

一种作为锂离子电池负极材料的不含溶剂分子的镉配位聚合物

陈晓娟 戎红仁 于丽丽 程美令 孙光池 刘 琦*

(常州大学石油化工学院,江苏省精细石油化工重点实验室,常州 213164)

摘要:为了开发高能量密度的锂离子电池(LIB),作为LIB电极材料的配位聚合物,已经受到了研究人员的关注。利用CdCl₂、咪唑(Im)和四氟对苯二甲酸(H₂tfbdc)作用合成了一维配位聚合物[Cd(tfbdc)(Im)₄](Cd-TBI),并利用X射线单晶衍射、红外光谱、元素分析和热重实验对Cd-TBI进行了表征。首次考察了它作为LIB负极材料的电化学性能。在电流密度50 mA·g⁻¹下循环50次后,Cd-TBI电极提供了154 mAh·g⁻¹的放电比容量,其容量保持率和库仑效率分别为95.7%和99.2%,展示了优良的循环稳定性。在电流密度1 A·g⁻¹时,Cd-TBI电极仍保持97 mAh·g⁻¹的可逆比容量。

关键词:镉;配位聚合物;锂离子电池;负极材料;咪唑;四氟对苯二甲酸

中图分类号:O614.24² 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2022)07-1367-08

DOI:10.11862/CJIC.2022.140

A Cadmium-Based Coordination Polymer Including No Solvent as an Anode Material for Li-Ion Batteries

CHEN Xiao-Juan RONG Hong-Ren YU Li-Li CHENG Mei-Ling SUN Guang-Chi LIU Qi*

(School of Petrochemical Engineering, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Fine Petrochemicals, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: For developing lithium-ion batteries (LIBs) with higher energy density, coordination polymers (CPs), as the electrode materials for LIBs, have attracted considerable attention from researchers. Herein, [Cd(tfbdc)(Im)₄](Cd-TBI), a one-dimensional (1D) CP, was synthesized by the reaction of CdCl₂, imidazole (Im), and tetrafluoroterephthalic acid (H₂tfbdc), and characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR spectrum, and thermogravimetric analysis. In Cd-TBI, tfbdc²⁻ anions bridged Cd(II) ions to form a 1D chain structure. These 1D chains are linked to each other by the hydrogen bonds to produce a 3D supramolecular framework. The electrochemical performances of Cd-TBI as an anode material of LIBs were investigated for the first time. Cd-TBI electrode delivered the discharge capacity of 150 mAh·g⁻¹ at 50 mA·g⁻¹ after 50 cycles, along with the capacity retention of 95.7% and Coulombic efficiency of 99.2%, indicating it has excellent cycling stability. Even at 1 A·g⁻¹, the Cd-TBI electrode also kept the discharge capacity of 97 mAh·g⁻¹. CCDC: 2152124.

Keywords: cadmium; coordination polymer; lithium-ion battery; anode material; imidazole; tetrafluoroterephthalic acid

0 引言

锂离子电池(LIB)具有体积小、重量轻、环境友好和无“记忆效应”等优点,是一种具有长循环寿命

和高储存容量的储能体系,在便携式电子设备中具有广泛的应用。石墨是LIB最常用的商业化负极材料,其理论容量为372 mAh·g⁻¹,已经无法满足LIB不断增长的能量存储的需求^[1-4]。目前,高能量密度

收稿日期:2022-02-18。收修改稿日期:2022-04-06。

国家自然科学基金(No.21975034)资助。

*通信联系人。E-mail:liuqi62@163.com,Tel:0519-86330185

的金属或金属氧化物用作 LIB 的负极材料已被广泛研究。然而,在锂离子的嵌入和脱出过程中,这些材料伴随着巨大的体积变化和滞后电压,导致容量的快速衰减。因此,人们付出了巨大的努力来开发新的负极材料,以提高锂的存储容量^[6-8]。

配位聚合物(CPs)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位作用而构筑的具有一维、二维或三维结构的化合物,其中的二维或三维的多孔CPs又常称为金属有机骨架(MOFs)。MOFs在光电、催化、气体分离和存储以及能量储存等领域具有广泛的应用前景^[9-13]。理论上,多孔CPs可以作为LIB的电极材料,因为它不仅能提供具有氧化-还原活性的金属离子和有机配体,还可以提供有利于电解质离子移动和存储的孔道。CPs作为LIB电极材料可以分为2种途径,一种途径是利用CPs作为前驱体,通过煅烧它们来获得金属氧化物、金属氧化物和碳的复合物或多孔碳^[14-16];另外一种途径是直接利用CPs作为电极材料^[17-53]。2006年,人们首先选择了MOF-177($Zn_4O[1,3,5\text{-benzenetribenzoate}]_2$)作为LIB负极材料^[20]。2007年,人们首次考察了MIL-53(Fe)(Fe^{III}(OH)_{0.8}F_{0.2}[O₂C-C₆H₄-CO₂])作为LIB的正极材料的可能性^[21]。随后,人们又制备了许多种作为LIB电极材料的三维和二维结构的CPs(MOFs),如[Zn₃(HCOO)₆]和[Mn(tfbdc)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]^[23,26]。与一维有机聚合物聚蒽醌类似^[54],一维的CPs同样可以作为LIB的电极材料。最近,Cheng等和我们课题组先后报道了几种基于一维CPs的LIB的负极材料,如[Co_{1.5}L(H₂O)₄]_n(H₃L=4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid)^[37]、[M(C₅O₅)(H₂O)₃]_n(M=Cd、Co)^[51]、[Zn(H₂mpca)₂(tfbdc)(H₂O)][Zn-ODCP]和[Mn(tfbdc)(Im)₄]^[40,52]。但到目前为止,有关一维CPs作为LIB负极材料的报道还不多。此外,作为LIB负极材料的CPs,大多数都含有溶剂分子或配位溶剂分子;这些溶剂分子通常能与锂发生反应,这是该类电极产生大的初始不可逆容量衰减的原因之一^[37,40]。为了减少这种效应,以含有溶剂分子的CPs作为电极材料之前,通常先要采用加热的方法将溶剂分子从CPs中除去^[43]。据我们所知,到目前为止,不含溶剂分子/配位溶剂分子的CPs作为LIB的电极材料的报道只有2例:[Co₂(OH)₂(bdc)]和[Mn(tfbdc)(Im)₄]^[27,52]。因此,开发新的不含溶剂分子的CPs基电极材料,对于推进该类材料在LIB领域的应用是一项有意义的工作。

考虑到基于四氟对苯二甲酸(H₂tfbdc)和咪唑类

的CPs已经被人们用作LIB的电极材料,如[Cd(tfbd-c)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]^[41]和Zn(Im)_{1.5}(abIM)_{0.5}^[31],我们利用CdCl₂、咪唑(Im)和H₂tfbdc反应,成功地合成了一种不含溶剂分子的镉基一维CP:[Cd(tfbd-c)(Im)₄](Cd-TBI)。Cd-TBI作为LIB的负极材料具有良好的循环稳定性和倍率性能,在电流密度50 mA·g⁻¹下,它的初始库仑效率为75.2%,循环50次后还能保持154 mAh·g⁻¹的放电容量。我们的研究工作再次证实一维CPs可以用作LIB的负极材料。

1 实验部分

1.1 试 剂

水合氯化镉和Im均购于上海化学试剂公司。所有试剂均为分析纯,使用前不需进一步纯化。H₂tfbdc参考文献方法制备^[14]。碳酸二甲酯和碳酸乙烯酯产自山东利兴化工有限公司。

1.2 [Cd(tfbd-c)(Im)₄](Cd-TBI)的合成

将CdCl₂·2.5H₂O(0.022 8 g, 0.1 mmol)、H₂tfbdc(0.047 6 g, 0.2 mmol)和Im(0.068 1 g, 0.1 mmol)溶于含有3 mL甲醇、3 mL去离子水和3 mL N,N-二甲基甲酰胺的混合溶剂中,室温搅拌2 h后过滤,得到无色溶液。将所得无色溶液于室温下静置,约一个月后,溶液中出现无色透明的块状晶体,收集晶体。元素分析按C₂₀H₁₆CdF₄N₈O₄计算的理论值(%):C 38.69, H 2.60, N 18.05;实验值(%):C 38.53, H 2.54, N 18.15。红外光谱数据(KBr压片, cm⁻¹): 3 145(s), 3 059(s), 2 950(s), 2 858(s), 2 727(m), 2 629(m), 1 605(s), 1 539(m), 1 457(s), 1 364(s), 1 321(m), 1 249(w), 1 170(w), 1 141(w), 1 069(s), 983(s), 938(m), 887(m), 836(m), 758(m), 731(s), 655(m), 621(m), 462(m)。

1.3 单晶衍射数据的收集和结构解析

从所合成的单晶中,选出大小为0.30 mm×0.20 mm×0.10 mm的单晶,在Bruker Smart Apex CCD单晶衍射仪上采用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),在 $2.32^\circ < \theta < 25.0^\circ$ 范围,于296(2) K下运用 φ - ω 扫描方式收集Cd-TBI的衍射数据,数据经过Lp因子和经验吸收校正。采用SHELXS-97程序直接法解出晶体结构,部分非氢原子坐标是经多次差值傅里叶合成得到。所有非氢原子的坐标及各向异性热参数用SHELXL-97程序,并以全矩阵最小二乘法对结构进行精修。Cd-TBI中的氢原子采用理论加氢,利用全矩阵最小二乘法对其各向同性热参数进行修正。Cd-TBI的晶体学数据列于表1中。

表1 配合物 Cd-TBI 的晶体学数据和结构精修参数**Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for Cd-TBI**

Parameter	Cd-TBI
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ F ₄ CdN ₈ O ₄
Formula weight	620.81
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a / nm	1.904 68(14)
b / nm	0.768 46(6)
c / nm	1.597 24(12)
β / (°)	112.516 0(10)
V / nm ³	2.159 6(3)
Z	4
D _c / (g·cm ⁻³)	1.909
μ(Mo Kα) / mm ⁻¹	1.095
F(000)	1 232
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18
Unique reflection	1 885 (<i>R</i> _{int} =0.015 9)
Data, restraint, parameter	1 885, 0, 170
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.087
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.017 0, 0.042 3
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.017 5, 0.042 6
(Δρ) _{max} , (Δρ) _{min} / (e·nm ⁻³)	218, -250

CCDC:2152124。

1.4 表 征

利用 Nicolet 460 型红外光谱仪和溴化钾压片法测试合成的 Cd-TBI 的 FT-IR 光谱。利用 X 射线衍射仪(D/max 2500 PC, Rigaku)收集 Cd-TBI 样品的粉末 X 射线衍射(PXRD)数据,仪器的扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$,管电流和管电压分别为 300 mA 和 60 kV,采用 Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$)。采用 ESCALABMK II 型 X 射线光电子能谱仪对样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)的测定。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 加速电压 200 kV)和场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日立 S-4800, 加速电压 20 kV)研究样品的形貌和微观结构。在液氮温度为 77 K 的条件下,使用表面孔径吸附仪(ASAP2010C)测定 Cd-TBI 样品的 N_2 吸附-脱附等温线,利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算样品的比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算样品的孔径大小和孔体积。在氮气气氛下,在 TG 209 F3 热分析仪上测试 Cd-TBI 样品的热重曲线,测试的升温速率为 10 °C·

min⁻¹,温度范围为室温至 800 °C。

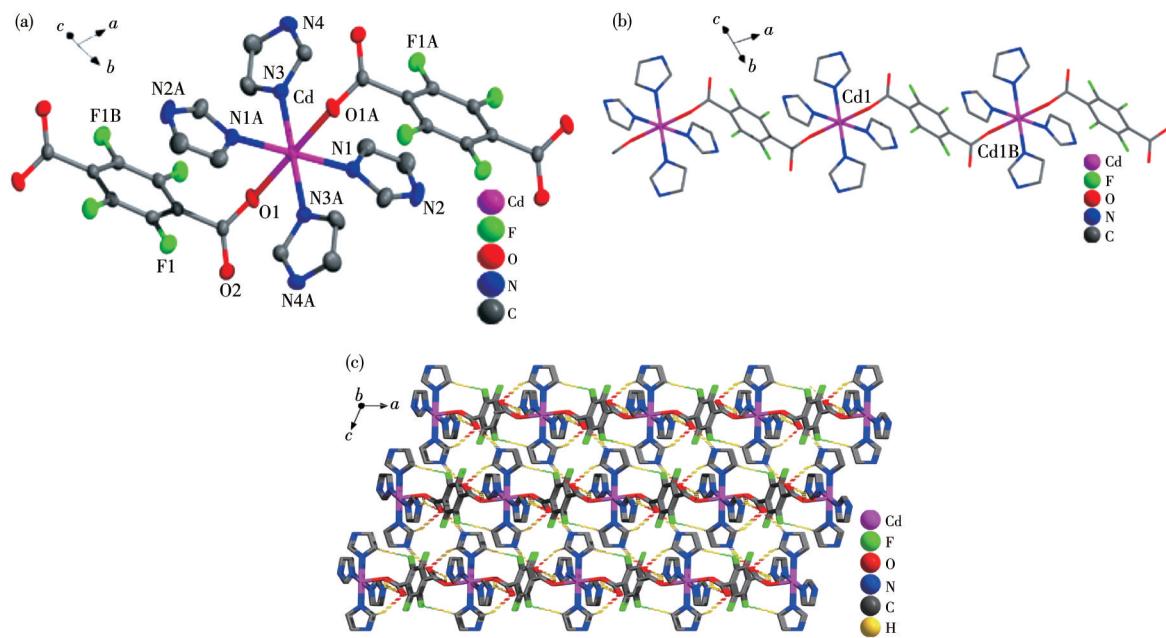
1.5 电化学测定

Cd-TBI 工作电极的制备程序如下:将 Cd-TBI(活性物质)、乙炔黑(导电剂)以及聚偏氟乙烯(黏结剂)按 6:3:1 的质量比放入研钵中进行混合,并研磨至均匀,然后加入适量的 N-甲基吡咯烷酮,继续混合成胶状物。将所得胶状物均匀涂覆在铜箔上,在 80 °C 下真空干燥 12 h,然后将铜箔裁剪成半径为 10 mm 的电极片,并在压片机上压实。每个电极片上活性物质的质量约为 0.84 mg。组装成 CR2032 型纽扣式电池进行电化学性能测试。纽扣式电池的组装程序如下:在充满氩气的 Etelux 敞开型手套箱 LAB2000 中,将 Celgard2400 隔膜置于纯锂片(对电极)和 Cd-TBI 工作电极之间,然后以含有 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶液(体积比为 1:1:1)作电解质溶液。电化学测试之前,需将组装好的纽扣式电池搁置 10 h。在 0.01~3.0 V 的扫描电压范围和 0.1 mV·s⁻¹ 的扫描速度下,利用电化学工作站(CHI600E, 北京华科)测试循环伏安(CV)曲线。在振幅为 5 mV 和频率范围为 0.1~10⁵ Hz 条件下,采用 CHI600E 电化学工作站检测交流阻抗谱图。使用电池性能测试系统(CT-3008W-5V10mA-S4, 深圳新威尔)测试纽扣式电池的充放电性能和倍率性能,电压范围为 0.01~3.0 V。电池的比容量根据 Cd-TBI 的质量计算,比容量单位为 mAh·g⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 Cd-TBI 的晶体结构

Cd-TBI 的不对称单元包括一个 Cd(II) 离子、半个 tbd²⁻ 阴离子和 2 个 Im 分子。从图 1a 可以看出,Cd(II) 离子与来自 2 个 tbd²⁻ 的 2 个氧原子和来自 4 个 Im 的 4 个氮原子配位,形成了一个八面体构型。八面体的轴向位置由 O1 和 O1A 原子占据,赤道平面的位置由 4 个 N 原子占据。如表 2 所示,Cd1—O (0.228 53 nm) 和 Cd1—N(0.226 16~0.226 69 nm) 键长接近文献报道的 Cd(II) 配合物中的键长值^[41],键角 N1A—Cd1—N1、O1—Cd1—O1A 和 N3—Cd1—O1 分别为 180.00(8)°、180.00(5)° 和 87.86(5)°。如图 1b 所示,每个 tbd²⁻ 通过单齿连接相邻的 Cd(II) 离子,形成一维链结构。从表 S1(Supporting information) 中可以看出,在 Cd-TBI 晶体中存在 4 种氢键(N—H···O、O—H···O、C—H···O 和 C—H···F)。上述的一维链



Symmetry codes: A: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; B: $-x+1/2, -y+1/2, -z$

图1 (a) Cd-TBI的Cd(II)离子配位环境图,其热椭球概率水平为30%;(b) Cd-TBI的一维链结构;(c) Cd-TBI的三维结构,其中虚线代表氢键

Fig.1 (a) Coordination geometry of Cd(II) ion with thermal ellipsoid at 30% probability level;
(b) 1D chain in Cd-TBI; (c) 3D framework of Cd-TBI with dashed lines representing hydrogen bonds

表2 配合物Cd-TBI中的主要键长(nm)和键角($^{\circ}$)

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for Cd-TBI

Cd1—N1	0.231 56(10)	Cd1—O1	0.246 43(10)	Cd1—N3	0.231 10(10)
N3B—Cd1—N3	180.00(6)	N3—Cd1—O1	88.70(4)	N1—Cd1—O1A	88.43(3)
N3B—Cd1—N1	90.98(4)	N1B—Cd1—N1	180.0	N3B—Cd1—O1	91.30(4)
N3—Cd1—N1	89.02(4)	N1B—Cd1—O1A	91.57(3)	O1B—Cd1—O1	180.00(4)

Symmetry codes: A: $-x+1/2, -y+1/2, -z$; B: $-x+1/2, -y+1/2, -z$.

通过这几种氢键相互连接,产生一个沿b轴具有一维通道的三维超分子结构(图1c)。

2.2 表征

Cd-TBI的红外光谱如图2a所示。 3264 cm^{-1} 处的强峰归属于 $\nu_s(\text{N}-\text{H})$,来自Im分子;来自tfbdc²⁻的 $\nu_{as}(\text{OCO})$ 和 $\nu_s(\text{OCO})$ 的伸缩振动峰分别出现在 1604 和 1369 cm^{-1} ;位于 1539 和 762 cm^{-1} 处的峰应属于C—N键伸缩振动和 $\delta(\text{OCO})$ 的弯曲振动^[41];Cd—O键伸缩振动峰出现在 463 cm^{-1} 。这些结果表明Cd(II)离子与tfbdc²⁻之间形成了配位键^[41]。Cd-TBI的PXRD图与基于Cd-TBI单晶衍射数据的模拟图一致(图2b),这表明它具有纯的固体相。Cd-TBI的热重曲线如图S1所示。Cd-TBI在 $182\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前相当稳定,但Cd-TBI的快速分解发生在 $182\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间;之后,剩

余的物质逐渐分解。

2.3 电化学性能

采用恒电流循环试验研究了Cd-TBI电极的电化学性能。从图3a的Cd-TBI电极的充放电曲线中,我们可以发现在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,Cd-TBI电极的初始充放电容量分别为 121 和 $161\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,对应于 75.2% 的库仑效率。初始库仑效率较低主要与电解质分解和固体电解质界面(SEI)的产生有关,起源于锂离子在Cd-TBI中的不可逆插入^[23,26]。由于Cd-TBI中没有溶剂分子,其初始库仑效率高于许多其他CPs(表S2)。在 $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,考察了Cd-TBI电极的循环性能。如图3b所示,由于副反应的消失和SEI的形成,库仑效率在第3次循环中增加到 91% ,并且在第50次循环中仍然保持为 99.2% ,这

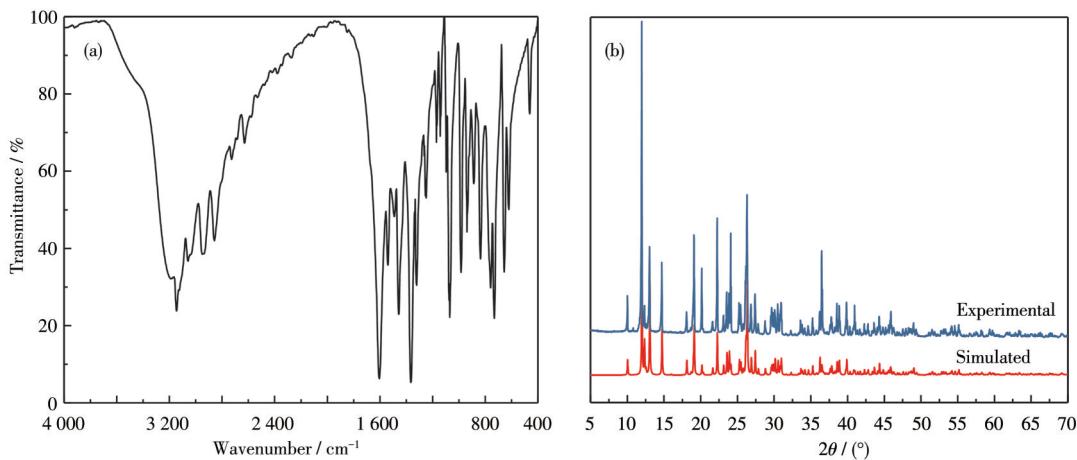


图2 Cd-TBI的(a)红外光谱和(b)XRD图
Fig.2 (a) IR spectrum and (b) XRD patterns of Cd-TBI

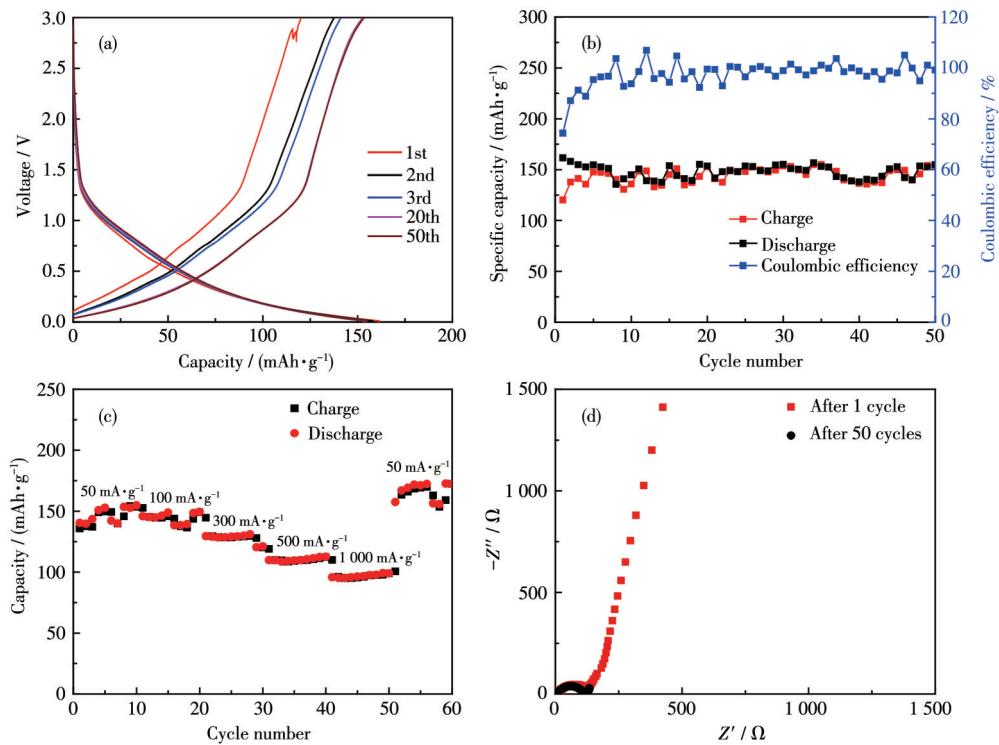


图3 Cd-TBI电极的电化学性能: (a) 在 50 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 电压范围 0.01~3.0 V 内的充放电曲线; (b) 循环性能;
(c) 不同电流密度下的倍率性能; (d) EIS 谱图

Fig.3 Electrochemical performance of the Cd-TBI electrode: (a) charge-discharge curves in a range of 0.01-3.0 V at 50 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$;
(b) cycling performance at 50 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) rate performance at different current densities; (d) EIS spectra

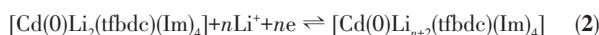
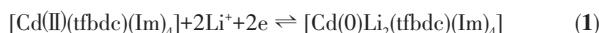
表明 Cd-TBI 电极材料具有良好的循环稳定性。令人印象深刻的是, 经过 50 次循环后, Cd-TBI 电极放电容量还保持为 154 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率高达 95.7%。为了了解不同电流密度下电极的放电容量和循环稳定性, 我们测试了 Cd-TBI 电极的倍率性能。图 3c 展示了在不同电流密度下(50~1 000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)Cd-TBI 电极的充放电容量。当电流密度为 50、

100、300、500 和 1 000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, Cd-TBI 电极的平均放电容量分别为 147、145、128、110 和 97 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。更引人注目的是, 随着电流密度恢复到 50 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 其放电容量达 176 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这表明 Cd-TBI 不仅具有良好的倍率性能, 而且在倍率测试的循环过程中电极性能被进一步激活。

为了进一步探索 Cd-TBI 电极的电化学反应动

力学,我们测量了其电化学阻抗谱(EIS)。图3d显示了Cd-TBI电极在第1次和第50次循环后的EIS谱图。从图3d可以看出,每条EIS曲线都是由一个位于高频区的半椭圆和一条位于低频区的斜线组成。根据2条曲线跟横坐标相交的点几乎相同,可以得出1次循环后和50次循环后的电解质溶液电阻也是相同的(约为 5Ω),这说明Cd-TBI具有优良的稳定性。50次循环后的电荷转移电阻值约为 118Ω ,要小于1次循环后的电荷转移电阻值(约为 152Ω),这可能要归因于50次循环后Cd-TBI电极具有更好的浸润性和连接性。较小的电荷转移电阻值证实了Li⁺脱嵌过程中的快速电子传输^[14]。此外,2条EIS曲线相位角都大于 45° ,这表明离子迁移性良好。

采用CV法进一步评估Cd-TBI电极的电化学性能。根据图4a所示Cd-TBI电极的CV曲线,我们可以观察到在第1次循环的负向扫描过程中,2个还原峰分别出现在0.69和0.1 V左右,这可能要归属于SEI膜的形成、Cd²⁺离子还原成Cd以及Li⁺离子嵌入Cd-TBI中,这表明[Cd(II)(tfbdc)(Im)₄]变成了[Cd(0)Li_{n+2}(tfbdc)(Im)₄]。在第1次循环的正向扫描过程中,0.76 V附近处出现了1个氧化峰。这是因为Cd被氧化为Cd²⁺离子,与Li⁺离子发生脱嵌。但在第2次循环时,还原峰的位置从0.69 V附近迁移到0.9 V附近。在第3次循环之后,CV曲线几乎重叠,这表明Cd-TBI电极的稳定性优越。我们推测Cd-TBI电极经历的可逆反应可能如式1和2所示:



已经报道的一些过渡金属CPs基电极材料,如Mn-TBI^[52]和Zn-ODCP^[40],也经历了类似的反应过程。

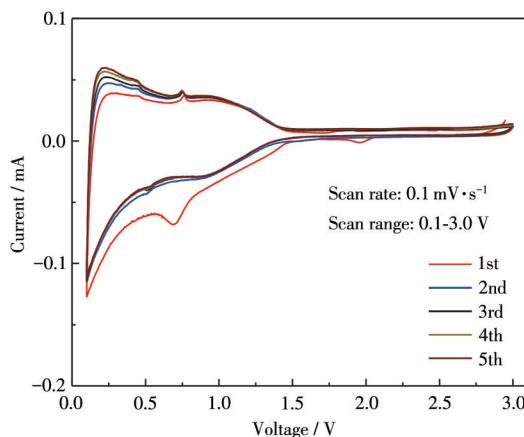


图4 Cd-TBI电极的CV曲线

Fig.4 CV curves of the Cd-TBI electrode

Li⁺离子可能是通过与来自tfbdc²⁻的羧酸根上的氧原子以及苯环上的碳原子作用而嵌入Cd-TBI中^[52]。此外,Cd-TBI电极的放电容量除了来自上述电极反应的贡献外,可能还有一部分来自电容贡献,正如[Mn(tfbdc)(4,4'-bpy)(H₂O)₂]电极那样^[26]。

3 结 论

我们成功地合成了一维CPs([Cd(tfbdc)(Im)₄],Cd-TBI)。当利用Cd-TBI作为LIB的负极材料时,在50 mA·g⁻¹电流密度下循环50次后,Cd-TBI电极的放电容量保持率为95.7%,显示了其良好的循环稳定性。Cd(II)离子和Cd-TBI中的有机配体tfbdc²⁻可能都参与了容量贡献。本研究再次证实一维CPs与二维/三维多孔CPs类似,可以作为LIB的负极材料。值得一提的是,一维的不含溶剂的镉CP作为LIB的负极材料,是首次被报道。与其他CPs电极材料相比,尽管Cd-TBI电极的放电容量不高,但通过研究Cd-TBI的电化学性能与其结构和组成的关系,将为今后设计与合成新的高性能CPs基负极材料提供参考,相关的研究工作正在我们实验室开展。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参 考 文 献:

- [1] Goodenough J B. Electrochemical Energy Storage in a Sustainable Modern Society. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(1):14-18
- [2] Whittingham M S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries. *Chem. Rev.*, 2014, 114(23):11414-11443
- [3] Zhou L K, Kong X H, Gao M, Lian F, Li B J, Zhou Z F, Cao H Q. Hydrothermal Fabrication of MnCO₃@rGO Composite as an Anode Material for High-Performance Lithium Ion Batteries. *Inorg. Chem.*, 2014, 53(17):9228-9234
- [4] 张建银, 刘浩浩, 史笑笑. 具备高首周库仑效率的高性能锂离子电池负极材料Li₂Ni₂(MoO₄)₃@C的制备. 无机化学学报, 2021, 37(10): 1862-1870
ZHANG J Y, LIU H H, SHI X X. Preparation of Li₂Ni₂(MoO₄)₃@C Composite as High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries with High Initial Coulombic Efficiency. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2021, 37(10):1862-1870
- [5] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 2014, 114(23):11444-11502
- [6] Reddy M V, Subba R G V, Chowdari B V R. Metal Oxides and Oxy-salts as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.*, 2013, 113(7): 5364-5457
- [7] Armand M, Gruegeon S, Vezin H, Laruelle S, Ribiere P, Poizot P, Tarascon J M. Conjugated Dicarboxylate Anodes for Li-Ion Batteries.

- Nat. Mater.*, **2009**,*8*(2):120-125
- [8]张林,王静,唐艳平,郭玉忠,黄瑞安.有序介孔硅包碳复合结构的制备及其储锂行为.无机化学学报, **2020**,*36*(5):893-900
ZHANG L, WANG J, TANG Y P, GUO Y Z, HUANG R A. Preparation and Li⁺-Storage Behaviour of Ordered Mesoporous Si/C Composite Structure. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,*36*(5):893-900
- [9]Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, Yaghi O M. The Chemistry and Applications of Metal - Organic Frameworks. *Science*, **2013**,*341*(6149):1230444
- [10]Su J, Hu T H, Murase R, Wang H Y, D'Alessandro D M, Kurmoo M, Zuo J L. Redox Activities of Metal-Organic Frameworks Incorporating Rare-Earth Metal Chains and Tetrathiafulvalene Linkers. *Inorg. Chem.*, **2019**,*58*(6):3698-3706
- [11]Zhang X Y, Xie C F, Wang S Q, Cheng X M, Zhang Y, Zhao Y, Lu Y, Sun W Y. Coordination Polymers with 2,2':6',2"-Terpyridine Earth-Abundant Metal Complex Units for Selective CO₂ Photoreduction. *Inorg. Chem.*, **2022**,*61*(3):1590-1596
- [12]Zhou Y, Hu Q, Yu F, Ran G Y, Wang H Y, Shepherd N D, D'Alessandro D M, Kurmoo M, Zuo J L. A Metal - Organic Framework Based on a Nickel Bis(dithiolene) Connector: Synthesis, Crystal Structure, and Application as an Electrochemical Glucose Sensor. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**,*142*(48):20313-20317
- [13]Liu X X, Shi C D, Zhai C W, Cheng M L, Liu Q, Wang G X. Cobalt-Based Layered Metal-Organic Framework as an Ultrahigh Capacity Supercapacitor Electrode Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,*8*(7):4585-4591
- [14]温豪,侍昌东,胡瑤,戎红仁,沙彦勇,刘洪江,张汉平,刘琦.二维配位聚合物衍生的氮掺杂碳/氧化锌纳米复合材料作为高性能的锂离子电池负极材料.无机化学学报, **2019**,*35*(1):50-58
WEN H, SHI C D, HU Y, RONG H R, SHA Y Y, LIU H J, ZHANG H P, LIU Q. 2D Coordination Polymer Derived Nitrogen-Doped Carbon/ZnO Nanocomposites as High Performance Anode Material of Lithium-Ion Batteries. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**,*35*(1):50-58
- [15]Zheng S S, Li X R, Yan B Y, Hu Q, Xu Y X, Xiao X, Xue H G, Pang H. Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage. *Adv. Energy Mater.*, **2017**,*7*(18):1602733
- [16]Wang L, Han Y Z, Feng X, Zhou J W, Qi P F, Wang B. Metal-Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**,*307*:361-381
- [17]Liang Z B, Qu C, Guo W H, Zou R Q, Xu Q. Pristine Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Energy Storage and Conversion. *Adv. Mater.*, **2018**,*30*(37):1702891
- [18]Yang X Y, Li M T, Sheng N, Li J S, Liu G D, Sha J Q, Jiang J Z. Structure and LIBs Anode Material Application of Novel Wells - Dawson Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks with Different Helical Channels. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,*18*(9):5564-5572
- [19]Sha J Q, Li X, Li J S, Yang X Y, Zhang H F, Yue M B, Zhou K F. Acidity Considerations in the Self-Assembly of POM/Ag/Trz-Based Compounds with Efficient Electrochemical Activities in LIBs. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,*18*(4):2289-2296
- [20]Li X X, Cheng F Y, Zhang S N, Chen J. Shape-Controlled Synthesis and Lithium-Storage Study of Metal-Organic Frameworks Zn₄O (1,3,5-Benzenetribenzoate)₂. *J. Power Sources*, **2006**,*160*(1):542-547
- [21]Férey G, Millange F, Moretto M, Serre C, Doublet M L, Grenèche J M, Tarascon J M. Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal-Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,*46*(18):3259-3263
- [22]Xiang J F, Chang C X, Li M, Wu S M, Yuan L J, Sun J T. A Novel Coordination Polymer as Positive Electrode Material for Lithium Ion Battery. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,*8*(1):280-282
- [23]Saravanan K, Nagarathinam M, Balaya P, Vittal J J. Lithium Storage in a Metal Organic Framework with Diamondoid Topology - A Case Study on Metal Formats. *J. Mater. Chem.*, **2010**,*20*(38):8329-8335
- [24]Mao Y, Kong Q Y, Guo B K, Fang X P, Guo X W, Shen L, Armand M, Wang Z X, Chen L Q. Polypyrrole - Iron - Oxygen Coordination Complex as High Performance Lithium Storage Material. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,*4*(9):3442-3447
- [25]Nagarathinam M, Saravanan K, Phua E J H, Reddy M V, Chowdari B V, Vittal J J. Redox-Active Metal-Centered Oxalato Phosphate Open Framework Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,*51*(24):5866-5870
- [26]Liu Q, Yu L L, Wang Y, Ji Y Z, Horvat J, Cheng M L, Jia X Y, Wang G X. Manganese - Based Layered Coordination Polymer: Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Property, and Electrochemical Performance in Lithium - Ion Batteries. *Inorg. Chem.*, **2013**,*52*(6):2817-2822
- [27]Zhang Z Y, Yoshikawa H F, Awaga K. Monitoring the Solid - State Electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC=Anthraquinone Dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,*136*(46):16112-16115
- [28]Gou L, Hao L M, Shi Y X, Ma S L, Fan X Y, Xu L, Li D L, Wang K. One-Pot Synthesis of a Metal-Organic Framework as an Anode for Li-Ion Batteries with Improved Capacity and Cycling Stability. *J. Solid State Chem.*, **2014**,*210*(1):121-124
- [29]Fei H L, Liu X, Li Z W, Feng W J. Metal Dicarboxylates: New Anode Materials for Lithium-Ion Batteries with Good Cycling Performance. *Dalton Trans.*, **2015**,*44*(21):9909-9914
- [30]An T, Wang Y H, Tang J, Wang Y, Zhang L J, Zheng G F. A Flexible Ligand-Based Wavy Layered Metal-Organic Framework for Lithium-Ion Storage. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,*445*:320-325
- [31]Lin Y C, Zhang Q J, Zhao C C, Li H L, Kong C L, Shen C, Chen L. An Exceptionally Stable Functionalized Metal - Organic Framework for Lithium Storage. *Chem. Commun.*, **2015**,*51*(4):697-699
- [32]Maiti S, Pramanik A, Manju U, Mahanty S. Reversible Lithium Storage in Manganese 1, 3, 5 - Benzenetricarboxylate Metal - Organic Framework with High Capacity and Rate Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,*7*(30):16357-16363
- [33]Kaveevivitchai W, Jacobson A J. Exploration of Vanadium Benzenedicarboxylate as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources*, **2015**,*278*:265-273

- [34] Zhao C C, Shen C, Han W Q. Metal-Organic Nanofibers as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(26):20386-20389
- [35] Li C, Hu X S, Lou X B, Chen Q, Hu B W. Bimetallic Coordination Polymer as a Promising Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*(10):2035-2038
- [36] Shi C D, Xia Q H, Xue X, Liu Q, Liu H J. Synthesis of Cobalt-Based Layered Coordination Polymer Nanosheets and Their Application in Lithium-Ion Batteries as Anode Materials. *RSC Adv.*, **2016**, *6*(6):4442-4447
- [37] Li G H, Yang H, Li F C, Cheng F Y, Shi W, Chen J, Cheng P. A Coordination Chemistry Approach for Lithium-Ion Batteries: The Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a One-Dimensional Metal-organic Material. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*(10):4935-4940
- [38] Shi C D, Wang X M, Gao Y R, Rong H R, Song Y D, Liu H J, Liu Q. Nickel Metal-Organic Framework Nanoparticles as Electrode Materials for Li-Ion Batteries and Supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.*, **2017**, *21*(8):2415-2423
- [39] Tian D, Xu J, Xie Z J, Yao Z Q, Fu D L, Zhou Z, Bu X H. The First Example of Hetero-Triple-Walled Metal-Organic Frameworks with High Chemical Stability Constructed via Flexible Integration of Mixed Molecular Building Blocks. *Adv. Sci.*, **2016**, *3*(10):1500283
- [40] Song Y D, Yu L L, Gao Y R, Shi C D, Cheng M L, Wang X M, Liu H J, Liu Q. One-Dimensional Zinc-Based Coordination Polymer as a Higher Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(19):11603-11609
- [41] Sha Y Y, Shi C D, Gao Y R, Wen H, Rong H R, Liu H J, Liu Q. Cadmium-Based Coordination Polymer Nanorods and Microblocks as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2019**, *14*(2):1658-1669
- [42] Li C, Hu X S, Tong W, Yan W S, Lou X B, Shen M, Hu B W. Ultrathin Manganese-Based Metal-Organic Framework Nanosheets: Low-Cost and Energy-Dense Lithium Storage Anodes with the Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(35):29829-29838
- [43] Hu L, Lin X M, Mo J T, Lin J, Gan H L, Yang X L, Cai Y P. Lead-Based Metal-Organic Framework with Stable Lithium Anodic Performance. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*(8):4289-4295
- [44] Wang Y, Qu Q T, Liu G, Battaglia V S, Zheng H H. Aluminum Fumarate-Based Metal Organic Frameworks with Tremella-like Structure as Ultrafast and Stable Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **2017**, *39*:200-210
- [45] Shen L S, Song H W, Wang C X. Metal-Organic Frameworks Triggered High-Efficiency Li Storage in Fe-Based Polyhedral Nanorods for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, **2017**, *235*:595-603
- [46] Lou X B, Ning Y Q, Li C, Shen M, Hu B, Hu X S, Hu B W. Exploring the Capacity Limit: A Layered Hexacarboxylate-Based Metal-Organic Framework for Advanced Lithium Storage. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*(6):3126-3132
- [47] Gan Q M, He H N, Zhao K M, He Z, Liu S Q. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Ni-1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal-Organic Frameworks as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *530*:127-136
- [48] Lee H H, Park Y, Kim S H, Yeon S H, Kwak S K, Lee K T, Hong S Y. Mechanistic Studies of Transition Metal-Terephthalate Coordination Complexes Upon Electrochemical Lithiation and Delithiation. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*(30):4859-4866
- [49] Fei H L, Feng W J, Xu T. Zinc Naphthalenedicarboxylate Coordination Complex: A Promising Anode Material for Lithium and Sodium-Ion Batteries with Good Cycling Stability. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *488*:277-281
- [50] Gong T, Lou X B, Gao E Q, Hu B W. Pillared-Layer Metal-Organic Frameworks for Improved Lithium-Ion Storage Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(26):21839-21847
- [51] Zhang L, Cheng F Y, Shi W, Chen J, Cheng P. Transition-Metal-Triggered High-Efficiency Lithium Ion Storage via Coordination Interactions with Redox-Active Croconate in One-Dimensional Metal-Organic Anode Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(7):6398-6406
- [52] Sun G C, Yu L L, Hu Y, Sha Y Y, Rong H R, Li B L, Liu H J, Liu Q. A Manganese-Based Coordination Polymer Containing No Solvent as a High Performance Anode in Li-Ion Batteries. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*(11):6503-6510
- [53] Su H Q, Song Y D, Hu Y, Ma Y W, Liu W L, Liu H J, Liu Q. A Copper-Based Polycarbonyl Coordination Polymer as a Cathode for Li Ion Batteries. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*(7):3668-3676
- [54] Song Z P, Qian Y M, Gordin M L, Tang D H, Xu T, Otani M, Zhan H, Zhou H S, Wang D H. Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*(47):13947-13951