

综述

# COFs 结构在锂离子电池负极材料中的应用进展

吴沁宇, 王 帅, 马子洋, 夏爱林, 宋广生\*, 马扬洲\*

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

**摘要:** 共价有机框架 (COFs) 材料作为一种继金属有机框架 (MOFs) 后的新型多孔材料, 具有独特的空间结构和可以调控的化学环境, 已在储能领域展现出优良的性能和巨大的应用潜力。目前, COFs 材料在锂离子电池负极上的应用十分广泛。该文结合了近年来 COFs 材料及其相关衍生物在锂离子电池负极上的应用, 先简单介绍其储锂机制及空间结构; 接着, 探讨了孔径、厚度、官能团及元素掺杂对 COFs 材料电化学性能的影响; 最后, 分析并展望了 COFs 材料在锂离子电池负极领域的相关挑战和应用前景。

**关键词:** 锂离子电池; 共价有机框架; 负极; 储锂机制; 性能调控

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 10-2138-11

## Application advances of COFs as anode materials in lithium-ion batteries

WU Qinyu, WANG Shuai, MA Ziyang, XIA Ailin, SONG Guangsheng\*, MA Yangzhou\*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China)

**Abstract:** Covalent organic frameworks (COFs), a new porous material after metal-organic frameworks (MOFs), show excellent performance and great application potential in the field of energy storage due to their unique spatial structure and tunable chemical environment. Currently, COFs are widely used as anode materials in lithium-ion batteries. Herein, the lithium storage mechanism and space structure of COFs were introduced in combination with the application of COFs and their derivatives as anode materials in lithium-ion batteries in recent years. Meanwhile, the influence of particle size, thickness, functional groups and element doping on the electrochemical performance of COFs materials were reviewed. Finally, the application prospect and related challenges of COFs as anode materials in lithium-ion batteries were discussed.

**Key words:** lithium-ion batteries; covalent organic frameworks; anodes; lithium storage mechanism; performance regulation

锂离子电池 (LIBs) 作为目前的一种高效储能方式, 在能源汽车等领域具有广泛的应用前景。高的工作电位和能量密度、优异的循环性能和安全环保等优势使其在众多金属离子电池中脱颖而出<sup>[1]</sup>。目前, 市场上锂离子电池的负极材料主要以石墨为主, 但石墨具有较低的理论比容量 (372 mA·h/g), 无法满足发展需求, 虽然目前也进行了硅基、过渡金属氧化物 (TMOs) 等高容量材料的相关探索, 但其在脱/嵌锂的过程中, 不可逆的体积膨胀所导致的容

量损失, 目前还未得到根本解决<sup>[2-3]</sup>。

多孔结构和多孔碳材料由于独特的孔隙结构和可以调控的物理化学特性, 成为了目前锂离子电池负极材料的研究重点之一<sup>[4-5]</sup>。共价有机框架 (COFs) 是一种新型结晶聚合物网格, 它由非金属元素 (H、C、N、O 等) 组成<sup>[6]</sup>。近年来被广泛应用于吸附和分离<sup>[7]</sup>、荧光材料<sup>[8]</sup>、药物传递<sup>[9]</sup>、半导体<sup>[10]</sup>、质子传输<sup>[11]</sup>、光催化<sup>[12]</sup>和能量储存<sup>[13]</sup>等领域。COFs 相比于其他多孔材料更轻量化, 具有更加稳定的结构, 并且结

收稿日期: 2022-12-28; 定用日期: 2023-04-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221179

基金项目: 高端外国专家引进项目 (G20190219004); 安徽省自然科学基金项目 (908085ME151); 安徽省高端人才项目 (DT18100044); 浙江省企业产学研合作项目横向基金资助项目 (RD18200058、2019H3-7、2020H3-8)

作者简介: 吴沁宇 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2468716984@qq.com。联系人: 宋广生 (1963—), 男, 博士, 教授, E-mail: song\_ahut@163.com; 马扬洲 (1987—), 男, 博士, 讲师, E-mail: yangzhou.ma@outlook.com。

构多样化<sup>[14]</sup>。在储能领域, COFs 材料在金属离子电池<sup>[15]</sup>、超级电容器<sup>[16]</sup>和固态电解质<sup>[17]</sup>等方面皆有很广泛的应用, 但在锂离子电池负极材料方面的发展还处于初步研发阶段。本文综述了近年来 COFs 材料在锂离子电池负极材料中的相关应用研究。

## 1 COFs 储锂机制及分类

### 1.1 储锂机制

有机材料作为锂离子电池负极材料, 储锂位点主要为有机物中的 N、O 等元素所形成的孤电子对或一些不饱和的共价键<sup>[18]</sup>。COFs 材料主要通过脱/嵌锂原理来进行锂离子的传递, 一些有机储锂基团如: 羰基<sup>[19]</sup>、碳氮双键 (C=N)<sup>[20]</sup>和苯环<sup>[21]</sup>等通过与锂离子发生氧化还原反应来贡献容量。LEI 等<sup>[22]</sup>利用简单的室温合成法, 得到 COF@CNTs(碳纳米管)复合材料, 通过电极表征、DFT(密度泛函理论)计算和电化学分析等手段, 得出 COFs 单体中每个 C=N 键储存 1 个锂离子, 每个苯环上储存 6 个锂离子, 即每个 COFs 单体可储存 14 个锂离子, 随着逐步储锂的进行, 复合材料的储锂能力持续增强, 见图 1。

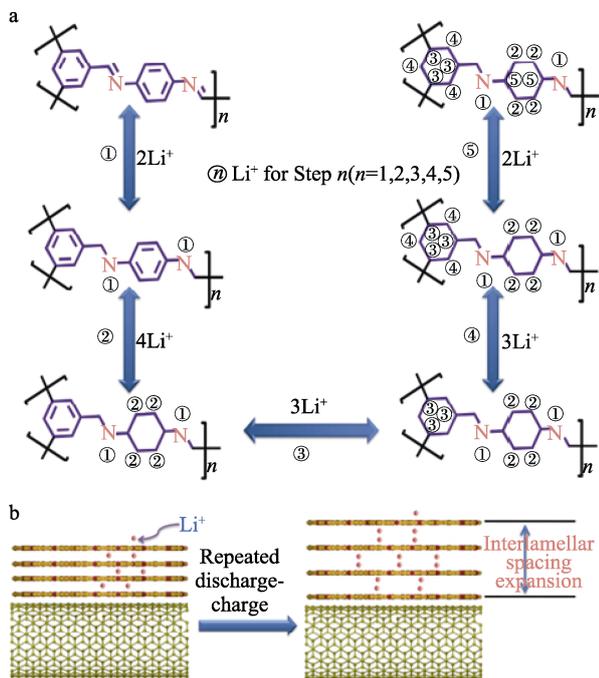
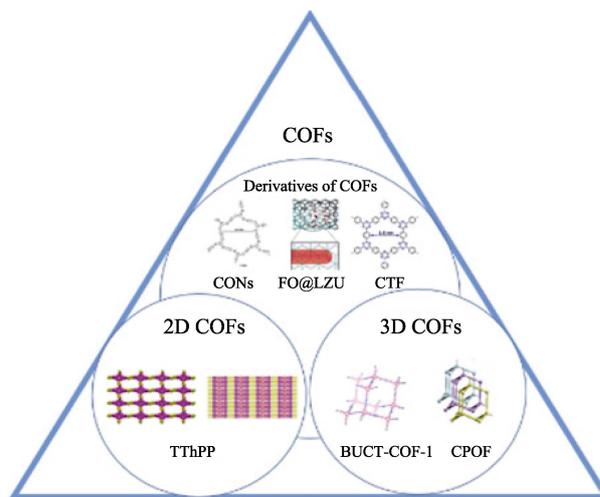


图 1 COF@CNTs 负极中 COF 的逐步储锂机理: COF 单体进行锂离子插入和脱出的 5 步反应示意图 (a); 在重复的锂化和脱锂过程中, COF 层膨胀促进了锂离子的传输和储存 (b)<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration showing stepwise lithium-storage mechanism for COF in COF@CNTs anode: Reversible five-step lithium-ion insertion and extraction reactions with a COF monomer (a); Facilitated lithium-ion transport and storage into expanded COF layers during repeated lithiation and delithiation process (b)<sup>[22]</sup>

FANG 等<sup>[23]</sup>使用第一性原理探究了锂在一种新型水稳定共价有机骨架 (NUS-2COF) 中的插层作用, 计算得出, 在结构框架保持稳定的前提下, 每层 COFs 最多能容纳 14 个 Li<sup>+</sup>。CHEN 等<sup>[24]</sup>通过对一种少层的超共轭结构 COFs 进行非原位傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、原位拉曼、非原位 XPS 和 DFT 计算, 发现了一种超锂化储存机制, 储锂机理为: 每个 COF 单元储 33 个 Li<sup>+</sup>, 3 个普通 C=N 基团上有 3 个储锂位点, 5 个非常规苯环上有 30 个储锂位点。后续在其他超共轭结构中也发现了类似的储锂机制。这说明一些 COFs 的衍生物受其结构和连接基团的影响, 其储锂机制更加复杂, 需要进一步探究。

对于目前已经合成的 COFs 材料, 根据空间结构的不同, 可分为由刚性构筑单元互相连接并通过  $\pi$  键层层堆积所构成的二维结构和由分子构筑单元通过共价键连接形成的特殊三维空间结构<sup>[25]</sup>。图 2 包含了一些典型的 COFs 及其衍生物的结构示意图。下面从不同维度构型介绍 COFs 材料在锂离子电池负极中的研究进展。



FO@LZU 代表 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆的亚胺基共价有机骨架; CTF 代表共价三嗪骨架聚合物; BUCT-COF-1 代表通过环八四噻吩搭建的共价有机骨架; CPOF 代表三维多孔晶体共价多金属氧酸盐-有机骨架

图 2 COFs 分类<sup>[26-31]</sup>

Fig. 2 COFs classification<sup>[26-31]</sup>

### 1.2 二维 (2D) COFs

2D COFs 结构在作为 LIBs 负极材料时相比于其他有机多孔材料展现出更优秀的电化学性能。这是由于 COFs 结构独特的孔隙率有助于锂离子的扩散与电解质的保存。同时, 由于 2D COFs 材料空间层状的堆积方式, 使堆叠层间隙为锂离子的脱嵌提供更广阔的空间<sup>[32]</sup>。

最先, YANG 等<sup>[31]</sup>将 COFs 应用到负极材料中, 通过在铜基片上进行原位的化学氧化聚合反应, 得

到了一种连接着 4-噻吩苯基的 2D COFs 多吡啶 (TThPP), 这种二维材料在作为 LIBs 的负极时表现出十分优异的电化学性能, 在 200 mA/g 的电流密度下, 可逆比容量高达 666 mA·h/g, 增大电流密度到 4 A/g, 可逆比容量降低至 195 mA·h/g, 当电流密度回到 200 mA/g 时, 比容量几乎没有损失, 仍保持在 664 mA·h/g, 展现出优异的倍率性能。值得一提的是, 从第二圈开始, 在 200 次循环内其库仑效率可达 99.3%, 容量保持率为 66.1%。自此开启了 COFs 材料在负极领域中的应用研究。

由于 COFs 结构在环保和储能领域的双重优势, BAI 等<sup>[33]</sup>通过缩合反应制备了 2 种具有高选择性吸附气体能力和大容量锂离子存储特性的全共轭多孔 COFs。在用作负极时表现出优异的锂离子存储性能 (500 次循环后, 可逆比容量约为 600 mA·h/g)。这为环保型储能材料的设计提供了另一条思路。

COFs 的  $\pi$ -共轭结构可以增强电子的传输和反应动力学<sup>[34]</sup>。CHEN 等<sup>[35]</sup>通过机械化学合成法制备了 2 种具有不同重复单元结构的  $\pi$ -共轭 COFs 材料作为 LIBs 的负极材料, 在大电流密度 (1 A/g) 下分别拥有 401.3 和 379.1 mA·h/g 的初始放电比容量, 并具有优异的长循环性能。与初始放电比容量相比, 2000 次循环后容量保持率分别为 74.8% 和 72.7%。优异的循环稳定性能归因于: 特殊的  $\pi$  共轭体系极大地提高了本征电子导电性, 促进了电子的转移, COFs 的有序层状结构可以提供丰富的离子传输通道。

尽管 2D COFs 有序层状结构已经为  $\text{Li}^+$  的重复脱嵌提供了很大空间, COFs 结构中的可逆键不稳定仍是一个亟需解决的问题<sup>[36]</sup>。ZHOU 等<sup>[37]</sup>通过一步法合成了一种基于哌嗪的 2D COFs 材料, 作为负极, 在电流密度为 0.1 A/g 时展现出 1644.3 mA·h/g 的初始放电比容量, 并表现出优异的倍率性能, 1500 和 5000 次循环过程中, 活化后的材料在高电流密度下展现出几乎没有损失的优良循环性能。优异的长循环稳定性源于由三甲苯基和哌嗪间牢固的不可逆键。所获得的优异的锂比容量和倍率性能被认为是适当的微孔结构有利于锂离子的有效传输和扩散的结果。

适当的微孔结构可以为  $\text{Li}^+$  的运输提供更多的电化学位点, 但 2D COFs 材料本身由于  $\pi$ - $\pi$  键作用力强, 倾向于层间紧密堆积, 层与层之间重叠导致损失了大多数的活性位点<sup>[38]</sup>。近年来, 研究人员发现 COFs 上的连接基团会影响 COFs 的层间距<sup>[39]</sup>。WU 等<sup>[40]</sup>设计并合成了缩醛胺连接的哌嗪-对苯二甲醛 (PA-TA) COF。PA-TA COF 中的哌嗪单元和非平面连接基团的协同作用, 使其具有 0.62 nm 的超大层间距离, 远远超过具有平面连接的传统 2D COFs, 当用作 LIBs 的负极材料时, 在 1.0 A/g 电流密度下循环 400 次后仍可提供 543 mA·h/g 的可逆比容量, 如图 3 所示 [其中, CE 代表库仑效率;  $R_{\Omega}$  代表欧姆电阻 (数值等于阻抗谱的初始截距);  $R_{ct}$  代表电荷转移阻抗]。

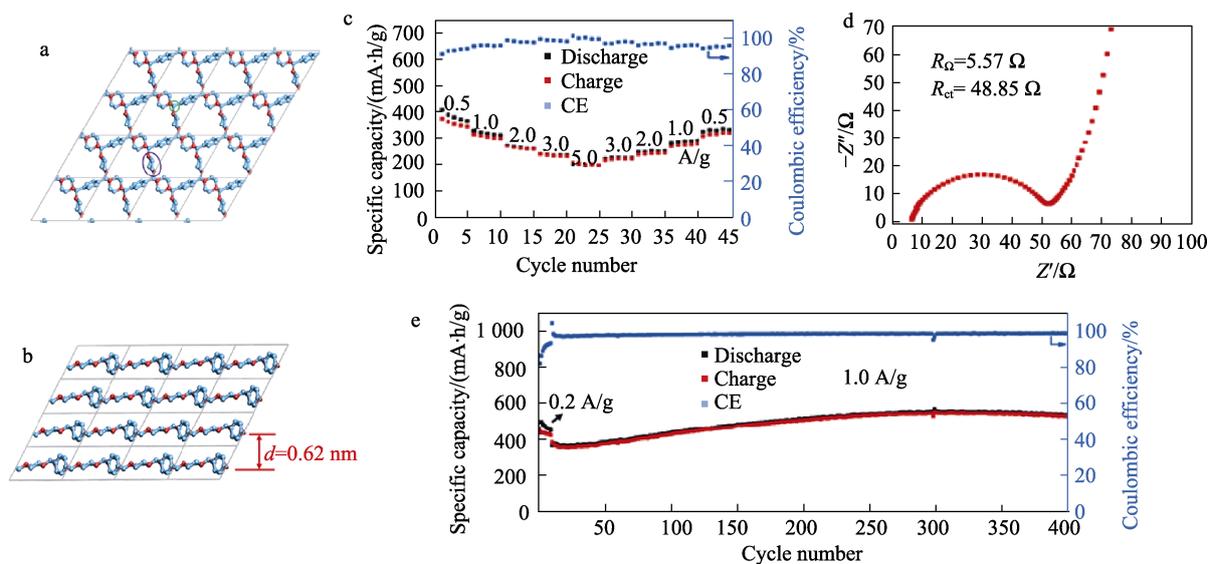


图 3 PA-TA COF 的模拟视图及其电化学性能: 模拟的 PA-TA COF 的单层晶体结构 (a); 滑动的重复堆积 (AA) 模式的侧视图, 层间距离为 0.62 nm (b); PA-TA COF 在不同电流密度下的倍率性能 (c); PA-TA COF 的电化学阻抗谱图 (d); PA-TA COF 在 1.0 A/g 电流密度下循环 400 次的性能 (e)<sup>[40]</sup>

Fig. 3 Simulation view and electrochemical properties of PA-TA COF: Simulated single layer crystal structure of PA-TA COF (a); Side view of slipped AA stacking mode, and the interlayer distance is 0.62 nm (b); Rate capabilities of PA-TA COF at various current densities (c); Electrochemical impedance spectrum of PA-TA COF (d); Cycling performance of PA-TA COF at 1.0 A/g for 400 cycles (e)<sup>[40]</sup>

由于 COFs 结构还具有优异的机械性能和电导率, 常被应用于锂金属电池人工固态电解质膜的制备<sup>[41-43]</sup>。2020 年, AI 等<sup>[44]</sup>分 2 步将 COF 结构包覆在硅表面, 使其作为负极材料的人工固体电解质。COFs 涂层的应用减少了硅负极表面电解液的分解, 显著提高了硅负极的库仑效率和循环稳定性。此外, COFs 良好的锂离子导电性可以提高硅负极充放电过程中的锂离子迁移速率, 从而提高反应动力学, 增强倍率性能。值得一提的是, 其具有优异的电化学性能, 在 2000 mA/g 的大电流密度下, COFs 包覆硅的充电比容量达到 1864 mA·h/g, 1000 次循环后的容量保持率超过 60%。这为开发高能量密度、高稳定性硅基材料在锂离子电池负极方面的应用提供了一条新思路。

### 1.3 三维 (3D) COFs

相比于层状堆叠而成的二维有机共价骨架, 3D COFs 是由四面体单元等构建块连接形成的扩展网络结构, 它具有高比表面积、多化学位点、良好的稳定性等优势<sup>[45-46]</sup>。应用在负极材料时, 将更完全地与电解液接触, 多化学位点也为锂离子的嵌入提供了更多的可能。基于其脱嵌锂过程结构的稳定性, 在循环性能方面有突出的表现, 使其在作为负极材料方面吸引了研究者的广泛研究。

WANG 等<sup>[26]</sup>构筑了首例 C=C 连接的全  $\pi$ -共轭结构的 3D COFs, 其具有超高的电子迁移率, 为 3D COFs 结构在电化学领域的应用作出铺垫。目前, 3D COFs 在锂硫电池<sup>[47]</sup>和超级电容器<sup>[48]</sup>等领域皆处于发展阶段。KANG 等<sup>[49]</sup>通过简单的一锅缩合反应,

制备了一种骨架中含有共轭蒽醌和三嗪单元的新型共价有机骨架聚合物材料, 并将其用作锂离子电池的负极材料。表征分析发现, 该材料形成了一种多孔交联的共轭聚合物骨架 (PAT), 三嗪单元交联的网络结构导致材料在充放电过程中表现出连续的活化, 在 200 mA/g 的电流密度下, 第 400 次循环后的可逆比容量为 1770 mA·h/g。后续研究发现, PAT 的储锂机制是有机基团的氧化还原反应和 PAT 介孔界面储存共同作用的结果, 这种类似储锂机制衍生的研究受到更多科研人员的关注。

此外, 开发具有新结构单元的共价有机骨架, 对于丰富其结构多样性和扩展其功能性至关重要, YU 等<sup>[30]</sup>将无机簇引入 COFs 中, 通过可逆共价键连接得到了三维多孔晶体共价多金属氧酸盐-有机骨架 (CPOFs)。这种高结晶度的 CPOFs 是一种 3 倍互穿的金刚石拓扑结构, 并展现出稳定的孔隙结构。当这些 CPOFs 材料被直接用作锂离子电池的负极时, 在 100 mA/g 的电流密度下表现出高的可逆比容量 (高达 550 mA·h/g)、良好的倍率性能和循环稳定性 (高达 500 次循环)。这种无机团簇与有机基团的结合为功能化三维多孔框架提供了另一种策略。

NI 等<sup>[50]</sup>使用 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TAB) 和 4-甲酰基苯硼酸 (FPBA), 通过水热法在不同热处理温度 (700、800 和 900 °C) 下合成了一种球形的 COFs 结构作为前驱体, 利用 COFs 结构上的多个化学位点, 成功合成了 N、B 共掺杂碳球 (NBCs), 制备过程如图 4 所示。

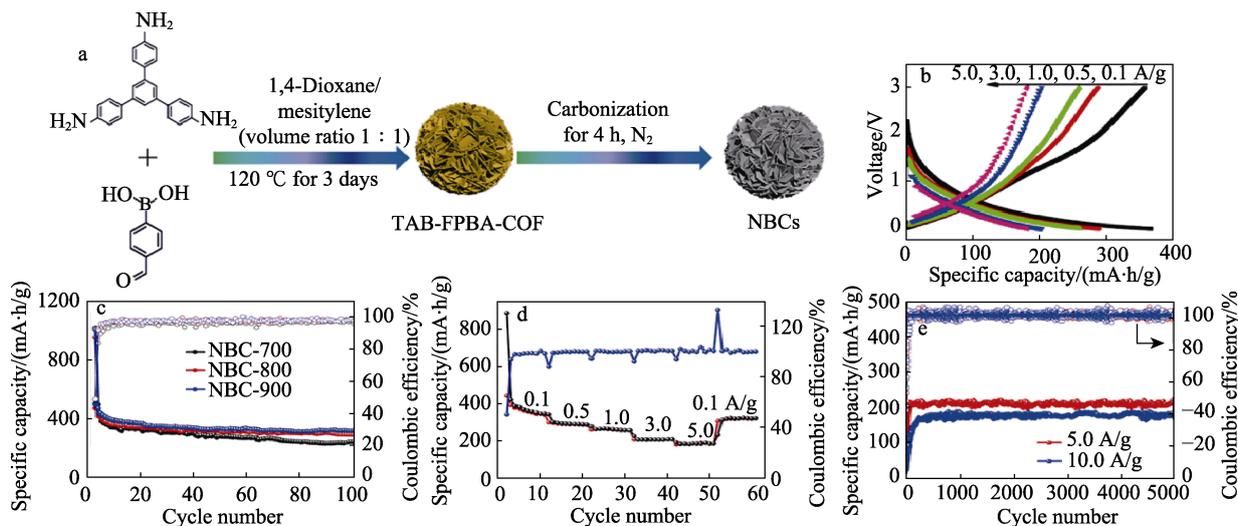


图 4 NBCs 合成示意图及其电化学性能图: NBCs 的合成示意图 (a); NBC-900 在不同倍率下的放电/充电曲线 (b); NBCs 在 0.1 A/g 时的循环性能 (c); NBC-900 在不同电流密度下的倍率性能 (d); NBC-900 在 5.0 和 10.0 A/g 下的长循环性能 (e)<sup>[50]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of NBCs synthesis and its electrochemical properties: Schematic diagram of NBCs synthesis (a); Discharge/charge curves of NBC-900 at different rates (b); Cycling performance of NBCs at 0.1 A/g (c); Rate performance of NBC-900 at various current densities (d); Long-life cycling performance of NBC-900 at 5.0 and 10.0 A/g (e)<sup>[50]</sup>

N、B 等的掺杂扩大了 COFs 结构的层间距，为锂离子的传输提供了更大的空间，使其在高电流密度下保持较好的循环稳定性，在 5.0 和 10.0 A/g 的高电流密度下，5000 次循环后可逆比容量分别为 205.5 和 171.4 mA·h/g。CHEN 等<sup>[51]</sup>利用共价有机骨架 (COFs) 作为模板和 Co<sup>2+</sup>的活性载体，通过胺醛缩合反应，制备了一种中空 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@N 掺杂碳纳米气泡膜复合材料 (H-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNBF)。所制备的材料在作为锂离子电池负极时，在 0.2 A/g 电流密度下，循环 100 次后的可逆比容量为 808.0 mA·h/g，在 2 A/g 下循环 200 次后的可逆比容量为 540.0 mA·h/g。良好的化学性能归因于 COFs 三维拓扑结构为体积膨胀提供预留空间、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改善锂离子储存以及提供更多电化学活性位点等多方面协同作用的结果。3D COFs 特殊的空间结构，使其在电化学环境中取得不错的效果。但是，由于构筑 3D COFs 结构的三维分子较少，合成工艺较为繁琐，且结构解析较为复杂等原因，导致关于 3D COFs 的研究大多在其新的拓扑结构上，而在储能领域的应用却较少<sup>[52]</sup>。

## 2 COFs 的电化学性能调控

### 2.1 孔径

COFs 作为负极材料的功能性，与其孔径及厚度有着巨大的关联。ZHOU 等<sup>[37]</sup>提出，适当的微孔结构有利于锂离子的扩散，但并未指出微孔结构的尺寸对其电化学性能的具体影响，后续有研究人员对其展开了实验研究，并建立微孔尺寸与性能的关系。

ZHAO 等<sup>[53]</sup>通过无催化剂偶联反应，合成了具有不同孔径的 3 种酞菁基共价有机骨架 NA-NiPc (4-硝基镍酞菁+4-氨基镍酞菁)、PPDA-NiPc (4-硝基镍酞菁+对苯二胺) 和 DAB-NiPc (4-硝基镍酞菁+4,4'-二氨基联苯)，来探究平均孔径与电化学性能等因素的关系，结果见表 1。

表 1 不同孔径的酞菁基 COFs 电化学性能对比<sup>[53]</sup>  
Table 1 Comparison of electrochemical properties of phthalocyanine COFs with different pore sizes<sup>[53]</sup>

名称	平均孔径 /nm	比表面积 / (m <sup>2</sup> /g)	100 mA/g 下首次放电比容量 / (mA·h/g)	ICE/%	活化后比容量 / (mA·h/g)	倍率测试后容量保持率/%
NA-NiPc	1.55	382	1168	45.36	437.3	98.5
PPDA-NiPc	2.11	471	1339	47.91	468.9	99.0
DAB-NiPc	2.74	575	1567	49.40	566.7	98.8

从表 1 可以看出，随着 COFs 框架平均孔径的增加，材料的比表面积也在相应地增加，3 种 COFs 对比发现，随着平均孔径的增加，材料第 1 次放电

比容量也在增加，虽然具有低的首次循环效率 (ICE)，但是可以看出，孔径的增加在一定程度上影响了脱/嵌锂过程中的不可逆性。这归因于具有高比表面积和大孔径的网络结构为电化学反应提供的大量活性位点，同时有效缓解了固态电解质界面 (SEI) 膜造成的不可逆容量损失。

通过倍率性能发现，调节共价有机骨架的孔径，为锂离子的迁移提供大通道和大的比表面积，可以有效缓解容量的衰减。

### 2.2 厚度

COFs 结构中分子之间的相互作用和空间结构的堆叠对孔径大小具有决定作用<sup>[54]</sup>，通过减少堆叠效应得到的 COFs 材料具备更高的孔隙率和活性位点。COFs 材料上剥离几层有机共价纳米片 (CONs) 可以有效降低材料的传质阻力，改善其分子和离子的传输能力<sup>[55]</sup>。基于这一特点，LEI 等<sup>[22]</sup>设计了一种可控的少层 COFs 附着在碳纳米管表面的负极材料 (COF@CNTs)，见图 5a。对比块状 COFs 材料，COF@CNTs 展现出异常比容量，甚至超出其理论比容量。根据拉曼和 FTIR 光谱表征发现，COF@CNTs 中的有机基团展现出与块状 COFs 不一样的电化学活性，COF@CNTs 中的苯环直接参与了锂储存，而这一现象在块状 COFs 中并未发现。COF@CNTs 电极循环性能如图 5b 所示。由图 5b 可知，电极比容量在经过最初的 10 次循环后下降到 230 mA·h/g，随后比容量呈现负衰减，在第 320 圈时 COF@CNTs 实现了 1021 mA·h/g 的极大可逆比容量，并且在随后的循环中几乎没有容量衰减。

TEM 揭示了 COF@CNTs 循环过程中的电极结构演变，见图 5c~e。由图 5c~e 可知，在第 1 次循环后，COF@CNTs 的表面形成了一层薄的 SEI 膜，而在 500 次循环后发现了较厚的 COF 层。前几次循环容量的衰减可能是由于 SEI 膜的产生，后续材料的持续活化过程，归因于锂离子脱/嵌过程中 COF 层层间距的增大，暴露了更多的储锂化学位点。

LEI 等<sup>[56]</sup>又进一步在碳纳米管的存在下合成了 2 种三氮杂环己酮，通过机械剥离手段成功剥离出了 2 种不同的 COFs (E-CIN-1/CNT 和 E-SNW-1/CNT) 作为锂离子电池的负极材料。表征发现，机械剥离后，在层间裸露的表面和断裂垂直的平面存在的微孔可以促进锂离子的运输/电解液的注入，并贡献更大的氧化还原位点。多层 COFs 具有的缺陷阻碍了电荷载流子的传输，而通过剥离得到的少层 CONs 缩短了离子的扩散途径，并暴露更多电学位点，这有利于其在能源领域的应用。表 2 对比了目前常用 3 种不同剥离策略得到的 CONs 在锂离子电池负极材料领域的性能及优缺点。

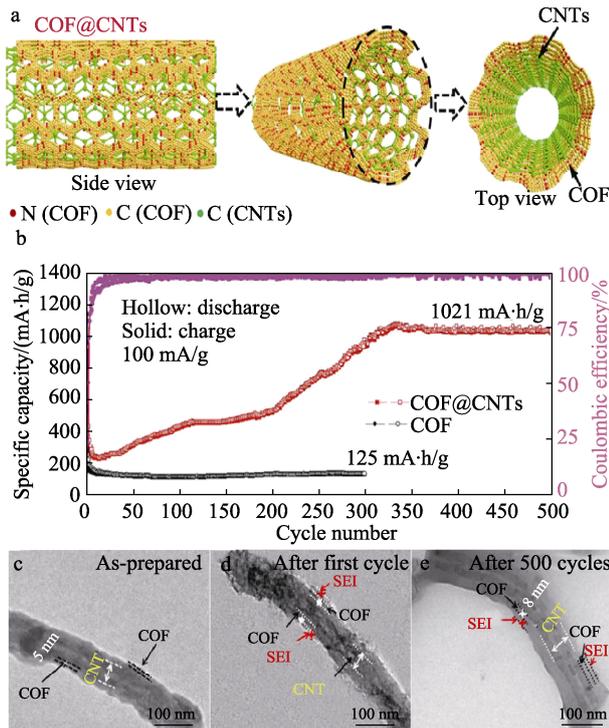


图 5 COF@CNTs 的包覆结构 (a)、循环性能 (b) 及 TEM 图 (c~e): 碳纳米管的外表面覆盖着很少的 COF 层 (a); COF 和 COF@CNTs 在 100 mA/g 时的循环性能 (b); COF@CNTs 的 TEM 图 (c); COF@CNTs 第 1 个循环后阳极的形态变化 (d); COF@CNTs 阳极在 500 次循环后的形态变化 (e)<sup>[22]</sup>

Fig. 5 Coating structure (a), cycling performance (b) and TEM images of COF@CNTs: The outer surface of carbon nanotubes covered with very little COF layer (a); Cycling performance of COF and COF@CNTs at 100 mA/g (b); TEM image of COF@CNTs (c); Morphological change of the anode after the first cycle COF@CNTs (d); Morphological change of COF@CNTs anode after 500 cycles (e)<sup>[22]</sup>

对孔径合理调控, 可增强 COFs 作为负极材料的电化学性能; 高孔隙率和高比表面积可增加电极与电解液的接触, 为电化学反应提供更多的储锂位点。COFs 层的重复堆叠是电化学活性损失的原因之一, 剥离策略可达到减少厚度或扩大层间距的目的, 引起了广泛的关注。其中, 化学剥离作为主要的实验室剥离手段, 可以有效阻止剥离后 CNTs 的重新聚合; 机械剥离手段操作更为便捷, 但会造成原始的 COFs 结构遭到破坏, 缺陷增多可能会导致电化学活性降低; 而自剥离则通过内在力完成剥离, 效率更高, 为 COFs 剥离走向工业化生产提供了另一条思路。

### 2.3 官能团

在设计合成 COFs 时, 其功能化基团的调控影响了 COFs 的应用范围, 这些功能化基团影响了基体材料本身的空间结构<sup>[39]</sup>。在充放电过程中, 一些有机基团直接参与了锂离子的储存, 通过改变引入基团来增强 COFs 负极的电化学性能是一种有效策略。

共价三嗪骨架聚合物 (CTF) 是在  $ZnCl_2$  的作用下通过氰基的自缩合反应合成的一种 COFs 材料<sup>[62]</sup>, 这类材料相较于一般的 COFs 材料, 具有更高有序度的晶体结构、更高的化学稳定性, 所以经常被用于制备核壳性微粒<sup>[63]</sup>。ZHU 等<sup>[27]</sup>报道了一种新型多孔聚合物衍生的碳涂层硅纳米颗粒 (NPs) 作为下一代锂离子电池的负极, 以克服硅在脱/嵌锂过程中体积膨胀问题。首先, 对苯二甲腈在熔融的  $ZnCl_2$  中进行原位三聚反应, 合成了一种多孔的共价三嗪骨架聚合物壳, 再经过热处理, 得到核壳结构的 Si/掺氮多孔碳 (Si@NPC) 微粒 (如图 6 所示, 其中 CVD 代表气相沉积工艺)。

表 2 不同剥离策略得到的 CONs 电极循环性能对比

Table 2 Comparison of cycling performance of CONs electrodes obtained by different stripping strategies

剥离策略	方法及特点	半电池循环稳定性	材料结构	参考文献
机械剥离	机械抛光后在乙醇下研磨, 剥离出薄层 2D CONs 层, 基本保留了基材的结构网络	250 圈/1005 mA·h/g (0.1 A/g)	E-CIN-1/CNT	[56]
	通过机械球磨的方式剥离得到了平均厚度为 4.2 nm 的层状结构	250 圈/920 mA·h/g (0.1 A/g)	E-SNW-1/CNT	
		300 圈/1035 mA·h/g (0.1 A/g)	E-FCTF	[57]
化学剥离	通过强氧化剂插层法将块状 COFs 剥离, 这是首次通过自上而下的化学剥离法将 COFs 剥离至几层结构	300 圈/968 mA·h/g (0.1 A/g)	E-TFPB-COF	[58]
		300 圈/1359 mA·h/g (0.1 A/g)	E-TFPB-COF/MnO <sub>2</sub>	
	采用功能化剥离剂剥离两种 COFs, 剥离平均厚度仅为 1.0 和 1.5 nm, 这种剥离方式的优势是后续不会发生再次聚集	1000 圈/790 mA·h/g (0.1 A/g)	IISERP-CON2	[59]
自剥离	通过溶剂热法在不损失原先结构条件下自我剥离成纳米片	1000 圈/580 mA·h/g (0.1 A/g)	IISERP-CON3	
	通过酸碱驱动的插层反应进行自我剥离, 产率高达 42%	100 圈/720 mA·h/g (0.1 A/g)	IISERP-CON1	[60]
		500 圈/650 mA·h/g (1 A/g)	E-CTF-1	[61]

注: E 表示剥离后; CIN 为共价亚胺网络; SNW 为席夫碱网络; CNT 为碳纳米管; FCTF 为一种四氟对苯二甲腈和氯化锌缩合的共价三嗪框架; TFPB 为 1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯; IISERP-CON 表示为富含葱的 COFs。

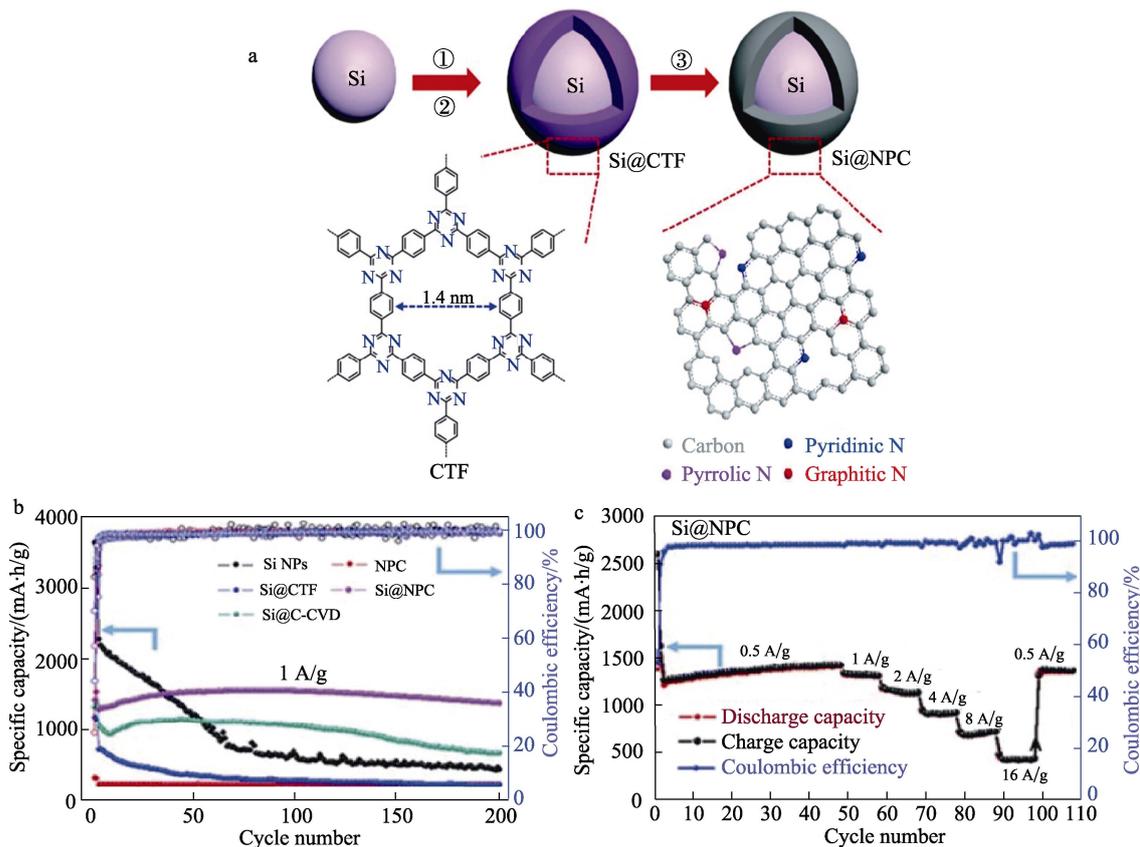


图 6 Si@NPC 的合成工艺及循环性能图: Si@NPC 的合成过程 (a) (① $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3-氰丙基三乙氧基硅烷, 室温; ②对苯腈,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 20 h; ③ $\text{Ar}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , 2 h); Si NPs、Si@C-CVD、NPC、Si@CTF 和 Si@NPC 电极的循环性能和 CE (b) (最初 2 个循环的电流密度为 0.1 A/g, 其余循环电流密度为 1 A/g); Si@NPC 电极在不同电流密度下的倍率性能 (c) [27]

Fig 6 Synthesis process and cycle performance diagrams of Si@NPC: Synthesis procedure of Si@NPC(a)(① $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3-cyanopropyltriethoxysilane, room temperature; ②*p*-Benzenedinitrile,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $400^\circ\text{C}$ , 20 h; ③ $\text{Ar}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , 2 h); Cycle performance and CE for Si NPs, Si@C-CVD, NPC, Si@CTF and Si@NPC electrodes at current rates of 0.1 A/g for the initial two cycles and 1 A/g for the remaining cycles(b); Rate capability of the Si@NPC electrode at various current rates(c)[27]

Si@NPC 在 0.5 A/g 下具有 1390 mA·h/g 的高比容量、稳定的循环性能 (1 A/g 的电流密度下 200 次循环的容量保持率为 107%), 以及出色的倍率能力, 在 16 A/g 的电流密度下比容量高达约 420 mA·h/g。这项作为合成用于储能和转换的多孔聚合物基核壳结构提供了依据。

研究发现, C—F 键的存在可以进一步促进锂的储存, 并提高电极的结构稳定性 [64]。ZHANG 等 [57] 将 C—F 键引入 CTF 中, 得到二维分层氟化 CTF (FCTF) 及其少层剥离产物 (E-FCTF), 并将它们用作 Li 有机电池的负极。在 0.1 A/g 电流密度下循环 300 次后还有 1035 mA·h/g 的可逆比容量, 在 2 A/g 的电流密度下, 1000 次循环后可逆比容量为 581 mA·h/g。这种优异的长循环能力归因于 E-FCTF 中暴露的活性官能团 (涉及苯和三嗪环)。后续有研究指出, 共轭体系中的三嗪环可以促进锂离子的储存, 并形成一种超锂化机制, 从而实现超高的电

容量 [65]。为了深入了解 CTF 的构性关系和三嗪环的超锂化性能, JIANG 等 [66] 通过 2 步法制备了联苯连接的共价三嗪骨架 (CTF-2)。与苯基连接的 CTF 不同, CTF-2 中的联苯链可以扩大孔径, 这将促进  $\text{Li}^+$  扩散, 并能实现超锂化。作为锂离子电池负极, 在 0.1 A/g 的电流密度下, 经过 100 圈循环的 CTF-2 电极将提供 1527 mA·h/g 的可逆比容量, 在 1 A/g 下, 经过 500 圈循环, 仍有 1323 mA·h/g 的可逆比容量, 将电流密度提升到 10 A/g, 首次放电比容量可达到 463 mA·h/g。原位 FTIR 光谱进一步探索了 CTF-2 的脱嵌锂机制, 发现在充放电过程中, 芳香环的峰值强度可逆变化, 可能是芳香环为锂离子的脱/嵌提供了额外的电化学活性位点。

2022 年, WANG 等 [67] 制备了由功能化石墨烯量子点 (GQDs) 和针状薄片共价有机骨架组成的复合材料 (COF-GQDs), 并将其用作 LIBs 的负极材料。基于富含羧基 GQDs 的改性, 电极可以实现更活跃

的嵌锂位点(苯环上的活化 C=C 基团)、形成快速的锂离子传输并与电解质之间充分接触反应,从而缩短活化过程,提高 COF-GQDs 电极的锂存储容量。此外, GQDs 的引入可以降低相间电阻和增强电子导电性,还可以防止针状 COF 在循环过程中聚集,从而提高 COF-GQDs 电极的循环稳定性。因此,用于锂离子电池的 COF-GQDs 负极具有优异的电化学性能。在 100 mA/g 的电流密度下循环 300 次后获得了约 820 mA·h/g 的比容量。

COFs 材料作为可调控的多功能骨架,可定向设计氧化还原活性点位以丰富储锂机制;除此之外,电极材料的高导电率是衡量电极-电解质界面、电子或离子传输的重要指标。COFs 材料的导电性与其构筑模块密不可分,通过特定有机基团的连接,不仅可以促进高速通道中的离子传导,还可以提高电荷存储能力,改善空间结构,因此,有机官能团的开发对储能领域有着重大意义。

#### 2.4 元素掺杂

由于 COFs 特殊的空间几何结构和可控的内部化学环境,研究人员采取了空间结构设计、官能团取代等方法,调控 COFs 电极性能,而 COFs 材料作为一种具备高孔径和多活性位点的碳骨架,通过 COFs 材料作为前驱体,从而引入元素掺杂,是制备高性能多孔碳电极的一条重要思路。WANG 等<sup>[68]</sup>提出,不同原子插入到碳基质中会不可避免地引起结构变形,并改变电子能带结构,这使碳材料在催化、环境和能源技术方面具有可调节的功能。

掺杂氮元素被认为是一种提高碳材料比容量和倍率性能的有效方法<sup>[69-71]</sup>。ZHANG 等<sup>[72]</sup>以炭化共价有机骨架为前驱体,制备了掺氮多孔碳材料,结果表明,该材料经过 100 次循环后,在 100 mA/g 电流密度下得到 488 mA·h/g 的可逆比容量。电流密度为 5 A/g 下,5000 次循环后保存了 143 mA·h/g 的可逆比容量。此外,限制层状碳的结构演化对于循环稳定性十分重要<sup>[73]</sup>。SUN 等<sup>[74]</sup>通过 COF 片和功能化石墨烯(FG)的结合,制备了多孔、富含缺陷和 N 的碳基质(NCM),NCM 电极表现出高比容量(在 0.1 和 10 A/g 的电流密度下首次放电比容量分别为 1162 和 270 mA·h/g)和良好的循环稳定性(400 次循环后在 5 A/g 的电流密度下可逆比容量为 345 mA·h/g)。汤旭旭等<sup>[75]</sup>通过常温下设计合成了钴金属修饰的共价有机骨架结构,然后以此为前驱体,通过修饰的钴金属中心在一步煅烧过程中原位催化碳纳米管,从而获得氮掺杂碳/碳纳米管杂化复合材料。经过 300 圈的充放电循环后,其比容量保持在 652 mA·h/g。总之,氮元素的掺杂为多孔碳电极材料增加了额外的储锂活性位点,并有效提高了材

料的电导率。

为进一步提升多孔碳骨架复合材料的性能,研究发现,在碳材料上引入  $\text{Co}^{2+}$  可以从几何和电子 2 个方面改善基材的电催化性能<sup>[76-77]</sup>。ZHUANG 等<sup>[78]</sup>以苯甲酸改性的 COFs 作为前驱体,用自下而上的合成策略得到了一种分散度较高的  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NPC}$  (N 掺杂多孔碳)材料,在 500 mA/g 电流密度下展现出 785 mA·h/g 的高可逆比容量。

杂原子掺杂多孔碳(HPC)由于其高理论容量以及高导电性和分层孔隙,已被广泛用于制备过渡金属氧化物(TMO)/HPC 纳米复合材料,而共价有机骨架的有序网络结构使其成为制备 TMO/HPC 合适的前驱体<sup>[79-81]</sup>。2022 年, GU 等<sup>[82]</sup>通过胺-醛缩合反应,合成了一种新的具有带状结构的富 N、O 的  $\text{COF}_{\text{DHNDA-BTH}}$  (DHNDA 为 2,6-二羟基萘-1,5-二甲醛, BTH 为苯-1,3,5-三甲酰肼)。以  $\text{COF}_{\text{DHNDA-BTH}}$  为前驱体,制备了  $\text{CeO}_2$  掺杂 NiO 异质结构/富 N、O 多孔碳( $\text{CeO}_2$ -NiO/NC)的纳米复合材料,并成功地将其应用于锂的强化储存。前驱体中均匀分布的活性中心被用来锚定  $\text{CeO}_2$ -NiO 和分级孔。大半径的 Ce 元素掺杂为  $\text{Li}^+$  的嵌入/脱嵌提供了较大的晶格空间,得到的  $1/5\text{CeO}_2$ -NiO/NC 具有优异的储锂性能,在 1 A/g 的电流密度下循环 500 次后比容量达到 852 mA·h/g。此外, CHEN 等<sup>[83]</sup>通过合成一种花状的 COFs 作为前驱体制备了 NiO/NCF (N、O 共掺杂碳纳米花)复合材料,结果表明,花状碳骨架可以有效缓解 NiO 的体积膨胀导致的容量损失。

COFs 材料作为一种具备丰富杂原子的多孔碳骨架,是制备多孔碳复合电极的重要前驱体之一,通过热解 COFs 材料制备多孔碳材料,可引入 N、O、S 等元素,杂原子使碳材料具备了额外的电学位点,而 COFs 独特的周期性孔径结构也为锂离子在碳基质的有序传输提供了空间。对 TMO/HPC 复合材料的电化学性能的研究发现,COFs 材料作为前驱体合成的复合材料,可以有效抑制 TMO 在锂离子嵌入/脱嵌时的体积膨胀效应,增强复合材料的循环稳定性。这为解决高体积膨胀材料的电极粉化提出了一条新的思路。

### 3 结束语与展望

COFs 材料因其周期性的空间结构、可控的孔隙率和易于功能化修饰等优点受到了广泛的关注,有望在下一代锂离子电池负极材料得到实际应用。本文首先从 COFs 材料储锂机制进行简要介绍,通过不同维度引出 COFs 在锂离子电池负极领域的研究,最后按孔径及厚度、官能团和引入元素掺杂 3 个方面综述了对 COFs 电极性能调控策略及应用,具体

总结如下:

(1) 可控的孔隙率影响了电极材料的电化性能, 高孔隙率伴随的高比表面积使电极充分与电解质接触, 促进了电极材料嵌锂容量的发挥, 同时大的传输通道增强了锂离子的传输效率, 减少容量损伤。对于层状 COFs, 周期性的重复堆叠问题使其作为锂离子电池电极材料受到以下挑战: ①缺陷增多; ②损失大量活性位点; ③锂离子电导率低。因此, 如何减少重复堆叠是提高电化性能的关键因素, 合适的剥离策略可以获取高性能的 COFs 负极。对于球形 COFs, 其三维拓扑结构和稳定的孔隙率使其具备优良的电化性能, 尤其是稳定的球形结构可以有效抑制电极体积膨胀带来的容量衰减, 但目前构筑球形 COFs 的合成分子较少, 导致其在储能领域的发展受到了极大的限制。

(2) 在设计合成 COFs 时, 功能化基团的引入赋予了电极新的属性, 特定基团的引入改变了材料的空间结构, 同时基团的氧化还原特性影响了储锂机制, 改善了材料的电导率。至于引入更多种类的有机基团如何作用于 COFs 储锂机制及性能, 还需深入细致研究。

(3) COFs 是一种具备多碳的有机活性材料, 在复合电极制备时有着广泛的应用, 通过设计掺入不同元素的 COFs 作为合成材料的前驱体, 可以将特定元素引入复合材料中, 同时保留 COFs 的高孔隙率、周期性结构等空间属性, 使其成为 HPC 的重要前驱体之一。与 TMO 复合后材料的电化性能表明, COFs 结构对减少电极膨胀有着积极作用。由此可见, COFs 材料有望在更多高体积膨胀材料的应用中获得更多关注。

为贯彻中国绿色低碳方针, 追求高性能锂离子电池负极材料, 开发 COFs 的应用研究, 有助加快高能量密度锂离子电池的工业化进程。展望未来应用前景, 可以从以下几个方面综合考虑提高 COFs 材料的使用性能和成本效益。

(1) 通过剥离手段, 可以扩大 COFs 层间距、减少锂离子传输距离、暴露大量活性官能团, 从而弥补 COFs 材料电导率不足的缺陷, 在不破坏 COFs 结构的前提下, 寻求更高效、简便的剥离策略, 对 COFs 负极商业化应用发展有着重大意义。

(2) 探索更多构筑 COFs 有机分子和官能团与储锂机制的关系, 有利于调控 COFs 材料的空间结构和电化性能, 为进一步优化合成工艺提供科学理论依据。

(3) 有机框架可以为纳米结构功能材料提供大量的模板和前驱体, 并保留足够的空间来改善这些材料的电化性能。在 COFs 作为前驱体或人工固

态电解质膜的相关电极材料研究中发现, 其在限制 Si、TMO 等高理论比容量材料体积膨胀方面效果显著, 这对开发低膨胀、高能量密度的锂离子电池有着重大意义。

(4) 产率不足、合成成本过高和合成结构不稳定等因素制约了 COFs 材料在负极领域的发展, 因此, 优化合成工艺降低成本, 以便于规模化生产, 是目前有待解决的一个重要问题。随着更多 COFs 构筑单元的发现和合成工艺的不断成熟, 其在锂离子电池负极领域将会受到越来越多的关注, 并为未来的工业应用奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] ADAIKKAPPAN M, SATHIYAMOORTHY N. Modeling, state of charge estimation, and charging of lithium-ion battery in electric vehicle: A review[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(3): 2141-2165.
- [2] WU P F, SHI B Y, TU H B, *et al.* Pomegranate-type Si/C anode with SiC taped, well-dispersed tiny Si particles for lithium-ion batteries[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(5): 1129-1139.
- [3] WANG S (王帅), MA Y Z (马扬洲), SONG G S (宋广生), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(11): 2161-2171.
- [4] CHEN W T, MURUGANANTHAM R, LIU W R. Construction of 3D porous graphene aerogel wrapped silicon composite as anode materials for high-efficient lithium-ion storage[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 434: 128147.
- [5] MIN J K, XU X D, KOH J J, *et al.* Diverse-shaped tin dioxide nanoparticles within a plastic waste-derived three-dimensional porous carbon framework for super stable lithium-ion storage[J]. Science of the Total Environment, 2022, 815: 152900.
- [6] WU M X, YANG Y W. Applications of covalent organic frameworks (COFs): From gas storage and separation to drug delivery[J]. Chinese Chemical Letters, 2017, 28(6): 1135-1143.
- [7] LI J Y, HE Y, ZOU Y C, *et al.* Achieving a stable COF with the combination of "flat" and "twist" large-size rigid synthons for selective gas adsorption and separation[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(6): 3017-3020.
- [8] WANG S Q, GUO L L, CHEN L L, *et al.* Self-exfoliating double-emission N-doped carbon dots in covalent organic frameworks for ratiometric fluorescence "Off-On" Cu<sup>2+</sup> detection[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(1): 1339-1347.
- [9] CHEN L, WANG W X, TIAN J, *et al.* Imparting multi-functionality to covalent organic framework nanoparticles by the dual-ligand assistant encapsulation strategy[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4556.
- [10] YUAN H Y, LI N X, LINGHU J J, *et al.* Chip-level integration of covalent organic frameworks for trace benzene sensing[J]. ACS Sensors, 2020, 5(5): 1474-1481.
- [11] BIAN S Y, ZHANG K, WANG Y X, *et al.* Charge separation by imidazole and sulfonic acid-functionalized covalent organic frameworks for enhanced proton conductivity[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(1): 1298-1304.
- [12] LI X X, NOMURA K, GUEDES A, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of porphyrin nanodisks prepared by exfoliation of metalloporphyrin-based covalent organic frameworks[J]. ACS Omega, 2022, 7(8): 7172-7178.
- [13] PENG H J, RAYA J, RICHARD F, *et al.* Synthesis of robust MOFs@COFs porous hybrid materials via an Aza-Diels-Alder

- reaction: Towards high-performance supercapacitor materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44): 19602-19609.
- [14] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42: 548-568.
- [15] ZHAO G F, XU L F, JIANG J W, *et al.* COFs-based electrolyte accelerates the Na<sup>+</sup> diffusion and restrains dendrite growth in quasi-solid-state organic batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106756.
- [16] EL-MAHDY A F M, HUNG Y H, MANSOURE T H, *et al.* Synthesis of [3+3]  $\beta$ -ketoenamine-tethered covalent organic frameworks (COFs) for high-performance supercapacitance and CO<sub>2</sub> storage[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 103: 199-208.
- [17] TIAN X L, CHEN S H, ZHANG P, *et al.* Covalent organic frameworks with immobilized anions to liberate lithium ions: Quasi-solid electrolytes with enhanced rate capabilities[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 389: 138585.
- [18] MIROSHNIKOV M, DIVYA K P, BABU G, *et al.* Power from nature: Designing green battery materials from electroactive quinone derivatives and organic polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(32): 12370-12386.
- [19] LUO C, BORODIN O, JI X, *et al.* Azo compounds as a family of organic electrode materials for alkali-ion batteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(9): 2004-2009.
- [20] PENG C X, NING G H, SU J, *et al.* Reversible multi-electron redox chemistry of  $\pi$ -conjugated N-containing heteroaromatic molecule-based organic cathodes[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(7): 17074.
- [21] HAN X, QING G, SUN J, *et al.* How many lithium ions can be inserted onto fused C<sub>6</sub> aromatic ring systems?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(21): 5147-5151.
- [22] LEI Z D, YANG Q S, XU Y, *et al.* Boosting lithium storage in covalent organic framework via activation of 14-electron redox chemistry[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 576.
- [23] FANG L, CAO X R, CAO Z X. Covalent organic framework with high capacity for the lithium ion battery anode: Insight into intercalation of Li from first-principles calculations[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, 31(20): 205502.
- [24] CHEN X D, CI C G, SUN W W, *et al.* Long-life superlithiation of few-layered covalent organic nanosheets via graphene quantum dots/carbon nanotube stabilized three-dimensional architecture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(40): 21701-21715.
- [25] FENG X, DING X S, JIANG D L. Covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 6010-6022.
- [26] WANG S T, DA L, HAO J S, *et al.* A fully conjugated 3D covalent organic framework exhibiting band-like transport with ultrahigh electron mobility[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(17): 9407-9411.
- [27] ZHU J H, YANG J, XU Z X, *et al.* Silicon anodes protected by a nitrogen-doped porous carbon shell for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(25): 8871-8878.
- [28] KIM M S, PHANG C S, JEONG Y K, *et al.* A facile synthetic route for the morphology-controlled formation of triazine-based covalent organic nanosheets (CONs)[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(37): 5655-5659.
- [29] LONG Z W, SHI C, WU C Q, *et al.* Heterostructure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods@imine-based covalent organic framework for long cycling and high-rate lithium storage[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(5): 1906-1920.
- [30] YU X Q, LI C Y, MA Y C, *et al.* Crystalline, porous, covalent polyoxometalate-organic frameworks for lithium-ion batteries[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 299: 110105.
- [31] YANG H, ZHANG S L, HAN L H, *et al.* High conductive two-dimensional covalent organic framework for lithium storage with large capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5366-5375.
- [32] WANG S, WANG Q Y, SHAO P P, *et al.* Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(12): 4258-4261.
- [33] BAI L Y, GAO Q, ZHAO Y L. Two fully conjugated covalent organic frameworks as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14106-14110.
- [34] HALDER A, GHOSH M, KHAYUM M A, *et al.* Interlayer hydrogen-bonded covalent organic frameworks as high-performance supercapacitors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(35): 10941-10945.
- [35] CHEN H, ZHANG Y D, XU C Y, *et al.* Two  $\pi$ -conjugated covalent organic frameworks with long-term cyclability at high current density for lithium ion battery[J]. *Chemistry*, 2019, 25(68): 15472-15476.
- [36] SEGURA J L, ROYUELA S, MAR R M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Review*, 2019, 48(14): 3903-3945.
- [37] ZHOU R, HUANG Y, LI Z H, *et al.* Piperazine-based two-dimensional covalent organic framework for high performance anodic lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 124-138.
- [38] LI J, JING X C, LI Q Q, *et al.* Bulk COFs and COF nanosheets for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Chemical Society Review*, 2020, 49: 3565-3604.
- [39] PENG Y W, HUANG Y, ZHU Y H, *et al.* Ultrathin two-dimensional covalent organic framework nanosheets: Preparation and application in highly sensitive and selective DNA detection[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(25): 8698-8704.
- [40] WU M M, ZHAO Y, ZHANG H T, *et al.* A 2D covalent organic framework with ultra-large interlayer distance as high-rate anode material for lithium-ion batteries[J]. *Nano Research*, 2022, 15(11): 9779-9784.
- [41] WANG W B, YANG Z H, ZHANG Y T, *et al.* Highly stable lithium metal anode enabled by lithiophilic and spatial-confined spherical-covalent organic framework[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 374-383.
- [42] XU Y, ZHOU Y, LI T, *et al.* Multifunctional covalent organic frameworks for high capacity and dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 334-341.
- [43] WEN Y C, DING J Y, YANG Y, *et al.* Introducing NO<sub>3</sub><sup>-</sup> into carbonate-based electrolytes via covalent organic framework to incubate stable interface for Li-metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(15): 2109377.
- [44] AI Q, FANG Q Y, LIANG J, *et al.* Lithium-conducting covalent-organic-frameworks as artificial solid-electrolyte-interphase on silicon anode for high performance lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104657.
- [45] GUI B, LIN G Q, DING H M, *et al.* Three-dimensional covalent organic frameworks: From topology design to applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(10): 2225-2234.
- [46] LIU C Y, QIU Y, LIU Y L, *et al.* Novel 3D grid porous Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thick electrodes fabricated by 3D printing for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(2): 295-307.
- [47] LI Z, ZHOU H Y, ZHAO F L, *et al.* Three-dimensional covalent organic frameworks as host materials for lithium-sulfur batteries[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(5): 550-557.
- [48] LI R J, XING L D, CHEN A L, *et al.* Covalent organic polymer-derived carbon nanotube-twined carbon nanospheres for efficient oxygen electroreduction and capacitance storage[J]. *Ionics*, 2020, 26(2): 927-937.
- [49] KANG H W, LIU H L, LI C X, *et al.* Polyanthraquinone-triazine-a

- promising anode material for high-energy lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 37023-37030.
- [50] NI B, LI Y Q, CHEN T Q, *et al.* Covalent organic frameworks converted N, B co-doped carbon spheres with excellent lithium-ion storage performance at high current density[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 542: 213-221.
- [51] CHEN K X, HUANG R, GU F L, *et al.* A novel hollow  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{N}$ -doped carbon nanobubble film composite for high-performance anode of lithium-ion batteries[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109247.
- [52] ZHU Q, WANG X, CLOWES R, *et al.* 3D cage COFs: A dynamic three-dimensional covalent organic framework with high-connectivity organic cage nodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(39): 16842-16848.
- [53] ZHAO J J, ZHOU M M, CHEN J, *et al.* Phthalocyanine-based covalent organic frameworks as novel anode materials for high-performance lithium-ion/sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131630.
- [54] DUONG P H H, SHIN Y K, KUEHL V A, *et al.* Molecular interactions and layer stacking dictate covalent organic framework effective pore size[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(35): 42164-42175.
- [55] ZHANG C, WU B H, MA M Q, *et al.* Ultrathin metal/covalent-organic framework membranes towards ultimate separation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(14): 3811-3841.
- [56] LEI Z D, CHEN X D, SUN W W, *et al.* Exfoliated triazine-based covalent organic nanosheets with multielectron redox for high-performance lithium organic batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(3): 1801010.
- [57] ZHANG H, SUN W W, CHEN X D, *et al.* Few-layered fluorinated triazine-based covalent organic nanosheets for high-performance alkali organic batteries[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(12): 14252-14261.
- [58] CHEN X D, LI Y S, WANG L, *et al.* High-lithium-affinity chemically exfoliated 2D covalent organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(29): 1901640.
- [59] HALDAR S, ROY K, KUSHWAHA R, *et al.* Chemical exfoliation as a controlled route to enhance the anodic performance of COF in LIB[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(48): 1902428.
- [60] HALDAR S, ROY K, NANDI S, *et al.* High and reversible lithium ion storage in self-exfoliated triazole-triformyl phloroglucinol-based covalent organic nanosheets[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1702170.
- [61] ZHU Y Z, CHEN X F, CAO Y Q, *et al.* Reversible intercalation and exfoliation of layered covalent triazine frameworks for enhanced lithium ion storage[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(10): 1434-1437.
- [62] KOU Y, XU Y H, GUO Z Q, *et al.* Supercapacitive energy storage and electric power supply using an aza-fused  $\pi$ -conjugated microporous framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(37): 8753-8757.
- [63] ZUO H Y, GUO Y, ZHAO W J, *et al.* Controlled fabrication of silica@covalent triazine polymer core-shell spheres as a reversed-phase/hydrophilic interaction mixed-mode chromatographic stationary phase[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(49): 46149-46156.
- [64] PARK J, LEE C W, PARK J H, *et al.* Capacitive organic anode based on fluorinated-contorted hexabenzocoronene: Applicable to lithium-ion and sodium-ion storage cells[J]. *Advance Science*, 2018, 5(12): 1801365.
- [65] TONG Y F, WANG X H, ZHANG Y, *et al.* Recent advances of covalent organic frameworks in lithium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(3): 558-571.
- [66] JIANG F, WANG Y J, QIU T P, *et al.* Synthesis of biphenyl-linked covalent triazine frameworks with excellent lithium storage performance as anode in lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 523: 231041.
- [67] WANG H, ZHAO L, TANG X X, *et al.* Functionalized graphene quantum dots modified dioxin-linked covalent organic frameworks for superior lithium storage[J]. *Chemistry A European Journal*, 2022, 28(12): 202103901.
- [68] WANG H, SHAO Y, MEI S L, *et al.* Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(17): 9363-9419.
- [69] CASTRO-MUÑIZ A, HOSHIKAWA Y, KASUKABE T, *et al.* Real understanding of the nitrogen-doping effect on the electrochemical performance of carbon materials by using carbon-coated mesoporous silica as a model material[J]. *Langmuir*, 2016, 32(8): 2127-2135.
- [70] HUANG X Z, BI X Y, TANG T Y, *et al.* The electrochemical performance enhancement of carbon anode by hybrid from battery and capacitor through nitrogen doping[J]. *Ionics*, 2021, 27(4): 1393-1401.
- [71] WU Z S, REN W, XU L, *et al.* Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5463-5471.
- [72] ZHANG X J, ZHU G, WANG M, *et al.* Covalent-organic-frameworks derived N-doped porous carbon materials as anode for superior long-life cycling lithium and sodium ion batteries[J]. *Carbon*, 2017, 116: 686-694.
- [73] XU L R, ZHOU X, TIAN W Q, *et al.* Surface-confined single-layer covalent organic framework on single-layer graphene grown on copper foil[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(36): 9564-9568.
- [74] SUN L J, WANG H L, ZHAI S L, *et al.* Edge-on-plane-confined covalent organic frameworks enable a defect- and nitrogen-rich carbon matrix for high-rate lithium-ion storage[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(6): 5957-5962.
- [75] TANG X X (汤旭旭), YANG Q S (杨秦斯), YANG J W (杨建伟), *et al.* Composite of covalent organic framework-derived nitrogen-doped carbon with carbon nanotubes for lithium-storage[J]. *Journal of Shanghai University(Natural Science Edition)* (上海大学学报: 自然科学版), 2020, 26(6): 972-979.
- [76] TANG T, LI X J, FENG Z H, *et al.* A needle-like cobalt-based bifunctional catalyst supported on carbon materials for effective overall water splitting[J]. *Nanotechnology*, 2021, 33(6): 065704.
- [77] HU S, RIBEIRO E, DAVARI S A, *et al.* Hybrid nanocomposites of nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  interfaced with reduced/nitrogen-doped graphene oxides for selective improvements in electrocatalytic and/or supercapacitive properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(53): 33166-33176.
- [78] ZHUANG G L, GAO Y F, ZHOU X, *et al.* ZIF-67/COF-derived highly dispersed  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{N}$ -doped porous carbon with excellent performance for oxygen evolution reaction and Li-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 1255-1264.
- [79] YASIN G, ARIF M, MA J, *et al.* Self-templating synthesis of heteroatom-doped large-scalable carbon anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2022, 9(6): 1058-1069.
- [80] YING Y D, REN J T, LIU Y P, *et al.* Facile synthesis of nitrogen, phosphorus and sulfur tri-doped carbon nanosheets as efficient oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 273: 115439.
- [81] ZHANG Y M, GAO Z Q. High performance anode material for sodium-ion batteries derived from covalent-organic frameworks[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 23-28.
- [82] GU F L, CHEN K X, DU Y, *et al.*  $\text{CeO}_2$ -NiO/N,O-rich porous carbon derived from covalent-organic framework for enhanced Li-storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136298.
- [83] CHEN K X, GU F L, XIIONG J Y, *et al.* NiO/nitrogen-oxygen co-doped carbon nanoflower composites based on covalent organic frameworks for lithium-ion battery anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166524.