高性能复合薄膜用于可穿戴电子器件的制备及 其性能研究

陈清林,王敏敏*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年5月15日; 录用日期: 2024年8月19日; 发布日期: 2024年8月29日

摘要

二维过渡金属硫化物(TMDs)因其特有的电子结构、多样的化学组成和良好的材料特性,而具有独特的物理和化学性质,在催化、电子、生物传感、能量转换与存储等领域中被广泛研究和应用。所以基于二维材料制备复合薄膜用于可穿戴电子器件的研究进展,我们制备了基于ZIF-8@MoS₂纳米颗粒的复合薄膜,并将其应用于可穿戴电子器件。MoS₂层状材料良好的机械柔韧性使得其相比于传统的光电子材料在柔性器件领域有着更大的应用空间。ZIF-8@MoS₂/PDMS复合膜被用作高效的TENG电材料,可以有效地增加TENG的输出性能。实验发现掺入ZIF-8@MoS₂颗粒后,这种TENG的最大峰值短路电流(Isc)和开路电压(Voc)都会随着增加,分别可以达到6.2 μA和194 V。当使用0 Ω至10³ MΩ的电阻器用作外部负载以测评基于ZIF-8@MoS₂/PDMS复合膜制备的TENG的电输出性能时,发现随着电阻的增加,输出电压也随着增加,并且输出峰值也远远高于纯PDMS制备的TENG。此外,在1 Hz至10 Hz的频率下,短路电流和开路电压都会随着频率的增加而增加,在10 Hz时达到峰值,分别约为6.2 μA和194 V。实验结果也表明了这种电子器件具有较好的稳定性和输出性能,为未来柔性可穿戴器件的发展提供了一定的参考价值。

关键词

摩擦纳米发电机,二硫化钼,复合薄膜

Preparation of High-Performance Composite Films for Wearable Electronic Devices and Their Properties

Qinglin Chen, Minmin Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: May 15th, 2024; accepted: Aug. 19th, 2024; published: Aug. 29th, 2024 *通讯作者。

Abstract

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDs) have unique physical and chemical properties due to their unique electronic structure, diverse chemical composition and good material properties, and have been widely studied and applied in the fields of catalysis, electronics, biosensing, energy conversion and storage. Therefore, based on the research progress of preparing composite films for wearable electronic devices based on two-dimensional materials, we have prepared composite films based on ZIF-8@MoS₂ nanoparticles and applied them to wearable electronic devices, Compared with traditional optoelectronic materials, MoS2 layered materials have a larger application space in the field of flexible devices due to their good mechanical flexibility. ZIF-8@MoS₂/PDMS composite film is used as a high-efficiency TENG electrical material, which can effectively increase the output performance of TENG. Experiments show that the maximum peak short-circuit current (I_{sc}) and open-circuit voltage (V_{oc}) of this TENG can reach 6.2µA and 194V, respectively, when ZIF-8@MoS₂ particles are incorporated. When a resistor from 0 Ω to 10³ M Ω was used as an external load to evaluate the electrical output performance of TENG prepared based on ZIF-8@MoS₂/PDMS composite film, it was found that the output voltage also increased with the increase of resistance, and the output peak value was much higher than that of TENG prepared by pure PDMS. In addition, both the short-circuit current and open-circuit voltage increase with frequency from 1 Hz to 10 Hz, peaking at 10 Hz and about 6.2 μ A and 194 V, respectively. The experimental results also show that this electronic device has good stability and output performance, which provides a certain reference value for the development of flexible wearable devices in the future.

Keywords

Triboelectric Nanogenerators, Molybdenum Disulfide, Composite Film

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

CC O Open Access

1. 引言

随着智能终端的普及和医疗水平的提高,开发具有高灵敏度和优异机械性能的柔性可穿戴电子器件 (FWEDs)在人体运动和健康监测方面发挥着至关重要的作用[1]。到目前为止,虽然已有大量的工作研究 了用于可穿戴电子器件、以摩擦电纳米发电机为机理的间断自供电电源的制备,但是成熟的可穿戴电子 器件以及摩擦电纳米发电机仍需要大量的研究实验使其趋于成熟。2012 年,王中林教授团队首次提出该 技术[2],基于摩擦起电效应和静电感应效应的耦合作用将微弱的机械能收集起来。随着摩擦电纳米发电 机的技术不断发展,这种技术已经大量出现在人们的生活中,时至今日,摩擦电纳米发电机已经可以与 能源、传感、健康、医疗等相结合。传统的摩擦电纳米发电主要由刚性金属电极和薄膜摩擦电层组成, 无法满足人机接口的多样化需求和提高发电量的突破[3],而且绝大多数现有的可拉伸摩擦纳米发电机都 有一个固有的局限性,即它们无法在拉伸变形下获得稳定的接触摩擦电响应[4]。下一代用于物联网系统

TENG 主要是由摩擦起电产生电荷,再通过静电感应产生电势差使得电荷发生转移,从而产生电流。通过周期性运动产生的电信号,将机械能转化为电能。因此,摩擦过程中材料对电子的束缚能力和材料

之间的相对极性十分重要[6]。摩擦纳米发电机作为一种能量收集装置,被认为是一种通过形成自供能系统为物联网(Internet of Things, IoTs)的分布式电子器件供电的有前途的技术[7]。任何两种电荷亲和力不同的材料之间都可以发生摩擦电化。这种现象代表了摩擦电纳米发电机的基本物理原理[8]。

摩擦纳米发电机是收集机械能的最简单有效的方法之一[9],由于其简单的结构和灵活的工作模式, 在自供电传感领域具有理想的应用[10]。Zhao等人[11]研究实验发现摩擦电层表面电荷密度低是极大限制 TENG输出性能的关键问题之一,于是他们提出了可以使用 BiFeO3@聚二甲基硅氧烷(BFO@PDMS)复合 膜作为摩擦电层以提高其性能的方法。结果表明,掺杂少量 BFO 颗粒可以显著提高 PDMS 薄膜的介电常 数和表面积,从而使摩擦电层的表面电荷密度达到最大。在优化的掺杂浓度下,BFO@PDMS 复合薄膜 的介电常数比纯 PDMS 薄膜提高 14.2%。基于 BFO@PDMS 的 TENG 的最大输出电压和电流分别为 180V 和 30 μA,和纯 PDMS 薄膜相比分别提高了 200%和 500%,表明其在微电子器件中具有潜在应用。

虽然近几年 TENG 发展迅速,但是该研究领域的未来发展仍存在一些问题需要解决。(1) 提高 TENG 的输出能量:从内部看,现在很多研究通过改性材料或创建表面微纳米结构来增强接触亲密度,从而提高表面电荷密度。从外部可以优化工作环境,引入电源管理电路,例如,电荷泵送和自充电励磁是提高TENG 输出功率的 2 种新开发的有效机制。(2) 提高材料和设备的耐久性:长期稳定性是 TENG 实际应用的关键问题,使用过程中,材料的磨损会导致性能的下降,可以通过设计接触式与非接触式的切换,或者通过新材料引入来提升输出性能和耐用性。(3) 降低 TENG 材料对环境的影响:TENG 的材料大多是不可降解的合成聚合物,可能会造成环境污染,可生物降解和可再生材料却往往具有不足的摩擦电和机械性能,天然材料的探索还需进一步的研究来完善。(4) TENG 的有效储能:传统的储能设备通常使用直流输入充电。鉴于 TENG 的脉冲输出特性,研究锂电池中脉冲驱动力作用下离子在隔离膜上的传输和扩散非常重要,这将进一步扩大 TENG 的应用范围。

二硫化钼(MoS₂)是一种 2D 材料, 是当今广泛讨论的化合物之一, 因为它的特殊特性使其可用于各种应用。块体材料的二硫化钼和石墨类似, 是具有金属光泽的黑色固体粉末, 其具有良好的化学稳定性和热稳定性。随着材料原子层数的减少, MoS₂逐渐从间接带隙过渡到直接带隙, 单层原子层的 MoS₂具有约 1.9 eV 的直接带隙。单层二硫化钼, 作为一种直接带隙的二维晶体, 是比石墨烯更有发展前暴的一种材料, 是制造新型电子器件和光电器件的理想材料。与导电石墨烯和绝缘六方氮化硼不同, 原子层厚度的 MoS₂是一种直接带隙的半导体材料, 为以更直接的方式制备低功耗的高性能器件提供了可能性。由于二硫化钼的带隙的这种可控性, 其广泛应用于光电器件领域.因为它的特殊特性使其可用于各种应用。

金属有机框架(MOFs)是通过金属离子节点与有机配体通过配位键而自组装而成 的化合物。自 Yaghi 小组在 1990 年代首次定义这材料以来,它已成为化学和材料界的热门话题[12]。而金属节点和有机配体 搭配纷繁多样,已构建出超过 20,000 个 MOFs,均可呈现出高的比表面积和孔隙率,可调的孔径结构等 特点[13]。因此 MOF 广泛应用于气 体存储和分离、传感器、催化、质子传导、药物输送等。ZIF-8 便是 MOFs 中的一种,它是一种类沸石多孔材料,具有由锌离子和咪唑连接体组成的周期性网络结构。它因 其大的比表面积、高孔隙率和分散的活性中心而被研究,并已成功应用。基于 ZIF-8 和 MoS2展示出各自 的种种优势,为了提高由此制备的 TENG 的工作效率,本论文采用了 ZIF-8 在 MoS2 上原位生长形成的 ZIF-8@ MoS2 纳米颗粒制备出 TENG,然后以多种测试方法对其进行形 貌分析,最后利用铜箔代替皮肤进行电测量,并对它的开路电压和短路电流等进行电化学性能测试。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

钼酸铵(分析纯,上海麦克林生物化学有限公司),硫脲(分析纯,西陇科学股份有限公司),无水乙醇

(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司),硝酸锌(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),2-甲基咪唑(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司),聚乙烯吡咯烷酮(分析纯,上海源叶生物科技有限公司),PDMS 预聚物和固 化剂(分析纯,道康宁)

2.2. ZIF-8@MoS2的合成

本文主要采用一步水热法得到 ZIF-8@MoS₂,具体如下所示,将 1.356 g 四水合钼酸铵和 2.66 g 硫脲 完全溶解在 35 mL DI 中,并超声至均匀分散。随后转移至聚四氟乙烯水热反应釜中,200℃下反应 10 h。 冷却至室温后将产物转移至烧杯中,超声 30min,最终产物离心并用 DI 洗涤 3 次。使用超声细胞破碎机 在冰浴中超声 MoS₂纳米晶体 30 min,随后将处理过的 MoS₂纳米晶体(1 mL, 1 mg/mL)添加到 20 mL DI 中。将 0.4 mg PVP 添加到溶液中并超声 15 min,随后将 0.08 g Zn (NO₃)₂·6H₂O (5 mL 去离子水)添加到上 述溶液中。搅拌 20 min 后,将 0.22 g 2-甲基咪唑溶解在 5 mL DI 中,并在恒定搅拌下滴入到反应液中。 反应 10 h 后,将最终产物离心并用 DI 洗涤。60℃烘箱下干燥过夜即可得到 ZIF-8@MoS₂。

2.3. ZIF-8@MoS₂/PDMS 的合成

首先,称取 1 g PDMS 预聚物,固化剂与预聚物的质量比为 1:10,将两者混合均匀后加入 1 m‰ ZIF-8@MoS₂纳米颗粒,混合搅拌后用 300 µm 刮刀涂膜。随后放入真空烘箱中抽真空 15 min,最后在 90℃ 烘箱中干燥 2 h 成膜。

2.4. TENG 的合成

将制备的 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜切割成大小为 3×3 cm²,随后贴在 Cu 箔基底上作为负极材料, 正极材料为 Cu 箔。

2.5. 结构与形貌表征

用 X 射线粉末衍射(PXRD, BRUKER AXS D8 Advance, Cu Kα)在 2θ 范围内(10°~80°)进行扫描,扫描速度为 5 deg./min,对所制备的 ZIF-8 纳米晶体和 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒的物相进行表征。在场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS Gemini SEM 300)上观察 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒的详细形貌。

2.6. 电化学测量

使用激振器(HEAS-20)模拟压力和频率。在测试期间,皮肤被铜箔代替以进行典型的电测量。使用数字荧光示波器(MDO3014)和低噪声电流前置放大器(SRS 斯坦福 SR570)来收集 TENG 的电压和电流信号。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

根据之前的报道实验制得 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒。ZIF-8@MoS₂纳米颗粒和 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜的详细合成过程在实验部分示出。图 1(a)示出了 ZIF-8, MoS₂和 ZIF-8@MoS₂/PDMS 的 X 射线衍射(XRD)图案。其中,在 ZIF-8@MoS₂ 的 XRD 图中可以看到,出现的 32.7°处的强衍射峰属于 ZIF-8, 58.3°的强衍射峰属于 MoS₂,这表明成功掺入了 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒。通过扫描电镜(SEM)图谱所测量获得的形貌信息,如图 1(b)所示可知所制得的 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒为片状结构,其结构上有明显附着,表明 MoS₂ 已经成功附着。这些结果表明已经成功制备了 ZIF-8@MoS₂纳米颗粒和 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜。





Figure 1. (a) XRD pattern of ZIF-8、MoS₂、ZIF-8@MoS₂; (b) SEM image of ZIF-8@MoS₂ 图 1. (a) ZIF-8、MoS₂、ZIF-8@MoS₂的 XRD 图; (b) ZIF-8@MoS₂的 SEM 图

3.2. 基于 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜制得的 TENG 的性能测试

TENG 主要是由摩擦起电产生电荷,再通过静电感应产生电势差使得电荷发生转移,从而产生电流。通过周期性运动产生的电信号,将机械能转化为电能。因此,摩擦过程中材料对电子的束缚能力和材料之间的相对极性十分重要。TENG 有四种工作模式,分别为垂直接触 - 分离模式、水平滑动模式、单电极模式和独立层模式。垂直接触 - 分离模式由 2 种摩擦材料组成,其电能的产生依赖于 2 个电极之间的有效接触和分离,但作为首次报道的 TENG,在收集振动或冲击产生的动能方面具有压倒性的优势。特别是在该模式下设计的弧形结构,相比于复合结构和弹簧支持的分离结构等,其能量转换效率最高。水平滑动模式利于收集滑动、滚动和平动形式的机械能,在设计结构上有封装管式结构、栅状电极结构、旋转柱形 结构和旋转圆盘结构等。其中,基于液态基础的具有高达约 70.6%的瞬时能量转换效率;同时相对滑动更有利于摩擦电荷的产生和转移。单电极模式只有一个电极附在摩擦层上,另一个可以放任何地方作为参考电势,没有电极限制,在速度传感器、生物探测传感器、人体运动传感器等自驱动传感方面研究较为广泛。独立层模式与单电极式相似,由 1 层介电薄膜与 2 个互不相连的对称平行电极组成,因长时间周期性运动产生材料损耗,通常在两者之间添加一层介电薄膜或者保持一定间距,从而提升耐用度。独立层式主要用于机械能的收集。

从实验中我们发现,ZIF-8@MoS₂纳米颗粒的掺入可以一定程度上增强 TENG 的电输出性能。如图 2(a)和图 2(b)所示制得的 TENG 最大峰值开路输出电压(V_{oc})和短路输出电流(I_{sc})分别可以达到近 194 V 和 6.2 μA。

电阻器用作 0 Ω 至 10³ MΩ 的外部负载以测评基于 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜制备的 TENG 的电输出性能。如图 2(c)所示,随着电阻的增加,输出电压(V_{oc})也随之增加,在电阻为 10³ MΩ 时,输出电压(V_{oc})可以达到 180 V,其输出功率峰值也远远高于纯 PDMS 制备的 TENG,这是由于掺入 ZIF-8@MoS₂ 颗粒后,由于 MoS₂ 具有优异的电子传导性能以及其作为一种良好的电子受体,能够使 TENG 激发产生的电子更加快速的分离,从而有效的抑制光生电子 - 空穴对的复合,从而提高了导电性能和输出功率。同时,由于 MoS₂ 具有较窄的带隙宽度,能够拓宽 TENG 的响应范围,能够更加有效地利用电能,进一步提高了基于 ZIF-8@MoS₂ 纳米颗粒制备的 TENG 的性能。此外电荷储存容量和 摩擦材料的极性差异也因为 MoS₂ 颗粒的掺入得以增加和扩大了,这也是 TENG 的导电性能提高的原因之一。



Figure 2. ZIF-8@MoS₂/PDMS composite film prepared with TENG maximum (a) open-circuit voltage (V_∞); (b) open-circuit current (I_{sc}); (c) voltage and current under different external loads
图 2. (a) ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜制备的 TENG 最大(a) 开路电压(V_{oc}); (b) 短路电流(I_{sc}); (c) 不同外部负载下电压、电流

3.3. 不同频率对 TENG 输出性能的影响

图 3(a)显示了在 1 Hz 至 10 Hz 不同频率下的短路电流。短路电流随着频率的增加而增加,在 10 Hz 时,产生的短路电流约为 6.2 μA。开路电压也随着频率的增加而增加,在 10 Hz 时,产生的开路电压约 为 194 V,如图 3(b)所示。基于 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜所制得的 TENG 的短路电流和开路电压都随 着工作频率的增加而增加,这一现象可能是因为 MoS₂ 的二维层状半导体的特性,可以很好的避免短沟道 效应,同时较大的直接带隙、具有较高的载流子迁移率,进而在攻丝频率增加时使得电荷传输也得以加 快。此外,由于 ZIF-8 以及 MoS₂之间形成异质结,减少催化剂光生电子和空穴的复合,并提高光生电子 和空穴的分离效率,同时拓宽了 TENG 的响应范围,提高对电能的利用效率,并且还能够有效提高 TENG 结构内的比表面积以及孔容,从而使 TENG 能够具有更加优秀的导电性能,能为反应提供活性位点,使反应进程更加迅速,工作效率也得以提高。



Figure 3. (a) Open-circuit voltage (V_{oc}) and (b) short-circuit current (I_{sc}) of TENG at different frequencies 图 3. TENG 在不同频率下的(a) 开路电压(V_{oc}); (b) 短路电流(I_{sc})

4. 结论

综上所述,二维 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复合膜被用作高效的 TENG 电材料,可以有效地增加 TENG 的 输出性能。在掺入 ZIF-8@MoS₂后,制得的 TENG 最大峰值开路输出电压(V_{oc})和短路输出电流(I_{sc})分别可 以达到近 194 V 和 6.2 μA。随着电阻的增加,输出电压也随之增加,在电阻为 10³ MΩ 时,输出电压可以 达到 180 V,其输出功率峰值也远远高于纯 PDMS 制备的 TENG,这表明了基于 ZIF-8@MoS₂/PDMS 复 合膜制作 TENG 的可行性。此外,在 1 Hz 至 10 Hz 不同频率下的短路电流下,短路电流随着频率的增加 而增加,在 10 Hz 时,产生的短路电流约为 6.2 μA。开路电压也随着频率的增加而增加,在 10 Hz 时,产生的开路电压约为 194 V。在人们近几年的努力之下,基于二维材料制备复合薄膜用于可穿戴电子器 件的进步很大,由于 MoS₂ 良好的化学稳定性和热稳定性以及二维层状半导体的特性,以及 ZIF-8 作为 MOFs 中具有高的比表面积和孔隙率,可调的孔径结构等特点的一种,使得它们制成的 TENG 载流子迁 移率提高,进而在攻丝频率增加时使得电荷传输也得以加快。在 TENG 的使用中 ZIF-8 以及 MoS₂之间形 成异质结,减少催化剂光生电子和空穴的复合,并提高光生电子和空穴的分离效率,使其输出功率大大 提升。这项研究为基于高性能柔性 TENG 的更多自供电可穿戴设备应用提供了机会。

参考文献

- Liu, X., Huang, P., Wang, J., Wang, X., He, Y., Song, P., et al. (2021) Rational Design of Polycationic Hydrogel with Excellent Combination Functions for Flexible Wearable Electronic Devices. *Macromolecular Materials and Engi*neering, 307, Article ID: 2100593. <u>https://doi.org/10.1002/mame.202100593</u>
- [2] Fan, F., Tian, Z.-O. and Wang, Z.L. (2012) Flexible Triboelectric Generator. *Nano Energy*, **1**, 328-334. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.01.004</u>
- [3] Qin, Y., Zhang, W., Liu, Y., Zhao, J., Yuan, J., Chi, M., et al. (2023) Cellulosic Gel-Based Triboelectric Nanogenerators for Energy Harvesting and Emerging Applications. Nano Energy, 106, Article ID: 108079. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.108079
- [4] Wang, H., Rao, Z., Liu, Y., Shan, L., Guo, T., Chen, H., et al. (2023) A Highly Stretchable Triboelectric Nanogenerator with both Stretch-Insensitive Sensing and Stretch-Sensitive Sensing. Nano Energy, 107, Article ID: 108170. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108170</u>
- [5] Kheirabadi, N.R., Karimzadeh, F., Enayati, M.H. and Kalali, E.N. (2022) Green Flexible Triboelectric Nanogenerators Based on Edible Proteins for Electrophoretic Deposition. *Advanced Electronic Materials*, 9, Article ID: 2200839. <u>https://doi.org/10.1002/aelm.202200839</u>
- [6] 张明叡, 高国伟. 摩擦电纳米发电机在医疗脉诊中的研究与进展[J]. 传感器与微系统, 2023, 42(12): 1-6.

- [7] He, L., Zhang, C., Zhang, B., Gao, Y., Yuan, W., Li, X., *et al.* (2023) A High-Output Silk-Based Triboelectric Nanogenerator with Durability and Humidity Resistance. *Nano Energy*, **108**, Article ID: 108244. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108244</u>
- [8] Zhang, R., Hummelgård, M., Örtegren, J., Olsen, M., Andersson, H., Yang, Y., *et al.* (2021) All-Inorganic Triboelectric Nanogenerators Based on Mo₆S₃I₆ and Indium Tin Oxide. *Nano Energy*, **89**, Article ID: 106363. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106363</u>
- Joseph, S., Padmanabhan, N.T., Jose, J. and John, H. (2023) Antibacterial Self-Cleaning Nylon-11/TiO₂ Nanofiber Membranes as Triboelectric Nanogenerators. *Results in Engineering*, 17, Article ID: 100869. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100869
- [10] Zhang, W., Chen, X., Zhao, J., Wang, X., Li, X., Liu, T., et al. (2023) Cellulose Template-Based Triboelectric Nanogenerators for Self-Powered Sensing at High Humidity. Nano Energy, 108, Article ID: 108196. <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108196</u>
- [11] Zhao, K., Zhang, X., Lv, H., Sun, W., Zhong, M., Liu, M., et al. (2022) Boosting Performance of Triboelectric Nanogenerator via Polydimethylsiloxane Modified with Perovskite BiFeO₃ Nanoparticles. *Materials Technology*, 37, 3212-3221. <u>https://doi.org/10.1080/10667857.2022.2138804</u>
- [12] Yaghi, O.M. and Li, H. (1995) Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 10401-10402. <u>https://doi.org/10.1021/ja00146a033</u>
- [13] Cohen, S.M. (2011) Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112, 970-1000. <u>https://doi.org/10.1021/cr200179u</u>