

استفاده از چارچوب فلز-آلی به عنوان قالب برای سنتز نانوچندسازه‌های

اکسید فلزات: معرفی و کاربردهای آن

ترانه حاجی اشرفی* و فاطمه شعبانی

گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران

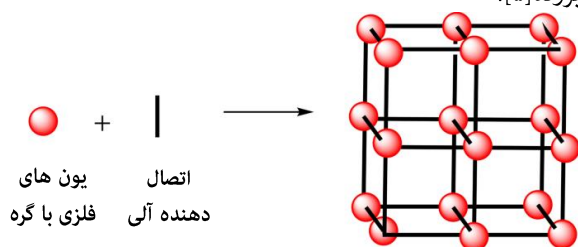
چکیده

بقا و رشد انسان از انرژی جدا نیست. با افزایش سریع جمعیت جهان و توسعه اقتصاد جهانی، تقاضا برای انرژی در حال رشد است. این امر منجر به توسعه نامتعادل محیط، انرژی و جمعیت می‌شود. در حال حاضر، بیشتر منابع تجدیدپذیر به صورت برق ذخیره می‌شوند و انتقال می‌یابند. ذخیره انرژی با استفاده از یک فناوری نوظهور که بتواند استفاده از انرژی را بهبود ببخشد و دوستدار محیط زیست باشد توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. باتری‌ها و ابرخازن‌ها به شرط آنکه اندازه مناسبی داشته باشند به دلیل آن که می‌توانند حمل شوند از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها برای ذخیره انرژی الکتریکی به حساب می‌آیند. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) از جدیدترین مواد معرفی شده با امکان استفاده در این زمینه هستند. همچنین، چندسازه‌های اکسید فلز مشتق شده از این مواد به دلیل ظرفیت بالا، پایداری چرخه قابل توجه مواد بالقوه مهمی برای کاربردهای ذخیره انرژی در نظر گرفته می‌شوند. این بررسی به طور عمده کاربردهای چندسازه‌های اکسید فلز مشتق از MOF را در باتری‌ها (SIBs، Li-S، LOBs) و ابرخازن‌ها معرفی و بررسی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: چارچوب فلزی-آلی، الگو، چندسازه اکسید فلزات، باتری، ابرخازن

ایمیل نویسنده مسئول: t.hajiashrifi@alzahra.ac.ir

۱-مقدمه
های فلزی تبدیل شده و با پروتون اسیدی بیشتر از بین برونند[۵].



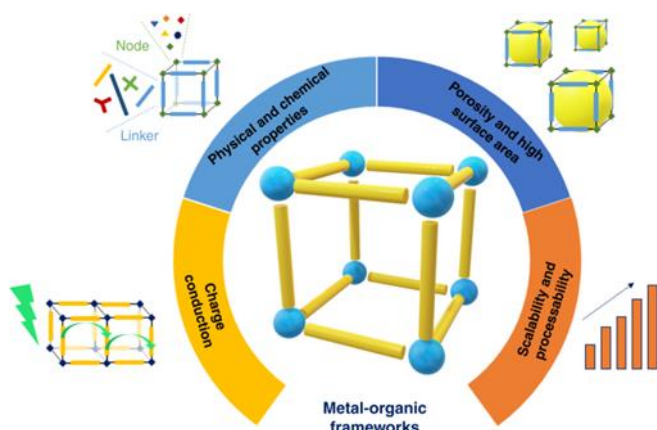
شکل ۱- تشکیل یک چارچوب فلزی-آلی [۶]

۲- چندسازه‌های اکسید فلز و MOFها

اگرچه ظرفیت نظری MOFها بسیار زیاد است، اما رسانایی اکثر MOFها بسیار ضعیف است، بنابراین، به ندرت مستقیماً به عنوان الکترود استفاده می‌شوند.[۷]
بنابراین، از MOFها معمولاً به عنوان الگو و مواد پیش ساز برای تهیه مواد مشتق شده و از مشتقات آنها به عنوان مواد الکترود استفاده می‌شود. MOFها الگویی موثر برای تهیه اکسیدهای فلزی با سطح وسیع هستند[۴].

چارچوب‌های فلز-آلی گونه جدیدی از مواد متخلخل هستند که از اتصال یون‌ها یا خوشه‌های معدنی به لیگاند‌های آلی ساخته شده‌اند. شکل (۱) مهم‌ترین مزیت MOFها نسبت به سایر مواد جامد متخلخل، تنظیم پذیری اندازه ذرات، سطح ویژه زیاد، قابلیت طراحی توپولوژی شبکه و انتخاب ساختار مولکولی آن‌ها است. در حوزه ذخیره سازی انرژی، استفاده مستقیم از این مواد به طور تک جزئی به دلیل رسانایی الکتریکی ضعیف، پایداری مکانیکی و قابلیت الکتروکاتالیزی کم، محدود است. برای غلبه بر این معایب، گونه‌های متنوعی از میهمان به ماتریس یا شبکه میزبان یعنی MOF اضافه می‌شوند تا چندسازه‌ای تشکیل شود که امکان دست یابی به ویژگی مدنظر و بیشتر کاربردی مبتنی بر MOFها را فراهم کند [۲۰۱]. هم چنین این به عنوان پیش ماده یا الگوهای برای استخراج اکسیدهای فلزی و چندسازه‌ها، علاقه زیادی را برانگیخته‌اند [۳]. در همین راستا، اکسیدهای فلزاتی مانند Fe، Ni، Co، Zn و Mn به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. در همین حال، یونهای فلزی احاطه شده با پیوندهای آلی در MOF می‌توانند از طریق یک فرایند کاهش کربوترمال به چندسازه

ما در این مقاله بحث خواهیم کرد که چگونه می توان از استراتژی های طراحی منحصر به فرد MOF ها برای انتقال ویژگی های منحصر به فرد این مواد و در نتیجه افزایش عملکرد در دستگاه های ذخیره ساز انرژی استفاده کرد. (شکل ۳) بررسی های متعددی در خصوص پیشرفت های حاصل شده در شیمی MOF ها برای باتری ها و ابرخازن ها انجام شده است [۱۸-۲۴]، ما بر ویژگی های این مواد متمرکز می شویم که می توانند به عنوان پارامترهای تنظیم کننده برای اصلاح مواد متخلخل عمل کنند.



شکل ۳- ویژگی های MOF قابل تنظیم برای کاربردهای الکتروشیمیایی [۱۸]

۳- ویژگی های MOF قابل تنظیم برای کاربردهای الکتروشیمیایی

ما توجه خود را بر روی ۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی، ۲- تخلخل و سطح بالا، ۳- هدایت بار، ۴- مقیاس پذیری و قابلیت اصلاح و بهبود متمرکز می کنیم.

۳-۱- ویژگی فیزیکی و شیمیایی MOF ها

شیمیدان ها می توانند برای اصلاح بیشتر ویژگی از طریق مبادله، تغییر یا حذف کامل اجزای پیوند دهنده یا گره در چارچوب های فلز-آلی از "اصلاحات پسا سنتزی (PSM)" استفاده کنند.

توانایی تنظیم چنین خصوصیات نقطه قوت این دسته منحصر به فرد از مواد متخلخل است زیرا تنظیم قابل توجهی روی شیمی میزبان-میهمان برای کاربردهای ذخیره انرژی فراهم می کند.

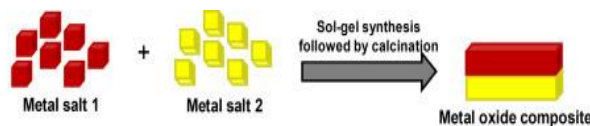
ثبات الکتروشیمیایی MOF ها را می توان با انتخاب پارامترهای سنتزی مناسب افزایش داد. به عنوان مثال، MOF ها متشکل از گره های ردوکس غیرفعال و اتصال دهنده های صلب و سخت، پایداری حرارتی و شیمیایی بیشتری از خود نشان می دهند. از طرف دیگر، تخلخل و انعطاف پذیری بالا امکان ذخیره و حمل و نقل یون را می تواند فراهم کند. ویژگی مکانیکی را می توان با ورود پیوند دهنده های انعطاف پذیر، تعدیل قدرت برهم

MOF ها را می توان با کاهش دمای بالا، اکسایش، سولفیداسیون و سایر روش های دیگر برای بدست آوردن مواد مشتق شده متفاوت مانند مواد متخلخل، اکسیدهای فلزی و سولفیدهای فلزی در نظر گرفت [۸-۱۱].

اکسیدهای فلزی دارای نقص هایی مانند سرعت و ظرفیت ضعیف، ثبات چرخه ضعیف، انبساط شدید حجم و خرد شدن الکتروود در طی فرایند شارژ و دشارژ باتری هستند که باعث می شود ظرفیت واقعی آن ها بسیار کمتر از ظرفیت خاص نظری آن ها باشد.

تلاش های زیادی برای بهبود مواد الکتروود انجام شده است. به دلیل رسانایی ضعیف و انبساط حجمی اکسیدهای فلزی، محققان شروع به مطالعه چندسازه های اکسید فلزات کردند تا با وارد کردن سایر عناصر فلزی، رسانایی را بهبود بخشیده و از گسترش حجم جلوگیری کنند [۴].

تفاوت بین اکسید مخلوط و چندسازه اکسید این است که تشکیل یک فاز از دو گونه متفاوت فلز، در اکسید مخلوط مشاهده می شود. به عنوان مثال، اکسید فلز مخلوط آلومینا $[12] NiAl_2O_4$ ، spinels $[13] CoAl_2O_4$ ، $[14] ZnAl_2O_4$ ، $[15] NiFe_2O_4$ ، $[16] ZnTiO_3$ ، در حالی که چندسازه اکسید مانند CuO/ZrO_2 فازهای مشخص هر دو CuO و ZrO_2 را نشان می دهد [۱۷]. (شکل ۲)



در چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF هر یک از اجزا نقش ویژه یا عملکردی منحصر به فرد دارند که می تواند بر نقایص اکسیدهای فلزی مجزا غلبه کرده و یک اثر هم افزایی ایجاد کند که منجر به افزایش عملکرد سیستم می شود. چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF برای دستگاه های ذخیره انرژی مانند باتری ها و ابر خازن ها بسیار مورد مطالعه قرار گرفته اند. با این حال، پیشرفتهای چشم گیر بسیاری حاصل شده است و عملکرد الکتروشیمیایی آن هنوز هم برای بهبود بیشتر امکان پذیر است.

مواد الکتروود که عملکرد را در کاربردهای عملیاتی تحت تأثیر قرار می دهند، اجزای اصلی باتری ها و ابر خازن ها هستند. چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF به دلیل ظرفیت برگشت پذیر بالا و سرعت و عملکرد بهتر چرخه، مواد الکتروود عالی به حساب می آیند [۳].

روش دیگر T برای بهبود هدایت الکترون شامل "عبور از فضا" از طریق برهم کنش های $\pi-\pi$ یا پرش الکترون به مولکولهای میهمان است [۲۹،۳۰].

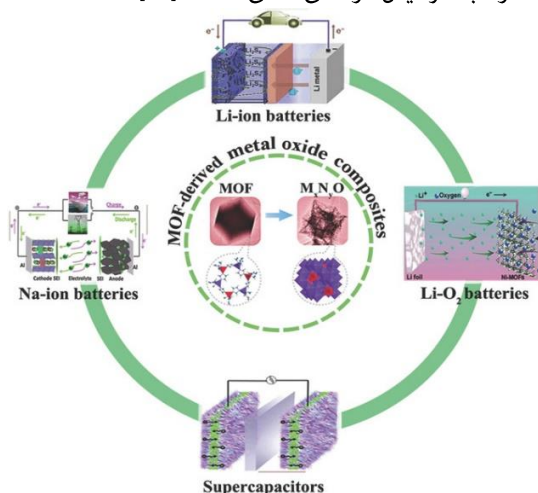
چندین استراتژی برای تعدیل رسانایی یونی در MOF ها وجود دارد. ساده ترین روش شامل گونه های میهمان یونی است که می تواند حمل و نقل را تسهیل کند. درک نیازهای تک تک اجزای دستگاه برای انتخاب عناصر طراحی مناسب و روش های ترکیبی بسیار مهم است. به عنوان مثال، تخلخل بالای MOF امکان ذخیره گونه های فعال را فراهم می کند، که به ویژه برای دستگاه هایی که با تبدیل شیمیایی مولکول های کوچک (به عنوان مثال پلی سولفیدها در باتری های گوگرد لیتیوم و O_2 در باتری های لیتیوم-اکسیژن متکی هستند) بسیار مهم و مفید است. به نظر می رسد برای تقویت هدایت الکترونی، روش "از طریق پیوند" نسبت به "از طریق فضا" ارجحیت دارد [۱۸].

۳-۴- مقیاس پذیری و قابلیت اصلاح و بهبود

به دلیل محبوبیت چشمگیر MOF ها و به منظور انتقال این مواد جدید از آزمایشگاه به کاربردهای تجاری، مقیاس پذیری و قابلیت اصلاح و بهبود آن ها از زمینه های ضروری C_{60} به شمار می آیند.

استفاده از منابع فلزی ارزان تر مانند نمک های فلزی، اکسیدها، هیدروکسیدها یا کربنات ها می تواند هزینه تولید را کاهش دهد. روش سنتزی برای افزایش مقیاس پذیری MOF ها، تابش مایکروویو (MI) است که می تواند به سرعت از محلول های پیش ساز MOF تولید کند [۳۱-۳۳].

گرمایش مایکروویو به انرژی کمتری نسبت به روشهای مرسوم گرمایی نیاز دارد، زیرا سنتزهای MI به جای گرم کردن کل محلول به گرمایش موضعی متکی هستند [۱۸].



شکل ۴- چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF [۳۴]

۴-باتری های فلزی-یونی

باتری های فلزی-یونی دسته ای از باتری های قابل شارژ هستند که به جاسازی و خروج یون از الکترودهای باتری متکی هستند. در یک چرخه شارژ معمولی، یونهای فلزی از کاتد (الکتروکد مثبت) و الکترولیت مهاجرت کرده و به داخل ماده آند وارد می

کنش های میزبان و میهمان، ساخت چارچوب های چند فلزی و دست کاری اندازه کریستال تنظیم کرد.

سختی سازه ممکن است برای الکترودهایی که تشکیل دندریت را تجربه می کنند ضروری باشد، که این امر می تواند منجر به اتصال کوتاه خطرناکی شود. علاوه بر این، MOF های انعطاف پذیر پاسخ دهنده های محرک خوبی به حساب می آیند و می توانند در موارد اخیر ایمنی بالاتری را برای کاربر ایجاد کنند. قابل توجه آنکه دما، ولتاژ یا سیگنال مکانیکی باعث ایجاد مکانیسم "خاموش کردن" می شود تا هم از دستگاه و هم از کاربر محافظت کند [۱۸].

۳-۲- تخلخل و سطح بالا

اندازه منافذ و توپولوژی چارچوب را می توان با انتخاب پیوند دهنده ها و گره های فلزی مناسب تنظیم کرد. MOF های هم شبکه (Isorecticular) که به عنوان چارچوب هایی با توپولوژی ساختاری یکسان تعریف می شوند، با استفاده از مجموعه پیوند دهنده های آلی مرتبط با هم اما دارای طول و ویژگی های متفاوت تشکیل می شوند. [۲۵-۲۷] تنظیم فوق العاده اندازه منافذ و محیط شیمیایی در MOF های هم شبکه توانایی بررسی مستقل عوامل ساختاری و شیمیایی را که بر فرایندهای الکتروشیمیایی تأثیر می گذارند فراهم می کند.

MOF های متخلخل بیشتر باعث ایجاد کانال های استراتژیک و منافذی با فضای مناسب می شوند که می توانند بر انتشار یا نفوذ مولکولی تأثیر بگذارند. هم چنین مساحت سطح بالاتر برای فرایندهای کاتالستی مانند کاهش اکسیژن در باتری های لیتیوم-اکسیژن مطلوب است. این قابلیت تنظیم تخلخل و سطح در این مواد نسبت به مواد معدنی معمولی بی سابقه است و فرصتی برای کاربردهای الکتروشیمیایی جالب توجه در این مواد فراهم می آورد [۱۸].

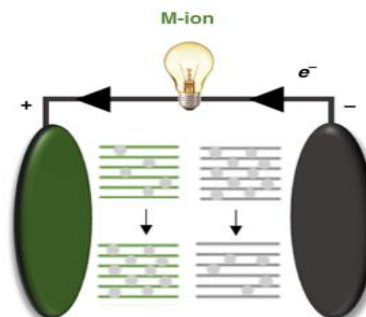
۳-۳- هدایت بار

انتقال یون در دستگاه های الکتروشیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است.

اضافه پتانسیل های بالا که به دلیل مقاومت های داخلی زیاد ایجاد می شوند، توان خروجی دستگاه را کاهش می دهد و کارایی باتری ها و خازن های بزرگ را محدود می کند.

بیشتر چارچوب ها به دلیل استفاده مشترک از اتصالات اکسیژن و فلز، عایق بندی شده اند. برای غلبه بر این چالش، تلاش های تحقیقاتی قابل ملاحظه ای در جهت متناسب سازی ساختار الکترونیکی از طریق تنظیم پیوندهای شیمیایی انجام شده است. به عنوان مثال، استفاده از الکترونهای d در Fe^{2+} و پیوند دهنده های گوگردی نرم منجر به افزایش هدایت الکترونیکی با بزرگی شش مرتبه نسبت به پیوندهای مشابه Mn-S در MOF $M_2(dsdbc)$ و ده برابر بهبود در مقایسه با فلز اتصالات اکسیژن در $M_2(dobdc)$ است [۲۸].

شوند (الکتروند منفی)، در حالی که انرژی در روند معکوس تخلیه می شود [۱۸]. شکل (۵)



شکل-۵ طرح شماتیک باتری یونی فلزی

باتری های قابل شارژ، یکی از جذاب ترین دستگاه های ذخیره انرژی، دارای مزایای جذابی از جمله حفاظت از محیط زیست، هزینه های پایین نگهداری، بازده بالا در ذخیره سازی، پایداری چرخه بالا و عملکرد مناسب انرژی هستند [۳۵،۳۶]. مواد الکتروند نقش بسزایی در افزایش عملکرد الکتروشیمیایی باتری ها دارند. مواد الکتروند موجود بیشتر شامل سه نوع مکانیسم واکنش در فرایند شارژ / دشارژ است، یعنی واکنش های درونی، آلیاژی و تبدیل. موادی مانند گرافیت و سایر مواد کربنی عموماً دارای پتانسیل کاری کمی هستند و غالباً ظرفیت ویژه کمی دارند. به تازگی، برای بهبود عملکرد باتری، گزارش شده است که چندسازه های اکسید فلزی مشتق شده از MOF که به عنوان مواد الکتروند در باتری ها استفاده می شوند، دارای ویژگی های عالی الکتروشیمیایی هستند [۳۷-۷۱]. (جدول ۱)

۴-۱- باتری های لیتیوم-یون (LIB)

باتری های لیتیوم-یون (LIBs) به طور گسترده ای به عنوان دستگاه ذخیره انرژی در لوازم الکترونیکی مصرفی استفاده می شوند و در حال حاضر استاندارد صنعت خودروهای الکتریکی را دارند.

این باتری به دلیل قابلیت های خارق العاده چگالی انرژی بالا، چرخه طولانی، عملکرد بسیار خوب و سازگاری با محیط زیست، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و به طور گسترده ای در تلفن های همراه، لپ تاپ ها و سایر دستگاه های قابل حمل استفاده می شوند.

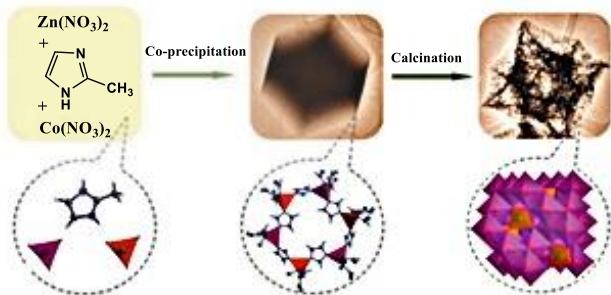
بیشتر LIB ها از یک آند گرافیت استفاده می کنند اما مواد این آند، برای LIB های نسل بعدی کافی نیست زیرا آنها از یک ظرفیت نظری محدود و قابلیت سرعت پایین رنج می برند [۷۲]. تلاش هایی برای بهبود ظرفیت باتری با جایگزینی گرافیت با مواد اکسید فلزی مشتق شده از MOF انجام شده است تا نیاز روزافزون به بهبود ظرفیت و عملکرد را برآورده سازد [۷۳-۷۴].

۴-۱-۱ چندسازه های اکسید فلزی مشتق شده از MOF

: M_xN_yO

در میان مواد اکسید فلزی مشتق شده از MOF، چندسازه های اکسید فلزی مشتق شده از MOF عملکرد ذخیره سازی لیتیوم را به عنوان ماده الکتروند در مقایسه با مواد تک اکسید فلز به طور قابل توجهی بهبود بخشیده اند. در یکی از مطالعات اولیه نشان داده شد که مواد آندی متشکل از Zn_2SnO_4 (ZTO)/ZIF-8 (چارچوب ایمیدازولات زئولیت، کلاس جدیدی از MOF) ظرفیت شارژ بالا و عمر چرخه خوبی را نشان می دهد [۷۵]. این کشف در مورد MOF ها گام مهمی در جهت بهبود خصوصیات الکتروشیمیایی مواد الکتروند برای LIBs فراهم کرده است.

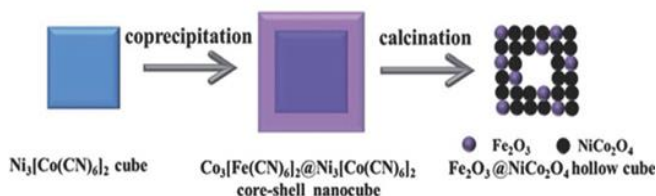
تقریباً همزمان با گزارش استفاده شده از ZIF، وو و همکاران وی [۷۶] ZIF های کارآمد چارچوب های ایمیدازولات زئولیت دوفلزی ناجور شامل یون های Zn و Co برای ساخت چند وجهی توخالی $Zn_xCo_3-xO_4$ متخلخل را گزارش کردند. شکل (۶)



شکل-۶ تهیه ZIF های دارای دو فلز و تبدیل آنها به چند وجهی توخالی اسپینل، $Zn_xCo_3-xO_4$ [۳].

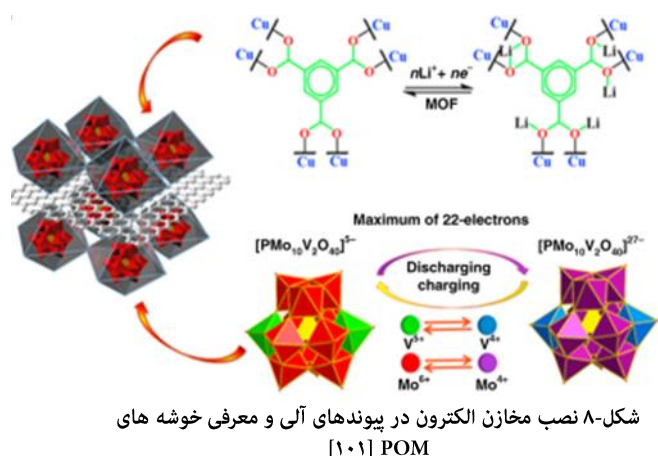
: M_xN_yO / M_xO

جدا از انواع چندسازه های اکسید فلزی که در بخش قبلی شرح داده شد، لازم به ذکر است که مخلوطی از اکسیدهای دو فلزی و اکسیدهای یک فلزی وجود دارد. این مواد به عنوان الکترودهای LIB عملکرد بسیار خوبی نیز دارند [۷۷-۷۸]. Fe_2O_3 و Co_3O_4 توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند و امیدوار کننده ترین مواد آند به حساب می آیند [۷۸]. همچنین پژوهشگران از روشی ساده برای تهیه ساختار در مقیاس نانو $Fe_2O_3 @ NiCo_2O_4$ استفاده کردند. (شکل ۷)



شکل-۷ روش ساخت نانومقیاس متخلخل $Fe_2O_3 @ NiCo_2O_4$ [۳]

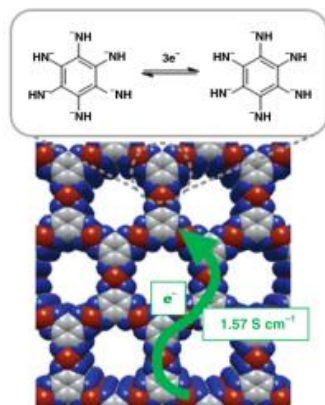
سنتز مشتق شده از MOF به عنوان الگو، یک روش آسان برای به دست آوردن مواد متخلخل برای LIB های پیشرفته است [۳].



استفاده از MOF های رسانای الکترونیکی:

ترکیب MOF های رسانای الکترونیکی در آندهای یون فلزی می تواند به اثربخشی این مواد کمک شایانی کند. به عنوان مثال، یک MOF مبتنی بر کبالت رسانا به عنوان یک ماده آند موثر برای SIBs گزارش شده است [۱۰۲].

این چارچوب از پیوند دهنده های هگزا آمینوبنزن (HAB) متصل شده توسط مراکز Co(II) تشکیل شده است. شکل (۹)



شکل ۹- ساختار چارچوب تهیه شده از هگزاآمینو بنزن و گره های کبالت [۱۰۲]

تخلخل برای تنظیم رسانایی یونی:

نظم و تخلخل دوربرد MOF می تواند عملکرد منحصر به فردی در تعدیل حمل و نقل یون داشته باشد. در SIBs، شعاع یونی بزرگ Na^+ منجر به انتشار آهسته در مقایسه با Li^+ می شود و داشتن مواد آند طراحی شده با مسیرهای حمل و نقل یونی در دسترس بسیار حائز اهمیت است.

در بیشتر چارچوب های مورد مطالعه برای آندهای LIB، از اتصال دهنده های به نسبت کوتاه مانند ۱،۴-بنزن دی کربوکسیلیک اسید، فوماریک اسید و فرمیک اسید استفاده می شود که MOF با اندازه منافذ کوچک را تولید می کنند [۱۰۳-۱۰۵]. پژوهشگران نشان دادند که اتصال دهنده های با طول

ساختار منحصر به فرد نانولوله های $Fe_2O_3/NiFe_2O_4$ و اثر هم افزایی یون ها توضیح می دهد که چرا این چندسازه می تواند عملکرد الکتروشیمیایی چشمگیری از خود نشان دهد [۷۹].

از این رو، مثالهای فوق نشان می دهد که چندسازه های اکسید فلز مبتنی بر MOF می تواند به عنوان مواد الکتروود LIB با ویژگی الکتروشیمیایی پیشرفته به طور موثری استفاده شود [۸۰-۸۲].

۴-۱-۲- چندسازه های کربن/اکسید فلز مشتق شده از MOF

در سالهای اخیر، نشان داده شده است که MOF ها پیش سازهای مناسبی در فرایند تهیه چندسازه های کربن/اکسید فلز هستند [۸۳، ۸۴]. برای این منظور می توان از مواد الکتروود کربن دار با توان بالا و چگالی انرژی بالا در LIB استفاده کرد.

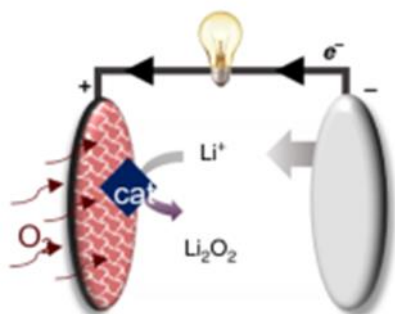
۴-۲- باتری های یون سدیم (SIB)

به دلیل هزینه کم، منابع طبیعی فراوان سدیم و مزایای ایجاد شده در پتانسیل کاهش اکسیداتیو، توجه قابل ملاحظه ای به باتری های یون سدیم (SIB) شده است [۹۳-۸۵]. مکانیسم های ذخیره سازی مشابه LIB ها، SIB ها را گزینه مناسبی برای LIB ها منظور می کند. تا به امروز، نمونه های کمی از چندسازه های اکسید فلز حاصل از MOF ها به عنوان مواد الکتروود SIBs وجود دارد. به تازگی، اکسیدهای فلزی دوتایی $MgFe_2O_4$ ، $CuFe_2O_4$ برپایه Fe به دلیل هزینه کم، ظرفیت نظری بالا و واکنش های ردوکس غنی، توجه بسیاری را به عنوان مواد آند SIB به خود جلب کرده اند [۹۴، ۹۵].

با استفاده از ساختارهای متنوع، ویژگی های فعال اکسایش ردوکس، تخلخل زیاد و شیمی میزبان- میهمان، MOF ها می توانند نقش اصلی را در آندهای باتری های یون فلزی بازی کنند. به عنوان مثال، مراکز فلزی فعال اکسایش و بخشهای لیگاند تثبیت کننده لیتیوم می توانند مقدار ذخیره شده یونهای لیتیوم را افزایش داده و بنابراین ظرفیت نظری را افزایش دهند. تخلخل ذاتی MOF ها می تواند باعث ذخیره برگشت پذیر یونهای فلزی شود و تماس سطحی قابل توجهی با محلول الکترولیت برای تسهیل انتقال یون فراهم کند [۱۸].

نصب مخازن الکترون:

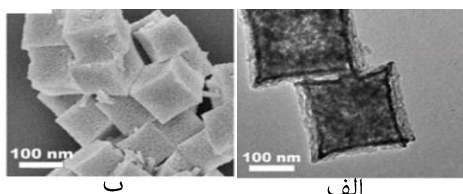
قابلیت تنظیم بالای MOF به ویژه برای نصب مخازن الکترونی جدید برای الکتروودهای باتری های یون فلزی سودمند است. بهره گیری از گره های فلزی ردوکس فعال در ساخت MOF و در مواد کاتدی و آندی بررسی شده است [۹۶-۹۹]. در گزارش های اخیر استراتژی طراحی MOF های مبتنی بر پلی اکسومتالات برای آندهای LIB گزارش شده است [۱۰۱-۱۰۰]. پلی اکسومتالات ردوکس فعال (POM) جاسازی و خروج یون Li^+ را به مقدار قابل توجهی افزایش می دهد، در حالی که پایداری واحد POM باعث افزایش قابلیت چرخه طولانی مدت این مواد می شود.


 شکل-۱۰ طرحواره یک سلول Li-O₂

کارایی و قابلیت تحرک باتری های Li-O₂ بیشتر با رویدادهای کاهش اکسایش در کاتد محدود می شود. افزون بر این، محصولات احیا کننده Li₂O و Li₂O₂ در الکترولیت های آلی کم محلول هستند، سطح کاتد را منفعل می کنند و با شارژ، بازیابی این گونه ها را دشوار می کنند. یک روش برای حل این مشکلات استفاده از کاتالیست برای تسهیل ORR و واکنش الکتروشیمیایی OER است [۱۸].

۴-۳-۱- چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF

ژنگ و همکارانش [۱۰۸]، اکسید کبالت-منگنز اسپینل متخلخل (Co-Mn-O) از طریق MOF های نانولوله مانند (شکل ۱۱) به عنوان پیش ساز را سنتز کرده و آن را به عنوان کاتالیست کاتدی برای LOB ها استفاده کرده اند. کاتالیست نانولوله متخلخل Co-Mn-O می تواند راندمان شارژ را افزایش دهد. ویژگی های برتر باتری ها را می توان به فعالیت کاتالیستی بالای Co-Mn-O و اثر هم افزایی ساختار متخلخل نسبت داد.



شکل-۱۱ الف) SEM (ب) TEM [2] از اکسید کبالت-منگنز اسپینل متخلخل (Co-Mn-O)

۴-۳-۲- چندسازه های کربن/اکسید فلز مشتق شده از MOF

تعداد زیادی از مطالعات برای کشف انواع کاتالیستهای کاتدی LOB انجام شده است. با این حال، اکثر کاتالیستهایی که بسیار فعال هستند نیز می توانند عوارض جانبی مانند تخریب الکترولیت در حین چرخه را تسریع کنند [۳].

ترکیب MOF های کاتالیستی چند منظوره در کاتدهای Li-O₂:

در یک مطالعه مقایسه ای از MOF های متفاوتی که به عنوان مواد کاتدی در سلولهای Li-O₂ استفاده می شود، نشان داده شد

بیشتر منجر به یک MOF با منافذ بزرگتر می شوند که برای تسهیل انتشار یون Na مناسب تر است. هم چنین افزایش سطح خارجی بلورهای MOF، با تغییر اندازه یا شکل ذرات، می تواند طول انتشار یونی را نیز کوتاه کند [۱۸].

MOF ها به عنوان کاتد یون فلزی:

برخلاف علاقه زیادی که به تولید آندهای یونی فلزی وجود دارد، مواد کاتدی هم باعث بهبود عملکرد باتری های یون فلزی می شوند. کاتدهای LIB و SIB معمولاً اکسیدهای فلزات واسطه یا فسفاتهای فلزی هستند، که در آنها اکسایش یون فلز واسطه مکان هایی برای جاسازی Li⁺ یا Na⁺ (و تخلیه معکوس) فراهم می کند. شایان ذکر است که MOF ها به عنوان کاتد یون فلزی به نسبت کمتر از نمونه های آند خود توسعه یافته اند. بیشتر کاتدهای MOF از زوج های تک اکسید ردوکس مانند Fe(III)/Fe(II)، Cu(II)/Cu(I)، استفاده می کنند که منجر به ظرفیت کم می شود. با این حال، استراتژی های طراحی نوظهور توصیف شده در این بررسی ها فرصت های زیادی را برای مواد کاتدی مبتنی بر MOF فراهم می کند.

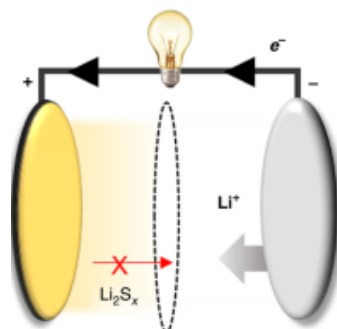
تطبیق پذیری شیمیایی MOF ها باعث می شود گره های فلزی ردوکس فعال چند الکترونی (به عنوان مثال، منگنز (IV) / منگنز (II)) و پیوند دهنده ها (به عنوان مثال، کینون ها) برای تولید ظرفیت های بالاتر مورد استفاده قرار گیرند [۱۸].

معیارهای طراحی:

همانطور که نشان داده شده است، می توان با انتخاب دقیق ویژگیهای MOF مانند تخلخل، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و رسانایی، اجزای باتری های یونی فلزی MOF را بهبود بخشید. در آینده MOF های طراحی شده برای باتری های فلزی یونی به طور قابل توجهی از افزایش ظرفیت ذخیره الکترون/یون بهره مند می شوند. MOF ها بعنوان مواد الکترود باتری های فلزی یونی به دلیل تراکم انرژی حجمی و وزنی کم در مقایسه با گزینه های ماده کاملاً غیرآلی یا آلی، مورد بررسی دقیق قرار گرفته اند. با این حال، پیشرفت ها و استراتژی های توسعه یافته در ۱۵ سال گذشته نشان می دهد که MOF ها می توانند در فناوری های باتری فلزی یونی نسل بعدی، به ویژه با افزایش تقاضا برای دستگاه های با کارایی بالا، جایگاهی در خور توجه داشته باشند [۱۸].

۴-۳-۳- باتری های لیتیوم - اکسیژن (LOB)

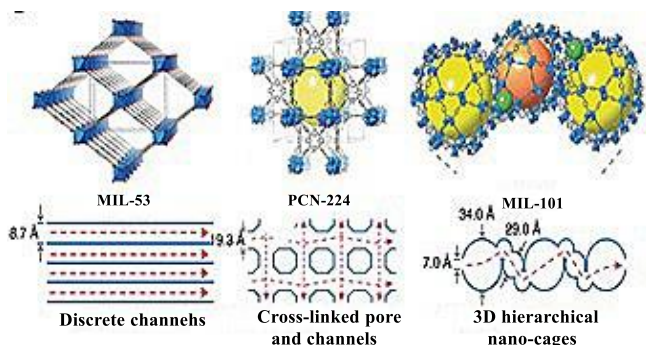
باتری های لیتیوم اکسیژن (Li-O₂)، که به آنها باتری های لیتیوم هوا نیز گفته می شود، معمولاً از آندهای فلزی لیتیوم و کربن متخلخل یا کاتد چندسازه ساخته می شوند یعنی جایی که واکنش ORR انجام می شود [۱۸]. (شکل ۱۰)



شکل-۱۲ طرحواره باتری Li-S شامل یک جدا کننده بین الکترودها

کپسول سازی فیزیکی پلی سولفیدها:

MOF ها بخاطر توانایی آنها برای ایجاد ثبات در تعاملات و برهم کنش های میزبان-میهمان برای کپسوله سازی پلی سولفیدها مناسب هستند. هندسه ها و روزنه های منافذ قابل تنظیم آنها می تواند انتشار یون را تسهیل کند که برای شارژ سریع و تخلیه این موضوع حیاتی است [۱۱۱-۱۱۲]. شکل (۱۳) هندسه منافذ و اندازه روزنه بر کپسول شدن پلی سولفید و سرعت انتقال بار تأثیر می گذارد و منافذ متصل شده از طریق کانال ها عملکرد بیشتری را نشان می دهد.



شکل-۱۳ طرحواره کپسول سازی فیزیکی پلی سولفیدها [۱۱۲]

علاوه بر این، ساختارهای باز و به نسبت انعطاف پذیر MOF می تواند انبساط حجمی بزرگ سولفور را در نتیجه کاهش به Li_2S در خود پذیرا باشد. جذب فیزیکی پلی سولفیدها در منافذ MOF نیز با ساختار میزبان در ارتباط است [۱۸]. اولین گزارش MOF استفاده شده در باتری های Li-S توسط تاراسکون و همکارانش در مورد MIL-100(Cr) است [۱۱۳]. آنها از روش انتشار مذاب استفاده کردند تا گوگرد را در منافذ MIL-100 (Cr) در کاتد چندسازه‌ی وارد کنند و افزایش ظرفیت قابل ملاحظه ای در نتیجه این امر مشاهده کردند. در همین راستا، MOF-525 (Cu) با دو سایت باز بهترین عملکرد را نشان می دهد [۱۱۴]. شکل (۱۴)

که MOF های حاوی مکان های فلزی آزاد، ظرفیت های ویژه برجسته ای را به نمایش می گذارند [۱۰۷].

به طور کلی، نتایج نشان می دهد انتخاب فلز مناسب برای تجزیه و بررسی طراحی سلولهایی با ظرفیت بالا بسیار مهم است. پژوهشگران همچنین، پیشنهاد کردند که منافذ کانال مانند MOF-74 باعث افزایش دسترسی O_2 بوسیله سایت های فلزی می شود. MOF دو فلزی MnCo-MOF-74 نیز به سلولها اجازه می دهد تا تقریباً کارایی دو برابر مشابه های تک فلزی خود را داشته باشند. پژوهشگران نشان دادند که دو فلز منگنز و کبالت هر دو بهره وری و برگشت پذیری فرایندهای متصور را افزایش می دهند و این نشان می دهد که MOF های چند فلزی با فعالیت کاتالستی هدفمند نامزدهای امیدوار کننده ای برای کاتد Li-O_2 هستند [۱۸].

معیارهای طراحی:

به طور کلی، باتری های Li-O_2 نویدبخش تأمین انرژی ذخیره سازی با ظرفیت بالا برای تأمین نیازهای آینده مصرف انرژی هستند و MOF ها مواد برجسته ای برای توسعه این فناوری هستند. از مهم ترین موانع MOF ها برای باتری های Li-O_2 که هنوز یک زمینه بسیار نوپا است محدودیت های حمل و نقل یونی و اصلاح ساختار منافذ این ترکیبات است که بایستی در راستای رفع آنها تلاش کرد.

MOF های طراحی شده در آینده برای کاتدهای Li-O_2 باید دارای مکان های فلزی آزاد برای قابلیت کاتالستی باشند، در حالت ایده آل از چندین گونه فلزی برای ORR بهینه سازی شده و اکسایش استفاده خواهد شد. با این حال، باید اطمینان حاصل شود که کاتالست به جای تخریب سایر گونه های آلی که ممکن است در همان ولتاژ ظاهر شوند، با واکنش های Li-O_2 همراستا است. ذکر این نکته ضروری است که MOF های چند فلزی را می توان در طی سنتز چارچوب یا از طریق اصلاح پس از سنتز نیز به دست آورد. [۱۸]

۴-۴- باتری های لیتیوم - گوگرد (Li-S)

در مقایسه با LIBs، این باتری های فلزی دارای ظرفیت های ویژه به مراتب بالاتر هستند، که باعث می شود آنها برای دستگاه های ذخیره انرژی پیشرفته بسیار جذاب بنظر برسند [۱۰۹].

در این بخش، بر چگونگی افزایش عملکرد MOF ها و انواع مواد کاتدی و جدا کننده در باتری های لیتیوم گوگرد (Li-S) و لیتیوم سلیوم (Li-Se) متمرکز می شویم. نکته قابل توجه آن که پیشرفت باتری های فلزی یونی Li-S وابسته به محدودیت عملکرد آنها بر اثر تبدیل چند الکترونی گوگرد عنصری به پلی سولفیدها است. بنابراین، یک چالش اساسی برای پیشرفت باتری های Li-S، محدودیت آنها به دلیل "اثر شاتل پلی سولفیدی" است که در آن پلی سولفیدهای محلول می توانند از کاتد شسته شده و در طی چرخه عملکرد سطح الکترودها را منفعل کنند [۱۱۰]. شکل (۱۲)



شکل-۱۵ میکرو حفره ها در جداکننده های چندسازه MOF انتشار پلی سولفید را محدود می کنند. [۱۱۴]

ریخت شناسی، اندازه و پراکندگی پارامترهای دیگری است که می تواند برای تهیه جداکننده های MOF مطلوب بهینه سازی شود.

تعمیم استراتژی های Li-S به Li-Se :

باتری های لیتیوم-سلنیوم به تازگی به دلیل تراکم بالای انرژی حجمی مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند [۱۱۶].

باتری های Li-Se در مقایسه با نمونه های Li-S خود، سرعت و عملکرد چرخه و همچنین ولتاژ خروجی بیشتری را نشان داده اند. با وجود این مزایا، باتری های Li-Se نیز با چندین چالش اساسی روبرو هستند. کاتد Se به دلیل کمبود فضای خالی در ساختار شبکه خود، حجم گسترده ای را تجربه می کند. اگرچه Se رسانایی الکتریکی بسیار بالاتری نسبت به S دارد، اما رسانایی کاتد برای تقویت انتقال یون/ الکترون هنوز به بهبود بیشتری نیاز دارد.

در حال حاضر، MOF ها فقط به عنوان پیش ماده برق کافت برای ایجاد چارچوب های کربنی متخلخل برای مواد باتری Li-Se مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۱۷، ۱۱۸].

معیارهای طراحی:

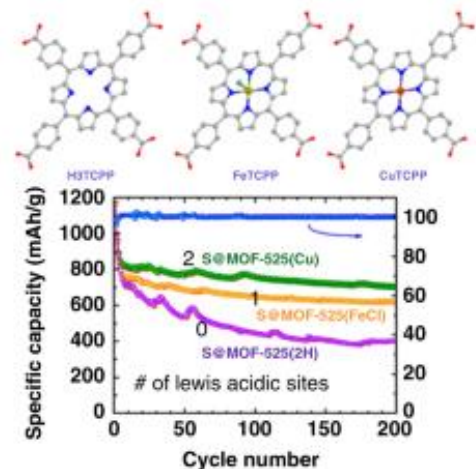
MOF به عنوان میزبان کاتد گوگرد و جدا کننده در باتری های Li-S پتانسیل بالایی از خود نشان داده است.

MOF های دارای مکان های اسیدی لوئیس و پیوند دهنده های حاوی N بیشتر، تمایل بالایی برای پلی سولفیدها نشان می دهند.

اندازه های دهانه ورودی MOF ها نیز باید به دقت تنظیم شود تا بین حفظ گوگرد و مقدار انتقال الکترون Li تعادل برقرار شود.

افزون بر این، طول انتشار یون/الکترون تحت تأثیر اندازه ذرات مواد میزبان قرار می گیرد، جایی که اندازه ذرات کوچکتر انتقال بار با سرعت بالا را ترجیح می دهد.

افزایش رسانایی (یونی و الکترونی) میزبان های MOF روش دیگری برای دستیابی به باتری های با سرعت بالا و ظرفیت بالا است. همچنین، MOF ها با اندازه بلور به دقت تنظیم شده هنگامی که به عنوان جدا کننده استفاده می شوند، عملکرد پیشرفته ای را نشان می دهند. این استراتژی های طراحی



شکل-۱۴ افزایش تعداد مکانهای فلزی اسیدی لوئیس جذب شیمیایی پلی سولفیدها را افزایش می دهد.

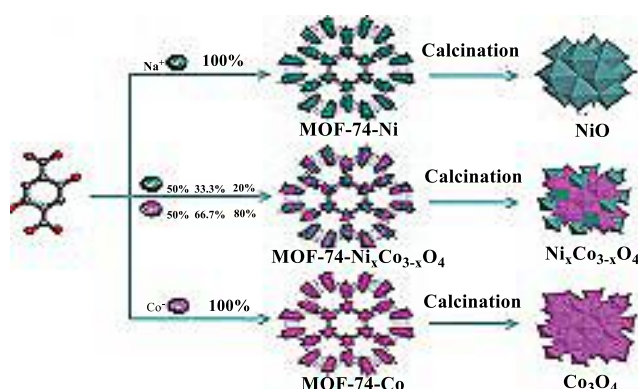
ویژگی عایق بندی S و Li_2S به طور قابل توجهی استفاده موثر از مواد فعال را محدود می کند و نیاز به استفاده از مواد افزودنی رسانا برای برقراری تماس الکتریکی را ضروری می کند. اگرچه بیشتر MOF ها از نظر الکترونی رسانا نیستند، واکنش های اکسایش ردوکس موضعی با استفاده از افزودنی های رسانا انجام شده است.

این چندسازه ها با دارا بودن ویژگی نظیر مساحت سطح بالا و قابلیت تنظیم شیمیایی MOF ها با ویژگی رسانش پلیمرها و مواد کربنی، چند منظوره محسوب می شوند. علاوه بر این، تخلخل بالای MOF ها هدایت یونی جهت دار را فراهم می کند که می تواند سینتیک شارژ/دشارژ سریعتر را امکان پذیر کند. تعدیل اندازه ذرات فیزیکی و مورفولوژی MOF استراتژی دیگری برای افزایش همزمان انتقال بار و جذب گوگرد است. کاهش اندازه ذرات طول انتشار را کوتاه می کند که این امر به خودی خود باعث تبدیل سریعتر و کارآمدتر می شود. به عنوان مثال، عملکرد چرخه ZIF-8 در اندازه نانو در مقایسه با سایر MOF های معمول با اندازه ذرات بزرگتر به طور قابل توجهی بهبود یافته است [۱۱۱]. به عنوان یک استراتژی کلی، کاهش اندازه ذرات MOF های منجر به کاهش طول انتشار، بهبود انتقال یون و الکترون در داخل ماده می شود [۱۱۱، ۱۱۲].

جداکننده های Li-S MOF:

افزون بر کاربردشان به عنوان مواد کاتدی، MOF ها به عنوان جداکننده در باتری های Li-S نیز مورد بررسی قرار گرفته اند. یک جدا کننده مبتنی بر MOF به عنوان "الک یونی" برای حمل و نقل یونهای لیتیوم، در حالی که از مهاجرت پلی سولفیدهای محلول به آند جلوگیری می کند، توسعه داده شده است.

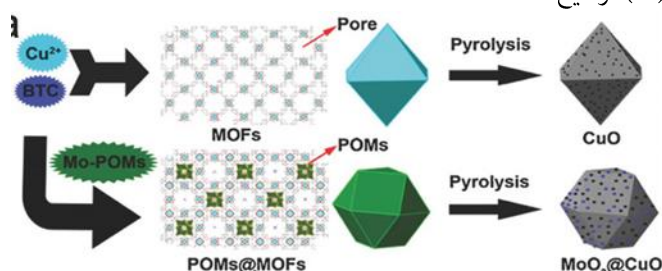
با یک اکسید فلز برای کاربردهای ابرخازن مشاهده کردند. در این پژوهش، NiO ، Co_3O_4 و سه نوع نانوذرات $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ از ساختارهای MOF-74 حاوی فلزات متفاوت دو ظرفیتی (MOF-74-Ni، MOF-74-Co، MOF-74-NiCo) استفاده شد. روند ساخت سه نمونه در شکل (۱۷) نشان داده شده است. به دلیل ساختار نانو توخالی خاص و مساحت سطح وسیع، عملکرد فوق العاده الکتروشیمیایی از خود نشان می‌دهند.



شکل ۱۷- نمودار طرح‌واره از مواد متفاوت اکسید فلز مشتق شده از کریستال‌های چند متغیره MOF-74 [۳]

۵-۱-۲- $\text{M}_x\text{O} / \text{N}_y\text{O}$

افزون بر این، پژوهش‌ها نشان داده است که استفاده از POMs @ MOFs (پلی اکسومتالات) به عنوان الگو می‌تواند قابلیت پراکندگی و تخلخل ترکیبات اکسید فلز را بهبود بخشد. چندسازه‌های $\text{CuO} @ \text{MoO}_3$ از طریق این روش توسط ژنگ و همکارانش سنتز شدند [۱۴۴]. فرایند در شکل (۱۸) توضیح داده شده است.



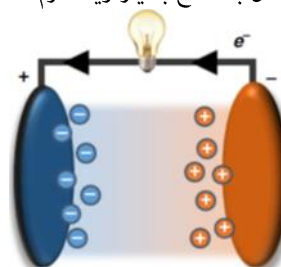
شکل ۱۸- سنتز متخلخل $\text{MoO}_3 @ \text{CuO}$ توسط تجزیه در اثر تجزیه و تحلیل الگوی POMs @ MOFs

با این حال، نانوسازه‌های اکسید فلز ترکیبی مانند کره‌های توخالی NiO / ZnO دو پوسته لایه ای مشتق شده از MOF شکل (۱۹) که عملکرد بالایی را نشان داده اند، توسط لی و همکارانش به وی معرفی شده است [۱۴۵].

نویدبخش کشف‌های بیشتر MOF ها در باتری های Li-S / Li-Se است [۱۸].

۵- ابرخازن‌ها

ابرخازن یا خازن های دو لایه الکتروشیمیایی با تجمع ولتاژ و آزادسازی یون‌ها در رابط های الکترود - الکترولیت کار می‌کنند. (شکل ۱۶) انرژی موجود در یک ابرخازن، بیشتر از طریق تبدیل الکتروشیمیایی مانند باتری، در جداسازی الکترواستاتیک جفت های یونی باردار در سطح الکترود ذخیره می‌شود. با توجه به اینکه ذخیره انرژی فقط در سطح الکترودها اتفاق می‌افتد، مواد الکترود متخلخل با سطح بسیار زیاد لازم هستند [۱۸].



شکل ۱۶- طرح‌واره یک ابرخازن [۱۸]

یک ابرخازن که به عنوان یک دستگاه ذخیره انرژی با تراکم توان بالا شناخته می‌شود، عملکرد بسیار خوبی دارد و طول عمر آن چرخه طولانی دارد. به دلیل افزایش ذخیره سازی الزامات تبدیل انرژی، این دستگاه‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۱۹۰، ۱۲۰]. با این حال، تراکم انرژی به نسبت کم مانع استفاده از آن در مناطقی می‌شود که برای کاربردهای عملی به انرژی و نیرو نیاز است [۱۲۱، ۱۲۲]. برای تأمین همزمان انرژی بالا و توان بالا، انواع متفاوتی از الکترودها مانند مواد کربنی و اکسیدهای فلزات واسطه به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۲۳-۱۴۰]. اکسیدهای فلزی مشتق شده از MOF و چندسازه‌های اکسید فلز/کربن پتانسیل زیادی به عنوان مواد الکترود برای ابرخازن‌ها دارند [۱۲۵، ۱۲۶]. ویژگی‌های الکتروشیمیایی آنها در جدول ۲ نشان داده شده است.

۵-۱- چندسازه‌های اکسید فلز مشتق شده از MOF

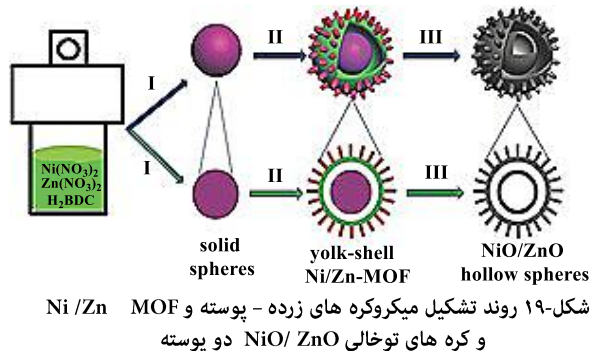
۵-۱-۱- $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}$

به تازگی، سالونکه و همکارانش [۱۴۱] تحولات نانوساختارهای اکسید فلز متخلخل مشتق شده از MOF و نانوسازه‌ها برای کاربردهای ابرخازن را مرور کرده اند. چن و همکاران او [۱۴۲] از فلز ترکیبی جدید $\text{ZnCo}_2\text{O}_4(\text{BTC})_2(\text{DMF}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ به عنوان پیش ماده برای بدست آوردن بهترین نمونه (ذرات ZnCo_2O_4 دارای سطح زیاد) در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت استفاده کردند. به دنبال ZnCo_2O_4 بالا، چن و همکارانش، او [۱۴۳] عملکرد مفید الکتروشیمیایی سایر چندسازه‌های اکسید فلز MOF تولید شده (نانوذرات $\text{Ni}_x\text{Co}_3 - \text{xO}_4$) را در مقایسه

های اکسید فلز مشتق از MOF، می توان از راه های زیر استفاده کرد: (۱) مواد کربنی می تواند عملکرد الکتروشیمیایی چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF را به عنوان مواد الکترود بهبود بخشد. (۲) سطح کم الکترود منجر به ایجاد یک سطح تماس کوچک بین ماده الکترود و الکترولیت می شود که بر عملکرد الکتروشیمیایی آن تأثیر می گذارد. یک روش ساده پیش گرم کردن پیش ماده MOF در جو نیتروژن قبل از عملیات حرارتی در هوا است که می تواند سطح چندسازه های اکسید فلزات مشتق شده از MOF را بسیار افزایش دهد. سطح تماس بین ماده الکترود و الکترولیت افزایش می یابد و بنابراین می توان عملکرد الکتروشیمیایی را بهبود بخشید. (۳) تبلور بالای اکسیدهای فلزی مشتق شده از MOF فاصله انتشار الکترولیت را در منافذ اکسید فلز محدود می کند. برای حل این مشکل، یک روش کاهش مستقیم تبلور مواد اکسید فلز مشتق شده از MOF است و روش دیگر بهینه سازی شرایط گرمایش است. هر دوی این روش ها می توانند فاصله انتشار الکترولیت در منافذ اکسید فلز را بهبود بخشند. در نهایت بایستی اشاره شود که با توجه به تحقیقات فزاینده در مورد MOF ها و چندسازه های آن ها احتمالاً در آینده شاهد رشد روزافزون استفاده از این مواد در کاربردهای اشاره شده در این مقاله خواهیم بود.

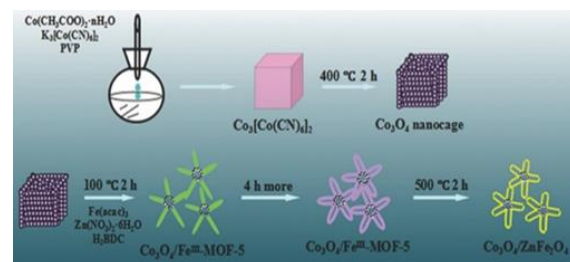
تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله به واسطه حمایت مالی از دانشگاه الزهرا تشکر و قدردانی می کنند.



M_xN_yO / M_xO -۵-۱-۳

جالب توجه است که کاوش MOF ها به عنوان پیش نمونه ها و قالب ها، یک نانوحندسازه توخالی $Co_3O_4/ZnFe_2O_4$ متخلخل ستاره دریایی شکل جدید، با یک روش هیدروترمال آسان و گام به گام سنتز شد. (شکل ۲۰) این عملکرد خوب ماده $Co_3O_4/ZnFe_2O_4$ متخلخل شکل شبیه ستاره دریایی را قادر می سازد تا یک ماده الکترود مناسب برای ابر خازن ها باشد. بر این اساس، چنین موادی ممکن است در ابر خازن ها کاربردهای بالقوه زیادی داشته باشند [۱۴۶].



۵-۲- چندسازه های کربن/اکسید فلز مشتق شده از MOF

مواد اکسید فلزی نگهدارنده کربن پایداری بهتری نسبت به اکسیدهای فلزی در کاربردهای ابرخازن ها فراهم می کنند. کربن ناشی از پیش ماده MOF نیز به بهبود ظرفیت کلی الکترود کمک می کند. افزودن مواد کربنی به طور موثری می تواند ویژگی اکسید فلز مشتق شده از MOF را به عنوان مواد الکترود ابر خازن ها افزایش دهد [۳].

۶- نتیجه گیری

با وجود دیدگاه هایی که بررسی کردیم اما بازهم مشکلات اساسی در زمینه کاربرد چارچوب های فلز-آلی در باتری ها وجود دارد که این مشکلات به شرح زیر است: (۱) مقاومت کلی به دلیل هدایت الکتریکی ضعیف در سرعت تخلیه شارژ بالاتر، به طور کلی زیاد است. (۲) سطح الکترود کم است و در نتیجه سطح تماس کمی بین ماده الکترود و الکترولیت ایجاد می شود. (۳) تبلور بالای چندسازه های اکسید فلز مشتق شده از MOF فاصله انتشار الکترولیت را در منافذ اکسیدهای فلز محدود می کند. برای افزایش ویژگی الکتروشیمیایی چندسازه-

جدول-۱

	MOFs	Sample	Voltage range [V]	RCa) [mA h g ⁻¹ /cycles]	CDb) [mA g ⁻¹]	DCCc)/ CCd) [mA h g ⁻¹]	CEe) [%]	Ref
LIBs	ZIF-8	Zn ₂ SnO ₄	0.01-3.0	349.2/20	500	1125.7/369.2	-	40
	Zn-Co-ZIFs-0.33	Zn _x Co _{3-x} O ₄	0.01-3.0	990/50	100	1272/969	76.2	41
	NMOFs	CoFe ₂ O ₄	0.01-3.0	1043/200	900	1352/1190	85.3	42
	MIL-101(Cr)	Cr ₂ O ₃ @TiO ₂	0.05-3.0	510/500	450	1138/-	-	43
	NMOFs	NiFe ₂ O ₄	0.05-3.0	975/200	900	1245/1152	-	44
	Mn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ·nH ₂ O	Mn _{1.8} Fe _{1.2} O ₄	0.01-3.0	-/60	200	827/-	-	45
	Bimetallic MOFs	Fe ₂ O ₃ -CuO	0.01-3.0	774/120	500	1070/795	74	46
	PBA Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₂	ZnO/Co ₃ O ₄	0.01-3.0	957/100	100	968/-	95	47
	Co-V-MOF	Co ₃ V ₂ O ₈	0.005-2.5	-/100	1000	940/-	≈100	48
	Fe ₂ Ni MIL-88	NiFe ₂ O ₄ @TiO ₂	0.01-3.0	642/200	500	662/535	-	49
	ZIF-67	NiCo ₂ O ₄ /NiO	0.01-3.0	1184/200	250	1466/1223	97	50
	PB	ZnO/ZnFe ₂ O ₄	0.01-3.0	-/100	200	592.3/-	99	51
	ZnFe PBA	ZnO/ZnFe ₂ O ₄	0-3.0	1079.6/100	100	1311.4/902.7	96	52
	FeIII-MOF-5	ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /C	0.005-3.0	936.9/100	100	1070.3/	98	53
	Zn-Fe-ZIF	ZnFe ₂ O ₄ /C@NCNT	0.01-3.0	1034/100	100	756/-	98	54
	Cu-Co-ZIF	CuCo ₂ O ₄ @C	0.005-3.0	1535/100	200	1497/-	≈100	55
	Fe(Co)-MOF	Co _x Fe _{3-x} O ₄ /C	0.01-3.0	-/500	1000	804/803	99.8	56
	Zn-Co-MOF/Ni	ZnCo ₂ O ₄ -ZnO-C	0.01-3.0	704/200	200	998.4/-	-	57
	FeIII-MOF-5	ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /C	0.005-3.0	1060/100	500	1390/-	≈100	58
	Zn-Fe-ZIF	ZnFe ₂ O ₄ /C@NCNT	0.01-3.0	844/100	100	2192/1121	51.1	59
	Cu-Co-ZIF	CuCo ₂ O ₄ @C	0.005-3.0	-/50	100	740/-	≈99	60
	Fe(Co)-MOF	Co _x Fe _{3-x} O ₄ /C	0.01-3.0	-/250	100	612/-	99.1	61
	Zn-Co-MOF/Ni	ZnCo ₂ O ₄ -ZnO-C	0.01-3.0	1184.4/150	100	-/-	99.1	62
	ZnCo-MOF	ZnO/ZnCo ₂ O ₄ /C	0.01-3.0	-/250	500	669/-	-	63
	PBC and Na ₃ VO ₄	Fe ₃ O ₄ /VOx@C	0.01-3.0	742/400	500	308/-	≈100	64
	Lithium-doped Ti-MOF	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	0.01-3.0	277/700	500	343/253	73.8	65
	ZIF-8	C-ZnCo ₂ O ₄ -ZnO	0-3.0	1318/150	200	1311/898	≈100	66
SIBs	PB MOFs	CoFe ₂ O ₄	0.005-3.0	360/50	50	-/-	91.4	67
	MOF Fe ₄ (Fe(CN) ₆) ₃	MgFe ₂ O ₄	0.005-3.0	135/150	50	406/207	51	68
LOBs	NMOFs	Co-Mn-O	2.0-4.5	-/-	-	7653/-	95	69
	Fe(III)-MOF-5	ZnO/ZnFe ₂ O ₄ /C	2.0-4.5	-/-	300	11410/-	-	70



جدول-۲

MOFs	Sample	Voltage range [V]	Electrolyte	Rate [A g ⁻¹]	SCa) [F g ⁻¹]	CRb) [%]	EDc) [W h kg ⁻¹]/PDD [W kg ⁻¹]	Ref.
JUC-155	ZnCo ₂ O ₄	0.05–0.45	6 m KOH	–	451	97.9	–/–	126
POMs@MOFs	MoO ₃ @CuO	–0.3 to 0.5	1 m LiOH	1	86.3	88.5	7.9/8726	127
MOF-74	NixCo ₃ –xO ₄	0–0.5	6 m KOH	1	797	75	–/–	128
ZIF-67	Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄	0–1.6	6 m KOH	1	126.1	79.6	50.6/ 856	129
Zn/Ni-MOF	Zn _{0.65} Ni _{0.35} O	0–0.5	2 m KOH	1	471.1	81.3	–/–	130
Heterobimetallic MOF	ZnO/NiO	0–0.4	3 m KOH	0.5	172.9	97.5	–/–	131
Ni-Zn MOF	NiO/ZnO	0–0.5	3 m KOH	1.3	497	–	–/–	132
Mn-Co-ZIF	MnCo ₂ O ₄	0–0.6	2 m KOH	1	1763	95	54.15/ 324.9	133
FeIII-MOF-5	Co ₃ O ₄ /ZnFe ₂ O ₄	–0.9 to 0.6	6 m KOH	1	326	80.7	82.5/675	134
POM@MOF	MoO ₂ @Cu@C	0–0.4	PVA-KOH	1	28.33	91	2.58/86.8	135
Co-MOF	(Co _{0.94} Fe _{0.06}) ₃ O ₄ @CON	–0.2 to 0.6	1 m KOH	1	169	≈60	–/–	136
ZIF-8	ZnO@C@NiCo ₂ O ₄	0–0.8	2 m KOH	5	2650	76	–/–	136
2D Co-MOF	CC@NiCo ₂ O ₄	1.1–1.7	2 m KOH	–	1055.3	86.7	27.3/22.9	138
ZIF-67	Graphene/NixCo ₃ –xO ₄	0.1–0.35	2 m KOH	1	2870.8	81	50.2/750	139



performance hybrid supercapacitors." *J. Mater. Chem. A* 5.1: 292-302, (2017.)

[12] Morris, Stacy M., Pasquale F. Fulvio, and Mietek Jaroniec. "Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides." *J. Amer. Chem. Soc.* 130.45: 15210-15216, (2008).

[13] Gonçalves, Alexandre AS, et al. "One-pot synthesis of MeAl_2O_4 (Me= Ni, Co, or Cu) supported on γ - Al_2O_3 with ultralarge mesopores: enhancing interfacial defects in γ - Al_2O_3 to facilitate the formation of spinel structures at lower temperatures." *Chem. Mater.* 30.2: 436-446, (2018).

[14] Kumari, Vandana, and Asim Bhaumik. "Mesoporous ZnAl_2O_4 : an efficient adsorbent for the removal of arsenic from contaminated water." *Dalton Trans.* 44.26: 11843-11851, (2015).

[15] Feng, Shaojie, Wu Yang, and Zhongbing Wang. "Synthesis of porous NiFe_2O_4 microparticles and its catalytic properties for methane combustion." *Mater. Sci. Eng.: B* 176.18: 1509-1512, (2011).

[16] Pal, Nabanita, Manidipa Paul, and Asim Bhaumik. "New mesoporous perovskite ZnTiO_3 and its excellent catalytic activity in liquid phase organic transformations." *Appl. Catal. A*: 393.1-2 (2011): 153-160.

[17] Cao, Jianliang, et al. "Mesoporous CuO/ZrO_2 nanocatalysts: synthesis, characterization and low-temperature CO oxidation activities." *J. Porous Mater.* 18.6 667-672, (2011).

[18] Baumann, Avery E., et al. "Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices." *Commun. Chem.* 2.1, 1-14, (2019).

[19] Zheng, Dong, et al. "Reduction mechanism of sulfur in lithium-sulfur battery: From elemental sulfur to polysulfide." *J. Power Sources* 301,312-316, (2016).

[20] Mehtab, Tahira, et al. "Metal-organic frameworks for energy storage devices: batteries and supercapacitors." *J. Energy Storage* 21, 632-646, (2019).

[1] Wang, Min-Qiang, et al. "Carbon nanotubes implanted manganese-based MOFs for simultaneous detection of biomolecules in body fluids" *Analyst*, 141.4 1279-1285. (2016).

[2] Mirzadeh, Elham, et al. "Synthesis of nanomaterials with desirable morphologies from metal-organic frameworks for various applications" *CrystEngComm*, 18 7410-7424, (2016).

[3] Li, Yan, et al. "MOF-derived metal oxide composites for advanced electrochemical energy storage." *Small* 14.25: 1704435. (2018).

[4] Wang, Yang, et al. "Application of MOFs-derived mixed metal oxides in energy storage." *J. Electroanal. Chem.* : 114576. (2020).

[5] Kaneti, Yusuf Valentino, et al. "Nanoarchitected design of porous materials and nanocomposites from metal-organic frameworks." *Adv. Mater.* 29.12: 1604898, (2017.)

[6] Song, Yonghai, et al. "Metal/metal oxide nanostructures derived from metal-organic frameworks." *RSC adv.* 5.10 (2015): 7267-7279.

[7] Fateeva, Alexandra, et al. "Synthesis, structure, characterization, and redox properties of the porous MIL-68 (Fe) solid." *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010.24,3789-3794, (2010).

[8] Dang, Song, Qi-Long Zhu, and Qiang Xu. "Nanomaterials derived from metal-organic frameworks." *Nat. Rev. Mater.* 3.1, 1-14, (2017).

[9] Li, Yan, et al. "MOF-derived metal oxide composites for advanced electrochemical energy storage." *Small* 14.25: 1704435, (2018).

[10] Salunkhe, Rahul R., et al. "Fabrication of symmetric supercapacitors based on MOF-derived nanoporous carbons." *J. Mater. Chem. A* 2.46, 19848-19854, (2014).

[11] Wang, Rutao, et al. "Engineering metal organic framework derived 3D nanostructures for high



- [32] Thomas-Hillman, Ieuan, et al. "Realising the environmental benefits of metal-organic frameworks: recent advances in microwave synthesis." *J. Mater. Chem. A* 6.25 11564-11581, (2018).
- [33] Khan, Nazmul Abedin, and Sung Hwa Jhung. "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction." *Coord. Chem. Rev.* 285 11-23. (2015).
- [34] Zhang, Yidong, et al. "MoO₂@ Cu@ C composites prepared by using polyoxometalates@ metal-organic frameworks as template for all-solid-state flexible supercapacitor." *Electrochim. Acta* 188 490-498, (2016).
- [35] Lee, Ji-Hoon, et al. "Metal-Organic Framework Cathodes Based on a Vanadium Hexacyanoferrate Prussian Blue Analogue for High-Performance Aqueous Rechargeable Batteries." *Adv. Energy Mater.* 7.2 1601491. (2017).
- [36] Qian, Yuhong, et al. "A metal-free ORR/OER bifunctional electrocatalyst derived from metal-organic frameworks for rechargeable Zn-Air batteries." *Carbon* 111 641-650. (2017).
- [37] Wang, Buxue, et al. "Cr₂O₃@ TiO₂ yolk/shell octahedrons derived from a metal-organic framework for high-performance lithium-ion batteries." *Micropor. Mesopor. Mater.* 203 86-90. (2015).
- [38] Zou, Feng, et al. "MOF-derived porous ZnO/ZnFe₂O₄/C octahedra with hollow interiors for high-rate lithium-ion batteries." *Adv. Mater.* 26.38 6622-6628, (2014).
- [39] Zhang, Xiaojie, et al. "Porous CoFe₂O₄ nanocubes derived from metal-organic frameworks as high-performance anode for sodium ion batteries." *J. Colloid Interface Sci. J Colloid Interf Sci* 499 145-150, (2017).
- [40] Yin, Wei, et al. "Metal-organic framework derived ZnO/ZnFe₂O₄/C nanocages as stable cathode material for reversible lithium-oxygen batteries ACS Appl. Mater. Interfaces 7.8 4947-4954. (2015).
- [21] Wu, Yang, et al. "Electron highways into nanochannels of covalent organic frameworks for high electrical conductivity and energy storage." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11.8 7661-7665. (2019).
- [22] Xu, Guiyin, et al. "Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors." *Mater. today* 20.4 191-209. (2017).
- [23] Bon, Volodymyr. "Metal-organic frameworks for energy-related applications." *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 4 44-49. (2017).
- [24] Zhao, Ruo, et al. "Metal-organic frameworks for batteries." *Joule* 2.11 2235-2259. (2018).
- [25] Eddaoudi, Mohamed, et al. "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage." *Science* 295.5554 469-472. (2002).
- [26] Zhou, Han, et al. "A universal synthetic route to carbon nanotube/transition metal oxide nano-composites for lithium ion batteries and electrochemical capacitors." *Sci. Rep.* 6.1 1-11. (2016).
- [27] Chen, Zhijie, et al. "Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs." *Coord. Chem. Rev.* 386 32-49. (2019).
- [28] Sun, Lei, et al. "Million-fold electrical conductivity enhancement in Fe₂ (DEBDC) versus Mn₂ (DEBDC)(E= S, O)." *J. Amer. Chem. Soc.* 137.19 6164-6167. (2015).
- [29] Kung, Chung-Wei, et al. "Inorganic "conductive glass" approach to rendering mesoporous metal-organic frameworks electronically conductive and chemically responsive." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10.36 30532-30540. (2018).
- [30] Wang, Timothy C., et al. "Rendering high surface area, mesoporous metal-organic frameworks electronically conductive." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9.14 12584-12591. (2017).
- [31] Isaeva, V. I., and L. M. Kustov. "Microwave activation as an alternative production of metal-organic frameworks." *Russ. Chem. Bull.* 65.9 2103-2114. (2016).



exchange metal-organic framework for superior lithium-ion batteries." *Electrochim. Acta* 222 (2016): 1021-1028.

[51] Xia, Yuan, et al. "MOF-derived porous $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanotubes with excellent performance in lithium-ion batteries." *ChemElectroChem* 3.2 (2016): 299-308.

[52] Wang, Lijuan, et al. "MOF-templated thermolysis for porous $\text{CuO/Cu}_2\text{O@CeO}_2$ anode material of lithium-ion batteries with high rate performance." *J. Mater. Sci.* 52.12 (2017): 7140-7148.

[53] Huang, Gang, 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." *Nanoscale* 6.10 (2014): 5509-5515.

[54] Huang, Gang, 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. Mater. Chem. A* 2.21 (2014): 8048-8053.

[55] Huang, Gang, et al. "Core-Shell $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Nanorods: An Anode Material with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries." *Chemistry-A Eur. J.* 20.35 (2014): 11214-11219.

[56] Sun, Chencheng, et al. "MOF-directed templating synthesis of a porous multicomponent dodecahedron with hollow interiors for enhanced lithium-ion battery anodes." *J. Mater. Chem. A* 3.16 (2015): 8483-8488.

[57] Yang, Xia, et al. "Preparation of porous $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$ composite from metal organic frameworks and its applications for lithium ion batteries." *Chem. Eng. J.* 308 (2017): 340-346.

[58] Cai, Daoping, Hongbing Zhan, and Taihong Wang. "MOF-derived porous $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid nanostructures as advanced anode materials for lithium ion batteries." *Mater. Lett.* 197 (2017): 241-244.

[59] Zou, Feng, et al. "MOF-derived porous $\text{ZnO/ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ octahedra with hollow interiors for high-rate lithium-ion batteries." *Adv. Mater.* 26.38 (2014): 6622-6628.

[41] Zheng, Xiangzhen, et al. "Metal-organic frameworks: Promising materials for enhancing electrochemical properties of nanostructured Zn_2SnO_4 anode in Li-ion batteries." *CrystEngComm* 14.6 (2012): 2112-2116.

[42] Wu, Renbing, et al. "Porous Spinel $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ hollow polyhedra templated for high-rate lithium-ion batteries." *ACS nano* 8.6 (2014): 6297-6303.

[43] Guo, Hong, et al. "General design of hollow porous CoFe_2O_4 nanocubes from metal-organic frameworks with extraordinary lithium storage." *Nanoscale* 6.24 (2014): 15168-15174.

[44] Wang, Buxue, et al. " $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ yolk/shell octahedrons derived from a metal-organic framework for high-performance lithium-ion batteries." *Micropor. Mater.* 203 (2015): 86-90.

[45] Guo, Hong, et al. "Self-assembly formation of hollow Ni-Fe-O nanocage architectures by metal-organic frameworks with high-performance lithium storage." *Sci. rep.* 5.1 (2015): 1-10.

[46] Zheng, Fangcai, et al. "Metal-organic framework-derived porous $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ nanocubes with an interconnected channel structure as high-performance anodes for lithium ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 3.6 (2015): 2815-2824.

[47] Yang, Xia, et al. "Lithium ion battery application of porous composite oxide microcubes prepared via metal-organic frameworks." *J. Power Sourc.* 284 (2015): 109-114.

[48] Zhu, Dequan, et al. "MOF-derived self-assembled $\text{ZnO/Co}_3\text{O}_4$ nanocomposite clusters as high-performance anodes for lithium-ion batteries." *Dalton trans.* 44.38 (2015): 16946-16952.

[49] Sambandam, Balaji, et al. "Metal-organic framework-combustion: a new, cost-effective and one-pot technique to produce a porous $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ microsphere anode for high energy lithium ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 4.38 (2016): 14605-14613.

[50] Xu, Wangwang, et al. "Integrated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composite hollow polyhedrons prepared via cation-



- [70] Zhang, Jian, et al. "Porous cobalt-manganese oxide nanocubes derived from metal organic frameworks as a cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries." *Nanoscale* 7.2 720-726, (2015).
- [71] Yin, Wei, et al. "Metal-organic framework derived ZnO/ZnFe₂O₄/C nanocages as stable cathode material for reversible lithium-oxygen batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.8 4947-4954, (2015).
- [72] Wang, Yuan-Yuan, et al. "Diamondoid-structured polymolybdate-based metal-organic frameworks as high-capacity anodes for lithium-ion batteries." *Chem. Commun.* 53.37 5204-5207, (2017).
- [73] Zhou, Xin, et al. "Nanosheet-assembled ZnFe₂O₄ hollow microspheres for high-sensitive acetone sensor." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.28 15414-15421. (2015).
- [74] Zhou, Xin, et al. "Nanosheet-assembled ZnFe₂O₄ hollow microspheres for high-sensitive acetone sensor." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.28, 15414-15421. (2015).
- [75] Zheng, Xiangzhen, et al. "Metal-organic frameworks: Promising materials for enhancing electrochemical properties of nanostructured Zn₂SnO₄ anode in Li-ion batteries." *CrystEngComm* 14.6 2112-2116, (2012).
- [76] Wu, Renbing, et al. "Porous spinel Zn_xCo_{3-x}O₄ hollow polyhedra templated for high-rate lithium-ion batteries." *ACS nano* 8.6, 6297-6303. (2014).
- [77] Sun, Chencheng, et al. "MOF-directed templating synthesis of a porous multicomponent dodecahedron with hollow interiors for enhanced lithium-ion battery anodes." *J. Mater. Chem. A* 3.16, 8483-8488, (2015).
- [78] Huang, Gang, et al. "Metal-organic framework derived Fe₂O₃@NiCo₂O₄ porous nanocages as anode materials for Li-ion batteries." *Nanoscale* 6.10, 5509-5515, (2014).
- [79] Gu, Xin, et al. "Coaxial MnO/N-doped carbon nanorods for advanced lithium-ion battery anodes." *J. Mater. Chem. A* 3.3, 1037-1041, (2015).
- [60] Wu, Jiafeng, et al. "Zn-Fe-ZIF-derived porous ZnFe₂O₄/C@NCNT nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 3.15 7793-7798, (2015).
- [61] Ma, Jingjing, et al. "Porous carbon-coated CuCo₂O₄ concave polyhedrons derived from metal-organic frameworks as anodes for lithium-ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 3.22 12038-12043, (2015).
- [62] Zhao, Fei, Jianliya Tian, and Baofeng Wang. "Binary metal organic framework derived Co_xFe_{3-x}O₄/C for lithium ion batteries." *Mater. Lett.* 161 104-107, (2015).
- [63] Li, Zhaoqiang, and Longwei Yin. "Sandwich-like reduced graphene oxide wrapped MOF-derived ZnCo₂O₄-ZnO-C on nickel foam as anodes for high performance lithium ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 3.43 21569-21577. (2015).
- [64] Ge, Xiaoli, et al. "Metal-organic frameworks derived porous core/shell structured ZnO/ZnCo₂O₄/C hybrids as anodes for high-performance lithium-ion battery." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.48 26633-26642, (2015).
- [65] Zhao, Zhi-Wei, et al. "Carbon-Coated Fe₃O₄/VO_x Hollow Microboxes Derived from Metal-Organic Frameworks as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9.4 3757-3765, (2017).
- [66] Tang, Bo, et al. "Carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ tablets derived from metal-organic frameworks as anode material for lithium-ion batteries." *J. Alloys Comp.* 708 6-13, (2017).
- [67] Gan, Qingmeng, et al. "MOF-derived carbon coating on self-supported ZnCo₂O₄-ZnO nanorod arrays as high-performance anode for lithium-ion batteries." *J. Mater. Sci.* 52.13 (2017): 7768-7780.
- [68] Zhang, Xiaojie, et al. "Porous CoFe₂O₄ nanocubes derived from metal-organic frameworks as high-performance anode for sodium ion batteries." *J. Colloid interf. Sci.* 499, 145-150, (2017).
- [69] Guo, Yuan, et al. "MgFe₂O₄ hollow microboxes derived from metal-organic-frameworks as anode material for sodium-ion batteries." *Mater. Lett.* 199 (2017): 101-104.



- lithium batteries." *J. power sourc.* 196.18 7763-7766, (2011).
- [90] Zhang, Ligu, et al. "Amorphous FeF₃/C nanocomposite cathode derived from metal-organic frameworks for sodium ion batteries." *RSC Adv.* 7.39 24004-24010, (2017).
- [91] Qu, Qunting, et al. "MOF-derived microporous carbon as a better choice for Na-ion batteries than mesoporous CMK-3." *RSC Adv.* 4.110, 64692-64697, (2014).
- [92] Li, Wei, et al. "Confined amorphous red phosphorus in MOF-derived N-doped microporous carbon as a superior anode for sodium-ion battery." *Adv. Mater.* 29.16 1605820, (2017).
- [93] Dong, Shihua, et al. "ZnS-Sb₂S₃@ C core-double shell polyhedron structure derived from metal-organic framework as anodes for high performance sodium ion batteries." *ACS Nano* 11.6 6474-6482, (2017).
- [94] Zhang, Xiaojie, et al. "MgFe₂O₄/reduced graphene oxide composites as high-performance anode materials for sodium ion batteries." *Electrochim. Acta* 180, 616-621, (2015).
- [95] Wu, Lin, et al. "Improved sodium-storage performance of stannous sulfide@ reduced graphene oxide composite as high capacity anodes for sodium-ion batteries." *J. Power Sourc.* 293, 784-789, (2015).
- [96] Zheng, Dong, et al. "Reduction mechanism of sulfur in lithium-sulfur battery: From elemental sulfur to polysulfide." *J. Power Sourc.* 301 312-316, (2016).
- [97] Mehtab, Tahira, et al. "Metal-organic frameworks for energy storage devices: batteries and supercapacitors." *J. Energy Storage.* 21, 632-646. (2019).
- [98] Wu, Yang, et al. "Electron highways into nanochannels of covalent organic frameworks for high electrical conductivity and energy storage." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11.8 7661-7665, (2019).
- [80] Guo, Hong, et al. "General design of hollow porous CoFe₂O₄ nanocubes from metal-organic frameworks with extraordinary lithium storage." *Nanoscale* 6.24, 15168-15174, (2014).
- [81] Xia, Yuan, et al. "MOF-derived porous NiFe₃-xO₄ nanotubes with excellent performance in lithium-ion batteries." *ChemElectroChem* 3.2 299-308, (2016).
- [82] Huang, Gang, et al. "Core-Shell NiFe₂O₄@ TiO₂ Nanorods: An Anode Material with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries." *Chem-A Eur. J.* 20.35 11214-11219, (2014).
- [83] Zou, Feng, et al. "MOF-derived porous ZnO/ZnFe₂O₄/C octahedra with hollow interiors for high-rate lithium-ion batteries." *Adv. Mater.* 26.38, 6622-6628, (2014).
- [84] Jin, Lina, et al. "Synthesis of porous In₂O₃/carbon composites derived from metal-organic frameworks for high performance Li-ion batteries." *Mater. Lett.* 199 176-179, (2017).
- [85] Huang, Gang, et al. "Yolk@ Shell or Concave Cubic NiO-Co₃O₄@ C Nanocomposites Derived from Metal-Organic Frameworks for Advanced Lithium-Ion Battery Anodes." *Inorg. Chem.* 56.16 9794-9801, (2017).
- [86] Li, Mengxiong, et al. "A high-performance Pt-Co bimetallic catalyst with polyethyleneimine decorated graphene oxide as support for hydrolysis of ammonia borane." *RSC adv.* 4.77 41152-41158, (2014).
- [87] Kang, Wenpei, et al. "Porous CuCo₂O₄ nanocubes wrapped by reduced graphene oxide as high-performance lithium-ion battery anodes." *Nanoscale* 6.12, 6551-6556, (2014).
- [88] Li, Zhaoqiang, and Longwei Yin. "Sandwich-like reduced graphene oxide wrapped MOF-derived ZnCo₂O₄-ZnO-C on nickel foam as anodes for high performance lithium ion batteries." *J. Mater. Chem. A* 3.43 21569-21577, (2015).
- [89] Jung, Hun-Gi, et al. "Micron-sized, carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ as high power anode material for advanced



- [109] Xia, Shubiao, et al. "An inorganic-organic hybrid supramolecular framework as a high-performance anode for lithium-ion batteries." *Dalton Trans.* 47.15, 5166-5170. (2018).
- [110] Rosenman, Ariel, et al. "Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective." *Adv. Energy Mater.* 5.16 (2015): 1500212.
- [111] Zhou, Junwen, et al. "Rational design of a metal-organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries." *Energy Environ. Sci.* 7.8 2715-2724. (2014).
- [112] Jiang, Haoqing, et al. "Metal-organic frameworks for high charge-discharge rates in lithium-sulfur batteries." *Angew. Chem.* 130.15 3980-3985, (2018).
- [113] Demir-Cakan, Rezan, et al. "Cathode composites for Li-S batteries via the use of oxygenated porous architectures." *J. Amer. Chem. Soc.* 133.40 16154-16160. (2011).
- [114] Wang, Ziqi, et al. "Mixed-metal-organic framework with effective Lewis acidic sites for sulfur confinement in high-performance lithium-sulfur batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7.37, 20999-21004. (2015).
- [115] Bai, Songyan, et al. "Metal-organic framework-based separator for lithium-sulfur batteries." *Nature Energy* 1.7 1-6, (2016).
- [116] Jin, Yan, et al. "Fe-based metal-organic framework and its derivatives for reversible lithium storage." *J Mater. Sci. Technol.* 33.8, 768-774, (2017).
- [117] He, Jiarui, et al. "Three-dimensional hierarchical C-Co-N/Se derived from metal-organic framework as superior cathode for Li-Se batteries." *J. Power Sourc.* 363 103-109, (2017).
- [118] Park, Seung-Keun, Jin-Sung Park, and Yun Chan Kang. "Metal-organic-framework-derived N-doped hierarchically porous carbon polyhedrons anchored on crumpled graphene balls as efficient selenium hosts for high-performance lithium-selenium batteries *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10.19 16531-16540,(2018).
- [99] Xu, Guiyin, et al. "Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors." *Mater. today* 20.4 191-209, (2017).
- [100] Yue, Yanfeng, et al. "A POM-organic framework anode for Li-ion battery." *J. Mater. Chem. A* 3.45 ,22989-22995, (2015).
- [101] Wei, Tao, et al. "POM-based metal-organic framework/reduced graphene oxide nanocomposites with hybrid behavior of battery-supercapacitor for superior lithium storage." *Nano Energy* 34, 205-214, (2017).
- [102] Park, Jihye, et al. "Stabilization of hexaaminobenzene in a 2D conductive metal-organic framework for high power sodium storage." *J. Amer. Chem. Soc.* 140.32 10315-10323, (2018).
- [103] Li, Zhen, Jintao Zhang, and Xiong Wen Lou. "Hollow carbon nanofibers filled with MnO₂ nanosheets as efficient sulfur hosts for lithium-sulfur batteries." *Angew. Chem.* 127.44 (2015): 13078-13082.
- [104] Li, Chao, et al. "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* 9.35 29829-29838, (2017).
- [105] Wang, Yan, et al. "Aluminum fumarate-based metal organic frameworks with tremella-like structure as ultrafast and stable anode for lithium-ion batteries." *Nano Energy* 39, 200-210. (2017).
- [106] Xiao, Jie, et al. "Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode." *Nano let.* 11.11 5071-5078. (2011).
- [107] Wu, Doufeng, et al. "Metal-organic frameworks as cathode materials for Li-O₂ batteries." *Adv. Mater.* 26.20 3258-3262, (2014).
- [108] Zhang, Jian, et al. "Porous cobalt-manganese oxide nanocubes derived from metal organic frameworks as a cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries." *Nanoscale* 7.2 720-726, (2015).



electrodes for symmetric all-solid-state supercapacitor." *Electrochim. Acta* 191 (2016): 795-804.

[129] Chen, Siru, et al. "Rational design and synthesis of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for supercapacitors." *J. Mater. Chem. A* 3.40 (2015): 20145-20152.

[130] Yu, Dongbo, et al. "Decorating nanoporous ZIF-67-derived NiCo_2O_4 shells on a Co_3O_4 nanowire array core for battery-type electrodes with enhanced energy storage performance." *J. Mater. Chem. A* 4.28 (2016): 10878-10884.

[131] Yu, Feng, et al. "Preparation of ZnO . 65NiO . 35O composite from metal-organic framework as electrode material for supercapacitor." *Mater. Lett.* 194, 185-188, (2017).

[132] Zhang, Longmei, et al. "Porous ZnO/NiO microspherical structures prepared by thermolysis of heterobimetallic metal-organic framework as supercapacitor electrodes." *J. Nanosci. Nanotechnol* 17.4 2571-2577, (2017).

[133] Li, Guo-Chang, et al. "MOF-derived hierarchical double-shelled NiO/ZnO hollow spheres for high-performance supercapacitors." *Dalton Trans.* 45.34, 13311-13316, (2016).

[134] Dong, Yanying, et al. "Facile synthesis of hierarchical nanocage MnCo_2O_4 for high performance supercapacitor." *Electrochim. Acta* 225, 39-46, (2017).

[135] X.-W. Hu, S. Liu, B.-T. Qu, X.-Z. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 9972, (2015).

[136] Zhang, Yidong, et al. " $\text{MoO}_3@\text{Cu}@\text{C}$ composites prepared by using polyoxometalates@ metal-organic frameworks as template for all-solid-state flexible supercapacitor." *Electrochim. Acta* 188, 490-498, (2016).

[137] Guo, Wei, et al. "Nanowire Derived from Co-based metal-organic Frameworks and Its Capacitive Behavior" *Int. J. Electrochem. Sci.* 11, 9216-9227, (2016).

[138] Zeng, Wei, et al. "Metal-organic-framework-derived $\text{ZnO}@\text{C}@\text{NiCo}_2\text{O}_4$ core-shell structures as an advanced

[119] Liu, Xiuxiu, et al. "Cobalt-based layered metal-organic framework as an ultrahigh capacity supercapacitor electrode material." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8.7 (2016): 4585-4591.

[120] Wang, Lu, et al. "Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI." *J. Amer. Chem. Soc.* 137.15 (2015): 4920-4923.

[121] Qu, Chong, et al. "Functionalized bimetallic hydroxides derived from metal-organic frameworks for high-performance hybrid supercapacitor with exceptional cycling stability." *ACS Energy Letters* 2.6 (2017): 1263-1269.

[122] Mahmood, Asif, et al. "Nanostructured electrode materials derived from metal-organic framework xerogels for high-energy-density asymmetric supercapacitor *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8.3, 2148-2157, (2016).

[123] Li, Guo-Chang, et al. "Porous Co_3O_4 microflowers prepared by thermolysis of metal-organic framework for supercapacitor." *Mater. Chem. Phys.* 168 (2015): 127-131.

[124] Wang, Zhuo, et al. "One-step accurate synthesis of shell controllable CoFe_2O_4 hollow microspheres as high-performance electrode materials in supercapacitor." *Nano Res.* 9.7, 2026-2033, (2016).

[125] Hou, Xiang-Yang, et al. "Gas uptake and supercapacitor performance of a highly connected porous Co-metal-organic framework induced by ligand bulk." *Cryst. Growth & Des.* 17.6, 3229-3235, (2017).

[126] Liu, Bo, et al. "Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor." *Carbon* 48.2, 456-463, (2010).

[127] Chen, Siru, et al. "Porous ZnCo_2O_4 nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors." *Inorg. Chem. Frontiers* 2.2, 177-183, (2015).

[128] Zhang, Yidong, et al. "Polyoxometalates@ metal-organic frameworks derived porous $\text{MoO}_3@\text{CuO}$ as



electrode for high-performance supercapacitors." *J. Mater. Chem. A* 4.21, 8233-8241, (2016).

[139] Guan, Cao, et al. "Rational design of metal-organic framework derived hollow NiCo_2O_4 arrays for flexible supercapacitor and electrocatalysis." *Adv. Energy Mater.* 7.12 (2017): 1602391.

[140] Zeng, Wei, et al. "Metal-organic-framework-derived $\text{ZnO}@ \text{C}@ \text{NiCo}_2\text{O}_4$ core-shell structures as an advanced electrode for high-performance supercapacitors." *J. Mater. Chem. A* 4.21, 8233-8241, (2016).

[141] Salunkhe, Rahul R., Yusuf V. Kaneti, and Yusuke Yamauchi. "Metal-organic framework-derived nanoporous metal oxides toward supercapacitor applications: progress and prospects." *ACS Nano* 11.6, 5293-5308, (2017).

[142] Chen, Siru, et al. "Porous ZnCo_2O_4 nanoparticles derived from a new mixed-metal organic framework for supercapacitors." *Inorg. Chem. Frontiers* 2.2, 177-183, (2015).

[143] Chen, Siru, et al. "Rational design and synthesis of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles derived from multivariate MOF-74 for supercapacitors." *J. Mater. Chem. A* 3.40: 20145-20152, (2015).

[144] Zhang, Yidong, et al. "Polyoxometalates@ metal-organic frameworks derived porous $\text{MoO}_3@ \text{CuO}$ as electrodes for symmetric all-solid-state supercapacitor." *Electrochim. Acta* 191 795-804, (2016).

[145] Li, Guo-Chang, et al. "MOF-derived hierarchical double-shelled NiO/ZnO hollow spheres for high-performance supercapacitors." *Dalton Trans.* 45.34 13311-13316, (2016).

[146] Tian, Jiahui, et al. "Porous $\text{WO}_3@ \text{CuO}$ composites derived from polyoxometalates@ metal organic frameworks for supercapacitor." *Mater. Lett.* 206 91-94, (2017).



Metal-organic frameworks as templates for the synthesis of metal oxides composites; introduction and its applications

T. Hajiashrafi*, F. Shabani

Department of chemistry, faculty of physics and chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran

Abstract:

Human survival and growth are inseparable from energy and facing serious ultimatum and threats. With the rapid growth of the world's population and the development of the global economy, the energy demand is growing. This leads to unbalanced development of the environment, energy, and population. Currently, most renewable resources are stored and transmitted as electrical energy. Energy storage using an emerging technology that can improve energy usage efficiently and be environmentally friendly at the same time has attracted widespread attention from academics and policy-makers. Batteries and supercapacitors are complementary electrochemical energy storage systems and are the most promising technologies for storing electrical energy. Metal-organic frameworks (MOF) are among the newest materials introduced in the last two decades, with the possibility of energy storage and energy conversion usage. This study mainly introduces and reviews the applications of MOF-derived metal oxide composites in batteries (Lithium-ion batteries (LIBs), Li-S, sodium-ion batteries (SIBs), and lithium-oxygen batteries (LOBs)) and supercapacitors.

Keywords: metal-organic frameworks, metal oxides composites, batteries, supercapacitors