

金属-有机框架材料在超级电容器中的 优势和进展

卢春宇[#], 井源[#], 魏晓飞, 姚世伟, 王智飞, 王姝斌, 戴昉纳

(中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 青岛 266580)

摘要 金属-有机框架(Metal-organic framework, MOF)材料因其出色的比表面积、众多的活性位点、可调的孔径范围和灵活的框架结构,在气体分离、储能和催化等领域发挥着重要的作用。近年来,采用高表面积、永久孔隙以及包含固有的氧化还原活性位点的MOF材料作为超级电容器的电极材料引起了研究者的关注。本文主要从MOF在超级电容器领域的研究出发,着重介绍了其性能和结构对超级电容器电化学性能的影响,阐述了关于MOF性能调控和结构设计的研究进展。首先,MOF的电导率是影响超级电容器能量密度和功率密度的一大关键性能,而其材料的特殊结构又直接影响了电导率。其次,MOF丰富的活性位点和可调的孔径尺寸等特点都为其导电性能的提升创造了条件。此外,MOF的结构稳定性与超级电容器的循环性能密切相关,稳定结构的构建是增强超级电容器循环性能的重要前提。最后,对MOF未来在超级电容器领域中的研究进行了展望,结构的调控仍然是这一领域的重要研究方向。

关键词 金属-有机框架材料; 超级电容器; 电导率; 稳定性; 结构调控

中图分类号 TQ152; O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230450

Advantages and Research Progress of Metal-organic Framework in Supercapacitors

LU Chunyu[#], JING Yuan[#], WEI Xiaofei, YAO Shiwei, WANG Zhifei,
WANG Shubin, DAI Fangna^{*}

(School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China)

Abstract Metal-organic framework(MOF) plays an important role in gas separation, energy storage, catalysis and other fields due to its excellent surface area, numerous active sites, adjustable pore size range and flexible framework structure. In recent years, the use of MOF materials with high surface area, permanent pores and inherent redox active sites as electrode materials for supercapacitors has attracted close attention from researchers. This paper starts with the application research of MOF in the field of supercapacitors, introduces the effects of their properties and structures on the electrochemical properties of supercapacitors emphatically, and elaborates the research progress of MOF property regulation and structure design. First of all, the conductivity of MOF is a key performance that affects the energy density and power density of supercapacitors, and the special structure of the material directly affects the conductivity. Secondly, the abundant active sites and adjustable pore size of MOF create conditions for its

收稿日期: 2023-10-25. 网络首发日期: 2023-12-21.

联系人简介: 戴昉纳, 女, 博士, 教授, 主要从事金属-有机框架材料的制备及性能调控研究. E-mail: fndai@upc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22371296)、山东泰山学者青年专家计划项目(批准号: tsqn202306126)、山东省自然科学基金(批准号: ZR2020KB010)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 22CX07010A)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22371296), the Shandong Taishan Scholar Young Expert Project, China (No. tsqn202306126), the Shandong Natural Science Fund, China(No. ZR2020KB010) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China(No. 22CX07010A).

[#] 共同第一作者.

improvement of electrical conductivity. In addition, the structural stability of MOF is closely related to the cycling performance of supercapacitors. The construction of stable structure is an important prerequisite for enhancing the cycling performance of supercapacitors. Finally, the future research of MOF in the field of supercapacitors is prospected. The structure regulation is still an important research direction in this field.

Keywords Metal-organic framework; Supercapacitor; Electrical conductivity; Stability; Structural regulation

自工业革命以来,化石燃料的使用促进了经济的发展,带来了社会的繁荣,但是燃料的燃烧会不可避免地释放出大量的二氧化碳,而二氧化碳作为主要的温室气体,会进一步加速全球变暖^[1]. 2020年,随着“双碳”目标的提出,使用可再生、环保的能源以及存储设备,建立一个清洁、低碳、安全、高效的能源系统迫在眉睫^[2,3]. 电化学储能技术由于具有能源转换效率高、环境污染低等优点,能够有效缓解能源危机、改善环境污染. 在可持续的能源储存系统中,超级电容器作为一种主要的储能系统,具有高功率密度、长循环寿命和快速充放电率等优势,备受研究者的关注^[4-6]. 具有高比电容(Specific capacitance, SC)和耐久性的电极材料是决定超级电容器电化学性能的关键因素. 另外,高的比表面积(Specific surface area, SSA)、良好的导电性、有序的多孔结构、优异的电催化活性和选择性以及长期的稳定性等因素,对于电化学储能器件的最终存储能力也极其重要^[7-9]. 因此,开发具有理想组成和结构的新功能材料一直是电化学储能技术的首要任务.

金属-有机框架(Metal-organic framework, MOF)材料是由金属离子或离子簇和有机配体通过自组装过程形成的具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[10-12]. MOF具有明确且可调变的晶态结构、超高的比表面积、多变的孔隙以及灵活、可修饰、可剪裁等特性^[13],在气体储存与分离^[14-16]、催化^[17,18]、传感^[19]以及药物运输^[20]等领域显示出了较好的性能. 近年来,采用高表面积、永久孔隙以及包含固有的氧化还原活性位点的MOF材料作为超级电容器的电极材料,引起了研究者的密切关注^[21,22]. 然而,纯MOF在这些领域的实际应用中会受到电导率低、化学稳定性差以及成本高等限制,因此将MOF作为前驱体或自牺牲模板,后续通过煅烧、浸渍等方法得到碳/氮掺杂或非掺杂氧化物、硫化物、碳化物或氮化物等纳米材料,同样成为该领域的研究热点^[23,24]. 与传统的多孔材料相比,MOF及其衍生物具有形貌可控、比表面积和电导率高、结构规则等独特的优势,在超级电容器领域显示出了巨大的潜力^[25-27].

本文从MOF的结构和性能出发,重点关注其在超级电容器领域中的应用研究,从3个方面阐述了MOF的结构和性能对超级电容器电化学性能的影响,强调了目前MOF在超级电容器领域中存在的问题以及未来的发展方向. 首先,导电MOF的构建可以从空间传输和价键传输两方面入手,一方面,通过原子之间的相互作用改变堆叠方式,可以实现带电子在空间上的传递;另一方面,将配体和金属结合在一起,通过改变结构和成键方式从而改变其电子轨道,采取价键传输方式也可以实现其电导率的提高. 其次,稳定性是衡量电容器性能的关键一环,而其循环性能与MOF的稳定性密不可分. 第三,充分利用MOF活性位点多、比表面积大、结构有序和孔径可调等独特优势,将大大提高MOF在电学器件的应用(图1)^[28-36]. 总

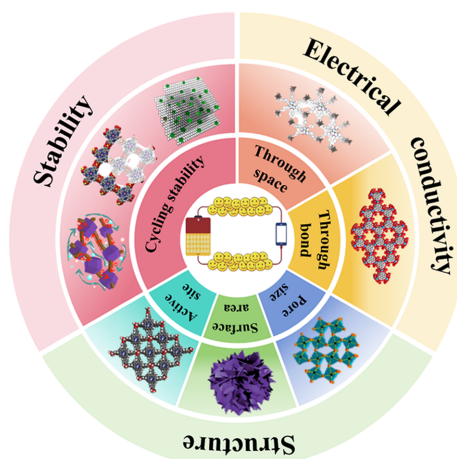


Fig. 1 Schematic diagram of influencing factors of MOFs in supercapacitor applications (supercapacitor^[28], electrical conductivity^[29,30], stability^[31-33] and structure^[34-36])

Supercapacitor: Copyright 2020, Elsevier B. V. ; Stability: Copyright 2019, Wiley-VCH; Copyright 2017, American Chemical Society; Copyright 2022, Elsevier B. V. ; Electrical conductivity: Copyright 2020, Wiley-VCH. ; Copyright 2012, American Chemical Society; Structure: Copyright 2020, Wiley-VCH. ; Copyright 2017, the Royal Society of Chemistry; Copyright 2021, Elsevier B. V. .

之,设计得到比表面积高、活性位点多、孔尺寸适宜且具有优异的导电性能和电化学稳定性的MOF结构仍然是目前亟需解决的问题和未来重要的研究方向。

1 电导率

正常情况下,可直接作为超级电容器电极的材料应满足高电导率、高比表面积、高电解质化学稳定性和适当的孔隙率等优点。在不同的要求中,电导率是决定电化学性能以及原始MOF是否可以被广泛应用的最关键的参数之一。然而,MOF作为电化学器件直接材料的研究甚少,这主要是受MOF的导电性制约:构成MOF的羧酸配体通常采用桥连-耦合多重连接方式,由于羧基的氧原子电负性很高,以至于电子需要更高的电压才能通过有机连接子;另一方面,氧原子和金属离子的 d 轨道重叠率较低,以至于MOF材料的电荷移动性较差。因此,常见MOF的导电性通常在 $10^{-7}\sim 10^{-10}$ S/cm,被认作为绝缘体^[37]。

近年来,国内外研究者们一直在寻找有效策略来提高MOF的导电性。2017年,Dincă等^[8]以六氨基苯并非为有机配体,金属Ni为中心原子,制备得到了半导体MOF材料[图2(A)],并将其作为单一组分的电极材料应用于超级电容器领域。研究表明,该材料在平面内形成有利于电子传输的 π 共轭体系,在不含导电添加剂或其它黏合剂的情况下,其质量电容最高可以达到 118 F/cm^3 ,并且在10000次循环中容量保持率超过90%,性能超过了绝大多数的碳基材料。这是第一例完全由纯MOF作为活性材料制备的超级电容器,预示着新一代超级电容器的出现。之后,该团队报道了基于氧化-还原体系来提升导电性的MOF晶体 $[\text{Fe}_2(\text{BDT})_3]$,图2(B)和(C)^[38]。通过改变 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 混合价态的程度,材料的单晶电

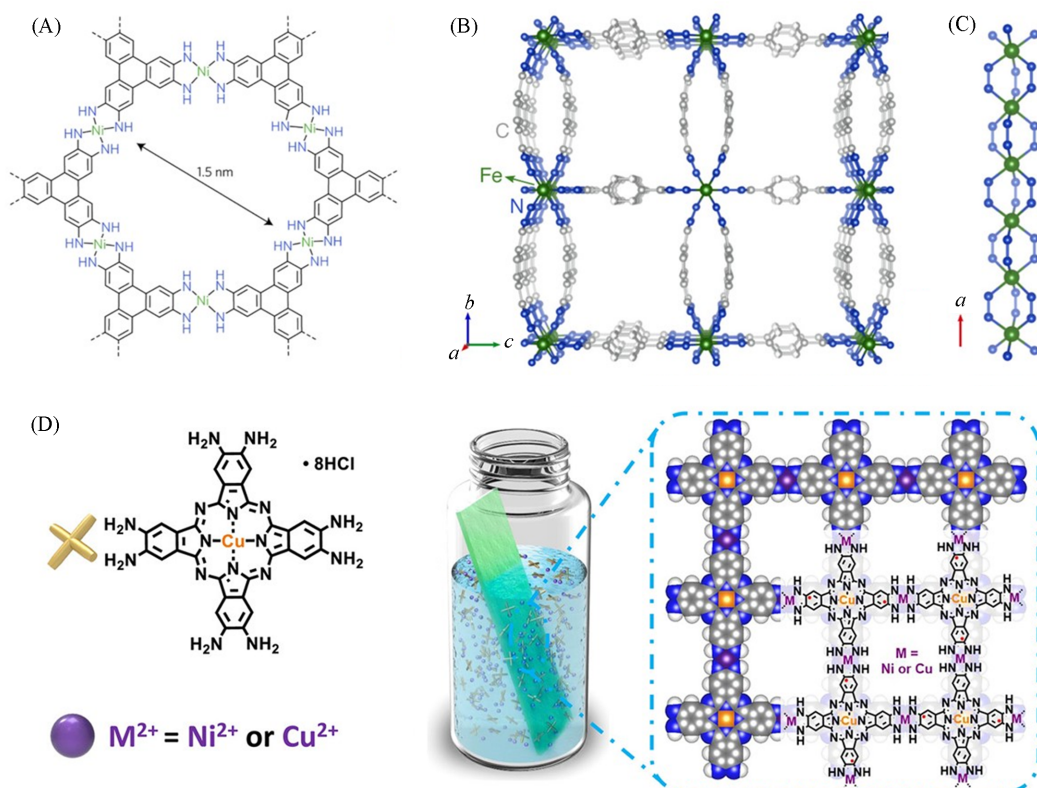


Fig. 2 Molecular structure of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (A)^[8], structure of $\text{Fe}_2(\text{BDT})_3$ (B), $(\text{Fe}-\text{N}-\text{N})_\infty$ chains as the presumed charge transport pathways in material(C)^[38], schematic illustration of the *in situ* growth of $\text{M}_2[\text{CuPc}(\text{NH})_8]$ on carbon cloth(D)^[39]

(A) Copyright 2016, Springer Nature; (B, C) Copyright 2018, American Chemical Society; (D) Copyright 2021, American Chemical Society.

导率可以调节到5个数量级以上. 混合价态 MOF 之所以产生高的电导率, 主要是因为材料的部分氧化, 导致了 Fe^{3+} 缺陷态. 这种构建金属基混合价态 MOF 的策略为设计跨不同结构和组成的新导电框架提供了蓝图. 2021 年, 冯新亮等^[39]利用酞菁系列配体与金属离子组装得到聚合物以提升其导电性. 拥有双氧化还原位点的 $\text{M}_2[\text{CuPc}(\text{NH})_8]$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 或 Cu) 2D c-MOFs (二维共轭金属-有机框架) [图 2(D)] 可以作为高电容和宽电位窗口的赝电容电极材料, 这项工作为探索新的多孔框架材料中的多电子法拉第反应提供了指导方针, 有助于下一代储能技术的发展.

导电 MOF 的导电机制从化学角度可以分为两类: 一种是空间传输 (Through-space), 导电方式主要是依赖于材料中的电荷在供体或受体之间转移^[40]. 其中非共价的相互作用 (如共轭效应等) 能够通过空间传输或通过轨道重叠以诱导电荷传输. 通过 π - π 键的相互堆叠、相互作用, MOF 结构紧密的堆叠在一起, 使得金属与临近的配体发生一定程度的电子轨道堆叠^[41], 这样紧密堆叠的架构为电子在每个个体之间的传输创造了条件; 第二种则是化学键传递^[42] (Through-bond), 电荷载流子通过 MOF 材料中连续配位的共价键移动, 此机制除了会受到轨道对称性和金属节点与有机连接体之间能级相似性的强烈影响, 电荷载流子的有效质量和材料中电荷离散的程度影响总电荷迁移率外, 还依赖于电荷载流子通过价带或导带的离域化. 在 MOF 材料层间距较大时, 过大的距离无法形成利于电子进行空间传输的堆叠轨道, 此时电子通过金属与配体以及各个 MOF 单体之间形成的化学键实现传输. 如, $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ ($\text{pdt}=2,3\text{-pyrazinedithiolate}$) 的层间距较大, 电子无法进行空间传输, 因此可以通过金属与配体、各 MOF 单体之间形成的化学键进行传输^[43].

1.1 空间传输

目前, 很多研究人员会将导电有机分子结合到构架中, 紧密且连续的结构堆叠与高电导率密切相关, 这是构建导电 MOF 的常用手段之一. TTFTB (Tetrathiafulvalene tetrabenzoate, 四硫富瓦烯四苯甲酸) 架构会表现出独特的拓扑结构, 即连接体更倾向于 π - π 键形式的相互作用, 由于连接体之间的电耦合通常促进电荷传输, 因此对连接体之间相互堆叠方式的控制将使导电 MOF 具有定制的结构和传输特性, 并且多种堆叠方式会形成不同的相互作用, 对导电 MOF 的性能也会产生不同的效果^[44]. 受此启发, Dincă 等^[29]提出以 $\text{Ni}(\text{dbg})_2$ 作为新的金属连接剂, 可以与 Mn^{2+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等形成和 TTFTB-MOF 相同拓扑结构的 MOF 骨架. 如图 3 所示, 配体沿 c 轴形成螺旋堆叠, 骨架中的金属原子与配体和溶剂原子配位形成一维无机次级结构单元, 并且菱形孔隙也沿 c 轴方向延伸. 在此结构中, $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ 之间的距离接近 0.370 nm, 如此紧密的堆叠使得其导电率高达 10^{-6} S/cm, 这项工作表明 MOF 中连接子通过空间传输途径等位取代, 可以大大提高其导电率, 同时也论证了网状化学设计原理可以扩展到具有显著分子间接触的导电框架.

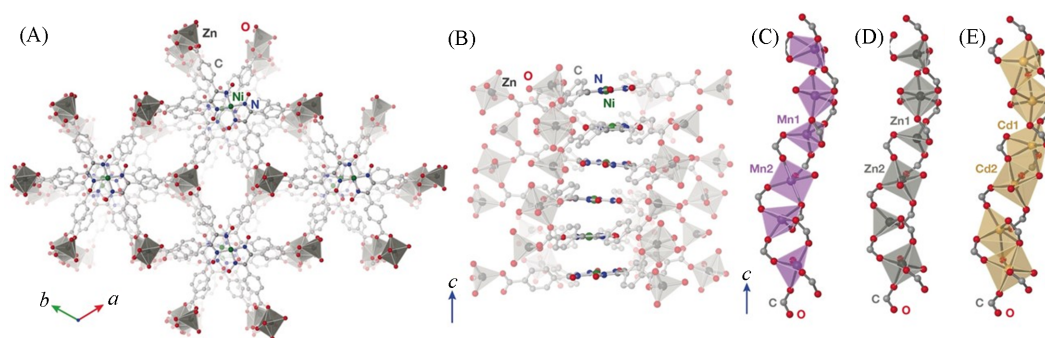


Fig. 3 Partial structures(A, B) and different coordination environments in inorganic secondary building units(C—E) of $\text{Zn}_2[\text{Ni}(\text{dbg})_2]$ crystal^[29]

(A) Along the c -axis; (B) perpendicular to the c -axis; (C) $\text{Mn}_2[\text{Ni}(\text{dbg})_2]$; (D) $\text{Zn}_2[\text{Ni}(\text{dbg})_2]$; (E) $\text{Cd}_2[\text{Ni}(\text{dbg})_2]$.

Copyright 2020, Wiley-VCH.

1.2 价键传输

除了通过原子之间的相互作用改变堆叠方式来实现带电子在空间上的传递(空间传输)外, 提高

MOF的导电率还可以将配体和金属结合在一起,通过改变结构和成键方式从而改变其电子轨道,采取价键传输方式来实现其导电率的提高.

2012年, Yaghi等^[30]将高度共轭的2,3,6,7,10,11-六羟基三苯(HHTP)作为配体,与Co(II)和Ni(II)离子形成二维多孔扩展框架,制备了导电率为0.2 S/cm的高导电系列MOF[图4(A)]. 在水和非水介质中该材料均表现出良好的化学稳定性、热稳定性和高的孔隙率(Co-CAT-1和Ni-CAT-1结构经计算得到的比表面积分别为490和425 m²/g),这些都证明了该微晶材料的高导电性和电荷存储能力. 2013年, Nishihara等^[45]采用自下而上的方法,通过有机相中的苯六硫酚(BHT)和水相中的乙酸镍(II)的液体-液体界面反应,制备得到了厚度仅为几纳米的 π -共轭纳米片[图4(B)]. 由于硫的 p 轨道和金属的 d 轨道高度重叠,电子可通过化学键进行转移,极大改善了以硫元素为基础的MOF材料的导电性能,展现出了良好的导电行为. 2014年, Allendorf等^[46]将具有氧化还原活性的共轭导电客体分子7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQ)渗透到Cu-BTC的纳米孔中以调节材料的电导率,由此产生了杂化的高导电性材料[图4(C)]. 框架中的TCNQ客体分子桥接双核铜桨轮结构,致使二聚铜亚基之间产生强电子耦合现象,使得材料在电导率上提高了超过6个数量级,其数值可高达0.07 S/cm. 这些导电多孔MOF后续可以在保形电子器件、可重构器件和传感器中发挥重要作用.

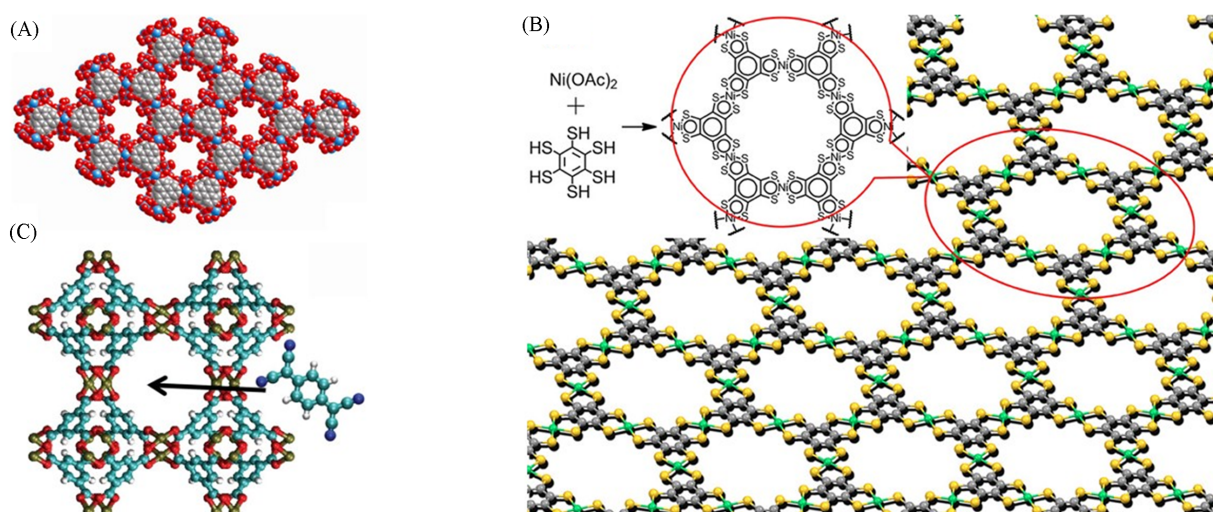


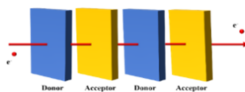
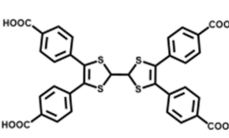
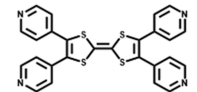
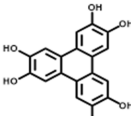
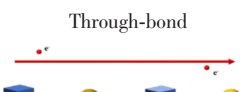

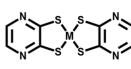
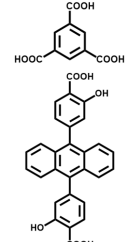
Fig. 4 Structure of Co-CAT-1(A)^[30], chemical structure and schematic diagram of the nanosheet(B)^[45] and schematic diagram of Cu₃(BTC)₂ and TCNQ molecules(C)^[46]

(A) Copyright 2012, American Chemical Society; (B) Copyright 2013, American Chemical Society; (C) Copyright 2013, American Association for the Advancement of Science.

研究发现,通过改变金属与配体之间的轨道和能量可以达到控制MOF中电子结构的目的. 2015年, Long等^[47]在MOF中引入具有氧化还原活性的无机/有机单元,研究了该体系下的两种化合物在电子电导率和磁有序温度上的差异,以及这种差异与两种不同配体氧化还原态的相对比例的关系. 结果表明,混合价态的配体对框架的电子、磁性和离子插入行为均有影响. 该项工作表明混合价态配体能够有效提高MOF中的电荷传输,在价键角度上一定程度地提高了其导电能力. 2021年,俞术雷等^[48]以混合价态的2,5-二羟基对苯醌(DHBQ)(DHBQ^{2-/3-})为配体, Fe³⁺为金属中心,通过简单的水相加成反应,合成了导电的三维MOF (NBu₄)₂Fe₂(DHBQ)₃. DHBQ和Fe³⁺中心之间的 π - d 共轭显著地促进了(NBu₄)₂Fe₂(DHBQ)₃内的电子跳跃,分子内的电荷离域有利于电子的长程迁移,从而实现了高的电导率(σ)(1.07 mS/cm). 该工作对开发用于能量转换和存储的导电MOF材料具有重要的指导意义.

除了上述提到的例子外,近些年陆续报道了很多通过空间传输和化学键传递方式提高导电率的MOF材料(表1)^[49-58],有关提高MOF导电率的工作仍然有待发展.

Table 1 Summary of some conductive MOF in recent years

Conductive mechanism	MOF	Ligand	Method	$\sigma/(S \cdot cm^{-1})$	Ref.	
Through-space 	Zn ₂ (TFFTB)		TRTS	5.0×10^{-4}	[49]	
	Co ₂ (TFFTB)		2-Probe sc	1.5×10^{-5}		
	Mn ₂ (TFFTB)		2-Probe sc	9×10^{-5}		
	Cd ₂ (TFFTB)		2-Probe sc	2.9×10^{-4}		
	La ₄ (TFFTB) ₄		2-Probe pellet	2.5×10^{-6}	[50]	
	Mn(dca) ₂ [TTF(py) ₄] _{0.5}		2-Probe pellet	6.3×10^{-9}	[51]	
	Mn(N ₃)[TTF(py) ₄](ClO ₄)		2-Probe pellet	1.5×10^{-9}		
	MnCl ₂ [TTF(py) ₄]		2-Probe pellet	2×10^{-10}		
	La _{1+x} (HOTP)		2-Probe pellet	8.2×10^{-4}	[52]	
	Nd _{1+x} (HOTP)		2-Probe pellet	8.0×10^{-4}		
	Ho _{1+x} (HOTP)		2-Probe pellet	0.053		
	Yb _{1+x} (HOTP)		2-Probe pellet	0.010		
	Cu ₃ (HOTP) ₂		4-Probe film	0.29	[53]	
	Through-bond 	Cu ₃ (HOTP)(THQ)		2-Probe pellet	0.3	[54]
		Cu[Cu(pdt) ₂]		—	6×10^{-4}	[55]
Cu[Ni(pdt) ₂]			2-Probe pellet	2.6×10^{-3}	[56]	
Cu ₃ (BTC) ₂			2-Probe pellet	8.3×10^{-8}	[57]	
Co ₂ (AnBHB)			vdP pellet	5.3×10^{-11}		
Mg ₂ (AnBHB)			vdP pellet	4×10^{-8}	[58]	
Mn ₂ (AnBHB)			vdP pellet	5×10^{-9}		
Ni ₂ (AnBHB)			vdP pellet	3×10^{-8}		
Zn ₂ (AnBHB)			vdP pellet	4×10^{-7}		
				vdP pellet	6×10^{-8}	

2 稳定性

除了电导率, 稳定性也是衡量电容器性能的关键一环. 需要指出的是, MOF材料中有机配体和金属离子的连接给其带来结构无限可能的同时, 也因其自身的结构特点暴露出不足之处: 羧酸配体和过渡系列金属离子形成的配位键不够稳定, 易引起溶剂不稳定性和热不稳定性^[59,60]. 近十年来已成功制得了具有超高稳定性的MOF基超级电容器, 一定程度上克服了结构不稳定的难题.

冯新亮等^[31]证明了共轭Fe₂-O₈-酞菁铜MOF可以抑制Na-I₂电池中的多碘化物溶解, 以增强Na-I₂电池的循环稳定性. 此外, 该复合材料可以扩展到其它金属-I₂电池, 如在水溶液多价Zn-I₂电池中也可以稳定运行, 证明了该策略的普适性. 由于纯MOF的导电性较低, 限制了其利用效率和电容性能, 因此, 关于MOF与导电材料复合的研究开始引起重视. Yamauchi等^[32]使用导电的聚吡咯(PPy)管作为沸石咪唑骨架(ZIF-67)原位生长的互联框架[图5(A)和(B)], 每个ZIF-67粒子都可以在不牺牲本身孔隙率的情况下通过PPy管有效地分散和连接, PPy管作为ZIF-67的胶合剂和分散剂, 形成一个“MOF-to-PPy-to-MOF”导电结构. 所获得的超级电容器的面积比电容较高, 达到了225.8 mF/cm², 并且10000次循环后电容保持率为90.7%[图5(E)]. 该研究在实现较高比电容值的同时能保持良好的循环稳定性, 但从实际应用的角度出发, 它们的循环稳定性仍需进一步提高.

Amir等^[61]将Ni₃(HITP)₂作为活性电极材料, 通过电泳沉积(EPD)制备出了具有超高循环稳定性的超级电容器, 其在100000次循环后依然表现出优异的电容保持率, 为MOF提供了迄今为止最好的循环稳定性. 基于MOF的对称超级电容器在0~1.1 V的电压窗口下, 表现出15.69 mF/cm²的面积比电容, 这也是目前为止报道的MOF的最佳电容值. 优异的电化学性能主要归功于EPD过程、促进电子转移和电解质扩散的二维MOF纳米片以及Ni₃(HITP)₂的大比表面积, 而超高稳定性可能是由于逐层沉积和双层存储, 这些结果为MOF作为一种新型储能器件材料提供了广阔的前景. Rai等^[33]通过超声波处理的

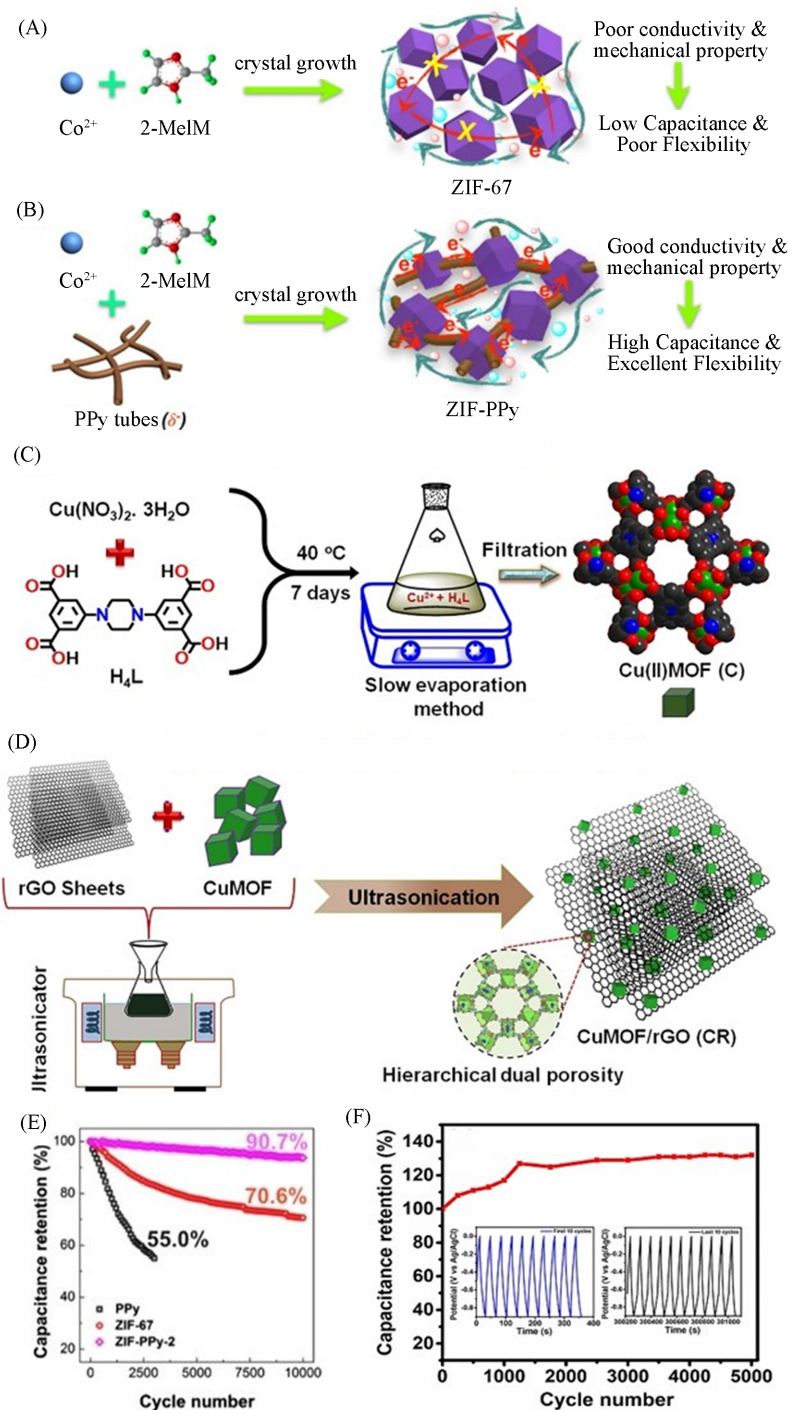


Fig. 5 Schematic diagram of the synthesis of ZIF-67(A), schematic diagram of the synthesis of ZIF-PPy nanosheets(B)^[32], schematic diagram of the synthesis of Cu-MOF(C), schematic diagram of the synthesis of Cu-MOF/rGO(D)^[33], comparison of cycling performance of PPy, ZIF-67 and ZIF-PPy-2 at a current density of 20 A/g(E)^[32], the cycling performance of Cu-MOF/rGO-GCE(glass carbon electrode) for 5000 cycles at 15 A/g(F)^[33]

(F) The picture at the bottom right is the beginning and last 10 cycles of the Cu-MOF/rGO-GCE electrode.

(A, B, E) Copyright 2017, American Chemical Society; (C, D, F) Copyright 2022, Elsevier B. V.

方法将多孔的哌嗪功能化的 Cu-MOF($[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (3\text{DMF})(4\text{H}_2\text{O})_n$)成功锚定在还原石墨烯(rGO)上,制备出了复合电极材料 Cu-MOF/rGO[图 5(C)和(D)]. 具有氧化还原活性的 Cu-MOF 和高导电性的 rGO 的协同作用,使得该材料表现出优异的电荷储存性能,且电荷转移电阻降低. 循环稳定性

研究表明, 该材料在重复循环过程中由于电化学活化, 在 5000 次循环后表现出增强的比电容 (131.65%)。此外, 制造的混合对称超级电容器器件在功率密度为 0.6 kW/kg 时, 最大能量密度为 30.56 W·h/kg; 在能量密度为 14.59 W·h/kg 时, 最大功率密度为 12 kW/kg, 且 10000 次循环后仍然保持 90.07% 的容量保持率[图 5(F)]。上述研究表明基于哌嗪的富氮 MOF 可作为复合材料制备中有前途的候选材料, 以获得超高电容性能。

部分 MOF 因受到温度、pH 值、电压等条件的影响, 在参与电池电化学反应的过程中存在着稳定性较差的问题, 导致电池性能下降, 但是相对的, MOF 的引入也为电池性能的稳定提供了另一条途径, 李运勇等^[62]在具有高导电性网络的二维胺化 $Ti_3C_2T_x$ 上构建了高氧化还原活性的双金属 Ni/Co-MOF, 制备得到了分层结构的异质结电极。胺化剥离策略提高了电极与电解质之间的有效接触面积, 保证了导电网络结构的稳定性, 改善了 MXene 的表面物理性质, 并在一定程度上提高了电化学性能。由此可见, MOF 的加入在提高电化学性能的同时也能为材料的稳定性提供可能。并且, 随着 MOF 复合材料和衍生材料的出现, MOF 稳定性差这一短板也在逐渐地得到改善。

3 结 构

需要注意的是, 单纯提高 MOF 的导电性和稳定性还不够。在超级电容器的性能评估中更多时候还需要考虑电容器的首次库伦效率、循环充放电等性能。在上述提到的改进导电性和稳定性的同时, 也可以对电池的其它性能有所改进。MOF 对电容器性能的提升可以总的归因于 MOF 具备的活性位点、比表面积和孔结构。但是想要通过这三方面提升性能仍然需要做好充足的考虑。通常, MOF 块体的尺寸分布在微米级或毫米级, 这会带来两个不利的限制因素: (1) 较大的尺寸不利于暴露较多的活性位点; (2) 较大的体积形态缺少黏附力, 导致成膜性差。如果 MOF 能够充分利用活性位点多、比表面积大、结构有序和孔径均匀的独特优势, 在分子水平上实现合理的控制, 它们在微器件中的直接应用将为高性能电学器件开辟新的途径。

3.1 MOF 材料的活性位点

MOF 与二维结构结合意味着可以暴露更多的活性位点, 这将进一步增强电容器的工作性能, 为 MOF 在电容器领域的应用提供更多的可能。郑华均等^[63]利用 Ni, Co 的双金属协同作用, 制备了电化学性能优异的电极材料。其 3724 F/g 的超高比容量得益于这两种金属对于电极性能和结构的改进, Ni 部分可以有效增加电化学活性, 而 Co 的部分可以降低电荷转移的电阻以提高稳定性, 此外与其它单组分的金属硫化物电极相比, 双金属组分意味着更多的电化学活性位点的参与, 双金属直接的协同作用有效降低了两个氧化还原反应的能垒差距。

左静林等^[64]将金属离子 Zr^{4+} 和基于四硫富瓦烯的配体合成的材料 (Zr-MOF) 作为混合锂离子电容器 (HLICs) 的赝电容阳极材料。由于 Zr-MOF 具有较高的稳定性、良好的结晶度、丰富的活性位点和多个有利于离子传输的中微介孔孔道, 使得制备的 Zr-MOF//活性炭 HLICs 具有 122.5 W·h/kg 和 12.5 kW/kg 的高能量密度和功率密度, 且在 2000 mA/g 的电流密度和 1.0~4.0 V 的电压窗口下, 循环充放电 1000 次后, 仍然保持 86% 的容量保持率。另外, 该工作还讨论了不同拓扑结构对材料的电容、充放电等行为的影响, 即不同拓扑结构决定了 MOF 框架中不同活性位点的暴露程度, 更多的 Li^+ 活性位点伴随着氧化还原活性组分可以进一步增强 MOF 电极的电化学性能。该项研究为 MOF 在电容器上的应用拓宽了一条新的道路, 弥补了电池和超级电容器之间的性能差距。Yu 等^[65]通过极化诱导液相法, 在控制生长时间的情况下, 以二维纳米片为底层, 随机分布的三维纳米花为顶层, 并集成在附着力良好的泡沫镍上, 合成了一类新型的双层 Ni-Co-Mn 基 MOF (NCM-based MOF), 其独特的纳米结构使其具有优异的单位面积容量 (在 5 mA/cm² 电流密度下, 单位面积容量为 1311.4 $\mu A \cdot h/cm^2$) [图 6(A)~(C)]。此外, 双层纳米几何结构的协同特征和高暴露的活性位点使得其具有优良的电荷储存能力, 即双层 NCM 基 MOF 的储能性能的增强, 主要是由于高度可达的活性区域和金属原子 (Ni, Co 和 Mn) 强的氧化还原的化学协同特性。该材料优异的氧化还原化学性能、较高的储能性能以及可再生能源的收集/储存能力, 将进

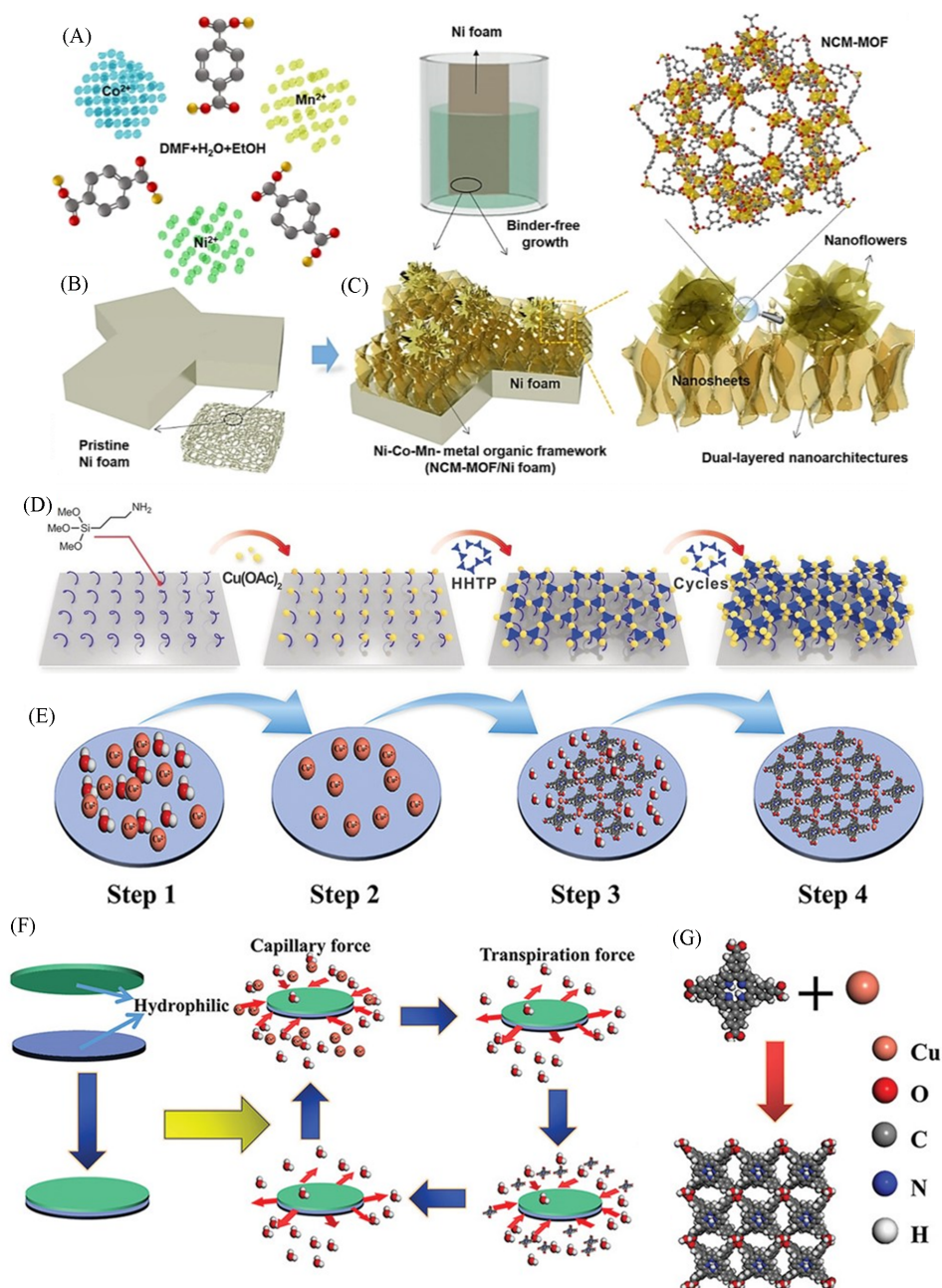


Fig. 6 Single-step growth process of dual-layered NCM-based MOF on Ni foam(A—C)^[65], the layer-by-layer growth of Cu₃(HHTP)₂ film on the functionalized substrate(D)^[53], growth process of Cu₂(TCPP) MOF film on dielectric substrate(E), schematic diagram of preparing wafer-scale 2D Cu₂(TCPP) MOF film(F), schematic diagram of the coordination reaction between TCPP and Cu²⁺(G)^[34]
(A—C) Copyright 2020, Springer; (D) Copyright 2020, Wiley-VCH; (E—G) Copyright 2020, Wiley-VCH.

一步拓展对开发分层的MOF基纳米结构以用于储能装置的广泛研究.

此外, Chen等^[53]采用逐层组装法在La_{0.6}Sr_{0.33}MnO₃上制备了厚度可调、高度结晶且定向的二维导电MOF[Cu₃(HHTP)₂]薄膜,首次报道了二维导电MOF在自旋电子学中的潜在应用[图6(D)]. Kitagawa等^[54]将六方Cu₃(HHTP)₂中的HHTP和正交的Cu₃(THQ)(THQ=四羟基苯醌)中的THQ组合,组装得到了新的基于双配体的二维π共轭MOF,为电子电导率和孔隙率的调制提供了一种新的设计方案. Liu等^[34]受毛细现象的启发,开发了基于半导体型卟啉配体的Cu-MOF在介质基片(SiO₂、蓝宝石等)生长二维导电薄膜的面对面限制生长法,为制备大面积二维导电MOF薄膜打开新思路[图6(E)~(G)].

总之,二维金属-有机框架(2D-MOF)具有均匀的活性位点和独特的开放孔道,层状结构可以提供

更大的比表面积,独特的中间层可以为离子或电子提供更多的运输空间,这些会进一步增加活性氧化还原位点的密度,从而增强电容材料的单位体积或面积比容量.但是2D-MOF材料仍然存在诸多需要解决的问题,如单层2D-MOF的合成和结构调控仍然十分困难,难以形成大横向尺寸的单层纳米片;通过自上而下方法获得的产物产量低,借助超声辅助又会因为范德华相互作用力的影响导致纳米片极易团聚形成块状结构;使用表面活性剂辅助后,纳米片上会出现大量溶剂附着的现象等^[66].以上问题影响着2D-MOF的合成和调控,这也将会是以后2D-MOF发展的重要方向.

3.2 MOF材料的比表面积

因为电容器的电容行为完全取决于电极/电解质界面上的双电容的形成,所以高的比表面积是提高电容器电化学性能的优选.如Lee等^[67]制备的具有高比表面积的 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料可以提供119 F/g的高比电容和42.5 W·h/kg的能量密度.2017年,Chen等^[35]通过 Co^{2+} 或 Zn^{2+} 部分取代Ni-MOF中的 Ni^{2+} ,在晶体结构并未遭到严重破坏的情况下增加了自由空穴,从而有效提高了MOF的电导率[图7(A)].制备出的混合金属-有机骨架(M-MOF)表现出优异的电化学性能,究其原因,不仅是因为自由孔的存在,也归功于材料的比表面积,并且随着电极材料比表面积的增加,电容器的电化学双层电容(EDLC)也随之增加.与此同时,他们组装的混合超级电容器(M-MOF//CNTs-COOHs, MOF材料和CNTs-COOHs分别作为正极材料和负极材料)的循环稳定性在电化学循环实验期间由于相变的缓解而

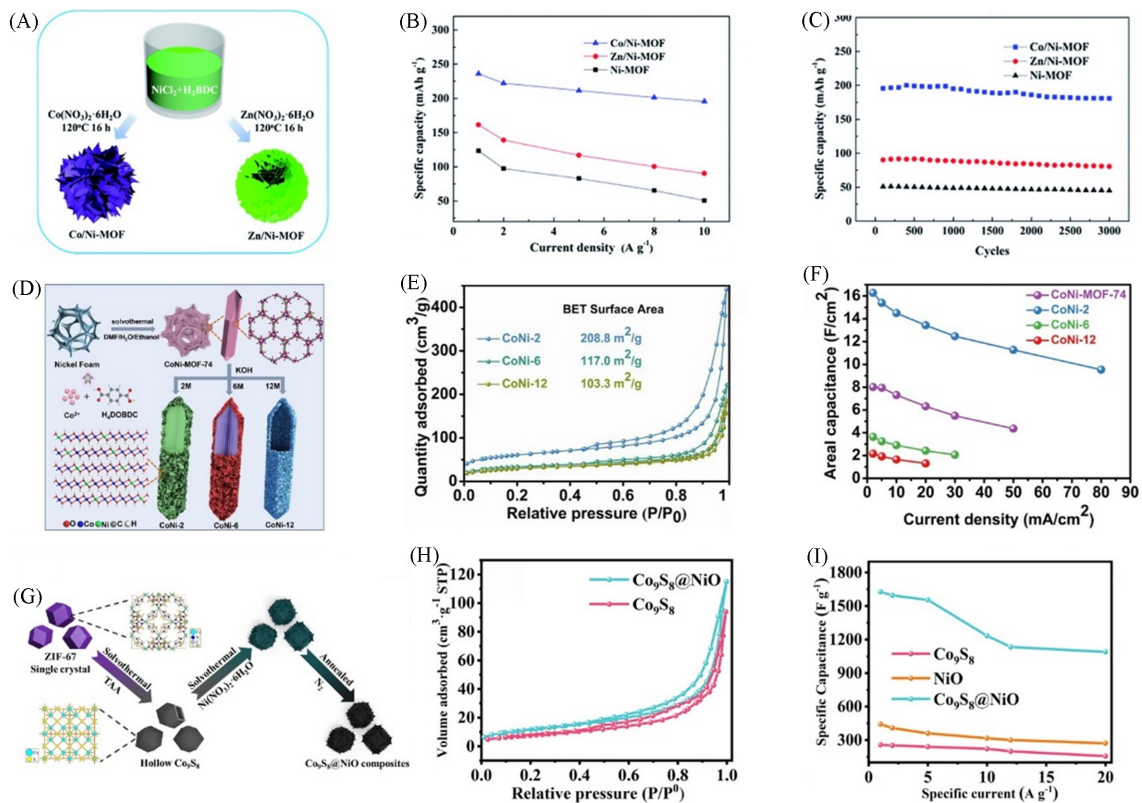


Fig. 7 Schematic diagram of the synthesis process of M-MOF(A), specific capacity of Co/Ni-MOF, Zn/Ni-MOF and Ni-MOF at different current densities(B), cycling performance of Co/Ni-MOF, Zn/Ni-MOF and Ni-MOF at a discharge current density of 10 A/g(C)^[35], schematic diagram of the synthesis process of CoNi-MOF-74, CoNi-2, CoNi-6 and CoNi-12(D), N_2 absorption and desorption isotherms of CoNi-2, CoNi-6 and CoNi-12(E), areal capacitance of CoNi-MOF-74, CoNi-2, CoNi-6 and CoNi-12 at different current densities(F)^[69], schematic diagram of the synthesis process of $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NiO}$ composites(G), N_2 absorption and desorption isotherms of Co_9S_8 and $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NiO}$ (H), specific capacitances of Co_9S_8 , NiO and $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{NiO}$ at different current densities(I)^[70]

(A—C) Copyright 2017, the Royal Society of Chemistry; (D—F) Copyright 2022, Wiley-VCH; (G—I) Copyright 2021, Elsevier Inc.

逐渐增强, 电容器表现出优异的能量密度 ($49.5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$) 和功率密度 ($1450 \text{ W}/\text{kg}$)。计算得到的 Co/Ni-MOF, Zn/Ni-MOF 和 Ni-MOF 的 BET 比表面积分别为 404.5 , 367.1 和 $295.7 \text{ m}^2/\text{g}$, 在 $10 \text{ A}/\text{g}$ 的高电流密度下, 三者比电容分别为 195.6 , 90.3 和 $50.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率分别为 82.8% , 56% 和 37% , 这进一步表明更大的比表面积和高孔隙率是其具有优异电化学性能的关键因素[图 7(B)和(C)]。这一研究为弥补超级电容器和电池材料性能上的差距提供了一种新的解决方案。2022 年, 李湛等^[68]采用 Ni-MOF 作为模板, 通过原位刻蚀的方法制备出了 NiCo-MOF-2。材料具有独特的花瓣状结构, 在用于电容器时, 可以极大程度地增加电解质和电极活性物质的接触面积。这一策略可以让更多的活性位点参与, 以达到促进电荷传输的目的。Ni-MOF 作为具有高比表面积的模板可以进一步促进原位刻蚀过程中纳米线的形成, 这为该材料具有优异性能(在 $0.5 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度下, 比电容为 $108.5 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$) 和独特结构创造了条件。

近期, 陈庐阳等^[69]采用离子刻蚀/交换法, 将锚定在泡沫镍上的 CoNi-MOF-74 作为自牺牲模板, 制备出了具有优异性能的复合材料[纳米片包裹的固体微米棒 (CoNi-2)、纳米片自组装的微米棒 (CoNi-6) 和纳米片自组装的纳米管 (CoNi-12)] [图 7(D)]。在这 3 种材料中, CoNi-2 表现出最大的比表面积 ($208.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 和最高的面积比电容 ($2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 面积比电容为 $16.3 \text{ F}/\text{cm}^2$), 在电化学储能能力方面展现出巨大的前景[图 7(E)和(F)]。他们发现, 高的比表面积可以为电化学反应提供更多的活性位点, 从而增加电容, 并且继承自 CoNi-MOF-74 的 CoNi-2 的分级多孔结构可以加速电解质离子的扩散、缩短扩散路径、提高充放电速率。宗蒙等^[70]通过 MOF 衍生的方法成功制备了包含互相连接的 Co_9S_8 结构和 NiO 纳米片的中空框架 ($\text{Co}_9\text{S}_8@/\text{NiO}$), 并将其用于电极材料[图 7(G)]。当在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 电流密度下测试时, 该材料表现出 $1627 \text{ F}/\text{g}$ 的优异比电容, 并且组装后的超级电容器显示出 $51.65 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的高能量密度和 $749.8 \text{ W}/\text{kg}$ 的高功率密度[图 7(H)和(I)]。该材料优异的电化学性能主要归结于 NiO 独特的结构, 尤其是纳米片表面提供的高比表面积和丰富的氧化还原位点, 扩大了电极表面与电解质界面之间的接触, 促进了超级电容器的电容行为。该工作为设计具有良好电化学性能的超级电容器提供了一种普适路线, 为未来发展高性能储能方式开辟了道路。综上所述, MOF 及其衍生物所具有的高比表面特性可以暴露更多的活性位点、很好地提高了电容器的各项性能, 从而促进了器件工作时的电容行为。

3.3 MOF 材料的孔径大小及其分布

除了活性位点和比表面积外, MOF 的多孔特性对电容材料的性能也有很大的影响, 特别是对于需要特定多孔结构来传输电解质离子和存储电荷的电极材料而言, 此时 MOF 材料的孔体积和分布状态就显得尤为重要。

2018 年, Kazemi 等^[71]通过溶剂热法一锅合成了 Co-Mn 基 MOF, 并将其应用于超级电容器。实验结果表明, Co-Mn MOF 电极具有优异的赝电容行为, 在氢氧化钾电解液中具有 $1.318 \text{ F}/\text{cm}^2$ 的面积比电容 ($10 \text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速率)。此外, 比表面积和孔径分布是电活性材料在电荷存储应用中的两个关键因素。 N_2 气吸附-脱附测试表明, Co-Mn MOF 的等温线为 IV 型等温线, 存在明显的滞后环, 其结构中包含介孔。计算得到的比表面积为 $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 大部分孔径小于 20 nm , 孔体积为 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, 相对较大的孔体积为电荷和电子在 MOF 电极材料框架中的嵌入或脱嵌提供了相当大的空间。2020 年, 林保平等^[72]提出了一种基于 MOF 凝胶 (MIL-100-Fe) 的介孔钙钛矿型材料的制备策略, 有效避免了溶胶-凝胶策略过程复杂、耗时以及对多孔材料的控制弱等缺点。他们首先制备出 MOF 凝胶前驱体, 然后对含 La 的 MIL-100-Fe 凝胶前驱体 (MOG-La-Fe) 进行热解, 最终得到了介孔结构的 LaFeO_3 纳米颗粒[图 8(A)]。由于前驱体在均匀性和孔隙方面的优势, 衍生材料表现出独特的结构, 其在 $1 \text{ A}/\text{g}$ 的电流密度条件下具有 $241.3 \text{ F}/\text{g}$ 的比电容, 即使在 $20 \text{ A}/\text{g}$ 的高电流密度下, 容量也能够保持 68% 。同时, 全固态对称超级电容器显示出 1.8 V 的宽电势窗口, 在 $900 \text{ W}/\text{kg}$ 的功率密度下, 最大能量密度为 $34 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 并且 5000 次循环后的电容保持率为 92.2% , 优于先前报道的钙钛矿型电极材料, 甚至与 MOF 衍生的氧化铁相当。该研究将溶胶-凝胶技术的化学均匀性与 MOF 模板的多孔特性结合在一起, 为构建多孔钙钛矿型超级电容器电极材料开辟了一条新的途径。

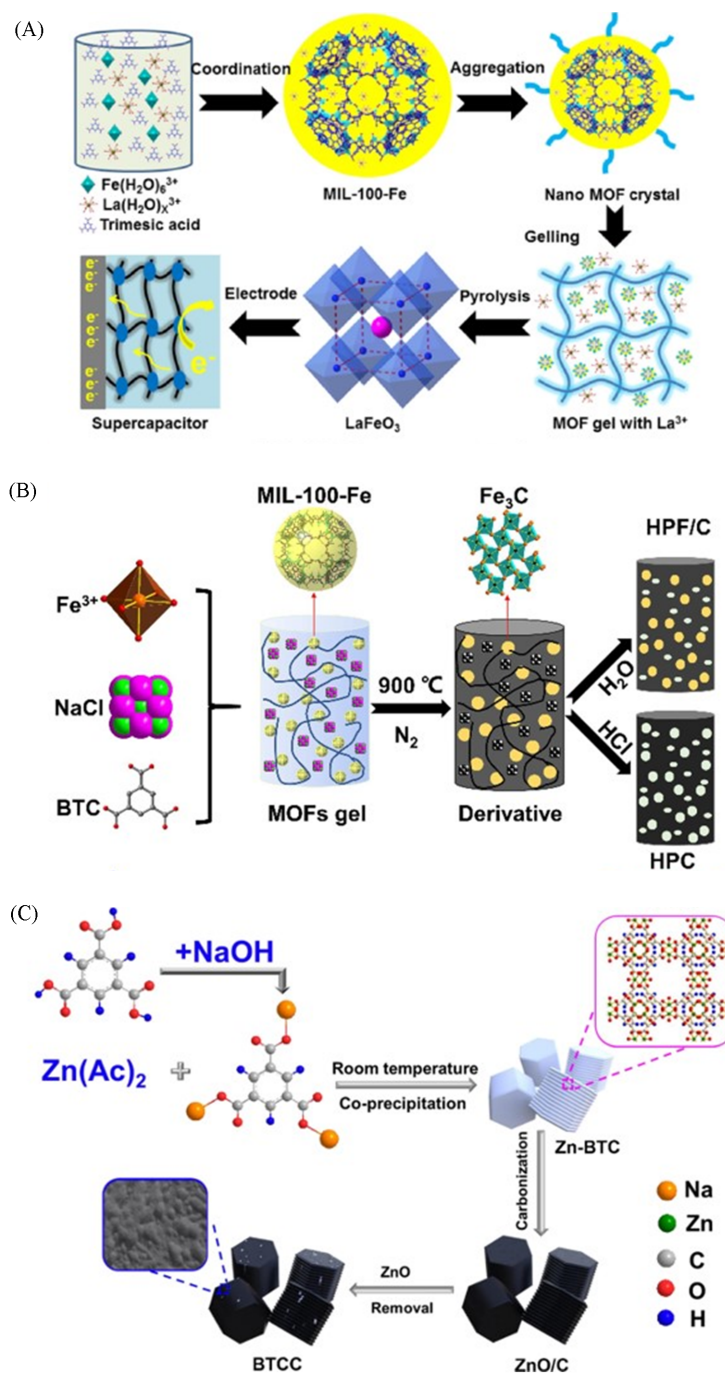


Fig. 8 Schematic diagram of the synthesis of perovskite LaFeO_3 using MOF gel(A)^[72], schematic diagram of the synthesis of HPF/C and HPC based on NaCl-assisted MOF gel templates(B)^[36], schematic diagram of preparation of BTCC(C)^[73]

(A) Copyright 2020, Elsevier B. V. ; (B) Copyright 2021, Elsevier B. V. ; (C) Copyright 2021, Elsevier Inc.

2021年, Ding等^[36]提出了一种利用NaCl辅助的MOF凝胶作为结构导向模板以制备分级多孔超级电容器材料的简便方法. 通过控制NaCl的添加量、煅烧含有NaCl的MOF凝胶模板以及水洗涤以去除NaCl, 得到了具有定制孔径分布的碳封装HPF/C[图8(B)]. 在1 A/g的电流密度下, 该材料具有184.1 mA·h/g(602.3 F/g)的高比容量, 这主要归因于宽的离子扩散路径和定制孔隙率导致的低电荷转移电阻. 组装的全固态混合超级电容器在功率密度为600 W/kg时, 可提供30.6 W·h/kg的高能量密度, 并且在10000次循环后容量保持率为86.5%, 证实了其在实际应用中的可行性. 该研究为利用MOF凝胶和水溶性盐来设计分级多孔电容器材料提供了一种新思路. 2022年, 潘军青等^[73]通过一步沉淀法合成

了形貌有序的六方棱柱状 Zn-MOF, 并将其作为多孔碳材料的前驱体, 其大的比表面积(1464 m²/g)和合适的孔径尺寸(3.9 nm), 使得 BTCC 电极具备了高的比电容和出色的循环稳定性[图 8(C)]. 此外, 组装的对称超级电容器 1 mol/L Na₂SO₄|C 和 6 mol/L KOH|C 的能量密度分别为 22.4 和 13.7 W·h/kg. 在 20 A/g 条件下, 经过 10000 循环后, 这两种超级电容器的电容保留率分别为 80.0% 和 89.4%. 该研究提出了一种高效的 MOF 合成方法, 可显著降低 MOF 衍生碳材料的成本, 具有良好的工业应用潜力.

MOF 的孔结构会直接影响电容器中电解质的迁移速率, 在基于离子液体的电解液中这一点尤为重要, 因为离子液体的传导行为很大程度上取决于孔径. 2022 年, Heinke 等^[74]通过比较不同孔径大小的 MOF 材料, 发现孔径尺寸对于粒子在纳米孔束缚下的迁移率有着实质性的影响, 这也大大影响了电容器的性能. 他们提出, 小孔隙 MOF 对于离子阻碍作用大, 阴阳离子并不能同时通过孔道, 产生不同的迁移率, 最终导致离子相互堵塞孔隙. 而大孔隙 MOF 的离子之间相互阻碍作用小, 并且这种差异在 0.2 nm 左右就会对传导行为产生本质上的区别, 这使得阴阳离子在通过孔道时的传导行为也应深入考虑.

4 总结与展望

从 MOF 的结构和性能出发, 重点关注其在超级电容器领域中的应用研究, 综合评述了 MOF 的导电率、稳定性以及活性位点、比表面积和孔径大小等结构对超级电容器电化学性能的影响及应用进展. 由于 MOF 所具有的特殊结构, 使得 MOF 及其衍生物在超级电容器领域具有广阔的研究潜力和良好的发展前景. 一方面, 超大的比表面积、适宜的孔径分布和众多的活性位点使得以 MOF 为基础所制备的电极材料在进行电容器的充放电时有更多的活性物质参与, 从而增大了能量密度和功率密度. 另一方面, 由于 MOF 结构电阻较大, 阻碍了电子转移, 所以普遍导电性能较差, 这又会抑制电容器的能量密度和功率密度的增加. 因此, 如何调控出具有适宜孔径尺寸、超高比表面积和众多活性位点, 且具有优异的导电性能和电化学稳定性的 MOF 结构仍然是目前面对的一大难题. 未来, 对 MOF 结构的调控可以从两方面入手: (1) 可以从 MOF 的孔径出发, 通过选用不同种类的配体分子合成出一系列不同的、具有特定孔径的 MOF 材料, 或是通过对已有 MOF 进行修饰以进一步调节孔径, 如使用苯基、三亚苯基或三萘基的配体以及引入—NH₃, —CH₃ 等官能团对配体进行修饰. 无论是合成新的应用于电容器的 MOF, 还是调节已有的 MOF 结构, 改变 MOF 的孔径都是一种值得尝试的方法. (2) 调控 MOF 框架的维度. 改变 MOF 的维度可以有效地调节材料的电子结构和孔环境, 三维的结构可以为离子的传输增加更多的途径, 从而提高比电容, 而二维结构则有助于改善框架内的迁移率.

目前, MOF 应用于超级电容器领域的研究取得较好的进展, 但由于时间较短, 大多数研究还只是停留在实验阶段, 从实验室走向商业化、工业化依然充满挑战. 随着研究的不断深入, 将来在绿色能源和储能领域以 MOF 为基础的超级电容器会从基础研究走向实际应用, 并最终发展成为实用的商品.

参 考 文 献

- [1] Samireddi S., Aishwarya V., Shown I., Muthusamy S., Unni S. M., Wong K. T., Chen K. H., Chen L. C., *Small*, **2021**, *17*(46), 2103823
- [2] Xu C. R., *Pet. Technol.*, **2022**, 188—190(许拯瑞. 石化技术, **2022**, 188—190)
- [3] Pan Y., Zhao Y. X., Mu S. J., Wang Y., Jiang C. M., Liu Q. Z., Fang Q. R., Xue M., Qiu S. L., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(20), 9544—9552
- [4] Mehtab T., Yasin G., Arif M., Shakeel M., Korai R. M., Nadeem M., Muhammad N., Lu X., *J. Energy Storage*, **2019**, *21*, 632—646
- [5] Amali A. J., Sun J. K., Xu Q., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*(13), 1519—1522
- [6] Alaş M. Ö., Güngör A., Genç R., Erdem E., *Nanoscale*, **2019**, *11*(27), 12804—12816
- [7] Jayaramulu K., Dubal D. P., Nagar B., Ranc V., Tomanec O., Petr M., Datta K. K. R., Zboril R., Gómez-Romero P., Fischer R. A., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(15), 1705789
- [8] Sheberla D., Bachman J. C., Elias J. S., Sun C. J., Shao-Horn Y., Dincă M., *Nat. Mater.*, **2017**, *16*(2), 220—224
- [9] Cheng J. Y., Chen S. M., Chen D., Dong L. B., Wang J. J., Zhang T. L., Jiao T. P., Liu B., Wang H., Kai J. J., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*(41), 20254—20266

- [10] Furukawa H., Cordova K. E., O'keeffe M., Yaghi O. M., *Science*, **2013**, *341*(6149), 1230444
- [11] Dai F. N., Wang X. K., Wang Y. T., Liu Z. N., Sun D. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(50), 22372—22377
- [12] Fan W. D., Wang X., Zhang X. R., Liu X. P., Wang Y. T., Kang Z. X., Dai F. N., Xu B., Wang R. M., Sun D. F., *ACS Cent. Sci.*, **2019**, *5*(7), 1261—1268
- [13] Zhang X., Chen Z., Liu X., Hanna S. L., Wang X., Taheri-Ledari R., Maleki A., Li P., Farha O. K., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(20), 7406—7427
- [14] Rosi N. L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D. T., Kim J., O'keeffe M., Yaghi O. M., *Science*, **2003**, *300*(5622), 1127—1129
- [15] Shao K., Wen H. M., Liang C. C., Xiao X. Y., Gu X. W., Chen B. L., Qian G. D., Li B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(41), e202211523
- [16] Jiang C. H., Hao C. L., Wang X. K., Liu H. Y., Wei X. F., Xu H. K., Wang Z. F., Ouyang Y. G., Guo W. Y., Dai F. N., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *453*, 139713
- [17] Xu H. K., Wei X. F., Zeng H., Jiang C. H., Wang Z. F., Ouyang Y. G., Lu C. Y., Jing Y., Yao S. W., Dai F. N., *Nano Research*, **2023**, *16*, 8614—8637
- [18] Huang Z. D., Xu B., Li Z. G., Ren J. W., Mei H., Liu Z. N., Xie D. G., Zhang H. B., Dai F. N., Wang R. M., *Small*, **2020**, *16*(44), 2004231
- [19] Zhou Z., Mukherjee S., Hou S., Li W., Elsner M., Fischer R. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(37), 20551—20557
- [20] He Y. Z., Hou X. F., Guo J. W., He Z. H., Guo T., Liu Y., Zhang Y. T., Zhang J. W., Feng N. P., *Carbohydr. Polym.*, **2020**, *235*, 115935
- [21] Han Z., Zhang R., Jiang J., Chen Z., Ni Y., Xie W., Xu J., Zhou Z., Chen J., Cheng P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(18), 10149—10158
- [22] Liu J., Jiang J., Zhou Q., Chen Z., Zhang R., Xu X., Han X., Yang S., Zhou Z., Cheng P., *eScience*, **2023**, *3*(2), 100094
- [23] Sundriyal S., Kaur H., Bhardwaj S. K., Mishra S., Kim K. H., Deep A., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *369*, 15—38
- [24] Wang L., Han Y., Feng X., Zhou J., Qi P., Wang B., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, *307*, 361—381
- [25] Chen L. F., Xu Q., *Science*, **2017**, *358*(6361), 304—305
- [26] Ren C., Jia X., Zhang W., Hou D., Xia Z., Huang D., Hu J., Chen S., Gao S., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(45), 2004519
- [27] Zheng S. S., Li Q., Xue H. G., Pang H., Xu Q., *Natl. Sci. Rev.*, **2020**, *7*(2), 305—314
- [28] Ajdari F. B., Kowsari E., Shahrak M. N., Ehsani A., Kiaei Z., Torkzaban H., Ershadi M., Eshkalak S. K., Haddadi-Asl V., Chinnappan A., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *422*, 213441
- [29] Xie L. S., Park S. S., Chmielewski M. J., Liu H., Kharod R. A., Yang L., Campbell M. G., Dincă M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(44), 19623—19626
- [30] Hmadeh M., Lu Z., Liu Z., GáNdara F., Furukawa H., Wan S., Augustyn V., Chang R., Liao L., Zhou F., Perre E., Ozolins V., Suenaga K., Duan X. F., Dunn B., Yamamoto Y., Terasaki O., Yaghi O. M., *Chem. Mater.*, **2012**, *24*(18), 3511—3513
- [31] Wang F. X., Liu Z. C., Yang C. Q., Zhong H. X., Nam G., Zhang P. P., Dong R. H., Wu Y. P., Cho J., Zhang J., Feng X. L., *Adv. Mater.*, **2020**, *32*(4), 1905361
- [32] Xu X. T., Tang J., Qian H. Y., Hou S. J., Bando Y., Hossain M. S. A., Pan L., Yamauchi Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*(44), 38737—38744
- [33] Krishnan S., Gupta A. K., Singh M. K., Guha N., Rai D. K., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *435*, 135042
- [34] Liu Y. X., Wei Y. N., Liu M. H., Bai Y. C., Wang X. Y., Shang S. C., Du C. S., Gao W. Q., Chen J. Y., Liu Y. Q., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(13), 2007741
- [35] Jiao Y., Pei J., Chen D. H., Yan C. S., Hu Y. Y., Zhang Q., Chen G., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(3), 1094—1102
- [36] Zhang Y. D., Shao R., Xu W., Ding J. F., Wang Y., Yan X. H., Shi W. Y., Wang M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *419*, 129576
- [37] Zhu B. J., Wen D. S., Liang Z. B., Zou R. Q., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *446*, 214119
- [38] Xie L. S., Sun L., Wan R., Park S. S., Degayner J. A., Hendon C. H., Dincă M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*(24), 7411—7414
- [39] Zhang P. P., Wang M. C., Liu Y. N., Yang S., Wang F. X., Li Y., Chen G. B., Li Z. C., Wang G., Zhu M. S., Dong R. H., Yu M. H., Schmidt O. G., Feng X. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(27), 10168—10176
- [40] Tang L. P., *Study on Electronic Structure and Physical Properties of Monolayer Metal-BHT based on π -d Conjugate Conduction*, Hunan University, Changsha, **2019**(唐梁坡. 基于 π -d共轭导电的单层金属-BHT电子结构及其物性研究, 长沙: 湖南大学, **2019**)
- [41] Dong H. L., Fu X. L., Liu J., Wang Z. R., Hu W. P., *Adv. Mater.*, **2013**, *25*(43), 6158—6183
- [42] Sun L., Campbell M. G., Dincă M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(11), 3566—3579
- [43] Takaishi S., Hosoda M., Kajiwara T., Miyasaka H., Yamashita M., Nakanishi Y., Kitagawa Y., Yamaguchi K., Kobayashi A., Kitagawa H., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*(19), 9048—9050
- [44] Martín N., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*(63), 7025—7027
- [45] Kambe T., Sakamoto R., Hoshiko K., Takada K., Miyachi M., Ryu J. H., Sasaki S., Kim J., Nakazato K., Takata M., Nishihara H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(7), 2462—2465
- [46] Talin A. A., Centrone A., Ford A. C., Foster M. E., Stavila V., Haney P., Kinney R. A., Szalai V., El Gabaly F., Yoon H. P., Léonard F., Allendorf M. D., *Science*, **2014**, *343*(6166), 66—69

- [47] Darago L. E., Aubrey M. L., Yu C. J., Gonzalez M. I., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(50), 15703—15711
- [48] Dong H. H., Gao H. G., Geng J. R., Hou X. S., Gao S. N., Wang S. W., Chou S. L., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*(38), 20814—20820
- [49] Narayan T. C., Miyakai T., Seki S., Dincă M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(31), 12932—12935
- [50] Castells-Gil J., Mañas-Valero S., Vitórica-Yrezábal I. J., Ananias D., Rocha J., Santiago R., Bromley S. T., Baldoví J. J., Coronado E., Souto M., *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*(54), 12636—12643
- [51] Yu Q., Su J., Ma J. P., Leong C. F., D'alejandro D. M., Wang H. Y., Kurmoo M., Zuo J. L., *Cryst. Growth Des.*, **2019**, *19*(5), 3012—3018
- [52] Skorupskii G., Trump B. A., Kasel T. W., Brown C. M., Hendon C. H., Dincă M., *Nat. Chem.*, **2020**, *12*(2), 131—136
- [53] Song X. Y., Wang X. Y., Li Y. S., Zheng C. Z., Zhang B. W., Di C. A., Li F., Jin C., Mi W. B., Chen L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(3), 1118—1123
- [54] Yao M. S., Zheng J. J., Wu A. Q., Xu G., Nagarkar S. S., Zhang G., Tsujimoto M., Sakaki S., Horike S., Otake K., Kitagawa S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(1), 172—176
- [55] Roberts M. N., Nagle J. K., Finden J. G., Branda N. R., Wolf M. O., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*(1), 19—21
- [56] Kobayashi Y., Jacobs B., Allendorf M. D., Long J. R., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*(14), 4120—4122
- [57] Luna-Triguero A., Vicent-Luna J., Gómez-Álvarez P., Calero S., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(5), 3126—3132
- [58] Scheurle P. I., Mähringer A., Jakowetz A. C., Hosseini P., Richter A. F., Wittstock G., Medina D. D., Bein T., *Nanoscale*, **2019**, *11*(43), 20949—20955
- [59] Howarth A. J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T. C., Hupp J. T., Farha O. K., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*(3), 15018
- [60] Yuan S., Feng L., Wang K. C., Pang J. D., Bosch M., Lollar C., Sun Y. J., Qin J. S., Yang X. Y., Zhang P., *Adv. Mater.*, **2018**, *30*(37), 1704303
- [61] Nguyen D., Schepisi I., Amir F., *Chem. Eng. J.*, **2019**, *378*, 122150
- [62] Yue L. G., Chen L., Wang X. Y., Lu D. Z., Zhou W. L., Shen D. J., Yang Q., Xiao S. F., Li Y. Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *451*, 138687
- [63] Zheng L. X., Song J. L., Ye X. Y., Wang Y. Z., Shi X. W., Zheng H. J., *Nanoscale*, **2020**, *12*(25), 13811—13821
- [64] Yan W., Su J., Yang Z. M., Lv S., Jin Z., Zuo J. L., *Small*, **2021**, *17*(22), 2005209
- [65] Nagaraju G., Sekhar S. C., Ramulu B., Hussain S., Narsimulu D., Yu J. S., *Nanomicro. Lett.*, **2021**, *13*, 17
- [66] Wang L. J., Saji S. E., Wu L. J., Wang Z. X., Chen Z. J., Du Y. P., Yu X. F., Zhao H. T., Yin Z. Y., *Small*, **2022**, *18*(33), 2201642
- [67] Sennu P., Aravindan V., Lee Y. S., *J. Power Sources*, **2016**, *306*, 248—257
- [68] Wang J. L., Liang J., Lin Y. C., Shao K. J., Chang X., Qian L. J., Li Z., Hu P. Z., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *446*, 137368
- [69] Zhou J. J., Ji W. X., Xu L., Yang Y., Wang W. Q., Ding H. L., Xu X. C., Wang W. W., Zhang P. L., Hua Z. L., Chen L. Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 132123
- [70] Wang J. M., Huang Y., Han X. P., Zhang S., Wang M. Y., Yan J., Chen C., Zong M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *603*, 440—449
- [71] Kazemi S. H., Hosseinzadeh B., Kazemi H., Kiani M. A., Hajati S., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(27), 23063—23073
- [72] Zhang Y. D., Ding J. F., Xu W., Wang M., Shao R., Sun Y., Lin B. P., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *386*, 124030
- [73] Liu N. N., Liu X. G., Pan J. Q., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *606*, 1364—1373
- [74] Zhang Z. J., Liu M. D., Li C., Wenzel W., Heinke L., *Small*, **2022**, *18*(39), 2200602

(Ed.: V, K, S)