DOI:10.19789/j.1004-9398.2024.03.004
文献引用:吴倩茹,王华平,付红兵.全共轭二维有机框架材料在有机电子器件中的应用[J].首都师范大学学报(自然科学版),2024,45(3):35-51. WU Q R,WANG H P,FU H B. Application of fully conjugated two-dimensional organic frameworks in organic electronic devices[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2024,45(3):35-51.

全共轭二维有机框架材料在有机电子器件中的应用*

吴倩茹, 王华平**, 付红兵

(首都师范大学化学系, 北京 100048)

摘要:有机电子器件已成为当今社会与工业中不可或缺的组成部分,在显示、通讯、能源和环境等方面都具有广泛的应用。有机电子器件的核心是有机半导体材料,开发具有高电荷传输特性的有机半导体材料是提升有机电子器件性能的关键。作为材料领域的研究前沿,有机多孔晶态材料由于具有确定的化学结构、功能可设计性、大的比表面积、高的孔隙率以及结构可修饰性等特征吸引了广泛的研究,在众多领域都展现出了广阔的应用前景。其中,由于具有高的结构平面性、电子离域性、电荷传输性质以及化学稳定性,全共轭二维有机框架材料作为有机电子学中的载流子传输材料受到广泛关注。当前,人们基于不同结构与功能的全共轭二维有机框架材料,构筑了多种有机电子器件并展现出了巨大的应用潜力。本文首先介绍目前发展的全共轭二维有机框架材料的主要结构,随后重点综述全共轭二维有机框架材料在有机电子器件包括有机场效应晶体管、有机光电探测器、有机光伏电池、化学阻抗传感器及一些新兴电子器件中的最新研究进展。最后阐述实现全共轭二维有机框架材料在有机电子器件的实际应用中所面临的挑战并提出了未来的研究方向。

关键词:全共轭二维有机框架材料;有机电子器件;结构与功能调控
中图分类号:O632 **文献标志码**:A

Application of fully conjugated two-dimensional organic frameworks in organic electronic devices*

WU Qianru, WANG Huaping**, FU Hongbing

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: Organic electronic devices have become an indispensable component in current society and industry, and have widespread applications in fields including display, communication, energy, environment and so on. Organic semiconductor materials are the core of organic electronic devices, thus developing materials with desirable charge transfer properties is the key to improving the performance of the devices. As the research frontier in material science, organic porous crystalline materials have attracted widespread research interest and shown broad application prospects in many fields due to their definite chemical structure, functional designability, large specific surface area, high porosity, and structural modifiability. Especially, fully conjugated two-dimensional (2D) organic

收稿日期:2023-11-09
* 北京市自然科学基金项目(2224101);国家自然科学基金项目(22205149)
** 通信作者:wanghpchem@cnu.edu.cn

framework materials have been studied extensively in the fields of organic electronic devices owing to their high structural planarity, strong electron delocalization, good charge transfer properties and chemical stability. Currently, various organic electronic devices have been fabricated based on fully conjugated 2D organic framework materials with different structures and functions, demonstrating their great application potentials. This review article firstly introduces the structures of developed fully conjugated 2D organic framework materials. And then the latest research progress of fully conjugated 2D organic framework materials in organic electronic devices, including organic field-effect transistors, organic photodetectors, organic photovoltaic cells, organic light-emitting diodes, chemical resistance sensors, and other emerging advanced devices, have been summarized. Finally, the challenges in realizing the practical application of fully conjugated 2D organic framework materials in the field of organic electronic devices and future research detections are also provided.

Keywords: fully conjugated 2D organic frameworks; organic electronic devices; structural and functional regulation

CLC: O632 **DC**: A

0 引 言

自2004年石墨烯作为首个二维材料被成功制备以来[1-2],促进了一系列不同结构与功能的二维材料的合成与研究,如黑磷、六方氮化硼(hexagonal boron nitride *h*-BN)、过渡金属二硫/硒化物、过渡金属碳/氮化物等。由于独特的光学和电学性质,二维材料被广泛应用于制备柔性的透明电子与光电子器件[3-10]。为了提高器件性能,制备结构、尺寸和形貌可控的二维材料成为重要的研究方向。相比于石墨烯等无机二维材料,有机二维材料具有更高的结构可设计性与功能可调控性,且被赋予了优异的电子/光电性能[11-12]。特别地,近些年发展的二维有机框架材料由于具有精确的结构设计、高的结晶性、类石墨烯的层状结构等特征受到了越来越广泛的关注[13-15]。

二维有机框架材料按成键方式的不同主要包括通过共价键相连的二维共价有机框架(2D covalent organic frameworks, 2D COFs)[16-17]、通过配位键相连的二维金属有机框架(2D metal organic frameworks, 2D MOFs)[18-19]以及通过超分子作用连接的二维超分子有机框架(2D supramolecular organic frameworks, 2D SOFs)[20-21]。通过对单体化学结构的设计、连接方式的选择,一系列功能性二维有机框架材料被成功制备并在众多领域都展现出了广阔的应用前景。其中,得益于高的结构平面性与面内电荷离域性、扩展的π共轭结构和高的化学与热稳定性,全共轭二维有机框架材料成为应用于有机电子器件的理想材料[22-25]。全共轭二维有机框架材料在结构上需要连接单元以及连接键同时具有全共轭的特征,而二维有机框架材料的合成主要基于可逆化学键来形成具有周期性结构的晶态材料,因而在连接键的选择上至关重要。用于形成全共轭二维有机框架材料连接键的种类如图1所示,主要包括形成全共轭2D COFs的亚胺键、C=C键、三嗪、吡嗪和聚苯结构等(图1(a))[26-30]以及形成全共轭2D MOFs的MO_4、MN_4、MS_4和MSe_4(M为Cu、Ni、Ag、Zn、Co、Fe等金属)等配位结构(图1(b))[31-35],全共轭二维有机框架材料根据有机配体的构型、反应基团的数量与对称性以及连接方式的不同等具有丰富的几何结构与孔结构,图中仅以六方及四方晶格结构作为示例。

基于不同结构与功能的全共轭二维有机框架材料,构筑了多种有机电子器件,展现出了巨大的应用潜力。然而,目前关于全共轭二维有机框架材料的综述主要集中在对材料的结构设计与合成上[36-40],系统总结全共轭二维有机框架材料在有机电子器件中应用的综述还未有报道。本文将重点综述全共轭二维有机框架材料在有机电子器件包括有机场效应晶体管(organic field-effect transistors, OFETs)、有机光电探测器(organic photodetectors, OPDs)、有机光伏电池(organic photovoltaic cells, OPVs)、化学阻抗传感器及一些新兴电子器件中的最新研究进展,旨在促进该领域在结构设计、材料合成和功能调控等方面的发展。

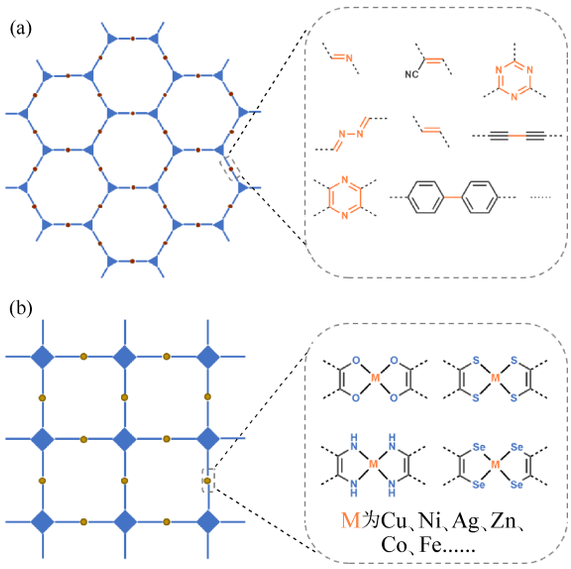


图 1　全共轭二维有机框架主要连接键类型的结构示意（a）全共轭二维共价有机框架(2D COFs)[26-30]；(b) 全共轭二维金属有机框架(2D MOFs)[31-35]

1　OFETs

OFETs是一种三端器件,由源极、漏极和栅极构成,其源极到漏极的电导性可以通过栅极产生的电场进行调制。作为集成电路中的开关单元,OFETs能够在“开”和“关”状态之间进行切换,因此在多个领域,如化学[41]、医学[42]、生物和环境传感器[43]等具有广泛的应用前景。全共轭二维有机框架由于具有高的面内共轭性以及带隙可调等特征被广泛用于OFETs器件中的沟道层[44-45],并可以表现出n型、p型、双极性等不同传输特性。半导体材料的缺陷会显著影响OFETs器件的性能,因而,具有高的结晶性且易于合成的亚胺键连接的全共轭2D COFs在OFETs器件中的研究更为广泛。然而,基于溶液的溶剂热合成或界面合成方法得到的亚胺键连接的全共轭2D COFs的迁移率一般仅有约 1×10^{-6} $cm^2/(V\cdot s)$ 量级[46-47],远低于有机小分子或聚合物基OFETs器件。通过改善薄膜品质或优化器件结构可以提高全共轭2D COFs材料的传输性能。例如,王栋课题组使用*h*-BN模板实现了亚胺键连接的COF-366的横向有序生长,并直接以*h*-BN为介电层构筑了底栅顶接触的OFETs器件来研究COF-366薄膜的横向电子传输特性;由于薄膜有序性的提升以及优化的半导体/介电层界面结构,薄膜的空穴迁移率达到0.015 $cm^2/(V\cdot s)$,开关比为 1×10^5,比直接在 HfO_2/Si上生长的薄膜(3.4×10^{-4} $cm^2/(V\cdot s)$)提高了2个数量级[48]。

此外,通过选择合适的方法实现对全共轭2D COFs的厚度、表面均匀性、结晶性的可控是提升薄膜品质的有效途径。2022年,刘云圻团队通过化学气相沉积法在多种基底上可控制备了一系列具有不同结构和厚度的亚胺键连接的2D COFs薄膜(图2(a、b)),相比传统方法,该方法制备的2D COFs薄膜可直接用于器件制备,从而避免转移过程中带来的薄膜污染及破损等问题;构筑OFETs器件进行性能测试也证明了这一方法所制备2D COFs的高品质,载流子迁移率可达 1.89×10^{-3} $cm^2/(V\cdot s)$(图2(c、d)),开关比高达 1×10^5[49]。

连接键的共轭程度、平面性以及稳定性对电子的离域和传输性能具有显著的影响。除了亚胺键连接的全共轭2D COFs外,科研人员还开发了一系列连接键用于形成具有更高平面共轭性的2D COFs[50-52]。湖北大学黎明课题组使用Suzuki反应在水和甲苯界面制备了通过C—C键连接的具有聚苯结构的全共轭2D COFs薄膜(图2(e)),所制备的2D COFs薄膜作为p型半导体层构筑了OFETs器件,其迁移率可以达到 3.2×10^{-3} $cm^2/(V\cdot s)$(图2(f、g))[53]。

相比于全共轭2D COFs,全共轭2D MOFs具有更好的结晶性[54-56]。中国科学院福建物质结构研究所徐刚课题组通过气-液界面法合成并首次制备了基于多孔全共轭2D MOFs的2D Ni_3(HITP)$_2$(HITP为2,3,6,7,10,11-六亚氨基苯并菲)的有机场效应晶体管(图3(a)),室温下薄膜电导率为40 S/cm,其OFETs器件的载流子输运以空穴为主,迁移率高达48.6 $cm^2/(V\cdot s)$,开关比可达 2×10^3(图3(b、c)),可与基于溶液加工的有机半导体或无机半导体器件的最高值相媲美,表明了全共轭2D MOFs应用于OFETs器件的巨大潜力[57]。

全共轭2D MOFs的配位方式与构型会对其能带结构和电荷输运性能产生重要影响。徐伟课题组基于六巯基苯(BHT)与Cu(II)配位作用在液-液界面处合成了Cu-BHT,其具有Kagome晶格结构的全共轭2D MOFs(图3(d)),通过构筑底栅底接触的OFETs器件测试了其电学性能(图3(e)),性能测试显示Cu-BHT具有双极性行为,空穴与电子迁移率分别为99与116 $cm^2/(V\cdot s)$,开关比约为10(图3(f~i)),由于含有高密度的金属且结构致密,这一MOFs材料主要表现为半金属性质[58]。

近些年发展的全共轭二维有机框架材料在OFETs中的应用列于表1[44,46,48,52-53,56-58]。通过对材

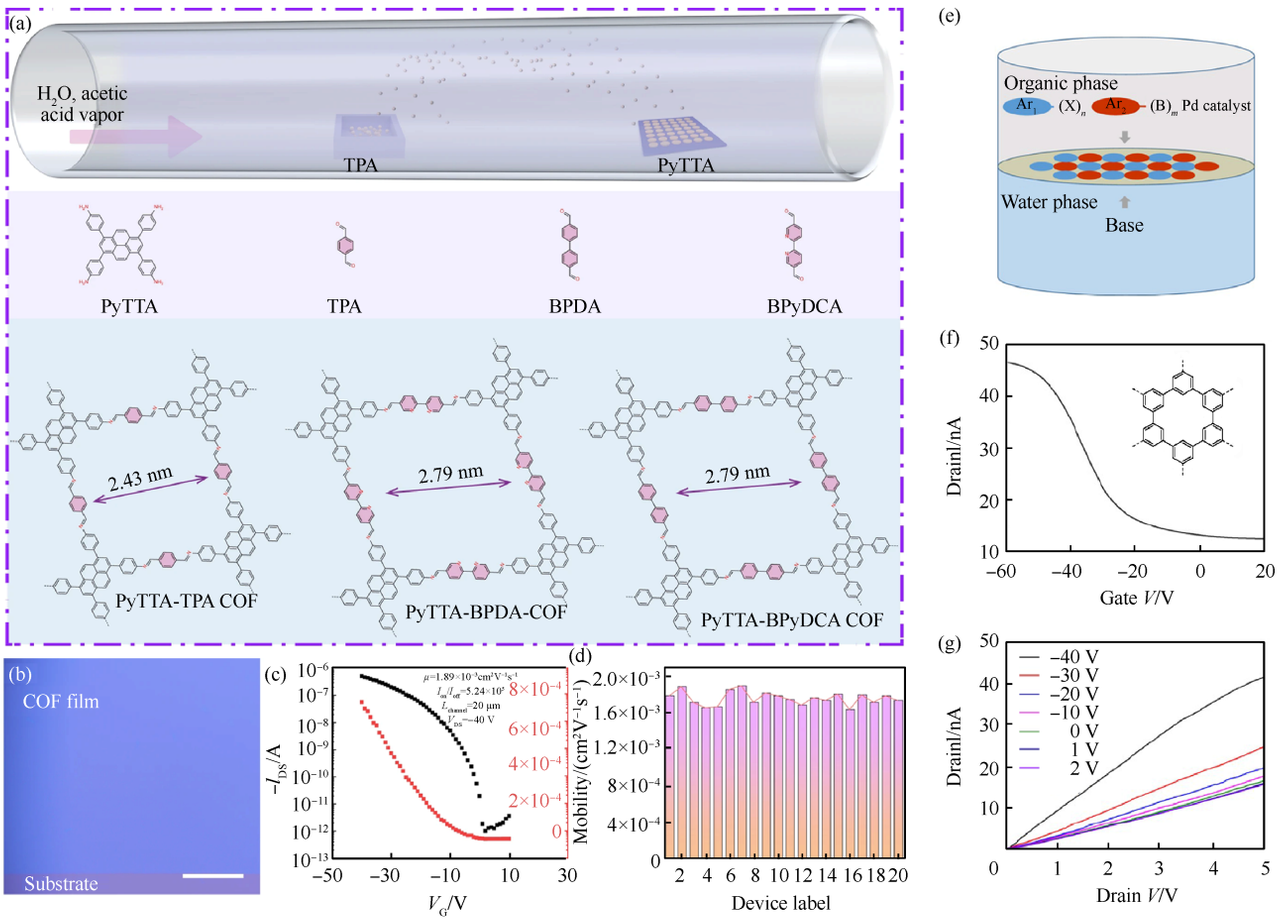


图2　全共轭2D COFs的合成与有机场效应晶体管(OFETs)器件性能测试

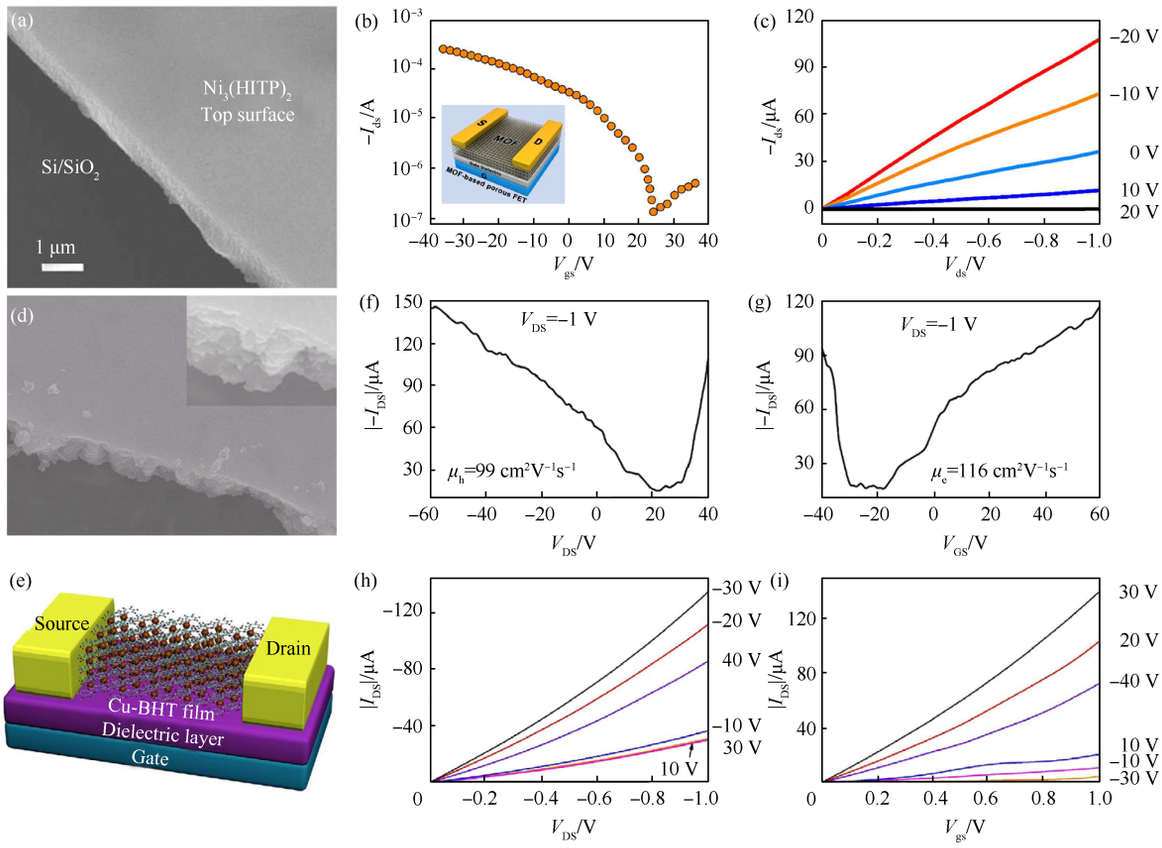
(a) 化学气相沉积法制备亚胺键连接的全共轭2D COFs[49];(b) 2D COFs的光学显微镜图[49];(c) 转移曲线[49];(d) 空穴迁移率统计[49];(e) 水/甲苯界面合成C—C键连接的全共轭2D COFs薄膜的示意[53];(f) 转移曲线,插图是界面合成的2D COFs化学结构[53];(g) 输出曲线[53]

料结构的设计及合成方法的选择,全共轭二维有机框架材料的性能已经有了很大提升,展现出优越的载流子传输性能。但相比于小分子或聚合物基有机半导体材料,由于材料结晶度偏低带来的不均匀性与大量缺陷,会导致全共轭二维有机框架材料在OFETs器件中的可控性与重复性低。此外,理论研究表明通过结构设计,单层全共轭2D COFs薄膜的迁移率可以高达95 $cm^2/(V\cdot s)$[59]。然而受限于合适的合成方式,当前大部分基于全共轭二维有机框架材料的载流子迁移率都远低于这一数值。未来,还需要进一步提高材料的结晶性以及对厚度、均匀性等的控制并优化器件制备过程。

2　OPDs

OPDs是现代多功能技术中的关键组件之一,可以将光信号转换为电信号。由于具有可调谐光吸收、灵活性和低成本等诸多优势,在成像[60]、医疗保健[61]、环境监测[62]和化学/生物检测[63]等领域显示出巨大的潜力。OPDs工作的主要过程涉及光吸收、激子分离及电荷传输。应用于OPDs的材料需要具有合适的能带结构用于特定波长光的吸收,良好的导电性与载流子迁移率利于激子的快速分离与电荷的传输。全共轭二维有机框架由于具有可调控的能带结构与载流子输运性能成为应用于OPDs的理想材料。

设计具有给-受体(donor-acceptor,D-A)结构的全共轭2D COFs是调控光吸收范围和提高激子分离效率的有效手段[64-68]。例如,Bein课题组将缺电子异靛蓝单元与富电子的芘单元通过亚胺键连接构筑了一系列具有D-A结构的全共轭2D COFs,由于π共轭体系的增大,这一材料可以实现从可见光到近红外光(300~1 100 nm)的吸收,而且可以通过调控器件的偏压来实现光谱响应范围从蓝光和红光可逆转变到绿光和近红外光[69]。卟啉单元由于



注:BHT 为六巯基苯。

图 3　全共轭 2D MOFs 的合成与 OFETs 器件性能测试

(a) 气-液界面制备 2D $Ni_3(HITP)_2$ MOF 的扫描电镜图[57];(b) 2D $Ni_3(HITP)_2$ MOF OFETs 器件的转移曲线,插图为器件示意[57];(c) 输出曲线[57];(d) 液-液界面制备 Cu-BHT 的扫描电镜图[58];(e) Cu-BHT 基 OFETs 器件的示意[58];(f、g) 器件的转移曲线;(h、i) 器件的输出曲线[58]

表 1　全共轭二维有机框架材料的 OFETs 器件性能总结

材料结构	合成方法	器件性能			参考文献
		电子迁移率/$cm^2\cdot(V\cdot s)^{-1}$	空穴迁移率/$cm^2\cdot(V\cdot s)^{-1}$	开关比	
C_5N	溶剂热法	996	501	1.72	[52]
polyTB	气-液界面	—	3.0	850	[46]
COF-366	*h*-BN 上原位生长	—	0.015	1×10^5	[48]
$COF_{TFPy\text{-}PPDA}$	溶剂热法	—	—	p 型 1×10^6、n 型 1×10^5	[44]
2DCCOF-1	液-液界面	—	3.2×10^{-3}	—	[53]
Ni_3HITP_2	气-液界面	—	48.6	2×10^3	[57]
Cu-BHT	液-液界面	99	116	约 10	[58]
Cu_3HHTP_2	层层自组装	0.30	0.16	—	[56]

注:—指无数据;*h*-BN 为六方氮化硼。

具有优异的光吸收特性,也被广泛用于构筑光响应材料。黄宁课题组通过 2 种卟啉单体之间的席夫碱反应在气-液界面合成了具有高结晶性和优异稳定性的 TAPP-TFPP-COF,卟啉单元的 π-π 堆叠可以促进面内与层间的电荷传输(图 4(a)),I_2 掺杂的 TAPP-TFPP-COF 构筑的 OPDs 器件在可见光辐射下的光导率达到 1.46×10^{-7} S/cm,并可实现对近红外光的响应(图 4(b)),其中 700 nm 下的开关比达到 2.8×10^4[70]。

尽管作为一种本征半导体,全共轭 2D COFs 可用于 OPDs 中的吸光材料。然而,COFs 相对较低的载流子迁移率阻碍了其性能的提升。通过与具有

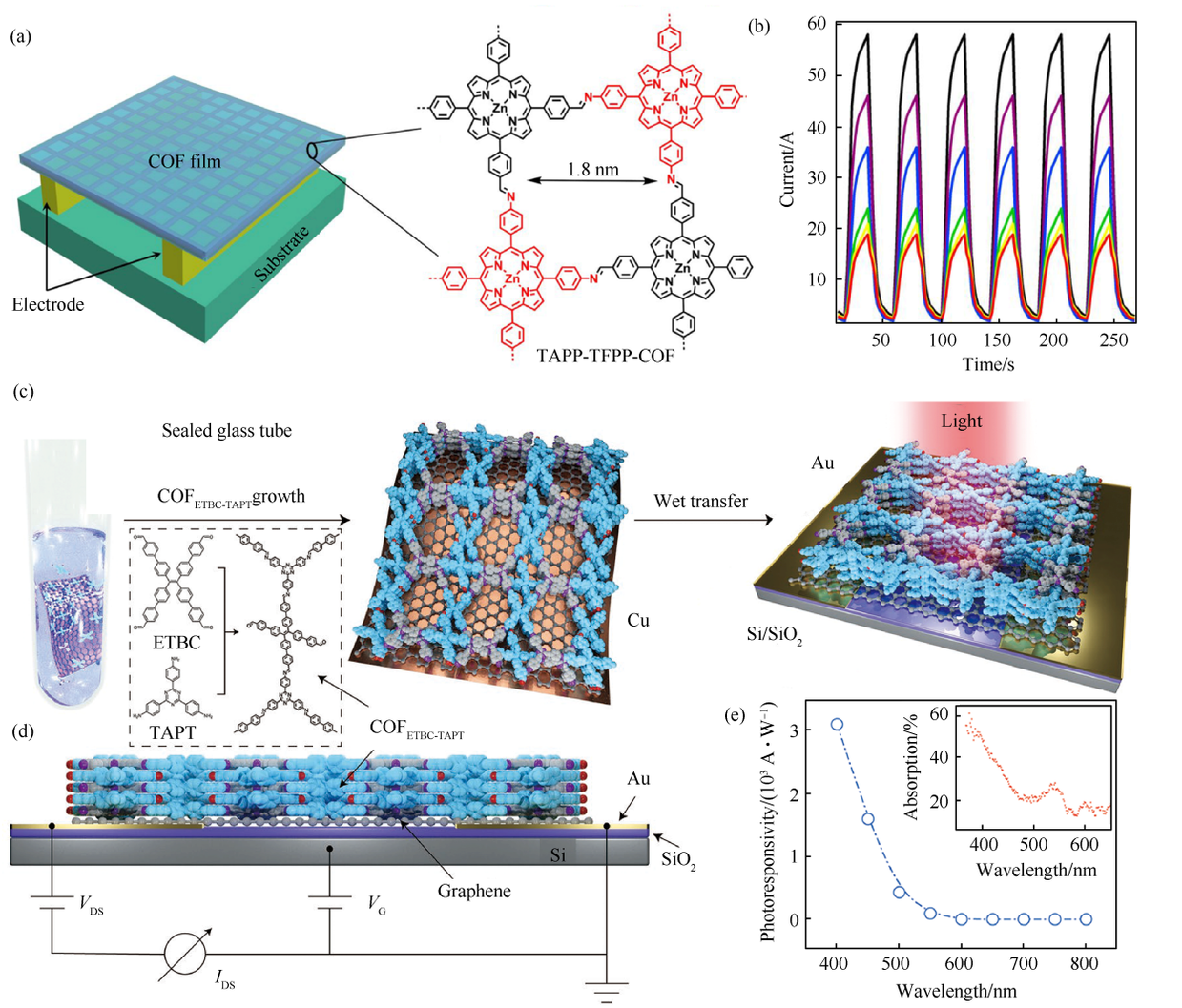


图4　全共轭2D COFs的合成与有机光电探测器(OPDs)器件性能测试

(a)基于TAPP-TFPP-COF的红外探测器件示意[70];(b)1.0 V下波长依赖的开关光谱图(黑色曲线为700 nm,紫色曲线为620 nm,红色曲线为550 nm,蓝色曲线为500 nm,绿色曲线为450 nm,黄色曲线为420 nm)[70];(c)在石墨烯上原位生长COF$_{ETBC-TAPT}$并构筑器件[71];(d)OPDs器件的侧面图与测试设置[71];(e)器件在400~800 nm波长范围内的光响应值曲线,光照功率为100 nW(33 mW/cm^2),插图为器件的可见光吸收谱图[71]

极高载流子迁移率的石墨烯构筑异质结被证明是有效提高器件性能的方式[71-72]。徐飞课题组选择具有光电活性的四苯乙烯单元在石墨烯上原位合成了D-A结构的全共轭2D COFs的COF$_{ETBC-TAPT}$,并以此构筑了OPDs器件(图4(c、d));由于D-A结构可以促进激子的快速分离与传输,该COFs在473 nm下的光响应值可达3.2×10^7 A/W(图4(e));石墨烯的存在实现了异质结的超快光响应,响应时间为1.14 ms,并可实现至少800个开关循环[71]。此外,由于COFs大的比表面积和极性选择性,因而还可以通过特定的气体分子可逆调控器件的光电性质。类似地,雷圣宾课题组探究了不同结构全共轭2D COFs-石墨烯异质结的光电探测性能,这些COFs通过高真空环境下的表面合成方法在石墨烯表面原位制备,因而具有优化的界面结构;随后,通过具有亚分子分辨率的扫描隧道显微镜揭示了微观界面结构与器件性能之间的关系,证明了COFs与石墨烯之间的π-π堆叠促进了界面的电荷传输[72]。

大部分的全共轭2D MOFs的带隙较小,应用于光电探测器会存在激子分离效率和选择性较差的缺点。例如,Arora等[73]基于具有创纪录高迁移率的$Fe_3(THT)_2(NH_4)_3$(THT为2,3,6,7,10,11-苯并六硫醇)2D MOFs构筑了光电探测器,可以实现从紫外到近红外(400~1 575 nm)的宽波长探测范围;

然而由于带隙较窄(约0.45 eV),器件在室温下的性能不佳,通过将器件降温到77 K时,可以实现响应和灵敏度的提升,785 nm激发下比探测率达到7×10^8 cm·$Hz^{1/2}$/W,这一工作表明了全共轭2D MOFs应用于宽波长范围光电探测的潜力。

为了解决MOFs材料中电荷分离效率低的问题,曾昱嘉课题组通过与宽带隙的无机半导体构筑了II型异质结,从而提升了器件性能[74];使用层层自组装的方式在ZnO薄膜表面生长了全共轭2D MOFs $Cu_3(HHTP)_2$(HHTP为2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯)并构筑了紫外探测器,1 V下的响应值为78.2 A/W。特别地,该器件实现了自驱动条件下70 μs的超快响应速度,是MOFs基光探测器的最高值。同时还具有抗疲劳和抗弯曲等优点,可应用于可穿戴光电器件。

近些年发展的全共轭二维有机框架材料在OPDs中的应用列于表2[69-71,73-74]。全共轭二维有机框架材料的结构设计灵活,可以通过对单体和连接方式的设计与选择实现对能带结构的调控,从而拓展了其在不同波段的光谱响应范围。然而,全共轭二维有机框架材料的光电转换效率仍然较低,未来需进一步优化材料的电子传输性能和光吸收性能。

3 OPVs

OPVs是一种利用有机半导体材料将光能转换为电能的太阳能电池。其主要原理是基于有机半导体的光电转换特性,吸收光子产生激子并分离形成自由电荷,最终形成电流。过去20年里,OPVs器件的功率转换效率(power conversion efficiency,PCE)已经从5%提高到了19%[75-77]。全共轭二维有机框架因为具有高度有序的共轭结构,有利于形成长程的电荷传输通道,因而可以提高光生电子-空穴对的分离和传输效率[78]。此外,通过结构设计来构筑D-A异质结可以调控2D COFs的光伏性质,促进光生电荷载流子的有效分离[79-81]。例如,江东林课题组构筑了基于吡嗪连接单元的全共轭2D COFs(CS-COF),共轭单元可以在3个维度上有序排列,因而具有优异的化学稳定性和扩展的π电子离域;结合这一COFs材料具有的内在多孔性,进一步将富勒烯受体引入COFs孔内构筑了D-A体系(CS-COF⊃C60)并应用于OPVs器件(图5(a));在模拟太阳光照射下,基于CS-COF⊃C60的OPVs器件具有0.9%的PCE,并且具有0.98 V的高开路电压(图5(b))[82]。全共轭2D COFs还可以作为空穴传输层应用于钙钛矿太阳能电池。陈龙课题组开发了一种“二合一”分子设计策略,将2种反应官能团设计在1个分子中形成双功能结构单元[83],并利用这一策略在多种基底上合成了亚胺键连接的透明Py-COF薄膜(图5(c)),这一材料的钙钛矿太阳能电池具有0.76 V的开路电压和15.38 mA/cm^2的短路电流,得到的PCE为6.63%(图5(d、e))[84]。高导电性材料是提高OPVs性能的关键。王吉政课题组基于高电导率(2 500 S/cm)和高透明度(82%)的Cu-BHT作为透明电极制备了钙钛矿太阳能电池、PbS量子点太阳能电池和PTB7:PCBM有机太阳能电池3种电池,PCE分别约为14%、8%和7%;在相同制备条件下,与采用传统氧化铟锡(indium tin oxides,ITO)电极的相应器件的性能相当(图5(f))[85]。

近些年发展的全共轭二维有机框架材料在OPVs中的应用列于表3[82,84-85]。尽管全共轭二维有机框架因其有序结构和高导电性能成为有机光伏的理想材料,但器件的PCE还是远低于传统的OPVs。未来需要设计并合成具有更合适能带结构、更高有序性和更好界面结构的全共轭二维有机框架材料。

4 化学阻抗传感器

传感器是一种检测装置,能将被检测物信息转变为电信号或其他所需形式的信号输出。化学阻抗传感是最常使用的一种器件类型,其具有结构简

表2 全共轭二维有机框架材料的OPDs器件性能总结

材料结构	合成方法	器件性能	参考文献
Py-pII、Py-pTII、Py-tTII COFs	固-液界面	光响应范围为300~1 100 nm,可通过偏压可逆调控	[69]
I_2掺杂TAPP-TFPP-COF	气-液界面	光响应可到1 100 nm,光导率为1.46×10^{-7} S/cm,700 nm下开关比为2.8×10^4	[70]
$COF_{ETBC-TAPT}$-石墨烯异质结	石墨烯上原位生长	473 nm下光响应值为3.2×10^7 A/W,响应时间为1.14 ms	[71]
$Fe_3(THT)_2(NH_4)_3$ MOF	液-液界面	光响应范围为400~1 575 nm	[73]
$Cu_3(HHTP)_2$/ZnO	层层自组装	1 V下响应值为78.2 A/W,自驱动下响应时间为70 μs	[74]

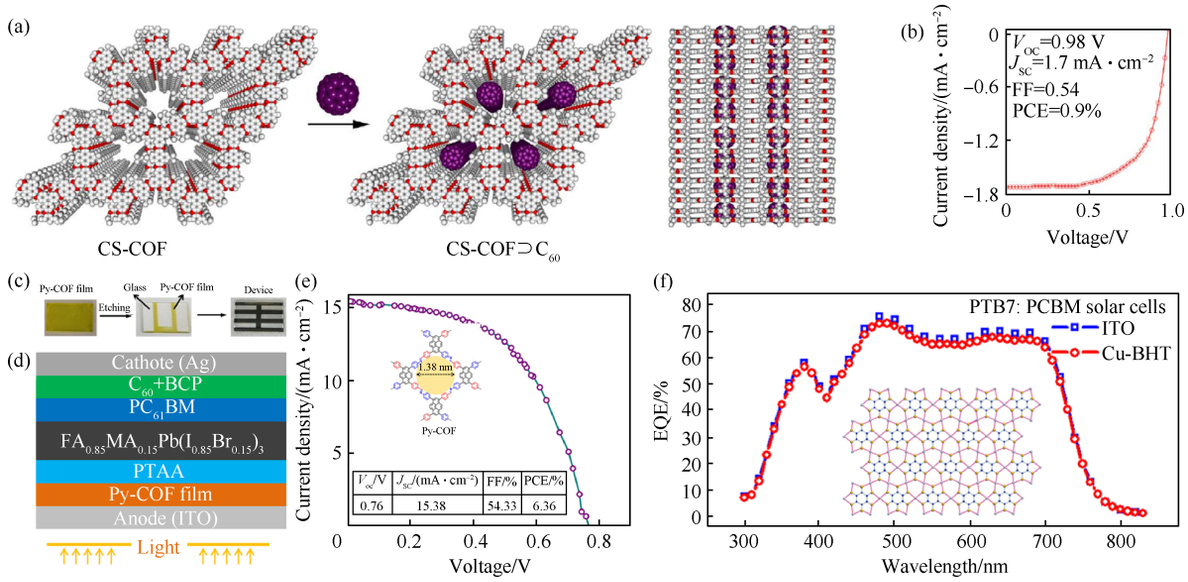


图5　全共轭二维有机框架的合成与有机光伏电池(OPVs)器件性能测试

(a) 合成CS-COF⊃C60的示意[82];(b)光伏电池的*J-V*曲线[82];(c) 器件制备过程示意[84];(d) 器件结构示意[84];(e) *J-V*曲线,插图为COFs的化学结构[84];(f) 分别以Cu-BHT和氧化铟锡(ITO)为电极制备的太阳能电池的外量子效率(EQE)曲线,插图为Cu-BHT的化学结构示意[85]

表3　全共轭二维有机框架材料的OPVs器件性能总结

电池类型	材料结构	合成方法	器件性能			参考文献
			PCE/%	开路电压/V	短路电流/(mA·cm^{-2})	
有机光伏电池	CS-COF⊃C60	溶剂热法	0.9	0.98	—	[84]
钙钛矿太阳能电池	Py-COF	固-液界面	6.36	0.76	15.38	[82]
钙钛矿太阳能电池	Cu-BHT	液-液界面	14.13	0.985	20.47	[85]
有机光伏电池	Cu-BHT/PbS量子点	液-液界面	8.25	0.591	23.87	[85]
有机光伏电池	Cu-BHT/PTB7:PCBM	液-液界面	7.35	0.744	15.02	[85]

注:PCE为功率转换效率。

单、与传统直流电路兼容、低成本和易于高精度测量等优势,可用于多种有毒、有害气体的检测[86]。全共轭二维有机框架材料由于具有高的电导率、可调控的孔结构、大的比表面积和良好的稳定性等诸多特征在化学传感领域的应用备受关注。当目标分子与全共轭二维有机框架材料作用时会引起电子结构的变化或电荷的转移,导致电阻发生变化,从而实现对被测物质的传感[87]。

Meng等[51]基于酞菁单元通过吡嗪连接键合成了具有全共轭结构的COF-DC-8,该材料具有的高电导率(本征电导为2.51×10^{-5} cm^2/(V·s))和酞菁中心金属位点镍,可以实现对多种有毒气体极低体积分数的检测限传感,包括NH_3(7×10^{-8})、H_2S(2.04×10^{-7})、NO(5×10^{-9})和NO_2(1.6×10^{-8})等(图6(a))。其传感性能远超过酞菁小分子基传感器[88],证明了全共轭2D COFs应用于气体传感的潜力。电子顺磁共振波谱和X射线光电子能谱研究表明了传感响应机制来源于待测分子与酞菁单元之间的电荷转移。

无金属的全共轭2D COFs也可作为敏感材料应用于高性能气体传感[89]。上海交通大学庄小东课题组使用具有相同化学组成的萘基和蒽基单体构筑了一组同分异构的双孔2D COFs(图6(b));蒽基单体构筑的COF-Az表现出对NO_2的高选择性响应,体积分数为1×10^{-5}时响应值为58.7%、恢复时间仅为72 s,并且具有对湿度的良好稳定性,高于萘基单体构筑的COF-Nap(Nap为萘)(图6(c));理论计算和原位实验结果表明这主要来源于蒽的大偶极矩增大了亚胺连接键中N原子周围的电子云密度,从而更易与NO_2发生电荷转移;此外,理论计算显示蒽对NO_2的吸附能为负值,更有利于NO_2的吸附与传感(图6(d))[90]。

相比于全共轭2D COFs,全共轭2D MOFs在气

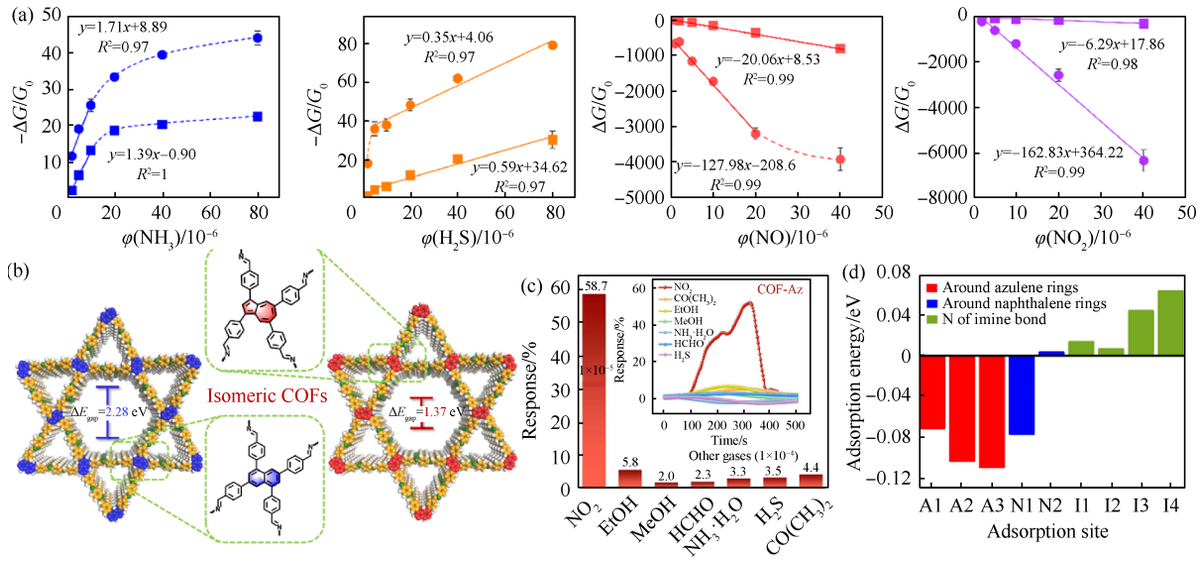


图 6 全共轭 2D COFs 的合成与化学阻抗传感性能测试

(a)NH_3、H_2S、NO 和 NO_2 不同时间作用下与 COF-DC-8 的响应值[51];(b) 萘基和蒽基单体合成同分异构双孔 2D COFs[90];(c) COF-Az 对不同体积分数的 NO_2 和其他分析物的响应[90];(d) COF-Az 和 COF-Nap 对 NO_2 的吸附能计算[90]

体传感中的应用更为广泛[91-93]。首先,优异的导电性能实现更快的响应。此外,大量的金属中心可以作为与气体分子作用的位点。2015 年,Dincă 课题组首次将全共轭 2D MOFs 的 Cu_3HITP_2 应用于室温化学阻抗气体传感,在 100 mV 偏压下对 NH_3 体积分数的检测限低至 5×10^{-7},即使在 80% 的湿度条件下也可实现对 NH_3 的检测[94]。然而,具有类似结构的 Ni_3HITP_2 在相同条件下却未表现出对 NH_3 的响应,证明了全共轭 2D MOFs 金属中心的结构对气体传感的重要性[95]。进一步地,Dincă 课题组使用 Cu_3HHTP_2、Cu_3HITP_2 和 Ni_3HITP_2 共 3 种全共轭 2D MOFs 制备传感器阵列(图 7(a)),可以实现对多种挥发性有机物包括醇、胺、酮、醚、芳香化合物及脂肪化合物等挥发性有机物(volatile organic compounds,VOCs)进行检测与区分(图 7(b));通过调控金属位点和有机配体结构可以改变对不同气体的响应,从而可以实现区分[96]。

Mirica 课题组优化了全共轭 2D MOFs 传感器件的直接集成,将 2D MOFs M_3HHTP_2(M 为 Cu、Ni)[97] 和 Ni_3HXTP_2(X 为 H、I)[98] 分别自组装于石墨电极与柔性织物上制成化学传感器件,实现了对 H_2S、NH_3 与 NO 气体的选择性检测;对 NO 和 H_2S 的理论最低体积分数检测限可以分别达到 1.6×10^{-7} 和 2.3×10^{-7},是 MOFs 基化学阻抗式传感器的最好性能。2019 年,该组发展了酞菁单元作为单体合成具有双金属中心的全共轭 2D MOFs,实现了在室温下对多种气体包括 NH_3、H_2S 和 NO 的极低体积分数检测区分,对应值分别为(3.1~3.3)$\times10^{-10}$、(1.9~3.2)$\times10^{-8}$ 和(1.0~1.1)$\times10^{-9}$,媲美或超过很多导电材料的性能[99]。2021 年,该组通过改变金属的种类,这一双金属中心策略还可实现对 CO 气体的检测,0.1 V 偏压下体积分数的最低检测限达 5.3×10^{-7}[100]。2022 年,该组又提出了一种使用 Cu^0 金属而不是 Cu^{2+} 离子来合成 2D MOFs Cu_3HHTP_2,实现了在多种织物上图案化制备 MOFs 膜(图 7(c));对体积分数为 8×10^{-5} NO 和 H_2S 的响应值分别为 −87% 和 98%(图 7(d)),高于此前用其他方式制备的 Cu_3HHTP_2 基传感器性能;这一电子织物可以实现对 NO 和 H_2S 气体的同时检测与消解,在干燥与潮湿的环境下都可达到极低体积分数检测[101]。

2017 年,徐刚课题组开创性地将层层自组装液相外延方式应用于全共轭 2D MOFs Cu-HHTP 薄膜的制备,提高了材料的有序性并优化了表面均匀性,实现了在 10 种干扰气体的存在下选择性、高灵敏检测 NH_3,相比于溶剂热法制备的粉末 Cu-HHTP,其响应速度与恢复速度都有了提升[102]。进一步地,使用这一方法,该组构筑了一系列结构或形貌调控的 Cu-HHTP 基传感器,优化了对 NH_3 及其他气体的检测[103-106]。陈龙课题组设计了一系列独特结构的有机配体,通过与不同的金属络合,合成了不同功能的全共轭 2D MOFs,并应用于能源存储、气体传感和电催化等领域[107-110]。在最近的

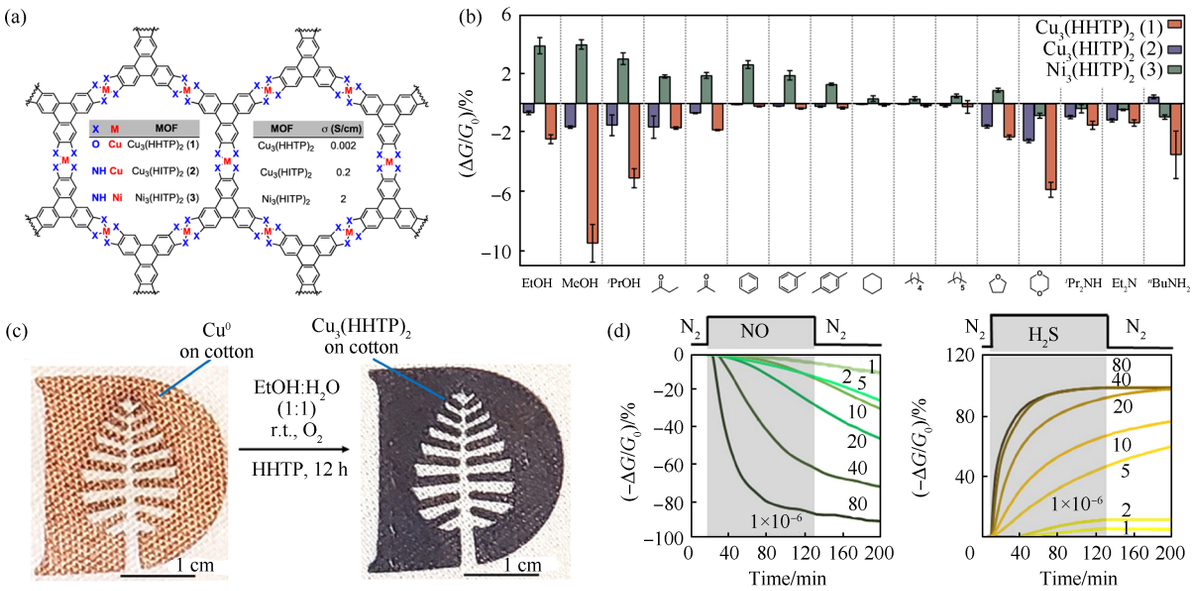


图7　全共轭2D MOFs的合成与化学阻抗式传感性能测试

(a) 全共轭2D MOFs的结构示意[96];(b) MOFs阵列对不同挥发性有机气体的响应结果[96];(c) 将棉花上的Cu^0图案转化为MOFs图案[101];(d)室温下器件在不同体积分数NO和H_2S的电导变化与时间的关系[101]

工作中,该组通过使用具有大的p-π共轭体系的配体合成了具有最大孔径(3.3 nm)以及超高比表面积(1 300 m^2/g)的全共轭2D MOFs HIOTP-M(M为Ni、Cu)实现了对NO_2气体的快速(响应时间1.69 min)、高选择性响应[111]。

近些年发展的全共轭二维有机框架材料在化学阻抗式传感器中的应用列于表4[51,87,89,90,93-94,96-105,109,111]。全共轭二维有机框架材料可以实现对多种气体的高灵敏性、高选择性的快速响应,在气体传感领域的应用大有可为。然而,由于大部分器件都是通过溶剂热方法合成再通过滴涂的方式制备,这不利于规模化应用且重复性差。此外,材料中存在大量的缺陷降低了器件的性能,因而,未来需要解决结晶性、重复性和稳定性等差的缺陷。

5　其他有机电子器件

由于结构与功能高的可设计性,研究者们还探索了全共轭二维有机框架材料在其他新兴电子器件中的应用。例如,2020年,胡文平课题组首次探究了全共轭2D MOFs的自旋输运性质[112],通过使用层层自组装策略,在铁磁性$La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$(LSMO)电极上可控制备了不同厚度的2D MOFs $Cu_3(HHTP)_2$并构筑了有机自旋阀(organic spin valves,OSVs)器件(图8(a)),在10 K下的磁阻为25%(图8(b))。2023年,于贵课题组基于亚胺键连接的全共轭2D COFs的2D Py-Np COF首次拓展了COFs在OSVs器件中的应用[113],采用了一种酸辅助的剥离策略,从而可以结合旋涂与转移步骤制备大面积自支撑的全共轭2D COFs薄膜,随后转移到LSMO电极上完成器件制备;由于全共轭2D COFs作为活性层,OSVs器件在30 K下表现出显著的负磁阻效应(−26.5%),并且具有良好的稳定性,在200 K的高温下也能保持明显的负磁阻信号。这些工作表明了全共轭二维有机框架在自旋电子学中的巨大应用前景。

此外,具有D-A结构的亚胺键连接的全共轭2D COFs还被用于构筑高性能忆阻器件,并表现出高的开关比和良好的循环性[114];其中的给体单元为连二噻吩或二噻吩乙烯,受体为均三嗪(图8(c)),并通过原位合成的方式直接在ITO玻璃上合成了COF-TT-BT和COF-TT-TVT材料用于器件制备;所制备的忆阻器具有可擦写的开关功能,驱动电压为1.30 V,开关比约为1×10^5,循环周期高达319次(图8(d~f))。刘云圻课题组在气-液界面制备了基于THPP(THPP为5,10,15,20-四(4-羟苯基)卟啉)的全共轭2D MOFs Cu-THPP薄膜并首次构筑了光电子人工突触器件[115],该器件对光强、光功率、光频率和光刺激数等外界刺激信号可以产生不同的记忆时间和记忆强度,这与人脑突触的记忆是一致的,该工作为进一步开发全共轭2D MOFs材料在人工智能、人工突触和人工视网膜等新兴领域的应用奠定了基础。

表4 全共轭二维有机框架材料的化学阻抗传感器性能总结

材料结构	合成方法	器件性能	参考文献
COF-DC-8	溶剂热法	NH_3、H_2S、NO和NO_2的体积分数检测限分别为7×10^{-8}、2.04×10^{-7}、5×10^{-9}和1.6×10^{-8}	[51]
COF 3	溶剂热法	NH_3体积分数为1×10^{-4}时,响应值为−23%,响应和恢复时间分别为8~40和100~120 s	[89]
COF-Az	溶剂热法	NO_2体积分数为1×10^{-5}时,响应值为58.7%,恢复时间为72 s,体积分数理论检测限为4.2×10^{-7}	[90]
M-TPCOF(M为Co、Cu)	溶剂热法	NO_2体积分数为1×10^{-5}时,响应时间为5.3 min,恢复时间为14.5 min,体积分数理论检测限为6.8×10^{-9}	[87]
Cu_3HITP_2	溶剂热法	NH_3体积分数的检测限为5×10^{-7}	[94]
Cu_3HHTP_2、Cu_3HITP_2和Ni_3HITP_2传感器阵列	溶剂热法	区分醇、胺、酮、醚、芳香化合物及脂肪化合物等多种挥发性有机物	[96]
Cu_3HHTP_2	固-液界面	NH_3、NO、H_2S体积分数均为8×10^{-5}时,响应值分别为0.7% ± 0.3%、1.8% ± 0.4%、0.5% ± 0.3%	[97]
Ni_3HHTP_2	固-液界面	NH_3体积分数为8×10^{-5}时,无响应;NO、H_2S体积分数为8×10^{-5}时,响应值分别为1.7% ± 1.0%、4.2% ± 1.0%	[97]
Ni_3HITP_2	固-液界面	NO和H_2S体积分数的理论检测限分别为1.6×10^{-7}和5.2×10^{-7}	[98]
Ni_3HHTP_2	固-液界面	NO和H_2S体积分数的理论检测限分别为1.4×10^{-6}和2.3×10^{-7}	[98]
NiPc-M、NiNPc-M(M为Ni、Cu)	溶剂热法	NH_3、H_2S和NO在0.01~1.00 V偏压下,体积分数的检测限分别为$(3.1\sim3.3)\times10^{-10}$、$(1.9\sim3.2)\times10^{-8}$和$(1.0\sim1.1)\times10^{-9}$	[99]
MPc-O_8-Cu(M为Co、Ni)	溶剂热法	CO在0.1 V偏压下,体积分数的检测限为5.3×10^{-7}	[100]
Cu_3HHTP_2	固-液合成	NO、H_2S体积分数为8×10^{-5}时,响应值分别为−87%、98%	[101]
Cu-HHTP	层层自组装	NH_3体积分数为1×10^{-4}时,响应值为129%,响应和恢复时间分别为1.36和9.11 min,体积分数的检测限为5×10^{-7}	[102]
三维Cu-HHTP膜	层层自组装	NH_3体积分数为1×10^{-4}时,响应值为161%,响应和恢复时间分别为35 s和15 min,体积分数的理论检测限8.7×10^{-11}	[103]
Cu-TCPP/Cu-HHTP异质结	层层自组装	苯体积分数为1×10^{-4}时,响应和恢复时间分别为1.53和10.72 min,体积分数的理论检测限1.2×10^{-7},选择性为250%	[105]
HITP掺杂的Cu-HHTP	层层自组装	苯体积分数为1×10^{-4}时,响应时间<1 min,恢复时间<10 min,选择性约为227%	[104]
Cu-Salphen-MOF	溶剂热法	NO_2体积分数为1×10^{-5}时,响应时间为2.25 min,体积分数的理论检测限2.8×10^{-7}	[109]
HIOTP-M(M为Ni、Cu)	溶剂热法	NO_2体积分数为1×10^{-5}时,响应和恢复时间分别为1.69和10.32 min,体积分数的理论检测限为2.1×10^{-7}	[111]
Cu-BHT	旋涂界面自组装	NH_3在0.01 V偏压下,选择性>30%,体积分数的理论检测限为2.1×10^{-7};体积分数为2×10^{-5}时,响应和恢复时间分别为58和102 s	[93]

6 总结与展望

本文主要综述了全共轭二维有机框架材料在有机电子器件包括OFETs、OPDs、OPVs、化学阻抗传感器及一些新兴电子器件中的最新研究进展。现有研究开发了一系列策略与合成方法优化材料结构与性能,但全共轭2D COFs的导电性与载流子迁移率依然偏低,尽管通过掺杂可以显著提高电导率[116],但其本征电荷传输性能还具有很大的提升空间。而全共轭2D MOFs的导电性虽然较高,但存在带隙偏小的缺点,有的甚至表现为半金属性质。因而设计与制备兼具优异电荷传输性质与合适能带结构的全共轭二维有机框架材料是未来的重要研究方向。

一方面,材料的性能与结构直接相关,通过结构设计来提高材料的性能是主要的研究策略。近些年,通过设计新的连接键与选择不同结构的配体来进一步增强面内电子离域性及层间相互作用,全共轭二维有机框架材料的电荷传输性质已经有了很大提升。未来需要继续结合理论模拟开发设计具有合适能带结构的材料,并进一步增加材料的平面共轭性与电子离域,从而实现带状传输特性。

另一方面,材料的性能除了与结构相关外,还与其性质如结晶性、均匀性、厚度、堆叠情况等因素密切相关。以OFETs为例,一般来说,构筑器件测试的电荷传输性能远低于通过其他微观测试手段

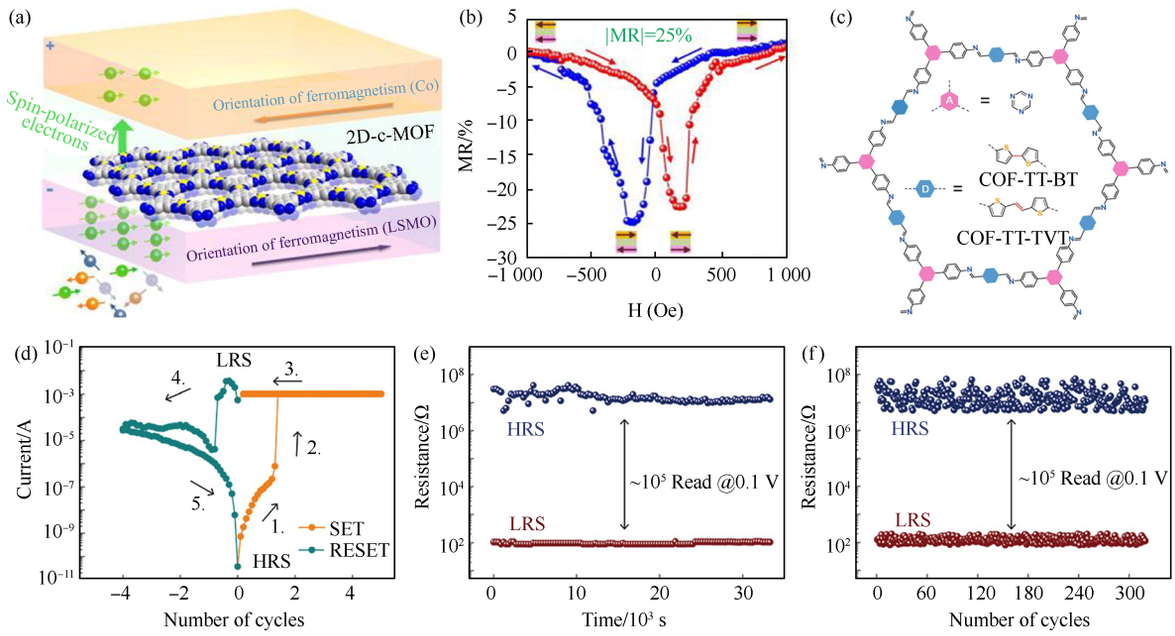


图8　全共轭二维有机框架材料的有机自旋阀(OSVs)与忆阻器性能测试

(a) 全共轭2D MOFs基垂直OSVs器件[112];(b) LSMO/$Cu_3(HHTP)_2$(100 nm)/Co OSVs在10 K下的磁阻环[112];(c) D-A结构COF-BT-TT与COF-TT-TVT的结构[114];(d) COF-TT-BT忆阻器的*I-V*曲线[114];(e) COF-TT-BT忆阻器在开和关态之间的可逆切换下的保持时间[114];(f) COF-TT-BT器件在0.1 V恒定电压下的耐久性[114]

如太赫兹光电导或微波电导得到的性能[26,33,117-118]，究其根本原因在于当前制备的全共轭二维有机框架材料仍然缺乏宏观尺度的长程有序性，存在大量的晶界与缺陷，甚至包含很多非晶结构。特别地，用于形成高共轭度的连接键通常反应的可逆性会较低，因而不可避免地会降低材料的有序性，这对于激子分离、电荷传输等过程都极为不利。此外，目前的全共轭二维有机框架材料通常以固体粉末形式存在，很难直接集成到器件中。因而开发精确的合成策略如多种界面合成方法，是制备结晶度高、均匀、厚度可控的大面积高品质薄膜是提升器件性能的有效途径。

参 考 文 献

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

[2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.

[3] KIM J, LEE Y, KANG M, et al. 2D materials for skin-mountable electronic devices[J]. Advanced Materials, 2021, 33(47): 2005858.

[4] SHIM J, PARK H Y, KANG D H, et al. Electronic and optoelectronic devices based on two-dimensional materials: from fabrication to application[J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(4): 1600364.

[5] WANG F, WANG Z X, JIANG C, et al. Progress on electronic and optoelectronic devices of 2D layered semiconducting materials[J]. Small, 2017, 13(35): 1604298.

[6] LIU S F, WANG J, SHAO J F, et al. Nanopatterning technologies of 2D materials for integrated electronic and optoelectronic devices[J]. Advanced Materials, 2022, 34(52): 2200734.

[7] FIORI G, BONACCORSO F, IANNACCONE G, et al. Electronics based on two-dimensional materials[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(10): 768-779.

[8] WANG G, HOU C, LONG H, et al. Electronic and optoelectronic nanodevices based on two-dimensional semiconductor materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019, 35(12): 1319-1340.

[9] KANG S, LEE D, KIM J, et al. 2D semiconducting materials for electronic and optoelectronic applications: potential and challenge[J]. 2D Materials, 2020, 7(2): 022003.

[10] AN J, ZHAO X, ZHANG Y, et al. Perspectives of 2D materials for optoelectronic integration[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(14): 2110119.

[11] YANG F X, CHENG S S, ZHANG X T, et al. 2D organic

materials for optoelectronic applications[J]. Advanced Materials,2018,30(2):1702415.
[12] WANG H Y, WANG Q J, LI Y. Two-dimensional organic materials and their electronic applications[J]. Chemistry Letters,2019,48(1):14-21.
[13] DONG R H, ZHANG T, FENG X L. Interface-assisted synthesis of 2D materials: trend and challenges[J]. Chemical Reviews,2018,118(13):6189-6235.
[14] WANG C Y, ZHANG Z C, ZHU Y T, et al. 2D covalent organic frameworks: from synthetic strategies to advanced optical-electrical-magnetic functionalities[J]. Advanced Materials,2022,34(17):2102290.
[15] ZHENG Y S, SUN F Z, HAN X, et al. Recent progress in 2D metal-organic frameworks for optical applications[J]. Advanced Optical Materials,2020,8(13):2000110.
[16] LI C Y, YU G. Controllable synthesis and performance modulation of 2D covalent-organic frameworks[J]. Small,2021,17(47):2100918.
[17] ZHU Y H, JIANG S Y, JING X C, et al. Electrically conductive 2D covalent organic frameworks[J]. Trends in Chemistry,2022,4(2):128-141.
[18] XIE Y, WU X Y, SHI Y X, et al. Recent progress in 2D metal-organic framework-related materials[J]. Small, 2024,20(1):2305548.
[19] LU C W, CLAYVILLE B, CHOI J Y, et al. 2D metal-organic frameworks as an emerging platform with tunable electronic structures[J]. Chem, 2023, 9(10): 2757-2770.
[20] JIANG S Y, ZHAO X. Soluble two-dimensional supramolecular organic frameworks (SOFs): an emerging class of 2D supramolecular polymers with internal long-range orders[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2019,37(1):1-10.
[21] TIAN J, WANG H, ZHANG D W, et al. Supramolecular organic frameworks (SOFs): homogeneous regular 2D and 3D pores in water[J]. National Science Review, 2017,4(3):426-436.
[22] ZHANG T, ZHANG G, CHEN L. 2D conjugated covalent organic frameworks: defined synthesis and tailor-made functions[J]. Accounts of Chemical Research,2022,55(6):795-808.
[23] LIU J, CHEN Y, FENG X, et al. Conductive 2D conjugated metal-organic framework thin films: synthesis and functions for (opto-)electronics[J]. Small Structures,2022,3(5):2100210.
[24] LIU S H, WANG Y C, CHANG C M, et al. Solution-processed organometallic quasi-two-dimensional nanosheets as a hole buffer layer for organic light-emitting devices[J]. Nanoscale, 2020, 12(13): 6983-6990.
[25] YANG L, WEI D C. Semiconducting covalent organic frameworks: a type of two-dimensional conducting polymers[J]. Chinese Chemical Letters, 2016, 27(8): 1395-1404.
[26] WAN S, GÁNDARA F, ASANO A, et al. Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility[J]. Chemistry of Materials,2011,23(18):4094-4097.
[27] DIERCKS C S, YAGHI O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework[J]. Science, 2017, 355(6328):eaal1585.
[28] LYU H, DIERCKS C S, ZHU C, et al. Porous crystalline olefin-linked covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(17): 6848-6852.
[29] HAN X, ZHOU Z H, WANG K Y, et al. Crystalline polyphenylene covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society,2024,146(1):89-94.
[30] JIN E H, ASADA M, XU Q, et al. Two-dimensional sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks[J]. Science,2017,357(6352):673-676.
[31] HMADEH M, LU Z, LIU Z, et al. New porous crystals of extended metal-catecholates[J]. Chemistry of Materials,2012,24(18):3511-3513.
[32] DOU J, ARGUILLA M Q, LUO Y, et al. Atomically precise single-crystal structures of electrically conducting 2D metal-organic frameworks[J]. Nature Materials,2021,20(2):222-228.
[33] DONG R H, HAN P, ARORA H, et al. High-mobility band-like charge transport in a semiconducting two-dimensional metal-organic framework[J]. Nature Materials,2018,17:1027-1032.
[34] PARK J, HINCKLEY A C, HUANG Z, et al. Synthetic routes for a 2D semiconductive copper hexahydroxybenzene metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(44):14533-14537.
[35] FENG D W, LEI T, LUKATSKAYA M R, et al. Robust and conductive two-dimensional metal-organic frameworks with exceptionally high volumetric and areal capacitance[J]. Nature Energy,2018,3(1):30-36.
[36] XU Y S, REN G S, ZHANG D Q, et al. Fully conjugated covalent organic frameworks: synthesis, structures and applications[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41(23):3447-3472.
[37] LI X L. sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks: synthesis, properties, and applications[J].

Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(7): 2931-2949.
[38] WANG M C, DONG R H, FENG X L. Two-dimensional conjugated metal-organic frameworks (2D c-MOFs): chemistry and function for MOFtronics[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(4): 2764-2793.
[39] ZHONG H X, WANG M C, CHEN G B, et al. Two-dimensional conjugated metal-organic frameworks for electrocatalysis: opportunities and challenges[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 1759-1780.
[40] BIAN G, YIN J, ZHU J. Recent advances on conductive 2D covalent organic frameworks[J]. Small, 2021, 17(22): 2006043.
[41] WANG Y J, GONG Q, MIAO Q. Structured and functionalized organic semiconductors for chemical and biological sensors based on organic field effect transistors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(12): 3505-3520.
[42] NGUYEN S, MOON S J, SAGAZAN O D, et al. Investigation of an agar biosubstrate for the fabrication of a flexible organic N-type transistor[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3(8): 3567-3574.
[43] SURYA S G, RAVAL H N, AHMAD R, et al. Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: a review[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 111: 27-36.
[44] SUN B, ZHU C H, LIU Y, et al. Oriented covalent organic framework film on graphene for robust ambipolar vertical organic field-effect transistor[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(10): 4367-4374.
[45] LIU J J, ZAN W, LI K, et al. Solution synthesis of semiconducting two-dimensional polymer via trimerization of carbonitrile[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(34): 11666-11669.
[46] FELDBLYUM J I, MCCREERY C H, ANDREWS S C, et al. Few-layer, large-area, 2D covalent organic framework semiconductor thin films[J]. Chemical Communications, 2015, 51(73): 13894-13897.
[47] SAHABUDEEN H, QI H, GLATZ B A, et al. Wafer-sized multifunctional polyimine-based two-dimensional conjugated polymers with high mechanical stiffness[J]. Nature Communications, 2016, 7: 13461.
[48] SUN B, LI J, DONG W, et al. Selective growth of covalent organic framework ultrathin films on hexagonal boron nitride[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(27): 14706-14711.
[49] LIU M H, LIU Y X, DONG J C, et al. Two-dimensional covalent organic framework films prepared on various substrates through vapor induced conversion[J]. Nature Communications, 2022, 13: 1411.
[50] WANG M, BALLABIO M, WANG M, et al. Unveiling electronic properties in metal-phthalocyanine-based pyrazine-linked conjugated two-dimensional covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(42): 16810-16816.
[51] MENG Z, STOLZ R M, MIRICA K A. Two-dimensional chemiresistive covalent organic framework with high intrinsic conductivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(30): 11929-11937.
[52] MAHMOOD J, LEE E K, NOH H J, et al. Fused aromatic network with exceptionally high carrier mobility[J]. Advanced Materials, 2021, 33(9): 2004707.
[53] ZHOU D, TAN X Y, WU H M, et al. Synthesis of C—C bonded two-dimensional conjugated covalent organic framework films via Suzuki polymerization on liquid/liquid interface[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(5): 1376-1381.
[54] XIE L S, SKORUPSKII G, DINCĂ M. Electrically conductive metal-organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(16): 8536-8580.
[55] WANG B F, LUO Y Y, LIU B, et al. Field-effect transistor based on an in situ grown metal-organic framework film as a liquid-gated sensing device[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(39): 35935-35940.
[56] SONG J J, LIU H, ZHAO Z Y, et al. 2D metal-organic frameworks for ultraflexible electrochemical transistors with high transconductance and fast response speeds[J]. Science Advances, 2023, 9(2): eadd9627.
[57] WU G, HUANG J H, ZANG Y, et al. Porous field-effect transistors based on a semiconductive metal-organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(4): 1360-1363.
[58] HUANG X, SHENG P, TU Z, et al. A two-dimensional π-d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7408.
[59] THOMAS S, LI H, ZHONG C, et al. Electronic structure of two-dimensional π-conjugated covalent organic frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2019, 31(9): 3051-3065.
[60] SHEHZAD K, XU Y. Graphene light-field camera[J]. Nature Photonics, 2020, 14(3): 134-136.
[61] AGOSTINELLI T, QUILES M C, BLAKESLEY J C, et al. A polymer/fullerene based photodetector with extremely low dark current for X-ray medical imaging applications[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(20):

203305.

[62] FOTMISANO V, ATREYA S, ENCRENAZ T, et al. Detection of methane in the atmosphere of mars [J]. Science, 2004, 306(5702): 1758-1761.

[63] PIRES N M M, DONG T. Microfluidic biosensor array with integrated poly (2, 7-carbazole)/fullerene-based photodiodes for rapid multiplexed detection of pathogens [J]. Sensors, 2013, 13(12): 15898-15911.

[64] FENG X, CHEN L, HONSHO Y, et al. An ambipolar conducting covalent organic framework with self-sorted and periodic electron donor-acceptor ordering [J]. Advanced Materials, 2012, 24(22): 3026-3031.

[65] JIN S B, DING X S, FENG X, et al. Charge dynamics in a donor-acceptor covalent organic framework with periodically ordered bicontinuous heterojunctions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(7): 2017-2021.

[66] JIN S, FURUKAWA K, ADDICOAT M, et al. Large pore donor-acceptor covalent organic frameworks [J]. Chemical Science, 2013, 4(12): 4505-4511.

[67] CHEN L, FURUKAWA K, GAO J, et al. Photoelectric covalent organic frameworks: converting open lattices into ordered donor-acceptor heterojunctions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (28): 9806-9809.

[68] JIN S, SUPUR M, ADDICOAT M, et al. Creation of superheterojunction polymers via direct polycondensation: segregated and bicontinuous donor-acceptor π-columnar arrays in covalent organic frameworks for long-lived charge separation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (24): 7817-7827.

[69] BESSINGER D, ASCHERL L, AURAS F, et al. Spectrally switchable photodetection with near-infrared-absorbing covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(34): 12035-12042.

[70] XU X Y, WANG S Z, YUE Y, et al. Semiconductive porphyrin-based covalent organic frameworks for sensitive near-infrared detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(33): 37427-37434.

[71] XIONG Y F, LIAO Q B, HUANG Z P, et al. Ultrahigh responsivity photodetectors of 2D covalent organic frameworks integrated on graphene [J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): 1907242.

[72] CAO L L, GUO B D, YU Y X, et al. Two-dimensional covalent organic framework-graphene photodetectors: insight into the relationship between the microscopic interfacial structure and performance [J]. ACS Omega, 2019, 4(20): 18780-18786.

[73] ARORA H, DONG R, VENANZI T, et al. Demonstration of a broadband photodetector based on a two-dimensional metal-organic framework [J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): 1907063.

[74] KANG C, AHSAN I M, ZHANG S, et al. $Cu_3(HHTP)_2$ c-MOF/ZnO ultrafast ultraviolet photodetector for wearable optoelectronics [J]. Chemistry (A European Journal), 2022, 28(64): e202201705.

[75] MENG D, ZHENG R, ZHAO Y P, et al. Near-infrared materials: the turning point of organic photovoltaics [J]. Advanced Materials, 2022, 34(10): 2107330.

[76] TIAN H Y, ZHAO M X, MA X L, et al. Critical progress of polymer solar cells with a power conversion efficiency over 18% [J]. Energies, 2023, 16(11): 4494.

[77] WANG X L, SUN Q Q, GAO J H, et al. Recent progress of organic photovoltaics with efficiency over 17% [J]. Energies, 2021, 14(14): 4200.

[78] CALIK M, AURAS F, SALONEN L M, et al. Extraction of photogenerated electrons and holes from a covalent organic framework integrated heterojunction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136 (51): 17802-17807.

[79] YAO L L, ZHANG Y X, WANG H X, et al. An energy and charge transfer synergetic donor-acceptor heterostructure 2D-COF in photovoltaics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(17): 8518-8526.

[80] TAO F, ZHOU W W, LI Z Y, et al. Regulating donor-acceptor interactions within 2-methylpyridine-mediated vinylene-linked covalent-organic frameworks for enhanced photocatalysis [J]. ACS Materials Letters, 2024, 6(4): 1120-1129.

[81] DOGRU M, HANDLOSER M, AURAS F, et al. A photoconductive thienothiophene-based covalent organic framework showing charge transfer towards included fullerene [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(10): 2920-2924.

[82] GUO J, XU Y H, JIN S B, et al. Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds [J]. Nature Communications, 2013, 4: 2736.

[83] HAO W J, CHEN D, LI Y S, et al. Facile synthesis of porphyrin based covalent organic frameworks via an A_2B_2 monomer for highly efficient heterogeneous catalysis [J]. Chemistry of Materials, 2019, 31 (19): 8100-8105.

[84] LI Y S, CHEN Q, XU T T, et al. De novo design and facile synthesis of 2D covalent organic frameworks: a

two-in-one strategy [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(35): 13822-13828.
[85] JIN Z W, YAN J, HUANG X, et al. Solution-processed transparent coordination polymer electrode for photovoltaic solar cells [J]. Nano Energy, 2017, 40: 376-381.
[86] CHIU S W, TANG K T. Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: a review [J]. Sensors, 2013, 13(10): 14214-14247.
[87] LIU M, CHEN Y J, HUANG X, et al. Porphyrin-based COF 2D materials: variable modification of sensing performances by post-metallization [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(12): e202115308.
[88] LI X, JIANG Y D, XIE G Z, et al. Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection [J]. Sensors and Actuators B(Chemical), 2013, 176: 1191-1196.
[89] NIU F, SHAO Z W, ZHU J L, et al. Structural evolution of imine-linked covalent organic frameworks and their NH_3 sensing performance [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(27): 8562-8569.
[90] FENG B X, CHEN X Y, YAN P, et al. Isomeric dual-pore two-dimensional covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(49): 26871-26882.
[91] KO M, MENDECKI L, MIRICA K A. Conductive two-dimensional metal-organic frameworks as multifunctional materials [J]. Chemical Communications, 2018, 54(57): 7873-7891.
[92] YAO M S, LI W H, XU G. Metal-organic frameworks and their derivatives for electrically-transduced gas sensors [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 426: 213479.
[93] CHEN X, LU Y, DONG J J, et al. Ultrafast in situ synthesis of large-area conductive metal-organic frameworks on substrates for flexible chemiresistive sensing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(51): 57235-57244.
[94] CAMPBELL M G, SHEBERLA D, LIU S F, et al. Cu_3(hexaiminotriphenylene)$_2$: an electrically conductive 2D metal-organic framework for chemiresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(14): 4349-4352.
[95] RUBIO-GIMÉNEZ V, ALMORA-BARRIOS N, ESCORCIA-ARIZA G, et al. Origin of the chemiresistive response of ultrathin films of conductive metal-organic frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(46): 15086-15090.
[96] CAMPBELL M G, LIU S F, SWAGER T M, et al. Chemiresistive sensor arrays from conductive 2D metal-organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(43): 13780-13783.
[97] SMITH M K, JENSEN K E, PIVAK P A, et al. Direct self-assembly of conductive nanorods of metal-organic frameworks into chemiresistive devices on shrinkable polymer films [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(15): 5264-5268.
[98] SMITH M K, MIRICA K A. Self-organized frameworks on textiles (SOFT): conductive fabrics for simultaneous sensing, capture, and filtration of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(46): 16759-16767.
[99] MENG Z, AYKANAT A, MIRICA K A. Welding metallophthalocyanines into bimetallic molecular meshes for ultrasensitive, low-power chemiresistive detection of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(5): 2046-2053.
[100] AYKANAT A, MENG Z, STOLZ R M, et al. Bimetallic two-dimensional metal-organic frameworks for chemiresistive detection of carbon monoxide [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(6): e202113665.
[101] EAGLETON A M, KO M, STOLZ R M, et al. Fabrication of multifunctional electronic textiles using oxidative restructuring of copper into a Cu-based metal-organic framework [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(51): 23297-23312.
[102] YAO M S, LYU X J, FU Z H, et al. Layer-by-layer assembled conductive metal-organic framework nanofilms for room-temperature chemiresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(52): 16510-16514.
[103] LIN Y, LI W H, WEN Y Y, et al. Layer-by-layer growth of preferred-oriented MOF thin film on nanowire array for high-performance chemiresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(49): 25758-25761.
[104] WU A Q, WANG W Q, ZHAN H B, et al. Layer-by-layer assembled dual-ligand conductive MOF nano-films with modulated chemiresistive sensitivity and selectivity [J]. Nano Research, 2021, 14(2): 438-443.
[105] YAO M S, XIU J W, HUANG Q Q, et al. Van der waals heterostructured MOF-on-MOF thin films: cascading functionality to realize advanced chemiresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(42): 14915-14919.
[106] CAO L A, YAO M S, JIANG H J, et al. A highly

oriented conductive MOF thin film-based Schottky diode for self-powered light and gas detection[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 9085-9090.

[107]LIU J J, ZHOU Y, XIE Z, et al. Conjugated copper-catecholate framework electrodes for efficient energy storage[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 1081-1086.

[108]XING G L, LIU J J, ZHOU Y, et al. Conjugated nonplanar copper-catecholate conductive metal-organic frameworks via contorted hexabenzocoronene ligands for electrical conduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(16): 8979-8987.

[109]WANG M H, HUANG M, LUO D, et al. Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene[J]. Nature, 2021, 596(7873): 519-524.

[110]LIU J J, YANG D, ZHOU Y, et al. Tricycloquinazoline based 2D conductive metal-organic frameworks as promising electrocatalysts for CO_2 reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(26): 14473-14479.

[111]CHEN P, SU X, WANG C Z, et al. Two-dimensional conjugated metal-organic frameworks with large pore apertures and high surface areas for NO_2 selective chemiresistive sensing[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(40): e202306224.

[112]SONG X Y, WANG X Y, LI Y S, et al. 2D semiconducting metal-organic framework thin films for organic spin valves[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(3): 1118-1123.

[113]LIU X T, LI H, ZHANG W F, et al. Magnetoresistance in organic spin valves based on acid-exfoliated 2D covalent organic frameworks thin films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(44): e202308921.

[114]LI C Y, LI D, ZHANG W F, et al. Towards high-performance resistive switching behavior through embedding a D-A system into 2D imine-linked covalent organic frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(52): 27135-27143.

[115]LIU Y X, WEI Y N, LIU M H, et al. Two-dimensional metal organic framework film for realizing optoelectronic synaptic plasticity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(32): 17440-17445.

[116]WANG M C, WANG M, LIN H H, et al. High-mobility semiconducting two-dimensional conjugated covalent organic frameworks with p-type doping[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(52): 21622-21627.

[117]SPORRER L, ZHOU G, WANG M, et al. Near IR bandgap semiconducting 2D conjugated metal-organic framework with rhombic lattice and high mobility[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(25): e202300186.

[118]FU S, JIN E, HANAYAMA H, et al. Outstanding charge mobility by band transport in two-dimensional semiconducting covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(16): 7489-7496.

(责任编辑:王 媛)