Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 265-269
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1025

Article

Covalent Organic Framework (COF-10)를 이용한 암모니아 흡착 및 탈착에 관한 연구

양희나 · 김익태 · 고영돈 · 김신동* · 김화중†

건국대학교 융합신소재공학과, *이앤켐솔루션

(2016년 3월 16일 접수, 2016년 3월 22일 심사, 2016년 4월 5일 채택)

Studies on Adsorption and Desorption of Ammonia Using Covalent Organic Framework COF-10

Heena Yang, Iktae Kim, Youngdon Ko, Shindong Kim*, and Whajung Kim†

Department of Materials Chemistry and Engineering, College of Engineering, Konkuk University, Neung dong-ro 120, Gwang Jin Gu, Seoul 05029, Republic of Korea
**Environment & Chemistry solution, Gasan Lee 200, Gasan Myun, Pocheon-gun, Kyunggi-do 11168, Republic of Korea*
(Received March 16, 2016; Revised March 22, 2016; Accepted April 5, 2016)

초 록

수소가 청정 에너지 원으로서의 중요성이 증가하면서 수소의 생산원인 암모니아 기체가 큰 주목을 받고 있다. 그러나 암모니아가 금속을 잘 부식시키고 유독성을 가지고 있기 때문에 암모니아의 저장과 운반을 가능하게 하는 흡착제의 연구가 다각도로 진행되고 있다. 이 중 공유결합 유기구조 물질(covalent organic framework)의 하나인 COF-10은 붕소를 포함한 큰 기공을 가진 물질이다. 암모니아 흡착과정에서 COF-10의 구조 안에 있는 붕소는 루이스 산으로 작용하여 암모니아와 강한 결합을 한다. 본 논문에서는 이러한 COF-10을 합성하여 BET, XRD, FT-IR을 통해 구조를 확인한다. 또한 TPD와 등온 흡착 실험을 통해 실제 암모니아의 흡착능력에 대한 분석을 진행하였다. COF-10는 9.79 mmol/g으로 우수한 암모니아 흡착 능력을 보였으며 암모니아 흡착제로서 활용 가능할 것으로 사료된다.

Abstract

Ammonia gas as a hydrogen source has received great attention since the importance of hydrogen gas as a clean energy source increased. However, ammonia is toxic and corrosive to metal such that the absorbent that can store and transport ammonia became an important issue. As an effort to solve this, a large pored covalent organic framework, COF-10 was proposed as an adsorbent for storage and safe transportation of ammonia. During the ammonia adsorption process, boron in COF-10 structure can act as a Lewis acid site and bind with ammonia. In this study, COF was synthesized and its structure was identified by BET, XRD and FT-IR. The adsorption characteristics of COF were investigated by TPD and adsorption isotherm. The COF-10 showed an excellent adsorption capacity for ammonia (9.79 mmol/g) which could be utilized as an ammonia adsorbent.

Keywords: *adsorption, ammonia, COF-10, Langmuir-Freundlich*

1. 서 론

현대사회에서 인구의 증가와 집중, 산업과 농업의 발전, 소비의 증대에 따라 각종 자원들의 수요가 급증하였다. 이에 따라 많은 양의 매연, 오수, 폐기물 등이 배출되고, 이것이 넓은 지역으로 확대되면서 환경오염이 발생한다. 환경오염을 줄이고 지속 가능한 발전을 이루기 위해 오염물질 제거는 현대사회의 큰 지향점이 되었다. 암모니아는 전반적인 화학산업과 비료생산 과정, 코크 플랜트 등에서 발생한다. 암모니아는 환경에 유해하기 때문에 대기 또는 수중의 암모니아는 반드시 제거되어야 한다[1]. 또한 암모니아는 수소의 생산원으로 활용할 수 있고 수소보다 3배 더 저렴하게 저장할 수 있는 장점이 있지만, 유해성 때문에 운반이 쉽지 않다는 단점이 동반하고 있다[2]. 따라서 여러 물질들을 이용해 암모니아를 효과적으로 흡착, 탈착시키기 위한 노력이 계속되어 왔다[3].

이러한 노력의 일환으로 황산으로 처리한 Zirconium hydroxide를 이용한 암모니아 흡착, 나노 사이즈의 기공을 가진 탄소체와 공유결합 유기구조 물질(COFs)를 이용한 암모니아 제거, 금속원소를 침투시킨 MCM-41을 흡착제로 사용한 연구가 있었다. 또, 구리를 기반으로 한 Metal-Organic Framework (MOF)/그래핀 합성물과 $CaCl_2$와 탄소나노 튜브(MWCNT)을 혼합하는 다공성 물질들을 이용한 암모니아 흡착 및 제거 연구들이 활발히 진행되었다[4-10].

† Corresponding Author: Konkuk University,
Department of Materials Chemistry and Engineering, College of Engineering, Neung dong-ro 120, Gwang Jin Gu, Seoul 05029, Republic of Korea
Tel: +82-2-450-3502 e-mail: whajungk@konkuk.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Experimental Procedures of TPD

STEP	Time (min)	Set point (℃)	Ramp (℃/min)	Record	Pause
1	50	500	10.0	-	-
2	60	500	0.0	-	-
3	10	30	-47.0	-	-
4	10	30	0.0	-	1 : Pause
5	30	30	0.0	-	1 : Pause
6	15	30	0.0	-	1 : Pause
7	20	30	0.0	1 : REC	-
8	60	600	9.5	1 : REC	-
9	120	600	0.0	1 : REC	-

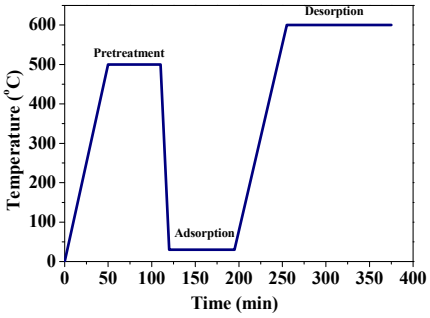


Figure 1. Experimental procedures of TPD.

이 중 COFs는 2005년에 처음으로 발표되었다[11]. COFs는 탄소, 붕소, 산소, 규소가 강한 공유 결합으로 이루어져 있으며 기공을 가진 2D, 3D의 구조를 가진다. 이런 구조들로 인해 COFs는 높은 표면적과 낮은 질량 밀도, 높은 열적 안정성을 가지게 된다[12-17]. 또한 붕소는 COFs의 구조 안에서 루이스 산점으로 작용하여 Lewis 염기인 암모니아를 끌어당겨 흡착을 가능하게 한다. 또한 COFs는 온도가 상승하면서 구조의 뒤틀림으로 인해 흡착한 암모니아의 탈착이 가능하게 된다[18-22]. 탈착온도는 흡착제를 사용하는데 있어 매우 중요한 요소이나 이에 대한 보고는 되어있지 않다.

따라서, 이 논문에서는 COF-10의 특성을 이용하여 암모니아 흡탈착 거동을 연구함으로써 암모니아의 저장 및 수송에 활용 가능한지에 대한 연구를 수행하는데 연구의 목적을 두고자 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 암모니아 등온 흡착 및 TPD 분석을 통하여 탈착 거동을 조사하고 이에 대하여 논하고자 한다.

2. 실 험

2.1. COF-10 합성

먼저 mesitylene과 1, 4-dioxane을 각각 25 mL씩 혼합한 용액을 준비한다. 이 혼합용액에 0.5 g의 4,4'-biphenyldiboronic acid과 0.44 g의 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxy triphenylene을 넣고 30 min 동안 분산시킨다. 이 용액을 85 ℃에서 3일간 숙성시키면 회색의 분말이 생성된다. 회색의 분말을 20 mL의 아세톤으로 세척한 뒤 거르는 과정을 3번 반복한다. 그 후 걸러진 분말은 50 mL의 아세톤에 넣고 2일 동안 활성화시킨다. 이렇게 얻어진 분말은 12 h 동안 진공 오븐에 건조시킨다[23].

2.2. 암모니아 등온 흡착 실험

등온 실험에서는 암모니아 흡착 능력을 분석하는데 thermal conductivity detector (TCD, Belcat-M, Bel Japan, Inc) 기체 크로마토그래피가 사용되었다. 실험은 실온에서 진행되었으며 암모니아 가스는 4.99%로 맞추고 He은 carrier가스로 사용되었다.

먼저 암모니아 기체는 10000, 25000, 50000 ppm 농도로 보정하여 기준점을 측정하고 농도분석은 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 기압으로 진행되었다. 0.1 g의 COF-10은 전 처리하여 흡착제로 사용하였다.

2.3. 암모니아 승온 탈착 실험

흡착제의 성능평가를 위한 암모니아 승온, 탈착 실험을 진행하였다. 기체는 고순도 He (carrier 가스)과 NH_3/He 10% (흡착가스)를 사용하였고, signal은 TCD로 암모니아 흡착량, 흡·탈착효율, 암모니아 회수율에 대한 결과 값을 얻을 수 있었다.

시료 0.05 g을 샘플장치에 넣고, TCD signal이 안정화가 되면 스텝 1~4까지 전 처리를 진행하였다. 스텝 1 (He : 30 mL/min)은 승온 구간(10 ℃/min)이고, 스텝 2 (He : 30 mL/min)는 500 ℃ 유지구간이고, 스텝 3 (He : 30 mL/min)은 암모니아 흡착을 위해 온도를 낮추는 구간이고, 스텝 4 (He : 30 mL/min)는 안정화하는 구간으로 500 ℃까지 온도를 높여 전 처리를 진행하였다.

스텝 5~9는 암모니아 승온, 탈착 실험을 진행하였다. 스텝 5 (He : 30 mL/min, NH_3 : 50 mL/min)는 암모니아 흡착 구간이고, 스텝 6 (He : 80 mL/min)은 He을 흘려보내어 흡착되지 못한 암모니아를 내보내고, 스텝 7 (He : 80 mL/min)은 안정화 구간이고, 스텝 8 (He : 30 mL/min)은 암모니아 탈착을 보기 위한 승온 구간(9.5 ℃/min)이다. 마지막으로 스텝 9 (He : 30 mL/min)는 암모니아가 모두 탈착되었는지 온도를 유지 후 확인하는 구간으로 30 ℃에서 600 ℃까지 온도 상승에 따른 탈착 거동을 확인함으로써 흡착제의 성능을 평가하였다. 이 실험과정은 Table 1과 Figure 1에 나타내었다.

2.4. 물리화학적 특성 분석

합성된 COF-10분말은 X-ray 회절분석(XRD, Rigaku Model D/Max 2200)을 통해 결정성을 확인하였으며 Fourier transform-infrared spectroscopy analysis (FT-IR, FT/IR-4100, Jasco)을 통해서 COF-10을 구성하는 원소의 결합을 확인하였다. 결정성을 가진 COF-10의 비표면적을 확인하기 위해 BET (Micrometrics, TristarTM II 3020)를 측정하였다. 그리고 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG Multilab ESCA 2000)를 분석하여 COF-10의 암모니아 흡착 전 후, 원소의 결합상태를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 COF-10의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 측정을 진행하였고 이는 Figure 2에서 확인할 수 있다. XRD의 결과에서는 결정성

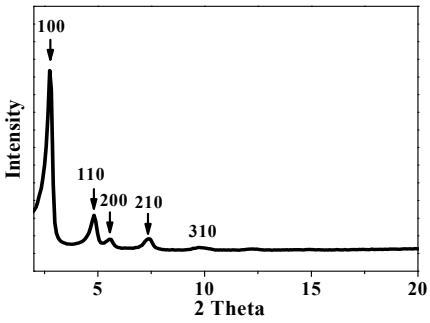


Figure 2. XRD patterns of COF-10.

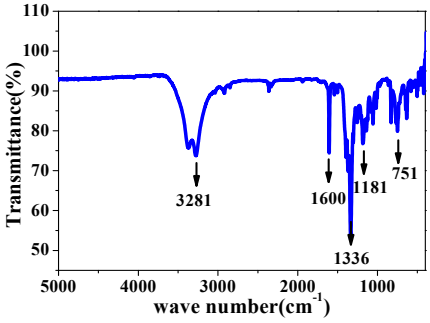
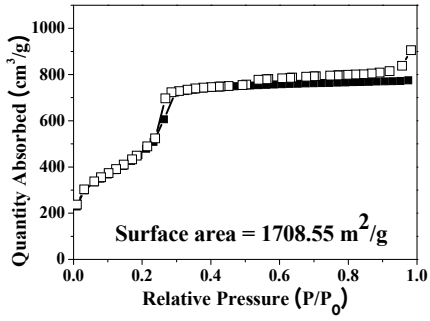
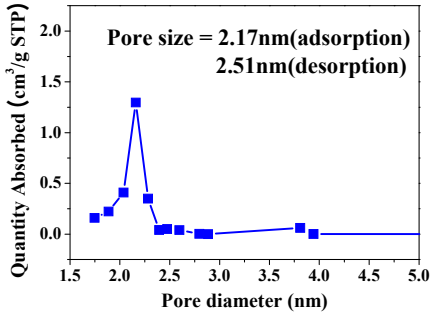


Figure 3. FT-IR spectra of COF-10.



(a)



(b)

Figure 4. N_2 adsorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of COF-10.

고체의 피크인 (100), (110), (200), (210), (310)의 피크를 확인할 수 있으며 이 결과를 통해 3차원 구조를 갖는 COF-10이 성공적으로 합성되어진 것을 확인할 수 있다.

COF-10의 구성 원소들의 결합을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행하였으며 이는 Figure 2에서 나타난다. FT-IR의 결과에 따르면 751 cm^{-1}에

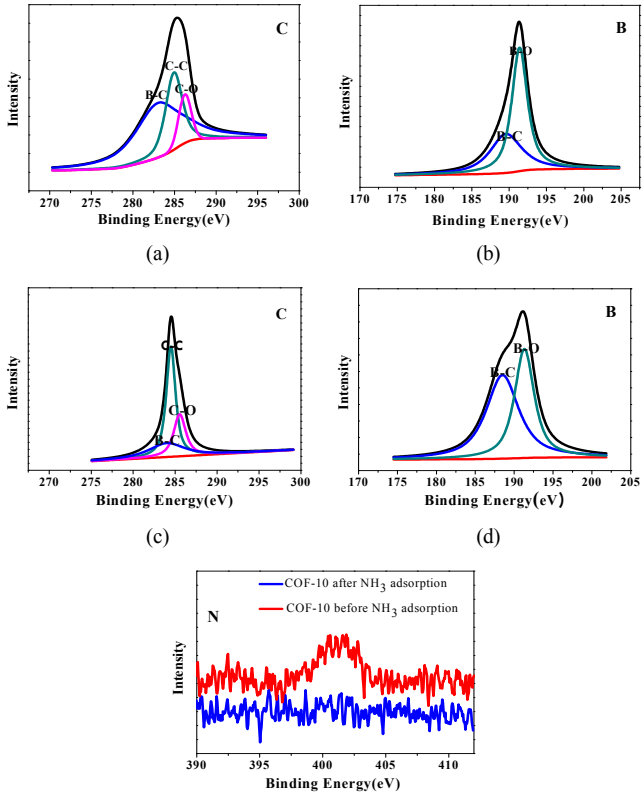


Figure 5. XPS spectra of (a) C 1s core level of COF-10, and (b) B 1s core level spectra of COF-10 (c) C 1s core level of COF-10 after NH_3 adsorption, and (d) B 1s core level spectra of COF-10 after NH_3 adsorption, TPD patterns of COF-10 (e) N 1s core level spectra of COF-10 and COF-10 after NH_3 adsorption.

서 C-H 결합, 1181 cm^{-1}에서 B-C 결합, 1336 cm^{-1}에서 C-H결합, 1600 cm^{-1}에서 C-C결합, 3281 cm^{-1}에서 C-H 결합을 각각 확인할 수 있으며 이는 COF-10의 구조 내 원소들 간의 결합이 모두 나타난 것을 알 수 있다.

Figure 4(a)에서 나타난 등온 질소 흡착 그래프를 보게 되면 COF-10의 표면적은 1708.55 m^2/g으로 큰 비표면적을 가진 것을 확인할 수 있다. 또한 Figure 4(b)에서 나타난 기공 크기 분포에 따르면 기공의 크기는 평균적으로 2.17-2.51 nm로 측정되었다. 기공을 가진 결정구조를 가진 제올라이트 중의 하나인 ETS-4의 비표면적은 240 m^2/g, ETS-10의 비표면적은 250 m^2/g인 것과 비교할 때 COF-10이 더욱 큰 표면적을 가지고 있다고 분석된다[24].

XPS 분석 결과를 통해 암모니아 흡착 전과 흡착 후의 화학결합의 변화를 볼 수 있다. Figure 5(a)는 암모니아 흡착 전 COF-10의 탄소 결합을 나타낸 것이고 Figure 5(c)는 암모니아 흡착 후 COF-10의 탄소 결합을 나타낸 것이다. 또한 Figure 5(b)는 암모니아 흡착 전 COF-10의 붕소 결합을 나타낸 것이고 Figure 5(d)는 암모니아 흡착 후 COF-10의 붕소 결합을 나타내었으며 Figure 5(e)는 암모니아 흡착 전 후의 질소 피크를 확인한 것이다. 이러한 XPS결과는 Table 2와 Table 3에 나타났다. Table 2의 C 1s core level의 경우 암모니아 흡착 후 B-C결합의 상대 세기는 57.9%에서 26.8%로 감소하였는데 이는 COF-10에서의 루이스 염기인 암모니아가 루이스 산점으로 작용하는 붕소에 흡착을 하기 때문이다. Figure 5(b)에서 B-C 결합과 B-O결합은 각각 189.7 eV와 191.4 eV로 나타난다. 하지만 암모니아 흡착 후

Table 2. Summary of C 1s Core Level Obtained from XPS

	Functional groups	Binding energy (eV)	Relative intensity (%)
COF-10	B-C	283.4	57.9
	C-C	284.9	30.1
	C-O	286.3	12.0
COF-10 after NH_3 gas adsorption	B-C	283.8	26.8
	C-C	284.4	42.7
	C-O	285.6	30.5

Table 3. Summary of B 1s Core Level Obtained from XPS

	Functional groups	Binding energy (eV)	Relative intensity (%)
COF-10	B-C	189.7	49.7
	B-O	191.4	50.3
COF-10 after NH_3 gas adsorption	B-C	188.5	68.2
	B-O	191.3	31.8

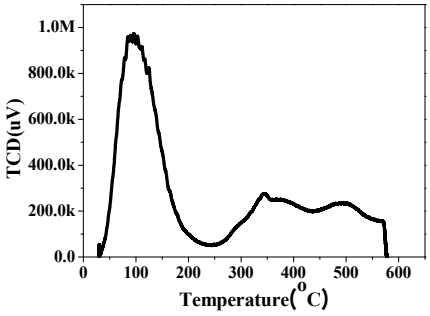


Figure 6. TPD patterns of COF-10.

Figure 5(d)에는 각각 188.5 eV와 191.3 eV로 B-C의 결합 에너지가 상당히 감소함을 볼 수 있다. 이는 붕소에 암모니아가 흡착함에 따라 결합 세기가 약해지는 것을 나타내고 주로 B-O보다는 B-C 위치에 암모니아가 주로 흡착되는 것으로 사료된다. Figure 5(e)는 암모니아 흡착 전후에 대한 N 1s core level spectra인데, 흡착 후 402.0 eV에서 암모니아 흡착에 따른 피크를 확인할 수 있다.

COF-10의 재생능력을 알아보기 위하여 암모니아 TPD실험을 수행하고, 30 ℃에서 600 ℃까지 온도 상승에 따라 탈착되는 암모니아의 양을 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 250 ℃ 이하에서 대부분의 탈착이 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 주로 COF-10의 기공 내 흡착한 암모니아의 탈착에 기인하며 약 3.67 mmol/g의 큰 흡착능력을 보여주고 있다. 300 ℃ 이상에서는 루이스 산점인 붕소에 강하게 흡착된 암모니아가 탈착하는 것을 알 수 있다. 따라서 COF-10는 250 ℃ 이하의 낮은 온도에서 상당부분이 탈착 가능하다는 것을 알 수 있다.

암모니아 등온 흡착을 진행하여 흡착 거동을 분석하였으며 이는 Figure 7과 Table 4에 나타내었다. 세 가지의 등온 흡착 모델인 Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich 등온 모델은 아래의 식에 맞추어 적용되었다. Langmuir 식은 (1)인데 K_L이 Langmuir 상수이고 각각 q_m은 7.68 mmol/g, r^2은 0.992이다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Table 4. Isotherm Behavior of NH_3 Gas Adsorption on COF-10

	r^2	q_m (mmol/g)
Freundlich	0.996	-
Langmuir	0.992	7.68
Langmuir Freundlich	0.997	9.79

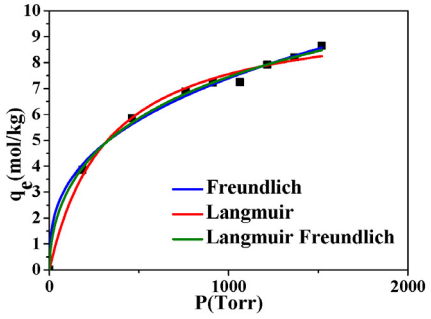


Figure 7. Isotherm graph of COF-10.

다음은 Freundlich 식을 나타낸 것으로 K_F와 n이 Freundlich 상수이고 계에서의 특징을 나타낸다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

(3)은 Langmuir-Freundlich 등온 식으로 q_e는 평형상태의 흡착 (mmol/L)이고 $K_{LF} = k_{ads}/k_{des}$는 Langmuir-Freundlich 상수, q_m계에서의 흡착 능력이다. C_e는 평형상태에서의 농도를 나타내고 n은 이질 상의 개수를 나타내며 q_m은 9.79 mmol/g로 나타났다.

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (3)$$

Table 4에서 나타난 결과를 보면 COF-10의 등온 흡착은 Langmuir, Freundlich 및 Langmuir-Freundlich 모델로 모사한 결과 r^2 값이 0.992에서 0.997로 세 모델 모두 흡착 거동을 잘 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

XRD, FT-IR, XPS 분석 결과를 통해 성공적으로 3차원 기공 구조를 가진 COF-10이 합성된 것을 확인할 수 있었으며 BET측정을 통해 큰 표면적(1708.55 m^2/g)을 가지고 있는 것을 확인하였다. 암모니아 흡착을 한 이후에 XPS에 질소 피크가 검출되었고 C 1s core level의 경우 B-C피크의 상대 세기는 감소함을 볼 수 있었다. B 1s core level의 경우에도 B-C의 결합 에너지가 감소하는 것을 확인했다. 이로 인해 루이스 염기인 암모니아가 루이스 산점인 붕소에 흡착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 TPD분석결과 흡착된 암모니아 대부분이 약 100 ℃ 부근의 낮은 온도에서 탈착이 되는 것으로 보아 암모니아 회수에도 매우 유리한 것을 알 수 있다. 상온에서 진행한 등온 흡착 실험을 통해 등온 흡착 결과를 모사한 결과 Langmuir, Freundlich 및 Langmuir-Freundlich 모두 0.99 이상의 r^2 값을 나타내는 것을 알 수 있었고 Langmuir-Freundlich 모델이 COF-10의 흡착 거동을 모사하는데 가장 적합한 것을 알 수 있었다. 또한 COF-10이 높은 암모니아 흡착능력(8.5 mmol/g, 298 K, 1500 torr)을 가지는 것을 확인할 수 있었으며 이에 따라 COF-10은 암모니아의 저장 및 수송에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 한국환경산업기술원의 환경 선진화 기술 개발 사업(E315-00015-0407-1)의 도움을 받아 진행된 결과물임을 밝힙니다.

References

1. J. Phillips, Control and pollution prevention options for ammonia emissions, EPA-456/R-95-002, 1-69, ViGYAN Incorporated, VA, USA (1995).
2. D. A. Kramer, Mineral and Commodities Summaries, US Geological Survey, Washington, USA (2007).
3. Y. Song and J. H. Dai, Mechanisms of dopants influence on hydrogen uptake in COF-108: A first principles study, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 14668-14674 (2013).
4. T. G. Glover, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, and M. A. Browe, Adsorption of ammonia by sulfuric acid treated zirconium hydroxide, *Langmuir*, **28**(28), 10478-10487 (2012).
5. A. Qajar, M. Peer, M. R. Andalibi, R. Rajagopalan, and H. C. Foley, Enhanced ammonia adsorption on functionalized nanoporous carbons, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **218**, 15-23 (2015).
6. A. M. B. Furtado, Y. Wang, T. G. Glover, and M. D. LeVan, MCM-41 impregnated with active metal sites:Synthesis, characterization, and ammonia adsorption, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **142**, 730-739 (2011).
7. C. Petit, B. Mendoza, and T. J. Bandosz, Reactive adsorption of ammonia on Cu-based MOF/graphene composites, *Langmuir*, **26**(19), 15302-15309 (2010).
8. T. Yan, T. X. Li, H. Li, and R. Z. Wang, Experimental study of the ammonia adsorption characteristics on the composite sorbent of $CaCl_2$ and multi-walled carbon nanotubes, *Int. J. Refrig.*, **46**, 165-172 (2014).
9. C. H. Christensen, R. Z. Sorensen, T. Johannessen, U. J. Quaade, K. Honkala, T. D. Elmoe, R. Kohler, and J. K. Norskov, Metal ammine complexes for hydrogen storage, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4106-4108 (2005).
10. D. Beaudoin, T. Maris, and J. D. Wuest, Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization, *Nat. Chem.*, **5**, 830-834 (2013).
11. A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Martzger, and O. M. Yaghi, Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, **310**(5751), 1166-1170 (2005).
12. Z. Xiang and D. Cao, Porous covalent-organic materials: synthesis, clean energy application and design, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 2691-2718 (2012).
13. J. F. Dienstmaier, A. M. Gigler, A. J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichlmaier, W. M. Heckl, and M. Lackinger, Synthesis of well-ordered COF monolayers: surface growth of nanocrystalline precursors versus direct on-surface polycondensation, *ACS Nano*, **5**(12), 9737-9745 (2011).
14. Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, and D. Jiang, Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8012-8031 (2013).
15. Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, and Z. Zhou, Design, preparation and application of conjugated microporous polymers, *Polym. Int.*, **63**(3), 381-392 (2014).
16. S. B. Kalidindi, C. Wiktor, A. Ramakrishnan, J. Webing, A. Schneemann, G. V. Tendeloo, and R. A. Fischer, Lewis base mediated efficient synthesis and solvation-like host-guest chemistry of covalent organic framework-1, *Chem. Commun.*, **49**, 463-465 (2013).
17. J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, and O. M. Yaghi, Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(36), 11872-11873 (2008).
18. L. Zhao and C. Zhong, Negative thermal expansion in covalent organic framework COF-102, *J. Phys. Chem. C.*, **113**(39), 16860-16862 (2009).
19. E. L. Spitler, M. R. Giovino, S. L. White, and W. R. Dichtel, A mechanistic study of Lewis acid-catalyzed covalent organic framework formation, *Chem. Sci.*, **2**, 1588-1593 (2011).
20. J. Zhang, L. Wang, N. Li, J. Liu, W. Zhang, N. Zhou, and X. Zhu, A novel azobenzene covalent organic framework, *Cryst. Eng. Comm.*, **16**, 6547-6551 (2014).
21. Y. Peng, T. Ben, Y. Jia, D. Yang, H. Zhao, S. Qiu, and X. Yao, Dehydrogenation of ammonia borane confined by low-density porous aromatic famework, *J. Phys. Chem.*, **116**(49), 25694-25700 (2012).
22. C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework, *Nat. Chem.*, **2**, 235-238 (2010).
23. A. P. Côté, Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(43), 12914-12915 (2007).
24. G. Guan, T. Kida, K. Jusakabe, K. Kimura, E. Abe, and A. Yoshida, Photocatalytic activity of CdS nanoparticles incorporated in titanium silicate molecular sieves of ETS-4 and ETS-10, *Appl. Catal. A*, 71-78 (2005).