Efficient CO₂ to X Transformation with Metal Organic Framework Catalysts

Jin Hyuk Cho, Soo Young Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Institute of Green Manufacturing Technology,
Korea University
145 Anamro, Seongbukgu, Seoul 02841, Republic of Korea

금속-유기 골격 물질 촉매를 활용한 효율적인 이산화탄소 변환

조진혁, 김수영[†]

고려대학교 신소재공학부

(Received February 8 2021; Accepted February 22 2021)

Abstracts

The high concentration of CO₂ in the atmosphere brings adverse effects on the global climate. Consequently, researchers are relentlessly pursuing the development of scalable and abundant catalysts for CO₂ reduction. Among the several strategies available currently, CO₂ conversion via photochemical or electrochemical processes is an incredibly exciting pathway because the required power can potentially be sourced from the sun. Due to their tunable bandgap and excellent stability, an enormous number of metal organic frameworks (MOFs) were extensively explored for CO₂ reduction. This summary collects recent works in the growth, engineering, and comprehension of CO₂ conversion using MOF-based electrocatalysts and photocatalysts. Scrutiny on various catalysts, along with their general design ways for CO₂ reduction is presented. This review will afford insight into the up-to-date research progress in MOF-based materials for CO₂ conversion.

Keywords: CO₂ reduction, Metal organic framework (MOF)

[†]Corresponding Author: Soo Young Kim
E-mail: sooyoungkim@korea.ac.kr

1. 서론

화석연료의 연소는 논란의 여지없이 온실효과에 상당 부분 기여하며 대기 중으로 막대한 양의 이산화탄소를 방출함으로써 환경에 막대한 피해를 입히고 있다^{1,2)}. 이산화탄소 처리 기술인 탄소 포집 및 저장 (Carbon capture and storage) 기술은 이산화탄소가 대기 중으로 유입되는 것을 막아주는 중요한 기능을 수행하여 석유, 석탄 및 천연 가스의 연소로부터 생성된 이산화탄소의 약 90%를 제거하고 인간생활에 필요한 에너지를 제공한다³⁻⁵⁾. 그러나 상당히 비싼 이산화탄소 저장과 운송 비용으로 전기화학 및 광화학적인 이산화탄소 환원 방법을 대안으로 삼고 있다. 이산화탄소 환원을 위한 전기화학적 또는 광화학적인 접근법은 이산화탄소 분자의 열역학적 안정성에 의해 요구되는 다단계 반응 과정을 포함한다. 이 반응은 느린 운동학 및 에너지의 집약적 감소로 물분해에 비해 복잡한 반응을 가지는데 음이온 라디칼 (CO_2^-)을 유용한 유기 화학 물질로 변환하기 어렵기 때문에 평형 전위를 가하거나 이산화탄소가 선택적인 변환을 할 수 있는 전위를 가해야 한다⁶⁾. 전기 촉매를 이용한 이산화탄소 환원 반응으로 이산화탄소를 일산화탄소, 메탄올, 메탄, 에탄올 등 유용한 생성물을 만들어낸다⁷⁻¹²⁾. 1870년 전기 촉매로 아연 전극을 이용하여 이산화탄소를 폼산으로 변환시킨 연구가 처음으로 보고되었고, 그 뒤를 따라 주석, 인듐, 팔라듐, 카드뮴 등 여러 가지 금속을 이용한 연구가 진행되었다^{13,14)}. 안타깝게도 이러한 금속들은 매우 귀하고 비싸 이산화탄소 환원에 대한 대량 사용이 제한된다. 따라서 장기적인 생산력을 확보하기 위해 우수한 활성도와 안정성을 가지고 풍부하고 값이 싼 촉매를 만들어 내는 것이 중요하며 그 중 이차원 물질인 그래핀, 전이금속칼코겐화합물 (TMD), 금속-유기 골격(MOFs)은 전기화학적 이산화탄소 환원 촉매로 유망한 후보군으로 연구되고 있다²²⁻²⁵⁾.

반도체 기반의 광촉매를 이용한 이산화탄소 환원 기술은 전기화학촉매를 이용한 방법과는 완전히 다른 방법으로 에너지와 환경 문제를 해결하고 있다. 1978년 Halmann은 태양빛 조명을 조사하여 P형 인화갈륨

(GaP) 전극을 사용하여 이산화탄소를 일산화탄소와 메탄올로 변환하는 기술이 처음으로 소개된 뒤, 여러 연구자들은 자외선 조사 시 폼산, 포름알데하이드, 메틸 알코올로 변환하기 위해 이산화 타이타늄 (TiO_2), 산화 아연 (ZnO), 황화 카드뮴 (CdS), 인화 갈륨 (GaP) 등 다양한 반도체 관련 광촉매를 이용하여 이산화탄소 환원 효율을 높이기 위한 노력했다. 여러 가지 반도체 중, TiO_2 는 뛰어난 광 내구성, 낮은 독성, 풍부한 매장량, 그리고 저렴하다는 장점으로 많은 연구가 되고 있지만 전자와 정공의 매우 빠른 재조합으로 열이나 광자의 형태로 에너지가 방출되어 3.2eV의 Valance Band (VB)와 Conduction Band (CB) 간 거리로 자외선 파장으로만 제한된다는 단점이 있다²⁶⁾. 이를 극복하여 고효율의 이산화탄소 환원을 위해선 신소재의 성장이 바탕이 되어 촉매의 형태학적 구조와 화학 성분에 대한 연구가 지속적으로 진행되어야 한다.

이산화탄소 환원 반응의 유망한 후보 중 하나인 MOF는 다양한 금속 이온 (e.g., CO^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , M^{2+})과 유기 링커 (carboxylate, sulfonate, phosphonate)로 제작하며 적응성과 반응성이 풍부한 MOF를 만들어 낼 수 있다²⁷⁾. 현재까지 넓은 표면적과 구조를 조정할 수 있다는 특성으로 가스 흡수³⁰⁻³²⁾, 촉매³³⁻³⁵⁾, 센서³⁶⁻³⁸⁾ 및 약물 전달³⁹⁾ 등 다양한 응용 분야에 대해 2만개 이상의 MOF가 문헌으로 발표되었다²⁸⁻²⁹⁾. MOF는 모든 다공성 물질에서 가장 높은 비표면적과 이산화탄소 저장을 보여주는데⁴⁰⁻⁴³⁾, 2010년 Furukawa⁴⁰⁾ 그룹에서 $3.6 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ 의 pore volume과 2870 mg g^{-1} 이라는 뛰어난 이산화탄소 흡착 능력을 보이는 MOF-210 제작에 성공하여 보고된 모든 연구 중 최고의 성능을 보여주었다. MOF는 활성 자리에 이산화탄소 분자가 결합하여 이산화탄소 환원을 촉진시키는데, 구조적으로 조정이 가능하다는 특성으로 특정 용도에 사용할 수 있는 맞춤형 MOF를 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다⁴⁴⁻⁴⁵⁾. MOF는 금속 노드 (metal node)와 유기 링커 둘 다 촉매 작용을 보여주고⁴⁶⁾, 전이 금속 부위는 수소 발생 반응 (HER)⁴⁷⁻⁴⁹⁾, 산소 환원 반응 (ORR)⁵⁰⁻⁵³⁾, 이산화탄소 환원 반응 (CO_2RR)을 포함한 다양한 분야에서 효율

그림 1. Schematic illustration of MOF-based catalysts for electrocatalytic and photocatalytic CO_2 reduction reaction.

적인 촉매로 활용되고 있다. Fu 그룹은 이산화탄소를 폼산염으로 변환하기 위해 유기 링커에 아미노기를 추가하여 $\text{MIL-125}(\text{Ti})$ 의 특성을 바꿔 촉매로 사용했고⁵⁴⁾ 아미노기를 추가한 $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 는 기존의 $\text{MIL-125}(\text{Ti})$ 의 촉매 성능을 대폭 개선시켰다. Guo 그룹⁵⁵⁾은 아미노기가 추가된 UiO-68 에 금속 나노입자 안정기 (metal nanoparticle stabilizer)를 사용하여 광촉매로서 이산화탄소 환원 성능을 높였고, size engineering⁵⁶⁾과 이형접합 구조 형성⁵⁷⁻⁶⁰⁾, 새로운 리간드 구조⁶¹⁾와 같은 새로운 방법에 대한 연구를 했다.

본 글은 이산화탄소를 환원시키기 위해 MOF 기반의 전기화학 촉매와 광촉매에 대한 최근 연구를 포괄적으

로 제시하고(그림1), MOF 기반 촉매에 관련된 상세한 논의와 제작 방법, 이산화탄소 환원 반응의 기본 원리를 요약하고자 한다.

2. 이산화탄소 환원 반응의 기본

2.1 전기화학적 이산화탄소 환원

기본 메커니즘

이산화탄소 환원 반응 전기촉매는 전위에 따라 이산화탄소를 여러 가지 귀한 생성물로 변환시키는 반응으로 표1과 같이 다양한 전위에서의 다중 반응을 보여준다. 그림 2는 반응을 통해 메탄, 메틸알데히드, 폼산, 에틸렌 등 다양한 생성물이 만들어지는 것을 보여준다. 그러나 이산화탄소 환원 반응 중 수소 발생 반응이 불가피하게 발생하여 이산화탄소 환원 촉매 성능을 저하시킨다⁶²⁾. 밀도 범함수 이론 (DFT) 계산은 화학반응 메커니즘을 확인할 수 있는 효율적인 방법으로 전기화학적 관점에서 DFT는 중간 에너지와 활성화 에너지의 결합 에너지를 결정하는데 사용된다. 예를 들어 수소 흡착 자유 에너지는 수소 발생 반응의 촉매 활성을 파악하기 위해 사용된다⁶³⁾. 이산화탄소 환원 반응은 다양한 생성물을 만들어 수소 발생 반응에 비해 복잡한 메커니즘을 가지고 있기 때문에 열화학 모델을 이용하여 이산화탄소 환원 반응 메커니즘을 결정하기 위한 연구 중에 있다⁶⁴⁾.

그림 2. Graphical illustration of (a) electrocatalytic CO_2 reduction reaction. Reproduced with permission from ref. [141]; Copyright 2020, Elsevier. (b) Photocatalytic CO_2 reduction reaction.

표 1. The reduction potential of half reactions in electrocatalytic CO₂ reduction reaction (under condition of pH 7 in aqueous solution versus a standard hydrogen electrode (SHE), 25 °C, 1 atm gas pressure, and 1 M for other solutes) [141, 148]

No.	Half reactions of CO ₂ reduction	Redox potential (V vs. SHE) at pH = 7
(1)	$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1.9
(2)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
(3)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
(4)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.51
(5)	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
(6)	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
(7)	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34
(8)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42

그러나 복잡한 전기화학 공정으로 메커니즘 결정이 쉽지 않아 목표 생성물을 만들어내는 이산화탄소 환원 반응 전기 촉매 제작이 중요하다.

이산화탄소 환원 반응 전기 촉매 메커니즘은 세 가지 주요한 단계를 가지며 진행된다. 첫 번째 단계에서 이산화탄소가 촉매 표면에 흡착되고, 흡착된 이산화탄소가

전자를 받아 C-O 결합을 끊거나 양성자 이동으로 C-H 결합이 형성되는 것이 이산화탄소 환원 반응 전기 촉매에서 가장 중요한 두 번째 단계이다. 마지막 세 번째 단계에서는 전자와 정공의 이동으로 만들어지는 생성물이 촉매 표면에서 탈착 되는 것이다. 앞선 메커니즘을 통해 만들어지는 생성물 형성은 그림 3에 나타났다. 생성물은 인가 전압⁽⁶⁵⁾, 전해액⁽⁶⁶⁾, 압력⁽⁶⁷⁾과 같은 다양한 요인에 의해 결정이 되는데 그 예로 Thorson은 큰 양이온을 포함하는 전해질을 사용하여 이산화탄소를 일산화탄소로 만드는 촉매 성능을 향상시켰다⁽⁶⁸⁾. Ogura 그룹은 Cl⁻, Br⁻, I⁻과 같은 할라이드 음이온이 구리 전극에 대한 이산화탄소 환원 반응 전기 촉매 효율에 미치는 영향을 조사했다⁽⁶⁹⁾. 이 때, 음이온은 구리 전극에 흡수되어 전자 전달에 용이한 촉매층을 형성하여 전류 밀도를 증가시키고 수소 발생 반응으로 이어질 수 있는 양성자 흡수를 막는다. 사용하는 촉매에 따라 이산화탄소가 변환되는 생성물이 달라지는데 Ag, Au, Zn, Pd, Ga 은 일산화탄소 변환에 적합하고 Cd, Hg, In, Pb, Sn, Tl은 폼산 변환에 적합하다. 다양한 MOF 기반 CO₂ 환원을 위한 전기화학촉매가 표 2에 나와있다.

그림 3. (a) Possible reaction mechanism for the electrocatalytic reduction of CO₂ on transition metal and molecular catalysts. Reproduced with permission from ref. [142]; Copyright 2015 American Chemical Society. (b) Graphical illustration of the generation of MOFs from SBU and rigid linkers. Reproduced with permission from ref. [143]; Copyright 2017 Springer Nature.

표 2. Summary of MOF-based electrocatalysts for CO₂ reduction reaction

Materials	Electrolyte	Product	FE [%]	Peak potential [V]	Current density (mA cm ⁻²)	Ref.
Ni(Im) nanosheets 5 nm	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.2)	CO	78.8	-0.85 vs. RHE	7.0	[78]
TCPP(Co)/ZrBTB-PSABA	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.3)	CO	85.1	-0.769 vs. RHE	5.8	[79]
ZIF-8	0.5 M NaCl	CO	65	-1.14 vs. RHE	~ 5.3	[80]
ZIF-8	0.25 M K ₂ SO ₄ (pH 4.2)	CO	81	-1.1 vs. RHE	~ 12.0	[81]
ZIF-108	0.25 M K ₂ SO ₄ (pH 4.2)	CO	52	-1.3 vs. RHE	12.8	[81]
PCN-222(Fe)	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.3)	CO	91	-0.6 vs. RHE	1.2	[145]
Al ₂ (OH) ₂ TCPP-Co-MOF	0.5 M K ₂ CO ₃	CO	76	-0.7 vs. RHE	~ 1.0	[82]
Co-PMOF	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.2)	CO	99	-0.8 vs. RHE	18.08	[144]
NNU-15	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.2)	CO	99.2	-0.6 vs. RHE	32.2	[83]
Cu-BTC	0.5 M KHCO ₃	C ₂ H ₅ OH	10.3	-0.28 vs. RHE	10.0	[149]
Cu-BTC	0.01 M TBATFB/DMF	Oxalic acid	51	-2.5 vs. Ag/Ag ⁺	19.22	[86]
Cu ₂ (CuTCPP) nanosheet	1 M H ₂ O/0.5 M EMIMBF ₄	HCOO ⁻	68.4	-1.55 vs. Ag/Ag ⁺	3.5	[150]
CR-MOF	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.7)	HCOOH	> 98	-1.2 vs. SHE	21.5	[85]
OD Cu/C-1000	0.1 M KHCO ₃ (pH 6.8)	CH ₃ OH	43.2	-0.3 vs. RHE	1.0	[146]
Cu ₂ O@Cu-MOF	0.1 M KHCO ₃ (pH 6.8)	CH ₄	63.2	-1.71 vs. RHE	8.4	[151]
ZIF-CNT-FA-p	0.1 M NaHCO ₃	CO	100	-0.86 vs. RHE	7.7	[152]
Ag ₂ O/layered ZIF	0.25 M K ₂ SO ₄	CO	80.6	-1.2 vs. RHE	32.5	[153]
Co/Zn ZIF derived Co-N ₂	0.5 M KHCO ₃ (pH 7.2)	CO	94	-0.68 vs. RHE	18.1	[154]
ZIF-8-derived NC	0.5 M KHCO ₃	CO	95.4	-0.5 vs. RHE	5.5	[155]

이산화탄소 환원 반응 촉매 활성도 평가 매개 변수

이산화탄소 환원 반응 촉매 평가를 위해 작동 전압, 타펠 기울기, 전환 빈도, 패러데이 효율, 안정성을 이용한다.

작동 전압: 전기 촉매 성능에 대한 초기 평가 매개변수로 전기화학 측정 장비에 따라 달라진다. 가해주는 전압에 따라 반응이 생기는 지점을 작동 전압이라 한다⁷¹⁾.

타펠 기울기: 타펠 방정식을 이용하여 전류 밀도와 과전위 사이의 관계를 기울기로 나타낸다. 반응 메커니즘을 타펠 기울기를 통해 증명할 수 있고 좋은 전기 촉매는 낮은 타펠 기울기를 가지고 있다⁷²⁾.

전환 빈도 (TOF): 전기 촉매의 고유 활성도와 특정 전압에서 전기 촉매의 전기화학 반응 활성도가 얼마나 빠르게 발생하는지 결정할 수 있다. 그러나 활성부분의 구조적 모호성으로 표면 활성 부분이 정량화 될 수 있는 소수의 귀금속 (Pt, Pd)을 제외하고 전기 촉매의 전환

빈도를 결정하는 것은 매우 어렵다.

패러데이 효율 (FE): 전기화학 반응에서 전자 전달의 효율을 나타낸다. 좋은 성능을 가진 촉매는 일산화탄소, 메탄, 메탄올 등 유용한 생산물을 만들어내는 경우 패러데이 효율이 80% 이상을 보여준다.

2.2 광촉매 활용 이산화탄소 환원

기본 메커니즘과 반응 단계

가시광선이나 자외선을 조사할 때, 적절한 밴드갭 에너지를 가진 광촉매는 이산화탄소 환원 반응이 일어나고 물이 산소로 변환되는 산화작용과 같은 일련의 다중 전자 전기 화학 과정이 일어난다. pH 7일 때, 물과 광촉매의 이산화탄소 환원 시 발생하는 전기화학 반응과 이때의 산화환원 전위는 표3에 제시되었다. 이산화탄소 환원으로 일산화탄소, 메탄, 폼산, 에틸렌, 폼알데하이드

표 3. Summary of MOF-based photocatalysts for CO₂ reduction reaction

Materials	Product	Product formation rate [μmol h ⁻¹ g ⁻¹]	Turnover number	Quantum efficiency [%]	Reaction agent	Light source	Ref
UiO-66-CrCAT	HCOO ⁻	1724.3	11.22	1.83	MeCN/TEOA	Visible light 420 < λ < 800 (300 W Xe arc lamp)	[156]
UiO-66-GaCAT	HCOO ⁻	959.3	6.14	1.17			
NH ₂ -MIL-101(Fe)	HCOO ⁻	445	—	1.3 × 10 ⁻² (450 nm)	MeCN/TEOA	Visible light 420 < λ < 800 (300 W Xe lamp)	[111]
MIL-125-NHCyp	HCOO ⁻	—	~0.725	1.78	TEOA/mesitylene in MeCN-d ₃	Blue light λ=466 nm	[115]
MIL-125-NH ^t Pr			~0.71	1.56			
MIL-125-NHCy			~8.83	1.54			
MIL-125-NHhep			1.151	0.69			
MIL-125-NHMe			0.284	0.39			
MIL-125-NHEt			~0.51	0.33			
MIL-125-NHBu			~0.825	0.30			
TiO ₂ -Cu ₃ (BTC) ₂	CO	256.35	—	—	CO ₂ /H ₂ O vapor	450 W Xe lamp with an AM 1.5G filter	[135]
Ag ⊂ Re3-MOF-16	CO	2.8	—	—	MeCN/TEA	Visible light 400 < λ < 700 (300 W Xe lamp)	[138]
Cu ₂ O@Cu@UiO-66-NH ₂	CO	20.9			TEOA	300 W xenon arc lamp with a 400 nm cutoff filter	[157]
	CH ₄	8.3					
MIL-101 (Cr)-Ag	CO	808.2				300 W xenon lamp with a 400 nm UV cutoff filter	[56]
	CH ₄	427.5					
Au/PPF-3_1A	HCOOH	~42.7			MeCN/C ₂ H ₅ OH	300 W xenon lamp with a 400 nm UV cutoff filter (λ > 400 nm)	[60]
[Mn(L)Cl], DMF	CO	31.6			TEOA	300 W xenon lamp with a 400–780 nm filter	[61]
[Fe(L)Cl], DMF	CO	14.3					
NH ₂ -MIL-101(Fe)	CO	~17.5			TEOA	300 W xenon lamp with a 400–780 nm filter	[158]
NH ₂ -MIL-101(Fe)/ g-C ₃ N ₄	CO	132.8			TEOA	300 W xenon lamp with a 400–780 nm filter	[58]
4NiMOF/CN-AA	CO and CH ₄	~13.6			H ₂ O	a 300 W xenon lamp with a cut-off filter (λ > 420 nm)	[59]
2 wt% Pt@NH ₂ - UiO-68	CO	133.4			TEOA	a 300 W xenon lamp with a cut-off filter (λ > 420 nm)	[55]

등의 생성물을 만들어 내는데⁷⁴⁾, 이러한 재생 가능한 탄화수소 연료의 생성은 수용액에 존재하는 2⁻, 4⁻, 6⁻, 8⁻ 전자를 수용한 결과이다.

일반적으로 무기 반도체는 전자-정공 쌍을 분리하기에 충분한 에너지를 가진 광자의 흡수에서 시작하여 음의 전하인 전자(e⁻)가 채워져 있는 가장 높은 점유 분자 궤도(HOMO)에서 비어있는 가장 낮은 점유 분자 궤도(LUMO)로 이동되는 과정을 거친다. 동시에 양의 전하를 가진 정공(h⁺)이 HOMO에 위치하여 전하 분리 상태 생성을 나타낸다²⁹⁾. 광유도된 MOF 물질은 무기물 반도체와 동일하지만 분자 궤도 이론에 따라 Conduction Band (CB)와 Valence Band (VB)는 각각 LUMO와 HOMO이다¹¹⁾. 광활성된 MOF의 산화 환원 반응은 낮은 전하 이동으로 exciton이 광유도된 곳에서 발생한다. 금속-옥소 복합체의 환원 전위는 MOF의 CB로 간주하고 산화 전위는 유기 링커의 HOMO로 간주한다⁷⁵⁾.

MOF의 효율은 다음과 같이 다양한 방법으로 개선할 수 있다: (1) HOMO의 에너지 준위가 CO₂ 환원 전압보다 낮고, LUMO의 에너지 준위가 H₂O 산화 전압보다 높을 때, 태양빛 흡수를 위한 VB-CB 간 적절한 밴드 갭 에너지(E_{H-L})를 가질 수 있다; (2) 유기 리간드에서 금속 중심부로 전하를 쉽게 전달하기 위해 광자 흡수 중심 역할을 하는 유기 링커는 금속-옥소 클러스터보다 높은 LUMO 에너지 준위를 가져야 한다.

MOF 재료의 광흡수는 E_{H-L}를 통해 예측하고, HOMO와 LUMO의 에너지 준위 차는 이산화탄소 광촉매 반응을 지배한다.

광촉매 활동 결정요인

이산화탄소 변환을 위한 효율적인 광촉매 제작을 위해서는 몇 가지 기준을 고려해야 한다. 첫 번째, 태양에서 ~46% 가시광선과 ~4% 자외선이 나오기 때문에 광촉매의 전자 여기를 위한 물질 반응도가 높은 자연광-가시광선 영역을 이용하여 상대적으로 높은 광촉매 효율을 얻을 수 있다. 두 번째, 광촉매를 이용한 이산화탄소 변환을 위해 MOF 광촉매를 사용 시, 금속 양이온/클러스터는 light-gathering sites로 사용하여 효율적

인 흡수에 도움이 된다. 또한 MOF의 유기 리간드는 가시광선 영역에서 광학적 흡수 능력을 갖추기 위해 여러 합성법으로 아미노기를 유기 리간드에 부착한다. 두 번째는 광촉매에 의한 이산화탄소 변환 중 전자-정공 쌍의 분리이다. MOF 전이 금속의 양이온과 유기 리간드로 광여기되는 exciton의 분리는 용이하지만 동시에 전자와 정공의 재결합으로 인해 광촉매의 성능을 저하시킨다. 현재 도핑된 TiO₂, TiO₂/semiconductors 하이브리드 광촉매, p-n 헤테로 접합 광촉매, 염료 감응 광촉매 등과 같은 semiconductors 기반 광촉매의 효율적인 exciton 분리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다⁷⁷⁾. 이러한 연구는 가시광선 영역에서 향상된 전하 분리로 광여기된 exciton의 빠른 재결합을 억제하여 이산화탄소 변환을 위한 전자를 활성화를 통해 MOF 관련 물질에 대한 연구에 도움을 준다.

3. 이산화탄소 환원을 위한 전기화학 촉매용 금속 유기 골격 물질(MOF)

MOF는 조절 가능한 비표면적, 구조 조작에 용이함, 간편한 합성 등 다른 물질로 제작 시 이상적인 구조를 가지고 있어 지난 10년동안 MOF는 수소 발생 반응의 전기화학 촉매, 광촉매로 연구되었다. 또한, 산과 염기 전해질에서 전기화학 반응을 통해 수소 발생과 산소 발생 반응 촉매제로 사용되고 있다.

3.1 2차원 MOF 나노시트

2차원 MOF는 벌크 형태의 MOF와 비교하여 넓은 표면적, 촉매의 성능을 높일 수 있는 활성 부분으로의 접근성이 용이한 뛰어난 특성을 가지고 있다. Wu 그룹은 이차원 니켈(Ni)-이미다졸(Im) 기반의 제올라이트 이미다졸 골격체(Zeolitic Imidazole Framework: ZIF)를 이산화탄소 환원 반응 전기촉매로 사용했다⁷⁸⁾. 원심분리기 회전수에 따라 이차원 Ni(Im)₂ 나노시트를 다양한 두께로 합성이 시켜 5nm 두께의 이차원 Ni(Im)₂의 경우 높은 일산화탄소 선택도 (FE_{CO} = 78.8% -0.85V

그림 4. (a) Crystal structure of TCPP(Co)/ZrBTB nanosheet. Gray is C, blue is N, red is O, bright green is Co, pale blue is Zr, and cyan is H; (b) and (c) CO Faradaic efficiency for different samples at different operating voltages. Reproduced with permission from ref. [79]; Copyright 2019 WILEY.

vs. RHE)를 보여주고, 벌크 두께의 $\text{Ni}(\text{Im})_2$ 는 낮은 일산화탄소 선택도 ($\text{FE}_{\text{CO}} = 33.7\%$)를 보여준다. 이는 벌크에서 나노 크기로 되면서 표면-활성 부분의 밀도가 증가되는 특성을 확인할 수 있다. 또한 실험에서 5ml 수산화 암모늄(NH_4OH)을 5nm 두께의 이차원 $\text{Ni}(\text{Im})_2$ 합성에 사용하여 이산화탄소 환원 반응에 최고의 특성을 보여준다.

Zhang⁷⁹⁾ 그룹은 그림 4a와 같이 ZrBTB 나노시트 기질에 TCPP(Co) ((5, 10, 15, 20)-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin)에 접목하여 4768 h^{-1} (0.919 V vs. RHE)의 높은 TOF를 보여주고, 77% (0.769 V vs. RHE)의 높은 FE_{CO} 를 보여준다 (그림 4b). TCPP(Co)/ZrBTB 나노시트의 촉매 효율을 높이기 위해 p-(aminomethyl)benzoic acid

(PABA), psulfobebzoic acid potassium (PSBA), p-sulfamidobenzoic acid (PSABA) 등 다양한 화학 물질을 접목시켰다. TCPP(Co)/ZrBTB-PSABA는 가장 높은 $\text{FE}_{\text{CO}} = 85.1\%$ 와 5315 h^{-1} 의 TOF를 보여주는데 이는 화학물질 분자들이 Zr 부분을 덮어 수소 생산 반응을 저해하여 이산화탄소 환원 반응을 촉진시켜 나온 결과이다.

3.2 삼차원 MOFs

아연 기반 MOFs

MOFs는 금속 양이온과 촉매 부분을 활성화시키는 유기 리간드로 구성되어 있고, 초다공성, 조절 가능한 구조, 촉매 반응 촉진 등과 같은 특성으로 많은 분야에서

그림 5. The Faradaic efficiency (a) and current density (b) for CO product on ZIF-7, SIM-1, ZIF-108, and ZIF-8 at various potentials; (c) Most durable absorption centers of $^*\text{COOH}$ on various imidazole linkers of ZIFs, which are marked by orange arrows; (d) Reaction mechanism on 2-methylimidazole linker; (e) Calculated free energy with solvent effect corrections for CO_2RR (e) and HER (f) by DFT method. Reproduced with permission from ref. [81]; Copyright 2018, Elsevier.

연구되고 있다. 아연 금속은 가격적인 부분과 이산화탄소를 일산화탄소로 변환하는 특성으로 MOFs의 금속 노드로 이산화탄소 변환 전기촉매로 적합하다. Wang 그룹은 아연 제올라이트 이미다졸 골격체 (ZIF) 합성에 성공하여 이산화탄소 변환 전기촉매 전구체로 사용하였다⁸⁰⁾. Wang은 Zn^{2+} 가 촉매 반응의 중요한 기능을 하여 이산화탄소를 일산화탄소로 변환 시 65%의 높은 FE_{CO} 를 보여준다고 설명하였다.

Jiang 그룹은 ZIF 구조에 2-methylimidazole, 2-nitroimidazole, benzimidazole, 4-methyl-

5imidazolecarboxaldehyde 와 같은 다양한 유기 링커를 합성시켜 각각 ZIF-8, ZIF-108, ZIF-7, SIM-1를 제작하였다⁸¹⁾. 2-methylimidazole을 이용한 ZIF-8은 81% (-1.1 V vs. RHE)의 높은 FE_{CO} 를 보여주고, ZIF-108은 큰 전류밀도 12.8 mA cm^{-2} (-1.3 V vs. RHE)를 보여준다(그림 5a). 밀도 범함수 이론 (DFT)으로 화학 계산을 진행하여 이산화탄소 분자가 이미다졸 링커의 $\text{C}(\text{sp}^2)$ 원자를 흡수한다는 것을 확인했다(그림 5a 및 b). ZIFs 아연 금속 노드의 $^*\text{COOH}$ 의 자유 에너지는 ZIFs 유기 링커 보다 높고, $^*\text{COOH}$ 와 $^*\text{H}$ 의 자유에너지를 통

그림 6. (a) Crystal structure of NNU-15; (b) Stability test of NNU-15 at a fixed potential of -0.6 V (vs. RHE); (c) Structural illustration for the absorption of CO₂ on Co(II) site; (d) Reaction mechanism of CO₂ conversion into CO; (e) The corresponding free energies for each step in CO₂RR. Reproduced with permission from ref. [83]; Copyright 2019, Elsevier.

해 이산화탄소 환원 반응의 4가지 촉매 중 ZIF-8이 가장 높은 효율을 보여준다는 것을 보여준다(그림 5c 및 d). 결과적으로 ZIF-8은 가장 낮은 ^{*}H 흡수 자유에너지로 인해 이산화탄소 환원 반응 촉매로 가장 높은 선택성을 보여준다는 것을 확인했다.

코발트(Co) 기반 MOFs

코발트 기반 물질은 코발트(Co)가 Co(I), Co(II), Co(III), Co(IV)를 포함한 다양한 환원-산화 상태로 존재할 수 있는 heterogeneous한 특성으로 유망한 촉매로 여겨진다. 코발트 기반 MOFs는 수소 생산 및 이산화탄소 환원 전기 촉매로 사용시, 본질적으로 낮은 전도성을 가지고 있어 화학 반응에 전도성을 가진 Fluorine doped Tin Oxide(FTO), 그래핀, 탄소섬유 등

에 도핑하여 사용한다. Kornienko 그룹은 FTO에 얇은 Al₂(OH)₂TCPP-Co 층을 도핑하여 이산화탄소 양극재로 이용했다^[82]. 전자 하나의 환원으로 생성된 Co(I)는 이산화탄소 환원 반응 전기 촉매 활성 역할을 하여 일산화탄소에 대해 높은 선택성인 76%(-0.7 V vs. RHE)의 FE_{CO}를 보여준다.

Huang 그룹은 그림 6a에 보이듯 NNU-15 단일 결정을 제작하여 이산화탄소 환원 반응 촉매로 사용했다^[83]. NNU-15는 99%(-0.6 V vs. RHE)의 FE_{CO}로 이산화탄소를 일산화탄소로 변환 시 탁월한 효율을 보여주고 110 시간이 지난 뒤에도 촉매 성능이 유지되는 높은 내구성을 가지고 있다(그림 6b). 코발트는 이산화탄소를 흡수하여 HCO₃⁻로 변환시키고, Co(I)는 이산화탄소 환원 반응 전기촉매 역할로 사용된다(그림 5c 및 d). 그림 6e

그림 7. (a) A graphical illustration for construction of a series of structures of M-PMOFs (M = Co, Fe, Ni, Zn); (b) The Faradaic efficiency for CO product on various structures of M-PMOFs; (c) Stability test of Co-PMOF at a fixed potential of -0.8 V (vs. RHE). Reproduced with permission from ref. [144]; Copyright 2018, Springer Nature.

는 자유에너지 전이상태에 대한 설명이다.

Wang 그룹은 지속적인 연구를 통해 metal-polyoxometalate MOF (M-PMOF) 구조 (M = Co, Ni, Fe, Zn)를 이산화탄소 환원 반응 촉매로 이용했다(그림 7a). 위의 4가지 금속을 사용한 촉매 중 Co-PMOF는 가장 높은 특성 (FE) 94%을 나타내고(그림 7b), 그림 7c에선 촉매의 안전성이 35시간 이상 유지된다는 것을 보여준다. 또한 Wang은 그림 8a 및 b에서 이산화탄소 환원 반응 단계의 자유 에너지를 계산하여 Co-PMOF가 가장 낮은 자유에너지로 인해 이산화탄소 환원에 최고의 재료란 것을 보여준다. 그림 8c 및 d는 Co(II)가 Co(I)로 환원되어 이산화탄소에서 일산화탄소로 변환되는 반응 메커니즘에 대한 설명이다.

철(Fe) 기반 MOFs

철 기반 MOFs는 코발트 기반 MOF와 마찬가지로 효율적인 이산화탄소 환원 전기 촉매로 사용된다. Dong

그룹은 PCN-222(Fe)/C라는 복합체를 만들어 이산화탄소 환원 반응 촉매로 사용했다. PCN-222(Fe)의 결정 구조와 형태학 구조는 그림 9a 및 b에 나타났다. 그림 9c는 처음 2시간 동안 촉매의 가장 높은 91%의 FE_{CO}와 높은 FE_{CO}를 10시간동안 유지하는 것을 보여준다. 전극의 경우도 10시간동안 안정하다는 것을 그림 9d에서 나타났다. Hod 그룹은 Fe-MOF-525를 FTO기판 위에 성장시켜 이산화탄소 변환 양극으로 사용했다⁸⁴⁾. 촉매에 2,2,2-trifluoroethanol(TFE)를 첨가하지 않았을 때, 54%의 FE_{CO}를 보여주지만 전해질에 TFE를 첨가했을 경우 60%의 FE_{CO}를 보인다.

구리(Cu) 기반 MOFs

아연, 코발트, 철 기반 MOFs는 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키는 재료로 사용되지만 이와 다르게 구리 기반 MOFs의 경우 이산화탄소를 폼산, 알코올, 탄화수소로 변환시키는 재료로 사용된다. Hinogami 그룹은

그림 8. (a) The corresponding free energies for each step in CO_2RR ; (b) Comparison of the free energy of reaction steps (ΔG_1 , ΔG_2 , and ΔG_3 indicate the free energy of $*COOH$ formation, $*CO$ formation, and CO desorption, respectively) in CO_2RR on M-PMOFs; (c), (d) Reaction mechanism of CO_2 conversion into CO on Co-PMOF catalyst. Reproduced with permission from ref. [144]; Copyright 2018, Springer Nature.

copper rubeanate MOF(CR-MOF)를 합성하여 이산화탄소 환원 반응 촉매 특성을 측정했다⁸⁵⁾. CR-MOF는 HCOOH 형성에 높은 선택성을 보이며 일반 구리전극보다 13배 빠른 $13.4 \mu mol/cm$ 속도를 가진다. 그 이유로 CR-MOF의 전자 밀도가 구리 금속에 비해 낮아 이산화탄소와의 약한 결합을 이끌어 HCOOH 형성을 촉진시키기 때문이다. Kumar 그룹은 용매가 $Cu_3(BTC)_2$ 의 이산화탄소 환원 특성에 영향을 주는가에 대한 연구를 진행하여 촉매를 N, N-dimethylformamide (DMF)와 tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBATFB) 혼합 용매 넣었을 때, HCOOH는 90%의 순도와 51%의 FE를 보여준다(그림 10)⁸⁶⁾. HCOOH가 생성되는 메커니즘은 $HCOO^-$ 가 DMF에서 양성자를 얻어 CO_2^{2-} 의 이화체화 과정으로부터 만들어진다.

3.3 전기화학 촉매용 MOF 복합체

앞서 언급했듯이 MOFs는 이산화탄소를 다양한 화합물로 변환하는 연구가 진행되고 있지만, 낮은 전하 전도도 때문에 전기 촉매 응용에 제한되었다. 이를 극복하기 위해 MOF의 특성을 바꿔 촉매 활동을 증가시키는 연구가 시작되었고, 특히 MOF 구조에 조절 가능한 기공을 결합시키거나 core-shell 구조로 MOF 복합체를 제작하여 활성 부분의 손실을 막음으로써 성능을 높였다⁸⁷⁾.

구리는 유용성,싼 가격, 여러 가지 화합물을 생산할 수 있는 특성과 나노 크기의 구리 나노입자가 전기화학적 집적을 막는 저항을 가지고 있어 전기화학 과정에서 이산화탄소 변환에 대한 높은 선택성을 가지고 있다. Hupp 그룹은 MOF(SIM)에 용액상 원자층 증착을 통해 Cu^{2+} 를 균일하게 증착시켜 NU-1000의 얇은 층을 생성했다. 전기화학 환원으로 형성되는 금속 구리 나노입자

그림 9. (a) A crystal structure of PCN-222(Fe); (b) SEM image of PCN-222(Fe); (c) The Faradaic efficiency for CO product of PCN-222(Fe)/C; (d) Stability test of Co-PMOF at a fixed potential of -0.6 V (vs. RHE). Reproduced with permission from ref. [145]; Copyright 2018, American Chemical Society.

는 Cu-SIM NU1000의 얇은 층의 전기활성으로 이산화탄소 변환을 유발한다⁸⁷⁾.

Luna 그룹은 이산화탄소 변환을 위해 두 단계의 layer-layer 방법과 용매열 합성법으로 MOF 재료를 Au nanoarchitecture microelectrodes (AuNMEs) 템플릿에 증착했다. MOF의 사용으로 일산화탄소 형성이 억제되고 AuNMEs에 소량의 메탄과 에탄이 발생했다. 게다가 MOF의 분해로 일산화탄소는 전기화학 시스템에서 -1.0 V(vs. RHE)의 전압을 인가할 때 생성되었다⁸⁸⁾.

Buonsanti 그룹은 Ag@Al-PMOF 하이브리드 구조를 제작하여 전기촉매 방법을 통해 이산화탄소 변환에 사용했다⁸⁹⁾. 합성한 Ag@Al-PMOF는 이산화탄소를 일산화탄소로 변환 시 Ag만을 사용했을 때 보다 수소 발생 반응을 급격하게 감소시켜 2배 높은 효율을 보여준다. 이러한 합성은 MOF 구조에서 나노 결정으로의 전하 이동을 증진시키고, 다공성의 MOF 구조는 물질 전달을 개선시킨다.

Lan 그룹은 MOF의 낮은 electron-donating과 전자 전도도를 개선하기 위해 MOF 구조의 전자 밀도를 증가시킬 수 있는 metallocene (MCp2)를 이용했다. 특히 CoCp₂@MOF545-Co는 이산화탄소를 일산화탄소로 변환 시 높은 선택성인 97% (-0.7 V vs. RHE.)의 FE_{CO}를 보여준다.

4. 이산화탄소 환원을 위한 광촉매용 MOF

Fujishima 그룹이 TiO₂를 발견한 이후로 수많은 반도체 광촉매에 대한 연구가 발전되고 진행 중에 있다⁹⁾. 반도체 광촉매는 VB와 CB 가장자리의 절대 위치에 따라 달라 적절한 밴드갭 위치를 가지는 것이 중요하다. MOF는 이산화탄소 환원, 물분해⁹⁰⁾, 염료 분해⁹¹⁾ 등 광촉매 활동을 하는 유망한 물질로 MOF의 광촉매 반응은 ligand-to-metal charge transfer (LMCT), localized metal-to-ligand charge transfer (MLCT), the $\pi-\pi^*$

그림 10. (a) Graphical diagram of the preparation of Cu-BTC and 0D Cu/C-1000; (b) SEM image of Cu-BTC; (c) SEM image of 0D Cu/C-1000; (d) Proposed mechanism for electrocatalytic CO_2RR on 0D Cu/C-1000. Reproduced with permission from ref. [146]; Copyright 2017, American Chemical Society.

transition of the aromatic ligand와 같은 반복적인 세 가지 다른 반응이 일어나며 발생한다⁹²⁾. 또한 금속 클러스터와 유기 링커의 존재로 MOF는 광수집 부분을 제공하여 넓은 광흡수 범위와 적절한 밴드갭 에너지, 향상된 이산화탄소 흡착 용량 및 효율을 달성할 수 있다⁹³⁾.

반도체와 귀금속을 포함한 MOF 기반 하이브리드 복합체 광촉매는 태양빛 스펙트럼을 흡수하는데 효율적이다. MOF 기반 이산화탄소 환원 광촉매는 다음과 같은 장점을 가지고 있다: (i) MOF는 높은 결정성과 다공성으로 금속 클러스터와 유기 링커 간 광발생된 전자의 쉬운 전하 이동이 가능하고 인접한 기공에서는 반응의 물질전달이 촉진된다⁹⁴⁾. (ii) 우수한 흡착 특성을 통해 기공 채널 주변에 높은 농도의 이산화탄소를 가질 수 있어 환원의 효율성을 높인다⁹⁵⁾. (iii) 넓은 비표면적을 가진 MOF의 구조는 금속 나노 입자를 수용하는 전자 수용체의 역

할을 하여 보다 효율적으로 전하를 분리한다⁹⁶⁾. 따라서 MOF의 흡착능력은 표면적을 늘려 개선하고, 금속 부위와 흡착 엔탈피의 총량을 늘려 촉매 활성을 높인다⁹⁷⁾. 앞서 언급한 여러 가지 장점으로 MOF는 유망한 이산화탄소 광촉매로 연구된다.

다음으로 나오는 내용은 태양광선 조사 시 반도체, 광증감제, 금속 나노입자 복합체 제작과 같이 다른 재료와의 최적화를 통해 성능과 전하 전달 능력을 향상시켜 이산화탄소 흡수 용량, 활성 촉매 선택에 대한 MOF의 이산화탄소 광환원 효율을 향상시키는 방법에 대한 몇 가지 예를 보여줄 것이다.

4.1 MOF 광촉매

뛰어난 이산화탄소 화학흡착과 활성화 특성으로 MOF는 이산화탄소 광환원에 높은 효율과 안정성을 가지고

있고, MOF의 반도체 성질은 광유도된 전자의 쉬운 수집과 광촉매 특성에 영향을 끼치는 본질적인 특성을 결정한다⁹⁸⁾. MOF의 다공성 구조는 높은 이산화탄소 결합 에너지를 가지고 환원 반응을 촉진할 수 있어 외부 금속 양이온은 MOF의 유기 링커나 금속 노드에 주입되어 MOF의 광촉매 특성을 효율적으로 증가시킨다는 것을 증명했다⁹⁹⁾.

금속 클러스터

MOF는 다공성의 유기 링커와 금속 클러스터로 형성되며 1차원, 2차원, 3차원 구조를 가지고 있다¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾. MOF의 금속 클러스터는 이산화탄소 라디칼 흡수를 위한 환원 역할을 하고 이산화탄소 환원 광촉매 활동을 개시한다. 타이타늄, 지르코늄, 철 기반 MOF는 이산화탄소 환원 반응 광촉매로 가장 활발한 연구가 되고 있다. 이와 같이 광활성 금속 클러스터는 광여기된 전자를 붙잡아두어 광촉매 반응을 가속화하는 반도체 역할을 하며 이는 전자-정공 쌍의 재조합 속도를 더욱 감소시킨다¹⁰²⁾. MOF는 금속 이온과 유기 링커는 특성을 쉽게 조절하고 수정할 수 있다는 장점으로 향상된 성능을 가질 수 있고, 금속 이온의 다른 원자가 상태(Ti^{4+}/Ti^{3+} , Zr^{4+}/Zr^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+})를 가지게 때문에 효율적인 광촉매 환원이 가능하다.

다양한 원자가 상태(Ti^{4+}/Ti^{3+} , Zr^{4+}/Zr^{3+})를 가진 지르코늄과 타이타늄은 고다공성과 화학 반응에서의 높은 안정성으로 인해 MOF의 금속 노드로 적합하다¹⁰³⁻¹⁰⁴⁾. 가장 많은 연구가 진행된 지르코늄 기반 MOF ($UiO-66(Zr)$)는 $Zr_6O_4(OH)_4$ 와 benzene-1,4-dicarboxylic acid (BDC) 리간드로 형성된다¹⁰⁵⁾. 연구에 따르면 $UiO-66(Zr)$ 는 수소 생산 반응에 대한 광촉매로 좋은 결과를 보여줬지만, 태양빛 조사할 시 유기 링커 (BDC)와 $Zr-O$ 간 비효율적인 전자 전이로 인해 이산화탄소 환원 광촉매로 좋지 않은 결과를 보여준다¹⁰⁶⁾. 이와 달리 일부 보고에서는 태양빛 조사 시 금속-금속 전하 전달을 통한 MOF 양이온의 부분 치환으로 광촉매 성능을 개선했다¹⁰⁷⁾. 2017년 Tu 그룹은 microwave-assisted 방법을 이용하여 $UiO-66(Zr)$ 의 지르코늄-옥소 클러

스터에 있는 $Zr(IV)$ 금속을 $Ti(IV)$ 금속으로 부분 치환하여 ($UiO-66(Zr/Ti)-M$ 제작했다¹⁰⁸⁾. 지르코늄 금속을 일부 타이타늄 금속으로 치환을 하면 band-edge alignment를 통해 MOF의 전지 특성과 전하 이동 속도가 개선이 되어 우수한 성능을 보여준다¹⁰⁷⁾. 또한 $UiO-66(Zr/Ti)-M$ 구조는 유기 링커 (BDC)에서 $Zr-O$ 클러스터로 엑시톤의 전하 이동에 도움을 주어 훌륭한 광촉매 활동을 보여준다. 다른 금속 이온도 다양한 전략을 통해 MOF의 지르코늄 이온을 대체하여 이산화탄소 환원 반응 광촉매로 높은 특성을 보여주는데, 예를 들어 BDC 링커 대신에 NH_2-BDC 를 사용하여 $NH_2-UiO-66(Zr)$ ¹⁰⁹⁾을 합성하거나 Post-Synthetic Exchange (PSE)를 이용하여 Ti^{4+} 이온을 Zr^{4+} 로 치환하여 합성한 $NH_2-UiO66(Zr/Ti)$ 을 그림 11a에서 보여준다. 그림 11b는 Post-Synthetic Incorporation (PSI)으로 Cr^{3+} 와 Ga^{3+} 금속 이온을 지르코늄 이온으로 대체하여 $UiO-66-CrCAT$ 와 $UiO-66-GaCAT$ 합성에 성공하는 것을 보여준다¹¹⁰⁾.

BDC 리간드와 $Ti_3O_8(OH)_4$ secondary building units (SBUs)로 구성된 초다공성 타이타늄 MOF인 MIL-125(Ti)는 이산화탄소 환원 광촉매로 널리 연구 중에 있다. 한 연구는 이산화탄소 환원 촉매로 MIL-125(Ti)을 사용하여 태양빛을 조사하거나 아세토니트릴 용매에 넣을 경우 2.41×10^{-6} mol의 폼산염을 생산하는 것을 보고했다. 또한 BDC 유기링커를 2-aminoterephthalic acid (H_2ATA)로 치환하여 합성한 MIL-125(Ti)는 광촉매로 활동에서 눈에 띄게 향상된 특성을 가지고 있다는 것을 확인했다⁵⁴⁾.

철 기반 MOFs는 Fe-O 클러스터의 존재로 이산화탄소 환원 광촉매로 많은 주목을 받고 있는데, 특히 가시광선을 조사 시 광여기된 전자가 O^{2-} 에서 Fe^{3+} 로 직접 유도되어 Fe^{2+} 를 형성할 수 있다¹¹¹⁾. 다른 보고에선 가시광선 조사 시 철 기반 MOF로 MIL-101(Fe), MIL-53(Fe), MIL-88B(Fe)를 이산화탄소 환원 광촉매로 사용했다¹¹²⁾. 세 가지 촉매 중 트리에탄올아민이 포함된 아세토니트릴 용매에서 생성되는 MIL-101(Fe)는 59.9 μmol 의 높은 molar rate를 보였다. MIL-101(Fe)은 불

그림 11. (a) Proposed enhanced mechanism for the photocatalytic reactions over NH₂-UiO-66(Zr/Ti). Reproduced with permission from ref[107]; Copyright 2015, Royal Society of Chemistry. (b) Preparation of UiO-66-CrCAT and UiO-66-GaCAT through post-synthetic exchange (PSE) and metalation. Reprinted with permission from ref[110]; Copyright 2011, American Chemical Society. (c) Dual excitation pathways over amino-functionalized Fe-based MOFs. Reprinted with permission from ref[147]; Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

포화된 철의 존재로 이산화탄소 환원 광촉매 특성을 향상시키고 amine 그룹을 이용한다면 더 향상된 특성을 가질 수 있다는 것을 그림 11c에서 보여준다. NH₂-MIL-101(Fe)는 MIL-101(Fe)에 비해 세 배 높은 178 μmol의 폼산염 생산을 보여준다.

유기 링커

앞선 언급한 금속 클러스터와 마찬가지로 유기 링커와 키넥터(amino-modification, photosensitizer-functionalization, electro-rich conjugated linking)를 이용하여 MOF 재료의 광촉매 성능을 올리는 다양한 방법이 존재하는데 광범위한 광흡수, 높은 전자 밀도, 광발생된 전하 운반체의 낮은 재결합 속도, 이산화탄소와의 강한 결합 등이 MOF의 광촉매 활동을 결정한다⁹³⁾.

이론 및 실험을 통해 aromatic polycarboxylates를 MOF 유기링커로 사용하면 높은 전하 밀도로 광발생 전자를 쉽게 제공한다. 또한 NH₂ 그룹을 유기링커로 사용

하면 이산화탄소 환원 광촉매 특성 향상에 실질적인 도움이 된다⁵⁴⁾. 벤젠 고리의 π*-오비탈과 amine의 비결합 전자의 상호작용이 anti-bonding에 대한 광촉매 반응을 촉진한다¹¹³⁾. 또한, 금속 나노입자가 구체화되는 것은 광분해 활성에 확연한 개선을 가지고 온다¹¹⁴⁾.

Fu 그룹은 태양빛 조사 시 amine 그룹을 이용하여 MIL-125(Ti)의 흡수와 광환원 특성을 바꾸었다⁵⁴⁾. 이러한 방법으로 MOF에서 파생되어 만들어진 NH₂-MIL-125(Ti)는 기존 MIL-125(Ti)에 비해 2배 높은 우수한 활성을 보여주는데, 이는 이산화탄소 분자와 변형된 amine 유기 링커 간 접촉 때문이다. 또한 NH₂-MIL-125(Ti)는 350의 넓은 흡수 범위를 가지며 트리에탄올아민이 포함된 아세트니트릴 용매에서 8.14 μmol의 높은 폼산염 생산을 보여준다. Logan 그룹은 NH₂-BDC의 리간드를 nitrogen-alkyl 그룹이 포함된 리간드로 대체하여 체인 길이(methyl부터 n-heptyl)에 따른 영향을 연구했다(그림 12a)¹¹⁵⁾. N-alkyl 치환의 체

그림 12. a) Crystal structure of MIL-125(Ti) and b) molecular structures of a series of NH₂-BDC linkers with N-alkyl groups. c) CO₂ adsorption-desorption isotherms and d) optical band gap width of a series of isostructural Ti-based MOF photocatalysts with different linkers. e) Kinetic plot for photocatalytic CO₂ reduction over MIL-125-NHMe and MIL-125-NHhep. f) Quantum yields of a series of isostructural Ti-based MOF photocatalysts with different linkers for photocatalytic CO₂ reduction. Reproduced with permission from ref[115] Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

인 길이가 증가함에 따라 양자 수율과 반응속도가 향상되었다(그림 12c-f). 다른 연구에서는 UiO-66(Zr)의 BDC를 NH₂-BDC로 치환하여 초다공성 NH₂-UiO-66(Zr)을 성공적으로 제작하였다¹⁰⁹⁾. 제작된 NH₂-UiO-66(Zr)는 광흡수 전자 이동을 확대하고 이산화탄소 흡착 능력을 증가시켜 확연한 광촉매 활성을 향상시켰다.

4.2 MOF 복합체 활용 광촉매

연구를 통해 발생된 전하의 분리와 이동에 개선을 주거나 전하의 재결합을 줄이는 것이 이산화탄소 광환원 효율을 증가시키는데 중요한 것을 확인했다. MOF는 높은 이산화탄소 흡착, 넓은 표면적, 조절 가능한 구조, 광학적 특성과 같은 뛰어난 특성으로 인해 이산화탄소 환원 광촉매로 엄청난 잠재력을 가지고 있다. MOF의 광환원 활성을 개선하기 위해 금속, 탄소, 반도체, 광증감

제 등을 MOF 구조에 합쳐 한 물질에서 다른 물질로의 광발생 전자 이동을 증가시키고, 흡착과 활성 부분을 증가시켜 효율적인 전하 분리 과정을 이끌어낸다¹¹⁶⁻¹¹⁹⁾.

MOF-광증감제 복합체

루테튬(Ru), 레늄(Re), Ir(이리튬) 기반 polypyridine 구성은 MOF의 전자 이동 능력 개선을 위해 광범위하게 이용하고 있다^{110, 120-126)}. 이러한 광증감제는 활성 부분과 감광성 종을 도입하여 전자-정공 쌍을 형성할 수 있는 빛을 만들어 낸다^{127, 128)}. BPDC 링커와 비슷한 구조와 전이금속-카르보닐 복합체와의 조정으로 2,2-Bipyridine-5,5-dicarboxylic acid (5,5-dcbpy), 2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylic acid (4,4-dcbpy)를 종종 광증감제 형태로 사용한다. Li 그룹의 연구에 따르면 Ru(CO)₂Cl₂와 MOF-253 (Al(OH)(5,5-dcbpy))를 결합하여 MOF-253-Ru(CO)₂Cl₂를 제작하였다. 태

양빛 조사 시 촉매는 트리에탄올아민이 포함된 아세트 니트릴 용매에서 0.09 μmol 의 수소와 0.67 μmol 의 폼산염, 1.86 μmol 의 일산화탄소를 만들어낸다. 반면, MOF-253는 같은 조건에서 생산물을 만들어 내지 못했다¹²⁴. Cohen 그룹은 $\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_5\text{Br}$ 의 Mn^{I} 부분과 MOF의 N,N-chelating 부분 간의 조합으로 수정된 bpy를 포함한 UiO-67-dcbpy를 제작하였다¹²⁹. 20시간의 광선 조사 후, 만들어진 UiO-67-Mn(bpy)(CO)3BR 광촉매는 BNAH와 $\text{Ru}^{\text{II}}(4,4\text{'-dcbpy})_3$ 에서 118^{-1} 의 turnover frequency (TOF)와 110 ± 13 의 폼산염 형성에 도달하였다. 이 과정은 몇 가지 단계가 필요한데, 가시광선 조사 시 $\text{Ru}^{\text{II}}(4,4\text{'-dcbpy})_3$ 광증감제는 BNAH로부터 여기된 전자를 수용하며 광촉매 환원을 시작한다. 수정된 MOF 구조의 Mn^+ 이온은 $\text{Ru}^{\text{II}}(4,4\text{'-dcbpy})_3$ 에서 전자를 수용하여 일산화탄소가 쉽게 Mn 부분에 부착되며, TEOA의 도움을 받아 전자를 수용하고 폼산염으로 환원되기 때문이다.

MOF-반도체 복합체

일산화탄소 환원 광촉매 반응에 뛰어난 반도체 광촉매는 MOF 재료와 결합을 통해 일산화탄소 포획에 있어 높은 성능을 가지고 있어 광촉매로 최적의 이점을 가지고 있다. Zhang 그룹은 태양빛 조사 시 CO_2 광환원을 위한 전자 도너로 ZIF-8을 TiO_2 광촉매를 결합시켰다¹³⁰. ZIF-8/ TiO_2 하이브리드 구조는 ZIF-8 양에 따라 1-3 단계로 성장시켜 각각 Ti-MOF-1, Ti-MOF-2, Ti-MOF-3를 제작했다. 그 중, Ti-MOF-2는 일반적인 TiO_2 필름에 비해 높은 일산화탄소($0.53 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$), 메탄($0.18 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) 생성을 보여준다.

Wang 그룹은 CdS 나노입자를 Co-ZIF-8과 결합시켜 Co-ZIF-9/CdS를 제작했다. 태양빛을 조사 시, 제작된 촉매는 일산화탄소를 일산화탄소로 변환시키는 광환원 촉매 특성을 보인다¹³¹. Co-ZIF-9/CdS 촉매는 50.4 μmol 의 일산화탄소와 11.1 μmol 의 수소 분자를 생산시키는데, 같은 조건에서 CdS 나노입자 (0.5×10^{-6} mol)의 일산화탄소, 1.6×10^{-6} mol의 수소)에 비해 높은 효율을 보여준다. 반도체 CdS는 태양빛 조사 시 전하 운

반체를 발생시키고 광발생된 전자는 MOF 물질에서 흡착된 일산화탄소를 일산화탄소로 환원시키고, 반응 동안 여기된 전자에 의해 수소 분자가 형성된다. 이를 통해 반도체와 MOF 이형접합 촉매 제작은 광발생된 전하의 분리에 효율적인 특성을 가지고 있다는 것을 확인하였다^{119,132}.

Shi 그룹은 양전하와 음전하를 가진 정전기학 합성을 통해 UiO-66와 반도체 carbon nitride nanosheets (CNNS)를 결합시켜 UiO-66/CNNS 복합체를 제작했다¹³³. UiO-66/CNNS 복합체 구조의 CNNS와 UiO-66 표면의 상세한 접합은 Transmission Electron Microscopy (TEM)을 이용하여 분석했다. 복합체 구조는 일반적인 CNNS에 비해 높은 일산화탄소 흡착 능력으로 일산화탄소를 형성한다. UiO-66/CNNS의 일산화탄소 광환원 장기 안전성을 확인하기 위해 decay curves를 이용했다. 복합체의 반응 메커니즘은 다음과 같다: CNNS에 비해 낮은 LUMO 에너지 준위를 가진 UiO-66은 광발생된 전자의 쉬운 이동으로 복합체에 풍부한 전자를 제공하여 일산화탄소 변환 효율을 높인다.

반도체 graphitic carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)는 MOF와 합성 시, 형태학, 구조학적으로 일산화탄소 변환 광촉매 특성을 바꾼다. Wang 그룹은 메조포러스 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 를 광수집체, Co-ZIF-9를 촉매로 사용하여 Co-ZIF-9/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 복합체를 제작했다¹³⁴.

앞서 언급한 (TiO_2 , CdS, $g\text{-C}_3\text{N}_4$) 반도체 물질뿐만 아니라 여러 가지 반도체 물질을 MOF와의 결합을 통해 복합체를 제작한다. Li 그룹은 TiO_2 나노입자를 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate(octahedral microcrystals) 표면에 성장시켜 core-shell 구조를 가진 반도체 복합체를 메탄가스 생성을 위해 합성했다(그림 13a-c)¹³⁵. 제작된 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_3(\text{BTC})_2$ 는 일반 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 와 비교했을 때 보다 뛰어난 일산화탄소 흡착 능력을 가지고 있다. 그림 13e를 통해 태양빛 조사 시 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_3(\text{BTC})_2$ 의 우수한 광환원 특성과 선택성을 보여준다. 그림 13f는 TiO_2 와 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_3(\text{BTC})_2$ 간 계면 상태 형성을 통해 흡착과 광발생 움직임을 확인하여 전하 분리의 효율 개선을 보여준다. 종합적으로 광환원 특

그림 13. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{TiO}_2$ composite: a) schematic illustration, b) TEM image, and c) scanning electron microscopy (SEM) images. d) The comparison of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{TiO}_2$ for the adsorption-desorption isotherm, e) The comparison of TiO_2 , $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, and $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2@ \text{TiO}_2$ for the performance of photocatalytic CO_2 conversion, f) ultrafast transient absorption, and g) photoexcited dynamics. h) The optimized structure of a CO_2 molecule adsorbed on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. i) Change of E_B for CO_2 reduction after the addition of a one or two-electron charge. Reproduced with permission from ref[135]. Copyright 2014, Wiley online library.

성 개선을 위해 복합체 물질의 쉬운 전하 분리를 가능하게 하는 이산화탄소 분자에 대한 흡착 능력을 극대화해야 한다.

MOF-금속 복합체

귀금속 나노입자는 높은 에너지 준위로 인해 광발생 전하 운반체의 분리가 가능하다. 나노 크기의 귀금속을 MOF 구조와 결합시켜 광발생 전자와 정공의 재결합 속도가 감소되어 이산화탄소 환원 촉매로 각광받고 있다¹³⁶⁻¹³⁷⁾.

Choi와 그의 동료는 Ag 나노큐브와 Re-complex 광증감제 결합시켜 광촉매로 이용했다¹³⁸⁾. 복합체 촉매는 core-shell 구조로 $\text{Ag} \subset \text{Re}_n\text{-MOF}$ 라는 이름을 붙여지는데 그림 14a-h에서와 같이 n은 단위 셀의 Re^I

(5,5-dcbpy)(CO)₃Cl 수를 나타낸다. 광촉매 활동은 복합체 구조의 shell의 두께와 Re complex의 농도에 따라 다르며 $\text{Re}_3\text{-MOF}$ 가 16nm의 두께를 가질 때 일반 $\text{Re}_3\text{-MOF}$ 에 비해 태양 광선 스펙트럼에서 매우 강한 산란 피크를 가지고 있어 최대 광환원 성능을 보여준다.

Li 그룹은 Pt, Au와 같은 귀금속을 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 에 도핑하여 광촉매로 사용했다¹³⁹⁾. NH_2 를 MIL-125(Ti) 에 도핑한 촉매의 경우 폼산염을 생산한 반면 금속을 도핑한 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 촉매는 수소 분자와 폼산염을 생산한다. 이는 귀금속의 전자를 가두는 독특한 성질로 인해 수소 발생 반응을 이끌어낸다. 8시간의 태양빛 조사 시 NH_2 를 MIL-125(Ti) 에 도핑한 촉매는 10.75 μmol 의 폼산염을 생산하고 Pt를 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 에 도핑한 촉매는 12.96 μmol 의 폼산염을 생산

그림 14. (a) Synthetic scheme of Re_n-MOF. (b) The structure of Ag-Re_n-MOF. (c) Photocatalytic conversion activities of Re_n-MOF under visible-light irradiation. (d, e) TEM images of Ag-Re_n-MOF. (f) The comparison of Ag nanocubes, Re₃-MOF, and Ag-Re₃-MOF 16 nm for the UV-vis spectrum. (g) The comparison of Ag-Re₃-MOF-33 nm, Cu-Re₂-MOF-33 nm, Ag-Re₃-MOF-16 nm, and Ag-Re₀-MOF-32 nm for photocatalytic conversion activity. (h) The comparison of Ag-Re₃-MOF-16 nm and Re complex for photocatalytic stability. Reproduced with permission from ref[138] Copyright 2017, American Chemical Society.

했다. 반면에 Au를 NH₂-MIL-125(Ti)에 도핑한 촉매의 경우 9.06 μmol의 낮은 포산염 생산 효율을 보였다.

그래핀과 같은 탄소 물질은 MOF와 결합 시 광증감제 역할을 하여 효율적인 이산화탄소 광환원 촉매 제작이 가능하며 이는 MOF의 광환원 성능을 증가시키는 전략이다¹⁴⁰⁾.

5. 결론

연구에 따르면 이산화탄소 전기환원 촉매, 광환원 촉매는 많은 연구를 통한 발전을 거듭하고 있지만 촉매의 효율성과 선택성이 낮기에 추가 연구가 필요한 상태이다. 촉매의 독특한 구조, 특성 및 구성은 우수한 이산화

탄소 환원 촉매 연구에 우선순위가 되어야 하며 연구자들은 이론 계산을 통해 새로 발견된 촉매의 반응 중간체와 에너지 방벽과 연관 있는 과전압을 확인하여 촉매를 생산하고 연구하기 위한 도구로 사용된다.

이산화탄소 환원 광촉매는 물분해에 이용되는 광촉매 공식과 메커니즘을 이용하여 새로운 구조와 특성을 가진 촉매를 제작하여 진보와 발전을 이루어낼 수 있으며 현재 MOF는 이산화탄소 분자 흡착을 증가시킬 수 있는 높은 다공성과 전자 이동이 쉽다는 특성으로 이산화탄소 환원 촉매제로 발전 중에 있지만 부족한 가시광선 흡수 능력, 촉매의 불안전성, 낮은 선택성은 효율적인 이산화탄소 환원 촉매 제작을 위해 해결해나가야 할 문제이다.

사사

본 연구는 한국 연구재단의 미래소재디스커버리 사업 지원으로 수행되었습니다. [grant number 2017M3D1A1039379]

REFERENCES

1. J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou, "Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks," *Coord. Chem. Rev.*, 255, 1791-1823 (2011).
2. S. Xiang, Y. He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen, "Microporous Metal-Organic Framework with Potential for Carbon Dioxide Capture at Ambient Conditions," *Nat. commun.*, 3, 954 (2012).
3. T. Grant, A. Guinan, C. Y. Shih, S. Lin, D. Vikara, D. Morgan, D. Remson, "Comparative Analysis of Transport and Storage Options from a CO₂ Source Perspective," *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 72, 175-191 (2018).
4. D. Y. Leung, G. Caramanna, M. M. Maroto-Valer, "An Overview of Current Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 39, 426-443 (2014).
5. D. Vikara, C. Y. Shih, S. Lin, A. Guinan, T. Grant, D. Morgan, D. Remson, "U. S. DOE's Economic Approaches and Resources for Evaluating the Cost of Implementing Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS)," *JSEE.*, 5, 307-340 (2017).
6. B. Hu, C. Guild, S. L. Suib, "Thermal, Electrochemical, and Photochemical Conversion of CO₂ to Fuels and Value-Added Products," *J. CO₂ Util.*, 1, 18-27 (2013).
7. Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, J. Yan, "Property Impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) Processes: A Review," *Energy Convers. Manage.*, 118, 204-222 (2016).
8. M. Halmann, "Photoelectrochemical Reduction of Aqueous Carbon Dioxide on P-type Gallium Phosphide in Liquid Junction Solar Cells," *Nature*, 275, 115-116 (1978).
9. T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, "Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders," *Nature*, 277, 637-638 (1979).
10. W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, "Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3703-3727 (2011).
11. J. W. Maina, C. Pozo-Gonzalo, L. Kong, J. Schütz, M. Hill, L. F. Dumée, "Metal Organic framework Based Catalysts for CO₂ Conversion," *Mater. Horiz.*, 4, 345-361 (2017).
12. M. Melchionna, P. Fornasiero, "Updates on the Roadmap for Photocatalysis," *ACS Catal.*, 10, 5493-5501 (2020).
13. M. Royer, *Compt. Rend.*, 1870, 731-732 (1870).
14. J. Augustynski, P. Kedzierzawski, B. Jermann, "Electrochemical Reduction of CO₂ at Metallic Electrodes," *Stud Surf Sci Catal.*, 114, 107-116 (1993).
15. T. Ma, Q. Fan, X. Li, J. Qiu, T. Wu, Z. Sun, "Graphene-based Catalysts for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction," *J. CO₂ Util.*, 18, 168-182 (2019).
16. H. Wang, Y. Chen, X. Hou, C. Ma, T. Tan, "Nitrogen-Doped Graphenes as Efficient Electrocatalysts for the Selective Reduction of Carbon Dioxide to Formate in Aqueous Solution," *Green Chem.*, 18, 3250-3256 (2016).
17. J. Yuan, W.-Y. Zhi, L. Liu, M.-P. Yang, H. Wang, J.-X. Lu, "Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal-Free N-Functionalized Graphene Oxide Electrodes," *Electrochim. Acta*, 282, 694-701 (2018).
18. D. Kong, J. J. Cha, H. Wang, H. R. Lee, Y. Cui, "First-Row Transition Metal Dichalcogenide Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction," *Energy Environ. Sci.*, 6, 3553-3558 (2013).
19. X. Chia, A. Ambrosi, Z. Sofer, J. Luxa, M. Pumera, "Catalytic and Charge Transfer Properties of Transition Metal Dichalcogenides Arising from Electrochemical Pretreatment," *ACS nano*, 9, 5164-5179 (2015).
20. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, "The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets," *Nat. Chem.*, 5, 263 (2013).
21. M. Asadi, K. Kim, C. Liu, A. V. Addepalli, P. Abbasi, P. Yasaei, P. Phillips, A. Behranginia, J. M. Cerrato, R. Haasch, "Nanostructured Transition Metal

- Dichalcogenide Electrocatalysts for CO₂ Reduction in Ionic Liquid,” *Science*, 353, 467-470 (2016).
22. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, “Metal–Organic Framework Materials as Catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1450-1459 (2009).
 23. B. Y. Xia, Y. Yan, N. Li, H. B. Wu, X. W. D. Lou, X. Wang, “A Metal–Organic Framework-Derived Bifunctional Oxygen Electrocatalyst,” *Nat. Energy*, 1, 15006 (2016).
 24. D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, “Metal-organic frameworks: opportunities for catalysis,” *Angewandte Chemie*, 48, 7502-7513 (2009).
 25. M. A. Tekalgne, H. Do, A. Hasani, Q. Van Le, H. Jang, S. Ahn, S. Kim, “Two-Dimensional Materials and Metal-Organic Frameworks for the CO₂ Reduction Reaction,” *Materials Today Advances*, 5, 100038 (2020).
 26. J. Tang, J. R. Durrant, D. R. Klug, “Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO₂. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry,” *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13885-13891 (2008).
 27. H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, “Introduction to Metal–Organic Frameworks,” *Chem. Rev.*, 112, 673-674 (2012).
 28. X. Li, J. Wen, J. Low, Y. Fang, J. Yu, “Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO₂ to Solar Fuel,” *Science China Materials*, 57, 70-100 (2014).
 29. Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, “Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations,” *Chem. Rev.*, 114, 9987-10043 (2014).
 30. D. A. Gomez-Gualdron, T. C. Wang, P. García-Holley, R. M. Sawelewa, E. Argueta, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, “Understanding Volumetric and Gravimetric Hydrogen Adsorption Trade-off in Metal–Organic Frameworks,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 33419-33428 (2017).
 31. S. Øien-Ødegaard, B. Bouchevreau, K. Hylland, L. Wu, R. Blom, C. Grande, U. Olsbye, M. Tilset, K. P. Lillerud, “UiO-67-Type Metal–Organic Frameworks with Enhanced Water Stability and Methane Adsorption Capacity,” *Inorg. Chem.*, 55, 1986-1991 (2016).
 32. D. K. Maity, A. Halder, B. Bhattacharya, A. Das, D. Ghoshal, “Selective CO₂ Adsorption by Nitro Functionalized Metal Organic Frameworks,” *Cryst. Growth Des.*, 16, 1162-1167 (2016).
 33. J. Duan, S. Chen, C. Zhao, “Using a Quantum Work Meter to Test Non-Equilibrium Fluctuation Theorems,” *Nat. Commun.*, 8, 1-7 (2017).
 34. W. Wang, X. Xu, W. Zhou, Z. Shao, “Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting,” *Adv. Sci.*, 4, 1600371 (2017).
 35. G. Zhong, D. Liu, J. Zhang, “The Application of ZIF-67 and its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts,” *J. Mater. Chem.*, 6, 1887-1899 (2018).
 36. X. Xiao, S. Zheng, X. Li, G. Zhang, X. Guo, H. Xue, H. Pang, “Facile Synthesis of Ultrathin Ni-MOF Nanobelts for High-Efficiency Determination of Glucose in Human Serum,” *J. Mater. Chem. B*, 5, 5234-5239 (2017).
 37. Y. Sun, Y. Li, N. Wang, Q. Q. Xu, L. Xu, M. Lin, “Cu(II) Metal-Organic Framework Encapsulated in Carbon Paste Electrode for High-Performance Non-Enzymatic Glucose Sensing,” *Electroanalysis*, 30, 474-478 (2018).
 38. P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, “Metal Organic Frameworks for Sensing Applications,” *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 73, 39-53 (2015).
 39. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, “Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 5974-5978 (2006).
 40. 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, “Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks,” *Science*, 329, 424-428 (2010).
 41. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. z. r. Yazaydin, J. T. Hupp, “Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?,” *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15016-15021 (2012).
 42. R. Li, W. Zhang, K. Zhou, “Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of

- CO₂,” *Adv. Mater.*, 30, 1705512 (2018).
43. D. Li, M. Kassymova, X. Cai, S.-Q. Zang, H.-L. Jiang, “Photocatalytic CO₂ reduction over Metal-Organic Framework-Based Materials,” *Coord. Chem. Rev.*, 412, 213262 (2020).
 44. J. M. Lin, C. T. He, Y. Liu, P. Q. Liao, D. D. Zhou, J. P. Zhang, X. M. Chen, “A Metal-Organic Framework with a Pore Size/Shape Suitable for Strong Binding and Close Packing of Methane,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 4674-4678 (2016).
 45. B. M. Connolly, M. Aragonés-Anglada, J. Gandara-Loe, N. A. Danaf, D. C. Lamb, J. P. Mehta, D. Vulpe, S. Wuttke, J. Silvestre-Albero, P. Z. Moghadam, “Tuning Porosity in Macroscopic Monolithic Metal-Organic Frameworks for Exceptional Natural Gas Storage,” *Nat. Commun.*, 10, 1-11 (2019).
 46. S. M. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepúlveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, “Metal-Organic and Covalent Organic Frameworks as Single-Site Catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, 46, 3134-3184 (2017).
 47. A. J. Clough, J. W. Yoo, M. H. Mecklenburg, S. C. Marinescu, “Two-Dimensional Metal-Organic Surfaces for Efficient Hydrogen Evolution from Water,” *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 118-121 (2015).
 48. R. Dong, Z. Zheng, D. C. Tranca, J. Zhang, N. Chandrasekhar, S. Liu, X. Zhuang, G. Seifert, X. Feng, “Immobilizing Molecular Metal Dithiolene-Diamine Complexes on 2D Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic H₂ Production,” *Chem. Eur. J.*, 23, 2255-2260 (2017).
 49. Y. P. Wu, W. Zhou, J. Zhao, W. W. Dong, Y. Q. Lan, D. S. Li, C. Sun, X. Bu, “Surfactant-Assisted Phase-Selective Synthesis of New Cobalt MOFs and Their Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 13001-13005 (2017).
 50. X. Zhao, B. Pattengale, D. Fan, Z. Zou, Y. Zhao, J. Du, J. Huang, C. Xu, “Mixed-Node Metal-Organic Frameworks as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction,” *ACS Energy Lett.*, 3, 2520-2526 (2018).
 51. B. A. Johnson, A. Bhunia, S. Ott, “Electrocatalytic Water Oxidation by a Molecular Catalyst Incorporated into a Metal-Organic Framework Thin Film,” *Dalton Trans.*, 46, 1382-1388 (2017).
 52. Z. Xue, K. Liu, Q. Liu, Y. Li, M. Li, C.-Y. Su, N. Ogiwara, H. Kobayashi, H. Kitagawa, M. Liu, “Missing-Linker Metal-Organic Frameworks for Oxygen Evolution Reaction,” *Nat. Commun.*, 10, 1-8 (2019).
 53. J. Jiang, L. Huang, X. Liu, L. Ai, “Bioinspired Cobalt-Citrate Metal-Organic Framework as an Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 7193-7201 (2017).
 54. Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, “An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 3364-3367 (2012).
 55. F. Guo, Y.-P. Wei, S.-Q. Wang, X.-Y. Zhang, F.-M. Wang, W.-Y. Sun, “Pt Nanoparticles Embedded in Flowerlike NH₂-UiO-68 for Enhanced Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction,” *J. Mater. Chem. A*, 7, 26490-26495 (2019).
 56. F. Guo, S. Yang, Y. Liu, P. Wang, J. Huang, W.-Y. Sun, “Size Engineering of Metal-Organic Framework MIL-101(Cr)-Ag Hybrids for Photocatalytic CO₂ Reduction,” *ACS Catal.*, 9, 8464-8470 (2019).
 57. S.-Q. Wang, X.-Y. Zhang, X.-Y. Dao, X.-M. Cheng, W.-Y. Sun, “Cu₂O@Cu@UiO-66-NH₂ Ternary Nanocubes for Photocatalytic CO₂ Reduction,” *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 10437-10445 (2020).
 58. X.-Y. Dao, X.-F. Xie, J.-H. Guo, X.-Y. Zhang, Y.-S. Kang, W.-Y. Sun, “Boosting Photocatalytic CO₂ Reduction Efficiency by Heterostructures of NH₂-MIL-101(Fe)/g-C₃N₄,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 3946-3954 (2020).
 59. L. Zhao, Z. Zhao, Y. Li, X. Chu, Z. Li, Y. Qu, L. Bai, L. Jing, “The Synthesis of Interface-Modulated Ultrathin Ni(ii) MOF/g-C₃N₄ Heterojunctions as Efficient Photocatalysts for CO₂ Reduction,” *Nanoscale*, 12, 10010-10018 (2020).
 60. L. Chen, Y. Wang, F. Yu, X. Shen, C. Duan, “A Simple Strategy for Engineering Heterostructures of Au Nanoparticle-Loaded Metal-Organic Framework Nanosheets to Achieve Plasmon-Enhanced Photocatalytic CO₂ Conversion under Visible Light,” *J. Mater. Chem. A*, 7, 11355-11361 (2019).
 61. Y. Liu, J.-H. Guo, X.-Y. Dao, X.-D. Zhang, Y. Zhao, W.-Y. Sun, “An Iron-Nitrogen Doped Carbon and CdS Hybrid Catalytic System for Efficient

- CO₂ Photochemical Reduction,” *Chem. Commun.*, 56, 4110-4113 (2020).
62. D. L. T. Nguyen, C. W. Lee, J. Na, M.-C. Kim, N. D. K. Tu, S. Y. Lee, Y. J. Sa, D. H. Won, H.-S. Oh, H. Kim, “Mass Transport Control by Surface Graphene Oxide for Selective CO Production from Electrochemical CO₂ Reduction,” *ACS Catal.* (2020).
 63. J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, “Computational High-Throughput Screening of Electrocatalytic Materials for Hydrogen Evolution,” *Nat. Mater.*, 5, 909-913 (2006).
 64. W. J. Durand, A. A. Peterson, F. Studt, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, “Structure Effects on the Energetics of the Electrochemical Reduction of CO₂ by Copper Surfaces,” *Surf. Sci.*, 605, 1354-1359 (2011).
 65. W. A. Smith, T. Burdyny, D. A. Vermaas, H. Geerlings, “Pathways to Industrial-Scale Fuel Out of Thin Air from CO₂ Electrolysis,” *Joule*, 3, 1822-1834 (2019).
 66. C. Delacourt, P. L. Ridgway, J. Newman, “Mathematical Modeling of CO₂ Reduction to CO in Aqueous Electrolytes: I. Kinetic Study on Planar Silver and Gold Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, 157, B1902 (2010).
 67. M. R. Singh, K. Papadantonakis, C. Xiang, N. S. Lewis, “Operational Constraints and Strategies for Systems to Effect the Sustainable, Solar-Driven Reduction of Atmospheric CO₂,” *Energy Environ. Sci.*, 8, 2760-2767 (2015).
 68. M. R. Thorson, K. I. Siil, P. J. Kenis, “Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO₂ to CO,” *J. Electrochem. Soc.*, 160, F69 (2012).
 69. K. Ogura, J. R. Ferrell III, A. V. Cugini, E. S. Smotkin, M. D. Salazar-Villalpando, “CO₂ Attraction by Specifically Adsorbed Anions and Subsequent Accelerated Electrochemical Reduction,” *Electrochim. Acta*, 56, 381-386 (2010).
 70. Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki, “Production of CO and CH₄ in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Hydrogen Carbonate Solution,” *Chem. Lett.*, 14, 1695-1698 (1985).
 71. A. J. Botz, M. Nebel, R. A. Rincón, E. Ventosa, W. Schuhmann, “Onset Potential Determination at Gas-Evolving Catalysts by Means of Constant-Distance Mode Positioning of Nanoelectrodes,” *Electrochim. Acta*, 179, 38-44 (2015).
 72. Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, “MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 7296-7299 (2011).
 73. J. Wu, Y. Huang, W. Ye, Y. Li, “CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach,” *Adv. Sci.*, 4, 1700194 (2017).
 74. B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, “Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂,” *Phys. Chem.*, 63, 541-569 (2012).
 75. Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, “Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework,” *J. Phys. Chem. C*, 116, 20848-20853 (2012).
 76. M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. L. i Xamena, H. Garcia, “Semiconductor Behavior of a Metal–Organic Framework (MOF),” *Chem. Eur. J.*, 13, 5106-5112 (2007).
 77. T. Yui, Y. Tamaki, K. Sekizawa, O. Ishitani, “Photocatalytic Reduction of CO₂: from Molecules to Semiconductors,” *Photocatalysis*, 151-184 (2011).
 78. J.-X. Wu, W.-W. Yuan, M. Xu, Z.-Y. Gu, “Ultrathin 2D Nickel Zeolitic Imidazolate Framework Nanosheets for Electrocatalytic Reduction of CO₂,” *Chem. Commun.*, 55, 11634-11637 (2019).
 79. X. D. Zhang, S. Z. Hou, J. X. Wu, Z. Y. Gu, “Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets with Cobalt-Porphyrins for High-Performance CO₂ Electroreduction,” *Chem. Eur. J.*, 26, 1604-1611 (2020).
 80. Y. Wang, P. Hou, Z. Wang, P. Kang, “Zinc Imidazolate Metal–Organic Frameworks (ZIF-8) for Electrochemical Reduction of CO₂ to CO,” *ChemPhysChem*, 18, 3142-3147 (2017).
 81. X. Jiang, H. Li, J. Xiao, D. Gao, R. Si, F. Yang, Y. Li, G. Wang, X. Bao, “Carbon Dioxide Electroreduction over Imidazolate Ligands Coordinated with Zn(II) Center in ZIFs,” *Nano Energy*, 52, 345-350 (2018).
 82. N. Kornienko, Y. Zhao, C. S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C. J. Chang, O. M. Yaghi, P. Yang, “Metal–

- Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 14129-14135 (2015).
83. Q. Huang, Q. Li, J. Liu, R. Wang, Y.-Q. Lan, “Disclosing CO₂ Activation Mechanism by Hydroxyl-Induced Crystalline Structure Transformation in Electrocatalytic Process,” *Matter*, 1, 1656-1668 (2019).
 84. I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha, J. T. Hupp, “Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂,” *ACS Catal.*, 5, 6302-6309 (2015).
 85. R. Hinogami, S. Yotsuhashi, M. Deguchi, Y. Zenitani, H. Hashiba, Y. Yamada, “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using a Copper Rubeanate Metal Organic Framework,” *ECS Electrochem. Lett.*, 1, H17-19 (2012).
 86. R. S. Kumar, S. S. Kumar, M. A. Kulandainathan, “Highly Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Cu Based Metal Organic Framework as an Electrocatalyst,” *Electrochem. Commun.*, 25, 70-73 (2012).
 87. C.-W. Kung, C. O. Audu, A. W. Peters, H. Noh, O. K. Farha, J. T. Hupp, “Copper Nanoparticles Installed in Metal–Organic Framework Thin Films are Electrocatalytically Competent for CO₂ Reduction,” *ACS Energy Lett.*, 2, 2394-2401 (2017).
 88. P. De Luna, W. Liang, A. Mallick, O. Shekhah, F. P. García de Arquer, A. H. Proppe, P. Todorović, S. O. Kelley, E. H. Sargent, M. Eddaoudi, “Metal–Organic Framework Thin Films on High-Curvature Nanostructures Toward Tandem Electrocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 31225-31232 (2018).
 89. Y. T. Guntern, J. R. Pankhurst, J. Vávra, M. Mensi, V. Mantella, P. Schouwink, R. Buonsanti, “Nanocrystal/Metal–Organic Framework Hybrids as Electrocatalytic Platforms for CO₂ Conversion,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 12632-12639 (2019).
 90. J. Song, B. Zhang, T. Jiang, G. Yang, B. Han, “Synthesis of Cyclic Carbonates and Dimethyl Carbonate Using CO₂ as a Building Block Catalyzed by MOF-5/KI and MOF-5/KI/K₂CO₃,” *Frontiers of Chemistry in China*, 6, 21-30 (2011).
 91. N. Stock, S. Biswas, “Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites,” *Chem. Rev.*, 112, 933-969 (2012).
 92. T. Zhang, W. Lin, “Metal–Organic Frameworks for Artificial Photosynthesis and Photocatalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, 42, 5982-5993 (2014).
 93. M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, “Enhancing Optical Absorption of Metal–Organic Frameworks for Improved Visible Light Photocatalysis,” *Chem. Commun.*, 49, 10575-10577 (2013).
 94. H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu, “Metal–Organic Frameworks for Energy Applications,” *Chem*, 2, 52-80 (2017).
 95. Y. Lin, C. Kong, Q. Zhang, L. Chen, “Direct Capture of CO₂ from Ambient Air,” *Chem. Rev.*, 116, 11840-11876 (2016).
 96. Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, “Multifunctional Metal–Organic Framework Catalysts: Synergistic Catalysis and Tandem Reactions,” *Chem. Soc. Rev.*, 46, 126-157 (2017).
 97. D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, “Metal–Organic Frameworks with High Capacity and Selectivity for Harmful Gases,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105, 11623-11627 (2008).
 98. A. K. Chaudhari, I. Han, J. C. Tan, “Multifunctional Supramolecular Hybrid Materials Constructed from Hierarchical Self-Ordering of In Situ Generated Metal–Organic Framework (MOF) Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, 27, 4438-4446 (2015).
 99. M. Ghorbanloo, V. Safarifard, A. Morsali, “Heterogeneous Catalysis with a Coordination Modulation Synthesized MOF: Morphology-Dependent Catalytic Activity,” *New J. Chem.*, 41, 3957-3965 (2017).
 100. S. Kitagawa, “Metal–Organic Frameworks (MOFs),” *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5415-5418 (2014).
 101. L. B. Vilhelmsen, K. S. Walton, D. S. Sholl, “Structure and Mobility of Metal Clusters in MOFs: Au, Pd, and AuPd Clusters in MOF-74,” *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 12807-12816 (2012).
 102. S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina, “Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal–Organic Framework: ZnO Quantum

- Dot Behavior,” *Chem. Commun.*, 2300-2301 (2004).
103. J. E. Mondloch, M. J. Katz, N. Planas, D. Semrouni, L. Gagliardi, J. T. Hupp, O. K. Farha, “Are Zr₆-Based MOFs Water Stable? Linker Hydrolysis vs. Capillary-Force-Driven Channel Collapse,” *Chem. Commun.*, 50, 8944-8946 (2014).
 104. S. J. Garibay, S. M. Cohen, “Isorecticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology,” *Chem. Commun.*, 46, 7700-7702 (2010).
 105. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, “A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 13850-13851 (2008).
 106. W. Liang, R. Babarao, D. M. D’Alessandro, “Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis and Optical Properties of Tagged MIL-140A Metal–Organic Frameworks,” *Inorg. Chem.*, 52, 12878-12880 (2013).
 107. D. Sun, W. Liu, M. Qiu, Y. Zhang, Z. Li, “Introduction of a Mediator for Enhancing Photocatalytic Performance via Post-Synthetic Metal Exchange in Metal–Organic Frameworks (MOFs),” *Chem. Commun.*, 51, 2056-2059 (2015).
 108. J. Tu, X. Zeng, F. Xu, X. Wu, Y. Tian, X. Hou, Z. Long, “Microwave-Induced Fast Incorporation of Titanium into UiO-66 Metal–Organic Frameworks for Enhanced Photocatalytic Properties,” *Chem. Commun.*, 53, 3361-3364 (2017).
 109. D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, “Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks,” *Chem. Eur. J.*, 19, 14279-14285 (2013).
 110. C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, “Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis,” *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 13445-13454 (2011).
 111. D. Wang, R. Huang, W. Liu, D. Sun, Z. Li, “Fe-Based MOFs for Photocatalytic CO₂ Reduction: Role of Coordination Unsaturated Sites and Dual Excitation Pathways,” *ACS Catal.*, 4, 4254-4260 (2014).
 112. C. Liu, W. Wang, B. Liu, J. Qiao, L. Lv, X. Gao, X. Zhang, D. Xu, W. Liu, J. Liu, “Recent Advances in MOF-Based Nanocatalysts for Photo-Promoted CO₂ Reduction Applications,” *Catalysts*, 9, 658 (2019).
 113. M. Nasalevich, M. Van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, “Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Photocatalysts: Advantages and Challenges,” *CrystEngComm*, 16, 4919-4926 (2014).
 114. P. Bhanja, A. Modak, A. Bhaumik, “Porous Organic Polymers for CO₂ Storage and Conversion Reactions,” *ChemCatChem*, 11, 244-257 (2019).
 115. M. W. Logan, S. Ayad, J. D. Adamson, T. Dilbeck, K. Hanson, F. J. Uribe-Romo, “Systematic Variation of the Optical Bandgap in Titanium Based Isorecticular Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Reduction of CO₂ under Blue Light,” *J. Mater. Chem. A*, 5, 11854-11863 (2017).
 116. C. Wang, K. E. DeKrafft, W. Lin, “Pt Nanoparticles@Photoactive Metal–Organic Frameworks: Efficient Hydrogen Evolution via Synergistic Photoexcitation and Electron Injection,” *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7211-7214 (2012).
 117. L. Shen, W. Wu, R. Liang, R. Lin, L. Wu, “Highly Dispersed Palladium Nanoparticles Anchored on UiO-66(NH₂) Metal–Organic Framework as a Reusable and Dual Functional Visible-Light-Driven Photocatalyst,” *Nanoscale*, 5, 9374-9382 (2013).
 118. J. D. Xiao, Q. Shang, Y. Xiong, Q. Zhang, Y. Luo, S. H. Yu, H. L. Jiang, “Boosting Photocatalytic Hydrogen Production of a Metal–Organic Framework Decorated with Platinum Nanoparticles: The Platinum Location Matters,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 9389-9393 (2016).
 119. J. He, Z. Yan, J. Wang, J. Xie, L. Jiang, Y. Shi, F. Yuan, F. Yu, Y. Sun, “Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light over CdS Embedded on Metal–Organic Frameworks,” *Chem. Commun.*, 49, 6761-6763 (2013).
 120. U. J. Ryu, S. J. Kim, H.-K. Lim, H. Kim, K. M. Choi, J. K. Kang, “Synergistic Interaction of Re Complex and Amine Functionalized Multiple Ligands in Metal–Organic Frameworks for Conversion of Carbon Dioxide,” *Sci. Rep.*, 7, 1-8 (2017).

121. Z.-H. Yan, M.-H. Du, J. Liu, S. Jin, C. Wang, G.-L. Zhuang, X.-J. Kong, L.-S. Long, L.-S. Zheng, "Photo-generated dinuclear {Eu(II)}₂ Active Sites for Selective CO₂ Reduction in a Photosensitizing Metal-Organic Framework," *Nat. Commun.*, 9, 1-9 (2018).
122. R. Huang, Y. Peng, C. Wang, Z. Shi, W. Lin, "A Rhenium-Functionalized Metal-Organic Framework as a Single-Site Catalyst for Photochemical Reduction of Carbon Dioxide," *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 4368-4362 (2016).
123. M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, "Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks," *ChemSusChem*, 8, 603-608 (2015).
124. D. Sun, Y. Gao, J. Fu, X. Zeng, Z. Chen, Z. Li, "Construction of a Supported Ru Complex on Bifunctional MOF-253 for Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light," *Chem. Commun.*, 51, 2645-2648 (2015).
125. L. Li, S. Zhang, L. Xu, J. Wang, L.-X. Shi, Z.-N. Chen, M. Hong, J. Luo, "Effective Visible-Light Driven CO₂ Photoreduction via a Promising Bifunctional Iridium Coordination Polymer," *Chem. Sci.*, 5, 3808-3813 (2014).
126. S. Zhang, L. Li, S. Zhao, Z. Sun, M. Hong, J. Luo, "Hierarchical Metal-Organic Framework Nanoflowers for Effective CO₂ Transformation Driven by Visible Light," *J. Mater. Chem. A*, 3, 15764-15768 (2015).
127. Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, "Photocatalytic CO₂ Reduction with High Turnover Frequency and Selectivity of Formic Acid Formation Using Ru(II) Multinuclear Complexes," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109, 15673-15678 (2012).
128. S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, "A Highly Efficient Mononuclear Iridium Complex Photocatalyst for CO₂ Reduction under Visible Light," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 988-992 (2013).
129. H. Fei, M. D. Sampson, Y. Lee, C. P. Kubiak, S. M. Cohen, "Photocatalytic CO₂ Reduction to Formate Using a Mn(I) Molecular Catalyst in a Robust Metal-Organic Framework," *Inorg. Chem.*, 54, 6821-6828 (2015).
130. Z. Huang, P. Dong, Y. Zhang, X. Nie, X. Wang, X. Zhang, "Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal-Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States," *J. CO₂ Util.*, 24, 369-375 (2018).
131. S. Wang, X. Wang, "Photocatalytic CO₂ Reduction by CdS Promoted with a Zeolitic Imidazolate Framework," *Appl. Catal. B*, 162, 494-500 (2015).
132. M. Zhu, J. Tang, W. Wei, S. Li, "Recent Progress in the Syntheses and Applications of Multishelled Hollow Nanostructures," *Mater. Chem. Front.*, 4, 1105-1149 (2020).
133. L. Shi, L. Yang, H. Zhang, K. Chang, G. Zhao, T. Kako, J. Ye, "Implantation of Iron(III) in Porphyrinic Metal Organic Frameworks for Highly Improved Photocatalytic Performance," *Appl. Catal. B* 224, 60-68 (2018).
134. S. Wang, J. Lin, X. Wang, "Semiconductor-Redox Catalysis Promoted by Metal-Organic Frameworks for CO₂ Reduction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 14656-14660 (2014).
135. R. Li, J. Hu, M. Deng, H. Wang, X. Wang, Y. Hu, H. L. Jiang, J. Jiang, Q. Zhang, Y. Xie, "Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal-Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions," *Adv. Mater.*, 26, 4783-4788 (2014).
136. N. T. Nguyen, M. Altomare, J. Yoo, P. Schmuki, "Efficient Photocatalytic H₂ Evolution: Controlled Dewetting-Dealloying to Fabricate Site-Selective High-Activity Nanoporous Au Particles on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays," *Adv. Mater.*, 27, 3208-3215 (2015).
137. S. Bouhadoun, C. Guillard, F. Dapozze, S. Singh, D. Amans, J. Bouclé, N. Herlin-Boime, "One Step Synthesis of N-Doped and Au-Loaded TiO₂ Nanoparticles by Laser Pyrolysis: Application in Photocatalysis," *Appl. Catal. B*, 174, 367-375 (2015).
138. K. M. Choi, D. Kim, B. Rungtaweeworant, C. A. Trickett, J. T. D. Barmanbek, A. S. Alshammari, P. Yang, O. M. Yaghi, "Plasmon-Enhanced Photocatalytic CO₂ Conversion within Metal-

- Organic Frameworks under Visible Light,” *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 356-362 (2017).
139. D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang, Z. Li, “Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis over Metal–Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH₂-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au),” *Chemistry-A European Journal*, 20, 4780-4788 (2014).
 140. X. Wang, X. Zhao, D. Zhang, G. Li, H. Li, “Microwave Irradiation Induced UIO-66-NH₂ Anchored on Graphene with High Activity for Photocatalytic Reduction of CO₂,” *Appl. Catal. B*, 228, 47-53 (2018).
 141. P. Shao, L. Yi, S. Chen, T. Zhou, J. Zhang, “Metal–Organic Frameworks for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: The Role of Metal Centers,” *J. Energy Chem.*, 40, 156-170 (2019).
 142. R. Kortlever, J. Shen, K. J. P. Schouten, F. Calle-Vallejo, M. T. Koper, “Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide,” *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4073-4082 (2015).
 143. Z.-G. Gu, J. Zhang, “Epitaxial Growth and Applications of Oriented Metal–Organic Framework Thin Films,” *Coor. Chem. Rev.*, 378, 513-532 (2019).
 144. Y.-R. Wang, Q. Huang, C.-T. He, Y. Chen, J. Liu, F.-C. Shen, Y.-Q. Lan, “Oriented Electron Transmission in Polyoxometalate-Metalloporphyrin Organic Framework for Highly Selective Electroreduction of CO₂,” *Nat. Commun.*, 9, 1-8 (2018).
 145. B.-X. Dong, S.-L. Qian, F.-Y. Bu, Y.-C. Wu, L.-G. Feng, Y.-L. Teng, W.-L. Liu, Z.-W. Li, “Electrochemical Reduction of CO₂ to CO by a Heterogeneous Catalyst of Fe–Porphyrin-Based Metal–Organic Framework,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 1, 4662-2669 (2018).
 146. K. Zhao, Y. Liu, X. Quan, S. Chen, H. Yu, “CO₂ Electroreduction at Low Overpotential on Oxide-Derived Cu/Carbons Fabricated from Metal Organic Framework,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 9, 5302-5311 (2017).
 147. Y. Chen, D. Wang, X. Deng, Z. Li, “Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Photocatalytic CO₂ Reduction,” *Catal. Sci. Technol.*, 7, 4893-4904 (2017).
 148. W. Zhang, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, Y. Wang, X. Xue, R. Chen, S. Yang, Z. Jin, “Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals,” *Adv. Sci.*, 5, 1700275 (2018).
 149. J. Albo, D. Vallejo, G. Beobide, O. Castillo, P. Castaño, A. Irabien, “Copper-Based Metal–Organic Porous Materials for CO₂ Electrocatalytic Reduction to Alcohols,” *ChemSusChem*, 10, 1100-1109 (2017).
 150. J.-X. Wu, S.-Z. Hou, X.-D. Zhang, M. Xu, H.-F. Yang, P.-S. Cao, Z.-Y. Gu, “Cathodized Copper Porphyrin Metal–Organic Framework Nanosheets for Selective Formate and Acetate Production from CO₂ Electroreduction,” *Chem. Sci.*, 10, 2199-2205 (2019).
 151. X. Tan, C. Yu, C. Zhao, H. Huang, X. Yao, X. Han, W. Guo, S. Cui, H. Huang, J. Qiu, “Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-Metal–Organic Frameworks for Selective Electrochemical Reduction of CO₂,” *ACS Appl. Energy Mater.*, 11, 9904-9910 (2019).
 152. Y. Guo, H. Yang, X. Zhou, K. Liu, C. Zhang, Z. Zhou, C. Wang, W. Lin, “Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO with 100% Faradaic Efficiency by Using Pyrolyzed Zeolitic Imidazolate Frameworks Supported on Carbon Nanotube Networks,” *J. Mater. Chem. A*, 5, 24867-24873 (2017).
 153. X. Jiang, H. Wu, S. Chang, R. Si, S. Miao, W. Huang, Y. Li, G. Wang, X. Bao, “Boosting CO₂ Electroreduction over Layered Zeolitic Imidazolate Frameworks Decorated with Ag₂O Nanoparticles,” *J. Mater. Chem. A*, 5, 19371-19377 (2017).
 154. X. Wang, Z. Chen, X. Zhao, T. Yao, W. Chen, R. You, C. Zhao, G. Wu, J. Wang, W. Huang, “Regulation of Coordination Number over Single Co Sites: Triggering the Efficient Electroreduction of CO₂,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 1944-1948 (2018).
 155. Y. Zheng, P. Cheng, J. Xu, J. Han, D. Wang, C. Hao, H. R. Alanagh, C. Long, X. Shi, Z. Tang, “MOF-Derived Nitrogen-Doped Nanoporous Carbon for Electroreduction of CO₂ to CO: the Calcining Temperature Effect and the Mechanism,” *Nanoscale*, 11, 4911-4917 (2019).
 156. Y. Lee, S. Kim, H. Fei, J. K. Kang, S. M. Cohen, “Photocatalytic CO₂ Reduction Using Visible Light

by Metal-Monocatecholato Species in a Metal-Organic Framework,” *Chem. Commun.*, 51, 16549-16552 (2015).

157. S.-Q. Wang, X.-Y. Zhang, X.-Y. Dao, X.-M. Cheng, W.-Y. Sun, “Cu₂O@Cu@UiO-66-NH₂ Ternary Nanocubes for Photocatalytic CO₂ Reduction,” *ACS*

Appl. Nano Mater., 3, 10437-10445 (2020).

158. X.-Y. Dao, J.-H. Guo, Y.-P. Wei, F. Guo, Y. Liu, W.-Y. Sun, “Solvent-Free Photoreduction of CO₂ to CO Catalyzed by Fe-MOFs with Superior Selectivity,” *Inorg. Chem.*, 58, 8517-8524 (2019).

조진혁

- 2020년 - 현재 고려대학교 신소재공학부 석사과정
- 2013년 - 2018년 부산대학교 나노응용공학과 학사

김수영

- 2019년 - 현재 고려대학교 신소재공학부 교수
- 2009년 - 2019년 중앙대학교 화학신소재공학부 교수
- 2015년 - 2016년 University of Chicago Visiting Scholar
- 2007년 - 2009년 Georgia Institute of Technology Post. Doc.
- 1995년 - 2007년 포항공과대학교 신소재공학과 학, 석, 박사