

用于锂离子电池的四嗪环连接的共轭微孔聚合物 电极性能研究

张梦慧, 高超, 施磊, 马明明, 章冲,
孙呈郭, 杜杨, 胡炳成

(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 共轭微孔聚合物因其交联多孔的骨架及高度共轭的结构, 在锂离子电池电极材料领域具有巨大的应用前景。以四嗪作为连接单元, 构筑了具有氧化还原活性的共轭微孔聚合物 TZF 和 TBFZ, 并对该共轭微孔聚合物作为锂离子电池负极材料的性能进行了测试。结果表明, 由于具有更丰富的活性单元四嗪环以及更低的最低未占分子轨道能级, TZF 展现出比 TBFZ 更好的电化学性能。此外, 在不同的电流密度下循环后, TZF 比容量均有不同程度的提高。当电流密度为 0.1C 时, 循环 250 次后比充电容量从 62 增加到 108.6 mAh·g⁻¹; 电流密度为 1.0C 时, 循环 1000 次后比充电容量从 40 提高到 139 mAh·g⁻¹, 并且库伦效率始终接近 100%, 表明 TZF 作为锂离子电池负极材料具有良好的氧化还原活性及循环稳定性。

关键词: 共轭微孔聚合物; 四嗪; 锂离子电池; 增容; 负极材料

中图分类号: TQ152; TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)12-0985-08

引用格式: 张梦慧, 高超, 施磊, 等. 用于锂离子电池的四嗪环连接的共轭微孔聚合物电极性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(12): 985-992.

ZHANG M H, GAO C, SHI L, *et al.* Tetrazine-Linked Conjugated Microporous Polymers as Anode Materials for Li-Ion Battery[J]. Materials China, 2023, 42(12): 985-992.

Tetrazine-Linked Conjugated Microporous Polymers as Anode Materials for Li-Ion Battery

ZHANG Menghui, GAO Chao, SHI Lei, MA Mingming, ZHANG Chong,
SUN Chengguo, DU Yang, HU Bingcheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Conjugated microporous polymers exhibit great application prospects in lithium-ion battery electrode materials due to the cross-linked porous skeleton and highly conjugated structure. In this work, redox-active conjugated microporous polymers TZF and TBFZ were prepared by using tetrazine as the linking units, and their performances as anode materials for Li-ion batteries were tested. The results show that TZF exhibits better electrochemical performance than TBFZ owing to the richer active unit tetrazine ring and lower LUMO energy level of TZF. In addition, the specific capacity of TZF is improved in different degrees after cycling at various C-rates. The specific charge capacity increases from 62 to 108.6 mAh·g⁻¹

after 250 cycles at 0.1C, when the charge and discharge rate raises to 1.0C, the capacity increases from 40 up to 139 mAh·g⁻¹ after 1000 cycles, and its coulombic efficiency is always close to 100%, indicating that TZF as an anode material for lithium-ion batteries exhibits good redox activity, good rate performance and cycle stability.

Key words: conjugated microporous polymer; tetrazine; lithium-ion battery; capacity-increase; anode material

收稿日期: 2022-07-06 修回日期: 2022-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21975128, 11972178, 21903044); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(30922010812); 江苏省自然科学基金项目(BK20210356, JSSCBS20210202)

第一作者: 张梦慧, 女, 1999 年生, 硕士研究生

高超, 男, 1992 年生, 讲师, 硕士生导师

通讯作者: 高超, 男, 1992 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: gaochao@njust.edu.cn

胡炳成, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hubc@njust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202207006

1 前言

作为一种高效的电子移动电源, 二次电池以其体积小、寿命长和环境友好等优点得到了迅速发展^[1, 2]。与

其他二次电池相比,锂离子电池(lithium-ion batteries, LIBs)具有输出电压高、能量密度高、自放电小等优势^[3-6]。LIBs的性能主要依赖电极材料的性能。相比于传统无机电极材料,有机电极材料因储量丰富,毒性低以及结构多样性等特点备受关注。此外,随着对锂储存机理的深入理解,越来越多结构新颖的有机分子被设计开发出来提高电池性能^[7-9]。因此,有机材料有望成为下一代LIBs的电极材料^[10]。而为了避免有机小分子在电解质中的溶解降低电池容量及可持续性^[11-13],常常需要对具有电化学活性的有机单元进行固载。

共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)作为一种有机多孔材料,具有较大的比表面积、较高的稳定性以及独特的微孔结构,在气体吸附^[14]、储能^[15]、多相催化^[16]和光电子学^[17, 18]等领域展现出巨大的应用潜力。由于具有高孔隙率,CMPs不仅能够提供丰富的孔道促进 Li^+ 的传输,而且能够提供更多可接触的氧化还原活性中心,从而确保高能量存储容量和快速动力学。此外,CMPs中的共轭骨架还能够提高导电性,进一步改善电化学反应动力学^[19, 20]。因此,CMPs在LIBs电极材料领域的应用引起了广泛的关注。例如,2015年,Zhang等^[21]将一种苯并噻二唑类CMP用作LIBs负极材料,该材料在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下循环400圈后仍有 $312 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量;2018年,Zhang等^[22]将含噻吩的CMPs作为锂离子电池负极材料,该CMPs在 $45 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下放电容量高达 $1215 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环1000圈后比容量能够保持在 $663 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,具有优异的倍率性能和循环稳定性;2019年,Molina等^[23]合成了基于蒽醌的CMP,将它作为LIBs阴极材料测试时,该CMP表现出较高的比容量($\approx 100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),在循环5000圈(2C)和80 000圈(30C)后,分别能够保持初始容量的90%和60%;2022年,Yang等^[24]通过Sonogashira-Hagihara交叉偶联反应制备了一种卟啉类CMP负极材料,该CMP在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 循环1000圈之后比容量可达 $1200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,将具有氧化还原活性的结构单元引入CMPs骨架中有望获得性能优异的LIBs电极材料。

1,2,4,5-四嗪(1,2,4,5-tetrazine, Tz),又称s-四嗪,是一种经典的缺电子芳香族体系。由于高度缺电子的特性,Tz可以作为氧化还原活性单元通过接受一个电子形成稳定的阴离子自由基来加速充放电过程。此外,Tz还可以为 Li^+ 的吸附提供位点。因此,Tz作为LIBs电极材料中的活性单元有望改善电池性能。本文以氰基前体和水合肼为构筑前体,通过关环和还原两步反应合成2种由Tz连接的CMPs TZF和TBFZ,合成路线如图1所示。并进一步研究了TZF和TBFZ作为LIBs负极材料时的电化学性能。

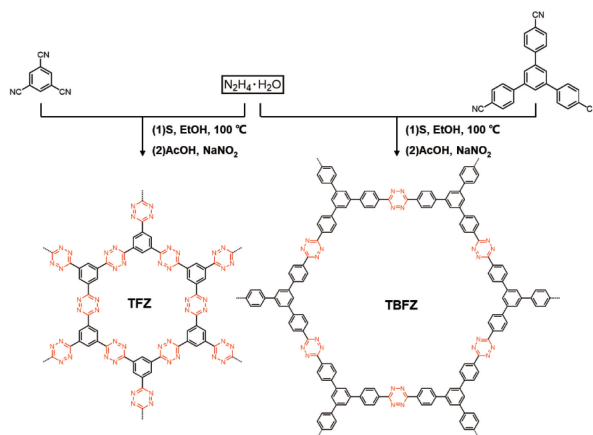


图1 TZF和TBFZ的合成路线和结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic routes and structures of TZF and TBFZ

2 实验

2.1 实验试剂

4-氰基苯硼酸(98%,上海毕得医药科技股份有限公司),1,3,5-三溴苯(98%,上海毕得医药科技股份有限公司),1,3,5-苯三氰(98%,上海麦克林生化科技有限公司),四(三苯基膦)钯(98%,上海毕得医药科技股份有限公司),无水硫酸镁(98%,上海麦克林生化科技有限公司),水合肼(85%,国药集团化学试剂有限公司),二茂铁(99%,上海迈瑞尔生化科技有限公司),N-甲基吡咯烷酮(AR,上海迈瑞尔生化科技有限公司),聚四氟乙烯(AR,成都市科龙化工试剂厂),硫(AR,国药集团化学试剂有限公司),炭黑(98%,上海毕得医药科技股份有限公司),铜箔(正影豪金属材料商行)。

2.2 实验仪器

采用 Nicolet iS10 红外光谱仪对原料、TZF 和 TBFZ 进行红外表征;采用 Bruker-AXS D8 Advance X 射线衍射仪对 TZF 和 TBFZ 晶体结构进行表征;采用 AVANCE III WB 400 MHz 固体核磁共振谱仪对 TZF 和 TBFZ 进行骨架结构表征;采用日本电子 JSM-IT500HR 扫描电子显微镜对 TZF 和 TBFZ 形貌进行表征;采用 STA 449 F5 Jupiter 热重分析仪对 TZF 和 TBFZ 热稳定性进行表征。在 LAND CT3001A 型电化学设备上充放电性能测试。在 Bio-Logic Science Instruments 电化学工作站(VSP-300)上表征锂离子的循环伏安(cyclic voltammetry, CV)和阻抗等电化学性能。

2.3 材料合成

2.3.1 共轭微孔聚合物的合成

TZF的合成:将1,3,5-苯三氰(0.12 g, 0.71 mmol·L⁻¹)和硫(0.3 g, 9.37 mmol·L⁻¹)置于25 mL圆烧瓶中,再

加入水合肼(5 mL), 在乙醇溶剂(10 mL)中回流 24 h。反应后过滤得浅黄色固体, 之后将该浅黄色固体悬浮于冰醋酸/水(60 mL/40 mL)混合液中, 冷却至 0 ℃, 再加入亚硝酸钠水溶液(1.81 g, 5 mL), 反应体系变成红色。将上述反应体系过滤后用四氢呋喃充分洗涤, 干燥后得到目标产物。通过元素分析可得该目标产物可得各元素原子百分数: C: 53.09%, H: 2.79%, N: 19.86%。

TBFZ 的合成: 将 1,3,5-三(4-氰基苯基)苯(0.27 g, 0.71 mmol·L⁻¹)和硫(0.3 g, 9.37 mmol·L⁻¹)置于 25 mL 圆烧瓶中, 然后再加入水合肼(5 mL), 在乙醇溶剂(10 mL)中回流反应 24 h, 得到浅黄色固体。随后, 过滤并将浅黄色固体悬浮于冰醋酸/水(60 mL/40 mL)混合液中, 冷却至 0 ℃, 再加入亚硝酸钠水溶液(1.81 g, 5 mL), 反应体系变成红色。将上述体系过滤并将过滤产物用四氢呋喃充分洗涤, 干燥后得到目标产物。元素分析该目标产物可得各元素原子百分数: C: 72.7%, H: 2.79%, N: 19.86%。

2.3.2 锂电池的组装

分别以 TZF 和 TBFZ 为活性物质, 炭黑为导电添加剂, 聚四氟乙烯为粘结剂, 按照 6:3:1 的质量比进行混合, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮研磨成料浆。将研磨的料浆均匀涂敷在铜箔上, 在 80 ℃ 真空干燥箱中干燥

12 h 后切片称重, 每个电极片直径为 12 mm, 负载量为 0.6~0.8 mg。将准备好的电极片转入充满氩气气氛的手套箱中(H₂O 浓度小于 0.001 mg·kg⁻¹, O₂ 浓度小于 0.001 mg·kg⁻¹)进行组装。组装采用 2032 系列纽扣式电池壳, 电解液选用 LiPF₆(1 mol·L⁻¹)为溶质, 碳酸乙烯和碳酸二乙酯(体积比为 1:1)为溶剂, 隔膜选用 Celgard 2325 型微孔膜, 金属锂片为对电极。

3 结果与讨论

3.1 结构与表征

为了证明 Tz 的形成, 对 TZF 和 TBFZ 进行傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)(图 2a)以及固体核磁共振图谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)(图 2c 和 2d)表征。在图 2a 中, 可以看到产物中属于 1,3,5-苯三氰和 1,3,5-三(4-氰基苯基)苯在 2250 cm⁻¹ 处的—CN 特征峰消失, 说明—CN 的完全转化; 此外, 在 TZF 和 TBFZ 的表征结果中, 在 1601 cm⁻¹ 和 1390 cm⁻¹ 附近出现—C=N—和—N=N—的振动峰, 表明 Tz 的成功生成。图 2c 和 2d 分别是 TZF 和 TBFZ 的固体 NMR 图谱, 其简化结构单元及各个碳原子对应的信号峰已标出。图 2c 中 127 ppm 处的主峰可以归属为 TZF 中苯环上的碳, 图 2d 中 TBFZ 中苯环碳的信号

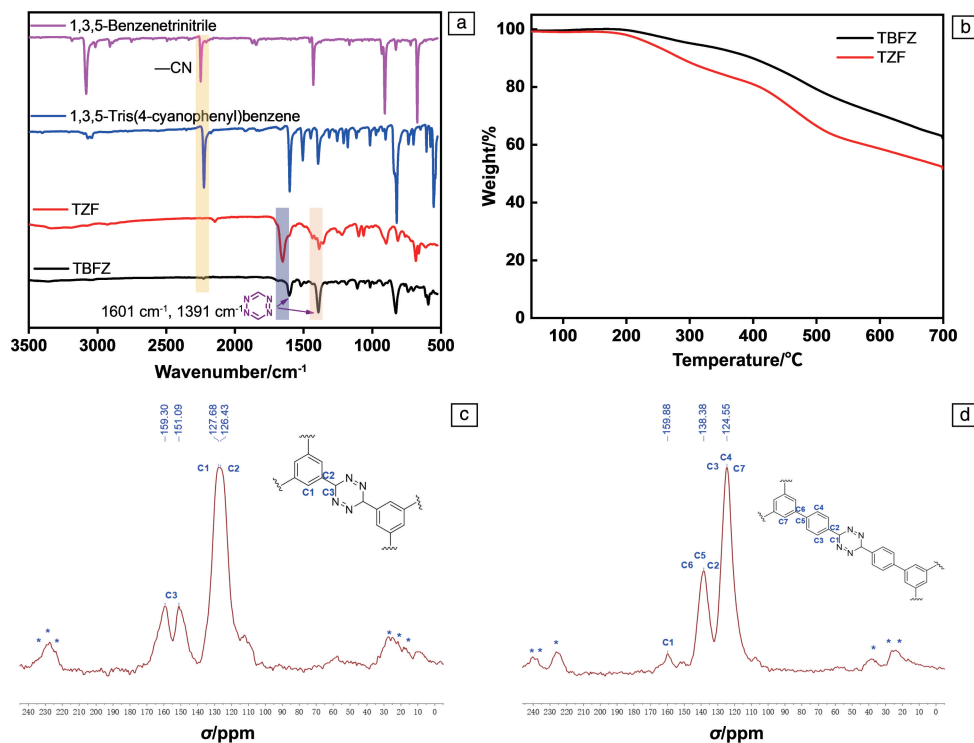


图 2 1,3,5-苯三氰、1,3,5-三(4-氰基苯基)苯、TZF 和 TBFZ 的 FT-IR 光谱(a); TZF 和 TBFZ 的 TG 曲线(b); TZF(c) 和 TBFZ(d) 的固体 NMR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, 1,3,5-tris(4-cyanophenyl) benzene, TZF and TBFZ (a); TG curves of TZF and TBFZ (b); solid NMR spectra of TZF (c) and TBFZ (d)

峰集中在 124 和 138 ppm, 而在 159 ppm 处都有观察到信号峰, 此处信号峰可以归属为四嗪环上季碳的信号峰, 进一步证明了 Tz 的生成。TZF 和 TBFZ 的热稳定性由热重分析仪测定, 结果如图 2b 所示, 可知在氮气气氛下, 它们的骨架都可以稳定到 190 ℃。

采用氮气吸脱附测试对 TZF 和 TBFZ 的孔道性质进行了分析。如图 3a 和 3b 所示, 在相对压力小于 0.1 时, TZF 和 TBFZ 对氮气的快速吸附表明其结构中存在丰富的微孔, 而在较高的相对压力下也表现出较高的氮

气吸附, 说明它们的结构中还可能存在介孔或大孔。基于吸脱附曲线, 可得出 TZF 和 TBFZ 的 BET 比表面积分别为 59.7 和 2144.0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积分别是 1.21 和 3.04 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过密度泛函理论模型计算, TZF 和 TBFZ 的孔径分布如图 3a 和 3b 中插图所示, 它们的微孔孔径分别集中在 1.7 和 1.4 nm, 同时都含有部分的介孔结构。图 3c 和 3d 分别为 TZF 和 TBFZ 的扫描电子显微镜照片, 由图可知 TZF 和 TBFZ 形貌呈石头状颗粒, 粒径约为 100 nm。

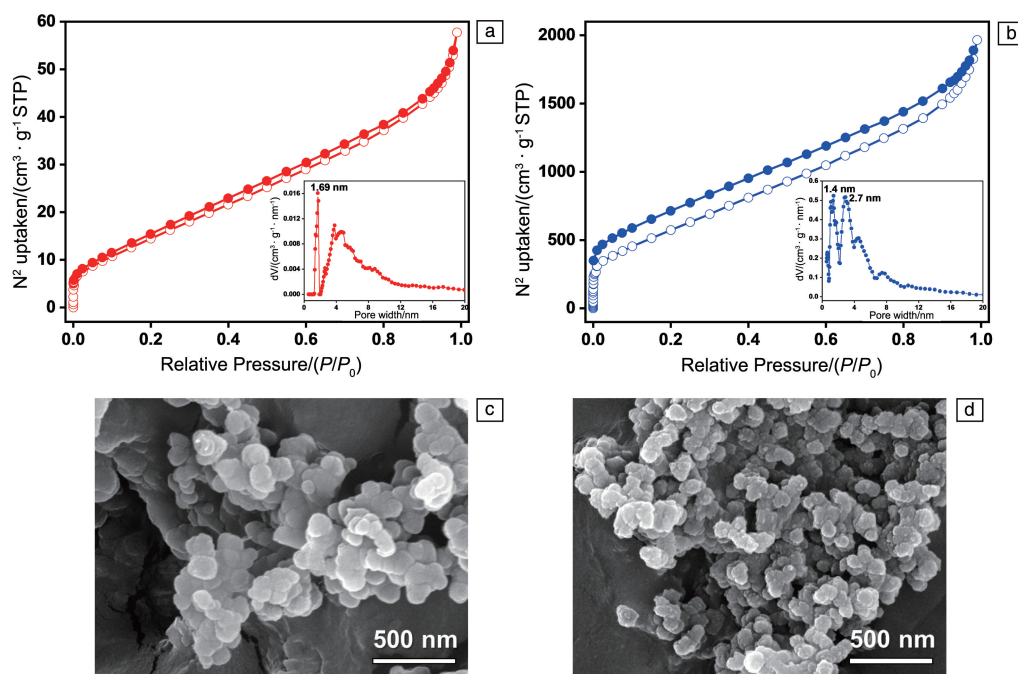


图 3 TZF(a) 和 TBFZ(b) 的 N₂ 吸附/脱附等温线和孔径分布曲线, TZF(c) 和 TBFZ(d) 的 SEM 照片

Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isotherms and pore size distributions curves (inset picture) of TZF (a) and TBFZ (b), SEM images of TZF (c) and TBFZ (d)

3.2 电化学性能检测

TZF 和 TBFZ 作为 LIBs 负极材料的电化学性能如图 4 所示。图 4a 和 4b 分别为 TZF 和 TBFZ 前 5 次的 CV 曲线。第一次循环中均能观察到明显的阴极峰, 但在后续循环中消失, 原因是电解液不可逆的分解以及固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜的形成^[25]。而相较于 TZF, TBFZ 的初始还原电压更低, 表明它延伸一个苯环之后接受电子的能力变弱了。此外, TZF 在 1.06/0.78 V 和 2.34/1.71 V 处也表现出更强的氧化还原峰, 该信号峰对应于 Tz 的氧化还原反应, 说明结构中更高的 Tz 含量赋予了 TZF 更丰富的 Li⁺ 活性中心。而且多个阴极峰表明在 TZF 的电化学还原中存在多步嵌 Li⁺ 的过程, 阴极峰强度在还原过程中的逐渐减弱也说明氧化还原活性单元 Tz 逐步吸附 Li⁺^[26, 27]。需要指出的是, 后续 4 个循环中 TZF 的循环伏安曲线几乎重叠, 表明 TZF 作为

LIB 负极材料表现出高度可逆的氧化还原反应和良好的循环稳定性。图 4c 和 4d 给出了 TZF 和 TBFZ 在 0.1C 下的充放电曲线, 起止电势范围设置为 0.01 ~ 3.00 V (vs. Li⁺/Li)。TZF 在 1.68 ~ 0.68 V (vs. Li⁺/Li) 之间呈现出倾斜的充放电平台, 这与 CV 结果一致。TZF 和 TBFZ 分别表现出 62.0 和 35.5 mAh · g⁻¹ 的可逆充电容量和在 0.1C 下循环 2 次后稳定的充放电行为, 根据 CV 曲线, 可知第 1 次循环的不可逆容量是由于 SEI 膜的形成。

为了解 TZF 和 TBFZ 中可逆充电容量差异的原因, 通过固体紫外可见吸收光谱和 CV 曲线计算了它们的最高占据轨道(HOMO)和最低未占据轨道(LUMO)能级。通过固体紫外-可见吸收光谱可知, TZF 和 TBFZ 的禁带宽度分别为 2.03 和 2.04 eV (图 5a 和 5b)。图 5c 和 5d 记录了 TZF 和 TBFZ 的 CV 曲线。参考二茂铁/二茂铁(Fc⁺/Fc)的氧化还原电位, 计算得到 TZF 和 TBFZ 的 LUMO 能级分

别为-3.80 和-3.66 eV。根据禁带宽度得 TZF 和 TBFZ 的 HOMO 级分别为-5.83 和-5.70 eV。根据分子轨道理论,

LUMO 能级低意味着更大的电子亲和力,说明 TZF 的 n 型掺杂能力更强,从而使它展现出更高的可逆充电容量。

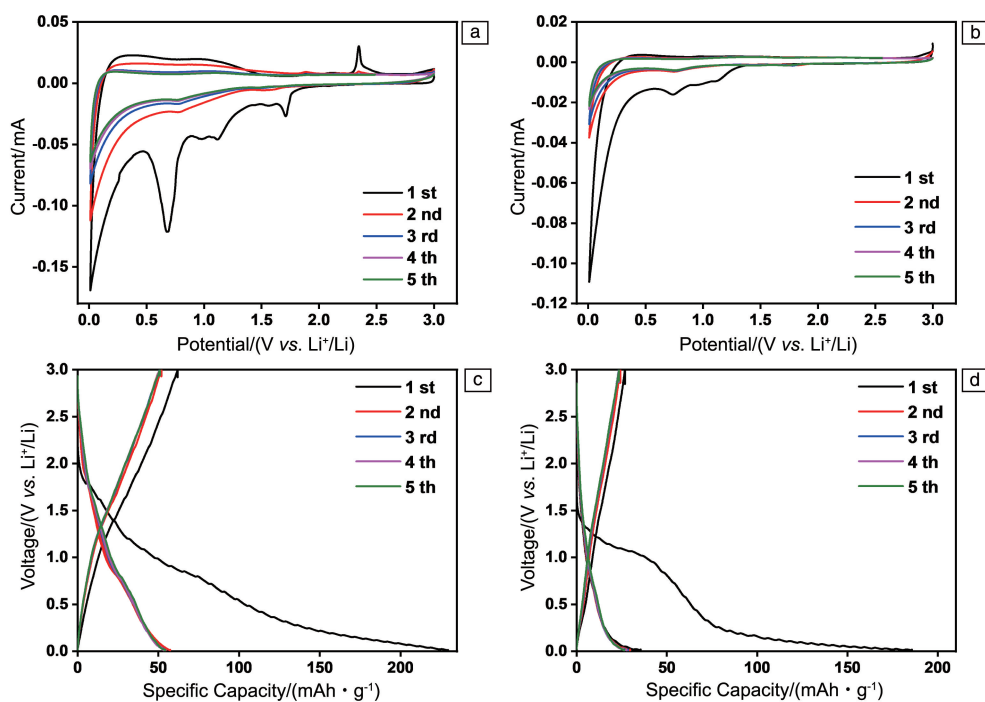


图 4 TZF(a) 和 TBFZ(b) 的循环伏安曲线, TZF(c) 和 TBFZ(d) 的前 5 次充放电曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of TZF (a) and TBFZ (b), charge-discharge curves of TZF (c) and TBFZ (d)

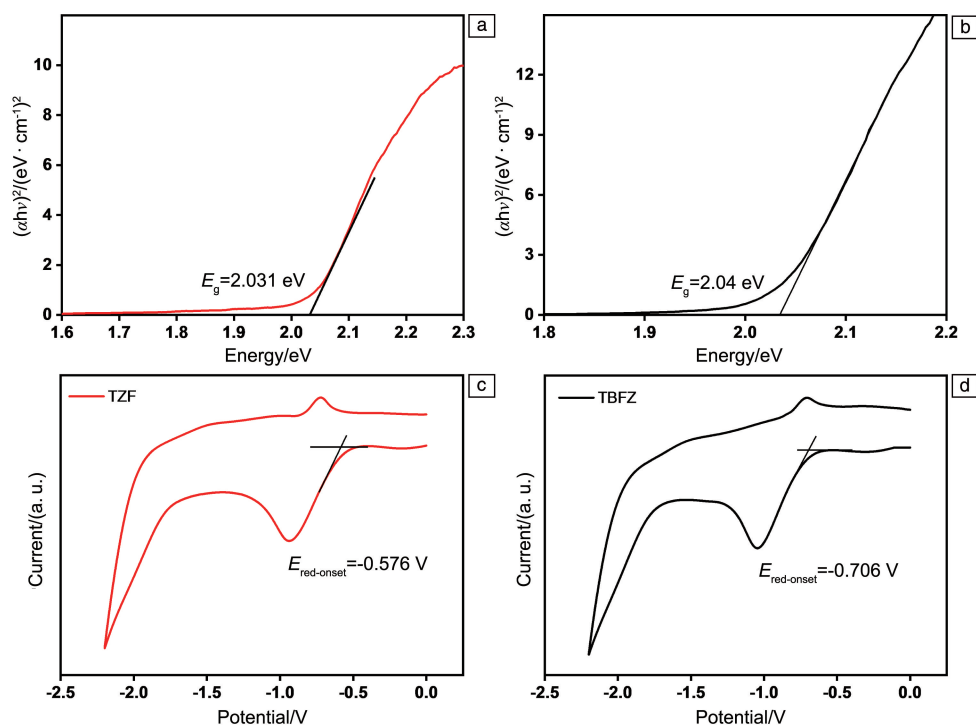


图 5 TZF(a) 和 TBFZ(b) 的带隙谱图, TZF(c) 和 TBFZ(d) 的循环伏安曲线

Fig. 5 Band gap spectra of TZF (a) and TBFZ (b), cyclic voltammetric measurement of TZF (c) and TBFZ (d)

为进一步展示 TZF 和 TBFZ 作为锂电池负极材料的电化学性能, 对它们进行了倍率测试和循环测试(图 6a), 结果表明, 当倍率重置到 0.1 C 时, 可逆容量均能得到恢复, 显示出优秀的倍率性能, 说明经高速锂化/脱锂处理后的四嗪类共轭微孔聚合物电极具有良好的结构稳定性。通过恒电流充放电测试表征了 TZF 和 TBFZ 负极材料在 0.1 C 下的循环性能(图 6b), 在循环 200 多圈后可逆充电容量没有减弱, 说明它们都具有较好的循环性能。此外, 扫描电子显微镜照片显示 TZF 和 TBFZ 负极材料在循环后仍能保持纳米粒子的形貌(图 6c~6f)。

需要指出的是, 图 6b 中 TZF 作为锂电池负极材料在经过 250 次循环后可逆比容量从 62.0 增长到 108.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 增长了约 75%, 表明这种材料需要很长的激活期。为继续了解比容量的异常增加, 研究了 TZF 电极材料在不同倍率下的循环性能(图 7a)。在 0.1, 0.5 和 1.0 C 的电流密度下都能够清晰地观察到 TZF 放电容量的增长, 当放

电倍率上升到 3.0 C 时, TZF 放电容量增加不明显, 可知放电倍率越小, TZF 放电容量增加的趋势越明显。在 0.1 和 0.5 C 的电流密度下, 可逆比容量都是先下降再稳定上升一段, 最后会出现一定的波动, 而电流密度为 1.0 C 时后面比容量一直保持平稳的增长, 在循环 1000 次之后, 比容量由 40 提高到 139 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库伦效率始终接近 100%。在前数十次循环中锂离子的可逆容量下降是由于形成了 SEI 膜。而后续的增长可能是因为循环过程中电解液的渗透激活了孔道内部的活性单元, 导致电极材料电阻降低改善了锂的扩散动力学^[28]。为验证这一点, 通过电化学交流阻抗谱测试对 TZF 在 1.0 C 电流密度下循环的不同阶段进行了测试, 测试的频率范围为 0.1 Hz ~ 100 kHz(图 7b)。高频在实轴上的截距表示电解质的电阻 Z_{real} , 而低频率的倾斜线是反映了 Li^+ 扩散到电极材料的情况。结果表明, 随着循环圈数的增加, 由高频和中频区形成的半圆形直径逐渐减小, 电极和电解液界面的

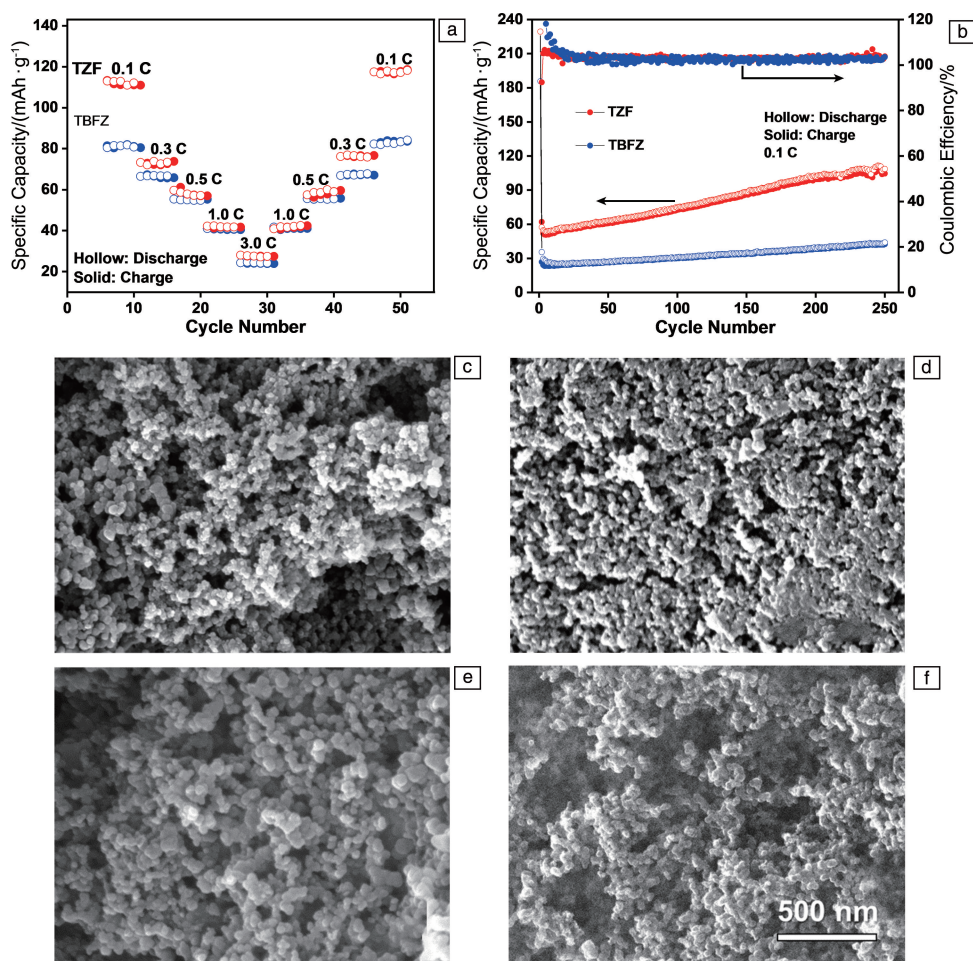


图 6 TZF 和 TBFZ 的倍率性能(a), TZF 和 TBFZ 在 0.1 C 下的循环性能(b), TZF(c, d)和 TBFZ(e, f) 负极材料在 1.0 C 下循环前(c, e)和循环 200 圈后(d, f)的 SEM 照片

Fig. 6 Rate capability of TZF and TBFZ at different C-rates (a), cycle performance of TZF and TBFZ at 0.1 C (b), SEM images of TZF cathode (c, d) and TBFZ cathode (e, f) before (c, e) and after (d, f) 200 cycles at 1.0 C

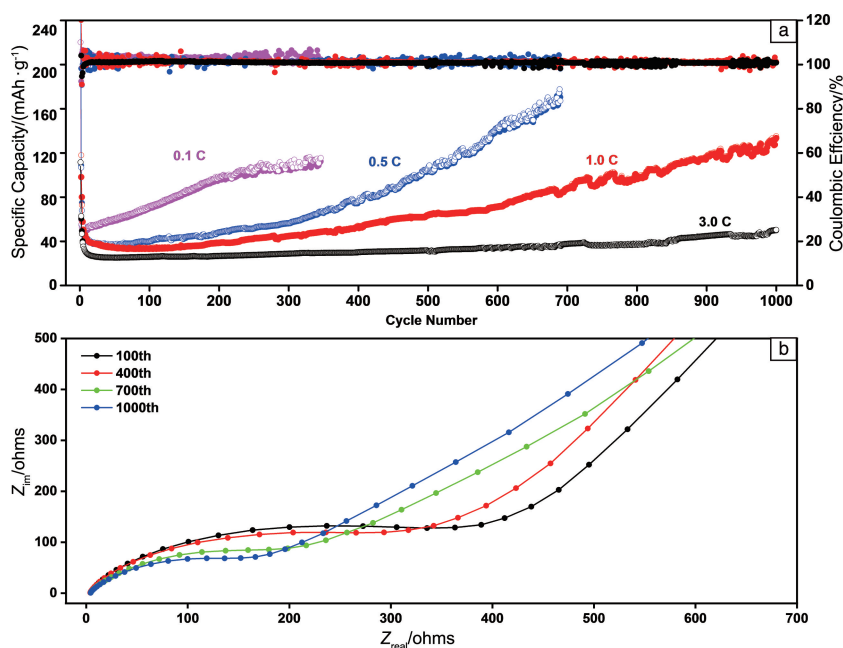


图 7 TZF 在不同倍率下的循环性能(a), TZF 在 1.0C 下不同循环圈数时的阻抗(b)

Fig. 7 Cycle performance of TZF at different C-rates (a), impedance of TZF at 1.0C in different cycles (b)

电荷转移阻抗减小, 从 100 圈时的 501.7 减小到 1000 圈后的 172.8 Ω 。同时, 通过计算得到 Li^+ 扩散系数, 如表 1 所示, TZF 随着循环圈数的增加, Li^+ 扩散系数不断增加, 与循环试验的快速激活行为相吻合。

表 1 TZF 在 1.0C 时不同循环次数下的锂离子扩散系数

Table 1 Lithium-ion diffusion coefficient at 1.0C in different cycles

Number of cycles	σ	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1})$
100	950.70	2.836×10^{-4}
400	865.38	3.451×10^{-4}
700	763.31	4.446×10^{-4}
1000	596.34	7.269×10^{-4}

4 结 论

本工作以 Tz 为连接单元, 制备了具有氧化还原活性的共轭微孔聚合物 TZF 和 TBFZ, 并将它们作为锂离子电池负极材料研究其电池性能。通过傅里叶变换红外光谱、固体核磁共振谱、热重分析及氮气吸脱附测试等方法对所合成的聚合物的组成、结构及孔道性质进行了表征, 表明其共轭多孔结构。电化学相关测试表明, TZF 展现出比 TBFZ 更好的电化学性能, 原因主要是 TZF 中活性单元 Tz 含量更高, 而且更低的最低未占据轨道能级使它具有更大的电子亲和力。此外, 在不同的电流密度下循环后, TZF 比容量均有不同程度的提高, 在 1.0C 下循环 1000 次之后, 比容量由 40 提高到 139 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且库

伦效率始终接近 100%, 说明 TZF 作为锂离子电池负极材料表现出良好的氧化还原活性及循环稳定性。

参考文献 References

- [1] POIZOT P, DOLHEM F. Energy & Environmental Science[J], 2011, 4(6): 2003–2019.
- [2] 邱振平, 张英杰, 夏书标, 等. 化学学报[J], 2015, 73(10): 992–1001.
QIU Z P, ZHANG Y J, XIA S B, *et al.* Acta Chimica Sinica[J], 2015, 73(10): 992–1001.
- [3] ARMAND M, TARASCON J M. Nature[J], 2008, 451(7179): 652.
- [4] GUO Y, HU J, WAN L. Advanced Materials[J], 2008, 20(15): 2878–2887.
- [5] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, *et al.* Nature Materials[J], 2012, 11(1): 19–29.
- [6] 王鹏博, 郑俊超. 自然杂志[J], 2017, 39(04): 283–289.
WANG P B, ZHENG J C. Chinese Journal of Nature[J], 2017, 39(04): 283–289.
- [7] LEI Z, YANG Q, XU Y, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9(1): 576.
- [8] WU C, HU M, YAN X, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2021, 36: 347–354.
- [9] ZHENG S, MIAO L, SUN T, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(5): 2700–2705.
- [10] WU Y, ZENG R, NAN J, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2017, 7(24): 1700278.
- [11] SHI Y, SUN P, YANG J, *et al.* ChemSusChem[J], 2019, 13(2): 334–340.

- [12] BA Z, WANG Z, LUO M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2020, 12(1): 807–817.
- [13] WANG B, WANG H, CHEN W, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2020, 572: 1–8.
- [14] LIAO Y, WEBER J, FAUL C F J. Chemical Communications[J], 2014, 50(59): 8002–8005.
- [15] XU Y, WU S, REN S, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(52): 32496–32501.
- [16] ZHOU Y, ZHAN Z. Chemistry-An Asian Journal[J], 2018, 13(1): 9–19.
- [17] LV X, LI W, OUYANG M, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2017, 5(1): 12–28.
- [18] LI W, WANG S, ZHANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C [J], 2017, 23(5): 8097–8104.
- [19] HU Y, TANG W, YU Q, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(17): 2000675.
- [20] MOLINA A, PATIL N, VENTOSA E, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2020, 5(9): 2945–2953.
- [21] ZHANG S, HUANG W, HU P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(5): 1896–1901.
- [22] ZHANG C, HE Y, MU P, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(4): 1705432.
- [23] MOLINA A, PATIL N, VENTOSA E, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(6): 1908074.
- [24] YANG Y, YUAN J, HUANG S, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2022, 531: 231340.
- [25] ZHANG H, SUN W, CHEN X, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(12): 14252–14261.
- [26] ZHAO G, ZHANG Y, GAO Z, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2020, 5(4): 1022–1031.
- [27] NI B, LI Y, CHEN T, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science [J], 2019, 542: 213–221.
- [28] LEI Z, CHEN X, SUN W, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(3): 1801010.

(编辑 费蒙飞)