

综述

# 共价有机框架膜及在液体分离中的应用研究进展

马鹏程<sup>1,2,3</sup>, 单斌<sup>1\*</sup>, 王新波<sup>2,3\*</sup>

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520; 2. 山东大学 深圳研究院, 广东 深圳 518057; 3. 山东大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266738)

**摘要:** 共价有机框架 (COFs) 是一种共价键连接有机单元形成的新型晶体多孔材料, 具有孔隙率高、周期性延伸、结构规整和易于定制等优点, 是制备高性能分离膜的理想材料。COFs 不同的成键方式及制膜方法已成为 COFs 膜分离应用研究的基础和关键技术, 在液体分离中展现出巨大的潜力。该文综述了 COFs 材料的分类, 对不同共价键连接的 COFs 进行了特性分析; 重点分析了连续 COFs 膜的制备策略, 包括原位生长法、界面聚合法、纳米片堆叠法、层层组装法和电化学法等, 指出 COFs 膜制备的关键技术要点, 并对不同成膜方法的优劣进行了讨论; 探讨了 COFs 膜在废水中有机分子脱除、海水淡化、有机溶剂纳滤等液体分离领域的应用进展; 最后, 对 COFs 膜在未来发展的机遇和挑战进行了展望。

**关键词:** 共价有机框架; 膜分离; 制膜方法; 界面聚合; 液体分离

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0492-16

## Research progress on covalent organic framework membranes and their application in liquid separation

MA Pengcheng<sup>1,2,3</sup>, SHAN Bin<sup>1\*</sup>, WANG Xinbo<sup>2,3\*</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China; 2. Shenzhen Research Institute of Shandong University, Shenzhen 518057, Guangdong, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266738, Shandong, China)

**Abstract:** Covalent organic frameworks (COFs), a new type of crystalline porous material formed by covalent bonding organic units with the advantages of high porosity, periodic extension, structural regularity, and easy customization, are ideal materials for synthesis of high-performance separation membranes. COFs with different bonding modes and different membrane preparation methods have become the foundation and key technology for the synthesis of COFs membranes and their applications in separation, demonstrating enormous potential in liquid separation. Herein, the classification of COFs materials was reviewed, and the characteristics of COFs connected by different covalent bonds were analyzed, with the emphasis on the preparation strategies of continuous COFs membranes, including *in situ* growth, interfacial polymerization, nanosheet stacking, layer by layer assembly, and electrochemical methods. The key technical points of COFs membrane preparation were pointed out, and the advantages and disadvantages of different film-forming methods were discussed. The application progress of COFs membranes in liquid separation fields such as organic molecule removal, seawater desalination, and organic solvent nanofiltration in wastewater were explored. Finally, the opportunities and challenges for the future development of COFs membranes were discussed.

**Key words:** covalent organic frameworks; membrane separation; membrane fabrication methods; interface polymerization; liquid separation

收稿日期: 2024-02-04; 定用日期: 2024-03-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240124

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078174、21908018); 深圳市科技计划项目 (JCYJ20220530141205012); 大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题 (KF2114)

作者简介: 马鹏程 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 202100231@mail.sdu.edu.cn. 联系人: 单斌 (1985—), 男, 副教授, E-mail: shanbin@qut.edu.cn; 王新波 (1984—), 男, 教授, E-mail: wangxb@sdu.edu.cn.

与蒸馏、蒸发、冷凝、萃取等传统的分离技术相比,膜分离是一种新兴的分离技术,具有高选择性、高效率、低能耗和环境友好等优势<sup>[1]</sup>。其中,分离膜作为该技术的核心,其性能直接影响膜分离的效果<sup>[2]</sup>。随着对分离性能要求的提高,传统的无定形聚合物膜呈现出稳定性差、使用寿命短及孔径不均匀等局限性。期望通过改进制膜工艺和设计新材料来开发高性能的新型分离膜。

近年来,新型孔隙均匀的晶体多孔材料在制备高性能分离膜方面取得了显著的进展。其中,共价有机框架材料(COFs)是由强共价键连接有机分子单元形成的晶体多孔材料,具有孔隙率高、密度低、结构规整和易功能化等优点,在气体分离膜、液体分离膜、质子交换膜等领域展现出巨大的潜力<sup>[3-5]</sup>。COFs的结晶和刚性有机框架有望提供具有稳定物质传输的均匀纳米通道,是制备高通量分离膜的理想材料<sup>[6-7]</sup>。COFs适合构建尺寸在0.6~3.0 nm的有序纳米通道,实现可调、可设计和可功能化的纳米孔空间,这是其他材料难以实现的。目前,COFs膜的制膜方法主要包括原位生长、界面聚合(IP)、纳米片堆叠、层层组装和电化学方法等。而层状2D COFs适用于制备超薄分离膜,并具有出色的稳定性、大孔隙率、短传输距离和高渗透通量。

分子级别的液体膜分离技术可从生活、工业废水或海水中回收净水和溶剂,是减少污水排放、提高水资源利用率、满足淡水需求的重要工艺,已成为解决水资源、环境、能源等重要的前瞻技术。COFs膜因其独特的孔隙结构、规整的孔道和可裁剪的化学结构,以及高热稳定性和优异的化学稳定性,近年来已成为液体分离领域的焦点。对COFs分离膜的制备策略及其在液体分离方面的应用进展进行总结归纳,对发展高性能膜分离技术具有重要意义。

本文从连接类型对COFs进行归类,展示近年来已报道的不同COFs类型,重点总结COFs分离膜的构筑策略;从液体分离领域讨论COFs膜在环境治理和能源回收方面的应用进展;最后,对COFs膜的未来发展和挑战进行展望。

## 1 COFs的连接类型

COFs是由有机构筑单元通过共价键连接而成,具有稳定有序的框架结构<sup>[8]</sup>。COFs的共价键结合方式是影响COFs性能的重要因素<sup>[9]</sup>。目前,已报道的构建COFs的成键反应有20多种。根据反应类型,可分为可逆共价键和不可逆共价键。图1为一些常见共价键的合成反应,其中,硼酸酐<sup>[10-11]</sup>、硼酸酯<sup>[12]</sup>、

亚胺<sup>[13-15]</sup>、方酸<sup>[16]</sup>、脞<sup>[17-18]</sup>等都属于报道较早的可逆共价键;而不可逆共价键多是近年来探索的新型键,如C=C键<sup>[19-20]</sup>、吩嗪<sup>[21]</sup>、 $\beta$ -酮烯胺<sup>[22-24]</sup>、噻唑<sup>[25]</sup>、酰胺<sup>[26]</sup>和部分 $\pi$ 共轭的三嗪<sup>[27]</sup>等。

### 1.1 可逆共价键连接的COFs

设计和合成高度有序的结晶多孔骨架的基本原理在于共价键的可逆形成<sup>[28]</sup>。如果COFs的连接不理想,那么可以通过自行热解离并重新连接成正确的构象。这种可逆共价键的自我调节特性指导了初期COFs的合成,至今仍是最重要的合成方法<sup>[29]</sup>。如高可逆性的硼基反应,可产生硼酸酐、硼酸酯、硼酸盐和硼脞骨架,是最早出现的COFs合成方法。2005年,CÔTÉ等<sup>[10]</sup>合成了COFs,包括硼酸酐连接的COF-1和硼酸酯连接的COF-5。内部的B—O键赋予COFs优异的结晶性和热稳定性,但这些键很脆弱,对湿气敏感,在碱性和酸性条件下容易水解,甚至会被空气中的水蒸气水解。这种有限的化学稳定性严重限制了其实际应用范围。

氨基骨架,如亚胺、脞、方酸、酰亚胺等共价键可以通过溶剂热法缩合而成,该反应通常需要路易斯酸、对甲苯磺酸(PTSA)等催化剂的协助。2009年,URIBEROMO等<sup>[15]</sup>报道了1种具有dia-c5拓扑结构的亚胺类COF材料(COF-300)。随后,大量亚胺连接的2D COFs被报道合成,并逐渐扩展到亚胺衍生连接。由于席夫碱反应得到的亚胺类COFs的晶态重复性好、稳定性高,胺、醛单体种类丰富,被认为是COFs材料中最具潜力的类型之一。

### 1.2 不可逆共价键连接的COFs

微观上任何化学反应都是可逆的,但一些可逆性差的反应通常被认为是不可逆的,也不适合用于晶态结构的合成。近年来,Knoevenagel缩合反应、Horner-Wadsworth-Emmons反应、羟醛缩合等不可逆共价键成键反应已成功应用于COFs的合成。这类反应通常以牺牲部分结晶度为代价,获得更优异的稳定性和扩展 $\pi$ 共轭结构。例如:HUANG等<sup>[30]</sup>报道了一种全 $\pi$ 共轭COF,由酞菁钴(II)和芘单元通过稳定的吩嗪键连接形成二维四方结构。该框架集合了吩嗪环优异的化学、热稳定性,实现了沿x和y方向进行电子传导的全 $\pi$ 共轭结构,在极端环境下具有超强的稳定性和导电性。

此外,键转换策略可以合成更多的新型共价键,而新键的完整性取决于转换反应的类型。初期的可逆性有利于结构的自修复,保障高的产物结晶度,而后期的不可逆化可以增强结构的稳定性。迄今为止,可逆键到不可逆键的处理方法主要集中在烯醇-酮的互变异构化上。

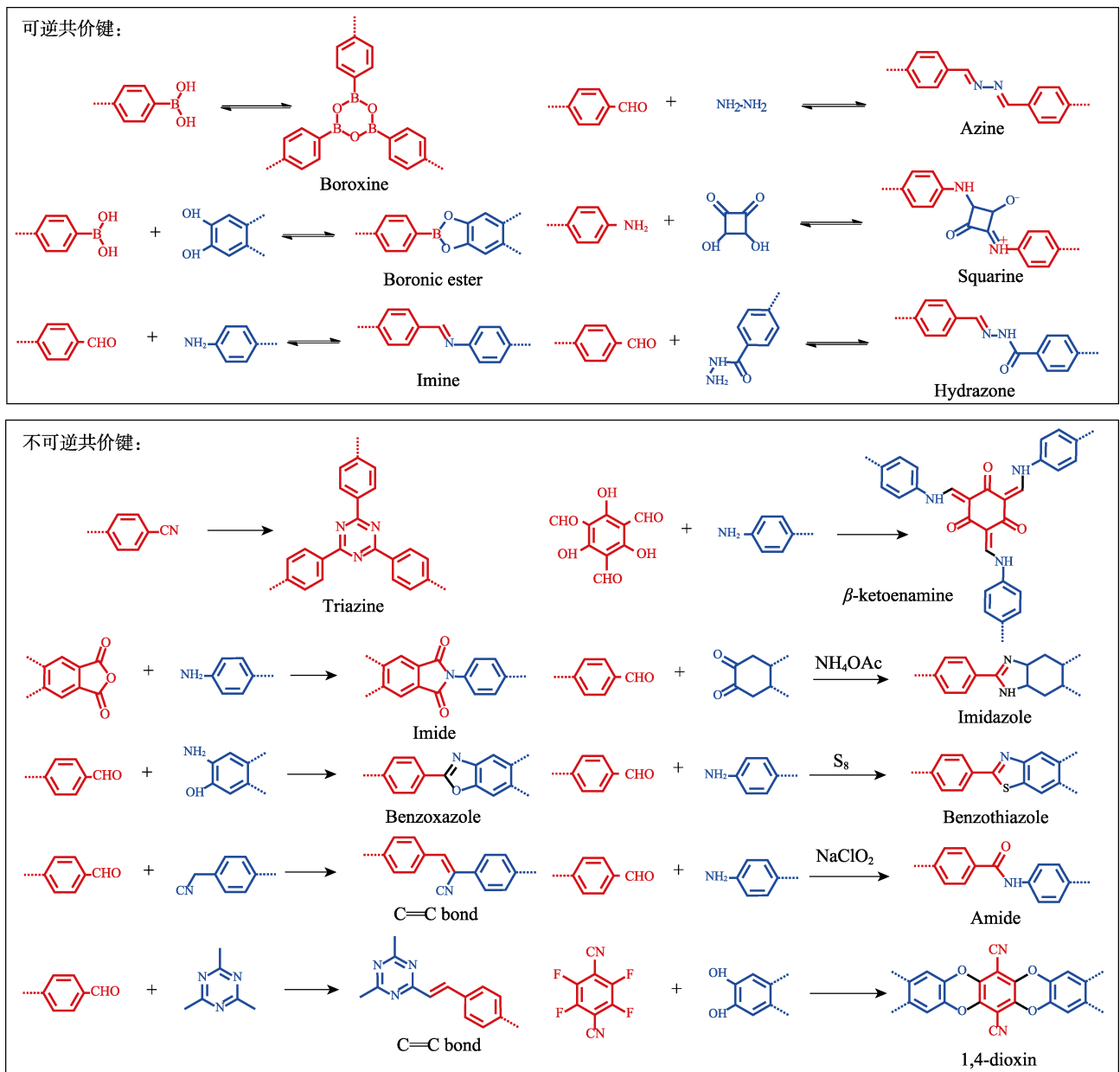


图 1 合成 COFs 的主要共价键的类型<sup>[10-27]</sup>

Fig. 1 Main types of dynamic covalent bonds used to synthesize COFs<sup>[10-27]</sup>

$\beta$ -酮烯胺键是由亚胺通过互变异构形成的共价键,这种不可逆转换仅涉及键的移动,不会对 COFs 的结晶度产生影响<sup>[31-32]</sup>。尽管  $\beta$ -酮烯胺类 COFs 在沸水和酸环境下表现出优异的耐受性,但在碱条件下稳定性较差<sup>[33]</sup>。作为替代方案,目前已经开发了两步合成法,将可逆亚胺键转换为更稳定的  $\pi$  电子定位连接,如噻唑<sup>[25]</sup>、噁唑<sup>[33-34]</sup>、喹啉<sup>[35]</sup>和喹诺酮等,成为同时提高结晶度、稳定性和改善导电性能等目标最简单有效的方法之一。改变堆叠而产生的部分三嗪<sup>[36]</sup>、偶氮<sup>[37]</sup>、吡啶和酰胺<sup>[38]</sup>等不可逆共价键连接的 COFs 也丰富了 COFs 化合物库。通常,这些 COFs 在高温 (>200 °C) 和高酸性环境下获得,具有优异的热稳定性和化学稳定性。尽管采用多种

不可逆成键反应已合成出 COFs,但相较于亚胺等可逆反应,该过程对反应体系更为敏感,单体的纯度、溶剂、浓度等均对晶体的形成具有重要影响,这极大地限制了反应的广泛应用,用于 COFs 膜的报道较少<sup>[39]</sup>。

## 2 COFs 膜的制备

相较于其他多孔材料,COFs 有序而密集排列的孔隙结构使其在膜分离应用中占据独特的优势。然而,COFs 不溶于溶剂而难以制膜,因而,COFs 膜的制备充满挑战<sup>[40]</sup>。与可溶性聚合物混合制备混合介质膜是早期常用的策略,以 COFs 颗粒或纳米片为多孔填料,可增加膜的孔隙度,并提供额外的纳

米孔道, 从而提高通量和选择性<sup>[41-42]</sup>。然而, 混合介质膜中 COFs 的掺杂量有限, 其孔隙基本仍以聚合物本身相分离产生的无序孔为主, 难以完全发挥 COFs 的性能。因此, 合理设计和制备连续的 COFs 膜, 是最大化发挥 COFs 结构优势的重要途径。随着 COFs 合成工艺的进步和制膜技术的发展, 采用不同的合成策略和特定的化学反应, 已合成了多种具有不同多孔结构和特定性质的 COFs, 从而更好地发挥了 COFs 固有均一孔的优势<sup>[43-44]</sup>。目前, 连续 COFs 膜的制备主要包括界面聚合、原位生长、纳米片堆叠法、层层组装以及电化学等方法 (图 2)。与合成微晶 COFs 相比, 制备无缺陷、坚固的连续 COFs 膜是一项艰难的工作。

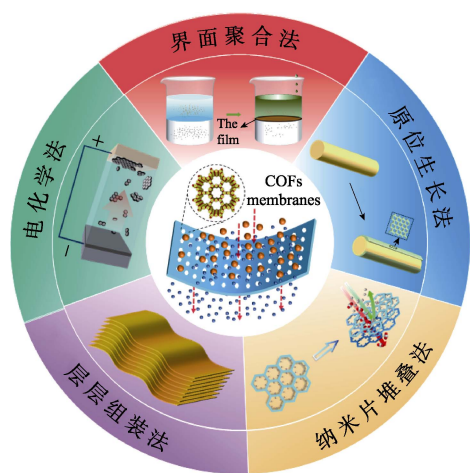


图 2 COFs 膜的制备方法

Fig. 2 Preparation methods of COFs membranes

## 2.1 原位生长法

原位生长法是指 COFs 在改性基材上连续生长成膜的方法, 是制作连续、均匀的 COFs 膜的重要方法。原位生长法的反应界面是基材表面, 因此要求基材表面对 COFs 膜具有一定的黏附效果, 以确保 COFs 能够在表面连续生长而不脱落。常用的基材包括  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板<sup>[45]</sup>、多孔阳极氧化铝 (AAO) 基板<sup>[46]</sup>、单层石墨烯 (SLG)<sup>[47-48]</sup>、玻璃基板<sup>[49]</sup>、三维石墨烯 (3DG) 等, 可根据具体需求选择合适的基材。根据合成条件, 膜的制备可分为溶剂热法和温和条件法。

### 2.1.1 溶剂热法

原位生长法制备 COFs 膜常需与溶剂热法结合。例如: 通过胺和醛的简单溶剂热反应, 可在 AAO 基板上得到致密的 TpPa COF (Tp 为 1,3,5-三甲酰基间苯三酚, Pa 为对苯二胺) 膜<sup>[46]</sup>。这种连续 TpPa 选择层提供了高稳定性和有序的孔道, 能够选择性地去除尺寸  $>1.3$  nm 的染料分子。与自支撑 COFs 膜

相比, 这些通过依附在多孔基材上生长的 COFs 膜具有更好的机械强度。

FAN 等<sup>[50]</sup>基于原位生长法, 在陶瓷管上开发了一种用于染料分离的 COF 膜。如图 3a 所示, 经 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 改性后的氨基- $\text{Al}_2\text{O}_3$  管式膜先与 1,3,5-三甲酰基苯 (TFB) 单体反应, 使膜表面富含醛官能团; 再将此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  管式膜垂直放置含有 TFB 单体和对苯二胺单体的混合液中, 于  $120^\circ\text{C}$  下反应 72 h, 得到连续无缺陷的亚胺连接 COF-LZU1 膜。COF-LZU1 膜用于染料的高选择性分离时, 透水性可达到  $760\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ , 对尺寸  $>1.2$  nm 的染料分子有  $>90\%$  的排斥率, 性能远超过商用的纳滤膜。SICK 等<sup>[51]</sup>报道了不借助金属催化剂实现水性电解质中的光电化学水分解的 COF 膜光电极材料, 将 1,1',2,2'-四氨基苯乙烯 (ETTA) 和苯并 [1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩-2,6-二甲醛 (BDT) 单体研磨, 通过溶剂热形成可极化的亚胺键连接, 并在导电的氧化铟锡 (ITO) 基底上定向生长成 BDT-ETTA COF 膜。BDT-ETTA COF 膜具有明显可区分的微孔 (1.67 nm) 和中孔 (3.68 nm) 结构, 膜厚度可在 100~500 nm 内调节, 并且可很好地黏附于基材上。CHEN 等<sup>[52]</sup>报道了在 AAO 上原位生长亚胺键连接的阴离子选择 COF 膜的工作: 用阳极氧化法制备的 AAO 经 APTES 浸泡, 得到了氨基化 AAO; 再将其和 1,3,5-三甲酰基苯 (BTCA)、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB) 置于反应容器中, BTCA 和 TAPB 发生席夫碱反应, 并在 AAO 表面原位生长成膜 (图 3b)。氨基和亚胺的存在使 COF/AAO 膜带正电, 具有较高的阴离子选择性。用于 COF/AAO 的渗透能转换, 500 倍盐度梯度下, 其输出功率 ( $17.95\text{ W}/\text{m}^2$ ) 比纯 AAO 膜高 8 倍以上。

### 2.1.2 温和条件法

通常, 溶剂热的条件过于苛刻 ( $>90^\circ\text{C}$ ), 只有昂贵的耐热无机基材能够承受。近年来, 室温下原位生长 COFs 膜的研究使不同低成本的有机材料也可作为多孔支撑基板。例如: 水解聚丙烯腈 (HPAN) 基材具有良好的稳定性和亲水性, 同时含有丰富的羧基, 是替代无机基材很好的选择。PAN 等<sup>[53]</sup>将醛基固定在 HPAN 上作为成核位点, 成功实现了 TpPa-1 COF 膜在基材上的生长。LIU 等<sup>[54]</sup>以 HPAN 多孔基板作为支撑, 先后在 HPAN 上滴加水合肼 (Hh) 的水溶液和含乙酸催化剂的 BTCA 有机相溶液。反应过程中, HPAN 基板逐渐被 ACOF-1 涂层覆盖, 最终得到柔韧无缺陷的 ACOF-1/HPAN 复合膜 (图 3c)。

LIU 等<sup>[55]</sup>采用旋涂法制备了 HPAN 基底上的超薄分离双层膜。首先, 将超声得到的 TpPHZ COF 纳米片悬浮液以 2000 r/min 的速率旋涂在 HPAN 超滤膜基底上, 随后继续旋涂海藻酸钠 (Alg) 溶液和 CaCl<sub>2</sub> 溶液, 形成仿生海藻酸钙层, 得到厚度 <100 nm 的 Alg-Ca/COF/HPAN 膜。多孔的 COF 层提供了高选择性分离性能, 仿生海藻酸钙层提高了膜的亲水

性, 有助于更好地捕获 COF 层表面的水分子。ZHANG 等<sup>[56]</sup>开发了以更低成本的木材为基底的原位生长制膜策略。先将椴木经高碘酸钠氧化改性, 纤维素的羟基氧化成醛基, 从而提供了丰富的成核位点。然后在室温下, 将改性的木材浸泡在 Pa 和 Tp 的混合液中 24 h, 单体在木材表面发生席夫碱反应, 形成均匀的 TpPa COF 膜。

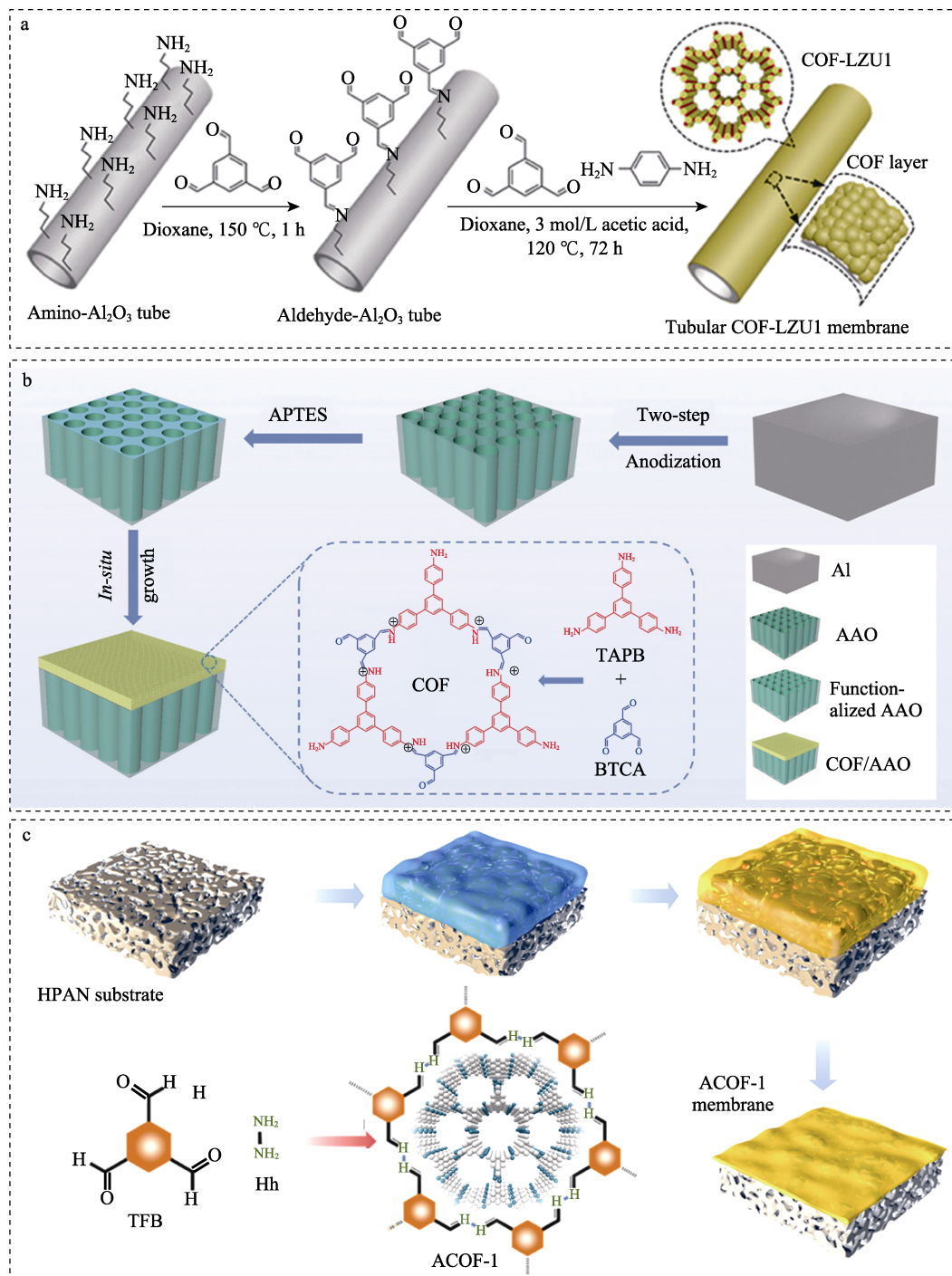


图 3 原位生长合成管状 COF-LZU1 膜 (a)<sup>[50]</sup>; COF 膜在 AAO 上原位生长 (b)<sup>[52]</sup>; 原位制备 ACOF-1/HPAN 复合膜示意图 (c)<sup>[54]</sup>

Fig. 3 *In situ* growth to synthesis tubular COF-LZU1 membranes (a)<sup>[50]</sup>; *In situ* growth of COFs membrane on AAO (b)<sup>[52]</sup>; Schematic diagram of *in situ* prepared ACOF-1/HPAN composite membrane (c)<sup>[54]</sup>

原位生长法为 COFs 膜的制备提供了更加灵活和环保的选择, 但同时存在反应周期长、操作复杂、成膜率低等缺陷。另外, 将膜从多孔基板上转移下来也具有很大的挑战性。

## 2.2 界面聚合法

界面聚合法是单体在两相界面处发生反应并聚合成膜。界面聚合法具有条件温和、厚度可控、成膜方法灵活等优点, 是制备连续 COFs 膜的有效方法之一。近年来, 采用液-液、固-液和气-液界面聚合方法, 成功地制备了连续均匀的 COFs 膜。

### 2.2.1 液-液界面聚合法

液-液界面聚合法是制备大面积 COFs 膜最有效的方法之一, 已广泛应用于生产 COFs 膜。液-液界面聚合法由 2 种极性不同的溶剂组成, 通过控制单体的浓度, 可将薄膜的厚度从几个原子层调整到几十纳米。同时, COFs 膜的尺寸很大程度上取决于反应容器的大小。

2017 年, DEY 等<sup>[57]</sup>使用液-液界面聚合法, 制备了一系列厚度为 50~200 nm 的  $\beta$ -酮烯胺连接的 COFs 膜。为了克服结晶问题, 引入了盐介导技术〔对甲苯磺酸 (PTSA) 胺盐〕, PTSA 胺盐内的氢键能减慢扩散速率, 促使反应向热力学控制的结晶方向进行。如图 4a 所示, 在烧杯中, 以溶解 Tp 的二氯甲烷为底层, 在其上铺垫一层纯水作为缓冲层, 最顶层倒入由 5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶 (Bpy) -PTSA 胺盐组成的水溶液。Tp 和 Bpy-PTSA 溶液在二氯甲烷-水的界面处发生席夫碱反应, 并缓慢扩散结晶成 Tp-Bpy 薄膜。Tp-Bpy 膜显示出高的比表面积 (1151 m<sup>2</sup>/g) 和超高的乙腈渗透率 [3390 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)]。采用同样方法制备了另外 3 种具有不同孔径的 COFs 膜, 证实了这种液-液界面聚合策略的普遍适用性。与传统的液-液界面聚合法不同, MATSUMOTO 等<sup>[58]</sup>利用路易斯酸催化剂 Sc(OTf)<sub>3</sub> 将单体固定在有机相-水相界面, 进行快速界面聚合成膜。Sc(OTf)<sub>3</sub> 分布在底层的水中, 胺和醛单体溶解在上层的有机相中, Sc(OTf)<sub>3</sub> 的诱导作用使单体在两相界面处发生位点选择性聚合, 生长出连续的 COF 膜。这些 COF 膜可通过调整初始单体浓度简单地控制薄膜厚度 (0.1~25.0 nm)。该法为 COFs 膜的快速制备提供了一种有效的途径, 并具有可调控薄膜厚度的优势。

另外, 针对大多数液-液界面生长的膜难以完整转移的问题, SHEVATE 等<sup>[59]</sup>定制了底部开口的 Langmuir-Blodgett (LB) 槽用于液-液界面聚合。先在 LB 槽的底部铺设多孔膜载体, 然后填充二胺 (2,5-二氨基吡啶或联苯胺) 和催化剂 (PTSA) 的水溶液, 再将溶解了 Tp 的甲苯溶液置于水层上。在

室温下静置 72 h, 甲苯-水界面处生长成  $\beta$ -酮烯胺键连接的连续 COF 膜。反应结束后, 溶剂从 LB 槽底部排出, COF 膜降落在底部的多孔载体上。事实证明, 经过干燥处理后的膜更容易实现无损伤的转移, 为解决液-液界面膜完整转移的问题提供了创新的途径。

### 2.2.2 固-液界面聚合法

液-液界面聚合法的反应时间通常较长, 并且单体在溶液中无规则扩散。相比之下, 固-液界面聚合法具有显著的优点: 固体相可成功地将反应限制在界面处发生。同时, 固-液界面聚合法被认为是合成定向 COFs 膜的最合适的策略。

2011 年, COLSON 等<sup>[47]</sup>利用固-液界面聚合法, 在单层石墨烯 (SLG) 上生长了连续均匀的二维 COF 薄膜 (图 4b)。在 SLG/Cu 基底存在的情况下, 1,4-苯二硼酸 (PBBA) 和 2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯基苯 (HHTP) 在  $V$ (均三甲苯):  $V$ (二氧六环)=1:1 的混合溶剂、90 °C 条件下通过溶剂热缩合, 形成了 COF-5 的框架薄膜, 并成功地调控了薄膜的厚度。通过 XRD 和掠入射 X 射线衍射技术 (GID) 表征发现, COF-5 薄膜晶粒的六边形晶格与基底表面平行, 与 COF 粉末相比, 表现出更好的结晶度和取向性。然而, 该工作并未提及 COF 膜如何从基底上脱落和转移, 这也是固-液界面法目前最大的局限。

### 2.2.3 气-液界面聚合法

气-液界面聚合法同样可有效地限制单体的构象自由度, 将成膜反应限制在界面。LB 是气-液界面聚合制备 COFs 膜的典型技术, 制备的 COFs 膜厚度可控、面积较大, 重要的是, 制得的膜可轻松转移到其他基材上。

SHINDE 等<sup>[60]</sup>利用 LB 方法, 在空气-水界面制备了大面积的亚胺类 COF 膜。首先, TP 和 9,9-二己基芴-2,7-二胺在甲苯中混合, 并滴在水面上。图 4c 示意了甲苯蒸发的过程中, 通过控制聚合表面层的压力并滴加三氟乙酸引发反应, 在水面上形成黄色的 COF 膜。该膜孔径约为 1.41 nm, 单层为 4 个晶胞厚, 膜厚度可逐层精确调节。同时, 该 COF 膜的溶剂渗透性是同工艺制备的无定形膜的 100 倍, 并且在 200 °C 时有良好的稳定性。区别于传统的气-液界面聚合法, ZHANG 等<sup>[61]</sup>提出了原位气-液界面聚合制备 COF 膜的方法。在玻璃池中间放置聚丙烯腈 (PAN) 基板, PAN 上倒入 Tp 的均三甲苯溶液为液相单体, 下面是 Hh 的乙醇溶液为气相单体。通过控制扩散的液相单体 Tp 和逐渐释放的气相单体 Hh 之间的无定形向定形结晶转变, 在 PAN 基板上得到了致密的 COF 膜。气相单体优先穿透气液界面处的缺陷区域, 触发可逆动态单体交换对膜进行错误校正, 有助于制备完整无缺陷的 COF 膜。膜厚度

可通过简单控制  $T_p$  浓度进行调节, 最佳的 COF 膜在正丁醇脱水过程中的水渗透通量高达  $8160 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离因子可达到 1023。

### 2.2.4 其他界面聚合法

除了两相界面聚合法, 三相界面聚合法制备超薄 COF 膜也已见报道<sup>[62-63]</sup>。液体是最均匀、平坦的基材之一, 超扩散技术可在两相之间构建一层薄薄的液体层, 作为第三相, 提供稳定且可控的密闭反应容器。HAO 等<sup>[64]</sup>提出了限域合成的巧妙策略, 在油/水/水凝胶界面合成独立式 COF 膜。如图 4d 所示, 水滴滴在浸泡在油相中的水凝胶上, 形成超铺展水层, 胺单体和醛单体分别从水凝胶和油相中扩散到薄水层发生席夫碱反应, 得到均匀的 COF 膜。COF 膜的表面表征结果表明, 其具有均匀的形貌、大比表面积、4~150 nm 的可控厚度; 原位掠入射广角 X 射线

散射 (GIWAXS) 测量验证了 COF 膜的结构和结晶度良好; 原子力显微镜 (AFM) 压痕法测得 COF 薄膜的杨氏模量为 25.9 GPa, 具有良好的力学性能。

界面聚合法作为最灵活的制膜方法, 为 COFs 膜的发展做出了巨大的贡献。其中, 液-液界面聚合法适合制备面积大、表面平整的膜。该法操作简单、适用面广, 但缺点是单体易在溶液中无规则扩散, 导致成膜效率降低; 相比之下, 固-液界面聚合法可将反应固定在界面处发生, 但成膜后难以从固体相转移膜是一大难题; 气-液界面聚合法和多相界面聚合法同样能够限制成膜反应的位置, 并且可轻易地将膜转移到其他基底, 其复杂的操作是快速制膜的障碍, 目前报道较少。总的来说, 界面聚合法仍是最有效的 COFs 膜制膜方法之一, 并且正不断地被改良和创新。

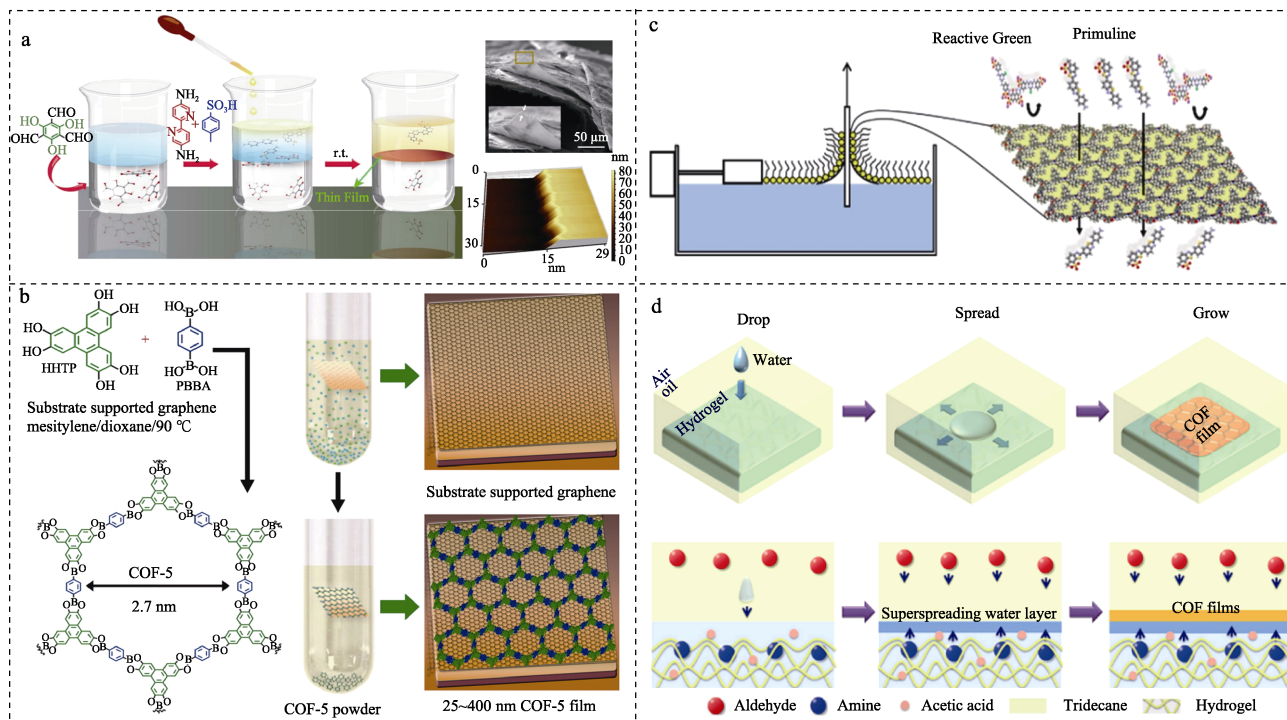


图 4 液-液界面聚合法合成 Tp-Bpy COF 膜的过程 (a)<sup>[57]</sup>、固-液界面聚合法在石墨烯表面形成 COF-5 膜的过程 (b)<sup>[47]</sup>、气-液界面聚合法构建 COF 膜 (c)<sup>[60]</sup>、多相界面聚合法在油/水/水凝胶界面制备 COF (d) 膜<sup>[64]</sup>的示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of liquid-liquid interface polymerization for Tp-Bpy COF film synthesis process (a)<sup>[57]</sup>, solid-liquid interfacial polymerization for formation of COF-5 film on graphene surface (b)<sup>[47]</sup>, COF film constructed by gas-liquid interfacial polymerization (c)<sup>[60]</sup>, multi-phase interfacial polymerization for preparation of COF films at oil/water/hydrogel interface (d)<sup>[64]</sup>

### 2.3 纳米片堆叠法

纳米片堆叠法主要涉及 COFs 纳米片的制备与组装, 其最初用于制备基于石墨烯单分子层的分离膜。该法首先将 COFs 材料剥离成单分子层, 形成 COFs 纳米片。然后通过压力、真空辅助过滤或浸涂等方法将 COFs 纳米片堆叠在一起, 形成连续的 COFs 膜。

在气体分离领域, COFs 通常受孔径较大的限制 (一般  $>0.5 \text{ nm}$ ), 难以符合对大多数直径  $<0.4 \text{ nm}$  的气体的筛分要求。为克服这一障碍, 通过纳米片堆叠法将不同孔径的纳米片堆叠以产生更狭小的孔隙是明智的选择。与相应的单层膜相比, 叠层膜的分离性能显著提高。LI 等<sup>[65]</sup>从 COF 的层状结构中得到启发, 以机械剥离的单层 COF 纳米片为构建单

元, 通过堆叠法制备成膜。如图 5a 所示, 首先, 将由 1,4-亚苯基双硼酸 (BDBA) 通过溶剂热缩合, 合成的颗粒状 COF-1 粉末在二氯甲烷中进行超声处理, 得到平板形态、没有明显皱纹的纳米片; 然后,

在表面粗糙的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上沉积一层  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , 获得光滑的基底; 最后, 将含有 COF-1 纳米片的二氯甲烷溶液滴涂在载体表面, 经过反复滴涂和干燥, 得到了连续的 2D COF-1 膜。

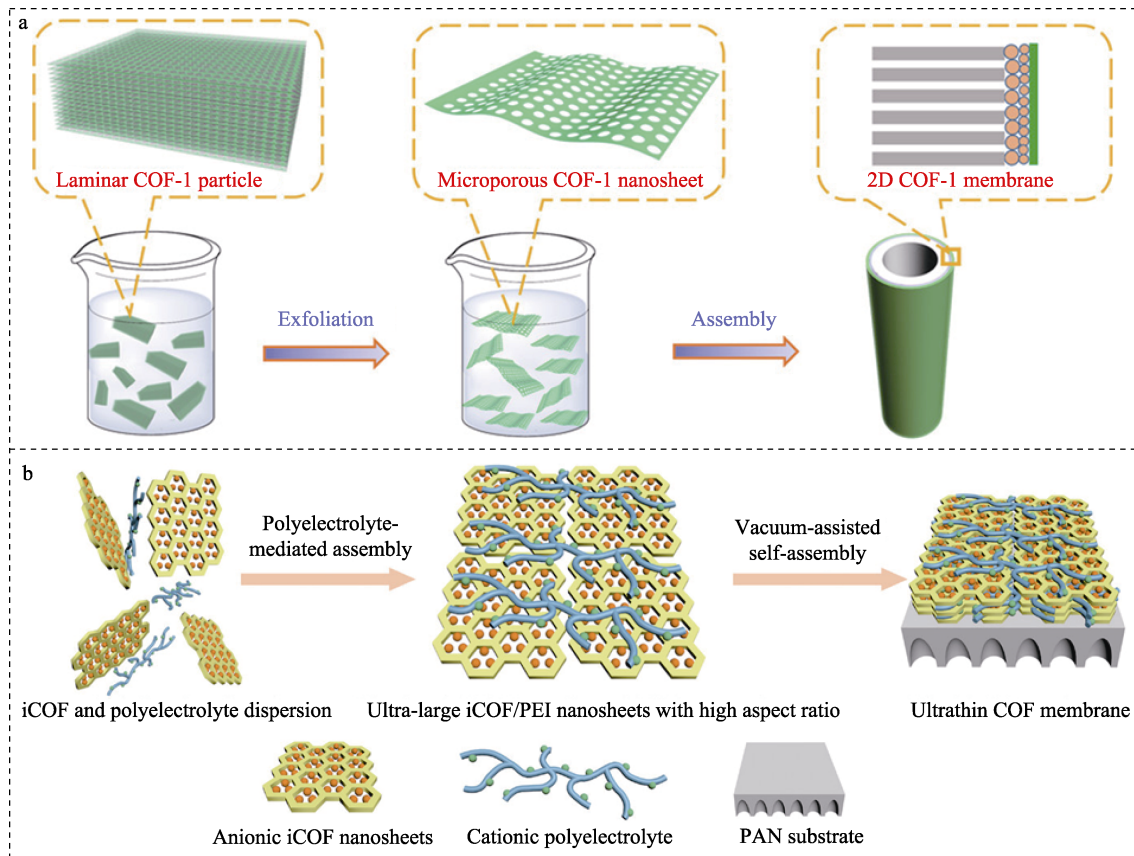


图 5 通过组装脱落的 COF-1 纳米片制膜的示意图 (a)<sup>[65]</sup>; 聚电解质介导组装纳米片制备 COF 膜 (b) 的示意图<sup>[66]</sup>  
Fig. 5 Schematic diagram of membrane formation through assembly of exfoliated COF-1 nanosheets (a)<sup>[65]</sup>; Polyelectrolyte-mediated assembly of nanosheets for preparation of COF membrane (b)<sup>[66]</sup>

相比于原位生长法制备的 COF-1 膜的表面粗糙、覆盖率差等缺陷, 该纳米片堆叠成的高质量 COF-1 膜具有光滑且连续的表面, 未检测到可见的裂缝。此外,  $\text{N}_2$  吸附研究表明, COF-1 膜的孔径从原始颗粒的 0.60 nm 减至 0.39 nm, 这将更有利于对小分子气体的分离应用。350 °C 下, COF-1 膜对  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{SF}_6$  气体的渗透率在 30 h 内几乎保持恒定, 其优异的热稳定性主要归因于 COF 的共价键。该 COF-1 膜对  $\text{H}_2$  的渗透量高达  $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 比近年报道的大多数 COFs、MOFs 膜高出 1 个数量级。

高纵横比的大型纳米片具备更强的堆叠能力, 适用于制备更薄且缺陷更少的薄膜。WANG 等<sup>[66]</sup> 开发了聚电解质介导组装 (PMA), 能将小 COF 纳米片组装成超大 COF 纳米片, 以促进 COF 薄膜的生产。首先, 选择带有可离子化基团的离子型 COF (iCOF) 作为组装单元, 通过调控阳离子聚乙烯亚胺 (PEI) 引导阴离子 TpPa-SO<sub>3</sub>H 纳米片的组装模

式, 合成了纵横比 >10000 的超大 iCOF@PEI 纳米片。借助这些纳米片的独特互锁结构, 采用真空辅助组装方法, 成功制备出厚度低至 8 nm 的超薄 COF 膜 (图 5b)。XRD 谱图分析表明, iCOF 的高结晶度和规则性不会随着 PEI 的添加而受到影响, iCOF 纳米片有序孔结构也得以保留; 此外, 由于 PEI 链对纳米片孔隙的遮蔽作用, 有效缩小了膜的孔径, 进而提高了膜的选择扩散作用, 所得膜  $\text{CO}_2$  渗透率达到  $4.6 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性高达 33, 超越了当前大多数先进的 COFs 膜。鉴于纳米片之间的结合力较弱, 层与层之间容易产生缝隙的缺陷, 将静电力作用与纳米片堆叠结合, 有助于制备更致密的 COF 膜。YING 等<sup>[67]</sup> 用 2 种孔径不同, 且带有相反电荷的共价有机纳米片 (iCONs) 堆叠来制造 2D COF 膜。在强静电力的驱动下, 阳离子 TpEBr (EBr 为溴乙啶) 和阴离子 TpPa-SO<sub>3</sub>Na 纳米片层紧密结合、交错堆叠, 生成了孔径尺寸更小的超薄

TpEBr@TpPa-SO<sub>3</sub>Na 膜。更小的孔径、可控的厚度和长期的水热稳定性使该膜更适用于气体分离。

纳米片堆叠法是先合成多孔材料、再将其制成膜的经典方法。与原位生长、界面聚合等方法相比，纳米片堆叠法无需特定衬底或界面及苛刻的成膜条件、成膜缺陷少、厚度可控。但平整的 COFs 纳米片很难批量获取，这限制了该法适用的广泛性。

### 2.4 层层组装 (LBL) 法

纳米片堆叠法虽然能有效地缩小膜孔径，但从 COFs 颗粒解离制备 COFs 纳米片的过程非常困难，产率很低，且适用范围较为狭窄，限制了该法的大规模实施，于是发展了另一种叠加制膜的方法，即 LBL 法。LBL 法即叠加多层同类或异类的 COFs 层，不同层上的孔隙相互交叠、遮蔽，最终得到孔径更小的 COFs 膜。与纳米片堆叠法先制备纳米颗粒再解离制备纳米片的过程不同，LBL 直接在共价键形成过程中进行控制，避免 COFs 颗粒的形成，直接在界面或载体表面形成 COFs 层。LBL 法制备的多层 COFs 膜具有更多的 COF-COF 界面、更可控的膜厚度和更高的筛分性能。

相比于孔径较大的单层膜，多层 COFs 膜更有利于小分子气体或污染物的分离。例如：原子级厚度的 TpPa-1 单层 COFs 膜（孔径~1.58 nm），具有优异的水渗透性，却无法排斥大多数的离子。为了克服这一限制，ZHOU 等<sup>[68]</sup>通过非平衡分子动力学模拟，研究了单层和多层 TpPa-1 COF 对水和盐离子的渗透性，发现偏移层叠的方式可使多层膜的孔径从 1.58 nm 减至 0.89 nm。随着 COF 层数的增加，多层膜牺牲了部分水渗透率，使对离子排斥率显著提高。在上述研究中发现，当 MgCl<sub>2</sub> 的截留率从 42% 提高到接近 100% 时，水渗透率仍可达到 11180 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)，比商业纳滤膜高 1~2 个数量级。2022 年，YING 等<sup>[69]</sup>利用 LBL 法制备了孔隙交

叠的多层膜，在 COF-COF 界面上形成了更狭窄的孔隙。如图 6 所示，首先，通过界面聚合法制备了 COF-LZU1 膜，并转移到 AAO 载体上作为新的界面；然后，通过 LBL 组装策略，在 COF-LZU1 膜表面生长了 2 种孔径不同、结构相似的 COF 膜（TpPa-SO<sub>3</sub>H 和 TpTG<sub>Cl</sub>，TG 为三氨基胍氯化物），制得超薄、紧密、多层的晶态 COF 分离层。COF-COF 膜的厚度可通过反应层数精准控制。2 种 COF 膜共享相同的单体 Tp，更有利于 COF 层之间形成无缺陷的界面。在气体分离应用中，厚度为 155 nm 的 TpTG<sub>Cl</sub>@TpPa-SO<sub>3</sub>H 的双层 COF 膜显示出高达 7.2×10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa) 的 H<sub>2</sub> 渗透性和 26 的 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 选择性，超过了 2008 年的 Robeson 上限。

SHI 等<sup>[70]</sup>开发了一种在多孔基板上 LBL 组装合成 COFs 膜的策略，实现对 COFs 膜生长的精确调控。将 HPAN 超滤膜先后浸入联苯胺（Bd）和 Tp 的乙醇溶液中，作为一个 LBL 循环。重复以上的操作，成功沿 HPAN 的孔壁逐层生长 TpBd COF 涂层，通过增加循环次数可调节涂层层数，精准控制膜的厚度。这类 TpBd-HPAN 膜具有出色的耐酸性和长期稳定性，并且可有效筛除水中刚果红等 2 nm 以上的染料分子。同样采用 LBL 策略，ZHANG 等<sup>[71]</sup>将改性 HPAN 先后浸泡在 2,5-二氨基苯甲酸（DB）和 Tp 单体中，如此经过 10 次循环，得到连续无缺陷的酮-烯胺结构的 COFs 膜，进一步证明了这种自组装方法的通用性。

LBL 法由于多个层的弥补作用，对单独的某层膜的连续性和完整性的要求不像原位生长法那样苛刻；另外，层与层之间的相互遮蔽和叠加使膜的孔径得到有效的缩减，这将省去繁琐的后处理步骤。该法的缺陷在于层与层之间的相互作用较弱，容易形成层间空隙，通过构建氢键或电荷效应等方式，有望逐步克服这些问题。

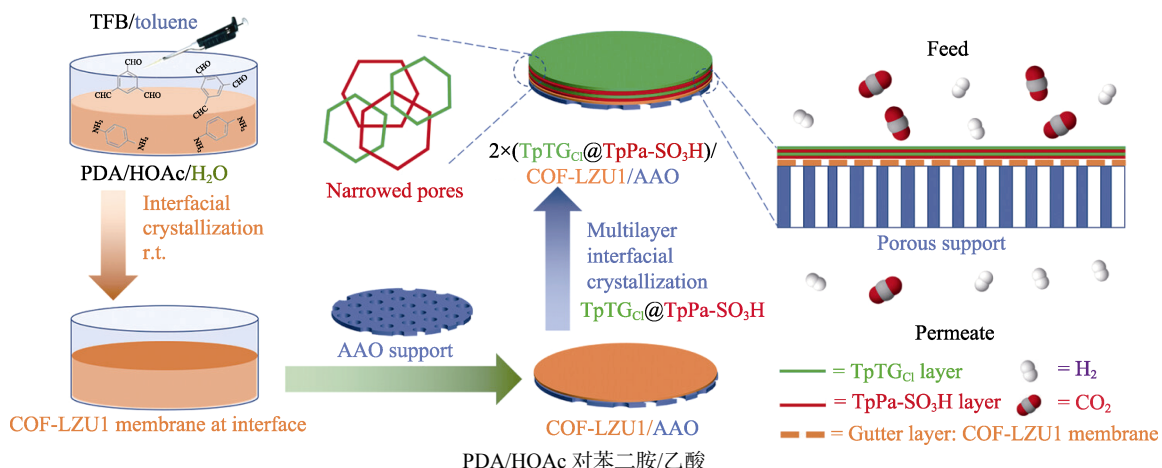


图 6 多界面工程策略组装窄孔的超薄 TpTG<sub>Cl</sub>@TpPa-SO<sub>3</sub>H 双层膜<sup>[69]</sup>

Fig. 6 Preparation of ultrathin TpTG<sub>Cl</sub>@TpPa-SO<sub>3</sub>H bilayer membranes with narrow pores through multi-interface engineering<sup>[69]</sup>

## 2.5 电化学法

电化学合成技术在制备功能性薄膜方面具有环保、高效、低排放、易控制等优势, 在化工和制药等领域备受青睐。该技术利用电场驱动结晶成膜过程, 有效牵引离子型单体或纳米片进行迁移和沉积。与条件苛刻的原位生长和纳米片堆叠法相比, 电化学法可在温和的条件下进行。

WANG 等<sup>[72]</sup>报道了一种室温下通用的电裂解合成策略, 通过电化学还原和质子化, 将亚胺键 COFs 粉末在阴极剥离, 产生质子化胺的 COF 纳米片; 然后, 这些带正电荷的纳米片迁移到阳极, 并通过阳极氧化结晶成 COF 膜。SEM 图显示, COF 纳米片均匀沉积在 ITO 电极上, 并显示出分级的孔隙率, 这归因于, 动力学控制的沉积过程。相比于机械剥离制备尺寸有限的纳米片, 该法制备了具有高分散性的大比表面积 COF 纳米片 (尺寸 5~10  $\mu\text{m}$ ), 形成的 COF 薄膜具有高结晶度和多级孔隙率。WANG 等<sup>[73]</sup>制备了超薄 COF 膜的电化学界面聚合策略。如图 7 所示, Tp 和 Pa 溶解在甲醇中, 在电场的控制下迁移到阴极, 并在商用 PAN 膜衬底上快速形成 TpPa COF 薄膜。电场的存在极大地加快了聚合结晶反应。此外, 在膜形成过程中, 裸露在外的 PAN 基底上有较高的电流, 促使单体优先聚合在这些区域, 有利于无缺陷结构的形成; 而在预沉积的绝缘层处, 会降低电流密度, 抑制单体的过多聚合, 从而降低膜的厚度。这种自愈合效应和自抑制效应的主动调控赋予了其超薄且无缺陷的特点。在最佳合成条件下, 该 TpPa COF 膜在处理质量分数为 7.5% NaCl 溶液时, 具有 91770  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  的高水通量和 99.96% 的盐截留率, 优于大多数报道的膜性能。

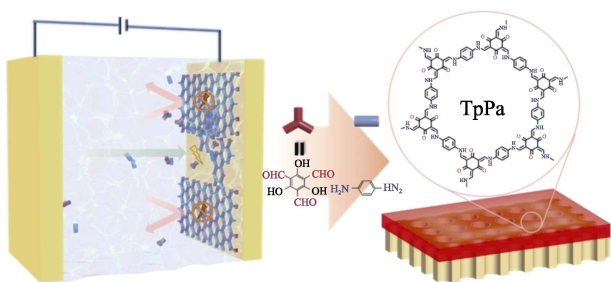


图 7 PAN 衬底上 TpPa COF 膜的电化学聚合<sup>[73]</sup>

Fig. 7 Electrochemical interface polymerization of TpPa COF membranes on PAN substrates<sup>[73]</sup>

利用电化学合成 COFs 膜是最高效、最绿色的方法之一, 该过程中很少产生污染和副产物, 符合绿色化学的理念。此外, 由于单体在电场中的愈合和抑制效应, 通常电化学法制备的膜薄厚均匀, 缺陷更少。电化学法的缺点是需要复杂的制膜设备

和特定的单体 (一般需要离子型单体)。

## 3 COFs 膜在液体分离中的应用

随着全球经济和人口的快速增长, 水资源紧缺问题日益凸显, 开发有效的处理技术对于满足淡水资源需求势在必行<sup>[74-76]</sup>。相较于蒸馏和蒸发技术, 膜分离技术具有更高的水通量和更低的能源消耗, 是一种经济环保的处理方法。对于液体分离膜, 渗透性和选择性是评估性能的关键特征。在水处理中, 膜的渗透性一般以水通量表示, 而在有机溶剂体系, 则表现为溶剂渗透量。膜的选择性主要以对物质的截留率来体现, 液体分离膜必须确保能牢固且持续地拒绝污染物。另外, 膜的稳定性、抗污性也是实际应用中应考虑在内的因素。

高分子聚合物材料由于易成膜、高机械性能和低成本, 一直占据该领域的主导<sup>[77]</sup>。然而受孔隙度有限、易老化等限制, 其性能难以进一步提高。COFs 因其可定制的孔径、稳定的结构和可调节的亲水性, 被视为构建先进的液体分离纳滤膜或超滤膜的理想选择材料<sup>[78-79]</sup>。目前, COFs 膜已在液体分离方面表现出卓越的分选性能, 尤其适用于废水处理、海水淡化和有机溶剂纳滤等应用。

### 3.1 废水中有机分子脱除

工业排放的废水具有致突变性、高毒性和持续污染性, 对水生生态和人类健康造成了不可忽视的危害。废水的复杂成分包括重金属离子、多环芳香烃和其他有机污染物, 其难降解性和广泛的污染范围使得处理面临巨大挑战。基于 COFs 的纳滤膜具有 1~2 nm 的孔径, 能够高效、持续地截留相对分子质量为 100~2000 的小分子, 成为废水处理的首选。WANG 等<sup>[80]</sup>采用原位生长法, 将 COFs (TpPa) 聚合在 PVDF 基板的一侧, 制备了连续致密的 TpPa/PVDF 复合膜 (图 8a)。通过优化合成条件, 最佳的 TpPa/PVDF 膜对多种分子尺寸 >1.1 nm 的染料的截留率 >90%, 水通量高达 600  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 。该膜在强酸、强碱环境下稳定, 性能超过大多数已报道的滤膜, 有望应用在恶劣条件下染料废水的处理、药物废物的清除、高价值物种回收等领域。在另一项研究中, Tp 和 Bd 发生氨基和醛基之间的席夫碱反应, 在多孔聚合物聚砜 (PSf) 基材上原位界面聚合, 形成了 TpBd/PSf 复合膜<sup>[81]</sup>。TpBd/PSf 膜的透水率为 336  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , 对刚果红排斥率高达 99.5%。在此基础上可加入三聚氰胺 (Me) 进一步调整骨架结构, 得到 2 倍水通量 [622  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ] 的 TpBdMe/PSf 膜, 同时刚果红的排斥率仍在 99.0% 以上。这项工作证实了共价三嗪骨架-酮-烯醇互变异

构的杂化 COFs 膜在染料分离领域很有应用前景。

在去除水中污染物的应用中,COFs 纳滤膜常结合电荷效应和尺寸筛分来提高分离性能。BANJERDTEERAKUL 等<sup>[82]</sup>将 COF (TpPa-SO<sub>3</sub>H) 包覆在钇稳定氧化锆 (YSZ) 中空纤维基板上,原位生长制出带负电荷的复合膜,以选择性分离和浓缩废水中的药物。由于膜表面的负电荷与带负电荷的药物发生立体排斥和静电排斥效应(图 8b),对相对分子质量为 200~300 的各种小活性药物成分(API)化合物表现出优异的截留性能。类似地,CHEN 等<sup>[83]</sup>通过界面聚合法制备了带有—SO<sub>3</sub> 的阴离子 COF TpPa-SO<sub>3</sub>H 膜,其具有 1.39 nm 的微小孔径和均匀的负电荷,能够有效截留 99% 的阳离子有机污染物,并保持良好的溶剂渗透性。

用于废水处理的 COFs 纳滤膜,由于膜的孔径尺寸小、孔的数量多、膜材料中有机成分对有机污染物具有较高的亲和力,在有效提高富集和筛分有机污染物性能的同时,也不可避免地容易被有机物污染和堵塞。而且大多数 COFs 纳滤膜都具有疏水性,导致被堵塞的孔道更不易疏通,严重的膜污染和高昂的清理成本限制了其进一步的发展<sup>[84]</sup>。选择掺入亲水基团是一种解决方案,但对解决膜污染并没有起到明显的作用。因此,可将 COFs 材料制成超滤膜,用于去除水中大分子的有机污染物。COFs 超滤膜的孔径为 1~20 nm,对操作压力要求较低,具有较高的渗透通量。DUONG 等<sup>[85]</sup>将羧基官能化的 COF 作为纳米填料混入 PAN 中,制备了 COF 基超滤膜。受 COF 填料的影响,COF/PAN 混合基质膜具有优异的抗蛋白质污染性、机械性能和热稳定性,其对牛血清白蛋白(BSA)和丙种球蛋白( $\gamma$ -globulin)的排除率分别从 PAN 仅有的 3.5%、65.0% 提高到 81.9%、99.4%,并且未发现膜有明显的堵塞。MOHAMMED 等<sup>[86]</sup>是在醋酸纤维素(CA)中掺杂了多孔缺陷的 3D COF,制备了用于分离苯酚的超滤膜。CA 提高了膜的亲水性、机械强度和苯酚的分离效率,3D COF 的掺入则将膜的孔径缩小至 59.6 nm。值得注意的是,3D COF-CA 膜不易被污染,在工业中具有大规模去除苯酚的潜力。室温下,3D COF-CA 膜的水通量为 160 L/(m<sup>2</sup>·h)时,苯酚的去除率达到 80%。

### 3.2 海水淡化

全球水资源短缺,但海水资源十分丰富,对海水资源加以开发利用一直受到关注。海水淡化是为了去除海水中存在的盐分,以提供适合人们使用和工业、农业用途的淡水。目前,最有效的海水淡化方法仍是膜分离技术。提高水通量、降低盐分,同

时保持低能耗要求,是实现海水淡化膜快速开发的共同目标。

自 2015 年以来,人们开始探索 COFs 膜用于海水淡化<sup>[87]</sup>。JIANG 等<sup>[88]</sup>在聚砜中空纤维(PSf HF)基底表面原位生长出超薄 COFs 层,以制备含 COFs 夹层的复合膜。二维 COFs 材料能有效地控制基底表面的孔径分布和疏水性,提高复合膜的分离性能。该膜具有长期稳定、耐盐、耐酸碱、耐氯的特点,在最佳条件下,该 COFs 复合膜的水渗透性可达 86.6 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),并且对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub> 和 MnSO<sub>4</sub> 的截留率可分别达到 96.6%、95.4%、94.3%、91.7% 和 91.0%。WANG 等<sup>[89]</sup>改良了纳米片堆叠法,将 TpTTPA [TTPA 为 5,5',5'-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三(吡啶-2-胺)] 纳米带通过静电和  $\pi$ - $\pi$  相互作用黏附在 TpPa-SO<sub>3</sub>H 纳米片上,合成了坚固且有序的 COFs 膜。这种 COFs 膜具有垂直方向的长距离有序通道以及丰富的亲水基团。在最佳条件下,TpPa-SO<sub>3</sub>H@TpTTPA 膜具有 99.91% 的 NaCl 截留率和 267000 g/(m<sup>2</sup>·h) 的超高渗透通量。其性能比传统网络聚合物膜高 4~10 倍。此外,该膜还具有优异的抗污染性(108 h)和良好的耐盐性。

一般来说,COFs 材料的孔径大于常见的无机盐离子,控制 COFs 膜的孔径尺寸达到亚纳米级别,能有效提高脱盐效率。因此,海水淡化膜的设计关键在于膜的孔径调节。将官能团嫁接入 COFs 孔隙中来限制孔径,是有效的手段。LIU 等<sup>[90]</sup>用羧基官能团修饰 2D 羟基化 COF (IISERP-COF1) 单体,将膜的孔径从 1.27 nm 缩小到 0.65 nm,同时减少了晶间缺陷的非选择性传输。处理后的 2D 羧基功能化 COF (IISERP-COOH-COF1) 膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、MgSO<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub> 和 NaCl 的截留率分别从最初的 73.1%、76.5%、89.8%、64.6% 和 56.4% 提高到 96.3%、97.2%、99.6%、90.6% 和 82.9%。除此之外,交错的 COFs 层可遮蔽孔隙,起到减小孔径的作用。XIAO 等<sup>[91]</sup>通过二次原位生长构建了双层 ACOF-1 纳米薄膜。该膜厚度可控,且由于双层膜之间的偏移,其有效孔径从 0.9 nm 收缩到 0.7 nm。最佳的双层 ACOF-1 膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 去除率达到 95.7%。类似地,SHEN 等<sup>[92]</sup>通过层层组装法,合成了具有双离子界面、离子/非离子界面和双非离子界面的双层 COF 膜(图 8c),相邻 2 个 COF 层之间交错的亚纳米级通道创建了狭窄的孔径(0.68~0.76 nm)。由于界面尺寸筛分和 Donnan 效应的协同增强作用,双离子界面的 COF 膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截留效果最佳。在最佳条件下,TpPaSO<sub>3</sub>H/TpPaSO<sub>3</sub>H/MPAN 膜(MPAN 为经多巴胺改性后的 PAN 多孔支架)对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的截

留率高达 98.3%, 水通量保持在  $131 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , 超过了目前绝大多数的海水淡化膜。

近几年, 热驱动膜蒸馏技术 (MD) 成为海水淡化中的热点<sup>[93]</sup>。COFs 纳滤膜结合蒸馏技术, 可在更低的水压下达达到更高的脱盐率, 特别适用于处理高浓度的盐水和污染水。ZHAO 等<sup>[94]</sup>采用液-固界面聚合法, 构建了一种具有规则排列介孔和亲水梯度垂直排列的 COFs 蒸馏膜。COFs 膜通道的润湿性沿垂直方向呈梯度变化, 相比于传统亲水性不耐用和疏水性膜水通量低、易污染的缺陷, 这种 COFs 膜不仅具备抗污、抗湿能力, 还表现出优异的渗透通量。在进料温度  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $16 \text{ kPa}$  的绝对压力下, 有效膜面积为  $27 \text{ cm}^2$  的平行堆叠模块在  $10 \text{ h}$  内可产生  $4 \text{ L}$  纯水, 同时脱盐率保持在  $99.99\%$ 。其通量是商用 PTFE 膜的 5 倍。与目前已报道的蒸馏膜相比, 显示出优越的海水淡化性能。JIA 等<sup>[95]</sup>通过界面聚合法设计了一系列富含偶氮基团的独立式 Janus COF 膜, 其具有独特的亲水/疏水膜结构, 亲水性的底层通过毛细作用抽取水, 同时顶部的疏水层抑制表面过多的水分。分子内氢键和空间效应使 COF 膜内的偶氮基团难以进行光异构化, 从而导致超高的太阳热转化率, 在一个太阳光下, 膜上的蒸汽产生量高达  $3020 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 能量转换效率高达  $94\%$ 。这些结合 MD 技术的 COF 膜无需基板支撑和后续处

理, 在海水淡化应用中展现出卓越的蒸发效率和可回收性。

### 3.3 有机溶剂纳滤 (OSN)

OSN 是一种基于纳滤膜的分子水平上分离有机混合物的技术, 常用于食品加工、制药、石油化工等领域。OSN 膜长期处于较为苛刻的有机溶剂环境中, 对膜材料的渗透性、选择性和稳定性均提出了较高的要求。COFs 膜可提供规律的孔通道、特定孔径大小和良好的化学和结构稳定性, 在 OSN 中展现出高有机溶剂渗透性和选择性的特点, 并在化工和制药行业的分离、浓缩和回收等方面广受关注。

一般来说, 亚氨基 COFs、胍基 COFs, 尤其是酮烯胺连接 COFs 在有机溶剂中都表现出优异的稳定性和选择性, 适用于作为 OSN 膜的材料<sup>[96]</sup>。MISHRA 等<sup>[97]</sup>报道了  $\beta$ -酮烯胺键连接的 COF, 并通过液-液界面聚合生长成膜, 其孔径能通过脂肪族胺链的长度进行调控。在  $0.3 \text{ MPa}$  下, 该 COF 膜表现出  $>98\%$  的刚果红 (CR) 排斥率, 并可在乙醇和水中连续渗透  $24 \text{ h}$  而保持良好的稳定性。YU 等<sup>[98]</sup>采用固-液界面聚合法, 将亚胺键连接的 COF 包覆在聚醚醚酮 (PEEK) 超滤膜上, 以获得无缺陷 COF 复合膜。该复合膜具有卓越的有机溶剂渗透性 [ 甲醇  $\approx 60 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 、丙酮  $\approx 180 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  ], 并对染料的截留相对分子质量达到 300 以上。

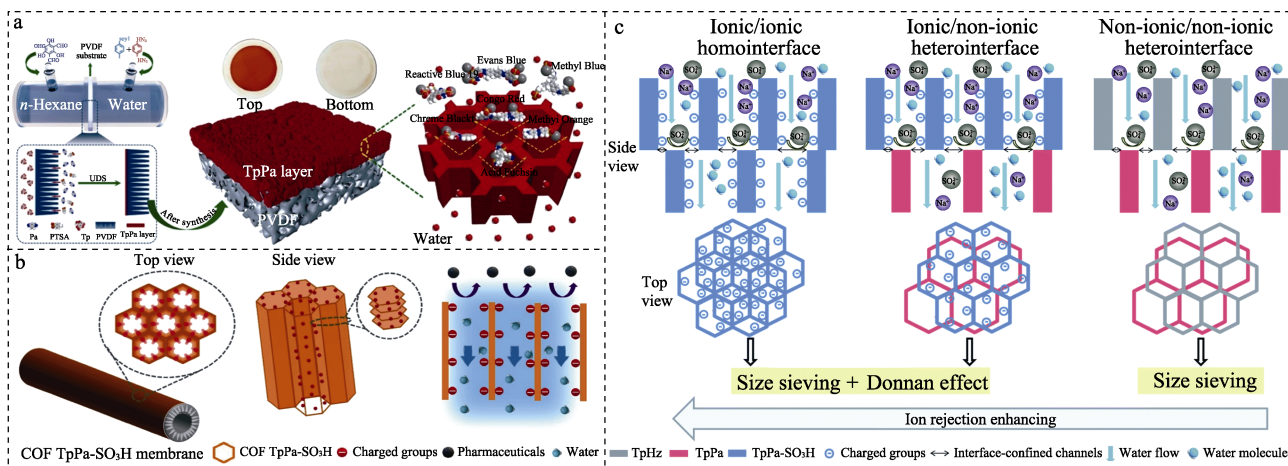


图 8 用于废水中有机污染物分离的 TpPa/PVDF 膜示意图 (a)<sup>[80]</sup>; COF TpPa-SO<sub>3</sub>H 膜结构示意图及对药物污染分子的截留与转运 (b)<sup>[82]</sup>; 3 种不同的双层 COF 膜的结构性能关系图 (c)<sup>[92]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of TpPa/PVDF membrane for separation of organic pollutants in wastewater (a)<sup>[80]</sup>; Structure diagram of COF TpPa-SO<sub>3</sub>H membrane and its retention and transport of drug contaminant molecules (b)<sup>[82]</sup>; Structural property relationship of three different bilayer COF membranes (c)<sup>[92]</sup>

SHI 等<sup>[99]</sup>通过缓和界面聚合法, 设计出具有贯穿亚纳米孔道的 3D COF 膜 (图 9)。3D COF 膜具有丰富的传输路径, 超细和相互穿透的通道在提高选择性的同时不会影响渗透性。该膜对精细靶标具有敏锐的选择性, 对姜黄素、四环素、利福平和维

生素 B12 的排斥率分别约为 91%、100%、95%、96%, 并且具有极高和稳定的甲醇渗透性。特别是, 这种由结晶产生的刚性骨架膜无堵塞的迹象, 在长达  $1000 \text{ h}$  的高浓度进料运行中, 始终保持良好的抗溶剂性和抗老化性。

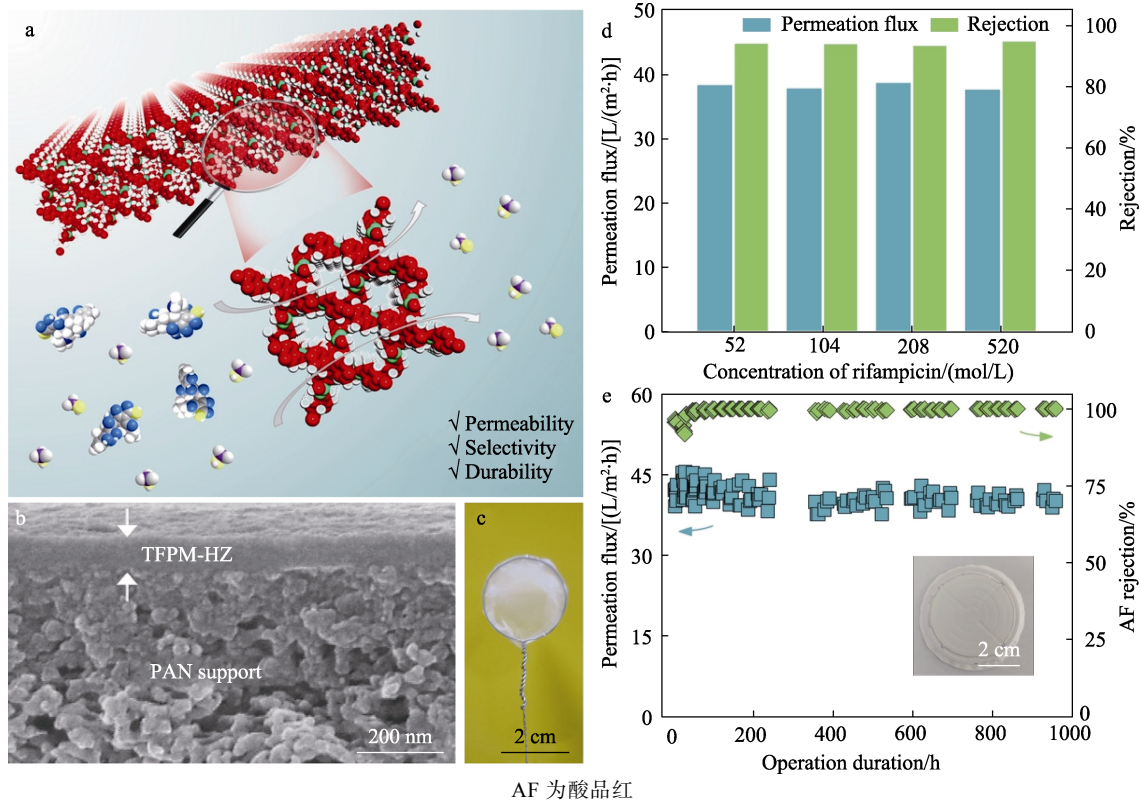


图 9 3D COF 膜示意图 (a)、横截面 SEM 图 (b) 及其实物照片 (c)；不同浓度的甲醇利福平溶液过滤时的甲醇通量和排斥率 (d)；在 0.1 MPa 压力下长期过滤下的性能变化 (e)<sup>[99]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram (a), cross-sectional SEM image (b) and photo (c) of 3D COF membrane; Methanol flux and rejection rate of rifampicin methanol solution with different mass concentrations under filtration (d); Long-term performance changes under 0.1 MPa pressure (e)<sup>[99]</sup>

#### 4 结束语与展望

COFs 作为可预先设计孔隙结构的新型晶体多孔材料，具有密度低、比表面积大、孔道规整有序、合成多样性等独特优点，为制备高分离性能的分膜提供了理想的材料基础。目前已报道的 COFs 的孔径大多数在 0.5~4.7 nm，适合制备液体分离膜、超滤膜、纳滤膜，以及质子交换膜等。为了充分发挥 COFs 在膜分离方面的潜力，已经建立了原位生长、界面聚合、纳米片堆叠、LBL 和电化学等制膜方法，所得的 COFs 膜通常展现出超高的渗透性和优异的选择性。

然而，尽管 COFs 膜在膜分离领域展现出巨大的潜力，其发展仍面临着学术和工业上的挑战：(1) 相较于商业化的聚合物，COFs 的合成和制膜成本昂贵。均衡材料性能和制备成本，是 COFs 膜发展过程中亟待解决的问题；(2) 现有制备 COFs 膜的方法存在反应周期长、操作复杂、膜面积受限等缺陷，其普适化的制膜方法尚未完善，无缺陷、大面积的 COFs 连续膜难以大规模生产。因此，未来的研究方向应着重开发更简单、快速、通用的制膜方法；(3) 膜污染问题是限制膜技术发展的一大障碍，COFs

膜也无法幸免。COFs 膜本身多孔且相对疏水，容易被有机物污染和堵塞，导致分离性能降低。因此，调控 COFs 膜的亲疏水性和提高其抗污性是未来研究的关键问题之一；(4) COFs 膜的机械强度能否在一定压力，特别是变化的压力下，维持长时间的稳定尚有待验证，在真实工业条件下的分离性能研究仍欠缺。

从首例 COFs 粉末的合成被报道出来，到目前的发展不过 20 年时间，从初期被认为难以做膜，到作为填充物制备混合介质膜，再到连续膜被以多种方法制备出来，COFs 基分离膜的发展非常迅速。因此，有理由相信以上所列的 COFs 分离膜缺点在不远的未来可被逐渐解决，更多更实用的 COFs 膜将不断地被开发出来。

#### 参考文献：

- [1] ZOU X Q, ZHU G S. Microporous organic materials for membrane-based gas separation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(3): 1700750.
- [2] LIU G P, JIN W Q, XU N P. Two-dimensional-material membranes: A new family of high-performance separation membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(43): 13384-13397.
- [3] DI M I, SUN X J, HU L, *et al.* Hollow COF selective layer based flexible composite membranes constructed by an integrated "casting-precipitation-evaporation" strategy[J]. *Advanced Functional Materials*,

- 2022, 32(22): 2111594.
- [4] DI M T, HU L, GAO L, *et al.* Covalent organic framework (COF) constructed proton permselective membranes for acid supporting redox flow batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125833.
- [5] SAHOO R, MONDAL S, PAL S C, *et al.* Covalent-organic frameworks (COFs) as proton conductors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(39): 2102300.
- [6] SASMAL H S, AIYAPPA H B, BHANGE S N, *et al.* Superprotonic conductivity in flexible porous covalent organic framework membranes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(34): 10894-10898.
- [7] WU X W, HONG Y L, XU B Q, *et al.* Perfluoroalkyl-functionalized covalent organic frameworks with superhydrophobicity for anhydrous proton conduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(33): 14357-14364.
- [8] ZHANG H F (张慧芳), LI T (李涛), MA X F (马小芳), *et al.* Preparation of covalent organic frameworks materials and their application in environmental field[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(9): 1867-1883.
- [9] LI X L, CAI S L, SUN B, *et al.* Chemically robust covalent organic frameworks: Progress and perspective[J]. *Matter*, 2020, 3(5): 1507-1540.
- [10] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [11] VIDAL F, SMITH S, WILLIAMS C K. Ring opening copolymerization of boron-containing anhydride with epoxides as a controlled platform to functional polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(25): 13888-13900.
- [12] NABEREZHNYI D, PARK S, LI W, *et al.* Mass transfer in boronate ester 2D COF single crystals[J]. *Small*, 2021, 17(52): 2104392.
- [13] KONG X Y, WU Z Q, STRØMME M, *et al.* Ambient aqueous synthesis of imine-linked covalent organic frameworks (COFs) and fabrication of freestanding cellulose nanofiber@COF nanopapers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 742-751.
- [14] FANG Q R, ZHUANG Z B, GU S, *et al.* Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4503.
- [15] URIBEROMO F J, HUNT J R, FURUKAWA H, *et al.* A crystalline imine-linked 3D porous covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4570-4571.
- [16] BEN H J, YAN G J, LIU H Y, *et al.* Local spatial polarization induced efficient charge separation of squaraine-linked COF for enhanced photocatalytic performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(14): 2104519.
- [17] 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(30): 11478-11481.
- [18] YANG Y X, LI G R, OUYANG D, *et al.* Dual-activation interfacial polymerization based anionic covalent organic framework nanofiltration membrane for high-flux dye separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141008.
- [19] YUAN C, FU S G, YANG K W, *et al.* Crystalline C—C and C=C bond-linked chiral covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(1): 369-381.
- [20] CHEN R F, SHI J L, MA Y, *et al.* Designed synthesis of a 2D porphyrin-based  $sp^2$  carbon-conjugated covalent organic framework for heterogeneous photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(19): 6430-6434.
- [21] VITAKU E, GANNETT C N, CARPENTER K L, *et al.* Phenazine-based covalent organic framework cathode materials with high energy and power densities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 16-20.
- [22] XIONG K H, WANG Y X, ZHANG F L, *et al.* Linker length-dependent photocatalytic activity of  $\beta$ -ketoenamine covalent organic frameworks[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122135.
- [23] CHU F, HAI G T, ZHAO D F, *et al.* Regulating keto-enol tautomerism of  $\beta$ -ketoenamine covalent-organic frameworks for photocatalytic oxidative coupling of amines[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(20): 13167-13180.
- [24] YIN L Y, ZHAO Y N, XING Y M, *et al.* Structure-property relationship in  $\beta$ -keto-enamine-based covalent organic frameworks for highly efficient photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129984.
- [25] HAASE F, TROSCHE E, SAVASCI G, *et al.* Topochemical conversion of an imine-into a thiazole-linked covalent organic framework enabling real structure analysis[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2600.
- [26] ZHOU Z B, HAN X H, QI Q Y, *et al.* A facile, efficient, and general synthetic method to amide-linked covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(3): 1138-1143.
- [27] ZHAO Y X, LIANG Y, WU D X, *et al.* Ruthenium complex of  $sp^2$  carbon-conjugated covalent organic frameworks as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Small*, 2022, 18(14): 2107750.
- [28] 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.
- [29] LI Y S, CHEN W B, XING G L, *et al.* New synthetic strategies toward covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(10): 2852-2868.
- [30] HUANG N, LEE K H, YUE Y, *et al.* A stable and conductive metallophthalocyanine framework for electrocatalytic carbon dioxide reduction in water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(38): 16587-16593.
- [31] SEGURA J L, MANCHEÑO M J, ZAMORA F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: Synthesis, properties and potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5635-5671.
- [32] KANDAMBETH S, MALLICK A, LUKOSE B, *et al.* Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19524-19527.
- [33] SEO J M, NOH H J, JEONG H Y, *et al.* Converting unstable imine-linked network into stable aromatic benzoxazole-linked one via post-oxidative cyclization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(30): 11786-11790.
- [34] WALLER P J, ALFARAJ Y S, DIERCKS C S, *et al.* Conversion of imine to oxazole and thiazole linkages in covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(29): 9099-9103.
- [35] LI X L, ZHANG C L, CAI S L, *et al.* Facile transformation of imine covalent organic frameworks into ultrastable crystalline porous aromatic frameworks[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2998.
- [36] YANG Z Z, CHEN H, WANG S, *et al.* Transformation strategy for highly crystalline covalent triazine frameworks: From staggered AB to eclipsed AA stacking[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 6856-6860.
- [37] ZHOU Z B, TIAN P J, YAO J, *et al.* Toward azo-linked covalent organic frameworks by developing linkage chemistry via linker exchange[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2180.
- [38] QIAN H L, MENG F L, YANG C X, *et al.* Irreversible amide-linked covalent organic framework for selective and ultrafast gold

- recovery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17607-17613.
- [39] WANG Y H, ZHAO J Y, ZHANG S, *et al.* Two-step fabrication of COF membranes for efficient carbon capture[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(11): 5016-5021.
- [40] LIU J T, HAN G, ZHAO D L, *et al.* Self-standing and flexible covalent organic framework (COF) membranes for molecular separation[J]. *Science Advances*, 2020, 6(41): eabb1110.
- [41] YANG H, WU H, PAN F S, *et al.* Highly water-permeable and stable hybrid membrane with asymmetric covalent organic framework distribution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 583-595.
- [42] DUAN K, WANG J, ZHANG Y T, *et al.* Covalent organic frameworks (COFs) functionalized mixed matrix membrane for effective CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 588-595.
- [43] CAO L, WU H, CAO Y, *et al.* Weakly humidity-dependent proton-conducting COF membranes[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(52): 2005565.
- [44] 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(1): 2101.
- [45] HAO D D, ZHANG J N, LU H, *et al.* Fabrication of a COF-5 membrane on a functionalized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic support using a microwave irradiation method[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(12): 1462-1464.
- [46] SHI X S, XIAO A K, ZHANG C X, *et al.* Growing covalent organic frameworks on porous substrates for molecule-sieving membranes with pores tunable from ultra- to nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 576: 116-122.
- [47] COLSON J W, WOLL A R, MUKHERJEE A, *et al.* Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene[J]. *Science*, 2011, 332(6026): 228-231.
- [48] 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.
- [49] LYU Y K, LI Y S, ZHANG G, *et al.* An *in situ* film-to-film transformation approach toward highly crystalline covalent organic framework films[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 4(5): 1519-1525.
- [50] FAN H W, GU J H, MENG H, *et al.* High-flux membranes based on the covalent organic framework COF-LZU1 for selective dye separation by nanofiltration[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(15): 4083-4087.
- [51] SICK T, HUFNAGEL A G, KAMPMANN J, *et al.* Oriented films of conjugated 2D covalent organic frameworks as photocathodes for water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(6): 2085-2092.
- [52] CHEN M Y, YANG K, WANG J, *et al.* *In situ* growth of imine-bridged anion-selective COF/AAO membrane for ion current rectification and nanofluidic osmotic energy conversion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(36): 2302427.
- [53] PAN F S, GUO W X, SU Y L, *et al.* Direct growth of covalent organic framework nanofiltration membranes on modified porous substrates for dyes separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 582-589.
- [54] LIU D C, LI K, LI M, *et al.* Moderately crystalline azine-linked covalent organic framework membrane for ultrafast molecular sieving [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(31): 37775-37784.
- [55] LIU G H, JIANG Z Y, YANG H, *et al.* High-efficiency water-selective membranes from the solution-diffusion synergy of calcium alginate layer and covalent organic framework (COF) layer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 557-566.
- [56] ZHANG Z D, LI H, CUI J G, *et al.* Covalent organic framework-immobilized wood membrane for efficient, durable, and high-flux nanofiltration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 384: 135595.
- [57] DEY K, PAL M, ROUT K C, *et al.* Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(37): 13083-13091.
- [58] MATSUMOTO M, VALENTINO L, STIEHL G M, *et al.* Lewis-acid-catalyzed interfacial polymerization of covalent organic framework films[J]. *Chem*, 2018, 4(2): 308-317.
- [59] SHEVATE R, SHAFFER D L. Large-area 2D covalent organic framework membranes with tunable single-digit nanopores for predictable mass transport[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2407-2418.
- [60] SHINDE D B, SHENG G, LI X, *et al.* Crystalline 2D covalent organic framework membranes for high-flux organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(43): 14342-14349.
- [61] ZHANG Z M, YANG H, CAO C L, *et al.* Vapor-liquid interfacial polymerization of covalent organic framework membranes for efficient alcohol dehydration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119905.
- [62] ZHAO C Q, ZHANG P C, GU Z D, *et al.* Superspreading-based fabrication of asymmetric porous PAA-g-PVDF membranes for efficient water flow gating[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(20): 1600615.
- [63] ZHANG P C, ZHANG F L, ZHAO C Q, *et al.* Superspreading on immersed gel surfaces for the confined synthesis of thin polymer films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(11): 3615-3619.
- [64] HAO Q, ZHAO C Q, SUN B, *et al.* Confined synthesis of two-dimensional covalent organic framework thin films within superspreading water layer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(38): 12152-12158.
- [65] LI G, ZHANG K, TSURU T. Two-dimensional covalent organic framework (COF) membranes fabricated *via* the assembly of exfoliated COF nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(10): 8433-8436.
- [66] WANG S Y, YANG Y H, LIANG X, *et al.* Ultrathin ionic COF membrane *via* polyelectrolyte-mediated assembly for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(24): 2300386.
- [67] YING Y P, TONG M M, NING S C, *et al.* Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(9): 4472-4480.
- [68] ZHOU W, WEI M J, ZHANG X, *et al.* Fast desalination by multilayered covalent organic framework (COF) nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16847-16854.
- [69] YING Y P, PEH S B, YANG H, *et al.* Ultrathin covalent organic framework membranes *via* a multi-interfacial engineering strategy for gas separation[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(25): 2104946.
- [70] SHI X S, WANG R, XIAO A K, *et al.* Layer-by-layer synthesis of covalent organic frameworks on porous substrates for fast molecular separations[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(11): 6320-6326.
- [71] ZHANG C L, XIAO T L, HE J W, *et al.* Room-temperature synthesis of a COFs membrane *via* LBL self-assembly strategy for energy harvesting[J]. *Small*, 2023, 19(37): 2301512.
- [72] WANG L L, XU C W, ZHANG W Q, *et al.* Electrocleavage synthesis of solution-processed, imine-linked, and crystalline covalent organic framework thin films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(20): 8961-8968.
- [73] WANG M D, WANG Y T, ZHAO J Y, *et al.* Electrochemical interfacial polymerization toward ultrathin COF membranes for brine desalination[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(13): e202219084.
- [74] GUO R, ZHA Z Y, WANG J X, *et al.* Amino-linked covalent organic

- framework membranes achieve superior ion selectivity[J]. *Small*, 2023, 20(2): e2308904.
- [75] SCANLON B R, FAKHREDDINE S, RATEB A, *et al.* Global water resources and the role of groundwater in a resilient water future[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4(2): 87-101.
- [76] ALI A, TUFA R A, MACEDONIO F, *et al.* Membrane technology in renewable-energy-driven desalination[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 1-21.
- [77] WARSINGER D M, CHAKRABORTY S, TOW E W, *et al.* A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 81: 209-237.
- [78] DAI G L, ZHANG Q Q, XIONG S H, *et al.* Building interfacial compatible PIM-1-based mixed-matrix membranes with  $\beta$ -ketoenamine-linked COF fillers for effective CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 676: 121561.
- [79] HAMEED S, HAYAT A, ALGHAMDI E A, *et al.* A review on recent advances in covalent organic frameworks-based membranes: Synthesis, modification, and applications in liquid phase separation[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2023, 8(4): 100632.
- [80] WANG R, SHI X S, ZHANG Z, *et al.* Unidirectional diffusion synthesis of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for dye separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 586: 274-280.
- [81] WANG T, WU H Y, ZHAO S, *et al.* Interfacial polymerized and pore-variable covalent organic framework composite membrane for dye separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123347.
- [82] BANJERDTEERAKUL K, PENG H, LI K. COF-based nanofiltration membrane for effective treatment of wastewater containing pharmaceutical residues[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 681: 121780.
- [83] CHEN T F, LI B, HUANG W B, *et al.* Highly crystalline ionic covalent organic framework membrane for nanofiltration and charge-controlled organic pollutants removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117787.
- [84] ZHENG Y, ZHANG W X, TANG B, *et al.* Membrane fouling mechanism of biofilm-membrane bioreactor (BF-MBR): Pore blocking model and membrane cleaning[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 398-405.
- [85] DUONG P H H, KUEHL V A, MASTOROVICH B, *et al.* Carboxyl-functionalized covalent organic framework as a two-dimensional nanofiller for mixed-matrix ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 338-348.
- [86] MOHAMMED A K, ALI J K, KUZHIMULLY M B S, *et al.* The fragmented 3D-covalent organic framework in cellulose acetate membrane for efficient phenol removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143234.
- [87] XIA Z J, ZHAO Y S, DARLING S B. Covalent organic frameworks for water treatment[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(1): 2001507.
- [88] JIANG Y X, LI S X, SU J H, *et al.* Two dimensional COFs as ultra-thin interlayer to build TFN hollow fiber nanofiltration membrane for desalination and heavy metal wastewater treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119523.
- [89] WANG M D, ZHANG P H, LIANG X, *et al.* Ultrafast seawater desalination with covalent organic framework membranes[J]. *Nature Sustainability*, 2022, 5(6): 518-526.
- [90] LIU C Y, JIANG Y Z, NALAPARAJU A, *et al.* Post-synthesis of a covalent organic framework nanofiltration membrane for highly efficient water treatment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(42): 24205-24210.
- [91] XIAO A K, SHI X S, ZHANG Z, *et al.* Secondary growth of bi-layered covalent organic framework nanofilms with offset channels for desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 624: 119122.
- [92] SHEN J L, YUAN J Q, SHI B B, *et al.* Homointerface covalent organic framework membranes for efficient desalination[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(40): 23178-23187.
- [93] NGUYEN D T, LEE S, LOPEZ K P, *et al.* Pressure-driven distillation using air-trapping membranes for fast and selective water purification [J]. *Science Advances*, 2023, 9(28): eadg6638.
- [94] ZHAO S, JIANG C H, FAN J C, *et al.* Hydrophilicity gradient in covalent organic frameworks for membrane distillation[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(11): 1551-1558.
- [95] JIA S P, HAO L Q, LIU Y J, *et al.* Freestanding hydrophilic/hydrophobic Janus covalent organic framework membranes for highly efficient solar steam generation[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(2): 458-465.
- [96] YUAN S S, LI X, ZHU J Y, *et al.* Covalent organic frameworks for membrane separation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(10): 2665-2681.
- [97] MISHRA B, TRIPATHI B P. Flexible covalent organic framework membranes with linear aliphatic amines for enhanced organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(30): 16321-16333.
- [98] YU H T, GUAN J Y, CHEN Y H, *et al.* Large-area soluble covalent organic framework oligomer coating for organic solution nanofiltration membranes[J]. *Small*, 2024, 20(4): 2305613.
- [99] SHI X S, ZHANG Z P, YIN C C, *et al.* Design of three-dimensional covalent organic framework membranes for fast and robust organic solvent nanofiltration[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(36): e202207559.