

磺酸功能性 COFs 材料的制备及其性能研究

王英姑¹, 李梅筠¹, 周航宇^{2, 3*}, 李震^{4*}

- (1. 南昌理工学院 智能建筑工程学院, 南昌 330044; 2. 中国安全生产科学研究院, 北京 100012;
3. 电化学能源消防安全联合创新应急管理部重点实验室, 北京 100012;
4. 华东交通大学 材料科学与工程学院, 南昌 330013)

摘要: 共价有机框架(COFs)材料具有无机材料的有序性和聚合物的灵活结构可设计性, 同时兼有良好的热稳定性和有序孔道结构, 在固态电解质材料领域展现出极大的应用潜力。已报道的磺酸功能性 COFs 材料具有强电负性、高电荷离域程度和优异的离子解离能力, 使得该类 COFs 材料备受关注。然而, 现有的磺酸功能性 COFs 材料结构单一, 在提升电解质性能方面极其受限, 阻碍了其在该领域的进一步发展。本研究首先制备含活性醛基锚定点的母体材料 TD-COF-60-CHO, 随后利用后修饰策略, 在 COFs 孔壁上引入磺酸功能性基团, 得到磺酸功能性材料 TD-COF-60-SO₃Li, 最后利用溶液浇筑法制备得到 COFs/PEO 复合电解质薄膜。结果表明, 复合电解质薄膜在 30 °C 下的锂离子电导率为 1.03×10^{-4} S/cm, 电化学窗口高达 5.26 V, 同时展现出良好的界面稳定性和抑制锂枝晶生长的能力, 在实际应用中展现出较大的应用潜力。

关键词: 共价有机框架; 后修饰策略; 磺酸基团; 复合电解质薄膜

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0143-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.015

近年来, 锂离子电池于便携式电子设备以及新能源汽车领域获得了广泛应用, 逐步成为主流的能量供给方式, 被视作缓解能源危机、降低对传统化石燃料依赖的关键解决方案^[1-2]。目前, 大多数锂离子电池在工作时主要以液态电解质为关键组成部分, 其存在易燃、易挥发等固有缺陷, 具有泄漏、起火甚至引发爆炸等安全隐患, 严重限制了锂离子电池的推广与使用^[3-5]。因此, 科研人员将研究重点转向具备本质安全性的固态电解质, 以推动实现高安全性、高能量密度的电化学储能^[6-7]。

目前, 已报道的固态电解质主要可划分为无机型、聚合物型和复合型三类电解质材料^[8-9]。其中, 无机型固态电解质根据化学组成, 主要分为氧化物型、硫化物型和卤化物型。氧化物型具有优异的化学稳定性和宽电化学窗口, 但界面阻抗较高及材料脆性大; 硫化物型的离子电导率可与液态电解质相媲美, 但对空气极为敏感, 易与水反应生成硫化氢, 存在较大的安全隐患; 卤化物型具有良好的热稳定性和高压适配性, 但其还原电位偏低, 易与锂金属负极发生反应, 导致电池失效^[10]。聚环氧乙烷(PEO)

收稿日期: 2025-12-23; 修改稿收到日期: 2026-01-15

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3008702); 应急管理部重点科技计划(2025EMST110301); 国家消防救援局科技计划(2024XFCX17); 江西省自然科学基金(20232BAB214031, 20242BAB25237)

第一作者简介: 王英姑(1990-), 女, 讲师, 研究方向为有机多孔材料功能应用研究。* 通讯作者, 周航宇, E-mail: kimyu26@163.com; 李震, E-mail: zhenli9084@163.com

引用本文: 王英姑, 李梅筠, 周航宇, 等. 磺酸功能性 COFs 材料的制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 143-152, 162.

Citation: Wang Y G, Li M J, Zhou H Y, *et al.* Preparation and performance investigation of sulfonate-functionalized COFs [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 143-152, 162.

是聚合物型固态电解质材料的典型代表,该材料具有优异的加工性、界面相容性及高安全性,使其在柔性电池和低成本储能系统中展现出独特的应用优势。尽管 PEO 型固态电解质室温下离子电导率低、电化学窗口窄等问题仍需解决,通过精心的分子设计、复合改性和界面工程等策略,其性能已得到显著提升^[11]。复合型通过结合无机物的高离子电导率和聚合物型的良好加工性,制备得到性能优异的电解质材料,但复合材料的分散均匀性和规模化制备仍面临着巨大的挑战^[8]。因此,开发具有高离子传导性能(室温下高于 10^{-4} S/cm)、宽电化学稳定窗口(大于 5.0 V)、优异的界面稳定性和良好的加工性能的新型固态电解质,对于该领域的发展具有重要意义。

共价有机框架材料(COFs)是一类由碳、氢、氮、氧和硫等轻质元素组成,通过共价键相连接的结晶型有机多孔聚合物,兼具无机物(有序排列和结构稳定性)和聚合物(灵活的化学结构可设计性)的优势,作为一种新兴材料在离子导体应用领域展现出极大潜力^[12-13]。其中,COFs 材料的有序孔道对锂离子传输具有非凡的意义,其不仅可为功能性分子提供宽广的修饰空间,亦可为离子传输提供特定路径^[14-16]。然而,目前已有报道的 COFs 材料大多呈现电中性结构,材料自身的离子解离能力欠佳,导致提升锂离子电导率受到极大限制。通过结构设计,将带有正电荷或负电荷的功能性基团引入 COFs 材料的孔道结构内,是提升 COFs 型固态电解质锂离子传导性能的有效策略^[17-19]。其中,磺酸阴离子基团通过共振效应将整个离子中心的电负性均匀地分布于氧原子上,其体系具有极强的电负性和较高的电荷离域程度,同时兼具优异的锂离子解离能力^[20]。此外,磺酸基团的结构较为简单,合成路径成熟且原料廉价易得,磺酸阴离子型 COFs 材料备受关注。Jeong 等^[21]首次报道了磺酸 TpPa-SO₃Li 材料用于研究 COFs 型固态电解质性能,室温下锂离子电导率为 2.70×10^{-5} S/cm,该工作为后续磺酸型 COFs 固态电解质材料的研究提供了指导思路。Li 等^[22]采用点击反应,通过后修饰策略将磺酸基团引入 COFs 孔道内,SD-COF-1 型电解质材料的锂离子电导率为 3.21×10^{-5} S/cm (20 °C)。Zhao 等^[23]调控 COFs 结构中磺酸基团的数量,探究阴离子中心密度对锂离子传导性能的影响,研究证明阴离子基团的密度越大,电解质材料的离子传导

性能越优异。Huang 等^[24]通过制备离子液体/TpPa-SO₃Li 复合材料电解质,得到室温下 1.32×10^{-3} S/cm 的优异锂离子传导性能。尽管现有的磺酸 COFs 型固态电解质材料已取得了一定的进展,但磺酸型 COFs 材料的选择与研究主要集中在 TpPa-SO₃Li 及其类似结构上,根本原因在于磺酸离子基团本身易于游离,受离子链段柔性较大的制约,磺酸离子基团较难引入或固定至 COFs 材料孔道内,致使磺酸型功能性 COFs 材料结构单一,未能充分发挥 COFs 材料在结构设计方面的优势,限制了该类电解质材料在性能优化和多样化应用方面的进一步提升。此外,当前 COFs 型固态电解质材料大多采用压片法制备(即在一定压力下直接压制 COFs 粉末),相较于薄膜型电解质,采用该方法制备的电解质材料厚度增加了一个数量级,进而导致内阻增大,界面稳定性下降等不利情况。Meng 等^[25]通过溶液浇筑法制备季铵阳离子 COFs/PEO 复合薄膜电解质材料,Li/PEO@ivCOF-1-Br 在 20 °C 下的锂离子电导率为 4.17×10^{-4} S/cm,该研究成果解决了传统 COFs 型电解质材料加工困难的问题,同时也为后续 COFs 电解质薄膜的研究提供了一定的指导思路。

针对以上问题,本研究首先采用三组分共缩聚策略构建含有醛基活性锚定点的母体 COFs 材料 TD-COF-60-CHO。随后利用后修饰策略中的希夫碱反应,将含有磺酸功能性基团的小分子 3-氨基丙烷磺酸引入至 COFs 材料的孔道内,制备得到新型磺酸功能性 COFs 材料 TD-COF-60-SO₃Li。最后,将该功能性 COFs 材料通过溶液浇筑法与 PEO 进行复合,制备得到 COFs/PEO 复合固态电解质薄膜。本研究所采用构建功能性 COFs 材料的方法,不仅为制备含活性锚定点的 COFs 材料提供了可靠的母体材料,而且可为得到功能化 COFs 材料提供了一条设计思路。

1 实验

1.1 实验材料

2,5-二羟基-1,4-苯二甲醛、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯、3',5'-二苯基联苯-4-胺、3-氨基丙烷磺酸、醋酸锂及其他常见的无机盐和有机溶剂,以上药品纯度均为分析纯,购自上海吉至科技有限公司;锂片、锂箔、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)和磷酸铁锂,纯度 99%,购自科路德试剂公司。

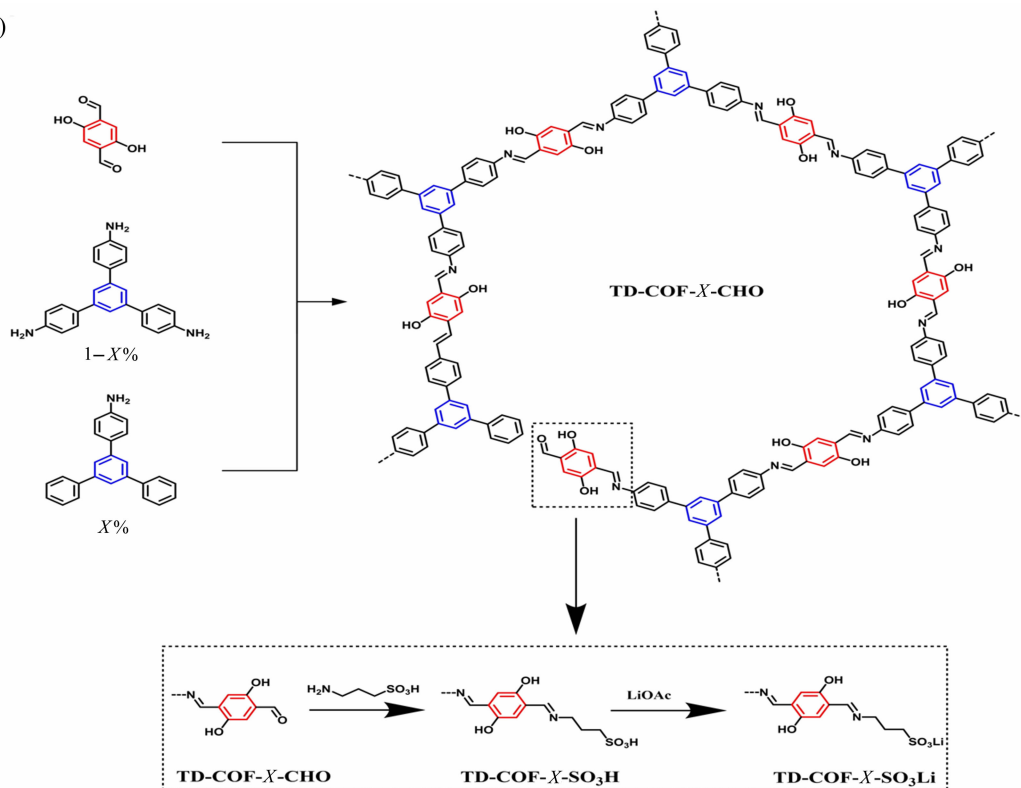
1.2 COFs 材料的制备

1.2.1 母体材料 TD-COF-60-CHO 的制备

根据课题组已报道的方法^[19]制备母体材料,结构单元用量依据结构单元中的反应位点进行计算(醛基官能团与氨基官能团物质的量为 3:2),计算得到醛基结构单元 2,5-二羟基-1,4-苯二甲醛 39.80 mg(0.24 mmol),氨基结构单元 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 22.49 mg(0.064 mmol)、3',5'-二苯基联苯-4-胺 30.86 mg(0.096 mmol),两种氨基结构单元合计 0.16 mmol,其中封端基结构单元的占比为氨基结构单元的 60%,故而将样品命名为 TD-

COF-60-CHO[X=60,如图 1(a)所示]。具体实验步骤如下:向 10 mL 玻璃管内加入 2,5-二羟基-1,4-苯二甲醛 39.80 mg(0.24 mmol),1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 22.49 mg(0.064 mmol),3',5'-二苯基联苯-4-胺 30.86 mg(0.096 mmol),并加入 1 mL 邻二氯苯、1 mL 正丁醇和 0.2 mL 6 mol/L 醋酸水溶液,超声 10 min 使反应单体混合均匀。随后,在液氮中进行冷冻,氮气-抽真空 3 次,并用火焰枪封管,将玻璃管置于 120 °C 烘箱内反应 72 h。反应结束后,使用四氢呋喃和丙酮分别清洗 3 次,烘干后得到黄色粉末 TD-COF-60-CHO,产率 88%。

(a)



(b)

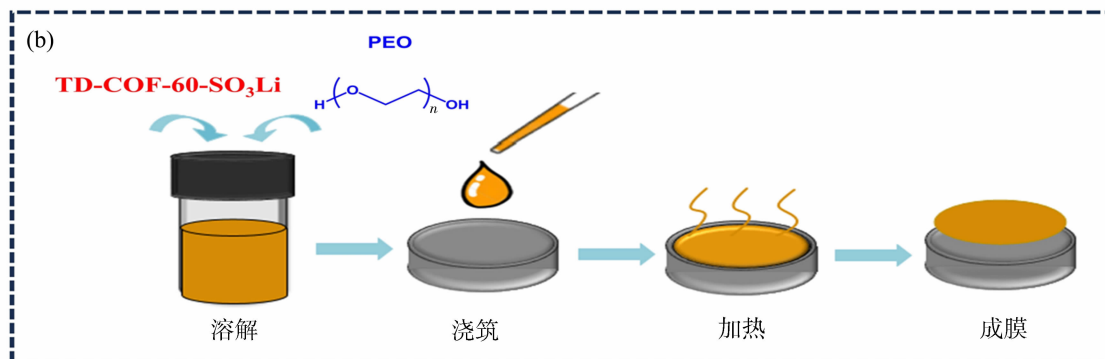


图1 COFs 材料(a)和 COFs/PEO 复合电解质薄膜(b)合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of COFs (a) and COFs/PEO composite electrolyte films (b)

1.2.2 功能性 COFs 材料 TD-COF-60-SO₃Li 的制备

利用母体材料 TD-COF-60-CHO 预留的活性醛基锚定点,采用后修饰法将功能性磺酸基团引入 COFs 孔道内,称取 TD-COF-60-CHO 材料 120.52 mg(0.1 mmol),3-氨基丙烷磺酸 16.70 mg(0.12 mmol),并加入 15 mL 的无水乙醇,混合均匀后,在 80 °C 下反应 12 h。反应结束后,用无水乙醇洗涤多次,烘干后得到黄色粉末 TD-COF-60-SO₃H,产率 88%。

随后,向玻璃瓶内加入 60 mg 的 TD-COF-60-SO₃H,15 mL 0.1 mol/L 醋酸锂水溶液,并在室温下搅拌 72 h。反应结束后,用去离子水和无水乙醇清洗干净,烘干后得到黄色粉末 TD-COF-60-SO₃Li,产率 92%。

1.3 COFs/PEO 复合固态电解质薄膜的制备及电池组装方法

1.3.1 复合固态电解质薄膜的制备

分别称取 PEO、TD-COF-60-SO₃Li 和 LiTFSI,质量比为 8:1:1(合计 200 mg),随后将上述药品溶解在 20 mL 乙腈中,混合均匀后,将混合溶液倒入至四氟乙烯蒸发皿中,制备得到薄膜[如图 1(b)所示],并将薄膜裁成圆片(直径 18 mm)放入手套箱内备用。

1.3.2 电池组装方法

在充满氩气氛围的手套箱内,将固态电解质薄膜装配为以下三种电池:Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe、Li/TD-COF-60-SO₃Li/Fe 和 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li 样品电池,分别测试锂离子电导率、电化学窗口和锂离子迁移数/界面稳定性,其中 Fe 表示不锈钢铁片,Li 表示锂金属圆片。此外,以未经修饰的 PEO 作为对比样品,使用同样的方法组装 Fe/PEO/Fe、Li/PEO/Fe 和 Li/PEO/Li 样品电池。同时,组装 Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP 电池,用于测试全电池的循环稳定性,其中 LFP 表示磷酸铁锂正极材料。

1.4 测试与表征方法

1.4.1 COFs 材料测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(Bruker 公司)对 COFs 材料的化学结构进行表征;采用粉末 X 射线衍射仪(Xenocs 公司)对 COFs 材料的结晶性进行表征;采用元素分析仪(ThermoFisher 公司)对 COFs 材料的化学组成进行表征;采用比表面积分析仪(Quan-

ta 公司)对 COFs 材料的孔结构特性进行表征;采用热重分析仪(TA 公司)对 COFs 材料的热稳定性进行表征;采用扫描电子显微镜(Hitachi 公司)对 COFs 材料的微观形貌进行表征。

1.4.2 电化学性能测试与表征

观察不同温度下薄膜的尺寸变化,对固态电解质薄膜的稳定性进行表征;采用电化学工作站(Donghua 公司)测试电解质材料的交流阻抗谱图,线性伏安扫描和恒电位极化测试用于表征和计算电解质材料的锂离子电导率、电化学窗口和锂离子迁移数。其中,锂离子电导率使用式(1)进行计算,锂离子迁移数使用式(2)进行计算。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

式中: σ 为锂离子电导率,S/cm; L 为电解质薄膜材料厚度,cm; R 为阻抗, Ω ; S 为样品横截面积,cm²。

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (2)$$

式中: t_{Li^+} 为锂离子迁移数; I_0 为初始状态下的电流, μA ; R_0 为初始状态下的阻抗, Ω ; I_s 为稳定状态下的电流, μA ; R_s 为稳定状态下的阻抗, Ω ; V 为极化电压,10 mV。

采用新威电池测试仪(Neware 公司)对锂对称电池进行循环充放电测试,用于表征界面稳定性和抑制锂枝晶生长能力。采用新威电池测试仪对全电池进行循环稳定性测试,用于表征锂离子电池的循环稳定性,测试条件:60 °C,测试电压 2.5~4.0 V,充电倍率 0.2 C。

2 结果与讨论

2.1 COFs 材料结构表征与分析

2.1.1 傅里叶红外光谱结果分析

图 2 为母体 TD-COF-60-CHO 材料和磺酸功能性 TD-COF-60-SO₃Li 的红外光谱图。由图 2 可得,在 1 618 cm⁻¹ 附近处为 COFs 材料特征连接键亚胺键的伸缩振动峰,表明母体材料在溶剂热条件下缩合反应成功进行,同时经过后修饰反应后,功能性材料的亚胺键未被破坏,骨架未发生坍塌,材料具有良好的结构稳定性。此外,对比母体材料和功能性 COFs 材料特征键亚胺键的出峰位置,TD-COF-60-SO₃Li 的亚胺键往高波数方向发生了偏移。可能原因是亚胺键作为极性共价键,其碳原子带部分正电荷,氮原子带部分负电荷,经过后修饰反

应,磺酸基团被成功引入 COFs 材料的孔道内,磺酸根负电荷会与亚胺键的碳原子产生静电吸引(离子-偶极相互作用),这种作用会显著改变亚胺键的电子云分布。随后,亚胺键的 π 电子会向磺酸基团方向偏移,导致亚胺键的键能升高,亚胺键刚性得以增强,从而导致振动吸收峰波数的升高。对比母体材料与功能性材料,TD-COF-60-SO₃Li 在 1 015 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹ 处出现了磺酸基团 O=S=O 的特征伸缩振动峰,说明磺酸基团成功引入至 COFs 材料的孔道内。

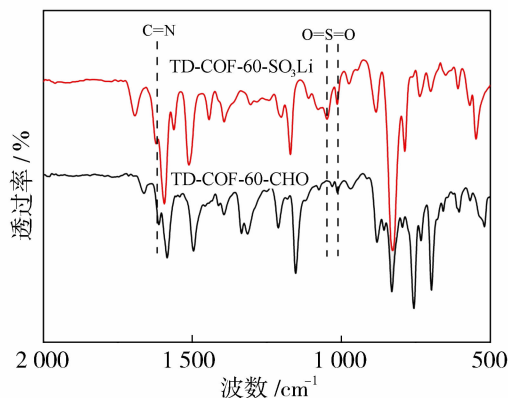


图 2 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of TD-COF-60-CHO and TD-COF-60-SO₃Li

2.1.2 XRD 结果分析

采用粉末 X 射线衍射仪对 COFs 材料的结晶性进行表征,具体结果详见图 3。母体 TD-COF-60-CHO 材料在 2.72°、4.78°、5.56°、7.38° 和 9.44° 处出现了 5 个衍射峰,分别对应为六方晶系中的 (100)、(110)、(200)、(210) 和 (220) 晶面。在 2.72° 位置处,观察到极强的衍射峰,说明母体材料是一类高度有序的微晶材料。同时,为进一步对 COFs 材料的空间排列方式和晶体结构进行分析,选取 AA 和 AB 堆积方式进行模拟并与母体材料的实验数据

进行比对^[26]。结果表明,母体材料通过 AA 堆积模式的排列方式在空间进行堆叠,与 AB 堆积的排列存在较大的差异。此外,经过后修饰反应后,TD-COF-60-SO₃Li 材料的衍射峰强度相较于母体材料有所下降,但仍具有良好的结晶性,且其空间排列方式未发生改变,通过 AA 堆积空间排列方式进行排列。

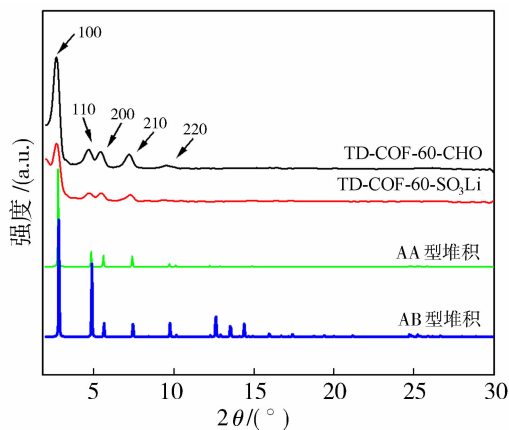


图 3 TD-COF-60-CHO、TD-COF-60-SO₃Li、AA 堆积、AB 堆积的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of TD-COF-60-CHO, TD-COF-60-SO₃Li, AA stacking and AB stacking

2.1.3 元素分析结果分析

通过对母体/功能性 COFs 材料进行元素分析测试,进一步验证材料的化学结构与组成。由表 1 可得,母体材料中 C、N 和 H 元素的理论值与实验值较为接近,说明母体材料经过缩合反应后,生成了目标产物且无明显的副反应发生,COFs 材料的纯度较高。在功能性 COFs 材料中可检测到 S 元素且理论值与实际值较为接近,该元素为磺酸功能基团的特征元素,表明后修饰反应的成功进行,反应充分,间接说明磺酸功能性基团被成功引入至 COFs 材料的孔道内,该结果与红外光谱数据相吻合。

表 1 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的元素分析

Table 1 Elemental analysis of TD-COF-60-CHO and TD-COF-60-SO₃Li

样品	元素原子占比/%				备注
	C	N	H	S	
TD-COF-60-CHO	82.22	3.90	4.91	—	理论值
	81.64	3.97	5.05	—	实际值
TD-COF-60-SO ₃ Li	75.06	4.88	4.90	3.46	理论值
	74.59	4.64	4.73	3.28	实际值

注:“—”表示样品中无此元素。

2.1.4 孔结构特性结果分析

对母体/功能性 COFs 材料进行氮气吸脱附测试,用于表征材料的孔结构特性。由图 4(a)可得,母体/功能性 COFs 材料在低压区 $p/p_0 < 0.1$,呈现出快速吸附行为,随后在 $0.15 < p/p_0 < 0.25$ 之间表现出陡峭的增长台阶趋势,在 $0.4 < p/p_0 < 0.9$ 区间内吸附量缓慢上升,该吸附行为曲线为 IV 型吸附等温曲线,表明材料具有明显的介孔特性。根据 BET 多分子层吸附公式,计算得到 TD-COF-60-

CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的比表面积分别为 1 448 cm²/g 和 1 063 cm²/g。根据非局部密度泛函理论(NLDFT)模型,计算得到 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的孔径分布为 3.26 nm,总孔容分别为 1.45 cm³/g 和 0.86 cm³/g,对应为介孔孔径[图 4(b)],该结果与吸附等温线的结果相吻合。相较于母体材料,TD-COF-60-SO₃Li 的比表面积和总孔容呈现明显的下降趋势,可能原因是功能性基团的引入,导致孔道结构出现部分堵塞的情况。

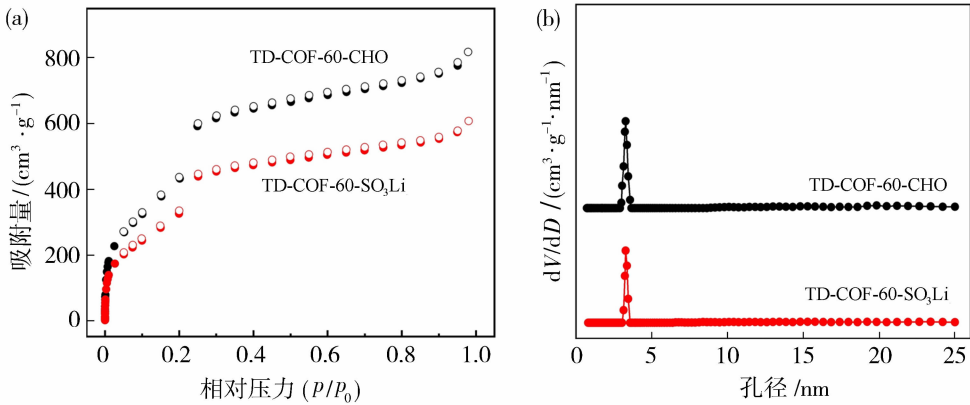


图 4 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的氮气吸脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)
Fig. 4 Nitrogen-sorption isotherm curves (a) and pore size distribution curves (b) of TD-COF-60-CHO and TD-COF-60-SO₃Li

2.1.5 热稳定性结果分析

图 5 为母体/功能性 COFs 材料的热重曲线图,由图可得,COFs 材料在功能化修饰前后均具有良好的热稳定性,材料在 300 °C 之前无明显的热失重行为,说明功能性 COFs 材料可在高温环境下安全地工作。

2.1.6 微观形貌结果分析

COFs 材料的微观形貌通过扫描电镜(SEM)进行表征与分析,具体微观形貌详见图 6。由图可得,功能化修饰前后的样品 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 呈现出相似的微观形貌,均表现出层状堆积形貌。

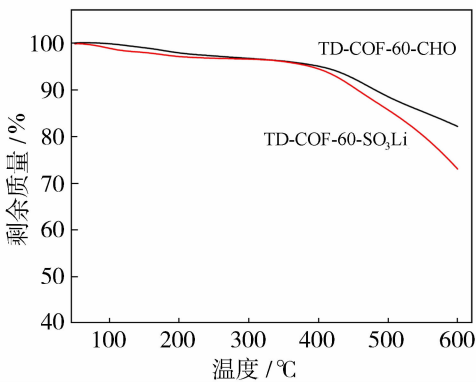


图 5 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of TD-COF-60-CHO and TD-COF-60-SO₃Li

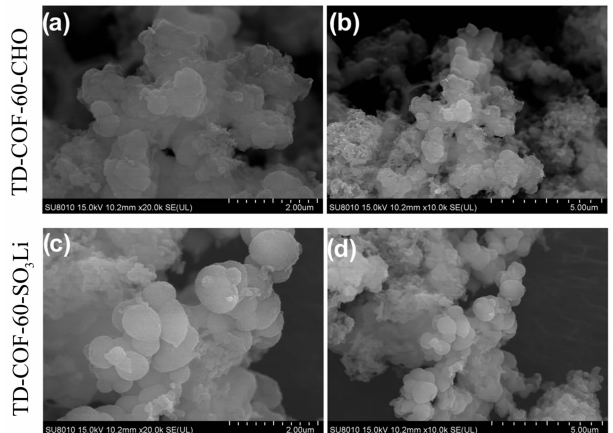


图 6 TD-COF-60-CHO 和 TD-COF-60-SO₃Li 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of TD-COF-60-CHO and TD-COF-60-SO₃Li

2.2 电化学性能表征与分析

2.2.1 薄膜稳定性结果分析

将制备好的固态电解质薄膜裁成圆片,并进行薄膜的弯曲性能和热收缩稳定性的测试。由图 7 (a)可得,薄膜具有良好的可弯曲性,展现出优异的柔顺性。通过将薄膜在不同温度下进行静置后,观察薄膜的尺寸大小及热收缩性能,验证薄膜是否具备在高温下进行工作的能力。由图 7(b)可得,通过持续升温,从 30 至 120 °C,薄膜未发生明显的热收

缩行为,表明薄膜具有良好的热稳定性,可在高温环境下安全使用。

2.2.2 锂离子电导率结果分析

采用电化学工作站对 Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe 电池进行电化学阻抗(EIS)测试,计算得到电池阻抗[图 8(a)],并利用式(1)计算电解质材料的锂离子电导率。由图 8(a)可得,升高温度,电池内部的阻抗值逐渐降低,表现出明显的 Arrhenius 行为,计算得到电解质材料的锂离子电导率为

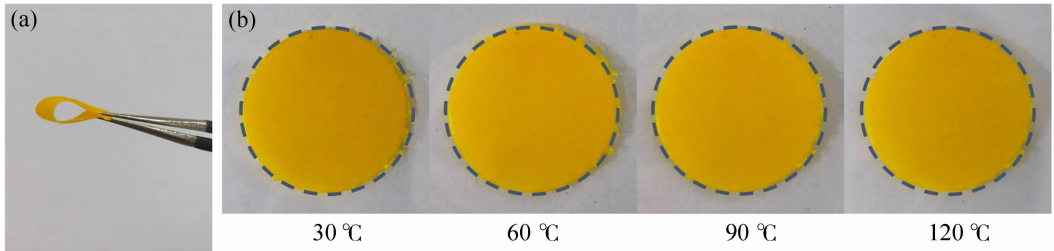


图 7 电解质薄膜的可弯曲性照片(a)和不同温度下膜的稳定性宏观照片(b)

Fig. 7 Photographs of the flexibility of the electrolyte film (a) and macroscopic photographs of the stability of the film at different temperatures (b)

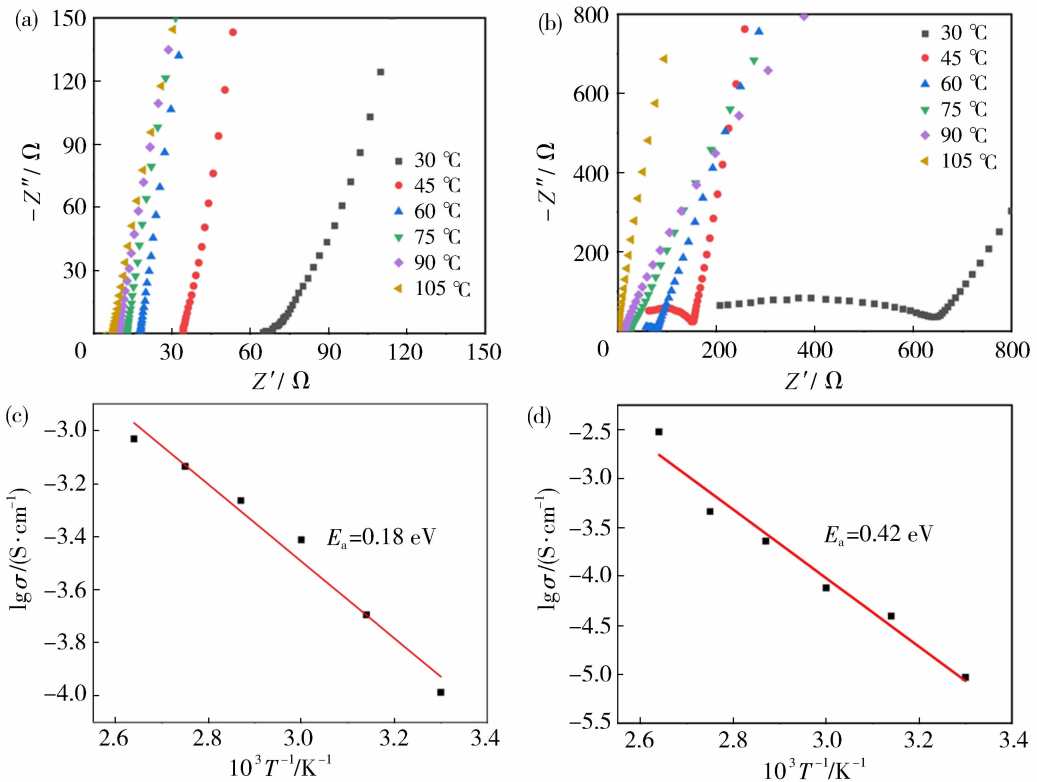


图 8 Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe(a)和 Fe/PEO/Fe(b)的 EIS 谱图;

Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe(c)和 Fe/PEO/Fe(d)离子电导率的阿伦尼乌斯图

Fig. 8 EIS spectra of Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe (a) and Fe/PEO/Fe (b);

Arrhenius plot of ionic conductivity of Fe/TD-COF-60-SO₃Li/Fe (c) and Fe/PEO/Fe (d)

1. 03×10^{-4} S/cm (30 °C)、2. 02×10^{-4} S/cm (45 °C)、3. 87×10^{-4} S/cm (60 °C)、5. 45×10^{-4} S/cm (75 °C)、7. 33×10^{-4} S/cm (90 °C) 和 9. 29×10^{-4} S/cm (105 °C)。相较于未经修饰的 PEO 型固态电解质在 30 °C 下的锂离子电导率为 9.32×10^{-6} S/cm [图 8(b)], TD-COF-60-SO₃Li 型固态电解质的锂离子电导率得到大幅提升, 约提升了 1 个数量级, 可能原因是 COFs 材料的有序通道为锂离子传输提供了明确的迁移路径, 且孔道内的磺酸基团具有优异的锂离子解离能力。此外, 通过线性拟合 [图 8(c)], 计算得到电解质材料的活化能为 0.18 eV, 显著低于未经修饰的 PEO 型固态电解质的活化能 [0.42 eV, 图 8(d)], 较低的活化能说明锂离子迁移所需克服的能垒值低, 锂离子可在 COFs 材料的孔道内进行快速迁移。

2.2.3 电化学窗口结果分析

采用线性扫描伏安法 (LSV) 对 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Fe 电池测试电解质材料的电化学窗口, 判断该材料是否具备在高压条件下进行工作的潜力。由图 9 可得, 电解质材料的分解电压为 5.26 V, 与未经修饰的 PEO 型电解质材料 (4.30 V) 对比, 具有更宽的电化学窗口, 可适配高压正极材料的应用。

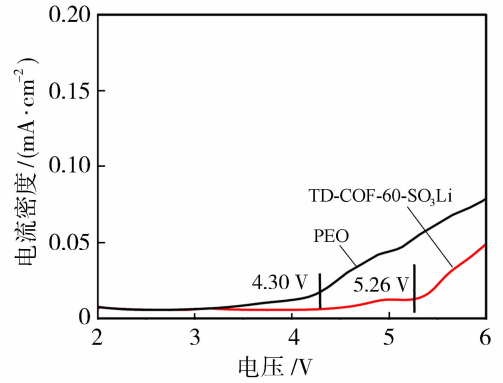


图 9 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Fe 和 Li/PEO/Fe 的 LSV 曲线

Fig. 9 LSV curves of Li/TD-COF-60-SO₃Li/Fe and Li/PEO/Fe

2.2.4 锂离子迁移数结果分析

采用恒电位极化法对 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li 电池进行测试 (ΔV 为 10 mV), 并结合式 (2) 计算锂离子迁移数。由图 10(a) 计算得到电解质材料的锂离子迁移数为 0.64, 与未经修饰的 PEO 型电解质材料 [0.26, 图 10(b)] 对比, 迁移数显著提升, 说明该电解质在电池应用中更具优势, 可有效缓解电池在充放电过程中的极化行为, 并构建更稳定的固态电解质界面。

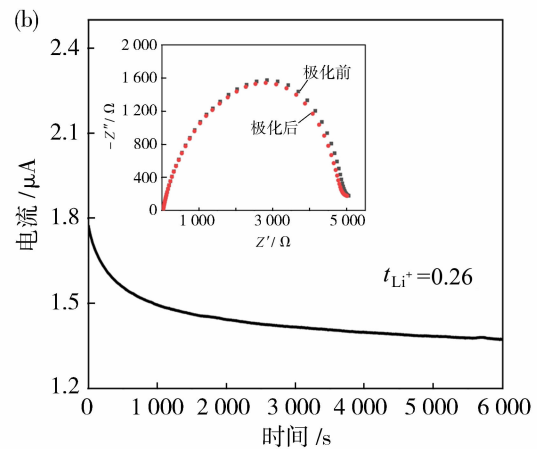
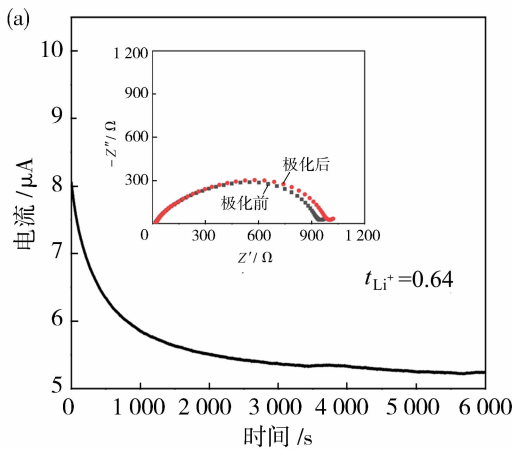


图 10 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li(a) 和 Li/PEO/Li(b) 的时间电流曲线 (内插图: 极化前后的 EIS 谱图)

Fig. 10 Time-current curves of Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li (a) and Li/PEO/Li (b)

(inset: EIS spectra before and after polarization)

2.2.5 界面稳定性和抑制锂枝晶生长能力结果分析

通过测试 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li 电池的充放电电压时间曲线 (测试电流密度为 0.10 mA/cm²), 验证电池的界面稳定性和抑制锂枝晶生长的

能力。由图 11 可得, 电池在 300 h 内的充放电循环测试过程中, 电压波动小且稳定, 表明电解质材料与锂金属之间具有优异的界面稳定性, 可有效地抑制锂枝晶生长。

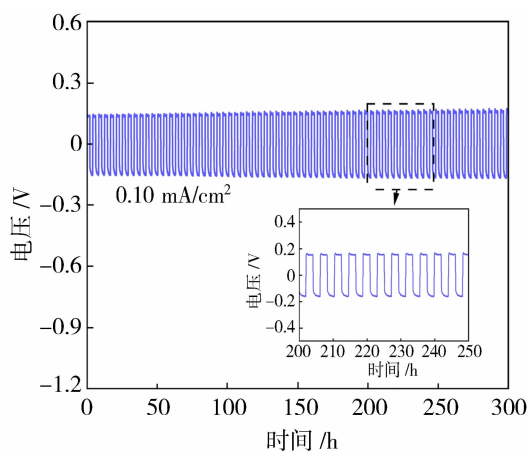


图 11 Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li 的电压时间曲线
(内置图:200~250 h 电压时间曲线放大图)

Fig. 11 Voltage-time curves of Li/TD-COF-60-SO₃Li/Li
[inset: amplified voltage-time curves (200~250 h)]

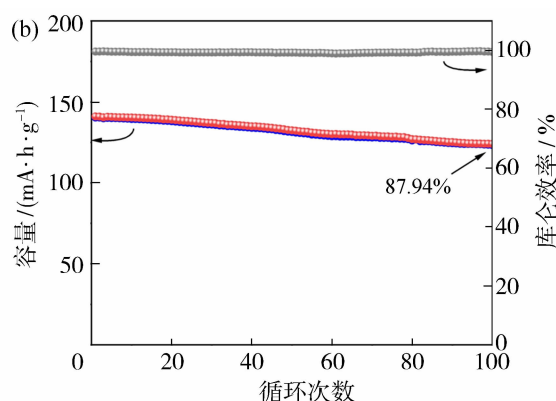
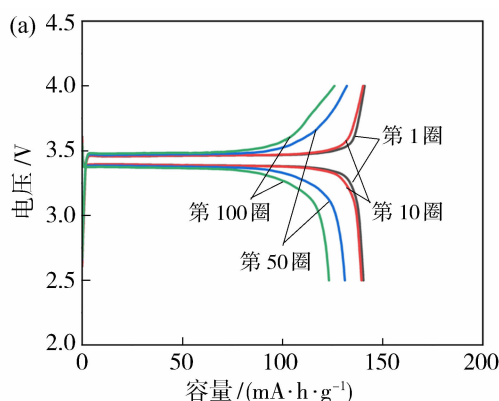


图 12 60 °C 下 Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP 的充放电曲线(0.2 C)(a);
60 °C 下 Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP 的循环稳定性(0.2 C,100 圈)(b)

Fig. 12 Charge-discharge curves of Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP at 0.2 C under 60 °C (a);
cycling stability performance of Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP at 0.2 C for 100 cycles under 60 °C (b)

3 结论

本研究通过设计含醛基活性锚定点的母体材料,利用后修饰策略制备磺酸功能性 TD-COF-60-SO₃Li 材料,随后通过溶液浇筑法与 PEO 进行复合,得到 COFs/PEO 复合固态电解质薄膜。制备得到的电解质薄膜材料在 30 °C 下的锂离子电导率高达 1.03×10^{-4} S/cm,锂离子迁移数为 0.64,电化学稳定窗口提升至 5.26 V,同时表现出优异的界面稳定性和抑制锂枝晶生长的能力。相较于 PEO 型固态电解质材料,COFs/PEO 复合固态电解质薄膜呈现出实际应用潜力。该研究不仅为构建新型磺酸功能性 COFs 材料提供了设计方案,也为开发高性能

2.2.6 全电池循环性能结果分析

为进一步探究固态电解质材料的应用潜力,将其作为固态锂离子电池的核心部件,以磷酸铁锂(LFP)为正极材料,锂金属为负极材料,组装锂离子电池(Li/TD-COF-60-SO₃Li/LFP)。锂电池的性能测试条件如下:测试温度 60 °C,电压窗口 2.5~4.0 V,充电倍率 0.2 C(1 C = 168 mA·h/g)。图 12(a)为锂离子电池的充放电曲线,在放电过程中,可观察到在 3.40 V 位置处有一个明显的放电平台,该位置正好对应为 LFP 型锂电池的放电平台。锂电池的初始放电容量为 141.0 mA·h/g,在 100 圈循环后容量保持率为 87.94%,展现出稳定的循环性能[图 12(b)]。此外,电池循环过程中库仑效率达到 99.5%,说明在电池的循环过程中电解质与电极之间没有发生副反应。

复合固态电解质材料提供了指导思路。

参考文献:

- [1] Janek J, Zeier W G. Challenges in speeding up solid-state battery development[J]. Nat Energy, 2023, 8(3): 230-240.
- [2] Sahu A K, Varadwaj K S K, Nayak S K, et al. Single-ion conducting polymer electrolyte: A promising electrolyte formulation to extend the lifespans of LMBs[J]. Nano Energy, 2024, 122: 109261.
- [3] 孟晓宇, 鹿钟麟, 彭路漫, 等. COF 改性聚酰亚胺纳米纤维/PFSA 复合质子交换膜研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 35-43.
- [4] 房庭旭, 逢博, 崔福军, 等. 高分散 COF 基离子传导

- 膜提高全钒液流电池性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 95-102, 113.
- [5] 丁青, 丁培沛, 李明晔, 等. 聚碳酸酯基聚合物电解质及其改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(3): 167-176.
- [6] Luo X, Yu J, Tang H, *et al.* Self-doped conjugated polymers with electron-deficient quinone units for enhanced electron transport in highly efficient organic solar cells[J]. *FlexMat*, 2024, 1: 105.
- [7] Meng N, Ye Y N, Yang Z X, *et al.* Developing single-ion conductive polymer electrolytes for high-energy-density solid state batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(43): 2305072.
- [8] Zhang H, Li C M, Piszcz M, *et al.* Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(3): 797-815.
- [9] Song Y X, Su M, Xiang H Y, *et al.* PEO-based solid-state polymer electrolytes for wide-temperature solid-state lithium metal batteries[J]. *Small*, 2024, 21(3): 2408045.
- [10] Zhou D, Shanmukaraj D, Tkacheva A, *et al.* Polymer electrolytes for lithium-based batteries: advances and prospects[J]. *Chem*, 2019, 5(9): 2326-2352.
- [11] Liu R Y, Tan K T, Gong Y F, *et al.* Covalent organic frameworks: An ideal platform for designing ordered materials and advanced applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(1): 120-242.
- [12] Wu J, Zhang S, Gu Q, *et al.* Recent progress in covalent organic frameworks for flexible electronic devices[J]. *FlexMat*, 2024, 1: 160.
- [13] Kim Y, Li C, Huang J, *et al.* Ionic covalent organic framework solid-state electrolytes [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(40): 2407761.
- [14] Cao Y, Wang M D, Wang H J, *et al.* Covalent organic framework for rechargeable batteries; Mechanisms and properties of ionic conduction [J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(20): 2200057.
- [15] Liang X G, Tian Y, Yuan Y F, *et al.* Ionic covalent organic frameworks for energy devices [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(52): e2105647.
- [16] Gao Z H, Liu Q, Zhao G F, *et al.* Covalent organic frameworks for solid-state electrolytes of lithium metal batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(14): 7497-7516.
- [17] Li X, Loh K P, Recent progress in covalent organic frameworks as solid-state ion conductors [J]. *ACS Mater Lett*, 2019, 1(3): 327-335.
- [18] Li Z, Liu Z W, Mu Z J, *et al.* Cationic covalent organic framework based all-solid-state electrolytes [J]. *Mater Chem Front*, 2020, 4(4): 1164-1173.
- [19] Li Z, Liu Z W, Li Z Y, *et al.* Defective 2D covalent organic frameworks for postfunctionalization[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(10): 1909267.
- [20] Zhang J, Luo D R, Xiao H, *et al.* Post-synthetic covalent organic framework to improve the performance of solid-state Li⁺ electrolytes[J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2023, 15(29): 34704-34710.
- [21] Jeong K H, Park S D, Jung G Y, *et al.* Solvent-free, single lithium-ion conducting covalent organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(14): 5880-5885.
- [22] Li X, Hou Q, Huang W, *et al.* Solution-processable covalent organic framework electrolytes for all-solid-state Li-organic batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3498-3506.
- [23] Zhao G F, Mei Z Y, Duan L Y, *et al.* COF-based single Li⁺ solid electrolyte accelerates the ion diffusion and restrains dendrite growth in quasi-solid-state organic batteries [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(2): e248.
- [24] Huang J, Cheng L, Zhang Z Y, *et al.* High-performance all-solid-state lithium metal batteries enabled by ionic covalent organic framework composites[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(27): 2400762.
- [25] Meng F C, Bi S, Sun Z B, *et al.* Synthesis of ionic vinylene-linked covalent organic frameworks through quaternization-activated knoevenagel condensation[J]. *Angew Chem In Ed*, 2021, 60(24): 13614-13620.
- [26] Xu H, Guo J, Jiang D L. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts[J]. *Nat Chem*, 2015, 7(11): 905-912.

behavior still lacks systematic evaluation. In this study, three types of polyarylene-based anion exchange membranes with different structures were selected, and their hydrogen crossover characteristics under constant-current electrolysis were systematically investigated. The results indicated that this type of membrane exhibited favorable hydrogen barrier performance; the hydrogen crossover in oxygen gradually decreased with increasing current density, remaining below the lower explosive limit of hydrogen (4%) throughout the process, and further dropped to below 2% when the current density exceeded 0.3 A/cm². Taking a poly(arylene-quinuclidinium) membrane as an example, the influences of operating time and temperature were further explored. Under stable operation for 150 h at 60 °C and a current density of 1 A/cm², the hydrogen crossover in oxygen fluctuated within the range of 1%~1.3%. At current densities below 1.5 A/cm², lower temperatures suppressed ion migration and gas diffusion, resulting in an increase in hydrogen crossover in oxygen with rising temperature. By contrast, at higher current densities, the hydrogen crossover in oxygen decreased with increasing temperature due to the reduced solubility of hydrogen in the electrolyte at elevated temperatures.

Key words: AEMWE; AEM; hydrogen crossover; hydrogen crossover in oxygen; polyarylene-based membrane; *N*-methyl quinuclidinium

(上接第 152 页)

Preparation and performance investigation of sulfonate-functionalized COFs

WANG Yinggu¹, LI Meijun¹, ZHOU Hangyu^{2, 3}, LI Zhen⁴

- (1. School of Intelligent Building Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330044, China; 2. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China;
3. Key Laboratory of Electrochemical Energy Safety, MEM, Beijing 100012, China;
4. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) possess the orderliness characteristic of inorganic materials and the flexibility in polymer structure design, along with excellent thermal stability and an ordered pore structure, which have shown great potentials for application in the field of solid-state electrolytes. The reported sulfonate-functionalized COFs exhibit strong electronegativity, a high degree of charge delocalization and excellent ion dissociation ability, which have garnered significant attention. However, the reported sulfonate-functionalized COFs possess a single structure, which significantly restricts their capacity to enhance electrolyte performance and impedes further advancement in this field. In this study, TD-COF-60-CHO containing active aldehyde anchoring sites was first prepared. Afterwards, by employing post-modification strategy, sulfonate functional groups were introduced into the pore walls of COFs to obtain the functional TD-COF-60-SO₃Li. Finally, COFs/PEO composite electrolyte thin films were fabricated via the solution casting method. As a result, the lithium-ion conductivity was 1.03×10⁻⁴ S/cm at 30 °C, accompanied by an electrochemical window of up to 5.26 V. Simultaneously, it demonstrated excellent interfacial stability and the capacity to inhibit the growth of lithium dendrites, indicating significant potential for practical applications.

Key words: covalent organic frameworks; post-modification strategy; sulfonate functional groups; composite electrolyte thin films