

活化剂对氮掺杂多孔碳/硫复合正极材料 电化学性能的影响

罗迪¹ 张璐¹ 姚瑾¹ 杨蓉^{2*} 樊潮江² 燕映霖² 王岩²

(1.国网陕西省电力公司经济技术研究院,西安 710065;2.西安理工大学化学电源研究所,西安 710048)

摘要 以葡萄糖为碳源、乙酰胺为氮源、氢氧化钾(KOH)为活化剂,通过水热碳化及烧结处理,制备了氮掺杂多孔碳材料,将其与硫进行复合得到多孔碳/硫复合正极材料,考察了不同质量活化剂对多孔碳材料比表面积、孔径及多孔碳/硫复合正极材料电化学性能的影响。结果表明:多孔碳前驱体与活化剂质量比为 1:4 时制备的多孔碳材料具有最大的比表面积和孔隙率,且该材料与硫复合得到的多孔碳/硫复合正极材料具有最优的电化学性能、较高的放电比容量和良好的循环性能。

关键词 锂硫电池,活化剂,氮掺杂,多孔碳,电化学性能

Influence of activator on electrochemical performance of nitrogen doping porous C/S composite anode material

Luo Di¹ Zhang Lu¹ Yao Jin¹ Yang Rong² Fan Chaojiang² Yan Yinglin² Wang Yan²

(1.Shaanxi Electric Power Corporation Economic Research Institute,Xi'an 710065;
2.Institute of Chemical Power Sources,Xi'an University of Technology,Xi'an 710048)

Abstract Small molecule glucose as carbon source,acetamide as nitrogen source and different amounts of KOH as activators were used to prepare nitrogen-doped mesoporous carbon materials.Then they were impregnated with sulfur to obtain carbon/sulfur composite material.The effects of the amount of activator on the specific surface area,pore volume and size of the materials and electrochemical properties of C/S anodes were investigated.The results showed that when the mass ratio of precursor and KOH was 1:4,the obtained product possessed the highest specific surface area and pore volume.Meanwhile,the corresponding C/S anode exhibited high specific discharge capacity and good cycling performance.

Key words lithium sulfur battery,activator,nitrogen doping,porous carbon,electrochemical performance

能源短缺和环境危机成为社会发展中亟待解决的问题,风能、太阳能、潮汐能和核能等可再生二次能源的利用迫在眉睫^[1-2]。在利用这些能源的过程中,急需开发稳定、安全、高效、低成本的储能系统。锂二次电池成为备受青睐的绿色可循环型储能装置。近年来,采用单质硫为正极、金属锂为负极的二次锂硫电池,因理论能量密度高(2600Wh/kg)和理论比容量大(1675mAh/g)成为研究热点。然而,锂硫电池正极材料的单质硫为绝缘材料,常温下电导率为 5×10^{-30} S/cm,因此大幅度降低了电子和离子

的传输效率;充放电过程中的中间产物长链多硫化锂(Li_2S_n , $2 \leq n \leq 8$)易在电解液中溶解,并在正负极之间穿梭,严重降低了材料的循环性能和库伦效率。另外,充放电过程伴随着很大的体积应变而导致电极结构被破坏,这些缺陷导致碳硫复合正极材料活性物质利用率下降且电池的容量衰减快,因此极大地限制了锂硫电池的发展与应用^[3-5]。

针对锂硫电池存在的问题,研究人员在电解液的开发^[6]、正负极材料的改性^[7-9]等方面进行了大量研究。多孔碳材料^[7,10-13]孔隙结构高度发达且比表

基金项目: 国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR50350);国家自然科学基金资助项目(51702256);陕西省科技厅创新人才推进计划-科技创新团队项目(2019TD-019);陕西省科技计划资助项目(2017GY-160);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2017JQ5055);电动汽车智能充放电与电网互动协调关键技术研究(109-441218001)

作者简介: 罗迪(1979-),男,高级工程师,主要从事电力系统控制以及化学电源研究工作。

联系人: 杨蓉(1973-),女,教授,博士生导师,主要从事电化学研究。

面积较大,能够有效提高载硫量且导电性优良,其孔容可以缓冲循环过程中的体积应变,保证电极结构的稳定和优良的循环性能。

多孔碳的典型制备工艺包括:物理活化、化学活化或者物理活化与化学活化相结合^[14-15];用金属盐或有机金属化合物催化活化含碳前驱体^[16];模板碳化法等^[17-18]。其中化学活化法的原理和操作都较为简单,活化的过程实际上就是一系列脱水反应及氧化还原反应的过程。另外,掺入适量氮原子后,多孔碳界面的活性和电子传输速率会增强,有利于提高活性物质的导电性以及吸附多硫离子并缓解穿梭效应^[19]。本研究以小分子葡萄糖为碳源、乙酰胺为氮源、不同质量的氢氧化钾(KOH)为活化剂,通过水热碳化及烧结处理,制备了氮掺杂的多孔碳材料,将其与硫进行复合得到可用于锂硫电池的多孔碳/硫复合材料,采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、差式扫描量热仪等对复合材料进行了分析和研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

葡萄糖,天津市北辰方正试剂厂;乙酰胺,天津市盛奥化学试剂有限公司;KOH,西安市三浦精细化工厂;升华硫,天津福晨化学试剂厂;无水乙醇,天津天力化学试剂有限公司;N-甲基-2-吡咯烷(NMP),电子级,上海阿拉丁生化股份有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),上海惠普化学用品有限公司;导电石墨(KS-6),天津登峰化学试剂厂;高纯锂片,北京有色金属研究院;电解液,苏州乾民化学试剂有限公司;聚丙烯多孔膜(Celgard 2300)、铝箔,均为电池级,新乡电池厂。实验用水为双重去离子水,所有化学试剂均为分析纯。

X射线衍射仪(XRD-7000型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,Merlin Compact型),德国蔡司;透射电子显微镜(TEM,JEM-3010),日本电子株式会社;X-act电制冷能谱仪(EDS,AZtec-One^{XT}型),英国牛津;自动物理吸附仪(JW-BK122W型),北京精微高博科学技术有限公司;差式扫描量热仪(DSC,DSC200F3型),德国耐驰公司;高精度电池测试系统(Neware BST型),深圳市新威尔电子有限公司。

1.2 多孔碳/硫复合材料的制备

1.2.1 氮掺杂多孔碳材料的制备

称取16g葡萄糖加入40mL去离子水中,搅拌使其完全溶解,再加入3.52g乙酰胺,搅拌均匀后转

移到50mL水热反应釜中,于180℃水热反应6h,冷却至室温取出,用水离心洗涤后再用无水乙醇离心洗涤,此过程反复多次,直至液体颜色透明。将经过离心处理的样品放入鼓风干燥箱,于50℃干燥24h,得到多孔碳前驱体。

在多孔碳前驱体和活化剂KOH中(两者质量比分别为1:1,1:2,1:4)加入一定量去离子水,于70℃混合搅拌,混合物呈黏稠状后倒入坩埚置于干燥箱中于80℃干燥72h。然后在N₂保护的管式炉中,于600℃煅烧2h后冷却取出。加一定量的去离子水超声30min,再加入无水乙醇超声30min,此过程反复多次,离心烘干得到氮掺杂的多孔碳材料(简称多孔碳材料)。按多孔碳前驱体与活化剂KOH质量比(1:1,1:2,1:4),将制备的多孔碳材料分别命名为NPC1,NPC2,NPC4。

1.2.2 多孔碳/硫复合材料的制备

将升华硫与多孔碳材料按质量比7:3混合,手工研磨30min后将混合物放入水热反应釜,在真空干燥箱中于158℃热处理12h,热处理后将结块混合物研磨成粉末,得到多孔碳/硫复合材料。按活化剂KOH加入量的不同,所得多孔碳/硫复合材料分别命名为S/NPC1,S/NPC2,S/NPC4。

1.3 电池组装

按照质量比8:1:1将多孔碳/硫复合材料、导电石墨KS-6、粘结剂PVDF混合均匀,加入适量的NMP溶剂,磁力搅拌6h后调配成浆料,将浆料均匀涂覆在铝箔上,于55℃真空干燥至恒重,剪片,得到正极极片。正极极片的直径约为1.3cm,面积约为1.3cm²。

以正极极片为研究电极、锂片为对电极、聚丙烯多孔膜(Celgard 2300)为隔膜、浓度1mol/L的二(三氟甲基磺酰)亚胺锂/(1,3-二氧戊环)+乙二醇二甲醚(含质量分数1%的LiNO₃)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成CR2025型扣式电池,静置12h后进行电化学性能测试。

1.4 测试与表征

采用X射线衍射仪分析多孔碳材料的微观结构,在10~80°范围内连续扫描,扫描速度为10(°)/min,CuKα辐射(波长λ=0.15406nm),管电压40kV,管电流50mA,步长为0.02°。采用扫描电子显微镜对多孔碳材料的形貌进行观察和比较,加速电压为30kV。采用透射电子显微镜观察材料的形貌。采用自动物理吸附仪测定多孔碳材料的吸附-脱附等温线,采用BET法计算其总比表面积,利用

t-plot 法计算微孔孔容,利用 BJH 法计算中孔孔容;根据相对压力(p/p_0)=1.0 时的氮气吸附量计算总孔容,采用密度函数理论(DFT)分析求出孔径分布。采用差式扫描量热仪分析材料的热性能,氮气氛围,升温速率为 10℃/min。在热失重和 BET 测试前,样品需要在 110℃ 真空干燥箱干燥 24h 以脱除水分和气体杂质。采用电制冷能谱仪对材料的形貌和元素分布进行分析。

1.5 电化学性能测试

采用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华公司)进行交流阻抗测试,电压扫描范围为 1.0~3.1V,扫描速率为 0.5mV/s,频率为 0.001~100000Hz,振幅为 5mV。采用高精度电池测试系统进行恒流充放电测试,电压范围为 1.5~3.0V。所有测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 多孔碳/硫复合材料的物相表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 3 种多孔碳材料的 XRD 谱图。由图可知:在衍射角 2θ 为 24° 和 44° 附近,3 种材料均出现了一个“馒头状”衍射峰,对应着石墨(002)晶面和(100)晶面的衍射峰,说明 3 种多孔碳材料具有非晶结构,并包含部分石墨微晶。3 种多孔碳材料结构相似,说明 N 掺杂和质量不同的活化剂并不影响多孔碳材料的非晶结构。

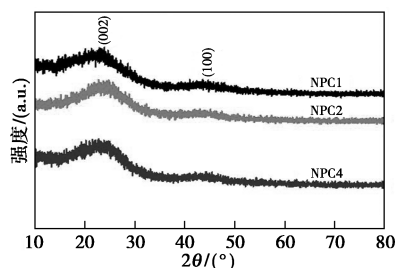


图 1 多孔碳材料的 XRD 谱图

图 2 为纯硫及 3 种多孔碳/硫复合材料的 XRD 谱图。从图可以看出:多孔碳/硫复合材料与纯硫的

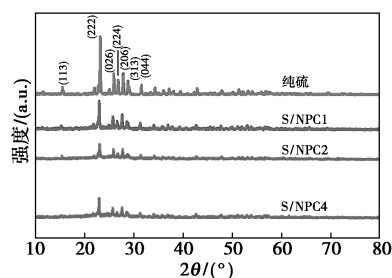


图 2 纯硫及多孔碳/硫复合材料的 XRD 谱图

XRD 谱图相似。通过对比发现多孔碳/硫复合材料与硫的标准卡片(No. 08-0247)衍射峰位置一致,并无多余杂峰,说明 3 种多孔碳/硫复合材料表面附着大量的单质硫颗粒。多孔碳/硫复合材料的衍射峰强度较纯硫衍射峰强度大幅下降,说明附着的硫颗粒粒径较小、结晶度较差。

2.1.2 SEM 分析

图 3 为多孔碳前驱体的 SEM 图。由图可以看出,多孔碳前驱体的微观形貌为形状均匀的实心球,直径大约为 2μm,而且有部分碳球两两相接,形成类似葫芦状的形貌。

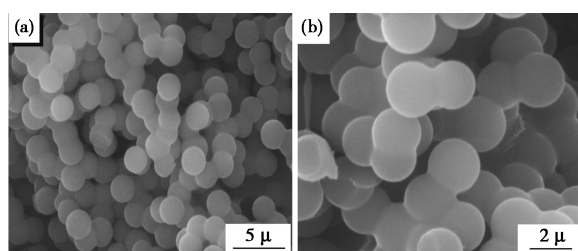


图 3 多孔碳前驱体的 SEM 图

[(a)放大 10000 倍;(b)放大 20000 倍]

多孔碳材料 NPC1, NPC2, NPC4 的 SEM 图见图 4。由图 4(a)可知,随着活性剂 KOH 的加入,原本光滑的碳球表面产生了部分褶皱,有形成孔道的趋势。提高 KOH 的加入量后, NPC2 表面出现了大量微米级、形状不规则的孔道[见图 4(b)]。当多孔碳前驱体与 KOH 质量比达到 1:4 时, NPC4 表面已经遍布细密的小孔[见图 4(c)],证明了 KOH 的活化作用,且活化作用随 KOH 质量的增加而逐渐增强。

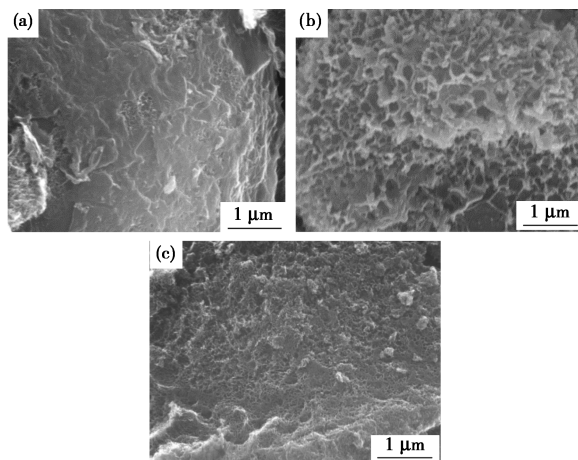


图 4 多孔碳材料的 SEM 图

[(a) NPC1;(b) NPC2;(c) NPC4]

2.1.3 比表面积及孔径分析

图 5 为多孔碳材料 NPC1, NPC2, NPC4 样品的

N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布曲线图。由图 5 (a)可知,所有材料均呈典型的 IV 型氮气吸附-脱附等温线,在中压段出现的明显回滞环表明这 3 种多孔碳材料的孔洞结构以介孔结构为主。3 种多孔碳材料 NPC1, NPC2, NPC4 的孔径分布曲线形状类似[见图 5 (b)],随着活化剂 KOH 质量的增加,10nm 以下的小介孔结构逐渐增加,而且在 10~100nm 范围内出现了新的孔道结构。

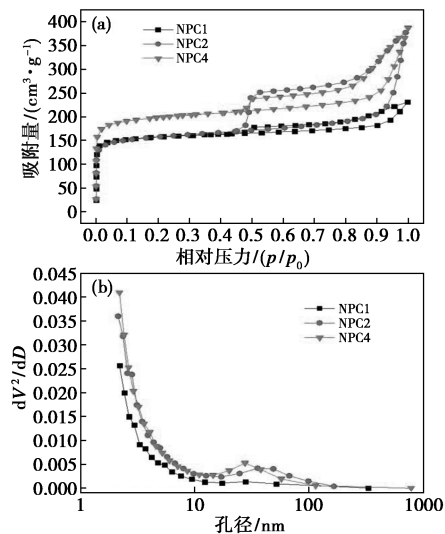


图 5 多孔碳材料的 N_2 吸附-脱附等温线图
及孔径分布曲线图
[(a) N_2 吸附-脱附等温线; (b) 孔径分布曲线]

根据 N_2 吸脱-附等温曲线,采用 BET 法和 BJH 法分别计算 3 种多孔碳材料样品的比表面积和孔容孔径,计算结果见表 1。从表可以看出, NPC4 比表面积最大,为 $630.936 \text{ m}^2/\text{g}$,对应的平均孔径和孔容分别为 10.768 nm 和 $0.351 \text{ cm}^3/\text{g}$,充足的比表面积和适宜的孔径、孔容可以为硫颗粒提供足够的活性附着位点,有助于锂硫电池正极活性物质导电率的提高,有助于提升电池的充放电比容量和电化学性能。

表 1 多孔碳材料样品的比表面积、孔径、孔容及孔径百分比

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径百分比/%		
				<10nm	10~50nm	>50nm
NPC1	498.728	7.856	0.148	37.16	40.66	22.18
NPC2	492.986	12.193	0.401	21.62	40.89	37.49
NPC4	630.936	10.768	0.351	24.88	46.67	28.45

2.1.4 EDS 分析

多孔碳/硫复合材料 S/NPC4 样品的 SEM 图和 EDS 能谱图分别见图 6、图 7。由图 6 可以看出:

多孔碳/硫复合材料 S/NPC4 表面的孔隙已不明显,说明硫填入了孔隙之中,但在其表面还能看出存在硫颗粒,这一现象与 XRD 分析结果一致。图 7 (a)为多孔碳/硫复合材料 S/NPC4 样品的 EDS 能谱元素堆叠图,图 7(b—d)分别为 C 元素、S 元素和 N 元素的分布图。由图可以看出 S 元素均匀分散在碳基体上,表明经球磨和热处理后,单质硫已均匀分布在碳颗粒中。另外, N 元素的均匀分布也说明采用乙酰胺为氮源成功实现了氮掺杂。

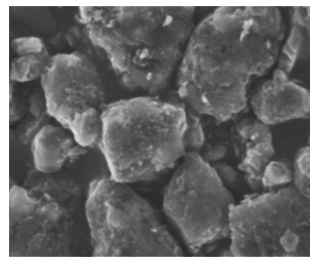


图 6 多孔碳/硫复合材料 S/NPC4 样品的 SEM 图

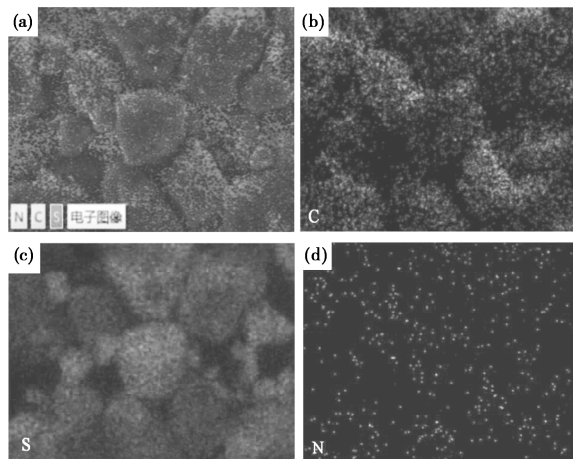


图 7 多孔碳/硫复合材料 S/NPC4 样品的 EDS 能谱图
[(a) C、S、N 元素堆叠图; (b) C 元素分布图;
(c) S 元素分布图; (d) N 元素分布图]

2.2 多孔碳/硫复合材料电化学性能研究

2.2.1 恒流充放电测试

以多孔碳/硫复合材料 S/NPC1, S/NPC2, S/NPC4 为正极材料,组装成电池进行恒流充放电测试。图 8 为在 0.1C ($1\text{C}=1675 \text{ mA/g}$) 倍率条件下,多孔碳/硫复合材料第 1 次,第 20 次,第 50 次循环的恒流充放电曲线图。由图可知:3 种材料的放电容量随循环次数增加而下降;其中 S/NPC4 的首次放电比容量最高,达到 1178.50 mAh/g ,循环 50 次后仍具有最高的放电比容量 (654.67 mAh/g)。这是由于多孔碳材料 NPC4 比表面积最大,有利于单质硫的均匀负载,对电池容量的提升起到了实质性的作用。

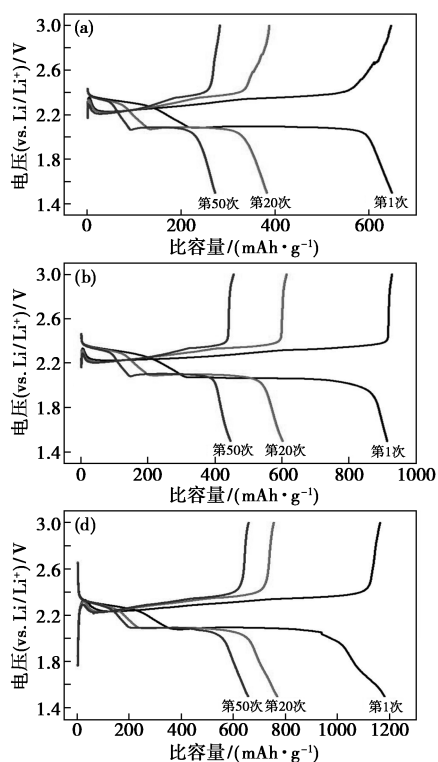


图 8 在 0.1C 倍率下多孔碳/硫复合材料的恒流充放电曲线图

[(a)S/NPC1;(b)S/NPC2;(c)S/NPC4]

2.2.2 循环性能研究

以多孔碳/硫复合材料 S/NPC1, S/NPC2, S/NPC4 为正极材料, 组装成电池进行循环性能测试。图 9 为在 0.1C 倍率条件下, 多孔碳/硫复合材料循环 50 次的放电比容量-库伦效率曲线图。由图可知: S/NPC4 的首次放电比容量最高且 50 次循环的容量保持率也最高, 达到 55.6% (S/NPC1 容量保持率为 41.9%, S/NPC2 为 48.8%); S/NPC1, S/NPC2, S/NPC4 的库伦效率分别为 95.2%, 98.3% 和 99.5%。由此可见, S/NPC4 具有良好的循环性能和高库伦效率, 这是由于多孔碳材料 NPC4 具有丰富的孔道结构, 能够有效束缚聚硫离子, 缓解了锂硫电池的穿梭效应。

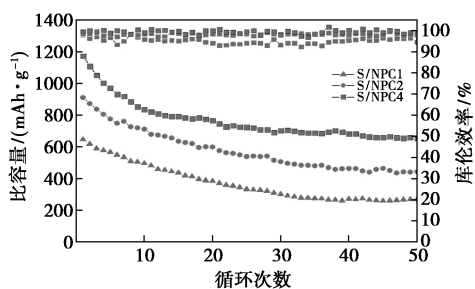


图 9 在 0.1C 倍率下多孔碳/硫复合材料的放电比容量-库伦效率曲线图

2.2.3 交流阻抗测试

为进一步揭示多孔碳/硫复合材料 S/NPC1、S/NPC2、S/NPC4 作为正极材料的电化学反应动力学, 在放电前和循环 50 次后对其进行交流阻抗测试, 结果见图 10。图 10(a) 为循环前 3 种材料的能奎斯特曲线图, 能奎斯特曲线图由 1 个半圆和一段斜线组成, 曲线起始位置在 X 轴的截距, 对应着电解液内阻 (R_e), 半圆的直径对应着材料的电子传输电阻 (R_{ct}), 斜线的斜率对应着 Li^+ 的扩散速率。由图可知, S/NPC4 表现出最小的 R_e (9.46Ω) 和 R_{ct} (184.09Ω)。循环 50 次后, 3 种材料的能奎斯特曲线发生变化, 由 2 个半圆和一段斜线组成 [见图 10(b)], 第 2 个半圆直接对应固体电解质界面 (SEI 膜) 电阻, S/NPC4 依然表现出较低的 R_e (5.74Ω) 和最小的 R_{ct} (55.77Ω)。

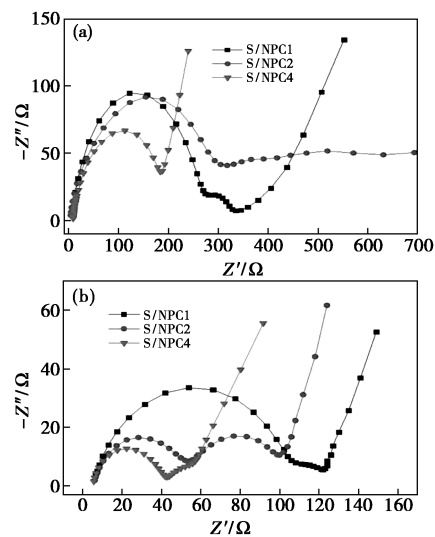


图 10 多孔碳/硫复合材料的交流阻抗谱图
[(a)循环前;(b)循环 50 次]

3 结论

以葡萄糖为碳源、乙酰胺为氮源、KOH 为活化剂, 采用水热碳化及高温烧结工艺, 成功制备出氮掺杂多孔碳/硫复合正极材料。结果表明活化剂用量对多孔碳产物的微观结构和电化学性能具有重要影响。当多孔碳前驱体与 KOH 质量比为 1:4 时, 制备的多孔碳材料样品 NPC4 的比表面积最大, 达到 $630.936\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 10.768nm , 孔容为 $0.351\text{cm}^3/\text{g}$; 多孔碳材料与单质硫复合后制备的复合材料样品 S/NPC4 在 0.1C 倍率下首次放电比容量为 1178.50mAh/g , 经 50 次循环后放电比容量仍能保持 654.67mAh/g , 容量保持率达到 55.6%, 库

伦效率保持在 99.5%;循环前后 S/NPC4 的阻抗值均较小,循环过程中表现出良好的可逆性。经过 KOH 活化后,S/NPC4 拥有最大的比表面积和最大的孔隙率,多孔碳材料丰富的孔道结构为硫颗粒的负载提供了充足的活性位点和容硫空间,提高了活性物质硫的利用率,有利于抑制多硫化物的迁移,较大程度地缓解了电池体积效应,使电池的阻抗减小,提高了离子和电子的传导速率,因此 S/NPC4 作为电池的正极材料表现出最高的放电比容量和优异的循环性能。

参考文献

- [1] 边耀璋.汽车新能源技术[M].北京:人民交通出版社,2003:1-2.
- [2] 杨蓉,王黎晴,吕梦妮,等.锂硫电池石墨烯/纳米硫复合正极材料的制备及电化学性能[J].化工学报,2016,67(10):4363-4369.
- [3] Ji X, Nazar L F. Advances in Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(44): 9821-9826.
- [4] Zhang J, Xiang J, Dong Z, et al. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116(2): 146-151.
- [5] Jeddi K, Ghaznavi M, Chen P. A novel polymer electrolyte to improve the cycle life of high performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(8): 2769-2772.
- [6] 胡素琴,杨改,蔡飞鹏,等.离子液体基锂离子电池电解液的应用与性能改进[J].化工学报,2011,62(S2):1-6.
- [7] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulfur, cathode for lithium-sulfur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.
- [8] Xu G L, Xu Y F, Fang J C, et al. Porous graphitic carbon loading ultra high sulfur as high-performance cathode of rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(21): 10782-10793.
- [9] He G, Evers S, Liang X, et al. Tailoring porosity in carbon nanospheres for lithium-sulfur battery cathodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 10920-10930.
- [10] Wang J, Wu Y H, Shi Z Q, et al. Mesoporous carbon with large pore volume and high surface area prepared by a co-assembling route for lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 144: 307-314.
- [11] Zhou W D, Wang C M, Zhang Q L, et al. Tailoring pore size of nitrogen-doped hollow carbon nanospheres for confining sulfur in lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(16): 1-8.
- [12] Liu M, Chen Y, Chen K, et al. Biomass-derived activated carbon for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Bioresources, 2014, 10(1): 155-168.
- [13] Moreno N, Caballero A, Hernán L, et al. Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones[J]. Carbon, 2014, 70(4): 241-248.
- [14] Mahamud M M, Menéndez J M, Sarquis P E. CO₂ activation of chars: effect of burn-off on texture and fractal properties[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 119(1): 41-51.
- [15] Wang J, Kaskel S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(45): 23710-23725.
- [16] Liu X, Giordano C, Antonietti M. A face molten-salt route to graphene synthesis[J]. Small, 2014, 10(1): 193-200.
- [17] Liang C, Hong K, Guiochon G A, et al. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers[J]. Angewandte Chemie, 2004, 43(43): 5785-5789.
- [18] Xia Y D, Mokaya R. Ordered mesoporous carbon hollow spheres nanocast using mesoporous silica via chemical vapor deposition[J]. Advanced Materials, 2004, 16(11): 886-891.
- [19] Sun C L, Wang H W, Hayashi M, et al. Atomic-scale deformation in N-doped carbon nanotubes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(26): 8368-8369.

收稿日期:2018-03-29

修稿日期:2019-05-02

(上接第 87 页)

- [13] 孙学科,陈上,张兴宏,等.双金属氰化络合物及其催化的聚合反应[J].化学进展,2012,24(9):1776-1784.
- [14] Julie M L, Angela M D, Geoffrey W C. Poly(propylene succinate): a new polymer stereocomplex[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(45): 15897-15900.
- [15] Jeske R C, DiCiccio A M, Coates G W. Alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides: an improved route to aliphatic polyesters[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(37): 11330-11331.

- [16] Bernard A, Chatterjee C, Chisholm M H. The influence of the metal (Al, Cr and Co) and the substituents of the porphyrin in controlling the reactions involved in the copolymerization of propylene oxide and cyclic anhydrides by porphyrin metal(III) complexes[J]. Polymer, 2013, 54: 2639-2646.
- [17] Liu J, Bao Y Y, Liu Y, et al. Binuclear chromium-salan complex catalyzed alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides[J]. Polym Chem, 2013, 4: 1439-1444.

收稿日期:2018-03-23

修稿日期:2019-05-25