

# 电子导电金属有机框架薄膜的研究进展

曹琳安\* 魏敏

(宁夏师范学院化学化工学院 宁夏固原 756000)

**摘要** 电子导电金属有机框架是一类兼具导电性和多孔性的新型固体导电材料,目前在燃料电池、电催化、超级电容器、热电、传感等电学领域得到广泛研究.由于导电金属有机框架材料不易加工成膜,阻碍了其在电子器件领域的进一步发展,因此近年来导电金属有机框架薄膜及其电学性能的研究备受关注.从电子导电金属有机框架薄膜的制备方法及其在电学领域中的应用出发,总结了该类电学材料最新的研究进展,并对其今后发展所面临的机遇和挑战进行了简单展望.

**关键词** 电子导电金属有机框架; 薄膜制备; 电学应用

## Recent Progress of Electric Conductive Metal–Organic Frameworks Thin Film

Cao, Linan\* Wei, Min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ning Xia Normal University, Guyuan, Ningxia 756000)

**Abstract** Electric conductive metal-organic frameworks (EC-MOFs) are a family of novel solid conductive materials with both conductivity and porosity. They have a wide of researches in the field of electricity, such as fuel cells, electrocatalysis, supercapacitors, thermoelectrics and sensors. Since the EC-MOFs are difficult to process into a film, which hinders their further development in electronic devices, so, the research on EC-MOFs film and their electrical properties have attracted much attention in recent years. In this review, the latest research progress of EC-MOFs film is summarized including the preparation methods of EC-MOFs film and their applications in the field of electricity. Finally, the opportunities and challenges of future development for EC-MOFs film are briefly presented.

**Keywords** electric conductive metal-organic frameworks; thin film preparation; electrical applications

## 1 引言

金属有机框架(Metal-Organic frameworks, MOFs),也称多孔配位聚合物(Porous coordination polymers, PCPs),是一类由金属离子或金属簇为节点,有机配体为连接体,通过配位自组装形成的多孔晶态有机-无机杂化材料<sup>[1-5]</sup>.相比于传统的多孔材料,MOFs具有永久的多孔性、超高的比表面积、可调的框架结构,因此在气体储存和分离、化学传感、催化、药物释放等领域显示出潜在的应用价值<sup>[6-14]</sup>.然而,到目前为止,绝大多数报道的MOFs材料导电性较差甚至表现出绝缘特性,从而限制了该类材料在电学领域的发展<sup>[15-19]</sup>.自2009年Kitagawa等<sup>[20]</sup>报道了第一个导电MOF以来,电子导电金属有机框架(Electric conductive Metal-Organic frameworks, EC-MOFs)进入了研究人员的视野. EC-MOFs是一类新型的多孔导电材料,因其同时具有优异的电荷传输能力、超高的比表面积、丰富的孔结构,在热电、电催化、化学电阻型气体传感器、超级电容器、

场效应晶体管(FET)等电子器件领域有着广泛的研究<sup>[21-30]</sup>. EC-MOFs优异的电荷传输能力源于其电荷传输模式.目前报道的EC-MOFs可能的电荷传输模式可从化学角度和物理角度两个方面描述.从化学角度出发,电荷传输通道可分为两类,分别是“通过空间(through space)”和“通过价键(through bond)”传输. “通过空间”的传输方式利用MOF材料中配位键电学活性部分之间的非键相互作用为电荷载流子提供了空间和轨道的重叠,从而建立起了拓展的电荷传输通道.而“通过价键”的传导取决于电荷在连续价带中的传输,其中具有适当轨道对称性及适当能量的金属节点和有机配体间的价键重合促进了电荷的传输.从物理角度出发,电荷传输有两种机理,分别是“跳跃(hopping)理论”和“能带(band-like)理论”. “跳跃(hopping)理论”中电荷在离散的非键位点之间传输.这一机理在无序材料、玻璃态、有机半导体中很常见. “能带(band-like)理论”中位点之间的相互作用很强,从而形成具有离域电荷载流子的连

\* E-mail: caolinan136@163.com

Received January 14, 2022; published March 2, 2022.

Project supported by the Construction of First-Class Disciplines (Pedagogy Discipline) in Ningxia Higher Education Institutions (No. NXYLXK2021B10) and Ningxia Autonomous Region Key R&D Program (Special for Talent Introduction) (No. 2021BEB04026).

项目受宁夏高等学校一流学科建设(教育学学科)(No. NXYLXK2021B10)和宁夏回族自治区重点研发计划项目(引才专项)(No. 2021BEB04026)资助.

续能带,这一机理常见于晶态无机材料中.然而由于 EC-MOFs 材料难以加工成膜,目前在电学领域应用的器件大多数都是基于粉体或者厚膜制备而成,不利于电子的有效传输,阻碍了 EC-MOFs 在电子器件领域的进一步发展<sup>[31-33]</sup>.为解决上述局限性,提高器件性能,高质量 EC-MOFs 薄膜的可控制备成为研究者们关注的问题.近年来,大多数关于 EC-MOFs 的综述报道都是从设计策略和导电机理的角度论述,而基于 EC-MOFs 薄膜的综述却寥寥无几<sup>[34-39]</sup>.因此本文重点介绍 EC-MOFs 薄膜的制备方法及其在电子器件领域中的最新研究进展(如图 1、图 2 所示),并展望了 EC-MOFs 薄膜今后的发展前景及所面临的机遇和挑战.

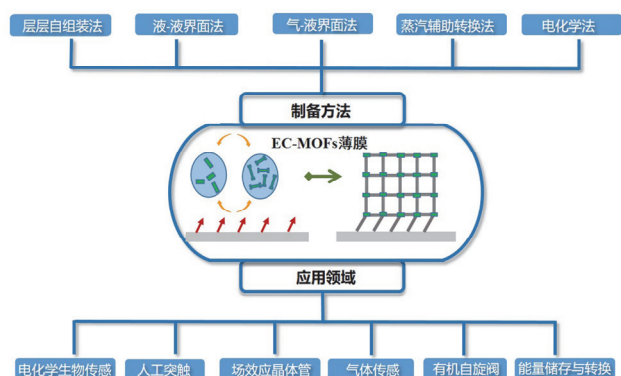


图 1 本文中涉及的 EC-MOFs 薄膜的制备方法和应用领域

Figure 1 Preparation methods and application fields of EC-MOFs thin films in this review

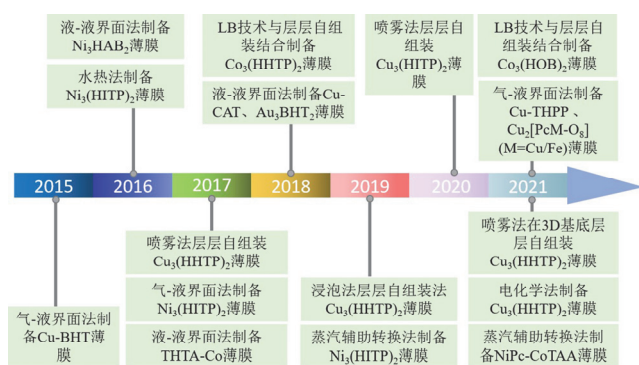


图 2 EC-MOFs 薄膜制备主要发展时间表

Figure 2 Timeline of important events in EC-MOFs thin film preparation

## 2 EC-MOFs 薄膜制备方法

传统溶剂热法合成的 EC-MOFs 大多数都是以粉末的形式存在,沉积后不平整、粗糙度大、厚度难以控制等问题严重限制了 EC-MOFs 在电学器件领域的进一步发展.为满足器件集成的需求,使 EC-MOFs 与其他材料或与电极均有良好的物理接触,EC-MOFs 薄膜尤其是纳米薄膜的制备成为其走向器件化的必然要求.近年来,研究者们开发了一系列 EC-MOFs 薄膜的制备方法,包括层层自组装液相外延法(LbL)、液-液界面法、气-

液界面法、电化学法等等.

### 2.1 层层自组装液相外延法

Wöll 等<sup>[40-41]</sup>创建的 LbL 是一种典型的 MOFs 薄膜制备方法,该方法也同样适用于沉积部分 EC-MOFs 薄膜.使用该策略的关键步骤之一是基底的功能化,常用的一种方法是在基底上修饰一层自组装单分子层(SAMs),末端的官能团可以是 OH 或者 COOH,目的是更好地将金属中心或有机配体锚定在基底表面,有利于薄膜的高质量生长<sup>[42-43]</sup>.SAMs 的主要优势在于制备过程方便,只需要简单浸泡即可实现将超薄的有机分子排列在多种基底表面.LbL 最显著的特征是基底不需要浸入到含有反应物的混合溶液中,而是分别与各个前驱体溶液先后重复接触,满足层层循环生长的条件,并且薄膜的厚度可以很好地通过生长循环次数控制.

徐刚团队<sup>[44]</sup>首次采用 LbL 喷雾的方法制备出高质量二维电子导电  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  (HHTP: 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯基)纳米薄膜.制备过程如图 3(a)所示,首先将基底在食人鱼溶液中预处理获得羟基化的表面,然后将含有金属前驱体的醋酸铜乙醇溶液及配体前驱体的 HHTP 乙醇溶液依次在氮气辅助下交替喷雾到功能化基底表面.反复循环上述过程,两种前驱体以层层自组装的形式外延生长制得  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜.每完成一次喷雾操作,都需要用乙醇清洗基底以去除未被反应的前驱体,

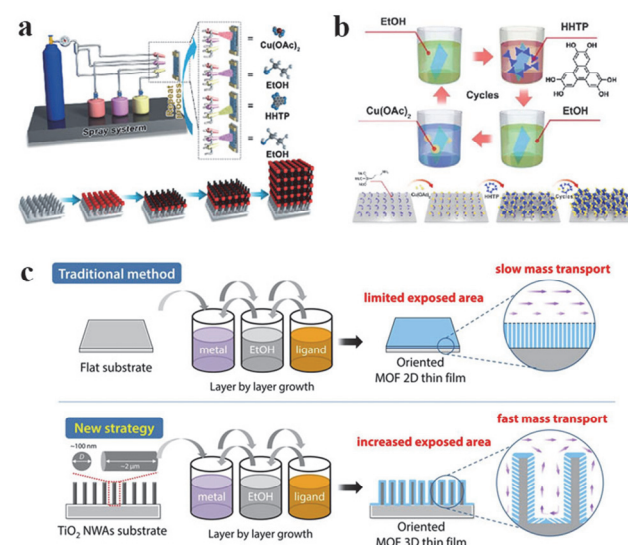


图 3 (a)层层自主装液相外延喷雾法制备  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜示意图,改编自文献[44];(b)层层自组装液相外延浸泡法制备  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜示意图,改编自文献[46];(c)层层自组装液相外延浸泡法在 3D 基底制备  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜示意图,改编自文献[48]

Figure 3 (a) Schematic diagram of the layer-by-layer self-assembly liquid phase epitaxy spray method to fabricate  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin films, adapted from the literature [44]; (b) schematic diagram of the layer-by-layer self-assembled liquid phase epitaxy immersion method to fabricate  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin films, adapted from the literature [46]; (c) schematic diagram of layer-by-layer self-assembled liquid phase epitaxy immersion method to fabricate  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin films on 3D substrates, adapted from the literature [48]

从而可以更好地通过循环次数控制薄膜的厚度(20~100 nm 之间). 扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、粉末 X-射线衍射(PXRD)、选区电子衍射(SAED)等测试结果证明  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜紧密堆积, 表面光滑、厚度可控、结晶性良好、高度趋向, 并且电导率也较对应的粉末样品提高接近一个数量级. 随后该团队又将此方法衍生到另一种与  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  同构型的  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  (HITP: 2,3,6,7,10,11-六氨基三亚苯)中, 得到了厚度可控且沿(001)方向高度趋向的  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  纳米薄膜, 电导率可达  $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [45].

除了通过喷雾辅助层层自组装, 亦可采用浸泡法层层自组装液相外延制备 EC-MOFs 薄膜. Chen 等[46]将 SAM 功能化的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO)半金属作为基底, 以循环的方式分别浸泡在  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  和 HHTP 乙醇溶液中生长  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜, 制备过程如图 3(b)所示. 薄膜的厚度与浸泡循环次数成正比, 可以控制在 30~250 nm 范围, 并且表面光滑平整. 面内、面外的掠入射 X-射线衍射(GIXRD)证明晶态的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜是沿(001)趋向的. 除此之外, 采用 Langmuir-Blodgett (LB)法制备的薄膜通过层层自组装转移的方式也可得到厚度可控的 EC-MOF 薄膜[47]. 但上述方法制备的薄膜都是在平面基底上完成的, 一定程度上限制了 EC-MOF 薄膜的暴露面积和传质过程. 徐等[48]进一步拓展了这一方法的基底范围, 首次实现了在 3D 纳米线阵列表面层层自组装制备 3D EC-MOF 薄膜(厚度范围 6~36 nm), 使得 EC-MOF 薄膜具有更大比表面积和更短的传质路径, 如图 3(c)所示. 相比于传统的旋涂、滴涂制膜方法, LbL 能够获得厚度可控的高质量趋向 EC-MOFs 薄膜, 但同时也存在制备过程复杂耗时、薄膜尺寸受限等不足. 另外, 该方法也不适合各种类型 EC-MOFs 薄膜的生长, 目前成功应用的只有部分二维 EC-MOFs. 因此如何改进层层自组装制备方法, 快速获得更多种类的大面积、高质量 EC-MOFs 薄膜将是科研工作者们今后努力的方向.

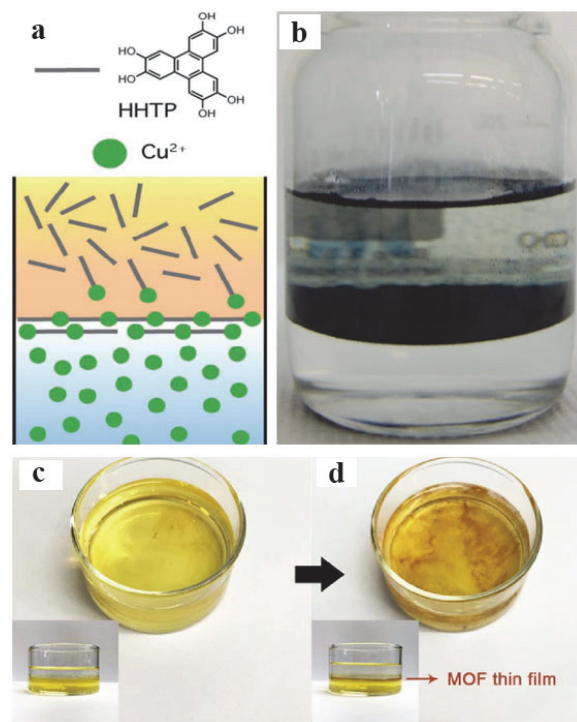
## 2.2 液-液界面法

液-液界面法是一种简单、快速的 MOFs 薄膜制备方法. 此方法需要将金属盐和有机配体分别溶解在两相不混溶的液相系统中, 当两种溶剂接触后便在相界面上形成肉眼可见的均匀 MOF 薄膜[49-50]. 由于薄膜在液-液界面生长, 因此可以获得无基底的自支撑 MOFs 薄膜, 并且薄膜的生长速度取决于 MOF 前驱体在各自溶剂中的扩散速度. 液-液界面法已成功用于多种 EC-MOFs 薄膜及导电配位聚合物纳米片的制备[51-52]. 由于液-液界面上生长导电配位聚合物纳米片在其他相关综述中已经详细介绍, 因此本文中主要涉及此方法在 EC-MOFs 薄膜中的应用实例[53].

2018 年, Tatay 等[54]将溶解了 HHTP 的乙酸乙酯注入  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  水溶液中, 数分钟后可在水-有机溶剂界面

观察到 Cu-CAT 薄膜出现, 并且薄膜的厚度随反应时间的延长明显增加, 如图 4(a), 4(b)所示. 随后, 界面上的薄膜被转移到功能化的基底表面进行表征, 结果显示此方法得到的 Cu-CAT 薄膜厚度从 10~70 nm 不等. 除了基于三亚苯配体的 EC-MOF 在液-液界面可生长为薄膜, 基于六取代苯环配体的 EC-MOF 也可以在两相界面获得薄膜. 苏等[55]采用一种安全有效的方法制备了六巯基苯(BHT)配体后溶解在 NaOH 水溶液中, 同时在水溶液上方加入乙腈-乙酸乙酯混合溶剂形成水相-有机相界面. 然后将溶解了  $\text{AgNO}_3/\text{HAuCl}_4$  金属盐的乙腈-乙酸乙酯混合溶剂缓慢注入上层, 金属离子从有机层逐渐扩散到界面与配体接触后在界面上形成  $\text{Ag}_3\text{BHT}_2$  和  $\text{Au}_3\text{BHT}_2$  两种 EC-MOFs 薄膜, 如图 4(c), 4(d)所示. 利用此方法得到的  $\text{Ag}_3\text{BHT}_2$  薄膜较对应粉体压片的厚膜样品具有更好的结晶性和更高的电导率, 由此说明在液-液界面制备的  $\text{Ag}_3\text{BHT}_2$  结构更加有序.

另外, 液-液界面法也可以实现基于混和配体 EC-MOF 薄膜的制备. Feng 等[56]分别以 THT (2,3,6,7,10,11-六巯基三亚苯)和 THA (2,3,6,7,10,11-六氨基三亚苯)两种配体的混合水溶液以及  $\text{Co}(\text{acac})_2$  氯仿溶液为前驱体, 在水-氯仿两相界面上制备出双配体的 THTA-Co 2D EC-MOF 薄膜. 作者采用 XPS 详细分析了 THTA-Co 的



**图 4** (a)液-液界面法制备 Cu-CAT 薄膜示意图, (b)有机相和水相界面产生的 Cu-CAT 薄膜的光学照片, 改编自文献[54]; 液-液界面法制备  $\text{Ag}_3\text{BHT}_2$  和  $\text{Au}_3\text{BHT}_2$  薄膜, (c)反应前, (d)形成薄膜后, 改编自文献[55]  
**Figure 4** (a) Schematic diagram of the liquid-liquid interfacial method to fabricate Cu-CAT thin films, (b) photograph of the Cu-CAT film formed at the interface between organic solution and aqueous solution, adapted from the literature [54]; Formation of the  $\text{Ag}_3\text{BHT}_2$  thin film by liquid-liquid interfacial method, (c) beginning of the reaction, (d) the formation of the thin film, adapted from the literature [55]

化学组成,证明两种配体同时存在于薄膜中.形貌测试显示 THTA-Co 薄膜是由纳米片堆积而成,尺寸可达  $0.5\text{ cm}^2$ ,厚度在  $150\sim 200\text{ nm}$  范围.

上述结果表明液-液界面法制备 EC-MOF 薄膜的关键在于选择合适的非混溶剂分别溶解金属盐和有机配体.与层层自组装法相比,液-液界面法制备工艺简单、节省时间,因此在 EC-MOFs 薄膜和电学器件集成方面有着广阔的应用前景.

### 2.3 气-液界面法

与液-液界面法类似,气-液界面法也是一种通过界面辅助组装 EC-MOFs 薄膜的方法,不同之处在于采用后者生长的薄膜漂浮在空气-溶液界面,更容易转移到基底表面<sup>[57-58]</sup>.例如,2017年,徐等<sup>[59]</sup>将以  $\text{NiCl}_2$  为金属源, HTPP 为配体的混和水溶液加热到  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,然后加入少量的三乙胺对配体进行去质子化,  $\text{Ni}^{2+}$  和 HTPP 很快通过配位自组装在空气-水溶液界面生长出一种具有金属光泽的二维  $\text{Ni}_3(\text{HTPP})_2$  半导体薄膜,如图 5(a)所示.随后,界面处的薄膜可以通过“印章法”被转移到硅片基底上进行表征和测试.形貌分析显示该 EC-MOF 薄膜表面非常光滑平整,厚度随着生长时间逐渐增加,当反应时间为  $3\text{ min}$  时,薄膜厚度达到接近  $100\text{ nm}$ .

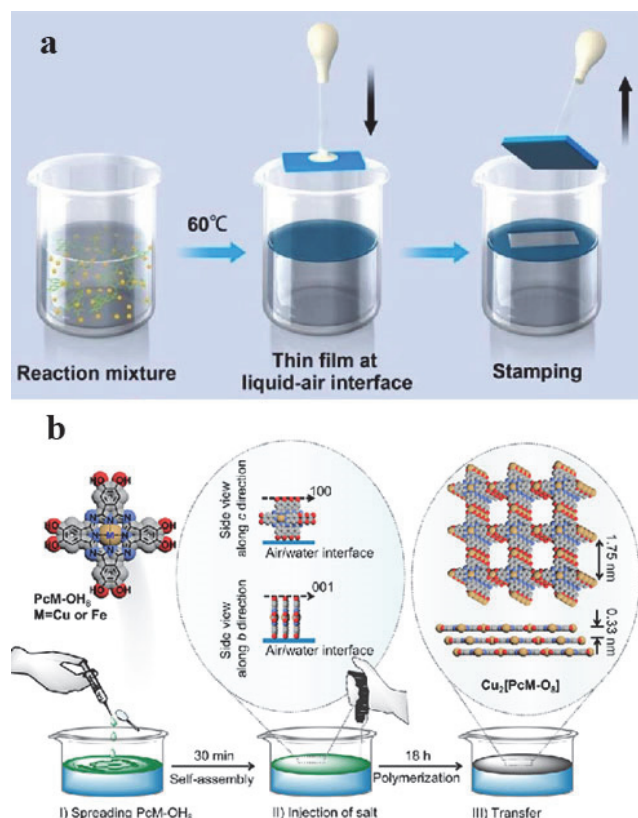


图 5 (a)气-液界面法制备  $\text{Ni}_3(\text{HTPP})_2$  薄膜示意图, 改编自文献<sup>[59]</sup>; (b)气-液界面法制备  $\text{Cu}_2[\text{PcM}-\text{O}_8]$  薄膜示意图, 改编自文献<sup>[61]</sup>

Figure 5 (a) Schematic diagram of the gas-liquid interfacial method to fabricate  $\text{Ni}_3(\text{HTPP})_2$  thin films, adapted from the literature<sup>[59]</sup>; (b) schematic diagram of the gas-liquid interfacial method to fabricate  $\text{Cu}_2[\text{PcM}-\text{O}_8]$  thin films, adapted from the literature<sup>[61]</sup>

根据文献报道,气-液界面法是制备单层配位聚合物纳米片一种很好的选择<sup>[52]</sup>.经过科学家们不断的探索,使得气-液界面法制备单层 EC-MOF 薄膜也成为可能.2021年, Liu 等<sup>[60]</sup>利用与上述  $\text{Ni}_3(\text{HTPP})_2$  薄膜非常类似的制备过程,成功获得了一种单层的  $\text{Cu}-\text{THPP}$  (THPP: 5,10,15,20-四(4-羟基-苯基)-21*H*,23*H*-卟吩)EC-MOF 薄膜.首先,将 THPP 溶液逐滴滴加到溶解了乙酰丙酮铜的氯仿溶液中,在静电引力的驱动下,  $\text{Cu}^{2+}$  和 THPP 发生配位,组装形成  $\text{Cu}-\text{THPP}$  半导体薄膜.随着水分子的不断蒸发,自支撑的  $\text{Cu}-\text{THPP}$  薄膜最终覆盖了整个空气-氯仿界面.最后,薄膜被转移到多种功能化的基底表面.薄膜的厚度可以通过改变加入配体的量得以控制,最薄的大约只有  $1\text{ nm}$ ,从而说明气-液界面法成功制备出了单层的 EC-MOF 薄膜.令人惊讶的是,界面上生长的  $\text{Cu}-\text{THPP}$  薄膜可以转移到 4 英寸大的晶圆级石英玻璃上,并且能够保持很好的完整性.

利用薄膜在气-液界面上的生长特性,通过合理地选择前驱体,还可以设计得到层间趋向的 2D EC-MOF 薄膜. Dong 等<sup>[61]</sup>提出了配体设计和气-液界面相结合的策略,成功制备出一类层间高度趋向的酞菁基  $\text{Cu}_2[\text{PcM}-\text{O}_8]$  ( $\text{M}=\text{Cu}$  或  $\text{Fe}$ ) 半导体薄膜.第一步是配体的选择,由于配体  $\text{PcM}-\text{OH}_8$  (2,3,9,10,16,17,23,24-八羟基酞菁)铜/铁分子间的  $\pi-\pi$  相互作用和疏水性,可以使金属酞菁分子在水表面垂直趋向排列,如图 5(b)所示.第二步,随着金属盐的注入,在预先排列好的配体分子的诱导下发生配位作用,层间趋向的 EC-MOF 薄膜便可以生长在气-液界面.  $\text{Cu}_2[\text{PcCu}-\text{O}_8]$  薄膜的厚度大约  $20\text{ nm}$ ,晶畴大约  $600\text{ nm}$ ,室温电导率大约  $5.6\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .研究人员发现,该趋向薄膜具有本征电荷传输各向异性,横向电导率比垂直电导率高 2~3 个数量级.

### 2.4 蒸汽辅助转换法

蒸汽辅助转换法(Vapor-Assisted Conversion)是一种将前驱体混合溶液暴露于特定组成气相中,然后在适宜温度下转换成连续晶态薄膜的薄膜制备方法<sup>[62-64]</sup>.2018年, Medina 等<sup>[65]</sup>首次采用此方法成功获得一系列高度趋向的铅基 MOF 薄膜.自此之后, Zhou 等<sup>[66]</sup>也将蒸汽辅助转换法应用到一种 EC-MOF  $\text{NiPc}-\text{CoTAA}$  薄膜的制备中.制备过程如图 6(a)所示,  $\text{NiPc}[\text{NH}_2]_8$  (八氨基甲氧镍), TMP (四甲氧基丙烷),  $\text{Co}(\text{oAC})_2$  和三乙胺同时溶解在 DMF 中作为前驱体溶液; DMF 和三乙胺的混合液作为蒸汽源; ITO 基底与蒸汽源置于同一容器中但不直接接触.待前驱体溶液滴加于基底表面后将容器密封并加热一段时间,当冷却到室温经洗涤干燥处理后便可得到高质量的  $\text{NiPc}-\text{CoTAA}$  薄膜.薄膜厚度随前驱体溶液滴加量的改变可调控到  $100\sim 1000\text{ nm}$ ,表面粗糙度大约在  $20\text{ nm}$ .遗憾的是,由于  $\text{NiPc}-\text{CoTAA}$  机械性不足,该过程中并未获得几十纳米尺寸的薄膜.

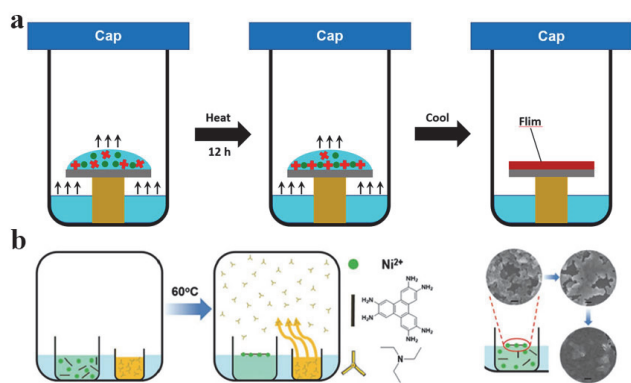


图6 (a)蒸汽辅助转换法制备 NiPc-CoTAA 薄膜示意图, 改编自文献[66]; (b)蒸汽辅助转换法制备  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜示意图, 改编自文献[67]  
Figure 6 (a) Schematic diagram of the steam assisted conversion method to fabricate NiPc-CoTAA thin films, adapted from the literature [66]; (b) schematic diagram of the steam assisted conversion method to fabricate  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  thin films, adapted from the literature [67]

蒸汽辅助转换法不仅可以促使 MOF 薄膜在基底上生长, 也可以实现自支撑 EC-MOF 薄膜的制备, 并且厚度可以控制在 100 nm 之内。Hu 等<sup>[67]</sup>利用  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  疏水性特征, 通过碱性蒸汽诱导, 在水溶液表面获得了厘米级的自支撑  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜, 制备过程如图 6(b)所示。三乙胺作为碱性蒸汽源独立存在于其中一个容器中, 而含有金属和有机配体的混合溶液作为前驱体与碱性蒸汽源置于同一密闭腔体中但不直接接触。当温度升高到 60 °C 并保持数分钟后, 由于三乙胺的挥发触发金属和有机配体在水溶液表面发生配位作用产生  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜, 厚度可依据前驱体的量控制在 7~92 nm。值得注意的是, 在此过程中碱性蒸汽源的选择至关重要, 沸点太高的正丙胺和强碱性的氨水都不利于薄膜生长。漂浮在液体表面的  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜可采用缓慢“打捞”的方式沉积在各种基底表面进行后续研究。作为一种新型的低成本、大面积 EC-MOF 薄膜制备方法, 蒸汽辅助法被认为是未来电学器件中合成 EC-MOF 的新突破。

## 2.5 其他方法

除上述列举的几种 EC-MOF 薄膜制备方法外, 研究者们还发展了一些其他纳米技术以获得各种具有优异电学性能的 EC-MOF 薄膜<sup>[68-69]</sup>。例如, 刘等<sup>[70]</sup>运用高效、简单的电化学法在单晶 Cu(100)箔片上生长出厚度可控的晶态  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  纳米薄膜, 如图 7(a)所示。

电池的阴极、阳极均为铜箔片, 电解质溶液是经氨水去质子化的 HHTP 水溶液。施加电压后, HHTP 分子和阳极上溶解的  $\text{Cu}^{2+}$  反应, 在阳极的铜基底上组装成高结晶性、大面积的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜, 此薄膜的电导率较已报道的多晶薄膜高出三个数量级。为证明电化学法的普适性, 研究人员们采用同样的制备方法也得到了  $\text{Cu}_3(\text{BTAPA})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{MTCP})$  和  $\text{Cu}_3(\text{TBTC})_2$  薄膜。除此之外, 该团队还开发出了一种“Face-to-Face confinement”的方法获得晶圆级的 2D 导电  $\text{Cu}_2(\text{TCPP})$  (TCPP=内消旋

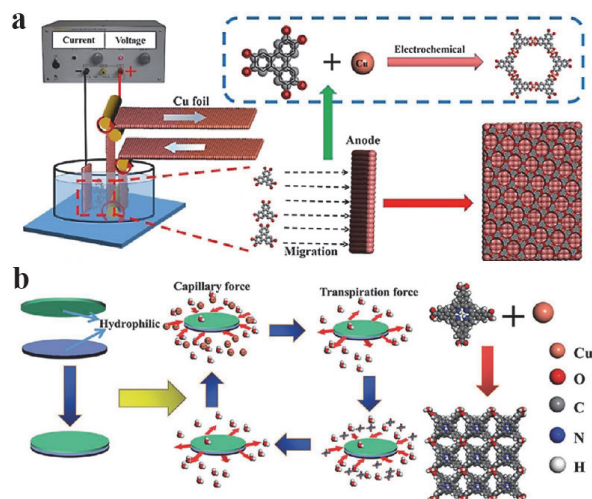


图7 (a)电化学法制备  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  纳米薄膜示意图, 改编自文献[70]; (b)“Face-to-Face confinement”法制备 EC-MOF 薄膜示意图, 改编自文献[71]

Figure 7 (a) Schematic diagram of the electrochemical process to fabricate  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin films, adapted from the literature [70]; (b) schematic diagram of the Face-to-Face confinement method to fabricate EC-MOF thin films, adapted from the literature [71]

四(4-羧基苯基)卟吩)、 $\text{M}_3(\text{HHTP})_2$  ( $\text{M}=\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ ) MOF 薄膜, 制备过程如图 7(b)所示<sup>[71]</sup>。“Face-to-Face confinement”方法的成功之处在于利用了毛细管现象, 首先在两个功能化基底构建的微孔界面得到低成核密度的  $\text{Cu}^{2+}$ , 从而有利于薄膜的生长。还有, Kim 等<sup>[22]</sup>为了将功能性纳米颗粒嵌入 EC-MOF 中以拓展材料的应用, 提出了一种新型的基于微流控的溶液剪切技术, 合成了负载催化剂的高质量 EC-MOF 薄膜  $\text{Pt}@\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ <sup>[72]</sup>。相比于传统的固态合成技术, 该方法制备的铂纳米颗粒尺寸只有 2 nm 左右, 并且均匀分散在厚度约 25 nm 的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜中, 这都归因于微流控通道对反应的控制。

通过上述例子可以看出, 薄膜制备技术多种多样, 各具特色, 即使不同方法制备的同一种 EC-MOF 薄膜在尺寸、厚度、粗糙度、结晶性等方面也具有很大差别。例如, 对于  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  来说可以通过多种方法获得纳米薄膜。采用层层自组装法可在多种基底上生长(如硅片、玻璃、蓝宝石、 $\text{TiO}_2$  等), 不论是在二维基底上还是三维基底上制备的薄膜都是由纳米颗粒紧密堆积而成的, 如图 8(a)、8(b)所示; 薄膜的尺寸在厘米级, 厚度可以很好地控制在每个循环大约生长 2 nm, 在一定晶畴范围具有趋向性。采用液-液界面法获得的是自支撑纳米薄膜, 可转移到多种基底表面, 但转移过程中薄膜容易开裂, 如图 8(c)所示; 液-液界面法对薄膜厚度的可控性不如层层自组装法精确。电化学法对基底的依赖性很强, 只能在铜箔上生长  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜, 但可以获得 4 英寸的大面积薄膜, 并且薄膜更加光滑连续, 不是由纳米颗粒堆积而成, 如图 8(d)所示; 薄膜厚度可通过电解时间控制( $1.5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 上限为 60 nm。因此, 在未来, 有望

结合各种方法的优点,同时采用多种制备技术制造出更高质量的 EC-MOF 薄膜。

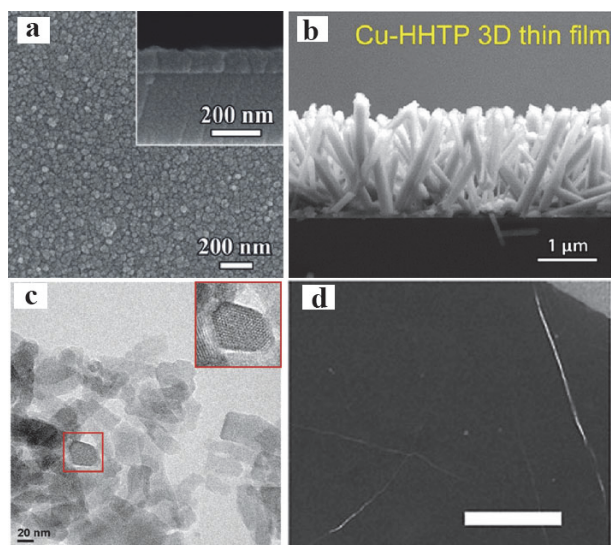


图 8 (a)层层自组装液相外延法在二维基底表面, 改编自文献[44]; (b)三维基底表面制备的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜的 SEM, 改编自文献[48]; (c)液-液界面法制备的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜的 HR-TEM, 改编自文献[54]; (d)电化学法制备的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜的 SEM, 改编自文献[70]

Figure 8 SEM of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin film prepared via LbL method on (a) 2D substrate, adapted from the literature [44]; (b) 3D substrate, adapted from the literature [48]; (c) HR-TEM of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin film prepared by liquid-liquid interface method, adapted from the literature [54]; (d) SEM of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin film prepared by electrochemical method, adapted from the literature [70]

### 3 EC-MOF 薄膜的应用

采用上述制备方法可成功获得各种尺寸、厚度、趋向等性质可控的 EC-MOF 薄膜. EC-MOF 的独特优势与纳米薄膜结构的结合通常会提升 EC-MOF 薄膜材料的性能,并赋予它们广泛的应用价值,尤其是在电学器件领域的应用.因此,本节将介绍 EC-MOF 薄膜在电学器件,如气体传感、能量储存与转化、场效应晶体管、电化学检测等领域的最新进展。

#### 3.1 气体传感

高选择性、高灵敏度的气体传感器在环境检测、疾病诊断、智能家居、公共安全等领域有着重要的应用价值<sup>[73-76]</sup>. 基于电子传导的气体传感器性能主要依赖于表面反应,因此具有超高比表面积并且孔结构可调的 EC-MOFs 材料是一类理想的气体传感材料<sup>[77-78]</sup>. 到目前为止,大多数 EC-MOF 气体传感器都是粉体或厚膜型,严重影响器件中的气体传输和电子传导<sup>[28,79-80]</sup>. 为克服上述局限性,提高该类电子器件的气体传感性能,高质量 EC-MOF 纳米薄膜的可控制备必不可少。

2017 年,徐等<sup>[44]</sup>首次实现了在羟基功能化的基底表面层层自组装制备基于氧化还原活性配体的高质量  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  纳米薄膜(20~100 nm). 相比于对应的厚膜器件,  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜传感器具有优异的室温  $\text{NH}_3$  传感性能,同时具有 p 型半导体特征. 厚度为 20 nm 的薄膜

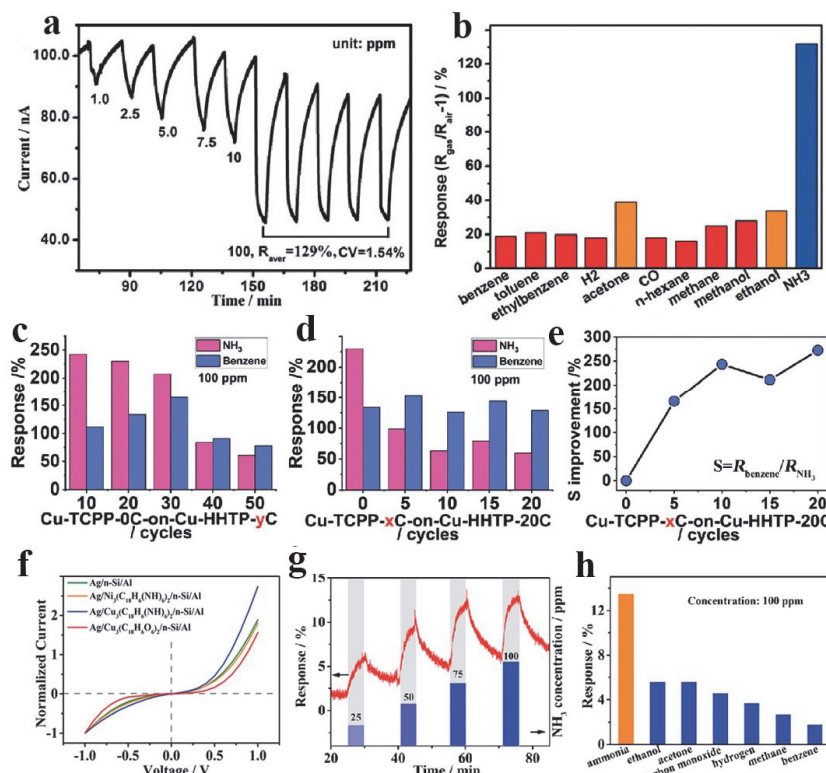
在检测  $\text{NH}_3$  时性能最佳,表现出高响应值( $R_{69.53} \text{ mg/m}^3 = 129\%$ )、高选择性(12 种干扰气体存在的情况下)、快速的响应速度(响应时间 1.36 min)和良好的稳定性(3 个月后响应值保持原来的 88%),如图 9(a), 9(b)所示. 上述工作可进一步拓展到双氧化还原配体体系中,赋予 EC-MOF 薄膜更多的功能. 该团队同样采用喷雾辅助的层层自组装液相外延法获得了 HHTP 掺杂的  $\text{Cu-HHTP}$  纳米薄膜(20~70 nm),由于 HHTP 掺杂带来的缺陷,将苯蒸汽对氨气的选择性提高了 220%以上<sup>[81]</sup>. 同时,传感器的响应/恢复速度也有所改善. 但是,上述 EC-MOF 薄膜都是生长在 2D 平面基底上,仍然受到暴露面积小、电荷转移慢的限制. 为解决这一问题,徐等<sup>[48]</sup>设计了在金属氧化物纳米线表面生长  $\text{Cu-HHTP}$  3D 薄膜的层层自组装策略,获得了  $\text{Cu-HHTP}$  3D 纳米薄膜化学电阻型气体传感器件. 相比于对应的  $\text{Cu-HHTP}$  2D 薄膜,该  $\text{Cu-HHTP}$  3D 薄膜在室温下对氨气的检测限优化了 1000 倍,响应值提高了 250% ( $0.7 \text{ mg/m}^3$ ),响应速度提高了 130%,为 EC-MOF 薄膜在纳米结构基底上的生长提供了新方法。

随着对 EC-MOF 薄膜材料研究的不断深入,单层 EC-MOF 薄膜有时满足不了对材料功能的需求,因此设计制备多层 EC-MOF 薄膜异质结构受到研究者的关注. 姚等<sup>[82]</sup>利用范德瓦尔斯相互作用,克服了晶格失配的缺陷,将  $\text{Cu-TCPP}$  薄膜沉积到  $\text{Cu-HHTP}$  薄膜上获得了 MOF-on-MOF 双层薄膜传感器,在室温下实现了对苯蒸汽的最高响应性,如图 9(c), 9(d), 9(e)所示. 由于  $\text{Cu-TCPP}$  的分子筛选作用,  $\text{Cu-HHTP}$  对苯和氨气的选择性大大提高,丰富了 EC-MOF 薄膜的应用。

大多数 EC-MOFs 薄膜都是被构筑成上述各类化学电阻型气体传感器,除此之外,也可以制备成二极管型的气体传感器. 曹等<sup>[45]</sup>利用层层自组装法得到了高质量的  $\text{Cu-HHTP}$  纳米薄膜,并将其作为有效的中间层来调节  $\text{Ag/n-Si}$  二极管传感器的肖特基势垒高度. 如图 9(f), 9(g), 9(h)所示,器件的  $I-V$  曲线表现出典型的整流特性. 获得的  $\text{Ag/Cu}_3\text{HHTP}_2/\text{n-Si}/\text{Al}$  传感器在可见光辅助下无需提供外加电源即可自供能地检测氨气,对  $69.53 \text{ mg/m}^3$  氨气的响应值为 13.5%. 尽管近年来 EC-MOFs 薄膜凭借其本征多孔性和优异的电子传导能力作为气体传感器活性材料得到了快速发展,但是该类材料面临的很大一项挑战便是传感机理以及主-客体分子之间具体的相互作用尚未完全得到表征,这对于理解材料结构—性能之间的关系并进一步提升传感性能是至关重要的. 随着科学技术的不断进步和 EC-MOFs 的快速发展,我们坚信在不久的将来,科学家们一定能够克服 EC-MOFs 气体传感器所面临的这一挑战。

#### 3.2 电化学生物传感

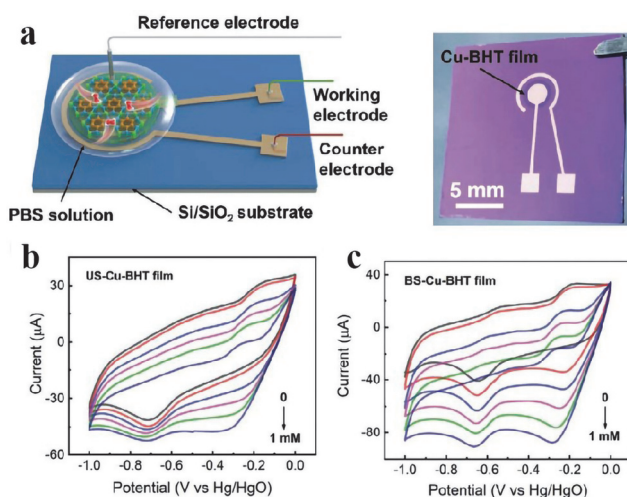
电化学生物传感器由于兼具价格便宜、分析时间短、方便操作、灵敏度高、可实时检测等优势引起研究



**图 9** (a)  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜对不同浓度氨气的响应恢复曲线; (b)  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜对不同 VOCs 的响应值对比, 改编自文献[44]; (c) Cu-HHTP-yC ( $y=10, 20, 30, 40, 50$ , 代表 Cu-HHTP 薄膜的生长循环次数)对氨气和苯蒸气的响应对比; (d) Cu-TCPP-xC-on-Cu-HHTP-20C ( $x=0, 5, 10, 15, 20$ , 代表 Cu-TCPP 薄膜的转移循环次数)对氨气和苯蒸气的响应对比; (e) 选择性变化, 改编自文献[82]; (f) 肖特基器件的电流-电压变化曲线; (g)  $\text{Ag}/\text{Cu}_3(\text{HITP})_2/n\text{-Si}/\text{Al}$  肖特基器件对  $17.38\sim 69.53 \text{ mg/m}^3$  氨气的响应; (h)  $\text{Ag}/\text{Cu}_3(\text{HITP})_2/n\text{-Si}/\text{Al}$  肖特基器件对不同气体的响应, 改编自文献[45]

**Figure 9** (a) The response-recovery curve of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  thin films toward  $\text{NH}_3$  with different concentrations; (b) the column chart of responses toward different VOCs of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ , adapted from the literature [44]; (c) a response comparison of Cu-HHTP-yC ( $y=10, 20, 30, 40, 50$ , represents number of growth cycles for Cu-HHTP films) towards  $\text{NH}_3$  and benzene vapor; (d) a response comparison of Cu-TCPP-xC-on-Cu-HHTP-20C ( $x=0, 5, 10, 15, 20$ , represents number of transfer cycles for Cu-TCPP films) towards  $\text{NH}_3$  and benzene vapor; (e) selective change, adapted from the literature [82]; (f)  $I$ - $V$  curves of Schottky devices; (g) response-recovery curves of  $\text{Ag}/\text{Cu}_3(\text{HITP})_2/n\text{-Si}/\text{Al}$  Schottky device toward  $17.38\sim 69.53 \text{ mg/m}^3$   $\text{NH}_3$ ; (h) response-recovery curves of  $\text{Ag}/\text{Cu}_3(\text{HITP})_2/n\text{-Si}/\text{Al}$  Schottky device toward different gases, adapted from the literature [45]

者们的广泛关注<sup>[83-84]</sup>。EC-MOFs 这一新型的纳米多孔导电材料因其独特的结构和性质(如超高的比表面积、大量活性位点、优良的导电性)为电化学生物传感提供了有效平台<sup>[85-86]</sup>。例如, 刘等<sup>[87]</sup>利用气-液界面法获得了上下表面形貌各异, 沿(001)取向的 Cu-BHT 薄膜(厚度  $< 20 \text{ nm}$ )(BHT: 六-巯基苯), 其中上表面光滑平整, 下表面呈岛状结构。暴露出上/下表面的薄膜均可制备成芯片微型电化学传感器检测  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 但传感性能有所不同, 如图10所示。实验和理论计算均表明暴露出下表面的岛状薄膜由于具有更多的晶体缺陷和更大的界面面积, 从而较上表面的平整薄膜具有更优异的  $\text{H}_2\text{O}_2$  传感性能。张等<sup>[88]</sup>采用 LB 技术和层层自组装相结合的方法制备出少层的  $\text{Co}_3(\text{HOB})_2$  (HOB: 1,2,3,4,5,6-六羟基苯)薄膜也应用于  $\text{H}_2\text{O}_2$  检测。基于三层厚度的  $\text{Co}_3(\text{HOB})_2$  薄膜电化学传感器检测  $\text{H}_2\text{O}_2$  时表现出快速的响应、很高的灵敏度、超低的检测限( $w=1.05\times 10^{-8}$ )、很强的抗干扰能力、很高的稳定性和重现性。密度泛函理论计算解释了传感器对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的检测机理和电子转移过程,  $\text{Co}_3(\text{HOB})_2$  薄膜中的通道有利于分子的转移, 而  $\text{Co}^{2+}$  作为活性位点降低了  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原过程的活化能。相比于其



**图 10** (a) 芯片微生物传感器制备示意图和光学照片; (b) US-Cu-BHT 薄膜; (c) BS-Cu-BHT 薄膜对不同浓度(0~1 mmol/L)  $\text{H}_2\text{O}_2$  的循环伏安曲线。改编自文献[87]

**Figure 10** (a) Schematic and photograph of preparation process of the on-chip micro-biosensor; cyclic voltammogram of (b) US-Cu-BHT film and (c) BS-Cu-BHT film to different concentrations (0~1 mmol/L) of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Adapted from the literature [87]

他 MOFs 材料, EC-MOFs 薄膜在电化学检测过程中可提供丰富活性位点的同时还具有优异的电荷传输能力, 因此在电化学生物传感领域有很大的发展前景. 但是目前关于 EC-MOFs 薄膜电化学生物传感的报道仍然寥寥可数, 很大程度上与 EC-MOFs 薄膜的化学稳定性有关. 这是因为大多数电化学生物传感系统都是在含有电解质的溶液中工作, 所以设计制备更加稳定的 EC-MOFs 薄膜材料是促进这一领域进一步发展的重点所在.

### 3.3 能量储存与转化

随着全球能源危机和环境污染问题愈演愈烈, 可再生能源及可持续能量储存技术引起越来越多的关注. 近几年的研究表明, EC-MOFs 薄膜是一类非常有前景的能量储存与转化材料, 尤其是在超级电容器和电催化领域, 这都归因于其超高的比表面积、可调的孔结构、本征的电子导电特性等<sup>[26-27,89-90]</sup>.

#### 3.3.1 超级电容器

在众多的电能存储设备中, 超级电容器是主要技术之一<sup>[91-92]</sup>. 2017 年, Dincă 等<sup>[93]</sup>首次采用  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  粉体作为电化学双电层超级电容器的电极活性材料, 然而由于粉体堆积形成的空隙在高电流密度下阻碍离子的运输, 电容器的倍率性能不太令人满意. EC-MOF 薄膜可降低扩散阻力, 提升离子扩散能力, 有望获得高倍率的超级电容器. 2020 年, 赵等<sup>[94]</sup>通过气-液界面法制备的  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜作为电极材料组装而成的柔性、透明超级电容器便表现出很高的面积电容( $C_A = 1.63 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ )和倍率性能( $5000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 如图 11 所示. 相比于报道的大多数无机半导体材料, 基于  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜的对称或不对称全固态超级电容器均具有更好的性能. 这都归

因于  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  纳米薄膜内在电阻低, 且 1D 趋向孔道有利于电解质离子扩散的优势.

根据能量转化机理, 电化学超级电容器可以分为电化学双电层超级电容器和赝电容超级电容器. 电化学双电层超级电容器通过电极和电解质的电荷分离产生电容, 与之不同的是赝电容超级电容器通过可逆的氧化还原反应储存能量. 2021 年, 赵等<sup>[95]</sup>利用层层自组合法在 ITO/PET 基底上获得超薄的  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜并应用于柔性透明导电电极 (FTCEs) 和柔性透明超级电容器 (FTSCs).  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2/\text{ITO}/\text{PET}$  FTCEs 具有优异的光电特性(透光率  $T_{550 \text{ nm}} = 82.2\%$ , 电阻  $R_s = 49.1 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )和电化学性能(面积电容  $C_A = 1700 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). 对应的对称 FTSCs 也具有很好的性能, 透光率  $T_{550 \text{ nm}} = 62.1\%$ , 在  $7 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流密度下面积电容可达  $939.2 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 能量密度  $0.047 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 功率密度  $2.1 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 3000 次循环后性能可保持原来的 85%, 良好的机械柔性, 如图 12 所示.

#### 3.3.2 电催化

电化学能量转化有望减少环境污染, 减缓能源短缺问题, 因此是非常吸引人的一项清洁能源和可再生能源转换技术<sup>[96]</sup>. 电化学催化[包括氧还原反应(ORR)、析氧反应(OER)、析氢反应(HER)等]过程中电催化剂是必不可少的活性材料<sup>[97]</sup>. 理想的电催化剂应同时具备催化活性高、导电性和稳定性好、选择性好、价格低且环境友好的特性. 近年来, EC-MOFs 薄膜在电化学能量转化领域的应用引起研究者的广泛关注. 相比于 EC-MOFs 粉体, EC-MOFs 薄膜的传质、传电子能力更加优异, 同时还兼具多孔性、大量活性位点、异相催化的优势, 因此可以大大提升催化效率.

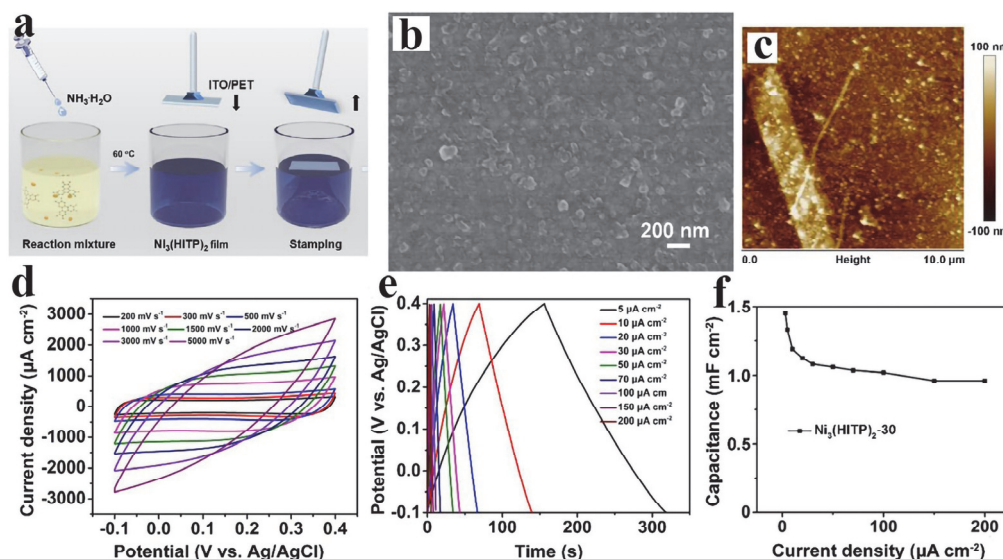


图 11 (a)  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{ITO}/\text{PET}$  电极制备示意图; (b)  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜的 (b) 高分辨 SEM 图; (c) AFM 图;  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ -30 电极在 (d) 不同扫速下的 CV 曲线; (e) 不同电流密度下的 GCD 曲线; (f) 面积电容随电流密度变化曲线. 改编自文献<sup>[94]</sup>

Figure 11 (a) Schematic illustration of the preparation process of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2/\text{ITO}/\text{PET}$  electrode; (b) high magnification SEM; (c) AFM images of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  thin film; (d) CV curves measured at different scan rates; (e) GCD curves measured at different current densities; (f) variation of the areal capacitance versus current density obtained from the GCD curves of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ -30 electrode. Adapted from the literature<sup>[94]</sup>

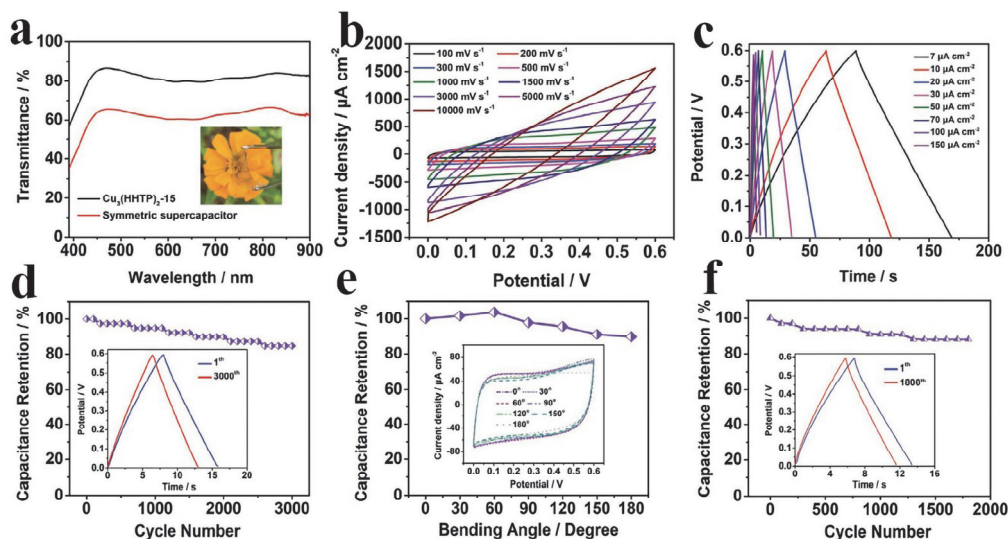


图12 对称  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  FTSCs 的电化学性能: (a)  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ -15 FTCEs 和对称 FTSCs 的透光率(插图是器件的光学照片); (b)不同扫速下的 CV 曲线; (c) 不同电流密度下的 GCD 曲线; (d)  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的循环性能(插图分别是第一次循环和第 3000 次循环的 GCD 曲线); (e)不同弯曲角度下的电容变化(插图是不同弯曲角度下的 CV 曲线); (f)弯曲角度为  $60^\circ$  时的循环性能(插图分别是第一次循环和第 1800 次循环的 GCD 曲线). 改编自文献[95]

**Figure 12** The electrochemical performance of symmetrical  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  FTSCs: (a) optical transmittance of  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ -15 FTCEs and symmetrical FTSCs (Inset: optical image of the bent device); (b) CV curves measured at different scan rates; (c) GCD curves measured at different current densities; (d) cycling performance measured at the current density of  $70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Inset: GCD curves at 1st and 3000th cycles); (e) capacitance retention at different bending angles (Inset: CV curves in different bent states); (f) cycling performance measured at the bending angle of  $60^\circ$  (Inset: GCD curves at 1st and 1800th cycles). Adapted from the literature [95]

氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR): 燃料电池和氧电极反应阴极中的氧还原反应电催化剂是可再生能源发展研究中的一个重要分支。目前, ORR 过程中主要使用的电催化剂仍然是贵金属 Pt 族元素[98]。但是这类催化剂价格昂贵、稳定性较差等缺点限制了它们在燃料电池中的大规模商业化应用[99-100]。近年来, EC-MOFs 薄膜被证明是一类新型的高活性非贵金属 ORR 电催化剂。2016 年, Dincă 等[101]将多孔的  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜(厚度  $\approx 120 \text{ nm}$ )直接生长在玻碳电极表面作为 ORR 反应的电催化剂,  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  的电导率为  $40 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , BET 比表面积可达  $(629.9 \pm 0.7) \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。电化学测试表明  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜在  $0.1 \text{ mol/L KOH}$  溶液中表现出优异的 ORR 活性(起始电位  $0.82 \text{ V}$ , 过电势  $0.18 \text{ V}$ )和良好的稳定性, 如图 13 所示。随后, 该团队[24]还利用实验和理论相结合的方式研究了  $\text{O}_2$  还原的机理。结果表明, 与大多数过渡金属大环有所不同的是,  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  中催化活性位点不是基于金属部分, 而是基于配体部分。这一结果为该类材料在 ORR 催化中建立精确的构效关系, 最大化催化活性、选择性和稳定性提供了可能性。

析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER): 析氧反应在清洁能源和可再生能源系统(如电解水, 金属-空气电池等)中扮演着非常重要的角色[102-103]。一般来说, 高性能的 OER 电催化剂应具备以下特点: 传质/转移电子能力强、活性位点丰富、界面反应快速、稳定性好。近年来, 具有永久多孔结构和本征电子导电特性的高质量 EC-MOFs 薄膜引起研究者的广泛关注。

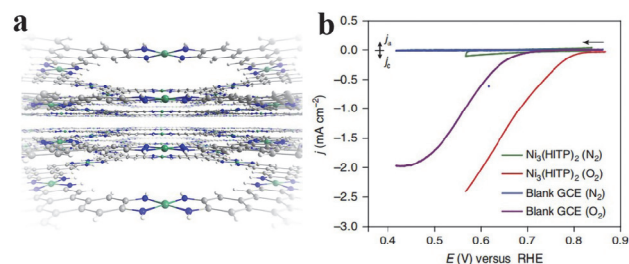


图13 (a)  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  的二维层状结构; (b)  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜和空白玻碳电极分别在  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  气氛中的极化曲线。改编自文献[101]

**Figure 13** (a) Perspective view of the two-dimensional layered structure of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ ; (b) polarization curves of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  under  $\text{N}_2$  (green) versus  $\text{O}_2$  atmosphere (red) as well as of the blank glassy carbon electrode under  $\text{N}_2$  versus  $\text{O}_2$  atmosphere (blue and purple, respectively). Adapted from the literature [101]

例如, 曹等[104]采用层层自组装和 LB 技术相结合的方式将生长在气-液界面上的  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  纳米片(单层厚度约  $0.7 \text{ nm}$ )转移到电极表面形成纳米薄膜。 $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜可作为 OER 催化剂并且催化活性依赖于薄膜转移层数, 其中 4 层的  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜催化性能最佳。在  $0.1 \text{ mol/L KOH}$  溶液中, 起始电位低至  $1.57 \text{ V}$ , 与价格昂贵的  $\text{RuO}_2$  相当; 塔菲尔斜率为  $83 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,  $3000 \text{ s}$  后催化活性仍能保持原来的  $97.5\%$ , 证明其优异的稳定性, 如图 14 所示。杜等[105]也报道了一种“自下而上”法制备的 OER 电催化剂——镍酞菁基 2D 导电 MOF 材料。沉积在 FTO 导电基底上的  $\text{NiPc-MOF}$  薄膜表现出优异的 OER 催化活性: 非常低的起始电位 ( $< 1.48 \text{ V}$ , 过电势  $< 0.25 \text{ V}$ ); 很高的单位质量活性

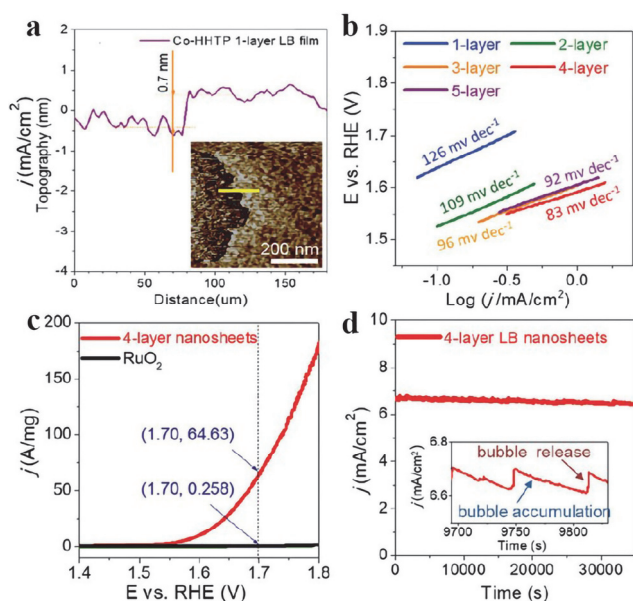


图 14 (a)根据 AFM(插图)得到的单层  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  的线扫图; (b)不同层数  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  LB Tafel 图; (c) 4-层  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  和  $\text{RuO}_2$  的 LSV 曲线; (d) 4-层  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜在 1.7 V 电压下电流密度随时间的变化曲线(插图是 9700 至 9860 s 区间的放大图). 改编自文献[104]

**Figure 14** (a) Line profiles corresponding to the inset AFM topography images of a single-layer  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  nanosheet; (b) Tafel plots corresponding to different-layer  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  LB nanosheet; (c) LSV curves of 4-layer  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  nanosheets and  $\text{RuO}_2$ ; (d) time dependence of the current density at 1.7 V of 4-layer  $\text{Co}_3(\text{HHTP})_2$  nanosheets (the inset is the enlargement of (d) from 9700 to 9860 s). Adapted from the literature [104]

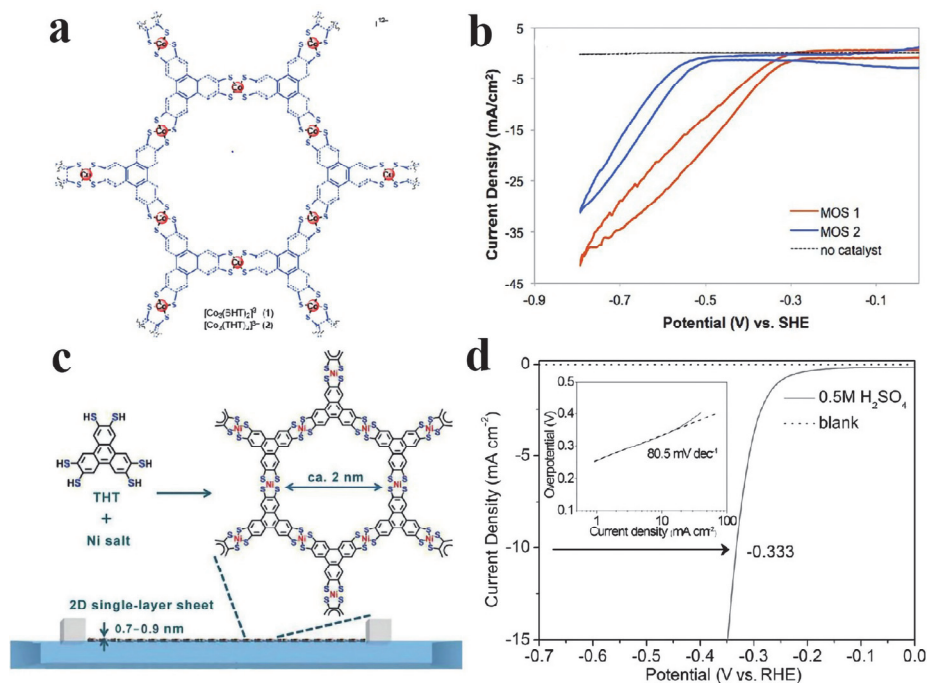


图 15 (a)  $[\text{Co}_3(\text{BHT})_2]^{3-}$  和  $[\text{Co}_3(\text{THT})_2]^{3-}$  的晶体结构; (b) MOS1( $\text{Co}_3(\text{BHT})_2$ )和 MOS2 ( $\text{Co}_3(\text{THT})_2$ )在  $\text{pH}=1.3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化曲线; 改编自文献[110]. (c) THTNi 薄膜制备示意图; (d) THTNi 2DSP(二维超分子聚合物)和空白玻碳电极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的 HER 极化曲线(插图是对应的塔菲尔图). 改编自文献[111]

**Figure 15** (a) The crystal structure of  $[\text{Co}_3(\text{BHT})_2]^{3-}$  and  $[\text{Co}_3(\text{THT})_2]^{3-}$ ; (b) polarization curves of MOS1 (red) and MOS2 (blue) in  $\text{pH}=1.3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution (scan rate: 100 mV/s); adapted from the literature [110]. (c) Schematic diagram to fabricate THTNi thin films; (d) HER polarization plots of the THTNi 2DSP (2D supramolecular polymer) sheet and blank glassy carbon disk electrode in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (the inset shows the corresponding Tafel plot). Adapted from the literature [111]

( $883.3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ); 良好的催化稳定性(50 h 催化电势几乎保持不变). 此外, 基于双金属的 EC-MOF OER 电催化活性材料也逐渐被研究[106-107]. 2021 年, Zhu 等[108]还报道了一种层状的双金属 2D MOF-Fe/Co [ $n(\text{Fe}):n(\text{Co})=1:2$ , 厚度 2.2 nm]并研究了其 OER 电催化活性. 此 2D MOF 在  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的过电势为 238 mV,  $C_{\text{dl}}$  值为  $66.9 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 较对应的块体材料和 3D MOF-Fe/Co (1:2)高很多.

析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER): 电催化还原水产氢是绿色经济能源领域的另一个重要分支, 寻找更加有效的 HER 电催化剂是研究者们一直努力的方向[109]. 2015 年, Marinescu 等[110]报道了液-液界面法制备的两种 2D EC-MOF 薄膜  $[\text{Co}_3(\text{BHT})_2]^{3-}$  和  $[\text{Co}_3(\text{THT})_2]^{3-}$ , 转移到玻碳电极或者 HOPG 电极表面都可以作为很好的 HER 催化剂, 过电势分别为 0.34 V 和 0.53 V (电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 如图 15(a), 15(b)所示. 理论计算表明, 产氢机理来源于  $\text{Co}^{\text{III}}$  还原后配体中硫原子位点的质子化. 该类 MOF 材料中, 金属中心的选择对催化性能会产生很大的影响. 同年, Feng 等[111]采用气-液界面法制备的基于金属镍的 2D EC-MOF 薄膜 THTNi 也具有很高的 HER 催化活性. 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中塔菲尔斜率达到  $80.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ; 起始电位 110 mV; 过电势 0.53 V (电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 比上述  $[\text{Co}_3(\text{THT})_2]^{3-}$  的更低, 如图 15(c), 15(d)所示. 进一步地,

该团队还研究了 S、N 原子共存的混合配体 2D EC-MOF 薄膜 THTA-Co 的 HER 催化活性<sup>[56]</sup>. 修饰在旋转圆盘电极上的 THTA-Co 在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的过电势接近 92 mV (电流密度  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 塔菲尔斜率  $71 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 工作电势 283 mV, 并且具有较好的稳定性. 作者也对比了改变金属中心和配体的配位原子对催化效果的影响, 结果显示催化活性  $\text{CoS}_2\text{N}_2 > \text{NiS}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CoS}_2\text{N}_2 > \text{CoN}_4 > \text{CoS}_4$ . 这是因为  $\text{CoS}_2\text{N}_2$  在平衡电势下的吉布斯自由能更正且电荷转移电阻更小, 有利于  $\text{H}_2$  的脱附和反应速率的提升.

EC-MOFs 薄膜在能量储存与转化领域相对研究较多, 也取得了一些成果, 但是仍然面临着一定挑战: 一是电导率与传统碳材料相媲美的 EC-MOFs 薄膜数量少之又少; 二是 EC-MOFs 薄膜化学稳定性问题; 三是电荷转移动力学研究不够深入. 因此今后的研究需要聚焦上述挑战, 使 EC-MOFs 薄膜不论作为超级电容器活性材料还是电催化剂都能够在性能上有很大提升.

### 3.4 其他电学器件

#### 3.4.1 场效应晶体管

场效应晶体管(Field effect transistor, FET)在现代电子器件领域扮演非常重要的角色, 它属于三端半导体器件, 通过“栅极”的电压控制着“源极”和“漏极”通道间的电流<sup>[112]</sup>. EC-MOFs 薄膜长成有序的晶态特征, 可设计的丰富结构类型, 可调节的电荷转移通道和电子能带结构, 易于器件加工的多种制备方法使得该类材料成为很有前景的 FET 活性通道材料. 2015 年, Zhu 等<sup>[113]</sup>采用液-液界面法制备的 Cu-BHT 薄膜在场效应模式下表现出双极性的电荷转移特性, 电子和空穴迁移率分别为  $116 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $99 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 2017 年, Louie 等<sup>[114]</sup>在气-液界面和液-液界面获得了一类配位聚合物薄膜  $\text{M}_3\text{HAB}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ). 其中,  $\text{Ni}_3\text{HAB}_2$  薄膜被成功制备成了 FET 器件并表现出对背栅极依赖的电导, 然而由于材料结晶性不好导致的晶体缺陷和晶界, 样品的电导率较低, 如图 16(a), 16(b) 所示. 为了提高 EC-MOF 薄膜质量, 徐等<sup>[59]</sup>在 2017 年首次成功获得了  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  高质量薄膜, 并转移到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底上制备成微孔的 FET 器件. 如图 16(c), 16(d) 所示,  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜作为活性层的 FET 器件展现出典型的 p 型半导体行为, 开关比可以达到  $2 \times 10^3$ , 载流子迁移率  $48.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 但是如何将上述气-液界面法制备的薄膜无损的转移到基底表面仍然面临着一定的挑战. 为了提高 EC-MOF 薄膜活性层和基底的界面质量, Duan 等<sup>[115]</sup>设计了在固-液界面原位生长大面积、均匀的  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜的方法制备 Ni-MOF FET, 器件的迁移率为  $45.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 开关比为  $2.29 \times 10^3$ . 除此之外, Ni-MOF FET 还可以作为液栅器件检测  $10^{-6} \text{ g/mL}$  到  $10^{-3} \text{ g/mL}$  范围内的葡萄糖酸, 如图 16(e), 16(f) 所示, 从而证明了 EC-MOF 薄膜 FET 器件在生物传感领域的应用潜能.

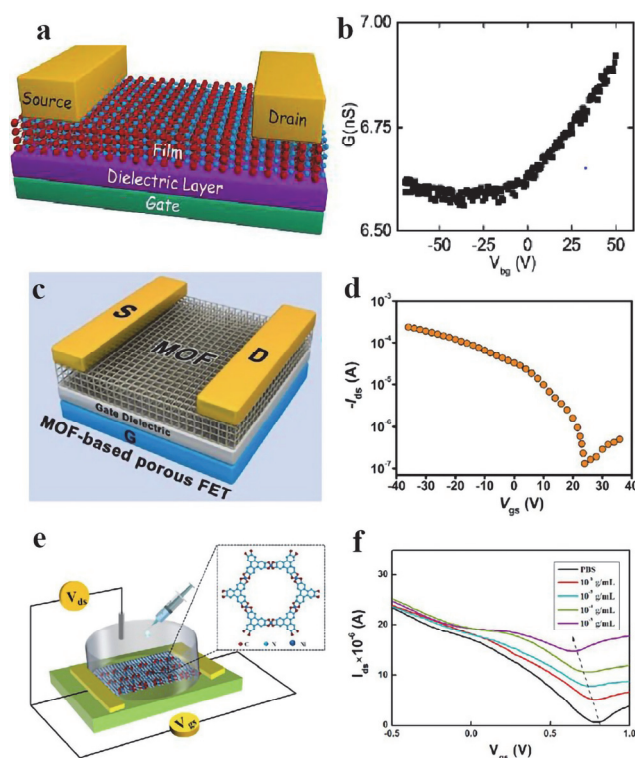


图 16  $\text{Ni}_3\text{HAB}_2$  薄膜 FET 器件(a)结构示意图; (b)转移曲线; 改编自文献[114].  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜 FET 器件的(c)结构示意图; (d)转移曲线; 改编自文献[59]. 液栅  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  薄膜 FET 器件的(e)结构示意图; (f)在不同浓度葡萄糖酸( $10^{-6}$  to  $10^{-3} \text{ g/mL}$ )中的  $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$  ( $V_{\text{ds}} = -0.1 \text{ V}$ )曲线. 改编自文献[115]

**Figure 16** (a) Schematic diagram; (b) transfer curve of  $\text{Ni}_3\text{HAB}_2$  thin film FET device; adapted from the literature [114]. (c) Schematic diagram; (d) transfer curve of  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  thin film FET device; adapted from the literature [59]; (e) Schematic diagram of liquid-gate  $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$  thin film FET device; (f)  $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$  plots ( $V_{\text{ds}} = -0.1 \text{ V}$ ) of the Ni-MOF FET exposed to gluconic acid from  $10^{-6}$  to  $10^{-3} \text{ g/mL}$ . adapted from the literature [115]

#### 3.4.2 有机自旋阀

有机自旋阀(Organic Spin Valve, OSVs)是一类典型的有机自旋器件, 此类器件在量子计算、数据储存等领域均展现了潜在的应用价值<sup>[116-117]</sup>. OSVs 主要由两个场强不同的铁磁性(FM)电极和一个三明治型的非磁性(NM)有机空间层构成, 因此界面工程对器件性能会产生很大的影响. 2019 年, Chen 等<sup>[46]</sup>首次选择了层层自组合法制备的趋向 2D EC-MOF 薄膜  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  生长在  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)FM 电极上作为 NM 有机空间层构建了 OSVs. 如图 17 所示, LSMO/ $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$ /Co OSVs 的磁阻(MR)在 10 K 下达到了 25%, 即使薄膜厚度从 30~100 nm 变换, 温度升高到 200 K, 器件的磁阻效应仍然能够很好的保持. 虽然目前基于  $\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2$  薄膜确切的自旋-极化转移物理学原理尚未得知, 但是该项工作表明通过合理的设计、开发 EC-MOF 薄膜无疑是调节电子结构和自旋转移通道很好的路径, 也证明 2D EC-MOF 薄膜是构建 OSVs 一个很好的平台. 进一步提高 EC-MOF 的质量、减少薄膜缺陷、更好地控制器件界

面将是未来的发展方向。

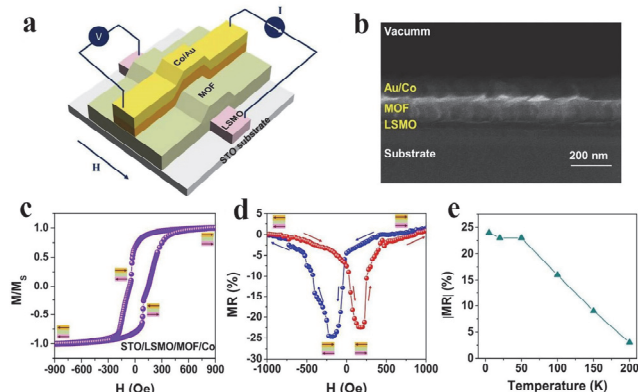


图 17 基于 2D EC-MOF 薄膜垂直 OSVs 器件的(a)结构示意图; (b) SEM 截面图; (c)磁滞回线; (d) LSMO/Cu<sub>3</sub>(HHPP)<sub>2</sub> (100 nm)/Co OSVs 在 10 K 下的磁共振回路; (e)温度依赖的磁阻值变化曲线。改编自文献[46]

**Figure 17** The 2D EC-MOF-based vertical OSVs with (a) schematic diagram; (b) SEM image of the cross section; (c) magnetic hysteresis loops; (d) the MR loop for the LSMO/Cu<sub>3</sub>(HHPP)<sub>2</sub> (100 nm)/Co OSVs at 10 K; (e) temperature dependence of the MR value. Adapted from the literature [46]

### 3.4.3 人工突触

模拟生物神经系统制造人工突触在物联网和人工智能领域具有巨大的应用潜力,引起研究者们极大的兴趣<sup>[118]</sup>。模拟生物突触的人工突触由信号感知部分和信息传输部分组成,器件有两种类型,分别是光刺激和电刺激的器件<sup>[119]</sup>。相比之下,光刺激的器件具有结构简单、响应性和稳定性更高的优势。到目前为止,促进人工突触发展的有效方法之一便是探索开发具有本征突触可塑性的新型活性层材料。2021 年, Liu 等<sup>[60]</sup>实现了基于 EC-MOF 薄膜(Cu-THPP, THPP=5,10,15,20-四(4-羟基苯基)-21*H*,23*H*-卟啉)的新型光刺激人工突触器件模拟人类大脑的学习和记忆。该器件在光刺激下表现出非常好的突触可塑性及基本的突触功能,如长期可塑性(LTP)、短期可塑性(STP)、STP 向 LTP 的转化,如图 18 所示。更重要的是,2D Cu-THPP EC-MOF 薄膜人工突触器件在空气中能够保持很好的稳定性,这是衡量器件能否在实际中应用的前提条件。这一报道,开辟了 EC-MOF 薄膜在模拟人工突触领域应用的新道路。

从上述例子中可以看出,EC-MOFs 薄膜不论在场效应晶体管,还是有机自旋阀,或者是在人工突触领域的研究都刚刚起步,还有很多值得挖掘和研究的内容,比如更高性能薄膜材料的设计、材料和性能的构效关系、EC-MOFs 薄膜在器件工作中的机理等等。我们期待 EC-MOFs 薄膜在更多的电学器件领域崭露头角。

## 4 总结与展望

作为一种新型的半导体材料,EC-MOFs 薄膜因其兼具多孔性、导电性、结构可调节性、易于器件加工等特

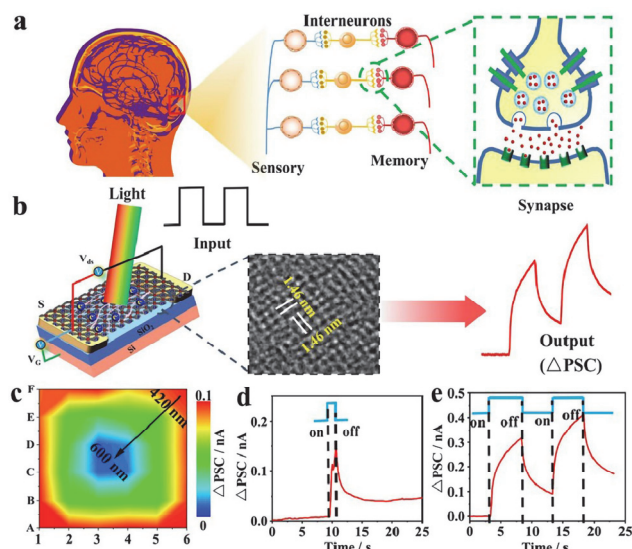


图 18 (a)人类大脑记忆和突触结构示意图; (b)基于 EC-MOF 薄膜的人工突触器件; (c)不同波长光辐射下 EC-MOF 人工突触器件阵列的  $\Delta$ PSC; (d) 420 nm 光激发下的 EC-MOF 人工突触器件的  $\Delta$ PSC ( $V_{ds}=1$  V 和  $V_G=0$  V); (e) 420 nm 光连续激发下的 EC-MOF 人工突触器件  $\Delta$ PSC 变化。改编自文献[60]

**Figure 18** (a) Schematics diagram of human brain memory and synaptic structure; (b) schematics diagram of the MOF-based artificial synaptic device; (c)  $\Delta$ PSC of MOF-artificial synaptic device array stimulated by radiation light with different wavelengths; (d) the  $\Delta$ PSC of MOF-artificial synaptic device stimulated by a 420 nm wavelength light spike ( $V_{ds}=1$  V and  $V_G=0$  V); (e) the variation of  $\Delta$ PSC continuously stimulated by 420 nm wavelength light spike. Adapted from the literature [60]

性成为目前 MOF 领域的研究热点之一。本文总结了 EC-MOF 薄膜的制备方法以及 EC-MOFs 薄膜在电学领域应用研究的最新进展。制备 EC-MOF 薄膜的方法包括层层自组装液相外延法、气-液界面法、液-液界面法、蒸汽辅助转化法、电化学法等。上述方法制备的 EC-MOFs 薄膜在多项电学领域中表现出非常重要的应用价值,例如气体传感、电化学生物传感、能量储存与转化、场效应晶体管、人工突触等(如表 1 所示)。由于未能检索出所有以 EC-MOF 薄膜为主题的文献资料,在此向本文有所遗漏的相关参考文献工作者深表歉意。

虽然近年来 EC-MOF 薄膜的研究取得了一定的进展,但是这些研究仍处在起步阶段,很多面临的困难和挑战有待进一步地克服。例如在薄膜制备方面: (1)虽然目前报道的 EC-MOF 材料有很多种,但是能够制备成薄膜的仅有很少一部分,并且大多数都是 2D 结构的 EC-MOF,导致 EC-MOF 在很多领域的应用仍然受到限制。因此发展新的薄膜制备方法,拓展 EC-MOF 薄膜的结构类型是未来很可能的一个研究方向。(2)几乎所有的 EC-MOF 薄膜的尺寸都在厘米级以内,部分可以达到晶圆级,而实现大尺寸、大批量生产 EC-MOF 薄膜还有很长的道路要走。(3) EC-MOF 薄膜结构上的缺陷以及缺陷对电子转移性质的影响尚不清楚,有待进一步探索。

表1 部分 EC-MOFs 薄膜名称、合成方法、电导率、应用列表

Table 1 List of partial EC-MOFs thin film with name, synthetic methods, conductivities, and applications

| EC-MOF 薄膜                                            | 合成方法                     | 电导率/(S·cm <sup>-1</sup> ) | 应用      | 参考文献  |
|------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|---------|-------|
| Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>                  | 层层自组装                    | 0.02                      | 气体传感    | [44]  |
| Cu <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 层层自组装                    | 0.2                       | 气体传感    | [45]  |
| Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>                  | 层层自组装                    | 0.29                      | 有机自旋阀   | [46]  |
| 3D 基底 Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>            | 层层自组装                    |                           | 气体传感    | [48]  |
| Cu-CAT                                               | 液-液界面法                   | 10 <sup>-4</sup>          |         | [54]  |
| Ag <sub>3</sub> BHT <sub>2</sub>                     |                          | 363                       |         |       |
| Au <sub>3</sub> BHT <sub>2</sub>                     | 液-液界面法                   | 19.8                      |         | [55]  |
| THTA-Co                                              | 液-液界面法                   |                           | 电催(HER) | [56]  |
| Ni <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 气-液界面法                   | 40                        | FET     | [59]  |
| Cu-THPP                                              | 气-液界面法                   |                           | 人工突触    | [60]  |
| Cu <sub>2</sub> [PcM-O <sub>8</sub> ] (M=Cu 或 Fe)    | 气-液界面法                   | 5.6×10 <sup>-4</sup>      |         | [61]  |
| NiPc-CoTAA                                           | 蒸汽辅助转换法                  | 6.67×10 <sup>-3</sup>     | 气体传感    | [66]  |
| Ni <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 蒸汽辅助转换法                  | 22.83 (92 nm)             |         | [67]  |
| Cu-BHT                                               | 旋涂法                      |                           | 气体传感    | [68]  |
| Cu <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 电化学法                     | ca. 0.087                 |         | [70]  |
| Cu <sub>2</sub> (TCPP)                               | Face-to-Face confinement | ca. 0.007                 | 光电导     | [71]  |
| M <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub><br>(M=Cu, Co, Ni) | Face-to-Face confinement |                           |         | [71]  |
| Ni <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 气-液界面法                   |                           | 超级电容器   | [94]  |
| Cu <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>                  | 层层自组装                    | 0.11                      | 超级电容器   | [95]  |
| Ni <sub>3</sub> (HITP) <sub>2</sub>                  | 溶剂热法                     | 40                        | 电催(ORR) | [101] |
| Co <sub>3</sub> (HHTP) <sub>2</sub>                  | LB 结合层层自组装               |                           | 电催(OER) | [104] |
| THTNi                                                | 气-液界面法                   |                           | 电催(HER) | [111] |
| Cu-BHT                                               | 气-液界面法                   | 1580                      | FET     | [113] |
| Ni <sub>3</sub> HAB <sub>2</sub>                     | 液-液界面法                   |                           | FET     | [114] |

(4)关于 EC-MOF 薄膜的生长机理研究暂时处在空白状态,这需结合一些原位表征技术探索薄膜的生长过程,为更加精确地控制薄膜趋向性、厚度、导电性等提供思路.在电学器件应用领域方面:(1) EC-MOF 薄膜作为电学器件(如气体传感器、电化学传感器)活性材料的机理和具体的电子转移过程还没有完全表征清楚,这将是进一步发展 EC-MOF 薄膜研究领域的必经之路.(2)化学稳定性不足是限制 EC-MOF 薄膜走向实际应用的重要因素之一,如何通过材料设计增加薄膜的化学稳定性是研究者们必须要考虑的问题.(3) EC-MOF 薄膜在电学器件领域的应用还有待进一步拓展,而且很多器件中的应用目前仍处在发展初期,材料与性能之间的构效关系尚未得出结论.随着实验技术、理论研究、计算机技术的不断发展和紧密结合,在不久的将来,EC-MOFs 薄膜的研究有望取得重大突破成为新一代的功能材料.

## 作者简介



魏敏,宁夏师范学院化学化工学院硕士研究生.2015 年本科毕业于宁夏师范学院,现于宁夏师范学院攻读硕士学位,主要研究领域为 MOF 复合材料的制备及其在电化学检测方面的应用.



曹琳安, 宁夏师范学院化学化工学院副教授, 2015 年于西北师范大学化学化工学院获得理学学士学位, 2020 年于中国科学院福建物质结构研究所获得物理化学博士学位。2020 年 9 月入职宁夏师范学院后主要从事导电聚合物纳米材料的设计、制备及其在电化学检测领域的应用研究。

## References

- [1] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 974.
- [2] Li, B.; Wen, H. M.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819.
- [3] Zhang, B. M.; Zhang, H.; Yun, C. Y.; Zhao, S. S.; Zhao, Z. *Sci. Sin.: Chim.* **2021**, *51*, 165 (in Chinese). (张百明, 张航, 岳晨阳, 赵思思, 赵震, 中国科学: 化学, **2021**, *51*, 165.)
- [4] Chang, Z.; Qiao, Y.; Yang, H. J.; Deng, H.; Zhu, X. Y.; He, P.; Zhou, H. S. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 139 (in Chinese). (常智, 乔羽, 杨慧军, 邓瀚, 朱星宇, 何平, 周豪慎, 化学学报, **2021**, *79*, 139.)
- [5] Sun, Y. H.; Qi, Y. X.; Shen, Y.; Jing, C. J.; Chen, X. X.; Wang, X. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 147 (in Chinese). (孙延慧, 齐有啸, 申优, 井翠洁, 陈笑笑, 王新星, 化学学报, **2020**, *78*, 147.)
- [6] Zhang, J.; Li, P.; Zhang, X.; Ma, X.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 597 (in Chinese). (张晋维, 李平, 张馨凝, 马小杰, 王博, 化学学报, **2020**, *78*, 597.)
- [7] Zeng, J.; Wang, X.; Zhang, X.; Zhuo, R. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1156 (in Chinese). (曾锦跃, 王小双, 张先正, 卓仁禧, 化学学报, **2019**, *77*, 1156.)
- [8] Feng, A. L.; Ding, J. Z.; Xu, R.; Li, X. D.; Wang, Y. N. *Curr. Drug Delivery* **2021**, *18*, 297.
- [9] Do, H.; Cho, J. H.; Han, S. M.; Ahn, S. H.; Kim, S. Y. *Sensors* **2021**, *21*, 7423.
- [10] Zheng, Y.; Qiao, S. Z. *Chemistry* **2017**, *2*, 751.
- [11] Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W. *Science* **2014**, *346*, 1356.
- [12] Chen, Y.; Zhang, S.; Cao, S.; Li, S.; Chen, F.; Yuan, S.; Xu, C.; Zhou, J.; Feng, X.; Ma, X.; Wang, B. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606221.
- [13] Lv, L. X.; Zhao, Y. L.; Wei, Y. Y.; Wang, H. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 869 (in Chinese). (吕露茜, 赵娅俐, 魏嫣莹, 王海辉, 化学学报, **2021**, *79*, 869.)
- [14] Li, X. F.; Yan, B. Y.; Huang, W. Q.; Fu, L. P.; Sun, X. H.; Lv, A. H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 459 (in Chinese). (李旭飞, 闫保有, 黄维秋, 浮历沛, 孙宪航, 吕爱华, 化学学报, **2021**, *79*, 459.)
- [15] Guo, C. X.; Ma, X. J.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 967 (in Chinese). (郭彩霞, 马小杰, 王博, 化学学报, **2021**, *79*, 967.)
- [16] Gu, X.; Lu, Z. H.; Jiang, H. L.; Akita, T.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11822.
- [17] Zhang, Y. Q.; Chu, Q.; Shi, Y.; Gao, J. S.; Xiong, W.; Huang, L.; Ding, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 361 (in Chinese). (张雅祺, 楚奇, 石勇, 高金索, 熊巍, 黄磊, 丁越, 化学学报, **2021**, *79*, 361.)
- [18] Geng, P. B.; Wang, L.; Du, M.; Bai, Y.; Li, W. T.; Liu, Y. F.; Chen, S. Q.; Braunstein, P.; Xu, Q.; Pang, H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2107836.
- [19] Li, W. T.; Guo, X. T.; Geng, P. B.; Du, M.; Jing, Q. L.; Chen, X. D.; Zhang, G. X.; Li, H. P.; Xu, Q.; Braunstein, P.; Pang, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2105163.
- [20] Takaishi, S.; Hosoda, M.; Kajiura, T.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Nakanishi, Y.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, A.; Kitagawa, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9048.
- [21] Erickson, K. J.; Léonard, F.; Stavila, V.; Foster, M. E.; Spataru, C. D.; Jones, R. E.; Foley, B. M.; Hopkins, P. E.; Allendorf, M. D.; Talin, A. A. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3453.
- [22] Yao, M. S.; Li, W. H.; Xu, G. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *426*, 213479.
- [23] Li, W. H.; Deng, W. H.; Wang, G. E.; Xu, G. *EnergyChem* **2020**, *2*, 100029.
- [24] Miner, E. M.; Gul, S.; Ricke, N. D.; Pastor, E.; Yano, J.; Yachandra, V. K.; Voorhis, T. V.; Dincă, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7726.
- [25] Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6302.
- [26] Li, W. H.; Lv, J.; Li, Q.; Xie, J.; Ogiwara, N.; Huang, Y.; Jiang, H.; Kitagawa, H.; Xu, G.; Wang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 10431.
- [27] Li, W. H.; Ding, K.; Tian, H. R.; Yao, M. S.; Nath, B.; Deng, W. H.; Wang, Y.; Xu, G. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1702067.
- [28] Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 4349.
- [29] Zheng, S. S.; Li, Q.; Xue, H. G.; Pang, H.; Xu, Q. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 305.
- [30] Zheng, S. S.; Sun, Y.; Xue, H. G.; Braunstein, P.; Huang, W.; Pang, H. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, DOI: 10.1093/nsr/nwab197.
- [31] Mu, X.; Wang, W.; Sun, C.; Wang, J.; Wang, C.; Knez, M. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002151.
- [32] Koo, W.; Kim, S.; Jang, J.; Kim, D.; Kim, I. *Adv. Sci. (Weinheim, Ger.)* **2019**, *6*, 1900250.
- [33] Sheberla, D.; Sun, L.; Blood Forsythe, M. A.; Er, S.; Wade, C. R.; Brozek, C. K.; Aspuru-Guzik, A.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8859.
- [34] Li, P.; Wang, B. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 1010.
- [35] Sun, L.; Campbell, M. G.; Dincă, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 3566.
- [36] Xie, L. S.; Skorupskii, G.; Dincă, M. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8536.
- [37] Zhuang, Z.; Liu, D. *Nano Micro. Lett.* **2020**, *12*, 132.
- [38] Ko, M.; Mendecki, L.; Mirica, K. A. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2018**, *54*, 7873.
- [39] Zhang, G.; Jin, L.; Zhang, R.; Bai, Y.; Zhu, R.; Pang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *439*, 21395.
- [40] Shekhah, O.; Liu, J.; Fischer, R. A.; Wöll, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081.
- [41] Liu, J.; Wöll, C. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5730.
- [42] Zhuang, J. L.; Terfort, A.; Wöll, C. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 391.
- [43] Zacher, D.; Yusenko, K.; Bétard, A.; Henke, S.; Molon, M.; Lahnorg, T.; Shekhah, O.; Schüpbach, B.; Arcos, T.; Krasnopolski, M.; Meilikhov, M.; Winter, J.; Terfort, A.; Wöll, C.; Fischer, R. A. *Chem* **2011**, *17*, 1448.
- [44] Yao, M. S.; Lv, X. J.; Fu, Z. H.; Li, W. H.; Deng, W. H.; Wu, G. D.; Xu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 16510.
- [45] Cao, L.; Yao, M.; Jiang, H.; Kitagawa, S.; Ye, X.; Li, W. H.; Xu, G. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 9085.
- [46] Song, X.; Wang, X.; Li, Y.; Zheng, C.; Zhang, B.; Di, C.; Li, F.; Jin, C.; Mi, W.; Chen, L.; Hu, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *59*, 1118.
- [47] Rubio Giménez, V.; Almora Barrios, N.; Escorcia Ariza, G.; Galbiati, M.; Sessolo, M.; Tatay, S.; Martí Gastaldo, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15086.
- [48] Lin, Y.; Li, W. H.; Wen, Y.; Wang, G. E.; Ye, X.; Xu, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 25758.
- [49] Bai, X.; Chen, D.; Li, L.; Shao, L.; He, W.; Chen, H.; Li, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, T.; Fu, Y.; Qi, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 25960.
- [50] Wang, L.; Sahabudeen, H.; Zhang, T.; Dong, R. *npj 2D Mater. Appl.* **2018**, DOI:10.1038/s41699-018-0071-5.
- [51] Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Liu, Q.; Yagi, T.; Nagayama, T.; Kusaka, S.; Tsuchiya, M.; Kitagawa, Y.; Wong, W.; Nishihara, H. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6713.
- [52] 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*, 2462.
- [53] Li, Y.; Fu, Z.; Xu, G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 79.
- [54] Rubio Giménez, V.; Galbiati, M.; Castells Gil, J.; Almora Barrios, N.; Navarro Sánchez, J.; Escorcia Ariza, G.; Mattera, M.; Arnold, T.; Rawle, J.; Tatay, S.; Coronado, E.; Martí Gastaldo, C. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1704291.
- [55] Chen, I. F.; Lu, C. F.; Su, W. F. *Langmuir* **2018**, *34*, 15754.
- [56] Dong, R.; Zheng, Z.; Tranca, D. C.; Zhang, J.; Chandrasekhar, N.; Liu, S.; Zhuang, X.; Seifer, G.; Feng, X. *Chemistry* **2017**, *23*, 2255.
- [57] Li, S.; Li, R.; Lu, Z.; Wang, H.; Li, C. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2021**, *37*, 798 (in Chinese). (李仕林, 李然, 陆子秋, 王宏志, 李策, 无机化学学报, **2021**, *37*, 798.)
- [58] Ohata, T.; Nomoto, A.; Watanabe, T.; Hirosawa, I.; Makita, T.;

- Takeya, J.; Makiura, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 54570.
- [59] Wu, G.; Huang, J.; Zang, Y.; He, J.; Xu, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1360.
- [60] Liu, Y.; Liu, Y. X.; Wei, Y.; Liu, M.; Bai, Y.; Liu, G.; Wang, X.; Shang, S.; Gao, W.; Du, C.; Chen, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 17440.
- [61] Wang, Z.; Walter, L. S.; Wang, M.; Petkov, P. S.; Liang, B.; Qi, H.; Nguyen, N. N.; Hamsch, M.; Zhong, H.; Wang, M.; Park, S.; Renn, L.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Mannsfeld, S. C. B.; Heine, T.; Kaiser, U.; Zhou, S.; Weitz, R. T.; Feng, X.; Dong, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13624.
- [62] Mähringer, A.; Jakowetz, A. C.; Rotter, J. M.; Bohn, B. J.; Stolarczyk, J. K.; Feldmann, J.; Bein, T.; Medina, D. D. *ACS Nano* **2019**, *13*, 6711.
- [63] Medina, D. D.; Rotter, J. M.; Hu, Y.; Dogru, M.; Werner, V.; Auras, F.; Markiewicz, J. T.; Knochel, P.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1016.
- [64] Warfsmann, J.; Tokay, B.; Champness, N. R. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 1009.
- [65] Virmani, E.; Rotter, J. M.; Mähringer, A.; Von Zons, T.; Godt, A.; Bein, T.; Wuttke, S.; Medina, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4812.
- [66] Yue, Y.; Cai, P.; Xu, X.; Li, H.; Chen, H.; Zhou, H.; Huang, N. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 10806.
- [67] Yuan, K.; Song, T.; Zhu, X.; Li, B.; Han, B.; Zheng, L.; Li, J.; Zhang, X.; Hu, W. *Small* **2019**, *15*, 1804845.
- [68] Chen, X.; Lu, Y.; Dong, J.; Ma, L.; Yi, Z.; Wang, Y.; Wang, L.; Wang, S.; Zhao, Y.; Huang, J.; Liu, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 57235.
- [69] De Lourdes Gonzalez Juarez, M.; Flores, E.; Martin Gonzalez, M.; Nandhakumar, I.; Bradshaw, D. J. *Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 13197.
- [70] Liu, Y.; Wei, Y.; Liu, M.; Bai, Y.; Wang, X.; Shang, S.; Chen, J.; Liu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 2887.
- [71] Liu, Y.; Wei, Y.; Liu, M.; Bai, Y.; Wang, X.; Shang, S.; Chen, J.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2007741.
- [72] Kim, J. O.; Koo, W. T.; Kim, H.; Park, C.; Lee, T.; Hutomo, C. A.; Choi, S. Q.; Kim, D. S.; Kim, I. D.; Park, S. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4294.
- [73] Yao, M.; Cao, L.; Hong, W.; Tang, Y.; Wang, G. E.; Liu, R. H.; Kumar, P. N.; Wu, G.; Deng, W.; Hong, W.; Xu, G. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 18397.
- [74] Yao, M. S.; Tang, W. X.; Wang, G. E.; Nath, B.; Xu, G. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5229.
- [75] Li, G.; Wang, X.; Liu, L.; Liu, R.; Shen, F.; Cui, Z.; Chen, W.; Zhang, T. *Small* **2015**, *11*, 731.
- [76] Song, Z.; Wei, Z.; Wang, B.; Luo, Z.; Xu, S.; Zhang, W.; Yu, H.; Li, M.; Huang, Z.; Zang, J.; Yi, F.; Liu, H. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1205.
- [77] Cho, H. J.; Kim, S. J.; Choi, S. J.; Jang, J. S.; Kim, I. D. *Sens. Actuators, B* **2017**, *243*, 166.
- [78] Ko, M.; Aykanat, A.; Smith, M.; Mirica, K. *Sensors* **2017**, *17*, 2192.
- [79] Campbell, M. G.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780.
- [80] Yao, M.; 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*, 172.
- [81] Wu, A. Q.; Wang, W. Q.; Zhan, H. B.; Cao, L. A.; Ye, X. L.; Zheng, J. J.; Kumar, P. N.; Chiranjeevulu, K.; Deng, W. H.; Wang, G. E.; Yao, M. S.; Xu, G. *Nano Res.* **2020**, *14*, 438.
- [82] Yao, M.; Xiu, J.; Huang, Q.; Li, W.; Wu, W.; Wu, A.; Cao, L.; Deng, W.; Wang, G.; Xu, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 14915.
- [83] Hassan, R. Y. A.; Febbraio, F.; Andreescu, S. *Sensors* **2021**, *21*, 1279.
- [84] Campuzano, S.; Yáñez Sedeño, P.; Pingarrón, J. M. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 634.
- [85] Chuang, C. H.; Kung, C. W. *Electroanalysis* **2020**, *32*, 1885.
- [86] Zhao, Q.; Li, S. H.; Chai, R. L.; Ren, X.; Zhang, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 7504.
- [87] Chen, X.; Dong, J.; Chi, K.; Wang, L.; Xiao, F.; Wang, S.; Zhao, Y.; Liu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2102855.
- [88] Zhang, T.; Zheng, B.; Li, L.; Song, J.; Song, L.; Zhang, M. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *539*, 148255.
- [89] Feng, D.; Lei, T.; Lukatskaya, M. R.; Park, J.; Huang, Z.; Lee, M.; Shaw, L.; Chen, S.; Yakovenko, A. A.; Kulkarni, A.; Xiao, J.; Fredrickson, K.; Tok, J. B.; Zou, X.; Cui, Y.; Bao, Z. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 30.
- [90] Xiao, K.; Jiang, D.; Amal, R.; Wang, D. W. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800400.
- [91] Wang, F.; Liu, Z.; Yang, C.; Zhong, H.; Nam, G.; Zhang, P.; Dong, R.; Wu, Y.; Cho, J.; Zhang, J.; Feng, X. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 195361.
- [92] Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.
- [93] Sheberla, D.; Bachman, J. C.; Elias, J. S.; Sun, C. J.; Shao-Horn, Y.; Dincă, M. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 220.
- [94] Zhao, W.; Chen, T.; Wang, W.; Jin, B.; Peng, J.; Bi, S.; Jiang, M.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 1803.
- [95] Zhao, W.; Chen, T.; Wang, W.; Bi, S.; Jiang, M.; Zhang, K. Y.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q. *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100308.
- [96] Bi, S.; Banda, H.; Chen, M.; Niu, L.; Chen, M.; Wu, T.; Wang, J.; Wang, R.; Feng, J.; Chen, T.; Dincă, M.; Kornyshev, A. A.; Feng, G. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 552.
- [97] Downes, C. A.; Marinescu, S. C. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4374.
- [98] Qu, D.; Tao, Y.; Guo, L.; Xie, Z.; Tu, W.; Tang, H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 3363.
- [99] Deng, X. C.; Tian, X. D.; Wen, F. P.; Yi, F.; Cheng, M. Q.; Zhong, Q. L.; Yan, J. W.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 336 (in Chinese). (邓小聪, 田向东, 温飞鹏, 易飞, 程美琴, 钟起玲, 颜佳伟, 任斌, 田中群, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 336.)
- [100] Tian, X.; Zhao, X.; Su, Y. Q.; Wang, L.; Wang, H.; Dang, D.; Chi, B.; Liu, H.; Hensen, E. J. M.; Lou, X. W.; Xia, B. Y. *Science* **2019**, *366*, 850.
- [101] Miner, E. M.; Fukushima, T.; Sheberla, D.; Sun, L.; Surendranath, Y.; Dincă, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10942.
- [102] You, B.; Sun, Y. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1571.
- [103] Grimaud, A.; Diaz Morales, O.; Han, B.; Hong, W. T.; Lee, Y. L.; Giordano, L.; Stoerzinger, K. A.; Koper, M. T. M.; Shao Horn, Y. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 457.
- [104] Zhang, M.; Zheng, B.; Xu, J.; Pan, N.; Yu, J.; Chen, M.; Cao, H. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2018**, *54*, 13579.
- [105] Jia, H.; Yao, Y.; Zhao, J.; Gao, Y.; Luo, Z.; Du, P. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1188.
- [106] Liu, M.; Kong, L.; Wang, X.; He, J.; Bu, X. *Small* **2019**, *15*, 1903410.
- [107] Shi, Y.; Yu, Y.; Liang, Y.; Du, Y.; Zhang, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3769.
- [108] Ge, K.; Sun, S.; Zhao, Y.; Yang, K.; Wang, S.; Zhang, Z.; Cao, J.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Pan, M.; Zhu, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 12097.
- [109] Cao, S.; Piao, L.; Chen, X. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 57.
- [110] Clough, A. J.; Yoo, J. W.; Mecklenburg, M. H.; Marinescu, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 118.
- [111] Dong, R.; Pfeiffermann, M.; Liang, H.; Zheng, Z.; Zhu, X.; Zhang, J.; Feng, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 12058.
- [112] Reddy, D.; Register, L. F.; Carpenter, G. D.; Banerjee, S. K. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 313001.
- [113] Huang, X.; Sheng, P.; Tu, Z.; Zhang, F.; Wang, J.; Geng, H.; Zou, Y.; Di, C.; Yi, Y.; Sun, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7408.
- [114] Lahiri, N.; Lotfizadeh, N.; Tsuchikawa, R.; Deshpande, V. V.; Louie, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 19.
- [115] Wang, B.; Luo, Y.; Liu, B.; Duan, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 35935.
- [116] Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 794.
- [117] Naber, W. J. M.; Faze, S.; Van der Wiel, W. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 205.
- [118] Park, H.; Lee, Y.; Kim, N.; Seo, D.; Go, G.; Lee, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903558.
- [119] Yang, R.; Terabe, K.; Yao, Y.; Tsuruoka, T.; Hasegawa, T.; Gimzewski, J. K.; Aono, M. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 384003.

(Cheng, F.)