

特约专栏

离子型共价有机框架材料的研究进展

丁 宁, 郭 佳

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200438)

摘 要: 离子型共价有机框架(ionic covalent organic frameworks, iCOFs)材料是一种框架或孔道上带有电荷的共价有机框架(COF)材料, 不仅具有比表面积大、长程有序、易于功能化、可设计性强等传统中性 COF 材料的优点, 而且框架上带有的离子基团作为作用位点, 结合相反电荷的分子, 赋予材料选择性吸附、离子传导等功能, 此外, 其层间的静电排斥作用降低了剥离难度, 因此更容易得到 COF 纳米片层, 这些独特的性质吸引了广大研究人员的关注。近年来, 研究人员在 iCOFs 的单体种类、反应类型、拓扑结构和制备方法等方面开展了深入研究, 其在分子吸附与分离、催化、质子传导、能源转化、生物医用等领域表现出独特的优势和重要的应用价值。从材料的设计、合成方法和应用研究出发, 综述了 iCOFs 近年来的研究进展和发展现状, 并对其研究前景进行展望。

关键词: 共价有机框架; 离子化; 离子型共价有机框架; 多孔材料; 结晶

中图分类号: TQ317; TQ028; O621.25⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0685-12

Research Progress of Ionic Covalent Organic Frameworks

DING Ning, GUO Jia

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Ionic covalent organic frameworks (iCOFs) are an emerging subclass of COFs which contain either charged skeleton or charged pore interface. Besides the intrinsic advantages of neutral COFs such as large specific surface area, structural tunability and designability, the ionic moieties of iCOFs act as interaction sites to bind with the oppositely charged guests, thus endows iCOFs with functionality such as selective adsorption and ions conduction. The ionic repulsion between layers caused an easier exfoliation of iCOFs into ionic covalent organic nanosheets (iCON). These promising features have attracted considerable interests. In recent years, the building blocks, reaction types, topology structures and synthetic strategies of iCOFs have been studied extensively, paving the way of various applications such as molecular adsorption/separation, catalysis, energy conversion, proton conduction and biomedical engineering. In this review, we summarize the research progress of iCOFs based on design, synthesis and applications. The current challenge and future directions for the research of iCOFs are discussed as well.

Key words: covalent organic frameworks; ionization; ionic covalent organic frameworks; porous materials; crystallinity

1 前 言

共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)材料是一类由共价键连接的结晶型有机多孔聚合物, 具有稳定的骨架和开放而规则的孔道结构。自从 2005 年

Yaghi 课题组^[1]利用动态共价化学的原理和对称的有机构筑单元合成第一例 COF 以来, COF 的构筑单元、连接形式、合成方法、拓扑结构得到了不断扩展, 关于 COF 构效关系的研究不断深入, 因其孔径可调、合成方法多样、易于功能化、可设计性强等优点, 近年来被广泛应用于分子吸附与分离^[2-16]、能源转化^[17-30]、质子传导^[31-35]、催化^[36-50]、生物医用^[51, 52]、荧光检测^[53-55]等领域, 展现出十分广阔的应用前景。

从化学组成角度, COF 材料由 C, H, O, N, B 等轻元素组成, 和无机材料以及金属材料相比具有极低的密度。与金属有机框架材料相比, COF 材料由共价键连接, 具有更好的热稳定性和化学稳定性。此外, COF 材料

收稿日期: 2021-05-23 修回日期: 2021-08-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973039, 21774023)

第一作者: 丁 宁, 女, 1996 年生, 硕士研究生

通讯作者: 郭 佳, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: guojia@fudan.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202105024

不仅化学框架可以设计,孔径、形貌、孔道表面环境都有很高的设计自由度,因此,经过十几年的发展,COF 材料的研究仍然在不断深入的探索中。目前的报道主要集中在非离子型的 COF 框架,而离子型 COF 相对较少,也相应限制了 COF 材料在某些特定领域的价值体现。

离子型共价有机框架(ionic covalent organic framework, iCOF)不仅保持了 COF 结构特有的原子周期性和骨架多孔性,而且在框架或侧基上有带电荷的基团,从而能够与特定结构相互协同展现出功能增强的特点。在材料设计和合成中, iCOF 也保持了非离子型 COF 的设计理念,具有一定的电荷密度和分子间强的相互作用,不仅保留了 COF 可设计性强、结构稳定、孔道规则的特点,还将静电相互作用引入框架,进一步扩充了 COF 的类型和应用领域,通过改变离子的种类也可以对 iCOF 的比表面积、孔径、孔体积、性质进行调控。

本文从材料的设计、制备及应用等角度综述了近年来离子型共价有机框架材料的研究进展,并对其目前存在的挑战和应用前景进行展望。

2 合成方法

离子型 COF 材料的制备方法可分为自下而上法和后修饰法两种。通过自下而上的方法,一方面可以设计离子型的构筑基元,如溴化乙啶(EB)、2,5-二氨基苯磺酸等(图 1),采用典型的动态化学反应,直接合成 iCOF,这一过程往往需要结构的自适应调整来平衡静电作用,从而获得具有典型重叠堆积的二维 COF 结构,或是多重穿插结构的三维 COF,结构中的离子可以在框架上或是悬挂在侧基上;另一方面,采用非离子构筑基元,通过形成螺硼酸酯键、方酸菁键等具备离子的连接键,也可

以构筑离子型的 COF 框架。然而,在大多数情况下,带电荷的构筑基元往往不利于形成高结晶的 COF 材料^[3],这可能是框架上吸引或排斥的电荷作用影响了特定的结构排列,也可能是离子化构筑基元的相互作用改变了反应动力学。此外,采用后修饰法在 COF 框架上引入离子基团,即通过构筑基元上的反应位点进行功能化,这种方法具有较好的可控性,能兼具结构的结晶性和离子化特性,可根据使用要求来灵活调控。相比于自下而上的设计合成,后修饰法具有一定的普适性,然而如何同时获得高结晶性和高离子化的 iCOF 结构仍具有一定的挑战。

在二维 iCOF 中,由于层与层之间存在一定的电荷排斥作用,和非离子型的 COF 相比, iCOF 可以更容易地剥离成少层的离子化共价有机纳米片(ionic covalent organic nanosheet, iCON),由此,在合成 iCOF 膜时,可将带有相反电荷的 iCON 层层组装^[14]获得堆叠紧密的膜,从而降低膜的厚度,提高膜的稳定性;将阳离子共价有机纳米片(CON)与带负电的 Kevlar 层层堆叠^[26],可以获得超薄的酰亚胺-COF 杂化膜,从而推动了 iCOF 膜合成方法的研究和功能性的拓展。

3 组成结构

根据所带电荷的不同, iCOF 分为阳离子型、阴离子型和两性离子型。

3.1 阳离子型 COF

阳离子型 COF 通常使用带正电荷的单体与非离子型连接基元通过自下而上的方法直接合成(图 2),其中常用的离子单体包括溴化乙啶、三氨基胍盐酸盐、5,5'-二氨基-2,2'-联吡啶、5,6-双(4-甲酰苯基)-1,3-二甲基苯并咪唑等(图 1)。

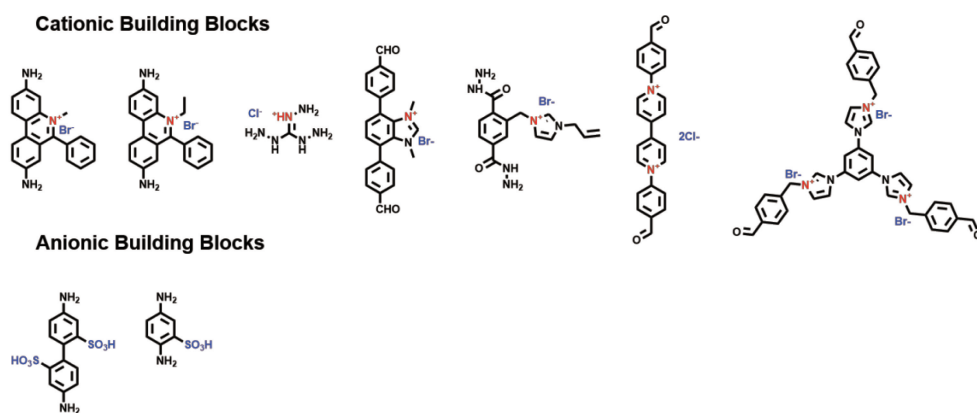


图 1 常见离子型构筑基元

Fig. 1 Reported ionic building blocks

溴化乙啶由于具有较好的平面性以及离子可调的特点,常被用于各种 iCOF 的设计合成。2016 年, Zhu

等^[31]用带正电荷的溴化乙啶作为单体,与三醛基间苯三酚通过席夫碱反应合成了一系列阳离子型 COF(EB-COF :X,

$X = F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}$) (图 2a)。2018 年, Ajayaghosh 等^[53]将 EB-COF 的水溶液室温下静置 48 h, 获得自剥离的阳离子型 COF 片层。和二维 iCOF 层层堆叠的结构相比, 三维 iCOF 的贯穿结构可以在一定程度上减弱框架内相邻电荷之间的排斥作用, 从而有助于有序结构的稳定。2017 年, Qiu 等^[4]合成了 2 种三维离子型 iCOF (图 2b), 其平面单体分别为溴甲菲啶和溴化乙啶, 由于框架自带

离子, 贯穿度从非离子型 COF-320 的九重贯穿变为三重贯穿。2016 年, Banerjee 等^[51]用三醛基间苯三酚与三氨基胍盐酸盐作为单体合成了自剥离的胍基 iCON (图 2f), 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有很好的抗菌效果。此后, 具有类似结构的胍基 COF 被应用于锂离子传导^[19]、气体分离^[5]、污染物吸附^[6, 9]等领域并展现出良好的应用潜力。

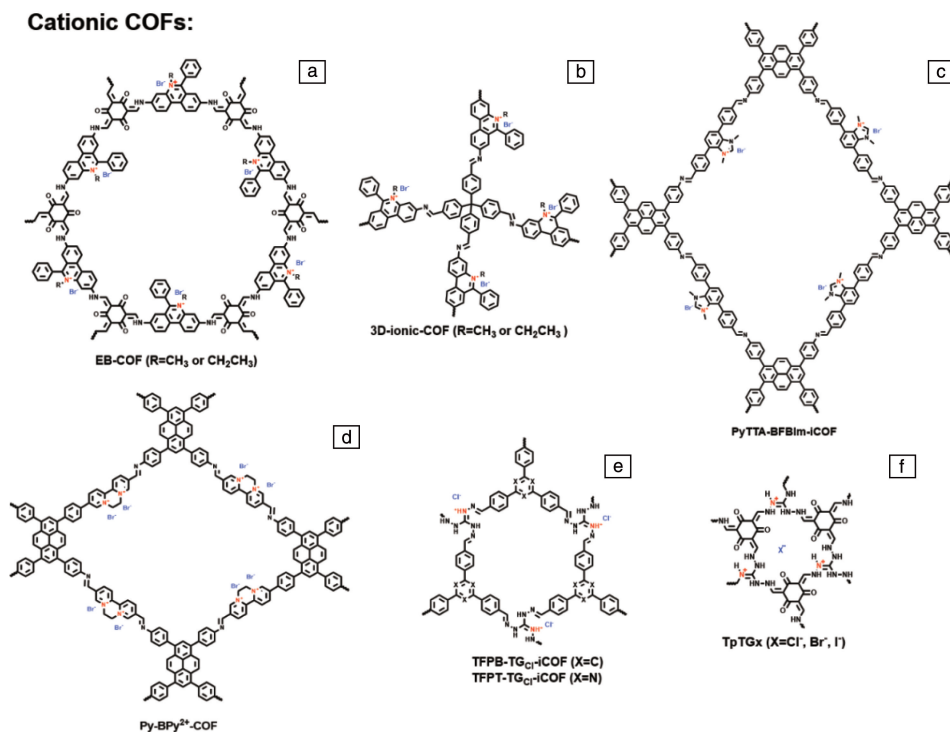


图2 阳离子型 COF 结构: (a) 溴化乙啶型 iCOF^[31], (b) 三维溴化乙啶型 iCOF^[4], (c) 苯并咪唑型 iCOF^[3], (d) 联吡啶季铵盐 iCOF^[52], (e, f) 胍基连接的 iCOF^[51]

Fig. 2 Structure of cationic COF: (a) ethidium bromide (EB)-based iCOF^[31], (b) EB-based 3D-iCOF^[4], (c) benzimidazolium-based iCOF^[3], (d) quaternized 2,2'-bipyridine-based iCOF^[52], (e, f) guanidinium-based iCOF^[51]

3.2 阴离子型 COF

阴离子型 COF 主要包括螺硼酸酯为阴离子框架以及磺酸为框架侧基的 2 种类型 (图 3)。2015 年, Zhang 等^[17]用三甲基硼酸酯和二醇官能化的大环分子为单体, 二甲胺或氢氧化锂为碱催化剂, 通过酯交换反应合成了对离子为二甲胺阳离子 ($Me_2NH_2^+$) 或 Li^+ 的螺硼酸酯阴离子 iCOF-1 和 iCOF-2。2017 年, Wang 等^[18]通过微波辅助法使用 γ -环糊精构建了螺硼酸酯连接的三维 COF, 具有多样的平衡阳离子, 如 Li^+ 、 $HDMA^+$ 、 H_2PPZ^{2+} 等。

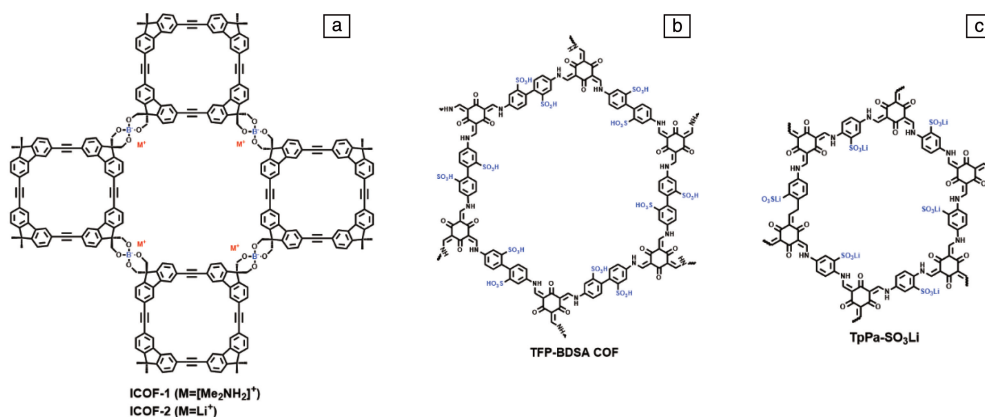
采用自下而上法和后修饰法均可实现在 COF 框架侧基悬挂磺酸基, 因此在 COF 组成设计上更加多样化, 近年来受到较多的关注。2019 年, Lee 等^[21]使用 2,5-二氨基苯磺酸为单体, 合成了侧基含磺酸基的 TpPa-SO₃ COF, 对其进行锂化可以获得含自由锂离子和锚定阴离

子的 TpPa-SO₃Li (图 3c), 表现出优异的单锂离子传导性质。2021 年, Jiang 等^[56]通过界面法直接合成了自支撑的 TpPa-SO₃H COF 膜, 该材料具有贯通的孔道和较高的电荷密度, 在盐差能量转换方面表现出应用潜力。Gu 等^[16]使用 2,2'-联苯胺二磺酸为单体合成了磺酸功能化的 TFP-BDSA COF 球 (图 3b), 对多种阳离子染料表现出优异的吸附性。

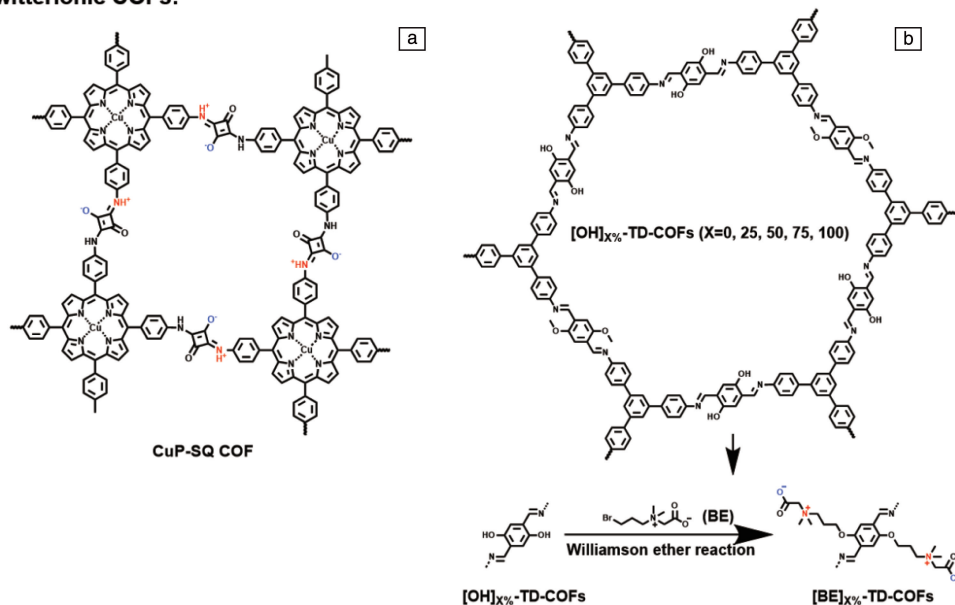
3.3 两性离子型 COF

目前已报道的两性离子型 COF 材料主要是框架上含两性离子连接键的方酸 COF 和两性离子液体后修饰的 COF (图 4)。方酸与胺类物质反应可以得到具有共振稳定两性离子特征的方酸菁结构。2013 年, Jiang 等^[36]用自下而上的方法合成了方酸菁连接的 CuP-SQ COF (图 4a), 虽然框架中分布有大量的正负电荷, 但该材料

Anionic COFs:

图 3 阴离子型 COF 结构: (a) 螺硼酸酯型 iCOF^[17], (b) 磺酸基型 iCOF^[16], (c) 锂磺化的 iCOF^[21]Fig. 3 Structure of anionic COF: (a) spiroborate-linked iCOF^[17], (b) sulfonated iCOF^[16], (c) lithium sulfonated iCOF^[21]

Zwitterionic COFs:

图 4 两性离子型 COF 结构: (a) 方酸菁连接的 iCOF^[36], (b) 两性离子液体后修饰的 iCOF^[39]Fig. 4 Structure of zwitterionic COF: (a) squaraine-linked iCOF^[36], (b) ionic liquid decorated iCOF^[39]

仍然具有很好的结晶性和较高的比表面积,在可见光下表现出诱导产生单线态氧的能力。

4 应用

4.1 分子吸附与分离

非离子型 COF 可以通过极性相互作用和纳米孔道的物理尺寸截留效应吸附客体分子,相比而言, iCOF 可通过静电相互作用结合带有相反电荷的客体分子,客体分子还可以通过离子交换的方式进入 COF 框架,从而实现对客体分子的高效负载,这使得 iCOF 可通过尺寸和电荷双重控制分子的吸附与分离,特别是对离子污染物的清除更加完全且选择性更强。

2016 年, Li 等^[2]以 1,1'-二苯基-4,4'-二氯化联吡啶鎓(BFBP²⁺·2Cl⁻)为构筑基元合成了一种具有较大孔径(5.8 nm)的阳离子 PC-COF,对水中多种阴离子有机染料表现出较高的吸附能力(>97%),检测限度为 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。然而, PC-COF 的结晶性并不理想,作者将其归因于 BFBP²⁺之间较强的排斥力阻碍了层与层之间的规则堆叠。为改善这一问题,2017 年, Jiang 等^[3]合成了 1,3-二甲基苯并咪唑溴结构的阳离子 COF,相邻层的咪唑阳离子在框架两侧交替堆叠,减少了层间电荷排斥作用,提高了材料的结晶性,比表面积为 $1532 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,对甲基橙表现出 $553 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的捕获能力;该研究也证明了此材料无法吸附中性分子和阳离子污染物,说明特定

设计的离子型 COF 在吸附离子污染物时具有较强的电荷选择性。近两年来,越来越多的 iCOF 被用于吸附水溶液中的重金属污染物,如胍基连接的 BT-GD_{Cl} 吸附 CrO_4^{2-} ($200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[7]和 2,4-二氯苯酚 ($893 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)^[9]、EB-COF/ Fe_3O_4 复合微球作为磁性固相萃取吸附剂吸附 C9~C12 的全氟羧酸(检测限度为 $0.1 \sim 0.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率 $73.9\% \sim 108.3\%$)^[15]等。与之相对,共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymer, CMP)对 CrO_4^{2-} 、甲基橙的吸附容量分别为 $60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[57]和 $240.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[58],均低于前文所述 iCOF 的吸附水平,说明 COF 有序的结构有利于吸附客体分子。此外,后修饰的策略也常常被用于制备具有吸附功能的 iCOF,如咪唑酯修饰的磺酸基 COF^[10]对亚甲基蓝表现出 $2865.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的吸附效果,而类似结构的 CMP 最大吸附能力仅为 $1650 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[59];阳离子表面活性剂修饰的 DhaTab-COF^[11]用于吸附硝酸盐,最大吸附能力为 $108.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相比修饰之前的非离子型 COF 提高了 15 倍。

三维 COF 常常比二维 COF 具有更高的比表面积和更小的孔径,对其进行离子化有望获得更好的离子染料吸附效果。2017 年, Qiu 等^[4]报道了首例三维 iCOF 并研究了其去除核废料中放射性铈元素的应用潜力,作者选用高锰酸盐作为替代高铈酸盐的模型物质,室温下 20 mg 的该材料可以在 20 min 内除去水中几乎 100% 的 MnO_4^- (10 mg)。此后,研究人员对 iCOF 作为吸附剂捕获核废料中氧阴离子的能力进行了进一步的研究。2019 年, Wang 等^[8]合成了一种紫罗碱型阳离子型 COF,此种 COF 可以选择性吸附高铈酸根($^{99}\text{TcO}_4^-$)以及其非放射性替代物高铼酸根(ReO_4^-), ReO_4^- 具有较高的吸附量($702.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和快速的吸附表现(1 min 内可以达到吸附平衡)。2019 年, Yan 等^[6]以三氨基胍盐酸盐(TG_{Cl})为构筑基元,合成了对水稳定的阳离子型 COF 纳米片(DhaTG_{Cl}),室温下对 ReO_4^- 的最大吸附容量为 $437 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,在使用更为复杂的核废水模拟样品进行测试时,约 73% 的 ReO_4^- 可以被有效除去,作者认为这种良好的吸附作用不仅来源于离子交换,胍基和 Dha 提供的多个氢键作用也对这一过程有所贡献(图 5c)。这些研究表明 iCOF 在核燃料后处理方面具有较为广阔的前景。

在 COF 中引入阴离子基团可以赋予材料吸附阳离子的性质。近日, Gu 等^[16]合成了一种磺酸功能化的球形 COF,该材料对亚甲基蓝、结晶紫、罗丹明 B 等阳离子染料均表现出较好的吸附行为,最大吸附容量分别为 1116 , 1429 和 $1638 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而对甲基橙、荧光素钠等阴离子染料则无吸附效果。

除了 COF 粉末,研究人员也对 iCOF 膜材料展开了

研究。2018 年, Ma 等^[60]用界面法合成了一种阳离子型 EB-COF: Br 纳米片,经过简单抽滤后,这些剥离的纳米片以层层自组装的方式形成连续而致密的膜,由于孔道内部带有丰富的正电荷位点,EB-COF: Br 膜可以有效截留阴离子染料,截留率高达 98% ,而对阳离子和非离子型的染料分子只有较弱的截留效应(图 5a)。

传统非离子型 CON 的层间相互作用较弱,堆叠较为松散,限制了 COF 膜在气体分离方面的应用。基于 iCOF 独特的带电荷性质,研究人员发展了新的方法来控制 iCOF 的堆叠模式和孔径。2020 年, Zhao 等^[14]使用两种带有相反电荷的 iCON(TpEBr 和 $\text{TpPa-SO}_3\text{Na}$),通过层层自组装法合成了超薄 COF 膜 $\text{TpEBr} @ \text{TpPa-SO}_3\text{Na}$ (图 5b),由于两种 COF 纳米片带有相反电荷且孔径不匹配,所得的 COF 膜层与层之间通过强静电相互作用实现了紧密的交替堆叠,膜厚仅为 41 nm 且具有较小的孔径,适合用于分子筛分和气体分离, H_2 渗透率为 $8.59 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2/CO_2 的分离因数为 22.6 ,比单一的 TpEBr 或 $\text{TpPa-SO}_3\text{Na}$ iCON 膜高得多。这种交替堆叠带有相反电荷的 iCON 的策略为开发高效的分子筛分膜提供了新思路。

4.2 离子传导

锂离子二次电池被广泛应用在储能器件和各种移动设备中,其中锂离子传导材料是构筑高能量密度、高转化效率的锂电池的关键。目前锂离子电池常用的是液态电解质,具有易燃性,且容易产生锂枝晶,造成电池短路甚至起火,对电池安全造成很大威胁。因此,新一代的锂离子电池正逐渐过渡到全固态电池,即用固态或准固态的电解质替代传统的电解液,由于不存在电解液与锂金属接触的界面,因此从根源上避免了锂枝晶的产生,不仅可以提高电池的性能,其安全性也有了保障。与非晶态的聚合物材料相比,COF 框架上周期性的原子分布和规则的孔道结构,为锂离子传输提供了有序通道,缩小了离子迁移的路径,有助于离子的高效传输;而 iCOF 上均匀分布的正电荷或负电荷更是为锂离子提供了传输位点,降低了 Li^+ 传输的能垒。因此, iCOF 在锂离子传导方面展现出较大的优势。2016 年, Zhang 等^[17]合成了螺硼酸酯连接的阴离子型 COF, Li^+ 为平衡离子,与聚偏氟乙烯混合后,室温下 Li^+ 电导率为 $3.05 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这也是 iCOF 首次被用于锂离子传导。2017 年, Feng 等^[18]用微波法合成了一种三维环糊精阴离子型 COF,测试前使用 $\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}$ 电解液作为载锂试剂,室温下锂离子电导率为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。2019 年, Zhang 等^[20]报道了一种咪唑连接的阳离子型 COF ($R\text{-Li-ImCOF}$, $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$),在取代基为三氟甲基

时, 室温下锂离子电导率最高, 可达 $7.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

在这些应用研究中, 通常会在测试时加入少量有机溶剂(碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯等)以提高离子传导的性能, 并非真正的固态锂离子传导, 此后, 研究人员致力于减少溶剂的使用。柔性聚合物链段可以起到

模拟溶剂的作用, 将 PEG、PEO 等分子引入 COF 框架, 可以在无溶剂的情况下达到较高的离子电导率。2019 年, Feng 等^[61]合成了一种短链 PEG 负载的阳离子型 COF, 在不使用溶剂的情况下室温锂离子电导率为 $1.93 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 120 °C 下锂离子电导率为 $1.78 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

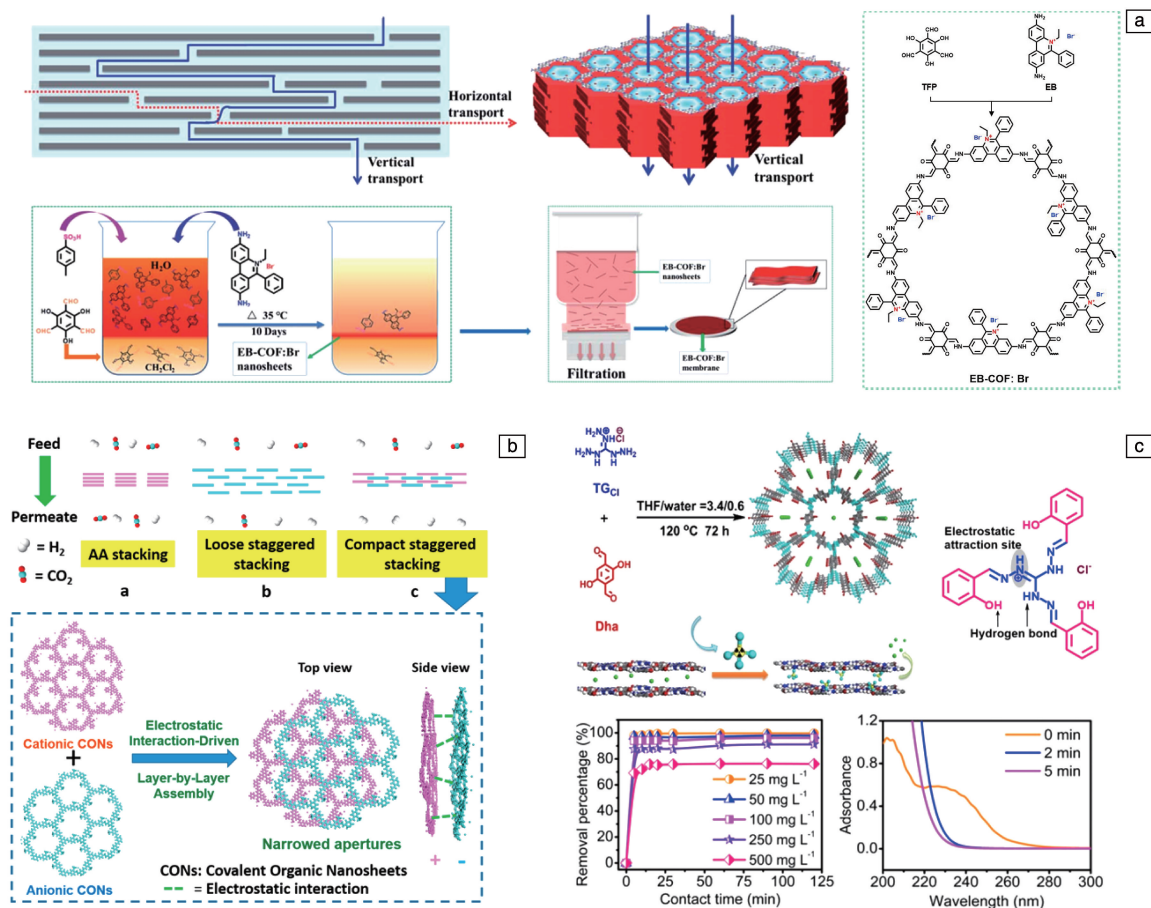


图5 iCOF 在分子吸附与分离方面的应用: (a) EB-COF:Br 的结构和 EB-COF:Br 膜的合成路线^[60], (b) TpEB@TpPa-SO₃Na 膜的堆叠模式示意图^[14], (c) DhaTGCl 的合成路线和 ReO₄⁻ 吸附动力学^[6]

Fig. 5 iCOF applied in molecular adsorption and separation: (a) structure of EB-COF:Br and synthesis of EB-COF:Br membrane^[60], (b) scheme of different stacking modes^[14], (c) synthesis of DhaTGCl and adsorption kinetics of DhaTGCl for ReO₄⁻^[6]

固态电解质材料的理想状态是在室温下不仅具有高锂离子电导率, 而且锂离子迁移数 t_{Li^+} 接近 1, 即单锂离子传导, 这也是评价锂离子电池固态电解质的重要指标。由于阳离子 COF 可以捕获锂盐中的阴离子, 减弱阴离子的运动, 从而使锂离子的传导比重增加, 在早期的研究中, 研究人员多采用对阳离子型 COF 进行锂化的方法来制备锂离子导体。2018 年, Chen 等^[19]通过阴离子交换将双三氟甲磺酰亚胺阴离子 (TFSI⁻) 锚定在阳离子型 COF 框架上(图 6a), 在不加入溶剂的情况下 Li-CON-TFSI 的室温锂离子电导率为 $5.74 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.34 eV(图 6c), t_{Li^+} 为 0.61。然而, 阳离子

型 COF 和锂盐阴离子的结合是离子键合(图 6b), 虽然可以在一定程度上降低锂盐阴离子的运动能力, 提高 t_{Li^+} , 但效果并不理想。基于此, 可以制备阴离子型 COF 作为锂离子导体, 直接将锂盐阴离子通过共价键作用锚定到 COF 框架中, 有望实现单锂离子传导。2019 年, Lee 等^[21]合成了锂磺化的 TpPa-SO₃Li(图 6d), 其中磺酸根阴离子通过共价键锚定在 COF 的框架上(图 6e), 在不添加任何溶剂的情况下室温锂离子电导率为 $2.7 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.18 eV(图 6f), t_{Li^+} 为 0.9, 这也是目前报道的锂离子迁移数的最高值之一。

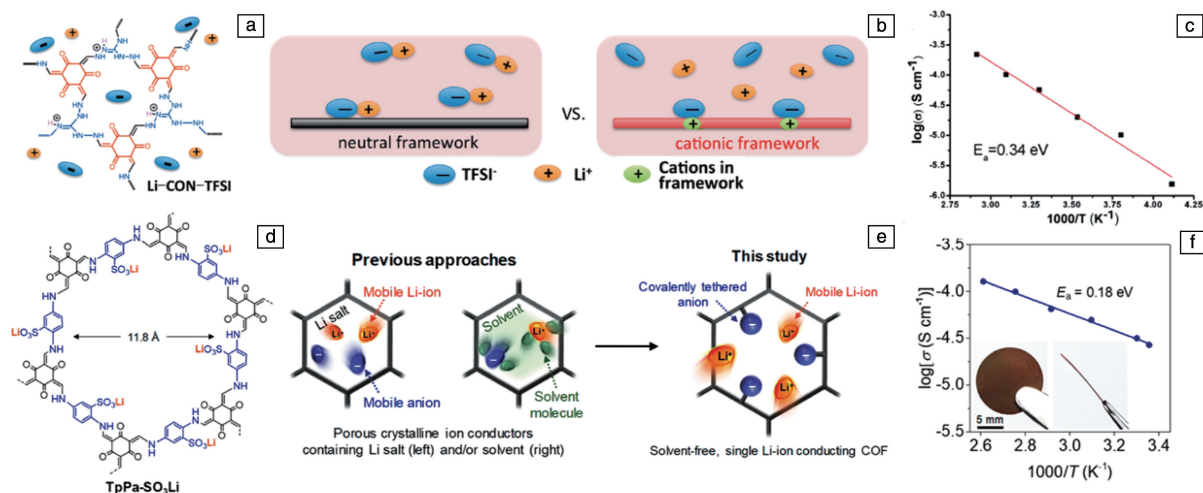


图6 iCOF在锂离子传导方面的应用: (a, b) Li-CON-TFSI的结构和结合锂离子示意图, (c) Li-CON-TFSI不同温度下的离子传导率^[19]; (d, e) TpPa-SO₃Li的结构和传导锂离子机制示意图, (f) TpPa-SO₃Li不同温度下的离子传导率^[21]

Fig. 6 iCOF applied in lithium ions conduction: (a, b) structure of Li-CON-TFSI and schematic illustrations of ion association, (c) ionic conductivity of Li-CON-TFSI at different temperature^[19]; (d, e) structure of TpPa-SO₃Li and conceptual illustrations of ion transport, (f) ionic conductivity of TpPa-SO₃Li at different temperature^[21]

基于 iCOF 亲锂性的特点, 近年来, 研究人员进一步将 iCOF 应用到二次电池的设计中。2019 年, Chen 等^[22]通过溶液法在无机固态电解质 Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ (LLZTO) 表面生长了一层磺酸功能化的 COF (sCOF) 薄膜 (图 7a), 使用熔融的锂对 sCOF 薄膜进行锂化之后, 无机电解质的亲锂性提高, 与锂电之间的界面电阻显著降低, 组装成的全固态锂金属电池在 2C 倍率下放电比容量为 97 mAh · g⁻¹, 这是因为 sCOF 材料在固态电解质和锂电之间充当界面层, 形成了能够快速传输锂离子的

通道 (图 7b)。2020 年, Chen 等^[26]合成了胍基连接的阳离子型 COF 纳米片, 与聚对苯二甲酰对苯二胺 (Kevlar) 形成的复合膜厚度仅为 7.1 μm 且具有良好的力学强度, 室温下离子电导率为 1.62 × 10⁻⁴ S · cm⁻¹, 组装成的全固态 LiFePO₄/Li 电池循环 300 h 放电比容量仅衰减 0.052%, 可循环 500 h 而不会造成短路。

除了作为固态电解质, iCOF 还被应用于锂金属电池的负极保护、锂硫电池正极宿主材料等方面。2021 年, Lu 等^[28]合成了一种以 SiO₆²⁻ 为节点、以萘为连接基元的

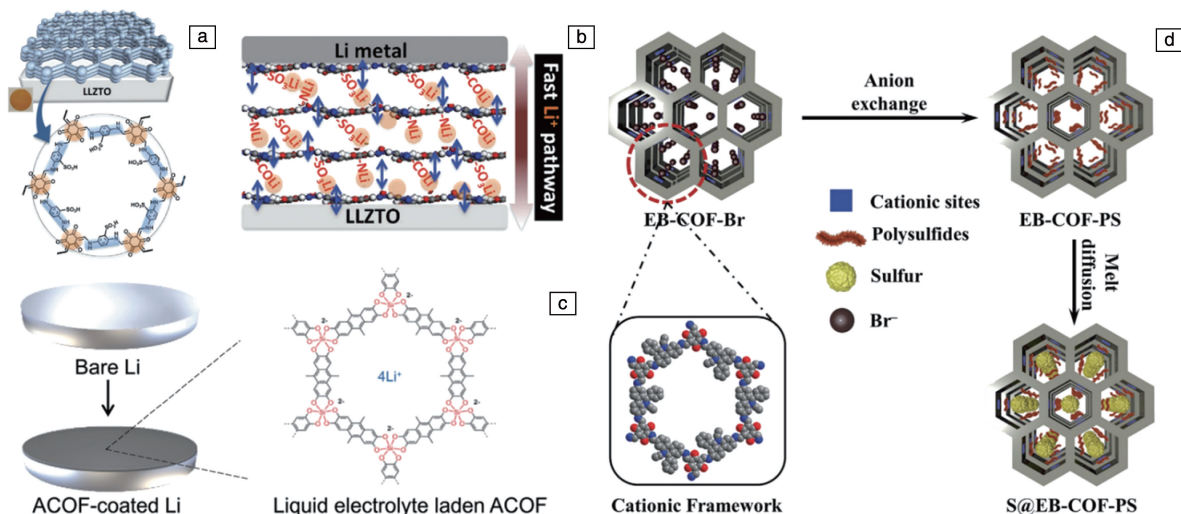


图7 iCOF在锂电池和锂硫电池方面的应用: (a, b) sCOF膜的结构及传导锂离子示意图^[22], (c) ACOF结构及电解质界面保护示意图^[28], (d) EB-COF-Br负载多硫化物示意图^[30]

Fig. 7 iCOF applied in lithium batteries and lithium-sulfur batteries: (a, b) structure of sCOF and schematic of lithium ion conduction^[22], (c) structure of COF and schematic of Li anode protection^[28], (d) the sulfur loading process of EB-COF-Br^[30]

阴离子型 COF (ACOF), 平衡离子为 Li^+ , 旋涂于锂金属负极表面 (图 7c), 该方法不仅有效抑制了锂枝晶的生长, 而且 ACOF 本身的亲锂性和多孔结构有利于锂离子的快速传输。相比于无保护的锂金属电池, ACOF 保护的锂金属全电池 ($\text{LiCoO}_2 \mid \text{ACOF-Li}$) 的充放电稳定性和倍率性能都得到了显著的提升, 在 4.5 V 高电压下可循环 500 次, 10C 倍率下放电比容量为 $89 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。锂硫电池中的多硫化锂穿梭效应会导致活性物质损失、电池容量衰减, 2020 年, Zang 等^[30]通过 Br^- 和 S_8^{2-} 的阴离子交换反应在 EB-COF 孔道内负载多硫化物 (图 7d), 可以有效抑制 Li_2S_8 溶解在电解液中, 与非离子型 COF 组装的电池相比充放电循环性能有所提升, 4C 倍率下循环 300 次仍可保持较高的比容量 ($468 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外, 其他种类的 iCOF 也被应用于锂硫电池中, 如胍基结构的阳离子 COF^[27]、通过点击反应后修饰季铵盐的 COF^[29] 等。与 COF 不同, 非晶态的有机多孔聚合物材料不具备有序的传导通道, 故很少用于离子传导。

4.3 质子传导

近年来, 质子交换膜在燃料电池等能源转换器件中的应用得到了广泛关注, 如何提高材料的质子传导性能是研究重点之一。2016 年, Zhu 等^[31]合成了溴化乙啶型阳离子型 COF (EB-COF: Br), 通过离子交换将多酸磷钨酸 ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) 掺杂到 COF 框架中可以显著提高其质子传导性能 (图 8a), 室温下质子传导率为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比掺杂前的材料提高了 10^3 倍 (图 8b), 这是由于

$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子与水分子相互作用后在孔道内形成氢键网络, 为质子传导提供了高速迁移的通路。2020 年, Chen 等^[34]报道了一种将离子化 COF 和有机凝胶复合来促进质子传导的策略, 酮烯胺连接的 COF 在 LiH 处理下去质子化形成框架含 N^--Li^+ 的阳离子型 COF, 40°C 、98% 相对湿度下质子传导率为 $2.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比修饰前的 COF 提高了 10^7 倍; 将其与小分子凝胶单体吡咯/磷酸原位凝胶化得到柔性 COF 薄膜, 质子传导率进一步提高至 $0.13 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 组装成的离子交换膜燃料电池在 50°C 下的输出功率密度可达 $54 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。无定形的有机多孔聚合物材料由于没有规则的孔道结构, 质子传导方面的应用报道较少。

Nafion 是一种全氟磺酸型聚合物, 在高湿度下具有优异的质子传导特性, 起关键作用的是聚合物网络中的磺酸基团。受此启发, 研究人员认为将磺酸基团引入 COF 框架可以赋予其传导质子的能力。2017 年, Ghosh 等^[32]对多孔有机框架 PCF-1 进行磺酸功能化, 30°C 、95% 相对湿度下质子传导率约 $0.026 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比功能化前的材料提高了 130 倍。虽然后修饰法较为方便, 但这种方法得到的 iCOF 无法实现离子在框架内的均匀分布。2020 年, Jiang 等^[35]使用 2,5-二氨基苯磺酸为单体, 通过自下而上的方法在水溶液中直接合成了磺酸功能化的 iCON (NUS-9), 进一步自组装形成自支撑的膜 (图 8c), 在 80°C 、98% 相对湿度下, 质子传导率高达 $0.38 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是目前文献报道的最高值之一, 即使相对

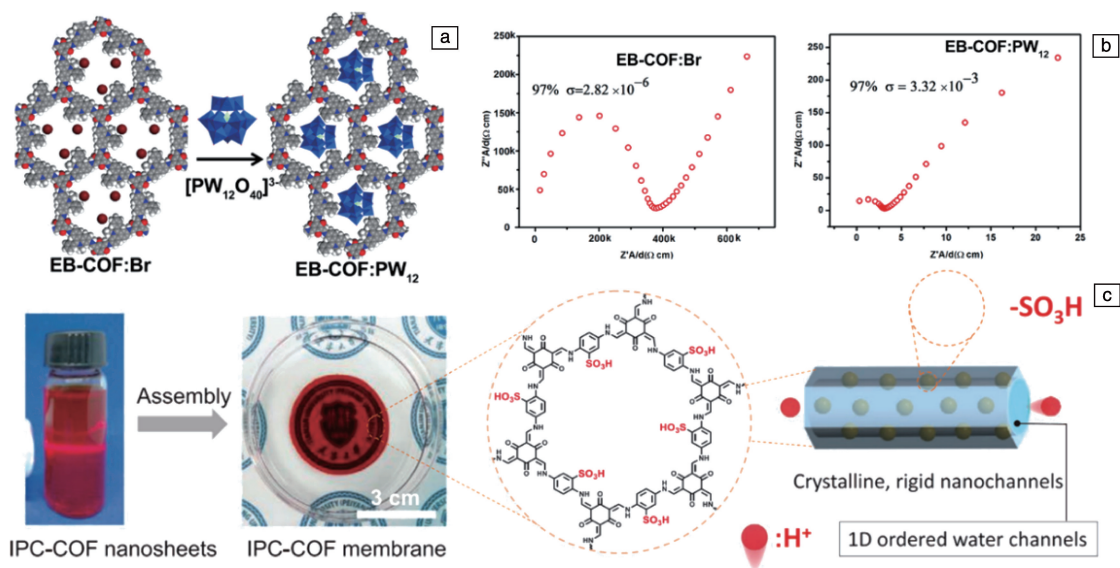


图 8 iCOF 在质子传导方面的应用: (a) EB-COF: Br 掺杂多酸磷钨酸示意图^[31], (b) EB-COF: Br 和 EB-COF: PW₁₂ 质子传导率对比^[31], (c) IPC-COF 膜合成路线和传导质子示意图^[35]

Fig. 8 iCOF applied in proton conduction: (a) schematic of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ doping in EB-COF: Br^[31], (b) comparison of proton conductivity of EB-COF: Br and EB-COF: PW₁₂^[31], (c) structure and synthesis of IPC-COF membrane and schematic of proton conduction^[35]

湿度降至 30%, IPC-COF 膜的质子传导率仍可保持在 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的量级, 为 COF 膜在高效质子交换膜方面的应用提供了可能。

4.4 催化

iCOF 较高的比表面积有利于催化位点的暴露, 通过后修饰等方法在框架上引入催化反应的位点, 可以催化多种化学反应, 如 CO_2 环加成^[37, 39, 40, 42, 43, 45]、Henry 反应^[47]、Knoevenagel 反应^[46]、Biginelli 反应^[49]等。此外, iCOF 在析氢^[50]和产单线态氧^[36]方面的研究也取得了一定的成果。

2016 年, Gao 等^[37]通过后修饰的方法合成了三乙基溴化铵离子液体修饰的 $[\text{Et}_4\text{NBr}]_{x\%}\text{-Py-COF}$ ($x = 25, 50$), 对 CO_2 吸附容量为 $164.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 室温下催化 CO_2 和胺合成甲酰胺反应时分离产率为 94%, 可以重复使用 4 次且保持较高的活性, 而相同结构的非离子型 COF 产率仅为 32%。2020 年, Gao 等^[45]以卟啉和二羟基对苯二甲醛为单体合成了 $\text{H}_2\text{P-DHPH COF}$, 在孔道壁修饰咪唑离子液体后, 可催化多种环氧乙烷衍生物与 CO_2 的环加成反应, 具有一定的尺寸选择性, 对侧基较短的环氧化物催化效果更好, 如催化环氧氯丙烷和环氧丙烷的转化率分别为 91%

和 95%。此外, Han 等^[39]、Zhang 等^[42]、Wang 等^[43]也通过多种策略合成了离子液体修饰的 COF 材料并用于催化 CO_2 环加成反应, 而多孔结构的聚离子液体材料仅表现出较低的 CO_2 吸附能力 ($1.02 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)^[62]。

将 iCOF 与其他物质复合可以得到形态多样的材料, 为催化反应器的设计提供了新思路。2019 年, Dong 等^[40]合成了侧基含烯丙基咪唑的阳离子 COF-IL (图 9a), 该材料对 CO_2 表现出较好的选择吸附性, 25 °C 下 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 和 CO_2/H_2 的分离系数分别为 58.96, 13.85 和 216.98, 无需助催化剂即可在温和条件下催化环氧化合物和 CO_2 的环加成反应 (图 9b)。作者也通过点击反应制备了 COF-壳聚糖复合气凝胶, 可保持原有 COF 的结晶结构和选择性吸附 CO_2 特性, 将其制成杯状反应器可以实现 CO_2 环加成反应的放大和材料的循环利用。2021 年, 该课题组^[49]合成了一种喹啉连接、磺酸修饰的 COF-IM- SO_3H , 在无溶剂的条件下可以作为 Biginelli 反应的催化剂, 制成气凝胶基杯状反应器同样可以起到放大反应和催化剂循环利用的效果。

山梨醇脱水形成异山梨醇的反应是一种具有手性特征的多糖脱水反应, 加入离子液体作为催化剂可以实

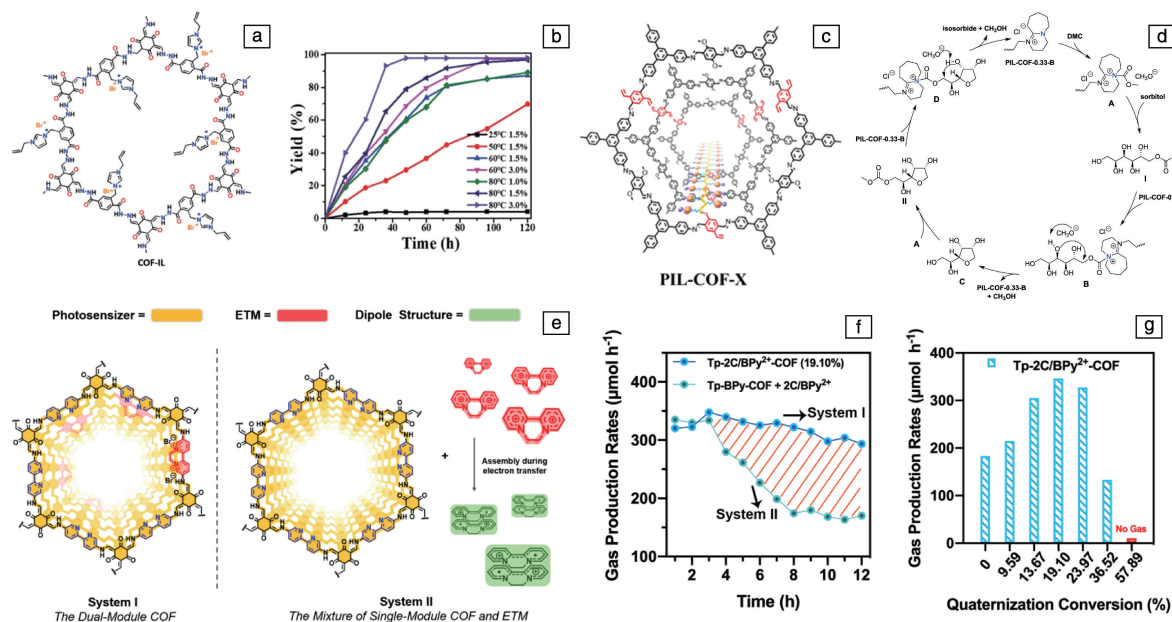


图9 iCOF 在催化领域的应用: (a) COF-IL 的结构, (b) COF-IL 催化 CO_2 环加成反应中温度和反应时间对产率的影响^[40]; (c) PIL-COF-X 的结构, (d) 催化山梨醇-异山梨醇转化的机理^[48]; (e) Tp-nC/BPy²⁺-COF 结构, (f) 光催化产氢速率随反应时间的变化曲线, (g) 离子化程度对产氢速率的影响^[50]

Fig. 9 iCOF applied in catalysis: (a) structure of COF-IL, (b) catalytic performance of COF-IL towards CO_2 cycloaddition with styrene oxide^[40]; (c) structure of PIL-COF-X, (d) plausible mechanism of PIL-COF-X for cyclization of sorbitol^[48]; (e) structure of Tp-nC/BPy²⁺-COF, (f) hydrogen evolution test of Tp-nC/BPy²⁺-COF, (g) hydrogen evolution rates of Tp-nC/BPy²⁺-COF (10 mg) with different quaternization conversions^[50]

现环境友好的高效催化。然而, 离子液体存在分离回收困难、高温下碳化严重等问题, 研究人员将离子液体负载到 COF 框架中构建固体催化材料, 提高了催化剂的化学稳定性, 降低了回收难度。2019 年, Zhang 等^[41]在 COF 中负载 Brønsted 酸性离子液体, 催化山梨醇-异山梨醇脱水反应的产率为 97%, 可循环使用 5 次以上; 2020 年, 该课题组^[48]使用三单体共聚的方法合成了侧基含烯基的 COF, 对其进行离子液体功能化后(图 9c), PIL-COF 可高效催化山梨醇-异山梨醇的脱水反应(图 9d), 反应产率为 83%, 循环使用 10 次催化活性没有显著降低。

方酸是一种常见的有机染料分子, 与胺类物质脱水缩合后可以通过共振效应形成稳定的两性离子结构。2013 年, Jiang 等^[36]首次报道了方酸菁连接的 iCOF, 该材料具有较窄的带隙和共轭结构, 在 300~800 nm 范围内均表现出较好的光吸收能力, 以 1,3-二苯基异苯并呋喃为标记物, 光照下可以有效地诱导产生单线态氧, 进一步扩展了 iCOF 的结构和应用领域。

2021 年, 作者课题组^[50]使用不同碳数的二溴烷烃对非离子型的 Tp-BPy-COF 进行环化季铵盐化(图 9e), 得

到了具有良好结晶性和多孔性的阳离子型 COF (Tp-nC/BPy²⁺-COF, $n=2, 3, 4$), 在离子化程度为 19.1% (摩尔百分数) 时(图 9g), 二碳环化的联吡啶季铵盐 COF 具有最佳的电子空穴分离程度, 可见光下的产氢速率达到 $34\ 600\ \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 且长循环催化活性可以保持 48 h (图 9f), 这是因为联吡啶季铵盐单元由于静电排斥作用和空间位阻效应彼此隔离, 有效抑制了双极子结构的产生, 从而保持长效的电子转移能力。

4.5 生物医用及其他

近年来, 离子型 COF 特别是离子 COF 纳米片在生物医用方面展现出了一定的应用潜力。2016 年, Banerjee 等^[51]设计合成了一种胍基连接的阳离子 CON (TpTG_x), 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均表现出很好的抗菌活性, 这是因为带正电荷的胍基和细菌带负电的磷脂双分子层产生静电相互作用, 拉近 TpTG_x 与细菌的距离, 当距离足够近时, 胍基中的氮会通过氢键相互作用破坏细菌的细胞膜, 导致细菌死亡。此外, 这种 iCON 与聚矾复合后得到的复合膜可以用作抗菌涂层, 具有潜在的实际应用价值(图 10a)。

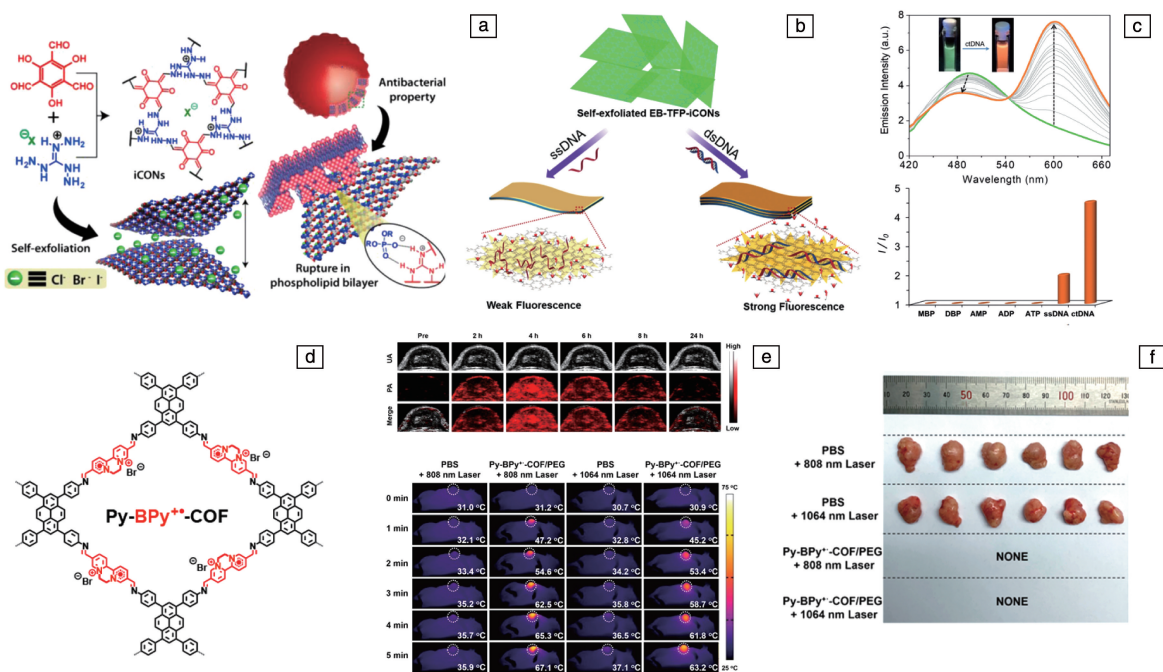


图 10 iCOF 在生物医用及检测方面的应用: (a) TpTG_x 的结构及抗菌机理示意图^[51], (b) EB-TFP-iCON 选择性检测单链 DNA 的机理^[53], (c) 加入双链 DNA 后 EB-TFP-iCON 表现出最强的荧光增强现象^[53], (d) Py-BPy⁺⁺-COF 结构^[52], (e, f) Py-BPy⁺⁺-COF 在肿瘤光声成像、光热成像及光热治疗方面的效果^[52]

Fig. 10 iCOF applied in biomedical application and selective detection: (a) structure of TpTG_x and schematic of antimicrobial behavior^[51], (b) schematic of EB-TFP-iCON for label-free detection of dsDNA^[53], (c) fluorescence enhancement of EB-TFP-iCON upon addition of ctDNA^[53], (d) structure of Py-BPy⁺⁺-COF^[52], (e, f) photoacoustic imaging and photothermal therapy behavior of Py-BPy⁺⁺-COF^[52]

2018年, Ajayaghosh等^[53]合成了一种溴化乙啶型的 iCON(EB-TFP-iCON), 这种自剥离的纳米片在水溶液中与双链DNA杂化的同时荧光增强(图10b), 无需任何荧光标记物即可实现对双链DNA的选择性检测(图10c)。2020年, Pal等^[55]合成了一种胍基连接的阳离子COF纳米片, 可以选择性地检测水中的氟离子, 检测限低至 $2.15 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 胍基连接的 iCOF包裹在 Fe_3O_4 表面也可以实现对磷酸肽的检测^[63]。

2019年, 作者课题组^[52]对2,2'-联吡啶连接的Py-BPy-COF进行季铵盐化, 得到了阳离子Py-BPy²⁺-COF, 通过还原反应进一步合成了阳离子自由基化的Py-BPy^{+·}-COF(图10d)。相比于非离子及阳离子状态下的COF, 阳离子自由基化的结构在近红外区的吸收显著增强, PEG修饰后在808和1064 nm的激光($1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)照射下分别升高50和40℃, 光热转换效率分别为63.8%和55.2%, 该材料被用于生物体内的光热治疗(图10f)和光声成像(图10e), 展现出良好的应用前景。

5 结 语

随着研究的不断深入, 离子型共价有机框架的适用单体、反应类型、拓扑结构和制备方法得到了不断的扩充, 近年来在分子吸附与分离、催化、能源转化、生物医用等领域表现出独特的优势。和非离子型COF相比, iCOF还有较为广阔的探索空间。单体种类和反应类型的多样性是COF结构设计的基础, 然而, 目前iCOF适用的单体和反应仍比较局限, 限制了其多样化发展。此外, 通过自下而上法制备高结晶性的iCOF仍然是一个比较大的挑战, 虽然离子化后修饰也可以得到结构多样的iCOF, 但一些电荷密度较高的结构仍旧无法通过该方法实现。因此, 设计新的离子型构筑基元和新的反应类型、开发更加多样的制备方法是iCOF未来的研究方向。此外, 自剥离的iCON层层堆叠可以制备超薄的COF膜、COF涂层等, 有望推动COF材料应用的新方向。

参考文献 References

- [1] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, *et al.* Science[J], 2005, 310(5751): 1166.
- [2] YU S B, LYU H, TIAN J, *et al.* Polymer Chemistry[J], 2016, 7(20): 3392-3397.
- [3] HUANG N, WANG P, ADDICOT M A, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(18): 4982-4986.
- [4] LI Z, LI H, GUAN X, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(49): 17771-17774.
- [5] CHENG Y, ZHAI L, TONG M, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2018, 7(1): 1564-1573.
- [6] DA H J, YANG C X, YAN X P. Environmental Science & Technology[J], 2019, 53(9): 5212-5220.
- [7] JANSONE-POPOVA S, MOINEL A, SCHOTT J A, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2019, 53(2): 878-883.
- [8] HE L, LIU S, CHEN L, *et al.* Chemical Science[J], 2019, 10(15): 4293-4305.
- [9] DA H J, YANG C X, QIAN H L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(25): 12657-12664.
- [10] DANG M, DENG Q L, TIAN Y Y, *et al.* RSC Advances [J], 2020, 10(9): 5443-5453.
- [11] JI S L, QIAN H L, YANG C X, *et al.* ChemPlusChem[J], 2020, 85(5): 828-831.
- [12] MOW R E, LIPTON A S, SHULDA S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(44): 23455-23462.
- [13] XU S X, YAO Z Q, ZHANG Y H. European Polymer Journal[J], 2020, 133: 109764.
- [14] YING Y, TONG M, NING S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(9): 4472-4480.
- [15] JIANG H L, XUE F, SUN J, *et al.* Mikrochim Acta[J], 2021, 188(2): 47.
- [16] 颜艳红, 吴德敏, 严逸伦, 等. 高等学校化学学报[J], 2021, 42(3): 956-964.
- [17] YAN Y H, WU S M, YAN Y L, *et al.* Chemical Research in Chinese Universities[J], 2021, 42(3): 956-964.
- [18] DU Y, YANG H, WHITELEY J M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(5): 1737-1741.
- [19] ZHANG Y, DUAN J, MA D, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(51): 16313-16317.
- [20] CHEN H, TU H, HU C, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(3): 896-899.
- [21] HU Y, DUNLAP N, WAN S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(18): 7518-7525.
- [22] JEONG K, PARK S, JUNG G Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(14): 5880-5885.
- [23] CHENG Z, XIE M, MAO Y, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(24): 1904230.
- [24] DEY A, RAMLAL V R, SANKAR S S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2020, 12(52): 58122-58131.
- [25] LI Z, LIU Z W, LI Z, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2020, 30(10): 1909267.
- [26] LI Z, LIU Z W, MU Z J, *et al.* Materials Chemistry Frontiers[J], 2020, 4(4): 1164-1173.
- [27] SUN W, ZHANG J, XIE M, *et al.* Nano Letters [J], 2020, 20(11): 8120-8126.
- [28] LI P, LV H, LI Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2021: e2007803.
- [29] LI X, TIAN Y, SHEN L, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(22): 2009718.
- [30] WANG S, LIANG Y, DAI T, *et al.* Journal of Colloid and Interface Science[J], 2021, 591: 264-272.

- [30] LIU X F, CHEN H, WANG R, *et al.* *Small* [J], 2020, 16 (34): e2002932.
- [31] MA H, LIU B, LI B, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(18): 5897–5903.
- [32] SAMANTA P, DESAI A V, ANOTHUMAKKOO B, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(26): 13659–13664.
- [33] LI Y, WU H, YIN Y, *et al.* *Journal of Membrane Science* [J], 2018, 568: 1–9.
- [34] ZHOU B, LE J, CHENG Z, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(7): 8198–8205.
- [35] CAO L, WU H, CAO Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32 (52): 2005565.
- [36] NAGAI A, CHEN X, FENG X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(13): 3770–3774.
- [37] DONG B, WANG L Y, ZHAO S, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2016, 52(44): 7082–7085.
- [38] HU H, YAN Q, WANG M, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2018, 39(9): 1437–1444.
- [39] MU Z J, DING X S, CHEN Z Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(48): 41350–41358.
- [40] DING L G, YAO B J, LI F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2019, 7(9): 4689–4698.
- [41] DU Y R, XU B H, PAN J S, *et al.* *Green Chemistry*[J], 2019, 21(17): 4792–4799.
- [42] LIU J, ZHAO G, CHEUNG O, *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2019, 25(38): 9052–9059.
- [43] QIU J, ZHAO Y, LI Z, *et al.* *ChemSusChem*[J], 2019, 12(11): 2421–2427.
- [44] YAN Q, XU H, JING X, *et al.* *RSC Advances* [J], 2020, 10 (30): 17396–17403.
- [45] ZHANG Y, HU H, JU J, *et al.* *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2020, 41(3): 485–493.
- [46] ZHAO Y, ZHAO Y, QIU J, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2020, 8(50): 18413–18419.
- [47] CHEN M, ZHANG J, LIU C, *et al.* *Organic Letters*[J], 2021, 23 (5): 1748–1752.
- [48] DU Y R, XU B H, XIA S P, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(1): 552–562.
- [49] YAO B J, WU W X, DING L G, *et al.* *Journal of Organic Chemistry*[J], 2021, 86(3): 3024–3032.
- [50] MI Z, ZHOU T, WENG W, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(17): 9642–9649.
- [51] MITRA S, KANDAMBETH S, BISWAL B P, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(8): 2823–2828.
- [52] MI Z, YANG P, WANG R, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(36): 14433–14442.
- [53] MAL A, MISHRA R K, PRAVEEN V K, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(28): 8443–8447.
- [54] ZUO H, LI Y, LIAO Y. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2019, 11(42): 39201–39208.
- [55] SINGH H, DEVI M, JENA N, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(11): 13248–13255.
- [56] HOU S, JI W, CHEN J, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2021, 60(18): 9925–9930.
- [57] MU P, SUN H, ZHU Z, *et al.* *Macromolecular Materials and Engineering*[J], 2016, 301: 451–456.
- [58] LIU Y, CUI Y, ZHANG C, *et al.* *Chemistry-A European Journal* [J], 2018, 24: 7480–7488.
- [59] ZHAO W, JIAO Y, GAO R, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2020, 391(1): 123591.
- [60] ZHANG W, ZHANG L, ZHAO H, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 6(27): 13331–13339.
- [61] GUO Z, ZHANG Y, DONG Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2019, 141(5): 1923–1927.
- [62] WANG X, ZHOU Y, GUO Z, *et al.* *Chemical Science*[J], 2015, 6: 6916–6924.
- [63] XIONG F, JIANG L, JIA Q. *Analytica Chimica Acta* [J], 2020, 1099: 103–110.

(编辑 张雨明)