原位生长钴基 MOF 的碳纳米纤维材料的 制备及其锂电性能研究

伍文博1杨尊先1,2* 郭太良1,2

(1. 福州大学物理与信息工程学院 福州 350116; 2. 福州大学 平板显示技术国家地方联合工程实验室 福州 350108)

Preparation and Lithium Storage Properties of Carbon Nanofiber Materials with in Situ Grown Cobalt-Based MOF

WU Wenbo¹, YANG Zunxian^{1,2*}, GUO Tailiang^{1,2}

(1. School of Physical and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. National & Local United Engineering Laboratory of Flat Panel Display Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) materials are widely used in the field of battery materials because of their highly controllable structure and tunable porosity. However, the low conductivity of MOFs and the low utilization of active sites due to the stacked structure make them difficult to be used as electrode materials directly. In this paper, carbon nanofiber composites loaded with nanoscale Co-MOF particles were prepared by in situ growth of Co-MOF on the fiber surface through the gas-solid reaction method, and the structural morphology and lithium battery properties of the composites were analyzed. The introduction of porous carbon fibers and the generation of smaller-size MOFs have greatly improved the electrical conductivity and stability of the composites. When used as the negative electrode of Li-ion batteries, the Co-MOF/Pcnf has a reversible capacity of 1081 mAh/g after 100 cycles at a current density of 0.1 A/g, and still has a reversible capacity of 623.4 mAh/g after 1000 cycles at a high current density of 1 A/g.

Keywords Electrostatic spinning, Metal-organic frameworks, Hybrid nanomaterials, Lithium-ion battery

摘要 金属有机框架 (MOFs) 材料因其具有高度可控的结构以及可调的孔隙率而在电池材料领域应用广泛。但由于 MOFs 类材料较低的电导率以及堆叠结构带来的活性位点利用率低等问题使其难以直接用作电极材料。因此,发展 MOFs 材料电极仍然存在挑战。本文将表面含有 Co²⁺离子的多孔炭纤维在高温高压条件下与含对苯二甲酸根的蒸汽进行反应。通过 气-固反应的方法在碳纤维表面原位生长 Co-MOF, 制备负载纳米级 Co-MOF 颗粒的碳纳米纤维复合材料,并对该复合材料的 结构形貌以及锂电池性能进行分析。多孔碳纤维的引入以及较小尺寸的 MOF 生成使得复合材料的导电性和稳定性得到了 极大的提高。当被用作锂离子电池的负极时, Co-MOF/Penf 在 0.1 A/g 的电流密度下循环 100 次后具有 1081 mAh/g 的可逆容 量; 在 1 A/g 的大电流密度下循环 1000 次后仍具有 623.4 mAh/g 的可逆容量。本研究为发展 MOFs 材料电极提供新的发展 思路。

关键词 静电纺丝 金属有机骨架 纳米复合材料 锂离子电池 中图分类号: TM912.9 **文**献标识码: A **doi:** 10.13922/j.cnki.cjvst.202301005

随着全球能源结构不断调整以及经济的高速 发展,当今世界对可持续绿色能源的需求日渐增长。 因此,二次储能设备的重要性越来越突出。锂离子 电池 (LIBs) 因其能量密度高、循环性能好、重量轻 等特点,已被广泛用于人类生活中的清洁能源储 存^[1-3]。然而,由于商用锂离子负极材料石墨的理论

收稿日期:2023-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(61574039);福建省自然基金项目(2022J01078);国家科技部重点研发计划项目(2016YFB0401503;2016YFB-0401305;2016YFB0401103)

^{*}联系人: E-mail: yangzunxian@hotmail.com

容量有限 (372 mAh/g)^[4], 难以满足未来逐渐增长的 大容量储能的电池需求。因此, 开发具有更高容量、 长循环寿命和优良倍率性能的锂电池电极材料已 成为一个重要的研究方向。

金属有机骨架 (MOFs) 由金属离子和有机配体 组成,是一种具有网络结构的结晶性多孔材料^[5]。 因为其有着独特的可调控结构、多孔特性以及较大 的比表面积而被人们所知⁶⁹。近年来, MOFs 已逐渐 被应用于电池^[7]和电容器等储能装置。Maiti,S等 制备 Mn- MOF 作为 LIBs 的电极材料的锂存储性能, 该材料在 0.1 A/g 电流密度下循环 100 次后的可逆 容量为 694 mAh/g^[8]。然而,大多数 MOFs 在用作电 极材料时存在着低导电性以及堆积形态导致的锂 离子移动路径增大的问题,这极大限制了 MOF 材 料作为电池电极的发展^[9,10]。为了改善 MOFs 材料 这些缺点,人们做了许多研究。其中一种研究方向 是制备具有不同结构和形态的 MOFs 材料, 来调控 MOFs 基电极材料的电化学性能, 例如: 表面活性 剂^[11]、离子掺杂^[12,13]等。另一种研究方式是通过将 MOFs 与导电碳材料相结合制备复合 MOFs 材料。 这使得 MOFs 的电化学性能也得到了改善^[14-17]。在 这些导电碳材料中,石墨烯由于其高导电能力和表 面可官能化而成为主要的选择。但是,石墨烯较高 的制备成本以及复杂的表面功能化流程使得其在 电极材料中的应用存在着一定的限制。因此,探索 其他导电碳材料与 MOFs 结合的可能性仍然值得 研究。

本文通过静电纺丝以及高温碳化制备多孔碳 纤维 (Penf), 然后利用真空渗透的方法将硝酸钴负 载至碳纤维表面。随后通过气-固反应的方法, 在纤 维表面原位生长小尺寸 Co-MOF 颗粒以制备 Co-MOF/Penf复合材料。相较于溶剂热法制备的 Co-MOF 的大尺寸颗粒结构, Co-MOF/Penf 中的 Co-MOF 有着更小的结构形态并提供更多的氧化还原 位点。多孔碳纳米纤维的引入, 提高了复合材料的 整体导电性并为电解质的渗透和离子/电子传输提 供有利的途径, 进一步提高电化学性能。

1 实验部分

1.1 多孔碳纤维制备

将 0.8 g PAN(聚丙烯腈) 以及 0.4 g PS(聚苯乙烯) 加入到 10 mL DMF(N,N-二甲基甲酰胺) 中, 搅

拌 24 h 后得到静电纺丝溶液。将溶液通过静电纺 丝的方式转化为 PAN/PS 纤维。具体参数为 1.0 mL/h 的进料速度、针尖与接收器的距离为 15 cm、 外加电压 16 kV。将纤维在 60℃ 的真空条件下干 燥。随后,将纤维在空气中以 2℃/min 的加热速率 加热至 260℃,并保持 2 h 以完成预氧化。最后将完 成预氧化的纤维以 3℃/min 的加热速率在氩气氛围 中加热至 900℃,并保持 2 h 以完成纤维的碳化。待 到自然冷却至室温后得到多孔碳纳米纤维 (Pcnf)。

1.2 Co-MOF/Pcnf 制备

将 0.582 g Co(NO₃)₂·6H₂O 加人至 15 mL 乙醇 溶剂中,并搅拌 2 h。将 0.01 g Pcnf 浸泡在混合溶液 中 8 h。将静置后的混合溶液于 40℃ 真空环境中 1.5 h 进行干燥,得到了负载钴元素的 Pcnf。将 0.27 g PTA(对苯二甲酸)溶解在 20 mL 的 DMF、5 mL 的 乙醇和 3 mL 的去离子水的混合溶液中,搅拌 1h 后 得到配体溶液。随后,将负载钴元素的 Pcnf 和溶液 转移到一个 50 mL 的特氟隆内衬高压釜中,用一个 玻璃装置将 Pcnf 置于溶液上方 (不与溶液接触)。 将高压釜加热至 150℃,并保持 20 h。待到冷却至 室温,将产物用乙醇和 DMF 清洗,并将其在 60℃ 真空条件下干燥 24 h 后得到 Co-MOF/Pcnf。

1.3 Co-MOF 制备

将 0. 291 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.166 g PTA 溶解 在 20 mL DMF、5 mL 的乙醇和 5 mL 的去离子水中, 搅拌 1 h 得到混合溶液。将混合溶液转移高压釜中, 并在 150℃条件下保持 20 h。最后,将产物用乙醇 和 DMF 清洗数次,并在 60℃ 真空条件下干燥 12 h 后,得到 Co-MOF。

1.4 电池组装以及电化学性能测试

将炭黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和活性材料按 照质量比 3:3:14 的比例进行称量。然后加入适量 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行充分研磨混合。将 研磨后的浆料均匀涂覆在铜箔上,并在 120℃ 真空 条件下干燥 12 h,得到所需的负极电极片。以纯锂 片为电池正极,含有 1M LiPF₆的 DMC/EC/DEC (1:1:1 v/v/v) 溶液为电解液,组装成锂电池。将组装 好的电池在湖北武汉电子股份有限公司出产的蓝 电测试系统 LAND-CT2011A 上进行恒电流充放电 循环以及倍率充放电测试。循环伏安测试以及交 流阻抗测试在上海辰华仪器有限公司所生产的 CHI650D 型电化学工作站上进行测试。

2 结果与讨论

Co-MOF/Pcnf复合材料的制备过程和相关结构 示意图由图1展示。首先,多孔碳纳米纤维是通过 使用静电纺丝和煅烧工艺,以 PS为牺牲前体得到 的。其次,用渗透挥发的方式将钴元素负载到碳纤 维内部以及表面。最后,将 PTA 溶于 DMF 和乙醇 混合溶液中,并将其和纤维一同置于反应釜中。其 中纤维和溶液由玻璃装置隔离开,没有直接接触。 在制备过程中,含有对苯二甲酸根的蒸气和纤维表 面的钴元素在高温高压下发生反应,并在碳纤维表 面生成 MOF 颗粒,得到了 Co-MOF/Pcnf 复合材料。





图 2 为传统水热法制备的 Co-MOF(Co₂(OH), BDC)以及 Co-MOF/Pcnf 制备过程中不同阶段的产 物的形貌测试图。图 2(a) 中展示的是用传统水热 法制备的片状 Co-MOF。微米级别的片状 MOF 相 互堆叠,阻碍了电解液的渗透。图 2(b) 是静电纺丝 制备的 PAN/PS 复合纤维的 SEM 测试图。静电纺 丝产生的 PAN/PS复合纤维尺寸均一旦表面光滑。 图 2(c) 展示的是经过高温退火后所形成的多孔炭 纤维纤维。由于 PS 受热分解, 碳化后的纤维表面 以及内部出现连续的通道结构。这些结构为后续 MOF的生长提供空间。图 2(d)为 Co-MOF/Pcnf的 SEM 测试图像。可以看出,经过反应后,碳纤维的 表面出现大量纳米级的 Co-MOF 颗粒。相较于同 等时间的水热法制备的 Co-MOF, Co-MOF/Penf 中的 MOF 颗粒的尺寸更小, 且分散。这有利于提 升活性物质与电解液的接触面积。此外,图 2(e)和 图 2(f) 是 Co-MOF/Pcnf 不同放大倍数的 TEM 测试 图像。通过观察可以发现,由于多孔纤维结构的存 在,一些 MOF 颗粒会在纤维内部生长。这种生长 方式可以降低 MOF 颗粒从碳纤维上脱落的风险, 保证材料整体稳定性。

Co-MOF/Pcnf复合材料的元素映射结果如图 3 所示。图 3(b) 中 Co 元素和 O 元素的分布与复合材



- 图2 Co₂(OH)₂BDC 以及 Co-MOF/Pcnf 制备过程中不同阶段 的产物的形貌测试图: (a) 水热法制备 Co-MOF; (b) PAN/ PS 复合纤维; (c) 多孔碳纤维; (d)Co-MOF/Pcnf 的 SEM 测试图像; (e)-(f) Co-MOF/Pcnf 的 TEM 测试图像
- Fig. 2 Morphological test plots of Co₂(OH)₂BDC and products at different stages of Co-MOF/Pcnf preparation: (a) Co-MOF prepared by hydrothermal method, (b) PAN/PS composite fiber, (c) porous carbon fiber, (d) SEM images of the Co-MOF/Pcnf, (e)-(f) TEM images of the Co-MOF/Pcnf

料 (图 3(a)) 中 MOF 颗粒的形状以及分布情况相匹配。此外, C 元素的分布也与 Co-MOF/Penf 中的碳 纤维和 MOF 的位置相对应。Co-MOF/Penf 的元素 分布图进一步证明了 Co-MOF/Penf 中 Co、O 和 C 元素的存在以及纤维上 Co-MOF 的形成。



图3 Co-MOF/Pcnf的元素分布图: (a) Co-MOF/Pcnf的 SEM 图; (b) Co、C和O元素分布图

Fig. 3 Elemental distribution of the Co-MOF/Penf : (a) SEM image of Co-MOF/Penf, (b) distribution of Co, C and O elements

图 4(a) 为 Co-MOF/Pcnf 以及 Co-MOF 的 XRD 图 谱。Co-MOF/Pcnf 在 2θ角为~8.92°、~15.86°、 ~17.61°和~32.46°处出现的特征峰,这些峰位和强度 与之前报告的 Co₂(OH)₂BDC (CCDC No.153067) 的 数据基本匹配^[10,11]。此外,在 Co-MOF/Pcnf 的 XRD 测试图上 Co-MOF 的结构特征比较突出,说明 Co-MOF 在纤维上的形成。图 4(b) 为 Co-MOF/Pcnf 和 PTA的FTIR测试结果。在Co-MOF/Pcnf的图谱中 位于~1580 cm⁻¹出现的特征峰可以认为是羧酸根基 团的不对称伸缩振动引起的,而在~1375 cm⁻¹出现 的谱峰可归因于羧酸根基团的对称伸缩振动造成 的^[18]。此外,通过比较对PTA的FTIR光谱图可以 发现在~1681 cm⁻¹的特征带(非电离羧基)没有出现 在 Co-MOF/Pcnf的FTIR光谱图中。这些现象可以 说明在制备过程中PTA在与Co²⁺离子反应后完全 去质子化,进一步说明Co²⁺已成功与对苯二甲酸根 配体配位,形成Co-MOF。图4(c)为Co-MOF/Pcnf 的氮气吸附-脱附等温线曲线图。由图可知, Co-MOF/Penf 以及 Co-MOF 孔径分布都以介孔结构为 主。由于小尺寸的 MOF 产生以及多孔碳纤维的引 入, Co-MOF/Penf 具有较高的比表面积 (35.12 m²/g)。 该结果说明 Co-MOF/Penf 材料与电解液之间具有 更大的接触面积, 有利于活性物质和锂离子的交换 过程。

图 5(a) 到图 5(c) 为 Co-MOF/Penf 的 XPS 图谱。 图 5(a) 表明 Co-MOF/Penf 的主要元素为 Co、C 和 O。图 5(b) 是 Co 2*p* 图谱。其中可以观察分别到位



- 图4 Co-MOF/Penf 材料表征图: (a) Co-MOF/Penf 以及 Co-MOF 的 XRD 图谱; (b) Co-MOF/Penf 以及 PTA 的 FTIR 图谱; (c) Co-MOF/Penf 的氮气吸脱附曲线图
- Fig. 4 Co-MOF/Pcnf material characterization diagram: (a) XRD patterns of the Co-MOF/Pcnf and the Co-MOF, (b) FTIR patterns of the Co-MOF/Pcnf and PTA, (c) Nitrogen adsorption and desorption curves of Co-MOF/Pcnf



图5 Co-MOF/Pcnf 的 XPS 图谱: (a) 全谱; (b) Co 2p 图谱; (c) O 1s 图谱 Fig. 5 XPS spectrums of the Co-MOF/Pcnf: (a) full spectrum, (b) Co 2p spectrum, (c) O 1s spectrum

于~797.21 eV 和~781.28 eV 的 Co 2*p*_{1/2} 和 Co 2*p*_{3/2} 特 征峰,以及他们相对应的卫星峰 (~802.68 eV 和 ~786.47 eV)。这表明了 Co-MOF/Pcnf 中 Co 元素主 要是以 Co²⁺离子的形式存在。图 5(c) 是 Co-MOF/ Pcnf 的 O 1*s* 图 谱,其中出现在~531.45 eV 和 ~533.57 eV 的特征峰可以表明 Co-MOF/Pcnf 中的 Co-O 和 C-O 配位键的形成。进一步说明了 Co²⁺离 子已成功与对苯二甲酸配体配位,形成 Co-MOF。

Co-MOF/Penf的电化学测试分析如图 6 所示。 将 Co-MOF/Penf 制备成电池后, 使其在 0.01 V 到 3.0 V 的范围内, 以 0.1 mV/s 扫描速度进行循环伏 安特性曲线测试。CV测试结果如图 6(a) 所示。在 初次循环中于~0.483 V 处出现的还原峰在随后的循 环过程中不再出现。这个现象说明电极在首次循 环中有 SEI 膜的产生。此外,~0.95 V 处的还原峰可 对应锂离子与苯环中 C=C的插层反应。出现 在~1.25 V和~2.02 V处的氧化峰都属于脱锂反应, 分别对应锂从 C=O 基团以及苯环上的脱出过程。 从第2圈循环开始,可以观察到后续的氧化还原峰 的出现位置与强度基本相似,重叠性较好,这说明 Co-MOF/Pcnf电极具有优良的可逆性。图 6(b)展 示的是 Co-MOF/Pcnf 和 Co-MOF 在 0.1 A/g 电流密 度下恒电流充放电循环的测试结果。Co-MOF/Penf 初始放电和充电容量分别为 2175.6 和 1780.4 mAh/g,

首圈库伦效率为81.84%。第一圈中较低的库伦效 率以及不可逆的容量损失是由电解质的分解以及 SEI 膜的产生所造成的。经过 100 圈充放电后 Co-MOF/Penf 持着 1081 mAh/g 的可逆容量以及接近 100%的库伦效率,相比之下 Co-MOF 只能保持 431.7 mAh/g 的可逆容量。图中 Co-MOF/Pcnf 电极 的容量在10次循环后逐渐上升,最终稳定在1000 mAh/g 左右,这与电极的活化过程有关^[18]。图 6(c) 展现的是 Co-MOF 和 Co-MOF/Pcnf 材料分别在 0.1、 0.2、0.5、1、2、5和10 A/g的电流密度下的储锂能 力。Co-MOF的比容量分别为 698.8、573.7、396.2、 275.4、166.5、69.4 和 43.8 mAh/g, 均高于 Co-MOF。 当电流密度恢复到 0.1 A/g 时, Co-MOF/Pcnf 仍保持 1020.77 mAh/g 的可逆容量。表明 Co-MOF/Pcnf 表 现出优异倍率能力。此外,还将 Co-MOF/Penf 在 1 A/g 电流密度下进行长循环测试,其结果如图 6(d) 所示。经过 1000 圈的循环后 Co-MOF/Pcnf 仍能保 持着 623.4 mAh/g 的可逆容量。Co-MOF 和 Co-MOF/Pcnf的交流阻抗图普测试结果如图 6(e) 所示, 其中半圆直径表示高频下的转移电阻 (R_{et}), 低频区 域的线性部分代表电极的欧姆电阻 (R_)。通过观察 可以明显看出, Co-MOF/Pcnf复合材料相较于 Co-MOF 有着更小的电荷转移电阻 (R.,), 这说明引入多 孔碳纤维的 Co-MOF/Penf 材料具有更好的导电性



图6 Co-MOF/Pcnf 的电学性能: (a) Co-MOF/Pcnf 的 CV 曲线; (b) Co-MOF/Pcnf 和 Co-MOF 在 0.1 A/g 下的充放电循环曲线; (c) Co-MOF/Pcnf 以及 Co-MOF 的充放电倍率特性曲线; (d) Co-MOF/Pcnf 在 1 A/g 下的充放电循环曲线; (e) Co-MOF/Pcnf 以及 Co-MOF 的电化学交流阻抗图谱

Fig. 6 Electrical properties of Co-MOF/Pcnf: (a) *CV* curves of Co-MOF/Pcnf, (b) cycle curves of Co-MOF/Pcnf and Co-MOF at 0.1 A/g, (c) rate performance of Co-MOF/Pcnf and Co-MOF, (d) long cycle curves of Co-MOF/Pcnf at 1 A/g, (e) the EIS spectra of Co-MOF/Pcnf and Co-MOF

能,这也是 Co-MOF/Pcnf 材料具有优异电化学性能的原因之一。

3 总结

为了改善 MOFs 材料电极在应用中性能不佳 的问题,本文通过静电纺丝和气-固反应制备了负载 有小尺寸 MOF 的多孔碳纤维复合材料,并将其作 为锂离子电池负极材料。该材料具有优秀的锂离 子储存能力。Co-MOF/Penf电极在 0.1 A/g 循环 100 次后可提供 1081 mAh/g 的高比容量。甚至在 1 A/g 的电流密度下,循环 1000 圈后仍可保持 623.4 mAh/g 的可逆容量。与 Co-MOF 电极相比, Co-MOF/Penf电极的各项电化学性能均有一定程度的 提高。Co-MOF/Penf电化学性能的提升是多孔碳纤 维结构与该制备方法形成的小尺度结构协同作用 的结果。本研究可以为 MOFs 材料电极的发展提供 新的思路。

参考文献

- Zheng W, Bi W, Gao X, et al. A nickel and cobalt bimetal organic framework with high capacity as an anode material for lithium-ion batteries[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(11): 5757–5764
- [2] Hao J, Yang F, Zhang S, et al. Designing a hybrid electrode toward high energy density with a staged Li⁺ and PF6⁻ deintercalation/intercalation mechanism[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2020, 117(6): 2815–2823
- [3] Huang Y, Ding S, Xu S, et al. Binder-free SnS₂ sheet array with high sulfur vacancy concentration for enhanced lithium storage performance. Electrochimica Acta, 2022, 409
- [4] Huang S, Cai Y, Jin J, et al. Hierarchical mesoporous urchin-like Mn₃O₄/carbon microspheres with highly enhanced lithium battery performance by in-situ carbonization of new lamellar manganese alkoxide (Mn-DEG)[J]. Nano Energy, 2015, 12: 833–844
- [5] Li C, Lou X, Shen M, et al. High Anodic Performance of Co 1, 3, 5-benzenetricarboxylate coordination polymers for li-ion battery[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(24): 15352–15360
- [6] Yao L, Gu Q, Yu X, Three-dimensional MOFs@MXene aerogel composite derived MXene threaded hollow carbon confined CoS nanoparticles toward advanced alkaliion batteries. Acs Nano, 2021, 15(2): 3228-3240
- [7] Skoda D, Kazda T, Munster L, et al. Microwave-assisted synthesis of platelet-like cobalt metal-organic framework,

its transformation to porous layered cobalt-carbon nanocomposite discs and their utilization as anode materials in sodium-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 27: 101113

- [8] Maiti S, Pramanik A, Manju U, et al. Reversible lithium storage in manganese 1, 3, 5-benzenetricarboxylate metalorganic framework with high capacity and rate performance[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(30): 16357–16363
- [9] Zhang Y, Cheng T, Wang Y, et al. A simple approach to boost capacitance: flexible supercapacitors based on manganese oxides@MOFs via chemically induced in situ selftransformation[J]. Advanced Materials, 2016, 28(26): 5242
- [10] Tang X, Wang H, Fan J, et al. CNT boosted two-dimensional flaky metal-organic nanosheets for superior lithium and potassium storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133023
- [11] Chen L, Yang W, Wang J, et al. Hierarchical cobalt-based metal-organic framework for high-performance lithiumion batteries[J]. Chemistry-a European Journal, 2018, 24(50): 13362–13367
- [12] Yin X, Chen X, Sun W, et al. Revealing the effect of cobalt-doping on Ni/Mn-based coordination polymers towards boosted li-storage performances[J]. Energy Storage Materials, 2020, 25: 846–857
- [13] He S, Li Z, Wang J, Bimetallic MOFs with tunable morphology: Synthesis and enhanced lithium storage properties. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 307: 122726
- [14] Hong J, Park S, Kim S, Synthesis and electrochemical characterization of nanostructured Ni-Co-MOF/graphene oxide composites as capacitor electrodes. Electrochimica Acta, 2019, 311: 62-71
- [15] Gao C, Jiang Z, Wang P, et al. Optimized assembling of MOF/SnO₂/Graphene leads to superior anode for lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2020, 74: 104868
- [16] Jin Y, Zhao C, Sun Z, et al. Facile synthesis of Fe-MOF/RGO and its application as a high performance anode in lithium-ion batteries[J]. Rsc Advances, 2016, 6(36): 30763–30768
- Banerjee P, Lobo D, Middag R et al. Electrochemical capacitance of Ni-doped metal organic framework and reduced graphene oxide composites: more than the sum of its parts[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(6): 3655–3664
- [18] Yin X, Yin Y, Wang N, et al. Co-induced performance optimization of Fe-based coordination polymers for lithium storage[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 333: 111719