

基于金属有机框架结构衍生多孔碳材料制备及电催化进展

史清华¹ 芦宝平¹ 苗震雨¹ 李肇敏¹ 李俊汾² 董金龙^{1*}

(1.太原师范学院化学系,晋中 030619;
2.中国科学院山西煤炭化学研究所,煤转化国家重点实验室,太原 030001)

摘 要 金属有机框架结构(MOFs)是指通过配位键由金属离子或团簇和有机配体自组装形成的多孔无机-有机杂化材料。MOFs 材料具有丰富的孔结构分布、较大的比表面积、多样的结构与功能、大量的金属活性位点等特点,被广泛应用于催化、传感、气体吸附、能源储存。然而,由于大多数 MOFs 材料在强酸碱环境中不稳定,导电性较差,特别是将 MOFs 直接用作电催化剂时的催化性能不高。近年来,大量研究表明通过将不同种类的 MOFs 作为模板制备新颖的多孔碳纳米催化剂,表现出了高电催化活性、优异的稳定性等优势。综述了 MOFs 及其衍生多孔碳材料的类型和制备方法,并介绍了 MOFs 衍生多孔碳材料在电催化方面的一些应用。

关键词 金属有机框架,衍生多孔碳材料,电催化

中图分类号 O643.36

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0016-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.004

Progress on preparation and electrocatalysis of porous carbon materials derived from MOFs

Shi Qinghua¹ Lu Baoping¹ Miao Zhenyu¹ Li Zhaomin¹ Li Junfen² Dong Jinlong¹

(1.Department of Chemistry,Taiyuan Normal University,Jinzhong 030619;
2.State Key Laboratory of Coal Conversion,Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences,Taiyuan 030001)

Abstract Metal-Organic Frameworks (MOFs) refer to porous inorganic-organic hybrid materials formed by self-assembly of metal ions or clusters and organic ligands through coordination bonds. MOFs materials have the characteristics of rich pore structure distribution, large specific surface area, diverse structures and functions, and a large number of metal active sites. They are widely used in catalysis, sensing, gas adsorption, and energy storage. However, since most MOFs are unstable in strong acid and alkali environments and have poor electrical conductivity, especially when MOFs are directly used as electrocatalysts, their catalytic performance is poor. In recent years, many studies have found that by using different kinds of MOFs as templates to prepare novel porous carbon nanocatalysts, it exhibits the advantages of high electrocatalytic activity and excellent stability. The types and preparation methods of MOFs and their derived porous carbon materials were reviewed, and introduced some applications of MOFs derived porous carbon materials in electrochemical catalysis.

Key words metal-organic frameworks, derived porous carbon material, electrocatalysis

随着人们对化石能源需求的不断增长,导致一些不可再生能源出现被透支的现象,能源枯竭问题

已经迫在眉睫。因此,发展清洁、高效、可持续的新能源体系,是解决当今世界能源危机的根本出路。

收稿日期:2021-01-16;修回日期:2021-05-09。

基金项目:国家自然科学基金(21875275);山西省自然科学基金(201801D121064);山西省高等学校科技创新项目(2019L0790);山西省大学生创新创业训练项目(2020498)

作者简介:史清华(1986-),男,硕士,讲师,研究方向为碳材料制备及应用,E-mail:sqh929@126.com。

通讯作者:董金龙(1978-),男,博士,副教授,研究方向为新型功能材料制备及应用,E-mail:dongjinlong20123@163.com。

开发低成本、高催化活性的电催化催化剂是可再生能源技术的核心,具有重要意义^[1]。在众多选择中,燃料电池符合清洁高效、又满足可持续发展的要求,受到广泛关注。燃料电池是将不同燃料的化学能直接转化为电能的装置,该电池能量转化效率高、中间不经过燃烧过程,因而不受卡诺循环的限制^[2]。但是燃料电池所涉及的电极半反应包括氧还原反应、析氢反应、析氧反应等^[3-5],因其过电位高,反应动力学速率缓慢。因此需要利用电催化剂来降低反应能垒,加快反应速率。目前主要还是依赖贵金属催化剂铂、钨等来降低反应活化能。然而由于贵金属储量有限、价格昂贵,限制了其大量使用。为了摆脱对贵金属催化剂的依赖,优先考虑发展非贵金属催化剂^[6-8]。

1 金属有机框架化合物

1.1 金属有机框架化合物的简介

金属有机框架化合物,是一类由无机金属离子或金属簇(nodes)与有机配体(linkers)通过配位键有序连接形成的具有分子内孔隙结构的晶体材料^[9-10]。到目前为止,金属有机框架结构(MOFs)之间的键合作用已经不再仅限于配位键,还有氢键、范德华力、共轭 π 键等。如此丰富的作用力使 MOFs 结构和功能更加多元化,已被广泛应用于化学传感、气体吸附和分离、能源储存等众多领域^[11]。然而,由于大多数 MOFs 在强酸碱中不稳定,导电性较差,将其直接用作电催化剂很难发挥出优异的催化性能。而以 MOFs 作为前驱体制备的 MOFs 衍生多孔碳材料,则较好地解决了上述问题^[12]。因此,如何通过改变 MOFs 中的金属原子种类、有机桥连配体、金属及配体比例等参数制备出高催化活性的催化剂至关重要。近年来,已有研究表明可利用不同 MOFs 制备性能差异的多孔碳,在电催化剂方面备受青睐^[13-17]。

1.2 金属有机框架化合物的分类

1995 年, Nature 报道了由 Yaghi 教授合成的一种具有二维结构的配位化合物,该配合物包含金属 Co 与配体均苯三甲酸(H_3BTC),被称为 MOFs^[18]。经典 MOFs 的结构包括以下几种。

1.2.1 同构网状金属有机框架材料

同构网状金属有机框架材料(IRMOF)是 MOFs 中的重要类型之一,典型代表为 MOF-5。MOF-5 是以对苯二甲酸(H_2BDC)和 Zn^{2+} 构筑的三维立体骨架材料^[19], Zn^{2+} 和配体之间通过八面体形

式连接,形成分离的次级结构单元 $[Zn_4O]^{6+}$ 。简单来说,IRMOF 主要是指由 $[Zn_4O]^{6+}$ 与一系列芳香羧酸有机配体组装形成的微孔状晶体材料。MOF-5 的出现被认为是 MOFs 发展史上的里程碑。

1.2.2 类沸石咪唑酯骨架材料

类沸石咪唑酯骨架材料(ZIF)的结构与硅铝分子筛相似,也是常见的 MOFs^[20]。ZIF 是通过金属 Zn 或者 Co 离子和咪唑类衍生物配位所形成的一类配合物。此类化合物具有结构多样、价格低等性质,是制备 MOFs 衍生碳的最佳材料之一。2006 年, Yaghi 课题组^[21]将目光转向传统分子筛材料,合成出了 12 种具有优越性能的金属咪唑骨架材料:硅铝分子筛拓扑结构的 ZIF-1 到 ZIF-12。其中 ZIF-8 [以 $Zn(NO_3)_2$ 和 2-甲基咪唑合成]表现出的高稳定性,极大地拓展了 ZIF 家族。

1.2.3 来瓦希尔骨架材料

来瓦希尔骨架材料(MIL)是由不同过渡金属元素,如三价 Cr、Fe、Al 等和二元羧酸配体戊二酸、琥珀酸等合成。这类 MOFs 最大的特点是具备“呼吸现象”,即 MIL 能够根据外界施加刺激如温度、压力或磁场变化,发生孔大小的可逆性变化。2004 和 2005 年, Férey 小组^[22-23]相继报道了两个 MOFs: MIL-100 和 MIL-101。该材料的合成借助了计算机辅助设计,并结合目标化学以金属 Cr 分别与 H_2BDC 和 H_3BTC 构筑了比表面积高达 $3100\text{m}^2/\text{g}$ 和 $5900\text{m}^2/\text{g}$ 的超大笼分子筛拓扑结构,为 MOFs 的发展翻开了新的一页。

1.3 金属有机框架化合物的制备方法

MOFs 合成时通常采用水热或溶剂热法、扩散法、超声和微波法、电化学合成法等^[24-26],简单介绍如下几类方法。

1.3.1 水热或溶剂热法

将金属离子和所需配体混合于水、甲醇、 N,N -二甲基甲酰胺等溶剂中,搅拌均匀后添加到反应釜中并放入烘箱内加热,最后得到产物。此法成本低、操作简单、产物结晶性好,且易于生成高维数的 MOFs 结构等^[27]。

1.3.2 微波和超声波合成法

微波法主要是通过加快化学反应速率,在短时间内将反应溶液加热到较高的温度,有利于合成尺寸较小的晶体。与传统合成方法相比,微波法具有均匀加热、制备时间短、收率高等优点,被广泛用于 MOFs 的合成^[28]。

1.3.3 电化学合成法

2005 年,来自 BASF 公司的 Müller 等^[29]首次报道了用电化学合成 MOFs 的方法。电解时阳极产生的金属离子与有机配体结合形成 MOFs,该工艺十分简单,其优势体现在:①在室温下进行;②反应时间短;③合成过程中没有金属盐,避免引入硝酸根等阴离子。

2 金属有机框架化合物衍生多孔碳材料

2.1 多孔碳简介

多孔碳材料属于多孔材料之一,特点是具有不同孔结构,孔尺寸分布从微孔、中孔到大孔都存在。多孔碳材料在许多领域都得到了应用^[30-32],例如作为吸附分离材料、光电磁材料、电极材料等。与分子筛等无机多孔材料相比,多孔碳具有高的稳定性和导电性、孔道结构丰富,比表面积大,能有效地促进电子的传输,常被用做异相催化剂来提高电化学中不同电极反应的催化活性。

2.2 多孔碳的分类

多孔碳根据化学结构可以分为多孔活性碳、膨胀石墨、介孔碳以及碳气凝胶、碳分子筛等类型^[33];按照孔结构是否规则分为有序和无序多孔碳材料;按照孔径大小分为大孔(孔径半径 $R > 50\text{nm}$)、介孔(孔径半径 $2\text{nm} < R < 50\text{nm}$)、微孔(孔径半径 $R < 2\text{nm}$)三类。

2.3 金属有机框架化合物衍生多孔碳的制备

MOFs 衍生多孔碳的制备通常有两种方法。其中模板法是指将某些有机小分子引入到 MOFs 纳米孔隙中,从而得到与模板形状和结构一样的多孔碳材料。MOFs 是一种高度有序的多孔结构,保证了衍生多孔碳的孔径分布均匀、尺寸可调等优良品质,因此将 MOFs 作为模板去制备多孔碳材料引起了广泛关注^[34]。第二种是直接碳化法,这是由于 MOFs 中的配体大多是含氮的杂环或苯环类有机分子,直接经过高温煅烧后转化为多孔碳。最后可以选择性将得到的多孔碳中的金属杂质通过酸洗或高温蒸发的方法移除,得到不含金属的碳材料。金属成分的去除过程反而会额外向结构中引入更多的孔道,使孔结构得到进一步优化。除此之外,利用不同形貌的 MOFs 还可以合成零维、一维、二维或三维结构的多孔碳,极大地拓展了碳材料家族^[35]。2008 年 Xu 课题组^[36]采用 MOF-5 作为模板,糠醇(FA)作为碳源制备了具有比表面积高达 $2872\text{m}^2/\text{g}$ 的多孔碳材料,这其中完全得益于 MOF-5 自身丰富的

纳米尺度的孔道。

3 金属有机框架衍生多孔碳材料电催化剂的设计原则

电催化反应为异相间的化学反应,它的活性位点主要来自催化剂表面不饱和位点和缺陷。设计制备 MOFs 衍生多孔碳电催化剂时要考虑到以下几个方面:①比表面积大有利于增加催化活性位点数,确保催化剂与电解液的充分接触。②杂原子掺杂,不同电负性的杂原子如 N、B、S、P 等掺杂到多孔碳中,改变其电子结构与其他组分发生协同作用^[37]。③丰富的孔道结构为传质过程提供了更多的便利。④导电性好,促进电子转移,加快反应速率。

3.1 N 掺杂衍生多孔碳

将 N 原子引入到 MOFs 衍生多孔碳中,展示出较好的催化活性^[38]。N 掺杂碳的化学形态有 3 种,分别是石墨型 N,吡咯型 N 以及吡啶型 N。N 掺杂有利于催化的原因如下:①吡啶型 N 原子上的孤对电子能与碳骨架共轭使电子离域,增强了材料的化学稳定性;②掺杂 N 后增加了碳材料的路易斯碱性;③限制催化剂纳米颗粒的生长,增加了颗粒的分散性。

3.2 P 掺杂衍生多孔碳

P 和 N 属于同一族元素,具有相同的核外电子结构,但是 P 具有更大的原子半径和更强的给电子能力。由于 P 比 C 的电负性弱,所以 P—C 键和 N—C 键之间的极性不同,P 上带部分正电荷。另一方面,P 原子半径较大,很难直接进入碳晶格。总之 P 掺杂的电子结构较为复杂,作为高催化活性位点的原因需进一步研究^[39]。

3.3 S 掺杂衍生多孔碳

由于 S 原子和 C 原子两者的电负性相近,S—C 键和 C—C 键的极性相近,所以极性不同这一因素的影响可以忽略不计。然而 S 和 C 最外层轨道的不对称匹配能使石墨烯产生非均匀自旋密度,将 S 掺杂到多孔碳材料的晶格中会改变电荷分布,从而提高碳材料的催化性能。例如将 S 掺杂到石墨烯中,表现出比 Pt/C 催化剂更好的催化性能^[40]。

4 金属有机框架化合物衍生多孔碳材料在电催化中的应用

4.1 氧还原反应

燃料电池或金属-空气电池里的阴极反应都涉及电化学氧还原反应(ORR)。由于 ORR 反应涉及

到四电子转移,存在过电势较高、反应动力学速率缓慢、效率低下等问题,所以常常需要贵金属 Pt 基催化剂来加速反应进行的速率。但因 Pt 基催化剂易中毒不稳定,研究者们一直努力寻求可替代的高效催化剂。近年来,金属 MOFs 衍生的碳材料已被充分证明可用于 ORR 反应的催化。使用这种催化剂既可以减少成本、避免金属中毒现象,又能表现出高性能的催化活性^[41-42]。如:He 课题组^[43]将 Zn-ZIF-L 和 LiCl、KCl 三者混合采用熔盐法,结合高温煅烧用于合成 N 掺杂的超薄多孔碳纳米片材料。通过物理化学表征也证实了上述材料具有类石墨烯的结构,将其用于 ORR 反应,效果显著。

4.2 析氢反应

电化学析氢反应(HER)被认为是最有前景和最可行的氢燃料生产技术。通过电解水是实现大规模制备氢气最为简单的方法。在工业电解水中,为保证电极材料的稳定,HER 反应通常在碱性环境中进行。碱性溶液中的氢离子浓度过低,反应速率往往要低于酸性溶液,需要使用高效的析氢电催化剂。目前,Pt 依然是最好的析氢催化剂,但由于资源有限,严重阻碍了催化水裂解制氢的商业化。因此,制备物美价廉的高性能析氢电催化剂很有必要。过渡金属磷化物是一类具有类金属性质、低成本、高效的析氢催化剂,如何利用 MOFs 衍生制备多孔碳复合材料被认为是合成 HER 新型催化剂的有效方法^[44-45]。Sun 课题组^[46]以 ZIF-67 为前驱体,通过两步法先碳化再磷化的策略,直接得到 CoP_x 纳米颗粒和氮掺杂碳复合的 Co-P/NC 多孔碳纳米材料,在碱性溶液中 Co-P/NC 展现出优越的 HER 催化性能。

4.3 析氧反应

电化学析氧反应(OER)是各类清洁绿色能源存储与转换装置(如电解水器件与金属-空气电池)中的关键过程之一。然而同样受限于 OER 缓慢的动力学及较高的反应过电势,开发高效的 OER 电催化剂是实现高效水分解和储能的关键。过渡金属氧化物是一类重要的 OER 电催化剂,尤其是价格低廉的铁、钴、镍等过渡金属氧化物。近几年,研究发现采用 MOFs 衍生制备金属掺杂的多孔碳纳米材料不仅有更高的催化活性,还有很好的导电性^[47-48]。Co 基材料 Co₃O₄ 被认为在替代贵金属基催化剂中具有良好前景,而 Co₃O₄ 与碳材料复合后,可有效地解决其电导率低的问题。例如 Qiao 课题组^[49]首先在铜箔上水热合成具有层状结构有序

的 Co-MOFs,然后在 N₂ 中煅烧得到了具有三维多孔结构的 Co₃O₄ 负载的碳纳米阵列催化剂 Co₃O₄/C-NA。实验结果表明该催化剂在碱性溶液中表现出更好的 OER 电催化活性。

5 结语与展望

概述了 MOFs 和基于 MOFs 衍生多孔碳电催化剂的进展。MOFs 具有含碳量高、富金属中心和有序孔道结构等优点,是制备各种电催化剂的模板。MOFs 衍生的多孔碳具有非常出色的电催化特性,尤其在电化学催化 ORR、HER 和 OER 领域,是许多其他碳材料所不具备的。通过使用不同 MOFs 作为前驱体,不仅可以实现高比表面积和大孔体积,而且可以通过控制 MOFs 中的金属类型来控制孔隙比率。然而研究者对一些特殊结构碳材料的生长碳化机理仍不甚了解,换句话说比较难以做到精准控制。因此持续加强对 MOFs 转化为衍生材料过程的测试,是下一步需要关注的重点。除此之外,希望业内投入更多精力进行理论研究,最后将其与实验相结合,实现理论指导 MOFs 衍生多孔碳材料的设计,以期获得性能优异、价格低廉的应用型材料。

参考文献

- [1] Zhang H, Liu X, Wu Y, et al. MOF-derived nanohybrids for electrocatalysis and energy storage: current status and perspectives[J]. Chemical Communications, 2018, 54: 5268-5288.
- [2] Chen Z, Higgins D, Yu A, et al. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3167-3192.
- [3] Wu G, Zelenay P. Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46: 1878-1889.
- [4] Amiin I S, Liu X, Pu Z, et al. From 3D ZIF nanocrystals to Co-N_x/C nanorod array electrocatalysts for ORR, OER and Zn-air batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(5): 1704638.
- [5] Jiang H, Gu J, Zheng X, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1): 322-333.
- [6] Ren G, Huang B, Li C, et al. Facile and template-free strategy to construct N, P co-doped porous carbon nanosheets as a highly efficient electrocatalyst towards oxygen reduction reaction[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 877: 114732.
- [7] Dai L. Carbon-based catalysts for metal-free electrocatalysis[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2017, 4(1): 18-25.
- [8] Zhong H, Zhang H, Liu G, et al. A novel non-noble electrocat-

- alyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 707-712.
- [9] Stuart L J. Metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2003, 32: 276-288.
- [10] Perry I V J J, Perman J A, Zaworotko M J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38: 1400-1417.
- [11] Schneemann A, Bon V, Schwedler I, et al. Flexible metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6062-6096.
- [12] Cheng N Y, Ren L, Xu X, et al. Recent development of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon based materials as electrocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801257.
- [13] Feng J, Zhon H, Wang J, et al. MoS₂ supported on MOF-derived carbon with core-shell structure as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20538-20545.
- [14] Wang C, Kim J, Tang J, et al. New strategies for novel MOF-derived carbon materials based on nanoarchitectures[J]. *Chem*, 2019, 6(1): 19-40.
- [15] Yang L, Zeng X, Wang W, et al. Recent progress in MOF-derived, heteroatom-doped porous carbons as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(7): 1704537.
- [16] Chen X, Wang N, Shen K, et al. MOF-derived isolated Fe atoms implanted in N-doped 3D hierarchical carbon as efficient ORR electrocatalyst in both alkaline and acidic media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 25976-25985.
- [17] Liu J, Zhu D, Guo C, et al. Design strategies toward advanced MOF-derived electrocatalysts for energy-conversion reactions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700518.
- [18] Yaghi O M, Li G, Li H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1995, 378(6558): 703-706.
- [19] Li H L, Eddaoudi M M, O'keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402(6759): 276-279.
- [20] Chen B, Yang Z, Zhu Y, et al. Zeolitic imidazolate framework materials; recent progress in synthesis and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 16811-16831.
- [21] Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [22] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(46): 6456-6461.
- [23] Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, 309(5743): 2040-2042.
- [24] Hu Z G, Peng Y W, Kang Z X, et al. A modulated hydrothermal(MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(10): 4862-4868.
- [25] Low Z X, Yao J, Liu Q, et al. Crystal transformation in zeolitic-imidazolate framework[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(12): 6589-6598.
- [26] Klinowski J, Paz F A A, Silva P, et al. Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 40: 321-330.
- [27] Liu C M, Gao S, Zhang D Q, et al. Three-dimensional eight- or four-connected metal organic frameworks tuned by hydrothermal temperatures[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7(7): 1312-1317.
- [28] Bux H, Liang F, Li Y, et al. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(44): 16000-16001.
- [29] Müller U, Pütter H, Hesse M, et al. Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material, WO 2005/049892[P], 2005-06-02.
- [30] Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(16): 2073-2094.
- [31] Stein A, Wang Z Y, Fierke M A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(3): 265-293.
- [32] Hao G P, Li W C, Qian D, et al. Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 853-857.
- [33] 钟鸿. 氮杂多孔碳基催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [34] Liu B, Shioyama H, Akita T, et al. Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5390-5391.
- [35] Mahmood A, Guo W, Tabassum H, et al. Metal-organic framework-based nanomaterials for electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600423.
- [36] Liu B, Shioyama H, Jiang H L, et al. Metal-organic framework (MOF) as a template for syntheses of nanoporous carbons as electrode materials for supercapacitor[J]. *Carbon*, 2010, 48(2): 456-463.
- [37] Bisen Q Y, Nandan R, Nanda K K. Unique one-step strategy for nonmetallic and metallic heteroatom doped carbonaceous materials[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(51): 32852-32860.
- [38] Liu S, Zhou J, Song H. Tailoring highly N-doped carbon materials from hexamine-based MOFs: superior performance and new insight into the roles of N configurations in Na-ion storage[J]. *Small*, 2018, 14(12): 1703548.
- [39] Wang X, Sun G, Routh P, et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20): 7067-7098.