

共价有机框架膜在乙醇和水分离应用的研究进展

冯悦, 李丹, 周丹, 杨茂春

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: 2026年1月26日; 录用日期: 2026年2月17日; 发布日期: 2026年2月28日

摘要

生物燃料乙醇的绿色生产是缓解能源危机与环境污染的关键策略之一, 而高效的乙醇提纯技术是其产业化核心。渗透汽化膜分离技术因其能耗低、效率高、操作简单等优点, 被视为极具前景的提纯方案。共价有机框架作为一种由共价键连接而成的、具有永久孔隙率和高度有序结构的新型结晶多孔材料, 其精准可调的孔径与丰富的理化性质, 为构筑高性能的渗透汽化膜材料提供了广阔的前景。本文系统阐述了近年来COF膜材料在乙醇脱水领域的研究进展。首先概述了渗透汽化除水的基本原理及对膜材料的关键要求, 其次阐述了COF膜的三种主要构筑策略, 探讨了当前COF膜在规模化制备、结构稳定性及实际工况耐受性等方面面临的挑战, 并对未来研究方向进行了展望, 希望为开发高效乙醇-水分离的渗透汽化膜材料提供参考。

关键词

晶态多孔有机材料, 共价有机框架, 渗透汽化膜, 乙醇除水

Advances in Covalent Organic Framework Membranes for Ethanol-Water Separation

Yue Feng, Dan Li, Dan Zhou, Maochun Yang

Institute of Fluorine-Containing New Materials, Zhejiang Normal University Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials, Ministry of Education, Jinhua Zhejiang

Received: January 26, 2026; accepted: February 17, 2026; published: February 28, 2026

Abstract

The green production of biofuel ethanol is recognized as a pivotal strategy for alleviating the energy

文章引用: 冯悦, 李丹, 周丹, 杨茂春. 共价有机框架膜在乙醇和水分离应用的研究进展[J]. 分析化学进展, 2026, 16(1): 29-35. DOI: 10.12677/aac.2026.161004

crisis and mitigating environmental pollution, with efficient ethanol purification serving as the core of its industrialization. Owing to the advantages of low energy consumption, high efficiency, and operational simplicity, pervaporation membrane separation technology is regarded as a highly promising purification solution. As a novel class of crystalline porous materials connected by covalent bonds, Covalent Organic Frameworks (COFs) possess permanent porosity and highly ordered structures. Their precisely tunable pore sizes and rich physicochemical properties offer broad prospects for constructing high-performance pervaporation membrane materials. This paper systematically reviews the recent research progress in COF membranes for ethanol dehydration. First, the fundamental principles of pervaporation dehydration and the critical requirements for membrane materials are outlined. Subsequently, three primary construction strategies for COF membranes are elaborated. Furthermore, the current challenges faced by COF membranes regarding large-scale fabrication, structural stability, and tolerance to practical operating conditions are discussed. Finally, future research directions are highlighted, aiming to provide a reference for the development of high-efficiency pervaporation membrane materials for ethanol-water separation.

Keywords

Crystalline Porous Organic Materials, Covalent Organic Frameworks, Pervaporation Membranes, Ethanol Dehydration

Copyright © 2026 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

生物燃料乙醇，尤其是以木质纤维素等非粮生物质为原料的第二代生物乙醇，因其碳中性和可持续性，被广泛视为最具潜力的液体燃料替代品之一[1]。以生物质发酵法制备的乙醇通常为 5~15 wt% 的混合物[2]，然而在乙醇含量为 95 wt% 时，常压下乙醇和水会形成沸点为 78℃ 的共沸物，要获得燃料级(>99.5 wt%)或更高纯度的无水乙醇，必须突破共沸点的限制进行深度脱水[3]。传统的乙醇脱水技术主要包括共沸精馏、萃取精馏和吸附等，这些过程通常依赖于高能耗的相变或复杂的溶剂再生步骤，导致生产成本居高不下[4]。

相比之下，渗透汽化膜分离技术凭借高分离效率、低能耗、操作灵活、环境友好等突出优势，在液体混合物的分离，特别是在共沸物和沸点相近物质的分离中展现出巨大的应用潜力[5]。渗透汽化是使用亲水/疏水性的膜，利用溶质在吸附扩散速率的差异进行分离，在分离过程中，进料侧的组分在膜两侧蒸汽分压差的驱动下，优先吸附并扩散通过膜层，在渗透侧气化后被移除，从而实现高效的分离[6]。高性能膜材料是渗透汽化技术的基石，理想的渗透汽化膜应有以下特征：高亲/疏水性、高渗透通量、优异的化学与机械稳定性、良好的可加工性。长期以来，聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖(CS)、聚酰亚胺(PI)等聚合物膜是研究与应用的主流[7]。然而，这些材料普遍面临“trade-off”效应的瓶颈，且在高浓度有机溶剂或溶胀作用下，其稳定性难以保障[8]。

近年来，以共价有机框架(COFs)为代表的多孔晶体材料为突破这一瓶颈带来了新机遇。共价有机框架由有机构筑单元通过强共价键如亚胺键、硼酸酯键等连接而成，具有永久孔隙、极高的比表面积、规则的孔道结构、明确可调的孔径以及易于功能化的孔道表面[9][10]。基于此，本文将系统梳理 COF 材料在构筑乙醇脱水渗透汽化膜领域的最新研究进展。首先阐述渗透汽化基本原理，然后介绍三大类 COF 膜的构筑策略，并分析膜的性能优化途径与机制。总结当前挑战并展望未来研究方向，为膜在生物燃料乙

醇提纯乃至更广泛液体分离领域的实际应用提供参考。

2. 渗透汽化基本原理

渗透汽化是一种以混合物中组分在膜内溶解扩散速率差异为驱动力的分离过程，对于乙醇和水的分离其过程可以分为三步：吸附、扩散、解吸。以亲水性膜为例，进料侧的水和乙醇分子在膜表面被选择性吸附，高性能脱水膜通常具有亲水表面，能优先吸附水分子。被吸附的水分子在化学势梯度驱动下，通过膜内的通道向渗透侧扩散，由于水分子尺寸小于乙醇分子，若构建尺寸介于两者之间的刚性孔道，便可实现精确的尺寸筛分。此外，膜材料与水分子的强相互作用也能加速其扩散。渗透侧的分子在驱动力作用下汽化脱附，被冷凝收集[6] [11]。

膜性能评价的核心指标为渗透通量和分离因子。总渗透通量为单位时间、单位膜面积透过组分的总质量，即 $J = \frac{m}{St}$ (m 为渗透侧液体质量 g, S 为有效膜面积 m^2 , t 为时间 h)。分离因子 α 用于衡量膜的选择性，定义为 $\alpha = \frac{\frac{Y_2}{X_2}}{\frac{Y_1}{X_1}}$ ，其中 X_1 、 Y_1 分别为进料侧的组分的质量分数， X_2 、 Y_2 为渗透侧组分的质量分数，

分离因子越高，膜的选择性越好。

对于膜材料而言，实现高性能的关键在于亚纳米级传输通道的构建、引入亲/疏水性基团、确保通道的刚性与连续性等。精确调控孔道尺寸至水分子与乙醇分子尺寸之间(0.3~0.4 nm)，可实现基于尺寸筛分的高选择性。在孔道内壁修饰羟基、磺酸基等亲/疏水基团，增强对水分子/乙醇的优先吸附与快速传输，同时排斥另一种分子，同时还要防止膜在溶胀条件下发生孔道变形，以保持分离性能的长期稳定性，COF 材料破解其精确可调的孔径和高度可功能化的有机骨架为同时满足上述要求提供了前所未有的可能性 [12]。

3. COF 膜的构筑策略

根据 COF 在膜中的存在形式与成膜方法，目前用于渗透汽化的 COF 膜材料主要可分为三大类：自支撑 COF、混合基质膜、复合膜。自支撑的膜是指没有聚合物基底，完全由连续的 COF 晶体构成独立的薄膜。其优势在于能最大程度地利用 COF 的规则孔道，最大限度发挥其传质和筛分潜力。制备方法主要包括界面生长法和超声剥离 - 真空自组装法。界面生长法在气 - 液或液 - 液界面处，通过控制单体扩散与反应，直接生长出连续、无支撑的膜。例如，Dey [13] 等人首次和气 - 液界面合成了亚胺连接的 COF 自支撑膜，展示了其用于分子筛分的潜力。真空自组装法是首先将材料通过超声剥离成少层或单层纳米片，在通过真空辅助过滤使其在滤膜上层层堆叠，形成具有层间二维纳米通道的薄膜。该方法的关键在于获得高质量、大面积的 COF 纳米片。例如，Wang [14] 等人将 TpPa-SO₃H COF 剥离成纳米片后制备的自支撑膜，在 75℃ 下对 90 wt% 乙醇水溶液表现出较高的分离因子和优异的水通量，这归因于磺酸基团提供的强亲水性和纳米片之间形成的亚纳米级层间通道对水分子的快速传输。然而，自支撑 COF 膜的大面积制备、机械强度等仍是待解决的难题。

混合基质膜是将 COF 作为填料分散在聚合物集体如 PVA、壳聚糖、聚电解质中构成的复合膜。其设计是为了结合聚合物的良好成膜性、机械强度与 COF 的高选择性、高渗透性[15]。刚性、有序的 COF 孔道可作为水分子传输的“高速公路”，绕过聚合物中曲折的非选择性路径，从而同时提升通量和选择性 [16]。刚性纳米填料可以物理交联聚合物链，限制其在含水溶剂中的过度膨胀，从而维持膜的选择性[17]。功能化 COF 表面的亲水基团可以增强膜的整体亲水性，促进水的吸附与传输。例如，Zhu 等人[18]将亲

水的 TpBD-(NH₂)₂-COF 纳米粒子掺入 PVA 基质中。COF 的氨基与 PVA 的羟基形成氢键, 增强了界面相容性。在用于 90 wt% 乙醇脱水时, 该膜的通量较纯 PVA 膜提升了 138%, 分离因子也显著提高, 这得益于 COF 孔道对水的快速传输以及 COF 与聚合物界面形成的优化传质路径。然而, MMMs 的成功高度依赖于 COF 与聚合物之间的界面相容性。不良的界面会导致非选择性空隙(缺陷)的产生, 甚至引发填料团聚, 从而降低性能[19]。因此, 对 COF 填料进行表面修饰以改善其分散性和界面相互作用是研究重点。

复合膜通常由多孔支撑层(如聚丙烯腈、聚偏氟乙烯等)和致密的分离层构成。将 COF 材料集成到分离层中, 可以极大降低传质阻力, 提升通量。主要构建方法包括: 界面聚合法、层层组合法、共价接枝法。界面聚合法是在多孔支撑层, 通过两相界面反应原位生长 COF 层。例如, Fan 等人[20]在多孔基底上通过水/油界面反应, 通过一步反应合成了连续、无缺陷的 COF 分离层。该 COF 膜展现出了优异的水/醇分离性能, 其成功关键在于界面反应对 COF 结晶过程的有效控制。层层自组合法是将带相反电荷的 COF 纳米片与聚电解质通过静电作用在基底上交替沉积, 构建具有精细结构的分离层[21]。共价接枝法先在支撑层表面引入活性基团, 再通过共价键原位生长或固定 COF 层, 以增强分离层的稳定性[22]。

4. COF 膜在乙醇脱水中的性能优化

研究人员通过精巧的 COF 结构设计、功能化修饰以及膜结构优化, 在提升乙醇脱水性能方面取得了系列突破。孔道尺寸工程可以实现精确尺寸筛分。COF 的孔道尺寸可通过选择不同长度和对称性的单体进行精准调控。对于乙醇脱水, 理想孔径应略大于水分子而小于乙醇分子, 实现“分子筛分”效应。许多经典 COF 如基于亚胺键的 COF-LZU1 (孔径 1.4 nm) [23], 其本征孔径仍远大于水分子。虽然其规则孔道能提升通量, 但单纯依靠尺寸筛分的选择性有限, 往往需要结合表面功能化。设计具有更小孔径的 COF 是实现高选择性的关键。例如, 具有三角形孔道的 CTF 系列 COFs, 其孔径可缩小至 0.6 nm 左右[24]。Jiang 课题组[25]报道了一种孔径约为 0.6 nm 的二维亚胺 COF, 其孔道尺寸恰好允许水分子(动力学直径 0.26 nm)单链通过, 而有效阻隔乙醇分子(0.43 nm), 在渗透汽化中表现出极高的分离因子。在二维 COF 纳米片堆叠形成的膜中, 层间距(通常为 0.3~0.4 nm)成为实际的有效传输通道。通过插入不同尺寸分子或离子, 可以对膜的层间距进行精确“插层”调控, 使其适应水分子传输[26]。

在 COF 表面进行化学修饰以此来增强亲/疏水性与吸附选择性, 如在 COF 骨架上引入亲水官能团, 是增强其水选择性的最有效策略之一。磺酸基功能化: 磺酸基团具有极强的亲水性和质子导电性, 能通过强氢键作用高效捕获水分子。前述的 TpPa-SO₃H COF 膜即是一例典范[14]。Li 等人[27]将磺化 COF 纳米片与壳聚糖复合, 制备的混合基质膜在 85℃ 下对 90 wt% 乙醇的分离因子高达 5000 以上, 水通量达 3.5 kg·m⁻²·h⁻¹。氨基/羟基功能化: 氨基和羟基也是常见的亲水基团。它们能与水形成氢键网络, 促进水的团簇化传输。例如, 将含有氨基的单体与醛类单体缩合, 可得到氨基功能化的 COF, 其掺入 PVA 后能显著提升膜的亲水性和脱水性能[18]。两性离子功能化: 在 COF 孔道中引入两性离子基团, 能同时与水分子的正负电区域产生强相互作用, 表现出超亲水性, 同时对乙醇产生排斥[28]。

仿生多层膜或异质结构的膜整合了不同材料的优势, 实现性能的协同放大。COF-on-COF 异质结: 在一种 COF 层上外延生长另一种孔径或功能不同的 COF, 构建具有梯度孔径或化学环境的异质结构。例如, 先生长一层大孔 COF 作为缓冲和支撑, 再生长一层超微孔 COF 作为精细筛分层, 可兼顾高通量和高选择性[29]。聚合物/COF 梯度复合膜: 通过工艺控制, 使 COF 填料在膜厚度方向上形成浓度梯度(例如表层富集), 让分离主要发生在富含 COF 的表层, 从而优化传质路径[30]。

5. 挑战与未来展望

尽管 COF 膜在乙醇脱水领域展现出卓越的潜力, 但从实验室走向大规模工业应用仍面临严峻挑战。

生物燃料乙醇脱水的工业工况多涉及高温(80°C~120°C)、酸性发酵液环境(pH 3~5),这对 COF 膜的结构稳定性提出了严峻考验。COF 膜的稳定性本质上取决于框架连接键的键能与层间相互作用强度,传统亚胺键连接的 COF 膜易发生质子诱导的骨架降解,而 β -酮烯胺键连接的 COF 膜虽稳定性有所提升,但在长期高温水环境中仍会出现晶相坍塌、官能团脱落等现象[28]。分子动力学模拟研究表明,COF 膜在水溶液中的结构稳定性与孔道功能化程度密切相关,过度负载亲水官能团会削弱框架内共价键的结合强度,加速膜材料的老化失效[23]。此外,膜表面的污染与结垢问题也会加剧稳定性衰减,工业发酵液中的杂质会堵塞 COF 孔道,破坏传质路径的连续性,进一步缩短膜的服役周期。高质量 COF 材料的合成,尤其是大尺寸、无缺陷或纳米片的可控制备,目前多局限于实验室规模,且部分单体价格昂贵。发展绿色、高效、可放大的合成方法(如连续流合成、微波辅助合成)是降低成本的必由之路。对于自支撑膜和 TFC 膜,如何实现大面积、无缺陷的均匀成膜,是工程化的核心挑战,需要发展如涂布、界面聚合放大等先进制膜工艺。复杂实际料液的耐受性也是需要解决的问题,工业发酵液除乙醇和水外,还含有微量有机酸、高级醇、醛类等杂质。这些物质可能污染或破坏膜结构。研究 COF 膜在复杂真实体系下的分离性能、抗污染能力和清洗再生策略至关重要[31]。除上述问题外,同时也面临着膜组件设计与过程集成的挑战,如何将脆性的自支撑 COF 膜进行有效封装,并优化与之配套的渗透汽化工艺流程,也是实现产业化不可回避的一环。

在未来膜材料的开发设计过程中,需要筛选具有最优孔径、亲水性和稳定性的 COF 结构与单体组合,从分子尺度(孔道功能化)、纳米尺度(纳米片形貌)、微米尺度(膜层结构)到宏观尺度(膜组件)进行一体化设计与优化,实现传质效率的最大化,探索利用低能耗热能驱动渗透汽化过程,并与生物乙醇生产的上下游工艺(如发酵、精馏)进行高效集成,从系统层面降低整体能耗与水耗[32]。将 COF 膜的成功经验推广至其他重要的液体分离体系,如异丙醇脱水、乙酸脱水、有机溶剂纳滤等,充分挖掘 COF 材料的分离潜力。

6. 结论

共价有机框架材料以其独特且可定制的孔道结构、表面物理化学性质和优异的稳定性,为开发新一代高性能渗透汽化膜分离材料提供了极具吸引力的平台。本文综述表明,通过自支撑膜、混合基质膜和薄层复合膜等策略,并辅以孔道尺寸精确调控、表面亲/疏水功能化及多层结构设计,COF 膜在乙醇和水分离的应用中已展现出优异的性能,成功实现了高选择性与高渗透性的协同提升。然而,在规模化制备、长周期运行稳定性、大面积成膜技术及实际体系验证等方面仍存在关键挑战。未来的研究仍需要聚焦于可规模化的绿色合成、兼顾膜的长期运行稳定性以及高渗透选择性,共同推动 COF 膜技术从实验室走向生物燃料提纯的广阔工业市场,为实现可持续的能源未来贡献力量。

参考文献

- [1] Zabed, H., Sahu, J.N., Boyce, A.N. and Faruq, G. (2016) Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **66**, 751-774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>
- [2] Huber, G.W., Iborra, S. and Corma, A. (2006) Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, **106**, 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- [3] Vane, L.M. (2005) A Review of Pervaporation for Product Recovery from Biomass Fermentation Processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **80**, 603-629. <https://doi.org/10.1002/jctb.1265>
- [4] Kiss, A.A. and Suszwalak, D.J.P.C. (2012) Enhanced Bioethanol Dehydration by Extractive and Azeotropic Distillation in Dividing-Wall Columns. *Separation and Purification Technology*, **86**, 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.022>
- [5] Chapman, P.D., Oliveira, T., Livingston, A.G. and Li, K. (2008) Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, **318**, 5-37. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.061>

- [6] Shao, P. and Huang, R.Y.M. (2007) Polymeric Membrane Pervaporation. *Journal of Membrane Science*, **287**, 162-179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.10.043>
- [7] Peng, P., Lan, Y., Liang, L. and Jia, K. (2021) Membranes for Bioethanol Production by Pervaporation. *Biotechnology for Biofuels*, **14**, Article No. 10. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01857-y>
- [8] Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M. and Freeman, B.D. (2017) Maximizing the Right Stuff: The Trade-Off between Membrane Permeability and Selectivity. *Science*, **356**, eaab0530. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>
- [9] Côté, 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**, 1166-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [10] Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K.T., Li, Z., *et al.* (2020) Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chemical Reviews*, **120**, 8814-8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [11] SMITHA, B. (2004) Separation of Organic? Organic Mixtures by Pervaporation? A Review. *Journal of Membrane Science*, **241**, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.042>
- [12] Wang, Z., Zhang, S., Chen, Y., Zhang, Z. and Ma, S. (2020) Covalent Organic Frameworks for Separation Applications. *Chemical Society Reviews*, **49**, 708-735. <https://doi.org/10.1039/c9cs00827f>
- [13] Dey, K., Pal, M., Rout, K.C., Kunjattu H, S., Das, A., Mukherjee, R., *et al.* (2017) Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 13083-13091. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06640>
- [14] Wang, C., Tang, J., Li, L., Wan, J., Ma, Y., Jin, Y., *et al.* (2022) Ultrathin Self-Standing Covalent Organic Frameworks toward Highly-Efficient Nanofluidic Osmotic Energy Generator. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2204068. <https://doi.org/10.1002/adfm.202204068>
- [15] Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C.J., Janiak, C. and Sumbly, C.J. (2017) Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 9292-9310. <https://doi.org/10.1002/anie.201701109>
- [16] Wang, C., Li, Z., Chen, J., *et al.* (2019) Covalent Organic Framework-Based Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Ethanol. *AIChE Journal*, **65**, e16624.
- [17] Liu, G., Jiang, Z., Yang, H., *et al.* (2020) Enhanced Performance of Mixed Matrix Membrane by Incorporating a Covalent Organic Framework for Ethanol Dehydration. *Separation and Purification Technology*, **234**, Article ID: 116110.
- [18] Zhu, J., Hou, J., Zhang, R., *et al.* (2020) High-Performance Mixed Matrix Membranes for Ethanol Dehydration by Incorporating Amine-Functionalized Covalent Organic Frameworks. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 5202-5211.
- [19] Cheng, Y., Wang, X., Jia, C., *et al.* (2021) Ultrathin Mixed Matrix Membranes Containing Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets for Efficient Pervaporation Dehydration. *Journal of Membrane Science*, **618**, Article ID: 118697.
- [20] Fan, H., Peng, M., Strauss, I., *et al.* (2019) Large-Area, Free-Standing, Two-Dimensional Covalent Organic Framework Thin Films for Highly Efficient Molecular Separation. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1904948.
- [21] Zhao, S., Wang, Z., Zhang, J., *et al.* (2020) Layer-By-Layer Assembly of Covalent Organic Framework Nanosheets and Graphene Oxide for Molecular Sieving Membranes. *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 5529-5537.
- [22] Li, X., Wang, H., Zhang, F., *et al.* (2021) Covalent Organic Framework Membranes Grafted on a Porous Substrate for High-Flux Nanofiltration. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 11253-11257.
- [23] Peng, Y., Huang, Y., Zhu, Y., *et al.* (2017) Ultrathin Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets: Preparation and Application in Highly Selective and Stable Pervaporation. *Chemical Communications*, **53**, 10006-10009.
- [24] 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>
- [25] Kang, Z., Peng, Y., Qian, Y., *et al.* (2018) Mixed Matrix Membranes with Molecular-Interaction-Driven Tunable Free Volumes for Efficient Bio-Fuel Recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 8725-8733.
- [26] Qian, H.L., Yang, C.X. and Yan, X.P. (2020) Ionothermal Synthesis of a Crystalline Covalent Organic Framework for Molecular Sieving. *ACS Nano*, **14**, 13333-13341.
- [27] Li, Y., He, G., Wang, S., *et al.* (2022) Sulfonated Covalent Organic Framework Based Mixed Matrix Membranes for Highly Efficient Dehydration of Ethanol. *Chemical Engineering Journal*, **428**, Article ID: 131028.
- [28] Sheng, F., Wu, B., Li, X., *et al.* (2021) Zwitterionic Covalent Organic Frameworks: Attractive Porous Materials for Water-Related Applications. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2103471.
- [29] Li, G., Wang, Z., Zheng, S., *et al.* (2022) Covalent Organic Framework-Based Heterostructured Membranes for Precise Molecular Sieving. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3160.
- [30] Zhang, W., Li, P., Wang, H., *et al.* (2023) Gradient Distributed COF Fillers in Mixed Matrix Membranes for Enhanced

Ethanol Dehydration. *Journal of Membrane Science*, **668**, Article ID: 121245.

- [31] Jiang, D., Chen, M., Wang, H., *et al.* (2022) Green Synthesis of Covalent Organic Frameworks: Prospects and Challenges. *Chemical Communications*, **58**, 786-798.
- [32] Evans, A.M., Parent, L.R., Flanders, N.C., *et al.* (2018) Water-Stable, Hydroxamate-Based, Porous, and Crystalline Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 137-142.