

特约专栏

# 能源环境用富氮共轭微孔聚合物材料研究进展

滕砺宽<sup>1</sup>, 刘永盛<sup>1</sup>, 吕 伟<sup>1</sup>, 吴子豹<sup>2</sup>, 廖耀祖<sup>1</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

(2. 南通斐腾新材料科技有限公司, 南通 226334)

**摘 要:** 共轭微孔聚合物 (conjugated microporous polymers, CMPs) 是一类由刚性芳香结构单元组成、自具微孔结构、具有三维网络骨架的有机多孔材料, 具有稳定的多孔性和半导体特征, 在电化学和热能存储、氢能转化、CO<sub>2</sub> 捕获和存储、污染物吸附和分离纯化等能源环境领域有着重要应用。其中, 富氮共轭微孔聚合物因富含极性氮原子, 具有强吸附位点和富电子结构, 拥有独特的氧化还原电化学活性和一定的润湿性, 显现出独特的应用优势。系统概述了富氮共轭微孔聚合物的制备及其在能源环境领域的应用研究进展, 分析了各种制备方法的优缺点以及应用方面存在的主要问题, 并指出了富氮共轭微孔聚合物材料未来的发展方向——开发绿色、廉价的合成新方法以及相关高性能膜或块体材料的制备新路径等。

**关键词:** 有机多孔材料; 富氮共轭微孔聚合物; 制备方法; 能源存储与转化; 污染物吸附分离

**中图分类号:** TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0645-14

## Research Progress in Preparation of Nitrogen-Rich Conjugated Microporous Polymers for Energy and Environmental Applications

TENG Likuan<sup>1</sup>, LIU Yongsheng<sup>1</sup>, LYU Wei<sup>1</sup>, WU Zibao<sup>2</sup>, LIAO Yaozu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Modification of Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

(2. Nantong Feiteng New Materials Technology Co., Ltd., Nantong 226334, China)

**Abstract:** Conjugated microporous polymers (CMPs) are a class of porous polymers with three-dimensional network skeleton and microporous structure, which consist of rigid aromatic structural units. Owing to their characteristics of stable porosity and semiconductor, they have shown significant potentials in the applications of energy and environmental areas such as electrochemical and thermal energy storage, hydrogen energy conversion, the capture and storage of CO<sub>2</sub> and the adsorption, separation and purification of pollutants. Among these CMPs, nitrogen-rich conjugated microporous polymers (NCMPs) possess extra adsorption active sites and electrons and therefore show the unique redox electrochemical activity and wettability because of their plentiful polar N atoms, endowing NCMPs with excellent performance in energy and environmental applications. In this review, the research progress in preparation of NCMPs for energy and environmental applications is summarized. The merits and demerits of these preparation methods are analyzed. The main problems existing in the preparation methods and their applications are summarized. The future development directions including developing new, green and cost-efficient synthetic method and new routes of high-performance membrane and bulk materials of NCMPs are finally proposed.

**Key words:** organic porous materials; nitrogen-rich conjugated microporous polymers; preparation method; energy storage and conversion; adsorption and separation of pollutants

收稿日期: 2021-04-01 修回日期: 2021-06-09

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (52073046, 51873036, 51673039, 52103106); 教育部长江学者奖励计划青年项目 (Q2019152); 上海市曙光人才计划项目 (19SG28); 上海市自然科学基金项目 (19D3859); 中央高校基本科研业务资助项目 (2232019A3-01, 2232020D-08)

**第一作者:** 滕砺宽, 男, 1998 年生, 硕士研究生

刘永盛, 男, 1998 年生, 硕士研究生

**通讯作者:** 吕 伟, 女, 1989 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: wlyu@dh. edu. cn

廖耀祖, 男, 1982 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: yzliao@dh. edu. cn

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 202104005

## 1 前 言

多孔材料如沸石、金属有机框架、共价有机骨架、

有机多孔聚合物等已广泛应用于能源存储与转化和污染物分离与吸附等能源环境领域。其中,有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)由轻质元素组成,具有化学和热稳定性良好、比表面积高、孔隙率高、骨架密度低、分子可设计和易于功能化等优点。随着能源短缺和环境污染问题日益严重,设计合成性能优异的有机多孔聚合物材料成为当下的研究热点<sup>[1]</sup>。

共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)作为一种新型有机多孔聚合物材料,是一类由 $\pi$ - $\pi$ 键连接的刚性芳香结构单元组成,自具微孔结构的三维骨架材料<sup>[2]</sup>。CMPs首次被报道于2007年,Cooper课题组<sup>[3]</sup>通过Sonogashira偶联反应将芳香炔烃和芳香卤化物连接起来,进而制得共轭微孔聚乙炔撑芳基(PAEs)网络结构,其比表面积高达 $834\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。随后,一系列不同网络结构和性能的CMPs被陆续合成出来。其中,芳香环和共价键为CMPs骨架提供刚性和方向性,可防止微孔结构坍塌,赋予聚合物优异的热稳定性和化学稳定性;而共轭结构可为CMPs提供半导体特性<sup>[4]</sup>,以上特性使得CMPs在电、热能源存储、氢能转化、 $\text{CO}_2$ 捕获和存储、环境污染吸附和分离纯化等能源环境领域具有巨大的应用潜力<sup>[5]</sup>。

通过向聚合物本体引入极性官能团或者杂原子可使CMPs进一步功能化。如引入氮原子,不仅能为CMPs提供额外的吸附活性位点、金属键合位点,并且这些氮原子中心还可以提供额外电子,使CMPs具有独特的氧化还原性和一定的润湿性,使其在能源环境相关领域中显现出更为优异的性能。本文旨在对能源环境用富氮共轭微孔聚合物的制备方法和应用进行系统归纳,并对目前该研究领域存在的问题进行分析和展望。

## 2 富氮共轭微孔聚合物的制备方法

因绝大多数具有共轭结构的单体都可作为CMPs的构筑单元,因此CMPs在结构单元的选择性上具有高度灵活性,从而具有很强的分子设计性。通常,富氮CMPs的制备方法主要分为含氮原子共轭结构单元的C—C偶联反应(如Suzuki, Sonogashira, Yamamoto偶联反应)、直接以胺基为聚合反应位点的C—N偶联反应(如席夫碱缩合反应、Buchwald-Hartwig偶联反应)以及其它种类的反应(如Chichibabin吡啶合成反应、氧化聚合反应、氰基环化反应)等。

### 2.1 含氮共轭结构的C—C偶联反应(Suzuki, Sonogashira, Yamamoto偶联反应)

Suzuki和Sonogashira偶联反应是在钯催化作用下,卤代芳烃分别与硼酸芳烃或端炔芳烃进行C—C键合的

偶联反应。合理设计富氮共轭单体拓扑结构是构筑高性能富氮CMPs的关键。Jiang等设计合成具有类似化学组成,但构型和刚性不同的两种富氮型单体:2,2'-二氨基-3,3',5,5'-四溴联苯(单体1)和2,4,7,9-四溴苯并[C]噻吩(单体2),采用Suzuki和Sonogashira偶联聚合得到二氨基CMPs(DA-CMPs)和偶氮基CMPs(Azo-CMPs)的系列富氮型CMPs(图1)。研究表明,单体1中侧链的胺基占据了部分孔道致使最终聚合物的比表面积降低,而由单体2聚合所得的刚性偶氮基CMPs具有较高的比表面积( $1146\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。此外,胺基和偶氮基的引入都有效地增加了孔道与 $\text{CO}_2$ 的亲合力,而增加单体的刚性可以提高聚合物的比表面积,两者协同作用后使聚合物的气体吸附能力提高<sup>[6]</sup>。

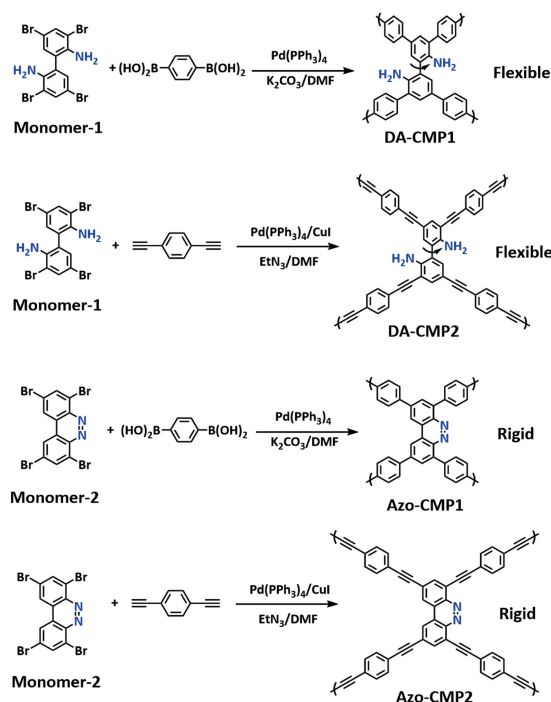
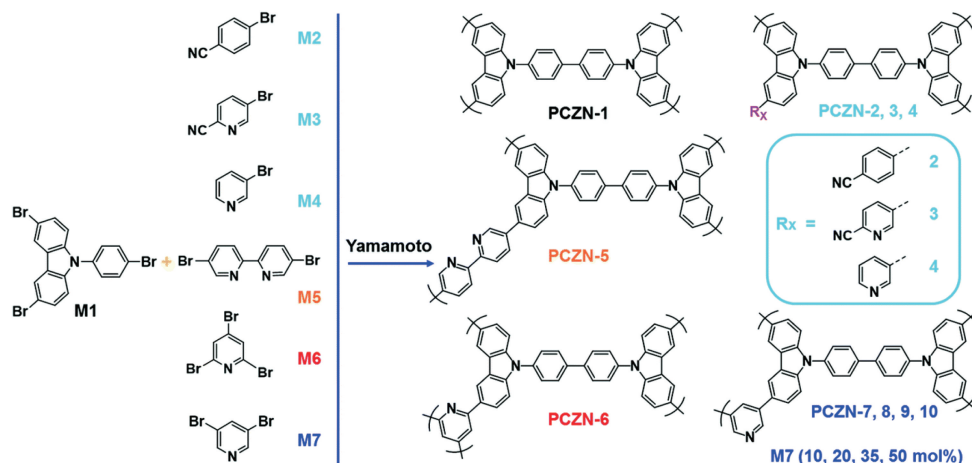


图1 Suzuki和Sonogashira偶联反应制备二氨基和偶氮基富氮共轭微孔聚合物<sup>[6]</sup>

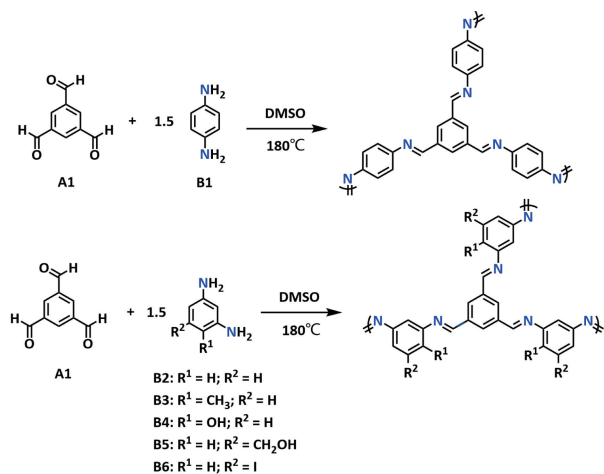
Fig. 1 Synthetic route for DA-CMPs and Azo-CMPs by Suzuki and Sonogashira crosslinking method<sup>[6]</sup>

Yamamoto偶联反应是在镍催化剂作用下,双卤代芳烃或多卤代芳烃通过C—C键合的偶联反应。该偶联方法的优点在于仅需要单个卤素官能化的单体,反应路线简单。因芳基卤化物单体种类繁多,故可通过Yamamoto偶联设计合成系列富氮CMPs。2017年,作者课题组<sup>[7]</sup>采用Yamamoto反应对聚吡啶进行吡啶、双吡啶、氰基功能化处理(图2)。相对于单纯的聚吡啶,极性氮功能化聚吡啶对 $\text{CO}_2$ 的选择性吸附显著增强,吸附焓由22.3提升到 $31.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

图2 聚咔唑网络(PCZN)的反应路线<sup>[7]</sup>Fig. 2 Synthetic route for polycarbazole network (PCZN)<sup>[7]</sup>

## 2.2 席夫碱(Schiff base)缩合反应

由芳香胺和芳香醛碳氮偶联缩合形成亚胺或甲亚胺特性基团( $-\text{RC}=\text{N}-$ )的席夫碱反应是制备富氮 CMPs 的一种常用手段(图3)<sup>[8]</sup>, 该类富氮 CMPs 在  $\text{CO}_2$  选择性吸附应用方面受到了研究者的广泛关注<sup>[9, 10]</sup>。因该反应不使用金属催化剂, 故而具有绿色、低成本、无二次污染的优点。合理选择芳香胺和芳香醛单体, 席夫碱反应可以促使聚合物在水热条件下凝胶化, 进而使生成的聚合物作为高性能氮掺杂炭气凝胶的前驱体。作者课题组<sup>[11]</sup>采用价格低廉的工业副产品红碱和均苯三甲醛为原料, 通过多次试验筛选溶剂类型、调控单体浓度及反应温度, 设计合成富氮有机多孔聚合物纳米球凝胶, 通过简单的高温热处理, 一步法成功地制备得到了具有极高比表面积( $2356 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )的新型氮掺杂炭气凝胶, 其  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性系数高达 47.8。

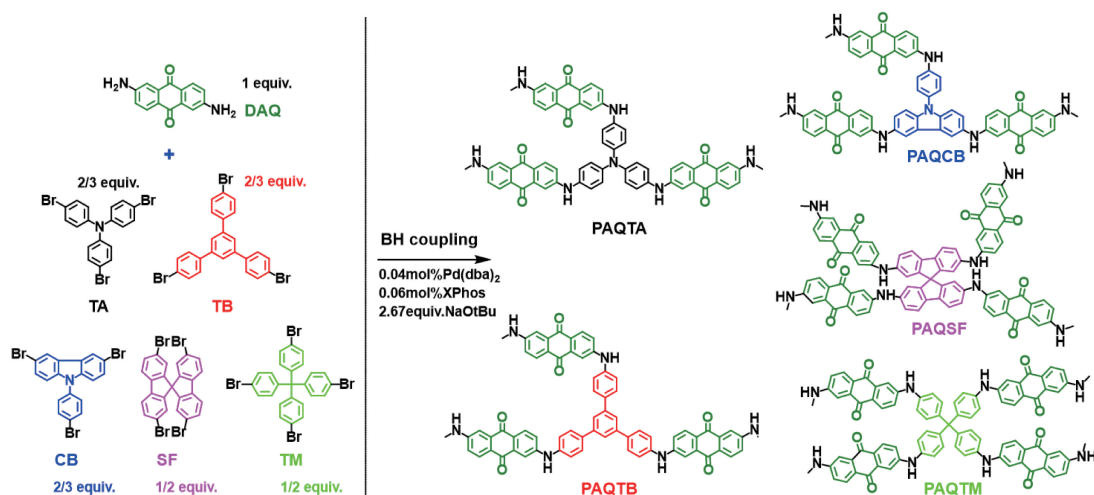
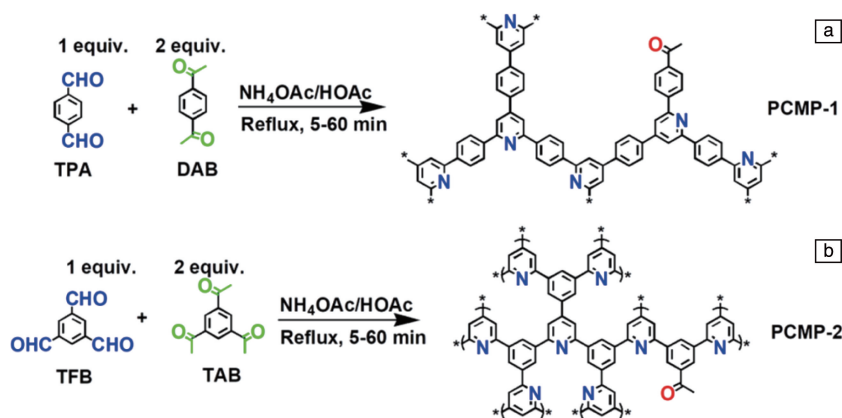
图3 席夫碱反应制备富氮共轭微孔聚合物<sup>[8]</sup>Fig. 3 Nitrogen-rich CMPs synthesized via Schiff base reaction<sup>[8]</sup>

## 2.3 Buchwald-Hartwig 偶联反应

在少量钯的催化作用下, 由芳香卤化物和芳香胺进行 C—N 偶联的 Buchwald-Hartwig (BH) 反应是制备富含亚胺氮 CMPs 的又一常用方法。作者课题组于 2014 年首次将 BH 偶联反应拓展到富氮 CMPs 的高效制备上<sup>[12]</sup>。所制备的富氮 CMPs 具有类似于导电高分子聚苯胺的独特氧化还原电活性, 兼具微孔结构和优异电活性的特点, 在电化学能源存储领域显现出了独特的优势。通过优化芳香胺的共轭长度和刚性, BH 偶联反应制备的富氮 CMP 比表面积最高可达  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (图4)<sup>[13]</sup>。2019 年以来, 利用不同阴离子尺寸的盐(如  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  和  $\text{NaI}$ )和阳离子尺寸的盐(如  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), 对合成溶剂的 Hansen 溶度进行调控并使之与聚合物的溶度常数匹配, 可以将该类型 CMPs 的比表面积提高到  $1152 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。该方法对制备具有均一微孔孔径分布、高比表面积的富氮 CMPs 具有指导意义<sup>[14, 15]</sup>。

## 2.4 Chichibabin 吡啶合成反应

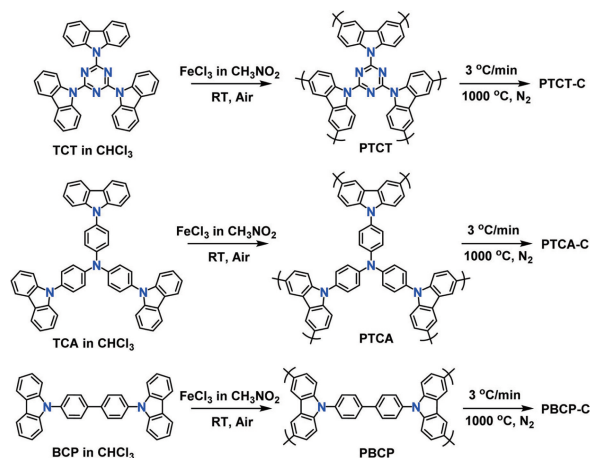
Chichibabin 吡啶合成是一种利用醛和氨发生缩合, 得到 2,3,5-取代吡啶的反应。该反应简单、易操作、反应时间短、反应条件温和且不使用任何金属催化剂, 是一种绿色制备吡啶基富氮 CMPs 的合成路径。作者课题组<sup>[16]</sup>于 2020 年首次选用对苯二甲醛和均苯三甲醛分别与苯乙酮和三乙酰基苯在醋酸铵/醋酸的混合溶剂中  $120^\circ\text{C}$  下回流 1 h (图5), 制得纳米球状吡啶基富氮 CMPs, 即 PCMPs。PCMPs 特有的电子结构使其在光催化产氢领域具有潜在的应用价值。进一步地, 通过调控单体的几何拓扑结构和氮含量, 实现了对 PCMPs 能带和光催化制氢性能的调节, 最高可实现  $1198.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  的光催化产氢速率(紫外光照射)<sup>[17]</sup>。Chichibabin 吡啶合成反应为光催化产氢聚合物催化剂提供了一种绿色的制备新途径。

图 4 Buchwald-Hartwig 偶联反应合成氨基蒽醌型共轭微孔聚合物 (PAQ) 网络<sup>[13]</sup>Fig. 4 Synthetic route for the formation of PAQ networks via Buchwald-Hartwig cross-coupling reaction<sup>[13]</sup>图 5 纳米球状吡啶基富氮共轭微孔聚合物 (PCMPs) 合成路径<sup>[16]</sup>Fig. 5 Synthetic route to PCMPs<sup>[16]</sup>

## 2.5 氧化聚合反应

氧化聚合反应是富氮 CMPs 制备的另一常见手段, 通常选用含苯胺、吡咯或咪唑单元的单体, 在化学氧化剂如  $\text{FeCl}_3$  的作用下进行化学氧化聚合或电化学氧化聚合。作者课题组<sup>[18, 19]</sup>于 2017 年以  $\text{FeCl}_3$  为氧化剂, 硝基甲烷/氯仿混合溶液为反应溶剂分别对星状咪唑、苯胺单体进行化学氧化聚合, 制备得到氮含量(质量分数)分别为 6.1% 和 11.84% 的富氮 CMPs (图 6 和图 7), 比表面积高达  $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (PTCT)。其中, 由于 PTCT 的刚性交联结构, 咪唑基富氮 CMPs 热解制备氮掺杂炭材料的产率可高达 75%~80%。得益于其较高的微孔孔隙率、比表面积以及氮含量, 该氮掺杂炭材料具有优异的  $\text{CO}_2$  存储 (19.6%,  $0^\circ\text{C}$ ,  $0.1 \text{ MPa}$ ) 和电化学储能性能 ( $558 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

与化学氧化聚合相比, 电化学氧化聚合虽然产量较低, 但却能通过调节扫描速率和氧化电位精准制备厚度

图 6 聚咪唑网络及其衍生炭的合成路径<sup>[18]</sup>Fig. 6 Synthetic route to polycarbazole networks and their derived carbons<sup>[18]</sup>



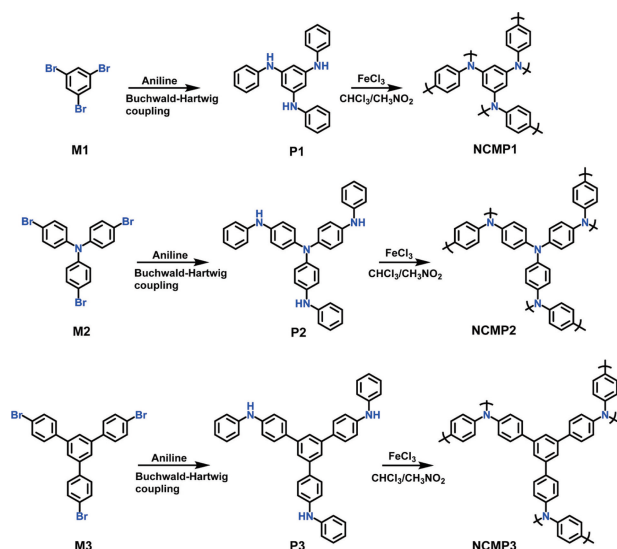


图7 富氮共轭微孔聚合物 (NCMP1, NCMP2, NCMP3) 网络的合成路径<sup>[19]</sup>

Fig. 7 Synthetic route to nitrogen-rich CMPs (NCMP1, NCMP2, NCMP3) networks<sup>[19]</sup>

可控的富氮 CMPs 薄膜。相较于不溶不熔、难以加工的粉末状富氮 CMPs, 薄膜状材料更具实际使用价值, 便于高性能分离膜和膜器件的开发和应用。2013 年, Ma 等<sup>[20]</sup>以四(4-吡唑基苯基)甲烷为单体, 通过电化学氧化聚合法制备了相应的 CMPs 薄膜材料, 用作聚合物太阳能电池的阳极层; 2015 年, 该课题组<sup>[21]</sup>以 Zn(II)-5,10,15,20-四[(吡唑-9-基)苯基]卟啉为单体, 通过电化学氧化聚合得到厚度为 60 nm 的 Zn-卟啉基 CMPs 薄膜, 并将其用作超级电容器电极材料; 2017 年, 他们又以 1,2-双(4-(9H-[3,6-三吡唑]-9'-基)苯基)二氮烯为单体, 采用电化学氧化聚合制备了光刺激响应型的 CMPs 薄膜材料<sup>[22]</sup>。江东林、Scherf 等也通过电化学氧化聚合法合成了系列吡唑基 CMPs 薄膜<sup>[23, 24]</sup>。电化学氧化聚合法具有简单易行的特点, 并可以拓展材料的功能性, 但是其适用的单体分子具有一定的局限性。

## 2.6 氰基环化反应

将氰基单体和  $\text{ZnCl}_2$  在离子热条件下熔融, 当温度超过 400 °C 时即可发生腈基环化反应, 可将氰基单体链接形成  $\text{C}_3\text{N}_3$  的三嗪环网络, 是另一种制备富氮 CMPs 的方法。该类 CMPs 又称为共价三嗪框架 (CTFs), 具有一定的结晶性。Kuo 等<sup>[25]</sup>利用自制的 1,3,6,8-四氰基苊进行环化反应制备了一种苊基 CTFs (图 8), 该材料的比表面积最高可达  $1019 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 具有出色的电化学性能和  $\text{CO}_2$  吸附能力, 在电化学能源存储和气体吸附分离中具有很大的应用潜力。相对其他制备方法而言, 该方法的反应条件较苛刻, 不利于后期的规模化制备及功能拓展。

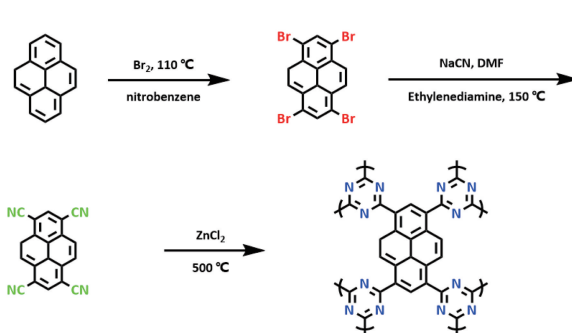


图8 苊基共价三嗪框架的合成路径<sup>[25]</sup>

Fig. 8 Synthetic route to pyrene-CTFs<sup>[25]</sup>

## 3 富氮 CMPs 在能源环境领域的应用

富氮 CMPs 因具有较高的氮含量、丰富的微孔结构、高孔隙率、 $\pi$ - $\pi$  共轭体系、优良的化学和热稳定性等优点, 在电能、热能等能源存储<sup>[13, 26-38]</sup>、光电催化产氢等能源转化<sup>[39-47]</sup>、 $\text{CO}_2$  存储、环境污染物吸附与分离<sup>[7, 11, 12, 18, 19, 48-60]</sup>等领域表现出了良好的应用潜力。

### 3.1 电化学能源存储

通过合理的分子结构设计可制备出具有高比表面积 of CMPs, 而掺杂的氮原子可以带来额外的氧化还原电化学活性。因此, 富氮 CMPs 可同时具备双电层电容和赝电容特性, 作为超级电容器电极材料用于电化学储能, 具有很大优势。

基于 BH 偶联反应制备的富氮 CMPs 即保留了 CMPs 的微孔特性, 亚胺基的引入同时赋予了 CMPs 类似聚苯胺的电化学活性, 而进一步通过引入其他官能团, 可显著增加材料的电化学储能性质<sup>[13, 26, 27]</sup>。作者课题组<sup>[13]</sup>通过 BH 偶联反应将 2,6-二氨基萘醌 (DAQ) 和不同芳基溴化物进行交联, 合成氨基萘醌型共轭聚合物网络, 并加工成柔性电极 (图 9), 所制备的 PAQs 柔性电极具有高比电容和良好的循环稳定性。将 PAQs 组装成不对称双电极超级电容器, 在 0~1.6 V 的工作电位下, 该电容器表现出  $168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比电容, 并且在  $60 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的能量密度下具有  $1300 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$  的功率密度。组装的不对称超级电容器经过 2000 次循环后仍可保留高达 97% 的库伦效率和 95.5% 的比电容。该工作在高性能电化学储能用 CMPs 的网络分子设计上提出了新颖且有前途的方法。

进一步地, 为了探究不同氮结构对电化学储能性能的影响, 作者课题组<sup>[26]</sup>选择了带有不同取代基的吡啶基构件作为单体, 通过 BH 反应合成了一种富氮共轭微孔聚三苯胺 (PTPA) 网络, 制备的 CMPs 孔隙率可调, 且具备氧化还原活性。电化学表征结果表明, 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 在  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 使用 2,5-二氨基

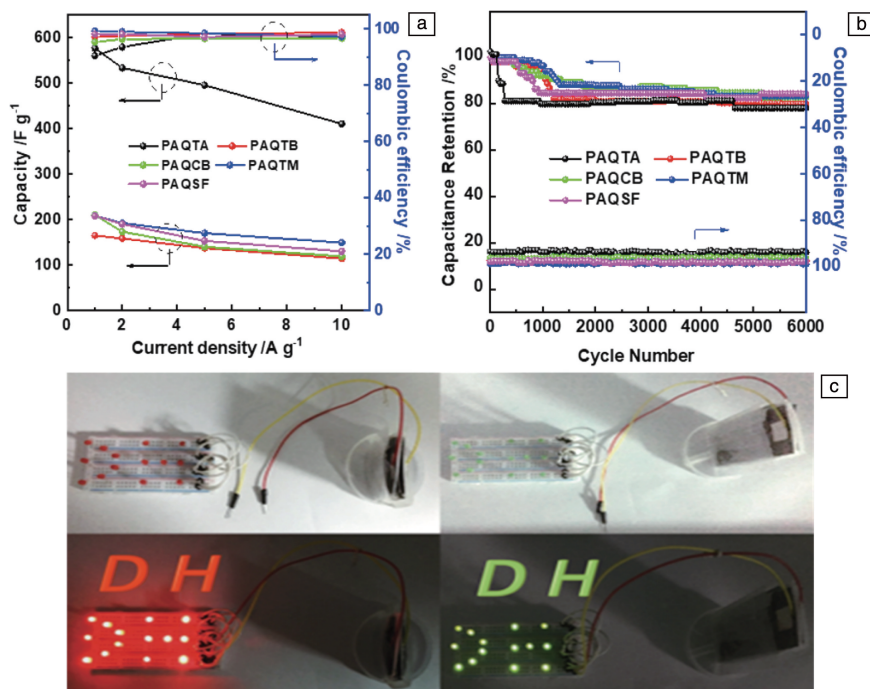


图9 PAQs 电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中不同电流密度下的电化学存储容量曲线(a),  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下 PAQs 电极的电化学存储稳定性(b), PAQs 电极组装的超级电容器阵列(c) [13]

Fig. 9 Specific capacitance of PAQs electrodes obtained at different current densities conducted in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (a), electrochemical storage stability of PAQs electrodes( $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (b), photograph of PAQs electrodes asymmetric supercapacitor arrays (c) [13]

吡啶二盐酸盐制得的 PTPA-25 共轭微孔聚合物显示出最高的比电容, 达到  $335 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并且具有出色的循环稳定性。利用 BH 反应, Patra 等 [28] 制备了一种苯胺/芘连接的共轭微孔聚合物 (pyrene aniline-based CMP, PYBDA), 也表现出了良好的电化学存储性能。

三嗪环网络中含有大量氮原子, 以三嗪基化合物为原料, 也可得到具有高比表面积和比电容的富氮 CMPs。Bhaumik 等 [29] 通过 1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪与 2,6-二甲酰基-4-甲基苯酚的溶剂热席夫碱缩合反应制备了一种新型 CMPs, 表现出了极好的能量存储能力。Dutta 等 [30] 在高温下合成了富含氮原子的三嗪基聚酰亚胺框架 (TPI-P/TPI-N), 其中 TPI-P-700 氮含量高达 6.3% (质量分数), 比表面积可达  $1650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 其组装的对称超级电容器在  $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下能量密度为  $10.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Wei 等 [31] 用合成的三嗪基 CMPs 与石墨烯凝胶复合, 制备出的 N-GA/CMPs 具有更高的含氮量, 其组装的超级电容器能量密度可得到进一步提高。

与三嗪环结构相似, 三苯胺基衍生物也具有星形结构。Zhang 等 [32] 通过 Suzuki 反应和  $\text{FeCl}_3$  化学氧化聚合反应合成了三苯胺基 CMPs, 其充放电速率快且循环稳定性好, 可用于锂离子电池的正极材料。

此外, 作者课题组 [33] 利用 Chichibabin 交叉偶联反应, 不添加金属催化剂, 利用芳香醛和酮为单体、乙酸

铵为氮源合成了吡啶基 CMPs, 即 PCMPs。以 PCMPs 为前驱体, 碳化得到氮掺杂多孔炭微球材料 (NCM), 比表面积高达  $1232 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。此 NCM 作为超级电容器电极材料时, 表现出高的比电容和高功率密度。

随着研究的进行, 柔性可穿戴电子器件逐渐走进了人们的视野, 为了满足人们对可穿戴电子设备小型化、灵活性和兼容性不断增长的需求, 供能器件的柔性和可穿戴性成为了新的挑战 [61]。由于其柔性和可编织性, 一维纤维状超级电容器 (FSCs) 得到了广泛的关注 [62]。在前有研究的基础上, 作者课题组 [27] 通过 BH 反应在溴功能化的碳纳米管纤维 (CNF) 上进行 CMPs 的原位交叉偶联聚合, 首次制备了宏观尺度的纤维状 CMPs, 即 CNF@CMPs, 该材料在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下表现出高面积比电容 ( $671.9 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。以 CNF@CMPs 作为电极, PVA/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  为凝胶电解质, 制备得到了全固态对称扭曲纤维状 CNF@PTPA 对称超级电容器, 其在  $0.28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下, 具有高面积比电容 ( $398 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ); 在  $1.4 \text{ V}$  的最大工作电压下, 表现出高能量密度 ( $18.33 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ )。该纤维状对称超级电容器具有出色的柔韧性和机械稳定性, 在 10 000 次弯曲循环后, 可保留初始比电容的 84.5%。该研究为高性能可穿戴超级电容器 (HPWS) 的制备提供了一个新思路 (图 10)。

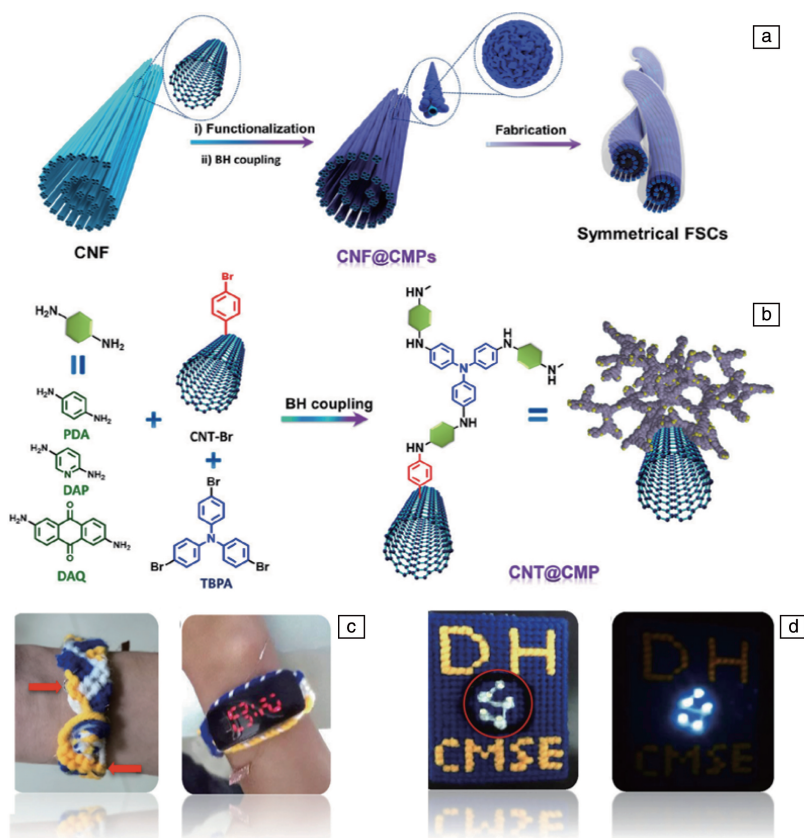


图 10 对称纤维状超级电容器 (FSCs) 的制备示意图 (a), CNT@CMPs 的合成示意图 (b), FSCs 编织表带点亮手表的照片 (c) 及 FSCs 十字绣点亮发光二极管的照片 (d) [27]

Fig. 10 Schematic illustration of the fabrication for symmetrical fiber-shaped supercapacitors (FSCs) (a), synthetic route of CNT@CMPs (b), photographs of a knitted watchband containing FSCs powering a digital watch (c), photographs of a cross-stitched logo containing FSCs powering LED bubbles (d) [27]

### 3.2 相变储热

近年来,为了解决能源危机这一全球性问题,以减少化石燃料的消耗为目标,除了电化学器件,热能存储材料也得到了广泛的关注[63]。其中相变材料(phase change materials, PCMs)是潜热储能系统中最有效的储能系统之一。相变储热材料的机理是通过在发生相变过程中的吸热和放热来实现存储和释放热能,因具有储热密度高且在充放热过程中温度可控的优点,受到研究者的广泛关注[64],目前相变材料已经充分应用在太阳能存储[65]和建筑节能[66]等领域中。

然而,在相变过程中熔融的 PCMs 泄露问题严重限制了其应用性,为了解决这一问题,使用多孔材料的封装技术来制备形状稳定的 PCMs 是一种有效方法[67]。作者课题组在 2017 年首次采用富氮多孔聚合物(N-POP)封装 1-十八烷醇(ODA),解决了相变材料泄露问题(图 11a)[34]。富氮卟啉基多孔聚合物能够吸收红外光并将其转化为热能,具有优异的光热性质。以之为 PCMs 的封装材料在某种程度上可显著提高材料的热稳定性。2021

年,作者课题组[35]采用 Diels-Alder 反应制备得到最高比表面积为  $650 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的卟啉-二茂铁基富氮 CMPs(PFCMP)(图 11b),封装 ODA 后所得的复合材料 ODA@PFCMP 具有  $153.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  的高熔融潜热(图 11c),并且具有长达 425 s 的储热稳定时间。

采用多孔炭对 PCMs 进行封装不仅可以有效防止 PCMs 泄露,并且在某种程度上可提高热传导效应[36]。研究表明,对多孔炭材料进行氮原子掺杂可有效改变材料的结构性质,进而提高封装 PCMs 的形状稳定性和热传导效应[37]。设计合成富氮 CMPs 则是制备氮掺杂多孔炭的一种有效途径。

2020 年,作者课题组[38]通过 BH 反应制得螺旋苄和苯胺连接的 CMPs(SACMPs)。以之为前驱体,热解得到高比表面积的多孔空心炭球(HCSPs),并对 ODA 相变材料进行了有效的包封(图 11d 和 11e)。所得到的 HCSPs/ODA 具有  $180 \sim 190 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  的高熔融潜热,加热速率与纯 ODA 相当,并且具有良好的形状稳定性和热循环稳定性(图 11f),有望应用于太阳能光热转化工程中。







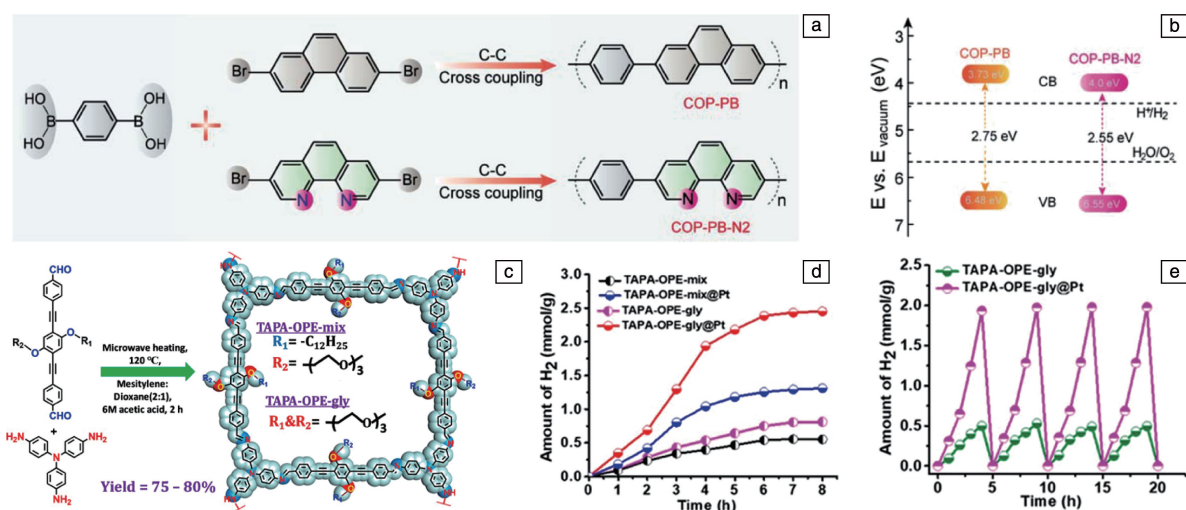


图 12 含吡啶基和双吡啶基的共轭微孔聚合物 COP-PB 和 COP-PB-N2 的合成示意图(a) 和电子能带结构图(b)<sup>[44]</sup>; 两种新型氧化还原活性的富氮共轭微孔聚合物 TAPA-OPE-mix 和 TAPA-OPE-gly 的合成方案(c), CMPs 和 Pt@ CMPs 的光催化析氢性能(d) 和可回收性试验(e)<sup>[45]</sup>

Fig. 12 Synthesis diagram (a) and electronic band structures (b) of COP-PB and COP-PB-N2<sup>[44]</sup>; synthetic scheme for TAPA-OPE-mix and TAPA-OPE-gly (c), photocatalytic H<sub>2</sub> evolution performances (d) and recyclability test (e) for both CMPs and Pt@ CMPs<sup>[45]</sup>

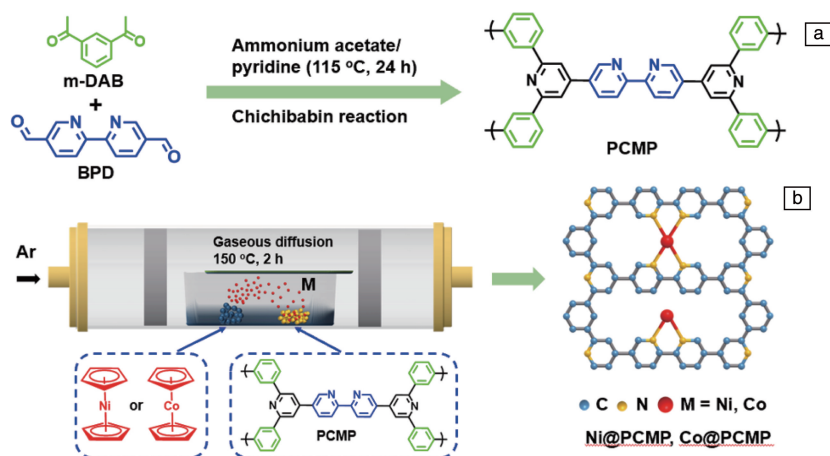


图 13 PCMPs (a) 和单原子光催化剂(即 Ni@PCMPs, Co@PCMPs) (b) 的合成路线<sup>[46]</sup>

Fig. 13 Synthetic routes of PCMPs (a) and single atom photocatalysts (i. e. Ni@PCMPs, Co@PCMPs) (b)<sup>[46]</sup>

### 3.4 电催化制氢

电催化分解水制氢是氢能的另一主要来源, 开发高效、稳定的电催化剂是关键。为了降低电催化剂的成本, 利用非贵金属化合物替代铂等贵金属催化剂是当下的研究趋势<sup>[71]</sup>。作者课题组<sup>[47]</sup>基于富氮 CMPs 制备了一种可进行高效、稳定析氢反应的电催化剂 CoNOCs。将 CMPs 化学沉积在碳纤维布上, 然后添加 Co 盐后进行热解, 制得 CMPs 包裹 Co 纳米晶体复合材料, 其中 CMPs 中氮和氧的掺杂降低了 H<sub>2</sub> 的自由能(图 14)。该方法还可避免额外粘合剂的加入, 进一步提高聚合物电催化活性。

### 3.5 CO<sub>2</sub> 捕获与存储

CO<sub>2</sub> 作为一种温室气体, 是全球变暖的主要诱因<sup>[72]</sup>, 对其进行捕获与存储是当下研究的热点, 也是国际社会减少温室气体排放的重要策略, 该技术的核心是开发低成本、高效率的 CO<sub>2</sub> 捕获剂<sup>[73, 74]</sup>。富氮 CMPs 所具有的  $\pi$  共轭体系、精准可控的孔隙率、高化学和热稳定性以及极性氮原子引入所增加的结合力的特性, 使其在 CO<sub>2</sub> 吸附方面展示出巨大的应用前景。作者课题组<sup>[7, 12, 18, 19, 48-50]</sup>自 2014 年起采用不同制备方法合成了一系列富氮 CMPs 及其炭材料用于 CO<sub>2</sub> 捕获。其中, 使用

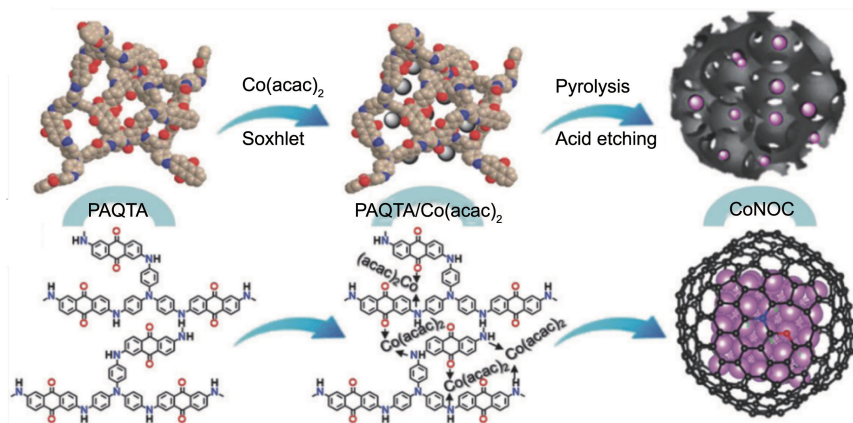


图 14 基于富氮共轭微孔聚合物制备的电催化剂 CoNOCs 的合成路径<sup>[47]</sup>

Fig. 14 Synthetic route of electrocatalyst CoNOCs prepared based on the nitrogen-rich CMPs<sup>[47]</sup>

BH 偶联反应合成的比表面积为  $530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的共轭微孔聚三苯胺网络可在  $30^\circ\text{C}$  和  $0.1 \text{ MPa}$  下表现出  $6.5\text{wt}\%$  的  $\text{CO}_2$  吸收率<sup>[12]</sup>；通过 Yamamoto 反应所制备的比表面积为  $1126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  微孔聚吡唑网络，在  $0.1 \text{ MPa}$  和  $0^\circ\text{C}$  时  $\text{CO}_2$  吸附容量为  $14\text{wt}\%$ <sup>[7]</sup>；而由聚吡唑网络作为前驱体，炭化所得的比表面积为  $1280 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的富氮多孔炭，在  $0.1 \text{ MPa}$  下对  $\text{CO}_2$  捕集率可高达  $20.4\text{wt}\%$ <sup>[18]</sup>。研究表明，富氮 CMPs 的氮种类和含量、微孔孔径分布及比表面积的大小对  $\text{CO}_2$  的捕获量都起到了一定的作用，研究结果为高性能  $\text{CO}_2$  捕获剂的设计提供了一定的指导思想。

2021 年，Qiao 等<sup>[51]</sup>合成的富氮三环唑啉类异构体 TQ-CMPs，表现出较高的比表面积 ( $781 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )，在  $0^\circ\text{C}$  和  $0.1 \text{ MPa}$  的压力下显示出  $25.6\text{wt}\%$  的  $\text{CO}_2$  和  $2.91\text{wt}\%$  的  $\text{CH}_4$  显著吸收。

### 3.6 挥发性有机污染物吸附

甲苯和甲醇蒸气等挥发性有机物 (VOCs) 是室内大气中的主要空气污染物，它们会直接影响人的神经系统<sup>[75]</sup>，并可能使人出现头痛、头晕等症状<sup>[76]</sup>。因此，需要研究有效的 VOCs 吸附剂。

Faul 等<sup>[52]</sup>通过 BH 偶联反应合成了 4 种富含不同氮结构的 CMPs，并首次对富氮 CMPs 在有机溶剂中的可溶胀行为进行了研究。研究发现，在饱和蒸汽压下，富氮 CMPs 对甲苯的吸附容量最高为  $124 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，对甲醇的吸附容量最高为  $250 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，该数值显著高于现有 CMPs、多孔炭材料以及金属有机框架 (MOFs) 报道的吸附性能，这表明富氮 CMPs 在 VOCs 吸附领域具有潜在的应用前景。Su 等<sup>[53]</sup>通过  $\text{FeCl}_3$  催化吡咯与芳香醛的交联反应生成了两种新的基于卟啉 (Porph) 的 CMPs (Porph-TPE-CMP 和 Porph-Py-CMP)。与  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  相比，合成的 CMPs 具有较高的  $\text{CO}_2$  选择性，对有机蒸气有良好的吸附能力。在  $25^\circ\text{C}$  和  $0.1 \text{ MPa}$  时，这两种聚合物分别对苯、甲苯

和环己烷的吸附容量分别达到  $153$  和  $133 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $210$  和  $188 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $55$  和  $190 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种聚合物的高蒸汽吸附能力在回收和选择性去除污染空气中的有毒有机蒸汽方面具有重要的应用价值和研究意义。

### 3.7 碘蒸气吸附

放射性碘同位素 (如  $^{129}\text{I}$  或  $^{131}\text{I}$ ) 具有易挥发性、生物相容性以及高迁移率等性质，是一种极为重要的污染物，需定期从核电站的废气中去除。因此，研发高效的  $\text{I}_2$  吸附材料具有重大意义<sup>[77-79]</sup>。富氮结构和富电子  $\pi$ - $\pi$  共轭体系的富氮 CMPs 能够为  $\text{I}_2$  提供有效的结合位点，是一种高效的除  $\text{I}_2$  吸附剂。

2016 年，作者课题组<sup>[54]</sup>通过 BH 偶联反应使用六苯基 (4-溴苯基) 苯 (HBB) 与芳基二胺合成了富氮 CMPs，其对碘的吸收能力为  $336\text{wt}\%$ 。通过调节该富氮 CMPs 主链结构的氧化还原活性，可以调控其对  $\text{CO}_2$  和  $\text{I}_2$  的选择性吸附。2017 年，作者课题组通过对星状苯胺进行氧化偶联，制备了结构上接近于聚苯胺的富氮 CMPs，在常压下能摄取  $215\text{wt}\%$  的碘蒸气<sup>[19]</sup>。2020 年，作者课题组通过 BH 偶联反应将四 (4-溴苯基) 甲烷与芳基二胺偶联，成功合成了富氮多孔有机聚合物 mPTPM，在  $2.5 \text{ h}$  内碘摄取量高达  $394\text{wt}\%$ <sup>[50]</sup>。同年，作者课题组通过 Yamamoto 交叉偶联反应合成了具有  $1304 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  高比表面积的吡啶基共轭微孔聚合物网络 (PCMP-Y)，其在  $3 \text{ h}$  内碘摄取量高达  $475\text{wt}\%$  (图 15)。这种碘负载共轭微孔聚合物还可以作为串联反应的无金属多相催化剂<sup>[55]</sup>。同年，Xu 等<sup>[56]</sup>通过 BH 偶联反应也成功地制备了含三嗪基团的  $\pi$  电子富集的 TBTT-CMP，该 TBTT-CMP 也表现了较高的碘摄取量 ( $442\text{wt}\%$ )。

通过在富氮 CMPs 结构中引入额外的吸附位点，可进一步有效提高  $\text{I}_2$  的吸附。Xu 等<sup>[57]</sup>以 4-(1,2,2-三 (4-氨基苯基) 乙烯基) 苯胺 (TAVA) 和 1,3,5-三羟基苯

(TDB)为原料,通过重氮偶联反应合成了一种新型偶氮连接 CMPs ( $\text{Ag@AzoTPE-CMP}$ ),该聚合物不仅具有永久多孔结构,其骨架中高达 7.62% (质量分数)的  $\text{Ag}^+$  负载可作为  $\text{I}_2$  的有效吸附位点。 $\text{Ag@AzoTPE-CMP}$  在 77 °C 的碘

蒸气中显示出了 202wt% 的碘吸附能力(图 16)。由于  $\text{Ag}^+$  的作用,  $\text{Ag}^+$  负载的 CMP 对  $\text{I}_2$  的吸收能力是  $\text{AzoTPE-CMP}$  的 1.87 倍。

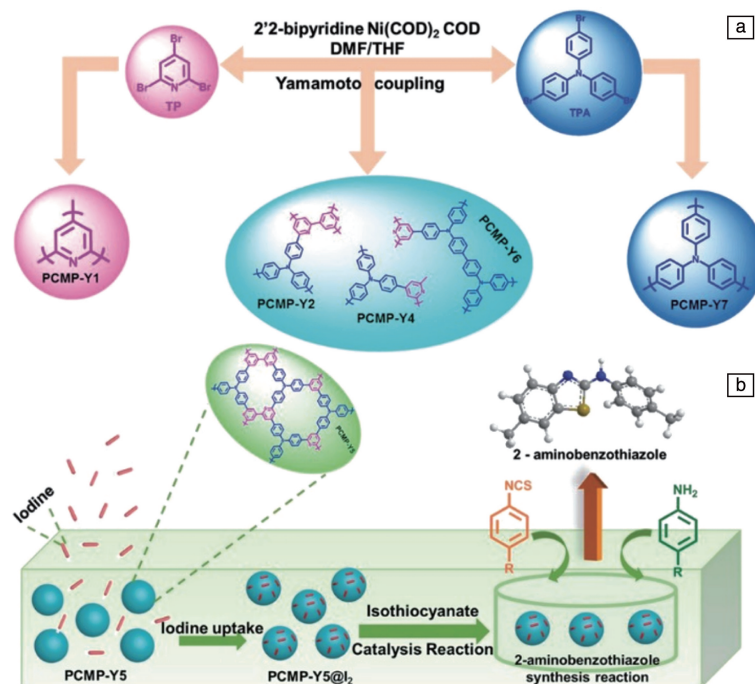


图 15 吡啶基共轭微孔聚合物网络 PCMP-Y 的合成路径 (a),  $\text{I}_2$ @PCMP-Y 用作串联反应的无金属多相催化剂 (b) <sup>[55]</sup>

Fig. 15 Synthetic route to LPCMP1-4 (a),  $\text{I}_2$ @PCMP-Y applied as a metal-free heterogeneous catalyst for cascade reactions (b) <sup>[55]</sup>

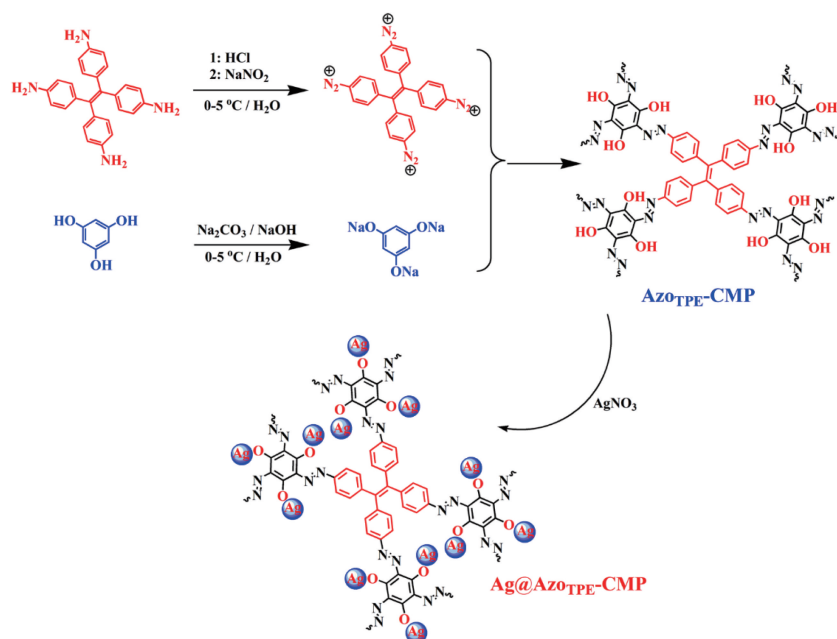


图 16 AzoTPE-CMP 和  $\text{Ag@AzoTPE-CMP}$  的合成路线 <sup>[57]</sup>

Fig. 16 Synthetic routes of AzoTPE-CMP and  $\text{Ag@AzoTPE-CMP}$  <sup>[57]</sup>



### 3.8 大气颗粒污染物吸附

除了挥发性有机污染物的吸附,空气中常见的大气颗粒污染物如  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  的吸附也备受人们关注。研究表明,富氮 CMPs 对  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  具有较强的吸附净化能力。Li 等<sup>[58]</sup>以 1,3,5-三甲基苯和 2-氨基-3,5-二溴吡啶为原料,  $\text{Pd}(0)/\text{CuI}$  为催化剂,通过 Sonogashira-Hagihara 交联反应合成了亚氨基 CMPs (A-CMPs) 气凝胶

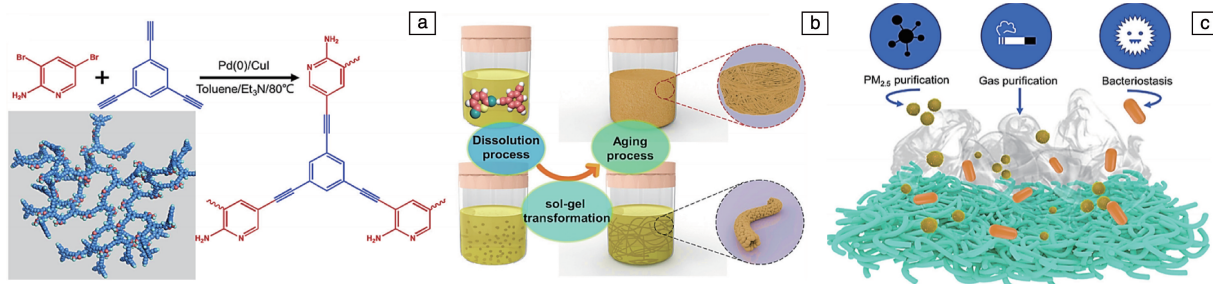


图 17 共轭氨基微孔聚合物 A-CMPs 的合成途径和分子结构模型(a), A-CMPs 气凝胶的合成示意图(b), 基于 A-CMPs 气凝胶的集成空气净化过滤器原理示意图(c)<sup>[58]</sup>

Fig. 17 Synthesis pathway and molecular structure model for A-CMPs (a), synthesis schematic diagram of the A-CMPs aerogel (b), schematic representation of A-CMPs aerogel based filter for integrated air cleaning (c)<sup>[58]</sup>

### 3.9 水体污染物吸附

自工业革命以来,地球逐渐受到日益严重的人工污染(主要是重金属离子的威胁)影响,这导致许多地区出现饮用水困难<sup>[80]</sup>,其中最紧迫的问题之一是铬(Cr)污染,特别是由六价铬( $\text{Cr}(\text{VI})$ )引起的污染<sup>[81, 82]</sup>,因此,迫切需要开发有效的方法来治理铬污染废水。富氮 CMPs 由于具有较大的比表面积、丰富的共轭基团和高孔隙率,引起研究者的关注。

Yan 等<sup>[59]</sup>通过 BH 偶联反应合成共轭微孔聚苯胺(CMPA),其在 45 °C 下 60 min 内对 Cr 金属离子的吸附容量高达  $520.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。出色的微孔性质使得 CMPA 即使在初始 Cr 浓度较低的情况下,也能从废水中去除 99% 以上的 Cr,提高了饮用水脱毒和净化的潜力。此外,该研究首次证明了 CMPA 网络除了能存储大量的  $\text{Cr}(\text{III})$  外,还具有新颖的自我修复功能,因而具有长期有效的  $\text{Cr}(\text{VI})$  脱毒能力。

除了用于重金属离子的吸附外,富氮 CMPs 还可用于对染料废水的治理。丰富的氮原子在一定程度上提高了 CMPs 的亲水性,且离子化后对阴离子染料具有选择吸附性。Song 等<sup>[60]</sup>通过 Sonogashira 偶联反应和简单后修饰开发了基于嘧啶的 CMPs(离子性多孔有机聚合物 CMP-PM-ME)。因其具有阳离子骨架,较中性框架的 CMP-PM 而言, CMP-PM-ME 对诸如刚果红(CR)和甲基橙(MO)等阴离子染料表现出了更快、更有效的吸附性能,其对 CR 吸附量为  $400.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, CMP-PM-ME 可以在

(图 17)。该气凝胶对微小颗粒(PM)具有极高的捕获效率,对  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  的长期耐久性试验捕集效率分别达到  $\text{PM}_{2.5} \geq 99.57\%$  和  $\text{PM}_{10} \geq 99.98\%$ 。此外,高浓度的大肠杆菌悬浮液在过滤过程中也会被有效捕获和快速杀死,表明 A-CMPs 具有额外的杀菌性能,因此能作为一种新型的先进过滤器,在空气和水的多功能过滤方面具有重大的应用潜力。

短时间内从阴离子和非阴离子染料的二元混合溶液中快速、彻底地分离出阴离子染料。该研究不仅丰富了离子有机多孔聚合物的种类,而且证明了其在水中阴离子染料选择性吸附分离中的重要应用前景。

## 4 结 语

综上,富氮共轭微孔聚合物兼具 CMPs 的多孔特性、光电特性以及氮杂原子引入带来的额外吸附活性位点和电化学活性,在电化学储能、相变储热、光电产氢、 $\text{CO}_2$  的捕获与存储、气体污染物以及水体污染物吸附等能源环境领域显示出了重要的应用前景。然而,现有的制备方法多采用贵金属参与的偶联反应,价格昂贵且易造成二次污染,开发新型绿色、廉价的合成方法是推进其应用进程的重要方向之一。此外,现有的富氮 CMPs 材料大都以粉末颗粒状形式存在,因其不溶不熔的特征,难以加工,限制了其进一步应用。因此,开发相关高性能膜或块体材料的制备新路径是拓展其应用的重要发展方向之一。

## 参考文献 References

- [1] DAS S, HEASMAN P, BEN T, *et al.* Chemical Reviews[J], 2017, 117(3): 1515–1563.
- [2] 胡孝文,王海鸽,何颜,等. 中国材料进展[J], 2019, 38(4): 365–374.
- HU X W, WANG H G, HE Y, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(4): 365–374.



- [3] JIANG J X, SU F, TREWIN A, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2007, 46(45): 8574–8578.
- [4] COOPER A I. Advanced Materials[J], 2009, 21(12): 1291–1295.
- [5] LEE J S M, COOPER A I. Chemical Reviews[J], 2020, 120(4): 2171–2214.
- [6] WANG X, ZHAO Y, WEI L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(42): 21185–21193.
- [7] LIAO Y Z, CHENG Z H, TRUNK M, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2017, 8(46): 7240–7247.
- [8] PANDEY P, KATSOULIDIS A P, ERYAZICI I, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2010, 22(17): 4974–4979.
- [9] XU C, HEDIN N. Microporous and Mesoporous Materials[J], 2016, 222: 80–86.
- [10] RABBANI M G, SEKIZKARDES A K, EL-KADRI O M, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(48): 25409–25417.
- [11] LI H M, LI J H, THOMAS A, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(40): 1904785.
- [12] LIAO Y Z, WEBER J, FAUL C F J. Chemical Communications[J], 2014, 50(59): 8002–8005.
- [13] LIAO Y Z, WANG H G, ZHU M F, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(12): 1705710.
- [14] CHEN J, YAN W, TOWNSEND E J, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2019, 58(34): 11715–11719.
- [15] CHEN J, QIU T, YAN W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(43): 22657–22665.
- [16] CHENG Z H, WANG L, HE Y, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2020, 11(20): 3393–3397.
- [17] ZENG Q R, CHENG Z H, YANG C, *et al.* Chinese Journal of Polymer Science[J], 2021, DOI: 10.1007/s10118-021-2574-3.
- [18] WANG H G, CHENG Z H, LIAO Y Z, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2017, 29(11): 4885–4893.
- [19] LIAO Y Z, CHENG Z H, ZUO W W, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2017, 9(44): 38390–38400.
- [20] GU C, CHEN Y, ZHANG Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(25): 3443–3448.
- [21] ZHANG H, ZHANG Y, GU C, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2015, 5(10): 1402175.
- [22] ZHAO R, HAN J, HUANG M, *et al.* Macromolecular Rapid Communications[J], 2017, 38(18): 1700274.
- [23] GU C, HUANG N, WU Y, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2015, 54(39): 11540–11544.
- [24] PALMA-CANDO A, PREIS E, SCHERF U. Macromolecules[J], 2016, 49(21): 8041–8047.
- [25] MOHAMED M G, EL-MAHDY A F M, TAKASHI Y, *et al.* New Journal of Chemistry[J], 2020, 44(20): 8241–8253.
- [26] LI H X, LYU W, LIAO Y Z. Macromolecular Rapid Communications[J], 2019, 40(24): 1900455.
- [27] LYU W, ZHANG W Y, LIU H, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2020, 32(19): 8276–8285.
- [28] BANDYOPADHYAY S, SINGH C, JASH P, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(50): 6796–6799.
- [29] BHANJA P, BHUNIA K, DAS S K, *et al.* ChemSusChem[J], 2017, 10(5): 921–929.
- [30] DEKA N, PATIDAR R, KASTHURI S, *et al.* Materials Chemistry Frontiers[J], 2019, 3(4): 680–689.
- [31] PENG L, GUO Q Y, AI Z L, *et al.* Frontiers in Chemistry[J], 2019, 7: 142.
- [32] CHEN Z X, LI W J, DAI Y Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 286: 187–194.
- [33] HE Y, CHENG Z H, ZUO H Y, *et al.* ChemElectroChem[J], 2020, 7(4): 959–966.
- [34] LI J H, CHENG Z H, ZHU M F, *et al.* ACS Applied Energy Materials[J], 2018, 1(11): 6535–6540.
- [35] LI H M, NAN MENG N, LYU W, *et al.* Journal of Colloid Interface Science[J], 2021, 595, 178–186.
- [36] LI C C, XIE B S, CHEN D L, *et al.* Energy[J], 2019, 166: 246–255.
- [37] CHEN T, LIU C, MU P, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 382: 122831.
- [38] YAN C N, MENG N, LYU W, *et al.* Carbon[J], 2021, 176: 178–187.
- [39] SPRICK R S, JIANG J X, BONILLO B, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(9): 3265–3270.
- [40] WANG K W, YANG L M, WANG X, *et al.* Angewandte Chemie-International Edition[J], 2017, 56(45): 14149–14153.
- [41] MEIER C B, CLOWES R, BERARDO E, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31(21): 8830–8838.
- [42] 杨光, 王千, 李青音, *et al.* 功能高分子学报[J], 2021, 34(1): 66–73.
- YANG G, WANG Q, LI Q Y, *et al.* Journal of Functional Polymer[J], 2021, 34(1): 66–73.
- [43] LI L W, CAI Z X, WU Q H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2016, 138(24): 7681–7686.
- [44] LIU Y Y, YU H F, SHI C, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, DOI: 10.1039/D1TA02193A.
- [45] SINGH A, VERMA P, SAMANTA D, *et al.* Chemistry-A European Journal[J], 2020, 26(17): 3810–3817.
- [46] YANG C, CHENG Z H, DIVITINI G, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, DOI: 10.1039/D1TA02547C.
- [47] WANG H G, HOU B, YANG Y, *et al.* Small[J], 2018, 14(42): 1803232.
- [48] LIAO Y Z, WEBER J, FAUL C F J. Macromolecules[J], 2015, 48(7): 2064–2073.
- [49] LI Y C, LI W Z, CHENG Z H, *et al.* ChemNanoMat[J], 2020, 6(1): 58–63.
- [50] HU X W, WANG H G, FAUL C F J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2020, 382: 122998.
- [51] WANG W, ZHANG Y, CHEN L, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2021,

- 12(5): 650–659.
- [52] PAN L, LIU Z, TIAN M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(51): 48352–48362.
- [53] XU Y, CUI D, ZHANG S, *et al.* Polymer Chemistry [J], 2019, 10(7): 819–822.
- [54] LIAO Y Z, WEBER J, MILLS B M, *et al.* Macromolecules [J], 2016, 49(17): 6322–6333.
- [55] ZUO H Y, LYU W, ZHANG W Y, *et al.* Macromolecular Rapid Communications [J], 2020, 41(22): 2000489.
- [56] FENG C C, XU G J, XIE W, *et al.* Polymer Chemistry [J], 2020, 11(16): 2786–2790.
- [57] LIU M, YAO C, LIU C, *et al.* Scientific Reports [J], 2018, 8(1): 14072.
- [58] LEI Y, TIAN Z, SUN H, *et al.* Science of the Total Environment [J], 2021, 766: 142594.
- [59] CHEN J, WANG Y B, YE C S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2020, 12(25): 28681–28691.
- [60] LIU Y, CUI Y, ZHANG C, *et al.* Chemistry [J], 2018, 24(29): 7480–7488.
- [61] BENZIGAR M R, DASIREDDY V, GUAN X W, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2020, 30(40): 2002993.
- [62] YU D S, QIAN Q H, WEI L, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2015, 44(3): 647–662.
- [63] ALLAHBAKHS A, ARJMAND M. Carbon [J], 2019, 148: 441–480.
- [64] ARUNACHALAM S. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme [J], 2019, 141(5): 050801.
- [65] MOFIJUR M, MAHLIA T M I, SILITONGA A S, *et al.* Energies [J], 2019, 12(16): 3167.
- [66] MALEKI M, IMANI A, AHMADI R, *et al.* Applied Energy [J], 2020, 258: 114108.
- [67] AFTAB W, HUANG X Y, WU W H, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2018, 11(6): 1392–1424.
- [68] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* Nature Materials [J], 2009, 8(1): 76–80.
- [69] MENG X, ZHANG Z. Catalysis Today [J], 2018, 315: 2–8.
- [70] LUO S H, ZENG Z T, ZENG G M, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2020, 8(14): 6434–6470.
- [71] LU Q P, YU Y F, MA Q L, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(10): 1917–1933.
- [72] LEUNG D Y C, CARAMANNA G, MAROTO-VALER M M. Renewable & Sustainable Energy Reviews [J], 2014, 39: 426–443.
- [73] HASZELDINE R S. Science [J], 2009, 325(5948): 1647–1652.
- [74] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2018, 11(5): 1062–1176.
- [75] SCHRODER E. Journal of Nanomaterials [J], 2013, 2013: 871706.
- [76] HUDAK A, UNGVARY G. Toxicology [J], 1978, 11(1): 55–63.
- [77] CHAPMAN K W, CHUPAS P J, NENOFF T M. Journal of the American Chemical Society [J], 2010, 132(26): 8897–8899.
- [78] ZENG M H, WANG Q X, TAN Y X, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2010, 132(8): 2561–2563.
- [79] SUBRAHMANYAM K S, SARMA D, MALLIAKAS C D, *et al.* Chemistry of Materials [J], 2015, 27(7): 2619–2626.
- [80] YANG T, ZHANG X Y, ZHANG X X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2015, 7(38): 21287–21294.
- [81] ZHU K R, CHEN C L, XU H, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering [J], 2017, 5(8): 6795–6802.
- [82] ZHOU T Z, LI C P, JIN H L, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(7): 6030–6043.

(编辑 吴 锐)