类石墨烯碳材料的制备及其电容性能研究

苏善金 来庆学 梁彦瑜*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 210016)

摘要 利用三聚氰胺高温下缩聚产生的 $g-C_3N_4$ 作为二维模板, 同时利用其与对苯二甲醛发生席夫碱反应产生聚合物以及聚合物的碳化, 制备了具有二维形貌的类石墨烯片层碳材料(GLCS), 随后, 将 GLCS 用 KOH 进行活化, 得到了具有多孔结构的 a-GLCS. 对材料进行透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱测试(XPS)、拉曼光谱(Raman)和比表面积分析(BET), 并将材料用作超级电容器电极材料进行电化学测试. 结果表明该方法能够制备得到二维片层碳材料, 并且材料中掺杂有一定量的氮元素. GLCS 经过 KOH 活化后, 比表面积和电容性能都有了大幅提高, 电流密度为 1 A/g 时 GLCS 和 a-GLCS 比容量分别为 160 和 300 F/g.

关键词 二维模板; 席夫碱反应; 石墨烯; 活化; 超级电容器

Synthesis of Graphene-like Carbon Sheets (GLCS) and Its Supercapacitor Property

Su, Shanjin Lai, Qingxue Liang, Yanyu*

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract As a new kind of carbon material, graphene has unique two-dimensional (2D) structure and outstanding physico-chemical properties, such as high electrical conductivity and large surface area ($2675\text{ m}^2/\text{g}$). In recent years, graphene has exhibited great potential for application as electrode materials in supercapacitors. In this work, a layered graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) which was generated through polycondensation of melamine was employed as a 2D self-sacrificing template. Then, a nitrogen-doped graphene-like 2D carbon sheets (GLCS) was prepared by the calcination of melamine and terephthalaldehyde. This graphene synthesis method is a more facile and cost-effective route comparing with traditional synthetic methods, such as chemical exfoliation of graphite and chemical vapor deposition (CVD). In a typical synthesis, melamine was used as precursor of template and reactant of Schiff-base reaction. The $g-C_3N_4$ template was used to confine the as-formed polymer to the interlayer gaps at about $600\text{ }^\circ\text{C}$. Then, as the temperature continued to rise, the $g-C_3N_4$ template undergoes complete thermolysis and the polymer between interlayer gaps was carbonized to be GLCS. Then, after activated by KOH, a porous a-GLCS with high specific surface area and pore volume was obtained. GLCS and a-GLCS were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area measurement, Raman spectroscopy *etc.* TEM and SEM results showed that GLCS showed well-defined two-dimensional structure, XPS analysis determined the nitrogen-containing functional groups present on the surface of the sample, BET surface area measurement showed that after activated by KOH, the surface area have been obviously improved from $262.8\text{ m}^2/\text{g}$ to $478.5\text{ m}^2/\text{g}$. The electrochemical measurement showed that, at the current density of 1 A/g, the specific capacitance of GLCS and a-GLCS are 150 and 300 F/g respectively. When the current density increased up to 20 A/g the specific capacitance remained 100 and 200 F/g respectively. The increasing of the specific capacitance was considered to be due to the generation of microporous during the activation process.

Keywords template; Schiff-base reaction; graphene; activated; supercapacitors

1 引言

全球经济的快速发展造成了化石燃料的过度消耗, 引起了一系列环境的破坏和污染问题, 威胁着人类的生存和可持续发展, 需要开发高效、环保、可持续的能量转换和存储装置来替代传统装置. 在众多新型储能装置当中, 超级电容器兼具了电池和传统的静电电容器的优

点, 具有高功率密度、较高的能量密度、充放电时间短、使用寿命长和工作温度范围宽的特点, 成为新能源储能装置领域的热点^[1~4]. 但是, 相对低的能量密度依然限制着超级电容器的实际应用. 电极材料是超级电容器的核心组成部件, 也是决定其性能的主要因素, 制备高比容量碳材料对发展兼具高能量密度和高功率密度特性

* E-mail: liangyy403@126.com

Received March 25, 2015; published May 27, 2015.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21273114) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant No. BK2012791).

项目受国家自然科学基金面上(No. 21273114)和江苏省自然科学基金面上(No. BK2012791)资助.

的新型超级电容器具有重要意义^[5-9].

石墨烯是由单层碳原子堆积形成的蜂窝状二维纳米材料,具有高理论比表面积($2675\text{ m}^2/\text{g}$)、高导电性、高电子迁移率、高稳定性等良好的物理化学性质,使其在能量储存与转化、催化、传感器以及功能性复合材料等领域具有潜在应用价值^[10-15].近几年,石墨烯在超级电容器电极材料领域的研究受到广泛关注.2008年,Ruoff等^[16]用化学法还原氧化石墨烯(GO),第一次将化学修饰石墨烯材料用于超级电容器电极材料,石墨烯比表面积达 $705\text{ m}^2/\text{g}$,在水系和有机电解液中的比容量分别为135和99 F/g. Shi等^[17]通过水热法加无水肼还原GO得到了具有三维交联结构的石墨烯水凝胶,在 $1\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中电流密度 1 A/g 时电容达 220 F/g 并具有良好的倍率性能和循环稳定性.研究发现将GO还原后得到的石墨烯其比表面积远小于理论值($2675\text{ m}^2/\text{g}$),其比容量也小于石墨烯的理论比容量(约 500 F/g).研究发现GO经过化学法还原后含氧官能团含量降低,从而减小石墨烯片层之间的排斥力导致石墨烯片层再次团聚,使得石墨烯有效比表面积下降,阻碍电解质与石墨烯片层表面结合从而降低其电化学活性.为了解决石墨烯片层团聚的问题,许多研究者在石墨烯片层间引入支撑物质来减少石墨烯片层堆叠,或者在石墨烯之间产生孔道来增加石墨烯与电解液的接触面积以及通过化学活化提高材料的比表面积.2011年,Ruoff等^[18]用KOH对石墨烯进行活化得到了比表面积 $3100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的活化石烯.在KOH的活化作用下石墨烯中生成大量孔径小于 1 nm 的微孔和小于 50 nm 的介孔.将其作为超级电容器电极材料测试,发现在 500 mV/s 扫速下电容值达 150 F/g .

目前,石墨烯的合成方法主要有机械剥离法、氧化-还原法、化学气象沉积法(CVD)等^[19-23],这些合成方法过程繁琐,成本高,不利于石墨烯材料的大量制备和应用. Li等^[24,25]开发出一种利用二维模板 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 制备石墨烯碳材料的方法,即通过双氰胺缩聚产生二维片层的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 交联结构,在二维片层间通过葡萄糖等小分子缩聚形成二维碳片,最后通过高温时 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 自动分解这一特性,最终得到了二维的类石墨烯碳材料.

我们利用三聚氰胺高温下缩聚产生的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为二维模板,通过席夫碱反应制备得到了掺氮的类石墨烯碳材料.该方法不但快速简便的制备了石墨烯,还实现了对石墨烯的原位氮掺杂.研究表明,化学活化法是提高碳材料比表面积改善其电容性能最常用到的方法,其中最常用的活化剂为KOH^[26-30].KOH活化能够有效的在碳材料中引入孔道结构,显著提高碳材料的比表面积和电容性能.此外,KOH活化还具有活化温度低、产量高等优点.其缺点是对碳材料的结构的破坏,一定程度上降低了材料的导电性和含氮量以及其具有腐蚀性和后续要水洗残留在碳材料中的试剂.因此,我们对合成

的材料进行了KOH活化,通过在材料中产生孔道结构来进一步提高材料的比表面积和电容性能.

2 结果与讨论

2.1 材料制备

a-GLCS的制备过程如图1所示.首先,称取一定比例的对苯二甲醛和三聚氰胺充分研磨使二者混合,其中三聚氰胺的量要远高于对苯二甲醛,原因是三聚氰胺不仅是反应物前驱体,还是二维模板 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的来源.然后,对混合物进行热处理,热处理过程由两部分组成,为模板的稳定形成($600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右)和模板的完全分解(高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$).在这一过程中,三聚氰胺和对苯二甲醛发生聚合反应生成聚合物(图S1),随着温度的继续升高,聚合物碳化,形成碳材料.二维模板高温分解后,模板中间的类石墨烯片层材料(GLCS)便合成了.最后,将GLCS用KOH进行化学活化,便得到了具有多孔结构的二维类石墨烯碳材料.

图1 GLCS和a-GLCS制备过程

Figure 1 Procedures for the preparation of GLCS and a-GLCS

2.2 形貌和结构表征

采用比表面积和孔径测定、拉曼(Raman)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对复合材料的形貌和结构进行表征.图2(a, b)为a-GLCS的TEM图,从图2(a)可以看到大范围的a-GLCS呈现出蓬松和有波纹的二维片层结构形态,图2(b)高倍率下的TEM照片,可以看到材料局部表面有许多褶皱和卷曲的薄纱状片层.图2(c, d)为a-GLCS的SEM图,从图2中可以清楚地看到材料呈现薄纱状,表面有凸起的褶皱. TEM图和SEM图的表征结果说明该法合成的碳材料具有类似石墨烯的二维片层形貌.图S2给出了三聚氰胺与对苯二甲醛质量比为1:1时合成的材料的TEM和SEM表征图,从图S2中可以看出,材料呈现因研磨造成的较厚的块状形貌,原因是在材料形成过程中没有形成足量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 模板来调控材料的形貌,说明了二维模板在调控材料形貌上的重要作用.

图2 a-GLCS 的 TEM 图(a, b)和 SEM 图(c, d)

Figure 2 TEM images of a-GLCS (a, b) and SEM images of a-GLCS (c, d)

图3是GLCS和a-GLCS的Raman光图谱,从图3中可以观察到二者的Raman光谱图在 1587 cm^{-1} 处展示出一个宽泛蓝移的G峰,该峰为石墨化的碳原子(sp^2 杂化,包括C—C, N—C)的切向伸缩振动;在 1362 cm^{-1} 处展示出一个宽泛蓝移的D峰,代表无序的和缺陷的碳(sp^3 杂化). D峰和G峰处的峰强比(I_D/I_G)是说明碳材料石墨化程度的重要参数,其中 I_D/I_G 越小说明碳材料中 sp^3 的碳原子越少而 sp^2 的碳原子越多,材料的石墨化程度越高,导电性越好;而 I_D/I_G 越大表明碳材料石墨化程度越低或者缺陷越多,经过计算GLCS和a-GLCS的 I_D/I_G 分别为0.90和0.96,说明KOH活化后,材料的缺陷结构增多,破坏了部分 π 电子共轭结构导致石墨化程度降低.

图3 GLCS和a-GLCS的Raman光谱图

Figure 3 The Raman spectra of GLCS and a-GLCS

图4为a-GLCS样品高分辨N1s谱图,我们可以将N1s峰在 398.2 ± 0.1 、 400.0 ± 0.1 和 $401.1 \pm 0.1\text{ eV}$ 处拟

合出3个不同的峰,分别对应吡啶型氮、吡咯型氮和石墨化型氮. XPS测试结果表明,样品a-GLCS中氮元素含量为5.82%. 当用作超级电容器电极材料,掺杂的氮元素起到的作用主要为增加材料导电性、提高材料亲水性和通过产生赝电容来提高材料比容量^[31~35]. 相比对石墨烯进行后续氮化处理进行掺氮来提高其电化学性能,原位掺杂具有成本低和掺杂量高的优点.

图4 a-GLCS的XPS测试N1s图

Figure 4 N1s XPS spectra of a-GLCS

图5(a)为GLCS氮气吸脱附曲线,图5(b)为对应的孔径分布图. 表征结果显示GLCS的比表面积为 $262.8\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $1.16\text{ cm}^3/\text{g}$. 从图5中可以清楚看出,材料中的孔主要是 $2\sim 10\text{ nm}$ 的介孔和部分大孔. 图5(c)为a-GLCS氮气吸脱附曲线,图5(d)为对应的孔径分布图. 表征结果显示a-GLCS的比表面积为 $478.5\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $3.24\text{ cm}^3/\text{g}$. 从吸脱附曲线的形状可以看出,该吸脱附曲线为Type I和Type IV结合的类型,在 $P/P_0 < 0.1$ 的低压区,有明显的 N_2 吸附,表明材料中存在微孔^[30,36,37]. 在 $P/P_0 = 0.4\sim 0.95$,曲线中有明显滞留环,表明在a-GLCS中有介孔^[38,39],微孔的存在是由于KOH的活化作用产生的. BET测试结果显示KOH活化后,材料的比表面积增加了一倍左右,并且增加的比表面积主要是由于KOH活化产生的微孔结构贡献的.

2.3 超电容性能

图6给出了GLCS和a-GLCS在 6 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线对比图,电压扫描窗口为 $-1\sim 0\text{ V}$ (vs. SCE),扫描速度为 5 mV/s . 首先可以很容易的看出,样品的循环伏安曲线都接近矩形形状,表明材料电容主要来源于双电层电容. a-GLCS的曲线面积大小与GLCS相比却明显增大,说明其比容量更高,而比容量的增加是由KOH的活化引起的. 图7是GLCS和a-GLCS在电流密度均为 1 A/g 时的恒流充放电曲线对比图,从图6中可以看到样品的充电曲线和放电曲线随

图5 GLCS 和 a-GLCS 的(a, c)氮气吸脱附曲线和(b, d)对应的孔径分布图

Figure 5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a, c) and pore-size distribution curve (b, d) of GLCS and a-GLCS

时间呈现线性变化, 充电时, 电极电压随充电时间的延长呈递增趋势, 放电时, 电极电压随充电时间的延长呈递减趋势, 而且充电时间和放电时间基本相同, 说明两种电极材料具有良好的双电层电容性能而且可逆性良好. 可以看到, a-GLCS 的一次充放电时间多于 GLCS, 说明其比容量更高, 这与循环伏安的测试结果一致.

图6 GLCS 和 a-GLCS 在 6 mol/L KOH 溶液中扫速为 5 mV/s 时的循环伏安曲线

Figure 6 CV curves of GLCS and a-GLCS at a scan rate of 5 mV/s in 6 mol/L KOH

图7 GLCS 和 a-GLCS 在电流密度 1 A/g 下的充放电测试曲线

Figure 7 Galvanostatic charge/discharge curves of GLCS and a-GLCS at current density of 1 A/g.

图8为 GLCS 和 a-GLCS 在不同电流密度下的比容量曲线. 活化前 GLCS 的比容量在 1 A/g 时为 175 F/g, 活化后增加到 300 F/g; 20 A/g 时比容量为 100 F/g, 活化后比容量为 200 F/g. 以上结果显示, KOH 活化后, GLCS 比容量增加了一倍左右, a-GLCS 比容量的提高主要得益于其经过 KOH 活化后形成的大量微孔结构. 前边比

表面积分析结果显示 a-GLCS 的比表面积约为 GLCS 的两倍, 说明材料的比容量在一定程度上跟材料的比表面积成线性比例关系。

图8 GLCS 和 a-GLCS 比容量和电流密度的关系

Figure 8 Specific capacitance versus different current density of GLCS and a-GLCS

为了获得更多电极材料内阻和电极/电解液阻抗的信息, 我们对 GLCS 和 a-GLCS 进行电化学阻抗测试(图9), 从测得的 Nyquist 阻抗图可以明显看出, 在高频区有一个半圆形, 其中半圆直径代表电荷传输电阻(R_{ct}), 半圆直径越小则电荷传输电阻越小, 经计算 GLCS 和 a-GLCS 的 R_{ct} 大小分别为 0.22 和 0.26 Ω , 后者略大的原因为, KOH 活化后造成材料中 N 元素减少以及石墨化程度的降低, 增大了材料电阻。在低频区, 曲线与横轴几乎垂直表明材料具有优异的电容性能。除此之外, 从高频区中半圆与 x 轴的交点可以得到两种材料内阻(R_Ω)均为 0.4 Ω , 该内阻主要由三部分组成, 即电极材料本身的固有电阻、电解液内阻以及电极材料与集流体界面上的电阻。

图9 GLCS 和 a-GLCS 电化学交流阻抗测试(小图为高频区阻抗图)

Figure 9 Nyquist plots of GLCS and a-GLCS

The inset shows the spectra at high-frequency region

循环寿命是衡量超级电容器电化学特性的一个重要指标, 我们通过对 a-GLCS 电极材料进行充放电循环稳定性测试来评估材料的稳定性, 在 5 A/g 的电流密度下, 6 mol/L KOH 电解液中对 a-GLCS 电极材料进行 3000 次循环充放电测试, 循环性能曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看出, a-GLCS 电极材料在前 500 次的循环中比容量出现一定程度的衰减, 500 次循环以后, 曲线趋于平稳, 经过 3000 次充放电后电容仅损失 10% 左右, 表现出了优异的循环稳定性。

图10 a-GLCS 在电流密度下为 5 A/g 下的循环寿命图

Figure 10 Cycling performance of a-GLCS electrode at a current density of 5 A/g

3 结论

本文利用 $g-C_3N_4$ 作为二维模板, 通过席夫碱反应产生聚合物以及聚合物的后续碳化, 制备了具有二维形貌的类石墨烯片层碳材料(GLCS)。为了提高材料的电容性能, 我们将 GLCS 用 KOH 进行化学活化, 得到了具有多孔结构的 a-GLCS, 物性表征分析发现材料具有良好的二维片层结构, 且掺杂有一定量的氮元素。经过 KOH 活化后, 材料的比表面积有了明显提高, 同时电化学性能也有了明显改善。

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

三聚氰胺(CP, 国药集团化学试剂有限公司), 对苯二甲醛(AR, 上海达瑞精细化学品有限公司), 氢氧化钾(AR, 南京化学试剂有限公司), 盐酸(AR, 南京化学试剂有限公司), 无水乙醇(AR, 南京化学试剂有限公司), CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

4.2 材料的合成

称取 200 mg 对苯二甲醛和 4 g 三聚氰胺置于玛瑙研钵中研磨, 使两种反应物混合均匀, 然后将混合物转移至 10 mL 带盖的陶瓷坩埚中; 将陶瓷坩埚放入管式炉中进行热处理, 热处理程序结束后, 待温度自然冷却至室

温, 取出坩埚, 直接收集坩埚内的样品, GLCS 样品无需后续处理可以直接使用; 将得到的 GLCS 用 KOH 溶液浸润, 其中 GLCS 和 KOH 的质量比为 1:3, 烘干并转移至 10 mL 带盖的陶瓷坩埚中; 将陶瓷坩埚放入管式炉中进行活化热处理, 以 5 °C/min 升温速率升温至 650 °C, 保温 1 h; 热处理程序结束后, 待温度自然冷却至室温, 取出坩埚, 取出样品并放入玛瑙研钵研磨成均匀粉末, 用稀盐酸和蒸馏水清洗掉残留的 KOH, 即得到 a-GLCS, 干燥备用。

4.3 材料的物性表征和电化学测试

扫描电子显微镜(SEM)测试采用德国 LEO-1550 场发射扫描电子显微镜; 透射电子显微镜(TEM)测试采用荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai G2 透射电镜; 激光拉曼光谱测试(Raman)采用德国 Leica 公司生产的 TCS SP5 II 激光共聚焦显微镜(激发波长为 532 nm); 氮气吸/脱附等温曲线、比表面积和孔径分布曲线采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 物理吸附仪于 77 K 条件下获得, 孔径分布依据 BJH 方法计算得到; X 射线光电子能谱测试(XPS)采用日本岛津-Kratos 公司生产的 AXIS UltraDLD X 射线光电子能谱仪。

电化学电容性能测试在 CHI660E 电化学工作站上进行, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液, 采用三电极体系, 其中对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极的制备步骤如下: 按照质量比 $m(\text{活性物质}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{PTFE})=8:1:1$ 的比例将三者玛瑙研钵中混合研磨, 一般单个电极中活性物质的质量在 5 mg 左右; 将研磨好的膏状混合物涂在预先处理好的泡沫镍集流体上, 再将涂好的电极放在真空干燥箱中 80 °C 下干燥 24 h; 取出电极后在 10 MPa 压力下压片。电极材料的电容性能测试主要包括循环伏安测试和恒流充放电测试。

References

[1] Lu, X.; Yu, M.; Wang, G. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2160.

- [2] Hall, P. J.; Mirzaei, M.; Fletcher, S. I.; Sillars, F. B. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1238.
- [3] Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 797.
- [4] Wood, K. N.; O'hayre, R.; Pylypenko, S. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1212.
- [5] Zhai, Y.; Dou, Y.; Zhao, D. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4828.
- [6] Kim, H.; Fortunato, M. E.; Xu, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20481.
- [7] Jiang, H.; Lee, P. S.; Li, C. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 41.
- [8] Dai, L.; Chang, D. W.; Baek, J. B. *Small* **2012**, 8, 1130.
- [9] Hu, H.; Hu, Z.; Ren, X. *Chin. J. Chem.* **2015**, 33, 199.
- [10] Wen, L.; Liu, C.; Cheng, H. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 333. (闻雷, 刘成名, 成会明, 化学学报, **2014**, 72, 333.)
- [11] Wang, Y.; Yu, X.; Huang, S.; Wang, Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 378. (王跃, 余旭丰, 黄少铭, 王志民, 化学学报, **2014**, 72, 378.)
- [12] Chou, T. C.; Huang, C. H.; Doong, R. A. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2886.
- [13] Sheng, Z. H.; Shao, L.; Chen, J. J. *ACS Nano* **2011**, 5, 4350.
- [14] Du, Q.; Zheng, M.; Zhang, L. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3897.
- [15] Yu, X.; Sheng, K.; Shi, G. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 319. (于小雯, 盛凯旋, 石高全, 化学学报, **2014**, 72, 319.)
- [16] Stoller, M. D.; Park, S. J.; Zhu, Y. W.; An, J. H.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3498.
- [17] Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G. *ACS Nano* **2010**, 4, 4324.
- [18] Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ruoff, R. S. *Science* **2011**, 332, 1537.
- [19] Luo, B.; Liu, S.; Zhi, L. *Small* **2012**, 8, 630.
- [20] Fang, N.; Liu, F.; Miao, L.; Jiang, J. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 2197. (方楠, 刘凤, 缪灵, 江建军, 化学学报, **2012**, 70, 2197.)
- [21] Feng, H.; Wu, Y.; Li, J. *Small* **2014**, 10, 2233.
- [22] Huang, L.; Wu, B.; Chen, J. *Small* **2013**, 9, 1330.
- [23] Chen, J.; Wu, B.; Liu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 359. (陈集思, 武斌, 刘云圻, 化学学报, **2014**, 72, 359.)
- [24] Li, X. H.; Kurasch, S.; Kaiser, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9689.
- [25] Li, X. H.; Antonietti, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4572.
- [26] Wang, J.; Kaskel, S. J. *Mater. Chem.* **2012**, 22, 23710.
- [27] Xiao, N.; Tan, H.; Zhu, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 9656.
- [28] Xu, G.; Ding, B.; Nie, P. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 12306.
- [29] Xu, Y.; Lin, Z.; Huang, X. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5779.
- [30] Zhou, M.; Pu, F.; Wang, Z. *Carbon* **2014**, 68, 185.
- [31] Chen, L. F.; Zhang, X. D.; Liang, H. W. *ACS Nano* **2012**, 6, 7092.
- [32] Hao, L.; Luo, B.; Li, X. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9747.
- [33] Zhou, D. D.; Li, W. Y.; Dong, X. L. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 8488.
- [34] Zhu, H.; Yin, J.; Wang, X. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1305.
- [35] Han, J.; Zhang, L. L.; Lee, S. *ACS Nano* **2012**, 7, 19.
- [36] Su, Y. S.; Arumugam, M. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1166.
- [37] Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3169.
- [38] Prasad, Y.; Abhik, B.; Satishchandra, O. *ChemSusChem* **2012**, 5, 2159.
- [39] Li, Z.; Xu, Z.; Mitlin, D. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 871.

(Qin, X.)