

导电金属有机骨架材料在超级电容器中的应用

李泽晖¹, 谭美娟², 郑元昊³, 骆雨阳³, 经求是³, 蒋靖坤¹, 李明杰⁴

(1. 清华大学 环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 南京 210044; 3. 清华大学 材料学院, 北京 100084; 4. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 中科院生物基材料重点实验室, 青岛 266101)

摘要: 随着电子技术的持续发展, 对供电设备的要求也相应提高。超级电容器(SCs)具有较高的能量密度和优异的功率输出性能, 是新一代小型化、智能化、可穿戴电子设备的理想供电装置。开发能够快速充放电、性能稳定的 SCs 产品是储能领域的研究重点。电极材料作为 SCs 最重要的组成部分, 是进一步提升其性能的关键。导电金属有机骨架(MOFs)作为新型 SCs 电极材料, 具有规整的孔道结构、大比表面积、多种形貌及维度、可调控的导电性能等优异性质, 展现出巨大的潜力并引起了广泛关注。本文结合 SCs 的储能机理, 介绍了导电 MOFs 的结构、制备及导电机制, 进一步阐述了其作为 SCs 电极材料的设计策略, 重点综述了其在 SCs 领域的研究进展, 并展望了其应用前景与发展方向。

关键词: MOFs; 导电性; 超级电容器; 储能; 电极材料; 综述

中图分类号: O614; O646 文献标识码: A

Application of Conductive Metal Organic Frameworks in Supercapacitors

LI Zehui¹, TAN Meijuan², ZHENG Yuanhao³, LUO Yuyang³, JING Qiushi³, JIANG Jingkun¹, LI Mingjie⁴

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4. CAS Key Laboratory of Bio-based Materials, Qingdao Institute of Biomass Energy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: With continuous development of electronics, the requirements for power supply systems are increasing. Supercapacitors (SCs), which have high energy density and excellent power output performance, are ideal power supplies for new generation of miniaturized, intelligent and wearable electronic devices. Thus, developing SCs with fast charge-discharge speed and high stability is a key research topic in the field of energy storage. As the most important part of SCs, electrode materials are critical to its performance. Due to the excellent performances of high-ordered pore structure, large specific surface area, diverse morphologies and dimensions, and adjustable conductivity, conductive metal-organic frameworks (MOFs) materials have shown great potential as promising SCs electrode materials, and have attracted wide attention. This review introduces the structure, conductive mechanism and preparation methods of conductive MOFs following a short introduction of SCs, describes its design strategy as SCs electrode materials, reviews the research progress of conductive MOFs in the field of SCs, and prospects its future application.

收稿日期: 2019-08-16; 收到修改稿日期: 2019-09-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51608509) National Natural Science Foundation of China(51608509)

作者简介: 李泽晖(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: lzh17@mails.tsinghua.edu.cn

LI Zehui(1991-), male, PhD candidate. E-mail: lzh17@mails.tsinghua.edu.cn

通讯作者: 李明杰, 副研究员. E-mail: limj@qibebt.ac.cn

LI Mingjie, associate professor. E-mail: limj@qibebt.ac.cn

Key words: MOFs; conductivity; supercapacitor; energy storage; electrode material; review

能源系统在人类的生产生活中发挥着巨大的作用,随着经济的持续发展,能源供给方式越来越多样化,人们对能源的需求在不断增长,对全球气候变化、局域环境恶化等关联问题的关注程度也在不断上升。因此,发展清洁、安全、可持续的能源存储转换技术是能源领域的重点研究内容^[1]。常用储能技术中,超级电容器(SCs)由于能效高、清洁环保等特点而备受关注^[2]。SCs 拥有高能量密度(约 $5 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)、高功率密度($>10 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$)和长寿命(可达数百万次循环)等特点。20 世纪 90 年代,SCs 作为一种可靠的能源装置被用于喷气飞机的紧急开门供电。随后,SCs 逐渐转向民用发展,进入汽车领域,与锂离子电池组合成为混合动力能源。SCs 在汽车中主要用于启动、制动等高功率密度过程。随着需求的日益增长,对 SCs 的高比电容、长循环稳定性等性能的要求进一步加强^[3]。目前,以商业活性炭、金属氧化物等材料为基础电极材料的 SCs 虽然比较稳定,但是通常能量密度较低。随着技术的不断升级,对 SCs 的电容量、稳定性、便携性等要求也越来越高。为了进一步提高 SCs 的性能,实现高比电容、高能量密度,研究和发​​展比表面积大、电活性位点丰富、导电性好、孔径分布合理的 SCs 电极材料已成为研究工作者最为关注的课题之一^[4]。

导电金属有机骨架(Metal-organic Frameworks, MOFs)是一种通过金属离子与有机配体自组装形成的晶体材料,具有大比表面积、晶体形貌可控、孔道结构规整、配体与中心离子丰富等诸多优异性质^[5]。与传统无机多孔材料相比,导电 MOFs 具有更高的孔隙率、更大的比表面积以及结构和功能的多样性。此外,可以通过中心离子与配体的种类与比例来调控导电 MOFs 的结构和性质^[6]。导电 MOFs 骨架的核心金属主要为过渡金属,价格低廉、来源广泛。同时其价带电子结构多为 $3d^{6-8}4s^2$,可以通过价态调整配位数,进一步调节导电 MOFs 的结构^[7]。近几年,导电 MOFs 作为新型 SCs 电极材料,展现出了巨大的潜力,有望进一步提升 SCs 的储能性能。而基于导电 MOFs 电极材料的 SCs 的研究逐渐引起了学者们的兴趣和广泛关注。本文将从 SCs 能量存储原理出发,阐述导电 MOFs 电极材料的导电机理与设计原理,并从其微观结构、活性位点、表面界面和纳米复合材料的角度总结其在 SCs 中的最新研究进展,并展望其在将来的研究方向与应用前景。

1 SCs 主要储能机理

SCs(又称为电化学电容器)是一种介于传统电容器和充电电池之间的新型储能装置,兼具电容器快速充放电以及电池的储能特性^[8]。通常,SCs 由两个电极(包括集流体和电极材料)、隔膜和电解液组成。与电池不同,SCs 能够在电极表面和电解质之间形成双电层储存电荷^[9]。SCs 的比容量可以由公式(1)进行描述:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

其中, C 为比电容, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为电解质溶液的介电常数, A 为电极材料的比容量, d 为电解质离子与电极之间的距离。

根据不同的储能机理,可以将 SCs 分为双电层电容、法拉第赝电容和混合型电容三类^[10]。

双电层电容的电极材料一般以碳材料为主,例如活性炭、碳纳米管、石墨烯、碳纤维和碳气凝胶等^[11]。这类材料的稳定性较好,但是由于储能方式依赖于电极材料的比表面积来吸附/解吸电解质离子,因此比电容通常不高。

法拉第赝电容是利用固态电极与电解液中的离子发生氧化还原反应或离子差层来储存电荷。此类电容器电极材料多为金属氧化物、导电聚合物等,例如 Co_3O_4 、 NiO 、 RuO_2 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 、聚吡咯、聚苯胺^[12]。

混合型电容器是一种特殊类型的电容器体系^[13]。顾名思义,是由两种或多种电容器组合而成。通常由一个半法拉第电极和一个半双电层电容电极合到同一个 SCs 单元里。在此复合体系中,半双电层电容电极可以提供较高的功率密度,半法拉第电极可以提供较高的能量密度。但是混合电容器的整体寿命通常会受到法拉第电容的影响而有所缩短^[12]。

2 导电 MOFs 的制备及导电机理

2.1 导电 MOFs 材料的制备

MOFs 是一类由金属离子和有机配体通过配位共价键组成的新型多功能材料^[14]。其他如氢键、 π - π 堆积、范德华力等在 MOFs 的结构形成中也具有一定的作用。由于有机配体的绝缘特性,以及它们的 π 轨道和金属离子的 d 轨道之间的重叠性较差,MOFs 材料通常是不良导体^[15],这限制了其直接作为电

极材料用于 SCs。但是采用芳香烃或含有共轭 π 键的有机配体来合成 MOFs, 能够显著提升其导电性(目前已知的导电 MOFs 大多采用有机羧酸盐类、吡啶类等配体)。而导电性(σ)也就成为判断导电 MOFs 的关键因素。

在导电 MOFs 中, 金属节点和有机配体都可以作为电荷载流子的来源。导电 MOFs 中具有稳定氧化还原活性的有机配体以及不成对电子的金属中心, 均可以通过在导电 MOFs 中的连续共轭来确保电荷离域。接着通过氧化还原中心之间的自交换反应耦合到反平衡离子的运动, 以此来达到电荷传输的效果。

因此, 针对如何提高导电 MOFs 的导电性问题, 通常的合成策略是利用导电 MOFs 本身的结构特点, 使电荷能够在金属节点和有机配体上实现电荷的传输。例如使用第一过渡系和第二过渡系的过渡金属、氧化还原活性配体和异质双金属结构等方法。2010 年, Kobayashi 等^[16]合成了一种拥有多孔结构的本征导体的 P 型半导体 MOF($\text{Cu}[\text{Ni}(\text{Pdt})_2](\text{Pdt}_2=\text{吡嗪-2,3-二硫醇})$), 该 MOFs 的导电性通过氧化还原机制进行。2012 年, Gándara 等^[17]合成了一系列金属三唑盐 MOF(MET-1~MET-6), 其中一种含有 Fe(II)的 MOF 具有欧姆导电性, 这是因为结构中存在的 Fe(II)使其具有高度的特异性。这种策略利用了 MOFs 本身金属的氧化还原特性, 因此主要呈现法拉第电容或混合电容的性能。

平面二维 MOFs 具有扩展的二维 π -共轭和类石墨烯结构, 是目前已知最具导电性的骨架结构之一。与三维 MOFs 相比, 其片层结构可以得到更大的比表面积和更容易接触的活性位点。Li 等^[18]合成了一种具有高各向异性的质子导电二维 MOFs ($[\text{Cu}_2(\text{Htzehp})_2(4,4'\text{-bipy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($\text{H}_3\text{tzehp}=\text{N}-[2-(1\text{H-tetrazol-5-yl)ethyl}]-L\text{-hydroxyproline}$), 其单晶结构在 80 °C 与 95%相对湿度(RH)下质子导电率为 $1.43 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

导电 MOFs 中晶体的氢键对其质子导电性起到很重要的作用, 因此通过在导电 MOFs 中引入阳离子可以提高质子的传递。Sadakiyo 等^[19]将氧化锌、己二酰二胺和 $\text{H}_2(\text{ox})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox}=\text{草酸根}$) 在 130 °C 高压釜中水热反应, 通过将质子与水分子一同作为传导媒介引入到一种层状草酸桥接的阴离子层框架 $[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中, 构建高质子导电性的二维 MOFs, 即 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})-[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{adp}=\text{己二酸}$)。这种方法既直接在阴离子框架中引入 NH_4^+ , 又将己二酸的羧基末端放入蜂窝状空隙, 从两方面引入了质子载体。该导电 MOFs 在室温下质子导电率高达 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Sadakiyo 等^[20]再将上述二维层状 MOFs

进行阳离子置换, 即将 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})-[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 氢键网络中的铵根离子置换为不结合氢键的钾离子, 得到 $\text{K}_2(\text{adp})-[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 首次通过离子置换成功控制了含有氢键网络 MOFs 的质子导电性。这种方法对材料质子导电性的控制表明, MOFs 中的二维氢键网络是提高质子导电性的重要影响因素。

利用配体置换时产生的缺陷也可以提升导电 MOFs 材料中的质子电导率。Taylor 等^[21]发现基于非桥接的配体对导电 MOFs 的质子迁移率有很大的影响。在基于 Zr(IV)和对苯二甲酸配体的 MOFs(UiO-66)的合成中加入一元羧酸, 控制材料中缺陷的产生。经比较, 添加高浓度羧酸得到的材料在 65 °C、95% RH 下质子电导率提升至 $6.93 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 相比于不添加羧酸得到的样品提升了三个数量级。羧酸的加入显著提高了材料的孔隙率和缺陷, 同时提升了载流子浓度和迁移率, 进而改善了电导率。

2.2 导电 MOFs 的导电机理

导电 MOFs 的本质与有机无机半导体的电子传输机制类似, 主要通过质子或电荷的跳跃(图 1(a))、空间穿越(图 1(b))、化学键或能带传输(图 1(c))^[22]。跳跃传导依赖于电荷从供体和受体分子间的运动。在特定位置上具有离散能级的电荷可以在有利条件下(例如, 小空间距离和能量差)完成相邻单元之间跳跃^[23]。空间穿越类似于跳跃, 取决于材料中供体和受体位置之间电荷载流子的传输。化学键传输是电荷载体在导电材料中进行连续配位或共价键运动。带传输机制依赖于电荷载流子通过价带或导带的离域化^[22]。

导电 MOFs 中具有稳定氧化还原活性的有机配体以及具有不成对电子的金属中心, 均可以通过在导电 MOFs 中的连续共轭来确保电荷离域。接着通过氧化还原中心之间的自交换反应耦合到反平衡离子的运动来达到电荷传输的效果^[24]。

因此, 针对如何提高导电 MOFs 的导电性问题, 通常的设计策略是利用导电 MOFs 本身的结构特点, 使电荷能够在金属节点和有机配体上实现电荷的传输。例如使用第一过渡系和第二过渡系的过渡金属、

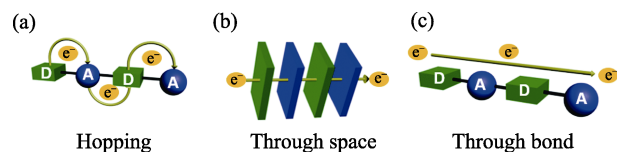


图 1 MOF 可能的电荷传输方式: (a)质子或电荷的跳跃, (b)空间穿越, (c)化学键或能带传输^[22]

Fig. 1 Representation of possible modes of charge transport in MOFs: (a) hopping charge transport, (b) through-space charge transport, and (c) through-bond charge transport^[22]

氧化还原活性配体和异质双金属结构等方法^[15]。

3 导电 MOFs 的电容器性能及设计策略

就目前研究进展而言,作为电容器电极材料导电 MOFs 的储能机理为:导电 MOFs 材料中的金属提供氧化还原位点,主要呈现法拉第电容特点;配体中的有机骨架提供多孔结构和共轭的 π 电子云,通常呈现双电层电容的性质;上述两种机理同时出现时则呈现出混合电容的特性。

导电 MOFs 材料的电容性能可以通过循环伏安曲线(CV)、恒流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)等传统技术手段进行测试。比电容($F \cdot g^{-1}$ 、 $mAh \cdot g^{-1}$)、能量密度($Wh \cdot kg^{-1}$)、功率密度($W \cdot kg^{-1}$)等基本电化学参数同样用来评价导电 MOFs 基 SCs 电极材料的优劣。

基于当前研究,导电 MOFs 材料的电容器性能主要由以下几种因素影响或调节,分别为:1)导电 MOFs 的形貌和纳米结构;2)导电 MOFs 的组分和活性位点;3)反应界面的优化;4)复合材料的构建(图 2)。因此,本节将在以上几个方面进行综述。

3.1 导电 MOFs 的形貌和纳米结构调控

材料的结构是控制反应过程中活性离子从电解质扩散到电极材料的关键因素。多孔结构的电极材料通常有以下优势:1)在较大电流密度下为电极材料的体积变化提供充足的补偿空间;2)充分暴露材料的内部,缩短电解质离子的扩散迁移路径;3)增大比表面积,提供更多的电化学活性位点储存电荷。

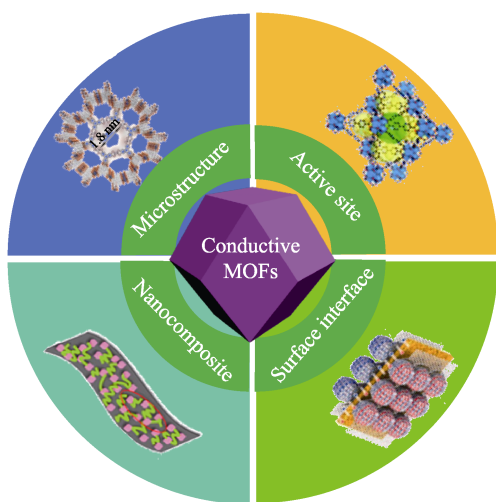


图 2 导电 MOFs 电容器的调控策略

Fig. 2 Control strategy of conductive MOFs in supercapacitors From microstructure, active site, surface interface and nanocomposite of conductive MOFs to energy storage applications

因此,具有规整孔道结构的导电 MOFs 材料是理想的超级电容器材料。Lee 等^[25]采用三种不同分子长度的二羧酸(苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和 4,4'-联苯二甲酸)作为有机配体,对 Co 基 MOF 的孔径和比表面积进行调控。结果表明,较长的配体会形成较大的介孔/大孔比值和比表面积,同时形成叶片状的微观结构,能为电荷转移提供更多的自由路径。

此外,有些 MOFs 几乎完全是微孔(<2 nm)结构,阻碍了电解质离子扩散进入其内部孔道,从而限制了其作为 SCs 电极材料的应用^[26]。为了消除电解质离子与溶剂之间的空间限制,并充分利用微孔或其他孔道,需要足够大的孔或空间来使电解质在 MOFs 中快速扩散。例如多级孔结构可以通过缩短离子扩散距离和减小扩散阻力来有效改善 SCs 中电极材料的电容性能、速率能力和循环寿命^[27]。

不仅是孔径的变化,电极材料的粒径和比表面积对其物理化学性质也有很大的影响。Tan 等^[28]通过改变 UiO-66 反应条件(合成温度和搅拌条件)对其改性,制备了一系列具有不同比表面积和粒径的 Zr-MOFs,其中拥有最大比表面积(1047 $m^2 \cdot g^{-1}$)和最小粒径(~ 100 nm)的 Zr-MOFs 显示出最高的比电容 1144 $F \cdot g^{-1}$ (5 $mV \cdot s^{-1}$)。

通过调控中心原子与有机配体种类、配比等条件,可以合成出不同形貌、尺寸和结构的导电 MOFs 材料。一维材料通常具有较大的比表面积、较强的电子传输能力, Li 等^[29]在碳纤维纸上可控地生长 MOFs 基一维纳米管阵列(Cu-CAT NWAs, 如图 3 所示)。管内 Cu 原子包含自由电子,具有良好的导电性能。和未加碳纤维片相比,其电容性能提升了 2 倍(≈ 22 $\mu F \cdot cm^{-2}$)。

平面导电 MOFs 具有扩展的二维 π -共轭和类石墨烯结构,通过将电子限制在原子厚度纳米片内进行传输,是已知最具导电性的骨架结构之一。Dincă 课题组^[30]通过键合 3 个 Ni 原子以及 2 个 2,3,6,7,10,11-六亚氨基三苯(HITP)有机分子,自组装形成多层完美的六边形蜂巢状晶格材料 $Ni_3(HITP)_2$ 。 $Ni_3(HITP)_2$ 每层之间的间隙为 2 nm,并且每层的六边形开口能完全对齐(如图 4 所示)。该材料具有较高的导电率(>5000 $S \cdot m^{-1}$),被认为是能替代硅的最佳类石墨烯结构二维材料。通过将 $Ni_3(HITP)_2$ 粉末压制成片,直接组装成双电极对称的 SCs,在 0.05 $A \cdot g^{-1}$ 下具有 111 $F \cdot g^{-1}$ 的比电容,且具有优异的循环稳定性(10^4 次循环后仍 $>90\%$)。

尽管二维导电 MOFs 有较大的比表面积及易于接触的活性位点,然而大多数二维导电 MOFs 缺乏足够的导电性和机械或化学稳定性。三维纳米结构

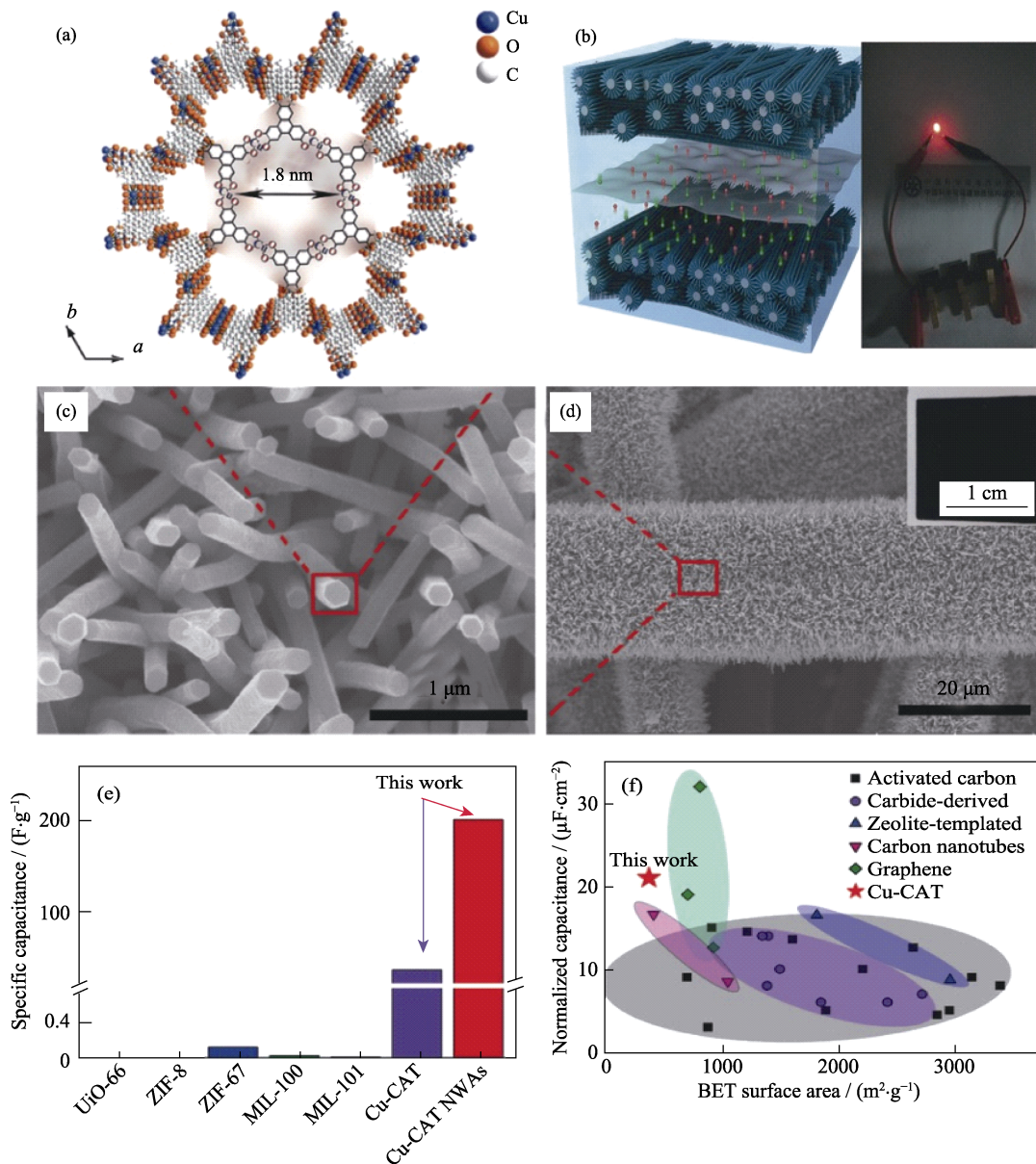


图 3 Cu-CAT NWAs 的结构与性能比较图: (a)沿 *c* 轴观察的晶体结构; (b)固态超级电容器的结构(左)和由三个串联超级电容器供电的红色发光二极管的照片(右); (c, d)碳纤维纸上 Cu-CAT NWAs 纳米线的扫描电镜照片和实物照片 (d 内插图); (e)Cu-CAT NWAs 和(f)MOF 材料以及基于碳材料的对称固态超级电容器的性能比较^[29]

Fig. 3 (a) Crystal structure of Cu-CAT viewed along the *c*-axis; (b) Structure of the solid-state supercapacitor (left) and photograph of a red light-emitting-diode powered by the three supercapacitors connected in series (right); (c, d) SEM and photographic images (inset in (d)) of the Cu-CAT NWAs growing on carbon fiber paper; Performance comparison of (e)Cu-CAT NWAs and (f) MOF materials, and carbon materials based symmetric solid-state supercapacitors^[29]

可以将多种组分结合到微观尺度中, 同时在纳米尺度上保持各组分的独特性能^[31]。而且构建分层的三维结构可以提供更加稳定的结构和更大的可接触表面积, 并促进电解质离子的传输。Chen 等^[32]采用微波辅助法, 合成了具有蜂窝状分层球形结构的 Zn 掺杂 Ni 基 MOF 材料, 并发现酸性环境有利于微球的形成和结晶度的提高, 进而减少团聚, 促进电荷转移。此外, 引入的锌离子可以使导电 MOFs 的层间距增大, 为电解质离子的扩散提供足够的空间, 降低电荷转移电阻。因而, Ni-MOF 电极材料的比电

容在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时为 $237.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 4×10^3 次循环后比电容能够维持在 88%。

三维结构中的中空纳米球结构是一种被广泛关注的结构。这种结构可以在内外表面接触更多的电解质, 以缩短接触时间; 同时可以稳定材料缓解充放电过程中的形变^[33]。Yu 等^[34]利用超临界 CO_2 作为模板, 在离子液体(ILs)中制备出介孔 Co-MOF 纳米球。在纳米球的合成过程中, 溶解在 ILs 中的 CO_2 一方面可以作为模板帮助形成纳米球的核, 另一方面 CO_2 膨胀形成的胶束会在纳米球的外壳上产生大

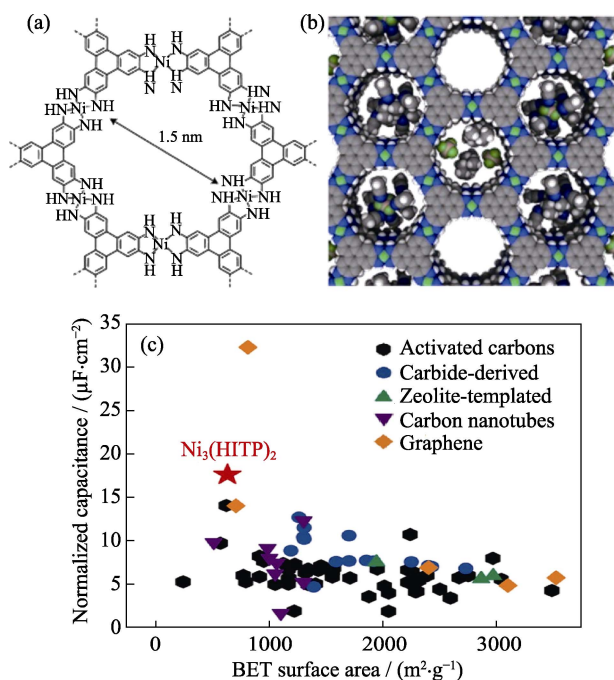


图 4 (a)二维 MOFs $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 分子结构, (b)理想化 $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ 的空间结构图, (c)其与不同材料的面积电容和比表面积比较^[30]
Fig. 4 (a) Molecular structure of $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; (b) Relative size of pores, electrolyte Et_4N^+ and BF_4^- ions, and acetonitrile solvent molecules showing in a space-filling diagram of idealized $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$; (c) Comparison of areal capacitance for various materials normalized relative to their BET surface areas^[30]

量的介孔。因此改变 CO_2 压力, 可以调节纳米球的尺寸和介孔。合成的 Co-MOF 作为电极材料在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时具有 $230.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比电容, 10^3 次循环后比电容仍保持在 95.2%。

3.2 调控导电 MOFs 的组分和活性位点

法拉第电容是利用固态电极与电解液中的离子发生氧化还原反应或离子差层来储存电荷, 其电极材料多为金属氧化物、导电聚合物等。同样地, 导电 MOFs 材料中的金属提供氧化还原位点, 使电容器呈现法拉第电容特点。因此金属原子的种类及其电化学活性对导电 MOFs 的性质至关重要。而过渡金属如 Fe、Co、Ni、Cu、Mn 等具有较强的电化学活性, 在地壳中储量大、成本低。此外, 通过采用芳香烃或含有共轭 π 键的有机配体来合成 MOFs 也是其具有高导电性的关键。本文列举了基于不同金属活性位点的 MOFs 作为 SCs 电极材料的电化学性能情况(表 1)。

Fe、Co、Ni 是常用的电池材料, 储量丰富, 被认为是超级电容器电极的有效材料。Lee 等^[36]以硝酸钴和对苯二甲酸为原料合成的 Co-MOF, 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiOH 电解质中比电容为 $150 \sim 200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 与 Co_3O_4 纳米颗粒相当($200 \sim 290 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 10^3 个循环后比电容仅降低 1.5%。Yang 等^[39]以对苯二甲酸为有

机配体, 合成了层状结构的 Ni 基 MOFs, 在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 其比电容为 $1127 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Campagnol 等^[35]尝试将 Fe 基 MOFs(MIL-100, MIL-88 和 MIL-53)与碳纳米管和炭黑混合作为 SCs 的电极材料, 并通过 Mössbauer 图谱对 Fe 的价态进行观察, 发现 MIL-100 中铁中心处于 Fe(III)状态, 在储能的过程中, 会部分转化为 Fe(II)或铁三聚体。这为 Fe 基 MOFs 在电容器储能中的应用奠定了基础。

近年, 基于 MOFs 的电极材料的合成策略和 SCs 的活性位点研究变得更加深入和多样化。更多金属如 Zn、Cd、Ni 等也被作为 MOFs 的活性位点应用于 SCs 电极材料。Gong 等^[42]通过水热法合成 Zn 基和 Cd 基 MOFs, 其最大比电容分别为 23 和 $22 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yang 等^[45]进一步将 Zn(II)掺杂到 Ni 基 MOF 中后, 比电容在 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下可达到 $1620 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管进展显著, 但是如何进一步调整导电 MOFs 的活性、增大其法拉第电容仍然有待研究。此外, 稳定性差是导电 MOFs 作为 SCs 电极材料的另一个巨大挑战。

基于 Zr(IV)的 MOF(UiO-66 家族), 由于具有良好的热稳定性(高达 773 K)和溶剂(水、乙醇、苯和 *N,N*-二甲基甲酰胺)稳定性而极大拓宽了导电 MOFs 的应用领域。这种特殊的稳定性可归因于 Zr-O 键的强结合力以及基于二次构筑单元(SBU)形成的三维骨架结构。Yaghi 课题组^[44]制备并对比了 23 种不同的纳米晶体 MOFs(nMOFs), 并将这些 nMOFs 分别加入到 SCs 器件电极中。其中, 化学和热稳定性较好的 nMOF-867(基于 $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{CO}_2)_{12}$ 和 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲酸)显示出了最高的电化学活性($5085 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{areal}}$), 其电容甚至超越了活性炭和石墨烯(如图 5 所示)。

3.3 导电 MOFs 的稳定性及反应界面的优化

大多数导电 MOFs 电极材料在电解质中进行充放电过程时会出现界面不稳定的情况。因此, 研究电极和电解质界面对电解质离子的传输速率、电解质在电极表面吸附/解吸速率和电极表面的稳定性, 对提升导电 MOFs 在 SCs 中的稳定性有重要意义。

MOFs 中的金属位点通常会携带电荷或其他分子, 通过对金属携带的电荷或其他分子进行调节, 从而使其氧化还原能力或与溶剂接触的稳定性获得进一步提升^[48]。如($[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (TMA=苯-1,3,5-三羧酸盐))中的 Cu(II)的位点上通常由水分子占据, 如果将水分子替换为具有氧化还原活性的分子, 将极大提高其氧化还原能力和疏水能力^[49]。另一方面, 如果将 Cu 替换为其他嗜氧金属(Os_2 , Er), 将有助于提升其亲水能力以及热稳定性(至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上)。

表 1 基于不同金属位点的 MOFs 及其电容性能
Table 1 MOFs with different center metal atoms for SCs

Metal	Organic ligand	MOFs	Conductivity /($S \cdot m^{-1}$)	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Specific capacitance	Energy density	Power density	Ref.
Fe	1,3,5-Benzenetricarboxylic acid (H ₃ BT)C	MIL-100	—	—	39 F·g ⁻¹	—	—	[35]
Co	Polyethylene glycol (PEG)	Co-MOF-71	—	—	206.76 F·g ⁻¹	7.18 Wh·kg ⁻¹	—	[36]
Co	Benzendicarboxylic (BDC) acid	Co-BDC	—	9.09	131.8 F·g ⁻¹	20.7 Wh·kg ⁻¹	3880 W·kg ⁻¹	[25]
Co	2,6-Naphthalenedicarboxylic (NDC) acid	Co-NDC	—	20.29	147.3 F·g ⁻¹	23.1 Wh·kg ⁻¹	5490 W·kg ⁻¹	[25]
Co	4,4-Biphenyldicarboxylic (BPDC) acid	Co-BPDC	—	138.35	179.2 F·g ⁻¹	31.4 Wh·kg ⁻¹	5640 W·kg ⁻¹	[25]
Ni	Isonicotinic acid	Ni-MOF	—	148	634 F·g ⁻¹	—	—	[37]
Ni	Salicylate ion	1D Ni-MOF	—	186.8	1698 F·g ⁻¹	—	—	[38]
Ni	<i>p</i> -Benzenedicarboxylic acid (PTA)	Ni-MOF-24	—	—	1127 F·g ⁻¹	19.17 Wh·kg ⁻¹	1750 W·kg ⁻¹	[39]
Ni	1,3,5-Benzenetricarboxylic (btc) acid (H ₃ BT)C	Ni ₃ (btc) ₂ ·12H ₂ O	—	—	726 F·g ⁻¹	16.5 Wh·kg ⁻¹	2078 W·kg ⁻¹	[40]
Ni	9,10-Anthracenedicarboxylic acid (ADC)	Ni-DMOF-ADC	—	783	552 F·g ⁻¹	—	—	[41]
Ni	2,3,6,7,10,11-Hexaiminotriphenylene (HITP)	Ni ₃ (HITP) ₂	>5000	630	111 F·g ⁻¹	—	—	[30]
Zn	4,4'-Biphenyldicarboxylic acid (H ₂ BPC)	Zn ₆ (BPC) ₆ (L) ₃ ·9DMF	—	—	23 F·g ⁻¹	1.9 Wh·kg ⁻¹	3 W·kg ⁻¹	[42]
Zn	<i>p</i> -Phenylenediamine (pPDA)	Zn-(pPDA)MOF	0.1~1.05	—	200.86 F·g ⁻¹	62.8 Wh·kg ⁻¹	4500 W·kg ⁻¹	[43]
Cd	2,5-Thiophenedicarboxylic acid (H ₂ TDC)	Cd ₂ (TDC) ₂ (L) ₂ ·2H ₂ O	—	—	22 F·g ⁻¹	2.1 Wh·kg ⁻¹	3.3 W·kg ⁻¹	[42]
Zr	2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylate (BPYDC)	nMOF-867	—	—	5.085 mF·cm ⁻²	6.04×10 ⁻⁴ Wh·cm ⁻³ _{stack}	1.097 W·cm ⁻³ _{stack}	[44]
Zn, Ni	<i>p</i> -Benzenedicarboxylic acid (PTA)	Zn-doped Ni-MOF	—	—	1620 F·g ⁻¹	27.56 Wh·kg ⁻¹	1750 W·kg ⁻¹	[45]
Co, Zn	Bzendicarboxylic acid	Co8-MOF-5	—	2900	0.49 F·g ⁻¹	—	—	[46]
Zn, Zr	Terephthalic acid	HP-UiO-66	—	—	849 F·g ⁻¹	32 Wh·kg ⁻¹	240 W·kg ⁻¹	[47]

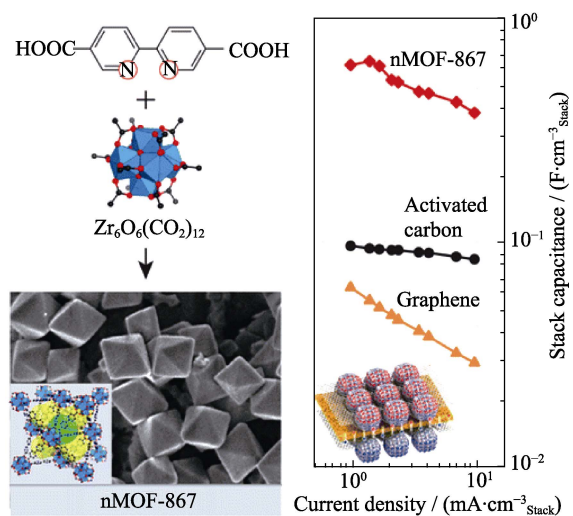


图 5 nMOF-867 的结构及 nMOFs 作为电极的 SCs 的性能^[44]
Fig. 5 Structure of MOF-867 and performance of the nMOF SCs^[44]

通过配体功能化, 可以增强导电 MOFs 在电解质中的稳定性。Qu 等^[41]对比了 2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二甲酸(TM)、1,4-萘二甲酸(NDC)和 9,10-蒽二甲酸(ADC)作为羧酸配体时, 并分别和 1,4-二氮杂二环[2.2.2]-辛烷(DABCO)共同作为配体, 合成的 Ni-MOF。其中, 含有 ADC 配体的 Ni-MOFs 作为电容器电极材料, 在 1.6×10^4 次循环后, 比电容仅损失 2%(如图 6 所示), 比表面积未发生太多的下降。这说明功能化的 ADC 配体使 MOFs 在电解质中的界面稳定性得到增强。Wang 等^[50]使用 Ni、1,10-双三唑烷(btd)/1,10-双咪唑乙酮(bid)和 4,4',4''-s-三嗪-2,4,6-三酰三苯甲酸(H₃TATB), 合成了具有多种配体的三维网状 MOFs。在 $1 A \cdot g^{-1}$ 时, 其比电容能够达到 $705 F \cdot g^{-1}$, 并且 5×10^3 次循环后仍能够保持在 92.1%。这种配体功能化的方法对于增强材料与电

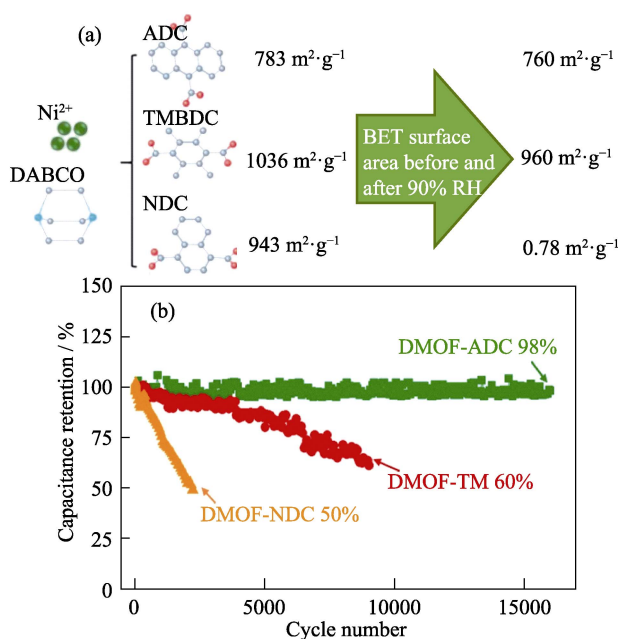


图 6 所有基于 Ni-DMOFs 在电流密度为 $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 非对称 SCs 的循环性能^[41]

Fig. 6 Cycle performance for all Ni-DMOFs-based asymmetric supercapacitor at a current density of $10 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[41]

解质界面上稳定的电子/电荷传输具有重要意义。

电解质的选择对导电 MOFs 的稳定性和电化学性能也有很大影响。Diaz 等^[46]将合成的 Co₈-MOF-5 与炭黑和聚四氟乙烯(PTFE)混合并作为 SCs 电极材料, 在由 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)乙腈溶液作为非水电解质的 SCs 中, 比电容较低, 仅为 $0.30 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ($10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时)。这可能是导电 MOF 电极与电解质之间存在界面不浸润造成的。Lee 等^[36]研究了 Co-MOF 在不同水性电解质(即 LiOH、KCl、LiCl 和 KOH)中的电容行为。结果表明, 仅在 LiOH 电解质中, Co-MOF 才显示出法拉第赝电容行为, 比电容为 $150\sim 200 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

上述方法都可以使 MOFs 在溶液中的导电性、稳定性及润湿性得以提升, 进而改善 SCs 的存储性能。在实际应用中也可以通过优化电解质和电极反应界面, 进一步提高其电化学性能。Yaghi 课题组^[44]将 MOFs 制作成薄膜纳米晶体, 放置在隔膜的两侧, 并用电解质溶液浸泡, 形成对称的硬币型 SCs(如图 7 所示)。由于硬币型电容器的对称结构, 以及被制备成膜电极的 MOFs 的开放孔结构的优点, 使电解质离子能够更容易地在电解质和电极之间迁移, 从而提高存储量和电子迁移速率。

3.4 导电 MOFs 复合电极材料

通过将导电 MOFs 与其他碳材料或导电聚合物(如炭黑、石墨烯、碳纳米管和聚苯胺)复合能够将分散的导电 MOFs 颗粒在微观上进行连接, 从而进

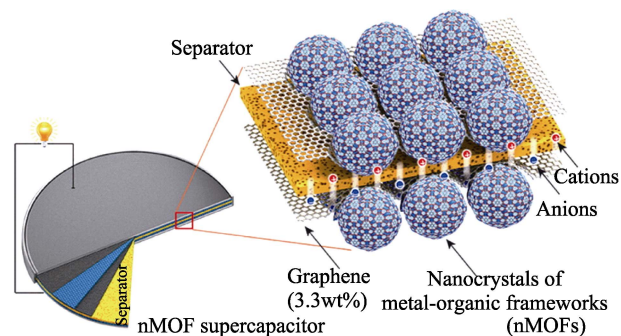


图 7 纽扣电池型超级电容器的结构示意图^[44]

Fig. 7 Schematic diagram for coin-type supercapacitors^[44]

一步提高电荷传输水平, 同时也能够兼具其他材料的机械、热、化学等性质^[51]。尽管如此, 复合也存在降低 MOFs 的有效表面积的风险, 造成孔隙度和稳定性降低。例如, Campagnol 等^[35]将 Fe-MOF (MIL-100、MIL-88 和 MIL-53)与碳纳米管和炭黑进行混合, 作为 SCs 的电极材料。结果显示该材料稳定性较差, 200 次循环后, 电容仅由碳材料决定。因此, MOFs 材料与导电物的有效复合是此领域的研究重点。

导电 MOFs 复合材料可以通过两种不同的方式构建。一种是将合成好的导电 MOFs 与其他材料进行复合。另一种是在已经合成的导电 MOFs 中加入合适的材料, 通过 MOFs 中的金属或有机配体与复合物进行良好的复合, 以形成更稳定的功能结构。这种合成策略有助于提升单个组分的性能, 从而产生协同效应。Wang 等^[52]通过电化学沉积将 ZIF-67 晶体和碳布与导电聚合物聚苯胺(PANI)交织在一起, 进一步提高了材料的导电性(如图 8 所示)。通过 PANI 将离散的 ZIF-67 晶体进行连接, 并利用 PANI 链为 ZIF-67 外电路和内表面之间的电子传输通道, 增强界面的法拉第过程。同时, 将其负载在碳布上能够形成全固态柔性 SCs。这种方法为开发具有优异电化学性能的新型柔性固态 SCs 以及便携式储能装置和可穿戴电子设备提供了切实可行的借鉴。

聚吡咯是一种杂环共轭型导电高分子, 可以由吡咯单体通过化学氧化或电化学氧化制备。Yang 等^[53]发现了 Zn/Ni-MOF 对吡咯聚合的催化作用, 从而在聚吡咯(PPy)表面包裹 Zn/Ni-MOF。导电聚合物链不仅增加了 Zn/Ni-MOF 层间的间距, 而且提供了良好的电荷传输通道。该材料在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下拥有 $160.1 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容, 5×10^3 次循环后保持在 78.8%。研究还发现添加过多的 PPy, 会增加离子扩散阻力, 导致比电容减小。因此离子扩散动力学与导电性之间存在一种“权衡效应”。

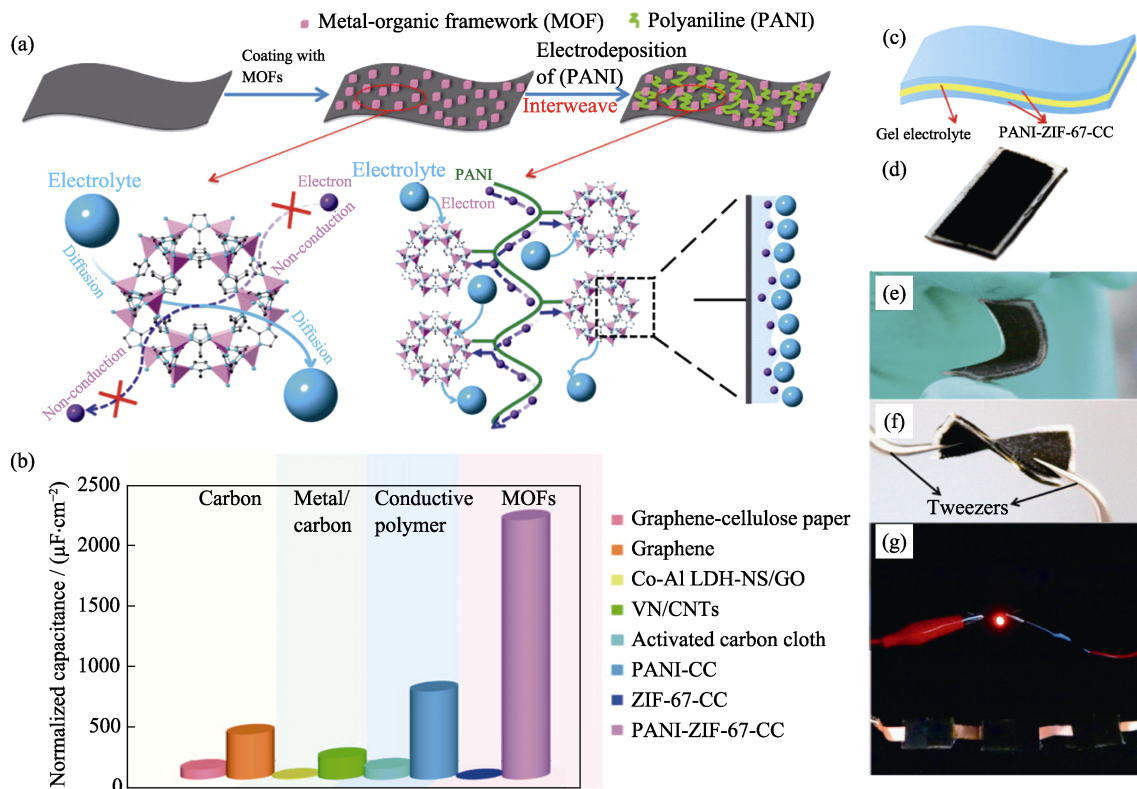


图 8 (a)碳布上聚苯胺-ZIF-67 的合成示意图, (b)PANI-ZIF-67-CC 与其他电极材料的面积电容对比, (c~f)组装成全固态 SCs 示意图及(g)由串联的三个 SCs 供电的红色发光二极管(LED)的照片^[52]

Fig. 8 (a) Illustration of the synthesis methodology for polyaniline-ZIF-67 on carbon cloth; (b) Areal capacitances of the PANI-ZIF-67-CC and other electrode materials; (c-f) Schematic illustrations of PANI-ZIF-67-CC flexible solid-state SC device; (g) Photograph of a red light-emitting-diode (LED) powered by the three SCs connected in series^[52]

导电 MOFs 与碳材料(如活性炭、碳纳米管、石墨烯、碳气凝胶和水凝胶)的复合材料在保持/放大其他机械、热和化学性能的同时, 电性能得到了极大改善。这些复合材料保持了合适的孔径分布, 同时可以桥连离散的 MOFs 颗粒, 这对于高效 SCs 电极的制造至关重要。例如, 石墨烯是碳原子 sp^2 杂化得到的完美平面结构, 并且易于通过氧化石墨烯上的羟基、羧基等官能团进行改性。Wang 等^[54]将 Co-MOF 与还原氧化石墨烯复合, 得到的复合材料经弱碱(如 LiOH)活化, 展现出良好的电容性能。并且, 该材料展示出自活化特性, 随着循环次数的增加, 比电容持续增大(约至 1.2×10^4 个循环)。这是因为在碱性条件下复合材料能够形成含有苯二甲酸根(BDC)的 $\text{Li}[\text{CoOH}](\text{BDC})$, 通电后易形成 CoOOH , 使得电极材料具有更大的电容。

3.5 其他策略

虽然大多数研究工作都集中在晶体 MOFs 上, 但是基于非晶态 MOF(AMOF)在 N_2 吸脱附实验中的“Gate-opening”行为, 可以预期其在离子储能中应有较好的表现。通过引入压力、温度或球磨形成的非晶态 AMOF 在短期内仍然可以保持基本的结

构^[55]。Yang 等^[56]将 ZrCl_4 和 BDC 溶于 N,N -二甲基甲酰胺后, 在 90°C 下水热搅拌一个月后制备出非晶态 UiO-66。通过透射电镜观察, 证实了反应前后材料均为非晶态。和结晶态 UiO-66 相比($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下 $452 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$), 非晶态具有更加优异的电化学性能 ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 下 $920 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)。

MOFs 在水基电解质中的结构稳定性是亟待深入研究和解决的问题。Morris 课题组^[57]在 Cu 基 MOFs(HKUST-1)骨架外, 构筑了一种基于明轮状单元之间的 Cu-O 键缓冲基团, 称之为 STAM-17-OEt。在遇水时, Cu-O 键断裂, 两个明轮状单元分开从而避免骨架被破坏。该 MOFs 在水中浸泡一年之后结构依然保持完整。利用此种策略制备导电性 MOFs 材料, 将会在水基电容器中具有良好的应用前景。

利用 MOFs 作为碳源前驱体制备具有高度形貌和孔道可控的碳纳米材料, 并用于电化学电容器, 近年来受到越来越多的关注。这类材料也被称为 MOFs 衍生碳材料, 通常拥有较大的比表面积、丰富的活性位点, 通过对其修饰可以进一步提高电化学活性^[58]。由于 MOFs 是高度多孔、可转换的晶体材料, 促进了利用 MOFs 的导电纳米结构碳材料的开

发。本文作者在这方面进行了一些工作,如在碳化的 MOFs 中进行杂原子掺杂以改变其孔道结构^[59]、引入其他碳材料(如石墨烯^[60]、碳气凝胶^[61]等)复合以提高电子传输效率、引入其他金属原子以提高电学活性^[62]等。由于这种策略改变了 MOFs 本身的结构特点,本文不再赘述。但是,由于导电 MOFs 一般具有高度的 π -共轭结构、活泼的中心金属活性和多样的掺杂种类,以导电 MOFs 作为碳源制备的电极材料与普通 MOFs 衍生碳的差别与优劣尚待进一步深入研究。

4 结论与展望

在过去十年中,MOFs 材料在能源领域发展迅速。然而,导电 MOFs 的研究尚处于初级阶段,相关报道与研究相对较少。本文基于对导电 MOFs 材料导电机制的理解,从形貌调控、中心原子和有机配体的匹配、反应界面优化以及复合材料构建等角度进行讨论,对目前导电 MOFs 在 SCs 中的发展进行了回顾。可以发现,导电 MOFs 作为一种骨架材料,解决了 MOFs 材料本身导电能力弱的问题,同时具有大比表面积、兼具有机无机材料的特点,是一种非常有潜力的电极材料。但是,作为电容器材料仍需在以下几个方向对导电 MOFs 进一步关注和探索:

1) 导电 MOFs 的导电性将一直是该领域的研究重点,其本征电子导电性的进一步提升尤为重要。一方面无机活性位点可以提高质子的传递效率,增加质子导电性;另一方面,导电 MOFs 的电子导电性主要来源于无机活性位点及有机配体的相互作用。芳香烃或含有共轭 π 键的配体有望大幅提高电子传输效率。

2) 导电 MOFs 材料的孔道结构还需要进行更加精细的调控,以获得更好的电荷传递与存储。例如,我们在先前的研究中发现合理的微孔和介孔比例有助于改善电容器的储能性能^[63]。此外,导电 MOFs 与电解质(或电解质离子)相互匹配与相互作用机制尚不清楚,而电解质与电极之间的接触决定了电极表面积、孔道的利用率。目前半固态/全固态 SCs 作为研究的热点,使导电 MOFs 与电解质之间从“固-液”接触转变为“固-固”接触。因此,明确导电 MOFs 作为电极在 SCs 体系中与电解质之间的相互作用对进一步完善和指导导电 MOFs 的发展具有重要意义。

3) 在充放电过程中,导电 MOFs 电极的结构在电解质中的化学、热学稳定性与 SCs 的循环稳定性

及使用寿命密切相关。稳定性较好的 SCs 可以适用于更多的场景和更广的应用范围。而目前化学稳定性不仅是导电 MOFs,也是 MOFs 材料的短板之一。因此,提高稳定性对促进其产业化发展至关重要。

4) 传统的导电 MOFs 材料通常为晶态。然而,无定型非晶材料的独特空间结构有助于提高其电学活性。此外,晶体材料在呈现玻璃态/液态时往往具有特殊性能,在很多领域展现出巨大的应用前景。目前,有关非晶或液态 MOFs 的研究已有开展,其结构与功能的特异性引起了广泛的关注^[57]。因此,导电 MOFs 晶态结构(晶体、非晶体、液态 MOFs 等)对其电容性能的影响亟待深入研究。

目前,已有研究表明导电 MOFs 作为电极材料应用于 SCs 中具有优良性能,但尚有明显不足与不确定性,距离商业化还有长远的道路。同时,很多相关的研究并未对导电 MOFs 的本征导电性进行测定和研究,导致该领域的研究尚不成熟。因此,未来应开展更加深入、系统的研究以期尽快实现产业化应用。

参考文献:

- [1] MEHTAB T, YASIN G, ARIF M, *et al.* Metal-organic frameworks for energy storage devices: batteries and supercapacitors. *J. Energy Storage*, 2019, **21**: 632–646.
- [2] FAN Z, YAN J, TONG W, *et al.* Asymmetric supercapacitors based on graphene/MnO₂ and activated carbon nanofiber electrodes with high power and energy density. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(12): 2366–2375.
- [3] CHEN W, YU H, LEE S Y, *et al.* Nanocellulose: a promising nanomaterial for advanced electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(8): 2837–2872.
- [4] CHENG J, CHEN S, CHEN D, *et al.* Editable asymmetric all-solid-state supercapacitors based on high-strength, flexible, and programmable 2D-metal-organic framework/reduced graphene oxide self-assembled papers. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**(41): 20254–20266.
- [5] XUAN W, ZHU C, LIU Y, *et al.* Mesoporous metal-organic framework materials. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(5): 1677–1695.
- [6] ZHU Q L, XU Q. Metal-organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**(16): 5468–5512.
- [7] ZHENG S, LI X, YAN B, *et al.* Transition-metal (Fe, Co, Ni) based metal-organic frameworks for electrochemical energy storage. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**(18): 1602733.
- [8] JIANG L, SHENG L, LONG C, *et al.* Densely packed graphene nanomesh-carbon nanotube hybrid film for ultra-high volumetric performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2015, **11**(21): 471–480.
- [9] SUNDRIYAL S, KAUR H, BHARDWAJ S K, *et al.* Metal-organic frameworks and their composites as efficient electrodes for supercapacitor applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **369**: 15–38.
- [10] LI L X, TAO J, GENG X, *et al.* Preparation and supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotubes from polyaniline modification. *Acta Phys-Chim. Sin.*, 2013, **29**(1): 924–929.
- [11] YAN J, TONG W, BO S, *et al.* Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 2010, **48**(2): 487–493.

- [12] SUBRAMANIAN V, ZHU H, VAJTAI R, *et al.* Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(43): 20207–20214.
- [13] WANG Q, WEN Z, JINGHONG L. A hybrid supercapacitor fabricated with a carbon nanotube cathode and a TiO₂-B nanowire anode. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **16**: 2141–2146.
- [14] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2004, **73**(1): 3–14.
- [15] HENDON C H, TIANA D, WALSH A. Conductive metal-organic frameworks and networks: fact or fantasy? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**(38): 13120–13132.
- [16] KOBAYASHI Y, JACOBS B, ALLENDORF M D, *et al.* Conductivity, doping, and redox chemistry of a microporous dithiolene-based metal-organic framework. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(14): 4120–4122.
- [17] GÁNDARA F, URIBE-ROMO F J, BRITT D K, *et al.* Porous, conductive metal-triazolates and their structural elucidation by the charge-flipping method. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**(34): 10595–10601.
- [18] LI R, WANG S H, CHEN X X, *et al.* Highly anisotropic and water molecule-dependent proton conductivity in a 2D homochiral copper (II) metal-organic framework. *Chem. Mater.*, 2017, **29**(5): 2321–2331.
- [19] SADAKEYO M, YAMADA T, KITAGAWA H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(29): 9906–9907.
- [20] SADAKEYO M, YAMADA T, KITAGAWA H. Proton conductivity control by ion substitution in a highly proton-conductive metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(38): 13166–13169.
- [21] TAYLOR J M, DEKURA S, IKEDA R, *et al.* Defect control to enhance proton conductivity in a metal-organic framework. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(7): 2286–2289.
- [22] KO M, MENDECKI L, MIRICA K A. Conductive two-dimensional metal-organic frameworks as multifunctional materials. *Chem. Commun.*, 2018, **54**(57): 7873–7891.
- [23] SUN L, HENDON C H, MINIER M A, *et al.* Million-fold electrical conductivity enhancement in Fe₂(DEBDC) versus Mn₂(DEBDC) (E=S, O). *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(19): 6164–6167.
- [24] LIN S, USOV P M, MORRIS A J. The role of redox hopping in metal-organic framework electrocatalysis. *Chem. Commun.*, 2018, **54**(51): 6965–6974.
- [25] LEE D Y, SHINDE D V, KIM E K, *et al.* Supercapacitive property of metal-organic-frameworks with different pore dimensions and morphology. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, **171**(10): 53–57.
- [26] HUANG H, LI J R, WANG K, *et al.* An *in situ* self-assembly template strategy for the preparation of hierarchical-pore metal-organic frameworks. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8847.
- [27] HOU J, CAO C, IDREES F, *et al.* Hierarchical porous nitrogen-doped carbon nanosheets derived from silk for ultrahigh-capacity battery anodes and supercapacitors. *ACS Nano*, 2015, **9**(3): 2556–2564.
- [28] TAN Y, ZHANG W, GAO Y, *et al.* Facile synthesis and supercapacitive properties of Zr-metal organic frameworks (UiO-66). *RSC Adv.*, 2015, **5**(23): 17601–17605.
- [29] LI W H, KUI D, TIAN H R, *et al.* Conductive metal-organic framework nanowire array electrodes for high-performance solid-state supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**(27): 1702067.
- [30] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, *et al.* Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance. *Nat. Mater.*, 2017, **16**(2): 220–224.
- [31] WEI C, RAKHI R B, WANG Q, *et al.* Morphological and electrochemical cycling effects in MnO₂ nanostructures by 3D electron tomography. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**(21): 3130–3143.
- [32] CHEN Y, DAN N, YANG X, *et al.* Microwave-assisted synthesis of honeycomblike hierarchical spherical Zn-doped Ni-MOF as a high-performance battery-type supercapacitor electrode material. *Electrochim. Acta*, 2018, **278**: 114–123.
- [33] ZHANG J, HAN B. Supercritical or compressed CO₂ as a stimulus for tuning surfactant aggregations. *Accounts Chem. Res.*, 2013, **46**(2): 425–433.
- [34] YU H, XU D, XU Q. Dual template effect of supercritical CO₂ in ionic liquid to fabricate a highly mesoporous cobalt metal-organic framework. *Chem. Commun.*, 2015, **51**(67): 13197–13200.
- [35] CAMPAGNOL N, ROMERO-VARA R, DELEU W, *et al.* A hybrid supercapacitor based on porous carbon and the metal-organic framework MIL-100(Fe). *ChemElectroChem*, 2014, **1**(7): 1182–1188.
- [36] LEE D Y, YOON S J, SHRESTHA N K, *et al.* Unusual energy storage and charge retention in Co-based metal-organic-frameworks. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2012, **153**(3): 163–165.
- [37] LIAO C, ZUO Y, WEI Z, *et al.* Russ. Electrochemical performance of metal-organic framework synthesized by a solvothermal method for supercapacitors. *J. Electrochem.*, 2013, **49**(10): 983–986.
- [38] XU J, CHAO Y, XUE Y, *et al.* Facile synthesis of novel metal-organic nickel hydroxide nanorods for high performance supercapacitor. *Electrochim. Acta*, 2016, **211**: 595–602.
- [39] YANG J, XIONG P, ZHENG C, *et al.* Metal-organic frameworks: a new promising class of material for high performances supercapacitor electrode. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(39): 16640–16644.
- [40] KANG L, SUN S X, KONG L B, *et al.* Investigating metal-organic framework as a new pseudo-capacitive material for supercapacitors. *Chinese Chem. Lett.*, 2014, **25**(6): 957–961.
- [41] QU C, JIAO Y, ZHAO B, *et al.* Nickel-based pillared MOFs for high-performance supercapacitors: design, synthesis and stability study. *Nano Energy*, 2016, **26**: 66–73.
- [42] GONG Y, LI J, JIANG P, *et al.* Novel metal(II) coordination polymers based on *N,N'*-bis-(4-pyridyl)phthalamide as supercapacitor electrode materials in an aqueous electrolyte. *Dalton Trans.*, 2013, **42**(5): 1603–1611.
- [43] KANNANGARA Y Y, RATHNAYAKE U A, SONG J K. Redox active multi-layered Zn-ppDA MOFs as high-performance supercapacitor electrode material. *Electrochim. Acta*, 2019, **297**: 145–154.
- [44] CHOI K M, JEONG H M, PARK J H, *et al.* Supercapacitors of nanocrystalline metal-organic frameworks. *ACS Nano*, 2014, **8**(7): 7451–7457.
- [45] YANG J, ZHENG C, XIONG P, *et al.* Zn-doped Ni-MOF material with a high supercapacitive performance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(44): 19005–19010.
- [46] DÍAZ R, ORCAJO M G, BOTAS J A, *et al.* Co8-MOF-5 as electrode for supercapacitors. *Mater. Lett.*, 2012, **68**: 126–128.
- [47] GAO W, CHEN D, QUAN H, *et al.* Fabrication of hierarchical porous metal-organic framework electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, **5**(5): 4144–4153.
- [48] TALIN A A, CENTRONE A, FORD A C, *et al.* Tunable electrical conductivity in metal-organic framework thin-film devices. *Science*, 2014, **343**(6166): 66–69.
- [49] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, 1999, **283**(5405): 1148–1150.
- [50] WANG K, WANG Z, XIN W, *et al.* Flexible long-chain-linker constructed Ni-based metal-organic frameworks with 1D helical channel and their pseudo-capacitor behavior studies. *J. Power Sources*, 2018, **377**: 44–51.
- [51] SALUNKHE R R, KANETI Y V, KIM J, *et al.* Nanoarchitectures for metal-organic framework-derived nanoporous carbons toward

- supercapacitor applications. *Accounts Chem. Res.*, 2016, **49(12)**: 2796–2806.
- [52] WANG L, FENG X, REN L, *et al.* Flexible solid-state supercapacitor based on a metal–organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(15)**: 4920–4923.
- [53] YANG J, GANG C, CHEN D, *et al.* Bimetal–organic framework assisted polymerization of pyrrole involving air oxidant to prepare composite electrodes for portable energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5(45)**: 23744–23752.
- [54] WANG Z, GAO C, LIU Y, *et al.* Electrochemical performance and transformation of Co-MOF/reduced graphene oxide composite. *Mater. Lett.*, 2017, **193**: 216.
- [55] BENNETT T D, CHEETHAM A K. Amorphous metal-organic frameworks. *Accounts Chem. Res.*, 2014, **47(5)**: 1555–1562.
- [56] YANG F, LI W, TANG B J. Facile synthesis of amorphous UiO-66 (Zr-MOF) for supercapacitor application. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, **733**: 8–14.
- [57] MCHUGH L N, MCPHERSON M J, MCCORMICK L J, *et al.* Hydrolytic stability in hemilabile metal–organic frameworks. *Nat. Chem.*, 2018, **10(11)**: 1096–1102.
- [58] LAN Y, LI Z, YU C, *et al.* Application of zeolitic imidazolate framework in supercapacitor. *New Chem. Mater.*, 2017, **45(8)**: 8–10.
- [59] LI Z, WANG W, CAO H, *et al.* Boron doped ZIF-67@graphene derived carbon electrocatalyst for highly efficient enzyme-free hydrogen peroxide biosensor. *Adv. Mater. Tech.*, 2017, **2(12)**: 1700224.
- [60] LI Z, JIANG Y, WANG Z, *et al.* Nitrogen-rich core-shell structured particles consisting of carbonized zeolitic imidazolate frameworks and reduced graphene oxide for amperometric determination of hydrogen peroxide. *Microchim. Acta*, 2018, **185(11)**: 501.
- [61] LI Z, LAN Y, CAO H, *et al.* Carbon materials derived from chitosan/cellulose cryogel-supported zeolite imidazole frameworks for potential supercapacitor application. *Carbohydr. Polym.*, 2017, **175(1)**: 223–230.
- [62] LI Z, HE H, CAO H, *et al.* Atomic Co/Ni dual sites and Co/Ni alloy nanoparticles in N-doped porous Janus-like carbon frameworks for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2019, **240**: 112–121.
- [63] GAILLAC R, PULLUMBI P, BEYER K A, *et al.* Liquid metal–organic frameworks. *Nat. Mater.*, 2017, **16(11)**: 1149–1154.