

金属有机骨架在电致变色领域的研究进展

徐佳馨^{1,2}, 王金磊^{1,2}, 李刚^{1,2}, 鲍田^{1,2}, 姚婷婷^{1,2}, 苏文静^{1,2}, 甘治平^{1,2,✉}

1 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司浮法玻璃新技术国家重点实验室, 安徽 蚌埠 233030

2 硅基材料安徽省实验室, 安徽 蚌埠 233030

金属有机骨架(MOFs)是由有机骨架与金属节点组成的多孔新型功能材料,区别于普通的无机多孔材料和有机物,凭借多孔以及可设计性的骨架结构,实现将无机与有机材料相结合,利用化学配位以及掺杂等方式可以制备符合实际需求的功能材料。随着金属有机骨架材料的种类、功能和制备技术不断拓展,其在智能光电显示领域的应用也备受关注。其中,电致变色作为光电器件的重要研究方向,电致变色器件正在向更大变色范围、更快变色速度以及柔性可折叠的方向发展,原有材料体系已无法满足新的产品要求,但金属有机骨架的出现可以在一定程度上规避这些问题。本文着重介绍金属有机骨架在电致变色的研究进展,详细综述金属有机骨架在电致变色领域应用中所遇到的三个问题,分别是导电性、氧化还原变色及薄膜制备手段,分析金属有机骨架在电致变色领域的设计优化策略,同时也对MOFs在电致变色多功能应用所面临的挑战与发展前景进行总结。

关键词 金属有机骨架(MOFs) 电致变色 导电性 氧化还原变色 MOFs 薄膜制备

中图分类号: TQ311 **文献标识码**: A

Research Progress of MOFs Materials in Electrochromic Field

XU Jiaxin^{1,2}, WANG Jinlei^{1,2}, LI Gang^{1,2}, BAO Tian^{1,2}, YAO Tingting^{1,2}, SU Wenjing^{1,2}, GAN Zhiping^{1,2,✉}

1 CNBM Research Institute for Advanced Glass Materials Group Co., Ltd. State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass, Bengbu 233030, Anhui, China

2 Silica-Based Materials Laboratory of Anhui Province, Bengbu 233030, Anhui, China

MOFs material is a new type of porous functional material composed of organic framework and metal nodes. With its porous and designable framework structure, it has become one of the most popular research materials today. It is different from ordinary inorganic porous materials and ordinary organic materials. It combines inorganic materials with organic materials through structural design, and uses the theoretical knowledge of coordination chemistry and physics to prepare various functional materials that meet actual needs. It shows great development potential and attractive development prospects in modern materials research. Nowadays, with the continuous expansion of MOFs material types, functions and preparation technologies, its application fields have also been continuously explored. Among them, the field of intelligent optoelectronic display is a popular direction in recent years. Electrochromic refers to the phenomenon of reversibly changing color or optical properties through redox reactions of materials driven by an external electric field. Electrochromic devices gradually expand the color changing range and speed from a single color change, and move towards a flexible and foldable direction. With continuous progress, MOFs materials also show great potential in functional designability and flexible skeleton structures. This paper focuses on the research progress of MOFs materials in electrochromism, and reviews in detail the three major problems encountered in the application of MOFs materials in the field of electrochromism, namely electrical conductivity, redox discoloration and thin film preparation methods. This paper also analyzes the design and optimization strategies of MOFs materials in the field of electrochromism, and also summarizes and prospects the challenges and development prospects of MOFs in electrochromic multi-functional applications.

Key words MOFs materials, electrochromic, conductivity, redox discoloration, MOFs film preparation

0 引言

金属有机骨架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一类由有机连接体和无机节点组成的高比表面积多孔材料。1995年,MOFs概念被首次提出,Yaghi等^[1]在Nature杂志中首次报道了一个由刚性有机配体苯三羧酸三乙酯(BTC)与过渡金属Co合成的具有二维结构的配位化合物。在此后的二十多年,金属有机骨架以惊人的速度不断发展,典型代表有MOF-5^[2],MOF-14^[3],MOF-177^[4]等,金属有机骨架具有稳定的开放框架,早期应用范围局限于气体吸附和储存方面。但随着2009年导电MOFs的成功制备,金属有机骨架在光电领域的研究逐渐受到关注,Takaishi等^[5]报道了可导电的金属有机骨架,通过引入电子给体和受体作为构筑单元,合成了一种新型多孔配位聚合物Cu[Cu(pdt)₂],Hurd等^[6]和Kitagawa^[7]团队研究了晶体MOFs中的离子传导,这些研究发现突破了金属有机骨架导电性差的固有认知,导电金属有

机骨架开创新的研究进程。具有优异的电荷载特性、高表面积高孔隙率的材料不断被开发出发,使其能够应用于电催化^[8-12]、传感器^[13-14]、储能^[15]、电致变色^[16-20]等领域,如图1所示。

近几年,随着金属有机骨架的种类和结构不断拓展,这种具有丰富可设计性的材料在电致变色领域中逐渐崭露头角。电致变色指的是在电化学刺激下,通过注入或抽取电荷(离子或电子)可以发生颜色可逆性变化的现象。电致变色器件主要有两种类型,单层和双层结构,如图2所示,分类取决于使用一个还是两个电致变色层。它们共有以下基本组成部分:沉积在基板上的导电材料薄膜层(工作电极和对电极)、电致变色薄膜层(或两层薄膜每个电极上一个)和电解质层。导电层负责传输电荷;电致变色薄膜层(Electrochromic Layer, EC层)电子态被改变而发生颜色变化,EC层可以实现两种颜色之间切换,也可以在不同的电位下多种颜色之间切换^[21]。电解质层通过促进离子在电极之间的转移确保

基金项目:安徽省科技重大专项(202003a05020009)

This work was financially supported by the Science and Technology Major Projects of Anhui (202003a05020009).

✉ zpgan@hotmail.com

22090058-1

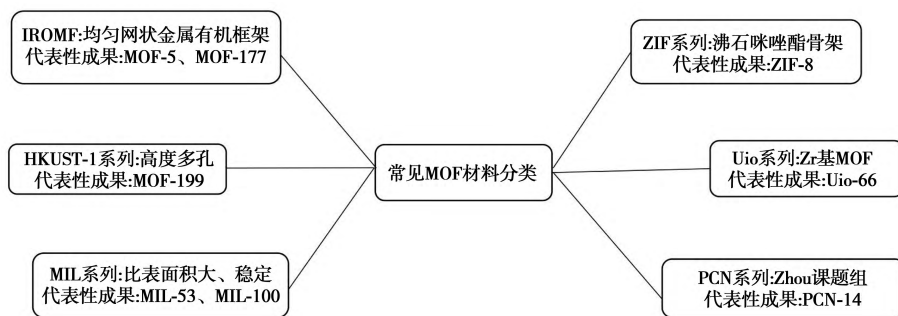
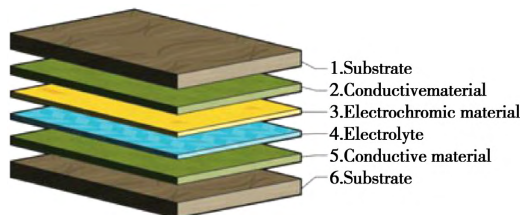


图1 常见MOF材料分类

Fig.1 Classification of common MOF materials

图2 电致变色器件多层结构示意图^[21]Fig.2 Diagram of the multi-layer structure of the electrochromic device^[21]

电致变色的发生和复原。MOFs电致变色材料由于具有有机骨架以及多金属活性位点,一方面具有有机类材料变色速度快、柔性好、可加工性强和丰富颜色变化的特性^[22],另一方面又可以体现高光学对比度、光学记忆性好的光学性能^[23]。

电致变色一词由Platt在1961年首次提出^[24],随后在60年代末制造了第一个基于无定形 WO_3 薄膜的电致变色器件,70年代初提出了“氧空位理论”^[25]。电致变色性能的电致变色材料可以分为两类:无机系统和有机系统,分别对应不同的电致变色机理。

过渡金属氧化物和普鲁士蓝体系组成了无机电致变色材料。对过渡金属氧化物而言,它们的着色是由于在阴极或阳极偏压下同时注入电子和离子造成的,阴极显色物有 WO_3 ^[26],阳极显色物有 NiO ^[27]、 IrO_2 ^[28]、 V_2O_5 可以根据其氧化状态同时呈现阳极和阴极的颜色^[29]。另一类重要的无机电致变色材料基于普鲁士蓝及其衍生物,普鲁士蓝体系呈现出蓝色是由于铁原子的混合氧化态之间的介价电子转移^[30],可以同时呈现阴极和阳极颜色,氧化生成绿色还原生成白色。有机电致变色材料主要可以分为三类:紫罗精、过渡金属配体配合物和共轭聚合物。紫罗精可以发生可逆的氧化还原化学反应,从而产生不同颜色的变化^[31]。金属阳离子及其配合物也具有氧化还原活性,一些过渡金属配体配合物也被用作电致变色材料。其中,金属多吡啶配合物具有很强的可见吸收带,可以进行金属到配体的电荷转移^[32],这种吸收在氧化状态下很容易被猝灭,这意味着在复合物氧化时可以触发强烈的电致变色响应。某些长链共轭聚合物也具有电致变色效应,包括聚噻吩^[33]等,电化学掺杂可以改变其 π 共轭体系结构,从而引起其带隙和光学对比度的变化。

目前电致变色技术可以应用到智能窗户、防眩目后视镜以及光学显示等领域^[34-37],多以无机全固态器件出现在大众视野,但仍存在变色范围窄、制备成本高等问题,并且随着电

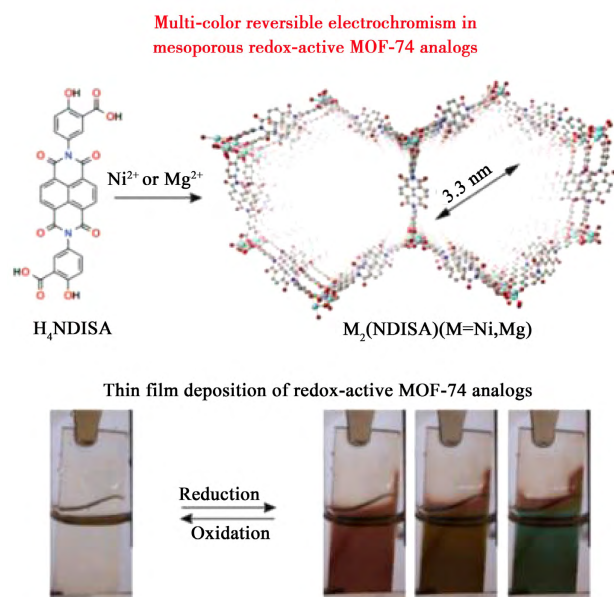
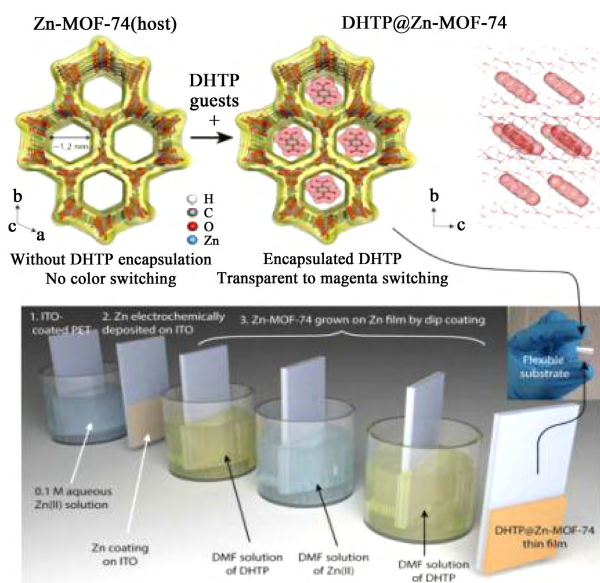
致变色技术向着柔性可折叠的方向发展,柔性固态EC薄膜技术业也亟待发展,金属有机骨架为柔性电致变色提供新的选择。金属有机骨架可以应用到电致变色领域的前提是具有导电性、氧化还原变色性以及薄膜可加工性,本文将从金属有机骨架在电致变色领域的前沿研究进展出发,分析其在导电性、氧化还原变色能力以及薄膜制备工艺方面的研究进展,结合电致变色器件膜层设计要求总结并展望金属有机骨架在电致变色领域中所面临的挑战与前景。

1 金属有机骨架在电致变色领域的前沿进展

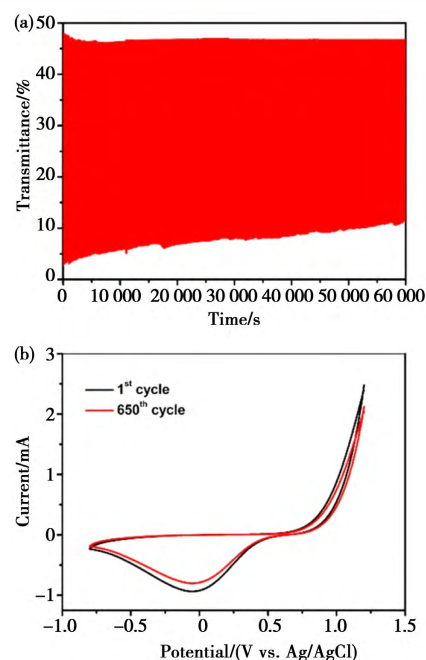
金属有机骨架的优势在于其可设计性,通过对骨架结构和客体的选择,结合目标需求确定材料成型手段,结构多样性以达到功能多样性。2013年,Hupp等^[17]首次报道了含有蔡二亚胺基连接体的MOF薄膜在电致变色领域的基础研究,在透明导电玻璃衬底上生长了由独立针状纳米棒组成的均匀无裂纹金属有机骨架薄膜。MOF薄膜通过 π 基连接元件上的单电子氧化还原反应,在黄色和深蓝色之间实现电致变色切换。2016年,金属有机骨架被成功应用到电致变色器件,在保证变色范围以及变色速率的情况下实现了低成本成型加工,AiKaabi等^[18]将具有氧化活性的奈二酰亚胺有机配体插入MOF-74中,首次合成了可用于电致变色的新型金属有机骨架并将其沉积在FTO玻璃上(见图3),在施加电压时,实现了迅速从透明切换到黑暗状态,并且这种变色过程是可逆的。其创新点在于将具有氧化还原活性的组分与金属骨架相结合,利用金属有机骨架中的介孔结构促进电致变色循环过程中离子和电解质的运输,极大地拓展了金属有机骨架的应用领域。实际上,在此之前大多数MOFs都是以不溶性微晶粉末的形式获得,此次将金属有机骨架以薄膜的形态沉积在FTO玻璃上,为智能玻璃的制备提供了一种新的思路。

2019年,Abhijeet等^[19]利用Guest@MOF的概念,设计制备了一种电致变色薄膜(图4),称为DHTP@Zn-MOF-74,选用柔性PET衬底,衬底上涂有透明的铟锡氧化物膜(ITO层),通过外界施加相对较低循环电压,可实现该电致变色薄膜在无色与品红状态之间逆切换。

2021年,Zhang等^[20]提出用简便的溶剂热沉积法在ITO玻璃表面制备Ni-MOF-74电致变色薄膜,将清洗处理后的ITO玻璃浸入装有MOFs原液的高压釜中,放置在烘箱中进行保温反应,最后再用DMF进行表面处理,其反应温度是影响

图3 改性 MOF-74 的结构以及电致变色的过程^[18]Fig.3 Structure of modified MOF-74 and electrochromic process^[18]图4 DHTP@Zn-MOF-74 的结构以及电致变色过程示意图^[19]Fig.4 Schematic diagram of structure and electrochromic process of DHTP@Zn-MOF-74^[19]

最终薄膜形态的重要因素,也会影响电致变色的响应速率。在优化温度后制备的薄膜具有最佳的电致变色性能,且切换速度快,在可见光波长 550 nm 处具有 44.4% 的高光学对比度,可稳定切换 650 次。Ni-MOF-74 的电致变色可归因于 2, 5-二羟基对苯二甲酸配体的氧化还原态,这种简单成膜的方法可以推广到其他金属基 MOFs 膜的制备。Zhang 等^[20]制备的 Ni-MOF-125 电致变色薄膜稳定性良好,从图 5a 可以看出,随着循环次数增加,器件的透过率变化幅度略有衰减,但总体变色性能良好。图 5b 展示了 Ni-MOF-125 薄膜在第 1 和第 650 次循环时的 CV 曲线,可以看到两曲线几乎重合,说明该器件可实现长期循环稳定。同时,与无机电致变色器件相比,MOFs 电致变色器件具有相应速率快、制备过程简单可以降低成本以及可能实现柔性制备的优势。

图5 器件的变色性能表征及循环曲线图:(a) Ni-MOF-125 从 -0.8 V 切换到 1.2 V 透过率(波长 $\lambda = 550$ nm)随时间的曲线图;(b) Ni-MOF-125 薄膜在第 1 次循环和第 650 次循环时的 CV 曲线^[20](电子版为彩图)Fig.5 Characterization of the color-changing performance of the device and cycling curve: (a) Long-term stability of as-prepared Ni-MOF-125 film at its maximum absorption wavelength ($\lambda = 550$ nm) by switching the potential from -0.8 to 1.2 V; (b) CV curves of Ni-MOF-125 film at 1st and 650th cycles^[20]

由以上报道可以看出,金属有机框架完全可以在电致变色领域中应用,金属有机框架相较于无机变色材料而言,具有响应速度快以及可在柔性衬底上沉积的优势,目前关于 MOFs 电致变色材料的详细分析较少。结合上述实例可知,金属有机框架的导电性设计会影响电致变色循环过程中离子和电解质的运输;有机配体掺杂会影响其氧化还原变色性能;而金属有机框架薄膜沉积方法会最终制约电致变色器件的制备,这三点影响到最终电致变色器件的响应以及成型工艺,结合这三点主要影响因素,下文将进行详细阐述,如图 6 所示。

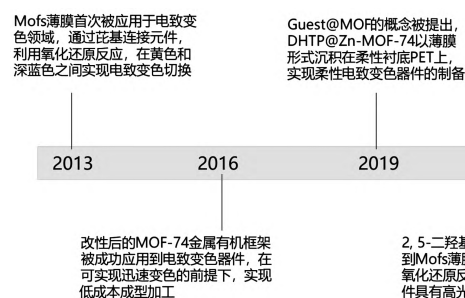


图6 MOF 电致变色器件的发展历程

Fig.6 Development of MOF electrochromic devices

1.1 金属有机框架的导电性

金属有机框架是由中心金属和有机配体通过配位组装而成,为了使膜层具有良好的导电性能,在设计框架结构时,需要选择具有良好活性的有机配体与中心金属进行配位。其导电性来源于主体结构和客体之间的离子或电子传递。根据载流子类型,金属有机框架传导可分为离子传导和电子

传导。金属有机框架导电性的优化途径有三种:基于主体、基于客体、主客体之间^[38]。主体指的是原有 MOF 框架结构, 包含有机骨架与金属离子或团簇; 客体指空穴中掺杂的小分子, 例如具有氧化还原活性的有机小分子材料。不同载流子类型的传导有不同的传导机理: 离子传导的 Grotthuss 和 Vehicle 机理^[39-40]; 电子传导的能带输运和跳跃输运机理。

1.1.1 离子传导

MOFs 离子电导率(σ)可以表示导电性能, 计算公式(1)如下:

$$\sigma = \frac{nD(Ze)^2 E_a}{kT} e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (1)$$

式中: n 为载流子浓度, D 为自扩散系数, Ze 为载流子电荷(对质子而言, $Ze=1$), E_a 为离子输运活化能, T 为绝对温度, k 为玻尔兹曼常数。当载流子浓度 n 越大, 自扩散系数 D 越大, 活化能 E_a 越小时, 电导率 σ 越高。在 MOFs 导电的机理研究中, Grotthuss 机理和 Vehicle 机理^[38-40] 可以用来解释其中的离子导电过程。Grotthuss 机理指的是质子传导的过程伴随着氢键的断开和形成, 例如水分子之间的质子(H_3O^+)转移涉及氢键的断裂与相邻水分子重排, 实际上是一个质子跳跃的过程。通过 Grotthuss 机理可以解释金属有机框架的导电过程是由于骨架结构发生了化学键的断裂以及周围分子的重排。Vehicle 机理指的是载流子是通过自扩散过程实现导电。在离子传导中, 可以根据活化能的大小区分具体的导电机理, Grotthuss 机理通常适用于活化能较低的传导过程 $E_a < 0.4$ eV (能量可以打破氢键约 0.11 eV), Vehicle 机理则适用于较大离子的迁移, 通常 $E_a > 0.4$ eV。

1.1.2 电子传导

MOFs 的电导率(σ)取决于电子的电荷密度(n)、迁移率(μ)和空穴(h)^[41], 公式(2)如下:

$$\sigma = e(\mu_e n_e + \mu_h n_h) \quad (2)$$

要实现高电子导电性需要高电荷密度、高迁移率, 以及高浓度的电荷载流子。在金属有机框架中, 载流子电子来源于金属电子(高能电子或空穴)和有机配体(氧化还原活性配体), 在特定温度下, 较高的电荷密度会降低活化能^[38]。在 MOFs 中, 电荷输运机制主要有两种: 能带输运^[42]和跃迁输运^[43]。在能带输运中, 温度升高会导致电导率降低; 而在跃迁输运中, 活化能会加速跃迁过程, 因此电导率随温度升高而增强。电荷离域更容易实现, 能带传输可以达到更高的电荷迁移率和电导率。

1.1.3 电致变色金属有机框架导电性能的优化途径

由于金属有机框架具有丰富的可设计性, 可以考虑通过本征和掺杂反应实现离子或者电子导电, 调整金属离子、有机配体和客体粒子, 并结合 MOFs 结构中可能存在的物理和化学效应优化材料体系。根据优化对象不同, 途径可以分为三类: 对主体、客体、主客体之间的优化^[38]。

第一类方法是基于金属-有机骨架的固有导电性能, 通过选择合适的有机骨架增强导电性能。在主体骨架中引入具有苯环离域 π 键或有 π - π 相互作用的结构可以促进电子传输^[44]。此外, 在主体溶剂中引入亲核取代基(例如 $-NH_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 等), 可以加速氢键相互作用, 增强

质子传导^[45-46]。

第二类方法是基于对客体的选择, 即对框架孔洞中的分子或离子对进行选择以实现导电。导电化合物分子中, 长程有序的排列可以形成 π - π 键的重叠; 离子对之间会产生静电作用, 实现电子的迁移。将二茂铁分子接合到金属有机框架的大孔洞中可以实现导电, 并且改性后的金属有机框架还具有氧化还原活性^[47-48]。当 MOFs 的孔洞中含有亲核体时, 例如 H_2O 、咪唑、吡啶、二甲基胺, 可能会导致连续氢键网络的形成, 表现出一种依赖温度和湿度的质子导电性。综上, 孔洞中的分子和离子化合物的选择与内孔的动态大小、极性和亲和力有关。

第三类方法是基于主体框架和客体分子或反离子之间的相互作用。主客体之间的相互作用主要包括分子间或离子间的氢键、阳离子与阴离子的静电相互作用、氧化还原基的电荷跳跃和合成后修饰形成的共价键^[38], 如图 7 所示。

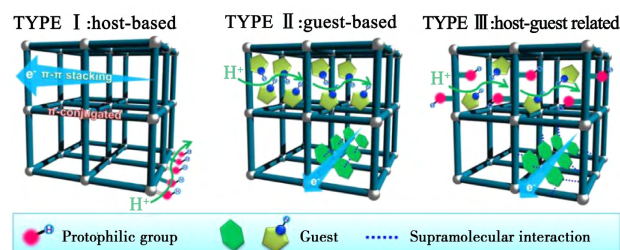


图 7 设计 MOFs 导电的三种设计策略: 基于主体(类型 I)、基于客体(类型 II)和主客之间(类型 III)^[38]

Fig.7 Three design strategies for designing MOFs for conduction: host-based (type I), guest-based (type II) and host-guest-based (type III)^[38]

1.2 金属有机框架的氧化还原变色性能

金属有机框架可以应用于电致变色领域的创新点在于将具有氧化还原活性的有机客体插入 MOFs 骨架孔洞中, 有机客体的氧化还原变色反应决定了器件最终的变色范围以及变色速率, 可以通过对掺杂有机客体种类选择以及骨架设计实现器件优化。有机电致变色材料主要有小分子紫罗精类普鲁士蓝类、导电聚合物(例如聚苯胺、聚吡咯类似物^[49])、金属有机聚合物类, 其中, 4, 4'-联吡啶盐由于其优异的光学变色特性而备受关注, 4, 4'-联吡啶盐具有三种可逆的氧化还原态, 可以通过改变吡啶基上的氮取代基调节淡黄色、紫色/蓝色/绿色以及无色的可逆转换^[50]。

在分子水平上改变聚合物的组成是迄今为止研究最为广泛的调色方法, 科学家描述了多种合成策略, 包括改变影响空间位阻主干的整体平面性、改变重复单元中的电子特性、通过减少聚合物键长交替的杂环增加共轭长度, 以及通过不同的进料比随机地共聚不同单体等^[51]。替代方案包括混合掺杂不同的电活性成分, 或与其他类型的发色团或绝缘材料创建复合结构。电致变色聚合物可以实现高对比度、快速响应以及光学稳定。在外加电场的作用下, 载流子分别从阴阳两极注入, 随后通过传输层向发光层迁移, 电子和空穴结合成激子, 激子在有机薄膜中不断扩散失活, 当激子由激发态以辐射跃迁的方式回到基态, 可以观察到颜色或是透明度改变, 颜色由激发态与基态之间的能级差决定。

将电致变色材料在特定波长处的吸光度变化(ΔA)与实

现完全变色所需的注入或排出的电荷密度(Q_d)的比值称为显色效率(CE)。显色效率值是电致变色材料固有的,有些会在氧化还原状态下呈现出鲜亮的颜色,而另一些则在掺杂或掺杂周期中显示浅色调。由 Beer-Lambert 公式(3)可知:

$$CE = \frac{\Delta A}{Q_d} = \frac{\log \frac{T_{ox}}{T_{neut}}}{Q_d} \quad (3)$$

式中: CE 单位 $\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, ΔA 单位 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Q_d 单位 $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, T_{ox} 为掺杂态透过率, T_{neut} 为去掺杂态透过率。但是,值得注意的是,电致变色材料并不总是只发生光学变化,还有一些材料会发生本征颜色的转变。通过串联计时法或计时吸收法可以精确地对电致变色材料进行定量比较,在此过程中,当电位从一种氧化还原状态反复转移到另一种氧化还原状态时,可以同时监测薄膜透过率和电荷密度的变化^[52]。

在电致变色的过程中,从一种氧化还原状态切换到另一种氧化还原状态所需的时间取决于以下几个参数:如离子在电解质的传输速率、器件膜层结构、外加偏压电压大小。此外,对最终器件而言,其循环变色次数也是重要的考量指标之一,Guo 等^[35]成功实现将具有氧化还原活性的客体限制在纳米级 MOFs 内孔中,一方面有机骨架具有良好的力学性能,另一方面离子与客体仅在有限的小范围内进行传输或反应,兼顾了稳定性与响应活性,进而将这种材料以薄膜的形式沉积在导电衬底上,这是一个非常有发展潜力的优化设计途径。

1.3 MOFs 薄膜的制备工艺

MOFs 刚被提出时,多以粉体的形态出现,发展初期多被应用在分子筛以及气体吸附和储存方面,但随着金属有机框架制备方法的不断更新,金属有机框架成功实现了以薄膜形态在光电材料领域的应用。2013 年, Kambe 等^[53]利用界面辅助方法制备了 2D 导电 CP/MOF, Ni-BHT (BHT 为苯六硫酚),通过液-液界面反应合成了横向尺寸为 100 μm 、厚度为 12 μm 的 Ni-BHT 薄膜,通过类似的液-液界面合成方法进一步制备了导电 Pd-BHT, Pt-BHT 和 Ni-TTB (TTB 为三氨基三硫苯)膜,表明界面法在合成二维导电 CP/MOF 膜中的普适性^[54-56]。

薄膜制备工艺过程需要很好地控制晶体生长方向从而制备高取向的功能薄膜。MOFs 薄膜可以分为两类:多晶 MOFs 薄膜以及具有取向结构的 MOFs 薄膜^[57](图 8)。为了制备表面均匀且性能稳定的薄膜,需要解决的是晶体取向的问题,目前已发现有四种 MOFs 薄膜成型方法可以实现平面薄膜的制备,展现了 MOFs 薄膜的未来应用潜力。

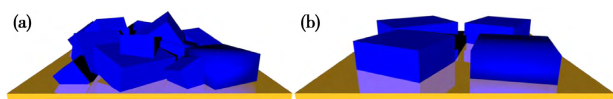


图 8 (a) 多晶 MOFs 薄膜示意图; (b) 具有取向结构的 MOFs 薄膜^[47]
Fig.8 (a) Diagram of polycrystalline MOFs film; (b) MOFs film with an oriented structure^[47]

第一类方法是医用刀片法, Mjeiri 等^[58]运用医用刀片法制备 MOFs 薄膜 (HKUST-1 和 Zn-MOF-74) 并将其组装在双面电致变色装置中,在制备过程中使用了有机连接剂,这为

利用低成本制备电致变色 MOFs 薄膜提供可能。但这种机械物理剥离的方法具有极强的随机性,并不是稳定获得良好电致变色膜的理想方法。

第二类方法是液相外延法^[59-67],可以选用 ITO 玻璃衬底或其他功能性衬底,首先在高压釜中加入混有 MOFs 成为预处理的反应物溶液,其次将清洗处理过的衬底浸入高压釜进行反应,最后利用有机溶剂(例如 DMF)进行洗涤。Fang 等^[37]通过这种方法制备了 Ni-MOF 一系列薄膜。如果希望有反应过程可在常温常压条件下进行,需要选择带有与功能衬底反应的强官能团单体,以便于实现晶体择优取向直接在衬底表面生长。通过这种方法可以获得部分有序或具有某种有序取向的结果,但无法完全控制尺寸和生长方向,特别是平行于基板表面的薄膜取向仍然存在缺陷。

第三类方法是逐层制备法^[68-70](LB-LBL 法),通过组分按顺序反应组合,从而实现逐层生长,未反应或物理吸附的成分需要在连续的沉积步骤之间通过适当的溶剂冲洗去除。这种制备方法的显著优点是可以很好地控制薄膜的取向和垂直于基底的层数。但是在控制平行于衬底的水平方向上取向度略差。此外, Langmuir Blodgett 方法可以实现液体表面制备有序的单层膜,并沉积堆叠到固体衬底上,这种技术已经应用于各种功能分子系统,完成 2D 阵列均匀排布,实现自下而上的组装,晶体在面外和面内方向都具有良好取向^[71-73]。

第四类方法是模块化组装法^[74],模块化组装指的是将本体合成的 MOFs 晶体组装到高度定向的 MOFs 薄膜上,将以上三类方法的组合搭配以制得理想薄膜。典型代表是 NAFS-21 纳米级 2D 片材的制备,首先在空气与液体界面组合成二维分子网络,其次将其转移到固体表面,最后再逐层堆叠实现表面薄膜制备。

金属有机框架为薄膜制备提供了高度的结构和成分可调节性,这使它们在光电器件的设计中具有吸引力,但它们在此类器件中的实现部分受到与其加工相关的固有困难限制^[75-79],根据不同的膜层结构目标需要选择不同的薄膜成型方法,对复杂的膜系结构设计,甚至需要多种手段结合进行薄膜制备。

2 展望与面临的挑战

金属有机框架作为新型电致变色材料在柔性显示方面具有独特优势。相较于无机材料的刚性结构, MOFs 材料中有机配体骨架的柔性、金属-配体间适当强度的配位作用以及框架孔洞中的相对运动,使其具有结构柔性^[80]。MOFs 材料可以展现多样的动态行为,例如框架的扩张和收缩^[81-83]、孔道的开闭^[84-85]以及物理化学性质的可逆变化^[86-87]等。MOFs 电致变色材料符合电致变色器件柔性化发展方向,当前电致变色研究大多集中在传统刚性电致变色,常见的多以 ITO 导电玻璃为基底进行镀膜处理,但其存在价格昂贵、不可折叠和变色单一等缺点,而 MOFs 电致变色材料可以很好地解决这些问题。MOFs 可以在保留一定的力学强度下实现弯折,在柔性衬底上镀膜成型,还具有多色可调节性,并且通过掺杂客体配体以实现多颜色迅速响应。需要注意的是,目前对

具有柔性框架以及动态行为 MOFs 材料的报道相对较少,尽管构筑策略不断改进,但柔性 MOFs 材料的制备仍具有挑战性。这主要是因为柔性体系的架构具有不确定性,但相信随着我们对柔性结构以及动态行为的进一步理解以及表征手段的发展,此类材料的应用研究也会不断深入。

金属有机框架正以惊人的速度持续发展,不断地突破我们对这种材料的认知,新型 MOFs 也不拘泥于晶态结构,MOFs 液体和 MOFs 玻璃也相继被报道出来^[88-90]。金属有机框架对于功能化器件来说具有非常大的吸引力,但不得不承认的是,如今 MOFs 薄膜在低成本大面积制备方面仍存在不足,目前器件大规模生产方式多采用卷对卷工艺,在考虑到表面均匀涂覆的前提下,仍需考虑膜层附着力,相应的衬底也需要进行相应的预处理,如何在考虑成本的前提下实现大批量生产仍是亟待解决的问题。其次,在电致变色性能方面,MOFs 电致变色材料还是基于响应速率快的氧化还原反应进行设计,虽然在变色范围以及响应速率方面具有一定优势,但其在循环稳定方面仍有不足,在多次循环变色的情况下保持稳定的变色性能也是很重要的研究课题。提升 MOF 薄膜的电致变色稳定性有以下三条路径:(1)在材料设计方面,可以从金属有机框架与有机配体的不同组合入手,在考虑粒子间作用力的前提下,改变框架的立体结构,或是改变空穴中的掺杂配体以实现更稳定的变色过程;(2)在施工工艺方面,在保证变色性能的前提下,需要尽可能使膜层均匀,避免缺陷产生;(3)可以考虑通过添加稳定剂的方法,避免光等外界因素的影响,最大限度地保证这种网络结构不被破坏。但值得肯定的是,金属有机框架在电致变色领域的应用有很大突破,相信在不久的将来会推动电致变色行业进入发展新阶段。

参考文献

- 1 Yaghi O M, Li G M, Li H. *Nature*, 1995, 378(6558), 703.
- 2 Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, 1999, 402, 276.
- 3 Chen B, Eddaoudi M, Hyde S T, et al. *Science*, 2001, 291, 1021.
- 4 Chen H K, Siberio D Y, Kim J, et al. *Nature*, 2004, 427, 523.
- 5 Takaishi S, Hosoda M, Kajiura T, et al. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 9048.
- 6 Hurd J A, Vaidhyanathan R, Shimizu G, et al. *Nature Chemistry*, 2009, 1, 705.
- 7 Kitagawa H. *Nature Chemistry*, 2009, 1, 689.
- 8 Clough A J, Yoo J W, Marinescu S C, et al. *Journal Of The American Chemical Society*, 2015, 137, 118.
- 9 Miner E M, Fukushima T, Dinca M. *Nature Communications*, 2016, 7, 10942.
- 10 Dong R, Zheng Z, Zhang J, et al. *Chemistry A European Journal*, 2017, 23, 2255.
- 11 Chen K, Yoo J W, Marinescu S C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 1719.
- 12 Miner E M, Wang L, Dinca M, et al. *Chemical Science*, 2018, 9, 6286.
- 13 Rubio V, Almora N, Marti C, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57, 15086.
- 14 Meng Z, Aykanat A, Mirica K A, et al. *Journal Of The American Chemical Society*, 2019, 141, 2046.
- 15 Shinde S S, Lee C H, Wagh N K, et al. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12, 727.
- 16 David S B. *LCGC North America*, 2018, 6, 36(6).
- 17 Joseph E, Daniel M, Joseph T, et al. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(24), 5012.
- 18 AlKaabi, Casey R, Dincă M, et al. *Chem*, 2016, 1(2), 264.
- 19 Abhijeet K, Barbara E, Jin C, et al. *APL Materials*, 2019, 7(8), 081101.
- 20 Zhang N, Jin Y, Zhang Q, et al. *Ionics*, 2021, 27(8), 3655.
- 21 Whitney M, Robert G, Gregory A, et al. *Coloration Technology*, 2014, 130(2), 73.
- 22 Sotzing G A, Reddinger J L, Steel P J, et al. *Synthetic Metals*, 1997, 84, 199.
- 23 Beaujuge P M, Reynolds J R. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1), 268.
- 24 Platt J R. *Journal Of Chemical Physics*, 1961, 34, 862.
- 25 Deb S K. *Applied Optics*, 1969, 8, 192.
- 26 Giannuzzi R, Scarfiello R, Manca M, et al. *Nano Energy*, 2017, 41, 634.
- 27 Yang H, Yu J H, Seo H J, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 461, 88.
- 28 Bogati S, Basnet R, Georg A, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 189, 206.
- 29 Qiu D, Wu J, Liang L, et al. *Nanotechnology*, 2018, 18, 7502.
- 30 Buser H J, Ludi A, Petter W, et al. *Chemical Communications*, 1972, 23, 1299.
- 31 Palenzuela J, Vinuales A, Ruiz V, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6, 14562.
- 32 Lahav M, van der Boom M E. *Advanced Materials*, 2018, 30, 1706641.
- 33 Hu F, Peng H, Zhang S, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 199, 59.
- 34 Wei Y, Chen M, Liu W, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(3), 108.
- 35 Gu H X, Guo C S, Zhang S H, et al. *ACS Nano*, 2018, 12(1), 559.
- 36 Kim H N, Yang S. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(2), 1902597.
- 37 Fang H J, Zheng P Y, Ma R, et al. *Materials Horizons*, 2018, 5(5), 1000.
- 38 Deng X, Hu J Y, Wei M, et al. *Topics in Current Chemistry*, 2020, 378(2), 27.
- 39 Mehta V, Cooper J S. *Journal of Power Sources*, 2003, 114, 32.
- 40 Agmon N. *Chemical Physics Letters*, 1995, 244, 456.
- 41 Sun L, Campbell M G, Dincă M. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55, 3566.
- 42 Wu D, Guo Z, Yin X, et al. *Advanced Materials*, 2014, 26, 3258.
- 43 Stephen S Y, Orpen A G, Williams I D. *Science*, 1999, 283, 1148.
- 44 Zacher D, C Fischer, Roland A, et al. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5), 1418.
- 45 Phang W J, Kim B, Hong C S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54, 5142.
- 46 Shigematsu A, Yamada T, Kitagawa H. *Journal Of The American Chemical Society*, 2011, 133, 2034.
- 47 Yamada T, Sadakiyo M, Kitagawa H. *Journal Of The American Chemical Society*, 2009, 131, 3144.
- 48 Dragasser A, Shekhah O, Schlottwein D, et al. *Chemical Communications*, 2012, 48, 663.
- 49 Yang B, Ma D, Zheng E, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192, 1.
- 50 Kanagaraj M, Velayuthama D, Ho K C, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7, 4622.
- 51 Pierre M, Reynolds, John R, et al. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1), 268.
- 52 Gaupp C L, Welsh D M, Reynolds J R, et al. *Chemistry Of Materials*, 2002, 14, 3964.
- 53 Kambe T, Sakamoto R, Hoshiko K, et al. *Journal Of The American Chemical Society*, 2013, 135, 2462.
- 54 Pal T, Kambe T, Nishihara H, et al. *ChemPlusChem*, 2015, 80, 1255.
- 55 Pal T, Doi S, Nishihara H, et al. *Chemical Science*, 2019, 10, 5218.
- 56 Sun X, Wu K H, Masunaga H, et al. *Chemical Science*, 2017, 8, 8078.
- 57 Otsubo K, Kitagawa H. *APL Materials*, 2014, 2(12), 124105.
- 58 Mjejri I, Doherty C, Rougier A, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 39930.
- 59 Haraguchi T, Otsubo K, Kitagawa H, et al. *Chemical Communications*, 2016, 52(35), 6017.
- 60 Munuera C, Shekhah O, Ocal C, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10, 7257.
- 61 Shekhah O, Wang H, Wöll C, et al. *Nature Materials*, 2009, 8, 481.
- 62 Scherb C, Ahnfeldt T, Bein T, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*

- ics, 2010, 12, 4514.
- 63 Zybalyo O, Shekhah O, Wöll C, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12, 8092.
 - 64 Zacher D, Yussenko K, Fischer R A, et al. *Chemistry – A European Journal*, 2011, 17, 1448.
 - 65 Hasan K, Martin A, Roland A, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(21), 8158.
 - 66 Shekhah O, Hirai, K, Wöll C, et al. *Dalton Transactions*, 2011, 40 (18), 4954.
 - 67 Liu B, Ma M, Roland A, et al. *Journal of The American Chemical Society*, 2011, 133(6), 1734.
 - 68 Zhao M, Wang Y, Zhang H, et al. *Advanced Materials*, 2015, 27(45), 7372.
 - 69 Rie M, Soichiro M, Yasushi U, et al. *Nature Materials*, 2010, 9(7), 565.
 - 70 Kanaizuka K. *Journal of The American Chemical Society*, 2008, 130, 15778.
 - 71 Rie M, Kitagawa H. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 2010, (24), 3715.
 - 72 Soichiro M, Rie M, Osami S, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15), 5640.
 - 73 Rie M, Oleg K. *Dalton Transactions*, 2013, 42(45), 15931.
 - 74 Xu G, Teppei Y, Kazuya O, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(40), 16524.
 - 75 Stavila V, Talin A A, Allendorf M D, et al. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43, 5994.
 - 76 Kobayashi Y, Jacobs B, Long J R, et al. *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 4120.
 - 77 Sun L, Campbell M G, Dinca M. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2016, 55, 2.
 - 78 Jeon I R, Sun L, Harris T D, et al. *Journal of The American Chemical Society*, 2016, 138, 6583.
 - 79 Shekhah O, Liu J, Fischer R A, et al. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 1081.
 - 80 Uemura K, Matsuda R, Kitagawa S. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(8), 2420.
 - 81 Salles F, Maurin G, Serre C, et al. *Journal of The American Chemical Society*, 2010, 132(39), 13782.
 - 82 Tan Y X, Wang F, Kang Y, et al. *Chemical Communications*, 2011, 47 (2), 770.
 - 83 Colombo V, Montoro C, Maspero A, et al. *Journal of The American Chemical Society*, 2012, 134(30), 12830.
 - 84 Zhang J P, Chen X M. *Journal of The American Chemical Society*, 2008, 130(18), 6010.
 - 85 Handke M, Weber H, Lange M, et al. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53 (14), 7599.
 - 86 Cheng X N, Zhang W X, Lin Y Y, et al. *Advanced Materials*, 2007, 19 (11), 1494.
 - 87 Qi X L, Lin R B, Chen Q, et al. *Chemical Science*, 2011, 2(11), 2214.
 - 88 Javier F, Li Jiao, Jiang H L, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9, 10562.
 - 89 Mian Z H, Yang Z X, Xia Y D, et al. *Advanced Science*, 2021, 8, 2100625.
 - 90 Stavroula K, Pascal A, Christopher P, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13, 14239.



徐佳馨,现为合肥工业大学化学与化工学院材料工程专业研究生,并就职于中建材玻璃新材料研究院集团有限公司浮法玻璃新技术国家重点实验室,目前主要研究领域为玻璃表面功能薄膜制备。



甘治平,通信作者,教授级高级工程师。主要从事具有光、电、磁功能的有机/无机纳米复合材料的设计和制备研究。