

Progress in Synthesis of Covalent Organic Frameworks and Its Application

Xincong Zhang, Jieyu Wu, Lianlian Peng, Xiaoli Zhu, Yanghe Fu*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institution of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: yhf@zjnu.cn

Received: Jun. 24th, 2019; accepted: Jul. 10th, 2019; published: Jul. 17th, 2019

Abstract

Covalent organic frameworks (COFs) represent an exciting new type of porous organic materials, which are ingeniously constructed with organic building units via strong covalent bonds. The well-defined crystalline porous structures together with tailored functionalities have offered the COF materials superior potential in diverse applications, such as gas storage, adsorption, catalysis, chemo-sensing and energy storage. This paper focused on the recent research process and their applications in COF materials. Meanwhile, the developing trends of COF materials were also prospected.

Keywords

Covalent Organic Frameworks, Synthesis Methods, Gas Adsorption Separation, Catalysis

共价有机框架材料合成与应用研究进展

张信聪, 吴结宇, 彭莲莲, 朱晓理, 傅仰河*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华
Email: yhf@zjnu.cn

收稿日期: 2019年6月24日; 录用日期: 2019年7月10日; 发布日期: 2019年7月17日

摘要

共价有机框架(COFs)代表了一种令人兴奋的新型多孔有机材料, 它通过强共价键与有机构建单元巧妙地构建而成。明确的晶体多孔结构以及特定的功能为COF材料提供了在各种应用中的卓越潜力, 例如气体储存, 吸附, 催化, 化学传感和能量储存。本文重点研究了COF材料的最新研究过程及其应用。同时, ^{*}通讯作者。

也展望了COF材料的发展趋势。

关键词

共价有机框架材料, 合成方法, 气体吸附和分离, 催化

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

共价有机框架材料(Coalent organic frameworks, COFs)是一种结晶性多孔聚合物, 主要由 C、H、O、N、B 等轻质量元素构成, 通过共价键将刚性有机结构单元(通常为苯、萘、联苯等)连接起来, 从而得到具有规整的、有序孔道的二维或三维新型拓扑高分子[1] [2] [3]。与无机纳米材料、石墨相氮化碳材料、无序的有机多孔材料和金属有机框架材料相比, COF 材料具有以下优点: 1) 良好的化学稳定性, 这为其在各个领域的应用奠定了基础; 2) 规整的晶型结构能够减少电荷复合位点的数目, 增加产生电子和空穴的可能性; 3) 均一性的孔道分布能够增强反应物, 产物的传质能力, 进而提高反应效率; 4) 高的比表面积能够提供更多的活性位点, 有些 COF 材料可以选择性吸附 CO₂, 有利于吸附存储分离 CO₂; 5) 通过化学修饰可调控其能带结构, 以满足光催化对能带的要求; 6) COF 具有大 π 共轭结构, 这使其具有优良的吸光能力和导电能力。自 2005 年 Yaghi 课题组首次报道以来[4], COF 的研究在世界范围内迅速展开并取得了令人欣喜的进展, 其在气体吸附储存、传感、催化、光电等领域都展现出良好的发展态势, 成为国际化学与材料学领域研究的新热。

2. COF 材料的合成

COF 材料合成的灵感来源于其他框架材料和设计的非共价组装方面的策略, 特别是来自于 MOF 材料合成所用的概念。自 2005 年 Yaghi 课题组首次报道 COF 材料以来, 经历了飞速的发展。迄今为止, 已经发展出多种合成方法应用于 COF 材料。常用的方法有溶剂热法[5] [6], 微波辅助法[7], 离子热合成法, 机械研磨法[8] [9], 室温合成法等。大多数的 COF 材料都是以这几种方法为基础合成出来的, 然而, 目前在合成方法满足不了。最近, 随着人们对 COF 材料的深入研究, 又开发出几种新的合成方法拓展 COF 材料的潜在应用, 如“外部助剂”辅助固相合成法, 后合成改性, 高温煅烧法等。

2.1. 后修饰法

目前, 后修饰法在金属有机框架材料中的应用很普遍, 但在 COF 材料中应用还很少。COF 材料是由纯有机单元通过共价键连接形成的多孔结晶固体, COF 材料的巨大应用前景在于其整个结构是有机单体构成, 因而可以在原有框架的基础上进行分子修饰。2016 年, Yaghi 和同事[10]提出了后修饰合成法, 将不稳定的 2D 亚胺(-C=N-)转化为化学稳定的酰胺(-CO-NH-)类似物。以两个层状亚胺 COFs (TPB-TP-COF (1)、4PE-1P-COF (2))为原料, 在温和的氧化条件下, 定量地转换亚胺键而不失去其基本拓扑结构和永久孔隙度。改性后的 2D 酰胺 COFs 在 12 M HCl 和 1 M NaOH 中处理 1 d 仍具有较高的结构稳定性。

2.2. “外部助剂”辅助合成法

共价有机框架材料在近期研究中因其特有的孔道结构、易化学修饰和水稳定性等优势, 得到更多研究人员的关注。然而, 在合成中由受到溶剂和操作方式等的限制, 从而影响了它们的潜在应用。为了缓解这一难题, 2017年, Karak 等人[11]发展出一条快速合成 COF 材料的途径。他们利用对甲苯磺酸作为辅助合成剂, 用双螺杆挤出机在 1min 内连续合成具有高结晶度和超高孔隙率的不同形状 COF 材料, 其比表面积高达 $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3. 高温煅烧法

近来, 高温煅烧法应用在合成共价有机框架材料中的报道还较少。2018年, Zhang 课题组[12]采用高温煅烧法, 以廉价易得的三聚氰胺和均苯四甲酸酐为起始原料, 制备了一种具有高热稳定性和化学稳定性的含有三嗪环的共价有机框架材料 PI-COF, 并将其作为非均质铜的载体。实验结果表明, 所制得的 Cu@PI-COF 是一种高活性的多相催化剂, 并且在不需要任何碱或添加剂的情况下, 能高效催化 Chan-Lam 偶联反应。此外, 该催化剂可通过简单过滤的方式从反应混合物中迅速回收, 并且可重复使用最少 8 个循环, 而结构和催化活性不发生明显变化。

3. COF 材料的潜在应用

3.1. 气体吸附及分离

共价有机框架材料由于其周期性排列的孔道密度高, 可以与官能团结合, 成为储气的理想材料。2013年, Kaderi 等人[13]报道了第一个用于气体储存的 COF (ILCOF-1), ILCOF-1 的孔径约为 23 \AA , 总孔体积为 $1.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1.0 bar 时, ILCOF-1 储存氢的量为 $(13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}, 77 \text{ K})$, CH_4 ($9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}, 273 \text{ K}$) 和 CO_2 ($60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}, 273 \text{ K}$)。由于共价有机框架材料容易在孔道表面引入吸附氢气分子负载活性位点的特点, 这种 COFs 可以很快地实现对氢气的吸附和分离, 因此它具有很好的储氢优势。随后, 开发出越来越多的 COF 材料应用在吸附分离 H_2 、 CH_4 、 CO_2 与 N_2 等领域[14] [15] [16]。

2018年, Gao 等人[17]提出了一种以溶剂为导向的战略, 使用同一有机单体在不同的溶剂中, 经过[4 + 4]和[2 + 4]缩合途径可以构建两种不同的 COF 结构, 即 TPE-COF-I 和 TPE-COF-II。TPE-COF-I 和 TPE-COF-II 的比表面积分别为 1535 和 $2168 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其孔隙体积分别为 $1.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($P/P_0 = 0.983$) 和 $2.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($P/P_0 = 0.984$)。根据孔径计算, 存在两个以 1.18 nm 和 1.19 nm 为中心的微孔尺寸, 与模拟晶体结构预测的孔隙尺寸恰好吻合。该团队在 273 K 和 298 K 下对 TPE-COF-I 和 TPE-COF-II 进行了 CO_2 吸附分析。吸附等温线表明, TPE-COF-I 的 CO_2 吸附容量分别为 $68.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($13.4 \text{ wt}\%$, 1 atm , 273 K) 和 $37.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (7.38% , 1 atm , 298 K), 而 TPE-COF-II 的吸附容量分别为 $118.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (23.2% , 1 atm , 273 K) 和 $60.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (11.8% , 1 atm , 273 K)。TPE-COF-II 的 CO_2 吸附能力在迄今为止所报道的 COF 材料中最高, 包括 FCTF-1-600 ($124 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), FCTF-1 ($105 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), TPPA-COF (MW) ($111 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 COF-JLU2 ($110 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。

最近, Sharma 等人[18]使用 GCMC 法(巨正则系综蒙特卡罗算法)研究四种烷基芳香族官能化三苯胺基共价有机骨架(TPA-xC-NH₂, x = 1~4)中的 CO_2 吸附和分离行为。结果表明, 较长的烷基链对 CO_2 的吸附容量和 N_2 的分离效果更为显著。具有 TPA-4C-NH₂ 的四个碳原子的烷基胺链表现出最佳性能。TPA-4C-NH₂ 中的 CO_2 吸附容量在 298 K 时为 3.41 mmol/g , 在 273 K 和 1 bar 时为 5.26 mmol/g , 从而使 CO_2 吸附容量分别提高 50.2% 和 30.5% , 选择性为 121% , 与原始 TPA-COF 相比有所增加。

3.2. 电化学储能

面对日益严重的能源危机和环境污染, 人们对绿色可持续可再生能源需求的持续增加, 超级电容器

以其高功率密度、高电容、长循环寿命、低维护成本和环境友好性等特点引起了人们的特别关注。一般情况下，超级电容器的电极材料可以概括为三种类型：碳材料、导电聚合物和金属氧化物。近年来，由于金属离子在超级电容器中的氧化还原行为，金属有机骨架被用作超级电容器的电极材料。目前，COFs作为一种新型的多孔有机框架材料，其有机单体具有氧化还原行为，例如葱醌，使它们成为超级电容器的赝电容材料[19]。

2018年，Halder等人[20]成功合成出了一种具有氧化还原活性和氢键TpOMe-DAQCOF，该材料在酸碱溶液中均具有超高稳定性。研究发现，高化学稳定性是由于-OCH₃官能团和层间C-H...N-H-键对亚胺键(C-N)的空间和疏水保护作用。将该材料用于超级电容器，展现出优异的性能，面积电容可达1600 mF·cm⁻²，循环稳定性可达100,000以上。进一步表明，采用高稳定的COF薄片作为高性能超级电容器电极的总体战略设计和制造，可为其在电化学器件中的应用奠定基础。

同年，Yang课题组[21]通过三聚氰胺与2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合反应合成了一种与-NH-键连接的新型共价有机骨架材料(NWNU-COF-1)。NWNU-COF-1的比表面积为301.149 m²·g⁻¹，孔径为约1.41 nm。其制备方法简单，价格低廉。该材料在6M KOH电解质溶液中具有明显的赝电容特性，在三电极结构下，在0.25 A·g⁻¹电流密度下，其最大比容量为155.38 F·g⁻¹。在20,000次恒电流充放电循环后，该材料的电容保持率约为100%，与以往报道的纳米/介孔碳材料和氮掺杂炭相比更好。最近，Yang课题组[22]又通过2,4,6-三羟基嘧啶与三硝基苯酚的缩合反应，在简单的反应条件下，合成了一种新的由芳醚键(Ar-O-Ar)连接的COF(NWNU-COF-4)。NWNU-COF-4的比表面积为21.33 m²·g⁻¹，孔径约为1.351 nm。电化学测试表明，所合成的NWNU-COF-4在6 mol·L⁻¹ KOH电解液中，在电流密度为0.3 A·g⁻¹下，其最大比容量为133.44 A·g⁻¹。当电流密度增加10倍(3.0 A·g⁻¹)时，比电容为114.12 F·g⁻¹，保留率为82%。经过10,000次GCD循环后，电容仍保持其初始电容的94%。

3.3. 多相催化

3.3.1. 热催化

通过文献已经证实了COF材料在水和大多数有机溶剂中都能高度稳定存在，满足了作为稳定催化剂的首要条件。此外在配位化学中已经充分证明，亚胺类材料掺入金属在热催化领域是切实可行的。目前，关于热催化领域的报道含贵金属或过渡金属的COF材料应用较广泛，如Pd [23] [24] [25]，Fe [26]，Cu [12]，Ag [27]，V [28]等。与金属催化剂相比，无金属多孔材料具有环境友好性和极高的稳定性，是制备多相催化剂的理想选择。

CO₂与环氧化合物的环加成形成环状碳酸盐是很有前途的，不产生任何副产物。而无金属、多相有机催化提供了一种环境友好的替代传统金属基催化剂。在此基础上2018年，Liu等人[29]合成了两种三嗪基共价有机骨架(COF-JLU6和COF-JLU7)。在273 K和1 bar条件下，COF-JLU7的CO₂吸收量高达151 mg·g⁻¹。重要的是，COF-JLU7是一种高效的催化剂，在温和的条件下，通过环加成反应将二氧化碳转化为环碳酸酯。最近，Dong团队[30]采用二维共价有机骨架(2DCOF)自模板碳化法成功制备了高N含量和晶格缺陷的介孔碳材料。将所制得的催化剂应用在硝基苯加氢和芳香族的Knoevenagel缩合反应中均表现出显著的催化性能。此研究为合成掺杂原子的无金属COF材料提供新的灵感。

3.3.2. 电催化

全球能源需求的增加以及气候变化导致的环境问题的日益严峻，将CO₂转化各种高附加值的有机物引起了人们热切的关注。Lin等[31]通过合成亚胺键连接的钴卟啉催化剂(Co-COF-366)，在以H₂O为反应介质的条件下，将CO₂电催化为CO。最近，Deng等人[32]合成了一种基于氨基连接的新型COF材料。该材料既保持了原来亚胺COF高结晶度与连贯的孔道结构，又极大得提高了化学稳定性，在浓酸或浓碱

中其晶体结构都能够很好地保持。由于其优异的化学稳定性,氨基连接的 COF-300-AR 成功应用在电催化二氧化碳还原的反应中,COF-300-AR 框架中的氨基促进了 CO_2 在银电极上的电化学还原,并导致 CO 的选择性生成。与空白电极相比,在 -0.70 V (相对于可逆氢电极)下 CO 转化率从 13% 提高到 53%,在 -0.85 V (相对于可逆氢电极)下 CO 转化率从 43% 提高到 80%。CO 转化率高达 80%。通常,金属电极导电性好、活性高,但选择性较差;分子催化剂则选择性好,而受导电性影响其反应活性低。该小组设计的新型电极材料,实现产生 CO 高效与高选择性的转化,体现出了 COF 材料与金属材料的协同作用。

另外, Mao 等人[33]发现了将 COF 材料用作电催化剂的调控方法,钴,卟啉单元加入到 COF 材料中可以提高催化剂的活性,稳定性和选择性。他们将钴基,卟啉基 COF 用作一种新的含 Co, N 的前驱体,用于氧化还原反应的 Co/N/C 催化剂(OER)。在形成钴-卟啉基 COF 之后,在氮气条件下 900°C 开始热解,形成了在碱性介质中具有优异催化性能的电催化纳米材料。Arne 小组[34]利用模板辅助法,制备了一种均匀分布的、可调谐的微孔和大孔结构的晶体 COF 材料。采用此方法合成的 COF 材料具有高的结晶度和比表面积。在 COF 框架中引入联吡啶基团后,金属离子如 Co^{2+} 可与多级孔结构的 COF 配位,形成 macro-TpBpy-Co 材料。研究发现,macro-TpBpy-Co 具有比纯的大孔 COFs 高的 OER 性能,电流密度为 10 mA/cm^2 时,过电位为 380 mV 。结果显示,由于多级孔 COF 结构的传质特性得到了改善且具有易接触的 Co^{2+} 联吡啶活性位点,使其作为 OER 催化剂表现出优异的传质性能,与唯一的微孔 TpBpy-Co 相比,其活性有了很大的提高,也比其它报道的掺钴聚合物电催化剂有更好的性能。

3.3.3. 光催化

光催化技术因其绿色环保以及有利于可持续发展已经受到了广大科学工作者的青睐,经过不断地探索已经发展了大量的光催化材料[35],其中 COF 材料在酸性和碱性介质中均有良好的稳定性。另外高的表面积和适合的孔隙率以及良好的结晶性质使它们成为对纳米粒子有良好吸引力的支撑基质。而且,据报道与一维和三维的 COF 材料相比,由于二维 COF 材料有平面 π - π 共轭效应可以增强电荷迁移率[36] [37] [38]。

Jayshri 等人[39]实验发现在以 $0.5\text{ wt.}\% \text{Pt}$ 作为助催化剂,使用乳酸作为牺牲剂时, CdS-COF (TpPa-1) 配比为 90:10 时,其产氢含量高达 $3678\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 显著高于单纯 CdS 的产氢量($124\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。

将氮化碳光催化剂、 N_3 -COF 和无定形有机物产生的氢气量相比较,发现前两者产生的量比无定形有机物的高。如 Pt 修饰的无定形有机物($720\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$),高度结晶聚合物(三嗪酰亚胺) ($864\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [40], $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($840\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) [41]。这项工作展示了有机材料在太阳能转换中的巨大潜力,其中大量有机结构单元和键合为微调其结构和物理性质提供了广泛的基础,从而为 COF 应用于光催化水分解开辟了道路。

2018 年, Fu 课题组[42]首次报道了在任何牺牲剂的条件下,在可见光照射下利用 ACOF-1 和 N_3 -COF 上实现了催化 CO_2 与 H_2O 的反应,成功用 H_2O 将 CO_2 光催化还原成 CH_3OH 。

2019 年, Yu 课题组[43]利用 COF 材料的孔道可调控及易功能化修饰等特点,提出了用 COF 材料协同增强光催化选择性还原 CO_2 的研究策略。通过将 Ni 催化活性中心载入联吡啶功能化的 COF (TpBpy) 中,得到 Ni/TpBpy 复合材料。在乙腈和水做反应溶剂,三乙醇胺做牺牲剂条件下,反应 5 h CO 生成量达到 $4057\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,选择性高达 96%。

3.4. 传感

目前,一些基于 COF 材料的传感策略已被设计用于检测各种重要目标,在化学传感,荧光传感,生物传感,光化学和电化学传感等领域得到广泛应用。而电化学传感和生物传感分析技术以其设备简单、响应速度快、成本低、易于小型化等优点,越来越受到人们的关注。电化学传感和生物传感分析的性能

主要取决于修饰电极，它而修饰电极决定了传感器的灵敏度、重复性、稳定性和选择性。

根据 COF 材料的结构原理，通过合理设计可控结构，可以实现理想的生物传感平台。例如，制备了由 1,3,5-三醛基间苯三酚(TP)和 4,40,400-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺(Tta)组成的 TpTta [44]和超薄纳米片 TPA-COF[45]作为生物传感平台，通过 π - π 堆积和氢键相互作用选择性地检测双链 DNA。然而，大多数 COFS 的电化学活性较差，其作为电化学生物传感器平台的应用受到限制。特别是对基于 COF 的电化学传感器的研究还没有得到充分的探索。最近，Du 小组[46]研制了一种基于 Py-M-COF 的电化学传感器来检测微量抗生素，EIS 测试表明，基于 Py-M-COF 的电化学传感器对恩诺沙星(ENR)和氨苄西林(AMP)等不同抗生素的检测具有超灵敏性，对 ENR 和 AMP 的检出限分别为 6.07 和 0.04 $\text{fg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($S/N = 3$)，其在抗生素或其他分析物质的敏感检测中表现出很好的应用前景。

此外，在分析化学和生物技术的许多领域中，气相的手性识别具有重要的意义。在药物分析和环境监测中，如何实现用于手性鉴别的专用人工气味传感器，一直是一个令人感兴趣的挑战。通过对映体的线性双醛与三、四胺的共缩合，Cui 小组[47]合成了两种具有层状六边形或四边形网络的荧光 CCOF。含有柔性 TPE (四(4-氨基苯基)乙烯)单元的 CCOF 可以很容易地剥离成超薄的纳米片，并制备成独立的 PVDF 纳米纤维膜。实验证明，所得到的超薄 CCOF7-NSs 可用作一种新的荧光传感平台，用于检测溶液和膜中的手性气味蒸气比相应的基于 BINOL (1,1'-联-2-萘酚)的传感系统具有更好的选择性和对映体敏感性。

4 总结与展望

近几年来，合成 COF 材料的方法越来越多，但是合成条件相对苛刻，对环境友好的合成策略有待进一步开发。COF 材料目前的主要应用为气体的吸附存储与分离，科研工作者们已经获得了具有高效吸附分离 H_2 、 CH_4 、 CO_2 与 N_2 的 COF 材料；除此之外，科学家们正在寻找该类材料在水的净化领域的突破口。而在催化领域的应用，COF 材料的研发尚处于起步阶段，鉴于其结构易调控与修饰的特点，我们可以在 COF 材料上引入新的催化活性位点，扩展其在光电催化领域的应用。综上所述，我们认为共价有机骨架材料在今后几年内必将蓬勃发展，引起科研工作者的广泛关注。

基金项目

浙江省自然科学基金(LY18B030006)，国家自然科学基金(21303166)

参考文献

- [1] Kandambeth, S., Dey, K. and Banerjee, R. (2019) Covalent Organic Frameworks: Chemistry beyond the Structure. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1807-1822. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10334>
- [2] Segura, J.L., Mancheno, M.J. and Zamora, F. (2016) Covalent Organic Frameworks Based on Schiff-Base Chemistry: Synthesis, Properties and Potential Applications. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5635-5671. <https://doi.org/10.1039/C5CS00878F>
- [3] Huang, N., Wang, P. and Jiang, D. (2016) Covalent Organic Frameworks: A Materials Platform for Structural and Functional Designs. *Nature Reviews Materials*, **1**, Article No. 16068. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.68>
- [4] Cote, A.P., Benin, A.I., Ockwig, N.W., O'keeffe, M., Matzger, A.J. and Yaghi, O.M. (2005) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, **310**, 11661-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [5] Kuhn, P., Antonietti, M. and Thomas, A. (2008) Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 3450-3453. <https://doi.org/10.1002/anie.200705710>
- [6] Zhao, W., Qiao, J., Ning, T.L. and Liu, X.K. (2017) Scalable Ambient Pressure Synthesis of Covalent Organic Frameworks and Their Colorimetric Nanocomposites through Dynamic Imine Exchange Reactions. *Chinese Journal of Polymer Science*, **36**, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2010-5>
- [7] Wei, H., Chai, S., Hu, N., Yang, Z., Wei, L. and Wang, L. (2015) The Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of a Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Framework with High CO_2 Capacity. *Chemical Communications*, **51**,

- 12178-12181. <https://doi.org/10.1039/C5CC04680G>
- [8] Biswal, B.P., Chandra, S., Kandambeth, S., Lukose, B., Heine, T. and Banerjee, R. (2013) Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 5328-5331. <https://doi.org/10.1021/ja401784z>
- [9] Peng, Y., Xu, G., Hu, Z., Cheng, Y., Chi, C., Yuan, D., *et al.* (2016) Mechanoassisted Synthesis of Sulfonated Covalent Organic Frameworks with High Intrinsic Proton Conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 18505-18512. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06189>
- [10] Waller, P.J., Lyle, S., Osborn, P.T., Diercks, C.S., Reimer, J.A. and Yaghi, O.M. (2016) Chemical Conversion of Linkages in Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 15519-15522. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08377>
- [11] Karak, S., Kandambeth, S., Biswal, B.P., Sasmal, H.S., Kumar, S., Pachfule, P., *et al.* (2017) Constructing Ultraporos Covalent Organic Frameworks in Seconds via an Organic Terracotta Process. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 1856-1862. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08815>
- [12] Han, Y., Zhang, M., Zhang, Y. and Zhang, Z. (2018) Copper Immobilized at a Covalent Organic Framework: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Chan-Lam Coupling Reaction of Aryl Boronic Acids and Amines. *Green Chemistry*, **20**, 4891-4900. <https://doi.org/10.1039/C8GC02611D>
- [13] Rabbani, M.G., Sekizkardes, A.K., Kahveci, Z., Reich, T.E., Ding, R. and El-Kaderi, H.M. (2013) A 2D Mesoporous Imine-Linked Covalent Organic Framework for High Pressure Gas Storage Applications. *Chemistry*, **19**, 3324-3328. <https://doi.org/10.1002/chem.201203753>
- [14] Li, Z., Feng, X., Zou, Y., Zhang, Y., Xia, H., Liu, X., *et al.* (2014) A 2D Azine-Linked Covalent Organic Framework for Gas Storage Applications. *Chemical Communications*, **50**, 13825-13828. <https://doi.org/10.1039/C4CC05665E>
- [15] Ge, R., Hao, D., Shi, Q., Dong, B., Leng, W., Wang, C. and Gao, Y. (2016) Target Synthesis of an Azo (N=N) Based Covalent Organic Framework with High CO₂-over-N₂ Selectivity and Benign Gas Storage Capability. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **615**, 1904-1909. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00071>
- [16] Zou, C., Li, Q., Hua, Y., Zhou, B., Duan, J. and Jin, W. (2017) Mechanical Synthesis of COF Nanosheet Cluster and Its Mixed Matrix Membrane for Efficient CO₂ Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 29093-29100. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08032>
- [17] Gao, Q., Li, X., Ning, G., Xu, H., Liu, C., Tian, B., Tang, W. and Kian, P.L. (2018) Covalent Organic Framework with Frustrated Bonding Network for Enhanced Carbon Dioxide Storage. *Chemistry of Materials*, **30**, 1762-1768. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00117>
- [18] Sharma, A., Babarao, R., Medhekar, N.V. and Malani, A. (2018) Methane Adsorption and Separation in Slipped and Functionalized Covalent Organic Frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**, 4767-4778. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05031>
- [19] Deblase, C.R., Silberstein, K.E., Truong, T.T., Abruna, H.D. and Dichtel, W.R. (2013) Beta-Ketoenamine-Kinked Covalent Organic Frameworks Capable of Pseudocapacitive Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16821-16824. <https://doi.org/10.1021/ja409421d>
- [20] Halder, A., Ghodh, M., Khayum, M.A., Bera, S., Addicaot, M., Sasmal, H.S., *et al.* (2018) Interlayer Hydrogen-Bonded Covalent Organic Frameworks as High-Performance Supercapacitors. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 10941-10945. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06460>
- [21] Xue, R., Guo, H., Yue, L., Wang, T., Wang, M., Li, Q., Liu, H. and Yang, W. (2018) Preparation and Energy Storage Application of a Long-Life and High Rate Performance Pseudocapacitive COF Material Linked with -NH- Bonds. *New Journal of Chemistry*, **42**, 13726-13731. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01942H>
- [22] Guo, H., Wang, M., Xue, R., Yao, J., Wang, X., Zhang, L., Liu, J. and Yang, W. (2019) A New COF Linked by an Ether Linkage (-O-): Synthesis, Characterization and Application in Supercapacitance. *RSC Advances*, **9**, 13458-13464. <https://doi.org/10.1039/C9RA01357A>
- [23] Dding, S.Y., Gao, J., Wang, Q., Zhang, Y., Song, W.G., Su, C.Y., *et al.* (2011) Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 19816-19822. <https://doi.org/10.1021/ja206846p>
- [24] Bhadra, M., Sasmal, H.S., Basu, A., Midya, S.P., Kandambeth, S., *et al.* (2017) Predesigned Metal-Anchored Building Block for *in Situ* Generation of Pd Nanoparticles in Porous Covalent Organic Framework: Application in Heterogeneous Tandem Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 13785-13792. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02355>
- [25] Lu, S., Hu, Y., Wan, S., McCaffrey, R., Jin, Y., Gu, H. and Zhang, W. (2017) Synthesis of Ultrafine and Highly Dispersed Metal Nanoparticles Confined in a Thioether-Containing Covalent Organic Framework and Their Catalytic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 17082-17088. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07918>
- [26] Yu, D., Gao, W., Xing, S., Lian, L., Zhang, H., Wang, X. and Lou, D. (2019) Fe-Doped H₃PMo₁₂O₄₀ Immobilized on

- Covalent Organic Frameworks (Fe/PMA@COFs): A Heterogeneous Catalyst for the Epoxidation of Cyclooctene with H₂O₂. *RSC Advances*, **9**, 4884-4891. <https://doi.org/10.1039/C8RA10388G>
- [27] Ghosh, S., Molla, R.A., Kayal, U., Bhaumik, A. and Islam, S.M. (2019) Ag NPs Decorated on a COF in the Presence of DBU as an Efficient Catalytic System for the Synthesis of Tetramic Acids via CO₂ Fixation into Propargylic Amines at Atmospheric Pressure. *Dalton Transactions*, **48**, 4657-4666. <https://doi.org/10.1039/C9DT00017H>
- [28] Vardhan, H., Verma, G., Ramani, S., Nafady, A., Al-Enizi, A.M., Pan, Y., Yang, Z., Yang, H. and Ma, S. (2019) Covalent Organic Framework Decorated with Vanadium as a New Platform for Prins Reaction and Sulfide Oxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 3070-3079. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19352>
- [29] Zhi, Y., Shao, P., Feng, X., Xia, H., Zhang, Y., Shi, Z., Mu, Y. and Liu, X. (2018) Covalent Organic Frameworks: Efficient, Metal-Free, Heterogeneous Organocatalysts for Chemical Fixation of CO₂ under Mild Conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 374-382. <https://doi.org/10.1039/C7TA08629F>
- [30] Hu, X., Long, Y., Fan, M., Yuan, M., Zhao, H., Ma, J. and Dong, Z. (2019) Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks as Self-Template Derived Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for Eco-Friendly Metal-Free Catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **244**, 25-35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.028>
- [31] Lin, S., Diercks, C.S., Zhang, Y.-B., Kornienko, N., Nichols, E.M., Zhao, Y., *et al.* (2015) Covalent Organic Frameworks Comprising Cobalt Porphyrins for Catalytic CO₂ Reduction in Water. *Science*, **349**, 1208-1213. <https://doi.org/10.1126/science.aac8343>
- [32] Liu, H.Y., Chu, J., Yin, Z.L., Cai, X., Zhuang, L. and Deng, H.X. (2019) Covalent Organic Frameworks Linked by Amine Bonding for Concerted Electrochemical Reduction of CO₂. *Chem*, **4**, 1696-1709. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.003>
- [33] Mao, W., Yu, P., Ohsaka, T. and Mao, L. (2015) An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction Derived from a Co-Porphyrin-Based Covalent Organic Framework. *Electrochemistry Communications*, **52**, 53-57. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.01.021>
- [34] Zhao, X.J., Pachfule, P., Li, S., Langenhahn, T., Ye, M., Schlesiger, C., *et al.* (2019) Macro/Microporous Covalent Organic Frameworks for Efficient Electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 6623-6630. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01226>
- [35] Ansari, M.B. and Park, S.E. (2012) Carbon Dioxide Utilization as a Soft Oxidant and Promoter in Catalysis. *Energy & Environmental Science*, **5**, 9419-9437. <https://doi.org/10.1039/c2ee22409g>
- [36] Wang, C., Wang, Y., Ge, R., Song, X., Xing, X., Jiang, Q., *et al.* (2018) A 3D Covalent Organic Framework with Exceptionally High Iodine Capture Capability. *Chemistry a European Journal*, **24**, 585-589. <https://doi.org/10.1002/chem.201705405>
- [37] Ma, Y.X., Li, Z.J., Wei, L., Ding, S.Y., Zhang, Y.B. and Wang, W. (2017) A Dynamic Three-Dimensional Covalent Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 4995-4998. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01097>
- [38] Mitra, S., Kandambeth, S., Biswal, B.P., Khayum, M.A., Choudhury, C.K., Mehta, M., *et al.* (2016) Self-Exfoliated Guanidinium-Based Ionic Covalent Organic Nanosheets (iCONs). *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 2823-2828. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13533>
- [39] Thote, J., Aiyappa, H.B., Deshpande, A., Diaz Diaz, D., Kurungot, S. and Banerjee, R. (2014) A Covalent Organic Framework-Cadmium Sulfide Hybrid as Aprototype Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production. *Chemistry*, **20**, 15961-15965. <https://doi.org/10.1002/chem.201403800>
- [40] Schwinghammer, K., Tuffy, B., Mesch, M.B., Wirnhier, E., Martineau, C., Taulelle, F., *et al.* (2013) Triazine-Based Carbon Nitrides for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 2435-2439. <https://doi.org/10.1002/anie.201206817>
- [41] Zhang, J., Chen, X., Takanahe, K., Maeda, K., Domen, K., Epping, J.D., *et al.* (2010) Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 441-444. <https://doi.org/10.1002/anie.200903886>
- [42] Fu, Y., Zhu, X., Huang, L., Zhang, X., Zhang, F. and Zhu, W. (2018) Azine-Based Covalent Organic Frameworks as Metal-Free Visible Light Photocatalysts for CO₂ Reduction with H₂O. *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**, 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.004>
- [43] Zhong, W., Sa, R., Li, L., He, Y., Li, L., Bi, J., Zhuang, Z., Yu, Y. and Zou, Z. (2019) A Covalent Organic Framework Bearing Single Ni Sites as a Synergistic Photocatalyst for Selective Photoreduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 7615-7621. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02997>
- [44] Li, W., Yang, C. and Yan, X. (2017) A Versatile Covalent Organic Framework-Based Platform for Sensing Biomolecules. *Chemical Communications*, **53**, 11469-11471. <https://doi.org/10.1039/C7CC06244C>
- [45] Peng, Y., Huang, Y., Zhu, Y., Chen, B., Wang, L., Lai, Z., *et al.* (2017) Ultrathin Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets: Preparation and Application in Highly Sensitive and Selective DNA Detection. *Journal of the*

American Chemical Society, **139**, 8698-8704. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04096>

- [46] Wang, M., Hu, M., Liu, J., Guo, C., Peng, D., Jia, Q., He, L., Zhang, Z. and Du, M. (2019) Covalent Organic Framework-Based Electrochemical Aptasensors for the Ultrasensitive Detection of Antibiotics. *Biosensors & Bioelectronics*, **132**, 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.02.040>
- [47] Wu, X., Han, X., Xu, Q., Liu, Y., Yuan, C., Yang, S., Liu, Y., Jiang, J. and Cui, Y. (2019) Chiral BINOL-Based Covalent Organic Frameworks for Enantioselective Sensing. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 7081-7089. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02153>

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org