



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20190295

## 共价有机框架及其复合材料在水处理中的应用

方国臻<sup>1</sup>, 党梦<sup>1</sup>, 田炎炎<sup>1</sup>, 胡雪莲<sup>1</sup>, 邓启良<sup>2</sup>

(1. 食品营养与安全国家重点实验室, 天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457;  
2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 就共价有机框架(COFs)及其复合材料在有机和无机污染物吸附中的应用进行综述. COFs 作为吸附剂的研究重点在于选择合适的构筑单元和制备功能化的 COFs 以用于吸附不同的污染物. COFs 吸附污染物时, 表现出吸附容量大、吸附速率快、稳定性强、重复性好等优点. 此外, 将 COFs 分别与离子液体(ILs)、纳米粒子或机械载体等材料复合可制备基于 COFs 的复合材料, 从而赋予其操作性和机械性能, 便于实际应用. 最后, 对 COFs 作为吸附剂在水处理领域的研究进行了展望.

**关键词:** 共价有机框架; 水处理; 吸附; 复合材料

中图分类号: X703.5; O643 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2020)04-0001-07

## Covalent Organic Frameworks Containing Composite Materials for Water Treatment

FANG Guozhen<sup>1</sup>, DANG Meng<sup>1</sup>, TIAN Yanyan<sup>1</sup>, HU Xuelian<sup>1</sup>, DENG Qiliang<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Covalent organic frameworks(COFs) containing composite materials in the adsorption of organic and inorganic compounds have been reviewed. The research of COFs used as adsorbents is now focused on the selection of appropriate construction units and the development of functionalized COFs for the adsorption of different pollutants. COFs as adsorbents have the advantages of high adsorption capacity, fast adsorption rate, good stability and repeatability. In addition, composite materials of COFs prepared by combining COFs with ionic liquids(ILs), nanoparticles, and mechanical support, respectively, have additional maneuverability and mechanical properties, which can promote their practical application capacity. Prospects for future research in the field of water treatment have been proposed.

**Key words:** covalent organic framework; water treatment; adsorption; composite material

随着工业的发展、人类活动的频繁和自然的演化,水资源遭受严重污染已成为影响整个生物圈的全球性问题,污水处理成为亟需解决的重大环境问题<sup>[1]</sup>. 水中有害污染物多种多样,不仅包括放射性物质、重金属离子、有机染料,而且包括其他有机污染物例如杀虫剂、内分泌干扰物、生物毒素、多环芳烃以及医药和个人护理产品等,这些污染物即使在很低浓度

时,也会对人体健康造成不良的影响<sup>[2-7]</sup>. 随着人们对健康的关注度日益增加,迫切需要开发从水中高效除去有害物的方法. 因此,吸附、生物降解、化学处理等技术被开发以应对这一挑战. 在这些方法中,吸附法具有操作简便、成本低、吸附剂的种类广泛等优点,可以除去水中可溶和不溶的有机污染物、无机污染物和生物污染物,回收饮用水、工业水和其他水<sup>[8]</sup>.

收稿日期: 2019-12-06; 修回日期: 2020-02-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21375094); 国家重点研发计划资助项目(2016YFD0401101)

作者简介: 方国臻(1966—),女,山西人,教授; 通信作者: 邓启良,教授, yhdql@tust.edu.cn

目前,多孔材料由于具有有趣的孔性质和界面特性,在吸附、分离和纯化等领域发挥着重要作用.作为一种新型的多孔材料,共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)是通过各种各样的构筑单元以共价键(B—O、C—C、C—H、C—N)连接的晶形多孔材料.按维度分,COFs分为二维(2D)和三维(3D)COFs<sup>[9]</sup>.自2005年,Cote等<sup>[10]</sup>首次报道2D COFs以来,COFs已经被广泛应用于气体储存、分离、催化和发光等领域<sup>[11]</sup>.COFs具有以下独特的物理化学性质:(1)可设计性,通过高度可调的分子设计,能够原子级地将构筑单元整合成具有多孔结构的COFs;(2)有序性,COFs通过共价键连接形成规整、周期性的框架和规整的孔道结构;(3)COFs内部的功能基团以高度有序和可预测的方式排列促进它们的协同作用;(4)高比表面积,COFs材料的比表面积高于无机硅等材料;(5)结构和功能的多样性,构筑单元的多样性利于制备种类多样的COFs.许多学者将其用于水处理领域高效去除水中的污染物.本文将介绍COFs及其复合材料通过吸附法对水中有机污染物和无机污染物的去除研究现状,并指出COFs在吸附污染物方面的挑战和发展方向.

## 1 COFs的制备及稳定性

### 1.1 COFs的制备

为了构筑稳定的、具有多孔结构和高结晶度的COFs,化学家常采用6类偶联反应制备COFs,它们分别是基于硼酸、氨基、炔基、溴、氰基和其他的偶联反应<sup>[12-13]</sup>,且已取得了积极的进展.将功能基团引入COFs网络中构筑功能化COFs可扩大其应用范围.功能化COFs最常采用的制备方法是后修饰法,即功能基团通过后修饰如配位作用或者化学作用引入到COFs骨架中.该方法的优点是具有通用性;缺点是功能基团分布不均匀,COFs的晶体结构可能受到干扰.功能化COFs的另一个制备方法是自下而上的直接构筑法,即先将功能基团引入到构筑单元中,然后再合成COFs.该方法的优点是功能基团分布均匀,COFs的水热和化学稳定性提高;缺点是功能化构筑单元的合成和规整结构的维持比较困难.目前已经发展了许多COFs的合成方法,如溶剂热法、离子热法、机械法和微波法等<sup>[12]</sup>.

### 1.2 COFs的稳定性

不同种类的COFs在水中的稳定性不同.硼基COFs具有高的结晶度和规整的孔道结构,但是在水

等质子性溶剂中不稳定<sup>[10,14]</sup>;基于亚胺、脞、三嗪等的COFs一般具有较差的结晶度和有限的孔道,但稳定性有所提升,是水处理中应用的主要COFs<sup>[12,15-16]</sup>.

## 2 COFs作为吸附剂在水处理中的应用

### 2.1 COFs吸附无机物

近年来,COFs对无机物的去除研究多集中于金属离子和放射性物质.COFs对重金属阳离子的去除原理主要是:通过直接构筑法或后修饰法,将含有S、O或N原子的官能团,例如硫醚、巯基、酰胺基团修饰在COFs中,COFs通过络合或静电相互作用吸附金属阳离子.目前已被用于吸附的金属阳离子包括Cd(II)、Hg(II)、Au(III)、Pb(II)、Cu(II)、Ag(I)、Pd(II)、Fe(III)、Cr(III)和Ni(II)等.具有良好的结构对称性和结构刚性的芳香胺最先被用作构筑单元通过直接构筑法制备COFs用于吸附金属阳离子Cd(II)、Hg(II)、Au(III)<sup>[17-20]</sup>.例如,Huang等<sup>[21]</sup>制备硫醚功能化的亚胺链接的TAPB-BMTTPA-COF吸附Hg(II).该材料呈现2D层状结构,比表面积、孔体积和孔径分别为1934 m<sup>2</sup>/g、1.03 cm<sup>3</sup>/g和3.2 nm,对Hg(II)的吸附量是硫醚功能化的COF-LZU8的3倍多,吸附速率常数几乎是其他多孔材料的10倍.近年来,烷基胺也被用作构筑单元,通过直接构筑法制备用于吸附金属离子的COFs.Li等<sup>[22]</sup>采用酰氯功能化的醛和线性二胺共聚,制备酰胺功能化的COFs用来去除Pb(II).该COFs中更少的芳香族骨架、弱 $\pi$ - $\pi$ 堆积和更高的酰胺基含量可促进Pb(II)通过内部扩散和配位作用被吸附.后修饰法制备的COFs除去重金属时,所选用的功能基团具有更大的灵活性.Merí-Bofi等<sup>[23]</sup>将炔基功能化的COFs通过共价后修饰法制备三唑和硫醇功能化的TPB-DMTP-COF-SH,三唑和硫醇对Hg(II)的高亲和作用使其具有目前报道最大的Hg(II)吸附量(4395 mg/g).Jiang等<sup>[24]</sup>用共价后修饰法制备EDTA功能化COFs TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA,图1<sup>[24]</sup>是该材料的制备及吸附示意图,EDTA强大的螯合效应使得TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA可以除去不同类型的重金属,如软路易斯酸Ag(I)和Pd(II)、硬路易斯酸Fe(III)和Cr(III)以及临界路易斯酸Cu(II)和Ni(II).在稀土离子的吸附中,Lu等<sup>[25]</sup>将具有正四面体结构的TFPM与DHBD共聚,获得3D-OH-COF,并对其共价后修饰制备3D-COOH-COF.3D-COOH-COF的比表面积为540 m<sup>2</sup>/g,孔径为0.68 nm,可以选择性

地吸附 Nd(III)、Sr(II) 和 Fe(III)。对于以含氧阴离子形式存在的重金属 Cr(VI), Cui 等<sup>[26]</sup>将四醛基联苯 BTA 和羟基功能化的二胺 DHBZ 通过直接构筑法制备羟基功能化的 COF-BTA-DHBZ 对其进行吸附。该材料呈现 AA 堆叠模式,含有由三角形微孔和六边形中孔组成的双孔结构,孔径分别为 1.27 nm 和 2.20 nm,比表面积为 816 m<sup>2</sup>/g,孔体积为 0.70 cm<sup>3</sup>/g。吸附结果表明,在酸性条件下,COF-BTA-DHBZ 对 Cr(VI) 吸附速率快,吸附量大,吸附量为 384 mg/g,是目前报道的多孔吸附材料中效果最好的。吸附机理探究表明 Cr(VI) 主要被吸附在三角形的微孔中,孔壁内的羟基一方面通过氢键/静电作用吸附 Cr(VI),另一方面将 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。

在对放射性离子的去除研究中,COFs 骨架和功能化的 COFs 均对 U(VI) 具有较高的吸附量、吸附速率和选择性。例如, Li 等<sup>[27]</sup>利用 COF-TpPa-1 骨架吸附 U(VI)。Sun 等<sup>[28]</sup>制备氨脒(C=N—OH)功能化的 2D COFs-TpDb-AO,通过氨脒官能团中未配对的 N 和 O 螯合 U(VI)。Li 等<sup>[29]</sup>采用共价后修饰法对羧基功能化的 COF-COOH 进行改性,制备苯并咪唑功能

化的 COF-HBI。COF-HBI 中 N 和 O 与 U(VI) 的配位作用使其可以高效、选择性地吸附 U(VI)。Xiong 等<sup>[30]</sup>采用后合成交换法对 SO<sub>3</sub>H-COF 进行改性,制备 [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[COF-SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>,并将其用于吸附 U(VI),其吸附量高达 851 mg/g,是目前报道最高的吸附量。图 2<sup>[30]</sup>是材料的吸附原理示意图,骨架中 [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 与 U(VI) 的离子交换作用和孔隙壁上大量的 SO<sub>3</sub> 与 U(VI) 的配位相互作用是高吸附量和选择性的原因。

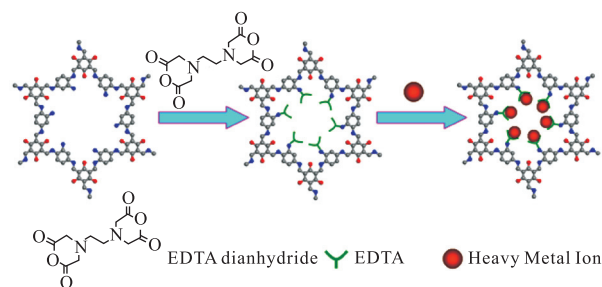


图 1 TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA 的制备及吸附重金属离子的示意图

Fig. 1 Preparation of TpPa-NH<sub>2</sub>@EDTA and its adsorption of heavy metal ion

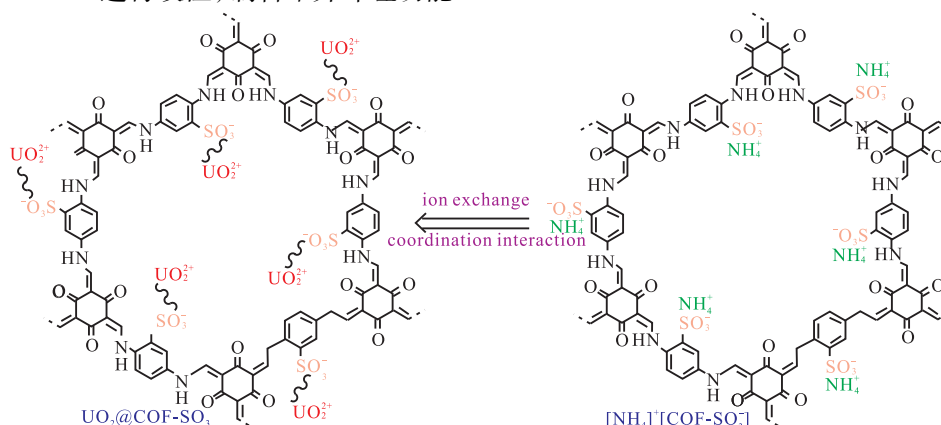


图 2 氨化制备 COFs 吸附 U(VI) 示意图

Fig. 2 Preparation of [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[COF-SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and its adsorption of U(VI)

## 2.2 COFs 吸附有机物

作为多孔材料,COFs 骨架本身对有机物具有一定的吸附效果。不同的构筑单元可通过直接构筑法制备成多种多样的 COFs,从而实现对不同类型污染物的吸附。刚性对称芳香构筑单元最先被用于制备 COFs。例如,含甲氧基的疏水 COFs TPB-DMTP-COF、TpBD-Me<sub>2</sub> 和氟基功能化 TpBD-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 分别通过疏水作用吸附药物磺胺甲基嘧啶、生物毒素冈田酸(OA)和亲脂性药物布洛芬等<sup>[31-33]</sup>。Liu 等<sup>[34]</sup>的研究表明共价三嗪框架(CTFs)对羟基、氨基、硝基和磺酸基取代的单环芳香族和双环芳香族化合物的吸附性

能强于苯和萘,CTFs 对羟基和氨基取代芳香族化合物的高吸附性能源于氢键作用,对硝基芳香族化合物的吸附源于  $\pi$ - $\pi$  相互作用。CTFs 对极性和离子芳香族化合物的吸附量高于商用 Amberlite XAD-4 树脂。这些结果表明,由于 CTFs 具有 2D 刚性骨架、永久和均匀有序的孔隙和大比表面积,CTFs 在环境相关领域具有更大的应用范围。Liao 等<sup>[35]</sup>将氟基功能化的活性醛 TFTA 与苯环共平面的 TAPT 共聚,制备氟基功能化 SCF-FCOF-1(图 3<sup>[35]</sup>),该材料具有较高的结晶度、孔隙率、比表面积(2056 m<sup>2</sup>/g)和疏水性。SCF-FCOF-1 通过静电相互作用高效地吸附带正

电荷的有机染料. 烷基胺随后被用于构筑 COFs 骨架, 例如 Li 等<sup>[36]</sup>用灵活的三嗪功能化的醛 TPT-CHO 与烷基胺水合肼缩聚制备结晶 TPT-Azine-COF. TPT-Azine-COF 的高比表面积 ( $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和孔体积 ( $0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 使其对罗丹明 B (RhB) 的选择性和吸附量 ( $725 \text{ mg/g}$  和  $970 \text{ mg/g}$ ) 远远超过活性炭 ( $98 \text{ mg/g}$ ). 最近, 不对称构筑单元被用来制备 COFs, 例如 Wang 等<sup>[37]</sup>用非对称超分子 heptakis(6-amino-6-deoxy)- $\beta$ -CD 与对苯二甲醛共聚制备结晶  $\beta$ -CD COF, 该材料的比表面积为  $79.2 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $0.332 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 孔径小于  $4 \text{ nm}$ . 在一个  $\beta$ -CD COF 的  $2 \times 2$  超晶胞结构中, 环糊精位于半径  $1.720 \text{ nm}$ 、轴向距离  $1.226 \text{ nm}$  的螺旋中.  $\beta$ -CD COF 中的环糊精空腔和丰富的氨基和羟基促使其吸附双酚 A、萘普生等多种极性污染物.

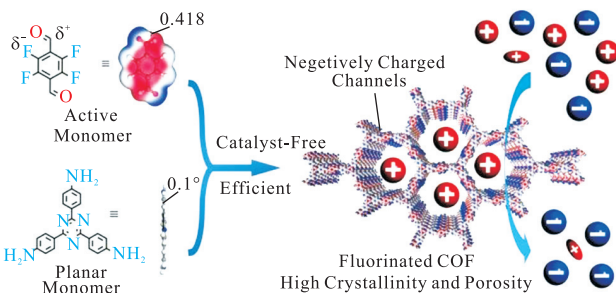


图3 SCF-FCOF-1的制备及吸附染料的示意图

Fig. 3 Preparation of SCF-FCOF-1 and its selective adsorption of dyes

有一些学者将 COFs 作为修饰平台接枝更多吸附位点用于制备功能化 COFs 以吸附有机物, 例如 Ji 等<sup>[38]</sup>用后修饰法制备氨基功能化 COF ( $X\%[\text{NH}_2]$ -COFs) 以吸附全氟烷基和多氟烷基物质. 结果表明,  $X\%[\text{NH}_2]$ -COFs 中  $\text{NH}_2$  的含量对污染物的吸附具有重要影响, 当  $\text{NH}_2$  含量为  $20\%$  时,  $20\%[\text{NH}_2]$ -COF 的比表面积为  $(1600 \pm 80) \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径为  $3.0 \text{ nm}$ , 孔体积为  $1.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 材料中的极性基团和疏水表面的协同作用使其对 GenX 具有最快的吸附速率和最高的吸附量. 另有学者将 COFs 制备成不同形式, 利于污染物吸附, 例如 Kandambeth 等<sup>[39]</sup>采用焙烤的方法制备独立的晶形多孔 M-TpBD 膜, 该膜比粉末状材料显示出更高的多孔性和结晶度, 膜的结构可在水、有机溶剂和酸溶液中保持完整. M-TpBD 膜对乙腈的渗透性比现有基于聚酰胺的纳滤膜高  $2.5$  倍, M-TpBD 膜的比表面积为  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径为  $2.1 \text{ nm}$ , 对污染物的吸附具有尺寸筛分作用, 以 M-TpBD 膜吸附玫瑰红和硝基苯胺分子为例(图 4<sup>[39]</sup>是材料的原理图), 当

玫瑰红(分子大小为  $1.2 \text{ nm} \times 1.54 \text{ nm}$ ) 和硝基苯胺(分子大小为  $0.44 \text{ nm} \times 0.7 \text{ nm}$ ) 的混合物通过 M-TpBD 膜时, 只有硝基苯胺可以通过.

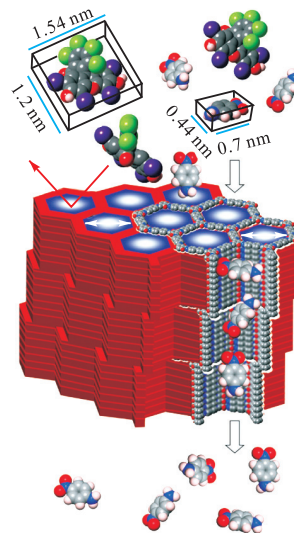


图4 M-TpBD膜分离染料的原理解图

Fig. 4 Schema of M-TpBD adsorbing dyes

### 3 基于 COFs 的复合材料作为吸附剂在水处理中的应用

近年来, 将功能组分结合起来获得核壳型或者掺杂型复合材料得到了越来越多的关注, 这种复合材料能够将单个组分的物理化学性质和功能结合起来. 由于 COFs 与组分的协同作用, 基于 COFs 的复合材料的吸附量和选择性均强于复合前的单一材料.

#### 3.1 COFs 与离子液体的复合

大多数 3D 和 2D COFs 依赖于中性骨架, 限制了它们作为功能材料和离子交换器的应用. 在 COFs 孔内引入离子界面来控制其与分子和离子的相互作用, 从而产生与中性骨架不同的新功能是现代 COFs 的一个研究方向. 将离子模块集成到 COFs 中常包括两种方法, 分别为直接构筑法和后修饰法. 当前, 离子化 COFs 对有机物的去除研究多集中于有机染料, 且该类 COFs 通常能够通过静电相互作用选择性地吸附某一种电荷的染料. Yu 等<sup>[40]</sup>用直接构筑法制备聚阳离子 2D PC-COF, 该材料由六边形结构构成, 孔径为  $6.8 \text{ nm}$ , 六边形的顶点由 TAPB 分子构成, 边由  $\text{BFBP}^{2+}$  组成, 对阴离子染料具有良好的吸附效果. 2D PC-COF 的双吡啶双阳离子与染料的阴离子之间的静电相互吸引, 硬碱  $\text{Cl}^-$  与染料软碱阴离子的交换对染料的吸附起着重要作用. 但是, 离子构筑单



元之间的静电排斥作用阻止 COFs 的  $\pi$ - $\pi$  堆积, 导致 COFs 的结晶度和孔隙度降低. 为改善该情况, Huang 等<sup>[41]</sup>用直接构筑法合成阳离子 PyTTA-BFBIIm, 该材料由四边形结构构成, PyTTA 位于四边形的顶点, BFBIIm 位于四边形的边, 该材料独特的反向 AA-叠加模式减少层间电荷排斥, 增加结晶度和孔隙度, PyTTA-BFBIIm 的比表面积为  $1532 \text{ m}^2/\text{g}$ , 超过目前报道的离子 COFs 的比表面积, 孔径和孔体积分别为  $2.3 \text{ nm}$  和  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ . PyTTA-BFBIIm-COF 的结构与苯并咪唑阳离子的协同效应使其高效选择性地捕获阴离子污染物. 3D 离子 COFs 具有非凡的比表面积, 将其进行离子化修饰, 可显著提高吸附效果. Li 等<sup>[42]</sup>使用阳离子构筑单元制备带正电的 3D-ionic-COF-1 和 3D-ionic-COF-2 用于快速除去核废料中的放射性铀和阴离子染料甲基橙.

### 3.2 COFs 与磁球的复合

磁性纳米颗粒 (MNPs) 表面可修饰、低成本和可被外部磁场轻易地分离的特点使其与 COFs 复合, 制备的复合材料被广泛应用在吸附和分离领域. 一般来说, 制备磁性 COFs 的方法主要包含 3 种: 第一种为先合成 COFs, 然后引入 MNPs. Leus 等<sup>[43]</sup>在 CTF-1 表面原位制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子得到复合材料  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CTF-1}$ , 并将其用于吸附水中  $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$  和  $\text{Hg}(\text{II})$ . 第二种为先制备 MNPs, 然后在其表面制备 COFs. 为了制备均匀的复合材料, Li 等<sup>[44]</sup>以 Tp 功能化的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核心, 采用原位增长法在其表面制备厚度可控的 COFs 层, 最终制备出  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpBD}$  复合材料.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TpBD}$  通过  $\pi$ - $\pi$  和氢键相互作用吸附水中的双酚 A 和双酚 AF. 第三种是采用一锅法同时合成 COFs 和 MNPs. 例如, Zhang 等<sup>[45]</sup>以  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和对苯二脒为原料, 以  $\text{ZnCl}_2$  为催化剂, 在微波辐射下一锅法快速制备 CTF/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  复合物, 该复合物对甲基橙具有良好的吸附效果.

### 3.3 COFs 与石墨烯的复合

石墨烯是由  $\text{sp}^2$  杂化碳原子排列的蜂窝状 2D 材料, 具有良好的物理化学稳定性. 一般来说, 石墨烯仅包含碳原子, 并不是吸附离子的理想材料. Wen 等<sup>[46]</sup>制备肟功能化的石墨烯与 COFs 的复合材料 *o*-GS-COF 用于吸附铀 (图 5). 结果表明, 复合材料与单一材料相比, 比表面积明显增加. *o*-GS-COF 对铀具有更大的吸附量和更高的选择性.

### 3.4 COFs 与其他材料的复合

由于 COFs 是微晶粉末, 加工操作性差的缺点限制了其应用, 通过将 COFs 固定在基质上得到复合材

料可以克服该缺点. 三聚氰胺泡沫具有较高的机械稳定性和独特的孔隙结构, Sun 等<sup>[47]</sup>以三聚氰胺泡沫为载体, 采用两步法制备超疏水的 COF-VF@foam. 首先, 将亲水性的 COF-V 通过  $\pi$ - $\pi$  和氢键相互作用均匀分布在三聚氰胺泡沫上. 然后, 采用共价后修饰法对其进行氟化改性制备复合材料 COF-VF@foam. COF-VF@foam 具有超疏水性和亲油性, 可以吸附水中油等有机污染物, 通过压缩释放被吸附的油, 具有应用于防治海洋中石油泄漏的潜力 (图 6<sup>[47]</sup>).

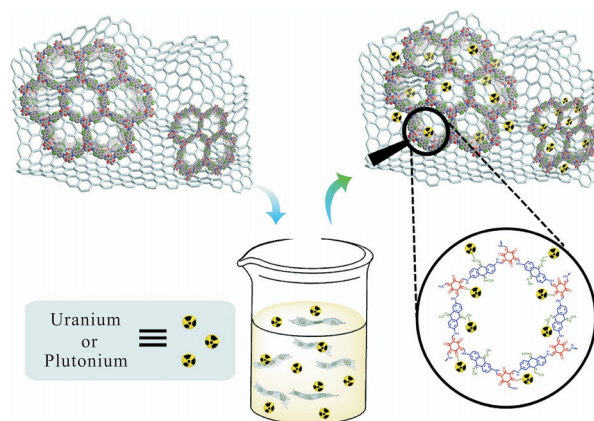


图 5 石墨烯与 COFs 复合材料 *o*-GS-COF 对铀的吸附示意图

Fig. 5 Selective adsorption of uranium by graphene and COFs composites *o*-GS-COF

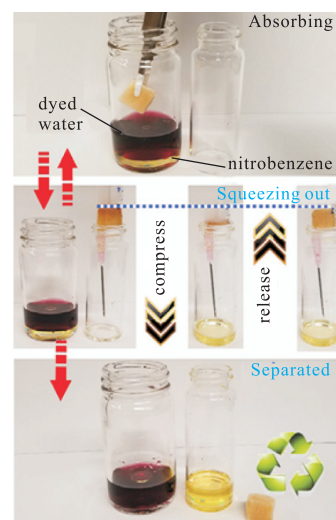


图 6 COF-VF@foam 对硝基苯的吸附示意图

Fig. 6 Adsorption of nitrobenzene by COF-VF@foam

Liu 等<sup>[48]</sup>首先制备连氮连接的 COFs, 然后通过开环聚合, 将 COFs 与聚乙烯亚胺和环氧基倍半硅氧烷聚合生成基于 COFs 的块状材料. COFs 的添加量对复合材料的吸附性能具有重要影响, 添加量为 28% 时, 复合材料的比表面积为  $281 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为

0.31 cm<sup>3</sup>/g, 孔径为 0.70 nm、1.38 nm、3.15 μm, 对水中的双酚 A 的吸附量最高(61.3 mg/g), 高效的吸附性能可能由于复合材料与双酚 A 的 π-π 和氢键相互作用. Zhang 等<sup>[49]</sup>利用界面结晶法制备 2D 阳离子 EB-COF: Br 纳米片, 纳米片具有高的结晶度. 然后通过简单的真空过滤, 采用层层堆叠的方法将其负载在尼龙 66 膜上, 最终制备 EB-COF: Br 膜. EB-COF: Br 膜的孔径为 1.65 nm, 对不同尺寸和电荷的染料分子和离子具有选择性筛分性能.

#### 4 结 语

COFs 是一类新型多孔材料, 具有比表面积大、孔隙结构丰富、可修饰和化学性质稳定等优点, 在水处理等领域备受关注. 目前的研究表明, COFs 作为水污染物吸附剂时, 具有吸附量高、吸附速度快、稳定性好等优点, 因此在控制水污染方面具有广泛的应用前景.

然而, COFs 材料在水处理应用中仍然存在着巨大的挑战, 如成本高、回收难、制备时间长、产率低. 以经济可行的价格获得大量 COFs 用于水处理是其工业应用的瓶颈. COFs 晶体结构的有序性和化学稳定性有待提高. 当前报道的 COFs 大多是疏水性的, 限制了对亲水性化合物的吸附. COFs 对人类与环境造成风险的研究较少, 这些因素极大地限制了它们的商业应用. 从长远来看, 未来用于水污染控制的 COFs 的研究方向包括: (1) 快速、高效地吸附污染物; (2) 环境友好, 成本低; (3) 对水和污染物的稳定性高; (4) 具有良好的机械稳定性, 可重复使用; (5) 制备方法简单, 产量高.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Lu Y, Song S, Wang R, et al. Impacts of soil and water pollution on food safety and health risks in China[J]. *Environment International*, 2015, 77: 5–15.
- [ 2 ] Ebele A J, Abou-Elwafa Abdallah M, Harrad S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment[J]. *Emerging Contaminants*, 2017, 3 (1): 1–16.
- [ 3 ] Gogoi A, Mazumder P, Tyagi V K, et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, 6: 169–180.
- [ 4 ] 陈文华, 李刚, 许方程, 等. 染料废水污染现状及处理方法研究进展[J]. *浙江农业科学*, 2014 (2): 264–269.
- [ 5 ] 焦海林. 关于水体重金属污染现状分析及其健康风险评估[J]. *化工管理*, 2019 (21): 47–48.
- [ 6 ] 梁晓军, 宋文磊, 李建, 等. 饮用水放射性污染现状及健康风险评估研究进展[J]. *职业与健康*, 2015, 31 (3): 417–419.
- [ 7 ] 王未, 黄从建, 张满成, 等. 我国区域性水体农药污染现状研究分析[J]. *环境保护科学*, 2013, 39 (5): 5–9.
- [ 8 ] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 160: 191–202.
- [ 9 ] Xiang Z, Cao D. Porous covalent-organic materials: Synthesis, clean energy application and design[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (8): 2691–2718.
- [ 10 ] Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310 (5751): 1166–1170.
- [ 11 ] 王帅. 共价有机框架 (COFs) 材料最新应用研究进展[J]. *江西化工*, 2018 (2): 1–3.
- [ 12 ] Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42 (2): 548–568.
- [ 13 ] Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41 (18): 6010–6022.
- [ 14 ] 刘建华, 葛春华, 张向东, 等. 基于有机硼酸的共价键有机框架研究进展[J]. *化学通报*, 2012, 75 (5): 432–440.
- [ 15 ] 刘春晖, 马晓莉. 共价有机框架材料的最新进展[J]. *化工进展*, 2019, 38 (11): 4978–4990.
- [ 16 ] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, et al. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (48): 19524–19527.
- [ 17 ] Dinari M, Hatami M. Novel N-riched crystalline covalent organic framework as a highly porous adsorbent for effective cadmium removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7 (1): 102907.
- [ 18 ] Ghazi Z A, Khattak A M, Iqbal R, et al. Adsorptive removal of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by a highly stable covalent triazine-based framework[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42 (12): 10234–10242.
- [ 19 ] Ding S Y, Dong M, Wang Y W, et al. Thioether-based fluorescent covalent organic framework for selective de-

- tection and facile removal of mercury(II) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 3031–3037.
- [20] Zhou Z, Zhong W, Cui K, et al. A covalent organic framework bearing thioether pendant arms for selective detection and recovery of Au from ultra-low concentration aqueous solution [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(71): 9977–9980.
- [21] Huang N, Zhai L, Xu H, et al. Stable covalent organic frameworks for exceptional mercury removal from aqueous solutions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(6): 2428–2434.
- [22] Li G, Ye J, Fang Q, et al. Amide-based covalent organic frameworks materials for efficient and recyclable removal of heavy metal lead(II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370(15): 822–830.
- [23] Meri-Bofi L, Royuela S, Zamora F, et al. Thiol grafted imine-based covalent organic frameworks for water remediation through selective removal of Hg(II) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(34): 17973–17981.
- [24] Jiang Y, Liu C, Huang A, et al. EDTA-functionalized covalent organic framework for the removal of heavy-metal ions [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(35): 32186–32191.
- [25] Lu Q, Ma Y, Li H, et al. Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic frameworks for selective extraction of lanthanide ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6042–6048.
- [26] Cui F, Liang R, Qi Q, et al. Efficient removal of Cr(VI) from aqueous solutions by a dual-pore covalent organic framework [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2019, 3(4): 1800150.
- [27] Li Z D, Zhang H Q, Xiong X H, et al. U(VI) adsorption onto covalent organic frameworks-TpPa-1 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277: 484–492.
- [28] Sun Q, Aguila B, Earl L D, et al. Covalent organic frameworks as a decorating platform for utilization and affinity enhancement of chelating sites for radionuclide sequestration [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1705479.
- [29] Li J, Yang X, Bai C, et al. A novel benzimidazole-functionalized 2-D COF material: Synthesis and application as a selective solid-phase extractant for separation of uranium [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 437: 211–218.
- [30] Xiong X H, Yu Z W, Gong L L, et al. Ammoniating covalent organic framework (COF) for high-performance and selective extraction of toxic and radioactive uranium ions [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1900547.
- [31] Zhuang S, Liu Y, Wang J J. Covalent organic frameworks as efficient adsorbent for sulfamerazine removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121126.
- [32] Salonen L M, Pinela S R, Fernandes S P S, et al. Adsorption of marine phycotoxin okadaic acid on a covalent organic framework [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1525: 17–22.
- [33] Mellah A, Fernandes S P S, Rodriguez Z R, et al. Adsorption of pharmaceutical pollutants from water using covalent organic frameworks [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(42): 10601–10605.
- [34] Liu J, Zong E, Fu H, et al. Adsorption of aromatic compounds on porous covalent triazine-based framework [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372(1): 99–107.
- [35] Liao Q, Ke C, Huang X, et al. Catalyst-free and efficient fabrication of highly crystalline fluorinated covalent organic frameworks for selective guest adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32): 18959–18970.
- [36] Li Y, Chen W, Hao W, et al. Covalent organic frameworks constructed from flexible building blocks with high adsorption capacity for pollutants [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(9): 4756–4761.
- [37] Wang R Q, Wei X B, Feng Y Q.  $\beta$ -Cyclodextrin covalent organic framework for selective molecular adsorption [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(43): 10979–10983.
- [38] Ji W, Xiao L, Ling Y, et al. Removal of gen X and perfluorinated alkyl substances from water by amine-functionalized covalent organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(40): 12677–12681.
- [39] Kandambeth S, Biswal B P, Chaudhari H D, et al. Selective molecular sieving in self-standing porous covalent-organic-framework membranes [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 201603945.
- [40] Yu S B, Lyu H, Tian J, et al. A polycationic covalent organic framework: A robust adsorbent for anionic dye pollutants [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(20): 3392–3397.
- [41] Huang N, Wang P, Addicoat M A, et al. Ionic covalent

- [12] 蓝丽精,周琴,蔡敏琪,等. 一株高产果胶酶青霉菌株的筛选鉴定[J]. 浙江师范大学学报:自然科学版, 2011, 34(4):452-456.
- [13] 耿丽平,陆秀君,赵全利,等. 草酸青霉菌产酶条件优化及其秸秆腐解能力[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3):170-179.
- [14] 赵仁邦,靳存华,刘卫华. 草酸青霉 ZHJ6 固定化后对甲胺磷农药降解的影响[J]. 中国农学通报, 2012, 28(26):247-251.
- [15] Liu Y, Schryver P D, Delsen B V, et al. PHB-degrading bacteria isolated from the gastrointestinal tract of aquatic animals as protective actors against luminescent vibriosis[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2010, 74(1):196-204.
- [16] 周德庆. 微生物学实验手册[M]. 上海:上海科技出版社, 1983.
- [17] 马洪超,吴媛媛,马增辉. 差减法测定土壤中生物炭含量[J]. 现代农业科技, 2017(15):173-175.
- [18] 张贤忠,刘铁兵,郭小青,等. 茶叶中蛋白质含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(21):9058-9059.
- [19] 马瑞,欧阳嘉,李鑫,等. 高效液相色谱法同时测定生物乳酸发酵液中有机酸及糖类化合物[J]. 色谱, 2012, 30(1):62-66.
- [20] 王战勇,张洪林,陈珊. 降解聚 $\beta$ -羟基丁酸菌株的诱变育种[J]. 抚顺石油学院学报, 2001, 21(4):36-39.
- [21] 张敏,黄继涛,崔春娜,等. PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(7):43-46.
- [22] 高海军,陈坚,堵国成,等. 聚-羟基丁酸(PHB)降解的研究和展望[J]. 无锡轻工大学学报, 1996, 15(2):174-178.
- [23] Oda Y, Asari H, Urakami T, et al. Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and polycaprolactone by filamentous fungi[J]. Journal of Fermentation & Bioengineering, 1995, 80(3):265-269.
- [24] Jendrossek D. Microbial degradation of polyesters: A review on extracellular poly(hydroxyalkanoic acid) depolymerases[J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 59:317-325.

责任编辑:郎婧

(上接第7页)

- organic frameworks: Design of a charged interface aligned on 1D channel walls and its unusual electrostatic functions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(18):4982-4986.
- [42] Li Z, Li H, Guan X, et al. Three-dimensional ionic covalent organic frameworks for rapid, reversible, and selective ion exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(49):17771-17774.
- [43] Leus K, Folens K, Nicomel N R, et al. Removal of arsenic and mercury species from water by covalent triazine framework encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 353:312-319.
- [44] Li Y, Yang C, Yan X. Controllable preparation of core-shell magnetic covalent-organic framework nanospheres for efficient adsorption and removal of bisphenols in aqueous solution[J]. Chemical Communications, 2017, 53(16):2511-2514.
- [45] Zhang W, Liang F, Li C, et al. Microwave-enhanced synthesis of magnetic porous covalent triazine-based framework composites for fast separation of organic dye from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2):984-990.
- [46] Wen R, Li Y, Zhang M, et al. Graphene-synergized 2D covalent organic framework for adsorption: A mutual promotion strategy to achieve stabilization and functionalization simultaneously[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 358:273-285.
- [47] Sun Q, Aguila B, Perman J A, et al. Integrating superwettability within covalent organic frameworks for functional coating[J]. Chem, 2018, 4(7):1726-1739.
- [48] Liu Z, Wang H, Ou J, et al. Construction of hierarchically porous monoliths from covalent organic frameworks(COFs) and their application for bisphenol A removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 355:145-153.
- [49] Zhang W, Zhang L, Zhao H, et al. A two-dimensional cationic covalent organic framework membrane for selective molecular sieving[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(27):13331-13339.

责任编辑:郎婧