

MOFs复合材料及在锂离子电池中应用研究进展

王焱婧, 陈 阳

贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年8月14日; 录用日期: 2023年8月29日; 发布日期: 2023年10月12日

摘 要

锂离子电池是目前纯电动汽车和混动汽车的主流动力电源, 因其循环寿命长、能量密度高以及自放电率低等优点备受青睐。金属-有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, 简称MOFs, 下同)作为新型功能分子晶体材料, 在锂离子电池中有着潜在的应用前景, 成为新型功能材料研究的热点。本文通过综合国内外相关文献报道, 调研了MOFs材料及其衍生材料的合成方法和结构调控方面的最新研究进展。着重对于MOFs及其衍生物在锂离子电池负极和正极方面的应用进行全面综合。同时, 对目前MOFs在锂离子电池应用领域所面临的挑战进行了深入分析, 同时也对其未来的发展前景进行了展望。进一步研究MOFs在锂离子电池中电荷负载能力和多孔结构特点等性能优势, 以期锂离子电池电极材料进一步开发与应用提供参考。

关键词

锂离子电池, MOFs, 结构调控, 负极材料, 发展前景

Research Progress of MOFs Composites and Their Applications in Lithium-Ion Batteries

Yijing Wang, Yang Chen

College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang Guizhou

Received: Aug. 14th, 2023; accepted: Aug. 29th, 2023; published: Oct. 12th, 2023

Abstract

Lithium-ion batteries are the mainstream power supply for pure electric vehicles and hybrid vehicles at present, because of their long cycle life, high energy density and low self-discharge rate.

Metal-organic frameworks (MOFs), as a new functional molecular crystal material, have potential application prospects in lithium-ion batteries and become a hot spot in the research of new functional materials. This article comprehensively reviews the latest research progress in synthesis methods and structural regulation of MOFs materials and their derivatives based on an integration of relevant literature reports from domestic and international sources. The application of MOFs and its derivatives in the negative and positive electrodes of lithium-ion batteries is reviewed, and the challenges and prospects of the application of MOFs in lithium-ion batteries are analyzed. Further research on the performance advantages of MOFs, such as their charge loading capacity and porous structural characteristics, in lithium-ion batteries is aimed at providing references for further development and application of electrode materials for lithium-ion batteries.

Keywords

Lithium-Ion Batteries, MOFs, Structural Regulation and Control, Negative Electrode Materials, Development Prospects

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球工业迅速发展和人口持续增长,使得对能源的需求不断增加[1] [2]。然而,能源短缺逐渐成为一个严重问题,阻碍着社会的发展,并最终威胁到人类的生存[3] [4]。为了缓解能源短缺问题,广泛采用可再生能源是当务之急[5] [6]。在众多可再生能源中,太阳能和风能被认为是最具前景的选择[7]。然而,这些能源具有不稳定性,同时也缺乏适当的监管[7]。因此,迫切需要开发具有优异耐久性的新型电化学储能(EES)装置,以储存太阳能或风能[8] [9] [10]。

在电化学储能(EES)设备的研究中,必须充分意识到其在可持续发展中的重要性[11]。这类设备由电池和超级电容器两个关键组成部分构成。电池由于其电极材料中嵌入大量离子以存储电荷,具有高能量密度,因此在可持续发展中是不可或缺的装置。[12] [13] [14]。以锂离子电池为例,其中 Li^+ 的插入不仅极大地促进氧化还原反应,还实现了更高的能量密度[15] [16]。相反,超级电容器,即电双层电容器,由电极连接处的双层电容器构成,其功率密度高、使用寿命长等优点备受青睐[17] [18] [19] [20]。虽然电池具有高能量密度但较低功率密度的电化学特性,而超级电容器则恰好相反,具有较低的能量密度但更高的功率密度[21] [22] [23]。EES 器件的电化学性能在很大程度上取决于电极材料[24],因此,研究和开发具有更高电化学性能的新型电极材料具有重要意义[25] [26]。

而金属有机骨架(Metal-Organic Framework, MOF)是一种由无机金属顶点与有机配体通过配位键构建而成的材料[8],在各种电化学储能器件中已经广泛研究了二十多年[27] [28] [29]。原始的 MOF 具有密度低、多孔结构可调、比表面积高、晶体结构有序、成分在分子水平上可控等优点,因此可作为电池和超级电容器的优良材料。然而,尽管有这些吸引人的特性,MOF 的应用受到其低电导率和电化学稳定性差的限制[30] [31] [32] [33]。值得注意的是,MOF 可以与其他材料(如金属氧化物、聚合物、石墨烯、碳纳米管)组装成 MOF 复合材料,从而提高导电性和电化学反应性,以弥补其不足之处[34] [35]。此外,MOF 衍生材料(如金属氧化物/碳)也受到广泛关注,由于其明确的内部空隙和优异的导电性,因此可用于储能[36]-[44]。基于众多优点与适配性,使得 MOF 材料成为电池和超级电容器的优良材料候选。

2. MOFs 制备方法方面的研究进展

MOFs 复合材料具有极高的比表面和孔隙结构, 目前 MOFs 复合材料的制备方法基本为模板法, 按照 MOFs 复合材料模板制备方法的不同, 可以分为: 界面合成、诱导组装、以及可控蚀刻等等, 常用的模板转化方法有离子交换模板转化法、模板剥离法、化学还原模板转化法、高温热解模板转化法、氧化还原模板转化法以及化学刻蚀等等[45] [46] [47] [48]。图 1 将常用 MOFs 制备方法进行细分。

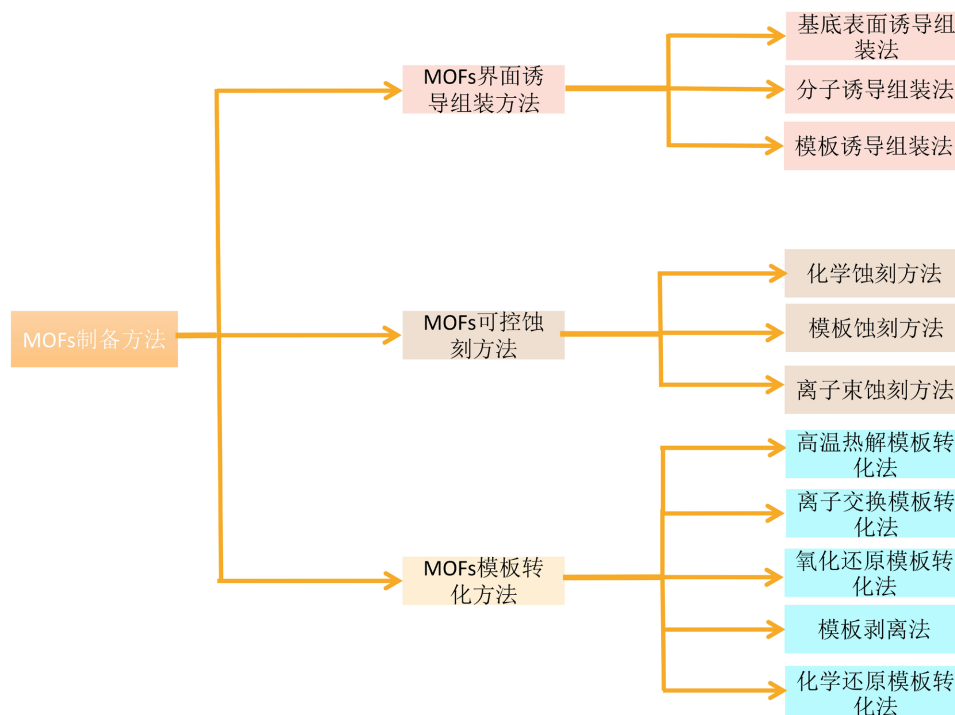


Figure 1. Subdivision of MOFs preparation methods

图 1. MOFs 制备方法细分

KOOJ 等人(2017) [49]通过可控刻蚀技术合成具有多孔结构的 MOFs 复合材料模板, 由于刻蚀过程的可选择性和可控性, 因此可以对 MOFs 复合材料的结构和形貌进行设计, 因而可以为制备不同结构的 MOFs 复合材料提供一种稳定的制备途径。Zhang 等人[50]则报道了采用微晶结构转变控制 MOFs 复合材料生长形貌的合成机制, 这种方法又被称为 MOFs 模板材料诱导性组装方法, 这种方法可以通过使用不同的 MOFs 模板材料并对涂层过程进行调整, 进而达到控制 MOFs 模板材料中间体结构和形貌的目的。LIUW 等人(2019) [51]提出了 MOFs 模板材料界面合成的方法, 通过将 MOF 晶体生长限制在两相界面上, 从而达到精确控制 MOF 纳米结构的有效方法, 其中 MOFs 模板材料生长所在的界面包括气-液、液-液以及固-液界面等, 还包括了目前正在研究的超临界流体界面。何淑花(2017) [52] [53]以双金属有机骨架作为前躯体和模板, 在碱溶液的辅助下制备得到双金属氢氧化物材料, 将其用作超级电容器电极材料, 对其电化学性能进行了研究和分析。

2.1. MOFs 界面诱导组装方法

2.1.1. 基底表面诱导组装法(Substrate-Induced Assembly Method)

基底表面诱导组装法是一种常见的 MOFs 界面诱导组装方法, 它通过选择合适的基底材料和表面处理来实现 MOFs 的定向生长和组装[54]。在该方法中, 基底表面的物理和化学性质可以影响 MOFs 晶体

的取向、形貌和结构。通过调节基底表面的形貌、化学组成或表面功能化, 可以实现对 MOFs 的组装方式和结构的控制。

2.1.2. 分子诱导组装法(Molecule-Induced Assembly Method)

分子诱导组装法是一种利用特定的分子或配体来诱导 MOFs 组装的方法。通过引入具有特定相互作用的分子或配体, 如氢键、 π - π 堆积、金属配位等, 可以调节 MOFs 的形貌和结构。这种方法可以通过选择适当的分子或配体来实现 MOFs 的有序排列和组装, 并增强 MOFs 材料的性能和功能。

2.1.3. 模板诱导组装法(Template-Induced Assembly Method)

模板诱导组装法是一种利用模板分子或表面模板来引导 MOFs 的组装方法。通过在 MOFs 合成过程中引入具有特定形状和结构的模板分子或表面模板, 可以控制 MOFs 的晶体形貌和结构。这种方法可以实现对 MOFs 孔道结构和表面功能的调控, 从而拓展 MOFs 的应用领域。

2.2. MOFs 可控蚀刻方法

2.2.1. 化学蚀刻方法(Chemical Etching Method)

化学蚀刻方法是一种常见的 MOFs 可控蚀刻方法, 它利用化学反应来实现 MOFs 晶体的蚀刻。在该方法中, 选择适当的蚀刻剂, 如酸性或碱性溶液, 与 MOFs 晶体发生反应, 溶解或转化特定的金属或配体组分, 从而蚀刻 MOFs 晶体的特定区域。通过调节蚀刻剂的浓度、反应时间和温度等参数, 可以实现对 MOFs 形貌和孔隙结构的精确调控。

2.2.2. 离子束蚀刻方法(Ion Beam Etching Method)

离子束蚀刻方法是一种利用高能离子束对 MOFs 进行蚀刻的方法。在该方法中, 通过加速离子束并瞄准 MOFs 晶体表面, 离子与 MOFs 晶体相互作用, 引起表面原子或分子的去除或转移, 从而实现对 MOFs 晶体形貌和结构的蚀刻。通过调节离子束的能量、束流密度和扫描速度等参数, 可以控制蚀刻的深度和形貌, 实现对 MOFs 的精确蚀刻。

2.2.3. 模板蚀刻方法(Template Etching Method)

模板蚀刻方法是一种利用预制模板结构来蚀刻 MOFs 的方法。在该方法中, 首先制备具有所需形貌和结构的模板, 如聚合物模板、金属模板等, 然后将 MOFs 晶体与模板接触, 并通过蚀刻剂的作用, 将模板结构转移到 MOFs 晶体上。模板蚀刻方法可以实现对 MOFs 晶体的形貌和结构的复制和转移, 从而得到具有特定形貌和结构的 MOFs 材料。通过选择不同的模板结构和调节蚀刻条件, 可以实现对 MOFs 的定向蚀刻和形貌控制。

2.3. MOFs 模板转化方法

MOFs(金属有机骨架)模板转化方法主要是指在合成 MOFs 材料时, 通过引入其他元素或化合物, 并经过特定处理和激活, 将 MOFs 前驱体模板材料转化为具有不同功能和性能的新材料的过程。根据不同的转化方式和处理过程, MOFs 模板转化方法可以分为以下几种。

2.3.1. 离子交换模板转化法

MOFs 模板转化方法是在合成 MOFs 材料时, 通过引入其他元素或化合物, 经特定处理和激活, 将 MOFs 前驱体模板材料转化为具有不同功能性能的新材料过程。由于不同 MOFs 前驱体的热物理和化学特性不同, 所以转化方式和工艺各异, 需综合考虑界面条件、气氛、退火温度和溶剂等[55]。

Park 等人(2009) [56]采用阳离子诱导的方式完成 MOFs 模板材料前驱体的转化, 所得到的纳米 MOFs

具有高度一致的结晶性和分散性,并获得了形貌良好的 Ni_3Sn_4 和 PtSn 在内的单晶空心棒状 MOFs 纳米材料。Wu 等人(2017) [57]在制备不同 Ni/Co 分子比例的固体微球 MOFs 纳米材料的过程中采用了热溶剂法,并通过了特殊的退货方式获得了具有多壳结构的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 空心微球 MOFs 纳米材料,这种空心微球 MOFs 纳米材料能够成为性能优异的电池负极材料,具有能量密度高、循环寿命长以及稳定充放电等优点。He 等人(2017) [58]对苯二甲酸非共价功能化氧化石墨烯(GO)片作为有效的成核位点和结构导向模板来指导 MOF 的生长,成功合成了 Mn-MOF/RGO10 复合材料,如图 2 所示。

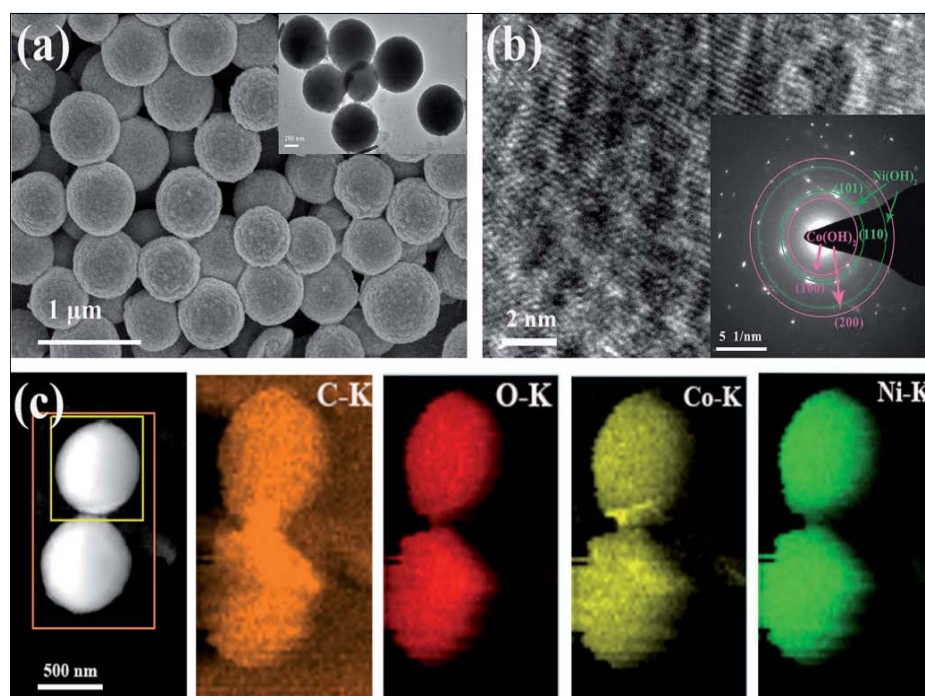


Figure 2. Prepared $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ composites by self-sacrificing template method
图 2. 以自牺牲模板法制备 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ 复合材料

根据不同的转化方式和处理过程, MOFs 模板转化方法可以分为以下几种。

2.3.2. 模板剥离法

在 MOFs 前驱体材料中添加模板剥离剂,通过一定的处理过程,将模板从 MOFs 结构中剥离出来,从而形成具有不同结构和性能的 MOFs 材料。这种转化方式可以有效地改变 MOFs 的孔隙结构和形貌,拓展其应用领域。

2.3.3. 化学还原模板转化法

在合成 MOFs 的过程中,通过化学还原反应,将 MOFs 前驱体中的金属离子还原为金属纳米粒子,并同时实现 MOFs 的结构转化。这种转化方式可以得到具有金属纳米粒子的 MOFs 材料,从而赋予其更多的催化和电化学性能。

2.3.4. 高温热解模板转化法

将 MOFs 前驱体材料在高温下进行热解处理,通过热解过程中的裂解和重组,将 MOFs 模板材料转化为具有新的结构和形貌的功能材料。这种转化方式常用于制备具有多壳结构的空心微球 MOFs 材料,从而实现更高的储能性能。

2.3.5. 氧化还原模板转化法

通过在合成 MOFs 的过程中引入氧化还原反应, 实现 MOFs 前驱体中金属离子的氧化还原转化, 从而调控 MOFs 的结构和性能。这种转化方式可以得到具有不同氧化态的金属 MOFs 材料, 拓展其应用领域。

Park 等人(2009) [56]采用阳离子诱导的方式完成 MOFs 模板材料前驱体的转化, 所得到的纳米 MOFs 具有高度一致的结晶性和分散性, 并获得了形貌良好的 Ni_3Sn_4 和 PtSn 在内的单晶空心棒状 MOFs 纳米材料。Wu 等人(2017) [57]在制备不同 Ni/Co 分子比例的固体微球 MOFs 纳米材料的过程中采用了热溶剂法, 并通过了特殊的退货方式获得了具有多壳结构的 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 空心微球 MOFs 纳米材料, 这种空心微球 MOFs 纳米材料能够成为性能优异的电池负极材料, 具有能量密度高、循环寿命长以及稳定充放电等优点。He 等人(2017) [58]对苯二甲酸非共价功能化氧化石墨烯(GO)片作为有效的成核位点和结构导向模板来指导 MOF 的生长, 成功合成了 Mn-MOF/RGO10 复合材料。

3. MOFs 结构调控方面的研究进展

材料的结构决定了材料的性能, MOFs 复合材料所表现出来的电化学性能依赖于 MOFs 复合材料的微观结构, 因此要想提高 MOFs 在锂离子电池中的应用性能, 就需要对 MOFs 复合材料的尺寸和结构进行设计, 对 MOFs 复合材料的微观调控的方法可以从配体选择、合成路径设计以及微观形貌控制等方法 [59] [60], 从而达到对 MOFs 复合材料微观形貌设计的目的, 实现 MOFs 复合材料电化学性能的优化。

3.1. MOFs 复合材料比表面和孔径调控

MOFs 复合材料表面和孔径调控的方式可以通过有机配体的种类的选择、微观构型和连接方式不同加以实施。Zhang 等人(2023) [61]采用简便的一步法合成了一种尺寸可控的 Cu-BTC 负载炭复合材料 (Cu-BTC-biochar)。原始生物炭(10.0 m^2/g)相比, Cu-BTC-biochar 显示出多级孔结构特征并显着提高了 BET 表面积(728.5 m^2/g)。Karagiardi 等人(2012) [62] [63]采用了 2-甲基咪唑配体制备 2-甲基咪唑配体, 制备出孔品孔径为 0.58 nm 的 MOFs 复合材料。除了对配体进行选择的方式外, 对 MOFs 复合材料进行热处理以及化学反应处理也可以实现调控微观尺寸的目的。如 Feng 等人(2018) [64]利用 MOFs 配体热稳定性的不同, 实现对 MOFs 的微观孔结构进行分级调控, 从而在保留 MOFs 复合材料高晶态和高稳定性的同时, 在 MOFs 复合材料中构造出较大的介孔, 这项研究为制备具有分级调控能力的 MOFs 复合材料提供了一个崭新的方法。

3.2. MOFs 复合材料的粒度调控

目前虽然关于 MOFs 复合材料的研究报道很多, 但制备出比较稳定的 MOFs 复合材料仍然有很多问题需要解决, 其中关键的问题在于对 MOFs 复合材料的粒度控制[65]。不同的 MOFs 复合材料其有机配体以及金属离子具有不同的拓扑结构, 热力学性质也各不相同, 因而需要选择不同的粒度控制策略[66]。

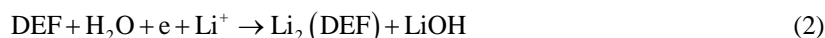
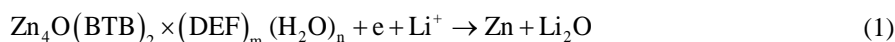
4. MOFs 在锂离子电池领域应用的研究进展

4.1. MOFs 作为锂离子电池负极材料

目前, 锂离子电池的主要负极材料是石墨, 其理论比容量仅为 372 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 因此难以承受较大电流放电[67]。然而, 金属有机骨架材料的有机配体和金属中心呈现出出色的电荷负载能力, 有助于提升比容量。此外, MOFs 所固有的多孔结构还能有效促进锂离子(Li^+)在充放电过程中的迅速脱嵌。MOFs 可作为前体, 经过适当转化可制备成相应的金属氧化物和碳材料, 可直接用作锂离子电池的负极材料。基于这些优势, MOFs 在锂离子电池负极方面呈现出广泛的应用前景[68]。

近年来, MOFs 作为一种新型多孔材料, 作为锂离子电池的阳极、阴极和电解质材料得到了广泛的研究[69]。

一般来说, 锂离子电池的能量密度受其容量和电极材料的工作电位的影响[70]。与天然石墨相比, MOF 在比容量、比表面积、结构可调、多电子反应位点等方面表现出许多优点。首次使用 MOF (MOF-177) 作为锂离子电池的阳极是在 2006 年由 Chen 的团队报道的[71]。锂的储存是通过可逆转化反应实现的, 其中 MOF 结构被分解, 形成金属 Zn。



值得一提的是, 目前常见的 MOFs 包括 MIL 系列、MOF 系列、ZIF 系列和普鲁士蓝系列等。这些 MOFs 的研究相对较为全面, 为锂离子电池负极领域的进一步发展提供了丰富的研究方向[72]。

4.1.1. MIL 系列

MIL (Materials of Institut Lavoisier)系列是由 Ferey 研究组首次合成的一种材料, 其最显著特点在于其骨架的极具柔韧性[73] [74]。最初, MIL 系列材料被应用于锂电池的负极, 经过 40 次循环后, 其库仑效率率稳定在约 97%左右。这一优异性能的实现主要得益于 40 次循环后电极表面形成了一定厚度且稳定的 SEI (电解质界面膜), 从而保持了较好的稳定性。除了作为单一材料使用, 将 MIL 系列与铁氧化物等其他物质形成复合材料也表现出良好的循环稳定性。例如, Li 等研究团队[75]采用 MIL-88-FeFeC₂O₄·2H₂O 作为前体, 制备了 C-Fe₃O₄ 微球用于锂电池负极。经过 50 次循环测试后, 该复合材料仍保持着高达 975 mA·h/g 的较高放电容量。此外, 铁氧化物与其他物质形成的核壳结构展现出更为优异的循环稳定性。Huang 等[76]利用 Fe₂NiMIL-88/FeMIL-88 纳米棒经过退火处理, 成功获得 NiFe₂O₄/Fe₂O₃ 纳米管的核壳结构, 并展示出卓越的性能。经过 100 次循环测试后, 该核壳结构复合材料仍保持高达 936.9 mA·h/g 的容量, 并且库仑效率一直保持在约 98%左右。在相同测试条件下, 其性能远超过单纯的 NiFe₂O₄ 材料。

4.1.2. MOF 系列

多孔碳在电化学领域广泛应用, Luo 等学者[77]报告了以新型 Co-MOF 为模板, 通过高温碳化和酸化后合成多孔碳。在将其用作锂电池负极时, 展现出卓越性能。首次循环中, 初始放电容量和充电容量分别达到 3066 mA·h/g 和 946 mA·h/g。经过 50 次循环后, 放电比容量仍保持在 549 mA·h/g, 相应的库仑效率也高达 95%左右, 其各项性能均远超商品石墨。Li 等学者[78]通过对 MOF-71-[Co (bdc) (DMF)]在不同温度下退火, 获得具有较高比表面积、合理孔容和小晶粒尺寸的中孔纳米 Co₃O₄。经过 60 次循环后, 450℃ 下获得的 Co₃O₄ 容量迅速降低到 450 mA·h/g 以下, 而 300℃ 时的 Co₃O₄ 仍有 913 mA·h/g, 这可能是由于 300℃ 时获得的 Co₃O₄ 电极阻抗低于 450℃ 时的 Co₃O₄, 导致 300℃ 时获得的 Co₃O₄ 电极具有更好的导电能力。除钴基氧化物外, Mn₂O₃ 也备受关注。Bai 等学者[79]通过高温煅烧下合成多孔 Mn₂O₃, 并将其用于锂电池负极。多孔 Mn₂O₃ 在经过 250 次循环后仍然能够保持 705 mA·h/g 的高放电比容量, 而无孔 Mn₂O₃ 迅速降至 200 mA·h/g。这主要归因于多孔结构为电极和电解质提供了较大的接触面积, 并在 Li⁺ 的嵌入/嵌出过程中提供足够大的空间以适应体积的变化。此外, 多孔 Mn₂O₃ 的电化学性能也优于其他报道的 Mn₂O₃ 电极材料[80] [81] [82]。

本文深入研究了 MOF 系列材料在锂电池负极方面的应用, 并详细描述了其性能表现。通过对 MOF-71-[Co (bdc) (DMF)]进行热处理, 制备出高性能的 Co₃O₄ 材料, 其中 300℃ 热处理得到的电极表现出卓越的导电特性。此外, 多孔 Mn₂O₃ 作为锂电池负极材料备受关注, 其优异的容纳体积变化能力和电

化学性能推动了锂电池领域的进展。毫无疑问, MOF 系列材料在电化学储能领域展现出令人鼓舞的潜力, 不断激励我们追求更可持续、更高效的能源存储解决方案[83]。

4.1.3. ZIF 系列

除 MOF 系列外, Yaghi 研究组首次合成的 ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) 系列材料也广泛用作前体来制备锂电池负极。这类材料具有广阔的表面积、出色的热稳定性和卓越的化学稳定性。其中, 钴氧化物的制备也可以借助 ZIF 系列材料。Qu 等学者[84]利用氧化石墨烯(GO)纳米片进行自组装生长 ZIF-67, 随后通过热解获得 GO/Co₃O₄ 复合材料。将其用作锂电池负极时, 经过第 30 次循环后, 其容量达到最大值 1029 mA·h/g, 而在第 100 和 200 次循环后分别保持高容量 908 mA·h/g 和 714 mA·h/g, 远超未复合 GO 的 Co₃O₄。这一优异性能或许源于 Co₃O₄ 与 GO 纳米片之间的空间优势, 能够有效缓冲 Li⁺ 嵌入/嵌出引起的体积变化, 同时, GO 纳米片的优异分散效果有助于提高 Co₃O₄ 的电化学性能。

受到这些激发, Liu 等学者[84]采用共沉淀法制备了 GO-ZIF 和 ZIF-GO-ZIF 复合材料, 并在高温处理下相应地得到 RGO-Co₃O₄ 和 Co₃O₄-RGO-Co₃O₄。将这两种复合材料分别用作锂电池负极后, 经过 100 次循环后容量分别稳定在 974 mA·h/g 和 813 mA·h/g 的高容量, 较之前文献报道更为显著。这一进步可归功于复合材料中 RGO 或 GO 的嵌入, 为 Co₃O₄ 提供优异的电极结构和导电性能, 从而有效提高其储能性能。

综上所述, ZIF 系列材料作为锂电池负极的前体, 拓展了负极材料的多样性和应用前景。针对不同复合材料的设计和制备, 我们展望在 ZIF 系列材料基础上, 进一步深入探索并优化其电化学性能, 为未来可持续能源存储领域的发展贡献新的理念与技术突破。

电池负极材料的选择至关重要, 而 ZIF 系列材料在某些方面存在较大的阻碍, 似乎不适合作为电极材料。然而, 通过研究发现, 在对其进行掺杂修饰后, 可以获得较高的比容量。Yang 等学者[85]首先对 ZIF-8 进行高温碳化, 形成氮掺杂多孔碳材料(NC), 然后通过气相沉积法引入纳米 SnO₂ 到 NC 中, 形成 SnO₂-NC 复合材料。在电流密度为 500 mA/g 的条件下, 经过循环 200 次后, 放电容量达到 667.1 mA·h/g, 表明该复合材料具有良好的电池循环性能。更为重要的是, 在充放电完成后, 材料表现出更加优异的性能。CoS₂ 因其高超导性, 在锂电池负极材料中也显示出良好的前景。

综上所述, 虽然 ZIF 系列材料在初始阶段存在一些限制, 但通过掺杂修饰可以显著提升其在锂电池负极中的性能。特别是 SnO₂ 和 CoS₂ 的复合材料展现出出色的电化学性能, 为锂电池领域的发展带来了新的可能性。在未来的研究中, 对于这些复合材料的优化和应用前景的深入探讨将为电化学储能技术的进一步发展带来更多启示和突破。

4.1.4. 普鲁士蓝系列

普鲁士蓝及其衍生物, 形貌规则、独特稳定性和电催化活性等显著特征, 成为引人瞩目的电极修饰材料。其中, 普鲁士蓝及不同过渡金属形成的类普鲁士蓝结构衍生物尤其备受关注。Zhang 等学者[86]通过在不同温度下退火 Fe₄[Fe(CN)₆]₃, 成功获得不同形貌的 Fe₂O₃ 微球。将其应用于锂电池负极时, 显现出优异的性能, 并进一步显示出分复合材料更为卓越的协同效应。

在未来的研究中, 继续深入探讨普鲁士蓝及其衍生物与不同材料的复合, 进一步优化其电化学性能, 将有助于拓展其在储能技术中的应用。对这些复合材料的结构与性能之间的关系进行系统分析, 可以为电极材料的合理设计和开发提供重要参考。因此, 对普鲁士蓝及其衍生物的研究与应用前景值得持续关注, 为电化学储能技术的发展贡献新的研究进展和技术突破[87]。

4.2. MOFs 作为锂离子电池正极材料

目前, 锂离子电池的正极材料主要采用 LiCoO₂、LiFePO₄ 等, 但由于高成本和 Co 的毒性, 它们的进

一步发展受到了限制[88]。MOFs 在锂离子电池正极中的研究尚未深入, 只有少数 MOFs 或其衍生物能够作为锂离子电池正极材料使用, 并且性能也有待提升。

Hameed 等学者[89]将 $\text{Li}_2[(\text{VO})_2(\text{HPO}_4)_{1.5}(\text{PO}_4)_{0.5}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 用于锂电池正极后, 经过 25 次循环后比容量提高至 $80 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 相对于最初的研究, 循环性能有了一定改善。Zhang 等学者[90]对 $\text{Cu}(2,7\text{-AQDC})$ 作为锂电池正极进行了研究, 首次循环放电容量达到 $147 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 50 次循环后, 容量仍维持在约 $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高水平。这表明该复合材料具有更佳的性能。Shin 等学者[91]研究了 MIL-101(Fe) 作为锂电池正极材料的性能, 发现其比容量达到 $108 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但随着循环次数的增加, 容量衰减速度非常快, 最终仅保留了很低的容量。Shen 等学者[92]将两种不同普鲁士蓝结构 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 用作锂电池正极时, $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 的循环性能优于 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

虽然有限的 MOFs 应用于锂离子电池正极, 虽然具有一定的可逆容量, 但相对负极的容量及循环稳定性仍需大量工作以实现性能的进一步提升。因此, MOFs 作为锂离子电池正极材料的应用仍面临一系列挑战, 需要深入的研究和改进, 以实现其潜在应用价值的充分发挥。

5. 研究展望

综合以上对 MOFs 复合材料的研究及应用进展, 可得出结论: MOFs 复合材料因其特殊结构和微观形貌在锂离子电池领域有广阔应用前景。当前, MOFs 复合材料主要采用自我牺牲模板法进行合成和转化, 通过设计合成及转换过程调控其形貌和微观结构。虽然在锂离子电池负极材料方向有显著进展, 但正极材料方向的研究较少。尽管其电化学性能取得显著进展, 但仍需解决现实问题以实现在高性能锂离子电池中的应用。

然而, 随着对 MOFs 复合材料物理化学性质及结构与性能关系的深入研究, 我们对其在先进锂离子电池电极材料中的前景充满信心。未来的研究可聚焦于正极材料的开发和优化, 探索 MOFs 复合材料在锂离子电池正极中的潜在价值。同时, 深入探究 MOFs 复合材料在多电子反应中的作用机制, 进一步优化其电化学性能。此外, 通过表面修饰和结构调控提升 MOFs 复合材料电导率和电化学稳定性, 以迎接高倍率充放电等挑战。

综上, 作为新型功能材料, MOFs 复合材料在锂离子电池领域有广泛应用前景。未来的研究将推动其在锂离子电池中的应用, 为电池技术发展和能源储存可持续发展做出贡献。

参考文献

- [1] Cao, X., Tan, C., Sindoro, M. and Zhang, H. (2017) Hybrid Micro-/Nano-Structures Derived from Metal-Organic Frameworks: Preparation and Applications in Energy Storage and Conversion. *Chemical Society Reviews*, **46**, 2660-2677. <https://doi.org/10.1039/C6CS00426A>
- [2] Zhu, Q.L. and Xu, Q. (2014) Metal-Organic Framework Composites. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5468-5512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
- [3] Xu, G., Nie, P., Dou, H., Ding, B., Li, L. and Zhang, X. (2017) Exploring Metal-Organic Frameworks for Energy Storage in Batteries and Supercapacitors. *Materials Today*, **20**, 191-209. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.003>
- [4] Wang, H., Zhu, Q.L., Zou, R. and Xu, Q. (2017) Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem*, **2**, 52-80. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
- [5] Hu, B., De Bruler, C., Rhodes, Z. and Liu, T.L. (2017) Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) towards Sustainable and Safe Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 1207-1214. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10984>
- [6] Yuan, S., Zhu, Y.H., Li, W., Wang, S., Xu, D., Li, L., et al. (2017) Surfactant-Free Aqueous Synthesis of Pure Single-Crystalline SnSe Nanosheet Clusters as Anode for High Energy-and Power-Density Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1602469. <https://doi.org/10.1002/adma.201602469>
- [7] Wang, S., Sun, T., Yuan, S., Zhu, Y., Zhang, X., Yan, J., et al. (2017) P3-Type $\text{K}_{0.33}\text{Co}_{0.53}\text{Mn}_4\text{O}_2\cdot 0.39\text{H}_2\text{O}$: A Novel

- Bifunctional Electrode for Na-Ion Batteries. *Materials Horizons*, **4**, 1122-1127. <https://doi.org/10.1039/C7MH00512A>
- [8] Wang, X., Fan, L., Gong, D., Zhu, J., Zhang, Q. and Lu, B. (2016) Core-Shell Ge@graphene@TiO₂ Nanofibers as a High-Capacity and Cycle-Stable Anode for Lithium and Sodium Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, **26**, 1104-1111. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504589>
- [9] Zhao, Y., Ding, Y., Li, Y., Peng, L., Byon, H.R., Goodenough, J.B., *et al.* (2015) A Chemistry and Material Perspective on Lithium Redox Flow Batteries toward High-Density Electrical Energy Storage. *Chemical Society Reviews*, **44**, 7968-7996. <https://doi.org/10.1039/C5CS00289C>
- [10] Cho, J., Jeong, S. and Kim, Y. (2015) Commercial and Research Battery Technologies for Electrical Energy Storage Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, **48**, 84-101. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.01.002>
- [11] Peng, L., Zhu, Y., Li, H. and Yu, G. (2016) Chemically Integrated Inorganic-Graphene Two-Dimensional Hybrid Materials for Flexible Energy Storage Devices. *Small*, **12**, 6183-6199. <https://doi.org/10.1002/smll.201602109>
- [12] Jiao, Y., Pei, J., Yan, C., Chen, D., Hu, Y. and Chen, G. (2016) Layered Nickel Metal-Organic Framework for High-Performance Alkaline Battery-Supercapacitor Hybrid Devices. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 13344-13351. <https://doi.org/10.1039/C6TA05384J>
- [13] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.H., Zu, C. and Su, Y.S. (2014) Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11751-11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
- [14] Fang, R., Zhao, S., Sun, Z., Wang, D.W., Cheng, H.M. and Li, F. (2017) More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606823. <https://doi.org/10.1002/adma.201606823>
- [15] Wei, T., Zhang, M., Wu, P., Tang, Y.J., Li, S.L., Shen, F.C., *et al.* (2017) POM-Based Metal-Organic Framework/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Hybrid Behavior of Battery-Supercapacitor for Superior Lithium Storage. *Nano Energy*, **34**, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.028>
- [16] Crabtree, G., Kocs, E. and Trahey, L. (2015) The Energy-Storage Frontier: Lithium-Ion Batteries and beyond. *MRS Bulletin*, **40**, 1067-1078. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.259>
- [17] Li, Y., Xu, Y., Yang, W., Shen, W., Xue, H. and Pang, H. (2018) MOF-Derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage. *Small*, **14**, Article ID: 1704435. <https://doi.org/10.1002/smll.201704435>
- [18] Zhang, X., Chen, A., Zhong, M., Zhang, Z., Zhang, X., Zhou, Z., *et al.* (2019) Metal-Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Materials for Energy Storage and Conversion. *Electrochemical Energy Reviews*, **2**, 29-104. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0024-x>
- [19] Xie, X.C., Huang, K.J. and Wu, X. (2018) Metal-Organic Framework-Derived Hollow Materials for Electrochemical Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 6754-6771. <https://doi.org/10.1039/C8TA00612A>
- [20] Ran, F., Yang, X., Xu, X., *et al.* (2021) Green Activation of Sustainable Resources to Synthesize Nitrogen-Doped Oxygen-Rich Porous Carbon Nanosheets towards High-Performance Supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, **412**, Article ID: 128673. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128673>
- [21] Shao, Y., El-Kady, M.F., Sun, J., *et al.* (2018) Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, **118**, 9233-9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>
- [22] Liu, S., Zhou, J., Cai, Z., Fang, G., Cai, Y., Pan, A., *et al.* (2016) Nb₂O₅ Quantum Dots Embedded in MOF-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon for Advanced Hybrid Supercapacitor Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 17838-17847. <https://doi.org/10.1039/C6TA07856G>
- [23] Zhao, X., Sanchez, B.M., Dobson, P.J. and Grant, P.S. (2011) The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for Next-Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale*, **3**, 839-855. <https://doi.org/10.1039/c0nr00594k>
- [24] Peng, L., Fang, Z., Zhu, Y., Yan, C. and Yu, G. (2018) Holey 2D Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1702179. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702179>
- [25] Yang, J., Xiong, P., Zheng, C., Qiu, H. and Wei, M. (2014) Metal-Organic Frameworks: A New Promising Class of Materials for a High-Performance Supercapacitor Electrode. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16640-16644. <https://doi.org/10.1039/C4TA04140B>
- [26] Zeng, G., Chen, Y., Chen, L., Xiong, P. and Wei, M. (2016) Hierarchical Cerium Oxide Derived from Metal-Organic Frameworks for High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta*, **222**, 773-780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.035>
- [27] Xu, W., Li, T.T. and Zheng, Y.Q. (2016) Porous Co₃O₄ Nanoparticles Derived from a Co (ii)-Cyclohexanhexacarboxylate Metal-Organic Framework and Used in a Supercapacitor with Good Cycling Stability. *RSC Advances*, **6**, 86447-86454. <https://doi.org/10.1039/C6RA17471J>
- [28] Gao, W., Chen, D., Quan, H., Zou, R., Wang, W., Luo, X., *et al.* (2017) Fabrication of Hierarchical Porous Metal-Organic Framework Electrode for Aqueous Asymmetric Supercapacitor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 871-878. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00112>

- [29] Jiang, H.L. and Xu, Q. (2011) Porous Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Applications. *Chemical Communications*, **47**, 3351-3370. <https://doi.org/10.1039/c0cc05419d>
- [30] Ye, M., Li, C., Zhao, Y. and Qu, L. (2016) Graphene Decorated with Bimodal Size of Carbon Polyhedrons for Enhanced Lithium Storage. *Carbon*, **106**, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.013>
- [31] Sculley, J., Yuan, D. and Zhou, H.C. (2011) The Current Status of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks—Updated. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2721-2735. <https://doi.org/10.1039/c1ee01240a>
- [32] Sun, L., Campbell, M.G. and Dinca, M. (2016) Electrically Conductive Porous Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition Review*, **55**, 3566-3579. <https://doi.org/10.1002/anie.201506219>
- [33] Yin, X., Song, Y., Wang, Y., Zhang, L. and Li, Q. (2014) Synthesis, Structure, and Luminescence Properties of Metal-Organic Frameworks Based on Benzo-Bis(Imidazole). *Science China Chemistry*, **57**, 135-140. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4985-7>
- [34] Lin, T., Chen, I.W., Liu, F., Yang, C., Bi, H., Xu, F., *et al.* (2015) Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon of Extraordinary Capacitance for Electrochemical Energy Storage. *Science*, **350**, 1508-1513. <https://doi.org/10.1126/science.aab3798>
- [35] Li, S., Jin, B., Li, H., Dong, C., Zhang, B., Xu, J., *et al.* (2017) Synergistic Effect of Tubular Amorphous Carbon and Polypyrrole on Polysulfides in Li-S Batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **806**, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.034>
- [36] Li, S.L. and Xu, Q. (2013) Metal-Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy. *Energy & Environmental Science*, **6**, 1656-1683. <https://doi.org/10.1039/c3ee40507a>
- [37] Xia, W., Mahmood, A., Zou, R. and Xu, Q. (2015) Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Energy & Environmental Science*, **8**, 1837-1866. <https://doi.org/10.1039/C5EE00762C>
- [38] Schoedel, A., Ji, Z. and Yaghi, O.M. (2016) The Role of Metal-Organic Frameworks in a Carbon-Neutral Energy Cycle. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16034. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.34>
- [39] Ren, Y., Chia, G.H. and Gao, Z. (2013) Metal-Organic Frameworks in Fuel Cell Technologies. *Nano Today*, **8**, 577-597. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.11.004>
- [40] Zhang, H., Osgood, H., Xie, X., Shao, Y. and Wu, G. (2017) Engineering Nanostructures of PGM-Free Oxygen-Reduction Catalysts Using Metal-Organic Frameworks. *Nano Energy*, **31**, 331-350. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.033>
- [41] Liu, T., He, F., Su, Y., *et al.* (2011) Co₃O₄ Nanowire@MnO₂ Ultrathin Nanosheet Core/Shell Arrays: A New Class of High-Performance Pseudocapacitive Materials. *Advanced Materials*, **23**, 2076-2081. <https://doi.org/10.1002/adma.201100058>
- [42] Qu, C., Jiao, Y., Zhao, B., Chen, D., Zou, R., Walton, K.S., *et al.* (2016) Nickel-Based Pillared MOFs for High-Performance Supercapacitors: Design, Synthesis, and Stability Study. *Nano Energy*, **26**, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.003>
- [43] Xia, W., Qu, C., Liang, Z., Zhao, B., Dai, S., Qiu, B., *et al.* (2017) High-Performance Energy Storage and Conversion Materials Derived from a Single Metal-Organic Framework/Graphene Aerogel Composite. *Nano Letters*, **17**, 2788-2795. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05004>
- [44] Liang, Z., Xia, W., Qu, C., Qiu, B., Tabassum, H., Gao, S., *et al.* (2017) Edge-Abundant Porous Fe₃O₄ Nanoparticles Docking in Nitrogen-Rich Graphene Aerogel as Efficient and Durable Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *ChemElectroChem*, **4**, 2442-2247. <https://doi.org/10.1002/celec.201700627>
- [45] Liu, D.X., Zou, D.T., Zhu, H.L., *et al.* (2018) Mesoporous Metal-Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Emerging Applications. *Small*, **14**, 1801454-1801485. <https://doi.org/10.1002/smll.201801454>
- [46] Ding, B., Wang, J., Chang, Z., *et al.* (2016) Self-Sacrificial Template-Directed Synthesis of Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon for Energy Storage Devices. *ChemElectroChem*, **3**, 668-674. <https://doi.org/10.1002/celec.201500536>
- [47] Reddy, R., Lin, J., Chen, Y.Y., *et al.* (2020) Progress of Nanostructured Metal Oxides Derived from Metal-Organic Frameworks as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, **420**, Article ID: 213434. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213434>
- [48] Bi, W.T., Zhou, M., Ma, Z.Y., *et al.* (2012) CuInSe₂ Ultrathin Nanoplatelets: Novel Self-Sacrificial Template-Directed Synthesis and Application for Flexible Photodetectors. *Chemical Communications*, **48**, 9162-9164. <https://doi.org/10.1039/c2cc34727j>
- [49] Koo, J., Hwang, I., Yu, X.J., *et al.* (2017) Hollowing out MOFs: Hierarchical Micro- and Mesoporous MOFs with Tailorable Porosity via Selective Acid Etching. *Chemical Science*, **8**, 6799-6803. <https://doi.org/10.1039/C7SC02886E>

- [50] Zhang, Z.C., Chen, Y.F., He, S., *et al.* (2014) Hierarchical Zn/Ni-MOF-2 Nanosheet Assembled Hollow Nanocubes for Multicomponent Catalytic Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 12517-12521. <https://doi.org/10.1002/anie.201406484>
- [51] Liu, W., Yin, R., Xu, X., *et al.* (2019) Structural Engineering of Low-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1802373. <https://doi.org/10.1002/advs.201802373>
- [52] 何淑花. MOFs 基复合材料及其衍生物的制备及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [53] He, S., Li, Z. and Wang, J. (2022) Bimetallic MOFs with Tunable Morphology: Synthesis and Enhanced Lithium Storage Properties. *Journal of Solid State Chemistry*, **307**, Article ID: 122726. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122726>
- [54] Hu, M.L., Masoomi, M.Y. and Morsali, A. (2019) Template Strategies with MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, **387**, 415-435. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021>
- [55] 宋良浩. 界面反应参与 MOFs 衍生双金属氧化物的合成及其形成机理、催化性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2020.
- [56] Park, J.W., Zheng, H.M., Jun, Y.W. and Alivisatos, A.P. (2009) Hetero-Epitaxial Anion Exchange Yields Single-Crystalline Hollow Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 13943-13945. <https://doi.org/10.1021/ja905732q>
- [57] Wu, L.L., Wang, Z., Long, Y., *et al.* (2017) Multishelled Ni_xCo_{3-x}O₄ Hollow Microspheres Derived from Bimetal Organic Frameworks as Anode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries. *Small*, **13**, Article ID: 1604270. <https://doi.org/10.1002/sml.201604270>
- [58] He, S., Li, Z., Ma, L., *et al.* (2017) Graphene Oxide-Templated Growth of MOFs with Enhanced Lithium-Storage Properties. *New Journal of Chemistry*, **41**, 14209-14216. <https://doi.org/10.1039/C7NJ02846F>
- [59] Chen, L.Y., Luque, R. and Li, Y.W. (2017) Controllable Design of Tunable Nanostructures inside Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4614-4630. <https://doi.org/10.1039/C6CS00537C>
- [60] Kim, D. and Coskun, A. (2017) Template-Directed Approach toward the Realization of Ordered Heterogeneity in Bimetallic Metal-Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 5071-5076. <https://doi.org/10.1002/anie.201702501>
- [61] Zhang, J., Shao, J., Zhang, X., *et al.* (2023) Facile Synthesis of Cu-BTC@Biochar with Controlled Morphology for Effective Toluene Adsorption at Medium-High Temperature. *Chemical Engineering Journal*, **452**, Article ID: 139003. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139003>
- [62] Kirchon, A., Feng, L., Drake, H.F., *et al.* (2018) From Fundamentals to Applications: A Toolbox for Robust and Multifunctional MOF Materials. *Chemical Society Reviews*, **47**, 8611-8638. <https://doi.org/10.1039/C8CS00688A>
- [63] Karagiari, O., Lalonde, M.B., Bury, W., *et al.* (2012) Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 18790-18796. <https://doi.org/10.1021/ja308786r>
- [64] Feng, L., Yuan, S., Zhang, L.L., *et al.* (2018) Creating Hierarchical Pores by Controlled Linker Thermolysis in Multivariate Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 2363-2372. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12916>
- [65] Wang, W., Chai, M., Zulkifli, M.Y.B., *et al.* (2023) Metal-Organic Framework Composites from Mechanochemical Process. *Molecular Systems Design & Engineering*, **8**, 560-579. <https://doi.org/10.1039/D2ME00211F>
- [66] Xiao, W., Cheng, M., Liu, Y., *et al.* (2023) Functional Metal/Carbon Composites Derived from Metal-Organic Frameworks: Insight into Structures, Properties, Performances, and Mechanisms. *ACS Catalysis*, **13**, 1759-1790. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04807>
- [67] Li, G.H., Yang, H., Li, F.C., *et al.* (2016) Facile Formation of a Nanostructured NiP₂@C Material for Advanced Lithium-Ion Battery Anode Using Adsorption Property of Metal-Organic Framework. *Journal of Materials Chemistry*, **4**, 9593-9599. <https://doi.org/10.1039/C6TA02059C>
- [68] Qu, C., Zhao, B., Jiao, Y., Chen, D., Dai, S., Deglee, B.M., *et al.* (2017) Functionalized Bimetallic Hydroxides Derived from Metal-Organic Frameworks for High-Performance Hybrid Supercapacitor with Exceptional Cycling Stability. *ACS Energy Letters*, **2**, 1263-1269. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00265>
- [69] 戴良鸿, 刘劲远, 彭红建, 等. MOFs 及其衍生材料在锂离子电池负极中的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 1924-1936.
- [70] Ke, F.S., Mishra, K., Jamison, L., Peng, X.X., Ma, S.G., Huang, L., Sun, S.G. and Zhou, X.D. (2014) Tailoring Nanostructures in Micrometer Size Germanium Particles to Improve Their Performance as an Anode for Lithium Ion Batteries. *Chemical Communications*, **50**, 3713-3715. <https://doi.org/10.1039/c4cc00051j>

- [71] Li, X., Cheng, F., Zhang, S. and Chen, J. (2006) Shape-Controlled Synthesis and Lithium-Storage Study of Metal-Organic Frameworks $Zn_4O(1,3,5\text{-Benzenetribenzoate})_2$. *Journal of Power Sources*, **160**, 542-547. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.015>
- [72] 李震东, 王振华, 张仕龙, 等. MOFs 及其衍生物作为锂离子电池电极的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(1): 18-24.
- [73] Ferey, G., Mellotdragne, C., Serre, C., *et al.* (2005) A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **309**, 2040-2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>
- [74] Ferey, G., Latroche, M., Serre, C., *et al.* (2003) Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-Benzene dicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M=Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53. *Chemical Communications*, **24**, 2976-2977. <https://doi.org/10.1039/B308903G>
- [75] Li, M.C., Wang, W.X., Yang, M.Y., *et al.* (2015) Large-Scale Fabrication of Porous Carbon-Decorated Iron Oxide Microcuboids from Fe-MOF as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *RSC Advances*, **5**, 7356-7362. <https://doi.org/10.1039/C4RA11900B>
- [76] Huang, G., Zhang, F.F., Zhang, L.L., *et al.* (2014) Hierarchical $NiFe_2O_4/Fe_2O_3$ Nanotubes Derived from Metal Organic Frameworks for Superior Lithium Ion Battery Anodes. *Journal of Materials Chemistry*, **2**, 8048-8053. <https://doi.org/10.1039/C4TA00200H>
- [77] Luo, Y.M., Sun, L.X., Xu, F., *et al.* (2017) Porous Carbon Derived from Metalorganic Framework as an Anode for Lithium-Ion Batteries with Improved Performance. *Key Engineering Materials*, **727**, 705-711. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.727.705>
- [78] Li, C., Chen, T.Q., Xu, W.J., *et al.* (2015) Mesoporous Nanostructured Co_3O_4 Derived from MOF Template: A High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **3**, 5585-5591. <https://doi.org/10.1039/C4TA06914E>
- [79] Bai, Z.C., Zhang, Y.H., Zhang, Y.W., *et al.* (2015) MOFs-Derived Porous Mn_2O_3 as High-Performance Anode Material for Li-Ion Battery. *Journal of Materials Chemistry*, **3**, 5266-5269. <https://doi.org/10.1039/C4TA06292B>
- [80] Qiu, Y.C., Xu, G.L., Yan, K.Y., *et al.* (2011) Morphology-Conserved Transformation: Synthesis of Hierarchical Mesoporous Nanostructures of Mn_2O_3 and the Nanostructural Effects on Li-Ion Insertion/Deinsertion Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 6346-6353. <https://doi.org/10.1039/c1jm00011j>
- [81] Zhang, X., Qian, Y.T., Zhu, Y.C. and Tang, K.B. (2014) Synthesis of Mn_2O_3 Nanomaterials with Controllable Porosity and Thickness for Enhanced Lithium-Ion Batteries Performance. *Nanoscale*, **6**, 1725-1731. <https://doi.org/10.1039/C3NR05551E>
- [82] Deng, Y.F., Li, Z., Shi, Z.N., *et al.* (2012) Porous Mn_2O_3 Microsphere as a Superior Anode Material for Lithium Ion Batteries. *RSC Advances*, **2**, 4645-4647. <https://doi.org/10.1039/c2ra20062g>
- [83] 彭盼盼, 来雪琦, 韩啸, 等. 锂离子电池负极材料的研究进展[J]. 有色金属工程, 2021, 11(11): 80-91.
- [84] Qu, Q.T., Gao, T., Zheng, H.Y., *et al.* (2015) Graphene Oxides-Guided Growth of Ultrafine Co_3O_4 Nanocrystallites from MOFs as High-Performance Anode of Li-Ion Batteries. *Carbon*, **92**, 119-125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.061>
- [85] Yang, D.H., Zhou, X.L., Zhong, M., *et al.* (2017) A Robust Hybrid of SnO_2 Nanoparticles Sheathed by N-Doped Carbon Derived from ZIF-8 as Anodes for Li Ion Batteries. *ChemNanoMat*, **3**, 252-258. <https://doi.org/10.1002/cnma.201600371>
- [86] Zhang, L., Wu, H.B., Madhavi, S., *et al.* (2012) Formation of Fe_2O_3 Microboxes with Hierarchical Shell Structures from Metal-Organic Frameworks and Their Lithium Storage Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 17388-17391. <https://doi.org/10.1021/ja307475c>
- [87] 李欢, 何妍妍, 周国伟. 普鲁士蓝及普鲁士蓝类化合物材料在钠离子电池中的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(23): 23050-23056.
- [88] 揭广岸, 朱百慧, 职晓焱, 等. MOF/COF 复合材料合成与应用研究进展[J]. 材料科学, 2023, 13(3): 103-110.
- [89] Hameed, A.S., Reddy, M.V., Chowdari, B.V.R. and Vittal, J.J. (2014) Carbon Coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ from the Single-Source Precursor, $Li_2(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)_6 \cdot H_2O$ as Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **128**, 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.189>
- [90] Zhang, Z.Y., Yoshikawa, H. and Awaga, K. (2014) 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. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 16112-16115. <https://doi.org/10.1021/ja508197w>
- [91] Shin, J., Kim, M., Cirera, J., *et al.* (2015) MIL-101(Fe) as a Lithium-Ion Battery Electrode Material: A Relaxation and Intercalation Mechanism during Lithium Insertion. *Journal of Materials Chemistry*, **3**, 4738-4744.

<https://doi.org/10.1039/C4TA06694D>

- [92] Shen, L., Wang, Z.X. and Chen, L.Q. (2014) Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Chemistry*, **20**, 12559-12562.