

特约专栏

共价有机框架在锂硫电池中的应用

路丙毅^{1,2}, 贾超², 江国防¹, 赵新²

(1. 湖南大学化学化工学院, 湖南长沙 410082)

(2. 中国科学院上海有机化学研究所 中国科学院有机功能分子合成与组装重点实验室, 上海 200032)

摘要: 共价有机框架 (covalent organic frameworks, COFs) 是一种由轻质元素组成的晶态有机多孔聚合物, 具有低密度、大比表面积、高孔隙率、良好的物理和化学稳定性、规整的纳米孔道以及强的结构可设计性等优点, 在很多领域如气体的吸附与分离、催化、传感、光电等方面展现出很大的应用潜力。近年来 COFs 在能源转化与储存领域也受到较多关注, 锂硫 (Li-S) 电池因其低成本和高理论能量密度等优势, 在储能系统方面具有广阔的应用前景。然而这一新型二次电池仍存在一些问题, 如多硫化物的穿梭效应、锂枝晶的生长等, 这些问题造成锂硫电池库仑效率低、循环稳定性差等不足, 阻碍了其实际应用。近年来, 基于 COFs 的结构特点, 研究者们设计合成了多种多样的 COFs 应用于锂硫电池, COFs 材料的使用有效提高了锂硫电池的性能。主要综述了 COFs 在锂硫电池的正极、隔膜以及负极材料中的应用研究进展, 并对其未来的发展进行了展望。

关键词: 共价有机框架; 锂硫电池; 正极; 隔膜; 负极

中图分类号: O627; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0659-10

Application of Covalent Organic Frameworks in Lithium-Sulfur Batteries

LU Bingyi^{1,2}, JIA Chao², JIANG Guofang¹, ZHAO Xin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(2. CAS Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous organic polymers composed of light elements. They have advantages of low density, large specific surface area, high porosity, good physical and chemical stability, well-ordered nanochannels, and strong structural designability, which endow them with versatile applications in many fields such as gas adsorption and separation, catalysis, sensing, optoelectronics, etc. In recent years, COFs have drawn considerable attention of researchers in the field of energy conversion and storage. Lithium-sulfur (Li-S) batteries have great application potentials in energy storage systems due to their low cost and high theoretical energy density. However, this emerging type of rechargeable batteries still face some problems such as the shuttle effect of polysulfides and the growth of lithium dendrites which result in low coulombic efficiency and poor cycle stability of Li-S batteries and thus impede their practical application. Thanks to structural advantages of COFs, recent researchers have designed and synthesized a variety of COFs to be used in Li-S batteries, which have effectively improved the performance of Li-S batteries. This review article mainly focuses on the progress of COFs as functional materials for Li-S batteries cathodes, separators and anodes. Prospects for their development in this area have also been discussed.

Key words: covalent organic frameworks; lithium-sulfur batteries; cathode; separator; anode

收稿日期: 2021-06-29 修回日期: 2021-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21632004, 51803054, 51578224)

第一作者: 路丙毅, 女, 1992 年生, 博士研究生

通讯作者: 赵新, 男, 1972 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: xzhao@sioc.ac.cn

江国防, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gjjiang@hnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202106027

1 前言

全球能源危机和环境问题推动了低碳排放的高效储能设备的发展, 开发新的电化学储能器件迫在眉睫^[1-3]。锂硫电池是以硫单质为正极、金属锂为负极的一种电池

体系, 由于硫在地壳中储量丰富, 价格低廉、环境友好, 且锂硫电池具有高的理论比容量 ($1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和能量密度 ($2600 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), 因此被誉为最有前途的二次电池候选者之一^[4-8]。锂硫电池的工作过程是基于多步反应的工作原理^[9, 10], 在放电过程发生的电化学反应大致可以分为 3 个阶段: 第一阶段, 单质硫分子 (S_8) 得到电子, 生成长链的可溶于醚类电解液的带负电的 S_x^{2-} ($4 \leq x \leq 8$) 阴离子; 第二阶段, 以 S_4^{2-} 形式存在的多硫化物得到电子, 生成不溶的 Li_2S_2 ; 第三阶段, Li_2S_2 进一步得到电子转化成不溶的 Li_2S 。充电过程与之相反, 短链的多硫化锂被氧化成可溶的长链多硫化锂, 最终生成单质硫。锂硫电池存在的一些问题阻碍着其进一步的商业化应用^[11, 12], 主要在于: ① 硫单质及其放电产物的电导率都非常低, 使得硫单质不能充分反应, 从而导致锂硫电池正极的硫利用率低和倍率性能降低; ② 由于硫和硫化锂的密度分别为 $2.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在放电过程中会发生大约 80% 的体积膨胀, 容易造成锂硫电池正极结构的不稳定, 从而影响了其循环稳定性; ③ 硫单质在放电过程中生成的多硫化物易溶于电解液, 并通过浓差作用穿过隔膜到达锂金属负极, 随着反应的进行, 多硫化物通过浓差和电场的作用重新回到正极, 该过程循环往复, 形成了所谓的“穿梭效应”, 造成电池库仑效率低和容量损失快; ④ 在锂负极上形成的锂枝晶会引起严重的安全问题。近年来, 相关领域的研究者已经发展了多种策略来解决锂硫电池存在的问题, 以加速锂硫电池迈向实际应用的进程, 其中通过多孔结构主体构建的复合电极材料是一个很有希望的方法^[13, 14]。多孔结构的电极材料具有多方面的优势, 例如: 有利于 Li^+ 的传输、对充放电过程中的多硫化物有物理限域作用、对电极体积的变化具有一定的缓冲作用等^[15]。同时, 基于对多孔骨架材料的相间层研究发现, 多孔结构的电极材料也可以促进均匀的锂离子通量和适应电池服役过程中引起的机械变形, 这将有助于延长锂负极的寿命^[16, 17]。

多孔有机聚合物 (porous organic polymers, POPs) 是一类由有机单体分子聚合而成的新型多孔材料。POPs 结合了多孔材料和聚合物二者的特点, 已在多个领域中展现出广泛的应用前景^[18, 19]。POPs 的种类繁多, 按照孔径的大小可以分为: 微孔 ($\leq 2 \text{ nm}$)、介孔 ($2 \sim 50 \text{ nm}$) 和大孔 ($\geq 50 \text{ nm}$) 材料。根据聚合物的特性及结构特点可以分为无定形和晶态两类。无定形多孔有机聚合物是一类不具有长程有序结构的高分子材料。目前, 无定形多孔有机聚合物主要包括超交联聚合物 (hypercrosslinked polymers, HCPs)、固有微孔聚合物 (polymer of intrinsic microporosity, PIMs)、共轭微孔聚合物 (conju-

gated microporous polymers, CMPs) 以及多孔芳香骨架 (porous aromatic frameworks, PAFs) 几大类。在晶态多孔有机聚合物中, 共价有机框架 (covalent organic frameworks, COFs) 具有长程有序的内部结构, 由轻质元素 (C, H, N, O, B 等) 组成, 是一类设计性很强的结晶性有机多孔材料^[20-22]。COFs 具有有序的孔道、比表面积大、稳定性良好和精准、灵活的预设计性等特点。2005 年, Yaghi 课题组首次报道了 COFs 的合成^[23], 自此, COFs 得到了快速的发展, 其成键方式从最初的 B—O 键发展到 C=N、C—C、C—N、C—O、C=C 以及 N—C—N 键等^[24, 25], 其合成方法多样, 包括溶剂热法、微波辅助合成法、离子热合成法、机械研磨合成法、界面合成法等^[26]。同时, COFs 材料的应用潜力也逐步被开发出来, 在气体的吸附与分离、催化、传感等领域展现出了很高的应用价值^[27-29]。

新的电化学储能器件的开发对能源领域具有重要的意义。电极材料是电化学储能器件的重要组成部分, 近年来, 发展新型电极材料一直是储能研究的前沿领域之一。COFs 因其独特的结构特点, 被认为是一种非常有应用潜力的电极材料^[14, 30]。COFs 在锂硫电池中的应用具有很大的优势, 主要来自于以下几个方面: ① COFs 低的密度可以降低对电池能量密度的影响; ② COFs 大的比表面积和高的孔隙率不仅有助于活性材料硫的负载, 而且对多硫化锂也有物理限域作用; ③ COFs 具有灵活的可设计性和丰富的单体来源, 可以根据需要设计不同结构的电极材料; ④ COFs 具有明确的结构, 这为研究 COFs 结构与电池性能之间的关系提供了很好的平台; ⑤ COFs 具有良好的热及化学稳定性, 不溶于常见的溶剂, 这能够确保其在电解液中稳定存在。

本文主要综述 COFs 在锂硫电池的正极、隔膜和负极中的应用, 并对该领域未来的发展进行展望。

2 COFs 在锂硫电池中的应用

2.1 COFs 作为锂硫电池的正极材料

锂硫电池在充放电过程中产生的多硫化锂在电解液中溶解和穿梭, 将直接引起电池的循环寿命缩短和不可逆的容量损失, 该问题极大地制约了锂硫电池走向实际应用。为了获得高性能的锂硫电池, 高效的正极材料的获得显得尤为重要^[31]。基于 COFs 材料自身的结构独特性, 相关领域研究者将 COFs 引入锂硫电池的研究中发现, COFs 比较适合作为锂硫电池的正极材料。

2.1.1 不同框架结构的 COFs 正极材料

在 2014 年, Wang 课题组^[32]首次将 COFs 材料用作锂硫电池中单质硫的载体材料, 将 CTF-1 与硫单质以质

量比 3 : 2 进行混合, 并在 155 °C 下热处理 15 h, 得到复合材料 CTF-1/S@155 °C。热重分析结果显示, 该复合材料中硫的负载量约为 34% (质量分数, 下同)。随后将其用作锂硫电池的正极材料进行研究, 结果表明, CTF-1 的纳米孔道能够有效缓解多硫化物的溶解和穿梭, 在 0.1C 的倍率下循环 50 圈后, 仍具有 64% 的容量保持率。这项工作拓宽了 COFs 材料在能源方面的应用。

2016 年, Wang 课题组^[33]基于卟啉构筑单元, 通过溶剂热法合成了具有微孔结构的 COFs 材料 Por-COF, 并通过熔融扩散的方法制备了硫含量为 55% 的复合材料 Por-COF/S (图 1)。该复合材料被用作锂硫电池的正极材料, 在 0.5C 的倍率下, 循环 200 圈后比容量仍保持在

633 mAh · g⁻¹, 其每一圈的容量衰减率为 0.16%。2018 年, 该课题组^[34]利用 1,3,6,8-四(4-氨基苯基)卟啉和对苯二甲醛在溶剂热的条件下合成了 Py-COF, 该材料的孔径为 2.1 nm (图 2a)。将 Py-COF 和硫以质量比为 30 : 70 进行混合, 并在 155 °C 下进行热处理制得 Py-COF/S 复合材料, 硫的负载量为 70%。该复合材料在 5.0C 的倍率下循环 550 圈后, 容量的保持率为 73.8%, 每一圈的容量衰减率为 0.048%。2020 年, 作者课题组^[35]利用具有大的拓展 π 共轭体系的芳香四醛 (ETTCA) 单体与四苯乙烯四胺 (ETTA) 单体在溶剂热的条件下缩聚, 得到一种新的 COF 材料 (COF-ETTA-ETTCA)。以该 COF 为负载材料进行单质硫的负载, 获得了硫负载量为 88.4% 的复合材料

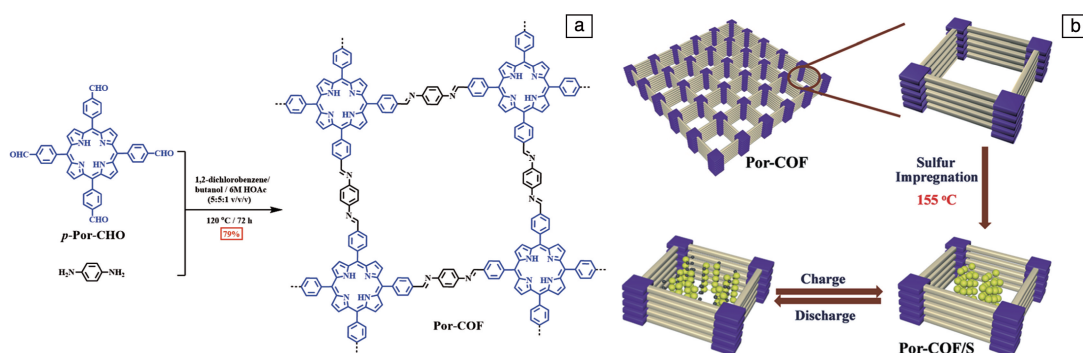


图 1 具有微孔结构的共价有机框架材料 Por-COF 的制备 (a); Por-COF/S 复合材料的合成及充放电过程示意图 (b)^[33]

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of Por-COF (a); preparation of Por-COF/S composites and their discharge/charge process (b)^[33]

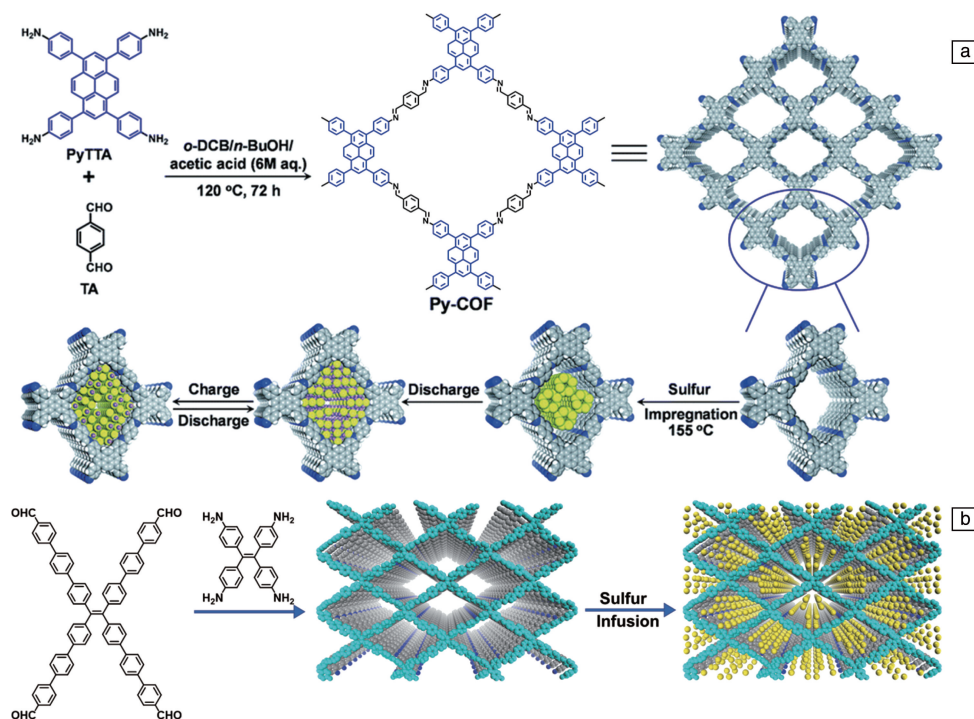


图 2 Py-COF 和 Py-COF/S 复合材料的合成以及放电/充电过程的示意图 (a)^[34]; COF-ETTA-ETTCA 和 COF-ETTA-ETTCA-S 的制备 (b)^[35]

Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis of Py-COF and Py-COF/S composites and the discharge/charge process (a)^[34]; preparation of COF-ETTA-ETTCA and COF-ETTA-ETTCA-S (b)^[35]

(COF-ETTA-ETTCA-S), 并将该复合材料用作锂硫电池的正极进行研究(图 2b)。实验结果表明, 基于 COF-ETTA-ETTCA-S 的正极材料在 0.1C 的倍率下, 表现出 $1617 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 接近其理论比容量; 并且在 0.5C 的倍率下循环 528 圈后, 仍能够保持较高容量, 每一圈的容量衰减率为 0.077%。这些研究表明, COFs 结构的有效设计不仅可以提高活性材料硫的负载量, 同时也明显提高了锂硫电池的电化学性能。

在锂硫电池的充放电过程中, 通过物理限域作用抑制多硫化物的穿梭相对较弱, 尤其是经过长时间的充放电循环之后, 多硫化物很容易脱离电极材料, 在电池的正负极之间进行穿梭, 从而影响电池的性能。COFs 材料强的预设计性, 为设计不同活性的硫载体材料提供了良好的条件。2016 年, Tang 课题组^[36]利用硼酸酯键连接的 COF 材料(COF-1)作为锂硫电池中硫的载体材料, 硫的负载量为 40% (COF-1/S)。将 COF-1/S 用作锂硫电池的正极材料, 研究发现, 在 0.5C 的倍率下其初始比容量可以达到 $1032 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 200 圈的循环之后比容量保持在 $770 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 每一圈的比容量衰减率为 0.13% (图 3a 和 3b)。XPS 实验进一步证明了 COF-1 中缺电子

的硼元素与多硫化物之间的相互作用能够有效抑制多硫化物的穿梭, 从而使电极展现出了优异的电化学性能。2018 年, Wang 课题组^[37]通过利用单一构筑基元自缩合的方法合成了包含三嗪和环硼氧烷单元的共价有机骨架(TB-COF)。该 COF 用作锂硫电池的正极材料时, 其结构中的三嗪单元通过亲锂相互作用可以化学吸收锂离子, 而环硼氧烷单元可以通过亲硫相互作用捕获多硫化锂, 从而将多硫化锂固定在正极侧, 能够抑制其穿梭效应, 光谱研究和理论计算进一步阐明了这一作用。因此, 以 TB-COF/S 作为电极材料组装的锂硫电池在 1.0C 的倍率下, 经过 800 圈的循环后可逆比容量仍高达 $663 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 每个循环的容量衰减率仅为 0.023%。

MXene 是一类二维(2D)层状过渡金属碳化物或碳氮化物, 具有高的电导率和丰富的末端金属位点, 已被用作锂硫电池中的正极主体材料。然而, 二维分层的 MXene 通常具有无孔的平面结构, 这会导致材料的离子扩散动力学差和硫负载量低。2020 年, Yang 课题组^[38]通过在 Ti_3C_2 MXene 纳米片(TNS)上生长层状共价三嗪骨架(CTF)合成了二维异质结构, 并将其用作锂硫电池中硫的载体材料(图 3c)。具有有序孔结构的有机 CTF 和具

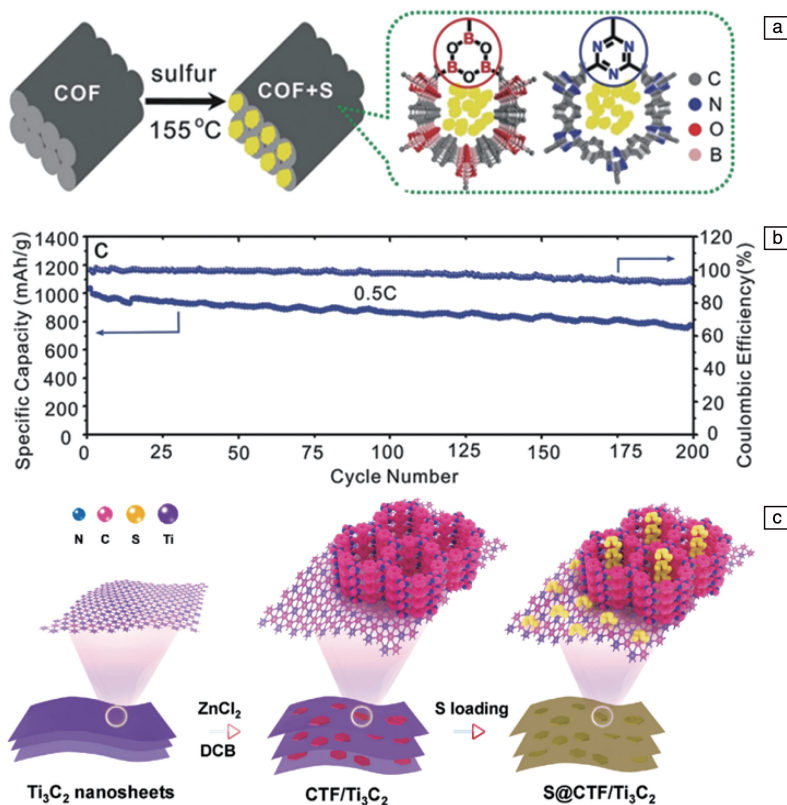


图 3 N 和 B 掺杂的 COFs 的化学结构和合成示意图 (a), COF-1/S 复合阴极在 0.5C 倍率下的循环稳定性测试 (b)^[36]; 2D CTF/TNS 和 S@CTF/TNS 的合成过程示意图 (c)^[38]

Fig. 3 Schematic illustration of synthesis and chemical structure of N and B doped COFs (a), cycle stability test of COF-1/S composite cathode at 0.5C (b)^[36]; schematic illustration of the of the 2D CTF/TNS and the S@CTF/TNS (c)^[38]

有导电性的无机 TNS 赋予异质结构三维空间限域作用, 从而实现高的硫负载和有效的电子/离子传输以改善反应动力学。CTF 中的亲锂 N 位和 TNS 中的亲硫 Ti 位使得多硫化物通过化学作用被锚定, 其穿梭效应被有效抑制。S@CTF/TNS 正极具有 76% 的高硫负载量, 显示出了高的可逆比容量 (0.2C 时为 $1441 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、出色的循环稳定性 (1.0C 的倍率下, 经过 1000 次循环, 每个周期的容量衰减率为 0.014%) 和倍率能力。值得注意的是, 当活性物质的面载量为 $5.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在经过 100 次循环后仍可获得 94% 的容量保持率。

虽然 COFs 被认为是一种有很大潜力的下一代储能设备 (如锂硫电池) 电极材料, 然而现有的 COFs 材料大多为微晶粉末, 结构紧密, 导致离子扩散缓慢, 活性位点利用率不足或活性材料负载有限, 限制了其实际应用。2018 年, Yu 等^[39] 合成了三维 (3D) 的 COF 纳米片 (COF-

MF), 该材料不仅缩短了离子传输距离, 将传统 COF 中以扩散为主的氧化还原过程转变为电荷转移控制过程, 而且也使大部分卟啉活性位点暴露在每个纳米片的表面区域, 大幅提高了其对多硫化物的化学吸附作用, 同时在高活性材料负载下实现活性位点的有效利用 (图 4)。将 COF-MF 作为锂硫电池中硫的载体材料, 电池即使在高硫负载量下也展现出了高的比容量、出色的倍率性能和循环稳定性。在 1.0C 的高倍率下, COF-MF@S-60% 正极表现出高达 $862 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始比容量, 并且在 1000 次循环的过程中每个循环的容量衰减率仅有 0.047%; 当增加硫的含量为 70% 时, COF-MF@S-70% 正极在 1.0C 的倍率下经过 1000 次循环, 每一圈的容量衰减率为 0.075%, 明显优于紧密堆积的 COF 本体材料以及众多已报道的多孔聚合物。此外, Yu 等还通过实验和理论研究阐明了卟啉单元在赋予该电池优异性能中的作用。

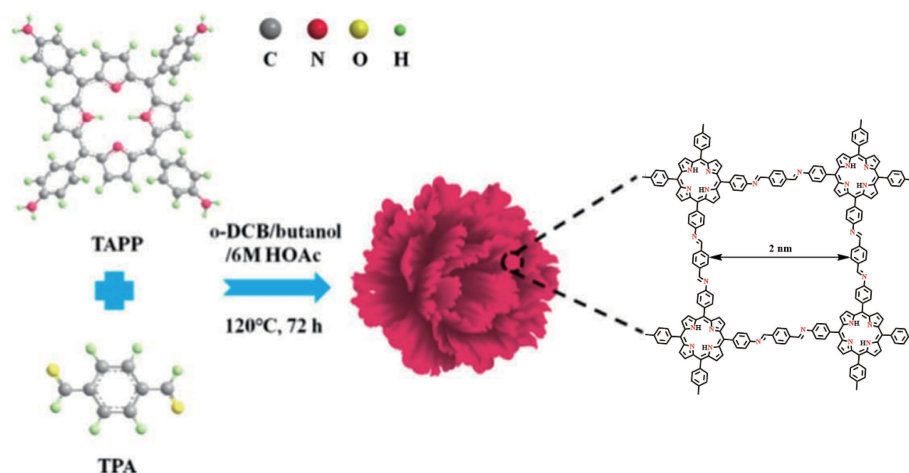


图 4 COF-MF 的制备示意图^[39]

Fig. 4 Schematic illustration of the preparation of COF-MF^[39]

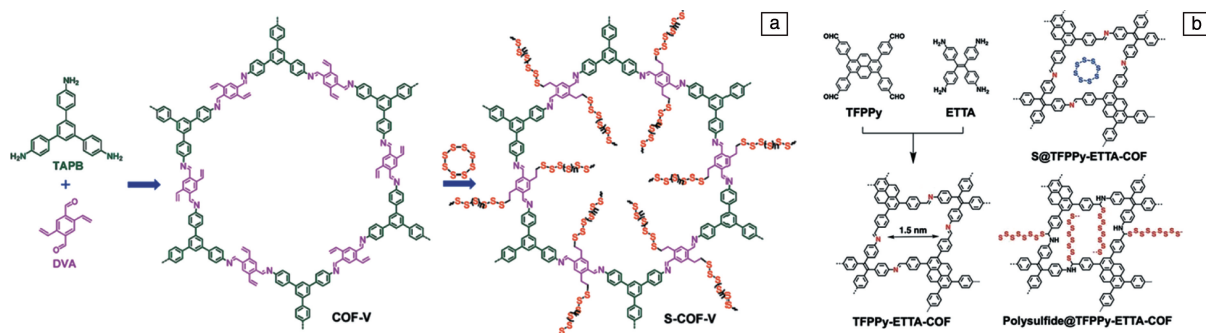
2.1.2 COFs 孔道修饰提高正极材料性能

COFs 作为硫的载体材料, 在大多数研究中硫是通过物理封装捕获的, 此情况下硫和主体材料之间缺乏强的相互作用, 因此很难有效抑制多硫化物的穿梭。2018 年, Chen 课题组^[40] 通过后合成策略对含有乙烯基的 COF-V 进行逆硫化, COF-V 孔道中的乙烯基可以通过热活化自由基聚合将硫接枝到 COF-V 的骨架上, 对硫的化学包结和物理包结协同作用大大增强了对多硫化物穿梭的抑制, 从而提高了硫正极的电化学性能 (图 5a)。S-COF-V 正极在 0.2C 的倍率下初始比容量为 $1400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1.0C 的倍率下经过 1000 次的循环后, 其比容量仍能保持在较高水平, 每个循环周期的比容量衰减率为 0.057%, 这一结果为开发锂硫电池的高效正极材料提供了一种新的方法。同年, Zhang 等^[41] 在合成高氟含量 COF 结构的基础上, 通过单质硫的物理吸附以及硫和氟

之间的 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反应得到了硫功能化的 COF-F-S 材料。以 COF-F-S 为正极材料组装的锂硫电池在 0.1C 的倍率下可以表现出 $1120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 并且研究发现所得的 COF-F-S 的电化学活性和动力学性能优于其对应的无定形 POP-F-S 材料。2019 年, Jiang 等^[42] 基于亚胺键连接的 TFPPy-ETTA-COF 高温下触发硫聚合形成多硫化物链并将它们通过共价键锚定在孔道壁上 (图 5b)。以所得含硫 COF 作为正极材料组装的锂硫电池不仅有效抑制了穿梭效应, 加速了氧化还原动力学和电极材料的活性, 而且促进了离子传输, 改善了电荷传导。

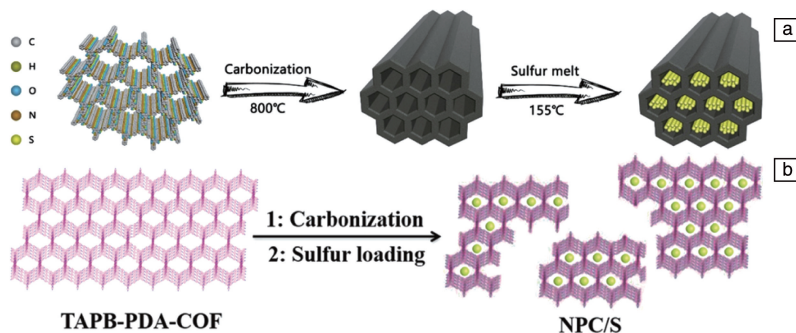
2.1.3 基于 COFs 的碳材料

近年来, COFs 被认为是制备具有可设计结构和元素掺杂的多孔碳材料的良好前驱体。COFs 的构筑单元通常含有多种杂原子, 如 B 和 N, 有利于通过进一步热解制备杂原子掺杂碳材料。COFs 衍生的碳材料可实现各种具

图 5 S-COF-V(a)^[40]和TFPPy-ETTA-COF(b)^[42]的合成Fig. 5 Synthesis of S-COF-V (a)^[40] and TFPPy-ETTA-COF (b)^[42]

有高比表面积和均匀杂原子掺杂的多孔结构,可以提供足够的空间并实现硫和多硫化物的有效固定。2018年,Wei课题组^[43]通过碳化共价有机框架得到了一种N-掺杂的石墨碳材料(N-GC-TpPa),并将其用作锂硫电池的正极材料(图6a)。由于前驱体材料TpPa-COFs大的表面积和有序的内部结构,N-GC-TpPa表现出高度均匀的氮分布和高孔隙率,材料中的氮原子可以通过N-Li⁺相互作用改善多孔基底材料和多硫化锂之间的作用。研究结果发现,硫的负载量为67.5%,得到的正极材料在0.03C的倍率下,初始放电比容量为1598 mAh·g⁻¹,并且展现出了较好的循环稳定性和高的库仑效率。2019年,Wang课题组^[44]通过有机缩合反应,在碳纳米管表面成功制备了源自COF的B/O共掺杂多孔碳材料(BOC@CNT),这种策略使硼和氧杂原子在整个衍生过程中均匀掺杂。具有均匀界面的BOC基质是促进硫/多硫化物的化学吸收并最终提高电极循环稳定性的关键因素,硫的负载量为68.5%。BOC@CNT/S显示出优异的电化学性能,包

括高的可逆比容量(在0.2C倍率下,循环200次后比容量为1077 mAh·g⁻¹)和出色的循环稳定性(在1.0C倍率下,循环500圈后容量为794 mAh·g⁻¹),该研究为构筑均匀杂原子界面以获得良好的电化学性能提供了一种新的方法。在2021年,Wang等^[45]报道了一种N掺杂的多孔碳(NPC)纳米片,是通过热解亚胺键连接二维COF(TAPB-PDA-COF)制备的(图6b)。将其用作锂硫电池中硫的主体时,NPC的硫负载量为71.8%,可以实现4.4 mg·cm⁻²的高硫面载量。通过调节热解温度,可以获得一系列的NPC材料,其中NPC-800/S电极表现出了较高的可逆比容量和优异的循环稳定性(在100 mA·g⁻¹下循环250圈后,可逆放电比容量为833 mAh·g⁻¹)。其良好的循环性能主要归功于高孔隙率的纳米片结构和在碳材料中均匀分散的N元素。特别是COF衍生的NPC材料中的吡咯N和吡啶N,通过N的孤对电子形成S_xLi-N相互作用,能够抑制多硫化物的溶解并抑制其穿梭效应。

图 6 N-GC-TpPa/S(a)和NPC/S(b)的制备示意图^[43, 45]Fig. 6 Schematic illustration for the fabrication of N-GC-TpPa/S (a) and NPC/S (b)^[43, 45]

2.2 COFs 作为锂硫电池的隔膜材料

锂硫电池充放电过程中的“穿梭效应”严重影响电池的使用寿命,为了解决这个问题,除了优化正极材料外,隔膜的合理设计也是一种有效的解决办法。COFs材料强的预设计性为设计不同的功能材料提供了良好的条件,

这在锂硫电池的正极材料中已经得到了很好的体现,近年来,这一优势在锂硫电池的隔膜中也得到了展示。

2017年,Cai课题组^[46]合成了一种亚胺键连接的COF材料(DMTA-COF),并将该COF作为锂硫电池中陶瓷隔膜的涂层,对其电化学性能进行研究。研究发现,所

组装的锂硫电池初始放电比容量可以达到 $1415 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 0.5C 的倍率下循环 100 圈后仍保持 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 其性能远远超过原始陶瓷隔膜和 super-P 涂层陶瓷隔膜组装的锂硫电池性能。DMTA-COF 纳米孔的复合隔膜能够有效阻碍多硫化物穿过隔膜, 因此减缓了“穿梭效应”以及活性材料的损失。2019 年, Li 课题组^[47]利用一种具有氧化还原活性位点的 COF (TP-BPY COF) 作为锂硫电池的隔膜, 该 COF 中的一维孔道促进了锂离子的传

输, 羰基作为 Lewis 酸增强了对多硫化物的吸附, 而吡啶单元作为氧化还原活性基团能够促进多硫化物的转化 (图 7)。以该 COF 材料作为锂硫电池的隔膜, 所组装的电池表现出了优异的电化学性能, 在 1.0C 的倍率下循环 250 圈后, 比容量仍保持在 $826 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 100%, 并且在 0.2C 的倍率下循环 100 圈后, 比容量为 $977 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 该性能明显优于基于原始隔膜或者没有氧化还原活性位点 COF 隔膜组装的锂硫电池的性能。

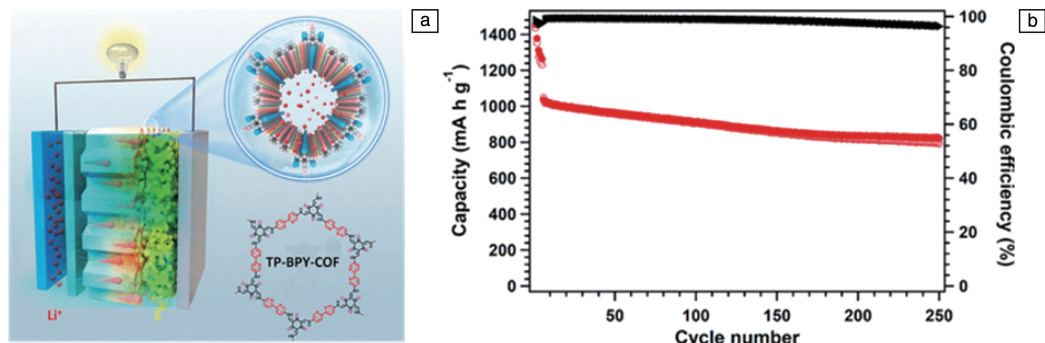


图 7 基于 TP-BPY COF 的隔膜的锂硫电池示意图(a); TP-BPY-COF@LSB 在 1.0C 下的循环性能(b)^[47]

Fig. 7 Schematic of lithium-sulfur battery based on TP-BPY COF separator (a); cycle performance of TP-BPY-COF@LSB at 1.0C (b)^[47]

2021 年, Zhang 课题组^[48]报道了一种磺化的 COF 材料改进的隔膜 (SCOF-Celgard), 基于该隔膜组装的锂硫电池能够有效缓解多硫化物的穿梭并能加速锂离子的迁移。SCOF-Celgard 组装的锂硫电池在 0.5C 的倍率下循环 120 圈后仍有 81.1% 的容量保持率, 而在相同的测试条件下基于 Celgard 隔膜组装的锂硫电池的容量保持率仅有 55.7%, 并且在 1.0C 的倍率下经过 600 圈循环, 每一圈的容量衰减率为 0.067%。同年, Sun 等^[49]在商用 Celgard 隔膜上制造了基于 COF 的离子选择性膜 (TpPa-SO₃Li)。TpPa-SO₃Li 层中排列的纳米通道和连续的负电荷位点可以有效促进锂离子传导, 同时显著抑制多硫化物通过静电相互作用扩散。TpPa-SO₃Li 层表现出优异的离子选择性, 锂离子迁移数高达 0.88, 当使用这种新型功能层时, 组装的锂硫电池在 $5.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高硫负载下, 仍可以获得 $822.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高初始比容量, 并且在 0.2C 的倍率下经过 100 次循环后容量的保持率为 78%。

2.3 COFs 作为锂硫电池的负极材料

在锂硫电池中, 负极材料金属锂易于形成树枝状晶体, 该树枝状晶体可以穿透隔膜并到达正极, 从而导致内部短路, 造成严重的安全隐患。另一方面, 多硫化物可以迁移到锂负极并与锂反应形成不溶性硫化物绝缘层, 所形成的绝缘层将阻碍锂离子的传输并降低电池的倍率性能^[50]。在锂负极上设计多孔界面层是一种有效的措施, 在确保均匀的 Li⁺ 通量的同时, 也可以降低局部电流密度和调节沉积。COFs 材料具有有序的孔道、高的孔隙

率以及灵活的结构可设计性, 因此是一种有潜力的多孔界面层候选材料。

2020 年, Kang 课题组^[51]将共价有机框架 LZU1 (COF-LZU1) 作为锂负极和隔膜之间的保护层, 以此组装锂硫电池并进行电化学性能的研究。由于双(三氟甲磺酰基)亚胺 (TFSI) 阴离子与 COF-LZU1 中的醛基官能团之间存在强的相互作用, TFSI 阴离子被固定在 COF-LZU1 上, 减轻了空间电荷的影响, 从而抑制枝晶生长 (图 8)。此外, 亚胺连接的 COF-LZU1 具有亲锂性和电解质浸润性, 能够实现均匀的 Li⁺ 通量分布和传输, 从而表现出低电压滞后现象。电化学研究表明, 与没有 COF-LZU1 保护层的电池相比, 基于 COF-LZU1 层组装的锂硫电池的电化学性能得到了明显的改善。Meng 等^[52]通过原位反应制备了均匀包裹在锂负极上的 10 nm 的 COF 薄膜 (COF-Li), 将其用作 SEI 层。该薄膜具有高杨氏模量 (6.8 GPa), 能够有效抑制锂枝晶的生长。研究结果显示, COF-Li 对称电池在电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时可以实现 400 h 的稳定循环, 并且在锂硫电池中可以有效阻止内部短路。

2021 年, Lai 课题组^[53]在 MXene 纳米片上共价组装 COF 材料 (图 9), 与通常以固体粉末形式存在的大多数 COFs 不同, 超薄的 2D COF-LZU1 在具有共价键合胺化的 Ti₃C₂T_x 纳米片上原位生长, 得到的 MXene@COF 异质结构具有高结晶度、分级孔隙度和导电骨架。作为锂金属负极的基质, COF 纳米层起着重要的作用, 它增强了锂的成核/沉积动力学, 成功地调节了锂离子的分布, 以

实现无枝晶锂沉积。利用 Li/MXene@COF 为负极、以硫为正极组装出的电池在经过 150 次循环后, 比容量仍能

保持在 $780 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些工作为拓展 COFs 材料在锂硫电池负极中的应用提供了参考。

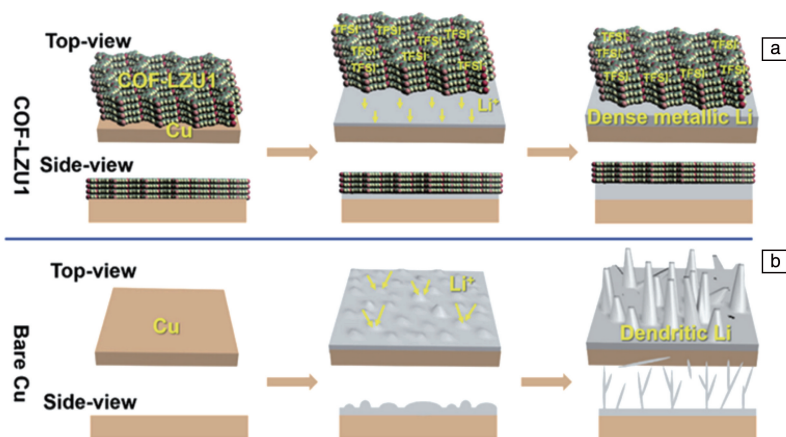


图 8 锂在 COF-LZU1 修饰电极 (a) 和裸 Cu 电极 (b) 上的沉积图^[51]

Fig. 8 Deposition diagram of lithium on COF-LZU1 modified electrode (a) and bare Cu electrode (b)^[51]

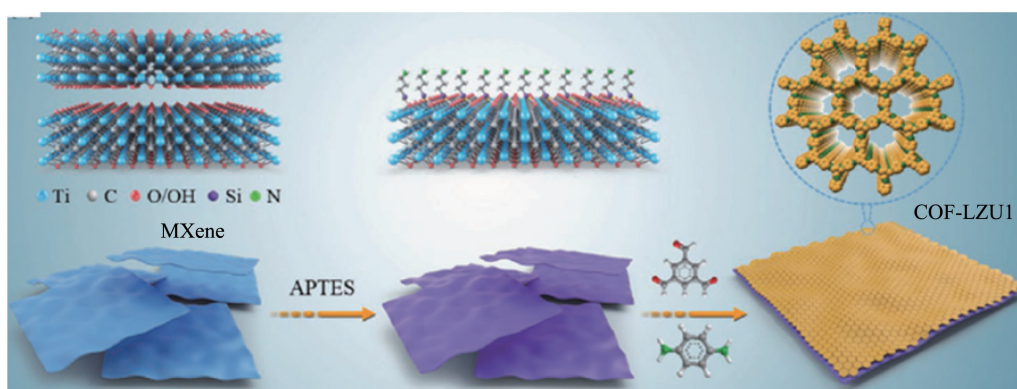


图 9 二维 MXene@COF 的合成示意图^[53]

Fig. 9 Synthetic diagram of two-dimensional MXene@COF^[53]

3 结 语

共价有机框架材料具有比表面积大、孔隙率高、稳定性良好、可设计性灵活、结构明确等优点, 在锂硫电池中具有很好的应用前景。本文主要综述了 COFs 用于锂硫电池的正极、隔膜以及负极材料中的研究进展。就 COFs 材料在锂硫电池正极中的应用而言, 研究者从不同的构筑单元出发可获得具有不同孔环境的材料, 并通过物理或者化学作用进行硫的装载, 以此组装的锂硫电池中, 多硫化物穿梭效应得到了明显的抑制。就 COFs 材料作为锂硫电池的隔膜而言, 一些材料在抑制多硫化物穿梭的同时也有利于锂离子传导。对于 COFs 材料在锂硫电池负极中的应用, 组装的锂硫电池在一定的程度上能够有效抑制锂枝晶的形成, 从而提高电化学性能。

虽然 COFs 在锂硫电池中已取得一些较好的应用, 但该领域仍有一些问题需要进一步研究, 主要表现为以下

几个方面: ① COFs 材料通常在大量合成过程中结晶度降低甚至消失, 很难一次性大量获得, 目前 COFs 的制备通常在几十、上百毫克规模, 限制了 COFs 作为电极材料的大规模应用, 因此需要开发能够大量制备 COFs 且不损失结晶度的新合成方法; ② COFs 材料的导电性差, 严重制约了其在电化学方面的应用, 要在储能领域实现它们的实际应用, 需要开发导电性高的 COFs 材料; ③ 目前 COFs 在锂硫电池中的应用探索主要集中在其作为正极材料中, 虽然其作为隔膜和负极材料的应用也展现出较好的前景, 但相关研究还非常少, 需要进一步拓展和加强。

总之, COFs 材料在锂硫电池中具有很大的应用潜力, 针对目前锂硫电池存在的瓶颈问题, 有针对性地进行 COFs 材料的结构设计, 有望实现高性能锂硫电池器件的制备, 同时也有望推动锂硫电池的应用进程。相信随着对 COFs 研究的不断深入, 这类结构独特的晶态有机多孔材料在能源方面的应用将得到进一步的发展。

参考文献 References

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* *Nature Materials*[J], 2012, 11(1): 19–29.
- [2] LU J, CHEN Z, MA Z, *et al.* *Nature Nanotechnology*[J], 2016, 11(12): 1031–1038.
- [3] LI G, CHEN Z, LU J. *Chem*[J], 2018, 4(1): 3–7.
- [4] MANTHIRAM A, FU Y, CHUNG S H, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11751–11787.
- [5] SEH Z W, SUN Y, ZHANG Q, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2016, 45(20): 5605–5634.
- [6] YANG X, LUO J, SUN X. *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(7): 2140–2195.
- [7] PENG H J, HUANG J Q, CHENG X B, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(24): 1700260.
- [8] MANTHIRAM A, CHUNG S H, ZU C. *Advanced Materials*[J], 2015, 27(12): 1980–2006.
- [9] YIN Y X, XIN S, GUO Y G, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(50): 13186–13200.
- [10] MANTHIRAM A, FU Y, SU Y S. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(5): 1125–1134.
- [11] CHUNG S H, CHANG C H, MANTHIRAM A. *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(28): 1801188.
- [12] HUANG L, LI J, LIU B, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(22): 1910375.
- [13] XIAO X, ZOU L, PANG H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(1): 301–331.
- [14] ZHAO X, PACHFULE P, THOMAS A. *Chemical Society Reviews*[J], 2021, 50(12): 6871–6913.
- [15] LI G, LEI W, LUO D, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(8): 1702381.
- [16] LIU W, LIN D, PEI A, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(47): 15443–15450.
- [17] JING H K, KONG L L, LIU S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(23): 12213–12219.
- [18] ZHANG W, AGUILA B, MA S. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(19): 8795–8824.
- [19] WANG T X, LIANG H P, ANITO D A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2020, 8(15): 7003–70034.
- [20] LIANG R R, JIANG S Y, A R H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(12): 3920–3951.
- [21] WALLER P J, GÁNDARA F, YAGHI O M. *Accounts of Chemical Research*[J], 2015, 48(12): 3053–3063.
- [22] GENG K, HE T, LIU R, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2020, 120(16): 8814–8933.
- [23] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* *Science*[J], 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [24] KANDAMBETH S, DEY K, BANERJEE R. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(5): 1807–1822.
- [25] LI Y, CHEN W, XING G, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(10): 2852–2868.
- [26] LOHSE M S, BEIN T. *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(33): 1705553.
- [27] ROGGE S M J, BAVYKINA A, HAJEK J, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2017, 46(11): 3134–3184.
- [28] WANG Z, ZHANG S, CHEN Y, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(3): 708–735.
- [29] WANG H, WANG H, WANG Z, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2020, 49(12): 4135–4165.
- [30] KELLER N, BEIN T. *Chemical Society Reviews*[J], 2021, 50(3): 1813–1845.
- [31] PANG Q, LIANG X, KWOK C Y, *et al.* *Nature Energy*[J], 2016, 1(9): 16132.
- [32] LIAO H, DING H, LI B, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(23): 8854–8858.
- [33] LIAO H P, WANG H M, DING H M, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(19): 7416–7421.
- [34] MENG Y, LIN G, DING H, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(35): 17186–17191.
- [35] LU B Y, WANG Z Q, CUI F Z, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(31): 34990–34998.
- [36] GHAZI Z A, ZHU L, WANG H, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(24): 1601250.
- [37] XIAO Z, LI L, TANG Y, *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2018, 12: 252–259.
- [38] MENG R, DENG Q, PENG C, *et al.* *Nano Today*[J], 2020, 35: 100991.
- [39] HU X, JIAN J, FANG Z, *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2019, 22: 40–47.
- [40] JIANG Q, LI Y, ZHAO X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(37): 17977–17981.
- [41] WANG D G, LI N, HU Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(49): 42233–42240.
- [42] XU F, YANG S, CHEN X, *et al.* *Chemical Science*[J], 2019, 10(23): 6001–6006.
- [43] ZHANG X, YAO L, LIU S, *et al.* *Materials Today Energy*[J], 2018, 7: 141–148.
- [44] CHEN X, XU Y, DU F H, *et al.* *Small Methods*[J], 2019, 3(11): 1900338.
- [45] GUO C, XU J, LV L P, *et al.* *New Journal of Chemistry*[J], 2021, 45(19): 8683–8692.
- [46] WANG J, SI L, WEI Q, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2018, 1(1): 132–138.
- [47] XU Q, ZHANG K, QIAN J, *et al.* *ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(8): 5793–5798.
- [48] DENG X, LI Y, LI L, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2021, 32(27): 275708.
- [49] CAO Y, WU H, LI G, *et al.* *Nano Letters*[J], 2021, 21(7):

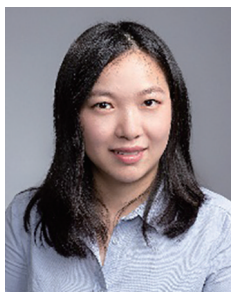
2997-3006.

[50] TAO T, LU S, FAN Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(48): 1700542.[51] XU Y, ZHOU Y, LI T, *et al.* *Energy Storage Materials*[J], 2020, 25: 334-341.[52] CHEN D, HUANG S, ZHONG L, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(7): 1907717.[53] GUO D, MING F, SHINDE D B, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(25): 2101194.

(编辑 张雨明)



特约编辑廖耀祖



特约撰稿人吕伟



特约撰稿人赵新



特约撰稿人江国防



特约撰稿人蒋加兴



特约撰稿人张崇



特约撰稿人徐航勋



特约撰稿人郭佳



特约撰稿人黄琨



特约撰稿人张慧

廖耀祖: 男, 1982 年生, 现任东华大学材料科学与工程学院、纤维材料改性国家重点实验室研究员、博士生导师、副院长。2011 年博士毕业于同济大学, 先后在美国 UCLA (2008 ~ 2010)、英国布里斯托大学 (2013 ~ 2015)、德国柏林工业大学 (2016 ~ 2018) 学习和工作, 入选上海市优秀学术带头人 (2021)、教育部青年长江学者 (2019)、上海市曙光学者 (2019)、上海市浦江学者 (2016)、德国洪堡学者 (2016)、欧盟玛丽居里学者 (2013) 等人才计划, 获英国皇家化学会 *J. Mater. Chem. A* 新锐学者 Emerging Investigators (2021)、上海市青年五四奖章

(2020)、上海市研究生优秀成果奖 (2013) 等奖励。主要从事功能纤维与有机多孔材料研究, 在 *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.* 等期刊发表 SCI 论文 65 篇, 引用 2800 余次。获授权美国、PCT、中国发明专利 20 余件。主持国家自然科学基金 (4 项)、华为企业合作课题等项目 16 项。担任中国纺织工业联合会智能纤维技术与制品重点实验室副主任、*Molecules*, *Advanced Fiber Materials*, 《中国材料进展》等 5 个期刊 (青年) 编委, 在亚洲高分子年会、全国高分子年会、中国材料大会等重要学术会议作邀请报告 16 次。

吕伟: 女, 1989 年生, 东华大学材料科学

与工程学院讲师。2017 年博士毕业于西安交通大学, 先后在英国布里斯托大学 (2015 ~ 2016)、捷克科学院大分子研究所 (2018 ~ 2019) 学习和工作。主要从事能源环境用电话性有机多孔材料研究。近年来, 主持国家自然科学基金、陕西省自然科学基金、中央高校基本科研业务等项目 4 项, 企业合作项目 1 项。共发表 SCI 论文 31 篇, 近 5 年以第一/通讯作者在 *Chem. Mater.*, *Chem. Sci.*, *Chem. Eng. J.* 等期刊发表 SCI 论文 12 篇。

赵新: 男, 1972 年生, 现任中国科学院上海有机化学研究所研究员、博士生导师。国家

杰出青年科学基金获得者。1994 年本科毕业于北京师范大学, 2003 年在中国科学院上海有机化学研究所获博士学位, 随后在美国哈佛大学和芝加哥大学从事博士后研究, 2008 年 5 月起在上海有机所建立研究课题组, 历任创新岗位副研究员、“百人计划”研究员。课题组主要研究方向为有机多孔聚合物和超分子化学, 发表研究论文 100 余篇。

江国防: 男, 1970 年生, 1999 年博士毕业于中国科学院上海有机化学研究所, 2002 ~ 2004 年留学日本京都大学, 现任湖南大学化学化工学院教授、博士生导师, 先进催化教育部工程研究中心副主任, 历任湖

南大学化学化工学院副院长。长期从事有机合成、精细化工、仿生催化、功能有机材料、环境污染控制研究, 主持国家自然科学基金、省市科技计划以及企业研发项目 20 余项, 在化学与材料类国际知名期刊发表论文 60 余篇, 申请发明专利 20 余项, 部分成果已经应用在中石化等企业。获教育部高等学校技术发明奖一等奖、湖南省科技进步二等奖、湖南省技术发明三等奖、湖南省教学成果一等奖、湖南省优秀博士论文指导教师奖。

蒋加兴: 男, 1978 年生, 博士, 陕西师范大学材料科学与工程学院教授、博士生导师。2001 年本科毕业于华南