



金属-有机框架衍生的中空碳材料及其 在电化学能源存储与氧还原领域中的应用

刘 虎^{1,2} 杨东辉^{*1} 王许云^{*2} 韩宝航^{*1,3}

(¹ 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心,
中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190)

(² 青岛科技大学化工学院, 青岛 266042)

(³ 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子或金属团簇与有机配体通过配位键连接形成的具有周期性网络结构的多孔配位聚合物。这类材料通常具有孔道规整、比表面积大、孔隙率高、结构可设计及孔壁易修饰等特点, 诸多的优点使得 MOFs 的研究从配位化学跨越到多个学科领域, 成为当前多学科交叉前沿热点之一。近来的研究发现, 以 MOFs 为前驱体碳化后制得的碳材料可保留 MOFs 的大比表面积和多孔结构, 同时可以实现均匀的杂原子(如 N、P、S、B 等)掺杂, 而且通过选择合适的 MOFs 前驱体可调控产物的组成和形貌尺寸, 这些显著的结构特征使其具备了成为高性能功能性材料的潜力。最近, 以 MOFs 为模板或前驱体制备的中空碳材料引起了人们的广泛关注, 这主要是因为中空结构可有效缓解材料在电化学过程中产生的体积变化及受到的冲击, 而且中空结构可暴露出更多的活性位点, 具有快速的传质过程, 使得材料发挥出最优性能, 故而此类材料可被用在二次电池、电容器、电催化等多种电化学器件和多个领域中。基于此, 本文综述了 MOFs 衍生的中空碳材料在储能器件及电催化领域的研究进展, 主要包括锂离子电池、锂硫/硒电池、钠离子电池、超级电容器、电催化氧还原等领域, 并对这类材料当前面临的挑战及未来的发展趋势进行了阐述。

关键词: 金属-有机框架; 碳材料; 空腔; 电化学

中图分类号: O612; O646

文献标识码: A

文章编码: 1001-4861(2019)11-1921-13

DOI: 10.11862/CJIC.2019.237

Metal-Organic Framework-Derived Hollow Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage and Oxygen Reduction Reaction

LIU Hu^{1,2} YANG Dong-Hui^{*1} WANG Xu-Yun^{*2} HAN Bao-Hang^{*1,3}

(¹ CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience,
National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China)

(² School of Chemical Engineering and Technology, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong 266042, China)

(³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are porous coordination polymers with periodic network structures constructed from metal ions/clusters and organic ligands through coordination interactions. Typically, MOFs always have advantageous features of regular pore structures, large specific surface areas, high porosity, designable structures and modifiable pore walls. By virtue of these unique characteristics, the study of MOFs is moving from the coordination chemistry to a broad range of academic disciplines, which is becoming one of the

收稿日期: 2019-08-02。收修改稿日期: 2019-09-19。

国家自然科学基金(No.21574032)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yangdh@nanoctr.cn, wangxy@qust.edu.cn, hanbh@nanoctr.cn

hot topics in intercrossed multi-disciplines. Recent studies show that MOFs are promising candidate precursors for functional carbon materials. On the one hand, the specific surface area and porosity are still kept in the MOF-derived carbon materials and various heteroatoms (*e.g.*, N, S, P, and B) can be uniformly doped into the prepared carbon frameworks. On the other hand, the composition, morphology and size of the resultant carbon materials can also be tuned precisely by choosing the appropriate MOF precursors. Currently, MOF-derived hollow carbon materials have drawn widespread attention, mainly because the hollow structures are favorable for alleviating the volume change and impact in the electrochemical processes. Furthermore, hollow structures are more likely to achieve maximum performance benefiting from the fast mass transport and full exposure of active sites. As a result of these properties, MOF-derived hollow carbon materials have shown many applications in a variety of energy devices and areas, such as secondary batteries, capacitors, and electrochemical catalysis. Here, a comprehensive overview of recent developments of MOF-derived hollow carbon materials is provided, including their preparation processes and applications in lithium-ion batteries, lithium-sulfur/selenium batteries, sodium-ion batteries, supercapacitors, and oxygen reduction reaction. Finally, the current challenges and development trends in the future of MOF-derived hollow carbon materials are also discussed.

Keywords: metal-organic frameworks; carbon materials; cavity; electrochemistry

0 引言

经济的快速增长促使能源的使用需求不断攀升,进而加剧了化石燃料燃烧带来的各种环境及资源短缺问题,寻求可再生的新能源已成为人们面临的迫切任务^[1-3]。太阳能、风能等资源的地域性和间歇性引发了人们对环境友好的能源存储和转换器件的广泛关注,比如锂离子电池、超级电容器、电分解水制氢等技术^[4-7]。为此,众多国内外研究人员致力于探索和开发具有高容量和高效率的能源存储和转换装置,而其中最为关键的是寻求清洁、环保的高性能材料^[8-9]。

多孔碳材料是一种资源丰富且成本低廉的环境友好型材料,一般具有大的比表面积、高的导电性、优异的热和化学稳定性等优点,这促使多孔碳材料在储能器件和电催化氧化还原反应中均显示出潜在的应用前景^[10-11]。目前,合成多孔碳材料的常用方法是高温热解有机分子或生物质材料^[12-13]。为得到高孔隙

率的碳材料,这类方法往往要经过后续的物理/化学活化处理,或在合成中使用大量的模板,使得制备过程变得复杂繁琐,而且难于控制碳材料的孔径和颗粒尺寸分布,为实现其最佳性能及探索其作用机制带来困扰^[14-15]。

近来,金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)衍生的碳材料引起了科研人员的广泛重视。MOFs 是一种由含氮或氧等基团的有机配体与金属离子或金属离子簇通过配位键连接而成的具有规则孔道结构的三维网络框架材料^[16]。作为一种新型的多孔有机-无机杂化材料,MOFs 可以通过选择适宜的有机配体和金属来调控其组成和结构,因此 MOFs 材料具有组成及结构丰富、孔道多样和孔隙率高等特点^[17]。目前,已知的 MOFs 大约有 20 000 多种,主要通过直接溶液合成、水热、溶剂热、微波或超声辅助及电化学合成等多种方法制备,其中 ZIF-8、ZIF-67、MOF-5、HKUST-1、MIL-101、UiO-66 等一些经典结构的 MOFs(图 1),因合成方法简单、颗粒尺

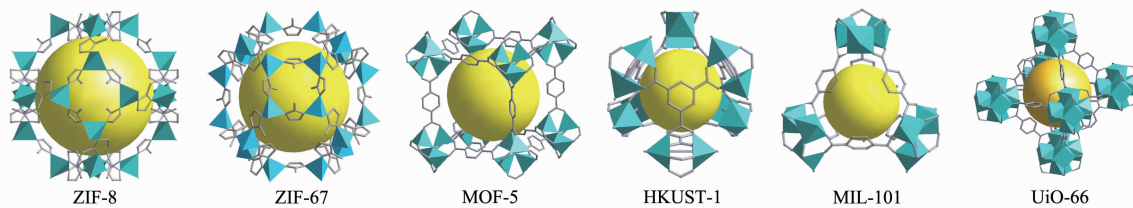


图 1 经典结构的 MOFs 种类举例

Fig.1 Examples of MOFs with classical structures

寸易调、孔隙率高等优点经常被作为优良的前驱体或模板。以 MOFs 为前驱体,在惰性气氛条件下制备的碳材料有效保留了 MOFs 前驱体的孔结构以及大比表面积等特性,且具有导电性强及稳定性高等突出优点^[18-20]。此外,通过选用合适的 MOFs 前驱体,所制备的碳材料可以实现原位多种杂原子掺杂(如 N、P、S、B 等)。杂原子在空间上的规则排列和均匀分布,及可调控的微观形貌和颗粒尺寸使 MOFs 成为制备多孔碳材料的优良模板和前驱体^[21-24]。因此,MOFs 衍生的多孔碳材料发展迅速,并被尝试应用于储能器件及氧还原反应等诸多领域^[25-29]。

有趣的是,最近研究发现,相比于由 MOFs 制备的实心型多孔碳材料,MOFs 衍生的多孔壳层结构碳材料,即中空多孔碳材料,在二次电池、超级电容器、电催化等领域显示出更为优异的电化学性能^[30-31]。主要是因为中空结构的碳材料比实心型的碳材料具有更低的密度、更多的活性位点暴露,可与反应介质充分接触。此外,中空材料的内部空腔又可提高活性物质负载量,使物质的扩散更为便利,在缩短传输路径的同时为活性物质的体积膨胀提供缓冲空间,进而有效地缓解活性材料在电化学反应过程中的形变,提高材料的整体稳定性^[32]。MOFs 衍生的中空多孔碳材料的独特结构优势引起了越来越多科研人员的研究兴趣,故而这类碳材料被尝试应用于多个研究领域^[33-36]。

以 MOFs 为前驱体制备的中空多孔碳材料纳米颗粒可呈现十二面体、立方体、球形及管状结构等多种形貌,其颗粒尺寸及空腔大小集中在几十纳米到几百纳米不等,制备方法多采用模板辅助、界面组装、化学蚀刻及高温热处理等^[37-40]。由此制备的中空碳材料具有丰富的结构多样性,其形貌、孔道、空腔大小等均可调控,极大地拓宽了它们的应用范围,尤其在电化学相关的领域显示出巨大的优势。因此,本文将主要概述 MOFs 衍生的中空多孔碳材料在储能器件及氧还原反应中应用的最新研究进展,包括以 MOFs 为前驱体制备中空多孔碳材料的方法及中空多孔碳材料的结构组成,并对其在锂离子电池、锂硫/硒电池、钠离子电池、超级电容器、电催化氧还原等领域的应用进行了论述。最后,对 MOFs 衍生的中空多孔碳材料在合成和应用方面面临的问题和挑战进行了总结,并对这类碳材料未来的发展趋势进行了展望。

1 二次电池

作为绿色电化学能源的典型代表,二次电池在人们的日常生活中起着越来越重要的作用,其中锂离子电池是目前市场上较为常用的储能器件,具有高能量密度、高工作电压、低自放电及环境友好等诸多优点^[41]。但锂离子电池仍旧存在一些尚待解决的问题,比如安全性和金属锂的高成本问题^[42],以及现有容量已不能满足需求等,因此,人们将目光投向了具有更高能量密度的锂硫电池及储量丰富且成本低的钠离子电池。在所有这些二次电池中,电极材料的作用最为关键,发展高容量、长寿命、绿色环保的高性能电极材料是二次电池目前的研究热点。MOFs 衍生的中空碳材料的大比表面积、多孔结构及内部空腔,可极大地改善电解液的浸润性,作为电极材料在锂离子电池中能够提供比石墨更高的容量,在锂硫/硒电池中可提高活性硫或硒的负载量,在钠离子电池中显示出更有利的钠离子传输和扩散^[43-44]。此外,碳材料内部均匀掺杂的杂原子又可进一步提升材料的电化学活性^[45]。

1.1 锂离子电池

高能量密度的电极材料一直是研究人员追寻的目标。具有较高理论比容量的硅、锗等已被尝试用来替换商业的石墨负极材料,但这类材料在充放电反应过程中巨大的体积变化极易导致电极材料的粉化剥落,严重阻碍了其商业化的应用^[46]。相比之下,碳基材料结构稳定,导电性好,通过合理构建微纳结构可提升其电化学活性,进而提高比容量。MOFs 衍生的中空碳材料利用其独特的多孔及内部中空结构,可有效地缩短锂离子的扩散路径,增大电极材料与电解液的有效接触面积,而其较高的比表面积及较低的质量密度也为比容量提升奠定基础^[47]。

Yang 等^[48]首先采用乳液基界面反应合成 ZIF-8 纳米球,然后在不同温度下碳化制备具有多壳层厚度及不同氮掺杂含量的多孔中空碳材料(NHCNSs)(图 2)。该材料具有 $1\,038\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的大比表面积及仅几十纳米厚的多孔壳层,可提供较大的电化学活性面积及为电解质离子提供较短的传输路径。同时较高的石墨化程度明显增强材料的导电性,高吡啶氮和吡咯氮掺杂有效提升了材料的比容量,因此 NHCNSs 在作为锂离子电池负极材料时,显示出了优异的电化学性能。当壳层厚度为 20 nm,氮含量为 16.6%(n/n)时,该材料在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下

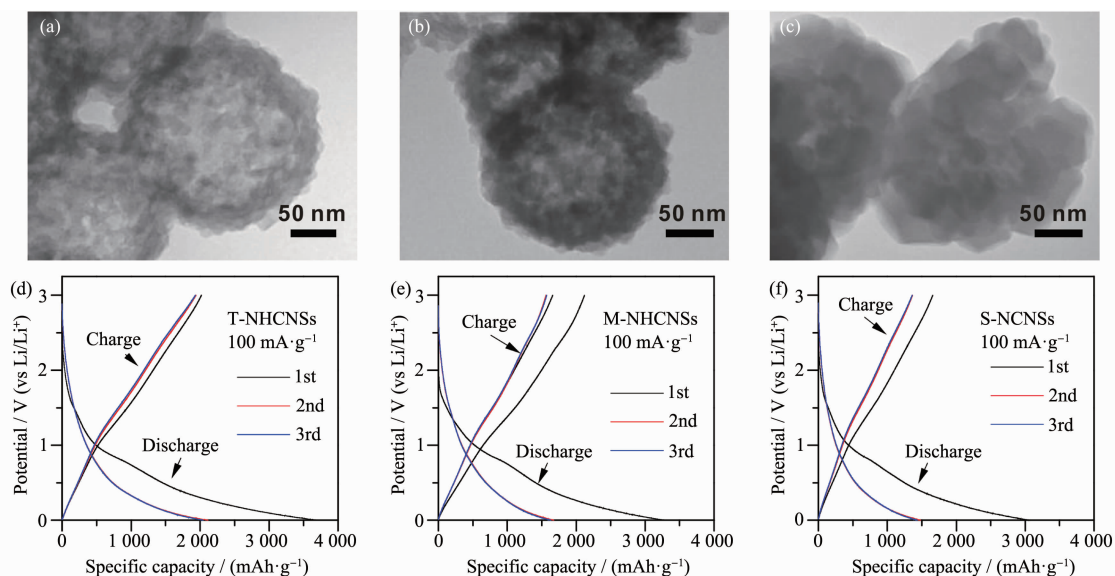


图 2 (a~c) 薄壳层(T-NHCNSs)、中壳层(M-NHCNSs)及实心型(S-NCNSs)氮掺杂碳材料的透射电子显微镜(TEM)图;
(d~f) T-NHCNSs、M-NHCNSs 及 S-NCNSs 材料在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线图^[48]

Fig.2 (a~c) Transmission electron microscopy (TEM) images of thin-shell NHCNSs (T-NHCNSs), medium-shell NHCNSs (M-NHCNSs), and solid NCNSs (S-NCNSs); (d~f) Corresponding galvanostatic charge/discharge profiles of T-NHCNSs, M-NHCNSs, and S-NCNSs at the current density of 100 mA·g⁻¹^[48]

具有 2 053 mAh·g⁻¹ 的比容量,且在 5.0 A·g⁻¹ 下循环 1 000 圈后,材料的比容量仍可达到 879 mAh·g⁻¹。此外,若基于负极材料的质量计算,NHCNSs 在能量密度为 500 Wh·kg⁻¹ 时,具有 50 W·kg⁻¹ 的功率密度,在 1 650 W·kg⁻¹ 的高功率密度下依然保持有 290 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度。

1.2 锂硫/硒电池

锂硫电池是一种以金属锂为负极,硫单质为正极的二次电池,其具有较高的理论比容量(1 675 mAh·g⁻¹),能量密度更是高达 2 600 Wh·kg⁻¹。单质硫对环境友好,在地球上储量丰富,且价格相对低廉,促使锂硫电池成为最具发展前景的下一代二次电池之一^[49]。但锂硫电池在实际应用中很难达到其理论容量,这主要是因为硫单质的导电性差 (5×10^{-30} S·m⁻¹),而且硫正极在电化学反应中生成的长链多硫化物(Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8)易溶解在电解液中,并在电池正负极之间穿梭,致使反应中生成的绝缘性短链 Li₂S₂ 或 Li₂S 沉积在电极表面,造成活性物质的流失及较差的循环性能^[50]。除此之外,硫单质在电化学嵌锂及脱锂反应中发生巨大的体积形变,极易导致电极材料的粉化及脱落,进一步导致电极结构坍塌,电池寿命变短^[51]。解决这些问题最有效的方法一般是将活性硫限域在导电载体材料中,提高电极导电性的同时,抑制多硫化物的穿梭效应。MOFs 衍生的中空多孔

碳材料凭借其大比表面、高孔隙率及均匀的杂原子掺杂成为了限域活性硫的极佳宿主载体^[52]。

本课题组^[38]利用单宁酸对 ZIF-8 前驱体在水溶液中进行温和蚀刻,先制得空心型的 ZIF-8 多面体,然后经惰性气氛碳化后成功制备了具有多级孔壳层结构的中空多面体型氮掺杂碳材料(HNC),并将此材料作为硫正极的载体(S@HNC)(图 3)。相比 ZIF-8 衍生的微孔实心型氮掺杂碳载体(NC),空心型 HNC 载体同时具有微孔、介孔及较大的内部空腔,便于大尺寸的 S₈ 分子快速浸入载体材料内部,实现高的活性硫载量。这种氮掺杂的多级孔材料可对链状多硫化物进行快速吸附,如对 Li₂S₆ 分子显示出快速的吸附行为(10 min 内)。得益于其独特的结构,空心型 HNC 载体在 72%(w/w)的高载硫量下仍具有较好的倍率性能及循环稳定性,且比实心型 NC 载体材料显示出更高的容量、更优的倍率性能及更好的循环稳定性。

比起单纯的氮掺杂,多种杂原子掺杂的中空碳材料作为硫正极的载体时显示出更优异的性能。例如,Zhang 等^[53]采用双溶剂法,将不同质量的硫氰酸铵(AT)浸入 NH₂-MIL-101(Al)内部,经 600 °C 热处理及酸洗除去金属铝后,制得了包含 g-C₃N₄ 纳米点的氮、硫共掺杂中空碳材料(CN@NSHPC)。NH₂-MIL-101(Al)的孔结构对 g-C₃N₄ 纳米点的生长具有一定

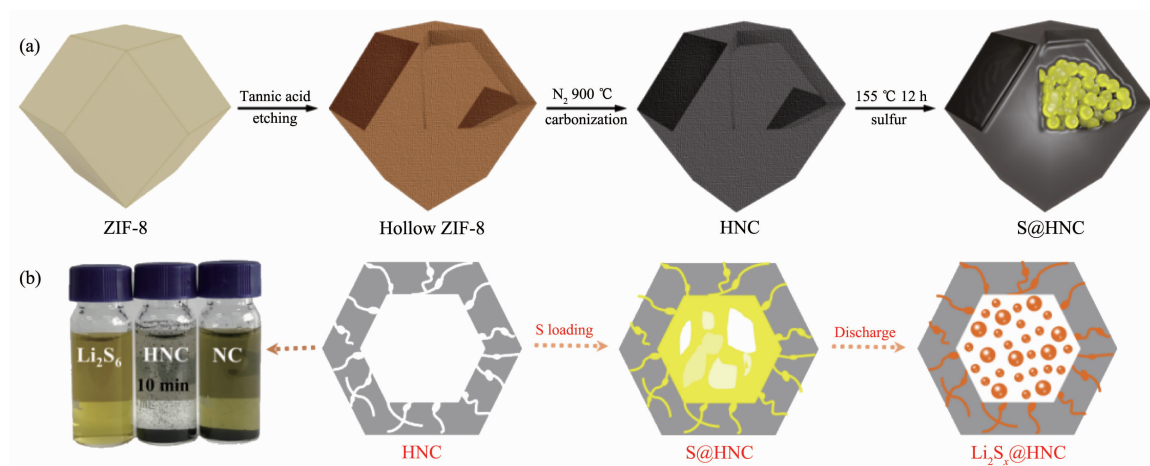


图 3 (a) S@HNC 复合材料的制备示意图; (b) 载体材料对 Li_2S_6 分子的吸附图片及 S@HNC 电极可能载硫及储锂机制^[38]

Fig.3 (a) Schematic illustration of the preparation of S@HNC composite; (b) Digital image of Li_2S_6 adsorption and possible mechanism of loading sulfur and discharging process for S@HNC^[38]

的限域作用,限制其颗粒尺寸小于 5 nm。多种组分间的协同作用促使 CN@NSHPC 展现出比热解单纯 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ 或 AT 得到的氮掺杂多孔碳(NPC)或 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 更优的多硫化物吸附性能。在负载活性硫后,制得的 S/CN@NSHPC 电极在 0.2C ($1.0\text{C}=1\,672\,\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的电流密度下具有 $1\,447\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,在 5.0C 的电流密度下的倍率比容量可达 $387\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且在 1.0C 下循环 500 圈后,每圈的比容量损失仅为 0.048%。

除了仅利用 MOFs 来制备中空多孔碳材料,MOFs 与其他种类前驱体的复合物也可用来制备具有多孔结构的中空碳材料。Li 等^[39]选取离子型咪唑鎓基有机聚合物包覆的 ZIF-8 复合物为前驱体,将有机聚合物中的溴离子交换为二氰胺。依据有机聚合物的低热稳定性及 ZIF-8 较差的化学和水稳定性,在热解过程中,有机聚合物先分解,其释放的易挥发分子被内部的 ZIF-8 吸附,浸入到 ZIF-8 孔道内,并进一步对 ZIF-8 进行蚀刻,随着热解过程的不断持续,最终制得中空的多孔氮掺杂碳材料(HNPC)。HNPC 材料具有超好的稳定性及多级孔特性,其中空结构及高掺杂氮量对多硫化物的吸附及传质过程都极为有利,而完美的融合结构又可为电子在整个电极的快速传输提供保证,因此 HNPC 材料在锂硫电池中展现出优异的整体性能。在 $900\,^{\circ}\text{C}$ 热解得到的 HNPC-900,经负载 65%(w/w)的硫单质后,HNPC-900-65S 正极在 2.0C ($1.0\text{C}=1\,675\,\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的电流密度下循环 800 圈后,其比容量仍有 $562\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,平均每圈的容量损失率低至 0.035%。

硒元素与硫共属同一主族,因而二者的化学性质相似,具有类似的电化学嵌锂及脱锂反应机制,其理论质量比容量为 $678\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,理论体积比容量达到 $3\,253\,\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[54]。相比于硫,硒具有更高的导电性($1\times 10^{-3}\,\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$),可实现快速的电化学反应过程^[55]。但与锂硫电池相似,硒在电化学反应过程中也存在大体积膨胀及反应中间物在电解质中溶解的问题,这些问题导致锂硒电池中的活性物利用率较低、循环稳定性及库伦效率较差等不良现象^[56]。为了缓解上述问题,Park 等^[57]将 ZIF-8 的纳米颗粒分散到聚丙烯腈(PAN)的溶液中,通过静电纺丝法制得 ZIF-8/PAN 纳米纤维(ZIF-8/PAN NF),经碳化及酸洗除去金属锌后,ZIF-8 转变为中空的多面体型碳,而 PAN 则变成带有介孔结构的碳纤维。上述二者的复合产物 M-CNF 通过 KOH 在 $800\,^{\circ}\text{C}$ 活化,制得兼具微孔及介孔结构的双重孔材料 BP-CNF。将 BP-CNF 材料与硒单质复合,最终制得 BP-CNF/Se 正极材料(图 4)。在该正极材料中,介孔结构保证材料具有较好的电解液浸润性,而大量的微孔可提高材料中短链硒化物的利用率,故而 BP-CNF/Se 材料作为锂硒电池正极时,显示出较高的放电比容量及优越的倍率性能。在 0.5C ($1.0\text{C}=675\,\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 的电流密度下,BP-CNF/Se 正极的第 2 圈及第 300 圈放电比容量分别为 742 和 $588\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相当于 79.2% 的容量保持率,且在 10.0C 的高倍率下,仍有 $568\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。

Liu 等^[58]同样以 ZIF-8 为前驱体,热处理得到了具有中空内核、介孔内壳层及微孔外壳层的立方体

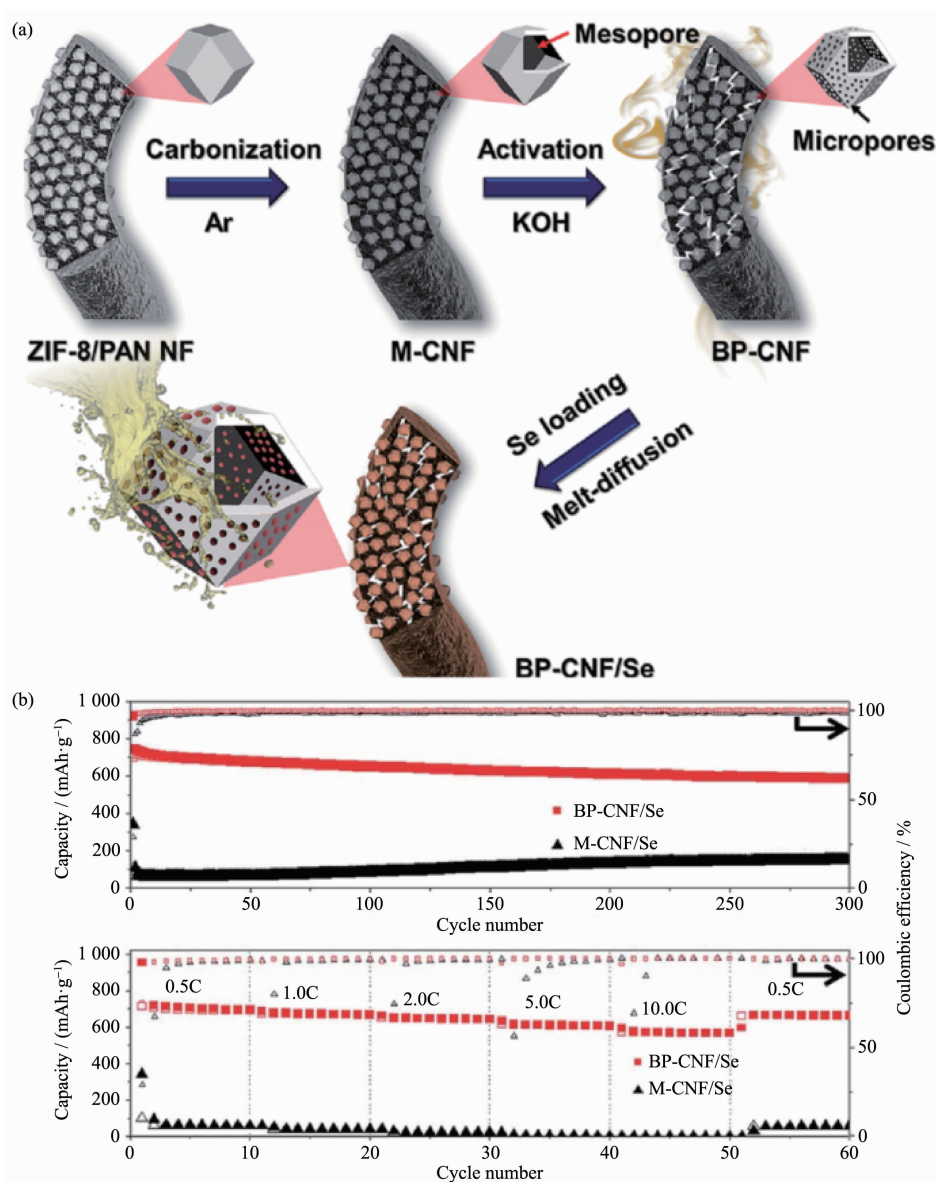


图 4 (a) BP-CNF/Se 复合材料的制备示意图; (b) BP-CNF/Se 及 M-CNF/Se 复合材料在 0.5C 的循环及倍率性能图^[57]

Fig.4 (a) Schematic illustration of the preparation of BP-CNF/Se composite; (b) Cycling performance at 0.5C and rate performances of BP-CNF/Se and M-CNF/Se^[57]

型碳材料(HMCNCs)。他们首先在 ZIF-8 的立方体纳米颗粒外部包覆不同厚度的介孔二氧化硅($m\text{-SiO}_2$),然后对此复合材料进行碳化处理。因为碳化优先在 $m\text{-SiO}_2$ 层与 ZIF-8 颗粒的界面处进行,而较高厚度 $m\text{-SiO}_2$ 层在碳化的过程中可以抵消核壳材料的向内收缩,故内部的 ZIF-8 在热解过程中向外收缩,诱使复合材料在除去 $m\text{-SiO}_2$ 后,最终生成具有介孔壳层的中空 HMCNCs 材料。该材料的孔尺寸可达 25 nm,具有 $1\,086\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $3.77\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的大比表面积和孔容。在负载 SeS_2 后, $\text{SeS}_2/\text{HMCNCs}$ 正极材料在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 圈后,其

比容量可维持在 $812.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 $5.0\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高电流密度下,仍具有 $455.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的倍率比容量。

1.3 钠离子电池

由于锂资源有限,在地球上储量不多且分布不均,这势必会大大增加其器件成本,限制其更大范围的应用。而与锂同族的钠元素在地球上储量丰富,分布广泛,提取成本较为低廉。同时,钠元素具有与锂相似的物理和化学性质,因此钠离子电池在储能机理及结构组成上均与锂离子电池类似,故而钠离子电池在未来将有望取代锂离子电池,成为可大规模使用的一种储能装置^[59]。然而,尽管两种电池的工作

原理基本相似,锂离子电池的一些电极材料也可作为钠离子电池的关键材料,但由于钠离子的半径及原子量均比锂离子大很多,严重影响了钠离子在电化学反应中的迁移,导致钠离子不能在石墨材料中可逆脱嵌,使得石墨无法作为钠离子电池的负极材料^[60]。因此,开发高性能的可储钠负极材料成为实现钠离子电池发展和应用的关键因素之一。

Zhang 等^[61]以 ZIF-8 纳米晶为前体,经化学蚀刻得到壳层厚度为 10 nm 的气泡型 ZIF-8 前驱体。该气泡型 ZIF-8 延续了纳米晶的多面体形貌,颗粒尺寸在 100 nm 左右,且仍保留了单晶特性。将此前驱体在惰性气氛下碳化及酸洗除去金属锌或氧化锌后,可制得高比表面(比表面积为 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的中空氮掺杂多孔碳材料。制得的碳材料具有大量的微孔、介孔以及 40 nm 左右的空腔。作为钠离子电池的负极材料,中空型碳材料比未经蚀刻的实心型碳展现出更优的倍率和循环性能。在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1 000 次后,中空型碳电极的比容量没有任何衰减,可一直保持~99%的库仑效率。

Chen 等^[62]采用静电纺丝技术先制得醋酸锌、醋酸钴与 PAN 的复合纤维纸,再将此复合纤维纸浸泡于含有 2-甲基咪唑的乙醇溶液中,通过金属与配体的配位作用,在 PAN 纤维上生长双金属咪唑框架聚合物(BMZIF)层,得到具有核-壳结构的纤维状复合物 PAN/Zn(Ac)₂/Co(Ac)₂@BMZIF。进一步将该复合物在 700 °C 碳化,BMZIF 层中 ZIF-8 转变为高含氮量的多孔碳,而 ZIF-67 在碳化后生成高石墨化的碳材料。此外,Zn(Ac)₂ 降解生成的 ZnO 对内部的 PAN 纤维产生蚀刻作用($\text{ZnO} + \text{C} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}_2/\text{CO}$),在酸洗除去金属后,成功制得中空型高石墨化氮掺杂多孔碳纤维(CTs)。该碳纤维仍具有较好的韧性和柔性,可作为柔性电极材料使用。在不添加导电剂和胶黏剂的情况下,将 CTs 直接作为钠离子电池的负极,该负极材料展现出较高的放电比容量和突出的倍率性能,在 $4.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下循环 10 000 次后,其比容量($\sim 140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)也没有明显的下降,显示出极为优异的循环稳定性。最重要的是,在经历 10 000 次的长循环后,CTs 电极材料仍维持了初始的中空结构,其形貌和结构依然完好,没有发生大的改变。这些优异的性能主要得益于特意设计的中空多孔纤维结构,其中碳材料大的层间距及丰富的缺陷保证充足的储钠位点,高比表面积及多孔结构有助于电解液与活性材料的充分接触,同时缩短钠离子的扩

散路径,保证快速的电荷转移反应,而高长径比的管状结构可实现快速的一维电子传输及电渗流。

2 超级电容器

超级电容器又叫电化学电容器,是介于传统电容器和二次电池之间的一种独特储能器件,兼具传统电容器功率密度高及二次电池能量密度高的储能特性,具有倍率性能佳、安全性能高、循环寿命长及绿色无污染等诸多优点,因此被广泛用于不间断电源、汽车工业等诸多领域,受到学术界和工业界的高度关注。超级电容器的储能方式主要有两种,一种是利用双电层实现电容存储,即通过电解质离子与电极界面形成的电荷分离来存储能量,另一种方式是法拉第赝电容储能,即利用在电极表面或体相发生的可逆氧化还原反应来实现电容存储。目前,超级电容器的性能主要由电极材料决定。在众多的电极材料中,碳材料是使用最为广泛的一种电极材料,是目前市售的超级电容器主要电极材料,主要是因为碳材料来源广、无污染、导电性好、比表面积大等优点^[63]。一般情况下,碳材料都是通过电解质离子在其表面的电荷分离形成双电层来储能,所以大比表面积及合适的孔径是实现高电容的关键方法^[64]。尽管通过物理或化学活化法可使一些有机前驱体转变为高比表面积的碳材料,但这类碳材料的孔结构往往存在较多缺陷,易导致离子传输的动力学问题,致使材料的倍率性能不佳^[65]。研究表明,作为超级电容器的电极材料,高孔隙率及部分石墨化的碳材料可有效提高其比表面积的利用率,降低大倍率极化,进而获得高性能的器件设备。MOFs 衍生的碳材料很好地满足了上述要求,以 MOFs 为前驱体制备的多孔碳材料具有可调的大比表面积及规则的纳米孔结构,为构建高活性的电极材料打下基础^[66-68]。不过,以单纯 MOFs 为前驱体制备的碳材料也存在一些缺点,比如因为大多数 MOFs 都为微孔结构,由此得到的碳材料也基本保持了前驱体的微孔结构,而这种全微孔结构对电解质离子的快速扩散和渗透造成一定阻碍,导致有效接触面积降低及较差的倍率性能^[69]。最近,基于 MOFs 前驱体制备的中空多孔碳材料受到了人们越来越多的重视,这主要是因为中空多孔碳材料比实心型的微孔碳材料具有更高的可接触面积,便于离子的快速传输,可适应充放电过程中的体积变化,促进电极的反应动力学^[70-72]。

ZIF-8 因合成简单、形貌可控及高氮含量等优

点,经常被选做制备多孔碳材料的前驱体。例如,Li等^[73]以电解质修饰的二氧化硅为模板,在此模板上沉积生长 ZIF-8,经碳化及除去模板后,制得中空的氮掺杂碳壳层框架。该碳材料作为超级电容器的电极材料时,在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中,电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容为 $253.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,提升电流密度至 $50.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,电容保持率仍有 79%,且经过 20 000 次循环后的比电容保持率可达 92.1%。此外,由此材料组装的对称型电容器在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 电解液中,电容器可显示 1.6 V 的高电压,其能量密度可达到 $13.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。同样以 ZIF-8 为前驱体,Wang 等^[37]先将 ZIF-8 纳米颗粒(ZIF-8 NPs)分散到 PAN 的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,采用静电纺丝法制得 ZIF-8 与 PAN 的复合纤维(ZIF-8/PAN),后经高温碳化成功制得一维纳米多孔碳纤维 (NPCF)(图 5a)。在碳化过程中,ZIF-8 NPs 转变为空心型的立方体壳

层结构,并被牢牢束缚在由 PAN 热解得到的一维碳纤维上。得益于独特的一维中空纤维结构,NPCF 展现出比单纯 ZIF-8 衍生的碳材料更好的电化学性能。如图 5(b,c)所示,NPCF 在不同扫速下,其循环伏安曲线均为规则矩形,说明比电容主要来源于电双层电容。不同电流密度下的恒流充放电曲线较小的电压降,表明 NPCF 具有较好的导电性,因此 NPCF 作为超级电容器电极材料,电流密度为 $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比电容有 $332 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,且在此电流密度下循环 5 000 次后,电容保持率为 98.9%。随后,Chen 等^[74]以 ZIF-8 及 PAN 为前驱体,同样利用静电纺丝法制备出包含中空纳米颗粒的氮掺杂碳纤维。作为超级电容器电极材料,该纤维电极在 1.0 及 $50.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的比电容分别为 307.2 及 $193.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$,在功率密度为 $25\,000 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的最大能量密度可达 $10.96 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。该纤维电极同时展现出优异的循环稳定

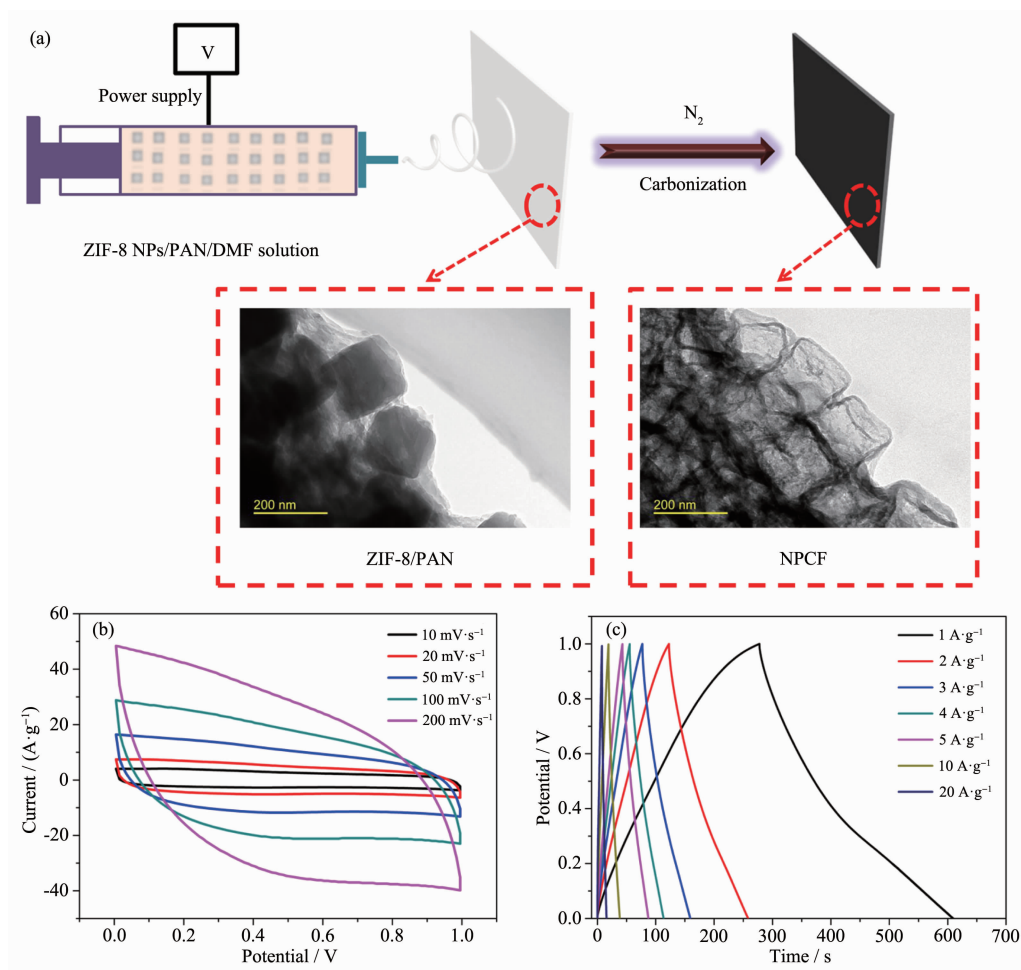


图 5 (a) NPCF 材料的制备示意图; (b, c) NPCF 的循环伏安及恒流充放电曲线^[37]

Fig.5 (a) Schematic illustration of the preparation of NPCF; (b, c) Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge curves of NPCF^[37]

性,在 $5.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环 10 000 次后,比电容的损失率仅为 1.8 %。

除了常见的氮原子掺杂,硫、磷等杂原子的掺杂可进一步增加碳材料的亲水性,提高电解液浸润性,同时提供更多的表面法拉第反应位点,进而有效改善碳材料的电化学性能。Zhu 等^[75]利用双溶剂法将硫脲引入 MIL-101- NH_2 中,在惰性气氛下热解制得中空纳米胶囊状的氮、硫共掺多孔碳材料。该材料具有多级孔(大孔、介孔及微孔)结构,有效增加了可接触面积,利于电荷的快速转移。凭借多级孔结构与多种杂原子掺杂的协同效应,该碳材料表现出优异的电化学性能。作为超级电容器电极材料,在电流密度为 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的比电容值为 $240 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当使用离子液体作为电解质时,该材料在功率密度为 $8\ 250$

$\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的能量密度可达 $46.7 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Zhang 等^[76]先在 ZIF-8 纳米颗粒的表面生长有机聚合物,然后经碳化及酸洗后成功制得中空多面体型的氮、磷、硫共掺的多孔碳材料(ZIF-8@PZS-C)(图 6a 和 b)。与单纯 ZIF-8 衍生的碳材料(ZIF-8-C)相比,该法制备的碳材料具有更大的比表面积、更高的导电性及极好的亲水表面。如图 6(c,d)所示,无论在多大的扫速下,ZIF-8@PZS-C 材料均比 ZIF-8-C 表现出更高的比电容值,说明 ZIF-8@PZS-C 具有更好的双电层电容性能。即使在 $10.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 10 000 次后,ZIF-8@PZS-C 的恒流充放电曲线与初始几周的曲线仍基本一致,表明该材料突出的循环稳定性。这些优异的性能主要来源于其特殊结构与多种杂原子掺杂的协同作用。

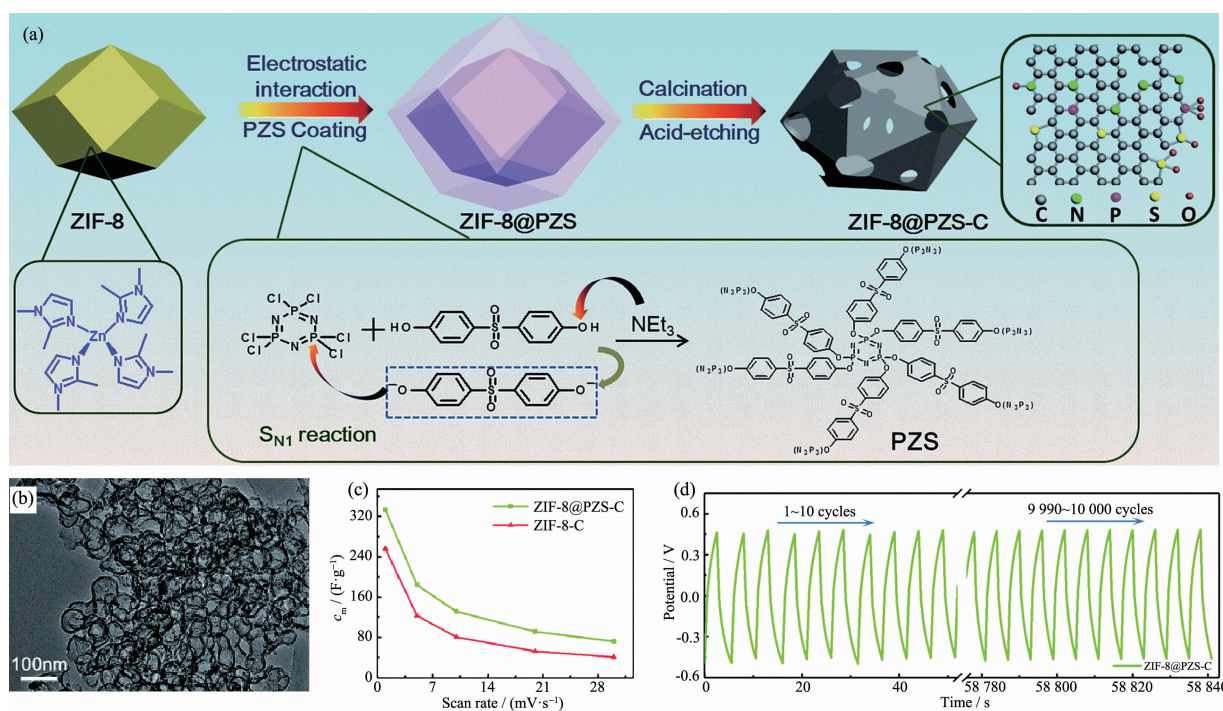


图 6 (a) ZIF-8@PZS-C 材料的制备示意图; (b) ZIF-8@PZS-C 的 TEM 图; (c) ZIF-8@PZS-C 及 ZIF-8-C 在不同扫速下的比电容; (d) ZIF-8@PZS-C 的恒流充放电曲线^[76]

Fig.6 (a) Schematic illustration of the preparation of ZIF-8@PZS-C; (b) TEM image of ZIF-8@PZS-C; (c) Specific capacitance of ZIF-8@PZS-C and ZIF-8-C at different scan rates; (d) Galvanostatic charge-discharge curves of ZIF-8@PZS-C^[76]

3 氧还原反应

氧还原反应是燃料电池和金属空气电池中的一个关键反应过程,其效率直接影响了电池的转化效率,因此探寻高效的氧还原电催化剂来克服氧气缓慢的反应动力学问题是提升这类能量转换装置效率的关键。虽然 Pt/C 催化剂在目前的氧还原反应中表

现出较高的活性,但其较差的稳定性及高昂的价格严重阻碍了商业化的大规模应用^[77]。近来,价格低廉且资源丰富的纳米碳催化剂引起了越来越多的关注,主要是因为这类碳基催化剂在氧还原反应中展现出较好的抗一氧化碳和甲醇活性,并具有氧还原催化的四电子反应过程。在这类碳材料中,基于 MOFs 前驱体制备的中空碳材料更是显示出可与 Pt/

C 催化剂相媲美的氧还原催化活性, 其高催化活性可归因于高的比表面积和孔隙率, 以及有序的中空结构暴露的更多催化活性位点, 保证催化位点与电解液的充分接触, 进而实现材料的高催化性能^[78-79]。此外, MOFs 衍生的碳材料中均匀的杂原子掺杂可改变周围碳原子的表面电子状态, 增强氧气吸附的同时促进氧气的活化解离, 从而进一步提高此类碳

材料的氧还原催化活性^[80-81]。

Zhang 等^[40]先在低温下碳化 MOF-5, 然后将除去氧化锌后得到的多孔碳与甲酸镍复合, 在 1 000 °C 的高温下利用金属镍催化多孔碳生成石墨化多孔碳(GPC)。之后水热除去金属镍颗粒, 将 GPC 与尿素混合, 在不同温度下碳化, 最终制得氮掺杂石墨化多孔碳与碳纳米管的复合材料 (NGPC/NCNTs)(图 7a,

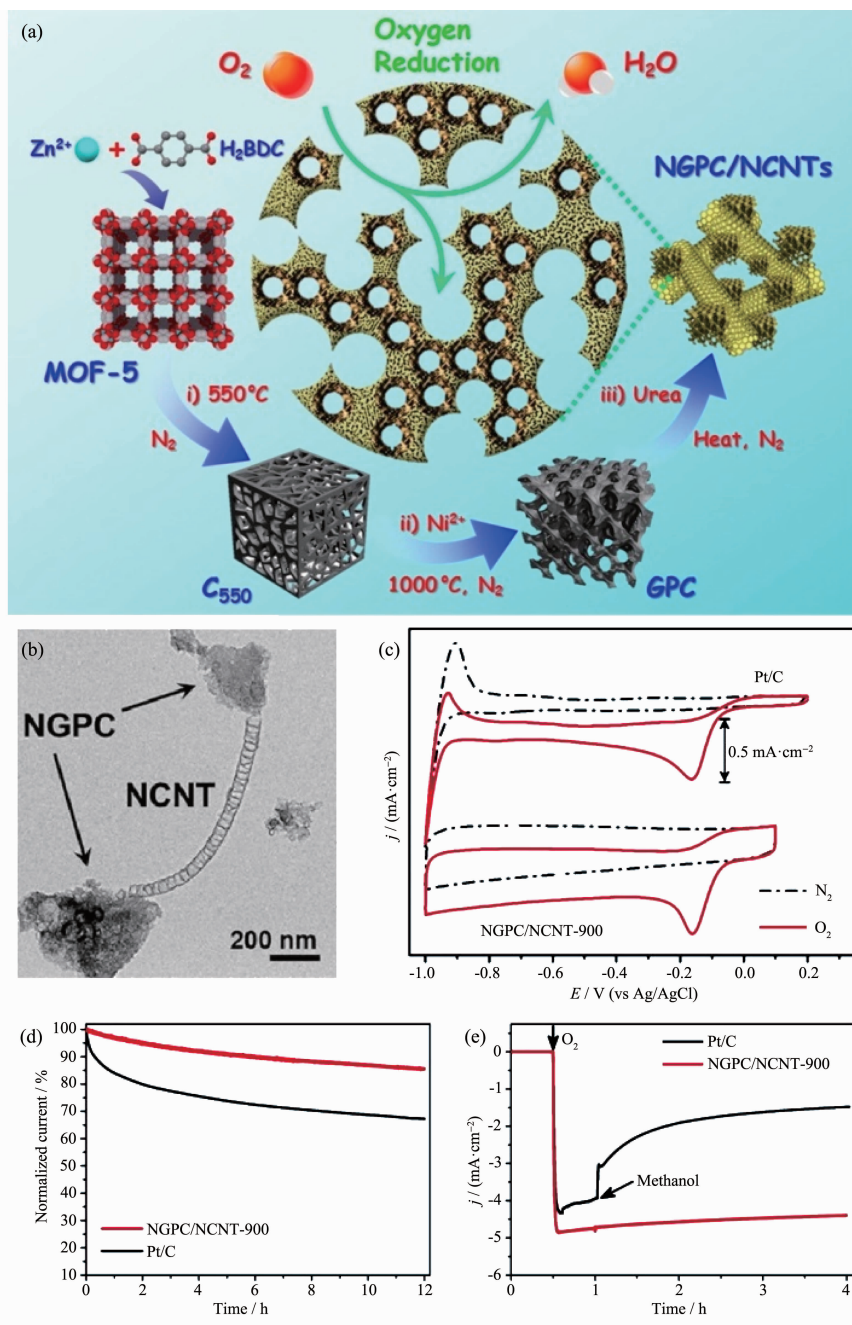


图 7 (a) NGPC/NCNTs 材料的制备示意图; (b) NGPC/NCNT-900 的 TEM 图; (c~e) NGPC/NCNT-900 和 Pt/C 的循环伏安曲线、时间-电流密度曲线及加入甲醇后的时间-电流密度曲线^[40]

Fig.7 (a) Schematic illustration of the preparation of NGPC/NCNTs; (b) TEM image of NGPC/NCNT-900; (c~e) Cyclic voltammograms, current-time chronoamperometric responses without or with methanol of NGPC/NCNT-900 and Pt/C^[40]

b)。得益于丰富的氮掺杂、高的石墨化程度及大的比表面积,该碳材料在氧还原反应中表现出非常高的电催化活性。其中,900 °C下制得的 NGPC/NCNT-900 材料具有比 Pt/C 更好的活性、更优的稳定性和抗甲醇性能(图 7(c~e))。Chai 等^[82]以均苯三甲酸和硝酸锌构筑的配位聚合物微球为初始前驱体,在空气氛下热解得到氧化锌微球,然后以此微球为金属源及模板生长 ZIF-8,制得 ZnO@ZIF-8 核壳型微米颗粒,并以此核壳微米颗粒为前驱体在 1 000 °C 碳化制得中空氮掺杂碳球(HNCSs)。作为氧还原的电催化剂,HNCSs 的扩散极限电流可达 $5.34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率为 $65.7 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,与 Pt/C ($62.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 基本接近。恒压下的计时电流曲线显示 HNCSs 催化剂具有较好的电催化稳定性,经过 10 h 的测试,电流保持率仍有 96.5%。Wu 等^[83]同样以 ZIF-8 为前驱体,先在 ZIF-8 表面包覆一层单宁酸(TA),形成 ZIF-8@TA 核壳复合物,然后利用 1,4-苯二硼酸与 TA 之间的相互作用,引入硼源,将此前驱体碳化后制得氮、硼共掺杂的中空多孔碳材料。该碳材料具有 $936 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比表面积,在氧还原测试中显示出 -0.12 V (vs Ag/AgCl)的起始电位,具有突出的氧还原活性、优异的抗甲醇性能及催化稳定性。第一性原理计算表明,氮、硼共掺杂的协同效应可产生更多的活性位点,进而降低决速步的自由能变值,提高其催化活性。

4 总结与展望

多孔碳材料因比表面积大、原料来源广、稳定性高及对环境无污染的等特性被广泛地用于储能器件及电催化氧还原反应中。相比于常见的由有机分子或生物质材料制备的多孔碳材料,以 MOFs 为前驱体,通过在惰性气氛下高温热解并除去金属后得到的多孔碳材料,一般不需要再经过后续复杂的物理或化学活化,即可得到具有大比表面积及高孔隙率的碳材料,且这类材料通常保留了 MOFs 前驱体规整的网络孔道结构及特有的形貌,同时 MOFs 配体中的杂原子又可为这类碳材料提供丰富、均匀的杂原子掺杂。此外,因为 MOFs 本身结构多种多样,且组成丰富,由此可以选用不同类型的 MOFs 前驱体来制备孔道结构多样、多种杂原子掺杂及不同比表面积的多孔碳材料,并以此实现对所得多孔碳材料结构及性能的调控。在此基础上,MOFs 衍生的中空结构的多孔碳材料展现出更多的结构优势。与实心

型的多孔碳相比,中空结构的多孔碳具有更好的电解液浸润性、更高的有效电催化接触面积、更短的离子扩散与电子传输距离、及可容纳充放电过程中更大的体积膨胀等,故而中空结构的多孔碳可实现高传质速率,往往具有突出的大倍率性能,进而表现出优异的电化学活性。基于此,本文介绍了近年来 MOFs 衍生的中空多孔碳材料的相关研究进展,主要包括这类碳材料的制备及其在二次电池、超级电容器及电催化氧还原等领域的应用。尽管由 MOFs 制备的中空碳材料因其独特的结构优势成为近年来的研究热点,且取得了一定的研究进展,但其未来的发展仍面临许多的问题与挑战:

(1) 虽然 MOFs 有成千上万种,但目前被用作前驱体的多数还是一些经典结构的 MOFs,如 ZIF 或 MIL 系列等。有限的前驱体选择导致得到的碳材料往往表现出相似的形貌及孔结构,不利于丰富此类材料的结构类型及进一步改善与提升性能。因此,未来仍需不断探索与发展其他结构与组成的 MOFs 作为此类碳材料的前驱体,以期得到性能更为优异的中空多孔碳材料。

(2) MOFs 包含金属离子与有机配体 2 种组分,在高温碳化后,有机配体转变为碳材料,而金属也被保留下来,并与碳材料形成复合物。尽管含有金属 Zn 的 MOFs 在热解过程中,Zn 可以通过高温挥发除去,但大部分 MOFs 在碳化后仍需要经过酸或碱处理除去金属后才可得到碳材料,这就使得制备过程更加繁琐,且高浓度的酸碱使用也具有一定的危险性。此外,有机配体中的杂原子在高温碳化过程中大量损失,使得掺杂含量较低。开发过程温和及最大限度保留杂原子的制备条件是目前急需解决的问题。

(3) 与传统方法制备的多孔碳材料相比,以 MOFs 为前驱体制备的多孔碳材料显现出更多的结构和性能优势,但同时也存在致命的缺点,就是其成本高昂。虽然一些经典 MOFs 可以选用廉价的金属离子和配体,但其较低的产率又往往使得造价不断上涨,故由 MOFs 衍生的碳材料的进一步发展需要克服其产率低的难题,同时需要开发廉价的有机配体以实现大规模的生产。

(4) 通过模板法或预先蚀刻 MOFs 前驱体法均可制得中空多孔碳材料。除此之外,MOFs 通过热解碳化及后续除去金属后,也可得到中空多孔碳材料。但上述方法得到材料的结构或取决于模板或存在很大程度的结构不确定性,致使最终材料的组成及结

构难以控制,对研究其构效关系造成极大的障碍。因此,仍需要进一步深入探究 MOFs 前驱体结构以及其在碳化过程中的结构衍变,从而实现最终碳材料的结构控制,以满足实际需求。

总之,以 MOFs 为前驱体制备的中空碳材料具有比传统方法制备的碳材料更多的结构优势,且在二次电池、超级电容器及电催化氧化还原等领域显示出更为优异的电化学性能。相信随着研究的不断深入,目前存在的一些问题将会逐步得到改善和解决,并促进该研究领域的进一步发展,为 MOFs 的应用及碳材料的开发和实用化开辟新的方向和路径。

参考文献:

- [1] Li S, Niu J J, Zhao Y C, et al. *Nat. Commun.*, **2015**,**6**:7872
- [2] Stern P C, Sovacool B K, Dietz T. *Nat. Clim. Change*, **2016**,**6**:547-555
- [3] Quadrelli R, Peterson S. *Energy Policy*, **2007**,**35**:5938-5952
- [4] Xia W, Mahmood A, Zou R Q, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**:1837-1866
- [5] Long W Y, Fang B Z, Ignaszak A, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**:7176-7190
- [6] Service R F. *Science*, **2006**,**313**:902
- [7] Zhang J T, Zhao Z H, Xia Z H, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2015**,**10**:444-452
- [8] Cavaliere S, Subianto S, Savych I, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:4761-4785
- [9] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4**:3243-3262
- [10] Zhang W, Zhu S Y, Luque R, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**45**:715-752
- [11] Salunkhe R R, Kaneti Y V, Kim J, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2016**,**49**:2796-2806
- [12] Xu B, Zheng D F, Jia M Q, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**98**:176-182
- [13] Xiao P W, Meng Q H, Zhao L, et al. *Mater. Des.*, **2017**,**129**:164-172
- [14] Chen L F, Huang Z H, Liang H W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**:5104-5111
- [15] Jiang L, Yan J W, Hao L X, et al. *Carbon*, **2013**,**56**:146-154
- [16] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. *Science*, **2013**,**341**:1230444
- [17] Lu W G, Wei Z W, Gu Z Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:5561-5593
- [18] Liu B, Shioyama H, Akita T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**:5390-5391
- [19] Hu M, Reboul J, Furukawa S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**:2864-2867
- [20] Yang S J, Kim T, Im J H, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**:464-470
- [21] Zheng F C, Yang Y, Chen Q W. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:5261
- [22] Zhang L J, Su Z X, Jiang F L, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:6590-6602
- [23] Li J S, Li S L, Tang Y J, et al. *Sci. Rep.*, **2014**,**4**:5130-5137
- [24] Song Z X, Liu W W, Cheng N C, et al. *Mater. Horiz.*, **2017**,**4**:900-907
- [25] Liu J L, Zhu D D, Guo C X, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,**7**:1700518
- [26] Kaneti Y V, Tang J, Salunkhe R R, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**:1604898
- [27] Guan B Y, Yu X Y, Wu H B, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**:1703614
- [28] Yang W P, Li X X, Li Y, et al. *Adv. Mater.*, **2018**,**31**:1804740
- [29] Wang L, Han Y Z, Feng X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**,**307**:361-381
- [30] Xie X C, Huang K J, Wu X. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:6754-6771
- [31] Cai Z X, Wang Z L, Kim J, et al. *Adv. Mater.*, **2019**,**31**:1804903
- [32] Wang C H, Kaneti Y V, Bando Y, et al. *Mater. Horiz.*, **2018**,**5**:394-407
- [33] Yang S L, Peng L, Huang P P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**:4016-4020
- [34] Hu X R, Wang C H, Li J S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**:15051-15057
- [35] Lee H J, Choi S, Oh M. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**:4492-4495
- [36] Shen K, Chen X D, Chen J Y, et al. *ACS Catal.*, **2016**,**6**:5887-5903
- [37] Wang C H, Liu C, Li J S, et al. *Chem. Commun.*, **2017**,**53**:1751-1754
- [38] Yang D H, Zhou H Y, Liu H, et al. *iScience*, **2019**,**13**:243-253
- [39] Li Z L, Xiao Z B, Wang S Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, DOI:10.1002/adfm.201902322.
- [40] Zhang L J, Wang X Y, Wang R H, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**:7610-7618
- [41] Dubal D P, Ayyad O, Ruiz V, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**,**44**:1777-1790
- [42] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**,**414**:359-367
- [43] Li X X, Zheng S S, Jin L, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**:1800716

- [44]Zhong M, Kong L J, Li N, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **388**:172-201
- [45]YE Shao-Feng(叶绍凤), LIU Wen-Xian(刘文贤), XU Xi-Lian(徐喜连), et al. *Mater. Rep.*(材料导报), **2018**,**32**:2129-2142
- [46]Zhang W J. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:13-24
- [47]Zhang L, Liu H W, Shi W, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, **388**:293-309
- [48]Yang Y F, Jin S, Zhang Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:14180-14186
- [49]Manthiram A, Fu Y Z, Su Y S. *Acc. Chem. Res.*, **2012**,**46**: 1125-1134
- [50]Yang C P, Yin Y X, Guo Y G. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**,**6**: 256-266
- [51]Morozan A, Jaouen F. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:9269-9290
- [52]Zheng Y, Zheng S S, Xue H G, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**:3469-3491
- [53]Zhang H, Zhao Z B, Hou Y N, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**:7133-7141
- [54]Yang C P, Xin S, Yin Y X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**:8363-8367
- [55]Luo C, Xu Y H, Zhu Y J, et al. *ACS Nano*, **2013**,**7**:8003-8010
- [56]Luo C, Zhu Y J, Wen Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**: 4082-4089
- [57]Park S K, Park J S, Kang Y C. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**: 1028-1036
- [58]Liu C, Huang X D, Wang J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, **28**:1705253
- [59]Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, **46**:3529-3614
- [60]Wen Y, He K, Zhu Y J, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:4033
- [61]Zhang W, Jiang X F, Zhao Y Y, et al. *Chem. Sci.*, **2017**,**8**: 3538-3546
- [62]Chen Y M, Li X Y, Park K, et al. *Chem.*, **2017**,**3**:152-163
- [63]Inagakia M, Konno H, Tanaike O. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:7880-7903
- [64]Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, et al. *Science*, **2006**,**313**: 1760-1763
- [65]Wang D W, Li F, Liu M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:373-376
- [66]Salunkhe R R, Kaneti Y V, Kim J, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2016**,**49**:2796-2806
- [67]Zheng S S, Xue H G, Pang H. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, **373**:2-21
- [68]Zhao Y J, Liu J Z, Horn M, et al. *Sci. China Mater.*, **2018**, **61**:159-184
- [69]Gong Y J, Chen R Y, Xu H, et al. *Nanoscale*, **2019**,**11**:2492-2500
- [70]Wang J, Luo X L, Young C, et al. *Chem. Mater.*, **2018**,**30**: 4401-4408
- [71]Klosea M, Reinhold R, Pinkert K, et al. *Carbon*, **2016**,**106**: 306-313
- [72]Xin L J, Chen R R, Liu Q, et al. *New J. Chem.*, **2017**,**41**: 12835-12842
- [73]Li Z W, Mi H Y, Liu L, et al. *Carbon*, **2018**,**136**:176-186
- [74]Chen L F, Lu Y, Yu L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2017**,**10**: 1777-1783
- [75]Zhu Q L, Pachfule P, Strubel P, et al. *Energy Storage Mater.*, **2018**,**13**:72-79
- [76]Zhang J, Fang J H, Han J L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, **6**:15245-15252
- [77]Debe M K. *Nature*, **2012**,**486**:43-51
- [78]Mahmood A, Guo W H, Tabassum H, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**:1600423
- [79]ZHU Jing-Yi(朱静怡), LIANG Feng(梁风), YAO Yao-Chun(姚耀春), et al. *Rare Metals*(稀土金属), **2019**,**43**:186-200
- [80]Huang P M, Li H D, Huang X Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**:21083-21088
- [81]Song Z X, Liu W W, Cheng N C, et al. *Mater. Horiz.*, **2017**, **4**:900-907
- [82]Chai L L, Zhang L J, Wang X, et al. *Carbon*, **2019**,**146**:248-256
- [83]Wu M C, Li C L, Zhao J, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**:7812-7818