

自由基聚合制备聚合物纳米片层材料

李娜, 胡晓倩, 白如科

(中国科学院软物质化学重点实验室, 中国科学技术大学化学与材料科学学院高分子科学与工程系, 安徽合肥 230026)

摘要: 设计、合成了含有苯胺二聚体的苯乙烯甲基丁酸酯(VPB), 通过自组装-自由基聚合的方法, 成功地制备了聚合物纳米片层材料. VPB和聚合物的结构通过核磁共振和红外光谱进行了分析确认, VPB和聚合物的自组装行为通过电子显微镜、X射线进行了研究. 实验结果表明, VPB在甲苯和丙酮的混合溶剂中可以自组装成为二维纳米片层, 并能与马来酰亚胺进行自由基共聚反应, 形成尺寸数微米、厚度2纳米的聚合物片层材料. 本研究的结果证明, 将自组装与自由基聚合结合是一种制备聚合物二维纳米片层材料的有效方法.

关键词: 有机二维材料; 纳米片层; 自由基聚合; 自组装

中图分类号: O633.2 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.03.003

引用格式: 李娜, 胡晓倩, 白如科. 自由基聚合制备聚合物纳米片层材料[J]. 中国科学技术大学学报, 2018, 48(3):191-198.

LI Na, HU Xiaoqian, BAI Ruke. Preparation and characterization of polymer nanosheets by radical polymerization[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(3):191-198.

Preparation and characterization of polymer nanosheets by radical polymerization

LI Na, HU Xiaoqian, BAI Ruke

(Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Chinese Academy of Sciences, and Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: 4-vinyl benzyl 4-oxo-4-((4-(phenylamino) phenyl) amino) butanoate (VPB) were designed and synthesized, and then polymer nanosheets were successfully prepared by self-assembly and polymerization of the VPB. Structures of the VPB and the polymer were characterized by ¹HNMR spectroscopy and infrared spectroscopy. Self-assembly of the VPB and the polymers were investigated by transmission electron micrography and X-ray analysis. The results indicate that VPB can self-assemble into two-dimensional nanosheets in the mixed solution of toluene and acetone, and moreover, VPB can be copolymerized with N-butyl maleimide to form a polymer nanosheet with a size of several micrometers and thickness of 2 nanometers. It has been demonstrated that the combination of self-assembly and free radical polymerization is a convenient and efficient approach for the preparation of polymer nanosheets.

Key words: two-dimensional organic material; nanosheet; free radical polymerization; self-assemble

收稿日期: 2017-04-24; 修回日期: 2017-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(21474093)资助.

作者简介: 李娜, 女, 1992年生, 硕士生. 研究方向: 二维聚合物的设计与合成. E-mail: lina0913@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 白如科, 博士/教授. E-mail: bairk@ustc.edu.cn

0 引言

自 2004 年单分子层石墨烯被发现以来,单层或薄层二维材料的设计与制备成为学术研究和工业应用的热点,相较于无机二维材料,有关有机二维材料^[1-4]的研究仍然处于起步阶段,要合成单层或薄层二维材料^[5-10]仍然面临着巨大的挑战.迄今为止,这类材料的制备方法主要有以下三种方式:①自上而下剥离法^[11-15],包括超声剥离法、机械研磨法以及液相剥离法等.这种方法是通过对层状晶体施加机械力,减弱层间范德华作用力从而得到单层或薄层二维纳米片.尽管这种直接剥离的方法已经成功地获得了一系列二维片层,但利用这种方法得到的片层尺寸都比较小而且存在一定的结构缺陷.②多相表面/界面合成法.界面包括固-气^[16-17]、气-液表面^[18-20]等.这种方法得到的二维片层结构比较规整,尺寸也较大.但是,这种方法合成过程通常较为复杂,产率较低,而且需要特殊的设备.③非界面的液相合成法.这种方法由于操作简单具有很大的发展前景^[21-24].近年来,已经在水溶液中成功地合成了二维有机材料.例如,冯新亮和黎占亭课题组^[21]利用主客体相互作用成功地在水溶液中合成了二维超分子片层.但是由于缺少共价键相互作用,其力学性能较差,这种组装结构很容易被外界刺激破坏.

尽管在制备有机二维纳米材料方面已经取得很大的进展,但仍然需要发展更为简便的制备方法.已有大量文献报道,通过溶液聚合可以获得各种形貌的聚合物聚集体,如聚合物粒子、聚合物空心球和聚合物纳米管等,但通过自由基溶液聚合直接制备聚合物纳米片层材料的报道还很少.苯胺及其衍生物由于具有很好的电化学性能,在化学催化、电荷存储与传输、传感器、电致变色、超级电容等领域有潜在的应用价值^[25].在本文中,我们设计、合成了含有苯胺二聚体的苯乙烯单体,利用氢键和 π - π 相互作用在溶液中进行自组装,并通过普通自由基聚合成功地制备了聚合物纳米片层材料.

1 实验

1.1 试剂和仪器

试剂:N-苯基对苯二胺(纯度 98%, Aldrich),丁二酸酐(纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司),对氯甲基苯乙烯(纯度 90%),四甲基胍(纯度 99%, 东京化成工业株式会社),马来酸酐(纯度

98%, 萨恩化学技术上海有限公司),正丁胺(纯度 98%, Aldrich),偶氮二异丁腈(纯度 98%, Aldrich).

仪器:Bruker 公司的核磁共振仪(300 MHz), ThermoFisher 公司生产的傅里叶变换红外光谱仪(型号:Nicolet 6700), PerkinElmer 公司生产的热重分析仪(型号:Diamond 6300), UV-3600 紫外-可见分光光度计,透射电子显微镜(型号:TJEM-2011),原子力显微镜(型号:Dimension Icon).

1.2 合成

VPB(苯乙烯甲基丁酸酯)的合成路线如图 1 所示.

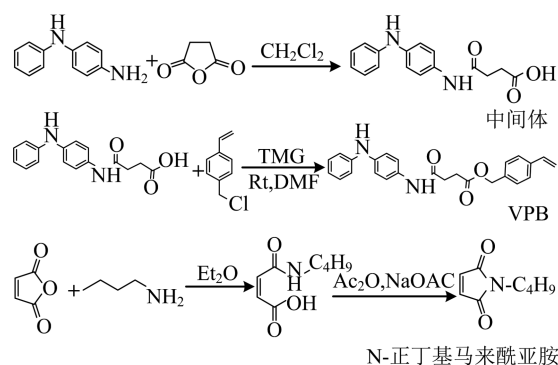


图 1 VPB 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes for compound VPB

中间体的合成:向 500 mL 圆底烧瓶中加入 N-苯基对苯二胺(9.21 g, 0.05 mol)、丁二酸酐(5.00 g, 0.05 mol)和 300 mL 二氯甲烷溶剂,室温条件下搅拌 12 h 后抽滤,收集灰色沉淀,并用乙醚洗涤至滤液无色.样品在 40°C 下真空干燥得到中间体,产率:87.3%.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ (ppm): 12.01 (broad, 1H, $-\text{COOH}$), 9.80 (s, 1H, Ar-NH), 8.00 (s, 1H, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), 7.45~6.74 (m, 9H, Ar-H).

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ (ppm): 173.85 (1C, $-\text{COOH}$), 169.39 (1C, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), 144.12~132.29 (3C, $-\text{NH}-\text{Ar}-\text{C}$), 129.09~116.62 (5C, Ar-C), 28.89~30.86 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

VPB 的合成:将中间体(2.84 g, 10 mmol)及 20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)加入 50 mL 圆底烧瓶中.向体系中加入四甲基胍(1.25 mL, 10 mmol),室温搅拌 10 min 后加入 1.4 mL 对氯甲基苯乙烯,薄层色谱监测反应进行的程度.室温条件下反应 12 h 后,加水淬灭终止反应.反应溶液用二

氯甲烷萃取三次,有机相经无水硫酸钠干燥后减压蒸馏除去二氯甲烷溶剂.加入 30 mL 甲醇,充分搅拌然后静置,此时有金属光泽的固体析出.抽滤并用预先冷却的甲醇洗涤,样品在 40 °C 下真空干燥,得到 VPB,产率:76%.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ (ppm): 9.83 (s, 1H, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), 8.01 (s, 1H, Ar-NH-), 6.73~7.44 (m, 14H, Ar-H + $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.83 (d, 1H, $=\text{CH}$), 5.26 (d, 1H, $=\text{CH}$), 5.09 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.68 (t, 2H, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_2-$), 2.61 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{COO}-$).

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO, 300 MHz), δ (ppm): 172.23 (1C, $-\text{COO}-$), 169.07 (1C, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$), 144.11~117.64 (12C, Ar-C), 115.76~114.51 (2C, $\text{CH}_2=\text{CH}-$), 65.17 (1C, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 28.89~30.86 (2C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

N-正丁基马来酰亚胺的合成:将马来酸酐(5 g, 50mmol)及 40 mL 乙醚加入至 100mL 圆底烧瓶中.将正丁胺(5.4 mL, 55mmol)溶于 5 mL 乙醚中,用恒压滴液漏斗逐滴加入至上述体系中,滴加完毕在室温条件下继续反应 3 h.抽滤,收集固体用乙醚洗涤两次.30°C 下真空干燥,得到白色的中间体(产率 93%).将白色中间体(8 g, 46.8 mmol)、醋酸钠(0.23 g, 2.8 mmol)和 40 mL 乙酸酐加入到 100 mL 圆底烧瓶中,在 100°C 下反应 2 h.待冷却至室温,用 CH_2Cl_2 萃取三次,有机相经无水硫酸钠干燥后减压蒸馏除去溶剂.粗产物经硅胶色谱柱分离纯化($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}=10:1$),得到淡黄色油状产物,产率:47%.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 0.93 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.32 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.56 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.52 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 6.69 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 170.86 (1C, $-\text{C}=\text{O}$), 134.01 (1C, $-\text{C}=\text{C}-$), 13.53~37.59 (4C, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

1.3 组装与聚合

聚合物的合成路线如图 2 所示.

VPB 的自组装:分别称取 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mg VPB 加入 10mL 的样品瓶中,用 10mL 甲苯和丙酮混合溶剂(4:1)溶解,静置 3d.

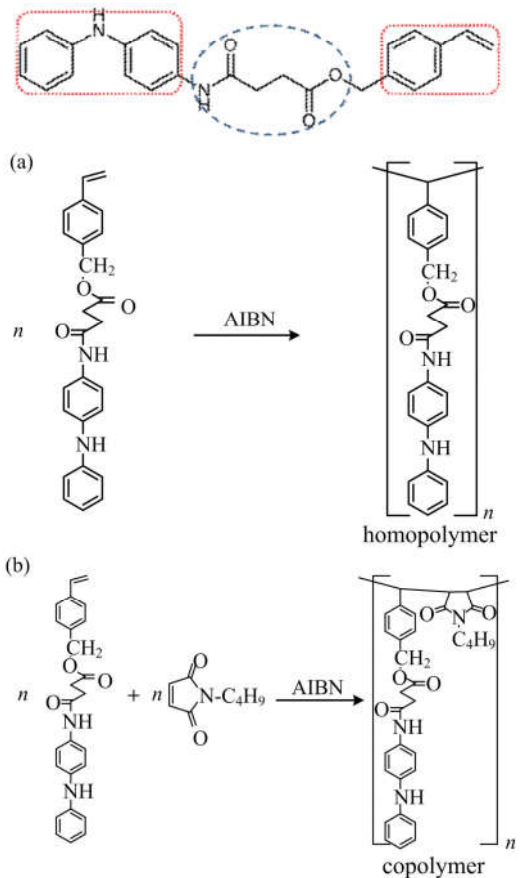


图 2 均聚物和共聚物的合成路线

Fig.2 Synthetic routes for homo-polymer and co-polymer

聚合物的合成:在两个 20 mL 的聚合管中分别加入 10 mL VPB 的自组装溶液(浓度为 2 mg/mL)和 1 mg 的引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),并向其中一个聚合管中加入 15 mg 的 N-正丁基马来酰亚胺.经过封管后,在 70°C 下进行自由基聚合反应. 24h 后,终止反应.待冷却至室温,聚合反应溶液用截留分子量为 7000 的透析袋进行透析(透析液为甲苯:丙酮=4:1 的混合溶液),除去未反应的单体和低聚体,分别获得了均聚物和共聚物.

2 结果与讨论

2.1 单体和聚合物的结构表征

VPB 是由中间体与对氯甲基苯乙烯在室温条件下反应获得,核磁氢谱和碳谱如图 3 所示.

化学位移 5.83 及 5.26 处的吸收峰归属于乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 双键末端的两个氢,8.01 处的单峰为二苯胺单元上 $-\text{NH}-$ 结构的吸收峰.这两者的积分面积比值为 2:1,这与 VPB 的结构相符合,说明我们成功地合成了该化合物.

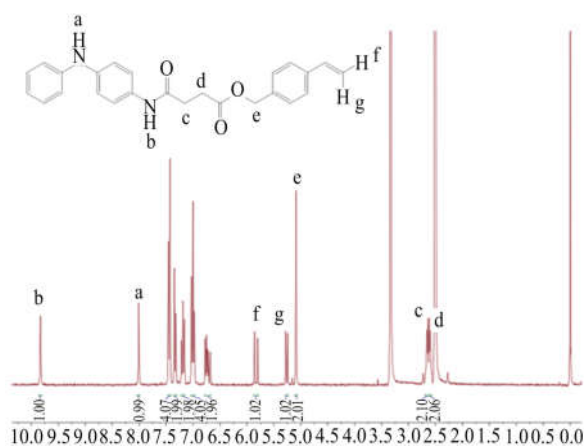


图 3 VPB 的氢谱和碳谱

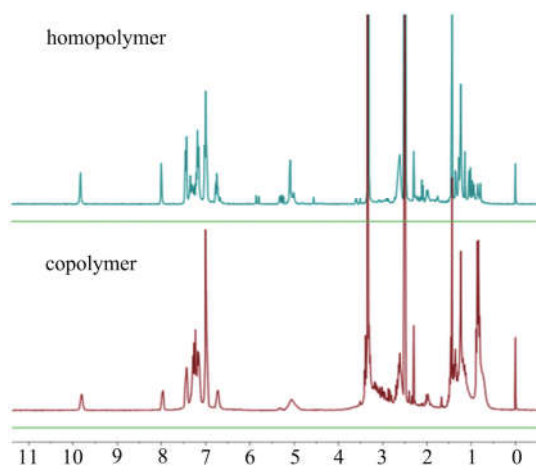
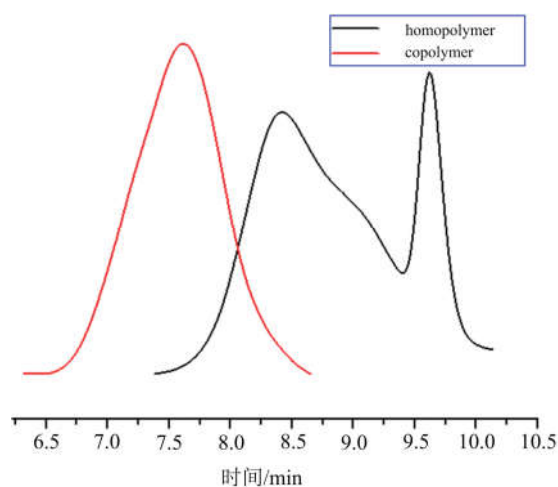
Fig.3 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra for compound VPB

图 4 均聚物和共聚物的核磁共振氢谱和碳谱

Fig.4 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra for homopolymer and copolymer

通过比较均聚物和共聚物的核磁共振氢谱可以发现,共聚物在 $\delta=6$ 附近 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基团双键末端的两个氢的吸收峰完全消失,说明 VPB 与 N-正丁基马来酰亚胺发生了共聚,而且反应比较完全.而在均聚物氢谱中, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 基团双键末端的两个



浓度为 0.2 mg/ML, 洗脱剂为 DMF

图 5 均聚物和共聚物的凝胶渗透色谱

Fig.5 GPC spectra for homo-polymer and co-polymer

氢的吸收峰没有完全消失,说明聚合反应不完全.另外, GPC 分析可以看到共聚物呈单峰分布,数均分子量及分子量分布为 8400 和 1.7,而均聚物则表现为双峰分布,数均分子量为 5300, 2700.可能的原因是, VPB 自组装形成层状聚集体后,分子的自由度受到了一定程度的限制,使得位于层中的少数分子没有发生聚合反应.

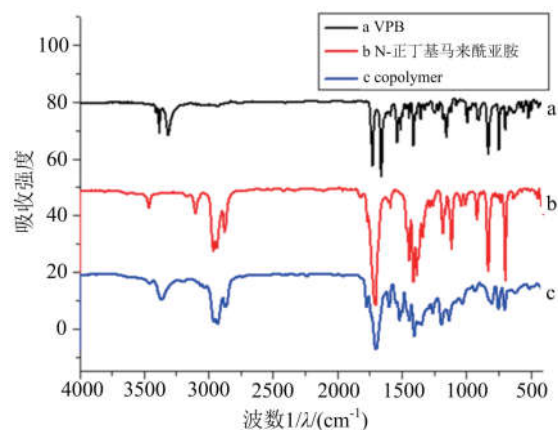


图 6 VPB、N-正丁基马来酰亚胺和共聚物的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra for compound VPB and N-butyl maleimide

共聚物的红外光谱如图 6 所示,其中波数为 3300 cm^{-1} 的吸收峰为酰胺键的伸缩振动峰, 2960 及 2870 cm^{-1} 处的吸收峰为 N-正丁基马来酰亚胺结构中烷基链的伸缩振动峰.通过比较 VPB、N-正丁基马来酰亚胺和共聚物的红外光谱(图 6),可以得出明确的结论, VPB 和 N-正丁基马来酰亚胺之间发生了共聚反应,生成共聚物.

2.2 VPB 和聚合物自组装体形貌的表征

将透析后的组装液滴在碳膜铜网上,自然晾干

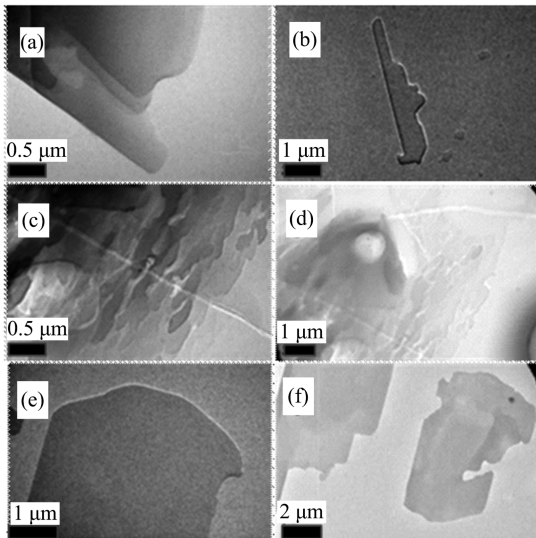


图 7 VPB(a~b)、均聚物(c~d)和共聚物(e~f)自组装体的透射电镜图

Fig.7 TEM images for VPB (a~b), homo-polymer (c~d) and co-polymer (e~f) assemblies

后通过透射电子显微镜对其组装形貌进行表征.由图 7 的 TEM 图(a)和(b)可以看到,VPB 在甲苯与丙酮的混合溶剂中可以进行自组装形成片状聚集体.VPB 的自组装行为应该归于分子间存在较强的 $\pi-\pi$ 和氢键相互作用,驱使分子在溶液中有序排列,形成了以片层结构堆积的聚集形貌.我们发现,VPB 与 N-正丁基马来酰亚胺共聚物的聚集体呈现出表面平整均匀,尺寸可达数微米的层状结构.然而,均聚物则难以形成一定尺寸的片层结构.这可能是由于 VPB 在进行均聚反应时,因为分子自组装后自由度受限,聚合反应不是很完全,导致聚合物的分子量偏小,因而造成聚集体不易长大.而在共聚体系中,马来酰亚胺可以自由扩散,且易于与苯乙烯单体发生交替共聚,从而使聚合反应比较完全,生成的聚合物具有较高的分子量.因此,可以形成尺寸较大的片层聚集体.

将透析后的组装液稀释 100 倍,然后滴在云母片上,通过原子力显微镜的测试获得片层组装体的厚度.结果显示 VPB 自组装片层的厚度约为 4 nm; 共聚物片层的厚度约为 2 nm.这可能是组装体内分子排布的方式发生变化所造成的.VPB 聚集体内苯胺端在内层相对排列,苯乙烯在外层,形成了双分子层结构.当共聚之后,因为 N-正丁基马来酰亚胺单体的插入,使得苯乙烯单元之间产生了孔隙,聚合物侧基上的二苯胺基团相互插入,形成了交错排布,因此,聚集层的厚度减小.此外,从原子力显微镜的结

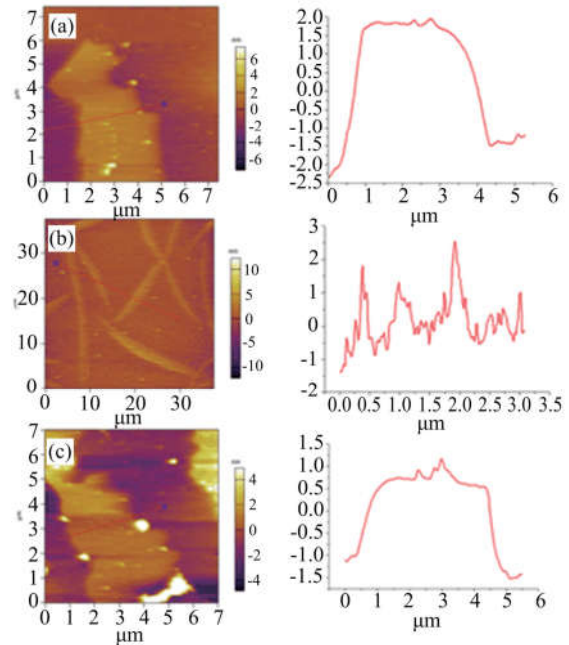


图 8 VPB(a)、均聚物(b)和共聚物(c)组装体的原子力显微照片

Fig.8 AFM images for VPB (a), homo-polymer (b) and co-polymer (c) assemblies

果看到,均聚物并没有形成片层结构,这与透射电镜测试结果是一致的.

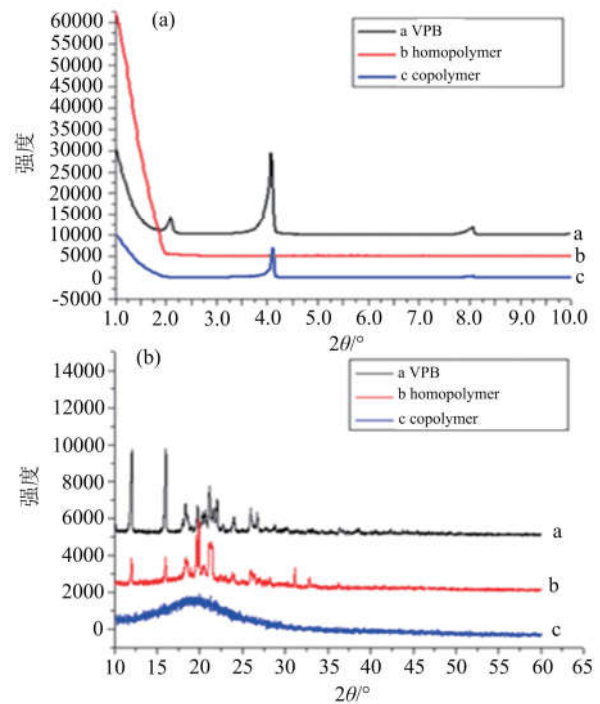


图 9 VPB、均聚物和共聚物的小角 XRD(a)和广角 XRD (b)图

Fig.9 Small angle (a) and wide angle (b) XRD spectra for VPB, homo-polymer and co-polymer

将 VPB、均聚物和共聚物的组装溶液通过减压蒸馏除去溶剂,真空干燥后研成粉末,利用 XRD 进行分析.VPB 聚集体显示出较强的衍射峰,这表明 VPB 组装后形成了有序性的聚集态结构.从小角 XRD 上可以看到,在 $2\theta=2.1^\circ$ 与 $2\theta=4.2^\circ$ 处均有衍射峰,说明形成了层间距约为 4.2nm 的片层结构.比较均聚物和共聚物的小角 X-ray 衍射图谱,可以看到,共聚物在 $2\theta=4.2^\circ$ 处的衍射峰强度减弱,在 $2\theta=2.1^\circ$ 处的衍射峰消失,说明共聚物形成了层间距约为 2.1nm 的片层结构,而均聚物没有衍射峰,这表明 VPB 均聚之后,聚集体的层状结构被破坏.上述结论均与 AFM 测试结果一致.在聚合物的广角 X-ray 衍射图谱中,共聚物在 $2\theta=20^\circ$ 有一个钝的衍射峰,这与文献报道的聚苯胺类的化合物情况^[26]相似,应归于周期性排列的苯环间 $\pi-\pi$ 相互作用,是苯环间堆积的距离.

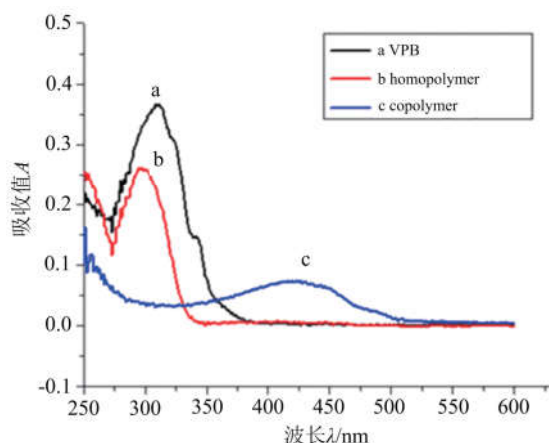


图 10 VPB(a)、均聚物(b)和共聚物(c)的紫外-可见吸收光谱

Fig.10 UV-vis spectra for VPB (a), homo-polymer (b) and co-polymer (c)

比较 VPB 与均聚物的紫外-可见吸收光谱,发现最大吸收波长有微弱的蓝移,说明聚合反应过程中初始组装形貌遭到一定程度的破坏,这与 TEM 结果是一致的.而当 VPB 与 N-正丁基马来酰亚胺发生共聚之后,由于这二者之间存在较为明显的电荷转移作用,紫外吸收光谱发生非常明显的红移.

2.3 聚合物的性能表征

2.3.1 热性能

通过 TG 分析可以看到均聚物在 250℃ 处就开始分解,而共聚物在 400℃ 附近才开始分解.当升温至 700℃ 时,均聚物失重率达 94%,而共聚物失重率为 80%,这表明共聚物的热稳定性较好.

2.3.2 电化学性能

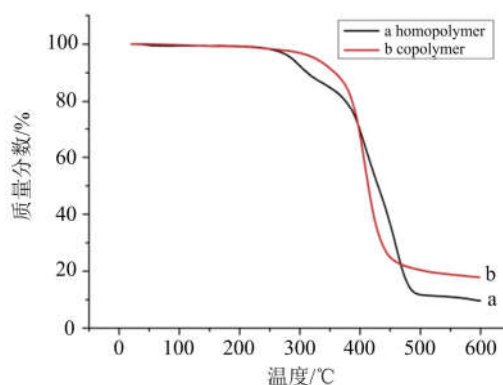
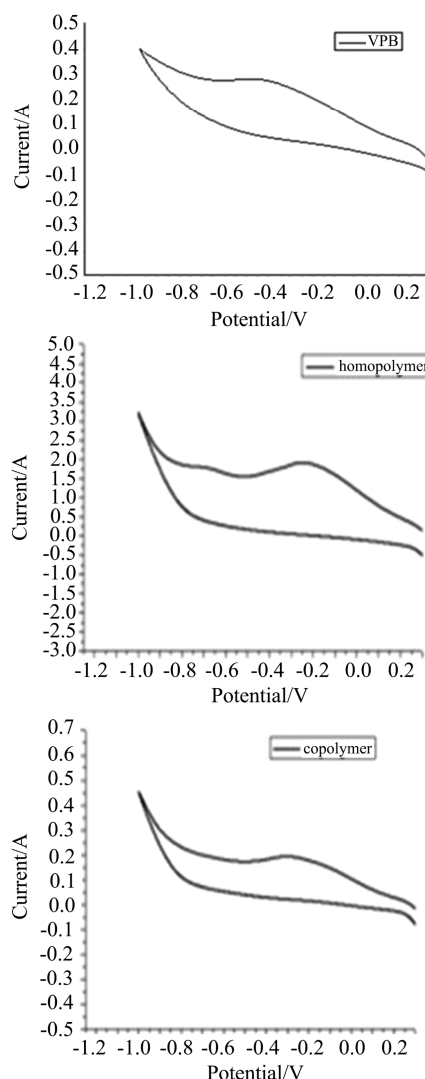


图 11 均聚物和共聚物的热失重图

Fig.11 TG curves for homo-polymer and co-polymer



电解质溶液为 0.1 mol/L 四乙基碘化铵的 DMF 溶液,扫描速率为:50 mV/s

图 12 VPB、均聚物和共聚物的循环伏安曲线
Fig.12 The cyclic voltammetry curves for VPB, homo-polymer and co-polymer

为了研究不同的组装形貌对最终电化学性能的影响,我们比较了VPB、均聚物和共聚物的循环伏安曲线.结果发现,正向扫描时,三者均出现宽而弱的氧化峰,表明在此过程中结构发生了连续氧化反应.三者的氧化还原过程呈现部分可逆性.单体在-0.7V处发生氧化反应,而聚合物在-0.2V处发生了氧化反应.造成这种现象的原因可能是氧化过程中极化.

3 结论

本文设计、合成了含有苯胺二聚体的苯乙烯甲基丁酸酯(VPB),研究了VPB的自组装和自由基聚合反应行为,并通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜和X射线衍射等对于聚集体的形貌进行了分析表征.实验结果表明,VPB通过在溶液中自组装,并与马来酰亚胺进行共聚可以制备聚合物纳米片层材料.聚合物片层的尺寸可达数微米,片层厚度为2纳米.这一研究作为聚合物纳米片层材料的制备提供了一种简便有效的方法.

参考文献(References)

- [1] PELOW M. The plastics revolution: how chemists are pushing polymers to new limits[J]. *Nature*, 2016, 536: 266-268.
- [2] SAKAMOTO J, VAN HEIJST J, LUKIN O, et al. Two-dimensional polymers: Just a dream of synthetic chemists? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(6): 1030-1069.
- [3] COLSON J W, DICHTTEL W R. Rationally synthesized two-dimensional polymers [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(6): 453-465.
- [4] PAYAMYAR P, KING B T, ÖTTINGER H C, et al. Two-dimensional polymers: concepts and perspectives [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(1): 18-34.
- [5] FERRARI A C, BONACCORSO F, FALCO V, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(11): 4598-4810.
- [6] PERREAULT F, DE FARIA A F, ELIMELECH M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(16): 5861-5896.
- [7] BOOTT C E, NAZEMI A, MANNERS I. Synthetic covalent and non-covalent 2D materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(47): 13876-13894.
- [8] CAI S L, ZHANG W G, ZUCKERMANN R N, et al. The organic flatland: Recent advances in synthetic 2D organic layers[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(38): 5762-5770.
- [9] ZHUANG X, MAI Y, WU D, et al. Two-dimensional soft nanomaterials: A fascinating world of materials [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 403-427.
- [10] BERLANGA I, RUIZ-GONZÁLEZ M L, GONZÁLEZ-CALBET J M, et al. Delamination of layered covalent organic frameworks[J]. *Small*, 2011, 7(9): 1207-1211.
- [11] CHANDRA S, KANDAMBETH S, BISWAL B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17853-17861.
- [12] KISSEL P, ERNI R, SCHWEIZER W B, et al. A two-dimensional polymer prepared by organic synthesis[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(4): 287-291.
- [13] BHOLA R, PAYAMYAR P, MURRAY D J, et al. A two-dimensional polymer from the anthracene dimer and triptycene motifs [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(38): 14134-14141.
- [14] BUNCK D N, DICHTTEL W R. Bulk synthesis of exfoliated two-dimensional polymers using hydrazone-linked covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(40): 14952-14955.
- [15] KORY M J, WÖRLE M, WEBER T, et al. Gram-scale synthesis of two-dimensional polymer crystals and their structure analysis by X-ray diffraction[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(9): 779-784.
- [16] COLSON J W, WOLL A R, MUKHERJEE A, et al. Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6026): 228-231.
- [17] LIU X H, GUAN C Z, DING S Y, et al. On-surface synthesis of single-layered two-dimensional covalent organic frameworks via solid - vapor interface reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10470-10474.
- [18] PAYAMYAR P, KAJA K, RUIZ-VARGAS C, et al. Synthesis of a covalent monolayer sheet by photochemical anthracene dimerization at the air/water interface and its mechanical characterization by AFM indentation[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(13): 2052-2058.
- [19] MURRAY D J, PATTERSON D D, PAYAMYAR P, et al. Large area synthesis of a nanoporous two-dimensional polymer at the air/water interface [J].

- Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (10): 3450-3453.
- [20] DAI W, SHAO F, SZCZERBINSKI J, et al. Synthesis of a two-dimensional covalent organic monolayer through dynamic imine chemistry at the air/water interface [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(1): 221-225.
- [21] ZHANG K D, TIAN J, HANIFI D, et al. Toward a single-layer two-dimensional honeycomb supramolecular organic framework in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17913-17918.
- [22] Pfeffermann M, Dong R, Graf R, et al. Free-standing monolayer two-dimensional supramolecular organic framework with good internal order[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (45): 14525-14532.
- [23] BAEK K, YUN G, KIM Y, et al. Free-standing, single-monomer-thick two-dimensional polymers through covalent self-assembly in solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (17): 6523-6528.
- [24] ZHOU T Y, LIN F, LI Z T, et al. Single-step solution-phase synthesis of free-standing two-dimensional polymers and their evolution into hollow spheres [J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (19): 7745-7752.
- [25] ENDEMANN H. *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft*[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1880, 2(6): 366-371.
- [26] LIU S H, ZHANG J, DONG R H, et al. Two-dimensional mesoscale-ordered conducting polymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55:1-7.
-
- (上接第 183 页)
- [21] PANG Q, TANG J, HUANG H, et al. A nitrogen and sulfur dual-doped carbon derived from polyrhodanine@cellulose for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (39): 6021-6028.
- [22] QIU Y, LI W, ZHAO W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene [J]. *Nano Letters*, 2014, 14 (8): 4821-4827.
- [23] SONG J, XU T, GORDIN M L, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (9): 1243-1250.
- [24] ZHANG S, TSUZUKI S, UENO K, et al. Upper limit of nitrogen content in carbon materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54 (4): 1302-1306.
- [25] ZHOU G, ZHAO Y, MANTHIRAM A. Dual-confined flexible sulfur cathodes encapsulated in nitrogen-doped double-shelled hollow carbon spheres and wrapped with graphene for Li-S batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5 (9): 1402263-1402273.
- [26] CAO S, LOW J, YU J, et al. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (13): 2150-2176.
- [27] ZHU Y, MURALI S, STOLLER M D, et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene [J]. *Science*, 2011, 332 (6037): 1537-1541.
- [28] MA T Y, DAI S, JARONIEC M, et al. Graphitic carbon nitride nanosheet-carbon nanotube three-dimensional porous composites as high-performance oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (28): 7281-7285.
- [29] LI X, LI X, BANIS M N, et al. Tailoring interactions of carbon and sulfur in Li-S battery cathodes: Significant effects of carbon-heteroatom bonds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (32): 12866-12872.
- [30] MARMORSTEIN D, YU T H, STRIEBEL K A, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89 (2): 219-226.
- [31] PANG Q, NAZAR L F. Long-life and high areal capacity Li-S batteries enabled by a light-weight polar host with intrinsic polysulfide adsorption [J]. *ACS Nano*, 2016, 10 (4): 4111-4118.
- [32] FAN C Y, YUAN H Y, LI H H, et al. The effective design of a polysulfide-trapped separator at the molecular level for high energy density Li-S batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (25): 16108-16115.
- [33] PANG Q, KUNDU D, CUISINIER M, et al. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4759-4767.