

多孔有机笼用于能源转换及储存的研究进展

崔雨琪[†] 李军玉[†] 孙建科^{*}

(北京理工大学 化学与化工学院 原子分子簇科学教育部重点实验室 北京 102488)

摘要 在国家能源结构转型和可持续发展战略的推动下, 高效储能及能量转换新材料与技术的开发正面临关键挑战. 其中, 对新型能量储存载体的探索及物质/电荷传输机制的深入研究, 已经成为该领域的热点. 多孔有机笼(Porous Organic Cages, POCs)作为一类新兴多孔材料, 凭借其结构可调性, 既可通过骨架功能化修饰, 又可利用离散型纳米空腔及表面结合位点将功能单元与笼结构整合, 从而成为构建功能复合材料的理想基元, 在光电能量转换与存储领域展现出广阔的应用前景. 本文综述了多孔有机笼的设计与合成策略, 重点总结了 POCs 功能材料在能量转换与储存方面的研究进展, 并进一步探讨了其在该领域发展中面临的挑战及未来发展方向, 以期能为能源导向型 POCs 材料的合理设计及应用提供参考.

关键词 多孔有机笼; 合成; 光催化; 电催化; 能量储存与转换

Advances in Porous Organic Cages for Energy Conversion and Storage

Cui, Yuqi[†] Li, Junyu[†] Sun, Jianke^{*}

(Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488)

Abstract The national transition toward sustainable energy solutions necessitates the development of advanced materials and technologies for efficient energy conversion and storage. Addressing this demand requires innovative approaches to overcome existing limitations in energy systems, including the need for high-capacity storage, rapid charge transfer, and long term stability. In this context, research on innovative energy storage carriers and mass/charge transfer mechanisms has become a pivotal focus at the forefront of materials science and energy technology. Porous organic cages (POCs), a unique class of low crystalline density porous materials, have attracted significant interest due to their well-defined molecular structures, discrete nanopore cavities and high porosity. These properties make them highly effective for applications in gas adsorption/separation and catalysis. Unlike traditional extended framework materials such as metal organic frameworks (MOFs) or covalent organic frameworks (COFs), POCs are discrete and solution-processable molecules that offer superior solubility and structural tunability, which can be easily designed as various functional composites, broadening their applicability in emerging energy technologies. A particularly promising avenue for POCs lies in energy conversion and storage. Recent studies have demonstrated that functionalized POCs can serve as efficient charge transport materials, facilitating electron and ion movement in energy storage applications. Despite their immense potential, several challenges must be addressed before POCs can be widely adopted in commercial energy technologies. Key challenges include improving the scalability of POC synthesis, optimizing their stability under operational conditions, and enhancing their conductivity for broader energy applications. Furthermore, fundamental research is needed to better understand the charge transport mechanisms within POC-based materials, which will be crucial for advancing their practical implementation. This review provides a comprehensive overview of the design and synthesis strategies of POCs, summarizes recent advancements in their energy-related applications, and discusses the challenges and future research directions in the field. By offering theoretical insights into the strategic development of POCs for energy conversion and storage, this work aims to drive further innovation in sustainable energy technologies, contributing to the ongoing efforts to address global energy challenges.

Keywords porous organic cage; synthesis; photocatalysis; electrocatalysis; energy storage and conversion

1 引言

化石燃料的大规模开发有力推动了人类的进步, 但也不可避免地产生能源枯竭、气候变化等问题. 在新时代能源转型的大背景下^[1], 设计“清洁化、低碳化、智

能化”的新型能源体系, 开发具备高效能量转换和储存特性的新型功能材料^[2-5], 以促进光电催化、固态电池和质子传导等领域的快速发展, 已成为推动能源技术变革的战略突破口.

* E-mail: jiankesun@bit.edu.cn

[†] These authors contributed equally to this work

Received March 28, 2025; published May 15, 2025.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22471018, 22071008).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22471018, 22071008)资助.

多孔有机笼(Porous Organic Cages, POCs)是一类新兴的晶体多孔材料^[6],由两种或两种以上分子基元通过共价键连接而成,与共价有机框架、金属有机框架和多孔有机聚合物等多孔材料类似,POCs也具有多孔性、高孔隙率及可调控的孔道结构等特性。然而,与上述材料不同的是,POCs本质上是一类笼状的离散型分子,其固态多孔网络的构建主要依赖于分子间弱相互作用驱动的超分子组装过程,形成包含分子内腔和分子间孔隙的多孔结构。POCs在溶液中表现出的优异溶解性,为通过分子工程精确调控材料性能提供了独特优势,研究者可通过合理的分子设计实现对固态超分子组装行为的精确调控^[7],最终实现功能导向型多孔材料的可控制备。值得注意的是,POCs的结构可修饰性使其成为构建多功能复合材料的理想基元。通过将特定的功能基团/活性位点精准引入POCs的分子骨架/孔隙,或利用其表面位点与功能性纳米单元进行可控组装,可制备出一系列具有特定功能的POCs基复合材料。例如,利用有机笼纳米孔隙封装金属纳米团簇(MCs)^[8-9]或稳定金属纳米颗粒(MNPs)^[10-11],构筑MCs@POCs/MNPs@POCs复合材料。还可以与其他功能材料/活性物质例如碳材料^[12]、聚合物^[13]、无机盐^[14]或酶^[15]等结合以制备更加多元化的功能材料。近年来,分子笼及其复合材料在气体吸附分离^[16-17]、分子/离子筛分^[18-19]、异相催化^[20]及多孔液体^[21]等领域展现出广阔的应用前景。同时,在先进表征技术的帮助下,其独特的物理化学性质得到深入解析,为其潜在应用的拓展提供了重要的理论依据和技术支撑。在当前化石能源紧缺的大背景下,探索POCs在能源领域的应用具有重要战略意义。本文首先概述了分子笼的合成策略,重点总结了其在光/电催化及能量存储等能源领域的最新研究进展。最后,针对该领域存在的关键科学问题和技术瓶颈,对分子笼基材料的未来发展方向进行了展望。

2 POCs的合成策略

多孔有机分子笼的化学合成策略大致分为两种:不可逆键连接化学与动态共价化学(DCC)。过去十年间,多孔有机笼的合成研究主要聚焦于拓展拓扑结构的多样性与开发新型结构基元两大方向,极大丰富了POCs的尺寸、组成及拓扑结构的类型。

2.1 不可逆键连接化学

不可逆键连接化学主要涉及金属催化碳-碳键偶联反应,亲核芳香族取代反应及酰胺键的构建反应。然而,通过不可逆合成策略构筑分子笼的过程中常常涉及到多步顺序反应和对合成前体的高度预组织。这种复杂性导致反应过程中易产生低聚物或聚合物等副产物,从而使产率降低,不利于规模化制备,在一定程度上限制了其实际应用。尽管如此,不可逆键合成策略仍因其能够

赋予分子笼优异的化学及热稳定性而受到持续关注,并在分子笼的可控制备中具有重要的科学意义。

由于C—C键取代基的多样性及 π 共轭结构的稳定性,其在不可逆键合成反应中占据重要地位。近些年来,金属辅助碳-碳键合成表现出较为良好的产率,例如利用Pd(dba)₂和CuI催化剂通过双环化反应将苯乙炔构筑为具有D_{3h}对称三棱柱笼Cage-1,产率为32%^[22]。2017年Wu等^[23]通过Ni(COD)₂催化的Yamamoto偶联反应、去质子化及氧化反应得到首例 π 共轭双自由基有机笼PTM-C。此外,通过Cu介导的Eglinton-Glaser氧化偶联反应,Chen等^[24]合成了一种D_{3h}对称的三蝶烯基纳米分子笼Cage-2(图1a),其合成关键在于选用苯二乙炔基作为构筑基元,其独特的刚性及方向性确保了与三蝶烯单元的高效组装,从而实现了刚性笼状结构的精准构筑。

亲核取代是构筑稳定且不可逆共价分子笼的另一种方式,传统合成策略主要集中于通过C—O键连接实现分子笼的构筑。典型代表为通过一锅法亲核取代缩合反应构建了四棱柱形四苯乙烯(TPE)基笼状分子Cage-3^[25](图1b),该过程中四个吡啶配体通过空间限制效应精准调控苯环的旋转运动,从而激活其在溶液相中的聚集诱导发光行为。除C—O键外,基于C—N⁺键的构筑策略也已成为分子笼设计合成的一种重要方法。Stoddart团队^[26]于2014年报道了基于大环EXBox⁴⁺的三维拓展策略,三个对亚苯基连接单元通过配位驱动自组装成功形成了具有三棱柱拓扑结构的EXcage⁶⁺超分子笼。进一步运用类似策略,该团队^[27]开发了四棱柱型卟啉笼TPPCage⁸⁺(图1c),两个四苯基卟啉平面通过四个联吡啶鎇单元以面对面的方式实现精确组装,同时该卟啉笼展现出对富勒烯分子优异的主客体识别性能。

酰胺键因其独特的刚性结构、共振互锁效应以及受限的键旋转特性,在分子笼的结构稳定化构筑中具有重要应用价值。然而,基于酰胺键的分子笼合成仍面临显著挑战,这主要源于酰胺键形成过程中的动力学控制特性导致其缺乏自纠错能力,以及逐步合成方法本身存在的固有局限性。近年来,过渡金属模板策略的引入为这类有机笼的定向合成提供了有效解决方案,并显著提升了合成效率。研究表明,以Fe(II)或Ru(II)为模板^[28-29]可成功构筑两种闭合笼状酰胺键配合物,且均获得较高产率。在此基础上,Mastalerz团队^[30]发展了亚胺笼-酰胺笼转化策略,通过Pinnick氧化反应实现了[4+6]型亚胺笼向相应酰胺笼Cage-4的高效化学转化。值得注意的是,所获得的酰胺笼在极端pH条件(−1至14.5)下仍能保持优异的结构稳定性。进一步的研究表明,该体系可通过高区域选择性的溴化及硝化反应实现后合成修饰,这为功能化分子笼的理性设计与精准构筑提供了新的研究思路。

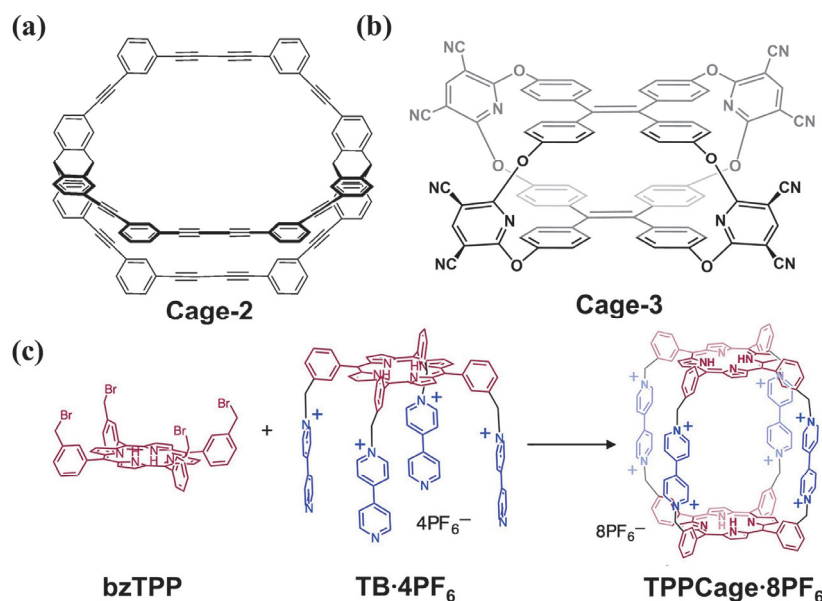


图 1 (a) D_{3h} 型有机笼 Cage-2 的化学结构^[24]. (b) 四棱柱型 TPE 基有机笼 Cage-3 的化学结构^[25]. (c) 四棱柱卟啉笼 TPPCage⁸⁺的合成策略^[27]

Figure 1 (a) The chemical structure of D_{3h} -organic cage Cage-2^[24]. Copyright 2007 The American Chemical Society. (b) The chemical structure of quadrangular prismatic TPE-based cage Cage-3^[25]. (c) The synthesis of tetragonal prismatic porphyrin cage TPPCage⁸⁺^[27]. Copyright 2018 The American Chemical Society

2.2 动态共价化学

动态共价化学因其独特的自纠错机制和一锅法高效合成特性,能够自发形成结构精确且热力学稳定的高产率分子组装体,现已成为构筑多孔有机笼的常用策略.目前成熟的动态共价合成策略主要包括亚胺键缩合反应^[31-32]、硼酸酯化反应^[33]及烯炔/炔炔复分解反应^[34-36]三类.

2.2.1 硼酸酯缩合

通过硼酸与醇/酚的动态缩合反应构筑硼酸酯键已成为合成硼酸酯笼的高效策略.早期研究中,Kubo 团队^[37]以环三苯酚和硼酸功能化六氧杂三环[3]芳烃为构筑单元,通过引入四乙基胺离子作为结构模板,并协同乙酸根离子的诱导作用,成功实现了对 Cage-5 的可控自组装.并通过进一步调控溶液 pH 值,实现对分子胶囊结构的可逆解离与重构,揭示了动态共价化学在超分子组装过程中的精准调控能力.2014 年, Mastalerz 团队^[38]以三蝶烯四醇与三苯硼酸为构筑基元,成功构筑了具有立方八面体结构的[12+8]型硼酸酯有机笼 Cage-6a/b(图 2a).单晶 X 射线衍射分析表明其内腔存在热力学稳定的永久介孔通道,最大直径可达 3.1 nm,即使在完全脱溶剂条件下其框架仍能保持结构完整性.这一研究突破了传统超分子框架因非共价相互作用较弱而普遍存在的结构易坍塌这一问题.更为重要的是, Mastalerz 等^[39]为解决硼酸酯笼在高湿度或酸/碱性环境中易发生动态键解离的关键问题,提出了分子工程策略,即在[12+8]型硼酸酯笼外围精准引入 48 个末端烯

炔单元,利用烯炔复分解反应构筑了刚性外围骨架,成功实现了大型硼酸酯笼 Cage-7 的结构稳定化合成(图 2b).

2.2.2 烯炔/炔炔复分解

烯炔/炔炔复分解反应通常是一类过渡金属催化剂主导的可逆碳-碳键偶联反应.该反应通过可逆的 $C=C/C\equiv C$ 键裂解与重组,形成热力学稳定的新型烯炔或炔炔产物.2003 年 Konishi 团队^[40]采用吡啶功能化硫醇配体稳定的金纳米团簇作为模板,通过烯炔复分解实现共价交联,成功将六个锌卟啉单元精确组装为具有纳米空腔的卟啉笼状化合物.此外, Heitz 团队^[41]基于 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)的模板效应,通过烯炔复分解反应将两个共平面排列的吡啶功能化卟啉单元以长聚醚链连接,成功构筑了卟啉基共价有机笼.进一步在酸性条件下选择性去除 DABCO 模板及 Zn 原子后,可获得腔体无占据的共价笼 Cage-8,其明确的内腔环境为后续功能化应用提供了理想平台.

值得强调的是,炔炔复分解反应构建的 POCs 因分子结构中刚性乙炔基的存在,展现出优异的化学稳定性和结构刚性,为其后续应用研究奠定了基础. Zhang 等^[42]利用多齿 Mo(VI)卡宾催化剂,通过炔炔复分解反应一步实现了四取代卟啉单体的定向组装(图 2c),成功构筑了矩形棱柱状共价有机笼 COP-5,分离产率达 56%.得益于刚性乙炔键的独特结构特征,COP-5 内部形成了稳定且较大的空腔,并在富勒烯混合物中表现出对 C_{70} 的高选择性.

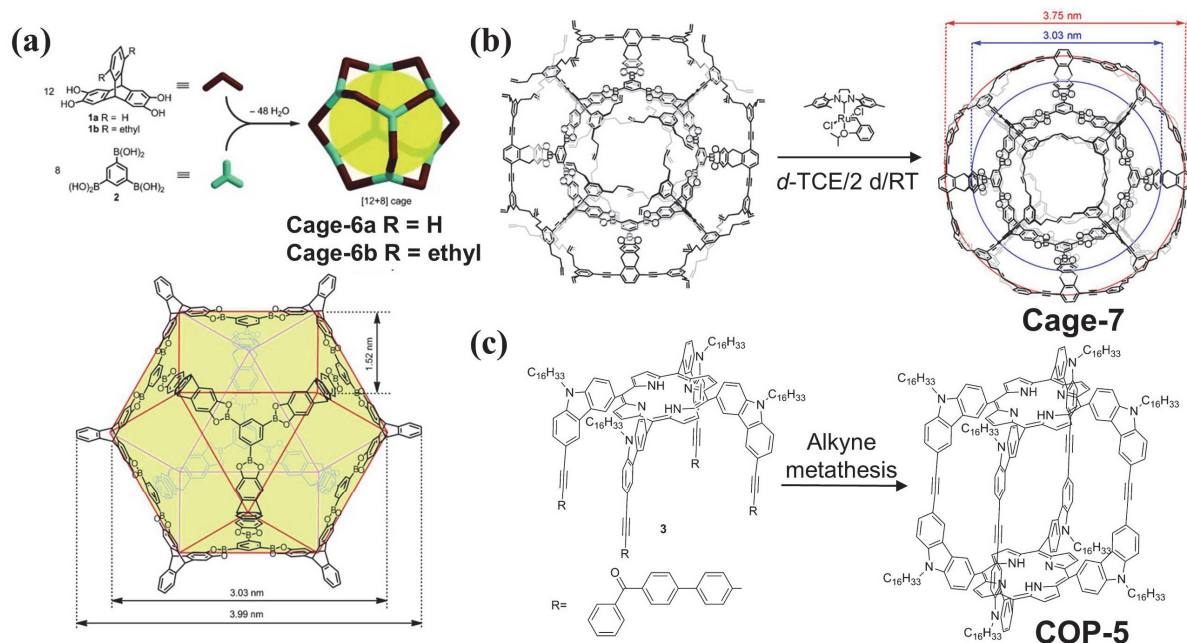


图2 (a)立方八面体[12+8]型笼 Cage-6a/b 的合成^[38]. (b)大型硼酸酯笼 Cage-7 的合成^[39]. (c)直角棱柱型有机笼 COP-5 的合成^[42]

Figure 2 (a) The synthesis of cuboctahedral [12+8] cages Cage-6a/b^[38]. Copyright 2014 Wiley-VCH. (b) The synthesis of giant boronic ester cage Cage-7^[39]. Copyright 2021 Wiley-VCH. (c) The synthesis of rectangular prismatic cage COP-5^[42]. Copyright 2011 The American Chemical Society

2.2.3 亚胺缩合

亚胺缩合反应作为多孔有机笼合成的关键方法,通过醛基与氨基的可逆缩合反应高效构建亚胺键(-C=N-),其反应过程受温度、反应物浓度及溶剂极性等多种因素的协同调控.通过亚胺缩合构建分子笼最早可追溯至1991年,Cram等^[43]利用四甲基杯芳烃与间苯二胺通过[2+4]反应成功制备了构型稳定的分子容器,标志着利用亚胺缩合反应制备笼状化合物的开端.2008年Gawronski和Skowronek^[44]通过1,3,5-三甲酰苯与(*R,R*)-1,2-环己二胺的缩合反应得到[4+6]型四面体笼.随后,Cooper及其同事^[45]进一步确定了该笼状化合物的晶体结构(称为CC3),并通过改变胺前驱体的种类得到了结构相似的分子笼CC1和CC2(图3d),研究表明,这类笼化合物均表现出优异的气体吸附性能和永久的孔隙率.除此之外,其他两项于2008年及2009年报道的开创性研究^[46-47]也推动了亚胺键连接POCs的理性设计与可控合成,还通过探究其应用潜力,促进了亚胺型多孔有机笼体系的快速发展.

通过拓展醛或胺前驱体的结构多样性,研究者成功构建了系列大体积有机分子笼.2011年Warmuth和Sun^[48]利用穴状配体与刚性线性二胺配体通过缩合反应得到[6+12]型八面体笼C₆L₁₂(图3a),并借助二维扩散排序核磁共振谱(DOSY)和核磁共振谱(NMR)等表征手段确定了该分子笼在溶液中的动力学直径为4.68 nm.此外,Gawronski团队^[49]通过4-叔丁基-2,6-二甲酰苯酚与1,3,5-三氨基环己烷的热力学控制缩合反应成功构建了[12+8]型立方八面体亚胺笼Cage-9(图3b).X射线衍

射分析表明,该分子笼具有高度对称的内部空腔结构及3 nm左右的外径.此外,深入研究表明,在有机配体中精确引入功能性取代基可有效调控分子笼的物理化学性质,例如通过三蝶烯三胺与水杨二醛或间苯二醛二醛的精确缩合反应,Mastalerz等^[50]成功制备了构型稳定的内功能化和外功能化[4+6]型有机笼Cage-10a/b.值得注意的是,当水杨二醛中酚羟基对位基团被甲基或氢原子取代时,反应时间则会显著延长,这一发现为分子笼的合成动力学调控提供了重要参考.

在有机笼合成化学中,有机配体的刚性对形状持久型亚胺笼的构筑具有重要影响.2012年Mastalerz等^[51]在该领域取得重要进展,通过将三蝶烯三胺与刚性/柔性的双水杨醛进行定向缩合,他们成功构建了两种构型可调的亚胺笼Cage-11a/b(图3c).研究发现,刚性双水杨醛连接基与胺的缩合效率(69%)显著优于柔性双水杨醛(10%).晶体学数据分析表明,刚性笼在固态下表现出优异的比表面积与永久多孔特性,而柔性笼的多孔性及气体吸附能力则相对较差.相关研究也进一步揭示了连接前体的刚性对截断四面体笼合成的影响,研究表明,通过精准调控醛/胺前体的预组织构象,可以实现[4+4]型笼Cage-12的高效组装^[52].然而,组装过程的关键在于至少一种配体具有受限的C_{sp2}-C_{sp3}键旋转自由度,这种构象约束通过显著降低熵损失有效提升了四面体结构自组装的选择性(图3c),这一发现不仅深化了对分子笼组装机理的理解,更为复杂分子笼的可控制备提供了重要的设计原则.

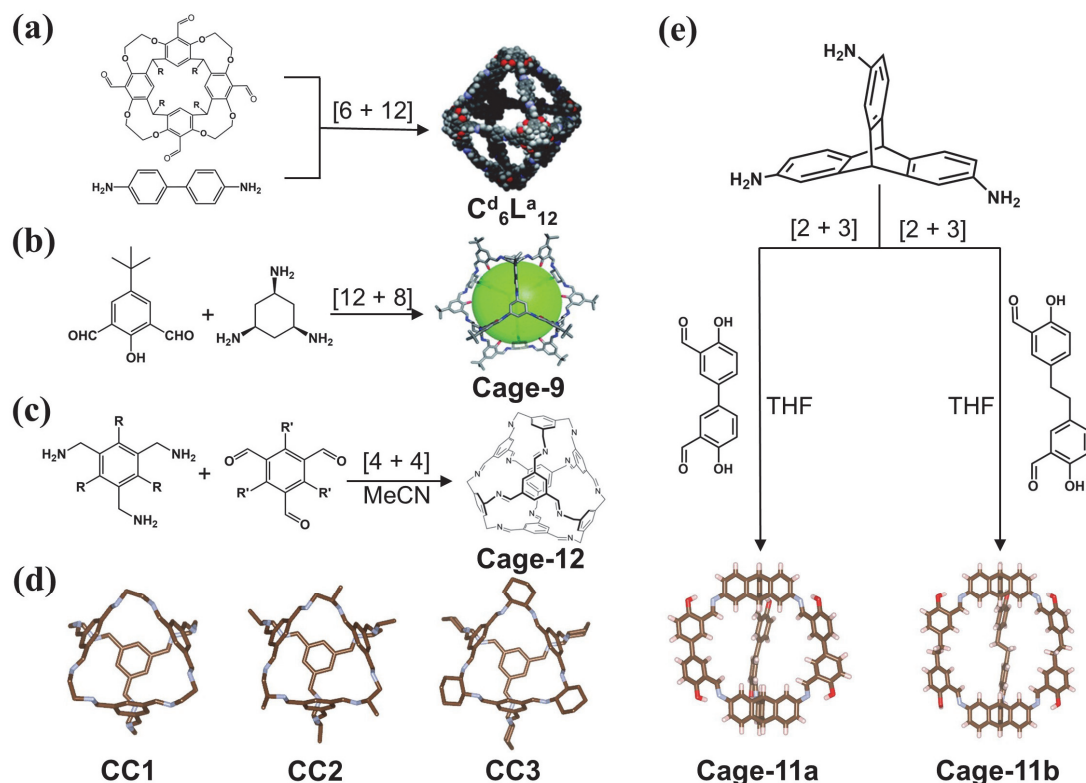


图3 (a)八面体笼 C_6L_{12} 的合成^[48]. (b) [12+8]型有机笼 Cage-9 的合成^[49]. (c) [4+4]型有机笼 Cage-12 的合成^[52]. (d)由 X 射线晶体学确定的 CC1、CC2 及 CC3 的结构图^[45]. (e)有机笼 Cage-11a/b 的合成^[51]

Figure 3 (a) The synthesis of octahedral cage C_6L_{12} ^[48]. Copyright 2011 The Royal Society of Chemistry. (b) The synthesis of [12+8] organic cage Cage-9^[49]. Copyright 2013 The Royal Society of Chemistry. (c) The synthesis of [4+4] organic cage Cage-12^[52]. Copyright 2018 Wiley-VCH. (d) Structure diagram of CC1, CC2 and CC3 determined by X-ray crystallography^[45]. (e) The synthesis of organic cages Cage-11a/b^[51]

2.3 合成策略与性能关联

研究表明, POCs 的合成化学特性与其性能指标之间存在显著的构效关系, 这直接影响材料在实际应用中的表现. 在此, 本研究通过系统比较不同合成策略制备的 POCs 在孔隙特性、化学稳定性等关键性能参数方面的差异, 并结合其应用场景对合成方法进行评价, 从而为面向应用的 POCs 合成方法选择提供理论指导.

2.3.1 孔隙率

不可逆键合成方法主要通过形成刚性共价键构建稳定的拓扑结构, 所制备的 POCs 孔隙特征主要取决于前驱体的分子几何构型, 通常表现出永久孔隙率. 然而, 该方法对前驱体分子设计的要求较高, 且由于拓扑结构灵活性较差, 难以通过合成后修饰策略对其孔道结构与尺寸进行有效调控. 相比之下, 动态共价化学方法基于可逆键的形成, 其自纠错特性有利于形成高对称性的笼状结构. 但此类 POCs 在溶剂脱除或外界刺激条件下易发生结构塌陷, 导致孔隙率显著降低, 从而制约了其实际应用价值.

2.3.2 稳定性

基于不可逆共价键构建的 POCs 因其稳定的化学键合方式, 在强酸/强碱及高温条件中仍能保持结构稳定性, 这一特性使其适用于需要长期稳定性的储能器件领

域. 相比之下, 动态共价键构筑的 POCs 对溶剂极性、pH 值及环境湿度等因素表现出敏感性. 这种不稳定特性虽然限制了其在苛刻条件下的应用, 但通过将亚胺笼还原为较为稳定的仲胺笼等后修饰策略可有效提升材料稳定性. 同时, 这种动态响应特性也赋予其在动态响应体系中的独特应用价值.

2.3.3 合成产率

不可逆键合成方法通常需要经过多步顺序反应过程, 其反应产率相对较低, 且往往依赖贵金属催化剂参与, 这不仅显著增加了其合成成本, 同时复杂的逐步纯化步骤也限制了其规模化制备的潜力, 使该方法更适合实验室小规模合成研究及应用. 相比之下, 动态共价化学合成仅需廉价的酸/碱催化剂即可高效进行, 无需贵金属参与, 且通常表现出较高的反应产率, 这种简便高效的合成特点使其更适用于克级制备及工业应用.

总的来说, 在光/电催化等能量转换体系中, 动态共价化学合成的 POCs 因其结构可控性更具优势, 其不仅可作为复合材料的理想构筑单元, 还能通过组分间相互作用或引入含功能单元的配体(如卟啉、酞菁等)有效调控活性位点的电子结构; 电池材料应用中, 基于不可逆键合的 POCs 因其优异的化学稳定性而成为首选, 能够有效保障材料在实际工作条件下的循环稳定性; 对于质子传导材料, DCC 合成的分子笼通过后修饰策略可精

准引入-SO₃H、-COOH等质子传导功能基团,从而显著提升材料的质子导电性能。

分子笼可控制备策略的快速、系统性发展,为POCs材料的功能化应用奠定了重要的理论及技术基础。近年来,POCs在气体吸附、分离及传感等领域取得显著进展。为突破单一材料性能限制并满足能源领域多元化需求,研究者开发了POCs基功能复合材料:利用分子笼内部空腔限域金属活性位点,或通过笼骨架复合碳材料/聚合物/无机盐等功能组分。这种策略不仅融合了多组分优势,更实现了性能协同增效,显著提升了材料的功能可调性和应用普适性,成为提升能源储存与转换效率的有效途径,下文将重点阐述POCs及其复合材料在能源领域的前沿应用研究进展。

3 催化能源转换

光/电催化是能源转换的关键技术,可通过催化反应实现不同形式能量之间的高效转换,在清洁能源开发及环境治理中具有核心作用^[53-55],本章节将着重介绍POCs基材料在光电能量转换领域的研究进展。

3.1 析氢反应(HER)

近年来,分子笼-金属复合材料用于高效催化在光电催化领域引起广泛关注。例如Pan等^[56]制备了[2+3]型多孔液体有机笼C₄^R,并利用其骨架整合位点及内部空腔稳定Pd纳米颗粒。进一步将PdNPs@C₄^R负载于

g-C₃N₄上以构筑PdNPs@C₄^R/g-C₃N₄复合材料(图4a)。通过调整PdNPs@C₄^R的含量得到催化性能最优时的金属含量(图4b),该催化剂在可见光照射下表现出优异产氢性能,产氢速率达到5487 μmol·g⁻¹·h⁻¹,与纯g-C₃N₄和未使用C₄^R稳定的PdNPs@g-C₃N₄体系相比,其催化活性分别提升约171倍和2.7倍(图4c),且在4个催化循环后PdNPs仍保持良好的稳定性,未出现明显团聚。除了C₄^R对PdNPs的良好限域作用外,PdNPs@C₄^R/g-C₃N₄良好的光催化性能还归功于Pd(II)与C₄^R结合后的光生电荷重组受到有效抑制及PdNPs@C₄^R显著加速了g-C₃N₄的电子传输过程,这些因素协同作用共同提升了催化性能。

利用电催化技术从可再生资源中制备高纯度氢气是应对能源危机的重要策略^[57]。例如2021年Chang等^[58]成功合成了具有永久孔隙结构的电催化剂Co-PB-1(8),与平面Co-TPP相比,其在中性介质中表现出更优异的析氢反应动力学特性,Tafel斜率降低至119 mV·dec⁻¹,同时电化学活性表面积提升5倍。稳定性测试表明,Co-PB-1(8)在持续电解24 h后仍保持19030的转化数(Turnover Number, TON),其产氢速率为Co-TPP的2.1倍,且法拉第效率可达100%。机理分析表明,其多孔结构有利于电子/质子向Co活性中心的高效传递,同时吸电子基团亚胺键的存在进一步优化了Co的电子态,显著提升HER活性。

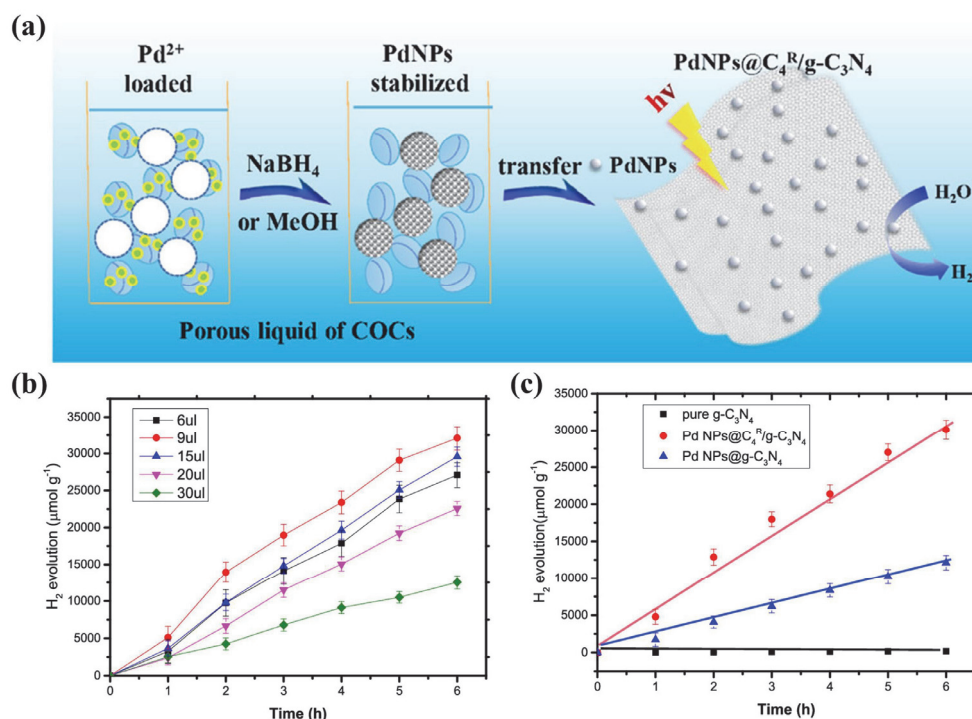


图4 (a)用于光催化析氢的PdNPs@C₄^R/g-C₃N₄复合材料的构建示意图。(b)不同Pd纳米颗粒负载量时g-C₃N₄光催化活性对比。(c)不同催化剂的光催化产氢速率对比^[56]

Figure 4 (a) Schematic illustration of the construction of PdNPs@C₄^R/g-C₃N₄ composite for photocatalytic hydrogen evolution. (b) The comparison of H₂ production for g-C₃N₄ with different Pd NP loading amounts. (c) The comparison of photocatalytic hydrogen evolution rate for different catalysts^[56]. Copyright 2020 The American Chemical Society

3.2 氧还原反应(ORR)

在中性水溶液中通过电化学氧还原反应生成过氧化氢,是实现高效能量储存与转化的关键^[59]. 基于此,Chang 等^[60]在前期工作基础上将 Co-TPP 构筑为具有空间隔离特性的有机笼 Co-PB-1(6) 及其还原态 Co-rPB-1(6). 研究表明,烷基链的空间位阻效应有效实现了 Co 活性中心的位点分离,从而阻断了双分子路径. 在过电位为 70 mV 时,Co-PB-1(6)和 Co-rPB-1(6)均表现出接近 100%的 H₂O₂ 选择性,显著优于 Co-TPP 单体,且最大转化频率(Turnover Frequency, TOF)提升两倍. 值得注意的是,尽管还原态笼的孔隙率有所降低,但其供电子基团-NH₂的引入有效维持了其高效催化活性.

3.3 硝酸根还原反应(NO₃RR)

电催化 NO₃RR 能够实现电能到化学能的高效转化,并兼具低能耗和低碳排放优势. 现有 NO₃RR 催化剂主要包括贵金属、过渡金属及功能复合材料等^[61],通过材料改性与新型催化剂开发可显著提升催化性能,为绿色合成提供新方案.

2023 年,Chang 等^[62]开发了基于钴卟啉的有机笼催化剂 CoPB-C8,该材料在水相体系中展现出优异的硝酸根还原产氨性能. 与二维 CoTPP 相比,CoPB-C8 的催化性能得到显著提升:在 -1.04 至 -1.54 V (vs. SCE) 电位下,生成 NH₃ 的法拉第效率达到 90%,在 -0.94 V 下的产率为 16.7 μg·h⁻¹. 此外,CoPB-C8 的转化数超过 2.0 × 10⁵,TOF 达到 56 s⁻¹,活性提升 15 倍. 机理分析表明,CoPB-C8 通过暴露更多电化学活性位点并增强底物-活性中心相互作用,实现了高效的 NO₃RR. 进一步通过调

控合成单元烷基链证明,笼状结构的孔隙尺寸与空腔效应对催化活性具有显著调控作用.

3.4 二氧化碳还原反应(CO₂RR)

近年来,利用多孔有机材料将二氧化碳高效转化为可持续绿色太阳能燃料已成为应对全球环境与能源危机的有效策略^[63].

例如 Maji 等^[64]设计了一种光致变色笼 TAE-DTE (图 5a),并通过反相双溶剂法实现 Au NPs 的原位生长与稳定. 通过该策略制备的光催化剂存在两种光异构态 (DTE 开放型 Au@TAE-DTE-O 和闭环型 Au@TAE-DTE-C). 实验结果表明,Au@TAE-DTE-O 在可见光 (400~750 nm) 照射下的 CO 生成速率为 56.4 μmol·g⁻¹·h⁻¹ (图 5b),而扩展至全光谱(250~750 nm)时,光吸收范围由于双异构体的共存而显著拓宽,使 CO 生成速率提升至 105.18 μmol·g⁻¹·h⁻¹. 一系列光电表征表明 Au@TAE-DTE-O 优异的催化性能源于笼骨架向 Au NPs 的高效电荷转移,且理论计算证明 Au NPs 为热力学最有利的 CO₂ 还原位点. 2023 年,Wei 等^[65]通过乳液限制组装策略,实现 Pd NPs 在 CC3 (111) 晶面上的可控组装,成功构建了 CC3/Pd NPs 纳米复合物. 其中,由于 CC3/Pd5 中 Pd NPs 尺寸适中,其在光催化 CO₂ 还原中表现出最优的催化活性,甲烷生成速率达 78.5 μmol·g⁻¹·h⁻¹,选择性为 98%. 得益于多级孔结构对催化位点周围 CO₂ 的富集作用,该材料在低 CO₂ 浓度(10%)条件下仍保持 34.5 μmol·g⁻¹·h⁻¹ 的还原速率,且选择性未见下降.

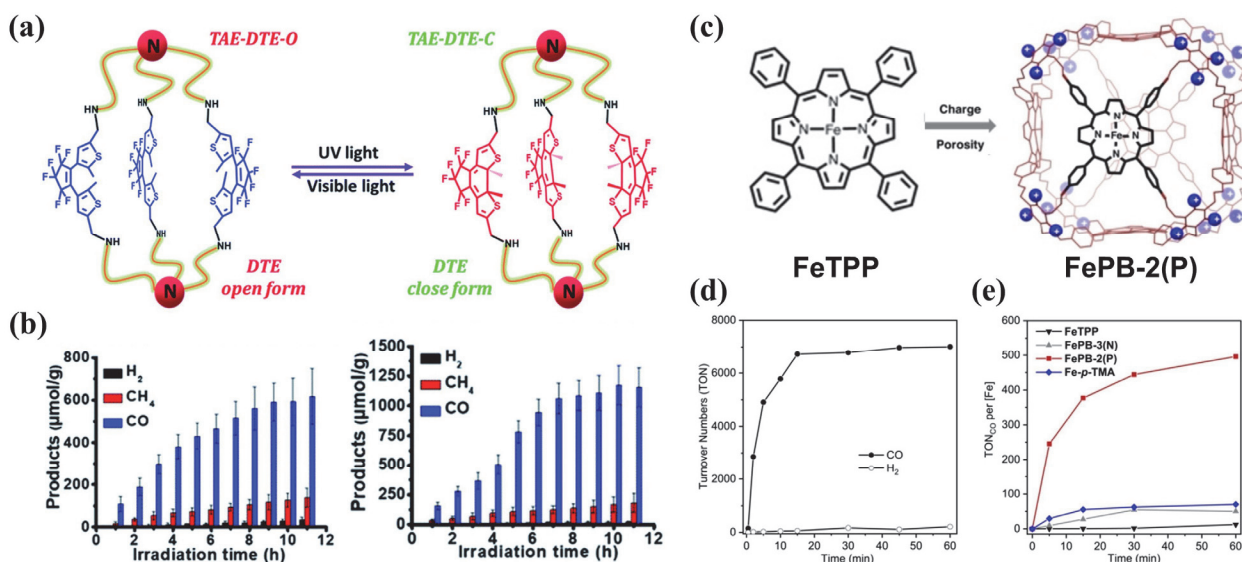


图 5 (a) 光致变色笼 TAE-DTE 的光异构体^[64]. (b) TAE-DTE-O 在可见光(左)和全范围(右)光照下的光催化 CO₂ 还原表现^[64]. (c) FePB-2(P) 催化剂的设计策略^[66]. (d) FePB-2(P) 在 CO₂ 饱和的 CH₃CN 溶液中的光催化活性^[66]. (e) 不同催化剂在 CO₂ 饱和的 DMF 溶液中的催化 TON 值对比(以 Fe 位点为准)^[66]

Figure 5 (a) Photo-isomers of the photochromic organic cage TAE-DTE^[64]. (b) The photocatalytic CO₂ reduction performance of TAE-DTE-O under visible light (left) and full range light (right)^[64]. Copyright 2021 The Royal Society of Chemistry. (c) The design strategy of catalyst FePB-2(P)^[66]. (d) The catalytic activity of FePB-2(P) in CO₂-saturated CH₃CN^[66]. (e) TON per [Fe] comparison of photocatalytic CO₂RR for different catalysts in CO₂-saturated DMF^[66]. Copyright 2022 Wiley-VCH

同年, Chang 等^[66]报道了一种荷正电铁卟啉笼 FePB-2(P) (图 5c), 该材料通过协同第二配位层孔隙率与电荷效应, 使 CO₂ 还原活性较 FeTPP 单体提升 41 倍, 并实现高达 7006 的 TON 和 1429 min⁻¹ 的 TOF (图 5d). 对比实验表明, 仅具备单一孔隙率/电荷效应的催化剂 FePB-3(N)/Fe-*p*-TMA 催化活性仅提升 4 倍和 6 倍(图 5e), 显著低于 FePB-2(P), 证实了限域空间中多效应协同对性能增强的重要作用. 此外, FePB-2(P) 在低 CO₂ 浓度下仍保持稳定催化活性, 为工业级催化 CO₂ 还原的材料设计提供了新方案.

电催化 CO₂RR 可在温和条件下将 CO₂ 转化为高附加值燃料(如 CO、CH₄), 是实现可再生能源存储的关键技术. 2023 年, Zhang 和 Lu 团队^[67]通过一步动态螺旋硼酸酯缩合反应成功制备了构型稳定的[4+2]型金属化酞菁有机笼 ZnPc 和 NiPc. 相较于 ZnPc, NiPc 具有较低的电荷转移电阻和 Tafel 斜率, 显著优化其催化动力学特性. 在 -1.2 V 电位下, NiPc 催化生成 CO 的法拉第效率可达 98.7%, 且在连续运行 13 h 后仍保持在 95% 以上. 与平面催化剂 NiPc-8OH 相比, 其 TOF 值提升了 13 倍. 机理分析表明, 由于笼状空腔结构暴露更多催化位点, 显著增强了金属活性位点对 CO₂ 分子的吸附及活化能力, 从而大幅提升催化效率. 同年, Jiang 团队^[68]通过共价组装策略, 成功构建了四(4-甲酰基苯基)卟啉(TFPP)与手性萘四甲酰二亚胺基(ANDI)单元共面配位的 CPOC-H₂ 有机笼及金属衍生化的 CPOC-M (M=Co, Ni, Cu, Zn). 研究发现, 光激发下 CPOC-Co/Zn 中卟啉三重态到 NDI 单元的能量转移过程较 CPOC-H₂ 显著加快, 使其在 CO₂ 电还原中展现出优异性能. 在 -0.9 V 工作电压下, CPOC-Co 的部分电流密度为 18 mA·cm⁻², 法拉第效率达到 90%, 且在连续运行 10 h 后仍保持 89%. 理

论计算表明, 催化位点电子云密度的显著增强提升了其对 CO₂ 的吸附能力, 同时 *COOH 中间体与 Co 位点之间更强的结合能力有助于协同提升 CO 选择性.

采用流动池进行电催化反应可显著提升反应性能, 这主要归因于气体扩散电极负载催化剂体系可有效增强催化剂、气体与电解液的三相接触, 显著缩短传质距离(图 6a). 受此启发, Han 团队^[69]利用亚胺笼 CC3 在 CuO 纳米棒表面的可控组装, 成功制备了 CuO-nr/CC3 复合材料. 在 CuO-nr/CC3 催化 CO₂ 还原的初始阶段, CuO 被原位还原为金属 Cu, 形成活性 Cu-nr/CC3 催化剂. 在 -0.9 V (vs. RHE) 电位下, Cu-nr/CC3 (含 10% (w) CC3) 达到 1.7 A·cm⁻² 的电流密度(图 6b), C₂+产物法拉第效率高达 76.1% (图 6c), 性能显著优于单一 Cu-nr 催化剂, 醇/乙烯产量比提升近 1.7 倍(图 6e). 机理分析表明, Cu-nr/CC3 的高效催化效率源于 CC3 的疏水空腔, 独特的疏水环境不仅促进了 CO₂ 的吸附和扩散, 增强了其与活性位点的接触, 且有效抑制了析氢副反应(图 6d).

综上所述, 通过构建稳定空腔结构以富集/传递底物分子, 采用金属引入及骨架修饰策略优化分子笼电子特性或利用流动池等反应装置进行催化反应均可拓展有机分子笼在 CO₂RR 中的应用范围, 为实现清洁能源的高效转化开辟了新途径.

3.5 有机转换反应

传统有机分子活化过程往往需要克服较高的能量势垒, 导致反应条件较为严苛. 针对这一挑战, 开发温和条件下即可实现高效化学转化的催化体系具有重要的应用价值. 2019 年, Jiang 课题组^[70]报道了一例构型稳定的管状有机笼 MTC1, 该材料通过亚胺氮位点与苯并噻二唑(BTD)单元的协同作用, 实现了对 Pd²⁺ 的高效转

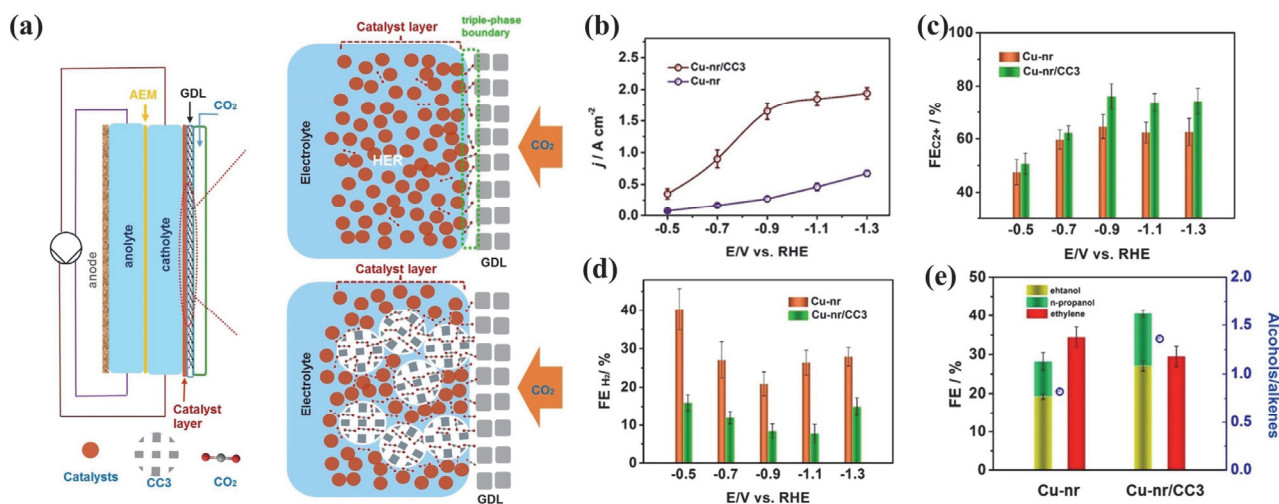


图 6 (a)流动电池的工作示意图. (b) Cu-nr/CC3 和 Cu-nr 在不同电位下的电流密度对比. (c) Cu-nr/CC3 和 Cu-nr 在不同电位下 C₂+产物的法拉第效率对比. (d) Cu-nr/CC3 和 Cu-nr 在不同电位下 H₂ 产物的法拉第效率对比. (e) 不同催化剂在 -0.9 V 电位下的产物法拉第效率对比^[69]

Figure 6 (a) Schematic diagram of the flow-cell. (b) The comparison of current density between Cu-nr/CC3 and Cu-nr at different potentials. (c) The FE of C₂+ products and (d) H₂ at different potentials over Cu-nr/CC3 and Cu-nr. (e) Comparison of FE of products over different catalysts at -0.9 V potential^[69]. Copyright 2022 Wiley-VCH

异性识别与检测, 并通过原位还原实现对超小 Pd NPs (1.9 ± 0.4 nm) 的稳定. 得益于纳米颗粒的尺寸效应, Pd@MTC1-1/5 的催化活性显著优于工业 Pd/C 催化剂. 机理研究表明, 由于笼骨架中 BTD 单元的存在, Pd@MTC1-1/5 在光照下可生成超氧自由基阴离子 ($O_2^{\cdot-}$), 显著促进了苯硼酸至苯酚的高选择性转化. 进一步研究发现, 由于 Pd NPs 良好的尺寸效应及其与 MTC1 之间的协同效应, Pd@MTC1-1/5 成功实现了可见光驱动的苯硼酸还原与 4-硝基苯酚氢化的高效串联催化.

在此基础上, Jiang 团队^[71]进一步构筑了新型[3+6]多孔管状苝基有机笼 PyTC1. 该材料通过相邻笼分子胺氢原子与苝中心苯环之间的 C—H $\cdots\pi$ 相互作用, 形成了孔径达 1.1 nm 的多孔超分子组装体. C—H $\cdots\pi$ 相互作用诱导苝单元的吸收带由紫外区(溶液中)向可见光区(固态)红移至 385 nm, 时间依赖的密度泛函理论(TD-DFT)模拟证实红移现象源于分子间电荷转移作用. 得益于该红移现象, 固态 PyTC1 在可见光下催化苯硼酸羟基化的转换率较单体 py 提升约 5 倍, 且性能与两种典型催化剂 DhaTph-Ni 和 LZU-190 相当, 充分证明了 C—H $\cdots\pi$ 相互作用诱导的吸收带红移对催化性能的提升作用. 值得注意的是, 非多孔类似物 PyTM 的催化转换率仅为 31%, 这充分证实了多孔结构通过增强底物富集及传质对提升催化性能的关键作用.

卟啉分子因其独特的光电性质, 已成为分子笼及其功能复合材料的理想构筑单元^[72]. 2022 年 Li 团队^[73]通过亲核取代反应合成了卟啉基多孔有机分子笼 P@POC, 并利用金属-卟啉强配位作用将 Co 单原子精确锚定于

笼骨架上, 制备了 CoP@POC 复合材料. 实验结果表明, Co 单原子的引入显著提升了材料的电荷转移效率, 并有效抑制了电荷重组. 基于这一特性, 该材料在驱动苯甲胺的氧化偶联反应中表现出优异的光催化活性, 在 0.5 h 内实现了超过 99% 的转换率和选择性, 对应分子笼和 Co 单原子的 TOF 值分别高达 1389 h^{-1} 和 $22989\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 且在多次循环后仍保持催化活性的稳定性. 此外, 底物拓展实验表明, CoP@POC 对绝大多数苯甲胺衍生物均表现出良好的光催化活性, 能够实现克级亚胺的制备, 并在催化 Ugi 反应中表现出优异的催化潜力.

此外, Sun 等^[74]进一步发现金纳米团簇的引入对卟啉笼活性氧物种(ROS)的生成具有调控作用. 首先, 通过环境友好的醇还原方式实现超小金团簇(0.91 ± 0.28 nm)在卟啉笼 TPPCage•Cl 中的原位封装, 得到 Au@TPPCage•Cl 复合材料. 该材料通过主客体电子转移显著改变了卟啉单元的电子结构, 增强了光生载流子的转移和分离效率. 实验表明, Au@TPPCage•Cl 和 TPPCage•Cl 分别主导 $O_2^{\cdot-}$ 和单线态氧(1O_2)的生成(图 7a). 机理研究表明, Au 团簇到卟啉笼的电荷转移促进了 $O_2^{\cdot-}$ 的产生, 同时对 1O_2 的生成具有抑制作用. 在可见光下, Au@TPPCage•Cl 降解芥子气模拟物 CEES 的半衰期仅为 2 min (6 min 内的 TOF= 42 min^{-1}) (图 7b). 进一步引入多金属氧酸盐(POM, $[Nb_6O_{19}]^{8-}$)阴离子得到的 Au@TPPCage•POM 催化剂可以同步实现对神经毒剂模拟物 DECP 的水解($t_{1/2}=4.2\text{ min}$, 10 min 内的 TOF= 25 min^{-1}) (图 7c, 7d). 此外, 该复合物可负载于多种纤维材料, 在实际应用中表现出良好的防护及降解效果.

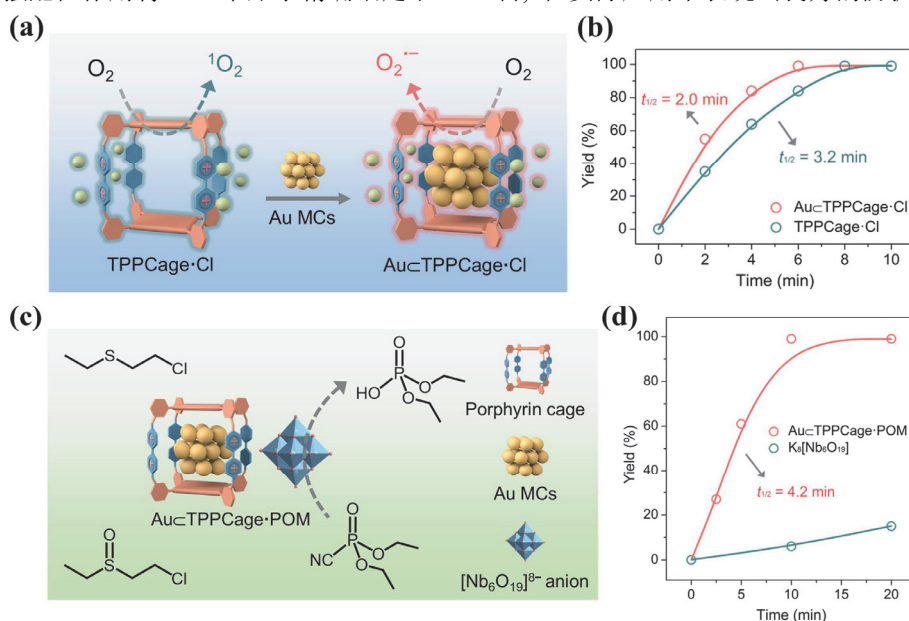


图 7 (a) 通过向卟啉有机笼中引入 Au 团簇调节活性氧物种的示意图. (b) Au@TPPCage•Cl 和 TPPCage•Cl 催化 CEES 氧化的产率对比. (c) Au@TPPCage•POM 双催化功能示意图. (d) Au@TPPCage•POM 和 $K_8[Nb_6O_{19}]$ 用于 DECP 水解的产率对比^[74].

Figure 7 (a) The schematic diagram of Au clusters introducing porphyrin cages to regulate ROS. (b) The yield of CEES oxidation comparison of Au@TPPCage•Cl and TPPCage•Cl. (c) Schematic illustration of the dual catalytic functionality of Au@TPPCage•POM. (d) The yield of DECP hydrolysis comparison of Au@TPPCage•POM and $K_8[Nb_6O_{19}]$ ^[74]. Copyright 2024 Science China Press

上述研究通过解析分子笼基复合材料的构效关系,为新型分子笼的定向设计提供了重要的理论指导,更为拓展其在有机催化转化及其他领域的应用开辟了新途径。

4 能量存储

4.1 锂电池

锂电池凭借其高能量密度特性广泛应用于现代储能系统^[75]。然而,电池组件的发展仍面临低温性能差、离子传导性能不足、界面兼容性欠佳等关键挑战^[76]。开发兼具高能量密度和安全性的新型电池组件已成为当前能源存储领域的重要研究方向^[77-79]。研究表明,有机笼及其复合材料在锂离子电池组件开发中展现出独特优势。例如,通过缩合反应将氧化还原活性单元二苯并四氮杂六环衍生物与环己二胺复合,成功构筑了[3+6]型三棱柱有机笼,并将其应用于锂离子电池阴极材料^[80]。该分子笼的低溶解度特性和较大孔窗结构有利于锂离子的快速扩散,且在作为电极材料时展现出强电化学稳定性与高比容量。

2022年,Chen及其同事^[14]将有机笼与LiClO₄复合,构筑了一种可溶性离子导体Li-RCC1-ClO₄(图8a),该复合材料通过离子化功能基团产生的高介电屏蔽效应促进锂盐解离及离子的自由移动,其室温下离子电导率达 $5.13 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图8b),且电化学窗口扩展至5.0 V(图8c)。得益于其良好的溶解性,Li-RCC1-ClO₄可以通过传统的浆料涂布法加工为离子传导固态电极。基于该策略制备的固态电池LiFePO₄ SSLB在1 C倍率下表现出良好的循环稳定性,750次循环后容量保持为88.2%。

此外,这种方法还可拓展至多种电极材料体系,为全固态锂离子电池的设计提供了新方案。2018年,Gewirth等^[81]将分子笼Td_A与LiTFSI/DME溶液复合成功开发出固-液电解质纳米复合材料SLEN,该材料在室温下的离子电导率达 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,Li⁺迁移数为0.56,且在4.7 V(vs. Li⁺/Li)电压下仍保持优异的氧化及循环稳定性,显著优于传统液态电解质体系。

将功能性客体分子引入分子笼体系构筑复合电极材料是提升材料导电性与电荷分离效率的另一有效途径。Wang等^[82]利用分子笼空腔限域C₆₀制备了C₆₀@POC复合阴极材料(图8d),由于其具有高效的电荷分离效率和可逆的氧化还原活性,实现了太阳能-化学能的有效转化和储存。与纯POC材料相比,C₆₀@POC的电荷分离效率显著提升,构建的光辅助锂电池在光照条件下展现出更高的充放电效率及能量往返效率,并实现约1%的太阳能转换效率。此外,该体系的输出功率增加与输入功率降低,进一步证实了C₆₀@POC的高效储能转换特性(图8e, 8f)。

近年来,锂-硫/锂-氯电池等新型电池体系因具有更高的理论能量密度及较低的成本等优势而备受关注^[83-84]。Chen团队^[85]构建了基于CC3-POC分子笼的高性能Li-Cl₂电池体系。由于CC3-POC中存在丰富的高电子密度亚胺基团,使其能与Cl₂发生强相互作用进而实现对Cl₂的高效捕获。所制备的Li-Cl₂@POCs电池展现出优异的电化学性能,放电容量高达4000 mAh·g⁻¹且库仑效率接近100%,即使在-20 °C低温下以2000 mAh·g⁻¹的容量循环200次后仍具有良好的容量保持率,展现出优异的低温性能和循环稳定性。

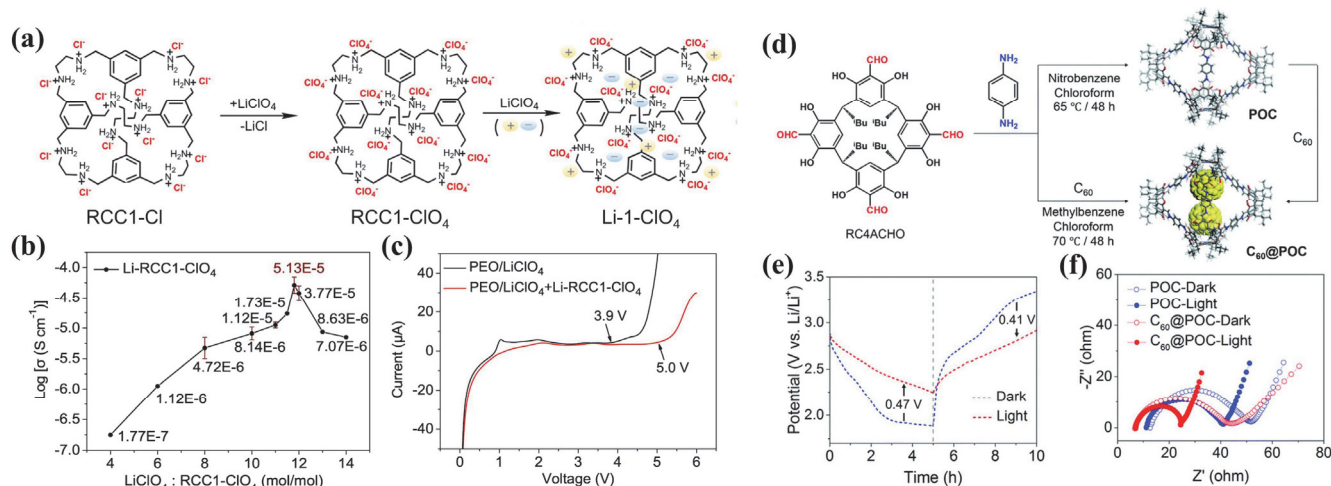


图 8 (a)由 RCC1-Cl 到多孔有机笼电解质 Li-RCC1-ClO₄ 的合成步骤^[14]。(b)不同 LiClO₄ 含量的 Li-RCC1-ClO₄ SSE 离子电导率对比^[14]。(c) PEO-LiClO₄ 和 PEO/Li-RCC1-ClO₄ 的 LSV 曲线对比^[14]。(d) C₆₀@POC 的主客体结构示意图^[82]。(e)在光照/非光照条件下 C₆₀@POC 的充放电曲线^[82]。(f)在光照/非光照下 POC 和 C₆₀@POC 的 Nyquist 图对比^[82]

Figure 8 (a) The synthetic procedure of the porous cage electrolyte Li-RCC1-ClO₄ from RCC1-Cl^[14]. (b) Ion conductivity of the Li-RCC1-ClO₄ SSE with different LiClO₄ contents^[14]. (c) The LSV results comparison of PEO-LiClO₄ and PEO/Li-RCC1-ClO₄^[14]. Copyright 2022 Springer Nature. (d) The guest-host structure of C₆₀@POC^[82]. (e) Charge/discharge curves of C₆₀@POC with/without irradiation^[82]. (f) The Nyquist plots comparison of POC and C₆₀@POC with/without irradiation^[82]. Copyright 2022 The Royal Society of Chemistry

开发具有离子筛分功能的薄膜以抑制多硫化物的迁移是构建高性能的 Li-S 电池的关键。2022 年, Xie 及 Jiang 团队^[86]通过旋转涂布工艺在聚丙烯(PP)膜表面构筑厚度为 300 nm 的 CC3 分子笼超薄膜。该薄膜可作为离子分离器, 在实现高效 Li^+ 传输的同时阻隔多硫化物的迁移。电化学测试表明, 使用 CC3/PP 复合隔膜的电池在 1 C 倍率下循环 500 次后, 容量衰减率仅为 0.042% 每次循环, 显著优于传统 PP 隔膜(0.14% 每次循环) (图 9d), 且使用 CC3/PP 复合膜电池的倍率性能优于 PP 膜电池(图 9e)。同年, Song 团队^[87]构筑了一种基于萘二酰亚胺(NDI)的多孔有机笼 IIC-1, 该材料对硫化物 Na_2S_5 的吸附容量可达 $490 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 9a)。机理研究表明, IIC-1 的高效吸附能力源于以下三个关键因素: (1) 缺电子 NDI 单元易与富电子多硫化物形成电荷转移复合物; (2) 笼骨架中的酚羟基与多硫化物之间存在氢键相互作用; (3) 多硫化物与分子笼的疏水空腔间存在疏水-疏水相互作用。作为锂硫电池的阴极材料时, IIC-1@ Na_2S_5 也展现出高比容量($852 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 且在 1000 次循环后容

量衰减率仅为 0.05% 每次循环(图 9b, 9c), 性能显著优于纯 IIC-1 及其他有机材料。

多孔有机笼凭借其独特的固有空腔结构和可调控的开放孔窗特征, 可作为新型锂电池功能组件, 通过精确的尺寸筛分效应实现离子的高效选择性传输; 同时, 其丰富的表面官能团能够与特定功能分子产生强相互作用, 实现目标物质的高效捕获。其多重作用机制不仅拓展了多孔有机笼在锂电池领域的应用维度, 更为开发下一代高性能储能器件提供了全新的材料设计思路和研究方向。

4.2 钙钛矿太阳能电池

钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其卓越的光电转换能力, 已成为可再生能源领域的研究热点^[88-89], 其中, 埋底界面质量直接影响电荷载流子的分离、提取和传输效率, 是决定器件性能与稳定性的关键^[90]。Zhao 课题组^[91]介绍了一种基于 POCs 的新型界面改性策略: 在 SnO_2 电子传输层和钙钛矿之间引入分子笼修饰层, 利用 POCs 的多齿螯合作用与 SnO_2 和钙钛矿形成稳定

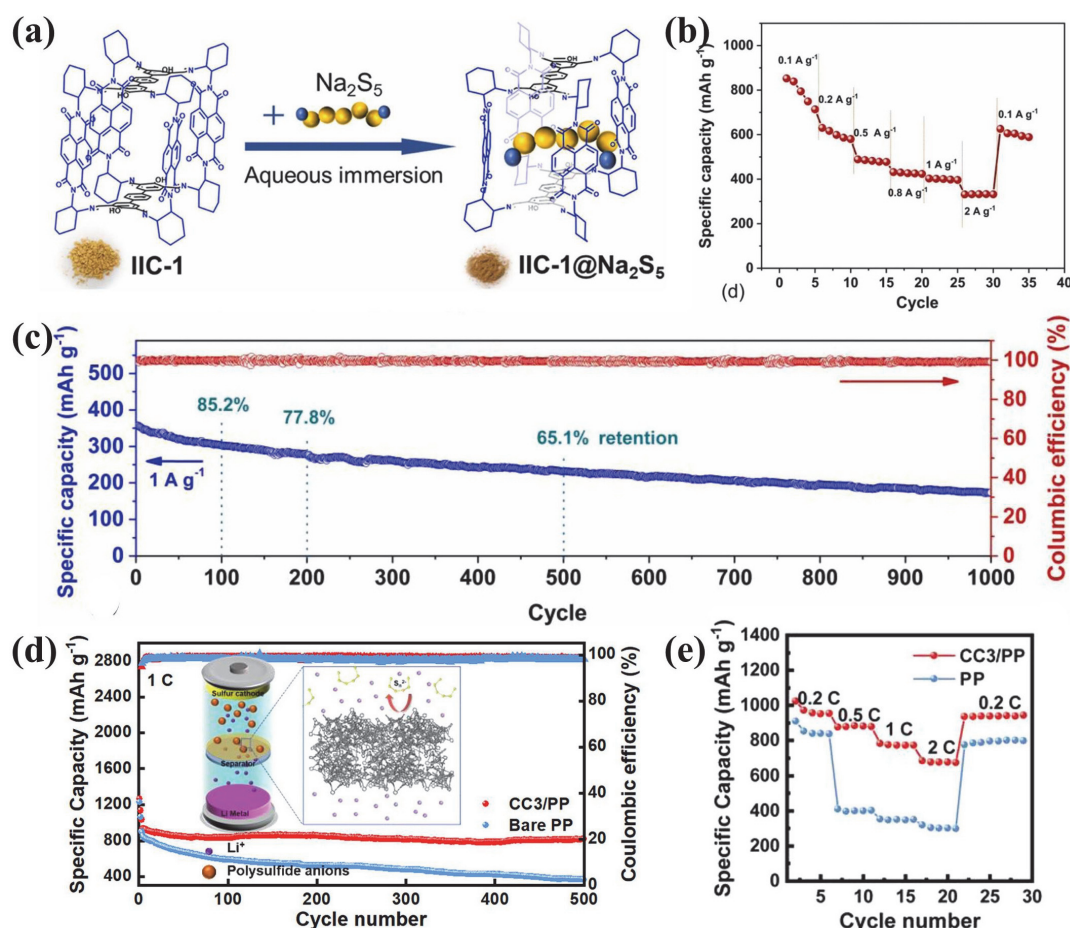


图 9 (a) IIC-1@ Na_2S_5 的封装步骤示意图^[87]。(b) IIC-1@ Na_2S_5 LSB 的倍率性能^[87]。(c) IIC-1@ Na_2S_5 LSB 的循环性能及库伦效率^[87]。(d) 装载 CC3/PP 和 CC3 隔膜的电池在 1 C 下循环 500 次的 Li^+ 和多硫化物离子筛分选择性和循环性能对比^[86]。(e) CC3/PP 和 PP 隔膜在不同库伦速率下的倍率性能^[86]。

Figure 9 (a) The encapsulation procedure of IIC-1@ Na_2S_5 ^[87]. (b) The rate performance and (c) cycling performance and coulombic efficiency for IIC-1@ Na_2S_5 LSB^[87]. Copyright 2022 Elsevier. (d) The comparison of the Li^+ and polysulfide ion sieving selectivity and cycling performance of batteries equipped with CC3/PP and bare PP separators at 1 C over 500 cycles^[86]. (e) Rate performance at various C-rates for CC3/PP and PP^[86]. Copyright 2022 The American Chemical Society

化学键,自发重构埋底界面,显著降低界面缺陷密度并提升载流子提取效率.除此之外,POCs可通过主客体相互作用有效锚定碘离子,抑制其向电子传输层及ITO电极的迁移,从而有效解决了ITO功函数变化和开路电压衰减的问题.经POC重构策略优化后的电池实现24.13%的光电转换效率,且未封装的器件在环境条件下连续运行5000 h后仍保持93%的效率,展现了优异的稳定性.

4.3 质子传导

质子交换膜燃料电池作为清洁能源技术的关键组成部分,其性能核心取决于质子传导速率及选择性传输能力^[92-93].近年来,POCs在质子传导领域展现出巨大潜力.例如,2016年Cooper团队^[94]系统探究了多孔有机笼晶态材料的质子传导特性(图10a).研究表明,中性笼CC3晶体内部的水合三维孔道网络在95% RH高湿度下的质子电导率为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.而经还原质子化处理的晶态盐($\text{H}_{12}\text{RCC1}$) $12^+ \cdot 12\text{Cl}^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在相同湿度条件下的质子传导率高达 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这主要归因于其三维连续质子传导路径及对水分子的“软限域”效应.值得注意的是,当反离子替换为 SO_4^{2-} 时,由于 SO_4^{2-} 的较大体积限制了水分子的扩散,在相同湿度下质子传导率降低约3000倍,这一发现证实了反离子尺寸对质子迁移能力的显著影响.

2022年,Zhang课题组^[95]通过自组装策略自下而上构建了两种具有不同结构特征的有机笼材料.研究发现,具有较大空腔结构及更多的氢键锚点的有机笼易形成致密氢键网络,通过Grotthuss机制实现质子的高效传导,在303 K和48% RH条件下的质子传导率达 $1.59 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.相比之下,具有较小腔体和较少的氢键锚点的笼分子由于通道内仅形成了离散的氢键簇,质子通过Vehicle机制传导,质子传导率仅为 $9.19 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.二者质子传导能力的差异主要取决于氢键网络的致密度及质子传导的活化能,理论计算也进一步揭示了氢键结构对质子传导效率和机制的调控作用.

除了探究分子笼的本征质子传导能力外,Wu等^[96]通过原位结晶策略成功将可溶性多孔有机笼Cage 3引入Nafion基质,构建了分子笼基复合质子交换膜(图10b).研究表明,Cage 3固有的三维质子传导通道与Nafion复合后形成的多氢键相互作用协同优化了质子传导能力.在90 °C/95% RH条件下,含5% (w) Cage 3复合膜质子传导率达 $0.27 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,较纯Nafion膜提升了约3.4倍.同时,复合膜的吸水能力也得到增强,有效改善了其在低湿度条件下的质子传导性,为开发高性能质子交换膜提供了新思路.

综上所述,基于其结构可调性,多孔有机笼可精确构建质子传输通道,或通过骨架氢键锚点实现质子的高效捕获与定向传导.同时,其独特的分子可溶性为构筑高性能质子交换膜提供了新的解决方案,进而为开发新

型能源电池的关键组件开辟了创新的研究路径.

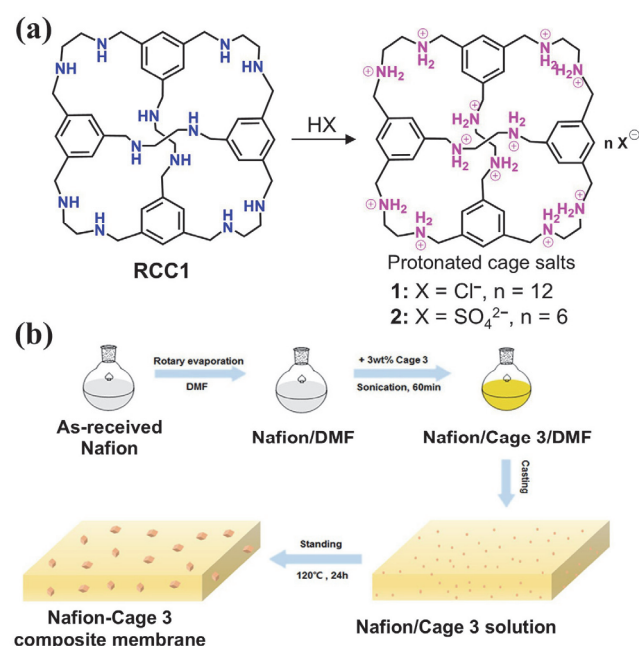


图10 (a) 基于质子化分子笼盐质子导体的结构图^[94]. (b) Nafion-Cage 3复合膜的制备示意图^[96]

Figure 10 (a) Structure diagram based on protonated molecular cage salt proton conductor^[94]. (b) The schematic illustration of preparation of the Nafion-Cage 3 composite membrane^[96]. Copyright 2018 The American Chemical Society

5 结论与展望

多孔有机笼凭借其独特的溶液可加工性和结构可调性,已成为超分子化学和材料科学领域的研究热点.目前,有机笼材料已在系统合成与表征、功能化分子笼的构筑(如亚胺笼、卟啉笼等)及其应用于气体分离、催化等领域的研究方面取得显著进展,已有多篇综述对相关成果进行了系统总结与评述.本综述立足于高效能源应用探索,旨在激励研究者充分利用分子笼本征特性,为功能导向型材料的设计提供新思路.例如,在光电催化体系中,通过精确调控分子笼孔隙率可实现反应物/产物的高效传递,或利用主-客体相互作用引入氧化还原活性位点以实现协同催化;在能量存储及质子传导系统中,POCs的多孔结构及其优异的可加工性使其能够实现离子/质子的高效定向传导.通过深入揭示POCs材料在实际应用中的结构-性能关系,可为新型POCs复合材料的理性设计与技术优化提供理论指导和技术参考,推动其在能源领域的创新应用.

然而,基于当前POCs基材料的研究进展与实际应用需求,其在能源转换与储存领域的规模化应用仍面临诸多挑战,主要体现在以下方面: (1)结构稳定性不足:由于亚胺键在酸碱环境下易发生水解,使亚胺型分子笼在长期光/电转换过程易发生结构解构,通常需对其进行合成后修饰,例如将亚胺键还原为较为稳定的仲胺是

使用最为广泛的方法,或引入刚性基元构建交联网络以增强笼骨架稳定性;(2)规模化制备瓶颈:现有的有机笼合成方法多局限于实验室规模,难以满足产业化需求,亟需开发低成本、高产率的规模化制备工艺,我们课题组在这方面做了诸多努力,例如通过聚电解质添加剂及剪切应力的协同作用在短时间下形成较大且高质量的CC3分子笼晶体^[97]或通过引入含催化活性C5-H的1,2,4-三氮唑聚离子液体加速亚胺缩合过程进而实现分子笼的高效合成^[98],除此之外,我们还通过动态溶剂介导策略成功实现分子笼的快速规模化合成^[99],为后续开发更多高效且可规模化的制备方法提供了新思路,并将极大推动分子笼在实际应用中的发展;(3)复合材料类型与应用领域需扩展:目前应用最为广泛的分子笼基复合材料主要为POCs-MNPs/MCs复合物,且多为粉末形式,需探索更多功能性成分例如有机小分子、酶及无机半导体等与分子笼进行复合,并将材料合理设计为薄膜及器件等多种形式以满足实际应用需求;(4)本征导电性不足:多孔有机笼的本征导电性较差,严重影响其在能源转换过程的电子传输动力学性能,未来可从分子笼骨架入手,提升骨架的共轭性或进行功能化修饰(如杂原子掺杂或活性基团锚定)以提高其材料本征导电性或与石墨烯、碳纳米管和导电聚合物等导电材料构建复合导电网络以提升电子传输速率;(5)构效关系解析需进一步明确:对有机笼复合材料精确构效关系的解析及性能表征仍存在诸多技术难题,需结合先进的原位表征技术(如原位X射线衍射、原位光谱分析等)与多尺度理论模拟(如分子动力学模拟、密度泛函理论计算等),实现材料合成-结构-性能的跨尺度研究,以进一步推动其在能源转换领域的应用发展。

综上所述,多孔有机笼在能源转换与储存领域的定向结构设计与功能调控方面已取得重要研究进展。基于现有研究成果与发展趋势,我们预期通过持续深入的机理研究和技术创新,多孔有机笼材料将在未来数年内实现重大突破,为新一代能源存储与转换系统的发展提供重要材料基础。

作者简介



崔雨琪, 2022年北京理工大学在读硕士研究生, 主要研究方向为多孔有机笼复合材料的制备及其催化性能研究。



李军玉, 2024年北京理工大学在读博士研究生, 主要研究方向为多孔有机笼复合材料的制备及其催化性能研究。



孙建科, 博士, 北京理工大学化学与化工学院教授, 博士生导师。长期从事功能多孔材料与团簇催化化学方面的交叉研究工作, 在高效合成多孔(笼)材料并将其用于绿色催化、复合团簇仿生催化、仿生通道等领域取得了一系列研究成果。迄今在*Nature*、*Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Chem. Soc. Rev.*、*Acc. Chem. Res.*、*Acc. Mater. Res.*、*CCS Chem.*等国际著名期刊杂志发表SCI论文70余篇, 多篇入选ESI高被引论文。

References

- [1] Chu, S.; Majumdar, A. *Nature* **2012**, *488*, 294.
- [2] Liu, C.; Li, F.; Ma, L. P.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28.
- [3] Reddy, A. L. M.; Gowda, S. R.; Shaijumon, M. M.; Ajayan, P. M. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5045.
- [4] Gebresilassie Eshetu, G.; Armand, M.; Scrosati, B.; Passerini, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13342.
- [5] Peng, Z. K.; Ding, H. M.; Chen, R. F.; Gao, C.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 681 (in Chinese). (彭正康, 丁慧敏, 陈如凡, 高超, 汪成, 化学学报, **2019**, *77*, 681.)
- [6] Mastalerz, M. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2411.
- [7] Cui, J. W.; Liu, S. H.; Tan, L. X.; Sun, J. K. *Acc. Mater. Res.* **2025**, <https://doi.org/10.1021/accountsmr.4c00402>
- [8] Zhang, S. Y.; Kochovski, Z.; Lee, H. C.; Lu, Y.; Zhang, H.; Zhang, J.; Sun, J. K.; Yuan, J. Y. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1450.
- [9] Li, J. Y.; Yang, X. D.; Chen, F. X.; Sun, J. K. *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 5355.
- [10] Chen, J. L.; Ma, Z. H.; Li, Y. F.; Cao, S. W.; Zhuang, Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, *43*, 120 (in Chinese). (陈嘉麟, 马郅衡, 李禹泮, 曹思炜, 庄强, 有机化学, **2023**, *43*, 120.)
- [11] Wilms, M.; Melendez, L. V.; Hudson, R. J.; Hall, C. R.; Ratnayake, S. P.; Smith, T.; Gaspera, E. D.; Bryant, G.; Connell, T. U.; Gómez, D. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303501.
- [12] Lu, Z. Y.; Lu, X. T.; Zhong, Y. H.; Hu, Y. F.; Li, G. K.; Zhang, R. K. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1050*, 146.
- [13] Tan, L. X.; Zhou, J. H.; Sun, J. K.; Yuan, J. Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1471.
- [14] Li, J.; Qi, J.; Jin, F.; Zhang, F.; Zheng, L.; Tang, L.; Huang, R.; Xu, J.; Chen, H.; Liu, M.; Qiu, Y.; Cooper, A. I.; Shen, Y.; Chen, L. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2031.
- [15] Liu, S. H.; Zhao, K.; Zhou, J. H.; Dong, K.; Ai, H.; Liu, P.; Cui, J. W.; Zhang, Y. H.; Puigmartí-Luis, J.; Sun, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *64*, e202421523.
- [16] Jin, Y. H.; Voss, B. A.; Jin, A.; Long, H.; Noble, R. D.; Zhang, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6650.
- [17] Chen, L.; Reiss, P. S.; Chong, S. Y.; Holden, D.; Jelfs, K. E.; Hasell,

- T.; Little, M. A.; Kewley, A.; Briggs, M. E.; Stephenson, A.; Thomas, K. M.; Armstrong, J. A.; Bell, J.; Busto, J.; Noel, R.; Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K.; Cooper, A. I. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 954.
- [18] Xu, T. T.; Wu, B.; Hou, L. X.; Zhu, Y. R.; Sheng, F. M.; Zhao, Z.; Dong, Y.; Liu, J. D.; Ye, B. J.; Li, X. Y.; Ge, L.; Wang, H. T.; Xu, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10220.
- [19] Liu, S. H.; Zhou, J. H.; Wu, C.; Zhang, P.; Cao, X.; Sun, J. K. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2478.
- [20] Yang, X. C.; Sun, J. K.; Kitta, M.; Pang, H.; Xu, Q. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 214.
- [21] Giri, N.; Del Pópolo, M. G.; Melaugh, G.; Greenaway, R. L.; Rätzke, K.; Koschine, T.; Pison, L.; Gomes, M. F. C.; Cooper, A. I.; James, S. L. *Nature* **2015**, *527*, 216.
- [22] Wu, Z. Y.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730.
- [23] Gu, X.; Gopalakrishna, T. Y.; Phan, H.; Ni, Y.; Herg, T. S.; Ding, J.; Wu, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15383.
- [24] Zhang, C.; Chen, C. F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9339.
- [25] Zhang, C.; Wang, Z.; Tan, L. X.; Zhai, T. L.; Wang, S.; Tan, B. E.; Zheng, Y. S.; Yang, X. L.; Xu, H. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9244.
- [26] Dale, E. J.; Vermeulen, N. A.; Thomas, A. A.; Barnes, J. C.; Juriček, M.; Blackburn, A. K.; Strutt, N. L.; Sarjeant, A. A.; Stern, C. L.; Denmark, S. E.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10669.
- [27] Shi, Y.; Cai, K.; Xiao, H.; Liu, Z. C.; Zhou, J. W.; Shen, D. K.; Qiu, Y. Y.; Guo, Q. H.; Stern, C.; Wasielewski, M. R.; Diederich, F.; Goddard, W. A.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13835.
- [28] Belser, P.; Cola, L. D.; Zelewsky, A. v. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1057.
- [29] McMurry, T. J.; Hosseini, M. W.; Garrett, T. M.; Hahn, F. E.; Zelideth E. Reyes; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7196.
- [30] Bhat, A. S.; Elbert, S. M.; Zhang, W. S.; Rominger, F.; Dieckmann, M.; Schröder, R. R.; Mastalerz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8819.
- [31] Zhang, L.; Jin, Y.; Tao, G. H.; Gong, Y.; Hu, Y.; He, L.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 20846.
- [32] Jelfs, K. E.; Wu, X.; Schmidtman, M.; Jones, J. T. A.; Warren, J. E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653.
- [33] Ono, K.; Johmoto, K.; Yasuda, N.; Uekusa, H.; Fujii, S.; Kiguchi, M.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7015.
- [34] Wang, Q.; Yu, C.; Zhang, C. X.; Long, H.; Azarnoush, S.; Jin, Y. H.; Zhang, W. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3370.
- [35] Wang, Q.; Zhang, C. X.; Noll, B. C.; Long, H.; Jin, Y. H.; Zhang, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10663.
- [36] Lee, S.; Yang, A.; Moneypenny, T. P.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2182.
- [37] Kataoka, K.; James, T. D.; Kubo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15126.
- [38] Zhang, G.; Presly, O.; White, F.; Oppel, I. M.; Mastalerz, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516.
- [39] Hähsler, M.; Mastalerz, M. *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 233.
- [40] Inomata, T.; Konishi, K. *Chem. Commun.* **2003**, 1282.
- [41] Taesch, J.; Heitz, V.; Topić, F.; Rissanen, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5118.
- [42] Zhang, C. X.; Wang, Q.; Long, H.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20995.
- [43] Quan, M. L. C.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2754.
- [44] Skowronek, P.; Gawronski, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4755.
- [45] Tozawa, T.; Jones, J. T.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; Tang, C.; Thompson, S.; Parker, J.; Trewin, A.; Bacsa, J.; Slawin, A. M.; Steiner, A.; Cooper, A. I. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973.
- [46] Mastalerz, M. *Chem. Commun.* **2008**, 4756.
- [47] Tian, J.; Thallapally, P. K.; Dalgarno, S. J.; McGrail, P. B.; Atwood, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5492.
- [48] Sun, J. L.; Warmuth, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9351.
- [49] Skowronek, P.; Warzajtis, B.; Rychlewska, U.; Gawroński, J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2524.
- [50] Schneider, M. W.; Hauswald, S.; Hans-Jochen; Stoll, R.; Mastalerz, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861.
- [51] Schneider, M. W.; Oppel, I. M.; Mastalerz, M. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 4156.
- [52] Lauer, J. C.; Zhang, W. S.; Rominger, F.; Schroder, R. R.; Mastalerz, M. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 1816.
- [53] An, P.; Zhang, Q. H.; Yang, Z.; Wu, J. X.; Zhang, J. Y.; Wang, Y. J.; Li, Y. M.; Jiang, G. Y. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1629 (in Chinese). (安攀, 张庆慧, 杨状, 武佳星, 张佳颖, 王雅君, 李宇明, 姜桂元, 化学学报, **2022**, *80*, 1629.)
- [54] Sun, P. P.; Zhang, J. Y.; Song, Y. H.; Mo, Z.; Chen, Z. G.; Xu, H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2024**, *40*, 2311001.
- [55] Strmcnik, D.; Lopes, P. P.; Genorio, B.; Stamenkovic, V. R.; Markovic, N. M. *Nano Energy* **2016**, *29*, 29.
- [56] Zhang, J. H.; Wei, M. J.; Lu, Y. L.; Wei, Z. W.; Wang, H. P.; Pan, M. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 12108.
- [57] You, B.; Sun, Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1571.
- [58] Smith, P. T.; Benke, B. P.; An, L.; Kim, Y.; Kim, K.; Chang, C. J. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1653.
- [59] Zhao, C. X.; Liu, J. N.; Wang, J.; Ren, D.; Li, B. Q.; Zhang, Q. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7745.
- [60] Smith, P. T.; Kim, Y.; Benke, B. P.; Kim, K.; Chang, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 4902.
- [61] Qin, L. B.; Sun, F.; Li, M. Y.; Fan, H.; Wang, L. K.; Tang, Q.; Wang, C. D.; Tang, Z. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2025**, *41*, 100008 (in Chinese). (秦露冰, 孙芳, 李美银, 范浩, 王立开, 唐青, 王春栋, 唐正华, 物理化学学报, **2025**, *41*, 100008.)
- [62] An, L.; Narouz, M. R.; Smith, P. T.; De La Torre, P.; Chang, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305719.
- [63] Chen, H. Y.; Zhu, H. L.; Liao, P. Q.; Chen, X. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2024**, *40*, 2306046 (in Chinese). (陈慧滢, 朱浩林, 廖培钦, 陈小明, 物理化学学报, **2024**, *40*, 2306046.)
- [64] Singh, A.; Verma, P.; Samanta, D.; Dey, A.; Dey, J.; Maji, T. K. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 5780.
- [65] Li, H.; Geng, L. F.; Si, S. H.; Cheng, H. F.; Yang, Z. J.; Wei, J. J. *Chem. Eng. J.* **2023**, *474*, 145431.
- [66] An, L.; De La Torre, P.; Smith, P. T.; Narouz, M. R.; Chang, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202209396.
- [67] Hu, Y. M.; Huang, S.; Wayment, L. J.; Wu, J. Y.; Xu, Q. C.; Chang, T. Y.; Chen, Y. P.; Li, X. N.; Andi, B.; Chen, H. X.; Jin, Y. H.; Zhu, H.; Du, M. L.; Lu, S. L.; Zhang, W. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2023**, *4*, 101285.
- [68] Liu, X.; Liu, C.; Song, X.; Ding, X.; Wang, H.; Yu, B.; Liu, H.; Han, B.; Li, X.; Jiang, J. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 9086.
- [69] Chen, C.; Yan, X.; Wu, Y.; Liu, S.; Zhang, X.; Sun, X.; Zhu, Q.; Wu, H.; Han, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202607.
- [70] Sun, N.; Wang, C.; Wang, H.; Yang, L.; Jin, P.; Zhang, W.; Jiang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 18011.
- [71] Sun, N. N.; Qi, D. D.; Jin, Y. C.; Wang, H. L.; Wang, C. M.; Qu, C.; Liu, J. M.; Jin, Y. H.; Zhang, W.; Jiang, J. Z. *CCS Chem.* **2022**, *4*, 2588.
- [72] Li, C.; Cui, J. W.; Zhou, J. H.; Xu, Y. Q.; Sun, J. K. *Catal. Sci. Technol.* **2024**, *14*, 1558.
- [73] Zhang, F.; Ma, J.; Tan, Y.; Yu, G.; Qin, H. X.; Zheng, L. R.; Liu, H. B.; Li, R. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5827.
- [74] Cui, J. W.; Li, C.; Zhao, K.; Liu, S. H.; Zhao, X. J.; Wu, Y.; Li, D.; Sun, J. K. *Sci. China: Chem.* **2024**, *67*, <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2396-9>.
- [75] Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nat. Rev. Mater.* **2008**, *451*, 652.
- [76] Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nat. Rev. Mater.* **2001**, *414*, 359.
- [77] Manthiram, A.; Yu, X. W.; Wang, S. F. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16103.
- [78] Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930.
- [79] Rojaee, R.; Shahbazian Yassar, R. *ACS Nano* **2020**, *14*, 2628.
- [80] Bera, S.; Goujon, N.; Melle Franco, M.; Mecerreyes, D.; Mateo Alonso, A. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 14872.
- [81] Petronico, A.; Moneypenny, T. P.; 2nd; Nicolau, B. G.; Moore, J. S.; Nuzzo, R. G.; Gewirth, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7504.
- [82] Zhang, X.; Su, K. Z.; Mohamed, A. G. A.; Liu, C. P.; Sun, Q. F.; Yuan, D. Q.; Wang, Y. M.; Xue, W. H.; Wang, Y. B. *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 780.
- [83] Zhu, G.; Tian, X.; Tai, H. C.; Li, Y. Y.; Li, J.; Sun, H.; Liang, P.; Angell, M.; Huang, C. L.; Ku, C. S.; Hung, W. H.; Jiang, S. K.; Meng, Y.; Chen, H.; Lin, M. C.; Hwang, B. J.; Dai, H. *Nature* **2021**, *596*, 525.
- [84] He, J. W.; Jiao, L.; Cheng, X. Y.; Chen, G. H.; Wu, Q.; Wang, X. Z.; Yang, L. J.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 896 (in Chinese). (何家伟, 焦柳, 程雪怡, 陈光海, 吴强, 王喜章, 杨立军, 胡征, 化学学报, **2022**, *80*, 896.)
- [85] Xu, Y.; Zhang, S.; Wang, M.; Meng, Y.; Xie, Z.; Sun, L.; Huang, C.; Chen, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 27877.
- [86] Li, H.; Huang, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhao, L.; Bao, W.; Cai, X.;

- Zhang, K.; Zhao, H.; Yi, B.; Su, L.; Cheetham, A. K.; Jiang, S.; Xie, J. *Nano Lett.* **2022**, 22, 2030.
- [87] Zhang, L.; Jia, Y.; Meng, F. S.; Sun, L.; Cheng, F.; Shi, Z. Q.; Jiang, R. Y.; Song, X. Y. *J. Alloys Compd.* **2022**, 923, 166488.
- [88] Rong, Y.; Hu, Y.; Mei, A.; Tan, H.; Saidaminov, M. I.; Seok, S. I.; McGehee, M. D.; Sargent, E. H.; Han, H. *Science* **2018**, 361, eaat8235.
- [89] Yang, Y.; Lin, F. Y.; Zhu, C. T.; Chen, T.; Ma, S. P.; Luo, Y.; Zhu, L.; Guo, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 217 (in Chinese). (杨英, 林飞宇, 朱从潭, 陈甜, 马书鹏, 罗媛, 朱刘, 郭学益, 化学学报, **2020**, 78, 217.)
- [90] Kim, H. S.; Seo, J. Y.; Park, N. G. *ChemSusChem* **2016**, 9, 2528.
- [91] Gao, F.; Luo, C.; Wang, X. J.; Zhan, C. L.; Li, Y.; Li, Y. M.; Meng, Q. B.; Yang, M.; Su, K. Z.; Yuan, D. Q.; Zhu, R.; Zhao, Q. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2211900.
- [92] Jiao, K.; Xuan, J.; Du, Q.; Bao, Z.; Xie, B.; Wang, B.; Zhao, Y.; Fan, L.; Wang, H.; Hou, Z.; Huo, S.; Brandon, N. P.; Yin, Y.; Guiver, M. D. *Nature* **2021**, 595, 361.
- [93] Wang, A. L.; Sun, Y.; Liang, Z. X.; Chen, S. L. *Acta Chim. Sinica* **2009**, 67, 2554 (in Chinese). (王爱丽, 孙瑜, 梁志修, 陈胜利, 化学学报, **2009**, 67, 2554.)
- [94] Liu, M.; Chen, L.; Lewis, S.; Chong, S. Y.; Little, M. A.; Hasell, T.; Aldous, I. M.; Brown, C. M.; Smith, M. W.; Morrison, C. A.; Hardwick, L. J.; Cooper, A. I. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12750.
- [95] Yang, Z.; Zhang, N.; Lei, L.; Yu, C.; Ding, J.; Li, P.; Chen, J.; Li, M.; Ling, S.; Zhuang, X.; Zhang, S. *JACS Au* **2022**, 2, 819.
- [96] Han, R.; Wu, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 18351.
- [97] Sun, J. K.; Sobolev, Y. I.; Zhang, W. Y.; Zhuang, Q.; Grzybowski, B. A. *Nature* **2020**, 579, 73.
- [98] Zhang, S. Y.; Miao, H.; Zhang, H. M.; Zhou, J. H.; Zhuang, Q.; Zeng, Y. J.; Gao, Z. M.; Yuan, J. Y.; Sun, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22109.
- [99] Tan, L. X.; Ren, S. Y.; Sun, J. K. *J. Solid State Chem.* **2024**, 333, 124605.

(Cheng, B.)