

金属有机骨架纳米材料在能量储存和转换领域中的应用研究

于淑君 吴忆涵 王祥科

(华北电力大学环境科学与工程学院 102206)

1. 前沿

以碳氢化合物为基础的化石燃料,如石油、天然气和煤炭,是支撑当今社会经济和技术快速发展的主要能源来源。然而,随着人口和经济的迅速增长,巨大的全球能源消耗造成了化石燃料的不可持续发展。同时化石燃料的过度开发使用也带来了严重的环境问题。伴随着能源和环境的双重危机,越来越迫切需要开发清洁和可再生的能源,以减少、回收、最好是取代化石燃料的使用。可再生能源革命的关键技术之一是有效的能源转换和能量储存。能源转化和储存效率依赖于电化学反应,最典型的例子是水裂解制氢、燃料电池的氧化还原反应发电、CO₂的催化还原、电池和超级电容器的离子循环用于能量存储。电极材料在很大程度上决定了一个电化学储能和转换装置的效率。有效的表面积、优化的孔隙大小分布和结晶性是电极材料最重要的影响因素。因此,考虑到实际应用,开发具有较高性能的新型电极材料至关重要。

金属有机骨架材料(Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs)是由金属离子或团簇和有机配体自组装成的具有分子内孔隙的多孔晶体材料(图 1(A)),具有大的比表面积(理论上可高达 10 000 m²/g)、大的孔体积和良好的孔隙大小分布等优势。MOFs 的表面积远远高于其他多孔材料如沸石和碳。MOFs 主要是通过有机配体和无机基团之间的共价配位作用形成。同时,其他的作用如氢键、 π - π 作用和范

德华力在形成 MOFs 的三维(3D)结构中同样发挥作用。到目前为止,用不同的金属离子中心体和有机配体组成了 2 万多种 MOFs。MOFs 的链如果得到高效控制连接可以使其孔径高达 9.8 nm,进而大大提高了其应用潜能。通过增加有机链的长度可以增大孔径,但同时会伴随 MOFs 有机链自身的相互连接。研究人员通过液相外延方法来解决这一问题。可控合成的 MOFs 被广泛应用于各行各业包括能源转换和储存、多相催化、气体储存、传感器和生物医学。由于可以使用的有机配体种类繁多,所以 MOFs 在组成和结构上具有多样性。MOFs 的孔隙度、孔隙尺寸和大小分布以及电化学性质都可以通过调整配体与金属中心体来进行调控。因此,它们的多孔有机配体网络结构提供了一个丰富多样的均匀分散的金属位点,进而可以开发得到新型的 MOFs。

原始的 MOFs 被证明不适用于可逆锂电的存储,但是随后的工作解决了这个问题并将 MOFs 作为有效的能量储存材料。除了直接使用,MOFs 也被用作支撑材料来覆载活性纳米材料用于能源转换反应或作为前驱体材料通过不同的处理方法来获得其他多种纳米材料。例如,Aijaz 等人采用 ZIF-8 为模板、糠醇和 NH₄OH 提供碳和氮源制备了氮沉积纳米多孔碳材料并将其用于 CO₂ 吸附和氧还原反应(ORR)。Wang 等人将 ZIF-8 纳米粒子和聚丙烯腈(PAN)溶液混合,通过电纺丝制备 ZIF-8/PAN 纤维,然后在氮气保护下 500 °C 煅烧得到纳米多孔碳

纤维材料(NPCF)。研究发现,电流强度为1 A/g时, PAN 衍生碳(PAN-C)、ZIF-8-NPC 和NPCF的比电容分别为110、201 和332 F/g。纳米结构电极需要大的表面积来使得最多的活性位点暴露于电解液中,进而获得最优的电化学性能。MOFs本身含有金属阳离子和有机配体;阳离子是各种金属、金属氧化物和金属复合物的理想原材料,而有机配体为各种纯的和掺杂的碳提供了源材料。利用MOFs可控的孔隙度,当它们被作为能量储存和转换材料的前驱体时,其他合适的元素可以进入形成改性材料。由此得到的结构继承了MOFs一些优异的属性,如大的表面积和高的孔隙度,也可以被定制成一些新的功能,无论是在内部,还是在它们的表面,或者两者的结合。

MOFs开发用作其他功能材料前驱体的关键要求包括:制备的低成本性、可控性、合理的空气/湿度稳定性、以及催化活性金属和杂原子的种类。沸石咪唑骨架材料(ZIFs)是迄今为止最常用的MOFs前驱体材料。ZIFs中的有机配体是咪唑酯(Im)衍生物,由于M-Im-M和Si-O-Si键角的相似性,因此采用了沸石类拓扑结构。因为它们可以满足大部分要求,不同晶型的2-甲基咪唑(2-MeIm)ZIFs包括同构型的三维框架ZIF-8和ZIF-67(Co)、同构型的二维

层状框架ZIF-L和ZIF-L-Co被广泛应用。还有一些其他高稳定性的MOF如MOF-74/CPO-27(M-2,5-二羟基对苯二甲酸二乙酯)和UiO-66(Zr/Hf-对苯二甲酸酯)被研究。但是,我们还有很大的发展空间研究其他类型的MOFs。其他一些相关的骨架材料,如普鲁士蓝型氰化物已成功地用作金属-碳混合材料前驱体。这为进一步的探索提供了广阔的前景。

能源转换和储存是两个相互关联的主题,得到了广泛的研究,其中MOFs和它的衍生材料具有很大的发展潜力。研究发现,除了组成和结构的多样性,MOFs还具有不同的形貌(图1(B)),包括三维(3D)网络、二维(2D)片状和花状、一维(1D)纳米线和纳米棒以及零维(0D)纳米粒子和量子点。这些不同的结构、形貌和优异的性能使得MOFs成为用于能源储存和转换最通用的材料之一。本文主要介绍MOFs纳米材料在能源储存和转换领域的应用,包括超级电容器、充电电池和燃料电池。最后提出了MOFs材料在能源储存和转换领域的应用前景和挑战。

2. 超级电容器

超级电容器或电双层电容器(EDLC)是一种具有巨大电容值且高容量的电化学装置。它们广泛

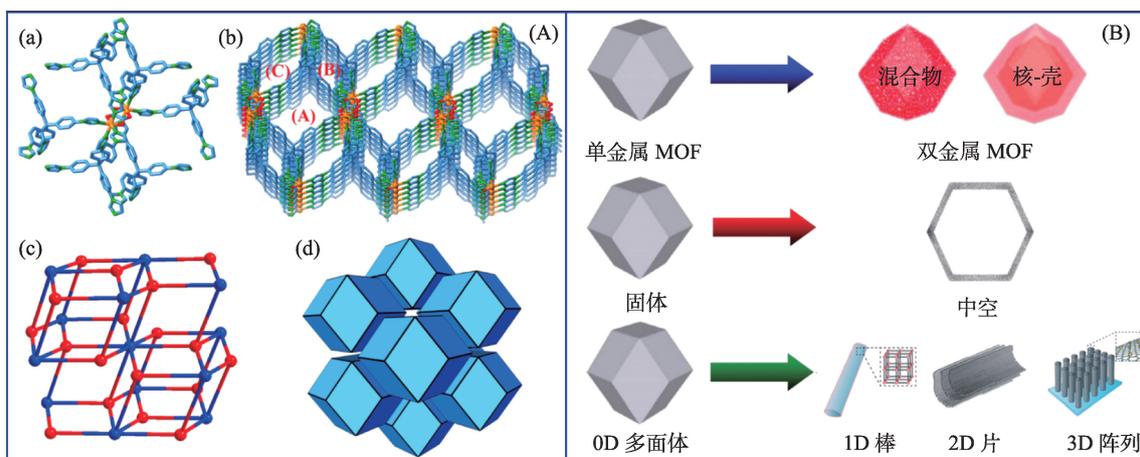


图1 (A)金属有机骨架材料SCU-101的结晶结构(a)镍离子与4个四(4-咪唑苯基)甲烷配体和1个草酸基团的络合环境;(b)含有三种类型通道的3D阳离子框架。橙色镍、红色氧、淡蓝色碳、绿色氮;(c)简化的4,8-连接双节萤石拓扑结构;(d)简化的菱形十二面体蜂窝结构(L. Zhu et al, *Journal of the American Chemical Society*, 139 (2017) 14873-14876); (B)具有不同维度和结构的金属有机骨架材料衍生纳米材料示意图(C. Wang et al, *Materials Horizons*, 5 (2018) 394-407)

应用于需要快速充电/放电循环的装置。超级电容器不会使用普通电容的常规固体介质。这些设备可以将电能储存在电极表面电解质离子形成的电化学双层(EDL)中,或电极材料表面区域的电化学反应。超级电容的重点是提高能源密度。为了进一步提高容量,新的电极材料需要具有良好的导电性、高的表面积和可调节的孔隙大小。因为符合这些标准,MOFs衍生纳米材料成为制造超级电容器的潜在材料。

到目前为止,只有很少数的经典MOFs能够在常规电解质(KOH和 H_2SO_4)中保持完整存在,因为常规MOFs的骨架在酸性和碱性环境中容易崩溃。因此,有机电解质更有利于原始的MOFs基超级电容器。Choi等人合成了23种具有不同孔尺寸和形貌的纳米级经典MOFs(nMOFs)并将其在1.0 M四乙基四氟硼酸铵/乙腈电解质中构建超级电容器。为了克服这些nMOFs较差的导电性,nMOFs与石墨烯混合在一起在己烷中进行分散,然后用匀浆机将其涂在干净的基板上形成2 μm 厚的nMOF膜。通过对比不同nMOFs的电容,作者发现以下三个因素会影响nMOF基超级电容器的性能:(1)通过循环伏安法(CV)和恒电流充放电曲线中显示放大的氧化还原行为发现多金属离子(MOF-74系列)的引入有助于提高超级电容器性能;(2)UiO系列MOFs中配体上 sp^2 氮原子可以增加离子的相互作用;(3)最重要的是,MOFs的粒子和孔的大小必须是合适的。作者发现最好的样品是nMOF-867,它的拓扑结构和nUiO-76相同,但是配体是2,2'-联吡啶而不是联苯。nMOF-867的重力电容可以达到726 F/g,远远高于商业活性碳和石墨烯。

MOFs也可以作为有效的活性材料以及一种用于超级电容器的复合材料的基板。例如,Wang等人成功制备了由MOF结构(NiHCF)和 MnO_2 (命名为NiHCF@ MnO_2)组成的双层复合物作为电极材料用于超级电容器。由于两种材料之间的协同作用,NiHCF@ MnO_2 的电容远远高于单独的NiHCF和 MnO_2 。0.5 M Na_2SO_4 电解质溶液中扫速为50 mV/s

时,NiHCF@ MnO_2 (224 F/g)的电容高于NiHCF(177.5 F/g)和 MnO_2 (172 F/g)。为了进一步提高电化学性能,Zhang等人试图在伪电容材料和MOFs之间建立更加亲密的关联。通过一步简单的化学诱导自转化过程将 MnO_x 引入到Mn-MOF(MHCF)主体中,该方法反应速度快(小于20 min)、反应剂(NH_4F)成本低并且设备简单。由于材料之间的协同作用,NiHCF@ MnO_2 的电容远远高于单独的NiHCF和 MnO_2 。1 M Na_2SO_4 电解质溶液中电流为10 A/g时 MnO_x -MHCF复合材料的电容高达1200 F/g。此外,为了进一步研究该材料的实际应用性能尤其是灵活的能量存储性能,作者将该材料用于柔性固态混动电池(SSHC)设备。研究发现该材料制备构筑的SSHC的最大体积能量密度为5.1 mW h/cm³(210 W h/kg),远高于目前报道的其他材料。

石墨烯作为典型的2D单层无机碳材料,被广泛用作电极材料,与MOFs复合可以大大提高MOFs的倍率性能和循环稳定性。石墨烯纳米片和无机纳米材料组装的混合电极结构具有以下优势:(1)有效改善个体电活性物种之间的连通性,缩短离子和电解液之间的传输路径;(2)两种材料混合能够保留二者之间的优势,发挥协同促进作用,最终提高整个系统的电化学性能。如图2(A),Qu等人通过原位硫化转化反应以Ni-MOF-74/rGO为母体制备了活性位点丰富的NiS纳米棒(R-NiS)和rGO复合材料(R-NiS/rGO)。纳米结晶的MOF-74制备的NiS纳米棒(200 nm×800 nm)均匀包裹于rGO上,rGO的存在为快速能量储存提供了理想的电子传导率,纳米复合材料的分层多孔结构促进了液体电解质快速进入活性材料。此外,实验和理论计算表明混合电极中NiS纳米棒表现出非常活跃的氧化还原反应。R-NiS/rGO复合材料表现出高的比容量、优良的倍率性能以及良好的循环稳定性。在2 M KOH电解液中,R-NiS/rGO混合电极电流从1 A/g升高为50 A/g时,电容仅仅从744 C/g降低为600 C/g。经过20 000次循环后,初始电容仍然高于89%,表现了优良的稳定性。

1D导电聚苯胺(PANI)纳米纤维由于制备简易、成本较低、高的化学稳定性以及良好的电导率等优势也被广泛作为超级电容器的电极材料。Guo 等人将 ZIF-8 衍生氮沉积纳米多孔碳纤维与苯胺原位聚合得到 3D 交联的 PANI/氮沉积多孔碳纤维(3D-CPC)。图 2(B)中 CV 曲线都呈现准矩形形状,表明快速的离子扩散和电子传递。恒电流充放电曲线为近对称无明显电压降的三角形,归因于低内部阻力和理想的电容性行为。电流强度为 1 A/g 时恒电流充放电测试证明 3D-CPC(755 F/g)与 3D 交联的 PANI(504 F/g)和氮沉积的多孔碳(325 F/g)相比具有较高的比电容。此外,随着电流强度从 1 增大到 20 A/g, 3D-CPC 的比电容仅仅从 755 降低为 618 F/g, 表明该材料具有优越的传输性能。此外,在较高的电流强度(20 A/g)下经过 1000 次循环之后该材料仍保留有 91.2% 的电容,证明 3D-CPC 材料具有良好的循环稳定性。对于超级电容器,3D-CPC 材料优异的电化学性质主要是归因于两方面:一是氮沉积

多孔碳可以提供更多的活性位点利于离子和电子的快速转移;二是 3D 交联的 PANI 纤维高的结构稳定性可以阻止电极材料的膨胀和收缩。

一个完整的自充电电源系统包括柔性纤维状同轴非对称超级电容器(FACSSs)和柔性摩擦电纳米发电机(FTENGs),能够同时收集和储存能量为柔性电子器件提供电能。双金属 Zn-Co-ZIF 得到的均匀碳纳米管纤维(CNTFs)@ZnCo₂O₄@Zn-Co-S 混合阵列(HAs)被用于构建自充电电源系统。为了得到此混合阵列,CNTFs 最初浸没在含有 Zn²⁺和 Co²⁺的混合溶液中,产物在惰性气体保护下 350 °C 加热得到 CNTFs@ZnCo₂O₄纳米线阵列(NA)。随后,ZnCo₂O₄ NA 提供 Zn²⁺和 Co²⁺离子并作为骨架来原位增长双金属 Zn/Co-ZIF(CNTFs@ZnCo₂O₄@Zn/Co-ZIF)。在空气中 350 °C 加热 CNTFs@ZnCo₂O₄@Zn/Co-ZIF HA 将其转化为 CNTFs@ZnCo₂O₄@ZnCo₂O₄ HA,然后与硫代乙酰胺在 70 °C 下二次反应得到 CNTFs@ZnCo₂O₄@Zn-Co-S HA。利用 CNTFs@ZnCo₂O₄

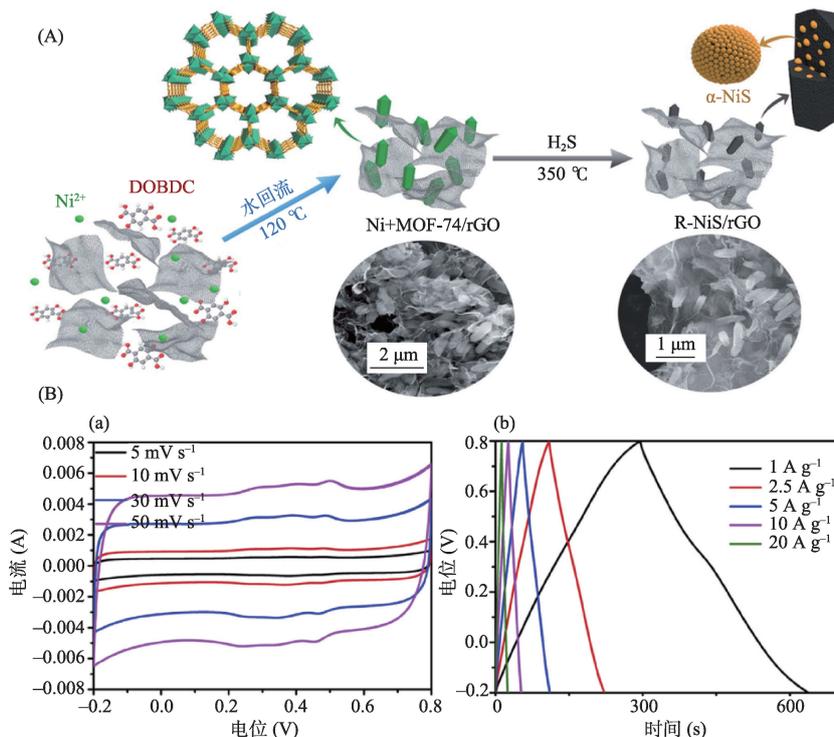


图 2 (A) 硫化镍纳米棒/还原氧化石墨烯(R-NiS/rGO)复合材料的制备流程图

(C. Qu et al, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 4003-4012); (B)(a)氮沉积多孔碳在 1 M 硫酸中电势为-0.2~0.8 V 时的循环伏安图; (b)氮沉积多孔碳在 1 A/g~20 A/g 电流内的恒电流充放电曲线(S. Guo et al, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 285-294)

@Zn-Co-S作为阴极,CNTFs@H-Co₃O₄@CoNC HA为阳极来自组装FACS设备。该设备在电流为1 mA/cm²时表现出较高的比电容为117.18 mF/cm²,电流强度升高为10 mA/cm²时比电容降低为67.5 mF/cm²。该FACS设备优异的电化学性能还表现在其较高的区域能量密度,区域功率密度为698.42 μW/cm²时其区域能量密度为32.01 μW·h/cm²。此外,功率密度增大到7000 μW/cm²时,该设备的能量密度仍然保持为12.38 μW h/cm²,表明CNTFs@Zn-Co₃O₄@Zn-Co-S HA材料较强的协同效应。自组装FACS设备优异的电化学性能主要归因于其独特的层状和多孔结构,该结构可以提供更多的电子活性位点和灵巧的离子扩散路径。

综合以上的分析发现MOFs基纳米材料在超级电容器应用中展现出优异的电化学性质,该材料的主要优势为:(1)高的结构稳定性明显阻止了电极的膨胀和收缩;(2)孔隙结构提供了大量的电活性位点和电解质转移通道,在整个结构中加强了离子传输;(3)MOFs衍生材料的高度交联结构为充放电过程中电子转移和离子扩散提供了高效的通道。尽管在这一领域取得了重大进展,但是大多数研究主要是ZIF衍生纳米材料,在未来的研究中应该开发其他多种MOF衍生纳米材料的制备和应用。

3. 充电电池

充电电池像锂离子电池(LIBs)和钠离子电池(SIBs)是我们日常中最常用的能量存储系统,在个人电脑、智能电网和电动汽车中发挥重要作用。决定充电电池性能的关键因素是电极材料。因此,大量的研究致力于开发具有高的比容量、良好的传输性能和优良循环性能的先进电极材料。MOFs基纳米材料具有较大的比表面积、良好的导电性和多孔结构,有望成为充电电池优良的电极材料。

自1991年由索尼公司生产的LIBs成功商业化以来,LIBs由于长循环寿命、大电压和足够的能量功率密度被广泛应用于便携式电子产品。MOFs由于其有机配体和金属节点的多样性、可调的孔结构

以及可控制的电化学性质,被广泛应用于LIBs。例如,Gong等人合成了叠氮化物为配体的Co基MOFs并表现出优良的电化学性能,电流强度为100 mA/g经过200次循环之后该材料的充放电容量分别为508.4和510.4 mA h/g。Li等人设法改善了Mn-BTC的性能,通过沉积Co来制备双金属Mn-Co-BTC(其中Mn/Co原子比为1.7:0.3)。Co沉积之后大大提高了材料的循环稳定性:电流强度为100 mA/g经过150次循环后,MnCo-BTC的容量为901 mA·h/g,而Mn-BTC经过100次循环后容量仅为251.9 mA·h/g。Chen等人报道了PAN纳米纤维上原位生长双金属ZIF(Zn-Co-ZIF)衍生得到的氮沉积空心多孔碳纳米纤维(CHTs)的制备及其在充电电池中的应用。双金属ZIF结合了每种单独ZIF材料的优势,ZIF-8提供了多孔结构和氮掺杂,ZIF-67提供了高度石墨化的碳。因此,制备得到的CHTs展现出优异的电化学性能,当作为充电电池的阳极材料时可逆容量高达346 mA h/g,经过1000次循环之后没有明显的容量衰减,表明具有优良的循环稳定性。同样的,Fe(Zn)-BDC(Zn沉积的Fe-BDC)和Co-Zn-BiCP(双金属配位聚合物)也表现出比单金属个体较好的性能。

锂硫(Li-S)电池由于重量轻和能量密度高,近几年得到广泛研究。理论上,Li-S电池的比电容可以高达1670 mA·h/g,因此,它们的能量密度可以高达2600 W·h/kg。此外,与LIBs相比,Li-S电池表现出一些独有的优势:制造成本低、环境友好性以及电活性硫材料的广泛可用性。但是,在它们真正应用于电子设备和混合动力车之前仍然存在一些需要解决的问题。如较低的电极利用率、较差的倍率特性以及较短的电池寿命,这些缺陷主要归因于硫较差的离子或电子传导率和多硫化物中间体在电解液中的溶解(穿梭效应)。MOFs衍生的微孔碳多面体(MCP)封装的PAN纳米纤维被作为Li-S电池中有效的硫固定材料,主要原因可能是硫能够均匀分散在PAN纳米纤维内部和MCPs的孔道上。封装过程为静电纺丝将MCPs和PAN混合在一起,随

后经过 155 °C 和 300 °C 煅烧来封装硫。优化得到的 S/MCPs-PAN(S 的质量百分比为 52%) 表现出一个初始较大的可逆容量~790 mA·h/g, 经过两次循环之后仅仅降低为 789.7 mA·h/g, 经过 200 次循环之后降低为 666.2 mA·h/g, 表明该材料具有较高的硫利用率(90.7 %)和良好的容量保持率(84.4%)。S/MCPs-PAN-52 复合材料良好的电化学性能主要归因于高的结构稳定性可以提供 3D 离子或电子传输路径, 微孔结构的存在提高了硫的利用效率。但是, 当硫含量增加到 65% 时, 由于固体电解质相间界面(SEI)膜的形成导致复合材料表现出较低的硫利用率和较差的倍率性能。以上结果表明硫的状态和含量会严重影响电解液中的硫阴极的利用率和可逆电容。特殊情况下, 当少量的无定形硫均匀分布在 MCPs-PAN 纳米纤维上时, 在放电过程中形成的薄的 SEI 层可以在充电时修复, 这是至关重要的用以确保复合材料有效的硫利用和良好的循环稳定性。换句话说, 材料表面有大量的结晶硫时可以导致纳米纤维表面形成一个厚而致密的 SEI 层, 进而导致了较低的硫利用率和容量保持率。

锂硒(Li-Se)电池被认为是 Li-S 电池的替代品, 有一些额外的优势: 包括高导电性、高能量密度和更好的循环特性。与 Li-S 电池(1670 mA h/g)相比, Li-Se 电池表现出较小的理论比电容(678 mA h/g), 主要是因为硒的质量小于硫。但是, 由于 Se 的密度高于 S, 所以 Li-Se 电池(3253 mA h/cm³)和 Li-S 电池(3467 mA h/cm³)具有相似的体积比容量, 进而具有类似的能量和功率密度。此外, Se(1 × 10⁻³ S/m)的导电性远远高于 S(5 × 10⁻²⁸ S/m), 这是 Li-Se 电池另一个突出的优势。与 Li-S 电池类似, Li-Se 电池中的 Se 阴极在与 Li 反应时, 由于空间不足 Se 晶格结构不能完全插入 Li⁺ 会导致体积膨胀。此外, Se 阴极也存在电解质中高阶锂硒化物(Li₂Se_x, x > 4)溶解的问题, 进而导致较低 Se 利用率、低的容量以及差的循环稳定性。为了解决这个问题, 急需开发导电多孔基质来封装 Se 材料以提供足够的空间容纳 Se

阴极膨胀。如图 3, Park 等人结合微孔和介孔的优势, 通过碳化 ZIF-8/PAN 纳米纤维, 其次是 KOH 活化, 制备了活性双峰孔碳纳米纤维(BP-CNF)用于 Li-Se 电池。首先将含有 ZIF-8 纳米粒子和 PAN 的溶液进行电纺丝处理, 制备 PAN/ZIF-8 纳米纤维; 然后氩气保护下 800 °C 热处理, 碳化 ZIF-8 和 PAN 的有机链; 随后盐酸刻蚀去除残余的 Zn 金属得到介孔碳纳米纤维(M-CNF)。为了活化 M-CNF, 刻蚀后的 M-CNF 进一步与 KOH 反应, 然后氩气保护下 800 °C 煅烧得到 BP-CNF。最后, Se 负载的 BP-CNF(BP-CNF/Se)通过 BP-CNF 与 Se 粉混合, 然后氩气保护下加热熔融扩散制备得到。BP-CNF/Se 作为 Li-Se 电池的阴极材料表现出优异的循环稳定性, 在电流密度为 0.5 C 时经过 300 次循环之后仍具有较高的容量保持率 79.2% 和高的倍率性能。更特殊的是, 在电流密度为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 C 时, BP-CNFs/Se 的放电电容分别为 696、670、645、607 和 568 mA·h/g。相比之下, 电流密度从 0.5 增加到 10.0 C 时 M-CNF/Se 的放电电容从 60 降低为 1 mA h/g。BM-CNF/Se 作为 Li-Se 电池的电极表现出高的放电电容和优良的倍率性能主要归因于 ZIF-8 纳米离子碳化和 KOH 活化产生的双峰孔(介孔和微孔), 提高了微孔中链状硒的利用率并确保了电解质易于进入微孔。

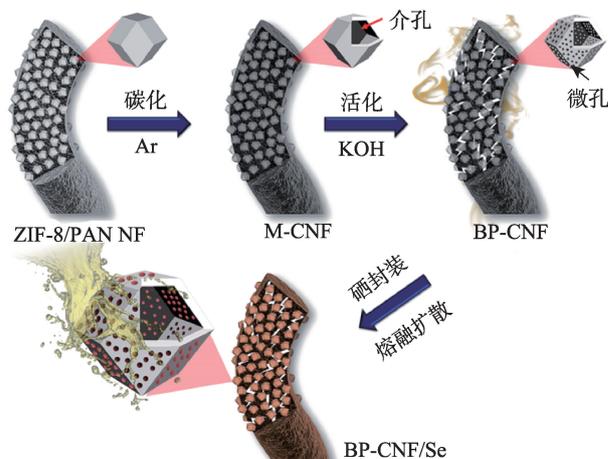


图3 双峰多孔氮沉积碳纳米纤维封装链状硒的过程机理图(S.-K. Park et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 1028-1036)

4. 燃料电池

在过去的几年中,燃料电池作为一种新型的可持续能源转换技术由于具有优异的效率、高的能量密度和环境友好性得到了广泛关注。燃料电池的性能主要依赖于几个重要的电催化反应,包括氧还原反应(ORR)、析氢反应(HER)和析氧反应(OER)。通常情况下,水中形成H-H和O=O键本身是非常缓慢的或者需要极高的电化学电位。为了克服这些限制,就必须采用电催化剂降低驱动水氧化和质子还原的超电势。近年来,MOFs基电极材料已经被证明是很好的有前景的电催化水裂解材料。

为了进一步增强MOFs基催化剂的电催化性能,各种各样的新型链和节点被设计来优化MOFs的催化活性。这些方法主要包括(1)将 π -共轭有机配体嵌入框架中以延长电子-空穴重组时间;(2)将分子催化剂、半导体量子点、金属纳米粒子和金属离子与MOFs结合;(3)构筑超薄的2D MOF纳米片(UMOFNs)。最后一种方法有几个优点,包括快速

的质量传输、优越的电子传递以及暴露的催化活性表面与未饱和金属位点之间极高的百分比确保了高的催化活性;以及独特的易于识别和可调的表面原子结构和键合排列。Zhao等人制备了2D超薄NiCo双金属有机框架(NiCo-UMOFNs,图4(A))并分别研究了NiCo-UMOFNs/GC和NiCo-UMOFNs/Cu作为工作电极时的电催化OER性能。NiCo-UMOFNs/GC作为电极时,电流密度为 110 mA/cm^2 时相应的过电压为 250 mV 。NiCo-UMOFNs/Cu作为电极时,电流密度为 10 mA/cm^2 时过电压仅仅为 189 mV 。此外,在 1 M KOH 溶液中,NiCo-UMOFNs表现出令人不可思议的长期稳定性(200 h),远远高于商用的 RuO_2 基电催化剂($\sim 11 \text{ h}$)。NiCo-UMOFNs超高的OER电催化活性主要归因于不饱和金属位点和多孔超薄NiCo-UMOFN之间的协同作用。

在适当的温度条件下,通过碳化处理可以将MOFs直接转化为碳-金属纳米复合材料(图4(B))。这些金属纳米粒子可以提供电催化活性位点,与此同时,它们封存在石墨碳材料中可以大大提高整体

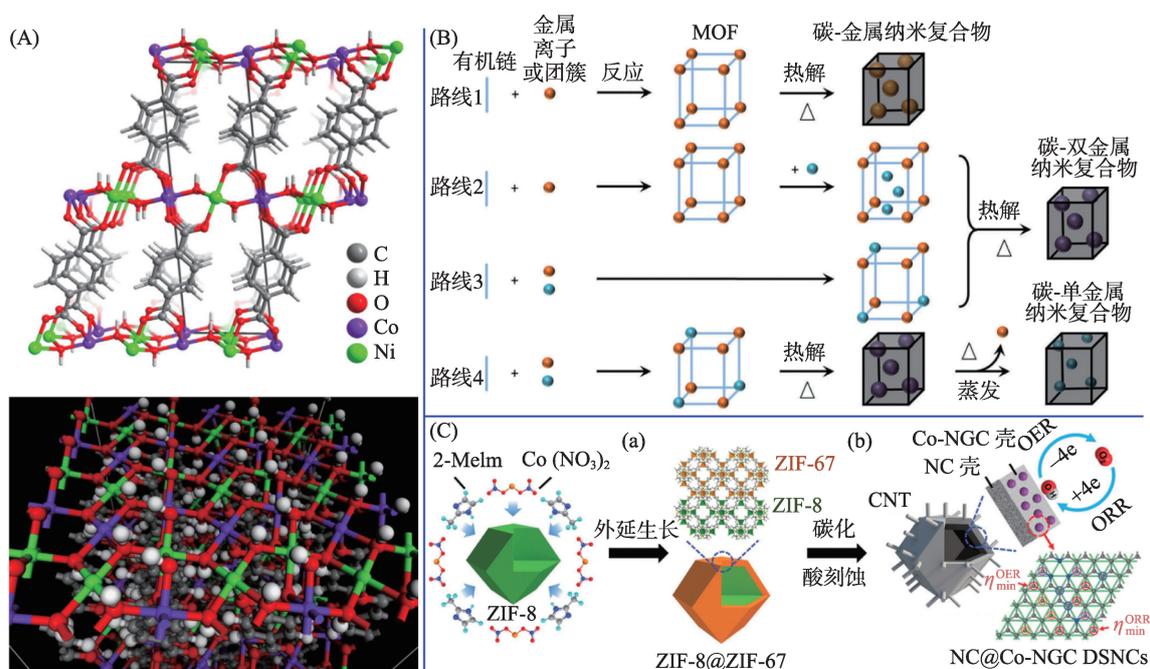


图4 (A) 镍钴双金属有机骨架材料(NiCo-UMOFNs)的结晶结构(S. Zhao et al, *Nature Energy*, 1 (2016) 16184); (B) MOFs衍生碳-金属复合纳米材料的制备原理图(H. Zhang et al, *Chemical Communications*, 54 (2018) 5268-5288); (C) 氮沉积多孔碳@钴-氮沉积石墨碳纳米复合材料(NC@Co-NGC DSNCs)制备流程图(S. Liu et al, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1700874)

纳米材料的导电性和稳定性。例如, Liu 等人通过碳化 Zn 和 Co 基 MOFs 得到碳-Co 纳米复合物并将其作为双功能电催化剂用于 ORR 和 OER。如图 4(C), 他们采用 ZIF-8 作为模板在其表面生长 ZIF-67 形成典型的核@壳结构, 然后通过碳化和酸刻蚀转化为外壳为 Co-N 沉积石墨碳、内壳为 N 沉积多孔碳的双壳纳米笼。由于反应物具有大的活性表面积和高的扩散动力学, 这种新颖结构在 ORR 和 OER 方面展现出独特的催化活性和持久性。第一性理论计算表明这两种反应的高催化活性都归功于 Co 晶格上非协调的空心位高密度 C 原子对速率决定的中间产物(OOH*)强烈而有利的吸附。此外, 沉积石墨型和吡啶型氮原子对位的活性 C 位点在 ORR 和 OER 反应中也分别表现出较高的活性。

研究表明, 金属氧化物、金属磷化物和金属硫化物可以用于增强 MOFs 基纳米材料的电催化活性。Guan 等人报道了一种高效的双功能氧催化剂, 由 Co 基 MOF 制备的生长在碳毡上的氮沉积碳纳米墙上覆载空心 Co_3O_4 纳米球。首先 Co-MOF 生长在碳毡上面, 然后热解形成固定在碳纳米片上的 Co 纳米粒子。在低退火温度下, 纳米尺度上柯肯特效应进一步将固体 Co 纳米粒子转化为空心 Co_3O_4 纳米球。如图 5(A), NC- Co_3O_4 纳米复合物作为锌-空气电池阴极展现了优异的 OER 和 ORR 性能: 较低的过电势 352 mV、较大的起始还原电位 0.91 V 和半波电位 0.87 V、高的开路电压 1.44 V、电容 387.2 mA h/g 和优异的循环稳定性。Yan 等人发现 MOF-74 衍生得到的 NiCo 双金属磷化纳米管是高效的水分解电催化剂。在碱性水溶液中表现出优异的催化性能, 在电流密度为 10 mA/cm^2 时, HER 和 OER 的过电势分别为 129 和 245 mV。它们还可以同时作为碱性水溶液裂解的阴极和阳极催化剂, 在电流密度为 10 mA/cm^2 时电解器的电压为 1.59 V。Guan 等人制备了 Co-MOF 衍生的空心 CoS_2 纳米管阵列作为全水裂解的高效双功能电催化剂。空心 CoS_2 纳米阵列具有层级孔、大的表面积和丰富的表面活

性位点。如图 5(B)所示, 与 Co_3O_4 电极相比 CoS_2 展现了更加优异的 OER 和 HER 电催化性能。在碱性溶液中全水裂解电流密度为 10 mA/cm^2 时, 电池电压为 1.67 V, 电极在弯曲状态下电流能够稳定达到 20 h。以上研究表明 MOFs 基纳米复合材料为燃料电池的开发和高效利用提供了新的功能性材料。

5. 结论与展望

由于当前对高性能能源存储和转换系统的迫切需求, 新型电极材料的开发是至关重要的。MOFs 基纳米材料具有大的表面积、高的孔隙度、可调的孔尺寸和可控的结构特性。这些优势能够很好地满足高性能电极材料的特性要求, MOFs 基纳米材料的成功制备及其在电化学能源储存和转换领域的应用是一个令人兴奋的跨学科研究领域。本文总结了 MOFs 纳米材料在超级电容器、充电电池(LIBs、Li-S 电池和 Li-Se 电池)和燃料电池(ORR、HER 和 OER)中的应用。作为电极材料, MOFs 表现出高的电容、优异的倍率性能和良好的循环稳定性。尽管 MOFs 材料在能源储存和转换方面已经开展了大量工作, 但是仍然面临诸多挑战, 如:

(1) 目前 MOFs 材料的制备成本相对昂贵, 在实际应用中, 需要降低 MOFs 材料的制备成本;

(2) 常用的 MOFs 前驱体类型较少, 而且得到的纳米材料主要是金属氧化物、硫化物、碳材料以及它们的复合物, 因此仍然需要开发其他新型的 MOFs 纳米材料;

(3) 在高充放电速率下电导率较差导致系统整体电阻较高;

(4) 电极材料的表面积较小, 导致电极材料和电解质有限的接触面积;

(5) MOFs 衍生纳米材料高的结晶性限制了电解液在材料中的扩散距离;

(6) 大部分 MOFs 纳米材料在水溶液中稳定性较差, 存在分解和框架崩溃的问题;

作为一种新兴的高结晶有机-无机复合多孔性材料, MOFs 提供了大量的机会来设计具有独特特

性的用于特殊用途的MOFs基纳米材料。尽管仍有许多挑战,但我们相信MOFs和MOF基纳米复合材

料将作为更有效、更经济、更可控、更环保的新型材料用于能源储存和转换领域。

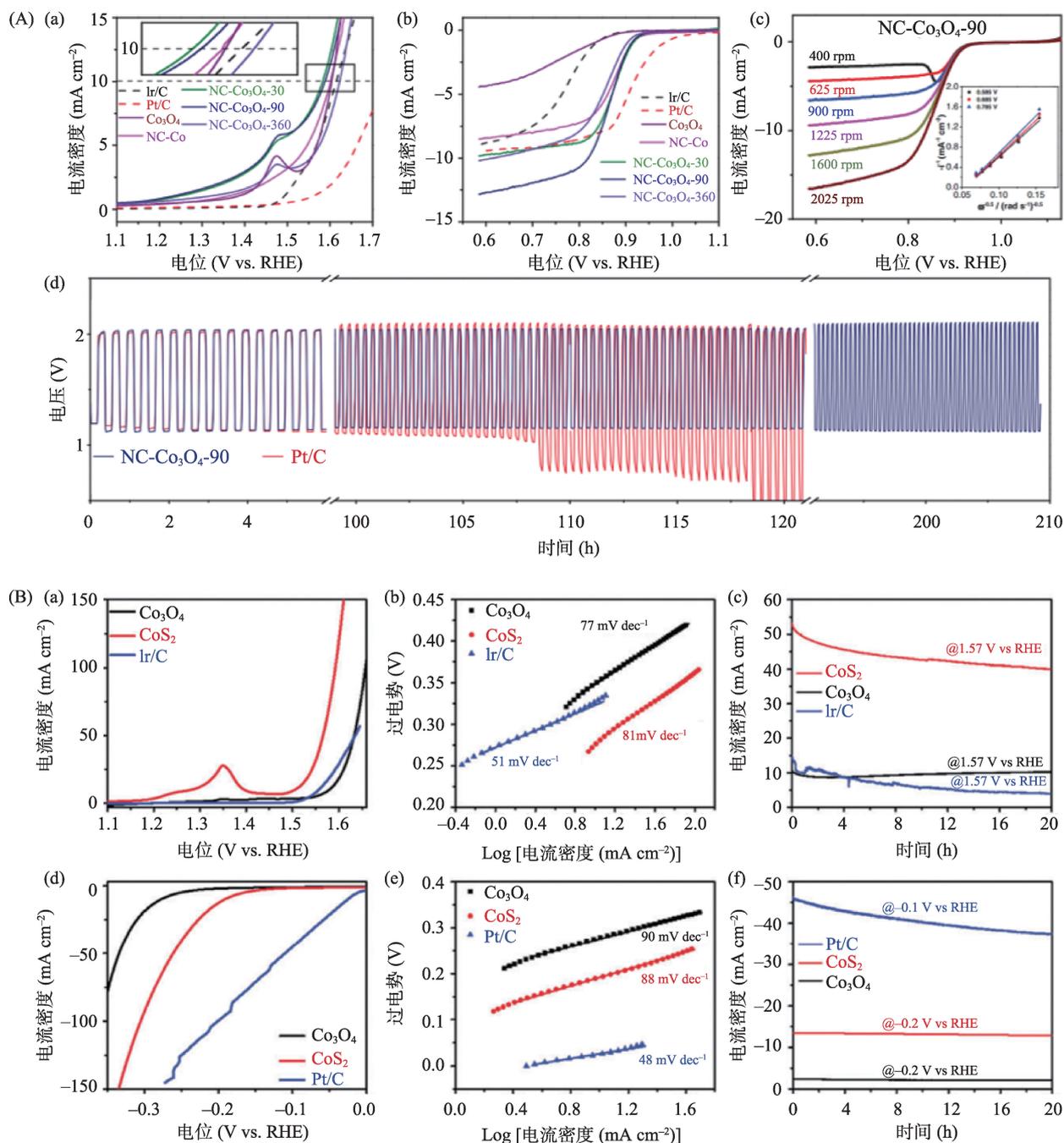


图5 (A) 催化剂的电化学性能表征。扫速为1600转时的(a)析氧和(b)氧还原极化曲线;(c)氮沉积碳-氧化钴纳米球在不同扫速下的氧还原极化曲线;(d)氮沉积碳-氧化钴纳米球(NC-Co₃O₄-90)作为水中可充电的锌-空气电池阴极时的稳定性测试(C. Guan et al, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1704117);(B) 碱性电解液中不同电极(CoS₂、Co₃O₄、Pt/C和Ir/C)的全水裂解性能测试。CoS₂、Co₃O₄和Ir/C在析氧反应中的(a)极化曲线、(b)塔菲尔极化曲线和(c)稳定性曲线;CoS₂、Co₃O₄和Pt/C在析氢反应中的(d)极化曲线、(e)塔菲尔极化曲线和(f)稳定性曲线(C. Guan et al, *Nanoscale Horizons*, 2 (2017) 342-348)