

共价有机骨架聚合物(COFs)的应用研究进展

张春燕^{1,2*}, 罗建新², 李爱阳², 蒋美丽², 喻桂鹏¹, 潘春跃^{1*}

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南工学院 材料与化学工程学院, 衡阳 421002)

摘要:共价有机骨架聚合物(COFs)是一类结晶微孔聚合物,具有优异的孔性质、高的热及化学稳定性和大的比表面积,在气体储存、催化、光电材料等诸多领域中有重要的应用前景,已成为国内外的研究热点。本文主要综述了共价有机骨架聚合物对氢气、甲烷、二氧化碳等气体的吸附与储存,并介绍了共价有机骨架聚合物近几年在非均相催化、光电材料、重金属离子吸附、光催化制氢等方面的应用所取得的重要进展。文章最后总结了当前共价有机骨架聚合物遇到的一些问题,并对该领域未来发展趋势进行了展望。

关键词:共价有机骨架聚合物; 气体吸附与存储; 非均相催化; 光电材料

引言

多孔材料由于其具有高的比表面积和低的骨架密度,可广泛应用于气体储存、分离、界面化学、催化、能源储存、光电材料等领域,在过去几十年间得到了较大的发展。多孔有机骨架化合物(POFs)包括金属有机骨架聚合物(MOFs)、共价有机骨架聚合物(COFs)及共轭微孔聚合物(CMPs)等。其中,COFs是具有有序结构的晶态微孔聚合物,能够精确引入分子识别基团或催化位点,从而控制其表面的化学性质,已成为多孔材料领域的研究热点。本文综述了共价有机骨架聚合物在气体吸附与储存、非均相催化、光电材料、重金属离子吸附和催化制氢等方面的应用研究进展及其发展趋势。

近年来,COFs材料由于具有高的热化学稳定性、大的比表面积及孔隙率、低的骨架密度、可控的化学物理性质、永久开放的孔道结构和合成策略多样化等特点,使其在环境与能源等领域有广泛的应用前景。例如,氢气和甲烷的储存、二氧化碳的捕获以及多组分气体的分离等。高稳定性的骨架也可以用来固定金属纳米粒子,从而作为催化剂载体用于非均相催化反应。同时,用来合成COFs材料的基本构筑单元及聚合反应的多样性,导致其骨架具有很好的可修饰性及裁剪性,从而可赋予材料独特的光、电学性质。

1 气体吸附与存储

COFs材料由于其具有大的比表面积和较低的骨架密度,被认为是理想的气体储存材料,可应用在氢气、甲烷、CO₂ 储存等方面^[1~4]。

1.1 氢气

氢气由于在燃烧过程中低污染排放、高的热能值,已作为21世纪的清洁能源引起世界范围的关注。美国能源部将2015年的氢气储存目标设定为:在1 atm、253~323 K条件下,H₂的吸附量达到9%(wt)和81 kg/m³。多孔材料在低温下(如<100 K)具有相对较弱的物理吸附,只有比表面积大于3000 m²/g和孔

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.02.004

收稿:2014-11-02;修回:2015-10-28;

基金项目:湖南省自然科学基金项目(13JJ4109),湖南省教育厅科学研究项目(13C203),衡阳市科技计划项目(2013KG69)和湖南省重点建设学科的资金资助;

作者简介:张春燕(1984—),女,在读博士,讲师,主要从事微孔材料及特种功能涂料方面的研究,E-mail:chinachunyan@126.com;

* 通讯联系人:E-mail:chinachunyan@126.com;

径分布集中在 0.7nm~1.2nm 之间的多孔材料才能达到美国能源部的目标要求。

COFs 具有低骨架密度、高比表面积、大孔容和易在孔道表面引入氢气分子负载活性位点等特点,是非常理想的储氢载体。2009 年,Yaghi 课题组^[5]报道了系列二维(2D)和三维(3D)COFs 材料(如图 1 所示)在这方面的应用。该课题组在合成平面 COFs 的基础上,选择具有正四面体拓扑结构的四苯甲烷硼酸衍生物通过自聚或者与六羟基苯并菲的共聚,获得系列 3D COFs(COF-102,COF-103,COF-105,COF-108)。其中,BET 比表面积分别为 3472m²/g 和 4210m²/g,孔径均为 1.2nm 的 COF-102 和 COF-103 在氢气储存上展现出出色的性能。在 35bar,77K 下,COF-102 和 COF-103 的储氢能力分别达到 72mg/g 和 70.11mg/g,接近已报道具有最佳性能的金属有机骨架聚合物 MOF-177(75mg/g)和 MOF-5(76mg/g)的吸附能力^[6],也远高于 2D COFs(COF-1 为 15mg/g、COF-5 为 36mg/g、COF-6 为 23mg/g、COF-8 为 35mg/g 和 COF-10 为 39mg/g)的储氢能力。这些结果表明,3D COFs 由于具有特殊的三维骨架结构较 2D COFs 具有更高的比表面积和更低的晶体密度,比 2D 骨架结构有更强的气体吸附能力,从而具有更大的应用范围。

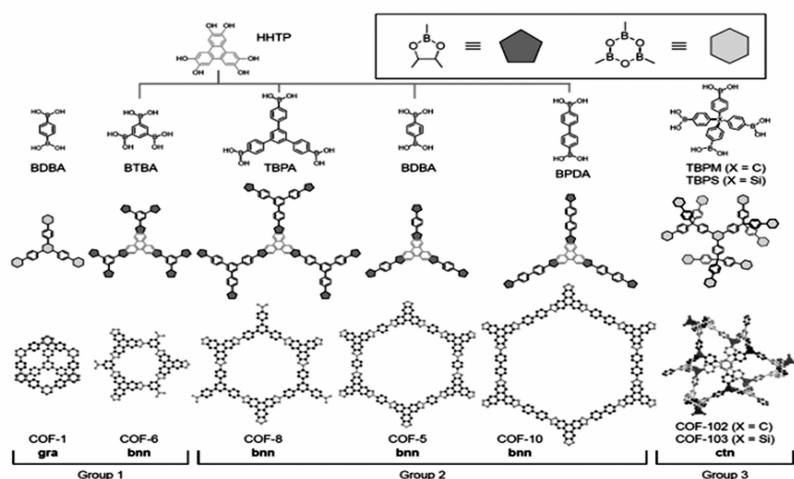


图 1 COFs 的分子结构

Figure 1 Molecular structures of COFs

同时,大量的理论研究表明不同 COFs 材料的比表面积和孔容决定了它们的吸附能力^[7~14]。例如,采用从头算(ab initio)理论中的密度泛函(DFT)方法、Moller Plesset (MP)方法、耦合簇方法(Couple Cluster Method)等,可以计算 COFs 材料骨架与氢分子结合能之间的关系^[11]。不论 DFT 计算方法还是基于量子力学(QM)密度泛函理论的计算方法或基于经典力学的分子动力学模拟(MM)均可以很好地解释 COFs 材料的骨架密度与其孔径大小之间的关系。理论计算表明,COFs 材料的吸附能力主要取决于其比表面积和孔径大小^[10]。一般条件下,材料比表面积低于 1400m²/g 时,氢气的吸附量随着材料的比表面积增加而增加,当比表面积进一步增加时,氢气吸附量没有明显变化^[15]。

有些 COFs 材料在 77K 超低温下具有较高的氢气吸附量(高达 9.0%(wt))^[16,17],但远远不能满足美国能源部制定的对材料储氢性能的要求。由于 COFs 材料较低的氢气吸附焓(绝大多数材料的吸附焓不超过 4kJ/mol~7kJ/mol),严重制约了它们在室温条件下的应用。一些研究组采用向骨架中掺杂金属锂或者结合裸露的卤素官能团等方法增强氢气的吸附焓^[9,13]。2012 年,Fisher 课题组^[18]和 Yaghi 课题组^[19]分别合成了 Pd 掺杂的 COFs 材料 Pd@COF-102、PdCl₂@COF-301;在 298K 下,其氢气储存能力分别高达 9.5%(wt)、4.2%(wt),高于相应的无金属掺杂的 COF-102(5.2%(wt))和 COF-301(0.44%(wt))。2013 年,Venkata 等^[20]在溶剂热条件下掺杂金属 Co,合成了含酞菁结构的 COFs 材料 CoPc-BPDA COF,该材料具有较高的 BET 比表面积(1087m²/g);在 77K、1bar 的条件下,氢气吸收量高达

1.2%(wt)。因此,合成具有超高比表面积及骨架修饰的 COFs 材料,为增加氢气吸附焓提供了非常有意义的研究策略和发展空间。

1.2 甲烷

甲烷与传统的石油燃料相比,在燃烧时会产生较少的二氧化碳气体,而且由于甲烷分子具有更高的氢碳比,在燃烧过程中可以释放更多的能量,是一种高效、安全、经济和清洁的能源材料。美国能源部对甲烷储存能力的标准设定为 298K、35bar 下,在标准状况下吸收量达到 180cm³(STP)。目前报道的多孔有机骨架材料中,对甲烷吸收量最高的是三维 COF-102 材料(BET 比表面积为 3472m²/g,孔径为 1.2nm),在 298K、35bar 的条件下,甲烷吸收量为 187mg/g^[5]。同等条件下,3D 结构的 COFs 材料 COF-103(其结构如图 1 所示)在甲烷储存上也表现出相当出色的性能,甲烷吸收量为 175mg/g,接近金属有机骨架材料的吸附能力^[6]。这些具有较高吸附值的 COFs 材料,在甲烷储存方面展现出越来越好的应用前景。

1.3 二氧化碳

近年来,由于温室效应导致全球变暖等严重气候问题,使得如何减少二氧化碳排放和将排放出的二氧化碳进行捕获和储存成为人们关注的焦点。Yaghi 课题组^[5]报道的有机多孔骨架材料 COF-102 和 COF-103 在 55bar 条件下呈现出非常高的二氧化碳吸附量,分别为 27.3mmol/g 和 27.0mmol/g,比金属有机骨架材料 MOF-5 具有更高的二氧化碳吸附量(22mmol/g)^[21],也远高于沸石的二氧化碳吸附量(5mmol/g~8mmol/g)^[22]。

理论研究表明,相比于 COFs 材料对氢气和甲烷的吸收,对二氧化碳的吸收主要取决于材料孔体积及晶体密度的大小。例如,在低压条件下,紧凑的原子堆积使得 COF-102 和 COF-103 对二氧化碳的吸收量远高于同为 3D 结构的 COF-105 和 COF-108^[23];但是在高压条件下,COF-105 和 COF-108 材料孔体积增大,使得对二氧化碳的吸收量分别高达 92mmol/g、96mmol/g,远高于金属有机骨架材料 MOF-210(54mmol/g)^[6]。

一些研究小组报道,向 COFs 骨架中掺杂金属锂相比于掺杂其它金属原子(如碱土金属或过渡金属原子),更能显著增强二氧化碳吸附量^[24,25]。例如,向 COF-102、COF-105 材料中掺杂金属锂,在 273K、1bar 下其二氧化碳吸附量分别为 409mmol/g、344mmol/g,吸附能力分别提高了 8 倍和 4 倍以上。

2 非均相催化

COFs 材料因其高的 BET 比表面积、特殊的纳米孔道结构,可以吸附容纳不同类型的分子进入其纳米孔道结构中,并具有良好的稳定性及表面易被功能基团修饰等特点,使其成为很好的固相催化剂载体。2011 年,Kalidindi 等^[26]研究了 3D 结构的 COF-102(孔直径为 0.89nm,密度为 0.41g/cm³)在真空条件下捕获二茂铁分子进入其纳米孔道结构,负载量高达 42%。同年,Wang 课题组^[27]研究了具有氨基的 COF-LZUI 通过氮原子配位作用,将 Pd 离子吸附于孔道内部得到 Pd/COF-LZUI。附有 Pd 离子于孔道内的材料 Pd/COF-LZUI 能在底物和反应物之间形成具有催化活性的非均相催化体系,Pd/COF-LZUI 能催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应并表现出很高的活性。非均相催化对提高多种反应物反应产率和催化剂的循环利用非常有效。

COFs 材料可控的有序孔道结构有利于物质的传输,不同的功能基团为实现不同类型的催化反应提供不同的催化位点,并且有序的规则孔道提供一定的择形选择性。2014 年,Yan 课题组^[28]通过 Knoevenagel 缩合反应成功制备亚胺键连接的 3D COFs 材料:BF-COF-1 和 BF-COF-2,由于分别引入四面体烷基胺和四面体金刚烷胺催化位点,两种 COFs 材料均有一定的碱催化能力,并且通过大底物测试证明了该类 COFs 材料的择形选择性。2015 年,Shinde 等^[29]通过 Knoevenagel 缩合反应成功制备亚胺键连接的双官能团(酸和底物)催化位点的 COFs 材料,分别将酸性位点 2,3-二羟基对苯二甲醛和 2,3-二

甲氧基对苯二甲醛引入到底物 5,10,15,20-四(4-氨基苯)-21H,23H-卟啉基团上,制备 COFs 材料 2,3-DhaTph 和 2,3-DmaTph,同时研究了分子内氢键对 COFs 材料性能的影响。研究表明,含分子内氢键的 2,3-DhaTph COFs 材料在晶体构型、骨架密度和化学稳定性均优于不含分子内氢键的 2,3-DmaTph,特别是在催化制备苯亚甲基苯二腈中;2,3-DhaTph 参与催化反应,反应 60min 时产率达到 90%;而 2,3-DmaTph 参与催化反应在 90min 时产率为 52%;没有催化剂参与反应时,反应 90min 时其产率仅为 5%。COFs 材料 2,3-DhaTph 和 2,3-DmaTph 作为催化剂循环使用五次后,其催化产率分别为 81%和 42%。研究结果表明,含分子内氢键的 COFs 材料 2,3-DhaTph 在催化效率和循环使用能力均优于 2,3-DmaTph。

近年来,通过对微孔材料在非均相催化方面的深入研究发现,通过掺杂金属可提高其催化性能。2014 年,Pachfule 等^[30]将 Pd(0)和 Pd(II)吸附到微孔材料 TpPa-1 内部制备金属 Pd 掺杂的 COFs 材料: Pd(0)@TpPa-1 和 Pd(II)@TpPa-1。研究表明,Pd(0)@TpPa-1 对催化无铜参与的 Sonogashira 偶联、Heck 偶联和 Heck-Sonogashira 交叉偶联反应效果较好,Pd(II)@TpPa-1 在酸性条件下对分子内的氧化芳基合成表现出较好的催化效果。这是首例报道的将不同价态的同一金属 Pd(0)和 Pd(II)掺杂到同一底物 TpPa-1 上,使反应物与底物之间形成具有催化活性的非均相催化系统;并且,Pd(0)@TpPa-1 和 Pd(II)@TpPa-1 催化 C—C 偶联和 C—H 活化反应表现出优异的活性。该类催化剂不仅具有较高的反应活性、循环再利用能力和较好的稳定性;并且在反复使用时,仍然能保持立体选择性。COFs 材料作为催化剂载体具有良好的催化效率和循环利用能力,在非均相催化工业化生产中具有重要的应用前景。

3 光电材料

由于其构筑单元及聚合反应的多样性,骨架具有良好的修饰性及可裁剪性,使微孔材料在半导体和光导体材料领域具有潜在的应用价值。Jiang 课题组在这方面开展了大量的研究工作,取得了一系列突出的研究成果^[31~36]。2008 年,他们利用 2,3,6,7,10,11-六羟基苯并菲(HHTTP)和 2,7-二硼酸苊通过硼酸与邻二羟基缩合的方法合成了一种含 π 电子的 2D TP-COF 材料,该聚合物由六边形结构构成,六边形的顶点由 HHTTP 分子构成,而边是由 2,7-二硼酸苊组成。该材料能吸收很大范围的光子,而且能够实现能量转移。电学测试表明 TP-COF 具有 P 型半导体的性质,并且在外加偏置电压开关条件下能够重复输出稳定的电流^[31]。随后,他们利用二硼酸苊的自缩合或与六羟基苯并菲的共缩合,得到两种分别引入苯并菲和苊发色团的聚合物;由于骨架中苊基团的富电子结构,使得两种聚合物具有优异的光吸收性能和电子传输能力,特别是二硼酸苊的自缩合聚合物具有快速响应光辐射的光导性质^[32]。2011 年,他们利用含酞菁结构的 $[(\text{OH})_8\text{PcNi}]$ 与 1,4-苯二硼酸(BDBA)共缩合得到 2D 共价有机薄膜 NiPc-COF,其载流子迁移率高达 $1.3\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,该材料具有 p-型半导体的特性^[33]。同年,他们又利用缺电子基团苯并噻二唑制备酞菁镍结构的 2D 共价有机材料 NiPc-BTDA-COF,该材料具有 n-型半导体的特性,其载流子迁移率达到 $0.6\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[34]。从中可以看出,不论具有 p-型半导体还是 n-型半导体特性的 COFs 材料,均具有较高的载流子迁移率,在电子器件中均具有较好的应用前景。

卟啉结构与酞菁结构类似,也是一类具有大共轭体系的平面化合物。2012 年,Jiang 课题组^[35]成功制备含卟啉结构的系列 COFs; $\text{H}_2\text{P-COF}$ 、 CuP-COF 和 ZnP-COF ,并研究了它们的电学性能。这类材料的电学性质不仅取决于分子的骨架结构,而且还与大环中心的金属类型有关。例如, $\text{H}_2\text{P-COF}$ 的空穴迁移率为 $1.8 \times 10^{-4}\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; CuP-COF 和 ZnP-COF 的电子迁移率分别为 $1.16 \times 10^{-4}\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $5.4 \times 10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,空穴迁移率分别为 $3.68 \times 10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3.36 \times 10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。研究表明,基于卟啉结构的 $\text{H}_2\text{P-COF}$ 为空穴导体,络合不同金属离子后具有不同的载流子传输性能;例如, CuP-COF 为电子导体,而 ZnP-COF 为双极性导体。基于卟啉结构的 COFs 具有很宽的光吸收谱带,当用 Xe 灯作为激发光源时,ZnP-COF 产生的光电流为 26.8nA,远远高于光电流为 0.6nA 和

0.01nA 的 CuP-COF 和 H₂P-COF 材料,其开关比率分别为 50000、300 和 4。这是因为 ZnP-COF 具有平衡的双极性载流子传输能力,所以产生相对较大的光电流。并且,ZnP-COF 对波长较长的光和近红外光特别敏感;在长波长光和近红外光的激发下,其光捕获能力和电荷迁移能力都有所增强。该特性对制造光电子器件和有机光伏电池非常重要。

2014 年,该课题组^[36]首次利用电子给体 ZnPc-COFs 材料作为骨架,首先在溶剂热条件下合成了不同含量叠氮单元的正方形孔道 COFs 材料 X%N₃-ZnPc-COFs(X=10,25,50);再通过点击化学反应,制备同时具备电子给体和电子受体的光电材料[C60]_y-ZnPc-COFs(y=0.3,0.4,0.5)。研究发现,该材料在可见光和近红外之间较宽的波长范围内(1200nm)有较强的吸收;随着电子受体富勒烯含量的增加,光诱导电子转移和电荷分离能力逐渐增强,而且在可见光范围内捕获光子能力也逐渐增强。研究结果表明,该 COFs 材料在电荷分离和光能转换方面有巨大的应用前景。

近年来,三嗪共价有机聚合物(CTFs)逐渐用于光电领域。通过氰基三聚形成的三嗪结构单元,具有强的 π - π 共轭特性,可以彼此连接三个共轭有机支架,电子容易传输,完全符合光电材料的要求。2014 年,Copper 课题组^[37]对三嗪材料 CTFs 结构和光学性能进行了研究,发现没有成环的低聚物中,荧光很弱,原因可能是激发态的寿命很长,暗灭磁通路没有竞争性。成环后的三嗪材料 CTF-1 的吸收光谱和荧光光谱表明 CTFs 材料具有非常强的荧光,证明了三嗪环是 CTFs 材料发出荧光的根本,三嗪材料 CTFs 为层与层平行重叠排列的二维晶形材料,并且具有强的 π - π 共轭特性,有利于材料中电子的转移和传输。同年,Zhuang 等^[38]报道了 COFs 材料在超级电容器等方面的应用,通过席夫碱反应合成了富 N 的含三嗪环结构的 COFs 材料,高密度的氮杂单元、稠环骨架、微孔结构等促进了静电分离层的形成,使得 COFs 材料表现出高能量密度、大电容、可循环充-放电的特点。通过红外、XPS 等证明,聚合物具有的超级电容性能主要是由于聚合物三嗪基富 N 基团导致。这一研究扩大了 COFs 在蓄电池、燃料电池和传感器等领域的潜在应用。

4 重金属离子吸附

COFs 材料的应用研究主要集中在气体吸附、非均相催化和光电材料方面,而在重金属离子吸附等方面报道较少。2010 年 Yang 等^[39]利用醛胺缩合的席夫碱反应,通过微波辅助的方法合成了富 N 的含三嗪基结构的 SNW 聚合物(合成路线见图 2),其 BET 比表面积可达 301m²/g,而且聚合物展示了基于溶剂的荧光特性,该聚合物对汞离子具有超高的吸附效率和吸附量(高达 1172mg/g)。聚合物不仅表现出对汞离子优异的吸附选择性,而且对其它重金属离子如 Cd²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 也有较好的吸附,证实了含三嗪结构的微孔聚合物在重金属离子吸附方面确实具有较好的应用前景。通过红外、XPS 等证明,聚合物具有的高吸附性能主要是由于聚合物三嗪基富含 N、S 等元素。

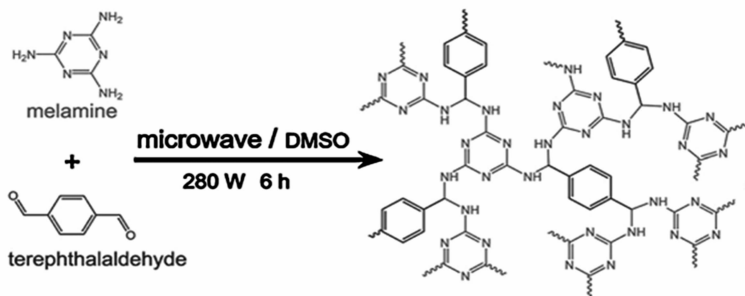


图 2 SNW 聚合物的合成路线

Figure 2 Synthetic route for SNW polymers

5 催化制氢

最近几十年来,氢能作为一种绿色可再生能源,日益成为解决当前能源危机的一种新能源,因此基于氢能发展起来催化制氢技术逐步受到人们的重视。传统的催化制氢材料主要集中在无机半导体材料上,一些轻质元素组成的微孔材料鲜有报道,而富含 C、N 基团的微孔材料有较好光催化制氢活性,特别是通过掺杂金属或金属盐等方法提高光催化制氢活性。2013 年,Swinghammer 等^[40]利用离子热法制备二维晶形 COFs 材料,该类材料是仅含 C、N 网络结构的亚胺键连接的三嗪基掺杂金属盐 PTI/ $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 和草怕津基结构的 COFs 材料 melon(见图 3),在水溶液体系中催化制氢效率分别为 $864 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $722 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。2014 年,Stegbauer 等^[41]首次报道脲官能团连接的 COFs 材料在光催化制氢方面的重要应用。在溶剂热条件下,利用酰肼与醛缩合制备脲官能团连接 TFTP-COF, TFTP-COF 为层与层平行排列的二维晶形材料,孔径为 3.8 nm, BET 比表面积为 $1603 \text{m}^2/\text{g}$,是脲官能团连接 COFs 材料中比表面积较大的一种 COFs 材料。掺杂作为质子还原催化剂的金属 Pt,从而得到 Pt 修饰的富含 C、N 官能团的三嗪基 TFPT-COF/Pt 共催化剂材料,其光催化制氢活性得到大大提高。用抗坏血酸钠作为牺牲试剂时,反应 52 h 之后产氢量达到 $97.6 \mu\text{mol}$,产氢效率为 $230 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$;当用三乙醇胺作为牺牲试剂时,产氢效率达到 $1970 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过红外、PXRD 等证明上述聚合物具有的光催化制氢活性主要是由于聚合物富含 C、N 等原子。这一研究扩大了 COFs 材料在催化制氢领域的潜在应用。

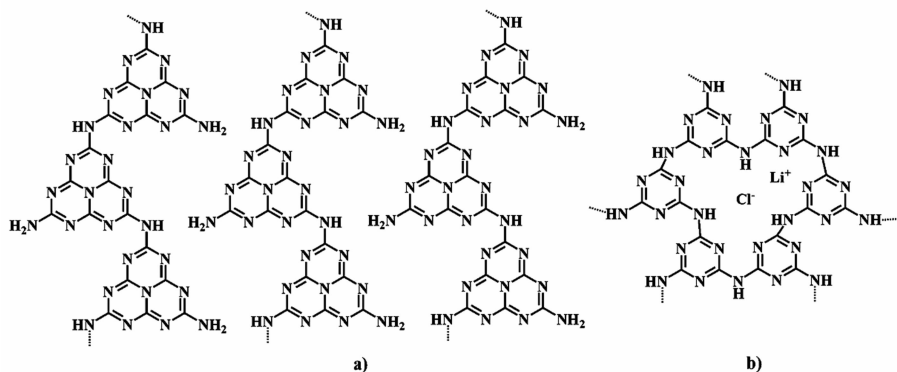


图 3 a) melon 化学结构式; b) PTI/ $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ 结构式

Figure 3 a) Chemical structures of melon; b) PTI/ $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$ (idealized structure)

6 结语与展望

共价有机骨架聚合物(COFs)的应用是化学学科与材料学科交叉研究的一个新领域。COFs 具有较大的比表面积、合成的多样性、易引入不同功能基团等优点使其在能源气体储存、非均相催化、光电材料、重金属离子吸附、光催化制氢等方面具有较大的应用价值,人们对此类材料的研究也越来越深入。但是,目前此类材料在应用方面依然面临许多挑战,例如:如何产生具有实际应用价值的 COFs 材料。这些挑战的存在为我们指明了今后主要的研究方向:(1)通过有机小分子的构建块来有效地组装得到 COFs,发展低成本、结构可控的 COFs。这对于其工业化及储氢的实际应用显得尤为重要;(2)COFs 功能化研究,通过特定功能化基团的修饰,在传统应用如催化、吸附等领域,再引入更多的新功能如光电磁材料、药物输送等,拓宽其应用领域,以期获得功能更加优异的新材料。

参考文献:

[1] Hmadeh M, Lu Z, Liu Z, Gándara F, Furukawa H, Wan S, Augustyn V, Chang R, Liao L, Zhou F, Perre E, Ozolins V,

- Suenaga K, Duan X F, Dunn B, Yamamoto Y, Terasaki O, Yaghi O M. *Chem Mater*, 2012, 24(18): 3511~3513.
- [2] Morris W, He N, Ray K G, Klonowski P, Furukawa H, Daniels I N, Houndonougbo Y A, Asta M, Yaghi O M, Laird B B. *J Phys Chem C*, 2012, 116(45): 24084~24090.
- [3] Furukawa H, Ko N, Go Y B, Aratani N, Choi S B, Choi E, A. Özgür Yazaydin A Ö, Snurr R Q, O’Keeffe M, Kim J, Yaghi O M. *Science*, 2010, 329(5990): 424~428.
- [4] Deng H, Olson M A, Stoddart J F, Yaghi O M. *Nature Chem*, 2010, 2(6): 439~443.
- [5] Furukawa H, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(25): 8875~8883.
- [6] Furukawa H, Ko N, Go Y B, Naoki Aratani N, Choi S B, Choi E, Yazaydin A Ö, Snurr R Q, O’Keeffe M, Kim J, Yaghi O M. *Science*, 2010, 329(5990): 424~428.
- [7] Han S S, Furukawa H, Yaghi O M, Goddard III W A. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(35): 11580~11581.
- [8] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E. *J Phys Chem C*, 2008, 112(24): 9095~9098.
- [9] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E. *J Phys Chem C*, 2009, 113(50): 21253~21257.
- [10] Srepusharawoot P, Scheicher R H, Moysés Araújo C, Blomqvist A, Pinsook U, Ahuja R. *J Phys Chem C*, 2009, 113(19): 8498~8504.
- [11] Assfour B, Seifert G. *Chem Phys Lett*, 2010, 489(1): 86~91.
- [12] Klontzas E, Tylianakis E, Froudakis G E. *Nano Lett*, 2010, 10(2): 452~454.
- [13] Li F, Zhao J, Johansson B, Sun L X. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(1): 266~271.
- [14] Tylianakis E, Klontzas E, Froudakis G E. *Nanoscale*, 2011, 3(3): 856~869.
- [15] Farha O K, Spokoyny A M, Hauser B G, Bae Y S, Brown S E, Snurr R Q, Mirkin C A, Hupp J T. *Chem Mater*, 2009, 21(14): 3033~3035.
- [16] Cote A P, El-Kaderi H M, Furukawa H, Hunt J R., Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(43): 12914~12915.
- [17] Plévert J, Gentz T M, Laine A, Li H, Young V G, Yaghi O M, O’Keeffe M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(50): 12706~12707.
- [18] Kalidindi S B, Oh H, Hirscher M, Esken D, Wiktor C, Turner S, Fischer, R. A. *Chem Eur J*, 2012, 18(35): 10848~10856.
- [19] Mendoza-Cortes J L, Goddard III W A, Furukawa H, Furukawa H, Yaghi O M. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3(18): 2671~2675.
- [20] Neti V S P K, Wu X, Hosseini M, Bernal R A, Deng S G, Echegoyen L. *CrystEngComm*, 2013, 15(36): 7157~7160.
- [21] Millward A R, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(51): 17998~17999.
- [22] Cavenati S, Grande C A, Rodrigues A E. *J Chem Eng Dat*, 2004, 49(4): 1095~1101.
- [23] Babarao R, Jiang J. *Energ Environ Sci*, 2008, 1(1): 139~143.
- [24] Lan J, Cao D, Wang W C, Smit B. *ACS nano*, 2010, 4(7): 4225~4237.
- [25] Choi Y J, Choi J H, Choi K M, Kang J K. *J Mater Chem*, 2011, 21(4): 1073~1078.
- [26] Kalidindi S B, Yuzenko K, Fischer R A. *Chem Commun*, 2011, 47(30): 8506~8508.
- [27] Ding S Y, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song W G, Su C Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19816~19822.
- [28] Fang Q, Gu S, Zheng J, Zhuang Z B, Qiu S L, Yan Y S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126(11): 2922~2926.
- [29] Shinde D B, Kandambeth S, Pachfule P, Kumar R R, Banerjee R. *Chem Commun*, 2015, 51(2): 310~313.
- [30] Pachfule P, Panda M K, Kandambeth S, Shivaprasad S M, Diaz D D, Banerjee R. *J Mater Chem A*, 2014, 2(21): 7944~7952.
- [31] Wan S, Guo J, Kim J, Ihse H, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(46): 8826~8830.
- [32] Wan S, Guo J, Kim J, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121(30): 5547~5550.
- [33] Ding X, Guo J, Feng X, Honsho Y, Guo J D, Seki S, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(6): 1289~1293.
- [34] Ding X S, Chen L, Honsho Y, Feng X, Saengsawang O, Guo J D, Saeki A, Seki S, Irle S, Nagase S, Parasuk V, Jiang D L. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(37): 14510~14513.
- [35] Feng X, Liu L, Honsho Y, Seki S, Irle S, Dong Y P, Nagai A, Jiang D L. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 124(11): 2672~2676.
- [36] Chen L, Furukawa K, Gao J, Nagai A, Nakamura T, Dong Y P, Donglin Jiang D L. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(28): 9806~9809.
- [37] Butchosa C, McDonald T O, Cooper A I, Adams D J, Zwiijnenburg M A. *J Phys Chem C*, 2014, 118(8): 4314~4324.
- [38] Zhuang X, Zhang F, Wu D, Feng X L. *Adv Mater*, 2014, 26(19): 3081~3086.
- [39] Yang G, Han H, Du C, Luo Z H, Wang Y J. *Polymer*, 2010, 51(26): 6193~6202.
- [40] Schwinghammer K, Tuffy B, Mesch M B, Wirnhier E, Martineau C, Taulelle F, Lotsch B V. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(9): 2435~2439.
- [41] Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch B V. *Chem Sci*, 2014, 5(7): 2789~2793.

Progress in Application Research of Covalent Organic Frameworks

ZHANG Chun-yan^{1,2*}, LUO Jian-xin², LI Ai-yang², JIANG Mei-li²,
YU Gui-peng¹, PAN Chun-yue¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs), which are a class of crystalline porous polymers that show excellent porous properties, high thermal and chemical stability and large specific surface areas, have important application in gas storage, catalysis, and optoelectronic. This paper mainly reviews the adsorption and storage of covalent organic frameworks in hydrogen, methane and carbon dioxide, describes some important achievements on the foundational research about heterogeneous catalysis, optoelectronic material, heavy metal adsorption and photocatalytic hydrogen production in recent years. In the end, the challenges encountered during the study of covalent organic frameworks are analyzed and the future trends in this area are also prospected.

Key words: Covalent organic frameworks (COFs); Gas storage and separation; Heterogeneous catalysis; Optoelectronic material