

전기화학적 방법을 통한 금속 유기 골격체 합성

문상현^{*,†} · 김지영^{**,†} · 최현국^{**} · 김문갑^{**} · 이영세^{**} · 이기영^{*,**,†}

*경북대학교 미래과학기술융합학과, **경북대학교 나노소재공학부
(2021년 4월 20일 접수, 2021년 5월 4일 수정, 2021년 5월 11일 채택)

Electrochemical Synthesis of Metal-organic Framework

Sanghyeon Moon^{*,†}, Jiyoung Kim^{**,†}, Hyun-Kuk Choi^{*}, Moon-Gab Kim^{**}, Young-Sei Lee^{**} and Kiyong Lee^{*,**,†}

^{*}Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea

^{**}School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea

(Received April 20, 2021; Revised May 4, 2021; Accepted May 11, 2021)

초 록

금속 유기 골격체는 최근 20년간 센서, 촉매, 에너지 저장과 같은 많은 응용분야에서 관심을 받아온 물질이다. 이 물질을 합성하기 위해 수열 합성, 유기용매열과 같은 합성법이 제시되어 왔으나, 그 공정이 복잡하면서 고비용·장시간이 소요된다는 문제점이 제기되어 왔다. 이를 해결하기 위한 전기화학적 합성법이 새롭게 제시되었는데, 간단한 준비 절차와 특정한 온도·압력 조건 없이 합성할 수 있어 기존 합성법의 단점을 보완한다는 특징이 있다. 이에 본 총설 논문에서는 전기화학적으로 합성 가능한 금속 유기 골격체의 종류와 전기화학적 합성 메커니즘을 다루고 있다. 전기화학적 합성법을 통해 형성된 금속 유기 골격체를 적용한 응용분야 연구동향을 정리하였다.

Abstract

During the last two decades, metal-organic frameworks (MOFs) have been drawn attention due to their high specific surface area, porosity, and catalytic activities that allow to use in many applications such as sensor, catalysis, energy storage, etc. To synthesize MOFs hydrothermal or solvothermal method were generally used. However, these methods require high-cost equipment and long time-spend for the synthesis with multi-step process. In contrast, electrochemical synthesis has been considered as a simple and easy process under the ambient conditions. In this review, we described the mechanism of electrochemical MOFs synthesis by the number of configured electrodes system, with the recent reports of various applications.

Keywords: Metal-organic frameworks, Electrochemical synthesis, Anodic oxidization, Cathodic reduction, Thin film

1. 서 론

금속 유기 골격체(metal-organic framework, MOF)는 금속 이온 또는 금속-옥소 클러스터(metal-oxo cluster)와 유기 리간드(organic ligand)가 결합된 다공성 물질이며 배위 고분자의 일종이다. 이 구조체는 금속 이온을 중심으로 구성된 1차 빌딩유닛(primary building units)들이 다중 리간드에 의해 연결되어 하나의 골격체를 형성하거나[1], 1차 빌딩

유닛들이 다중으로 결합하여 2차 빌딩유닛(secondary building units)을 형성하고, 다양한 형태의 2차 빌딩유닛들이 다중 유기 리간드에 의해 연결된 복합 골격체로 정의된다[2,3]. 금속 유기 골격체와 유사한 구조체는 1960년대부터 보고되기 시작되어, 1990년대에 Yaghi 그룹에 의해 처음으로 금속 유기 골격체가 정의되었다[4,5]. Yaghi 그룹에 의해 합성된 $Zn_4O(1,4\text{-benzodicycarboxylate})_3$ ($C_{24}H_{12}O_{13}Zn_4$, 이하 MOF-5로 명명함)[6]가 보고된 이후로 많은 연구진들로부터 금속 유기 골격체에 대한 관심이 폭발적으로 증가하게 되었다. 그 결과, 새로운 유형의 하이브리드 물질들은 ZIF (zeolitic imidazolate framework), MPF (metal peptide framework), MAF (metal azolate frameworks), 그리고 mesoMOF (mesoporous metal-organic framework)와 같은 이름으로 명명되어 왔다. 또한, UiO-66 (University of Oslo), MIL (Materials Institute Lavoisier), HKUST (Hong Kong University of Science and Technology), 그리고 POST (Pohang University of Science and Technology)와 같이 금속 유기 골격체를 보고한 그룹이 속해 있는 특정 기관 또는 대학교를 물질 이름으로 명명하기도 했다. 이외에도 다양한 양이온 금속(Ti^{4+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.)이 중심에 위치한 복합물과 음이온 유기 리간드(카르

† Corresponding Author: Kyungpook National University, Department of Advanced Science and Technology Convergence, Sangju 37224, South Korea

Tel: +82-54-530-1333 e-mail: kiyong@knu.ac.kr

† Equally Contribution: S. Moon: Kyungpook National University, Department of Advanced Science and Technology Convergence, Sangju 37224, South Korea; J. Kim: Kyungpook National University, School of Nano & Materials Science and Engineering, Sangju 37224, South Korea

Tel: +82-54-530-1333

e-mail: S. Moon: sh_moon@outlook.com; J. Kim: qwer-720@naver.com

복합산염, 인산염, 황산염, 방향족 복소 고리 화합물 등)를 조합하여 현재까지도 새로운 종류의 금속 유기 골격체를 개발 및 개량하고 있다. 이러한 금속 유기 골격체는 견고한 구조 및 높은 다공성(porosity)을 균일한 형태로 가공 가능하며, 넓은 비표면적에 따른 많은 활성점(active site), 안정성과 같은 장점을 지니고 있다[7,8]. 이러한 금속 유기 골격체가 지닌 장점을 활용하여 센서[9-13], 전기화학 장치[14-16], 기체 저장 및 분리[1,17-20], 촉매[2,18,21-24], 태양전지[12], 생의학[25-27], 연료전지[28]와 같은 다양한 응용분야로 연구되고 있다.

다양한 금속 유기 골격체가 존재하는 만큼 그 합성법 또한 다양하게 존재한다. 대표적으로 수열(hydrothermal) 또는 유기용매열(solvothermal) 합성법이 있다[29]. 이 합성법은 링커가 용해되어 있는 용매 속에 금속염 또는 금속을 침전시켜 긴 반응시간 동안 다양한 온도 및 압력 조건 하에서 합성한다. 시간, 온도, 압력과 같은 공정변수를 달리하여 입자 크기 또는 기공의 구조를 조절할 수 있으며, 이를 통해 분자를 선택적으로 통과시킬 수 있는 특징을 부여할 수 있다[3,30]. 하지만 이 합성법으로 생성된 금속 유기 골격체는 대부분 가루 형태로 침전되기 때문에 박막 형태를 요구하는 응용분야에서는 추가적인 코팅 공정을 필요로 한다. 이로 인해 최근 몇 년간 랭뮤어-블로드셋(Langmuir-Blodgett) 증착법[31], 액상 에피택시법(liquid phase epitaxy)[32], 딥 코팅법(dip-coating)[33], 스핀 코팅법(spin coating)[34], 겔층 합성법(gel-layer synthesis)[35], 화학 증기 증착법(chemical vapor deposition)[36]과 같은 다양한 방법으로 입자형태의 금속 유기 골격체를 기판 위에 박막형태로 증착하는 기술이 연구되어 왔다. 하지만 이러한 방법들은 복잡한 공정과 더불어 장시간이 소요되며, 고가의 장비로 인한 비효율적인 생산성을 가지고 있다(Figure 1a).

효율적인 금속 유기 골격체 합성 및 코팅 공정을 위해 전기화학적 합성법이 제시되고 있다. 특히, 대량의 금속 유기 골격체를 생산할 수 있을 뿐만 아니라, 얇은 박막 또는 입자 형태의 금속 유기 골격체를 기판 위에 효율적으로 전착할 수 있다. 이 전기화학적 합성법은 수열·유기용매열 합성법과 같은 전처리 공정을 필요로 하지 않아 금속 유기 골격체 박막 합성 공정이 단순하며, 저온·상압 조건에서 짧은 시간에 합성이 가능하다(Figure 1b). 또한 합성 공정을 쉽고 세밀하게 조작할 수 있으며, 실시간 및 연속적으로 관리할 수 있어 산업에 적용하기에 유용하다는 장점이 있다. 본 고에서는 현재까지 전기화학적 합성된 금속 유기 골격체와 그 응용 사례를 소개하고 있다.

2. 본 론

2.1. 전기화학적 산화반응을 통한 금속 유기 골격체 합성

Table 1에서 보는 바와 같이, 최근 5년간 전기화학적으로 합성할 수 있는 금속 유기 골격체의 연구 사례는 제한적이다. 대표적으로 구리 양이온을 중심으로 형성되어 있는 금속 유기 골격체인 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (또는 HKUST-1)를 중심으로 합성 연구가 진행되어 왔다. 이를 합성하기 위해서 Figure 2a과 같이 직류전원장치의 양극(anode)에 금속 유기 골격체를 형성하고자 하는 금속을 연결하고, 백금과 같은 비반응성 촉매 금속을 음극(cathode)에 연결하여 유기 리간드가 용해되어 있는 전해질 내에 전압 또는 전류를 흘려주는 형태로 합성한다. 각 금속 유기 골격체에 대한 전기화학적 합성 메커니즘은 대략적으로 제시되고 있을 뿐, 현재까지 구체적으로 규명된 바는 없다. 공통적으로는, 인가된 전압 또는 전류로 발생한 전기적 인력으로 인해 양극으로 당겨진 유기 리간드 음이온들은 양극 금속 표면에서 생성되고 있는 금속 양이온과 결합하여 금속 유기 골격체를 형성하게 된다(Figure 2b). 합성 공

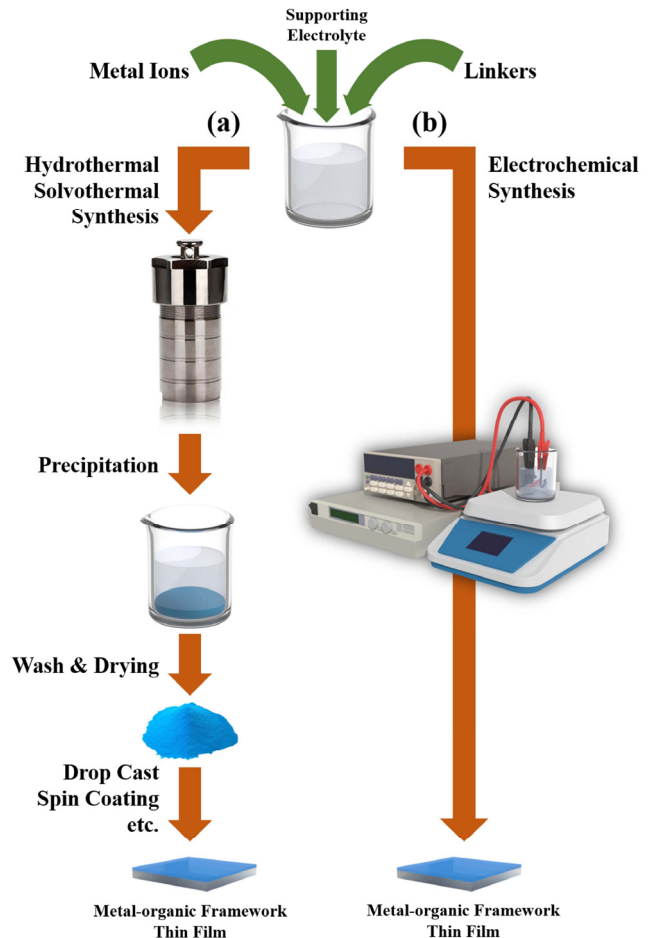


Figure 1. Schematic diagram of the metal-organic framework synthesis process of (a) hydrothermal · solvothermal and (b) electrochemical method.

정 내 다양한 변수(전압, 전류, 합성 시간, 전해질 농도, 온도 등)에 따라 양극 표면에 박막 형태로 합성되기도 하지만, 열화현상에 의해 표면에 형성된 금속 유기 골격체가 탈착되어 바닥에 침전되기도 한다. Assche와 Campagnol 그룹은 양극으로 mesh 타입 구리 금속과 링커로 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (H_3BTC)을 사용하여 금속 유기 골격체를 박막 형태로 합성에 성공하였으며, 이에 관련된 합성 메커니즘을 제시하였다[37,38]. Assche 그룹[37]은 methyltributylammonium methyl-sulfate (MTBS)와 같은 염이 함유되어 있지 않은 용매를 통해 양극의 금속 양이온 생성 속도를 늦춰서 박막 형태의 금속 유기 골격체를 양극 표면에 형성하였다. 또한, 전해질 내에 MTBS를 첨가하면 용매의 전기적 저항을 줄여 금속 유기 골격체를 효과적으로 생성할 수 있으나, 2 V 미만의 낮은 전압을 5 min 내외의 짧은 시간 동안 인가하는 것만으로도 구리 mesh 양극에 심각한 손상을 입혀 금속 표면에 박막을 형성하기에 적합하지 않음을 밝혔다. 이와 관련된 후속 연구로서 Campagnol 그룹[38]에서는 양극 표면에서 발생하는 전기화학적 HKUST-1 합성 메커니즘을 제시하였다. Figure 2c와 같이 총 4단계를 거쳐 양극에서 금속 유기 골격체가 합성되는데, 전극에 전압 또는 전류가 인가되기 시작하면 양극에선 Cu^{2+} 이온들이 표면에서 용출되기 시작하면서 임계 농도까지 도달하게 되면 BTC^{3-} 링커 이온들과 핵 형태(nuclei form)로 결합하기 시작한다[Figure 2c-(i)]. 핵 형태의 금속 유기 골격체가 마

Table 1. Electrochemical Synthesis of Metal-organic Framework Reported in Recent 5 Years

Metal-organic framework	Anode or working electrode	Cathode or counter electrode	Reference electrode	Linker (organic ligand)	Solvents	Application	Ref.
HKUST-1	Cu-mesh	Cu plates	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + MTBS	MeOH vapor adsorption	[37]
HKUST-1	Cu mesh	Cu plates	-	H ₃ BTC	EtOH + MeOH + DMSO	-	[38]
HKUST-1	Cu nanowires	Cu	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + MTBS	-	[39]
HKUST-1	Cu plate	Cu plate	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + MeOH + TBATFB + DMF	N ₂ adsorption-desorption	[40]
HKUST-1	Cu plate	Cu plate	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + MTBS	ORR catalysis	[54]
HKUST-1	Cu slice	Carbon rod	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + PTA	-	[58]
HKUST-1	Cu plate	Cu plate	-	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH	-	[59]
HKUST-1	Cu mesh	Cu sheet	-	H ₃ BTC	H ₂ O + MeOH + EtOH + ACN + DMF + DMSO	-	[60]
HKUST-1	ITO glass	Pt slice	SCE	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + TBAP	-	[61]
Cu ₃ (BTC) ₂	Cu plate	Cu plate	-	H ₃ BTC	EtOH + TBATFB	N ₂ adsorption-desorption	[57]
Cu ₃ (BTC) ₂	Cu	Cu	-	H ₃ BTC	EtOH + TBATFB	CO ₂ /N ₂ separation	[62]
Cu-BTC	GCE	-	-	H ₃ BTC	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O + Et ₃ NHCl + DMF + EtOH	BPA sensor	[50]
Cu-BTC	SWCNTs modified GCE	-	-	H ₃ BTC	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O + Et ₃ NHCl + DMF	Glucose sensor	[51]
Cu-MOF	Cu rod	Pt wire	Pt wire	Oxalic acid	NaOH + H ₂ O	-	[63]
Fe/Ni-MOF	Ni foam	Pt plate	-	H ₃ BTC	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O + MTBS + DMF	OER catalysis	[52]
Ni ₃ (BTC) ₂	Ni foam	Ni foam	Ag/AgCl (3 M KCl)	H ₃ BTC	H ₂ O + EtOH + MTBS	HER catalysis	[64]
Ni-MOF	Ni foam	Pt mesh	-	H ₃ BTC	NH ₄ F + EtOH + H ₂ O	supercapacitor	[55]
DMOF-1-Zn	Zn metal	Zn metal	-	H ₂ BDC	DABCO + LiClO ₄ + DMF	-	[65]
MOF-5	FTO glass	-	Ag/AgCl (cryptand)+	H ₃ BDC	DMF + [(NBu ₄)PF ₆] + Zn(NO ₃) ₂	-	[41]
MOF-5	Zn tablet	Ti sheet	-	H ₂ BDC	DMF + [Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O] + ionic liquid	photocatalysis	[66]
ZIF-8	Pt/Pd coated AAO substrate	Graphite paper	-	2-MIM	Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O + H ₂ O	propylene/propane separation	[67]
UiO-66-NH ₂	Zr wire	Zr wire	-	NH ₂ -BDC	DMF + acetic acid + TABA	fluorescence	[7]
Co-MOF	Co NP deposited Ti-NWA	Pt foil	SCE	2-MIM	DMF	Li battery	[46]

HKUST: Hong Kong University of Science and Technology, H₃BTC: trimesic acid (1,3,5-benzenetricarboxylic acid), EtOH: ethanol, MeOH: methanol, DMSO: dimethyl-sulphoxide, MTBS: methyltributylammonium methyl-sulfate, DMF: *N,N*-dimethylformamide, TBATFB: tetrabutylammoniumtetrafluoroborate, ORR: oxygen reduction reaction, PTA: photosphotungstic acid, ACN: acetonitrile, ITO: indium tin oxide, SCE: saturated calomel electrode, TBAP: Tetrabutyl ammonium perchlorate, GCE: glassy carbon electrode, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O: copper(II) nitrate trihydrate, BPA: bisphenol A, Et₃NHCl: triethylamine hydrochloride, MOF: metal-organic framework, SWCNTs: single-walled carbon nanotubes, HER: hydrogen evolution reaction, DMOF-1-Zn: [Zn₂(1,4-BDC)₂(DABCO)], H₂BDC: 1,4-benzenedi carboxylic acid, H₃BDC: 1,4-benzendicarboxylic acid, DABCO: 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane, FTO: fluorine-doped tin oxide, [(NBu₄)PF₆]: tetrabutylammonium hexafluorophosphate, ionic liquid: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, ZIF: zeolitic imidazolate framework, AAO: anodic aluminum oxide, 2-MIM: 2-methylimidazole, UiO: University of Oslo, NH₂-BDC: 2-aminoterephthalic acid, TABA: tetrabutylammonium bromide, NWA: nanowire arrays, NP: nanoparticles

이크로 단위 크기인 결정 형태로 성장하면서 층을 이루거나 더 많은 표면에서 형성된다[Figure 2c-(ii)]. 새로운 결정은 식 (1)에 따라 지속적으로 핵화(nucleation)가 진행되면서 상호 성장된 금속 유기 골격체 층을 형성하게 된다[Figure 2c-(iii)].

$$E = E_0 + \eta_{\text{activation}} + \eta_{\text{ohmic}} + \eta_{\text{concentration}} \quad (1)$$

여기서 E 는 인가한 전압, E_0 는 금속의 표준 환원 퍼텐셜, $\eta_{\text{activation}}$ 은

금속의 용해 정도에 따른 과전압, η_{ohmic} 은 금속 유기 골격체 결정 층으로 발생한 저항에 따른 과전압, 그리고 $\eta_{\text{concentration}}$ 은 금속 이온의 물질전달에 의한 과전압이다. 금속 유기 골격체의 결정 층이 성장함에 따라 η_{ohmic} 이 커지게 되고, 금속 이온의 확산속도가 저하됨에 따라 $\eta_{\text{concentration}}$ 이 증가하게 된다. 이로 인해 $\eta_{\text{activation}}$ 은 감소하게 되어 금속 유기 골격체로 덮인 금속의 용해 정도가 감소하게 된다. 반면, 금속 유기 골격체로 덮이지 않은 양극 표면에서는 η_{ohmic} 이 상대적으로 낮아 이온의 확산 속도가 빨라져 $\eta_{\text{concentration}}$ 이 감소하게 된다. 이

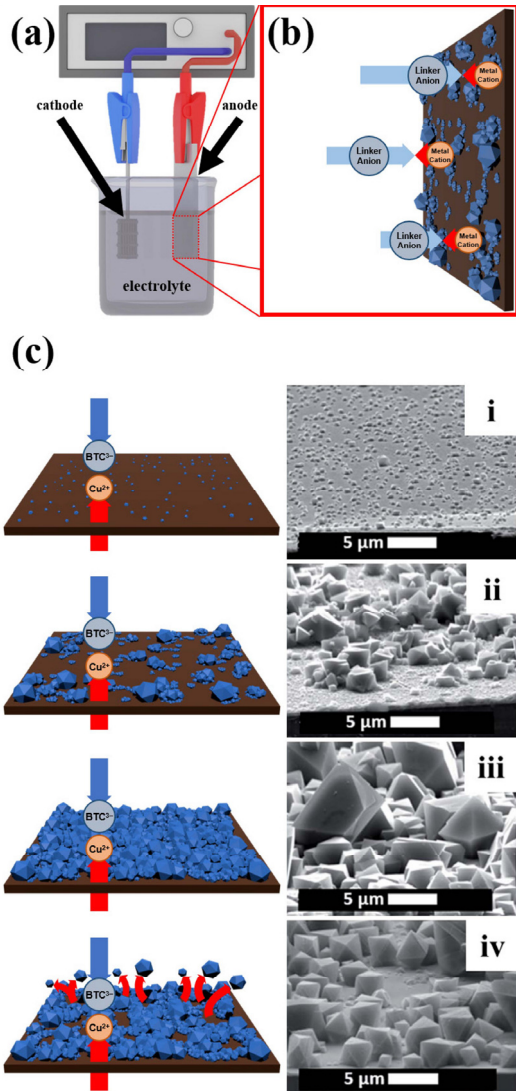


Figure 2. (a) Scheme of two-electrode configuration for the electrochemical synthesis of metal-organic framework. (b) Schematic diagram of electrochemical metal-organic framework synthesis in the two-electrode configuration condition. (c) Suggested anodic electrodeposition synthesis mechanism of metal-organic framework and (i-iv) FE-SEM images. Reproduced with permission from ref. [38]. Copyright 2016, the Royal Society of Chemistry.

로 인해 $\kappa_{\text{activation}}$ 이 증가하여 금속의 용해 정도가 커지게 되고, 금속 유기 골격체로 덮이지 않은 금속 표면에 금속 이온이 풍부해져 금속 유기 골격체 핵화가 가속화된다. 끝으로, 금속 유기 골격체와 양극 표면 사이에서 열화현상이 발생하여 양극 표면에 형성되어 있는 금속 유기 골격체가 탈착되어 바닥으로 침전하게 된다[Figure 2c-(iv)]. 이러한 침전현상은 금속 유기 골격체 결정과 양극 표면 사이에 위치한 금속 원자들이 이온으로 용해되면서 공간을 만들고, 장시간 동안 전기화학적 합성이 이루어지면 용해된 공간이 커짐에 따라 금속 유기 골격체와 양극 사이의 부착성이 저하되기 때문이다[38]. Caddeo 그룹에서는 템플릿을 활용하여 균일한 와이어 형태의 HKUST-1 금속 유기 골격체를 합성하였다[39]. 이를 위하여 우선 템플릿의 기공 내에 구리가 채워진 구리 나노와이어를 양극으로 사용하였다(Figure 3a). 형성된

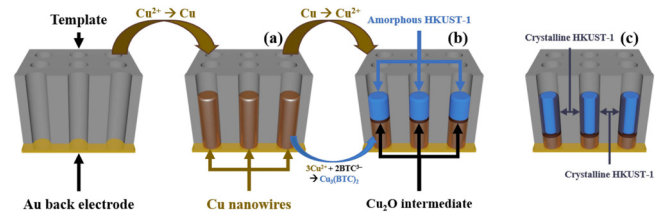
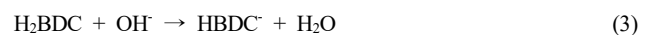


Figure 3. Schematic diagram of electrochemical conversion synthesis mechanism from Cu nanowires to core-shell $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ nanowires.

구리 나노와이어를 전기화학적으로 산화시키면 비정질의 HKUST-1 나노와이어로 형성된다(Figure 3b). 이와 동시에 비정질 HKUST-1 나노와이어의 외벽이 결정화되어 결정/비정질 HKUST-1으로 구성된 복합 나노와이어 구조로 형성된다(Figure 3c). 이와 같은 합성 방법은 불균일하게 형성된 금속 유기 골격체와는 달리, 균일한 와이어 형태의 결정을 형성할 수 있다는 점과 템플릿의 기공 넓이 및 깊이를 조절하여 다양한 크기의 나노구조를 형성할 수 있어 비표면적을 자유롭게 조절할 수 있다는 장점이 있으나, 다중 합성 공정으로 인해 전기화학적 합성의 이점을 상실한다는 단점이 있다. 이외에도 Lestari 그룹에서는 서로 다른 온도 및 전해질 조건 하에 12 V 이상의 고전압을 인가하여 다양한 결정화도를 가진 HKUST-1 침전물을 형성하기도 하였다[40].

2.2. 전기화학적 환원반응을 통한 금속 유기 골격체 합성

앞서 언급한 전기화학적 산화반응 시스템과 더불어, 전기화학적 환원반응을 응용한 금속 유기 골격체 합성법 또한 보고되었는데, 이 합성법은 Li와 Dincă에 의해 확립되었다[41,42]. 이들의 보고에 따르면 Figure 4a와 같이 작업전극(working electrode), 상대전극(counter electrode), 그리고 기준전극(reference electrode)으로 구성된 3-전극 시스템을 통해 전기화학적 환원반응으로 금속 유기 골격체를 합성하였다. 보고된 연구에 따르면, *N,N*-dimethylformamide (DMF)와 tetrabutylammonium hexafluorophosphate $[(\text{NBu}_4)\text{PF}_6]$ 가 혼합된 수용액에 금속 양이온 역할을 하는 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 와 링커 역할을 하는 1,4-benzendicarboxylic acid (H_2BDC)를 첨가하여 -1.6 V [versus $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{cryptand})^+$] 일정한 환원 퍼텐셜의 인가를 통해 fluorine-doped tin oxide (FTO) 투명 유리 전극 표면에 얇은 MOF-5 박막을 전착하였다. 또한 전형적인 MOF-5 합성 메커니즘[6,43,44]과 비교하며 전기화학적 환원반응에 의한 MOF-5 합성 메커니즘을 제시하였다[41]. 전기화학적 환원반응으로 인한 합성법에서는 전기화학적 환원반응으로 인해 생성된 OH^- [식 (2)]에 의해 유기 리간드에 탈양성자화[식 (3)]를 일으키는 것이 핵심 반응이다[41] [Figure 4b]. 부반응으로 인해 작업전극 표면에 아연이 전착되는 것을 방지하기 위해 NO_3^- 보다 전기화학적 환원반응이 먼저 일어나는 triethylammonium (Et_3NH^+)을 대체제로 사용하여 pH를 높이기도 하였다[45][식 (4), (5)].



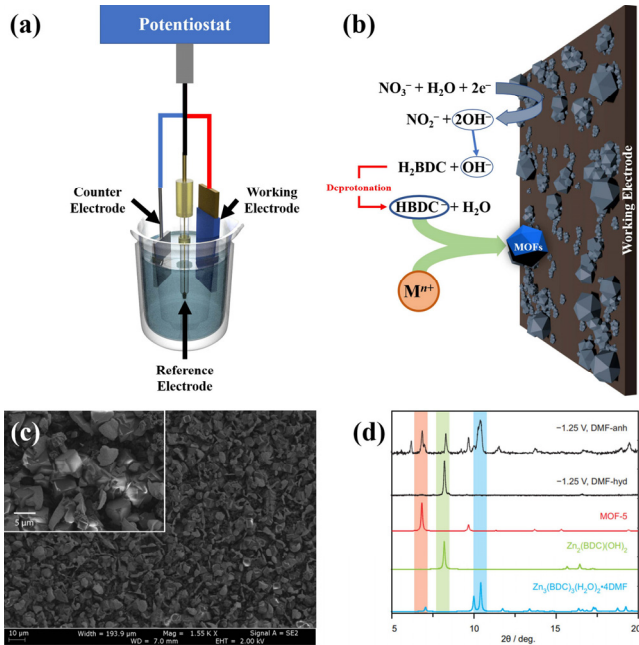


Figure 4. (a) Schematic diagram of three-electrode configuration for the electrochemical synthesis of metal-organic framework and (b) cathodic electrochemical synthesis towards metal-organic frameworks. (c) FE-SEM image of cathodic electrodeposited crystalline MOF-5. Reproduced with permission from ref. [42]. Copyright 2015, the American Chemical Society. (d) PXRD patterns of various electrochemically synthesized MOFs, comparing with calculated XRD pattern of MOF-5. Reproduced with permission from ref. [42]. Copyright 2015, the American Chemical Society.

이 메커니즘을 활용하여 Li와 Dincă 그룹은 다양한 조건 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 의 농도, 물의 함유량, 지지전해질 종류 등]을 바뀌가며 전기화학적으로 MOF-5를 합성하였다[42](Figure 4c). X선 회절 분석법(X-ray diffraction)을 통해 분석된 전기화학적으로 합성된 MOF-5의 결정구조와 계산된 MOF-5 결정구조를 비교하여 MOF-5가 전기화학적으로 합성되었음을 보고하였다(Figure 4d). 전기화학적 환원반응 기반 금속 유기 골격체 합성법은 앞서 언급하였던 금속을 전기화학적으로 산화시켜 양이온 금속을 생성하는 산화반응과는 대비되는 합성법이다. 이외에도 내구성 및 전자전도성 향상을 위해 전기화학적 합성법을 활용하여 수직 배열된 타이타늄 나노와이어에 2-methylimidazole 링커를 사용한 코발트 기반 ZIF (Co-ZIF)를 합성하거나[46], 2-aminoterephthalic acid가 링커인 지르코늄 기반 금속 유기 골격체(UiO-66- NH_2)를 전기화학적으로 합성한 것을 보고하기도 하였다[7].

2.3. 전기화학적으로 합성된 금속 유기 골격체의 응용

전기화학적 산화·환원반응을 활용하여 합성된 금속 유기 골격체를 활용한 다양한 응용분야에 적용한 사례가 보고되고 있다. 대표적으로 금속 유기 골격체의 넓은 비표면적, 다공성의 장점을 활용하여 센서 분야에 응용되었다. 금속 유기 골격체는 기공 크기를 조절할 수 있다는 물리적 특성과 골격체 내 금속 활성점에 따른 화학적 특성을 활용하여 센서의 선택도(selectivity)와 감도를 높일 수 있다. Wei 그룹은 수용액 내 존재하는 Fe^{3+} 이온을 형광 검출하기 위해 전기화학적으로 합성된 UiO-66- NH_2 금속 유기 골격체를 적용하였다[7]. UiO-66- NH_2 는 대부분의 금속 이온에 대해 소광효과(quenching effect)를 가지고

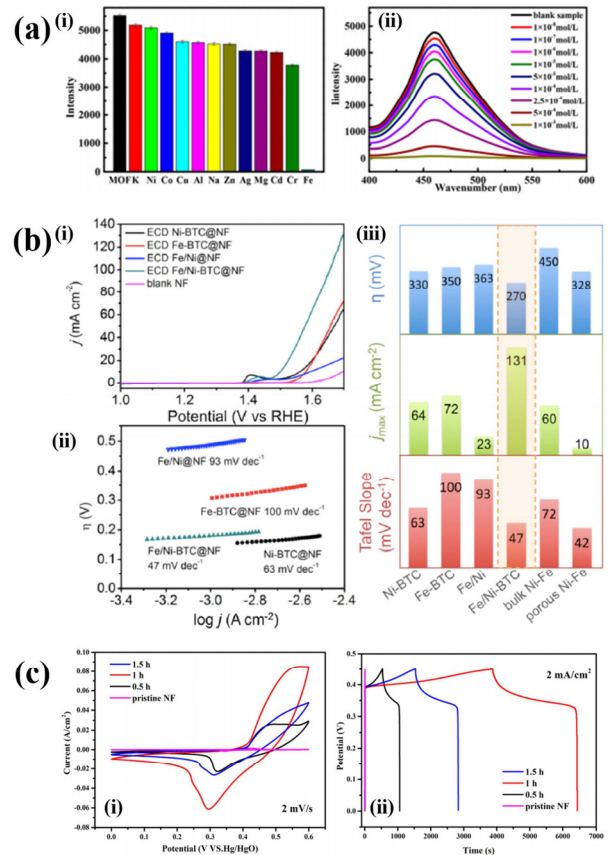


Figure 5. (a) (i) Comparing fluorescence intensity of UiO-66- NH_2 with different metal ions. (ii) Fluorescence emission spectra of UiO-66- NH_2 from 0 to 1×10^{-3} mol L^{-1} concentration of Fe^{3+} . Reproduced with permission from ref. [7]. Copyright 2019, the American Chemical Society. (b) (i) LSV curves, (ii) Tafel plots, and (iii) overall comparison of various electrochemical deposited (ECD) Ni, Fe based MOFs. Reproduced with permission from ref. [52]. Copyright 2016, the American Chemical Society. (c) (i) CV and (ii) GCD curves of Ni-MOFs. Reproduced with permission from ref. [55]. Copyright 2020, the Institute of Physics.

있으나, 특히 Fe^{3+} 이온에 의해 소광효과가 극대화되는 것을 밝혀냈다 [Figure 5a-(i)]. 더불어, Fe^{3+} 이온에 대한 한계 농도가 10^{-8} mol/L로 이전에 수열 및 유기용매열 합성법으로 형성된 아연 기반[47,48] 그리고 티타늄(Tb) 기반[49] 금속 유기 골격체보다 좋은 감도를 보여주었다 [Figure 5a-(ii)]. Pirzadeh 그룹은 전기화학적으로 합성된 Cu-BTC 금속 유기 골격체를 활용하여 인체에 유해한 화학물질 중 하나인 bisphenol A를 한계 농도 0.72 nM까지 감지할 수 있는 센서를 보고하였다[50]. Arul 그룹도 Cu-BTC 금속 유기 골격체를 전기화학적으로 단시간에 합성하여 사람의 타액 내 포도당을 한계 농도 20 nM까지 민감하게 반응하는 센서로 활용하였다[51].

넓은 반응 면적, 균일한 기공 크기, 풍부한 활성점, 그리고 열적 안정성이 중요한 촉매분야에서는 금속 유기 골격체가 중요한 역할을 차지하고 있다. 촉매의 재활용, 안정성, 그리고 비용 감소 측면에서 파우더 형태보다 지지체 또는 기판 위에 얇은 박막 형태의 촉매가 선호되고 있기에 제작 공정이 단순하고 저렴한 전기화학적 합성법은 금속 유기 골격체를 합성하는 데에 최적의 합성법이다. Wang 그룹은 니켈 표면에 니켈, 철, 그리고 니켈-철 복합 금속 유기 골격체를 전기화학적

으로 합성하여 각 금속 유기 골격체에 따른 산소발생반응(oxygen evolution reaction) 정도를 비교하였다[52]. 니켈-철 복합 금속 유기 골격체는 단일 금속으로 구성된 금속 유기 골격체보다 산소발생반응이 빠르게 일어났다[Figure 5b-(i)]. 또한 이 실험에서 합성된 니켈-철 금속 유기 골격체는 270 mV 정도의 가장 낮은 과전압, 131 mA cm⁻² 정도의 가장 높은 전류밀도, 47 mV dec⁻¹로 가장 낮은 Tafel 기울기가 측정되었으며, 산소발생반응 촉매로 우수한 귀금속 산화물인 이리듐(Ir), 루테튬(Ru) 산화물에 근접한 성능이 발현되었다고 보고하였다[Figure 5b-(ii, iii)]. Zhao 그룹은 니켈 폼에 얇은 박막 형태의 MOF-199를 전기화학적으로 합성(MOF-199/Ni)하여 수소 생산 광촉매로 사용하였다[53]. 파우더 형태의 MOF-199와 박막 형태의 MOF-199/Ni의 수소생산 속도를 비교해본 결과, 박막 형태의 MOF-199/Ni (7.2 mmol h⁻¹ g⁻¹)가 파우더 형태의 MOF-199 (7.2 mmol h⁻¹ g⁻¹)보다 우수하였다. 조 촉매로 백금을 사용하게 되면 수소생산 속도가 MOF-199/Ni (24.4 mmol h⁻¹ g⁻¹) 그리고 MOF-199 (22 mmol h⁻¹ g⁻¹)로 격차가 커지며, 3 h 뒤엔 박막 형태의 수소생산 속도가 파우더 형태보다 3배 차이가 난다고 보고하였다. 이와 같이 수소발생을 위한 촉매뿐만 아니라 산소 환원 반응을 위한 촉매로도 사용되었다. Jabarian 그룹은 전기화학적 합성법과 유기용매 열 합성법으로 형성된 HKUST-1의 산소 환원 반응 정도를 비교하였다[54]. 각각의 방법으로 합성된 HKUST-1의 과전압은 유사하게 나타났으나, 전기화학적으로 합성된 HKUST-1의 산소 환원 반응에 대한 전류 밀도가 유기용매 열로 합성된 HKUST-1보다 높게 측정되어 전기화학적 합성법의 높은 가능성을 보여주었다.

이외에도 슈퍼 커패시터(super capacitor), 배터리와 같이 에너지를 저장하거나 기체 또는 액체 내 에너지를 분리해내기 위해 전기화학적으로 합성된 금속 유기 골격체를 활용한 연구도 수행되었다. Cao 그룹은 니켈 폼에 Ni-MOF를 전기화학적으로 합성하여 슈퍼 커패시터로 활용하였다[55]. 전기화학적 합성 시간을 달리하여 생성된 Ni-MOF 중, 1 h 동안 합성된 Ni-MOF를 사용했을 때의 순환전압전류 그래프(cyclic voltammograms) 면적이 가장 컸다. 이를 통해 1 h 동안 합성된 Ni-MOF의 정전용량(capacity)이 가장 많다는 것을 보고하였다[Figure 5c-(i)]. 또한, 1 h 동안 합성된 Ni-MOF는 동일한 전류밀도에서의 방전 시간이 가장 길었고 비용량(specific capacity)이 5.11 C/cm²으로 가장 크게 측정되었다[Figure 5c-(ii)]. 혼합 유체 내 분자 분리공정을 위해 금속 유기 골격체를 박막 또는 멤브레인(membrane) 형태의 micro-separator로 합성하여 응용하였다. Campagnol 그룹은 얇은 박막 형태의 MIL-100 (Fe) 금속 유기 골격체를 전기화학적으로 합성하여 증기 속 메탄올과 *n*-hexane을 분리하는 막으로 사용하였다[56]. 질소 흐름 속에 혼합되어 있는 메탄올과 *n*-hexane이 MIL-100 (Fe)로 구성된 micro-separator를 통과하게 되면 상대적으로 분자크기가 큰 *n*-hexane이 먼저 검출되고, 약 80 s 뒤에 메탄올이 검출되는 것을 확인하였다. Pizadeh 그룹에서는 전기화학적으로 합성된 HKUST-1이 CH₄보다 CO₂를 선택적으로 흡착시킬 수 있고, 압력이 증가할수록 CO₂에 대한 선택도가 증가한다는 것을 보고하였다[57].

3. 결 론

금속 유기 골격체는 여러 장점으로 다양한 분야에서 관심을 가지고 있는 소재이다. 단순히 학문적인 연구뿐만 아니라 상업적으로 활용하기 위해 공정 단순화를 통한 높은 생산성을 가지는 금속 유기 골격체를 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 전기화학적 합성법은 최근 5년간 다양한 금속 유기 골격체를 합성하여 여러 응용

분야에 적용한 연구성과가 꾸준히 보고되고 있다. 전기화학적으로 합성된 대부분의 금속 유기 골격체는 Cu-BTC와 MOF-5 위주로 연구되어 왔지만, 이론적으로는 지금까지 보고된 소재 이외의 다양한 종류의 금속 유기 골격체들도 전기화학적 방법을 통해 합성할 수 있다. 그러나 기존에 널리 사용되고 있는 수열 및 유기용매 열 합성 메커니즘과는 완전히 다르다는 점과 합성 공정 내 영향을 미칠 수 있는 중요 변수(링커, pH, 용매, 온도, 인가한 전압, 합성 시간 등)들에 대한 연구가 수반되어야 하는 등의 어려움이 있어 다채로운 금속 유기 골격체에 대한 전기화학적 합성 연구가 성장하지 못하였다. 하지만 전기화학적 합성법은 공정 단순화, 대량생산 등의 이점을 가지고 있어 꾸준한 연구개발을 통하여 산업화에 적합한 공정이 될 것이라고 판단한다.

감 사

This research was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (NRF-2019R111A3A-01041454) and the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2018R1A6A1A03024962).

References

1. F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, and J. Rocha, Ligand design for functional metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1088-1110 (2012).
2. C. K. Brozek and M. Dincă, Cation exchange at the secondary building units of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5456-5467 (2014).
3. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, **341**, 123044 (2013).
4. E. A. Tomic, Thermal stability of coordination polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3745-3752 (1965).
5. O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, **378**, 703-706 (1995).
6. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
7. J.-Z. Wei, F.-X. Gong, X.-J. Sun, Y. Li, T. Zhang, X.-J. Zhao, and F.-M. Zhang, Rapid and low-cost electrochemical synthesis of UiO-66-NH₂ with enhanced fluorescence detection performance, *Inorg. Chem.*, **58**, 6742-6747 (2019).
8. H. Furukawa, N. Ko, Y.B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi, Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks, *Science*, **329**, 424-428 (2010).
9. J. Lei, R. Qian, P. Ling, L. Cui, and H. Ju, Design and sensing applications of metal-organic framework composites, *Trends Anal. Chem.*, **58**, 71-78 (2014).
10. Y. Cui, B. Chen, and G. Qian, Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications, *Coord. Chem. Rev.*, **273**, 76-86 (2014).
11. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I.M. Malkowsky, C. Kiener, and R. Moos, Metal-organic frameworks for sensing applications in the

- gas phase, *Sensors*, **9**, 1574-1589 (2009).
12. J. L. Wang, C. Wang, and W. Lin, Metal-organic frameworks for light harvesting and photocatalysis, *ACS Catal.*, **2**, 2630-2640 (2012).
 13. M. A. Nasalevich, M. Van Der Veen, F. Kapteijn, and J. Gascon, Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: Advantages and challenges, *CrystEngComm*, **16**, 4919-4926 (2014).
 14. M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, and J. Gascon, Enhancing optical absorption of metal-organic frameworks for improved visible light photocatalysis, *Chem. Commun.*, **49**, 10575-10577 (2013).
 15. A. Morozan and F. Jaouen, Metal organic frameworks for electrochemical applications, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9269-9290 (2012).
 16. J. Yang, P. Xiong, C. Zheng, H. Qiu, and M. Wei, Metal-organic frameworks: A new promising class of materials for a high performance supercapacitor electrode, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 16640-16644 (2014).
 17. N. Campagnol, R. Romero-Vara, W. Deleu, L. Stappers, K. Binnemans, D.E. De Vos, and J. Fransaer, A hybrid supercapacitor based on porous carbon and the metal-organic framework MIL-100 (Fe), *ChemElectroChem*, **1**, 1182-1188 (2014).
 18. K. F. Babu, M. A. Kulandainathan, I. Katsounaros, L. Rassaei, A. D. Burrows, P. R. Raithby, and F. Marken, Electrocatalytic activity of basolite™ F300 metal-organic-framework structures, *Electrochem. Commun.*, **12**, 632-635 (2010).
 19. J. R. Li, J. Sculley, and H. C. Zhou, Metal-organic frameworks for separations, *Chem. Rev.*, **112**, 869-932 (2012).
 20. S. Ma and H. C. Zhou, Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications, *Chem. Commun.*, **46**, 44-53 (2010).
 21. R. Sabouni, H. Kazemian, and S. Rohani, Carbon dioxide capturing technologies: A review focusing on metal organic framework materials (MOFs), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 5427-5449 (2014).
 22. S. Couck, J.F.M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon, and F. Kapteijn, An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO₂ and CH₄, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6326-6327 (2009).
 23. J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, and C. Y. Su, Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6011-6061 (2014).
 24. J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, and F. X. Llabrés I Xamena, Metal organic framework catalysis: Quo vadis?, *ACS Catal.*, **4**, 361-378 (2014).
 25. T. Zhang and W. Lin, Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5982-5993 (2014).
 26. Y. Li, C. Chen, X. Sun, J. Dou, and M. Wei, Metal-organic frameworks at interfaces in dye-sensitized solar cells, *ChemSusChem*, **7**, 2469-2472 (2014).
 27. M. Zhang, Z. Y. Gu, M. Bosch, Z. Perry, and H. C. Zhou, Biomimicry in metal-organic materials, *Coord. Chem. Rev.*, **293**, 327-356 (2015).
 28. J. Della Rocca, D. Liu, and W. Lin, Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery, *Acc. Chem. Res.*, **44**, 957-968 (2011).
 29. Y. Liu, Z. Ng, E. A. Khan, H. K. Jeong, C. bun Ching, and Z. Lai, Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates, *Microporous Mesoporous Mater.*, **118**, 296-301 (2009).
 30. J. R. Li, R. J. Kuppler, and H. C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477-1504 (2009).
 31. O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, and C. Wöll, Growth mechanism of metal-organic frameworks: Insights into the nucleation by employing a step-by-step route, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 5038-5041 (2009).
 32. O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer, and C. Wöll, Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy, *Nat. Mater.*, **8**, 481-484 (2009).
 33. X.-L. Liu, Y.-S. Li, G.-Q. Zhu, Y.-J. Ban, L.-Y. Xu, and W.-S. Yang, An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols, *Angew. Chem.*, **123**, 10824-10827 (2011).
 34. F. Zhang, X. Zou, W. Feng, X. Zhao, X. Jing, F. Sun, H. Ren, and G. Zhu, Microwave-assisted crystallization inclusion of spiropyran molecules in indium trimesate films with antidromic reversible photochromism, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25019-25026 (2012).
 35. A. Schoedel, C. Scherb, and T. Bein, Oriented nanoscale films of metal-organic frameworks by room-temperature gel-layer synthesis, *Angew. Chem.*, **122**, 7383-7386 (2010).
 36. I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. Van Gorp, W. Vanderlinden, S. De Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, and R. Ameloot, Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films, *Nat. Mater.*, **15**, 304-310 (2016).
 37. T. R. C. Van Assche, G. Desmet, R. Ameloot, D. E. De Vos, H. Terryn, and J. F. M. Denayer, Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh, *Microporous Mesoporous Mater.*, **158**, 209-213 (2012).
 38. N. Campagnol, T. R. C. Van Assche, M. Li, L. Stappers, M. Dincă, J. F. M. Denayer, K. Binnemans, D. E. De Vos, and J. Fransaer, On the electrochemical deposition of metal-organic frameworks, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3914-3925 (2016).
 39. F. Caddeo, R. Vogt, D. Weil, W. Sigle, M. E. Toimil-Molares, and A. W. Maijenburg, Tuning the size and shape of nanoMOFs via templated electrodeposition and subsequent electrochemical oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **11**, 25378-25387 (2019).
 40. W. W. Lestari, R. E. Nugraha, I. D. Winarni, M. Adreane, and F. Rahmawati, Optimization on electrochemical synthesis of HKUST-1 as candidate catalytic material for green diesel production, *AIP Conf. Proc., American Institute of Physics Inc.*, 020038 (2016).
 41. M. Li and M. Dincă, Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12926-12929 (2011).
 42. M. Li and M. Dincă, On the mechanism of MOF-5 formation under cathodic bias, *Chem. Mater.*, **27**, 3203-3206 (2015).
 43. D. J. Tranchemontagne, J. L. Tranchemontagne, M. O'keeffe, and O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1257-1283 (2009).
 44. J. R. Long and O. M. Yaghi, The pervasive chemistry of metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1213-1214 (2009).
 45. M. Li and M. Dincă, Selective formation of biphasic thin films of metal-organic frameworks by potential-controlled cathodic electrodeposition, *Chem. Sci.*, **5**, 107-111 (2014).
 46. G. Zhao, X. Sun, L. Zhang, X. Chen, Y. Mao, and K. Sun, A self-supported metal-organic framework derived Co₃O₄ film prepared by an *in-situ* electrochemically assistant process as Li ion

- battery anodes, *J. Power Sources.*, **389**, 8-12 (2018).
47. J. L. Du, X. Y. Zhang, C. P. Li, J. P. Gao, J. X. Hou, X. Jing, Y. J. Mu, and L. J. Li, A bi-functional luminescent Zn(II)-MOF for detection of nitroaromatic explosives and Fe³⁺ ions, *Sens. Actuators, B Chem.*, **257**, 207-213 (2018).
 48. L. Wang, Z. Q. Yao, G. J. Ren, S. De Han, T. L. Hu, and X. H. Bu, A luminescent metal-organic framework for selective sensing of Fe³⁺ with excellent recyclability, *Inorg. Chem. Commun.*, **65**, 9-12 (2016).
 49. S. Pal and P. K. Bharadwaj, A luminescent terbium MOF containing hydroxyl groups exhibits selective sensing of nitroaromatic compounds and Fe(III) ions, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 5852-5858 (2016).
 50. P. Hu, X. Zhu, X. Luo, X. Hu, and L. Ji, Cathodic electrodeposited Cu-BTC MOFs assembled from Cu(II) and trimesic acid for electrochemical determination of bisphenol A, *Microchim. Acta*, **187**, 1-9 (2020).
 51. P. Arul, N. S. K. Gowthaman, S. A. John, and M. Tominaga, Tunable electrochemical synthesis of 3D nucleated microparticles like Cu-BTC MOF-carbon nanotubes composite: Enzyme free ultrasensitive determination of glucose in a complex biological fluid, *Electrochim. Acta*, **354**, 136673 (2020).
 52. L. Wang, Y. Wu, R. Cao, L. Ren, M. Chen, X. Feng, J. Zhou, and B. Wang, Fe/Ni metal-organic frameworks and their binder-free thin films for efficient oxygen evolution with low overpotential, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8**, 16736-16743 (2016).
 53. J. Zhao, Y. Wang, J. Zhou, P. Qi, S. Li, K. Zhang, X. Feng, B. Wang, and C. Hu, A copper(II)-based MOF film for highly efficient visible-light-driven hydrogen production, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 7174-7177 (2016).
 54. S. Jabarian, A. Ghaffarinejad, and H. Kazemi, Electrochemical and solvothermal syntheses of HKUST-1 metal organic frameworks and comparison of their performances as electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **10**, 1611-1619 (2018).
 55. W. Cao, Y. Liu, F. Xu, J. Li, D. Li, G. Du, and N. Chen, *In situ* electrochemical synthesis of Rod-Like Ni-MOFs as battery-type electrode for high performance hybrid supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 050503 (2020).
 56. N. Campagnol, T. Van Assche, T. Boudewijns, J. Denayer, K. Binnemans, D. De Vos, and J. Fransaer, High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: Films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5827-5830 (2013).
 57. K. Pirzadeh, A. A. Ghoreyshi, M. Rahimnejad, and M. Mohammadi, Electrochemical synthesis, characterization and application of a microstructure Cu₃(BTC)₂ metal organic framework for CO₂ and CH₄ separation, *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 974-983 (2018).
 58. F. Zhang, T. Zhang, X. Zou, X. Liang, G. Zhu, and F. Qu, Electrochemical synthesis of metal organic framework films with proton conductive property, *Solid State Ionics.*, **301**, 125-132 (2017).
 59. J. Vehrenberg, M. Vepsäläinen, D. S. Macedo, M. Rubio-Martinez, N. A. S. Webster, and M. Wessling, Steady-state electrochemical synthesis of HKUST-1 with polarity reversal, *Microporous Mesoporous Mater.*, **303**, 110218 (2020).
 60. T. R. C. Van Assche, N. Campagnol, T. Muselle, H. Terryn, J. Fransaer, and J. F. M. Denayer, On controlling the anodic electrochemical film deposition of HKUST-1 metal-organic frameworks, *Microporous Mesoporous Mater.*, **224**, 302-310 (2016).
 61. L. L. Jiang, X. Zeng, M. Li, M. Q. Wang, T. Y. Su, X. C. Tian, and J. Tang, Rapid electrochemical synthesis of HKUST-1 on indium tin oxide, *RSC Adv.*, **7**, 9316-9320 (2017).
 62. K. Pirzadeh, A. A. Ghoreyshi, M. Rahimnejad, and M. Mohammadi, Optimization of electrochemically synthesized Cu₃(BTC)₂ by Taguchi method for CO₂/N₂ separation and data validation through artificial neural network modeling, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **14**, 233-247 (2020).
 63. K. Saini, F. Joseph, A. Ramanan, and S. Sharma Bhatia, Electrochemical synthesis of a oxalate-linked copper (II) metal organic frameworks: X-ray crystallographic structure and its magnetic properties, *Mater. Today Proc., Elsevier Ltd.*, 9616-9621 (2017).
 64. S. Jabarian and A. Ghaffarinejad, Electrochemical synthesis of NiBTC metal organic framework thin layer on nickel foam: An efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **29**, 1565-1574 (2019).
 65. S. Khazalpour, V. Safarifard, A. Morsali, and D. Nematollahi, Electrochemical synthesis of pillared layer mixed ligand metal-organic framework: DMOF-1-Zn, *RSC Adv.*, **5**, 36547-36551 (2015).
 66. H. M. Yang, X. Liu, X. L. Song, T. L. Yang, Z. H. Liang, and C. M. Fan, *In situ* electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 3987-3994 (2015).
 67. R. Wei, H. Y. Chi, X. Li, D. Lu, Y. Wan, C. W. Yang, and Z. Lai, Aqueously cathodic deposition of ZIF-8 membranes for superior propylene/propane separation, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907089 (2020).

Authors

- Sanghyeon Moon; B.Sc., Master Course, Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; sh_moon@outlook.com
- Jiyoung Kim; Undergraduate Student, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; qwer-720@naver.com
- Hyun-Kuk Choi; Ph.D, Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; hk_choi@knu.ac.kr
- Moon-Gab Kim; Ph.D, Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; mg_kim@knu.ac.kr
- Young-Sei Lee; Ph.D, Professor, School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; ysl@knu.ac.kr
- Kiyoung Lee; Dr.-Ing., Professor, Department of Advanced Science and Technology Convergence, Kyungpook National University, Sangju 37224, South Korea; kiyoung@knu.ac.kr