

共价有机框架材料在锂硫电池中的应用

范 奇, 董明辉, 于安洋, 李梦沉

(东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘 要: 在能源资源短缺的当下, 锂硫电池因其高容量和低成本被认为是最有前景的下一代储能技术之一, 然而多硫化物的穿梭效应造成了低的硫利用率严重制约了锂硫电池商业化进程。共价有机框架材料(COFs)因其孔尺寸可调性和大的比表面积而被广泛用于锂硫电池的正极载体材料, 本文综述了 COFs 材料在解决锂硫电池穿梭效应问题方面的研究进展, 全面概述了锂硫电池用 COFs 的设计思路和制备方法; 此外, 还提出了当前 COFs 用于锂硫电池时存在的困难并讨论了其未来的发展方向, 为未来 COFs 在锂硫电池中的应用研究提供了新的思路和参考。

关键词: 共价有机框架; 锂硫电池; 硫载体材料; 穿梭效应

中图分类号: TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2560-17

网络出版时间: 2026-05-07



近年来, 能源消耗逐渐增长, 人类面临着巨大的资源和环境危机。以石油、天然气为代表的化石能源日益枯竭, 化石燃料燃烧释放的温室气体也给环境带来了诸多不可逆影响。面向碳中和的目标, 可再生能源的能源占比将逐年提高。而可再生能源产生的电能需要通过储能器件和智能电网进行再分布和再集中, 储能器件在提高能源的利用效率和应用能力等方面都发挥着关键作用。

锂硫电池(LSB)由于较高的理论容量($1672 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)和能量密度($2600 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)及低成本被认为是最具前景的下一代储能器件之一^[1]。然而当前锂硫电池本身存在的一些缺陷制约了其实际应用^[2-4]: 1) 硫正极充放电过程中巨大的体积变化容易造成电极坍塌; 2) 硫的绝缘性使其利用率较低; 3) 充放电过程中多硫化物中间体溶于电解液, 会导致正极活性材料的损失和穿梭效应; 4) 锂硫电池负极上的锂沉积不均匀, 固体电解质界面(SEI)不稳定, 导致锂枝晶生长, 使电池在循环过程中出现短路和潜在的安全问题。

为了解决以上问题, 改善锂硫电池的性能, 以增强其实际应用, 实现锂硫电池的高性能化, 研究人员采取了 3 种办法: 1) 硫正极改性, 采用碳/硫

复合材料作为锂硫电池的正极, 以增强硫正极的电子和离子电导率^[5]; 2) 在电池锂负极侧, 制造人工 SEI 层、合金负极和 3D 金属集流器以降低其高反应性。从而抑制锂枝晶的生成和锂与多硫化物之间的副反应^[6]; 3) 进行能选择性渗透锂离子并同时吸附多硫化物的隔膜改性^[7]。此外, 电催化材料可以促进多硫化物的反应动力学转化, 抑制多硫化物的穿梭效应, 进而提高锂硫电池的循环稳定性(图 1a)^[8]。

在上述方法的研究中, 有许多材料被设计合成用于锂硫电池的改性。其中包括碳材料复合体系^[9]、金属材料复合体系^[10]、聚合物材料复合体系等^[11]。

自 2005 年 Côté 等^[12]首次报道了通过 1,4-苯二硼酸(BDBA)的脱水缩合反应制备 COF-1 材料来(图 1a), 共价有机框架材料(COFs)作为一种新型多孔材料的概念开始被定义。COFs 是由模块化有机构建块构建的结晶多孔材料, 由轻元素(C、H、N、O、B 等)组成, 分子量低, 能量密度高。研究人员将网状化学理论和拓扑设计的方法相结合, 用于构建合成各种可实现特定功能的多孔 COFs。根据其有机构建模块尺寸, COFs 通常可分为 2D 和 3D COFs^[13]。值得注意的是, 多孔性和多功能性的协调组合已被设计用于构建具有特定结构的 COFs,

收稿日期: 2025-12-03。 修订日期: 2025-12-21。

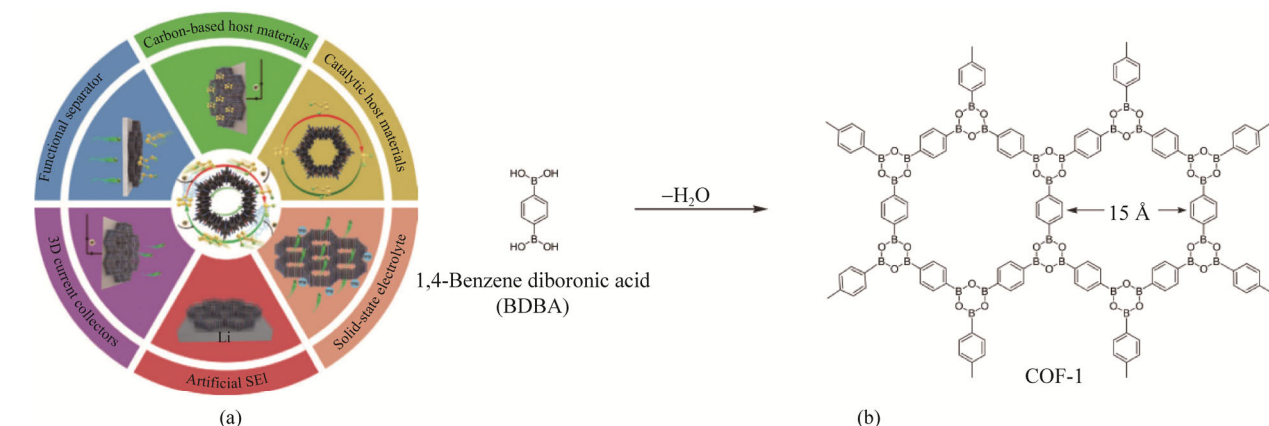
基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB240040); 国家自然科学基金基金项目(51877045)。

第一作者: 范 奇(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-12-03. Revised date: 2025-12-21.

First author: FAN Qi (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fanqi1984@126.com



SEI is solid-electrolyte interface.

图 1 (a) COF 在锂硫电池中的应用分类^[13]和(b) COF-1 的合成^[12]
Fig. 1 (a) Classification of COF applications in lithium-sulfur batteries^[13] and (b) Synthesis of COF-1^[12]

根据不同的官能团连接方式, 这些材料可分为硼酸酐、硼酸酯、亚胺和三嗪 4 种^[14]。

相较于金属有机骨架(MOFs)、沸石、介孔碳等其他多孔材料, COFs 在锂硫电池中具有以下独特优势: 1) 全有机组成, 密度低, 有利于提升电池能量密度; 2) 结构高度可设计, 可通过模块化合成精准调控孔道尺寸与表面化学; 3) 化学稳定性较高, 尤其在非质子电解质体系中表现优异; 4) 易于功能化, 可引入催化、导电、吸附等多种官能团。这些特点使 COFs 在抑制锂硫电池穿梭效应、提升硫利用率和循环稳定性方面展现出显著潜力。

与传统的无机材料相比, COFs 因其可调的化学性质、可灵活设计的结构和可自主定义的孔隙, 已被广泛研究应用于锂硫电池^[15]。另外, 其可以通过调整孔隙大小和几何形状以及结合化学功能来同时优化多硫化物的物理和化学限制。在过去的几年里, COFs 在锂硫电池的应用主要有以下几个方面的发展^[16]: 1) 由轻元素(如 C、N、O、B 和 S)组成的 COFs 密度低, 作为电极或电解质材料加入电池中, 在提升电池性能的前提下, 不会影响电池的总能量密度。2) COFs 的刚性骨架保证了锂硫电池正极材料在长期循环过程中的结构完整性。其规则的开放孔隙通道可提供快速的电子/离子传导, 并减弱极端温度对电池电子/离子传输的影响。3) 在 COFs 结构中引入特定官能团, 与金属阳离子相互作用解离锂盐, 从而加速多硫化物的转化。有机构建块可编译的纳米通道壁可促进主客体相互作用, 提升锂离子的传输效率。4) COFs 具有优异的热稳定性和电化学稳定性, 从而可以拓展锂硫电池的工作温度范围。

本文综述了用于锂硫电池硫载体材料的共价有

机框架及其相关复合材料的研究进展。同时为提高锂硫电池的电化学特性和循环稳定性, 研究了功能性 COFs 及其相关复合材料的构建与功能化。最后, 讨论了利用 COFs 及其复合材料提高锂硫电池电化学性能和实际应用的建议和未来的发展方向。

1 COFs 在锂硫电池中的作用机制概述

COFs 在锂硫电池中不仅可以作为物理硫载体, 更能通过多重机制协同抑制多硫化物穿梭效应, 提升锂硫电池的电化学性能。其作用机制主要包括^[10,13]: 1) 物理限域, COFs 具有规则的纳米孔道, 直径通常为 1~3 nm, 可有效封装 S_8 分子及多硫化物, 限制其溶解扩散; 2) 化学吸附, COFs 骨架中的极性官能团(如含 N、O、B、F 等官能团)能与多硫化物之间形成强化学键合, 增强多硫化物的锚定效果; 3) 催化转化, 部分 COFs 中的金属位点或杂原子可作为催化活性中心, 加速多硫化物的氧化还原动力学, 促进 Li_2S 的沉积与分解; 4) 离子传导优化, COFs 的极性孔道可促进 Li^+ 传输, 降低界面阻抗。这些机制的协同作用是 COFs 提升锂硫电池性能的关键, 也为后续结构与功能设计提供了理论依据。

2 COFs 在锂硫电池中作为硫载体材料的应用

近年来, 为了应对锂硫电池硫正极充放电过程中巨大的体积变化、硫的绝缘性以及多硫化物的穿梭效应等挑战, 研究人员提出了多种解决方案。例如, 将导电聚合物、碳基复合物和金属基复合物等作为硫载体材料, 构建复合硫正极。通过物理约束

或化学吸附, 这些载体材料可以提高硫的利用率和电池比容量, 最大限度地抑制多硫化物的穿梭效应, 增强锂硫电池的电化学性能和循环稳定性。将 COFs 用作硫的载体材料, 具有以下优势: 1) COF 的多孔结构分布均匀, 孔径可调, 能有效限制多硫化物, 促进电子和反应物扩散; 2) COF 中开放的金属位点和极性官能团与多硫化物之间具有较强的化学亲和力, 掺杂的杂原子可以通过其极性表面高效地化学吸附多硫化物, 从而抑制多硫化物的穿梭效应; 3) COF 坚固的有机骨架结构可以减少硫正极在充放电过程中的体积膨胀; 4) 纳米级的 COF 结构可以实现高硫负载和快速传质; 5) 导电的 COFs 有利于降低电池内阻并促进电子快速传输。因此, 将 COFs 用作硫的载体材料可以极大改善硫正极的结构稳定性和电化学性能。本节将系统梳理 COFs 作为硫载体材料的研究进展, 从早期作为硫载体材料的研究探索, 到单杂原子、多杂原子掺杂和氟化的 COFs, 再到结构设计多样的、导电性增强的 COFs, 展现其功能导向的理性设计历程。

2.1 早期 COF 作为硫载体的探索

2014 年, Liao 等^[17]首次提出了将硫浸渍到 COFs 的纳米孔中来构建功能化复合硫电极材料。研究人员选择了具有大比表面积、有序纳米孔结构和良好的化学热稳定性的共价三嗪骨架(CTF-1)作为载体材料, 通过熔融扩散的方法制备了 CTF-1/S 复合物(图 2a)。CTF-1 结构的高含氮框架中含有直径 1.23 nm 的纳米孔, 将其用作正极材料, 使锂硫电池的电化学性能得到了提升。CTF-1/S 正极的初始放电比容量为 $1497 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后保持在 $762 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。CTF-1 纳米孔中显著的 S_8 分子吸附实现了复合材料接近 97% 的库仑效率。然而, 尽管合成的复合电极具有高容量的优势, 但仍有许多问题需要解决, 如低的硫负载和快速的容量衰减。因此, 需要进一步提升 COF/S 复合电极的性能, 例如寻找具有更大孔体积和合适孔径的 COFs, 以及进一步限制多硫化物的扩散。随后, Liao 等^[18]通过卟啉单元和 p-苯二胺之间进行缩合反应设计并合成了具有较大孔体积和窄孔径分布的 Por-COF 作为硫载体材料, 在复合材料中含硫 55% 的情况下, 这种制备的正极在 0.5 C 充放电速率下进行 200 次循环后的容量为 $633 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著提高了硫正极的循环稳定性(图 2b)。

为了获得更具稳定性的 COF 正极材料, 亚胺键等已被用作构建新型 COFs 的耦合方式。Wang 等^[19]

通过 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)和对苯二甲醛(PDA)在二氧六环和间二甲苯溶剂中的反应制备了一种亚胺连接的共价有机框架 TAPB-PDA-COF(图 2c), TAPB-PDA-COF 具有高达 500°C 的高热稳定性和大孔径, 同时将超磷(SP)作为导电添加剂, 与 TAPB-PDA-COF 制备了复合硫正极 TAPB-PDA-COF/S@S-P。这样制备的电极在 0.2 A/g 电流密度下, 经过 200 次循环后可提供 $1357 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $710 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。即使将电流密度增加到 2 A/g , 该电极在 940 次循环后仍能提供相当高的 $274 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 可逆容量。通过合成后修饰策略, Li 等^[20]合成了具有两亲性、强吸附性、大比表面积和快速锂离子传输通道的纤维碳硼烷定制的共价有机框架材料 PMCB-COF(图 2d)。PMCB-COF 组装的电池在 1 C 下具有 $926 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高初始容量, 即使在 1500 次循环后, 库仑效率仍有 98%, 且每循环的衰落率仅为 0.039%。表现出优异的倍率性能和循环稳定性, 为碳烷功能化 COFs 的开发提供了新的路径。

2.2 单/多杂原子掺杂 COFs

进一步的研究表明, 纯的多孔碳材料对多硫化物的吸附能力十分有限, 为了进一步改进锂硫电池的电化学性能, 促进其商业化进程, 研究人员提出了杂原子掺杂在多孔碳材料上作为硫载体材料以提高电池电化学性能的策略, 杂原子的掺入可以从根本上改变碳材料的电子结构和极性, 进而增强碳材料对多硫化物的化学吸附。如氮掺杂可以通过氮和锂离子相互作用捕获多硫化物^[21], 而硼掺杂则增强了主体材料中正极化硼与多硫阴离子之间的相互作用^[20]。富氮材料的开发, 为 COFs 的氮原子掺杂提供了可靠途径。Li 等^[21]合成了一种富烯丙基三嗪共价有机框架材料 ART-COF 作为锂硫电池的正极主体材料, 在微孔通道的物理吸附、掺杂氮与锂之间的极性作用以及碳硫共价键的协同作用下, 有效抑制了多硫化锂的穿梭效应(图 3a)。ART-COF 在 0.2 C 条件下具有 $1270 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高初始比容量, 在 100 次充放电循环后仍保持 $1220 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 即使在 1 C 条件下也具有 $993 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始比容量, 500 次循环的每循环的容量衰减率仅为 0.035%。这为开发高稳定性和长寿命的锂硫电池提供了一种可持续方法。Liu 等^[22]通过 COF 的高温热解成功合成了一种无金属的氮掺杂的碳材料 COF_{800} , 其具有丰富的氮掺杂催化位点, 可以促进硫还原反应(图 3b), 作为硫载体材料

用于锂硫电池中时表现出高容量(0.1 C 时初始容量为 $1409\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和长循环稳定性(在 3 C 下 500 次循环时, 每循环容量衰减 0.03%)。进一步的, Guo 等^[23]合成了衍生自亚胺基共价有机框架材料的氮掺杂多孔碳 NPC 纳米片作为硫载体材料。原位氮的掺杂非常均匀地分布在 COF 骨架中

(图 3c)。含硫的 NPC 复合材料可实现 71.8% 的高含硫量, 0.1 C 下 $1398\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高初始放电容量, 循环 250 次后仍能保持 $833\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。具有大比表面积和高可控孔隙率的氮掺杂碳纳米片可以有效锚定多硫化物, 同时改善硫的反应动力学, 提升锂硫电池性能。

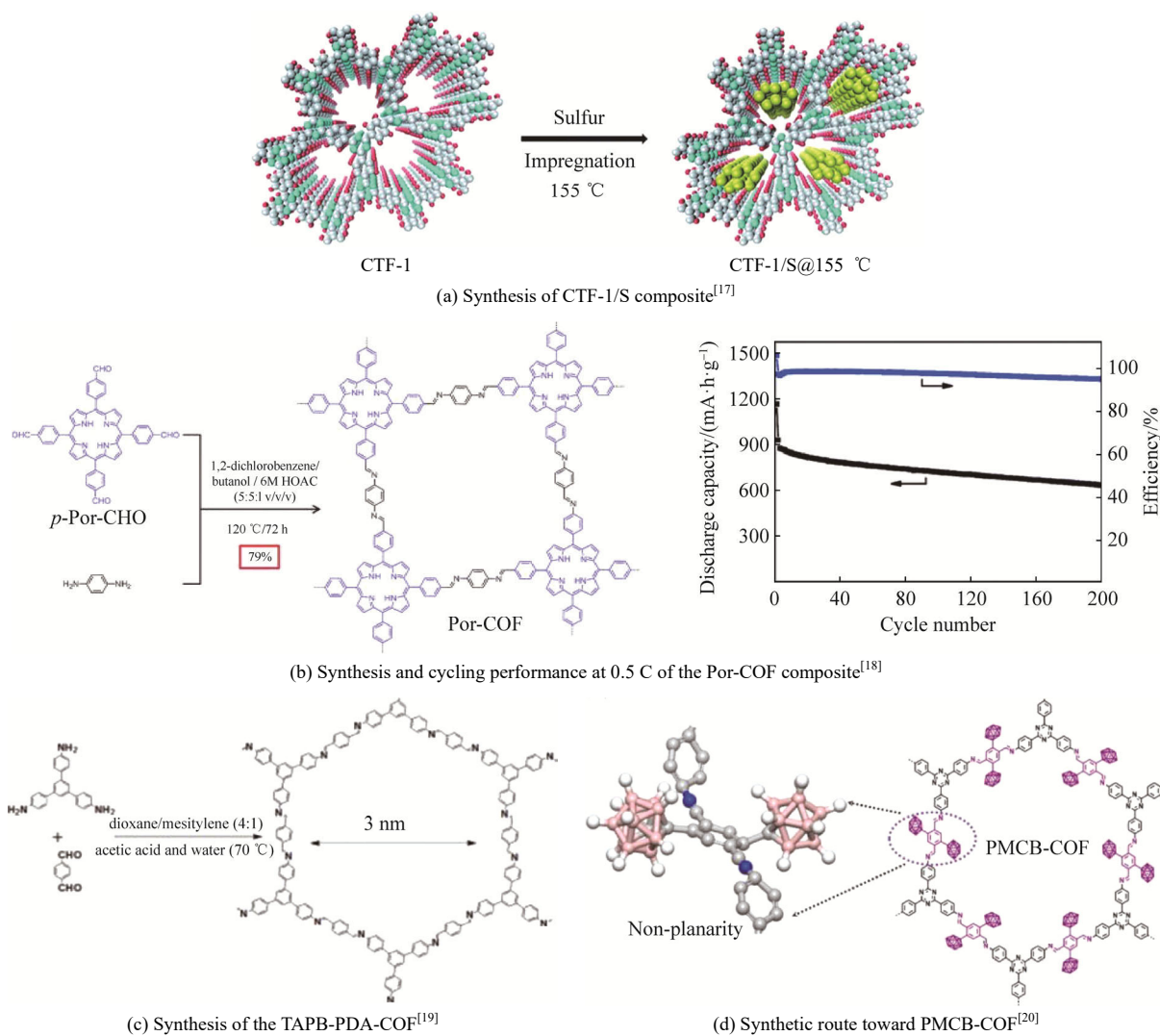


图 2 早期 COF 硫载体的构效关系与性能验证

Fig. 2 Structure-performance relationship in early-stage COF sulfur hosts

除了单原子掺杂, 研究人员还尝试了开发制备多原子掺杂的 COFs 用作锂硫电池主体材料。事实证明, 这种策略对提升锂硫电池电化学性能是十分有效的, Gao 等^[24]设计制备了多杂原子掺杂的新型共价三嗪骨架 CTFO, CTFO 中丰富的氮和氧杂原子增强了对多硫化物捕获能力, 独特的多孔极性网络赋予其增强锂硫电池性能的作用(图 3d)。同样的, Chen 等^[25]在碳纳米管表面制备了共价有机骨架衍生的硼/氧共掺杂碳 BOC 网络, 这种策略使得硼和

氧杂原子均匀地掺杂在多孔碳中, 可提高电子导电性(图 3e)。进而, BOC 基质在促进多硫化物的化学吸收和提高循环稳定性方面发挥了关键作用。含硫量为 68.5% 的 BOC@CNT 具有优异的多硫化物吸收率, 并表现出优异的电化学性能, 包括大的可逆容量(0.2 C 下 200 次循环后为 $1077\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和显著的循环稳定性(1 C 下循环 500 次后保持 $794\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量)。该方法也为合理设计具有良好电化学性能的均匀杂原子界面提供了新途径。

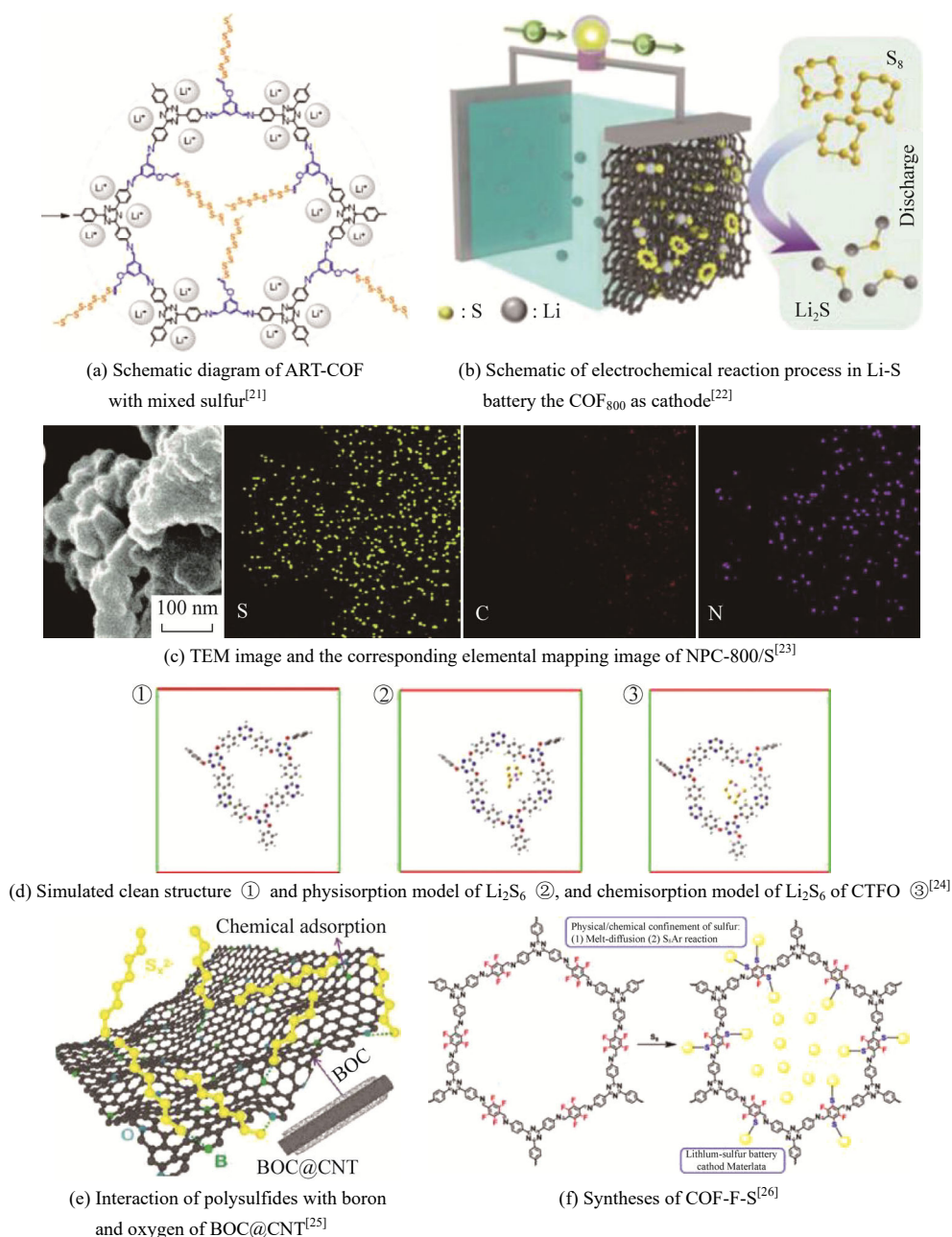


图3 杂原子掺杂调控 COF 对多硫化物的锚定作用
Fig. 3 Polysulfide anchoring via heteroatom doping in COFs

将氟原子引入 COFs 也是提高其作为锂硫电池硫载体材料性能的方法。氟原子具有高电负性，可引入负电荷到 COF 的纳米通道中。氟化 COF 的纳米通道可以为锂离子提供有序且高效的传输路径，从而降低电池内部的离子传输阻力，提高电池的充放电效率。氟化 COF 可以抑制多硫化物的穿梭效应，减少电池内部的副反应，从而延长电池的使用寿命。通过优化锂离子的传输和抑制多硫化物的穿梭，氟化 COF 有助于实现更高的电池能量密度，这对于便携式电子设备和电动汽车等应用尤为重要^[26]。Wang 等^[26]制备了高氟取代晶体共价有机框

架材料，该材料可对硫进行物理和化学(硫与 COF 骨架上的芳香氟化物发生反应)双重吸附(图 3f)，合成 COF-F-S 电极用在锂硫电池中也表现出高容量和良好的循环稳定性。这为新型的高性能硫载体材料的开发和设计提供了新思路。

2.3 结构设计多样的 COFs

考虑到 COFs 结构的高度可设计性，有研究人员设计了不同结构的 COFs 以适应其作为硫载体材料的性能需要。Meng 等^[27]提出了一种新型的二维有机-无机异质结构，该结构由层状共价三嗪框架纳米片在 Ti₃C₂ MXene 纳米片上原位生长而成(图 4a)。

这种结构被用作锂硫电池的硫载体材料, 展现出了多重优势。这些优势包括三维空间限制以实现高硫负载、高效的电子/离子传输以改善反应动力学, 以及通过 CTF 中的锂亲和性氮位点和 TNS 中的硫亲和性钛位点实现的双位点化学锚定, 有效抑制了穿梭效应。研究中制备的 S@CTF/TNS 正极在 76% (质

量分数)的高硫负载下, 展现出了 $1441 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高可逆容量、卓越的循环稳定性和优异的倍率性能。即使在 $5.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高面积硫负载下, 经过 100 个循环后仍有 94% 的容量保持率。这项研究为锂硫电池的理想硫载体材料的开发提供了重要的实验和科学基础。

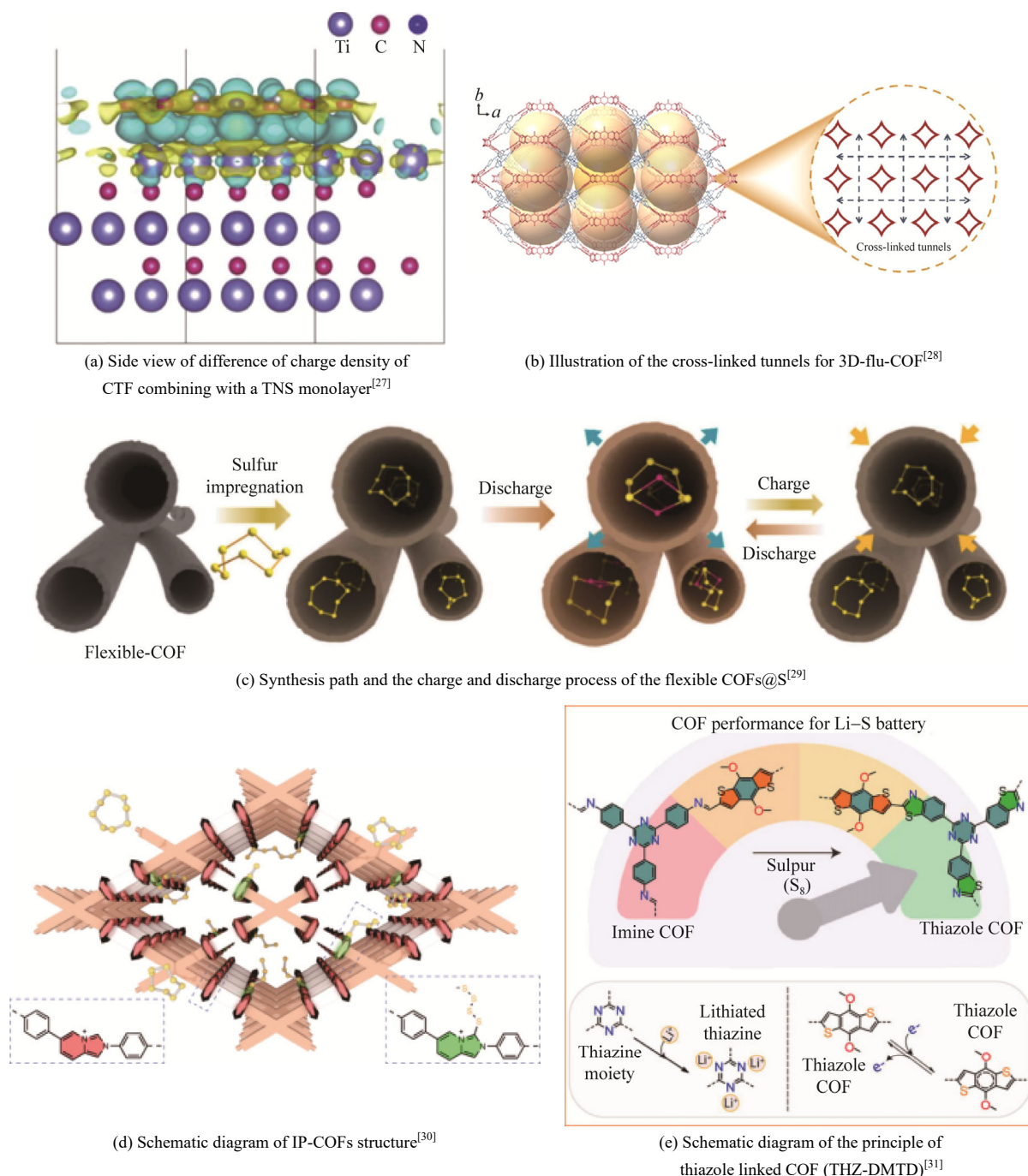


图 4 多维与柔性 COF 结构设计提升硫载体性能

Fig. 4 Enhancing sulfur host performance by multidimensional and flexible COF architectures

二维 COFs 是具有刚性共价键网络和孔洞的有序结构。当应用于锂硫电池时, 它们可以促进电解

质离子的运输, 并且利用二维 COFs 网络的导电性可以增强硫的导电性。三维 COFs 相比二维 COFs

具有更高的稳定性, 更大的比表面积, 更复杂的孔结构, 更丰富的功能性, 也逐渐引起了研究人员的注意, 被用作锂硫电池的硫载体材料。Liu 等^[28]用刚性八醛基五蝶烯与四面体胺缩合制备了具有非互穿流拓扑结构的高连接三维 COF。该 COF 具有较大的 BET 表面积、较大的八面体空腔和交联隧道, 使其成为具有高硫负载能力、强多硫化锂吸附能力和大 Li^+ 扩散系数(DLI⁺)的锂硫电池硫载体(图 4b)。值得注意的是, 3D-flu-COF 作为锂硫电池的硫载体材料时表现出高容量(0.2 C 时为 $1249 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)、优越的速率性能(5.0 C 时为 $764 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和出色的长期稳定性, 是迄今为止报道的锂硫电池硫载体中效果最好的材料之一, 优于许多无机载体材料。

与此同时, 柔性 COFs 的开发也引起了研究者的注意, Ge 等^[29]开发了具有三嗪环有机大分子块的柔性基 COFs [COF-TPT(OH)和 COF-TPT]作为锂硫电池的主体材料。柔性基 COF 的结构多样性有利于电池容量的增加, 这使得 COF-TPT(OH)@S 电极在 0.1 C 下循环 80 次后具有 $1100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高可逆容量, 即使在 0.5 C 下循环 1000 次后, 它仍然可以提供 $732 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量, 每次循环衰减率仅为 0.045%。此外, 羟基(—OH)的引入使 COF-TPT(OH)同时具有刚性 COFs 和柔性 COFs 的特性, 有助于增强多硫化物的转化能力(图 4c)。

总体而言, COFs 的结构设计始终围绕“高硫负载、强吸附、快传导、优催化”的目标展开。二维 COFs 利于离子传输与界面暴露, 三维 COFs 则提供更高的结构稳定性与多维扩散通道, 柔性 COFs 可适应硫的体积变化, 而刚性连接则保障 COFs 在长期循环中的骨架完整性。未来, 通过多尺度的结构调控与多功能效果集成, COFs 有望在硫载体设计中实现更优的构效协同。

研究发现, COF 正极材料已经从具有不稳定键的材料发展到具有更稳定键的材料。更稳固的连接可以增强 COFs 的稳定性, 减少其在电解质中的溶解, 进而极大地提高了复合电极的循环稳定性。许多具有稳定键连接的 COFs 已经被开发。Li 等^[30]合成了一种通过咪唑吡啶连接的 IP-COFs (图 4d), IP-COFs 作为正极材料的锂硫电池表现出良好的速率性能和循环稳定性。在 10 C 的高电流下, 电池能够达到 $540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 并在 600 个循环后保持稳定。这种 COFs 通过促进硫的氧化还原反应, 提高了锂硫电池的性能。Yan 等^[31]通过硫辅助化学转化方法, 合成了坚固的噻唑连接 COF (THZ-

DMTD), 在高结晶性、孔隙性和氧化还原活性基团的协同作用下(图 4e), 噻唑相连的 THZ-DMTD 在作为锂硫电池正极材料时表现出高容量和长期稳定性(1.0 C 时容量为 $642 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$; 200 个循环后容量保持率为 78.9%)。

2.4 导电性增强的 COF 复合材料

许多 COF/S 正极材料已被研究人员开发制备用于锂硫电池的改性, COFs 因其独有的性质得以成为硫载体材料中的佼佼者, 然而在实际应用中仍然受到制约, 主要原因之一是多数 COFs 具有较差的本征电导率, 因此, 必须在正极中添加适当的碳添加剂, 如碳纳米管(CNT), 来弥补 COF/S 复合材料导电性差的缺点。故创建可增强电子导电性的 COFs, 对增强 COF/S 复合材料的电池性能显得尤为关键。Xu 等^[32]通过在 CNT 表面原位聚合二酮吡咯并吡咯(DPP)和芘(Py)单体, 制备了一系列 COF@CNT 复合材料, 增强了多硫化锂的化学相互作用和电极导电性, 并表现出了优异的电化学性能。这为锂硫电池新型高导电性能材料的设计提供了新的视角(图 5a)。

2.5 结构调控与催化活性协同优化的共价有机框架材料

COFs 凭借其可控的孔道结构、丰富的功能位点和分子级设计灵活性, 在锂硫电池催化领域展现出巨大潜力, 但传统 COFs 存在活性位点暴露不足、电子传导效率低及催化动力学缓慢等问题。近年来, 通过精准的结构调控实现催化活性的协同优化已成为该领域的研究热点, 研究者们开发了金属位点引入、自由基阳离子功能化及曲率工程调控等创新策略, 显著提升了 COFs 对多硫化锂(LiPSs)的吸附能力与转化效率, 为高性能锂硫电池的构建提供了新路径。

Zhou 等^[33]提出自下而上的分子设计策略, 通过在 COF 骨架中精准引入吡啶氮原子对, 构建了面内暴露金属位点的金属共价有机框架 M-COFs (图 5b)。该策略突破了传统 M-COFs 因 AA/AA' 堆叠模式导致金属位点利用率低的局限, 形成了不饱和 Ni-N₂ 配位结构, 使 Ni 活性位点完全暴露于平面内。实验与理论计算证实, 面内暴露的活性中心不仅增强了与多硫化锂的相互作用, 还显著降低了多硫化物转化的活化能垒, 同时加速 Li₂S 的成核与分解过程。基于该 COF@Ni 催化剂的锂硫电池在 0.5 C 下初始放电容量达 $1412 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 5 C 下仍保持 $842 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的优异倍率性能, 且在 1 C 下循环

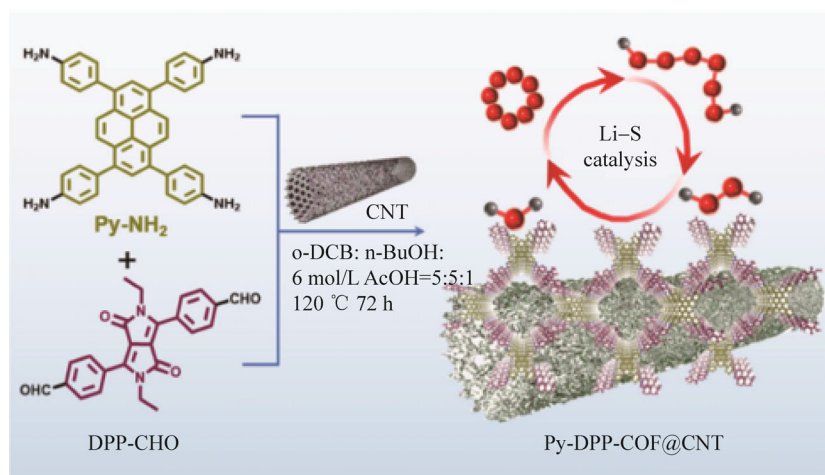
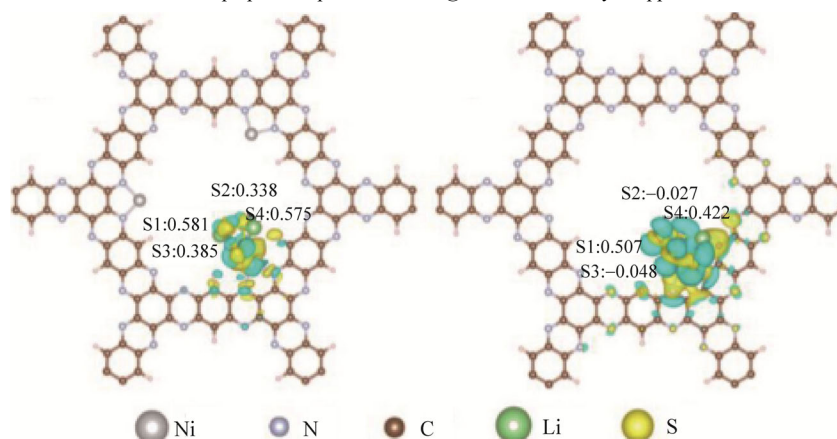
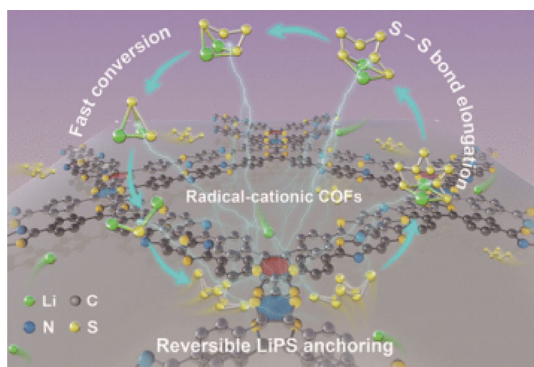
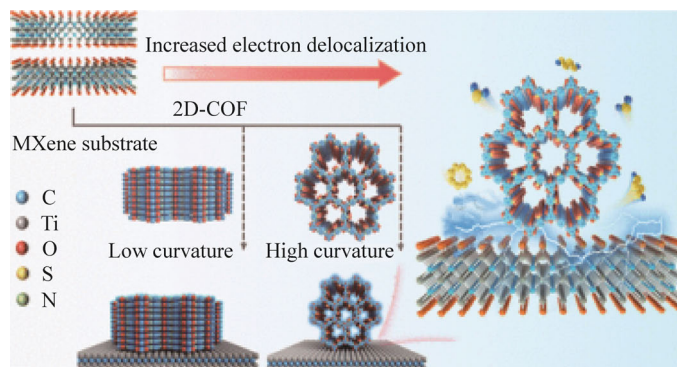
(a) Schematic illustration of the preparation process of COF@CNT and its catalysis application in Li-S batteries^[32](b) Charge density difference plot of Li_2S_4 adsorbed on COF@Ni and COF ^[33](c) Schematic diagram of the principle of free radical COF anchoring polysulfides^[34](d) Schematic diagram of catalytic activity regulation by 1D-COF/MXene heterostructure^[35]

图 5 结构精准调控实现 COFs 催化活性协同优化

Fig. 5 Synergistic optimization of catalytic activity in COFs through precise structural regulation

2000 圈后容量衰减率仅为 0.027%，展现出卓越的循环稳定性。

自由基功能化修饰为 COFs 催化性能的提升提供了另一有效途径。Cao 等^[34]通过一步硫化反应将四硫富瓦烯(TTF)基 COF 转化为自由基阳离子型 R-TTF-COF，其室温电导率高达 $3.9 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，较原始 COF 提升了 6 个数量级。该材料中的 $[\text{TTF}]_2^{\cdot+}$ 自由

基阳离子单元兼具亲核与亲电位点，能够通过可逆相互作用实现多硫化锂的高效化学吸附与转化(图 5c)。固态核磁共振、电子顺磁共振及密度泛函理论(DFT)计算表明，自由基阳离子中心可有效固定多硫化锂并促进 S—S 键的断裂与重组，显著加速硫还原反应动力学。基于 $\text{R-TTF}^{\cdot+}\text{-COF}$ 的锂硫电池在 0.5 C 下循环 1500 圈后容量衰减率仅为 0.027%，

2.0 C 下的容量保持率接近无自由基修饰 COF 的 2 倍, 且在 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高硫载量下仍能稳定循环 250 圈, 容量保持率达 72%。

此外, 曲率工程调控为 COFs 基异质结构的催化性能优化提供了新思路。Zhuang 等^[35]通过调控 COF 与 MXene 异质结构中 COF 的表面曲率, 构建了 1D-COF/MXene 和 2D-COF/MXene 2 种复合材料。研究发现, 高曲率的 1D-COF 可诱导增强的电子离域效应, 强化异质界面耦合作用, 同时优化电解质浸润性与离子传输效率(图 5d)。1D-COF/MXene 异质结构中的 Ti 位点与 C=O 基团形成协同吸附中心, 通过 Ti—S 与 Li—O 键合作用强化 LiPSs 捕获并削弱 Li—S 键, 降低反应能垒。电化学测试表明, 该催化剂修饰的锂硫电池在 4 C 下放电容量达 $926 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 C 下循环 500 圈后容量保持率为 70.6%, 且在硫载量 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、液/硫比 $10 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的苛刻条件下, 仍能实现 $604 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高可逆面容量。

2.6 COF 衍生碳材料

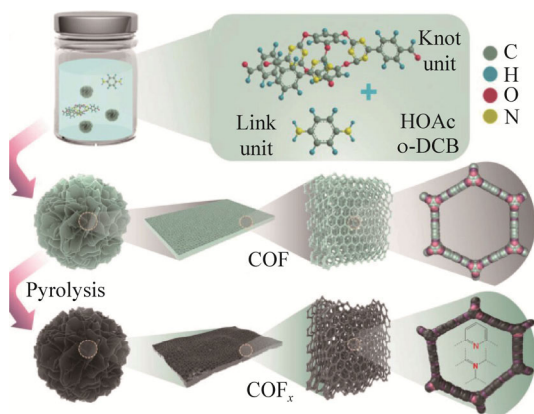
作为一类新兴的碳前驱体, COFs 可通过高温

热解转化为结构有序、杂原子掺杂均匀的多孔碳材料。这类 COF 衍生碳材料不仅继承了 COF 大比表面积和孔径可调的优势, 更显著提升了材料的导电性与化学稳定性, 成为近年来锂硫电池硫宿主研究的重要方向。

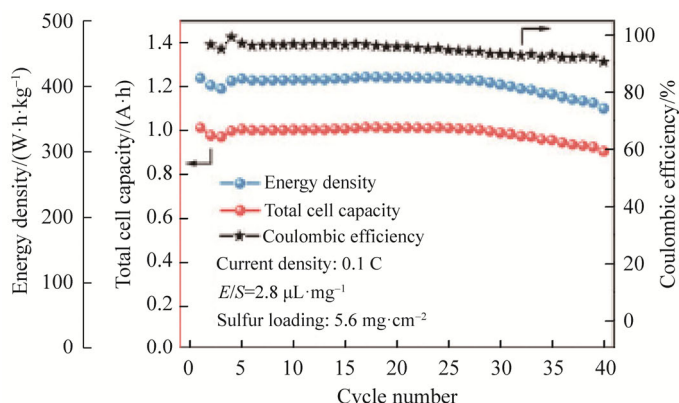
热解过程中, COF 骨架中的含 N、B、O 等杂原子得以原位保留并嵌入碳基质, 形成丰富的极性活性位点。Zhang 等^[36]将富氮 COF 在惰性气氛下碳化, 制备出具有分级孔隙的氮掺杂多孔碳(图 6a)。材料中吡啶氮与石墨氮共存的结构增强了对多硫化物的吸附能力, 同时促进了硫还原反应的进行。组装的电池在 0.5 C 循环 500 次后容量保持率仍达 85%。Liu 等^[22]采用类似方法, 以含氮 COF 为前驱体制备了边缘富氮多孔碳 COF_{800} , 该材料在热解过程中保留了 COF 的层状多孔结构, 并形成大量暴露的碳边缘和均匀分布的氮活性位点, 有效促进了多硫化物的吸附与转化动力学(图 6b)。以其为硫宿主的锂硫电池在 3 C 下循环 500 次后, 每圈容量衰减率仅为 0.03%, 表现出优异的循环稳定性。



(a) Schematic of synthesis of CTT^[36]



(b) Synthesis schematic of the COF_x ^[22]



(c) Cycling performance of the 1.0 Ah-level pouch cell at 0.1 C based on the $\text{Co}_{5.47}\text{N}@\text{NC}$ electrode^[37]

图 6 COF 衍生碳材料的制备及其在锂硫电池中的应用示意图

Fig. 6 Schematic illustration of COF-derived carbon materials and their application in Li-S batteries

催化剂的有效分散是影响高负载锂硫电池性能的重要因素, Li 等^[37]通过钴原子与亚胺基团之间的

独特螯合作用, 将多种含钴催化剂均匀地固定在 COF 衍生碳上, 经热解制备了 $\text{Co}_{5.47}\text{N}@\text{NC}$ 复合催

化材料。该材料中 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 纳米晶均匀负载于 COF 衍生碳表面, 其 d 带中心上移增强了与多硫化物的相互作用, 显著降低了硫还原反应的能垒(图 6c)。基于该材料的锂硫电池在高硫载量($5.7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)和低电解液用量($E/S=4.0 \mu\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)条件下, 仍能实现 $1314 \text{ mA} \cdot \text{h g}^{-1}$ 的高比容量, 并表现出优异的循环稳定性。

COF 衍生的碳材料可通过前驱体设计与热解工艺精准调控其孔隙结构、掺杂类型与导电性能。相比于原始的 COFs, 衍生碳材料在保持结构有序的同时, 显著提升了电化学稳定性与硫负载适应性,

为高能量密度、长循环寿命锂硫电池的开发提供了一条切实可行的参考路径。

综上所述, COFs 及其衍生碳材料作为锂硫电池硫载体材料的研究已从最初的物理限域, 发展到如今的化学吸附、催化转化、离子传输及电子导电等多功能协同设计。通过杂原子掺杂、多维结构构筑、柔性设计以及导电基体复合等策略, COF 基硫宿主的综合性能得到了系统性提升。表 1 系统总结了近年来报道的各类 COF 基正极材料的主要电化学性能参数, 清晰地展现了其发展脉络与性能水平。

表 1 COF 基正极的主要性能特性综述
Table 1 Summary of the main performance characteristics of COF-based cathodes

Cathode	Sulfur loading/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Carbon additive	Specific capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reversible capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity retention/%	Capacity decay/%	Ref.
CTF-1/S@155 °C			1197.0/0.1 C	762.0/0.1 C,50			[17]
Por-COF/S	1.80	AB/30%	1000.0/0.1 C	633.0/0.5 C,200		0.160/0.5 C, 200	[18]
TAPB-PDA-COF/S@S-P	0.60	SP/30%	1357.0/0.2 A/g	705.0/0.2 A/g,210		0.060/2.0 A/g, 940	[19]
PMCB-COF			926.0/1.0 C	593.0/2.5 C,500		0.039/1.0 C, 1500	[20]
ART-COF/S	3.60	CB/20%	1270.0/0.2 C	1220.0/0.2 C,100		0.035/1.0 C, 500	[21]
COF ₈₀₀ /S			1409.0/0.1 C	644.0/0.1 C,500		0.030/3.0 C, 500	[22]
NPC/S	1.30–4.40	AB/10%	1398.0/0.1 C	833.0/0.1 C,250			[23]
S@CTFO	1.00–1.20	CB/10%	1074.5/0.2 C	512.0/1.0 C,300		0.117/1.0 C, 300	[24]
BOC@CNT/S	3.50–5.50			1077.0/0.2 C,200		0.070/1.0 C, 500	[25]
COF-F-S	0.50	CB/10%	1120.0/0.1 C	645.0/0.1 C,100		0.040/0.1 C, 100	[26]
S@CTF/TNS	1.50	AB/10%	1441.0/0.2 C	643.5/1.0 C,1000	94.0/0.2 C, 100	0.014/1.0 C, 1000	[27]
COF-TPT(OH)@S			1334.0/0.5 C	732.0/0.5 C,1000		0.045/0.5 C, 1000	[29]
IP-COF-1/S	9.00		540.0/10.0 C	837.0/2.0 C,600			[30]
S@THZ-DMTD		KB/20%	642.0/1.0 C		78.9/1.0 C, 200	0.105/1.0 C, 200	[31]
COF@CNT(66%)	2.20–10.00		1016.0/1.0 C	584.0/1 C,1000		0.042/1.0 C, 1000	[32]
S/ZW-COF@CNT		SP/20%	1090.0/0.2 C	944.0/0.2 C,100		0.046/1.0 C, 100	[33]
3DCF@S	2.10	AB/10%	1366.0/0.1 C	601.0/2.0 C,600	71.2/2.0 C, 600	0.047/2.0 C, 600	[34]
S@P/PAA	1.27	KB/20%	1258.0/0.1 C	452.4/0.5 C,800	96.0/0.5 C, 130	0.046/0.5 C, 800	[35]
TB-COF/S	0.90–2.20		1417.0/0.1 C	663.0/1.0 C,800		0.023/1.0 C, 800	[36]
COF-MF@S	4.10		862.0/1.0 C	749.0/0.5 C,300		0.047/1.0 C, 1000	[37]
S/D-[4+3] COFs	1.60		1057.0/0.5 C	900.0/0.5 C,500	85.0/0.5 C, 500		[38]
C2N@NbSe2/S	3.00–5.60		1545.0/0.1 C	752.1/1.0 C,500	83.1/1.0 C, 500	0.012/3.0 C, 2000	[39]
POAC-4			1292.5/0.5 C	805.5/0.5 C,300			[40]
COF@S			1409.0/0.5 C	819.0/0.5 C,200		0.200/0.5 C, 200	[41]
poly(Li ₂ S ₆ -r-DIB)	0.80–1.20		1200.0/0.1 A/g	934.0/0.1 A/g,120	89.0/0.2 A/g, 60		[42]
PI-COF/S			1205.0/0.1 C	790.0/1.0 C,100	93.0/0.2 C, 100		[43]
S-DUT-177			720.0/0.1 A/g		76.6/0.5 A/g, 500		[44]
sp ² -COF2-S			1120.0/0.1 A/g		72.0/0.1 A/g, 500		[45]
S@3D-scu-COF			1035.0–1155.0/0.2 C		71.0–83.0/2.0 C, 500		[46]
S@EB-COF-PS			787.0/0.5 C	468.0/4.0 C,300			[47]
NC@TiO ₂ -CNTs/S	1.00–5.00		1527.0/0.2 C	663.0/5.0 C,500		0.056/1.0 C, 500	[48]
S@TFPB-TAA/S@TFPB-TAB		CB/20%	1192.0–1288.0/0.1 C	648.0–702.0/0.5 C,30	69.3–73.5/0.5 C, 400		[49]

SP: Super P; AB: Acetylene black; CB: Carbon black; KB: Ketjen black.

3 COFs 在锂硫电池隔膜与负极保护中的应用

3.1 COFs 在锂硫电池隔膜修饰中的应用

近年来, COFs 在锂硫电池隔膜修饰中也展现出独特优势, 其有序孔道可作为离子传输的定向通道, 可功能化的骨架结构则为实现多硫化物的高效吸附与催化转化提供了理想平台。本节将从 COFs 的结构设计策略出发, 系统阐述其在隔膜修饰中的多功能调控机制, 并归纳其在提升锂硫电池电化学性能方面的最新进展。

COFs 在隔膜中的应用核心在于其结构的精准设计与功能化调控, 骨架官能化是调控 COFs 与多硫化物相互作用的基础手段, 通过选择或后修饰引入特定官能团, 可显著增强 COFs 对多硫化物的化学锚定能力。Liu 等^[55]设计了一种噻唑基 TTT-COF, 该材料通过后合成转化将亚胺键转变为噻唑键(图 7a)。噻唑环结构的引入增强了 π 电子离域效应, 不仅优化了对多硫化物中间体的吸附, 还促进了其催化转化动力学。实验表明, 基于 TTT-COF 修饰隔膜的电池在 1 C 电流密度下, 初始比容量达到 $987.3 \text{ mA}\cdot\text{h g}^{-1}$, 且在 800 次循环后的每循环容量衰减率低至 0.082%, 显著优于基于亚胺键前驱体 TTI-COF 修饰的隔膜。该工作揭示了通过调控连接键的电子结构来优化 COFs 电催化活性的有效途径。

将金属活性中心引入 COF 骨架是构建高效催化界面的重要策略, 金属物种的引入可结合 COFs 的有序孔道与金属中心的催化特性, 实现协同增强。Yang 等^[56]发展了一种简易的一锅法策略, 成功将锌单原子整合到 COF 骨架中, 形成了 Zn-COF 材料(图 7b)。该材料兼具高密度的催化活性位点和有序的孔道结构。Zn 单原子对多硫化物的双向转化展现出优异的催化活性, 加速了反应动力学。材料的亲锂特性与有序孔道协同作用, 实现了锂离子通量的均匀化, 有效抑制了锂枝晶的生长。使用 Zn-COF 修饰隔膜的锂硫电池在 4 C 高倍率下循环 1000 次, 平均每圈容量衰减率仅为 0.035%, 并在高硫载量为 $5.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下实现了 $5.47 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高容量, 体现了其在严苛高载硫条件下的实用潜力。

除了材料本身的设计, COFs 在隔膜上的可控构建与集成工艺对其功能发挥至关重要。传统的涂覆或过滤法难以实现 COFs 在隔膜内部孔隙中的均

匀牢固负载。为此, 研究人员发展了新型的原位生长策略。Ge 等^[57]报道了一种多场耦合驱动的原位界面聚合技术, 该研究构建了一个“油-水-油”三相体系, 通过精确调控重力场、浮力场及隔膜溶胀场的动态平衡, 使商业聚烯烃隔膜平整悬浮于两相界面(图 7c)。在此界面处, COF 单体发生聚合反应, 生成的 COF 纳米颗粒在重力作用下可穿透并均匀填充于隔膜的内部孔隙中, 形成三维连续的修饰层。该修饰隔膜得益于 COF 骨架中丰富的羟基官能团, 获得了高达 $0.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的离子电导率, 并展现出优异的循环稳定性, 在 1 C 下循环 500 圈容量衰减率仅为 0.069%。该研究表明, 通过精细调控制备过程中的物理化学场, 可以实现 COF 功能材料在隔膜基体中的深度均匀复合, 从而最大化其空间限域效应。

进一步的, 对 COFs 孔道进行离子工程设计, 可赋予其类似“离子二极管”的智能选择性传输功能。Li 等^[58]创新性地将大体积阴离子 TFSI⁻通过后修饰接枝到 TB-COF 的孔道内壁上, 构建了阴离子型 COF, 即 TB-COF-TFSiLi。分析表明, TB-COF-TFSiLi 对多硫化物表现出显著的排斥作用(图 7d)。基于该材料修饰的隔膜展现出近乎理想的离子选择性, 锂离子迁移数高达 0.87, 并能在超过 72 h 内有效阻挡多硫化物的渗透。装配该隔膜的电池在 0.2 C 下循环 250 圈后容量保持率达 92.6%, 并在贫电解液 $4.5 \mu\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 和高硫载 $8.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下稳定运行, 为解决穿梭效应抑制与锂离子快速传输之间的固有矛盾提供了创新性解决方案。

COFs 凭借其可定制的孔道结构、可修饰的化学环境以及优异的稳定性, 已成为锂硫电池高性能隔膜修饰材料的研究前沿。当前的研究通过骨架官能化、金属中心引入和孔道离子工程等策略, 成功赋予了 COFs 多硫化物吸附、催化、锂离子传输调控及枝晶抑制等多重功能。同时, 原位界面生长等先进制备工艺的发展, 为 COFs 在隔膜中的均匀牢固负载提供了可靠方法。这些协同作用共同提升了锂硫电池的高容量、高负载及长效循环等实用化性能。

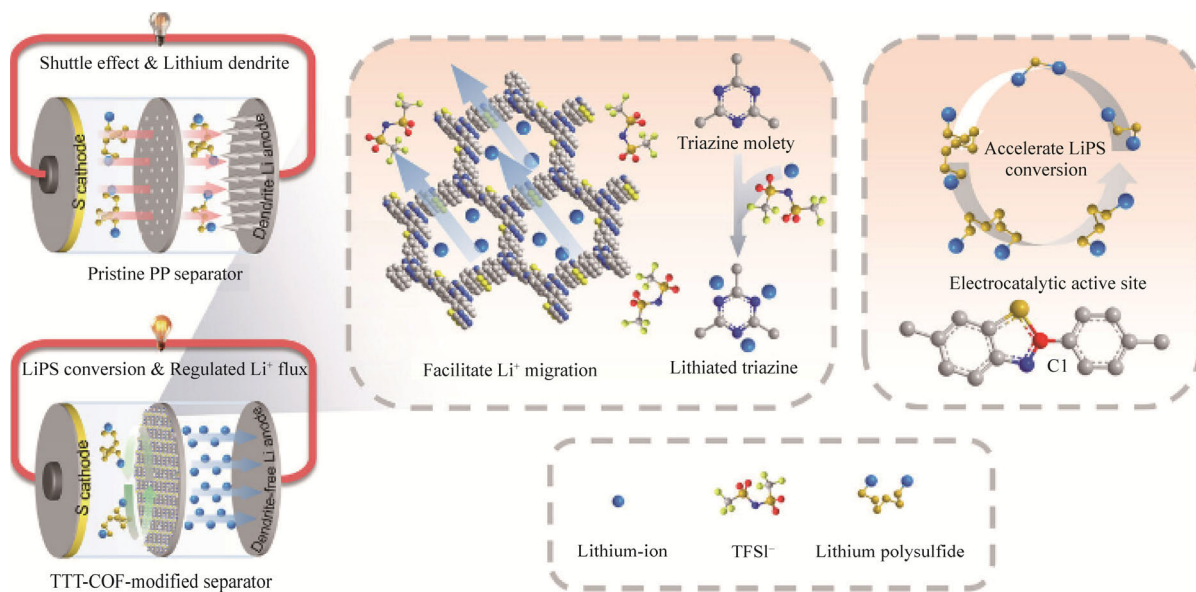
3.2 COFs 在锂硫电池金属锂负极保护中的应用

金属锂负极的高活性与锂枝晶不可控生长是制约锂硫电池实际应用的关键瓶颈之一。为解决这一问题, 研究人员近年来致力于构筑人工界面层或三维宿主结构, 以调控锂离子沉积行为、抑制枝晶生长并提升负极循环稳定性。其中, COFs 因其大比

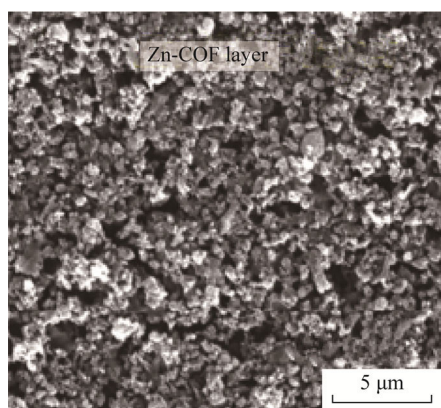
表面积、可设计的孔道结构、丰富的官能团以及优异的化学稳定性, 被视为一类极具潜力的锂金属负极保护材料。

COFs 可作为三维多孔宿主材料, 用于构建复

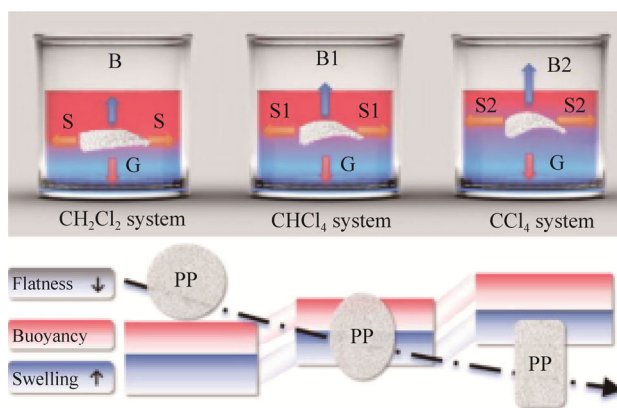
合锂金属负极。Wei 等^[59]将 COF-LZU1 微球均匀分散于柔性的 MXene 薄膜骨架中, 形成自支撑的 MXene/COF 复合框架(图 8a)。其中, 亲锂的 COF-LZU1 微球作为成核种子, 能够均匀化局域锂



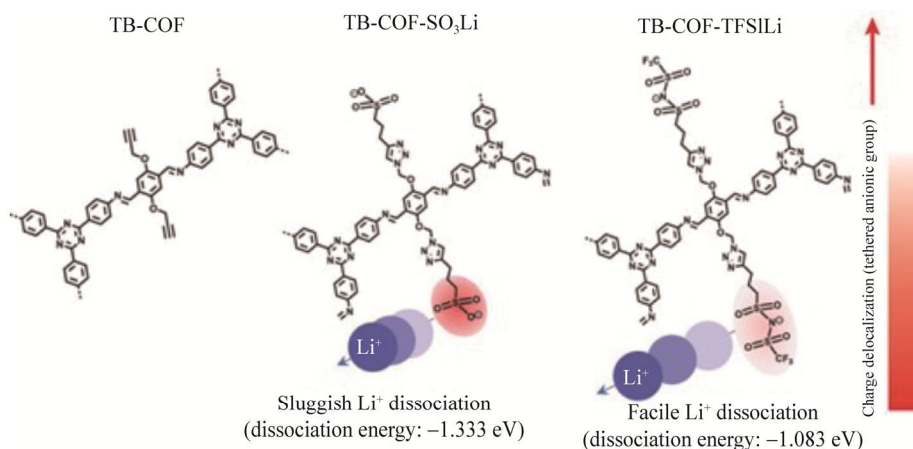
(a) Shuttle effect suppression by TTT-COF-modified separator in Li-S batteries^[55]



(b) Plane SEM images Zn-COF modified separator^[56]



(c) Deformation states of membranes subjected to multi-field coupling effects in different organic solution systems^[57]



(d) Chemical structures of the weaker ion correlations expected in systems employing larger ions with greater charge delocalization^[58]

图 7 COF 修饰隔膜的多功能机制示意图

Fig. 7 Multifunctional mechanism of COF-modified separators in Li-S batteries

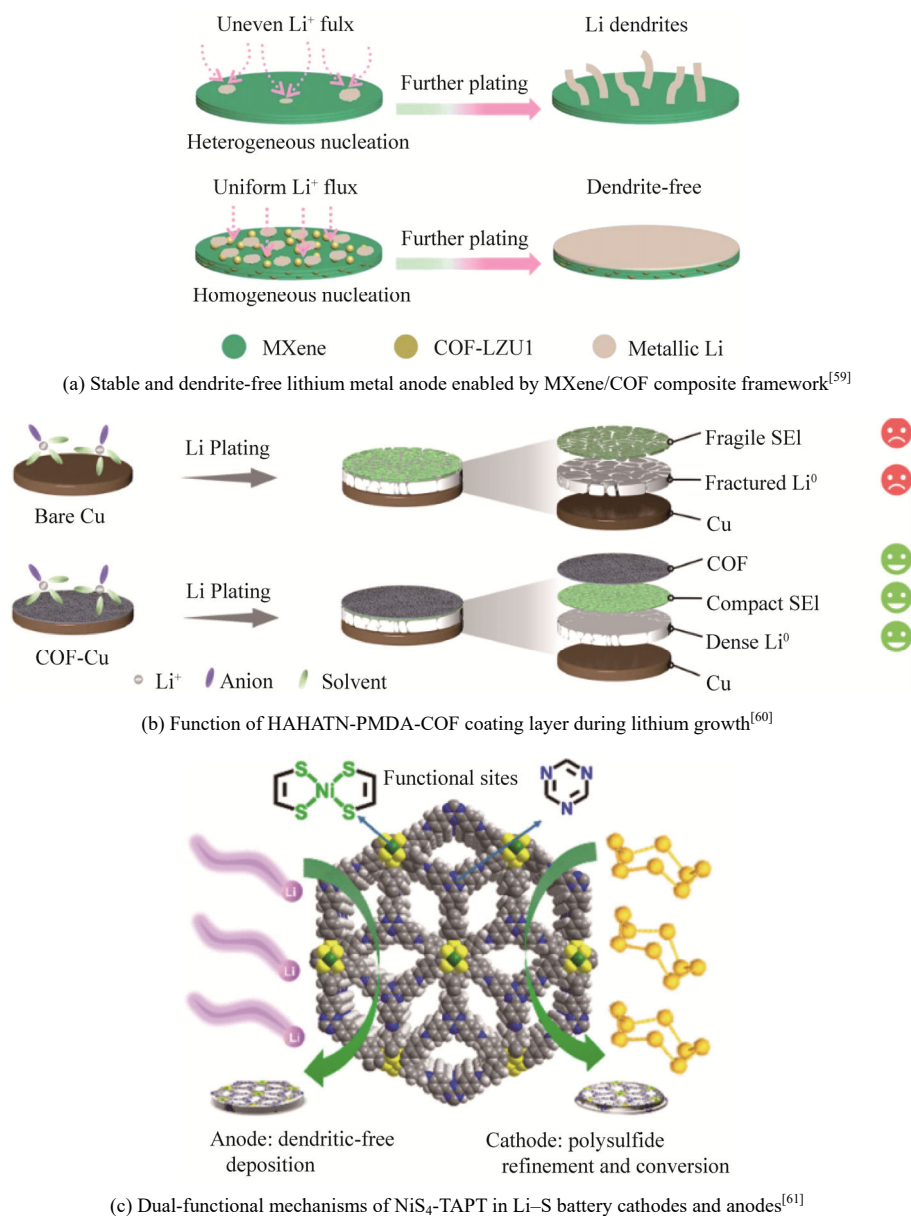


图8 COF基负极保护层构建及其抑制锂枝晶机制示意图

Fig. 8 Construction of COF-based anode protective layers and their mechanism for suppressing lithium dendrites

离子通量,降低锂成核势垒,从而引导锂在三维骨架内均匀沉积,最终形成致密且无枝晶的锂金属负极。该结构不仅显著提升了库仑效率,还增强了对称电池的循环稳定性。将其与硫化聚丙烯腈(S@PAN)正极匹配组装的全电池也表现出优异的电化学性能,研究凸显了COF作为结构导向单元在构建多功能负极宿主中的重要作用。

在锂金属表面构建COF基人工固态电解质界面(SEI)是实现均匀锂沉积的有效策略。Wu等^[60]开发了一种基于聚酰亚胺连接的二维HAHA-TN-PMDA-COF,其规整的一维孔道内富含集中排列的亲锂喹啉与邻苯二甲酰亚胺单元。该COF涂层可

作为人工SEI覆盖于铜集流体表面,不仅有效促进了锂离子的定向传输,还显著抑制了锂枝晶的生长(图8b)。实验结果表明,Li||COF-Cu半电池在 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下循环400周后仍保持99%的库仑效率;对称电池的循环寿命从300 h延长至600 h,且滞后电压显著降低。研究证实了COF中高度有序的亲锂位点能够引导锂离子均匀沉积,从而提升负极的循环稳定性与安全性。

更进一步的,具有多重活性位点的COFs可同时作用于硫正极与锂负极,实现锂硫电池性能全面提升。Lv等^[61]设计并合成了一种含镍-双(二硫烯)与富氮三嗪单元的金属配位三维COFs NiS₄-TAPT,

该材料不仅可作为硫宿主, 通过其多孔结构与极性位点有效锚定并催化转化多硫化物, 抑制穿梭效应; 同时也可作为锂宿主, 利用均匀分布的 Ni-S₄ 与 N 位点引导锂均匀成核, 抑制枝晶生长(图 8c)。研究表明, 采用 NiS₄-TAPT 同时修饰正负极的锂硫全电池在 1 C 倍率下循环 400 周后仍保持 73% 的容量保持率, 且表现出优异的倍率性能。该工作展示了 COF 作为双功能宿主材料在同时解决正负极关键问题中的巨大潜力, 为下一代高性能锂硫电池的设计提供了新思路。

COFs 通过其可调的孔道结构、丰富的化学官能团及良好的结构稳定性, 在锂硫电池金属锂负极保护中发挥着多重作用: 1) 作为人工界面层可引导锂离子均匀沉积并抑制枝晶生长; 2) 作为三维宿主可为锂金属提供稳定的沉积骨架; 3) 具备吸附与催化双功能的 COFs 更能协同提升锂硫电池正负极性能。这些独特优势使得 COFs 成为新一代锂硫电池金属锂负极保护材料的有力候选者。

4 总结与展望

锂硫电池因其独有的优势(高容量、高能量密度、低成本)被认为是极富前景的下一代储能器件, 然而其本身存在的一些缺陷(如多硫化物的穿梭效应和锂枝晶的生成)严重制约了其商业化进程^[62]。COFs 是令人着迷的锂硫电池主体材料, 研究人员可以通过调整孔隙大小和几何形状以及结合化学功能来同时优化其对多硫化物的物理和化学限制^[63]。将 COFs 用作锂硫电池的硫载体材料可以极大提升锂硫电池的电池性能。

然而, 尽管 COFs 作为硫载体材料有很大潜力, 在锂硫电池的研究中取得了重大进展, 并表现出令人惊喜的电化学性能, 但在实际应用中仍存在一些問題需要进行更深入的研究, 特别是在以下部分。

1) 高结晶度的 COFs 通常具有有序的孔隙分布, 可实现快速的离子传导。然而, COFs 的结晶度可能会在大量生产时降低或消失。

2) COFs 的本征电子/离子电导率极低, 严重制约了其在电极中的应用。

3) 锂硫电池在充放电过程中, 硫会反复溶解和析出。COFs 本身可能不具备足够的化学稳定性和耐溶解性, 这样会导致材料结构破坏和电池循环稳定性降低。

4) 在制备 COF/S 复合电极用于锂硫电池中时, 选择合适的 E/S 比, 可以提高电池的性能。锂硫电

池的 E/S 比是一个经常被忽视的参数, 尽管它在循环稳定性和容量变化方面对锂硫电池的性能有重要影响。近年来的研究表明, 低 E/S 比电池的容量下降可能是由于电解质耗尽, 电解质量不足会减慢正极侧固液相转化反应动力学。液态电解质中溶解的多硫化物会发生严重的穿梭效应, 这可能是高 E/S 比电池容量下降的原因。最新研究表明, E/S 比为 20:1 的电池具有最佳的电化学性能, 包括最高的容量和最低的库仑效率损失。

5) COF 的制备成本相对较高, 且合成条件较为苛刻, 这会限制其在大规模商业应用上的推广。同时其结构相对脆弱, 可能面临电池循环过程中的材料损伤和失效现象, 导致电池循环寿命较短。

6) COF 在充放电过程中的化学稳定性值得关注, 尽管 COF 骨架通常具有较好的热稳定性, 但在强极性电解质环境与反复嵌锂/脱锂过程中, 部分亚胺键、硼酸酯键等可能发生水解或还原断裂, 导致结构退化与性能衰减。因此, 开发具有高化学稳定性键连方式(如三嗪、烯烃连接)的 COFs, 是提升锂硫电池长循环性能的关键。

7) COFs 在实际电芯应用中仍面临诸多可行性挑战: 一方面, COF 的合成通常需要精确控制溶剂、温度与气氛, 难以直接放大生产; 另一方面, COF 与现有锂硫电池电极浆料制备、涂布、辊压等工艺的兼容性尚未得到充分验证。未来需开发连续化、低成本的 COF 制备技术, 并探索其与商业化电池制造流程的衔接路径, 推动 COFs 从实验室走向产业化。

用作硫载体材料的 COFs 设计原则应集中在:

1) COFs 应当具有高度孔隙结构, 以提供足够的空间来容纳硫及其产物, 并且有利于硫的溶解和扩散; 2) 为了确保电子能够有效地在 COFs 中传输, 设计 COF 时需要考虑在框架结构中引入导电通道, 提高材料的电导率; 3) COFs 应具有大比表面积和极性基团, 可以负载高含量的硫, 并抑制多硫化物的穿梭效应; 4) COFs 需要具有良好的化学稳定性, 以避免材料结构破坏或发生化学反应导致其性能下降; 5) COFs 的结构可通过合成方法进行调整, 可以设计特定的结构来实现更好的硫储存和释放效率; 6) 在设计 COFs 时, 需要考虑制备成本和可扩展性, 以确保材料的商业化应用具有竞争力。

未来 COFs 用作硫载体材料的潜在研究方向可能有以下几点:

1) 深入研究 COFs 用作硫载体材料时的离子传导机制很有必要, 而这也依赖于先进表征技术[如核磁共振(NMR)、原位 X 射线光电子能谱(XPS)、原位 XRD、和原位傅立叶变换红外(FTIR)光谱等]的开发与进步。

2) 探索改善 COFs 的导电性能, COFs 被用作硫正极的主体材料时, 电化学性能较差。为了改善 COF 的低电子导电性, 未来有以下几个方向可以进行研究: (1) 通过合理的结构设计构建半导体 COFs(如带有乙烯基键的 sp^2 -COF); (2) 通过引入导电基体(如石墨烯、碳纳米管、MXenes 和其他导电材料)的原位生长, 提高 COF 复合材料的电子导电性; (3) 在 COFs 引入导电基团, 如噻吩基等以提高其导电性。

3) 设计合成具有高硫储存密度($\geq 5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)和高多种硫化物吸附能力的 COFs: 通过调控 COFs 的孔隙结构、表面功能基团等来实现对不同硫化物离子的有效吸附和高效载硫。

4) 通过优化 COFs 的结构, 提高 COFs 的化学稳定性, 防止其结构破坏, 并延长电池的循环寿命。通过多功能化设计, 为 COFs 引入其他功能基团, 拓展其应用领域。

5) 储能技术的迅速发展要求开发快速、简单、易制备的 COF 合成方法。传统的合成 COFs 的方法限制了它们的商业用途, 因为它们需要一个封闭的系统和水平衡, 且产率低, 反应时间长。溶剂热合成法是制备 COFs 最常用的技术。它的过程较为简单, 但需要液氮冷冻脱气循环和在特定温度下长期反应, 这大大增加了其工业应用的生产成本。需要进一步的研究来开发新的生产工艺, 以制备新的环保、可扩展、可调节的 COFs。

6) 未来研究人员可以尝试在 COFs 的纳米尺度上进行调控, 设计纳米级 COFs, 以实现更快的硫扩散速率和更高的储能效率; 另外, 针对 COFs 与硫之间的界面问题, 可进行界面工程, 优化二者之间的相互作用, 提升电池性能。

7) 人工智能(AI)与机器学习技术的兴起为 COFs 的设计与锂硫电池性能优化提供了新范式, 通过高通量计算与数据挖掘, AI 可预测 COF 结构与电化学性能之间的构效关系, 加速新型 COFs 的虚拟筛选与合成路径优化。未来, 结合材料基因组计划与自动化实验平台, 有望实现 COFs 的智能化设计与精准制备, 进一步推动锂硫电池性能突破与商业化应用落地。

参考文献:

- [1] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. *Nature Mater*, 2012, 11(1): 19–29.
- [2] FANG R P, ZHAO S Y, SUN Z H, et al. More reliable lithium-sulfur batteries: Status, solutions and prospects[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1606823.
- [3] SEH Z W, SUN Y M, ZHANG Q F, et al. Designing high-energy lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(20): 5605–5634.
- [4] CHEN Z X, ZHAO M, HOU L P, et al. Toward practical high-energy-density lithium-sulfur pouch cells: A review[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(35): 2201555.
- [5] YIN Y X, XIN S, GUO Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(50): 13186–13200.
- [6] FENG Y, WANG G, JU J G, et al. Towards high energy density Li-S batteries with high sulfur loading: From key issues to advanced strategies[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, 32: 320–355.
- [7] ZHANG Y L, GUO C, ZHOU L H, et al. Application of covalent organic frameworks in sulfur-based battery separators[J]. *Small Sci*, 2023, 3(10): 2300056.
- [8] LIM W G, KIM S, JO C, et al. A comprehensive review of materials with catalytic effects in Li-S batteries: Enhanced redox kinetics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(52): 18746–18757.
- [9] ASCHERL L, EVANS E W, GORMAN J, et al. Perylene-based covalent organic frameworks for acid vapor sensing[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(39): 15693–15699.
- [10] YAN R, MA T, CHENG M H, et al. Metal-organic-framework-derived nanostructures as multifaceted electrodes in metal-sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(27): 2008784.
- [11] SONG Z H, JIANG W Y, LI B R, et al. Advanced polymers in cathodes and electrolytes for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects[J]. *Small*, 2024, 20(19): 2308550.
- [12] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [13] HU B, XU J, FAN Z J, et al. Covalent organic framework based lithium-sulfur batteries: Materials, interfaces, and solid-state electrolytes[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(10): 2203540.
- [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] ZHU D Y, XU G Y, BARNES M, et al. Covalent organic frameworks for batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(32): 2100505.
- [16] ZHENG Z J, YE H, GUO Z P. Recent progress on pristine metal/covalent-organic frameworks and their composites for lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 1835–1853.
- [17] LIAO H P, DING H M, LI B J, et al. Covalent-organic frameworks: Potential host materials for sulfur impregnation in lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(23): 8854–8858.
- [18] LIAO H P, WANG H M, DING H M, et al. A 2D porous porphyrin-based covalent organic framework for sulfur storage in lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(19): 7416–7421.
- [19] WANG J Y, SI L P, WEI Q, et al. An imine-linked covalent organic framework as the host material for sulfur loading in lithium-sulfur batteries[J]. *J Energy Chem*, 2019, 28: 54–60.
- [20] LI M M, YU J, XUE Y L, et al. Preparation of carborane-tailored covalent organic frameworks by a postsynthetic modification strategy

- as a barrier to polysulfide in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(2): 2922–2932.
- [21] LI M K, WANG Y M, SUN S Z, et al. Rational design of an Allyl-rich Triazine-based covalent organic framework host used as efficient cathode materials for Li-S batteries[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132254.
- [22] LIU M M, ZHU X H, SONG Y J, et al. Bifunctional edge-rich nitrogen doped porous carbon for activating oxygen and sulfur[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(11): 2213395.
- [23] GUO C F, XU J J, LV L P, et al. Two-dimensional imine-based covalent-organic-framework derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *New J Chem*, 2021, 45(19): 8683–8692.
- [24] GAO G W, JIA Y L, GAO H Y, et al. New covalent triazine framework rich in nitrogen and oxygen as a host material for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(42): 50258–50269.
- [25] CHEN X D, XU Y J, DU F H, et al. Covalent organic framework derived boron/oxygen codoped porous carbon on CNTs as an efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. *Small Meth*, 2019, 3(11): 1900338.
- [26] WANG D G, LI N, HU Y M, et al. Highly fluoro-substituted covalent organic framework and its application in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(49): 42233–42240.
- [27] MENG R J, DENG Q Y, PENG C X, et al. Two-dimensional organic-inorganic heterostructures of *in situ*-grown layered COF on Ti_3C_2 MXene nanosheets for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Today*, 2020, 35: 100991.
- [28] LIU W B, WANG K, ZHAN X N, et al. Highly connected three-dimensional covalent organic framework with flu topology for high-performance Li-S batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(14): 8141–8149.
- [29] GE Y C, LI J M, MENG Y, et al. Tuning the structure characteristic of the flexible covalent organic framework (COF) meets a high performance for lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Energy*, 2023, 109: 108297.
- [30] LI X, ZHANG K, WANG G, et al. Constructing ambivalent imidazopyridinium-linked covalent organic frameworks[J]. *Nat Synth*, 2022, 1(5): 382–392.
- [31] YAN R, MISHRA B, TRAXLER M, et al. A thiazole-linked covalent organic framework for lithium-sulphur batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(32): e202302276.
- [32] XU J, TANG W Q, YANG C, et al. A highly conductive COF@CNT electrocatalyst boosting polysulfide conversion for Li-S chemistry[J]. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(9): 3053–3062.
- [33] HAN L, LI Y X, YANG Y Q, et al. Zwitterionic covalent organic framework as a multifunctional sulfur host toward durable lithium-sulfur batteries[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 628: 144–153.
- [34] LIU X B, XIAO Z C, LAI C G, et al. Three-dimensional carbon framework as high-proportion sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 48: 84–91.
- [35] WANG Y, CHEN H X, YU F D, et al. Oxygen self-doping pyrolyzed polyacrylic acid as sulfur host with physical/chemical adsorption dual function for lithium-sulfur batteries[J]. *Chin Chem Lett*, 2024, 35(7): 109001.
- [36] XIAO Z B, LI L Y, TANG Y J, et al. Covalent organic frameworks with lithiophilic and sulfiphilic dual linkages for cooperative affinity to polysulfides in lithium-sulfur batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 252–259.
- [37] HU X H, JIAN J H, FANG Z S, et al. Hierarchical assemblies of conjugated ultrathin COF nanosheets for high-sulfur-loading and long-lifespan lithium-sulfur batteries: Fully-exposed porphyrin matters[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 22: 40–47.
- [38] WANG Q M, TANG K F, LIAO Q B, et al. *In situ* deformation topology of COFs with shortened channels and high redox properties for Li-S batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(6): 2211356.
- [39] YANG D W, LIANG Z F, ZHANG C Q, et al. NbSe_2 meets C_2N : A 2D-2D heterostructure catalysts as multifunctional polysulfide mediator in ultra-long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(36): 2101250.
- [40] GUO C, LIU M, GAO G K, et al. Anthraquinone covalent organic framework hollow tubes as binder microadditives in Li-S batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(3): e202113315.
- [41] ZHU D, SHENG L, WANG J, et al. Boosting sulfur-based cathode performance *via* confined reactions in covalent organic frameworks with polarized sites[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(4): 20230002.
- [42] DONG F, PENG C X, XU H Y, et al. Lithiated sulfur-incorporated, polymeric cathode for durable lithium-sulfur batteries with promoted redox kinetics[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(12): 20287–20299.
- [43] DUAN H Y, LI K, XIE M, et al. Scalable synthesis of ultrathin polyimide covalent organic framework nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(46): 19446–19453.
- [44] HALDAR S, WANG M C, BHURIYAL P, et al. Porous dithiine-linked covalent organic framework as a dynamic platform for covalent polysulfide anchoring in lithium-sulfur battery cathodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(20): 9101–9112.
- [45] HALDAR S, WAENTIG A L, RAMUGLIA A R, et al. Covalent trapping of cyclic-polysulfides in perfluorinated vinylene-linked frameworks for designing lithium-organosulfide batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(12): 5098–5106.
- [46] LIU W B, GONG L, LIU Z X, et al. Conjugated three-dimensional high-connected covalent organic frameworks for lithium-sulfur batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(37): 17209–17218.
- [47] LIU X F, CHEN H, WANG R, et al. Cationic covalent-organic framework as efficient redox motor for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2020, 16(34): 2002932.
- [48] YUE B, WANG L L, ZHANG N Y, et al. Dual-confinement effect of Nanocages@Nanotubes suppresses polysulfide shuttle effect for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Small*, 2024, 20(16): 2308603.
- [49] WANG Z Y, WU X W, WEI S Y, et al. Mitigating the shuttle effect: 3D covalent organic frameworks anchoring polysulfides for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(5): 2412–2419.
- [50] ZHOU H, ZHAO C H, SUN M C, et al. In-plane exposed metal sites in covalent organic frameworks for high-performance lithium sulfur batteries[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(5): e10963.
- [51] CAO S J, PARTOVI-AZAR P, YANG J, et al. A radical-cationic covalent organic framework to accelerate polysulfide conversion for long-durable lithium-sulfur batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(34): 31073–31084.
- [52] ZHUANG Y H, YANG H, LI Y H, et al. Curvature-induced electron delocalization activates the bifunctional catalytic activity of COF/MXene for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(11): 11058–11074.

- [53] ZHANG Y C, WU Y, LIU Y P, et al. Flexible and freestanding heterostructures based on COF-derived N-doped porous carbon and two-dimensional MXene for all-solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Chem Eng J, 2022, 428: 131040.
- [54] LI M, LIU H, CHENG Z, et al. Atomic-level modulation of imine and cobalt enables a homogeneous $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ catalyst for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Adv Energy Mater, 2025, 15(21): 2405766.
- [55] LIU X, SUN X R, YAN R, et al. Structural and functional optimization of lithium-sulfur battery separators by sulfur-containing of covalent organic frameworks[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(41): 2505986.
- [56] YANG K, ZHAO F, LI C, et al. Developing a one-pot strategy to synthesize metal-covalent organic frameworks as catalysts for polysulfide conversion and ion calibrators for lithium deposition[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(26): 2501980.
- [57] GE Y C, WANG R X, HUANG X C, et al. Multi-field coupling driven *in situ* interfacial growth of COF-functionalized membranes for lithium-sulfur batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2026, 65: e15665.
- [58] LI Z P, KIM J S, MOON H, et al. Ion channel-gated covalent organic framework membrane for sustainable lithium-sulfur batteries[J]. Natl Sci Rev, 2025, 12(7): nwaf193.
- [59] WEI C L, WANG Y S, ZHANG Y C, et al. Flexible and stable 3D lithium metal anodes based on self-standing MXene/COF frameworks for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Nano Res, 2021, 14(10): 3576–3584.
- [60] WU X Y, ZHANG S Q, XU X Y, et al. Lithiophilic covalent organic framework as anode coating for high-performance lithium metal batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(11): e202319355.
- [61] LV S, MA X K, KE S W, et al. Metal-coordinated covalent organic frameworks as advanced bifunctional hosts for both sulfur cathodes and lithium anodes in lithium-sulfur batteries[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(13): 9385–9394.
- [62] CAO S, LI B, ZHU R M, et al. Design and synthesis of covalent organic frameworks towards energy and environment fields[J]. Chem Eng J, 2019, 355: 602–623.
- [63] ZHAO H, SHENG L, WANG L, et al. The opportunity of metal organic frameworks and covalent organic frameworks in lithium (ion) batteries and fuel cells[J]. Energy Storage Mater, 2020, 33: 360–381.

作者贡献声明:

范奇: 提出综述主题与研究思路, 设计论文框架, 审阅修订论文

董明辉: 总结文献, 绘制图表, 撰写论文初稿

于安洋: 完善论文框架, 修订论文

李梦沉: 文献收集, 协助论文撰写及修订

Covalent Organic Framework Materials for Lithium–Sulfur Battery Applications

FAN Qi, DONG Minghui, YU Anyang, LI Mengchen

(School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Lithium–sulfur (Li–S) batteries are considered as one of the most promising next-generation energy storage technologies due to their high capacity and low cost in the current shortage of energy resources. However, their low sulfur utilization rate due to the shuttle effect of polysulfides severely limits the commercialization of Li–S batteries. Covalent organic frameworks (COFs) are widely used as cathode carrier materials for lithium-sulfur batteries due to their tunable pore size and high specific surface area. This review represents the research progress on COFs in solving the problem of shuttle effect in Li–S batteries, and provides a comprehensive overview of the design ideas and preparation methods of COFs for Li–S batteries. Furthermore, the existing difficulties in the use of COFs for lithium-sulfur batteries are described, and their future development directions are discussed, providing some ideas and references for future research on the application of COFs in Li–S batteries.

Summary and prospects

COFs demonstrate a significant potential as advanced sulfur host materials in Li–S batteries, effectively mitigating the polysulfide shuttle effect as a major bottleneck to commercialization through their tunable pore structures, high surface areas, and designable functional sites. This review systematically outlines the development of COF-based materials in Li–S battery cathodes, from early physical confinement strategies to recent advances involving heteroatom doping, multidimensional architectures, flexible frameworks, and conductive composites. These approaches can collectively enhance sulfur utilization, improve reaction kinetics, and increase cycling stability.

Despite these promising developments, several challenges remain for the practical application of COF-based cathodes. The key issues include the limited intrinsic conductivity of most COFs, difficulties in maintaining crystallinity during large-scale synthesis, insufficient chemical stability under prolonged cycling, and high manufacturing costs. Moreover, optimizing electrolyte/sulfur ratios and interface engineering between COFs and sulfur are critical for improving electrochemical performance.

Future research should prioritize 1) enhancing the electronic and ionic conductivity of COFs through structural design and hybridization with conductive substrates; 2) developing scalable and eco-friendly synthesis methods to facilitate commercial adoption; 3) designing COFs with high sulfur loading capacity and strong polysulfide adsorption; 4) improving chemical and mechanical stability under operating conditions; and 5) employing advanced *in-situ* characterization techniques to elucidate ion transport and reaction mechanisms. With continued innovation in material design and processing, COF-based sulfur hosts are expected to play a vital role in realizing high-energy, long-lasting, and commercially viable Li–S batteries.

Keywords covalent organic frameworks; lithium-sulfur batteries; sulfur host materials; shuttle effect