

储能材料与器件

MOFs及其衍生物作为锂离子电池电极的研究进展

李震东¹, 王振华^{1,2}, 张仕龙¹, 符春林^{1,2}

(¹重庆科技学院冶金与材料工程学院; ²纳微复合材料与器件重庆市重点实验室, 重庆 401331)

摘要: 锂离子电池是一种新型的二次能源, 担负着未来电池发展的新方向, 广泛应用于人们的生产生活中, 但商品化锂离子电池的能量密度和循环性能目前还难以满足生产力发展的需求。人们在探寻性能更优的锂离子电池电极材料时, 发现具有多孔以及大比表面积特性的金属有机骨架材料(MOFs)及其相应的衍生物相比传统电极材料, 在提高锂离子扩散速率、缓解体积变化和保证循环稳定性方面具备更好的优势, 因此, MOFs及其衍生物是一种非常有潜力的锂离子电池电极材料。为此, 本文主要通过对近期相关文献的探讨, 对MIL、MOF、ZIF和普鲁士蓝系列MOFs及其衍生物作为锂电池负极和正极的研究进行详细综述, 着重介绍了上述材料的制备方法以及锂离子电池容量提高的影响机理, 得出MOFs及其衍生物较好的电荷负载能力和多孔结构的特点, 是相对于传统锂离子电池电极性能更优的原因。最后指出针对目前MOFs类电极材料遇到的最大问题, 未来应在与其他导电材料复合, 机械化学合成方法和不依赖昂贵材料三个发展方向进行努力, 有望实现MOFs类锂离子电池电极材料的商业化发展。

关键词: 锂离子电池; 金属有机骨架材料; MOFs衍生物; 负极材料; 正极材料

doi: 10.12028/j.issn.2095-4239.2019.0159

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 01-18-07

Research progress of MOFs and its derivatives as electrode materials for lithium ion batteries

LI Zhendong¹, WANG Zhenhua^{1,2}, ZHANG Shilong¹, FU Chunlin^{1,2}

(¹School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology; ²Chongqing Key Laboratory of Nano/Micro Composite Materials and Devices, Chongqing 401331, China)

Abstract: The lithium-ion battery is a new type of secondary energy storage device, representing a new direction of future battery development, and is extensively used in production and daily life. However, the energy density and cycling performance of the commercial lithium-ion batteries remain insufficient to satisfy the demands of productivity development. On seeking better-performing electrode materials for lithium-ion batteries, metal-organic framework materials (MOFs) with their porous structures and high specific surface areas as well as their corresponding derivatives exhibit advantages over traditional electrode materials because of their improved lithium-ion diffusion rate, reduced volume changes, and increased cycling stability, which make them highly promising lithium-ion battery electrode materials. Therefore, this study mainly reviews the MIL, MOF, ZIF, and Prussian blue series MOFs and their derivatives as negative and positive electrodes of lithium batteries based on the discussion of recent related literature. The preparation methods of the above materials and the mechanism of capacity

收稿日期: 2019-07-10; 修改稿日期: 2019-08-19。

基金项目: 重庆高校创新团队建设计划资助项目(CXTDX2016010032)。

第一作者: 李震东(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为MOFs材

料性能研究, E-mail: ZhendongLi@126.com; 联系人: 王振华, 博士, 研究方向为MOFs催化材料应用研究, E-mail: zhenhuaw@mail.ustc.edu.cn。

improvement of the lithium-ion batteries are also emphasized. The influence mechanism of the increase in the lithium-ion battery capacity shows that the charge loading capacity and porous structures of MOFs and their derivatives make them superior to conventional lithium-ion battery materials. Finally, based on the most significant issues currently associated with the MOF electrode materials, future research should focus on three development directions, i.e., composites with other conductive materials, mechanochemical syntheses, and the use of inexpensive materials, to realize the commercial development of MOF electrode materials for lithium-ion batteries.

Key words: lithium ion battery; metal organic framework materials; MOFs derivatives; anode materials; cathode materials

目前,商品化的锂离子电池的能量密度和循环性能难以跟上可移动用电设备快速发展的步伐。要提高锂离子电池能量密度和循环性能,需提供更多 Li^+ 扩散通道以及嵌入量,而多孔材料为解决此问题提供了一种途径。近年来出现的金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)由于具有多孔、大的比表面积和结构可控的优点,发展极为迅速,已在气体吸附与分离、催化和电化学等领域得到了广泛的应用研究^[1-4]。MOFs及其衍生物不仅有利于 Li^+ 的迁移提高容量,而且可保证锂离子电池循环过程中的性能更为稳定^[5]。因此,MOFs及其衍生物是一种非常有潜力的锂离子电池电极材料。在此将对不同种类MOFs及其衍生物在锂离子电池负极和正极中的应用进行综述,并对目前MOFs在锂离子电池中存在的问题进行总结,指出未来发展的方向。

1 MOFs及其衍生物在锂离子电池负极中的应用

目前,石墨是锂离子电池最常用的负极材料,但其理论比容量只有 $372\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,不能承受较大电流放电^[6]。由于MOFs的金属中心和有机配体都具有较好的电荷负载能力,有利于提高比容量,多孔的结构也有利于 Li^+ 在充放电过程中快速脱嵌,并且以MOFs为前体还可合成相应的金属氧化物和碳材料直接作为负极材料使用。因此,MOFs在锂电池负极中的研究较为全面,常见的MOFs主要有MIL系列、MOF系列、ZIF系列和普鲁士蓝系列。

1.1 MIL系列

MIL(materials of institut lavoisier)系列是由Ferey研究组首次合成,这种材料最大特点就是骨架极具柔韧性^[7-8]。MIL系列被最早用作锂电池电

极,Li等^[9]研究发现MIL-101(Cr)充放电容量较低,但引入GO(氧化石墨烯)后,放电容量约是MIL-101(Cr)放电容量的两倍(图1),这主要是由于引入GO后,使MIL-101(Cr)均匀分布在GO表面,提升了MIL-101(Cr)的放电容量。

铁氧化物由于理论容量较高和结构稳定的特点,在锂电池负极领域受到很大关注。赵思维等^[10]以MIL-53-Fe为前体制备出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 并用作锂离子电池

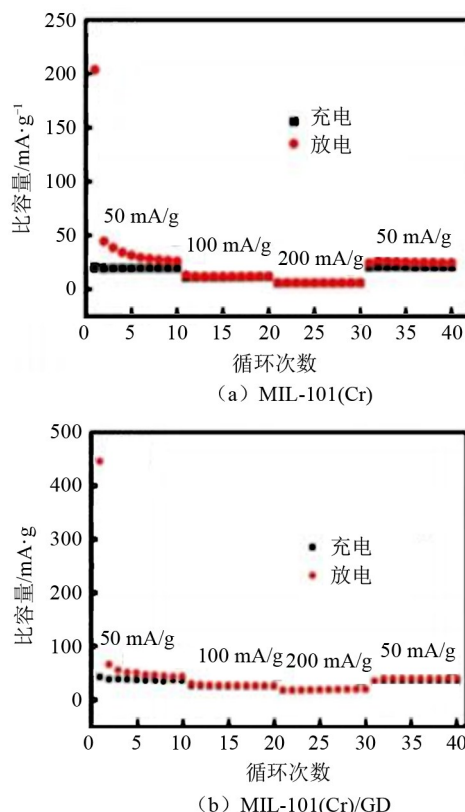


图1 不同电流密度与循环次数的MIL-101(Cr)和MIL-101(Cr)/GO充电和放电容量

Fig.1 MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)/GO charge and discharge capacities for different current densities and cycle times

负极, 在40次循环后库仑效率稳定在97%左右, 这主要是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), 导致表现出较好的稳定性能。将铁氧化物与其他物质形成复合材料也表现出较好的循环稳定性能, Li等^[11]以MIL-88-Fe- $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前体制备出C- Fe_3O_4 微球用作锂电池负极, 在50次循环之后仍保持了 $975 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}^{-1}$ 的较高放电容量 (图2)。铁氧化物与其他物质形成的核壳结构展现出的循环稳定性更优, Huang等^[12]将 Fe_2Ni MIL-88/Fe MIL-88纳米棒退火后获得核壳结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管, 展示出优异的性能, 100次循环后还有高达 $936.9 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 的容量, 并且库仑效率一直保持在98%左右, 在相同测试条件下, 性能远高于 NiFe_2O_4 。

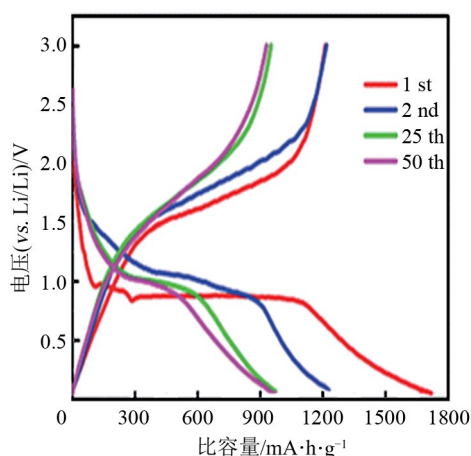


图2 电流密度为 $100 \text{ mA} / \text{g}$ 下C- Fe_3O_4 电极的第1, 第2, 第25和第50次循环的电压曲线

Fig.2 Voltage curves of the first, second, 25th and 50th cycles of the C- Fe_3O_4 electrode at a current density of $100 \text{ mA} / \text{g}$

1.2 MOF 系列

MOF 系列是 Yaghi 等首次合成, 此种材料稳定性良好, 比表面积高, 孔道结构规则。MOF 系列在锂电池负极的应用主要是以其为模板获得多孔金属氧化物。多孔碳在电化学中已广泛应用, Luo等^[13]报道了以新型Co-MOF作为模板, 通过高温碳化和酸化之后合成多孔碳。将其用作锂电池负极时, 展现出优良性能。在首次循环中, 初始放电和充电容量分别达到 $3066 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 和 $946 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 并且经50次循环后放电比容量仍保持在 $549 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 相应的库仑效率也高达95%左右 (图3), 各种性能远远好于商品石墨。

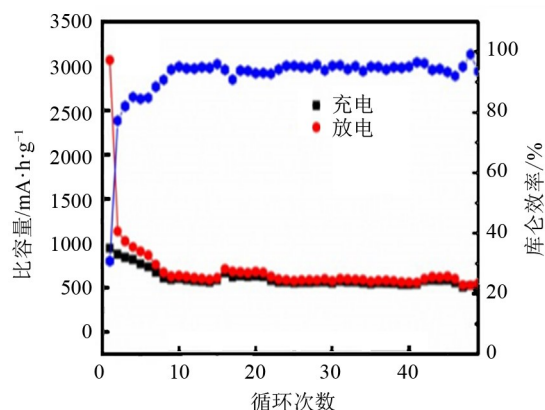


图3 电流密度为 $100 \text{ mA} / \text{g}$ 时的循环性能

Fig.3 Cyclic performance at current density of $100 \text{ mA} / \text{g}$

Co_3O_4 由于具有高的理论容量, 是最受关注的钴基氧化物负极材料, 但其存在循环过程中的体积膨胀等问题。Li等^[14]通过对MOF-71-[Co (bdc) (DMF)]在不同温度下退火获得具有较高的比表面积、合理的孔容和小晶粒尺寸的中孔纳米 Co_3O_4 , 60次循环后, 450°C 下获得的 Co_3O_4 容量迅速降低到 $450 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下, 而 300°C 时的 Co_3O_4 仍有 $913 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 这可能是由于 300°C 时获得的 Co_3O_4 电极阻抗低于 450°C 时的 Co_3O_4 , 导致 300°C 时获得的 Co_3O_4 电极具有更好的导电能力。除钴基氧化物外, Mn_2O_3 也备受关注。Bai等^[15]将Mn-LCP在高温煅烧下合成多孔 Mn_2O_3 [图4 (a)], 并将其用于锂电池负极。多孔 Mn_2O_3 在250次循环后仍然能够保持 $705 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 的高放电比容量, 而无孔 Mn_2O_3 迅速降至 $200 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ [图4 (b)]。这主要是由于多孔结构为电极和电解质提供了较大接触面积, 并且在 Li^+ 的嵌入/嵌出过程中提供了足够大的空间以适应体积的变化。此外, 这里的多孔 Mn_2O_3 电化学性能也好于其他报道的 Mn_2O_3 电极材料^[16-18]。

1.3 ZIF 系列

除MOF系列外, Yaghi 研究组首次合成的ZIF (zeolitic imidazolate framework) 系列也常被用作前体来制备锂电池负极, 此类材料具有大的表面积、高的热稳定性和极好的化学稳定性。钴氧化物也可由ZIF系列材料获得, Qu等^[19]在氧化石墨烯 (GO) 纳米片上自组装生长ZIF-67, 后通过热解得到GO/ Co_3O_4 复合材料 [图5 (a)]。将其用作负极时, 第30次循环中达到最大容量 $1029 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$, 并在第100和200次循环后分别有 $908 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 和 $714 \text{ mA} \cdot \text{h} / \text{g}$ 的高容量,

远高于未复合GO的 Co_3O_4 [图5 (b)]。这可能是由于 Co_3O_4 与GO纳米片之间的空间可以很好地缓冲 Li^+ 嵌入/嵌出带来的体积变化,并且GO纳米片可以使 Co_3O_4 取得很好的分散效果。受此启发,Liu等^[20]通过共沉淀法制备出 GO@ZIF 和 ZIF-GO-ZIF 复合材料,并在高温处理下相应地得到 $\text{RGO@Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-RGO-Co}_3\text{O}_4$,两者分别作为锂电池负极后,经100次循环后容量分别稳定于 $974\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $813\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量,较文献^[19]

表现出更好的性能。 CoS_2 由于具有高导电性,在锂电池负极材料中的应用也有很好的前景。Wang等^[21]对ZIF-67经过简单的低温硫化处理,获得 CoS_2 分散在富N的多孔碳中的 CoS_2 复合材料—— NC/CoS_2 ,对其作为锂电池负极进行了研究,结果显示即使在 2500 mA/g 的高电流密度下,也有难得的 $410\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的可逆容量,这归因与超小 CoS_2 颗粒和富含N的多孔碳壳的良好协同作用。

相较之前的钴氧化物和钴硫化物, SnO_2 由于电

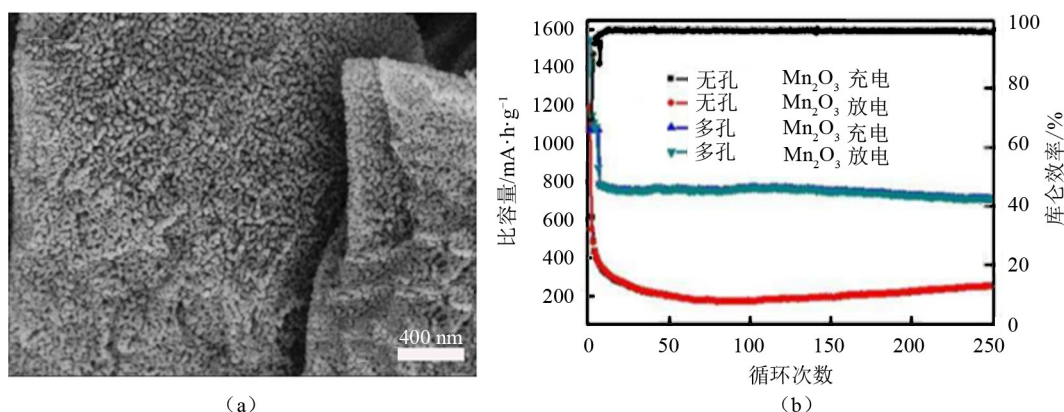


图4 (a) 3D多孔 Mn_2O_3 的横截面SEM图像; (b) 多孔 Mn_2O_3 和无孔 Mn_2O_3 在 1000 mA/g 电流密度下的循环性能

Fig.4 (a) SEM image of a cross-section of 3D porous Mn_2O_3 ; (b) cyclic performance of porous Mn_2O_3 and non-porous Mn_2O_3 at a current density of 1000 mA/g

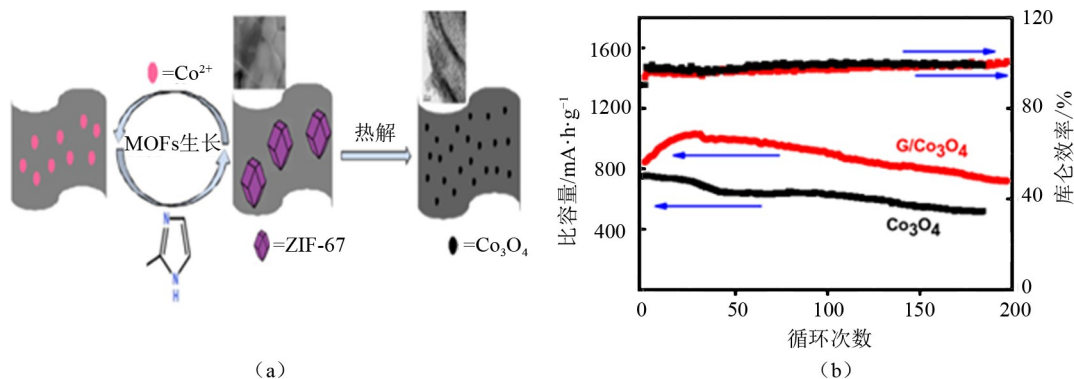


图5 (a) 石墨烯/ Co_3O_4 复合材料形成过程的示意图; (b) $\text{G/Co}_3\text{O}_4$ 和 Co_3O_4 在 200 mA/g 电流密度下的循环性能

Fig.5 (a) schematic diagram of formation of graphene/ Co_3O_4 composite; (b) cyclic performance of $\text{G/Co}_3\text{O}_4$ and Co_3O_4 at a current density of 200 mA/g

阻较大不适合作为电极材料,但研究发现对其掺杂修饰后也可获得较高的比容量。Yang等^[22]先将ZIF-8在高温碳化后形成氮掺杂多孔碳材料(NC),再通过气相沉积法将纳米 SnO_2 引入到NC中形成 $\text{SnO}_2\text{-NC}$ 复合材料,在电流密度为 500 mA/g ,循环200次后放电容量达 $667.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,表明电池循环性能较为良好。更重要的是,充放电完成后材料的

结构几无变化,保持了原来完整的结构。

1.4 普鲁士蓝系列

由于具有形貌规则、独特的稳定性和电催化活性等特点,普鲁士蓝及不同过渡金属形成的类普鲁士蓝结构衍生物修饰的电极也引起了高度的关注。Zhang等^[23]在不同温度下退火 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 获得不同形貌的 Fe_2O_3 微球,将其用作负极时,具有分

层结构的 Fe_2O_3 微球展现出更高的比容量和循环稳定性。为获得双金属锂电池负极材料, Yang等^[24]以 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/3\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cu}(\text{NO})_3/\text{H}_2\text{O}$ 合成具有Fe和Cu的双金属MOF, 并以此为模板得到 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 复合材料, 发现循环120次后仍保持 $744\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的较高容量, 并且循环稳定性也好于其他过渡金属氧化物^[25-27]。Zheng等^[28]以 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 为模板获得 $\text{ZnO/Co}_3\text{O}_4$ 复合材料, 将其作为锂电池负极时, 表现出较上种材料更好的电化学性能(图6)。上述普鲁士蓝结构衍生物表现出的较好的电化学性能主要是由于多孔的结构增强了物质稳定性和复合之后体系的协同效应, 同时也很好地缓冲了 Li^+ 的嵌入/嵌出过程中的体积变化。普鲁士蓝类似物也可制备出核壳结构锂电池负极材料, Huang等^[29]在空气中退火 $\text{MOF-Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2@[\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2]$, 获得核壳结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@[\text{NiCo}_2\text{O}_4]$ 多孔纳米块体, 用作锂电池负极展现出相当高的容量以及优异的循环稳定性, 这归因于此种核壳结构较上述

复合材料具有更好的协同效应。

2 MOFs及其衍生物在锂离子电池正极中的应用

目前, 锂离子电池常用的正极材料为 LiCoO_2 、 LiFePO_4 等, 但高的成本和Co的毒性制约了它们进一步的发展。MOFs在锂电池正极中的研究还不够深入, 只有少部分MOFs或MOFs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。

Gerdard等首次将MIL-53(Fe)作为锂离子电池的正极材料时, 得到了 $75\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 容量, 展现出MOFs在锂离子电池中具有潜在应用价值, 此后逐渐掀起MOFs及其衍生物锂离子电池电极中的研究热潮。Hameed等^[30]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25次循环后比容量为 $80\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 相对于最开始的研究, 循环性能有了一定提升。Zhang等^[31]对 $\text{Cu}(2,7\text{-AQDC})$ 用作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, 容量约为 $105\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ [图7(b)], 展现出更佳性能。Shin等^[32]研究了MIL-101(Fe)作为锂电池正极材料的性能, 结果发现其比容量达到 $108\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但伴随循环次数的增加, 其比容量衰减速度非常快, 最后仅保留了很低的容量。Shen等^[33]将两种不同的普鲁士蓝结构 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 用作锂电池正极时, $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 的循环性能要好于 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。可以看到, 有限的MOFs应用于锂离子电池正极, 虽具有一定的可逆容量, 但相对负极的容量及循环稳定性都还需大量的工作以实现性能的提升。

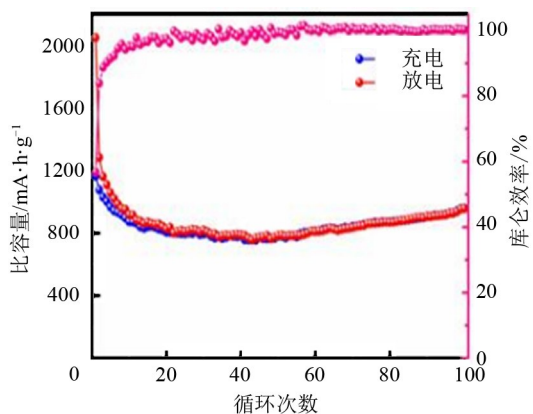
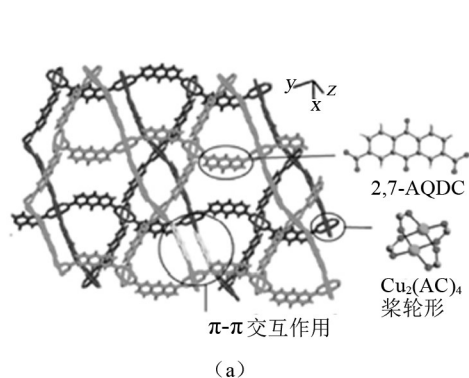
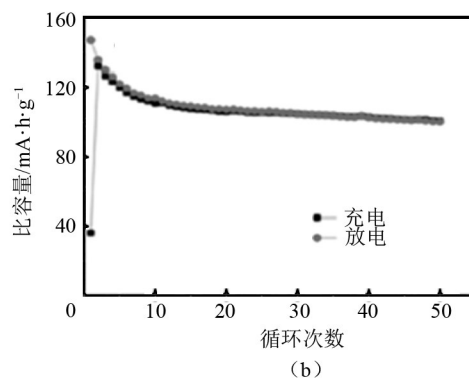


图6 $\text{ZnO/Co}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料的循环性能

Fig.6 Cyclic properties of $\text{ZnO/Co}_3\text{O}_4$ nanocomposites



(a)



(b)

图7 (a) 框架单层热椭球图; (b) $\text{Cu}(2,7\text{-AQDC})$ 的充放电曲线

Fig.7 (a) Frame single layer thermal ellipsoid; (b) $\text{Cu}(2,7\text{-AQDC})$ charge and discharge curves

3 结 语

MOFs及其衍生物的大比表面积和多孔的结构特点,相对于传统锂离子电池电极材料表现出巨大的潜力。但目前为止,导电性、电化学性能、稳定性、合成路线复杂、产率低和成本高是限制MOFs类电极材料的最大瓶颈。因此,之后的工作还要围绕以下几点展开。

(1) 与其他优异导电性能的材料如石墨烯、碳纤维和碳纳米管等进行复合以降低电子转移的能量,增强导电性;进一步对有机配体官能团进行修饰,以提供更多储存 Li^+ 的活性位点,提高电化学性能;构筑中空结构MOFs衍生物,可有效缓冲循环过程中体积变化的问题,以提高稳定性。

(2) 可采用机械化学合成方法,此过程的能量更高,方法简单直观,没有外来溶剂的影响,可合成更高效稳定的MOFs。

(3) 重点关注不依赖昂贵或稀有原材料的经济可行策略,提高合成产率,实现大规模生产,促使进一步降低MOFs的制备成本。

参 考 文 献

- [1] EDDAOUDI M, KIM J, ROSI N L, et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage[J]. *Science*, 2002, 295(5554): 469-472.
- [2] RAGON F, CAMPO B, YANG Q, et al. Acid-functionalized UIO-66 (Zr) MOFs and their evolution after intra-framework cross-linking: Structural features and sorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(7): 3294-3309.
- [3] WANG W, YUAN Y, SUN F X, et al. Targeted synthesis of novel porous aromatic frameworks with selective separation of CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(11): 1407-1410.
- [4] ZHANG T, LIN W B. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5982-5993.
- [5] WANG L, HAN Y Z, FENG X, et al. Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307: 361-381.
- [6] LI G H, YANG H, LI F C, et al. Facile formation of a nanostructured NiP_2/C material for advanced lithium-ion battery anode using adsorption property of metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, 4(24): 9593-9599.
- [7] FERREY G, MELLOTDRAZNIKES C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [8] FERREY G, LATROCHE M, SERRE C, et al. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Cr^{3+}), MIL-53[J]. *Chemical Communications*, 2003, 24: 2976-2977.
- [9] LI G H, LI F C, YANG H Y, et al. Graphene oxides doped MIL-101(Cr) as anode materials for enhanced electrochemistry performance of lithium ion battery[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016, 64: 63-66.
- [10] 赵思维, 孙雪梅, 孙宇涵, 等. 基于金属有机骨架材料为前驱物的锂电负极材料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成及性能表征[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(30): 1-5.
ZHAO Siwei, SUN Xuemei, SUN Yuhan, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ anode material based on MOF as precursor[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(30): 1-5.
- [11] LI M C, WANG W X, YANG M Y, et al. Large-scale fabrication of porous carbon-decorated iron oxide microcuboids from Fe-MOF as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(10): 7356-7362.
- [12] HUANG G, ZHANG F F, ZHANG L L, et al. Hierarchical $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes derived from metal organic frameworks for superior lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2(21): 8048-8053.
- [13] LUO Y M, SUN L X, XU F, et al. Porous carbon derived from metal-organic framework as an anode for lithium-ion batteries with improved performance[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 727: 705-711.
- [14] LI C, CHEN T Q, XU W J, et al. Mesoporous nanostructured Co_3O_4 derived from MOF template: A high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(10): 5585-5591.
- [15] BAI Z C, ZHANG Y H, ZHANG Y W, et al. MOFs-derived porous Mn_2O_3 as high-performance anode material for Li-ion battery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(10): 5266-5269.
- [16] QIU Y C, XU G L, YAN K Y, et al. Morphology-conserved transformation: Synthesis of hierarchical mesoporous nanostructures of Mn_2O_3 and the nanostructural effects on Li-ion insertion/deinsertion properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(17): 6346-6353.
- [17] ZHANG X, QIAN Y T, ZHU Y C, et al. Synthesis of Mn_2O_3 nanomaterials with controllable porosity and thickness for enhanced lithium-ion batteries performance[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1725-1731.
- [18] DENG Y F, LI Z, SHI Z N, et al. Porous Mn_2O_3 microsphere as a superior anode material for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(11): 4645-4647.
- [19] QU Q T, GAO T, ZHENG H Y, et al. Graphene oxides-guided growth of ultrafine Co_3O_4 nanocrystallites from MOFs as high-performance anode of Li-ion batteries[J]. *Carbon*, 2015, 92: 119-125.
- [20] LIU J, WU C, XIAO D D, et al. MOF-derived hollow Co_3S_4 nanoparticles embedded in graphitic carbon nanocages with superior Li-ion storage[J]. *Small*, 2016, 12(17): 2354-2364.
- [21] WANG Q F, ZOU R Q, XIA W, et al. Facile synthesis of ultrasmall CoS_2 nanoparticles within thin N-doped porous carbon shell for high performance lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2015, 11(21): 2511-2517.
- [22] YANG D H, ZHOU X L, ZHONG M, et al. A robust hybrid of SnO_2 nanoparticles sheathed by N-doped carbon derived from ZIF-8 as anodes for Li ion batteries[J]. *Chemnanomat*, 2017, 3: doi: 10.1002/

- cnma. 201600371.
- [23] ZHANG L, WU H B, MADHAVI S, et al. Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(42): 17388-17391.
- [24] YANG X, TANG Y B, HUANG X, et al. Lithium ion battery application of porous composite oxide microcubes prepared *via* metal-organic frameworks[J]. Journal of Power Sources, 2015, 284: 109-114.
- [25] LUO J S, XIA X H, LUO Y S, et al. Rationally designed hierarchical $\text{TiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ hollow nanostructures for improved lithium ion storage[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(6): 737-743.
- [26] LI Z Q, LI B, YIN L W, et al. Prussian blue-supported annealing chemical reaction route synthesized double-shelled $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ hollow microcubes as anode materials for lithium-ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: doi: 10.1021/am500417j.
- [27] ABBAS S M, HUSSAIN S T, ALI S, et al. Modification of carbon nanotubes by CuO-doped NiO nanocomposite for use as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 202: 43-50.
- [28] ZHENG F C, ZHU D Q, CHEN Q W, et al. MOF-derived self-assembled $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite clusters as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(38): doi: 10.1039/c5dt02271a.
- [29] HUANG G, ZHANG L L, ZHANG F F, et al. Metal-organic framework derived $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ porous nanocages as anode materials for Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6(10): 5509-5515.
- [30] HAMEED A S, REDDY M V, CHOWDARI B V, 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[J]. Electrochimica Acta, 2014, 128: 184-191.
- [31] ZHANG Z Y, YOSHIKAWA H, AWAGA K, et al. Monitoring the solid-state electrochemistry of $\text{Cu}(2, 7\text{-AQDC})$ (AQDC=anthraquinone dicarboxylate) in a lithium battery: Coexistence of metal and ligand redox activities in a metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(46): 16112-16115.
- [32] 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]. Journal of Materials Chemistry, 2015, 3(8): 4738-4744.
- [33] SHEN L, WANG Z X, CHEN L Q, et al. Prussian blues as a cathode material for lithium ion batteries[J]. Chemistry: A European Journal, 2014, 20(39): 12559-12562.