

三维钴基 MOF $[\text{KCo}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为超级电容器的高容量电极材料

戎红仁 王先梅 马艳伟 高葛祥 苏豪祺 赖梨芳 刘琦*
(常州大学石油化工学院, 江苏省精细石油化工重点实验室, 常州 213164)

摘要: 为了开发较高能量密度的超级电容器, 我们通过简单的溶剂热反应合成了一种三维的钴基金属有机框架(MOF)化合物 $[\text{KCo}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Co-ip; ip=间苯二甲酸根), 并考察了其作为超级电容器电极材料的性能。Co-ip 电极显示出高比电容、良好的循环稳定性和优良的倍率性能。在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 其最大比电容为 $1660 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在电流密度为 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下, 循环 3 000 次后, 其比电容的保持率为 82.7%。优异的超级电容性能可归因于 Co-ip 具有纳米尺寸颗粒和三维的多孔结构。

关键词: 钴; 金属有机框架; 超级电容器; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: O614.24+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)02-0206-07

DOI: 10.11862/CJIC.2021.042

Three-Dimensional Cobalt-Based MOF $[\text{KCo}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as High-Capacity Electrode Materials for Supercapacitors

RONG Hong-Ren WANG Xian-Mei MA Yan-Wei GAO Ge-Xiang SU Hao-Qi LAI Li-Fang LIU Qi*
(School of Petrochemical Engineering, Jiangsu Province Key Laboratory of Fine
Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, China)

Abstract: In order to develop supercapacitors with higher energy density, a three-dimensional cobalt-based metal-organic framework (MOF) compound $[\text{KCo}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Co-ip; ip=isophthalate) was synthesized by simple solvothermal reaction. Its electrochemical performances as a supercapacitor electrode material were investigated. The Co-ip electrode exhibited high specific capacitance, good cycle stability, and superior rate performance. In $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution, the maximum specific capacitance was $1660 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. At a current density of $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$, the retention of specific capacitance was 82.7% after 3 000 cycles. The superior supercapacitive performance is attributed to the three-dimensional porous structure of Co-ip and nano-sized particles.

Keywords: cobalt; metal-organic frameworks; supercapacitor; electrode materials; electrochemical performances

0 引言

面对严重的环境污染和化石燃料逐渐耗尽等问题, 人们迫切需要开发、利用太阳能、风能等清洁能源。考虑到太阳能、风能所具有的间歇性和地域性的特点, 为了使它们所产生的电能得到充分利

用, 高效的能量存储装置是必不可少的^[1-5]。作为一种能量存储装置, 超级电容器具有高功率密度、长循环寿命和快速充放电等特性, 近年来一直受到人们相当大的关注。不过, 与锂离子电池的高能量密度相比, 超级电容器的能量密度还较低^[6-7]。为了获得较高能量密度的超级电容器, 许多研究工作集中

收稿日期: 2020-07-10。收修改稿日期: 2020-12-14。

国家自然科学基金(No.21975034)和江苏省精细石油化工重点实验室开放课题基金资助。

*通信联系人。E-mail: liuqi62@163.com, rhr@cczu.edu.cn, Tel: 0519-8633018

在以下2个方面:一个是合成过渡金属氧化物、导电聚合物和高比表面积碳基纳米材料,另一个是寻找具有高比电容和较大电压范围的新电极材料^[8-10]。近年来,金属有机框架(MOFs)或多孔配位聚合物因其特殊的化学和物理特性以及许多潜在的应用,例如催化^[11-12]、气体存储和分离^[13-16]、传感器^[17]、锂离子电池^[18-22]以及磁性和光学特性等^[23-24],引起了人们极大的关注。MOFs的应用也已开始出现在超级电容器领域^[25]。MOFs作为超级电容器电极材料可以分为2种情况。一种情况是,由于MOFs可控制的微孔尺寸和高表面积,它们可以作为合成多孔过渡金属氧化物、碳或嵌入多孔碳基质中的金属氧化物的极佳前驱体^[26-27]。另一情况是,由于MOFs的孔隙和金属阳离子分别提供电解质的容纳空间和氧化还原活性位点,其本身可以直接用作超级电容器的电极材料^[28-43]。例如,Díal等首先报道了部分被Co取代的Zn基MOF的超电容行为^[28]。Lee等研究了具有三维(3D)结构的Co基MOF在各种水性电解质中的电容行为,发现其在LiOH溶液中的比电容可以达到 $206\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[29]。随后,人们发现一些其它的2D和3D结构的MOFs也可以直接作为超级电容器电极材料。比如,Kang等报道了一系列不同的MOF纳米晶的合成及其作为超级电容器电极材料的电化学性能,发现钴基MOF表现出相当高的面积比电容($5.09\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[32]。Wei等报道了2D层状镍基MOF作为超级电容器电极材料,在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下,以KOH溶液作为电解质溶液,展现了 $1127\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容^[33]。我们课题组合成的2D层状铜基MOF(Cu-LCP)和钴基MOF(Co-LMOF)在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下分别展现出 1274 和 $2474\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比电容^[35-36]。最近,Dincă等报道的具有导电性能的2D MOF($\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$, HITP=2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene)展现出高的循环稳定性和面积比电容^[37]。尽管在MOF基超级电容器电极材料方面的研究取得了一些进展,但由于一些有机配体的合成成本较高,导致MOFs的合成也需要较高的费用,因此,制备环境友好且价格低的MOFs基超级电容器电极材料仍然是一项具有挑战性的任务。

我们合成了3D结构的MOF($[\text{KCo}_7(\text{OH})_3(\text{ip})_6(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Co-ip)材料,并首次考察该MOF作为超级电容器电极材料的电化学性能。Co-ip电极具有高的比电容、良好的循环稳定性和倍率性能。在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中,电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,Co-ip

电极的比电容达到 $1660\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1 实验部分

1.1 实验试剂

所用试剂有:间苯二甲酸(国药集团化学试剂有限公司,AR)、 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (百灵威科技有限公司,AR)、甲醇(江苏强盛功能化学股份有限公司,AR)、氢氧化钾(江苏强盛功能化学股份有限公司,AR)、乙炔黑(国药集团化学试剂有限公司,AR)、聚四氟乙烯(PTFE,国药集团化学试剂有限公司,60%)、无水乙醇(南京化学试剂厂,AR)、去离子水(自制)、泡沫镍(国药集团化学试剂有限公司,含镍99.8%,1.0 mm厚)。

1.2 钴基 Co-ip 的合成

称取 0.066 g 间苯二甲酸(0.4 mmol)、 0.062 g 四水乙酸钴(0.25 mmol)溶于 5.0 mL 的甲醇溶液,向溶液中滴加 0.5 mL 的 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液,超声分散均匀后转移至高压釜中密封, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 d ,过滤得到紫色粉末,干燥得到配合物Co-ip^[44]。

1.3 材料表征

采用Nicolet 460型红外光谱仪测试Co-ip的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)。利用X射线衍射仪(D/max-2500 PC, Rigaku)对样品结构进行分析,Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406\text{ nm}$),管电流为 300 mA ,管电压是 60 kV ,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用ESCALABMK II型X射线光电子能谱仪对样品进行X射线光电子能谱(XPS)的测定。样品的形貌和微观结构通过日立S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM,加速电压 20 kV)和JEM-2100型透射电子显微镜(TEM,加速电压 200 kV)观察。使用ASAP2010C表面孔径吸附仪,以 N_2 为吸附质,在液氮温度为 77 K 的条件下进行比表面积测定,得到样品的 N_2 吸附-脱附等温线,由Brunauer-Emmett-Teller(BET)、Barrett-Joyner-Halenda(BJH)分析可以确定样品的比表面积、孔径大小和孔体积。热失重(TG)曲线是在美国TA公司Q600-TGA/DSC热分析仪上测定,实验条件为 N_2 气氛,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。利用SZT-2A四探针测试仪(苏州同创)测试样品的电阻率。

1.4 电极制备和电化学表征

1.4.1 电极的制备

将电极材料(Co-ip)、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)三者以质量比为 $75:15:10$ 进行混合,滴入一定量无水乙醇充分搅匀,进行和浆处理。用辊压机

将其制成1 mm厚的糊状电极膜,80 ℃真空干燥1 h。接着用打孔器将糊状电极膜打孔成圆片状薄片(直径1 cm),然后用粉末压片机压在集流体泡沫镍上。在10 MPa下保持30 s,最后将压好的电极材料置于真空干燥箱内,60 ℃下恒温8 h,得到目标电极。实验中需准确称量圆形泡沫镍电极片负载前后的质量,利用其质量差来确定电极中活性物质的质量。

1.4.2 电化学性能

所有电化学测试均在室温条件下进行,采用北京华科普天科技有限公司生产的CHI660D型电化学工作站。用常规的三电极体系,以制备的泡沫镍电极作为工作电极,铂片为辅助电极(对电极),饱和甘汞(SCE)为参比电极,电解液为1 mol·L⁻¹ KOH溶液。在0.2~0.6 V(vs SCE)电位范围内,分别以2~10 mV·s⁻¹的扫描速度对电极进行循环伏安(CV)法测试;在0~0.6 V(vs SCE)电位范围内,分别以1~20 A·g⁻¹的电流密度对电极进行恒流充放电(GCD)测试,并在2 A·g⁻¹的电流密度下对电极进行3 000次的循环寿命测试;在开路电位条件下进行交流阻抗的测试,振幅为5 mV,频率为10⁻²~10⁵ Hz。

通过以下公式计算该电极材料的比容量:

$$C = \frac{It}{m\Delta V} \quad (1)$$

其中, C 为比容量(F·g⁻¹), I 为电极活性材料的放电电流(A), t 为恒电流充放电的放电时长(s), m 为电极活性材料Co-ip的质量(g), ΔV 为电势窗(V)。

2 结果与讨论

2.1 Co-ip 配合物的表征

图1是Co-ip配合物的XRD图,从图中可以看出,合成样品的衍射峰与Co-ip晶体数据模拟的衍射峰^[44]——对应,说明成功合成了Co-ip,而且纯度高。

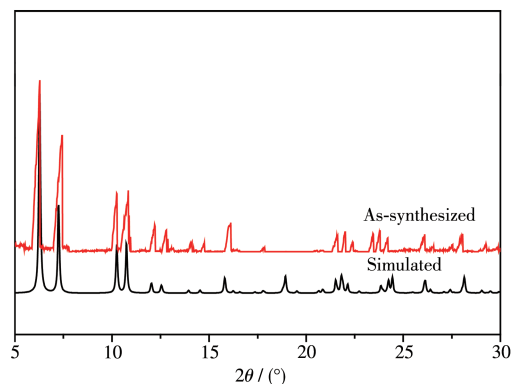


图1 合成的Co-ip和依据Co-ip晶体数据模拟的XRD图

Fig.1 XRD patterns of as-synthesized Co-ip and Co-ip based on crystal data simulation

FT-IR 光谱测试用于进一步表征合成的Co-ip的结构。

图2a是Co-ip的FT-IR谱图,从图中可以看出在3 164 cm⁻¹处的吸收峰是分子内氢键伸缩振动峰,2 000~1 600 cm⁻¹处的吸收峰是苯环上间位取代基团的特征峰,间苯二甲酸根的不对称伸缩振动峰 $\nu_{as,OCO}$ 和对称伸缩振动峰 $\nu_{s,OCO}$ 分别位于1 610和1 393 cm⁻¹,1 126 cm⁻¹处的吸收峰归属于C—O的伸缩振动峰,995 cm⁻¹处的吸收峰是O—H的面外弯曲振动峰,905、733和615 cm⁻¹处的吸收峰归属于芳环上的C—H伸缩振动峰,再次证明成功合成了Co-ip。图2b是Co-ip的TG曲线,由图可知,在温度范围为30~232 ℃时,重量减少了15.83%,与理论计算值16.23%(每个配合物分子失去16个水分子)基本一致。

采用XPS检测所合成产物Co-ip的组成。从产物的XPS谱图(图3a)中观察到Co2p、O1s、C1s、K2p的特征峰,基本没有杂质峰,说明合成样品的纯度比较高。Co2p的高分辨XPS谱图中位于780.88和

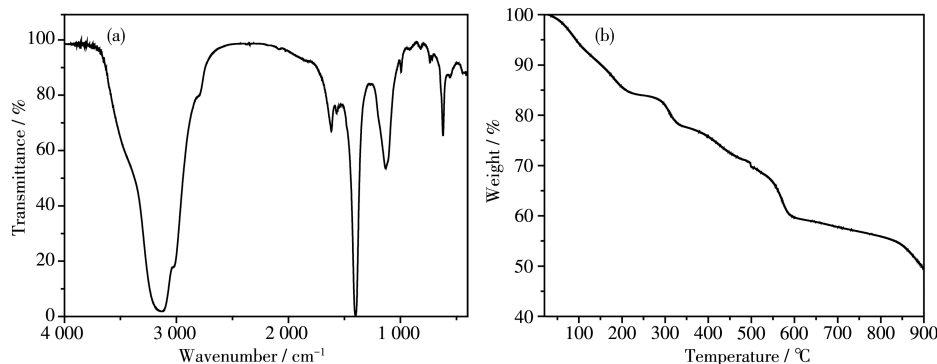


图2 Co-ip的(a) FT-IR谱图和(b) TG曲线

Fig.2 (a) FT-IR spectrum and (b) TG curve of as-synthesized Co-ip

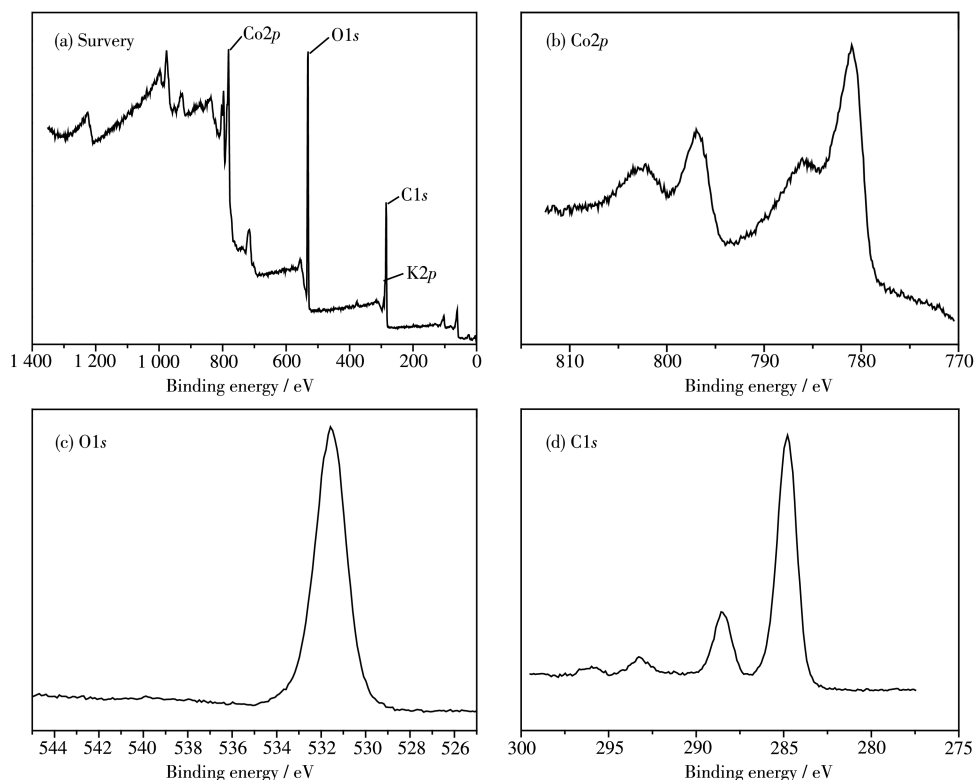


图3 Co-ip 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Co-ip

796.78 eV 处的 2 个峰分别对应 $\text{Co}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{1/2}$ 轨道 (图 3b), 与文献报道基本一致^[45], 此外这 2 个峰分别有 1 个伴峰存在, 这一结果验证了来自 Co-ip 的 Co^{2+} 的存在。从图 3c、3d 中可以观察到 O1s 和 C1s 轨道的结合能分别为 531.58 和 293.18 eV, 与文献^[45]相符。

图 4 是 Co-ip 样品的高倍 FESEM 图, 由图可知, 该材料是由不规则的纳米粒子聚集而成, 粒径大小在 10~80 nm 之间, 粒子之间存在许多空隙。小尺寸纳米粒子有利于减少电子或离子的传递或扩散距

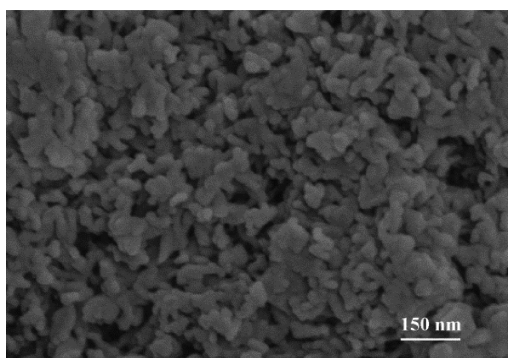


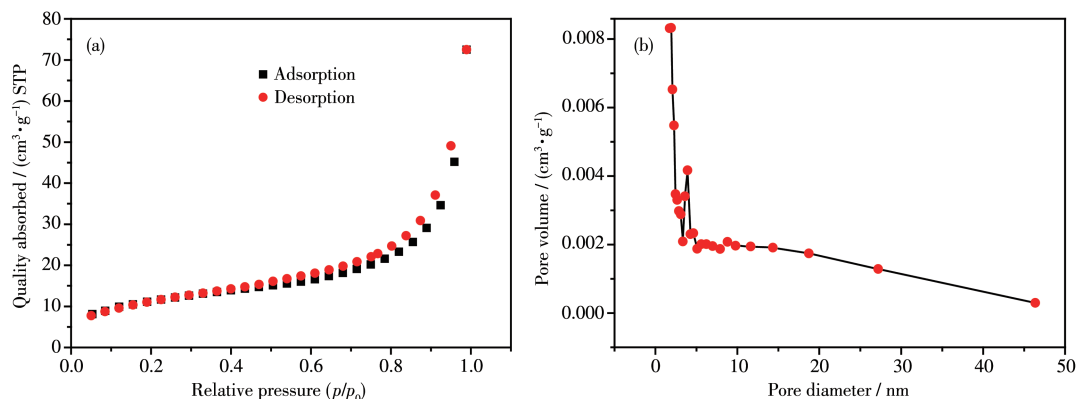
图4 Co-ip 样品的高倍 FESEM 图

Fig.4 High magnification FESEM image of as-synthesized Co-ip sample

离, 为该材料作为电极材料提供了有利条件。实验测试所得 Co-ip 的电阻率为 $0.628 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ (电导率为 $1.592 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 较小的电阻率表明电子在该材料中较容易转移、流动, 有利于该材料电化学性能的提高。

此外, 如图 S1a 所示, Co(II) 离子与来自间苯二甲酸根的氧原子和水分子中氧原子配位, 形成八面体的结构, K(I) 离子也是与间苯二甲酸根的氧原子和水分子中氧原子配位。间苯二甲酸根桥联 Co(II) 离子形成一种具有大量孔道的 3D 金属-有机框架物, 溶剂水分子占据这些孔道。Co-ip 中的孔道有利于电解质溶液的扩散和储存, 因此, 理论上该钴基 MOF 能作为超级电容器的电极材料。

N_2 吸附-脱附技术可以用来研究样品的孔径大小、比表面积以及孔体积。从图 5a 中可以看出, Co-ip 样品的吸附-脱附等温线是一个 III 型和 IV 型混合曲线, 在 $p/p_0 = 0.6 \sim 1.0$ 的压力范围内出现一个明显的 H3 型迟滞环。测试结果表明该钴基 MOF 的比表面积为 $39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 较大的比表面积有利于提高电容性能。在 N_2 吸附-脱附等温线的基础上, 用 BJH 方法计算得到孔径分布 (图 5b)。由图 5b 可知, 该 Co-ip 材料中存在 3~50 nm 的介孔和大孔, 平均孔径为 6.2

图5 Co-ip的(a) N_2 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布图Fig.5 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm and (b) pore size distribution of as-synthesized Co-ip

nm,适当的孔径有利于电解质离子的传输,从而提高其电化学性能。

2.2 电化学性质

Co-ip的电化学性能通过三电极系统中的CV和GCD曲线来评估。在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH溶液中,电极在扫描速度为 $2\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的CV曲线中出现一对明显的氧化还原峰(图6a),说明这是赝电容行为。这种

赝电容行为主要源自于样品表面的氧化还原反应,如式2~3所示(式中下标s表示固态,ad表示吸附)。类似的过程也已出现在其它已经报道的MOF基电极材料中,如Ni基MOF($[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}_3(\text{btc})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)的氧化还原反应^[33,43]。图6b是在2、5、10、20、25、40、60、100、200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的CV曲线,由图可知,氧化峰和还原峰的位置

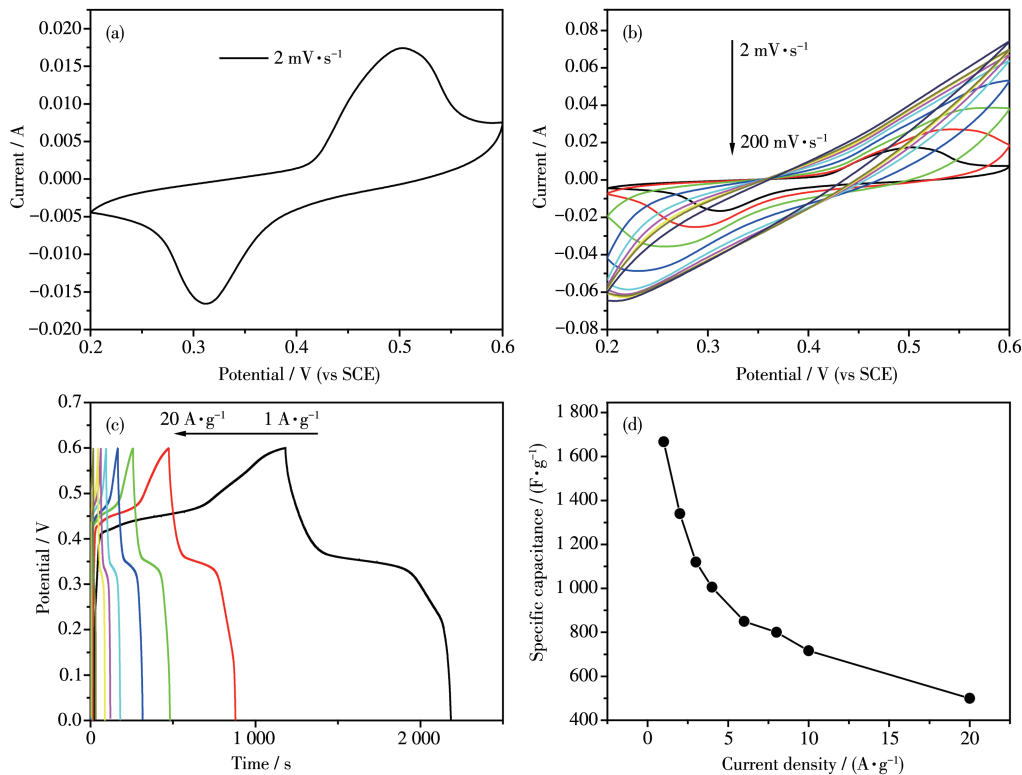


图6 Co-ip电极在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH中的电化学性能: (a) 扫描速度为 $2\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的CV图; (b) 不同扫描速度下的CV图; (c) 不同电流密度下的GCD曲线; (d) 电流密度与比电容的关系图

Fig.6 Electrochemical properties of Co-ip electrode in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH: (a) CV curve at the scan rate of $2\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) CV curves at different scanning rates; (c) GCD profiles at different current densities; (d) Relationship between specific capacitance and current density

随着扫描速率的增加分别向正向和负向移动,这可能与电极内部电阻增加有关。当扫描速率增加到 20 mV·s⁻¹时,氧化峰消失,这可能是电极的氧化还原过程由扩散控制转为电荷转移控制或扩散和电荷转移的混合控制。

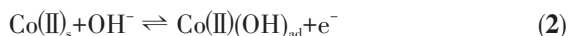


图 6c 为 Co-ip 电极在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液、0~0.6 V 的充放电电位区间、不同电流密度(1~20 A·g⁻¹)下的 GCD 曲线。由图可知,每条放电曲线均具有斜坡,说明电极发生了氧化还原反应,产生了赝电容。根据放电曲线计算所得的 Co-ip 电极在不同电流密度下的比电容如图 6d 所示。在电流密度为 1 A·g⁻¹ 时,Co-ip 具有高的比电容(1 660 F·g⁻¹)。即使在 20 A·g⁻¹ 时,比电容仍约为 506 F·g⁻¹,表现出优异的倍率性能。图 6d 表明,比电容随电流密度的增加而减小,这主要是因为电解质离子和电极材料之间的有效作用减少^[46]。

循环稳定性也是考察超级电容器实际应用的重要指标。在电流密度为 2 A·g⁻¹,钴基配合物 Co-ip 电极循环 3 000 次后电容保持率为 82.7%(图 7a),说明电极材料具有良好的循环性能。

电化学交流阻抗(EIS)也是评价电化学性能的

一个重要指标。图 7b 是在开路电压下的 EIS 谱图,该图是由法拉第反应产生的高频区的半圆和低频区的直线组成(等效电路图如图 7b 插图所示)。从高频区半圆与实轴截距可以得知电极的内阻 R_s 约 2 Ω,说明其在开路电位下具有较小的内阻,该内阻由电解质的离子电阻、活性材料的内在电阻和活性材料与集流体的接触电阻引起的,其值与已经报道的钴基 MOF(Co-LMOF)的内阻值相当^[41]。依据等效电路图可知, R_s 和电荷转移电阻 R_{ct} 值分别为 2.3 和 18.4 Ω(表 S1)。此外, Z_w 和 CPE 分别代表 Warburg 阻抗和界面电容,其值分别为 358.5 Ω 和 6.6×10⁻² F(表 S1)。在低频区,相位角大于 45°,表明电解质离子的移动性良好。

作为超级电容器电极材料的 3D 钴基 MOF(Co-ip)表现出优异的电容性能,这可归因于其具有多孔结构、纳米尺寸的颗粒和介/大孔性。首先,该多孔结构的钴基 MOF 既可以提供参与法拉第反应的金属离子又能提供足够的空隙以利于电解质溶液的扩散和储存。其次,该钴基 MOF 纳米尺寸的颗粒有利于电子或离子的传递或扩散,并且具有更多的用于法拉第反应的活性位点。此外,介/大孔性也有利于电解质的输送。

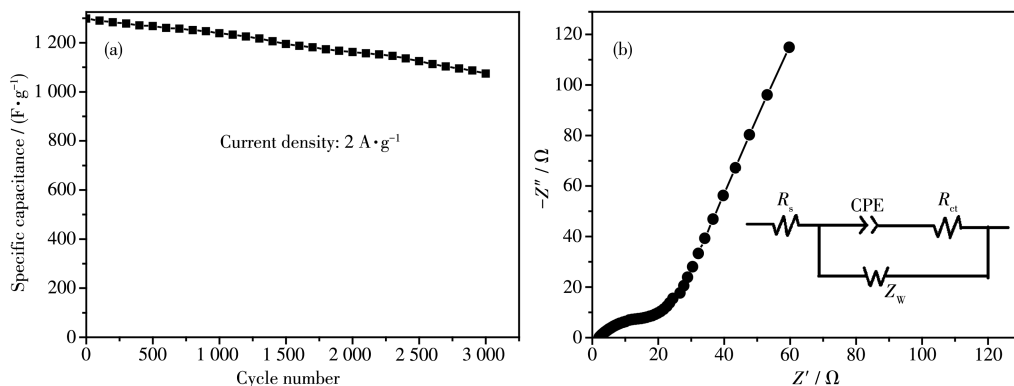


图7 (a) Co-ip 电极的循环性能; (b) Co-ip 电极的 EIS 谱图(插图为等效电路图)

Fig.7 (a) Cycle performance of Co-ip electrode; (b) EIS spectrum of Co-ip electrode (Inset is equivalent circuit diagram)

3 结 论

我们利用来源丰富、价格低廉的间苯二甲酸与乙酸钴作用成功地制备了一种 3D 结构的钴基 MOF (Co-ip)。Co-ip 的 3D 多孔结构和纳米尺寸颗粒使 Co-ip 电极在碱性电解质中表现出良好的循环稳定性和高比电容,在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中,电流密度为 1 A·g⁻¹ 时,其比电容达到 1 660 F·g⁻¹;在电流密度为 2

A·g⁻¹ 时,循环 3 000 次后其比容量仍保持初始值的 82.7%。该材料优异的电容性能使其成为一种有应用前景的超级电容器电极材料。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

[1] Zhu Y W, Murali S, Stoller M D, Ganesh K J, Cai W W, Ferreira P J,

- Pirkle A, Wallace R M, Cychosz K A, Thommes M, Su D, Stach E A, Ruoff R S. *Science*, **2011**,**332**(6037):1537-1541
- [2] Yang X W, Cheng C, Wang Y F, Qiu L, Li D. *Science*, **2013**,**341**(6145):534-537
- [3] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**,**41**(2):797-828
- [4] Zhang L L, Zhao X S. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(9):2520-2531
- [5] Liu F, Song S Y, Xue D F, Zhang H J. *Adv. Mater.*, **2012**,**24**(8):1089-1094
- [6] Simon P, Gogotsi Y. *Nat. Mater.*, **2008**,**7**(11):845-854
- [7] Gao S W, Sui Y W, Wei F X, Qi J Q, Meng Q K, Ren Y J, He Y Z. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**531**(2018):83-90
- [8] Beguin F, Presser V, Balducci A, Frackowiak E. *Adv. Mater.*, **2014**,**26**(14):2219-2251
- [9] Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C. *Science*, **2010**,**329**(5999):1637-1639
- [10] DeBlase C R, Silberstein K E, Truong T T, Abrun H D, Dichtel W R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**,**135**(45):16821-16824
- [11] Ohara K, Kawano M, Inokuma Y, Fujita M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(1):30-31
- [12] Ma L Q, Abney C, Lin W B. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**,**38**(5):1248-1256
- [13] Dinca M, Long J R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(36):6766-6779
- [14] Deng H X, Doonan C J, Furukawa H, Ferreira R B, Towne J, Knobler C B, Wang B, Yaghi O M. *Science*, **2010**,**327**(5967):846-850
- [15] Wang B, Cote A P, Furukawa H, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Nature*, **2008**,**453**(7192):207-211
- [16] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):869-932
- [17] Wenger O S. *Chem. Rev.*, **2013**,**113**(5):3686-3733
- [18] Liu Q, Yu L L, Wang Y, Ji Y Z, Horvat J, Cheng M L, Jia X Y, Wang G X. *Inorg. Chem.*, **2013**,**52**(6):2817-2822
- [19] Ferey G, Millange F, Morcrette M, Serre C, Doublet M L, Greneche J M, Tarascon J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**,**46**(18):3259-3263
- [20] Nagarathinam M, Saravanan K, Phua E J H, Reddy M V, Chowdari B V R, Vittal J J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(24):5866-5870
- [21] Song Y D, Yu L L, Gao Y R, Shi C D, Cheng M L, Wang X M, Liu H J, Liu Q. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(17):11603-11609
- [22] Sun G C, Yu L L, Hu Y, Sha Y Y, Rong H R, Li B L, Liu H J, Liu Q. *Cryst. Growth Des.*, **2019**,**19**(11):6503-6510
- [23] Su J, Hu T H, Murase R, Wang H Y, D'Alessandro D M, Kurmoo M, Zuo J L. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(6):3698-3706
- [24] Wang H Y, Su J, Ma J P, Yu F, Leong C F, D'Alessandro D M, Kurmoo M, Zuo J L. *Inorg. Chem.*, **2019**,**58**(13):8657-8664
- [25] Morozan A, Jaouen F. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(11):9269-9290
- [26] Pang H, Gao F, Chen Q, Liu R M, Lu Q Y. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(19):5862-5868
- [27] Liu B, Shioyama H, Akita T, Xu Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(16):5390-5391
- [28] Diaz R, Orcajo M G, Botas J A, Calleja G, Palma J. *Mater. Lett.*, **2012**,**68**:126-128
- [29] Lee D Y, Yoon S J, Shrestha N K, Lee S H, Ahn H, Han S H. *Micro-porous Mesoporous Mater.*, **2012**,**153**(1):163-165
- [30] Lee D Y, Shinde D V, Kim E K, Lee W, Oh I W, Shrestha N K, Lee J K, Han S H. *Micro-porous Mesoporous Mater.*, **2013**,**171**(1):53-57
- [31] Gong Y, Li J, Jiang P G, Li Q F, Lin J H. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**(5):1603-1611
- [32] Choi K M, Jeong H M, Park J H, Zhang Y B, Kang J K, Yaghi O M. *ACS Nano*, **2014**,**8**(7):7451-7457
- [33] Yang J, Xiong P X, Zheng C, Qiu H Y, Wei M D. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(39):16640-16644
- [34] Yang J, Zheng C, Xiong P X, Li Y F, Wei M D. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(44):19005-19010
- [35] Liu Q, Liu X X, Shi C D, Zhang Y P, Feng X J, Cheng M L, Su S, Gu J D. *Dalton Trans.*, **2015**,**44**(44):19175-19184
- [36] Liu X X, Shi C D, Zhai C W, Cheng M L, Liu Q, Wang G X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(7):4585-4591
- [37] Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, Sun C J, Shao-Horn Y, Dinca M. *Nat. Mater.*, **2017**,**16**(2):220-224
- [38] Yu L L, Wang X M, Cheng M L, Rong H R, Song Y D, Liu Q. *Cryst. Growth Des.*, **2018**,**18**(1):280-285
- [39] Wang X M, Liu X X, Rong H R, Song Y D, Wen H, Liu Q. *RSC Adv.*, **2017**,**7**(47):29611-29617
- [40] Wang L, Feng X, Ren L T, Piao Q H, Zhong J Q, Wang Y B, Li H W, Chen Y F, Wang B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(15):4920-4923
- [41] Kazemi S H, Hosseinzadeh B, Kazemi H, Kiani M A, Hajati S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**,**10**(27):23063-23073
- [42] Zheng S S, Xue H G, Pang H. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**373**:2-21
- [43] Kang L, Sun S X, Kong L B, Lang J W, Luo Y C. *Chin. Chem. Lett.*, **2014**,**25**(6):957-961
- [44] Cheng X N, Zhang W X, Lin Y Y, Zheng Y Z, Chen X M. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(11):1494-1498
- [45] 刘世宏, 王当慈, 潘承璜. X射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社, **1998**.
- LIU S H, WANG D H, PAN C H. *Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Beijing: Science Press, **1998**.
- [46] Zhong J H, Wang A L, Li G R, Wang J W, Ou Y N, Tong Y X. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**(12):5656-5665