

文章编号:1671-6833(2023)01-0013-011

# 共价有机框架液体分离膜的研究进展

朱军勇<sup>1,2</sup>, 陈田田<sup>1,2</sup>, 韩双乔<sup>1,2</sup>, 张亚涛<sup>1,2</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 先进功能材料制造教育部工程研究中心, 河南 郑州 450001)

**摘要:**传统聚合物膜由于受到渗透通量与选择性的权衡关系的制约,严重阻碍了其在液体分离领域的进一步发展和应用。共价有机框架(covalent organic framework, COF)作为一类新兴的结晶多孔材料,在开发具有快速分子/离子传输和精准筛分领域具有很大的前景。从COF膜结构和表面理化性质出发,讨论了COF的孔径、稳定性、亲疏水性以及表面电荷对COF膜结构与性能的影响,并阐述了这些性质在膜分离过程中的重要作用,同时深入探讨了COF膜结构与功能之间的内在联系;简述了调控COF特性以优化膜性能的方法,主要包括筛选/预先设计单体合成COF膜和对COF膜进行合成后修饰的策略。此外,重点介绍了多种先进COF膜的制备策略:共混、原位生长、真空辅助过滤和界面聚合等,并且综述了COF膜在海水淡化、污水处理、有机溶剂纳滤和渗透能量转换等领域的最新研究进展。最后,从膜材料的制备与商业化需求等方面,指出了当前COF膜所面临的挑战、机遇和未来发展趋势,为新型功能性COF膜的“按需设计”提供了一定启示,并为COF膜在液体分离领域的发展和应用提供参考和借鉴。

**关键词:**共价有机框架膜;液体分离;界面聚合;制备与应用

**中图分类号:** O69;TQ028.8

**文献标志码:** A

**doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2023.01.019

随着全球工业化进程的快速发展,环境与能源问题成为了当今社会发展的主要问题之一<sup>[1-2]</sup>。膜分离技术因其高选择性、低能耗、环境友好、易于操作等优势,已广泛应用于气体分离、海水淡化、水处理、有机溶剂纳滤、渗透能量转换等多个领域,在应对环境与能源的挑战中发挥着巨大的潜力<sup>[3-4]</sup>。目前,聚酰胺(polyamide, PA)复合膜仍占据工业生产中的主导地位。然而,对于传统聚酰胺、聚酰亚胺(PI)和聚砜(PSF)等膜材料来说,由于其缺乏有序可调的孔道结构和精确的孔径控制,导致该类膜的孔径分布较宽且孔道连通性较低,其渗透性和选择性受到“trade-off”效应的制约<sup>[5-6]</sup>。因此,寻找具备有序、可调谐孔结构与孔径的新型框架类材料对构建高性能膜具有重大的意义。

近年来,结晶多孔材料,如沸石、金属有机框架(metal organic framework, MOF)、共价有机框架(covalent organic framework, COF)等,由于其有序的

结构、丰富的孔隙、可调节的孔径和高比表面积等特点,引发了学界的高度关注<sup>[7-9]</sup>。MOF作为新一代膜材料,其所制MOF膜的许多性能优于传统的聚合物膜,在气体分离与吸附等领域发挥着巨大的作用<sup>[10-11]</sup>。然而,MOF也存在着颗粒与聚合物基底黏附力不足、在液体中缺乏结构和化学稳定性以及苛刻的合成条件等缺点,这限制了基于MOF膜的开发与应用。相比于MOF,COF是由共价键连接的轻质元素(H、B、C、N、O和Si)组成的一类新兴的结晶多孔聚合物<sup>[12]</sup>。COF材料具有预先设计的结构和定制功能,通过选择合适的分子连接剂或合成后改性等策略可以实现孔结构的调控和化学功能性的优化,从而可用于特定任务的精准和快速分离<sup>[13-14]</sup>。此外,COF还具有结构多样性、低密度、良好的化学稳定性、高比表面积和高孔隙率等优点,这些优异的特性让设计构建高渗透选择性的COF膜成为可能,并使膜分离技术成为COF的关键应用之一。

收稿日期:2022-09-18;修订日期:2022-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22108257,22178327)

作者简介:朱军勇(1991—),男,安徽舒城人,郑州大学副教授,博士,主要从事分离膜制备及应用研究,E-mail:zhujunyong@zzu.edu.cn。

通信作者:张亚涛(1980—),男,河南项城人,郑州大学教授,博士,博士生导师,主要从事膜分离技术及应用研究,E-mail:zhangyatao@zzu.edu.cn。

引用本文:朱军勇,陈田田,韩双乔,等.共价有机框架液体分离膜的研究进展[J].郑州大学学报(工学版),2023,44(1):13-23.(ZHU J Y, CHEN T T, HAN S Q, et al. Research progress of covalent organic framework membranes for liquid-based separations[J]. Journal of Zhengzhou university (engineering science), 2023, 44(1): 13-23.)

2005 年,Côté 等<sup>[15]</sup>首次合成了基于硼酸酯连接的二维 COF 材料。迄今为止,研究者们已报道了多种类型的 COF,除硼酸酯连接的 COF 外,还包括亚胺连接、 $\beta$ -酮烯胺连接、腈连接、酰胺连接和其他键连接的 COF。由于有序多孔结构、永久孔隙和易于定制的功能等特性,COF 在气体储存、催化、分离和能量转化等领域中具有显著优势。其中,因 COF 材料规整的孔道结构、优异的化学稳定性和可成膜特性,其已被广泛用于高性能分离膜的开发和应用。COF 膜所表现出的优异特性使其可用于精准和快速的分子或离子分离,具有成为下一代高效分离膜的巨大潜力。近年来,研究者对影响膜分离性能的关键因素进行了充分的探讨,并对 COF 膜的合成与应用进行了广泛的探索与研究,然而对于 COF 膜的系统梳理与总结鲜有报道。本文通过对这一领域的回顾,重点阐述 COF 理化特性与膜结构和性能之间的构效关系,突出先进 COF 膜的制备策略及其在液体分离中的重要应用,指出 COF 液体分离膜的严峻挑战和发展方向,为 COF 膜结构与性能的调控及 COF 膜的创造性设计提供指导。

### 1 用于膜分离的 COF 的关键特性

膜表面的物理化学性质,即孔径、厚度、电荷、亲水性/疏水性、粗糙度和表面功能等对物质跨膜传输起着至关重要的作用。本节重点讨论了 COF 材料孔径、稳定性、亲水性/疏水性和表面电荷对 COF 膜性能的影响,同时简述了调控 COF 特性以优化膜性能的方法。

#### 1.1 孔径

COF 的孔隙工程是 COF 的基础和核心,调整 COF 的孔径可以有效调整基于动力学分离的膜的应用,如微滤、超滤、纳滤等。COF 中多孔网络的拓扑结构决定了其孔的形状,而结构单元的长度主要决定了孔的大小。因此,COF 不同尺寸和形状的孔隙可以通过组合各种尺寸和特定几何结构的构建块获得,而构建块的丰富性也使不同孔径 COF 材料的设计更加灵活。2017 年,Dey 等<sup>[16]</sup>通过界面结晶方法在室温下合成了具有永久微孔的结晶 COF 薄膜,并以三醛基间苯三酚(Tp)为构建单元,通过改变线性有机连接体的长度,制备了一系列孔径为 1.4~2.6 nm 的 COF 薄膜(图 1)。此外,在 COF 构筑单元中引入侧基可以有效减小 COF 孔径。Shinde 等<sup>[17]</sup>报道了超薄 COF 膜的孔表面工程。通过 3 个不同的二胺单体和 Tp 反应,在框架的孔壁上引入了不同长度的烷基链(正丙基/正己基/正壬基)。随

着烷基链长度的增加,COF 膜的孔径依次减小为 1.72、1.41、1.22 nm。这种孔表面工程能够实现具有可控孔径 COF 膜的分子级设计,从而使其能够用于精确的分子筛分。但这种方法也存在着一个明显的问题,即大尺寸的侧基的空间位阻效应会阻碍晶体框架的形成,因而通常难以直接将其整合到 COF 结构中。Liu 等<sup>[18]</sup>应用合成后修饰的策略,基于开环反应,通过 COF 框架内的羟基与酸酐基团反应制备了羧基功能化的 COF 膜。羧基的引入不仅成功地使膜的孔径减小到 0.65 nm,同时增加了 COF 膜的荷电性和亲水性,有利于增加水通量和二价离子的截留率。

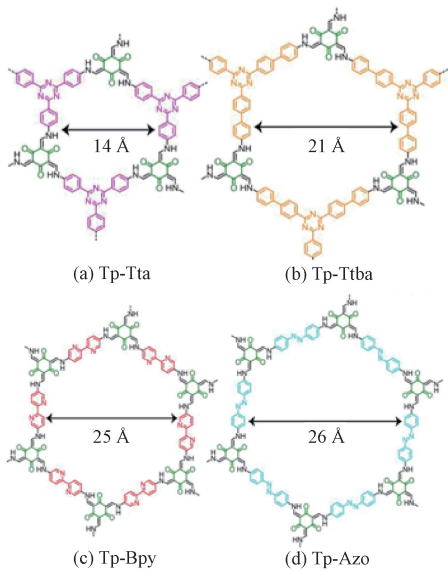


图 1 由不同长度线性连接体合成的 COF 膜结构<sup>[16]</sup>  
Figure 1 Structures of the COF membranes synthesized by different length linear connectors<sup>[16]</sup>

除了筛选和设计 COF 单体外,对 COF 膜中孔隙进行遮蔽也可以调节膜的孔径,实现高效分子筛分。Yang 等<sup>[19]</sup>以二维 COF 纳米薄片和一维纤维素纳米纤维(CNFs)为构筑单元,采用真空辅助过滤制备了亚纳米孔 COF 膜。由于 CNFs 的遮蔽作用,COF 膜孔径为 0.45~1.0 nm。虽然这有效减小了孔径,但却牺牲了 COF 膜孔径的均匀性。Li 等<sup>[20]</sup>尝试利用二维 COF 膜本身的遮蔽效应使获得亚纳米孔径的同时,得到更加均匀的孔隙。通过改变 COF 单体上官能团的数量来调节 COF 层的堆叠方式。当三醛基苯单体上酚羟基的数量增加后,二维 COF 层的堆叠方式由 AA 堆叠变为 AB 堆叠,成功将孔径减小到亚纳米尺度。

网状化学(reticular chemistry)和聚合物科学的发展使得研究者能够在原子/分子水平上对 COF 膜材料进行按需设计。到目前为止,超过 95% 的 COF

膜由二维 COF 构成,但大多数二维 COF 的孔径较大且孔道连通度有限,难以用于基于小分子的精细分离。三维 COF 作为 COF 的子家族,由立体节点和平面连接器构成,呈现出扩展及互穿的网络结构<sup>[21]</sup>,为定制埃级孔与纳米通道提供了一种有效途径<sup>[22]</sup>。Shi 等<sup>[23]</sup>利用(4-甲酰基苯基)甲烷(TFPM)与水合肼(HZ)席夫碱缩合反应在乙酸乙酯与水体系下成功制备了高结晶三维 COF 膜,其中 TFPM 的四面体的节点确保了精确的三维几何结构,而短的连接剂与互穿的孔道有利于更小孔隙的产生。基于此,研究者得到了具有 0.75 nm 均匀的亚纳米孔隙和贯通孔的三维 COF 膜,在用于有机溶剂纳滤(OSN)时显示出优异的选择渗透性。迄今为止,由于有限的拓扑结构,对三维 COF 膜的探索与研究仍然有限,但该类 COF 具备的埃级孔已受到广泛关注,有望得到进一步发展。

## 1.2 稳定性

COF 材料的化学和热稳定性是确保 COF 膜持久和稳定分离能力的前提,进而决定了 COF 膜能否应用于实际环境体系,例如有机溶剂、高湿度或强酸/碱等苛刻体系。因此,研究者一直致力于 COF 材料稳定性的研究。虽然硼酸酯类 COF 具有良好的热稳定性,但由于硼酸酯和环硼氧烷易水解,所以其水稳定性较差。因此,研究设计具有良好化学稳定性的 COF 材料十分必要。通过芳香醛基和胺基脱水缩合反应生成的亚胺键作为第二代 COF 的键接结构被开发出来。亚胺基 COF 的结晶性与硼基 COF 相当,且亚胺基 COF 具有更高的化学稳定性。

虽然亚胺连接的 COF 因其高结晶度和可调孔隙等结构特点受到广泛关注,但其热稳定性通常低于硼酸盐连接的 COF<sup>[24]</sup>。此外,亚胺键的内在可逆性导致亚胺连接的 COF 在强酸条件下稳定性较差。因此,研究者尝试设计多种策略来增强亚胺基 COF 的稳定性<sup>[25]</sup>,例如,选择/预先设计具有适当官能团的单体或合成后修饰将 COF 中的亚胺键转化为其他连接基团<sup>[26-29]</sup>、改善二维亚胺基 COF 的层间相互作用等。2012 年,Banerjee 课题组首次报道了新型  $\beta$ -酮烯胺连接的 COF<sup>[30]</sup>。由此, $\beta$ -酮烯胺一锅反应法已成为制备化学稳定的二维 COF 的常用方法之一。Zhou 等<sup>[31]</sup>通过液-液界面聚合成功地合成了一种具有双向各向异性图灵结构的新型 COF 膜。该膜具有良好的酸稳定性、热稳定性和辐照稳定性,可用于高温、高酸性和强辐射的极端环境。这种良好的化学稳定性主要源于亚胺键向更稳定的  $\beta$ -酮烯胺键的转化。然而, $\beta$ -酮烯胺连接的 COF 受限于

1,3,5-三醛基间苯三酚单体,极大地限制了 COF 结构和功能的设计空间。除构建  $\beta$ -酮烯胺连接的 COF 外,研究者通过合成后修饰将亚胺键转化为噻唑、恶唑、酰胺、吩嗪等更稳定的连接基团(图 2)<sup>[32]</sup>。2022 年,Yang 等<sup>[27]</sup>通过一锅法和合成后修饰方法中的 Doebner 反应,合成了 4-羧基-噻啉连接的 COF 膜(QL-COF)。4-羧基-噻啉使 QL-COF 孔径缩小、亲水性增加,并赋予 COF 膜更加优异的化学稳定性。因此,QL-COF 膜展现出了优异的纳滤性能和极端条件下耐受性和稳定性。Zhang 等<sup>[33]</sup>开发了一种原位分子焊接策略,通过聚多巴胺与对苯二胺的席夫碱反应增强 TpPa-COF 与聚酰亚胺(PI)基底的结合能力,同时改善了 TpPa-COF 纳米晶体间的层间相互作用,显著提高了 COF 膜的机械强度和稳定性。

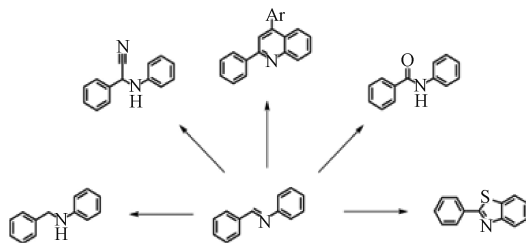


图 2 亚胺连接 COF 的合成后修饰策略<sup>[32]</sup>

Figure 2 Postsynthetic modification strategies of imine-linked COF<sup>[32]</sup>

## 1.3 亲疏水性

亲疏水性是影响液体分离膜的通量和有机污染的重要因素。例如,对于水处理膜而言,高的膜表面亲水性有助于提高膜的水通量和防污性能。因此,设计制备亲水性 COF 对构建高性能 COF 水处理膜具有重要意义。从化学的角度来看,当 COF 的固有孔壁中具有丰富的极性基团(氨基、羧基、羟基和磺酸基等)时,获得的 COF 材料往往具备一定亲水特性。因此,通过筛选/合成适合的单体或合成后修饰引入极性基团可以有效提高 COF 的亲水性。Kuehl 等<sup>[34]</sup>设计并合成了具有高度有序纳米孔的二维 COF,与其他 COF 不同,该 COF 可以在合成前后用几乎任何所需的官能团进行功能化处理。结果表明,具有羧化孔壁的 COF 膜具有高亲水性。COF 膜中高密度的亲水纳米孔具有低的水传输阻力,表现出远高于氧化石墨烯(GO)膜的优异的水渗透性( $2.26 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )。

亲水表面有利于减轻膜污染,而疏水表面则赋予了孔道良好的抗润湿性。通过对膜亲疏水性的合理调控有望实现高性能 COF 膜的构建。Zhao 等<sup>[35]</sup>以具有垂直排列的疏水纳米通道的 COF 膜为基础,



利用一种简单的竞争性共价键合的策略,通过在 COF 膜通道中暴露亲水基团构建了亲水性梯度,并实现了孔道大小随深度梯度的变化。限域纳米孔中的快速蒸发速率以及短而直的 Knudsen 扩散通道中的低传质阻力使 COF 膜具有了近乎是目前最先进的海水淡化蒸馏膜 3 倍的通量 ( $600\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )。此外,薄膜中亲疏水性梯度及构建的孔径赋予了其优异的抗污染性能,而带电孔道表面与相邻盐离子的静电排斥作用延缓了盐结晶,使膜具有良好的抗湿性能。因此,所制备的 COF 膜可用于处理高盐和高污染废水,并能长期稳定地运行。除膜蒸馏外, Mohammed 等<sup>[36]</sup>还报道了用于油水分离的疏水 COF 膜,引入了一种新的合成前控制的框架生长策略,通过改变双相溶剂体系(乙酸乙酯/水或氯仿/水)调节由(4-氨基苯基)甲烷和 2,5-二溴对苯二甲醛组成的共价三维网络中缺陷的扩展,从而改变所产生的膜的亲疏水性。当有机相溶剂从氯仿变为乙酸乙酯时,COF 膜由从亲水性转变为疏水性(图 3)。由于亲水膜在众多领域的广泛应用,多数研究仍集中于亲水 COF 膜的构建,疏水 COF 膜的开发和应用仍有较大空间。

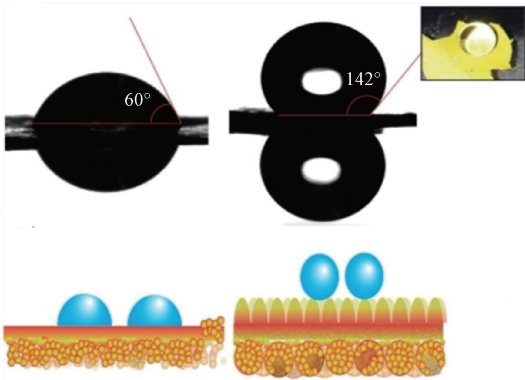


图 3 氯仿/水(左)和乙酸乙酯/水(右)溶剂体系下制备 COF 膜的水接触角<sup>[36]</sup>

Figure 3 Water contact angle of COF membrane prepared in chloroform/water (left) and ethyl acetate/water (right) solvent systems<sup>[36]</sup>

#### 1.4 表面电荷

COF 的孔径通常在  $1\sim5\text{ nm}$ <sup>[37]</sup>,这不足以通过尺寸筛分来截留小的离子,而利用孔径调控策略将 COF 孔道缩小至亚纳米级别往往充满着挑战,同时可能对水的传输造成影响。基于 COF 的可预先设计的结构和定制功能,将电荷引入到 COF 结构中在离子分离和促进离子渗透进行能量转化中起着至关重要的作用<sup>[38]</sup>。You 等<sup>[39]</sup>构建了通道表面覆盖丰富磺酸基的离子 COF 膜(iCOFM),并对离子通过带电框架纳米通道的传输行为进行系统的研究,同时

对离子通过 iCOFM 传输的潜在机制进行了总结。实验结果和分子模拟证实了带电 COF 纳米通道内电双层的重叠能够阻碍离子的进入,并缩小了离子传输的通道。所制备的 iCOFM 表现出高水渗透性与优异的离子截留率。研究结果表明,COF 膜可以通过尺寸筛分与表面电荷相互作用实现快速和可控的离子传输。Hou 等<sup>[40]</sup>通过界面聚合以不同比例的溴化乙锭(EB)和联苯胺(BD)同 Tp 反应合成了不同电荷密度的 COF 膜(图 4),系统研究了膜中带电位点的密度对离子迁移活性的影响。其中,优化后的复合膜表现出高达 500 的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  的平衡选择性和优异的操作稳定性,使其适用于锂的提取。

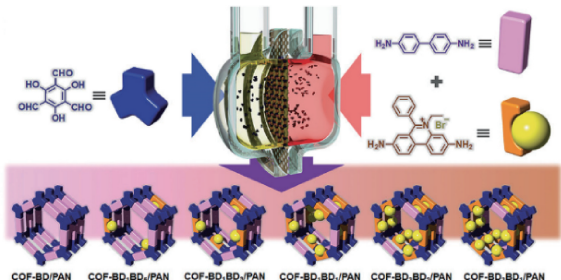


图 4 通过界面聚合对不同电荷密度的 COF 膜的合成方案<sup>[40]</sup>

Figure 4 Synthetic scheme illustration of COF-based membranes with varied charge densities via interface polymerization<sup>[40]</sup>

除了选择带电单体构建 COF 外,合成后修饰也是 COF 功能化的常用手段。在初始合成过程中容易在 COF 中引入的羟基,含量丰富且分布均匀,以羟基功能化为基础,可以引入羧基、磺酸基、季铵盐基等带电官能团,从而增强膜的表面电荷性能。Cao 等<sup>[41]</sup>以具有垂直排列的一维纳米通道和高结晶度的二维 COF-DT 膜为构建基础,利用 Williamson 醚合成反应制备了带有不同电荷基团(磺酸基和季铵盐基)的 COF 膜,通过控制反应时间可以对电荷密度进行调节。高电荷密度使纳米流体通道具有较高的离子渗透性和高效率的选择性,应用于渗透能量转换时,显示出超高的输出功率密度。

## 2 COF 膜的制备方法

### 2.1 共混法

鉴于 COF 独特的性能与聚合物优异的可加工性,可将 COF 材料共混至聚合物铸膜液中,通过相转化法制得混合基质膜(mixed matrix membranes, MMMs)。此外,通过界面聚合(interfacial polymerization, IP)将 COF 捕获到生成的聚酰胺(PA)活性薄层中,可制成薄层纳米复合(thin film nanocomposite, TFN)膜。与 MOF、沸石颗粒相比,COF 属于全

有机组分的框架材料,在聚合物溶液中具有良好的分散性,并与聚合物基质具有更好的相容性。将 COF 作为多孔填料混合到聚合物基质膜中,COF 的孔隙结构可以为气体、水和有机溶剂分子的渗透提供额外的通道,从而提高膜的渗透性或选择性。此外,功能型 COF 材料的加入能够赋予分离膜额外的功能性。

Yu 等<sup>[42]</sup> 首先制备出两种基于冠醚的三维 COF,并通过溶液浇铸法制备了两种混合基质膜,分别命名为 JUC-590-MMM 和 JUC-591-MMM。在该方法中,将含有 COF 材料的聚醚砜溶液涂布在干净的玻璃表面,然后在 40~50 °C 蒸发溶剂 12 h 制得膜。为了进一步去除残留的溶剂,薄膜需要在 60 °C 真空烘箱中再干燥 12 h。该类膜具有锂离子激活的门控效应,可用作纳米流体平台以控制离子传输,展现出获取渗透能的潜力。此外,Duong 等<sup>[43]</sup> 采用非溶剂诱导相分离法,将羧基功能化 COF 嵌入至聚丙烯腈(PAN)中获得了高渗透性 MMM。Han 等<sup>[44]</sup> 利用水相中哌嗪(PIP)分子与油相中均苯三甲酰氯(TMC)分子之间的界面聚合过程,在聚砜(PS)基底上制备了 COF 中间层改性的 TFN 膜(图 5)。研究表明,COF 的引入提高了 TFN 膜的亲水性和有效过滤面积,同时未形成界面缺陷。与未改性的聚酰胺膜相比,COF 改性的聚酰胺膜的水渗透率提高了近 3 倍,达到了  $3.57 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,同时  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  的选择性系数高达 84。

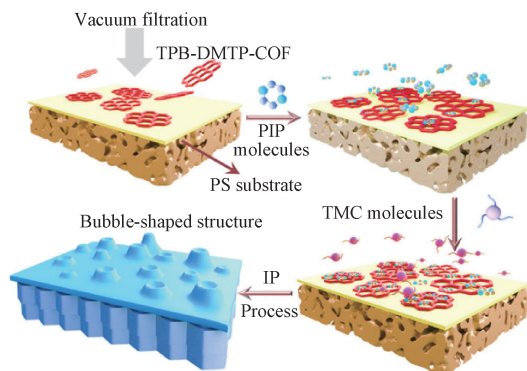


图 5 COF 改性 TFN 膜的制备图<sup>[44]</sup>

Figure 5 Schematic diagram of fabricating a COF-modified TFN membrane<sup>[44]</sup>

## 2.2 原位生长

虽然共混的方法具有操作可行、对多类 COF 具有高度通用性等优点,但 COF 填料需要具备纳米尺寸,且在溶剂中需具有良好分散性及在聚合物膜内不易团聚等条件,否则易造成非选择性孔隙的产生。此外,聚合物基质与填料之间的不良相互作用会导致成膜过程中填料的沉淀和聚集,降低聚合物的机

械性能和加工性能。因此,探寻其他能够制备连续 COF 膜的方法以提高膜的分离选择性十分必要。

原位生长无需额外的复杂程序,是构建连续 COF 膜的简便有效的方法之一。Kandambeth 等<sup>[45]</sup> 2017 年首次报道了通过烘烤原位合成高结晶、自支撑 COF 膜的可扩展方法。如图 6 所示,芳基二胺和对甲苯磺酸(PTSA)水合物在水中混合形成有机盐,随后加入 Tp 充分搅拌。将混合浆料浇注在干净的玻璃板上并用刮刀铸成初始薄膜,在 60~120 °C 下烘烤 12~72 h 制得 COF 膜。2022 年,Yao 等<sup>[46]</sup> 以 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)和 2,5-二甲氧基对苯二甲醛(MeOTP)为反应单体,以乙腈为主要溶剂, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  为催化剂,合成了 TPB-MeOTP COF 纳米片胶体,并且通过旋涂制得光滑、均匀、厚度可调的 COF 纳米膜。原位生长技术不仅可以应用于制备自支撑的 COF 膜,也可以在预功能化的多孔基底上原位生长 COF 层以获得基于 COF 的复合膜。例如,Pan 等<sup>[47]</sup> 报道了多孔 PAN 基底上原位制备亚胺基 COF 膜。在研究中,首先将醛基固定在 PAN 多孔基材上作为成核位点,之后将改性的 PAN 膜浸入到对苯二胺(Pa)和 Tp 的混合溶液中,反应 3 d 后得到了原位生成 COF 复合膜,该膜具有较高的染料分离性能和优异的稳定性。



图 6 通过原位烘烤方法制备 COF 膜的示意图<sup>[45]</sup>

Figure 6 Schematic route of fabricating the COF membranes via an in-situ baking method<sup>[45]</sup>

## 2.3 真空辅助过滤

在早期研究中,由于 COF 合成的方法(如溶剂热法、微波法等)主要生成堆叠或三维块状粉末,在技术上难以直接获得所需的 COF 复合膜。因此,研究者借鉴石墨烯层状膜的制备经验,尝试采用真空辅助过滤法制备基于二维 COF 纳米片的连续层状 COF 膜。而 COF 纳米片可以通过自下而上合成或自上而下从大块 COF 材料剥离。Guo 等<sup>[48]</sup> 借助油水油三相体系,在中间水相自下而上合成了离子型 COF 纳米片(iCOFNs),并采用真空辅助过滤加工成超薄无缺陷 COF 膜,用于沼气分离。You 等<sup>[39]</sup> 基于带离子型 COF 纳米片构建了离子 COF 膜(iCOFM)(图 7)。膜中高电荷的大尺寸纳米通道能够在保持高水渗透性的同时实现离子排斥。最佳 COF 膜的水渗透性远远高出商业基准膜和最先进的膜,并表现出 93.5% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  截留率和超过 70% 的硼去除



率。此外,Yao 等<sup>[49]</sup>利用偶氮苯辅助将二维 COF 剥离成大纵横比纳米片。当纳米片层中的偶氮原子被紫外光照射时,偶氮原子的结构从反式异构体转变为顺式异构体,这种变化减小了分子间作用力并调节了层间距,从而利于剥离。随后将制备的纳米片在阳极氧化铝基底上过滤制得 COF 膜。由于纳米通道垂直于复合膜表面,剥离后的层状 COF 膜具有比氧化石墨烯复合膜更高的水通量,并且具有良好的染料分子截留率。

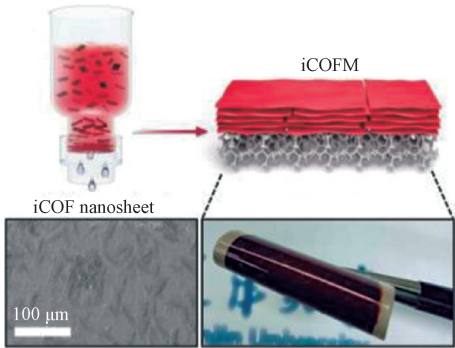


图 7 通过真空辅助过滤制备 iCOFM<sup>[39]</sup>  
Figure 7 Preparation of iCOFM by vacuum-assisted filtration<sup>[39]</sup>

## 2.4 界面聚合

界面聚合是工业上合成大面积薄膜的一种成熟工艺,同样也非常适用于 COF 纳米片和 COF 薄膜的制备。在这种方法中,单体之间的反应发生在界面处,COF 的生长仅限于受限的界面区域,从而导致薄膜的形成。界面聚合可用于直接从单体结构单元合成聚合物薄膜甚至单层,迄今为止,COF 薄膜已在气-液、液-液、气-固和固-液两相之间的界面成功制备,对此已有相关综述进行了较为系统的总结<sup>[50-51]</sup>。

2017 年 Dey 等<sup>[16]</sup>报道了在水-有机界面制备大面积 COF 薄膜的开创性方法。简而言之,Tp 醛类单体溶于二氯甲烷中,胺类单体溶于水中,通过席夫碱反应在界面处生成 COF 膜(图 8)。其中,为了控制反应速率以更好结晶,胺单体先通过对甲苯磺酸(PTSA)进行盐介导。由于这种方法的简便与可拓展性,可在液-液界面制备出多种 COF 薄膜。此外,Wang 等<sup>[52]</sup>开发了一种双活化的策略,采用甲酸钠活化水中的胺单体,正辛酸活化有机相中的醛单体。双活化策略显著加快了水-有机界面上的席夫碱反应,形成了高结晶度的离子型 COF 膜。Yang 等<sup>[53]</sup>则通过电位差调控双相策略,在室温条件下制备了大面积、自支撑的 COF 膜。水-有机界面上的电位差驱动了质子从水相到有机相的转移,从而促进了界面聚合和 COF 膜的生长。值得一提的是,在这项

研究中催化剂盐酸单独在水相,醛单体和胺单体则溶解在有机相。这种催化剂和单体分散在两个不同的相中进行界面聚合的方法由 Matsumoto 等<sup>[54]</sup>首次提出。

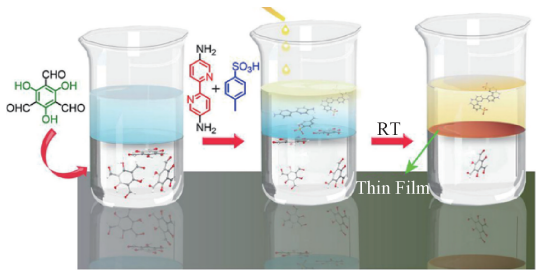


图 8 用于合成 Tp-Bpy 膜的界面结晶过程示意图<sup>[16]</sup>  
Figure 8 Schematic diagram of the interfacial crystallization process used to synthesize the Tp-Bpy film<sup>[16]</sup>

Langmuir-Blodgett(LB)法通常是在空气-水界面形成薄 COF 膜的有效方法。Shinde 等<sup>[55]</sup>通过 Tp 和 9,9-二己基芴-2,7-二胺(DHF)两种前体构建了新型酮-烯胺连接的 COF 膜,随后转移到不同的基底上。Shevate 等<sup>[56]</sup>利用改进的 LB 法,通过定制设计的 LB 槽,使薄膜直接沉积在基底上制得 COF 复合膜,成功地减小了转移中对膜的损害。Liu 等<sup>[57]</sup>通过气相诱导转化制备了具有可控厚度的大面积二维 COF 薄膜。该策略首先是将一种带氮单体蒸镀到所用基底上制得初始薄膜,之后利用氩气或氢氩混合气为载气,将气化的醛单体引入到初始薄膜表面进行反应,直接在生长基底上合成了均匀的 COF 膜。

## 3 COF 膜的应用

### 3.1 海水淡化

随着全球经济和人口的快速增长,水资源短缺已经成为人类社会生存和发展不可避免的威胁。膜分离是一种安全、节能和环境可持续的技术,已经在海水淡化和废水回收中得到广泛应用。

COF 材料的可控制备和可调结构为开发具有超高通量的海水淡化膜提供了独特的机会。最近,以膜蒸馏和渗透蒸发为代表的新型热膜耦合脱盐技术引起了越来越多的关注,COF 膜依托这两种技术显示出优异的海水淡化性能。例如,Zhao 等<sup>[35]</sup>基于竞争性可逆共价键的 COF 功能梯度工程,构建了具有亲水性梯度的 COF 膜。在进料温度 65 ℃ 和 16 kPa 的绝对压力下,10 h 内可以产生 4 L 纯净水(总有效膜面积为 27 cm<sup>2</sup>),脱盐率始终保持在 99.99%,其通量是 PTFE 膜的 5 倍,与目前已报道的膜蒸馏膜相比,显示出更加优越的海水淡化性能。Wang 等<sup>[58]</sup>以 Tp-

Pa-SO<sub>3</sub>H 纳米片和 TpTTPA 纳米带为原料制备了 COF 膜。在渗透汽化脱盐中,最佳 COF 膜具有超高的渗透通量(267 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>)和优异的 NaCl 截留性能(99.91%),远远超过了传统聚合物膜的性能。此外,理想的污垢阻力赋予了所制备 COF 膜优越的操作稳定性(108 h)和高盐度(质量分数为 7.5%)的耐受性,使其实际应用方面得到了进一步的发展。

3.2 污水处理

工业的快速发展加剧了水污染等问题。由于 COF 的规整孔结构和化学稳定性,COF 适用于构建超滤或者纳滤膜,用于从水中去除染料、盐、金属离子和其他有机物。Khan 等<sup>[59]</sup>采用相切换策略制备了两种致密的高结晶 COF 膜。这两种 COF 膜在纳滤分离过程中表现出高的水通量和优异的染料截留性能。在 145 ℃ 下反应 18 h 后的 TFP-PDA COF 膜,水的渗透率约为 4.03×10<sup>-3</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>,刚果红截留率为 100%,对于较小染料橙色 G 的截留率为 97.8%。由于 COF 良好的结构/化学稳定性,两种膜在运行 96 h,36 次循环后,仍然保持着高的分离性能。Xin 等<sup>[60]</sup>通过氧化石墨烯辅助紧密堆叠法制备了一系列由均匀球形 COF 组成的纳米通道膜,具有可设计的表面电荷分布,从而显示出可控的水和染料渗透。由不同粒径的 COF 组成的膜可以将水的渗透控制在 1.55×10<sup>-4</sup>~3.45×10<sup>-4</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>,同时对带负电荷染料表现出极高截留率,可达 99.7%。与其不同的是,Sheng 等<sup>[61]</sup>制备了一种通道表面带有正电荷的阳离子 COF 膜,对带正电荷的小分子染料亚甲基蓝具有高达 99.5%的截留率。但对盐具有较低的截留率,因此可实现高效的染料和盐分离,利于对后续的废水进行降解处理。此外,对国产商品染料进行提纯以制备数码喷墨印花用高纯染料也可作为高效染料/盐分离膜的应用方向<sup>[62]</sup>。Zheng 等<sup>[63]</sup>提出了一种通过在多孔载体上二次生长二维纳米片晶种层来制备 COF 膜的策略,最佳条件下制备的 COF 膜对 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 截留率高达 98.4%。与传统聚酰胺膜不同,该膜在高盐浓度下仍然可以保持优越的脱盐性能。Zhou 等<sup>[31]</sup>构建的 COF 膜具有优异的金属离子截留性能,在处理含有 5 mol/L HNO<sub>3</sub> 的复杂多离子溶液中,金属离子的截留率高达 100%。

3.3 有机溶剂纳滤 (OSN)

有机溶剂纳滤(OSN)是一种新兴的节能技术,有助于制药和精细化工行业中有机溶剂的纯化和回收利用。有机溶剂纳滤膜一般处于较为苛刻的有机溶剂环境中,因此需要有良好的耐溶剂性和酸碱稳

定性<sup>[64]</sup>。由于 COF 材料良好的化学和结构稳定性,COF 膜显示出了对有机溶剂的高渗透性和高选择性,这为解决环境问题和制药生产中的精细分离提供了一种解决方案。

Yuan 等<sup>[65]</sup>提出了一种高结晶区和低结晶区组成的异晶膜的概念,开发了 COF 膜的光控结晶度的方法。在此方法中,通过暗反应构建 COF 膜的高结晶区,然后通过光反应构建低结晶区(图 9(a)),高结晶区为分子分离提供有序的传输通道,而低结晶区将高结晶区紧密灵活地连接起来填补了晶体间缺陷。所制得的 COF 膜展现出优异的有机溶剂纳滤性能,其有机溶剂渗透率比目前先进 OSN 膜高出 44 倍(图 9(b))。此外,Shi 等<sup>[23]</sup>通过拓扑设计合成了具有高渗透选择性和稳定性的三维 COF 膜。COF 膜中专门设计的通道提供了有机溶剂的快速渗透,同时显示出对分子量超过 327 Da 的物质大于 95% 的显著截留率。在高浓度的进料和 1 000 h 的长期操作中,制备的三维 COF 膜表现出创纪录的稳定性,在工业应用方面具有巨大的潜力。

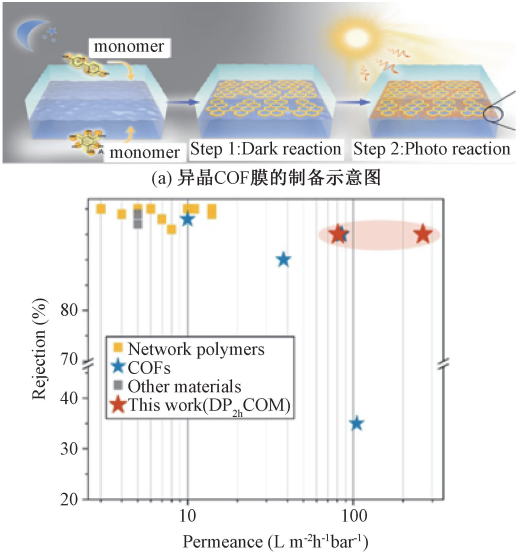


图 9 异晶 COF 膜用于有机物分离<sup>[65]</sup>  
Figure 9 Heterocrystalline COF membranes for organics separation<sup>[65]</sup>

3.4 渗透能量转换

渗透能,也被称为“蓝色能源”或盐度梯度能源(SGE),是通过混合不同盐浓度的溶液来产生的,是一种巨大的、可持续的清洁能源。渗透能的收集效率,即渗透发电效率主要取决于膜的选择透过性。在可再生能源的背景下,“蓝色能源”自 20 世纪中期问世以来获得了持续广泛的关注,巨大的渗透能量可以通过海水和淡水之间的盐度梯度能转换轻松获得,这种丰富的资源对解决能源和环境问题具有

重要意义。

由于 COF 膜优越的离子选择性,在渗透能量转换中具有良好潜力。Cao 等<sup>[41]</sup>报告了基于定向二维 COF 的高性能渗透能量转换膜。在这项研究中,通过精确控制膜的通道方向、电荷极性和电荷密度,实现了高的离子渗透性和选择性。图 10(a)显示了具有离子选择性定向二维 COF 膜渗透能量转化的示意图。COF 膜两侧为不同浓度的电解质溶液,化学势梯度驱动离子自发地通过垂直排列的纳米通道,纳米通道内的表面电荷能够选择性地离子传输,从而产生渗透电流。当该膜在天然死海/河水中用于渗透能量转换时,功率输出密度达  $228.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  (图 10(b))。Yang 等<sup>[66]</sup>开辟了原子级精确结构的多孔单层膜用于渗透发电。采用层流组装和界面聚合技术制备了基于金属四苯基卟啉的 COF 单层膜,这些自支撑的 COF 膜显示出良好的结构稳定性。当用作渗透动力发生器时,在人工海水和河水系统中,这些膜产生了高达  $200\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  的输出功率密度。此外,Zuo 等<sup>[67]</sup>尝试将温度梯度引入到渗透能量的收集,开发了一种利用渗透选择性膜将低品位热量和盐度梯度能量同时直接转化为电能的过程。50 倍盐度梯度下,最佳膜的输出功率密度达  $97\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,引入 60 K 温度梯度后,输出功率密度增加到  $231\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,使其成为具有最高性能的先进膜之一。

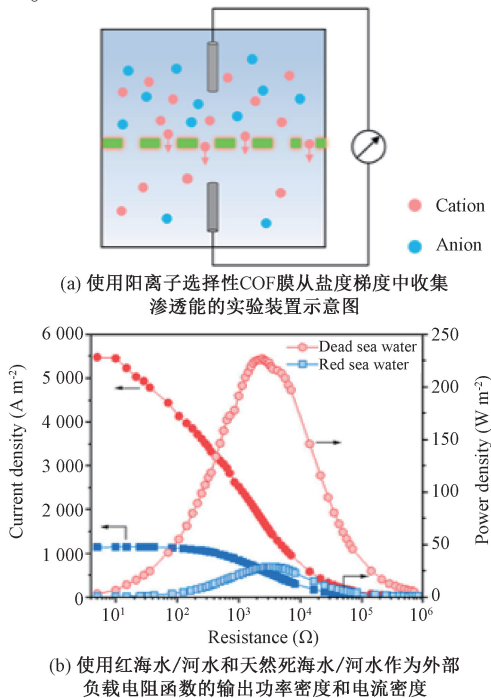


图 10 COF 膜用于渗透能量转换<sup>[41]</sup>

Figure 10 COF membranes for osmotic energy conversion<sup>[41]</sup>

## 4 结论与展望

COF 膜具有化学多样性、结构可设计性、高孔隙率、可调节的表面性质和出色的稳定性等优点,使其成为一种理想的高效分子或离子分离膜。本文简要介绍了 COF 作为膜材料的巨大潜力,并从影响 COF 膜的性能的因素、制备策略和应用方面做了详细阐述。孔径、化学稳定性、亲水性、表面电荷是影响 COF 膜性能的重要因素,通过构建单体的选择和修饰,以及 COF 的合成后修饰等手段,可以赋予 COF 膜可定制功能。基于实际需求,对 COF 膜的结构和性质进行针对性的设计有利最大化其功能性,便于充分发挥 COF 膜在分离过程中的优势,从而构建出高性能分离膜。合理的设计策略是发挥 COF 在精确和快速膜分离方面优势的关键。目前,已有多种策略应用于 COF 膜的制备,包括混合、原位生长,真空辅助过滤和界面聚合等。这些 COF 膜在海水淡化、水处理、有机溶剂纳滤和渗透能量转换等液体分离领域均表现出较高的性能。

尽管 COF 膜在分离方面取得了巨大进展,但仍存在一些关键性的挑战有待解决。

(1) 孔径是膜分离的基础与核心,但迄今为止,仍然难以构筑亚纳米孔径的 COF。通过调节构建单元的长度、引入大的侧链或调控 COF 纳米片的堆叠方式遮蔽孔隙被证明可以有效地减小 COF 膜的孔径,有利于分子筛分。然而也存在构建单体的尺寸限制、侧链造成的空间位阻不利于成膜、通道壁锚定的基团可能会影响膜的结晶度与结构完整性等问题,这对于进一步减小膜的孔径制备出亚纳米孔径和通道功能化的 COF 膜造成了阻碍。相较二维 COF 膜而言,三维 COF 由于结构互穿,往往具有更大的比表面积和更小的有效孔径,可作为制备亚纳米孔 COF 膜的有效途径,但有关三维 COF 膜的研究仍处于初始阶段,需要进一步的研究。

(2) 机械/化学/热稳定性是膜在实际应用过程中所面临的瓶颈问题之一。相对于自支撑的聚合物膜,较薄的 COF 膜需要转移至支撑体上进行测试,其机械稳定性不及聚合物膜。虽然刚性框架使 COF 膜不受塑化和物理老化的影响,但较弱的层间相互作用不利于其长期的分离操作。此外,COF 膜在实际运行面临着复杂的环境,但少有针对 COF 膜在实际环境条件下的长期稳定性的系统性研究。根据实际的应用场景,在酸性/碱性环境、有机溶剂体系 and 高温/高压/高湿等条件下的长期稳定性的实验应被详细说明,从而能够对 COF 膜在工业制造中实



际应用的潜力进行评估。

(3) COF 的制备需要结构复杂的单体,其合成往往需要繁琐的步骤和大量的有机溶剂,不能满足可持续和绿色环保的要求。同时,COF 成本相对较高,极大限制了 COF 膜的大规模的生产和应用,因而探索低成本的 COF 膜材料和具有环境效益的膜制备策略尤为重要。

(4) 目前 COF 膜的设计和发现仍然在很大程度上依赖于低效的劳动密集型的试错策略,COF 膜的分离机制仍缺乏深入的研究。将实验研究和理论计算相结合有望促进研究者对 COF 膜传递机制的深入理解,有助于指导 COF 膜的按需设计。此外,计算模拟和机器学习是促使高性能 COF 膜的发展的有利工具。

## 参考文献:

- [1] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future[J]. *Nature*, 2012, 488 (7411): 294–303.
- [2] SHANNON M A, BOHN P W, ELIMELECH M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452 (7185): 301–310.
- [3] SHOLL D S, LIVELY R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532 (7600): 435–437.
- [4] ABDIKHEIBARI S, LEI W W, DUMÉE L F, et al. Thin film nanocomposite nanofiltration membranes from amine functionalized-boron nitride/polypiperazine amide with enhanced flux and fouling resistance[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(25): 12066–12081.
- [5] PARK H B, KAMCEV J, ROBESON L M, et al. Maximizing the right stuff: the trade-off between membrane permeability and selectivity [J]. *Science*, 2017, 356 (6343): eaab0530.
- [6] WERBER J R, OSUJI C O, ELIMELECH M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes[J]. *Nature reviews materials*, 2016, 1: 16018.
- [7] KIM J Y, OH H, MOON H R. Hydrogen isotope separation in confined nanospaces: carbons, zeolites, metal-organic frameworks, and covalent organic frameworks [J]. *Advanced materials*, 2019, 31(20): 1805293.
- [8] VAN de VOORDE B, BUEKEN B, DENAYER J, et al. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase[J]. *Chemical society reviews*, 2014, 43 (16): 5766–5788.
- [9] ZHU J Y, YUAN S S, WANG J, et al. Microporous organic polymer-based membranes for ultrafast molecular separations[J]. *Progress in polymer science*, 2020, 110: 101308.
- [10] ZHANG C, WU B H, MA M Q, et al. Ultrathin metal/covalent-organic framework membranes towards ultimate separation [J]. *Chemical society reviews*, 2019, 48 (14): 3811–3841.
- [11] 帕提曼·尼扎木丁, 玛日耶姆·图尔贡, 阿布力孜·伊米提. MOFs 薄膜的可控制备及在光波导气体传感器中的应用[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2019, 40 (6): 53–56.
- PATIMA N, MARYAMGUL T, ABLIZ Y. Controllable fabrication of MOFs film and application in optical waveguide gas sensor[J]. *Journal of Zhengzhou university (engineering science)*, 2019, 40(6): 53–56.
- [12] FENG X, DING X S, JIANG D L. Covalent organic frameworks [J]. *Chemical society reviews*, 2012, 41 (18): 6010–6022.
- [13] ZHANG G, TSUJIMOTO M, PACKWOOD D, et al. Construction of a hierarchical architecture of covalent organic frameworks via a postsynthetic approach[J]. *Journal of the American chemical society*, 2018, 140(7): 2602–2609.
- [14] QIAN C, QI Q Y, JIANG G F, et al. Toward covalent organic frameworks bearing three different kinds of pores: the strategy for construction and COF-to-COF transformation via heterogeneous linker exchange[J]. *Journal of the American chemical society*, 2017, 139(19): 6736–6743.
- [15] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [16] 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.
- [17] SHINDE D B, CAO L, WONANKE A D D, et al. Pore engineering of ultrathin covalent organic framework membranes for organic solvent nanofiltration and molecular sieving[J]. *Chemical science*, 2020, 11(21): 5434–5440.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] LI Y, WU Q X, GUO X H, et al. Laminated self-standing covalent organic framework membrane with uniformly distributed subnanopores for ionic and molecular sieving

- [J]. *Nature communications*, 2020, 11: 599.
- [21] EL-KADERI H M, HUNT J R, MENDOZA-CORTÉS J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268–272.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] EVANS A M, RYDER M R, JI W, et al. Trends in the thermal stability of two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Faraday discussions*, 2021, 225: 226–240.
- [25] CUSIN L, PENG H J, CIESIELSKI A, et al. Chemical conversion and locking of the imine linkage: enhancing the functionality of covalent organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie international edition*, 2021, 60(26): 14236–14250.
- [26] REN X R, BAI B, ZHANG Q S, et al. Constructing stable chromenoquinoline-based covalent organic frameworks via intramolecular poverov reaction[J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(6): 2488–2494.
- [27] YANG Y L, YU L, CHU T C, et al. Constructing chemical stable 4-carboxyl-quinoline linked covalent organic frameworks via Doebner reaction for nanofiltration[J]. *Nature communications*, 2022, 13: 2615.
- [28] 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.
- [29] YANG S Z, YANG C Q, DUN C C, et al. Covalent organic frameworks with irreversible linkages via reductive cyclization of imines[J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(22): 9827–9835.
- [30] 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.
- [31] ZHOU L H, LI X F, CAO K C, et al. Covalent organic framework membrane with Turing structures for deacidification of highly acidic solutions[J]. *Advanced functional materials*, 2022, 32(9): 2108178.
- [32] FRITZ P W, COSKUN A. Postfunctionalized covalent organic frameworks for water harvesting[J]. *ACS central science*, 2022, 8(7): 871–873.
- [33] ZHANG Y Q, GUO J, HAN G, et al. Molecularly soldered covalent organic frameworks for ultrafast precision sieving[J]. *Science advances*, 2021, 7(13): 1–9.
- [34] KUEHL V A, YIN J S, DUONG P H H, et al. A highly ordered nanoporous, two-dimensional covalent organic framework with modifiable pores, and its application in water purification and ion sieving[J]. *Journal of the American chemical society*, 2018, 140(51): 18200–18207.
- [35] 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.
- [36] MOHAMMED A K, AL KHOORI A A, ADDICOAT M A, et al. Solvent-influenced fragmentations in free-standing three-dimensional covalent organic framework membranes for hydrophobicity switching[J]. *Angewandte chemie*, 2022, 134(13): e202200905.
- [37] 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.
- [38] XIAN W P, ZUO X H, ZHU C J, et al. Anomalous thermo-osmotic conversion performance of ionic covalent-organic-framework membranes in response to charge variations[J]. *Nature communications*, 2022, 13: 3386.
- [39] YOU X, CAO L, LIU Y, et al. Charged nanochannels in covalent organic framework membranes enabling efficient ion exclusion[J]. *ACS nano*, 2022, 16: 11781–11791.
- [40] HOU L X, XIAN W P, BING S S, et al. Understanding the ion transport behavior across nanofluidic membranes in response to the charge variations[J]. *Advanced functional materials*, 2021, 31(16): 2009970.
- [41] CAO L, CHEN I C, CHEN C L, et al. Giant osmotic energy conversion through vertical-aligned ion-permeable nanochannels in covalent organic framework membranes[J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(27): 12400–12409.
- [42] YU X Q, LI C Y, CHANG J H, et al. Gating effects for ion transport in three-dimensional functionalized covalent organic frameworks[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2022, 61(13): e202200820.
- [43] 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.
- [44] HAN S Q, MAI Z H, WANG Z, et al. Covalent organic framework-mediated thin-film composite polyamide membranes toward precise ion sieving[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(2): 3427–3436.

- [45] KANDAMBETH S, BISWAL B P, CHAUDHARI H D, et al. Selective molecular sieving in self-standing porous covalent-organic-framework membranes [J]. *Advanced materials*, 2017, 29(2): 1603945.
- [46] YAO L, RODRÍGUEZ-CAMARGO A, XIA M, et al. Covalent organic framework nanoplates enable solution-processed crystalline nanofilms for photoelectrochemical hydrogen evolution[J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(23): 10291–10300.
- [47] 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.
- [48] GUO Z Y, JIANG H F, WU H, et al. Oil-water-oil tri-phase synthesis of ionic covalent organic framework nanosheets[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2021, 60(52): 27078–27085.
- [49] YAO J, LIU C, LIU X Q, et al. Azobenzene-assisted exfoliation of 2D covalent organic frameworks into large-area, few-layer nanosheets for high flux and selective molecular separation membrane[J]. *Journal of membrane science*, 2020, 601: 117864.
- [50] JIN Y H, HU Y M, ORTIZ M, et al. Confined growth of ordered organic frameworks at an interface[J]. *Chemical society reviews*, 2020, 49(14): 4637–4666.
- [51] ZHANG S L, ZHAO S, JING X C, et al. Covalent organic framework-based membranes for liquid separation[J]. *Organic chemistry frontiers*, 2021, 8(14): 3943–3967.
- [52] WANG X Y, SHI B B, YANG H, et al. Assembling covalent organic framework membranes with superior ion exchange capacity [J]. *Nature communications*, 2022, 13: 1020.
- [53] YANG R J, LIU S S, SUN Q, et al. Potential difference-modulated synthesis of self-standing covalent organic framework membranes at liquid/liquid interfaces [J]. *Journal of the American chemical society*, 2022, 144(26): 11778–11787.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] LIU M H, LIU Y X, DONG J C, et al. Two-dimensional covalent organic framework films prepared on various substrates through vapor induced conversion [J]. *Nature communications*, 2022, 13: 1411.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] XIN W W, QIAN Y C, NIU B, et al. Tunable molecular transport and sieving enabled by covalent organic framework with programmable surface charge[J]. *Materials today*, 2021, 51: 56–64.
- [61] SHENG F M, LI X Y, LI Y Y, et al. Cationic covalent organic framework membranes for efficient dye/salt separation [J]. *Journal of membrane science*, 2022, 644: 120118.
- [62] 张浩勤, 秦国胜, 张秋楠, 等. 染料脱盐纳滤膜分离性能表征[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2015, 36(3): 73–76.
- ZHANG H Q, QIN G S, ZHANG Q N, et al. Separation performance characterization of the NF membrane with dye desalination [J]. *Journal of Zhengzhou university (engineering science)*, 2015, 36(3): 73–76.
- [63] ZHENG Y, SHEN J L, YUAN J Q, et al. 2D nanosheets seeding layer modulated covalent organic framework membranes for efficient desalination[J]. *Desalination*, 2022, 532: 115753.
- [64] 金业豪, 冯孝权, 朱军勇, 等. 有机溶剂纳滤传递模型及最新膜材料研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(11): 6181–6194.
- JIN Y H, FENG X Q, ZHU J Y, et al. Research progress in transfer models and membrane materials for organic solvent nanofiltration [J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2021, 40(11): 6181–6194.
- [65] YUAN J Q, YOU X D, KHAN N A, et al. Photo-tailored heterocrystalline covalent organic framework membranes for organics separation [J]. *Nature communications*, 2022, 13: 3826.
- [66] YANG J L, TU B, ZHANG G J, et al. Advancing osmotic power generation by covalent organic framework monolayer [J]. *Nature nanotechnology*, 2022, 17(6): 622–628.
- [67] ZUO X H, ZHU C J, XIAN W P, et al. Thermo-osmotic energy conversion enabled by covalent-organic-framework membranes with record output power density[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2022, 61(18): e202116910.



**Abstract:** To solve the problems of slow convergence speed, high average delay, and low bandwidth utilization of existing intelligent routing algorithms, in this study, a multi-path intelligent routing algorithm RDPG-Route based on deep reinforcement learning (DRL) was proposed. In the algorithm, the recurrent deterministic policy gradient (RDPG) was used as the training framework, the long short-term memory (LSTM) was introduced as the neural network. The algorithm advantages of RDPG were used to handle high-latitude problems and the storage capacity of the memory in the LSTM loop core, the dynamically changing network state could be input to the neural network for training. After the algorithm training converged, the action value output by the neural network was used as the network link weight, and the traffic was divided based on the multi-path routing strategy to realize the intelligent dynamic adjustment of the network routing. Finally, RDPG-Route routing algorithm was compared with ECMP, DRL-TE, and DRL-R-DDPG routing algorithms respectively. The results indicated that RDPG-Route had better convergence and effectiveness. Compared with other optimal intelligent routing algorithm, RDPG-Route could reduce the average end-to-end delay by at least 7.2%, improve the throughput by 6.5%, and reduce the packet loss rate by 8.9% and the maximum link utilization rate by 6.3%.

**Keywords:** quality of experience; software defined network; deep reinforcement learning; routing algorithms; recurrent deterministic policy gradient

(上接第 23 页)

## Research Progress of Covalent Organic Framework Membranes for Liquid-based Separations

ZHU Junyong<sup>1,2</sup>, CHEN Tiantian<sup>1,2</sup>, HAN Shuangqiao<sup>1,2</sup>, ZHANG Yatao<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Engineering Research Center of Advanced Functional Material Manufacturing of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Due to the trade-off limit between membrane flux and selectivity, the development and application of traditional polymer membranes in liquid separation are further impeded. Covalent organic frameworks (COF) are a newly emerging class of porous materials, which hold great promise for developing high-performance membranes with rapid molecule/ion transport and high-efficient liquid separations. In this review, the effects of pore size, stability, hydrophilicity/hydrophobicity and surface charge on the physicochemical properties, pore structures, and separation properties of COF structure-function relationship of COF membranes was discussed. The strategies of regulating the COF properties to optimize membrane performance were briefly described, mainly including selection/pre-design of monomers to synthesize COF membranes and post-modification of COF membranes. In addition, the fabrication strategies of advanced COF membranes were highlighted: blending, in-situ growth, vacuum-assisted filtration and interfacial polymerization. Also, the latest research advances of COF membranes in seawater desalination, sewage treatment, organic solvent nanofiltration and osmotic energy conversion were outlined. Finally, in view of membrane material preparation and commercialization requirements, the current challenges and future development trends of COF membranes were proposed, providing inspiration for the “on-demand design” of new functional COF membranes and useful guideline for the development and practical application of COF membranes for liquid separation.

**Keywords:** covalent organic framework membrane; liquid separation; interfacial polymerization; fabrication and application