

共价有机骨架在高性能锂离子电池 负极材料中的应用

张晋恺, 李佳莉, 刘晓明, 母 瀛

(吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要 通过缩合聚合反应制备了两种热稳定性高、结晶性好和比表面积大的共价有机骨架(COF-1, COF-2)材料. 将它们作为锂离子电池(LIBs)负极材料时, 均表现出较高的可逆容量(经过150次循环后, COF-1和COF-2的充电比容量分别为484和327 mA·h/g)、出色的倍率性能(2和10 A/g电流密度下, COF-1和COF-2的可逆容量分别为296, 180 mA·h/g和265, 166 mA·h/g)、超大电流密度下的工作能力(5 A/g电流密度下循环2000次, COF-1和COF-2的充电比容量分别为572和332 mA·h/g)以及极端温度下的运行性能(50和-15 °C环境中循环40次后, COF-1和COF-2的充电比容量分别为2101, 218 mA·h/g和1760, 172 mA·h/g). 两种COF均具有随着充放电的持续进行, 电化学活性基团被激活的能力, COF-1和COF-2在不添加导电剂的情况下循环400次, 充电比容量分别从23和16 mA·h/g增长到45和31 mA·h/g; 通过对实验数据的分析, 证明了在大电流密度以及高温环境等能使离子扩散速率加快的条件下, 更有利于这种激活效应的发生. 通过对比两种COF材料, 发现含有三嗪环结构的COF-1的储锂性能及电化学反应动力学性质优于全部为苯环结构的COF-2, 表明芳香环中的C=N可能是一种具有较高电化学活性的基团.

关键词 共价有机骨架; 锂离子电池; 负极材料; 比容量上升; 电化学活性

中图分类号 O646 **文献标志码** A **doi**: 10.7503/cjcu20230523

Application of Covalent Organic Frameworks in High-performance Lithium-ion Battery Anode Materials

ZHANG Jinkai, LI Jiali, LIU Xiaoming*, MU Ying*

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract In this work, two covalent organic frameworks(COF-1, COF-2) with high thermal stability, good crystallinity, and large specific surface area were prepared through polycondensation. When used as anode materials for lithium-ion batteries (LIBs), they exhibited high reversible capacities (charging specific capacities after 150 cycles, COF-1: 484 mA·h/g and COF-2: 327 mA·h/g, respectively), excellent rate performance (reversible capacities at 2 and 10 A/g current densities, COF-1: 296, 180 mA·h/g, and COF-2: 265, 166 mA·h/g, respectively), working capacity under extremely high current density (charging specific capacities for 2000 cycles of 5 A/g current density, COF-1: 572 mA·h/g, COF-2: 332 mA·h/g) and operating performance under extreme temperatures (charging specific capacities after 40 cycles in 50 and -15 °C environments, COF-1: 2101, 218 mA·h/g, COF-2: 1760, 172 mA·h/g). In addition, both types of COFs have the ability to activate electrochemical active groups as charging and discharging continue. COF-1 and COF-2 were cycled 400 times without adding conductive agents, and the charging specific capacity increases from 23 and 16 mA·h/g to 45 and 31 mA·h/g, respectively. And through the analysis of

收稿日期: 2023-12-26. 网络首发日期: 2024-01-29.

联系人简介: 母 瀛, 男, 博士, 教授, 主要从事锂离子电池负极材料和金属有机化学方面的研究. E-mail: ymu@jlu.edu.cn

刘晓明, 男, 博士, 教授, 主要从事共价有机骨架方面的研究. E-mail: xm_liu@jlu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51673078)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51673078).

experimental data, we prove that under the conditions of high current density or high temperature environment, which can accelerate the ion diffusion rate, the activation effect is more favorable. By comparing these two types of COF materials, we also found that COF-1 with triazine ring structures has better lithium storage performance and electrochemical reaction kinetics than COF-2 with all benzene ring structures, indicating that C=N in the aromatic ring may be a group with high electrochemical activity.

Keywords Covalent organic framework; Lithium-ion battery; Anode material; Specific capacity increase; Electrochemical activity

近几十年来,随着经济的飞速发展和科技的日新月异,能源危机和环境污染也逐渐成为当今人类社会面临的严峻问题^[1-3].为了应对这两大问题,人们正在致力于使用太阳能、风能、潮汐能和地热能等无污染且可再生的能源代替传统的化石燃料能源^[4,5].然而,这些能源都不具有持续性,且转运十分困难,这就使得想按需获得这些能源必须依靠适当的储能设备^[6].锂离子电池(LIBs)作为一种电化学储能设备,具有工作电压高、能量密度大、自放电率低、使用寿命长及无记忆效应等诸多优点^[7-10].基于这些优势,LIBs广泛应用于手机、笔记本电脑、智能家电和智能相机等便携式移动设备,极大提升了人们的生活质量^[11-13].但是,随着LIBs在人类社会中的应用越来越广泛,如混合动力汽车、完全电动汽车等大型设备^[14,15],甚至在深空探测和同步卫星等尖端科技领域也有所应用^[16,17],传统的LIBs已经逐渐难以满足人们的需求,开发更高性能的LIBs也成为了目前人们亟待解决的问题.

负极材料是LIBs的一个重要组成部分,从LIBs储能机制来看,充满电时负极能够嵌入的Li⁺越多,电池所能够储存的能量也就越大.基于此,研发高性能的负极材料成为了提升LIBs性能的有效策略^[18,19].目前,广泛应用于LIBs的负极材料是石墨材料,石墨作为一类嵌入型负极材料具有化学稳定性和热稳定性较高、资源储量丰富、嵌锂电位低及导电能力强等诸多优势^[20].然而,石墨负极的理论比容量较低,即便完全实现其理论容量也仅能达到372 mA·h/g,这对LIBs的性能产生了极大制约.因此,又相继研发了多种其它类型的负极材料,其中包括硅、锆等合金化型负极材料^[21]以及过渡金属氧化物、过渡金属硫化物等转化型负极材料^[22],这些材料确实在理论容量方面得到了非常大的提升,此外,在避免形成锂枝晶、电子传输能力增强、理化性质稳定等方面,这几种无机负极材料均表现出了非常优异的性质,在LIBs的性能改进方面取得了显著的成就^[23-25].但这些无机材料普遍具有矿产资源有限、合成及回收成本高、种类和结构相对单一等缺陷,这使得人们开始寻找其它种类的负极材料.有机材料具有资源丰富、绿色环保、分子结构灵活多样等诸多优势,在研发高性能的LIBs领域有着极为重要的实际意义^[26].

共价有机骨架(COFs)是一类以轻质元素构成、通过共价键链接而形成的规则有序的有机晶体聚合物^[27,28].这类有机材料具有较大的比表面积、定向的孔道结构以及较高的化学稳定性,在物质吸附、光电催化、传感器等领域具有十分广泛的应用^[29].由于COFs包含很多电化学活性位点,因此,作为LIBs负极材料时可以嵌入更多的Li⁺;并且COFs具有的规则定向的孔道结构,有利于Li⁺的扩散和传输;此外,COFs的分子量较大,这使得COFs拥有类似有机高分子材料的难溶解性,不溶于电解液,能够提升LIBs的使用寿命.基于以上因素,COFs作为LIBs电极这一储能领域材料时能够展现出出色的性能^[30,31].虽然COFs在LIBs电极领域的应用大多数是作为正极材料^[32-37],但截至目前,也已经有很多COFs应用于LIBs负极材料的相关报道,如Yang等^[38]将碳纳米管在COF材料上原位生长后制成电极,以提升其电化学性能;Zhai等^[39]和Zhao等^[40]均提出了COFs在作为LIBs负极材料时的“超锂化”现象;Lei等^[41]采用球磨剥离等方法对COF材料进行精加工后,发现可以暴露出更多的电化学活性位点,从而使电极的储锂性能得到极大提升;Zhao等^[42]和Xu等^[43]分别设计了以N=N和C=C为连接单元的COF材料,并将它们应用于LIBs负极.研究表明,其具有较优越的电化学性能;Sun等^[44]研究了活性位点数目对Li⁺的电导率及迁移数的影响.

根据目前已有的理论,苯环及含N杂原子的芳环都具有电化学活性,甚至能够实现“超锂化”.为

了探究和比较苯环及含N芳环的电化学性能,本文合成了两种结构相近的COF材料,测试了它们作为LIBs负极材料时的储锂性能、超大电流密度以及极端温度下的工作能力,并且基于两种材料结构上的差异对它们的电化学性能进行了对比.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAT, 纯度98%)、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAB, 纯度97%)、苯并[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']三嗪吩-2,5,8-三甲醛(BTT, 纯度97%)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 纯度99%)、邻二氯苯(*o*-DCB, 纯度98%)、正丁醇(*n*-BuOH, 纯度99.5%)和碳纳米管(CNT, 外径:100~200 nm, 长度:1~10 μ m 螺旋状多壁碳纳米管, 3A 原装), 安徽泽升科技股份有限公司; 醋酸(HAc, 纯度99.7%), 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 四氢呋喃(THF), 分析纯, 天津天泰化学品有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w=534000$), 法国阿科玛公司; 隔膜(Celgard 2400), 深圳市博纳普自动化科技有限公司; 基础电解液[1 mol/L六氟磷酸锂(LiPF₆)+碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(体积比1:1)+氟代碳酸乙烯酯(FEC)(体积分数5%)], 电池级, 多多化学试剂公司; 铜箔(Cu, 电池级), 郑州景弘新能源科技有限公司; 金属锂片(Li, 电池级), 天津中能锂业有限公司.

Nicolet is5 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; SU8020 型冷场场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本株式会社; STA 7300 型热重差热综合热分析仪(TG), 日本日立电子; Empyrean 型 X 射线衍射仪(PXRD), 荷兰帕纳科公司; ASAP 2020 Plus HD88 型全自动多功能气体吸附仪(BET), 美国麦克仪器公司; CT2001A 型蓝电电池测试系统, 武汉蓝电电子股份有限公司; CHI-760E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司.

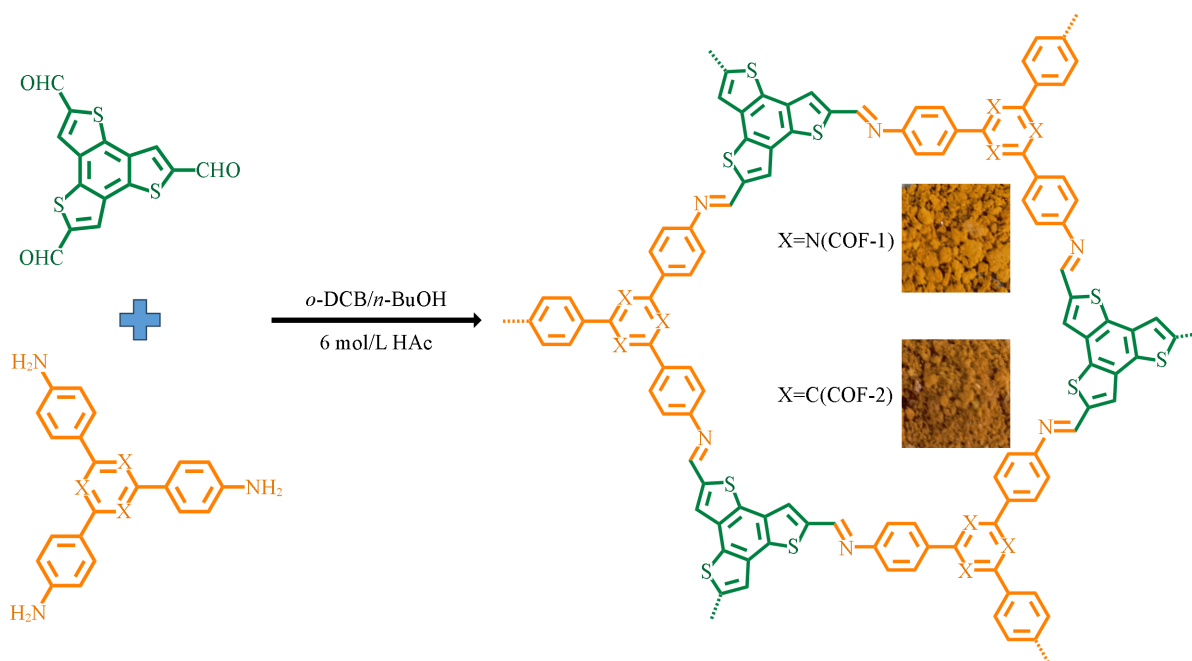
1.2 实验过程

1.2.1 COF-1 和 COF-2 的合成 向 Pyrex 管(25 mL)中加入 TAT(0.354 g, 1 mmol)和 BTT(0.33 g, 1 mmol), 再加入溶剂邻二氯苯(10 mL)、正丁醇(10 mL)和催化剂醋酸溶液(2 mL, 6 mol/L). 将装有混合物的 Pyrex 管超声震荡 20 min, 使混合物均匀分散; 然后用液氮和真空泵对其进行反复 3 次的冷冻-脱气循环; 最后将 Pyrex 管在冷冻且真空条件下, 用火焰将其密封. 将混合物置于 120 $^{\circ}$ C 烘箱中持续加热 72 h 后, 有橙黄色固体生成; 将固体用 THF 反复洗涤并过滤, 直至滤液澄清且无色时, 将固体粉末收集并置于 60 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中加热烘干; 最终得到橙黄色固体粉末 COF-1(0.55 g, 产率 87%).

采用上述相同方法, 只是用 TAB(0.351 g, 1 mmol)取代 TAT, 最终得到橙黄色固体粉末 COF-2(0.55 g, 产率 88%). 合成过程如 Scheme 1 所示.

1.2.2 电化学性能测试 将活性物质(COF-1/COF-2)、导电剂(CNT)和黏结剂(PVDF)按质量比 5:4:1 混合, 并充分研磨至细腻均匀; 之后向混合物中滴加分散剂(NMP)至黏度适中, 继续研磨直至将固体粉末制成均匀的浆料; 将浆料均匀地涂抹在铜箔上, 并在 60 $^{\circ}$ C 真空烘箱中干燥 12 h; 用切片器将烘干后涂有浆料部分的铜箔切割为小圆片, 作为制备好的测试电极待用, 其中活性物质的面载量约在 0.4~0.6 mg/cm². 此外, 还制备了单独的 CNT 电极和活性物质电极用作对照, 制备方式与上述过程基本相同, 仅在质量比上存在区别[CNT 电极: CNT/PVDF 质量比为 8:2, 活性物质电极: COF-1(COF-2)/PVDF 质量比为 8:2].

扣式半电池的制作在氩气气氛且水氧值小于 1×10^{-6} 的手套箱中进行, 其组装程序需要按照严格且规范的步骤来进行, 具体顺序依次为正极壳-正极(含活性物质一面朝上)-电解液(0.1~0.15 mL)-隔膜-电解液(0.1~0.15 mL)-负极(Li)-不锈钢垫片-负极壳, 在盖好负极壳后用电池封装器将组装完毕的电池彻底密封. 在该半电池中, 正极(测试电极)为涂有活性物质的铜箔电极, 负极(参比电极、对电极)为金属锂片. 制作完毕的电池需要静置 12 h 以上, 使电解液充分浸润隔膜和电极材料, 然后再进行各项电化学性能测试.



Scheme 1 Synthesis routes and optical photographs of COF-1 and COF-2

2 结果与讨论

2.1 样品的结构及形貌表征

为了确认两种 COF 材料的结构以及判断缩合反应发生的情况,对所合成的样品及用到的原料进行了 FTIR 测试. 图 S1(A)和(B)(见本文支持信息)分别为 COF-1 和 COF-2 与原料的 FTIR 光谱对照图,可见,分别在 1618 和 1633 cm^{-1} 处新增了一个吸收带,对应亚胺键的特征峰. 由此可知, TAT 和 BTT, TAB 和 BTT 之间发生了酰胺缩合反应^[45,46].

图 S2(A)和(B)(见本文支持信息)分别为 COF-1 和 COF-2 的热重分析(TGA)曲线. 可知, COF-1 和 COF-2 在 N_2 气氛下的热分解温度约分别为 535 和 525 $^{\circ}\text{C}$ (两种材料在 300 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现非常微小的质量损失,可能是残余溶剂的挥发或吸附杂质的分解). 此外,当温度达到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, COF-1 和 COF-2 依然能保留初始质量的 62% 和 67%. 以上结果说明两种 COF 材料具有非常高的热稳定性,并且在惰性气氛下的热分解温度远高于 LIBs 的使用温度. 因此,从热稳定性角度来讲, COF-1 和 COF-2 均适合用作 LIBs 的电极材料.

粉末 X 射线衍射被用来分析两种 COF 材料的结晶度,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线在 2.5 $^{\circ}$ ~40 $^{\circ}$ 范围内进行测试,并将测试结果用 Materials Studio 软件进行模拟,获得了模拟曲线、Pawley 精修曲线以及它们之间的差异值[图 S3(A)和(D),见本文支持信息],测试结果显示,所制备样品均显示出很高的结晶度,表明合成了两种 COF 材料. 可看出, COF-1 和 COF-2 的衍射峰位置大致相同,在 $2\theta=4.77^{\circ}$ 处有一个最强的衍射峰,归属于(100)晶面,此外,在 $2\theta=8.25^{\circ}$, 9.53° 和 25.49° 处也存在多个不同强度的衍射峰,它们分别对应于(110), (200)和 (001)晶面. 此外,通过精修曲线与模拟值的对比可见,两种 COF 均为 AA 型堆积[图 S3(B)和(C)分别为 COF-1 的正视图和侧视图,图 S3(E)和(F)分别为 COF-2 的正视图和侧视图],其中, COF-1 的晶格参数为 $a=b=2.141$ nm, $c=0.350$ nm, $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$, $R_{\text{wp}}=4.19\%$, $R_{\text{p}}=9.33\%$; COF-2 的晶格参数为 $a=b=2.141$ nm, $c=0.350$ nm, $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$, $R_{\text{wp}}=4.09\%$, $R_{\text{p}}=8.61\%$.

为了检测两种 COF 材料的孔隙率,在 77 K 温度下采用多功能气体吸附仪对它们进行了 N_2 气吸附-脱附测试. 由图 S4(A)和(C)(见本文支持信息)可以看到,两种 COF 均在低压区($p/p_0=0\sim 0.1$)显示出对 N_2 气吸附量的快速增加,这符合 I 型等温线的特征,表明两种 COF 材料均为微孔材料. 并且 COF-1 和

COF-2均具有较大的BET比表面积,分别为657和975 m²/g. 基于非定域密度泛函理论(NLDFT)对N₂气吸附-脱附等温线进行拟合[图S4(B)和(D)],计算出COF-1和COF-2的孔径均主要分布在1.18 nm,属于典型的微孔结构,与I型吸附-解吸等温线的结果一致. 此外,还在 $p/p_0=0.99$ 时,测得COF-1和COF-2单点吸附总的孔体积分别为0.44和0.57 cm³/g.

图S5(A)和(B)(见本文支持信息)为COF-1的SEM照片,图S5(C)和(D)为COF-2的SEM照片. 可以看出,两种COF的形貌均为聚集在一起的棒状结构. 选择较大倍数观察时,可以看到COF-1的棒状结构表面有许多粗糙的纳米级小颗粒,COF-2的棒状结构表面十分平整且光滑.

2.2 样品的电化学性能

为了监测两种材料发生嵌锂以及脱锂反应的电位,对其进行了循环伏安(CV)测试. 由图1(A)和(C)可见,在首次负向扫描过程中,两组CV曲线均在约1.7~0.5 V范围内存在多个不可逆的还原峰,这可能与固体电解质界面膜(SEI)的形成、电解液的分解以及电极与电解质之间不可逆的电化学反应相关;而在0.5~0.02 V之间,两组CV曲线显示出宽且尖锐的还原峰,并且该电势范围下的还原峰在后续的循环中依旧清晰可见,这可能对应着COF中苯环骨架与Li⁺结合的过程^[47, 48]. 在随后的首次正向扫描中,位于0.3和1.0 V附近的COF-1和COF-2的CV曲线显示出两组氧化峰,这应该与苯环的脱锂以及酰胺缩合所生成的亚胺结构的脱锂相关^[49]. 从第2次循环开始,两组CV曲线的重合度较高,表明材料具有较高的电化学可逆性能. 此外,从第2次负向扫描开始,相比于COF-2,COF-1的CV曲线在1.2~0.7 V之间多出一个较明显的还原峰,并且该还原峰存在对应的氧化峰(1.0~1.5 V),通过对比两种COF材料结构上的差异,可以大致推断这一组氧化-还原峰应该是三嗪环中C=N的脱锂-嵌锂所致^[38, 41, 42]. 由此也可以推测出,含氮杂原子的三嗪环的电化学活性要高于苯环.

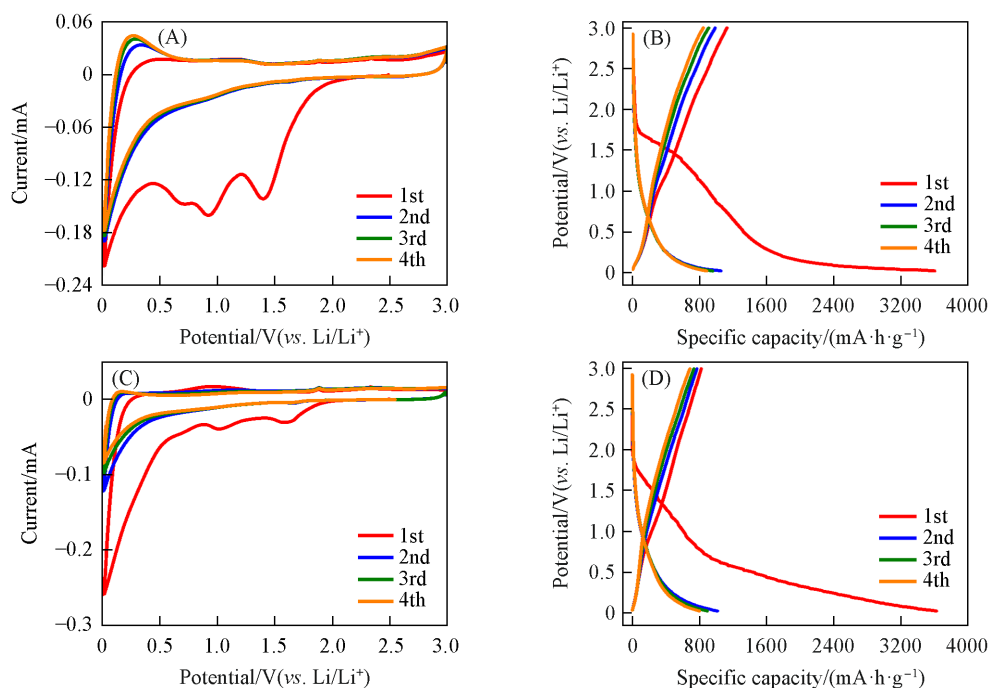


Fig. 1 CV curves(A, C) and charge-discharge curves(B, D) of the primary four cycles of COF-1(A, B) and COF-2(C, D)

(A, C) Scan rate: 0.2 mV/s; (B, D) current density: 100 mA/g.

图1(B)和(D)是在0.02~3 V范围内,以100 mA/g的电流密度下测得的COF-1和COF-2的前4次充放电曲线. 可以看到,在COF-1的首次放电曲线中,在1.7~1.5 V之间有一个较短的电压平台,与CV曲线1.5 V附近的还原峰相对应,这可能与SEI膜的形成有关^[39, 50]. 在两种COF的放电曲线中,在0.5 V以下均存在一段较为平缓的斜坡,对应CV曲线中0.5 V以下尖锐的还原峰,是容量的主要贡献部分. 此外,在第2至第4次循环间,两组充放电曲线重合程度较高,与CV曲线得到的结果一致;并且

两组充放电曲线中并无明显的电压平台,这与绝大多数有机电极材料类似,归因于多重Li⁺的嵌入-脱出过程^[51].从具体数据来看,COF-1和COF-2的首次充放电比容量分别为1126/3607 mA·h/g和824/3629 mA·h/g,对应的首次库仑效率(CE)分别为31%和23%.与其它负极材料类似,SEI膜的形成是造成首次CE值较低的重要原因,此外,放电时嵌入活性基团中的Li⁺在充电过程中无法可逆地脱出也是造成CE值大大降低的因素.在经过4次循环以后,COF-1和COF-2的充放电比容量分别为844/884 mA·h/g和687/802 mA·h/g,CE分别为95%和86%.从CE和充电比容量来看,含有三嗪环的COF-1相比于芳香环均为苯环的COF-2,无论在可逆性能还是储锂能力方面都更具优势.

倍率性能是评估LIBs电化学性能的一项重要指标,可以用来衡量LIBs在不同电流密度下工作时的容量保持能力.为了测试两种COF材料的倍率性能,对分别以COF-1和COF-2为测试电极的扣式电池在0.1~10 A/g电流密度区间选取多个电流密度值,并进行多次的充放电测试.由图2(A)和(C)可以看出,随着电流密度逐渐增大,在每个电流密度下的10次循环内,COF-1和COF-2的比容量均能保持稳定,体现出优异的倍率稳定性.从具体数据来看,当电池在0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 4和10 A/g电流密度下工作时,COF-1的充电比容量(相对于初始0.1 A/g电流密度时的容量保持率)分别为737, 542(74%), 442(60%), 349(47%), 296(40%), 249(34%)和180(24%) mA·h/g; COF-2的充电比容量分别为712, 489(69%), 405(57%), 317(45%), 265(37%), 213(30%)和166(23%) mA·h/g; 当将电流密度瞬间调回至0.1 A/g时,COF-1和COF-2的充电比容量立即上升到641(87%)和454(64%) mA·h/g. 通过对比来看,含有三嗪环结构的COF-1的倍率性能要优于苯环结构的COF-2. 继续在0.1 A/g的电流密度下循环30次,可以看出,两种材料的充放电比容量都十分稳定,至测试结束时,COF-1和COF-2的充电比容量分别为650和532 mA·h/g. 总体看,两种COF具备在极大电流密度工作时的容量保持能力以及后续的循环稳定性,体现出了优异的倍率性能.

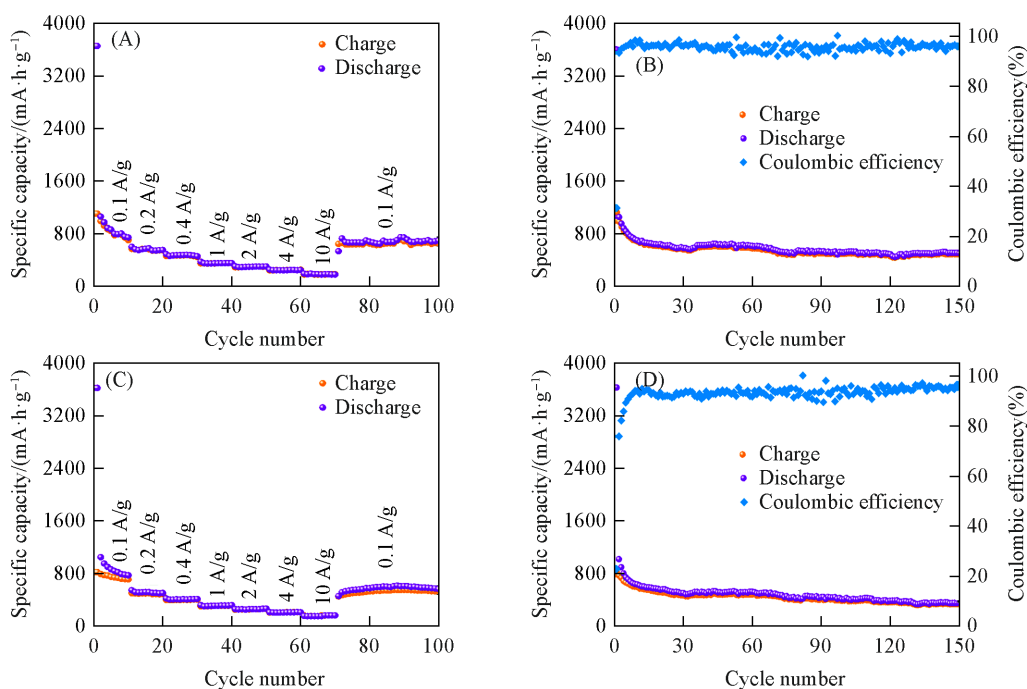


Fig. 2 Rate performance of COF-1(A) and COF-2(C), the cycle stability of COF-1(B) and COF-2(D) at current density of 100 mA/g

循环稳定性是LIBs的另一项重要性能,可以用来评估电池在长期使用后的容量保持能力.以100 mA/g电流密度对COF-1和COF-2进行了长循环测试[图2(B)和(D)].可见,两种COF在约前30次循环内,比容量呈现较为明显的下降趋势,而后下降幅度明显减小.CO-1的首次、第30次、第100次和第150次的充电比容量(相对于首次循环的容量保持率)分别为1126, 561(50%), 493(44%)和

484(43%) $\text{mA}\cdot\text{h/g}$; COF-2的相应充电比容量分别为 824, 468(57%), 389(47%)和 327(40%) $\text{mA}\cdot\text{h/g}$. 可以看出, 两种COF在经过30次循环后, 比容量下降幅度较小, 并且CE值都能达到95%以上, 显示出良好的可逆性能, 然而由于开始时容量损失太过严重, 使得它们的循环稳定性受到了很大程度的影响.

有机类电极材料会随着充放电过程的进行, 不断激发其电化学活性位点, 使其比容量逐渐提升^[52,53]. 而COF-1和COF-2的容量非但没有提升, 反而在经过150次循环后下降了50%以上. 为了探究其原因, 将单独的COF材料(不添加CNT)和单独的导电材料(仅有CNT)作为测试电极, 金属锂片作参比电极和对电极, 组装成扣式电池进行循环稳定性测试(图3). 可以看出, 两种COF在单独作为电极材料时, 比容量呈现明显的上升趋势, 经过400次循环后, COF-1的充电比容量为45 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 是初始充电比容量(23 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)的2倍[图3(A)], COF-2的充电比容量为31 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 也达到了初始充电比容量(16 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)的2倍[图3(B)]; 而CNT单独作为电极材料时, 经过200次循环后的充电比容量为75 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 是初始充电比容量(85 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)的88%[图3(C)]. 由此可以判断, 所制备的COF材料与很多有机类电极材料类似, 本身也存在电化学活性位点激活带来的储锂性能提升, 只是CNT与COF混合以后, 可能形成了缠绕在一起的结构, 覆盖了COF表面的部分活性位点, 阻碍了激活过程的进行. 但即便如此, 还是能够看出COF与CNT混合后, 由于导电能力的增强, 使其储锂性能远远高于COF或CNT单独使用.

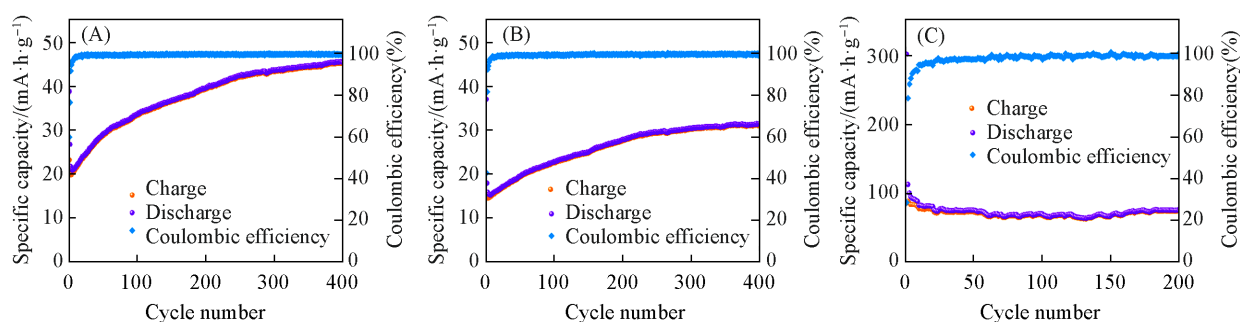


Fig. 3 Cyclic stability of single active substance electrode(COF-1)(A), single active substance electrode(COF-2)(B) and conductive electrode(CNT)(C) at current density of 100 mA/g

因此综合来看, 在活性物质(COF)中添加导电剂(CNT)仍然是有利的. 此外, 还发现经过倍率放电测试的电池在第100次循环时, 表现出的充电比容量(COF-1: 650 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, COF-2: 532 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)要明显高于在100 mA/g 恒定电流密度下循环100次时的充电比容量(COF-1: 493 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, COF-2: 389 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$). 这可能是由于在大电流工作时, 离子的穿梭速率很高, 使COF材料中的电化学活性位点更容易被激活从而提升了它们的储锂性能.

为了检验两种COF电极材料是否在大电流条件下运行时, 确实有利于储锂性能的提升, 以5 A/g的超大电流密度对COF-1和COF-2进行了长达2000次的长循环测试(图4). 可以看出, 两种材料的比容

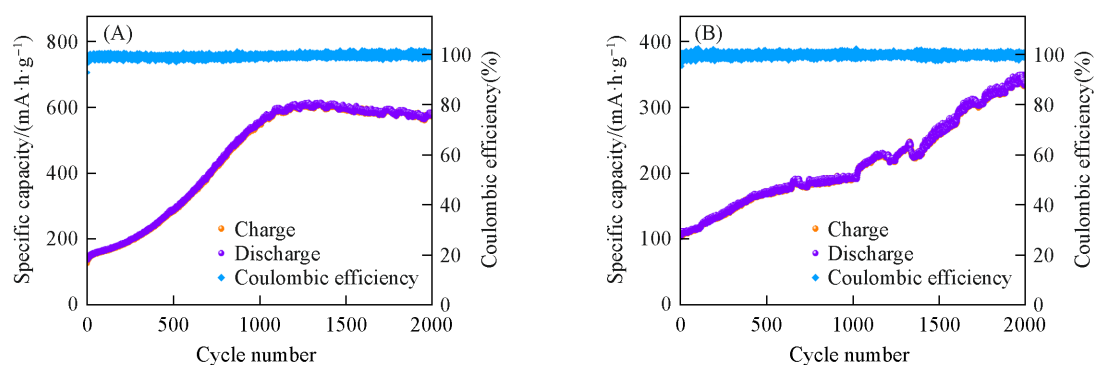


Fig. 4 Long-term cycling performance of COF-1(A) and COF-2(B) at current density of 5 A/g

量呈现非常明显的上升趋势,其中,COF-1在经过约1200次循环后,容量达到峰值(606 mA·h/g),近似为初始充电比容量(126 mA·h/g)的5倍,在后续的循环过程中,电池的比容量趋于稳定,至第2000次测试结束时,COF-1的充电比容量为572 mA·h/g;COF-2在测试过程中容量一直保持上升的状态,其充电比容量最大时达到了343 mA·h/g,为初始充电比容量(109 mA·h/g)的3倍以上.对单独的COF材料所进行的恒流充放电测试、倍率性能测试与恒流循环测试后的容量值,以及超大电流密度下的长循环测试结果进行对比,可以判断出这两种COF材料确实存在电化学活性位点被激活的潜能.此外,在超大的电流密度5 A/g下测试时,COF-1和COF-2分别能表现出606和343 mA·h/g的高充电比容量,可以看出,这两种材料在超大电流密度下工作时,展现出了优异的电化学性能,是非常有应用潜力的LIBs负极材料.

通过两种材料容量值的对比还可得出:无论是电化学活性基团的激活速率还是自身的储锂性能,芳香环中含有N杂原子的COF-1都要比不含N杂原子的COF-2更具优势.

此外,为了更好地阐述以5 A/g超大电流密度测试时两种COF材料的容量上升现象(图4),将COF-1和COF-2分别在5 A/g的电流密度下循环200次和1000次,并分别进行了CV测试(图S6,见本文支持信息).可以看出,两种COF材料经过1000次循环后,CV曲线围成的面积明显大于第200次循环时,这可以充分说明随着充放电过程的进行,COF-1和COF-2的电化学活性基团被不断激活(具体表现为氧化还原峰的增强),进而展现出了最佳的储锂性能.

为评估COF-1和COF-2的电化学反应动力学,分别对两种材料在循环前及100次循环后进行了交流阻抗(EIS)测试(频率范围:100000~0.01 Hz),根据测试结果绘制了奈奎斯特图[图5(A)~(D)]并对其进行了阻抗拟合(图5插图),拟合结果列于表1.可以看出,奈奎斯特图均由中高频区的半圆和低频区的倾斜直线构成,其中,半圆部分反映的是极化电阻,包括了电解质传输电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct});而倾斜直线部分代表着扩散电阻,也称为Warburg阻抗(W_o -R),主要与 Li^+ 在电极材料中的扩散相关^[54].此外,拟合曲线与原始数据点的重合程度很高,结合表1中数据,各部分器件的误差均低于5%且总方差值非常小,这些均表明拟合结果非常具有可靠性.从两种COF材料循环前后各部分阻抗数值的对比结果来看,循环后电极的 R_{ct} 和 W_o -R值远小于初始时,这说明COF-1和COF-2在循环过程中

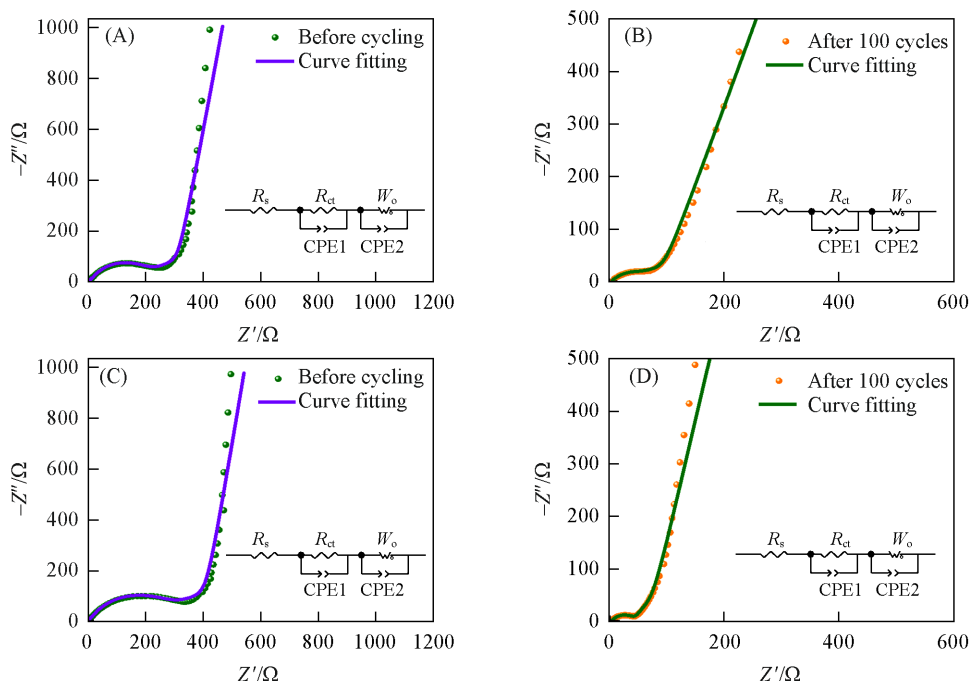


Fig. 5 Nyquist plots and impedance fitting curves of COF-1(A, B) and COF-2(C, D) before cycling(A, C) and after 100 cycles(B, D)

Insets: the equivalent circuit diagrams.

Table 1 Impedance values and error of each part and Chi-Squared obtained from the fitting curve of EIS of COF-1 and COF-2

Sample	R_s/Ω	R_s error (%)	R_{ct}/Ω	R_{ct} error (%)	W_o-R/Ω	W_o-R error (%)	Chi-Sqr
COF-1 (before cycling)	5.911	1.1473	194.40	0.9510	310.8	2.1149	0.0013080
COF-1 (after 100 cycles)	5.632	1.8446	45.29	1.9304	118.3	1.5071	0.0010187
COF-2 (before cycling)	3.745	1.6566	272.20	1.5468	374.3	0.8623	0.0015989
COF-2 (after 100 cycles)	3.548	1.9051	42.64	3.2078	173.8	1.2520	0.0027306

电化学活性位点被激活, 反应动力学性质得到了提升, 对于电荷转移及Li⁺的扩散起到了很大的积极作用^[55,56], 也充分反映出具有规则结构、较大比表面积以及脱嵌Li⁺活性基团的COF材料在作为LIBs电极材料时的性能优越性. 而且, 循环前COF-1的 R_{ct} 和 W_o-R 均明显小于COF-2; 100次循环后, COF-1的 R_{ct} 与COF-2数值接近, 但 W_o-R 明显小于COF-2, 这些结果表明, COF-1的电化学反应动力学要优于COF-2, 这也从另一方面解释了COF-1在作为LIBs负极材料时性能要优于COF-2.

将以COF-1和COF-2为电极材料的LIBs分别置于50和-15 °C环境中, 在100 mA/g电流密度下对其进行循环充放电测试, 从而评估它们在极端温度环境下的工作性能[图6(A)和(B)]. 可以看出, 两种材料在50 °C时表现出非常高的容量且具有很强的循环稳定性, 经过40次循环后, COF-1和COF-2的充电比容量分别为2101和1760 mA·h/g. 表明两种COF材料不仅拥有在极端高温环境下的稳定运行能力, 且电化学性能要比室温时更加优越. 值得关注的是, 在高温环境下以100 mA/g的电流密度测试时, 两种COF材料在前30次循环中均未出现室温环境测试时容量急剧下降的现象[图2(B)和(D)], 这可能是因为高温时Li⁺能够快速地在活性基团中嵌入和脱出, 有利于活性位点的激活. 通过-15 °C下的测试结果对比, 发现两种材料的比容量明显降低, 至第40次循环时, COF-1和COF-2的充电比容量分别为218和172 mA·h/g. 这应该是由于低温时Li⁺在活性基团中的插入率下降以及电荷在电解液中传输被抑制所致^[48,53]. 综上, 两种COF均能够在极端高温和低温环境中稳定运行, 是非常理想的LIBs负极材料.

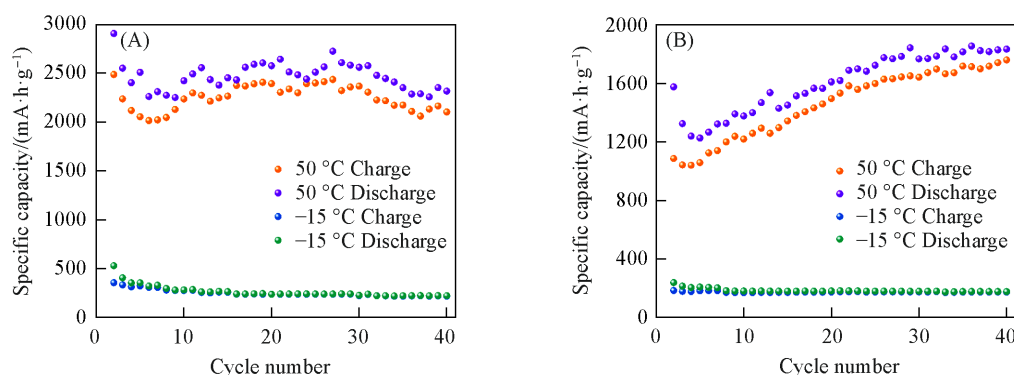


Fig. 6 Cycling performance of COF-1(A), COF-2(B) evaluated at 50 and -15 °C at current density of 100 mA/g

3 结 论

通过酮胺缩合反应合成了两种COF材料. 这两种材料拥有较高的热稳定性和较大的比表面积, 体现了优异的化学性质. 作为LIBs负极材料时, 它们均表现出较高的可逆容量、良好的循环性能、优异的倍率性能以及在极端温度和超大电流密度下稳定运行的能力. 此外, 这两种COF材料自身都具有电化学活性基团被激活的潜能, 在大电流密度及高温条件下工作时, 这种潜能会被很好地激发出来. 通过对比两种材料的性能发现, 相比于芳香环都是苯环的COF-2, 含有多个C=N的三嗪环结构的COF-1具有更强的储锂能力、倍率性能以及电化学反应动力学等性质. COF-1和COF-2共价有机骨架是非常理想的LIBs负极材料, 在实际应用领域存在着极大的潜力和可能性; 含有N杂原子的COF电化

学性能更佳, 为未来设计有机电极材料提供了思路和启示.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230523>.

参 考 文 献

- [1] Chu S., Cui Y., Liu N., *Nature Mater.*, **2016**, *16*, 16—22
- [2] Chu S., Majumdar A., *Nature*, **2012**, *488*, 294—303
- [3] Armand M., Tarascon J. M., *Nature*, **2008**, *451*, 652—657
- [4] Choudhary N., Li C., Moore J., Nagaiah N., Zhai L., Jung Y., Thomas J., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1605336—1605365
- [5] Perera F., *Int. J. Environ.*, **2018**, *15*, 16—32
- [6] Palacin M. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2565—2575
- [7] Dunn B., Kamath H., Tarascon J. M., *Science*, **2011**, *334*, 928—937
- [8] Liu X. B., Liu Y. C., Feng M., Fan L. Z., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 23621—23627
- [9] Xu Z. X., Yang J., Li H. P., Nuli Y., Wang J. L., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 9432—9446
- [10] Zhang C. Y., Wang A. X., Zhang J. H., Guan X. Z., Tang W. J., Luo J. Y., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1802833—1802845
- [11] Wakihara M., *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2001**, *33*, 109—134
- [12] Cheng X. B., Zhang R., Zhao C. Z., Zhang Q., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 10403—10473
- [13] Winter M., Barnett B., Xu K., *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 11433—11456
- [14] Wu Z. Z., Xie J., Xu Z. C. J., Zhang S. Q., Zhang Q. C., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 4259—4290
- [15] Bu F. X., Shakir I., Xu Y. X., *Adv Mater Interfaces*, **2018**, *5*, 1800468—1800489
- [16] Adam T., Liao G. Y., Petersen J., Geier S., Finke B., Wierach P., Kwade A., Wiedemann M., *Energies*, **2018**, *11*, 335—355
- [17] Capovilla G., Cestino E., Reyneri L. M., Romeo G., *Aerospace*, **2020**, *7*, 17—31
- [18] Roy P., Srivastava S. K., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 2454—2484
- [19] Rajkamal A., Thapa R., *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, *4*, 1900307—1900326
- [20] Ge P., Hou H. S., Cao X. Y., Li S. J., Zhao G. G., Guo T. X., Wang C., Ji X. B., *Adv. Sci.*, **2018**, *5*, 1800080—1800098
- [21] Nitta N., Yushin G., *Part Part Syst Charact.*, **2014**, *31*, 317—336
- [22] Aravindan V., Lee Y. S., Madhavi S., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1402225—1402267
- [23] Chen J. S., Lou X. W., *Small*, **2013**, *9*, 1877—1893
- [24] Zhao Y., Wang L. P., Sougrati M. T., Feng Z., Leconte Y., Fisher A., Srinivasan M., Xu Z., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601424—1601493
- [25] Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M. R., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E170—E192
- [26] Mauger A., Julien C. M., *Ionics*, **2017**, *23*, 1933—1947
- [27] Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., Matzger A. J., Yaghi O. M., *Science*, **2005**, *310*, 1166—1170
- [28] Uribe-Romo F. J., Hunt J. R., Furukawa H., Klock C., O'Keeffe M., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4570—4571
- [29] Geng K., He T., Liu R., Dalapati S., Tan K. T., Li Z., Tao S. S., Gong Y. F., Jiang Q. H., Jiang D., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 8814—8933
- [30] Sun T., Xie J., Guo W., Li D. S., Zhang Q. C., *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 1904199—1904221
- [31] Zhou B., Le J. B., Cheng Z. Y., Zhao X., Shen M., Xie M. L., Hu B. W., Yang X. D., Chen L. W., Chen H. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 8198—8205
- [32] Zhang Y. C., Wu Y., An Y. L., Wei C. L., Tan L. W., Xi B. J., Xiong S. L., Feng J. K., *Small Methods*, **2022**, *6*, 2200306—2200313
- [33] Wang X. X., Chi X. W., Li M. L., Guan D. H., Miao C. L., Xu J. J., *Chem*, **2023**, *9*, 394—410
- [34] Li Z. H., Ji W. Y., Wang T. X., Zhang Y. R., Li Z., Ding X. S., Han B. H., Feng W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 22586—22596
- [35] Wen Y. C., Ding J. Y., Yang Y., Lan X. X., Liu J., Hu R. Z., Zhu M., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *32*, 2109377—2109386
- [36] Liu X. L., Jin Y. C., Wang H. L., Yang X. Y., Zhang P. P., Wang K., Jiang J. Z., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2203605—2203613
- [37] Gao H., Neale A. R., Zhu Q., Bahri M., Xue Wang X., Yang H. F., Xu Y. J., Clowes R., Browning N. D., Little M. A., Hardwick L. J., Cooper A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 9434—9442
- [38] Yang X. B., Lin C., Han D. D., Li G. J., Huang C., Liu J., Wu X. L., Zhai L. P., Mi L. W., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 3989—3995
- [39] Zhai L. P., Li G. J., Yang X. B., Park S., Han D. D., Mi L. W., Wang Y. J., Li Z. P., Lee S. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*, 2108798—2108805
- [40] Zhao G. F., Sun Y. J., Yang Y. X., Zhang C. H., An Q., Guo H., *EcoMat*, **2022**, *4*, e12221—e12232
- [41] Lei Z. D., Chen X. D., Sun W. W., Zhang Y., Wang Y., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*, 1801010—1801022
- [42] 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*, 1022—1031
- [43] Xu X. Y., Zhang S. Q., Xu K., Chen H. Z., Fan X. L., Huang N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *145*, 1022—1030



- [44] Sun Y. J., Zhao G. F., Fu Y., Yang Y. X., Zhang C. H., An Q., Guo H., *Research*, **2022**, 2022, 9798582—9798591
- [45] Wei H. T., Ning J., Cao X. D., Li X. H., Hao L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 11618—11622
- [46] Li Z. P., Wang J. A., Ma S., Zhang Z. W., Zhi Y. F., Zhang F. C., Xia H., Henkelman G., Liu X. M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 310, 121335—121345
- [47] 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, 37023—37030
- [48] Wu J. S., Rui X. H., Wang C. Y., Pei W. B., Lau R., Yan Q. Y., Zhang Q. C., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5, 1402189—1402194
- [49] Man Z. M., Li P., Zhou D., Zang R., Wang S. J., Li P. X., Liu S. S., Li X. M., Wu Y. H., Liang X. H., Wang G. X., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 2368—2375
- [50] Li Z. H., Ji W. Y., Wang T. X., Ding X. S., Han B. H., Feng W., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 437, 135293—135301
- [51] Wang J., Yao H. Y., Du C. Y., Guan S. W., *J. Power Sources*, **2021**, 482, 228931—228937
- [52] Lei Z. D., Yang Q. S., Xu Y., Guo S. Y., Sun W. W., Liu H., Lv L. P., Zhang Y., Wang Y., *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 576—588
- [53] Wu J. S., Rui X. H., Long G. K., Chen W. Q., Yan Q. Y., Zhang Q. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 7354—7358
- [54] Zhang Z. W., Li Z. Q., Hao F. B., Wang X. K., Li Q., Qi Y. X., Fan R. H., Yin L. W., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24, 2500—2509
- [55] Zhen M. M., Sun M. Q., Gao G. D., Liu L., Zhou Z., *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 5317—5322
- [56] Liu H. Q., Cao K. Z., Xu X. H., Jiao L. F., Wang Y. J., Yuan H. T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 11239—11245

(Ed.: Y, K, S)