

MOFs 作为模板制备锂离子电池负极材料的研究进展

林佳, 林晓明*, 石光, 蔡跃鹏*

华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006

* 联系人, E-mail: linxm@scnu.edu.cn; caiyp@scnu.edu.cn

2018-03-27 收稿, 2018-04-17 修回, 2018-04-20 接受, 2018-05-03 网络版发表

国家自然科学基金(21671071)和广东省科技计划(2017A010104015)资助

摘要 金属-有机框架(MOFs)材料具有易制备、易修饰、高孔隙率、大比表面积、多化学活性位点、可调孔径大小等优点, 已被广泛应用于能源储存与转化相关领域. 本文介绍了MOFs直接作为锂离子电池负极材料的研究现状, 同时重点综述了MOFs衍生材料(多孔碳、过渡金属氧化物、金属氧化物/碳质复合材料、金属/金属氧化物)的制备方法及其在锂离子电池负极中的应用, 提出了此类材料作为锂离子电池负极材料需要重视的问题和面临的挑战. 通过高温煅烧或者可控的化学反应等方法, MOFs材料可以简单方便地转化为传统的无机功能材料(金属化合物或碳). 这些材料具有结构可调和化学成分多样化等优点, 可以进一步提升电化学性能. 最后, 展望例如MOFs衍生材料在电化学储能和转换的发展方向和应用前景, 为定向合成此类材料在电化学方面的应用提供有意义的实验基础和理论价值.

关键词 金属-有机框架, 锂离子电池, 负极, 储锂

21世纪最大的挑战为环境和能源问题, 为了满足当今社会对能源日益增长的需求以及对生态环境的关心, 人们一直在不断寻找一种价格低廉、环境友好的能源转化和储存系统, 并且在这个领域取得了不断的发展. 具有高比容量和高能源密度的可充电锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)作为最有应用前景的电源, 已被广泛应用于便携式电子设备中^[1]. 随着纯电动汽车、混合动力电动车以及插入型混合动力电动汽车等新能源交通工具的推广, LIBs的性能需要进一步改善和提高. 然而, 金属锂负极在使用过程中形成的锂枝晶会引起电池内部短路, 存在严重的安全隐患; 而石墨较低理论容量(372 mAh/g)和低功率输出能力, 阻碍其作为锂离子电池负极材料的进一步应用^[2]. 因此, 人们不断探索可替代金属锂、石墨等高性能的负极材料. 由于独特的储锂机理, 碳以及金属氧化物引起了研究者的兴趣. 遗憾的

是, 在充放电过程中, 这些材料容易呈现体积膨胀效应和容量大衰减现象, 严重阻碍了其广泛应用^[3]. 因此, 研发稳定性好的高能源密度锂离子电池负极材料, 已成为当今能源领域面临的一项重要挑战.

金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是一种以中心金属离子或金属簇为节点、有机配体为连接单元, 在配位键的作用下通过自组装而形成的具有周期性网络结构的多孔材料^[4,5]. 相比传统的无机多孔材料(分子筛、沸石、多孔碳等), MOFs材料含有丰富的金属中心离子和有机配体, 具有组成和结构多样性的优点, 已广泛应用于气体储存和分离^[6]、催化^[7]、传感^[8]、发光^[9]、磁性^[10]和药物载体^[11]等领域中. 由于具有氧化还原行为的中心金属离子以及具有电荷储备和转移能力的有机配体的存在, MOFs在电池电极材料和超级电容领域具有潜在的应用价值. 同时, 由MOFs所制备的大多材料能有

引用格式: 林佳, 林晓明, 石光, 等. MOFs 作为模板制备锂离子电池负极材料的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 1538–1549

Lin J, Lin X M, Shi G, et al. Progress of MOFs as templates for preparation of lithium-ion batteries anode materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1538–1549, doi: 10.1360/N972018-00253

效地提高锂离子和电子的扩散速率、缓解体积膨胀效应和提供更好的循环稳定性。因此, MOFs衍生材料在锂离子电池负极材料中的应用是近年来MOFs热门的应用研究方向之一^[12]。本文综述了MOFs以及MOFs衍生材料在锂离子电池负极中的应用(图1)。

1 MOFs模板直接作为负极材料

MOFs材料的构建单元一般是金属离子或金属簇, 在电化学过程中可以作为氧化还原活性物质, 其多孔性也有利于 Li^+ 的迁移, 同时结构稳定性也能够保证锂离子电池循环过程中的性能稳定。因此, 可直接利用MOFs作为锂离子电池负极材料。早在2006年就有首次直接利用 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_2(\text{H}_3\text{BTB}, 4,4',4''\text{-三-1,3,5-三-苯甲酸})$ 作为锂离子负极材料的报道^[13], 尽管其呈现出较低的电化学性能, 但该研究为后来利用MOFs作为锂离子负极材料的广泛探索提供了重要的依据和研究思路。特别在近几年, MOFs材料, 如 $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ^[14], $\text{Ni-Me}_4\text{bpz}(\text{Me}_4\text{bpz}, 3,3',5,5'\text{-四甲基-4,4'-联吡唑})$ ^[15], $\text{Asp-Cu}(\text{Asp}, \text{天冬氨酸})$ ^[16], $[\text{Cd}(\text{HBTPCA})]_n(\text{H}_3\text{BTPCA}, 2,4,6\text{-三(4-羧基哌啶)-1,3,5-三嗪})$ ^[17], $\text{Zn}_2(\mu_3\text{-OH})(\text{TCPB})(\text{H}_3\text{TCPB}, 1,3,5\text{-三(4-羧基苯氧基)苯})$ ^[18], $[\text{Pb}(4,4'\text{-opybz})_2]_n(4,4'\text{-Hopybz}, 4\text{-(4-吡啶基)苯甲酸N-氧化物})$ ^[19]等材料的电化学性能测试屡屡被报道。同样地, 研究表明这些材料在低电流密度(20~50 mA/g)下具有100~350 mAh/g的较低初始比容量, 经过一定的充放电循环周期后, 其放电比容量极速衰减。

当前, 关于MOFs的锂离子存储机理, 按照与锂的电化学反应机理, 可分为转化型(中心金属离子被锂离子替代, 形成金属单质)和脱/嵌型机制(MOFs结

构在充放电过程中保持稳定, 锂离子在孔道中传输和脱嵌)。

基于转化型机制的锂离子电池负极材料, 部分MOFs材料的放电平台较低。由于MOFs的分解和结构完全坍塌, 从而导致循环稳定性差。大多数由MOFs制备的锂离子电池的首次放电比容量较高, 经过多次循环充放电后其放电比容量相比首次循环有明显的衰减, 表现出放电比容量的不可逆性。因为在充放电过程中MOFs自身分解, 多次循环后的可逆放电容量则是由MOFs分解形成的金属或金属氧化物提供。Gou等人^[20]利用 $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BDC}](\text{H}_2\text{BDC}, \text{对苯二甲酸})$ 作为电极材料, 在50 mA/g的电流密度下其首次放电比容量为1005 mAh/g, 在第100次循环作用后衰减为650 mAh/g。

基于脱/嵌型机制的MOFs材料具有稳定的多孔结构以及带有储存和转移电荷能力的官能团(如氨基、羧基、苯环等)的有机配体。一方面, 该类MOFs结构内部可嵌入一定量的锂并不导致框架结构变化, 具有较好的循环稳定性; 另一方面, 这些活性位点能实现锂离子在孔道中可逆地快速传输和脱嵌, 从而增大 Li^+ 存储容量, 呈现出优异的电化学性能。Liu等人^[21]通过2,3,5,6-四氟对苯二甲酸(H_2tfbdc)和4,4'-联吡啶(4,4'-bpy)与乙酸锰(II)反应合成的具有微孔结构的锰基层状配位聚合物 $[\text{Mn}(\text{tfbdc})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]$, Mn-LCP, 在第1次放电过程中表现出高不可逆容量以及从第4次循环达到约390 mAh/g的可逆锂储存容量。Lin等人^[22]报道了基于脱嵌机制的 $\text{Zn}(\text{IM})_{1.5}\text{-(abIM)}_{0.5}(\text{IM}, \text{咪唑}; \text{abIM}, 2\text{-氨基苯并咪唑})$ 负极材料, 在100 mA/g的电流密度下循环200个周期后, 仍具有约190 mAh/g可逆比容量, 且电流密度越大, 库伦效率越接近100%, 密度泛函理论计算表明氨基官能团可作为潜在的储锂活性位点。类似地, Maiti等人^[23]通过简单的溶剂热法由Mn盐和1,3,5-苯三甲酸合成Mn-MOF, 并将其作为锂离子电池负极材料。在0.01~2.0 V对 Li/Li^+ 的电压范围内, 该锂离子电池在较高电流密度为0.1和1.0 A/g时, 分别具有694和400 mAh/g的比容量, 表现出良好的循环稳定性。在不同的充放电状态下利用X射线衍射、傅里叶变换红外和X射线光电子能谱进行机理探索, 研究表明常规的转化反应并非适合于此种情况, 共轭的吸电子有机配体上的苯环、羧酸官能团以及较强的 $\pi\cdots\pi$ 相互作用都可以提供潜在的锂储存活性位点(图2)。

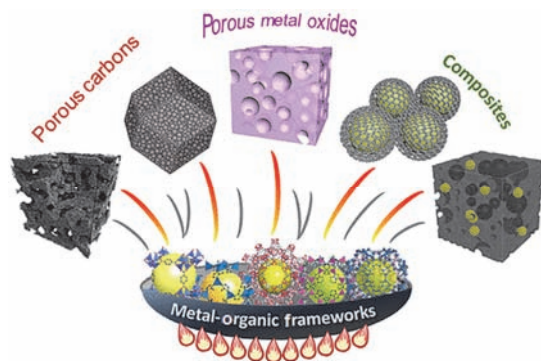


图1 (网络版彩色)MOFs和MOFs衍生材料

Figure 1 (Color online) MOFs and MOFs-derived derivatives

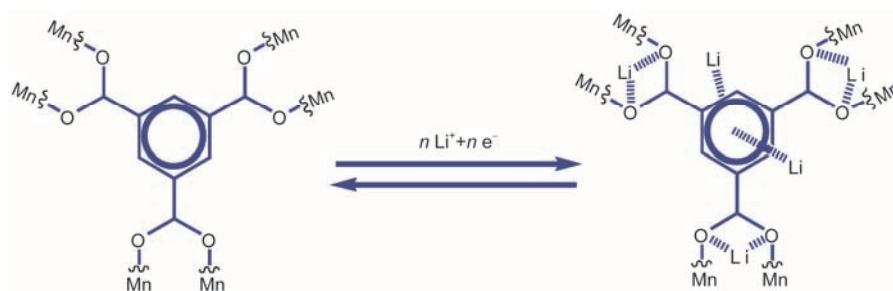


图2 (网络版彩色)Mn-1,3,5-苯三甲酸的储锂机制

Figure 2 (Color online) The lithium-ion storage mechanism of Mn-1,3,5-benzenetricarboxylate

然而, 由于MOFs固有的导电能力较低以及不可逆容量损失, 大多数MOFs直接作为电极材料具有较差的储锂性能, 在锂离子电池上的应用具有一定的局限性. 因此, 在利用MOFs作为负极材料应考虑以下特点: (1) MOFs的主体结构是刚性稳定的, 在电化学循环过程中基本保持不变; (2) 框架结构具有孔道特性, 能实现锂离子的快速传输, 可逆地嵌入和脱嵌; (3) 选择分子量较小的配体, 提高理论比容量; (4) 储锂活性位点多, 可选择带有活性官能团(如羧基、氨基、苯环等)的配体和具有可变价的金属.

2 MOFs作为牺牲模板制备负极材料

除了直接使用MOFs作为锂离子电池电极材料之外, 近年来, 研究者着力于以MOFs作为牺牲模板设计并合成了大量满足当下对锂离子电池高能量和强循环稳定性需求的功能材料. 在空气或惰性氛围中, 在一定温度下将MOFs进行热处理获得各种结构新颖的功能材料, 例如: 多孔碳、金属氧化物、金属/金属氧化物和金属氧化物/碳复合材料等. 研究表明, 与通过常规方法制备的材料相比, 利用MOFs制备的新型功能材料作为电极材料在LIBs中具有更优异的电化学性能.

2.1 由MOFs制备的多孔碳材料

由于资源丰富、良好的化学性质与热稳定性, 独特结构/形态和N/S原子掺杂的多孔碳被广泛应用在能源领域中. 各种碳材料, 如碳纳米管(CNTs)、碳纳米纤维(CNFs)、纳米球、纳米片、纳米锥、多孔碳、石墨烯、有序中孔碳、氮/硼掺杂碳, 已经成功被合成并用作负极材料. 遗憾的是, 由于储锂活性位点少、电导率低以及结构稳定性差等缺点限制, 该类碳材料表现出不理想的电化学性能. 相反, MOFs材料拥

有高的比表面积和大的孔隙率等特性, 使MOFs成为制备多孔碳材料理想的牺牲模板.

MOFs含有大量的碳元素可为直接制备多孔碳提供碳源, 通常将MOFs在一定的惰性气体(氩气或者氮气)氛围下进行高温煅烧, 这种方法具有操作简单、快捷方便等优点. 2014年Song课题组^[24]将 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{BDC}, 1,4\text{-苯二甲酸})$ 在 900°C 下直接碳化1 h, 制得的多孔碳材料首轮放电容量可达到2983 mAh/g, 在100 mA/g的电流密度循环100次后, 可逆比容量仍可以达到1015 mAh/g. 对于含Zn的MOFs, 通常在 900°C 以上煅烧并且不需要处理就可以制得多孔碳材料. 在碳化过程中, 由于MOFs结构的分解, 金属锌可以被氧化成氧化锌, 而有机配体被氧化成碳材料. 同时, 由于碳的形成可以将氧化锌还原成金属锌(沸点约为 908°C)进而在碳化过程中蒸发, 最终制得多孔碳材料^[25]. 然而, 许多MOFs含有更高沸点的金属物种(Fe, Co, Cu, Cd等), 为了获得大孔体积和高比表面积的碳材料, 需要用酸进行后处理以去除残留的金属元素^[26,27].

研究表明, 在多孔碳中掺杂N元素可提高材料的电导性, 从而提高电化学性能. 作为LIBs负极材料, 氮掺杂多孔碳材料可通过煅烧由富含氮元素的有机配体构筑的MOFs制备. Chen课题组^[28]报道了在氮气中 800°C 下直接碳化 $\text{Zn}(\text{MeIM})_2(\text{MeIM}, 2\text{-甲基咪唑})$ 晶体8 h, 随后进行酸洗处理, 以获得多面体状氮掺杂类石墨烯产物. 该类石墨烯产物含氮量高达17.72% (质量百分数), 比表面积为 $634.6 \text{ m}^2/\text{g}$. 在0.1 A/g电流密度下, 在50次充放电循环后表现出高达2132 mAh/g的比容量. 此外, 在5 A/g电流密度下, 1000次充放电循环后仍具有785 mAh/g的比容量. 该多孔碳材料显示出较优异的电化学性能主要因为其高氮掺杂量和大比表面积. 同时, 研究表明所制备的碳材料

中氮的含量以及多孔性可以通过选择合适的煅烧温度进行最佳优化。

最近, Li等人^[29]通过将Zn-MOF在1000℃下真空煅烧, 合成了具有由大孔、介孔、亚纳米孔和闭孔构成的多重孔结构的多孔碳, 在74 mA/g电流密度下显示出2458 mAh/g的超高锂储存容量和良好的倍率性能。利用小角X射线散射(SAXS)揭示了结构特征和锂储存机制之间的联系, 其主要原因是由于多孔碳的分形结构能有效地提高锂的大容量储存。然而由于其产量较低, 限制了其在工业上大规模的应用。

2.2 由MOFs制备的过渡金属氧化物

由于拥有高的理论比容量, 化学稳定以及环保等特点, 大部分过渡金属氧化物(transition metal oxides, TMOs), 例如 Fe_2O_3 ^[30], Co_3O_4 ^[31], TiO_2 ^[32], SnO_2 ^[33], ZnO ^[34], CuO ^[35], NiO ^[36]等单一金属氧化物可作为转化机制储锂机理的高性能锂离子负极材料。然而, TMOs在充放电循环过程中体积变化剧烈, 粒子聚集严重, 内部电导率低, 使电极严重粉碎, 从而导致长时间充放电循环时比容量快速衰减和较差倍率性能。近年来, 直接将MOFs在空气中简单煅烧可以制备各种各样的过渡金属氧化物。由于金属离子/簇均匀分布在MOFs中, 通过适当的煅烧处理可以控制过渡金属氧化物的尺寸或形状, 这对于提高电化学性能非常关键。更重要的是, 相对于其他无孔结构或低表面积金属氧化物, 多功能MOFs可以作为牺牲模板制备多孔结构和大表面积金属氧化物, 这将提供更高的比容量和更好的循环稳定性^[37]。比如, Xu等人^[38]使用 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}(\text{BDC})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作为牺牲模板, 通过两步煅烧合成纺锤状多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (先在氮气500℃下煅烧形成 $\text{FeO}_x\text{-C}$, 随后在空气380℃热处理)。所得样品由尺寸小于20 nm的 Fe_2O_3 纳米颗粒组成。这种纺锤形 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子在10 C的极高电流密度下, 50次充放电循环后仍体现出424 mAh/g比容量; 在0.2 C电流密度下, 经过50次充放电循环后比容量保持在911 mAh/g。而Banerjee等人^[39]通过将Fe-MOF直接在空气中煅烧制得的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 显示出较差的倍率性能, 这些结果表明热处理方法在优化材料的锂储存性能起着重要的影响。

在各种过渡金属氧化物中, Co_3O_4 作为最有吸引力的负极材料之一, 其理论容量高达980 mAh/g。迄今为止, 利用钴基MOFs作为先驱, 在特定的合成条

件下可制备各种结构和形貌的 Co_3O_4 材料。Zhang等人^[40]将Co-MOF在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的辅助下煅烧形成多孔的双重球形 Co_3O_4 , 具有22.6 m^2/g 的比表面积。作为锂离子负极材料, 在0.1 A/g的电流密度下, 该电极材料具有高达1325.5 mAh/g的初始放电容量, 在90次循环后, 仍保持470.3 mAh/g可逆容量。Shao等人^[41]通过在管式炉中直接煅烧沸石咪唑酸酯骨架(ZIF-67)菱形十二面体制备球形多面体 Co_3O_4 , 并具有良好的循环稳定性(经过100次循环后为1335 mAh/g)。研究表明, 多孔球结构可以有效地缩短电荷传输路径并促进电解质进入电极, 从而显著提高锂储存性能。

除了以上谈到的 Fe_2O_3 和 Co_3O_4 之外, 还有许多其他金属氧化物也呈现出可提升的电化学性能。比如, Banerjee等人^[42]通过在空气中550℃下直接煅烧 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_3\text{BTC}, 1,3,5\text{-苯三甲酸})$ 2 h, 制备得到的CuO纳米结构在50 mA/g电流密度下提供了538 mAh/g比容量。Wang等人^[43]利用 $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$ 为模板制备了一种锐钛矿型结构的多孔 TiO_2 , 在1和5 C电流密度下分别具有166和106 mAh/g比容量。同时, 呈现出较好的倍率性能主要由于大的比表面积(220 m^2/g)以及多孔性, 可以有效地缓冲在循环过程中所引起的体积变化以及有利于充分接触电解液。

混合过渡金属氧化物(mixed transition-metal oxides, MTMOs)是指具有两种不同金属阳离子的金属氧化物的化学混合(应该与两种金属氧化物的物理混合物区分开来), 具有精确的化学成分, 可以通过杂核MOFs为牺牲模板制得。与单一金属氧化物相比, MTMOs可以大大提高锂的储存性能, 这种现象可能归因于提高的导电性和更好的电化学反应活性, 如 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 纳米管^[44]、 CoFe_2O_4 纳米管^[45]、 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ^[46]、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ^[47]等, 已被广泛设计合成并用于锂离子电池负极材料中。

Sun等人^[48]报道了一种简单、可控、成本低的合成步骤, 即在泡沫镍(Ni)上合成三维(3D) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ 核/壳纳米线阵列(ZCO/NiO NWs)(图3)。透明、超薄的NiO纳米片均匀地生长多孔 ZnCo_2O_4 纳米线上, 具有许多粒间介孔, 从而形成3D核/壳纳米线阵列与层次结构。ZCO/NiO NWs具有高达119.9 m^2/g 的比表面积, 是原始 ZnCo_2O_4 纳米线阵列(ZCO NWs)的1.4倍(ZCO NWs为85.1 m^2/g)。在50个循环周期后, ZCO/NiO

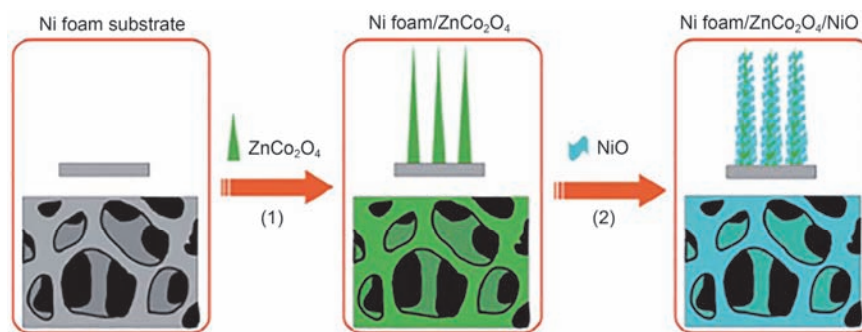


图3 (网络版彩色)ZCO/NiO NWs的合成示意图

Figure 3 (Color online) Schematic illustration of the fabrication processes of ZCO/NiO NWs directly on the Ni foam substrate

NWs电极具有357 mAh/g比容量(ZCO NWs电极为152 mAh/g). 作为锂离子电池的无添加剂负极材料, ZCO/NiO NWs明显提高了 Li^+ 的储存性能, 因而拥有更高的容量、增强的倍率性能和改善的循环稳定性. 同时, ZCO/NiO NWs优越的锂储存可归因于 ZnCo_2O_4 核和NiO外壳之间的协同效应, 以及独特的层次结构, 提高了比表面积和导电性.

类似地, Xu等人^[49]以Zn-Co-MOF前驱体煅烧制备层状多孔 $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ (ZZCO)纳米片, 均匀尺寸的ZnO和 ZnCo_2O_4 的纳米颗粒均匀分散在纳米片上, 具有快速电荷转移的三维分层纳米片结构、高孔隙率以及良好的结构稳定性. 在2 A/g的电流密度下, 250次循环后仍具有1016 mAh/g的可逆容量, 库伦效率达到99%; 在10 A/g的电流密度下, 仍然保持着630 mAh/g的容量, 其良好的电化学性能归功于优异的结构组成和不同金属氧化物间的协同效应.

2.3 由MOFs制备的金属氧化物-碳质复合材料

在惰性氛围中, 煅烧MOFs框架生成 CO_2 , NO_x 等气体的同时还会生成碳(氧气不足的情况下). 由于含有丰富的碳源, 可直接将MOFs材料在一定的氛围中(氮气或氩气)高温煅烧制备TMO/C复合材料. 研究表明, 在氮气氛围中煅烧, 当金属离子的还原电势小于-0.27 V时, 金属离子会形成金属氧化物颗粒; 当金属离子的还原电势大于-0.27 V时, 金属离子会被碳还原为金属单质颗粒^[50]. 纳米碳矩阵与TMO结合形成TMO/C复合材料, 可有效地缓解TMO在充放电循环过程中剧烈的体积变化和提高导电性. 由于颗粒的严重团聚, 很难通过传统的化学合成方法来控制TMO颗粒的尺寸, 这不利于其电化学性能的提高. 然而, 利用MOFs作为原始材料和牺牲模板合成的

TMO/C复合材料中金属氧化物可均匀地分散在多孔碳矩阵中.

Yang等人^[51]通过在惰性氛围中煅烧 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, 所制得的 ZnO/C 复合材料在75 mA/g电流密度下提供1200 mAh/g的比容量, 这种策略为制备具有高性能的TMO/C材料提供了合成方法. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 微米球^[52]、纺锤状的 CuO/C ^[53]、 MnO/C -N纳米结构^[54]、梭状 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{C}$ ^[55]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ ^[56]、十二面体 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}-\text{C}$ ^[57]等其他金属氧化物/碳复合材料, 都表现出良好的电化学性能.

此外, Zou等人^[58]报道了以MOF为牺牲模板制备的中孔混合金属氧化物 $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ 八面体复合材料, 在10 A/g的电流密度下提供762 mAh/g容量, 同时具有优异的倍率性能. Wang等人^[59]通过碳化和氧化处理由CoNi-MOF制备具有多层球形中空纳米结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ 复合材料, 每个球的壳壁全部由均匀的纳米棒组成(图4). 该独特多层中空结构可以有效缓解电极体积的变化, 在锂离子储存过程中保持 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ 复合物的结构完整性. 此外, C骨架改善了电极的导电性, 并起到缓冲材料体积膨胀的作用, 减轻 Co_3O_4 和NiO纳米粒子的结构坍塌. 因此, 该 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ 复合材料在1 A/g的电流密度下, 表现出864 mAh/g的可逆容量.

为了进一步提高LIBs的性能, 科研学者设计各种各样的MOFs-碳质材料, 并作为牺牲模板进行煅烧制备各种氧化物-碳质材料. 这种合成方法不仅拥有MOFs衍生活性材料的优点, 同时也结合了灵活性、稳定性好、导电性高的碳基材料, 如石墨烯、多壁碳纳米管(MWCNT)和碳纤维布(CF)等.

Wang等人^[60]成功地通过碳纤维和 $\text{Co}(\text{MeIM})_2$ 合成CFs@ZIF-67, 随后作为牺牲模板热处理制备

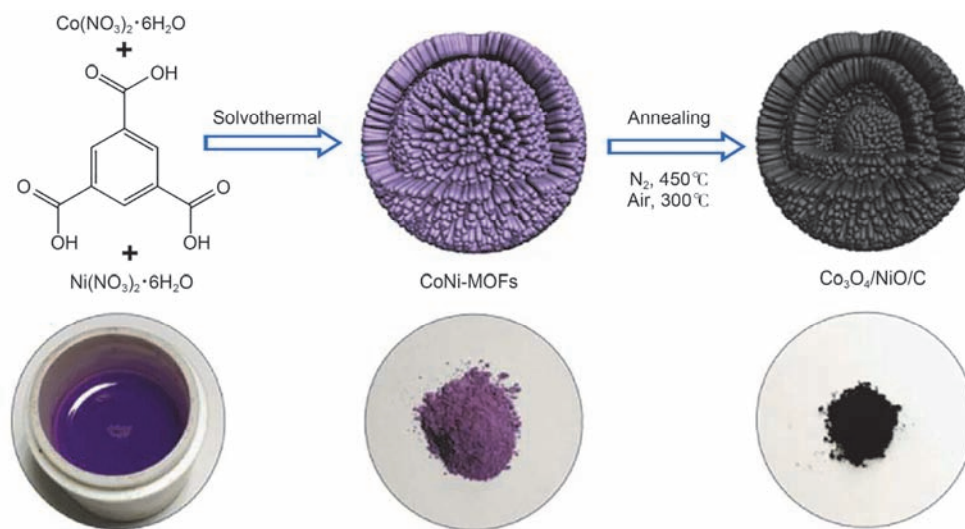


图4 (网络版彩色)多层中空结构 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ 复合材料合成示意图

Figure 4 (Color online) Schematic of the fabrication process of the multilayered $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ hybrids

新型多孔CFs@ Co_3O_4 复合材料. 由于 Co_3O_4 具有较高的理论比容量, 其多孔结构的优点, 使得该负极材料缓冲性好, 利用 Co_3O_4 和CFs之间的协同相互作用, 显著提高了该复合材料的储锂性能, 在100 mA/g的电流密度下, 具有420 mAh/g的可逆比容量. 本课题组^[61]采用阳离子交换方法制备了Co-Cu-Zn-ZIF, 并用聚偏二氟乙烯(PVDF)进行包覆和碳酸氢铵作为造孔剂, 在氮气氛围下煅烧制备碳包覆的C@ZnO/ $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ 纳米材料, 由于碳层的保护可以有效防止材料形貌的改变, 也可以作为电荷快速转移的导电基底, 因此该材料显示出优异的储锂性能和稳定性, 在0.3 A/g电流密度下循环500周后可逆比容量为1742 mAh/g. 甚至在10 A/g的高电流密度下, 仍然拥有667 mAh/g的容量(图5). 而没有碳层保护的电极, 在相同测试条件下循环100周后其容量仅保持在563.2 mAh/g.

作为拥有二维结构的碳材料, 石墨烯由于拥有高的表面积、优异的导电性和化学稳定性, 被广泛应用于各种纳米颗粒的生长载体. Xie等人^[62]将ZIF-8纳米晶体生长在氧化石墨烯(GO)片上, 随后一步煅烧制备具有夹心状的PNCs@Gr. 在热解过程中, GO可被热还原成导电石墨烯. PNCs@Gr在5 A/g下经过400个充放电循环后提供530 mAh/g的容量. PCNs@Gr的电化学性能改进可归因于其优异的高导电性, 高度多孔结构和高氮掺杂量. 最近, 本课题组^[63]将一种杂核沸石咪唑酯骨架Co-Cu-ZIF-8吸附在氧化还原石

墨烯(RGO)和泡沫铜(Cu)上, 在氮气氛围煅烧制备 $\text{Cu}_{0.39}\text{Zn}_{0.14}\text{Co}_{2.47}\text{O}_4\text{-ZnO}$ 纳米颗粒, 可直接作为锂离子电池无黏合剂负极材料, 系统的电化学测试表明, 在0.1 A/g下循环500次后, 可逆比容量为1762 mAh/g, 通过X射线光电子能谱、循环伏安法以及粉末衍射等方法研究了充放电过程的电化学储锂机理.

类似地, Huang等人^[64]将ZIF-67生长在MWCNT上, 随后在空气中煅烧合成了MWCNTs/ Co_3O_4 纳米复合材料, 得益于多孔结构与MWCNTs和 Co_3O_4 之间的协同作用, 在100 mA/g电流密度下, 100次充放电循环后具有813 mAh/g的容量, 与裸露的 Co_3O_4 多面体相比具有显著改善的循环稳定性. Chen等人^[65]报道了通过多重步骤, 利用ZIF-67制备的 Co_3O_4 和碳纳米管(CNT)合成CNT/ Co_3O_4 管状结构的复合材料(图6). 受益于 Co_3O_4 纳米颗粒中的微管结构和空隙空间, 在电化学测试循环过程中 Co_3O_4 体积膨胀的问题得到有效的解决. 此外, 复合体内的CNT可以增大整个电极的导电性, 从而提高倍率性能. 因此, CNT/ Co_3O_4 纳米复合材料在100 mA/g下提供1281 mAh/g的高容量, 甚至在1和4 A/g的电流密度下, 仍分别具有782和577 mAh/g的比容量.

2.4 由MOFs制备的金属/金属氧化物

由MOFs热解制备包裹金属/金属氧化物的纳米材料是最近几年发现的多功能材料制备的新策略. MOFs中的金属离子由有机配体连接从而高度分散隔

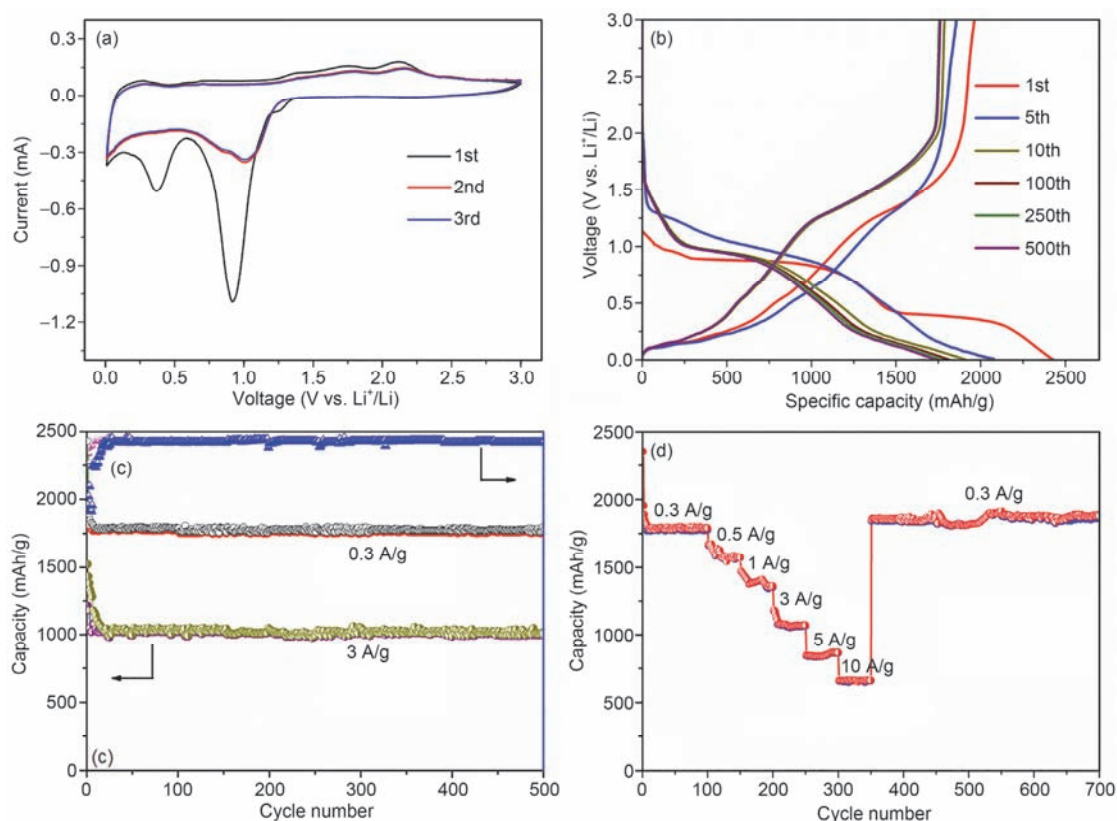


图5 (网络版彩色)电化学性能图。(a) 循环伏安曲线; (b) 恒电流充放电曲线; (c) 循环性能和库伦效率; (d) 倍率性能图

Figure 5 (Color online) Electrochemical performances. (a) CV curves; (b) charge/discharge profiles; (c) cycling performance and coulombic efficiency; (d) rate capabilities

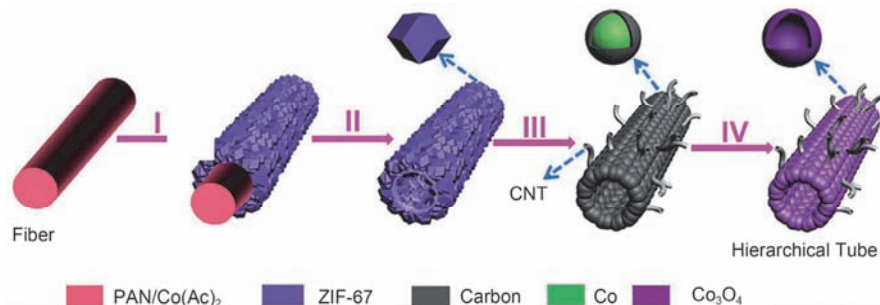


图6 (网络版彩色)CNT/Co₃O₄微管制备示意图

Figure 6 (Color online) Formation of the hierarchical CNT/Co₃O₄ microtubes

离,同时这些有机配体在热解过程中高度碳化可防止金属的团聚.因此,可通过此方法可制备高分散、粒径小而且均匀分布的金属/金属氧化物纳米粒子.同时,MOFs热解制备的金属/金属氧化物过程中,配体或者填充的有机物热解生成的多孔碳,可部分包裹住金属颗粒,从而提高材料稳定性.

He等人^[66]报道了一种新型的无溶剂构建法,通过两步热处理制备均匀的以MOF为模板的碳封闭的

SnO₂/Co(SnO₂/Co@C)纳米立方体(图7).通过简单的热固相反应,MOF涂层的CoSnO₃中空纳米立方体中间产物首次被合成,为MOF涂层的金属氧化物方法进一步发展奠定了基础.凭借着有趣的结构和Co和SnO₂之间的协同效应,SnO₂/Co@C纳米立方体在200 mA/g的电流密度下,循环100周期后,具有800 mAh/g的可逆放电容量和优良的循环稳定性,而在5 A/g的电流密度下,1800周循环后,仍维持400 mAh/g容量.

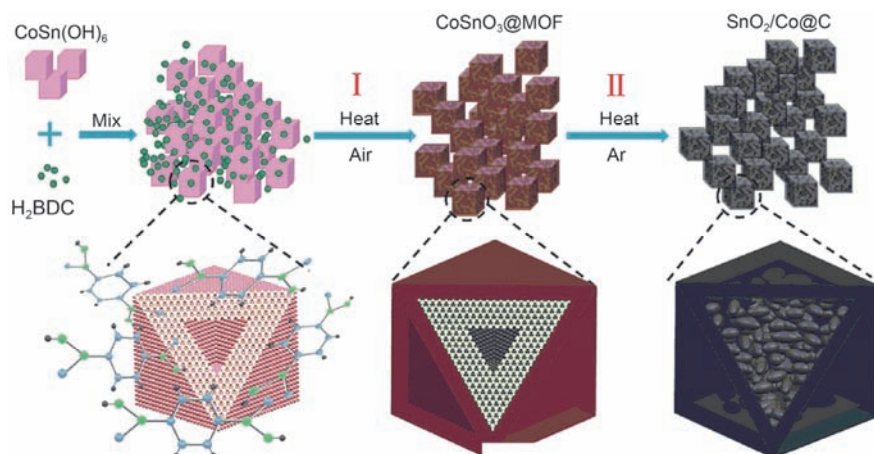


图7 (网络版彩色)SnO₂/Co@C微管免溶剂法制备示意图

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of the solvent-free synthesis process of SnO₂/Co@C nanocubes

Zhou等人^[67]采用简便的方法制备了Co基金属有机骨架,通过后续碳化和氧化处理制备得空心十二面体Co₃O₄/Co/碳纳米笼(COCCNCs)。得益于其高表面积(183.9 m²/g)和均匀的孔隙分布,在100 mA/g电流密度下,该电极材料具有850 mAh/g的高可逆比容量,在2000 mA/g的电流密度下600次循环后,可保持505 mAh/g可逆比容量。优越的锂储存性能主要归因于由分散均匀的Co₃O₄(约9 nm)和Co(约5 nm)纳米晶体嵌入中空碳纳米笼。这不仅避免了循环后的颗粒团聚和纳米结构开裂,而且提供了可塑性柔软的导电碳框架以促进离子和电子的快速运输。Huang等人^[68]用核@壳以Te@ZIF-8(Zn, Co)纳米纤维为起点,合理设计一维Te@ZnCo₂O₄纳米复合材料,通过简单的形态维持和煅烧诱导的氧化分解过程,有效解决了粉化和导电性过渡金属氧化物所存在的问题。Te@ZnCo₂O₄纳米纤维结合了Te电导率高等优点以及ZnCo₂O₄的高容量及其协同效应,改善锂储存性能。Te@ZnCo₂O₄纳米材料初始放电容量为1364 mAh/g,100次循环后956 mAh/g的可逆容量。当增加电流密度至2000 mA/g,容量仍保持为307 mAh/g,该报道成功为核@壳Te@MOFs复合材料的设计与应用开启了先例。

相对于直接应用MOFs做锂离子负极材料,由MOFs作为前驱体衍生的功能材料在能源储存和转化领域具有广阔的应用前景。通过可控的化学反应或者高温煅烧,MOFs可以简单方便地转化成具有特殊结构的传统无机功能材料(金属化合物或碳材料),具有反应体系化学可调性高、电导率大、来源广泛、安

全环保、反应产物组成和形貌均一等特点。通过调控衍生材料的结构、次级结构基元、化学组成可以进一步提升其电化学性能,可在大的电流密度下进行充放电测试,解决电化学能源领域的关键科学问题。最近,已有研究者报道了关于MOFs衍生材料应用于环境和能源储存的研究进展,为MOFs衍生物在电池负极材料中的应用提供有意义和价值的参考^[69~72]。

3 讨论和展望

综上所述,目前将MOFs应用于锂离子电池负极材料主要有2种方法。第1种是直接将MOFs材料作为锂电负极材料,其储锂机理主要分为两类:转换机制和脱/嵌机制。在直接选用MOFs作为锂负极材料时应考虑以下几点:(1)选用分子量较小的有机配体来构筑具有刚性和孔道的MOFs,可以提高其理论储锂容量以及实现锂离子可逆地嵌入和脱出,有利于为锂离子的快速传输提供途径;(2)选择带有活性官能团(氨基、羧基、苯环等)的有机配体以及可变价的金属中心,能提供较多的储锂活性位点,提高其电化学性能。第2种是将MOFs直接或者将其功能化改性、修饰之后作为牺牲模板进一步煅烧,制备多孔碳材料、金属氧化物、金属氧化物/碳质复合材料、金属/金属氧化物。因其自身独特的结构和组成的多样化,这些年已迅速成为研究热点,但在开发MOFs衍生材料作为锂离子电池负极材料的研究中应重视以下几点:(1)解决导电性问题,一方面可引入导电材料如石墨烯、碳纤维、碳纳米管、泡沫铜和泡沫镍;另一方面是制备多活性组分的混合金属氧化物,降低电子转

移的活化能,提供更丰富的氧化还原化学动力学;(2)充分利用材料的多孔性以及高比表面积,增大电解液和材料接触面积;(3)构筑中空内部结构以提供丰富的空间,在循环过程时可以有效地缓冲体积所引起的膨胀问题,确保连接完整性和稳定性;(4)微观尺寸的纳米结构可以提供一个连续的电子通道并大大缩短电荷扩散距离,这是影响倍率性能的关键因素;(5)提高合成产率,实现大规模生产,促使产业

化,这就需要进一步降低由MOFs衍生的负极材料的制备成本.锂离子电池负极材料是当今社会急需的一种环境友好型新型二次能源,对锂离子电池能源需求也日益增加.科研工作者应致力于对锂离子电池负极材料的研究与创新,开发微观结构和宏观性能更加完善的新型负极材料势在必得.放眼当前研究的发展趋势,我们相信MOFs材料在能源储能和转化等领域具有巨大的应用前景.

参考文献

- 1 Du Y, Zhu X, Zhou X, et al. Co_3S_4 porous nanosheets embedded in graphene sheets as high-performance anode materials for lithium and sodium storage. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6787–6791
- 2 Zhang L, Wu H B, Madhavi S, et al. Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17388–17391
- 3 Cabana J, Monconduit L, Larcher D, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Adv Mater*, 2010, 22: E170–E192
- 4 Ockwig N W, Delgado-Friedrichs O, O’Keeffe M, et al. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 176–182
- 5 Tranchemontagne D J, Mendoza-Cortés J L, O’Keeffe M, et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1257–1283
- 6 Jiang J, Furukawa H, Zhang Y B, et al. High methane storage working capacity in metal-organic frameworks with acrylate links. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10244–10251
- 7 Liu J, Chen L, Cui H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6011–6061
- 8 Park I H, Medishetty R, Kim J Y, et al. Distortional supramolecular isomers of polyrotaxane coordination polymers: Photoreactivity and sensing of nitro compounds. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5591–5595
- 9 Pan M, Zhu Y X, Wu K, et al. Epitaxial growth of hetero-Ln-MOF hierarchical single crystals for domain- and orientation-controlled multicolor luminescence 3D coding capability. *Angew Chem*, 2017, 129: 14774–14778
- 10 Kurmoo M. Magnetic metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1353–1379
- 11 Zheng H, Zhang Y, Liu L, et al. One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 962–968
- 12 Wang L, Han Y, Feng X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 361–381
- 13 Li X, Cheng F, Zhang S, et al. Shape-controlled synthesis and lithium-storage study of metal-organic frameworks $\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_2$. *J Power Sources*, 2006, 160: 542–547
- 14 Nie P, Shen L, Luo H, et al. Prussian blue analogues: A new class of anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5852–5857
- 15 An T, Wang Y, Tang J, et al. A flexible ligand-based wavy layered metal-organic framework for lithium-ion storage. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 445: 320–325
- 16 Zhao C, Shen C, Han W. Metal-organic nanofibers as anodes for lithium-ion batteries. *RSC Adv*, 2015, 5: 20386–20389
- 17 Lin X M, Niu J L, Lin J, et al. Lithium-ion-battery anode materials with improved capacity from a metal-organic framework. *Inorg Chem*, 2016, 55: 8244–8247
- 18 Lin X M, Niu J L, Chen D N, et al. Four metal-organic frameworks based on a semirigid tripodal ligand and different secondary building units: Structures and electrochemical performance. *CrystEngComm*, 2016, 18: 6841–6848
- 19 Lei H, Lin X M, Mo J T, et al. Lead-based metal-organic framework with stable lithium anodic performance. *Inorg Chem*, 2017, 56: 4289–4295

- 20 Gou L, Hao L M, Shi Y X, et al. One-pot synthesis of a metal-organic framework as an anode for Li-ion batteries with improved capacity and cycling stability. *J Solid State Chem*, 2014, 210: 121–124
- 21 Liu Q, Yu L, Wang Y, et al. Manganese-based layered coordination polymer: Synthesis, structural characterization, magnetic property, and electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Inorg Chem*, 2013, 52: 2817–2822
- 22 Lin Y C, Zhang Q J, Zhao C C, et al. An exceptionally stable functionalized metal-organic framework for lithium storage. *Chem Commun*, 2015, 51: 697–699
- 23 Maiti S, Pramanik A, Manju U, et al. Reversible lithium storage in manganese 1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic framework with high capacity and rate performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 16357–16363
- 24 Zuo L, Chen S, Wu J, et al. Facile synthesis of three-dimensional porous carbon with high surface area by calcining metal-organic framework for lithium-ion batteries anode materials. *RSC Adv*, 2014, 4: 61604–61610
- 25 Liu B, Shioyama H, Akita T, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5390–5391
- 26 Peng H J, Hao G X, Chu Z H, et al. From metal-organic framework to porous carbon polyhedron: Toward highly reversible lithium storage. *Inorg Chem*, 2017, 56: 10007–10012
- 27 Hu M, Reboul J, Furukawa S, et al. Direct carbonization of Al-based porous coordination polymer for synthesis of nanoporous carbon. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2864–2867
- 28 Zheng F, Yang Y, Chen Q. High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nat Commun*, 2014, 5: 5261
- 29 Li A, Tong Y, Cao B, et al. MOF-derived multifractal porous carbon with ultrahigh lithium-ion storage performance. *Sci Rep*, 2017, 7: 40574
- 30 Zhu X, Zhu Y, Murali S, et al. Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2011, 5: 3333–3338
- 31 Yan C, Chen G, Zhou X, et al. Template-based engineering of carbon-doped Co₃O₄ hollow nanofibers as anode materials for lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 1428–1436
- 32 Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, et al. Nanoparticulate TiO₂(B): An anode for lithium-ion batteries. *Angew Chem*, 2012, 124: 2206–2209
- 33 Lou X W, Wang Y, Yuan C, et al. Template-free synthesis of SnO₂ hollow nanostructures with high lithium storage capacity. *Adv Mater*, 2006, 18: 2325–2329
- 34 Ahmad M, Yingying S, Nisar A, et al. Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes. *J Mater Chem*, 2011, 21: 7723–7729
- 35 Ko S, Lee J I, Yang H S, et al. Mesoporous CuO particles threaded with CNTs for high-performance lithium-ion battery anodes. *Adv Mater*, 2012, 24: 4451–4456
- 36 Xu J, Tang H, Xu T, et al. Porous NiO hollow quasi-nanospheres derived from a new metal-organic framework template as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Ionics*, 2017, 23: 3273–3280
- 37 Sun M H, Huang S Z, Chen L H, et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3479–3563
- 38 Xu X, Cao R, Jeong S, et al. Spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃ anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries. *Nano Lett*, 2012, 12: 4988–4991
- 39 Banerjee A, Aravindan V, Bhatnagar S, et al. Superior lithium storage properties of α -Fe₂O₃ nano-assembled spindles. *Nano Energy*, 2013, 2: 890–896
- 40 Zhang L, Yan B, Zhang J, et al. Design and self-assembly of metal-organic framework-derived porous Co₃O₄ hierarchical structures for lithium-ion batteries. *Ceram Int*, 2016, 42: 5160–5170
- 41 Shao J, Wan Z, Liu H, et al. Metal organic frameworks-derived Co₃O₄ hollow dodecahedrons with controllable interiors as outstanding anodes for Li storage. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12194–12200
- 42 Banerjee A, Singh U, Aravindan V, et al. Synthesis of CuO nanostructures from Cu-based metal organic framework (MOF-199) for application as anode for Li-ion batteries. *Nano Energy*, 2013, 2: 1158–1163
- 43 Wang Z, Li X, Xu H, et al. Porous anatase TiO₂ constructed from a metal-organic framework for advanced lithium-ion battery anodes. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12571–12575
- 44 Zheng F, Zhu D, Shi X, et al. Metal-organic framework-derived porous Mn_{1.8}Fe_{1.2}O₄ nanocubes with an interconnected channel structure as high-performance anodes for lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 2815–2824
- 45 Guo H, Li T, Chen W, et al. General design of hollow porous CoFe₂O₄ nanocubes from metal-organic frameworks with extraordinary lithium storage. *Nanoscale*, 2014, 6: 15168–15174
- 46 Cai D, Zhan H, Wang T. MOF-derived porous ZnO/ZnFe₂O₄ hybrid nanostructures as advanced anode materials for lithium ion batteries. *Mater Lett*, 2017, 197: 241–244

- 47 Huang G, Zhang L, Zhang F, et al. Metal-organic framework derived $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ porous nanocages as anode materials for Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, 6: 5509–5515
- 48 Sun Z, Ai W, Liu J, et al. Facile fabrication of hierarchical $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ core/shell nanowire arrays with improved lithium-ion battery performance. *Nanoscale*, 2014, 6: 6563–6568
- 49 Xu X, Cao K, Wang Y, et al. 3D hierarchical porous $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanosheets as high-rate anode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6042–6047
- 50 Das R, Pachfule P, Banerjee R, et al. Metal and metal oxide nanoparticle synthesis from metal organic frameworks (MOFs): Finding the border of metal and metal oxides. *Nanoscale*, 2012, 4: 591–599
- 51 Yang S J, Nam S, Kim T, et al. Preparation and exceptional lithium anodic performance of porous carbon-coated ZnO quantum dots derived from a metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7394–7397
- 52 Peng H J, Hao G X, Chu Z H, et al. Mesoporous $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ microspheres fabricated from MOF template as advanced lithium-ion battery anode. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 5881–5886
- 53 Peng H J, Hao G X, Chu Z H, et al. Mesoporous spindle-like hollow CuO/C fabricated from a Cu-based metal-organic framework as anodes for high-performance lithium storage. *J Alloy Compd*, 2017, 727: 1020–1026
- 54 Niu J L, Hao G X, Lin J, et al. Mesoporous $\text{MnO}/\text{C}-\text{N}$ nanostructures derived from a metal-organic framework as high-performance anode for lithium-ion battery. *Inorg Chem*, 2017, 56: 9966–9972
- 55 Cai Y, Fang G, Zhou J, et al. Metal-organic framework-derived porous shuttle-like vanadium oxides for sodium-ion battery application. *Nano Res*, 2018, 11: 449–463
- 56 Jin L, Zhao X, Qian X, et al. Synthesis of porous $\text{In}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ composites derived from metal-organic frameworks for high performance Li-ion batteries. *Mater Lett*, 2017, 199: 176–179
- 57 Kang W, Zhang Y, Fan L, et al. Metal-organic framework derived porous hollow $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}-\text{C}$ polyhedron composite with excellent energy storage capability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 10602–10609
- 58 Zou F, Hu X, Li Z et al. MOF-derived porous $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ octahedra with hollow interiors for high-rate lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2014, 26: 6622–6628
- 59 Wang Y, Kong M, Liu Z, et al. Morella-rubra-like metal-organic-framework-derived multilayered $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{C}$ hybrids as high-performance anodes for lithium storage. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 24269–24274
- 60 Wang F, Han Q, Yi Z, et al. Synthesis and performances of carbon fiber@ Co_3O_4 based on metal organic frameworks as anode materials for structural lithium-ion battery. *J Electroanal Chem*, 2017, 807: 196–202
- 61 Niu J L, Zeng C H, Peng H J, et al. Formation of N-doped carbon-coated $\text{ZnO}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{O}_4$ derived from a polymetallic metal-organic framework: Toward high-rate and long-cycle-life lithium storage. *Small*, 2017, 13: 1702150
- 62 Xie Z, He Z, Feng X, et al. Hierarchical sandwich-like structure of ultrafine N-rich porous carbon nanospheres grown on graphene sheets as superior lithium-ion battery anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 10324–10333
- 63 Niu J L, Peng H J, Zeng C H, et al. An efficient multidoped $\text{Cu}_{0.39}\text{Zn}_{0.14}\text{Co}_{2.47}\text{O}_4$ -ZnO electrode attached on reduced graphene oxide and copper foam as superior lithium-ion battery anodes. *Chem Eng J*, 2018, 336: 510–517
- 64 Huang G, Zhang F, Du X, et al. Metal organic frameworks route to *in situ* insertion of multiwalled carbon nanotubes in Co_3O_4 polyhedra as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 2015, 9: 1592–1599
- 65 Chen Y M, Yu L, Lou X W D. Hierarchical tubular structures composed of Co_3O_4 hollow nanoparticles and carbon nanotubes for lithium storage. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5990–5993
- 66 He Q, Liu J, Li Z, et al. Solvent-free synthesis of uniform MOF shell-derived carbon confined SnO_2/Co nanocubes for highly reversible lithium storage. *Small*, 2017, 13: 1701504–1701512
- 67 Zhou K, Lai L, Zhen Y, et al. Rational design of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Co}/\text{carbon}$ nanocages composites from metal organic frameworks as an advanced lithium-ion battery anode. *Chem Eng J*, 2017, 316: 137–145
- 68 Huang G, Li Q, Yin D, et al. Hierarchical porous $\text{Te}/\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ nanofibers derived from $\text{Te}/\text{metal-organic}$ frameworks for superior lithium storage capability. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604941–1604947
- 69 Xie Z, Xu W, Cui X, et al. Recent progress in metal-organic frameworks and their derived nanostructures for energy and environmental applications. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1–20
- 70 Wang L, Han Y, Feng X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord Chem Rev*, 2015, 307: 361–381
- 71 Zheng S, Li X, Yan B, et al. Transition-metal (Fe, Co, Ni) based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage. *Adv Funct Mater*, 2017, 7: 1602733
- 72 Guan B Y, Yu X Y, Wu H B, et al. Complex nanostructures from materials based on metal-organic frameworks for electrochemical energy storage and conversion. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703614

Summary for “MOFs 作为模板制备锂离子电池负极材料的研究进展”

Progress of MOFs as templates for preparation of lithium-ion batteries anode materials

Jia Lin, Xiaoming Lin^{*}, Guang Shi & Yuepeng Cai^{*}

School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: linxm@scnu.edu.cn; caiyp@scnu.edu.cn

Lithium-ion batteries (LIBs) with high energy density have been widely used in portable electronics and electric vehicles. Unfortunately, commercialized graphite encounters with limited theoretical capacity due to the generation of the intercalation compound LiC_6 . Simultaneously, metal oxides suffer from serious capacity loss due to the slow diffusion of lithium ions and high polarization during the lithium storage process. Consequently, numerous efforts have been focused on developing alternative anode materials with higher capacities and rate capabilities to meet the ever-growing demands of energy storages. Interestingly, metal-organic frameworks (MOFs), as a very promising kind of multifunctional materials, have been widely fabricated for environmental and energy-related applications due to their simply preparation, high porosity, large specific surface area, adjustable pore size, abundant diversity in structure and composition. Recent reports highlight that MOFs materials are prospective self-sacrificing templates for the fabrication of multifunctional materials. This paper summarizes the advances in the application of MOFs and MOFs-derived porous materials in LIBs. Firstly, a brief summary of pristine MOFs for particular application in LIBs is provided. In this regard, the lithium storage mechanism is mainly divided into two aspects: insertion/desertion mechanism and conversion mechanism. In order to improve the electrochemical performance, it is particularly important to select appropriate organic ligands with relatively low molecular weight and reactive functional groups (amino, carboxyl, benzene rings, etc.), as well as variable valence metal centers to construct rigid and porous MOFs and provide more lithium storage active site. Afterward, a comprehensive overview of the synthetic methods of MOF-derived materials (porous carbon, transition metal oxides, metal oxides/carbon composites, metal/metal oxides) and their applications in the anode of LIBs are described in details, including the important issues and research challenges. MOFs can be easily converted into traditional inorganic functional materials (metal compounds or carbon) through high temperature calcination or controlled chemical reaction. Especially, many advantages such as adjustable structure, chemical composition, and secondary building units, can further enhance the electrochemical performance and solve the key scientific issues in the field of electrochemical energy. There are several effective methods to improve the capacities and cycling stability: (1) fabrication of multicomponent active electrode material with unique structure (such as mixed metal oxides, metal/metal oxide and C/N doping), which can effectively reduce the activation energy of electron transfer and provide richer redox chemical kinetics; (2) introduction of conductive materials (such as graphene, carbon fibers, carbon nanotubes, copper foam and nickel foam), which can enhance electrical conductivity for fast charge transfer; (3) creation of hollow nanostructure with high specific surface area porosity, which can increase the contact area between the electrolyte and the material, effectively buffer the volume expansion, ensuring the integrity and stability of the structure. Lastly, topics of the development directions and prospect applications of these MOF-derived materials for electrochemical energy storage and conversion are outlined, providing meaningful experimental basis and theoretical value for the directional synthesis of these materials in electrochemistry.

metal-organic frameworks, lithium-ion batteries, anode, lithium storage

doi: 10.1360/N972018-00253