

· 研究论文 ·

离子掺杂调控二维共价有机框架的声电耦合行为 及其对热传导的影响机制

谭子涵 周生洋* 李忠明

(四川大学 材料科学与工程学院 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

摘 要 二维共价有机框架材料(2D-COFs)因其高度有序的晶体孔道结构与可编程的分子设计特性,在气体分离、分子吸附及光催化等功能材料领域展现出广阔的应用前景.然而,相较于其电子与离子输运行为,关于2D-COFs热传导机制的研究仍相对有限.作为典型的有机半导体聚合物材料,2D-COFs的热输运过程在很大程度上受到声电耦合行为的调控.本研究以含联吡啶基团的2D-COFs为模型体系,系统考察了2种具有不同d轨道电子构型的金属离子掺杂对声电耦合行为及热传导性能的影响规律.研究结果表明,掺杂金属离子可通过其不同的d轨道电子排布与有机配体 π 轨道之间产生不同程度的轨道杂化与电子离域,同时作为局域配位锚点有效限制骨架局部声子振动自由度并抑制声电耦合,从而降低晶格振动散射并提升材料的热传导效率.本研究不仅揭示了2D-COFs中电子结构调控热输运行为的内在机制,也为基于分子结构与电子态协同设计优化2D-COFs热传导性能提供了新的研究思路与策略.

关键词 二维共价有机框架;热传导;金属离子掺杂;声电耦合

引用: 谭子涵,周生洋,李忠明.离子掺杂调控二维共价有机框架的声电耦合行为及其对热传导的影响机制.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26179.

Citation: Tan, Z. H.; Zhou, S. Y.; Li, Z. M. Ion-doping-regulated electron-phonon coupling behavior in two-dimensional covalent organic frameworks and its influence on thermal transport mechanisms. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26179.

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)是一类由碳、氢、氧、氮、硼等轻原子通过共价键连接形成的结晶性有机多孔聚合物,具有永久孔隙率和高度有序的结晶结构^[1-3]. 2D-COFs由平面构筑单元通过共价键形成周期性网状结构,层间通过 π - π 堆积维持长程有序性,从而构成晶态多孔材料^[4,5]. 其结构设计遵循拓扑学原理,通过选择具有特定对称性的构筑单元(如 C_2 、 C_3 、 C_4 等)及其组合方式,可以构建不同的拓扑结构.例如, C_3 对称单元与 C_2 对称线性连接体的缩合($C_3 + C_2$)可形成具有典型蜂窝状六边形结构的2D-COFs.近年来,研究者基于拓扑学设

计,并结合“网络化学”理念,合成了大量具有长程有序结构的晶态2D-COFs材料^[6,7]. 通过调控构筑单元的官能团和连接方式,可实现丰富的分子拓扑和晶体结构,为2D-COFs的功能化及性能调控提供了广阔的设计空间.

目前,2D-COFs的应用研究主要集中在气体吸附^[8]、分离^[9]、过滤^[10]以及光催化^[11]等方面,而对其热传导的研究非常有限.近期,已有研究报道了孔径和分子拓扑对2D-COFs热传导行为的影响.例如,2D-COFs表现出显著的各向异性,通过调控孔径或气体吸附可实现热导率的动态切换^[12]. 在2D-COF的典型结构中,气体分子

多孔聚合物专题; 2026-05-26收稿, 2026-07-17录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52503041).

* 通信联系人, E-mail: shengyang.zhou@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26179; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7691

的引入会增强固体-气体散射从而降低面内热导率,但同时能通过分子间辅助碰撞提升热导率,且这种效应受控于临界孔径(约2 nm).研究还表明,通过互穿结构或超分子强化可以显著增强链间相互作用,从而提升整体热导率;在极小孔径限制下,特定衍生物甚至表现出超过15 W/(m·K)的超高全向热导率^[13].此外,通过引入特定官能团进行声子能带工程,可精确调控声子的平均自由程,实现热传导的定向优化^[14].这些结果表明,COFs作为热传导材料展现出巨大的应用潜力^[15].然而,作为典型的有机半导体材料,COFs的热传导不仅受孔径、分子拓扑及声子散射机制调控,其电子结构对声电耦合的影响^[16],以及对于热传输行为的影响仍缺乏系统性的研究.

本研究采用三醛基间苯三酚(Tp)和5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(Bpy)在水溶液中缩合反应得到了 β -酮烯胺键连接的2D-COFs粉末(TpBpy),并利用二价铜离子和二价镍离子与联吡啶形成金属-有机配位相互作用进行掺杂,得到掺杂的TpBpy-Cu与TpBpy-Ni.实验发现,金属离子的引入通过与有机骨架的配位作用调节了体系的共轭程度,从而显著改变材料的电子结构.通过系统考察具有不同d轨道电子构型的金属离子对声电耦合及其热传导性能的调控规律表明,掺杂金属离子通过其d轨道与有机配体 π 轨道配位改变其电子离域程度,以及作为局部锚点对声电耦合和局部声子振动自由度的抑制,有效降低了晶格振动散射,从而提升了材料的热传导效率.热传导性能研究表明,本征TpBpy粉末压片的热导率为1.69 W/(m·K),经掺杂处理后可进一步提高至1.79 W/(m·K).本研究结果表明,通过简单的化学掺杂调控COFs的电子结构,可有效调节其热导率,为二维COFs在热管理材料领域的应用提供了有效的研究策略.

1 实验部分

1.1 主要原料

2,4,6-三甲酰基间苯三酚(Tp)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶(Bpy)由山东科源生化有限公司提供,无水氯化铜(CuCl_2)和氯化镍(NiCl_2)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供.

1.2 样品制备

1.2.1 TpBpy的制备

TpBpy-COF通过水系合成法制备.TpBpy-COF通过水系条件下的缩合反应制备(图1(a)).具体操作如下:将Tp(0.6 mmol, 129 mg)与Bpy(0.9 mmol, 171 mg)各自溶解于醋酸(4 mL)和超纯水(4 mL)的混合溶液中,充分搅拌使其均匀溶解.混合后在室温下反应72 h后,将反应产物以9000 r/min离心分离,并使用超纯水洗涤3次,直至上清液呈澄清状态.所得固体产物在60 °C烘箱中干燥数小时,最终获得橙红色TpBpy-COF粉末.

1.2.2 过渡金属离子掺杂TpBpy

称取50 mg CuCl_2 于离心管中,加入50 mL超纯水,并超声处理10 min以获得均匀分散的1 mg/mL CuCl_2 溶液.随后,将30 mg干燥的TpBpy粉末加入20 mL CuCl_2 溶液中,连续搅拌反应5 h.反应结束后,以9000 r/min离心分离产物,并进行3次洗涤,每次离心15 min后静置5 min,直至沉淀充分沉降.最终,将所得固体在60 °C烘箱中干燥数小时,得到TpBpy-Cu产物.采用相同方法,可制备TpBpy-Ni.

1.2.3 热扩散系数测试样品制备

为满足激光闪射法(LFA)对样品均一性、表面平整度及热接触特性的严格要求,本研究采用多级冷压工艺制备COF薄片样品.具体操作如下:将适量COF粉末均匀填充于直径为12 mm的手动压片机腔中,通过四柱液压机施加20 MPa压力并保压5 min,使粉末充分成型为薄片.取出薄片后,使用数显螺旋测微器沿圆周等角度测量厚度并记录数据.随后,将样品在60 °C真空干燥12 h,以去除吸附水分及残留溶剂,并在薄片正反面均匀喷涂石墨层以降低界面接触热阻.最终,样品在60 °C烘箱中储存6 h,以保障热扩散率测试的准确性.

1.3 测试与表征

1.3.1 结构与形貌表征

X射线衍射(XRD)在DX-2700B(丹东浩元仪器有限公司)仪器上测试,工作电压30 kV、工作电流20 mA条件下进行,步宽角度为0.02°,扫描速度为5 (°)/min,扫描范围为2°~35°(2 θ).扫描电子显微镜(SEM)观察使用Navo NanoSEM450(FEI, 美国)仪器,样品膜平整贴于样台表面,

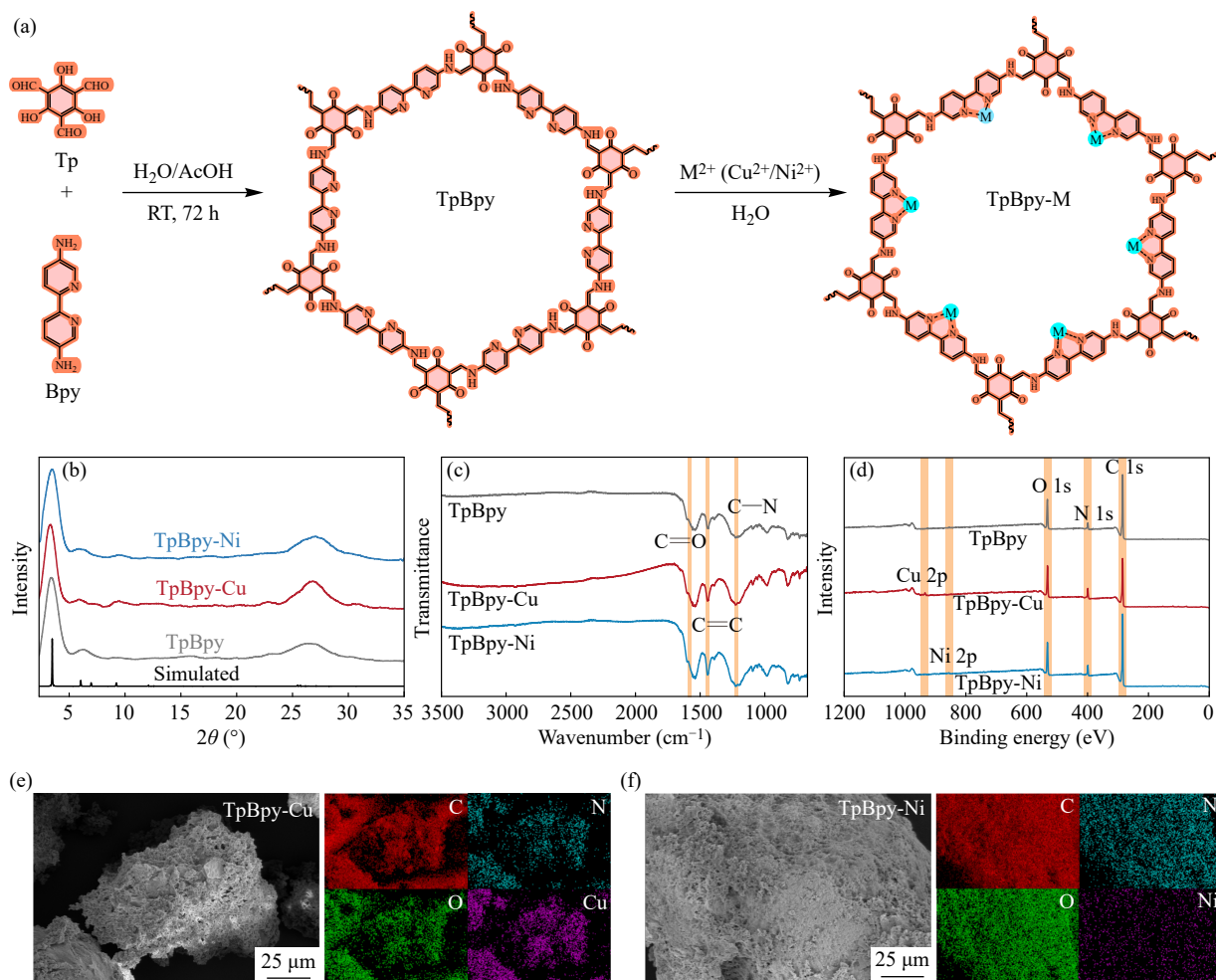


Fig. 1 (a) The schematic illustration of TpBpy and TpBpy-M synthesis; XRD patterns (b), FTIR spectra (c) and XPS full spectra (d) of TpBpy and TpBpy-M; (e, f) SEM of TpBpy-M (M = Cu²⁺, Ni²⁺).

喷金处理后进行成像。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试采用 NICOLET 6700 (Thermo Fisher Scientific, 美国) 仪器, 测试波数范围为 4000~650 cm⁻¹, 增益为 8, 动镜速率为 0.3165 cm/s, 光阑直径 69 μm, 测试结果经自动基线校正后以透射率(%)呈现。X 射线光电子能谱(XPS)数据在 Thermo Scientific K-Alpha (Thermo Fisher Scientific, 美国) 仪器上获得, 光斑尺寸为 400 μm, 灯丝电流 6 mA, 工作电压 12 kV, 全谱扫描通能 150 eV, 步长 1 eV, 窄谱扫描通能 50 eV, 步长 0.1 eV, 实验数据通过 Advantage 软件处理并进行分峰拟合。能量色散 X 射线谱(EDS)分析在 Octane Elect Super (EDAX) 仪器上完成。

1.3.2 光谱表征

紫外-可见 (UV-Vis) 漫反射光谱 (UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy) 在 UV2100 (上海尤尼柯仪器有限公司) 仪器上测量, 测试波长范围

为 200~800 nm。稳态及瞬态近红外显微荧光光谱 (steady-state and time-resolved NIR microfluorescence) 在 Fluorolog-3 (上海束蕴仪器有限公司) 仪器上进行, 激发光波长范围为 240~650 nm, 激发光光栅密度为 1200, 闪耀波长为 500 nm; 发射光谱在最优激发波长条件下测量, 发射光光栅密度为 100, 闪耀波长 450 nm。电子顺磁共振(EPR)测试使用 Bruker EMXplus X-band 仪器, 样品粉末盛装于石英顺磁管中, 测试条件为微波频率 9.86 GHz, 微波功率 2.00 mW。

1.3.3 热传导性能表征

采用 LFA46700B-0282-L 的激光闪射法导热系数测试仪 (由德国耐驰仪器制造有限公司生产), 将预先制得的样品进行 LFA 测试并按照下式处理数据得到热扩散率:

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (1)$$

其中, α 为热扩散系数, 单位为 mm^2/s ; L 为样品厚度, 单位为 mm ; $t_{1/2}$ 为半峰时间, 单位为 s . 部分实验参数: 电压 250~260 V, 脉冲宽度 1400~1500 ns, 检测面积 14 mm^2 , 采样时间 18000 ms.

蓝宝石示差扫描量热法(DSC)是梅特勒托利多厂家生产的 Flash DSC2+ 仪器上测试. 使用已知比热容的蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)作为标准物质, 按照空坩埚扫描(blank), 蓝宝石标准样品扫描(sapphire)和 COFs 样品扫描(sample)的顺序测试. 通过对比样品与蓝宝石的热流信号计算比热容:

$$C_p = \frac{(D_{\text{sample}} - D_{\text{blank}})}{(D_{\text{sapphire}} - D_{\text{blank}})} \times C_{p,\text{sapphire}} \quad (2)$$

其中, D (mW/mg) 为各材料的热流信号, $C_{p,\text{sapphire}}$ 为蓝宝石的比热容, 单位为 $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$.

热导率测试按照以下公式得到:

$$\kappa = \alpha \times \rho \times C_p \quad (3)$$

其中, κ 为热导率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$), α 热扩散系数 (mm^2/s), ρ 密度 (g/cm^3), C_p 比热容 ($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$).

2 结果与讨论

2.1 COFs 及其金属掺杂衍生材料的结构表征

XRD 图谱(图 1(b))显示, 本征 TpBpy 材料具有高度的长程有序性. TpBpy 在 $2\theta=3.3^\circ$ 、 5.9° 和 26.8° 处出现锐利衍射峰, 分别对应(100)、(200)晶面以及二维层间 π - π 堆叠的(001)晶面, 表明 COF 成功形成高度结晶的二维结构. 引入金属离子后, TpBpy-Cu 和 TpBpy-Ni 的衍射峰位及强度均与本征 TpBpy 保持一致, 表明 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 掺杂未引起晶体结构变化, 二维共价骨架及 π - π 层间堆叠保持完整, 晶体的长程有序性未受掺杂过程影响.

如图 1(c)所示, FTIR 光谱显示, TpBpy 的主要化学键特征在金属离子掺杂前后均保持稳定. 原料 Tp 中的 $-\text{CHO}$ 伸缩振动 (1635 cm^{-1}) 及 Bpy 中的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动 (3200 cm^{-1} , 双峰) 在 COF 形成后消失, 同时出现 $\text{C}-\text{N}$ 键振动峰 (1225 cm^{-1}) 及环己三酮 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰 (1558 cm^{-1}), 表明 TpBpy-COF 通过互变异构成功构建了稳定的 β -酮胺结构. 在金属离子掺杂后的 TpBpy-Cu 和 TpBpy-Ni 光谱中, 这些关键吸收峰的位置与强度均未显著变化, 表明 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 的引入并未破坏 COF 的分子化学结构, 相关官能团及整体分子骨架保持完整.

如图 1(d)的 XPS 全谱分析显示, TpBpy-Cu 和 TpBpy-Ni 样品中均出现明显的金属特征峰, 分别对应 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} , 表明金属离子已成功引入 COF 体系. 除金属信号外, 其余元素的谱峰位置与未掺杂 TpBpy 基本一致, 提示在金属掺杂过程中材料的原有化学环境保持稳定, 未发生显著变化.

SEM 图(图 1(e)和 1(f))显示, 本征 TpBpy 由大量小块状或颗粒状单元聚集而成, 表面粗糙且孔隙丰富. EDS 分析进一步表明, Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 在 COF 中分布均匀, 未出现局部富集或团聚, 证明金属离子不仅成功掺杂, 而且在材料体系中高度稳定. 这些结果与 XPS 及 FTIR 分析一致, 表明金属离子的引入未破坏 COF 的微观结构和二维层状骨架, 各官能团保持完整, 同时实现了均匀掺杂.

XPS 高分辨谱进一步揭示了掺杂前后元素的化学环境. TpBpy 的 N 1s 精细谱(图 2(a))在 399.83 和 398.61 eV 处出现双峰, 分别对应 β -酮胺结构中的 $-\text{C}-\text{NH}-\text{C}-$ 键和联吡啶环上的 $-\text{C}=\text{N}-\text{C}-$ 键, 表明 COF 骨架中氮原子的化学环境清晰可辨. 金属离子掺杂后, TpBpy-Cu 和 TpBpy-Ni 的 N 1s 谱图(图 2(b)和 2(c))在保留原有特征峰的同时出现新的峰, 归属于 Cu^{2+} 或 Ni^{2+} 与联吡啶环氮原子的配位作用, 表明金属离子已成功结合至 COF 的配位位点. Cu 2p 谱(图 2(d))显示 Cu 2p_{1/2} 峰位于 954.58 eV, Cu 2p_{3/2} 峰位于 934.78 eV, 进一步确认二价 Cu^{2+} 的存在. TpBpy-Ni 的 Ni 2p 谱(图 2(e))在约 855 eV 处出现二价 Ni^{2+} 特征峰, 表明镍离子同样成功掺杂. 总体而言, XPS 结果不仅证实了 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的引入, 还揭示了金属离子与联吡啶环的配位作用, 并与 FTIR 及 SEM/EDS 表征结果一致, 显示 COF 骨架保持完整且结构稳定, 为后续电子结构和热导性能研究提供了可靠的材料基础.

2.2 离子掺杂对 COF 电子与声子结构的影响

为探究金属掺杂对 COFs 骨架电子结构的调控作用, 对本征 TpBpy 及金属掺杂 COFs 进行了紫外-可见吸收光谱测试(图 3(a)). 本征 TpBpy 在 300~350 与 450~600 nm 范围内呈现 2 组特征吸收带, 分别归属于层间 π - π^* 共轭跃迁以及面内骨架扩展共轭体系的电子跃迁. 引入金属离子后, 吸收峰位置与强度均表现出明显的离子依赖性变

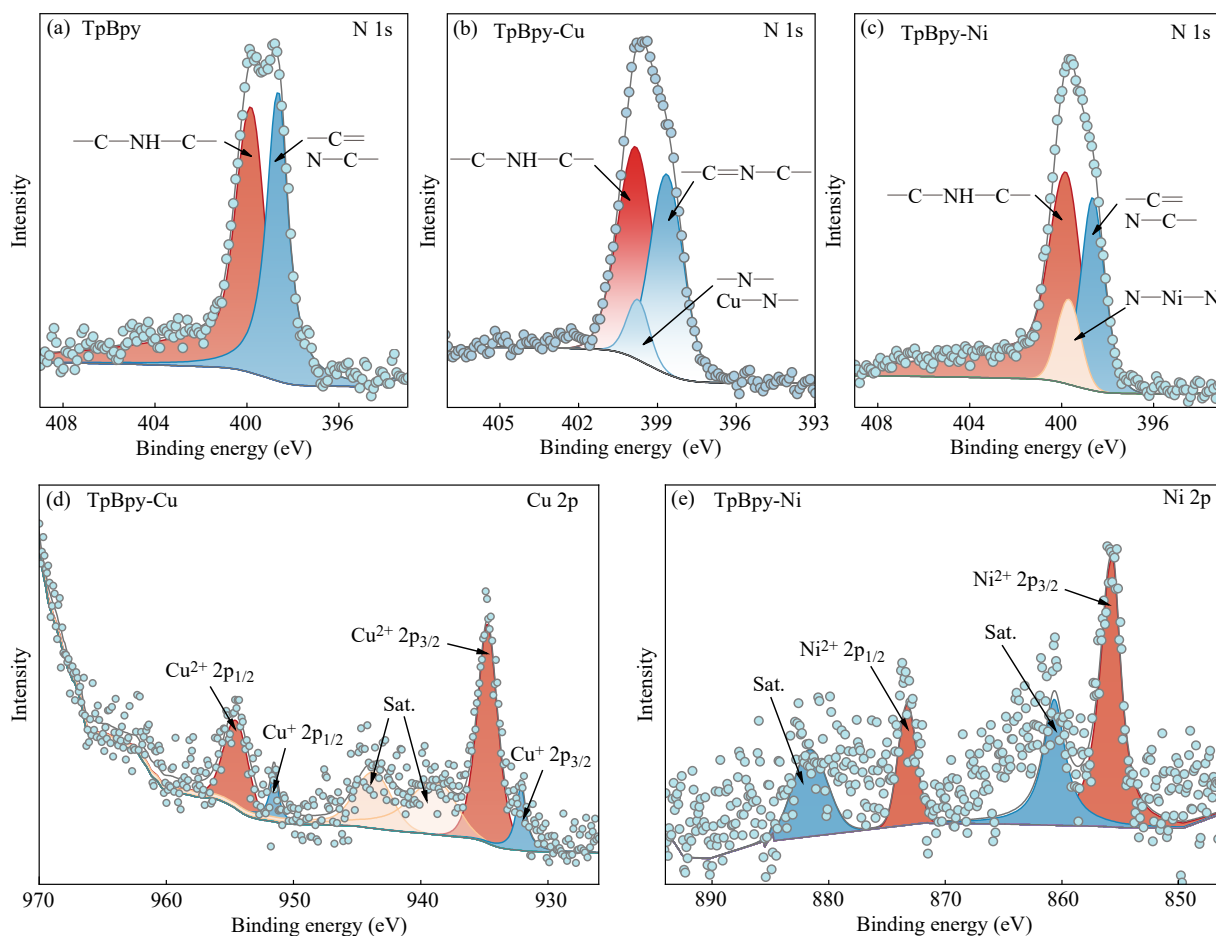


Fig. 2 N 1s XPS spectra of (a) TpBpy, (b) TpBpy-Cu, (c) TpBpy-Ni; (d) Cu 2p region of TpBpy-Cu; (e) Ni 2p of TpBpy-Ni.

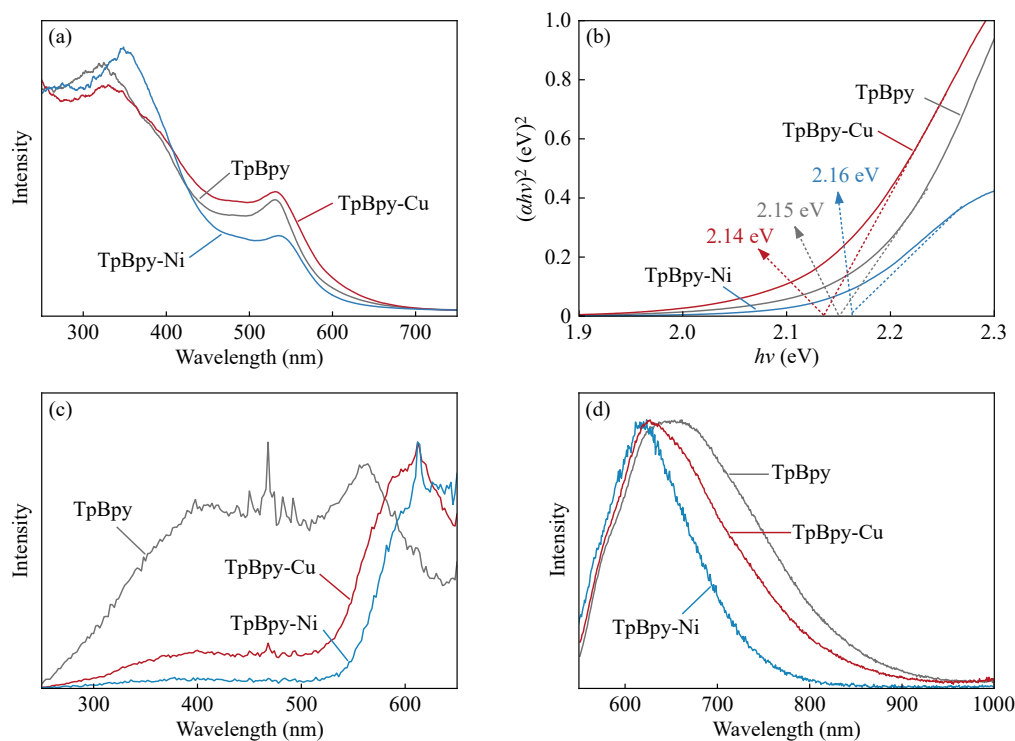


Fig. 3 (a) UV-Vis DRS spectra, (b) Tauc curves, (c) excitation spectra, and (d) emission spectra of TpBpy, TpBpy-Cu and TpBpy-Ni.

化. 其中, TpBpy-Cu 的层间跃迁吸收峰发生红移, 而 TpBpy-Ni 则表现出更大的红移, 表明 Ni^{2+} 对骨架电子离域程度的调控更为明显. 同时, TpBpy-Cu 的面内跃迁吸收峰强度增强, 而 TpBpy-Ni 的对应吸收峰减弱, 说明 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 对 TpBpy 骨架不同维度共轭电子结构具有差异化调控作用.

依据直接带隙 Tauc 方程进行拟合分析:

$$(ah\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (4)$$

式中, 吸收系数 α 用吸光度 A 代替(无量纲)进行 Tauc 拟合; h 为普朗克常数($h=4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$); ν 为光子频率, 单位为 Hz; n 为电子跃迁特征指数(直接带隙取 $n=2$); C 为与材料相关的常数; E_g 为光学带隙(eV). 计算结果显示, 本征 TpBpy 的光学带隙 E_g 为 2.15 eV, 而 TpBpy-Cu 与 TpBpy-Ni 的光学带隙分别为 2.14 和 2.16 eV (图 3(b)), 表明不同金属离子的配位作用对 COFs 骨架电子结构产生了差异化调控. 金属离子通过与联吡啶 N 原子的 σ 配位作用, 改变局域电子云分布, 并进一步影响骨架共轭体系中的电子离域程度, 从而导致能带结构的微调. 总体而言, Cu^{2+} 掺杂后表现出轻微的带隙缩小与吸收边红移, 而 Ni^{2+} 掺杂则表现出带隙略微增大及吸收边蓝移, 说明 2 种金属离子对 TpBpy 共轭体系的电子调控方式存在明显差异. 其中, Cu^{2+} 的引入有利于增强骨架中的电子离域效应, 从而促进 π 共轭体系的延伸并降低电子跃迁所需能量, 因此表现为红移及带隙减小. 相比之下, Ni^{2+} 配位后更容易引起局域电子分布的束缚效应, 使共轭体系中的电子离域程度略有降低, 从而导致吸收边蓝移及带隙增大. 这种差异与 2 种金属离子不同的电子构型及配位场作用密切相关. Cu^{2+} (d^9 构型)由于存在更明显的轨道畸变与电子耦合作用, 其对骨架电子态的扰动更容易促进电子离域; 而 Ni^{2+} (d^8 构型)则倾向于形成相对稳定的配位环境, 对 π 电子体系的离域促进作用较弱. XPS 结果进一步验证了上述电子结构调控机制. 如图 2(a)~2(c)所示, 离子掺杂后, TpBpy-Cu 与 TpBpy-Ni 中联吡啶氮的 $-\text{C}=\text{N}-\text{C}-$ 特征峰结合能分别升高至 398.65 和 398.67 eV. 结合能升高表明 N 原子周围电子云密度降低, 说明在 σ 配位过程中, 联吡啶 N 原子向金属中心提供孤对电子, 导致局域电子环境发生改变. 该结果表明金属离子与 TpBpy 骨

架之间存在有效的电子耦合作用, 并与紫外-可见吸收谱中观察到的带隙变化和吸收边移动趋势相一致.

为进一步揭示金属离子掺杂对 TpBpy 电子结构的影响, 对其激发光谱进行了系统分析(图 3(c)). 纯 TpBpy 在约 400 与 550 nm 处呈现 2 个明显的激发特征峰, 分别对应层间 π - π 堆积相关的高能激发态以及面内扩展共轭体系中的低能离域激发态. 引入 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 后, 400 nm 处激发峰强度显著减弱, 而 550 nm 处激发峰则发生明显红移, 表明金属配位对 COF 骨架中的电子态分布与光电耦合行为产生了重要影响. 从电子结构角度分析, 联吡啶位点与金属离子形成 σ 配位后, 局域电子云重新分布, 改变了层间与面内电子态之间的耦合关系. 其中, 400 nm 激发峰的减弱说明层间 π 轨道重叠相关的高能激发过程受到抑制. 这可能源于金属离子引入后诱导的局域晶格畸变, 从而削弱层间电子离域与轨道耦合强度. 与此同时, 金属中心未充满的 d 轨道能够增强载流子与晶格振动之间的相互作用, 使高能激发态更容易通过非辐射弛豫耗散能量, 因此层间激发对应的激发效率明显下降.

相比之下, 550 nm 激发峰的红移表明低能激发态被进一步稳定化, 即电子跃迁所需能量降低. 这一现象可归因于金属配位后面内 π 共轭体系中的光电耦合增强. 一方面, 金属离子与联吡啶 N 原子之间的轨道杂化提高了骨架中电子波函数的离域程度, 使电子在面内共轭路径中的迁移更加连续; 另一方面, 局域晶格振动会对电子态产生动态调制, 从而降低激发态能量并增强低能电荷转移特征. 因此, 体系中逐渐形成具有更强电子-晶格耦合特征的低能离域激发态, 最终表现为 550 nm 激发峰向长波方向移动.

此外, Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 不同的电子构型也会影响光电耦合强度. 相比之下, Cu^{2+} (d^9) 由于 Jahn-Teller 畸变效应更强, 虽然能够显著扰动局域电子态, 但同时也会引入更强的局域结构畸变与动态无序. 这种局域畸变会在一定程度上破坏面内共轭路径的连续性, 并增强激发态局域化倾向, 从而限制低能离域激发态进一步稳定. 因此, Cu^{2+} 体系虽然同样表现出红移, 但其幅度弱于 Ni^{2+} 掺杂体系.

上述结果表明, 金属离子对二维 COF 光激

发行为的调控不仅取决于金属中心本身的电子结构，还与其诱导的晶格振动模式及声电耦合方式密切相关。其中， Ni^{2+} 更倾向于促进面内离域化与低能激发态稳定，而 Cu^{2+} 则更容易诱导局域化电子态与结构无序，从而导致二者在激发光谱中的红移行为存在明显差异。金属离子配位不仅改变了TpBpy骨架中的电子离域行为，同时还改变了电子态与局域晶格振动之间的相互作用方式。

发射光谱反映了电子由激发态跃迁回基态过程中以光子形式释放能量的辐射复合行为(图3(d))。在相同激发条件(535 nm)下，TpBpy-Cu与TpBpy-Ni的发射峰分别蓝移至627和618 nm，同时掺杂后COFs的发射半高全宽(full width at half maximum, FWHM)明显变窄，表明金属离子配位后体系的激发态能级分布更加集中，局域无序度有所降低。相比于本征TpBpy，TpBpy-Cu与TpBpy-Ni均表现出更小的斯托克斯位移，说明激发态电子在弛豫过程中经历的非辐射能量损失显著减少。未掺杂TpBpy中，由于二维共轭骨架之间存在较强的层间电子-晶格相互作用，光激发后电子会诱导局域骨架振动及构型弛豫，从而形成明显的声电耦合效应。在这一过程中，激发态与基态之间存在较大的构型重组能，导致电子在辐射跃迁前首先通过声子散射耗散部分能量，因此表现出较大的斯托克斯位移。激发态弛豫能量 ΔE 可由下式计算^[17]：

$$\Delta E = E_{\text{ex}} - E_{\text{em}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{ex}}} - \frac{hc}{\lambda_{\text{em}}} \quad (5)$$

式中， ΔE 为激发态弛豫能量，单位为eV； E_{ex} 和 E_{em} 分别为激发能量和发射能(eV)； h 为普朗克常数($\text{eV}\cdot\text{s}$)； c 为真空中的光速($c=2.998\times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)； λ_{ex} 和 λ_{em} 分别为激发波长和发射波长，单位为nm。

根据实验数据计算可得，TpBpy面内扩展共轭体系对应的弛豫能量约为0.36 eV，说明激发态电子在返回基态前经历了较强的非辐射弛豫过程。依据Franck-Condon原理，电子跃迁速率快于晶格响应速度，受激电子在激发初期处于非平衡振动态，随后通过与高频晶格振动(声子)的耦合逐渐弛豫至稳定激发态，因此部分激子能量以非辐射形式转化为晶格热能。较大的弛豫能量表明TpBpy中存在较强的层间声电耦合作用以及较明显的激发态构型重组。

相比之下，金属离子掺杂后，TpBpy-Cu与TpBpy-Ni的非辐射弛豫能量分别降低至0.05和0.02 eV，说明金属配位显著抑制了层间激发态弛豫过程中的能量耗散行为。这主要归因于联吡啶位点与金属中心形成配位后，骨架局域电子云重新分布，并增强了面内 π 共轭路径的刚性及电子离域程度，从而减弱激发态诱导的局域晶格畸变。与此同时，更高的骨架刚性限制了电子跃迁过程中声子辅助构型弛豫的发生，使激发态与基态之间的势能面差异减小，因此斯托克斯位移明显降低。半峰宽变窄也进一步表明，金属离子配位后体系中的振动态分布更加均一，激发态能量离散程度降低。

值得注意的是，TpBpy-Ni表现出比TpBpy-Cu更低的弛豫能量，说明 Ni^{2+} 配位后对激发态构型稳定化作用更强。这可能与 Ni^{2+} (d^8)形成的配位环境更稳定、对二维骨架平面性的保持更有利有关；而 Cu^{2+} (d^9)由于Jahn-Teller畸变效应，仍会引入一定程度的局域动态结构涨落，因此其声电耦合抑制作用相对较弱。综合来看，金属离子配位不仅调控了TpBpy骨架中的电子离域行为，还显著改变了电子与晶格振动之间的耦合方式。 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 掺杂均有效降低了激发态非辐射弛豫损耗，削弱了声电耦合强度，并促进了激发态载流子的稳定传输。其中， Ni^{2+} 由于能够更有效地维持骨架平面共轭与抑制局域结构畸变，因此表现出更弱的声子散射效应与更优的声电耦合调控能力。这表明，通过金属配位调控二维COFs中的电子-声子相互作用，是优化其光电输运与能量转换行为的重要策略。

EPR测试从电子自旋态角度进一步验证了金属离子配位对TpBpy电子结构及声电耦合行为的调控作用。如图4所示，本征TpBpy在3514 G处

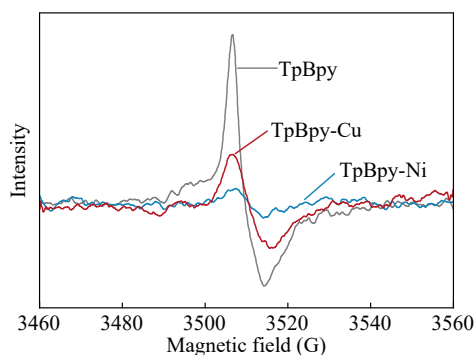


Fig. 4 EPR spectra of TpBpy, TpBpy-Cu, and TpBpy-Ni.

($g=2.013$)呈现明显的单一尖锐信号,通常归属于共轭骨架中离域未成对电子所形成的有机自由基态,说明TpBpy骨架中存在较强的 π 电子离域特征.引入 Cu^{2+} 与 Ni^{2+} 后,有机自由基信号明显减弱,其中TpBpy-Ni的信号衰减更为显著,表明金属离子配位后骨架中的离域电子态受到抑制,电子云分布趋于局域化.该结果与前述发射光谱中观察到的斯托克斯位移减小及弛豫能降低的趋势一致,说明金属配位显著改变了体系中的电子-晶格相互作用方式.结合Huang-Rhys因子的近似关系^[18]:

$$\Delta E \approx S \times \hbar \omega_{\text{ph}} \quad (6)$$

其中, ΔE 为激发态弛豫能量(eV), S 为Huang-Rhys因子, $\hbar \omega_{\text{ph}}$ 为声子能量.实验结果表明,金属掺杂后斯托克斯位移及非辐射弛豫能量显著减小,说明体系中的Huang-Rhys因子明显下降,即电子跃迁过程中晶格振动参与程度降低,反映出声电耦合强度得到有效抑制.这一现象主要来源于金属离子配位后骨架构型刚性的提高.联吡啶N原子与金属中心形成 σ 配位后,局域结构被进一步固定,限制了联吡啶单元的旋转、扭转及面外振动自由度,从而减小电子跃迁过程中激发态与基态之间的构型重组幅度 ΔQ .根据Huang-Rhys理论,声电耦合强度满足 $S \propto (\Delta Q)^2$,因此构型弛豫减弱会直接导致 S 值下降,最终表现为斯托克斯位移及弛豫能量明显减小.

与此同时,金属离子的引入还改变了骨架中电子的空间分布.配位形成的局域静电场以及金属-配体之间的轨道相互作用,使部分离域 π 电子趋于局域化,从而降低电子波函数对长程晶格振动的敏感性.相比于高度离域的 π 电子态,局域化电子态与低频骨架振动模式之间的耦合通常更弱,因此能够有效抑制声子参与的能量耗散过程.

EPR结果进一步支持了上述分析.本征TpBpy中较强的自由基信号表明体系中存在较多离域未成对电子,而金属离子掺杂后自由基信号减弱,说明部分离域电子参与了金属-配体轨道耦合,降低了自由基态浓度.其中, Ni^{2+} 掺杂体系表现出更弱的EPR信号,说明 Ni^{2+} 更容易诱导电子态局域化,并更有效地限制电子跃迁过程中晶格重组,因此其声电耦合抑制作用强于 Cu^{2+} .相比之下, Cu^{2+} 由于存在较强的Jahn-Teller畸变

效应,局域结构动态无序相对更明显,因此其对声电耦合的削弱程度相对较弱.

综合来看,金属离子配位通过提高骨架构型刚性、减小电子跃迁诱导的构型重组以及增强电子态局域化等方式,有效削弱了TpBpy中的声电耦合强度,降低了声子参与的非辐射能量耗散过程.其中, Ni^{2+} 由于更有利于维持局域配位结构稳定性,因此表现出更显著的声电耦合抑制效应.

2.3 离子掺杂对热导率的影响

采用激光闪射法(LFA)结合示差扫描量热法(DSC),系统表征了本征及离子掺杂TpBpy的热输运性能.测试得到本征TpBpy的面内热导率 $\kappa_{\text{IN}}=1.69 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面外热导率 $\kappa_{\text{VR}}=0.15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (图5(a)和5(b)).金属离子掺杂后,材料热导率整体提升.如图5(a)和5(b)所示,TpBpy-Cu与TpBpy-Ni的面内热导率分别提高至1.76和1.79 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面外热导率分别提升至0.17和0.18 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.依据固体声子输运理论^[19]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \times v_g \times l \quad (7)$$

其中, C_V 为晶格热容($\text{J}/(\text{m}^3\cdot\text{K})$), v_g 为声子群速

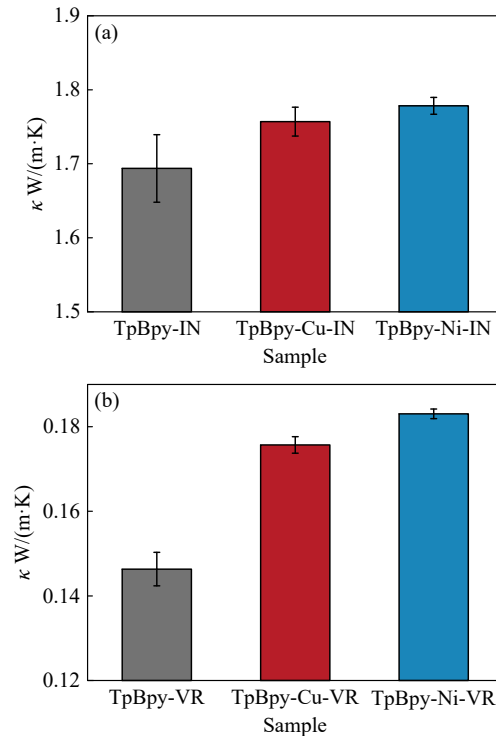


Fig. 5 (a) In-plane thermal conductivity of TpBpy-IN, TpBpy-Cu-IN and TpBpy-Ni-IN; (b) Cross-plane thermal conductivity of TpBpy-VR, TpBpy-Cu-VR and TpBpy-Ni-VR.

度(m/s), l 为声子平均自由程(m). 结合晶格热容与比热容之间的关系:

$$C_V = \rho \times C_p \times (1 - \gamma\alpha T) \quad (8)$$

其中, ρ 是密度(g/cm³), γ 是格林艾森常数, α 是体膨胀系数, T 是温度(K). 对于室温下的刚性COF材料, $\gamma\alpha T$ 通常远小于1. 因此, 在晶格热容和声子群速度变化不大的前提下, 热导率的变化主要取决于声子平均自由程 l 的调控.

结合前述光谱结果可以发现, 本征TpBpy中存在较强的层间共轭相关声电耦合作用. 二维COF层间的 π - π 堆积不仅提供了电子离域通道, 同时也会增强离域 π 电子与低频层间振动模式之间的相互作用. 当声子传播时, 层间离域电子云的动态涨落会对晶格振动产生扰动, 从而增强电子-声子散射过程, 尤其是在层间共轭区域, 该散射成为限制声子平均自由程的重要因素. 因此, 本征TpBpy较低的热导率本质上与强层间共轭声电耦合密切相关.

金属离子掺杂后, 联吡啶位点与金属中心形成 σ 配位, 改变了层间离域电子云分布, 并削弱了层间 π 电子的长程离域程度. 与此同时, 配位作用提高了局域骨架刚性, 限制了层间低频振动模式的动态涨落. 前述斯托克斯位移减小、Huang-Rhys因子降低以及EPR自由基信号减弱均表明, 体系中的声电耦合作用受到抑制, 尤其是层间共轭相关的声电散射明显减弱. 电子对声子的散射概率降低后, 声子传播时的损耗减少, 从而延长了声子平均自由程 l , 最终促进了热导率的提升.

其中, TpBpy-Ni表现出更高的热导率增幅, 说明Ni²⁺对层间声电耦合的抑制作用更为明显. 这可能与Ni²⁺形成的配位环境更稳定、更有利于维持层间堆积有序性有关, 因此能够进一步降低层间动态无序与声子散射损耗. 相比之下, Cu²⁺由于Jahn-Teller畸变效应更明显, 局域结构动态涨落相对更强, 因此其对层间声电耦合的削弱程度略低于Ni²⁺. 综合来看, 金属离子配位通过调

控层间共轭电子态与低频晶格振动之间的相互作用, 有效削弱了二维COFs中的层间声电耦合, 降低了声子传播过程中的散射损耗, 从而提升了材料的热输运性能.

3 结论

通过Cu²⁺与Ni²⁺对二维TpBpy COF进行配位调控, 系统研究了金属离子对其电子结构、声电耦合行为及热输运性能的影响机制. 光谱结果表明, 金属离子配位后, TpBpy的激发与发射行为均发生明显变化, 表现为层间相关激发峰减弱、低能激发峰红移以及斯托克斯位移显著降低, 说明金属配位有效调控了骨架中的电子离域行为与电子-晶格相互作用. 结合Huang-Rhys分析与EPR结果可知, σ 配位作用提高了骨架局域构型刚性, 减弱了层间离域 π 电子与低频晶格振动之间的耦合, 从而有效抑制了层间共轭相关的电子-声子散射过程. 其中, Ni²⁺由于能够形成更加稳定的配位环境, 对声电耦合的削弱作用较Cu²⁺更为显著.

热输运测试进一步表明, TpBpy及其金属掺杂体系均表现出明显的热输运各向异性, 而金属离子掺杂后面内与面外热导率均得到提升. 结合声子输运理论分析可知, 声电耦合减弱后, 层间声子散射损耗降低, 声子平均自由程得到延长, 最终促进了二维COFs中的热输运行为. 该结果表明, 层间共轭相关声电耦合是影响二维COFs热输运的重要因素, 而金属配位能够作为一种有效策略实现对其调控.

本研究揭示了金属离子配位调控二维COFs中层间声电耦合及热输运行为的内在关联, 为理解有机多孔晶体中的声子输运机制提供了新的视角. 未来, 可进一步结合超快光谱、低温热输运及理论计算等手段, 深入揭示二维COFs中电子态、晶格振动与热输运之间的耦合关系, 并探索其在热管理、热电转换及光电器件等领域中的应用潜力.

REFERENCES

- 1 Feng, X.; Ding, X. S.; Jiang, D. L. Covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 6010.
- 2 Liu, R. Y.; Tan, K. T.; Gong, Y. F.; Chen, Y. Z.; Li, Z. E.; Xie, S. L.; He, T.; Lu, Z.; Yang, H.; Jiang, D. L. Covalent organic frameworks: an ideal platform for designing ordered materials and advanced applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(1), 120-242.

- 3 Geng, K. Y.; He, T.; Liu, R. Y.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z. P.; Tao, S. S.; Gong, Y. F.; Jiang, Q. H.; Jiang, D. L. Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(16), 8814–8933.
- 4 Ding, S. Y.; Wang, W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(2), 548–568.
- 5 Waller, P. J.; Gándara, F.; Yaghi, O. M. Chemistry of covalent organic frameworks. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48(12), 3053–3063.
- 6 Qian, C.; Zhao, X. Two-dimensional heteropore covalent organic frameworks: from construction to functions. *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(8), 1192–1209.
- 7 Jiang, D. L.; Tan, V. G. W.; Gong, Y. F.; Shao, H. P.; Mu, X. Y.; Luo, Z. L.; He, S. Y. Semiconducting covalent organic frameworks. *Chem. Rev.*, **2025**, 125(13), 6203–6308.
- 8 Jiang, Y. J.; Ren, J. Y.; Yuan, Y. W.; Keshita, B. E.; Zhang, Y. B.; Guan, X. Y.; He, Y. B.; Zhao, D.; Chen, B. L. Covalent organic frameworks for gas storage and separation. *Chem. Soc. Rev.*, **2026**, 55(8), 4522–4584.
- 9 Bai, W. X.; Wang, J.; Ying, Y. P.; Liu, D. H.; Yang, Q. Y. Two-dimensional covalent organic framework membranes for molecular and ion separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(11), 5782–5804.
- 10 Jia, T. Q.; Zheng, Z.; Hou, L. L.; Li, Z. X.; Ma, X. Q.; An, X. R.; Zhan, X. Rational design and synergistic optimization of 2D COF nanofiltration membranes: a review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, 13(6), 120507.
- 11 Dong, H. J.; Qu, C. H.; Li, C. M.; Hu, B.; Li, X.; Liang, G. J.; Jiang, J. Z. Recent advances of covalent organic frameworks-based photocatalysts: principles, designs, and applications. *Chinese J. Catal.*, **2025**, 70, 142–206.
- 12 Rahman, M. A.; Dionne, C. J.; Giri, A. Pore size dictates anisotropic thermal conductivity of two-dimensional covalent organic frameworks with adsorbed gases. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(18), 21687–21695.
- 13 Thakur, S.; Giri, A. Supramolecular reinforcement drastically enhances thermal conductivity of interpenetrated covalent organic frameworks. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(35), 18660–18667.
- 14 Rahman, M. A.; Thakur, S.; Hopkins, P. E.; Giri, A. Engineering the electronic and thermal properties of two-dimensional covalent organic frameworks. *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(23), 11157–11166.
- 15 Kwon, J.; Ma, H.; Giri, A.; Hopkins, P. E.; Shustova, N. B.; Tian, Z. T. Thermal conductivity of covalent-organic frameworks. *ACS Nano*, **2023**, 17(16), 15222–15230.
- 16 Zhang, Y. L.; Dai, Z. X.; Tan, Z. H.; Yang, H. L.; Xu, C.; Zhou, S. Y.; Li, Z. M. Unveiling the electron-phonon coupling anisotropy in 2D covalent organic frameworks. *Chem. Sci.*, **2026**, 17(7), 3708–3718.
- 17 Niehues, I.; Marauhn, P.; Deilmann, T.; Wigger, D.; Schmidt, R.; Arora, A.; Michaelis de Vasconcellos, S.; Rohlffing, M.; Bratschitsch, R. Strain tuning of the Stokes shift in atomically thin semiconductors. *Nanoscale*, **2020**, 12(40), 20786–20796.
- 18 Huang, K.; Rhys, A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in *F*-centres. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci.*, **1950**, 204(1078), 406–423.
- 19 Callaway, J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.*, **1959**, 113, 1046–1051.

Research Article

Ion-doping-regulated Electron-phonon Coupling Behavior in Two-dimensional Covalent Organic Frameworks and Its Influence on Thermal Transport Mechanisms

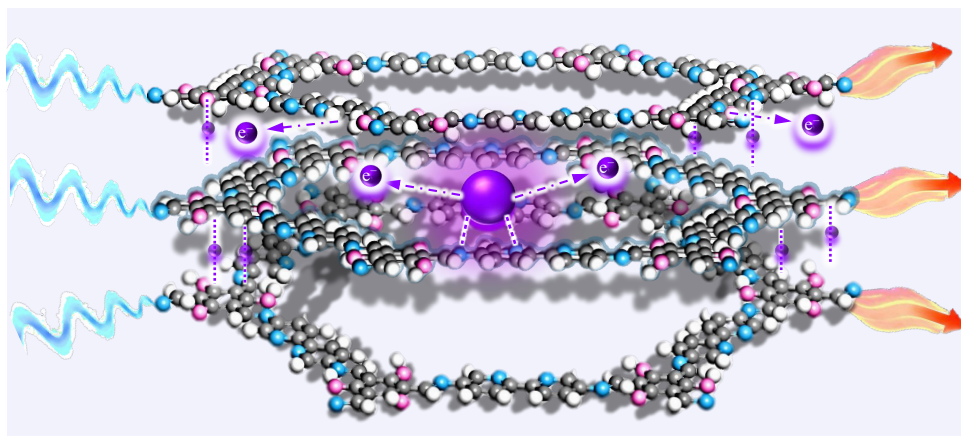
Zi-han Tan, Sheng-yang Zhou*, Zhong-ming Li

(State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Two-dimensional covalent organic frameworks (2D-COFs), featuring highly ordered crystalline porous architectures and tailorable molecular structures, have attracted considerable attention in gas separation, molecular adsorption, photocatalysis, and energy conversion. Despite extensive studies on their electronic and ionic transport properties, the thermal transport behavior of 2D-COFs remains insufficiently understood. As a

* Corresponding author: Sheng-yang Zhou, E-mail: shengyang.zhou@scu.edu.cn

class of organic semiconducting porous polymers, the thermal conductivity of 2D-COFs is strongly correlated with their electronic structures and phonon transport characteristics, in which electron-phonon coupling plays a crucial role in governing lattice thermal transport. In this work, bipyridine-containing 2D-COFs were employed as model systems to systematically investigate the influence of metal-ion doping with distinct d-orbital electronic configurations on electron-phonon coupling behavior and thermal transport properties. The results demonstrated that the introduced metal ions could effectively modulate the local electronic states and electron delocalization through orbital hybridization between the metal d orbitals and the π -conjugated framework of the COFs. Meanwhile, the coordinated metal centers acted as localized anchoring sites that restrict local vibrational degrees of freedom of the framework, thereby suppressing electron-phonon coupling strength and reducing phonon scattering arising from low-frequency lattice vibrations. Consequently, enhanced lattice thermal transport and increased thermal conductivity were achieved. Furthermore, the differences in d-orbital electronic configurations were found to induce distinct orbital coupling strengths and charge delocalization behaviors, which critically determined the electron-phonon coupling characteristics and phonon transport efficiency. This study elucidates the intrinsic relationship between electronic structure modulation and phonon transport in ion-doped 2D-COFs, providing new insights into thermal transport mechanisms in crystalline organic porous materials. The findings further establish an effective strategy for optimizing the thermal transport performance of 2D-COFs through synergistic regulation of molecular structure and electronic states.



Keywords Two-dimensional covalent organic frameworks; Thermal transport; Metal-ion doping; Electron-phonon coupling; Phonon transport