있음을 밝혀둔다.<sup>[7]</sup>

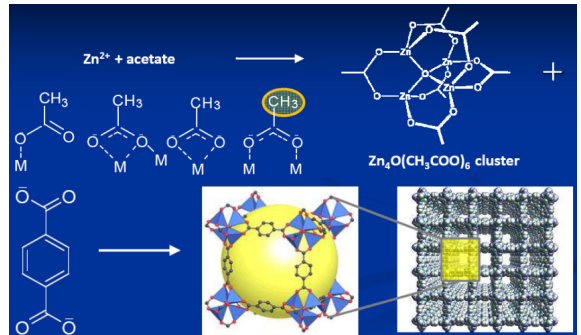


Fig. 1. Synthetic routes of MOF-5 and its structure<sup>[15]</sup>

## 2. MOF의 구조

MOF란 금속이온 또는 이온 클러스터가 유기분자와 배위된 1-, 2- 또는 3-차원 구조의 유기/무기물 하이브리드 물질들로서 화학식은 간단하게  $M^{n+} + :L \rightarrow M \cdots L$ 로 표시된다. 여기서  $M^{n+}$ 은 무기금속이온,  $:L$ 은 배위유기물 리간드이다.

금속이온(예:  $Zn^{2+}$ )과 다양한 초산염들을 반응시키면  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  클러스터가 생성되고 이들을 유기 리간드와 결합시키면 MOF 구조가 생성된다. 아래 Fig. 1의 노란 구는 공극이고, 벤젠 리간드 부분이 스페이서,  $Zn_4O(CH_3COO)_6$  클러스터 부분이 노드(node)이다. 여기에 소개한 MOF는 Yaghi가 개발한 MOF-5 [ $Zn_4O(BDC)_3$ ]로서, 이의 등방성 망상구조 때문에 IRMOF(Isorecticular MOF-1)로도 불린다<sup>[8,9,10]</sup>. [BDC=1,4-benzene dicarboxylic acid]

MOF의 복잡한 망상구조를 기술하기 위한 명명법이 개발되었다. 즉, 반복적으로 배치되는 무기물 부분을 2차 빌딩유닛(SBU : Secondary Building Units)이라 부르고, 전체 구조의 형태학적 네트(net)는 알파벳 소문자로 주어지는데, MOF-5는 6면체 구조가 반복되는 pcu (Primitive Cubic net) 네트이다<sup>[11]</sup>.

Yaghi가 2009년에 전이금속카복시산염 SBU 및 결합에 관해 발표한 리뷰 논문의<sup>[12]</sup> 보조 자료인 ‘Reticular Chemistry Structure Resource’에는 131종의 SBU들의 기하학적 구조, 연결 및 조성들이 소개되어 있고<sup>[13]</sup>, 프린스턴대학교 ‘Computer-Aided Systems Laboratory’는 인터넷에 MOF의 화학식, 분자량, 저자, 기공구조, 물리화학 특성을 탐색할 수 있는 소프트웨어 MOFomics(Metal Organic Frameworks Characterization)를 공개해 놓았다<sup>[14]</sup>.

## 3. MOF의 합성

### 3.1 MOF 합성 역사

MOF의 합성 기술은 배위화학과 제올라이트 화학으로부터 진화해왔다. 배위화학은 1960년대에 등장한 배위폴리머에 바탕을 두고 있지만, 실제로 기공성 배위 폴리머는 훨씬 후에 합성되었고, 1990년대에 들어서서야 과학자들은 기공을 갖는 배위 폴리머와 MOF에 관심을 갖기 시작했다.

Univ. of Melbourne의 B. F. Hoskins등이 1989년과 1990년에 발표한 두 편의 논문은 MOF의 미래를 결정하는 기반이 되었고<sup>[1,16]</sup>, 요르단 계 미국인 Yaghi가 1995년에 가역흡착 특성을 갖는 금속-유기물 적층구조를 ‘Metal Organic Frameworks’라고 명명하면서 유명해졌다<sup>[3]</sup>. 1999년 홍콩과기대(HKUST)의 S. Chui가 HKUST-1을 합성하면서<sup>[7]</sup> MOF-5와 함께 가장 유명한 MOF가 되었고, Yaghi가 2002년에 일련의 아연-기반 디카복실산염 망상구조를 소개하면서 다양한 MOF들의 개발로 이어졌다<sup>[9]</sup>.

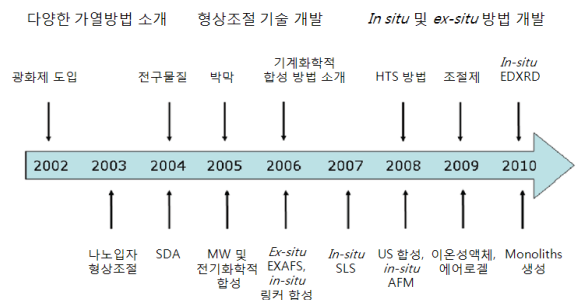


Fig. 2. Historical developments in the synthesis of porous MOFs<sup>[18]</sup>

### 3.2 MOF 합성 기술동향

#### 3.2.1 개요

기존 MOF 합성은 용매열과 비용매열 반응으로 구분된다. 용매열 반응은 밀폐용기에서 용매가 비등점 이상의 압력에서 진행되고, 비용매열 반응은 상압에서 진행된다. Hoskins는 1990년에 MOF 침전→용매 증발→재결정 순서로 진행되는 저온루트를 개발하였지만<sup>[16]</sup>, 현재는 상온에서 시작물질들을 혼합해서 MOF-5 등을 합성하고, ZIF-8 등 몇몇 MOF들은 높은 열적, 화학적 안정성을 갖는다<sup>[18]</sup>.

소형화, 병렬화 및 자동화된 초고속선별방법(HTS : High Through-put Screening)은 MOF의 새로운 구조를 발견하고, 이들의 최적 합성조건을 얻을 수 있는 강력한 도구이다. HTS 방법은 병렬로 배치된 다수의 반응기에서 ~ $\mu\text{m}^3$  규모의 반응이 진행되기 때문에 자동화가 필수적인데, *Instituto de Tecnología Química*의 M. Moliner는 2005년에 최초로 HTS 자동화시스템을 개발하였고,<sup>[19]</sup> *Univ. of California*의 K. Sumida는 2010년에  $\text{mm}^3$  규모의 반응물을 주입할 수 있는 자동화장치를 소개하였다<sup>[20]</sup>.

Yaghi는 2008년에 96-well plates(96개의 반응기가 병렬로 배치된 장치)에서 9종의 이미다졸 링커 및 이의 혼합물들을 Zn 또는 Co 질산염과 9,600번 반응시켜 16종의 ZIF(Zeolitic Imidazolate Framework)들을 발견했고, 이 중 7종을 스케일 업 하였다<sup>[21]</sup>.

*Christian-Albrechts-Univ.*의 S. Bauer는 2008년에 HTS 방법으로  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ /염기용매 혼합물을 반응시켜 MIL-53-NH<sub>2</sub> 등 Fe-기반 아미노-기능화 MOF의 스케일 업 프로세스를 개발하였고<sup>[22]</sup>, Sumida는 2010년에 원료 공급 로봇과 반응 모니터를 결합시킨 자동화 HTS 장치로  $\text{Fe}_3[(\text{Fe}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_4]_2$ 의 최적 합성조건을 구하였다<sup>[20]</sup>. [BTT=benzenetristetrazolate]

#### 3.2.2 마이크로파 가열 합성

마이크로파(MW : Microwave) 방법은 전자기파와 대전체 간 상호작용을 이용하여 반응물들을 가열하는 방법이다. 용액 내 극성분자는 전자기장에 정렬하려는 경향이 있어서 전자기파가 진동하면 분자들도 여기에 배향을 맞추려고 끊임없이 자세를 바꾸는 과정에서 분자들이 충돌하면서 온도가 상승한다.

반응조건의 최적화를 위해서는 용매, MW의 조사 시간과 강도, 반응물의 몰 비와 농도와 같은 파라미터들을 체계적으로 연구해야한다.

일반적으로 MW 방법으로는 전통적 전기가열방식(CE : Conventional Electric Heating)보다 작은 결정들이 빠르게 합성되는데<sup>[18]</sup>, MW로 몇 종류의 금속(III)-카르복시산염 MOF이 합성되었다.

2006년 한국화학연구원(현재 경북대학교)의 정성화는 MW 방법으로 반응물을 220 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 Cr-MIL-100을 44% 수율로 얻었고<sup>[23]</sup>, *Univ. of N. Carolina*의

Table 1. High-throughput investigations of porous MOFs<sup>[18]</sup>

MOF 종류	연구 내용
FeMIL-53-NH <sub>2</sub> FeMIL-101-NH <sub>2</sub>	- 용매, pH 및 온도가 반응에 미치는 영향 조사 - 스케일 업을 위한 최적 농도 규명
MOF-5: HKUST-1	- 금속염, 반응시간, 온도가 순도, 결정 크기 및 형태에 미치는 영향
Al-MIL-53-NH <sub>2</sub>	- 용매가 Al-기반 MOF에 미치는 영향
CAU-1	- 용매가 Al-기반 MOF에 미치는 영향
Al-MIL-101-NH <sub>2</sub>	- 용매가 Al-기반 MOF에 미치는 영향 조사 - DMF의 용매 사용 가능성 조사
MIL-121	- 초기 pH 값이 MIL-118, -120 및 -121 등의 선택적 생성 여부 조사
Ni-HKUST-1	- [Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> NH) <sub>3</sub> ] 합성: Ni 수레바퀴 형 유닛 포함 MOF
Ni-MOF-14	- [Ni <sub>3</sub> (BTB) <sub>2</sub> (HMIIm) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> ]; Ni 수레바퀴 형 유닛 포함 MOF

BTC : benzenetricarboxylate

M. L. Kathryn은 2009년에 DMF 내에서 MW 방법으로 Fe-MIL-101을 합성한 후 아미노기로 기능화 된 나노 결정을 합성하였다<sup>[24]</sup>.

정성화는 2007년과 2011년에 Cr-MIL-101 합성에 관한 두 편의 논문을 발표하였다. 2007년 논문에서는 70~90nm 입자들의 합성방법을 소개하였는데, 반응시간이 길어지면 입자 크기가 균일해 진 반면<sup>[25]</sup>, HF 사용이 배제된 2011년 논문에서는 반응물의 농도를 감소시키거나, 반응 혼합물의 pH를 증가시키면 ~50nm 크기의 결정이 생성되고, 입자 크기는 반응시간에 영향을 받지 않는다고 소개하였다<sup>[26]</sup>.

정성화는 2010년에 *ex situ* XRPD 분석을 통해서 MW와 CE 합성에 따른 결정화 프로세스의 동적 특성을 비교해 본 결과 MW는 핵생성을 가속화시켰는데, 이러한 현상은 활성화에너지가 낮기 때문이 아니라, 아레니우스식의 지수 압 인자(pre-exponential factor)가 CE보다  $\sim 1.4 \times 10^{10}$  배 정도 크기 때문이라는 사실이 확인되었다<sup>[27]</sup>.

### 3.2.3 전기화학적 합성

MOF의 전기화학적 합성 기술은 BASF사가 선두주자이다. 이들은 Zn, Cu, Co 등 양이온 물질들과 1,3,5-H<sub>3</sub>BTC, H<sub>2</sub>BDC, 1,3,5-H<sub>3</sub>BTC, H<sub>2</sub>BDC(OH)<sub>2</sub> 등의 링커들을 조합해서 MOF들을 대량 합성하는 프로세스를 개발하였다<sup>[28]</sup>.

2001년 *Tech. Univ. Chemnitz*의 M. Schlesinger는 용매열과 전기화학적 합성방법으로 합성된 HKUST-1에 대한 TG, 원소분석, 흡착실험 등을 통해서 합성과정에서 MOF 특성에 미치는 영향을 비교해 본 결과 전기화학적 방법은 MOF 품질을 낮추었는데, 이는 결정화 과정에서 링커와 전도성 염들이 기공 내로 침투하기 때문이다<sup>[29]</sup>.

### 3.2.4 기계화학적 합성

기계적 힘은 분자 내 결합들을 파괴시켜 화학적 변환을 일으킬 수 있다. 2006년 *Queen's Univ. Belfast*의 A. Pichon은 기계화학적 방법으로 다공성 MOF인 [Cu(INA)<sub>2</sub>]를 최초로 합성하였고<sup>[30]</sup>, *Univ. of Cambridge*의 T. Friščić는 2010년에 기계화학적 합성에 관한 리뷰를 발표하였다<sup>[31]</sup>.

‘액체보조분쇄’(LAG : Liquid Assisted Grinding)는 반응물에 소량의 용매를 첨가해서 분자들의 이동도를 증가시켜 기계적 반응을 촉진하는 기술이다<sup>[32]</sup>. Friščić은 2010년에 위 개념을 확장시킨 이온 및 액체보조분쇄(Ion-또는 ILAG : Liquid Assisted Grinding) 방법으로 원통형으로 적층된 MOF들을 합성하였고, 이온과 용매가 구조유도 효과를 나타낸다는 사실도 입증하였다<sup>[33]</sup>.

### 3.2.5 초음파 합성

20~10MHz 범위 주파수의 초음파(US : Ultrasonic)를

Table 2. Mechanical synthesis studies of several types of MOFs<sup>[18]</sup>

MOF	연구 현황
<u>카르복실산염 기반 MOF</u>	
[Cu(INA) <sub>2</sub> ]	- 최초의 연구, 무용매 합성
HKUST-1	- 생성 및 특성 연구 - Cu-BTC 상의 경쟁적 생성 규명 - 수율 및 특성 조사
MOF-14	- 수율 및 특성 조사
<u>이미다졸염 기반 MOF</u>	
[Zn(EIm) <sub>2</sub> ]	- 밀도가 높은 기공성 ZIF - ILAG - ZnO: 시작물질, 금속염: 구조저절제
[Zn <sub>2</sub> (FMA) <sub>2</sub> (BPY)]	- ZnO: 시작물질 - BPT 또는 DABCO와 함께 Zn terephthalate의 LAG

액체에 조사하면 국부적으로 고압이 생성되었다가 다시 저압으로 변하는 현상이 반복된다. 저압 영역의 압력은 용매와 반응물의 증기압 보다 낮아 액체가 증발하면서 공동(cavity)이 생성되었다가 공동이 최대가 되면 불안정해져서 붕괴된다.<sup>[34]</sup> 공동의 생성, 성장 및 붕괴 과정을 공동화(cavitation)라 부른다. ~5000K, ~1000bar에서  $10^{10} \text{Ks}^{-1}$ 의 속도로 가열과 냉각이 반복되는 열점이 생성되면 공동과 그 주변(~200nm 직경)의 고온, 고압에 의해서 생성되는 전단력이 화학반응을 유도한다<sup>[18]</sup>.

중실대학교 손원진은 2008년에 US의 조사 시간과 에너지 레벨을 변화시키면서 MOF-5를 합성해 본 결과 525 $\mu\text{m}$  크기의 고품질의 MOF가 생성되었다<sup>[35]</sup>.

HKUST-1 합성에 US를 이용한 논문이 세 편 발표되었다. Anhui Univ.의 Z.-Q. Li 등은 2009년에 US방법으로 DMF/EtOH/H<sub>2</sub>O 혼합용액 내에서 초산구리와 H<sub>3</sub>BTC 간 반응시간에 따른 HKUST-1의 결정생성을 관찰해 본 결과 5분 후 10~40nm의 결정이 생성되었고, 시간이 길어지면 50~200nm 크기의 결정이 생성되었다<sup>[36]</sup>.

정성화는 2009년에 HKUST-1이 생성되려면 CE나 MW과는 달리 용매로 DMF가 필요하다고 주장하였는데, 이는 DMF에 의해 H<sub>3</sub>BTC가 탈 양성자화 되기 때문으로 해석하였다<sup>[29]</sup>. Li나 정성화와는 달리 M. Schlesinger는 2010년에 EtOH/H<sub>2</sub>O 내에서는 고품질의 HKUST-1이 합성되지만, DMF 내에서는 품질이 낮은 제품이 생성된다고 발표하였다<sup>[37]</sup>.

2010년 정성화가 US 방법으로 상온에서 합성한 Ln(BTC)(H<sub>2</sub>O)(Ln=Ce, Tb, Y)의 N<sub>2</sub> 흡착능이 다른

방법으로 합성된 MOF보다 우수하였고<sup>[38]</sup>, 인하대학교 안화성은 2011년에 교차된 IRMOF-9와 교차되지 않은 IRMOF-10 시스템을 조사해 본 결과 US 에너지 레벨이 교차구조 형성에 영향을 미친다고 발표하였다<sup>[39]</sup>.

### 3.2.6 링커의 *in situ* 합성

배위화합물과 배위폴리머는 산화, 가수분해, 고리침가, 치환 등 다양한 반응에 의해 *in situ*로 합성된다<sup>[40]</sup>. Univ. de Versailles의 C. Volkringer는 2007~2009에 발표한 세 편의 논문에서 trimethyl 1,3,5-benzene tricarboxylate(에스테르)를 *in situ*로 가수분해 시켜 BTC<sup>3-</sup> 링커를 만든 후 Y<sup>3+</sup> 이온을 결합시켜 M-MIL-96 (M=Ga, In)과 Al-MIL-100을 합성하였고<sup>[41~43]</sup>, 중국 Nat. Inst. of Adv. Sci. & Tech.의 B. X. Dong은 2010년에 위 에스테르를 *in situ*로 가수분해한 Y<sup>3+</sup>와 BTC<sup>3-</sup> 링커를 결합시켜 두 종류의 MOF를 합성한 바 있다<sup>[44]</sup>.

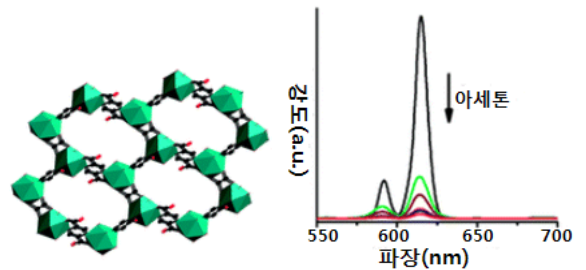


Fig. 3. Structure of  $(\mu_2\text{-pzdc})(\mu_4\text{-pzdc})(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and its acetone absorption capacity<sup>[45]</sup>

Table 3. Sonochemical synthesis studies of several types of MOFs<sup>[18]</sup>

MOF	연구 현황
<u>ditopic 링커 사용</u>	
MOF-5	- 반응시간, 온도 및 에너지 레벨 변화에 따른 MOF 생성 특성 규명
IRMOF-9	- 고리화 반응이 CO <sub>2</sub> 흡착에 미치는 영향
Fe-MIL-53	- CE, MW 및 US 방법의 결정속도 비교
Fe-MIL-88A	- CE, MW 및 US 가열방법으로 MOF 합성
<u>tritopic 링커 사용</u>	
[Zn <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ]	- DMF/에탄올/물 혼합물 내 시간 변화에 따른 MOF 생성 특성 조사
MOF-77	- CE, MW 및 US 합성 비교
PCN-6	- 고리화반응이 CO <sub>2</sub> 흡착에 미치는 영향 조사

*Univ. Européenne de Bretagne*의 O. Guillou는 2010년에 5-methylpyrazine-2-carboxylic acid를 질산으로 *in situ* 산화시켜 아세톤의 선택적 탐지능력을 간는  $[Eu_2(\mu_2\text{-pzdc})(\mu_4\text{-pzdc})(OX)(H_2O)_4] \cdot 8H_2O$ 를 합성하였다<sup>[45]</sup>. [OX=옥살산염: [pzdc=2,5- pyrazinedicarboxylate]

### 3.3 MOF 결정화

#### 3.3.1 MOF 결정의 크기와 형상 조절

온도, MW, US 등 외부 자극이 결정생성을 유도하는데, 이때 에멀션 내 작은 방울들이 나노용기 역할을 하기 때문에 나노방울의 크기와 수가 결정 크기와 형상을 조절하는 인자가 된다.

*Ludwig-Maximilians-Univ.*의 E. Biemmi는 2009년에 Zn 염이  $\mu\text{m}$  크기의 MOF-5 결정 형상에 미치는 영향을 조사해 본 결과 질산아연과 ZnO를 사용하면  $>100\mu\text{m}$ 의 입방체 결정을 생성하고, 초산아연은  $<10\mu\text{m}$ 의 또렷한 입방체 결정이 생성되었다. Biemmi는 초산아연이 질산아연보다 염기성이 높아 결정핵 생성속도를 증가시키고, ZnO에 비해 Zn 소스의 용해도가 높기 때문에로 해석하였다<sup>[46]</sup>.

인하대학교 최정식은 2008년에 MW 방법으로 MOF-5를 합성하였는데, MW 조사시간, 강도 및 기질 농도가 최적 조건보다 높으면 반응시간은 단축되지만, 결정의 질은 낮아졌다. 이는 가열시간이 길면 Zn 클러스터가 과량 생성되어 결정 생성 이전에 BDC와 경쟁적으로 반응하여 BDC가 재 용출되면서 결정면에 결함을 생성시키기 때문으로 해석된다<sup>[47]</sup>.

Biemmi와 한국화학연구원의 서유경은 2009년에 반응 파라미터가 HKUST-1 결정 크기에 미치는 영향을 각각 조사해 본 결과 금속염 종류가 결정 크기에 영향을 미치고, 반응온도가 높으면  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성되며, 348K에서는  $\sim 15\mu\text{m}$ 의 8면체 결정이 생성되고, 반응물 농도가 낮으면 모서리가 잘린(truncated) 8면체 결정으로 성장한다고 발표하였다<sup>[46,48]</sup>.

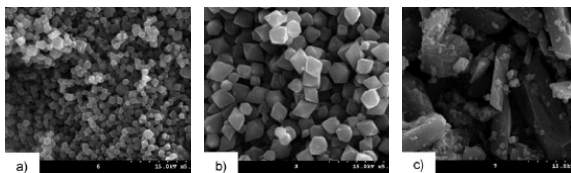


Fig. 4. SEM images of MIL-53(Fe) crystals synthesized at 70°C by a) US for 35 min, b) MW for 2 h, and c) CE for 3 days<sup>[49]</sup>

2010년 정성화는 동일한 시작물질을 사용해서 CE, US, MW 방법으로 합성된 Fe-MIL-53 결정들을 비교해 본 결과 CE 가열은 불규칙한 결정들이 생성되는 반면, MW와 US 방법으로는 명확한 형태의  $1\mu\text{m}$  및  $0.5\mu\text{m}$  크기의 결정들이 합성되었다<sup>[49]</sup>.

*Univ. de Versailles St. Quentin*의 T. Chalati는 2011년에 정수압/용매열, 동적상압, US 및 MW-보조 수열합성 방법으로 MIL-88A를 합성해 본 결과 수열합성은 250nm의 큰 결정이 합성된 반면, US 방법은 100nm 결정이 낮은 수율로 생성되었고, MW-보조합성방법에서만 100nm 이하의 단분산 결정이 높은 수율로 합성되었다<sup>[50]</sup>.

*Ruhr-Univ. Bochum*의 M. Ma는 2011년에 계면활성제 (CTAB) 첨가→고온에서 결정성장 개시→TEA 첨가에 의한 결정생성속도의 단계적 증가를 거쳐  $\sim 300\text{nm}$  크기의 IRMOF-1과 -3 단분산 결정을 얻었다. TEA 대신 다른 아민을 첨가하면 다양한 형상의 결정이 생성되었고, decylamine $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NH}_2]$  이나 piperidine  $[(\text{CH}_2)_5\text{NH}]$ 을 첨가하면 막대와 8면체 결정들이 각각 생성되었다<sup>[51]</sup>.

2012년에 *Christian-Albrechts-Universität*의 N. Stock와 S. Biswas는 반응 파라미터들이 MOF 결정형상과 크기에 미치는 영향에 관한 연구결과들을 정리한 리뷰를 *Chem. Rev.* 지에 발표하였다<sup>[18]</sup>.

### 3.4 MOF 합성 프로세스의 스케일 업

MOF 합성기술이 발전하면서 합성 규모의 스케일 업 분야가 관심의 대상이 되고 있으나 스케일 업 프로세스는 대부분 특허로 보호되고 있다<sup>[52,53]</sup>. 2010년 BASF사는 MOF를 상업적 규모로 생산하여 천연가스 저장시험을 실시했다고 발표하였으나, 여기에 사용된 MOF들의 구조는 밝히지 않았다<sup>[18]</sup>.

MOF를 대량생산하기 위해서는 높은 기공도, 열적·화학적 안정성, 시작물질의 가용성 및 비용, 반응조건, 작업 조건, 활성화 프로세스, 수율, 불순물의 대량생성 방지와 용매 사용의 최소화 등의 조건들을 만족해야 하고, ‘시공간 수율’(STY)도 최대한 높여야 한다.

정성화가 2008년에 획득한 특허에 의하면 테플론으로 코팅된 고압 반응기에서 Fe 원소로부터  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9H_2O$ 를 얻은 다음 이를 고농도 시작물질들과 반응시켜 결정상태가 양호한 Fe-MIL-100을 얻은 다음 이를  $\text{NH}_4\text{F}$ 로 활성화 시키면 STY가  $120\text{kgm}^{-3}\text{sec}^{-1}$  이상인 제품을 얻을 수 있다<sup>[53]</sup>.

Table 4. MOFs produced by scale-up processes<sup>[18]</sup>

MOF	생산 조건 및 현황	STY <sup>a</sup> (kgm <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
Al-MIL-53	상품명 Basolite A100으로 시판	160
HKUST-1	상품명 Basolite C300으로 시판	225
HKUST-1	연속식 합성: 마이크로파 가열	2,000
Fe-BTC	상품명 Basolite F300으로 시판	20
ZIF-8	상품명 Basolite Z1200으로 시판	100
[Mg(O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	상품명 Basosiv M050으로 시판	>300
Fe-MIL-100	수열합성 반응, 10 ℓ 및 100 ℓ 반응기 사용	>120, 300

a: STY는 반응기 부피가 아니라, 반응혼합물 부피를 기준한 것임

## 4. MOF의 응용

### 4.1 MOF 내 수소저장

MOF를 수소저장 매체로 사용하기 위해서는 합리적 탈착속도, 저장용량의 극대화, 구조의 견고성이 유지되어야 한다. 이를 위해서는 저장 용량이 높고, 온화한 조건에서 가역적 흡·탈착이 가능한 MOF를 설계해야 한다.

MOF 기공 내에 열린 금속 사이트가 존재하면 수소의 흡착용량을 증진시키는데<sup>[54]</sup>, 열린 금속 사이트를 결합시키는 방법은, 1) 금속 클러스터를 MOF에 결합시킨 후 용매 제거, 2) 열린 금속 사이트가 포함된 화합물을 빌딩블럭으로 사용, 3) 골격 내 방향족 성분에 유기금속 착화합물 결합, 4) 음이온 골격에 금속양이온의 용매화 합성 방법 등이 있다<sup>[55,56]</sup>.

2012년 *Caltech*의 J. L. Mendoza-Cortés는 공유결합 유기물 골격에 알칼리 금속을 첨가시키면 수소와 상호작용이 증진되어 저장용량이 증가한다고 주장하였다. 실제로 MOF-200-Li와 MOF-200-Na의 저장용량은 298K, 100bar에서 각각 6.3wt%와 5.9wt%이었는데<sup>[57]</sup>, 이는 미국 DOE의 2015년 목표(5.5wt%)를 능가하는 값이다<sup>[58]</sup>.

‘스필오버’(spillover) 효과는 수소화 촉매반응 분야에서 이미 알려져 왔다. 스페일오버는 금속 표면에서 수소가 해리되어 흡착된 다음 알루미늄이나 또는 탄소와 같은 지지물로 이동하는 현상으로서 지지물이 수소 원자의 일차적 수용체 역할을 한다<sup>[59]</sup>.

*Univ. of Michigan*의 Y. Li는 2006년에 Pt/활성탄소를

IRMOF-1과 IRMOF-8과 혼합해서 수소저장용량을 증가시켰다. 즉, Pt 5wt%가 포함된 활성탄소가 1:9로 혼합된 MOF의 흡착용량은 298K, 10MPa에서 1wt%이지만, 순수한 IRMOF-1과 IRMOF-8은 각각 0.4wt%와 0.5wt%에 불과하였다<sup>[60]</sup>.

MOF 내 수소저장 기술에 대한 전반적이고도 자세한 정보는 서울대학교 백명현 교수가 2012년에 *Chem. Rev.*지에 발표한 리뷰논문에 소개되어 있다<sup>[54]</sup>.

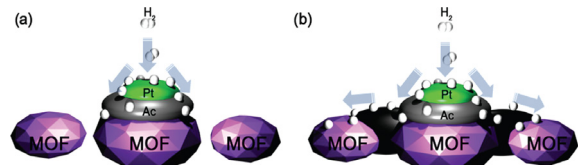


Fig. 5. (a) H atoms spillover from Pt to active carbon. (b) Secondary spillover: H atoms transfer to MOF through bridging carbon materials<sup>[61]</sup>

### 4.2 가스의 선택적 흡착과 분리

>20 Å 크기의 마이크로 기공 물질들은 가스 혼합물로부터 특정 가스를 선택적으로 분리할 수 있기 때문에 이러한 물질로 만든 막은 분리공정의 에너지 소모를 절감하고 효율적 공간 이용이 가능하다는 장점으로 산업계의 관심을 끌고 있다<sup>[62]</sup>.

*Yokohama City Univ.*의 R. Miyake는 기공성 금속 착화합물 단결정 [Cu<sub>2</sub>(bza)<sub>4</sub>(pyz)]<sub>n</sub>을 합성하였는데<sup>[63,64]</sup>, 이 결정은 ~4Å의 좁은 채널을 갖고 있어서 이 MOF로 제조된 막은 산업적으로 중요한 H<sub>2</sub>, He 및 CO<sub>2</sub>에 대



한 선택적 투과 특성을 갖는다<sup>[65]</sup>. [bza=benzolate, pyz=pyrazine]

Ruhr-Univ. Bochum의 R. A. Fischer는 2011년에 bdc와 methoxyethoxy 간 공유결합으로 합성된 유연한 기능성 유도체와 4,4'-bypyridine을 공동리간드로 사용해서 벌집 구조의 MOF  $[Zn_2L_2P]_n$ 을 합성하였다. 이 MOF의 기공에는 유연한 성분들이 분포되어 있어서 게스트 분자들을 선택적으로 통과시키는 게이트 역할을 하는데, 특히,  $N_2$ 와  $CH_4$ 보다는  $CO_2$ 에 대한 선택적 흡착 성능이 우수하였다<sup>[68]</sup>. [bdc=benzene-dicarboxylate: P=4,4'-bipyridine: L=2,5-bis(2-methoxyethoxy)-1,4-benzenedicarboxylate]

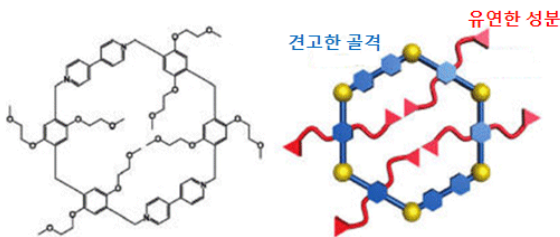


Fig. 6. Left: Pore structure of  $[Zn_2L_2P]_n$ ; Right: Rigid channel framework(blue) and flexible alkyether groups(red)<sup>[68]</sup>

Nankai Univ.의 X. P. Yan은 2010년 ZIF-8 나노결정을 모세관에 코팅하면 선형알칸과 곁가지 알칸 혼합물로부터 선형알칸을 분리할 수 있다고 발표하였고<sup>[66]</sup>, 같은 해 Katholieke Univ. Leuven의 M. Maes는 MIL-53 (Al)이 에틸벤젠과 스티렌을 분리할 수 있다고 발표하였다<sup>[67]</sup>.  $[MIL-47=V^{IV}O\{O_2C-C_6H_4-CO_2\}, MIL-53-(Al)=Al^{III}-(OH)\{O_2CC_6H_4-CO_2\}]$

### 4.3 MOF 촉매 시스템

MOF 기공 내에 전이금속 나노입자를 결합시키면 비균질(inhomogeneous) 촉매가 되는데, 특히 니켈은 저렴하고 다양한 화학반응 촉매로 이용될 수 있다.

Univ. of California의 J. R. Long은 2006년에 개 가교 사이트 세 개를 갖는 리간드  $BTT^3$ 로부터  $[Mn(DMF)_6]_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(H_2O)_{12}]_2$ 를 합성하였고<sup>[69]</sup>, 2008년에는 이 MOF 내의  $Mn^{2+}$ 가 방향족 알데히드와 케톤 간 시아노 실릴화반응[CN-과  $R_3Si$ - 간 2중결합 첨가반응] 및 Mukaiyama-알돌반응의 루이스산촉매 역할을 한다는 사실을 입증하였다<sup>[70]</sup>.

숭실대학교 박용권은 2007년에 4면체 빌딩블럭

$[Tb_{16}(TATB)_{16}]$  68개로 구성된 MesMOF-1  $\{[Tb_{16}-(TATB)_{16}-(DMA)_{24}]\cdot(DMA)_{91}(H_2O)_{108}\}$ 을 합성하였다<sup>[71]</sup>. 이 안에는 3.9nm 및 7.4nm 직경의 견고한 채널 두 개가 상호 연결되어 있는데, 2010년에 박용권은 MesMOF-1 기공 내에 니켈 나노입자가 삽입된 Ni@MesMOF-1을 합성하여  $H_2$  분위기 하에서 촉매로 사용하여 스티렌의 에틸벤젠 변환반응을 성공적으로 수행할 수 있었다<sup>[72]</sup>.

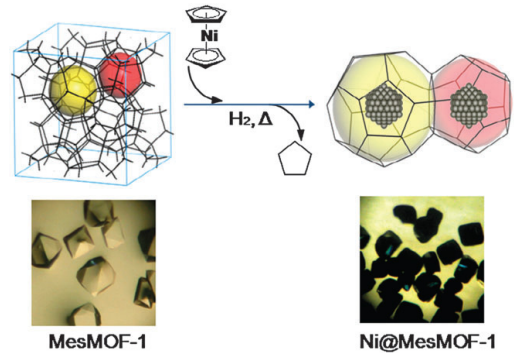


Fig. 7. Encapsulation of Ni nanoparticles in the pores of MesMOF-1<sup>[72]</sup>

### 4.4 MOF를 이용한 약물전달

지난 10여 년 간 나노물질을 이용하여 암세포에 약물을 전달하는 나노치료(nanotherapeutic) 기술이 빠르게 발전하면서 몇몇 나노약물들이 FDA의 승인을 받는 수준에 와 있다<sup>[73]</sup>. Univ. Paris-Sud의 R. Gref는 2004~2008년 동안 친환경 수용액과 에탄올 내에서 비 독성의 Fe(III)-카르복실산염 MOF들인 MIL-53 등을 합성하여 triphosphate, busulfan, cidofovir, azidothymidine doxorubicin 등 항암제 및 항생제들을 탑재해 본 결과 최고 42wt%라는 높은 밀도로 충전되었고, 이 시스템의 *in vitro* 시험 결과 정성적이기는 하지만 우수한 약물운반 기능을 나타내었다<sup>[74]</sup>.

Univ. of N. Carolina의 W. Lin은 2008년에 나노규모 배위폴리머(NPC : Nanoscale Coordination Polymer)에 Pt-기반 항암 약물을 결합시켜 암세포로 전달하는 방법을 개발하였다. Lin은 인체 내에서 약물의 신속한 분해를 방지하고, Pt 성분의 방출을 효과적으로 조절하기 위해서 NPC 셸을 실리카로 코팅한 후 다양한 종류의 암 세포주를 이용한 *in vitro* 시험을 실시해서 NPC의 치료효과를 입증하였다<sup>[75]</sup>.

원하는 크기의 기공과 형상을 갖는 MOF 나노입자의 합성기술과 입자 표면이나 기공 내부 표면을 기능



화 하는 기술이 발전함에 따라 항암 약물을 탑재한 MOF가 표적을 추적한 다음 약물의 방출을 조절할 수 있는 연구가 성숙해지면 MOF는 나노바이오의학 분야에 중요한 재료로 자리 잡게 될 것이다.

MOF를 이용한 약물전달에 관한 자세한 내용은 *Inst. Lavoisier*의 C. Serre가 2012년에 *Chem. Rev.*에 발표한 리뷰에 소개되어 있다<sup>[76]</sup>.

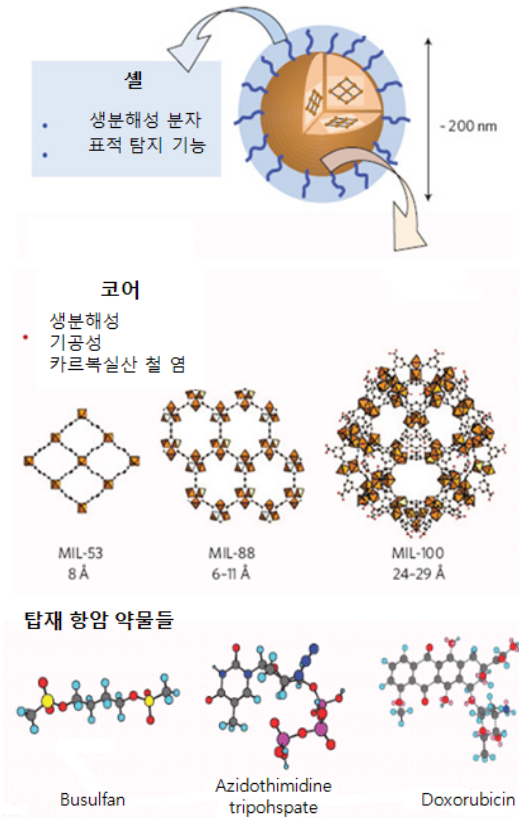


Fig. 8. MOF drug delivery system(upper: structure of core/shell nanoparticle. Middle: types of MOFs. Below: types of anticancer drugs)<sup>[74]</sup>

#### 4.5 MOF를 이용한 고폭화약 탐지

고폭화약 탐지기술은 국가보안에 기여한다는 점에서 관심의 대상이다. TNT(2,4,6-trinitrotoluene) 합성 과정에는 DNT(2,4-dinitrotoluene)가 필연적으로 생성되는데, 이의 상온 증기압이 TNT보다 20배가 커서 DNT를 탐지하면 TNT 존재를 확인할 수 있다. 반면 플라스틱 화약에는 니트로방향족이 포함되지 않기 때문에 모든 상용 플라스틱 화약에는 탐지 가능한 DMNB(2,3-

dimethyl-2,3-dinitrobutane)를 표지물질로 함유시키는 것을 법으로 정하고 있다<sup>[77]</sup>.

화약 탐지용 개나 복잡한 분석 장비 대신 편리하고 비용이 저렴한 새로운 나노물질들이 개발되고 있는데, 나노물질의 redox 반응에 의한 형광-소광 특성이 주 메커니즘으로 이용된다<sup>[78,79]</sup>. 이 방법은 니트로방향족 화약을 높은 감도로 탐지할 수는 있지만, DMNB는 환원 퍼텐셜이 ~1.7V 정도로 매우 낮아서 이의 탐지는 여전히 어려운 숙제로 남아있다<sup>[80]</sup>.

최근 형광특성을 갖는 MOF들이 발견되고 있는데<sup>[81]</sup>, 이러한 형광특성과 호스트-게스트 분자화학을 조합해서 탐지 가능한 형광을 유도할 수 있기 때문에 MOF는 고폭화약 센서에 응용될 수 있다<sup>[82]</sup>.

*State Univ. of New Jersey*의 A. Lan은 2009년에 형광 특성을 갖는 MOF  $[Zn_2(bpdca)_2(bpee)]$ 가 DNT는 물론 DMNB를 신속하게 가역적으로 탐지할 수 있다고 주장하였고<sup>[83]</sup>, 가장 최근으로는 2013년에 울산과학기술원의 문희리 탐이 Li-기반 MOF(화합물 1)를 이용한 니트로방향족 화합물의 선택적 탐지방법을 소개하였다<sup>[84]</sup>.

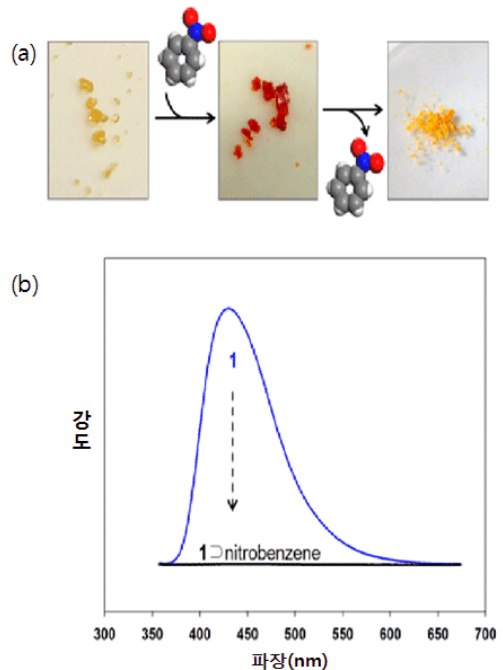


Fig. 9. Detection of nitrobenzene in 1. (a) Photos of 1, 1-nitrobenzene, and 1 regenerated by heating. (b) Fluorescence spectra of 1 and 1-nitrobenzene<sup>[84]</sup>

## 5. 결론

MOF의 실용화를 위해서는 원하는 형상과 크기의 기공을 갖는 MOF의 합성, 원하는 특성을 발휘할 수 있는 기능화 및 이를 대량생산할 수 있는 기술이 개발되어야 한다. 양자역학-기반 계산화학을 이용한 분자구조의 예측기술과 HTS 기술을 융합하면 원하는 기능성을 갖는 MOF의 합성이 가능할 것이다.

MOF 연구는 2000년 대 초부터 폭발적으로 증가하였고, 이 추세는 앞으로 계속될 전망이다. MOF는 기공의 부피와 표면적이 제올라이트를 능가하기 때문에 이를 이용한 다양한 응용 분야들이 속속 소개되고 있는데, 특히 MOF 내 수소 저장, 유해가스의 분리 및 약물전달 기술이 각광을 받고 있고, 최근에는 MOF를 이용한 고품화약 탐지기술도 등장하고 있다. MOF를 이용한 고품화약 탐지는 신속하고 가역적이며 비용이 저렴하다. 저자는 이 기술의 최근 현황을 정리해서 2014년에 리뷰로 발표할 예정이다.

결론적으로 MOF를 이용한 에너지물질의 저장, 공해가스의 선택적 흡착, 전이금속을 탑재한 비균질 촉매 시스템, 암 치료를 위한 약물전달 및 고품화약 탐지기술 등이 성숙해지면, MOF는 인류의 삶의 질을 개선하는데 기여할 수 있을 것이다.

## 후 기

이 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복원기금으로 수행하는 「ReSEAT 프로그램」에 의해 수행되었다.

## References

- [1] Hoskins, B. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 111, 5962, 1989.
- [2] Yaghi, O. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 10401, 1995.
- [3] Yaghi, O. M. et al., Nature, 378, 703, 1995.
- [4] LEE, Junwung, JKIMST, 14, 246, 2011.
- [5] LEE, Junwung, JKIMST, 15, 475, 2012.
- [6] LEE, Junwung, JKIMST, 16, 583, 2013.
- [7] LEE, Junwung, 'Synthesis and Applications of MOF,' Tech. Rev. Report, KISTI, 2013.
- [8] Hailian Li, et al., Nature, 402, 276, 1999.
- [9] Eddaoudi, M. et al., Science, 295, 469, 2002.
- [10] Nathaniel L. Rosi, et al., Science, 300, 1127, 2003.
- [11] Metal-organic framework structure, [http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic\\_framework](http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework)
- [12] Tranchemontagne, D. J. et al., Chem. Soc. Rev., 38, 1257, 2009.
- [13] Secondary Building Units, [http://www.wag.caltech.edu/home/jmendoza/SBU\\_Jose LMendozaCortes.pdf](http://www.wag.caltech.edu/home/jmendoza/SBU_Jose LMendozaCortes.pdf)
- [14] MOFomics: Metal-Organic Frameworks Characterization, Princeton University, <http://helios.princeton.edu/mofomics/>
- [15] Hoi Ri Moon, 'Synthesis and Characteristics of MOF,' Korea Zeolite Society Meeting, 2012, <http://www.kza.or.kr/eNews/2012/Sept/Topic5.PDF>
- [16] Hoskins, B. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 112, 1546, 1990.
- [17] Chui, S. et al., Science, 283, 1148, 1999.
- [18] Stock, N. et al. Chem. Rev., 112, 933, 2012.
- [19] Moliner, M. et al., Microp. Mesop. Mater., 78, 73, 2005.
- [20] Sumida, K. et al., Chem. Sci., 1, 184, 2010.
- [21] Banerjee, R. et al., Science, 319, 939, 2008.
- [22] Bauer, S. et al., Inorg. Chem., 47, 7568, 2008.
- [23] Jhung, S et al., Bull. Korean Chem. Soc., 26, 880, 2005.
- [24] Taylor-Pashow, K. M. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 14261, 2009.
- [25] Jhung, S. H. et al., Adv. Mater., 19, 121, 2007.
- [26] Khan, N. A. et al., Chem. Eng. J., 166, 1152, 2011.
- [27] Khan, N. A. et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 2625, 2010.
- [28] Mueller, U. et al., WO 2005/049892.
- [29] Schlesinger, M. et al., Microp. Mesop. Mater., 132, 121, 2010.
- [30] Pichon, A. et al., CrystEngComm., 8, 211, 2006.
- [31] Friščić, T., et al., J. Mater. Chem., 20, 7599, 2010.
- [32] Friščić, T., et al., CrystEngComm., 11, 743, 2009.
- [33] Friščić, T., et al., Angew. Chem., Int. Ed., 49, 712, 2010.
- [34] Bang, J. H. et al., Adv. Mater., 22, 1039, 2010.
- [35] Son, W. J. et al., Chem. Commun., 6336, 2008.

- [36] Li, Z. Q. et al., *Mater. Lett.*, 63, 78, 2009.
- [37] Khan, N. A. et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 30, 2921, 2009.
- [38] Khan, N. A. et al., *J. Inorg. Chem.*, 4975, 2010.
- [39] Kim, J. et al., *J. Mater. Chem.*, 21, 3070, 2011.
- [40] Zhang, X.-M., *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1201, 2005.
- [41] Volkringer, C. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 105, 111, 2007.
- [42] Volkringer, C. et al., *Mater. Res. Bull.*, 41, 948, 2006.
- [43] Volkringer, C. et al., *Chem. Mater.*, 21, 5695, 2009.
- [44] Dong, B. X. et al., *Dalton Trans.*, 39, 5683, 2010.
- [45] Ma, D. et al., *CrystEngComm*, 12, 4372, 2010.
- [46] Biemmi, E. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 117, 111, 2009.
- [47] Choi, J. S. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 116, 727, 2008.
- [48] Seo, Y. K. et al., *Microp. Mesop. Mater.*, 119, 331, 2009.
- [49] Haque, E. et al., *Chem.-Eur. J.* 16, 1046, 2010.
- [50] Chalati, T. et al., *Mater. Chem.*, 21, 2220, 2011.
- [51] Ma, M. et al., *Cryst. Growth Des.*, 11, 185, 2011.
- [52] Schubert, M., Patent WO2007/023134 A1.
- [53] Chang, J. S., Patent WO2008/066293 A1.
- [54] Paik, M. H., *Chem. Rev.*, 112, 782, 2012.
- [55] Kaye, S. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 806, 2008.
- [56] Nouar, F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 2864, 2009.
- [57] Mendoza-Cortés, J. L. et al., *J. Phys. Chem. A*, 116, 1621, 2012.
- [58] 'MOFs for hydrogen storage', [http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-OrganicFramework#MOFs\\_for\\_hydrogen\\_storage](http://en.wikipedia.org/wiki/Metal-OrganicFramework#MOFs_for_hydrogen_storage)
- [59] Srinivas, S. T. et al., *J. Catal.*, 148, 470, 1994.
- [60] Li, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 128, 726, 2006.
- [61] Li, Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8136, 2006.
- [62] Takamizawa, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2862, 2010.
- [63] Takamizawa, S. et al., *Inorg. Chem. Commun.*, 6, 763, 2003.
- [64] Takamizawa, S. et al., *CrystEngComm*, 12, 82, 2010.
- [65] Takamizawa, S. et al., *Chem. Commun.*, 6625, 2009.
- [66] Chang, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13645, 2010.
- [67] Maes, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1321, 15277, 2010.
- [68] Henke, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2064, 2011.
- [69] Dincă, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 16876, 2006.
- [70] Horike, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5854, 2008.
- [71] Park, Y. K. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 8230, 2007.
- [72] Park, Y. K. et al., *Chem. Commun.*, 46, 3086, 2010.
- [73] Peer, D. et al., *Nat. Nanotechnol.*, 2, 751, 2007.
- [74] Horcajada, P. et al., *Nat. Mater.*, 9, 172, 2010.
- [75] Rieter, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11584, 2008.
- [76] Horcajada, P. et al., *Chem. Rev.*, 112, 1232, 2012.
- [77] Lan, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2334, 2009.
- [78] Thomas, S. W. et al., *Chem. Rev.*, 107, 1339, 2007.
- [79] Toal, S. J. et al., *J. Mater. Chem.*, 16, 2871, 2006.
- [80] Thomas, S. W. et al., *Chem. Commun.*, 4572, 2005.
- [81] Bauer, C. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7136, 2007.
- [82] Chen, B. et al., *Adv. Mater.*, 19, 1693, 2007.
- [83] Lan, A. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 2334, 2009.
- [84] Kim, T. K. et al., *Inorg. Chem.*, 52, 589, 2013.