

# Überwinden von Diffusionslimitierungen Faradayscher Reaktionen: Eigenschafts-Wirkungsbeziehungen der 2D-leitfähigen metallorganischen Gerüstverbindung $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ für die reversible Lithium-Ionen Speicherung

Jens Matthies Wrogemann<sup>+,\*</sup>, Marco Joes Lüther<sup>+</sup>, Peer Bärmann, Mailis Lounasvuori, Ali Javed, Michael Tiemann, Ronny Golnak, Jie Xiao, Tristan Petit, Tobias Placke,<sup>\*</sup> und Martin Winter

**Abstract:** Faradaysche Prozesse, die mit einem Ladungsübergang einhergehen, unterliegen häufig einer Diffusionslimitierung im Festkörper. Leitfähige zweidimensionale metallorganische Gerüstverbindungen (2D MOFs) mit schnellem Ionentransport können jedoch beides kombinieren – Ladungstransfer und schnelle Diffusion innerhalb ihrer porösen Struktur. Um die verbleibenden Diffusionsbeschränkungen, die durch die Partikelmorphologie verursacht werden, zu untersuchen, werden verschiedene Synthesewege von Cu-2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen ( $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ ), einem kupferbasierten 2D-MOF, verwendet, um flocken- und stäbchenförmige MOF-Partikel herzustellen. Beide Morphologien werden systematisch charakterisiert und für die redoxaktive Speicherung von  $\text{Li}^+$ -Ionen evaluiert. Der Redoxmechanismus wird mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie, FTIR-Spektroskopie und in situ XRD untersucht. Zudem werden beide Strukturen hinsichtlich ihrer kinetischen Eigenschaften für die Speicherung von  $\text{Li}^+$ -Ionen mittels Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie verglichen, wobei ein signifikanter Einfluss der Partikelmorphologie für 2D-MOFs auf kinetische Aspekte der elektrochemischen  $\text{Li}^+$ -Ionen-Speicherung festgestellt wird. Diese Studie zeigt Lösungsansätze für die Optimierung redoxaktiver, poröser Strukturen auf, um Diffusionsbeschränkungen Faradayscher Prozesse zu überwinden.

## Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) kommen als Technologie für elektrochemische Energiespeicher zum Einsatz, um die vorhandenen Fluktuationen erneuerbarer Energiequellen auszugleichen, da LIBs eine lange Lebensdauer und eine hohe Energieeffizienz aufweisen.<sup>[1]</sup> Hohe Kosten und zunehmende Umweltbedenken, die vor allem mit den aktuell verwendeten Aktivmaterialien in der Kathode, den Übergangsmetallschichtoxiden zusammenhängen, haben Forscher dazu veranlasst, alternative Energiespeichermaterialien zu entwickeln.<sup>[2]</sup> Gleichzeitig ermöglichen die jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung elektronisch leitfähiger metall-

organischer Gerüstverbindungen (c-MOFs)<sup>[3]</sup> die Vorteile von MOFs (z. B. steuerbare Porosität, variable Funktionalität, regelmäßig angeordnete aktive Zentren) in Forschungsbereiche einzubringen, in denen ihre elektronisch isolierende Natur bisher die Anwendung verhindert hatte (z. B. Energieumwandlung,<sup>[4]</sup> Elektrokatalyse,<sup>[4a,5]</sup> Elektronik,<sup>[5b,6]</sup> Sensorik<sup>[5b,7]</sup> und Energiespeicherung<sup>[8]</sup>). Aufgrund der erfolgreichen Entwicklung von MOFs mit vielversprechenden elektrochemischen Eigenschaften haben MOFs in den letzten Jahren zunehmend an Attraktivität als funktionales Material für die Energiespeicherung gewonnen.<sup>[9]</sup>

Die Unterklasse der 2D c-MOFs hat sich in der jüngsten Vergangenheit als vielversprechender Ansatz für die Batterie-

[\*] J. M. Wrogemann,<sup>+</sup> M. J. Lüther,<sup>+</sup> Dr. T. Placke, Prof. M. Winter  
University of Münster, MEET Battery Research Center  
Corrensstraße 46, 48149 Münster (Deutschland)  
E-mail: jwrogemann@uni-muenster.de  
tobias.placke@uni-muenster.de

Dr. P. Bärmann, Dr. M. Lounasvuori, Dr. R. Golnak, Dr. J. Xiao,  
Dr. T. Petit  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
(HZB)  
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

Dr. A. Javed, Prof. M. Tiemann  
Paderborn University, Department of Chemistry  
Warburger Str. 100, 33098 Paderborn (Deutschland)

Prof. M. Winter  
Helmholtz Institute Münster, IEK-12, Forschungszentrum Jülich  
GmbH  
Corrensstraße 46, 48149 Münster (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

rianwendung in Form von Insertions-/Interkalationsmaterialien erwiesen. Die Verwendung flacher,  $\pi$ -konjugierter Liganden, die in der Lage sind, Übergangsmetalle in einer planaren Geometrie mit mehreren zweizähligen funktionellen Gruppen zu koordinieren, führt zur Bildung geschichteter, planarer Strukturen mit außerordentlich hoher Leitfähigkeit.<sup>[3]</sup> Gleichmäßige Porenkanäle (senkrecht angeordnet zu den Schichten) ermöglichen einen schnellen Transport von Metallionen zu den redoxaktiven Stellen im Festkörper, während die Flexibilität der Struktur (die Schichten sind nur durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verbunden) gleichzeitig die Aufnahme der Ionen puffern kann.<sup>[10]</sup> Über die erfolgreiche Anwendung von 2D c-MOFs in LIBs berichteten erstmals 2018 Wada et al.<sup>[11]</sup> Mit  $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$  (HIB = Hexaiminobenzol) als Kathodenaktivmaterial in einer Li-Metallzelle erzielten die Autoren eine spezifische Kapazität von  $155 \text{ mAh g}^{-1}$  (bei  $10 \text{ mA g}^{-1}$ ) und eine stabile Lebensdauer über 300 Zyklen selbst bei  $250 \text{ mA g}^{-1}$ . Die hohe spezifische Kapazität wurde zum Teil auf die Redoxaktivität des Linkers zurückgeführt, der durch Reduktion und Oxidation die Ladung der interkalierten  $\text{Li}^+$ -Kationen als auch eingelagerter Anionen ausgleicht. Eine Untersuchung des Kupferanalogons  $\text{Cu}_3(\text{HIB})_2$  bestätigte die Beteiligung sowohl der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren als auch der Linkermoleküle an der Redoxaktivität und erzielte spezifische Kapazitäten von nahezu  $200 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 20 Zyklen bei  $5 \text{ mA g}^{-1}$ .<sup>[12]</sup> Eine umfassende Untersuchung dieser Art von Ladungsspeichermechanismus wurde an  $\text{Cu}_3(\text{THQ})_2$  (THQ = Tetrahydroxy-1,4-benzochinon) von Jiang et al.<sup>[13]</sup> durchgeführt, die die Redoxaktivität des Metallzentrums und des Linkers durch UV/Vis-Spektroskopie bzw. Elektronenspinresonanzspektroskopie (EPR) nachweisen konnten. Darüber hinaus sind die gezeigte spezifische Kapazität und die Zyklenstabilität ( $340 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 100 Zyklen bei  $50 \text{ mA g}^{-1}$ ) beispiellos für die Klasse der 2D-c-MOFs.

Ein weiteres interessantes Mitglied der 2D-c-MOF-Klasse ist  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  (HHTP = 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenyl) – eines der am gründlichsten erforschten Mitglieder der 2D c-MOF Materialklasse.  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  ist für elektrochemische Anwendungen interessant, weil es (i) aus handelsüblichen Reagenzien synthetisiert werden kann, (ii) einen großen Porendurchmesser hat, der den Transport von  $\text{Li}^+$  zu den elektrochemisch aktiven Zentren erleichtert, und (iii) keine kritischen Elemente wie Co und Ni enthält, was es zu einem vielversprechenden alternativen Elektrodenmaterial macht.<sup>[2]</sup>  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  wurde erstmals 2012 von Hmadeh et al.<sup>[14]</sup> durch hydrothermale Behandlung einer wässrigen Dispersion aus Kupfersalz und protoniertem Linker synthetisiert. Neben einer Leitfähigkeit von  $0.21 \text{ Scm}^{-1}$  (Einkristall) konnten die Autoren eine Kapazität von  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  nach 50 Zyklen erzielen.<sup>[14]</sup> Diese ersten vielversprechenden Ergebnisse veranlassten andere Forscher,  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  hinsichtlich einer Anwendung auf dem Gebiet der Superkondensatoren,<sup>[15]</sup> der Photovoltaik<sup>[16]</sup> und der Sensorik<sup>[17]</sup> zu untersuchen, obwohl das Material in dünnen Filmen ( $0.001$ – $0.02 \text{ Scm}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> oder als gepresste Pellets ( $0.002$ – $0.027 \text{ Scm}^{-1}$ ) deutlich geringere Leitfähigkeiten aufzeigte.<sup>[16,17b]</sup> Nam et al. verwendeten den Cu-MOF auch als Aktivmaterial in wässrigen Zinkbatterien und erreichten eine Entladekapazität von  $228 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $50 \text{ mA g}^{-1}$ . Wie in vorherigen

Publikationen wurde die Kapazität teilweise auf die Redoxaktivität des Linkers zurückgeführt.<sup>[19]</sup> Bemerkenswerterweise konnte  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  bei höheren Strömen einen recht hohen Anteil seiner Kapazität beibehalten und erwies sich während der Zyklierung als stabil. Bei  $500 \text{ mA g}^{-1}$  zeigte der Cu-MOF eine Anfangskapazität von  $152 \text{ mAh g}^{-1}$  und behielt 75 % dieser Kapazität nach 100 Zyklen bei. Selbst bei  $4000 \text{ mA g}^{-1}$  wurde nach 500 Zyklen eine ähnliche Zyklenstabilität mit einer nur leicht verringerten Anfangskapazität von  $124 \text{ mAh g}^{-1}$  erreicht. Aus diesem Grund untersuchten die Autoren die Kinetik der Ladungsspeicherung in  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  mit Hilfe von Zyklovoltammetrie (CV) Messungen bei unterschiedlichen Scanraten. Sie kamen zu dem Schluss, dass der Grund für die hohe Speicherkapazität ein "pseudokapazitiver" Ladungsspeichermechanismus ist, bei dem eine Faradaysche Reaktion (bspw. die Einlagerung von Kationen in ein Wirtsmaterial verbunden mit einem Ladungstransfer) so schnell abläuft, dass sie mit den mathematischen Modellen nicht-faradayscher Reaktionen beschrieben werden konnten.<sup>[20]</sup> Die Laderatenfähigkeit von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  wurde zuvor auch von Gu et al. analysiert, die dieses Material in einer LIB-Zelle mit Strömen zwischen  $\approx 50 \text{ mA g}^{-1}$  und  $\approx 2000 \text{ mA g}^{-1}$  untersuchten. Zwar erzielten die Autoren nur eine niedrigere Anfangskapazität, jedoch verbesserte sich die Kapazitätserhaltung bei höheren Strömen auf 85 % nach 500 Zyklen bei  $\approx 2000 \text{ mA g}^{-1}$ .<sup>[21]</sup> Es ist literaturbekannt, dass die Kinetik elektrochemischer Reaktionen in hohem Maße von den Oberflächeneigenschaften der untersuchten Materialien abhängt.<sup>[22]</sup> Die Partikeloberfläche von 2D c-MOFs wird hauptsächlich durch ihre Partikelmorphologie und ihrer Kristallstruktur bestimmt. Allerdings gibt es bisher keine systematischen Studien über die Auswirkungen der Partikelmorphologie von MOFs auf die elektrochemische Performanz. Im Fall von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  ist vor allem die elektrochemische Kinetik der Speicherung von  $\text{Li}^+$ -Ionen innerhalb der Porenstruktur noch weitgehend unklar.

In dieser Studie wird die Beziehung zwischen Partikelmorphologie, Oberfläche und Kinetik der Ionenspeicherung für 2D c-MOFs  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  genauer untersucht. Nach unserem Kenntnisstand werden die Beziehungen zwischen Ionenspeicherung und Materialeigenschaften für 2D-MOFs in dieser Studie zum allerersten Mal untersucht. Hierzu werden  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  2D c-MOFs mit zwei grundverschiedenen Partikelmorphologien – stäbchenförmig und flockenförmig – synthetisiert. Zunächst werden beide Materialien mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD), thermogravimetrischer Analyse (TGA), Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) und Physisorptionsmessungen charakterisiert. Darüber hinaus werden Infrarotspektroskopie (FTIR), Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen Energiebereich (sXAS) und in situ XRD zusammen mit elektrochemischen Methoden eingesetzt, um den Ladungsspeichermechanismus von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  zu entschlüsseln. Schließlich werden die elektrochemischen Eigenschaften auf der Grundlage von Konstantstrom-Lade-/Entladezyklisierungen, CV-Experimenten und elektrochemischer Impedanzspektroskopie unterschiedlicher Potentialstufen (SPEIS) für zwei verschiedene Mor-

phologien analysiert, um relevante Beziehungen zwischen Materialeigenschaften und elektrochemischem Verhalten aufzudecken, die sich auf die gesamte Klasse der 2D-c-MOFs auswirken.

## Ergebnisse und Diskussion

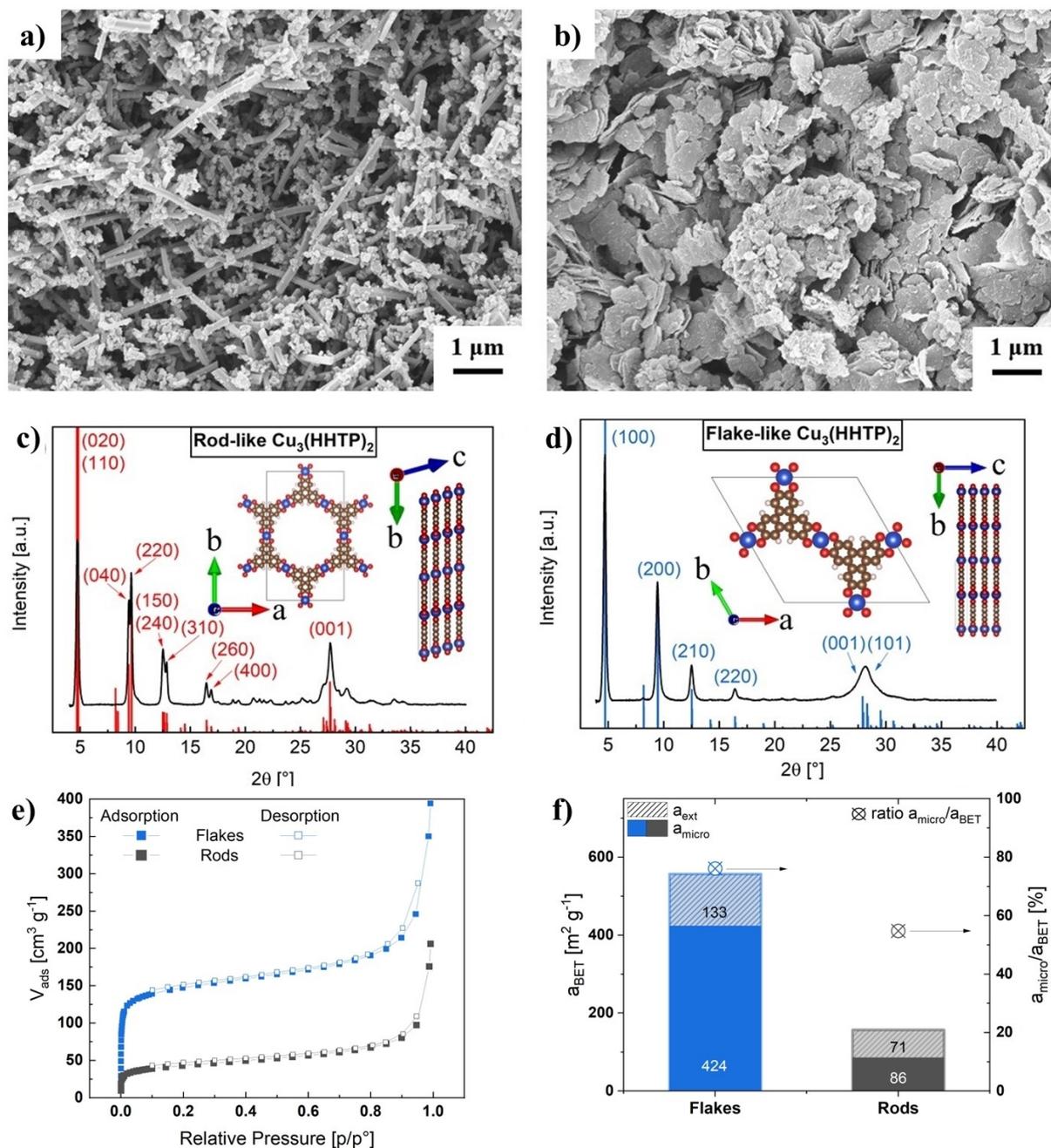
MOFs können auf unterschiedliche Weise synthetisiert werden. Das herkömmlichste Verfahren ist dabei die Solvothermalsynthese, bei der eine Lösung bestehend aus Lösungsmittel, Metallsalz, Linkermolekül und möglichen Additiven in einem geschlossenen System erhitzt wird.<sup>[23]</sup> Es ist literaturbekannt, dass die unterschiedlichen Reaktionsparameter wie Edukte, Temperatur, Konzentration, Additive, Druck etc. einen starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, z.B. die Kristallinität und die Morphologie des Produkts, haben können.<sup>[23,24]</sup> Für die Synthese von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  wurden in der Literatur verschiedene Verfahren und Parameter untersucht, um die Reaktion besser zu verstehen. Day et al. zeigten anhand von TEM-Untersuchungen von Einkristallproben, dass das Kristallwachstum vorzugsweise parallel zur kristallographischen *c*-Richtung verläuft (vermutlich aufgrund der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des hydrophoben Linkerkerns). Daher weist  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  in der Regel eine stäbchenförmige Morphologie auf, bei der die Poren parallel zur Längsachse ausgerichtet sind.<sup>[25]</sup> Hoppe et al. gelang es, das Kristallwachstum in eine laterale Richtung umzulenken, indem sie in der Lösung Ammoniak als sogenannten "Modulator" einsetzten, um dünne, flockenartige Partikel zu erhalten, bei denen die Poren senkrecht zu den Schichten ausgerichtet sind.<sup>[17a]</sup> In Anbetracht der Ionenspeicherung in den porösen Strukturen sollte die Änderung der Morphologie die Zugänglichkeit der Poren drastisch verbessern, da die Länge der Poren von Mikro- auf Nanogröße reduziert wird, während die Anzahl der Porenöffnungen an der Partikeloberfläche drastisch erhöht wird.<sup>[17a,25]</sup> Für diese Studie wurden veröffentlichte Syntheseverfahren<sup>[16,17]</sup> leicht modifiziert und angepasst (siehe experimenteller Teil, Hintergrundinformationen), um  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  in zwei deutlich unterschiedlichen Morphologien zu synthetisieren, die in dieser Arbeit als stäbchen- (Stäbchen) bzw. flockenförmiges (Flocken)  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  bezeichnet werden. Abbildung 1 zeigt Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops (REM) beider synthetisierter Produkte – stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von mehreren Mikrometern (Abbildung 1a) sowie nanometerdünne, flockenförmige Partikel (Abbildung 1b). Bei den stäbchenförmigen Partikeln in Abbildung 1a sind einige Stäbchen teilweise mit kleinen pustelförmigen Strukturen bedeckt, bei denen es sich um kleine, auswachsende MOF-Strukturen handeln könnte, die durch eine enorme Vergrößerung (10- bis 30-fach) des Syntheseverfahrens oder einer hohen Empfindlichkeit gegenüber der Oberfläche, auf der die MOF-Kristalle anfänglich kristallisieren, verursacht wurden.<sup>[15,16]</sup> Nichtsdestotrotz ist die stäbchenförmige Morphologie sehr dominant.

EDX-Messungen bestätigten, dass die elementare Zusammensetzung beider Materialien sehr nahe an den theoretischen

erwarteten Werten liegt (Tabelle S1). Die erfolgreiche Synthese wurde außerdem durch Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) bestätigt, die charakteristische Reflexe bei niedrigen  $2\theta$ -Winkeln zeigt, die durch die großen sich wiederholenden Einheiten in der MOF-Struktur hervorgerufen werden (Abbildung 1c,d). Überraschenderweise zeigten die beiden Materialien leicht unterschiedliche Diffraktionsmuster. Auffällig ist vor allem die zu beobachtende Aufspaltung einiger Reflexe bei stäbchenförmigem  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  im Gegensatz zu der flockenförmigen Morphologie. Da die präzise Kristallstruktur von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  bisher noch nicht endgültig aufgeklärt ist, wurden mit VESTA<sup>[26]</sup> kristallografische Modelle der geschichteten MOF-Struktur erstellt, um eine weitere Interpretation der Diffraktionsdaten zu ermöglichen (Abbildung S1 and Tabelle S2). Es wird allgemein angenommen, dass  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  – analog zu anderen 2D c-MOFs – aus sich wiederholenden hexagonalen Schichten besteht, in denen jedes Kupferatom planar von vier Sauerstoffatomen zweier verschiedener Linkermoleküle koordiniert wird. Ein Vergleich mit simulierten PXRD-Daten zeigt, dass diese Schichten bei flockenförmigen  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  perfekt übereinander ausgerichtet sind (Eklipsen-Stapelung),<sup>[17a]</sup> während die Schichten bei dem stabförmigen Analogon mit einer konstanten Verschiebung gestapelt werden müssen (geneigte Stapelung).<sup>[25]</sup> Der daraus resultierende Symmetrieverlust (von einer hexagonalen zu einer monoklinen Raumgruppe) kann die zusätzlichen Reflexe erklären, die bei stabförmigem  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  beobachtet werden. Während die kristallographischen Modelle recht gut mit den beobachteten Reflexionspositionen übereinstimmen, konnten die Intensitätsverhältnisse zwischen den verschiedenen Reflexen nicht reproduziert werden. Auf dieser Grundlage wurde eine LeBail-Verfeinerung<sup>[27]</sup> der PXRD-Daten durchgeführt (Abbildung S2), um die Reflexe zu indizieren und die Abmessungen der Einheitszelle zu bestimmen. In Abbildung 1c,d, werden die experimentellen PXRD-Daten mit den aus diesem Modell generierten Daten verglichen.

Das verfeinerte XRD-Muster wird hier absichtlich nicht gezeigt, da es einen falschen Eindruck von der Genauigkeit des kristallografischen Modells vermitteln könnte; die vollständigen Verfeinerungsergebnisse finden sich in den Hintergrundinformationen (Abbildung S3, Tabelle S3). Um die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  exakt zu bestimmen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Dennoch zeigen die hier generierten Ergebnisse, dass  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  regelmäßige hexagonale Poren mit einem Durchmesser von etwa 2,16 nm aufweist, was gut mit der Literatur übereinstimmt.<sup>[16,17,25,28]</sup>

Bei dem vorher beschriebenen offenen Porensystem können Gastmoleküle (z.B. Lösungsmittel aus der Synthese) unbeabsichtigt in das Material eingeschlossen werden, was die Zugänglichkeit der Poren beeinträchtigen kann.<sup>[29]</sup> Diese Gastmoleküle können durch eine sorgfältige Wärmebehandlung bei gleichzeitig vermindertem Druck entfernt werden, was häufig als "Aktivierungsschritt" bezeichnet wird. Da es widersprüchliche Publikationen über die thermische Stabilität von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  gibt,<sup>[17a,21]</sup> wurden im Rahmen dieser Studie unterschiedliche Proben von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  bei Raumtemperatur (RT), 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C



**Abbildung 1.** Charakterisierung von stäbchen- und flockenförmigen  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ : (a, b) REM-Bilder von a) stäbchenförmigem und b) flockenförmigem  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ . (c, d) Gemessene (schwarze Linie) und modellierte PXRD-Daten (rote/blau Balken) einschließlich des Schemata des kristallografischen Modells (Cu = blau, C = braun, O = rot, H = weiß) sowie die aus der LeBail-Verfeinerung erhaltenen Abmessungen der Einheitszellen für c) stäbchenförmiges  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  und d) flockenförmiges  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ . e, f) Physisorptionsdaten für stäbchenförmiges (grau) und flockenförmiges  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  (blau) nach einem Aktivierungsschritt bei  $60^\circ\text{C}$  unter reduziertem Druck ( $p < 0.05$  mbar) für 20 h, e)  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen und f) Gesamtoberfläche  $a_{\text{BET}}$ , mikroporöse Oberfläche  $a_{\text{micro}}$  und externe Oberfläche  $a_{\text{ext}}$  (Balkendiagramm, linke y-Achse) sowie Anteil der Mikroporen ( $a_{\text{micro}}/a_{\text{BET}}$ , rechte y-Achse).  $a_{\text{BET}}$  ist die Summe aus  $a_{\text{micro}}$  und  $a_{\text{ext}}$ . Die Zahlen im Balkendiagramm (f) entsprechen den Werten von  $a_{\text{micro}}$  und  $a_{\text{ext}}$  für die jeweilige Morphologie.

aktiviert. Anschließend wurden TGA- (Abbildung S4, S5) und PXRD-Messungen (Abbildung S6) durchgeführt, um die Entfernung der Gastmoleküle und ihre Auswirkungen auf die Kristallstruktur zu untersuchen. Die PXRD-Ergebnisse nach der TGA (siehe Figure S5b) zeigen auf, dass  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  bei hohen Temperaturen und in einer Atmo-

sphäre aus reinem Sauerstoff erwartungsgemäß zersetzt und  $\text{CuO}$  als Produkt übrig bleibt. Dies ermöglicht die Abschätzung der Gastmoleküle anhand der TGA-Daten (Tabelle S4). Es wurde festgestellt, dass nach einer Aktivierung bei RT noch 12 Gew.-% Gastmoleküle im Material verbleiben, während eine Erhöhung der Aktivierungstemperatur auf

120 °C zu einer geringeren Menge an Gastmolekülen von 1 Gew.-% führt (vgl. Tabelle S4). Bei Temperaturen über 60 °C nimmt zeitgleich jedoch die Intensität der Reflexe, insbesondere des (100)-Reflexes bei  $\approx 4.8^\circ 2\theta$ , mit steigender Temperatur ab, was auf einen Verlust an Kristallinität hinweist (vgl. Abbildung S6). Als Kompromiss zwischen hoher Kristallinität und den Verbleib einer geringen Menge an Gastmolekülen wurde 60 °C als geeignete Aktivierungstemperatur für weitergehende Untersuchungen gewählt.

Die Zugänglichkeit der Poren wurde mit  $N_2$ -Physisorptionsmessungen weiter untersucht (Abbildung S7). Die Physisorptionsisothermen von stäbchen- und flockenförmigem  $Cu_3(HHTP)_2$  nach Aktivierung bei 60 °C sind in Abbildung 1e und f dargestellt. Beide Isothermen zeigen einen steilen Anstieg bei niedrigen relativen Drücken ( $p/p_0 < 0.005$ ), der in ein Quasi-Plateau übergeht, was auf Mikroporosität ( $d_{\text{micro}} < 2 \text{ nm}$ ) hindeutet, wie sie auch von der Kristallstruktur erwartet wird.<sup>[30]</sup> Mit Hilfe der *t-Plot*-Methode (Abbildung S8 und Diskussion in den Hintergrundinformationen) kann die Oberfläche von Mikroporen ( $a_{\text{micro}}$ ) und der so genannten externen (nicht-mikroporösen) Oberfläche ( $a_{\text{ext}}$ ) sowie ihr Beitrag zur Gesamtoberfläche nach der BET-Methode bestimmt werden.<sup>[31]</sup> Abbildung 1f zeigt die BET-Oberfläche ( $a_{\text{BET}}$ ) sowie den Beitrag der mikroporösen Oberfläche ( $a_{\text{micro}}/a_{\text{BET}}$ ) in absoluten und relativen Zahlen für stäbchen- und flockenförmiges  $Cu_3(HHTP)_2$ . Die gesamte zugängliche Oberfläche von flockenförmigem  $Cu_3(HHTP)_2$  ist im Vergleich zu stäbchenförmigem MOF deutlich höher. Nach der Aktivierung bei 60 °C wurden BET-Gesamtoberflächen ( $a_{\text{BET}}$ ) von  $557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für flocken- bzw. stäbchenförmiges  $Cu_3(HHTP)_2$  ermittelt (Abbildung 1f). Für unterschiedliche Aktivierungstemperaturen wird eine allgemein höhere spezifische Oberfläche der flockenförmigen Partikel beobachtet (Abbildung S7, S8 und S9). Der Maximalwert von  $245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für stäbchenförmiges  $Cu_3(HHTP)_2$  wurde nach der Aktivierung bei 100 °C erreicht, der Maximalwert von  $575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für den flockenförmigen MOF nach der Aktivierung bei 80 °C (Abbildung S9), was mit den aus der Literatur bekannten Werten ( $306 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) übereinstimmt.<sup>[16]</sup> Die geringe Abweichung könnte auf Defekte und kleine Anteile nicht perfekter Morphologien zurückzuführen sein, die in einem vorherigen Abschnitt beschrieben wurden (siehe Abbildung 1a). Bei beiden Proben erreicht die zugängliche Gesamtoberfläche ( $a_{\text{BET}}$ ) mit steigender Temperatur ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Dies lässt sich durch zwei gegenläufige Effekte erklären: Während eine höhere Temperatur das Entfernen flüchtiger Gastmoleküle erleichtert und so Porenvolumen freisetzt, führt sie gleichzeitig zu einer Degradation der Kristallstruktur und damit zur Zerstörung der regelmäßigen hexagonalen Poren. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den PXRD- und TGA-Ergebnissen. Obwohl bei Aktivierungstemperaturen von über 60 °C eine größere Oberfläche erreicht wird, wurden die Trocknungstemperaturen aller untersuchten Elektroden auf 60 °C festgelegt, da bei höheren Temperaturen die Kristallinität abnimmt.

Eine mögliche naheliegende Erklärung wäre, dass der beträchtliche Unterschied in der Oberfläche zwischen den beiden Morphologien durch das höhere Oberflächen-Volu-

men-Verhältnis der (nanometerdünnen) flockenförmigen Partikel im Vergleich zu ihren (mikrometerlangen) stäbchenförmigen Pendant erklärt werden kann. Die hohen  $a_{\text{micro}}/a_{\text{BET}}$ -Verhältnisse zeigen jedoch, dass bei beiden Proben ein großer Teil der Oberfläche durch Mikroporen innerhalb der Struktur bereitgestellt wird, was bedeutet, dass die Zugänglichkeit der Poren der entscheidende Faktor ist. Um zu erklären, warum dies der Fall ist, muss die Beziehung zwischen Kristallorientierung und Porenzugänglichkeit weiter diskutiert werden. Ein einfaches Porenmodell zeigt, dass der Durchmesser der Mikroporen in beiden Proben gut mit dem Durchmesser der regelmäßigen hexagonalen Kanäle innerhalb ihrer Kristallstruktur übereinstimmt, wie bereits aus den PXRD-Daten berechnet wurde (siehe Abbildung S1, S8 und Diskussion in den Hintergrundinformationen). Mit anderen Worten: Die hexagonalen Kanäle in der Kristallstruktur stellen die Mikroporen dar, die den größten Teil der Oberfläche ausmachen. TEM-Untersuchungen anderer Forscher an  $Cu_3(HHTP)_2$  zeigten, dass diese hexagonalen Kanäle aufgrund der Wachstumsrichtung der Kristalle parallel zur Längsachse der stäbchenförmigen Partikel ausgerichtet sind, während sie bei den flockenförmigen Partikeln senkrecht zu den Partikeloberflächen verlaufen. Diese Änderung der Morphologie sollte daher die Zugänglichkeit der Poren drastisch verbessern, da die Länge der Poren von Mikro- auf Nanogröße reduziert und gleichzeitig die Anzahl der Porenöffnungen an der Partikeloberfläche deutlich erhöht wird.<sup>[17a,25]</sup> Diese Erkenntnisse stimmen gut mit den Ergebnissen der hier gezeigten Physisorptionsexperimente überein, da sowohl die Gesamtoberfläche  $a_{\text{BET}}$  als auch der Anteil der mikroporösen Oberfläche  $a_{\text{micro}}/a_{\text{BET}}$  bei den flockenförmigen Partikeln durchweg deutlich höher ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die flockenförmige Morphologie im Vergleich zur stäbchenförmigen Morphologie eine verbesserte Porenzugänglichkeit bietet. Diese Eigenschaft ist wichtig, wenn  $Cu_3(HHTP)_2$  als Energiespeichermaterial eingesetzt wird, da der Transport von  $Li^+$ -Ionen zu den aktiven Stellen im Material vermutlich durch die sich wiederholenden Kanäle innerhalb der Kristallstruktur erleichtert wird. Eine verbesserte Zugänglichkeit dieser Kanäle könnte daher eine verbesserte Kapazitätserhaltung bei schnelleren (Ent-)Ladungen ermöglichen.

In diesem Zusammenhang ist die elektronische Leitfähigkeit eine weitere wichtige Materialeigenschaft. Zur Messung der elektronischen Leitfähigkeit und zur Untersuchung des elektronischen Transportmechanismus innerhalb des Materials wurden verschiedene 2-Punkt-Messungen mit Gleich- und Wechselstrom eingesetzt (Tabelle S5, Abbildung S10). Es wurde festgestellt, dass die Morphologie die elektronische Leitfähigkeit nicht signifikant beeinflusst und dass der Ladungstransportmechanismus bei beiden Proben ähnlich zu sein scheint. Es wurde eine elektronische Leitfähigkeit von  $1.50(3) \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  gemessen, was im Bereich von Literaturergebnissen liegt ( $2 \times 10^3 - 1 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ ).<sup>[16,17,25]</sup>

Bei der Berechnung einer theoretischen spezifischen Kapazität von  $Cu_3(HHTP)_2$  kann eine mögliche Redoxaktivität sowohl des Kupferzentrums als auch des Linkermoleküls angenommen werden. Zugegebenermaßen ist dies nicht

trivial, da der genaue Oxidations- und Bindungszustand innerhalb dieser 2D c-MOFs noch nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>[32]</sup> Eine Annahme wäre, dass der Linker während der chemischen Reaktion eine Deprotonierung erfährt und teilweise zu einem Semichinon oxidiert werden muss, anstatt ein Catechol (keine Oxidation) oder einem Chinon (vollständige Oxidation) zu bilden, um die Ladungsneutralität aufrechtzuerhalten (Abbildung 2a).<sup>[33]</sup>

Auf der Grundlage dieser Annahmen kann  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  theoretisch drei Elektronen pro Kupferzentrum aufnehmen, wenn  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  reduziert wird und der Linker von seiner Semichinonform in seine Catecholform umgewandelt wird (Abbildung 2a). Die theoretische spezifische  $\text{Li}^+$ -Ionenspeicherkapazität ( $Q_{\text{Li,theo}}$ ) kann wie folgt berechnet werden:

$$Q_{\text{Li,theo}} = \frac{1}{M} xzF \quad (1)$$

wobei  $M = 833.22 \text{ g mol}^{-1}$  die molare Masse von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ ,  $x = 3$  die Anzahl der Kupferatome pro Formeleinheit,  $z$  die Anzahl der involvierten Elektronen pro Kupferatom und  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  die Faradaykonstante darstellen. Für  $z = 1, 2$  und  $3$  ergeben sich theoretischen Kapazitäten von 96.5, 193 bzw. 289.5  $\text{mAh g}^{-1}$ .

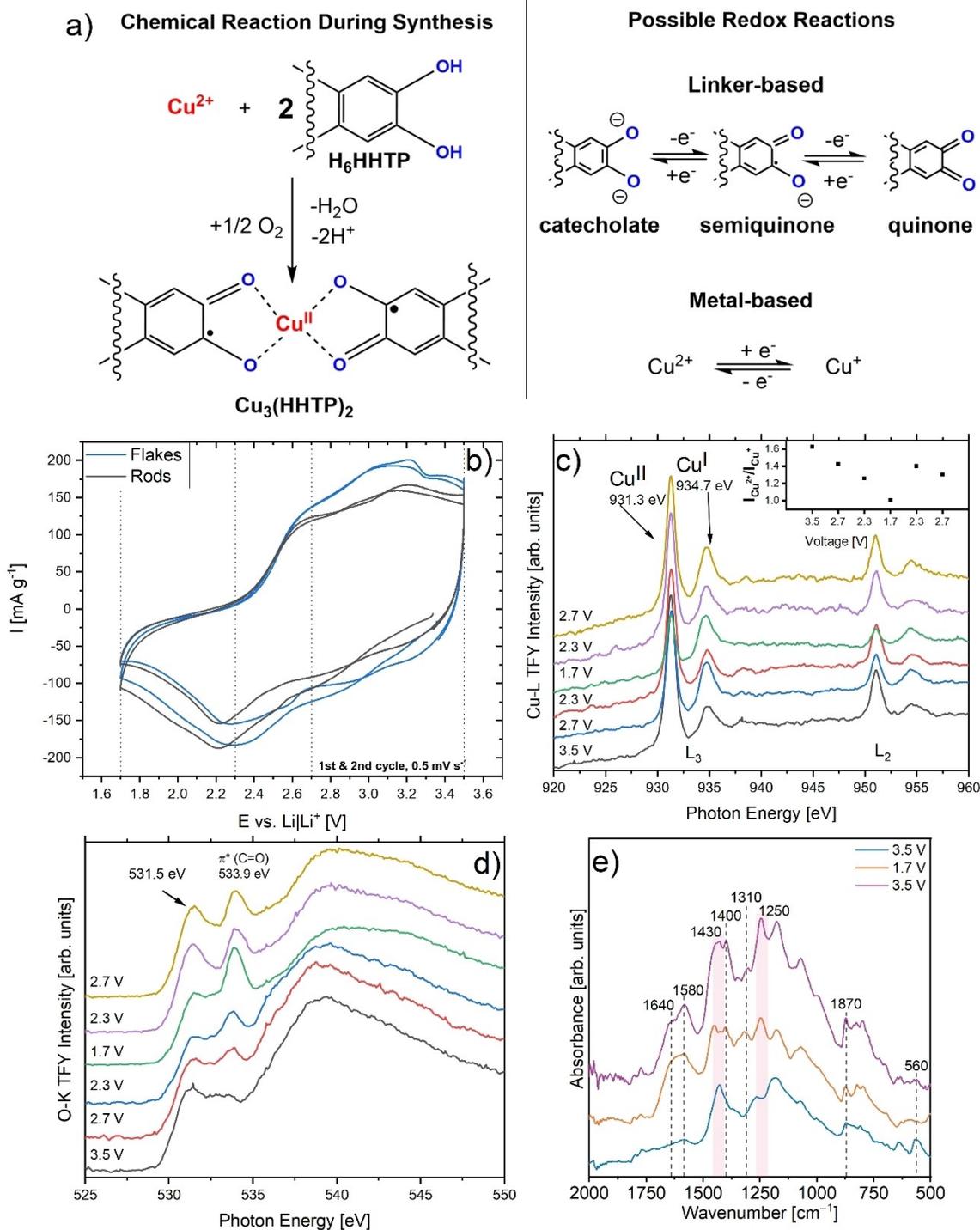
Um die elektrochemische Aktivität praktisch zu untersuchen, wurden beide synthetisierten Morphologien zu Kompositelektroden verarbeitet und CV-Experimente in einer Drei-Elektroden-Halbzellen mit Lithiummetall als Gegen- bzw. Referenzelektrode durchgeführt (siehe experimenteller Teil in den Hintergrundinformationen). REM-Bilder und XRD-Messungen der Elektroden in Abbildung S11 und S12 zeigen, dass die Morphologie und die Kristallstruktur auch nach der Elektrodenherstellung noch dominant sind. Als Elektrolytgemisch wurde 1 M LiTFSI in EC:EMC (3:7) verwendet, um eine mögliche saure Zersetzung des Materials zu verhindern. Anfängliche Zyklen und anschließende XRD-Experimente zeigten eine stärkere Degradation und geringere Stabilität in Elektrolyten auf  $\text{LiPF}_6$ -Basis als in einem Elektrolyten auf LiTFSI-Basis, was durch Wasser-rückstände in der porösen MOF-Struktur verursacht werden könnte, die zu HF-Bildung und einer fortschreitenden Zersetzung der MOF-Struktur führen könnten (Abbildung S13). Vorherige CV-Experimente wurden in verschiedenen Potentialfenstern durchgeführt, um den Bereich mit der höchsten Reversibilität zu identifizieren (Abbildung S14 und S15). Es konnte gezeigt werden, dass das Potentialfenster zwischen 1.7 V und 3.5 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  zu der höchsten Coulomb-Effizienz ( $C_{\text{Eff}}$ ) und dem stabilsten Zyklenverhalten für beide Morphologien führt, was mit den in der Literatur vorgeschlagenen Bereichen übereinstimmt.<sup>[21]</sup> Bei Potentialen unter 1.2 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  scheint ein signifikanter irreversibler reduktiver Prozess zu beginnen (Abbildung S15), der die  $C_{\text{Eff}}$  drastisch reduziert und zu einer Abnahme der reversiblen Kapazität führt. Das Gleiche gilt für höhere oxidative Potentiale. Eine Erhöhung des oberen Abschalt-potentials führt zu einem anfänglichen Kapazitätsanstieg, verringert jedoch die Reversibilität der Reaktion (Abbildung S14). Daher wurde das Potentialfenster zwischen 1.7 V–3.5 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  gewählt, was zu einer spezifischen

Kapazität von  $\approx 100 \text{ mAh g}^{-1}$  für die flockenförmigen und  $90 \text{ mAh g}^{-1}$  für die stäbchenförmigen MOFs bei einer Scanrate von  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  führt. Unter Berücksichtigung der getroffenen theoretischen Annahmen scheint die reversible Redoxaktivität auf ein Elektron pro Formeleinheit zurückzuführen zu sein.

Um den Lithiierungs- und De-Lithiierungsmechanismus von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  aufzuklären, wurden sXAS und FTIR-Spektroskopie eingesetzt, um zwischen der Redoxaktivität der Cu-Spezies und des Linkers zu unterscheiden. Da sich der Ursprung der Redoxaktivität zweier isomerer Strukturen mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Morphologie nicht unterscheiden sollte, wurde nur der flockenförmige MOF repräsentativ untersucht. sXAS eignet sich besonders gut zur Identifizierung des Cu-Oxidationszustands und der Bindungsumgebung, da es ermöglicht, die elektronische Struktur des redoxaktiven Materials element-spezifisch zu untersuchen (Cu L- und O K-Kante, Abbildung 2c bzw. d). Die sXAS wurde im Fluoreszenzausbeutemodus (FY) durchgeführt, um den Festkörper ( $\approx 100 \text{ nm}$ )<sup>[34]</sup> des Materials zu untersuchen und damit jeglichen Einfluss von Oberflächenverunreinigungen wie z. B. Reste Elektrolyt-komponenten auszuschließen. Die Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer Aufspaltung der XA-Spektren der Cu L-Kante (daher  $L_2$  und  $L_3$ , Abbildung 2c), die jeweils aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationsumgebungen der Kupferatome in zwei Signale (934.7 eV und 931.3 eV für die  $L_3$ -Kante) aufgespalten werden. Die Absorptionssignale bei 934.7 eV und 931.3 eV werden der Oxidationsstufe  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  zugeordnet, die aus dem Vergleich zu Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-oxid einhergehen.<sup>[35]</sup> Diese Unterschiede sind auf die geschlossene bzw. offene 3d-Schale von  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$  zurückzuführen, was einen qualitativen Vergleich der Oxidationsstufe der Kupferspezies zwischen den untersuchten Proben ermöglicht.<sup>[36]</sup>

Die delithiierte Probe (schwarze Kurve, Abbildung 2c, 3.5 V) zeigt keinen deutlichen Unterschied zur unbehandelten Probe (Abbildung S16a), was die elektrochemische Stabilität des Aktivmaterials nach dem ersten Zyklus (1.7–3.5 V) beweist. Der Großteil der Kupferspezies befindet sich im  $\text{Cu}^{2+}$ -Zustand. Die restlichen  $\text{Cu}^+$ -Spezies wurden bereits während der Synthese gebildet (Abbildung S16a) und sind daher nicht auf elektrochemisches Zyklieren zurückzuführen. Das Intensitätsverhältnis zwischen den  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^+$ -Spezies nimmt während der Lithiierung ab (Abbildung 2c, von 3.5 V auf 1.7 V), was die Reduktion der Kupferspezies während der Lithiierung beweist (Nebengrafik in Abbildung 2c). Bei der niedrigsten Spannung von 1.7 V (höchster Lithiierungsgrad) sind jedoch noch  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies nachweisbar, was die unvollständige Lithiierung des Aktivmaterials belegt. Nach der Delithiierung steigt das Intensitätsverhältnis wieder an, was auf die erfolgreiche Oxidation der Kupferspezies hinweist. Alles in allem belegen diese Ergebnisse die reversible Redoxaktivität der Kupferspezies.

Um die Rolle des Linkers für die gesamte elektrochemische Aktivität und Stabilität von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  zu untersuchen, wurde die Entwicklung der ex situ sXAS an der O-Kante bei verschiedenen Spannungen untersucht (Abbil-



**Abbildung 2.** Chemische Struktur und möglicher Lithierungsmechanismus von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ , untersucht mittels ex situ xAS und FTIR-Spektroskopie. a) Postulierte Reaktionsgleichung für die Synthese von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  unter der Annahme von Ladungsneutralität und Sauerstoff als Oxidationsmittel (oben) und mögliche Redoxaktivität des deprotonierten Linkermoleküls  $\text{HHTP}_6^-$  und des koordinierten Kupfers während der Lithierung und De-Lithierung (unten). Die vollständige semichinoide Form  $\text{HHTP}_3^-$  ist eher ein Monoradikal statt Triradikal, da sich zwei ungepaarte Elektronen durch das konjugierte Netzwerk schnell kombinieren können.<sup>[33b]</sup> b) Zyklovoltammetrie von  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ -basierten Elektroden mit unterschiedlichen Morphologien. Aufgrund der Ähnlichkeit des Reduktions- und Oxidationsmusters wurden für weitere mechanistische Untersuchungen nur flockenförmige MOFs verwendet. Ex situ xAS von c) Cu L<sub>2,3</sub>-Kante und d) O-K-Kante sowie e) FTIR-Spektren von galvanostatisch lithiierten/de-lithiierten Elektroden flockenförmiger  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  || Li-Metallzellen (Zwei-Elektroden-Konfiguration; Spannungsbereich: 1.7–3.5 V vs. Li|Li<sub>+</sub>), die bei vorab definierten Spannungen im 2. Zyklus ausgebaut werden. xAS werden im Gesamt-Fluoreszenzausbeute (TFY)-Modus aufgenommen und sind in c) und d) zur Verdeutlichung zueinander versetzt. Die Spannungen, bei denen die Elektroden ausgebaut wurden, sind in (b) zur Verdeutlichung markiert. Die Nebengrafik in Abbildung 2c zeigt das Intensitätsverhältnis von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  an der L<sub>3</sub>-Kante als qualitativen Indikator für den sich ändernden Oxidationszustand der Cu-Spezies.

dung 2d). Im Vorkantenbereich ( $< 535$  eV) wurden elektronische Übergänge von den O 1s-Orbitalen zu den hybridisierten O 2p/Cu 3d ( $e_g$ )-Orbitalen und von den O 1s-Orbitalen zu den  $\pi^*$ -Antibindungsorbitalen von C=O/C-O-Bindungen untersucht, was die Nachverfolgung der Redoxaktivität der sauerstoffhaltigen Spezies des MOFs ermöglicht.<sup>[13,34,37]</sup>

Vor der Lithiierung (Abbildung 2d, 3.5 V) fehlt an der O-K-Vorkante ein deutliches Absorptionssignal (531.2 eV), der mit der Cu-O-Bindung assoziiert ist, was in der unbehandelten Probe (Abbildung S16b) zu beobachten ist und auf irreversible Reaktionen während des ersten Zyklus hinweist. Während der Lithiierung entsteht ein neuer Absorptionssignal bei 533.9 eV mit begrenzter Reversibilität, der mit dem Übergang zum  $\pi^*$ -Zustand der C=O-Bindungen verbunden ist. Die Energie des Übergangs wird stark durch die Bindungswechselwirkung der Phenyl- $\pi^*$ -Dichte beeinflusst, was eine eindeutige Interpretation der Daten erschwert.<sup>[38]</sup> Darüber hinaus tritt während der Delithiierung ein weiteres Absorptionssignal bei 531.5 eV auf, das zuvor mit Li-O-Bindungen während der Lithiierung von Kupferbenzochinoid in Verbindung gebracht wurde,<sup>[13]</sup> aber auch auf andere sauerstoffhaltige Spezies zurückzuführen sein könnte. Beide Signale weisen eine begrenzte Reversibilität auf und könnten daher auf andere Nebenreaktionen wie die irreversible Oxidation der Kupferspezies zurückzuführen sein.

Zur weiteren Klärung der Art der Sauerstoffbindung bei der (De-)Lithiierung wurden ex situ FTIR-Spektroskopiemessungen durchgeführt (Abbildung 2e). Durch Infrarotspektroskopie kann aufgrund der C-O-Streckschwingung, die sich mit zunehmender Reduktion des Liganden verschiebt, zwischen Semichinon- und Catecholatkomplexen unterschieden werden.<sup>[39]</sup> Das Referenzspektrum des Cu-MOF (Abbildung S17a) zeigt die für Metall-Semichinon-Komplexe charakteristische Semichinon-Bande bei  $\approx 1430$   $\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande ist erwartungsgemäß auch in der delithiierten Probe vorhanden. Im Spektrum der lithiierten Elektrode verliert die Semichinonbande an Intensität und es erscheint eine neue Bande bei 1250  $\text{cm}^{-1}$ , die mit der C-O-Streckungsbande von Metall-Catecholat-Komplexen zusammenhängen könnte (Abbildung 2e).<sup>[39]</sup> Das Semichinon wird demnach zu Catecholat reduziert, was darauf hindeutet, dass der Linker während der Lithiierung redoxaktiv ist. Die Bande bei 1580  $\text{cm}^{-1}$  ist einer Ringschwingung zuzuordnen, die bei dem Cu-MOF und der de-lithiierten Probe aufgrund der fehlenden Konjugation im Ring fast nicht vorhanden ist.<sup>[13]</sup> Eine erhöhte Intensität der C=O-Streckbande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  wird ebenfalls beobachtet, was mit den XAS Ergebnissen der O-K-Kante übereinstimmt. Dieses Signal könnte mit der weiteren Reduktion des Catecholats zu einem Chinon zusammenhängen oder von einem Elektrolytzersetzungsprodukt wie  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ -Spezies hervorgerufen werden, was auch das Signal bei 1310  $\text{cm}^{-1}$  erklären würde.<sup>[40]</sup> Über Elektrolytzersetzungsprodukte in Form von  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  (1640  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (1400  $\text{cm}^{-1}$ , 870  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde auf Sn<sup>[40a]</sup> und graphitierten Kohlefaser-elektroden berichtet.<sup>[40b]</sup> Das Spektrum der delithiierten Elektrode nach einem zweiten Lithiierungszyklus (Abbil-

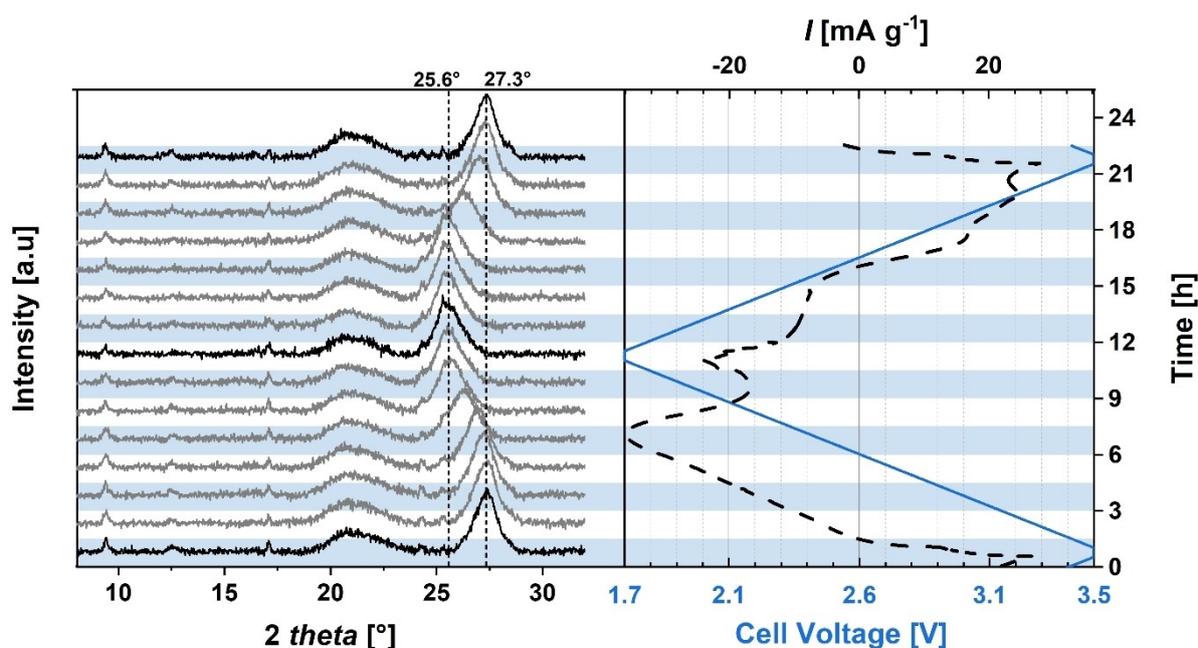
dung S17b) zeigt Merkmale, die sowohl von der Semichinon- als auch von der Catecholatform hervorgerufen werden können, was auf eine begrenzte Reversibilität der Reaktion hinweist und die aus den sXAS-Daten gezogenen Schlussfolgerungen unterstützt. Außerdem kann im Cu-MOF-Referenzspektrum und in der de-lithiierten Probe eine niederfrequente Bande (560  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden, die bei Lithiierung verschwindet. Diese wird vorläufig einer Cu-O-Streckschwingung zugeordnet, was in den Hintergrundinformationen näher erläutert wird.

Die Bestimmung der Cu-Oxidationsstufe auf Basis der FTIR-Spektroskopie ist schwieriger als mit sXAS, da sie nicht nur empfindlich auf die Oxidationsstufe des Metalls und die Identität des O-enthaltenden Liganden reagiert, sondern auch die Frequenzen der Cu-O-Schwingungen bei sehr niedrigen Frequenzen außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs des hier genutzten Aufbaus liegen. Es wird erwartet, dass Cu-O-Bindungen in Aminosäuren unterhalb von 400  $\text{cm}^{-1}$  auftreten.<sup>[41]</sup> Andererseits wurden die Cu-O-Schwingungen in einem Cu-Benzol-1-3-5-Tricarboxylat-MOF bei 449 und 505  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[42]</sup> Diese Bande ist im Spektrum des reinen Linkermoleküls nicht vorhanden, was diese Zuordnung unterstützt (Abbildung S17b). Da das Cu-Zentrum reduziert wird, ist eine Rotverschiebung der Cu-O-Schwingungsfrequenz zu erwarten, und zur Hypothese führt, dass sich die Frequenz in der lithiierten Probe unter den unteren Grenzwert des Wellenzahlbereichs verschiebt.

Zusammenfassend kann auf der Grundlage der sXAS-Ergebnisse festgestellt werden, dass das Kupferion während der Lithiierung im gewählten Spannungsfenster reduziert wird, jedoch nicht vollständig, da sowohl  $\text{Cu}^+$  als auch  $\text{Cu}^{2+}$  immer zu beobachten waren. Darüber hinaus deuten FTIR-Experimente auf eine mögliche reversible Redoxaktivität des Linkermoleküls hin, was die Lücke zwischen der praktischen und der theoretischen Kapazität, die mit einem Elektron pro Einheit berechnet wurde, erklären könnte. Um den genauen und potentialaufgelösten Mechanismus eindeutig zu bestimmen, müssen jedoch weitere in situ Studien durchgeführt werden.

Zusätzlich zu den sXAS- und FTIR-Studien wurden strukturelle Veränderungen während der Lithiierung mittels in situ XRD untersucht. Zu diesem Zweck wurde das flockenförmige  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  analysiert, da Veränderungen entlang der c-Achse der Stapelstruktur aufgrund des deutlicheren 001-Reflexes besser sichtbar sein sollten als bei dem stäbchenförmigen MOF (vgl. Abbildung 1c,d). Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass sich der  $\text{Li}^+$ -Ionenspeichermechanismus und die damit verbundenen strukturellen Veränderungen zwischen den beiden Morphologien nicht stark unterscheiden sollten, insbesondere bei niedrigen Scanraten, die für in situ XRD-Experimente notwendig sind.

Abbildung 3 zeigt die Diffraktogramme, die während des zweiten Zyklus des CV-Experiments aufgenommen wurden, sowie die entsprechenden Zellspannungs- und Stromprofile. Nach unserem Kenntnisstand ist dies das erste Mal, dass in situ XRD verwendet wurde, um strukturelle Veränderungen während des Lithiierungsprozesses in der Klasse von 2D MOFs zu untersuchen. Es ist deutlich zu



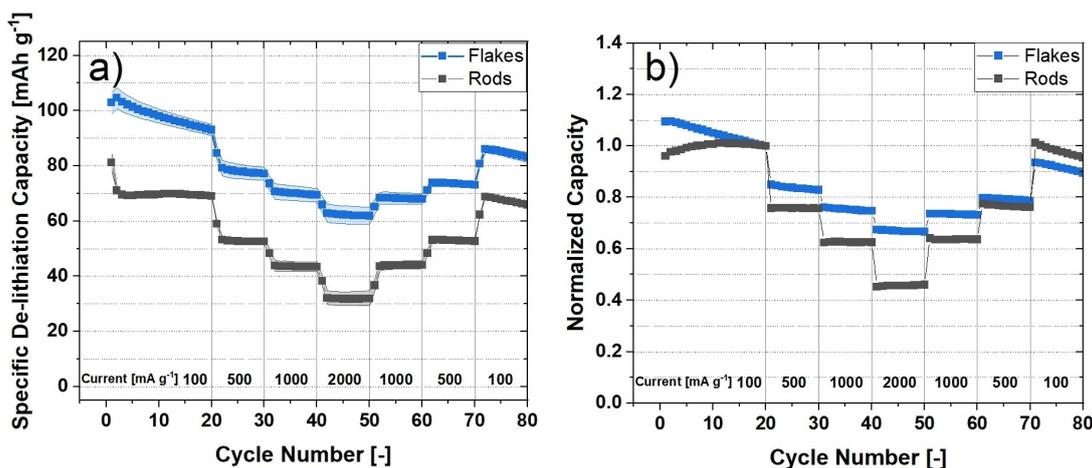
**Abbildung 3.** In situ XRD Aufnahmen (links) von flockenförmigem  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  sowie Strom- und Zellspannungsprofile aufgetragen gegen die Zeit (rechts) des zweiten Zyklovoltammetriezyklus einer  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2 \mid \text{Li}$ -Metall-Zelle (Zweielektrodenkonfiguration; Elektrolyt: 1 M LiTFSI in EC:EMC 3:7 nach Gewicht), die zwischen 3.5 V und 1.7 V bei Raumtemperatur zyklisiert wurde. Die blauen und grauen Schattierungen entsprechen den Zeitabschnitten der einzelnen XRD-Aufnahmen, die während der CV-Messung (90 Minuten pro Scan) aufgenommen wurden.

erkennen, dass es während der Lithiierung zu einer signifikanten Verschiebung des  $001$ -Reflexes hin zu niedrigeren Beugungswinkeln kommt, während sich die Position der Reflexe mit niedrigem Winkel ( $hk0$ ) nicht ändert. Ab  $\approx 2.8$  V verschiebt sich der  $001$ -Reflex von  $27.3^\circ$  auf  $25.6^\circ$   $2\theta$  bei  $\approx 2.0$  V, was auf eine Vergrößerung des Schichtabstands hinweist. Bei Zellspannungen unter 2.0 V scheint der Reflex auf diesem Wert zu stagnieren, der gut mit dem anodischen Signal zwischen 2.0 V und 3.0 V korreliert (vgl. Abbildung 2b). Während der Delithiierung zwischen 2.7 und 3.5 V (entsprechend dem anodischen Signal im CV, vgl. Abbildung 2b) verschiebt sich der  $001$ -Reflex zurück auf  $27.3^\circ$ , was die Reversibilität der strukturellen Veränderungen zeigt. Bei näherer Betrachtung der  $001$ -Verschiebung und unter Berücksichtigung der Bragg-Gleichung scheint sich der Zwischenschichtabstand nur von  $3.26 \text{ \AA}$  auf  $3.48 \text{ \AA}$  (+ 7%) zu vergrößern. Der effektive Ionenradius eines  $\text{Li}^+$  beträgt jedoch  $0.9 \text{ \AA}$  (ohne Solvationshülle).<sup>[43]</sup> Ausgehend von den berechneten Werten könnte die Ausdehnung der MOF-Struktur nicht auf eine typische Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen direkt zwischen den MOF-Schichten zurückzuführen sein. Wahrscheinlicher ist, dass die  $\text{Li}^+$ -Ionen durch die MOF-Poren (Durchmesser  $> 21 \text{ \AA}$ ) in die Nähe der aktiven Redoxzentren wandern und sich dort anlagern, wodurch sich der Zwischenschichtabstand nur geringfügig durch Abstoßungseffekte zwischen den  $\text{Li}^+$ -Ionen vergrößert. Das Experiment zeigt deutlich die Expansion der Struktur während der Lithiierung, die nicht nur durch Adsorptionsprozesse an der Partikeloberfläche verursacht werden kann. Daher kann die Verbreiterung als eine Art "Insertionsprozess" interpretiert werden, wobei die genaue Kristallstruktur

des lithiierten MOFs unklar bleibt. Um den Mechanismus und die strukturellen Veränderungen genauer zu verstehen, müssen die strukturellen Eigenschaften des MOFs selbst sowie die mögliche Ko-Interkalation von Lösungsmitteln noch genauer untersucht werden. Nichtsdestotrotz gibt das in situ XRD einen klaren Hinweis auf einen laufenden "Insertionsprozess".

Im Gegensatz zum Ursprung der elektrochemischen Aktivität haben die Morphologie und die entsprechenden Oberflächeneigenschaften jedoch einen Einfluss auf die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen. Um die Beziehungen zwischen Eigenschaften und elektrochemische Verhalten zu analysieren, wurden kinetische Untersuchungen der beiden unterschiedlichen Morphologien mittels Konstantstromzyklisierungen, CV und elektrochemischer Impedanzspektroskopie durchgeführt.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Konstantstromzyklisierungen für beide Morphologien, bei dem der spezifische Strom nach 20 Zyklen bei  $100 \text{ mA g}^{-1}$  zwischen  $100 \text{ mA g}^{-1}$  und  $2000 \text{ mA g}^{-1}$  für jeweils 10 Zyklen variiert wurde. Der flockenförmige MOF weist bei einem Strom von  $100 \text{ mA g}^{-1}$  eine höhere Kapazität ( $\approx 100 \text{ mAh g}^{-1}$ ) auf als der stäbchenförmige MOF ( $\approx 60 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Mit steigendem Strom ändert sich der absolute Unterschied in der spezifischen Delithiierungskapazität zwischen dem flockenförmigen und dem stäbchenförmigen  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  nur geringfügig. Betrachtet man jedoch die normierten Werte (Abbildung 4b), so ist zu erkennen, dass der flockenförmige MOF das stäbchenförmige Analogon mit zunehmenden spezifischen Strömen übertrifft. Am deutlichsten wird dies bei  $2000 \text{ mA g}^{-1}$  ( $\approx 20 \text{ C}$ ), wo der flockenförmige  $\text{Cu}_3$ -



**Abbildung 4.** Konstantstromzyklisierungen von stäbchen- und flockenförmigen Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> || Li-Metall-Zellen (Dreielektrodenkonfiguration; WE: Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>, CE und RE: Li-Metall) von 1.7 V bis 3.5 V gegen Li | Li<sup>+</sup> bei spezifischen Strömen von 100 mA g<sup>-1</sup> bis 2000 mA g<sup>-1</sup> mit dem Elektrolyt 1 M LiTFSI in EC:EMC 3:7 (nach Gewicht). a) Spezifische Delithierungskapazität und b) normierte Kapazität (normiert auf den 20. Zyklus). Fehlerbereiche sind aus der Standardabweichung von mindestens drei Zellen berechnet. Unter Verwendung der theoretischen Kapazität von 96.5 mAh g<sup>-1</sup> entspricht ein spezifischer Strom von 100 mA g<sup>-1</sup> ≈ 1 C.

(HHTP)<sub>2</sub> 20 Prozentpunkte mehr beibehält. Reduziert man die Stromdichte wieder auf den Ausgangswert von 100 mA g<sup>-1</sup>, zeigt stäbchenförmiges Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> eine höhere prozentuale Kapazität als ursprünglich. Neben kinetischen Aspekten ist eine stärkere Abnahme der Kapazität bei den flockenförmigen Partikeln zu beobachten, insbesondere in den ersten 20 Zyklen. In Anbetracht der Materialeigenschaften stimmen diese Beobachtungen mit den bisherigen Annahmen überein, dass die verbesserte Porenzugänglichkeit des flockenförmigen Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> eine schnellere (De-)Lithierungskinetik ermöglicht. Dies erklärt jedoch nicht die insgesamt größere Li<sup>+</sup>-Ionenspeicherkapazität und die stärkere Kapazitätsabnahme des flockenförmigen MOFs. Um dieses beobachtete Verhalten weiter zu untersuchen, wurden zusätzliche CV- und Impedanzspektroskopie-Experimente durchgeführt.

Die Zyklovoltammetrie ist eine leistungsfähige Methode zur genaueren Analyse der beobachteten Kinetik. Beide synthetisierten Materialien wurden in einem Potentialfenster von 1.7 V bis 3.5 V gegen Li | Li<sup>+</sup> bei unterschiedlichen Scanraten zyklisiert. Nach den ersten zehn Zyklen wurde die Scanrate nach jedem fünften Zyklus von 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 bis zu 100 mVs<sup>-1</sup> erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung S18 dargestellt. Wie erwartet, nimmt die Stromantwort mit zunehmender Scanrate drastisch zu, und die Signale verschwinden.

Die Stromantwort bei einem bestimmten Potential  $I(E)$  folgt einem Potenzgesetz, in dem die Abhängigkeit des Potentials von der Scanrate  $v$  mit dem Exponenten  $b$  und dem Vorfaktor  $a$  beschrieben wird.<sup>[44]</sup> In einer logarithmischen Darstellung von  $\log(I(E))$  vs.  $\log(v)$  können  $a$  und  $b$  bei einem bestimmten Potential  $E$  aus dem  $y$ -Achsenabschnitt bzw. der Steigung bestimmt werden.<sup>[44b,45]</sup>

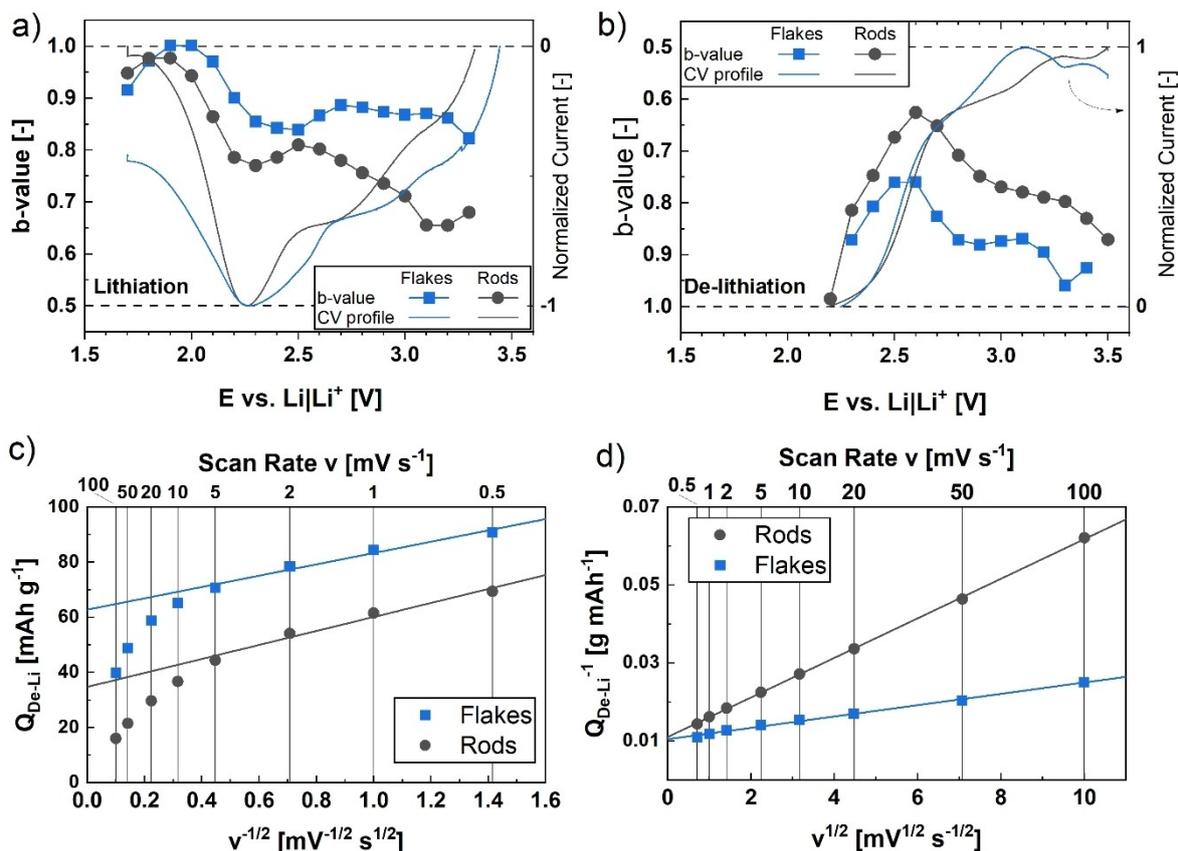
$$I(E) = av^b \quad (2)$$

$$\log(I(E)) = \log(a) + b\log(v) \quad (3)$$

Ist die Stromantwort proportional zur Quadratwurzel der Scanrate ( $b=0.5$ ), ist der Prozess durch Diffusion limitiert, was typisch für Faradaysche Prozesse wie die Einlagerung von Li<sup>+</sup>-Ionen in Graphit oder Metalloxide ist. Eine direkte Proportionalität zur Scanrate ( $b=1$ ) deutet dagegen auf einen oberflächengesteuerten Prozess hin, wie er in Kondensatoren beobachtet wird.<sup>[44b,45]</sup>

Die  $b$ -Werte für Lithierung und Delithierung bei verschiedenen Potentialen sind in Abbildung 5a bzw. b im Vergleich zum normierten Stromverlauf bei der niedrigsten Abtastrate während der CV-Experimente dargestellt. Während der Lithierung können niedrige  $b$ -Werte mit einem lokalen Minimum bei ≈2.3 V gegen Li | Li<sup>+</sup> beobachtet werden. Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass der Kurvenverlauf der  $b$ -Werte beider Morphologien ähnlich erscheint, wobei der stäbchenförmige MOF insgesamt niedrigere Werte aufweist, die näher bei einem Wert von 0.5 liegen (Abbildung 5a). Das Gleiche gilt für die Delithierung (Abbildung 5b). Auffällig ist, dass das Erscheinen eines Stromsignals in der CV-Kurve (siehe Delithierung zwischen 2.2 und 2.7 V) mit dem Sinken des  $b$ -Werts einhergeht und dieser sich 0.5 annähert. Dies deutet auf eine Diffusionsbegrenzung hin, die auch der Ursprung für eine signalförmige Stromantwort in einem CV-Scan ist. Zwischen 2.7 V und 3.5 V steigt der  $b$ -Wert wieder an. Bei flockenförmigen Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> sinkt der  $b$ -Wert nie unter 0.75, was darauf hindeutet, dass die Ladungsspeicherung kaum durch Diffusion begrenzt wird, während die Diffusionsbegrenzung bei dem stäbchenförmigen MOF eine größere Rolle spielt (Abbildung 5a).

Darüber hinaus können die Beiträge von Oberflächen- und Festkörperprozessen zur Gesamtkapazität mit einer von Ardizzone et al.<sup>[46]</sup> vorgeschlagenen Methode quantifiziert werden. Je schneller ein Material geladen/entladen wird



**Abbildung 5.** Analyse der Zyklovoltammetriemessungen. a), b)  $b$ -Werte aus linearen Anpassungen von  $\log(I(E))$  vs.  $\log(\nu)$  für Scanraten mit  $\nu \leq 10 \text{ mV s}^{-1}$  (5 Datenpunkte) und den jeweiligen Stromantworten (CV-Messung bei  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ ) für Lithierung (a) und Delithierung (b) der beiden unterschiedlichen Morphologien. c), d) Lineare Diagramme der Delithierungskapazität gegen die inverse Quadratwurzel der Scanrate (c) und der inversen Kapazität vs. die Quadratwurzel der Scanrate (d) zur Bestimmung (c) der oberflächengesteuerten Kapazität ( $Q_S$ ) und (b) der Gesamtkapazität ( $Q_T$ ) unter Verwendung der Gleichungen (4) bzw. (5).

(folglich je höher die Scanrate), desto weniger Ladung kann tatsächlich gespeichert werden (Abbildung S19).

Dies ist darin begründet, dass die diffusionsbegrenzten Prozesse, die für den Beitrag des Festkörpers zur Gesamtkapazität verantwortlich sind, zu langsam sind; daher werden die schnelleren oberflächengesteuerten Beiträge dominanter. Bei unendlich hohen Scanraten verbleiben nur noch oberflächengesteuerte Prozesse, während bei unendlich niedrigen Scanraten die Summe aus oberflächen- und festkörpergesteuerten Prozessen zur (maximal möglichen) Gesamtkapazität beiträgt. Die oberflächenkontrollierte Kapazität ( $Q_S$ ) und die Gesamtkapazität ( $Q_T$ ) lassen sich aus den y-Achsen der linearen Diagramme  $Q$  vs.  $\nu^{1/2}$  bzw.  $Q^{-1}$  vs.  $\nu^{1/2}$  ableiten, da dies einer Extrapolation von  $\nu \rightarrow \infty$  und  $\nu \rightarrow 0$  entspricht (Abbildung 5c, d).<sup>[47]</sup>

$$Q = Q_S + k_1 \frac{1}{\sqrt{\nu}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_T} + k_2 \sqrt{\nu} \quad (5)$$

$$Q_T = Q_S + Q_B \quad (6)$$

wobei  $Q_B$  die festkörperkontrollierte Kapazität ist und  $k_1$  sowie  $k_2$  Konstanten darstellen.<sup>[47]</sup> In der Praxis verschwindet die Kapazität, wenn die Scanrate unbegrenzt erhöht wird, was schließlich zu einem starken Abfall von  $Q$  gegenüber  $\nu^{-1/2}$  bei kleinen  $\nu^{-1/2}$  führt.<sup>[48]</sup> In diesem Fall ist dies für Scanraten  $\nu > 5 \text{ mV s}^{-1}$  zu beobachten, was (Ent-)Ladezeiten von weniger als 6 Minuten entspricht.

Der Kapazitätsbeitrag von oberflächengesteuerten Prozessen unterscheidet sich erheblich zwischen den beiden Morphologien und ist bei flockenförmigem  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  fast doppelt so hoch (sowohl in absoluten als auch in relativen Werten), wie in Abbildung 5c gezeigt wird. Dies bestätigt den allgemeinen Trend aus der  $b$ -Wert Analyse und steht im Einklang mit den Ergebnissen der Physisorptionsversuche, die zeigen konnten, dass die flockenförmige Morphologie poröser ist und eine größere Oberfläche bietet.

Geht man jedoch von einem oberflächengesteuerten Adsorptionsmechanismus aus, wie er für Kondensatoren typisch ist, sollte die Kapazität stark von der Gesamtoberfläche beider Morphologien abhängen, selbst bei niedrigen Raten. Wie jedoch in Abbildung 5d zu erkennen ist, würden beide Morphologien bei unendlich kleinen Scanraten fast die gleiche Kapazität von  $95 \text{ mAh g}^{-1}$  erreichen (vgl. Tabelle 1, ähnlich der theoretischen Kapazität). In Anbetracht der

**Tabelle 1:** Zusammengefasste Ergebnisse der Daten aus Abbildung 5.

	Total capacity $Q_T$	Surface-controlled capacity $Q_S$		Bulk-controlled capacity $Q_B$	
	[mAh g <sup>-1</sup> ]	[mAh g <sup>-1</sup> ]	[%]	[mAh g <sup>-1</sup> ]	[%]
rod-like Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>	90.4	34.8	38.5	55.6	61.5
flake-like Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>	95.2	62.8	66.0	32.4	34.0

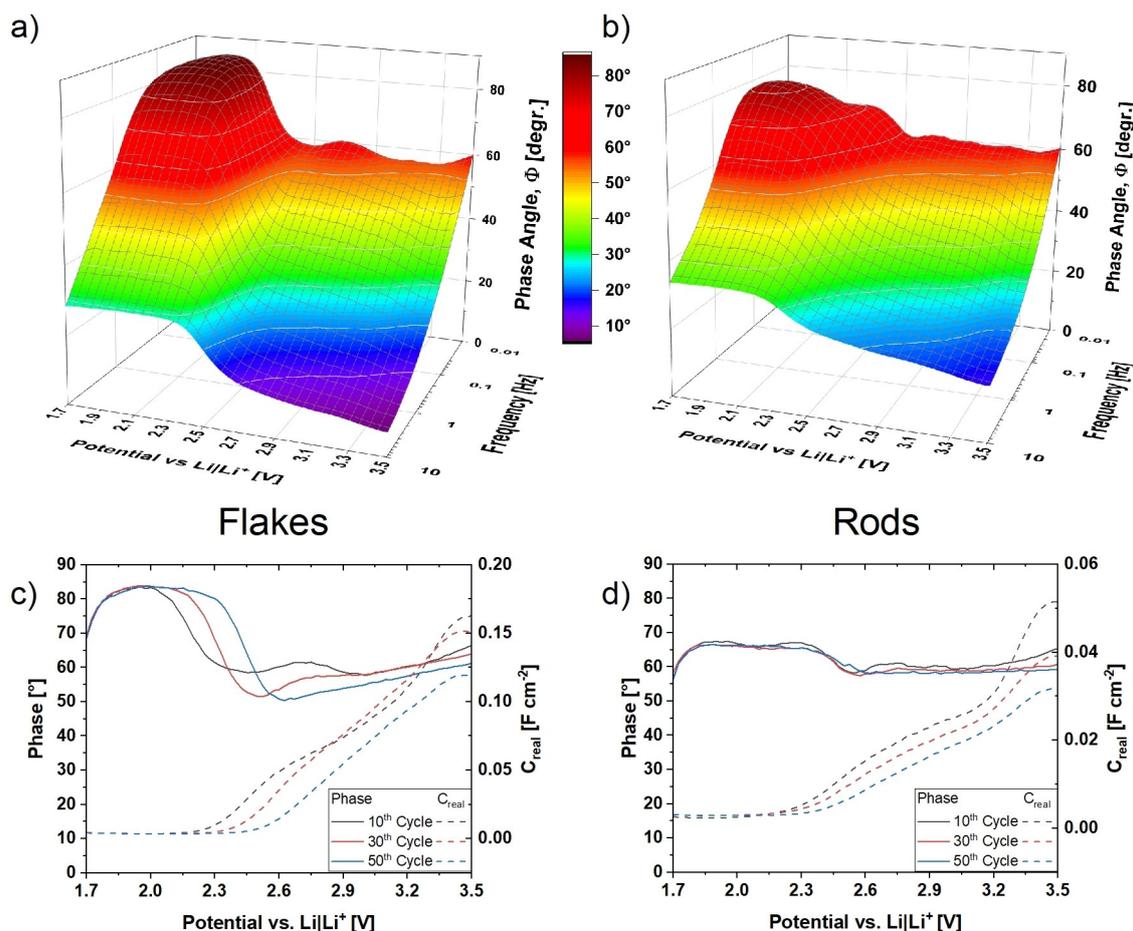
dreimal größeren Oberfläche des flockenförmigen MOFs, im Vergleich zu dem stäbchenförmigen MOF (siehe Abbildung 1e,f), sollte die Kapazität bei einem oberflächenkontrollierten Doppelschicht-Ladungsspeichermechanismus für die flockenförmige Morphologie theoretisch schon dreimal höher sein, selbst bei niedrigen Scanraten. Da dies nicht der Fall ist, zeigen die Ergebnisse, dass die Beschränkung der stäbchenförmigen Morphologie in Bezug auf Kapazität und Ratenfähigkeit auf die Zugänglichkeit des aktiven Redoxzentrums und damit auf die Diffusion in den Festkörper oder innerhalb des Festkörpers zurückzuführen ist.

Neben unterschiedlichen kinetischen Aspekten zeigten die Zyklisierungsexperimente in Abbildung 4 eine stärkere Abnahme für den flockenförmigen MOF. Längere Konstantstromzyklisierungen bei 100 mA g<sup>-1</sup> zeigten, dass auch das stäbchenförmige Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> nach 20 Zyklen an Kapazität verliert (siehe Abbildung S20). Die *post mortem* Analyse nach 100 Zyklen zeigte jedoch deutlich, dass die Morphologie beider MOFs noch vorhanden ist (Abbildung S21 und S22). Um tiefere Einblicke in die Kinetik als auch den potentialaufgelösten Ladungsspeichermechanismen zu erhalten sowie den stärkeren Kapazitätsverlust des flockenförmigen Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> MOFs in den ersten Zyklen zu verstehen, wurden Impedanzmessungen bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden MOF-basierte Elektroden beider Morphologien in Konstantstromexperimenten bei 100 mA g<sup>-1</sup> zyklisiert. Bei jedem 10. Zyklus wurde die Wechselstromimpedanz in Potentialintervallen von 25 mV gemessen, nachdem bei jedem Potenzial 10 min ein konstantes Potential angelegt wurde. Für jede Morphologie und jeden 10. Zyklus wurden 74 Impedanzmessungen (0.025 V Schritte, 1.7–3.5 V) durchgeführt. Die Impedanzdaten, die in Abbildung S23 als Nyquist-Diagramm dargestellt sind, wurden zur Berechnung der Anteile realer Kapazität ( $C_{\text{real}}$ ) sowie des Phasenwinkels verwendet. Durch eine vereinfachte Betrachtung der Elektrode als reinen Kondensator unter Vernachlässigung von starken Seitenreaktionen und mit Fokus auf niedrige Frequenzen, erlauben Korrelationen von  $C_{\text{real}}$  und der Phase allgemeine Aussagen über Ladungsspeichermechanismen.<sup>[45c,49]</sup> Die vollständigen Daten für beide Morphologien des 10., 30. und 50. Zyklus sind in den Hintergrundinformationen (Abbildung S23 und S24) zu sehen.

Abbildung 6a und b zeigen ein 3D Bodediagramm des Phasenwinkels  $\varphi$  gegen die unabhängige Frequenz und Potenzial vs. Li|Li<sup>+</sup> für flockenförmiges und stäbchenförmiges Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> während der Delithierung nach 10 Zyklen. Der Phasenwinkel ist durch den Kotangens der Real- und

Imaginärkomponenten der Impedanz definiert und kann Aufschluss über die Kinetik geben. Ein Wert von 90° entspricht einer kapazitiven Reaktion, zu der nur die reale Impedanz beiträgt, 0° wird durch reines Widerstandsverhalten verursacht, während ein Wert von 45° (gleiche reale und imaginäre Komponenten der Impedanz) auf einen diffusionsbegrenzten Prozess hinweist.<sup>[44a]</sup> Für beide Morphologien wird bei niedrigen Frequenzen ein Phasenwinkel von ≈80° für den Potentialbereich von 1.7 V–2.4 V vs. Li|Li<sup>+</sup> beobachtet, der sich bei weiterer Delithierung auf ≈60° verringert. In früheren Studien,<sup>[45c,49]</sup> wurde ein Wert von 60° mit einem sogenannten “pseudokapazitiven” Verhalten korreliert, was einen Ladungstransferprozess mit geringen Diffusionsbeschränkungen beschreibt.<sup>[45c,49]</sup> Bei höheren Frequenzen bleibt der Verlauf des Phasenwinkels gegenüber dem Potential ähnlich, nimmt aber drastisch auf niedrigere Werte von <30° ab und zeigt somit ein eher widerstandsähnliches Verhalten bei Frequenzen über 1 Hz. Dieser starke Abfall ist zu erwarten, wenn es sich um Materialien handelt, die nicht nur von einem Doppelschicht-Ladungsspeichermechanismus dominiert werden.<sup>[49]</sup> Ein genauerer Blick auf das Verhalten bei niedriger Frequenz (5 mHz) ist für beide Morphologien in Abbildung 6c und d dargestellt. Zusätzlich ist die reale Kapazität gezeigt, die Auskunft über die gespeicherte Ladung gibt. Für beide Morphologien ist deutlich zu erkennen, dass die Kapazität bei ≈2.5 V parallel zum Abfall des Phasenwinkels ansteigt, was darauf hindeutet, dass eine vernachlässigbare Menge an Ladung als reine kapazitätsähnliche Doppelschicht gespeichert ist (1.7 V–2.4 V). Bei höheren Potentialen korreliert der Verlauf der Kapazität und des Phasenwinkels deutlich mit den Ergebnissen der potentiostatischen Untersuchung. Während der Zyklisierung (10. bis 50. Zyklus) sind Änderungen vor allem beim flockenförmigen MOF zu beobachten (Abbildung 6c). Der Bereich des kapazitätsartigen Verhaltens vergrößert sich, während der Phasenwinkel im elektrochemisch aktiven Bereich (2.5 V–3.5 V vs. Li|Li<sup>+</sup>) abnimmt. Darüber hinaus kann ein lokales Maximum des Phasenwinkels bei 2.6 V im 10. Zyklus für die flockenförmige Morphologie beobachtet werden, was auf eine geringe Diffusionsbegrenzung hinweist. Während der Zyklisierung verschwindet dieses Maximum jedoch wieder. Beim stäbchenförmigen MOF (Abbildung 6d) ist kein eindeutiges lokales Maximum mit erhöhten Phasenwinkel bei 2.6 V zu beobachten. Außerdem sind zwischen dem 10. und 50. Zyklus fast keine Änderungen des Phasenwinkels zu erkennen. Die Unterschiede, in Form des stabilen Phasenwinkels und des Kapazitätsverhaltens, stehen im Einklang mit der beobachteten unterschiedlichen Kapazitätsabnahme beider Morphologien. Der Flockentyp des Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> zeigt eine bessere Kinetik, aber auch eine stärkere Abnahme der Kapazität, in Korrelation mit den Änderungen des Phasenwinkels. Dies könnte auf die erhöhten irreversiblen Reaktionen und die Zersetzung des flockenförmigen MOF während der Zyklisierung aufgrund der großen Oberfläche zurückzuführen sein, wodurch die Diffusion zu den redoxaktiven Stellen verlangsamt wird.

Zusammenfassend zeigt die Impedanzanalyse des Phasenwinkels bei verschiedenen Potentialen, dass beide Materialien eine hohe Kinetik im redoxaktiven Potentialfenster



**Abbildung 6.** 3D Bodediagramm des Phasenwinkels ( $\varphi$ ) vs. Frequenz und Potential vs. Li|Li<sup>+</sup> für flockenförmiges (a) und stäbchenförmiges (b) Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> nach 10 Zyklen. c), d) Phasenwinkel (durchgezogene Linie) und flächennormierte Kapazitäten (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit vom Potential vs. Li|Li<sup>+</sup> bei 5 mHz für flocken- (c) und stäbchenförmige (d) MOFs im 10., 30. und 50. Zyklus.

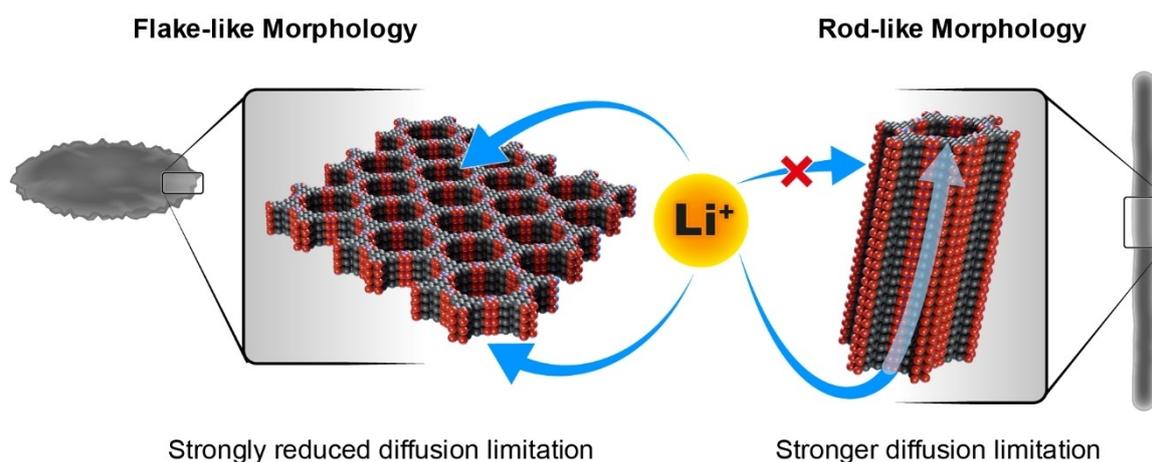
(von 2.5 V–3.5 V gegen Li|Li<sup>+</sup>) und eine geringere Diffusionsbegrenzung bei niedrigen Frequenzen aufweisen, die durch einen Phasenwinkel von  $\approx 60^\circ$  deutlich wird. Darüber hinaus scheinen Prozesse mit einem “pseudokapazitiven” Verhalten der flockenförmigen Morphologie während der Zyklierung zu verschwinden, was mit dem stärkeren Kapazitätsverlust des flockenförmigen MOF korreliert.

Die aus allen Experimenten gezogenen Schlussfolgerungen erlauben detailliertere Einblicke in die Diffusionswege von Li<sup>+</sup>-Ionen zu den aktiven Redoxzentren. Unter Berücksichtigung der TEM-Untersuchungen an Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> von Hoppe<sup>[17a]</sup> und Day et al.,<sup>[25]</sup> die hexagonale Porenkanäle parallel zur Längsseite der stäbchenförmigen Partikel und senkrechte Porenkanäle zu den Partikeloberflächen für die flockenförmigen Partikel zeigen, lässt sich ein klareres Bild des Insertionsprozesses für poröse MOFs zeichnen. Betrachtet man den diffusionsbegrenzten Prozess für stäbchenförmiges Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub> im Vergleich zu flockenförmigen Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>, so scheint die Diffusion für Li<sup>+</sup>-Ionen nur entlang der Wachstumsrichtung der stäbchenförmigen Teilchen möglich (Abbildung 7). Dies scheint die einzige Möglichkeit zu sein, die Diffusionsbeschränkung zu erklären, da die Grundfläche des Stabes und damit die Zugänglichkeit der

Poren im Vergleich zu den Flocken sehr klein ist. Bei den flachen, flockenförmigen Partikeln führen eine hohe Anzahl offener Poren sowie eine senkrechte Porenrichtung zu kurzen Diffusionswegen und erlauben eine hohe Ratenfähigkeit, was darauf hindeutet, dass Li<sup>+</sup>-Ionen von der Ober- und Unterseite der Partikel eingelagert werden. Diese Eigenschaften und Verhalten, das durch die für Li<sup>+</sup>-Ionen gut zugänglichen offenen Poren verursacht wird, tragen dazu bei, die Diffusionsbeschränkung des Faradayschen Prozesses zu überwinden.

## Zusammenfassung

Der Speichermechanismus von Li<sup>+</sup>-Ionen sowie die Kinetik eines 2D MOFs mit gleicher Zusammensetzung (Cu<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>), aber unterschiedlichen Morphologien, d.h. flockenförmige und stäbchenförmige Partikel, wurde untersucht, um die Auswirkungen der Partikelmorphologie von MOFs auf die elektrochemische Energiespeicherung zu untersuchen. Zwar besitzt der flockenförmige mikroporöse MOF eine größere Gesamtoberfläche als die stäbchenförmigen Partikel, beide Varianten zeigten jedoch eine ähnliche



**Abbildung 7.** Schema für den angenommenen Diffusionspfad von  $\text{Li}^+$ -Ionen während der Lithiierung zweier verschiedener  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  MOF-Morphologien.

elektrochemische Reaktion in einem optimierten Potentialfenster (1.7–3.5 V gegen  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ) bei CV-Experimenten mit niedrigen Scanraten. Ex situ sXAS Experimente konnten eine reversible Redoxaktivität von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  während der Lithiierung aufzeigen und somit einen Faradayschen Prozess aufdecken. Eine zusätzliche Redoxaktivität der organischen Linkermoleküle wurde in FTIR- und sXAS-Spektren beobachtet. In situ XRD-Experimente von flockenförmigen  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  zeigten während der Lithiierung eine Aufweitung der Struktur entlang der *c*-Achse. In Anbetracht des größeren Radius der  $\text{Li}^+$ -Ionen kann diese Verbreiterung jedoch nicht durch einen Interkalationsprozess der  $\text{Li}^+$ -Ionen zwischen den Schichten erklärt werden. Dieses Verhalten könnte eher durch einen Einlagerungsprozess von  $\text{Li}^+$ -Ionen über das offene Porensystem anstelle von Interkalation verursacht werden, was zu einer Abstoßung der  $\text{Li}^+$ -Ionen innerhalb der Poren und damit zu einer Verbreiterung der Struktur führt.

Mit Hilfe von Konstantstromzyklisierungen, kinetischen CV-Experimenten und potentialaufgelösten Impedanzspektroskopiemessungen wurde der Einfluss der Morphologie auf die Kinetik des 2D-MOF untersucht. Flockenförmige Partikel mit einem offenen Porensystem senkrecht zur Oberfläche zeigten eine hohe Kinetik und eine vernachlässigbare Diffusionsbegrenzung im Vergleich zu stäbchenförmigen Partikeln. Somit konnte mit dieser Studie die Bedeutung der Partikelmorphologie für die elektrochemische Energiespeicherung von MOFs deutlich aufgezeigt werden. Diffusionsbeschränkungen bei Faradayschen Prozessen können durch gut zugängliche Poren und kurze Diffusionswege überwunden werden. Die große kristallographische und topologische Vielfalt von MOFs macht sie zu einer interessanten Materialklasse, um grundlegende elektrochemische Prozesse und Kinetik für die Ionenspeicherung besser zu verstehen.

### Hintergrundinformationen

Hintergrundinformationen sind in der Wiley Online Library oder vom Autor erhältlich.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das MWIDE NRW im Rahmen des Projektes “GrEEen” (313-W044A) gefördert. Die Autoren bedanken sich für die freundliche Unterstützung durch die Mitarbeiter der Synchrotronanlage BESSY II, insbesondere durch die Wissenschaftler an der Beamline U49-2\_PGM1. Wir danken dem Helmholtz Zentrum Berlin für die Bereitstellung der Synchrotronstrahlungszeit, Prof. Dr. Philipp Adelhelm für die Bereitstellung der elektrochemischen Ausrüstung und Dr. Christian Weinberger (Universität Paderborn) für die Interpretation der Physisorptionsdaten. Die Autoren danken Marvin Oude Lansink, Debbie Berghus und Dr. Simone Casino vom MEET Batterieforschungszentrum für die experimentelle Unterstützung, Dr. Karin Kleiner für die Beratung bei der Verfeinerung der PXRD-Daten und Dr. Simon Dühren für die Mitbetreuung des Syntheseteils. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

### Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

**Stichwörter:** Batterien · Energieumwandlung · Lithiumionenspeicherung · Metallorganische Gerüstverbindungen · Partikeldesign

- [1] a) G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *89*, 292–308; b) P. Meister, H. Jia, J. Li, R. Kloepsch, M. Winter, T. Placke, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7203–7217.
- [2] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuck, M. Winter, T. Placke, *Small Methods* **2020**, *4*, 2000039.
- [3] L. Sun, M. G. Campbell, M. Dincă, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566–3579.
- [4] a) C. A. Downes, S. C. Marinescu, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4374–4392; b) Y. Fang, Y. Ma, M. Zheng, P. Yang, A. M. Asiri, X. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 83–115.
- [5] a) P.-Q. Liao, J.-Q. Shen, J.-P. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 22–48; b) P. Li, B. Wang, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1010–1018.
- [6] I. Stassen, N. Burch, A. Talin, P. Falcario, M. Allendorf, R. Ameloot, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3185–3241.
- [7] S. K. Bhardwaj, N. Bhardwaj, R. Kaur, J. Mehta, A. L. Sharma, K.-H. Kim, A. Deep, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14992–15009.
- [8] a) Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes, X. Sun, *Energy Storage Mater.* **2016**, *2*, 35–62; b) G. Xu, P. Nie, H. Dou, B. Ding, L. Li, X. Zhang, *Mater. Today* **2017**, *20*, 191–209; c) Y. Xu, Q. Li, H. Xue, H. Pang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *376*, 292–318; d) S. Dühnen, R. Nölle, J. Wrogemann, M. Winter, T. Placke, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A5474–A5482.
- [9] a) R. Mehek, N. Iqbal, T. Noor, M. Z. B. Amjad, G. Ali, K. Vignarooban, M. A. Khan, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 29247–29266; b) J. M. Wrogemann, I. A. Rodríguez-Pérez, M. Winter, T. Placke, *Frontiers of Nanoscience, Vol. 19*, Elsevier, Amsterdam, **2021**, S. 273–325.
- [10] a) J. Liu, X. Song, T. Zhang, S. Liu, H. Wen, L. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5612–5624; b) R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, Q. Xu, *Joule* **2018**, *2*, 2235–2259.
- [11] K. Wada, K. Sakaushi, S. Sasaki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8886–8890.
- [12] M. Amores, K. Wada, K. Sakaushi, H. Nishihara, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 9215–9224.
- [13] Q. Jiang, P. Xiong, J. Liu, Z. Xie, Q. Wang, X. Q. Yang, E. Hu, Y. Cao, J. Sun, Y. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5273–5277.
- [14] M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gándara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511–3513.
- [15] W. H. Li, K. Ding, H. R. Tian, M. S. Yao, B. Nath, W. H. Deng, Y. Wang, G. Xu, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702067.
- [16] A. Mähringer, A. C. Jakowetz, J. M. Rotter, B. J. Bohn, J. K. Stolarczyk, J. Feldmann, T. Bein, D. D. Medina, *ACS Nano* **2019**, *13*, 6711–6719.
- [17] a) B. Hoppe, K. D. Hindricks, D. P. Warwas, H. A. Schulze, A. Mohmeyer, T. J. Pinkvos, S. Zailskas, M. R. Krey, C. Belke, S. König, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 6458–6471; b) M. G. Campbell, S. F. Liu, T. M. Swager, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780–13783.
- [18] a) M. S. Yao, X. J. Lv, Z. H. Fu, W. H. Li, W. H. Deng, G. D. Wu, G. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16510–16514; b) V. Rubio-Giménez, M. Galbiati, J. Castells-Gil, N. Almora-Barrios, J. Navarro-Sánchez, G. Escorcia-Ariza, M. Mattered, T. Arnold, J. Rawle, S. Tatay, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704291.
- [19] K. W. Nam, S. S. Park, R. Dos Reis, V. P. Dravid, H. Kim, C. A. Mirkin, J. F. Stoddart, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 380.
- [20] S. Fleischmann, J. B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D.-e. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6738–6782.
- [21] S. Gu, Z. Bai, S. Majumder, B. Huang, G. Chen, *J. Power Sources* **2019**, *429*, 22–29.
- [22] H. Buqa, D. Goers, M. Holzapfel, M. E. Spahr, P. Novák, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A474–A481.
- [23] Y.-R. Lee, J. Kim, W.-S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1667–1680.
- [24] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969.
- [25] R. W. Day, D. K. Bediako, M. Rezaee, L. R. Parent, G. Skorupskii, M. Q. Arguilla, C. H. Hendon, I. Stassen, N. C. Gianneschi, P. Kim, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1959–1964.
- [26] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [27] A. Le Bail, *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316–326.
- [28] W.-H. Li, J. Lv, Q. Li, J. Xie, N. Ogiwara, Y. Huang, H. Jiang, H. Kitagawa, G. Xu, Y. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 10431–10438.
- [29] a) J. L. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14; b) M. D. Allendorf, R. Medishetty, R. A. Fischer, *MRS Bull.* **2016**, *41*, 865–869.
- [30] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [31] a) J. De Boer, B. Lippens, B. Linsen, J. Broekhoff, A. Van den Heuvel, T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405–414; b) J. De Boer, B. Linsen, T. J. Osinga, *J. Catal.* **1965**, *4*, 643–648.
- [32] K. Fan, C. Zhang, Y. Chen, Y. Wu, C. Wang, *Chem* **2021**, *7*, 1224–1243.
- [33] a) S. Leubner, V. E. Bengtsson, A. K. Inge, M. Wahiduzzaman, F. Steinke, A. Jaworski, H. Xu, S. Halis, P. Rönfeldt, H. Reinsch, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 3088–3092; b) C. S. Grange, A. J. Meijer, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 200–211.
- [34] D.-Y. Cho, S. Tappertzshofen, R. Waser, I. Valov, *Nanoscale* **2013**, *5*, 1781–1784.
- [35] J.-J. Velasco-Vélez, K. Skorupska, E. Frei, Y.-C. Huang, C.-L. Dong, B.-J. Su, C.-J. Hsu, H.-Y. Chou, J.-M. Chen, P. Strasser, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 780–787.
- [36] a) S. Saikova, S. Vorobyev, M. Likhatski, A. Romanchenko, S. Erenburg, S. Trubina, Y. Mikhlin, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8214–8221; b) S. Hulbert, B. Bunker, F. Brown, P. Pianetta, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 2120–2126; c) M. G. Rioni, J. Goedkoop, R. Schoorl, F. De Groot, J. Fuggle, F. Schäfers, E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteve, R. Karnatak, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 1541–1545; d) S. W. Goh, A. N. Buckley, R. N. Lamb, R. A. Rosenberg, D. Moran, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 2210–2228; e) M. G. Rioni, J. Van Acker, M. Czyżyk, J. Fuggle, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 3309–3318.
- [37] a) C. Li, Q. Yang, M. Shen, J. Ma, B. Hu, *Energy Storage Mater.* **2018**, *14*, 82–89; b) F. Frati, M. O. Hunault, F. M. De Groot, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4056–4110.
- [38] a) S. Urquhart, H. Ade, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8531–8538; b) I. Koprinarov, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. Unger, C. Wöll, *Polymer* **1998**, *39*, 3001–3009; c) S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, A. Smith, H. Ade, E. G. Rightor, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2267–2276.
- [39] a) L. B. Zasada, L. Guio, A. A. Kamin, D. Dhakal, M. Monahan, G. T. Seidler, C. K. Luscombe, D. J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4515–4521; b) Z. V. Bedran, S. S. Zhukov, P. A. Abramov, I. O. Tyurenkov, B. P. Gorshunov, A. B. Mostert, K. A. Motovilov, *Polymer* **2021**, *13*, 4403.
- [40] a) J. Hassoun, P. Reale, S. Panero, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 321–327; b) S. Geniès, R. Yazami, J. Garden, J. Frison, *Synth. Met.* **1998**, *93*, 77–82.
- [41] a) E. J. Baran, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 663–666; b) G. Facchin, M. H. Torre, E. Kremer, O. E. Piro, E. E. Castellano, E. J. Baran, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 1157–1162.
- [42] N. R. Dhumal, M. P. Singh, J. A. Anderson, J. Kiefer, H. J. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3295–3304.

- [43] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [44] a) A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, Hoboken, **2022**; b) H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. C* **1997**, *101*, 7717–7722.
- [45] a) J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14925–14931; b) C. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; c) P. Bärmann, M. Winter, J. Gonzalez-Julian, T. Placke, *Small* **2021**, *17*, 2104130.
- [46] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263–267.
- [47] a) J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z. X. Shen, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700322; b) C. Liu, E. I. Gillette, X. Chen, A. J. Pearse, A. C. Kozen, M. A. Schroeder, K. E. Gregorczyk, S. B. Lee, G. W. Rubloff, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 1031–1039.
- [48] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 518–522.
- [49] J. S. Ko, C.-H. Lai, J. W. Long, D. R. Rolison, B. Dunn, J. Nelson Weker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 14071–14078.

Manuskript erhalten: 1. März 2023

Akzeptierte Fassung online: 17. April 2023

Endgültige Fassung online: 17. Mai 2023