

金属-有机框架应用于锂离子电池的研究进展

刘景维 师唯* 程鹏

(南开大学化学学院 天津 300071)

摘要 综述了金属-有机框架应用于锂离子电池的研究进展。金属-有机框架在锂离子电池中的应用主要有以下两个方面:1)用作锂电负极材料;2)用作锂电正极材料。同时总结了金属-有机框架做锂电电极材料存在的问题,并提出解决的可能途径。最后,展望了金属-有机框架在储能领域中的应用前景。

关键词 金属-有机框架;多孔材料;锂离子电池

中图分类号:O611

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)09-0996-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.09.170177

当今社会,环境污染和能源短缺已成为威胁人类生存的两大挑战,因此开发清洁可再生能源替代传统能源迫在眉睫。利用风能或太阳能发电,并将电能储存在二次电池或超级电容器中,是一种开发可再生能源的重要方式^[1]。然而当前的二次电池和超级电容器均存在电化学性能缺陷。以二次电池中的锂离子电池为例,其存在能量密度低、倍率性能差、循环寿命短、低温下性能下降和安全性等问题,无法满足日益增长的应用需求^[2]。开发新的电极材料,用以提高锂离子电池的电化学性能,达到现代科技如电动汽车等对电池的能量和功率密度需求,是电能储存领域中面临的一项重要挑战^[3]。

金属-有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由金属离子与有机配体通过配位键连接形成的具有孔结构和网络结构的配位化合物^[4]。金属-有机框架作为一类高比表面积、结构可控的微孔材料,已经在气体吸附与分离、催化、发光和电化学等方面得到了广泛的研究^[5-6]。金属-有机框架中的金属离子或金属簇的氧化还原行为,以及有机配体具备储存和转移电荷的能力,使得金属-有机框架在能量储存和转换领域具备重要的潜在应用价值^[7-8]。目前,金属-有机框架在锂离子电池领域应用主要体现在:1)用作锂电负极材料;2)用作锂电正极材料。本文主要从这两个方面综述了金属-有机框架应用于锂离子电池的研究现状,并简要介绍金属-有机框架衍生材料在锂离子电池中的应用。

1 研究进展

1.1 用作锂电负极材料

石墨作为锂离子电池的常用负极材料,其理论比容量为 $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ^[9]。近年来,新兴的负极材料如硅、金属氧化物等得到快速发展,其实验比容量已远超石墨。理想的锂电负极材料要求:1)在锂离子的嵌入反应中自由能变化小、电位低;2)锂离子在负极的固态结构中有高扩散率;3)锂离子高度可逆的嵌入和脱出;4)良好的电导率;5)结构稳定,与电解液不发生反应^[10]。金属-有机框架的金属中心和有机配体都具有电荷负载能力,利于提高比容量;其固有的孔结构利于锂离子在充放电过程中快速脱嵌。因此,MOFs用于锂电负极材料具有重要的研究价值。

陈军等^[11]首次报道了用金属-有机框架 MOF-177 [$\text{Zn}_4\text{O}(1,3,5\text{-benzenetribenzoate})_2$]作为锂电负极材料的研究。MOF-177首周放电容量可达到 $400 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。由于 MOF-177 在充放电过程中结构坍塌

2017-05-25 收稿,2017-06-22 修回,2017-06-26 接受

国家自然科学基金资助项目(21622105,21421001)

通讯联系人:师唯,教授; Tel:022-23509906; Fax:022-23502458; E-mail:shiwei@nankai.edu.cn; 研究方向:金属-有机框架、分子纳米磁体、新型功能材料

塌,导致第二周容量急剧衰减至 105 mA·h/g。该工作对探索金属-有机框架用作锂电负极材料具有重要意义。随后,金属-有机框架如 $Zn_3(HCOO)_6$ 、 $Co_3(HCOO)_6$ 、 $Zn_{1.5}Co_{1.5}(HCOO)_6$ ^[12]、 $[Mn(tfbdc)(4,4'-bpy)(H_2O)_2]$ ($H_2tfbdc = 2, 3, 5, 6$ -tetrafluoroterephthalic acid, $4,4'$ -bipyridine)^[13]、 $Co_3[Co(CN)_6]_2$ ^[14]、 $Co_2(OH)_2BDC$ ($BDC = 1,4$ - benzenedicarboxylate)^[15]、 $Ni-Me_4bpz$ ($H_2Me_4bpz = 3,3',5,5'$ -tetramethyl-4,4'-bipyrazole)^[16]、 $Zn(IM)_{1.5}(abIM)_{0.5}$ ($abIM = 2$ -aminobenzimidazole)^[17]、 $Co_{1.5}L(H_2O)_4$ ($H_3L = 4$ -hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid)^[18]和 MIL-101 ($Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3$, MIL 代表 Material of Institute Lavoisier)^[19]等也被用于锂电负极材料的研究中(表1)。

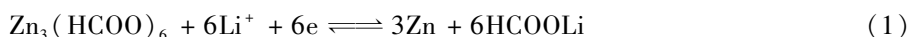
表1 金属-有机框架用作锂电负极材料

Table 1 MOFs for LIBs anodes

MOFs	Ligand	Vs/Li/Li ⁺	CC/DC	RC/rate	CN	Refs.
MOF-177	4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tri-benzoic acid	0.1~0.6	110/425	-/50	2	[11]
Zn(HCOO) ₆	HCOOH	0.005~3	693/1344	560/60	60	[12]
Mn-LCP	2,3,5,6-tetrafluoroterephthalic acid; 4,4'-bipyridine	0.1~3	610/1807	390/50	50	[13]
Co(OH) ₂ BDC	1,4-benzenedicarboxylic acid	0.02~3	1385/1005	650/50	100	[15]
Li/Ni-NTC	1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylicdianhydride	0.01~3	601/1084	480/-	80	[20]
Co ₃ [Co(CN) ₆] ₂	-	0.01~3	294.2/566.2	299.1/20	40	[14]
Zn(IM) _{1.5} (abIM) _{0.5}	imidazole; 2-aminobenzimidazole	0.01~3	-/-	190/100	200	[17]
Ni-Me ₄ bpz	3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazole	0.01~3	-/320	120/50	100	[16]
Co _{1.5} L(H ₂ O) ₄	4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid	0.01~2	431/1978	392/50	50	[18]
MIL-101	1,4-benzenedicarboxylic acid	0.01~3	-/203.6	24.8/50	40	[19]
Co(L) MOF	5-aminoisophthalic acid	0.01~3	-/-	152/100	360	[21]
CoCOP nanowires	acetic acid	0.005~3	1107/1600	920/100	1000	[22]
MnCo-L	1,2,4,5-benzenetetracarboxylate	0.01~3	-/1642	445.3/500	150	[23]
Co-BTC	1,3,5-benzenetricarboxylic acid	0.01~3	-/1739	865/100	200	[24]
NENU-507	4-(pyridin-4-yl) benzoic acid	0.01~3	566/1008	640/100	100	[25]
Co-Zn-MOF	terephthalic acid	0.01~3	1467/2289	426/500	500	[26]
Fe-MIL-88B	1,4-benzenedicarboxylic acid	0.005~3	819.2/1603.3	744.5/60	400	[27]

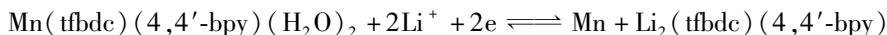
CC: Charge capacity; DC: discharge capacity; RC: reversible capacity (mA·h·g⁻¹); CN: cycle number.

2010年, Vittal等^[12]报道了3例甲酸盐 MOFs—— $Zn_3(HCOO)_6$ 、 $Co_3(HCOO)_6$ 和 $Zn_{1.5}Co_{1.5}(HCOO)_6$ 作为锂电负极材料的电化学性能。 $Zn_3(HCOO)_6$ 首次充放电循环后表现出很大的不可逆容量衰减,但具有很高的循环稳定性。基于实验结果,他们提出了以下的脱嵌锂机理(式(1)和式(2)):



在首次充放电循环过程中, MOFs 材料首先和 Li⁺ 反应形成金属锌纳米颗粒和甲酸锂, 放电过程形成 LiZn 合金。在充电过程中, 合金再转化为金属锌纳米粒子, 随后变成甲酸 MOFs, 实现了可逆地充放电循环过程。在 60 mA/g 的电流下循环 60 次后, 可逆比容量仍然可达 560 mA·h/g。而 $Co_3(HCOO)_6$ 与 $Zn_3(HCOO)_6$ 相比, 由于钴与锂不能形成合金, 上述机理中的第二步不适用于 $Co_3(HCOO)_6$, 无法实现可逆充放电。在 60 mA/g 的电流下循环 60 次后, 其容量仅 380 mA·h/g。

2013年, 刘奇等^[13]合成了 Mn-LCP 并研究了其电化学性质。在充放电过程中 Mn-LCP 与 Li⁺ 通过以下机制可逆反应:



在 50 mA/g, 0.01~2.5 V 测试条件下充放电循环 50 周后, 比容量仍保持 390 mA·h/g。2014年, 王康等^[15]通过水热法合成的 $Co_2(OH)_2BDC$ 具有优异的电化学性能。在 50 mA/g 电流下 100 周循环后比容量仍可达到 650 mA·h/g。

2015 年,陈亮等^[17]合成了双功能化的 BMOF($\text{Zn}(\text{IM})_{1.5}(\text{abIM})_{0.5}$),具有高的热稳定性和化学稳定性。在充放电过程中,MOFs 的框架结构和配位环境均保持稳定, Li^+ 在 MOFs 孔道中可逆地脱嵌,进而实现了稳定的电化学性质。在 100 mA/g 电流 200 周充放电循环后,比容量保持 190 mA·h/g;在 400 mA/g 电流测试条件下循环 200 次后可逆容量近 80 mA·h/g(图 1)。该材料以嵌入的方式储锂,并通过密度泛函理论(DFT)计算和 X 射线衍射(XRD)表征佐证。

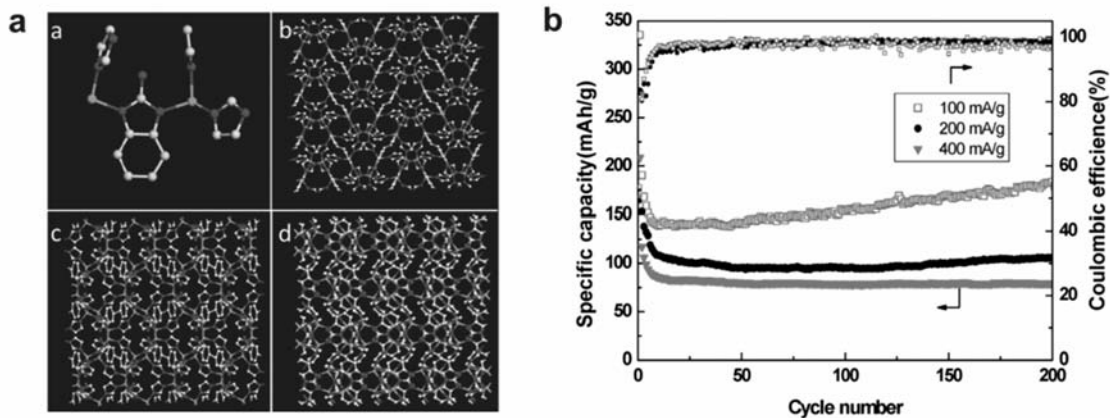


图 1 BMOF 的结构图(a); BMOF 在不同电流密度下的循环性能和库伦效率图(b)^[17]

Fig. 1 The structure of the BMOF(a). The cycling performance and coulombic efficiency of the electrodes made with the BMOF(b). The discharge process was carried out at various current densities of 100, 200 and 400 mA/g^[17]

MOFs 的充放电过程机理可通过多种表征技术来进行研究。2016 年,我们课题组^[18]以 4-羟基吡啶-2,6-二羧酸(H_3L)为配体,合成了一维链结构的 $[\text{Co}_{1.5}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$,并研究了其作为锂电负极材料的性质。通过对其进行系统的电化学测试表明,金属和配体的氧化还原活性位点对容量均有贡献。在 50 mA/g, 0.01 ~ 2.0 V 测试条件下循环 50 次后,可逆比容量 431 mA·h/g,库伦效率保持 98.3%。通过 X 射线光电子能谱(XPS)、顺磁共振(EPR)和循环伏安法(CV)研究了 $[\text{Co}_{1.5}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ 的充放电过程,钴离子和配体均参与了氧化还原反应,这与电化学性能测试结果相符(图 2)。

金属-有机框架用作锂电负极材料的研究仍然面临很多挑战,如如何解决导电性差、大的不可逆容量损失和循环寿命短等问题。导电性差是制约 MOFs 材料应用于锂电池的主要原因之一。为了改善 MOFs 的导电性,对 MOFs 掺杂导电剂是有效的方法之一^[28]。由于石墨烯的大 π 键会导致高度电子离域,是很好的导电材料^[29]。我们尝试了在 MIL-101 中引入 GO(GO = 氧化石墨烯)来改善其导电性。MIL-101(Cr)/GO 的首周放电容量约是 MIL-101(Cr)放电容量的两倍^[19]。在 MIL-101/GO 复合材料中, MIL-101(Cr) 粒径大小约为 1 μm ,均匀的分布在氧化石墨烯的表面。通过掺入 GO, MIL-101(Cr) 的电化学性能有了较大提升。

文献报道的金属-有机框架的储锂机理可主要分为两类: 1) 转换机制: 中心金属离子被锂离子替代,形成金属单质; 2) 嵌入机制: 金属-有机框架结构保持稳定,锂离子在孔道中脱嵌。无论哪种机制,在 MOFs 材料中若能实现锂离子可逆地快速转移,具有较多的储锂活性位点,便可能表现出优异的电化学性能。因此,在选择 MOFs 做负极材料时,应考虑以下几点: 1) 选择易变价的金属中心和带有活性官能团(如羧基、氨基)的有机配体,实现锂离子可逆地嵌入和脱出; 2) 选择相对分子质量较小的有机配体,提高理论储锂容量; 3) 选择刚性稳定且具有孔道的 MOFs,利于锂离子的快速传输。

1.2 用作锂电正极材料

锂离子电池常用的正极材料有具有层状结构的 LiCoO_2 、具有尖晶石结构的 LiFePO_4 等^[30-31]。其中, LiCoO_2 已成为商业化正极材料,放电电压为 3.6 V,理论容量为 270 mA·h/g,综合性能较为优异,但高成本和 Co 的毒性制约了其进一步的应用。理想的锂电正极材料应具备以下特点: 1) 锂离子的嵌入和脱嵌是可逆的,且主体结构在充放电过程中保持稳定或发生很小程度的改变; 2) 具有较高的电导率,可以

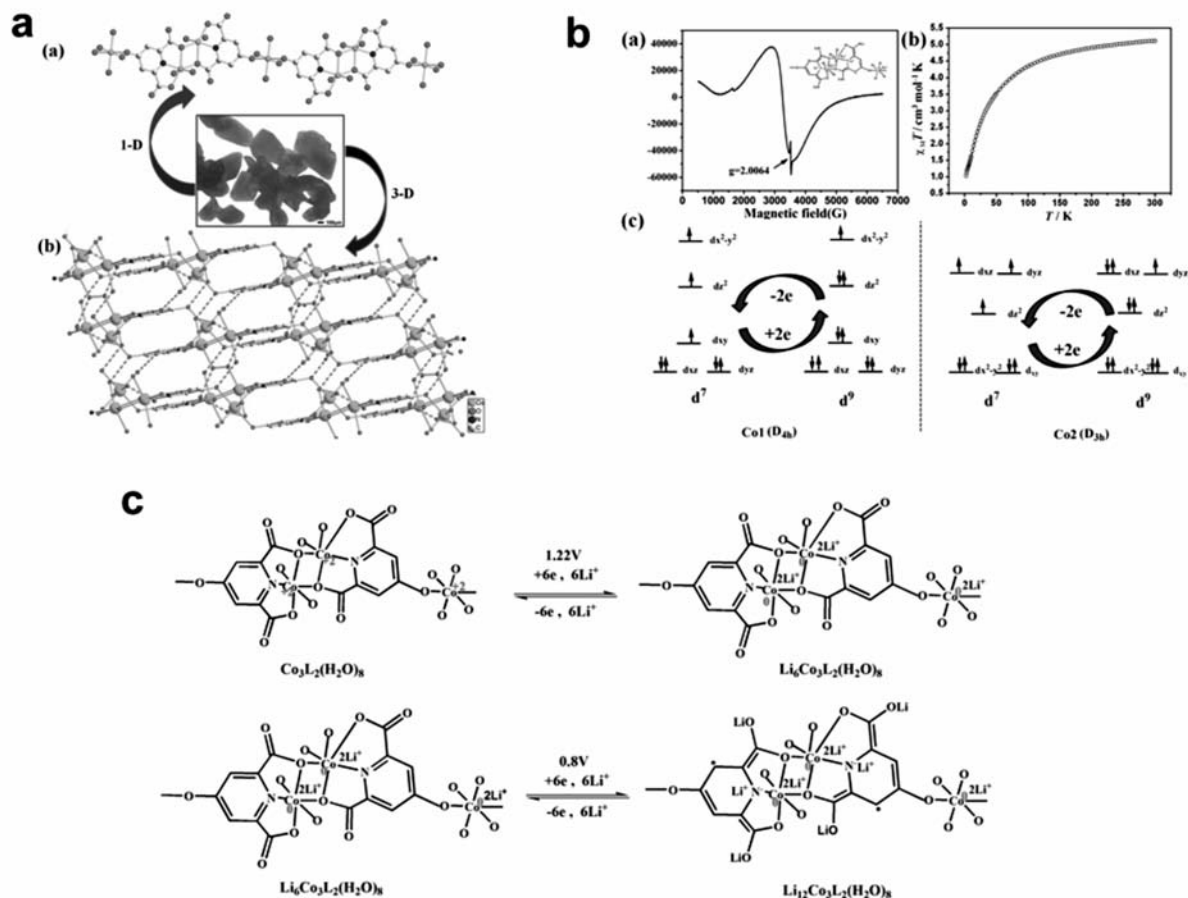


图 2 $[Co_{1.5}L(H_2O)_4]_n$ 的一维链结构图(a); $[Co_{1.5}L(H_2O)_4]_n$ 的磁性表征(b); 充放电过程中 MOFs 的氧化还原机理示意图(c)^[18]

Fig.2 The structure of $[Co_{1.5}L(H_2O)_4]_n$ (a). The magnetic result of $[Co_{1.5}L(H_2O)_4]_n$ (b). Electrochemical redox reaction mechanism(c)^[18]

进行大电流的充放电测试; 3) 具有良好的电化学动力学特性; 4) 原料来源广泛、成本低、安全、环保^[32]。

金属-有机框架在锂电正极材料中的研究已有报道, 如 MIL-53 (Fe)^[33]、MIL-68 (Fe)^[34]、MIL-136 (Ni)^[35]、 $K_{2.5}(VO)_2(HPO_4)_2(C_2O_4)$ ^[36]、Cu(2,7-AQDC) (2,7-H₂AQDC = 2,7-anthraquinonedicarboxylic acid)^[37]、MOF-74 (Ni)^[38]、MIL-101 (Fe)^[39] 和 Cu-TCA (H₃TCA = tricarboxytriphenyl amine)^[40] 等。

2007 年, Férey^[33] 等研究了 $Fe^{III}(OH)_{0.8}F_{0.2}(bdc) \cdot H_2O$ (MIL-53 (Fe)) 作为锂电正极材料, 电压窗口范围为 1.5 ~ 3.5 V。Li_xFe^{III}(OH)_{0.8}F_{0.2}(bdc)·H₂O 在放电过程中 (即锂离子嵌入到正极材料) x 最大值为 0.6; 更大的 x 值会使放电过程不可逆。 $x = 0.6$ 时, 在 50 mA/g, 1.5 ~ 3.5 V 测试条件下循环 50 次后, 质量比容量为 75 mA·h/g, 体积容量 140 mA·h/L。

2014 年, Awaga 等^[37] 对 Cu(2,7-AQDC) 用作锂离子电池正极材料进行了研究, 电压窗口范围为 1.7 ~ 4.0 V。值得注意的是, 金属簇和配体同时发生了氧化还原反应。在 100 mA/g 电流下首次放电容量达到了 147 mA·h/g, 50 周充放电循环后比容量约为 105 mA·h/g (图 3)。

2015 年, Shin 等^[39] 报道了 MIL-101 (Fe) 作为正极材料的电化学性质。其比容量达到了 108 mA·h/g, 电压窗口范围为 2.0 ~ 3.5 V, 由于电极反应的不可逆性, 随着循环次数的增加容量快速衰减, MIL-101 (Fe) 的保留比容量很低。研究发现, 在锂离子嵌入和脱出过程中, MIL-101 (Fe) 的框架结构中 Fe^{3+} 离子发生氧化还原反应, 通过 X 射线吸收光谱 (XAS) 得到证实 (图 4)。

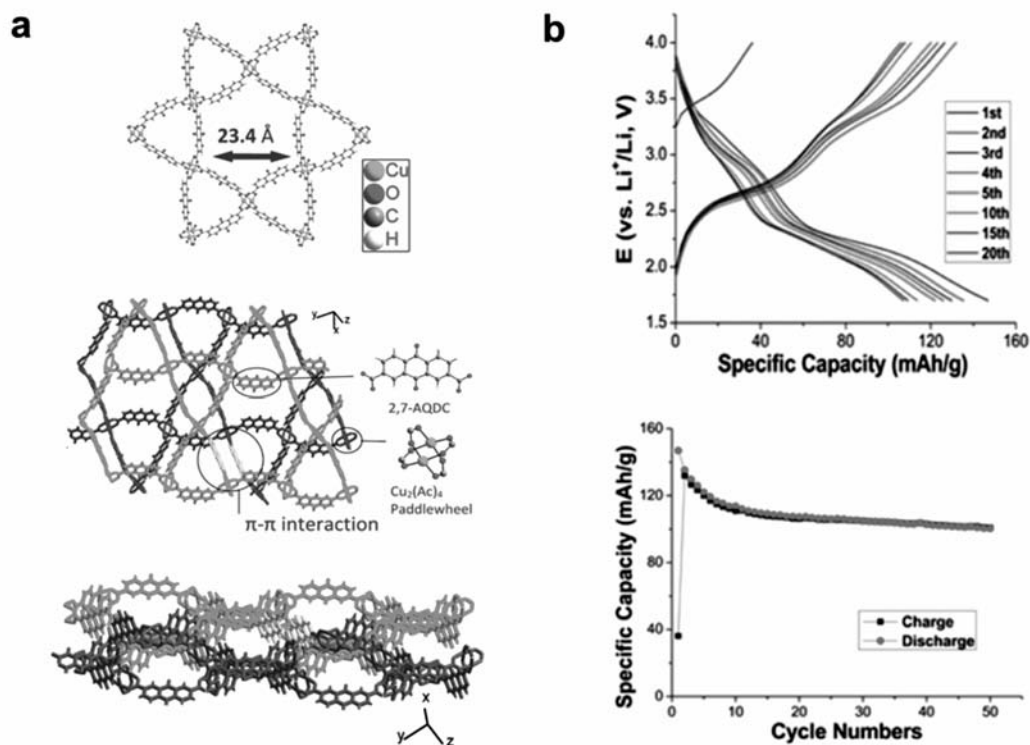


图 3 Cu(2,7-AQDC)的结构图(a);充放电曲线与循环容量曲线(b)^[37]

Fig. 3 Thermal ellipsoid plot of a single layer of the framework(a). Charge-discharge profile of Cu(2,7-AQDC)(b)^[37]

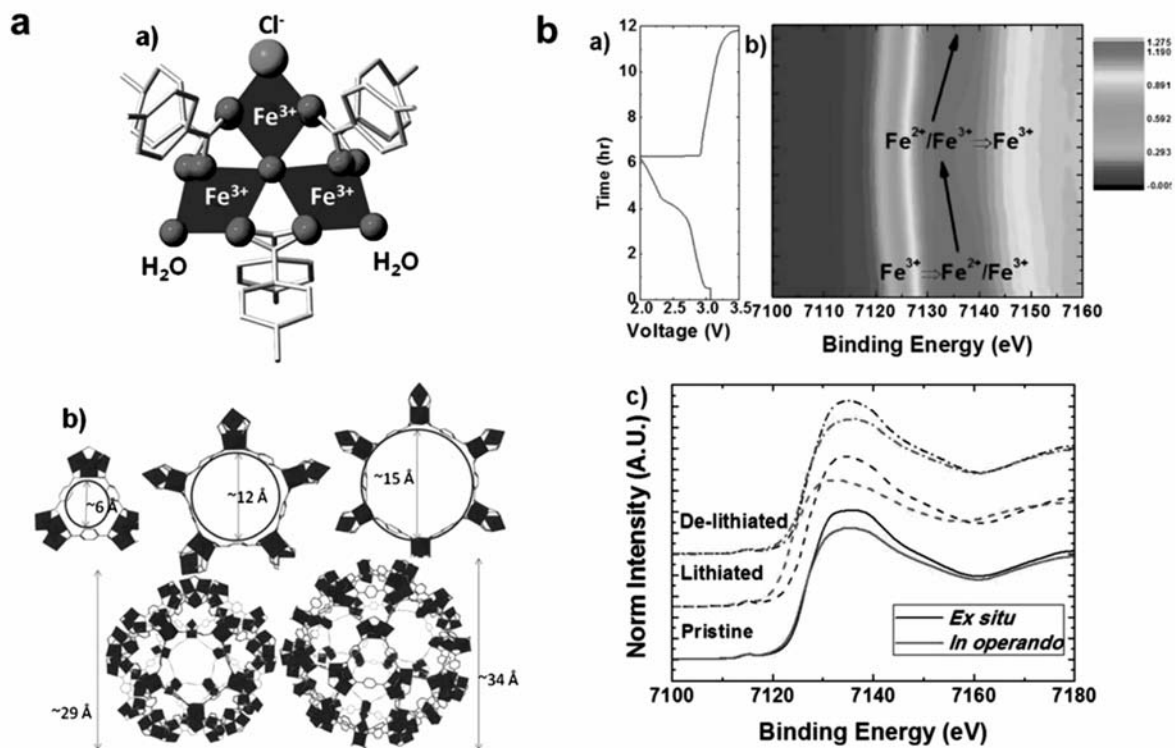


图 4 MIL-101(Fe)的结构图(a);MIL-101(Fe)的原位和非原位 X 射线吸收光谱(XAS)(b)^[39]

Fig. 4 The structure of MIL-101(Fe)(a). *In operando* and *ex situ* XANES of MIL-101(Fe)(b)^[39]

相对于负极材料,金属-有机框架用做正极材料的难度更大,电压、储锂容量和循环稳定性是需要解

决的难题^[32]。基于研究现状,适合做锂电正极材料的 MOFs 通常具备以下特征:1)有机配体的分子量较小;2)氧化还原中心可转移多个电子或离子;3)孔结构密度较大,储锂活性位点多;4)具有刚性结构,在充放电过程中保持结构稳定。

1.3 MOF 衍生物在锂离子电池中的应用

近年来,除了以 MOFs 直接作为锂离子电池电极材料的研究之外,以 MOFs 为模板或前驱体制备纳米金属氧化物,多孔纳米碳材料,纳米硫化物以及其他复合材料如复合石墨烯等并用于储能的研究也受到了广泛的关注^[7,41]。通过 MOF 途径制备纳米储能材料具有反应条件相对温和、反应体系化学可调性高、反应产物组成和形貌均一等特点^[8],已有大量 MOF 衍生纳米材料应用至锂离子电池电极材料^[42-57]。

2016 年,我们课题组^[53]基于 MOFs 的吸附性质将 SnCl_2 吸附到 HKUST-1 孔道中,再经过煅烧等处理得到纳米 $\text{SnO}_2@C$ 复合材料,并将其用于锂离子电池负极材料的研究。 $\text{SnO}_2@C$ 在 0.01 ~ 3 V 电压范围,100 mA/g 的电流密度下循环 50 周后可逆比容量为 900 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,循环 200 周后可逆比容量为 880 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,且具有优异的倍率性能(图 5)。

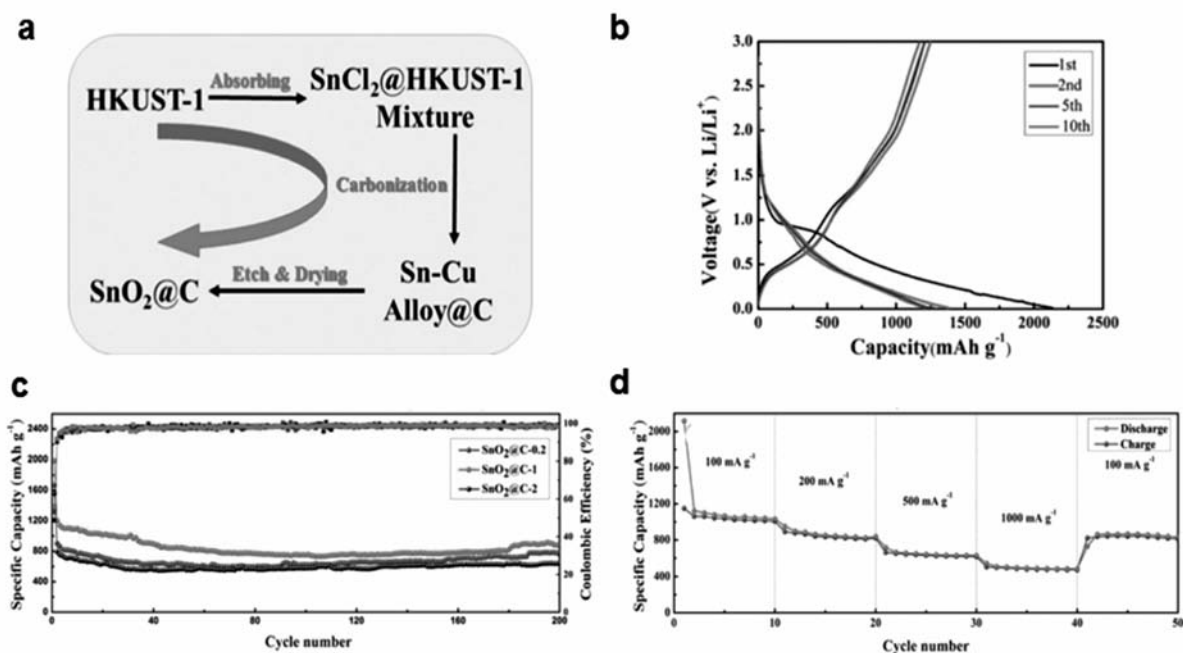


图 5 $\text{SnO}_2@C$ 合成示意图(a);恒电流充放电曲线(b);不同的 $\text{SnO}_2@C$ 的循环性质图(c); $\text{SnO}_2@C$ 倍率性能图(d)^[53]

Fig. 5 The illustration of the preparation of $\text{SnO}_2@C$ (a). Discharge/charge curves of $\text{SnO}_2@C$ at 100 mA/g (b). Cycling performance of $\text{SnO}_2@C$ at 100 mA/g (c). Rate performance of $\text{SnO}_2@C$ electrode at different current densities from 100 mA/g to 1000 mA/g (d)^[53]

同年,我们课题组^[9]以 MOF-74-Ni 为前驱体制备了 $\text{NiP}_2@C$ 纳米材料。基于该材料的多孔结构,单分散的 NiP_2 纳米粒子,具有导电活性的多孔碳以及强的磷碳界面偶合作用,该材料显示了优异的储锂性能和稳定性。 $\text{NiP}_2@C$ 作为锂电负极材料,在 0.01 ~ 2.5 V 电压范围,倍率性能优异。在 1 A/g 电流密度下可逆比容量仍可达到 420 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,循环 700 周后容量为 360 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ (图 6)。

最近,王博等^[32]已在 Coordination Chemistry Reviews 发表了题为“Metal-Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and supercapacitors”的综述,庞欢等^[58]在 Advanced Energy Materials 发表了关于“Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage”的综述,可供对 MOF 衍生物在锂离子电池方面的应用感兴趣的读者参考。

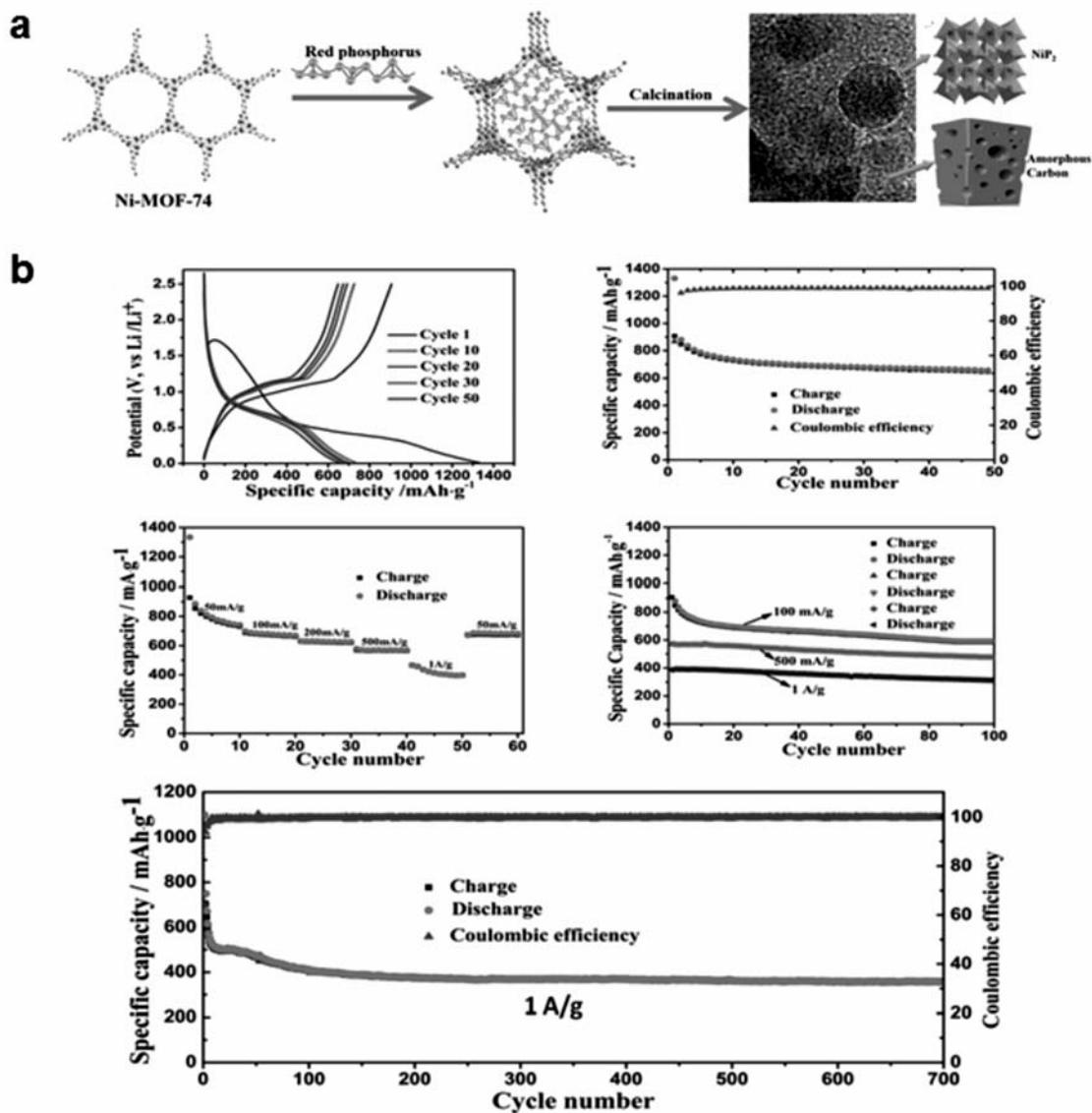


图 6 $\text{NiP}_2@C$ 纳米材料合成示意图(a); $\text{NiP}_2@C$ 负极的电化学性能图(b) ^[9]

Fig. 6 Schematic illustration of the synthesis procedure of nanostructured $\text{NiP}_2@C$ (a). Electrochemical performance of the $\text{NiP}_2@C$ electrode (b) ^[9]

2 总结与展望

金属-有机框架及其衍生物具有组成和结构多样的特性,在锂离子电池的应用中表现出优异的电化学性质。但现阶段的性能仍无法满足商业需求(循环寿命达到 10000 次以上,库伦效率接近 100%),其中,稳定性和导电性的问题是阻碍其性能提高的主要因素。因此,在开发 MOFs 型电极材料的研究中要考虑以下几点:

1) 通过复合导电材料解决 MOFs 导电性差问题,导电材料可为碳纳米管,氧化石墨烯,还原氧化石墨烯等。

2) 有效利用 MOFs 的孔性质和高比表面积。通过 MOFs 的构筑单元改变 MOFs 的孔结构,提高其孔结构利用率。

开发利用风能或太阳能等可再生资源,有助于缓解人类面临的温室效应和资源匮乏危机。锂离子电池作为一种重要的储能方式,其当前的电化学性能已无法满足未来应用的需求,因此开发新材料用作

电极材料以提高其性能势在必行。金属-有机框架作为一类分子微孔材料,具备合成条件温和,结构多样化,比表面积高,和电化学性能可调控等优势,已在锂电电极材料的研究中展现了巨大的潜力。

参 考 文 献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries[J]. *Nature*, 2001, **414**:359-367.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for Electrochemical Capacitors[J]. *Nat Mater*, 2008, **7**:845-854.
- [3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, *et al.* Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage[J]. *Nat Mater*, 2011, **11**:19-29.
- [4] Liu K, Zhang X, Meng, X, *et al.* Constraining the Coordination Geometries of Anthonide Centers and Magnetic Building Blocks in Frameworks: A New Strategy for Molecular Nanomagnets[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, **5**(9):2423-2439.
- [5] Long J R, Yaghi O M. The Pervasive Chemistry of Metal-Organic Frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, **38**(5):1213-1214.
- [6] Liu K, Shi W, Cheng P. Toward Heterometallic Single-Molecule Magnets: Synthetic Strategy, Structures and Properties of 3d-4f Discrete Complexes[J]. *Coord Chem Rev*, 2015, **289/290**:74-122.
- [7] Sun J K, Xu Q. Functional Materials Derived from Open Framework Templates/Precursors: Synthesis and Applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(7):2071-2100.
- [8] Xia W, Mahmood A, Zou R, *et al.* Metal Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, **8**(7):1837-1866.
- [9] Li G, Yang H, Li F, *et al.* Facile formation of a Nanostructured NiP₂@C Material for Advanced Lithium-Ion Battery Anode Using Adsorption Property of Metal-Organic Framework[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(24):9593-9599.
- [10] Peng B, Chen J. Functional Materials with High-Efficiency Energy Storage and Conversion for Batteries and Fuel Cells[J]. *Coord Chem Rev*, 2015, **253**(23/24):2805-2813.
- [11] Li X X, Cheng F Y, Zhang S N, *et al.* Shape-Controlled Synthesis and Lithium-Storage Study of Metal-Organic Frameworks Zn₄O(1,3,5-benzenetribenzoate)₂[J]. *J Power Sources*, 2006, **160**(1):542-547.
- [12] Saravanan K, Nagarathinam M, Balaya P, *et al.* Lithium Storage in a Metal-Organic Framework with Diamondoid Topology- A Case Study on Metal Formats[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(38):8329-8335.
- [13] Liu Q, Yu L, Wang Y, *et al.* Manganese-Based Layered Coordination Polymer: Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Property, and Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries[J]. *Inorg Chem*, 2013, **52**(6):2817-2822.
- [14] Nie P, Shen L F, Luo H F, *et al.* Prussian Blue Analogues: A New Class of Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(16):5852-5857.
- [15] Gou L, Hao L, Shi Y, *et al.* One-pot Synthesis of a Metal-Organic Framework as an Anode for Li-Ion Batteries with Improved Capacity and Cycling Stability[J]. *J Solid State Chem*, 2014, **210**(1):121-124.
- [16] An T, Wang Y, Tang J, *et al.* A Flexible Ligand-Based Wavy Layered Metal-Organic Framework for Lithium-Ion Storage [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, **445**:320-325.
- [17] Lin Y, Zhang Q, Zhao C, *et al.* An Exceptionally Stable Functionalized Metal-Organic Framework for Lithium Storage[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(4):697-699.
- [18] Li G, Yang H, Li F, *et al.* A Coordination Chemistry Approach for Lithium-Ion Batteries: The Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a One Dimensional Metal-Organic Material[J]. *Inorg Chem*, 2016, **55**(10):4935-4940.
- [19] Li G, Li F, Yang H, *et al.* Graphene Oxides Doped MIL-101 (Cr) as Anode Materials for Enhanced Electrochemistry Performance of Lithium Ion Battery[J]. *Inorg Chem Commun*, 2016, **64**:63-66.
- [20] Han X, Yi F, Sun T, *et al.* Synthesis and Electrochemical Performance of Li and Ni 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylates as Anodes for Li-ion Batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2012, **25**:136-139.
- [21] Dong C, Xu Li. Cobalt- and Cadmium-Based Metal-Organic Frameworks as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries and Lithium Ion Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**(8):7160-7168.
- [22] Song H, Shen L, Wang J, *et al.* Reversible Lithiation Delithiation Chemistry in Cobalt Based Metal-Organic Framework Nanowire Electrode Engineering for Advanced Lithium-Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(40):15411-15419.
- [23] Li T, Hu X, Lou H, *et al.* Reversible Lithium Storage in Manganese and Cobalt 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate Metal-Organic Framework with High Capacity[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(66):61319-61324.
- [24] Ge D, Peng J, Qu G, *et al.* Nanostructured Co(II)-based MOFs as Promising Anodes for Advanced Lithium Storage[J]. *New J Chem*, 2016, **40**(11):9238-9244.
- [25] Wang Y, Zhang M, Li S, *et al.* Diamondoid-Structured Polymolybdate-Based Metal Organic Frameworks as High-Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(37):5204-5207.
- [26] Li C, Hu X, Lou X, *et al.* Bimetallic Coordination Polymer as a Promising Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(10):2035-2038.

- [27] Shen L, Song H, Wang C, *et al.* Metal-Organic Frameworks Triggered High-Efficiency Li Storage in Fe-Based Polyhedral Nanorods for Lithium-ion Batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2017, **235**:595-603.
- [28] Li S L, Xu Q. Metal Organic Frameworks as Platforms for Clean Energy[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **6**(6):1656-1671.
- [29] XU Chao, CHEN Sheng, WANG Xin. Progress in the Chemistry of Materials Based on Graphene[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, **28**(1):1-9 (in Chinese).
徐超, 陈胜, 汪信. 基于石墨烯的材料化学进展[J]. *应用化学*, 2011, **28**(1):1-9.
- [30] Morozan A, Jaouen F. Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **5**(11):9269-9290.
- [31] XIE Zhigang. Electrochemical Performance of Cathode Material LiFePO₄ of Lithium Ion Batteries[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(2):238-240 (in Chinese).
谢志刚. 锂离子电池正极材料 LiFePO₄ 电化学性能[J]. *应用化学*, 2007, **24**(2):238-240.
- [32] Wang L, Han Y, Feng X, *et al.* Metal-Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors[J]. *Coord Chem Rev*, 2015, **307**:361-381.
- [33] Ferey F, Millange M, Morcrette C, *et al.* Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal-Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**(18):3259-3263.
- [34] Fateeva A, Horcajada P, Devic T, *et al.* Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68 (Fe) Solid[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, **24**:3789-3794.
- [35] Nguyen T L, Devic T, Mialane P, *et al.* Reinvestigation of the MIL(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[J]. *Inorg Chem*, 2010, **49**(22):10710-10717.
- [36] Nagarathinam M, Saravanan K, Phua E J, *et al.* Redox-Active Metal-Centered Oxalato Phosphate Open Framework Cathode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(24):5866-5870.
- [37] Zhang Z Y, 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]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(46):16112-16115.
- [38] Wang Z Q, 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]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(21):7912-7916.
- [39] Shin J, 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]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(8):4738-4744.
- [40] Peng Z, Yi X, Liu X, *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[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, **8**(23):14578-14585.
- [41] Ma Y F, Chen Y S. Three-dimensional Graphene Networks: Synthesis, Properties and Applications[J]. *Natl Sci Rev*, 2015, **2**(1):40-53.
- [42] 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[J]. *Nano Lett*, 2012, **12**(9):4988-4991.
- [43] 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[J]. *Nanoscale*, 2015, **7**(8):3410-3417.
- [44] Guo H, Li T T, Chen W W. General Design of Hollow Porous CoFe₂O₄ Nanocubes from Metal Organic Frameworks with Extraordinary Lithium Storage[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(24):15168-15174.
- [45] Li C, Chen T, Xu W, *et al.* Mesoporous Nanostructured Co₃O₄ Derived from MOF Template: A High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(10):5585-5591.
- [46] 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]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(31):12194-12200.
- [47] Wu R B, Qian X K, Yu F, *et al.* MOF-Templated Formation of Porous CuO Hollow Octahedra for Lithium-Ion Battery Anode Materials[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(37):11126-11129.
- [48] Banerjee A, Singh U, Aravindan V, *et al.* Synthesis of CuO Nanostructures from Cu-based Metal Organic Framework (MOF-199) for Application as Anode for Li-ion Batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, **2**(6):1158-1163.
- [49] Hu L, Huang Y M, Zhang F P, *et al.* CuO/Cu₂O Composite Hollow Polyhedrons Fabricated from Metal-Organic Framework Templates for Lithium-Ion Battery Anodes with a Long Cycling Life[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(10):4186-4190.
- [50] Pang H C, Guan B, Sun W W, *et al.* Metal-Organic-Frameworks Derivation of Mesoporous NiO Nanorod for High-Performance Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2016, **213**:351-357.
- [51] Guo W X, Sun W W, Wang Y. Multilayer CuO@NiO Hollow Spheres: Microwave-Assisted Metal-Organic Framework Derivation and Highly Reversible Structure-Matched Stepwise Lithium Storage [J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(11):11462-

11471.

- [52] Wu L L, Wang Z, Long Y, *et al.* Multishelled $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Hollow Microspheres Derived from Bimetal Organic Frameworks as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. *Small*, 2017, **13**(17):1604270-1604277
- [53] Wang M H, Yang H, Zhou X L, *et al.* Rational Design of SnO_2 @C Nanocomposites for Lithium Ion Batteries by Utilizing Adsorption Properties of MOFs[J]. *Chem Commun*, 2016, **52**(4):717--720.
- [54] Li F C, Du J, Yang H, *et al.* Nitrogen-Doped-Carbon-Coated SnO_2 Nanoparticles Derived from a SnO_2 @MOF Composite as a Lithium Ion Battery Anode Material[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(32):20062-20067.
- [55] Wang Z Q, Li X, Xu H, *et al.* Porous Anatase TiO_2 Constructed from a Metal-Organic Framework for Advanced Lithium-Ion Battery Anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(31):12571-12575.
- [56] Yang S J, Nam S, Kim T, *et al.* Preparation and Exceptional Lithium Anodic Performance of Porous Carbon-Coated ZnO Quantum Dots Derived from a Metal-Organic Framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(20):7394-7397.
- [57] Zuo L, Chen S H, Wu J F, *et al.* Facile Synthesis of Three-Dimensional Porous Carbon with High Surface Area by Calcining Metal-Organic Framework for Lithium-Ion Batteries Anode Materials[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(106):61604-61610.
- [58] Zheng S, Li X, Yan B, *et al.* Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2017-2-21[2017-5-16]. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201602733/epdf>. [published online ahead of print]

Progress of Metal-Organic Frameworks for Lithium Ion Batteries

LIU Jingwei, SHI Wei*, CHENG Peng

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Metal-Organic frameworks(MOFs) have been applied in rechargeable lithium ion batteries due to their high surface areas and tunable structures. We reviewed the recent progresses on MOFs as negative and positive electrodes for Li-ion battery. The state-of-the-art results and problems to be faced are also summarized. The perspective of using metal-organic frameworks is prospected for the future material innovation in electrochemical energy storage.

Keywords metal-organic frameworks; porous materials; lithium ion batteries

Received 2017-05-25; Revised 2017-06-22; Accepted 2017-06-26

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21622105, No. 21421001)

Corresponding author: SHI Wei, professor; Tel: 022-23509906; Fax: 022-23502458; E-mail: shiwei@nankai.edu.cn; Research interests: metal-organic frameworks, coordination polymers, molecular magnetism