

青年园地

# 共价有机聚合物的合成及在燃料电池阴极 氧还原反应中的应用

黄 燕, 李 鼎, 孟 竹, 周卓航, 郭佳宁, 程元徽, 向中华

(北京化工大学分子能源材料研发中心, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 共价有机聚合物 (Covalent Organic Polymers, COPs) 是一类通过共价键将不同几何构型和长度的有机配体组装成多维度多功能的高水热稳定性的有机多孔材料, 具有高比表面积、孔道尺寸可控及结构多样的特性, 在能源的转化和储存领域应用前景广阔。围绕 COP 材料在燃料电池阴极氧还原催化领域中的应用, 重点总结了二维、三维及功能化 COP 材料的合成策略与方法, 及几类代表性前驱体 (卟啉类、三嗪类、聚苯胺类以及复合类) 在氧还原电催化中的调控与性能研究。COP 材料的定向裁剪和功能化, 可为高效氧还原催化材料的制备提供便捷、丰富、可控的新型合成平台, 推动燃料电池新型催化剂的研发, 为突破燃料电池工业应用提供新方案。

**关键词:** 共价有机聚合物; 电催化; 氧还原反应; 燃料电池; 多孔聚合物

**中图分类号:** O631.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0521-11

## Synthesis and Application of Covalent Organic Polymers in Oxygen Reduction Reaction for Fuel Cell

HUANG Yan, LI Ding, MENG Zhu, ZHOU Zhuohang, GUO Jianing,  
CHENG Yuanhui, XIANG Zhonghua

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Molecular Energy Materials R&D Center,  
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Covalent organic polymers (COPs) are a class of multi-dimensional, multi-functional and high hydrothermal stable organic porous materials, which are built via covalent bond of colorful organic building blocks. The high specific surface area, inherent optimized pore size and diverse structure contribute to its promising applications in the field of energy conversion and storage. In this review, we briefly summarize recent progress on efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) basing on COPs in the fuel cell. First, we summarize the synthesis strategies of two-dimensional, three-dimensional and functional COPs, and subsequently review the ORR performance of COP materials according to four types of representative precursors, i. e., porphyrins, triazines, polyanilines and hybrids. Due to tunable structural characteristics and multi-chemical functionality, COP materials can offer convenient, abundant and controllable new synthetic platform for preparation of efficient ORR electrocatalysts, promote research of new fuel cell catalyst, and provide new solutions for breakthrough of fuel cell for industrial applications.

**Key words:** covalent organic polymers; electrocatalysts; oxygen reduction reaction; fuel cell; porous polymers

### 1 前 言

鉴于传统石油资源的严重匮乏, 以及其所造成环境污染日趋突出, 开发新型高效清洁能源已成为国家战略需求。以零污染、高能量转化效率著称的燃料电池作为清洁能源转换装置的代表被全世界的相关科研人员广泛地研究。燃料电池可以把外部供给的燃料和氧化剂通过电化学反应直接转化成电能, 不需直接燃烧, 因此其不受卡诺循环的限制, 能量转化效率可以达到 40% ~

收稿日期: 2016-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51502012; 21676020);  
北京市自然科学基金面上项目 (2162032); 北京化工  
大学人才办 (buctrc201714)

第一作者: 黄 燕, 女, 1983 年生, 讲师, 硕士生导师

通讯作者: 向中华, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师, Email:  
xiangzh@mail.buct.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.05

60%，几乎不排放含氮、含硫氧化物，绿色无污染<sup>[1-3]</sup>。然而，燃料电池中的关键反应氧还原反应（Oxygen Reduction Reaction: ORR）速率缓慢，需要以 Pt 作为催化剂。但 Pt 成本较高、资源稀缺且存在易对催化反应中间产物中毒（如 CO 等）、稳定性差等问题，制约了燃料电池的大规模应用。

为解决此类问题，研究人员开发了非贵金属和非金属催化剂<sup>[4-6]</sup>。其中，基于非贵金属（以对 Fe、Co 的相关研究最为广泛<sup>[7]</sup>）掺杂的 N-M-C（N = 氮，M = 金属，C = 碳）催化剂和 N 掺杂的碳材料催化剂制备的高效氧还原催化剂，取得的进展尤为显著。①2006 年，Bashyam 和 Zelenay 利用聚吡咯络合非贵金属 Fe、Co 等，不经过高温裂解，得到高效的氧还原催化剂。其中以 Co-聚吡咯材料为催化剂的单电池功率密度达到  $0.15 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，同时其能够保持较好的稳定性，可循环使用 100 次后性能几乎不变<sup>[8]</sup>。2009 年，Lefèvre 等<sup>[9]</sup>利用黑珍珠、含铁前驱体与茚四甲酸二酐或 1,10-邻菲罗啉，通过球磨、进一步高温裂解制备出了高效的阴极氧化催化剂，制备得到的 Fe 系碳催化剂在质子交换膜燃料单电池中表现出与商用 Pt 系催化剂类似的催化活性（起始电位  $\geq 0.9 \text{ V}$ ）。Wu 等<sup>[10]</sup>以碳黑为基底，通过两次裂解合成的聚苯胺-Fe/Co 催化剂，不仅具有较高的氧还原活性，还表现出较好的稳定性。厦门大学孙世刚教授团队<sup>[11]</sup>，通过高温裂解聚间苯二胺得到 FeNx/C 催化剂，获得了良好的 ORR 活性（在  $0.80 \text{ V vs. RHE}$ ，动力学质量活性达到  $11.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  产率  $< 1\%$ ），并通过含卤素离子和含硫物质的检测，确定主要活性成分来源于三价铁类化合物。最近，Zitolo 等<sup>[12]</sup>结合穆斯堡尔光谱、X 射线吸收近边结构光谱和第一性原理计算，发现在 Fe-N-C 类材料中主要活性成分为卟啉铁类的结构。在氨气裂解过程中，碱性的 N 有益于提高 Fe-N-C 材料的 ORR 活性；②氮原子与碳原子相邻，二者原子大小相似，但氮原子具有较大的电负性，因此 N 掺杂可以改变碳材料的电化学活性，进而 N 掺杂技术也越来越广泛地被应用于能源转化与存储的领域<sup>[13,14]</sup>，给非金属氧还原催化剂的制备带来了机遇。美国凯斯西储大学戴黎明教授课题组<sup>[5]</sup>通过对碳纳米管阵列的原位 N 掺杂，获得了优于商用 Pt/C 材料三倍多的氧还原性质，同时 N 掺杂的石墨烯表现出优良的氧还原性能。2016 年初，Guo 等<sup>[15]</sup>以高度有序的高定向热解石墨烯作为模型催化剂，制备了一系列各种类型 N 掺杂的碳催化材料。比较了石墨 N、吡啶 N 在 ORR 催化过程中所起的关键性作用，并确定吡啶 N 相邻的碱性碳原子为 ORR 催化活性位点，为基于 N 掺杂的碳材料作为高效 ORR 催化剂的开发指

明了方向。Qiao 课题组<sup>[16,17]</sup>通过  $\text{C}_3\text{N}_4$  与石墨烯之间的复合，制备出了一系列性能优异的氧还原催化剂。此外，也有很多课题组制备出 N-M-C 与石墨烯等碳材料的复合材料，部分也表现出与商用 Pt/C 相近的氧还原性能<sup>[18]</sup>。尽管这些非贵金属系或非金属系的催化剂表现出良好的氧还原性能，但大部分催化剂的催化活性位点及其数量难以准确控制，催化剂始终难以实现规模化可控制备，因此开发高效稳定的电催化剂依然面临着很大的挑战。

共价有机聚合物（Covalent Organic Polymers, COPs）<sup>[19-22]</sup>是一类通过共价键（如：C-C、B-O、C-H、C-N 等）将不同几何构型和长度的有机配体组装成多维度多功能的高水热稳定性的有机多孔材料。它们具有良好的水热稳定性、化学稳定性、结构多样性及可调性，可通过调节有机配体的长度或几何构型，经过多样化聚合反应，实现定向裁剪和功能化，为高效 ORR 催化材料的制备提供了便捷、丰富、可控的新型合成平台，因此近年来在电催化领域逐渐受到关注。与碳原子相邻的氮原子，由于二者原子大小相似，且氮原子具有更大的电负性，因此 N 掺杂技术可有效改变材料的电化学活性，并成为电催化应用领域越来越广泛的活性增强手段。将 N 掺杂技术与 COP 材料本身的结构可调性结合，可以利用不同种类的含 N 单体，控制 N 掺杂位置，进而设计调控合成出具有更高电催化活性的材料。本综述简要总结了多维度多功能 COP 材料的合成，以及作为燃料电池阴极氧还原催化材料的应用前景。

## 2 多维度 and 多功能 COP 材料的合成

相对于同类多孔金属有机框架材料（Metal Organic Frameworks, MOFs）<sup>[23-25]</sup>，COP 材料由共轭结构组成<sup>[26]</sup>，且没有金属离子参与配位，而是由位于元素周期表中第一和第二周期的部分较轻元素（H、B、C、N、O）间的共价键组成，因而具有更好的水热稳定性、更轻的质量和更高的比表面积等优势，是一种具备强大发展潜力的多孔材料。我们常把 COP 材料分成两大类<sup>[22]</sup>：晶型 COP 材料和无定形 COP 材料。晶型 COP 材料通过可逆的动力学共价控制反应制备，可以形成有序结构和大小均匀的孔道，并能根据构筑单元的维度来控制 COP 材料的维度。而无定形 COP 材料则是通过不可逆的热力学共价控制反应制备，呈统计学分布地无序聚合而成，它们通常具有较宽的孔径分布。尽管这些无定形材料表现出长程无序，但产率很高，有的反应聚合程度非常高，几乎可以达到完全聚合。COP 材料的制备可通过

多种聚合反应, 包括基于硼酸的缩聚反应、席夫碱反应、环三聚反应、Suzuki 偶联反应、Yamamoto 反应等, 加上所使用的构筑单元几何构型和长度的多样性(如图1)。为尽可能增大 COP 材料的表面积并巩固材料结构, 实现良好的吸附、分离、催化和导电等性能和功能化应用, COP 材料内必须形成一个有内在联系的框架孔道, 以实现永久稳定的孔结构<sup>[27]</sup>。目前<sup>[28]</sup>构造有序孔结构的方法主要有两种, 一种是采用模板剂, 另一种是通过刚性结构的自组装, 后者在实际应用中更为广泛, 化学家们常常利用芳环等单体, 通过自聚或共聚来形成刚性构筑单元来阻止框架的坍塌, 并以此形成更多的自由体积。

近年来, 随着人们对 COP 材料的越来越深入的研究, 越来越多的新型 COP 材料已经被合成。目前, 主要探索的领域有以下几点: ①合成新的单体与新的连接方式, 设计更多种多样的 COP 材料, 尤其是三维 COP 材料; ②将合成的 COP 材料充分实现功能化, 在各个

领域上实现应用<sup>[29]</sup>。③探究在不同条件(如温度、压力、溶剂和微波等)下合成的材料具备的特殊性质。本课题组<sup>[30]</sup>围绕着能源应用, 在多尺度理论方法的指导下, 开展了功能导向的材料定向设计与可控合成: 即“多尺度模拟设计—实验制备—性能研究”的理论实验紧密结合的研究方案。

对一维 COP 材料, 我们<sup>[31]</sup>使用第一性原理计算并制备出一系列截面为三角形、四边形、五边形甚至六边形的具有优良导电性能 COP 材料, 并提出通过剪裁材料内在缺陷奇偶性的方法来制备导体和半导体。Jiang 等人<sup>[32]</sup>对比了三种维度下 COP 材料对 CO<sub>2</sub> 的存储能力, 一维 COP 材料(COF\_NT), 类似于碳纳米管, 具有介于二维和三维的骨架密度、孔隙度和比表面积。

截止目前, 我们已经成功地研制了 30 余种新型 COP 材料, 从维度和功能化方面实现 COP 材料的分子可控制备(图1)。

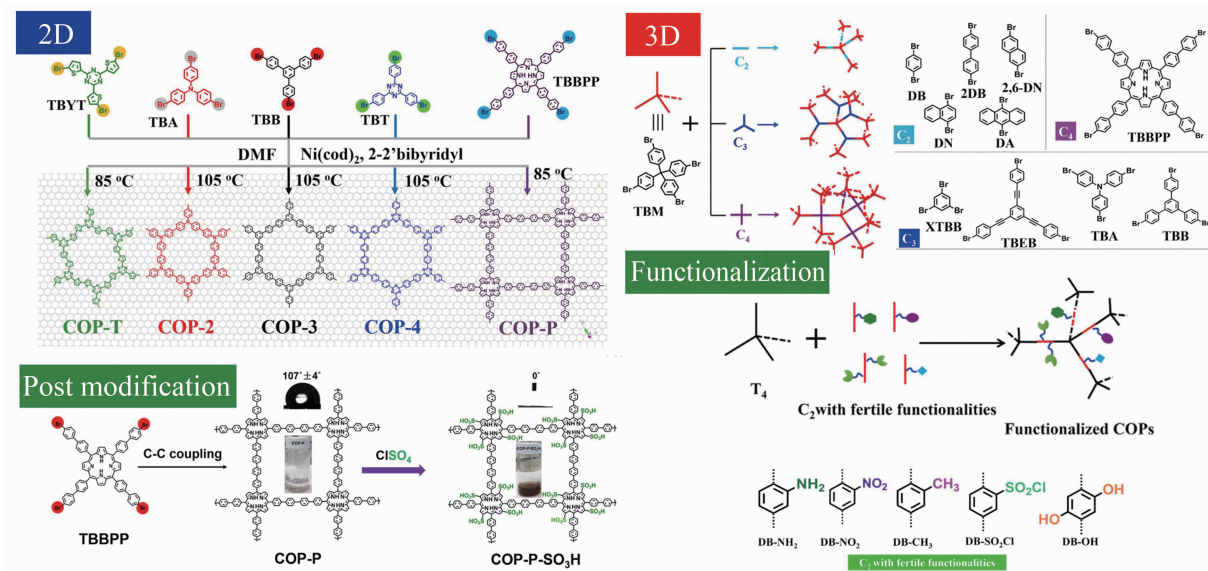


图1 COPs 的多维度和功能化调控示意图

Fig. 1 The scheme for multi-dimension manipulation and functionalization in multiblock COPs

## 2.1 二维 COP 材料的合成

石墨烯的问世引起了全世界的研究热潮, 二维(Two-Dimensional: 2D) COP 材料也备受关注。2D COP 材料一般采用溶剂热的方法实现有序制备, 除此之外还可使用无溶剂的微波法和纯粹机械方法。

2005 年, Yaghi 课题组<sup>[33]</sup>利用 B<sub>2</sub> 型单体 1,4-对二苯硼酸(BDBA)自身脱水缩合形成具有 B<sub>3</sub> 结构的 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 环, 聚合成具有 P<sub>3</sub> 结构的六边形蜂窝状聚合物 COP-1, 第一次合成了共价有机框架材料, COP-1 的出现标志着世界首例晶型有机多孔材料的诞生, 掀起了全新领域的

研究热潮。2013 年, 哈尔滨工业大学的 Lei 等人<sup>[34]</sup>实现了在高定向热解石墨表面分别与液体和气体的交界处制备晶型 COP 材料, 这种在高温和低真空度的环境下由 B<sub>3</sub> 型芳香醛和 B<sub>2</sub> 型芳香二胺共聚合成的 P<sub>3</sub> 型六边形蜂窝状 COP 材料具有高度的均匀性和几乎完美的结晶度。Bein 课题组<sup>[35]</sup>在室温条件下, 利用 B<sub>3</sub> 型单体 2,3,6,7,10,11-六羟基苯并菲(HHTP)分别和 B<sub>2</sub> 型苯并 1,2-b:4,6-b' 二噻吩-2,6-二硼酸(BDBTA)及硼酸在蒸汽协助转化合成了具有不同孔径的 P<sub>3</sub> 型六边形蜂窝状结构的 BDT-COF 和 COF-5 薄膜材料, 这种方法可以实现对

薄膜厚度从几百纳米到几微米的精准控制,蒸汽的存在对构造材料的周期性结构起到了至关重要的作用。本课题组<sup>[36]</sup>以 B<sub>3</sub>型单体 2,4,6-三(4-溴基苯基苯)-三嗪(TBT)在 DMF 溶液中聚合形成 P<sub>3</sub>型六边形聚合物 COP-4,并且<sup>[37]</sup>将钯原子分散到 COP-4 中,制备出新的具有高度的分散性和超细的颗粒尺寸的 Pd/COP-4 催化材料,在 CO 氧化反应中表现出极高的催化活性。

万立骏课题组<sup>[38]</sup>通过 B<sub>4a</sub>型单体四苯甲醛的四硫富瓦烯(4ATTF)与 B<sub>2</sub>型单体苯二胺(PPDA)在高定向热解石墨烯上合成了具有 P<sub>4a2</sub>型菱形结构的单分子层聚合物。2010 年, Dichtel 课题组<sup>[39]</sup>利用路易斯酸催化,通过 B<sub>4b</sub>结构的八羟基酞菁中的邻苯二酚结构和芳基硼酸直接合成 P<sub>4b</sub>型硼酸酯 COP 材料,这种材料便捷的合成、精良的构造、良好的自然特性意味着它们在有机光电设备上可能大有作为。

Han 等人<sup>[40]</sup>通过 Suzuki 偶联反应将六(4-溴苯基)苯(HBB)与对苯二硼酸进行聚合以及通过 Sonogashira—Hagihara 偶联反应将 HBB 与 1,4-二乙炔基苯聚合,实现了 B<sub>6</sub>型单体与 B<sub>2</sub>型单体的聚合,得到了 P<sub>6</sub>型 COP 材料。

## 2.2 三维 COP 材料的合成

三维 COP 材料的定向合成一直被人们视作极具挑战性的工作。2007 年, Yaghi 团队<sup>[41]</sup>使用 T<sub>4</sub>型四面体单体四(4-硼酸苯基)甲烷(TBPM)和四(4-硼酸苯基)硅烷(TBPS)合成三维的 COP 材料,生产出 COF-102 和 COF-103,这两种材料具有极高的比表面积、热稳定性和较低的密度,除此之外还通过 TBPM、TBPS 分别和 B<sub>3</sub>型单体 HHTP 的联合作用,合成出三维多孔材料 COF-105 和 COF-108。Wuest 团队<sup>[42]</sup>采用可逆自适应的亚硝基缩聚反应,第一次制得大尺度菱形单晶 COP 材料: NPN-1、NPN-2 和 NPN-3,所得材料可通过单晶 X-射线衍射表征确定其空间立体结构。此类反应为晶型 COP 材料的制备提供了新思路。

本课题组<sup>[43]</sup>以 T<sub>4</sub>型单体四(4-溴基苯基)甲烷(TBM)分别和 B<sub>2</sub>型单体、B<sub>3</sub>型单体及 B<sub>4</sub>型单体聚合,得到了 COP-5 至 COP-22 共 17 种具有不同三维空间结构的 COP 材料。本课题组使用 B<sub>2</sub>型单体对二溴苯(DB)、4,4'-二溴联苯(2DB)、2,6-二溴萘(DN)等与 T<sub>4</sub>型单体 TBM 聚合,制备了 COP-5、COP-6、COP-7、COP-8、COP-9。研究发现<sup>[28]</sup>,随着构筑单元长度的增加,制备的材料的比表面积和孔容也在增大,如 DB 和 2DB 分别与 TBM 聚合制备的 COP-5 和 COP-6,由于 2DB 较 DB 长一个苯环,其 BET 表面积也从 1744 增加到 2702 m<sup>2</sup>/g,孔容也从 1.40 增加到 1.92 cm<sup>3</sup>/g。当构筑单元横向增

长,由于缩小了孔的空间,其孔容会相应地减小。在使用 B<sub>3</sub>型单体间三溴苯(XTBB)、1,3,5-三((4-溴苯基)乙炔基)苯(TBB)、三溴苯基胺(TBA)、TBT 等与 TBM 聚合制备的一系列 COP 材料中, TBEB 与 TBM 聚合制备的 COP-11 的比表面积明显小于其他几种,由于构筑单元的化学键较多,在反应时很容易发生交联,导致比表面积减小。而对于 B<sub>4</sub>型单体 5,10,15,20-四(4'-溴基联苯基-4-基)-卟啉(TBBPP),由于单体较长,在聚合时,容易发生互穿现象,也就是当 TBBPP 单体与 TBM 单体聚合后,形成的孔较大,下个 TBBPP 单体聚合时可能在这个孔道中发生,占据其部分孔道的空间。以上都说明由于组成单体不同而具有不同空间结构及分子结构的 COP 材料展现出了在比表面积、孔容、孔径、气体吸附等性能上的差异,这为通过对合成单体的选择实现控制 COP 材料物理化学、电化学、机械性能等特性提供了思路。

## 2.3 COP 材料的功能化

合成 COP 材料的单体种类较多,这些不同的单体具有不同的结构,如 B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>、B<sub>4</sub>、B<sub>6</sub>、T<sub>4</sub>具有不同的结构维度和支链夹角,而同为 B<sub>2</sub>型的 DB 和 2DB 具有不同的分子长度。这些单体的结构差异都导致了 COP 材料在水热稳定性、电学性能、物理化学性能等方面的差异。因此通过选择不同几何构型的构筑单元完成聚合,我们可以实现像有序的材料一样,定向调控比表面积、孔容、孔大小等。进一步利用理想溶液吸附理论(IAST)预测 COP 材料对 CO<sub>2</sub>吸收的选择性<sup>[44]</sup>,通过实验和表征,发现在 COP-1、COP-2、COP-3 和 COP-4 中, COP-1 因其较小的孔径表现出极高的选择性,验证了 COP 材料对 CO<sub>2</sub>的捕捉和分离的应用价值。

但是仅仅通过单体的结构来定向调控 COP 材料比表面积、孔容、孔大小等实现 COP 材料特性调节还远远无法满足现代材料的需求,因此,目前有大量的研究试图在 COP 材料中引入各种元素及基团,从而让 COP 材料具有能够满足各种需求的优异性能。

最近, Li 课题组<sup>[45]</sup>第一次将磷元素引入了共价有机骨架,利用六氯环三磷腈(HCCP)和 p-苯二胺(PDA)合成“立体”、基于磷腈的 2D 超微孔有机骨架 MPCOP, MPCOP 具有高结晶度,较好的高温和酸稳定性,并对铀元素具有理想的分离能力。2011 年, Ben 等人<sup>[46]</sup>利用电化学氧化还原反应制备出了第一例电化学活性有机骨架 JUC-Z2,并显示出 P 型半导体的特征。但遗憾的是, JUC-Z2 的结构并不稳定,而且不能被分离。第二年,本课题组<sup>[47]</sup>在此基础上利用单体三(4-氯苯基)膦经由 Yamamoto-Type Ullmann 偶联反应制备出稳定性较

好的灰白色粉末状 JUC-Z4 和 JUC-Z5, JUC-Z4 还对在干空气中的温室效应气体具有高度的识别能力。本课题组<sup>[48]</sup>在高度纯净的干燥 CO<sub>2</sub> 氛围下将 Ni 掺入 COP-1 中, 把原来的炔基组转化为锂羧酸盐组, 大幅地提高对 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 等气体的储存量。本课题组<sup>[49]</sup>提出一种能将 N 原子定位到孔道具体位置的新方法, 即先合成具备特殊结构的含 N 单体, 再利用含 N 单体缩聚成具有理想结构和水热稳定性的 COP 前体。作者团队通过分子的科学设计, 采用含三嗪 N、吡啶 N 以及胺 N (图 2) 的单体, 可控合成不同含 N 的共价有机聚合物前驱体, 制备出了一系列 N 掺杂碳材料, 来调控其电催化活性。实验上的 4 种 COP 石墨烯的电化学性能验证了 DPT 计算理论预测的电化学活性, 实现了基于 2D COP 石墨烯材料

氧还原性能的调控, 为定向调控掺杂开辟了新的方向。其中, 以三嗪 N 为单体的 C-COP-4 材料表现出最好的电催化活性。在 0.1 M KOH 溶液中, C-COP-4 和商用 Pt/C 具有相似的半波电位, 略低的极限电流密度。进一步的第一性原理的计算表明, 在 C-COP-4 体系中, 氧气倾向于平行吸附在三嗪 N 临近的芳环上, 吸附后的氧气的键长从纯氧气分子的 1.216 Å 增长到 1.231 Å, 使得 O-O 分子键减弱, 加速氧气在 C-COP-4 电极上的还原。本课题组<sup>[50]</sup>还在精准控制 N 掺杂位置和孔道大小的前提下, 向体系引入非贵金属 (如 Fe、Co、Mn), 经缩聚形成带有过渡金属的功能化 COP 材料。该材料经碳化后, 制备出一系列对氧还原反应具有高度电催化性能的 2D COP 碳材料。

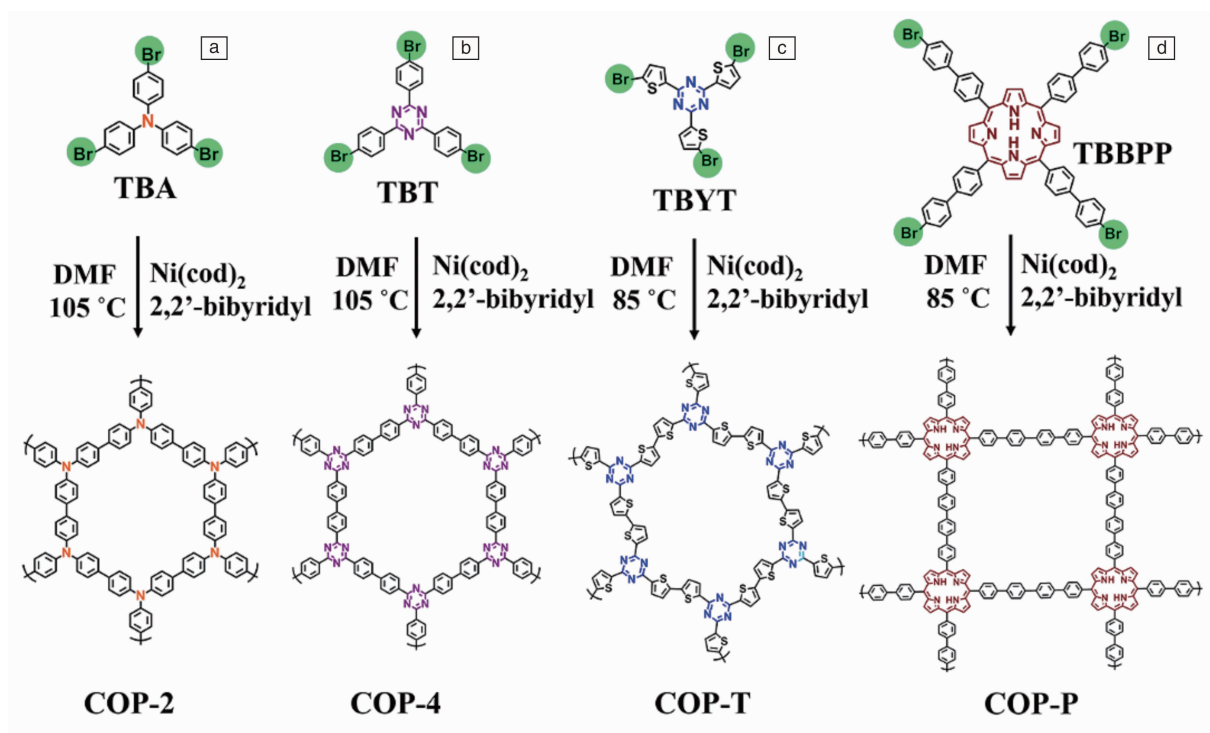


图2 几种不同富氮 COP 前驱体的合成示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of several N-rich COP precursors<sup>[49]</sup>

除了以上通过单体设计实现不同元素如 N、P、S、O、B、Ni、Fe、Mo 等掺杂及元素定向掺杂以外, 在本课题组<sup>[43]</sup>的研究中还通过将特定官能团引入构筑单元, 从而获得目标功能化材料。为了将功能化基团引入 COP 材料, 作者课题组选择具有不同功能化基团如 -OH、-NH<sub>2</sub>、-NO<sub>2</sub>、-CH<sub>3</sub>、-SO<sub>2</sub>Cl 的 B<sub>2</sub> 型分子作为合成的单体, 分别和 TBM 合成具有三维结构的 COP 材料。随后, 又选择其中两到三种 B<sub>2</sub> 型单体, 探究不同官能团共同引入对 COP 材料性能的影响。

### 3 COP 材料在电催化氧还原领域中的应用

充分利用 COP 材料优良的水热稳定性、高比表面积、孔道尺寸可控及结构多样的特性, 设计合成新型电催化材料, 可有目标地改善目前应用催化剂的缺陷, 有效控制催化剂成本, 因而近年来在电催化领域逐步得到重视。ORR 是燃料电池中的重要反应, 现有的 Pt/C 催化剂成本昂贵资源稀缺, 且易对甲醇及 CO 中毒, 限制了



燃料电池的发展。在新型氧还原催化剂的研究中, N 掺杂材料或含 N 的功能化碳材料在其中占据了重要的位置<sup>[4,5,51]</sup>。相较于 C 原子, N 原子具有更大的电负性, 掺 N 能够使邻近的 C 原子具有充分高的正电荷密度, 改变材料的电荷密度分布, 有效提升材料的电催化活性,

图 3<sup>[52]</sup>列出了常见的几种 N 原子结合方式。将 N 掺杂技术与 COP 材料本身的结构可调性结合, 可以利用不同种类的含 N 单体, 控制 N 掺杂位置, 设计调控合成具有更高电催化活性的材料。本节选择几类代表性含 N 单体可控合成的 COP 材料, 对其电催化活性进行对比介绍。

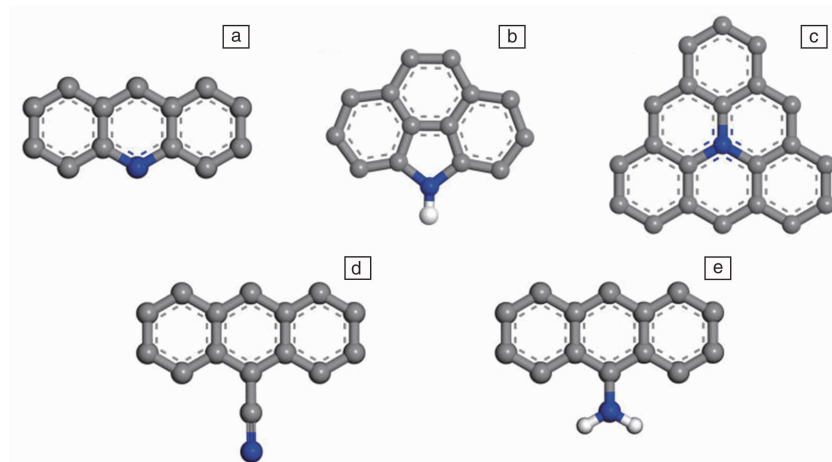


图 3 几种 N 原子结合方式: (a) 类吡啶 N; (b) 类吡咯 N; (c) 类石墨 N; (d) 腈 N; (e) 氨基 N<sup>[52]</sup>

Fig. 3 Bonding configurations for N in CNTs: (a) pyridine-like N, (b) pyrrole-type N, (c) graphite-like or quaternary N, (d) nitrile-C≡N, (e) -NH<sub>2</sub><sup>[52]</sup>

### 3.1 含卟啉类 COP 材料

卟啉是由 4 个吡咯类亚基的  $\alpha$ -碳原子通过次甲基桥 (=CH-) 互联而形成的大分子杂环化合物, 所含有的 N 种类为吡咯 N。优良的导电性对于电催化剂的性能具有至关重要的影响, 卟啉类单体具有优异的光电特性, 因而是光电领域内最为常见的合成单体之一<sup>[53-57]</sup>, 其环单元所具有的大环骨架结构可以促进催化过程中气体分子的传输, 进而提高材料的整体催化性能。对卟啉类单体进行可控合成可得到含 N 的 COP 前驱体, 再经进一步高温裂解即可获得应用于电催化的氮掺杂碳材料。

含卟啉类 COP 材料之所以最为常见, 主要是由于卟啉单元环状结构内部具有的 4 个吡咯 N 可简易便捷实现与 Fe、Co、Mn 等非贵金属的耦合, 通过改变材料的电荷密度改善电子传输方式、提高电子传输效率, 进一步提高材料的催化活性。作者课题组<sup>[50]</sup>采用了图 4a 所示的方法将卟啉单体耦合。

非贵金属合成负载不同金属的 COP 单体, 再可控合成金属均匀负载的 COP 前驱体, 最后再进行高温裂解得到功能化碳材料(由于其结构与石墨烯类似, 故将这些由 COP 材料衍生出的碳材料叫做 COP 石墨烯), 并对其 ORR 催化性能进行了检测。如图 4b 所示, 在碱性条件下, 耦合金属离子后的 COP 石墨烯 ORR 活性得到了显著提高, 表现出与商用 Pt/C (20%) 相同甚至更高的催化性能。值

得一提的是, 在酸性条件下, 耦合 Fe 离子的 COP 石墨烯依然表现出了优于商用 Pt/C 的起始电位。且无论在酸性还是碱性条件下, Fe、Co 掺杂的材料都表现出了良好的稳定性及抗中间产物中毒性。此外, 卟啉环中金属离子的种类, 对于材料整体的催化性能具有重要影响, 耦合的金属离子不同, 金属离子的结合方式、材料的电子传输方式也不同, 从而影响整个材料的催化活性产生不同程度的变化。上述实验中掺杂 3 种不同的金属, Fe 和 Co 掺杂效果相较更好, 特别地, Co 掺杂的氧还原催化剂动力学电流达到了商用 Pt/C 的 1.4 倍。Feng 课题组<sup>[58]</sup>也同样发现了 Co 掺杂的优良性能, 该课题组以四苯基卟啉钴为单体合成了金属卟啉基的共轭微孔聚合物(CMPs), 再经不同温度的高温炭化得到催化碳材料。如图 4e, 催化活性得到很大的提高, 半波电位提高约 80 mV, 且在 -0.4 ~ 0.3 V (vs. Ag/AgCl) 间电子转移数在 3.83 ~ 3.86, 暗示了四电子的氧还原反应过程。除单掺杂金属卟啉外, 掺杂二金属卟啉由于金属间的相互促进作用, 可通过结合不同金属的不同优良性能获得活性更高的电催化材料。Lin 等<sup>[59]</sup>开发出新型二金属卟啉合成方式(如图 4g), 首先合成两种具有不同外围官能团的卟啉基单体, 再进行金属化, 利用 Sonagashira-Hagihara 偶联反应得到一系列可控一多金属卟啉多孔共轭网(即 PCN-MM, MM = FeCo、FeFe、CoCo)。合成材料在酸性及碱性条件下都表现出了优良的氧还原性

能,如图4h,二掺杂PCN-FeCo/C较单掺杂PCN-FeFe/C(0.97 V)、PCN-CoCo/C(0.92 V)表现出了更优的起始电位(1.00 V *vs.* RHE),且半波电位及电流与Pt/C相当,氧还原效果在目前已知最好非金属催化剂之内。除氧还原外,含Co卟啉的COF材料在CO<sub>2</sub>还原的电催化中也表现出了良好的性能,Hod等<sup>[60]</sup>合成的耦合Co的COF-366和COF-367在过电势约-0.55 V时,电流密度可达

10 mA/cm<sup>2</sup>,过电势为-0.7 V时,电流密度高于25 mA/cm<sup>2</sup>,达到同类催化剂水平<sup>[61,62]</sup>。COP材料的优良表现一定程度上由于Co与CO<sub>2</sub>结合后改变了分子的几何结构,由直线变为弯曲,从而减弱了C=O,降低了还原的难度。含金属卟啉类COP材料通过少量的非贵金属掺杂在保证良好催化活性的同时有效降低成本,具有良好的研究发展前景。

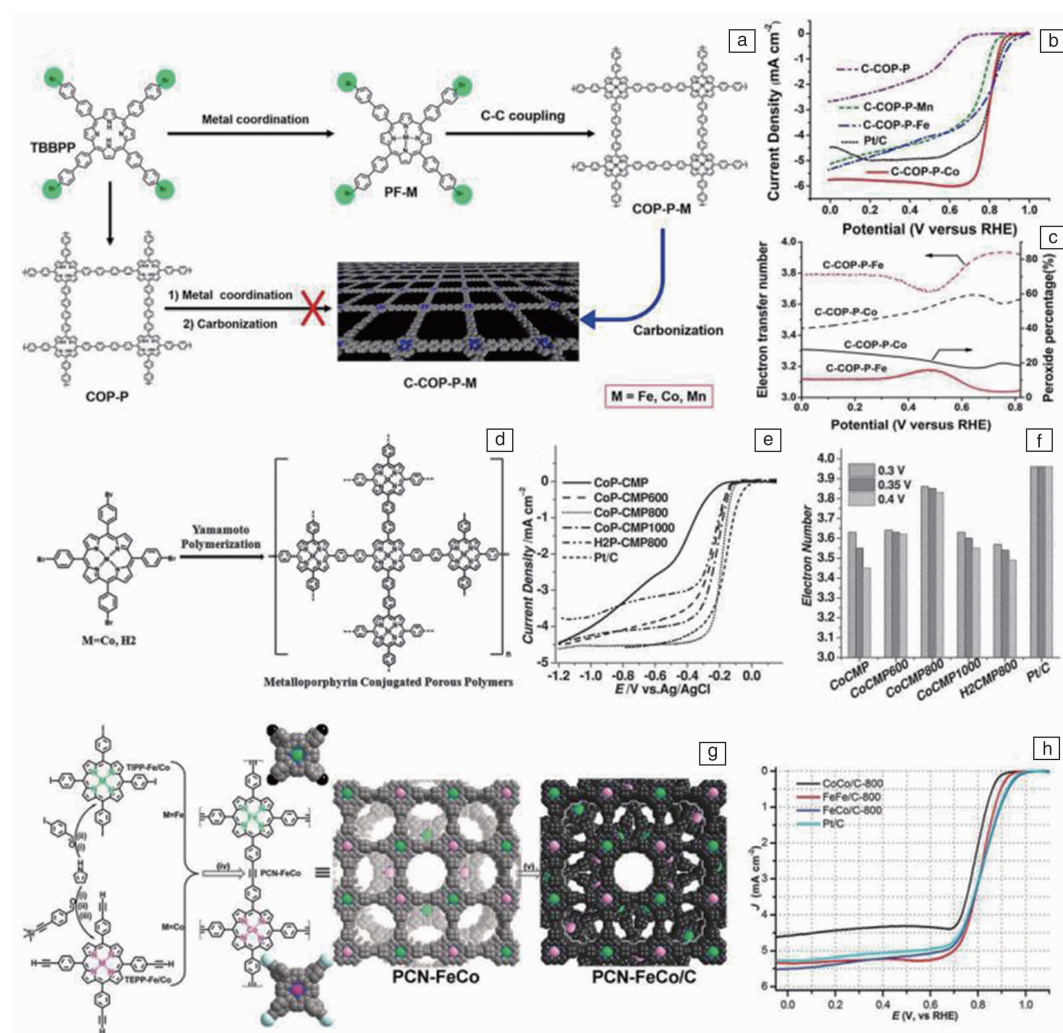


图4 非贵金属掺杂的COP石墨烯合成路线图( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ 和 $\text{Mn}$ )(a), 氧饱和的0.1 mol/L KOH溶液中COP石墨烯的极化曲线(b), Fe/Co掺杂的COP石墨烯的电子转移数及过氧化物产率(c)<sup>[50]</sup>;金属卟啉基CMPs合成示意图(d), 氧饱和的0.1 mol/L KOH溶液中金属卟啉基CMP衍生材料的极化曲线(e), CMP衍生材料不同电位下电子转移数(f)<sup>[58]</sup>;卟啉共轭网PCN-FeCo、碳化产物PCN-FeCo/C的合成示意图(g), PCN/C和20% Pt/C在0.1 mol/L KOH溶液中的RDE极化曲线(h)<sup>[59]</sup>

Fig. 4 Scheme for synthesis of non-precious metal doped COP graphene(a), LSV curves of metal-incorporated C-COP-P-M in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH at 1600 r/min at a sweep rate of 5 mV · s<sup>-1</sup>(b), The calculated percentage of peroxide (solid line) and the electron transfer number ( $n$ ) (dotted line) for the metal-incorporated C-COP-P-M ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) samples at various potentials(c), derived from the corresponding RRDE data<sup>[50]</sup>; Schematic representation of the chemical synthesis of metalloporphyrin-based conjugated mesoporous polymer frameworks ( $M = \text{Co}, \text{H}_2$ )(d), LSV curves for CoP-CMP, CoP-CMP600, CoP-CMP800, CoP-CMP1000, H<sub>2</sub>P-CMP800, and Pt/C in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH(e), The  $n$  values of CoP-CMP, CoP-CMP600, CoP-CMP800, CoP-CMP1000, H<sub>2</sub>P-CMP800, and Pt/C against electrode potential(f)<sup>[58]</sup>; Schematic diagram of the synthesis of carbonization product PCN-FeCo/C(g), RDE polarization curves on PCN/C and 20% Pt/C (Alfa) in 0.1 M KOH solution(h)<sup>[59]</sup>

### 3.2 含三嗪类 COP 材料

由含三嗪类单体合成的三嗪基多孔聚合物 (CTFs) 为非金属电催化剂, 因而其活性位点性能主要由含有的吡啶 N 决定。多项研究表明<sup>[63,64]</sup>, C 网格中 N 原子的百分比及 N 的种类 (吡啶 N、吡咯 N、石墨 N) 对其电催化性能具有至关重要的影响, 吡啶 N 是 ORR 催化性能最好的活性位之一<sup>[65]</sup>, 因此 CTFs 一般用于 ORR 反应的催化。作者课题组<sup>[49]</sup>对含三嗪 N、卟啉 N 及胺 N 单体可控合成的 COP 石墨烯进行了电学性质分析 (密度泛函理论), 通过实验验证了含三嗪 N 的 COP 石墨烯 (C-COP-4) 相比较下具有最高的电化活性, 如图 5。这种高催化活性, 一方面由于 C-N 键长不同诱导产生的 O<sub>2</sub> 活性吸附位使氧气偏好于平行吸附在三嗪 N 邻近的芳环上, 从而减弱了 O-O 分子键加速了 O<sub>2</sub> 的还原; 另一方面, N 所具有的孤对电子也可能增强材料的导电性。Liu 等<sup>[65]</sup>也对碱性条件下 CTFs 的氧还原活性进行了分析, 并与 Pt/C 和 CMK-3 (有序介孔碳) 进行了比较。如图 6 所示, CTFs 起始电势约为 0 V (*vs.* SCE), 与商用 Pt/C 相当且高于 CMK-3, 电流密度与 Pt/C 相当, 过程的电子转移数约为 3.6。值得一提的是, 与其他许多掺 N 的碳材料相比, CTFs 的起始电位都表现出了更优的性能 (掺 N 碳纳米管起始电位 50 mV<sup>[66]</sup>, 石墨烯量子点起始电位 40 mV<sup>[67]</sup>, 纳米纤维起始电位 80 mV<sup>[68]</sup>), 这主要由于 C 骨架中的吡啶位点降低了 ORR 的起始电位。

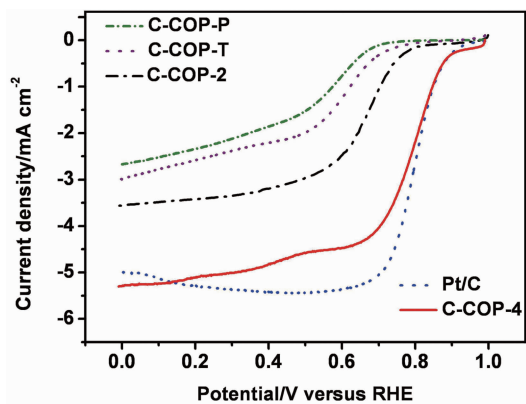


图 5 不同种类 COP 石墨烯在 0.1 mol/L KOH 溶液中的极化曲线, C-COP-P、C-COP-T、C-COP-2、C-COP-4 分别代表由卟啉类单体、三嗪噻吩类单体、胺氮单体、三嗪类单体衍生的 COP 石墨烯<sup>[49]</sup>

Fig. 5 LSV curves of COP graphitic electrodes in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH, COP-2, COP-4, COP-T and COP-P synthesized through monomers tris (4-bromophenyl) amine (TBA), 2,4,6-tris-(4-bromo-phenyl)-[1,3,5] triazine (TBT), (4'-bromobiphenyl-4-yl)-porphyrine (TBBPP) and 2,4,6-tris (5-bromothiophen-2-yl)-1,3,5-triazine (TBYT), respectively<sup>[49]</sup>

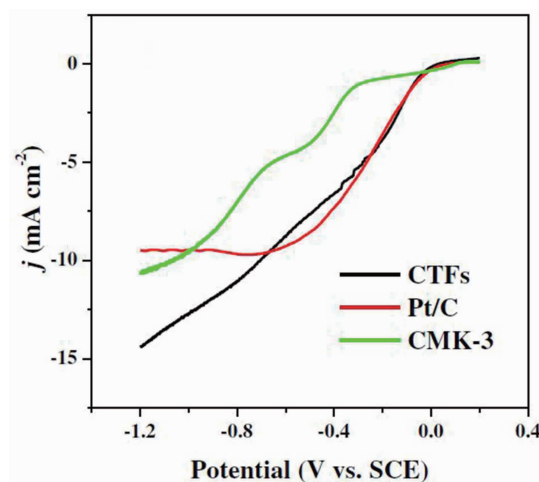


图 6 CTFs、Pt/C 和 CMK-3 在 0.1 mol/L KOH 溶液中的极化曲线<sup>[65]</sup>

Fig. 6 LSVs of CTFs, Pt/C, and CMK-3 in an O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH solution<sup>[65]</sup>

### 3.3 含聚苯胺 COP 材料

聚苯胺 (PANI) 导电性好、原料易得、合成简单, 近年来在光电领域的关注持续增长。与卟啉和三嗪类所含有的吡咯 N 和吡啶 N 不同, 聚苯胺所含有的 N 位于芳香环的连接处, 在研究中常作为制备功能化碳材料的良好 C-N 模板化合物。由于与石墨结构具有一定的相似性, 都具有共轭的  $\pi$  电子结构, 对聚苯胺进行热处理可有效促进氮原子进入部分石墨化的 C 基体, 可控得到 N 种类确定、分布均匀的功能化碳材料。此外, 对于催化过程, 采用此种聚合物作为含氮前驱体为 N 位点提供了一种更为规则的表面分布方式, 并增加了活性位的密度, 进而提高催化性能。由于本身的优良结构特性, 由 PANI 单体合成的功能化碳材料在催化过程表现出兼具选择性、催化性及持久性的特点。Wu 等<sup>[10]</sup>利用聚苯胺合成了一系列氧还原催化剂 (PANI-C、PANI-Co-C、PANI-Fe-C、PANI-FeCo-C), 在酸性条件下检测了其氧还原活性, 并作为燃料电池的阴极进行了持久性检测。如图 7 所示, 可以看到由 PANI 合成的催化剂相较于纯 C 对四电子的氧还原反应的选择性显著提高, 其中 PANI-Fe-C 在所有工作电位下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产量都小于 1%。同时, 为进一步提高材料的氧还原催化活性, 进行了 Fe、Co 掺杂, 改变了电子传输方式, ORR 活性显著提高, 起始电势约 0.93 V (*vs.* RHE), 与 20% 的 Pt/C 相当。同时, 如图 8 所示, 在 700 h 的燃料电池运行中, PANI-FeCo-C 表现出了极为优良的持久性, 电流密度仅下降了 3%, 基本维持在 0.340 A/cm<sup>2</sup>, 与同类研究相比有了显著提升<sup>[69]</sup>。



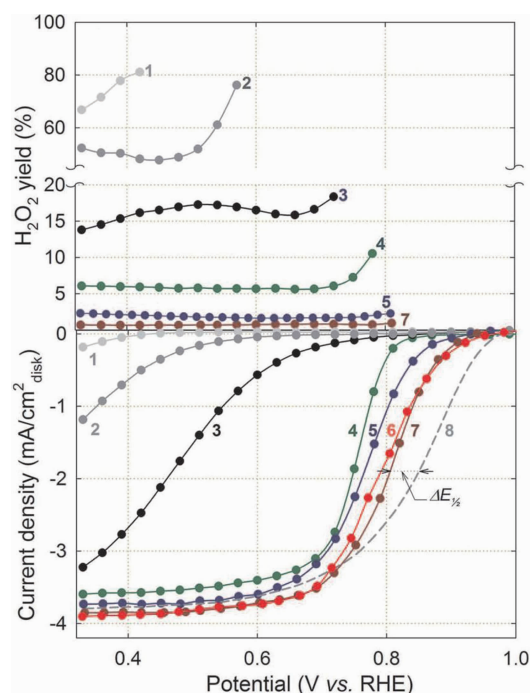


图7 氧气饱和的0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中 PANI 衍生催化剂及对比材料的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 产量及极化曲线(1. 碳黑, 2. 热处理碳黑, 3. 热处理 PANI-C, 4. PANI-Co-C, 5. PANI-FeCo-C(1), 6. PANI-FeCo-C(2), 7. PANI-Fe-C, 8. Pt/C)<sup>[10]</sup>

Fig. 7 Steady-state ORR polarization plots (bottom) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yield plots (top) measured with different PANI derived catalysts and reference materials (1, as-received carbon black (Ketjenblack EC-300J); 2, heat-treated carbon black; 3, heat-treated PANI-C; 4, PANI-Co-C; 5, PANI-FeCo-C(1); 6; PANI-FeCo-C(2); 7, PANI-Fe-C; 8, E-TEK Pt/C)<sup>[10]</sup>

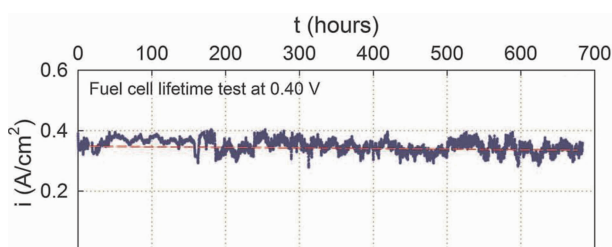


图8 PANI-FeCo-C(1) 催化剂在0.40 V 持续燃料电池电压下的长期稳定性测试<sup>[10]</sup>

Fig. 8 Long-term stability test of a PANI-FeCo-C(1) catalyst at a constant fuel cell voltage of 0.40 V<sup>[10]</sup>

### 3.4 复合类材料

虽然 COP 材料表现出了优异的电催化性能,但在导电性方面仍存在进一步提升的空间,催化领域中经常采用添加基体的方式进一步提高材料的电催化活性及稳定性,高导电性、高比表面积的材料与 COP 材料的复合材料既保留了碳材料的大部分优良特性,同时兼具 COP 材料的电催化性能,近年来备受关注。研究者利用不同的碳材料和不同的 COP 材料,采用多样

的结合方式对其复合材料电催化性能进行了研究。Yin 等<sup>[69]</sup>利用高导电性、大比表面积、高稳定性的碳纳米管与 Co 掺杂的聚苯胺通过  $\pi-\pi$  堆积结合得到复合材料 PANI-Co-CNTs,检测了其在燃料电池(酸性)中的氧还原活性,并设置未复合的空白 PANI-Co 进行效果对比。结果表明,空白样品在连续的 CV 循环测试下未能表现出稳定的氧还原性能,而复合材料在 0.45 V 及 0.92 V 有两个明显的氧还原峰,起始电位达到 0.92 V (vs. RHE),电子转移数约 3.7 ~ 3.8,且稳定性良好。Feng 课题组<sup>[70]</sup>利用图 9a 所示的方法,利用溴苯修饰的氧化石墨烯通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应与掺 N、掺 S 或共掺杂的配体制备了一系列“三明治”结构的复合材料。同样,相较于未复合 MC-S,复合材料的氧还原活性显著提高,如图 9b。此外,复合材料在改善材料对于电池工作条件的适应性<sup>[71]</sup>、制备超级电容器<sup>[72]</sup>等多个方面都表现出了良好的效果。

## 4 结 语

COP 材料作为一类新型有机多孔材料,其具有大比表面积、结构多样化、定向裁剪和功能化等诸多特性,可为高效氧还原催化材料的制备提供便捷、丰富、可控的新型合成平台,推动燃料电池新型催化剂的研发,可为突破燃料电池工业应用提供新方案。为加速研发更优异的电催化材料,可以结合材料基因工程的方法,通过理论计算与模拟,建立性能与结构之间的构效关系,设计和筛选出具有潜力的高性能候选材料,以掺杂等功能化形式强化单体的特定性质。然后在实验层面上,定向可控合成这些理论设计的材料,实现快速制备具有潜力的催化材料。另外,在设计合成时,应贯彻环保、节约、物质最大化利用的合成理念,开发更廉价高效的制备方法。

ORR 对于燃料电池的大规模应用至关重要,研究者们仍在进一步探索开发性能优异的催化剂。在未来的探索过程中,可以充分利用原位表征手段、多样化的模型理论进一步深度探究包括电子迁移方式及催化过程在内的反应机理,从而在理论上确定最有效的活性位点及电子传输方式,明确改良的方向及目的。同时结合新的合成手段,如在限域空间内合成排列更规则的材料提高催化剂的活性位的密度,与石墨烯等高导电性和稳定性的材料复合提高电子传输效率等方式,优化包括氧气吸附位置、电子传输效率在内的多个影响氧还原催化活性的关键因素,开发合成出高效的新型 ORR 催化剂。相关研究方兴未艾,相信在不久的将来会有更多性能优异的 COP 材料被报道。

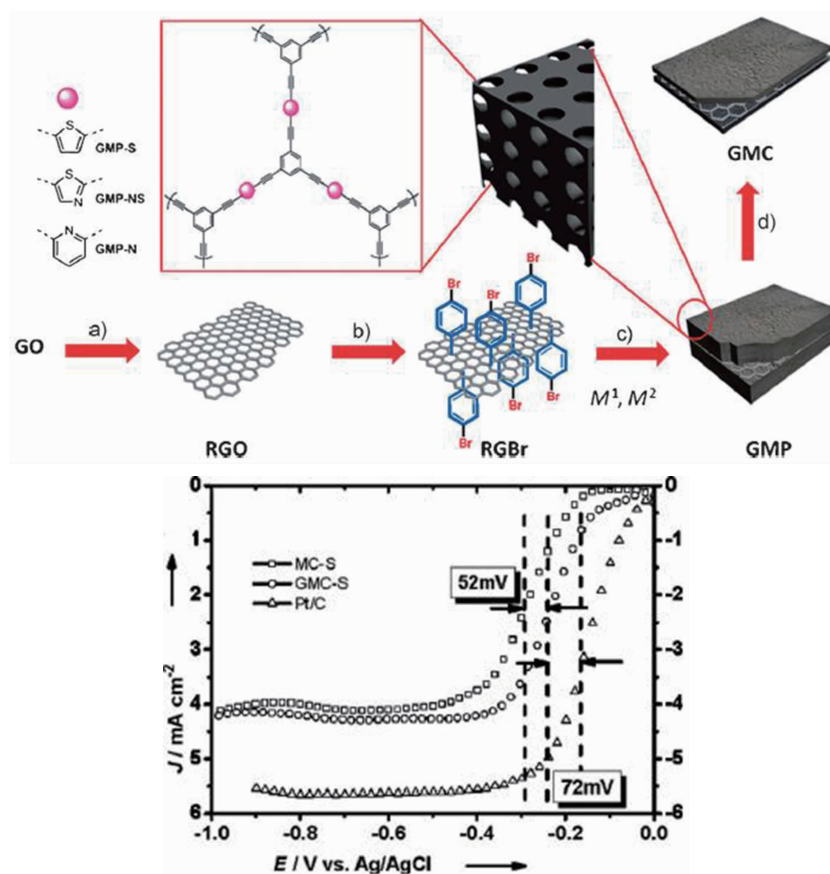


图 9 石墨烯基的 GMPs 和衍生碳 (GMCs) 的合成示意图 (a), 氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中复合材料 MC-S, GMC-S, Pt/C 的极化曲线 (b)<sup>[70]</sup>

Fig. 9 Preparation of GMPs and related graphene-based microporous carbons (GMCs) (a), LSV curves of MC-S, GMC-S, and Pt/C in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 M KOH solution (b)<sup>[70]</sup>

## 参考文献 References

- [1] Yi Baolian (衣宝廉). *Fuel Cell: Principle, Technology, Application* (燃料电池—原理·技术·应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. *Nature Materials*[J], 2005, 4: 366–377.
- [3] Steele B C H, Heinzel A. *Nature*[J], 2001, 414: 345–352.
- [4] Gong K P, Du F, Xia Z H, et al. *Science*[J], 2009, 323: 760–764.
- [5] Qu L, Liu Y, Dai L, et al. *ACS Nano*[J], 2010, 4: 1321–1326.
- [6] Fu Y, Huang Y, Xiang Z, et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2016, 13–14: 2100–2105.
- [7] Feng Y J, Alonso-Vante N. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*[J], 2008, 245: 1792–1806.
- [8] Bashyam R, Zelenay P. *Nature*[J], 2006, 443: 63–66.
- [9] Lefevre M, Proietti E, Jaouen F, et al. *Science* [J], 2009, 324: 71–74.
- [10] Wu G, More K L, Johnston C M, et al. *Science*[J], 2011, 332: 443–447.
- [11] Wang Q, Zhou Z Y, Lai Y J, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(31): 10882–10885.
- [12] Zitolo A, Goellner V, Armel V, et al. *Nature Materials*[J], 2015, 14 (9): 2659–2660.
- [13] Dai L M, Chang D W, Baek J B, et al. *Small*[J], 2012, 8: 1130–1166.
- [14] Dai L M. *Chemical Reviews*[J], 2013, 46: 31–42.
- [15] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. *Science*[J], 2016, 351(6271): 361–365.
- [16] Liang J, Du X, Gibson C, et al. *Advanced Materials*[J], 2013, 25: 6226–6231.
- [17] Jiao Y, Zheng Y, Jaroniec M, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136: 4394–4403.
- [18] Parvez K, Yang S, Hernandez Y, et al. *ACS Nano*[J], 2012, 6: 9541–9550.
- [19] Wang G, Fu Y, Xiang Z, et al. *Acta Chimica Sinica*[J], 2015, 73 (6): 557–578.
- [20] Xiang Z, Dai Q, Chen J, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28 (29): 6253–6261.
- [21] Xiang Z, Cao D. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(8): 2691–2718.
- [22] Xiang Z, Cao D, Dai L. *Polymer Chemistry*[J], 2015, 6(11): 1896–

- 1911.
- [23] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, *et al.* *Science* [J], 2013, 341(6149): 974-975.
- [24] Xiang Z, Cao D, Lan J, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2010, 3(10): 1469-1487.
- [25] Xiang Z, Hu Z, Cao D, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2011, 50(2): 491-494.
- [26] Férey G. *Chemical Society Reviews* [J], 2008, 37(1): 191-214.
- [27] Trewin A, Cooper A I. *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2010, 49(9): 1533-1535.
- [28] Xiang Zhonghua(向中华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [29] Zhang Yuwei(张雨薇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [30] Xiang Z. *Scientia Sinica Chimica* [J], 2012, 42(3): 235-244.
- [31] Huang L, Xiang Z, Cheng D, *et al.* *Nanotechnology* [J], 2012, 23(39): 3050-3061.
- [32] Babarao R, Jiang J, Yamasaki A, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2008, 1(1): 139-143.
- [33] Cote A P. *Science* [J], 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [34] Xu L, Zhou X, Yu Y, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7(9): 8066-8073.
- [35] Medina D D, Rotter J M, Hu Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(3): 1016-1019.
- [36] Xiang Z, Cao D. *Macromolecular Rapid Communications* [J], 2012, 33(14): 1184-1190.
- [37] Zhou Y, Xiang Z, Cao D, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2013, 49(50): 5633-5635.
- [38] Dong W L, Wang L, Ding H M, *et al.* *Langmuir* [J], 2015, 31(43): 11755-11759.
- [39] Spitler E L, Dichtel W R. *Nature Chemistry* [J], 2010, 2(8): 672-677.
- [40] Chen Q, Luo M, Wang T, *et al.* *Macromolecules* [J], 2011, 44(14): 5573-5577.
- [41] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortes J L, *et al.* *Science* [J], 2007, 316(5822): 268-272.
- [42] Beaudoin D, Maris T, Wuest J D. *Nature Chemistry* [J], 2013, 5(10): 830-834.
- [43] Xiang Z, Mercado R, Huck J M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2015, 137(41): 13301-13307.
- [44] Xiang Z, Zhou X, Zhou C, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(42): 22663-22669.
- [45] Zhang S, Zhao X, Li B, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2016, 314: 95-104.
- [46] Ben T, Shi K, Cui Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2011, 21(45): 18208-18214.
- [47] Pei C, Ben T, Guo H, *et al.* *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* [J], 2013, 371: 20120312.
- [48] Xiang Z, Cao D, Wang W, *et al.* *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116(9): 5974-5980.
- [49] Xiang Z, Cao D, Huang L, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26(20): 3315-3320.
- [50] Xiang Z, Xue Y, Cao D, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2014, 53(9): 2433-2437.
- [51] Shao Y Y, Zhang S, Engelhard M H, *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2010, 20: 7491-7496.
- [52] Dai L, Xue Y, Qu L, *et al.* *Chemical Reviews* [J], 2015, 115: 4823-4892.
- [53] Ma W, Yu P, Ohsaka T, *et al.* *Electrochemistry Communications* [J], 2015, 52: 53-57.
- [54] Gandara Y, Asano A, Furukawa H, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2011, 23(18): 4094-4097.
- [55] Feng X, Liu L, Honsho Y, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2012, 51: 2618-2622.
- [56] Jia H, Sun Z, Jiang D, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2015, 27: 4586-4593.
- [57] Yamanaka I, Ichihashi R, Iwasaki T, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2013, 108(10): 321-329.
- [58] Wu Z S, Chen L, Liu J Z, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2014, 26: 1450-1455.
- [59] Lin Q, Bu X, Kong A, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2015, 27: 3431-3436.
- [60] Hod I, Farha O K, Hupp J T. *Nature Materials* [J], 2015, 14(12): 1192-1193.
- [61] Benson E E, Kubiak C P, *et al.* *Chemical Society Reviews* [J], 2009, 38: 89-99.
- [62] Costentin C, Robert M. *Journal of the American Chemical Society Reviews* [J], 2013, 42: 2423-2436.
- [63] Ni S, Li Z Y, Yang J L. *Nanoscale* [J], 2012, 4: 1184-1189.
- [64] Kim H, Lee K, Woo S. *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics* [J], 2011, 13: 17505-17510.
- [65] Liu J, Hu Y, Cao J. *Catalysis Communications* [J], 2015, 66: 91-94.
- [66] Rao C V, Ishikawa Y. *Journal of Physical Chemistry C* [J], 2012, 116: 4340-4346.
- [67] Li Q, Zhang S, Dai L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134: 18932-18935.
- [68] Pan D, Ombaba M, Zhou Z Y, *et al.* *ACS Nano* [J], 2012, 6: 10720-10726.
- [69] Yin Z S, Hu T H, Wang J L, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2014, 119(2): 144-154.
- [70] Gehrig D, Hansen M R, Feng X, *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition* [J], 2013, 52: 9668-9672.
- [71] Luo J, Jiang S, Liu R, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2013, 96(5): 54-551.
- [72] Li Y, Peng H, Li G, *et al.* *European Polymer Journal* [J], 2012, 48(8): 1406-1412.