功能高分子学报
JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

共价有机框架材料在钠金属电池负极保护中的进展

李昭能 庄容 许玮航 班渺寒 徐飞

Recent Progress of Covalent Organic Framework Materials for Anodes Protection in Sodium Metal Batteries

LI Zhaoneng, ZHUANG Rong, XU Weihang, BAN Miaohan, XU Fei

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20240227001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

液相外延生长法层层组装金属-有机框架薄膜

Liquid-Phase Epitaxial Layer-by-Layer Growth of Metal-Organic Framework Thin Films

功能高分子学报. 2019, 32(5): 533-540 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190106001

共价有机骨架的设计、制备及应用

Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis and Applications

功能高分子学报. 2018, 31(3): 189-215 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180206001

表面配位金属-有机框架薄膜的制备及电催化应用

Preparation and Electrocatalytic Applications of Surface-Coordinated Metal-Organic Framework Thin Films

功能高分子学报. 2021, 34(3): 198-214 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20200718001

有机太阳能电池空穴传输材料的研究进展

Research Progress of Hole Transport Materials for Organic Solar Cells

功能高分子学报. 2018, 31(6): 530-539 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180531

聚苯乙烯共价修饰的二硫化钼钠米片宽带光限幅功能材料的合成与表征

Synthesis and Characterization of Polystyrene Covalently Modified MoS_2 Broadband Optical Limiting Functional Material

功能高分子学报. 2018, 31(1): 28-36 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20170607001

二维共价三嗪框架膜的制备及其分子分离性能

Synthesis of Two-Dimensional Covalent Triazine Framework Membranes and Study on Their Separation Performances

功能高分子学报. 2019, 32(5): 610-616 http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20190429002

扫码关注公众号，获取更多信息!

文章编号： 1008-9357(2024)04-0356-13 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240227001

共价有机框架材料在钠金属电池负极保护中的进展

李昭能， 庄 容， 许玮航， 班渺寒， 徐 飞
（西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 纳米能源材料研究中心, 西安 710072）

摘 要： 钠金属电池是一种利用钠金属作为负极的二次电池，具有钠资源丰富、能量密度高和安全性高等优势，成为一种新型电池技术正在飞速发展。然而，钠金属电池负极也面临着不可控的钠枝晶生长、“死钠”的产生、电解液-电极中间相不稳定等挑战，制约了钠金属电池性能的发挥。为了解决这些问题，开发稳定钠金属沉积/剥离界面层引起了研究者的关注。其中，共价有机框架(COFs)材料作为一类由共价键连接的晶态多孔材料，因其可调的孔道结构、高比表面积和可修饰的骨架，在隔膜修饰、准固态电解质构筑以及钠负极界面层设计等钠金属负极保护方面已初步显示出巨大潜能。本文综述了近年来COFs在钠金属电池负极保护中的研究进展，展望了未来存在的挑战与应用前景，为新型COFs材料的设计、功能开发以及器件制备提供了新思路。

关键词： 共价有机框架；钠金属电池；钠负极；钠枝晶；修饰层
中图分类号： O63 **文献标志码：** A

Recent Progress of Covalent Organic Framework Materials for Anodes Protection in Sodium Metal Batteries

LI Zhaoneng, ZHUANG Rong, XU Weihang, BAN Miaohan, XU Fei
（State Key Laboratory of Solidification Processing, Center for Nano Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China）

Abstract: Sodium (Na) metal batteries, using Na metal as anode, have emerged as a new kind of promising battery technologies owing to their advantages of rich Na resources, high energy density and high safety. However, Na metal anodes also face challenges such as uncontrollable Na dendrite growth, generation of “dead Na”, and instability of the electrolyte-electrode interphase, which restrict the performance of Na metal batteries. To solve these problems, one of efficient strategies is to develop a stable interface layer, which has attracted tremendous attention. Among various designed materials, covalent organic frameworks (COFs), as a type of crystalline porous materials connected by covalent bonds, have initially shown great potential in Na metal anode protection due to their adjustable pore structure, high specific surface area and modifiable skeleton in separator modification, quasi-solid electrolyte construction, and Na anode interlayer design. This article reviews the research progress of COFs for the anode protection in Na metal batteries over recent years, provides an outlook on future challenges and application prospects, and offers new avenues for the design and functional development of new-type COFs

收稿日期： 2024-02-27
基金项目： 国家自然科学基金(52322203)；陕西省重点研发计划(2024 GH-ZDXM-21)
作者简介： 李昭能(2002—)，男，山东济南人，主要研究方向为COFs材料的功能化设计与合成及其在钠金属电池方向的应用。E-mail: zhaonengli@mail.nwpu.edu.cn
通信联系人： 徐 飞，E-mail: feixu@nwpu.edu.cn
引用格式： 李昭能, 庄 容, 许玮航, 班渺寒, 徐 飞. 共价有机框架材料在钠金属电池负极保护中的进展[J]. 功能高分子学报, 2024, 37(4): 356-368.
Citation: LI Zhaoneng, ZHUANG Rong, XU Weihang, BAN Miaohan, XU Fei. Recent Progress of Covalent Organic Framework Materials for Anodes Protection in Sodium Metal Batteries[J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(4): 356-368.

and the application of energy storage devices.

Key words: covalent organic framework;　Na metal battery;　Na anode;　Na dendrite;　modification layer

以锂离子电池为代表的储能技术在消费类电子产品市场占据重要地位, 常用的锂离子电池负极为传统的石墨材料, 其能量密度逐渐接近理论极限[1], 无法满足当代电动汽车等新兴产业对长续航和高功率二次电池的需求。同时, 由于锂资源匮乏 (地壳中锂的质量分数为 0.001 7%) 导致锂离子电池价格昂贵且波动较大。当前我国 80% 的锂资源依赖于进口, 有被“卡脖子”的风险[2], 因此, 开发新型高比能储能器件具有重要意义。钠与锂具有相似的物理化学性质, 其资源丰富 (地壳中钠的质量分数为 2.3%), 因此钠基电池逐渐成为锂电池的重要补充, 尤其在大规模分布式储能系统方面[3, 4]。在众多负极材料中, 金属钠因其超高的理论容量 (1 166 mA·h/g)和较低的氧化还原电位 (−2.71 V vs. 标准氢电极), 成为下一代钠电池较为理想的负极[5, 6]。然而, 由于钠金属反应活性高, 极易与电解液发生反应生成不稳定的固体电解质界面膜 (Solid electrolyte interphases, SEI), 其在充放电过程中反复破裂/生成导致不可逆的电解质消耗。此外, 不均匀的钠沉积使得钠金属电池负极在充放电过程中极易形成不可控的枝晶生长, 枝晶会刺穿隔膜, 导致电池短路, 存在热失控、火灾或爆炸等严重的安全隐患 (图 1)。在沉积剥离过程中, 钠枝晶极易断裂, 与钠负极体相分离并失去电接触, 形成“死钠”, 导致金属钠和电解质的持续消耗, 并阻碍离子扩散动力学, 降低了电池的循环寿命和库仑效率 (Coulombic efficiency, CE)。为解决上述问题, 研究工作者发展了众多策略来实现稳定的钠金属电池负极, 包括功能化隔膜设计[7]、电解质开发[8]、人工界面层构筑[9]和三维载体构建[10] 等。

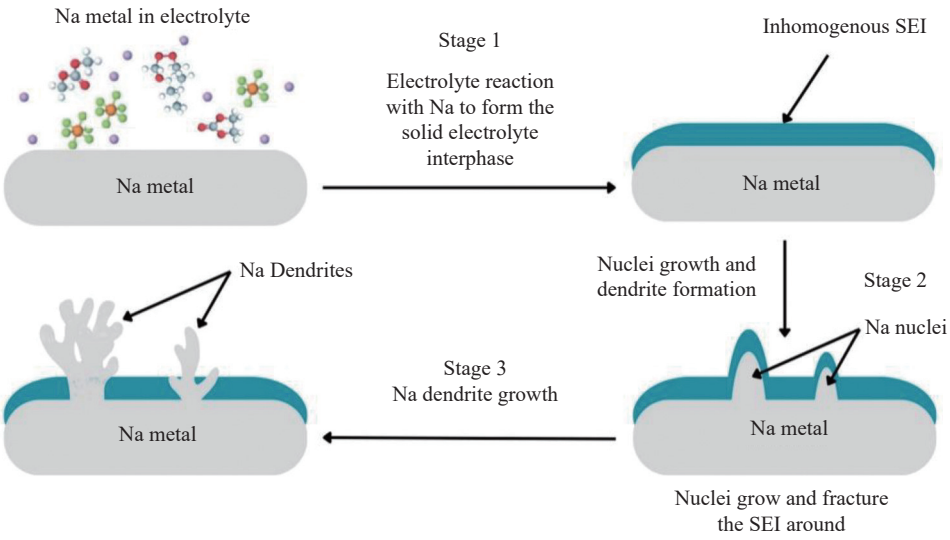

图 1　钠枝晶生长机理图

Fig. 1　Sodium dendrite growth mechanism diagram

共价有机框架 (COFs) 材料是一类新型的晶态多孔材料, 由轻质元素 (如 C、H、O、B、N 等) 构成的有机分子通过强共价键连接而形成二维或三维的网络结构, 具有骨架密度低、孔隙率高、孔道结构开放等结构特征[11-16]。最为重要的是, COFs 材料允许预先设计聚合物骨架和孔结构, 以构建高度有序的聚合物结构和规则排列的孔道结构, 可设计性较强, 其表面和骨架上的化学基团也可以进行修饰, 从而赋予其多种物理和化学性质[17, 18], 在气体储存[19-22]、吸附分离[23-26]、光电转化[27-30]、多相催化[31] 等功能应用中前景广阔。自 2005 年 Yaghi 小组[15] 报道首例 COFs 以来, 研究人员相继开发出了多种具有结构可调的 COFs 材料, 可作电池的正极、负极及隔膜材料等, 以提高电池的性能和安全性[32-37]。近年来, COFs 以其独特的孔隙结构、可调节的化学功能和良好的热稳定性[38], 已被初步用于钠金属电池负极保护中, 主要是作为准固态电解质、隔膜修饰层和负极界面层方面。基于此, 本文综述了 COFs 在钠金属电池负极保护中的最新进展, 通过深入探讨这些领域的创新研究, 揭示了 COFs 如何通过其独特的结构和化学功能性, 有效地解决钠金属电池面临的技术挑战。本文旨在为钠金属电池的研究和应用提供有价值的见解, 为未来能源存储技术的发展提供借鉴, 并展望其未来发展方向。

1 COFs 修饰隔膜改善钠金属电池负极

隔膜作为钠金属电池的重要组成部分，不仅可以隔离正负极防止短路，还能允许离子在电极间自由流动，为同时调节钠离子传输、SEI 形成和钠沉积/剥离行为提供了极大的可能性。目前，常见的隔膜有聚丙烯 (PP) 和玻璃纤维 (GF)，因良好的化学稳定性和低成本被广泛用于钠金属电池。然而，商业化隔膜均存在一些缺陷，如孔隙尺寸较大，阴阳离子均能穿过隔膜，导致电池容量在循环过程中迅速衰减。常见的解决策略是在隔膜上构建孔隙尺寸较小的功能修饰层或自支撑隔膜，以阻止阴离子的迁移，有效地分离阳离子和阴离子。然而，这种方法也面临渗透率和选择性的平衡。由于修饰后隔膜的致密性增加，钠离子的传输也会受到阻碍，从而增加了电池的内阻。因此，设计一种既能够阻止阴离子穿透，又能保证钠离子快速传输的选择性隔膜，是钠金属电池隔膜改性研究中的一个迫切需求。

Lee 小组[39] 通过黏结剂浆料法将 sp^2 碳-碳共轭 COFs(sp^2c-COFs) 粉末涂覆在玻璃板上，真空干燥后得到柔性、自支撑的 sp^2c-COF 薄膜作为钠金属电池隔膜，其厚度约为 18 μm，与商业化 PP 隔膜厚度接近图 2。研

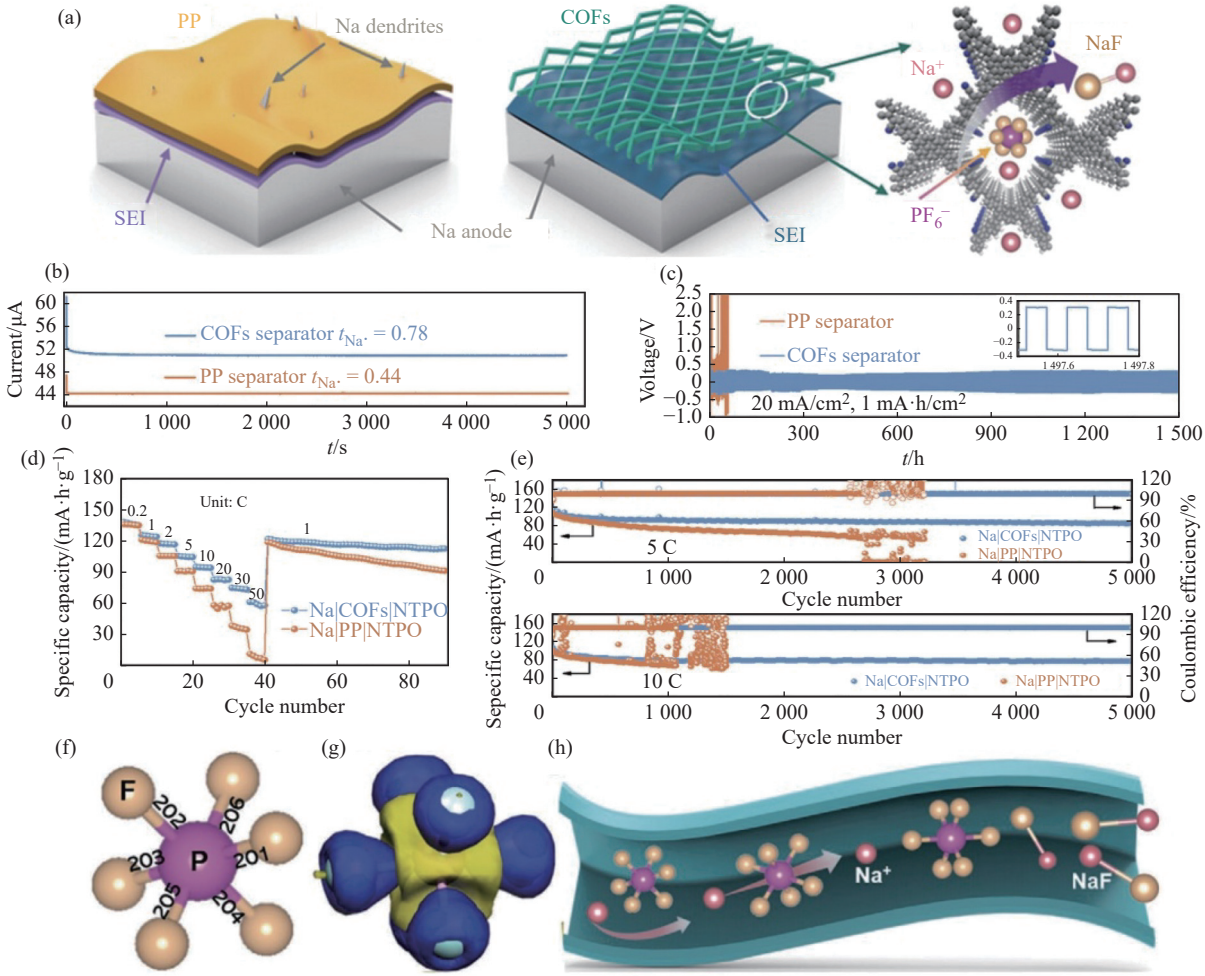

图 2 (a) COFs 作为钠金属电池隔膜的抑制枝晶示意图；(b) PP 和 COFs 隔膜的钠离子迁移数；(c) 含有 COFs 隔膜的对称电池在电流密度为 20 mA/cm² 时的循环性能；(d) 使用 COFs 隔膜的 $NaTi_2(PO_4)_3$ 钠金属全电池的倍率性能；(e) 使用 COFs 隔膜的 $NaTi_2(PO_4)_3$ 钠金属全电池在 5 C 和 10 C 下的循环稳定性；在 COFs 隔膜的影响下，PF_6^-中 (f) 键长和 (g) 电荷密度的变化 ((g) 中的黄色和蓝色分别代表电子的耗尽和积累)；(h) NaF 的形成过程示意图[39]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of COFs as separator in Na metal batteries to inhibit dendrites; (b) Na^+ transference number of PP and COFs separators; (c) Cycling performance of symmetric cells with COFs separators at a current density of 20 mA/cm²; (d) Rate performance of $NaTi_2(PO_4)_3$ based full cells with COFs separator; (e) Cycling stability of $NaTi_2(PO_4)_3$ based full cells with COFs separator at 5 C and 10 C; Changes in (f) bond length and (g) charge density in PF_6^- upon influences of the COFs separator (The yellow and blue colors in (g) represent electron depletion and accumulation, respectively); (h) Schematic illustration of the formation process of NaF[39]

究发现, sp^2c-COFs 隔膜可诱导电解质中的六氟磷酸根 (PF_6^-) 发生分解, 形成富含 NaF 的 SEI, 从而抑制钠枝晶的产生 (图 2(a))。同时, sp^2c-COFs 隔膜的钠离子迁移数 (0.78) 远大于传统 PP 隔膜 (0.44)(图 2(b)), 这主要得益于 COFs 中的规则孔道有利于钠离子的快速迁移。在 Na||Cu 半电池中, 2 mA/cm^2 的电流密度下使用 sp^2c-COFs 隔膜的半电池可以循环 1 000 圈, 平均库仑效率为 96%, 优于商用 PP 隔膜。在面容量均为 1 mA·h/cm^2 的 Na||Na 对称电池中, 该对称电池可以在 0.5 mA/cm^2 的电流密度下稳定循环 2 000 h, 且电压迟滞较小 (10 mV)。即使将电流密度提高到 20 mA/cm^2, 该电池仍可以稳定循环 1 500 h(图 2(c)), 且循环后的钠负极仍保持致密结构, 表明 sp^2c-COFs 隔膜有助于实现稳定的钠沉积/剥离循环。通过原位光镜以及离位扫描电子显微镜观察可得到证实。使用 sp^2c-COFs 隔膜组装的 $NaTi_2(PO_4)_3$||Na 全电池电压曲线在不同电流密度下具有相似的形状, 表明 COFs 隔膜即使在高倍率下也能促进可逆反应。在 50 C 高倍率下, 仍显示出高于 PP 隔膜的比容量 (图 2(d)), 且在 10 C 的高电流密度下可稳定循环 5 000 圈 (图 2(e)), 容量保持率为 72%。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 在 sp^2c-COFs 隔膜作用下, $NaPF_6$ 中的 P-F202 键和 P-F206 键长更长 (图 2(f)), 键能低易于断裂, 且 P 原子的畸变指数显著增长, 诱导 P—F 键极化。此外, 差分电荷也表明 COFs 隔膜的引入导致电子从 P 转移到 F(图 2(g)), 使 PF_6^-变得不稳定, 进而分解形成富含 NaF 的 SEI(图 2(h)), 循环后电极的 X 射线光电子能谱也证实了这一点。研究者通过使用 sp^2c-COFs 隔膜获得了无枝晶的钠金属电池负极, 为提高钠金属电池的安全性和循环稳定性提供了一种有效策略。

研究者们成功将 COFs 应用于抑制负极钠枝晶的形成, 而且在正极方面还解决了硫中钠离子的快速迁移问题以及抑制多硫化物的穿梭效应。Wang 小组[38] 在商用 GF 载体上通过界面聚合合成了厚度为 70 nm 的偶氮功能化的 COFs 薄膜 (Azo-TbTh, 图 3(a)), 并将其用作钠-硫电池隔膜 (图 3(b))。Azo-TbTh 的 COFs 孔壁上丰富的、定向排列的偶氮苯基团可利用氮原子的孤对电子与钠离子配位, 作为钠离子迁移的有效路径, 降低扩散势垒, 提高了钠离子迁移的速率 (图 3(c, d))。基于此, 具有亚纳米孔径的 Azo-TbTh 修饰隔膜表现出比纯 GF 隔膜更高的钠离子电导率 (6.9 mS/cm, GF 的钠离子电导率为 3.9 mS/cm) 和钠离子迁移数 (0.89, GF 的钠离子迁移数为 0.74)(图 3(e))。研究者还对比了不含偶氮苯基团的 ACOF-1 薄膜, 证明了偶氮苯基团的关键作用。接触角测试表明, Azo-TbTh 修饰后有利于电解液对隔膜的润湿; 同时 Zeta 电位结果显示, Azo-TbTh 修饰后, 隔膜表面电负性增加 (从 GF 的−5 mV 增加到−36 mV)。这是由于腙基团的给电子特性, 其增加的负电荷有助于通过静电排斥抑制多硫化物穿梭。循环伏安测试表明, 使用 Azo-TbTh 隔膜的电池的钠离子扩散系数比使用 GF 隔膜的电池高 3.4 倍, 表明离子扩散速率得到提升。此外, Azo-TbTh 隔膜具有良好的柔韧性。基于此, 采用 Azo-TbTh 隔膜的电池在高电流密度下的循环稳定性也很好, 如图 3(f) 所示, 在电流密度 1 C 条件下, 循环 1 000 次后的比容量为 524 mA·h/g, 每圈的平均衰减率为 0.036%。此外, 研究者还在贫电解液条件下测试了循环性能, 当电解液用量为 20 μL 时, 仍能运行 200 圈, 有利于提高全电池的能量密度。

上述 COFs 隔膜依然需要 GF 作为支撑载体。Lu 小组[40] 受人脑毛细血管维持脑稳态的启发, 开发了无需依托于 GF 的自支撑双层 COFs 基隔膜, 以孔隙 7.2 Å (1 Å=0.1 nm) 的 COFs 作为锚定基质, 原位自组装了含有羟基萘酚蓝 (HB) 和多壁碳纳米管 (CNT) 的复合层, 制备了一种仿生隔膜 (HB/CNT@COFs, 图 4(a)), 厚度为 1.5 μm。HB/CNT@COFs 隔膜的钠离子迁移数达到 0.78(图 4(b)), 主要由于其纳米通道中的磺酸根位点有利于钠离子的快速传导。所组装对称电池在 0.2 mA/cm^2 电流密度下可以循环 300 h, 且在 0.1～2 mA/cm^2 电流密度范围内显示出稳定的电压迟滞 (图 4(c)), 而使用 GF 隔膜的对称电池在 125 h 后就发生了短路。理论模拟表明含有磺酸基团的 HB 离子染料被嵌入在膜中, 可吸引带相反电荷的钠离子, 具有优异的离子筛分能力 (图 4(d))。同时, HB/CNT@COFs 隔膜表面带有负电荷, 可以通过纳米孔的空间位阻和化学静电排斥多硫化物离子。基于此, 以 HB/CNT@COFs 隔膜组装的钠-硫电池在 4 C 的电流密度下显示出 733.4 mA·h/g 的比容量, 且可以稳定循环 400 圈 (图 4(e))。此外, 当电解液的体积与硫的质量比 (E/S) 为 10 mL/g 时, 在 0.1 C 电流密度下循环 100 次后仍保持 922.3 mA·h/g 的比容量。

研究认为, 这种双层结构隔膜集成了三种功能成分 (离子分子、共价有机框架和碳纳米管), 实现了高效钠离子运输、抑制枝晶产生、防止多硫化物穿梭和及时转化多硫化物等多种功能, 充分利用了宿主骨架的高比表面积和客体分子的高导电性, 提高了钠-硫电池的性能。

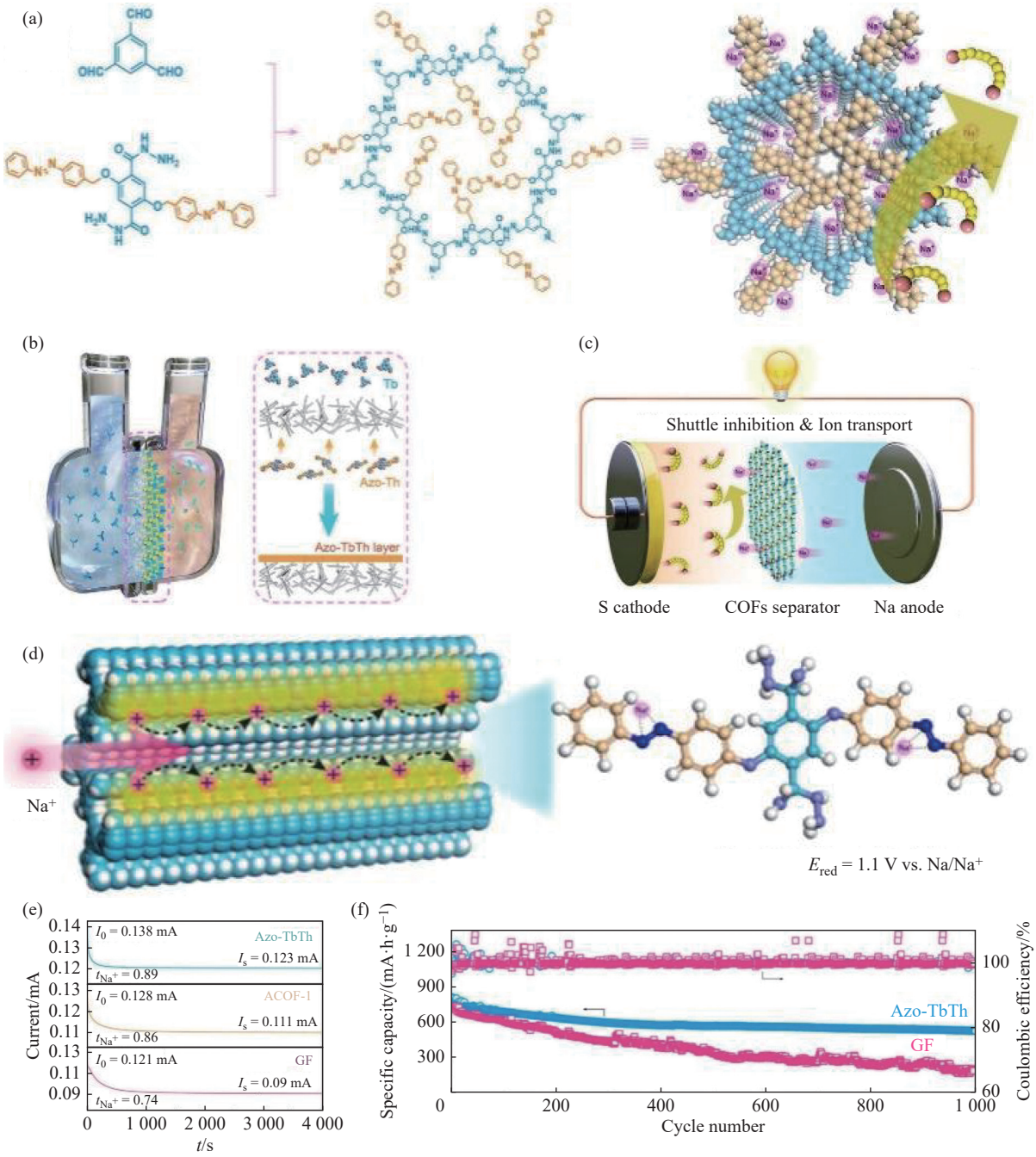

图 3 (a) 偶氮苯支链 COFs 的合成路线及 Na^+选择性迁移; (b) COFs 薄膜界面聚合示意图; (c) 钠-硫电池示意图; (d) 对 Azo-TbTh 隔膜内 Na^+快速迁移的机理理解; (e) 隔膜的钠离子迁移数; (f) Azo-TbTh 和 GF 电池在 1 C 下高达 1 000 次循环的循环性能[38]

Fig. 3 (a) Synthetic scheme of the azobenzene-branched COFs and selective transport of Na^+; (b) Synthetic illustration of the interfacial polymerization of COFs thin films; (c) Schematic diagram of sodium-sulfur battery; (d) Mechanistic understanding on the fast Na^+ migration within the Azo-TbTh separator; (e) Na^+ transference number of separators; (f) Cycle performance of Azo-TbTh and GF batteries up to 1 000 cycles at 1 C[38]

2 COFs 作准固态电解质改善钠负极

将 COFs 材料应用于隔膜修饰以稳定钠金属电池负极取得了一定进展, 但安全性仍需进一步提升。准固态电解质是一种介于液态和固态之间的电解质, 具有液态电解质的高离子传导率和良好的浸润性以及固态电解质的高安全性和宽电压窗口, 通常由固态框架与吸附其中的液态电解质组成, 因此既具有固体的力学性能, 又具备液体的高传输性能。同时, 准固态电解质具有宽的工作温度范围, 可以在低温或高温条件下正常

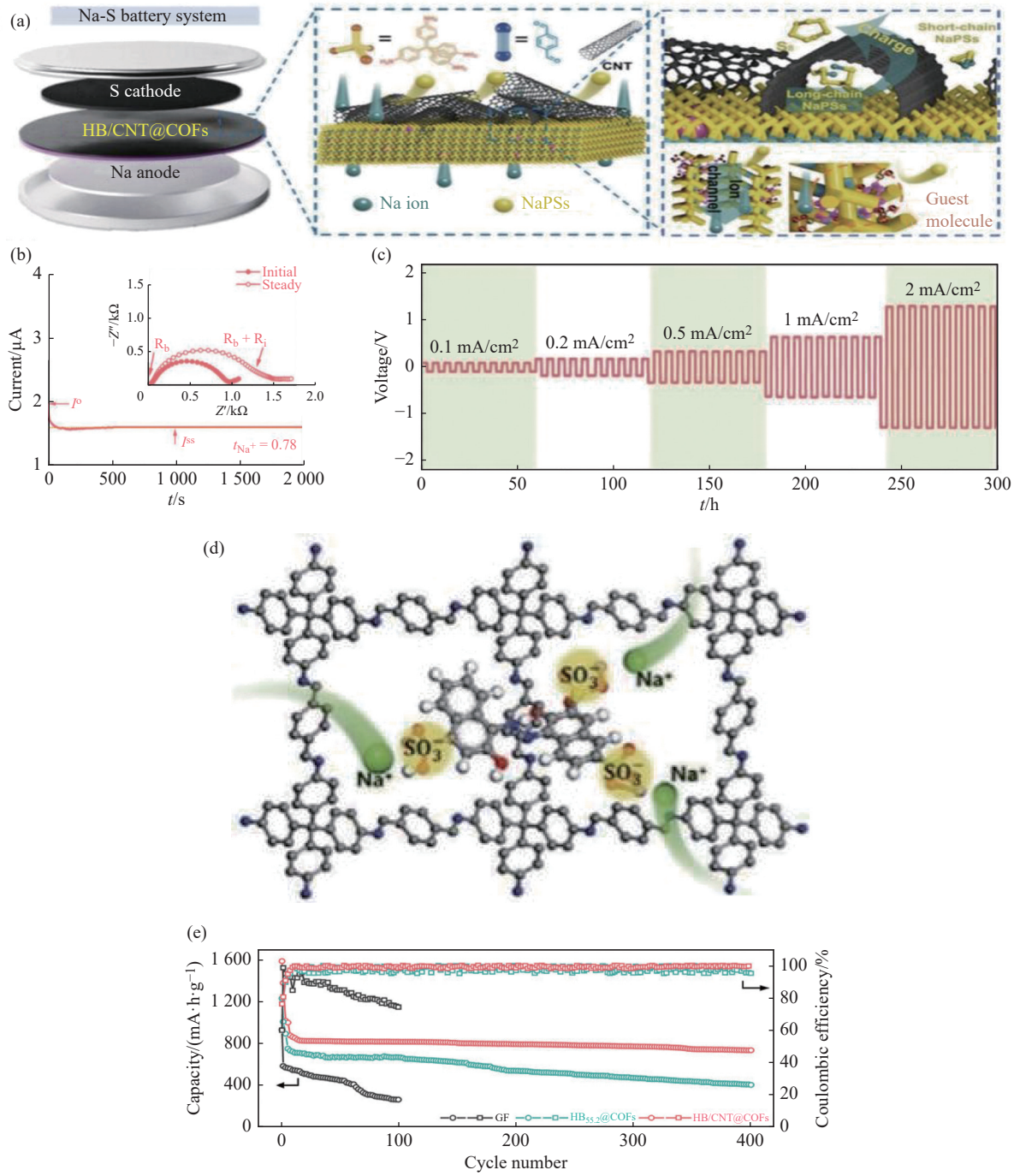

图 4　(a) HB/CNT@COFs 作为钠-硫电池隔膜, 选择性传输钠离子的示意图; (b) HB/CNT@COFs 隔膜的钠离子迁移数; (c) 具有 HB/CNT@COFs 隔膜的对称电池在不同电流密度下的电压分布; (d) 钠离子在孔隙中的转运示意图; (e) 不同隔膜在 4 C 下的循环性能[40]

Fig. 4　(a) Schematic diagram of HB/CNT@COFs used as a sodium-sulfur battery separator to selectively transport sodium ions; (b) Na^+ transference number of HB/CNT@COFs separator; (c) Voltage profiles of symmetric cell with HB/CNT@COFs separator at different current densities; (d) Schematic illustration of the transport of Na^+ in the pores; (e) Cycling performance of different separators at 4 C[40]

工作, 满足不同的应用需求。COFs 材料具有高度有序的孔道, 孔径尺寸可预先设计, 为钠离子的快速传输提供了良好的条件, 有助于提高离子电导率, 是固态钠离子导体的理想材料。此外, COFs 骨架可以通过化学修饰的方式, 将阴离子链段共价连接在其孔中, 进一步提升钠离子迁移数。

Sun 小组[41] 利用羧酸钠功能化聚芳醚共轭 COFs(NaOOC-COFs) 制备了准固态电解质 (图 5(a)), 其包含 10 μL 的 1 mol/L 六氟磷酸钠/碳酸丙烯电解液 ($NaPF_6$/PC) 以提高界面接触, NaOOC-COF 通过削弱电极与电解质之间的副反应, 从而抑制钠枝晶的生长。由醚键 (C—O—C) 连接的框架材料具有高化学稳定性, 且

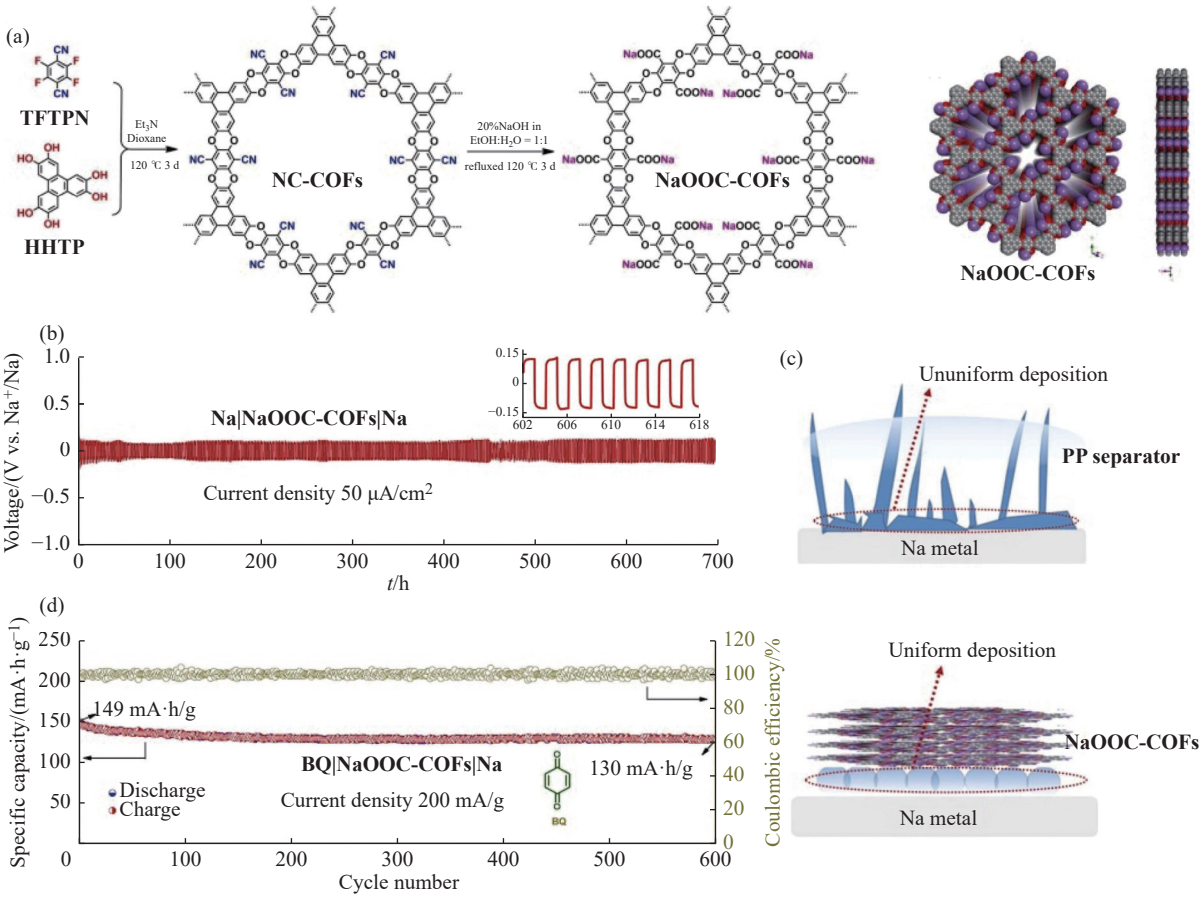

图 5 (a) NaOOC-COFs 的合成路线及结构示意图; (b) NaOOC-COFs 准固态钠金属对称电池在电流密度为 50 μA/cm^2 时的循环性能; (c) PP 隔膜和功能化的 NaOOC-COFs 钠沉积示意图; (d) NaOOC-COFs 准固态电池在电流密度为 200 mA/g 时的循环性能[41]

Fig. 5 (a) Synthetic route and structural schematic diagram of NaOOC-COFs; (b) Cycling performance of NaOOC-COFs quasi-solid symmetric cell at a current density of 50 μA/cm^2; (c) Schematic diagram of Na deposition by PP separator and functionalized NaOOC-COFs; (d) Cycling performance of NaOOC-COFs quasi-solid-state cell at a current density of 200 mA/g[41]

NaOOC-COFs 具有定向离子通道的阴离子骨架, 可以实现单离子的自由迁移, 钠离子的迁移数达到 0.9。NaOOC-COFs 的室温电导率可达 2.68×10^{-4} S/cm, 活化能也较低 (0.24 eV), 这是由于 COFs 中特殊的二维层状结构和一维离子通道, 有利于增加固态电解质中的钠离子含量, 提高钠离子的动力学行为, 进而提升钠离子传导。DFT 计算表明, NaOOC-COFs 的钠离子迁移路径主要沿轴向路径进行, 其中醚氧原子通过阳离子偶极子相互作用对钠离子的运动起到关键作用。基于此, 使用 NaOOC-COFs 的对称电池在 50 μA/cm^2 时可稳定循环 700 h(图 5(b)), 循环后的钠负极表面相对光滑, 说明 NaOOC-COFs 可以实现均匀、无枝晶的钠沉积 (图 5(c)), 这也通过离位扫描电子显微镜观察得到证实。以 1,4-苯醌作为正极、金属钠作为负极组装的准固体全电池, 当电流密度为 200 mA/g 时, 循环 600 次后, 容量保持率为 87.2%(图 5(d))。功能化聚芳醚共轭共价有机框架支撑的钠离子导体在钠负极保护中的成功应用, 为目前高性能固态单离子导体提供了新的研究思路。

Fan 课题组[42] 以细胞膜的生物离子通道为灵感, 设计了－COO$^-$修饰的 COFs(TPDBD) 作为钠离子准固态电解质, 该仿生膜内壁相邻的－COO$^-$基团与 COFs 内壁形成亚纳米通道 (6.7～11.6 Å)。Zeta 电位和 DFT 静电势计算结果显示, 富含－COO$^-$基团的 COFs 电负性位点较多, 有利于双三氟甲烷磺酰亚胺钠盐 (NaTFSI) 解离, 可有效吸附 Na$^+$, 并通过静电作用排斥 TFSI$^-$, 实现 Na$^+$的选择性传输, 使钠离子迁移数提高至 0.9, 室温电导率为 1.30×10^{-4} S/cm(图 6)。

采用分子动力学模拟研究 Na$^+$在仿生 COFs 准固态电解质中的传输机制, 由于 Na$^+$被吸附在亚纳米边缘区域, 而 TFSI$^-$被限制在 COFs 通道中心, 导致边缘区域的 Na$^+$扩散速率高于中心区域, 即仿生通道具有较高的 Na$^+$传导性能。这种 Na$^+$的局部分布和快速传导机制与细胞膜的 Na$^+$/K$^+$通道相似(图 6(a))。此外, 添加微量的碳酸亚丙酯溶剂可以提高电解质与电极界面的相容性, 同时由于亚纳米限域效应, 溶剂倾向于附着在

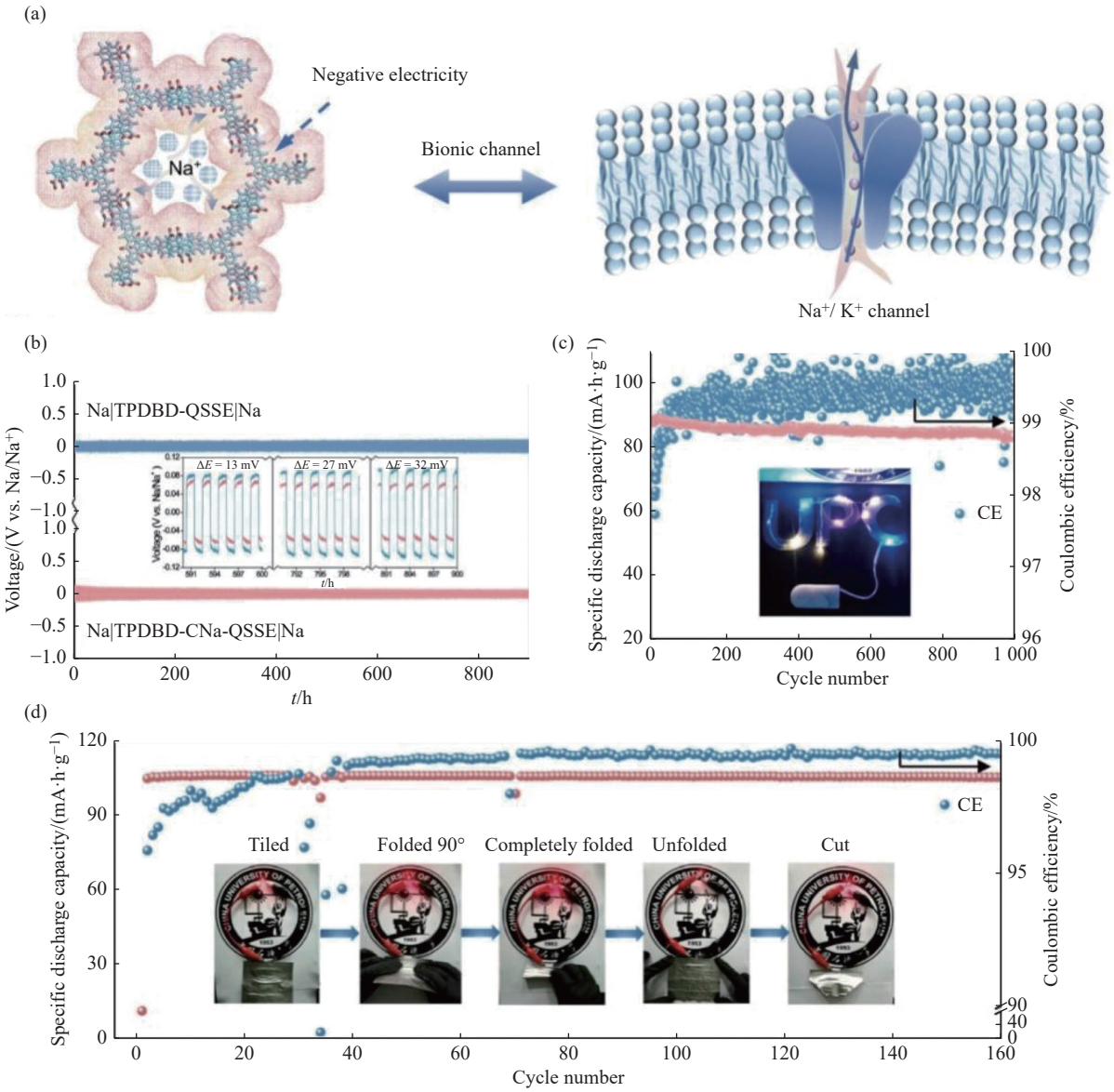

图 6　(a) TPDBD-CNa 中的仿生通道示意图; (b) 在电流密度为 0.01 mA/cm^2 和 (25±1) ℃ 的情况下进行 Na 沉积/剥离 900 h, 每次循环 2 h(插图显示沉积/剥离曲线); (c) Na|TPDBD-CNa-QSSE|NVP/C 电池在 60 mA/g 下的长周期稳定性 (插图显示了 10 个 2.5 V LED 的照片); (d) Na|TPDBD-CNa-QSSE|NVP/C 软包电池在 12 mA/g 下进行 160 个循环的循环性能 (插图照片显示了一个由 QSSE 软包电池供电的 LED 状态, 包括“平铺”、“折叠 90°”、“完全折叠”、“展开”和“切割”)[42]

Fig. 6　(a) Schematic of the biomimetic channel in TPDBD-CNa; (b) Na plating/stripping at a current density of 0.01 mA/cm^2 and (25±1) ℃ for 900 h, 2 h per cycle (inset shows plating/stripping curves); (c) Long-cycle stability of Na|TPDBD-CNa-QSSE|NVP/C cell at 60 mA/g (inset shows a photo of 10 LEDs (2.5 V)); (d) Cycling performance of Na|TPDBD-CNa-QSSE|NVP/C pouch cell at 12 mA/g for 160 cycles (inset photos show a LED powered by the QSSE pouch cell in different states of “Tiled”, “Folded 90°”, “Completely folded”, “Unfolded” and “Cut”)[42]

COFs 内部, 使准固态电解质难以被氧化或分解, 氧化稳定性可达 5.32 V, 从而增加了 Na^+传导性能和工作温度范围, 在−40 ℃ 的低温下仍具有 8.98×10^{-6} S/cm 的离子电导率。对称电池在 0.01 mA/cm^{2}的电流密度下可以稳定循环 900 h(图 6(b))。以碳掺杂的磷酸钒钠 (NVP) 为正极、金属钠为负极组装扣式全电池, 在 60 mA/g 的电流密度下, 1 000 次循环后比容量为 83. 5 mA·h/g, 且每圈的容量衰减率为 0.004 8%(图 6(c)), 表现出快速反应动力学和低电压极化。此外, 研究者还探究了全电池在更高电流密度 (120 mA/g) 和更低温度 (0 ℃) 下的循环性能。所制备的软包电池在 12 mA/g 的电流密度下循环 160 次后容量为 105.6 mA·h/g, 库仑效率为 99.5% (图 6(d))。同时, 这种仿生准固态电解质还具有阻燃性, 极大地提升了钠金属电池的安全性, 特定官能团修饰的 COFs 结构为钠离子传输提供了均匀的跳跃位点, 在固态钠电池领域显示出较大的应用潜力。

3 钠金属电池负极形核/载体设计

通过对隔膜和固态电解质的结构设计实现了钠金属电池性能提升，但仍然面临着一个严峻的挑战，即无法改变钠负极的电化学行为，导电金属钠能够以不可预测的形状沉积在基体上，初始阶段的不均匀形核会因空间电荷作用，引发不可控的枝晶生长。此外，由于钠金属的无载体特性，在充放电过程中体积变化较大。Xu 课题组[43]合成了共价三嗪框架(CTF)，进而提出了氟化 CTF (FCTF) 作为有机界面层 (图 7)。FCTF 的多

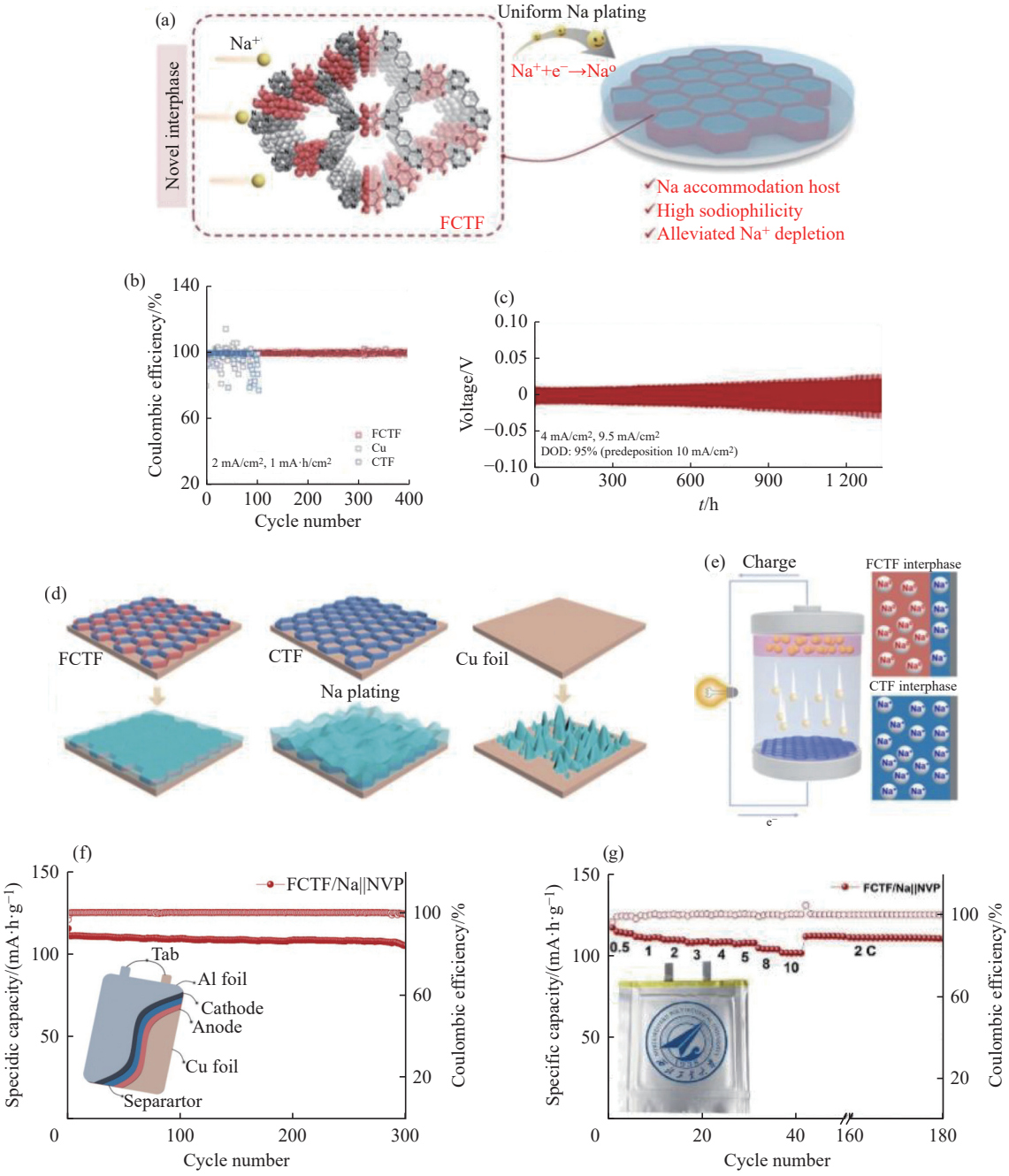

图 7 (a) 亲钠氟化多孔框架材料调控低钠离子消耗的钠沉积行为；(b) FCTF、CTF 和 Cu 在 2 mA/cm² 电流密度下的库仑效率；(c) 具有 95% DOD 的对称电池中 FCTF 的电压曲线；(d) 在 FCTF、CTF 和 Cu 电极上的钠沉积示意图；(e) FCTF、CTF 界面层在全电池中的储钠机理；FCTF/Na||NVP 软包电池在低 N/P 比 (1.5) 与高正极负载 (6.4 mg/cm²) 条件下的 (f) 循环性能及 (g) 倍率性能[43]

Fig. 7 (a) Sodiophilic fluorinated porous framework material regulates Na deposition behavior with low Na^+ consumption; (b) Coulombic efficiency of FCTF, CTF and Cu foil at 2 mA/cm²; (c) Voltage profile of FCTF in symmetric cell with 95% DOD; (d) Schematic of Na deposition on FCTF, CTF and Cu electrodes; (e) Sodium storage mechanism of FCTF and CTF interface layers in full cells; (f) Cycle performance and (g) rate performance of FCTF/Na||NVP pouch cell under low N/P ratio (1.5) and high-loading cathode (6.4 mg/cm²)[43]

孔结构中, 氟原子沿着孔道的边缘有序排列, 形成了高度亲钠的表面, 能够有效引导钠金属的均匀形核和生长, 并且有着极低的活性钠消耗 (图 7(a)), 解决了传统无机界面层存在的亲钠性与钠利用率之间的权衡矛盾, 实现了高钠利用率下钠金属电池的无枝晶、长循环。基于 DFT 理论计算结果表明, FCTF 中含氟功能基团对钠原子具有更高的吸附能, 显著增强了界面层的亲钠性, 降低了金属钠在电极表面的形核势垒 (9 mV), 并在 2 mA/cm^2 的电流密度下可以稳定循环 400 圈 (图 7(b))。使用 FCTF/Na 作为电极的对称电池, 当放电深度 (DOD) 为 25% 时, 能够稳定循环 2 600 h, 即使将 DOD 提高到 95%, 如图 7(c) 所示, 在 4 mA/cm^2 的电流密度和 9.5 mA·h/cm^2 的高容量下仍可运行 1 300 h, 更加说明了具有高界面稳定性和可逆性的无枝晶沉积。离位扫描电镜测试显示, 即使将钠的容量提升至 10 mA·h/cm^2, 电极表面也没有出现枝晶, 证明了 FCTF 中的氟原子能够有效调控钠的形核和沉积行为 (图 7(d))。循环伏安测试及 DFT 计算均显示 FCTF 的钠离子反应活性较弱, 且离位红外测试证明引入氟基团后三嗪环的钠离子反应活性被钝化, 使得骨架钠消耗量减少, 有利于提高钠沉积利用率。基于此, 以 NVP 为正极组装全电池, 其在负极没有预沉积钠金属的情况下, 即负极与正极的容量比值 (N/P) 为 0, 可以循环 400 圈, 每圈的容量衰减率为 0.11%。研究者发现, 在给定正极面容量下, 所有来源于正极的钠全部被不含氟的界面层消耗, 而 FCTF 中 75% (质量分数) 的钠可用于沉积, 提高了放电电压, 这也是首次将界面层的钠消耗量与全电池输出电压和容量相关联 (图 7(e, f)), 这对于提高电池的能量密度具有重大意义。如图 7(g) 所示, 所组装的软包电池在低 N/P 比 (1.5) 和 2 C 的电流密度下显示出 115 mA·h/g 的初始比容量, 300 次循环后容量保持率为 94.7%, 而且在 10 C 的高倍率下仍然能够稳定运行, 根据 FCTF、NVP 和沉积金属钠的总质量计算能量密度, 可以实现 325 W·h/kg 的能量密度。研究者通过分子结构设计, 构筑高亲钠的氟化孔道边缘, 有效调控金属钠的均匀成核, 避免枝晶生长, 且可降低活性钠消耗, 为实际应用中高性能钠金属电池的发展提供新的设计思路。

4　总结与展望

本文综述了 COFs 材料在钠金属电池负极保护中的研究进展, 主要论述了其在隔膜修饰层/自支撑隔膜、准固态电解质和钠负极结构设计方面的研究策略、作用机理和电化学性能 (表 1)。

表 1　COFs 材料应用于钠金属电池负极保护中的电化学性能

Table 1　Electrochemical properties of COFs materials used in sodium metal anode protection

Material	Current density/ (mA·cm^{-2})	Areal capacity/ (mA·h·g^{-1})	Cycling life/h	Na^+ transference number	Na^+ conductivity/ (mS·cm^{-1})	Reference
Azo-TbTh	/	/	/	0.89	6.9	[38]
sp^{2}c-COFs	20	1	1 500	0.78	/	[39]
HB/CNT@COFs	0.2	/	300	0.78	/	[40]
NaOOC-COFs	0.05	/	700	0.9	0.268	[41]
$-COO^-$ modified COFs	0.01	/	900	0.9	0.13	[42]
FCTF	4	9.5	1 300	/	1.28	[43]

研究者对 COFs 材料在孔结构和表面化学功能性调控等方面进行调控, 在实现无枝晶、快速钠离子传输以及高能量密度的钠金属电池方面取得了一定的进展, 但共价有机框架在钠金属电池负极保护方面仍存在诸多挑战:

(1) COFs 的结构和组成决定了其 Na^+传输的通道和选择性, 因此需要根据 Na^+的大小和电荷特征来设计 COFs, 以实现高效的 Na^+选择性传输并抑制钠枝晶的形成。

(2)COFs 的力学性能与其分子结构和晶体结构有关, 因此需要通过调节 COFs 的分子间和分子内的相互作用, 来提高其力学性能。此外, 通过引入柔性的链节或者桥连基团, 来增加 COFs 分子链的自由度, 从而提高其柔韧性。

(3) 对于功能化隔膜来说, 上述策略的基本机制大致分为选择性传输钠离子、均匀化钠离子通量和稳定

SEI, 虽然取得了一定的进展, 但仍存在一些问题, 比如定向钠离子沉积、防止尖端效应产生枝晶、保持隔膜的柔韧性等, 以满足未来的应用需求。对于准固态电解质, 应提高其在低温条件下的离子电导率、离子迁移数以及柔韧性, 尽可能地降低液体电解质的用量以及准固态电解质的厚度, 以实现能量密度的提升。对于钠金属电池负极载体而言, 应构建梯度亲钠形核位点以诱导金属钠自下而上进行沉积, 同时应该降低载体材料的钠离子消耗, 以提高钠利用率。

(4) 关于全电池的实用问题尚未解决, 尤其是大尺寸电池 (软包、柱状)、高低温性能探究、低 N/P 比、薄钠、贫电解液等, 均是未来的努力方向。

(5) 金属钠的反应活性较高, 导致钠负极界面表征存在很大难度, 需要先进的原位表征技术来揭示相关机制。

目前, 钠金属电池负极保护是碱金属电池研究的热点和难点, 仍处于探索研究阶段, 多数方法仍处于理论层面, COFs 作为一种新型的多孔材料, 具有广阔的应用前景, 其在隔膜、准固态电解质和负极界面层设计方面的策略还需要进一步探索, 需要综合考虑电化学、物理和材料等多方面的因素, 以获得高能量密度、长循环寿命和高安全性的钠金属电池。

参考文献:

[1] TIKEKAR M D, CHOUDHURY S, TU Z, ARCHER L A. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries [J]. Nature Energy, 2016, 1: 16114.

[2] 王秋舒, 元春华. 全球锂矿供应形势及我国资源安全保障建议 [J]. 中国矿业, 2019, 28(5): 1-6.
WANG Q S, YUAN C H. The global supply situation of lithium ore and suggestions on resources security in China [J]. China Mining Magazine, 2019, 28(5): 1-6.

[3] HIRSH H S, LI Y, TAN D H, ZHANG M, ZHAO E, MENG Y S. Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(32): 2001274.

[4] VAALMA C, BUCHHOLZ D, WEIL M, PASSERINI S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3: 18013.

[5] LEE B, PAEK E, MITLIN D, LEE S W. Sodium metal anodes: Emerging solutions to dendrite growth [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(8): 5416-5460.

[6] CAO R, MISHRA K, LI X, QIAN J, ENGELHARD M H, BOWDEN M E, HAN K S, MUELLER K T, HENDERSON W A, ZHANG J G. Enabling room temperature sodium metal batteries [J]. Nano Energy, 2016, 30: 825-830.

[7] TU N D K, PARK J, NA S, KIM K M, KWON T H, KO H, KANG S J. Co-solvent induced piezoelectric γ-phase nylon-11 separator for sodium metal battery [J]. Nano Energy, 2020, 70: 104501.

[8] SUN H, ZHU G, XU X, LIAO M, LI Y Y, ANGELL M, GU M, ZHU Y, HUNG W H, LI J. A safe and non-flammable sodium metal battery based on an ionic liquid electrolyte [J]. Nature Communications, 2019, 10: 3302.

[9] ZHU M, WANG G, LIU X, GUO B, XU G, HUANG Z, WU M, LIU H K, DOU S X, WU C. Dendrite-free sodium metal anodes enabled by a sodium benzenedithiolate-rich protection layer [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(16): 6596-6600.

[10] XU Z, GUO Z, MADHU R, XIE F, CHEN R, WANG J, TEBYETEKERWA M, HU Y S, TITIRICI M M. Homogenous metallic deposition regulated by defect-rich skeletons for sodium metal batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(12): 6381-6393.

[11] DIERCKS C S, YAGHI O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework [J]. Science, 2017, 355(6328): eaal1585.

[12] GARCIA J C, JUSTO J F, MACHADO W V M, ASSALI L V. Functionalized adamantane: Building blocks for nanostructure self-assembly [J]. Physical Review B, 2009, 80(12): 125421.

[13] KITAGAWA S, KITAURA R, NORO S I. Functional porous coordination polymers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(18): 2334-2375.

[14] JAMES S L. Metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2003, 34(5): 276-288.

[15] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, CHAE H K, EDDAOUDI M, KIM J. Reticular synthesis and the design of new materials [J]. Nature, 2003, 423: 705-714.

[16] TRANCHEMONTAGNE D J, MENDOZA-CORTES J L, O'KEEFFE M, YAGHI O M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1257-1283.

[17] 贺倩, 张崇, 李晓, 王雪, 牟攀, 蒋加兴. 芘基共轭微孔聚合物用于锂离子电池电极材料性能研究 [J]. 化学学报, 2018, 76(3): 202-208.
HE Q, ZHANG C, LI X, WANG X, MU P, JIANG J X. Pyrene-based conjugated microporous polymer as high performance electrode for lithium-ion batteries [J]. Acta Chemica Sinica, 2018, 76(3): 202-208.

[18] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, O'KEEFFE M, MATZGER A J, YAGHI O M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. Science, 2005, 310(5751): 1166-1170.

[19] CAO D, LAN J, WANG W, SMIT B. Lithium-doped 3D covalent organic frameworks: High-capacity hydrogen storage materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(26): 4730-4733.

[20] ZHANG W, CHEN L, DAI S, ZHAO C, MA C, WEI L, ZHU M, CHONG S Y, YANG H, LIU L. Reconstructed covalent organic frameworks [J]. Nature, 2022, 604: 72-79.

[21] ZENG Y, ZOU R, ZHAO Y. Covalent organic frameworks for CO_2 capture [J]. Advanced Materials, 2016, 28(15): 2855-2873.

[22] PATEL H A, JE S H, PARK J, JUNG Y, COSKUN A, YAVUZ C T. Directing the structural features of N_2-phobic nanoporous covalent organic polymers for CO_2 capture and separation [J]. Chemistry: A European Journal, 2014, 20(3): 772-780.

[23] YUSRAN Y, GUAN X, LI H, FANG Q, QIU S. Postsynthetic functionalization of covalent organic frameworks [J]. National Science Review, 2020, 7(1): 170-190.

[24] CHENG J, WU Y, ZHANG W, ZHANG J, WANG L, ZHOU M, FAN F, WU X, XU H. Fully conjugated 2D sp^2 carbon-linked covalent organic frameworks for photocatalytic overall water splitting [J]. Advanced Materials, 2023, 36(6): 2305313.

[25] HUANG N, CHEN X, KRISHNA R, JIANG D. Two-dimensional covalent organic frameworks for carbon dioxide capture through channel-wall functionalization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(10): 2986-2990.

[26] KANG C, ZHANG Z, KUSAKA S, NEGITA K, USADI A K, CALABRO D C, BAUGH L S, WANG Y, ZOU X, HUANG Z. Covalent organic framework atropisomers with multiple gas-triggered structural flexibilities [J]. Nature Materials, 2023, 22: 636-643.

[27] LU M, ZHANG M, LIU J, CHEN Y, LIAO J P, YANG M Y, CAI Y P, LI S L, LAN Y Q. Covalent organic framework based functional materials: Important catalysts for efficient CO_2 utilization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(15): e202200003.

[28] LUO T, GILMANOVA L, KASKEL S. Advances of MOFs and COFs for photocatalytic CO_2 reduction, H_2 evolution and organic redox transformations [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 490: 215210.

[29] ZHAO X, PANG H, HUANG D, LIU G, HU J, XIANG Y. Construction of ultrastable nonsubstituted quinoline-bridged covalent organic frameworks via rhodium-catalyzed dehydrogenative annulation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(41): e202208833.

[30] CHEN R, WANG Y, MA Y, MAL A, GAO X Y, GAO L, QIAO L, LI X B, WU L Z, WANG C. Rational design of isostructural 2D porphyrin-based covalent organic frameworks for tunable photocatalytic hydrogen evolution [J]. Nature Communications, 2021, 12: 1354.

[31] LU M, ZHANG M, LIU J, YU T Y, CHANG J N, SHANG L J, LI S L, LAN Y Q. Confining and highly dispersing single polyoxometalate clusters in covalent organic frameworks by covalent linkages for CO_2 photoreduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(4): 1861-1871.

[32] ROZYYEV V, THIRION D, ULLAH R, LEE J, JUNG M, OH H, ATILHAN M, YAVUZ C T. High-capacity methane storage in flexible alkane-linked porous aromatic network polymers [J]. Nature Energy, 2019, 4: 604-611.

[33] LIANG R R, JIANG S Y, RU H A, ZHAO X. Two-dimensional covalent organic frameworks with hierarchical porosity [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(12): 3920-3951.

[34] RODRíGUEZ-SAN-MIGUEL D, ZAMORA F. Processing of covalent organic frameworks: An ingredient for a material to succeed [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(16): 4375-4386.

[35] SUN T, XIE J, GUO W, LI D S, ZHANG Q. Covalent-organic frameworks: Advanced organic electrode materials for rechargeable batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(19): 1904199.

[36] XU F, YANG S, CHEN X, LIU Q, LI H, WANG H, WEI B, JIANG D. Energy-storage covalent organic frameworks: Improving performance via engineering polysulfide chains on walls [J]. Chemical Science, 2019, 10(23): 6001-6006.

[37] XU F, XU H, CHEN X, WU D, WU Y, LIU H, GU C, FU R, JIANG D. Radical covalent organic frameworks: A general strategy to immobilize open-accessible polyradicals for high-performance capacitive energy storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(23): 6814-6818.

[38] YIN C, LI Z, ZHAO D, YANG J, ZHANG Y, DU Y, WANG Y. Azo-branched covalent organic framework thin films as active separators for superior sodium-sulfur batteries [J]. ACS Nano, 2022, 16(9): 14178-14187.

[39] KANG T, SUN C, LI Y, SONG T, GUAN Z, TONG Z, NAN J, LEE C S. Dendrite-free sodium metal anodes via solid electrolyte interphase engineering with a covalent organic framework separator [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(15): 2204083.

[40] CHEN S, LIANG L, LI Y, WANG D, LU J, ZHAN X, HOU Y, ZHANG Q, LU J. Brain capillary-inspired self-assembled covalent organic framework membrane for sodium-sulfur battery separator [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(11): 2204334.

[41] ZHAO G, XU L, JIANG J, MEI Z, AN Q, LV P, YANG X, GUO H, SUN X. COFs-Based electrolyte accelerates the Na^+ diffusion and restrains dendrite growth in quasi-solid-state organic batteries [J]. Nano Energy, 2022, 92: 106756.

[42] YAN Y, LIU Z, WAN T, LI W, QIU Z, CHI C, HUANGFU C, WANG G, QI B, YAN Y. Bioinspired design of Na-ion conduction channels in covalent organic frameworks for quasi-solid-state sodium batteries [J]. Nature Communications, 2023, 14: 3066.

[43] ZHUANG R, ZHANG X, QU C, XU X, YANG J, YE Q, LIU Z, KASKEL S, XU F, WANG H. Fluorinated porous frameworks enable robust anode-less sodium metal batteries [J]. Science Advances, 2023, 9(39): eadh8060.

（责任编辑：王吉晶）