Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202316299
doi.org/10.1002/anie.202316299

Polymerchemie

Synthese an der Wasseroberfläche von Vinylen-Verbundenen Kationischen Zwei-Dimensionalen Polymerfilmen als Beschichtung für Anion-Selektive Elektroden

Ye Yang[+], Davood Sabaghi[+], Chang Liu[+], Arezoo Dianat, David Mücke, Haoyuan Qi, Yannan Liu, Mike Hambsch, Zhi-Kang Xu, Minghao Yu, Gianaurelio Cuniberti, Stefan C. B. Mannsfeld, Ute Kaiser, Renhao Dong,* Zhiyong Wang,* und Xinliang Feng**

Abstract: Vinylen verbrückte zwei-dimensionale Polymere (V-2DPs) und deren schichtgestapelten kovalent organische Gerüstverbindungen (V-2D COFs) zeichnen sich durch ihre hohe π-Konjugation in der Ebene und ihre robuste Struktur als vielversprechnende Kanidaten für energiebezogene Anwendungen aus. Allerdings sind derzeitige syntheisische Ansätze auf die Herstellung von V-2D COF Pulver beschränkt, welche schlecht prozessierbar sind, was die Integration in Geräte, insbesondere für Membranthechnologien, welche auf dünnen Filmen beruhen erschwert. Im folgenden berichten wir über die neu-artige Synthese von kationischen 2DPs-Filmen an der Wasseroberfläche, die über Vinyleneinheiten verbrückt sind (**V-C2DP-1** und **V-C2DP-2**) mittels Knoevenagel-Polykondensation, diese dienen als anionenselektive Elektrodenbeschichtung für hochreversible und langlebige Zink-basierte Dual-Ionen-Batterien (ZDIBs). Modellreaktionen und theoretische Modellierung zeigen eine erhöte Reaktivität und Reversibilität der Knoevenagel-Reaktion an der Wasseroberfläche an. Basierend darauf zeigten wir die 2D Polykondensation hin zu V-C2DP-Filmen an der Wasseroberfläche, welche eine weitreichen-de laterale Größe, anpassbare Dicke und hohe chemischer Stabilität besitzen. Repräsentativ zeigt sich **V-C2DP-1** als ein vollständig crystalliner und flächen-orientierter Film mit den in der Ebene liegenden Gitterparametern von $a = b \approx 43.3$ Å. Dank der gut definierten katinoischen Funktionalitäten, orientierten 1D-Kanälen und des sabilen Gerüstes besitzt der **V-C2DP-1** Film eine herausragende Transportselektivität von Bis(trifluormethansulfon)imid-anion ($TFSI^-$) (Transferrate, t = 0.85) für die Graphitkathode in Hochspannungs-ZDIBs. Die hohe Selektivität führt zu zusätzlichen $TFSI^-$-Intercalationsstufen wodurch eine höhere spezifischen Kapazität (von ~83 bis 124 $mAh\,g^{-1}$), sowie Zyklusdauer (>1000 Zyklen, 95 % Kapazitätserhaltung) gefördert wird.

[*] Y. Yang,[+] D. Sabaghi,[+] Dr. H. Qi, Dr. Y. Liu, Dr. M. Yu, Prof. R. Dong, Dr. Z. Wang, Prof. X. Feng
Center for Advancing Electronics Dresden & Faculty of Chemistry and Food Chemistry, Technische Universität Dresden
01069 Dresden (Germany)
E-mail: minghao.yu@tu-dresden.de
wang.zhiyong@tu-dresden.de
xinliang.feng@tu-dresden.de

Dr. C. Liu,[+] Prof. Z.-K. Xu
MOE Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment, and Key Lab of Adsorption and Separation Materials & Technologies of Zhejiang Province, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University
310058 Hangzhou (China)

Dr. C. Liu,[+] Prof. Z.-K. Xu
The "Belt and Road" Sino-Portugal Joint Lab on Advanced Materials, International Research Center for X Polymers, Zhejiang University
310058 Hangzhou (China)

Dr. A. Dianat, Prof. G. Cuniberti
Institute for Materials Science and Max Bergmann Center for Biomaterials, Technische Universität Dresden
01069 Dresden (Germany)

D. Mücke, Dr. H. Qi, Prof. U. Kaiser
Central Facility for Electron Microscopy, Electron Microscopy of Materials Science, Universität Ulm
89081 Ulm (Germany)

Dr. C. Liu,[+] Dr. Z. Wang, Prof. X. Feng
Max Planck Institute of Microstructure Physics
06120 Halle (Germany)

Dr. M. Hambsch, Prof. S. C. B. Mannsfeld
Center for Advancing Electronics Dresden & Faculty of Electrical and Computer Engineering, Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Germany)

Prof. G. Cuniberti
Dresden Center for Computational Materials Science (DCMS), Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Germany)

Prof. R. Dong
Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University
250100 Jinan (China)
E-mail: renhaodong@sdu.edu.cn

[+] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Einleitung

Zweidimensionale Polymere (2DPs) und ihre schichtgestapelten kovalenten organischen Gerüstverbindungen (2D-COFs) sind eine aufstrebende Klasse hoch geordneter kristalliner Polymermaterialien.[1] Dank ihrer modelierbaren Strukturen und physikochemischen Eigenschaften, besitzen 2DPs ein großes Potenzial in Elektronik, Optoelektronik, Katalyse, Energiespeicherung und -umwandlung.[2] Erhebliche Anstrengungen flossen in die Synthese von kristallinen, dünnen 2DP Filmen mittels grenzflächenbasierten Synthesemethoden,[3] was zu Filmen mit erweiterter regelmäßiger π–π-Stacking-Struktur und offenen geraden Kanälen führte. Diese Eigenschaften spielen eine entscheidende Rolle bei der Steuerung und Maximierung des Ladungs-[4] und Massentransports (z. B. von Gasmolekülen,[5] Ionen,[6] und organischen Molekülen[7]), welches diese für Anwednungen in der Ionen- und Molekularsiebmembrantechnologie attraktiv macht.[8] Aktuelle 2DP Dünnschichtfilme werden typischerweise durch dynamische kovalente Bindungen (z. B. Imin- und Boronatbindungen)[9] aufgebaut, welche eine Fehlerkorrektur ermöglichen woraus eine erweiterte und gut orientierte Struktur resultiert. Jedoch fürht die inhärente Natur dieser Bindungen zwangsläufig zu einer geringen chemischen Stabilität,[10] was die praktische Anwendung, insbesondere in Membrantechnologien limitiert.

Die Konstruktion von 2DPs unter Verwendung irreversibler Bindungen wie Dioxin,[11] Phenazin[12], Pyridinium[13] und C=C (d. h. Vinylen)[14] stellt eine entschiedende Strategie dar um eine hohe chemische Stabilität zu erreichen. Bislang wurden Vinylen-verknüpfte 2DPs und 2D-COFs (auch 2D-Polyarylen-Vinylen genannt) hauptsächlich durch solvothermale Synthesemethoden wie die Knoevenagel,[15] Aldol-Typ,[16] Horner–Wadsworth–Emmons (HWE)[17] und der Wittig Polykondensation[18] hergestellt. Im Gegensatz zu den 2DPs, die durch reversible Verbindungen verbunden sind, zeigen V-2DPs eine umfangreiche π-Konjugation in der Ebene und eine robuste Struktur.[19] Trotz intensiver Fortschritte bei der Synthese und der Erforschung ihrer Fukntionalitäten werden V-2DPs jedoch häufig als unlösliche und unverarbeit-bare Pulver hergestellt, was ihre Integration in Geräte, die dünne Filme erfordern, erschwert.[20] Die Synthese von kristallinen und orientierten V-2DP-Dünnschichtfilmen ist von hoher Bedeutung, stellt jedoch immer noch eine synthetische Herausforderung dar.

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese an der Wasseroberfläche von zwei neuartigen Vinylen-verknüpften kationischen 2DP-Filmen (**V-C2DP-1** und **V-C2DP-2**) mit orientierten 1D-Kanälen und robusten Gerüsten, die sich als wünschenswerte anionenselektive Elektrodenbeschichtung für Zink-basierte Dual-Ionen-Batterien (ZDIBs) erweisen. Modellreaktionen und theoretische Berechnungen zeigen, dass es eine höhere Reaktivität und Reversibilität der Knoevenagel-Reaktion zwischen 1,1′-Bis(4-formylphenyl)-[4,4′-bipyridin]-1,1′-diiumchlorid (**1**) und Phenylacetonitril (**2**) sowie 1,1′-Bis(4-(cyanomethyl)phenyl)-[4,4′-bipyridin]-1,1′-diiumchlorid (**4**) und Benzaldehyd (**5**) an der Wasseroberfläche gibt im Vergleich zur Reaktion in wässriger Phase. Basierend auf diesen Erkenntnissen haben wir erfolgreich **V-C2DP-1** und **V-C2DP-2** mit einer großen lateralen Größe (~28 cm^2), variabler Dicke (~2–52 nm) und hoher chemischer Stabilität durch die zweidimensionale Polymerisation von **1** und 2,2′,2″-(Benzol-1,3,5-triyl)triacetonitril (**7**), **4** und Benzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**8**) synthetisiert. Unter Verwendung von abbildungskorrigierter hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie (AC-HRTEM) und Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS) identifizieren wir die vollständig kristalline und flächen-orentierte Natur von **V-C2DP-1**, wobei diese hexagonale Struktur in-plane Gitterparametern von $a = b \approx 43{,}3$ Å besitzt. **V-C2DP-1** zeigt aufgrund seiner klar definierten kationischen Einheiten, orientierten 1D-Kanälen und stabilen Gerüstes eine überlegene Selektivität für das Bis(trifluormethansufonyl)imid-Anion ($TFSI^-$) was zur Förderung der Betriebsspannung, Interkalationsstufe und der Reversibilität der Graphitkathode in Hochspannungs-ZDIBs führt. Die resultierende ZDIB zeigt eine signifikant verbesserte spezifische Kapazität (von ~83 auf 124 $mAh\,g^{-1}$) und eine langfristige Zykluslebensdauer (95 % Kapazitätserhaltung über 1000 Zyklen).

Diese Ergebnisse ermöglichen die Entwicklung neuartiger V-2DP-Filme mit orientierten 1D-Kanälen und stabilen Gerüsten, die eine vielversprechende Plattform für die Weiterentwicklung von Membranen in Batterien der nächsten Generation bieten.

Ergebnisse und Diskussion

Knoevenagel Kondensation an der Wasseroberfläche. Um die durchführbarkeit der Knoevennagel Kondensation an der Wasseroberfläche zu berwerten, haben wir Modelreaktionen mit hilfe der Surfaktant Monolagen unterstützten Grenzflächen Synthese (SMAIS) (Abbildung 1a, 1b und Schema S3) und mit zwei verschiedenen Sets von Verbindungen, 1,1′-Bis(4-((Z)-2-cyano-2-phenylvinyl)phenyl)-[4,4′-bipyridine]-1,1′-diium (**3**) (**Model-I**, Schema S1, Abbildung S1–4, Zusätzliche Informationen) und 1,1′-Bis(4-((Z)-1-cyano-2-phenylvinyl)phenyl)-[4,4′-bipyridine]-1,1′-diium (**6**) (**Model-II**, Schema S2, Abbildung S5 und S6, Zusätzl-iche Informationen) durchgeführt. Für die Modellreaktionen folgten wir einem dreistufigen Prozess, wie in Abbildung 1a dargestellt. Im ersten Schritt wurde eine Monolage aus Natriumoleylsulfat (SOS) an der Wasseroberfläche in einer Kristallisierschale (Durchmesser 6 cm) gebildet. In Schritt II, wurde 1 ml wässirge Cäsiumcarbonat Lösung (Cs_2CO_3, 15,3 μmol) zu der wässrigen Phase von **1** (6,9 μmol) zugegeben. Die Zunahme desOberflächendrucks und die UV/Vis-Absorptionsintensität deuten auf die erleichterte Adsorption von **1** unter der SOS-Monolage hin, was auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Pyridiniumgruppen und den anionischen Kopfgruppen von SOS zu-rückzuführen ist (Abbildung S7 und S8). Nach 2 Stunden wurde 1 ml der wässirgen Lösung von **2** (13,8 μmol) in die wässrige Phase injeziert und das System wurde für 1 Tag bei 50 °C unter Umgebungsbedingungen gehalten (Schritt III). Die zeitabhängige UV/Vis-Absorption des Produkts auf der Wasseroberfläche verschiebt sich von 300 auf 388 nm, was darauf hinweist, dass **2** zu dem adsorbierten **1** diffundierte und dann die Knoevenagel-Kondensation initiierte (Abbildung S9). Als Ergebniss bildete sich ein

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

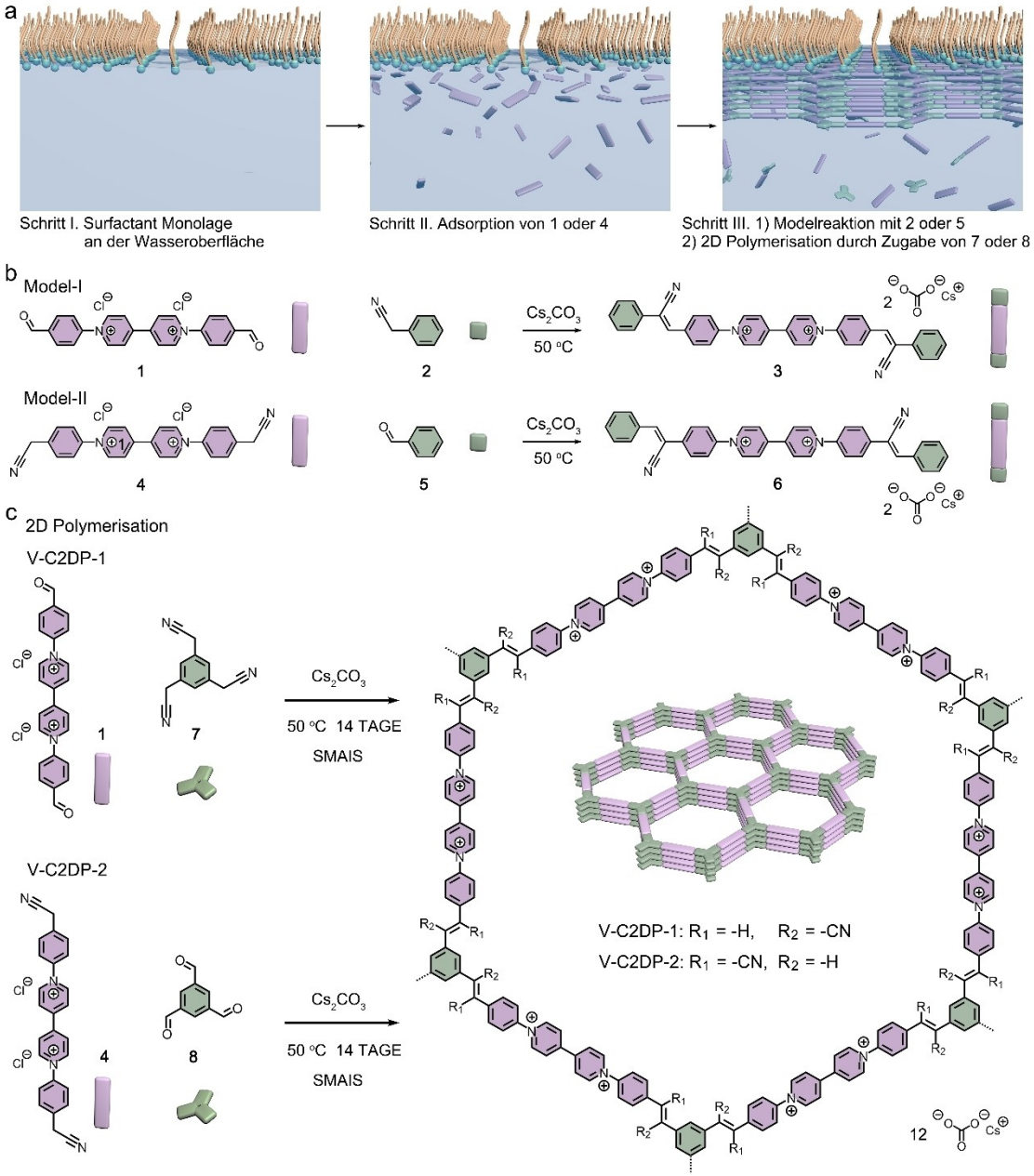


Abbildung 1. a) Schematishce Illustration der synthetischen Abfolge durch die SMAIS Methode.[3a,13] b) Modelreaktion der Synthese von **3** und **6**. c) Das Reaktionsschema zeigt die Reaktion von **1** mit **7**, und **4** mit **8** um **V-C2DP-1** und **V-C2DP-2** herzustellen.

makroskopischer gelber Film auf der Wasseroberfläche. Das identische Syntheseverfahren wurde auch für **Modell-II** durchgeführt, wobei ebenfalls ein gelber Film erhalten wurde.

Der Reaktionsweg von **Modell-I** wird schematisch im Ergänzungsschema 4 dargestellt. Um die Reaktivität der Knoevenagel-Kondensationen zu bewerten, verwendeten wir Matrix-unterstützte Laserdesorptions/Ionisierung von Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF MS), um die resultierenden Produkte an der Wasseroberfläche und der wässrigen Lösung zu analysieren. Nach einem Reaktionstag zeigt das MS-Spektrum des Produkts in der wässrigen Lösung (Abbildung 2a, unten) deutliche Peaks bei $m/z = 366{,}1342$, $m/z = 465{,}1888$, $m/z = 483{,}2019$, $m/z = 582{,}2403$ und $m/z = 564{,}2284$, welche dem unreagierten Edukt **1**, dem Zwischeprodukt **1a–c**, und dem Endprodukt **3** entsprechen.Im Vergleich dazu, wurde für das Produkt auf der Wasseroberfläche nur ein Peak des Endproduktes **3** bei $m/z = 564{,}2298$ nachgewiesen (Abbildung 2a, oben), was auf eine deutlich höhere Umwandlungsrate von **3** an der Wasseroberfläche im Gegensatz zur wässrigen Lösung hindeutet. Zusätzlich wurde das MALDI-TOF-MS Spektrum von dem Mdell-II Produkt gemessen, um die Universalität der Knoevenagel-Kondensation an der Wasseroberfläche zu überprüfen (Abbildung 2b). In diesem Fall bleibt ein großer Teil von **4** unreagiert in der wässrigen Lösung zurück, während an der Wasseroberfläche die Reaktion vollständig stattfindet.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

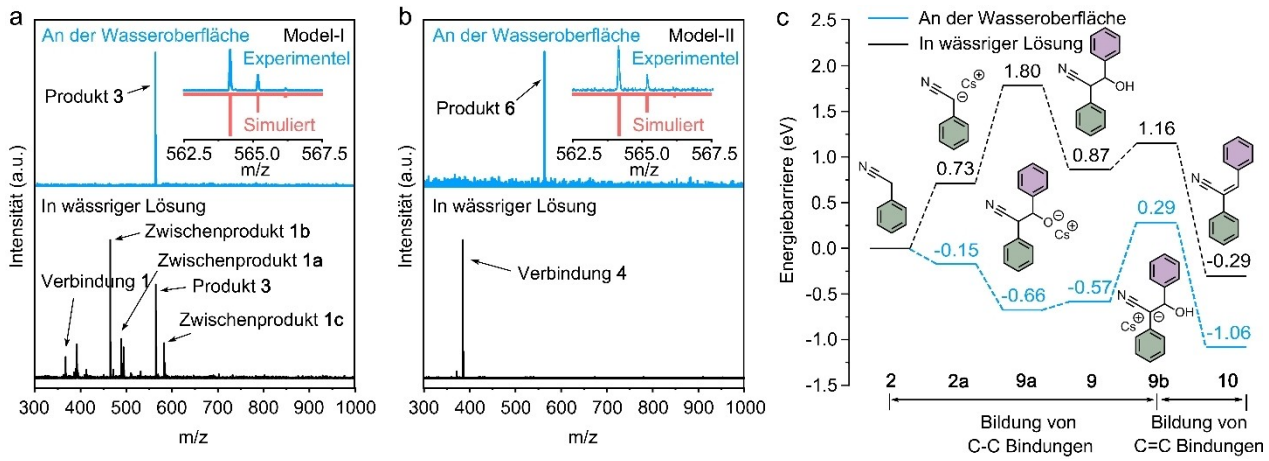


Abbildung 2. MALDI-TOF MS Analyse von a) **Model-I** und b) **Model-II** Reaktionen an der Wasseroberfläche (cyan) und in der wässrigen Lösung (black). c) Berechnete Energieprofile für die Knoevenagel-Reaktion. Die Energien beziehen sich auf **2**.

Um tiefere Einblicke in die gesteigerte Reaktivität der Knoevenagel-Kondensation an der Wasseroberfläche zu gewinnen, führten wir Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen durch, zur Bestimmung der Energie der Reaktionsenergiebarrieren an der Wasseroberfläche und in der wässrigen Lösung (Abbildung 2c und S10). Insbesondere, zeigte die Synthese an der Wasseroberfläche im Vergleich zu der in wässriger Lösung niedrigere Energiebarrieren für die Zwischenprodukte **2a** (−0,15 vs. 0,73 eV), **9a** (−0,66 vs. 1,80 eV), **9** (−0,57 vs. 0,87 eV), **9b** (0,29 vs. 1,16 eV), und der Verbidnung **10** (−1,06 vs. −0,29 eV). Dieses Ergebnis unterstreicht die signifikante Auswirkung der 2D-Beschränkung, die durch die Luft/Wasser-Grenzfläche vorgegeben wird, welche effektiv die Bewegung der Moleküle außerhalb der Ebene ein schränkt und die sterische Hinderung reduziert. Besonders bemerkenswert ist die eindeutige Reduktion der sterischen Hinderung, was sich deutlich auf den nukleophilen Angriff von **2a** auf **5** auswirkt (Abbildung S11 und S12). Dies wiederum erhöht sichtbar die Reaktivität der Knoevenagel-Reaktion. Darüber hinaus bietet die energetische Position von **9a** an der Wasseroberfläche Möglichkeiten zur C–C–Bindungsspaltung von **9** zu **2** (Aktivierungsenergie $\triangle G = 0{,}57$ eV) in der Rückreaktion im Vergleich zu der in wässriger Lösung ($\triangle G = 0{,}93$ eV), was auf eine höhere Reversibilität der Kondensation an der Wasseroberfläche vor der Bildung der C=C (d. h. Vinylene)-Bindung hinweist.[19a]

Morphologische and Structurelle Charakterisierung von V-C2DPs. Aufbauend auf den experimentellen und theoretischen Ergebnissen der Modellreaktionen, führten wir zusätzlich die identische Synthese von **V-C2DP-1** an der Wasseroberfläche über die 2D-Polykondensation vom Typ ($A_2 + B_3$) zwischen **1** und 2,2′,2″-(Benzol-1,3,5-triyl)triacetonitril (**7**) durch, wobei gelbe Filme entstanden (Abbildung 1c und S13) sind. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit attenuierter Totalreflexion (ATR-FTIR) zeigt das Auftreten von C=C-Streckungen (~1668 cm^{-1}) und R_2C=CHR-Schwingungen (~834 cm^{-1}) sowie das Verschwinden der C=O (~1741 cm^{-1}) und der -CH_2-Streckungsschwingung (~2938 cm^{-1}), was auf die vollständige Um-wandlung der Aldehydgruppe in **1** in die Vinylengruppe in **V-C2DP-1** hinweist (Abbildung S14). Die quantitative Analyse des Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) Übersichtsscans und dessen Tiefenprofilierung zeigen ein Verhältnis von C, N, O und Cs zu 74,9, 7,8, 13,2 bzw. 4,1 Atom% an, was mit der theoretischen Zusammensetzung von **V-C2DP-1** übereinstimmt (C:N:O:Cs-Verhältnis von 17:2:3:1) (Abbildung S15 und S16). Die kurvenangepassten Peaks bei 285,6 eV (in den XPS C 1s-Spektren), 400,6 eV und 402,6 eV (in den XPS N 1s-Spektren) entsprechen C–O (in $CsCO_3^-$), C≡N und N^+ (in **V-C2DP-1**) (Abbildung S17 und S18) und liefern weitere Hinweise auf die erfolgreiche Synthese des **V-C2DP-1** Films mit $CsCO_3^-$ als Gegenanion.

Die homogene Morphologie des V-C2DP-1 Films wurde durch optische Mikroskopie (OM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) veranschaulicht (Abbildung S19). In den REM-bildern kann der **V-C2DP-1** Film beobachtet werden, wie er frei über den quadratischen Löchern des Kupfergitters mit einer Größe von 30×30 μm^2 schwebt (Abb. 3a), was seine hohe mechanische Strapazierfähigkeit des Filmes zeigt. Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) zeigt glatte Oberflächen für die dünnen **V-C2DP-1** Filme mit einer Dicke von ~52 nm und einer mittleren quadratischen Wurzel (RMS) Rauheit von 0,19 nm in einem Bereich von 10×10 μm^2 (Abbildung 3b). Zu beachten ist, dass die Dicke des erhaltenen **V-C2DP-1** Films durch Änderung der Reaktionszeit von 1 bis 14 Tagen von ~2 bis ~52 nm eingestellt werde kann (Abbildung S20 and S21).

Um die kristalline Struktur von **V-C2DP-1** zu charakterisieren, führten wir bereichsselektive Elektronenbeugung (SAED) und AC-HRTEM-Messungen an den erhaltenen Filmen durch. Wie in Abbildung 3c gezeigt, weißt das Beugungsbild (unten links) von **V-C2DP-1** einen deutlichen Beugungsring auf, mit den nahsten Reflexen bei 0,45 nm^{-1} (d-Abstand von ~22 Å), was auf eine polykristalline Struktur hinweist. Das AC-HRTEM-Bild zeigt die homogene, vollständig kristalline Struktur mit einem gut geordneten hexagonalen Gitter und einem Parameter von $a = b \approx 44$ Å, was mit dem simulierten TEM-Bild des ABC-gestapelten **V-C2DP-1**,

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

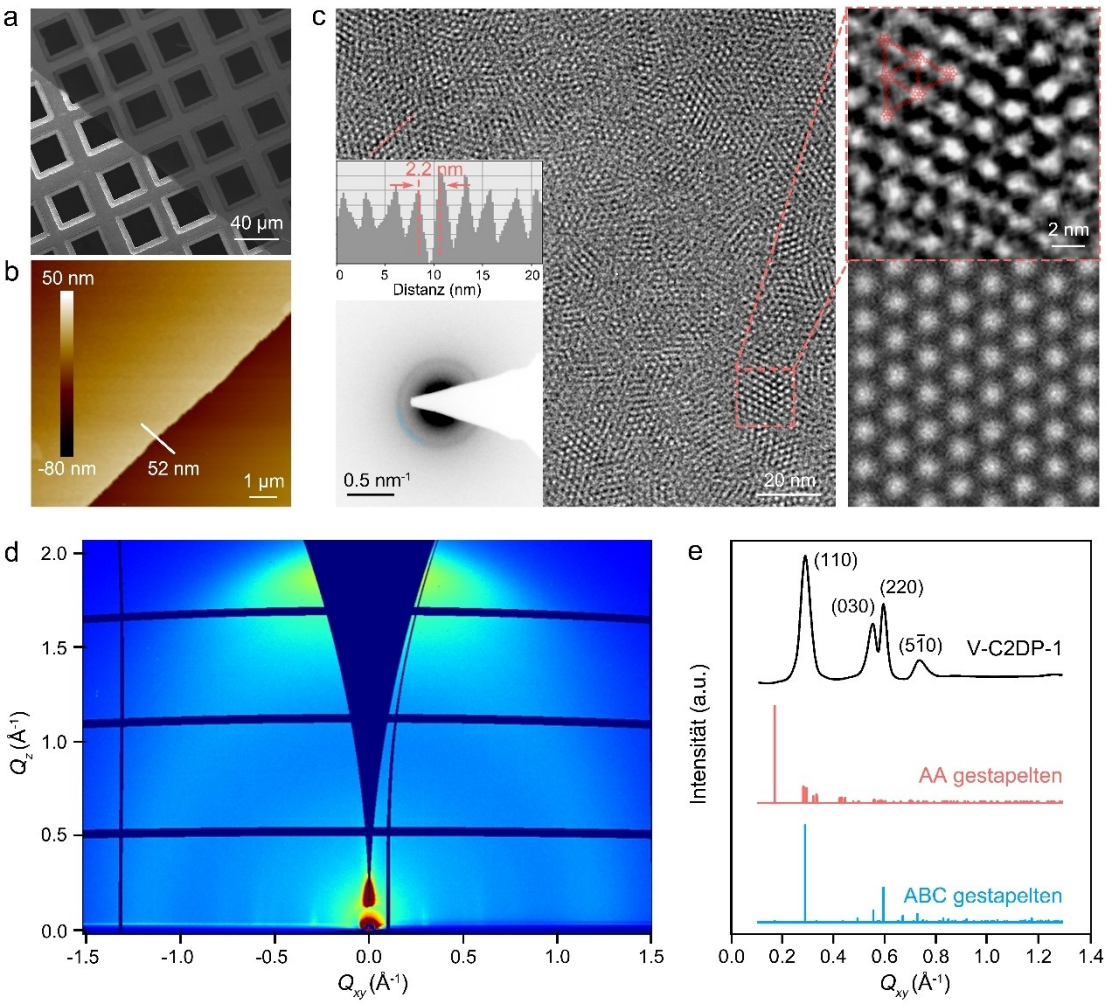


Abbildung 3. a) SEM Bild von **V-C2DP-1** auf einem Kupfernetz mit einer Lochgröße von ~900 µm^2. b) AFM Bild von **V-C2DP-1** auf einem SiO_2/Si Substrat. Die Dicke des Filmes ist entlang der weißen Linie makiert. c) AC-HRTEM Bild von **V-C2DP-1**. Ausschnitt des Intensitäsprofiles entlang der roten Linie, und darunter das SAED Muster. Oben rechts ist das vergrößerte und unten links das simulierte AC-HRTEM Bild von **V-C2DP-1** zusehen, wobei dir Struktur darüber geleht wurde. d) GIWAXS Spektrum von **V-C2DP-1** Film. e) Experimentelle und berechnete in der Ebene (nahe $Q_z = 0$, Q stellt den Streuvektor da) Projektion.

das durch die DFT-Methode abgeleitet wurde, übereinstimmt (unten). Desweiteren wurde der Kristallisationsmechanismus von **V-C2DP-1** überwacht, um die entscheidende Rolle der surfaktantunterstützten Wasseroberfläche während der Synthese zu demonstrieren (Abbildung S22 und S23). Um die relative Lagenorientierung und Schichtstruktur des **V-C2DP-1** Films im makroskopischen Maßstab zu verifizieren, führten wir zusätzliche GIWAXS-Messungen durch. Wie in Abbildung 3d gezeigt, haben wir einen intensiven Bogen bei $Q_z = 1{,}85$ Å^{-1} entlang der y-Achse beobachtet, was auf eine bevorzugte Flächen-orientierung von **V-C2DP-1** mit einem Schichtabstand von 3,4 Å hinweist. Die Reflexionspeaks bei $Q_{xy} = 0{,}29$ Å^{-1}, 0,52 Å^{-1}, 0,59 Å^{-1} und 0,79 Å^{-1}, die entlang der x-Achse beobachtet werden, entsprechen den (110), (030), (220) und (510)-Ebenen von **V-C2DP-1**. Die in dem GIWAXS-Spektrum aufgelöste Intensitätsverteilung in der Ebene zeigt die hexagonale Gitterstruktur mit $a = b = 43{,}3$ Å, $\gamma = 120°$, was mit einer Struktur übereinstimmt die ABC gestapelt ist (Abbildunge und S24).

Darüber hinaus erweiterten wir den Anwendungsbereich der Reaktion, um die Synthese von **V-C2DP-2** durch die Verknüpfung von **4** und **8** unter identischen Synthesebedingungen durchzuführen (Abbildung S25). Nach 14 Reaktionstagen erhielten wir einen **V-C2DP-2** Film mit einer Dicke von 26 nm und einer RMS-Rauheit von 0,22 nm in einem Bereich von 10×10 µm^2 (Abbildung S26). Die chemische Struktur von **V-C2DP-2** wurde durch die Analyse von ATR-FTIR- und XPS-Spektren bestätigt (Abbildung S27–29). Darüber hinaus zeigt die GIWAXS-Messung die polykristalline Natur von **V-C2DP-2** mit dem ABC-gestapelten hexagonalen Gitter ($a = b = 46{,}8$ Å, $\gamma = 120°$), was der simulierten Kristallstruktur entspricht (Abbildung S30 und S31). Diese Beobachtung unterstreicht die Vielseitigkeit der Knoevenagel-Reaktion bei der Synthese von dünnen V-C2DP Filmen an der Wasseroberfläche.

Grenzflächenbeschichtung von Graphitkathoden in ZDIBs. ZDIBs als vielversprechende Kandidaten für skalierbare Energiespeicher bekommen zunehmend Aufmerksam-

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

keit.[21] Nichtwässrige Elektrolyte in wiederaufladbaren ZDIBs bieten die Möglichkeit, die Betriebsspannung und Energiedichte weiter zu erhöhen. Allerdings zeigen frühere Studien zu Carbonat-basierten Elektrolyten, dass diese schwerwiegende Probleme durch die Elektrolyt-oxidation haben,[22] was die Auswahl spannungsbeständiger Kathodenmaterialien für nichtwässrige ZDIBs eingeschränkt. Im Vergleich zu **V-C2DP-2**, zeigt der **V-C2DP-1** Film eine höhere Kristallinität und eine flächen-orientierte Strukture, was einen effizienten Ionentransport über vergleichweise kürzere Distanz ermöglicht. Die kationischen Funktionalitäten (i.e., Viologen-Reste) verleihen dem **V-C2DP-1** Film ein hohes Zeta potential von 66.8 mV bei pH ~7 (Abbildung S32), was eine herausragende Selektivität und Leitfähigkeit für den Anionentransports erwarten lässt.[23] Zudem verleiht die stabile Vinylen-verkettung dem **V-C2DP-1** eine hervorragende chemische Stabilität, selbst in stark saurem oder alkalischem Millieu, oder in organischen Lösungsmitteln (Abbildung S33–S35, Tebelle S1),[24] was sie als vielversprechende Schutzbeschichtung für spannungsbeständige ZDIBs qualifiziert. Um den Einfluss des **V-C2DP-1** Films auf der Oberfläche einer Graphitkathode (**G/V-C2DP-1**) zu untersuchen wurden ZDIBs mit Zinkfolie als Anode, und jeweils Graphit, oder **G/V-C2DP-1** als Kathode und 2 molarem $Zn(TFSI)_2$ gelöst in in Dimethylcarbonat (DMC) als Elektrolyt verwendet (Abbildung 4a). **V-C2DP-1** wurde hierzu als homogene Beschichtung eng an der Oberfläche der Graphitkathode befestigt (Abbildung 4b). Zyklische Voltammetrie (CV) von jeweils Graphit (Abbildung 4c) und **G/V-C2DP-1** (Abbildung 4d) zeigen mehrere Redox-Signalpaare im Spannungsbereich von 0,50 bis 2,85 V (gegen Zn), welche den verschiedenen $TFSI^-$-Interkalations-/Deinterkalationsschritten in Graphit zugeordent werden können (Abbildung 4c und 4d).[25] Die Graphitkathode weißt inkonsistente Merkmale währrend der ersten Interkalations/De-interkalationszyklen auf, währrend die Signale gemessen für die **G/V-C2DP-1** Kathode unverändert bleiben, was auf eine irreversible oxidation des Elektrolyten hindeutet bei weglassen der passivierenden **V-C2DP-1** Beschichtung.

Des Weiteren wurden die Lade- und Entlade-Profile von jeweils Graphit und **G/V-C2DP-1** bei 100 mAh g^{-1} gemessen indem die Betriebsspannung stetig erhöht wurde (Abbildung S36). Die maximale Betriebsspannung bei der Graphitelektrode musste aufgrund der parasitären Elektrolyt-Zersetzung auf 2,6 V begrenzt werden. Im Gegensatz dazu isoliert die **V-C2DP-1** Beschichtung die Elektrode effizient vor direktem Kontakt mit dem Elektrolyten, was die **G/V-C2DP-1** zu einer signifikant gesteigerten Robustheit gegüber der

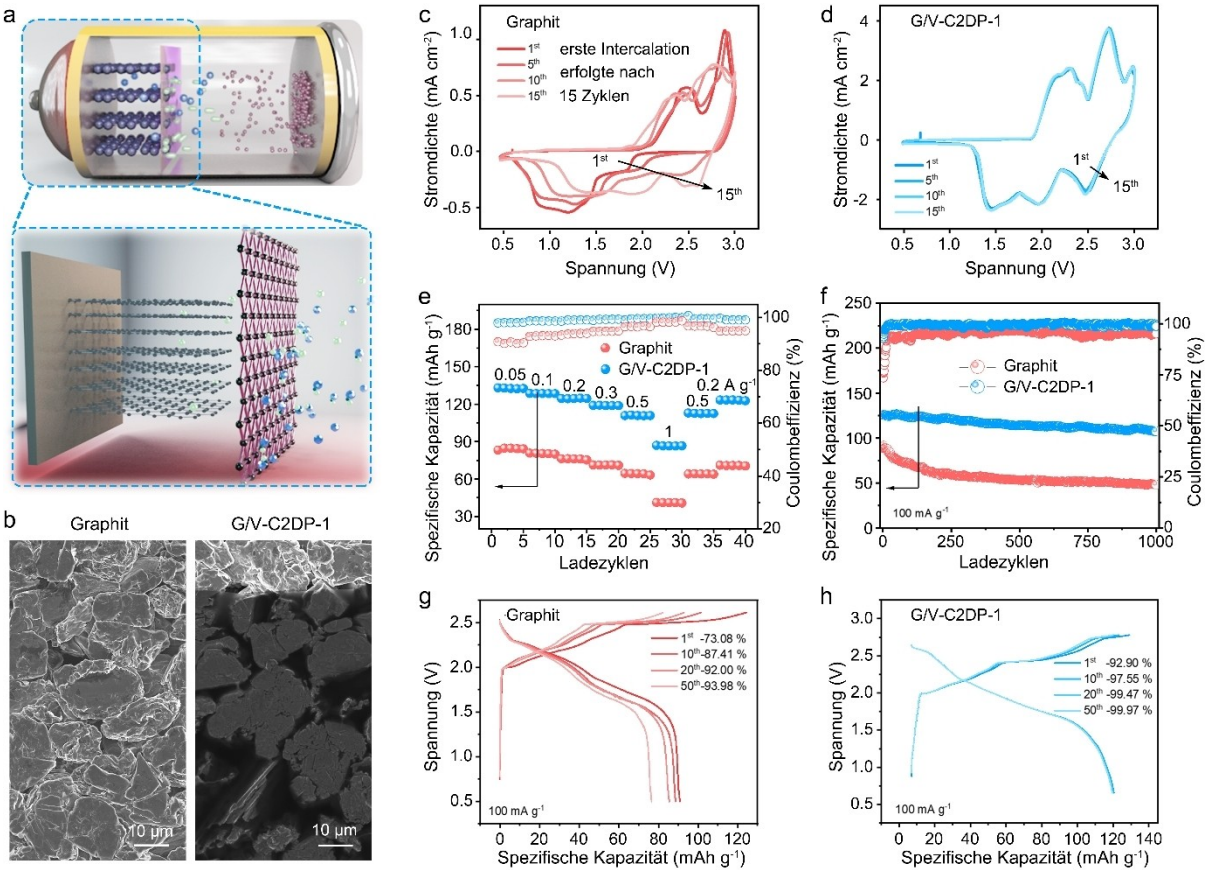


Abbildung 4. a) Schematische Darstellung der Funktion von **V-C2DP-1** also Elektrodenbeschichtung zur Verbesserung der Anionen-Interkalations-Chemie. b) REM Bilder von jeweils einer Graphitkathode und einer **V-C2DP-1** beschichteten Graphitelektrode. CV Messungen von c) Graphit und d) **G/V-C2DP-1** Kathoden bei 1 mV s^{-1}. e) Ladezyklen Langzeitmessungen von Graphit und von **G/V-C2DP-1** bei 100 mA g^{-1}. f) Leistungsfähigkeit von jeweils der Graphit und der **G/V-C2DP-1** Elektrode. GCD Kurven von g) Graphit und h) **G/V-C2DP-1** bei 100 mA g^{-1}.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Elektrolyt-Zersetzung verhilft mit einer maximalen Betriebsspannung von 2,85 V. Wichtiger noch ist, dass die hohe Betriebsspannung von **G/V-C2DP-1** weitere $TFSI^-$-intercalationsschritte ermöglicht,[25] dadurch wird die spezifische Kapazität der **G/V-C2DP-1** Elektrode deutlich erhöht mit 124 $mAh\,g^{-1}$ im Vergleich zur reinen Graphitelektrode (83 $mAh\,g^{-1}$), jeweils gemessen bei 100 $mA\,g^{-1}$ (Abbildung 4e). Folglich erreicht die ZDIB, basierend auf der **G/V-C2DP-1** Kathode eine hohe Energiedichte von of 77 $Wh\,kg^{-1}$, währrend die ZDIB mit der reinen Graphitkathode lediglich eine Energiedichte von 27 $Wh\,kg^{-1}$ erzielt (Abbildung S37). Selbst bei einer hohen Stromstärke von 1 A/g zeigt die **G/V-C2DP-1** Kathode immernoch eine hohe spezifische Kapazität von 96 $mAh\,g^{-1}$, was die Graphitreferenzkathode deutlich übertrifft (43 $mAh\,g^{-1}$).

Als nächstes wurde die langzeit Lade- und Entladestabilität für beide Kathodensysteme, Graphit und **G/V-C2DP-1** bei jeweils einer Stromdichte von 100 $mA\,g^{-1}$ jeweils mit verschiedenen Spannungsfenstern von 0.5–2.6 V und 0.5–2.85 V (Abbildung 4f) gemessen. Nach 1000 Zyklen verringerte sich die spezifische Kapazität von **G/V-C2DP-1** von 124,0 $mAh\,g^{-1}$ auf 117,8 $mAh\,g^{-1}$, was eine hervorragende Kapazitätserhaltung von 95 % darstellt. Nach dem Stabilitätstest bewahrte die **V-C2DP-1**-Beschichtung ihre chemische und kristalline Struktur (Abbildung S38 und S39). Im Gegensatz dazu wurde für Graphit ein schneller Kapazitätsverfall beobachtet, bei dem die spezifische Kapazität nach 250 Zyklen von 83,1 $mAh\,g^{-1}$ auf 54,2 $mAh\,g^{-1}$ abgesunken ist. Um die Unterschiede besser nachvollziehen zu können sind die Lade- und Entladeprofile nach dem ersten, zehnten, zwanzigsten und fünfzigsten Zyklus für jeweils Graphit (Abbildung 4g), und **G/V-C2DP-1** (Abbildung 4h) gezeigt. Es sei bemerkt, dass **G/V-C2DP-1** eine hohe anfängliche Coulomb-Effizienz von 92.9 % aufweißt trotz des höher eingestellten Betriebsspannungsfensters. Dahingegen ist die anfängliche Coulomb-Effizienz der reinen Gr-phitelektrode bei lediglich 73.1 %. Für **G/V-C2DP-1** wird die höchste Coulomb-Effizienz (99.97) nach dem 50. Ladezyklus erreicht, was eine überragende Reversibilität der Interkalation hinweißt. Im Vergleich dazu erreicht die Refernzgraphitelektrode lediglich eine Coulomb-Effizienz von 94 % nach Abschluss des fünfzigsten Ladezykluses. Die gezeigten Ergebnisse präsentieren einen entscheidenden Beitrag der **V-C2DP-1** Beschichtung zur Verbesserung der Reversibilität und Haltbarkeit der Graphitkathode. Um die zugrunde liegende Rolle von **V-C2DP-1** in ZDIB zu verdeutlichen, wurde der ionenselektive Transport durch Messung der Transferszahl und molekulardynamische (MD) Berechnungen untersucht. Gemäß der Erwartung zeigt das elektrostatische Potential (ESP) für die Oberflächenkalkulation positiv geladene dreieckige Kanäle für das **V-C2DP-1**, welche zu dem anionenselektiven Transport des Elektrolyten beitragen (Abbildung 5a). Die Energiebarriere der solvatisierten Zn^{2+} und $TFSI^-$-Ionen im außerplanaren Diffusionspfad von **V-C2DP-1** in DMC wurde berechnet, um die Transportfähigkeit der Ionen durch die 1D-Kanäle zu beurteilen. Trotz der kleineren Größe des Zn^{2+} Ions ist die Diffusionsbarriere (mit 187 $kJ\,mol^{-1}$) höher als die des $TFSI^-$-Ions (-55 $kJ\,mol^{-1}$), was auf die geringere Transportfähigkeit der Zn^{2+} Ionen in den Kanälen hinweißt. Dies wird auf die elektrostatischen Abstoßung zurückgeführt (Abbildung 5b). Zur Validierung wurde zusätzlich die Transferszahl (t−) für $TFSI^-$ durch PP/**V-C2DP-1** unter Verwendung der Bruce-Vincent-Gleichungen berechnet. Der PP/**V-C2DP-1** Film zeigt eine deutlich höhere t_ (0.85) auf als die Referenzprobe (PP, 0.44), was die überlegene Selektivität für $TFSI^-$ Ionen des **V-C2DP-1**-Films de-monstriert (Abbildung 5c). Zusätzlich wurden MD-Simulationen durchgeführt, um den Prozess zu visualisieren (Video S1 und S2). Der MD-Aufnahme nach 500 ns zeigt den direkten Kontakt und die Interkalation zwischen der Graphitelektrode und den solvatisierten Zn^{2+} als auch der $TFSI^-$-Ionen, was zu einer irreversiblen strukturellen Verzerrung des Graphits führt und die Bildung einer dichten Elektrolyt-Zersetzungsschicht auf der Elektrode zur Folge hat (Abbildung 5d und 5e). Die Elektrolyt-Zersetzung führt zu einem Anstieg der Impedanz der Graphitkathode, was durch die elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) nachgewiesen werden kann (Abbildung S40). Die zugehörigen Nyquist Darstellungen der Daten wurden entsprechend des Ersatzschaltbilds ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle S2 dargestellt. Nach 5 Lade-/Entladezyklen erhöht sich der interphasischer Widerstand (R_{CEI}) und der Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) von Graphit von 3.4 Ω bzw. 48.3 Ω auf 23.5 Ω bzw. 72.3 Ω. Im Gegensatz dazu erhöhte sich R_{CEI} der **G/V-C2DP-1** Elektrode nach 5 Lade-/Entladezyklen von 7.7 Ω auf 10.3 Ω. Im Vergleich zeigt die **G/V-C2DP-1** Elektrode vor den Ladezyklen einen höheren R_{ct} (68.6 Ω) als die Graphitelektrode, was auf die zu aktivierende $TFSI^-$-Benetzbarkeit des **V-C2DP-1** Films zurückzuführen ist. Die **V-C2DP-1** Beschichtung blockiert effizient die Interkalation von solvatisierten Zn^{2+} Ionen und ermöglicht gleichzeitig einen effizienten Transport von $TFSI^-$ Ionen, was die Graphitelektrode stabilisiert (Abbildung S41). Gleichzeitig wird R_{ct} des **G/V-C2DP-1** nach einer Aktivierung von fünf Zyklen auf 53.2 Ω verringert, was annähernd dem R_{ct} der unbeschichteten Graphitelektrode entspricht. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Beschichtung der Elektrode mit **V-C2DP-1** effizient die Bildung einer Elektrolyt-Zersetzungsschicht verhindert, was eine signifikante Verbesserung der Ladungsspeicherkapazität und der Lebensdauer der Graphitkathode zur Folge hat.

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir die Synthese neuartiger kationischer V-2DP Filme an der Wasseroberfläche demonstriert, bassierend auf der höheren Reaktivität und Reversibilität der Knövennagel Reaktion verglichen zur Synthese in der wässrigen Lösung, dies wurde durch die Modelreaktion und der Modellierungsanalyse nachgewisen. Zwei Kristalline **V-C2DP-1** und **V-C2DP-2** Filme, gekennzeichnet durch eine große Fläche, einstellbare Dicke und hohe chemische Stabilität konnten synthetisiert werden. Insbesondere besaß **V-C2DP-1** eine vollständig kristalline und in der Ebene -orientierte Struktur mit Gitterparamenter in der Ebene von $a = b \approx 43.3$ Å. Dank seiner klar definierten kationischen Funktionalitäten, orientierten 1D-Kanälen und robuster Struktur zeigte der **V-C2DP-1** Film eine überlegene anionenselektive

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

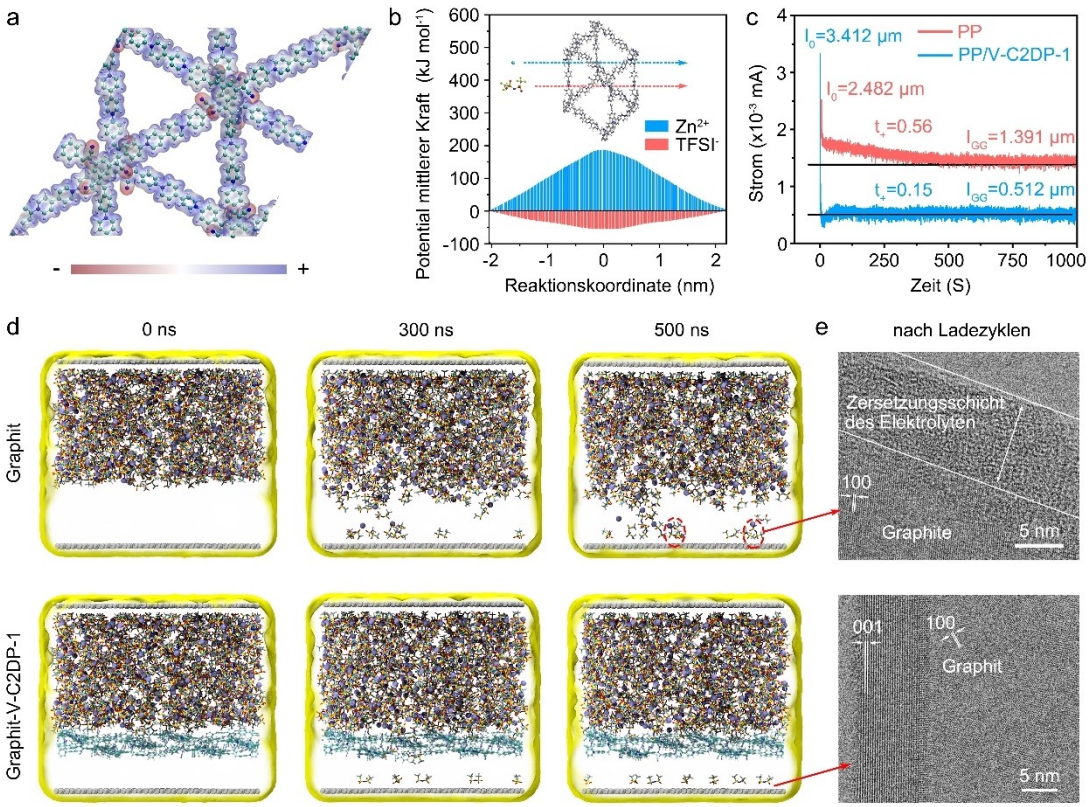


Abbildung 5. a) ESP Grafik von **V-C2DP-1** (Isoflächenwert = 0.01 e Å^{-3}). Die blaue und rote Darstellung zeigt jeweils Elektronendichte und arme Bereiche auf. b) Zn^{2+} und $TFSI^{-}$ Diffusions-Energiebarriere. c) Chronoamperometrie Profile von Polypropylen (PP) (Referenz) und **V-C2DP-1** auf PP (PP/**V-C2DP-1**) in symmatrischen Zn//Zn Swagelok Zellen bei einem Stufenpotential von 10 mV. I_0 und I_{GG} stehen jweils für die Stromstärke zu Beginn und im Gleichgewichtstustand. d) Aufnahmen repräsentativer MD Simulationenvon Graphit und **G/V-C2DP-1** nach jeweils 0, 300 und 500 ns. e) TEM Aufnahmen von Graphit-Korngrenzen jeweils für die Graphit- **G/V-C2DP-1** Elektrode nach 20 GCD Zyklen.

Transportfähigkeit, die zur Förderung der Betriebsspannung, der Interkalationsstufe und der Umkehrbarkeit der Graphitkathode in Hochspannungs-ZDIB beiträgt. Diese Arbeit wirft ein Licht auf die Entwicklung hoch orientierter und hoch stabiler V-2DP-Filme und birgt ein erhebliches Potenzial zur Weiterentwicklung von Energiegeräten der nächsten Generation.

Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch das ERC-Startstipendium (FC2DMOF, Förderkennzeichen 852909), ERC-Startstipendium (BattSkin, Förderkennzeichen 101116722), ERC-Konsolidierungsstipendium (T2DCP), DFG-Projekt (2D-Polyaniline, Nr.426572620), GRK2861 (Nr.491865171), CRC 1415 (Chemie synthetischer zweidimensionaler Materialien, Nr.417590517), sowie durch den Deutschen Forschungsrat und das Dresdner Zentrum für Nanoanalytik. R.D. dankt der Nationalen Naturwissenschaftlichen Stiftung Chinas (22272092) und der Naturwissenschaftlichen Stiftung der Provinz Shandong (ZR2023JQ005). Y.Y. dankt dem China Scholarship Council für die finanzielle Unterstützung. Die Autoren bedanken sich bei dem Dresdner Zentrum für Nanoanalytik an der TUD und bedanken sich bei Dr. D. Pohl und Dr. B. Rellinghaus für die Nutzung der TEM-Einrichtungen. Die Autoren danken dem Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen an der TUD. Wir danken Elettra Sincrotrone Trieste für den Zugang zu ihren Synchrotronstrahlungseinrichtungen und wir danken Dr. Luisa Barba für die Unterstützung bei der Nutzung der Beamline XRD1. Die Forschung, die zu diesem Ergebnis führte, wurde vom Projekt CALIPSOplus im Rahmen der Fördervereinbarung 730872 des EU-Rahmenprogramms für Forschung und Innovation HORIZON 2020 unterstützt. Wir danken DESY (Hamburg, Deutschland), einem Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft HGF, für die Bereitstellung experimenteller Einrichtungen. Teile dieser Forschung wurden an PETRA III durchgeführt und wir möchten Dr. Andrei Chumakov für die Unterstützung bei der Nutzung von P03 danken. Beamtime wurde für den Antrag I-20210746 zugeteilt. Die Autoren möchten Dr. Katherina Haase und Herrn Jonathan Perez für ihre Hilfe bei den GIWAXS-Messungen danken. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Grenzflächen Chemie · Vinylen-verbundene 2DP Filme · Selektiver Iontransport · Elektroden Beschicktung · Zwei-Ionen Batterien

[1] a) C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Science* **2017**, *355*, eaal1585; b) N. Huang, P. Wang, D. Jiang, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068; c) J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 453–465; d) X. Li, P. Yadav, K. P. Loh, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4835–4866; e) C. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, C. Yang, J. Wu, W. Hu, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2102290.

[2] a) Q. Zhang, S. Dong, P. Shao, Y. Zhu, Z. Mu, D. Sheng, T. Zhang, X. Jiang, R. Shao, Z. Ren, J. Xie, X. Feng, B. Wang, *Science* **2022**, *378*, 181–186; b) F. Yang, S. Cheng, X. Zhang, X. Ren, R. Li, H. Dong, W. Hu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1702415; c) S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, C. J. Chang, *Science* **2015**, *349*, 1208–1213; d) N. Keller, T. Bein, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 1813–1845.

[3] a) K. Liu, H. Qi, R. Dong, R. Shivhare, M. Addicoat, T. Zhang, H. Sahabudeen, T. Heine, S. Mannsfeld, U. Kaiser, Z. Zheng, X. Feng, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 994–1000; b) H. Qi, H. Sahabudeen, B. Liang, M. Položij, M. A. Addicoat, T. E. Gorelik, M. Hambsch, M. Mundszinger, S. Park, B. V. Lotsch, S. C. B. Mannsfeld, Z. Zheng, R. Dong, T. Heine, X. Feng, U. Kaiser, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabb5976.

[4] a) C. Jiang, M. Tang, S. Zhu, J. Zhang, Y. Wu, Y. Chen, C. Xia, C. Wang, W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16072–16076; b) C. Yang, K. Jiang, Q. Zheng, X. Li, H. Mao, W. Zhong, C. Chen, B. Sun, H. Zheng, X. Zhuang, J. A. Reimer, Y. Liu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17701–17707.

[5] A. a. Knebel, J. Caro, *Nat. Nanotechnol.* **2022**, *17*, 911–923.

[6] Y. Li, Q. Wu, X. Guo, M. Zhang, B. Chen, G. Wei, X. Li, X. Li, S. Li, L. Ma, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 599.

[7] K. Dey, M. Pal, K. C. Rout, S. Kunjattu, H. A. Das, R. Mukherjee, U. K. Kharul, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13083–13091.

[8] a) H. Fan, M. Peng, I. Strauss, A. Mundstock, H. Meng, J. Caro, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 38; b) S. Wang, L. Yang, G. He, B. Shi, Y. Li, H. Wu, R. Zhang, S. Nunes, Z. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1071–1089.

[9] a) L. Ascherl, E. W. Evans, M. Hennemann, D. Di Nuzzo, A. G. Hufnagel, M. Beetz, R. H. Friend, T. Clark, T. Bein, F. Auras, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3802; b) A. M. Evans, A. Giri, V. K. Sangwan, S. Xun, M. Bartnof, C. G. Torres-Castanedo, H. B. Balch, M. S. Rahn, N. P. Bradshaw, E. Vitaku, D. W. Burke, H. Li, M. J. Bedzyk, F. Wang, J.-L. Brédas, J. A. Malen, A. J. H. McGaughey, M. C. Hersam, W. R. Dichtel, P. E. Hopkins, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1142–1148; c) H. Sahabudeen, H. Qi, B. A. Glatz, D. Tranca, R. Dong, Y. Hou, T. Zhang, C. Kuttner, T. Lehnert, G. Seifert, U. Kaiser, A. Fery, Z. Zheng, X. Feng, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13461.

[10] F. Haase, B. V. Lotsch, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8469–8500.

[11] B. Zhang, M. Wei, H. Mao, X. Pei, S. A. Alshmimri, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12715–12719.

[12] E. Vitaku, C. N. Gannett, K. L. Carpenter, L. Shen, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *142*, 16–20.

[13] Z. Wang, Z. Zhang, H. Qi, A. Ortega-Guerrero, L. Wang, K. Xu, M. Wang, S. Park, F. Hennersdorf, A. Dianat, A. Croy, H. Komber, G. Cuniberti, J. J. Weigand, U. Kaiser, R. Dong, X. Feng, *Nat. Synth.* **2022**, *1*, 69–76.

[14] E. Jin, J. Li, K. Geng, Q. Jiang, H. Xu, Q. Xu, D. Jiang, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4143.

[15] a) E. Jin, M. Asada, Q. Xu, S. Dalapati, M. A. Addicoat, M. A. Brady, H. Xu, T. Nakamura, T. Heine, Q. Chen, D. Jiang, *Science* **2017**, *357*, 673–676; b) X. Zhuang, W. Zhao, F. Zhang, Y. Cao, F. Liu, S. Bi, X. Feng, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176–4181.

[16] a) A. Acharjya, P. Pachfule, J. Roeser, F. J. Schmitt, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14865–14870; b) Z. Wang, Y. Yang, Z. Zhao, P. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, S. Ma, P. Cheng, Y. Chen, Z. Zhang, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1982.

[17] D. L. Pastoetter, S. Xu, M. Borrelli, M. Addicoat, B. P. Biswal, S. Paasch, A. Dianat, H. Thomas, R. Berger, S. Reineke, E. Brunner, G. Cuniberti, M. Richter, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23620–23625.

[18] Y. Liu, S. Fu, D. L. Pastoetter, A. H. Khan, Y. Zhang, A. Dianat, S. Xu, Z. Liao, M. Richter, M. Yu, M. Položij, E. Brunner, G. Cuniberti, T. Heine, M. Bonn, H. I. Wang, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202209762.

[19] a) D. Becker, B. P. Biswal, P. Kaleńczuk, N. Chandrasekhar, L. Giebeler, M. Addicoat, S. Paasch, E. Brunner, K. Leo, A. Dianat, G. Cuniberti, R. Berger, X. Feng, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6562–6568; b) H. Yu, D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11013–11021; c) R. Chen, J. L. Shi, Y. Ma, G. Lin, X. Lang, C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430–6434; d) S. Xu, G. Wang, B. P. Biswal, M. Addicoat, S. Paasch, W. Sheng, X. Zhuang, E. Brunner, T. Heine, R. Berger, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131*, 859–863.

[20] a) S. Bi, C. Yang, W. Zhang, J. Xu, L. Liu, D. Wu, X. Wang, Y. Han, Q. Liang, F. Zhang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2467; b) L. Cao, I.-C. Chen, C. Chen, D. B. Shinde, X. Liu, Z. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, Y. Han, Z. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12400–12409.

[21] L. Wang, M. Peng, J. Chen, X. Tang, L. Li, T. Hu, K. Yuan, Y. Chen, *ACS Nano* **2022**, *16*, 2877–2888.

[22] a) E. Krämer, T. Schedlbauer, B. Hoffmann, L. Terborg, S. Nowak, H. J. Gores, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *160*, A356; b) A. Heckmann, M. Krott, B. Streipert, S. Uhlenbruck, M. Winter, T. Placke, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 156–163.

[23] a) D. Sabaghi, Z. Wang, P. Bhauriyal, Q. Lu, A. Morag, D. Mikhailovia, P. Hashemi, D. Li, C. Neumann, Z. Liao, A. M. Dominic, A. S. Nia, R. Dong, E. Zschech, A. Turchanin, T. Heine, M. Yu, X. Feng, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 760; b) Z. Huang, M. Fang, B. Tu, J. Yang, Z. Yan, H. G. Alemayehu, Z. Tang, L. Li, *ACS Nano* **2022**, *16*, 17149–17156; c) M. Wang, P. Zhang, X. Liang, J. Zhao, Y. Liu, Y. Cao, H. Wang, Y. Chen, Z. Zhang, F. Pan, Z. Zhang, Z. Jiang, *Nat. Sustain.* **2022**, *5*, 518–526.

[24] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.

[25] G. Wang, M. Zhu, G. Chen, Z. Qu, B. Kohn, U. Scheler, X. Chu, Y. Fu, O. G. Schmidt, X. Feng, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201957.

Manuskript erhalten: 27. Oktober 2023
Akzeptierte Fassung online: 29. Februar 2024
Endgültige Fassung online: ■. ■■■

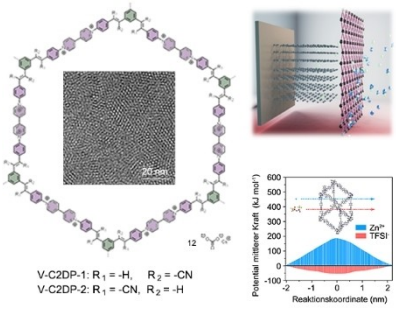
© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Forschungsartikel

Polymerchemie

Y. Yang, D. Sabaghi, C. Liu, A. Dianat, D. Mücke, H. Qi, Y. Liu, M. Hambsch, Z.-K. Xu, M. Yu,* G. Cuniberti, S. C. B. Mannsfeld, U. Kaiser, R. Dong,* Z. Wang,* X. Feng* **e202316299**

Synthese an der Wasseroberfläche von Vinylen-Verbundenen Kationischen Zwei-Dimensionalen Polymerfilmen als Beschichtung für Anion-Selektive Elektroden



Zwei vinylene verbrückte kationische 2DPs (V-C2DPs), welche an der Wasseroberfläche durch die Knoevenagel Reaktion hergestellt wurden, präsentieren sich als völlig kristalline und die dünnen Filme besitzen eine hohe Orientierung. Die erhaltenen V-C2DPs besitzen definierte kationische Einheiten und 1D Tunnel, welche den anionselektiven Transport fördern. Die Integration von V-C2DPs als Graphit-Kathodenbeschichtungen in zinkbasierten Dual-Ionen-Batterien (ZDIBs) ermöglicht eine Verbesserung ihrer spezifischen Kapazität und Zyklenlebensdauer.

SPACE RESERVED FOR IMAGE AND LINK

Share your work on social media! *Angewandte Chemie* has added Twitter as a means to promote your article. Twitter is an online microblogging service that enables its users to send and read short messages and media, known as tweets. Please check the pre-written tweet in the galley proofs for accuracy. If you, your team, or institution have a Twitter account, please include its handle @username. Please use hashtags only for the most important keywords, such as #catalysis, #nanoparticles, or #proteindesign. The ToC picture and a link to your article will be added automatically, so the **tweet text must not exceed 250 characters**. This tweet will be posted on the journal's Twitter account (follow us @angew_chem) upon publication of your article in its final (possibly unpaginated) form. We recommend you to re-tweet it to alert more researchers about your publication, or to point it out to your institution's social media team.

Please check that the ORCID identifiers listed below are correct. We encourage all authors to provide an ORCID identifier for each coauthor. ORCID is a registry that provides researchers with a unique digital identifier. Some funding agencies recommend or even require the inclusion of ORCID IDs in all published articles, and authors should consult their funding agency guidelines for details. Registration is easy and free; for further information, see http://orcid.org/.

Ye Yang
Davood Sabaghi
Dr. Chang Liu
Dr. Arezoo Dianat
David Mücke
Dr. Haoyuan Qi
Dr. Yannan Liu
Dr. Mike Hambsch
Prof. Zhi-Kang Xu
Dr. Minghao Yu
Prof. Gianaurelio Cuniberti
Prof. Stefan C. B. Mannsfeld
Prof. Ute Kaiser
Prof. Renhao Dong
Dr. Zhiyong Wang
Prof. Xinliang Feng http://orcid.org/0000-0003-3885-2703

 © 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH