Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 4, 2025, 93-110
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.4.93

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

금속-유기 골격체(Metal-Organic Frameworks, MOFs) 기반 리튬 이온전지 연구개발동향

한재희[1] · 배준호[2]*

[1]가천대학교 신소재공학과
[2]가천대학교 반도체 물리학과

(2025년 7월 10일 접수 : 2025년 8월 25일 수정 : 2025년 9월 3일 채택)

Research and Development Trends of Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Lithium-Ion Batteries

Jae-Hee Han[1] and Joonho Bae[2,*]

[1]Department of Materials Science and Engineering, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea
[2]Department of Physics and Semiconductor Science, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea

(Received July 10, 2025 : Revised August 25, 2025 : Accepted September 3, 2025)

초 록

금속–유기 골격체(MOF)는 매우 큰 비표면적과 조절 가능한 다공성, 금속 노드와 유기 리간드의 조합을 통한 구조·전자적 특성 설계 용이성으로 인해 리튬 이온 전지(LIB) 전극 소재로 주목받고 있다. 이러한 특성 덕분에 MOF는 음극과 양극 모두에 적용될 수 있으며, 특히 MOF 유래 다공성 나노구조는 모체의 기공 네트워크를 보존해 충·방전 과정에서의 부피 팽창을 완화하고 높은 용량을 구현함으로써 장기 사이클 성능에 기여한다. 한편 양극 적용은 본질적으로 낮은 전기전도도와 구조 취약성의 제약을 받기 쉬워, 전도성 탄소와의 복합화, 헤테로원자 도핑, 전도성 2차원 MOF 합성, MOF 유래 탄소/금속 코팅 및 킬레이트 작용기를 갖는 MOF 중간층을 활용한 계면 안정화 등 다양한 설계 전략이 병행되고 있다. 본 총설은 이러한 전략을 중심으로 최근의 공정·설계 기법을 체계적으로 정리하였다. 끝으로 대면적 전극 제조와 장수명 구동 환경에서 요구되는 화학적·전기화학적 안정성, 원가 및 공정 호환성 이슈를 논의하고, 실용화를 위한 향후 연구 방향을 제시한다.

Abstract : Metal–organic frameworks (MOFs) have emerged as promising electrode materials for lithium-ion batteries (LIBs) owing to their exceptionally high specific surface areas, tunable porosity, and modular control over structure and electronic properties via reticular chemistry. These attributes enable the use of MOFs in both anodes and cathodes. In particular, MOF-derived porous nanostructures preserve the parent pore network, buffer the volume change during cycling, and deliver high capacities, thereby improving long-term cyclability on the anode side. Cathode applications, however, are often limited by the intrinsically low electrical conductivity and structural fragility of many MOFs. To address this, recent strategies include forming composites with conductive carbons, heteroatom doping, synthesizing 2D conductive MOFs, applying MOF-derived carbon/metal coatings, and employing chelating MOF interlayers

*E-mail: baejh2k@gachon.ac.kr

to stabilize interfaces and mitigate transition-metal crossover while facilitating Li-ion transport. This review organizes summarized recent developments of MOFs for enhanced ion transport and stability. Remaining challenges in large-area electrode fabrication, chemical/electrochemical durability, and cost/process compatibility are discussed, together with perspectives toward practical MOF-based LIB electrodes.

Keywords : Metal–organic frameworks (MOFs), Lithium-ion batteries (LIBs), MOF-derived materials, Conductive MOFs, Interfacial engineering

1. 서 론

금속–유기 골격체(Metal–Organic Frameworks, MOFs)는 금속 이온(혹은 다핵 클러스터)과 다치성 유기 리간드(Organic linkers)가 레티큘러 합성(reticular chemistry)을 통해 규칙적으로 연결된 초다공성 네트워크를 이루는 물질군이다.[1] 조합 가능한 금속/리간드 설계로 기공 크기·형상·표면 화학을 모듈식으로 조절할 수 있으며, 통상 10^3–10^4 $m^2 g^{-1}$ 수준의 매 우 큰 비표면적이 보고되어 왔다.[2–4] 대표적 프레임워크로 HKUST-1(Cu), MOF- 5/IRMOF(Zn), UiO-66(Zr) 등이 널리 활용된다.[5-7] 전기화학 에너지 저장 (Electrochemical Energy Storage, EES) 관점에서 구조적·화학적 안정성은 핵심 전제이다. UiO 계열(Zr6-SBU)은 강한 M–O 결합으로 화학·열적 내구성이 높고[7], ZIF 계열은 염기성 결합각에 기인한 우수한 안정성이 보고되어 전극 코팅·분리막 보강·고체전해질 매트릭스 등에서 유리하다.[8] 아울러 MOF 및 MOF-유래 물질은 전극 활성물질·도전성 보조체·하이브리드 구조로서 리튬 이온 전지(LIBs)를 포함한 전기화학 에너지 저장 분야에서 빠르게 연구가 확대되고 있다.[2–4,9–12]

본 총설은 리튬 이온 전지(Li-ion Batteries, LIBs)에서의 MOF 및 MOF-유래 소재 응용을 다음 네 축으로 정리한다.

(i) 물성–성능 상관성: 비표면적·기공 부피/분포, 표면/계면 화학, 본질적 전도성, 기계적 강도가 전극 반응과 수명에 미치는 영향 체계화[5,12,13]

(ii) 음극 응용: (a) 직접 MOF 음극의 삽입/전환 메커니즘과 한계(전도성·탭밀도·구조 안정성)[14], (b) MOF-유래 탄소/금속 화합물(산화물·황화물 등)의 고용량·장수명 구현(예: ZIF- 67→Co–S/탄소 복합)[15], (c) 실리콘 복합화를 위한 MOF-유래 탄소 쉘 및 도전성 MOF 호스트에 의한 초기 비효율·부피변형 완충 및 도전 네트워크 형성[16,17]

(iii) 양극 응용: (a) 삽입형 MOF 양극(예: MIL-53/68(Fe))의 제한 용량과 구조 안정성 이슈[14], (b) 2D 전도성 MOF(예: $Ni_3(HITP)_2$ 등)의 전자 전달 경로 활용 가능성[18], (c) MOF 기반 계면 공학—Ni-rich 계의 킬레이트 포획/크로스톡 억제와 Li^+ 부분 탈용매화를 통한 확산·저항 개선[19], 및 MOF-유래 N-도핑 탄소 코팅에 의한 고전압 LCO 안정화·고율 성능 향상[20]

(iv) 공통 과제와 실용화 이슈: MOF의 본질적 전도성·탭밀도 개선, 전환계 음극의 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE) 향상, 장기 구조 안정성과 대량 합성/공정 호환성 등 남 은 과제를 정리하고 연구 동향 개관[14,21,22]

이후 구성은 다음과 같다. 2장에서 MOF의 구조·기공·전도·기계적 특성 등 기본 물성을 정리하고, 3장에서 음극과 양극 각각에 대해 직접 MOF와 MOF-유래/복합 전략의 장점과 도전 과제를 최신 문헌을 바탕으로 비교한다.[1]

2. MOF의 기본적 물성

2.1 물질구조(Material Structure)

MOF는 금속 이온 또는 금속 클러스터와 유기 리간드가 결합하여 형성된 다공성 물질이다. MOF는 다양한 구조와 특성을 가지며, 재료 화학, 에너지 저장, 촉매, 가스 분리 및 저장 등에서 응용 가능성이 크다. 기본적인 물질구조는 다음과 같다.

2.1.1 금속 이온/클러스터(secondary building unit, SBU)와 리튬 이온 전지 관점

MOF의 노드는 단일 금속 이온 또는 다핵 금속 클러스터(SBU)가 유기 리간드와 결합해 주기적 3차원 네트워크를 형성한다. 금속 중심의 종류·산화수·배위기하가 골격 안정성, 기공 구조, 전자구조를 결정하며 이

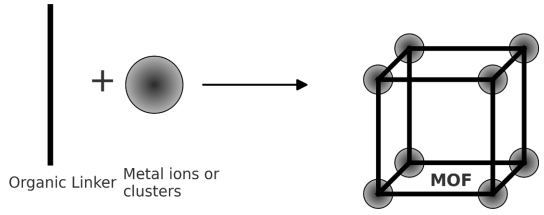

Fig. 1. Schematic of Structure of MOF.

는 Li^+ 저장 거동(삽입·전환 반응), 전해질과의 상호작용, 장수명에 직접적 영향을 미친다. 대표적 예로 Cu 패들휠(Cu-paddlewheel) 이핵 SBU를 갖는 HKUST-1($Cu_3(btc)_2$), Zn_4O SBU의 MOF-5/IRMOF 계열, Zr_6O_4 $(OH)_4$ SBU의 UiO-66 계열, M3O 삼핵 SBU의 MIL-101(Cr) 계열이 널리 보고되어 있다.[2,5–8,23] LIB 적용에서 Fe/Co/Ni계 전이금속 중심은 가역 산화환원과 촉매성 활성점 제공으로 반응성 향상에 기여하며, Zr 계열은 강한 M–O 결합으로 전해질 환경에서도 구조 보존성이 높아 호스트·분리막 코팅·고체전해질 충진 매트릭스로 유리하다.[2,10,11]

2.1.2 **유기 리간드**(Organic linkers)

유기 리간드는 기하(선형·각형·다치성)와 작용기(–NH_2, –OH 등) 설계를 통해 기공 크기, 극성, 리간드–Li^+/용매 상호작용을 정밀하게 조절하는 기능을 한다. 카복실레이트계(bdc^{2-}, btc^{3-} 등)는 다양한 금속 SBU와 결합해 높은 결정성과 큰 기공률을 구현하며, 이미다졸레 이트계(linker)는 ZIF 계열을 형성해 염기성 결합각으로 화학적·열적 안정성이 우수하다.[2,7,8] 이러한 리간드 설계는 (i) Li^+ 확산 경로·흡착 에너지, (ii) 전해질 젖음성, (iii) 후처리 (탄화·황화 등) 시 도핑/헤테로계면 형성 등을 통해 전극·전해질 복합 시스템의 성능 파라미 터를 좌우한다.[10,11,13]

2.1.3 **결정 구조**(Crystal Structure)

MOF는 SBU–linker의 반복 결합으로 장주기 질서를 갖는 결정성 다공체를 이루며, 일반적 으로 결정 부피의 50% 이상이 기공으로 구성되고 비표면적은 1,000–10,000 $m^2 g^{-1}$ 범위까 지 보고되고 있다.[2] 전형적 구조 예시로서 HKUST-1(정방정 패들휠 네트워크), MOF-5/IRMOF(입방형 Zn_4O–bdc 네트워크), UiO-66(Zr_6 옥소하이드록소–카복실레이트 노드), MIL-101(Cr)(큰 메조급 케이지) 등이 보고되고 있다.[5–7,23] 결정성은 분말 XRD (X-ray Diffraction) 브래그 피크, N_2 흡탈착(Brunauer-Emmett-Teller specific surface area, BET 비표면적 분석), 전자현미경, 열분석(Thermogravimetric Analysis, TGA) 등으로 평가 가능 하며, ZIF 계열은 염기성 이미다졸레이트 결합으로 수·유기 용매 및 염기성 조건에서도 우수한 화학·열 안정성을 보이는 것으로 보고되고 있다.[8] 이러한 구조·결정성 지표는 LIB에서 이온 수송 연속성, 구조 보존성, 전극–전해질 계면 안정성을 예측·설계하는 1차 지표로 기능 한다.[10,11]

2.2 **물리적 특성**(Physical Properties)

2.2.1 **높은 비표면적**(High Specific Surface Area)

MOF는 전통적인 다공성 물질(예: 활성탄, 실리카)을 뛰어넘는 최대 7,000 m^2/g 이상의 비표면적을 가질 수 있다. 이는 MOF의 3차원 다공성 결정 구조에 기인하는데, MOF는 금속이온/클러스터(노드)와 유기 리간드(링크)가 규칙적으로 결합하여 주기적이고 대칭적인 다공성 결정 구조를 형성한다. 이 구조는 내부에 수 nm 크기의 기공(pore)을 다수 포함하고 있어, 표면적이 체적 대비 매우 크다.[1] 다른 이유로서는 자기조립(Self- Assembly)에 의한 고공간 활용도와 다양한 유기 리간드 설계 가능성을 들수 있다. 금속 노드와 다리가 되는 유기 리간드가 자기 조립 방식으로 연결되면서, 기공(pores)을 효과적으로 포함하는 결정 구조를 형성한다. 일반적으로 리간드의 길이가 길수록 기공 크기와 내부 공간도 커져 표면적이 증가한다. 유기 리간드는 방향족 고리, 알킬기, 카복실기 등 다양한 작용기를 가질 수 있으며, 그 길이와 구조에 따라 MOF의 기공 구조 및 수가 결정된다. 이를 통해 기공 크기 조절과 표면적 최적화가 가능해진다.[24] MOF는 종종 기공률이 80–90% 이상으로 설계되며, 이는 활성탄이나 제올라이트보다 훨씬 높다. 이로 인해 BET 비표면적 값이 3,000–7,000 m^2/g 이상에 도달하는 경우도 있다. 예를 들어 최근의 연구 결과에서 MOF는 BET 비표면적 값이 6,240 m^2/g 까지도 보고된 바 있었다.[3]

이러한 높은 표면적은 MOF를 가스 흡착, 이온 저장, 전기화학 반응 활성 부위로 작용하는 데 큰 장점을 제공한다.

2.2.2 **높은 기공 부피 및 밀도**(High Pore Volume and Density)

MOF는 일반적으로 큰 기공 부피(≥ 1 cm^3/g)와 낮은 벌크 밀도(0.1–1.0 g cm^{-3})를 보여 경량 저장 소재로 적합하다. 이러한 특성은 MOF가 금속 노드와 유기 리간드가 주기적으로 연결된 높은 기공률을 가지는 3차원 다공성 구조를 형성하기 때문이다.[24] 이 구조는 분자 크기보다 훨씬 큰 기공을 반복적으로 포함하기 때문에 전체 부피 중 대부분이 빈 공간이다. MOF 설계 시 길고 유연한 유기 리간드를 사용할수록 금속 간 거리가 멀어지며, 이는 기공 크기 확대 및 부피 증가로 이어진다. 이렇게 금속-유기 리간드의 연결성보다 기공 비율이 월등히 커져 밀도가 낮아진다.[1] 또한 MOF는 금속보다 훨씬 가벼운 유기 분자(예: 벤젠디카르복실산, 테레프탈산 등)가 골격을 이루는 주요 구성 요소로 작용하므로, 전체 구조의 질량 대비 부피가 크기 때문에 밀도가 낮다 (보통 0.2–0.8 g/cm^3 수준).[25] 이러한 독특한 낮은 기공 부피와 밀도 특성을 극대화한 초고기공 구조 설계가 학계에 보고되어 있으며, 최근 MOF 일부 중 MOF-210 과 NU-110 구조에서 기공 부피가 각각 2.82 cm^3/g 와 3.6 cm^3/g에

도달하였으며[4], 이는 흡착, 저장, 촉매 표면 활성에 유리한 구조이다. Table 1은 초고비표면적 MOF들의 대표 예를 요약한 것으로, 금속 중심(또는 클러스터)과 유기 리간드 종류를 함께 제시하여 구조적 기원과 물성의 상관성을 한눈에 보여준다. 각 수치는 77 K N_2 흡착으로 얻은 BET 비표면적 값과 기공부피이며, 원저자 보고값을 재정리하였다.

2.2.3 **정밀한 구조 조정**(Tunable Porosity and Topology)

유기 리간드와 금속 클러스터의 조합을 통해 1D, 2D, 3D 구조 형성이 가능하고, 이는 기공 크기 및 형태를 자유롭게 조절할 수 있게 한다. 정밀한 구조 조정성(tunable structure or modularity)[19,44–46]은 다양한 금속 클러스터와 유기 리간드를 조합하여 기공 크

Table 1. Representative ultrahigh-surface-area MOFs. Listed are the metal center/cluster and principal organic linker(s) together with the N_2-BET surface area (77 K, $m^2\ g^{-1}$) and pore volume ($cm^3\ g^{-1}$) as reported in the original publications.[4] [permission granted from ACS publication]

MOF	Metal center/cluster	Ligand (s)	BET (m^2g^{-1})	Pore volu me (cm^3g^{-1})	Ref.
MFU-4 L	$[Zn_5C_{l4}]$ cluster	BTDD2− (bis(1,2,3-triazolyl)dibenzo[dioxin])	2,750	1.26	[26]
NOTT-102	Cu(II) paddlewheel (rht-type)	tetracarboxylate (phenylene- based)	2,940	1.14	[27]
PCN-61	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (BTEI- type)	3,000	1.36	[28]
$Cu_{24}(TPBTM)_8(H_2O)_{24}$	Cu(II) cluster- based	TPBTM6− (amide-functionalized carboxylate)	3,160	1.27	[29]
SNU-77	Zn_4O cluster	H3TCBPA (tris(4′-carboxybiphenyl)amin e)	3,670	1.52	[30]
NOTT-112	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (isophthalate-armed; nanographene core variants)	3,800	1.62	[31]
MOF-5 (IRMOF-1)	Zn_4O cluster	BDC2− (1,4-benzenedicarboxylate)	3,800	1.55	[32]
UMCM-1-NH2	Zn_4O cluster	NH2-BDC2−+BTB3− (mixed)	3,920	—	[33]
PCN-66	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (NTEI-type)	4,000	1.36	[28]
$Be_{12}(OH)_{12}(BTB)_{24}$	$Be_{12}(OH)_{12}$ cluster	BTB3− (1,3,5-benzenetribenzoate)	4,030	—	[34]
UMCM-1	Zn_4O cluster	BDC2− + BTB3− (mixed)	4,160	—	[35]
MIL-101c (Cr)	Cr_3O trimer (paddlewheel-like)	BDC2−	4,230	2.15	[36]
Bio-MOF-100	Zn_8(adeninate)$_4$ node	adeninate+BPDC2− (biphenyl-4,4′-dicarboxylate)	4,300	4.30	[37]
MOF-205	Zn_4O cluster	BTB3− + 2,6-NDC2− (mixed)	4,460	2.16	[3]
MOF-177	Zn_4O cluster	BTB3−	4,750	1.59	[38]
DUT-23-Co	Co(II) paddlewheel	tritopiccarboxylate (BTB-type)	4,850	2.03	[39]
NOTT-116/ PCN-68	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (PTEI-type)	4,660/ 5,110	2.17	[40,41]
UMCM-2	Zn_4O cluster	BTB3−+T2DC2− (thieno[3,2-b]thiophene-2,5- dicarboxylate)	5,200	2.32	[42]
NU-100 (PCN-610)	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (extended; H6L)	6,140	2.82	[43]
MOF-210	Zn_4O cluster	BTE3− + BPDC2− (mixed)	6,240	3.60	[3]
NU-109E	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (L6-109)	7,010	3.75	[4]
NU-110E	Cu(II) paddlewheel (rht)	hexacarboxylate (L6-110)	7,140	4.40	[4]

기, 화학적 기능성, 결정성, 전기전도도, 이온 선택성 등을 원자 수준에서 조절할 수 있다는 점에서 MOF의 핵심 장점 중 하나이다. 이러한 MOF의 구조 조정은 선택적 이온 운반이나 가스 분리 응용에도 효과적이다.

최근 Zhao et al.[45]의 연구에서는 리간드 디자인을 활용해 MOF의 구조적 연결망과 물리적 특성을 체계적으로 조율하는 전략을 모색하였다. 저자들은 리간드의 대칭성과 유연성을 조절하거나 두 종류의 리간드를 이량체화하는 등 여러 접근법을 적용하여 MOF 합성을 시도하였다. 또한 리간드의 길이와 형태를 바꾸어 기공 크기를 제어하고, 비포화 금속 중심(unsaturated metal center)을 도입함으로써 가스 분자와의 상호작용

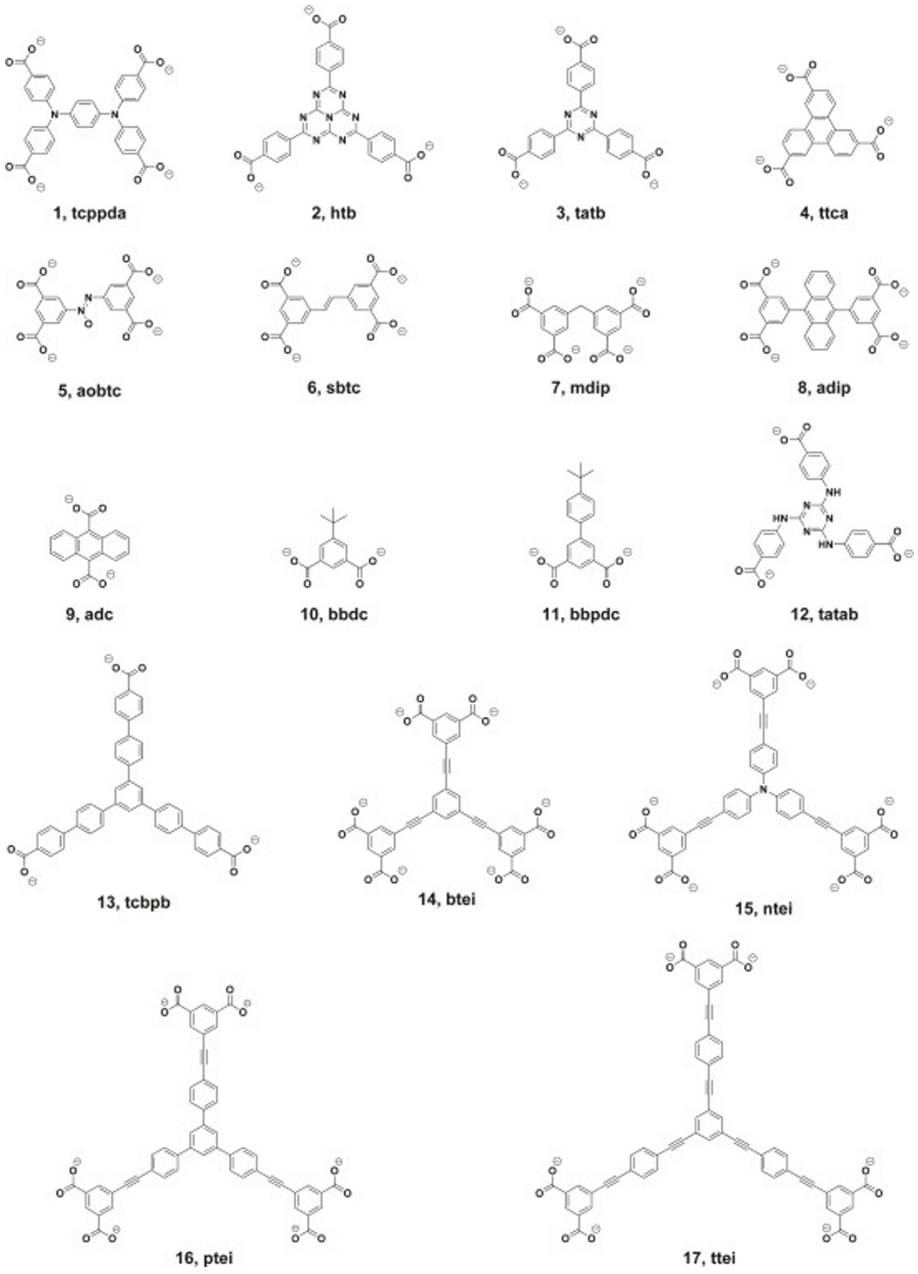

Fig. 2. Selected carboxylate ligands used in Zhou's Group.[45] [permission granted from ACS publication]

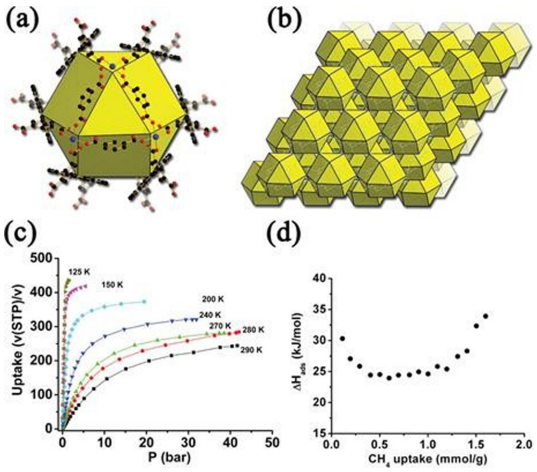

Fig. 3. Squashed cuboctahedron packing and methane uptake in PCN-14: (a) a squashed cuboctahedral cage in PCN-14; (b) 3D polyhedron packing; (c) high-pressure methane absolute sorption isotherms at various temperatures; (d) isosteric heats of adsorption of methane.[45] [permission granted from ACS publication]

을 향상시키는 방안을 활용하였다. MOF에서는 메탄 저장 용량이 미국 에너지부 목표치를 28% 상회하는 뛰어난 성능을 나타냈다.

2.2.4 **결정성 및 구조적 규칙성**(Crystallinity and Periodicity)

MOF는 XRD(결정 회절 분석)로 확인 가능한 고결정성 구조를 가지며, 나노/메조 구조가 반복적으로 배열되어 있으며, 이로 인해 물성 예측, 계산화학(DFT) 시뮬레이션에 매우 유리하다.[47–51]

2025년 발표된 한 연구에서는[51] 세륨(Ce)을 금속 중심으로 하고 벤젠-1,3,5- 트리카복실레이트(BTC)를 리간드로 갖는 MOF(Ce-H3BTC MOF)의 탄소나노튜브 표면 흡착 메커니즘을 다단계 분자동역학 및 양자역학 시뮬레이션을 통해 체계적으로 규명하였다. 이 연구에서 밀도범함수 이론(DFT) 계산 결과 MOF 리간드(BTC)와 CeO_2 클러스터의 HOMO-LUMO 에너지 갭이 각각 약 0.21 eV 및 0.23 eV로 나타나 전자적 안정성이 확보됨을 보였다.

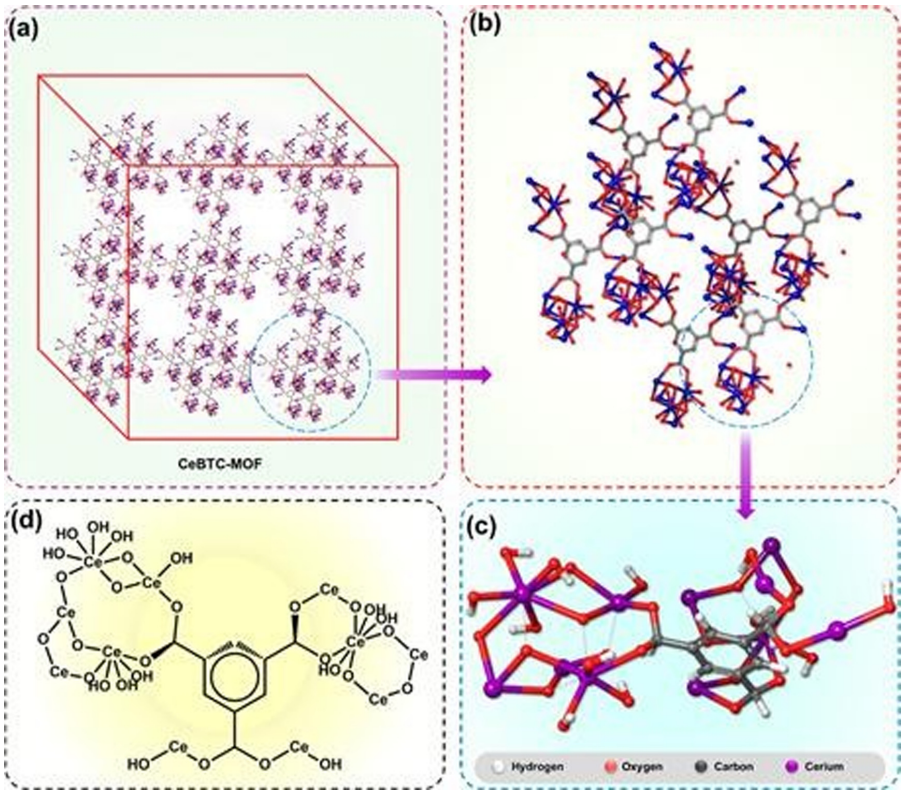

Fig. 4. (a) CeBTC–MOF structure in a 3 × 3 × 3 unit cell, (b) CeBTC–MOF in a 1 × 1 × 1 unit cell, (c) 3D structure and (d) 2-D structure of Ce-BTC selected as for the adsorption in this study.[51] [permission granted from ACS publication].



Fig. 5. Snapshots of key events during the MD simulation analysis of CeBTC with PCNT hybrid systems: (a) 1CeBTC–1PCNT and (b) 2CeBTC–1PCNT, (c) 3CeBTC–1PCNT, and (d) 5CeBTC–1PCNT. These snapshots are captured at different time points throughout the simulation, which was run for a total of 500 ns, applied NPT ensemble for MD at 300 K, 1.01325 bar, 2.0 fs time step, 4.8 ps trajectory recording, 1.2 ps energy recording.[51] [permission granted from ACS publication]

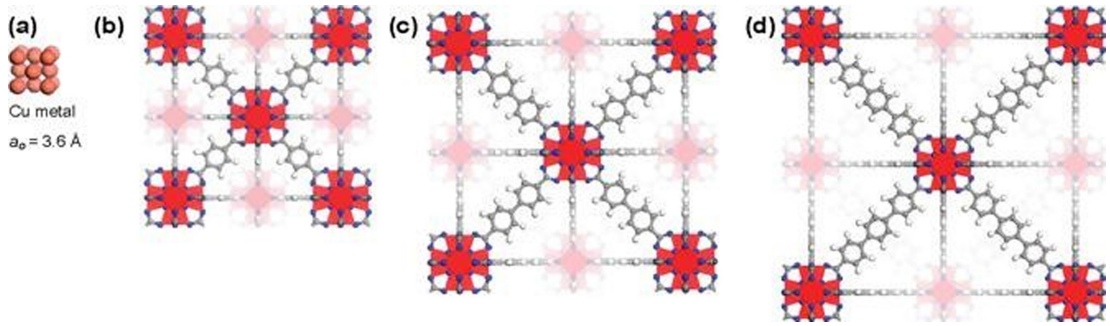

Fig. 6. (a) One unit cell of copper drawn to scale with: (b) Zr−MOF with 1,4-benzene- dicarboxylate (BDC) as linker, UiO-66, (c) Zr−MOF with 4,4′ biphenyl-dicarboxylate (BPDC) as linker, UiO-67, (d) Zr−MOF with terphenyl dicarboxylate (TPDC) as linker, UiO-68. Zirconium, oxygen, carbon, and hydrogen atoms are red, blue, gray, and white, respectively.[7] [permission granted from ACS publication]

2.2.5 **열적 안정성**(Thermal Stability)

다수의 MOF는 300~500 ºC 이상의 열안정성을 가지며, 특히 Zr 기반 MOF (예: UiO-66)는 500 ºC 이상에서도 안정함이 알려져 있다. 이와 같은 MOF의 안정성은 금속-리간드 결합의 종류(강도)에 따라 결정된다.[7,49,52–55] Cavka et al.의 연구에서는 새로운 지르코늄 기반 무기 클러스터를 2차 빌딩 유닛(secondary building unit, SBU)으로 도입하여, 비표면적이 매우 크

고 안정성이 높은 금속-유기 골격체 MOF를 개발하였다.[7] 이 구조체(일명 UiO-66)는 6개의 Zr(IV) 이온이 클러스터 노드를 형성하고, 이를 1,4-벤젠디카복 실레이트(BDC) 리간드로 열 두 방향에서 결합한 3차원 다공성 격자 구조를 갖는다. UiO-66은 500 °C 이상의 온도에서도 구조가 분해되지 않으며, 대부분의 화학물질에 노출되어도 안정성을 유지할 뿐만 아니라, 10 톤/cm^{2}에 달하는 높은 외부 압력 하에서도 결정 구조를 보존할 정도로 우수한 내구성을 보였다.

2.2.6 **전기전도도** (Electrical Conductivity)

대부분의 MOF는 절연체이지만, (i) 골격 자체의 전하 전달 경로를 설계(intrinsic)하거나 (ii) 전도성 게스트/고분자를 주입(extrinsic)함으로써 실온에서도 유의미한 전도도를 구현할 수 있다. 전하 이동은 (a) 금속–리간드 π–d 궤도 중첩에 의한 through-bond, (b) 2D 층상 구조의 in-plane π–π 및 층간 out-of-plane 경로, (c) 혼합가 금속/리간드에 의한 redox hopping, (d) 전하이동 착체·고분자 도입으로 형성되는 through-guest 경로로 체계화되며, 표준 측정법(2/4-probe, van der Pauw, 임피던스 등)과 함께 최근 비교 종설에서 정리되어 있다.[56] 평면성·확장 공액을 지닌 HITP, HHTP, BHT, TPHT 계열 리간드는 금속 d-궤 도와의 공역을 강화해 전도 채널을 만든다. 대표적으로 $Ni_3(HITP)_2$는 원저에서 수십 S cm^{-1} (펠렛) 수준의 전도도가 보고되었고[57], 후속 연구들을 포함한 종설에서는 시료 형태와 측 정법에 따라 ~0.2–150 S cm^{-1}(295 K) 범위로 정리된다.[56] $Cu_3(HHTP)_2$ 또한 2D π-스택 기반의 전도 경로를 통해 10^{-1}–10^{0} S cm^{-1} 수준의 전도성을 보이며, 높은 전도도는 in- plane과 out-of-plane 경로의 병존으로 설명된다.[56] 소프트 도너(S, Se) 리간드 도입은 through-bond/through-plane 중첩을 높여

Table 2. Representative conducting MOFs.

MOF	Metal center/ cluster	Ligand (s)	Dimensionality/ pathway	σ@ RT (S cm^{-1})	Sample & method	Notes	Ref.
$Ni_3(HITP)_2$	Ni(II)	HITP (hexaiminotriph enylene)	2D; in-/out-of-plane pathways	~0.2 (pellet, 2-probe) to ~150 (single crystal)	pellet/single crystal; 2-/4-probe; vander Pauw	Benchmar k2D conductiv eMOF; high mobility thin films	[57]
$Cu_3(HH TP)_2$	Cu(II)	HHTP (hexahydroxytri phenylene)	2D;π–π stacking	~10	thin film/pellet; 4-probe	Honeyco mb analogue of $Ni_3(HITP)_2$	[56]
$[Ag_5(BHT)]n$	Ag(I)	BHT (benzenehexathiol)	3D; Ag–S bonds+hopping	≈250	thin film; 4-probe	Liquid– liquid interfacial synthesis; semicond ucting behavior	[56]
$[Cu_3(BHT)]n$	Cu(I/II)	BHT (benzenehexathiol)	2D; Cu–S + π–π	750–1580	thin film; 4-probe	Thickness-independent conductivity; supercond uctivity at 0.25 K reported	[56]
$Ni_3(BHT)_2$ (oxidation-tuned)	Ni	BHT (benzenehexathiol)	2D	$6.7\times10^{-3} \rightarrow 160$ (upon oxidation)	thin film; vander Pauw/imp edance	Sharp increase upon oxidation-state control	[56]
$Co_3(TP HT)_2$	Co(II)	TPHT(tris(4-hydroxythiophe nyl)benzene)	2D	1.4×10^{-3}	pellet; 4-probe	Thickness-dependent quasime tallictransition	[56]
$[Cu_3(C_6Se_6)]n$	Cu	C_6Se_6 (selenium-based soft donor)	2D	≈110	pellet; 4-probe	Selenium soft- donor pathway	[56]
K_3Fe_2 [PcFe- O_8]	Fe (mixed valence)	Pc (phthalocyanine)	2D	≈0.2	thin film; 4-probe	Phthalocy anine-based layered framework	[56]

Abbreviations: HITP = hexaiminotriphenylene; HHTP = hexahydroxytriphenylene; BHT = benzenehexathiol; TPHT = tris(4-hydroxythiophenyl)benzene; Pc = phthalocyanine.

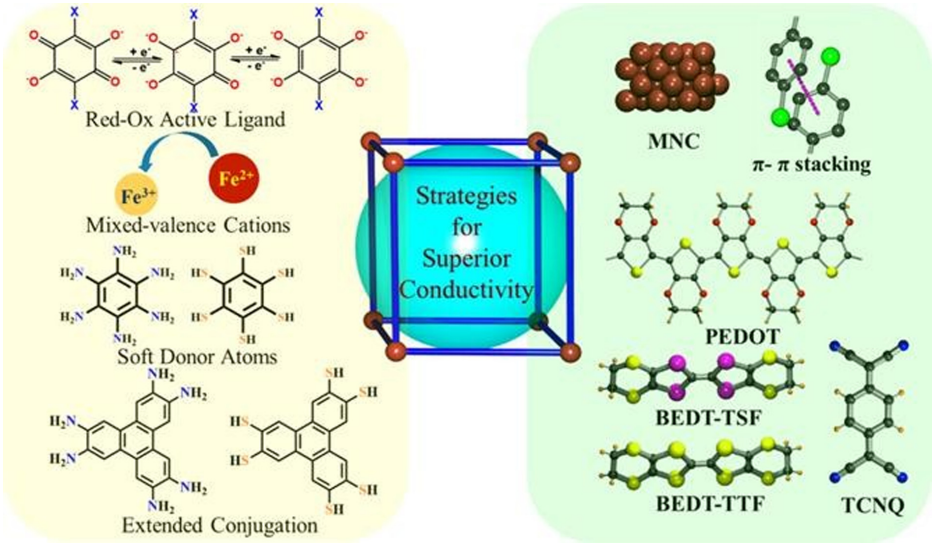

Fig. 7. Schematic diagram for designing and improving electrical conductivity in both intrinsically (left side) and extrinsically (right side) conducting MOFs. Color code: C = gray, S = yellow, Se = pink, N = blue, O = red, Cl = green.[56] [no special permission required by an open access Creative Common CC BY 4.0 license]

전도도를 크게 향상시키는 것으로 보고되었다. BHT 기반 계열에서는 $[Ag_5(BHT)]n \approx 250\ S\ cm^{-1}$ (박막, 4-probe)과 $[Cu_3(BHT)]n$ 750–1,580 S cm^{-1} (박막, 4-probe)이 보고되었고, $Ni_3(BHT)_2$는 산화 상태 제어만으로 mS → 102 S cm^{-1}까지 증가한다.[56] 또한 혼합가 금속/리간드는 활성화에너지 저감과 호핑 경로 확장을 통해 준금속적 거동을 유도할 수 있다는 것이 보고되었다(예: $Co_3(TPHT)_2$ 펠렛, 4-probe, 1.4×10^{-3} S cm^{-1}).[56] Extrinsic 전략으로는 (i) TCNQ 등 π-수용체 게스트의 π–π 적층/전하이동 경로 형성과 (ii) PEDOT/PPy 등의 공극 내 in-situ 중합이 대표적이다. 더불 어 in-situ 생성 소분자 리간드를 활용해 3D 전도성 MOF를 구현한 사례가 보고되었으며[58], 대기(습도/가스) 조성에 따라 겉보기 전도도가 크게 변할 수 있어 측정 조건의 명시 가 필수적이다.[56–59]

Table 2는 대표적 전도성 MOF를 금속 중심·리간드 종류, 구조(2D/3D)와 지배적 전하 경로 (through-bond/plane/guest, π–π stack 등), 실온 전도도(측정법·시료 형태 포함)로 정리한 것이다. 2D 공액 시트형인 $Ni_3(HITP)_2$와 $Cu_3(HHTP)_2$는 in-plane π–π 경로와 out-of-plane 경로가 병존하여, 시료 형상과 측정법에 따라 실온 기준 ~0.2–150 S cm^{-1} 범위까지 보고된다.[56,57] BHT 기반 계열은 금속–황 결합을 따라 through-bond/through-plane 중첩이 커서 박막에서 $Ag_5(BHT)n \approx 250\ S\ cm^{-1}$, $Cu_3(BHT)n$ 750–1,580 S cm^{-1}가 보고되며, $Ni_3(BHT)_2$는 산화 상태 조절만으로 mS 수준에서 102 S cm^{-1}까지 전도도가 크게 증가한다.[56] $Co_3(TPHT)_2$나 K_3Fe_2 [PcFe-O_8]와 같은 확장 공액·레독스 활성계는 준금속적 거동 과 두께·접촉 의존성이 두드러진다.[56] 표의 수치는 서로 다른 측정법(2/4-probe, van der Pauw)·시료 형태(박막/단결정/펠렛), 그리고 환경(습도·가스) 조건에 민감하므로, 절대값 비 교 시 조건을 함께 제시하는 것이 필요하다.[56,59] 또한 소분자 게스트의 in-situ 생성을 통해 3D 연속 전도 경로를 구현한 사례처럼, extrinsic 접근에 따라 동일 골격에서도 큰 성 능 편차가 발생함이 보고된다.[58] 또한 Fig. 6은 이러한 표의 항목들을 뒷받침하는 설계 원리의 지형도로 볼 수 있다. 좌측 블록은 HITP/HHTP/BHT/TPHT 등 평면성·확장 공액 리간드와 소프트 도너(S/Se), 혼합가 금속/리간드를 통해 through-bond/through-plane/redox hopping 경로를 강화하는 intrinsic 전략을 요약하고, 우측 블록은 TCNQ 류 전하수용체나 PEDOT/PPy와 같은 전도성 고분자 주입으로 through-guest 연속 경로를 부 여하는 extrinsic 전략을 보여준다.[56] 각 전략은 Table 2의 개별 사례(예: $Ni_3(HITP)_2$·$Cu_3(HHTP)_2$의 이중 경로, BHT계의 through-bond 지배, Pc/TPHT계의 레독스·두께 의존거동)와 일대일로 대응되며, 보고값 해석 시 시료 형상·두께·결정성·접촉 처리와 측정법을 함께 명시해야 함을 시각적으로 환기하고 있다.[56–59] 이러한 정리는 전도성 MOF를 LIB 전극 내 전자 네트워크 형성과 계면 안정화에 적용할 때 재현 가능한 설계·평가 기준 마련에 직접적으로 기여한다.

Table 3. Representative mechanical strength/robustness of MOFs and MOF-based forms.

No.	MOF (form)	Metric	Result / key observation	Note	Ref.
1	IRMOF-1(MOF-5), single crystal	Young'smodulus (E)	E ≈ 7.9 GPa along{100}; nanoindentati on.	First nanoindentatio non high-porosity MOF confirming GPa-level stiffness.	[60]
2	MOF@polydopa mine membrane	Tensile/film mechanics	Mechanical properties improved together with fouling resistance (see paper for values).	Demonstration infiltration membrane durability.	[61]
3	DUT-8(Ni) (open vs. closed pore)	Theoretical/mech anical response	Elastic/phase behavior differs between open/closed-porestates; stability map provided.	Insight into structure–mechanics coupling in switchable MOFs.	[62]
4	Silane-modified MOF-5/ PBAT-PLA composite	Composite tensile/ stiffness	Compatibilization increases tensile and barrier properties (see paper for values).	Example of polymer-matrix reinforcement.	[63]
5	Ni–P–MOF electroless coatingon AM60B Mg	Microhardness/wear / corrosion	Higher microhardnes sand corrosion resistance after coating.	Simultaneous strength and surface durability gains.	[64]
6	MOF-derived CoNC@rGO/ep oxy nanocomposite	Mechanical robustness& durability	Improved mechanical robustness with long-term anti corrosion and EMI shielding.	Effect of MOF-derived metal–N– C/carbon network.	[65]
7	Epoxy adhesive with MOF filler	Lap-shear/adhesiv estrength; thermo-mechanical	Higher Al–Al joint strength and comprehensive properties.	Structural strengthening in adhesive/composite uses.	[21]
8	MOF monoliths (ZIF-8, MIL-68) via sol–gel	Compressive stress–strain (σ–ε)	Bulkstress– strain quantified while retaining porosity; ZIF-8 shows higher hardness/stre ngthand larger strain-hardeni ng index than MIL-68.	Monolithization improves practical strength.	[22]

2.2.7 **기계적 강도 및 구조 안정성**(Mechanical Strength and Robustness)

MOF는 구조에 따라 취약할 수 있으나, 특정 구조(MIL-101, UiO-66 등)는 높은 압축강도 와 구조적 탄성을 보인다.[21,22,60–65] 이를 통해 필름 형태, 코팅층, 복합체 형태로 적용 가능하다. MOF의 기계적 강도에 관한 한 연구에서 IRMOF-1 (Zn 기반 카르복실 레이트 MOF-5)의 단일결정에 대해 나노인덴테이션으로 탄성 거동을 측정하였다. 그 결과 Young's modulus(영률)의 실험값은 (100)면 기준 약 7.9 GPa로 보고되었다.[60] 이는 치밀한 무기 결정에 비해 강성이 낮은 편으로, 고기공성 구조 특유의 상대적으로 순응적인(compliant) 거동을 보인다는 것을 의미한다.

보다 최근의 연구에서는[22] MOF의 기계적 강도를 향상하고 MOF 소재를 연구 단계에서 실용화 단계로 전환하기 위한 한 방안으로, MOF를 모노리스 형태(거대 단일체)로 합성하여 기계적 강도를 향상시키는 접근이 시도되었다. 본 연구에서는 이러한 모노리스 MOF의 기 계적 특성을 체계적으로 평가하기 위해, ZIF-8과 MIL-68이라는 대표적인 MOF 모노리스를 대상으로 응력–변형률(σ–ε) 관계를 정량적으로 측정하였으며, ZIF-8의 경우 경도(hardness)가 더 높고 이에 따라 강도 계수(K)가 크게 나타났으며, 가소경화 지수(n값)도 MIL-68의 약 두 배 수준으로 추정되었다.

3. MOF 기반 리튬 이온 전지 전극재의 응용 현황

MOF는 상기한 바와 같이 매우 큰 비표면적과 높은 다공성, 그리고 금속 중심 및 유기 리간드의 조합을 통한 조율 가능한 구조적·전자적 특성을 지녀 리튬 이온 전지(LIB) 전극 소재로서 주목받고 있다.[9,12,14] MOF 기반 전극 연구는 초기의 MOF-177을 음극에 적용한 사례와 MIL-53(Fe)을 양극에 적용한 사례를 시작으로 활발히 진행되어 왔다.[12] MOF의 풍부한 활성자리와 결정성으로 리튬 이온 저장이 가능하지만, 동시에 낮은 전기 전도도와 낮은 탭 밀도, 충방전 과정에서 구조 불안정성 등의 한계를 보여왔다.[12] 이러한 단점을 보완하기 위해 MOF 자체를 직접 전극에 사용하는 전략뿐만 아니라, MOF 유래 소재(MOF-derived materials)를 합성하여 전극 활물질로 활용하는 접근이 대두되었다. MOF를 열분해하거나 전구체로 활용해 얻은 탄소/금속산화물 소재들은 MOF의 다

공성 구조를 계승하면서도 탄소 성분을 통해 전기전도도가 향상되어 보다 우수한 전지 성능을 보이는 경향이 있다.[12] 이하 LIB 음극과 양극에서의 MOF 및 MOF-파생 소재 활용 전략, 전기화학적 성능, 장점과 도전 과제에 초점을 맞추어 알아보고자 한다.

3.1 음극에서의 MOF 기반 소재 적용

직접 MOF 음극: 일부 MOF는 자체적으로 리튬 이온을 저장할 수 있다. MOF의 리튬 저장 메커니즘은 삽입(intercalation) 또는 전환반응(conversion)으로 구분되며, 사용된 금속의 가변 원자가나 리간드의 산화환원 활성에 따라 결정된다. 예를 들어, Ti 기반 MOF(MIL-125)나 Fe 기반 MOF 등이 리튬 삽입을 통해 일정량의 용량을 발현할 수 있음이 보고되었으나, 대체로 직접 MOF 음극의 용량은 제한적이다. 이는 단위 MOF 구조당 삽입되는 리튬 이온의 수가 제한되고, 과도한 리튬 삽입 시 MOF 골격이 붕괴되는 현상 때문이다. 또한 전기전도도가 낮아 고율특성이 떨어지고, 충·방전 반복 시 구조적 안정성 확보가 어려워 사이클 수명이 제한되는 단점이 있다.[12] 따라서 최근에는 MOF를 복합화하거나 파생물로 전환하여 음극 활물질로 활용하는 연구가 주류를 이루고 있다.

MOF 복합 및 파생 음극: MOF를 전구체로 열처리하여 얻은 다공성 탄소 혹은 금속화합물(산화물, 황화물 등)은 우수한 음극 성능을 나타낸다.[12] 이러한 MOF-유래 소재들은 모체 MOF의 나노구조와 다공성을 계승하여 이온 확산 경로가 짧고 전해질 침투가 용이하며, 동시에 탄소 성분의 도입으로 전자 전도도가 크게 향상된다. 예를 들어 ZIF-67 MOF를 이용해 합성한 Co–S 탄소 복합체 음극은 속이 빈(Co_xS_y) 나노구조와 탄소 보호층을 가져, 0.1 A/g의 저전류 밀도에서 875.6 $mAh \cdot g^{-1}$의 높은 초기용량을 제공하였고, 0.5 A/g의 조건에서 1000 회 사이클 후에도 초기 용량의 88%를 유지하는 안정적인 사이클 수명을 보였다.[15] 이처럼 MOF-파생 황화물/산화물 음극은 전환반응을 통해 그라파이트(흑연) (372 $mAh \cdot g^{-1}$)를 훨씬 상회하는 높은 이론용량을 가질 뿐만 아니라, MOF 유래 중공 구조로 인한 부피 완충 효과로 장기안정성도 우수하다.[15] 또한 MOF 로부터 얻은 N-도핑 다공성 탄소는 리튬 이온 저장 활성점과 전도성 향상을 동시

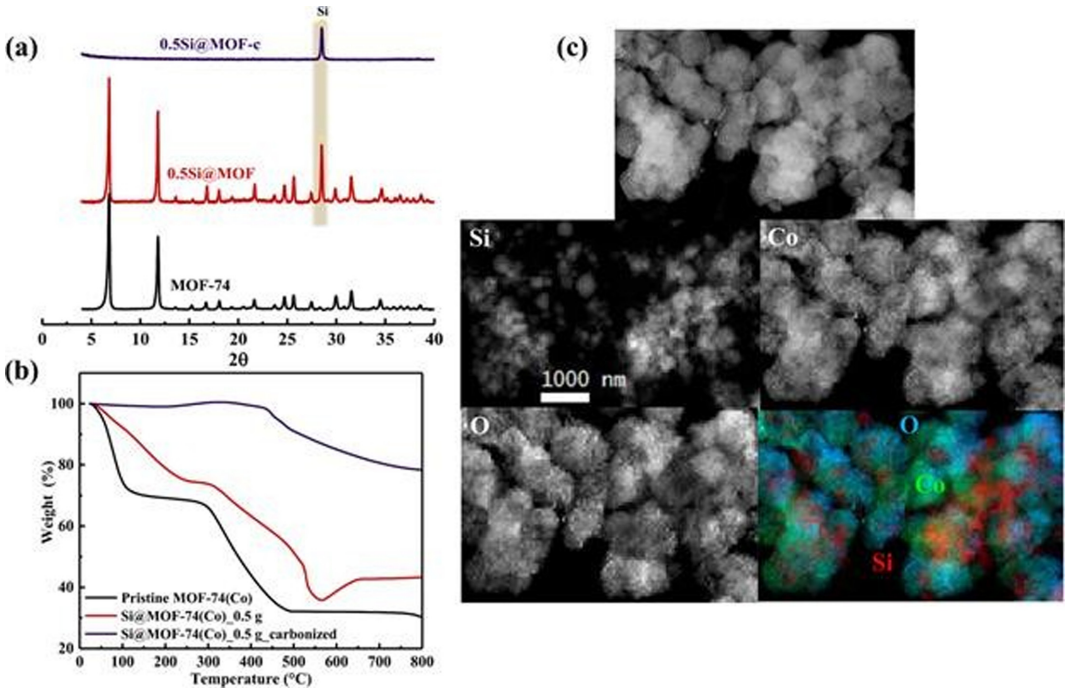

Fig. 8. (a, b) XRD and TGA curves in an N_2 atmosphere for MOF-74 at different composites before and after carbonization. (c) TEM and EDX mapping images of 0.5Si@MOF before carbonization. From ref [16]. (no special permission required by an open access Creative Common CC BY 4.0 license)

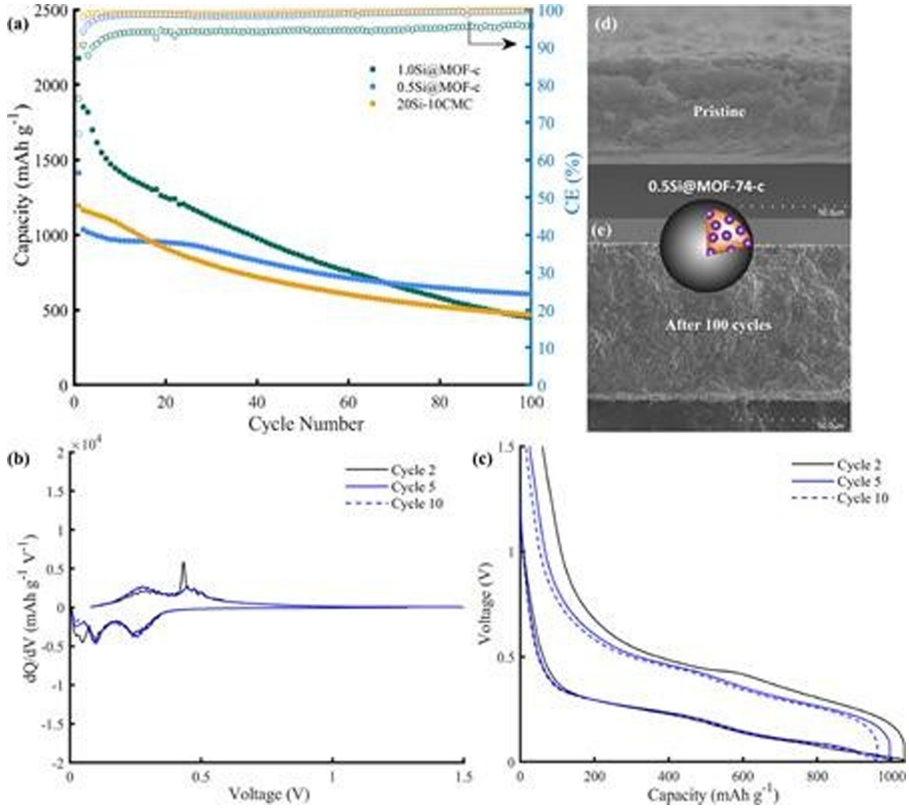

Fig. 9. (a) Active material discharge capacity for carbonized Si@MOF-c electrodes over 100 cycles. dQ/dV plot and potential profile for (b, c) 0.5Si@MOF-c. SEM cross sections of a 0.5Si@MOF-c electrode; (d) pristine and (e) after 100 cycles (also on carbon tape). From ref [16]. (no special permission required by an open access Creative Common CC BY 4.0 license)

에 꾀할 수 있어, 독립적인 탄소 음극 또는 실리콘 등의 고용량 음극재의 복합 매트릭스로 활용되고 있다. 예를 들어 MOF를 전구체로 하여 실리콘 입자를 탄소 쉘로 피복함으로써 실리콘 음극의 초기비효율을 줄이고 사이클 안정성을 높인 연구가 보고되었으며[16], 3차원 도전성 MOF 골격을 실리콘 음극 호스트로 도입해 600회 이상 장기 사이클 후에도 1 A/g 에서 1,100 mAh·g^{-1} 이상의 높은 용량을 유지한 사례도 있다.[17] 이러한 결과들은 MOF 기반 구조체가 실리콘과 같은 차세대 음극재의 부피변화 완충과 도전 네트워크 형성에 크게 기여함을 보여준다.

3.1.2 장점

MOF 및 MOF-파생 음극 소재는 다공성 나노구조를 통해 높은 활성 면적과 빠른 리튬 이온 확산통로를 제공하고, 탄소 매트릭스나 도전성 MOF 골격을 통한 전자 전도도 향상으로 고율 성능이 우수하다.[15] 또한 MOF 전구체로부터 형성된 균일한 나노입자 분산 구조는 충·방전 시 부피변화를 효과적으로 완충하여 구조적 붕괴를 방지함으로써 수명특성 향상에 기여한다.[15] 도전성 MOF를 활용하면 별도의 탄소 첨가제 없이도 전극의 전도성을 확보할 수 있어 에너지 밀도를 높일 잠재력도 있다.

3.1.3 도전 과제

한편, MOF 기반 음극의 실용화를 위해 남은 과제도 존재한다. MOF 전구체 합성 및 열처리 공정의 비용과 대량생산 가능성, MOF-유래 소재의 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE) 감소(전환반응 소재의 경우 첫 사이클 비가역 용량 손실) 등이 대표적이다. 또한 전환반응형 음극의 경우 반응 생성물의 저항 증가와 SEI 형성 등에 따른 초기 성능 저하를 해결해야

한다. MOF 자체를 사용하는 경우 여전히 낮은 전도도와 활물질 함량의 제한으로 상용 흑연 대비 부피 에너지 밀도가 낮을 수 있으며[12], 전해질과의 부정적 부반응에 대한 안정성도 추가로 개선이 필요하다. 향후에는 MOF 구조의 전자/이온 전도 개선, 프레임워크 유연성 향상, 그리고 실리콘 등과의 복합화 최적화를 통해 MOF 기반 음극재의 성능을 극대화하는 연구가 지속될 것으로 전망된다.

3.2 양극에서의 MOF 기반 소재 적용

MOF 양극: LIB 양극으로 MOF 를 활용하는 경우, 가변 원자가를 갖는 금속 노드와/또는 전자전달능을 갖춘 유기 리간드를 통해 삽입형 양극으로 동작하는 연구가 보고되어 왔다.[12] 초기 연구의 초점은 Fe^{3+}/Fe^{2+}의 산화환원 쌍을 활용한 철 기반 MOF들에 맞추어져 있었는데, 예컨대 MIL-53(Fe), MIL-68(Fe) 등이 약 3.0–3.5 V 영역에서 리튬 삽입/탈리를 통해 양극 활물질로 기능함이 확인되었다.[12] 그러나 이러한 Fe 기반 MOF 양극의 용량은 높지 않아, MIL-53(Fe)의 경우 화학식 당 약 0.6 개의 Li^+ 삽입만 이루어져 약 60–70 $mAh \cdot g^{-1}$ 수준의 한정된 용량을 보였다.[12] MIL-68(Fe)도 유사하게 0.35 개의 Li^+ 삽입에 그쳐 용량이 매우 낮았다. 이처럼 제한적인 리튬 저장량의 원인으로는 MOF 구조의 제한된 활성 사이트 수와 과도한 삽입 시 구조 불안정이 지목된다. 실제로 MIL- 53(Fe)의 경우 계산 결과 리튬 삽입량이 한계를 넘어서면 국소 구조가 불안정해지며, 금속-리간드 간 결합이 약화되어 프레임워크 붕괴로 이어짐이 보고되었다.[12] 또한 대부분의 MOF들은 본질적인 절연성으로 전자전달이 어려워, 전도성 탄소 보조제를 다량 첨가해야 하는 현실적 한계도 존재한다.[12]

이러한 문제들을 극복하고자 최근 다양한 전략의 MOF 양극이 연구되고 있다. 첫째, 다중 전자전달 금속 노드 또는 레독스 활성 유기 리간드를 갖는 MOF를 설계함으로써 단위당 저장 용량을 높이는 접근이다.[12] 예를 들어, 퀴논계, 폴리아닐린계 등의 리간드를 도입하여 유기 전극화합물의 성격을 부여하거나, 코발트/망간 등 다전자 반응이 가능한 금속을 활용하는 MOF 등이 시도되고 있다. 둘째, MOF 구조 자체의 전도성 향상을 위해 2차원 π-공액 구조의 도전성 MOF를 합성하는 연구이다. Ni 또는 Cu 와 질소 함유 방향족 리간드로 이루어진 2D MOF 들은 판상 구조를 따라 전자가 delocalization 되어 어느 정도 전기전도성을 나타내며[18], 이러한 2D 전도성 MOF 양극은 별도의 도전재 없이도 작동이 가능하고 에너지 밀도를 높일 수 있는 차세대 양극으로 부상하고 있다. 예컨대, graphene 유사 구조를 갖는 $Ni_3(HITP)_2$ (MOF) 등이 리튬 삽입에 안정적이고 전도성이 높아 리튬-황 전지나 기타 금속-공기전지 등에서도 활발히 연구되는데, LIB 양극에도 응용 가능성이 제시되고 있다.

3.2.1 MOF 복합 및 파생 양극

MOF는 자체가 양극 활물질로 쓰이는 것 외에도, 상용 양극재의 성능을 강화하는 첨가제 혹은 코팅층으로서 유용하다. 최근 연구에서는 MOF가 지닌 초분자 설계의 융통성을 활용하여 양극재 표면에 보호층을 형성하거나, 전극 내에 기능성 첨가제로 넣어 전해액 부반응을 억제하고 이온 이동을 촉진하는 전략이 보고되고 있다. 예를 들어, Ni-풍부 층상계 양극(NCM811 등)의 표면에 킬레이트 작용기를 갖는 MOF를 첨가한 결과, 사이클 진행 중 양극에서 용출된 전이금속 이온을 MOF 가 포착하여 음극으로의 크로스톡(crosstalk)을 효과적으로 차단하고, MOF의 다공성 채널을 통한 Li^+ 부분 탈용매화(desolvation) 효과로 계면 저항 감소 및 Li^+ 확산계수 향상이 실현되었다.[48] 그 결과 MOF 첨가 양극은 초기 및 장기 사이클 후 모두 낮은 충전 전달 저항을 유지하였고, 100 사이클 후 리튬 확산계수가 큰 폭으로 향상되어 속도 특성과 수명특성이 동시에 개선됨이 확인되었다.[48] 한편, MOF를 전구체로 활용한 양극재 코팅도 주목된다. 상용 $LiCoO_2$(LCO) 양극의 표면에 Co-MOF를 *in situ* 열분해하여 형성한 N-도핑 탄소 코팅층의 사례에서는, 코팅을 통해 입자 표면의 전해질 접촉을 차단함과 동시에 전기전도 통로를 제공하여 고전압 구간에서의 구조적 변형을 억제하였다.[20] 그 결과 3.0–4.5 V의 높은 작동 전압 창에서도 코팅된 $LiCoO_2$는 1C율로 200회 충전 후 171.1 $mAh \cdot g^{-1}$ (면적 용량 4.2 $mAh \cdot cm^{-2}$의 높은 용량을 유지하였으며, 10C의 고율(즉, 약 6 분의 충방전 속도)에서도 150 $mAh \cdot g^{-1}$ 이상의 용량을 발현하여 대조군 대비 월등한 고율 성능을 보여주었다.[20] 이러한 MOF-유래 탄소 코팅은 리튬 과도탈리로 인한 LCO 구조 붕괴와 전해질 산화 분해를 억제하고 전도도를 향상시켜, 고에너지 밀도 양극의 수명 및 안정성을 크게 높인 사례이다. 이외에도 MOF를 황(S) 숙주로 활용하여 리튬 폴리설파이드(Lithium Polysulfides, Li_2S_x, $2< x \leq 8$) 확산을 막는 리튬-황 전지 양극 개선 연구, MOF를 리튬 인산철($LiFePO_4$, LFP) 등의 양극 입자 합성에 구조 지지체로 활용하는 연구 등 MOF의 다기능성을 살린 양극 활용이 다각도로 진행 중이다.

3.2.2 장점

MOF 및 파생 소재를 양극에 활용할 경우, 구조 설계의 유연성과 기능 통합 측면에서 많은 이점을 제공

한다. 다양한 금속-리간드 조합을 통해 이론 용량 및 작동 전압 조율이 가능하며, 다공성 MOF 구조는 리튬 이온의 원활한 확산과 전해질 접근성 개선으로 고속 충방전 시에도 높은 활물질 활용도를 보인다.[18,20,48] 또한 MOF 를 통한 표면 코팅/첨가제 전략은 전극 계면의 안정화(전이금속 포착, 불화수소(Hydrofluoric acid, HF) 산 중화 등)와 전자이온 혼도 향상을 동시에 달성할 수 있어 기존 양극 소재의 성능 한계를 뛰어넘는 데 기여하고 있다.[18,20,48] 실제 MOF 기반 양극들은 일부 사례에서 상용 소재와 맞먹는 100 ~200 mAh·g^{-1} 수준의 용량과 우수한 출력 특성을 보이며 수천 사이클의 내구성을 입증하고 있어, 차세대 고성능 양극으로서의 가능성을 보여주고 있다.[18,20,48]

3.2.3 도전 과제

그럼에도 불구하고 MOF 양극의 실용화에는 해결해야 할 과제가 남아 있다. 첫째, 대부분 MOF 소재는 전자 전도성이 낮아 전극 내 전도 경로 확보가 필수적인데, 이를 위해 탄소 나노 소재 와의 복합화 또는 자체 전도성 부여가 필요하다. 이는 전극 제조 공정을 복잡하게 하거나 활물질 함량을 낮출 수 있는 요인이다. 둘째, MOF 구조의 화학적 안정성 문제가 있다. 고전압에서 MOF 가 장기간 구조를 유지해야 하는데, 일부 MOF는 전해질이나 리튬의 반복 삽입에 장기간 노출될 경우 구조적 붕괴나 용출이 일어날 수 있다.[12] 예를 들어 고전압에서의 산화 환원 반응으로 MOF 리간드가 분해되거나 금속 이온이 용출될 가능성이 있어 전해질 조성이나 작동 조건에 대한 추가 연구가 필요하다. 셋째, MOF 합성 비용과 대량생산성도 고려되어야 한다. 비교적 복잡한 합성법을 가진 MOF를 수 킬로그램 수준으로 제조하는 것은 도전이며, 전구체 비용 역시 상용화의 장애가 될 수 있다. 마지막으로, MOF를 활용한 복합/코팅 전략에서는 전극 제조 공정과의 호환성(슬러리 균일성, 접착성 등)과 장기 사이클 후 안전성 평가 등이 뒷받침되어야 한다.

종합하면, MOF 및 MOF-파생 소재는 리튬 이온 전지의 음극과 양극 분야 모두에서 혁신적 설계 방향을 제공하고 있다. MOF의 모듈식 합성 전략을 통해 전극 소재의 구조와 조성을 정밀 제어함으로써 에너지 밀도와 수명 향상에 기여할 수 있으며[18,20,48], 탄소/금속 복합 구조로의 파생물 전환을 통해 기존 전극 소재의 한계를 극복하는 성과들이 보고되고 있다. 향후에는 MOF의 전기화학적 안정성 향상, 새로운 전도성 MOF 개발, 그리고 실용 규모 전극 제조 기술과의 접목 등이 연구 초점이 될 것으로 전망되며[9], 이를 통해 MOF 기반 전극이 차세대 리튬 이온 전지에서 실질적인 성능 향상을 이끌어낼 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 총설은 MOF와 MOF-유래 소재가 리튬 이온전지(LIB) 전극에서 수행하는 역할과 성능 병목을 체계적으로 정리하였다. 핵심적 사항은 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째, MOF 자체(특히 2차원 전도성 MOF, π-공액 리간드, 혼합가 금속 노드)는 전자·이온 전도 경로를 분자 수준에서 설계할 수 있어 차세대 전극 플랫폼으로 부상하였다. 둘째, MOF를 전구체로 얻는 다공성 탄소/금속(산화물·황화물) 복합체는 모체의 기공 네트워크와 균일한 나노 분산을 계승하면서 전도도와 기계적 완충 능력을 동시에 확보해 다양한 성능 향상이 보고되고 있다.

음극 측면에서 MOF-유래 탄소와 전환반응성 금속 화합물은 높은 활성 면적, 짧은 확산 경 로, 부피 변화 완충 효과로 고율·장수명 특성을 구현하고 있다. 또한 실리콘과 같은 고용량 활물질과의 복합화에서 도전성 지지체·매트릭스로 작동하여 초기 비효율 저감과 도전 네트 워크 형성에 기여한다. 양극에서는 MOF의 낮은 본질 전도성이 한계로 남아 있으나, 전도성 MOF의 필름화, 기능성 리간드 도입, 표면 코팅 및 첨가제 전략을 통해 계면 안정화와 이온 수송 개선을 동시에 달성하는 사례가 축적되고 있다. 특히 킬레이트 작용기에 의한 전이금 속 포착, 다공성 채널 기반 부분 탈용매화, MOF-유래 N-도핑 탄소 코팅을 통한 고전압 안 정화는 상용 양극의 성능 한계를 실증적으로 낮추고 있다.

향후 연구는 재료 설계, 공정, 계면·내구 신뢰성, 계측 표준화의 네 축에서 수렴될 필요가 있다. 재료 설계에서는 강결합 SBU (Zr, Ti 등)와 확장 공액 리간드를 결합해 구조 안정성 과 전도성을 함께 끌어올리고, in-plane/out-of-plane 전자 이동을 모두 고려한 2차원 전도 성 MOF의 고밀도 필름화를 달성해야 한다. 공정 측면에서는 수용액 저온 합성, 연속 공정, 슬러리 공정 호환성 확보를 통해 g–kg 규모의 재현성을 높이고, 높은 탭밀도와 전극 고충 진(≥3 mAh cm^{-2}) 조건에서 조기 검증이 요구된다. 계면·내구성 관점에서는 고전압 전해질 과 고체전해질 환경에서의 구조 보존성, 전이금속 용출 억제, SEI/CEI 장기 안정화 메커니즘을 정량적으로 규명해야 한다. 더불어 전도도·기계적 특성 보고 시 시편 형태(단결정/박막/펠렛), 두께, 대기(습도·가스) 조건, 측정법(2/4-probe, van der Pauw 등)을 명확히 표준화 해 비교 가능성을 높여야 한다.

4.1 고내구성·고전도 MOF 설계

Zr·Ti 등 강결합 금속 노드와 π-공액 리간드의 조합, 또는 2D 전도성 MOF의 고밀도 필름 화로 구조 안정성과 전도성을 동시에 확보할 필요가 있다.

4.2 대량합성 및 공정 호환성

수용액 기반 저온 공정, 연속 유동식 합성, 프린팅·슬러리 공정 최적화를 통해 kg 이상 규 모의 재현성 있는 생산 체계를 마련해야 한다.

4.3 전극–전해질 계면 연구

고전압·고농도 전해질 및 고체전해질 조건에서 MOF 계면 거동을 체계적으로 규명해 장기 신뢰성을 확보해야 한다.

4.4 다기능 통합 전극

MOF의 촉매·흡착·전자전달 기능을 통합해 리튬-황·리튬-공기 등 차세대 전지에 적용 가능 한 하이브리드 전극을 설계할 필요가 있다. 전환계 음극의 초기 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE) 향상도 핵심 과제로 남아 있다.

4.5 Outlook

본 논문은 LIB 전극 응용을 중심으로 논의를 전개했으나, MOF의 활용은 전해질 필러 및 세퍼레이터 코팅(이온 전달·탈용매화·부반응 저감), 리튬 금속 호스트(전류 분포 균일화·덴드라 이트 억제), Li–S 양극(폴리설파이드 흡착과 선택적 이온 채널) 등으로 확장될 수 있다. 이러 한 주제는 본고의 범위를 넘어 상세 비교는 추후 별도 리뷰에서 다루되, LIB 전극 설계 관점의 연속선상에서 유의미한 확장 경로임을 강조한다.

종합하면, MOF와 그 파생 소재는 전극 활성물질, 도전 네트워크, 계면 조절층으로서 상호보 완적 장점을 지닌 다목적 플랫폼이다. 분자 설계에 의한 전도성·기계적 견고함의 동시 향상 과, 대면적 전극 제조로의 공정 전환이 맞물린다면, MOF 기반 전극은 고에너지·고출력·장수 명 LIB의 실질적 상용화에 기여할 것으로 기대된다.

Acknowledgments

This work was supported by project # 202311 800001. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C 1008272).

References

1. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nat.*, **423**, 705–714 (2003).
2. H. Furukawa and K. E. Cordova, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Sci.*, **341(6149)**, 974 (2013).
3. H. Furukawa, N. Ko, 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, *Sci.*, **329(5990)**, 424–428 (2010).
4. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, and J. T. Hupp, Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?, *J. Am. Chem. Soc.*, **134(36)**, 15016–15021 (2012).
5. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$, *Sci.*, **283(5405)**, 1148–1150 (1999).
6. D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, and O.M. Yaghi, Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, **64(36)**, 8553–8557 (2008).
7. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **130(42)**, 13850–13851 (2008).
8. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, and O. M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103(27)**, 10186–10191 (2006).
9. Y. Chen, W. Du, B. Dou, J. Chen, L. Hu, A. Zeb, and X. Lin, Metal–organic frameworks and their derivatives as electrode materials for Li-ion batteries: a mini review, *CrystEngComm*, **24(15)**, 2729–2743 (2022).
10. R. Mehek, N. Iqbal, T. Noor, M. Z. B. Amjad, G. Ali, K. Vignarooban, and M. A. Khan, Metal-organic framework based electrode materials for lithium- ion batteries: a review, *RSC Adv.*, **11(47)**, 29247–29266 (2021).
11. V. Shrivastav, S. Sundriyal, P. Goel, H. Kaur, S. K. Tuteja, K. Vikrant, K.-H. Kim, U. K. Tiwari, and A. Deep, Metal-organic frameworks (MOFs) and their composites as electrodes for lithium battery applications: Novel means for alternative energy storage, *Coord. Chem. Rev.*, **393**, 48–78 (2019).
12. R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, and Q. Xu, Metal-organic frameworks for batteries, *Joule*, **2(11)**, 2235–2259 (2018).
13. X. Cao, C. Tan, M. Sindoro, and H. Zhang, Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion, *Chem. Soc. Rev.*, **46(10)**, 2660–2677 (2017).
14. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, **4(9)**, 3243–3262 (2011).
15. X. Su, W. Li, H. Sun, J. Wang, S. Hu, F. Yuan, D. Zhang, and B. Wang, Porous carbon-confined Co_xS_y nanoparticles

derived from ZIF-67 for boosting lithium-ion storage, *RSC adv.*, **12(2)**, 939–946 (2022).
16. J. W. Sturman, M. S. E. Houache, W. D. Pim, E. A. Baranova, M. Murugesu, and Y. A-Lebdeh, Critical investigation of metal–organic-frameworks to improve the silicon anode of lithium-ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7(1)**, 21–30 (2024).
17. L. Yao, Q. Gu, and X. Yu, Three-dimensional MOFs@ MXene aerogel composite 30 derived MXene threaded hollow carbon confined CoS nanoparticles toward advanced alkali-ion batteries, *ACS nano*, **15(2)**, 3228–3240 (2021).
18. J. Lee, I. Choi, E. Kim, J. Park, K. W. Nam, Metal-organic frameworks for high-performance cathodes in batteries, *iScience*, **27(7)**, 110211 (2024).
19. J. Lyu, X. Zhang, K. Otake, X. Wang, P. Li, Z. Li, Z. Chen, Y. Zhang, M. C. Wasson, Y. Yang, P. Bai, X. Guo, T. Islamoglu, and O. K. Farha, Topology and porosity control of metal–organic frameworks through linker functionalization, *Chem. Sci.*, **10(4)**, 1186–1192 (2019).
20. J. Lin, C. Zeng, Y. Chen, X. Lin, C. Xu, and C.-Y. Su, In situ construction of a MOF-derived carbon-encapsulated $LiCoO_2$ heterostructure as a superior cathode for elevated-voltage lithium storage: from experimental to theoretical study, *J. Mater. Chem. A.*, **8(14)**, 6607–6618 (2020).
21. M. J. Kowsar, O. M. Jazani, G. Dini, and M. Moghadam, A novel epoxy adhesive with metal organic framework (MOF) and poly(butyl acrylate-block-styrene) for bonding aluminum-aluminum joints: A complete overview of mechanical, thermal, and morphological properties, *Polym. Adv. Technol.*, **35(1)**, e6259 (2024).
22. M. Tricarico, c. Besnard, G. Cinque, A. M. Korsunsky, and J.-C. Tan, Stress-strain relationships and yielding of metal-organic framework monoliths, *Commun. Mater.*, **4(1)**, 86 (2023).
23. M. Zou, M. Dong, and T. Zhao, Advances in metal-organic frameworks MIL- 101(Cr), *Int. J. Mol. Sci.*, **23(16)**, 9396 (2022).
24. G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, **37(1)**, 91–214 (2008).
25. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **73(1–2)**, 3–14 (2004).
26. D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, and D. Volkmer, Elucidating gating effects for hydrogen sorption in MFU-4-type triazolate-based metal-organic frameworks featuring different pore sizes, *Chem. Eur. J.*, **17(6)**, 1837–1848 (2011).
27. X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, and M. Schöder, High capacity hydrogen adsorption in Cu(II) tetracarboxylate framework materials: The role of pore size, ligand functionalization, and exposed metal sites, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(6)**, 2159–2171 (2009).
28. D. Zhao, D. Yuan, D. Sun, and H.-C. Zhou, Stabilization of metal-organic frameworks with high surface areas by the incorporation of mesocavities with microwindows, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(26)**, 9186 (2009).
29. B. Zheng, J. Bai, J. Duan, L. Wojtas, and M. J. Zaworotko, Enhanced CO_2 binding affinity of a high-uptake rht-type metal-organic framework decorated with Acylamide Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **133(4)**, 748–75 (2011).
30. H. J. Park, D.-W. Lim, W. S. Yang, T.-R. Oh, and M. P. Suh, A highly porous metal-organic framework: structural transformations of a guest-free MOF depending on activation method and temperature, *Chem. Eur. J.*, **17(26)**, 7251–7260 (2011).
31. Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, and M. Schöder, Exceptionally high Hstorage by a metal-organic polyhedral framework, *Chem. Commun.*, **9**, 1025–1027 (2009).
32. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, and J. R. Long, Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn_4O(1,4-benzenedicarboxylate)$_3$ (MOF-5), *J. Am. Chem. Soc.*, **129(46)**, 14176–14177 (2007).
33. Z. Wang, K. K. Tanabe, and S. M. Cohen, Tuning hydrogen sorption properties of metal-organic frameworks by postsynthetic covalent modification, *Chem. Eur. J.*, **16(1)**, 212–217 (2010).
34. K. Sumida, M. R. Hill, S. Horike, A. Dailly, and J. R. Long, Synthesis and hydrogen storage properties of $Be_{12}(OH)_{12}$(1,3,5-benzenetribenzoate)$_4$, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(42)**, 15120-15121 (2009).
35. K. Koh, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, A crystalline mesoporous coordination copolymer with high microporosity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47(4)**, 677–680 (2008).
36. G. Férey, C. M. Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutor, S. Surblé, and I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Sci.*, **309(5743)**, 2040–2042 (2005).
37. J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, and N. L. Rosi, Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework, *Nat. Commun.*, **3**, 604 (2012).
38. H. Furukawa, M. A. Miller, and O. M. Yaghi, Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks, *J. Mater. Chem.*, **17(30)**, 3197–3204 (2007).
39. N. Klein, I. Senkovska, I. A. Baburin, R. Grünker, U. Stoeck, M. Schlichtenmayer, B. Streppel, U. Mueller, S. Leoni, M. Hirscher, and S. Kaskel, Route to a family of robust, non-interpenetrated metal-organic frameworks with pto-like topology, *Chem. Eur. J.*, **17(46)**, 13007–13016 (2011).

40. Y. Yan, I. Telepeni, S. Yang, X. Lin, W. Kockelmann, Anne Dailly, A. J. Blake, W. Lewis, G. S. Walker, D. R. Allan, S. A. Barnett, N. R. Champness, and M. Schöder, Metal-Organic Polyhedral Frameworks: High H_2 adsorption capacities and neutron powder diffraction studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **132(12)**, 4092-4094 (2010).
41. D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, and H.-C. Zhou, An isoreticular series of metal-organic frameworks with dendritic hexacarboxylate ligands and exceptionally high gas-uptake capacity, Angew. Chem. *Int. Ed. Engl.*, **49(31)**, 5357–5361 (2010).
42. K. Koh, A.G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, A porous coordination copolymer with over 5000 m^2/g BET surface area, *J. Am. Chem. Soc.*, **131(12)**, 4184–5 (2009).
43. O.K. Farha, A. Ö. Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, and J. T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nat. Chem.*, **2(11)**, 944–948 (2010).
44. V. K. Maka, P. Tamuly, S. Jindal, and J. N. Moorthy, Control of In-MOF topologies and tuning of porosity through ligand structure, functionality and interpenetration: Selective cationic dye exchange, *Appl. Mater. Today*, **19**, 100613 (2020).
45. D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, and H.-C. Zhou, Tuning the topology and functionality of metal− organic frameworks by ligand design, *Acc. Chem. Res.*, **44(2)**, 123– 133 (2011).
46. H. Wang, X. Dong, J. Lin, S. J. Teat, S. Jensen, J. Cure, E. V. Alexandrov, Q. Xia, K. Tan, Q. Wang, D. H. Olson, D. M. Proserpio, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, J. Sun, Y. Han, and J. Li, Topologically guided tuning of Zr-MOF pore structures for highly selective separation of C6 alkane isomers, *Nat. Commun.*, **9(1)**, 1745 (2018).
47. H.-C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, Introduction to metal–organic frameworks, *Chem. Rev.*, **112(2)**, 673–674 (2012).
48. H. Ahn, Y. Park, and K. W. Nam, Chelated metal-organic frameworks for improved the performance of high-nickel cathodes in lithium-ion batteries, *ChemSusChem*, **18(2)**, e202400823 (2025).
49. S. da S. Montani, J. F. de Lima, F. M. Z. Zotin, and L. A. Palacio, Thermal stability of copper-based MOF under different atmospheres, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **148(1)**, 119–131 (2023).
50. D. Chakraborty, A. Yurdusen, G. Mouchaham, F. Nouar, and C. Serre, Large-scale production of metal–organic frameworks, *Adv. Func. Mater.*, **34(43)**, 2309089 (2024).
51. D. K. Chandra, A. Kumar, C. Mahapatra, High-precision multistage molecular dynamics simulations and quantum mechanics investigation of adsorption mechanisms of cerium-based H_3BTC MOF (Ce-H_3BTC-MOF) on pristine and functionalized carbon nanotubes, **41(23)**, *Langmuir*, 14889-14914 (2025).
52. M. Ding, X. Cai, and H.-L. Jiang, Improving MOF stability: approaches and applications, *Chem. Sci.*, **10(44)**, 10209–10230 (2019).
53. S. A. Mohamed, S. Chong, and J. Kim, Thermal stability of methyl-functionalized MOF-5, *J. Phys. Chem. C,* **123(49)**, 29686–29692 (2019).
54. Y. Gao, M. Zhang, C. Chen, Y. Zhang, Y. Gu, Q. Wang, W. Zhang, Y. Pan, J. Ma, and J. Bai, A low symmetry cluster meets a low symmetry ligand to sharply boost MOF thermal stability, *Chem. Commun.*, **56(80)**, 11985–11988 (2020).
55. M. Zeeshan, V. Nozari, S. Keskin, and A. Uzun, Structural factors determining thermal stability limits of Ionic Liquid/MOF composites: imidazolium ionic liquids combined with CuBTC and ZIF-8, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58(31)**, 14124– 14138 (2019).
56. R. Saha, K. Gupta, and J. G. García, Strategies to improve electrical conductivity in metal–organic frameworks: a comparative study, *Cryst. Growth Des.*, **24(5)**, 2235–2265 (2024).
57. D. Sheberla, L. Sun, M. A. B.-Forsythe, S. Er, C. R. Wade, C. K. Brozek, A. A.-Guzik, and M. Dincă, High electrical conductivity in Ni_3 (2, 3, 6, 7, 10, 11-hexaiminotriphenylene)$_2$, a semiconducting metal–organic graphene analogue, *J. Am. Chem. Soc.*, **136(25)**, 8859–8862 (2014).
58. U. N. Hazarika, J. Borah, A. Kakoti, R. Brahma, K. Sarmah, A. K. Guha, and P. Khakhlary, Highly conductive three-dimensional metal organic frameworks from small in situ generated ligands, *Mater. Adv.*, **4(23)**, 6304–6311 (2023).
59. Y. Wang, P. S. Brodale, X. Miao, C. H. Hendon, and L. Sun, Atmospheric modulation of apparent electrical conductivity in a metal− organic framework, *Commun. Mater.*, **5(1)**, 172 (2024).
60. D. F. Bahr, W. M. Mook, C. A. Bauer, R. Stumpf, A. J. Skulan, B. A. Simmons, M. M. Shindel, and M. D. Allendorf, Mechanical properties of cubic zinc carboxylate IRMOF-1 metal-organic framework crystals, *PRB.*, **76**, **77**, 84106 (2007), 059902 (2008).
61. J. Zhao, L. Cao, X. Wang, H. Huo, H. Lin, Q. wang, X. Yang, F. Vogel, W. Li, Z. Lin, and P. Zhang, MOF@Polydopamine-incorporated membrane with high permeability and mechanical property for efficient fouling-resistant and oil/water separation, *Environ. Res.*, **236**, 116685 (2023).
62. I. D. Yushina, Y. V. Matveychuk, and A.S. Krylov, Theoretical Insights into the mechanical properties of DUT-8(Ni) MOF in the open and closed pore phases, *Cryst. Growth Des.*, **24(4)**, 1570–1577 (2024).
63. J. Xu, P. Zhang, M. Fan, P. Jiang, S. Chen, and X. Sheng, Silane-modified MOF-5 as a compatibilizer for PBAT/PLA blends: Enhancement of mechanical properties, antimicrobial properties, and water barrier properties, *Polym.*, **317**, 127875 (2025).
64. Z. Rajabalizadeh, D. Seifzadeh, A. Khodayari, and Sh. Sohrabnezhad, Corrosion protection and mechanical

properties of the electroless Ni-P-MOF nanocomposite coating on AM60B magnesium alloy, *J. Magnes. Alloys*, **10(8)**, 2280–2295 (2022).
65. K. Li, L. Han, X. Wang, F. Gao, J. Zhang, and J. Cheng, MOF-derived CoNC@rGO/amine-rich@rGO/fluorinated-epoxy nanocomposites with EMI shielding, mechanical robustness, superamphiphobicity and long-term anticorrosion properties, *Chem. Eng. J.*, **455**, 140542 (2023).