

共轭多孔聚合物材料与能源存储应用

翁洁娜^{1,2§}, 樊广恒^{1,2§}, 史兆鑫^{1,2}, 刘玉琴³, 林宗琼^{1,2*}, 黄 维^{1,2,3}

(1.西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710072; 2.西北工业大学柔性电子材料与器件工业和信息化部重点实验室, 西安 710072; 3.南京工业大学先进材料研究院, 南京 211816)

摘要:共轭多孔聚合物(Conjugate Porous Polymers, CPPs)是一系列由芳香单元通过共轭方式连接的、具有多孔结构的有机聚合物半导体。芳香单体的可设计性赋予 CPPs 可调的带隙结构和丰富的孔道性质,为能源转换与存储提供了全新的研究平台。本文归纳了 CPPs 的结构设计策略、合成和孔道结构的调节方法;综述了在微纳孔道的协同效应下, CPPs 在高效光催化系统、高密度离子存储的二次电池以及超级电容器中的应用;总结了现有 CPPs 在能源存储领域性能研究和机理探索中的不足与挑战,展望了 CPPs 在未来大规模、低成本的清洁能源获取和能源存储发展中广阔的应用前景。

关键词:聚合物半导体;能源存储;多孔聚合物;二次电池;光催化

引言

以导电聚合物的发现为起点,共轭聚合物在蓬勃发展的四十多年里,已在聚合物半导体的设计、合成制备及其各项性能的研究中取得了令人瞩目的成果,尤其是高性能的薄膜半导体器件,如聚合物发光二极管、晶体管、存储器、太阳能光伏器件、光电探测、气体检测等器件^[1]。除上述载流子主导的薄膜电子器件外,共轭聚合物半导体在离子驱动的能量转换与存储领域同样展现出优异的半导体性质,甚至可与已经得到广泛研究的无机半导体和碳基材料相媲美^[2]。近年来的研究表明,不论是高效的光(光电化学)催化将太阳能转化为化学能或是高功率密度的超级电容器抑或高能量密度的可逆充放电电池,介质(反应气体或反应离子)与半导体中反应位点的充分接触和快速的反应动力学是实现高效能源转化与存储的重要前提。因此,新型多孔聚合物材料在能源转化与存储领域受到了广泛的关注^[3,4]。

共轭多孔聚合物(Conjugated Porous Polymers, CPPs)将大量 π 电子结构单元通过共轭连接的方式构筑成从规则微孔、介孔到大孔的一系列多级孔道结构,包括但不限于具有明确微孔结构且长程有序的共价有机框架(COF)^[5]、通过共轭交联获得的准有序微孔/介孔共轭聚合物以及多尺度凝聚态下共轭聚合物微纳结构所构筑的介孔/大孔系统^[6,7]等。作为一种新兴的多孔材料, CPPs 具有交联度高、表面积大、骨架结构可扩展、化学和热稳定性好、大多数溶剂不溶、合成多样性等优点,为高效、低成本清洁能源的生产、高密度大规模固定式储能系统的推广与应用提供了重要的基础平台。

本文聚焦通过共轭连接方式构筑的多孔聚合物半导体,尤其是具有明确单体单元、聚合方式和孔道可调的微孔 CPPs。从 CPPs 电子结构设计和孔道调控方法出发,进一步探讨了其半导体性质和孔道结构对光催化和离子存储性质的影响,综述了 CPPs 在光催化制氢、超级电容器和可逆电化学离子存储(可

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.011

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-23;

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21875191),国家自然科学基金青年项目(21502092),江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20160991),中央高校基本科研业务费(G2018KY0304);

§ 共同第一作者简介:翁洁娜(1984-),女,副教授,主要从事有机电子半导体材料设计与能源应用;樊广恒(1995-),男,在读硕士,主要从事多孔聚合物半导体的离子电池应用;

*** 通讯联系人:**林宗琼,男,教授, E-mail: iamzqlin@nwpu.edu.cn;黄维,男,教授, E-mail: iamwhuang@nwpu.edu.cn.

逆充放电电池)领域的优异表现。

1 CPPs 的结构设计与合成

顾名思义, CPPs 结构最为关键的两个设计因素是共轭电子结构和多孔结构。借鉴传统共轭聚合物成熟的设计理论和合成方法, 实现和调控 CPPs 共轭电子结构具有一定的理论和实验支持。通过调控单体的共轭程度、共平面程度、供给电子性质等, 可微调 CPPs 网络体系的 π 共轭程度、分子轨道能级、带隙、电子/空穴迁移率等电子性质^[6]。相对而言, 在共轭聚合物系统中构建永久的孔道结构和高的孔隙率仍是从事 CPPs 合成的化学家们面临的挑战之一。虽然过去的研究已经证明单体的刚性、共平面程度、几何形状等是影响 CPPs 孔道性质的重要因素, 但对孔道结构的构建做进一步的探索和优化仍是必不可少的^[5,6]。至今, 合成化学家们仍在寻求简单而高效的合成路线, 并期待在新的路线中可以同时控制 CPPs 的电子性质和孔道性质, 以便最大优化 CPPs 网络在各种应用中的性能。因此, 我们在此仅就 CPPs 的合成方法与孔道结构调节策略予以综述, 而对 CPPs 的电子结构调控则不作赘述。

1.1 合成方法

用于合成线性共轭聚合物的方法, 包括(1)单一构建单体的均聚反应和(2)两种或以上不同几何形状的构建单体进行交叉-偶联反应, 都可以被用来合成 CPPs。均聚反应, 如腈环化反应, 常用于制备一维聚合物链和二维聚合物网络。例如, 多氰基取代的芳香单体在高温(400℃)和 ZnCl_2 催化下发生腈环化反应, 可生成微孔聚三嗪网络结构^[8]。偶联聚合反应更多地应用于构建二维和三维聚合物网络体系。常用的构建 CPPs 的偶联聚合方法有氧化偶联反应^[9~11]、Suzuki 偶联反应^[12,13]、Yamamoto 反应^[14~16]、Sonogashira-Hagihara 反应^[17~21]、Friedel-Crafts 聚合反应^[22~25]等。另外, Schiff 碱缩聚反应和氮杂环化反应是用于合成含 $\text{C}=\text{N}$ 双键和氮杂芳香单元的 CPPs 的重要合成方法^[26]。尽管合成 CPPs 的化学反应方法众多, 但在精确控制 CPPs 的多孔结构方面仍存在挑战。

1.2 孔道结构调节

CPPs 的孔径大小、孔径分布、比表面积等孔道结构参数高度依赖于构建单体的结构、单体配比和合成反应条件等。在此, 我们简单地综述主要的 CPPs 孔道结构调节策略。

控制构建单体的长度是至今调节 CPPs 孔径大小和比表面积最为有效的策略^[8,15,27]。例如, 以长度不同的 1,4-二氰基苯(DCB)和 1,4-二氰基联苯(DCBP)为腈环化反应单体, 制备所得的共轭多孔三嗪聚合物 CTF-1 和 CTF-2 的表面积分别为 $1123\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2475\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积分别为 $0.58\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.44\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8]。从孔径分布上看, CTF-1 的孔道由小于 1.5nm 的微孔构成, 而 CTF-2 同时含有微孔和大于 2nm 的介孔。Cooper 等^[27]通过改变乙炔基单体和碘代单体的长度和几何结构, 构建了一系列以 1,3,5-三取代苯基为节点、以不同长度的亚芳基乙炔撑为支柱的 CPPs(CMP1-CMP5)。随着连接两个节点间亚芳基乙炔撑的长度从 0.82nm 增长到 2.55nm, 所制备的 CPP 的比表面积从 $1018\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $512\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔体积从 $0.38\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降至 $0.16\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对同一种单体来说, 单体的几何形状受其取代基位置或取代基数量的影响, 因而单体的取代基位置或数量的改变通常会引起 CPPs 拓扑结构的变化, 对 CPPs 比表面积的影响非常显著^[28~30]。例如, 用 2,8-二溴代和 3,7-二溴代二苯并噻吩磺酸盐分别与 1,3,6,8-四取代芘进行 Suzuki 偶联反应, 所合成得到的共轭多孔聚合物 PyDOBT-1 和 PyDOBT-2 的表观表面积相差甚大, 分别为 $579\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $723\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但两者的孔径大小却几乎一致^[29]。以 2,5,8,11-四取代二萘嵌苯为单体, 改变第二单体多溴代苯的取代基数量, 所得 CPPs(PrCMP-1、PrCMP-2 和 PrCMP-3)的表面积也随之改变^[30]。随着多溴代苯单体从 1,4-二取代到 1,3,5-三取代再到 1,2,4,5-四取代, CPPs 中交联位点增加, 所得 CPPs 的比表面积逐渐增加, 分别为 $558\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $820\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $972\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

另一个调控 CPPs 孔道和骨架结构的重要策略是改变单体的空间结构。Rabbani 等^[31]采用三维立

体结构的六氨基取代的三蝶烯(HATT)或四醛基取代的四苯基甲烷(TFPM)单体,通过缩合反应分别制备了具有三维空间骨架的多孔苯并咪唑聚合物 BILP-3 和 BILP-4。相对于采用二维构建单元缩合而成的聚合物,3D 构筑单元 BILP-1 和 BILP-2, BILP-3 和 BILP-4 具有更高的比表面积。这一倾向是由于二维聚合物中较强的 π - π 堆积结构或苯并咪唑单元之间的氢键作用使分子间较易于形成紧密的堆叠,进而减小 BILP-1 和 BILP-2 的比表面积(分别为 $708\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $599\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。而 BILP-3 和 BILP-4 中的三维空间骨架结构有效地减弱了分子层间作用,进而增大比表面积(分别达到 $1122\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1135\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

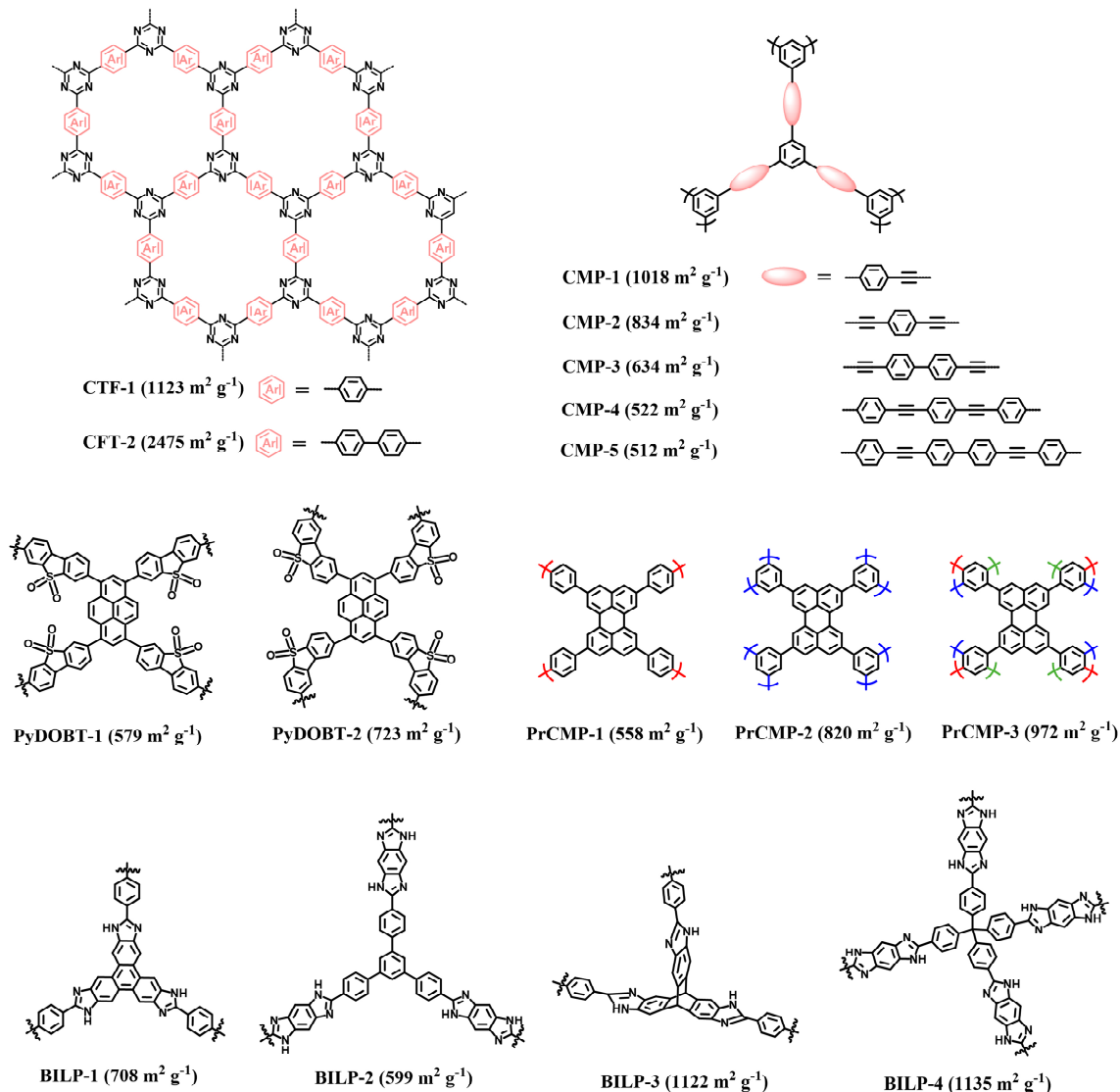


图 1 CPPs 孔道结构调节策略案例中涉及的部分 CPPs 结构示意图(括号中的数据为所示分子的表面积)

Figure 1 Molecular structures of the partial CPPs involved in the porosity regulating strategies for CPPs (the surface areas of the CPPs are shown in the parenthesis)

对于由三种或以上单体共聚而成的 CPPs,调控单体之间的化学计量比也可以有效调节其孔道结构^[32,33]。例如,通过调节 1,4-苯二硼酸(A)、1,2,4,5-四溴苯(B)和 1,3,6,8-四溴苊(C)三种单体的摩尔比可以得到 10 种表面积不同的共轭多孔聚合物(CP-CMP n , $n=1\sim 10$)^[32]。当单体 A、B、C 的化学计量比为 2 : 1 : 0 时,所得聚合物 CP-CMP1 的表面积最小,仅为 $597\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;而当其计量比为 2 : 0.4 : 0.6 时,所得聚合物 CP-CMP8 的表面积最大,达到 $1056\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

除了上述通过改变单体相关参数的调控策略外,聚合物的合成反应条件不同对 CPPs 的孔道结构控制也有一定的影响。影响 CPPs 孔道结构的合成反应因素主要是反应溶剂^[34]、催化剂的用量^[8]和反应温度^[26,35]。

2 CPPs 应用于能源存储

CPPs 集 π -共轭骨架与永久性孔道结构于一身,在具备较大的 π 电子体系的同时拥有高的比表面积,赋予其在解决能源和环境问题方面具有巨大的潜力。至今,CPPs 在气体存储和分离^[3,6]、异质催化^[3,4,6]、化学传感^[4,6]、发光^[4,6]、光捕获^[4]和电能存储^[3,4,6]等领域都展现出优异的性能。本文将主要综述近十年来 CPPs 在能源存储领域的应用,包括光能存储(光催化制氢)和电能存储(二次电池和超级电容器)。

2.1 CPPs 应用于光催化

太阳光能是可持续再生的绿色能源,然而实现光能的存储利用仍面临着挑战。通过光催化反应将光能转换成化学能储存于分子化学键中是存储光能的有效方式之一^[36,37],而开发新型光催化剂是实现这一手段的关键。近年来研究证明,CPPs 是一类具有潜力的新型光催化剂^[3,4,6]。一方面,共轭 π 体系赋予了 CPPs 半导体性质,使其能够捕获光子并产生高能的光生电子-空穴对,继而光生电子(空穴)向表面吸附分子注入,实现光催化还原(氧化)反应。更重要的是,可以通过分子设计调节 CPPs 半导体的能带,满足不同氧化还原反应所需克服的氧化还原势垒^[30]。另一方面,永久性的多孔结构和高比表面积提供了开放的空间,不仅暴露了更多的催化活性位点,而且允许更多的反应分子和离子进入和吸附^[29]。

2009 年,Wang 等^[38]证明,相对于传统共轭聚合物,CPPs 在光催化分解水制氢方面表现出优势。通过氨腈热缩聚合形成的石墨型碳氮化合物(graphitic carbon nitrides, $g\text{-C}_3\text{N}_4$)可作为可见光催化分解水制氢的纯有机催化剂,因为它具有合适的能级和带隙(其 HOMO 和 LUMO 相对于 NHE 分别为 +1.4 eV 和 -1.3 eV,带隙为 2.7 eV)。但是该系统的量子效率仅为 0.1%。这可能是因为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积较小($10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),限制了催化反应中的传质过程。通过模板法可在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中引入介孔^[39]。制得的介孔产物($\text{mpg-C}_3\text{N}_4$)在保持 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 独特的半导体性质的同时,具有开放的孔道和较大的表面积($68\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),有利于提高光催化制氢的传质过程,将氢气产生速率从 $18\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $149\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[40]。需要注意的是,聚合物催化剂的活性并不是简单地随其表面积增加而增加,过量的介孔引入可能导致大量结构缺陷,从而改变聚合物的半导体性质。

聚合物网络的连接方式在很大程度上会影响聚合物的共轭度、带隙、几何结构以及 HOMO 和 LUMO 轨道分布。这些半导体性质控制着 CPPs 光催化剂的光催化活性。Zhang 等^[29]以萘和二苯并噻吩磺酸盐分别为供体(D)和受体(A)构建单体,设计合成了两种不同单体连接方式的 CPPs 光催化剂——PyDOBT-1 和 PyDOBT-2(见图 2)。与 2,8-连接型的 PyDOBT-2 相比,虽然 3,7-连接型的 PyDOBT-1 表观表面积较小,但展现出更好的可见光催化制氢性能(产氢速率为 $5697\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $2113\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)。这源于 3,7-连接方式增强了聚合物的共轭链长度以及主链的共平面性,有利于电荷沿聚合物链的迁移。以萘和苯环为基本构建单元,改变苯环的取代基数量和取代位置可以同时调节 CPPs(PrCMP-1、PrCMP-2 和 PrCMP-3)的孔隙性质和带隙(见图 2),从而改变聚合物的光催化活性^[30]。随着苯单体从 1,4-二取代到 1,3,5-三取代,再到 1,2,4,5-四取代,CPPs 中交联位点增加,表面积逐渐增加。苯单体取代位点的增加在一定程度降低了聚合物网络中苯单元的旋转自由度,使得聚合物中萘单元和苯单元共平面程度增大,从而共轭程度增大,因而从 PrCMP-1 到 PrCMP-3 吸收光谱逐渐发生红移,带隙逐渐变窄,从 1.74 eV 降低至 1.53 eV。在这三者中,具有最高比表面积和最大共轭程度的 PrCMP-3 拥有最快的产氢速率(在没有共催化剂作用下的产氢速率为 $12.1\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)。

在聚合物共轭骨架中引入吸电子或推电子单元(基团)可以实现聚合物的能带等半导体性质的微调,

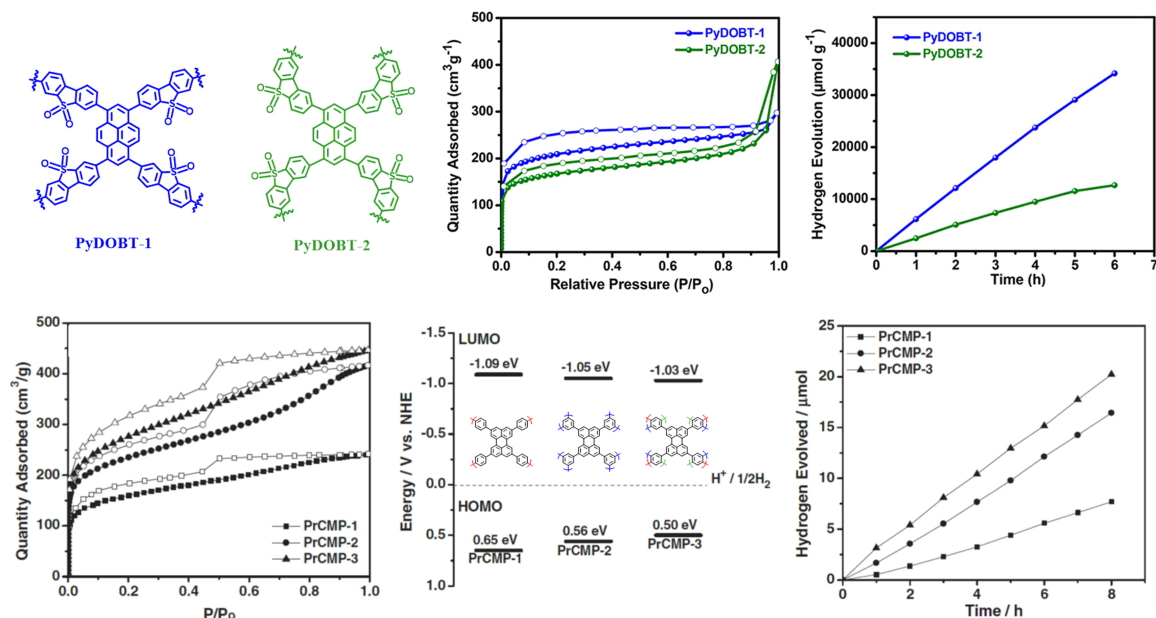


图 2 CPPs 中单体连接方式对 CPPs 表面积、能级、带隙、光催化活性等性质的调控

Figure 2 Regulating the surface areas, energy levels, band gaps and photocatalytic activities of CPPs by controlling the binding sites and/or numbers between two monomers

从而微调 CPPs 的光催化活性。例如,在以茈和苯单元构成的共轭聚合物 P17 主链中,额外引入吸电子的乙炔基可使聚合物(P17-E)拥有更窄的带隙(2.56 eV *vs.* 2.37 eV)和更负的 LUMO 能级(-0.62 eV *vs.* -0.80 eV)^[41]。这意味着含乙炔基的 P17-E 相对于 P17 具有更宽的可见光吸收范围和更大的光诱导电子转移热力学驱动力,因此光催化制氢速率从 1.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 显著提升到 95.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在给体-受体(D-A)型 CPPs 光催化剂中,给体和受体单元的电子性质也是影响其光催化能力的重要因素。Li 等^[42]以对二溴苯或对二溴取代的吡啶、吡嗪、噻啶与四取代的 4,8-二噻吩基苯并二噻吩(DBD)为单体,获得了一系列具有不同电子性质的 CPPs(CPP1-CPP5,见图 3)。相对于不含 N 杂原子的 CPP1,缺电子的 N 杂受体单元的引入显著提高了 CPP2-CPP5 的光催化制氢活性(全光谱激发下的产氢速率从 10.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 提升至 106.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)。在这一系列 D-A 型 CPPs(CPP2-CPP5)中,给电子能力相对更强的噻啶单元赋予了 CPP4 和 CPP5 更强的内部极化特性,有利于提高聚合物中光生电荷的分离效率。因此, CPP4 和 CPP5 具有更高的光催化制氢速率(分别为 103.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 106.9 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)。

对于由多种功能单元构建而成的共聚物光催化剂,还可通过调节聚合物骨架中各单元的比率来微调其催化性能。Sprick 等^[32]通过调节 1,4-苯二硼酸、1,2,4,5-四溴苯和 1,3,6,8-四溴茈三种单体的摩尔比制备了 10 种茈单元含量不同的 CPPs(CP-CMP n , $n=1\sim10$)。随着茈单元含量的增加,聚合物的光学带隙持续变窄(2.95 eV $\sim$ 2.33 eV),可见光催化制氢速率逐步地从 1.0 $\mu\text{mol}/\text{h}$ 提升到 17.4 $\mu\text{mol}/\text{h}$ 。在以茈为电子给体单元(D)、苯或联苯为桥连单元(π)和苯并噻二唑为电子受体单元(A)的 D- π -A 型 CPPs 中,其光催化制氢性能主要取决于聚合物网络中 D 和 A 的相对含量^[33]。这是因为 D- π -A 聚合物的设计有利于提高聚合物骨架的电荷传输和电荷分离能力,而适当的 D 和 A 的比例是平衡其光生电子和空穴载流子传输的重要因素。

聚合物骨架中各构建单元之间的共平面性也是影响 CPP 光催化性能的重要因素。Xu 等^[43]对比了分别含有茈和四苯乙烯构建单元的四臂 CPPs(PrPy 和 PrTPE,见图 3)的光催化制氢性能,发现 PrPy 展现了较高的产氢速率(7.86 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)。这是因为相对于非平面的四苯乙烯单元,平面型茈单元的引入使得聚合物 PrPy 各单元之间的共平面程度更大,平面内 $\pi\pi$ 共轭度更高,更利于光生电荷载流子的快速

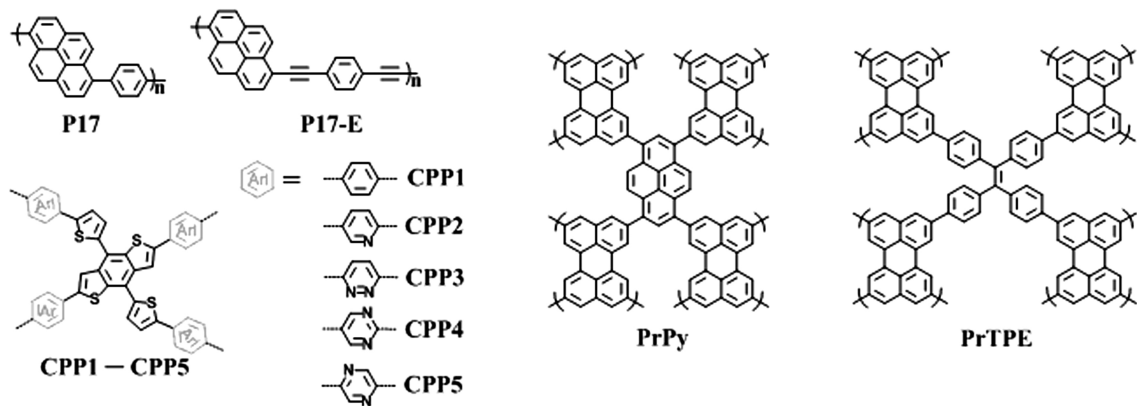


图 3 用于光催化制氢的 CPPs 的分子结构示意图

Figure 3 Molecular structures of the CPPs for photocatalytic hydrogen production

迁移,从而提高催化剂的光催化活性。

近年来, CPPs 光催化剂在可见光催化全水分解^[44]和 CO_2 还原^[45,46]领域也取得一定的突破。例如, wang 等证明,两种含 1,3-二炔结构的 CPPs(PTEPB 和 PTEB)在可见光激发下可实现全水分解制氢和产氧,其氢气产生速率分别为 $218\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $102\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[44]。Yu 等^[46]以四溴荧光素和芳香炔烃为单体通过 Sonogashira-Hagihara 偶联聚合合成 CPPs(PEosinY- n , $n=1\sim3$)。这些不含金属的 CPPs 的最大表面积可达 $610\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在气态水存在下不需要任何光敏剂和牺牲剂即可实现可见光光催化还原 CO_2 成 CO,其中以 1,4-二乙炔基苯为单体合成的 PEosinY-1 具有最优异的光催化活性($33\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)和 CO 产物选择性(92%)。

2.2 基于 CPPs 的二次电池

可再生能源的电网存储和电动汽车市场的快速增长,引发了对低成本、高比能和具有卓越安全性的二次电池(或称为充电电池,Rechargeable Batteries)前所未有的需求^[47,48]。然而,现有的二次电池,如锂离子电池,需要使用昂贵的无机活性电极材料,对于电网存储和电动汽车系统($\$100 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1}$)的长期发展成本太高^[49]。另外,无机活性电极材料还存在制造过程能耗高、污染排放大、毒性大、不可再生、后处理工艺昂贵等限制原因^[50]。为满足能源需求的快速增长和解决严重的环境问题,亟待开发下一代绿色、可持续的活性电极材料。有机电极材料以其低成本、高电化学性能、资源可持续性、环境友好性、结构多样性和可操作性等优点,成为最受关注的可供选择的下一代电极材料^[49,51~53]。CPPs 作为集优异的电化学性能和高比表面积于一体的有机电极材料,相对于其它有机小分子和传统无孔的导电聚合物展现出更具潜力的应用前景。相对于有机小分子电极材料, CPPs 作为共轭高分子,其大型 π -共轭电子体系更利于电荷的快速传输,相对稳定的氧化还原稳定性更利于实现稳定的充电/放电状态,从而提高电池的倍率性能和循环稳定性^[54,55];其聚合物特性同时也可抑制潜在的电极材料溶解,也是提高电池循环稳定性的重要因素之一^[51]。相对于传统无孔的导电聚合物, CPPs 作为多孔材料,其多孔结构不仅利于暴露更多的离子结合位点,更利于充电/放电过程中离子的扩散,尤其对于体积较大的 Na^+ 和 K^+ 等^[56,57]。CPP 中永久性空隙的存在还能够减轻与离子注入有关的机械应力。在过去的近十年里, CPPs 作为电极材料在二次电池应用中已经取得了显著的进展。

2.2.1 CPPs 阴极材料 最早研究的 CPPs 阴极材料之一是基于三嗪类的共轭聚合物骨架。Sakaushi 等于 2012 年发现无定形态的三嗪类共轭聚合物骨架 ACTF-1 具有优异的锂离子存储性能,可作为锂离子电池阴极材料^[58]。以 ACTF-1 作为阴极材料,金属锂作为阳极材料, LiPF_6 作为锂盐,其电能存储机制如图 4 所示。在充放电过程中, ACTF-1 中的三嗪单元(C_3N_3)发生连续的线性双极氧化还原反应,中性态 C_3N_3 既可被氧化和 n -掺杂形成 $\text{C}_3\text{N}_3^{+x}(\text{PF}_6^-)_x$,又可以还原和 p -掺杂形成 $\text{C}_3\text{N}_3^{-x}(\text{Li}^+)_x$ 。这种独特

的双极法拉第反应(Bipolar Faradaic Reaction)赋予电池高的比能(Specific Energy, $1084\text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)和比功率(Specific Power, $13238\text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)。此电池在 $1.5 \sim 4.5\text{ V}$ 的工作电压下可稳定循环 1000 次。该 CPPs 还可以作为钠离子电池阴极材料^[54]。以 NaClO_4 作为钠盐,其钠离子半电池的比能和比功率分别可达 $500\text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10\text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$,经 7000 次充放电循环后仍能保持其初始容量的 80%,具有较好的循环稳定性。随后,基于 ACTF-1 的双极性,Sakaushi 等^[59] 还以 ACTF-1 同时作为阴极和阳极材料构建了全有机二次电池,其比功率为 $1\text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$,充放电循环寿命超过 1000 次。

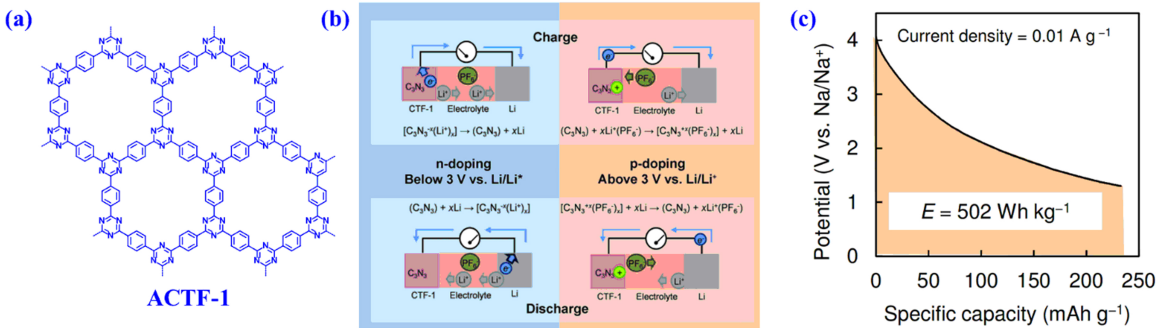


图 4 三嗪类 CPPs 阴极材料及其电池性能

(a)ACTF-1 分子结构;(b)ACTF-1 阴极的锂离子充放电机理;(c)ACTF-1 作为钠离子电池阴极的比功率

Figure 4 Molecular structures and battery performance of the triazine based CPP cathode

(a) Molecular structure of ACTF-1; (b) charge-discharge mechanism of the ACTF-1 cathode for lithium ions battery; (c) specific capacity of the ACTF-1 cathode for sodium ions battery

由大 π -共轭的 HATN(hexaazatriphenylene)单元构成的 CPPs 也被开发为二次电池的有机阴极材料(见图 5)。Jiang 等于 2014 年通过 Sonogashira 交叉偶联反应制备了具有大 π -共轭的 HATN 单元的 HATN-CMP,并将其作为锂离子电池阴极材料^[60]。在 $100\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,HATN-CMP 的比容量为 $147\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,而小分子 HATN 的比容量仅为 $52\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这充分体现出共轭多孔聚合物相较于小分子有机电极材料的优势所在。这是因为 HATN-CMP 通过交联多孔骨架内置 HATN,将氧化还原活性位点和离子存储位点均匀分散在活性电极材料中。最近,通过环己六酮和四氨基取代联苯缩合而成的 HATNPf1 作为锂离子电池阴极材料,展现出更高的初始比容量 $309\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}@200\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,为该材料理论比容量的 $\sim 74\%$ ^[55];循环充放电 1200 次后,该电池的比容量仍能保留初始比容量的 92%,证明了 HATNPf1 在锂离子插入和脱出过程中良好的稳定性。与 HATNPf1 相比较,非共轭的 HATNPf2 的电荷传输能力较差,且具有较小的表面积($384\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $288\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和总孔体积($0.27\text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $0.20\text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。以 HATNPf2 作为阴极材料,在相同电池测试条件下,初始比容量($205\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)仅为其理论比容量的 51%。这些数据突显出增大 π -共轭体系在设计电极材料中的重要性。

共轭多孔的自由基聚合物是另一种具有潜力的阴极材料。自由基聚合物由于其高电荷传输能力、良好的热稳定和形貌稳定性,成为新兴的锂离子电池和超级电容器的有机电极材料^[61~63]。然而,在实际应用中遭遇了传统聚合物电极材料所面临的局限性,即活性聚合物的紧密堆叠妨碍了活性位点与电解质的有效接触,导致充放电过程中锂离子扩散速度低。共轭多孔的自由基聚合物的设计有望解决此局限性,已经在一系列含有三苯胺自由基单元的 CPPs 阴极材料中得到初步的验证^[64~66]。例如,共轭三苯胺聚合物 PTDATA 以纳米纤维的形貌堆积形成介孔,表面积高达 $506.58\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,相较于聚集形态的 PTPA ($5.6\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)得到明显的提高^[65]。PTDATA 特殊的化学和形貌结构赋予其高密度的自由基单元与电解质的良好接触,作为阴极材料清晰地展现出多级放电电压平台,其比容量为 $133.1\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}@20\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,接近其理论比容量($143.5\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$);作为比较,PTPA 在相同电化学环境下的比容量仅为 $82.5\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zhang 等^[64]通过对比一系列具有不同形貌和比表面积 of 共轭多孔三苯胺聚合

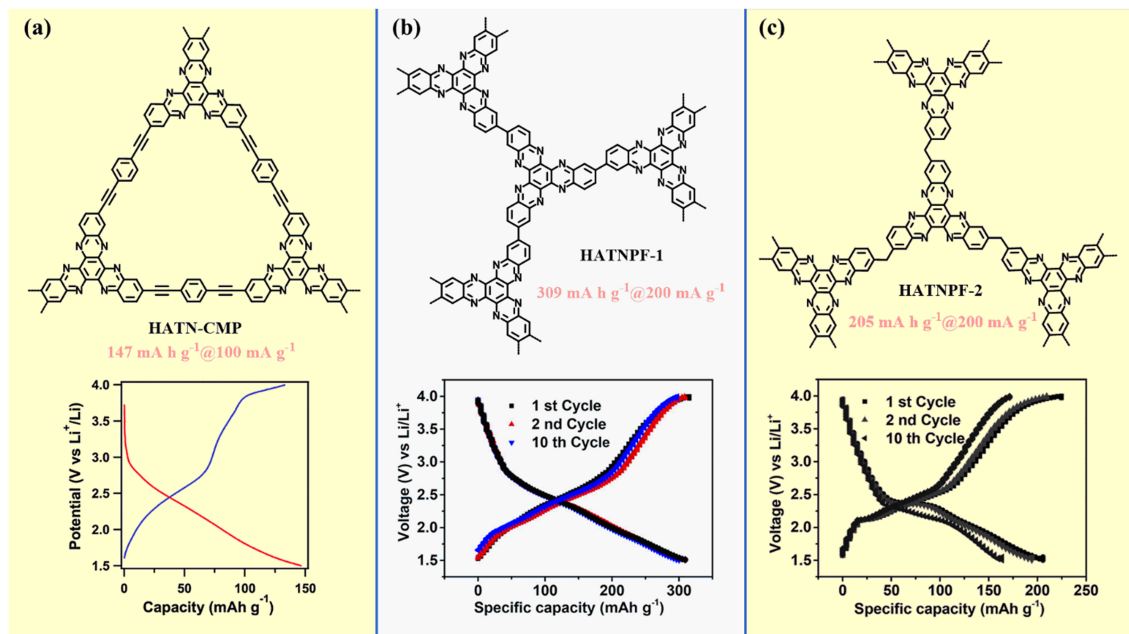


图 5 基于大 π -共轭 HATN 的 CPPs 阴极材料及其电池性能

(a) HATN-CMP; (b) HATNPF-1; (c) HATNPF-2

Figure 5 Molecular structures and battery performance of the CPP cathodes based on HATN units

(a) HATN-CMP; (b) HATNPF-1; (c) HATNPF-2

物阴极材料的电能存储性能,发现所制备的锂离子电池的倍率性能和能量密度随着该系列阴极材料表面积的增加而得到提高,其中,具有最高表面积的 YPTPA($1557\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)在高达 $2000\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的倍率下可以于 3min 内达到 $97.6\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,且在超高功率密度($6816\text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)下能量密度可达 $334\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$;而表面积最小的 OPTPA($66\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)在 $2000\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 倍率下比容量仅为 $48.2\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,且在高功率密度($6414\text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$)下能量密度仅为 $155\text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

最近, CPPs 阴极材料在钠离子电池中也有了一定程度的发展。例如,共轭多孔聚合物 DAPT-TFP-CPF 可用作钠离子电池的阴极材料,在 $1000\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,经过 1400 次循环,电池具有 $120\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量^[56]。

2.2.2 CPPs 阳极材料 由富含氮、氧杂原子的多环杂环芳烃构成的 n-型共轭梯形聚合物是理想的有机 CPPs 阳极材料之一。该类 CPPs 的设计优势在于: (1) 共轭梯形聚合物具有稳定的聚合物骨架,有助于解决电极材料的溶解问题; (2) 富含氮、氧杂原子的多环杂环芳烃具有大 π -共轭结构,利于电荷转移传输,有助于提高电解材料的导电率; (3) 多环杂环芳烃中含有孤对电子的氮、氧杂原子是更容易发生氧化还原反应的活性位点。例如, Wu 等将共轭梯形聚合物 BBL 制备成粒径约为 30nm 的纳米粒子后用作锂离子电池阳极材料^[67]。BBL 纳米粒子在相对高温(50°C)下均展现出比室温更高的电存储能力,在 0.05C 低倍率和 6C 高倍率下的可逆比容量分别达到 $1787\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $317\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。值得注意的是, $1787\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量意味着每个 BBL 单元可接受 44.7 个锂离子。超高的锂离子插入可能源于锂离子深度插入到 BBL 共轭骨架苯环中,与苯环作用形成 Li_6C_6 配合物(见图 7a)。结合 Li_6C_6 配合物形成的可能性与锂离子在氮、氧杂原子位点的插入,每个 BBL 单元的理论容量可达 $1926\text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这意味着 BBL 在 0.05C 低倍率下的比容量可达理论容量的 93%。

受石墨烯启发, Lin 等^[68]设计并自下而上地合成了一种可自支撑的单层富氮-类石墨烯-CPPs: NG-HCP。在溶液中,将四氨基苯与环己酮进行简单的脱水缩聚,即可合成具有吡嗪和苯环交替的 NG-HCP 多孔共轭结构。所制备 NG-HCP 的 N/C 比高达 0.37,结晶度较高,热稳定性好,带隙窄(约

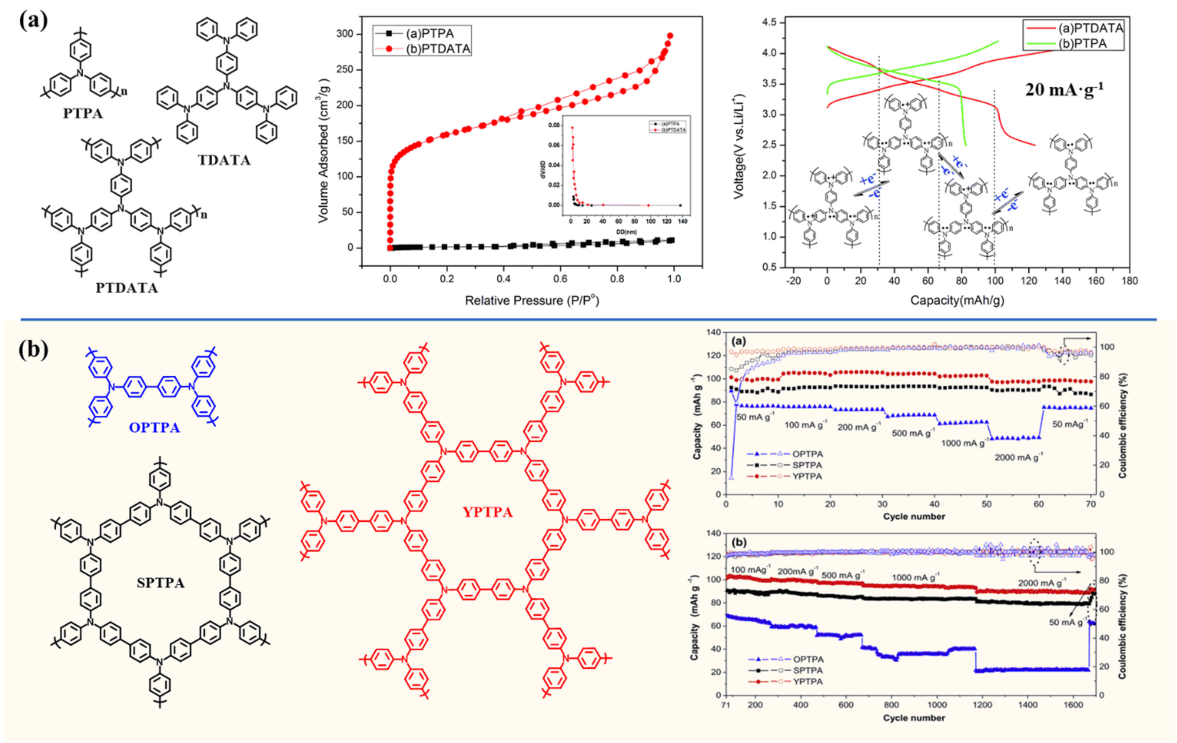


图 6 基于三苯胺单元的自由基 CPPs 阴极材料及其电池性能
(a)PTPA 和 PTDATA;(b)OPTPA,SPTPA 和 YPTPA

Figure 6 Molecular structures and battery performance of the free radical CPP cathodes containing triphenylamine units
(a) PTPA and PTDATA; (b) OPTPA,SPTPA and YPTPA

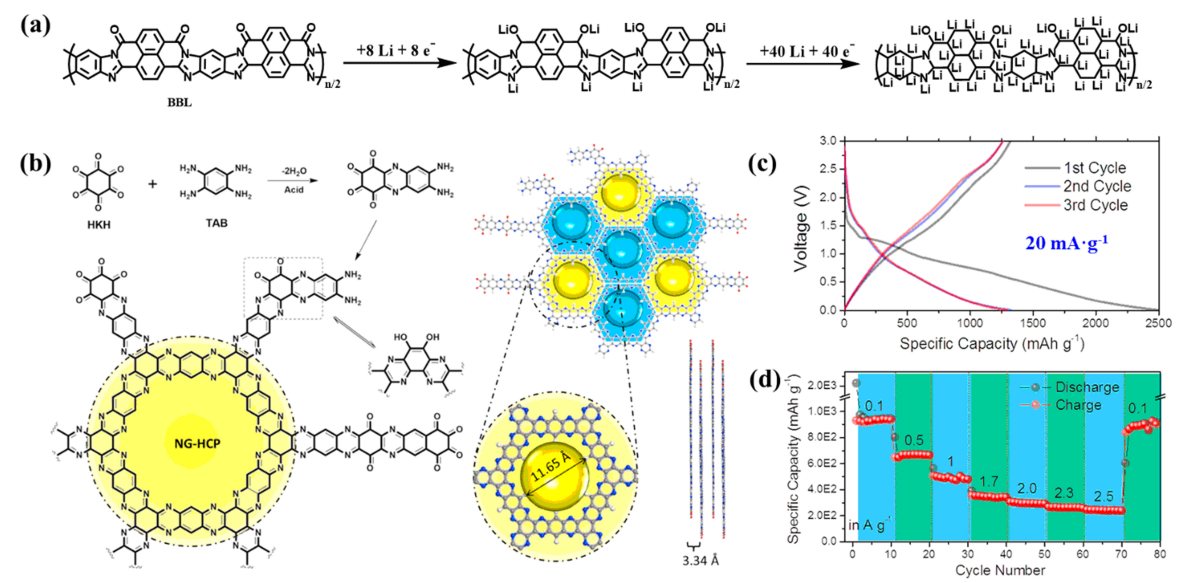


图 7 BBL 阴极材料可能的储锂机制(a);NG-HCP 阴极材料的分子式和合成路线(b);充放电曲线(c)和倍率性能(d)

Figure 7 (a) The proposed lithium ions storage mechanism of BBL anode;The molecular configuration and synthesis route (b),Galvanostatic charge-discharge profile (c) and rate performance (d) of NG-HCP anode

1.25eV),导电率高达 $3.55 \pm 0.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。氮气吸附实验表明其具有均一的蜂窝状六边形微孔,

孔径 $\sim 11.65\text{\AA}$, BET 比表面积为 $72.56\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 体积孔隙率为 $0.255\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。NG-HCP 纳米片单层的厚度仅为 $1.0 \pm 0.2\text{nm}$, 同氧化石墨烯(约 1.3nm)和其它 2D 聚合物骨架相当。NG-HCP 纳米片的多孔性、氮原子掺杂和良好分散性的协同效应使其适用于锂离子电池的阳极材料, 并形成极高的可逆容量 $1320\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ (充电倍率 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)、良好的倍率性能和超长的循环稳定性(600 次循环仍能保持接近 100% 的库仑效率)。该发现为设计新颖的自支撑 2D 共轭聚合物多孔材料用于低成本高性能的能量存储器件提供了重要模型和发展机遇。

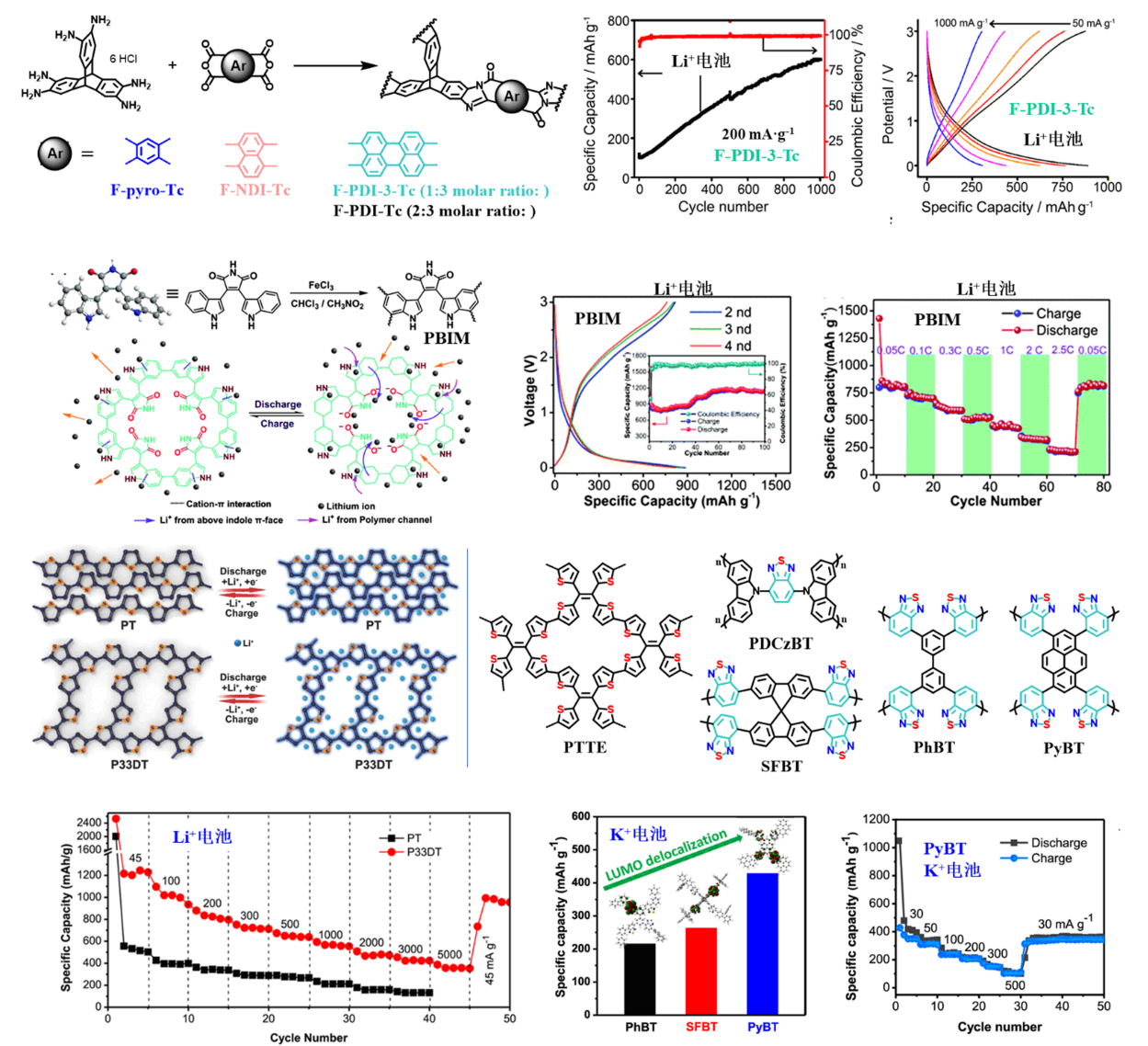


图 8 CPPs 阳极材料及其电池性能
Figure 8 Molecular structures and battery performance of the CPP anodes

最近, 一系列由六氨基取代三蝶烯单体和芳香四甲酸二酐单体缩合而成的局部共轭梯形聚合物也被开发为锂离子阳极材料^[69]。芳香四甲酸二酐单体的选择影响聚合物的电导率($5.73 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 5.73 \times 10^{-10} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和孔道结构($124.0\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 328.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 从而调节了这些聚合物的电存储能力。其中, 以 3,4,9,10-萘四甲酸二酐为单体合成的 F-PDI-3-Tc 具有较高的结晶性, 共轭萘单元之间的电子跃迁距离短。制备所得电极展现出均匀分散的小尺寸聚集粒子, 利于缩短锂离子在电极中的扩散路

径。这些材料性能优势使得 F-PDI-Tc 阳极材料在锂离子电池中展现出高的比容量($783\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。不同于 F-PDI-3-Tc,以均苯四甲酸二酐为单体合成的 F-pyro-Tc 的高比容量($737\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)源于材料中存在大量的自由基和大的孔体积。然而,值得注意的是,这两种聚合物阳极材料均需要经过较长的充放电活化过程(1000 次循环)才能达到较高的比容量。

基于吡啶单元的多孔共轭聚合物 PBIM 作为锂离子存储阳极材料也具有较好的潜力^[70]。从分子电子结构上看,吡啶单元作为富电子结构的芳香单元,比非杂环芳香单元更容易与金属锂离子发生阳离子- π 相互作用。在放电过程过程中,强的阳离子- π 相互作用使得锂离子更容易插入并聚集到聚合物骨架上,缩短锂离子的扩散距离,从而使得锂离子与在聚合物表面的活性基团更加快速的发生反应。这种非共价的相互作用在充电过程可以移除,因而容易发生可逆的锂离子插入和脱出过程。另一方面,PBIM 具有本征的永久性微孔结构,孔径为 0.57nm 和 1.27nm ,比表面积高达 $711\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,总孔体积达 $0.317\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,为电极材料与电解质直接接触提供了大的接触面积。因此,PBIM 阳极的高电存储能力(比容量 $1172\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$,倍率 $214\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ 2.5C)得益于聚合物中吡啶单元独特的电子性质和可逆的阳离子- π 相互作用以及聚合物共轭骨架的多孔特性的共同作用。

另一类倍受关注的 CPPs 阳极材料是基于噻吩和/或苯并噻二唑单元的聚合物。聚噻吩(Poly(thiophene), PT)是最典型具有可逆氧化还原行为的 n-掺杂型共轭聚合物之一,可用作锂离子电池阳极材料。遗憾的是,线性的聚噻吩氧化还原活性较低,在锂离子阳极应用中遭遇倍率性能差的困境。为突破此困境,Jiang 与 Xu 课题组通过分子结构设计,制备出共轭多孔聚噻吩阴极材料 P33DT^[71]。与传统 PT 相比,P33DT 具有更高的氧化还原活性噻吩含量、高交联孔结构和比表面积($696\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),对提高其电化学存储性能具有重要作用。在较低电流密度($45\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下,P33DT 的比容量可达 $1403\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,约为 PT 比容量($745\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)的 2 倍。在高达 $5000\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,P33DT 的比容量仍可保留在 $387\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$;而 PT 在 $3000\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下已显著下降至 $141\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这显示出 P33DT 相对 PT 存在的倍率性能优势。与此同时,在 $500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度充放电循环 1000 次后,PT 与 P3DDT 的可逆容量分别为 $90\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $663\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,展现出 P33DT 具有更加稳定的充放电循环性。此外,Jiang 等^[72]还设计了另一种具有丰富开放的纳米多孔结构的共轭多孔聚噻吩阳极材料,聚[四(2-噻吩基)乙烯](PTTE),并在锂离子电池中展现出类似的优势。不同于 P33DT,PTTE 虽然比表面积相对较小($312\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),但是具有超微孔、介孔和/或大孔的多级孔道结构。这有利于尺寸较大的钠离子的插入和脱出,因此 PTTE 同时具备成为钠离子电池阳极材料的潜力。初步研究表明,PTTE 在低电流密度($50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下循环充放电 5 次后其比容量为 $370\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

基于苯并噻二唑单元的 n-型 CPPs 由于其可逆的氧化还原性质,在锂离子、钠离子和钾离子电池应用中也展现出良好的电存储性能。例如,4,7-联吡啶基-[2,1,3]-苯并噻二唑(PDCzBT)聚合物具有超高的比表面积($1166\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),总孔径能达 $0.7\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,其中微孔体积占 64%,为锂离子和钠离子的储存反应提供了丰富的活性位点,且利于电子和离子的快速传输^[73]。在 2032 扣式锂半电池中,以 PDCzBT 为阳极材料,该电池比容量可以达到 $1042\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$;经过 100 次循环后,比容量仍可达 $404\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在钠离子电池应用中,经过 100 次循环后,电池比容量可保留 $145\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。最近,通过分子设计,Zhang 等^[57]实现了对一系列苯并噻二唑 CPPs(PhBT、SFBT、PyBT)的电子结构调节,从而调节了钾离子电池的电存储性能。 π -共轭程度最大的茈单元的引入使得聚合物 PyBT 的 LUMO 能级、带隙和电荷传输电阻率最低。LUMO 能级和带隙的降低提升了 PyBT 的 n-掺杂能力,从而加快了源于 n-型掺杂/去掺杂的氧化还原反应动力学过程。因此,基于 PyBT 的 CPPs 作为钾离子电池阳极材料展现出优越于 PhBT 和 SFBT 的比容量和倍率性能($428\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $30\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$; $104\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ @ $500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)。

2.3 CPPs 超级电容器

超级电容器是实现电能存储的另一个重要电学元件。相比于在可充放电离子电池中应用,仅有有限

的 CPPs 被开发为超级电容器电极活性材料。基于 HATN 单元的 Aza-CMP@350 是较早研究的超级电容器电极材料,具有大电容($397\text{F} \cdot \text{g}^{-1}@5\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$, $378\text{F} \cdot \text{g}^{-1}@10\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)、高能量($53\text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$)、高功率密度($2.25\text{kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)和出色的循环寿命(大于 10000 次)等优势^[26]。动力学研究表明,Aza-CMP@350 的优异超级电容储能和供能性质源自于其如下各结构因素的共同作用:(1)低界面接触电阻,利于电荷传输;(2)丰富的氮杂单元,促进电解质离子在孔隙壁上积聚,利于电荷层的形成;(3)合适的孔隙大小(1.4nm),允许离子的迁移;(4)高表面积($546\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),为孔隙中双电层的形成提供大量界面。

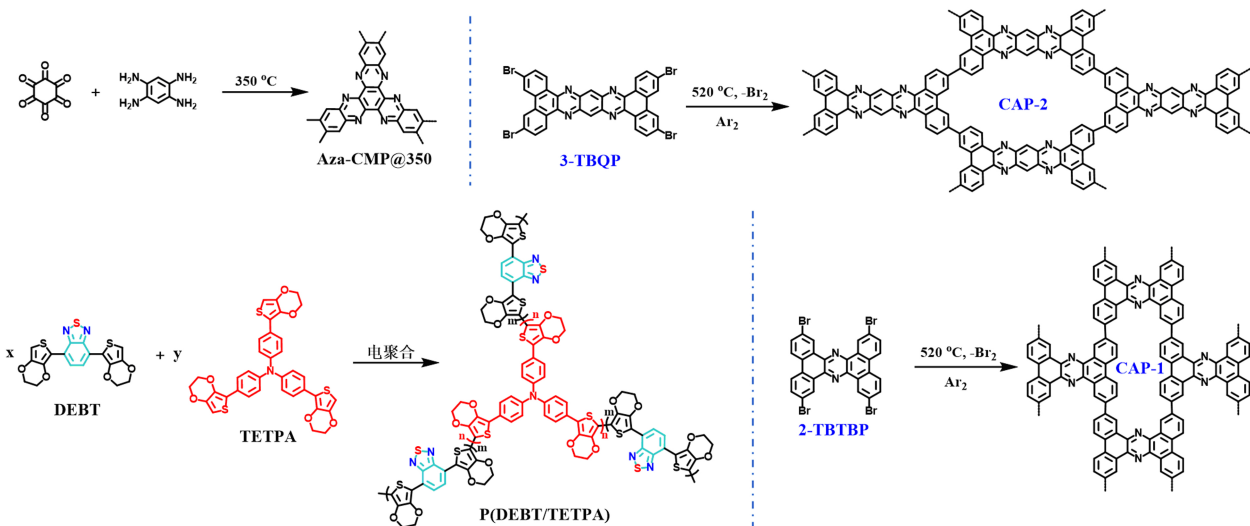


图9 CPPs 超级电容器电极材料分子结构及其合成路径

Figure 9 Molecular structures and synthesis routes of CPP electrodes for supercapacitors

基于富氮杂环 CPPs 的优异电子性质,调控其结晶度、孔道性质、形貌等因素,可进一步优化其电容存储行为。Liu 等^[74]依据氮杂单体 2-TBTBP 和 3-TBQP 的单晶排列不同,通过固态聚合反应,获得无定形态 CAP-1 和结晶态 CAP-2。在 2-TBTBP 晶体中,分子同时存在平行的层间堆积和 Z-型堆积,在聚合过程形成随机连接的三维网络;而在 3-TBQP 晶体中,分子通过多重氢键和范德华力作用以二维层状网络形式堆叠,在聚合过程中层内分子发生定向聚合,最终保持其原来的二维层状网络特性。二维 CAP-2 集富含氮杂原子、多孔性(孔径大小约为 0.8nm,表面积为 $594\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和层状结构于一体,可经由其二维平面和一维通道提供大量的氧化还原位点和离子扩散路径,因此成为具有应用潜力的超级电容器电极材料。以 CAP-2 和活性炭作为电极材料可制备出高循环稳定的非对称超级电容器,其比容量可达 $233\text{F} \cdot \text{g}^{-1}@1\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

最近,Li 等^[75]开发了一种新的共轭多孔聚合物 P(DEBT/TETPA)作为超级电容器的电极活性材料。P(DEBT/TETPA)由含有 3,4-乙烯二氧噻吩基团的 DEBT 和 TETPA 单体通过电化学聚合合成;以 TETPA 为三维空间节点,以 DEBT 为共轭链,形成三维的共轭共聚物骨架。三维空间骨架的设计赋予 P(DEBT/TETPA)电极材料以多级孔道结构(本征的结构微孔和纳米粒子堆积形成的介孔),为其应用于超级电容器提供了充足的离子通道。而且,P(DEBT/TETPA)的电阻值相对于线性均聚物 PDEBT 仅增大约 10%(167Ω vs. 155Ω)。这说明三维空间骨架的设计并没有显著降低聚合物的 π -共轭程度,使得 P(DEBT/TETPA)具有良好的电导能力。这些孔道结构和电子结构优势赋予了 P(DEBT/TETPA)良好的超级电容器存储能力,其电容可达 $149\text{F} \cdot \text{g}^{-1}@10\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$,工作电压范围为 1.3V。

3 结语

共轭多孔聚合物将 π -共轭骨架与微纳孔道有机结合,利用其自身优异的半导体性质与高度暴露的活

性位点之间的协同效应,有望实现快速光(电)催化或电化学动力学过程,在可再生能源转换与存储中展现出巨大的潜力。在光催化能源转化领域,CPPs 初试锋芒,经典的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 系列材料展现了较为优异的性质,催化机制的研究也相对完善,然而由于难以对其进行进一步修饰, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 对可见光区的吸收较弱,限制了对太阳光谱的利用;其它 CPPs 尽管在带隙上已做了初步优化,但性能和机制的研究依然差强人意,因此亟需通过深入的设计 CPPs 的电子结构,优化孔道行为。例如,可参考有机太阳能电池中共轭聚合物的设计理念,通过给受体单元的设计加强 CPPs 对可见光的吸收,提高材料的激子分离效率;优化孔道结构的亲疏水性,以实现催化反应位点和反应物的重复接触;对 CPPs 进行微纳化处理,降低激子的扩散距离以减小复合几率,同时暴露更多的反应位点;选用合适的共催化剂以辅助催化产物的生成。在能源存储领域,CPPs 作为高能量密度的金属离子存储材料或高功率密度的超级电容器材料也有不俗的表现。CPPs 作为锂离子电池的阳极材料取得了较高的比容量和倍率性能,然而其首次充放电效率仍然较低。作为阴极活性材料,CPPs 从比容量和放电电压上均还有待提高,同时缺乏稳定的放电平台。CPPs 中离子存储的位点及其动力学过程,还未得到充分揭示。CPPs 中的多级孔道结构有利于体积较大的钠、钾等金属离子可逆地插入和脱出,甚至可能实现大体积阴离子的存储,进而构筑高能量密度的廉价有机全电池结构。CPPs 的微纳化策略同样有望通过降低其尺寸而提高电荷注入的能力,抑制复合,提高电化学离子插层的速率。同时,该多级孔道和超大的比表面积易于形成的局部极化双电层,为高功率密度、可快速充放电的超级电容器提供了重要的材料来源。

值得一提的是,构筑具有长程有序结构的共轭 COFs 并优化共轭 COFs 的载流子行为,有望优化载流子输运,抑制激子复合实现高效的光催化能源转换和快速的电化学离子插层;同时高度有序的结晶结构有利于深入解析共轭 COFs 中光催化、电化学离子存储的活性位点、反应动力学过程等物理化学机制。共轭 COFs 将为高效的光催化能源转换和高密度、可逆的离子存储提供重要的研究平台。在 CPPs 离子驱动的能源器件的探索中亟待引入包括 X-射线衍射、拉曼、傅立叶红外光谱、扫描电化学显微镜和电化学石英微天平原位在线表征手段,研究溶液中离子的动力学过程,活性材料与溶液界面 SEI(Solid-Electrolyte Interface)膜的形成机制等,揭示光(电)催化、电化学反应过程中的物理化学机制,指导高性能 CPPs 能源转换与存储材料的设计。

综上所述,CPPs 是一类优异的有机/聚合物半导体,在微纳孔道的多尺度协同效应下,有望实现高效的太阳能转化和高密度的可逆离子存储。充分发挥共轭多孔聚合物电子结构可设计、合成简便、原料来源广泛且价格低廉,将为解决高效、低成本绿色能源获取以及大规模固定式储能装置、移动电源等提供潜在的解决方案。CPPs 将成为能源领域一支新生力量,为有机半导体、多孔材料与可再生能源的交叉融合发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] Li C, Bai H, Shi G. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(8): 2397~2409.
- [2] Snook G A, Kao P, Best A S. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 1~12.
- [3] Vilela F, Zhang K, Antonietti M. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(7): 7819.
- [4] Chen Q, Han B H. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39(9): 1800040.
- [5] Ding S Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 548~568.
- [6] Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20): 8012~8031.
- [7] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21(12): 1291~1295.
- [8] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(18): 3450~3453.
- [9] Feng L J, Chen Q, Zhu J H, Liu D P, Zhao Y C, Han B H. *Polym Chem*, 2014, 5(8): 3081~3088.
- [10] Chen Q, Liu D P, Luo M, Feng L J, Zhao Y C, Han B H. *Small*, 2014, 10(2): 308~315.
- [11] Wang Z J, Garth K, Ghasimi S, Landfester K, Zhang K A. *ChemSusChem*, 2015, 8(20): 3459~3464.
- [12] Shen R, Zhu W, Yan X, Li T, Liu Y, Li Y, Dai S, Gu Z G. *Chem Commun (Camb)*, 2019, 55(6): 822~825.
- [13] Yuan Y, Sun F X, Ren H, Jing X F, Wang W, Ma H P, Zhao H J, Zhu G S. *J Mater Chem*, 2011, 21(35): 13498~13502.

- [14] Yu H, Xu S, Liu Y, Chen H, Li H. *Chem Asian J*, 2018, 13(18): 2708~2713.
- [15] Liu Q, Li G, Tang Z, Chen L, Liao B, Ou B, Zhou Z, Zhou H. *Mater Chem Phys*, 2017, 186: 11~18.
- [16] Ma H, Chen J J, Tan L, Bu J H, Zhu Y, Tan B, Zhang C. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(9): 1039~1043.
- [17] Xu Y, Chang D, Feng S, Zhang C, Jiang J X. *New J Chem*, 2016, 40(11): 9415~9423.
- [18] Xiao Z, Zhou Y, Xin X, Zhang Q, Zhang L, Wang R, Sun D. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217(4): 599~604.
- [19] Zhu Y, Ji Y J, Wang D G, Zhang Y, Tang H, Jia X R, Song M, Yu G, Kuang G-C. *J Mater Chem A*, 2017, 5(14): 6622~6629.
- [20] Ma Q Y, Qi Y P, Li J Q, Wang W G, Sun X J. *Appl Organomet Chem*, 2018, 32(1): 3935.
- [21] Cao Q, Yin Q, Chen Q, Dong Z B, Han B H. *Chem Eur J*, 2017, 23(41): 9831~9837.
- [22] Wei C X, Bai L B, An X, Han Y M, Liu Y Q, Yu M N, Lin J Y, Lin Z Q, Xie L H, Xu M, Zheng Q H, Zhao J F, Wang J P, Huang W. *J Mater Chem C*, 2018, 6(44): 11968~11971.
- [23] Troschke E, Gratz S, Lubken T, Borchardt L. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(24): 6859~6863.
- [24] Zhang R R, Yin Q, Liang H P, Chen Q, Luo W H, Han B H. *Polymer*, 2018, 143: 87~95.
- [25] Zeng H, Lu W, Hao L, Helms G L, Zhang Q, Luo Z. *New J Chem*, 2018, 42(24): 20205~20211.
- [26] Kou Y, Xu Y, Guo Z, Jiang D. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50(37): 8753~8757.
- [27] Jiang J X, Su F, Trewin A, Wood C D, Niu H, Jones J T, Khimyak Y Z, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(24): 7710~7720.
- [28] Schmidt J, Werner M, Thomas A. *Macromolecules*, 2009, 42(13): 4426~4429.
- [29] Zhao Y B, Ma W Y, Xu Y F, Zhang C, Wang Q, Yang T J, Gao X M, Wang F, Yan C, Jiang J X. *Macromolecules*, 2018, 51(23): 9502~9508.
- [30] Xu Y, Mao N, Feng S, Zhang C, Wang F, Chen Y, Zeng J, Jiang J X. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218(14): 1700049.
- [31] Rabbani M G, El-Kaderi H M. *Chem Mater*, 2012, 24(8): 1511~1517.
- [32] Sprick R S, Jiang J X, Bonillo B, Ren S, Ratvijitvech T, Guiglion P, Zwiijnenburg M A, Adams D J, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(9): 3265~3270.
- [33] Xu Y, Mao N, Zhang C, Wang X, Zeng J, Chen Y, Wang F, Jiang J X. *Appl Catal B*, 2018, 228: 1~9.
- [34] Dawson R, Laybourn A, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8524~8530.
- [35] Kuhn P, Thomas A, Antonietti M. *Macromolecules*, 2009, 42(1): 319~326.
- [36] Moniz S J A, Shevlin S A, Martin D J, Guo Z X, Tang J. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(3): 731~759.
- [37] Kampouri S, Stylianou K C. *ACS Catal*, 2019, 9(5): 4247~4270.
- [38] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2008, 8(1): 76~80.
- [39] Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45(27): 4467~4471.
- [40] Wang X, Maeda K, Chen X, Takanabe K, Domen K, Hou Y, Fu X, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1680~1681.
- [41] Zhang X H, Wang X P, Xiao J, Wang S Y, Huang D K, Ding X, Xiang Y G, Chen H. *J Catal*, 2017, 350: 64~71.
- [42] Li L, Lo W Y, Cai Z, Zhang N, Yu L. *Macromolecules*, 2016, 49(18): 6903~6909.
- [43] Xu Y F, Zhang C, Mu P, Mao N, Wang X, He Q, Wang F, Jiang J X. *Sci China Chem*, 2017, 60(8): 1075~1083.
- [44] Wang L, Wan Y, Ding Y, Wu S, Zhang Y, Zhang X, Zhang G, Xiong Y, Wu X, Yang J, Xu H. *Adv Mater*, 2017, 29(38): 1702428.
- [45] Xie Y, Wang T T, Liu X H, Zou K, Deng W Q. *Nat Commun*, 2013, 4: 1960.
- [46] Yu X, Yang Z, Qiu B, Guo S, Yang P, Yu B, Zhang H, Zhao Y, Yang X, Han B, Liu Z. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(2): 632~636.
- [47] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, 2008, 451(7179): 652~657.
- [48] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*, 2011, 334(6058): 928~935.
- [49] Liang Y, Yao Y. *Joule*, 2018, 2(9): 1690~1706.
- [50] Obrovac M N, Chevrier V L. *Chem Rev*, 2014, 114(23): 11444~11502.
- [51] Lu Y, Zhang Q, Li L, Niu Z, Chen J. *Chem*, 2018, 4(12): 2786~2813.
- [52] Amin K, Mao L, Wei Z. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40(1): 1800565.
- [53] Xie J, Gu P, Zhang Q. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(9): 1985~1996.
- [54] Sakaushi K, Hosono E, Nickerl G, Gemming T, Zhou H, Kaskel S, Eckert J. *Nat Commun*, 2013, 4: 1485.
- [55] Wang J, Chen C S, Zhang Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6(2): 1772~1779.
- [56] Li H, Tang M, Wu Y, Chen Y, Zhu S, Wang B, Jiang C, Wang E, Wang C. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(12): 3205~3211.
- [57] Zhang C, Qiao Y, Xiong P, Ma W, Bai P, Wang X, Li Q, Zhao J, Xu Y, Chen Y, Zeng J H, Wang F, Xu Y, Jiang J X. *ACS*

- Nano, 2019, 13(1): 745~754.
- [58] Sakaushi K, Nickel G, Wissner F M, Nishio-Hamane D, Hosono E, Zhou H, Kaskel S, Eckert J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(31): 7850~7854.
- [59] Sakaushi K, Hosono E, Nickel G, Zhou H, Kaskel S, Eckert J. *J Power Sources*, 2014, 245: 553~556.
- [60] Xu F, Chen X, Tang Z, Wu D, Fu R, Jiang D. *Chem Commun*, 2014, 50(37): 4788~4790.
- [61] Jahnert T, Haupler B, Janoschka T, Hager M D, Schubert U S. *Macromol Rapid Commun*, 2014, 35(9): 882~887.
- [62] Su C, Yang F, Ji L, Xu L, Zhang C. *J Mater Chem A*, 2014, 2(47): 20083~20088.
- [63] Oyaizu K, Nishide H. *Adv Mater*, 2009, 21(22): 2339~2344.
- [64] Zhang C, Yang X, Ren W, Wang Y, Su F, Jiang J-X. *J Power Sources*, 2016, 317: 49~56.
- [65] Su C, He H, Xu L, Zhao K, Zheng C, Zhang C. *J Mater Chem A*, 2017, 5(6): 2701~2709.
- [66] Chen Z, Li W, Dai Y, Xu N, Su C, Liu J, Zhang C. *Electrochim Acta*, 2018, 286: 187~194.
- [67] Wu J, Rui X, Wang C, Pei W B, Lau R, Yan Q, Zhang Q. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(9): 1402189.
- [68] Lin Z Q, Xie J, Zhang B W, Li J W, Weng J, Song R B, Huang X, Zhang H, Li H, Liu Y, Xu Z C J, Huang W, Zhang Q C. *Nano Energy*, 2017, 41: 117~127.
- [69] Schon T B, An S Y, Tilley A J, Seferos D S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(2): 1739~1747.
- [70] Wei W, Chang G, Xu Y, Yang L. *J Mater Chem A*, 2018, 6(39): 18794~18798.
- [71] Zhang C, He Y, Mu P, Wang X, He Q, Chen Y, Zeng J, Wang F, Xu Y, Jiang J X. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(4): 1705432.
- [72] Wang X, Zhang C, Xu Y, He Q, Mu P, Chen Y, Zeng J, Wang F, Jiang J-X. *Macromol Chem Phys*, 2018, 219(7): 1700524.
- [73] Zhang S, Huang W, Hu P, Huang C, Shang C, Zhang C, Yang R, Cui G. *J Mater Chem A*, 2015, 3(5): 1896~1901.
- [74] Liu W, Ulaganathan M, Abdelwahab I, Luo X, Chen Z, Rong Tan S J, Wang X, Liu Y, Geng D, Bao Y, Chen J, Loh K P. *ACS Nano*, 2018, 12(1): 852~860.
- [75] Li W, Guo Y, Wang Y, Xing X, Chen X, Ning J, Yu H, Shi Y, Murtaza I, Meng H. *J Mater Chem A*, 2019, 7(1): 116~123.

Conjugated Porous Polymers for Energy Storage

WENG Jie-na^{1,2 §}, FAN Guang-heng^{1,2 §}, SHI Zhao-xin^{1,2}, LIU Yu-qin³,
LIN Zong-qiong^{1,2 *}, HUANG Wei^{1,2,3 *}

(1. *Xi'an Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*;

2. *MIIT Key Laboratory of Flexible Electronics (KLoFE), Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*;

3. *Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

Abstract: Conjugate porous polymers (CPPs) are emerging organic semiconductors of large conjugation and porosity, in which aromatic units are conjugatedly linked to produce pores and/or channels. Both the electronic structures and porosities of CPPs can be engineered through designing aromatic monomers, endowing CPPs as a new research platform for energy conversion and storage. This review describes the molecule design strategies, synthesis and porosity regulation methods of CPPs. The current state-of-the-art of energy applications of CPPs, including efficient photocatalytic systems, dense secondary ion batteries and supercapacitors, are subsequently reviewed. Our own opinions on the shortcomings and challenges of CPPs for energy storage are also presented. In the end, a perspective of CPPs for large-scale and low-cost clean energy acquisition and energy storage is provided.

Key words: Polymer semiconductors; Energy storage; Porous polymers; Secondary batteries; Photocatalysis