

共价有机骨架材料的制备及 在环境领域的应用

张慧芳, 李 涛, 马小芳, 靳雯辉
(兰州城市学院 化学工程学院 甘肃 兰州 730070)

摘要: 共价有机框架 (COFs) 材料是一类多孔的, 由共价有机结构块组成的有机高分子材料, 在环境领域具有广泛的应用。该文对 COFs 材料的合成、修饰及 COFs 衍生物进行了简要的综述; 对 COFs 材料在环境修复领域的应用进行了总结, 并针对目前 COFs 材料在环境修复领域的研究存在的问题及未来的研究方向进行了讨论和展望。

关键词: COFs; 合成后修饰; 环境修复; 吸附分离; 催化

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-1867-17

Preparation of covalent organic frameworks materials and their application in environmental field

ZHANG Huifang, LI Tao, MA Xiaofang, JIN Wenhui

(School of Chemical Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) materials are an emerging class of porous crystalline organic materials connected by covalent bonds, which have a wide range of applications in the environmental fields. In this review, the synthesis, modification and derivatives of COFs were briefly introduced. The application of COFs in the fields of environmental remediation was summarized. In the end, the existing problems and future research directions of COFs materials in the field of environmental remediation were discussed and prospected.

Key words: COFs; post-synthesis modification; environmental remediation; adsorption separation; catalysis

多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料, 孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。由于多孔材料具有相对密度低、比强度 (材料的抗拉强度与材料表观密度之比) 高、比表面积大、重量轻、隔音、隔热、渗透性好等优点, 其应用范围远远超过单一功能的材料, 在航空、航天、化工、建材、冶金、原子能、石化、机械、医药和环保等诸多领域具有广泛的应用前景^[1]。COFs 材料是以 C、O、N、B 等元素以共价键连接构建, 经热力学控制的可逆聚合而形成的有序多孔结构的晶态

材料。近年来, 作为一种新型多孔结晶框架材料, 因其密度低、结构可调、稳定性好而受到广泛关注^[2]。环境是人类赖以生存的重要组成部分。在过去的几十年里, 对自然资源的过度开发、制造业产生污染物的大量排放以及能源的消耗, 造成了世界范围的环境污染, 对动植物甚至人类本身构成了生存威胁^[3]。所以, 对环境污染的治理变得迫在眉睫。COFs 材料的特殊性能, 使其在吸附、过滤、分离、催化等环境领域发挥了广泛的作用^[4]。本文就 COFs 的合成、修饰及其在环境修复领域的应用进行了总结与

收稿日期: 2022-11-15; 定用日期: 2023-03-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221029

基金项目: 甘肃省自然科学基金项目 (20JR10RA294); 甘肃省高等学校科研项目 (2020A-126); 甘肃省教育科学规划项目 (GS[2021]GHB1906)

作者简介: 张慧芳 (1981—), 女, 副教授, E-mail: zhanghf16@lzu.edu.cn。

展望。

1 COFs 材料的合成、修饰及其衍生物

1.1 COFs 材料的合成

与传统聚合物相比, COFs 的合成较为复杂, 因为它们具有特定的几何形状、孔隙大小和组成等。因此, 合成一种设计合理且具有特定性能的 COFs, 需要有机化学、拓扑化学聚合、动态/可逆键合、网状组装等不同研究领域的结合^[5]。在这些系统中, 单体的形状、官能团等决定了网络的拓扑结构和维度, 以及在溶剂去除后保留的孔的大小和形状。如图 1 所示, 目前, 常见的二维 COFs (简称为 2D COFs) 的形成一般为“C₂+C₂”、“C₂+C₃”、“C₃+C₃”和“C₂+C₄”。三维 COFs (简称为 3D COFs) 的拓扑设计形式有“C₂+T₄”、“C₃+T₄”和“T₄+T₄”等 (C₁: 具有一次对称轴的分子; C₂: 具有二次对称轴的分子; C₃: 具有三次对称轴的分子; C₄: 具有四次对称轴的分子; C₆: 具有六次对称轴的分子; T₄: 正四面体配体)。

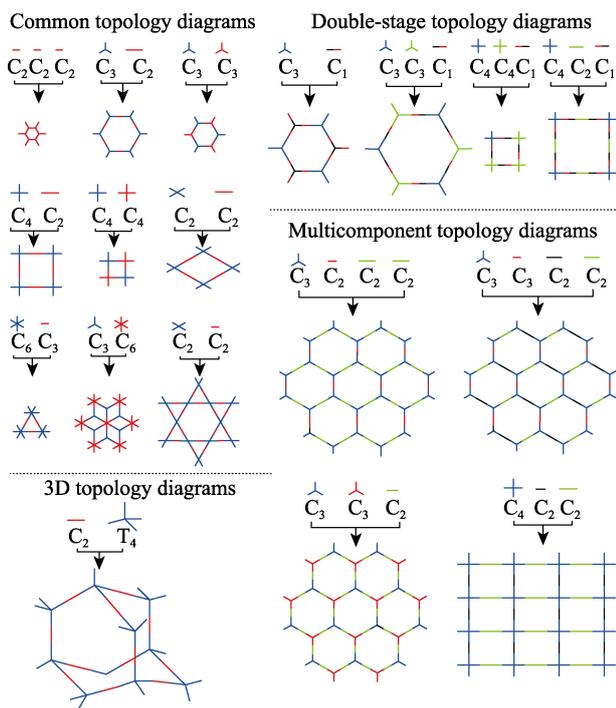


图 1 2D/3D COFs 拓扑结构合成示意图^[6]

Fig. 1 Schematic diagram of topological structure of 2D/3D COFs synthesis^[6]

与超分子和配位聚合物相比, COFs 是通过共价键连接的, 具有优异的化学和热稳定性。图 2 展示了根据缩聚反应所形成的 COFs 中的连接键的共价键类型。主要包括硼基键 (环硼氧烷键或硼酸酯键)、醛与胺 (肼和 β -酮烯胺) 缩合形成的亚胺键、基于三嗪连接形成的共价键、酰肼与醛缩合形成的脲键、

肼与醛缩合形成的吡嗪键等。

2005 年, YAGHI 课题组的 CÔTÉ 等^[7]首次报道 COFs 材料是由硼氧烷和硼酸酯通过硼氧键连接合成。该课题组通过硼酸自聚、硼酸和多酚化合物缩聚得到 2 个 COFs: COF-1 和 COF-5, 其孔径范围为 0.7~2.7 nm, 比表面积分别为 711 和 1590 m²/g, 该比表面积与多孔沸石的比表面积相当。它们的晶体结构由 B、C 和 O 原子之间的强共价键维持。两种 COFs 均为二维六方的平面拓扑结构, COF-1 层之间采取 AB 堆积方式 (AB 堆积方式指堆叠层之间存在一个碳原子的距离), COF-5 层间采取完全重叠的 AA 堆积方式 (AA 堆积方式指堆叠层上下两层紧密重合)。在这篇报道之后, 许多其他硼基 COFs 被合成^[8]。

酮胺连接是合成 COFs 的重要方法。 β -酮烯胺式 COFs 的合成先基于三醛基间苯三酚和氨基单体的可逆席夫碱反应, 形成醇亚胺结构, 进而不可逆转换成酮烯胺的稳定结构, 这个过程使热力学调控分子结构重排受到一定程度的限制, 导致很多 β -酮烯胺式 COFs 的结晶性较弱, 多孔性较小。针对该问题, 复旦大学等 WANG 等^[9]开发了一种简单而通用的有机碱调控方法, 成功制备了一系列不同组成结构的高质量 β -酮烯胺式 COFs (图 3), 不仅为此类 COFs 的合成优化提出了新方法, 而且也为高晶态 COFs 的应用和发展夯实了基础。

制备 COFs 的另一种方法是形成亚胺键。亚胺键是由醛和氨之间的缩合反应形成的。2009 年, YAGHI 课题组的 URIBE-ROMO 等^[10]报道了第一个基于亚胺的 COFs。该课题组以四(4-氨基苯基)甲烷和对苯二甲醛为原料, 在五重互穿的四面体框架中催化合成了 3D COFs: COF-300。COF-300 的比表面积达到 1360 m²/g。PANG 等^[11]以对苯二甲醛和四(4-氨基苯基)乙烯为原料, 制备了星形双孔二维亚胺 COFs, 其六方介孔和三角形微孔的孔径分别为 2.69 和 0.71 nm; 此外, 还利用不同长度的线性连接器, 制备了形状相似但大小不同的由六边形和三角形孔组成的 COFs。

脲类 COFs 是另一类由肼和醛可逆缩合而成的 COFs。肼被用作与醛类搭配的含氮连接剂。URIBE-ROMO 于 2011 年首次报道了脲类 COFs^[12]。他们利用 2,5-二乙氧基对苯二甲酸肼和 1,3,5-三甲醛合成了一种 COFs。在制备脲类 COFs 时, 为了提高反应的活性, 一般在肼官能团的邻位引入推电子基团。ZHANG 等^[13]利用甲氧基取代的对苯二甲酸二肼和三醛基间苯三酚, 制备了比表面积为 923 m²/g 的脲类 COFs。MITRA 等^[14]分别以 4-氨基-2-羟基苯肼和 1,3,5-三甲酰基间苯三酚为原料, 成功开发了具有酮胺和脲键混合连接的 COFs 环状纤维。

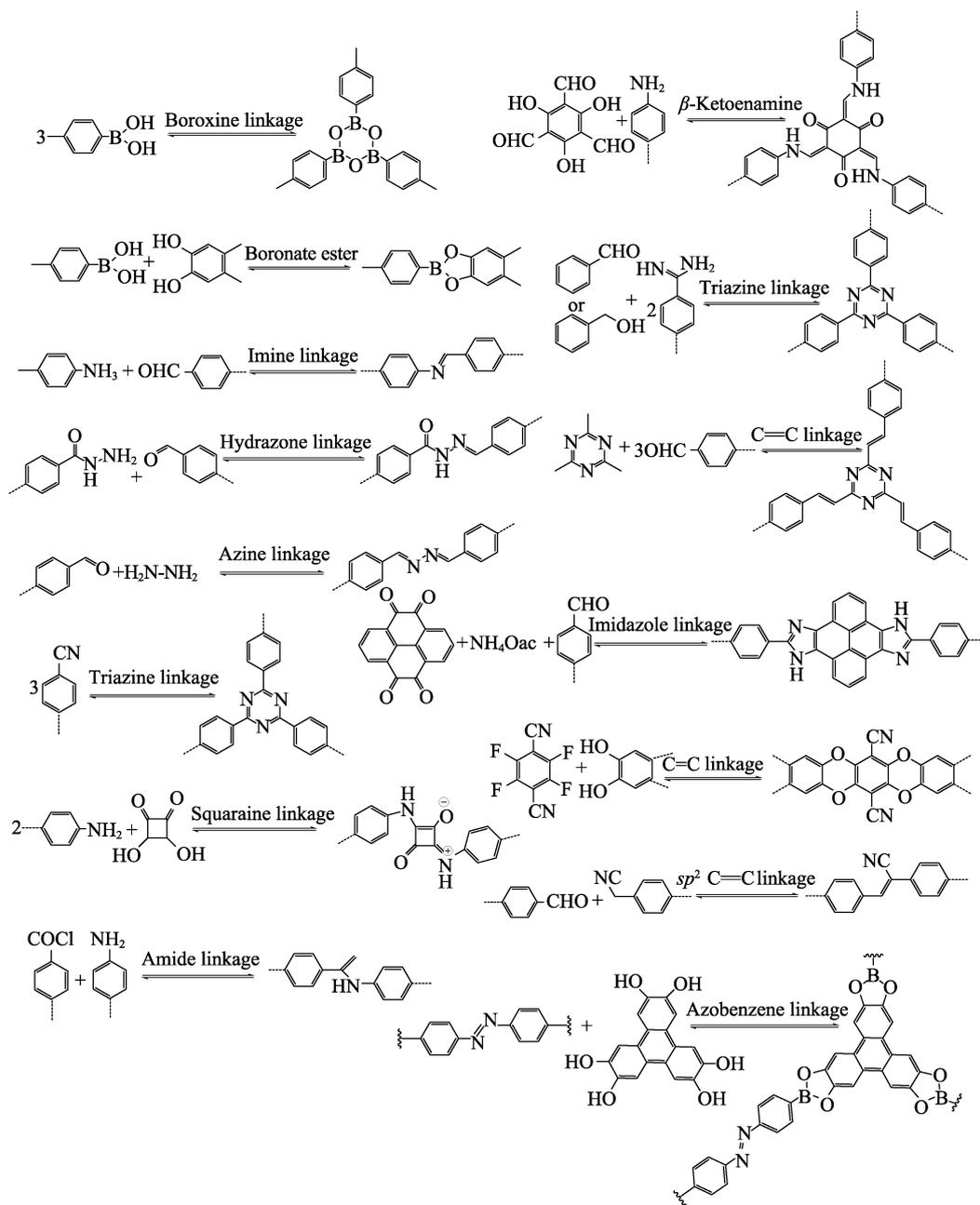


图 2 合成 COFs 的主要连接键的类型

Fig. 2 Most common types of dynamic covalent bonds used to synthesize COFs

新的键合连接方式将会使 COFs 材料在结构上具有多样性, 而且在性能上也会有所突破。上海有机所的 JIANG 等^[15]首次设计合成了利用氨基作为连接基团的 COFs。通过仲胺和醛缩聚形成 2 种叔胺结构的 2D COFs: Aminal-COF-1 和 Aminal-COF-2。Aminal-COF-1 和 Aminal-COF-2 的结构呈现出五角孔和六角孔, 在平面上周期性分布的网络结构, 从而展现出一种新的拓扑结构。研究发现, 胺的官能团有利于保留单体的光物理性质。同时, Aminal-COF-1 和 Aminal-COF-2 在中性和碱性条件下表现出良好的热稳定性和高化学稳定性。

基于上述讨论可知, 目前已经有很多合成 COFs

的共价键类型, 其中硼氧键连接的 COFs 密度低、比表面积大, 具有高的结晶性, 但大部分含硼 COFs 的耐湿性较差, 易水解, 因此孔隙率受到影响。亚胺键合的 COFs 材料具有高结晶度、可调孔等结构优势。酮胺连接在 COFs 合成中尤为重要。这些连接使 COFs 在酸性和碱性条件下都非常稳定。特别是 β -酮烯胺结构具有电化学活性高等特点, 在能源、催化等领域受到越来越多的关注。胺类 COFs 在空气中不易发生水解, 与硼酸酯类 COFs 相比, 化学稳定性更好, 较高的氮元素含量使其可被用于催化剂的载体。三嗪类 COFs 的热稳定性和化学稳定性较高, 但是在制备过程中对反应条件和对前

体的稳定性要求苛刻, 制得产品一般具有无定形的多孔结构和较低的结晶度。所以, 不同键连接的 COFs 性能差距较大, 各具特色, 在研究过程中,

可以基于目标产物的性能和用途, 以及各种合成方法的优劣势, 选择不同的原料和路线合成目标 COFs。

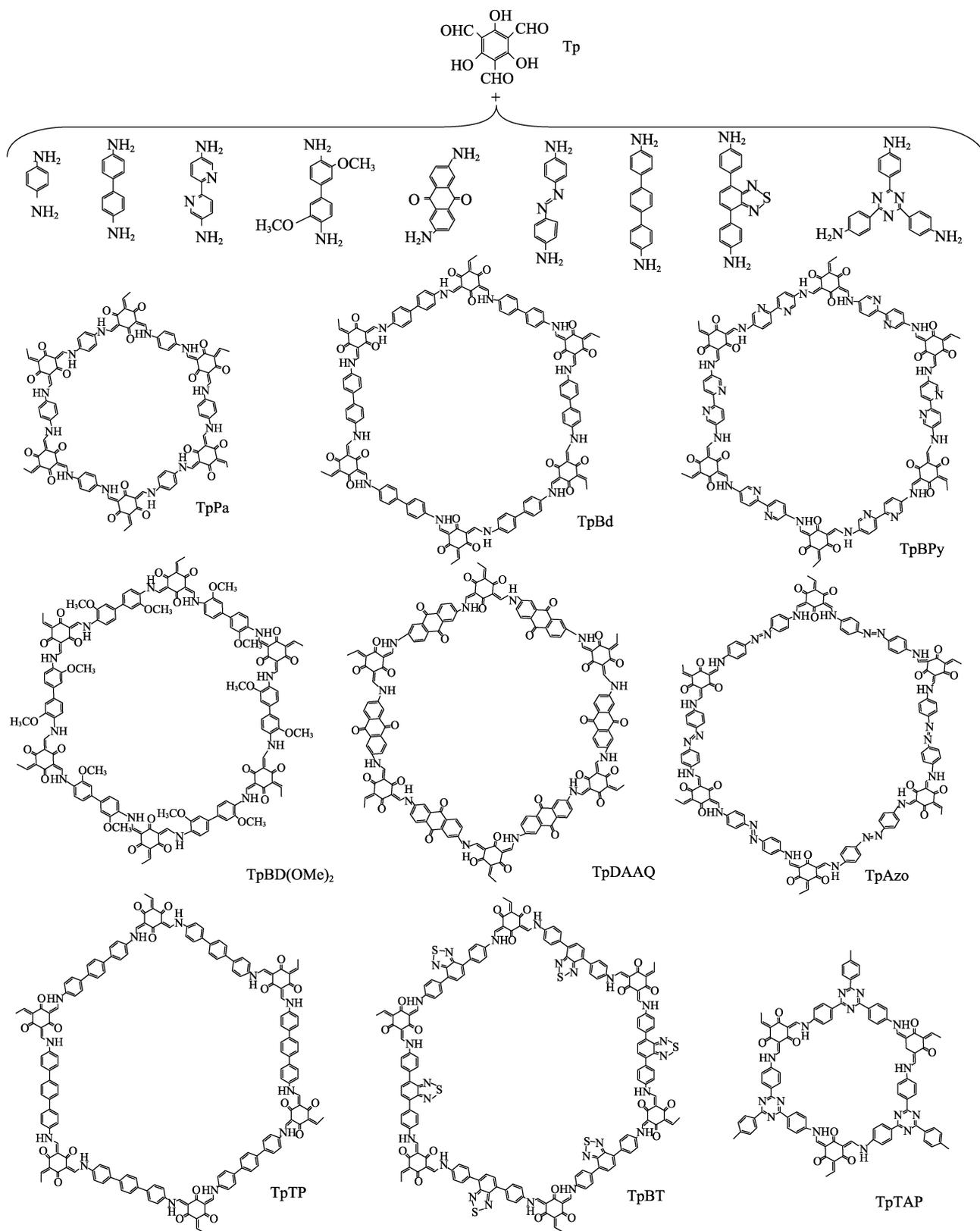


图 3 一系列 β -酮烯胺式 COFs 的合成^[9]
Fig. 3 Synthesis of a series of β -ketoenamine-linked COFs

1.2 COFs 材料的修饰及 COFs 衍生材料

COFs 材料的修饰主要包括金属化、功能化和化

学转化等。还可以通过复合和高温热解形成 COFs 材料的衍生材料 (图 4)。

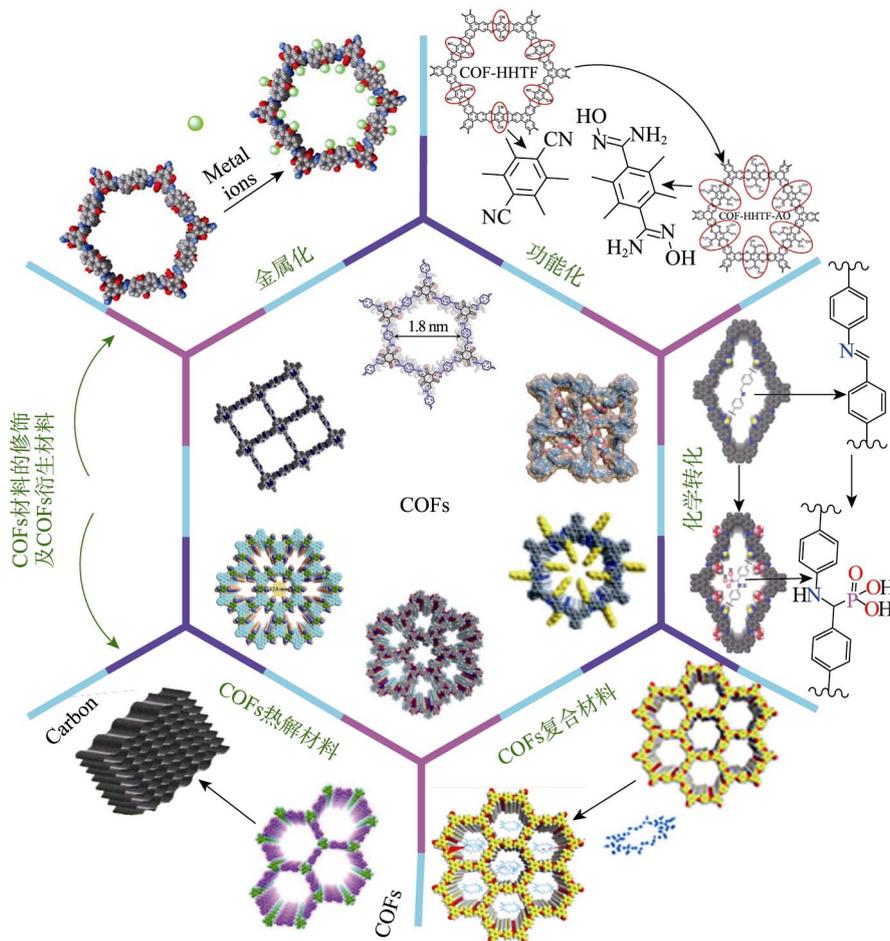


图 4 COFs 材料的修饰及 COFs 衍生材料

Fig. 4 Modification of COFs materials and COF-derived materials

1.2.1 金属化

各种金属氧化物已被广泛用作有效的催化剂。因此, 将金属固定在固体框架中, 是一种将金属用于非均相催化的好方法。许多文献报道了金属离子在 COFs 中的固定化, 包括 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Rh^+ 、 Pd^{2+} 、 Re^{3+} 和 Ir^+ 等。金属化可以通过后合成改性来实现。在某些情况下, 预先金属化的连接剂也可以用来制备金属化的 COFs。

通过金属与 COFs 上的配体结合位点的配位, 可以较容易地实现 COFs 合成后金属化。而这些配位点通过不同的方式引入到 COFs 骨架上。首先, 配位点可以在 COFs 的合成过程中通过形成新的连接键而引入, 例如亚胺连接的 COFs, 其配体结合位点是在 COFs 形成过程中通过提供氮原子上的孤对电子而形成的。这些配体可以结合多种金属离子, 包括 Pd^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 。负载金属的 COFs 材

料其催化反应已被文献报道^[16]。通常, 一个金属离子可以通过配位与多个配体结合位点结合, 从而实现更强、更有效的固定和更高的稳定性^[17]。

第 2 种方法是配体结合位点在初级 COFs 框架形成后, 通过连接体的二次反应引入。这类连接物包括亚氨基苯酚、 β -酮胺和水杨酸酰肼。螯合席夫碱可以通过配位与金属牢固结合, 如含—OH 的亚胺连接的 COFs。据报道, 即使在超过 350 °C 的温度下, 这种含—OH 的亚胺连接的 COFs 也具有很好的热稳定性^[18]。

第 3 种在 COFs 框架上引入固定金属的配体结合位点的方法, 是由具有预先整合了配位功能的单体进行 COFs 材料的合成。四齿卟啉、酞菁、三齿脱氢苯胺和双齿儿茶素, 都是这类前体的突出例子。其中, 天然化合物卟啉 (TAPP) 是最广泛用于合成具有配体功能的 COFs 材料的连接物。它们作为仿生催化剂已被广泛研究。绝大多数金属离子可以连

接到 TAPP 环的中心吡咯氮上。华南师范大学的 LIU 等^[19]设计了一种由非线性桥联配体和 TAPP 组装形成的二维纳米 COFs 材料： H_2 -TPCOF (图 5)。 H_2 -TPCOF 以 TAPP 环作为表面修饰位点，合成了 Co 和 Cu 2 种金属化的 COFs： Co -TPCOF 和 Cu -TPCOF。吉林大学的孙晓曼等^[20]将 5,10,15,20- (4-氨基苯基)卟啉 (TAPP)、噻吩并[3,2-*b*]噻吩-2,5-二甲醛和乙酸锌经由一锅法，成功合成了基于卟啉和噻吩结构的负载 Zn 的 COFs。

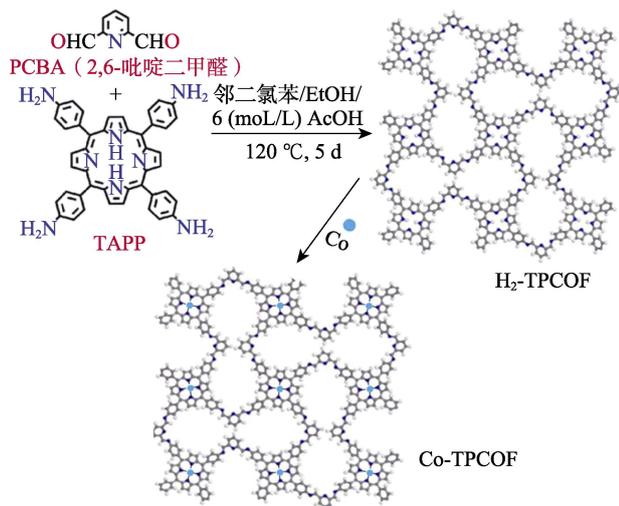


图 5 H_2 -TPCOF 和 Co -TPCOF 的制备示意图^[19]

Fig. 5 Schematic diagram of synthesis of H_2 -TPCOF and Co -TPCOF^[19]

1.2.2 功能化

通过加入额外的功能基团 (FGs)，可以赋予 COFs 材料特定的物理和化学性质，来增加其适用性。最常用的改性方法是加成反应和取代反应。在加成反应中，预先存在的连接剂 FGs 与一个相对分子质量较小、包含额外功能的分子发生加成反应。研究最多的反应有 Click 反应^[21]、开环反应^[22]、酰胺化反应^[23]、偕胺胍化反应^[24]和逆硫化反应^[25]。通过 Click 反应，芳香族和脂肪族基团、酯、羧酸、醇、硫醇等 FGs 均可被引入到 COFs 材料上。酸性基团也可以通过酚与琥珀酸酐的开环反应引入到 COFs 中。酰胺化和偕胺胍化是用脒分别与 NaOH 或 NH_2OH 反应。

取代反应也有多种。其中，最重要的有酰化^[26]、醚化^[27]、酰胺化^[28]和氧化/还原^[29]。酚分别通过酰化和醚化与酰氯或烷基溴连接，而酰胺化通常用乙酸酐作为酰基化试剂。其他取代反应的例子包括烷基链的卤化^[30]、碱金属成盐^[31]和芳基氟化物的芳香亲核取代^[32]。

1.2.3 化学转化

为了形成不同类型的多孔结构，COFs 结构中化

学键的可逆性对其至关重要^[33]。然而，可逆性也会使 COFs 易受化学变化的影响，并对其稳定性产生负面影响。因此，COFs 有时需要进行合成后的化学处理或转化，以获得更高的稳定性和物理化学性能。例如：亚胺键合的 COFs 固有的可逆性导致了其在强酸条件下的稳定性较差。此外，亚胺键合的 COFs 的热稳定性也明显低于许多其他 COFs。厦门大学的 LU 等^[34]首次报道了 COFs 骨架中可逆的亚胺键可以通过亚磷酸的不对称氢磷酸化反应进行锁定(图 6)。功能化的 COFs 不仅保持了 COFs 的结晶度和多孔结构，而且化学稳定性和热稳定性也得到了明显改善。

YAGHI 研发团队的 WALLER 等^[35]提出了从亚胺到酰胺在合成后的化学键转换。通过这一过程，主要二维框架结构的完整性保持不变，而连接键发生转换，提升了 COFs 的稳定性。经测试，最初由伯亚胺连接的 COFs 在酸性条件下容易解体，而化学转换后的酰胺 COFs 保持稳定。HAN 等^[36]成功地将该技术应用于 3D COFs 中，并将手性结构的 CCOF-5 转化为手性结构的 CCOF-6。在亚胺转化为酰胺的过程中，单位晶胞参数只发生了轻微的变化。而且，最初由伯亚胺连接的 COFs 在酸性或碱性溶液中都溶解，而转换后的酰胺 COFs 在两者中都保持稳定。

不对称交换是另一种用于转化 COFs 连接键以获得更好的物理化学性质的方法。由于 COFs 形成过程中的反应是动态的，连接键允许在 COFs 框架内进行合成后的不对称交换。浙江大学的 WANG 等^[37]提出了一种“单体不对称交换”的合成方法。该制备方法的关键步骤为新单体对非晶态的无定形 COFs 颗粒的单取代、共取代和顺序取代。通过上述方法制备的中空 COFs 材料具有单一或多种组分与分布，而且孔的壁厚具有可调控性。该设计达到了 COFs 材料对酶或金属催化剂等功能组分的可控包裹。

1.2.4 COFs 衍生材料

1.2.4.1 COFs 复合材料

近年来，纳米颗粒 (NPs) 彻底改变了吸附、催化、分离等领域的发展。然而，NPs 过小的尺寸往往导致后处理困难，从而严重限制了其实际应用。在某些特殊情况下，多孔 COFs 已被用作支撑或支架材料来固定 NPs，以提高 NPs 的适用性。在合成过程中进一步进行化学处理，可以改善 NPs 的性能，同时也可以改善其支撑材料 COFs 的性能。PACHFULE 等^[38]首先以对苯二胺和三醛基间苯三酚为原料，制备了 COFs 材料 TpPa-1，然后将 TpPa-1 和 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 在甲醇中混合进行反应，得到了含有 $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 的酮烯胺 COFs，最后用 $NaBH_4$ 还

原 HAuCl_4 中的 Au^{3+} , 从而将 Au NPs (平均直径 5 nm) 引入 COFs 孔中。TpPa-1 也被用于从 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 溶液中, 以类似的方式负载含 Pd 的 NPs^[39]。其他含

有 $\text{Pt}^{[40]}$ 、 $\text{Cd}^{[41]}$ 、 $\text{MnO}_2^{[42]}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4^{[43]}$ 、 Co 、 $\text{Co}_x\text{Ni}_y(\text{OH})_2(x=0\sim 4, y=0\sim 4)^{[44]}$ 、 $\text{Pd}^{[45]}$ 等 NPs 的 COFs 也已见报道。

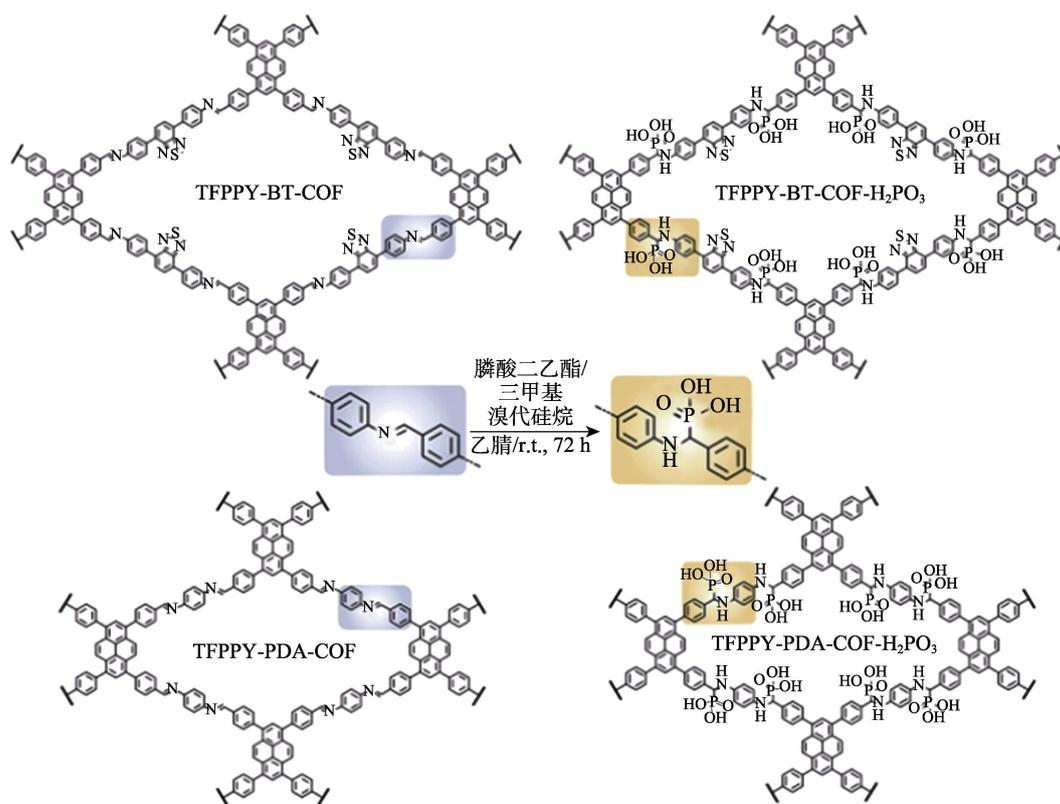


图 6 COFs 中亚胺键的不对称氢磷酸化转化^[34]

Fig. 6 Asymmetric hydrophosphorylation of imine bond in COFs^[34]

聚合物和离子液体等长链材料也已被负载到 COFs 材料的孔隙中。例如, XIN 等^[46]首次将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺与 COFs 前驱体混合并加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 从而制备了负载离子液体的 COFs 材料 $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{@COF-320}$ 。PXRD、DSC 及 N_2 吸附-脱附表征结果表明, 离子液体的负载没有改变 COFs 材料的晶体结构; 在 $-160\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{@COF-320}$ 都没有发生相转变。而且, 在掺杂过程中, 当离子液体的体积占到 COFs 体积的 25% 时, 掺杂后的 COFs 材料的微孔性质也没有发生改变。还有报道^[47]将 COFs 材料和聚合物进行混合, 然后通过连续的溶剂蒸发, 合成了 COFs/聚合物杂化膜, 如 COFs-聚苯并咪唑杂化膜。CHEN 等^[48]利用真空浸渍和原位聚合的方法, 将 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺引入 COFs 孔中。随后, 将季铵化的 COFs 浸渍到溴代聚苯醚中, 从而构建了新型的阴离子杂化膜。

1.2.4.2 COFs 热解材料

与金属有机框架化合物 (MOFs) 一样, COFs 可以通过高温热解转化为多孔的含碳材料。可以选

用框架中具有各种杂原子的 COFs 作为热解原料, 该 COFs 原料经过高温热解后就可以得到应用范围广泛的功能材料。含有金属的 COFs 通过高温热解后, 可以得到固定在碳框架中的金属/金属氧化物, 而这些材料在多相催化、电池、传感器和环境修复等方面有着广泛的应用^[49]。文献已报道了含有 Co、Fe、Ru、Pd 和其他一些金属离子在内的 COFs 衍生热解材料^[50]。将杂原子掺杂到碳片中, 是 COFs 热解的另一个目标。N 是 COFs 衍生碳材料制备过程中最常用的掺杂原子, 与 MOFs 类似, 此类材料在电化学和环境修复方面有着广泛的应用。其他掺杂原子包括 B、S、Si、O、B/N、B/S 和 B/O 等。

2 COFs 在环境修复中的应用

COFs 材料作为一种新型的多孔材料, 在环境修复领域显示出较大的潜力。主要包括吸附、过滤、分离以及催化等。如水处理过程中对金属离子的吸附、过滤, 对农药或医药领域的有机污染物的吸附, 对 CO_2 的吸附, 以及在清洁和绿色能源转换方面的催化、降解等。

2.1 吸附、过滤和分离

近年来，基于 COFs 材料的吸附剂受到了广泛的关注。COFs 及其衍生物已被应用于去除各种介质中的多种污染物。COFs 通常以粉末形式获得，不适合用于过滤/分离膜。因此，在大多数情况下，COFs 都是与聚合物基质组合以制备膜材料，也可以通过在支撑材料上生长 COFs 来制备膜材料。然而，聚合物的掩蔽效应、COFs 与支撑材料的黏附性差以及 COFs 晶体生长不良，均会影响含有 COFs 的膜的分离性能。通常会通过机械球磨法和正丁基锂 (*n*-BuLi) 插层-剥离法制备 COFs 纳米片，从而增加 COFs 与膜基体的界面兼容性。水处理和气体分离是 COFs 膜的两个主要应用领域。

2.1.1 水处理

2.1.1.1 对污染物的吸附

(1) 对金属离子的吸附。由于重金属和放射性核素的毒副作用，它们的污染对环境和人类健康构成严重威胁。因此，含有该类重金属的污水在被排放到水环境之前，必须经过净化处理。基于 COFs 的膜材料具有良好的吸附动力学、较高的最大吸附容量和对水中不同离子的选择性，可以有效地去除水中的 Nd^{3+} 、 Hg^{2+} 、 UO_2^{2+} 和 TcO_4^- 等离子。主要的吸附机制是通过 COFs 表面存在的配体位点进行离子交换和配位吸附。

WANG 等^[51]通过 γ 射线辐射接枝的方法，得到了一种咪唑溴盐修饰的 COFs 材料： $[\text{C}_2\text{vimBr}]_x\%-\text{TbDa-COF}$ 。通过优化辐射接枝反应条件，成功实现了 COFs 孔道内咪唑溴盐接枝链的调控。该 COFs 材料对 TcO_4^- 及其模拟物 ReO_4^- 可以进行快速的分离，对 ReO_4^- 的吸附容量达到 952 mg/g。值得注意的是，高的孔隙率和超稳定的纳米纤维状结构使上述 COFs 材料成为 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 动态柱实验很好的填料。检测显示，在 4 个吸附-解吸实验后， $[\text{C}_2\text{vimBr}]_x\%-\text{TbDa-COF}$ 对 ReO_4^- 的去除率仍高达 99.98%，回收率均在 91% 以上。该工作是报道 COFs 材料应用于动态吸附柱实验的首例，展现了 COFs 材料在核污染环境修复中的巨大潜力，并为其产业化应用提供了重要的理论和实验依据。

LI 等^[52]用一种绿色、环保、简便的无溶剂和无催化剂的方法，制备了吡嗪连接的 COFs 材料：ACOFs。ACOFs 对放射性重金属 U^{6+} 和普通重金属 Hg^{2+} 的吸附容量分别为 169 和 175 mg/g。在 pH 1.5 的酸性条件下，由于 ACOFs 结构中烯醇型到酮型的互变异构，ACOFs 对 U^{6+} 的选择性达到 96.2%。

众所周知，偕胺肟 (AO) 功能基团是与铀酰离子 (UO_2^{2+}) 配合的配体。LI 等^[53]报道了对 UO_2^{2+} 具有高吸附容量 (410 mg/g) 和良好选择性 (分配系数

为 6343 mL/g) 的具有 sp^2 -共轭碳的超稳定 COFs (COF-PDAN-AO)。在 COF-PDAN-AO 的稳定性检测实验中，研究人员利用 1 mol/L 的碳酸钠溶液对吸附的铀进行洗脱，结果显示，在 7 次吸附-解吸循环后，COF-PDAN-AO 对 UO_2^{2+} 的吸附率仅下降 7.48%。COFs，尤其是合成后的 3D COFs，在通过羧基修饰后也被用于捕获稀土元素。羧基对 3D COFs 的修饰是通过 3D COFs 孔表面的一OH 与琥珀酸酐的开环反应实现的。虽然琥珀酸酐的引入降低了 COFs 的孔隙率，但羧基官能化的 3D COFs 对镧系离子具有很高的选择性，进行几次吸附循环后，吸附性能没有明显下降。RAVI 等^[54]将磷结合位点引入 COFs 的疏水表面，使制备的 COFs 对 Nd^{3+} 的吸附容量达到 321 mg/g。ZHANG 等^[55]在壳聚糖膜上利用脲链接枝 COFs，从而制备了含有多孔 COFs 的壳聚糖膜：CM@COF。CM@COF 对 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 可以进行快速吸附，吸附容量分别为 144 和 388 mg/g。

(2) 对有机污染物的吸附。目前，药品和个人护理用品 (PPCPs) 的生产和使用迅猛发展，有机染料和农药滥用问题严重，而这些药品、个人护理用品、有机染料和农药产品中大部分含有可以污染水的有机污染物。这些有机污染物可能对动植物有毒，并破坏水中的 O/N 平衡，从而破坏生态系统。通过水流，这些有机污染物可以长距离迁移，并对远离其产生源地的广大地区造成污染。通常，微量的有机污染物就会对环境和人类健康造成巨大的危害。因此，含有机污染物的污水在排放到水系统之前，必须进行净化处理。由于 COFs 材料具有刚性、稳定的孔隙度和合适的表面功能基团，其在吸附大量有机分子方面具有广阔的前景。如图 7 所示，根据目标污染物和 COFs 的类型，主要的吸附机制包括氢键作用、孔径效应、疏水作用和 $\pi-\pi$ 相互作用等。

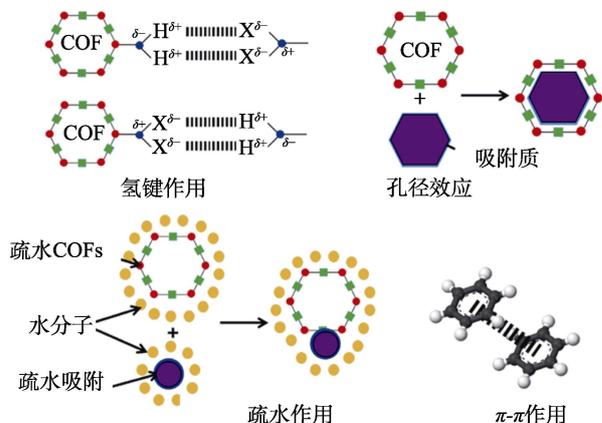


图 7 COFs 对有机污染物的主要吸附机制
Fig. 7 Major adsorption mechanisms of COFs for organic pollutants

很多文献报道了 COFs 材料对医药产品的吸附。

AKPE 等^[56]用三嗪功能化的 COFs 吸附去除水中的磺胺甲噁唑类抗生素, 最大吸附容量高达 483 mg/g。 π - π 相互作用和疏水性是其吸附的主要机制。该研究通过乙醇或丙酮对吸附的药物进行洗脱, 结果显示, 经过 5 次吸附-解吸循环后, 吸附率保持在 90% 以上。三嗪功能化的 COFs 在去除有机染料方面也显示出巨大的潜力。三嗪功能化的聚酰亚胺 COFs 可以有效地捕获刚果红、亚甲基蓝 (MB) 和罗丹明 B (RhB) 3 种有机染料。在 ZHU 等^[57]的研究中, 制备了三嗪功能化的、Fe³⁺ 掺杂的聚酰亚胺 COFs: CuP-DMNDA-COF/Fe, 其对 RhB 的吸附容量达到 1691 mg/g, 如此高的吸附容量主要归因于 CuP-DMNDA-COF/Fe 的孔径 (1.93 nm) 以及 CuP-DMNDA-COF/Fe 上的 Fe³⁺ 与 RhB 上的羧基之间的配位相互作用。也有文献^[58]报道了亚胺连接的卟啉 COFs 对 RhB 染料的吸附。基于 β -环糊精 (β -CD) 的三维结晶 COFs 也被应用于对极微污染物的吸附和消除。利用具有 β -CD 分子特异性识别功能的 COFs, 可选择性吸附布洛芬、(S)-萘普生、4-壬基酚、双酚 A 和 RhB^[59]。据报道^[60], 具有一 NO₂ 和 -NH₂ 功能基团的 COFs 材料 COF-NO₂ 和 COF-NH₂ 可以选择性吸附非甾体抗炎药酮洛芬、布洛芬和萘普生, 研究发现, -NH₂ 基团比 -NO₂ 基团对这些药物的吸附选择性更强。

包含各种伯胺的亚胺连接的 COFs 被用于吸附多氟和全氟烷基物质 (PFAS)。部分氨基功能化 (COFs 中氨基摩尔分数在 20%~28%) 的亚胺连接的 2D COFs 对全氟 2-丙氧基丙酸 (Gen X) 的吸附速度较快、效果较好, 说明极性功能基团与疏水表面的协同排列对 Gen X 的去除具有重要作用。其中, COFs 中伯氨基摩尔含量为 28% 的 COFs 对 Gen X 的最大吸附容量为 200 mg/g。这些氨基功能化的亚胺连接的 COFs 对 Gen X 和另外 12 种 PFAS 化合物的吸附性能明显优于活性炭^[61]。

COFs 也可用于吸附农药^[61-62]。据报道^[62], COFs 和 Fe₃O₄ 组成的磁性 COFs 对磺胺甲噁唑和双氯芬酸的吸附容量分别为 113 和 109 mg/g。ROMERO 等^[63]首先制备了三醛基间苯三酚 (Tp) 修饰的磁性纳米粒子: Fe₃O₄@DOPA-Tp, 然后将其与脲连接的 COFs 复合, 从而制备了磁性 COFs 复合材料 mTpBD-Me2。mTpBD-Me2 对莠去津和亲脂性毒死蜱 2 种农药的最大吸附容量分别为 54 和 270 mg/g。利用乙腈对吸附的农药进行洗脱, 结果显示, 经过 5 次连续的吸附-解吸循环后, mTpBD-Me2 对莠去津和毒死蜱的吸附率分别保持在 60% 和 70% 以上。一种超稳定的、三氟甲基接枝的、磁性的、核壳结构的 COFs 复合材料 Fe₃O₄@COFs, 并用于捕获含氟农药氟虫腈 (吸

附容量 171 mg/g) 和氟氟林 (吸附容量 151 mg/g)。研究表明, 吸附过程中的吸附机制主要是氟氟相互作用和疏水相互作用。Fe₃O₄@COFs 复合材料也被用于通过 *p-p* 叠加和范德华力去除水中的三氯生 (TCS) 和三氯卡班 (TCC) 类杀菌剂, 利用甲醇对吸附的 TCS 和 TCC 进行洗脱, 在经过 10 次吸附-解吸循环后, COFs 材料依然稳定^[64]。

2.1.1.2 膜过滤和分离

膜分离技术具有节能、高效、简单、造价低、无相变、可在常温下连续操作等优点, 现已被广泛应用于化工、环保、生物工程、医药和保健、食品和生化工程等行业。

基于 COFs 的水过滤膜的成功研制, 证明了 COFs 在水处理中的应用潜力。KHAN 等^[65]研发了一种“液-气相切换法”制备 COFs 膜。聚合反应过程与结晶过程的有效解耦, 使制备的 COFs 膜具有较高的结晶度, 膜的孔径为 1.4 nm, 比表面积达 742 m²/g, 水通量达到 4.03×10⁻³ L/(m²·Pa·h), 乙腈通量达到 5.19×10⁻³ L/(m²·Pa·h)。使用后的 COFs 膜用蒸馏水进行冲洗, 使用 96 h、36 次循环后, COFs 膜的性能仍远高于目前报道的同类膜材料。ZHANG 等^[66]在氧化石墨烯 (GO) 上原位生长有机框架纳米片, 制备了 GO 和 COFs 的复合膜材料 GO/COF-1, 并用于盐/染料的分离。结果表明, GO/COF-1 膜的水通量为 310 L/(m²·h·MPa), 对亲水染料 (刚果红、直接红、MB、活性黑 5、RhB) 的截留率为 99%, 对盐离子 (Na⁺, Mg²⁺) 的截留率为 12%。染料截留和高渗透性是由于 GO/COF-1 中 COFs 的适宜孔径 (孔径 1.5 nm) 的物理筛分效应, 而 GO 的层间间距 (0.33 nm) 是 GO/COF-1 膜材料具有出色分离性能的重要因素。为了提高膜的机械强度和 COFs 的过滤性能, 天津大学的 YANG 等^[67]将一维纤维素纳米纤维融合在 2D COFs 中, 制得了一系列的 COFs 膜材料。该复合膜在正丁醇脱水过程中表现出显著的分性能, 分离系数为 3876。由于组分之间的多重相互作用, 提高了膜的机械强度, 有利于盐/染料的截留。该课题组^[68]还利用仿生黏合的方法, 制备了具有超快脱盐性能的 COFs 膜材料 (图 8)。该材料利用磺酸基的 2D COFs 纳米片, 与一维的纳米带之间的静电与 π - π 的相互作用进行黏合, 形成了具有规整孔道取向和稳定互锁结构的 COFs 膜。该 COFs 膜对模拟海水的渗透通量可达 267 kg/(m²·h), 脱盐率达 99.9%。24 h 的水分离性能检测结果显示, COFs 膜表面少量的 NaCl 沉淀可以很容易地通过去离子水冲洗从膜表面去除, 而且 COFs 膜表面没有观察到有机污染物, 显示出该 COFs 膜具有优异的抗有机污染性能。

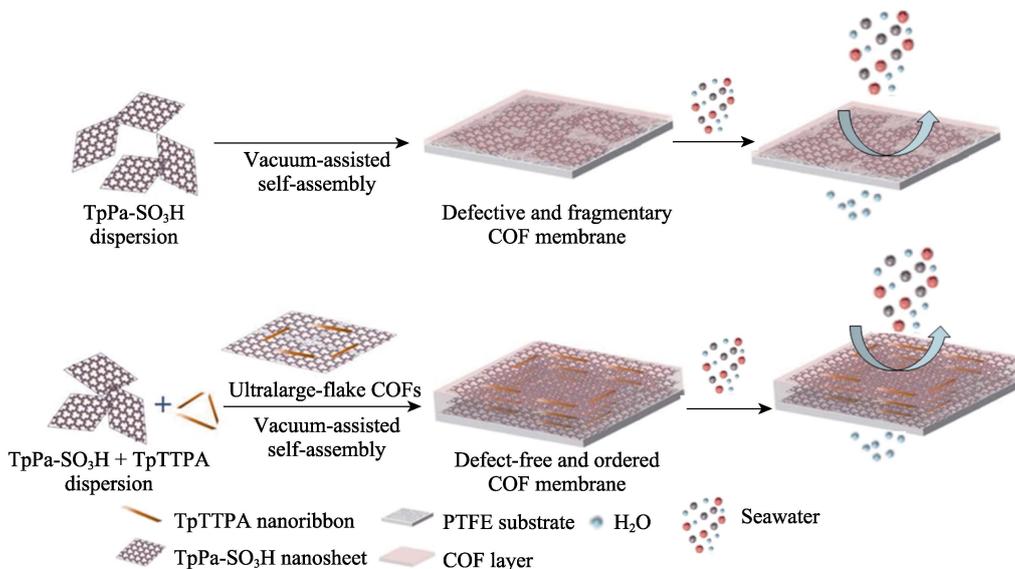


图 8 COFs 膜材料的制备及水分离示意图^[68]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation and water separation of COFs membrane materials^[68]

2.1.2 气相吸附/分离

2.1.2.1 气体吸附

COFs 材料是目前最出色的气体吸附材料之一。它的优异性能不仅体现在改善 MOFs 在室温和中等压力环境下吸附性能下降的弊端，而且还体现在氢能储存方面。尽管基于 COFs 的材料在气体吸附方面还没有得到广泛的应用，但是，它们在这一领域的应用范围可能非常大。COFs 及其相关材料主要应用于 CO₂ 捕集。其他气体/蒸气，如 I₂ 和 CH₃I 也能被 COFs 成功地吸附。化石燃料的大量燃烧导致全球 CO₂ 排放过度，大气中 CO₂ 的积累是最令人担忧的环境问题之一。因此，大气或烟道气体在释放到环境之前去除 CO₂ 是非常重要的。COFs 作为一种新型的多孔材料，可以很有效地从气体混合物中选择性吸附 CO₂。到目前为止，三嗪基、硼基和亚胺基 COFs 已被用于吸附 CO₂。

COFs 在 CO₂ 吸附过程中表现出依赖吸附压力的特性。在低温条件下，COFs 对 CO₂ 的吸附在很大程度上取决于 COFs 的孔结构，当 COFs 的孔径小于 1 nm 时，其对 CO₂ 的吸附能力更强。利用极性基团对 COFs 进行功能化修饰，也可以提高 COFs 在低压下对 CO₂ 的吸附能力。在较高的压力下，具有高的孔体积和比面积的 COFs 对 CO₂ 的吸附效果更好。而不管是在低压还是高压情况下，亚胺和三嗪基的 COFs 比硼基的 COFs 具有更高的 CO₂ 吸附能力。这是因为亚胺和三嗪基的 COFs 含有的碱性 N 与酸性 CO₂ 分子之间的相互作用，即：Lewis 碱与 Lewis 酸之间的相互作用。也正是因为这种强的相互作用，使氮和氟掺杂的 COFs 在捕获 CO₂ 和 H₂ 方面也显示出良好的效果。DENG 等^[69]在不同温度

下制备了一系列具有不同比表面积和三嗪骨架 COFs: TCNQ-CTF, 并用于吸附 H₂ 和 CO₂。在 0.1 MPa 下，TCNQ-CTF 对 H₂ 和 CO₂ 的最大吸附容量分别高达 2.79% 和 5.99 mmol/g (如图 9 所示)。

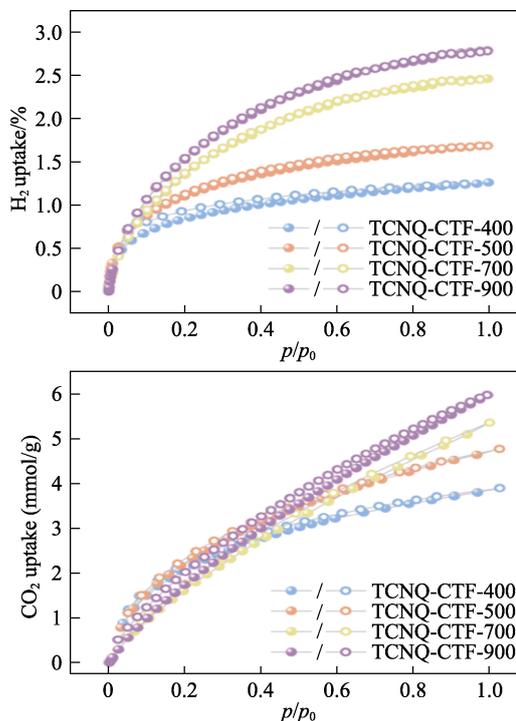


图 9 TCNQ-CTFs 对 H₂ (上, 77 K) 和 CO₂ (下, 273 K) 的吸附性能^[69]

Fig. 9 Adsorption performances of TCNQ-CTFs for H₂ (top) at 77 K and CO₂ (below) at 273 K^[69]

该吸附容量是已报道的共价三嗪类 COFs 中对 H₂ 和 CO₂ 吸附的最高值。TCNQ-CTF 优异的吸附性能来源于 900 °C 高温处理的 TCNQ-CTF (TCNQ-

CTF-900) 拥有超高的比表面积 ($4000 \text{ m}^2/\text{g}$) 和三嗪骨架中丰富的氮元素。同时, 在对 H_2 和 CO_2 的吸附测试中发现, 由于 CO_2 和 COFs 材料之间强的相互作用, CO_2 较难脱附。ZHANG 等^[70]报道, 通过席夫碱缩合得到的富含 N 的 2D COFs 对 CO_2 的吸附能力最高达 741 mg/g 。文献还报道了一种无黏合剂的 3D 打印的 COFs 块体, 对 CO_2 具有较高的选择性吸附^[71]。

尽管 COFs 对其他气体的吸附研究还处于早期阶段, 但却已显示出较大的潜力。GHOSH 等^[72]在 298 K 和 10 MPa 下制备了四吡啶掺杂的卟啉 COFs, 该 COFs 对 H_2 的存储容量高达 20 g/L 。YIN 等^[73]在 2017 年首次制备了具有不同孔隙结构和分层孔隙度的二维 COFs, 并对放射性碘蒸气进行吸附, 最大吸附容量远高于根据 COFs 的孔体积计算的理论吸附容量。同时, 制备的 COFs 的双孔特性导致材料表面形成两种通道, 不仅可以容纳 I_2 分子, 而且有助于 I_2 分子扩散到 COFs 的内腔, 从而有效减少了气体传输过程中的扩散屏障, 使制备的 COFs 拥有对碘超高的吸附能力。固态吸附的 I_2 通过在真空环境、 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 6 h 后从 COFs 中释放出来, 在经过 5 次吸附-解吸循环后, COFs 对 I_2 的吸附率仍保持在 96% 以上 (液态吸附的 I_2 利用乙醇浸泡的方式解吸)。2018 年, WANG 等^[74]全面研究了一维通道多孔 COFs 对 I_2 蒸气吸附效果的影响。该研究对一系列具有不同孔径以及同时拥有中/微孔的 COFs 对 I_2 的吸附进行了对比。结果显示, COFs 在吸附 I_2 的过程中, COFs 结构中特定的结合位点并不是必须的, 即使 COFs 结构中没有特定的结合位点, I_2 也能够通过 COFs 结构中的一维通道完全进入 COFs 材料的孔隙中, 而且孔隙占有率达到 100% 。2019 年, AN 等^[75]在研究孔体积对 I_2 吸附能力的基础上, 进一步讨论了孔径对挥发性 I_2 吸附容量的影响。该研究制备了 4 种具有不同孔体积和孔径的二维 COFs: Micro-COF-1、Micro-COF-2、Meso-COF-3 和 Meso-COF-4。考察了这 4 种 COFs 对挥发性 I_2 的吸附性能, 结果如表 1 所示。

表 1 Micro-COF-1、Micro-COF-2、Meso-COF-3 和 Meso-COF-4 的孔参数及对 I_2 蒸气的吸附^[75]

Table 1 Porosity parameters and adsorption for iodine vapor of Micro-COF-1, Micro-COF-2, Meso-COF-3 and Meso-COF-4^[75]

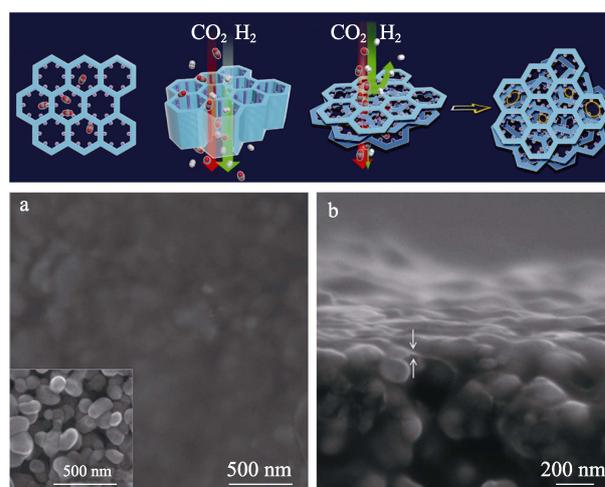
COFs	孔径/ nm	比表 面积/ (m^2/g)	孔体积/ (cm^3/g)	理论吸 附容量/ (g/g)	实测吸 附容量/ (g/g)	孔隙占 有率/%
Micro-COF-1	1.7	816	0.59	2.9	2.9	100
Micro-COF-2	1.6	1056	0.71	3.5	3.5	100
Meso-COF-3	4.0	982	0.84	4.1	4.0	98
Meso-COF-4	4.7	926	1.01	5.0	3.3	66

由表 1 可知, 二维 COFs 对 I_2 蒸气的吸附能力, 不仅取决于 COFs 的孔体积, 而且还取决于 COFs 的孔径。所以, 在设计用于吸附 I_2 蒸气的新型 COFs 材料时, 应对 COFs 的孔体积和孔径同时进行调节, 以达到较好的协同效果, 从而取得好的吸附效果。

2.1.2.2 气体分离

COFs 基膜也被成功地应用于气体分离。许多具有不同孔径和不同共价键连接的 COFs 被作为杂化膜的组成部分。在杂化膜中, COFs 和聚合物基体之间的协同作用赋予了复合材料更高的渗透性和选择性。而且, 杂化膜中 COFs 的负载量对分离性能有很大影响。当杂化膜中 COFs 负载量较低时, 良好的通道扩散作用使杂化膜在气体分离性能上有所提高。而过多的 COFs 负载会阻碍膜中气体的输送通道, 导致分离性能下降。例如, 在 DUAN 等^[76]的研究中, 与其他具有不同 COFs 负载量的杂化膜相比, COFs 的质量分数为 0.4% 的杂化膜具有最佳的 CO_2/N_2 选择性和 CO_2 渗透性。也有研究^[77]发现, 二维 COFs 和三维 MOFs 的复合材料对 H_2/CO_2 混合物具有很好的选择性分离效果, 复合材料中层间 π - π 柱状堆积的二维 COFs 为气体输送提供了直接通道, 实现了显著的高通量气体分离。

目前, 二维 COFs 的孔径一般大于 0.8 nm , 对于动力学直径在 $0.3\sim 0.4 \text{ nm}$ 的小分子气体, 例如, H_2 (0.29 nm)、 CO_2 (0.33 nm) 等较难进行精确分离。2021 年, 中国科学院大连化学物理研究所的 WANG 等^[78]在纯相 COFs 气体分离膜研究领域取得了新突破。该研究以二维的 COFs 纳米片作为膜的构建单元, 诱发错排缩孔效应, 合成了高效分离 CO_2 的纯相 COFs 膜: TpPa-2SSSN (图 10)。



a—俯视图; b—横截面图

图 10 TpPa-2SSSN 膜的错排缩孔效应示意图 (上) 及 SEM 图 (下)^[78]

Fig. 10 Schematic diagram (top) and SEM images (bottom) of TpPa-2SSSN membrane with a staggered stacking pattern^[78]

首次实现了 CO_2/H_2 混合气中大尺寸的 CO_2 优先渗透分离, 在 298 K 时, TpPa-2SSSN 对 CO_2/H_2 混合气体的最佳分离系数为 22, CO_2 渗透率为 328 个气体渗透单元 (GPU), 分离性能达到了工业应用的需求。

2022 年, 天津大学的姜忠义课题组^[79]首次将缺陷工程策略应用于制备 COFs 膜材料。通过将胺与混合醛的反应进行组装, 在 COFs 膜结晶生长过程中诱导“缺失连接体”缺陷的形成, 自下而上制备得到了氨基功能化的 COFs 膜。制备过程中形成的缺陷使膜具有更高的孔隙率。同时, 膜上游离的氨基有效地提高了 COFs 膜对 CO_2 的亲合力, 并作为膜内连续促进 CO_2 传递的位点, 最终得到的 COFs 膜其 CO_2 渗透通量超过 $2.28 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, CO_2/N_2 混合气选择性达 80, CO_2/CH_4 混合气选择性达 54。该课题组还利用限域促进传递机制, 研制了一种新型的 COFs 复合膜^[80], 该复合膜利用 COFs 规整有序的孔道和高密度分布的基团, 通过后修饰烯烃促进传递载体 (Ag^+) 的方式, 在 COFs 复合膜内构建了限域促进传递通道, 在通道内 Ag^+ 与丙烯分子的接触和相互作用达到最大化, 因此造成了丙烯与丙烷分子较大的扩散速率差异。该复合膜对丙烯的渗透系数为 75, 丙烯丙烷的选择性高达 35, 实现了丙烯丙烷气体的高效分离。

2.2 催化

由于 π 电子共轭和电荷在堆叠方向上的轴向传输, 大多数具有 π 共轭结构的 COFs 呈现出半导体行为。这种半导体性质使 COFs 成为捕获光子和电荷传输的有效光电催化剂, 在清洁和绿色能源转换 (例如, H_2 的产生和 CO_2 的还原) 以及污染物的降解

方面也显示出很大的潜力。其中, 无金属 COFs 的催化活性与其结构中功能基团上的杂原子 (如 S、P 和 N) 以及 COFs 结构中的掺杂剂有关; 金属化的 COFs 由于金属离子的捕光特性而使其倾向于作为光催化剂^[81]; 而在杂化体系中, COFs 材料的催化活性主要通过 COFs 和导电支撑材料 (如石墨烯或碳纳米管) 之间的协同作用而提高。COFs 材料的热解炭化也可以提高其电导率, 从而提高 COFs 材料的电催化活性。

2.2.1 能量转换

COFs 材料已成功用于光电催化水裂解制备 H_2 和 CO_2 的还原。在 COFs 中, 三嗪类的 COFs (CTFs) 因具有坚固且富含氮元素的结构而受到广泛关注。 CO_2 可以转化为许多其他有价值的有机产品, 也可以使用基于 COFs 的催化剂还原为 CO 。例如, SU 等^[82]分别以配位不饱和的 3d 金属原子 Co、Ni 和 Cu 修饰 CTFs, 并用于 CO_2 的电化学还原。其中, Ni 修饰的 CTFs 对 CO_2 的电化学还原效果最好。理论计算表明, CTFs 结构中金属的低配位对提高 CTFs 的催化活性起着重要的作用。YUAN 等^[83]以酸酐化的八羧基酞菁钴 (II) 为节点, 5,15-二(4-氨基苯基)-10,20-二苯基卟啉 (DAPor) 或 5,10,15,20-四(4-氨基苯基)-卟啉 (TAPor) 为连接单元, 通过卟啉和酞菁的亚胺化反应, 首次制备了 2 种具有不同共轭结构和孔径的新型酞菁-卟啉偶联的 CTFs: $\text{CoPc-2H}_2\text{Por}$ 和 $\text{CoPc-H}_2\text{Por}$, 并用于电催化 CO_2 的还原。结果表明, 具有低配位的 $\text{CoPc-2H}_2\text{Por}$ 材料表面更多的活性位点的暴露及 Co 中心的富电子环境, 使其具有更优异的电化学还原二氧化碳 (CO_2RR) 的催化活性 (图 11)。

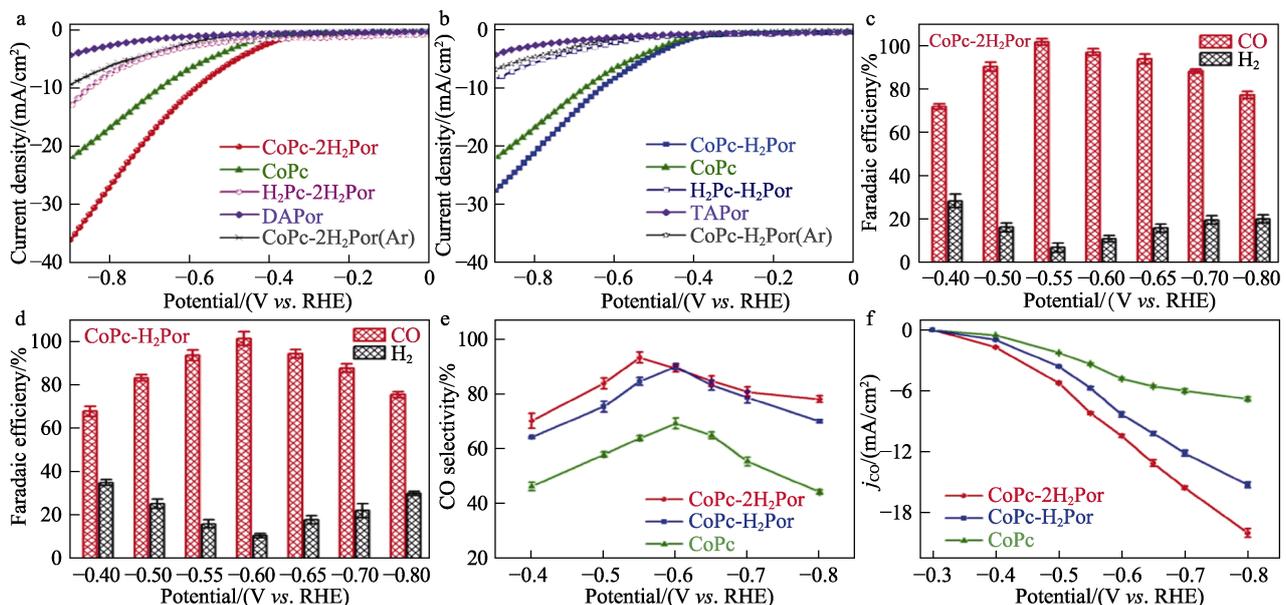


图 11 $\text{CoPc-2H}_2\text{Por}$ 和 $\text{CoPc-H}_2\text{Por}$ 的电催化 CO_2RR 性能^[83]
Fig. 11 Electrochemical CO_2RR performance of $\text{CoPc-2H}_2\text{Por}$ and $\text{CoPc-H}_2\text{Por}$ ^[83]

基于 COFs 的催化剂也被用来催化水的分解, 生产作为燃料的 H_2 。目前, 水裂解反应的大部分催化剂主要由金属组成, 尤其是贵金属。复旦大学的 MI 等^[84]通过后修饰法, 将环化联吡啶季铵盐分子引入到 2,2'-联吡啶基 COFs 骨架上, 得到的 COFs 材料将光敏单元和电子中介体集成到一个系统中, 形成双模化的 COFs 体系 Tp-BPy-COF。该体系在以贵金属 Pt 为共催化剂的条件下析氢速率达到 $34600 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。2022 年, 山东大学的 LI 等^[85]将 1,4-二羟基联苯胺 (DHBD) 与 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基) 茈 (PY-CHO) 可逆缩合制备了 COFs: PY-DHBD-COF。在以铂为共催化剂的条件下, PY-DHBD-COF 的光催化析氢速率达到 $71160 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。同年, CHEN 等^[86]制备了 MOF 和 COF 复合的钛基-金属有机框架材料: Ti-MOF/COF。将其用于光催化产氢, Ti-MOF/COF 的最大光催化析氢速率为 $13980 \mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

2.2.2 污染物的降解

基于 COFs 的催化剂也可以有效降解水中的污染物。LV 等^[87]以三醛基间苯三酚 (Tp) 和三聚氰胺 (MA) 为原料, 制备了以三嗪单元作为光活性中心、环酮单元作为吸电子基团、共轭结构作为光电子转移平台的三元结构的 COFs 光催化剂: TpMA COFs。采用球磨机在常温下利用机械化学法制备 TpMA COFs 的过程中, 由于前驱体成分和球磨条件的不同, 最终产生了线状和带状两种结构形态不同的 TpMA COFs。考察了线状和带状 TpMA COFs 光催化降解苯酚和甲基橙的性能。结果表明, 两种 COFs 的性能存在差异。其中, 带状结构的 TpMA COFs 比线状结构的 TpMA COFs 具有更好的电荷传输活性, 从而在可见光降解苯酚的过程中, 表现出更优异的光催化活性。

有文献研究了 COFs 基的催化剂对抗生素分子环丙沙星 (CIP) 和盐酸四环素 (TC) 的光催化降解。为了提供优良的光催化活性, ZHU 等^[88]通过沉淀法将 3D COFs 与 BiOBr 纳米片偶联, 制备了含有 COFs 的复合材料 BiOBr/CTF-3D。当 3D COFs 的掺杂量是 BiOBr 纳米片质量的 2% 时, BiOBr/CTF-3D 在可见光下对抗生素分子 CIP 和 TC 的降解表现出优良的光催化活性。自由基捕获实验结果表明, BiOBr/CTF-3D 催化降解 CIP 和 TC 的过程中, $\cdot O_2$ 为主要的活性自由基, BiOBr/CTF-3D 优良的光催化活性是由于其宽的光学吸附范围、光生电子-空穴对的有效分离以及抗生素分子的加速吸附和转移三者协同作用的结果。

2.2.3 不含金属的 COFs 基催化剂

近年来, 由于金属催化剂会对环境造成二次污染, 因此无金属催化剂受到了广泛的关注。与其他

框架材料, 如 MOFs 和沸石有所不同, COFs 可以在没有金属的情况下制备。因此, 它们可以被用作无金属催化剂。HU 等^[89]报道了不含金属的 COFs 衍生的 N 掺杂碳催化剂 NC-X。NC-X 在对硝基芳烃加氢和芳香醛衍生物在水溶液中的 Knoevenagel 缩合反应中均表现出显著的催化性能。QIU 等^[90]合成了含有咪唑功能基团、高比表面积和有序介孔结构的含羟基 COFs: COF-HNU2、COF-HNU3 和 COF-HNU4, 并将这些材料用于 CO_2 的高附加值应用中。在温和条件下, 在没有任何溶剂和助催化剂的情况下, COF-HNU3 和 COF-HNU4 对 CO_2 与环氧化合物的反应表现出优异的催化性能。此外, COF-HNU3 还可以作为 CO_2 与胺的还原反应中的有效催化剂。AHMED 等^[91]制备了一种用于二苯并噻吩在室温下氧化脱硫的微孔三嗪 COFs (MCTP) 催化剂。该研究用分子氧/醛体系作为氧化剂, 在室温下用 2 mmol 异丁醛 (IBA) 从 10 mL 含有质量浓度为 0.4 g/L 二苯并噻吩 (DBT) 的溶液中完全去除 DBT, 结果表明, 在 30 min 内二苯并噻吩的转化率为 100%。DBT 的高效转化是由于在 MCTP 催化剂的作用下, IBA 形成酰基自由基, 该酰基自由基再转化为过氧酸, 将 DBT 氧化为 DBT 砜 (图 12), 从而实现 DBT 的高效转换。目前, 无金属的 COFs 催化剂也已被应用于许多其他的催化反应, 包括不对称有机转化、光催化和污染物降解等。

2.2.4 在传感器方面的应用

在特定分析物的存在下, 一些发光 COFs 的发光特性会发生增强、猝灭或移动的变化, 因此, 分析物可以用光谱学甚至肉眼检测。这是 COFs 在化学传感器方面应用的基本原理。发光型 COFs 已被用于检测多种污染物, 包括金属离子、氨、抗生素和其他一些有机化合物。CUI 等^[92]合成了利用碳酰肼键连接的 2D COFs: TFPPy-CHYD。并将其用于 Hg^{2+} 的检测, 检出限为 $3.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 。利用发光猝灭原理, LI 等^[93]制备了吡嗪连接的发光 COFs: COF-JLU3, 并用于检测 Cu^{2+} 。结果显示, Cu^{2+} 对 COF-JLU3 表现出独特的荧光猝灭。干扰实验显示, 在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的存在下, Cu^{2+} 对 COF-JLU3 的荧光猝灭几乎不受干扰, 表明 COF-JLU3 对 Cu^{2+} 具有较高的灵敏度和选择性。LI 等^[94]以 1,3,6,8-四(4-醛基苯基) 茈和 2,5-二乙氧基对苯酰肼为原料, 制备了脲连接的 COFs: TFPPy-DETHz-COF。研究表明, 在四氢呋喃溶液中 F^- 能够使 TFPPy-DETHz-COF 的荧光增强。所以, 可以利用 TFPPy-DETHz-COF 检测四氢呋喃溶液中的 F^- , 检出限为 $5.05 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{L}$ 。

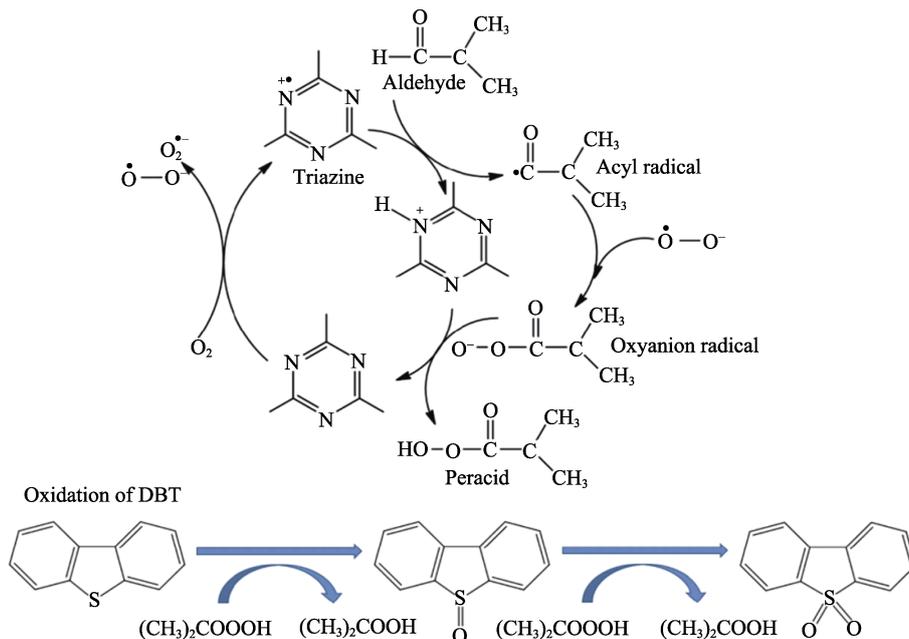


图 12 MCTP 用 O₂/IBA 氧化体系氧化 DBT 的可能机制^[91]
 Fig. 12 Metal-free oxidative desulfurization over MCTP catalyst under ambient conditions^[91]

通过酸碱相互作用，DALAPATI 等^[95]用硼酸盐连接的 COFs，利用发光猝灭原理检测到氨，其中硼酸盐作为 Lewis 酸，氨作为 Lewis 碱。WANG 等^[96]通过 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茈和三聚氰胺之间的缩聚，设计制备了 COFs：Py-M-COF。基于 Py-M-COF 的电化学传感器可用于检测痕量抗生素恩诺沙星和氨苄青霉素，检测限分别低至 6.07 和 0.04 fg/mL。GUO 等^[97]采用 2D COF 作为主体来封装 N 掺杂的碳量子点(NCDs)和 RhB，制备了碳量子点、RhB 和 2D COF 三者复合的复合材料：NCDs-RhB@COF。利用 NCDs-RhB@COF 可肉眼检测 Hg²⁺。在 Hg²⁺存在下，复合材料在 440 nm 处的荧光减弱，在 570 nm 处的荧光增强。综上所述，鉴于发光 COFs 的巨大潜力，其在传感器上的应用将具有广阔的前景。

3 结束语与展望

COFs 材料作为一种新兴的多孔结晶聚合物，具有比表面积大、孔结构可定制、结晶度高、稳定性优异的特点，从而表现出良好的吸附容量、快速的解吸速率和良好的重复使用性等特点。COFs 材料在环境修复领域的研究正在掀起一个新的浪潮，包括液相和气相吸附、催化降解和膜过滤等。与 MOFs 不同，COFs 不含金属，这使其在环境修复方面具有独特的优势，不仅可以用于制备环境友好的催化剂，还可以作为金属催化剂的支撑材料，制备具有高稳定性和可重复使用的非均相催化剂等。

研究者们已经基于 COFs 在环境修复领域做了许多研究，并取得了显著成效。但是，基于 COFs 材料的应用也面临许多挑战。(1) COFs 的构建和制备方法仍然需要高温、高压、较长时间和大量的有机溶剂，如溶剂热法制备 COFs 时通常需要大量的有机溶剂，而且实验一般需要持续 2~9 d，很难推向工业化；三嗪骨架类的 COFs 一般选用离子热法制备，该方法需要比溶剂热法更高的温度；机械化学法是 COFs 合成中常用的方法，该方法反应时间相对较短，而且几乎不需要使用有机溶剂。虽然这种方法制备的 COFs 的性能无法与溶剂热法制备的 COFs 性能媲美，但其绿色环保，发展前景良好。(2) 一些高疏水性的 COFs 材料很难吸附亲水性的物质，故其应用受到了一定的限制。(3) 由于 COFs 与吸附质之间的弱相互作用，导致 COFs 基的吸附剂可以吸附的物质种类较少，在进行吸附时，可供选择的 COFs 基的吸附剂也很有限。(4) 截至目前，金属掺杂等复合改性 COFs 的研究还处于探索阶段，许多文献报道的金属掺杂等复合改性的 COFs 还不具有普适性。(5) 目前，COFs 在吸附领域的应用中，其脱附及再生的研究主要采用静态间歇吸附法；而实际工业应用中，主要采用固定床吸附装置进行连续的动态吸附。该装置中填充吸附剂的质量、废液的流速及浓度等一系列操作参数，都会影响 COFs 的吸附效果。比如：目前研发的 COFs 产品大多为粉末状，所以当吸附柱中吸附剂填充过高时，由于粉末状细腻的 COFs 填充在固定床吸附装置中，可能导

致床层中部分面积堵塞, 床层高度较高, 造成床层压降增大, 传质阻力增大, 导致 COFs 去除率降低, 平衡吸附量降低。而床层压降对物料流体进入固定床的动量要求及其对床层内的流体流动、传热以及传质过程的影响非常大, 准确预测床层压降, 对于固定床的设计与操作都有十分重要的意义^[98-99]。

基于上述分析, 为促进 COFs 及其多功能复合材料在环境修复领域的应用发展, 提出以下建议:

(1) 未来的研究还需要集中在合成新的 COFs, 使其吸附或提取更多的环境领域的污染物。(2) 在 COFs 材料的合成方面, 需要进一步开发更简单的制备方法, 提高其机械性能和化学结构的稳定性, 增强其亲水吸附能力。(3) 在功能性方面, 必须通过与现有技术的结合, 来提高 COFs 的吸附选择性, 并进一步探索合成含有潜在组分的多功能 COFs, 因为含有潜在组分的 COFs 在合成后还可以进一步改性或复合其他功能材料, 提高 COFs 的普遍适用性;(4) 为解决粉末状 COFs 在实际应用方面的问题, 目前已经有文献报道了块体 COFs 的合成技术, 如溶胶-凝胶法, 原位气相发泡法、动态亚胺交换合成法、模板辅助合成法等, 但大部分还处在探索阶段, 还存在许多不足。一些方法中使用的如冷冻干燥和超临界 CO₂ 干燥等技术严重依赖高能耗和昂贵的模塑技术, 使其难以大规模生产^[100-101]。所以, 面对 COFs 的工业化应用遇到的实际问题还需要做大量工作。基于 COFs 材料的独特优势, 在解决上述难题的基础上, COFs 材料将在环境修复领域发挥重要的作用。

参考文献:

- [1] LI N, DU J J, WU D, *et al.* Recent advances in facile synthesis and applications of covalent organic framework materials as superior adsorbents in sample pretreatment[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 108: 154-166.
- [2] LYLE S J, WALLER P J, YAGHI O M. Covalent organic frameworks: Organic chemistry extended into two and three dimensions[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1: 172-184.
- [3] GUAN X Y, CHEN F Q, FANG Q R, *et al.* Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5): 1357-1384.
- [4] XU H S, LUO Y, SEE P Z, *et al.* Divergent chemistry paths for 3D and 1D metallo-covalent organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(28): 11624-11629.
- [5] YAGHI O M. Reticular chemistry-construction, properties, and precision reactions of frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(48): 15507-15509.
- [6] SEGURA J L, ROYUELA S, MAR RAMOS M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48: 3903-3945.
- [7] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310: 1166-1170.
- [8] TILFOR R W, MUGAVERO S J, PELLECHIA P J, *et al.* Tailoring microporosity in covalent organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 2741-2746.
- [9] WANG R, KONG W F, ZHOU T, *et al.* Organobase modulated synthesis of high-quality β -ketoenamine-linked covalent organic frameworks[J]. *Chemical Communication*, 2021, 57: 331-334.
- [10] URIBE-ROMO F J, HUNT J R, FURUKAWA H, *et al.* A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 4570-4571.
- [11] PANG Z F, XU S Q, ZHOU T Y, *et al.* Construction of covalent organic frameworks bearing three different kinds of pores through the heterostructural mixed linker strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 4710-4713.
- [12] URIBE-ROMO F J, DOONAN C J, FURUKAWA H, *et al.* Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 11478-11481.
- [13] ZHANG Y W, SHEN X C, FENG X, *et al.* Covalent organic frameworks as pH responsive signaling scaffolds[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(74): 11088-11091.
- [14] MITRA S, SASMAL H S, KUNDU T, *et al.* Targeted drug delivery in covalent organic nanosheets (CONs) via sequential postsynthetic modification[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139: 4513-4520.
- [15] JIANG S Y, GAN S X, ZHANG X, *et al.* Amino-linked covalent organic frameworks through condensation of secondary amine with aldehyde[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 14981-14986.
- [16] LU M, LI Q, LIU J, *et al.* Installing earth-abundant metal active centers to covalent organic frameworks for efficient heterogeneous photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Applied Catalysis B*, 2019, 254: 624-633.
- [17] KAMIYA K. Selective single-atom electrocatalysts: A review with a focus on metal-doped covalent triazine frameworks[J]. *Chemical Science*, 2020, 11: 8339-8349.
- [18] MU M M, WANG Y W, QIN Y T, *et al.* Two-dimensional imine-linked covalent organic frameworks as a platform for selective oxidation of olefins[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 22856-22863.
- [19] 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): 202115308.
- [20] SUN X M (孙晓曼). Synthesis, characterization and heterogeneous catalytic performance of porphyrin-based porous organic polymers[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2021.
- [21] MERÍ-BOFÍ L, ROYUELA S, ZAMORA F, *et al.* Thiol grafted imine-based covalent organic frameworks for water remediation through selective removal of Hg(II)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 17973-17981.
- [22] LU Q Y, MA Y C, LI H, *et al.* Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks for selective extraction of lanthanide ions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6042-6048.
- [23] ZHANG B, WEI M F, MAO H Y, *et al.* Crystalline dioxin-linked covalent organic frameworks from irreversible reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 12715-12719.
- [24] CHENG G, ZHANG A R, ZHAO Z W, *et al.* Extremely stable amidoxime functionalized covalent organic frameworks for uranium extraction from seawater with high efficiency and selectivity[J]. *Science Bulletin*, 2021, 66(19): 1994-2001.
- [25] JIANG Q, LI Y S, ZHAO X X, *et al.* Inverse-vulcanization of vinyl functionalized covalent organic frameworks as efficient cathode materials for Li-S batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 17977-17981.
- [26] ZHAO S, DONG B, GE R L, *et al.* Channel-wall functionalization in covalent organic frameworks for the enhancement of CO₂ uptake and CO₂/N₂ selectivity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 38774-38781.
- [27] LI L Y, ZHOU Z M, LI L Y, *et al.* Thioether-functionalized 2D covalent organic framework featuring specific affinity to Au for photocatalytic hydrogen production from seawater[J]. *ACS Sustainable*

- Chemistry & Engineering, 2019, 7(22): 18574-18581.
- [28] ZHANG S N, ZHENG Y L, AN H D, *et al.* Covalent organic frameworks with chirality enriched by biomolecules for efficient chiral separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(51): 16754-16759.
- [29] WANG Y C, LIU H, PAN Q Y, *et al.* Construction of fully conjugated covalent organic frameworks *via* facile linkage conversion for efficient photoenzymatic catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(13): 5958-5963.
- [30] GUO H X, WANG J H, FANG Q R, *et al.* A quaternary-ammonium-functionalized covalent organic framework for anion conduction[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19: 4905-4910.
- [31] HU Y M, DUNLAP N, WAN S, *et al.* Crystalline lithium imidazolate covalent organic frameworks with high Li-ion conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 7518-7525.
- [32] WANG D G, LI N, HU Y M, *et al.* Highly fluoro-substituted covalent organic framework and its application in lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 42233-42240.
- [33] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Beyond pristine metal-organic frameworks: Preparation and application of nanostructured, nanosized, and analogous MOFs[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 376: 20-45.
- [34] LU Z W, YANG C Y, HE L, *et al.* Asymmetric hydrophosphonylation of imines to construct highly stable covalent organic frameworks with efficient intrinsic proton conductivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(22): 9624-9633.
- [35] WALLER P J, LYLE S J, OSBORN POPP T M, *et al.* Chemical conversion of linkages in covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(48): 15519-15522.
- [36] HAN X, HUANG J J, YUAN C, *et al.* Chiral 3D covalent organic frameworks for high performance liquid chromatographic enantioseparation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 892-895.
- [37] WANG S, ZHANG C, ZHANG Z Y, *et al.* Asymmetrical exchange of monomers for constructing hollow nanoparticles and antifragile monoliths[J]. *Matter*, 2021, 4(2): 618-634.
- [38] PACHFULE P, KANDAMBETH S, DÍAZ DÍAZ D, *et al.* Highly stable covalent organic framework-Au nanoparticles hybrids for enhanced activity for nitrophenol reduction[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 3169-3172.
- [39] PACHFULE P, PANDA M K, KANDAMBETH S, *et al.* Multifunctional and robust covalent organic framework-nanoparticle hybrids[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 7944-7952.
- [40] PARK E, JACK J, HU Y M, *et al.* Covalent organic framework-supported platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for water reduction[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(4): 2596-2602.
- [41] THOTE J, AIYAPPA H B, DESHPANDE A, *et al.* A covalent organic framework-cadmium sulfide hybrid as a prototype photocatalyst for visible-light-driven hydrogen production[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(48): 15961-15965.
- [42] ZHONG X, LU Z P, LIANG W, *et al.* The fabrication of 3D hierarchical flower-like δ -MnO₂@COF nanocomposites for the efficient and ultrafast removal of UO₂²⁺ ions from aqueous solution[J]. *Environmental Science-Nano*, 2020, 7: 3303-3317.
- [43] LI Y, YANG C X, YAN X P. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution[J]. *Chemical Communication*, 2017, 53: 2511-2514.
- [44] MULLANGI D, DHAVALI V, SHALINI S, *et al.* Low-overpotential electrocatalytic water splitting with noble-metal-free nanoparticles supported in a *sp*³ N-rich flexible COF[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(13): 1600110.
- [45] GUO M, JAYAKUMAR S, LUO M F, *et al.* The promotion effect of π - π interactions in Pd NPs catalysed selective hydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 1770.
- [46] XIN Y X, WANG C, WANG Y, *et al.* Encapsulation of an ionic liquid into the nanopores of a 3D covalent organic framework[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 1697-1700.
- [47] BISWAL B P, CHAUDHARI H D, BANERJEE R, *et al.* Chemically stable covalent organic framework (COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: Enhanced gas separation through pore modulation[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(14): 4695-4699.
- [48] CHEN J, GUAN M M, LI K, *et al.* Novel quaternary ammonium-functionalized covalent organic frameworks/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion exchange membranes with enhanced ion conductivity and stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15138-15144.
- [49] YANG W, LI J, LAN L H, *et al.* Covalent organic polymers derived carbon incorporated with cobalt oxides as a robust oxygen reduction reaction catalyst for fuel cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124581.
- [50] ZHAO X J, PACHFULE P, LI S, *et al.* Silica-templated covalent organic framework-derived Fe-N-doped mesoporous carbon as oxygen reduction electrocatalyst[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(9): 3274-3280.
- [51] WANG Y, XIE M S, LAN J H, *et al.* Radiation controllable synthesis of robust covalent organic framework conjugates for efficient dynamic column extraction of ⁹⁹TcO₄⁻[J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2796-2809.
- [52] LI X, QI Y, YUE G Z, *et al.* Solvent- and catalyst-free synthesis of an azine-linked covalent organic framework and the induced tautomerization in the adsorption of U(VI) and Hg(II)[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 649-657.
- [53] LI F F, CUI W R, JIANG W, *et al.* Stable *sp*² carbon-conjugated covalent organic framework for detection and efficient adsorption of uranium from radioactive wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122333.
- [54] RAVI S, PUTHIARAJ P, YU K, *et al.* Porous covalent organic polymers comprising a phosphite skeleton for aqueous Nd(III) capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11488-11497.
- [55] ZHANG L W, LI Y, WANG Y, *et al.* Integration of covalent organic frameworks into hydrophilic membrane with hierarchical porous structure for fast adsorption of metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124390.
- [56] AKPE S G, AHMED I, PUTHIARAJ P, *et al.* Microporous organic polymers for efficient removal of sulfamethoxazole from aqueous solutions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 296: 109979.
- [57] ZHU X, AN S H, LIU Y, *et al.* Efficient removal of organic dye pollutants using covalent organic frameworks[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(8): 3470-3478.
- [58] HOU Y X, ZHANG X M, WANG C M, *et al.* Novel imine-linked porphyrin covalent organic frameworks with good adsorption removing property of RhB[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(14): 6145-6151.
- [59] WANG R Q, WEI X B, FENG Y Q. β -Cyclodextrin covalent organic framework for selective molecular adsorption[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(43): 10979-10983.
- [60] LIANG Y, FENG L J, LIU X, *et al.* Enhanced selective adsorption of NSAIDs by covalent organic frameworks *via* functional group tuning [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127095.
- [61] JI W, XIAO L I, LING Y H, *et al.* Removal of Gen X and perfluorinated alkyl substances from water by amine-functionalized covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 12677-12681.
- [62] ZHUANG S T, CHEN R, LIU Y, *et al.* Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121596.
- [63] ROMERO V, FERANADES S P S, KOVÁRP, *et al.* Efficient adsorption of endocrine-disrupting pesticides from water with a reusable magnetic covalent organic framework[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 307: 110523.

- [64] LI Y X, ZHANG H N, CHEN Y T, *et al.* Core-shell structured magnetic covalent organic framework nanocomposites for triclosan and triclocarban adsorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(25): 22492-22500.
- [65] KHAN N A, ZHANG R N, WANG X Y, *et al.* Assembling covalent organic framework membranes *via* phase switching for ultrafast molecular transport[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 3169.
- [66] ZHANG X K, LI H, WANG J, *et al.* *In-situ* grown covalent organic framework nanosheets on graphene for membrane-based dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 581: 321-330.
- [67] YANG H, YANG L X, WANG H J, *et al.* Covalent organic framework membranes through a mixed-dimensional assembly for molecular separations[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2101.
- [68] WANG M D, ZHANG P H, LIANG X, *et al.* Ultrafast seawater desalination with covalent organic framework membranes[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5: 518-526.
- [69] DENG Q W, REN G Q, LI Y J, *et al.* Hydrogen and CO₂ storage in high surface area covalent triazine-based frameworks[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100506.
- [70] ZHANG M, ZHENG R J, MA Y, *et al.* N-rich covalent organic frameworks with different pore size for high-pressure CO₂ adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285: 70-79.
- [71] LIU X M, LIM G J H, WANG Y X, *et al.* Binder-free 3D printing of covalent organic framework (COF) monoliths for CO₂ adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126333.
- [72] GHOSH S, SINGH J K. Hydrogen adsorption in pyridine bridged porphyrin-covalent organic framework[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(3): 1782-1796.
- [73] YIN Z J, XU S Q, ZHAN T G, *et al.* Ultrahigh volatile iodine uptake by hollow microspheres formed from a heteropore covalent organic framework[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53: 7266-7269.
- [74] WANG P, XU Q, LI Z P, *et al.* Exceptional iodine capture in 2D covalent organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(29): 1801991.
- [75] AN S H, ZHU X, HE Y Y, *et al.* Porosity modulation in two-dimensional covalent organic frameworks leads to enhanced iodine adsorption performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(24): 10495-10502.
- [76] DUAN K, WANG J, ZHANG Y T, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO₂/N₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 588-595.
- [77] DAS S, BEN T, QIU S L, *et al.* Two-dimensional COF-three-dimensional MOF dual-layer membranes with unprecedentedly high H₂/CO₂ selectivity and ultrahigh gas permeabilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 52899-52907.
- [78] WANG P Y, PENG Y, ZHU C Y, *et al.* Single-phase covalent organic framework staggered stacking nanosheet membrane for CO₂-selective separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(35): 19047-19052.
- [79] GUO Z Y, WU H, CHEN Y, *et al.* Missing-linker defects in covalent organic framework membranes for efficient CO₂ separation[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(41): e202210466.
- [80] JIANG H F, CHEN Y, SONG S Q, *et al.* Confined facilitated transport within covalent organic frameworks for propylene/propane membrane separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135657.
- [81] LI H R (李红蕊), CHEN M H (陈铭辉), LIU C X (刘晨曦), *et al.* *sp*²-Carbon covalent organic framework for visible-light-driven photocatalytic water molecules oxidation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1148-1154.
- [82] SU P P, IWASE K, HARADA T, *et al.* Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO₂ electrochemical reduction[J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 3941-3947.
- [83] YUAN J J, CHEN S T, ZHANG Y Y, *et al.* Structural regulation of coupled phthalocyanine-porphyrin covalent organic frameworks to highly active and selective electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(30): 2203139.
- [84] MI Z, ZHOU T, WENG W J, *et al.* Covalent organic frameworks enabling site isolation of viologen-derived electron-transfer mediators for stable photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(17): 9642-9649.
- [85] LI Y, YANG L, HE H, *et al.* *In situ* photodeposition of platinum clusters on a covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1-9.
- [86] CHEN C X, XIONG Y Y, ZHONG X, *et al.* Enhancing photocatalytic hydrogen production *via* the construction of robust multivariate Ti-MOF/COF composites[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(3): e202114071.
- [87] LV H Z, ZHAO X L, NIU H Y, *et al.* Ball milling synthesis of covalent organic framework as a highly active photocatalyst for degradation of organic contaminants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 494-502.
- [88] ZHU S R, QI Q, FANG Y, *et al.* Covalent triazine framework modified BiOBr nanoflake with enhanced photocatalytic activity for antibiotic removal[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(2): 883-891.
- [89] HU X W, LONG Y, FAN M Y, *et al.* Two-dimensional covalent organic frameworks as self-template derived nitrogen-doped carbon nanosheets for ecofriendly metal-free catalysis[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 244: 25-35.
- [90] QIU J K, ZHAO Y L, LI Z Y, *et al.* Imidazolium-salt-functionalized covalent organic frameworks for highly efficient catalysis of CO₂ conversion[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(11): 2421-2427.
- [91] AHMED I, YU K, PUTHIARAJ P, *et al.* Metal-free oxidative desulfurization over a microporous triazine polymer catalyst under ambient conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 207: 106469.
- [92] CUI W R, JIANG W, ZHANG C R, *et al.* Regenerable carbonylazide-linked fluorescent covalent organic frameworks for ultrasensitive detection and removal of mercury[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(1): 445-451.
- [93] LI Z P, ZHANG Y W, XIA H, *et al.* A robust and luminescent covalent organic framework as a highly sensitive and selective sensor for the detection of Cu²⁺ ions[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 6613-6616.
- [94] LI Z P, HUANG N, LEE K H, *et al.* Light-emitting covalent organic frameworks: Fluorescence improving *via* pinpoint surgery and selective switch-on sensing of anions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12374-12377.
- [95] DALAPATI S, JIN E, ADDICOAT M, *et al.* Highly emissive covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5797-5800.
- [96] WANG M H, HU M Y, LIU J M, *et al.* Covalent organic framework-based electrochemical aptasensors for the ultrasensitive detection of antibiotics[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 132: 8-16.
- [97] GUO L L, SONG Y H, CAI K Y, *et al.* "On-off" ratiometric fluorescent detection of Hg²⁺ based on N-doped carbon dots-Rhodamine B@TAPT-DHTA-COF[J]. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 227: 117703.
- [98] TIAN T (田甜). Preparati and adsorption properties of triazine-based organic framework based materials[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2021.
- [99] LIU Y T, CHEN L Y, YANG L F, *et al.* Porous framework materials for energy & environment relevant applications: A systematic review[J]. *Green Energy & Environment*, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.12.010>.
- [100] ZHANG P H, WANG Z F, YANG Y, *et al.* Melt polymerization synthesis of a class of robust self-shaped olefin-linked COF foams as high-efficiency separators[J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65: 1173-1184.
- [101] LIU R P, YAN Q, TANG Y M, *et al.* NaCl template-assisted synthesis of self-floating COFs foams for the efficient removal of sulfamerazine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126702.