

一种吡嗪基共价有机聚合物的制备及在水系锌离子电池正极中的应用

陈辉^{1#}, 吕双坤^{2#}, 王春芳², 吕海明³, 张玉琦¹, 李然¹

(1. 延安大学化学与化工学院, 延安 716000; 2. 松山湖材料实验室, 东莞 523808;
3. 香港城市大学材料科学与工程系, 香港 999077)

摘要 共价有机聚合物(COPs)是由有机小分子单体聚合而成, 具有通过共价键连接的高度交联网络结构, 因此展现出独特的电化学特性. 在水系锌离子电池(AZIBs)领域, COPs作为电极材料, 参与离子嵌入与脱嵌, 因其特有的氧化还原活性位点和稳定的框架结构而备受关注. 本文报道了一种新型的含有多种电化学活性位点(如吡嗪基、苯亚胺基和羰基等)的共价有机聚合物 TAPT-HAT-COP, 并将其用作 AZIBs 的正极材料. 实验结果表明, 该共价有机聚合物材料展现了优异的倍率性能. 在 0.5 A/g 的电流密度下, 首次放电比容量达到 137 mA·h·g⁻¹; 在 5 A/g 的高电流密度下, 经过 4000 次循环后仍能保持 45.4% 的容量. 本文研究结果为有机正极材料的设计提供了新的思路, 并可为开发先进的水系锌离子电池新型有机正极材料提供参考.

关键词 共价有机聚合物; 水系锌离子电池; 正极材料

中图分类号 O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240333

Preparation of a Pyrazine-based Covalent Organic Polymer and Its Applition in Aqueous Zinc Ion Battery Cathode

CHEN Hui^{1#}, LYU Shuangkun^{2#}, WANG Chunfang², LYU Haiming³,
ZHANG Yuqi¹, LI Ran^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000;
2. Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China;
3. Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong,
Hong Kong SAR 999077, China)

Abstract Covalent organic polymers (COPs) are polymerized organic small molecule monomers with a highly cross-linked network structure connected by covalent bonds, and thus can exhibit unique electrochemical properties. In the field of aqueous zinc ion batteries (AZIBs), COPs are used as electrode materials involved in ion embedding

收稿日期: 2024-07-03. 网络首发日期: 2024-09-04.

联系人简介: 李然, 男, 博士, 副教授, 主要从事超分子材料的设计合成及谱学研究. E-mail: lirandeqhd@vip.163.com; liran@yau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21663032, 31701679, 81703636)、陕西省科技资源开放共享平台项目(批准号: 2021PT-004)、陕西自然科学基金(批准号: 2020QFY09-03)、延安市优秀人才专项基金(No.2019-18)、延安大学博士启动基金(批准号: YDBK2019-32)、广西一级学科(农业资源与环境)项目、延安市多尺度材料组学及其交叉学科科技创新团队项目和延安市重点产业链项目(批准号: 2022SLZDCY-013)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.21663032, 31701679, 81703636), the Open Sharing Platform for Scientific and Technological Resources of Shaanxi Province, China(No.2021PT-004), the Natural Science Fundamental Research Program Key Projects of Shaanxi Province, China(No.2020QFY09-03), the Municipal Special Fund of Yan'an for Outstanding Talented, China(No.2019-18), the Yan'an University Foundation for Talents Introduction, China(No.YDBK2019-32), the Guangxi First-class Disciplines(Agricultural Resources and Environment), China, the Yan'an Municipal Foundation for Multiscale Materials Omics and Its Applications Interdisciplinary Science and Technology Innovation Team, China and the Yan'an Municipal Key Industrial Chain Projects, China(No.2022SLZDCY-013).

共同第一作者.

and de-embedding, and have attracted much attention due to their unique redox active sites and stable framework structures. In this paper, a novel covalent organic polymer, TAPT-HAT-COP, which contains a variety of electrochemical active sites, such as pyrazine group, phenylimine group, and carbonyl group, was prepared and applied to the anode of AZIBs. Experimental results show that this material exhibited excellent multiplicity performance. At a current density of 0.5 A/g, its first discharge specific capacity reached 137 mA·h·g⁻¹, and at a high current density of 5 A/g, the electrode material maintained 45.4% of its capacity after 4000 cycles. This study provides a new idea for the design of organic cathode materials and theoretical guidance for the development of new organic cathode materials for advanced aqueous zinc ion batteries.

Keywords Covalent organic polymer; Aqueous zinc ion batterie; Cathode material

在过去的十几年里,基于可充电电池的电化学储能技术极大地改变了人们的生产 and 生活方式^[1,2]. 其中,锂离子电池因具有较高的能量密度和较长的循环寿命而受到广泛关注. 然而,有限的锂资源、环境不友好的有机电解液以及潜在的安全隐患限制了其在大规模储能领域的进一步应用^[3-5]. 在锂离子电池之外的电化学储能系统中,水系锌离子电池(AZIBs)因具有较高的理论容量(820 mA·h·g⁻¹)、适宜的氧化还原电位[-0.762 V 相对于标准氢电极(SHE)]、高丰度的锌阳极以及无毒的水电解质等优点而引起了科学家的兴趣^[6,7]. 目前,许多无机正极材料已被应用于AZIBs,例如锰氧化物、钒氧化物和普鲁士蓝类似物^[8-10]. 然而,Zn²⁺的高电荷与离子半径比以及强库仑相互作用导致其在这些无机材料晶格中的缓慢扩散. 此外,Zn²⁺的重复插入可能引起无机材料的塌陷和溶解,从而降低其电化学性能. 因此,探索适合AZIBs的新型有机正极材料变得至关重要.

有机电极材料具有成本低、环保、原料来源丰富及分子设计的可调性和多样性等优点,符合人类可持续发展的需求^[11-13]. 在非金属离子存储方面,研究有机材料具有重要的价值^[14]. 同时,考虑到多价金属离子电池独特的储能机制,有机电极材料在这类电池中同样扮演着重要角色^[15,16]. 在AZIBs领域,有机电极材料通常由具有氧化还原官能团的小分子构成,如羰基^[17]、二酰亚胺^[18]、吡嗪^[19]和有机硫^[20]等. 但由于这些小分子在电解液中容易发生溶解,会导致循环稳定性差以及严重的自放电现象. 为了解决这些问题,研究人员^[21,22]将不同的氧化还原活性单体连接在一起获得共轭的共价有机聚合物(COPs),利用刚性的共轭结构来抑制小分子的溶解. COPs是一类新兴的多功能多孔材料,能够通过合理的结构设计提供离子传输通道,促进电化学反应中的传质^[23,24]. COPs结合了共价有机框架结构(COFs)材料的诸多优点^[25],且与苛刻的晶态控制条件相比,更加有利于实际工业应用. 此外,COPs还具有多孔、低成本、合成简单和轻量化等特点,符合AZIBs在环保和商业化应用方面的要求. 通过合理设计连接单元,可以构建有效的离子通道,从而进一步提高电子传输效率^[26].

本文以2,3,7,8-四氨基吩嗪-1,4,6,9-四酮(TAPT)和1,4,5,8,9,11六氮杂三苯基六甲腈(HAT-CN)为原料,通过亲核芳香取代(S_NAr)反应成功合成了具有多个电化学活性位点的共价有机聚合物TAPT-HAT-COP. 在TAPT-HAT-COP中,每个重复单元包含4个羰基、3个吡嗪基团和4个苯亚胺基,增加了活性位点数,提升了理论比容量. 此外,扩展的 π 共轭结构增强了分子间相互作用,从而抑制了溶解,加速了电子转移. TAPT-HAT-COP作为水系锌离子电池的正极材料时,在0.5 A/g电流密度下展现出137 mA·h·g⁻¹的首次放电比容量,在5 A/g电流密度下循环4000次后,库仑效率接近100%,容量保持率为45.4%. 本文研究结果为AZIBs提供了一种新型的COPs电极材料,这将有助于充分利用非晶COPs的多个活性中心,促进COPs材料在AZIB中的应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

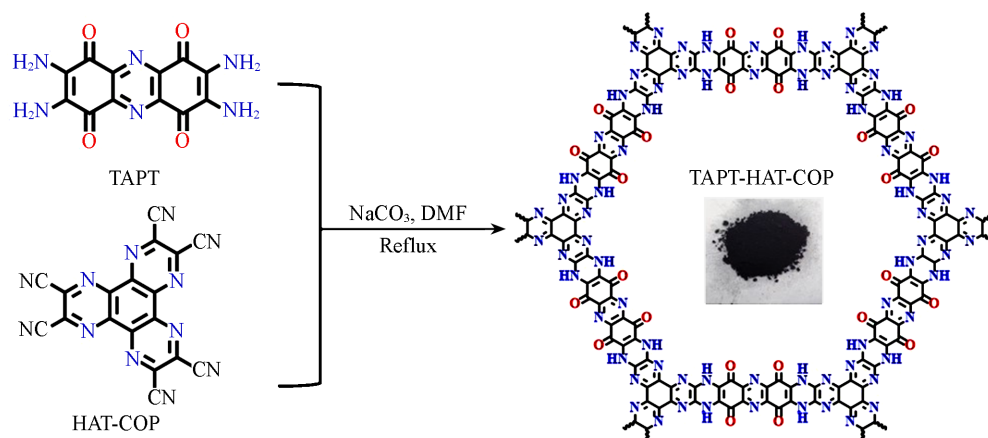
TAPT(纯度98%),河南利恩化工产品有限公司;HAT-CN(纯度99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、乙醇(分析纯)、乙腈(ACN,分析纯)、硫酸锌(ZnSO₄,分析纯)、聚偏二氟乙烯乳液(PVDF,熔融黏度2200 Pa·s)和*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,分析纯),上海阿拉丁试剂有限

公司; 科琴黑, 分析纯, 常州特密高石墨有限公司.

Nicolet Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Nicolet 公司; Gemini 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 德国蔡司公司; JEM-F200 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子株式会社 (JEOL); D/MAX-2500 型 X 射线衍射 (XRD), 日本理学公司; LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪, 法国 HORIBA 科学仪器事业部 (HORIBA Scientific); ASAP 2020 Plus HD88 型全自动多功能气体吸附仪, 美国麦克仪器公司; CHI-760E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; NEWARE 型多通道电池测试系统, 深圳新威电池检测设备有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 TAPT-HAT-COP 的合成 合成路线如 Scheme 1 所示. 在双颈烧瓶中加入 91.2 mg (0.3 mmol) TAPT、76.8 mg (0.2 mmol) HAT-CN、169.6 mg 脱酸剂 Na_2CO_3 和 10 mL DMF, 并在 130°C 下连续搅拌反应 8 h. 待反应完成后, 将所得沉淀冷却至室温, 依次用去离子水、乙醇和乙腈过滤、洗涤; 随后, 用乙腈作为溶剂, 通过索氏提取所得粉末 12 h 进行进一步的纯化, 然后在 80°C 下真空下干燥 12 h, 获得黑色粉末 TAPT-HAT-COP.



Scheme 1 Synthesis routes and optical photographs of TAPT-HAT-COP

1.2.2 电池组装及电化学测试 将 60 mg TAPT-HAT-COP, 30 mg 科琴黑和 10 mg 聚偏二氟乙烯乳液混合, 随后滴加 1.5 mL NMP 至混合物黏度适中, 继续搅拌 4 h 形成均匀的浆料; 将浆料涂覆在碳布基体上 (TAPT-HAT-COP 的负载质量在 $1.0\sim 1.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 之间), 并在 90°C 下真空干燥 10 h, 即制得 TAPT-HAT-COP 电极. 以该电极为正极, Zn 箔为负极, 玻璃纤维为隔膜, 1 mol/L ZnSO_4 溶液为电解质, 组装成 CR2032 型的 Zn//TAPT-HAT-COP 纽扣电池. 纽扣电池在 CHI760E 工作站上进行循环伏安 (CV) 测试, 在 NEWARE 多通道电池测试系统上进行电化学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 TAPT-HAT-COP 的合成与表征

通过 $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ 反应, TAPT 和 HAT-CN 聚合形成了 TAPT-HAT-COP. 在该反应过程中, 6 个氰基 ($-\text{CN}$) 被取代, 并与氨基 ($-\text{NH}_2$) 发生反应. 氨基和氰基之间的反应会生成氢氰酸 (HCN), 因此 Na_2CO_3 在反应过程中作为脱酸剂被加入, 以中和生成的 HCN, 这有助于促进平衡的有利转变, 提高反应速率, 有利于反应的完成^[27]. 通过 FTIR 光谱对 TAPT-HAT-COP 进行了表征. 在图 1 中, 与 TAPT 和 HAT-CN 两种单体相比, TAPT-HAT-COP 的红外光谱在 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了宽的仲胺基团 ($-\text{N}-\text{H}-$) 的吸收峰^[28], $1579\sim 1483\text{ cm}^{-1}$ 之间的特征峰可归属于 $\text{C}=\text{N}$ ^[29], 1627 cm^{-1} 处的特征峰可归属于羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的伸缩振动^[30]; 此外, TAPT 在 3348 和 3298 cm^{-1} 处 $-\text{NH}_2$ 的特征峰以及 HAT-CN 在 2218 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的特征峰消失^[31], 表明聚合反应完成, 成功合成了 TAPT-HAT-COP.

采用场发射扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 TAPT-HAT-COP 的微观形貌进行了表征.

TAPT-HAT-COP 粉末呈 20 μm 长/宽的不规则颗粒, 表面呈现出多层结构[图 2(A)]. 此外, TEM 照片[图 2(B)]和能量色散光谱(EDS)元素映射图像[图 2(C)~(F)]进一步证实了 C, N 和 O 元素的均匀分布, 表明 TAPT-HAT-COP 具有良好的化学均一性, 没有明显的聚集或分散问题. 图 S1(见本文支持信息)示出了 TAPT-HAT-COP 的 N_2 吸附-脱附等温线, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析表明其比表面积(S_{BET})为 6.18 m^2/g , 孔径为 15.56 nm. 相对较低的比表面积可归因于某些孔隙内形成了交错的结构和未完全封闭的不规则内部空隙, 导致孔隙之间缺乏连通性^[32]. TAPT-HAT-COP 的这种结构为高效的离子传输提供了可能, 从而增强 AZIBs 的反应动力学^[33].

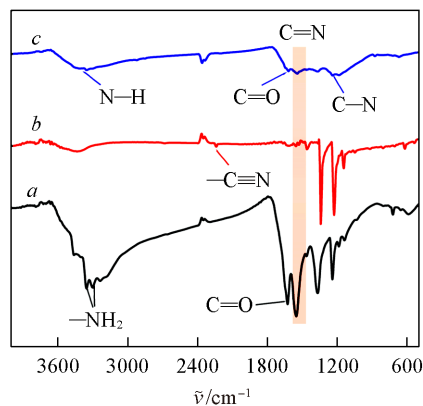


Fig. 1 FTIR spectra of TAPT(a), HAT-CN(b) and TAPT-HAT-COP(c)

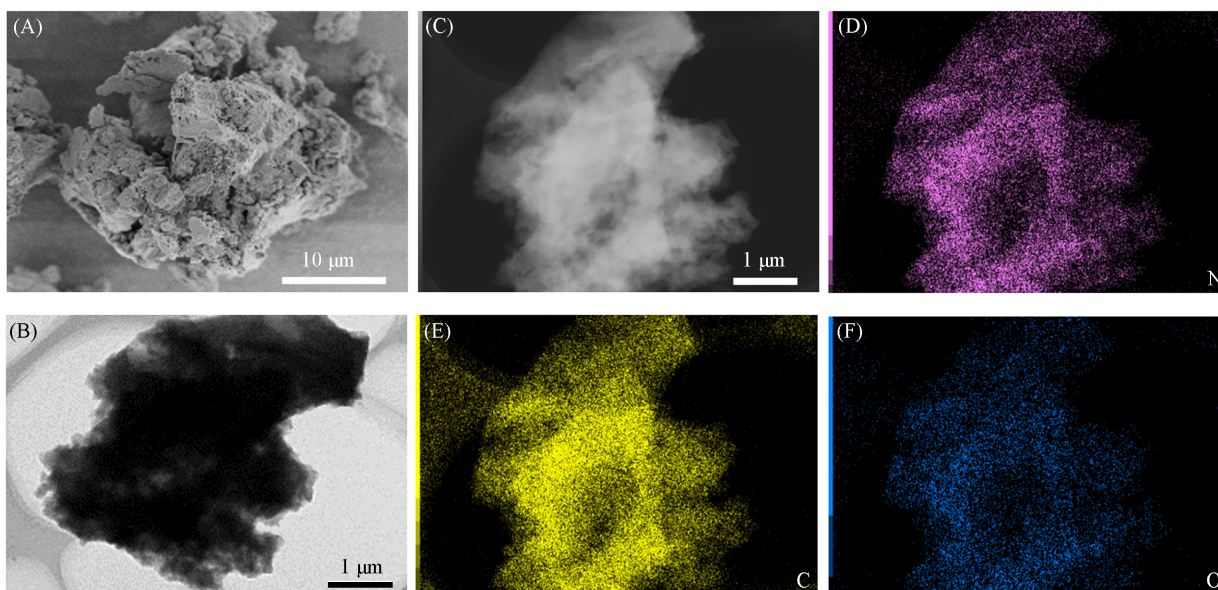


Fig. 2 FESEM image(A), TEM image(B) and elemental mapping(C—F) of TAPT-HAT-COP

此外, TAPT-HAT-COP 的 XRD 谱图(图 S2, 见本文支持信息)中出现了明显的衍射峰, 其中 27.9° 处的衍射峰归属于(001)晶面, 这与 π - π 共轭堆叠结构相关, 表明存在多层的类 COFs 结构^[34]. 在 TAPT-HAT-COP 的拉曼光谱(图 S3, 见本文支持信息)中, 1397 cm^{-1} 处的 D 带与碳材料中的结构缺陷或无序结构相关, 主要反映 sp^3 C 网络中的缺陷、边缘状态或杂质, 通常表示材料中的不规则性和缺陷, 如不完全的共价键形成、杂原子掺杂或非晶态区域. 而 1529 cm^{-1} 处的 G 带是由于碳原子之间的平面内拉伸振动引起的, 尤其是 sp^2 杂化碳原子, 这反映了碳骨架中芳香环或烯烃基团的有序度和晶体质量, 表明已形成二维共轭框架. I_D/I_G 是 D 峰和 G 峰的强度比, 可用于描述这两个峰的强度关系. 由于 D 峰代表晶格的缺陷, 因此 I_D/I_G 值越大, 表明晶体中的缺陷越多. $I_D/I_G=1.29$ 说明 TAPT-HAT-COP 中存在较多的缺陷和无序结构, 这可能是由于晶体生长速率不均匀引起缺陷的增加(如空位、错位、插层等), 最终导致结晶度有限的无序结构^[35]. 以上结果表明, TAPT-HAT-COP 具有类似于 COFs 的特性, 这有助于促进离子在电极材料中的扩散, 进而提高电化学反应的动力学.

2.2 TAPT-HAT-COP 的电化学性能及反应动力学

利用循环伏安法对 TAPT-HAT-COP 作为 AZIBs 正极材料的电化学性能进行了研究(图 3), 分析了 Zn//TAPT-HAT-COP 电池在不同扫描速率下的电化学动力学过程. 由图 3(A)可见, 不同扫描速率下的

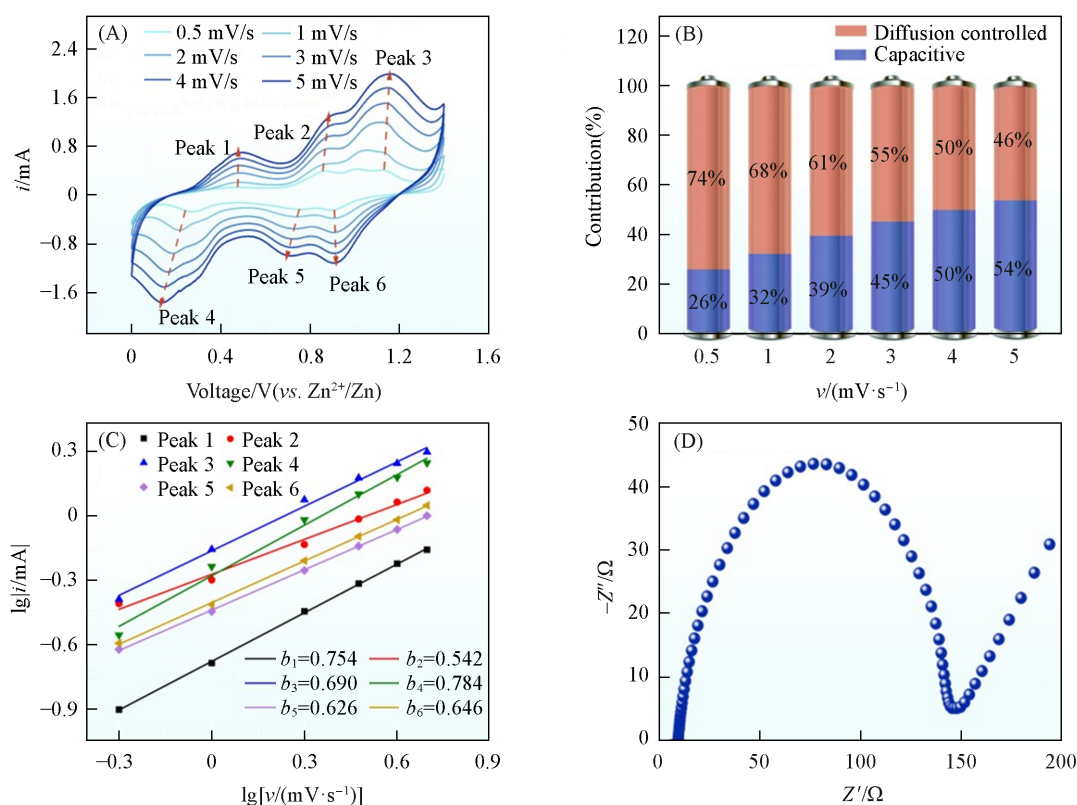


Fig. 3 CV curves of TAPT-HAT-COP at multiple scan rates from 0.5 to 5 mV/s(A), calculated capacitive contributions at different scan rates(B), the b values for different scan rate obtained by fitting(C) and EIS Nyquist plots of TAPT-HAT-COP(D)

CV 曲线都具有相似的形状, 并显示出 3 对可逆的氧化还原峰, 表明电池具有优良的电化学可逆性. 进一步研究了不同扫描速率下电容的贡献情况. 在特定扫描速率(v , mV/s)下的电流响应(i , mA)可以表示为:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (1)$$

式中: k_1 和 k_2 为可调节的常数, $k_1 v$ (mA) 表示表面电容行为, $k_2 v^{1/2}$ (mA) 表示电池扩散过程. 在不同的扫描速率下, 电位固定时 k_1 和 k_2 保持不变, 因此可以通过不同扫描速率的 CV 曲线来计算不同电压下的 k_1 和 k_2 , 将各个电压点上的电容贡献值连接起来得到的面积即为某个扫描速率下的电容贡献值, 即 $E-k_1 v$ 的面积. 该面积与 CV 曲线面积之比即为电容贡献率^[36]. 由图 3(B) 可见, 当扫描速率从 0.5 mV/s 增加到 5 mV/s 时, 电容贡献的比例从 26% 增加到 54%, 这说明 Zn//TAPT-HAT-COP 电池的容量贡献主要来自表面扩散控制行为, 从而可以产生快速的动力学过程, 表现出优异的倍率能力. 图 S4 (见本文支持信息) 示出了不同扫描速率下的电容贡献率(%). 一般来说, CV 曲线中峰值电流和扫描速率之间的关系如下:

$$i = a v^b \quad (2)$$

式中: a 和 b 为可调节的参数, b 值的范围为 0.5~1.0. 当 $b=1.0$ 时, 表示电荷存储过程由表面的氧化还原反应(电容贡献)控制; 而 $b=0.5$ 时, 表示电荷存储由离子扩散控制. b 值可以通过拟合 $\lg v$ 和 $\lg i$ 之间的线性关系来获得^[37]. 由图 3(C) 可见, 6 个峰值对应的 b 值分别为 0.754, 0.542, 0.690, 0.784, 0.626, 0.646, 均在 0.5~1.0 之间, 表明 TAPT-HAT-COP 的电化学反应过程由扩散和赝电容共同控制, 并且离子的脱/嵌入速度较快.

此外, 还分析了 TAPT-HAT-COP 的电化学阻抗谱(EIS), 以研究其动力学性能. 奈奎斯特图 [图 3(D)] 显示了电容电极的典型形状, 在高频区的特征半圆对应于电子传输控制, 低频区的线性部分对应于物质的扩散控制, 这与之前的结果相一致.

进一步对 Zn//TAPT-HAT-COP 电池进行了恒电流充放电 (GCD) 测试, 以揭示 TAPT-HAT-COP 的电化学性能. 图 4(A) 和 (B) 示出了 TAPT-HAT-COP 在不同电流密度下的比容量及相应的库仑效率. 在较低的电流密度 (0.5 A/g) 下, TAPT-HAT-COP 的库仑效率为 94.2%, 随着循环次数和电流密度的增加, 库仑效率逐渐稳定到接近 100%. 较低的库仑效率以及比容量的降低归因于电流利用不完全和副反应的发生^[38]. 电流密度为 0.5, 1, 2, 3 和 5 A/g 时, 比容量分别为 137.2, 109.3, 88.9, 78.6 和 69.4 mA·h·g⁻¹. 随着电流密度从 5 A/g 降低到 0.5 A/g, 比容量也恢复到相应的值, 这说明 TAPT-HAT-COP 具有较好的容量调节性能. 根据 5 A/g 下不同循环次数的放电曲线 (图 S5, 见本文支持信息), TAPT-HAT-COP 正极在第 1000, 2000, 3000 和 4000 圈的比容量分别为 45.2, 39.4, 34.8 和 31.5 mA·h·g⁻¹, 容量保持率为 45.4%. TAPT-HAT-COP 表现出不太理想的长循环稳定性, 这是由于与 COFs 相比, COPs 没有高度规则的晶体结构, 导致其在电解液中更易溶解, 并且有机聚合物的导电性较差.

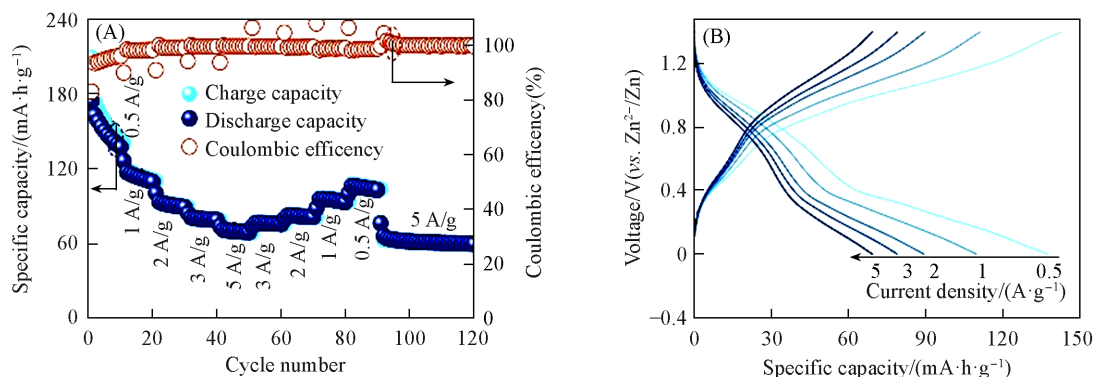


Fig. 4 Rate performance(A) and galvanostatic charge-discharge curves at different current densities(B) of the TAPT-HAT-COP

图 5 示出了 TAPT-HAT-COP 的长循环性能: 在 5 A/g 的电流密度下, 经过 4000 次循环后, 容量保持率为 45.4%. 为了研究循环后材料的形貌和结构的变化, 在充放电循环 4000 次后对电极材料进行了 FESEM 和 XRD 表征. FESEM 图像显示其为松散的颗粒, 失去了明显的层状结构 (图 S6, 见本文支持信息). 在 XRD 谱图中, 27.9° 处的衍射峰强度降低并且向低角度移动, 说明在经过长循环后, COPs 的结晶度明显降低, 可能发生了相变, 从而导致了不稳定的电化学性能 (图 S7, 见本文支持信息). 由于 Zn²⁺ 较大的质荷比以及电解液中大量游离水的存在, Zn²⁺ 会发生不可逆的脱/嵌入, 同时也会导致正极材料不可逆的结构转变或溶解. 图 S8 (见本文支持信息) 展示了循环前后锌金属负极的扫描图像. 经过长循环后, 与原始的裸锌相比, 锌金属负极表面出现了明显的不规则的枝晶, 这与表面副反应的发生及不可逆的锌剥离-沉积过程相关, 导致了“死锌”的形成. 随着循环的进行, 由于电场和电解液浓度梯度的影响, 电极表面锌离子和电场分布变得不均匀, 使得锌离子更容易在电极表面不均匀沉积, 进而导致锌枝晶的生成. 这种锌的不可逆剥离-沉积过程进一步增加了锌金属表面的粗糙度, 促使表面变得更加不均匀. 同时, 为了从电化学反应动力学的角度说明 TAPT-HAT-COP 循环前后的变化, 分别进行了循环前后的交流阻抗测试并进行了拟合. 由图 S9 (见本文支持信息) 可见, 与初始状态相比, 材料经过循环后的电解质传输电阻 (R_s, Ω)、电荷转移电阻 (R_{ct}, Ω) 和扩散电阻 (W_o, Ω , 也称为 Warburg 阻抗) 值均有不同程度的增加 (表 1), 说明电化学反应动力学趋于缓慢. 这主要由材料本身结构的变化以及副反应引起, 同时 Zn²⁺ 的扩散速率降低. 这些结果从动力学角度解释了 TAPT-HAT-COP 表现出不太理想的电化学性能的原因.

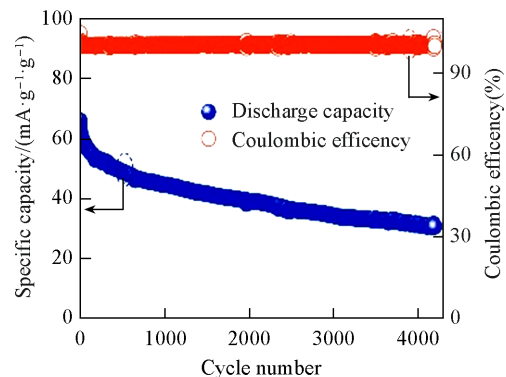


Fig. 5 Cycle stability at 5 A/g of the TAPT-HAT-COP

Table 1 Impedance values and error of each part and Chi-Squared obtained from the fitting curve of EIS of initial and after cycling.

	R_s/Ω	R_{ct} error(%)	R_{ct}/Ω	R_{ct} error(%)	W_o/Ω	W_o error(%)	Chi-Squ
Initial	8.465	2.3327	53.15	4.1821	229.2	1.0461	0.005597
After cycling	9.072	1.0153	126.8	2.7965	323.7	4.5521	0.004244

为了进一步研究TAPT-HAT-COP的电荷存储机制及循环过程中氧化还原活性位点的演变,分别记录了TAPT-HAT-COP在初始和不同充放电状态下的傅里叶变换红外光谱.由图S10(见本文支持信息)可见,在放电过程中,1579~1483 cm^{-1} 处C=N的伸缩振动峰逐渐减弱并最终消失.而在充电过程中,该峰的强度逐渐恢复.在整个充放电过程中,3500~3000 cm^{-1} 范围内N-H的特征峰和1627 cm^{-1} 处C=O的特征峰并未发生明显的变化,这表明TAPT-HAT-COP中吡嗪基团的C=N作为活性位点可逆地与 Zn^{2+} 结合,实现了可逆的离子脱出/嵌入,C=N是可逆的氧化还原中心,而苯亚胺基和羰基并未参与离子的可逆存储.这进一步从储能机理角度说明了TAPT-HAT-COP表现出不佳的电化学性能的原因.

3 结 论

合成了一种含吡嗪基的共价有机聚合物TAPT-HAT-COP,并将其用作AZIBs的正极材料.组装的 $\text{Zn}/\text{TAPT-HAT-COP}$ 电池在0.5 A/g的电流密度下,首次放电比容量达到了137 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$;在5 A/g的高电流密度下循环4000次后,容量保持率为45.4%.然而,由于有机聚合物的导电性较差以及框架结构的不稳定性,TAPT-HAT-COP的长循环性能还不理想.本文结果表明共价有机聚合物TAPT-HAT-COP在AZIBs中具有潜在的应用价值,为有机正极材料的设计和开发提供新的思路.例如,未来可以与无机二维材料复合,或者通过合成条件的调控得到具有有序结构的共价有机框架(COFs),充分利用其多个活性位点,提高氧化还原活性位点的利用率,从而实现高效的电池性能.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240333>.

参 考 文 献

- [1] Chu S., Majumdar A., *Nature*, **2012**, 488, 294—303
- [2] Yang Z. G., Zhang J. L., Kintner M. C. W., Lu X. C., Choi D., Lemmon J. P., Liu J., *Chem. Rev.*, **2011**, 111(5), 3577—3613
- [3] Cheng X. B., Zhang R., Zhao C. Z., Zhang Q., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(15), 10403—10473
- [4] Wang Q. F., Wang C. H., Qiao Y., Zhou H. S., Yu J. H., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(26), 2401486
- [5] Peng H., Long T. R., Peng J., Chen H., Ji L. F., Sun H., Huang L., Sun S. G., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14(22), 2400428
- [6] Tang B. Y., Shan L. T., Liang S. Q., Zhou J., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12, 3288—3304
- [7] Jia X. X., Liu C. F., Neale Z. G., Yang J. H., Cao G. D., *Chem. Rev.*, **2020**, 120(15), 7795—7866
- [8] Mo F. N., Liang G. J., Meng Q. Q., Liu Z. X., Li H. F., Fan J., Zhi C. Y., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12, 706—715
- [9] Du G. Y., Pang H., *Energy Storage Mater.*, **2021**, 36, 387—408
- [10] Zhang N., Cheng F. Y., Liu J. X., Wang L. B., Long X. S., Li F. J., Chen J., *Nat. Commun.*, **2017**, 8(1), 405
- [11] Lu Y., Zhang Q., Li L., Niu Z. Q., Chen J., *Chem.*, **2018**, 4(12), 2786—2813
- [12] Emanuelsson R., Sterby M., Stromme M., Sjodin M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(13), 4828—4834
- [13] Hu C. M., Yang X. Z., Liu P. X., Song Z. Y., Lv Y. K., Lin M., Miao L., Liu M. X., Gan L. H., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 11867—11874
- [14] Song Z. Y., Miao L., Lv Y. K., Gan L. H., Liu M. X., *Adv. Sci.*, **2024**, 11, 2310319
- [15] Qin K. Q., Huang J. H., Hoiguin K., Luo C., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, 3950—3992
- [16] Wang S., Huang S., Yao M. J., Zhang Y., Niu Z. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(29), 11800—11807
- [17] Guo Z. W., Ma Y. Y., Dong X. L., Huang J. H., Wang Y. G., Xia Y. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(36), 11737—11741
- [18] Zhang H. Z., Fang Y. B., Yang F., Liu X. Q., Lu X. H., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, 2515—2523
- [19] Lin Y. L., Cui H. L., Liu C., Li R., Wang S. P., Qu G. M., Wei Z. Q., Yang Y. H., Wang Y. X., Tang Z. J., Li H. F., Zhang H. Y., Zhi C. Y., Lv H. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(14), e202218745
- [20] Haupler B., Rossel C., Schwenke A., Winsberg J., Schmidt D., Wild A., Schubert U. S., *NPG Asia Mater.*, **2016**, 8(7), e283

- [21] Hu C. M., Chen Y. M., Song Z. Y., Miao L., Duan H., Lv Y. K., Xie L., Liu M. X., Gan L. H., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 12818—12825
- [22] Zhong L. H., Wang C. F., He J., Lin Z. Q., Yang X. D., Li R., Zhan S., Zhao L. W., Wu D., Chen H., Tang Z. J., Zhi C. Y., Lv H. M., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2314050
- [23] Diercks C. S., Yaghi O. M., *Science*, **2017**, *355*(6328), eaa11585
- [24] Yao J., Lu Y., Sun H. H., Zhao X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(2), 364—372
- [25] Ding H. M., Mal A. D., Wang C., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2022**, *38*(2), 356—363
- [26] Luo S. H., Zeng Z. T., Wang H., Xiong W. P., Song B., Zhou C. Y., Duan A. B., Tan X. F., He Q. Y., Zeng G. M., *Progress in Polymer Science*, **2021**, *115*, 101374
- [27] Rass A. H., Essayem N., Besson M., *Green Chem.*, **2013**, *15*, 2240—2251
- [28] Kuehl V. A., Duong P. H. H., Sadrieva D., Amin S. A., She Y. Q., D K., Li O., Yarger J. L., Parkinson B. A., Hoberg J. O., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(31), 37494—37499
- [29] Tie Z. W., Liu L. J., Deng S. Z., Zhao D. B., Niu Z. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(12), 4920—4924
- [30] Sun Q. Q., Sun T., Du J. Y., Li K., Xie H. M., Huang G., Zhang X. B., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(22), 2301088
- [31] Walczak R., Savateev A., Heske J., Tarakina N. V., Sahoo S., Epping J. D., Kuhne T. D., Kurpil B., Antonietti M., Oschatz M., *Sustainable Energy Fuels*, **2019**, *3*, 2819—2827
- [32] Wang Z., Liu Y. Q., Zhao Y. H., Zhang Q. P., Sun Y. L., Yang B. B., Bu J. H., Zhang C., *RSC Adv.*, **2022**, *12*, 16486—16490
- [33] Wang C. F., Li R., Zhu Y. C., Wang Y. X., Lin Y. L., Zhong L. H., Li H. F., Liu F., Zhi C. Y., Lv H. M., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*, 2302495
- [34] Li L. Y., Zhang G. B., Deng X. M., Hao J., Zhao X., Li H. F., Han C. P., Li B. H., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 20827—20836
- [35] Shi R. J., Liu L. J., Lu Y., Wang C. C., Li Y. X., Li L., Yan Z. H., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 178
- [36] Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*(40), 14925—14931
- [37] Han C. P., Li H. F., Li Y., Zhu J. X., Zhi C. Y., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 2400
- [38] Zhou H., Xin F. X., Pei B., Whittingham S., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*(8), 1902—1906

(Ed.: W, K, M)