

# 功能化COFs材料在水处理中的应用研究进展

钟茜, 温瑞, 易欢, 杨美玲, 蒋松山\*

重庆科技大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2026年5月16日; 录用日期: 2026年6月16日; 发布日期: 2026年6月26日

## 摘要

随着工业化进程的加快, 水体污染问题日趋严峻, 废水中的有毒有害污染物严重威胁着生态环境, 亟需开发高效、稳定的水处理功能材料。共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)材料是一类晶态多孔有机聚合物, 具有高比表面积、规整可调的孔道结构、优异的结构可设计性及化学稳定性, 可通过吸附、催化等路径高效去除水中的污染物。但COFs材料的活性位点不足、水相适配性较差、对污染物靶向去除能力弱, 故通过功能化改性可优化其性能、突破应用瓶颈。本文总结了几种不同键型COFs的结构特征, 归纳了预合成修饰、合成后修饰、构筑COF基复合材料三类功能化改性策略。最后, 综述了功能化COFs材料作为吸附剂、催化剂在水处理中的应用, 剖析了其实际应用的核心问题与未来发展方向, 旨在为COFs材料在水处理领域的应用研究提供学术参考。

## 关键词

COFs材料, 改性策略, 吸附性能, 催化性能

# Research Progress on the Application of Functionalized COFs Materials in Water Treatment

Qian Zhong, Rui Wen, Huan Yi, Meiling Yang, Songshan Jiang\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: May 16, 2026; accepted: June 16, 2026; published: June 26, 2026

## Abstract

With the acceleration of industrialization, water pollution problems have become increasingly

\*通讯作者。

文章引用: 钟茜, 温瑞, 易欢, 杨美玲, 蒋松山. 功能化 COFs 材料在水处理中的应用研究进展[J]. 材料科学, 2026, 16(6): 116-130. DOI: 10.12677/ms.2026.166144

severe. Toxic and harmful pollutants in wastewater seriously threaten the ecological environment, urgently necessitating the development of efficient and stable water treatment functional materials. Covalent Organic Frameworks (COFs) are a class of crystalline porous organic polymers featuring high specific surface area, regular and tunable pore structures, excellent structural designability, and chemical stability. COFs can efficiently remove pollutants from water through adsorption and catalytic pathways. Nevertheless, COFs materials are limited by insufficient active sites, poor water phase adaptability, and weak targeted removal ability for pollutants. Functionalization modification thus offers a pathway to enhance their performance and break through application barriers. This review summarizes the structural features of COFs with different bonding types, categorizes three functionalization strategies including pre-synthesis functionalization, post-synthesis modification, and COF-based composite construction, and comprehensively summarizes the applications of functionalized COFs as adsorbents and catalysts in water treatment. Furthermore, core challenges in practical applications and future development trends are analyzed, with the aim of providing academic reference for COFs applications in water treatment.

## Keywords

Covalent Organic Frameworks Materials, Modification Strategy, Adsorption Performance, Catalytic Performance

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

水资源是维系生态平衡、生命存续的战略性自然资源，工业化进程的加快导致水体污染日趋严峻，严重威胁生态安全与人类健康[1]。常规水处理工艺难以去除重金属离子、有机染料等有害污染物，还存在二次污染风险，因此研发高效的水处理功能材料已成为环境领域的研究重点。多种具有优异理化性能的功能性多孔材料应运而生，如：沸石[2]、金属有机框架(MOFs) [3]、共价有机框架(COFs) [4]和氢键有机框架(HOFs) [5]等。

在水污染处理材料中，COFs、MOFs 与功能碳材料各具特点。COFs 材料以共价键为骨架，兼具高稳定性、结构可设计性与功能可调性，对多种水体污染物表现出优异的选择性与循环使用性能；MOFs 材料比表面积与吸附容量更高，但配位键骨架水稳定性差，易发生结构破坏与金属离子浸出；功能碳材料成本低、易工业化，但孔道无序且吸附选择性有限。因此，COFs 在精细化水质深度净化领域具有显著优势，使其迅速成为材料科学与环境化学领域的研究热点[6]。但合成成本与规模化制备技术仍是制约其工程化应用的主要瓶颈，未来需依托绿色合成与复合改性手段推动其工程化落地。

COFs 材料通常由 C、H、O、N 等轻质元素组成，具有长程有序的晶态结构、规则可调的孔隙体系、高比表面积，以及优异的稳定性[7]。在空间维度上，COFs 有二维(2D)与三维(3D)两类，2D COFs 具备规整贯通的孔道与共轭骨架，是水处理领域的主流研究对象；3D COFs 拥有更高的比表面积、更丰富的活性位点，可实现污染物的高效富集与活性位点的充分利用，但其合成与结构表征难度相对较高，相关研究仍处于快速发展阶段。本征 COFs 兼具优异的水相化学稳定性、原子级精准可调的孔道结构、丰富的功能可修饰性与良好的循环再生性，在吸附、催化、分离及环境修复等领域被广泛应用[8]。近年来，研究重点已从单一的 COFs 材料，逐步转向功能化 COFs 材料的开发与应用。针对单一 COFs 材料存在的活

性位点不足、水相适配性不佳、污染物靶向去除能力弱等短板,研究人员开发了多种改性优化策略,如:预合成修饰、合成后修饰以及构筑 COF 基复合材料,通过功能化改性可有效优化 COFs 材料的理化性能,大幅提升其对水体中多种污染物的去除效率,为高效废水处理技术的开发提供了全新的思路与方向。与此同时,COFs 材料的合成技术也日趋完善,如:溶剂热法、微波法、离子热法、机械研磨法及界面合成法,均已成为当前构筑 COFs 材料的主流方法(表 1) [9]。

随着计算化学的迅猛发展,以密度泛函理论(DFT)为核心的计算模拟技术已深度融入到功能化 COFs 材料的全链条研究中,实现了从“试错式合成”向“理性设计”的转变。在结构层面,DFT 可精确计算 COFs 骨架的形成能、键合特性与缺陷稳定性,为功能化修饰的位点选择和基团设计提供科学依据[10];在性能层面,能从电子结构本质解析吸附质与孔道表面的相互作用,量化各类分子间作用力的贡献,并通过过渡态理论阐明催化反应的微观机理[11];在材料筛选层面,基于 DFT 构建的构效关系模型结合高通量计算,可快速评估海量 COFs 的结构,极大地拓展了材料探索的边界。更重要的是,DFT 与分子动力学(MD)、巨正则蒙特卡洛(GCMC)等多尺度模拟方法的融合,实现了电子结构、分子行为与宏观性能的跨尺度关联,为功能化 COFs 的精准设计与性能调控提供了全方位理论支撑[12]。

**Table 1.** Synthesis methods of COFs materials [9]

**表 1.** COFs 材料的合成方法[9]

合成方法	驱动力	优势	劣势	产物
溶剂热合成法	热驱动聚合	产物质量优异、结晶度高,实验简单可行。	产物多为不溶性粉末,反应周期长,时间成本高。	COF-300, TPT-COF-1
微波合成法	微波介电加热驱动聚合	产物合成速度快,稳定性好,可精准控制反应条件。	反应设备、工艺较复杂,难以低成本规模化推广。	COF-5, COF-102
离子热合成法	以离子液体为核心反应介质的高温聚合	相比传统溶剂热法,反应时间更短,合成效率更高。	高温条件易引发单体不必要的分解,易产生副反应,影响产物纯度与结构可控性。	CTF-1
机械研磨法	机械力驱动的固相聚合	操作简单、反应快速,全程无溶剂参与,环境友好。	难以生成高结晶度的 COFs 结构,产物结晶性普遍较差。	TpPa-1, TpPa-2
界面合成法	界面限域驱动的二维定向聚合	产物精准可控、结晶度高、反应条件温和,操作简便易重复。	对单体的溶解性要求苛刻、反应效率低,时间成本高、产物机械性能不足。	Tp-Bpy, Tp-Tta, Tp-Ttba

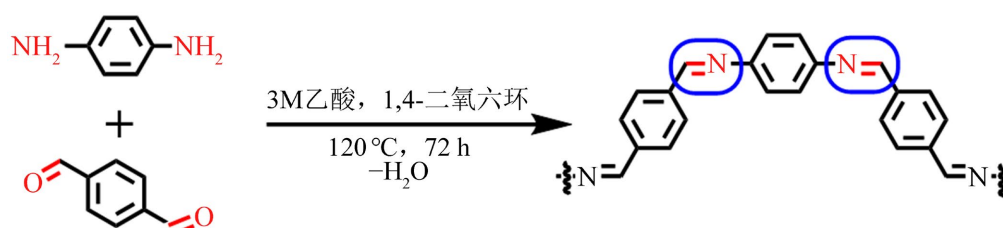
## 2. 键型设计

COFs 的键型设计是连接微观分子结构与宏观功能特性的桥梁。键型的选择既影响材料的化学稳定性和孔隙结构,也决定了其实际应用性能。目前,亚胺键、 $\beta$ -酮烯胺键、肼键和烯键型 COFs 材料因性能优势,已在水处理领域获得广泛应用。

### 2.1. 亚胺键(-C=N-)连接的 COFs

亚胺键是 COFs 材料中开发最完善的连接键型,由芳香胺与醛基单体经席夫碱(Schiff Base)缩聚反应构建而成(图 1)。反应的可逆性促进了亚胺型 COFs 形成高结晶结构[13]。亚胺键的方向性选择(D-C=N-A 或 D-N=C-A, D 为给体、A 为受体)显著影响着局部电荷极化和电子离域,进而决定激发态解离与光生电荷分离效率[14]。基于此,通过精细调控亚胺键排布,可优化 COFs 的带隙、光吸收范围及光催化性能,拓展其在污染物降解中的应用潜力。

在亚胺型 COFs 材料的发展历程中, 2009 年 Uribe-Romo 课题组[15]的研究具有里程碑意义。该团队采用四(4-氨基苯基)甲烷与对苯二甲醛为原料, 通过席夫碱缩合反应成功构建出首个晶态亚胺型 COF (COF-300), 其 BET 比表面积高达 1360 m<sup>2</sup>/g。这一成果不仅拓展了 COFs 的键型选择范围, 更为新型多孔晶体材料的理性设计提供了理论依据。近年来, 朱等[16]人设计合成了两类同构三嗪基 COFs 材料, 以 TTT-TBD 单体作为电子受体, 与 PTz-TA/PXz-TA 电子给体经一步缩合反应分别得到 COF-JLU61 和 COF-JLU62。两种材料均呈现约 2 nm 的孔径结构, 比表面积分别实现 903 m<sup>2</sup>/g 和 1404 m<sup>2</sup>/g, 兼具良好的多孔性与结构稳定性。然而, 基于亚胺键构筑的 COFs 材料因其可逆性, 导致 C=N 键对亲核进攻较为敏感, 尤其是在酸性或碱性水溶液中, 容易发生水解, 从而导致 COFs 骨架的解体。该缺陷显著制约了亚胺型 COFs 在复杂水处理等苛刻条件下的实际应用潜力。

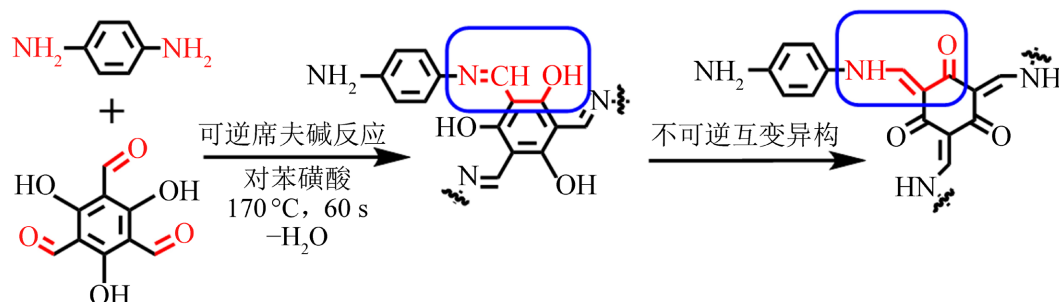


**Figure 1.** Reaction scheme for the synthesis of imine-type 2D COF-LZU1 from p-phenylenediamine and terephthalaldehyde  
**图 1.** 对苯二胺与对苯二甲醛合成亚胺型 2D COF-LZU1 的反应式

## 2.2. 以 $\beta$ -酮烯胺键(-C(=O)-CH=C-NH-)连接的 COFs

作为亚胺型 COFs 后合成转化的代表性产物,  $\beta$ -酮烯胺型 COFs 材料是以  $\beta$ -酮醛与芳香胺单体为前驱体, 经席夫碱缩聚反应诱导酮-烯醇互变异构而构建的新型连接体系(图 2)。文献报道其成键过程可分为两个阶段[17]: 第一阶段为可逆的席夫碱缩合, 生成亚胺键连接的初步骨架; 第二阶段为不可逆的互变异构重排, 此时的烯醇式结构(-C(OH)=CH-)重排为热力学优势更大的酮式构型(-C(=O)-CH<sub>2</sub>-), 伴随亚胺键(-C=N-)向烯胺键(-CH=CH-NH-)的转化。此外,  $\beta$ -酮烯胺结构中 N-H 键与邻位羰基氧(C=O)之间会形成稳定的六元环氢键体系。该氢键网络的存在大幅增强了材料的化学惰性, 赋予  $\beta$ -酮烯胺型 COFs 材料优异的耐酸碱能力, 使其可在强酸、强碱等苛刻条件下保持完整的结构[18]。

在  $\beta$ -酮烯胺型 COFs 材料研究方面, 颜艳红课题组[19]选取三醛基间苯三酚(TFP)与 2,2'-联苯胺二磺酸(BDSA)作为反应前驱体, 经由席夫碱缩合策略成功构筑了磺酸基团修饰的  $\beta$ -酮烯胺型球形阴离子 COF (TFP-BDSA)。该材料展现出优异的电荷选择性吸附行为, 能够选择性捕获亚甲基蓝、结晶紫和罗丹明 B 等阳离子染料分子, 而对甲基橙、荧光素钠等阴离子染料几乎不产生吸附作用, 因而能够实现阴阳离子混合染料体系的高效分离纯化, 为印染工业废水处理提供了新的技术路径。同年, 该团队[20]继续推进相关研究, 通过 TFP 分别与溴化乙锭(EB)和 4,4'-二氨基联苯(BND)的聚合反应, 构建出阳离子型  $\beta$ -酮烯胺 COF 材料 TFP-EB 以及中性型 COF 材料 TFP-BND。其中 TFP-EB COF 展现出优良的结晶质量与高比表面积, 其内部孔道负载有阳离子化的 EB 结构单元, 对水体中双氯芬酸钠和对氨基水杨酸钠两类非甾体抗炎药物的饱和吸附能力分别达到 350.4 mg/g 和 145.3 mg/g, 其吸附性能显著超越中性的 TFP-BND COF 材料。但  $\beta$ -酮烯胺型 COFs 材料的制备过程伴随着不可逆的互变异构转化, 缺乏亚胺键体系所具有的自校正功能, 使得最终产物的结晶度与孔隙率通常逊于亚胺型 COFs。此外, 该类材料的合成对单体选择及反应条件控制提出了更高要求, 往往需要采用特殊结构的酚醛类单体, 合成路径设计与实验条件优化也更为复杂。



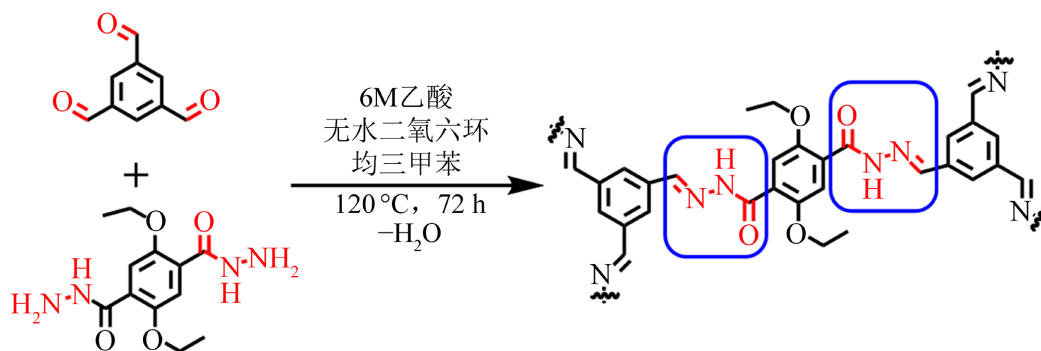
**Figure 2.** Reaction equation for the synthesis of  $\beta$ -ketoenamine-type COF-TpPa from p-phenylenediamine and 1,3,5-triformylphloroglucinol

**图 2.** 对苯二胺与 1,3,5-三甲酰基间苯三酚合成  $\beta$ -酮烯胺型 COF-TpPa 的反应式

### 2.3. 以肼键(-CH=N-NH-CO-)连接的 COFs

在 COFs 材料的键型研究中, 肼键是由醛基(-CHO)与酰肼基(-CONHNH<sub>2</sub>)通过脱水缩合过程所构建的一种新型连接方式(图 3)。与传统亚胺键相比, 肼键在化学稳定性方面表现更为突出。C=N 双键邻近的酰胺结构中, 氮原子上的孤对电子能够参与到酰胺共振体系, 这一电子效应显著降低了氮原子的亲核活性, 从而使肼键对水解反应的耐受能力得到加强[21]。结构表征结果显示, 肼键结构中存在着一种独特的分子内氢键相互作用, 即酰胺 N-H 与相邻形成 C=N 键的氮原子之间形成 N-H $\cdots$ N 分子内氢键, 该氢键网络有效增强了层内结构的刚性与整体稳定性[22]。此外, 肼键结构中的氮原子可与 Fe<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 等金属离子高效配位, 这为构建金属-肼框架复合材料提供了有利条件, 有助于提升材料在光催化降解和电催化水处理等技术中的应用性能。

从研究进展来看, Yaghi 课题组[23]在 2011 年开展了开创性工作, 选用 2,5-二乙氧基对苯二甲酰肼 (DETH) 作为酰肼前驱体, 分别于 1,3,5-三醛基苯(TFB)和 1,3,5-三(4-甲酰苯基)苯(TFPB)之间进行缩合反应, 成功获得 COF-42 和 COF-43 两种具有高度结晶性、永久孔隙率和优良稳定性的二维 COF 材料。2014 年, Das 等[24]人采用液体辅助研磨法合成了 TpTh(LAG)COF, 借助骨架内酮-烯醇互变异构形成的烯胺酮结构, 使材料的化学稳定性得到显著提升, 为肼型 COFs 的发展拓展了新方向。但肼型 COFs 材料的结晶度与孔径均一性不及高结晶亚胺型 COFs 材料; 并且其合成拓展受限, 需使用对苯二甲酰肼等肼类单体, 这类单体相较于常规芳香胺成本更高, 合成工艺也更为繁琐, 极大地限制了材料的规模化制备。



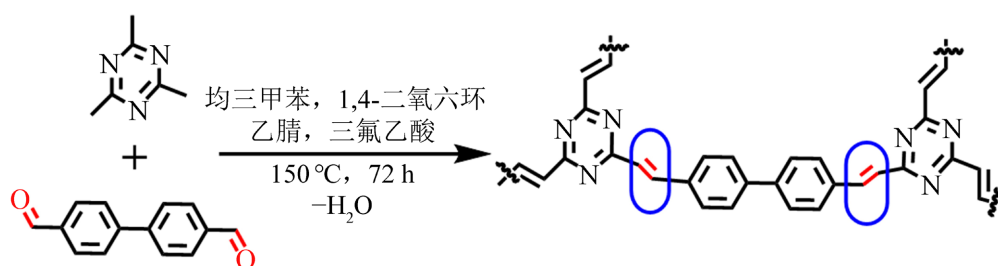
**Figure 3.** Reaction scheme for the synthesis of hydrazone-type COF-42 via condensation of 2,5-diethoxyterephthalaldehyde dihydrazide and 1,3,5-triformylbenzene

**图 3.** 2,5-二乙氧基对苯二甲酰肼与苯-1,3,5-三甲醛合成肼型 COF-42 的反应式

## 2.4. 以烯键(-C=C-)连接的 COFs

烯型 COFs 材料主要通过 Knoevenagel 缩合[25]与 Aldol 缩合[26]两种经典缩合反应构建而成(图 4)。不同于其他几种 COFs 材料, 烯型 COFs 材料形成了完整的全共轭  $sp^2$  碳原子骨架。这种高度连续的  $\pi$  电子共轭体系显著促进了电荷在整个有机框架内的离域传输, 不仅大幅提升了材料的化学稳定性和热稳定性, 更使其在光电催化转换及导电功能材料等前沿领域展现出巨大的应用潜力, 成为当前材料科学领域的研究热点之一。

2017 年, Jin 等[27]人以四(4-甲酰苯基)苊与 1,4-苯二乙腈为单体, 在 NaOH 催化作用下通过缩聚反应, 成功制备出了一种具有高结晶性的二维  $sp^2$  碳全共轭 COF 材料( $sp^2$ C-COF)。该 COF 材料具有本征半导体特性, 经碘掺杂后, 材料导电率大幅提升 12 个数量级, 且具备高自旋密度。磁学性能测试表明, 该材料在 100 K 以上表现为顺磁性。这些独特的物理化学性能, 使其在储能、电催化及光催化等领域展现出广阔的应用潜力。随后, Yaghi 课题组[28]成功合成了 COF-701, 该材料是烯型 COFs 材料的标志性代表体系。研究表明, COF-701 兼具高比表面积、高结晶度与优异的化学稳定性, 即便置于沸水、强酸或强碱环境中, 其晶态结构仍可保持稳定。将强路易斯酸  $BF_3 \cdot OEt_2$  锚定在材料孔道内后, 所制得的  $BF_3$  掺杂 COF-701 展现出优异的催化活性。Zhang 等人[29]以 2,4,6-三(4-羟甲基)-1,3,5-三嗪(TFPT)和 2,2',2''-(苯-1,3,5-三基)三丙腈(BTAN)为聚合单体, 成功制备了 TFPT-BTAN、偕胺肟功能化改性的 TFPT-BTAN-AO 两种  $sp^2$  碳共轭 COF 材料。其中, TFPT-BTAN-AO 同时具备优异的化学稳定性、热稳定性与抗辐射稳定性, 对铀酰离子( $UO_2^{2+}$ )展现出极高的吸附选择性与吸附容量, 为重金属离子污染物的检测、富集与回收提供了全新的技术思路。但烯键形成过程是不可逆的, 难以制备高度有序的晶态材料, 所以产物多为无定形或微晶态, 孔径分布均匀性差; 受到结晶性限制, 材料通常存在大量结构缺陷, 虽部分缺陷可在光催化反应中提供额外活性位点, 但也易导致活性位点分布不均、材料性能稳定性差等问题。



**Figure 4.** Reaction scheme for the synthesis of ene-type COF-701 from 1,3,5-triazine and 4,4'-biphenyldicarbaldehyde  
**图 4.** 1,3,5-三嗪与 4,4'-联苯二甲醛合成烯型 COF-701 的反应式

键型是决定 COFs 材料本征性质的核心要素, 通过键型设计可精准调控 COFs 材料的理化性质。在水处理领域, 如果优先考虑材料的化学稳定性, 则  $\beta$ -酮烯胺型和烯型 COFs 材料是更好的选择; 如果需要高结晶度和精确的孔径调控, 则亚胺型或肟型 COFs 材料更有优势。

## 3. 改性策略

尽管键型设计可实现 COFs 材料本征性质的精准调控, 但原始 COFs 材料仍表现出稳定性不足、导电性差、活性位点匮乏等缺陷, 制约了其实际应用[30]。为此, 研究人员针对不同应用需求对其性能进行“量体裁衣”式的精准调控, 发展出多种改性策略, 主要包括预合成修饰、后合成修饰和 COF 基复合材料三类(图 5)。当然, 鉴于亚胺键在酸性条件下易水解, 因此针对此类 COFs 的改性应尽量选择中性或弱碱性反应体系, 而对于化学惰性更强的  $\beta$ -酮烯胺键、肟键等则为更苛刻的修饰反应提供了可能。

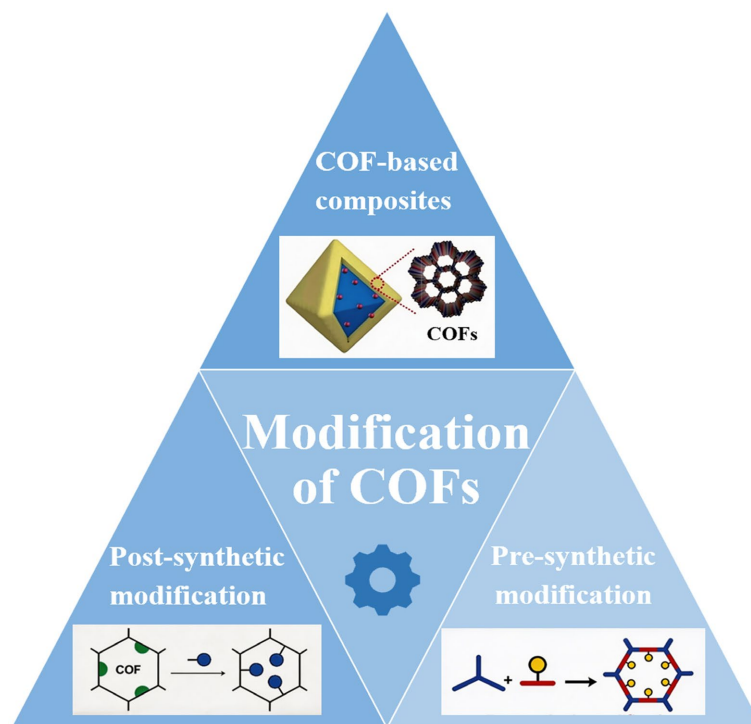


Figure 5. Modification strategies of COFs  
图 5. COFs 的改性策略

### 3.1. 预合成修饰

预合成修饰, 又称为“自下而上”的功能化策略, 该策略通过对单体构建单元进行化学修饰, 预先将所需的功能性基团或结构单元整合到单体分子中, 然后再通过聚合反应将这些“功能化”的单体构筑成具有特定功能的 COFs 晶体框架[31]。预合成修饰的最大优势在于其功能位点分布的均匀性和精确可控性。

在 COFs 材料的预合成修饰研究中, Ma 课题组[32]采用一种含有噻吩-S 官能团的创新单体——[3,2-b]噻吩-2,5-二甲醛(TTDC), 与 TAPB 单体经缩合反应成功制备出 JLNU-300 型硫掺杂 COF 材料。硫元素的引入有效调控了材料电子能级分布, 通过增加电子密度使噻吩 S 单元呈现富电子状态, 进而显著提高了材料在析氢反应(HER)中的催化活性。在另一项研究中, 鉴于二芳胺单元同时具备电子给体与氧化还原中心的特性, Liu 团队[33]将二芳胺衍生物引入钴卟啉框架体系, 开发出一款可应用于析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)的双功能钴基 COF 催化材料。该设计中的活性单元不仅能够促进电子传输动力学, 还有效扩展了材料活性比表面积, 进一步增强了催化性能。然而预合成策略通常合成难度较大, 引入大体积或高极性基团可能难以形成高度结晶的 COFs。并且该策略工艺步骤多且复杂、活性位点暴露不足, 某些基团可能在形成骨架后被深埋在孔道内部, 难以与外部污染物充分接触。

### 3.2. 合成后修饰

合成后修饰指在共价有机框架晶体骨架完成构建后, 通过化学对材料进行二次功能化, 引入新的官能团以改变化学性质。该策略的出现极大地拓展了 COFs 材料的功能化边界, 其核心优势体现于灵活性、稳定性和通用性[34]。

2019 年, Yaghi 等[35]人合成了一种新型共价有机框架材料(COF-616), 通过对羧基进行后合成酰胺化、酯化及硫酸酯化修饰, 成功构建出可高效去除水中特定污染物的吸附剂。该材料的吸附性能主要取决

于这些锚定在 COF 骨架上的功能基团的螯合能力, 其中酰胺化修饰因其良好的生物相容性, 使其在生物相关应用领域也具有重要意义。与此同时, Yang 研究组[36]采用次氯酸钠作为氧化剂对 COF 材料进行处理, 促使胍键发生转化反应形成酰胍键结构。研究证实, 该酰胍型 COF 材料在复杂苛刻的化学环境中具有更优越的结构稳定性。另外, 由于酰胍官能团与碘分子间存在适配的相互作用, 经氧化改性的 COF 材料在碘吸附能力方面相较于未经处理的胍型 COF 材料获得大幅提升, 展现出更为突出的吸附性能。但合成后修饰策略往往导致结晶性损失, 从而影响孔径分布。同时该策略功能化效率并不高, 基于固体表面的反应, 受扩散限制, 难以实现 100%转化。当然, 也面临着工艺控制难度大, 成本高等问题。

### 3.3. 构筑 COF 基复合材料

构筑 COF 基复合材料策略的核心思想不是改变 COF 骨架本身的化学组成, 而是将 COF 与其他功能材料在纳米或微米尺度上进行物理或化学的复合, 形成一个多组分、多功能的杂化材料体系[37]。这种“强强联合”或“取长补短”的方式, 利用不同组分间的协同效应, 创造出单一组分所不具备或性能远超单一组分的全新材料。

在 COF 基复合材料研究领域, Wen 及其研究团队[38]成功制备了一种由胍官能化石墨烯与 COF 材料复合而成的吸附剂——oGSCOF, 并将其应用于水体中铀元素的吸附去除。实验结果证实, 与单一组分材料相比, 该复合材料展现出更大的比表面积, 对铀离子表现出更优异的吸附容量与选择性。Li 等[39]则以超顺磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米球为内核、高稳定性多孔 COF 材料 TpBD 为外壳, 首先利用 Tp 单体对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行表面功能化处理, 随后通过原位生长方式均匀构建 COF 壳层, 成功制备出磁性核壳结构的 COF 纳米球。该复合材料对水体中典型的内分泌干扰物质(如酚类、双酚类化合物)具有显著的去效果, 并且具备可循环再生的特性。三聚氰胺泡沫兼具优良的机械稳定性与独特的孔隙结构, Sun 等[40]人先利用  $\pi$ - $\pi$  堆积与氢键作用, 将亲水性 COF-V 均匀负载于三聚氰胺泡沫表面, 最终得到 COF-VF@foam。该复合材料具有超疏水性与亲油性, 可高效吸附水中油类等有机污染物, 且通过简单压缩即可释放吸附的油分, 在海洋石油泄漏治理领域展现出良好的应用潜力。虽然 COF 基复合材料机械性能好、导电性能好、具有功能协同效应, 但该策略常导致复合效率低, 孔道阻塞, 从而使比表面积和孔容下降, 吸附容量可能不升反降。

在水处理领域, 合成后改性是目前最主流的策略, 因其兼具灵活性和可控性。然而, 实际应用中往往需要将 COFs 材料与导电或高强度材料复合, 以克服其机械脆性和导电性差的缺陷。这种“COFs+ 功能基团/支撑体”的协同设计, 已经成为提升其实际应用性能的关键路径。但要真正实现 COFs 材料从实验室走向工业货架, 应先解决其规模化、低成本、绿色化合成等难题。

## 4. 在水处理中的应用

目前, 全球水资源短缺与水体复合污染问题日趋严峻, 已成为制约生态环境安全与社会可持续发展的重要瓶颈, 由此对兼具高效处理性能、低能耗特性与环境友好属性的新型水处理功能材料提出了迫切的研发需求。功能化 COFs 材料具备更加优异的理化特性, 可作为吸附剂和催化剂去除废水中的污染物。

### 4.1. 功能化 COFs 材料作吸附剂

#### 4.1.1. 重金属离子的去除

功能化 COFs 材料对重金属离子的去除以化学吸附为主、物理吸附为辅, 核心是通过配位螯合、静电作用及孔道限域三者协同作用实现高效、高选择性地捕获重金属离子(表 2)。2019 年, Dinari 团队[41]对三聚氰胺单体进行修饰, 使其富 N 化、增长碳链, 通过缩合反应成功制备了一种胍型 N-riched COF 材料。该材料经预合成修饰后具有更大的孔道结构和更多的活性位点, 胍键连接赋予了其强稳定性。N-riched COF 材料通过孔道限域和静电作用将 Cd(II)固定在活性位点上, 再通过含有孤电子对的 N 与缺电子的

Cd(II)配位,进而将溶液中的 Cd(II)除去。此外, Ghazi 课题组[42]制备了多孔 CTF-1 材料,研究了 pH 值对吸附 Cr(VI)的影响情况。pH 梯度实验结果显示,在较低 pH 条件下,溶液中  $H^+/H_3O^+$  浓度较高,  $H^+/H_3O^+$  会与  $Cd^{2+}$  竞争 CTF-1 表面的负电活性位点,进而导致材料对  $Cd^{2+}$  的吸附能力下降;随着溶液 pH 值升高,CTF-1 对  $Cd^{2+}$  的吸附容量随之提升。当  $pH \geq 7$  时,CTF-1 表面呈高度负电性,有利于提升对  $Cd^{2+}$  的吸附效率,但此时体系中  $OH^-$  过量,与  $Cd^{2+}$  会发生沉淀反应,进而对吸附过程产生干扰。由此可见,功能化 COFs 材料在实际环境中的应用仍较为局限,实用性类研究也较少,以后应聚焦于其耐酸碱性和实用性研究。

**Table 2.** Adsorption capacities of different COFs materials for heavy metal ions  
**表 2.** 不同 COFs 材料对重金属离子的吸附容量

COF 材料	目标离子	最大吸附容量(mg/g)	比表面积( $m^2/g$ )	参考文献
TPB-DMTP-COF-SH	Hg(II)	4395	1090	[43]
COF-2	Cr(VI)	462.96	28.79	[44]
COF-2	Cr(VI)	649.35	26.40	[45]
COF- $SO_3^-$	Hg(II), Hg(0)	1299, 932.6	300.2	[45]
CTF-1	Cr(VI)	23.33	490	[42]
COF-SH	Pb(II), Hg(II)	239, 1283	40.4	[46] [47]
N-riched COF	Cd(II)	396	1935	[41]
COF-BTA-DHBZ	Cr(VI)	384	816	[48]
CM@COF	Cu(II), Cr(VI)	144, 388	117.4	[49]

#### 4.1.2. 有机污染物的降解

除了重金属离子外,水体中的有机污染物也对生态系统和人类健康构成了长期威胁,功能化 COFs 材料凭借其可调的孔道环境和丰富的  $\pi$  电子体系,可高效吸附降解有机污染物。

2017 年, Dey 等[50]人通过界面结晶制备了 Tp-Bpy、Tp-Tta、Tp-Azo、Tp-Ttba 四种不同结构的卟型 COF 自支撑膜。实验发现,通过修饰单体可增大 COFs 的孔道结构,从而改变其吸附性能,大孔道有利于大分子染料的吸附,小孔道则可以选择性地吸附小分子染料。其中 Tp-Bpy、Tp-Azo 对不同类型染料均展现出优异的吸附截留效果,对亮蓝 G、福尔马林红、罗丹明 B、刚果红的截留率分别达 94%、97%、98%和 80%。Hao 等[51]人通过合成后修饰策略成功制备了一种新型磺酸功能化 COF 吸附剂 COF- $SO_3H$ 。该材料对非甾体、磺胺、氟喹诺酮及双酚四类药物污染物均具有吸附能力,其中对非甾体类的双氯芬酸(DCF)吸附效果最优,并且其吸附性能优于未修饰的 TAB-DVA-COF。研究表明, pH 值为 6~10 时, DCF 分子上的-NH 处于稳定状态;而 COF 分子上的磺酸基团则会发生离子化反应。此时,  $-SO_3^-$  中的氧原子(O 或  $O^-$ )可与 DCF 分子中-NH 上的氢原子形成分子间氢键,因此,氢键作用与  $\pi$ - $\pi$  相互作用协同促进了 DCF 的吸附效率。此外, COF- $SO_3H$  可经纯水与甲醇简单冲洗实现稳定再生,且在实际水体中对 DCF 仍保持优异的吸附性能,具备良好的实际工程应用潜力。尽管 COFs 及其功能化材料在有机污染物的吸附去除领域得到了广泛的实验验证,但其在面临复杂水环境中的应用研究仍不足,导致其仍未在工业中被广泛使用。

#### 4.1.3. 放射性核素的靶向捕获

铀、钍、铯等放射性核素具有强放射性、长半衰期、高生物毒性等特征,将其高效去除是核工业废

水处理与放射性污染应急处置的核心需求。已有研究表明,在 COFs 骨架中定向引入膦酸基、偕胺肟基、磺酸基等特异性配位基团,便可通过配位螯合、离子交换等作用,实现对水体中放射性核素的高效吸附。

Gendy 等[43]人考察了多种 COFs 材料对放射性核素  $\text{UO}_2^{2+}$  的去除性能,发现去除能力依次为:  $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-] > [\text{COF}-\text{SO}_3\text{H}] > [\text{COF}-\text{PDAN}-\text{AO}] > [\text{COF}-\text{HBI}] > [\text{COF}-\text{TpPa}-1]$  (图 6)。研究结果表明,材料去除效果的核心差异,源于功能基团对  $\text{UO}_2^{2+}$  的配位亲和力、吸附机制及功能位点协同效应的不同,其中官能团与  $\text{UO}_2^{2+}$  的结合能力是核心决定因素。 $[\text{NH}_4]^+[\text{COF}-\text{SO}_3^-]$  凭借  $-\text{SO}_3^-$  与  $\text{UO}_2^{2+}$  的强配位作用、 $\text{NH}_4^+$  的高效离子交换效应,形成双功能位点协同,实现了 851 mg/g 的最高吸附容量,去除性能最优;同为磺酸根功能化的  $\text{COF}-\text{SO}_3\text{H}$ ,因缺少  $\text{NH}_4^+$  的离子交换协同,吸附容量降至 360 mg/g;含酰肟与酰胺官能团的  $\text{COF}-\text{PDAN}-\text{AO}$ ,虽选择性与稳定性良好,但去除能力弱于磺酸根功能化的 COFs 材料;  $\text{COF}-\text{HBI}$  仅能通过 N、O 双供体与  $\text{UO}_2^{2+}$  弱配位,亲和力更低,去除能力更弱;未功能化的  $\text{COF}-\text{TpPa}-1$  仅依靠表面物理吸附,无特异性配位活性位点,去除能力最差。由此可见,吸附材料的特异性化学配位的贡献远大于物理吸附,吸附材料的去除能力与官能团的配位亲和力呈正相关。

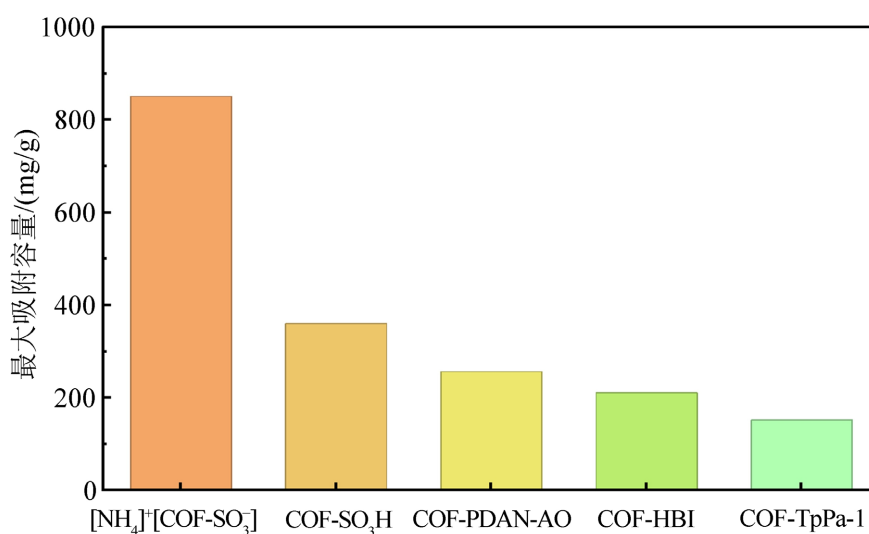


Figure 6. Removal efficiency of  $\text{UO}_2^{2+}$  by five different materials [43]

图 6. 五种不同材料对放射性核素  $\text{UO}_2^{2+}$  的去除效果图[43]

但吸附技术仅能实现污染物的相转移与富集,无法实现其彻底降解与矿化,易产生二次污染;同时材料也存在吸附易饱和、再生困难、易受水质干扰等问题,限制了其在实际复杂废水处理中的长期稳定应用。

## 4.2. 功能化 COFs 材料作催化剂

### 4.2.1. 光催化

光催化技术因反应条件温和、降解彻底、绿色无二次污染,成为有机废水治理的核心绿色技术之一,其核心机理是 COFs 共轭骨架经光能激发产生光生电子-空穴对,进而生成  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$  等强氧化性活性氧物种(ROS),实现有机污染物的高效氧化分解。

2018 年, Peng 等[52]人制备了具有分级多孔结构与高结晶度的核壳型  $\text{NH}_2\text{-MIL-68@TPA-COF}$  复合材料,并将其用于水体中罗丹明 B 染料的降解处理。与单一材料相比,该材料展现出了更优异的光催化

降解性能, 研究发现, 复合后材料的带隙显著收窄, 光响应范围得到有效拓宽, 同时比表面积大幅提升, 可为光催化反应提供更多暴露的活性位点, 最终实现了光降解活性的显著增强。该研究推动了此类复合材料在有机废水治理领域的应用与发展, 目前 COF-MOF 复合材料仍是水处理领域的重要研究热点。李等[53]人将 ZIF-67 与 COF 复合后经高温碳化, 制备了碳包覆  $\text{Co}_3\text{O}_4$  复合材料( $\text{CC@Co}_3\text{O}_4$ ), 系统探究了该材料活化过一硫酸盐(PMS)降解有机污染物的关键影响因素与作用机理。研究表明, 目标污染物降解效率与催化剂的投加量成正比, 归因于活性位点的增加; 与污染物浓度成反比, 归因于污染物分子增多,  $\text{CC@Co}_3\text{O}_4$  与 PMS 的接触概率降低, 阻碍了 ROS 的形成, 从而使目标污染物的去除率降低。自由基猝灭实验结果表明, 体系可产生  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $^{\cdot}\text{O}_2^-$  多种活性氧物种, 其中  $^{\cdot}\text{O}_2^-$  主导 BPA 降解,  $^1\text{O}_2$  是 RhB 降解的核心活性物种。此外, 研究发现  $\text{CC@Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  体系对水中 TC、CV、MO、CR 和 MG 的去除均适用, 但材料存在循环复用性不足的缺陷, 在实际复杂水体中催化活性也受限。由此可见, 今后研究方向主要趋向于突破材料循环稳定性不足、实际水体适配性差等技术瓶颈。

#### 4.2.2. 电催化

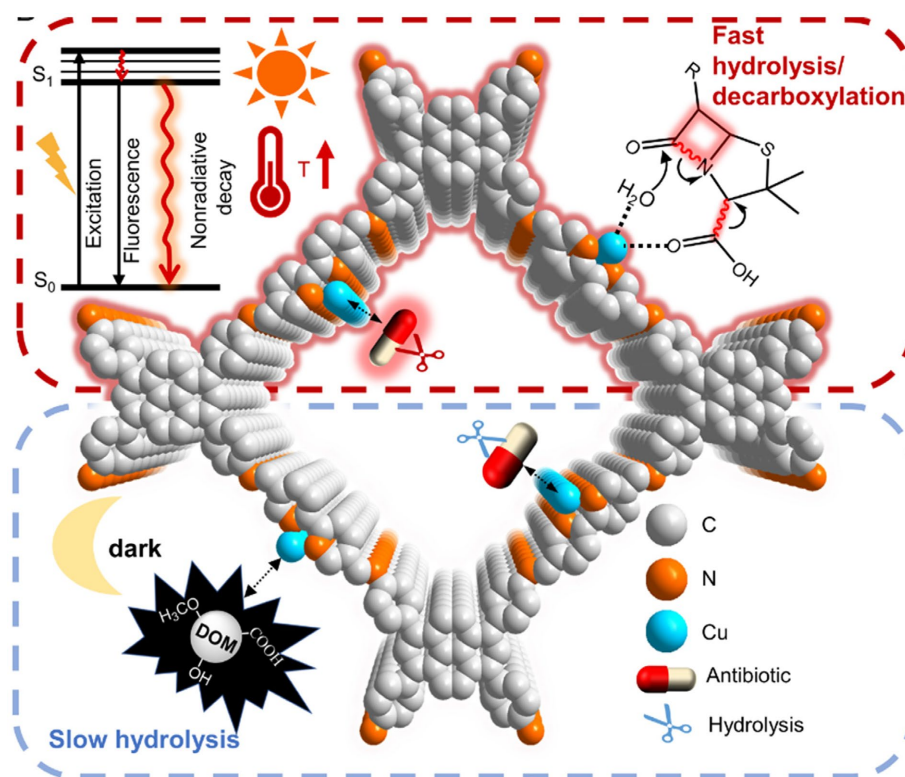
电催化技术氧化还原能力强、降解效率高、可控性强, 在氧化降解有机污染物、还原重金属、杀菌消毒等多领域均适用。通过对 COFs 材料进行导电改性(如与碳纳米管、石墨烯复合)、活性位点精准锚定(如过渡金属单原子、金属团簇负载), 可制备兼具高比表面积与高电催化活性的 COFs 电催化材料。

Miyabayashi 团队[54]设计合成了以三嗪单元为核心共轭骨架的 COF 材料, 并构筑了内嵌 Co 活性位点的空心球结构。该材料的三嗪基共轭骨架为电化学过程提供了优异的电子传输能力, 空心球形貌可有效促进电解液与污染物的传质过程、充分暴露内部活性位点; Co 位点可以有效促进 ORR, 在电化学环境下能产生活性氧物种(如  $\cdot\text{OH}$ 、 $^{\cdot}\text{O}_2^-$ ), 从而氧化分解苯酚等有机污染物。2020 年, Ma 等[55]人通过酰亚胺化缩聚反应成功合成了一种新型卟啉基 COF 材料 PN-COFs。后将 PN-COFs 与氧化石墨烯(GO)复合, 制备了 PN-COFs/GO 修饰电极, 实现了对苯二酚与对乙酰氨基酚的同步高灵敏检测。该复合材料兼具 COFs 材料的高电催化活性与氧化石墨烯的优异导电性, 二者形成显著的协同效应。通过电位调控, 可借助材料的电催化氧化性能实现对两种目标药物分子的高效降解; 同时在检测过程中, 可有效区分两种物质的电化学响应信号, 进而实现对污染物检测与降解一体化的双功能应用。尽管大量实验证明了该类材料的设计合理性与应用潜力, 但 COFs 基电催化技术在实际水处理中的推广仍面临长期循环稳定性不足、复杂基质适应性较差、成本高等挑战。所以, 未来该领域的发展将重点聚焦于构建兼具高催化活性、抗腐蚀、抗污堵性能的 COF 基复合材料, 通过器件工程化(如模块化电极)和系统集成化(如检测-降解一体化)来实现低能耗、低成本的工业级水处理应用。

#### 4.2.3. 热催化

热催化主要是利用 COFs 材料在高温下热解产物的活性位点, 对废水中的有机污染物进行裂解或脱羧。2023 年, Li 等[56]人将 Cu(II)负载在 Py-Bpy-COF 材料上并将其应用于光热催化降解抗生素, 其共轭 COF 骨架在太阳光照射下, 基态( $S_0$ )电子向激发态( $S_1$ )跃迁, 激发态电子又以非辐射衰变的形式回落至基态, 将吸收的光能高效转化为热能并实现材料局部温度的快速升高; 同时, 材料表面均匀负载的  $\text{Cu}^{2+}$  活性位点可通过配位作用靶向结合  $\beta$ -内酰胺类抗生素的核心药效基团( $\beta$ -内酰胺环), 光热升温与  $\text{Cu}^{2+}$  的催化作用形成高效协同, 快速触发  $\beta$ -内酰胺环的水解开环与后续脱羧反应, 彻底破坏抗生素的分子结构与生物活性, 实现污染物的深度降解(图 7)。与黑暗条件下的反应体系相比, 该光热协同体系彻底突破了常温环境中抗生素水解速率缓慢、易受水体中溶解性有机质(DOM)等杂质竞争占据活性位点而导致降解效率受限的技术瓶颈, 展现出了优异的降解性能与抗干扰能力, 这项研究为抗生素类新兴有机污染物的高效治理提供了重要的设计思路与技术参考。但热催化对能量要求较高, 不适合大规模化的应用, 在持续

的高温或强光照射下，骨架可能出现热降解或结构坍塌，影响长期循环利用，还可能有副产物生成。未来趋势应是“热”与“光”或“电”的协同作用，以实现多模态的降解路径。



**Figure 7.** Schematic representation of  $\text{Cu}^{2+}/\text{COF}$  photothermal hydrolysis/decarboxylation of  $\beta$ -lactam antibiotics [56]  
**图 7.**  $\text{Cu}^{2+}/\text{COF}$  光热水解/脱羧  $\beta$ -内酰胺类抗生素示意图[56]

## 5. 总结

本文系统梳理了亚胺键、烯键、 $\beta$ -酮烯胺键、胍键四大类主流键型的结构特征与性能优势，针对不同的应用场景应选择所适配的 COFs 材料；在此基础上，又归纳了预合成修饰、合成后修饰及 COF 基复合材料三大类 COFs 改性方法的技术路径与功能化潜力；最终聚焦于功能化 COFs 材料作为吸附剂、催化剂在水处理中的应用场景。尽管 COFs 及其功能化材料已成为水处理领域极具应用潜力的新型功能材料，但从实验室基础研究迈向规模化工程应用，仍面临诸多亟待突破的瓶颈与挑战。

为解决 COFs 结晶条件苛刻，环境友好性和普适性不足，粉末态易流失、难回收等问题，未来 COFs 及其改性材料在水处理领域的研究需聚焦于基础理论的突破和工程化应用的落地两大核心方向。具体措施有：1) 开发绿色、低成本、宏量可控的合成与改性技术；2) 开发 COFs 材料的成型加工技术，制备具有高机械强度、高稳定性的自支撑膜、气凝胶、微球等工程化形态，解决粉末材料易流失、难回收的问题；通过键型优化、骨架交联、表面改性等策略，进一步提升材料稳定性；3) 对 COFs 材料在实际水处理应用中的全生命周期环境影响与经济性进行评价，评估其规模化应用的环境风险与经济效益，为材料的工程化推广提供科学依据。

## 基金项目

重庆科技大学硕士研究生创新计划项目(YKJCX2520620)。

## 参考文献

- [1] Mansi, G., Chavda, V., Ranga, S. and Raghav, S. (2025) Green Chemistry Strategies for Industrial Product Formulation. In: Jain, P., *et al.*, Eds., *Towards Green Chemical Processes: Strategies and Innovations*, Springer, 165-192. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-94090-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-031-94090-3_8)
- [2] de Magalhães, L.F., da Silva, G.R. and Peres, A.E.C. (2022) Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science & Technology*, **2022**, Article ID: 4544104. <https://doi.org/10.1155/2022/4544104>
- [3] Ji, S. and Abdel-Fattah, T.M. (2025) Advancing Arsenic Water Treatment Using UiO-66 and Its Functionalized Metal-Organic Framework Analogs. *Nanomaterials*, **15**, Article No. 1621. <https://doi.org/10.3390/nano15211621>
- [4] Arqueros, C., Welte, L., Montoro, C. and Zamora, F. (2025) Thiol-Functionalized Covalent Organic Framework for Efficient Metal Ion Removal in Water Treatment. *Nanomaterials*, **15**, Article No. 582. <https://doi.org/10.3390/nano15080582>
- [5] Chen, C., Shen, L., Lin, H., Zhao, D., Li, B. and Chen, B. (2024) Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Membrane Separation. *Chemical Society Reviews*, **53**, 2738-2760. <https://doi.org/10.1039/d3cs00866e>
- [6] Liang, L., Chen, J., Chen, X., Wang, J. and Qiu, H. (2022) *In Situ* Synthesis of a GO/COFs Composite with Enhanced Adsorption Performance for Organic Pollutants in Water. *Environmental Science: Nano*, **9**, 554-567. <https://doi.org/10.1039/d1en01015h>
- [7] Zhi, Q., Jiang, R., Yang, X., Jin, Y., Qi, D., Wang, K., *et al.* (2024) Dithiine-Linked Metalphthalocyanine Framework with Undulated Layers for Highly Efficient and Stable H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electroproduction. *Nature Communications*, **15**, Article No. 678. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44899-8>
- [8] 金明虎, 李曦, 王丁, 等. 共价有机框架膜用于水处理的最新研究进展[J/OL]. 化工新型材料, 1-7. <https://doi.org/10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2026.09.029>, 2025-12-16.
- [9] 元宁宁. 共价有机框架材料的合成研究进展[J]. 浙江化工, 2025, 56(9): 22-27.
- [10] Long, H., Zhang, J., Jia, Z., He, N., Zou, Y., Han, Z., *et al.* (2024) Controllable Switch of Thermodynamic and Kinetic Growing Paths in Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, **36**, 666-674. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01952>
- [11] 赵杰, 张慧丽, 鲁效庆, 等. 官能团修饰的二维共价有机骨架中二氧化碳捕获与分离性能的理论计算[J]. 无机化学学报, 2025, 41(2): 275-283.
- [12] Ongari, D., Yakutovich, A.V., Talirz, L. and Smit, B. (2019) Building a Consistent and Reproducible Database for Adsorption Evaluation in Covalent-organic Frameworks. *ACS Central Science*, **5**, 1663-1675. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00619>
- [13] Vardhan, H., Rummer, G., Deng, A. and Ma, S. (2023) Large-Scale Synthesis of Covalent Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. *Membranes*, **13**, Article No. 696. <https://doi.org/10.3390/membranes13080696>
- [14] Yang, J., Ghosh, S., Roeser, J., Acharjya, A., Penschke, C., Tsutsui, Y., *et al.* (2022) Constitutional Isomerism of the Linkages in Donor-Acceptor Covalent Organic Frameworks and Its Impact on Photocatalysis. *Nature Communications*, **13**, Article No. 6317. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33875-9>
- [15] Uribe-Romo, F.J., Hunt, J.R., Furukawa, H., Klöck, C., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2009) A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 4570-4571. <https://doi.org/10.1021/ja8096256>
- [16] 朱闪闪, 毛昕睿, 张震威, 等. 二维三(三氮唑)三嗪基共价有机框架用于高效光诱导分子氧活化(英文) [J]. 催化学报, 2025, 76(9): 120-132.
- [17] Li, Y., Liu, M., Wu, J., Li, J., Yu, X. and Zhang, Q. (2022) Highly Stable  $\beta$ -Ketoenamine-Based Covalent Organic Frameworks (COFs): Synthesis and Optoelectrical Applications. *Frontiers of Optoelectronics*, **15**, Article No. 38. <https://doi.org/10.1007/s12200-022-00032-5>
- [18] Daugherty, M.C., Vitaku, E., Li, R.L., Evans, A.M., Chavez, A.D. and Dichtel, W.R. (2019) Improved Synthesis of  $\beta$ -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks via Monomer Exchange Reactions. *Chemical Communications*, **55**, 2680-2683. <https://doi.org/10.1039/c8cc08957d>
- [19] 颜艳红, 吴懿敏, 严逸伦, 等. 具有超高阳离子染料去除能力的磺酸功能化球形共价有机框架[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(3): 956-964.
- [20] 颜艳红, 李舒晴, 汤西豪, 等. 阳离子共价有机框架对水中非甾体药物的强化去除[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(10): 3091-3098.
- [21] Esrafil, A., Wagner, A., Inamdar, S. and Acharya, A.P. (2021) Covalent Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Advanced Healthcare Materials*, **10**, Article ID: 2002090. <https://doi.org/10.1002/adhm.202002090>

- [22] Doremus, J.G., Lotsi, B., Sharma, A. and McGrier, P.L. (2024) Photocatalytic Applications of Covalent Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Utility. *Nanoscale*, **16**, 21619-21672. <https://doi.org/10.1039/d4nr03204g>
- [23] Uribe-Romo, F.J., Doonan, C.J., Furukawa, H., Oisaki, K. and Yaghi, O.M. (2011) Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 11478-11481. <https://doi.org/10.1021/ja204728y>
- [24] Das, G., Balaji Shinde, D., Kandambeth, S., Biswal, B.P. and Banerjee, R. (2014) Mechano-synthesis of Imine, B-Ketoenamine, and Hydrogen-Bonded Imine-Linked Covalent Organic Frameworks Using Liquid-Assisted Grinding. *Chemical Communications*, **50**, 12615-12618. <https://doi.org/10.1039/c4cc03389b>
- [25] Bi, S., Meng, F., Wu, D. and Zhang, F. (2022) Synthesis of Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks by Monomer Self-Catalyzed Activation of Knoevenagel Condensation. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 3653-3659. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12902>
- [26] Wang, M., Li, Y., Yan, D., Hu, H., Song, Y., Su, X., et al. (2024) Dipole Polarization Modulating of Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, **65**, 103-112. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(24\)60113-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(24)60113-0)
- [27] Jin, E., Asada, M., Xu, Q., Dalapati, S., Addicoat, M.A., Brady, M.A., et al. (2017) Two-Dimensional Sp<sup>2</sup> Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks. *Science*, **357**, 673-676. <https://doi.org/10.1126/science.aan0202>
- [28] Lyu, H., Diercks, C.S., Zhu, C. and Yaghi, O.M. (2019) Porous Crystalline Olefin-Linked Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 6848-6852. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02848>
- [29] Zhang, C., Cui, W., Xu, R., Chen, X., Jiang, W., Wu, Y., et al. (2021) Alkynyl-Based Sp<sup>2</sup> Carbon-Conjugated Covalent Organic Frameworks with Enhanced Uranium Extraction from Seawater by Photoinduced Multiple Effects. *CCS Chemistry*, **3**, 168-179. <https://doi.org/10.31635/ccschem.020.202000618>
- [30] Qian, C., Wang, R., Yu, F., Liu, H., Guo, C., Sun, K., et al. (2022) Conductive Covalent Organic Frameworks Meet Micro-Electrical Energy Storage: Mechanism, Synthesis and Applications—A Review. *Crystals*, **12**, Article No. 1405. <https://doi.org/10.3390/cryst12101405>
- [31] Raghav, S., Gandhi, M., Rajput, Y.B., Prasad, R., Jain, P., Chavda, V., et al. (2025) Recent Advances in COF-Based Strategies for Dye Pollution Remediation: Materials Design, Mechanistic Insight, and Future Outlook. *Separation and Purification Technology*, **379**, Article ID: 134816. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.134816>
- [32] Ma, Y., Fu, Y., Han, Y., Li, J., Jiang, W., Lu, Y., et al. (2022) A Sulfur-Containing Two-Dimensional Covalent Organic Framework with Electrocatalytic Hydrogen Evolution in Alkaline Medium. *CrystEngComm*, **24**, 7447-7453. <https://doi.org/10.1039/d2ce00966h>
- [33] Liu, M., Liu, S., Cui, C., Miao, Q., He, Y., Li, X., et al. (2022) Construction of Catalytic Covalent Organic Frameworks with Redox-Active Sites for the Oxygen Reduction and the Oxygen Evolution Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202213522. <https://doi.org/10.1002/anie.202213522>
- [34] Nakatani, R., Irie, T., Das, S., Fang, Q. and Negishi, Y. (2025) Converging the Complementary Traits of Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 24701-24729. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c21991>
- [35] Guo, L., Jia, S., Diercks, C.S., Yang, X., Alshmiri, S.A. and Yaghi, O.M. (2020) Amidation, Esterification, and Thioesterification of a Carboxyl-Functionalized Covalent Organic Framework. *Angewandte Chemie*, **132**, 2039-2043. <https://doi.org/10.1002/ange.201912579>
- [36] Yang, Y.X., Tang, X.H., Wu, J.L., Dong, Z., Yan, Y., Zheng, S., et al. (2022) Transformation of a Hydrazone-Linked Covalent Organic Framework into a Highly Stable Hydrazide-Linked One. *ACS Applied Polymer Materials*, **4**, 4624-4631. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00543>
- [37] Ma, M., Yang, Y., Huang, Z., Huang, F., Li, Q. and Liu, H. (2024) Recent Progress in the Synthesis and Applications of Covalent Organic Framework-Based Composites. *Nanoscale*, **16**, 1600-1632. <https://doi.org/10.1039/d3nr05797f>
- [38] Wen, R., Li, Y., Zhang, M., Guo, X., Li, X., Li, X., et al. (2018) Graphene-Synergized 2D Covalent Organic Framework for Adsorption: A Mutual Promotion Strategy to Achieve Stabilization and Functionalization Simultaneously. *Journal of Hazardous Materials*, **358**, 273-285. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.059>
- [39] Li, Y., Yang, C.X. and Yan, X.P. (2017) Controllable Preparation of Core-Shell Magnetic Covalent-Organic Framework Nanospheres for Efficient Adsorption and Removal of Bisphenols in Aqueous Solution. *Chemical Communications*, **53**, 2511-2514. <https://doi.org/10.1039/c6cc10188g>
- [40] Sun, Q., Aguila, B., Perman, J.A., Butts, T., Xiao, F. and Ma, S. (2018) Integrating Superwettability within Covalent Organic Frameworks for Functional Coating. *Chem*, **4**, 1726-1739. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.020>
- [41] Dinari, M. and Hatami, M. (2019) Novel N-Riched Crystalline Covalent Organic Framework as a Highly Porous Adsorbent for Effective Cadmium Removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, Article ID: 102907. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102907>

- [42] Ghazi, Z.A., Khattak, A.M., Iqbal, R., Ahmad, R., Khan, A.A., Usman, M., *et al.* (2018) Adsorptive Removal of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions by a Highly Stable Covalent Triazine-Based Framework. *New Journal of Chemistry*, **42**, 10234-10242. <https://doi.org/10.1039/c8nj01778f>
- [43] Gendy, E.A., Iftikhar, J., Ali, J., Oyekunle, D.T., Elkhelifia, Z., Shahib, I.I., *et al.* (2021) Removal of Heavy Metals by Covalent Organic Frameworks (COFs): A Review on Its Mechanism and Adsorption Properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article ID: 105687. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105687>
- [44] Zhu, D., Zhou, S., Zhou, Z., Li, R., Ye, J., Ziyu, X., *et al.* (2020) Highly Efficient and Selective Removal of Cr(VI) by Covalent Organic Frameworks: Structure, Performance and Mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **600**, Article ID: 124910. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124910>
- [45] Tao, Y., Xiong, X.H., Xiong, J.B., Yang, L.X., Fan, Y.L., Feng, H., *et al.* (2020) High-Performance Removal of Mercury Ions (II) and Mercury Vapor by SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anchored Covalent Organic Framework. *Journal of Solid State Chemistry*, **282**, Article ID: 121126. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121126>
- [46] Cao, Y., Hu, X., Zhu, C., Zhou, S., Li, R., Shi, H., *et al.* (2020) Sulfhydryl Functionalized Covalent Organic Framework as an Efficient Adsorbent for Selective Pb(II) Removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **600**, Article ID: 125004. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125004>
- [47] Ma, Z., Liu, F., Liu, N., Liu, W. and Tong, M. (2021) Facile Synthesis of Sulfhydryl Modified Covalent Organic Frameworks for High Efficient Hg(II) Removal from Water. *Journal of Hazardous Materials*, **405**, Article ID: 124190. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124190>
- [48] Cui, F.Z., Liang, R.R., Qi, Q.Y., Jiang, G. and Zhao, X. (2019) Efficient Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by a Dual-Pore Covalent Organic Framework. *Advanced Sustainable Systems*, **3**, Article ID: 1800150. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800150>
- [49] Zhang, L., Li, Y., Wang, Y., Ma, S., Ou, J., Shen, Y., *et al.* (2021) Integration of Covalent Organic Frameworks into Hydrophilic Membrane with Hierarchical Porous Structure for Fast Adsorption of Metal Ions. *Journal of Hazardous Materials*, **407**, Article ID: 124390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124390>
- [50] 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>
- [51] Hao, J., Zhang, Q., Chen, P., Zheng, X., Wu, Y., Ma, D., *et al.* (2019) Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Water and Wastewater Using Novel Sulfonic Acid (-SO<sub>3</sub>H) Functionalized Covalent Organic Frameworks. *Environmental Science: Nano*, **6**, 3374-3387. <https://doi.org/10.1039/c9en00708c>
- [52] Peng, Y., Zhao, M., Chen, B., Zhang, Z., Huang, Y., Dai, F., *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>
- [53] 李爱缘. COFs 衍生复合催化剂的制备及其活化 PMS 降解有机污染物研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [54] Miyabayashi, K. and Kondo, J. (2024) Synthesis of Yolk-Shell COF with Corrole and Electrocatalytic Property of Co-Doped COF for Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry Letters*, **53**, upae028. <https://doi.org/10.1093/chemle/upae028>
- [55] Ma, B., Guo, H., Wang, M., Wang, Q., Yang, W., Wang, Y., *et al.* (2020) Electrocatalysis and Simultaneous Determination of Hydroquinone and Acetaminophen Using PN COF/Graphene Oxide Modified Electrode. *Microchemical Journal*, **155**, Article ID: 104776. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104776>
- [56] Li, J., Ma, D., Huang, Q., Du, Y., He, Q., Ji, H., *et al.* (2023) Cu<sup>2+</sup> Coordination-Induced *in Situ* Photo-to-Heat on Catalytic Sites to Hydrolyze  $\beta$ -Lactam Antibiotics Pollutants in Waters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **120**, e2302761120. <https://doi.org/10.1073/pnas.2302761120>