

MOF/COF复合材料合成与应用研究进展

揭广岸, 朱百慧, 职晓焱, 冯 嫣, 宋敬璇, 董方园, 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

收稿日期: 2023年2月8日; 录用日期: 2023年3月9日; 发布日期: 2023年3月16日

摘 要

金属有机骨架材料(MOF)和共价有机骨架材料(COF)因结构易调控、具有较大的比表面积和高孔隙率等优点逐渐成为材料研究领域的热点。但MOF和COF自身仍存在不足, 将不同类型的MOF和COF材料进行有效复合, 不仅可以保持各自的优势, 还可以解决各自存在的不足, 在各种应用中表现出优异的潜力。因此, 基于MOF/COF的复合材料得到了越来越多的关注和快速发展。本文主要论述了MOF/COF复合材料的合成方法及其在吸附和分离、光催化、传感和储能领域的应用。

关键词

金属有机骨架, 共价有机骨架, 复合材料, 合成策略, 应用

Research Progress on Synthesis and Application of MOF/COF Composites

Guang'an Jie, Baihui Zhu, Xiaoyan Zhi, Yan Feng, Jingxuan Song, Fangyuan Dong, Yanghe Fu*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Feb. 8th, 2023; accepted: Mar. 9th, 2023; published: Mar. 16th, 2023

Abstract

Metal organic frameworks (MOF) and covalent organic frameworks (COF) have gradually become hot spots in the field of materials research due to the advantages of easy structural adjustment, large specific surface area and high porosity. However, MOF and COF still have their own shortcomings, and the effective compounding of different types of MOF and COF materials can not only maintain their respective advantages, but also solve their respective shortcomings. The composites have shown excellent potential in various applications. Therefore, MOF/COF composites have received more and more attention and rapid development. In this paper, the synthetic strategies

of MOF/COF composites and their applications in adsorption and separation, photocatalysis, sensing and energy storage are discussed.

Keywords

Metal Organic Frameworks, Covalent Organic Frameworks, Composites, Synthesis Strategies, Applications

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

近年来,由无机和有机材料组成的各种多孔材料,如沸石分子筛[1]、多孔有机聚合物[2]、金属有机骨架材料(MOF) [3]、共价有机骨架材料(COF) [4]等已经成为材料化学领域的研究重点。其中,MOF和COF材料作为一类新型的多孔材料,更是引起了科研人员的广泛关注。MOF是以金属离子或金属氧团簇为节点、有机配体为连接体,通过配位作用形成的具有无限网络结构的多孔材料;而COF是一种通过共价键连接的结晶性多孔高分子材料。MOF和COF材料由于具有高比表面积和孔隙率、结构易调控等优点,它们在气体储存与分离[5]、催化[6]、储能[7]和生物传感器[8]等方面有着广泛应用。

为了提高单一材料的性能,人们逐渐将研究目光转移到复合材料的合成上,复合材料可以结合单一材料原有的各种性能及优势,表现出更广阔的应用前景。目前,大量关于MOF和COF材料的研究重点已经从早期的合成转向对其性能和应用的研究。然而,由于一些固有的缺陷,一定程度上限制了这两种材料的应用性能[9] [10]。例如,MOF材料在水溶液中不稳定,结构易塌陷,COF材料无金属节点,功能较简单,催化性能有待进一步提高[11] [12]。因此,将MOF与COF材料进行复合,不仅可以结合两种材料的优势,还可以解决各自存在的不足,从而提高性能,使其具有广泛的应用前景[13] [14]。因此,本文主要阐述了MOF/COF复合材料的合成方法及其在吸附和分离、传感、储能和光催化等方面的应用。

2. MOF/COF 复合材料的合成方法

MOF/COF复合材料主要有两种合成策略,第一种策略表示为“COF on MOF”,即通过将制备好的MOF引入合成COF的单体来制备MOF/COF复合物。这种方法是合成MOF/COF复合材料中最广泛使用的方法。第二种策略表示为“MOF-on-COF”,这和第一种策略相反,是将制备好的COF添加到含有MOF配体的溶液中[15]。表1是近年来报道的一些MOF/COF复合材料的总结。

Table 1. Summary of some reported MOF/COF composites

表 1. 报道的一些 MOF/COF 复合材料的总结

MOF	COF	复合方法	应用	发表时间	参考文献
NH ₂ -UiO-66	TpPa-1-COF	MOF on COF	光催化产氢	2018	[16]
Co-MOF	TPN-COF	COF on MOF	传感	2019	[17]
Mn-MOF	LZU1-COF	MOF on COF	储能	2019	[18]
NH ₂ -MIL-125(Ti)	B-CTF-1	COF on MOF	光催化产氢	2019	[19]
NH ₂ -MIL-101(Fe)	NTU-COF	COF on MOF	苯乙烯氧化	2019	[20]

Continued

NH ₂ -UiO-66	TFPT-DETH	COF on MOF	光催化产氢	2020	[21]
NH ₂ -MIL-125	TAPB-PDA	COF on MOF	光催化转化	2020	[22]
MOF-5	COF-303	MOF on COF	-	2020	[23]
MOF-5	SNW-1	COF on MOF	吸附	2020	[24]
UiO-66	H ₂ P-DHPH COF	COF on MOF	分离	2020	[25]
NH ₂ -UiO-66	TAPT-TP-COF	COF on MOF	光催化产氢	2021	[26]
NH ₂ -UiO-66	TTCOF	MOF on COF	光催化 CO ₂ 还原	2022	[27]
Ti-MOF	TpPa-COF	COF on COF	光催化产氢	2022	[28]
NH ₂ -UiO-66	Br-COF	COF on MOF	CO ₂ 吸附和 I ₂ 蒸汽吸附	2022	[29]
NH ₂ -UiO-66	Pro-COF-Br	COF on MOF	光催化 CO ₂ 还原	2023	[30]

2.1. “COF on MOF” 方法

对于“COF on MOF”这种方法合成的复合材料一般是构建氨基功能化的MOF材料作为核心或者底物,然后通过共价键连接,从而使COF生长在MOF表面,形成MOF/COF复合材料。例如, Peng 等人[31]首次报道了在氨基功能化的MOF (NH₂-MIL-68)表面生长片状的TPA-COF,构建了一种新型的MOF@COF核壳复合材料,即NH₂-MIL-68@TPA-COF,具有高结晶度和分层孔隙率。在合成过程中,首先,让NH₂-MIL-68通过亚胺键与三(4-甲酰基苯基)胺(TFPA)反应,生成NH₂-MIL-68(CHO),让其表面含有醛基。随后NH₂-MIL-68(CHO)与三(4-氨基苯基)胺(TAPA)反应,在NH₂-MIL-68(CHO)表面成功生长出TPA-COF壳,从而得到了具有高结晶度的NH₂-MIL-68@TPA-COF核壳复合材料。此外, Cai 及其同事[20]成功制备了一种新型的MOF/COF复合材料。同样的,先合成介孔MOF-NH₂-MIL-101(Fe)作为核心,随后在NH₂-MIL-101(Fe)的悬浮液中加入配体4-甲酰基苯硼酸(FPBA)和1,3,5-三(4-氨基苯基)-苯(TAPB),NH₂-MIL-101(Fe)的氨基与NTU-COF的醛基会发生酰胺缩合反应,从而合成一系列NH₂-MIL-101(Fe)@NTU-COF复合材料。

随后, Chen 等人[21]选择NH₂-UiO-66作为核心,在MOF表层生长TFPT-DETH-COF,合成了COF壳层厚度可调的NH₂-UiO-66@TFPT-DETH异质框架材料。其中,单体1,3,5-三(4-甲酰基苯基)-三嗪(TFPT)可以通过希夫碱反应被固定在八面体NH₂-UiO-66的表面,合成NH₂-UiO-66@TFPT物质。然后以它为核心,在反应体系中加入2,5-二乙氧基苯-1,4-二(甲酰肼)(DETH)和TFPT,从而控制COF壳的生长,成功合成了NH₂-UiO-66@TFPT-DETH复合材料。COF层的厚度可以通过改变单体的数量来调整,从而可以调节该复合材料在光催化析氢反应中的活性。综上所述,“COF on MOF”方法一般是通过胺醛缩合制备MOF/COF复合材料,其中因为亚胺键具有良好的动态共价性能,这使得COF更容易在MOF表面结晶。

2.2. “MOF on COF” 方法

考虑到MOF材料在酸性条件下通常表现出较差的稳定性,而在COF材料的合成过程中一般需要使用酸催化,因此还存在另外一种合成MOF/COF复合材料的方法,即将预先合成的COF引入到MOF反应体系中,也就是“MOF on COF”。如Zhang 等人[16]通过一锅法合成了一种共价键连接的MOF/COF复合材料。首先,他们将不同比例的NH₂-UiO-66加入到含有过量三醛基间苯三酚(Tp)的TpPa-1-COF合成体系中,过量的Tp在TpPa-1-COF与NH₂-UiO-66的共价连接过程中发挥了重要作用,成功将NH₂-UiO-66锚定在了TpPa-1-COF表面,合成了一系列不同比例的NH₂-UiO-66/TpPa-1-COF复合材料。随后Liang 等人[23]通过四元醛和苯二胺反应制备了COF-303,然后将COF-303浸入Zn(NO₃)₂和对苯二甲酸(H₂BDC)混合溶液中,

从而使 MOF-5 生长在 COF-303 的表面，合成了具有分层结构的 COF-303@MOF-5 复合材料。

此外，COF 的有机基团还可以通过与 MOF 的金属离子配位，使 MOF 在 COF 的表面生长，从而生成 COF/MOF 复合材料。Sun 等人[18]先用 1,4-苯二胺和 1,3,5-三甲苯醛合成了亚胺基 COF，然后将制备好的 COF 加入含有 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 1,3,5-苯三甲酸(H_3BTC)的混合溶液中反应，其中， Mn^{2+} 不仅可以与 H_3BTC 协调形成 Mn-MOF，而且还可以与 COF 的 N 原子协调。因此，基于配位作用成功合成了 COF/Mn-MOF 复合材料。

3. MOF/COF 复合材料的应用

近几年来，随着 MOF/COF 复合材料的深入研究，研究人员发现复合材料不仅继承了原始 MOF 和 COF 各自的优点，如周期性网络结构、高比表面积以及优良的化学和热稳定性等，而且它们之间还产生了协同效应，在吸附和分离、光催化、传感和储能等方面大放光彩。

3.1. 吸附和分离

随着全球工业化进程的快速发展，环境问题日益严峻。吸附和分离技术由于操作简单、能耗低、效率高特点，已被广泛应用于环境相关方面。然而，传统的吸附剂存在吸附分离效率低、再生能力差等缺陷，这限制了其在吸附分离领域中的应用[32][33]。相比之下，MOF 和 COF 等多孔材料由于其高度有序的多孔结构、可调的孔径和高比表面积，被认为是很有前途的吸附和分离材料。而 MOF/COF 复合材料不仅保持了其原有的特性，而且 COF 和 MOF 之间存在的协同效应还进一步拓宽了各种功能应用。例如，Firoozi 等人[24]成功制备了一种新型 MOF-5/COF 复合材料，将制备的 MOF-5/COF 复合材料作为有效吸附剂，通过静电作用、H 键、路易斯酸碱相互作用和 π - π 堆积等方式快速高效地去除水溶液中的金胺 O (AO)和罗丹明 B (RB)阳离子染料。除了吸附速率大幅度提高，相对于单独的 MOF-5，复合材料的稳定性也大大提高。此外，Li 等人[34]首次采用溶剂热法制备了一种新型磁性复合材料 Fe_3O_4 @MOF@COF，用于选择性分离和预浓缩 Cu^{2+} 。由于表面含有高密度的含氮和含氧官能团， Fe_3O_4 @MOF@COF 复合材料可以有效地提取和预浓缩水溶液中的 Cu^{2+} ，其最大 Cu^{2+} 吸附能力可达到 37.29 mg/g。

而分离，特别是将 CO_2 从包括 H_2 、 CO 、 N_2 和 CH_4 在内的各种混合物中分离出来，对于缓解温室效应至关重要。近年来，由于膜技术具有高效率、低操作成本和小尺寸等优点，它在气体分离中的应用一直备受瞩目[35]。而渗透性和选择性之间的平衡是膜分离中的一个重要问题。一般来说，由于气体分子的体积较小，孔径较小的膜在气体渗透时选择性比较好，但同时渗透率也会下降。因此，将孔径较大的 COF 和孔径较小的 MOF 结合起来，制备 MOF/COF 复合膜，可以很好地平衡气体的渗透性和选择性[36]。Das 等人[25]制备了二维 COF-三维 MOF 双层膜，所得到的 $\text{H}_2\text{P-DHPh COF-UiO-66}$ 复合膜表现出前所未有的 H_2/CO_2 选择性和超高的 H_2 渗透率。因此，MOF 和 COF 的复合可以有效提高气体分离的选择性和渗透性。

3.2. 光催化

将太阳能转换为可持续和可再生能源是解决全球能源危机和环境污染问题最有前途的方案之一[37][38]。近几年来，MOF 和 COF 材料作为新型的多孔材料已经成为光催化领域中的研究热点，为了提高催化剂的光催化性能，研究人员陆续将 MOF 和 COF 材料结合起来应用于光催化领域[39]。MOF 和 COF 的有效复合是提高催化剂光催化性能的良好策略之一，不仅可以达到协同效应，还可以解决使用单一催化剂时存在的相关问题。例如，Wang 等人[26]通过席夫碱反应成功地合成了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TAPT-TP-COF}$ 复合材料，复合材料不仅具有较高的光催化活性，而且具有较高的稳定性和对溶液环境的适应性。其中，复合材料最佳的光催化析氢速率为 $8.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。此外，Chen 等人[28]通过共价整合策略，构建了一系列

多元 Ti-MOF/COF 复合材料(PdTCPPc-PCN-415(NH₂)/TpPa), 复合材料具有优异的可见光响应、良好匹配的带隙, 将其应用于高效光催化析氢, 析氢效率可达 13.98 mmol·g⁻¹·h⁻¹。MOF 和 COF 之间通过共价键连接的异质结进一步扩大可见光响应范围, 促进了光生载流子的迁移和分离, 延长了光生电子的寿命, 从而提高了光催化析氢效率。

太阳能驱动的光催化 CO₂ 还原反应不仅可以将太阳能转化为化学能, 还可以将 CO₂ 转化为各种有附加值的产品, 如 CO、CH₄ 等, 这为解决全球环境问题提供了一种绿色可持续发展的方法[40]。Niu 等人[27]成功制备了一种新型的 S 型异质结光催化剂 TTCOF/NUZ 复合材料, 并将其用于可见光驱动的 CO₂ 还原反应。实验结果表明, COF/MOF 体系在气体-固体界面上能有效地将 CO₂ 转化为 CO, 其活性优于均相体系, 具有显著的选择性和高稳定性。而 Wang 等人[41]通过一步法合成了 In-MOF@TP-TA 复合材料, 在光催化 CO₂ 还原测试中表现出比原始 MOF 或 COF 更高的催化性能, CO 和 CH₄ 的产率分别为 25 和 11.67 μmol·g⁻¹·h⁻¹。这些工作将 MOF 和 COF 材料结合起来, 不仅保持了原 MOF 和 COF 材料各自的优势, 如活性中心丰富和高比表面积, 而且解决了各自存在的不足的问题, 促进了光生载流子的分离和转移, 大大提高了光催化活性, 为构筑非贵金属参与的高效光催化体系提供了可行的思路。

3.3. 传感

检测有毒、有害的化学物质对维护人们身体健康和避免环境污染带来的威胁极为重要。因此, 开发先进的传感器材料和有效的检测方法监测这些化学物质是非常有必要的[42] [43]。MOF 和 COF 可以通过氢键、静电力、叠加芳香环、范德华相互作用和共价键固定诱导剂, 这为制备生物传感应用的电化学(EC)诱导剂提供了新思路[44]。与纯 MOF 或 COF 传感器相比, 这种基于 MOF/COF 复合材料的适体传感器由于结合了复合材料和适体的内在优势, 可以显著放大电化学信号反应, 从而使超痕量分析物的检测反应更加灵敏和快速。近年来, 科研人员合成了一系列的 MOF/COF 复合材料来装载诱导剂, 用于制备 EC 诱导剂, 从而可以超灵敏检测各种分析物。Liu 等人[17]用 Co-MOF 和对苯二甲腈型 COF (TPN-COF) 成功地制备了一种同时拥有 MOF 特性和 COF 特性的 MOF@COF 复合材料(Co-MOF@TPN-COF), 并将其用于构建可特异性识别各种实际样品中的氨苄西林(AMP)残留物的超灵敏生物传感器。实验结果表明, 所得的复合材料具有较高的比表面积, 丰富的氨基团和良好的电化学活性, 对人血清、河水和牛奶中的氨苄西林的检出限极低, 可分别低至 0.977、1.034、1.020 fg/mL。随后, 该课题组还报道了一种新型的 Ce-MOF@MCA-COF 复合材料用于构建土霉素(OTC)适配体传感器[45]。研究结果表明复合材料在水溶液中具有稳定的稳定性和分散能力, 并且表现出优异的电化学活性, 对适配体具有较强的生物亲和力, 因此能够高灵敏检测牛奶、废水和尿液样品中的超低含量土霉素残留。在 MOF/COF 复合材料中, MOF 因其存在金属位点, 从而具有良好的电活性, 可以作为氧化还原介质, 直接产生可检测的电化学信号。同时, 复合材料的 COF 外壳不仅可以保护 MOF 中的金属位点不被破坏, 而且还可以增强诱导剂在其表面的固定化和对孔道的渗透, 从而实现分析物的灵敏检测。

3.4. 储能

具有卓越性能的电池和超级电容器等新型储能器件的进步, 离不开新材料的创新设计和合成。近些年来, MOF 和 COF 材料已成为在能源储存中具有优异电化学性能的理想前体, 在锂离子电池(LIBs)或电容器应用中表现出良好的性能[46] [47]。然而, 由单一 MOF 或 COF 制备的储能材料的性能非常有限。因此, 开发 MOF/COF 复合材料, 结合这两种多孔材料的优势, 是提高电极材料电化学性能的有效策略[48]。Sun 等人[18]设计合成了一种配位诱导的 COF/Mn-MOF 复合材料, 并将其用于锂存储。与单一 MOF 和 COF 相比, 复合材料的新活性位点具有很强的协同效应, 具有良好的储锂容量和循环稳定性, 具体表现

为在 450 周后达到 $1015 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量, 在此高电化学比容量情况下能稳定保持至 650 周。此外, MOF@COF 复合材料也被用于制造高性能超级电容器。Peng 等人[49]通过 aza-Diels-Alder 环加成反应合成了 aza-MOF@COF 复合材料, 将其用于超级电容器。复合材料不仅具有高结晶性和孔隙率, 而且还展现出非常高的稳定性, 因此在储能系统中表现出优异的电容器性能, 能够产生 $20.35 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的面积比容量, 远远高于 MOF-UiO-66-NH₂ 和 MOF@COF-LZU1。上述研究表明, MOF/COF 复合材料因其优越的特性, 与单一 MOF 或 COF 组分相比具有明显的优势和协同效应, 这将使其在储能领域表现得更出色。

4. 总结

综上所述, MOF/COF 复合材料不仅结合了原先 MOF 和 COF 材料各自的性能, 并且打破了各自固有的局限, 具有更广阔的应用潜力。因此, 探索合成具有特定形貌、特征和协同效应的各种 MOF/COF 基异质结构对于先进材料的进一步发展至关重要。然而, MOF/COF 复合材料的研究仍处于起步阶段, 这些复合材料的潜力还远远没有被充分挖掘出来, 需要人们更多的关注和持续的研究探索。

参考文献

- [1] Wu, Q., Luan, H. and Xiao, F. (2022) Theoretical Design for Zeolite Synthesis. *Science China—Chemistry*, **65**, 1683-1690. <https://doi.org/10.1007/s11426-022-1307-5>
- [2] Tian, Y. and Zhu, G. (2020) Porous Aromatic Frameworks (PAFs). *Chemical Reviews*, **120**, 8934-8986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00687>
- [3] Chen, J., Abazari, R., Adegoke, K.A., et al. (2022) Metal-Organic Frameworks and Derived Materials as Photocatalysts for Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, **469**, Article ID: 214664. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214664>
- [4] Geng, K., He, T., Liu, R., et al. (2020) Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chemical Reviews*, **120**, 8814-8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [5] Ebadi Amooghini, A., Sanaeepur, H., Luque, R., et al. (2022) Fluorinated Metal-Organic Frameworks for Gas Separation. *Chemical Society Reviews*, **51**, 7427-7508. <https://doi.org/10.1039/D2CS00442A>
- [6] Wang, Y., Lv, H., Grape, E.S., et al. (2021) A Tunable Multivariate Metal-Organic Framework as a Platform for Designing Photocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 6333-6338. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c01764>
- [7] Li, J., Jing, X., Li, Q., et al. (2020) Bulk COFs and COF Nanosheets for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Chemical Society Reviews*, **49**, 3565-3604. <https://doi.org/10.1039/D0CS00017E>
- [8] Ma, X., Kang, J., Wu, Y., et al. (2022) Recent Advances in Metal/Covalent Organic Framework-Based Materials for Photoelectrochemical Sensing Applications. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **157**, Article ID: 116793. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116793>
- [9] Song, Y., Sun, Q., Aguila, B., et al. (2019) Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1801410. <https://doi.org/10.1002/advs.201801410>
- [10] Yuan, S., Feng, L., Wang, K., et al. (2018) Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
- [11] Chen, X., Geng, K., Liu, R., et al. (2020) Covalent Organic Frameworks: Chemical Approaches to Designer Structures and Built-In Functions. *Angewandte Chemie-International Edition*, **59**, 5050-5091. <https://doi.org/10.1002/anie.201904291>
- [12] Ding, M., Cai, X. and Jiang, H. (2019) Improving MOF Stability: Approaches and Applications. *Chemical Science*, **10**, 10209-10230. <https://doi.org/10.1039/C9SC03916C>
- [13] Deng, Y., Wang, Y., Xiao, X., et al. (2022) Progress in Hybridization of Covalent Organic Frameworks and Metal-Organic Frameworks. *Small*, **18**, Article ID: 2202928. <https://doi.org/10.1002/sml.202202928>
- [14] Li, Y., Karimi, M., Gong, Y., et al. (2021) Integration of Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Matter*, **4**, 2230-2265. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.03.022>
- [15] Chen, Z., Li, X., Yang, C., et al. (2021) Hybrid Porous Crystalline Materials from Metal Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. *Advanced Science*, **8**, Article ID: 2101883. <https://doi.org/10.1002/advs.202101883>
- [16] Zhang, F., Sheng, J., Yang, Z., et al. (2018) Rational Design of MOF/COF Hybrid Materials for Photocatalytic H₂

- Evolution in the Presence of Sacrificial Electron Donors. *Angewandte Chemie-International Edition*, **57**, 12106-12110. <https://doi.org/10.1002/anie.201806862>
- [17] Liu, X., Hu, M., Wang, M., *et al.* (2019) Novel Nanoarchitecture of Co-MOF-on-TPN-COF Hybrid: Ultralowly Sensitive Bioplatfrom of Electrochemical Aptasensor toward Ampicillin. *Biosensors & Bioelectronics*, **123**, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.089>
- [18] Sun, W., Tang, X., Yang, Q., *et al.* (2019) Coordination-Induced Interlinked Covalent- and Metal-Organic-Framework Hybrids for Enhanced Lithium Storage. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1903176. <https://doi.org/10.1002/adma.201903176>
- [19] Li, F., Wang, D., Xing, Q., *et al.* (2019) Design and Syntheses of MOF/COF Hybrid Materials via Postsynthetic Covalent Modification: An Efficient Strategy to Boost the Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Applied Catalysis B-Environmental*, **243**, 621-628. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.043>
- [20] Cai, M., Li, Y., Liu, Q., *et al.* (2019) One-Step Construction of Hydrophobic MOFs@COFs Core-Shell Composites for Heterogeneous Selective Catalysis. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1802365. <https://doi.org/10.1002/advs.201802365>
- [21] Chen, Y., Yang, D., Shi, B., *et al.* (2020) *In Situ* Construction of Hydrazone-Linked COF-Based Core-Shell Hetero-Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 7724-7732. <https://doi.org/10.1039/D0TA00901F>
- [22] Lu, G., Huang, X., Li, Y., *et al.* (2020) Covalently Integrated Core-Shell MOF@COF Hybrids as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Selective Oxidation of Alcohols. *Journal of Energy Chemistry*, **43**, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.07.014>
- [23] Liang, F., Wang, K., Lv, X., *et al.* (2020) Modular Total Synthesis in Reticular Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 3069-3076. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12408>
- [24] Firoozi, M., Rafiee, Z. and Dashtian, K. (2020) New MOF/COF Hybrid as a Robust Adsorbent for Simultaneous Removal of Auramine O and Rhodamine B Dyes. *Acs Omega*, **5**, 9420-9428. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00539>
- [25] Das, S., Ben, T., Qiu, S., *et al.* (2020) Two-Dimensional COF-Three-Dimensional MOF Dual-Layer Membranes with Unprecedentedly High H₂/CO₂ Selectivity and Ultrahigh Gas Permeabilities. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 52899-52907. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17794>
- [26] Wang, Y., Yang, Q., Yi, F., *et al.* (2021) NH₂-UiO-66 Coated with Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks: High Stability and Photocatalytic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 29916-29925. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06008>
- [27] Niu, Q., Dong, S., Tian, J., *et al.* (2022) Rational Design of Novel COF/MOF S-Scheme Heterojunction Photocatalyst for Boosting CO₂ Reduction at Gas-Solid Interface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 24299-24308. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c02439>
- [28] Chen, C., Xiong, Y., Zhong, X., *et al.* (2022) Enhancing Photocatalytic Hydrogen Production via the Construction of Robust Multivariate Ti-MOF/COF Composites. *Angewandte Chemie-International Edition*, **61**, Article ID: 2114071. <https://doi.org/10.1002/anie.202114071>
- [29] Wang, J., Wang, L., Wang, Y., *et al.* (2022) Covalently Connected Core-Shell NH₂-UiO-66@Br-COFs Hybrid Materials for CO₂ Capture and I₂ Vapor Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, **438**, Article ID: 135555. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135555>
- [30] Wang, J., Dai, Z., Wang, L., *et al.* (2023) A Z-Scheme Heterojunction of Porphyrin-Based Core-Shell Zr-MOF@Pro-COF-Br Hybrid Materials for Efficient Visible-Light-Driven CO₂ Reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **11**, 2023-2030. <https://doi.org/10.1039/D2TA08333G>
- [31] Peng, Y., Zhao, M., Chen, B., *et al.* (2018) Hybridization of MOFs and COFs: A New Strategy for Construction of MOF@COF Core-Shell Hybrid Materials. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1705454. <https://doi.org/10.1002/adma.201705454>
- [32] Wadhawan, S., Jain, A., Nayyar, J., *et al.* (2020) Role of Nanomaterials as Adsorbents in Heavy Metal Ion Removal from Waste Water: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, **33**, Article ID: 101038. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101038>
- [33] Sholl, D. and Lively, R. (2016) Seven Chemical Separations to Change the World. *Nature*, **532**, 435-437. <https://doi.org/10.1038/532435a>
- [34] Li, W., Shi, W., Hu, Z., *et al.* (2020) Fabrication of Magnetic Fe₃O₄@metal Organic framework@covalent Organic Framework Composite and Its Selective Separation of Trace Copper. *Applied Surface Science*, **530**, Article ID: 147254. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147254>
- [35] Koros, W. and Zhang, C. (2017) Materials for Next-Generation Molecularly Selective Synthetic Membranes. *Nature Materials*, **16**, 289-297. <https://doi.org/10.1038/nmat4805>

- [36] Garzon-Tovar, L., Perez-Carvajal, J., Yazdi, A., *et al.* (2019) A MOF@COF Composite with Enhanced Uptake through Interfacial Pore Generation. *Angewandte Chemie-International Edition*, **58**, 9512-9516. <https://doi.org/10.1002/anie.201904766>
- [37] Zhang, F., Wang, X., Liu, H., *et al.* (2019) Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. *Applied Sciences-Basel*, **9**, 2489. <https://doi.org/10.3390/app9122489>
- [38] Liu, J., Ma, N., Wu, W., *et al.* (2020) Recent Progress on Photocatalytic Heterostructures with Full Solar Spectral Responses. *Chemical Engineering Journal*, **393**, Article ID: 124719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124719>
- [39] Li, Z., Guo, J., Wan, Y., *et al.* (2022) Combining Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Covalent-Organic Frameworks (COFs): Emerging Opportunities for New Materials and Applications. *Nano Research*, **15**, 3514-3532. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3980-0>
- [40] Gong, E., Ali, S., Hiragond, C.B., *et al.* (2022) Solar Fuels: Research and Development Strategies to Accelerate Photocatalytic CO₂ Conversion into Hydrocarbon Fuels. *Energy & Environmental Science*, **15**, 880-937. <https://doi.org/10.1039/D1EE02714J>
- [41] Wang, L., Mao, J., Huang, G., *et al.* (2022) Configuration of Hetero-Framework via Integrating MOF and Triazine-Containing COF for Charge-Transfer Promotion in Photocatalytic CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 137011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137011>
- [42] Tajik, S., Beitollahi, H., Nejad, F.G., *et al.* (2021) Recent Developments in Polymer Nanocomposite-Based Electrochemical Sensors for Detecting Environmental Pollutants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**, 1112-1136. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04952>
- [43] Chen, W., Liu, S., Fu, Y., *et al.* (2022) Recent Advances in Photoelectrocatalysis for Environmental Applications: Sensing, Pollutants Removal and Microbial Inactivation. *Coordination Chemistry Reviews*, **454**, Article ID: 214341. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214341>
- [44] Yuan, R., Li, H. and He, H. (2021) Recent Advances in Metal/Covalent Organic Framework-Based Electrochemical Aptasensors for Biosensing Applications. *Dalton Transactions*, **50**, 14091-14104. <https://doi.org/10.1039/D1DT02360H>
- [45] Zhou, N., Ma, Y., Hu, B., *et al.* (2019) Construction of Ce-MOF@COF Hybrid Nanostructure: Label-Free Aptasensor for the Ultrasensitive Detection of Oxytetracycline Residues in Aqueous Solution Environments. *Biosensors & Bioelectronics*, **127**, 92-100. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.12.024>
- [46] Cui, X., Dong, H., Chen, S., *et al.* (2021) Progress and Perspective of Metal- and Covalent-Organic Frameworks and their Derivatives for Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps*, **4**, 72-97. <https://doi.org/10.1002/batt.202000094>
- [47] Wang, S., Guo, Y., Wang, F., *et al.* (2022) Research Progress on Metal and Covalent Organic Framework-Based Materials for High-Performance Supercapacitors. *New Carbon Materials*, **37**, 109-132. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60586-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60586-9)
- [48] Cui, B. and Fu, G. (2022) Process of Metal-Organic Framework (MOF)/Covalent-Organic Framework (COF) Hybrids-Based Derivatives and Their Applications on Energy Transfer and Storage. *Nanoscale*, **14**, 1679-1699. <https://doi.org/10.1039/D1NR07614K>
- [49] Peng, H., Raya, J., Richard, F., *et al.* (2020) Synthesis of Robust MOFs@COFs Porous Hybrid Materials via an Aza-Diels-Alder Reaction: Towards High-Performance Supercapacitor Materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, **59**, 19602-19609. <https://doi.org/10.1002/anie.202008408>