

## 효율적이고 선택적인 이산화탄소 환원을 위한 MOF 유래 촉매의 최근 연구 동향

봉성율\*

공주대학교 화학교육과, 충청남도 공주시, 32588, 대한민국

(2025년 8월 19일 접수 : 2025년 8월 26일 수정 : 2025년 8월 26일 채택)

### Recent Progress in MOF-Derived Electrocatalysts for Efficient and Selective CO<sub>2</sub> Reduction

Sungyool Bong\*

Department of Chemistry Education, Kongju National University, Gongju, Chungcheongnamdo 32588, Republic of Korea

(Received August 19, 2025 : Revised August 26, 2025 : Accepted August 26, 2025)

#### 초 록

금속-유기 골격체(MOF) 및 MOF 유래 구조체 기반의 전기화학촉매가 전기화학적 이산화탄소 환원 반응(CO<sub>2</sub>RR)에서 보여주는 응용 가능성과 구조적 강점을 종합적으로 고찰한다. MOF는 높은 구조 유연성과 다공성, 금속 중심의 조절 가능성 등으로 인해 선택적 생성물 전환과 반응 효율 향상 측면에서 주목받고 있다. 본 논문에서는 최근 발표된 세 가지 대표 사례를 중심으로 MOF 기반 촉매의 구조-성능 관계를 비교 분석하였다: (1) 다양한 MOF 기반 구조체의 활성점 설계 전략, (2) 질소 도핑 탄소 매트릭스에 Ni 금속을 내포한 복합 구조, (3) Sb 도핑을 통해 전자 구조가 조절된 Bi 기반 촉매의 사례를 통해 반응 중간체의 안정화, HER 억제, 다탄소 생성물 유도 등에서 각각 차별화된 성능을 입증하였다. 본 총설에서는 MOF 유래 촉매의 전자 구조 제어와 구조 설계의 방향성을 도출함으로써, 고효율 이산화탄소 전환 촉매 개발을 위한 기반을 제공한다.

**Abstract :** This review systematically explores the potential and structural advantages of metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived electrocatalysts in the electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR). MOFs provide high surface area, tunable metal sites, and flexible structural motifs that enable the selective conversion of CO<sub>2</sub> to valuable products such as CO, formate, and multicarbon compounds. Focusing on three recent representative studies, this work analyzes: (1) MOF-based structural strategies for active site design, (2) Ni nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon matrices derived from MOFs, and (3) Sb-doped Bi-based catalysts with enhanced formate selectivity. These studies demonstrate how metal doping, intermediate stabilization, and electronic structure modulation contribute to performance optimization and durability. By comparing these approaches, this review outlines the key principles in MOF-derived catalyst design and highlights promising future directions toward scalable, high-efficiency CO<sub>2</sub>RR electrocatalysts.

**Keywords :** Metal-organic frameworks (MOFs), CO<sub>2</sub> electroreduction, electrocatalysts, structure-performance correlation, doping effect

\*E-mail: bongsy@kongju.ac.kr

## 1. 서 론

21세기 인류가 직면한 가장 중대한 환경·에너지 위기 중 하나는 기후 변화이며, 그 주요 원인으로는 온실가스 특히 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 지속적인 증가가 지목된다. 산업혁명 이후 화석연료 기반의 대규모 에너지 소비는 대기 중 CO<sub>2</sub> 농도를 급격히 증가시켰고, 이에 따라 평균 기온 상승, 해수면 상승, 극단적인 기후 현상이 빈번히 발생하고 있다. 이러한 전 지구적 위기에 대응하여, 국제 사회는 '탄소중립(Net-zero)' 달성을 위한 다각적인 기술 개발을 추진하고 있으며, 특히 탄소를 자원으로 활용하는 기술(CO<sub>2</sub> utilization)은 탈탄소 사회를 실현할 수 있는 근본적인 해결책 중 하나로 간주된다.<sup>1-4)</sup>

전기화학적 이산화탄소 환원 반응(CO<sub>2</sub>RR: CO<sub>2</sub> Reduction Reaction)은 CO<sub>2</sub>를 고부가가치 화합물(CO, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등)로 전환할 수 있는 대표적인 탄소 전환 기술이다. 이 기술은 재생 에너지를 활용한 전기화학 반응 기반이므로 에너지 저장(Energy storage), 탄소 저감(Carbon mitigation), 화학 생산(Chemical synthesis)의 세 가지 목표를 동시에 달성할 수 있다. 특히 반응 과정이 저온·저압에서 작동 가능하며, 공정의 모듈화가 용이하여 소형 분산형 시스템으로의 적용도 가능하다는 점에서 산업적 잠재력이 높다.<sup>5,6)</sup>

그러나 CO<sub>2</sub>RR의 실제 구현은 여러 기술적 장애 요인으로 인해 아직 초기 단계에 머무르고 있다. 첫째, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 분자는 열역학적으로 매우 안정한 직선형 구조로 이루어져 있어, 이를 환원하기 위해서는 높은 과전압(overpotential)이 필요하며, 이로 인해 반응의 에너지 효율이 떨어지는 문제가 있다.<sup>7,8)</sup> 둘째, CO<sub>2</sub>RR 경로는 다수의 반응 중간체(-COOH, -OCHO, -CO, -CHO 등)를 포함하는 복잡한 다전자 및 다단계 반응으로 구성되어 있어, 특정 생성물에 대한 선택성 확보가 어렵고, 여러 부산물이 동시에 생성되는 문제가 발생한다.<sup>9,10)</sup> 셋째, 수계 전해질 환경에서는 수소 발생 반응(HER: Hydrogen Evolution Reaction)이 CO<sub>2</sub> 환원과 경쟁적으로 일어나며, 이는 전체 반응의 효율성과 선택성 저하의 주요 원인이 된다.<sup>11,12)</sup> 넷째, 반응 조건(전류 밀도, 전해질, 전극 구조 등)이 실험실 수준에서는 만족스럽지만 산업 조건(고전류 밀도, 기체 확산 전극 등)에서는 일관된 성능을 내지 못하는 경우가 많다.<sup>13)</sup>

이러한 복합적인 문제를 해결하기 위해서는 CO<sub>2</sub>RR에 특화된 고성능 전기화학촉매의 개발이 필수적이다. 기존 귀금속 기반 촉매(Au, Ag, Pd 등)는 낮은 과전압과 높은 선택성을 지니고 있지만, 고비용과 희소성

문제로 인해 대량 적용에 한계가 있다. 이에 따라, 최근에는 전이금속 기반 산화물, 질화물, 탄소 기반 복합체, 단일 원자 촉매(Single Atom Catalysts, SACs), 그리고 금속-유기 골격체(Metal-Organic Frameworks, MOFs) 등 저비용·고효율 촉매 시스템이 새로운 대안으로 부상하고 있다. 특히 MOF는 금속 이온과 유기 리간드로 구성된 결정성 다공성 물질로서, 뛰어난 구조적 유연성과 정밀한 조절성이 특징이다. MOF는 자체적으로도 전기화학적 활성점을 제공할 수 있으며, 열처리 및 구조 변환을 통해 MOF 유래(MOF-derived) 전기촉매로 전환되면 다음과 같은 장점을 지닌다.<sup>14,15)</sup>

- 1) 높은 비표면적과 다공성 구조를 통해 반응 물질의 확산이 원활
- 2) 금속 활성점의 고분산을 유도하여 균일한 촉매 활성 제공이 가능
- 3) 질소 도핑된 탄소 매트릭스(N-C)의 형성으로 전도성과 전자 구조 제어가 가능
- 4) 열처리 조건, 전구체 조성, 도핑 금속의 종류 등에 따라 전자 밀도, 결합 특성, 반응 중간체의 흡착 에너지 등을 정밀하게 제어할 수 있다는 점은 선택성 향상 측면에서 특히 유리

최근 보고된 Chen 그룹의 연구문헌에서는 MOF 기반 촉매의 설계와 활용에 있어 주목해야 할 여섯 가지 기술적 핵심 이슈를 제시하였다.<sup>16)</sup>

- ① 생성물 선택성(Reaction Selectivity): 다양한 중간체가 존재하는 CO<sub>2</sub>RR에서 특정 생성물에 대한 선택적 반응을 유도하기 위해, MOF 기반 촉매는 금속 중심의 전자 밀도 조절과 흡착 에너지 최적화 설계
- ② 활성점 정량화 및 형성(Active Site Formation): MOF 열처리 과정에서 금속 나노입자, 클러스터, 단일 원자 형태의 활성점이 생성되는데, 이들의 형성과정이 불균일하면 재현성과 반응성이 떨어질 수 있어 활성점의 정밀한 제어
- ③ 현실적인 반응 조건 적용(Realistic Conditions): 대부분의 실험이 낮은 전류밀도나 배치(batch) 시스템에서 수행되므로, 고전류밀도 흐름전지(flow-cell) 기반의 산업 조건에서도 성능 유지
- ④ 전해질-촉매 상호작용(Electrolyte Interaction): MOF는 수분, 산·염기 조건에 민감하며, 전해질 조성이 MOF 구조 안정성 및 반응 메커니즘에 결정적 영향을 미치므로 이에 대한 정량적 분석
- ⑤ 전기 전도도 및 구조 안정성(Conductivity & Stability): MOF 자체는 절연체에 가까우며, 장기 반응에서 구조 붕괴가 발생할 수 있어, 전도성 탄소 복합화, 금속 도핑 등의 전략

⑥ 디바이스 통합 가능성(Device Integration): MOF 기반 촉매의 실제 시스템 적용을 위한 전극 제조, 멤브레인 선택, 계면 저항 제어 등은 아직 연구 초기 단계이며, 이러한 물리적 통합 기술 개발

본 총설에서는 MOF 및 MOF 유래 전기촉매의 구조 설계 전략과 전자 구조 조정 방식이 CO<sub>2</sub>RR의 선택성, 효율성, 안정성 향상에 어떻게 기여하는지를 고찰하고자 한다. 특히, 최근 발표된 세 가지 대표 사례를 중심으로 분석을 진행한다.

첫째, Chen 그룹은 기존 연구에서 MOF 설계를 통한 반응중간체 조절, 도핑 전략, 구조 안정성 확보 방안을 총체적으로 정리한 리뷰를 통해 MOF 플랫폼의 가능성을 제시하였다.<sup>16)</sup> 둘째, Guo 그룹은 Ni 금속을 질소 도핑 탄소 매트릭스(N-C) 내에 고르게 삽입한 MOF 유래 촉매를 통해 CO 생성 선택성과 장기 안정성의 극대화를 달성하였다.<sup>17)</sup> 셋째, Ma 그룹은 Bi 기반 촉매에 Sb를 도핑함으로써 전자 구조를 조절하고, 포름산 생산 선택성과 반응 내구성을 동시에 향상시켰다.<sup>18)</sup> 이러한 사례들은 MOF 기반 촉매가 단순한 활성점 제공자에 머무르지 않고, 전자 구조 조정, 반응 중간체 선택성 제어, HER 억제, 장기 안정성 확보 등 다기능적 과제를 통합적으로 해결할 수 있는 이상적인 촉매 플랫폼임을 나타낸다. 본 총설에서는 이를 기반으로 MOF 유래 촉매의 구조-성능-적용 간 연계성을 조망하고, 향후 연구의 전략적 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1. Cu-free MOF-Derived Electrocatalyst Frameworks: Design Strategies and Reaction Mechanisms

금속-유기 골격체(MOF, Metal-Organic Framework)는 높은 비표면적, 정밀한 구조 조절성, 그리고 금속 활성점의 배치 제어가 용이하다는 점에서 전기화학적 CO<sub>2</sub> 환원 반응(CO<sub>2</sub>RR)의 촉매로서 높은 가능성을 지닌다.<sup>19)</sup> Chen 그룹이 MOF 및 MOF 유래 구조체 기반 전기촉매의 최근 발전을 소개하고 있으며, 이들 구조가 CO<sub>2</sub>의 활성화 및 선택적 전환에 어떻게 기여하는지를 고찰하였다. 해당 연구에서는 열처리 및 구조 전환을 통해 MOF를 질소 도핑 탄소(N-C) 기반 촉매, 금속 단일 원자(Single-Atom Catalysts, SACs), 혹은 금속-탄소 복합체로 전환하는 다양한 접근법이 통해 전도성 향상을 위한 비정질화, 구조 내 결함 유도(defect engineering), 2D 평면 구조 형성 등의 전략은 반응 중간체의 흡착 에너지 조절을 가능하게 하여, CO 또는 HCOOH와 같은 단탄소(C1) 생성물뿐만 아니라 다탄소(C2+) 생성물로의 전환까지 효과적으로 유도할 수 있음을 보여준다.<sup>20)</sup> 또한, 활성점의 전자 구조와 반응성의 관계에 대한 논의도 중심으로 제시된다. 예를 들어, MOF 유래 SACs는 고도로 분산된 금속 원자와 주변 리간드의 상호작용을 통해 \*COOH 또는 \*OCHO 중간체의 안정화에 유리하며, 이는 생성물 선택성을 크게 향상시킨다. 또한, 이중금속을 포함한 MOF 유래 구조에서는 전자 재분포와 국소 전기장 효과가 발생하여

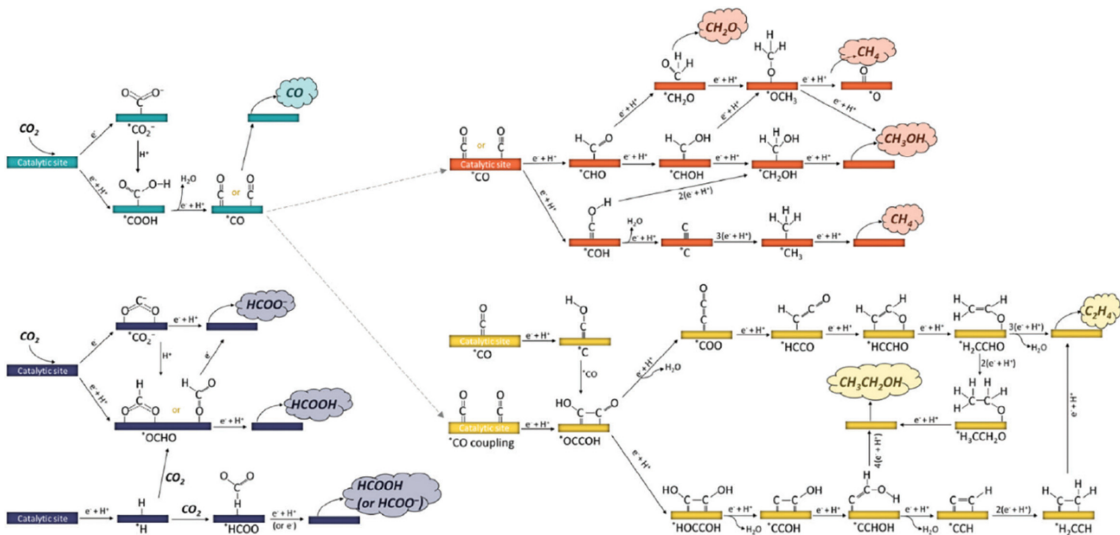


Fig. 1. Reaction pathways of CO<sub>2</sub> conversion products and stabilization mechanisms of reaction intermediates. Reprinted with permission. Copyright 2024 John Wiley and Sons.<sup>16)</sup>

다탄소 생성 경로(C-C coupling)를 강화하는 방향으로 작용할 수 있다. 이러한 촉매는 낮은 과전압, 높은 Faradaic Efficiency, 우수한 내구성을 동시에 충족시킬 수 있는 가능성을 제시한다.<sup>21,22)</sup>

Fig. 1은 다양한 CO<sub>2</sub>RR 경로에서 등장하는 주요 반응중간체(-COOH, -CO, -OCHO 등)의 형성 및 변환을 시각적으로 설명한다. 그림에서 CO 경로는 -COOH, 포름산 경로는 -OCHO를 핵심 중간체로 강조하며, C-C 결합을 통한 다탄소 생성물 형성 경로에서는 -CO의 이량체화(dimerization)를 통해 -C-CO 구조가 된다. 이 도식은 촉매가 특정 중간체를 얼마나 안정적으로 형성·흡착할 수 있는지에 따라 최종 생성물이 결정된다는 점을 강조하며, MOF 구조 설계가 이러한 선택성 조절에 결정적 역할을 나타낸다. MOF 기반 전기촉매가 단일 금속이나 단순 도핑 구조를 넘어, 정밀한 구조 설계를 통한 중간체 안정화와 전자구조 조절을 통해 CO<sub>2</sub> 환원 반응의 효율성과 선택성을 동시에 향상시킬 수 있는 고급 촉매 플랫폼으로 활용이

가능하다. 이러한 여러 결과들을 통해 MOF 구조체의 최적화 조건 평가를 통해 성능 비교가 필요하며, 이는 촉매 간 성능 격차의 원인을 보다 명확히 규명하는데 주요 지점이 될 것이다.

## 2.2. Ni-Embedded N-Doped Carbon Structures Derived from MOFs for Selective CO Evolution

Ni 기반 전기촉매는 CO<sub>2</sub> RR에서 CO 생성 선택성이 우수하고 가격 경쟁력이 높아 널리 연구되고 있으나, 전기전도성의 한계와 금속의 집합(agglomeration) 문제는 여전히 해결해야 할 과제이다.<sup>23)</sup> 이에 따라 Guo 그룹은 MOF 유래 탄소 기반 구조체에 Ni 나노입자를 내포하고 질소를 도핑한 구조(Ni@N-C)를 설계하여, CO<sub>2</sub> 환원 반응의 활성 및 선택성을 향상시키고자 하였다.<sup>17)</sup> ZIF-8를 전구체로 사용하여 열처리 과정을 통해 형성된 Ni@N-C 구조는 고도로 분산된 Ni 입자와 질소 도핑 탄소 매트릭스를 포함하며, 이 조합은 촉매의 전도성을 높이고 Ni의 전자 상태를 조

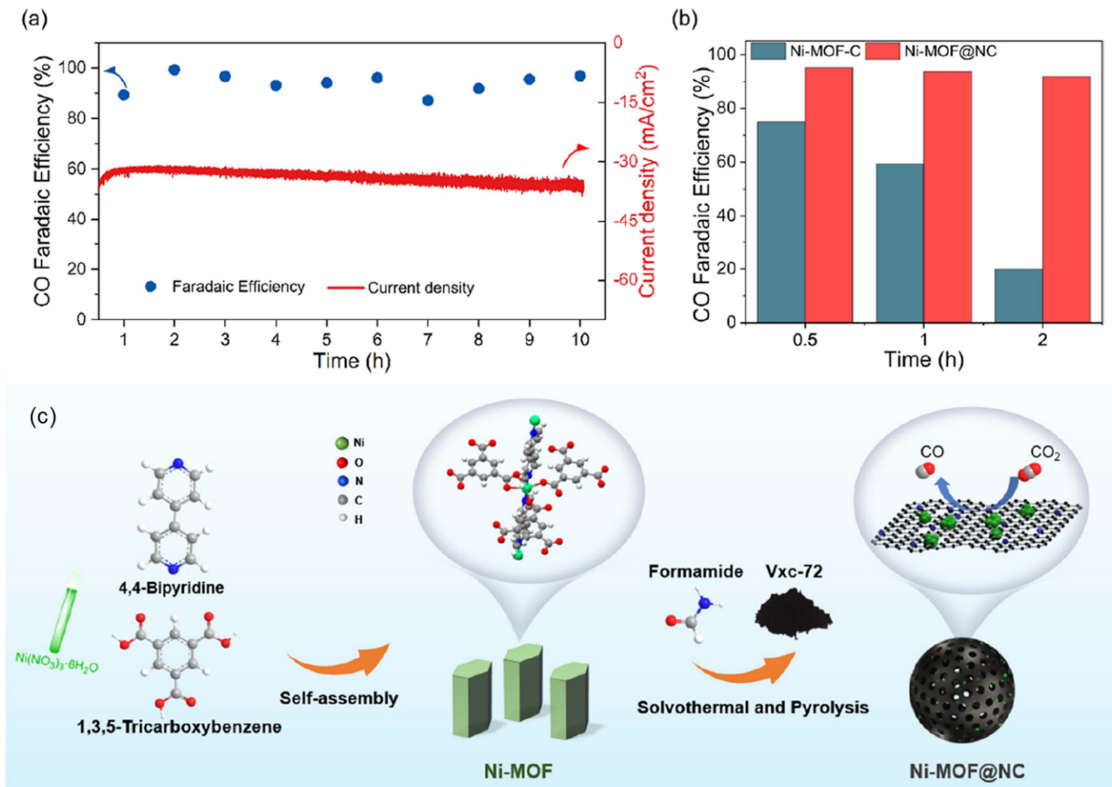


Fig. 2. (a) Chronoamperometric evaluation of Ni-MOF@NC to assess durability at -1.0 V versus RHE. (b) Faradaic efficiency for CO production of Ni-MOF@NC compared with Ni-MOF-C in 3 M KOH solution. (c) Illustrative representation of the synthetic route and structure of the Ni-MOF@NC hybrid material. Reprinted with permission. Copyright 2024 American Chemical Society.<sup>17)</sup>

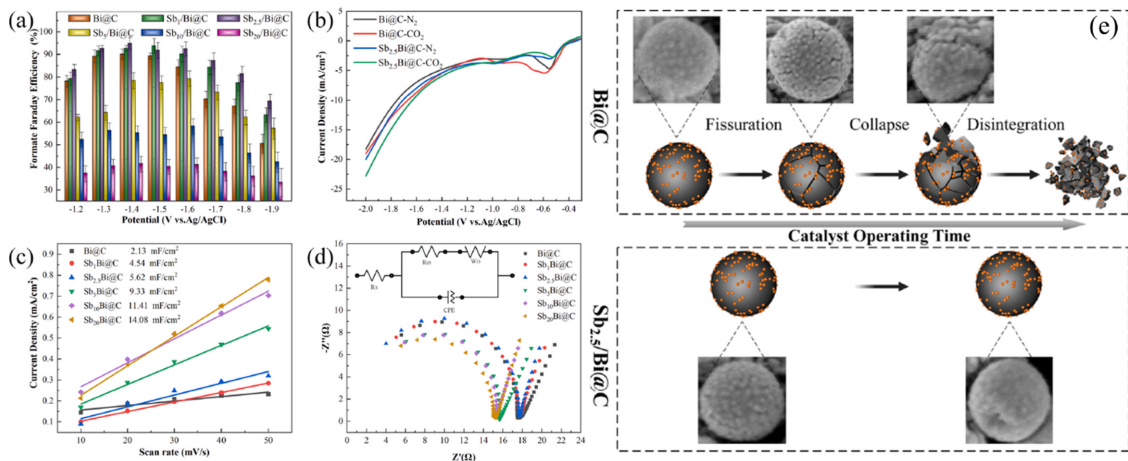
절하여 -COOH 중간체의 흡착 에너지 조절에 효과적이다.<sup>24)</sup> 전기화학적 실험에서는 -0.9 V (vs RHE) 조건에서 약 96%에 달하는 CO Faradaic Efficiency (FE)를 기록하였고, 12시간 이상 지속된 안정성 실험에서도 성능 저하 없이 우수한 내구성을 확인하였다. 이는 금속-탄소 계면(M-C interface)이 Ni 중심에서 형성되면서 전자 밀도 분포에 변화를 주고, 이로 인해 CO<sub>2</sub> 분자의 활성화 및 환원 단계가 촉진된 결과이다. 질소 도핑은 주로 피리딘형 질소(pyridine nitrogen) 및 그래핀형 N (graphene nitrogen) 형태로 존재하며, 이는 Ni 주변의 전자 환경을 조절하여 CO 생성 경로를 선택적으로 강화하는 데 기여한다.<sup>3,16,25)</sup> 또한 XPS 분석을 통해 질소 도핑 농도와 Ni 산화 상태 간의 상관관계가 밝혀졌으며, TEM 및 HAADF-STEM 이미지를 통해 Ni 입자가 탄소 층으로 완전히 피복되어 있음을 확인할 수 있었다. 이로 인해 Ni 표면이 외부 환경으로부터 보호되며, 장기 반응 조건에서도 안정성을 유지할 수 있게 된다.

Fig. 2는 다양한 전위 조건에서의 CO Faradaic Efficiency를 보여주며, Ni@N-C 촉매가 -0.9 V 근방에서 최고 성능을 나타냄을 확인시켜준다. 특히 ZIF-8 유래 탄소, 상용 Ni/C 촉매와 비교하여 월등히 높은 선택성과 안정성을 나타내며, 이는 금속-탄소 계면 형성과 질소 도핑이 전자 구조에 미치는 영향이 결정적임을 시사한다. 추가로 제시된 장기 안정성 평가에서도 12시간 이상 일정한 CO 생성 효율을 유지함으로써 Ni 기반 MOF 유래 촉매의 상용화 가능성을 높

인다. 본 연구는 MOF 유래 전이금속 기반 촉매가 고 활성 CO<sub>2</sub>RR 반응물로 기능할 수 있음을 실험적으로 입증함과 동시에, 단순한 금속 삽입 이상의 복합적 구조 설계가 성능 향상에 기여함을 보여준다. 향후 과제로는 전극 형태의 직접 제조, 니켈 외 금속의 동시 도핑에 따른 상호작용 규명, 시스템 수준의 반응 셀 최적화 등이 향후 제안될 수 있다.

### 2.3. Sb-Doped Bi-Based MOF-Derived Catalysts for Enhanced Formate Production

전기화학적 이산화탄소 환원 반응(CO<sub>2</sub>RR)을 통한 포름산(HCOOH) 생산은 수용액 기반 전해질과 낮은 전환 전압 조건에서 안정적으로 작동 가능하다는 이점으로 인해 산업적 응용 가능성이 높다.<sup>18,26,27)</sup> 이에 Ma 그룹은 비스무스(Bismuth, Bi) 기반 MOF 유래 탄소 구조체에 안티모니(Antimony, Sb)를 도핑함으로써, 전자 구조를 제어하여 포름산 선택성과 생성 효율을 획기적으로 개선한 연구를 제시하였다.<sup>18)</sup> Bi는 본래 HCOOH 생성에 특화된 금속으로 알려져 있으나, 전환 효율이 특정 전위 조건에서만 우수하고 장기 반응에서의 안정성이 부족하다는 문제가 존재하였다. 이를 해결하기 위해, Ma 그룹은 ZIF 기반 MOF 전구체에 Bi와 Sb 전구체를 공동 도입하고 열처리하여 Bi-Sb alloy 나노입자를 포함한 N-C 기반 촉매(Bi-Sb@C)를 제조하였다. Sb의 선택적 도핑은 Bi 활성점의 전자 밀도 분포를 조절하여, OCHO 중간체의 흡착 안정화를 유도하고 HER 반응을 억제하는 데 효과적이



**Fig. 3.** CO<sub>2</sub> electroreduction behavior of SbX/Bi@C catalyst: (a) Selectivity toward formic acid over SbX/Bi@C, (b) Linear sweep voltammetry (LSV) profiles of Bi@C and Sb<sub>25</sub>/Bi@C under N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> environments, (c) Electrochemical double-layer capacitance derived from CV measurements at various scan rates, (d) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra of SbX/Bi@C, (e) Schematic illustration of Bi@C performance degradation and its mitigation via minor Sb incorporation. Reprinted with permission. Copyright 2024 Elsevier<sup>18)</sup>

었다. 전기화학 실험 결과, Bi-Sb@C 촉매는 -1.1 V (vs RHE) 조건에서 94.2%의 Faradaic Efficiency (FE)를 기록하였으며, 10시간 이상의 연속 작동에서도 포름산 선택성 유지율이 90% 이상으로 유지되었다. 이러한 성능은 본문의 XPS, XRD, TEM 및 EDS mapping을 통해 확인된 바와 같이, Sb 도핑이 Bi 표면 및 활성 edge 부위에 균일하게 분포되어 Bi-Sb 이중계면을 형성하고, 이로 인해 전자 전달 특성이 개선된 데 기인한다. 또한 Bi-Sb@C 구조는 MOF 유래 고비표면 탄소 매트릭스를 기반으로 하여 전도성, 기계적 안정성, 반응 중간체의 확산 능력 측면에서도 우수한 성능을 보였다. 질소 도핑(N-C 구조)은 Bi-Sb 입자 주위의 전자 구조를 보조적으로 조절하며, 전자 밀도를 포름산 생성 경로에 유리하게 분포시킨다.

이러한 성능 차이를 보다 정량적으로 분석하기 위해, Ma 그룹은 Sb 도핑 농도를 변화시킨 Bi@C 기반 촉매들의 CO<sub>2</sub>RR 전기화학 성능을 비교하였다(Fig. 3a-d). 먼저, Fig. 3a는 각 도핑 비율에 따른 포름산 생성의 Faradaic Efficiency (FE)를 제시하는데, 특히 Sb<sub>2.5</sub>/Bi@C 촉매가 -1.3~-1.6 V (vs Ag/AgCl) 전위 범위에서 90% 이상의 높은 선택성을 유지하며, -1.4 V에서 최대 94.8%에 도달함을 보여준다.<sup>28,29)</sup> 도핑량이 과도하게 증가할 경우 오히려 선택성이 감소하는 경향이 관찰되어, 소량의 Sb 도핑이 전자 구조 조절 및 활성점 제어에 효과적인 반면, 과량 도핑은 비활성 표면 형성으로 작용할 수 있음을 시사한다.<sup>30)</sup> 한편, Fig. 3b에서 확인되는 전류밀도 곡선은 Sb 도핑이 촉매의 CO<sub>2</sub> 선택적 활성에 긍정적 영향을 미친다는 점을 뒷받침한다. CO<sub>2</sub> 포화 전해질에서의 전류값이 N<sub>2</sub> 포화 조건보다 유의미하게 높게 나타났으며, 이는 Sb 도핑으로 인해 CO<sub>2</sub> 유래 반응이 선택적으로 진행된다는 것을 의미하며, 수소 발생 반응(HER)이 억제되었음을 반영한다. 촉매의 전기화학 활성 표면적(ECSA) 변화는 Fig. 3c의 이중층 커패시턴스 (Double layer capacitance, C<sub>dl</sub>) 분석을 통해 평가되었다. Bi@C의 이중층 커패시턴스는 2.13 mF/cm<sup>2</sup>였으나, Sb 도핑량이 증가함에 따라 최대 14.08 mF/cm<sup>2</sup> (Sb<sub>20</sub>/Bi@C)까지 상승하였다. 특히 Sb<sub>2</sub>/Bi@C는 5.62 mF/cm<sup>2</sup>로 Bi@C 대비 2배 이상 향상된 값을 보이며, 이는 Sb 도핑이 전기화학 활성점의 수를 실질적으로 증가시킨다는 것을 입증한다. Fig. 3d에서는 전자 전달 특성을 평가한 전기화학 임피던스(EIS) 결과로, Sb 도핑 촉매들이 비도핑 촉매에 비해 현저히 낮은 전하 전달 저항(Charge transfer resistance, R<sub>ct</sub>)을 보였다. Bi@C는 15.58 Ω의 R<sub>ct</sub>를 나타낸 반면, Sb<sub>2.5</sub>/Bi@C는 15.16 Ω로 감소하였고, Sb<sub>5</sub>/Bi@C 및 Sb<sub>10</sub>/Bi@C는 12~13 Ω 수준으로 더욱 낮은 저항값을 기록하였다. 이

는 Sb 도핑이 촉매 내 전자 전달 경로를 효과적으로 개선하여, CO<sub>2</sub> 전환 반응의 반응 속도 및 효율성을 동시에 향상시킨다는 점을 뒷받침한다. Fig. 3(e)는 Bi@C와 Sb 도핑 구조체(Sb<sub>2.5</sub>/Bi@C)의 장기 전기화학 작동 후 탄소 구조 안정성 차이를 시각적으로 나타내었다. 상단의 Bi@C 촉매는 전기화학적 구동 시간에 따라 ‘균열(fissuration)’, ‘붕괴(collapse)’, ‘분해(disintegration)’로 이어지는 3단계의 구조 붕괴 현상을 겪으며, 그 결과 활성 금속 성분의 손실 및 전기촉매 성능 저하로 이어진다.<sup>18,31)</sup> 반면 하단의 Sb<sub>2.5</sub>/Bi@C 촉매는 동일한 조건에서도 탄소 구형 구조가 안정적으로 유지되며, 활성 금속이 촉매 표면에 균일하게 고정된 상태로 존재함을 보여준다. 이는 Sb 도핑이 단순한 전자 구조 조절을 넘어서, 촉매 물리적 안정성 확보를 위한 구조적 보강 역할까지 수행함을 시사하며, 장기적 촉매 성능 유지를 위한 핵심 전략으로 작용한다. 이러한 내용을 통해 Bi 기반 CO<sub>2</sub>RR 촉매에 있어 단일 금속의 성능 한계를 극복하기 위한 Sb 도핑 전략을 통해 결과를 확인하였으며, 향후 Zn, Sn 등과의 복합 도핑 설계 및 반응 환경 내 이온성 액체와의 상호작용 연구를 통한 포름산 생산 효율의 극대화를 해당 연구에서 제안하였다.

### 3. 결론 및 전망

본 총설에서는 MOF 및 MOF 유래 구조체 기반의 전기촉매가 전기화학적 이산화탄소 환원 반응(CO<sub>2</sub>RR)에서 보여주는 구조적, 전자적 장점들을 정리하고, 최근 발표된 세 가지 대표 연구 사례를 분석하였다. 각각의 연구는 MOF 구조를 활용한 전자 구조 조정, 반응 중간체 안정화, 그리고 생성물 선택성 향상에 대해서도 다른 전략을 제시하면서도, 공통적으로 MOF 유래 촉매가 갖는 잠재력을 실험적으로 입증하였다.

첫째 Chen 그룹에서는 MOF의 구조적 유연성을 기반으로 다양한 금속 활성점과 다공성 환경이 반응 중간체의 선택적 안정화에 어떻게 작용하는지를 개념적으로 정리하며, MOF가 단일 구조체를 넘어서 복합 전자 기능 촉매로 진화할 수 있는 가능성을 제시하였다. 두 번째로 Guo 그룹은 질소 도핑된 탄소 구조체 내에 Ni 금속을 내포함으로써 COOH 중간체의 흡착을 선택적으로 유도하고, CO 선택성 및 장기 안정성을 극대화한 고성능 촉매 설계 사례를 제시하였다. 세 번째, Ma 그룹의 연구는 Bi 기반 촉매에 Sb를 도핑하여 OCHO 중간체 형성을 선호하도록 전자 구조를 조정하고, 포름산 생성 효율과 내구성을 획기적으로 향상시킨 예로서, 금속 도핑이 선택성 제어 수단으로서 매우 효과적임을 입증하였다.

이들 연구를 통해 공통적으로 확인할 수 있는 결론은 다음과 같다.

(1) 촉매의 전자 구조 조절은 특정 생성물 선택성과 HER 억제에 결정적인 역할을 하며, MOF 구조는 이러한 조절의 정밀한 도구로 기능한다.

(2) 질소 도핑, 이중금속 도입, 결합 엔지니어링 등은 반응중간체의 흡착 에너지와 전하 분포를 조정함으로써 반응 경로의 선택성을 좌우할 수 있다.

(3) MOF 유래 구조체의 탄소 매트릭스는 높은 전도성과 안정성을 동시에 제공하여 장기 전환 반응에 적합한 환경을 조성한다.

향후 MOF 기반 CO<sub>2</sub>RR 촉매 개발에 있어 다음과 같은 방향성이 제시될 수 있다.

첫째, 단일 원자 촉매(SACs) 또는 이중 금속 클러스터 기반 구조의 정밀 제어를 통해 보다 높은 생성물 선택성을 나타낼 수 있으며, 이를 위해 MOF 내 금속 배위 환경의 조절이 요구된다.

둘째, 반응 조건에 따라 전해질 환경, 전극 구성, pH 조건 등의 외부 변수와 MOF 촉매 구조 간의 상호작용을 정량적으로 이해하기 위한 실시간 분석 기법과 계산화학적 지원이 필수적이다.

셋째, 산업적 확장성 측면에서 MOF 기반 촉매의 저비용 합성, 구조 재현성 확보, 반응기 내 직접 적용 등을 고려한 통합적 설계가 요구된다.

넷째, 전극 소재에 대한 한계점 - 낮은 전기전도도, 장기 안정성 부족, 합성 및 재현성 문제(대량합성 어려움), 이에 따른 활성점을 실질적으로 활용하지 못하는 문제를 적극적으로 해결하려는 노력이 필요하다.

결론적으로, MOF 유래 전기촉매는 단순한 구조적 플랫폼을 넘어, 반응 선택성 제어와 고효율 촉매 설계의 중요 역할을 담당하고 있으며, 향후 CO<sub>2</sub>RR 뿐만 아니라 질소 환원(NRR), 산소환원(ORR) 등 다중 전기화학 반응 시스템에서도 광범위한 응용 가능성을 갖고 있다. 이 기술은 탄소중립 및 에너지 저장 시대를 선도할 차세대 핵심 소재로서의 잠재력을 지니고 있으며, 이를 실현하기 위한 융합적 접근과 표준화된 성능 평가 시스템 구축이 더욱 중요해질 것으로 판단된다.

## Acknowledgements

This work was supported by the research grant of Kongju National University Industry-University cooperation foundation in 2025

## References

1. Q. He, T.-T. Li, Tandem electroreduction of CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>+ products based on M-SACs/Cu catalysts, *Chem. – Eur. J.*, **31(3)**, e202403297 (2025).
2. B. Zhang, L. Wang, D. Li, Z. Li, R. Bu and Y. Lu, Tandem strategy for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reaction, *Chem. Catal.*, **2(12)**, 3395–3429 (2022).
3. N. Gholampour, C. I. Ezugwu, H. A. Younus, D. P. Debecker, M. A. Abri, R. A. Hajri, C.-M. Kao and F. Verpoort, Recent trends in CO<sub>2</sub> electroreduction over metal-organic framework-derived materials: a comprehensive review, *J. Mater. Chem. A*, **12(41)**, 27825–27854 (2024).
4. S. Chu, Y. Cui, N. Liu, The path towards sustainable energy, *Nat. Mater.*, **16(1)**, 16–22 (2017).
5. H.-L. Zhu, J.-R. Huang, P.-Q. Liao and X.-M. Chen, Rational design of metal-organic frameworks for electroreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons and carbon oxygenates, *ACS Cent. Sci.*, **8(11)**, 1506–1517 (2022).
6. X. Li, C. Yang and Z. Tang, Metal-organic framework accumulator amplifies CO<sub>2</sub> electroreduction, *Matter*, **7(8)**, 2724–2726 (2024).
7. H. Zhong, M. Ghorbani-Asl, K. H. Ly, J. Zhang, J. Ge, M. Wang, Z. Liao, D. Makarov, E. Zschech, E. Brunner, I. M. Weidinger, J. Zhang, A. V. Krashennnikov, S. Kaskel, R. Dong and X. Feng, Synergistic electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide on bimetallic layered conjugated metal-organic frameworks, *Nat. Commun.*, **11(1)**, 1409 (2020).
8. Z.-H. Zhao, J.-R. Huang, P.-Q. Liao and X.-M. Chen, Highly efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to ethanol via asymmetric C–C coupling by a metal-organic framework with heterodimetal dual sites, *J. Am. Chem. Soc.*, **145(49)**, 26783–26790 (2023).
9. F. N. Al-Rowaili, A. Jamal, M. S. Ba Shammakh and A. Rana, A review on recent advances for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol using metal-organic framework (MOF) and non-MOF catalysts: challenges and future prospects, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6(12)**, 15895–15914 (2018).
10. H. D. Singh, M. G. R. Misra, S. Sarkar, D. Chakraborty and S. Nandi, Selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to value-added C1 and C2 products using MOF and COF-based catalysts, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **7(6)**, 209 (2024).
11. X. Kang, L. Li, A. Sheveleva, X. Han, J. Li, L. Liu, F. Tuna, E. J. L. McInnes, B. Han, S. Yang and M. Schröder, Electro-reduction of carbon dioxide at low over-potential at a metal-organic framework decorated cathode, *Nat. Commun.*, **11(1)**, 5464 (2020).
12. A. Chipojola Mtukula, X.-D. Zhang, S.-Z. Hou, J.-M. Huang, M. Xu and Z.-Y. Gu, Metal-organic frameworks for efficient electrochemical reduction of carbon dioxide, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **26(21)**, e202300170 (2023).
13. G. Leonzio, A. Hankin and N. Shah, CO<sub>2</sub> electrochemical reduction: A state-of-the-art review with economic and environmental analyses, *Chem. Eng. Res. Des.*, **208**, 934–955 (2024).
14. O. Ogunbanjo, P. Rodríguez and P. Anderson, MOF electrocatalysts in CO<sub>2</sub> conversion: critical analysis of

- research trends, challenges and prospects, *Mater. Chem. Front.*, **9(11)**, 1650–1680 (2025).
15. K. A. Adegoke and N. W. Maxakato, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> conversion on metal-organic frameworks derivative electrocatalysts, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **69**, 102412 (2023).
  16. A. H. Mamaghani, J. Liu, Z. Zhang, R. Gao, Y. Wu, H. Li, M. Feng and Z. Chen, Promises of MOF-based and MOF-derived materials for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Adv. Energy Mater.*, **14(39)**, 2402278 (2024).
  17. M. Guo et al., MOF-Derived N-Doped Carbon-Wrapped Ni Electrocatalyst for Highly Efficient Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction to CO, *Energy Fuels*, **38**, 11043–11050 (2024).
  18. S. Ma, K. Wu, S. Fan, Y. Li, Q. Xie, J. Ma and L. Yang, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction enhanced by Sb doping in MOF-derived carbon-supported Bi-based materials, *Sep. Purif. Technol.*, **339**, 126520 (2024).
  19. S. Zhu, B. Jiang, W.-B. Cai and M. Shao, Direct observation on reaction intermediates and the role of bicarbonate anions in CO<sub>2</sub> electrochemical reduction reaction on Cu surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **139(44)**, 15664–15667 (2017).
  20. M. R. Singh, E. L. Clark and A. T. Bell, Effects of electrolyte, catalyst, and membrane composition and operating conditions on the performance of solar-driven electrochemical reduction of carbon dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17(29)**, 18924–18936 (2015).
  21. J. Resasco, L. D. Chen, E. Clark, C. Tsai, C. Hahn, T. F. Jaramillo, K. Chan and A. T. Bell, Promoter effects of alkali metal cations on the electrochemical reduction of carbon dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **139(32)**, 11277–11287 (2017).
  22. X. Chang, T. Wang and J. Gong, CO<sub>2</sub> photo-reduction: insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts, *Energy Environ. Sci.*, **9(7)**, 2177–2196 (2016).
  23. X.-H. Liu, X.-L. Jia, Y.-L. Zhao, R.-X. Zheng, Q.-L. Meng, C.-P. Liu, W. Xing and M.-L. Xiao, Recent advances in nickel-based catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide, *Adv. Sens. Energy Mater.*, **2(3)**, 100073 (2023).
  24. C.-Z. Yuan, H.-B. Li, Y.-F. Jiang, K. Liang, S.-J. Zhao, X.-X. Fang, L.-B. Ma, T. Zhao, C. Lin and A.-W. Xu, Tuning the activity of N-doped carbon for CO<sub>2</sub> reduction via in situ encapsulation of nickel nanoparticles into nano-hybrid carbon substrates, *J. Mater. Chem. A*, **7(12)**, 6894–6900 (2019).
  25. J.-M. Huang, X.-D. Zhang, J.-Y. Huang, D.-S. Zheng, M. Xu and Z.-Y. Gu, MOF-based materials for electrochemical reduction of carbon dioxide, *Coord. Chem. Rev.*, **494**, 215333 (2023).
  26. K. Malik, D. Das, D. Mondal, D. Chattopadhyay, A. K. Deb, S. Bandyopadhyay and A. Banerjee, Sb concentration dependent structural and resistive properties of polycrystalline Bi-Sb alloys, *J. Appl. Phys.*, **112(8)**, 083706 (2012).
  27. D. Chen, Z. Chen, L. Chen, Y. Li, S. Xiao, B. Xiao, Transition-metal-free boron doped SbN monolayer for N<sub>2</sub> adsorption and reduction to NH<sub>3</sub>: A first-principles study, *J. Colloid Interface Sci.*, **607**, 1551–1561 (2022).
  28. B. Ávila-Bolívar, V. Montiel and J. Solla-Gullón, Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to formate on nanoparticulated Bi-Sn-Sb electrodes, *Chem. Electro. Chem.*, **9(9)**, e202200272 (2022).
  29. Y. Wang, Y. Li, J. Liu, C. Dong, C. Xiao, L. Cheng, H. Jiang, H. Jiang and C. Li, BiPO<sub>4</sub>-derived 2D nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to liquid fuel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60(14)**, 7681–7685 (2021).
  30. P. Deng, F. Yang, Z. Wang, S. Chen, Y. Zhou, S. Zaman and B. Y. Xia, Metal-organic framework-derived carbon nanorods encapsulating bismuth oxides for rapid and selective CO<sub>2</sub> electroreduction to formate, *Angew. Chem.*, **132(27)**, 10899–10905 (2020).
  31. P. Deng, H. Wang, R. Qi, J. Zhu, S. Chen, F. Yang, L. Zhou, K. Qi, H. Liu, B. Y. Xia, Bismuth oxides with enhanced bismuth-oxygen structure for efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to formate, *ACS Catal.*, **10(1)**, 743–750 (2020).