科学通报 2023 年 第 68 卷 第 25 期: 3335 ~ 3352
南京理工大学建校70周年专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展

方晨晨†, 许雪凤†, 张校源†, 代黎明, 姚方磊, 张文耀, 付永胜, 孙敬文*, 朱俊武*

南京理工大学, 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: Jingwen_Sun@njust.edu.cn; zhujw@njust.edu.cn

2023-01-06 收稿, 2023-03-19 修回, 2023-03-20 接受, 2023-03-22 网络版发表

国家自然科学基金(52125202, 21908110, U2004209, 22179062)、中央高校基本科研业务费专项资金(30922010707)和江苏省自然科学基金(BK20190479)资助

摘要 作为一种新型的多孔材料, 氢键有机框架(hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs)结构因其丰富的孔道分布、可控的晶体构型以及易于调节的分子组成而表现出诸多优异的电化学特性, 如快速的离子传输、特异性的离子筛分、可观的电化学活性面积、高暴露的催化活性位点等. 这些特性促使研究者越来越多地关注其在电化学能源存储和转换技术中的应用, 是能源领域研究的前沿和热点. 尽管这些HOFs相关材料的结构和组成各不相同, 总体上却可以分为HOFs和HOFs衍生物两大类. 本文详细地介绍了HOFs及其衍生物作为电极材料或电催化剂在电化学领域, 包括可充电离子电池、电化学超级电容器、电催化析氢、电催化析氧和氧还原反应中的应用原理与最新研究进展. 在此基础上, 重点阐述了HOFs相关材料的纳米形貌、晶体结构、孔道结构和分子组成对其电化学性能的影响, 总结了克服HOFs相关材料氢键骨架稳定性和导电性差的相关方法, 凝练了它们在该领域发展中的优势和挑战. 基于上述讨论, 希望对HOFs相关材料在电化学能源存储和转换技术中的发展提供新的研究方向.

关键词 氢键有机框架, 锂/钠离子电池, 超级电容器, 析氧反应, 氧还原反应, 析氢反应

近年来, 随着化石能源的逐渐消耗, 太阳能、地热能、风能、氢能等可再生能源在人类社会能源消费的比重越来越高, 大规模开发和利用可再生能源符合国家可持续发展的要求[1~4]. 然而, 需要指出的是, 包括太阳能在内的众多可再生能源始终面临着能源分布差异大、收集困难以及输出功率存在间歇性和波动性等问题, 因而发展高效便捷的电化学能源存储和转换技术(如可充电离子电池、电化学超级电容器、电解槽和燃料电池系统)是高效利用可再生能源的基础[5~8]. 尽管这些系统的电化学原理各不相同, 其基本组成却相对一致, 都包含了阴极和阳极在内的两个工作电极以及相应的电解液和隔膜. 而对于能源存储和转换所需的电化学过程, 双电层的形成以及电解液的转化过程等几乎都集中在阴极/阳极和电解液的界面之间[9~11]. 因此, 开发高性能能源存储和转换器件(锂/钠离子电池[12]、超级电容器[13]、电催化析氢反应[14,15]、电催化析氧反应[9]、电催化氧还原反应等[16])对电极材料的物理和化学性质等提出了较高的要求.

氢键有机框架(hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs)材料是近年来发展较快的一类多孔材料, 在物质分离、气体吸附、药物传输、电化学储能催化等领域获得了越来越多的关注[17~20]. 与传统的共价有

引用格式: 方晨晨, 许雪凤, 张校源, 等. 氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展. 科学通报, 2023, 68: 3335–3352
Fang C C, Xu X F, Zhang X Y, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 3335–3352, doi: 10.1360/TB-2023-0020

© 2023《中国科学》杂志社

机框架(covalent organic frameworks, COFs)材料和金属有机框架结构(metal organic frameworks, MOFs)材料不同，HOFs材料主要通过键能更低的次级作用氢键对有机和无机单体进行连接，并组装成大分子多孔框架结构[21]. 由于氢键在各类化合物分子内和分子间广泛存在、键能较弱，且氢键的角度和方向更加随机，依据不同的合成条件，HOFs材料表现出更多的同分异构结构[22,23]，因此相较于传统的MOFs、COFs以及其他无机多孔材料，HOFs材料的原子和分子组成更易于调节，这有利于实现不同的元素掺杂和功能化[24]. 同时，多数HOFs材料在温和的合成条件下即可获得较高的结晶度，方法简单，而大分子组装单体则保证了HOFs材料丰富的孔道结构，形成极高的比表面积[25]. 此外，HOFs材料的组装单体多数涉及具有高化学活性的氨基、羧基、羟基、吡啶等有机官能团，这些官能团的存在促使HOFs材料对多种多样的客体物质(如金属离子)具有更好的吸附和固定作用[26]. 这些特性引发了电化学领域内广泛的研究兴趣，科研工作者致力于探索HOFs相关材料在电化学存储和转换器件中的适应性(图1). 与传统的无机多孔材料类似，HOFs相关材料的多孔特性为电化学中的离子嵌入脱出和分子转化提供了广泛的应用场所. 同时，相较于传统的无机多孔材料，HOFs相关材料具有更多的优势. 例如，氢键的形成更加简单且广泛，因而其晶体结构、孔道结构和分子组成更容易调整，而丰富的有机官能团的强配位性质则有利于电化学反应中离子和分子的固定、迁移与转化. 针对HOFs材料中氢键相对较差的电化学稳定性和低的电子导电性，研究者提出了包括多重氢键作用、电解液修饰以及复合材料等解决方案，以提升其广泛的电化学适应性. 同时，以HOFs材料为模板，将HOFs转换成金属化合物、碳质材料或它们的复合材料等研究也被广泛探索. 这些HOFs衍生的功能材料通常表现出由其原始HOFs本身而产生的显著微米结构/纳米结构优势，展现出在电化学能源存储和转换方面的巨大优势[27~29].

近年来，HOFs相关材料的性质以及在电化学能源存储和转换中的应用已成为新的研究热点，并为新型能源的发展提供了前所未有的机会. 因此，分析这一研究领域的最新进展，研究HOFs相关材料的合理设计和高效调控机制，总结HOFs相关材料在电化学应用中的机遇和挑战十分必要. 本综述分析和总结了近些年HOFs相关功能材料在能源存储和转换中的最新进展，一些不完全是HOFs单一结构的复合材料(HOFs/MOFs、HOFs/COFs等)以及一些氢键组装的超分子材料同样也被纳入讨论. 通过回顾这些进展，我们希望为HOFs相关功能材料的发展提供一些未来的方向.

1 HOFs基材料在能源存储中的应用

由于材料本身的独特性质，HOFs在电化学储能方面表现出较好的应用潜力，主要作为有机电极材料应用于锂离子电池、钠离子电池和超级电容器等储能设备. HOFs材料作为有机电极材料主要有以下优势：(1) HOFs材料的制备条件温和，主要通过溶剂的挥发和重结晶等过程来制备，具有较好的溶液可加工性[30]；(2) HOFs材料的结构易修饰，具有大量活性位点，有利于添加合适的官能团，调整材料的结构和性质[24]；(3) 氢

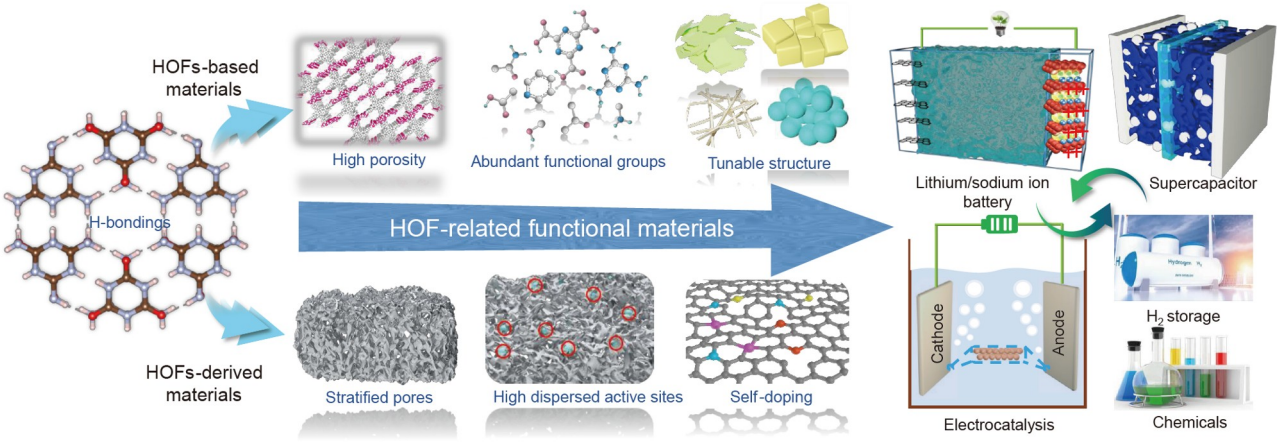


图 1 HOFs相关材料在能源储存和转换技术中的应用示意图
Figure 1 Schematic of HOFs related materials for energy storage and conversion technologies

键具有低强度和高柔性的特点，这使得HOFs材料具有柔性骨架结构，一方面容易加工成器件，另一方面也便于金属离子电池中金属离子的嵌入和脱出；(4) 氢键的可逆性和柔性还使得HOFs材料具有较好的自愈能力，这对克服电极材料长期使用后结构受损导致电池性能下降的问题具有重要意义[31]. 然而，HOFs材料作为有机电极材料还有一个不可忽视的缺陷：由氢键连接的框架结构的稳定性往往较差，在溶剂中容易坍塌. 但随着近年来对HOFs材料的研究逐渐深入，人们发现，可以通过增强其分子间作用力(如通过选择特定的构建单元，引入多重氢键、静电作用、π-π堆积等)，来获得高稳定性和高比表面积的刚性HOFs材料[32]；而且还可以将HOFs材料作为前驱体模板，通过高温退火等方法使HOFs转换成金属化合物、碳材料或它们的复合材料. 这些纯HOFs以及HOFs衍生的功能材料通常表现出显著的微米级或纳米级的结构优势，在能源存储方面具有很高的应用价值.

1.1 HOFs基材料在锂离子电池中的应用

与传统化学能源相比，锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、成本低的优点，是最具应用前景的储能设备之一[33~35]. 但锂离子电池的发展也面临一些困难和挑战，为了适应市场和不同应用环境的需求，开发能量密度和安全性能更高、稳定性更好的先进能源技术迫在眉睫[36]. 电极是锂离子电池的重要组成部分之一，电极材料的选择关系到整个电池的电化学性能. 近年来，人们对锂离子电池的电极材料进行了广泛的研究，其中HOFs及其衍生材料也受到了科研工作者的关注[37~39]. HOFs的制备条件温和，通常具有较大的比表面积，为Li^+的附着提供了充足的活性位点，但是其强度较弱的氢键还是极大地限制了它在锂离子电池中的应用. 因此，多重氢键和π-π堆积等策略被用来增强的结构骨架强度，能够使HOFs表现出良好的溶剂耐受性，并防止其在锂离子电池测试时发生水解，拥有较高的化学和电化学稳定性[40]. 例如，Wu等人[41]以四链体G-quartet为电子供体、萘二酰亚胺(naphthalene-1,4:5,8-bis(dicarboximide)，NDI)或苝二酰亚胺(2,5,8,11-tetrahexylperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide)，PDI)为电子受体，分别设计了两种二维有机框架材料G_2NDI和G_2PDI. 如图2(a)所示，G_2NDI和G_2PDI单体分子两端的两个鸟嘌呤与邻近分子的鸟嘌呤通过氢键组装而成一个四边形网格结构，这种由多重氢键和分子间π-π堆积而形成的有序框架结构，使得材料在有机溶剂中仍保持较高的化学稳定性. 随后，他们将G_2PDI作为锂离子电池的正极材料并测试其性能，所得材料在进行300次恒电流循环充放电测试后的电池容量损耗小于7%. 相当于每次循环后，电池容量的保留率达到99.97%(图2(b))，明显高于其合成单体之一的双乙炔化的苝二酰亚胺作为正极材料时锂离子电池的容量保持率(72.4%)，证明材料独特的网格结构和多重氢键为其带来了极高的电化学稳定性. 此外，瞬态吸收光谱和电子顺磁共振的测试结果也证实了有序的PDI堆叠能够提供理想的电子传导通道，一定程度上克服了有机材料导电性差的缺点，Li^+也能够通过多孔框架中的电解质传输.

1.2 HOFs基材料在钠离子电池中的应用

相较于锂离子电池，钠离子电池的生产成本更低，因此开发新一代钠离子电池的呼声越来越高[42]. 钠离子电池与锂离子电池具有类似的工作原理，是利用钠离子在正负极之间的嵌入/脱嵌过程实现充放电，被称为“摇椅式电池”[43]. 由于钠离子的半径略大于锂离子，金属离子与电极材料相互作用的活性位点稍有不同，因此需要不断研究寻找更合适的材料[44]. 基于此，有机电极材料因其分子结构可调、比容量高、成本低、材料丰度高，成为当前钠离子电池研究的热点[45].

HOFs材料在钠离子电池方向具有较为可观的应用价值. 首先，可控的原子和分子组成可以用来调节材料本身的活性位点数量和类型，提高材料对钠离子的吸附作用；其次，氢键的高孔隙率以及微米级或纳米级的结构还能为钠离子提供高效的传输路径. 但若要将其实际应用于钠离子电池中，还需要提高材料的稳定性. Wu等人[46]以3,5-二氨基三氮唑(3,5-diamino-triazolz，DAT)作为单体，合成了具有优异化学稳定性的二维HOFs材料(HOF-DAT)，并研究了其在钠离子电池中的应用. DAT中的N–H键可以与相邻结构单元形成多个氢键(图2(c)，(d))，这赋予了HOF-DAT材料良好的结构稳定性，在多种不同极性的溶剂中都能够保持其化学结构. 因此，HOF-DAT作为钠离子电池的正极材料展现了较高的比容量和优异的循环稳定性，能够在1 A g^{-1}的电流密度下稳定循环10000圈，超过了绝大多数有机电极材料的循环性能(图2(e)). 密度泛函理论(density functional theory，DFT)计算表明，DAT结构中的氨基和氧原子能够稳定吸附Na^+，实现了充放电过程

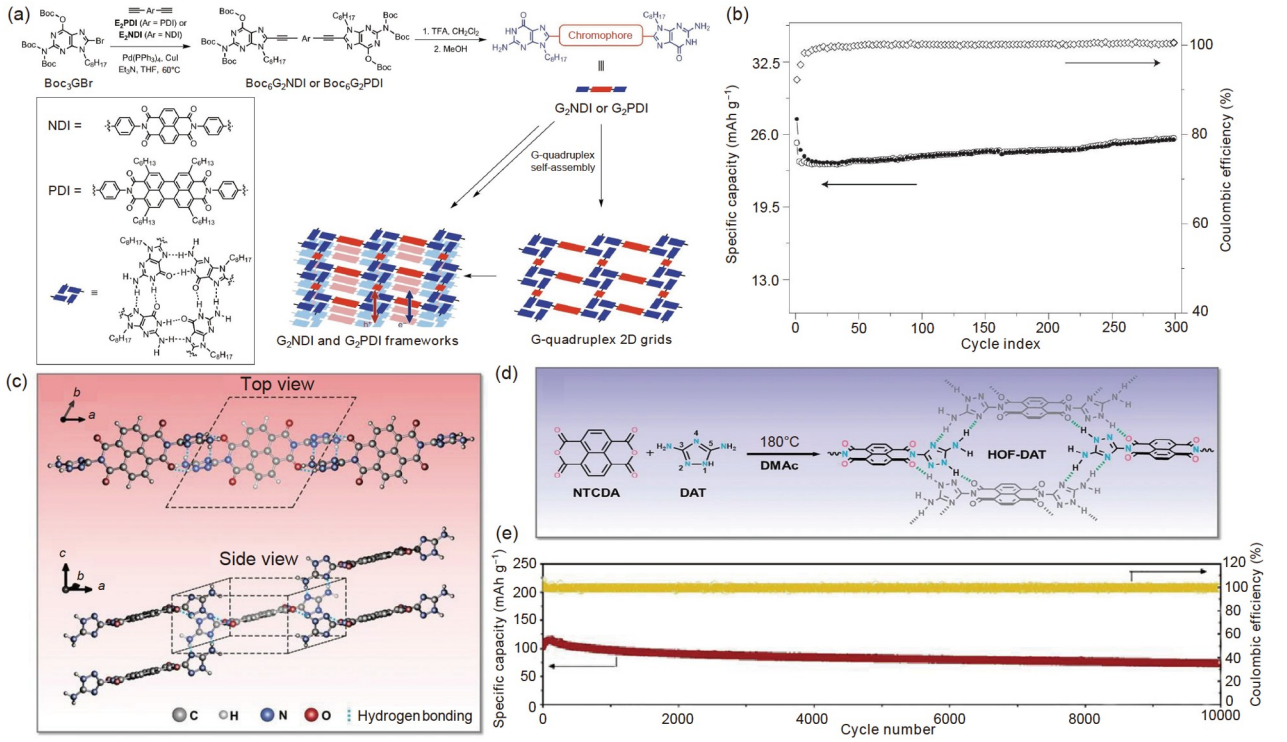


图 2 HOFs基材料在锂离子电池和钠离子电池中的应用. (a) G-quadruplex有机框架材料的制备[41]. (b) 以G_2PDI为正极的锂离子电池的长循环性能[41], Copyright © 2017 Springer Nature. (c) HOF-DAT的结构示意图[46]. (d) HOF-DAT的合成过程示意图[46]. (e) 以HOF-DAT为正极的钠离子电池的长循环性能[46], Copyright © 2021 Wiley-VCH GmbH

Figure 2 Application of HOFs based materials in lithium ion batteries and sodium ion batteries. (a) Preparation of G-quadruplex organic frameworks[41]. (b) Long cycle performance of a Li-ion battery using G_2PDI as the cathode[41], Copyright © 2017 Springer Nature. (c) Schematic diagram of the HOF-DAT structure[46]. (d) Schematic diagram of synthesis process of HOF-DAT[46]. (e) Long cycle performance of a Na-ion battery using HOF-DAT as the cathode[46], Copyright © 2021 Wiley-VCH GmbH

中Na^+的有效吸附和储存. 同时, 超薄的片层结构为钠离子提供了较短的扩散距离, 钠离子在层内与层间的扩散都具有极低的活化势垒, 低于在其他有机或无机电极材料中的扩散值. 此外, HOFs相关材料中特有的氢键结构也能在提高材料的电化学性能方面起到作用. 例如, Wang等人[45]通过d-π杂化合成了一种金属有机聚合物——Ni配位四氨基苯醌, 其中的聚合物链通过氢键拼接在一起, 形成牢固的二维层状结构. 他们通过理论计算对充放电过程中电极材料的结构进行晶格优化和模拟, 证实该结构提供了沿聚合物链和氢键方向的电子传导通道与Na^+扩散通道, 且Na^+嵌入后会将聚合物链结合得更紧密, 使平面发生畸变, 引起氢键变短, 缩短电子传导距离. 同时, 由于氢键的存在, 能够有效避免充放电过程中材料结构畸变而引起的结构破坏, 具有较好的稳定性.

对HOFs材料进行高温退火处理后可以得到一些具有均一形貌和特定结构的碳材料, 而且还能通过控制合成单体的类型和比例来实现不同元素的掺杂, 引入缺陷结构, 进而得到大量的活性位点, 从而提高材料的储钠性能, 降低传输势垒. 基于上述特点, 这些材料也可用作钠离子电池电极. 本课题组[47]利用HOFs前驱体原位自组装后热解的方法得到N、P共掺杂的多孔碳纳米片(N, P co-doped porous carbon nanosheets, NP-PCN). 首先, 将聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)与三聚氰胺(melamine, M)在溶液中通过氢键自组装成一定拓扑结构的前驱体PM; 随后, 将三聚氰酸(cyanuric acid, CA)继续引入超分子结构中形成前驱体PCM; 最后, 引入植酸(phytic acid, P)形成氢键组装的多孔材料PCMP. 这3种HOFs前驱体的拓扑结构如图3(a)所示. 将所得前驱体进行退火处理后分别得到对应的氮掺杂碳材料、氮掺杂多孔碳材料和NP-PCN. 其中, NP-PCN的平均孔径为3.12 nm, 比表面积为435.34 $m^2 g^{-1}$, 丰富的介孔结构为钠离子提供了大量的传输路径, 有效改善了充放电的动力学过程. 同时, NP-

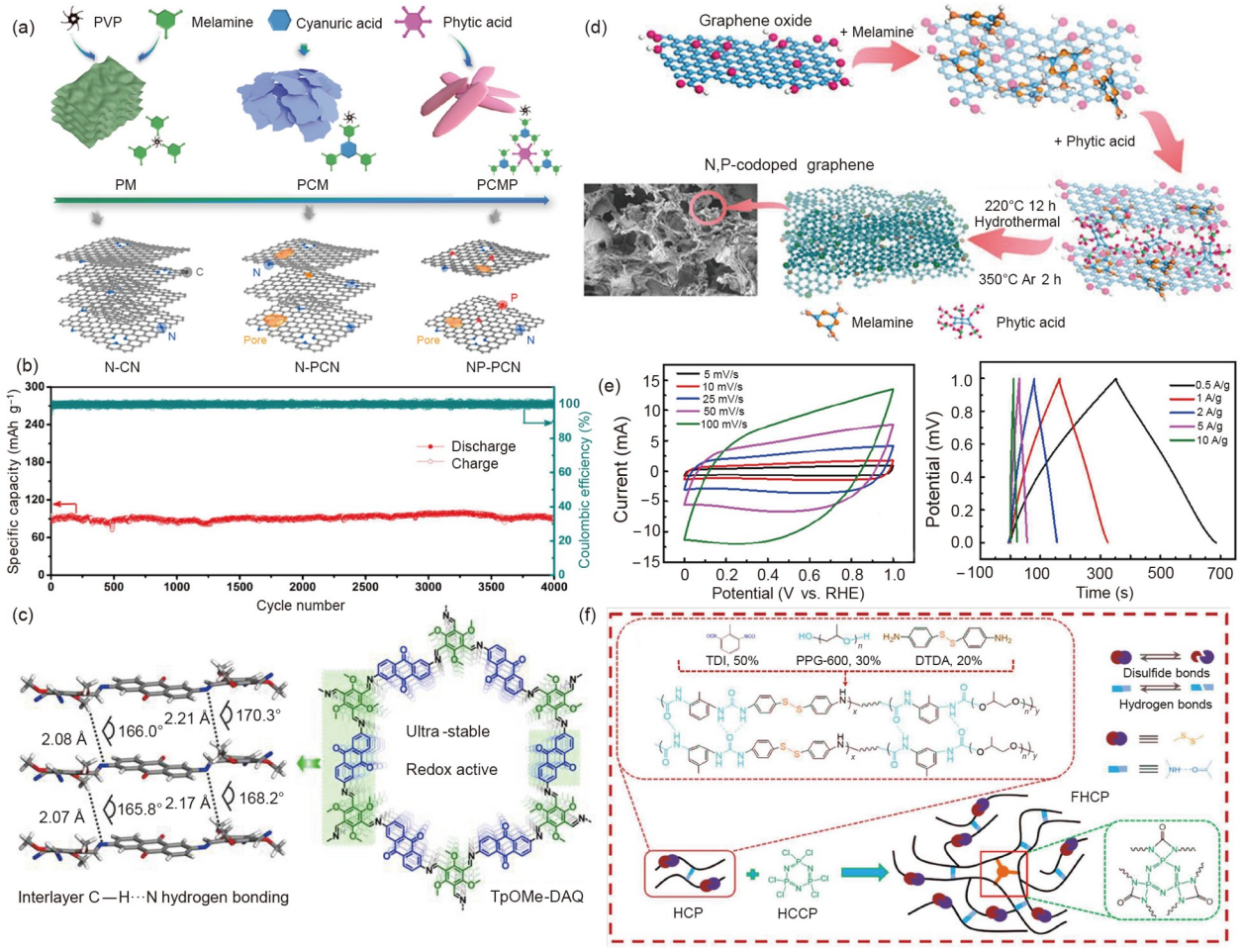


图 3 HOFs基材料在钠离子电池、超级电容器及其他储能设备中的应用. (a) 超分子逐步组装及杂原子掺杂碳材料合成示意图[47]. (b) N-PCN的长循环图[47], Copyright © 2022 American Chemical Society. (c) TpOMe-DAQ材料的结构模拟[53], Copyright © 2018 American Chemical Society. (d) NP-rGO的合成示意图[59]. (e) NP-rGO材料的电化学性能[59], Copyright © 2019 American Chemical Society. (f) FHCP聚合物的结构示意图[63], Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH

Figure 3 Application of HOFs based materials in sodium ion batteries, supercapacitors and other energy storage devices. (a) Schematic diagram of the gradual assembly of supermolecules and the synthesis of heteroatom doped carbon material[47]. (b) Long cycle performance of NP-PCN[47], Copyright © 2022 American Chemical Society. (c) Structural simulation of TpOMe-DAQ[53], Copyright © 2018 American Chemical Society. (d) Scheme illustration of the synthesis of NP-rGO[59]. (e) Electrochemical performance of NP-rGO materials[59], Copyright © 2019 American Chemical Society. (f) Structural diagram of FHCP polymer[63], Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH

PCN具有丰富的缺陷，提供了充足的钠离子活性位点，有利于提升电池的储钠性能，使NP-PCN表现出高比容量、优异的倍率性能和极佳的循环稳定性(图3(b))，在100 mA g^{-1}电流密度下的放电容量可以达到223 mAh g^{-1}，且在电流密度1000 mA g^{-1}下循环4000次后，容量保持率为92.6%.

1.3 HOFs基材料在超级电容器中的应用

超级电容器是一种大功率、高循环寿命的储能设备，其能量密度通常比电池低2~5倍，而功率密度却远超传统的离子电池，因此在需要快速充放电和输送能量时可以与电池互补或协同使用[44]. 根据不同的能量储存原理，超级电容器可以分为双电层型超级电容器、赝电容型超级电容器两大类[48]. 双电层型超级电容器的电极材料一般为碳材料，赝电容型超级电容器的电极材料主要为过渡金属化合物和导电聚合物等[48~50]. 由于超级电容器的性能受电极材料的影响，因此选择合适的电极材料至关重要[51,52].

超级电容器电极材料的孔隙率和比表面积以及活性位点数量对电容器的容量起着关键作用. HOFs材料

通常具有高孔隙率和结构组成易于调节的特点，因此近年来HOFs相关材料应用于超级电容器的研究时有报道[53~55]. 但HOFs较差的导电性和电化学稳定性也限制了其在超级电容器中的进一步应用. 有研究指出, 层间氢键既能够保证相邻两层之间的相对距离，有效避免层间滑移, 还能够保证材料的有序孔结构, 促进电荷的快速转移，因此通过层间氢键连接的二维超分子材料作为HOFs的复合材料受到了研究人员的青睐. 例如, Halder等人[53]以2,4,6-三甲氧基-1,3,5-苯三甲酸(2,4,6-trimethoxy-1,3,5-benzenetricarbaldehyde, TpOMe)和2,6-二氨基蒽醌(2,6-diaminoanthraquinone, DAQ)为构建单元，构筑了一种具有氧化还原活性的氢键共价有机框架材料TpOMe-DAQ(图3(c)). TpOMe-DAQ的孔径大小约为2.3 nm, 是一种介孔材料, 平均比表面积为1531 $m^2 g^{-1}$, 较高的孔隙率暴露出更多的电荷吸附位点和氧化还原活性位点, 使该材料表现出极高的面积电容(1600 mF cm^{-2}). 同时, TpOMe-DAQ层间通过氢键C–H···N连接, 可以保护结构中的亚胺键在酸性电解质中不被溶解，展现出极高的稳定性，所得的超级电容器在2 mol L^{-1} H_2SO_4电解液中进行100000次循环充放电测试后的库仑效率和电容性能仍保持不变.

碳材料一般作为双电层电容器电极材料用于超级电容器中，通过增大表面积以及引入其他元素掺杂可以提高电容值和导电率，从而提升电容器的性能. 因此，HOFs衍生碳材料具有非常优越的应用优势，可用作超级电容器的电极材料[56~58]. 例如，Cheng等人[59]通过自下而上的方法将由三聚氰胺和植酸形成的氢键连接的超分子锚定在还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)上，再经过热处理制备了氮、磷共掺杂的石墨烯(NP-rGO)材料(图3(d)). HOFs前体的引入既能够有效减少石墨烯的团聚来促进介孔的形成，同时含有氮、磷元素的官能团在后处理过程中还能实现最终材料中氮、磷的共掺杂. NP-rGO的三维多孔结构也提供了丰富的离子迁移位点和化学反应活性位点，使该材料具有很好的超级电容器性能(图3(e))，在5000 W kg^{-1}的功率密度下达到15.4 W h kg^{-1}的高能量密度. 并且, 碳质骨架不易坍塌的优良特性使其在碱性电解液中具有良好的循环稳定性.

1.4 HOFs基材料在其他储能设备中的应用

除了上述3种储能设备之外，HOFs材料及其衍生物在其他储能设备(如水系锌离子电池和锂硫电池等)中也有应用[60~63]. 例如, Chen等人[61]报道了一种基于氢键和π-π相互作用的二维有机超分子材料六氮杂萘醌(hexaazatrinaphthalene-quione, HATNQ). 该材料是由多个醌式基团和吡嗪环组成的大π共轭化合物，具有丰富的活性中心，因而作为水系锌离子电池正极具有超高的理论容量(515 mAh g^{-1})，优于已报道的所有有机正极材料. 同时，HATNQ通过平面内相邻分子间的多个氢键形成二维平面结构, 相邻的HATNQ分子通过π-π相互作用紧密地堆积在一起, 这种独特的排列方式使HATAQ具有优异的稳定性. 类似地, 本课题组[63]以甲苯二异氰酸酯、聚丙烯和4,4′-二苯硫醚四酸二酐为单体, 通过分子间氢键和二硫键的双重作用合成了一种长链聚合物, 再基于亲电取代反应与六氯环三磷腈作用, 形成阻燃、可自修复、高导电和极性的多孔大分子聚合物(flame-retardant, self-healing, high-conductive and polar, FHCP), 并将其应用于锂硫电池的正极材料. 如图3(f)所示, 氢键和二硫键的灵活性给予了FHCP极高的自愈性, 有效地修复了材料在充放电过程中产生的裂缝；单体中丰富的极性官能团则使FHCP对聚硫化锂产生较强的化学吸附, 进而抑制穿梭效应. 在0.2 C下充放电循环100圈后, 电池的容量仍然可以保持85%以上. 更重要的是, FHCP具有很高的阻燃性, 确保了电池的安全性, 增加了电池的实际应用价值.

在能源储存领域中，HOFs基材料凭借其合成方法的简易性和结构组成的多样性表现出独特的应用前景, 但较低的稳定性和导电性限制了其更深入的应用. 研究人员通过引入多重氢键和π-π共轭作用等方式克服了HOFs材料稳定性低的缺陷，通过选择不同的组成单体增强了材料的导电性，提高了电池的容量. 此外，研究者还通过高温热解的方法得到相应的碳质衍生物作为电极材料，在保证HOFs框架结构的同时，提高了材料的电化学性能. 如前文所述，HOFs基材料已在金属离子电池、超级电容器和其他储能设备的应用中表现出优异的性能, 是一类极具前景的电极材料.

2 HOFs基材料在能源转换中的应用

HOFs基材料作为与能源转换相关的电化学过程(包括析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)、析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)、氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)等)的催化剂, 近年来, 因其在电催化领域的潜在应用而备受关注[64~66]. 以下结构因素为HOFs及其衍生物在电化学能源转换反应

中提供了优异的电催化活性: (1) HOFs材料具有高比表面积和丰富的多孔结构，可为电催化反应提供有效的高暴露活性位点，实现快速的电子传输和物质转移[67]. (2) 与MOFs和COFs不同[68~70]，基于氢键连接的HOFs材料, 其晶体结构和分子组成更易于调节[71,72]，可快速实现不同的元素掺杂. 因此，HOFs及其衍生材料的结构中可能会产生具有特定功能的吸附位点，以活化不同的电催化反应中间体，从而加速整个电催化反应. (3) 由于在HOFs中广泛存在多孔结构和有机官能团, 金属离子一般可以均匀地乃至原子级程度地锚定在大分子骨架中. 这种独特的性质可以防止催化活性位点的团聚，有利于构建金属单原子或金属复合催化剂[73,74].

2.1 HOFs基材料在OER中的应用

OER是太阳能水分解、可充电金属-空气电池、可再生燃料电池、电解水制氢等技术的关键半反应之一. 该过程涉及了*OH、*O和*OOH在内的多个含氧中间体和电子的耦合步骤，其缓慢的动力学过程极大地限制了OER反应效率的提升[1]. 尽管贵金属基催化剂可以有效催化OER反应，加速其动力学过程，但因价格高、储量少、稳定性差等缺点，其规模化生产始终受到极大的制约. 因此，亟须合理设计和构建高效、耐用、低成本的非贵金属催化剂.

HOFs材料具有良好的孔隙通道和较高的比表面积, 能够实现电子和物质的快速传输, 其可调的单体能实现丰富的元素掺杂, 引入更多活性位点, 并加速电荷转移过程. 研究表明, 杂原子掺杂可以有效调节催化剂的电子结构，或通过额外的氢键作用优化氧物种的吸附能, 从而提高催化性能. 例如, Wang等人[75]以抗坏血酸为调节剂，基于有机分子对苯二甲酸(1,4-benzenedicarboxylicacid，H_2BDC)的氢键作用，使用两步溶剂热反应成功制备了硫原子掺杂的HOFs材料S@HOF-H_2BDC(图4(a)). 对比HOF-H_2BDC和S@HOF-H_2BDC在1.5 V下的Bode相图，他们发现，相比于HOF-H_2BDC, S@HOF-H_2BDC的相位峰处于更低频率，并且具有更小的相位角，证实S@HOF-H_2BDC中S原子诱导的电子结构重排，加速了*OOH中间体的脱质子化作用，进而推动了OER过程整体反应动力学，使得S@HOF-H_2BDC在电流密度为10 mA cm^{-2}时表现出358 mV的低过电位，远超过未掺杂的HOF-H_2BDC(406 mV)，几乎可与商用IrO_2(347 mV)相媲美.

此外，HOFs材料普遍含有的高化学活性有机官能团(如羟基、羰基、羧基、氨基等), 可以与金属离子发生不同程度的相互作用，使金属离子均匀地锚定在大分子骨架中. 这些金属离子可以作为高活性催化位点参与OER中吸附中间体的固定、迁移和转化，从而降低OER所需的过电位. 例如，Liu等人[76]通过一步水热法在泡沫镍(nickel foam，NF)上得到了双金属HOFs晶体材料HOF-Co_xFe_{1-x}/NF. Co离子和Fe离子与4,4′-双吡啶的孤对电子配位, 使Co和Fe可以稳定在HOF-Co_xFe_{1-x}/NF骨架中. X射线光电子能谱表明，双金属HOFs的Co 2p轨道相比于单金属HOF-Co的结合能更高，相比之下，Fe 2p轨道却向较低结合能转移，表明加入Fe可以调节Co离子的电子结构, 促进电子从Co向Fe转移. DFT计算证实, 相较于单一金属, HOF-$Co_{0.5}Fe_{0.5}$对于*OH、*O、*OOH和*O_2的吸附自由能更低，因而展示出更优异的OER性能，在电流密度为10 mA cm^{-2}时，过电位仅为278 mV(图4(b)).

尽管纯HOFs材料表现出一定的OER活性，但它们内在的氢键连接特性使其在强碱环境中的稳定性具有较大争议. 研究发现，在以HOFs为自模板前驱体热解衍生的碳材料中，刚性且惰性的碳环结构能起到有效的支撑和保护作用，使这类碳材料能长时间在酸性和碱性电解液中保持结构，表现出良好的化学和电化学稳定性. 碳材料表面的大量共轭电子也赋予了其良好的导电性，解决了HOFs本身导电性差的问题. 此外, HOFs衍生碳材料不仅继承了原始HOFs的多孔性和高比表面积，HOFs结构中丰富的高配位活性有机官能团还可以有效防止金属化合物纳米颗粒的团聚[77]，同时增加催化剂-电解液反应接触面积，提高活性位点的可及性, 进而加快OER的反应速率. 因此, HOFs衍生碳材料在高效电催化OER领域具有较高的应用价值. 例如, Guo等人[29]通过在均苯三甲酸(1,3,5-benzentricarboxylic acid, H_3BTC)合成的HOFs材料中加入金属Co离子, 使得大块H_3BTC晶体转化为线状对应物. 高温热解后，得到了具有Co负载的高度石墨化多壁氮掺杂碳纳米管(multi-waled N-doped carbon nanotubes *in-situ* catalyzed by Co nanoparticles with HOF-derived porous carbon, Co/NCNT/PC). 经过进一步磷化反应后, 锚定的金属Co纳米颗粒转化为高分散性的磷化钴(CoP/NCNT/PC)纳米颗粒并表现出优异的OER性能，在电流密度为10 mA cm^{-2}时，其过电位仅为282 mV(图4(c), (d)). 研究表明，高电负性P元素的引入促使Co的外层

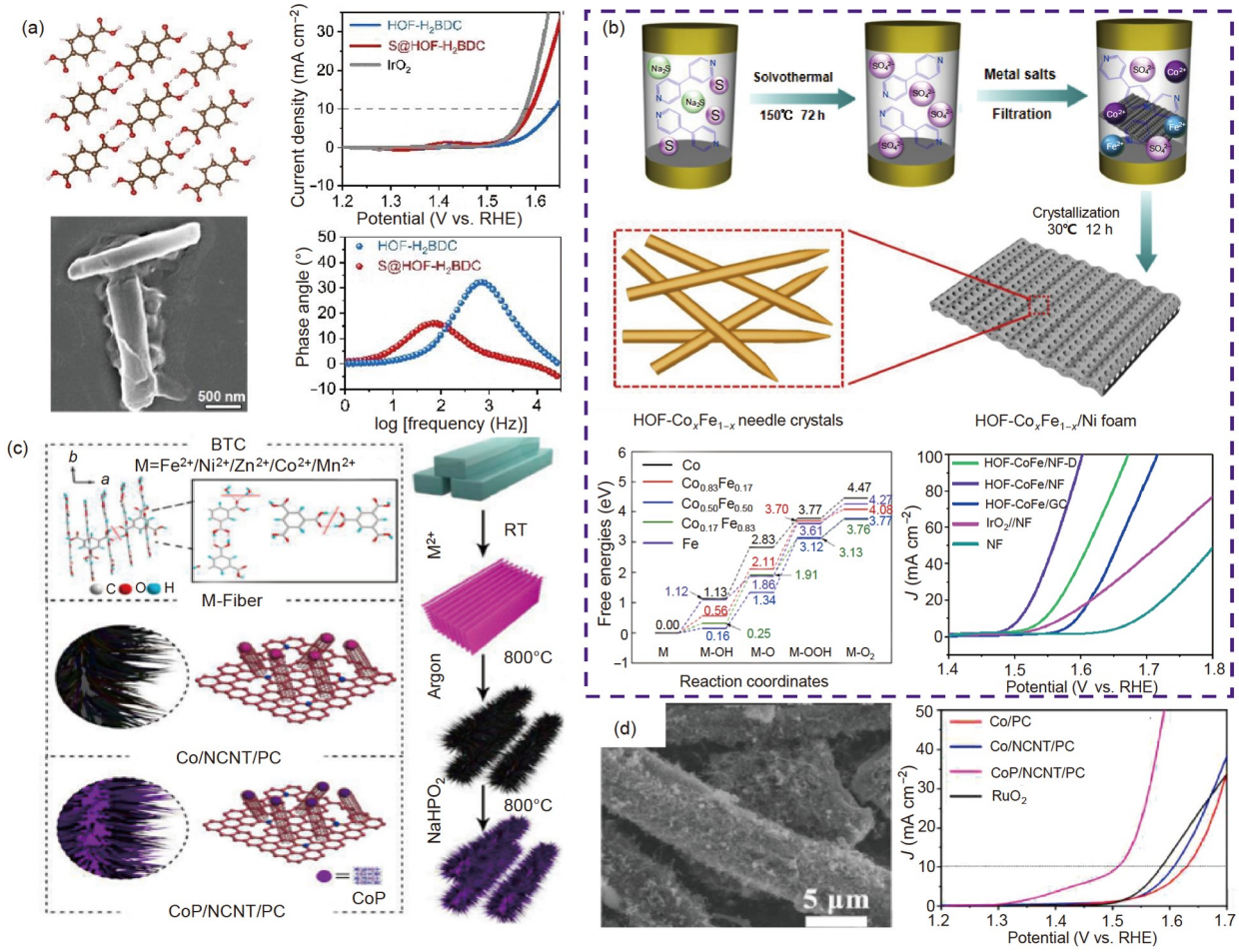


图 4 HOFs基材料在电催化OER中的应用. (a) S@HOF-H_2BDC的结构表征和电化学性能[75], Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH. (b) HOF-Co_xFe_{1-x}/NF合成示意图和电化学性能[76], Copyright © 2019 Elsevier. (c) CoP/NCNT/PC的合成示意图[29]. (d) CoP/NCNT/PC的形貌表征和电化学性能[29], Copyright © 2022 Elsevier

Figure 4 Application of HOFs-based materials in electrocatalytic OER. (a) Structural characterization and electrochemical performance of S@HOF-H_2BDC[75], Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH. (b) Scheme illustration of the synthesis and electrochemical performance of HOF-Co_xFe_{1-x}/NF[76], Copyright © 2019 Elsevier. (c) Scheme illustration of the synthesis of CoP/NCNT/PC[29]. (d) Morphology characterization and electrochemical performance of CoP/NCNT/PC[29], Copyright © 2022 Elsevier

电子向P转移, 导致Co的氧化态升高, 使电催化OER过程中CoP表面少数的Co位点转化为CoOOH的超薄片层, 成为真正的活性中心, 结合多孔碳纳米材料和石墨碳层的丰富缺陷, 共同促进了物质和电子的快速传递, 加速了反应过程.

2.2 HOFs基材料在ORR中的应用

ORR是金属空气电池和燃料电池中的关键环节和速率控制步骤. ORR过程包括O_2还原成H_2O的四电子路径和还原成H_2O_2的二电子路径, 其反应包括氧的吸附、解离、重组和解吸步骤, 涉及多种含氧中间体(如*O、*OH以及*OOH)的吸附和耦合过程. 由于复杂的反应机制极大地限制了ORR过程的发生, 因此往往需要对体系施加更负的还原电位, 这将导致所组建的金属空气电池仅有较低的电压平台和输出功率, 限制了其实际应用价值. 因此, 目前亟待开发高效稳定的ORR电催化剂, 以克服其缓慢的动力学过程[78,79]. 基于氢键作用组装而成的HOFs材料具有组成良好的孔隙通道和均匀分布的有序框架, 丰富而功能化的单体使HOFs尤其适用于原位杂原子掺杂和过渡金属的锚定. 在此背景下, 探索HOFs材料作为高效ORR电催化剂的可行性值得深入研究. 例如, Sarkar等人[80]使用2,4-吡啶二羧酸(2,4-pyridinedicarboxylic acid, PDA)和2,2′-二硫二吡啶(aldrithiol, Ald)作为配体, 通过溶剂扩散法合成了一

种铜基配合物[$Cu_2(PDA)_2(Ald)_2(H_2O)_2$]. 该结构的独特之处在于, Ald基团首先相互连接形成二聚体结构, 之后通过层间的氢键作用再形成氢键层状结构. 这种特殊的层状多孔结构为ORR反应中间体提供了适宜的场所. 同时, 晶格水分子也通过氢键作用形成十聚体簇, 进而连接成一维水簇链, 使催化剂的质子电导率大幅提高, 成为ORR性能提升的主要原因.

然而, 由于HOFs材料电子传递电阻高、化学/电化学稳定性差, 其在ORR中的应用受到较大的限制, 因此由HOFs衍生的碳材料备受关注. 得益于HOFs前体独特的结构, 进一步高温热解的碳材料具有丰富的多级孔结构和高比表面积, 能够为ORR过程的气体吸附扩散、物质转化和电子转移提供广泛的研究基础; 并且HOFs中存在的有机官能团使得活性位点能够均匀分散在大分子骨架中[10,11], 避免了ORR过程中催化活性位点的团聚, 增加了与气体反应的有效原子数量.

HOFs衍生碳材料在ORR中的应用主要包括两种类型: 具有独特孔隙结构的非金属掺杂碳材料以及金属和非金属元素共掺杂碳材料. 非金属原子掺杂碳是ORR最常用的催化剂之一. 当非金属原子取代碳环中的碳原子时, 元素间的电负性差异实现了剩余碳原子的碱化. 富电子碳有利于氧原子的吸附, 从而促进ORR[81]. 例如, Wang等人[82]基于氢键组装-热解策略, 制备出一种新型的具有层间膨胀和高孔隙率的氮掺杂碳纳米材料(expanded interlayer and holey in-plane nitrogen-containing nanocarbon material, EH-NCM), 并在ORR催化过程中表现出1.05 V的起始电位和0.93 V的半波电位(图5(a), (b)). 计算结果表明, HOFs前体碳化过程产生了丰富的多孔平面内缺陷, 同时结合增大的层间距, 平面内缺陷可以有效地与O_2结合, 形成关键含氧中间体*OH, 有利于四电子ORR进程. 类似地, Liu等人[83]用碘化钾预处理HOF-8, 然后通过简单的碳化方法制备了具有丰富微孔结构的氮-碘共掺杂碳材料(C_{KI}). 所获得的C_{KI}具有0.944 V的起始电位和0.828 V的半波电位(图5(c)). 研究发现, 由于碘化钾的存在, HOF-8中的氧元素被大量消耗, 有效降低了其中的氮损失, 使得衍生的C_{KI}总氮含量及吡啶氮含量是常规碳化方法制备的氮掺杂碳材料的两倍. 并且, 在高温热解过程中碘离子被氧化成碘蒸气使得HOF-8孔隙膨胀, 形成具有分层多孔结构的碳材料, 这种特殊的孔道结构为ORR提供了更多活性位点并促进了活性中心的可及性.

除了非金属元素掺杂碳材料外, 多孔碳负载过渡金属纳米材料是另一种潜在的ORR催化剂. 与典型的共价键合前驱体相比, HOFs材料中广泛存在的有机官能团在热解过程中更容易发生交联, 形成三维网状大分子, 这在很大程度上限制了金属颗粒的团聚[84~88], 并且过渡金属都具有丰富的d带电子, 容易与氧分子形成化学吸附. 基于这些背景, 由HOFs热解并负载过渡金属的多孔碳材料引起了研究者的热切关注. 如图5(d)所示, Zhou等人[89]使用含三聚氰胺的HOFs纳米棒作为自模板, 在其骨架内利用多巴胺原位聚合将Co^{2+}封装, 热解得到了具有丰富介孔和内嵌Co纳米颗粒的N掺杂碳纳米片(mesopores carbon nanosheets embedded with Co nanoparticles, Co@MPC-*T*, *T* = temperature), HOFs前驱体对Co^{2+}良好的锚定作用有效阻止了退火过程中金属Co颗粒的团聚, 实现了较高的金属负载量. 同时, HOFs热解形成的多孔结构赋予了Co@MPC-800足够高的比表面积, 可以最大限度地暴露活性位点, 促进ORR过程中催化剂对O_2的吸附, 优化其动力学过程, 表现出0.796 V的高半波电位, 优于商用Pt/C的0.782 V.

2.3 HOFs基材料在HER中的应用

电解水制氢技术凭借与可再生能源的耦合以及零碳排放量, 被认为是实现“绿氢”的最理想技术之一[90~92], 近年来成为能源转型背景下重点攻关的对象. 在此基础上, HER作为电解水的关键核心反应受到了研究者的热切关注. 然而, 由于缺乏高效的催化剂, 目前HER工业化的应用仍然受到限制. 研究表明, 贵金属基催化剂(如Pt、Pd)是HER本征活性最高的电极材料, 通常具有适中的氢吸附自由能(ΔG_H)和良好的导电性[93], 因此能够有效提升HER的反应动力学和能量转换效率. 但是, 由于贵金属资源丰度低和其昂贵的成本, 贵金属基催化剂仍然难以被规模化应用.

在此背景下, HOFs材料作为无金属、低成本、高活性和高稳定性的先进电催化剂, 受到广泛关注. 一方面, 氢键的低方向性和灵活性使得HOFs可以构成各种框架结构和网状结构, 在层次丰富的孔道结构中暴露出充足的活性位点[76,94,95]. 另一方面, 单体的可选择性使得简单调整含有不同元素的单体组成即可引入不同杂原子作为活性中心, 通过调节杂原子引入的比例即可对ΔG_H进行调控, 使HOFs对H_2有最佳的吸附动力学, 进而提升HOFs的HER性能. 例如, Giri等人[96]近期报道了一种由联吡啶(bipyridine, B)和三聚硫氰酸(trithiocyanuric acid, TC)通过氢键自组装而成的HOFs电催化

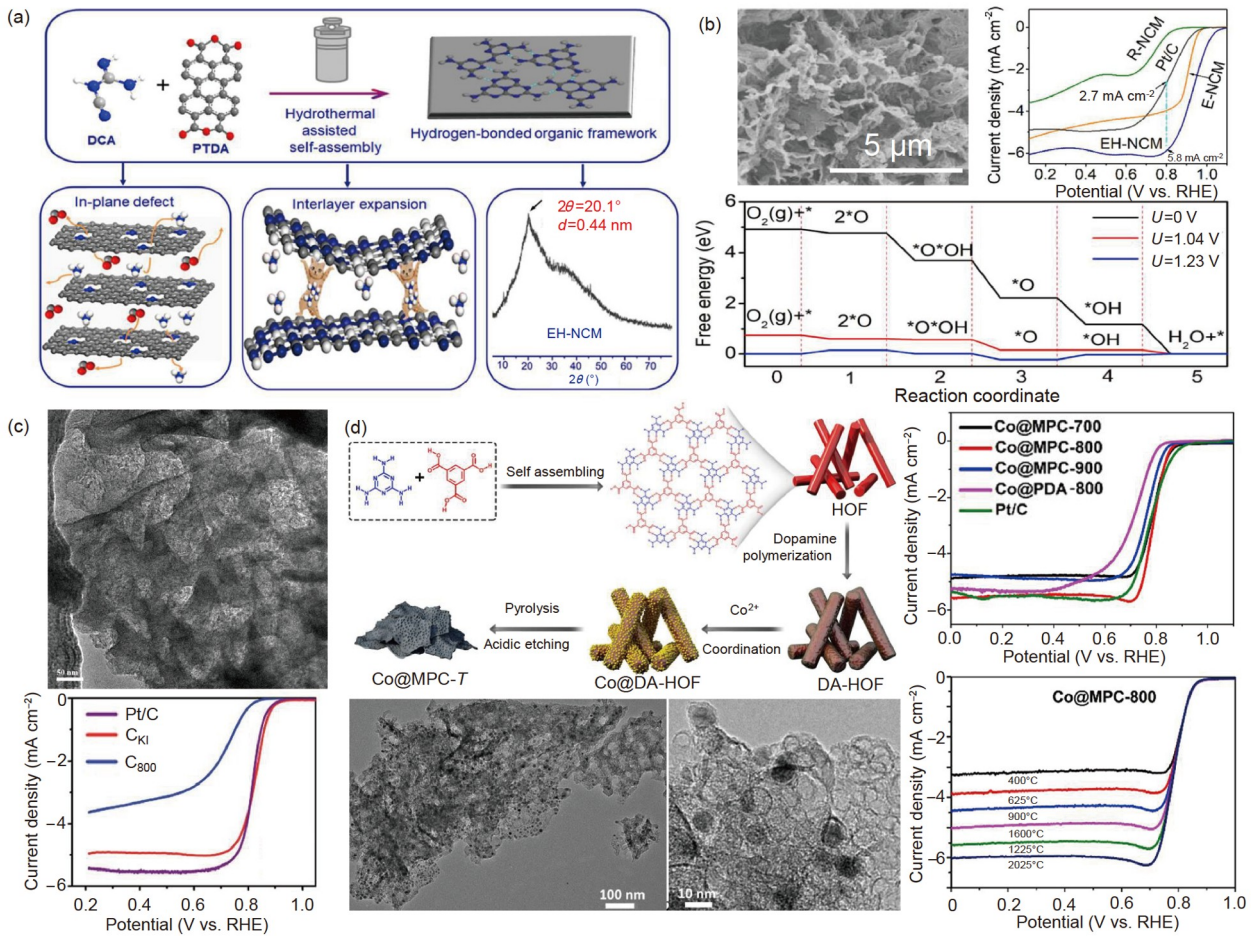


图 5 HOFs基材料在电催化ORR中的应用. (a) HOF热解合成EH-NCM示意图[82]. (b) EH-NCM的结构表征和电化学性能[82], Copyright © 2021 Elsevier. (c) C_{KI}的TEM图和ORR性能图[83], Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry. (d) Co@MPC-*T*的合成示意图、形貌和电化学表征[89], Copyright © 2018 Springer Nature

Figure 5 Application of HOFs-based materials in electrocatalytic ORR. (a) Synthesis route of EH-NCM from pyrolysis of HOF[82]. (b) Structural characterization and electrochemical performance of EH-NCM[82], Copyright © 2021 Elsevier. (c) TEM image and ORR performance of C_{KI}[83], Copyright © 2019 Royal Society of Chemistry. (d) Scheme illustration of the synthesis, morphology and electrochemical characterization of Co@MPC-*T*[89], Copyright © 2018 Springer Nature

剂(B.TC), 氢键连接而成的三维通道状多孔结构以及TC中杂原子活性位点S的引入, 使得B.TC具有更低的ΔG_H, 也降低了随后发生2H + 2e$^-$的自由能, 使得B.TC比其他的HOFs材料具有更优的HER催化活性, 在电流密度为10 mA cm^{-2}时, 过电位为80 mV, Tafel斜率78 mV dec^{-1}.

氢键自组装得到的HOFs材料常呈现二维网络结构, 具有可调的电子结构、原子排列性和原子堆积密度, 与类似的多孔材料相比, 结构更易调控. 但HOFs材料本身的弱导电性仍然是阻碍HER动力学, 使过电位升高的主要原因. 为了克服这一困难, 有学者提出可以通过使用HOFs与其他材料复合来助力HER. 例如, Wang等人[97]报道了一种具有可观HER性能的催化剂. 它是由三聚氰胺(M)和三聚氰酸(CA)自组装而成的稳定非共价体系结构(CA·M)与MoS_2形成的范德华异质结构(CA·M/MoS_2). CA·M网络的强n掺杂效应和CA·M/MoS_2异质结构中电子的转移使得MoS_2表面出现较高的电荷密度, 有效弥补了HOFs导电性差的缺点, 使CA·M/MoS_2在酸性条件下表现出66 mV的过电位, 可媲美商用Pt/C催化剂(图6(a), (b)).

与OER类似, 受到氢键的不稳定性和较差导电性的制约, HOFs在碱性条件下的性能难以更进一步提升. 但得益于HOFs骨架丰富的碳源, 通过简单退火的方法即可从HOFs衍生出稳定且电子传输效率高的碳材料.

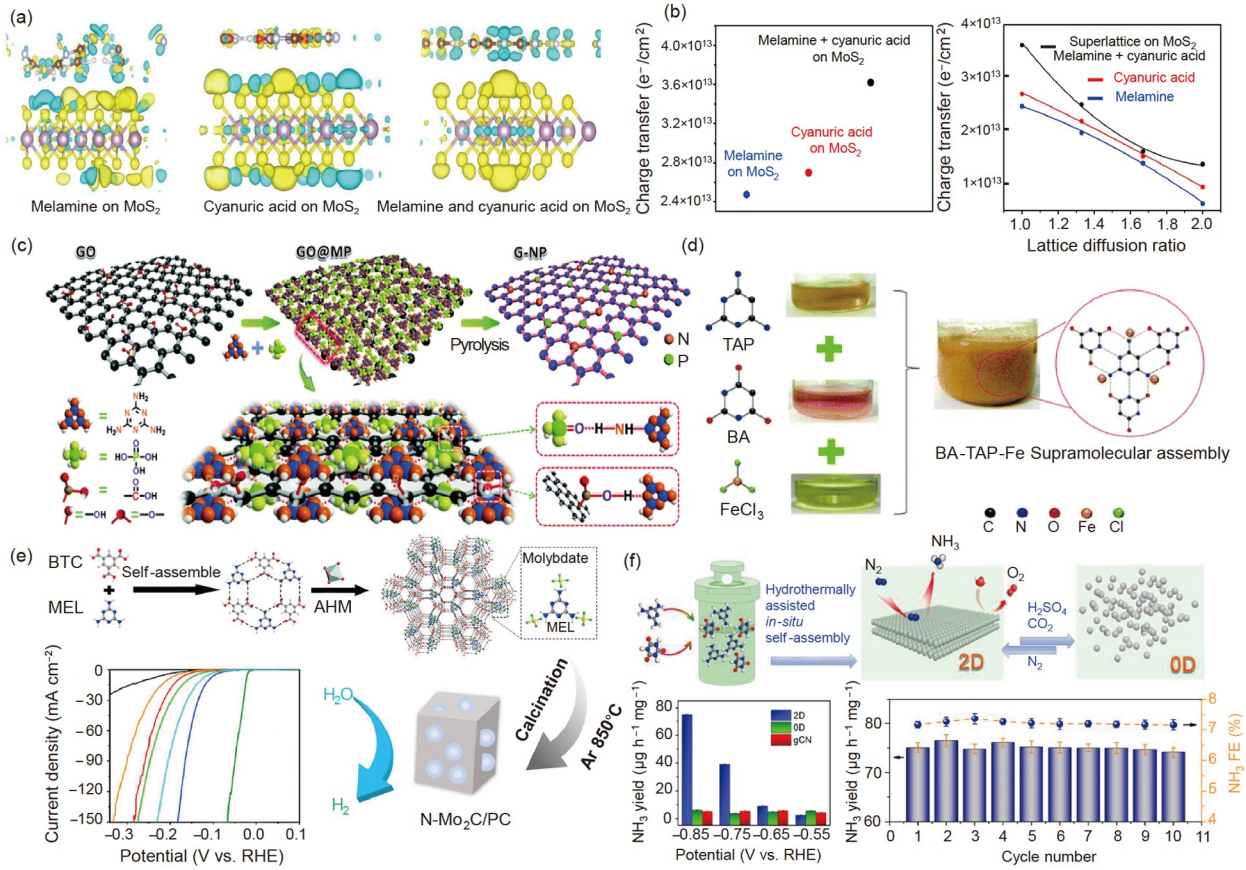


图 6 HOFs基材料在HER中的应用. (a) 模拟得到的M、CA和CA·M组装体到Mo_2S单分子层的电荷转移[97]. (b) CA·M/MoS_2异质结构的HER性能图[97], Copyright © 2021 Springer Nature. (c) G-NP的合成示意图[99], Copyright © 2019 RSC Publishing. (d) BA-TAP-Fe合成示意图及组成和形貌表征[101], Copyright © 2017 The Royal Society of Chemistry. (e) N-Mo_2C/PC的合成和结构示意图[104], Copyright © 2022 Elsevier. (f) CNQD薄膜的合成示意图和N_2还原性能图[106], Copyright © 2022 American Chemical Society

Figure 6 Application of HOFs-based materials in HER. (a) Simulated charge transfer from M, CA and CA·M assembly to MoS_2[97]. (b) The HER performance of CA·M/MoS_2 heterojunction[97], Copyright © 2021 Springer Nature. (c) Scheme illustration of the synthesis of G-NP[99], Copyright © 2019 RSC Publishing. (d) Scheme illustration of the synthesis and morphology of BA-TAP-Fe[101], Copyright © 2017 The Royal Society of Chemistry. (e) Scheme illustration of the synthesis and structure of N-Mo_2C/PC[104], Copyright © 2022 Elsevier. (f) Scheme illustration of the synthesis and N_2 reduction performance of CNQD film[106], Copyright © 2022 American Chemical Society

此外, HOFs前驱体在热解后不仅保留了原始HOFs的纳米多孔性和高比表面积的优点，同时还能够由杂原子的自掺杂形成一种或多种电负性不同的碳环结构，因此HOFs衍生的碳质材料普遍被认为是HER潜在的催化剂，是当前的研究热点[65,66,98]. 例如, Wu等人[99]报道了一种HOFs衍生物控制合成策略，通过改变三聚氰胺和磷酸自组装体在石墨烯上的分布，精确调控了N和P在石墨烯中的比例和含量(图6(c))，成功构建出N和P共掺杂的多孔碳材料(N, P codoped graphene, G-NP). 前驱体在退火后不仅维持了原本的分级孔道结构，同时大幅提升了稳定性. 此外，N和P元素的存在增加了石墨烯表面的共轭电子云密度，使G-NP具有更快的电子传递能力，加速了催化剂活性位点对氢质子的活化作用. 理论计算和性能测试表明，杂环中紧邻N和P的C原子具有最接近零的H吸附自由能，因此优化了G-NP表面氢气的吸/脱附过程，表现出优异的催化活性，其电流密度为10 mA cm^{-2}的过电位低至106 mV，且在反应100 h后, 性能仅下降7%.

HOFs聚合物通常具有含氮/磷/氧/硫有机基团以及共轭体系等多种功能组分，这些组分有助于促进金属离子和HOFs骨架间的配位作用，使HOFs聚合物可作为理想的模板均匀地锚定金属离子. 在经过高温热解后，金属离子会原位转化为单个原子或金属纳米团簇并负载于碳质材料内部，金属位点自身的高活性和孔

道空腔带来巨大的比表面积，使得HOFs锚定并原位转化的碳材料在HER中具有较高的应用价值[100]. 例如，Zhou等人[101]使用巴比妥酸(barbituric acid, BA)和2,4,6-三氨基嘧啶(2,4,6-triaminopyrimidine, TAP)作为载体锚定Fe离子，得到了前驱体BA-TAP-Fe(图6(d)). 与石墨烯、碳纳米管、金属有机框架等碳源相比, BA-TAP-Fe具有独特的一维多孔通道，并且含有大量的羰基和氨基，能够有效地防止金属在高温下团聚. 此外，由于TAP中含有丰富的N原子，因此可以在不添加任何N源的情况下，将N原子原位掺杂到碳骨架中. 同时，BA-TAP-Fe在热解过程中也继承了丰富的面内介孔结构. 最终，得到的BA-TAP-Fe-800催化剂在HER中表现出更低过电位、更高法拉第效率. 类似地，Liu等人[67]通过M、CA和Ru离子组装，热解后得到了Ru均匀分散的电催化剂. 巨大的比表面积和Ru-O/N配位中心使其具有较高的HER催化活性，电流密度为10 mA cm^{-2}时的过电位低至100 mV.

与金属材料相比，各种过渡金属化合物具有更低的d轨道能级，表现出更低的H_2脱附阻力[71,102,103]. 得益于过渡金属盐和HOFs骨架间的螯合作用，过渡金属化合物前体能够均匀地固定在HOFs的网状结构中，阻碍了退火时金属化合物的团聚. 此外, 通过调节单体中的杂原子种类和含量可以实现过渡金属的原位化合反应，使其具有更优的氢吸附自由能，进而推动高效的HER过程. 例如，Zheng等人[104]通过一种独特的HOFs限域热解策略制备得到了嵌入在多孔碳中的N掺杂Mo_2C(N-doped Mo_2C nanoparticles anchored in porous carbon, N-Mo_2C/PC)催化剂. 在该方案中，他们首先将MoO_x物种紧密地嵌入由三聚氰胺和1,3,5-苯并二羧酸(1,3,5-benzenetricarboxylic acid, BTC)组装而成的网状HOFs腔内，交联的BTC发挥空间分离的作用，阻碍了MoO_x在高温热解过程中的团聚；同时，–NH_2与MoO_x的配位实现了Mo_2C的N掺杂. DFT计算和电化学测试证明，在纳米Mo_2C中适当掺杂N原子可以降低Mo–H的键合强度，并进一步降低H–H耦合势垒，因此可以加速HER过程(图6(e)).

2.4 HOFs基材料在其他电催化中的应用

除了应用于电催化OER、ORR和HER中，HOFs也被报道用于光电催化OER和电化学N_2还原过程中. 例如，本课题组[105]曾报道了一种由“一锅法”制备得到的Ni修饰的碳材料，氢键作用和配位作用使Ni原子均匀地分布在由三聚氰酸和2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪组装成的HOFs多孔网络中, HOFs网络空腔显著阻碍了金属原子的团聚，在退火处理后得到了原位Ni掺杂氮化碳(Ni-doped carbon nitride, Ni-CN*x*). 均匀的Ni分布不仅使Ni-CN*x*对可见光区域的吸收增强，还引起了带隙级联, 改善了光照下的电荷分离过程. 结合镍离子高效的氧吸附特性，Ni-CN*x*表现出较高的产氧活性和入射光子-电流效率. 该工作为合成高效光电阳极催化剂提供了新思路.

此外，由于氢键具有可逆性和低方向性等特性，HOFs边缘存在的氢键位点还在控制复杂分子的自组装中发挥着重要的作用. 例如，Wang等人[106]报道了一种由M和CA自组装的HOF前驱体制备而成的氮化碳量子点材料(carbon nitride-based quantum dots, CNQD), 利用氢键使CNQD沿垂直和水平方向连接, 进而形成二维CNQD薄膜, 通过CO_2/N_2等外部刺激实现了二维CNQD薄膜的可控组装和拆卸(图6(f)). 氢键相互作用的可逆性有益于二维CNQD薄膜调整其结构来适应不同NRR中间体的动态质量吸附和解吸，使二维CNQD薄膜在电压为−0.85 V时表现出75.07 μg h^{-1} mg^{-1}的优异氨产率.

综上所述，在电催化领域中，HOFs凭借其分层多孔结构和单体可功能化的特性表现出优异的电化学性能，然而较差的氢键稳定性和导电性限制了其性能进一步的提升. 基于此, 研究人员通过限域热解策略制备出了HOFs衍生碳质材料，在保证材料结构稳定性的同时，提升其在电化学过程中的电子传输速率. 此外，HOFs前驱体能够有效锚定金属和金属化合物，阻止其迁移和团聚，实现金属和金属化合物的均匀分散. 因此，HOFs及其衍生材料在氧还原反应、析氧反应和析氢反应等电催化过程中有着卓越的性能，是一类极有潜力的商用贵金属电催化剂的替代材料.

3 结论和展望

HOFs相关材料已被证明在电化学能量存储和转换器件(如电极材料和电催化剂)中具有广泛的应用前景. 通过适当地调整组成和结构，HOFs相关材料的理化性质将可以适应相关电化学技术中的离子嵌入/脱嵌和物质转化.

HOFs材料通过氢键连接有机和无机单元可以形成大的框架结构，并具有易调节的组成和丰富的官能团. 这些特性使HOFs基催化剂可以最大限度地利用原

子和分子，非常有利于电化学中电荷和物质的储存与传输. 然而，大多数现有的纯HOFs的绝缘性阻碍了它们作为电极材料和电催化剂的广泛适应性，因此未来的研究工作需要更多地对高电子导电型HOFs材料进行结构设计. 此外，HOFs材料在离子嵌入和转化过程中的结构稳定性是另一个关键问题，需要结合更多的理论计算和电化学表征进行深层的构效分析. 另一方面，HOFs材料作为自模板的HOFs材料衍生策略，为多孔/或中空微结构/纳米结构的合成提供了独特而有效的思路，实现了金属基部分和碳纳米材料的强耦合作用，在各类电化学技术中得到了广泛应用. 这样简单的制备流程将有可能实现规模性生产. 但是目前关于HOFs衍生策略仍然局限于单一和小型系统，普适和综合型合成方法仍然较为缺失. 另外，对HOFs衍生材料的形成过程及其成分/结构的性质仍缺乏深入的认识，理论计算的方法将在未来的研究中发挥重要作用.

总而言之，用于电化学领域HOFs相关材料的发展是跨学科的过程，机遇和挑战并存. 从材料设计合成、性能评估，到建立构效关系和实现最终的实际应用等，HOFs相关材料将迅速发展. 随着相关领域研究的不断深入，我们很有可能在不久的将来见证一场可再生能源利用的革命.

参考文献

1 He Y L, Li Y S. Frontiers and challenges in hydrogen energy (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2113–2114 [何雅玲, 李印实. 氢能技术科技前沿与挑战. 科学通报, 2022, 67: 2113–2114]

2 Wu Q, Tu K, Zeng Y F. Research on China's energy strategic situation under the carbon peaking and carbon neutrality goals (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 1884–1898 [武强, 涂坤, 曾一凡. "双碳"目标愿景下我国能源战略形势若干问题思考. 科学通报, 2023, 68: 1884–1898]

3 Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions. Chem Soc Rev, 2015, 44: 2060–2086

4 Wang H, Zhu C, Chao D, et al. Nonaqueous hybrid lithium-ion and sodium-ion capacitors. Adv Mater, 2017, 29: 1702093

5 Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. Science, 2011, 334: 928–935

6 Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. Science, 2017, 355: 4998

7 Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? Chem Rev, 2004, 104: 4245–4270

8 Yan J, Li S, Lan B, et al. Rational design of nanostructured electrode materials toward multifunctional supercapacitors. Adv Funct Mater, 2019, 30: 1902564

9 Zhao C X, Liu J N, Wang J, et al. Recent advances of noble-metal-free bifunctional oxygen reduction and evolution electrocatalysts. Chem Soc Rev, 2021, 50: 7745–7778

10 Zhao S, Li M, Han M, et al. Defect-rich Ni_3FeN nanocrystals anchored on N-doped graphene for enhanced electrocatalytic oxygen evolution. Adv Funct Mater, 2018, 28: 1706018

11 Nguyen T, Montemor M F. Metal oxide and hydroxide-based aqueous supercapacitors: From charge storage mechanisms and functional electrode engineering to need-tailored devices. Adv Sci, 2019, 6: 1801797

12 Liu T, Yu L, Liu J, et al. Understanding Co roles towards developing Co-free Ni-rich cathodes for rechargeable batteries. Nat Energy, 2021, 6: 277–286

13 Wang F, Wu X, Yuan X, et al. Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs. Chem Soc Rev, 2017, 46: 6816–6854

14 Peng X, Pi C, Zhang X, et al. Recent progress of transition metal nitrides for efficient electrocatalytic water splitting. Sustain Energy Fuels, 2019, 3: 366–381

15 Han N, Liu P, Jiang J, et al. Recent advances in nanostructured metal nitrides for water splitting. J Mater Chem A, 2018, 6: 19912–19933

16 Wang Y, Su H, He Y, et al. Advanced electrocatalysts with single-metal-atom active sites. Chem Rev, 2020, 120: 12217–12314

17 Lin Z J, Cao R. Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): Status and challenges (in Chinese). Acta Chim Sin, 2020, 78: 1309–1335 [林祖金, 曹荣. 多孔氢键有机框架(HOFs): 现状与挑战. 化学学报, 2020, 78: 1309–1335]

18 Wang X G. Research progress of porous hydrogen bonded organic framework materials (in Chinese). Chem Eng Design Commun, 2021, 47: 53–54 [王兴刚. 多孔氢键有机框架材料的研究进展. 化工设计通讯, 2021, 47: 53–54]

19 Li P F, Qian C, Lough A J, et al. Permanently porous hydrogen-bonded frameworks of rod-like thiophenes, selenophenes, and tellurophenes capped with MIDA boronates. Dalton Trans, 2016, 45: 9754–9757

20 Wang H, Wu H, Kan J, et al. A microporous hydrogen-bonded organic framework with amine sites for selective recognition of small molecules. J

Mater Chem A, 2017, 5: 8292–8296
21 Lin R B, Chen B. Of HOF hosts. Nat Chem, 2019, 11: 1078–1080
22 Wang H, Bao Z, Wu H, et al. Two solvent-induced porous hydrogen-bonded organic frameworks: Solvent effects on structures and functionalities. Chem Commun, 2017, 53: 11150–11153
23 Wang B, Lin R B, Zhang Z, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as a tunable platform for functional materials. J Am Chem Soc, 2020, 142: 14399–14416
24 Hisaki I, Xin C, Takahashi K, et al. Designing hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) with permanent porosity. Angew Chem Int Edit, 2019, 58: 11160–11170
25 Luo J, Wang J W, Zhang J H, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks: Design, structures and potential applications. CrystEngComm, 2018, 20: 5884–5898
26 Yang J, Wang J, Hou B, et al. Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): From design to potential applications. Chem Eng J, 2020, 399: 125873
27 Mei M, Xu X, Wang Y, et al. Three-dimensional supramolecular phosphomolybdate architecture-derived Mo-based electrocatalytic system for overall water splitting. Inorg Chem Front, 2018, 5: 819–826
28 Tian W, Zhang H, Sun H, et al. Heteroatom (N or N-S)-doping induced layered and honeycomb microstructures of porous carbons for CO_2 capture and energy applications. Adv Funct Mater, 2016, 26: 8651–8661
29 Guo Y, Sun Q, Huang Q, et al. Variable HOF-derived carbon-coated cobalt phosphide for electrocatalytic oxygen evolution. Carbon, 2022, 196: 457–465
30 Hu Y, Li W, Jia P, et al. Supramolecular artificial light-harvesting systems with aggregation-induced emission. Adv Opt Mater, 2020, 8: 2000265
31 Lin R B, He Y, Li P, et al. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials. Chem Soc Rev, 2019, 48: 1362–1389
32 Li P, Ryder M R, Stoddart J F. Hydrogen-bonded organic frameworks: A rising class of porous molecular materials. Acc Mater Res, 2020, 1: 77–87
33 Chang H L, Bai Y W, Song X Y, et al. Hydrothermal synthesis, structural elucidation and electrochemical properties of three nickel and cobalt based phosphonates as anode materials for lithium ion batteries. Electrochim Acta, 2019, 321: 134647
34 Li Y, Feng X, Ren D, et al. Thermal runaway triggered by plated lithium on the anode after fast charging. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 46839–46850
35 Liu R X, Zhang Z J, Li H Y, et al. Recent development on lithium-rich cathode materials for high specific energy lithium-ion batteries (in Chinese). J Chin Ceram Soc, 2022, 50: 70–83 [刘日鑫, 张振杰, 李浩宇, 等. 高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展. 硅酸盐学报, 2022, 50: 70–83]
36 Li G, Yang H, Li F, et al. A coordination chemistry approach for lithium-ion batteries: The coexistence of metal and ligand redox activities in a one-dimensional metal-organic material. Inorg Chem, 2016, 55: 4935–4940
37 Wen Y H, Xu G F, Yao K, et al. Syntheses, characterization, and electrochemical lithium-ion storage properties of two cobalt(II) coordination polymers containing 5-hydroxyisophthalic acid and bis-benzoimidazole ligands. Z Anorg Allg Chem, 2014, 640: 2091–2096
38 Gong T, Lou X, Fang J J, et al. A novel coordination polymer based on Co(II) hexanuclear clusters with azide and carboxylate bridges: Structure, magnetism and its application as a Li-ion battery anode. Dalton Trans, 2016, 45: 19109–19116
39 Yao H, Yan L, Shen J, et al. Controllably regulating ion transport in lithium metal batteries via pore effect of metal-organic framework-based separators. Appl Surf Sci, 2022, 589: 152885
40 Liu X, Yang X, Wang H, et al. A robust redox-active hydrogen-bonded organic framework for rechargeable batteries. J Mater Chem A, 2022, 10: 1808–1814
41 Wu Y L, Horwitz N E, Chen K S, et al. G-quadruplex organic frameworks. Nat Chem, 2017, 9: 466–472
42 Xiong W, Huang W, Zhang M, et al. Pillar[5]quinone-carbon nanocomposites as high-capacity cathodes for sodium-ion batteries. Chem Mater, 2019, 31: 8069–8075
43 Li F, Wei Z, Manthiram A, et al. Sodium-based batteries: From critical materials to battery systems. J Mater Chem A, 2019, 7: 9406–9431
44 Vorobyeva E, Lissel F, Salanne M, et al. Bottom-up design of configurable oligomer-derived conducting metallopolymers for high-power electrochemical energy storage. ACS Nano, 2021, 15: 15422–15428
45 Wang L, Ni Y, Hou X, et al. A two-dimensional metal-organic polymer enabled by robust nickel-nitrogen and hydrogen bonds for exceptional sodium-ion storage. Angew Chem Int Edit, 2020, 59: 22126–22131
46 Wu Y, Mao X, Zhang M, et al. 2D molecular sheets of hydrogen-bonded organic frameworks for ultrastable sodium-ion storage. Adv Mater, 2021, 33: 2106079
47 Sun J, Xue W, Zhang L, et al. Gradient supramolecular preorganization endows the derived N/P dual-doped carbon nanosheets with tunable storage performance toward sodium-ion batteries. Ind Eng Chem Res, 2022, 61: 6997–7008

48 Ye X K, Zhou Q L, Wan Z Q, et al. Research progress in electrode materials and devices of flexible supercapacitors (in Chinese). Chemistry, 2017, 80: 10–33, 76 [叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展. 化学通报, 2017, 80: 10–33, 76]

49 Liu H, Xiao K, Yu M, et al. Hydrogen-bonded quasi-layered polypyrrole-tungstate complex with exceptional electrochemical capacitance over 25000 cycles. Compos Part B-Eng, 2022, 238: 109910

50 Liu Q, Lu J, Lin H, et al. Polyoxometalate-based metal-organic complexes constructed from a new bis-pyrimidine-amide ligand with high capacitance performance and selectivity for the detection of Cr(VI). Chin Chem Lett, 2022, 33: 4389–4394

51 Zhao W, Peng J, Wang W, et al. Interlayer hydrogen-bonded metal porphyrin frameworks/MXene hybrid film with high capacitance for flexible all-solid-state supercapacitors. Small, 2019, 15: 1901351

52 Barua A, Mehra P, Paul A. Understanding integrated graphene-MOF nanostructures as binder- and additive-free high-performance supercapacitors at commercial scale mass loading. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4: 14249–14259

53 Halder A, Ghosh M, Khayum M A, et al. Interlayer hydrogen-bonded covalent organic frameworks as high-performance supercapacitors. J Am Chem Soc, 2018, 140: 10941–10945

54 Shi X, Yu J, Liu Q, et al. Metal-organic-framework-derived N-, P-, and O-codoped nickel/carbon composites homogeneously decorated on reduced graphene oxide for energy storage. ACS Appl Nano Mater, 2020, 3: 5625–5636

55 Li L, Lu F, Guo H, et al. A new two-dimensional covalent organic framework with intralayer hydrogen bonding as supercapacitor electrode material. Microporous Mesoporous Mater, 2021, 312: 110766

56 Cheng H, Zhou X, Gao A, et al. Supermolecule polymerization derived porous nitrogen-doped reduced graphene oxide as a high-performance electrode material for supercapacitors. Electrochim Acta, 2018, 292: 20–30

57 Cui J, Yin J, Meng J, et al. Supermolecule cucurbituril subnanoporous carbon supercapacitor (SCSCS). Nano Lett, 2021, 21: 2156–2164

58 Gao L, Ma T, Zhang L, et al. Porous FeP@C frameworks as anode materials for high performance lithium ion capacitors. J Solid State Electrochem, 2021, 25: 2055–2063

59 Cheng H, Yi F, Gao A, et al. Supermolecule self-assembly promoted porous N, P co-doped reduced graphene oxide for high energy density supercapacitors. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2: 4084–4091

60 Meng P, Brock A, Xu Y, et al. Crystal transformation from the incorporation of coordinate bonds into a hydrogen-bonded network yields robust free-standing supramolecular membranes. J Am Chem Soc, 2020, 142: 479–486

61 Chen Y, Li J, Zhu Q, et al. Two-dimensional organic supramolecule via hydrogen bonding and π-π stacking for ultrahigh capacity and long-life aqueous zinc-organic batteries. Angew Chem Int Edit, 2022, 61: e202116289

62 Yang Y, Hong X J, Song C L, et al. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide assisted dual-functional separator coating materials based on covalent organic frameworks for high-performance lithium-selenium sulfide batteries. J Mater Chem A, 2019, 7: 16323–16329

63 Liu M, Zhu J, Fu Y, et al. Synergism of flame-retardant, self-healing, high-conductive and polar to a multi-functional binder for lithium-sulfur batteries. Adv Funct Mater, 2022, 32, 2205031

64 Xu Y, He C, Liu F, et al. Hybrid hexagonal nanorods of metal nitride clusterfullerene and porphyrin using a supramolecular approach. J Mater Chem, 2011, 21: 13538

65 Ge J M, Zhang B, Lv L B, et al. Constructing holey graphene monoliths via supramolecular assembly: Enriching nitrogen heteroatoms up to the theoretical limit for hydrogen evolution reaction. Nano Energy, 2015, 15: 567–575

66 Yan D, Dou S, Tao L, et al. Electropolymerized supermolecule derived N, P co-doped carbon nanofiber networks as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. J Mater Chem A, 2016, 4: 13726–13730

67 Liu X, Jiang G, Tan Y, et al. Highly-dispersed ruthenium precursors via a self-assembly-assisted synthesis of uniform ruthenium nanoparticles for superior hydrogen evolution reaction. RSC Adv, 2020, 10: 14313–14316

68 Wu H B, Lou X W D. Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges. Sci Adv, 2017, 3: p9252

69 Sun J, Dai L, Yao F, et al. Poly (triazine imide) ligand based 2D metal coordination polymers: Design, synthesis and application in electrocatalytic water oxidation. Electrochim Acta, 2022, 401: 139463

70 Pachfule P, Shinde D, Majumder M, et al. Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework. Nat Chem, 2016, 8: 718–724

71 Liu S, Chen Y, Yu L, et al. A supramolecular-confinement pyrolysis route to ultrasmall rhodium phosphide nanoparticles as a robust electrocatalyst for hydrogen evolution in the entire pH range and seawater electrolysis. J Mater Chem A, 2020, 8: 25768–25779

72 Gong Y, Xu L H, Li J, et al. Confinement of transition metal phosphides in N, P-doped electrospun carbon fibers for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. J Alloys Compd, 2021, 875: 159934

73 Anjum M A R, Jeong H Y, Lee M H, et al. Efficient hydrogen evolution reaction catalysis in alkaline media by all-in-one MoS_2 with multifunctional active sites. Adv Mater, 2018, 30: 1707105

74 Zhang S, Wang C, Zhang X, et al. Supramolecular anchoring strategy for facile production of ruthenium nanoparticles embedded in N-doped mesoporous carbon nanospheres for efficient hydrogen generation. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 32997–33005

75 Wang J, Zhang L, Lin S. Sulfur-doped hydrogen-bonded organic framework for improved oxygen evolution reaction. Z Anorg Allg Chem, 2022, 648: e202200125

76 Liu F Q, Liu J W, Gao Z, et al. Constructing bimetal-complex based hydrogen-bonded framework for highly efficient electrocatalytic water splitting. Appl Catal B-Environ, 2019, 258: 117973

77 Zhang C, Zhang C, Xie Y, et al. A supramolecular coordination-polymer-derived electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. Chem Eur J, 2019, 25: 4036–4039

78 Gewirth A A, Varnell J A, DiAscro A M. Nonprecious metal catalysts for oxygen reduction in heterogeneous aqueous systems. Chem Rev, 2018, 118: 2313–2339

79 Dai L, Xue Y, Qu L, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. Chem Rev, 2015, 115: 4823–4892

80 Sarkar D, Rao P C, Aiyappa H B, et al. Multifunctional copper dimer: Structure, band gap energy, catalysis, magnetism, oxygen reduction reaction and proton conductivity. RSC Adv, 2016, 6: 37515–37521

81 Zheng Y, Chen S, Song H, et al. Nitrogen-doped hollow carbon nanoflowers from a preformed covalent triazine framework for metal-free bifunctional electrocatalysis. Nanoscale, 2020, 12: 14441–14447

82 Wang S, Shen Z, Wang Q, et al. Simultaneous realization of holey in-plane defects and expanded interlayers in N-containing nanocarbons from a non-covalent-bonded organic framework for efficient oxygen reduction reaction. Electrochim Acta, 2021, 400: 139475

83 Liu W J, Wen Y Q, Wang J W, et al. Nitrogen- and iodine-doped microporous carbon derived from a hydrogen-bonded organic framework: An efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. J Mater Chem A, 2019, 7: 9587–9592

84 Zhao X, Zhao H, Zhang T, et al. One-step synthesis of nitrogen-doped microporous carbon materials as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. J Mater Chem A, 2014, 2: 11666–11671

85 Wang X, Jin Y, Jiang R, et al. Cobalt nanocluster-decorated N-rich hierarchical carbon architectures efficiently catalyze oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. ACS Sustain Chem Eng, 2022, 10: 2001–2009

86 Gao K, Shen M, Duan C, et al. Co-N-doped directional multichannel PAN/CA-based electrospun carbon nanofibers as high-efficiency bifunctional oxygen electrocatalysts for Zn-air batteries. ACS Sustain Chem Eng, 2021, 9: 17068–17077

87 Zhou B, Liu L, Cai P, et al. Ferrocene-based porous organic polymer derived high-performance electrocatalysts for oxygen reduction. J Mater Chem A, 2017, 5: 22163–22169

88 Feng B, Wu X, Niu Y, et al. Hierarchically porous Fe/N-C hollow spheres derived from melamine/Fe-incorporated polydopamine for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis. Sustain Energy Fuels, 2019, 3: 3455–3461

89 Zhou N, Li L, Chen S, et al. Mesoporous, nitrogen-doped, graphitized carbon nanosheets embedded with cobalt nanoparticles for efficient oxygen electroreduction. J Mater Sci, 2019, 54: 4168–4179

90 Dai L, Yao F, Yu L, et al. Boosting alkaline hydrogen evolution on stoichiometric molybdenum carbonitride via an interstitial vacancy-elimination strategy. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2200974

91 Liu W, Wang X, Wang F, et al. A durable and pH-universal self-standing MoC-Mo_2C heterojunction electrode for efficient hydrogen evolution reaction. Nat Commun, 2021, 12: 6776

92 Luo Z, Ouyang Y, Zhang H, et al. Chemically activating MoS_2 via spontaneous atomic palladium interfacial doping towards efficient hydrogen evolution. Nat Commun, 2018, 9: 2120

93 Theerthagiri J, Lee S J, Murthy A P, et al. Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2020, 24: 100805

94 Wang P, Zhang H, Wang P, et al. A crown ether supramolecular host-guest complex with Keggin polyoxometalate: Synthesis, crystal structure and electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction. Catal Commun, 2022, 165: 106446

95 Wu J, Bag P P, Xu Y, et al. Graphene-like hydrogen-bonded melamine-cyanuric acid supramolecular nanosheets as pseudo-porous catalyst support. Adv Mater, 2021, 33: 2007368

96 Giri L, Mohanty B, Thapa R, et al. Hydrogen-bonded organic framework structure: A metal-free electrocatalyst for the evolution of hydrogen. ACS Omega, 2022, 7: 22440–22446

97 Wang C, de Oliveira R F, Jiang K, et al. Boosting the electronic and catalytic properties of 2D semiconductors with supramolecular 2D hydrogen-bonded superlattices. Nat Commun, 2022, 13: 510

98 Coskun H, Aljabour A, Luna P, et al. Metal-free hydrogen-bonded polymers mimic noble metal electrocatalysts. Adv Mater, 2020, 32: 1902177

99 Wu H, Chen Z, Wang Y, et al. Regulating the allocation of N and P in codoped graphene via supramolecular control to remarkably boost hydrogen evolution. Energy Environ Sci, 2019, 12: 2697–2705

100 Lei C, Wang Y, Hou Y, et al. Efficient alkaline hydrogen evolution on atomically dispersed Ni–N_x species anchored porous carbon with embedded

Ni nanoparticles by accelerating water dissociation kinetics. Energy Environ Sci, 2019, 12: 149–156
101 Zhou Z, He F, Shen Y, et al. Coupling multiphase-Fe and hierarchical N-doped graphitic carbon as trifunctional electrocatalysts by supramolecular preorganization of precursors. Chem Commun, 2017, 53: 2044–2047
102 Chakrabartty S, Sahu D, Raj C R. General approach for the synthesis of nitrogen-doped carbon encapsulated Mo and W phosphide nanostructures for electrocatalytic hydrogen evolution. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3: 2811–2820
103 Lu Y, Yue C, Li Y, et al. Atomically dispersed Ni on Mo_2C embedded in N, P co-doped carbon derived from polyoxometalate supramolecule for high-efficiency hydrogen evolution electrocatalysis. Appl Catal B-Environ, 2021, 296: 120336
104 Zheng L, Liu C, Wang S, et al. N-doped molybdenum carbides embedded in porous carbon for efficient hydrogen evolution. Mater Today Energy, 2022, 26: 100992
105 Zhang W, Albero J, Xi L, et al. One-pot synthesis of nickel-modified carbon nitride layers toward efficient photoelectrochemical cells. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 32667−32677
106 Wang F, Wang Q, Wang S, et al. Water-phase lateral interconnecting quantum dots as free-floating 2D film assembled by hydrogen-bonding interactions to acquire excellent electrocatalytic activity. ACS Nano, 2022, 16: 9049–9061

Summary for “氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展”

Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion

Chenchen Fang†, Xuefeng Xu†, Xiaoyuan Zhang†, Liming Dai, Fanglei Yao, Wenyao Zhang, Yongsheng Fu, Jingwen Sun* & Junwu Zhu*

Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: Jingwen_Sun@njust.edu.cn; zhujw@njust.edu.cn

To satisfy the emergency demand of clean and renewable energy sources, developing highly efficient electrochemical energy storage and conversion technologies, such as rechargeable batteries, electrochemical capacitors, electrolyzers, and fuel cells, has become one of the greatest assignments for the sustainable development of society. Despite their different working principles, the two electrodes (cathode and anode), where the major electrochemical processes take place, such as charge storage in batteries/capacitors and electrocatalytic reactions in electrolyzers/fuel cells, are the key components for these electrochemical devices. Consequently, the design and construction of high-performance electrode materials has been a primary quest for the development of future electrochemical energy-related technologies.

As a new class of porous materials, hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) have generated tremendous interests from researchers in widespread areas. Since most H-bonding interactions are essentially weak, flexible, and of low directionality, the morphology and structure of HOFs can be easily modulated depending on the precursors and synthesis solvents or conditions. In addition, the remarkably high porosity with large specific area and abundant functional groups endows the HOFs with rapid ion transport channels, specific ion sieving, considerable electrochemical active area, and highly exposed catalytic active sites. These features trigger extensive research interest to explore HOFs and their derivatives for electrochemical energy storage and conversion. Nevertheless, the electrochemical instability of hydrogen bonding and low electronic conductivity hampers their adaptation as electrode materials and electrocatalysts. To solve these issues, researchers have proposed some feasible schemes such as utilizing multiple hydrogen bonds and changing the electrolyte. In addition, converting HOFs into HOF-derived materials such as metal compounds, carbonaceous materials, or their composites has also been extensively investigated as alternative methods. These HOFs derivatives usually exhibit remarkable advantages originating from their microstructures or nanostructures, showing great potential in electrochemical energy related technologies.

From this perspective, we summarized the latest developments of pristine HOFs and HOFs-derived materials as the electrodes or catalysts for electrochemical applications such as rechargeable batteries, electrochemical supercapacitors and electrocatalysis. We aim to provide an overview for this highly interdisciplinary area and discuss the significant breakthroughs that HOFs-related materials have brought to the field of electrochemical energy storage and conversion. The effects of morphology, structure and composition of these promising HOFs related materials on the electrochemical applications are systemically discussed. By highlighting the advantages and challenges of each class of materials for different applications, we hope to shed some light on the future development of HOFs related materials in the electrochemical applications.

hydrogen-bonded organic framework, lithium/sodium ion battery, supercapacitor, oxygen evolution reaction, oxygen reduction reaction, hydrogen evolution reaction

doi: 10.1360/TB-2023-0020