

多羰基共价有机骨架在二次电池中的应用

张一 张萌 佟一凡 崔海霞 胡攀登 黄苇苇*

(燕山大学环境与化学工程学院 秦皇岛 066004)

摘要 共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)是一类由构建单元通过共价键连接形成的新兴晶体多孔材料。凭借超高的孔隙率、规则的一维通道、稳定的骨架结构和出色的结构可设计性等特点,COFs被认为在二次电池中极具应用前景。本文综述了含有多羰基构建单元的COFs(multi-carbonyl COFs, Mc-COFs)材料在不同金属离子二次电池中的研究进展,对Mc-COFs作为电极材料和固态电解质材料面临的挑战进行了概括,并且详细介绍了电池性能的提升策略,最后对Mc-COFs在二次电池领域的发展方向进行展望。

关键词 共价有机骨架 多羰基化合物 二次电池 电极材料 固态电解质

中图分类号: O646;O641.3; O646.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2021)11-2024-09

Application of Multi-carbonyl Covalent Organic Frameworks in Secondary Batteries

Yi Zhang, Meng Zhang, Yifan Tong, Haixia Cui, Pandeng Hu, Weiwei Huang*

(School of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract Covalent organic frameworks (COFs) are a new kind of crystalline porous materials formed by covalent bonds of building units. With the feature of ultra-high porosity, stable framework structure, and excellent structural designability, COFs are considered to have great application prospects in secondary batteries. This article reviews the research progress of COFs containing multi-carbonyl building units (multi-carbonyl COFs, Mc-COFs) in different metal-ion secondary batteries, and the challenges faced by Mc-COFs as electrode materials and solid-state electrolyte materials are summarized. Additionally, the strategies for improving the battery performances are introduced in detail, and the development directions of Mc-COFs in secondary batteries are also prospected.

Key words covalent organic frameworks; multi-carbonyl compounds; secondary batteries; electrode materials; solid-state electrolyte

Contents

1 Introduction

2 Optimization of Mc-COFs electrode materials

2.1 Increase the active site

2.2 Improve active site utilization

2.3 Enhance the electronic transmission capability

3 Application of Mc-COFs in solid-state electrolytes

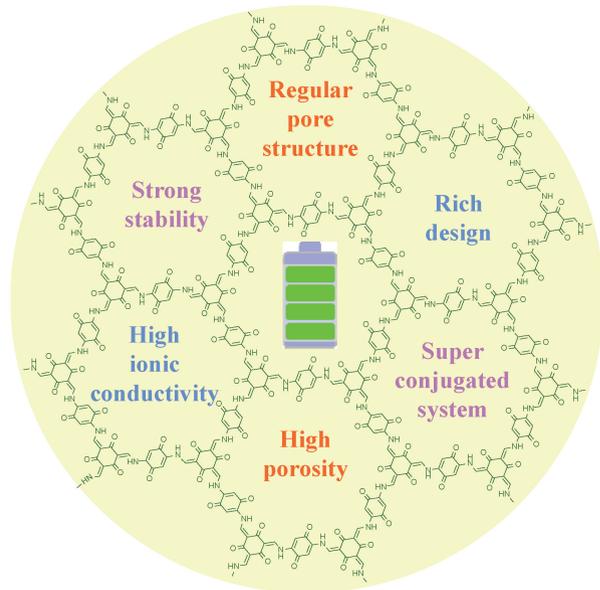
4 Conclusion and outlook

收稿: 2020年10月9日, 收修改稿: 2020年12月20日, 网络出版: 2021年3月4日

国家自然科学基金项目(No. 21875206, 21403187), 河北省自然科学基金项目(No. B2019203487)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21875206, 21403187) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2019203487)

* Corresponding author e-mail: huangweiwei@ysu.edu.cn



1 引言

日益增长的能量储存需求促进了高性能化学电源的发展^[1],继而推动了能量密度高、循环寿命长、携带方便的二次电池的研究^[2,3]。当前,广泛使用于二次电池中的无机材料存在资源有限、环境污染严重、生产耗能大等缺点,限制了二次电池的发展^[4]。因此,开发在自然界中储量丰富、价格低廉、环境友好、结构可设计性强的有机材料代替无机材料成为新的研究方向^[5,6]。

共价有机骨架 (covalent organic frameworks, COFs) 是一类由碳、氢、氧、氮、硼等轻原子以共价键相连,形成具有二维或三维拓扑网状结构的新型结晶性有机多孔聚合物。其合成方式经过不断探索逐渐增多^[7],主要包括溶剂热法^[8]、离子热法^[9]、微波合成法^[10]、机械化学合成法^[11]以及界面合成法^[12]。得益于自身受热力学控制的可逆合成反应,COFs 具有“误差校正”和“自我修复”功能,继而获得热力学稳定的目标产物^[13]。原子间通过共价键连接形成长程有序的共轭骨架,层与层之间又可通过非共价相互作用堆叠形成一维规则的孔道结构。这展现出 COFs 材料的预设计优势。因此,COFs 材料在催化、气体分离、医学等领域具有广泛的应用前景^[14-18]。

近年来,COFs 材料的应用范围已逐渐扩展到二次电池领域^[19,20]。多羰基共价有机骨架 (multi-carbonyl COFs, Mc-COFs) 是一种共轭骨架上含有丰富羰基官能团的 COFs。同金属有机骨架 (metal-

organic frameworks, MOFs) 一样,向骨架中引入羰基官能团 (C=O) 既能增加骨架的极性又维持了材料的结构稳定^[21]。此外,羰基还能通过转移可逆单电子形成自由基阴离子,进而与金属阳离子相结合,该特点促进了 Mc-COFs 在二次电池中的应用^[22]。如图 1 所示,根据骨架带电特性,Mc-COFs 分为中性和离子两类。其中,中性 Mc-COFs 不仅能作为电极材料还能作为固态电解质材料。作为电极材料,中性 Mc-COFs 分子中的羰基官能团在充放电过程中发生电子转移,实现金属离子的嵌入/脱嵌;当其作为固态电解质材料时,羰基能促进金属离子在电池中的迁移^[23]。而离子 Mc-COFs 由于自身的带电骨架与电解质中移动的离子相互作用,可进一步提升离子迁移速率,因此仅适合作为固态电解质材料^[24]。综上所述,通过向 Mc-COFs 共轭骨架中尽可能多地引入羰基官能团,可以设计出活性位点丰富的电极材料和电导率优异的固态电解质材料。

本文主要总结了 Mc-COFs 在二次电池中的应用,讨论了此类材料作为电极时的电化学性能优化策略,并介绍了其在固态电解质方面的研究进展。

2 Mc-COFs 电极材料的优化

共轭羰基化合物具有反应动力学较快、比容量较高等优势,在电化学领域表现出极大的应用潜力^[25]。Huang 等^[26]以杯[4]醌作为锂离子电池正极材料时,初始放电容量为 $431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (理论容量 $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),但仅在 5 次循环后放电容量迅速下降至 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下。这是由于小分子共轭羰基化合物易溶于传统有机电解质,导致容量迅速衰减^[27]。Yao 等^[28]以芘四酮 (pyrene-4, 5, 9, 10 tetraone, PTO) 和环硼氧烷 (planar boroxine, B_3O_3) 合成 PPTODB 并将其作为锂离子电池正极材料,循环 150 次后容量保持率高达 68.3%,并且还表现出超高的倍率性能和极其稳定的库仑效率。相比之下,在二次电池中使用具有超大相对分子质量和共轭体系的 Mc-COFs 有利于缓解有机材料的溶解问题^[29]。到目前为止,Mc-COFs 材料在二次电池中的研究致力于比容量、循环稳定性和倍率性能等方面的提升,且实验结果初见成效,为接下来的实际应用打下了坚实基础。

2.1 增加活性位点

通常 COFs 电极材料的电化学能量存储发生在骨架上的氧化还原活性位点,增加 COFs 单元内的氧化还原活性位点数目能显著提高 COFs 的理论容

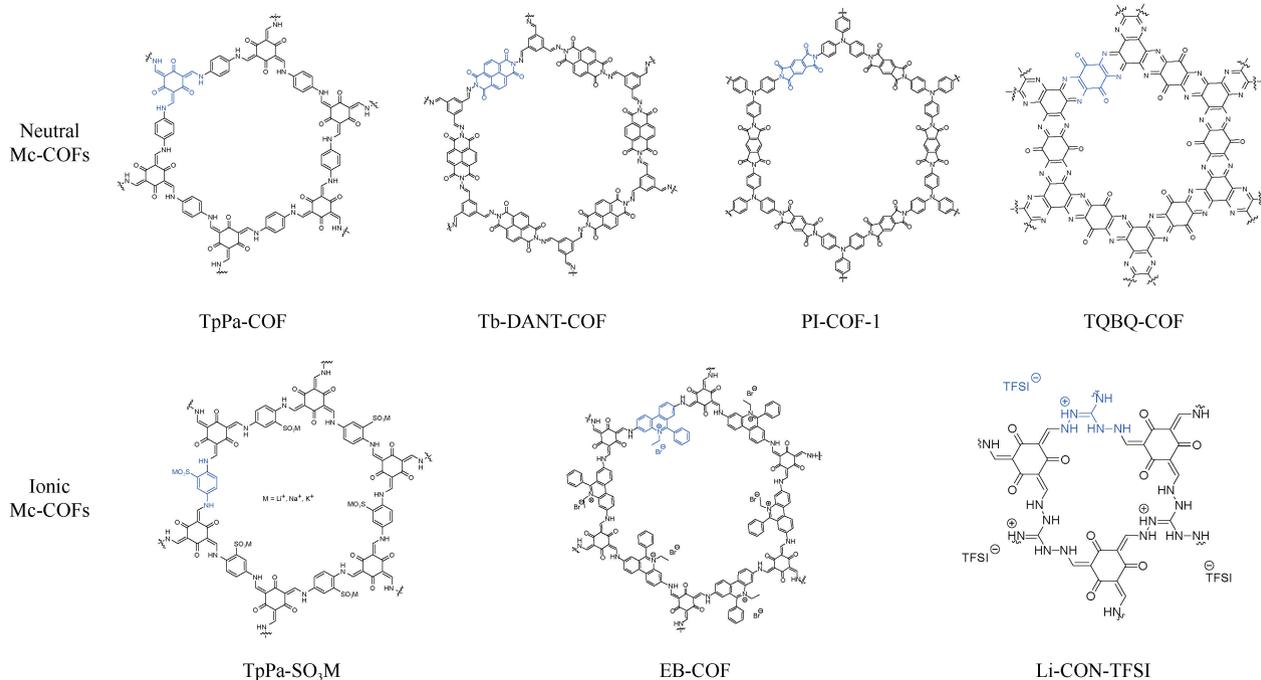


图1 应用于二次电池的几种典型 Mc-COFs 分子结构

Fig.1 Several typical molecular structures of Mc-COFs used in secondary batteries

量。因此,通过预先设计使氧化还原活性位点精确出现在骨架的特定位置、表现出特定的电化学性能,可以有效地提升 COFs 容量。

选取富含羰基基团的构建单元是增加 Mc-COFs 活性位点的直接途径。如图 2 所示,常见的多羰基构建单元有:1,3,5-三甲酰基间苯三酚(1,3,5-triformylphloroglucinol, Tp)^[12]、均苯四酸二酐(pyromellitic dianhydride, PMDA)^[30]、1,4,5,8-萘四甲酸酐(naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA)^[31]和六酮环己烷(hexaketocyclohexane, HKH)^[32]。

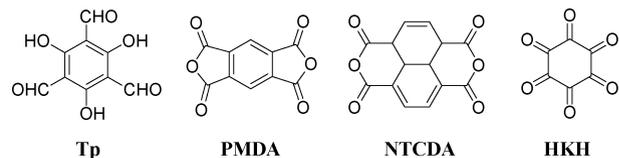


图2 Mc-COFs 中常见多羰基构建单元的分子结构式

Fig.2 The molecular structure of common multi-carbonyl building units in Mc-COFs

Tp 的羰基与胺缩合后得到的亚胺基团与 Tp 的羟基能转化成不可逆的烯胺酮结构^[33],在增强骨架结构稳定性的同时形成 C=O 活性位点。为增加电极材料中的羰基活性位点, Khayum 等^[34]以 Tp 和 2,5-二氨基氢醌二盐酸盐(2,5-diaminohydroquinone

dihydrochloride, Hq)为构建单元,首次合成含有苯醌结构的 Mc-COFs (HqTp)并将其应用于水系锌电池,在 $125 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,容量为 $276 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yang 等^[35]突破以往接受两个电子转移的醌衍生物的限制,利用能发生多电子氧化还原反应的三聚茛酮(truxenone, TRO)与 Tp 反应,合成了 COF-TRO,由其作为正极材料组装的全固态锂离子电池,在 0.1 C 电流密度下容量为 $268 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

PMDA、NTCDA 具有较大共轭程度和较强刚性,很难发生形变^[36-38],其骨架上松散的羰基分布有利于半径较大金属离子的嵌入/脱嵌,使羰基活性位点得到充分利用。由 1,3,5-三甲酰苯(1,3,5-triformylbenzene, Tb)和 NTCDA 合成的 Tb-DANT-COF^[39]受 NTCDA 结构特点的影响,在 0.34 C 电流密度下的锂离子电池中,初始放电容量为 $144.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与理论容量十分接近。尽管 PMDA、NTCDA 分子中有 4 个羰基,实际上为维持结构稳定性,仅有对角线位置的羰基与金属离子发生可逆反应,这造成了材料理论与实际容量的差距。

仅由羰基组成的 HKH 含有 6 个能与金属离子发生氧化还原反应的羰基官能团^[40],在已知的多羰基化合物中理论容量最高。由 HKH 的羰基和四氨基苯醌(tetramino-benzoquinone, TABQ)的氨基发生 Schiff-base 反应^[41]合成的 TQBQ-COF,除羰基基团

外,骨架上又含有可以为金属离子提供存储位点的亚胺基。因此,TQBQ-COF 材料每个单元能够分别为 Li^+ 和 Na^+ 提供 18 个和 12 个嵌入/脱嵌位点,在保持分子共轭结构的同时又可以最大化进行氧化还原活性负载。使得 TQBQ-COF 作为锂离子电池正极材料在第二次放电时容量高达 $502.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 10 C 高电流密度下,容量仍有 $170.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [42]。钠离子电池中 TQBQ-COF 的表现同样优异[43],具有 $452 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量, $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下容量为 $134.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Mc-COFs 骨架上除了增加羰基、亚胺基为活性位点以外还可以增加偶氮基。Zhao 等[44]将 Tp 与 4,4'-偶氮二苯胺(4,4'-azodianiline, Azo)反应合成了 Tp-Azo-COF,并将其作为锂离子电池的负极材料。放电时 Li^+ 按顺序先后嵌入羰基、偶氮基上,在每个单元内 $\text{N}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 分别可以与 12 个、18 个 Li^+ 相结合,初始放电容量高达 $802.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。偶氮基、亚胺基自从被证明可以作为活性位点与金属离子相互作用以来,已经越来越多地设计于共轭骨架中。

然而增加活性位点以提高电极材料容量的方法也存在一定局限性。目前,可作为活性位点的官能团种类较少,研究者需要继续开发能参与金属离子可逆反应的官能团。当共轭骨架中包含两种或者两种以上活性位点时,COFs 的电化学窗口扩大,造成更多副反应的发生。

2.2 提高活性位点利用率

Molina 等[45]将蒽醌基氧化还原活性共轭微孔聚合物(IEP-11-C)作为锂离子电池正极材料时,在 1 C 电流密度下可逆容量仅为 $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (理论容量为 $149 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),材料利用率仅有 26%。这一现象证明,只有活性位点与金属离子充分反应能使电极容量最大化,因此提高 Mc-COFs 中活性位点的利用率是获得高性能电极材料的焦点之一。

骨架上羰基、偶氮基和亚胺基等活性位点距离过近,导致分子内空间位阻过大,影响金属离子的嵌入/脱嵌,进而抑制了活性位点的利用率,使电极的实际容量低于理论容量。然而,以松散活性位点分布的材料作为构建单元时,能有效降低氧化还原位点分布密度,提升电极材料的电化学性能。Tian 等[46]利用羰基松散分布的 NTCDA 与 Tb、水合肼合成了聚酰亚胺(polyimide, PI)基共轭微孔聚合物 PI-CMP。当 PI-CMP 作为钾离子电池正极材料时,初始充、放电容量分别为 149 、 $155 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (库仑循环效率达到 96.1%), $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1000

次的容量保持率高达 74%。值得注意的是,构建活性位点松散分布的骨架结构势必影响电极材料的理论容量,故设计 Mc-COFs 材料时,应在增加活性位点数目和降低活性位点分布密度中探寻平衡点,使电极材料既能具有无限接近理论容量的初始容量又能在多次循环后具有较高的保持率。

块状 Mc-COFs 是由层间 π - π 相互作用或由分子间氢键叠加得到的三维柱状结构,这种结构掩盖了部分活性位点,阻碍了离子的扩散和金属离子对与活性位点的接触[47,48]。从已报道的 MOFs 材料中,可以发现低维 MOFs 比块状 MOFs 具有更好的柔韧性和丰富的表面活性中心[49-51]。为此,可以考虑通过破坏块状 Mc-COFs 的层与层之间的 π - π 相互作用得到纳米片形态,暴露出被掩盖的活性位点[52,53]。纳米片形态 Mc-COFs 作为电极材料时遵循表面离子储存机制,在最大程度利用活性位点的同时缩短离子的扩散路径,表现出接近理论值的实际容量和超强倍率性能。

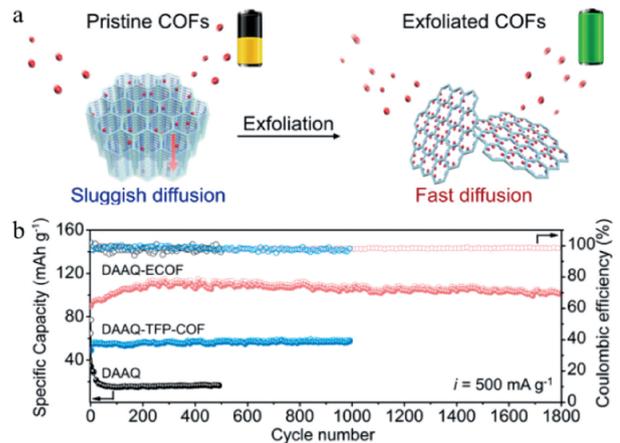


图 3 (a) 将氧化还原活性 COFs 剥落为作为锂离子电池正负极的 ECOFs 的示意图;(b) 在 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下测量 DAAQ、DAAQ-ECOF 和 DAAQ-TFP-COF 的容量和库仑效率[54]

Fig. 3 (a) Schematic illustration for the exfoliation of redox-active COFs into exfoliated COFs as cathodes for LIBs;(b) Long-term cyclability and Coulombic efficiencies of DAAQ, DAAQ-ECOF and DAAQ-TFP-COF measured at a current density of $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ [54]. Copyright 2017, Journal of American Chemical Society

获得纳米厚度的 Mc-COFs 方法分为两类。一类是物理方法。如 Wang 等[54]以 2,6-二氨基蒽醌(2,6-diamino-anthraquinone, DAAQ)与 Tp 为原料合成了 DAAQ-TFP-COF,并对其进行机械打磨获得纳米厚度的 DAAQ-ECOF(图 3a)。DAAQ-ECOF 作为锂离子电池正极材料时实际容量达到 $145 \text{ mAh} \cdot$

g^{-1} , 是理论容量的 96%。如图 3b 所示, $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高电流密度下, DAAQ-ECOF 具有超过 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 几乎达到 DAAQ-TFP-COF 容量的二倍。另一途径采用化学方法直接制备少层纳米片^[55]。Halder 等^[56]报道了在 COFs 生长过程中自动脱落为共价有机纳米片 (covalent organic nanosheets, CONs) 的 IISERP-CON1。IISERP-CON1 作为锂离子电池的负极材料时, 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下具有高达 $2060 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电容量。

纳米片形态 Mc-COFs 很大程度提升了电池性能, 但是获得片状 Mc-COFs 的两种方法也有不足之处。物理方法剥离的纳米片厚度难以精确控制; 化学方法合成的纳米片中存在未反应的原料以及低聚物, 带来合成产率低和提纯难度高等问题, 该方法通常需要选取合适基板, 合成的单层纳米片从基板剥离困难也是不可忽视的问题。此外, 相较于块状 Mc-COFs, 低维 Mc-COFs 电化学稳定性仍值得继续探究。

2.3 提升电子传输能力

在骨架中引入能降低骨架能隙的杂原子 (如 N、O、S)^[57]、采用共轭程度较大的构建单元扩展骨架共轭体系^[58]均是增强 Mc-COFs 电子和离子转移能力的有效方法, 在提高电极容量、循环稳定性和倍率性能等电化学性能方面具有重要意义。Halder 等^[59]合成了含有不同数量氮原子的 Mc-COFs 材料 (IISERP-COF16、IISERP-COF17、IISERP-COF18), 其中氮原子含量最多的 IISERP-COF18 能隙最窄。将它们分别作为钠离子电池负极材料时, IISERP-COF18 的电化学性能最佳。在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下比容量为 $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 从 $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 过程中, 比容量仅下降 24%。Yang 等^[39]比较了不同共轭程度的 Tb-DANT-COF 和 Tp-DANT-COF 作为锂离子电池正极材料的电化学性能。虽然 Tp-DANT-COF 理论容量高于 Tb-DANT-COF, 但在 1.4 C 电流密度下, 共轭程度较大的 Tb-DANT-COF ($123.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 初始放电容量高于共轭程度较小的 Tp-DANT-COF ($94.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 这说明增大 Mc-COFs 骨架共轭度可加快材料的电子传导速度。

除对 Mc-COFs 骨架进行设计以外, 还可以将其与如导电聚合物、碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯等常见导电材料形成复合材料^[60]。石墨烯^[61-63]是由碳原子以苯环结构紧密连接组成的二维蜂窝状晶体, 表现出强韧的弹性和超强导电能力, 常被用作导电添加剂。Wang 等^[64]采用机械混合方法将 PI-ECOF-1 和 PI-ECOF-2 与不同质量的

氧化还原石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO) 复合, 探究了 rGO 的含量对 ECOFs 在锂离子电池中电化学性能的影响。实验结果表明, 当 rGO 的质量分数为 50% 时, 复合材料的电化学性能最佳。在 10 C 的高倍率下, PI-ECOF-1/rGO50 仍具有 67% 的利用率, 而不含 rGO 的电极几乎不表现出电化学活性。与机械混合法相比, 原位聚合方式获得的复合材料缩短了 COFs 和导电材料的间距, 有利于电荷在 COFs 和导电材料之间的传递^[65]。Luo 等^[66]采用此方式将聚酰亚胺-苯醌 (poly (imide-benzoquinone), PIBN) 和石墨烯复合得到 PIBN-G, PIBN-G 和 PIBN 作为锂离子电池正极时可逆容量分别为 $271.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (96.8% 的利用率)、 $244.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (86.1% 的利用率), 复合后容量显著提高。此外, PIBN-G 的扩散电阻与电荷转移电阻更小 (图 4a), 这证明了添加石墨烯可以增加 COFs 的反应动力学速度, 降低其极化率。图 4b 中 PIBN-G 表现出更小的氧化还原峰值电压差, 这也与阻抗结果相对应。

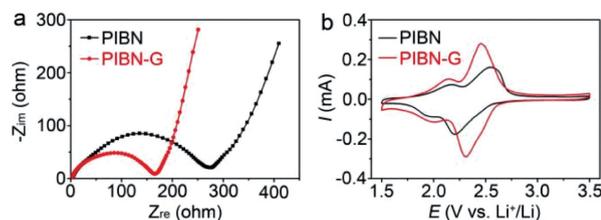


图 4 PIBN-G 和 PIBN 的 (a) 电化学阻抗谱 (EIS), (b) 在 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线 (CV)^[66]

Fig. 4 (a) EIS, (b) CV curves at $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ of PIBN-G and PIBN^[66]. Copyright 2018, Wiley

CNTs 是由一个或多个石墨烯片层卷曲而成, 具有零缺陷空间拓扑结构的导电材料。CNTs 上 p 轨道彼此交叠形成高度离域化的大 π 键, 使得 CNTs 可与二维共轭聚合物以非共价键复合。Xu 等^[67]按照之前工作^[68]将 NTCDA 和 2,3,6,7,10,11-六羟基联苯 (2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene, HTTP) 合成 DTP-ANDI-COF, 并和 CNTs 原位聚合得到 DTP-ANDI-COF@CNTs。DTP-ANDI-COF@CNTs 作为锂离子电池正极材料时, 在 2.4 C 电流密度下循环 700 次后库仑效率接近 100%, 电池容量几乎保持恒定。基于 DTP-ANDI-COF@CNTs 的优良循环性能, Wang 等^[69]利用 NTCDA 与导电性更好的三 (4-氨基苯基) 胺 [tris (4-aminophenyl) amine, TAPA] 合成 4~6 nm 厚度的二维聚芳酰亚胺基共价有机骨架 (2D polyarylimide-based covalent organic frameworks, 2D-PAI COFs), 对 2D-PAI COFs 和 CNTs 采用同样的原位聚合方法, 制备复合材料 2D-

PAI@CNT(图5)。该复合材料作为锂离子电池正极材料时,在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下可以循环8000次,且容量几乎不衰减。在锂硫电池中,Mc-COFs与多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)形成的复合电极材料结构刚性较大,可以有效抑制多硫化物中间体的体积膨胀对正极材料结构的破坏。例如,Zhang等^[70]在MWCNTs上沉积由Tp和对苯二胺(*p*-phenylenediamine, Pa)合成的25 nm的TpPa-COF壳层,得到了刚性网状结构的新颖核壳TpPa-COF@MWCNTs。该复合材料的稳定性和倍率性能良好,在循环450次后仍存在 $525.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高稳定放电容量和每圈0.099%的超低容量衰减率。并且该复合材料在锂硒电池中同样表现出良好的电化学性能,在3 C电流密度下循环500次后库仑效率为99%^[71]。

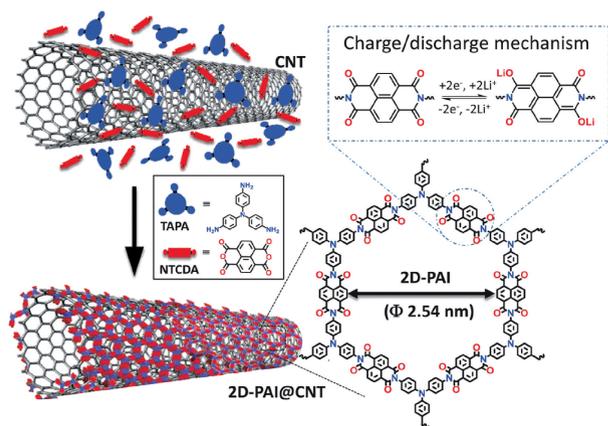


图5 晶体合成示意图二维PAI@CNT以及能量储存过程^[69]

Fig. 5 Schematic illustration of synthesis of crystalline 2D-PAI@CNT and energy storage process^[69]. Copyright 2019, Wiley

Mulzer等^[72]首次通过电聚法在含有蒽醌构建单元的Mc-COFs中引入导电聚合物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)[poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT],得到PEDOT@DAAQ-TFP COF。研究发现改性后的复合材料导电能力得到较大的增强,可以适应10~1600 C的高倍率充电。为进一步探究导电聚合物对不同运输方式的Mc-COFs电化学性能的影响,Vitaku等^[73]用电聚法成功设计并合成了可逆容量受电子运输影响的PEDOT@DAAQ-TFP COF和受离子运输影响的PEDOT@DAPH-TFP COF(图6a),同时将其分别作为锂离子电池正极材料。对比PEDOT对导电材料的影响时发现,Tp和2,7-二氨基吩嗪(2,7-diaminophenazine, DAPH)合成的DAPH-TFP COF容量并未改变,但DAAQ-TFP

COF容量得到显著提升,特别是循环性能大幅提升(图6b,c),该实验结果证明导电聚合物能优化电子运输方式的Mc-COFs的电化学性能。

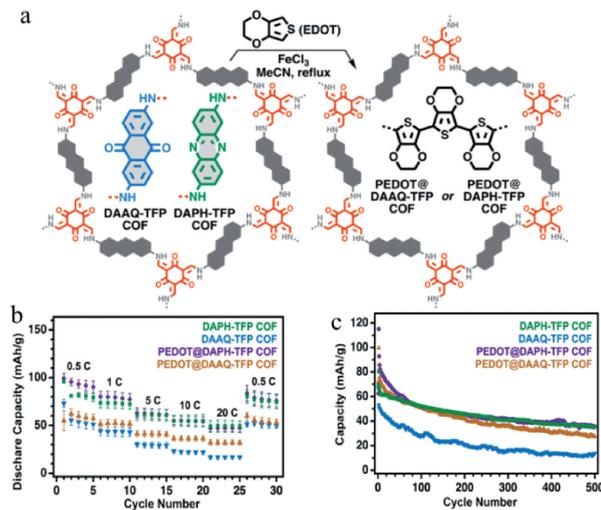


图6 (a) EDOT在DAAQ-TFP和DAPH-TFP-COFs孔中聚合;(b)不同放电率下的倍率性能;(c)500次循环中1 C下的循环性能^[73]

Fig. 6 (a) Polymerization of EDOT in the pores of DAAQ-TFP and DAPH-TFP-COFs; (b) Rate performance at different applied discharge rates; (c) Cycling performance at 1C over 500 cycles^[73]. Copyright 2019, Journal of American Chemical Society

常见机械混合法形成的复合材料结构难以达到均一的纳米尺寸,使金属离子扩散路径变得曲折。过多的导电材料将降低二次电池能量密度,限制了Mc-COFs作为电极材料的实际应用,进而阻碍二次电池电化学性能的提升。

3 Mc-COFs材料在固态电解质中的应用

离子曲折复杂的迁移路径限制了多种固态电解质对电池性能的提升,相比而言,COFs材料的规则孔道结构能为离子提供单一的迁移路径^[74]。Vazquez-Molina等^[75]测得COF-5颗粒在室温下离子电导率高达 $0.26\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$,为COFs材料在二次电池固态电解质中的应用奠定基础^[76]。

中性Mc-COFs骨架上的C=O和C=C的亲锂性使其均匀分布在金属锂表面,形成均一厚度的固态电解质膜。此类固态电解质膜作为金属锂表面保护层^[78],展现出良好的物理化学稳定性^[79]、出色的结构可设计性^[80]以及较好的阻隔性^[81]。Mc-COFs与金属锂负极界面的紧密接触能有效抑制金属锂枝晶的形成,提高电池应用安全性^[82,83]。如图7a所示,Zhao等^[77]通过LiTFSI原位嵌入TpPa-COF

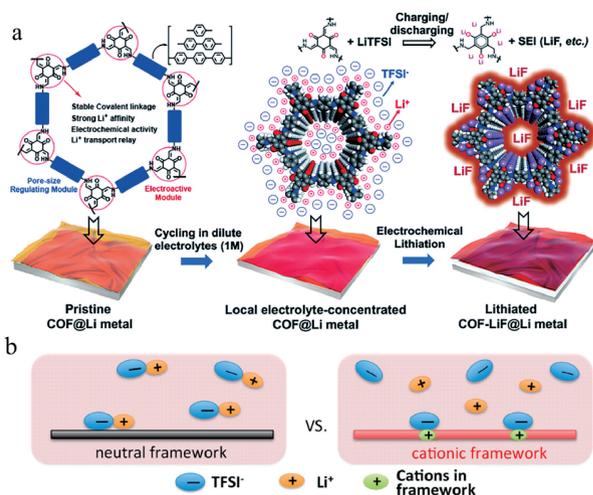


图7 (a) 电化学法制备保护锂金属阳极的COF-LiF杂化界面层示意图^[77]; (b) 分别以中性和阳离子为骨架的COFs中离子缔合的示意图^[23]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the electrochemically prepared COF-LiF hybrid interface layer to protect the lithium metal anode^[77]. Copyright 2020, The Royal Society of Chemistry; (b) Schematic diagram of ionic association in COFs with neutral and cation frameworks^[23]. Copyright 2018, Journal of American Chemical Society

膜的模型化合物(MC-TpPa)中,形成了新型人工固态电解质膜(artificial solid electrolyte interphase, ASEI)。在室温下,新型ASEI中的锂离子迁移数为0.79,离子电导率甚至达到 $0.53 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在Li|NCM电池中测试ASEI性能,循环150次后平均库仑效率超过99%,这表明此ASEI能抑制副反应产生,减缓不稳定金属沉积。虽然MC-COFs改性后所衍生的金属保护行为拥有广阔的发展前景,但是该方向还有待深入研究。

阴离子Mc-COFs以与金属离子配对的阴离子为构建单元,能够有效避免阴离子发生自由移动,从而达到仅有金属离子迁移的理想状态。锂磺化COFs(lithium sulfonated COF, TpPa-SO₃Li)的 3.4 \AA 平面间距使得磺酸基与羰基氧原子紧密相邻,Li⁺能在阳离子-偶极相互作用下沿着氧离子移动^[84]。从而使TpPa-SO₃Li的离子电导率为 $2.7 \times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且在室温下锂离子迁移数高达0.9。当TpPa-SO₃Li在Li||Li对称电池中用于固态电解质材料时,320 h的循环过程中Li⁺的电镀/电离相对稳定,锂金属电极表面依旧光滑。TpPa-SO₃Li作为锂离子电池硅负极的ASEI时^[85],能抑制硅纳米颗粒表面自然生长的固态电解质膜(solid electrolyte interphase, SEI),在 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 高电流密度下循环

1000次后容量保持率维持在60%以上。为进一步提高TpPa-SO₃Li的离子电导率, Li等^[86]提出锂盐为构建单元的预合成策略,经此方法制备的TpPa-SO₃Li在0℃下的电导率提升至 $1.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。预合成策略具有通用性,目前已成功合成TpPa-SO₃M(M=Li, Na, K),扩大了其在二次电池中的应用范围。

阳离子Mc-COFs可以与碱金属盐中的阴离子相互作用,避免金属离子与碱金属盐中的阴离子形成离子对或离子聚集体,继而促进金属离子迁移。Chen等^[23]在不添加任何电解液的情况下将阳离子CON与锂盐中的TFSI⁻相结合形成Li-CON-TFSI,以增加游离的Li⁺浓度(图7b)。在70℃下,该材料具有 $0.209 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的离子电导率。由于离子Mc-COFs中缺少离子传输介质,导致有限的离子传输能力,Guo等^[87]发现溴乙锭(ethidium bromide, EB)与Tp制备的含有阳离子骨架的EB-COF与聚乙二醇聚合后有出色电导率,在30℃时电导率为 $1.93 \times 10^{-2} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,在120℃下电导率升高至 $1.78 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

尽管Mc-COFs优异的热力学稳定性和离子电导率使其在固态电解质的应用过程中表现良好,但是仍然存在以下问题:第一,Mc-COFs作为SEI对正负极的保护机制仍需探索。第二,Mc-COFs用于固态电解质材料的种类较少,基于分子水平上合成Mc-COFs优势,可以根据机理来设计新型Mc-COFs,扩大固态电解质的应用范围;第三,在常温下Mc-COFs不能表现出最佳离子电导率,可以通过不断优化合成过程来提高室温下离子电导率。

4 结论与展望

本文总结了Mc-COFs在二次电池中的应用近况。其作为电极材料时表现出优异的循环稳定性,通过以下几种方法可以进一步提升电化学性能。第一,在骨架中引入羰基、亚胺基、偶氮基等基团以增加活性位点数量,提升理论容量。第二,为提高活性位点利用率,设计骨架上活性位点松散分布的同时,采用物理法或化学法得到纳米厚度的Mc-COFs。第三,除在骨架上引入杂原子、扩大共轭程度以外,还可以将Mc-COFs与石墨烯、碳纳米管和导电聚合物等导电材料复合,来增强自身的导电性能。Mc-COFs应用于固态电解质材料时,在孔道结构中增加聚乙二醇等离子传输介质以提升离子电导率,其中离子Mc-COFs通过开发带电性构建单元促进目标离子迁移。

Mc-COFs已经在二次电池应用中取得可观进

展,但仍需要继续探究结构对电化学性能的影响,克服 Mc-COFs 在二次电池中的局限性。不断丰富机理探究手段,以充分认识电极和固态电解质的反应机理。目前,金属离子嵌入各活性位点的顺序,共轭骨架中活性位点的利用程度等问题尚未形成体系。此外,由于 Mc-COFs 的合成条件要求较苛刻,制备成本较高,难以实现大规模使用,所以需要研发简单高效的合成方法,加快其在二次电池中的发展。相信,随着 Mc-COFs 研究的不断深入,将会有越来越多的高性能 Mc-COFs 二次电池。

参 考 文 献

- [1] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2008**, 12(5): 1221.
- [2] Cheng F Y, Liang J, Tao Z L, Chen J. *Adv. Mater.*, **2011**, 23(15): 1695.
- [3] Goodenough J B. *J. Solid State Electrochem.*, **2012**, 16(6): 2019.
- [4] Milczarek G, Ingnas O. *Science*, **2012**, 335(6075): 1468.
- [5] Xiong W X, Huang W W, Zhang M, Hu P D, Cui H M, Zhang Q C. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(19): 8069.
- [6] Zhang M, Zhang Y, Huang W W, Zhang Q C. *Batter. Supercaps*, **2020**, 3(6): 476.
- [7] Li Y S, Chen W B, Xing G L, Jiang D L, Chen L. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(10): 2852.
- [8] Xu L Q, Ding S Y, Liu J M, Sun J L, Wang W, Zheng Q Y. *Chem. Commun.*, **2016**, 52(25): 4706.
- [9] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(18): 3450.
- [10] Makhseed S, Samuel J. *Chem. Commun.*, **2008**(36): 4342.
- [11] Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, Lukose B, Kunjir S M, Chaudhary M, Babarao R, Heine T, Banerjee R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(47): 17853.
- [12] Dey K, Pal M, Rout K C, Kunjattu H S, Das A, Mukherjee R, Kharul U K, Banerjee R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(37): 13083.
- [13] Cao Y, Liu C, Wang M D, Yang H, Liu S, Wang H L, Yang Z X, Pan F S, Jiang Z Y, Sun J. *Energy Storage Mater.*, **2020**, 29: 207.
- [14] Zhang W, Qiu L G, Yuan Y P, Xie A J, Shen Y H, Zhu J F. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 221-222: 147.
- [15] Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, Jiang D L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(46): 8826.
- [16] Haldar S, Chakraborty D, Roy B, Banappanavar G, Rinku K, Mullangi D, Hazra P, Kabra D, Vaidhyanathan R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(41): 13367.
- [17] Wang T, Xue R, Wei Y L, Wang M Y, Guo H, Yang W. *Progress in Chemistry*, **2018**, 30: 753. (王婷, 薛瑞, 魏玉丽, 王明玥, 郭昊, 杨武. 化学进展, **2018**, 30: 753.)
- [18] Li T, Yan X D, Liu Y, Zhang W D, Fu Q T, Zhu H Y, Li Z J, Gu Z G. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(1): 47.
- [19] Wang Z L, Jin W Z, Huang X Y, Lu G L, Li Y J. *Chem. Rec.*, *化学进展*, **2021**, 33(11): 2024~2032
- 2020**, 20(10): 1198.
- [20] Chen X D, Sun W W, Wang Y. *ChemElectroChem*, **2020**, 7(19): 3905.
- [21] Razavi S A A, Morsali A. *Coordin. Chem. Rev.*, **2019**, 399:213023.
- [22] Zhang X J, Zhu G, Wang M, Li J B, Lu T, Pan L K. *Carbon*, **2017**, 116: 686.
- [23] Chen H W, Tu H Y, Hu C J, Liu Y, Dong D R, Sun Y F, Dai Y F, Wang S L, Qian H, Lin Z Y, Chen L W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(3): 896.
- [24] Li Z, Liu Z W, Mu Z J, Cao C, Li Z Y, Wang T X, Li Y, Ding X S, Han B H, Feng W. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(4): 1164.
- [25] Huang W W, Zhang X Q, Zheng S B, Zhou W J, Xie J, Yang Z N, Zhang Q C. *Sci. China Mater.*, **2020**, 63(3): 339.
- [26] Huang W W, Zhu Z Q, Wang L J, Wang S W, Li H, Tao Z L, Shi J F, Guan L H, Chen J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(35): 9162.
- [27] Huang W W, Zhang M, Cui H M, Yan B, Liu Y, Zhang Q C. *Chem. Asian J.*, **2019**, 14(23): 4164.
- [28] Yao C J, Wu Z Z, Xie J, Yu F, Guo W, Xu Z J, Li D S, Zhang S Q, Zhang Q C. *ChemSusChem*, **2020**, 13(9): 2457.
- [29] Sun T, Xie J, Guo W, Li D S, Zhang Q C. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 10(19): 1904199.
- [30] Wang T, Xue R, Chen H Q, Shi P L, Lei X, Wei Y L, Guo H, Yang W. *New J. Chem.*, **2017**, 41(23): 14272.
- [31] Ma B L, Guo H, Wang M Y, Wang Q, Yang W H, Wang Y H, Yang W. *Microchem. J.*, **2020**, 155: 104776.
- [32] Kim B, Kang H, Kim K, Wang R Y, Park M J. *ChemSusChem*, **2020**, 13(9): 2271.
- [33] Chong J H, Sauer M, Patrick B O, MacLachlan M J. *Org. Lett.*, **2003**, 5(21): 3823.
- [34] Khayum M A, Ghosh M, Vijayakumar V, Halder A, Nurhuda M, Kumar S, Addicoat M, Kurungot S, Banerjee R. *Chem. Sci.*, **2019**, 10(38): 8889.
- [35] Yang X Y, Hu Y M, Dunlap N, Wang X B, Huang S F, Su Z P, Sharma S, Jin Y H, Huang F, Wang X H, Lee S H, Zhang W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(46): 20385.
- [36] Huang Y S, Li K, Liu J J, Zhong X, Duan X F, Shakir I, Xu Y X. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(6): 2710.
- [37] Lyu H L, Li P P, Liu J R, Mahurin S, Chen J H, Hensley D K, Veith G M, Guo Z H, Dai S, Sun X G. *ChemSusChem*, **2018**, 11(4): 763.
- [38] Li Z T, Zhou J Y, Xu R F, Liu S P, Wang Y K, Li P, Wu W T, Wu M B. *Chem. Eng. J.*, **2016**, 287: 516.
- [39] Yang D H, Yao Z Q, Wu D H, Zhang Y H, Zhou Z, Bu X H. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(47): 18621.
- [40] Lu Y, Hou X S, Miao L C, Li L, Shi R J, Liu L J, Chen J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(21): 7020.
- [41] Zhang C J, Yuan X Y, Yuan Z L, Zhong Y K, Zhang Z M, Li G K. *Prog. Chem.*, **2018**, 30(4): 365. (张成江, 袁晓艳, 袁泽利, 钟永科, 张卓旻, 李攻科. 化学进展, **2018**, 30(4): 365.)
- [42] Wu M M, Zhao Y, Sun B Q, Sun Z H, Li C X, Han Y, Xu L

- Q, Ge Z, Ren Y X, Zhang M T, Zhang Q, Lu Y, Wang W, Ma Y F, Chen Y S. *Nano Energy*, **2020**, 70: 104498.
- [43] Shi R J, Liu L J, Lu Y, Wang C C, Li Y X, Li L, Yan Z H, Chen J. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1): 1.
- [44] Zhao G F, Zhang Y H, Gao Z H, Li H N, Liu S M, Cai S, Yang X F, Guo H, Sun X L. *ACS Energy Lett.*, **2020**, 5(4): 1022.
- [45] Molina A, Patil N, Ventosa E, Liras M, Palma J, Marcilla R. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(6): 1908074.
- [46] Tian B B, Zheng J, Zhao C X, Liu C B, Su C L, Tang W, Li X, Ning G H. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(16): 9997.
- [47] Wang S Z, McGuirk C M, D'Aquino A, Mason J A, Mirkin C A. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37): 1800202.
- [48] Liu W X, Yu L H, Yin R L, Xu X L, Feng J X, Jiang X, Zheng D, Gao X L, Gao X B, Que W B, Ruan P C, Wu F F, Shi W H, Cao X H. *Small*, **2020**, 16(10): 1906775.
- [49] Liu W X, Yin R L, Xu X L, Zhang L, Shi W H, Cao X H. *Adv. Sci.*, **2019**, 6(12): 1802373.
- [50] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(9): 6225.
- [51] Cao X H, Tan C L, Sindoro M, Zhang H. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(10): 2660.
- [52] Li J, Jing X C, Li Q Q, Li S W, Gao X, Feng X, Wang B. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(11): 3565.
- [53] Wu F F, Gao X B, Xu X L, Jiang Y N, Gao X L, Yin R L, Shi W H, Liu W X, Lu G, Cao X H. *ChemSusChem*, **2020**, 13(6): 1537.
- [54] Wang S, Wang Q Y, Shao P P, Han Y Z, Gao X, Ma L, Yuan S, Ma X J, Zhou J W, Feng X, Wang B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(12): 4258.
- [55] Zhao Y W, Wang J N, Pei R J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(23): 10331.
- [56] Haldar S, Roy K, Nandi S, Chakraborty D, Puthusseri D, Gawli Y, Ogale S, Vaidhyanathan R. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(8): 1702170.
- [57] Kang H W, Liu H L, Li C X, Sun L, Zhang C F, Gao H C, Yin J, Yang B C, You Y, Jiang K C, Long H J, Xin S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(43): 37023.
- [58] Chen X D, Zhang H, Ci C G, Sun W W, Wang Y. *ACS Nano*, **2019**, 13(3): 3600.
- [59] Haldar S, Kaleeswaran D, Rase D, Roy K, Ogale S, Vaidhyanathan R. *Nanoscale Horiz.*, **2020**, 5(8): 1264.
- [60] Shi W H, Liu X Y, Deng T Q, Huang S Z, Ding M, Miao X H, Zhu C Z, Zhu Y H, Liu W X, Wu F F, Gao C J, Yang S W, Yang H Y, Shen J N, Cao X H. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(33): 1907404.
- [61] Xu Q, Li Q, Guo Y, Luo D, Qian J, Li X P, Wang Y. *Small Methods*, **2020**, 4(9): 2000159.
- [62] Zhang X, Zhang S, Zhang K, Yan F, Zhu C L, Yuan H R, Zhang X T, Chen Y J. *J. Alloys Compd.*, **2019**, 780: 718.
- [63] Zhang L, Liu W X, Shi W H, Xu X L, Mao J, Li P, Ye C Z, Yin R L, Ye S F, Liu X Y, Cao X H, Gao C. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24(52): 13689.
- [64] Wang Z L, Li Y J, Liu P J, Qi Q Y, Zhang F, Lu G L, Zhao X, Huang X Y. *Nanoscale*, **2019**, 11(12): 5330.
- [65] Gao H, Tian B B, Yang H F, Neale A R, Little M A, Sprick R S, Hardwick L J, Cooper A I. *ChemSusChem*, **2020**, 13(20): 5571.
- [66] Luo Z Q, Liu L J, Ning J X, Lei K X, Lu Y, Li F J, Chen J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(30): 9443.
- [67] Xu F, Jin S B, Zhong H, Wu D C, Yang X Q, Chen X, Wei H, Fu R W, Jiang D L. *Sci. Rep.*, **2015**, 5(1): 1.
- [68] Jin S B, Furukawa K, Addicoat M, Chen L, Takahashi S, Irle S, Nakamura T, Jiang D L. *Chem. Sci.*, **2013**, 4(12): 4505.
- [69] Wang G, Chandrasekhar N, Biswal B P, Becker D, Paasch S, Brunner E, Addicoat M, Yu M H, Berger R, Feng X L. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(28): 1901478.
- [70] Zhang X, Wang Z, Yao L, Mai Y Y, Liu J Q, Hua X L, Wei H. *Mater. Lett.*, **2018**, 213: 143.
- [71] Li L, Yao L, Duan L. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2019**, 35: 734.
- [72] Mulzer C R, Shen L X, Bisbey R P, McKone J R, Zhang N, Abruna H D, Dichtel W R. *ACS Cent. Sci.*, **2016**, 2(9): 667.
- [73] Vitaku E, Gannett C N, Carpenter K L, Shen L, Abruna H D, Dichtel W R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142: 16.
- [74] Song C K, Eckstein B J, Tam T L D, Trahey L, Marks T J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(21): 19347.
- [75] Vazquez-Molina D A, Mohammad-Pour G S, Lee C, Logan M W, Duan X F, Harper J K, Uribe-Romo F J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(31): 9767.
- [76] Xu Q, Tao S S, Jiang Q H, Jiang D L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(24): 7429.
- [77] Zhao Z D, Chen W J, Impeng S, Li M X, Wang R, Liu Y C, Zhang L, Dong L, Unruangsri J, Peng C X, Wang C C, Namuangruk S, Lee S Y, Wang Y G, Lu H B, Guo J. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(6): 3459.
- [78] Chen X R, Yao Y X, Yan C, Zhang R, Cheng X B, Zhang Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(20): 7743.
- [79] Sun B, Mindemark J, Edström K, Brandell D. *Solid State Ion.*, **2014**, 262: 738.
- [80] Zhang Y Y, Duan J Y, Ma D, Li P F, Li S W, Li H W, Zhou J W, Ma X J, Feng X, Wang B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(51): 16313.
- [81] Wang H C, Wang Q, Cao X, He Y Y, Wu K, Yang J J, Zhou H H, Liu W, Sun X M. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(37): 2001259.
- [82] Zheng Y, Yao Y Z, Ou J H, Li M, Luo D, Dou H Z, Li Z Q, Amine K, Yu A P, Chen Z W. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(23): 8790.
- [83] Wang Z Q, Tan R, Wang H B, Yang L Y, Hu J T, Chen H B, Pan F. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(2): 1704436.
- [84] Jeong K, Park S, Jung G Y, Kim S H, Lee Y H, Kwak S K, Lee S Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(14): 5880.
- [85] Ai Q, Fang Q Y, Liang J, Xu X Y, Zhai T S, Gao G H, Guo H, Han G F, Ci L J, Lou J. *Nano Energy*, **2020**, 72: 104657.
- [86] Li J, Zhang F Q, Li F L, Wu Z Z, Ma C L, Xu Q C, Wang P F, Zhang X M. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(18): 2747.
- [87] Guo Z B, Zhang Y Y, Dong Y, Li J, Li S W, Shao P P, Feng X, Wang B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(5): 1923.