

基于金属有机框架材料设计合成锂离子电池电极材料的研究进展

鲁建豪, 薛杉杉, 连芳[✉]

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: lianfang@mater.ustb.edu.cn

摘 要 金属有机框架材料 (Metal-organic frameworks, MOFs) 是一种新颖的多孔晶体材料, 具有比表面积大、孔隙率高、结构可设计性强等优点, 但是, MOFs 的低电导率以及在电解液中的稳定性等问题限制了其作为电极材料的应用。近年来, 如何结合 MOFs 的优势进行锂离子电池电极材料的设计与合成受到了越来越多的关注。目前, 通过自牺牲得到的多孔碳骨架和金属化合物等 MOFs 衍生复合电极材料, 不仅解决了电导率低的问题, 而且保留了 MOFs 的高比表面积和复杂多孔结构, 为锂离子的插入/脱出、吸附/解吸等过程提供了丰富的活性位点; 与此同时, 从结构单元和化学组成方面增加了材料结构的复杂性, 开放性的孔隙结构可以缓冲体积膨胀带来的机械应力, 对外来离子存储和多离子传输具有重要的意义。本文综述了 MOFs 及其衍生物在锂离子电池电极材料的设计和研究中取得的最新进展, 重点阐述了针对锂离子电池电极材料的要求进行 MOFs 形貌控制和修饰的方法, 以及具有多孔、中空或特殊结构的 MOFs 衍生电极材料的制备关键影响因素及其结构特性对电化学性能的影响。最后, 分析了 MOFs 衍生电极材料的研究挑战和发展方向。

关键词 锂离子电池; 电极材料; 金属有机框架; 纳米多孔结构; 循环寿命

分类号 O61

Research progress of MOFs-derived materials as the electrode for lithium-ion batteries — a short review

LU Jian-hao, XUE Shan-shan, LIAN Fang[✉]

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: lianfang@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT Owing to their high surface area, excellent electrolyte permeability and ample diffusion pathways for charge transport, porous and hollow-structured electrochemically active materials attract more attention as the electrodes. In general, the process of template preparation method is used to achieve hollow structured materials over the last few decades. However, the complicated preparation process including removal of template and surface modification often results in poor uniformity, low reproducibility, and high cost of porous structure. Moreover, it incorporates functional chemicals with specific homogeneity and dispersity into the hollow porous intercrystalline structure. These problems hinder the development and application in energy storage and conversion devices of the diversified porous and hollow-structured materials. The metal-organic frameworks (MOFs), consisting of organic linkers and coordinated inorganic clusters, appear as an excellent collection of porous crystal material series with high surface areas, high porosity, and tunable structures. However, their low conductivity and electrolyte instability limit the further use of MOFs in the field of LIBs. Recently, how electrode materials for Lithium-ion batteries (LIBs) are designed and prepared using MOFs has attracted more attention.

收稿日期: 2019–12–29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51872026); 北京市自然科学基金资助项目 (2202027)

The composite materials derived from MOFs including nanostructured porous carbons and metal oxide using self-sacrificial template synthetic route not only solves the problem of low conductivity but also maintains the high surface area and porous structure of MOFs, providing abundant active sites for insertion/deinsertion or adsorption/desorption; Furthermore, composite materials derived from MOFs increase the complexity of nanostructures in terms of structural units and chemical components. In particular, large pore volume and open pore structure are critical to loading guest species, accommodating mechanical strains and facilitating mass transport. In this paper, we briefly examined the production of MOF-derived materials for applications in LIBs. The optimization and modification of an MOFs morphology were implemented according to the electrode material requirement for LIBs. Moreover, the preparation of MOFs-derived electrode materials with porous, hollow, or complicated construction and their effects on electrochemical performance were described. Finally, the challenge and trend in production of electrode materials derived from MOFs were analyzed.

KEY WORDS lithium ion battery; electrode material; metal organic frameworks; porous structure; cycle life

新能源汽车续航里程的进一步提高对电池的能量密度提出了新的挑战。传统电极材料伴随过渡金属离子氧化/还原反应以及锂离子在晶格内部可逆的嵌入-脱出实现能量的存储和转换,因此主体基质的结构稳定性和化学稳定性限制了嵌脱反应过程中客体的可逆嵌脱量,这些电极材料如 LiCoO_2 ^[1-2]、 LiMn_2O_4 ^[3]、 LiFePO_4 ^[4]、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ^[5] 一般只允许一个单位 Li^+ 以及在实际脱嵌过程少于一个单位 Li^+ 的脱嵌量,放电容量的提高很难突破 $300 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。近年来,迅速发展的一类电极材料例如 S ^[6-7]、 Sn ^[8]、 Si ^[9]、 Fe_2O_3 ^[10-11] 等负极材料,储锂过程不再拘囿于传统的嵌脱反应和宿主材料结构的限制,通过转换反应或者合金化反应实现了大量锂离子的储存和更高的比容量。但是,这些材料在储锂过程中呈现出较差的电化学可逆性,伴随循环比容量衰减严重、循环寿命不理想。因此,高能量密度、高安全性和长循环寿命锂离子电池的设计给电极材料提出了更高的要求:(1)高可逆储锂量,高比容量;(2)在长期循环过程中材料保持微观结构稳定,可承受一定的应力和体积变化,材料不会发生结构崩塌和严重粉化;(3)具有良好的电子/离子导电性,满足大电流密度下的快充快放性能需求;(4)组成的多孔电极在电解液中浸润良好,提高电极材料参与反应的活性位点占比。

针对以上需求,将电极材料制备成具有复杂多孔结构的材料是提高电化学性能和循环寿命的有效手段。与传统制备复杂多孔材料的方法相比,金属有机框架材料(Metal-organic frameworks, MOFs)具有天然的优势,进而在能量存储和转换方面成为研究热点。MOFs 具有可调控的孔尺寸、丰富的孔道结构、高比表面积和大量的表面官能团等特点,但是 MOFs 直接用作电极材料受到电子导电率普遍较低、电解液匹配难度高、在循环

过程中结构会分解崩溃等问题的困扰,实际应用面临巨大的挑战^[12]。

金属有机框架衍生出具有复杂结构和特定化学成分的电极材料解决了以上问题^[13],这些 MOFs 衍生电极材料(MOFs-derived electrode materials, MEMs)继承了金属有机框架较大的比表面积、孔隙率高等优点,提供了大量的孔洞结构,可以保证锂离子扩散性能,使活性物质充分利用;其次,超高的比表面积以及均匀分布在碳骨架上的活性材料为氧化还原反应提供大量的反应位点;最重要的是中空的内部结构可以提供足够的空间来缓冲因循环过程中的体积变化而产生的机械应力,从而防止电极材料的粉化以及在电解液中的溶解,提高循环性能。因此,MOFs 的引入突破了电极材料设计瓶颈,赋予传统电极材料新的特征,从而实现了兼顾比容量、循环寿命、能量密度和功率的电极材料的设计和合成,在锂离子电池领域具有优异的应用前景。

本文综述了近五年基于 MOFs 设计合成锂离子电池电极材料的最新研究进展,主要内容如图 1 所示。首先,介绍针对锂离子电池电极材料的要求调控 MOFs 微结构的研究;之后,综述 MOFs 衍生电极材料 MEMs 及其制备原则与方法,着重讨论了微观结构特性包括多孔结构、空心结构和其他特殊复杂结构对材料电化学性能的影响;最后,分析了目前 MOFs 衍生电极材料的研究挑战以及未来发展方向。

1 MOFs 微结构调控

MOFs 衍生电极材料 MEMs 的电化学性能依赖于 MOFs 的微观结构特征,其中包括:(1)比表面和孔径;(2)粒度尺寸和粒度分布。这两项形貌特征能够在很大程度上决定电解液的浸润、离子的传输以及离子在活性物质中的扩散,从而影响

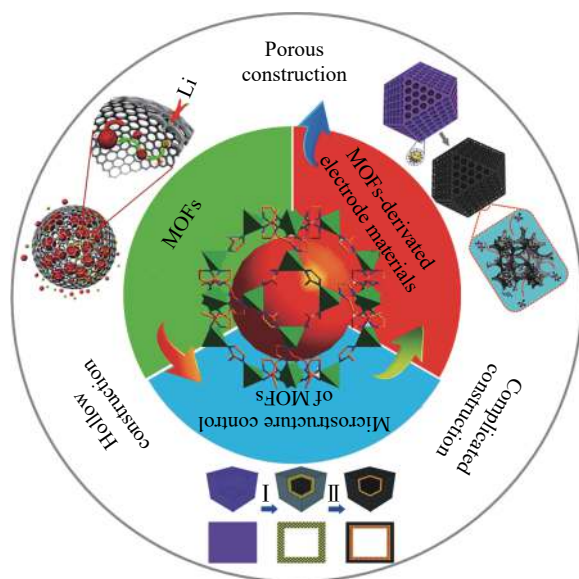


图1 本综述主要内容的示意图,主要包括具有多孔、中空及特殊结构的 MOFs 衍生锂离子电池电极材料

Fig.1 Schematic of the main contents of the review, including porous, hollow, and complicated construction of electrode materials derived from MOFs

电极材料的最终应用性能。针对锂离子电池电极材料的使用要求,从多孔框架结构的继承性出发^[14],对 MOFs 进行结构设计和功能化调控是提升 MEMs 电化学性能最直接也是最有效的手段。因此,从微观形貌设计、有机配体选择、合成路径控制等方面着手,对 MOFs 进行微结构调控^[15-17],从而达到影响 MEMs 最终微观特征的目标,进而实现 MEMs 整体电化学性的提升。

1.1 金属有机框架的比表面和孔径调控

影响 MOFs 比表面积和孔径的主要因素是有机配体的种类、构型和连接方式。以 Weston^[18] 的研究成果为例,使用不同尺寸的联吡啶基有机配体,可以制备出不同孔径大小的金属有机框架材料,如图 2(a)所示。这种直接采用特定有机配体合成目标 MOFs 的方法对于控制比表面积和孔隙的尺寸十分有效,但是由于热力学和动力学限制,有些具有特殊功能的结构并不能直接得到,通过对成品 MOFs 材料进行特定的结构修饰进而制备理想的框架材料。

将 MOFs 材料置于特定配体的饱和溶液中,通过溶剂热方法进行有机配体之间的无损置换是一种行之有效的手段^[19],这种合成方法具有以下两种优势:(1)可以在已合成的 MOFs 中引入新的化学基团,从而带来新的功能;(2)可以进一步对孔隙的尺寸和形状进行微调,无损拓宽孔径的分布范围。Karagiari 等^[20]采用这种方法将 ZIF-8 中 2-甲基咪唑配体成功地部分替换为 2-甲基咪唑啉,使孔径从 0.34 nm 增加到 0.58 nm,比表面积从 $1080 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $830 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,如图 2(b)所示。

以 MOFs 为基础进行电极材料的制备和改性中,通常需要对 MOFs 进行高温煅烧或者可控的化学反应处理,在此过程中有机配体同样发挥着重要作用。MOFs 有机配体的稳定性,尤其是热稳定会对产物的孔径分布及尺寸产生很重要的影

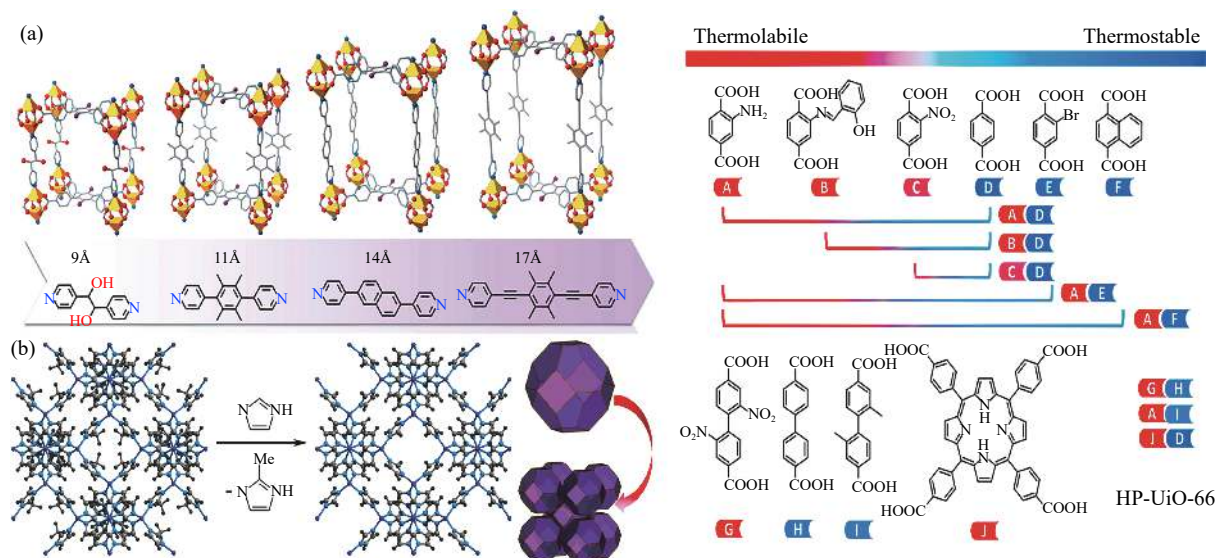


图2 不同尺寸的联吡啶基有机配体合成金属有机框架的示意图(a)^[18]; ZIF-8 经过溶剂辅助更换配体后孔径扩张示意图(b)^[20];利用不同热稳定性的连接体制备 HP-UiO-66 的示意图(c)(A~J 代表着不同配体的热稳定性)^[21]

Fig.2 Schematic diagram (a) of the synthesis of metal organic frames using different sizes of bipyridyl organic ligands^[18]; aperture expansion in ZIF-8 via solvent-assisted linker exchange (b)^[20]; versatility of linker thermolysis to construct HP-UiO-66 using various linkers (c) (A~J showing different thermal stability)^[21]

响. Feng 等^[21] 利用不同热稳定性的有机配体制备了具有分级孔结构的 MOFs 材料(HP-UiO-66), 这些有机配体的热稳定性在图 2(c)中展示. 这个调控策略不仅在微孔材料中构造了较大的介孔, 同时保留原本微孔 MOFs 的高晶态和高稳定性, 并且在碳化过程中促进了金属氧化物颗粒的均匀分布. 碳化后 MOFs 衍生物的结构信息如表 1 所示, 样品中字母后缀是使用有机配体的类型, 与图 2(c)中的有机配体相对应, 表中 S_{BET} 表示比表面积, D_{meso} 表示孔径尺寸, $V(\text{meso})/V(\text{micro})$ 表示介孔结构和大孔结构的体积比值, 这项研究为制备具有分级孔结构的 MOFs 衍生物提供了一种崭新的方法.

表 1 热解后得到的 MOFs 材料 HP-UiO-66 的孔隙参数^[21]

Table 1 Porosity parameters of HP-UiO-66 created by linker thermolysis^[21]

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{meso}}/\text{nm}$	$V(\text{meso})/V(\text{micro})$
HP-UiO-66-AD	1022	9.8	0.83
HP-UiO-66-BD	1012	7.5	0.60
HP-UiO-66-CD	825	7.2	0.82
HP-UiO-66-AE	702	5.5	0.79
HP-UiO-66-AF	571	6.0	1.00
HP-UiO-67-GH	2185	14.8	0.66

1.2 金属有机框架的粒度调控

关于 MOFs 晶体合成的报道已经有很多, 但是大规模高效且稳定制备均匀的 MOFs 材料仍然具有挑战性^[22]. 一方面, 对于不同的金属离子、有机配体及不同拓扑结构, MOFs 的合成反应热力学可能会发生显著变化, 因此通常需要为每个 MOFs 材料量身定制不同的制备方法^[23]. 另一方面, 相对于溶液中的前驱物扩散速率, 驱动 MOFs 成核和

生长的配位键相对较弱, 导致均相成核的时间较长, 粒径分布较宽, 粒度很不均匀^[24]. 这些问题促使人们对 MOFs 的成核和生长机理进行了深入的分析研究.

研究人员通过扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS)、时间分辨激光散射 (TRLS)、小角度和广角度 X 射线衍射、液体细胞透射电子显微镜 (LCTEM) 和高分辨透射电镜 (TEM) 等先进测试方法对 MOFs 成核和生长过程进行分析, 结果表明 MOFs 制备过程符合 LaMer 模型^[25]. 根据 LaMer 模型, MOFs 成核和生长过程可以描述成四个连续的步骤, 如图 3 所示: (1) 溶液中具有反应活性的单体浓度迅速增加 (阶段 I); (2) 当具有反应活性的单体浓度超过临界成核浓度 (C_{nuc}) 时, 出现大量均相成核; (3) 溶液中单体浓度迅速降低, 终止进一步的成核过程 (阶段 II); (4) 在达到饱和浓度 (即生长速率与溶剂化速率达到平衡的浓度, C_{sat}) 之前晶体的生长阶段 (阶段 III). 为了获得粒径尺寸小且分布均匀的 MOFs 材料, 需要通过爆发式形核生成大量的晶核, 然后通过快速耗尽所有前体物质从而迅速终止颗粒的生长 (如图 3 中蓝色曲线). 然而要获得大尺寸 MOFs 材料, 则需要缓慢的颗粒成核和生长来限制成核位点的数量, 以使所有前体物以更少的核反应形成更大的颗粒 (如图 3 中红色曲线). 根据不同的需求, 可以通过加入成核剂、超声处理、微波加热等方式调整 MOFs 成核和生长过程, 人为控制晶体尺寸, 为下一步制备 MOFs 衍生材料创造有利条件.

MOFs 的结构多样性为实现其功能上的多样化提供了基础, 利用不同官能化的有机配体之间尺寸及热稳定性差异的特点, 可对 MOFs 的孔径

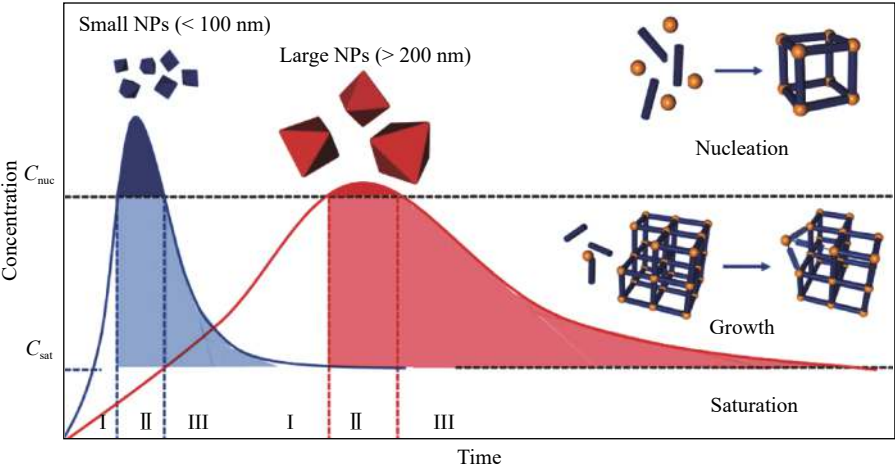


图 3 根据 LaMer 模型的 MOFs 形核和生长的示意图^[25]

Fig.3 Schematic of MOFs nucleation and growth according to the LaMer model^[25]

尺寸、多级孔结构、比表面积和稳定性等结构特征进行调控。同时,通过对合成过程温度、时间、成核剂等参数的优化控制 MOFs 的粒度尺寸。MEMs 继承 MOFs 的结构特点,有利于其电化学性能的改善,满足电极材料的需求。然而,对于不同的金属离子、有机配体或者不同的拓扑结构, MEMs 的合成会面对不同的要求,因此需要针对每个不同的 MEMs 量身定制制备方法,这方面研究仍在继续开展中。

2 MOFs 衍生锂离子电池电极材料

对经过优化的 MOFs 进行一定处理可制备达到锂离子电池电极材料要求的 MEMs,表现出良好的可逆性能和循环性能^[26-27]。这种优势主要来源于两个方面:(1)成分可控性。针对特定的电池体系,通过调整 MEMs 的成分组成可以实现对材料稳定性、反应可逆性以及活性位点数量的调控。对于锂离子电池而言, MEMs 中具有氧化还原活性的金属离子和碳化后配体中的活性基团可作为反应的活性位点,通过调配金属离子和有机配体的比例和类别可以实现对材料电化学性能的提升^[28];(2)结构多样性。各种复杂精细的 MEMs 结构均有报道^[29-30],这些特殊结构能够有效缓解储锂过程中一定的应力 and 体积变化,有利于离子扩散,促进活性物质的充分利用,保证了材料的循环稳定性。

MEMs 种类繁多,究竟适合作为锂离子电池的负极材料或是正极材料,取决于其储锂电位。一般情况下, MEMs 体系中碳材料和氧化物在储锂反应中吉布斯自由能变化较小且电位低,适合作为锂离子电池的负极材料。MEMs 体系中硫化物和磷化物材料的储锂电压相对较高,适合作为正极材料。由于制备工艺涉及硫化或磷化过程,造成硫化物和磷化物类的 MEMs 材料的合成和结构调控困难,因此作为正极材料的技术难度也更高。

MEMs 保留了 MOFs 的多孔性和高比表面积,在物质传递、氧化还原反应等方面具有优势,并且因含有碳组分而表现出比较好的导电性。根据结构特性, MEMs 大致可以分为三类:多孔结构、空心结构和其他特殊复杂结构。以下按照 MEMs 的主要结构分类,详细阐述基于 MOFs 合成锂离子电池电极材料的方法及其结构和性能优势。

2.1 多孔结构金属有机框架衍生电极材料

MOFs 本身具有丰富的多孔结构,适合作为制备多孔材料的前驱体^[31]。一般而言,多孔结构的设计有以下的优势:(1)暴露更多的活性位点,容量

升高;(2)孔隙结构提高了离子迁移率和扩散系数,导致氧化还原反应动力学显著增强;(3)碳壳和多孔结构有利于保持电极材料结构完整性。以 MOFs 为基础合成多孔 MEMs 最常见的制备方法为直接碳化法,通过对碳化温度和气氛的控制合成不同多孔材料。一般情况下有以下几种:(1)在保护性气氛/真空下高温($\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)碳化,得到多孔结构的碳材料;(2)在空气气氛下低温($\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)碳化,得到多孔结构金属化合物材料;(3)在保护性气氛/真空下低温($\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)碳化,得到多孔结构金属化合物/碳等复合材料。

(1)多孔结构的碳材料。

MOFs 衍生的碳基材料兼具表面积大、孔径分布有序和结构可控性强等优势,尤其是在引入一定的原子修饰后,可以兼顾材料的高可逆容量、长循环寿命以及优异倍率性能。

为了保证多孔结构碳基材料的电化学性能满足锂离子电池电极材料的要求,对于制备过程中微观结构的控制尤为重要。从合成角度出发,将 MOFs 转化为多孔碳材料与有机配体、金属离子都有关系^[32]。常见的有机配体,如均苯三酸、对二苯甲酸、2-甲基咪唑等,由刚性的芳香环组成,在惰性气体的环境下经过热处理后会显示出较高的碳含量。为了获得比表面积大、孔隙率高、孔径大的纳米多孔碳材料,在 MOFs 碳化过程中去除金属元素十分重要。针对 MOFs 的金属元素通常采用不同的去除方法:①对于低沸点金属来说,可以在碳化过程中直接去除^[33]。以 Zn-MOFs 为例,在惰性气体的碳化过程中,框架结构解体,同时由于有机配体与金属元素的相互作用,锌元素会被氧化为氧化锌。与此同时,有机碳配体分解形成碳,碳可以将氧化锌还原为金属锌单质(沸点 $908\text{ }^{\circ}\text{C}$),然后锌单质在高温下蒸发除去,制备出多孔碳^[34]。②对于含金属 Co、Cu、Fe 等的 MOFs 来说,金属熔点比 Zn 高,通常采用碳化后酸洗处理的方法去除碳中残留的金属元素。以 MOFs 为前驱体可制备多种多样的多孔碳基纳米材料,几种有代表性的材料如表 2 所示,表中 NPC 表示纳米碳颗粒, CNT 表示碳纳米管。需要注意的是,在较高温度($\geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$)煅烧时,由于石墨化程度过高会导致部分纳米多孔结构崩溃、比表面积下降^[35]。

与传统碳基电极材料相比,碳化 MOFs 制备的多孔碳材料具有丰富的储能活性位点,作为电极材料表现出优秀的电化学性能。以咪唑类金属有机框架为例,碳化热解得到的碳骨架中具有丰富

表 2 几种以 MOFs 为前驱体制备的多孔纳米碳基电极材料

Table 2 Some porous carbon-based electrode nanomaterials prepared using MOFs

Sample	Precursor	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Atmosphere	Reference
NPC	ZIF-67	547	800	N_2	[38]
N-NPC	Zn-MOF	3125	1000	Vacuum	[37]
N-NPC	ZIF-7	783	950	Ar	[39]
N-NPC	ZIF-8	3405	1000	Ar	[40]
N-CNT	Zn-Fe-ZIF	152	900	N_2	[41]

的 N 元素掺杂,可以促进离子和电子的转移,而且 N 元素会促使大量纳米孔的产生,为 Li^+ 的存储提供了更多的空间,整个过程如图 4(a) 所示. Zheng 等^[36] 在 N_2 为保护气氛 800 $^{\circ}\text{C}$ 下对 ZIF-8 碳化,制备出含氮石墨烯颗粒,其中氮原子含量高达 17.72%. 产物的比表面积为 $634.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,首次放电比容量高达 $3487 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流强度下循环 50 次后的容量为 $2132 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流强度下循环 1000 次后的容量仍然有 $785 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Li 等^[37] 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下真空碳化 Zn-MOF,产物比表面积为 $3125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 0.2C(C 表示倍率,1C 表示电池在 1 h 内释放全部额定容量所需的电流值)下首次放电比容量为 $2458 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 50 次后容量为 $2016 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

(2)多孔结构的金属化合物或金属化合物/碳复材料.

金属化合物,如 FeS_2 ^[42]、 CoS_2 ^[43]、 CuO ^[44]、 TiO_2 ^[45] 等被报道为容量高和环境友好的电极材料,但是在实际应用中遇到了瓶颈:①在循环过程中体积变化剧烈,循环过程中粉化严重;②团聚严重,离子扩散困难,倍率性能差;③导电率低,活性物质利用率低. 然而,通过在空气或保护气氛下适当的高温处理,得到在碳质骨架中均匀分散着金属化合物纳米颗粒的复合多孔 MOFs 衍生电极材料,这种具有特殊结构的 MEMs 材料很好地解决了上述问题.

基于 MOFs 衍生的金属化合物中连续的孔结构为离子扩散提供了连续传输路径,缓冲了电极材料的体积膨胀,提高了活性材料利用率. Xu 等^[46] 使用 MIL-88(Fe) 为前驱体,首先在 N_2 保护下进行热处理,温度控制在 500 $^{\circ}\text{C}$,制备出 FeO_x/C 复合材料,然后将此复合材料在空气中以 380 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,最终形成纺锤状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,如图 4(b) 所示. 在 0.2C 下循环 50 次后的容量为 $911 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,在 10C 高倍率下可逆容量高达 $424 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Xia 等^[47] 以金属有机骨架 ZIF-67 为模板,成功地使含氮碳基包

覆了磷化钴纳米颗粒,并将这种复合材料作为锂离子电池的负极材料. 通过精确控制热解温度,可以制备出不同相的钴磷纳米杂化材料. 电化学测试结果表明,在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,磷化钴复合材料的循环寿命可以高达 1800 圈. 在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 100 次循环,可逆容量为 $1224 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,制备过程及电化学性能如图 4(c) 所示,图中 $\text{Co}_x\text{P-NC-700}$, $\text{Co}_x\text{P-NC-800}$ 和 $\text{Co}_x\text{P-NC-900}$ 分别是在 700、800 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 下制备出的具有氮掺杂碳骨架的磷化钴纳米材料. 与多孔碳材料的储锂机制不同,多孔结构的金属化合物或金属化合物/碳复材料中金属离子的质量分数可以超过 40%,在材料体中均匀分布的纳米颗粒可以是参与氧化还原的主体,通过转换反应或者合金化反应储存大量的锂离子. 同时具有丰富元素掺杂的碳骨架提高了电极材料的电子导电性并产生大量具有电化学活性的缺陷,进一步提升了材料的比容量.

通过多孔结构设计可以大幅提升金属化合物的电化学性能,呈现更高的比容量和更好的循环性能. 以 MOFs 制备的几种有代表性的多孔复合材料,作为锂离子电池电极材料的应用性能如表 3 所示. 但是,由于碳化过程中微结构易崩塌等因素的限制,目前 MOFs 衍生多孔金属化合物和金属化合物/碳复材料的大规模生产以及实际应用仍存在很大挑战.

2.2 中空结构金属有机框架衍生电极材料

MOFs 的配体通常为具有富含氧官能团的有机链段,因此,将 MOFs 转化为无机材料时通常会产生较大的体积收缩,导致内部产生空腔,同时分解产生的气体在碳化得到的碳壳上造成大量微孔,从而实现了内部结构的“造空”与外部结构的“造孔”,最终得到具有中空结构的金属有机框架衍生电极材料. 中空结构金属有机框架衍生电极材料具有以下优势:(1)中空结构促进了应力的均匀分布,有效地缓解电极材料在长时间的充放

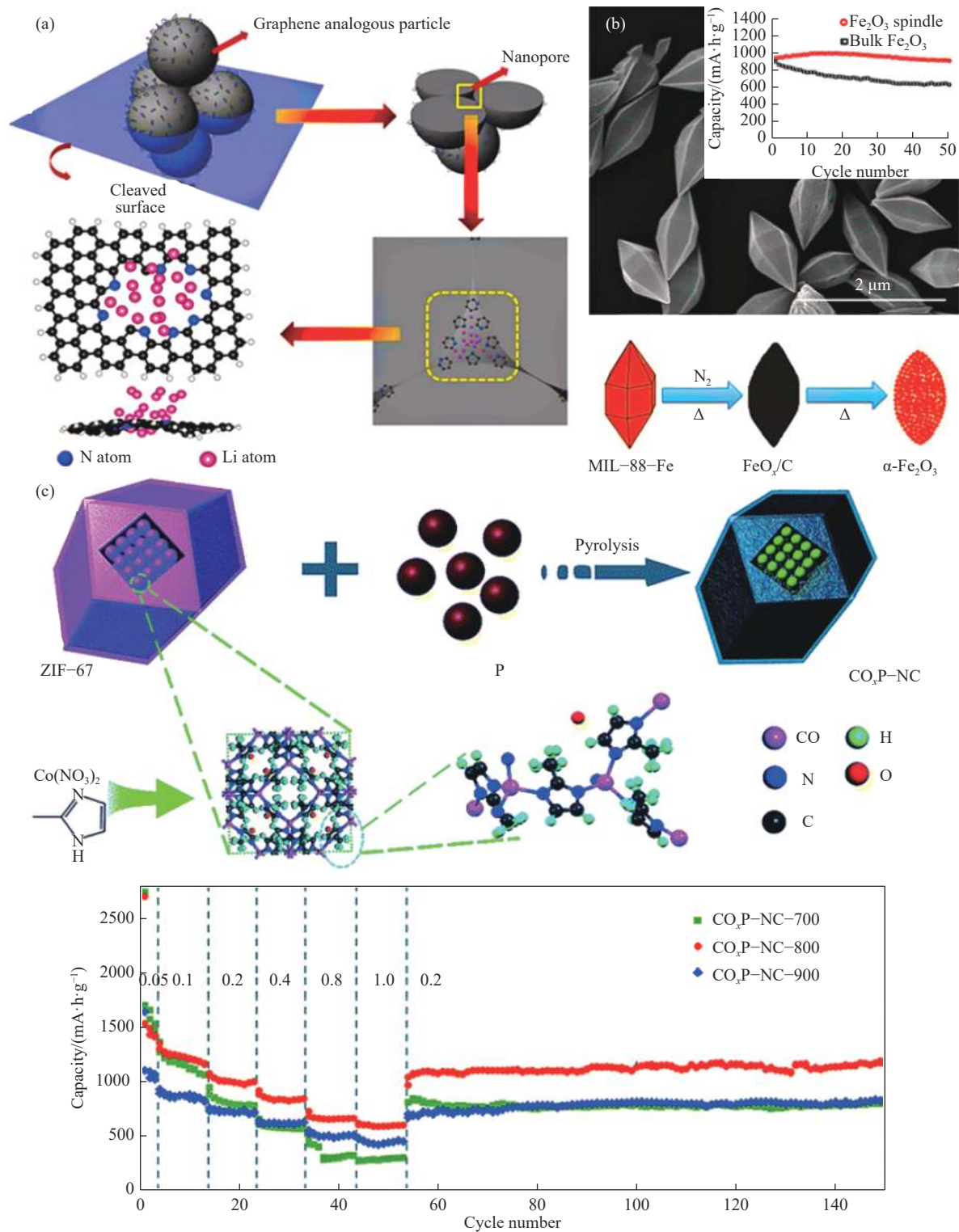


图 4 具有丰富氮掺杂的 ZIF-8 衍生碳粒中额外锂离子存储机理示意图(a)^[36]; MIL-88-Fe 的扫描电镜图, 合成纺锤状多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的流程图, 以及在 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下纺锤状多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和块状 Fe_2O_3 循环性能对比(嵌入图)(b)^[46]; 合成 $\text{Co}_x\text{P-NC}$ 多面体的流程示意图, 以及 $\text{Co}_x\text{P-NC-700}$, $\text{Co}_x\text{P-NC-800}$ 和 $\text{Co}_x\text{P-NC-900}$ 电极材料倍率性能的对比如(c)^[47]

Fig.4 Schematic representation (a) of extra Li storage in N-doped ZIF-8 derived carbon particles^[36]; SEM image of as-prepared MIL-88-Fe, the illustration of the fabrication of spindle-like porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and comparative cycling performance of the final spindle-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and bulk Fe_2O_3 at $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (inset) (b)^[46]; Schematic illustration of the formation of $\text{Co}_x\text{P-NC}$ polyhedra, and rate performance of the $\text{Co}_x\text{P-NC-700}$, $\text{Co}_x\text{P-NC-800}$ and $\text{Co}_x\text{P-NC-900}$ electrodes at different rate current densities (c)^[47]

电循环过程中由于反复储锂反应所造成的结构变化;(2)中空结构有助于电解液的浸润, 缩短离子

扩散距离, 进而提升储锂稳定性与倍率性能;(3)中空外壳中的孔可以为表面和体相氧化还原反应

表 3 几种以 MOFs 为前驱体制备的多孔金属化合物或金属化合物/碳复合电极材料

Table 3 Some porous metal compounds or metal compound/carbon composite electrode materials prepared using MOFs					
Sample	Precursor	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Cycle number	Voltage / (V vs Li/Li ⁺)	Reference
Co ₃ O ₄	ZIF-67	1735	150	0.01-3	[48]
Fe ₂ O ₃ @C	Fe-ZIF	1696	50	0.01-3	[49]
Cr ₂ O ₃ @TiO ₂	MIL-101	1138	500	0.05-3	[50]
Fe ₃ C	MIL-100	904	100	0.01-3	[51]
Sn@C	Sn-MOF	1225	100	0.05-2	[52]

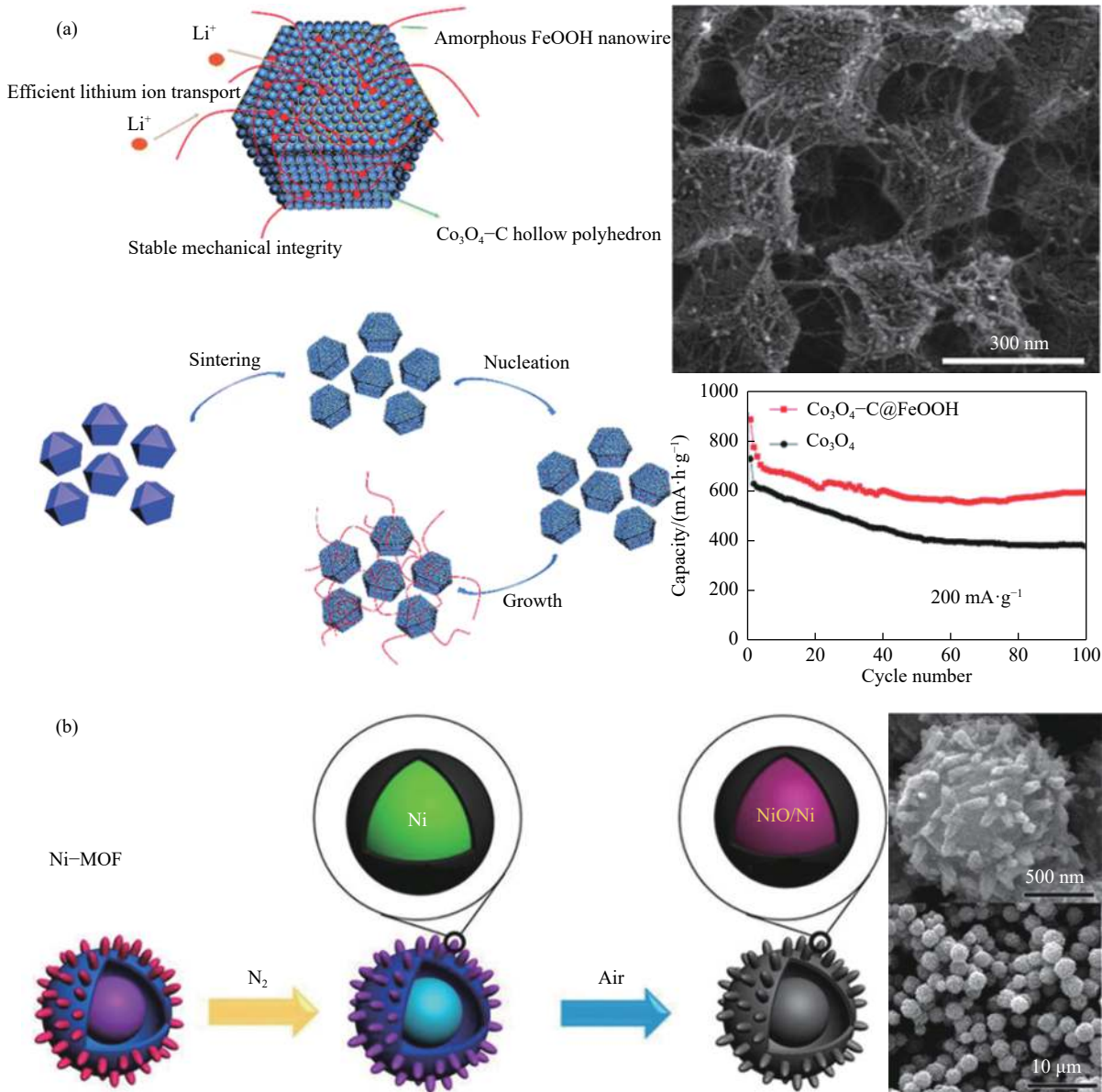


图 5 交织异质结构示意图, Co_3O_4 -C@FeOOH 交织中空多面体结构的形成过程, 以及微观形貌和循环性能对比图(a)^[56]; $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{石墨烯}$ 复合材料合成示意图, 以及 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{石墨烯}$ 复合材料的扫描电镜图(b)^[59].

Fig.5 Schematic of interwoven heterostructure, schematic showing the formation process of crystalline-amorphous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ interwoven hollow polyhedrons structure, and SEM image and cycling performance (a)^[56]; Schematic of the formation of $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{Graphene}$ composites, and SEM images of $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{Graphene}$ composite (b)^[59]

提供丰富的电荷存储位点, 从而增强离子扩散.

基于转换反应的过渡金属化合物电极材料在循环过程中不可避免的体积膨胀, 导致活性物质

粉化溶解, 实际应用中出现可逆容量的快速衰减. 中空结构电极材料通过提升电解液的浸润性, 调整储锂反应过程中的应力分布, 成为解决上述问

题的一种有效途径。在 MOFs 制备中空结构金属有机框架衍生电极材料过程中,应力分布和界面相互作用对最终的形貌有重要影响,并且材料满足以下三个条件有利于中空结构的制备:(1)内部芯体和外部壳体具有强烈的界面相互作用;(2)芯体的收缩度要明显高于壳体;(3)芯体要相对松散,更利于中空结构的实现。Guo 等^[53]以 $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.667}$ 为前驱体,350 ℃ 下在空气中煅烧制备出具有中空结构的 CoFe_2O_4 , 20℃ 下的可逆容量有 $815 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 这一中空结构的形成归因于在煅烧过程中 CO_2 和 N_xO_y 气体的快速释放,而且多孔的中空结构和复合材料中各组分的协同效应决定了材料具有优异的电化学性能。基于这种方法,多种中空多孔的 MOFs 衍生电极材料被合成,如 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管^[54]、 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 纳米立方体^[55]等。Xu 等^[56]通过热处理 ZIF-67,制备了中空多孔 Co_3O_4 。之后通过溶剂热法在其表面原位生长了无定形的 FeOOH , 制备流程和微观形貌如图 5(a)所示。在这个合成过程中,中空多孔的 Co_3O_4 作为平台用于非晶纳米线 FeOOH 的生长,这种有趣的结构可以承受循环过程中激烈的体积变化,在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流强度下循环 100 圈的容量保持 $603 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Fang 等^[57]基于双金属 ZIF-L 为模板,采用一步法原位合成了具有氮掺杂碳壳结构的双金属硫化物中空复合材料,这种复合材料大量的相界提供了丰富的储锂活性位点,并且具有很高的离子扩散系数和赝电容效应,可以实现离子的快速存储。

相比简单中空结构,复杂中空结构能够提供更多的电化学活性位点,并提高内部空间利用率,从而显著提高电极材料的能量密度。Wang 等^[58]利用新型 MOFs 转化策略制备了多层 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 复合纳米盒子,当氧化钴与钒元素结合形成钒酸钴时,两种金属元素间的协同效应可以有效地增

强其电子/离子电导率、可逆容量和机械稳定性,从而很大程度上提升了该二元过渡金属氧化物的电化学性能。Zuo 等^[59]采用溶剂热反应法合成了一种具有独特中空套球纳米结构的镍基金属有机框架(Ni-MOFs)。在连续的碳化和氧化处理后,得到了表层具有石墨烯包覆的 NiO/Ni 纳米晶体,这种晶体保留了中空套球结构,如图 5(b)所示。材料的可逆容量达到 $1144 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 1000 次循环几乎无衰减,良好的电化学特性得益于两方面的原因:一方面是结构因素,特殊的中空套球结构可以很大程度上缓冲储锂过程中体积变化对材料的影响;另一方面,石墨烯包覆层增加了材料的导电性,有助于形成稳定的固体-电解质界面膜(SEI)。

尽管目前存在 MOFs 制备金属化合物/碳中空复合材料的大量报导(如表 4 所示),但是制备过程中保持 MOFs 形貌和结构的完整性仍然是具有挑战性的技术。

2.3 特殊结构金属有机框架衍生电极材料

具有复杂几何形态、化学组成、亚单元以及异质界面的微/纳米结构在基础研究和实际应用领域引发了大量关注。通常来说,复杂特殊结构可以通过多步硬模板的方法合成,但面临着合成成本高、技术难度大等问题。相比之下,以 MOFs 多样性和易修饰性为基础的自模板设计思路在过去几年里被不断地开发。由于电化学性能与材料几何形态、化学组分以及壳层构造等均有密切的关系,拥有分级孔隙、多面体以及多层核壳等外观特殊结构的 MEMs 在电化学性能方面拥有更独特的优势。通过精细的特殊结构设计,材料具有更高的堆积密度,并且在循环过程中最大程度地保留结构特点,从而可实现材料能量密度和功率密度的大幅提高。与此同时,通过组分控制,特殊结构 MEMs 可以集成多种功能类型,形成材料的杂化

表 4 几种以 MOFs 为前驱体制备的具有中空结构的复合电极材料
Table 4 Some hollow composite electrode materials prepared using MOFs

Sample	Precursor	Capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Cycle number	Voltage/(V vs Li/Li ⁺)	Current density/(mA·g ⁻¹)	Reference
Multishell microsphere $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}$	Ni/Co-MOF	1701	60	0.01-3	100	[60]
CoSe@C nanoboxes	ZIF-67	787	100	0.01-3	200	[61]
Hollow CoS_2	ZIF-8/67	549.9	200	0.01-3	1000	[62]
Hollow $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	PB	500	100	0.05-3	200	[63]
Double-Shelled Nanocages CH@LDH	ZIF-67	653	100	0.01-3	65	[64]
Microboxes Fe_2O_3	PB	950	30	0.01-3	200	[65]
Nanobubble Hollow CoS_2	ZIF-67	737	200	0.05-3	1000	[66]
Nanobowls CMS/NSC	NB	218.6	8240	0.01-2.5	5000	[67]

系统, 例如碳基材料和金属硒化物/硫化物的结合从而协同增强电化学反应过程中的材料结构的完整性.

多孔和中空结构的 MOFs 衍生电极材料存在结构单一的特点, 与这些简单结构相比, 特殊结构在电化学性能调控方面存在着更大的发挥空间. 例如上海大学王勇教授课题组报道了一种微波辅助调控的形态可控 Fe 基 MOFs (MIL-53-Fe) 及其衍生 Fe_2O_3 材料^[68]. 通过调整微波辐射时间合成了包括凹八面体、实心八面体、蛋黄壳八面体、纳米棒等多种形态结构的 MOFs 前驱体, 如图 6(a) 所示. 由于其特殊的多孔卵壳结构, 为锂储存提供了较大的活性比表面积和活性位点, 并且“蛋黄”结构增加了活性物质负载量, 多孔外壳加速离子的扩散并促进电解液的渗透, 而且削弱了储锂过程的体积变化, 因此表现出高容量、长寿命、大倍率的优异电化学性能. Wu 等^[69] 通过一步法对 ZIF-67 进行热分解和硫化, 制备出具有中空结构的硫化钴@碳纳米管复合材料, 如图 6(b) 所示, CoS 纳米颗粒均匀分散于中空多孔碳基质复合结构中, 使锂离子易于进入, 并保持了活性材料和导电碳之间良好和稳定的接触. 而且, 多孔碳和硫化钴具有强相互作用, 催化了碳纳米管的生长, 增强了电导率, 也进一步充当了物理缓冲基质, 保证了电极的

中空结构完整性, 因此合成的 3D 中空 CoS@PCP/CNTs 电极材料表现出优异的电化学可逆性和倍率性能.

以 MOFs 为基础制备特殊结构的合成技术拓展了锂离子电极材料的设计方向, 在这一过程中, MOFs 不仅扮演模板的角色, 同时也成为最终产物的组成部分, 这种材料设计方法有利于新的协同过程效应和新储能机制的挖掘, 从而开发新型材料应用体系.

3 研究展望

金属有机骨架因其结构和组成的多样性而备受关注, 基于 MOFs 制备具有复杂结构和特定化学成分的先进功能材料、应用于电化学储能和转换的研究也日益深入^[70-71]. MOFs 衍生电极材料具有多孔结构、中空的结构或复杂结构, 可满足电极材料对能量密度、倍率性能等不断提高的应用需求. MEMs 体系的宏观结构、结构亚基和化学组成与电化学性能之间的构效关系等方面的研究逐渐深入, 对 MEMs 储锂机理的认识也愈加深刻.

MOFs 的结构可以通过金属离子或金属簇以及多变的有机配体的选择实现调控, 借助于 MOFs 均匀分散的金属离子及其开放框架结构, 设计合成的 MOFs 衍生体系作为锂离子电池电极材

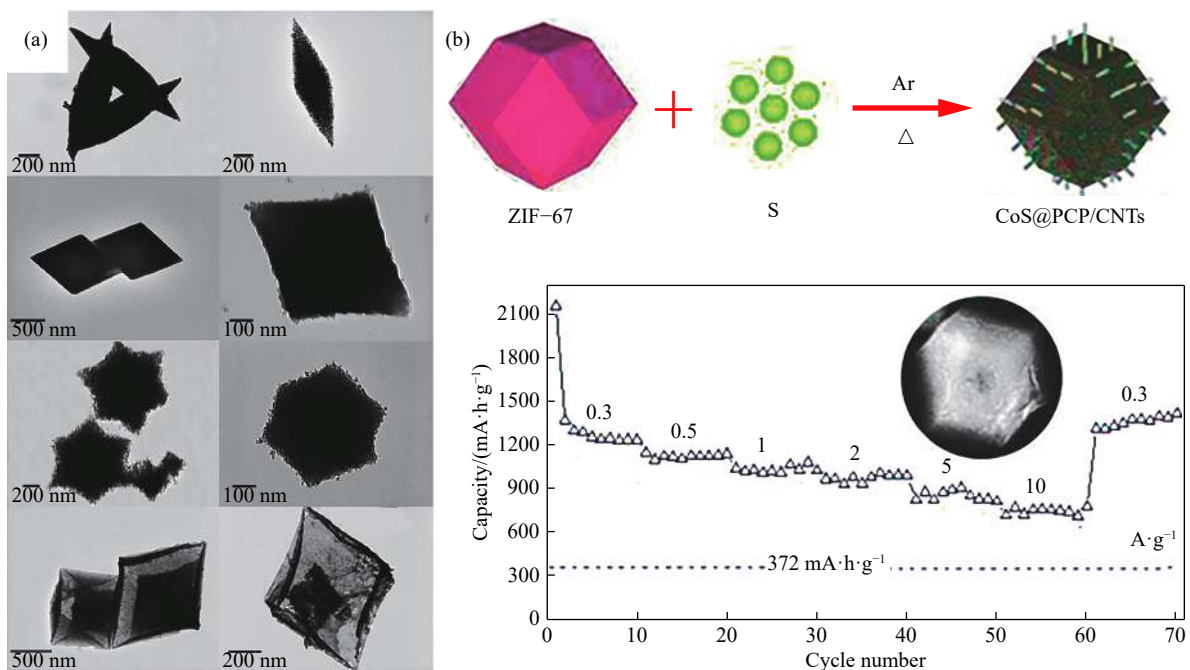


图 6 铁基 MOFs 及其衍生的 Fe_2O_3 纳米结构的扫描电镜图像(a)^[68]; 3D 中空 CoS@PCP/CNTs 的合成示意图, 以及 0.3–10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 不同电流密度下 CoS@PCP/CNTs 的放电比容量(b)^[69].

Fig.6 SEM images (a) of Fe-based MOFs and their derived Fe_2O_3 nanostructures^[68]; schematic for the formation of 3D hollow CoS@PCP/CNTs, and rate capabilities of CoS@PCP/CNTs at various current densities between 0.3 and 10 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ (b)^[69]

料呈现出显著的应用优势。MOFs 衍生的多孔/中空等复杂结构使材料具有丰富的表面结构, 减小 Li^+ 扩散距离, 同时缓冲机械应力, 提高了可逆存储锂的能力。同时, 高电子导电组分, 例如碳的引入, 提高了材料的电子传导性能和结构的稳定性, 更有利于材料储锂反应的发生。而且, MOFs 衍生电极材料具有丰富的表面结构和良好的导电性, 电荷转移过程很容易在表面或接近表面发生, 同时也可能发生电化学吸附以及赝电容响应, 从而实现材料比容量和倍率性能的提升。材料的储锂机理复杂, 以嵌脱、转换和合金化反应为主的储锂机制的研究和应用向更全面更纵深发展。表面官能团吸附储锂机制、阴离子补偿储锂机制等在 MOFs 衍生物电极材料研究中有报道^[72-73]。MOFs 衍生物电极材料的多样的储锂方式^[74-75] 逐渐被揭示, 为突破容量限制、设计开发更高能量密度电极材料新体系提供了更多的可能性。

MEMs 结构复杂性带来应用优势的同时, 也伴随出现了以下挑战: (1) 对 MOFs 碳化过程的了解有限, 对碳化过程中化学成分和纳米结构的精准控制仍存在困难; (2) 缺乏 MOFs 衍生电极材料结构和性能构效关系的理论模型; (3) 对于采用多种过渡金属离子和多种有机配体制备多元金属化合物的研究难度较高, 目前相关报道较少。而且, MOFs 衍生电极材料丰富的表面结构导致与电解液接触界面的副反应发生几率增加, 可能造成首次循环库伦效率低、循环寿命降低, 实际应用困难。从合成的角度, 虽然关于 MEMs 的多孔、中空及复杂结构的研究报道日益增多, 但是利用简单温和的方法调控结构和组成的成果却鲜有报道, 因此目前 MEMs 的制备成本远高于传统电极材料。但是, 相信随着对 MEMs 的物理化学性质及其结构与性能构效关系的研究逐渐深入, MEMs 作为先进锂离子电池电极材料的前景将更加广阔。

参 考 文 献

- [1] Auvergniot J, Cassel A, Ledeuil J B, et al. Interface stability of argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ toward LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and LiMn_2O_4 in bulk all-solid-state batteries. *Chem Mater*, 2017, 29(9): 3883
- [2] Gong Y, Zhang J N, Jiang L W, et al. In situ atomic-scale observation of electrochemical delithiation induced structure evolution of LiCoO_2 cathode in a working all-solid-state battery. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(12): 4274
- [3] Konarov A, Myung S T, Sun Y K. Cathode materials for future electric vehicles and energy storage systems. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(3): 703
- [4] Tron A, Jo Y N, Oh S H, et al. Surface modification of the LiFePO_4 cathode for the aqueous rechargeable lithium ion battery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(14): 12391
- [5] Capasso C, Veneri O. Experimental analysis on the performance of lithium based batteries for road full electric and hybrid vehicles. *Appl Energy*, 2014, 136: 921
- [6] Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energy Environ Sci*, 2010, 3(2): 174
- [7] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. $\text{Li}-\text{O}_2$ and $\text{Li}-\text{S}$ batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2012, 11: 19
- [8] Zhu Z Q, Wang S W, Du J, et al. Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon as high-performance anode for lithium-ion batteries. *Nano Lett*, 2014, 14(1): 153
- [9] Sacci R L, Lehmann M L, Diallo S O, et al. Lithium transport in an amorphous Li_xSi anode investigated by quasi-elastic neutron scattering. *J Phys Chem C*, 2017, 121(21): 11083
- [10] Lü X X, Deng J J, Wang B Q, et al. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{CNTs}$ anode materials for lithium ion batteries investigated by electron energy loss spectroscopy. *Chem Mater*, 2017, 29(8): 3499
- [11] Jiang T C, Bu F X, Feng X X, et al. Porous Fe_2O_3 nanoframeworks encapsulated within three-dimensional graphene as high-performance flexible anode for lithium-ion battery. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 5140
- [12] Zhou J W, Wang B. Emerging crystalline porous materials as a multifunctional platform for electrochemical energy storage. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(22): 6927
- [13] Howarth A J, Liu Y Y, Li P, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 15018
- [14] Hu L, Chen Q. Hollow/porous nanostructures derived from nanoscale metal-organic frameworks towards high performance anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1236
- [15] Chen L Y, Luque R, Li Y W. Controllable design of tunable nanostructures inside metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(15): 4614
- [16] Kim D, Coskun A. Template-directed approach towards the realization of ordered heterogeneity in bimetallic metal-organic frameworks. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(18): 5071
- [17] An T C, Wang Y H, Tang J, et al. A flexible ligand-based wavy layered metal-organic framework for lithium-ion storage. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 445: 320
- [18] Weston M H, Delaquil A A, Sarjeant A A, et al. Tuning the hydrophobicity of zinc dipyrrolyl paddlewheel metal-organic frameworks for selective sorption. *Cryst Growth Des*, 2013, 13(7): 2938
- [19] Kirchon A, Feng L, Drake H F, et al. From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. *Chem Soc Rev*, 2018, 47(23): 8611
- [20] Karagiari O, Lalonde M B, Bury W, et al. Opening ZIF-8: a catalytically active zeolitic imidazolate framework of sodalite

- topology with unsubstituted linkers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(45): 18790
- [21] Feng L, Yuan S, Zhang L L, et al. Creating hierarchical pores by controlled linker thermolysis in multivariate metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(6): 2363
- [22] Yec C C, Zeng H C. Synthesis of complex nanomaterials via Ostwald ripening. *J Mater Chem A*, 2014, 2(14): 4843
- [23] Cui Y J, Li B, He H J, et al. Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Acc Chem Res*, 2016, 49(3): 483
- [24] Wang S Z, McGuirk C M, d'Aquino A, et al. Metal-organic framework nanoparticles. *Adv Mater*, 2018, 30(37): 1800202
- [25] LaMer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J Am Chem Soc*, 1950, 72(11): 4847
- [26] Banerjee A, Upadhyay K K, Puthusseri D, et al. MOF-derived crumpled-sheet-assembled perforated carbon cuboids as highly effective cathode active materials for ultra-high energy density Li-ion hybrid electrochemical capacitors (Li-HECs). *Nanoscale*, 2014, 6(8): 4387
- [27] Fang G Z, Zhou J, Liang C W, et al. MOFs nanosheets derived porous metal oxide-coated three-dimensional substrates for lithium-ion battery applications. *Nano Energy*, 2016, 26: 57
- [28] Salunkhe R R, Kaneti Y V, Yamauchi Y. Metal-organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5293
- [29] Liu Y S, Shen H B, Jiang H, et al. ZIF-derived graphene coated/Co₉S₈ nanoparticles embedded in nitrogen doped porous carbon polyhedrons as advanced catalysts for oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(18): 12978
- [30] Zhang Y F, Pan A Q, Wang Y P, et al. Dodecahedron-shaped porous vanadium oxide and carbon composite for high-rate lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(27): 17303
- [31] Xie Z Q, Xu W W, Cui X D, et al. Recent progress in metal-organic frameworks and their derived nanostructures for energy and environmental applications. *ChemSusChem*, 2017, 10(8): 1645
- [32] Zhang W, Jiang X F, Zhao Y Y, et al. Hollow carbon nanobubbles: monocrystalline MOF nanobubbles and their pyrolysis. *Chem Sci*, 2017, 8(5): 3538
- [33] Hu Z W, Zhang Z P, Li Z L, et al. One-step conversion from core-shell metal-organic framework materials to cobalt and nitrogen codoped carbon nanopolyhedra with hierarchically porous structure for highly efficient oxygen reduction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(19): 16109
- [34] Jiang Y, Liu H Q, Tan X H, et al. Monoclinic ZIF-8 nanosheet-derived 2D carbon nanosheets as sulfur immobilizer for high-performance lithium sulfur batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(30): 25239
- [35] Leyssale J M, Vignoles G L. Molecular dynamics evidences of the full graphitization of a nanodiamond annealed at 1500 K. *Chem Phys Lett*, 2008, 454(4-6): 299
- [36] Zheng F C, Yang Y, Chen Q W. High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nat Commun*, 2014, 5: 5261
- [37] Li A, Tong Y, Cao B, et al. MOF-derived multifractal porous carbon with ultrahigh lithium-ion storage performance. *Sci Rep*, 2017, 7: 40574
- [38] Guo Y Y, Zeng X Q, Zhang Y, et al. Sn nanoparticles encapsulated in 3D nanoporous carbon derived from a metal-organic framework for anode material in lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(20): 17172
- [39] Zhang P, Sun F, Xiang Z H, et al. ZIF-derived in situ nitrogen-doped porous carbons as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(1): 442
- [40] Jiang H L, Liu B, Lan Y Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: toward a very high surface area and hydrogen uptake. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(31): 11854
- [41] Su P P, Xiao H, Zhao J, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes derived from Zn-Fe-ZIF nanospheres and their application as efficient oxygen reduction electrocatalysts with in situ generated iron species. *Chem Sci*, 2013, 4(7): 2941
- [42] Lu J H, Lian F, Guan L L, et al. Adapting FeS₂ micron particles as an electrode material for lithium-ion batteries via simultaneous construction of CNT internal networks and external cages. *J Mater Chem A*, 2019, 7(3): 991
- [43] Tao S, Huang W F, Xie H, et al. Formation of graphene-encapsulated CoS₂ hybrid composites with hierarchical structures for high-performance lithium-ion batteries. *RSC Adv*, 2017, 7(63): 39427
- [44] Yang W F, Wang J W, Ma W S, et al. Free-standing CuO nanoflake arrays coated Cu foam for advanced lithium ion battery anodes. *J Power Sources*, 2016, 333: 88
- [45] Hua X, Liu Z, Fischer M G, et al. Lithiation thermodynamics and kinetics of the TiO₂(B) nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(38): 13330
- [46] Xu X D, Cao R G, Jeong S, et al. Spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃ anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries. *Nano Lett*, 2012, 12(9): 4988
- [47] Xia G L, Su J W, Li M S, et al. A MOF-derived self-template strategy toward cobalt phosphide electrodes with ultralong cycle life and high capacity. *J Mater Chem A*, 2017, 5(21): 10321
- [48] Shao J, Wan Z M, Liu H M, et al. Metal organic frameworks-derived Co₃O₄ hollow dodecahedrons with controllable interiors as outstanding anodes for Li storage. *J Mater Chem A*, 2014, 2(31): 12194
- [49] Zheng F C, He M N, Yang Y, et al. Nano electrochemical reactors of Fe₂O₃ nanoparticles embedded in shells of nitrogen-doped hollow carbon spheres as high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2015, 7(8): 3410
- [50] Wang B X, Wang Z Q, Cui Y J, et al. Cr₂O₃@TiO₂ yolk/shell

- octahedrons derived from a metal-organic framework for high-performance lithium-ion batteries. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, 203: 86
- [51] Tan Y L, Zhu K, Li D, et al. N-doped graphene/Fe-Fe₃C nanocomposite synthesized by a Fe-based metal organic framework and its anode performance in lithium ion batteries. *Chem Eng J*, 2014, 258: 93
- [52] Shiva K, Jayaramulu K, Rajendra H B, et al. In-situ stabilization of tin nanoparticles in porous carbon matrix derived from metal organic framework: high capacity and high rate capability anodes for lithium-ion batteries. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, 640(6): 1115
- [53] 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(24): 15168
- [54] Huang G, Zhang F F, Zhang L L, et al. Hierarchical NiFe₂O₄/Fe₂O₃ nanotubes derived from metal organic frameworks for superior lithium ion battery anodes. *J Mater Chem A*, 2014, 2(21): 8048
- [55] Zheng F C, Zhu D Q, Shi X H, 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(6): 2815
- [56] Xu W W, Xie Z Q, Wang Z, et al. Interwoven heterostructural Co₃O₄-carbon@FeOOH hollow polyhedrons with improved electrochemical performance. *J Mater Chem A*, 2016, 4(48): 19011
- [57] Fang G Z, Wu Z X, Zhou J, et al. Observation of pseudocapacitive effect and fast ion diffusion in bimetallic sulfides as an advanced sodium-ion battery anode. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(19): 1703155
- [58] Wang X, Chen Y, Fang Y J, et al. Synthesis of cobalt sulfide multi-shelled nanoboxes with precisely controlled two to five shells for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(9): 2675
- [59] Zou F, Chen Y M, Liu K W, et al. Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage. *ACS Nano*, 2015, 10(1): 377
- [60] Ding Y C, Hu L H, He D C, et al. Design of multishell microsphere of transition metal oxides/carbon composites for lithium ion battery. *Chem Eng J*, 2020, 380: 122489
- [61] Hu H, Zhang J T, Guan B Y, et al. Unusual formation of CoSe@carbon nanoboxes, which have an inhomogeneous shell, for efficient lithium storage. *Angew Chem*, 2016, 128(33): 9666
- [62] Wang J L, Wang J W, Han L F, et al. Fabrication of an anode composed of a N, S co-doped carbon nanotube hollow architecture with CoS₂ confined within: toward Li and Na storage. *Nanoscale*, 2019, 11(43): 20996
- [63] Zhang L, Wu H B, Lou X W. MOFs-derived general formation of hollow structures with high complexity. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(29): 10664
- [64] Zhang J T, Hu H, Li Z, et al. Double-shelled nanocages with cobalt hydroxide inner shell and layered double hydroxides outer shell as high-efficiency polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(12): 3982
- [65] Zhang L, Wu H B, Madhavi S, et al. Formation of Fe₂O₃ microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(42): 17388
- [66] Yu L, Yang J F, Lou X W. Formation of CoS₂ nanobubble hollow prisms for highly reversible lithium storage. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(43): 13422
- [67] Li P H, Yang Y, Gong S, et al. Co-doped 1T-MoS₂ nanosheets embedded in N, S-doped carbon nanobowls for high-rate and ultra-stable sodium-ion batteries. *Nano Res*, 2019, 12(9): 2218
- [68] Guo W X, Sun W W, Lü L P, et al. Microwave-assisted morphology evolution of Fe-based metal-organic frameworks and their derived Fe₂O₃ nanostructures for Li-ion storage. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4198
- [69] Wu R B, Wang D P, Rui X H, et al. In-situ formation of hollow hybrids composed of cobalt sulfides embedded within porous carbon polyhedra/carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2015, 27(19): 3038
- [70] Zhang H, Wang Y S, Zhao W Q, et al. MOF-derived ZnO nanoparticles covered by N-doped carbon layers and hybridized on carbon nanotubes for Lithium-ion battery anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(43): 37813
- [71] Xu X L, Wang H, Liu J B, et al. The applications of zeolitic imidazolate framework-8 in electrical energy storage devices: a review. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28: 7532
- [72] Ghimbeu C M, Górká J, Simone V, et al. Insights on the Na⁺ ion storage mechanism in hard carbon: discrimination between the porosity, surface functional groups and defects. *Nano Energy*, 2018, 44: 327
- [73] Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nat Mater*, 2013, 12: 827
- [74] Nayak P K, Erickson E M, Schipper F, et al. Review on challenges and recent advances in the electrochemical performance of high capacity Li- and Mn- rich cathode materials for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(8): 1702397
- [75] Li W, Liu J, Zhao D Y. Mesoporous materials for energy conversion and storage devices. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16023