

导电二维配位聚合物在能源转换及储存领域的应用

姜恺悦, 杨重庆, 庄小东

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要: 配位聚合物框架材料具有高的比表面积、丰富的孔结构和金属配位中心, 一直以来被视为能源领域的潜在电极材料。传统配位聚合物框架材料电导率低, 因此, 如何设计并合成具有一定导电性的配位聚合物框架材料, 满足能源及其相关领域对于材料电学性质的要求, 成为配位聚合物框架材料领域的研究热点方向之一。本综述介绍了近年来导电二维配位聚合物框架材料的设计思路及电导率测量方法, 并对这类材料的制备及其在能源转化及存储方面的应用进行了总结。最后, 本综述对二维高导电配位聚合物今后的研究和发展方向进行展望。

关键词: 二维; 配位聚合物框架; 导电性; 合成; 能源转化与存储

中图分类号: O63

文献标志码: A

Conductive Two-dimensional Coordination Polymer Frameworks for Energy Conversion and Storage

JIANG Kai-yue, YANG Chong-qing, ZHUANG Xiao-dong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200240)

Abstract : Coordination polymer frameworks are well-known as one kind of functional materials in many fields such as gas storage and separation, sensing, energy storage and conversion, etc., due to their high specific surface areas (up to 7000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), porous structures as well as versatile metal centers. However, their potential applications in energy related areas have long been hindered because most of them are

收稿日期: 2018-07-01

基金项目: 自然科学基金优秀青年基金 (51722304)

作者简介: 姜恺悦 (1995-), 女, 陕西咸阳人, 硕士生, 从事二维聚合物的研究。E-mail: jiangkaiyue@sjtu.edu.cn

通信联系人: 杨重庆, E-mail: chongqing@sjtu.edu.cn; 庄小东, E-mail: zhuang@sjtu.edu.cn

electrical insulators ($< 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Therefore, rational design and synthesis of coordination polymer frameworks with good electrical conductivity has rising as one of the hotspots for both scientific and industry communities. Due to the highest flexible connectivity compared to one-dimensional and three-dimensional coordination polymers, two-dimensional (2D) coordination polymers are considered to be the most promising candidates with excellent electrical properties. In this review, the design principles and conductivity measurement methods for conductive coordination polymer frameworks are summarized. Then, the recent progress of conductive 2D coordination polymer frameworks and their application in the field of energy conversion and storage are reviewed.

Key words : two-dimensional; coordination polymer framework; conductivity; preparation; energy conversion and storage

1 导电配位聚合物

配位聚合物由于其丰富的孔结构和超高的比表面积被认为在诸多领域具有良好的应用前景。其中最突出的是气体分离^[1]和储存（如图 1）^[2, 3]。然而传统配位聚合物通常具有较宽的能带间隙（ $> 3 \text{ eV}$ ）和较窄的能带分布，使得绝大多数的配位聚合物内部并不含有任何低能量的电荷传输通路和高度离域的载流子，因此其常表现为电导率低于 $10^{-12} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电绝缘体^[4]。这大大限制了这类材料在当今迫切需要的能源及电子学领域中的应用，例如燃料电池^[5]，超级电容器^[6, 7]，热电器和电阻传感^[8-10]等。进入 21 世纪以来，信息、能源和材料成为现代科学技术领域的三大支柱，三个领域互相交叉、协同发展已成为科学技术发展的必然要求。因此，如何设计、合成具有一定导电性的配位聚合物，使其能够应用于信息、能源等新兴领域，已然成为配位聚合物领域的研究热点方向之一，受到科学工作者的广泛关注。

关于传统配位聚合物不导电的原因，可以从配位聚合物本身的能带结构来进行解释。首先，配位聚合物中的有机配体占据了其能带结构中的最高占有轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO），而这两者的能带间隙通常大于 3 eV ^[12]。

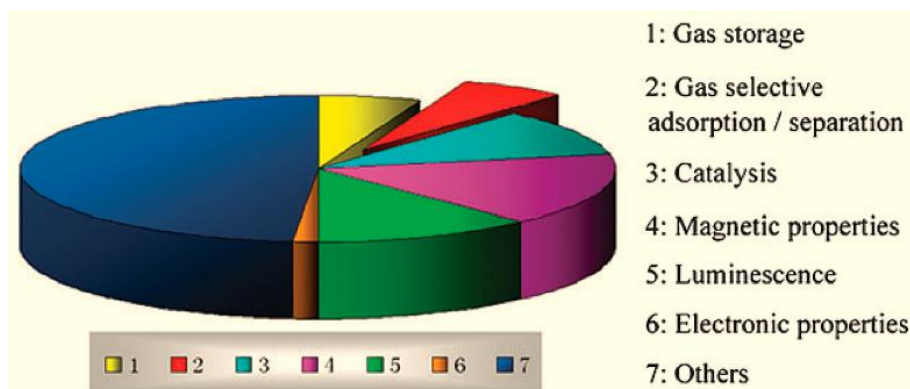


图 1 截至 2009 年配位聚合物在不同应用领域研究的百分比^[11]

Fig.1 The ratio of different applications of coordination polymer until 2009
(Scifinder).^[11]

这使得配位聚合物中的金属离子难以具备与有机配体的 HOMO 或 LUMO 相匹配的能带结构, 导致这类材料的电子结构通常类似于有机配体或者金属离子的其中一方。因此配位聚合物中有机配体和金属离子之间的电子耦合作用非常弱, 这极大限制了载流子在整个体系的快速传输^[13]。为了提高聚合物的导电性, 将聚合物与碳基材料进行复合成为主要手段之一, 其中石墨烯基的复合材料是近年来的热门领域^[14-16]。

然而, 近五年来, 随着越来越多的科研工作者对配位聚合物材料能带结构“加工”基本原理的研究深入^[17], 一系列具有较高电导率的配位聚合物也随之逐渐被报道出来。

1.1 导电配位聚合物的设计理论

电导率 (σ) 是判断导电配位聚合物电学性质的关键物理参数。根据其计算公式, 配位聚合物高电导率实现需要满足两个条件: 高载流子 (电子 e 或空穴 h) 密度 (n) 和高载流子迁移率 (μ)。

1.1.1 高载流子密度

高载流子密度意味着材料中应含有高密度不受束缚的载流子 ($n > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 如金属导体中可自由移动的电子^[4]或者半导体中由热激发产生的载流子 (电子或空穴)。而在配位聚合物中, 无论金属离子还是有机配体均可以提供一定的载流

子浓度，因此在合成配位聚合物时应有针对性的选择金属中心和有机配体：1) 选用的金属离子应该富含电子或者空穴，如为正方形平面配位的 $d^9 \text{Cu}^{\text{II}}$ 离子，或者含有少量自旋电子的高自旋八面体 $d^6 \text{Fe}^{\text{II}}$ 离子；2) 有机配体应选用富含稳定自由基或者具有氧化还原活性的有机分子。因为这类分子能通过氧化还原反应为金属中心和有机配体之间提供一定的载流子迁移通路。

能带理论也为提高材料的载流子密度提供了一定的理论指导^[18]。根据固体材料能带理论，其能带结构类似于原子核外电子的能级组成，电子按照能量由低到高的次序依次填充能带。依据电子的填充状态，能带可分为导带（部分电子填充）、价带（大量电子填充）和禁带（导带和价带之间的空隙；少量电子填充）。金属导体中的导带与费米能级（ E_F ）重合，导带上富含可自由移动的电子（ $n > 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ），因此金属具有较高的导电率（ $\sigma > 100 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。而在半导体和绝缘体材料中， E_F 与能带结构中的禁带重合。在绝对零度时，材料价带被电子完全填满，而导带上未有电子填充。 E_F 和价带之间的差异最大值（ E_{VBM} ）或者和导带之间能量差最小值（ E_{CBM} ）被称为活化能 E_a （公式 1-3）^[19]：

$$E_a = E_F - E_{VBM} \quad (1)$$

$$E_a = E_{CBM} - E_F \quad (2)$$

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

其中， n_0 代表指前因子， k 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度。在一定的温度下，价带中的电子通过热激发跃迁至导带，继而在价带和导带中分别产生可自由移动的载流子。这些载流子的密度决定了材料中的 E_a 大小——特定温度下可自由移动载流子密度越高， E_a 越小。在一些本征半导体中， E_F 位于材料能带结构的中心，因此能带间隙为 0（或趋近于 0）是导电材料的必要条件。而在一些掺杂半导体中，掺杂剂的种类可以改变 E_F 在能带结构中的位置，使其更接近材料价带或导带的边缘，从而产生具有较小 E_a 的 p 型或者 n 型半导体。

2009 年，日本 Kitagawa 课题组在 *Inorganic Chemistry* 上报道了一种具有较高电导率的配位聚合物 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ （如图 2a 所示）^[20]。在 X-Y 方向上，有机单体 2,3-吡嗪二硫醇（pdt）和 Cu^{II} 离子配位后形成了具有正方形孔道结构的平面，进而在垂直于平面的方向上通过 Cu^{II} 离子和硫醇基团配位形成了 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ 的三维框架结构。同时， $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ 表现出优异的电化学活性：其

室温下导电性高达 $6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 对应的活化能仅有 0.19 eV。对 $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ 的单晶结构解析发现 Cu^{II} 离子均以四配位的形式和周围的配体结合。在 X-Y 平面内互相平行的两个 pdt 配体之间的最短距离为 0.68 nm, 远大于范德瓦尔斯距离, 因此电荷不能在互相平行的两个 pdt 配体之间传输。继而, 可推断电荷是通过二硫醇铜配体所在的平面进行传输, 并且 Cu^{II} 中丰富的未成对电子使材料具有较高的电荷密度, 因此材料表现出良好的导电率。2010 年, 美国化学家 Jeffery Long 课题组^[21]在此工作基础上将与 pdt 配位的 Cu^{II} 离子换为 Ni^{II} 离子, 得到的配位聚合物 $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ 在室温下的电导率比原来降低了四个数量级 ($1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 活化能高达 0.49 eV。这是因为 Ni^{II} 离子相比 Cu^{II} 离子具有较低的载流子密度。

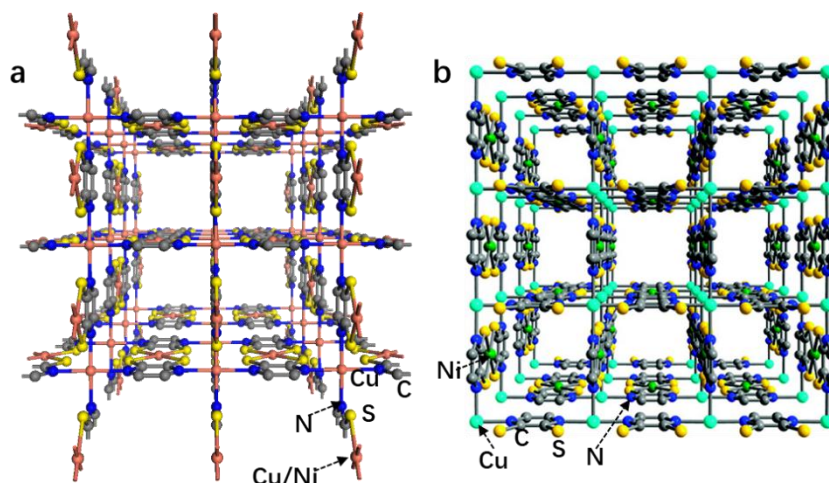


图 2 a) $\text{Cu}[\text{M}(\text{pdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ and Ni) 的三维结构; b) 单层 $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$ 的结构, 其中 Cu (吡嗪)和 Ni (二硫烯)单元桥联^[20,21]

Fig.2 a) 3D structure of $\text{Cu}[\text{M}(\text{pdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ and Ni); b) View of a single $\text{Cu}(\text{pyrazine})$ 2D sheet in $\text{Cu}[\text{Ni}(\text{pdt})_2]$, which is connected by $\text{Ni}(\text{dithiolene})$ units.

[20,21]

1.1.2 高载流子迁移率

载流子迁移率反映了材料内部电荷传输的效率。基于已有高电导率材料的研究理论, 研究者认为配位聚合物中主要存在两种载流子传输方式: 跳跃传输 (hopping transport) 和带传输 (band transport)^[22]。这两种载流子传输方式均需要配位聚合物的分子轨道之间有良好的空间和能量重叠。因此在设计配位聚合物

时增加金属中心和有机配体之间的 $d-\pi$ 电子耦合，理论上会增大载流子在材料内部的迁移速率。

目前报道的配位聚合物中载流子均以跳跃传输的方式实现迁移：载流子位于材料分立的能带上；通过热激发，其可跳跃到相邻的能带上，从而完成电子和空穴的传输。根据公式 4，可以发现，载流子迁移率与其跃迁概率 (P) 有关^[23]：

$$P = \exp \left(-\frac{-E}{kT} - \alpha R \right) \quad (4)$$

其中， α 是由跃迁位点决定的常数； R 为跃迁中能带的空间距离； E 为跃迁中空间距离控制的能量差。由公式 4 可以看出，配位聚合物的能带间隙越小，载流子跃迁概率越高。

而配位聚合物中理想的载流子传输模式为带传输：载流子以完全离域态存在于整个材料中，其中载流子的有效质量 (m^* ，公式 1) 取决于材料中的能带曲率^[12]。带传输模式中载流子迁移率可以由公式 5 具体算出：

$$\mu = -\frac{e \times \tau}{m^*} \quad (5)$$

其中 e 是基本电荷； τ 是两电荷之间的平均散射时间。一方面，配位聚合物中由缺陷、杂质或者晶界等引起的载流子散射点均会引起材料中载流子迁移率的降低；另一方面，较大的 m^* 的载流子也会降低其在配位聚合物材料内的迁移率。尽管影响 m^* 的因素众多（如能带分散性、晶格对称性以及晶胞参数等），但是较小 m^* 的一个必要条件是材料内具有分散的能带结构，即轨道之间可以产生良好的 $d-\pi$ 轨道交叠。由于带传输模式中需要材料中有完全离域的载流子，因此相比于跳跃传输，这种载流子传输模式更容易使得材料具有高的电导率。然而，目前尚未有以带传输模式实现载流子迁移的导电配位聚合物被报道出来。

由上述讨论可知，跳跃传输和带传输模式均需要材料内部具有大量的低能量传输通道。基于此，目前有两种主要方式来合成高导电率的配位聚合物：通过化学键 (through-bond) 或通过空间 (through-space) 来构筑载流子传输通道^[24]。这两种方法均可使载流子以带传输或者跳跃传输的机制在材料内部实现迁移。其中通过化学键的方法旨在通过促进金属和配体中电子轨道的交叠来促进载流子传输；而通过空间的方法是通过在电活性碎片（即具有容易发生氧化还原反应的分子组分）之间通过引入非共价相互作用（如 $\pi-\pi$ 堆叠）来促进载流子的传输。此外，由于配位聚合物内部含有丰富的孔结构，因此也可以通过引入客体分子对

孔道结构进行修饰的方法来提高配位聚合物的导电性^[25], 如引入可以作为载流子的客体分子来传递电荷。但这种方法同时会降低材料孔隙率, 限制了其在高比表面积材料中的应用前景。

具有里程碑意义的工作是 2014 年美国国家实验室 Allendorf 在 *Science* 上报道的通过分子氰代二甲基苯醌 (TCNQ) 掺杂的方法显著提高了配位聚合物薄膜的导电性^[26]。通过将配位聚合物薄膜 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ($\text{BTC}^{3-}=1,3,5\text{-三羧基苯}$) 浸泡在含有 TCNQ 的二氯甲烷溶液中, 可以使 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中的每个孔均匀吸附一个 TCNQ 分子。结果显示, 掺杂后的配位聚合物导电率由原来的 $\sim 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $0.07 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。图 3 的计算结果显示 TCNQ 分子可以紧密的和孔结构中的 Cu 离子结合, 使得 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中分子轨道和 TCNQ 分子轨道发生交叠, 形成了新的电荷通道, 最终使材料电导率显著提高。

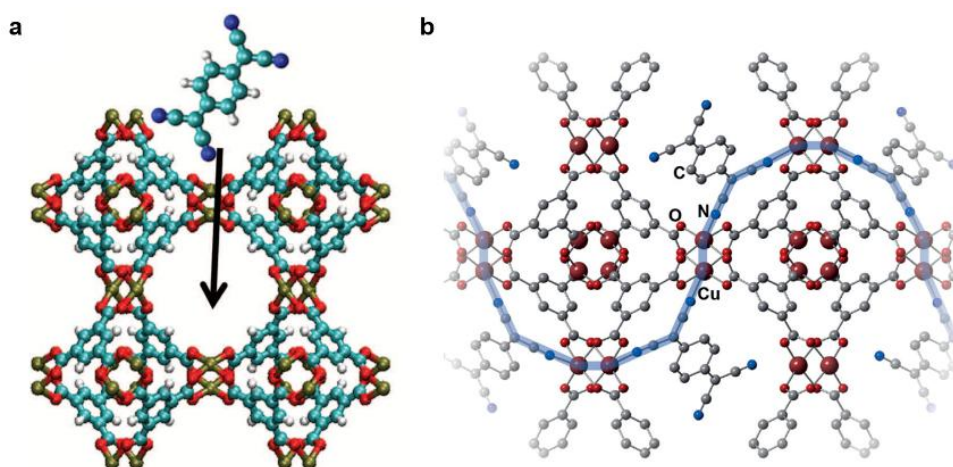


图 3 a) TCNQ 掺杂的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 示意图; b) TCNQ 掺杂的 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 中通过 Cu-TCNQ 基团构筑的共价载流子传输通道 (蓝色高亮部分) ^[26]

Fig.3 a) Schematic illustration of TCNQ doped $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$; b) Predicted structure of TCNQ doped $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, with a covalent charge-transport pathway via Cu-TCNQ linkages (highlighted in blue). ^[26]

1.2 配位聚合物导电性测量方法

目前而言, 配位聚合物的电学性质测量仍然非常具有挑战性, 因为它不仅取决于配位聚合物的本征性质, 同时也取决于外部的测试方法 (如测试电极的制备以及仪器的使用状况等) ^[27, 28]。因此这里对导电聚合物的电学性质测试技术做了

分类总结，如下：

1.2.1 电导率测量

根据电导率的计算公式，配位聚合物导电性由测试电导（ G ）、以及传导通道的长度（ l ）和面积（ A ）三个因素决定，如公式 6^[4]所示：

$$\sigma = G \frac{l}{A} = \frac{I}{V} \times \frac{l}{A} \quad (6)$$

根据欧姆定律，配位聚合物的 G 可以根据电流（ I ）和电压（ V ）的比值来得到。对于多数材料而言，仅当电压或者电流密度很小时，其 I 和 V 才满足线性欧姆定律。因此，在测试条件下 I 和 V 应当尽量小。一般而言，常用的 I - V 曲线测试方法包括两探针法、四探针法和 van der Pauw 法（如图 4）^[29]。两探针法测量的是整个电极的电阻总和（引线内部电阻、接触电阻以及材料内阻），因此使用这种方法时需要满足配位聚合物的内阻远大于电极中的引线内阻和接触电阻。而四探针法和 van der Pauw 方法消除了测试过程中引入的引线 and 接触电阻，因此这两种方法更适于测量具有较小内阻的配位聚合物的电导率。

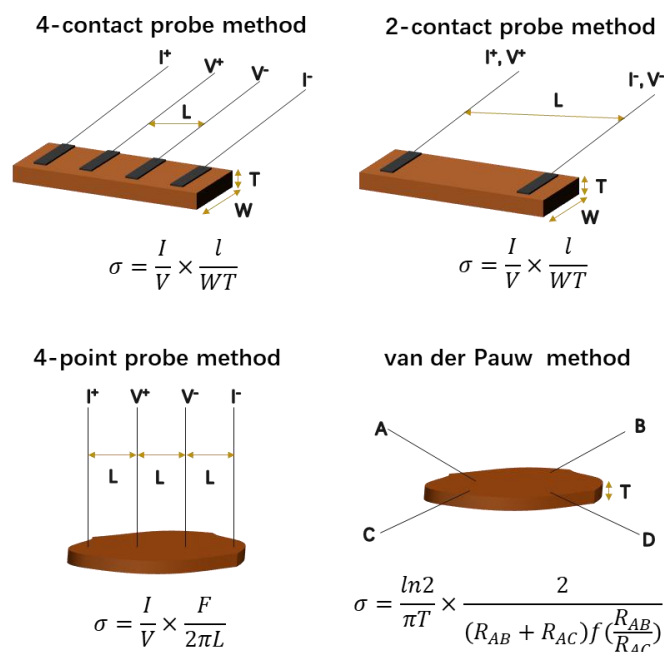


图 4 四种配位聚合物样品电导率的典型测试方法（ F 为校正因子）^[29]

Fig.4 Techniques for measuring electrical conductivity of coordination polymer samples (F : a correction factor). ^[29]

电导率测试过程中另一个重要的考虑因素是配位聚合物的物理态，如粉末、

多晶膜、单畴 (single-domain) 膜等。测试中配位聚合物不同的物理态会导致不一样的电导率结果。一种常见的测量方法是将配位聚合物粉末颗粒在高压下压制成药片 (简称为压片), 进而测量压片的电阻来估算出配位聚合物的电导率。虽然这种方法操作简单, 但是也存在明显的缺点: (1) 压片中颗粒与颗粒之间产生了大量空隙, 使得电荷在颗粒之间的传输受阻, 导致测量的电导率小于实际值; (2) 压片中颗粒内部的各项异性消失, 因此不能得到材料本征各向异性的电导率结果; (3) 由于每次压片中粉末的颗粒大小和结晶性等的重现性问题, 因此电导率测试结果的重现性比较差^[4]。另一种常见方法是通过测量聚合物多晶膜的电阻来得到配位聚合物电导率。由于配位聚合物的多晶膜相比于粉末压片有更高的连续性, 因此这种方法可以得到更接近真实值的电导率结果。但这种方法仍然有一些和压片法类似的缺点, 如在晶界之间电荷传输受阻等。相比而言, 配位聚合物的单晶或单畴膜通常具有明显减小的晶界, 因此这种物理态的材料更能反映出材料的本征电导率。由于这类膜材料在制备、机械强度、膜内不规则形状单晶电荷传导长度和面积的测量等多方面极具挑战性, 因此这种方法只有所测量的电导率的数量级是有意义的。另外, 由于配位聚合物超高的比表面积使其在测试中容易吸收周围环境中的气体、溶剂以及不同波长的光, 从而会对材料电导率的测量产生一定的影响。为了得到配位聚合物本征的电导率, 测试过程中应采用真空、恒温以及避光的条件。

1.2.2 载流子迁移率测量

目前为止, 关于配位聚合物中载流子迁移率测量的报道还比较有限。在已知的报道中, 科研人员通过时间分辨微波电导率 (TRMC) 或场效应晶体管 (FET) 的方法得到了配位聚合物材料的载流子迁移率, 但是这两种方法得到的结果之间不能进行比较。通常, TRMC 是以微波替代电流, 在低电场 ($< 10 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$) 下测量短距离 (纳米级) 载流子迁移来评估材料内部载流子迁移率, 其反映的是材料本征的物理性质; 而 FET 是在直流高场下 ($10^4 \sim 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[30] 来测量长程 (微米级) 载流子传输, 其更多反映的是整个器件中的载流子传输。除了这两种方法以外, 霍尔效应 (Hall-effect) 测量、时间偏移 (TOF)、空间电荷限制电流 (SCLC) 以及太赫兹 (TRDS) 技术均可以用于测量载流子迁移率^[31]。

1.2.3 激活能和能带间隙测量

如上所述, E_a 是指材料中电子从低能带激发跃迁到高能带需要的能量, 是反映半导体材料电学性质的一个重要的物理参数。因此, 较小的 E_a 通常反映出材料内部具有较高的载流子密度和迁移率。对于一些半导体配位聚合物, 其 E_a 值可以由材料变温电导率曲线的 Arrhenius 拟合得到 (公式 7) [32]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

其中 σ_0 代表指前因子。该公式要求载流子迁移率在测量的温度范围内保持恒定。

对于未掺杂的半导体材料, 其能带间隙 (E_g) 可以通过经验公式 8[33]得到:

$$E_g = 2 \times E_a \quad (8)$$

此外, 紫外可见光谱 (UV/vis) 也被广泛应用于测量配位聚合物的能带间隙。但是这种方法通常并不适用于配位聚合物材料, 因为材料的光学带隙比本征带隙偏大 (差异在数值上等于激子的结合能) [34]。另外, 电化学循环伏安法 (CV) 也是估算材料能带间隙的常用测试方法。目前技术上最准确计算材料能带间隙的方法是紫外光电子能谱 (UPS) 和逆光电发射能谱 (IPES) [34]。这两种方法可以准确测量价带的最大能量值和导带的最小能量值。

2 导电二维配位聚合物

随着配位聚合物导电理论和测量技术不断发展, 一系列具有较高电导率的配位聚合物 ($10^{-5} \sim 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) 被报道出来。由于配位键是一种具有中等强度的呈现动态平衡的成键方式, 因此相比于一维和三维配位聚合物, 二维配位聚合物在整个结构内具有更高的成键可调节性 (flexible connectivity) [35]。而二维纳米材料所具有的没有层间强烈相互作用的电子限域以及纳米尺度下的厚度特征, 为它们提供了独特的电子特性、灵活的机械加工性和可调控的光学透明度[36]。在因此可以预计, 通过合理设计二维配位聚合物, 可以制备出结构更加完整、电学性质更加优异的配位聚合物材料。目前已有多种超高电导率的二维配位聚合物被报道出来, 根据平面内的共轭情况, 可以分为导电非共轭二维配位聚合物和导电共轭二维配位聚合物两大类:

2.1 导电非共轭二维配位聚合物

目前而言, 仅有少量的导电非共轭二维配位聚合物被报道出来。根据配位基团的不同, 可以将其分为以下三类:

2.1.1 有机含氧配体的导电非共轭二维配位聚合物

2015 年, 美国西北大学 Harris 课题组利用具有强氧化还原活性的单体 2,5-二氯-3,6-二羟基-1,4-苯醌 (LH_2) 与 Fe^{II} 合成了含有自由基的二维配位聚合物 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2\text{L}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ (**1**, 图 5 a-b), 并发现其相比于其他的配位聚合物拥有较高的居里温度 ($T_c = 80 \text{ K}$) [37]。2017 年, 该课题组在此基础上继续考察了该二维配位聚合物的电学性质[38]。他们首先分别以 Fe^{II} 和 Zn^{II} 为配位离子, 合成了二维配位聚合物 **1** 和 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Zn}_2\text{L}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{DMF}$ (**3**); 而后在真空下脱去参与配位的溶剂 H_2O 和 DMF , 得到 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2[\text{Fe}_2\text{L}_3]$ (**1a**); 最后将 **1** 浸泡至二茂钴 (Cp_2Co) 的 DMF 溶液中, 将材料中游离的自由基还原, 得到配位聚合物 $(\text{Cp}_2\text{Co})_{1.43}(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{1.57}[\text{Fe}_2\text{L}_3] \cdot 4.9\text{DMF}$ (**2**)。而后用两探针的方法分别测试了四种配位聚合物的电导率。结果发现, 在室温下惰性气体氛围中, **1** 的电导率高达 $1.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而当脱去配位的溶剂后, **1a** 电导率降低至 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。电导率的明显下降可能是由于脱溶剂后 **1a** 的蜂窝状二维结构发生变形, 继而引起金属离子和有机配体之间的 π - d 耦合作用降低而导致的。将 **1** 化学还原后得到的配位聚合物 **2** 的电导率发生明显的下降 ($5.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 这是因为还原后 **1** 的配体中的自由基大幅减小, 导致载流子迁移率降低。最后, 将 **1** 中的 Fe^{II} 换为 Zn^{II} , 其电导率迅速降低至 $1.5 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

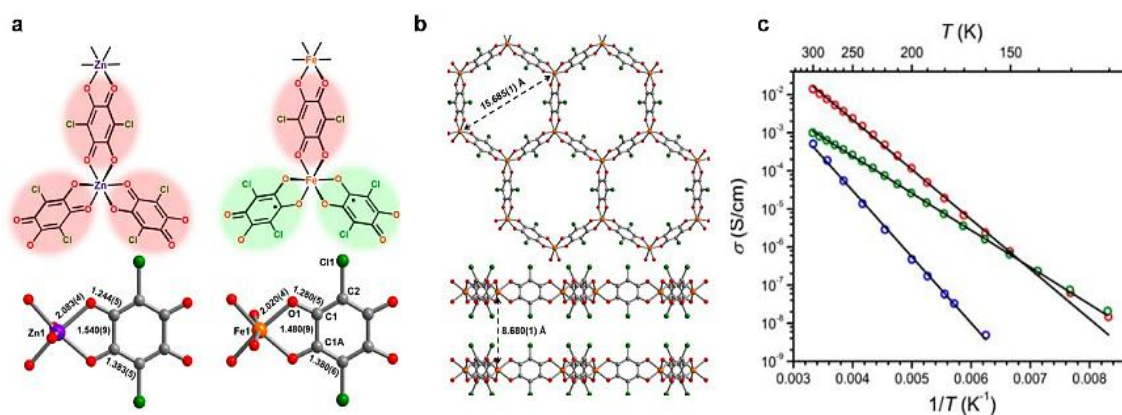


图 5 a) 上图: **3** (左) 和 **1** (右) 的 2D 框架中重复单元示意图; 下图: **3** and **1** 的单晶结构中对应的部分结构; b) **2** 中的 $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{3-}$ 单晶结构; c) **1** (红色)、**1a** (绿

色) 和 **2** (蓝色) 的变温导电性测试结果; 黑色的实线代表对应的 Arrhenius 拟合结果^[37]

Fig.5 a) Schematic illustration of the repeating unit of the 2D frameworks in **3** (left) and **1** (right), portions of the single crystal structures for **3** and **1**; b) X-ray crystal structure of $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{3-}$ in **2**; c) Different-temperature dependent electrical conductivity data for **1** (red), **1a** (green), and **2** (blue); the black line corresponds to Arrhenius fitting of the data. ^[37]

2.1.2 有机含氮配体的导电非共轭二维配位聚合物

研究发现, 配位聚合物中的变价金属中心被认为是构筑具有新型电学性质配位聚合物的有效模块^[39]。2010 年, 西班牙 Félix 课题组^[40]合成了一种新型的混合 Cu (I/II) 价态的二维配位聚合物 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ (IN: 异烟酸), 其中铜离子分别和周围的异烟羧酸根、吡啶基团上的 N 原子以及溴离子发生配位反应, 其沿着 Y-Z 轴形成的平面扩展, 从而形成了二维的框架结构。同时在 X 轴方向上通过异烟酸中苯环的 π - π 堆叠作用 (3.36 Å) 不断延伸, 形成类似于石墨的堆积结构 (如图 6 所示)。并且通过超声, 可以实现对块状 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 的剥离。进而利用两探针法对 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 单晶的导电性表征, 得到室温下 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 的电导率为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

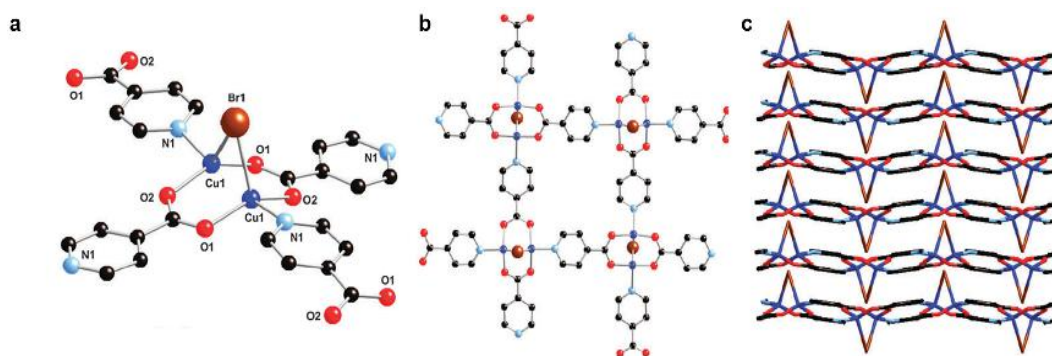


图 6 a) $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 中铜离子的具体配位环境; b) 单层 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 的化学结构; c) 沿 X 轴堆叠的 $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ 的层状结构^[40]

Fig.6 a) The coordination environment for copper in $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$; b) Structure of single layer framework of $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$; c) Stacking layers of $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ along

the X axis. [40]

2.1.3 含有机硫配体的导电非共轭二维配位聚合物

尽管金属二硫烯单元 MS_4 是合成具有半金属电学性质配位聚合物的重要的桥联基团^[41], 但是由于有机硫醇盐的溶解性较差, 因此目前对这种配位聚合物的研究也相对较少。为了解决这个问题, 有报道通过引入嘧啶基团来改善其溶解性。2001 年, 中科院福州物质结构研究所卢少芳课题组^[42]采用 2-硫醇嘧啶和 $Ni(OAc)_2$ 通过溶剂热的方法合成了二维配位聚合物 $Ni_2(C_4N_2H_3S)_4$ 。如图 7 a-b 所示, $Ni_2(C_4N_2H_3S)_4$ 具有典型的层状结构。且在室温下的电导率高达 $5 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 。变温导电性的结果显示其具有典型的半导体特性, 这是由于在平面内嘧啶中的氮原子和 Ni^{II} 配位后形成的嘧啶- Ni^{II} 环状结构大大增强了载流子迁移。

中科院物质结构研究所的曹荣课题组同样利用 2-硫醇嘧啶和 Ag 离子构筑了二维配位聚合物 $[Ag(C_5H_4NS)]_n$ ^[43]。其中 $[Ag(C_5H_4NS)]_n$ 中 Ag 离子构成了类似于石墨烯的平面结构, 使得材料表现出明显的半导体性能, 并且在室温下的电导率高达 $2 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 。

虽然关于导电非共轭二维配位聚合物的报道比较有限, 但是实验结果证明缩短金属-金属之间的距离可以有效的提高这类配位聚合物的导电性。然而, 这类导电二维配位聚合物的电学性质仍不能满足能源、光电等领域对材料电学性质的要求。

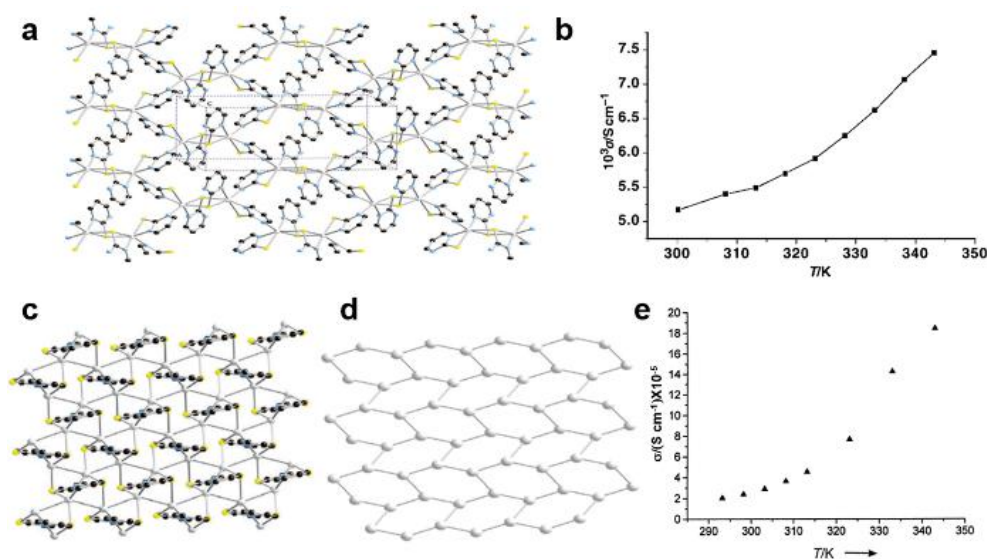


图 7 a) $Ni_2(C_4N_2H_3S)_4$ 的单层结构; b) $Ni_2(C_4N_2H_3S)_4$ 的变温导电性谱图; c)

[Ag(C₅H₄NS)]_n 的层状结构；d) [Ag(C₅H₄NS)]_n 中 Ag 中心构成的类似于石墨烯的二维平面；e) [Ag(C₅H₄NS)]_n 的变温导电性谱图^[43]

Fig.7 a) Chemical structure of monolayer Ni₂(C₄N₂H₃S)₄; b) Temperature-dependent electrical conductivity of Ni₂(C₄N₂H₃S)₄; c) Lamella structure of [Ag(C₅H₄NS)]_n; d) Graphene like structure from Ag centers in [Ag(C₅H₄NS)]_n; e) Different-temperature electrical conductivity of [Ag(C₅H₄NS)]_n.^[43]

2.2 导电共轭二维配位聚合物

自从 2004 年石墨烯被成功制备以来^[44], 由于其面内丰富的离域 π 电子及二维平面对电子的限制作用, 因此其在物理、电子等多领域表现出优异性能。之后, 科研工作者致力于拓展合成其他二维共轭材料以期构筑出具有类似于石墨烯光电性质的有机材料^[45-47]。目前, 二维有机共轭材料的构筑主要通过两种方法来实现: 1) 基于 π -共轭的芳香聚合物^[48]; 2) 基于 π - d 共轭的配位聚合物^[49]。相比于 π -共轭的二维芳香聚合物, 越来越多的报道显示二维共轭配位聚合物相对而言更容易通过前线轨道杂化在平面内产生高度离域的电子^[50]。

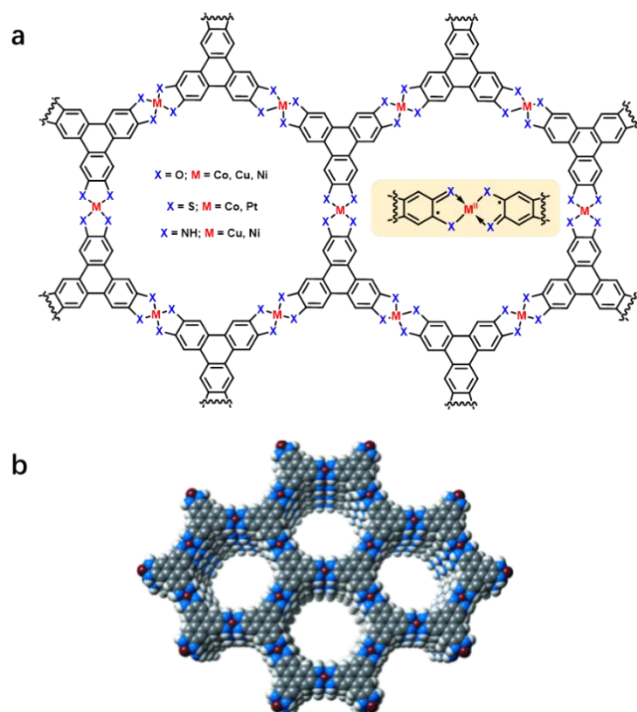


图 8 a) 基于三苯并苯构成的不同配位基团的配位聚合物结构, 插图: 有机配体的氧化自由基离子; b) 基于三苯并苯构成配位聚合物错位的 AA-堆叠^[51]

Fig.8 a) Structures of triphenylene-based coordination polymer frameworks with different coordination metal centers. Insert: oxidized radical anion from of the ligands.

b) Eclipsed AA- staggered packing modes for triphenylene-based coordination polymer frameworks. ^[51]

二维共轭配位聚合物是目前报导的拥有最高的载流子迁移率的配位聚合物材料。这类导电二维配位聚合物多是利用含有 N、O 或 S 原子的共轭有机配体和过渡金属离子的配位反应, 形成一种具有类似于石墨烯蜂窝状平面结构的新型材料。由于材料面内强烈的 π - d 共轭, 因此在这种二维配位聚合物面内富含类似于石墨烯电子性质的离域电子, 从而使二维配位聚合物表现出较高的导电性能^[51]。以三苯并苯为芳香基团的二维配位聚合物为例 (图 8 a), 配位后三苯并苯容易被氧化成阴离子自由基, 与带有正电性的金属离子保持电荷平衡。同时, 以 MO_4 和 MN_4 作为桥联基团的配位化合物具有错位 (eclipsed) 的 AA-堆叠的结构 (图 8 b), 而以 MS_4 作为桥联基团的化合物具有 AB-堆叠的结构。自 2018 年以来, 少量含有非六方对称晶格的二维配位聚合物也被成功合成, 其独特的几何对称性使其具有不同于二维六方对称配位聚合物的理化性质。

2.2.1 含-OH 官能团的导电二维共轭配位聚合物

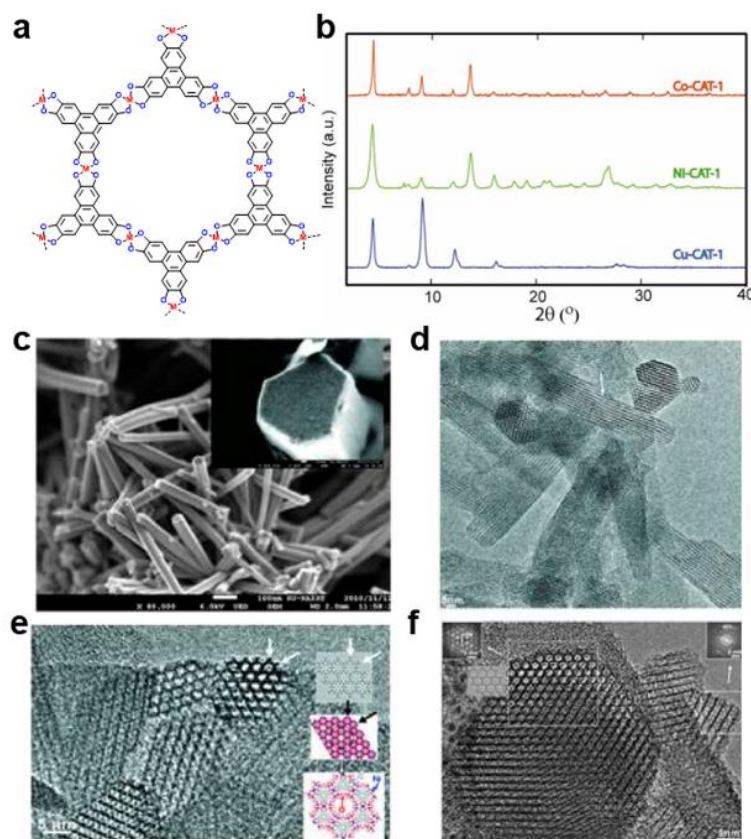


图 9 a) 配位聚合物 M-CAT-1 (M= Co, Ni or Cu) 的化学结构; b) M-CAT-1 对应的粉末 X-射线衍射 (PXRD) 谱图; c) Ni-CAT-1 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片, 插图: 对应的局部放大的 SEM 照片; d) 120 kV 下 Ni-CAT-1 的低分辨透射电子显微镜 (TEM) 照片; e) 120 kV 下 Ni-CAT-1 的高分辨 TEM 照片, 插图: 箭头所指区域对应的快速傅里叶变换 (FFT) 分析^[52]

Fig.9 a) Chemical structures of M-CAT-1(M= Co, Ni or Cu); b) Corresponding powder X-ray diffraction spectra of M-CAT-A; c) Scan electron microscope (SEM) image of Ni-CAT-1. Inset: corresponding magnified SEM image; d) Low-magnification transmission electron microscope (TEM) image of Ni-CAT-1 taken at 120 kV; e) High-magnification TEM image of Ni-CAT-1 taken at 120 kV. Insert: fast Fourier transform (FFT) analysis of the corresponding areas indicated by arrows. ^[52]

2012 年, 美国科学家 O.M.Yaghi 报道了首例二维全共轭配位聚合物 M-CAT-1 (CAT = 六羟基三苯并苯; M = Co、Ni、或者 Cu)^[52]。PXRD 结果证实了 M-CAT-1 是具有六方蜂窝状堆叠结构的二维晶体。以 Ni-CAT-1 为例 (图 9 b-f), SEM 和

TEM 照片表明 Ni-CAT-1 具有较好的晶体结构, 高分辨 TEM 照片可以观察到其典型的蜂窝状孔结构。N₂ 吸脱附曲线表明 Ni-CAT-1 的 BET 比表面积高达 425 m²·g⁻¹。当将配位金属离子换为富电子的 Cu²⁺, 其在室温下的电导率可高达 0.2 S·m⁻¹。这个工作为后续高电导率的二维共轭配位聚合物的合成打开了大门, 具有里程碑的意义。

2018 年, 日本 Kimizuka 课题组利用八羟基酞菁铜 (CuPcOH) 和 Cu²⁺ 的配位反应形成了具有四方对称性的二维共轭配位聚合物 (Cu-CuPc), 如图 10 所示^[53]。所得 Cu-CuPc 为黑色粉末状, PXRD 结果显示其内部优先采取错位 AA-堆叠的结构, 对应的晶胞参数为 $a = b = 1.75 \text{ nm}$, $c = 0.39 \text{ nm}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。N₂ 吸脱附曲线表明其 BET 比表面积高达 352 m²·g⁻¹, 但是由此计算得到的平均微孔孔径 (1.1 nm) 比理论孔径 (1.4 nm) 要小, 文中对此并未做出解释。进而, 将 Cu-CuPc 粉末材料进行压片, 并用两电极方法测量得到材料在 80°C 下电导率为 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 说明 Cu-CuPc 为典型的半导体材料。

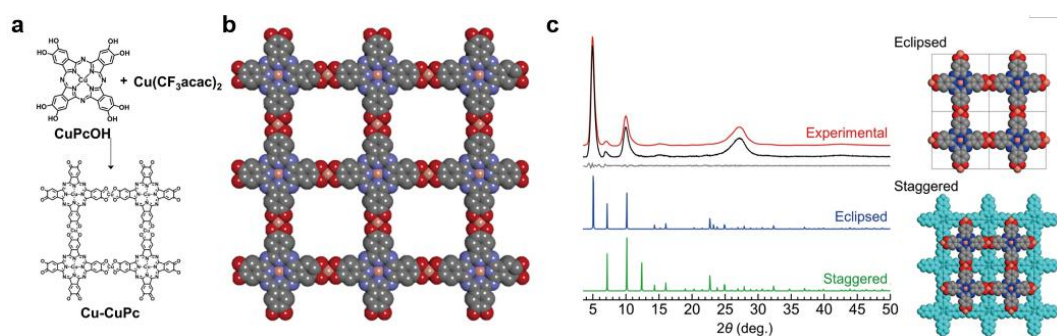


图 10 a) Cu-CuPc 的合成示意图; b) Cu-CuPc 的 CPK 结构示意图; c) 相应的 PXRD 实验结果 (红色)、Pawley 精修结果 (黑色) 以及两者的差异 (灰色); 错位的 AA-堆叠和 AB-堆叠结构的模拟 PXRD 结果^[53]

Fig.10 a) Synthesis procedure of Cu-CuPc; b) CPK schematic image of Cu-CuPc; c) Experimental PXRD patterns (red), the Pawley refined pattern (black) and their difference (gray); Simulated patterns of eclipsed AA-stacking (blue) and AB-staggered (green) stacking structure of Cu-CuPc. ^[53]

2.2.2 含-SH 官能团的导电二维共轭配位聚合物

与氧原子同一主族的硫原子也非常容易和金属离子发生配位反应。基于邻二

硫醇和金属离子的二维共轭配位聚合物在 2013 年被首次报道出来^[49]。如图 11 所示, 日本 Nishihara 课题组通过六巯基苯 (H_6BHT) 和醋酸镍制备了二维配位聚合物 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$, PXRD 结果显示其呈现出 AB-堆叠的二维层状结构 ($a = b = 1.41 \text{ nm}$ and $c = 0.76 \text{ nm}$)。同时, 该组也利用气-液界面和液-液界面聚合的方法分别合成了具有单原子层厚度 (0.6 nm) 和多层膜厚度 ($1\text{-}2 \mu\text{m}$) 的 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 膜 (图 11 c-d)。利用扫描隧道显微镜 (STM) 对单层膜的表征结果发现其呈现六边形的蜂窝状构型, 这与 PXRD 的结果一致。随后用四探针方法对 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 的多层膜进行电学性质测试, 发现材料表现出超高的电导率 ($160 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。而后, 该课题组将配位金属离子由 Ni 离子换为 Pd 离子, 制备了 $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 薄膜 ($2\text{-}3 \mu\text{m}$)^[54]。其具有和 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 类似的 AB-堆叠结构。而且由于 Pd 离子容易水解, 因此 $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 的膜上附有一些直径在 10 nm 以下的 Pd^0 颗粒 (图 11 f-g)。采用四探针法测试 $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 多层膜的导电性, 结果发现室温下其电导率仅有 $2.8\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。而后以 Co 为金属中心的配位聚合物 $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ 也被报道出来, 但是并没有针对其电导率进行测试和表征^[55]。

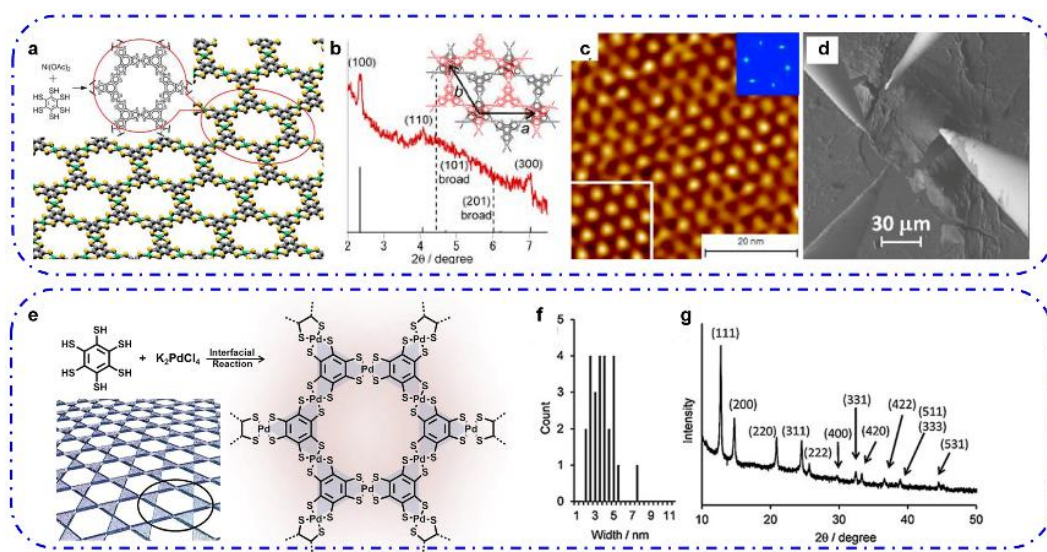


图 11 a) 单层 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 膜的结构示意图; b) $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 的实验 (红色) 和理论模拟 (黑色柱状) PXRD 结果; c) 在 HOPG 上单层 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 膜的放大 STM 结果; d) 四探针法测试多层 $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ 膜的 SEM 结果; e) $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 的合成及结构示意图; f) 掺杂在 $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 膜上的 Pd^0 金属颗粒直径分布图; g) $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ 中 Pd^0 金属颗粒的 PXRD 结果^[49,54]

Fig.11 a) Schematic illustration and chemical structure of monolayer $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$; b)

Experimental (red curve) and simulated (black sticks) PXRD patterns; c) Magnified STM topological image of single-layer $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ on HOPG; d) SEM image of four-probe conductivity measurement of $\text{Ni}_3(\text{BHT})_2$ multi-layered sample; e) Schematic illustration of $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$ nanosheet; f) Diameter distribution of palladium nanoparticles in $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$; g) PXRD spectra of Pd^0 metal in $\text{Pd}_3(\text{BHT})_2$. [49,54]

具有突破性意义的工作是 2015 年中科院化学所朱道本教授报道的二维配位聚合物 $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ [56], 如图 12 所示。 $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ 是以 Cu^{II} 和 BHT 通过液-液界面反应合成的二维配位聚合物薄膜 (300 nm), 其具有上述类似的 AB-堆叠的蜂窝状结构。四探针法测得其室温下的电导率为 $1580 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这是目前报道具有最高的电导率的配位聚合物, 其导电性能甚至优于多种金属材料。通过 FET 的方法测得其电子和空穴的迁移率分别为 99 和 $116 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算发现, $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ 超高的电导率得益于其二维平面内丰富的 π - d 耦合、连续薄膜中较高的结晶度和较少的晶界。

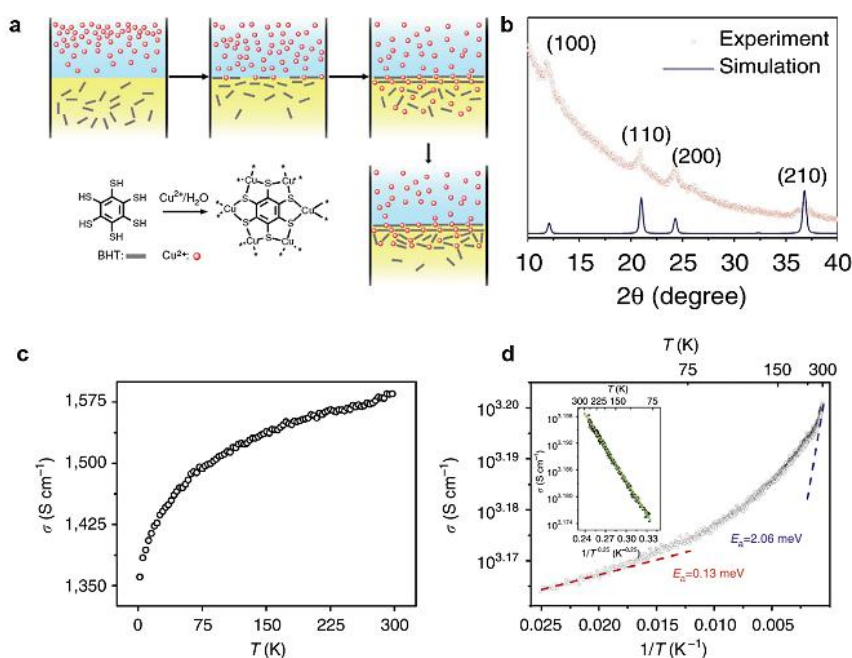


图 12 a) $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ 的合成示意图; b) $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ 薄膜的面内 GIXRD 谱图 (红色) 和蜂窝状六方构型的理论模拟结果 (黑色); c) 150 nm 厚的 $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ 薄膜在不同温度下 (2 to 300 K) 的电导率 (σ) 变化; d) σ (T) 随着 T^{-1} 变化的函数关系图, 插图: σ (T) 随着 $T^{-0.25}$ 变化的函数关系图 [56]

Fig.12 a) Scheme for the thin-film formation of $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$; b) GIXRD pattern of

in-plane diffraction for $\text{Cu}_3(\text{BHT})_2$ thin-film (red) and a simulated pattern with a hexagonal lattice (black); c) Different temperature electrical conductivity (σ) of a 150-nm film (2 to 300 K); d) Plots of $\sigma(T)$ versus T^{-1} with four-probe method. Insert: $\sigma(T)$ versus $T^{-0.25}$.^[56]

将 BHT 中的苯环扩展到三苯并苯，可以构筑出具有更大晶格常数的二维六方配位聚合物。如图 13 所示^[57]，2014 年香港城市大学徐政涛教授首次报道了以六巯基三苯并苯 (THT) 和贵金属 Pt 离子构筑的六方二维配位聚合物 $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ ，并通过 PXRD 证明其具有 AB-堆叠的堆积方式。 $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ 的整个二维骨架带有多余的负电荷，并以 Na^+ 为平衡离子，说明在二维聚合物的形成过程中有机配体并没有被氧化。当用 I_2 蒸汽处理 $\text{Pt}_3(\text{HTTP})_2$ 后，其表现出明显的氧化态。随后，以两探针法测试材料的导电性，发现氧化前后 $\text{Pt}_3(\text{HTTP})_2$ 的电导率均在 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级，远低于基于 BHT 构筑的二维配位聚合物。这可能是由于在压饼制备电极过程中，由于晶粒之间突出的晶界使得测试的结果比实际电导率偏低。2017 年，美国 Smaranda 课题组合成了 $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ 粉末样品^[58]，通过 van der Pauw 方法测得材料在室温下的电导率为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，对应 173 meV 的活化能，这说明基于 THT 的二维配位聚合物具有较高的电导率。

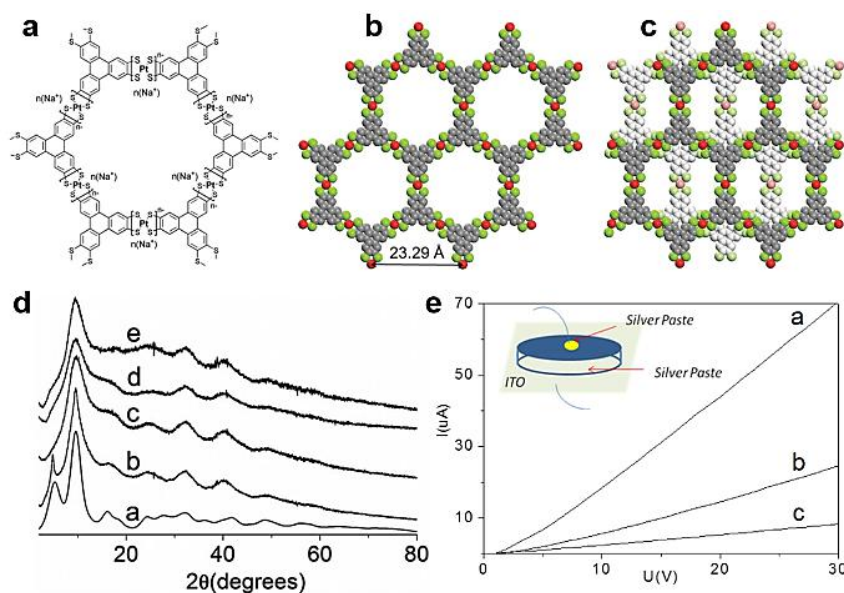


图 13 a) $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ 的化学结构; b) 单层 $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ 的蜂窝状六方网状结构示意图; c) 具有 AB-堆叠结构的 $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$; d) 不同条件下处理的 $\text{Pt}_3(\text{THT})_2$ 的 PXRD 结果: a-模拟计算结果、b-未处理的样品、c-活化样品、d- I_2 蒸汽处理过的样品、e- Cs^+

交换后样品; e) 未处理样品、活化样品和 I_2 处理样品的 $I-V$ 曲线^[57]

Fig.13 a) Chemical structure of $Pt_3(THT)_2$; b) Schematic drawing of the honeycomb net of $Pt_3(HTTP)_2$; c) Schematic drawing of bulk $Pt_3(THT)_2$ with a AB-staggered geometry; d) PXRD patterns for $Pt_3(THT)_2$ from: a-calculated results; b-as-made sample; c-activated sample; d- I_2 treated sample; e- Cs^+ exchanged sample; e) The $I-V$ characteristics of different samples from as-made(a), activated(b) and I_2 -treated(c) samples. ^[57]

综上所述, 由于在面内具有完全的 $\pi-d$ 共轭结构, 基于 MS_4 桥联基团的二维配位聚合物是目前拥有最高电导率的配位聚合物。然而, 基于 MS_4 桥联的其他对称性的配位聚合物目前尚未有报道。

2.2.3 含-NH₂ 官能团的导电二维共轭配位聚合物

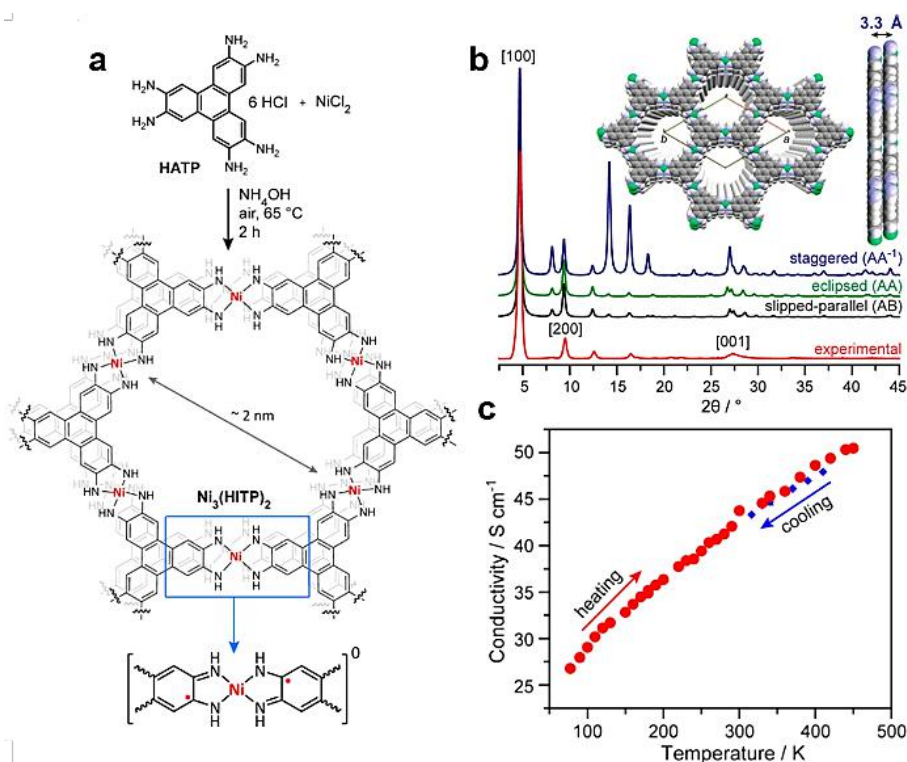


图 14 a) $Ni_3(HITP)_2$ 的合成路线示意图; b) $Ni_3(HITP)_2$ 的实验和模拟谱图, 插图: $Ni_3(HITP)_2$ 错位的堆叠结构, 其中 c 轴方向的间距为 3.3 Å; c) Van der Pauw 方法测试 $Ni_3(HITP)_2$ 变温导电性的谱图^[59]

Fig.14 a) Scheme for the formation of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; b) Experimental and simulated PXRD patterns of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$. Insert: the slipped-parallel structure with a short distance of 3.3 Å in c-axis; c) Different-temperature conductivity measurement of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ by van der Pauw method. [59]

另外一大类二维共轭配位聚合物是由 -MN_4 基团桥联而成。2014年,美国麻省理工大学 Dincă教授^[59]以六氨基三苯并苯盐酸盐($\text{HITP} \cdot 6\text{HCl}$)和 Ni^{II} 离子在稀氨水溶液中制备合成了二维共轭配位聚合物 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (如图 14)。PXRD 结果显示其具有错位的 AA-堆叠结构,对应的晶胞参数为 $a = b = 21.75 \text{ Å}$ 、 $c = 6.66 \text{ Å}$ 。同时,所合成的粉末材料具有良好的结晶性。同时,通过 Van der Pauw 方法测得其在室温下粉末的电导率为 $2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。而通过界面方法制备了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的多晶膜,将其转移到石英片上,通过四探针的方法测得膜的电导率高达 $40 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (厚度: $\sim 500 \text{ nm}$)。这是因为 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的薄膜相较于压饼电极具有更高的连续性。后续工作中,该课题组将金属 Ni^{II} 离子替换为 Cu^{II} 离子,制备得到了具有相近电导率的 $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 粉末材料 ($0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) [60]。

此外,2016年福州物质结构研究所徐刚教授在气液界面同样合成了具有 $\sim 100 \text{ nm}$ 厚度的 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 薄膜^[61],并利用 FET 方法测得了该配位聚合物的空穴传输速率为 $48.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,其超高载流子迁移率可以与溶液中制备得到的有机或者无机材料的 FET 性能相媲美。

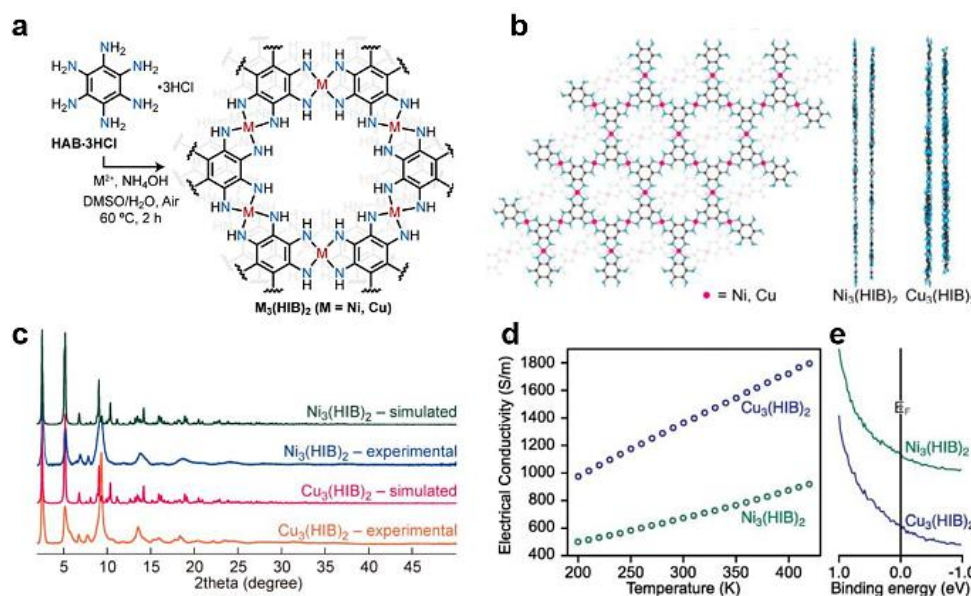


图 15 a) $\text{M}_3(\text{HIB})_2$ ($\text{M}=\text{Ni}$ or Cu)的合成路线示意图; b) $\text{M}_3(\text{HIB})_2$ 的理论模拟构型;

c) $M_3(\text{HIB})_2$ 的 PXRD 谱图; d) 真空条件下 Van der Pauw 方法测试 $M_3(\text{HIB})_2$ 变温导电性的谱图; e) $M_3(\text{HIB})_2$ 的 UPS 结果^[62]

Fig.15 a) Scheme for the formation of $M_3(\text{HIB})_2$ ($M=\text{Ni}$ or Cu); b) Calculated structures of $M_3(\text{HIB})_2$; c) PXRD patterns of $M_3(\text{HIB})_2$; d) Temperature-dependent electrical conductivity of pressed pellets of $M_3(\text{HIB})_2$ by the van der Pauw method under vacuum; e) UPS of $M_3(\text{HIB})_2$.^[62]

另一类值得注意的共轭配位聚合物材料是基于六氨基苯 (HIB) 制备的二维 MOF。2017 年, Dincă 课题组成功制备了以 HIB 和 Cu^{II} 、 Ni^{II} 离子构筑的二维共轭网络结构 $M_3(\text{HIB})_2$ ($M=\text{Ni}$ or Cu), 如图 15 所示^[62]。PXRD 结果证明 $M_3(\text{HIB})_2$ 粉末是具有类似于石墨烯结构的二维多晶材料, 其粉末材料呈现出错位的 AA-堆叠构型 ($a = 13.5 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.3 \text{ \AA}$), 并展现出良好的电学性能 (如图 15 d)。在室温下, $\text{Ni}_3(\text{HIB})_2$ 材料的电导率为 $8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 $\text{Cu}_3(\text{HIB})_2$ 配位聚合物材料对应的电导率为 $13 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。虽然 UPS 和理论计算结果显示两种材料在二维平面内均具有类似于金属材料的能带结构, 但是由于层间的 π - π 作用相比配位键较弱, 使其在面外呈现半导体的特性, 因此使得材料整体呈现半导体特性。此外, 在惰性氛围下 HIB 和金属离子也可以通过界面反应形成致密 $M_3(\text{HIB})_2$ 的多晶膜, 但是由于 $M_3(\text{HIB})_2$ 极易被氧化, 其电导性质目前尚未有研究^[63]。

值得注意的是, 以 MN_4 为桥联单元的其他对称性配位聚合物目前尚未报道。但是有预测显示, 以酞菁为基本构筑单元、 MN_4 为桥联基团的配位聚合物也具有典型半金属的电学性质。2017 年, Dincă 组^[64]利用第一性原理对不同金属中心 (Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+}) 的氨基酞菁和 Ni^{II} 离子构筑的二维共轭配位聚合物 (NiM-Pc) 的能带结构进行计算, 结果发现以 Mn^{II} 为酞菁环的金属中心, NiN_4 为桥联基团的二维配位聚合物, 由于 Mn^{II} 离子中心和酞菁环有效的 π - d 耦合作用, 使得 NiMn-Pc 具有典型半金属的电学性质和超高的磁转变温度 ($T_c > 600 \text{ K}$, 图 16), 但是至今尚未有实验结果验证这种判断。

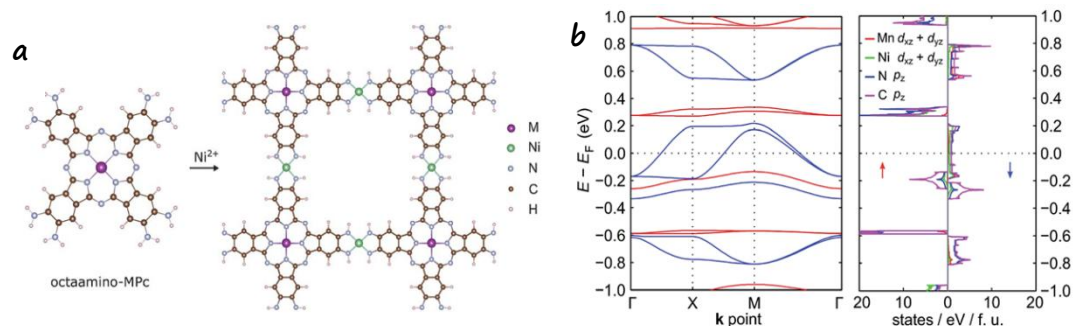


图 16 a) 金属-八氨基酞菁和基于它构建的二维配位聚合物 NiMPc ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn}$) 的模型结构; b) 在费米能级附近的 NiMnPc 配位聚合物的电子能带结构和局部态密度 (PDOS) (spin-up 谱带: 红色; spin-down 谱带: 蓝色) [64]

Fig.16 a) Models of octaamino-metal phthalocyanine (MPc) and NiMPc 2D coordination frameworks ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn}$); b) Electronic band structure and partial density of states (PDOS) of NiMnPc near the Fermi level (spin-up bands: in red; spin-down bands: in blue). [64]

综上所述, 二维共轭配位聚合物平面内丰富的 π - d 共轭大大提高了配位聚合物的电导率, 使其可以满足实际生活中电子学对材料导电性的一些要求, 因此这类材料在储能和热电等多领域具有潜在的应用前景。然而, 系统地研究二维共轭配位聚合物中金属离子、有机配体、几何对称性和掺杂程度对电导率的影响是该领域未来仍需继续解决的问题。同时, 简便可行的制备单层或者多层结晶二维共轭配位聚合物薄膜来研究其本征理化性质也是该领域一个重要的发展方向。

3 二维高导电配位聚合物的应用

随着全球经济的急速增长和污染问题的日益严峻, 信息处理和存储技术以及新型清洁、可持续能源存储与转换技术在材料、能源和技术研究界引起了广泛的关注。目前这些技术的一大挑战是开发合适的载体以实现信息或能源技术对于载流子在器件内部的可控传输的需求[65]。配位聚合物因其高度可控的纳米结构、较高的比表面积和丰富的金属位点, 因此被视为这些领域潜在的电极材料[66]。但是, 由于传统配位聚合物电导率较低, 科研工作者常通过将配位聚合物与高导电性材

料制成复合材料^[67]或者采用高温处理的方法^[68]将其用作能源转换和存储器件的电极材料。随着近五年来二维高导电性配位聚合物的发展, 其作为单独的电极材料在信息和能源的相关领域研究也逐渐被报道出来。

3.1 在能源转化领域的应用

3.1.1 催化电解水分解产氢

氢能源因其零排放的优点被认为是一种潜在的可替代化石燃料的新型能源^[69]。常用的电解水产氢 (HER) 技术也因此成为替代风力或太阳能电力间歇性储能的有效解决方案, 而高效的 HER 催化剂是实现电能-氢能转换效率的重要保证。目前, 贵金属 (如铂、钯等) 由于其超低的过电势和较好的稳定性被视为 HER 的有效催化剂材料, 然而这类材料在地球上有限的储量和昂贵的价格大大限制了它们的实际应用, 因此开发新型的 HER 催化剂材料成为科研工作者研究的一大热点。

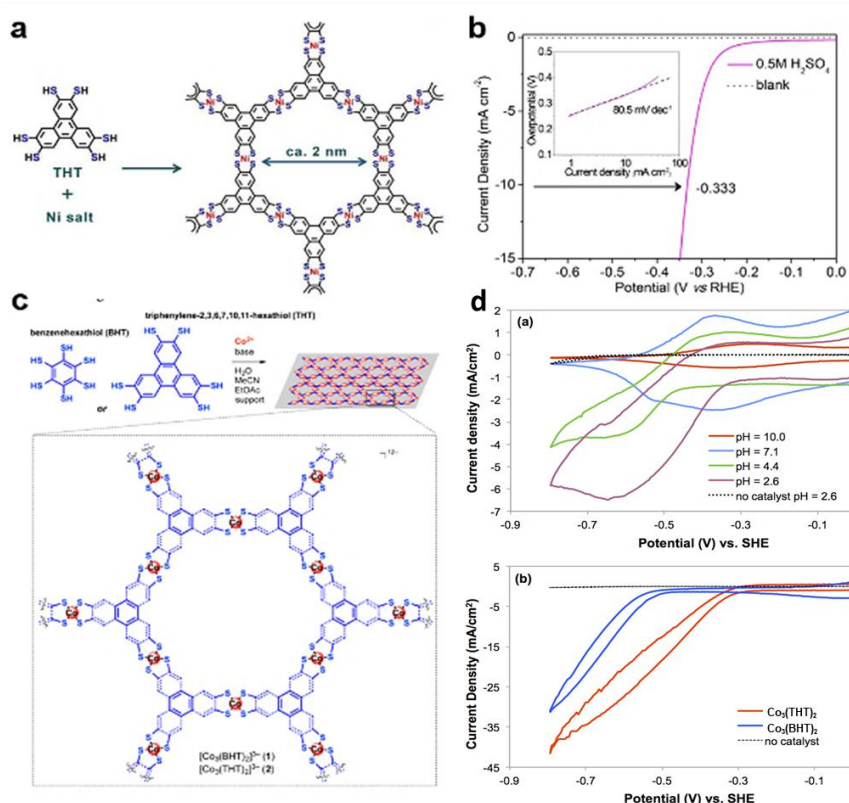


图 17 a) 二维配位聚合物 $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ 的合成示意图; b) 在 0.5 H_2SO_4 溶液中 $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ 和空白玻璃碳电极的 HER 极化曲线, 插图: 相应的 Tafel 极化曲线; c) 界面法合成基于 Co-二硫醇基的二维配位聚合物 $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ 示意

图; d) $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ (红色) 和 $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ (蓝色) 的电化学性能^[55,71]

Fig.17 a) Schematic synthesis of 2D coordination polymer $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$; b) HER polarization plots of the $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ and blank glassy carbon disk electrode in 0.5 M H_2SO_4 . Insert: corresponding Tafel plot; c) Schematic synthesis of the cobalt-dithiolene-based films $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ and $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ through interfacial reaction; d) Electrochemical studies of $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ and $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ films. ^[55,71]

自从双(苯二硫酚)铁和 HCl 反应可以等摩尔量产氢气的报道发表以来^[70], 越来越多的基于含硫配位金属化合物催化剂被开发出来。近来, 研究发现二维 π -共轭的配位聚合物中 MS_4 基团是分子催化 HER 的有效活性位点^[71]。如图 17 a-b 所示, 2015 年德国冯新亮教授课题组首次报道了由六巯基三苯并苯(THT)和 Ni^{II} 离子构成的二维配位聚合物 $\text{Ni}_3(\text{THT})_2$ 。通过气液界面反应制备了单层二维配位聚合物薄膜, 并对其电化学测试发现 THT-Ni 具有优异的 HER 性能。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流下 THT-Ni 展现出较小的过电位 (333 mV) 和 $80.5 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率, 这个结果优于当时报道的多数非贵金属催化剂的催化性能^[72-74]。

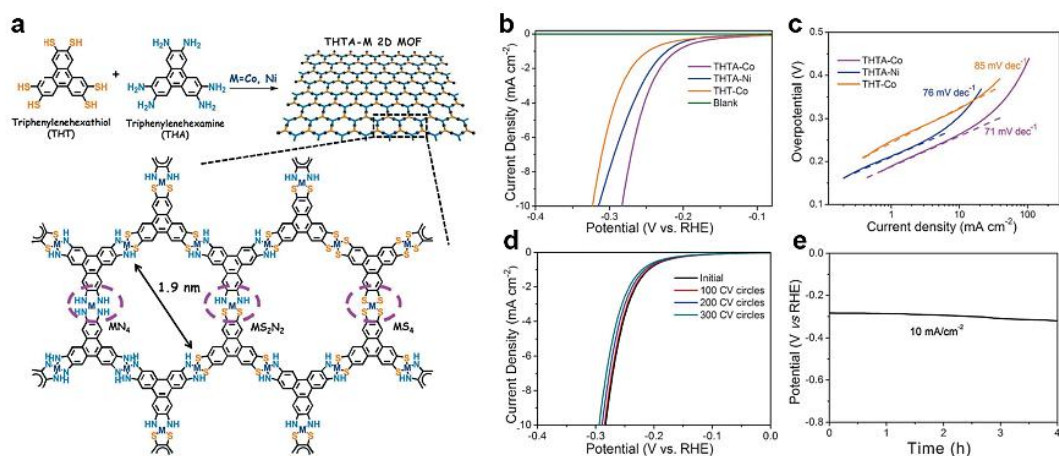


图 18 a) 单层二维配位聚合物膜 THAT-M (M=Co and Ni) 合成示意图; b) 在 0.5 H_2SO_4 溶液中三种不同配位聚合物单层膜和空白玻璃碳电极的 HER 极化曲线; c) b 图中对应的 Tafel 曲线; d) 300 圈后 THAT-Co 催化剂的 HER 极化曲线; e) THAT-Co 催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 4 h 的稳定性测试^[76]

Fig.18 a) Schematic synthesis of single-layer 2D coordination polymer THAT-M (M=Co and Ni); b) HER polarization plots of three types of 2D coordination polymer

and blank glassy carbon disk electrode in 0.5 M H₂SO₄; c) Tafel plots obtained from the polarization curves in b; d) HER polarization plots of THAT-Co after 300 cycles; e) Operating durability at a current density of 10 mA·cm⁻² after 4 h for THAT-Co. [76]

同年,美国南加州大学 Smaranda 课题组以 Co^{II}离子为桥联基团,分别以 BHT 和 THT 钠盐为有机配体制备了二维共轭配位聚合物 Co₃(BHT)₂ 和 Co₃(THT)₂, 并考察了二者的 HER 性能(图 17 c-d) [55]。在 10 mA·cm⁻² 电流下 Co₃(BHT)₂ 和 Co₃(THT)₂ 的过电位分别为 340 mV 和 530 mV (pH 为 1.3 的酸性条件), 对应的 Tafel 斜率为 149 mV·dec⁻¹ 和 189 mV·dec⁻¹。含有苯二硫酚合钴分子催化剂理论计算证明在 HER 过程中首先发生的是 Co^{III}到 Co^{II}离子的还原, 而后硫酚基团上的硫原子发生质子化[75], 因此会导致催化剂在反应过程中发生分解, 使得催化效率降低。但是聚合后, Co₃(BHT)₂ 表现出优异的催化稳定性, 这可能是由于配合反应后的网状结构大大提高了苯二硫酚合钴的电化学稳定性。随后, 冯新亮组将碳基催化剂中的有效活性位点——金属二硫烯-二胺 (MS₂N₂)、MS₄ 和 MN₄, 成功的嵌入至高导电二维配位聚合物框架结构中[76]。如图 18 所示, 通过对比上述不同二维配位聚合物的单原子厚度的膜来研究不同活性位点对于 HER 性能的影响。结果发现这些有效活性位点对于 HER 催化效率的大小遵循一定的规律: MS₂N₂> MN₄> MS₄。同时理论计算证明 HER 反应时质子化作用首先发生在配位金属原子上, 而随后的 H₂ 异源消除反应更倾向于在 MS₂N₂ 活性位点上的 M-N 键上产生。这个工作为我们更加深入的理解 HER 催化活性位点和开发更高效率 HER 过渡金属催化剂提供了指导意义。

水的电解由阴极析氢 (HER) 和阳极析氧 (OER) 两个半反应构成, 相比于 HER 反应, 涉及四电子转移的 OER 反应动力学缓慢, 由此引发的高析氧过电位是造成槽电压远高于理论水分解电压 (1.23 V) 的主要原因。为了能降低析氧过电位并提高 OER 效率, 发展 OER 电催化剂成为水电解制氢技术的关键。2018 年一种新型镍酞菁基 2D MOF (NiPc-MOF) 被报道出来, 其组成为 [Ni₃(C₃₂H₁₆N₁₆)]_n [77]。作为首次报道的酞菁结构的 π -共轭 2D MOF 材料, 由于 NiPc 结构不仅用作连接单元, 还用作催化的电催化活性位点, 该 MOF 材料对 OER 有出色表现, 包括具有非常低的起始电位 (<1.48V) 和过电位 <0.25V, 高质量比活性 (883.3A g⁻¹) 和优异的催化耐久性。

3.1.2 催化氧气还原

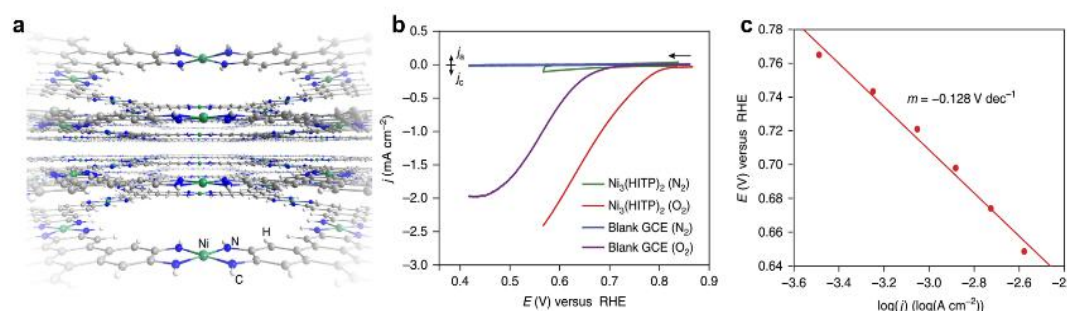


图 19 a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 结构的二维层状透视图；b) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 分别在 N_2 (绿色) 和 O_2 (红色) 氛围下的极化曲线，以及空白玻璃碳电极分别在 N_2 (蓝色) 和 O_2 (紫色) 氛围下的极化曲线；c) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 催化 ORR 的活化控制 Tafel 曲线^[80]

Fig.19 a) Perspective image of the 2D layered structure of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; b) Polarization curves of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ under N_2 (green) versus O_2 atmosphere (red) as well as of the blank glassy carbon electrode under N_2 versus O_2 atmosphere (blue and purple, respectively); c) Activation-controlled Tafel plot for $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ electro-catalyzed ORR. ^[80]

燃料电池是另一种备受关注的可持续清洁能源技术，它可以把氧化还原反应产生的化学能转化成电能，同时并不产生除了水之外的其他副产物^[78]。由于燃料电池中缓慢的正极氧气还原反应（ORR）过程，因此需要外加的催化剂来促进反应进程。通常，高效 ORR 催化剂的需要具备以下几个特征：1. 活性位点数量多；2. 在电解质中的催化活性和稳定性高；3. 相对于氧气还原成水的电位（1.23 V vs RHE）过电位较低。1964 年，日本科学家 Jasinski 发现将钴酞菁和乙炔黑复合后形成的催化剂表现出了较高的 ORR 催化活性^[79]。自此之后，越来越多的报道证实 M-N_x 基团是 ORR 催化剂中高活性的催化位点，因为 O_2 分子非常容易通过化学吸附“固定”在这些活性位点上。但是，含有 M-N_x 基团的有机分子通常在各类电解质中表现出非常差的电化学稳定性。后来，科研工作者通常通过高温煅烧来提高这类基团其稳定性，但这又会破坏这类材料的化学结构。

因此，寻找高活性、高导电性、高化学及电化学稳定性的含 M-N_x ORR 催化剂成为科研工作者关注的热点。如前所述， $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 作为一种高电导率（40 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ）的富含 M-N_x 基团的二维配位聚合物，是一种潜在的 ORR 催化剂。2016

年, Dincă课题组^[80]在之前工作的基础上继续考察了 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 作为 ORR 催化剂的活性, 如图 19 所示。在 0.1 M 的 KOH 溶液中, $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的起始电位为 0.82 V (vs. RHE), 仅比 Pt 催化剂高 0.18 V, 且 8 h 后的催化活性仍可以保持起始活性的 88%。通过 Koutecky-Levich (K-L) 测试计算出其 Tafel 斜率为 $-128 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。其中较大的 Tafel 斜率对应于不可逆的单电子预-平衡过程, 表明反应的速率控制步骤是形成超氧化物阴离子的一步 ($-120 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 且催化剂在反应中通过 4e 转移将 O_2 还原为 H_2O 。由于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 中确定的化学结构, 因此这个工作可以进一步加深对 ORR 过程中催化剂材料结构-功能关系的理解。

3.2 在能源存储领域的应用

电化学储能是一种可以实现集约型经济的储能体系, 其中最常见两种体系是锂离子电池和超级电容器, 其已被作为清洁高效的新能源技术广泛应用于人们的生活中^[81]。

3.2.1 超级电容器电极材料

超级电容器 (SCs) 是一种高容量电容器。与其他电解电容器相比, SCs 具有高电容值和低电压限制的优点, 可以弥补电解电容器与可充电电池的缺点^[6]。根据存储电荷机理, 可以将 SCs 分为双电层电容器 (EDLC) 和赝电容器两大类。多孔碳材料由于其高电导率和超高比表面积, 被认为是 EDLC 电极材料的首选。尽管碳基材料具有价廉、制备工艺简单及稳定性高等优点, 但是由于其本身密度较小, 因此导致基于碳基材料的 EDLC 体积电容较小。为了弥补单一材料的局限性, 导电聚合物和多孔碳材料相结合的复合材料也层出不穷^[82]。近年来, 开发具有更高体积电容的新型超级电容器电极材料是科研工作者关注的重点之一。

配位聚合物作为比多孔碳材料拥有更高比表面积的一类材料, 由于其自身较低的电导率, 因此限制了其作为 EDLC 电极材料的应用。但随着二维高导电配位聚合物的发展, 其在超级电容器领域的应用也被逐渐开发出来。如前所述, Dincă教授组设计合成了一种基于六氨基三苯并苯的有机配体, 通过在溶液中与金属 Ni^{II} 离子发生配位反应制备了具有较高导电性的二维配位聚合物 ($\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$)^[59]。随后, 他们课题组在此工作的基础上制备了基于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 且无粘结剂的超级电容器^[83]。该超级电容器展现出优异的性能 (质量电容 110

$\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; 体积电容 $120 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$; 图 20 a-c), 而且具有良好的循环稳定性, 在 10000 圈充放电后容量还可以保持原来的 90% 以上。其优异的电化学性能可以归结于三点: 1. 其内部丰富的孔道结构保证了材料与电解液的充分接触; 2. 较高的电导率保证了电极材料中电子的传输; 3. 丰富的孔结构限制了充放电过程中的电极材料的体积膨胀。虽然将基于 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的超级电容器组装到手摇式手电中后其电量仅能维持很短的时间 (几十秒), 但是这作为二维配位聚合物在电容器储能领域的首次应用仍然具有重大的探索意义。

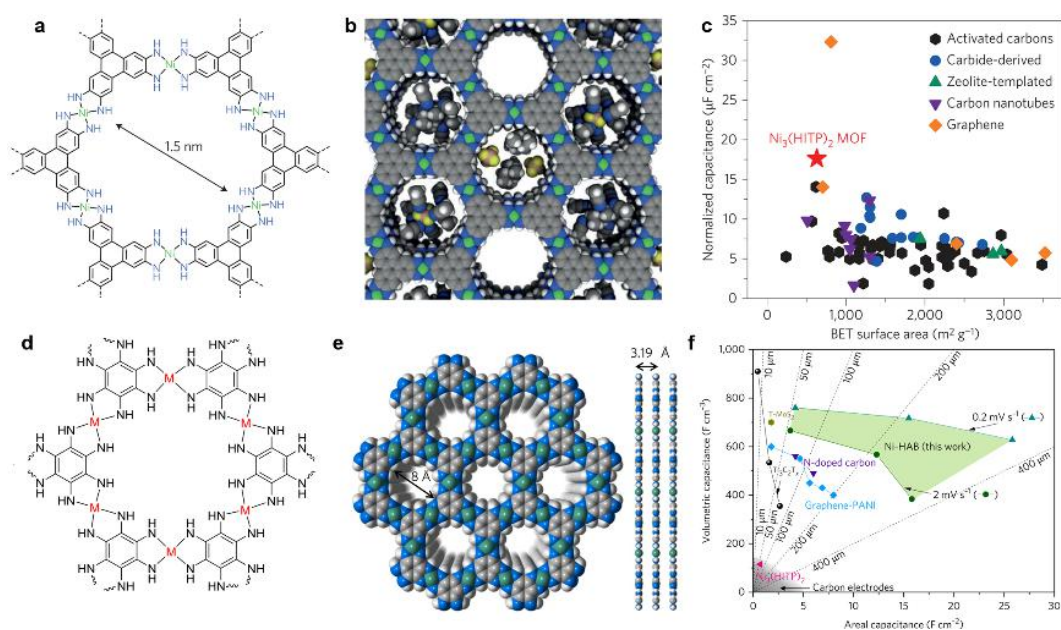


图 20 a) $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的化学结构; b) 理想状态下 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 材料中电解液和溶剂分子的填充图; c) 通过比表面积归一化之后 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 面积容量和类似材料的性能比较图; d) M-HAB (M = Cu 或 Ni) 的化学结构; e) Cu-HAB 的空间填充模型; f) Ni-HAB 的体积电容和面积电容 (绿色区域) 和其他材料性能的比较图^[83,85]

Fig.20 a) Chemical structure of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; b) Space-filling diagram of electrolyte and solvent within idealized $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; c) Comparison of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ areal capacitance to that of various materials normalized relative to their BET surface areas; d) Chemical structure of M-HAB (M = Cu or Ni); e) A space-filling model of the Cu-HAB model; f) Comparison of the volumetric and areal capacitances of Ni-HAB additive-free electrodes (green area) with the performance of other materials.

此外, 本课题组设计合成了异氰基取代的单体 2,2-二异氰基-1,1,3,3-四乙氧基羰基-6,6-二萘 (iCBA), 通过 Langmuir-Blodgett 的方法制备得到聚合物 PiCBA 单层膜, 并对其结构及导电性进行表征。通过太赫兹光谱得到了其光电子迁移率为 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 通过场效应晶体管的方法测试了两层厚的 PiCBA 薄膜 ($\sim 2.0 \text{ nm}$) 的电子迁移率, 并计算得到其导电率为 $2.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。其后, 通过层层生长的方法制备了 PiCBA 微型超级电容器电极, 整个电容器表现出了较高的体积能量密度 ($4.7 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3}$) 以及较高的功率密度 ($1323 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-3}$), 这是国际上将导电配位聚合物框架材料应用于微型超级电容器最早的工作。^[84]

随后, 斯坦福大学鲍哲南和崔毅教授选用了六氨基苯为基本构筑单元, 以铜或镍离子为连接金属, 合成了一种比表面积在 $180\text{-}350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内的二维全共轭配位聚合物 (M-HAB; $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$; 图 20d-f)。Van der Pauw 方法测得 M-HAB 的电导率可在 $10\text{-}70 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的范围内变化^[85]。得益于 M-HAB 高的导电性和比表面积, 基于这种材料制备的电容器表现出了 $120 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的体积电容和 $20 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面积电容, 其突出的电容性能优于大多报道的多孔碳基电极材料。

3.2.2 锂离子电池电极材料

锂离子电池作为能源存储领域另一大体系, 因其较宽的电压窗口、超高的能量密度、超长的循环寿命以及无记忆效应等诸多优点, 现已被成功应用至多种便携式电子设备, 渗透到我们生活的方方面面。目前科研工作者仍在致力于不断开发新型的锂离子电池电极材料, 这对于推动锂离子电池学科的可持续发展具有重要的意义^[66]。随着导电二维配位聚合物的开发和具有一定氧化还原反应的有机单体的使用, 因此这类材料也成为锂离子电池领域具有稳定、可逆的锂离子嵌入脱出特性的一类有前景的电极材料。

目前, 关于导电二维配位聚合物在锂离子电池领域的研究仍非常有限。2018 年, 日本 Kimizuka 课题组报道了首例基于二维全共轭配位聚合物的锂离子电池^[53]。他们以八羟基酞菁铜为有机配体, 通过溶剂热的方法使其和金属 Cu^{II} 离子发生配位反应, 从而形成了具有高结晶度的配位聚合物 Cu-CuPc (详见 2.2)。由于其中的酞菁单元具有丰富的氧化还原活性, 因此推测其有较好的锂离子电池性能。将其作为锂离子电池的正极材料, 在 $13 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 其放电容量为 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 200 圈后具有良好的循环稳定性 ($> 95\%$)。

值得注意的是,电极材料的导电性并不是决定锂离子电池性能的关键性因素,因此一些具有典型半导体特性的配位聚合物也具有优异的锂离子电池性能^[65, 86]。

4 展望

近年来,多孔材料以其独特的结构优势,广泛应用于各个领域^[87, 88]。在能源转化与存储方面,相比于传统绝缘的配位聚合物,导电二维配位聚合物作为电子和光电子器件中的下一代功能材料之一,引起了人们的广泛兴趣。目前报道的二维导电材料主要集中在由 N, O 或 S 供体原子邻位双取代的苯或者三亚苯衍生的配体与过渡金属离子形成平面四配位体,进而堆叠而成蜂窝状的晶格。值得注意的是,在所形成的二维平面内的 π -d 共轭可以在面内形成完全离域的电子。由于其六方几何对称结构类似于石墨烯,因此所形成的平面内离域电子的结构可以类比于石墨烯的电子结构,使这种二维的配位聚合物具有较高的导电性能。通过这些已经取得的结果可以发现,有机单体的多样性为合成二维高导电的配位聚合物提供了可能,然而目前仅存在有限报道的二维高导电配位聚合物,有机配体的合成困难仍是目前限制高导电二维配位聚合物发展的主要因素。

为了进一步发挥共轭有机单体多样的优势,有必要探索开发新的适用于二维配位聚合物材料的有机单体,实现从前驱体的组成和结构来调节得到的二维配位聚合物的形貌和性质(如设计合成具有非六方晶格的新型二维配位聚合物),这样有望开发出具有区别于之前报道的新型电子材料,并在半导体器件中实现应用。此外,有必要通过进一步优化反应条件来制备具有更大结晶区域的二维配位聚合物材料,以期通过实现在微观乃至宏观尺度上的长程有序性来提高二维配位聚合物的电导率,进而满足能源转化与存储领域对电极材料的要求。

致谢: 感谢国家自然科学基金优秀青年基金(51722304)对本工作的支持。

参考文献:

- [1] LI J-R, SCULLEY J, ZHOU H-C. Metal-organic frameworks for separations [J].

- Chemical Reviews, 2012, 112 (2) : 869-932.
- [2] SUMIDA K, ROGOW D L, MASON J A, *et al.* Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (2) : 724-781.
- [3] WU H, GONG Q, OLSON D H, *et al.* Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (2) : 836-868.
- [4] SUN L, CAMPBELL M G, DINCĂ M. Electrically conductive porous metal–organic frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55 (11) : 3566-3579.
- [5] BRANDON N P, BRETT D J. Engineering porous materials for fuel cell applications [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2006, 364 (1838) : 147-159.
- [6] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7: 845-854.
- [7] BORCHARDT L, OSCHATZ M, KASKEL S. Tailoring porosity in carbon materials for supercapacitor applications [J]. Materials Horizons, 2014, 1 (2) : 157-168.
- [8] ALLENDORF M D, SCHWARTZBERG A, STAVILA V, *et al.* A roadmap to implementing metal–organic frameworks in electronic devices: Challenges and critical directions [J]. Chemistry – A European Journal, 2011, 17(41) : 11372-11388.
- [9] KRENO L E, LEONG K, FARHA O K, *et al.* Metal–organic framework materials as chemical sensors [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (2) : 1105-1125.
- [10] BUBNOVA O, CRISPIN X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5 (11) : 9345-9362.
- [11] LI J-R, KUPPLER R J, ZHOU H-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38 (5) : 1477-1504.
- [12] DINCĂ M, LÉONARD F. Metal–organic frameworks for electronics and photonics [J]. MRS Bulletin, 2016, 41 (11) : 854-857.
- [13] LEONARD F, TALIN A A. Electrical contacts to one- and two-dimensional

- nanomaterials [J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6 (12) : 773-783.
- [14] Zhuang X, Zhang F, Wu D, *et al.* Two-dimensional sandwich-type, graphene-based conjugated microporous polymers.[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 125 (37) : 9850-9854.
- [15] Zhuang X, Zhang F, Wu D, *et al.* Graphene Coupled Schiff-base Porous Polymers: Towards Nitrogen-enriched Porous Carbon Nanosheets with Ultrahigh Electrochemical Capacity [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (19) : 3081-3086.
- [16] Zhuang X, Gehrig D, Forler N, *et al.* Conjugated microporous polymers with dimensionality-controlled heterostructures for green energy devices[J]. Advanced Materials, 2015, 27 (25) : 3789-3796.
- [17] HENDON C H, TIANA D, WALSH A. Conductive metal-organic frameworks and networks: fact or fantasy? [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14 (38) : 13120-13132.
- [18] SUN L, CAMPBELL M G, DINCA M. Electrically conductive porous metal-organic frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55 (11) : 3566-3579.
- [19] M'PEKO J-C RUIZ-SALVADOR A R RODRÍGUEZ-FUENTES G. Conductivity activation energy and analysis of the sintering process of dielectric ceramics [J]. Materials Letters, 1998, 36 (5-6) : 290-293.
- [20] TAKAISHI S, HOSODA M, KAJIWARA T, *et al.* Electroconductive porous coordination polymer $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{pdt})_2]$ composed of donor and acceptor building units [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48 (19) : 9048-9050.
- [21] KOBAYASHI Y, JACOBS B, ALLENDORF M D, *et al.* Conductivity, doping, and redox chemistry of a microporous dithiolene-based metal-organic framework [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22 (14) : 4120-4122.
- [22] STALLINGA P. Electronic transport in organic materials: Comparison of band theory with percolation/ (variable range) hopping theory [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (30) : 3356-3362.
- [23] MOTT N F. Conduction in non-crystalline materials [J]. The Philosophical

Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1969, 19 (160) : 835-852.

[24] HOFFMANN R. Interaction of orbitals through space and through bonds [J]. Accounts of Chemical Research, 1971, 4 (1) : 1-9.

[25] NIE X, KULKARNI A, SHOLL D S. Computational prediction of metal organic frameworks suitable for molecular infiltration as a route to development of conductive materials [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6 (9) : 1586-1591.

[26] TALIN A A, CENTRONE A, FORD A C, *et al.* Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices [J]. Science, 2014, 343 (6166) : 66-69.

[27] TIWARI S, GREENHAM N C. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors [J]. Optical and Quantum Electronics, 2009, 41 (2) : 69-89.

[28] SAEKI A, KOIZUMI Y, AIDA T, *et al.* Comprehensive approach to intrinsic charge carrier mobility in conjugated organic molecules, macromolecules, and supramolecular architectures [J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45 (8) : 1193-1202.

[29] SCHRODER D K. Semiconductor Material and Device Characterization [M], USA, New York: John Wiley & Sons Inc, 2005: 1-59.

[30] SAEKI A, SEKI S, SUNAGAWA T, *et al.* Charge-carrier dynamics in polythiophene films studied by in-situ measurement of flash-photolysis time-resolved microwave conductivity (FP-TRMC) and transient optical spectroscopy (TOS) [J]. Philosophical Magazine, 2006, 86 (9) : 1261-1276.

[31] KOKIL A, YANG K, KUMAR J. Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 50 (15) : 1130-1144.

[32] ARRHENIUS S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4U (1) : 96-116.

[33] GROSSO G, PARRAVICINI G P. Solid State Physics, 2nd ed. [M], Holland,

Amsterdam: Academic Press, 2014: 577 – 608.

[34] BREDAS J-L. Mind the gap! [J]. Materials Horizons, 2014, 1 (1) : 17-19.

[35] HIJIKATA Y , HORIKE S , SUGIMOTO M , *et al.* Pore design of two-dimensional coordination polymers toward selective adsorption [J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52 (7) : 3634-3642.

[36] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. Acs Nano , 2015 , 9(10): 9451-9469.

[37] JEON I-R , NEGRU B , VAN DUYNE R P , *et al.* A 2D Semiquinone radical-containing microporous magnet with solvent-induced switching from $T_c=26$ to 80 K [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (50) : 15699-15702.

[38] DEGAYNER J A , JEON I-R , SUN L , *et al.* 2D Conductive iron-quinoid magnets ordering up to $T_c = 105$ K via heterogenous redox chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (11) : 4175-4184.

[39] WILLIAMS J M , SCHULTZ A J , GEISER U , *et al.* Organic superconductors—new benchmarks [J]. Science, 1991, 252 (5012) : 1501-1508.

[40] AMO-OCHOA P, WELTE L, GONZALEZ-PRIETO R, *et al.* Single layers of a multifunctional laminar Cu (i , ii) coordination polymer [J]. Chemical Communications, 2010, 46 (19) : 3262-3264.

[41] BRYCE M R. Recent progress on conducting organic charge-transfer salts [J]. Chemical Society Reviews, 1991, 20 (3) : 355-390.

[42] ZHAO Y, HONG M, LIANG Y, *et al.* A paramagnetic lamellar polymer with a high semiconductivity [J]. Chemical Communications, 2001, (11) : 1020-1021.

[43] SU W, HONG M, WENG J, *et al.* A semiconducting lamella polymer [$\{Ag(C_5H_4NS)\}_n$] with a graphite - like array of silver (I) ions and its analogue with a layered structure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2000, 39 (16) : 2911-2914.

[44] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V , *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696) : 666-669.

[45] GUTZLER R, PEREPICHKA D F. π -electron conjugation in two dimensions

- [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (44) : 16585-16594.
- [46] LIU X H, GUAN C Z, WANG D, *et al.* Graphene - like single - layered covalent organic frameworks: Synthesis strategies and application prospects [J]. Advanced Materials, 2014, 26 (40) : 6912-6920.
- [47] WANG C, LIU D, LIN W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (36) : 13222-13234.
- [48] GUO J, XU Y, JIN S, *et al.* Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized pi clouds [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2736.
- [49] KAMBE T, SAKAMOTO R, HOSHIKO K, *et al.* π -conjugated nickel bis (dithiolene) complex nanosheet [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (7) : 2462-2465.
- [50] KAMBE T, SAKAMOTO R, KUSAMOTO T, *et al.* Redox control and high conductivity of nickel bis (dithiolene) complex π -nanosheet: A potential organic two-dimensional topological insulator [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (41) : 14357-14360.
- [51] HMADEH M, LU Z, LIU Z, *et al.* New porous crystals of extended metal-catecholates [J]. Chemistry of Materials, 2012, 24 (18) : 3511-3513.
- [52] DING X, FENG X, SAEKI A, *et al.* Conducting metallophthalocyanine 2D covalent organic frameworks: the role of central metals in controlling π -electronic functions [J]. Chemical Communications, 2012, 48 (71) : 8952-8954.
- [53] NAGATOMI H, YANAI N, YAMADA T, *et al.* Synthesis and electric properties of a two-dimensional metal-organic framework based on phthalocyanine [J]. Chemistry-a European Journal, 2018, 24 (8) : 1806-1810.
- [54] PAL T, KAMBE T, KUSAMOTO T, *et al.* Interfacial synthesis of electrically conducting palladium bis(dithiolene) complex nanosheet [J]. Chempluschem, 2015, 80 (8) : 1255-1258.
- [55] CLOUGH A J, YOO J W, MECKLENBURG M H, *et al.* Two-dimensional metal-organic surfaces for efficient hydrogen evolution from water [J]. Journal of the

American Chemical Society, 2015, 137 (1) : 118-121.

[56] HUANG X, SHENG P, TU Z, *et al.* A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour [J]. Nature Communications, 2015, 6: 7408.

[57] CUI J, XU Z. An electroactive porous network from covalent metal-dithiolene links [J]. Chemical Communications, 2014, 50 (30) : 3986-3988.

[58] CLOUGH A J, SKELTON J M, DOWNES C A, *et al.* Metallic conductivity in a two-dimensional cobalt dithiolene metal-organic framework [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (31) : 10863-10867.

[59] SHEBERLA D, SUN L, BLOOD-FORSYTHE M A, *et al.* High electrical conductivity in $\text{Ni}_3(2, 3, 6, 7, 10, 11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$, a semiconducting metal-organic graphene analogue [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (25) : 8859-8862.

[60] CAMPBELL M G, SHEBERLA D, LIU S F, *et al.* $\text{Cu}_3(\text{hexaiminotriphenylene})_2$: An electrically conductive 2D metal-organic framework for chemiresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (14) : 4349-4352.

[61] WU G, HUANG J, ZANG Y, *et al.* Porous field-effect transistors based on a semiconductive metal-organic framework [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (4) : 1360-1363.

[62] DOU J-H, SUN L, GE Y, *et al.* Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks $\text{M}_3(\text{hexaminobenzene})_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (39) : 13608-13611.

[63] LAHIRI N, LOTFIZADEH N, TSUCHIKAWA R, *et al.* Hexaaminobenzene as a building block for a family of 2D coordination polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139 (1) : 19-22.

[64] LI W, SUN L, QI J, *et al.* High temperature ferromagnetism in π -conjugated two-dimensional metal-organic frameworks [J]. Chemical Science, 2017, 8 (4) : 2859-2867.

[65] WANG H, ZHU Q-L, ZOU R, *et al.* Metal-organic frameworks for energy

- applications [J]. Chem, 2017, 2 (1) : 52-80.
- [66] XU G, NIE P, DOU H, *et al.* Exploring metal organic frameworks for energy storage in batteries and supercapacitors [J]. Materials Today, 2017, 20 (4) : 191-209.
- [67] CHOI K M, JEONG H M, PARK J H, *et al.* Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks [J]. ACS Nano, 2014, 8 (7) : 7451-7457.
- [68] ZHENG F, YANG Y, CHEN Q. High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework [J]. Nature Communications, 2014, 5: 5261.
- [69] MORALES-GUIO C G, STERN L-A, HU X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43 (18) : 6555-6569.
- [70] SELLMANN D, GECK M, MOLL M. Transition-metal complexes with sulfur ligands. 62. Hydrogen evolution upon reaction of protons with sulfur-coordinated iron (II) complexes. Investigation of the proton, hydrogen and hydride interactions with iron 1, 2-benzenedithiolate complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113 (14) : 5259-5264.
- [71] DONG R, PFEFFERMANN M, LIANG H, *et al.* Large-area, free-standing, two-dimensional supramolecular polymer single-layer sheets for highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (41) : 12058-12063.
- [72] ZOU X, HUANG X, GOSWAMI A, *et al.* Cobalt - embedded nitrogen - rich carbon nanotubes efficiently catalyze hydrogen evolution reaction at all pH values [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53 (17) : 4372-4376.
- [73] XIE J, ZHANG H, LI S, *et al.* Defect - rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (40) : 5807-5813.
- [74] VOIRY D, YAMAGUCHI H, LI J, *et al.* Enhanced catalytic activity in strained chemically exfoliated WS₂ nanosheets for hydrogen evolution [J]. Nature Materials, 2013, 12: 850-855.

- [75] SOLIS B H, HAMMES-SCHIFFER S. Computational study of anomalous reduction potentials for hydrogen evolution catalyzed by cobalt dithiolene complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (37) : 15253-15256.
- [76] DONG R, ZHENG Z, TRANCA D C, *et al.* Immobilizing molecular metal dithiolene–diamine complexes on 2D metal–organic frameworks for electrocatalytic H₂ production [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2017, 23 (10) : 2255-2260.
- [77] JIA H, YAO Y, ZHAO J, *et al.* A novel two-dimensional nickel phthalocyanine-based metal–organic framework for highly efficient water oxidation catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (3) : 1188–1195.
- [78] STEELE B C H, HEINZEL A. Materials for fuel-cell technologies [J]. *Nature*, 2001, 414: 345.
- [79] JASINSKI R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst [J]. *Nature*, 1964, 201: 1212.
- [80] MINER E M, FUKUSHIMA T, SHEBERLA D, *et al.* Electrochemical oxygen reduction catalysed by Ni₃ (hexaiminotriphenylene) ₂ [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10942.
- [81] WINTER M, BRODD R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (10) : 4245-4269.
- [82] 张涛, 王文强, 王庚超. 基于活化多孔碳负载聚苯胺正极和活化多孔碳负极的有机非对称超级电容器[J]. *功能高分子学报*, 2016, 29 (3) : 296-304.
- [83] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature Materials*, 2017, 16: 220-224.
- [84] YANG C, SCHELLHAMMER K S, ORTMANN F, *et al.* Coordination Polymer Framework-Based On-Chip Micro-Supercapacitors with AC Line-Filtering Performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56 (14) : 3920-3924.
- [85] FENG D, LEI T, LUKATSKAYA M R, *et al.* Robust and conductive two-dimensional metal–organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance [J]. *Nature Energy*, 2018, 3 (1) : 30-36.

- [86] MAITI S, PRAMANIK A, MANJU U, *et al.* Reversible lithium storage in manganese 1,3,5-benzenetricarboxylate metal–organic framework with high capacity and rate performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (30) : 16357-16363.
- [87] 周浩浩, 曹慧群, 周莉, 等. 多孔载药 n-HA/PEEK/CS 复合材料的制备与性能 [J]. 功能高分子学报, 2018, 31 (3) : 267-272.
- [88] 李京民, 陆学民, 路庆华. 手性多孔嵌段共聚物薄膜诱导手性金纳米粒子的手性组装 [J]. 功能高分子学报, 2018, 31 (2) : 108-113.