

# 复杂中空结构材料的构筑及能源应用

吴育才<sup>#</sup>, 杜 寰<sup>#</sup>, 朱杰鑫, 许 诺, 周 亮, 麦立强

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘要** 随着能源问题的日益突显, 开发新型多功能材料以满足能源存储与转换应用的需求变得尤为重要. 在众多多功能材料中, 复杂中空结构材料由于其独特的结构和物理化学特性而备受关注. 本文综合评述了复杂中空结构材料的普适性构筑方法(硬模板法、软模板法、自模板法、次序模板法和选择性刻蚀法)及在能源方面的应用(锂/钠/钾离子电池、锂硫电池、超级电容器、电催化、光催化及染料敏化电池等). 最后, 对复杂空心结构研究领域存在的问题及未来的发展方向进行了展望.

**关键词** 复杂空心结构; 模板; 能量存储; 能源转换

中图分类号 O611

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20220689

## Intricate Hollow Structured Materials: Synthesis and Energy Applications

WU Yucui<sup>#</sup>, DU Huan<sup>#</sup>, ZHU Jiexin, XU Nuo, ZHOU Liang<sup>\*</sup>, MAI Liqiang<sup>\*</sup>

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract** The increasing energy demand makes it necessary to develop novel multifunctional materials to meet the requirements of energy storage and conversion. Among various functional materials, intricate hollow structured materials have received extensive attention due to their unique structure and physicochemical properties. In this review, the synthesis strategies and energy applications of intricate hollow structured materials are summarized. The synthesis strategies are mainly divided into five categories: hard templating, soft templating, self-templating, sequential templating and selective etching methods. The applications of intricate hollow structures include lithium-/sodium-/potassium-ion batteries, lithium-sulfur batteries, supercapacitors, electrocatalysis, photocatalysis and dye-sensitized solar cells. Finally, the existing problems and future research directions for intricate hollow structures are discussed.

**Keywords** Intricate hollow structure; Template; Energy storage; Energy conversion

随着社会的快速发展, 人们对能源的需求急剧增加<sup>[1-3]</sup>. 传统的化石能源具有不可再生和使用过程中易导致环境污染等缺点, 开发新型、高效、清洁的可再生能源转换与存储技术刻不容缓. 新型能源转换与存储技术主要包括二次电池、超级电容器、光催化、电催化及太阳能电池等<sup>[4-7]</sup>. 目前, 能源转

收稿日期: 2022-10-31. 网络首发日期: 2022-12-12.

联系人简介: 周 亮, 男, 博士, 研究员, 主要从事功能纳米材料电化学储能研究. E-mail: liangzhou@whut.edu.cn

麦立强, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米储能材料与器件研究. E-mail: mlq518@whut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2020YFA0715000)、国家自然科学基金(批准号: 52127816)、海南省自然科学基金(批准号: 522CXTD516)和海南省科技计划三亚崖州湾科技城联合项目(批准号: 2021CXLH0007)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2020YFA0715000), the National Natural Science Foundation of China(No.52127816), the Hainan Provincial Natural Science Foundation of China(No.522CXTD516) and the Hainan Provincial Joint Project of Sanya Yazhou Bay Science and Technology City, China(No.2021CXLH0007).

<sup>#</sup> 共同第一作者.

换与存储体系仍存在诸多挑战,如二次电池能量密度和循环寿命仍不能满足需求、光催化/太阳能电池能量转换效率偏低等。纳米材料与技术的快速发展为解决能量转换与存储领域的上述挑战提供了契机<sup>[8-10]</sup>。中空结构是一类具有明确界限和内部空腔的材料,具有比表面积高、活性位点丰富等特征。与传统实心纳米材料相比,由于中空纳米材料存在内部空腔,其往往具有更低的密度和更高的承载能力(机械强度)<sup>[11-13]</sup>。这些特征赋予了中空结构材料负载能力高和传质路径短等优点,使其在能量存储<sup>[14,15]</sup>、能源转换<sup>[16,17]</sup>、催化<sup>[18,19]</sup>、吸附<sup>[20,21]</sup>及药物控释<sup>[22,23]</sup>等领域具有广阔的应用前景。作为二次电池和超级电容器的电极材料,中空结构材料具有离子存储位点丰富、电极与电解液接触界面大等优点<sup>[24]</sup>;此外,中空结构能有效地缓解离子在嵌入/脱嵌过程中的应力和体积变化,有利于实现长循环稳定性<sup>[25]</sup>。作为电催化剂/光催化剂,中空结构材料的高比表面积可以提供丰富的催化活性位点,实现高催化活性;同时,中空结构可通过多重光散射/光反射提高光的利用率<sup>[26]</sup>。

自从1998年Caruso等<sup>[27]</sup>利用胶体模板法合成中空二氧化硅球以来,中空结构的合成与应用已取得了长足发展。然而,随着科技的发展,传统的简单中空结构已无法满足应用的需求<sup>[28]</sup>。与由单一壳层封装单一空腔的单层空心结构相比,由多壳层、多空腔构成的复杂空心结构通常具有更丰富的结构可调性、更丰富的功能和更为广阔的应用前景。因此,研究人员将目光投向了结构更为独特的复杂中空结构<sup>[28-30]</sup>。然而,由于其结构的复杂性,复杂中空结构材料的合成与精准调控是一大挑战。

基于此,本文首先对复杂中空结构材料的合成策略(硬模板法、软模板法、自模板法、次序模板法和选择性刻蚀法)进行了系统的总结;然后,对复杂中空结构材料在锂/钠/钾离子电池、锂硫电池、超级电容器、电催化、光催化及染料敏化太阳能电池等能源存储与转换方面的应用进行了阐述;最后,对复杂中空结构材料研究领域目前存在的问题进行了讨论,并对这类材料将来的发展方向进行了展望。

## 1 复杂中空结构材料的合成

复杂中空结构材料的可控合成是实现其在能量存储与转换领域应用的基础,其合成策略可大致分为硬模板法、软模板法、自模板法、次序模板法和选择性刻蚀法5种。5种合成策略的特点、优缺点及适用材料体系列于表1。

Table 1 Summary of different synthesis methods

Method	Feature	Strength	Weakness	Example
Hard-templating	Well controlled size, shell number, shell thickness, <i>etc.</i>	Simple, effective, and straightforward	Complex synthesis process	SiO <sub>2</sub> , carbon, polyaniline, TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> , <i>etc.</i>
Soft-templating	Micelles and vesicles as soft templates	Facile and convenient synthesis	Highly sensitive to the synthesis parameters	Especially useful for chemically and thermodynamically unstable materials
Self-templating: ostwald ripening	Depending on material dissolution and re-deposition	Relatively simple synthesis	Relatively few examples	Cu <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , <i>etc.</i>
Self-templating: galvanic replacement	Based on the electronegativity difference of different metals	Rich and well-defined morphologies	Limited to metals, especially precious metals	Metal (especially precious metal)
Self-templating: thermal induced hollowing	Depending on thermal treatment-induced matter relocation	Simple synthesis process, easy for scale up	Difficulty in delicate control of the structure	Various transition metal oxides, metal sulfides
Sequential templating	The template with rich precursor acts as "sequential template" multiple times	Well controlled structure, relatively easy synthesis	—	Metal oxides, metal sulfides, metal phosphides, <i>etc.</i>
Selective etching	The parent materials having "soft regions" and "hard regions"	Precise structure control	Highly dependent on synthetic conditions such as pH	SiO <sub>2</sub> , organosilica, polymer, carbon, Prussian blue, CoSn(OH) <sub>6</sub> , ZnSn(OH) <sub>6</sub> , <i>etc.</i>

### 1.1 硬模板法

硬模板法是一种最常见的中空结构材料合成方法。用于复杂中空结构材料合成时,其合成过程主



要涉及以下步骤：首先是特定形状模板的构筑，常见的硬模板有 $\text{SiO}_2$ 微球<sup>[31-33]</sup>、碳微球<sup>[34,35]</sup>、高分子微球<sup>[36-38]</sup>和金属氧化物胶体粒子<sup>[39,40]</sup>等；接着目标材料在硬模板上的包覆/沉积，形成硬模板@目标材料核壳结构，为了确保壳层材料在模板上的均匀包覆，往往需要在模板表面进行修饰；然后是牺牲层与目标材料在核壳结构表面的依次包覆，根据最终产物的层数需要，该依次包覆过程可反复进行；最后是模板和牺牲层的去除，根据材料特性可采取选择性刻蚀或热处理等方式[图1(A)]<sup>[41-43]</sup>。中空材料的尺寸、壳层厚度、壳层数目和孔径尺寸等特性可以通过改变模板尺寸、前驱物浓度、目标产物与牺牲层包覆次数、反应温度及反应时间等参数进行调控<sup>[44-46]</sup>。

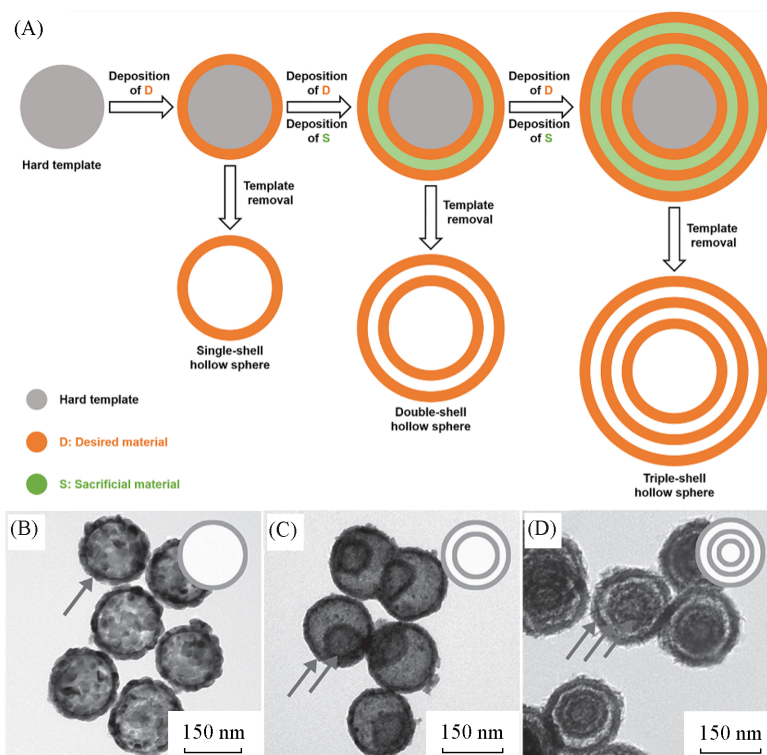


Fig. 1 Schematic synthesis of multi-shell hollow spheres *via* hard-templating(A), TEM images of single-shell(B), double-shell(C) and triple-shell(D)  $\text{TiO}_2$  hollow spheres<sup>[47]</sup>

(B)–(D) Copyright 2014, Wiley-VCH.

基于上述硬模板法，Jang等<sup>[47]</sup>制备了一系列 $\text{TiO}_2$ 中空微球。首先，用Stöber法合成了 $\text{SiO}_2$ 微球，并用溶胶-凝胶法在 $\text{SiO}_2$ 模板外包覆了一层 $\text{TiO}_2$ ，得到了具有核壳结构的 $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ 。随后，在 $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ 颗粒表面进行了聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)修饰改性、 $\text{SiO}_2$ 壳层包覆和 $\text{TiO}_2$ 壳层包覆，得到了 $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ 核壳结构。重复上述 $\text{SiO}_2$ 包覆和 $\text{TiO}_2$ 包覆过程后可得到 $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$ @ $\text{TiO}_2$ 核壳结构。最后，通过碱刻蚀去除 $\text{SiO}_2$ 模板和牺牲层，可分别得到具有单壳层[图1(B)]、双壳层[图1(C)]以及三壳层[图1(D)]结构的 $\text{TiO}_2$ 中空微球。

目标产物与牺牲层在模板表面的均匀包覆是硬模板法中非常关键的步骤。 $\text{SiO}_2$ 与酚醛树脂是两种常见的包覆材料，而且两种材料均可以在弱碱性条件下实现均匀包覆。利用该特点，余承忠课题组<sup>[44]</sup>以四乙氧基硅烷(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)、间苯二酚、甲醛为前驱物，在水-乙醇-氨水体系合成了一系列 $\text{SiO}_2$ /酚醛树脂胶体粒子，通过进一步的碳化和模板去除合成了具有不同壳层数(1~3层)、不同内部结构(凹陷球形、内凹陷球形、完整球形)的空心碳微球(图2)。

硬模板法具有较好的普适性，适用于不同组分、不同形貌复杂中空结构材料的合成。然而，硬模板法通常需要在模板表面逐层包覆目标材料和牺牲层，并且还需要考虑目标材料与模板及牺牲层之间的表面兼容性，导致整个合成过程极为繁琐。楼雄文等<sup>[48,49]</sup>发现在 $\text{SnO}_2$ 合成体系中不需要牺牲层包覆步骤即可实现多层空心结构的合成。如，以 $\text{SiO}_2$ 微球为模板，以三水合锡酸钾( $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )为前驱

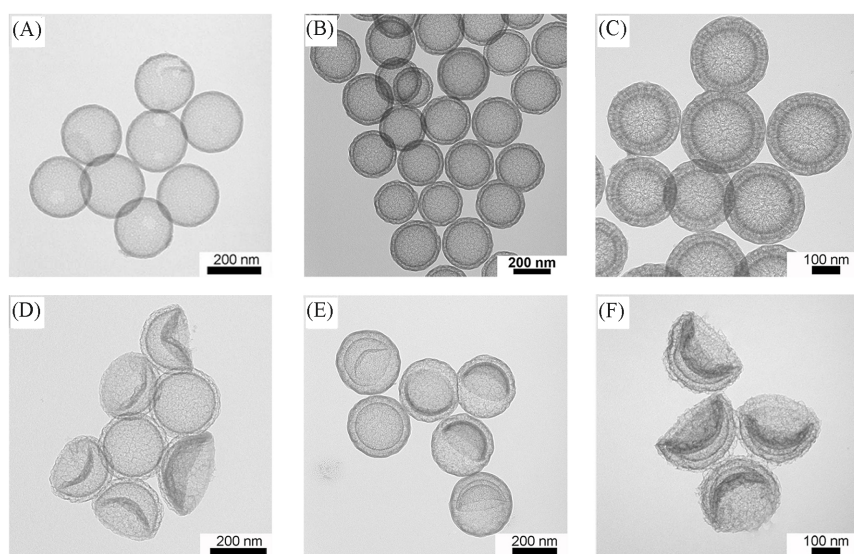


Fig. 2 TEM images of single-shell(A), double-shell(B), triple-shell(C), invaginated double-shell(D), endo-invaginated double-shell(E) and invaginated triple-shell(F) hollow carbon spheres<sup>[44]</sup>

Copyright 2015, American Chemical Society.

物, 通过水热处理可以成功地在  $\text{SiO}_2$  模板表面包覆一层  $\text{SnO}_2$ , 得到具有核壳结构的  $\text{SiO}_2@ \text{SnO}_2$ . 重复该水热过程可得到  $\text{SiO}_2@ \text{SnO}_2@ \text{SnO}_2$ , 经过焙烧和除去模板后可得到具有双层空心结构的  $\text{SnO}_2$  微球<sup>[48]</sup>. 在合成  $\text{SiO}_2$  模板时也可以在其内部引入 Au 纳米粒子, 得到具有 Au 纳米颗粒内核的  $\text{SnO}_2$  双层空心球. 特别是在合成  $\text{SiO}_2$  模板时引入纺锤状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米颗粒, 可以获得具有  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  内核的蚕茧状  $\text{SnO}_2$  双层空心胶囊<sup>[49]</sup>.

常用的硬模板通常具有实心结构. 事实上, 具有多孔壳层的空心结构也可以作为硬模板. 与实心结构模板相比, 多孔空心结构可以实现目标材料在多孔壳层内外表面的同时包覆, 大大简化多层空心结构的合成过程. 卢云峰和杨振忠等<sup>[50]</sup>发现以磺化的高分子空心球为模板, 通过一步包覆过程就可以在磺化高分子空心球内外表面均包覆上目标材料, 除去高分子模板后即可得到具有双层空心结构的目标材料(图3). 硫酸磺化处理可以在高分子空心球内外表面以及壳层孔道内引入磺酸根基团, 改善材料的

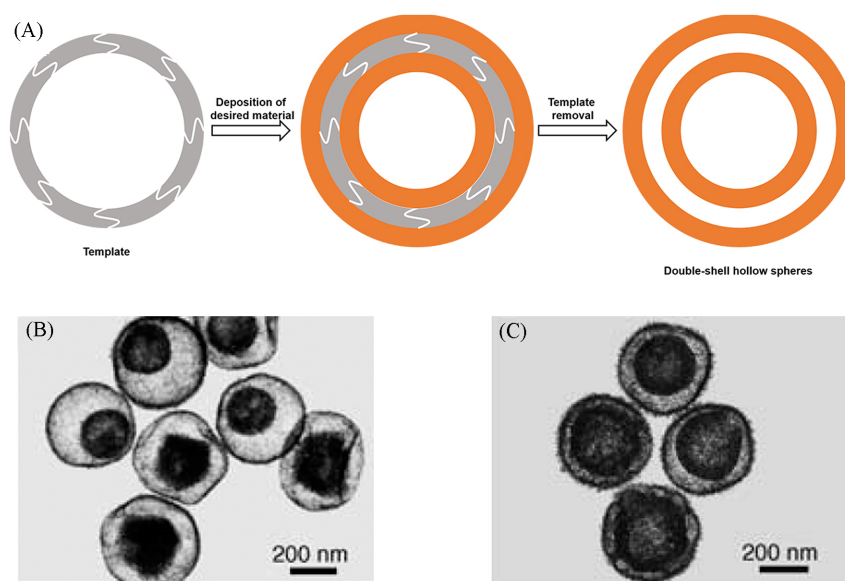


Fig. 3 Schematic synthesis of double-shell hollow spheres using porous hollow spheres as the hard templates(A), TEM images of double-shell  $\text{TiO}_2$  hollow spheres(B, C)<sup>[50]</sup>

(B), (C) Copyright 2005, Wiley-VCH.

亲水性,从而增强对金属离子、碱性有机前驱体的化学吸附作用.该方法具有较好的普适性,适用于TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、聚苯胺双层空心微球的合成.

## 1.2 软模板法

硬模板法制备复杂中空结构材料通常涉及到刚性的硬模板合成、目标材料与牺牲层多次包覆以及模板去除等步骤,合成过程相对繁琐、耗时长、成本较高.与硬模板法不同,软模板利用表面活性剂在溶液中形成的胶束、囊泡和乳液作为模板,诱导复杂中空结构的形成.软模板的去除过程所需条件较为温和,可以避免模板去除过程中对结构造成破坏.因此,软模板法可用于合成化学和热力学不是很稳定的材料<sup>[51-53]</sup>.然而,胶束、胶囊和乳液等软模板具有形貌不确定性,很难实现对产物结构的精准控制.

表面活性剂和嵌段共聚物等两亲性分子可在溶液中自组装形成具有不同结构的胶束.这些胶束可通过静电吸引、氢键等方式与目标材料产生相互作用,形成简单/复杂中空结构材料.如,王文中等<sup>[54]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)胶束为模板,合成了一系列具有不同壳层数的Cu<sub>2</sub>O中空微球.Cu<sub>2</sub>O中空微球的层数可通过调控CTAB的浓度来实现:当CTAB的浓度为0.1 mol/L时,可形成单层中空微球;当CTAB的浓度为0.13 mol/L时,可形成双层中空微球;而当CTAB的浓度达到0.15 mol/L时,可形成三层中空微球.

软模板法也可以与层层自组装法(Layer-by-layer self-assembly)相结合用于复杂空心结构的合成.曾华淳团队<sup>[55]</sup>以C<sub>14</sub>TAB自组装形成的胶束为软模板,在其表面生长ZIF-67,用乙醇洗涤除去模板后即可获得具有中空结构的金属有机框架(Metal organic framework, MOF).重复上述ZIF-67生长和乙醇洗涤过程,可实现具有不同壳层数的MOF中空结构的制备(图4).与传统微孔MOF不同,此类MOF中空结构材料还富含介孔.利用该特点,他们采用原位还原法在MOF复杂中空结构内引入了Pt, Au, Ag等贵金属纳米颗粒.贵金属纳米颗粒的引入可拓展此类材料在催化等领域的应用.

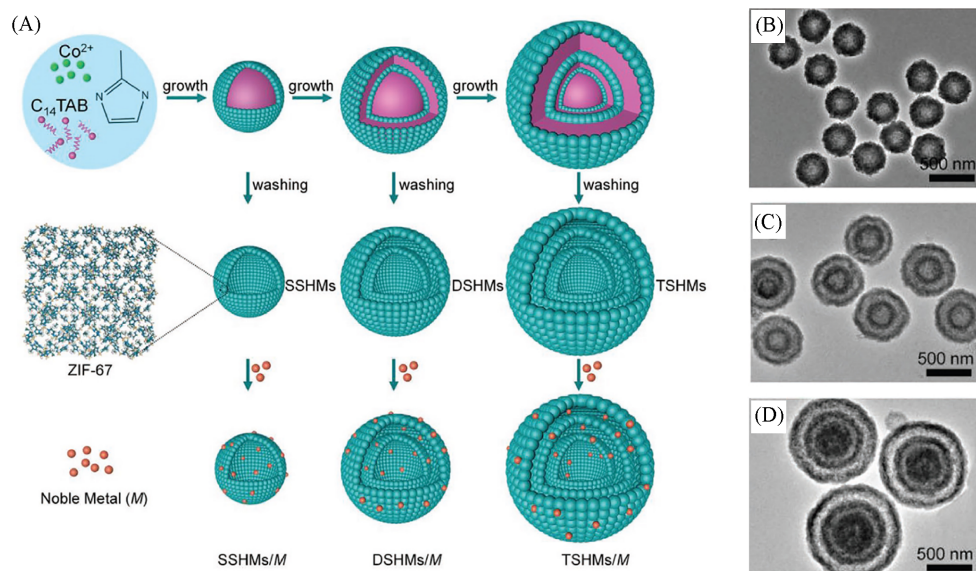


Fig. 4 Schematic illustration for the shell-by-shell soft-templating synthesis of MOF multi-shell hollow spheres(A), TEM images of MOF single-shell(B), double-shell(C) and triple-shell(D) hollow spheres<sup>[55]</sup>

Copyright 2020, Wiley-VCH.

## 1.3 自模板法

虽然模板法(硬模板法、软模板法)在合成复杂中空结构材料中得到了广泛应用,但也还存在诸多不足,如合成步骤繁琐、去除模板过程易造成空心结构破坏和环境污染等问题.与常规硬模板法和软模板法不同,自模板法不需要在合成过程中引入额外的模板,能有效避免模板脱除过程对产物造成的结构破坏.在自模板法中,模板自身会参与反应过程并转化为壳层的一部分.根据其背后的物理化学



过程<sup>[56-58]</sup>, 自模板法又可进一步分为 Ostwald 熟化 (Ostwald ripening)、电化学置换 (Galvanic replacement)、热诱导空心化、Kirkendall 效应 (Kirkendall effect) 和离子交换等。

1.3.1 Ostwald 熟化 Ostwald 熟化是一种在晶体生长过程中常见的物理现象, 即高表面能的小颗粒晶体溶解后沉积在大颗粒表面, 从而降低整个体系的表面能<sup>[59]</sup>。2004 年, 曾华淳等<sup>[60]</sup>首次在水热条件下通过 Ostwald 熟化制备了 TiO<sub>2</sub> 中空微球。TiO<sub>2</sub> 中空微球的内部空腔和结晶度可通过改变水热反应温度和时间进行调控。这种中空结构形成的本质原因在于: 初始形成的 TiO<sub>2</sub> 微球内部的晶粒具有较高的表面能, 熟化过程中逐渐溶解, 通过晶粒与晶粒之间的间隙扩散, 并重新沉积在微球的外表面。通过采用多步 Ostwald 熟化, Wang 等<sup>[61]</sup>实现了具有多层 (1~4 层) 中空结构 Cu<sub>2</sub>O 微球的合成。结合晶核辅助和连续的 Ostwald 熟化, 曾华淳团队<sup>[62]</sup>制备了 20 种蛋黄@蛋壳结构的 (Cu<sub>2</sub>O@)<sub>n</sub>Cu<sub>2</sub>O (n=1~4) 材料 (图 5)。

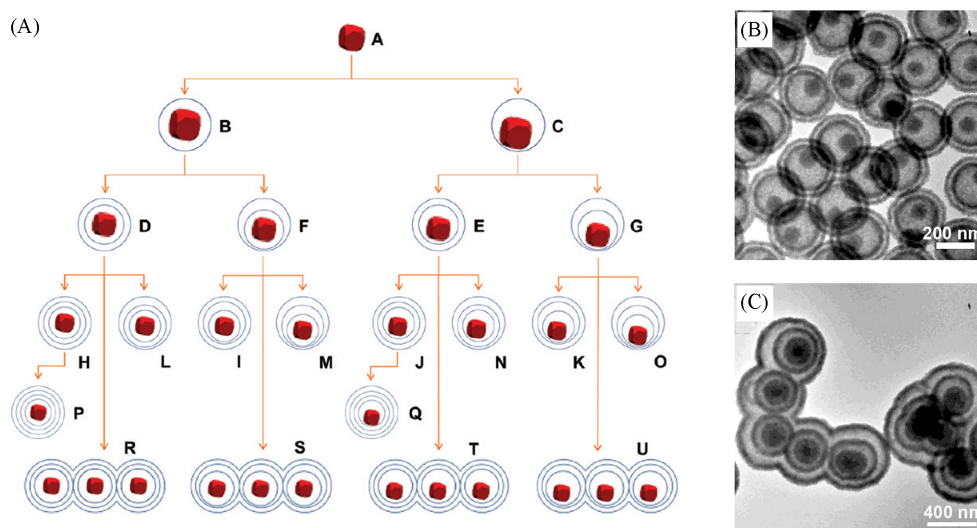


Fig. 5 Schematic illustrations for the synthesis of (Cu<sub>2</sub>O@)<sub>n</sub>Cu<sub>2</sub>O (n=1—4) yolk@shell structures(A), TEM images of the (Cu<sub>2</sub>O@)<sub>n</sub>Cu<sub>2</sub>O with two(B) and three shells(C)<sup>[62]</sup>

Copyright 2012, American Chemical Society.

1.3.2 电化学置换法 电化学置换反应的驱动力源于两种金属的氧化还原电势差, 适用于不同尺寸、形貌和化学组成的金属 (尤其是贵金属) 材料中空纳米结构的合成<sup>[63]</sup>。反应发生在固体-电解液界面处, 还原电位更低的金属发生氧化反应, 以金属阳离子的形式被溶解; 而还原电位更高的金属 (阳离子) 则发生还原反应, 以单质的形式沉积下来。早在 2002 年, 夏幼南课题组<sup>[64]</sup>便以 Ag 纳米粒子/纳米线为模板, 通过电化学置换反应, 合成了一系列贵金属 (Au, Pt, Pd) 中空结构 [图 6(A)~(C)]。随后, 该课题组用 Ag 纳米线为牺牲模板, 结合电化学置换反应和化学镀合成了多种多壳层合金纳米管材料, 如双层 Au/Ag 合金纳米管、三层 Au/Ag 合金纳米管、Au/Ag@PdAg 双层合金纳米管<sup>[65]</sup>。这一合成策略也可以很好地拓展到其它形貌多层空心结构合金材料的合成 [图 6(D) 和 (E)]<sup>[66]</sup>。Gonzalez 等<sup>[67]</sup>结合电化学置换反应和 Kirkendall 效应, 在室温下通过控制反应和扩散过程, 制备具有不同的形貌和组分的多金属中空纳米颗粒。

1.3.3 热诱导空心化 很多实心材料在热处理的过程中会发生物质分解、有机组分燃烧等反应, 生成孔。同时, 热处理还会造成物质和孔的迁移, 最终导致多层空心结构的生成。这类材料主要包括 MOF、金属碳酸盐、金属醇盐、富含金属离子的高分子球或碳球等。这类材料的共同特点在于: (1) 具有规则的形貌, 如微球、立方体、多面体等; (2) 在空气中焙烧时会分解并伴随气体释放 (造孔); (3) 富含过渡金属离子, 在空气中焙烧分解后可形成过渡金属氧化物。

2010 年, 官建国团队<sup>[68]</sup>以 PVP 和柠檬酸铁为前驱物, 通过电喷雾和高温焙烧成功合成了一系列  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 空心结构, 如单层空心球、蛋黄@蛋壳结构、双层空心球和双壳层蛋黄@蛋壳结构等 (图 7)。



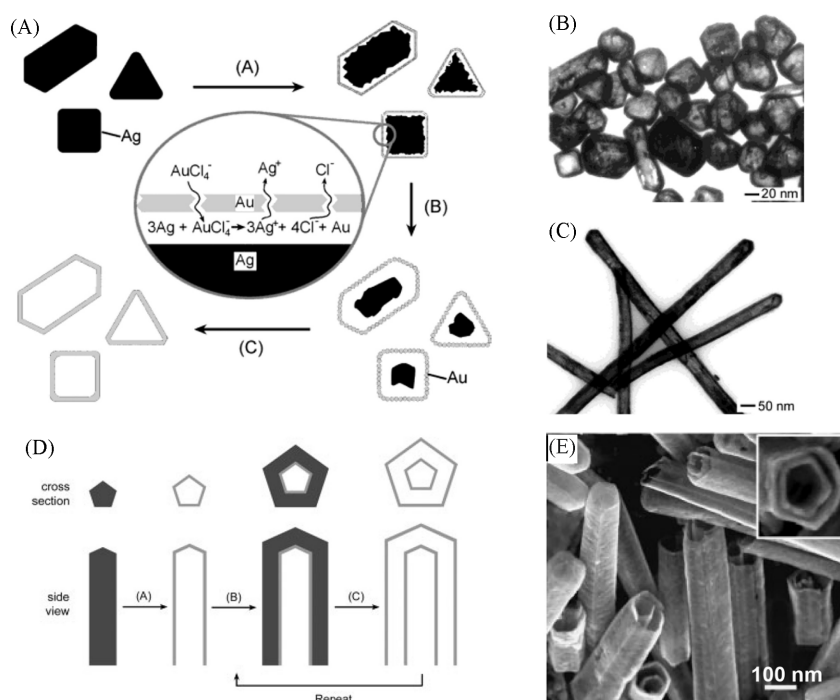


Fig. 6 Schematic synthesis of Au hollow shells *via* galvanic replacement(A), TEM images of Au hollow shells(B) and Au nanotubes(C)<sup>[64]</sup>, schematic synthesis of noble metal nanotubes with co-axial, multiple walls(D), SEM image Au/Ag double-walled nanotubes(E)<sup>[66]</sup>

(A)–(C) Copyright 2002, American Chemical Society; (D), (E) Copyright 2004, Wiley-VCH.

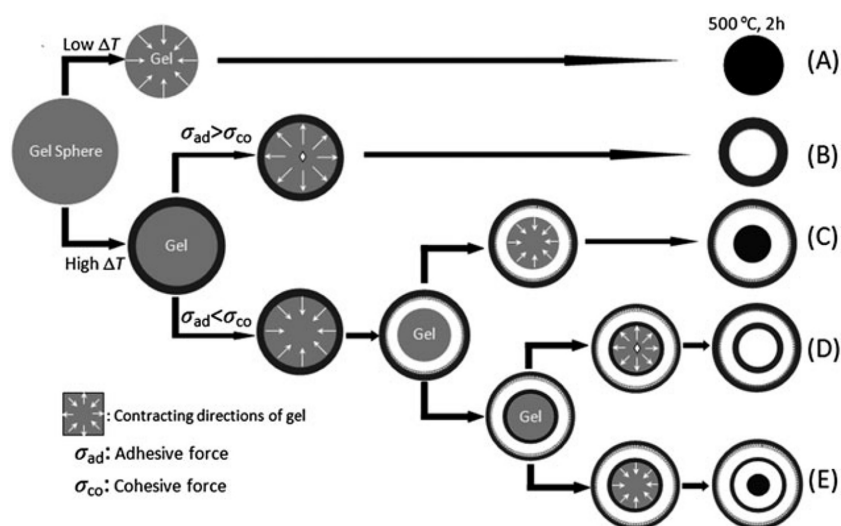


Fig. 7 Schematic illustration for the formation of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  solid spheres(A), hollow spheres(B), yolk@shell spheres(C), double-shell hollow spheres(D), and yolk@double shell spheres(E) *via* non-equilibrium heat treatment induced heterogeneous contraction<sup>[68]</sup>

Copyright 2010, the Royal Society of Chemistry.

为了解释这些空心结构的成因，他们提出了一种非平衡热处理诱导异质收缩(Non-equilibrium heat treatment induced heterogeneous contraction)机理。具体来说，电喷雾所制备的柠檬酸铁/PVP复合微球在焙烧过程中存在温度梯度( $\Delta T$ )。尤其是当升温速率比较快时，微球表面温度明显高于内部温度。温度梯度的存在会导致微球表面物质先分解，形成相对刚性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，而微球内部仍是可分解的柠檬酸铁/PVP。随着热处理的继续进行，微球内部继续分解、收缩，而刚性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 外壳却不会收缩。微球内部与外壳的界面处会受到两种力的作用：向内的 $\sigma_{\text{co}}$ 和向外的 $\sigma_{\text{ad}}$ 。控制 $\Delta T$ ，当 $\sigma_{\text{co}} < \sigma_{\text{ad}}$ 时，微球内核由内而

外收缩, 形成 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 空心球. 当 $\sigma_{\text{co}} > \sigma_{\text{ai}}$ 时, 内核由外而内收缩, 形成蛋黄@蛋壳结构. 此时, 若内核不再存在 $\Delta T$ , 最终产物为蛋黄@蛋壳结构微球; 若 $\Delta T$ 继续存在且足够大, 上述由内而外收缩过程可以重复, 直至内核完全分解. 基于该机理, 产物可以是 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 实心球、壳层数可控的空心球或壳层数可控的蛋黄@蛋壳结构.

具有规则形貌的MOF也常被用来作为合成复杂空心结构的前驱体. Moonhyun Oh团队<sup>[69]</sup>通过焙烧Zn基、Co基MOF微球制备了ZnO和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 多层空心球. 结合离子交换, 该方法可成功拓展到CuO/ZnO,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ , CuO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ 多层空心微球的合成. 焙烧过程中MOF表面先分解随后内核收缩是多层空心球的成因. 王勇等将该方法进一步拓展到了NiO, CuO/NiO多层空心球<sup>[70]</sup>及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 蛋黄@蛋壳结构八面体<sup>[71]</sup>的合成.

除了MOF, 具有规则形貌的碳酸盐、金属醇盐也可以用来作为合成复杂空心结构的前驱体. 楼雄文团队<sup>[72]</sup>通过共沉淀法制备了 $\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{CO}_3$ 微米立方体, 通过进一步的焙烧成功合成了 $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ 双层空心立方体. 该团队又以金属乙二醇盐、金属甘油盐微球为前驱物, 合成了 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 双层空心球和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 双壳层蛋黄@蛋壳结构<sup>[73,74]</sup>. 以NiCo甘油盐微球为前驱物, 结合阴离子交换反应和高温焙烧, 该团队又制备了双壳层蛋黄@蛋壳结构 $\text{NiCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ 微球<sup>[75]</sup>.

喷雾干燥是一种合成低团聚、微球形貌材料的常用方法, 可以实现材料的快速、连续、低成本、宏量制备, 被广泛应用于化工、制药、食品加工等领域<sup>[76,77]</sup>. 余承忠团队<sup>[78]</sup>以廉价的蔗糖和硝酸铁为原材料, 通过喷雾干燥制备了一种硝酸铁/蔗糖复合微球, 经过进一步的焙烧处理成功合成了 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 多层中空微球. 该方法具有简便、成本低、易放大等优点, 且具有很好的普适性, 适用于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[79]</sup>、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[80]</sup>、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[81]</sup>、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ <sup>[82]</sup>、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MoO}_4$ <sup>[83]</sup>多层中空微球的合成. 除了蔗糖, 其它有机物种(如葡萄糖、聚乙烯醇等)也可作为前驱物用于过渡金属氧化物多层中空微球的合成. 最近, 周亮等<sup>[84]</sup>结合喷雾干燥与高温焙烧, 合成了一系列Fe-Cr-O多层中空微球[图8(A)和(B)]. Fe/Cr摩尔比对产物的结构有显著影响, 当Fe/Cr摩尔比为3:1时, Fe-Cr-O具有典型的多层空心微球结构, 每个微球由3或4个壳层构成, 壳层与壳层之间有着明显的界限, 且每个壳层均具有光滑的表面[图8(C)]. 当Fe/Cr摩尔比为1:3时, 每个壳层内都出现了尺寸约为200 nm的大颗粒. 能量色散光谱(Energy dispersive spectroscopy, EDS)面扫结果表明, 该大颗粒为 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [图8(D)].

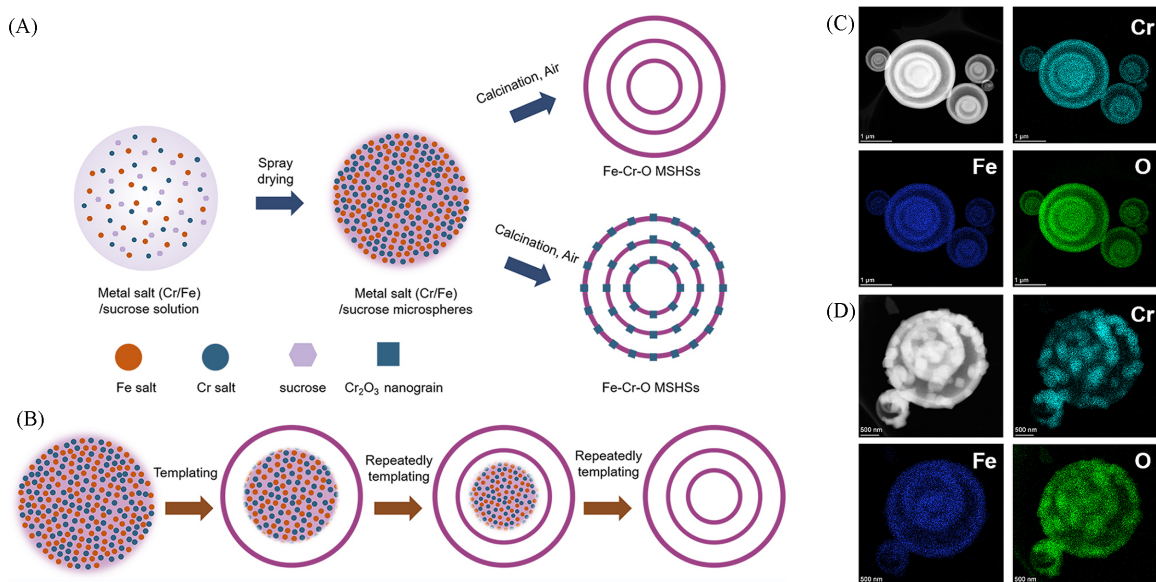


Fig. 8 Schematic synthesis of Fe-Cr-O multi-shell hollow spheres(A), formation mechanism of Fe-Cr-O multi-shell hollow spheres(B), HAADF-STEM images and the corresponding EDS elemental mappings of Fe-Cr-O-3/1(C) and Fe-Cr-O-1/3(D)<sup>[76]</sup>

Copyright 2022, the Royal Society of Chemistry.

喷雾热解是喷雾干燥技术的延伸,不同之处在于喷雾热解的加热区可达到的温度更高.高温不仅可以诱导雾滴中溶剂的快速挥发,还可引发金属盐等前驱物的热分解.Yun Chan Kang团队<sup>[85]</sup>以草酸亚锡和蔗糖为前驱物,通过一步超声喷雾热解合成了具有双壳层蛋黄@蛋壳结构SnO<sub>2</sub>微球(图9).该方法具有很好的普适性,适用于V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[86]</sup>,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[87]</sup>,TiO<sub>2</sub><sup>[88]</sup>等多种氧化物复杂空心结构的合成.

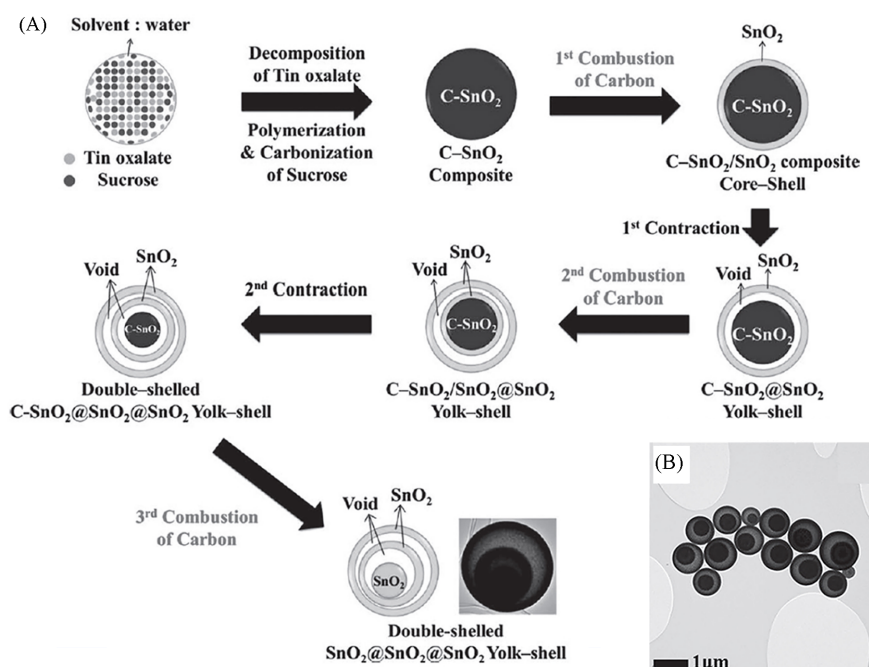


Fig. 9 Formation mechanism(A) and TEM image(B) of yolk@double shell structured SnO<sub>2</sub> microspheres<sup>[77]</sup>

Copyright 2013, Wiley-VCH.

#### 1.4 次序模板法

传统硬模板法在合成空心结构时,经过一次目标材料沉积和模板去除过程只能得到单层空心结构,即使是使用多孔空心模板也只能得到双层空心结构.如果目标产物是多层空心结构,则需要反复沉积目标材料和牺牲层,整个合成过程非常繁琐<sup>[34]</sup>.2011年,王丹课题组<sup>[39]</sup>以碳微球为模板、过渡金属硝酸盐为前驱物,通过简单的吸附、焙烧合成了壳层数可控的金属氧化物空心微球.以 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为例,其壳层数可以通过前驱物硝酸铁的浓度来控制.当硝酸铁浓度为2 mol/L时,产物为双层空心球;当硝酸铁浓度为3 mol/L时,产物为三层空心球;当硝酸铁浓度达到5 mol/L时,产物为四层空心球.除了 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,该方法也适用于Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,NiO,CuO,ZnO和ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多层空心结构的合成.为了解释多层空心结构的成因,该课题组提出了一种次序模板(Sequential templating)机制(图10).具体来说,水热合成的碳微球具有丰富的官能团,当浸泡在金属盐溶液中时,这些官能团可通过静电相互作用将金属离子吸附在碳微球表面,部分金属离子甚至可以渗透到碳微球的内部.在焙烧过程中,碳微球模板由外而内发生氧化分解;同时,硝酸盐也会分解形成金属氧化物壳层.碳微球模板的体积收缩会导致其与金属氧化物壳层发生分离,形成金属氧化物中空壳层,而内部未分解的、吸附有金属离子的碳微球继续充当模板,反复发生金属氧化物壳层生成与脱离,最终形成多层空心微球<sup>[34]</sup>.

基于上述次序模板法,王丹和唐智勇团队<sup>[89]</sup>通过控制前驱物硝酸锌溶液的浓度和程序升温速率,制备壳层数可调、壳层间距可控的ZnO多层中空微球.中空微球的壳层数可通过改变硝酸锌的浓度来实现,而壳层间距则可通过改变升温程序来实现.通过改变溶剂组成,王丹团队<sup>[35]</sup>制备了具有不同壳层数的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>多壳层中空微球.溶剂组成可以改变水合金属阳离子的尺寸、扩散速率以及碳微球对水合阳离子的吸附能力,从而精准控制产物中壳层的数目.具体而言,当碳微球浸泡在硝酸钴水溶液中时,经过退火处理后可得到单壳层Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中空微球;当溶剂组成中乙醇与水体积比为1:1时,可得到双壳层中空微球;当乙醇体积比达到75%且升高溶液温度时,可得到三层中空微球;当溶液组成为



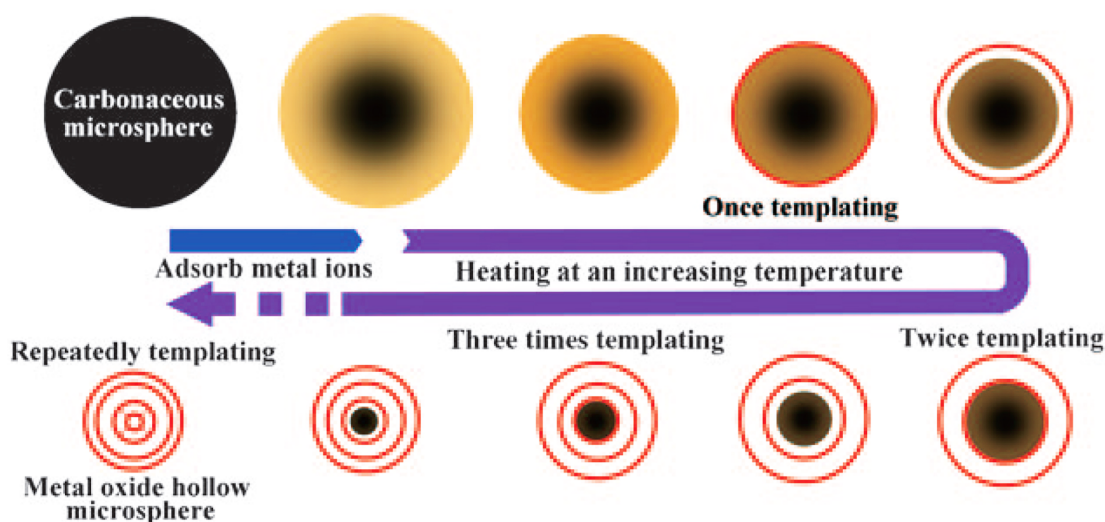


Fig. 10 Schematic illustration showing the synthesis of metal oxide multishelled hollow spheres via sequential templating<sup>[39]</sup>

Copyright 2011, Wiley-VCH.

0.5 mol/L的HCl时,可获得四层中空微球。

通过进行适当的碱处理可以在碳微球模板内引入更多的、带负电荷的羟基官能团,从而增强碳微球模板与金属阳离子的吸附作用,获得壳层数更多的多层中空微球。基于该策略,王丹课题组<sup>[90]</sup>制备了壳层数可控的SnO<sub>2</sub>多层中空微球。当SnCl<sub>4</sub>前驱物的浓度为0.2, 0.5, 1.0, 1.5和2.0 mol/L时,可分别得到具有单层、双层、三层、四层和五层结构的SnO<sub>2</sub>中空微球。除了金属阳离子,碳微球也可以吸附阴离子。基于此,该团队以偏钒酸铵为前驱物,合成了V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>多层空心微球<sup>[91]</sup>。该方法具有很好的普适性,可拓展至MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>等多层空心微球的合成。

### 1.5 选择性刻蚀法

在传统硬模板法合成复杂中空结构时,硬模板和牺牲层的去除经常会用到选择性刻蚀步骤。此时,硬模板及牺牲层与目标材料的组成差异较大。与硬模板法不同,采用选择性刻蚀法时,被刻蚀的材料与目标材料组成相同或非常相似,其不同之处在于聚合程度或交联程度。

通常认为Stöber SiO<sub>2</sub>微球在组成上是“均匀”的。2011年,陈虹宇等<sup>[92]</sup>发现用Stöber法沉积在纳米颗粒(如Au颗粒)表面的SiO<sub>2</sub>壳层在化学本质上是非均匀的,该壳层的外层比内层更惰性,通过热水处理可以选择性地刻蚀掉内层的SiO<sub>2</sub>。如,通过Stöber法在Au纳米颗粒表面包覆SiO<sub>2</sub>可以得到核@壳结构Au@SiO<sub>2</sub>,通过进一步的热水处理,可以选择性地刻蚀掉SiO<sub>2</sub>壳层的内层,得到蛋黄@蛋壳结构Au@SiO<sub>2</sub>。在热水刻蚀步骤之前重复SiO<sub>2</sub>包覆过程可得到具有多层壳层结构的蛋黄@蛋壳结构Au@SiO<sub>2</sub>。热水可以选择性地刻蚀掉SiO<sub>2</sub>壳层的内层,而不会溶解其外层,其原因在于SiO<sub>2</sub>壳层内层的Si—O—Si交联度较低,而外层的交联度较高。

杨文胜团队<sup>[93]</sup>用<sup>29</sup>Si固态核磁谱证明了在以四甲基氢氧化铵(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)为催化剂制备SiO<sub>2</sub>微球时,前期形成的SiO<sub>2</sub>交联度较低,而后期形成的SiO<sub>2</sub>交联度较高。因此,当用沸水处理该SiO<sub>2</sub>微球时,可选择性地刻蚀掉其内部交联度较低的SiO<sub>2</sub>核,只剩下外部交联度较高的SiO<sub>2</sub>壳层。有意思的是,该团队还发现前驱物TEOS的消耗量和SiO<sub>2</sub>生成量与TMAH催化剂的加入量之间具有很好的线性关系。通过选择在固定的时间点反复加入TMAH催化剂,用沸水处理后可得到具有多层空心结构的SiO<sub>2</sub>微球,其层数在1~8层之间可控(图11)。基于该方法,他们通过调控低交联度和高交联度SiO<sub>2</sub>的比例,可以精确控制产物的壳层厚度和层间距。

利用硅源水解缩聚产物中交联度差异的概念,赵东元和卢光明团队<sup>[94]</sup>制备了具有多层空心结构的有机硅微球。如,以TEOS和1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷为硅源,CTAB为表面活性剂、氨水为催化剂,通过重复加入硅源和水热处理刻蚀低交联度有机硅,可获得具有单层、双层和三层空心结构的有机硅



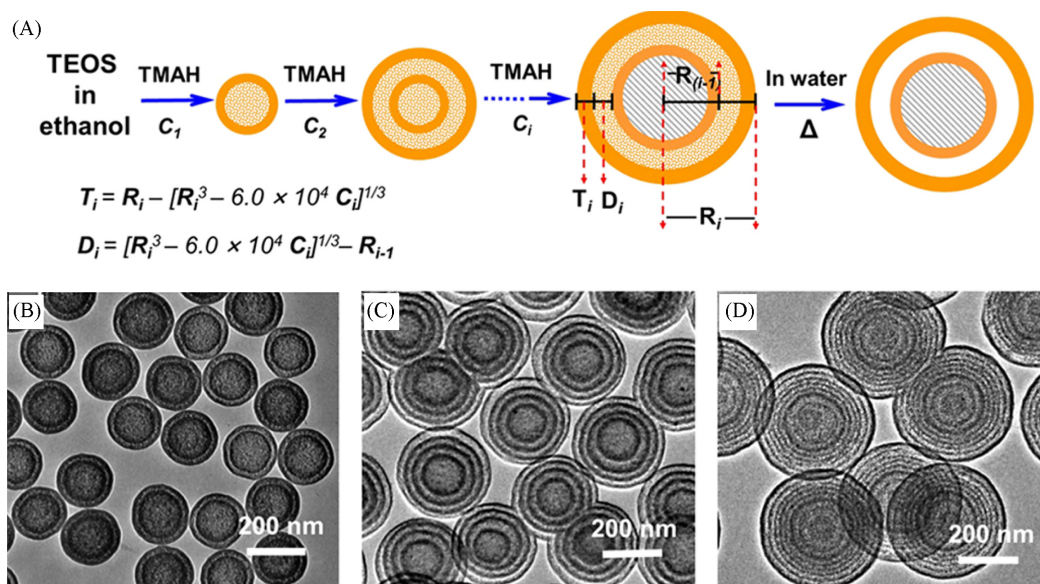


Fig. 11 Schematic representation for fabrication of  $\text{SiO}_2$  multi-shell hollow spheres(A), TEM images of  $\text{SiO}_2$  multi-shell hollow spheres with two(B), four(C) and eight(D) shells<sup>[93]</sup>

Copyright 2019, American Chemical Society.

微球。

除了氧化硅,该选择性刻蚀法也适用于酚醛树脂<sup>[95]</sup>、普鲁士蓝<sup>[96,97]</sup>、MOF<sup>[98]</sup>、 $\text{MSn}(\text{OH})_6$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}$ )<sup>[99,100]</sup>等体系。如,万立骏和曹安民团队<sup>[95]</sup>发现以3-氨基苯酚和甲醛为前驱物、氨水为催化剂,在水相合成的3-氨基苯酚-甲醛树脂微球内部组成是非均匀的,用丙酮处理可以选择性地去除交联度较低的树脂,得到交联度较高的空心结构树脂球。重复树脂的聚合和选择性溶解过程可得到层数可控的树脂中空微球,其层数在1~7层之间可控(图12)。经过进一步的碳化处理后可得到层数可控的碳微球。霍峰蔚和刘军枫团队<sup>[98]</sup>以 $\text{Cr}^{3+}$ 离子为金属节点、对苯二甲酸为有机配体,通过水热合成了MIL-101晶体。由于该MIL-101晶体生长过程中先形成的内核含有更多的缺陷(稳定性较差),而后生成的外壳缺陷较少(稳定性较好),通过醋酸处理可以选择性地刻蚀掉其不稳定的内核,获得具有空心结构的

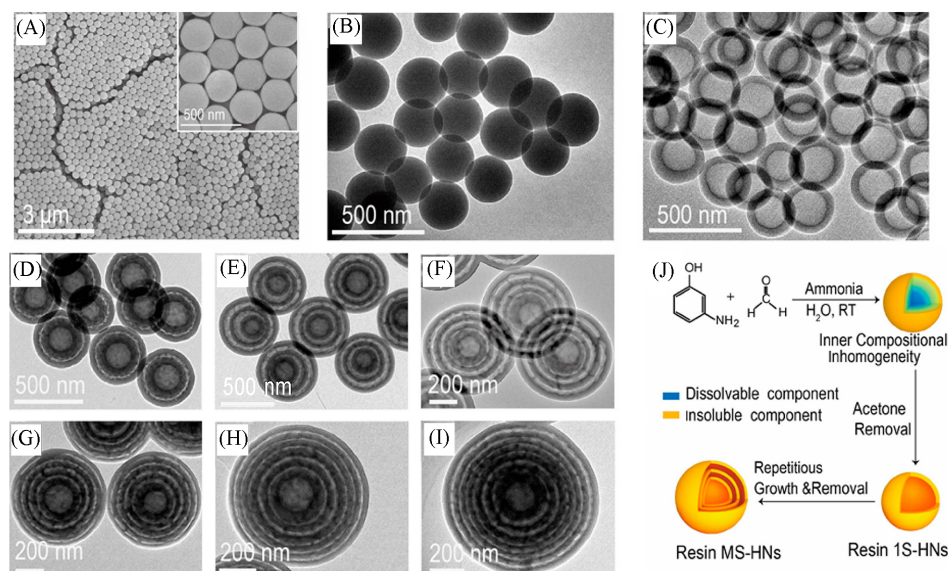


Fig. 12 SEM(A) and TEM(B) images of solid resin spheres, TEM images of hollow resin spheres with one(C), two(D), three(E), four(F), five(G), six(H) and seven(I) shells, schematic synthesis process of multi-shell hollow resin spheres(J)<sup>[95]</sup>

Copyright 2017, American Chemical Society.

MIL-101 晶体. 重复上述晶体生长和选择性刻蚀过程可制备具有双层和三层空心结构的 MIL-101 晶体 (图 13). 通过调节刻蚀时间和晶体生长过程中前驱物的浓度, MIL-101 空心结构的空腔尺寸和壳层厚度可以得到非常精准的控制.

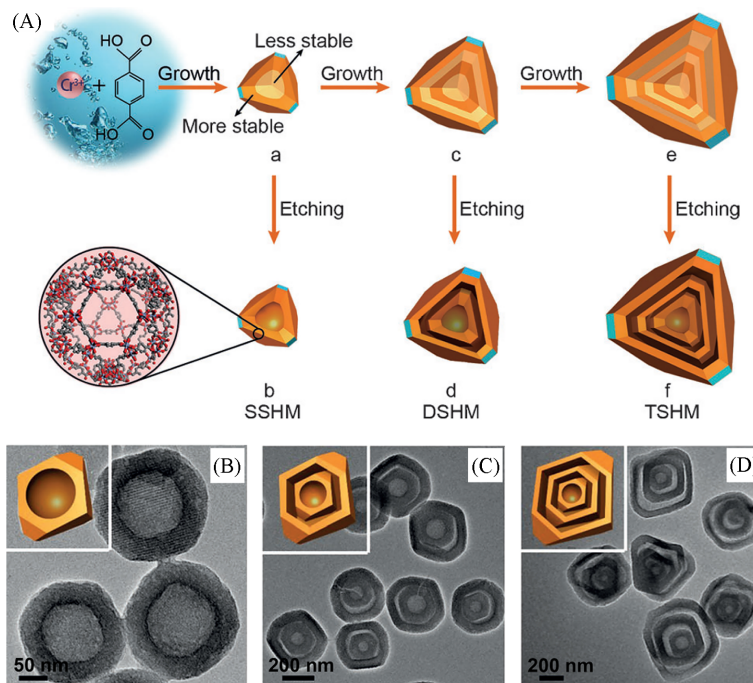


Fig. 13 Schematic synthesis of single-shell, double-shell, and triple-shell hollow MIL-101 crystals(A), TEM images of single-shell(B), double-shell(C) and triple-shell(D) hollow MIL-101 crystals<sup>[98]</sup>

Copyright 2017, Wiley-VCH.

## 2 复杂中空结构材料的能源应用

得益于复杂中空结构材料独特的结构特征与物理化学性质, 其在能量存储、能源转化等领域具有广阔的应用前景. 表 2<sup>[89,101-115]</sup>列举了典型复杂中空结构材料在能源领域的应用及其优势.

Table 2 Typical intricate hollow structured materials and their application

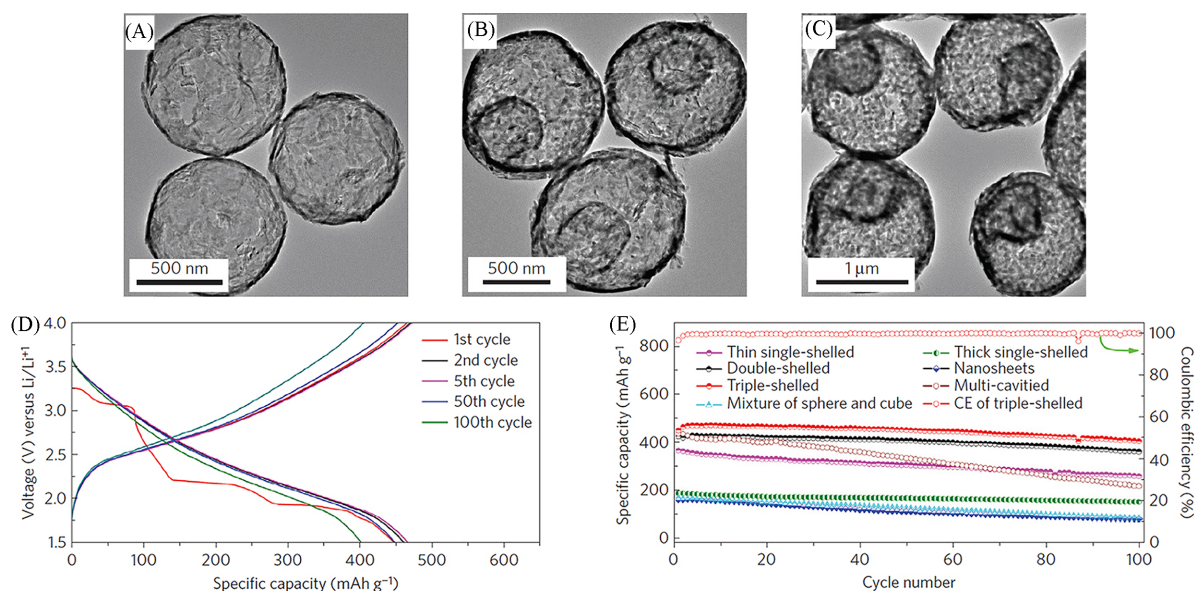
Application	Material	Synthesis method	Advantages	Ref.
Lithium-ion battery	Si/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sequential templating	Volume change buffering;	[101]
Sodium-ion battery	Na <sub>3</sub> (VOPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F	Soft-templating	reduced ion transport path	[102]
Alkaline battery	NiS <sub>2</sub>	Sequential templating		[103]
Li-S battery	Double-shell hollow carbon spheres	Hard-templating	High S loading, soluble poly-sulfides confinement	[104]
Supercapacitor	Carbon	Hard-templating	High specific surface area, more	[105]
	MnO <sub>2</sub> @Co-Ni LDH	Self-templating	reactive sites, superior stability	[106]
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Self-templating		[107]
Electrocatalysis	Ni-Fe LDH	Self-templating	Cascade reaction, high selec-	[108]
	Mn-Co oxyphosphide	Self-templating	tivity, high catalyst loading	[109]
	CoSe <sub>2</sub> /(NiCo)Se <sub>2</sub>	Self-templating		[110]
Photocatalysis	ZnS-CdS	Self-templating	Architectural stability,	[111]
	TiO <sub>2</sub> -Cu <sub>x</sub> O	Sequential templating	multiple scattering of light,	[112]
	TiO <sub>2</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	Sequential-templating	fast mass transfer	[113]
Dye-sensitized solar cells	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	Hard-templating	Better light harvesting,	[114]
	TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Self-templating	fast electron transport,	[115]
	ZnO	Sequential templating	high specific surface area	[89]



## 2.1 二次电池

锂/钠/钾离子电池、锂硫电池等二次电池在便携式电子设备、电动汽车以及电网储能等方面都有着非常重要的应用前景。然而，现有二次电池的能量密度、循环寿命和安全性等已无法满足人们日益增长的需求。电极材料是二次电池的重要组成部分，在很大程度上决定了电池的性能<sup>[3,116,117]</sup>。因此，构筑高性能电极材料是提升二次电池电化学性能的关键。相较于体相材料，中空结构材料内部的空腔能有效缓解充放电过程中活性材料的体积膨胀及应力<sup>[118]</sup>。此外，中空结构材料具有较大的比表面积，能有效增加反应位点、增大电极与电解液的接触面积、缩短离子传输路径，从而有效提升材料的活性和倍率性能<sup>[119-121]</sup>。

$V_2O_5$ 是一种高容量锂离子电池正极材料。王丹团队<sup>[122]</sup>以碳微球为模板、 $NH_4VO_3$ 为前驱物，通过次序模板法制备了具有单层、双层和三层中空结构的 $V_2O_5$ 微球。 $V_2O_5$ 中空微球的壳层数可以通过调节 $NH_4VO_3$ 的浓度进行精准调控。当 $NH_4VO_3$ 的浓度为0.01, 0.05和0.075 mol/L时，可分别获得具有单层、双层和三层结构的 $V_2O_5$ 中空微球[图14(A)~(C)]。当作为锂离子电池的正极材料时，具有三层中空结构的 $V_2O_5$ 微球具有最好的电化学性能，其在1000 mA/g的电流密度下循环100圈后，仍具有402.4 mA·h/g的容量[图14(D)和(E)]。



**Fig. 14** TEM images of single-shell(A), double-shell(B) and triple-shell(C)  $V_2O_5$  hollow spheres, discharge-charge profiles of triple-shell  $V_2O_5$  hollow spheres at 1000 mA/g(D), cycling performances of triple-shell  $V_2O_5$  hollow spheres and its control samples at 1000 mA/g(E)<sup>[122]</sup>

Copyright 2016, Nature Publishing Group.

$V_2O_5$ 三层中空微球优异的储锂性能可归因于：(1) 三层中空结构具有最大的比表面积和孔体积，为锂离子存储提供了大量的活性位点以及快速的传输通道；(2) 由纳米颗粒构成的三层空心球具有良好的体积缓冲能力，从而实现了优异的循环稳定性。除了 $V_2O_5$ ，具有复杂中空结构的 $LiMn_2O_4$ <sup>[123]</sup>和富锂层状氧化物<sup>[124]</sup>等正极材料也展现出优异的储锂性能。

单质硅是一种具有应用前景的高容量锂离子电池负极材料。然而，单质硅在嵌锂/脱锂过程中体积变化巨大，导致其容量随着循环的进行迅速衰减<sup>[125]</sup>。将单质硅纳米颗粒装入复杂空心结构可以很好地缓解其体积膨胀，从而改善其循环稳定性。如，王丹等<sup>[101]</sup>采用次序模板法成功将硅纳米颗粒装入了 $CoFe_2O_4$ 多层空心球。这种Si纳米颗粒/ $CoFe_2O_4$ 多层空心球复合材料在2 A/g左右的电流密度下仍具有约1200 mA·h/g的比容量，循环700圈之后容量保持率高达92%。崔屹团队<sup>[126]</sup>开发了一种自下而上的微乳液法，制备了一种石榴状硅碳复合微球。在该材料中，每个硅纳米颗粒都被碳壳包覆，且硅颗粒与碳壳之间留有空隙，这种独特的结构为硅纳米颗粒的体积膨胀提供了足够的空间，确保了良好的循

环稳定性. 碳壳层的存在可以有效减小硅纳米颗粒与电解液的接触面积, 减少副反应, 从而获得较高的库仑效率.

与锂离子电池相比, 钠离子电池具有钠储量丰富、成本低等优点, 有望在电网储能等领域得到应用.  $\text{Na}_3(\text{VOPO}_4)_2\text{F}$  (NVPF) 是一种有前景的钠离子电池正极材料.

赵君梅、胡勇胜和陆俊等<sup>[102]</sup>提出了一种萃取分离和材料制备一体化策略, 实现了 NVPF 多层空心微球的宏量制备 (每次 150 g). 该方法合成的 NVPF 在 0.2C 倍率下具有 107.1 mA·h/g 的比容量, 循环 300 圈之后其容量仍能保持在 92.8 mA·h/g. 此外, NVPF 在 4.05 和 3.65 V 具有两个放电平台, 平均放电平台高达 3.72 V, 其能量密度更是高达 398.4 W·h/kg.

碳材料是一种理想的钠离子电池负极材料. 万立骏、曹安民和胡勇胜等<sup>[127]</sup>以三氨基苯酚和甲醛为前驱物合成了一系列具有不同壳层数的中空碳球. 作为钠离子电池的负极材料, 具有四壳层结构的中空碳球展现出高达 360 mA·h/g 的比容量和出色的循环寿命. 除了作为钠离子电池的负极材料, 中空碳球也是理想的钾离子电池负极材料. 具有三壳层的中空碳球在 0.1C 倍率下具有 298 mA·h/g 的比容量, 在 2C 倍率下该材料仍具有 212 mA·h/g 的比容量, 循环 100 圈后容量保持率高达 95%<sup>[128]</sup>.

金属硫化物具有相对较高的导电性和丰富的氧化还原活性位点, 是理想的碱性电池电极材料. 王宝等<sup>[103]</sup>利用次序模板法合成了一种  $\text{NiS}_2$  多层空心球. 作为碱性电池的电极材料, 具有四层空心结构的  $\text{NiS}_2$  展现出较高的比容量 (216 mA·h/g@5 A/g) 和优异的循环稳定性 (循环 5000 圈后容量保留率为 89.96%).

由于硫资源储量丰富、成本低廉以及理论比容量高等优点, 锂硫电池已成为一种理想的高能量密度二次电池. 然而, 锂硫电池目前仍未得到大规模应用. 其主要原因如下: 硫和硫化物的绝缘性本质, 导致活性物质利用效率低; 多硫化物的穿梭效应, 导致容量衰减迅速; 硫在充放电过程中体积膨胀大, 导致循环性能不佳<sup>[129,130]</sup>. 复杂中空结构是一种理想的硫载体, 可有效抑制硫的体积膨胀及多硫化物的穿梭效应<sup>[131]</sup>.

郭再萍和楼雄文等<sup>[104]</sup>以  $\text{SnO}_2$  空心球为硬模板合成了一种双层中空碳球. 通过熔融浸渍将单质硫载入双层中空碳球后, 可以得到一种硫含量 (质量分数) 为 64% 的硫碳复合材料. 该材料在 0.1C 倍率下具有 1020 mA·h/g 的比容量, 循环 100 圈后其容量仍保持在 690 mA·h/g. 考虑到碳材料与极性多硫化物的作用力相对较弱, 对抑制多硫化物溶出的效应有限, Manthiram 等<sup>[132]</sup>设计了一种氮掺杂双层中空碳球用于硫负载, 通过进一步的石墨烯包覆, 制备得到了一种自支撑硫碳正极. 该硫碳正极在 0.2C 倍率下具有 1360 mA·h/g 的比容量和优异的循环性能. 氮原子的引入可以增强碳材料对多硫化物的吸附作用, 大幅提升材料的循环稳定性. 余承忠团队<sup>[133]</sup>设计了一种  $\text{SeS}_2$ /双层空心碳球复合正极材料. 该材料中  $\text{SeS}_2$  的含量 (质量分数) 高达 75%, 在 0.2C 倍率下具有 930 mA·h/g 的比容量, 循环 100 圈几乎无容量衰减.

除了碳材料, 氧化物、氢氧化物、硫化物复杂中空结构也可以有效地缓解硫的体积膨胀和抑制多硫化物的穿梭. Salhabi 等<sup>[134]</sup>利用次序模板法制备了多壳层中空结构  $\text{TiO}_2-x$  微球, 用于负载硫. 作为锂硫电池正极材料, 该结构具有独立的限域空间和丰富的硫负载位点, 可有效抑制多硫化物的穿梭效应、缩短离子传输路径及缓解硫的体积膨胀. 该 S/ $\text{TiO}_2-x$  正极材料展现出 903 mA·h/g 的比容量, 循环 1000 圈后, 容量保持率为 79%. 楼雄文团队<sup>[135]</sup>设计了一种氢氧化钴@镍钴层状双金属氢氧化物 [ $\text{Co}(\text{OH})_2$ @LDH] 双层中空多面体, 并将其作为锂硫电池的硫载体. 负载 75% (质量分数) 的硫后, 所得的  $\text{Co}(\text{OH})_2$ @LDH/S 正极材料在 0.1C 倍率下具有 1014 mA·h/g 的比容量, 循环 100 圈后, 容量保持在 736 mA·h/g.

## 2.2 超级电容器

超级电容器是一种兼具高功率密度和长循环寿命的电化学储能器件, 其能量密度和功率密度均介于电池与传统电容器之间, 在混合动力汽车等应用领域具有巨大的应用潜力<sup>[136,137]</sup>. 根据其电荷存储机制, 超级电容器又可分为双电层电容器和赝电容器. 前者通过电极与电解液界面离子的可逆吸附/脱附



存储电荷,而后者则是通过电极材料表面快速、可逆的氧化还原反应(法拉第过程)存储电荷。

多孔碳材料具有比表面积大、导电率高、成本低等优点,是一种非常理想的双电层超级电容器电极材料。陈晗等<sup>[138]</sup>以TEOS为硅源、间苯二酚-甲醛树脂为碳源,通过溶胶-凝胶过程制备了一系列多壳层结构氮掺杂中空碳球。具有双层中空结构的氮掺杂碳球在0.5 A/g的电流密度下具有高达333.75 F/g的比电容,在1 A/g电流密度下循环50000圈后其电容保持率为93.7%。陈作锋等<sup>[105]</sup>合成了一种三维分支状中空多孔碳。该分支状中空多孔碳在6.0 mol/L KOH电解质中和1.0 A/g电流密度下具有358.4 F/g的比电容,在5 A/g电流密度下循环10000圈,其比电容保持率高达99.6%[图15(A)和(B)]。

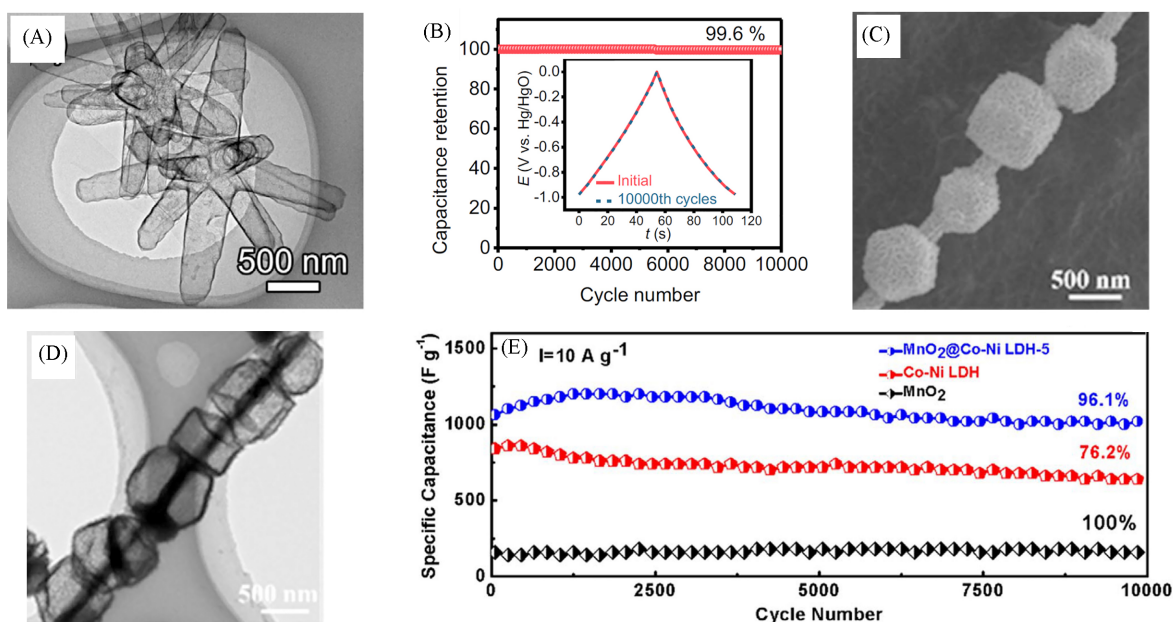


Fig. 15 TEM image of branched hollow porous carbon(A) and cycling performance of the branched hollow porous carbon at 5 A/g(B)<sup>[105]</sup>, SEM image(C), TEM image(D) and cycling performance (E) of the MnO<sub>2</sub>@Co-Ni LDH<sup>[106]</sup>

(A), (B) Copyright 2022, Elsevier; (C)—(E) Copyright 2019, Elsevier.

过渡金属氧化物和硫化物具有可逆的氧化还原活性反应,是理想的赝电容材料<sup>[139]</sup>。窦世学等<sup>[106]</sup>设计了一种独特的糖葫芦状中空结构,该结构由MnO<sub>2</sub>纳米线串联Co-Ni LDH中空纳米笼(MnO<sub>2</sub>@Co-Ni LDH)构成[图15(C)~(E)]。作为赝电容正极材料,该材料具有高比电容(1436 F/g@1 A/g)、优异的倍率性能(1080 F/g@20 A/g)和高循环稳定性(循环10000圈后比电容保持率96.1%)。以MnO<sub>2</sub>@Co-Ni LDH为正极材料,活性炭为负极材料,组成的混合型超级电容器具有40.9 W·h·kg<sup>-1</sup>的高能量密度和优异的循环稳定性(循环20000次后比电容保留率为81.8%)。该材料优异的电化学性能可以归结为以下两个因素:(1) MnO<sub>2</sub>超长纳米线提供了快速的电子轴向传输路径;(2) Co-Ni LDH纳米笼可提供丰富的活性位点,并有效地抑制充放电过程中材料体积变化引起的自团聚和塌陷。

### 2.3 电催化

电催化反应[如析氢反应<sup>[140]</sup>(Hydrogen evolution reaction, HER)、析氧反应<sup>[141]</sup>(Oxygen evolution reaction, OER)、氧还原反应<sup>[142]</sup>(Oxygen reduction reaction, ORR)等]在电解水制氢、燃料电池、金属空气电池等能量转换装置中具有非常重要的作用。高性能电催化剂对提高反应能量转换效率、降低能耗成本至关重要。

复杂中空结构材料在电催化领域也展现了巨大的潜力:(1)具有不同催化功能的活性组分可以被放置在复杂空心结构的不同壳层或不同隔间内,赋予同一材料多种催化功能,甚至是实现串联催化反应;(2)复杂中空结构独特的孔道结构和较大的比表面积可以提高催化剂(活性组分)的负载量、增加催化剂与反应物的接触面积及改善反应物/中间产物/产物的传质过程<sup>[143,144]</sup>。

析氢反应和析氧反应是电解水制氢过程的电化基元反应。然而, 受限于较高的反应过电位和缓慢的动力学, 电解水需要较高的过电势以驱动反应的发生。程方益团队<sup>[145]</sup>通过对NiO多层空心球进行磷化处理, 制备了Ni<sub>2</sub>P多壳层中空微球。独特的多壳层中空结构赋予了Ni<sub>2</sub>P微球丰富的活性位点、较短的电荷传输距离和理想的抗团聚性能。该Ni<sub>2</sub>P多壳层中空微球在1.0 mol/L KOH电解液中展现出了优异的析氢活性, 当电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时, 过电势仅为98 mV, Tafel斜率仅为86.4 mV/dec。除此之外, 该Ni<sub>2</sub>P多壳层中空微球也可以作为有效的析氧催化剂, 在析氧过程中表面的Ni<sub>2</sub>P会原位地转化成NiOOH。

楼雄文和高书燕团队<sup>[108]</sup>设计了一种具有单层、双层中空结构的镍铁层状双金属氢氧化物(Ni-Fe LDH)纳米笼(图16)。作为析氧催化剂, 这种Ni-Fe LDH双层中空纳米笼在1.0 mol/L KOH电解液中, 电流密达到20 mA/cm<sup>2</sup>时, 其过电势仅为246 mV。

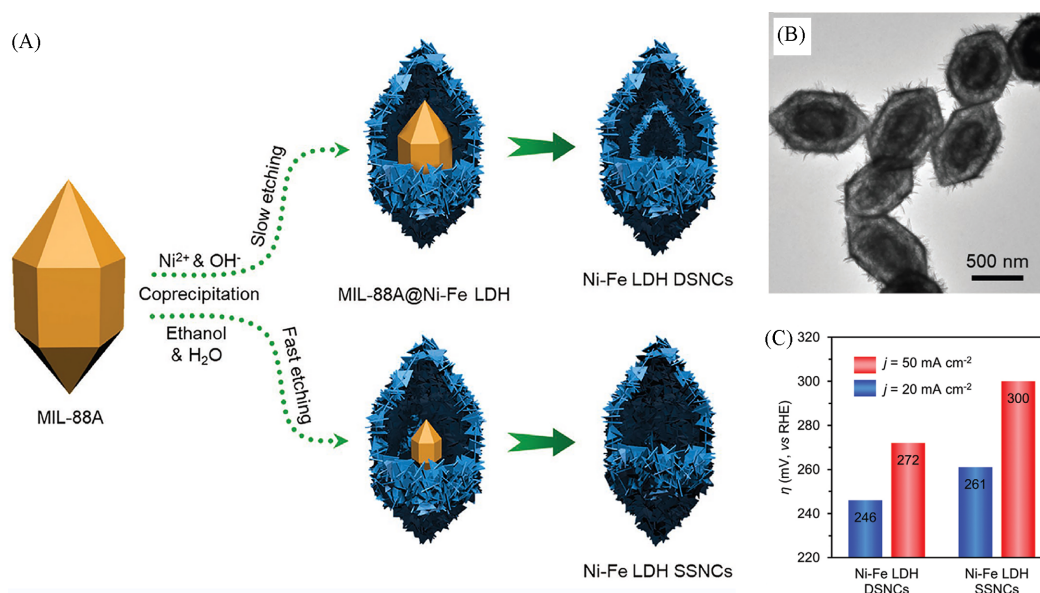


Fig. 16 Schematic synthesis of single-shell and double-shell Ni-Fe LDH nanocages(A), TEM image of double-shell Ni-Fe LDH nanocages(B), and overpotentials of single-shell and double shell Ni-Fe LDH nanocages at 20 and 50 mA/cm<sup>2</sup>(C)<sup>[108]</sup>

Copyright 2020, Wiley-VCH.

## 2.4 光催化

太阳能是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源。光催化可以在太阳光的作用下分解水产生氢气、还原二氧化碳产生太阳燃料, 具有重要的科学价值<sup>[146-148]</sup>。与传统光催化剂相比, 具有复杂中空结构的光催化剂具有多重优势: (1) 复杂中空结构可实现多重光散射/光反射, 提高光利用率, 从而提高光催化性能; (2) 薄壳层可有效缩短光生载流子的扩散距离, 抑制其重新复合; (3) 复杂中空结构具有丰富的光催化活性位点且有利于反应物的吸附<sup>[149, 150]</sup>。

楼雄文团队<sup>[111]</sup>以ZIF-8为前驱物, 通过化学刻蚀、硫化以及阳离子交换, 制备了多壳层ZnS-CdS中空纳米笼(图17)。该纳米笼具有菱形十二面体形貌, 纳米笼的壳层数从1~5层可调。将该ZnS-CdS中空纳米笼用于光电分解水, 三壳层中空纳米笼具有最大的光电流和光电转换效率。增加中空纳米笼的壳层数一方面可以增强光散射效应, 但另一方面也会阻碍传质。因此, 只有壳层数最合适时, ZnS-CdS中空纳米笼才具有最佳的光电分解水活性。此外, 该团队设计了一种CdS分级多腔空心颗粒。该CdS分级多腔空心颗粒具有优异的光催化CO<sub>2</sub>还原活性。为了进一步提高性能, 该团队在CdS上负载少量Au(将CO<sub>2</sub>还原为CO的特定催化剂), 在可见光照射下, CO的生成速率可达到3758 μmol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup><sup>[151]</sup>。

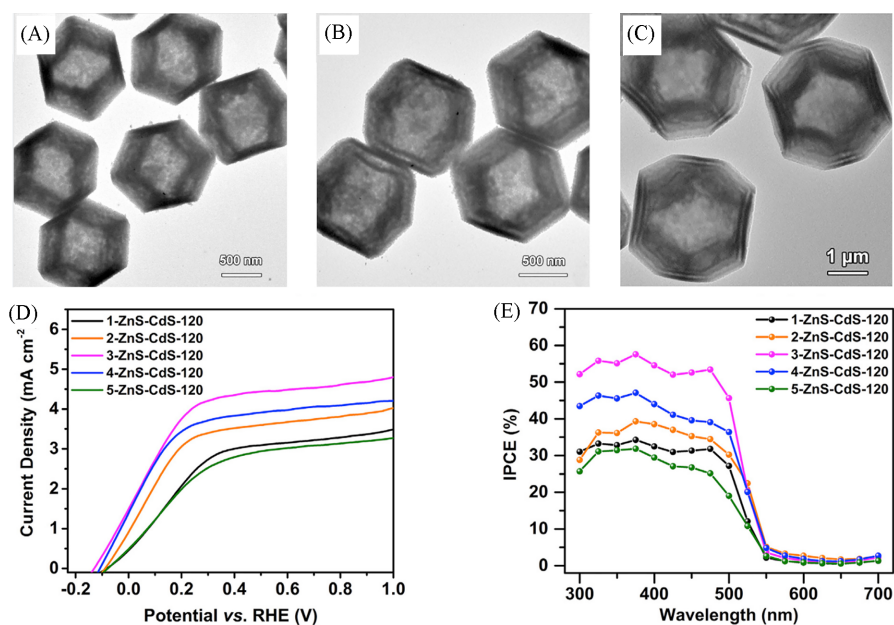


Fig. 17 TEM images of single-shell(A), double-shell(B), and triple-shell(C) ZnS-CdS rhombic dodecahedral cages,  $J$ - $V$  curves(D) and incident photon-to-current conversion efficiencies(E) of ZnS-CdS multi-shell rhombic dodecahedral cages<sup>[111]</sup>

Copyright 2018, Elsevier.

## 2.5 染料敏化太阳能电池

染料敏化太阳能电池(DSSCs)是一种可以将太阳能转换成电能的光伏器件,主要由纳米孔半导体薄膜(光阳极)、染料敏化剂、氧化还原电解质和对电极构成.光阳极通常由涂覆在透明导电玻璃表面的多孔 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ 等金属氧化物半导体构成<sup>[152,153]</sup>.复杂中空结构能提高染料负载量和增强光捕获,从而提升染料敏化电池的光电转换效率<sup>[154]</sup>.Jang等<sup>[114]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了尺寸可控的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层中空微球.得益于其双层中空结构、高孔隙率和高比表面积等结构特性,该 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层中空微球表现出优异的光散射能力.采用该 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层中空微球作为散射层的染料敏化电池具有8.4%的能量转换效率(图18).在此基础上,该团队又通过溶胶-凝胶法制备了具有单层、双层、三层中空结构的 $\text{TiO}_2$ 微球.与相同尺寸的单层和双层 $\text{TiO}_2$ 中空微球相比,三层 $\text{TiO}_2$ 中空微球具有更高的比表面积和更强的光散射能力.基于三层 $\text{TiO}_2$ 中空微球的染料敏化电池其能量转换效率高达9.4%<sup>[47]</sup>.

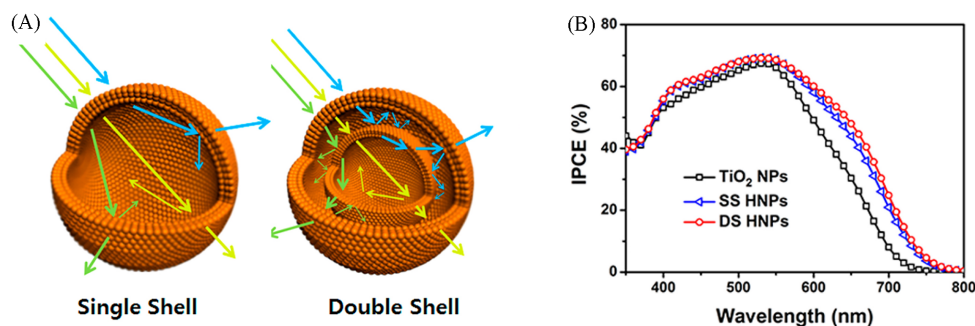


Fig. 18 Schematic illustration of light scattering in single-shell and double-shell  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hollow spheres(A), incident photon-to-current efficiency of DSSCs(B)<sup>[114]</sup>

Copyright 2014, American Chemical Society.

## 3 总结与展望

复杂中空结构材料具有独特的结构特性和物理化学性质,在能源存储与转换等领域引起了广泛关



注. 近年来, 复杂空心结构在合成方法、微观形貌/结构调控、化学成分调控和构效关系等方面均取得了显著进展, 为其在能量存储、能源转换、催化、吸附和药物控释等方面的应用奠定了基础. 本文对复杂中空纳米结构材料的合成和能源应用进行了综合评述. 其合成方法可大致分为硬模板法、软模板法、自模板法(Ostwald熟化、电化学置换、热诱导空心化)、次序模板法及选择性刻蚀法5大类. 关于复杂中空结构材料的应用, 总结了其在二次离子电池(锂/钠/钾离子电池和锂硫电池)、超级电容器、电催化、光催化及染料敏化太阳能电池等能源存储与转换方面的应用.

虽然近年来复杂空心结构的研究得到了长足的发展, 并在各个领域得到了广泛应用, 但仍存在许多问题需要解决. 关于复杂空心结构未来的发展趋势, 应从新合成方法、结构演变机理以及针对应用专属定制等方面进行探索.

(1) 目前, 复杂中空结构材料的制备大多需要经过繁琐的合成步骤, 有的还涉及到有毒试剂的使用以及特殊的实验装置, 这显著增加了其生产成本, 阻碍了其大规模应用. 因此, 开发新型、简单及易规模化的复杂中空结构材料的合成策略非常必要. 此外, 已有中空结构材料的组成大多局限在单质、金属氧化物和金属硫化物. 为了拓展复杂中空结构材料在不同领域的应用, 需要将其组成拓展到磷化物、氮化物、碳化物以及硒化物等.

(2) 许多复杂空心结构都是通过试错或偶然制备得到的, 对其形成机理缺乏深入的理解. 先进表征技术的发展为原位跟踪复杂空心结构的结构演化过程、探明其错综复杂的形成机理提供了机遇. 阐明生成机理可以为更多复杂中空结构材料的设计合成提供理论指导并反哺新合成方法的开发.

(3) 不同应用对材料的需求都不一样. 如, 对于电池电极材料, 空心结构能有效缓解材料的体积效应, 提升循环稳定性. 然而, 不同材料的体积膨胀系数不同, 空腔过大会牺牲材料的体积能量密度, 空腔太小则不能完全容纳材料的体积膨胀. 因此, 需要针对特定的应用场景和材料体系量身打造专属复杂空心结构.

最后应指出的是, 复杂中空结构材料的合成和应用还处于初级阶段, 要实现其规模化生产和实际应用仍面临很多挑战. 但随着简单而有效的新合成方法的不断开发与研究, 复杂中空结构材料将在能源存储与转换领域得到更多的实际应用.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Wang G., Lu Z. L., Li Y., Li L. H., Ji H. F., Feteira A., Zhou D., Wang D. W., Zhang S. J., Reaney I. M., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(10), 6124—6172
- [ 2 ] Duffner F., Kronemeyer N., Tubke J., Leker J., Winter M., Schmuck R., *Nat. Energy*, **2021**, *6*(2), 123—134
- [ 3 ] Tian Y. S., Zeng G. B., Rutt A., Shi T., Kim H., Wang J. Y., Koettgen J., Sun Y. Z., Ouyang B., Chen T., Lun Z. Y., Rong Z. Q., Persson K., Ceder G., *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(3), 1623—1669
- [ 4 ] Li S. Q., Wang K., Zhang G. F., Li S. N., Xu Y. A., Zhang X. D., Zhang X., Zheng S. H., Sun X. Z., Ma Y. W., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(23), 2200796
- [ 5 ] Huang J., Yuan K., Chen Y. W., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(4), 2108107
- [ 6 ] Wu Y. C., Wei W., Yu R. H., Xia L. X., Hong X. F., Zhu J. X., Li J. T., Lv L., Chen W., Zhao Y., Zhou L., Mai L. Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*(17), 2110910
- [ 7 ] Ma S., Yuan G. Z., Zhang Y., Yang N., Li Y. J., Chen Q., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, *15*(1), 13—55
- [ 8 ] Ates B., Koytepe S., Ulu A., Gurses C., Thakur V. K., *Chem. Rev.*, **2020**, *120*(17), 9304—9362
- [ 9 ] Shen R. C., Ren D. D., Ding Y. N., Guan Y. T., Ng Y. H., Zhang P., Li X., *Sci. China Mater.*, **2020**, *63*(11), 2153—2188
- [ 10 ] Wang B., Ruan T. T., Chen Y., Jin F., Peng L., Zhou Y., Wang D. L., Dou S. X., *Energy Storage Mater.*, **2020**, *24*, 22—51
- [ 11 ] Xiao M., Wang Z. L., Lyu M. Q., Luo B., Wang S. C., Liu G., Cheng H. M., Wang L. Z., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(38), 1801369
- [ 12 ] Qi J., Lai X. Y., Wang J. Y., Tang H. J., Ren H., Yang Y., Jin Q., Zhang L. J., Yu R. B., Ma G. H., Su Z. G., Zhao H. J., Wang D., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(19), 6749—6773
- [ 13 ] Wang J. Y., Tang H. J., Wang H., Yu R. B., Wang D., *Mater. Chem. Front.*, **2017**, *1*(3), 414—430
- [ 14 ] Li Z., Song M., Zhu W. Y., Zhuang W. C., Du X. H., Tian L., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *439*, 213946
- [ 15 ] Qiu T. J., Gao S., Liang Z. B., Wang D. G., Tabassum H., Zhong R. Q., Zou R. Q., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(32), 17314—17336
- [ 16 ] Mohammadian-Sarcheshmeh H., Arazi R., Mazloum-Ardakani M., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2020**, *134*, 110249
- [ 17 ] Zhu M. Y., Tang J. J., Wei W. J., Li S. J., *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4*(4), 1105—1149



- [18] Hu W. H., Zheng M. B., Xu B. Y., Wei Y., Zhu W., Li Q., Pang H., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(7), 3880—3917
- [19] Wei Y. Z., Yang N. L., Huang K. K., Wan J. W., You F. F., Yu R. B., Feng S. H., Wang D., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(44), e2002556
- [20] Liang J., Kou H. R., Ding S. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 31(10), 2007801
- [21] Bin D. S., Xu Y. S., Guo S. J., Sun Y. G., Cao A. M., Wan L. J., *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(1), 221—231
- [22] Xu W. J., Qing X., Liu S. L., Yang D. L., Dong X. C., Zhang Y. W., *Small*, **2022**, 18(15), e2106511
- [23] Zhao D., Yang N., Xu L., Du J., Yang Y., Wang D., *Nano Res.*, **2022**, 15(2), 739—757
- [24] Yu L., Hu H., Wu H. B., Lou X. W., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(15), 1604563
- [25] Sun Y. G., Cao A. M., *Chin. Sci. Bull.*, **2019**, 64(34), 3607—3622(孙勇刚, 曹安民. 科学通报, **2019**, 64(34), 3607—3622)
- [26] Bai S. Y., Wang X. Y., Liu Q. L., Sun J. H., Liu J., *Chin. Sci. Bull.*, **2019**, 64(34), 3562—3576(白诗扬, 王昕尧, 刘庆隆, 孙继红, 刘健. 科学通报, **2019**, 64(34), 3562—3576)
- [27] Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H., *Science*, **1998**, 282(5391), 1111—1114
- [28] Zhou L., Zhuang Z. C., Zhao H. H., Lin M. T., Zhao D. Y., Mai L. Q., *Adv. Mater.*, **2017**, 29(20), 1602914
- [29] Xie F. X., Zhang L., Ye C., Jaroniec M., Qiao S. Z., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(38), e1800492
- [30] Wang Y. Z., Yang M., Ding Y. M., Li N. W., Yu L., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 32(6), 2108681
- [31] Stöber W., Fink A., Bohn E., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26(1), 62—69
- [32] Zhang J., Guo Z. Q., Li Y., Pan S. H., Chen X. L., Xu J. Z., *J. Mol. Liq.*, **2016**, 223, 534—540
- [33] Tong Z. W., Yang D., Li Z., Nan Y. H., Ding F., Shen Y. C., Jiang Z. Y., *ACS Nano*, **2017**, 11(1), 1103—1112
- [34] Mao D., Wan J. W., Wang J. Y., Wang D., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(38), e1802874
- [35] Wang J. Y., Yang N. L., Tang H. J., Dong Z. H., Jin Q., Yang M., Kisailus D., Zhao H. J., Tang Z. Y., Wang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(25), 6417—6420
- [36] Yang X. D., Li Y. L., Zhang P. X., Sun L. N., Ren X. Z., Mi H. W., *Carbon*, **2020**, 157, 70—79
- [37] Lu A. H., Sun T., Li W. C., Sun Q., Han F., Liu D. H., Guo Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(49), 11765—11768
- [38] Li X. C., Wang L., Shi J. H., Du N. X., He G. H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(27), 17276—17283
- [39] Lai X. Y., Li J., Korgel B. A., Dong Z. H., Li Z. M., Su F. B., Du J. A., Wang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(12), 2738—2741
- [40] Peng S. J., Gong F., Li L. L., Yu D. S., Ji D. X., Zhang T. R., Hu Z., Zhang Z. Q., Chou S. L., Du Y. H., Ramakrishna S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(42), 13644—13653
- [41] Zhu S., Zhao N. Q., Li J. J., Deng X. Y., Sha J. W., He C. N., *Nano Today*, **2019**, 29, 100796
- [42] Doustkhah E., Hassandoost R., Khataee A., Luque R., Assadi M. H. N., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(5), 2927—2953
- [43] Jin Q. Q., Zhang C. Y., Wang W. N., Chen B. J., Ruan J., Qian H. S., *Chem. Rec.*, **2020**, 20(8), 882—892
- [44] Zhang H. W., Yu M. H., Song H., Noonan O., Zhang J., Yang Y. N., Zhou L., Yu C. Z., *Chem. Mater.*, **2015**, 27(18), 6297—6304
- [45] Wu H. J., Wu G. L., Ren Y. Y., Li X. H., Wang L. D., *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22(26), 8864—8871
- [46] Huang C. C., Huang W., Yeh C. S., *Biomaterials*, **2011**, 32(2), 556—564
- [47] Hwang S. H., Yun J., Jang J., *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, 24(48), 7619—7626
- [48] Lou X. W., Yuan C. L., Archer L. A., *Small*, **2007**, 3(2), 261—265
- [49] Lou X. W., Yuan C. L., Archer L. A., *Adv. Mater.*, **2007**, 19(20), 3328—3332
- [50] Yang M., Ma J., Zhang C. L., Yang Z. Z., Lu Y. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(41), 6727—6730
- [51] Tian H., Liang J., Liu J., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(50), e1903886
- [52] Tan H. B., Li Y. Q., Kim J., Takei T., Wang Z. L., Xu X. T., Wang J., Bando Y., Kang Y. M., Tang J., Yamauchi Y., *Adv. Sci.*, **2018**, 5(7), 1800120
- [53] Thompson B. R., Horozov T. S., Stoyanov S. D., Paunov V. N., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(14), 8030—8049
- [54] Xu H. L., Wang W. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(9), 1489—1492
- [55] Sun B., Zeng H. C., *Part. Part. Syst. Char.*, **2020**, 37(6), 2000101
- [56] Lee J., Kim S. M., Lee I. S., *Nano Today*, **2014**, 9(5), 631—667
- [57] Yec C. C., Zeng H. C., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(14), 4843—4851
- [58] Anderson B. D., Tracy J. B., *Nanoscale*, **2014**, 6(21), 12195—12216
- [59] Weng W. S., Lin J., Du Y. C., Ge X. F., Zhou X. S., Bao J. C., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(22), 10168—10175
- [60] Yang H. G., Zeng H. C., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(11), 3492—3495
- [61] Zhang L., Wang H., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(38), 18479—18485
- [62] Yec C. C., Zeng H. C., *Chem. Mater.*, **2012**, 24(10), 1917—1929
- [63] Zhuang C. Q., Qi H. Y., Cheng X., Chen G., Gao C. L., Wang L. H., Sun S. R., Zou J., Han X. D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(51), 18627—18633
- [64] Sun Y. G., Mayers B. T., Xia Y. N., *Nano Lett.*, **2002**, 2(5), 481—485
- [65] Sun Y. G., Xia Y. N., *Adv. Mater.*, **2004**, 16(3), 264—268
- [66] Sun Y. G., Wiley B., Li Z. Y., Xia Y. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(30), 9399—9406
- [67] González E., Arbiol J., Puentes V. F., *Science*, **2011**, 334(6061), 1377—1380
- [68] Guan J. G., Mou F. Z., Sun Z. G., Shi W. D., *Chem. Commun.*, **2010**, 46(35), 6605—6607

- [69] Cho W., Lee Y. H., Lee H. J., Oh M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23(15), 1720—1723
- [70] Guo W. X., Sun W. W., Wang Y., *ACS Nano*, **2015**, 9(11), 11462—11471
- [71] Guo W. X., Sun W. W., Lv L. P., Kong S. F., Wang Y., *ACS Nano*, **2017**, 11(4), 4198—4205
- [72] Zhou L., Zhao D. Y., Lou X. W., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(6), 745—748
- [73] Zhang G. Q., Yu L., Wu H. B., Hoster H. E., Lou X. W., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(34), 4609—4613
- [74] Shen L. F., Yu L., Yu X. Y., Zhang X. G., Lou X. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(6), 1868—1872
- [75] Lu Y., Nai J. W., Lou X. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(11), 2899—2903
- [76] Arpagaus C., Collenberg A., Rutti D., Assadpour E., Jafari S. M., *Int. J. Pharm.*, **2018**, 546(1/2), 194—214
- [77] Singh A., Van Den Mooter G., *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2016**, 100, 27—50
- [78] Zhou L., Xu H. Y., Zhang H. W., Yang J., Hartono S. B., Qian K., Zou J., Yu C. Z., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(77), 8695—8697
- [79] Padashbarmchi Z., Hamidian A. H., Zhang H. W., Zhou L., Khorasani N., Kazemzad M., Yu C. Z., *RSC Advances*, **2015**, 5(14), 10304—10309
- [80] Li R. X., Zhou Y. J., Liu C., Pei C. C., Shu W. K., Zhang C. Q., Liu L. Z., Zhou L., Wan J. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(22), 12504—12512
- [81] Fu S. D., Yu Q., Liu Z. H., Hu P., Chen Q., Feng S. H., Mai L. Q., Zhou L., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(18), 11234—11240
- [82] Sun X. R., Zhang H. W., Zhou L., Huang X. D., Yu C. Z., *Small*, **2016**, 12(27), 3732—3737
- [83] Li L., Chen W., Luo W., Xiao Z. T., Zhao Y. L., Owusu K. A., Liu Z. H., Zhou L., Mai L. Q., *Energy Technol.*, **2019**, 7(8), 1801160
- [84] He R. H., Li S. D., Liu H. Y., Zhou L., *Mater. Chem. Front.*, **2022**, 6(14), 1903—1911
- [85] Hong Y. J., Son M. Y., Kang Y. C., *Adv. Mater.*, **2013**, 25(16), 2279—2283
- [86] Ko Y. N., Chan Kang Y., Park S. B., *Nanoscale*, **2013**, 5(19), 8899—8903
- [87] Sim C. M., Choi S. H., Kang Y. C., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(53), 5978—5980
- [88] Chen Z., Xu L. H., Chen Q., Hu P., Liu Z. H., Yu Q., Zhu T., Liu H. C., Hu G. W., Zhu Z. Z., Zhou L., Mai L. Q., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(12), 6740—6746
- [89] Dong Z. H., Lai X. Y., Halpert J. E., Yang N. L., Yi L. X., Zhai J., Wang D., Tang Z. Y., Jiang L., *Adv. Mater.*, **2012**, 24(8), 1046—1049
- [90] Dong Z. H., Ren H., Hessel C. M., Wang J. Y., Yu R. B., Jin Q., Yang M., Hu Z. D., Chen Y. F., Tang Z. Y., Zhao H. J., Wang D., *Adv. Mater.*, **2014**, 26(6), 905—909
- [91] Wang J. Y., Tang H. J., Zhang L. J., Ren H., Yu R. B., Jin Q., Qi J., Mao D., Yang M., Wang Y., Liu P. R., Zhang Y., Wen Y. R., Gu L., Ma G. H., Su Z. G., Tang Z. Y., Zhao H. J., Wang D., *Nature Energy*, **2016**, 1(5), 16050
- [92] Wong Y. J., Zhu L. F., Teo W. S., Tan Y. W., Yang Y. H., Wang C., Chen H. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(30), 11422—11425
- [93] Han Y. D., Guo Z. L., Teng S. Y., Xia H. B., Wang D. Y., Han M. Y., Yang W. S., *Chem. Mater.*, **2019**, 31(18), 7470—7477
- [94] Teng Z. G., Su X. D., Zheng Y. Y., Zhang J. J., Liu Y., Wang S. J., Wu J., Chen G. T., Wang J. D., Zhao D. Y., Lu G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(24), 7935—7944
- [95] Bin D. S., Chi Z. X., Li Y. T., Zhang K., Yang X. Z., Sun Y. G., Piao J. Y., Cao A. M., Wan L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(38), 13492—13498
- [96] Hu M., Furukawa S., Ohtani R., Sukegawa H., Nemoto Y., Reboul J., Kitagawa S., Yamauchi Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(4), 984—988
- [97] Hu M., Belik A. A., Imura M., Yamauchi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(1), 384—391
- [98] Liu W. X., Huang J. J., Yang Q., Wang S. J., Sun X. M., Zhang W. N., Liu J. F., Huo F. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(20), 5512—5516
- [99] Wang L. L., Tang K. B., Liu Z. P., Wang D. K., Sheng J., Cheng W., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(12), 4352—4357
- [100] Wang Z. Y., Wang Z. C., Wu H. B., Lou X. W., *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 1391
- [101] Zhao J. L., Wang J. Y., Bi R. Y., Yang M., Wan J. W., Jiang H. Y., Gu L., Wang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(49), 25719—25722
- [102] Qi Y. R., Tong Z. Z., Zhao J. M., Ma L., Wu T. P., Liu H. Z., Yang C., Lu J., Hu Y. S., *Joule*, **2018**, 2(11), 2348—2363
- [103] Li D. W., Zhao X. X., Yu R. B., Wang B., Wang H., Wang D., *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, 5(3), 535—540
- [104] Zhang C. F., Wu H. B., Yuan C. Z., Guo Z. P., Lou X. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(38), 9592—9595
- [105] Ji L. L., Zhu Y. Y., Teng X., Wang T., Wang S., Meyer T. J., Chen Z. F., *Sci. Bull.*, **2022**, 67(4), 398—407
- [106] Luo H., Wang B., Liu T., Jin F., Liu R., Xu C. Y., Wang C. H., Ji K. M., Zhou Y., Wang D. L., Dou S. X., *Energy Storage Mater.*, **2019**, 19, 370—378
- [107] Hu H., Guan B. Y., Xia B. Y., Lou X. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(16), 5590—5595
- [108] Zhang J. T., Yu L., Chen Y., Lu X. F., Gao S. Y., Lou X. W., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(16), e1906432
- [109] Guan B. Y., Yu L., Lou X. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(9), 2386—2389
- [110] Park S. K., Kim J. K., Kang Y. C., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(35), 18823—18830
- [111] Zhang P., Guan B. Y., Yu L., Lou X. W., *Chem*, **2018**, 4(1), 162—173
- [112] Wei Y. Z., Wan J. W., Yang N. L., Yang Y., Ma Y. W., Wang S. C., Wang J. R., Yu R. B., Gu L., Wang L. H., Wang L. Z., Huang

- W., Wang D., *Natl Sci. Rev.*, **2020**, 7(11), 1638—1646
- [113] Jiang S. Y., Zhao K., Al-Mamun M., Zhong Y. L., Liu P. R., Yin H. J., Jiang L. X., Lowe S., Qi J., Yu R. B., Wang D., Zhao H. J., *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6(7), 1667—1674
- [114] Lee J., Hwang S. H., Yun J., Jang J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(17), 15420—15426
- [115] Qian J. F., Liu P., Xiao Y., Jiang Y., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X., *Adv. Mater.*, **2009**, 21(36), 3663—3667
- [116] Chen Y., Wang T. Y., Tian H. J., Su D. W., Zhang Q., Wang G. X., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(29), e2003666
- [117] Weiss M., Ruess R., Kasnatscheew J., Levartovsky Y., Levy N. R., Minnmann P., Stolz L., Waldmann T., Wohlfahrt-Mehrens M., Aurbach D., Winter M., Ein-Eli Y., Janek J., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(33), 2101126
- [118] Peng L., Peng H. R., Liu Y., Wang X., Hung C. T., Zhao Z. W., Chen G., Li W., Mai L. Q., Zhao D. Y., *Sci. Adv.*, **2021**, 7(45), eabi7403
- [119] Zhu X. B., Tang J. Y., Huang H. M., Lin T. G., Luo B., Wang L. Z., *Sci. Bull.*, **2020**, 65(6), 496—512
- [120] Li Z., Wu H. B., Lou X. W., *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9(10), 3061—3070
- [121] Li D. J., Gong B. B., Cheng X. L., Ling F. X., Zhao L. G., Yao Y., Ma M. Z., Jiang Y., Shao Y., Rui X. H., Zhang W., Zheng H., Wang J. B., Ma C., Zhang Q. B., Yu Y., *ACS Nano*, **2021**, 15(12), 20607—20618
- [122] Wang J. Y., Tang H. J., Zhang L. J., Ren H., Yu R. B., Jin Q., Qi J., Mao D., Yang M., Wang Y., Liu P. R., Zhang Y., Wen Y. R., Gu L., Ma G. H., Su Z. G., Tang Z. Y., Zhao H. J., Wang D., *Nat. Energy*, **2016**, 1(5), 16050
- [123] Wang F., Wang J. Y., Ren H., Tang H. J., Yu R. B., Wang D., *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3(3), 365—369
- [124] Ma Y. T., Liu P. F., Xie Q. S., Zhang G. B., Zheng H. F., Cai Y. X., Li Z., Wang L. S., Zhu Z. Z., Mai L. Q., Peng D. L., *Nano Energy*, **2019**, 59, 184—196
- [125] Luo W., Chen X. Q., Xia Y., Chen M., Wang L. J., Wang Q. Q., Li W., Yang J. P., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7(24), 1701083
- [126] Liu N. L., Lu Z. D., Zhao J., McDowell M. T., Lee H. W., Zhao W. T., Cui Y., *Nature Nanotechnology*, **2014**, 9(3), 187—192
- [127] Bin D. S., Li Y. M., Sun Y. G., Duan S. Y., Lu Y. X., Ma J. M., Cao A. M., Hu Y. S., Wan L. J., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(26), 1800855
- [128] Bin D. S., Chi Z. X., Li Y., Zhang K., Yang X., Sun Y. G., Piao J. Y., Cao A. M., Wan L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(38), 13492—13498
- [129] Huang S. Z., Wang Z. H., Lim Y. V., Wang Y., Li Y., Zhang D. H., Yang H. Y., *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(10), 2003689
- [130] Zheng Z. J., Ye H., Guo Z. P., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(4), 1835—1853
- [131] Li S. Q., Fan Z. Y., *Energy Storage Mater.*, **2021**, 34, 107—127
- [132] Zhou G. M., Zhao Y. B., Manthiram A., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, 5(9), 1402263
- [133] Zhang H. W., Zhou L., Huang X. D., Song H., Yu C. Z., *Nano Res.*, **2016**, 9(12), 3725—3734
- [134] Sahlabi E. H. M., Zhao J. L., Wang J. Y., Yang M., Wang B., Wang D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(27), 9078—9082
- [135] Zhang J. T., Hu H., Li Z., Lou X. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(12), 3982—3986
- [136] Kumar S., Saeed G., Zhu L., Hui K. N., Kim N. H., Lee J. H., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 403, 126352
- [137] Chatterjee D. P., Nandi A. K., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(29), 15880—15918
- [138] He Y., Xiang K. X., Wang Y. F., Zhou W., Zhu Y. R., Xiao L., Chen W. H., Chen X. H., Chen H., Cheng H., Lu Z. G., *Carbon*, **2019**, 154, 330—341
- [139] Andikaey Z., Ensafi A. A., Rezaei B., Hu J. S., *Electrochim. Acta*, **2022**, 420, 140437
- [140] Ren Y. W., Yu C., Tan X. Y., Huang H. L., Wei Q. B., Qiu J. S., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(3), 1176—1193
- [141] Chen F. Y., Wu Z. Y., Adler Z., Wang H. T., *Joule*, **2021**, 5(7), 1704—1731
- [142] Zhao C. X., Liu J. N., Wang J., Ren D., Li B. Q., Zhang Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(13), 7745—7778
- [143] Wang L., Wan J. W., Wang J. Y., Wang D., *Small Struct.*, **2021**, 2(1), 2000041
- [144] Fang L., Xie Y. P., Yang Y., Zhu B. Y., Wang Y. Y., Liu M. X., Zhao K. N., Zhao H. B., Zhang J. J., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(1), 309—318
- [145] Sun H. M., Xu X. B., Yan Z. H., Chen X., Cheng F. Y., Weiss P. S., Chen J., *Chem. Mater.*, **2017**, 29(19), 8539—8547
- [146] Fujishima A., Honda K., *Nature*, **1972**, 238(5358), 37—38
- [147] Wang Y. C., Ren B. Y., Ou J. Z., Xu K., Yang C. H., Li Y. X., Zhang H. J., *Sci. Bull.*, **2021**, 66(12), 1228—1252
- [148] Zhang F. F., Zhu Y. L., Lin Q., Zhang L., Zhang X. W., Wang H. T., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(5), 2954—3009
- [149] Wang F. L., Fang R. Q., Zhao X., Kong X. P., Hou T. T., Shen K., Li Y. W., *ACS Nano*, **2022**, 16(3), 4517—4527
- [150] Wei Y. Z., Wan J. W., Wang J. Y., Zhang X., Yu R. B., Yang N. L., Wang D., *Small*, **2021**, 17(22), 2005345
- [151] Zhang P., Wang S. B., Guan B. Y., Lou X. W., *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(1), 164—168
- [152] Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S. A., Elsehrawy F., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S. G., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(17), 10527—10545
- [153] Hashemi S. A., Ramakrishna S., Aberle A. G., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(3), 685—743
- [154] Wang J. Y., Cui Y., Wang D., *Adv. Mater.*, **2019**, 31(38), e1801993

(Ed.: V, K, S)