金属-有机框架在锂离子电池正极材料中的应用

周健恩, 陈跃颖, 盘盈滢, 林晓明*, 袁中直*

华南师范大学化学学院, 广州 510006

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

2020-04-16 收稿, 2020-05-16 修回, 2020-05-29 接受, 2020-06-04 网络版发表

广州市科技计划(201904010213)资助

摘要 金属-有机框架(MOFs)材料具有容易制备、高孔隙率、容量大、种类丰富等优点, 在能源储存和转化领域受到广泛关注, 是合成高性能电极材料的潜在模板. 本文介绍MOFs直接应用于锂离子电池正极材料的研究进展, 重点综述了MOFs衍生材料(硫化物、氟化物、聚阴离子型化合物或锂的过渡金属酸盐)的制备方法, 及其在锂离子电池正极中的应用. 最后总结MOFs及其衍生材料在锂离子电池正极材料的应用方向及发展前景, 为新型电极材料的开发提供参考经验.

关键词 金属-有机框架材料, 锂离子电池, 正极, 电化学性能

随着能源危机的爆发, 人们一直在尝试开发可再生能源, 代替日渐枯竭的化石燃料资源, 实现可持续发展. 电能被认为是代替化石燃料比较好的选择, 其应用已经受到广泛关注, 尤其是电池、电容器等储存电能的设备^[1]. 随着可充电设备的普及, 锂离子电池因其高比容量和高能量密度被广泛应用于移动电子设备和交通等领域^[2]. 目前商业化的锂离子电池一般以石墨为负极材料, 以LiCoO₂为正极材料, 但是它们的比容量和循环性能还有较大的提升空间, 尤其是正极材料^[3,4]. 常用的正极材料主要包括锂盐或富锂金属氧化物, 如层状LiCoO₂^[5]和尖晶石状LiFePO₄^[6]等. 以商用LiCoO₂为例, 电池工作过程发生的结构坍塌、溶解或者发生副反应导致界面电阻增加等现象严重降低其比容量和循环性能, 仍然存在较为明显的缺陷, 而正极材料的微观结构控制对其性能有决定性的作用^[7,8]. 因此, 开发出具有高电化学性能的正极材料是锂离子电池研究领域的一项重要挑战.

金属-有机框架(MOFs)材料由于其高比表面积及纳米孔道结构吸引了不少研究者的兴趣^[9]. MOFs是一

类由有机配体和金属离子或金属簇自组装形成的多孔材料^[10,11], 其特殊结构现已广泛应用于能源储存^[12]、化学分离^[13]、多相催化^[14]和化学传感器^[15]等领域. 一方面, 由于MOFs中存在金属离子, 在化学反应中可以作为电子的供体或受体, 具备氧化还原活性, 因此整个有机骨架可以输送或存储反应活性物质. 另一方面, MOFs提供的多孔结构可以提高离子和电子的传输效率, 缓解体积膨胀带来的问题, 较大的比表面积可以增大活性物质与电解质接触面积, 提高反应活性. 同时, MOFs衍生材料也保留了MOFs原有的形貌特点, 而且综合了多种材料的优点, 成为电化学研究的热门方向. 对MOFs在锂离子电池中的应用已有系统归纳, 阐述了直接利用MOFs作为锂电正负极材料的研究进展, 而对于MOFs衍生材料在正极上的应用尚未有总结^[16]. 因此, 本文综述了MOFs及MOFs衍生材料在锂离子电池正极中的应用(图1).

1 MOFs直接应用于锂离子电池正极

MOFs主要构建单元为金属离子和有机配体, 金属

引用格式: 周健恩, 陈跃颖, 盘盈滢, 等. 金属-有机框架在锂离子电池正极材料中的应用. 科学通报, 2020, 65: 2740–2751

Zhou J E, Chen Y Y, Pan Y Y, et al. Application of metal-organic frameworks as cathode materials for lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2740–2751, doi: [10.1360/TB-2020-0418](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0418)

离子的存在使其可以作为氧化还原活性物质, 有机配体则可以提供锂离子的嵌入位点, 同时多孔结构能为锂离子和电子的转移提供通道, 可直接应用于锂离子电池正极材料。早在2007年, Férey等人^[17]第一次报道了MIL-53(Fe)的直接应用, 当Li与Fe的比例为0.6, 工作电压范围为1.5~3.5 V时, 在50 mA/g下经50个循环比容量为75 mAh/g。但是较低的容量限制了MIL-53(Fe)的应用, 主要原因是有机框架的弱导电性及锂离子嵌入破坏价态稳定而导致结构降解和氧化还原反应的不可逆性的发生^[18,19]。至今, 有不少关于MOFs直接作为模板应用于锂离子电池正极材料的报道, 如MIL-68(Fe)^[20]、MIL-136(Ni)^[21]、 $K_{2.5}[(VO)_2(HPO_4)_{1.5}(PO_4)_{0.5}-(C_2O_4)](MOPOFs1)$ ^[22]、 $(Mn_{0.5}Cu_{0.5})Fe-PBA$ ^[23]、 $FeFe(CN)_6$ ^[24]、 $Cu(2,7-AQDC)$ ^[25]、MIL-47^[26]、MIL-101(Fe)^[27]、 $Cd(ClO_4)_2(DPNDI)_2$ ^[28]等(表1)。同样地, 这类MOFs直接应用时比容量并不高, 循环稳定性也有待提高。

当前, MOFs直接作为正极材料的工作机理主要有两类: 一种是本身不具备锂元素, 通过MOFs中金属离子或有机框架活性基团的氧化还原行为实现锂离子的

图1 (网络版彩色)MOF及其衍生材料

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

嵌入和脱嵌; 另一种则本身具备锂离子, 工作过程中与其他金属离子发生协同效应, 反应机理类似于锂盐或富锂金属氧化物。

表1 MOFs正极循环性能对比

Table 1 Comparison of cycling performance of MOFs cathodes

MOFs	电压窗口(V)	循环数	电流密度	比容量(mAh/g)	文献
MIL-53(Fe)	1.5~3.5	50	50 mA/g	75	[17]
MIL-68(Fe)	1.5~3.5	3	0.1 C	30	[20]
MIL-136(Ni)	2.0~4.3	6	10 C	20	[21]
MOPOFs1	2.5~4.6	60	0.4 C	68	[22]
$(Mn_{0.5}Cu_{0.5})Fe-PBA$	2.0~4.3	50	30 mA/g	70	[23]
$FeFe(CN)_6$	1.5~4.0	50	25 mA/g	96	[24]
$Cu(2,7-AQDC)$	1.7~4.0	50	100 mA/g	105	[25]
MIL-47	1.8~4.0	50	10 mA/g	82	[26]
MIL-101(Fe)	2.0~3.5	30	0.1 C	20	[27]
MIL-101(Fe)	2.0~4.2	100	0.2 C	72	[29]
$Cd(ClO_4)_2(DPNDI)_2$	1.8~3.4	50	100 mA/g	36.7	[28]
MIL-116(Fe)	2.0~4.4	100	0.2 C	98	[30]
FeHCCo	2.2~4.5	100	1.25 C	116	[31]
Cu-TCA	1.4~4.3	200	1 C	39.9	[32]
Cu-CuPc	2.0~4.4	70	0.4 C	51	[33]
$Cu_3(HHTP)_2$	1.7~3.5	100	1 C	87.3	[34]
Cu-THQ	1.2~4.0	100	50 mA/g	340	[35]
UiO-66	0.01~3.0	30	38.8 mA/g	118	[36]
$Li_2(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)$	2.5~4.5	25	12.5 mA/g	80	[37]
SNNU-73	0.0~3.0	50	50 mA/g	55	[38]

基于资源丰富、毒性低、合成容易等优点,近年来不少Fe-MOF被尝试作为正极材料使用. Yamada等人^[29,30]先后尝试把MIL-101(Fe)和MIL-116(Fe)作为锂离子电池正极材料,分别在0.2 C下进行100个循环后获得72及98 mAh/g的放电比容量. 虽然更大的锂离子嵌入量使Fe-MOF容量有所提高,但由于氧化还原活性及导电性较差,而且存在脱羧等不可逆反应导致容量下降,其电化学性能仍与商用电极有差距. 为了提高Fe-MOF的循环稳定性,需要构建具备反应可逆性的骨架,以保持稳定的通道型框架结构. Zhang等人^[31]通过简单的共沉淀法合成了具有面心立方晶胞结构的可逆开放框架FeHCCo,在0.63和6.25 C的电流密度下分别获得136和57 mAh/g的初始比容量,在1.25 C时经100轮循环可保持116 mAh/g的容量. 大部分Fe-MOF作为正极应用时,Fe²⁺/Fe³⁺金属簇的氧化还原可逆性差,因而比容量不高,可逆开放框架的发现有利于突破Fe-MOF的局限性,具有作为高容量正极材料的应用潜力.

除了Fe-MOF以外,基于Cu⁺/Cu²⁺金属簇的氧化还原活性,不少Cu-MOF也被尝试应用. 2016年, Peng等人^[32]成功合成了Cu-TCA(H₃TCA=三羧基三苯胺),并首次将其应用于锂离子正极材料,由于Cu⁺/Cu²⁺金属簇和有机骨架中N/N⁺氧化还原对的共同存在,拥有145 mAh/g的较高理论比容量. 对比空白电极、TCA和Cu-TCA的CV曲线(图2(a)),可确定在4 V左右较尖锐的氧化峰和还原峰来源于N/N⁺氧化还原对. Cu-TCA首次充放电曲线(图2(b))中的平台电压值与CV曲线相对应,状态I、II、III、IV的X射线光电能谱技术(XPS)测试(图2(c))显示了对应的脱锂和嵌锂过程,峰的位置发生了变化,表明Cu⁺/Cu²⁺和N/N⁺在储存锂离子中共同发挥作用. 同时Cu-TCA的多孔结构为高的容量保持率提供了可能性,但是羧基氧原子限制了Li⁺对Cu⁺/Cu²⁺的氧化还原反应,使体系稳定性受损,导致容量衰减. 在加入电解质添加剂HDI后可保护Cu⁺/Cu²⁺金属簇,提高循环稳定性. 氧化还原活性基团的存在有利于提高理

图2 (网络版彩色)Cu-TCA电极工作机制. (a) 空白电极、TCA和Cu-TCA的CV曲线; (b) Cu-TCA首次充放电曲线; (c) Cu-TCA不同电化学状态下的XPS图

Figure 2 (Color online) Working mechanism of Cu-TCA electrode. (a) CV curves of pure electrode, TCA and Cu-TCA; (b) the 1st charge-discharge curve of Cu-TCA; (c) XPS spectra of Cu-TCA at different electrochemical states

论比容量,但有机配体自身性质如稳定性和导电性也是电化学性能的重要影响因素。

基于有机骨架性质对于MOFs电化学性能影响的思考,研究者开始尝试使用稳定性及导电性能更好的有机骨架。例如, Nagatomi等人^[33]利用酞菁类骨架合成可控的二维分层多孔结构的Cu-CuPc, 获得151/128 mAh/g的充放电容量。Cu-CuPc的酞菁类骨架有氧化还原活性及导电性,而且其层状的中孔/介孔结构能为锂离子和电子的转移提供更好的条件,提供更好的循环稳定性和库仑效率。类似地, Gu等人^[34]以2,3,6,7,10,11-六羟基联苯为有机配体合成具有开放的多孔层状框架结构的二维(2D) MOF $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$, 在1.7~3.5 V的电压范围下获得95 mAh/g的可逆容量。2020年, Jiang等人^[35]通过简单水热法合成了二维蜂窝状分层结构的MOF (Cu-THQ)。这种结构有效增加了氧化还原活性中心的密度,而且提供了纳米级的孔道,经电导率测试可判定其具备半导体特性,综合以上特性可获得高达387 mAh/g的可逆容量和775 Wh/kg的高能量密度。由于Cu-THQ的高结晶度及具备氧化还原活性的有机配体,在50 mA/g的电流密度下经100个循环后仍能保持340 mAh/g的容量。二维蜂窝状分层结构的Cu-THQ在已报道的2D MOFs中表现出最佳的电化学性能,为MOFs正极的结构设计提供新的思路。

大部分不含锂的MOFs都有金属离子在氧化还原反应中发挥得失电子的作用,只有少数MOFs中不含有具备氧化还原活性的金属。Tang等人^[36]把Zr-MOF (UiO-66)作为正极材料应用到锂离子电池中,在38.8 mA/g的电流密度下经过30个循环仍维持在118 mAh/g的高比容量。基于UiO-66中节点氧和羧基氧结合锂离子的能力和锂化带来的电导率提高,UiO-66具有较高的储锂能力和循环稳定性,因而具备应用于锂离子电池正极材料的潜力。

MOFs正极材料一般以金属簇或有机配体的氧化还原行为作为锂离子传输的动力,本身不提供锂离子,含Li并通过Li和其他氧化还原对协同效应工作的MOFs报道较少。传统的正极材料例如 LiCoO_2 一般含锂元素,可为体系提供锂离子,受此启发,科研工作者尝试合成含锂的MOFs材料并应用到锂离子电池正极中。例如, Hameed等人^[37]用简单水热法合成了含锂的无机-有机杂化开放骨架材料 $\text{Li}_2(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, 在2.5~4.5 V的电压窗口和12.5 mA/g的电流密度下获得80 mAh/g的可逆放电容量和97%的库仑效率。由于 $\text{V}^{4+/5+}$ 氧化还原

对的存在以及 Li^+ 在层状框架中的可逆嵌入/脱嵌, $\text{Li}_2(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 作为正极材料具有较高的容量保持率。受到无机金属盐 LiCoO_2 中Co和Li配位方式的启发, Du等人^[38]合成了两种不同结构的Li-Co-MOF(SNNU-73和SNNU-76),其中SNNU-73中Li和Co位于相同位置,SNNU-76情况则相反,通过对以上两种MOF的电化学测试可以较好地解释Li和Co的协同效应。SNNU-73具有螺旋状孔道结构,SNNU-76则为纳米笼结构。由于前者Li和Co能够更好地发挥协同效应,而且其螺旋孔道结构能提高锂离子传输效率,因此SNNU-73表现出更高的容量,首次放电容量超过155 mAh/g,明显优于SNNU-76 (87.9 mAh/g)。虽然SNNU-76容量相对较低,但循环50次后其容量衰减率相对较小,表现出更好的循环稳定性,该现象可归因于笼状结构更优的稳定性。

MOFs直接应用到正极材料的例子体现了MOFs在形貌控制方面的优势,为新型锂离子电池正极材料的开发提供了思路。然而,由于其导电性和氧化还原活性有限,而且自身的结构容易发生降解,很多MOFs锂离子电池正极材料表现出的电化学性能不高。因此将MOFs应用于锂离子电池正极应考虑以下几点: (1) 高导电性、高稳定性的有机框架; (2) 有利于离子及电子传输的孔道结构; (3) 包含数量较多、密度较大的氧化还原活性位点; (4) 有利于金属离子发生协同效应的配位方式。

2 MOFs衍生材料应用于锂离子电池正极

截至目前,已有不少把MOFs直接作为锂离子电池正极材料使用的例子,此外关于MOFs衍生材料应用于正极材料的研究近年来也比较热门。传统正极材料如层状结构的锂盐或氧化物工作过程中存在结构坍塌、界面电阻增大等影响电池寿命的问题。因此,很多研究者尝试把MOFs的衍生材料应用到锂离子电池正极材料。研究表明,通过对MOFs进行煅烧、化学修饰、掺杂等处理,获得的MOFs衍生复合电极材料,可把多种材料的优点结合起来,获得更高性能的复合正极材料。MOFs衍生材料的研究大致可分两个方向: (1) MOFs作为前驱体合成复合材料; (2) MOFs充当改性剂应用于复合材料。

2.1 MOFs作为前驱体合成复合正极材料

在不同的气体氛围和温度下对MOFs进行热处理可获得特定化学组成的物质,如硫化物、氟化物、聚

阴离子型化合物、锂的过渡金属酸盐。研究表明, MOFs的有机骨架可在热处理过程中充当碳源, 分散于衍生材料中的碳有利于提高导电性及电化学活性, 因而以MOFs为前驱体合成的复合材料往往表现出更优异的电化学性能。

2.1.1 硫化物和氟化物

通常在MOFs中加入一些含硫或者氟元素的物质, 经过简单的热处理, MOFs可转变为对应组分的金属化合物, 如硫化物和氟化物。2014年, Wang等人^[39]通过在 H_2/Ar (H_2 体积比为10%)氛围下 400°C 煅烧MOF-74(Ni)获得C/Ni复合物, C/Ni与硫脲在Ar气氛下分别在反应制得C/NiS正极材料。该正极材料中NiS颗粒在多孔碳基质中均匀分布, 材料的孔道结构有利于锂离子的附着和传输, 且多孔碳结构有利于减少NiS的溶解和缓冲体积变化所带来的影响, C/NiS应用到锂离子电池正极能获得比纯NiS更高的比容量和更好的循环性能。该工作为过渡金属化合物颗粒在碳基质中分散提供了新的思路, 更多科研工作者尝试合成其他的过渡金属化合物的碳复合材料。Liu等人^[40]以ZIF-67为模板合成了 Co_9S_8 的碳复合物HCSP@GCC, 在1.0~3.0 V的电压窗口下获得707 Wh/kg的高能量密度和出色倍率性能, 在1 C的倍率下经过150个循环仍保持365 mAh/g的高比容量, 保持率约为74%。HCSP@GCC的中空纳米笼碳层有效提高导电性且有利于电解液的渗入和锂离子的交换, Co_9S_8 在碳骨架内的均匀分布有效减少了集聚现象, 缓冲了体积变化带来的影响。类似地, Foley等人^[41]以Cu-MOF(HKUST-1)为前驱体, 在不同温度下与硫直接混合煅烧获得 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{C}$ 复合材料。由于 Cu_xS 在碳基质中以纳米颗粒的形式均匀分散, 有效缓解了电极工作过程中体积变化带来的容量衰减, 因而该复合材料容量比纯 Cu_xS 高。此外, 对比 CuS/C -350、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{C}$ -500和 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{C}$ -650三种复合材料, 通过拉曼光谱测试发现 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{C}$ -500的 I_D/I_G 数值最小(约0.77), 即石墨化程度最高, 其循环稳定性也是3种材料中最高的, 在250 mA/g下经100个循环仍然保持300 mAh/g左右。该现象归因于石墨化程度的提高有利于增加电极材料的导电性能, 且层状多孔碳有效保护电极材料, 减少活性物质的溶解。

以上例子都是把过渡金属硫化物以纳米颗粒的形式均匀分散至碳基质中, 这种策略同样适用于过渡金属的氟化物中。Zhang等人^[42]以MIL-53为前驱体, 通过煅烧及氟化步骤合成3D多孔碳和 FeF_3 的复合物(GCF)。GCF很好地保持了MIL-53前驱体的八面体结构, 由于

粒径小于10 nm的 FeF_3 颗粒均匀分布在高度石墨化的3D多孔碳中, GCF在以5 C的电流密度经过300个循环后, 容量保持初始值的87%, 并且在20 C的高倍率下可以达到86 mAh/g的高容量。高度石墨化的多孔碳结构可以提高材料导电性, 高比表面积使活性物质与电解质溶液充分接触, 提高反应活性, 获得比较好的循环性能及倍率性能。

2.1.2 聚阴离子型化合物

同样地, MOFs可作为含阴离子结构单元 $(\text{XO}_m)^n$ 的聚阴离子型化合物的模板。锂磷酸盐材料如 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等由于其环保、安全、高容量等优点备受关注^[43]。目前已经有以MOFs为前驱体成功地合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的碳复合材料的例子。Hameed等人^[44]以 $\text{Li}_2(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 为前驱体合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 复合物(记为LVP), 并以蔗糖为碳源提供碳保护层, 获得碳包覆 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{-V}_2\text{O}_5(\text{C-LVP})$ 。研究表明C-LVP比表面积远大于LVP, 且其电阻较小, 因而在相同条件下作为正极材料使用时表现出更优异的电化学性能。在2.5~4.3 V的电压窗口和13 mA/g的电流密度下, LVP和C-LVP初始容量几乎相等, 经30个循环后, LVP比容量降为107 mAh/g, 而C-LVP仍能保持在132 mAh/g, 由此可证明碳层的改性作用。Wang等人^[45]以V-MOF为前驱体在氮气氛围中煅烧合成了具有复杂多层结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{P-C}(\text{LVP}/\text{P-C})$ 复合材料(图3)。在0.1 C时获得约138 mAh/g的放电容量, 在10 C时仍有65 mAh/g, 且经过1100个循环仍有90%的容量保持率, 循环稳定性良好。该现象可以解释为花状、泡沫和球状颗粒组成的多层结构提供了较好的结构稳定性和较大的比表面积, P-C纳米复合涂层改善了导电性, 缓冲了锂离子嵌入/脱嵌过程中的结构变化, 因而大大提高了材料的循环稳定性。MOFs作为金属元素及碳元素的供体, 合成了对应的复合材料的策略已经被广泛接受。Liao等人^[46]以MIL-101(V)为模板, 使其与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 在惰性气体氛围下煅烧获得层状结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 碳复合材料(LVP@M-101)。由于LVP@M-101中有中空的碳涂层, 因而比表面积大, 而且反应过程中体积变化小, 其循环稳定性及倍率性能明显优于以 V_2O_5 为前驱体合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。类似地, Wang等人^[47]以简单水热法合成的Fe-MOFs为前驱体, 使其与 SiO_2 及 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 氩气氛围下烧结得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料。通过改变配体的比例, 可以有效地控制产物中碳的含量(碳含量依次为15.6%、19.3%和22.0%), 从而获得不同形貌的

图3 (网络版彩色)LVP/P-C复合材料合成路线
Figure 3 (Color online) Synthesis of LVP/P-C composite

材料。研究表明, 碳含量19.3%的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的性能最好, 在1.5~4.8 V的电压范围和0.2 C倍率下初始放电比容量为153.6 mAh/g, 2 C倍率下经100轮循环容量保持率高达97.4%。碳层可在一定程度上阻止晶粒的生长, 然而过高的碳含量会导致烧结聚集现象, 因此 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (19.3%)的粒径在3种产物中最小, 同时中孔结构为锂离子的输送提供通道, 从而提高锂离子扩散系数。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ (22.0%)的阻抗虽然最小, 但较大的粒径和相对较差的对称性增加了锂离子的扩散距离, 因而导致容量下降。

2.1.3 锂的过渡金属酸盐

以MOFs为前驱体合成的多孔碳包覆的复合材料, 可获得更大的比表面积、更好的导电性以及反应过程中更小的体积变化。在这一过程中, MOFs发挥了形貌控制的作用, 这种策略也可以应用于锂的过渡金属酸盐 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 等)的合成。Yang等人^[48]以溶剂法合成 $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ 类金属有机骨架(Ni-Mn-PTA-R MOFs)为前驱体, 热处理后得到多孔双金属氧化物Ni-Mn-O, 使Ni和Mn混合均匀, 随后Ni-Mn-O中间体与乙酸锂混合并在900°C高温煅烧可以得到复合金

属氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (图4)。此处MOFs前驱体对产物形貌的控制至关重要, 当NaOH与PTA的比例为3:1时可以得到高结晶度、高纯度、高均质性的八面体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 减少副反应的进行, 而且有利于薄而稳定的SEI膜的形成, 在20°C下拥有115.9 mAh/g的高比容量, 而且在500次循环后容量保持率高达83.8%的高循环稳定性。Yin等人^[49]通过改变有机配体种类用水热法合成了不同的Ni-Mn MOF, 再把不同的Ni-Mn MOF前驱体与乙酸锂混合煅烧, 获得不同结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。通过对比以不同种类的Ni-Mn MOF为模板合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的电化学性能发现, 材料表面的 Mn^{3+} 浓度、材料纯度及晶体结构为主要影响因素。研究表明, Ni-Mn MOF前驱体种类和合成条件可对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料结构实现控制, 为定向生产该材料提供方向。以MOFs为前驱体合成的电极材料往往能保留MOFs原有形貌, 因而MOFs可作为定向合成锂离子电池正极材料的精确模板。

2.2 MOFs充当改性剂

MOFs作为改性剂应用于复合材料是近年来改性

图4 (网络版彩色) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成路线
Figure 4 (Color online) Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

锂离子正极材料的新策略。基于MOFs及其衍生物的多孔性与结构稳定性,可有效保护电极活性物质,并且为锂离子传输提供通道,有效改善正极材料的循环稳定性。根据MOFs改性剂功能的不同可分为两类:一种利用MOFs或其衍生的金属氧化物作为活性物质的保护层,充当表面修饰剂;另一种则利用MOFs衍生的多孔碳与活性物质混合,充当导电剂或支架。

2.2.1 MOFs作表面修饰剂

不少研究者尝试用MOFs作为表面修饰剂改性传统的商用材料,目前已有用MOFs改性 LiCoO_2 的报道。Makiura等人^[50]用普鲁士蓝(PB)对 LiCoO_2 表面改性,把PB纳米层长到 LiCoO_2 颗粒上,获得PBNL@LCO复合材料。理论上PB纳米层能减少 LiCoO_2 在电解质中的溶解,有效减少LCO电极的结构变形。但事实上PBNL@LCO放电容量仅为130 mAh/g,比纯LCO电极更低,这一现象可能是由PBNL的较大界面电阻造成的。因此,在选用表面修饰剂时不仅要考虑界面保护,还要考虑其对电阻的影响。MOFs除了直接作为表面改性剂还可以经简单热处理后再应用于表面改性。例如, Qi等人^[51]把 LiCoO_2 分别与UiO-66(Zr)和MIL-53(Al)混合热处理,获得金属氧化物均匀涂层包覆的 LiCoO_2 正极材料UiO-66@ LiCoO_2 -600(ZrO₂涂层)和MIL-53@ LiCoO_2 -600(Al₂O₃涂层)。氧化物保护层的导电性明显优于之前报道的普鲁士蓝,因而复合材料UiO-66@ LiCoO_2 -600在

2325 mA/g的高电流密度下,具有超过90%的容量保持率,100循环后容量高达148 mAh/g, MIL-53@ LiCoO_2 -600同样也有很高的循环稳定性。通过观察反应前后的PXRD图和循环性能图(图5), UiO-66@ LiCoO_2 -600具有最高的容量保持率和结构稳定性。该现象可以解释为UiO-66@ LiCoO_2 -600中ZrO₂包覆的均匀性更好,氧化物的存在增大了界面电阻,使初始容量降低,但其良好的热稳定性有效解决纯 LiCoO_2 电极与电解质反应溶解导致结构坍塌的问题,较好地保持了初始的晶体结构,从而提高材料的循环稳定性。相比于直接用氧化物对正极材料进行表面改性,MOFs衍生氧化物保护层能在保留通道结构的基础上提供更优的致密性,从而减少正极材料工作过程中的形变,维持较高的比容量。

用MOFs改性 LiCoO_2 的策略同样可应用于金属氧化物正极材料中。多元氧化物普遍存在与电解质发生副反应,反应时释放氧气等导致容量衰减、输出电压下降的问题,为了解决这一问题,表面修饰是其中一种热门研究方向^[52]。目前已有把MOFs或其衍生物包覆在富锂氧化物表面的报道。Qiao等人^[53]把Mn-MOF包覆在富锂层状氧化物 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 上,在0.1 C倍率下获得328 mAh/g的高容量,经过100个循环容量保持率高达87.7%。Mn-MOF的氧吸附能力增加了电极的储锂能力,发挥了保护内层氧化物的作用,改善了比容量及循环性能。Li等人^[54]用铝基MOF(NH_2 -

图5 (网络版彩色)UiO-66@LiCoO₂-600、ZrO₂@LiCoO₂-600和LiCoO₂的循环稳定性。(a) PXRD图;(b) 2325 mA/g的电流密度和3.0~4.5 V电压窗口下的循环性能;(c) PXRD图;(d) 不同电流密度下的容量保持率

Figure 5 (Color online) Cycling stability of UiO-66@LiCoO₂-600, ZrO₂@LiCoO₂-600 and LiCoO₂. (a) PXRD patterns; (b) cycling performance between 3.0 and 4.5 V at a current density of 2325 mA/g; (c) PXRD patterns; (d) capacity retention at different current densities

MIL-53)和氧化物LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂(NCM-622)进行机械混合和热处理,使NH₂-MIL-53衍生的氧化铝涂层(MDA)无定形地分散在NCM-622上,MDA的孔道结构不影响锂离子传输,其高热稳定性起到保护电极的作用,改性后的NCM-622的循环稳定性大大提高。Xiao等人^[55]把Ni和Co的混合MOFs包覆在富锂氧化物Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂(LLO)上,再通过氩气氛围高温煅烧获得氧化物包裹的复合材料LLO@C&NiCo,在0.4 C下经100个循环后的容量保持率为95%,在5 C时的初始放电容量为159 mAh/g。MOFs衍生金属氧化物对于氧化物正极材料的改性引起不少研究者的兴趣,类似于UiO-66@LiCoO₂-600(ZrO₂涂层),Xie等人^[56]报道了Zr-TFBDC衍生的ZrO₂包覆在Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}=Ni_{0.13}O₂的复合材料(MDZ@LLO)。Park等人^[57]用ZIF-67为模板使Co嵌入层状富镍氧化物LiNi_{0.80}Co_{0.15}-Mn_{0.05}O₂,使表面形成更为稳定的尖晶石结构,提高循环性能。在研发MOFs表面修饰剂时,热稳定性、导电性、致密性是主要的考虑因素。

2.2.2 MOFs用于碳掺杂

除了把MOFs作为表面修饰剂应用,还可以利用

MOFs衍生多孔碳材料合成碳掺杂复合材料。Liang等人^[43]以ZIF-8为模板合成多孔碳,并用简单溶剂法合成Li₃V₂(PO₄)₃,使200~300 nm碳颗粒均匀地分散,获得三明治结构的LVP/C复合材料。研究表明LVP-15%(碳含量15%)在5 C时初始比容量约为120 mAh/g,经2500个循环仍有高达83%的容量保持率,而且倍率性能优异。在LVP/C中夹心结构中的碳提高电导率而且可作为支架稳定结构,因而LVP/C复合材料比纯Li₃V₂(PO₄)₃表现出更优的比容量和循环稳定性。除了无机材料,碳掺杂的策略同样适用于有机正极材料。Zhao等人^[58,59]先后报道了ZIF-8衍生碳支架封装有机正极复合材料AQ@N-ZIF-8和PAQS@3D-C,均获得较高的初始容量及优秀的容量保持率。碳支架发挥了保护及导电的作用,有效解决了有机正极固有的低电导率和溶解于电解质的缺陷,提高了有机正极材料的循环稳定性,为有机正极的改性提供了研究方向。为了发挥MOFs碳源的作用,热处理过程中应当严格控制温度和气体氛围,避免有机骨架受热彻底分解为气体,使多孔碳得以保留。

相比于直接把MOFs作为锂离子电池正极材料,

MOFs衍生物的研究往往涉及层面更加广泛,在电化学能源储存与转化方面具有更好的研究前景.经过简单的化学处理,MOFs可以转化为多种多样的特定形貌物质,如多孔碳、金属氧化物等.基于MOFs结构和组成的多样性,可以作为MOFs衍生复合材料的形貌控制剂,实现电极材料的定向合成,有效摆脱MOFs自身的局限性,为新型电极材料研发提供更多的可能性.

3 结论

综上所述,目前MOFs应用于锂离子电池正极材料主要包括两个方面,分别是MOFs的直接应用和MOFs衍生材料的应用.其中MOFs的衍生复合物有两类,包括以MOFs为模板合成的电极材料和MOFs作为改性剂合成的复合电极材料.MOFs直接作为电极材料主要考虑以下方面:(1)利用具备氧化还原活性的金属簇或有机基团,提供更多的储锂位点;(2)采用具备导电性及刚性的框架,提高反应活性,防止反应过程中结构降解;(3)利用MOFs的孔道结构为锂离子的嵌入或脱嵌提供途径.除了直接应用,MOFs还能作为前驱体或改性剂

合成复合电极材料.由于MOFs可充当碳源或金属元素供体,且其形貌经热处理后能保持稳定,因此可利用MOFs精确控制衍生材料的形貌和组成.研究表明,MOFs衍生材料相比于MOFs表现出更好的电化学性能,表现出更佳的应用潜力,目前已成为比较热门的方向.在开发MOFs衍生材料作为正极时应当考虑以下问题:(1)通过在体系中引入碳等导电物质以提高材料导电性;(2)为活性物质提供保护层,减少其溶解以提高循环稳定性;(3)利用复合材料高比表面积增大活性物质与电解质接触面积,提高反应活性;(4)保留MOFs固有多孔结构,为锂离子和电子的传输提供通道;(5)利用MOFs的模板优势控制复合材料形貌,实现定向合成.前人的研究成果证实了MOFs及其衍生材料具备大规模应用于锂离子电池正极的潜力,但由于高昂成本、复杂加工工艺及副反应阻碍了其规模化生产,新型电极材料的市场化仍面临着不小的挑战.目前关于MOFs在锂离子电池正极材料中应用的研究已经有了一定的进展,随着合成工艺的不断改善,MOFs及其衍生材料将有巨大的商业化前景.

参考文献

- 1 Liang Z, Zhao R, Qiu T, et al. Metal-organic framework-derived materials for electrochemical energy applications. *Energy Chem*, 2019, 1: 100001
- 2 Shimizu T, Wang H, Matsumura D, et al. Porous metal-organic frameworks containing reversible disulfide linkages as cathode materials for lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2020, 13: 1–9
- 3 Wu W, Jiang F M. Simulated annealing reconstruction and characterization of a LiCoO₂ lithium-ion battery cathode. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 4692–4695
- 4 Yoshio M, Wang H, Fukuda K, et al. Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1754–1758
- 5 Ruffo R, Wessells C, Huggins R A, et al. Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 247–249
- 6 Yi T F, Li X Y, Liu H, et al. Recent developments in the doping and surface modification of LiFePO₄ as cathode material for power lithium ion battery. *Ionics*, 2012, 18: 529–539
- 7 Zhou S, Mei T, Wang X, et al. Crystal structural design of exposed planes: Express channels, high-rate capability cathodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2018, 10: 17435–17455
- 8 Osaka T, Nakade S, Rajamäki M, et al. Influence of capacity fading on commercial lithium-ion battery impedance. *J Power Sources*, 2003, 119: 929–933
- 9 Xu Y, Li Q, Xue H, et al. Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications. *Coord Chem Rev*, 2018, 376: 292–318
- 10 Wang L, Han Y, Feng X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 361–381
- 11 Zhao Y, Song Z, Li X, et al. Metal organic frameworks for energy storage and conversion. *Energy Storage Mater*, 2016, 2: 35–62
- 12 Shrivastav V, Sundriyal S, Goel P, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) and their composites as electrodes for lithium battery applications: Novel means for alternative energy storage. *Coord Chem Rev*, 2019, 393: 48–78
- 13 Pianwanit A, Kritayakornpong C, Vongachariya A, et al. The optimal binding sites of CH₄ and CO₂ molecules on the metal-organic framework MOF-5: ONIOM calculations. *Chem Phys*, 2008, 349: 77–82
- 14 Gascon J, Aktay U, Hernandezalonso M, et al. Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *J Catal*, 2009, 261: 75–87
- 15 Yi F Y, Chen D, Wu M K, et al. Chemical sensors based on metal-organic frameworks. *ChemPlusChem*, 2016, 81: 675–690

- 16 Liu J W, Shi W, Cheng P. Progress of metal-organic frameworks for lithium ion batteries (in Chinese). *Chin J Appl Chem*, 2017, 34: 996–1005 [刘景维, 师唯, 程鹏. 金属-有机框架应用于锂离子电池的研究进展. *应用化学*, 2017, 34: 996–1005]
- 17 Férey G, Millange F, Morcrette M, et al. Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. *Angew Chem*, 2007, 119: 3323–3327
- 18 Combelles C, Doublet M L. Structural, magnetic and redox properties of a new cathode material for Li-ion batteries: The iron-based metal organic framework. *Ionics*, 2007, 14: 279–283
- 19 Combelles C, Ben Yahia M, Pedesseau L, et al. FeII/FeIII mixed-valence state induced by Li-insertion into the metal-organic-framework MIL53 (Fe): A DFT+U study. *J Power Sources*, 2011, 196: 3426–3432
- 20 Fateeva A, Horcajada P, Devic T, et al. Synthesis, structure, characterization, and redox properties of the porous MIL-68(Fe) solid. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2010: 3789–3794
- 21 Nguyen T L A, Devic T, Mialane P, et al. Reinvestigation of the M^{II} ($M = Ni, Co$)/tetrathiafulvalenetetracarboxylate system using high-throughput methods: Isolation of a molecular complex and its single-crystal-to-single-crystal transformation to a two-dimensional coordination polymer. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10710–10717
- 22 Nagarathinam M, Saravanan K, Phua E J H, et al. Redox-active metal-centered oxalato phosphate open framework cathode materials for lithium ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5866–5870
- 23 Okubo M, Honma I. Ternary metal prussian blue analogue nanoparticles as cathode materials for Li-ion batteries. *Dalton Trans*, 2013, 42: 15881–15884
- 24 Shen L, Wang Z, Chen L. Prussian blues as a cathode material for lithium ion batteries. *Chem Eur J*, 2014, 20: 12559–12562
- 25 Zhang Z, Yoshikawa H, Awaga K. Monitoring the solid-state electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC = anthraquinone dicarboxylate) in a lithium battery: Coexistence of metal and ligand redox activities in a metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16112–16115
- 26 Kaveevivitchai W, Jacobson A J. Exploration of vanadium benzenedicarboxylate as a cathode for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*, 2015, 278: 265–273
- 27 Shin J W, Kim M, Cirera J, et al. MIL-101(Fe) as a lithium-ion battery electrode material: A relaxation and intercalation mechanism during lithium insertion. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4738–4744
- 28 Tian B, Ning G H, Gao Q, et al. Crystal engineering of naphthalenediimide-based metal-organic frameworks: Structure-dependent lithium storage. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31067–31075
- 29 Yamada T, Shiraishi K, Kitagawa H, et al. Applicability of MIL-101(Fe) as a cathode of lithium ion batteries. *Chem Commun*, 2017, 53: 8215–8218
- 30 Yamada T, Shiraishi K, Kimizuka N. Synthesis of a redox-active metal-organic framework MIL-116(Fe) and its lithium ion battery cathode properties. *Chem Lett*, 2019, 48: 1379–1382
- 31 Zhang K, Varma R S, Jang H W, et al. Iron hexacyanocobaltate metal-organic framework: Highly reversible and stationary electrode material with rich borders for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2019, 791: 911–917
- 32 Peng Z, Yi X, Liu Z, et al. Triphenylamine-based metal-organic frameworks as cathode materials in lithium-ion batteries with coexistence of redox active sites, high working voltage, and high rate stability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 14578–14585
- 33 Nagatomi H, Yanai N, Yamada T, et al. Synthesis and electric properties of a two-dimensional metal-organic framework based on phthalocyanine. *Chem Eur J*, 2018, 24: 1806–1810
- 34 Gu S, Bai Z, Majumder S, et al. Conductive metal-organic framework with redox metal center as cathode for high rate performance lithium ion battery. *J Power Sources*, 2019, 429: 22–29
- 35 Jiang Q, Xiong P, Liu J, et al. A redox-active 2D metal-organic framework for efficient lithium storage with extraordinary high capacity. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5273–5277
- 36 Tang B, Huang S, Fang Y, et al. Mechanism of electrochemical lithiation of a metal-organic framework without redox-active nodes. *J Chem Phys*, 2016, 144: 194702
- 37 Hameed A S, Nagarathinam M, Schreyer M, et al. A layered oxalatophosphate framework as a cathode material for Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5721–5726
- 38 Du Z Q, Li Y P, Wang X X, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-Co-BTC ternary metal-organic frameworks as cathode materials for lithium-ion batteries. *Dalton Trans*, 2019, 48: 2013–2018
- 39 Wang Z, Li X, Yang Y, et al. Highly dispersed β -NiS nanoparticles in porous carbon matrices by a template metal-organic framework method for lithium-ion cathode. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7912–7916
- 40 Liu J, Wu C, Xiao D, et al. MOF-derived hollow Co_9S_8 nanoparticles embedded in graphitic carbon nanocages with superior Li-ion storage. *Small*, 2016, 12: 2354–2364
- 41 Foley S, Geaney H, Bree G, et al. Copper sulfide (Cu_2S) nanowire-in-carbon composites formed from direct sulfurization of the metal-organic

- framework HKUST-1 and their use as Li-ion battery cathodes. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800587
- 42 Zhang Q, Liu N, Sun C, et al. Ultrasmall iron fluoride nanoparticles embedded in graphitized porous carbon derived from Fe-based metal organic frameworks as high-performance cathode materials for Li batteries. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 2189–2194
- 43 Liang S, Hu J, Zhang Y, et al. Facile synthesis of sandwich-structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon composite as cathodes for high performance lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2016, 683: 178–185
- 44 Hameed A S, Reddy M V, Chowdari B V R, et al. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ from the single-source precursor, $\text{Li}_2(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as cathode and anode materials for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 128: 184–191
- 45 Wang Z, He W, Zhang X, et al. Multilevel structures of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /phosphorus-doped carbon nanocomposites derived from hybrid V-MOFs for long-life and cheap lithium ion battery cathodes. *J Power Sources*, 2017, 366: 9–17
- 46 Liao Y, Li C, Lou X, et al. Carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ derived from metal-organic framework as cathode for lithium-ion batteries with high stability. *Electrochim Acta*, 2018, 271: 608–616
- 47 Wang K, Huang X, Zhou T, et al. Boosted electrochemical properties of porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ based on Fe-MOFs precursor for lithium ion batteries. *Vacuum*, 2020, 171: 108997
- 48 Yang S, Ren W, Chen J. Facile synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials using $\text{M}_2(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ -class metal-organic frameworks. *Ionics*, 2017, 23: 2969–2980
- 49 Yin C, Bao Z, Tan H, et al. Metal-organic framework-mediated synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Tuning the Mn^{3+} content and electrochemical performance by organic ligands. *Chem Eng J*, 2019, 372: 408–419
- 50 Makiura R, Teragawa S, Tsuchiyama K, et al. Liquid-phase step-by-step growth of an iron cyanide coordination framework on LiCoO_2 particle surfaces. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15279–15285
- 51 Qi P, Han Y, Zhou J, et al. MOF derived composites for cathode protection: Coatings of LiCoO_2 from UiO-66 and MIL-53 as ultra-stable cathodes. *Chem Comm*, 2015, 51: 12391–12394
- 52 Hu E, Wang X, Yu X, et al. Probing the complexities of structural changes in layered oxide cathode materials for Li-ion batteries during fast charge-discharge cycling and heating. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 290–298
- 53 Qiao Q Q, Li G R, Wang Y L, et al. To enhance the capacity of Li-rich layered oxides by surface modification with metal-organic frameworks (MOFs) as cathodes for advanced lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4440–4447
- 54 Li S, Fu X, Zhou J, et al. An effective approach to improve the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode by an MOF-derived coating. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 5823–5827
- 55 Xiao Z, Meng J, Li Q, et al. Novel MOF shell-derived surface modification of Li-rich layered oxide cathode for enhanced lithium storage. *Sci Bull*, 2018, 63: 46–53
- 56 Xie Y, Chen S, Lin Z, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-rich layered oxide, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$, by surface modification derived from a MOF-assisted treatment. *Electrochem Commun*, 2019, 99: 65–70
- 57 Park J H, Park K, Han D, et al. Structure- and porosity-tunable, thermally reactive metal organic frameworks for high-performance Ni-rich layered oxide cathode materials with multi-scale pores. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15190–15197
- 58 Zhao L, Yu J, Xing C, et al. Nanopore confined anthraquinone in MOF-derived N-doped microporous carbon as stable organic cathode for lithium-ion battery. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 433–440
- 59 Zhao L, Guan Z, Ullah Z, et al. Significantly stable organic cathode for lithium-ion battery based on nanoconfined poly(anthraquinonyl sulfide) @MOF-derived microporous carbon. *Electrochim Acta*, 2020, 335: 135681

Summary for “金属-有机框架在锂离子电池正极材料中的应用”

Application of metal-organic frameworks as cathode materials for lithium-ion batteries

Jian'en Zhou, Yueying Chen, Yingying Pan, Xiaoming Lin^{*} & Zhongzhi Yuan^{*}

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

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

With the popularity of rechargeable devices, lithium-ion batteries are being widely used in mobile electronic devices and transportation owing to their high specific capacity and high energy density. However, phenomena of dissolution and side reactions leading to an increase in interface resistance still exist in traditional cathode materials, which drastically reduce their specific capacity and cycling performance. Due to these obvious defects, microstructure control of cathode materials has a decisive effect on their performance. Interestingly, metal-organic frameworks (MOFs), as a class of porous materials formed by self-assembly of organic ligands and metal ions or metal clusters, have been widely concerned in the field of energy storage for their advantages such as easy preparation, high porosity, large capacity and diversity. Recent research highlights that MOFs are excellent templates for building electrode materials. This paper reviews the application of MOFs and MOF-derived derivatives in lithium-ion batteries cathode materials. Herein, a summary of direct application of MOFs in cathode materials is provided. When MOFs are working as cathodes, the redox reaction of metal ions or organic active groups realizes the intercalation/deintercalation of lithium-ions. To improve the electrochemical performance of MOFs cathodes, it is important to choose organic ligands with high conductivity, high stability, porous structure and redox active sites at high density. Afterwards, the preparation methods of MOF-derived composite (MOFs as precursors or modifiers) and their application in cathodes of lithium-ion batteries are described in detail. Metal compounds or porous carbon with specific structures can be easily obtained by calcining MOFs at different temperatures under various gas atmospheres and other simple chemical reactions. Since MOF-derived derivatives retain the original morphology of MOFs, MOFs can be regarded as accurate templates for the synthesis of electrode materials. Compared with pristine MOFs, MOF-derived derivatives involve a more extensive level and have better research prospects in the storage and conversion of electrochemical energy sources due to their adjustable structure and composition, which combine the advantages of multiple materials. The following issues should be considered when developing MOF-derived materials as positive electrodes: (1) Introducing conductive materials such as porous carbon to improve the conductivity; (2) providing protective layers for the active material and reduce its dissolution to improve the cycling stability; (3) improving the specific surface area of the composite to increase the contact area between the active substance and the electrolyte for higher reactivity; (4) retaining the inherent porous structure of MOFs so as to provide channels for the transmission of lithium-ions and electrons. Finally, topic of application directions of MOFs and their derivatives in cathode materials for lithium-ion batteries is outlined, providing future prospects for the development of new electrode materials.

metal-organic frameworks, lithium-ion batteries, cathode, electrochemical performance

doi: [10.1360/TB-2020-0418](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0418)