

特约专栏

蒽醌基共轭微孔聚合物用于锂离子电池 正极材料性能研究

罗连伟¹, 马雯燕¹, 刘宇², 黄秀华¹, 张崇¹, 蒋加兴¹

(1. 陕西师范大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710062)

(2. 北京新能源技术研究所, 北京 102300)

摘要: 含有氧化还原活性基团的有机材料因其氧化还原活性高、成本低、构建单元多样等特点, 成为一类极具发展潜力的可充电电池电极材料。然而, 有机小分子和线性聚合物在有机电解质中高的溶解性通常导致其存在电极材料容量随循环快速衰减等问题。共轭微孔聚合物由于其交联多孔的骨架结构及高度共轭的大分子链, 使其在二次电池电极材料方面具有巨大的应用前景。以具有共轭结构的联苯及含有活性基元(羰基)的蒽醌为构建单元, 通过经典的 Suzuki 偶联反应合成了具有高比表面积($257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)及丰富活性位点的蒽醌基共轭微孔聚合物(PLPhAq)锂离子电池正极材料。在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, PLPhAq 正极具有 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 循环 800 圈后仍能保持 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 并在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 5000 次后比容量仅从 97 衰减至 $74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 该研究工作表明共轭微孔聚合物是一类极具发展潜力的锂离子电池正极材料。

关键词: 共轭微孔聚合物; 联苯; 蒽醌; 有机正极材料; 锂离子电池

中图分类号: TQ317; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0670-06

Anthraquinone-Based Conjugated Microporous Polymer as a Cathode Material for Lithium-Ion Battery

LUO Lianwei¹, MA Wenyan¹, LIU Yu², HUANG Xiuhua¹,
ZHANG Chong¹, JIANG Jia-Xing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(2. Beijing Institute of New Energy Technology, Beijing 102300, China)

Abstract: Due to the high redox activity, low cost and diversity of the building blocks, organic redox active materials could be a class of promising electrode materials for rechargeable batteries. However, the high solubility of organic small molecules and linear polymers in organic electrolytes usually results in a rapid loss of capacity with cycling. Benefiting from the porous structure and highly conjugated polymer chains, conjugated microporous polymers have attracted great attention as electrode materials for rechargeable batteries. In this work, we employed biphenyl and anthraquinone as the building blocks to synthesize an anthraquinone-based conjugated polymer (PLPhAq) by palladium-catalyzed Suzuki coupling reaction. Owing to the high specific surface area of $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and plentiful active sites (—C=O), the PLPhAq cathode for lithium-ion batteries shows a high specific capacity of $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. After 800 cycles, PLPhAq

still could maintain a reversible specific capacity of $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. The PLPhAq cathode also exhibits a long and stable cycling stability with a slight capacity fading from 97 to $74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 5000 cycles at a high current density of $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, demonstrating that conjugated microporous polymers could be a class of promising organic cathode materials for high performance lithium-ion batteries.

Key words: conjugated microporous polymer; biphenyl; anthraquinone; organic cathode material; lithium-ion battery

收稿日期: 2021-05-29 修回日期: 2021-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21574077); 中央高校基本业务费项目(GK202102005, GK202003045)

第一作者: 罗连伟, 男, 1992年生, 博士研究生

通讯作者: 张崇, 男, 1990年生, 博士, 助理研究员,

Email: chongzhangabc@snnu.edu.cn

蒋加兴, 男, 1978年生, 教授, 博士生导师,

Email: jiaxing@snnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105034

1 前言

可充电锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)因其优异的电化学性能(如自放电低、能量密度高和循环性能优异)已被广泛应用于手持式电子设备和电动汽车等领域^[1-5]。目前,商用的锂离子电池正极材料主要是基于锂的金属氧化物或者磷酸盐(如钴酸锂、锰酸锂、富锂三元材料、磷酸铁锂等)。然而,由于锂、钴等存在资源有限、成本高等问题,这些传统的正极材料难以满足全球日益增长的储能需求。此外,废旧电池中重金属元素的泄漏也会导致严重的环境污染等问题。因此,开发绿色、可再生的正极材料对于锂离子电池的发展具有重要意义。

近年来,具有电化学活性的有机电极材料因其可再生性、结构多样性、合成方法灵活性以及环境友好性引起了广泛的研究兴趣^[6-8]。尤其是含有羰基的有机正极材料因其理论容量高、反应动力学快等优点,在二次电池领域表现出巨大的应用潜力^[9-11]。例如,作为电极材料,环己六酮(C_6O_6)正极在 70 °C 以及 20 mA · g⁻¹ 的电流密度下表现出 902 mAh · g⁻¹ 的超高比容量^[12], 1,4-对苯醌的衍生物在 37 mA · g⁻¹ 电流密度下具有 367 mAh · g⁻¹ 的可逆比容量^[11], 甲氧基功能化蒽醌正极在 40 mA · g⁻¹ 电流密度下的比容量达到 196 mAh · g⁻¹^[13], 线性聚蒽醌在 52 mA · g⁻¹ 的电流密度下具有 263 mAh · g⁻¹ 的锂离子存储容量^[14], 蒽醌-硫聚合物(PAQnS)在 0.25 mA 的电流下实现了约为 230 mAh · g⁻¹ 的可逆比容量^[15]。然而,有机小分子和线型聚合物在有机电解质中的高溶解性通常导致了电池容量在循环过程中的快速衰减。同时,有机小分子和线型聚合物密堆积的分子结构也阻碍了锂离子在电极材料中的传输,导致了差的动力学性能。因此,开发具有交联多孔结构的有机电极材料是提高其动力学性能的有效措施。

共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)具有扩展的 π 共轭主链、高的比表面积、不溶于有机溶剂等特点,是一类极具发展潜力的可充电电池电极材料^[16-19]。特别是其高度共轭的骨架结构能提高活性材料的电导率,丰富的孔道结构可促进离子的传输,高的比表面积为 Li^+ 的存储提供了丰富的活性位点。此外,聚合物的交联网络结构赋予了 CMPs 电极材料在电解质中的不溶特性,从而提高了电池的循环稳定性^[20-23]。事实上,最近的研究表明, CMPs 作为有机电极材料表现出了巨大的潜力,但是大多数 CMPs 被用作 LIBs 的负极材料。考虑到 CMPs 的易制备性和结构多样性,在 CMPs 骨架中引入氧化还原活性单元可以获得高性能的 CMPs 正极材料。

基于此,本工作制备了一种基于联苯和蒽醌的共轭微孔聚合物(PLPhAq)锂离子电池正极材料,其合成路线如图 1 所示。利用¹³C 固态核磁共振波谱(¹³C-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、粉末 X 射线衍射(PXRD)以及扫描电子显微镜(SEM)对材料的结构、组成、物理性质以及形貌进行了系统的分析。电化学性能测试结果表明, PLPhAq 作为锂离子电池的正极材料表现出十分优异的电化学性能。PLPhAq 在 50 mA · g⁻¹ 的电流密度下能够实现 164 mAh · g⁻¹ 的可逆比容量,即使在 1000 mA · g⁻¹ 的电流密度下仍具有 97 mAh · g⁻¹ 的比容量。同时, PLPhAq 也表现出优异的循环稳定性,在 50 和 1000 mA · g⁻¹ 的电流密度下分别实现了超过 800 和 5000 次的稳定循环。

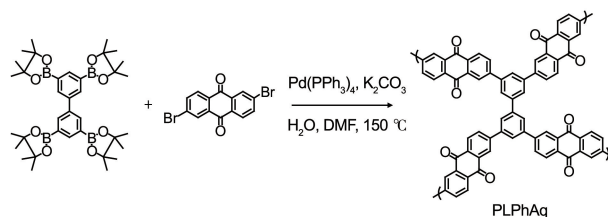


图 1 共轭微孔聚合物 PLPhAq 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for the polymer of PLPhAq

2 实验

2.1 材料制备

2.1.1 联苯四硼酸酯的制备

在惰性气氛下,将联苯(620 mg, 4 mmol)、联频那醇硼酸酯(6.09 g, 24 mmol)、正丁醇钾(50 mg, 0.4 mmol)、二甲基联吡啶(300 mg, 1.6 mmol)和二(1,5-环辛二烯)二- μ -甲氧基二铱(I)(530 mg, 0.8 mmol)溶解于干燥的四氢呋喃(50 mL)中,将混合物在 80 °C 下搅拌 24 h。待到反应液冷却到室温时,用甲醇溶剂淬灭反应并过滤,将收集到的固体用水和甲醇分别洗涤 3 次,将得到的固体产物联苯四硼酸酯放入 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h,产率为 75%。

2.1.2 聚合物 PLPhAq 的制备

在氮气的保护下,将碳酸钾水溶液(2.0 mol/L, 4 mL)加入到 2,6-二溴蒽醌(920 mg, 2.0 mmol)、联苯四硼酸酯(513 mg, 1.0 mmol)和四三苯基磷钯(8 mg, 7 μ mol)的 N,N-二甲基甲酰胺(15 mL)溶液中。然后将反应体系加热到 150 °C 并搅拌 48 h,再冷却至室温,倒入 100 mL 蒸馏水中并过滤,然后依次用水、甲醇、二氯甲烷和四氢呋喃分别洗涤 3 次。用装有四氢呋喃的索氏提取器进一步提纯,并将得到的聚合物在 80 °C 真空烘箱中干燥得到浅绿色的 PLPhAq 固体粉末。

2.2 锂离子电池的组装

将共轭微孔聚合物 PLPhAq、科琴黑和海藻酸钠以质量比 6:3:1 混合,并将制备的料浆涂敷在铝箔上作为锂离子电池的正极材料,先在鼓风烘箱中 50 °C 干燥 5 h,然后在真空干燥箱中 110 °C 干燥 12 h。以金属锂片为对电极,玻璃纤维为隔膜,1 mol/L 的双三氟甲基磺酰亚胺锂溶于体积比为 1:1 的 1,3 二氧戊环和乙二醇二甲醚的混合溶液作为电解液,在氩气气氛的手套箱中组装纽扣电池。用蓝电测试仪和电化学工作站对电池的电化学性能进行表征。

2.3 材料表征

聚合物样品的热稳定性利用热分析仪 (Q1000DSC+LNCS+FACS Q600DT) 在氮气气氛下进行测试。聚合物样品的红外光谱采用溴化钾 (KBr) 压片法通过傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker) 测试获得。聚合物样品的 ^{13}C 固态核磁共振谱利用核磁共振光谱仪 (JEOL resonance ECZ 400R) 测试获得。聚合物样品的微观形貌通过场发射扫描电子显微镜 (日立 SU8020) 测试获得。聚合物样品的孔性能使用气体吸附仪 (ASAP 2420-4) 在 -195.85 °C 温度下的氮气吸附/脱附测试获得。测试前,样品在 120 °C 真空 (1 Pa) 脱气 12 h,比表面积根据材料在相对压力 (P/P_0) 为 0.05~0.20 的氮气吸附曲线进行计算获得;利用 NL-DFT 分析聚合物样品的等温吸附曲线获得其孔径分布。

粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图谱通过 X 射线衍射仪 (D/Max-3c) 测试获得。

3 结果与讨论

3.1 聚合物的结构与表征

本工作利用 ^{13}C -NMR 和 FT-IR 对所合成的聚合物 PLPhAq 的分子结构进行了表征与分析。图 2a 是所合成的聚合物 PLPhAq 的 ^{13}C -NMR 谱图,PLPhAq 在 120~140 ppm 范围出现的信号峰对应于芳香环上的碳原子,而在 148 ppm 处的信号峰可归属于苯环与蒽醌单元之间相连接的碳原子,在 184 ppm 的信号峰属于蒽醌单元上羰基碳原子的特征峰。图 2b 是聚合物 PLPhAq 的 FT-IR 谱图,其中 1675 cm^{-1} 处的吸收峰归属于聚合物中的 $\text{C}=\text{O}$ 双键,表明聚合物中存在羰基单元,这与聚合物核磁测试的结果相一致;在 1593 和 1291 cm^{-1} 处的信号峰分别代表了芳香骨架中 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动和 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动。图 2c 为 PLPhAq 在氮气氛围下的热重曲线,从图中可以看出 PLPhAq 的热分解温度在 600 °C 左右,并且当温度上升到 800 °C 时,PLPhAq 的失重仅为 25%,表明 PLPhAq 具有优良的热稳定性。图 2d 是聚合物 PLPhAq 的 SEM 照片,从图中可以看出合成的 PLPhAq 具有纳米棒状的形貌。

PXRD 图谱表明所合成的聚合物 PLPhAq 为无定型材料(图 2e)。聚合物 PLPhAq 在 -195.85 °C 氮气氛围下的

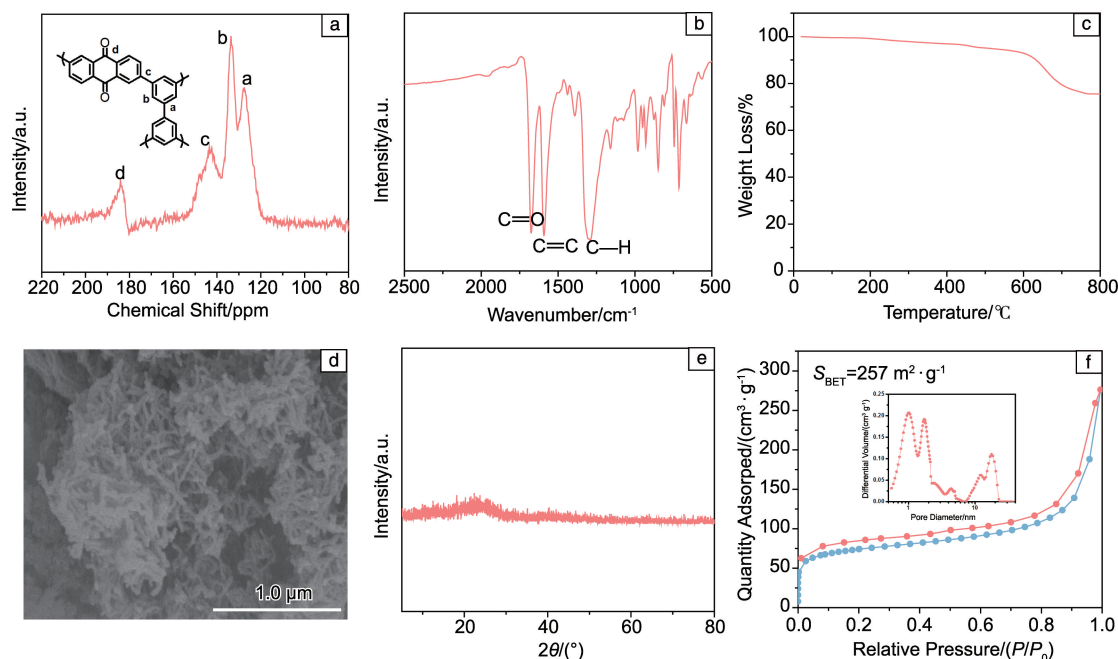


图 2 PLPhAq 的 ^{13}C 固态核磁共振谱图(a), PLPhAq 的傅里叶变换红外光谱图(b), PLPhAq 的热重分析图(c), PLPhAq 的 SEM 照片(d), PLPhAq 的粉末 X 射线衍射图(e), PLPhAq 的氮气吸附/脱附等温曲线以及孔径分布曲线(f)

Fig. 2 ^{13}C CP/MAS solid state NMR spectrum (a); FT-IR spectrum of PLPhAq (b); thermogravimetric analysis of PLPhAq (c); SEM image of PLPhAq (d); PXRD curve of the PLPhAq (e); N_2 adsorption-desorption isotherms, the inset is the pore size distribution curve of the PLPhAq (f)

吸附/脱附曲线表明, PLPhAq 的等温吸附曲线具有 I 型和 III 型吸附曲线的特点(图 2f)。在相对压力(P/P_0)小于 0.1 时, PLPhAq 表现出对氮气快速的吸附, 表明此时聚合物 PLPhAq 中含有丰富的微孔结构; 在较高的相对压力下, 即 $P/P_0 > 0.9$ 时, PLPhAq 也表现出相对较高的氮气吸附, 表明此时聚合物同时还含有介孔和大孔结构。PLPhAq 的吸附/脱附曲线之间出现滞后现象, 这是由在吸附/脱附过程中聚合物链的弹性形变及吸附气体所引起的膨胀所致^[24]。基于氮气等温吸附曲线, PLPhAq 的比表面积为 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 2f 中的插图为通过非密度泛函理论模型计算得到的 PLPhAq 的孔径分布, 可以看出 PLPhAq

主要表现出微孔结构, 微孔孔径主要分布在 1.00 和 1.74 nm 附近, 同时也含有部分介孔, 这有利于电解液对电极材料的浸润^[25]。

3.2 锂离子电池的电化学性能

PLPhAq 作为锂离子电池正极材料的电化学性能如图 3 所示。图 3a 为 PLPhAq 前 3 圈的循环伏安(CV)曲线, PLPhAq 在电压 2.35/2.30 V 和 2.23/2.17 V (vs. Li^+/Li) 处出现两对明显的氧化还原峰, 表明蒽醌单元中存在两个羰基的两步连续的单电子锂化过程, 并且前 3 圈的 CV 曲线表现出较高的重合性, 表明聚合物 PLPhAq 具有高度可逆的氧化还原活性。图 3b 是聚合物 PLPhAq

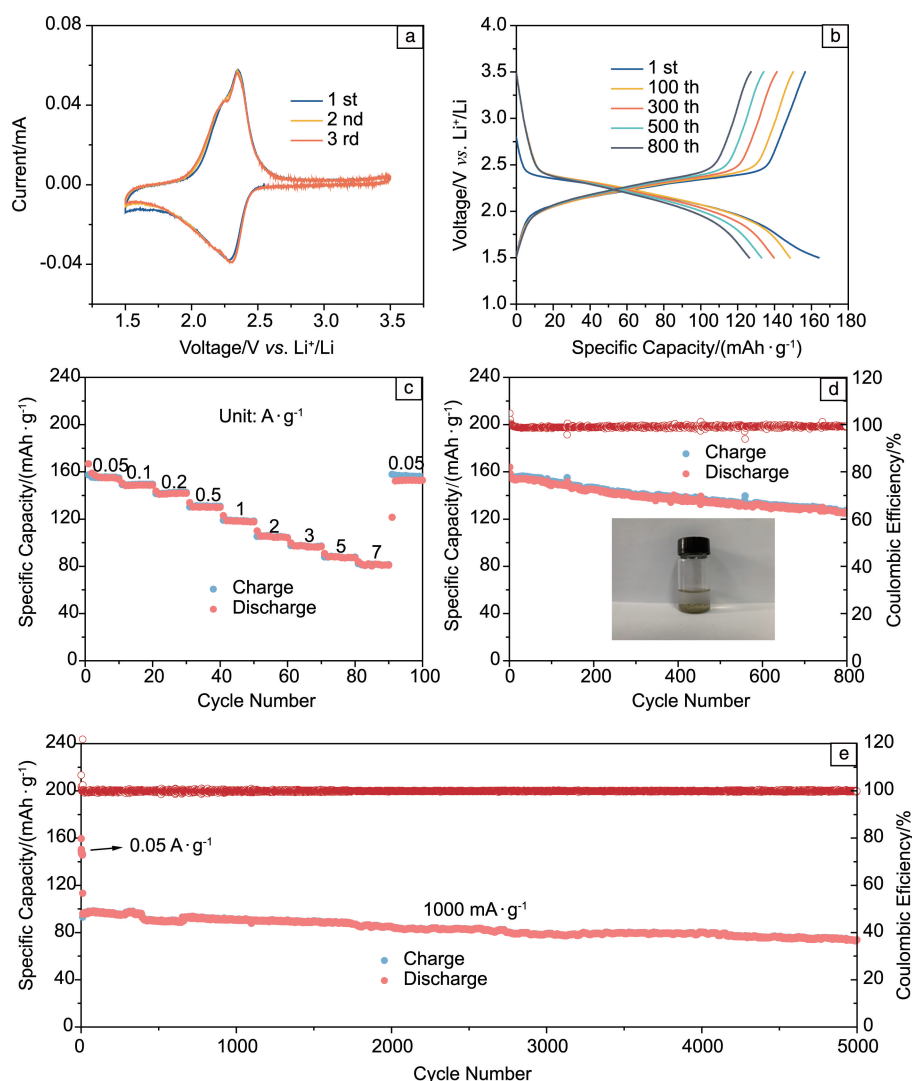


图3 PLPhAq 作为锂离子电池正极材料的电化学行为: (a)扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线; (b)电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电曲线; (c)倍率性能; (d)电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能以及 PLPhAq 在电解液中的溶解性测试; (e)电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能

Fig. 3 Electrochemical performance of PLPhAq as cathode for LIBs: (a) cyclic voltammogram curves at $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) charge-discharge curves at the current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) rate performance; (d) cycling performance at the current density of $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the inset is the solubility measurement of PLPhAq in the electrolyte; (e) cycling performance at the current density of $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的恒流充放电曲线, 从图中可以看出 PLPhAq 充、放电过程的极化程度较小, 表明其在可逆的电荷存储过程中具有高的能量效率。PLPhAq 在 $2.45 \sim 1.85 \text{ V}$ (*vs.* Li^+/Li) 之间呈现出明显的充放电平台, 这与 CV 结果一致。PLPhAq 的平均放电电压在 $2.19 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 左右, 这与其他文献报道的蒽醌基正极材料接近^[26-30]。PLPhAq 正极材料在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下具有高达 $164 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量, 接近其理论比容量 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。此外, PLPhAq 也具有十分优异的倍率性能, 当电流增加到 $7000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, PLPhAq 仍然具有 $81 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量; 当电流恢复到 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, PLPhAq 的放电容量能恢复到 $152 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3c)。PLPhAq 高的比容量和优异的倍率性能主要归因于其丰富的多孔结构和较高的比表面积, 多孔结构和高比表面积能够增加活性位点与电解液的接触, 从而提高了活性位点的利用率, 同时减少了电荷载流子在固体电极材料中的传输距离。PLPhAq 作为锂离子电池正极材料的循环稳定性如图 3d 所示, PLPhAq 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 800 次之后, 仍能表现出 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 并且其库伦效率接近 100%。即使在高达 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, PLPhAq 经过 5000 次循环后的可逆比容量

仅从 97 衰减至 $74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3e)。PLPhAq 出色的循环稳定性主要是由于其高度交联的结构抑制了其在充放电过程中的溶解 (图 3d), 而且其多孔结构也为电荷的存储提供了自由体积。

进一步通过不同扫描速率下的 CV 曲线研究了 PLPhAq 的电荷存储行为。图 4a 为 PLPhAq 在 $0.1 \sim 2.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的 CV 曲线, 随着扫描速率的不断增大, 羰基的氧化还原峰强度增加, 且 CV 曲线没有出现明显的形状改变, 表明其具有快速的电荷存储动力学。方程 $i = av^b$ 可被用于分析不同扫描速率下的 CV 曲线, 其中 i 表示 CV 曲线上的电流响应, v 为扫描速率, a 和 b 为可调节的参数。 b 值的大小代表不同的电荷存储行为, 当 $b = 0.5$ 时, 表明电荷存储过程是由离子迁移过程控制; 当 $b = 1$ 时, 表明电荷存储过程具有电容行为的特点, 即具有快速的动力学特点。图 4b 表明 CV 曲线中氧化还原峰的 b 值都接近于 1, 表明 PLPhAq 的电荷存储过程具有电容行为的特点。PLPhAq 电荷存储的综合过程可由方程 $i = a_1v + a_2v^{0.5}$ 来描述, 其中 a_1v 和 $a_2v^{0.5}$ 分别表示电容过程和扩散控制过程中存储的电荷^[31]。因此, 通过该公式能够定量地分析电容过程和扩散控制过程电荷存储的占比。如图 4c 和 4d 所示, PLPhAq 在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率

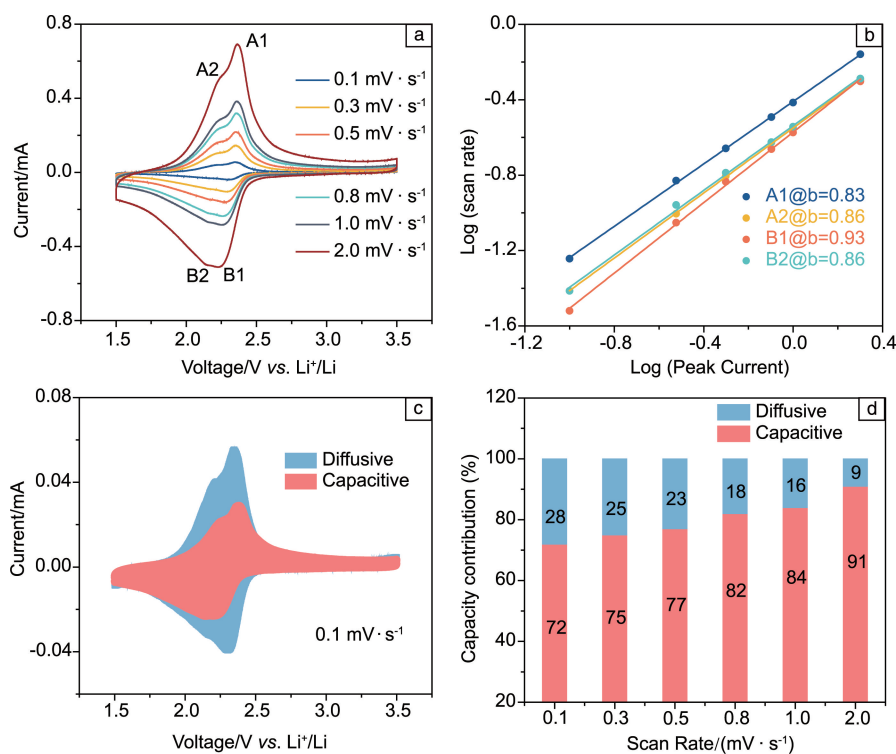


图 4 PLPhAq 正极在不同扫描速率的 CV 曲线 (a), 峰电流与扫描速率的对数的线性拟合 (b), PLPhAq 在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下电容行为和扩散控制的过程对电荷存储过程的贡献 (c), 电容行为和扩散控制的过程所存储的电荷占总存储电荷的比例 (d)

Fig. 4 CV curves of PLPhAq at different scan rates (a), the fitted lines between $\log(\text{scan rate})$ and $\log(\text{peak current})$ (b), capacitive and diffusive contributions for the PLPhAq cathode at $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (c), capacity contribution from capacitive and diffusive processes for the PLPhAq cathode (d)

下, 电容行为所存储的电荷占总存储电荷的 72%, 并且随着扫描速率的不断增加, 电容行为存储电荷所占的比例也逐渐增加。

4 结 论

本工作以联苯和蒽醌为构建单元, 制备了共轭微孔聚合物 PLPhAq, 并将其作为锂离子电池正极材料。高度交联的大分子结构赋予了 PLPhAq 不溶的特性, 高度共轭的分子结构及丰富的孔道结构促进了电子和离子在 PLPhAq 中的传输。PLPhAq 的高比表面积增加了活性位点与电解液的有效接触, 提高了活性位点的利用率。得益于以上特点, PLPhAq 作为锂离子电池的正极材料表现出高的氧化还原活性、优异的倍率性能及稳定的循环性能。该研究工作表明, 将具有氧化还原活性的结构基元引入到共轭微孔聚合物的大分子骨架中, 是一种构筑高性能锂离子电池有机正极材料的有效策略。

参考文献 References

- [1] JI X. *Energy & Environmental Science*[J], 2019, 12(11): 3203–3224.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. *Science*[J], 2011, 334(6058): 928–935.
- [3] LARCHER D, TARASCON J M. *Nature Chemistry*[J], 2015, 7: 19–29.
- [4] POIZOT P, DOLHEM F. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(11): 2003–2019.
- [5] CHU S, CUI Y, LIU N. *Nature Materials*[J], 2017, 16: 16–22.
- [6] ARMAND M, TARASCON J M. *Nature*[J], 2008, 451: 652–657.
- [7] ARMAND M, GRUGEON S, VEZIN H, *et al.* *Nature Materials*[J], 2009, 8: 120–125.
- [8] CHEN H, ARMAND M, COURTY M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(25): 8984–8988.
- [9] SONG Z, QIAN Y, LIU X, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(12): 4077–4086.
- [10] SHI Y, SUN P, YANG J, *et al.* *ChemSusChem*[J], 2020, 13(2): 334–340.
- [11] YANG J, XIONG P, SHI Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(15): 1909597.
- [12] LU Y, HOU X, MIAO L, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(21): 7020–7024.
- [13] YANG J, WANG Z, SHI Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(6): 7179–7185.
- [14] SONG Z, QIAN Y, GORDIN M L, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(47): 13947–13951.
- [15] GOMEZ I, LEONET O, ALBERTO BLAZQUEZ J, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2018, 7(4): 419–424.
- [16] XU Y, JIN S, XU H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(20): 8012–8031.
- [17] JIANG J X, SU F, TREWIN A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(45): 8574–8578.
- [18] JIANG J X, WANG C, LAYBOURN A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(5): 1072–1075.
- [19] JIANG J X, SU F, TREWIN A, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(24): 7710–7720.
- [20] ZHANG C, QIAO Y, XIONG P, *et al.* *ACS Nano*[J], 2019, 13(1): 745–754.
- [21] ZHANG C, HE Y, MU P, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(4): 1705432.
- [22] MOLINA A, PATIL N, VENTOSA E, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(6): 1908074.
- [23] KOU Y, XU Y, GUO Z, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(37): 8753–8757.
- [24] SING K. *Pure and Applied Chemistry*[J], 1985, 57(4): 603–619.
- [25] WANG X, ZHANG C, XU Y, *et al.* *Macromolecular Chemistry and Physics*[J], 2018, 219(7): 1700524.
- [26] MUENCH S, WILD A, FRIEBE C, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(16): 9438–9484.
- [27] MA T, ZHAO Q, WANG J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2016, 55(22): 6428–6432.
- [28] ZHOU Y, WANG B, LIU C, *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 15: 654–661.
- [29] HAN C, LI H, SHI R, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(41): 23378–23415.
- [30] QIN K, HUANG J, HOLGUIN K, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2020, 13(11): 3950–3992.
- [31] MIYABE K, TAKEUCHI S. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1997, 101(39): 7773–7779.

(编辑 吴 锐)