引用本文：毛天晖, 刘兆菲, 张振杰. COF均孔树脂研究和产业化进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(1): 1-13.
Citation: MAO Tian-hui, LIU Zhao-fei, ZHANG Zhen-jie. Research and Industrialization Progress of COF-based Homopore Resins [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(1): 1-13.
·综述·
文章编号：1001-5493(2025)01-0001-13 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024010041

COF均孔树脂研究和产业化进展*

毛天晖[2,3#], 刘兆菲[2#], 张振杰[1,2,3**]

([1]南开大学化学学院,天津 300071;[2]耀科新材料（天津）有限公司,天津 300192;
[3]耀科新材料（苏州）有限公司,苏州 215144)

摘 要：共价有机框架材料 (COF) 均孔树脂具有大比表面积、高化学稳定性以及易调节的孔结构(孔大小、孔形状、官能团)，在吸附分离领域中展现出广阔的应用前景。文章总结了传统吸附分离树脂与COF均孔树脂的特点和区别，以及国内外COF均孔树脂的研究和产业化现状，分析了其大规模生产和成型过程中面临的主要技术挑战，并对COF均孔树脂的未来发展方向进行了展望，为进一步推动其产业化进程和市场应用指明了方向。

关键词：均孔树脂，共价有机框架材料，熔融绿色合成，工业应用
中图分类号：TQ32 **文献标志码：**A

1 前 言

新材料是国家大力发展的战略性新兴产业之一，是加快发展新质生产力、扎实推进高质量发展的重要产业方向。随着人们对环境保护、绿色能源、资源可持续利用日益增长的迫切需求，材料科学领域迫切需要开发更加绿色、更加环保、性能更高的新材料。在此背景下，共价有机框架材料 (COFs) 作为近20年涌现的一种具有巨大应用潜力的新型多孔材料，引起了科学界和产业界的广泛关注。COFs具有结构明确可控、大比表面积、孔径大小可调、易功能化等优点，是目前材料科学领域的研究热点。特别是在吸附分离领域，其独特的结构使得COFs同时兼具离子交换和吸附功能，可应用于天然产物分离纯化、水处理、气体分离、储能等领域。

本文分析了COFs作为一种新型均孔树脂在产业化应用方面面临的挑战和机遇。通过综述，旨在全面介绍COF均孔树脂的研究进展和应用前景，为其产业化和大规模应用提供参考和指导。

2 COF均孔树脂的介绍及应用

2.1 传统树脂及其发展现状

离子交换与吸附树脂分为离子交换树脂和离子吸附树脂，可通过对被交换物质的离子交换和吸附，达到对目标物质的分离、提纯、浓缩、富集等目的。其主要应用于工业水处理、食品及饮用水纯化、核工业、生物医药、电子、环保、湿法冶金等领域。我国从上世纪50年代初开始研究并生产离子交换与吸附树脂，其中较为典型的是南开大学化工厂、上海树脂厂等。经过半个多世纪的发展，国内常规离子交换与吸附树脂的制造和应用技术已较为成熟。与此同时，国内也出现了一批优秀的树脂企业，如

* **收稿日期：**2024-08-06
基金项目：国家自然科学基金 (基金号 22001131) .
作者简介：毛天晖 (1996—),硕士研究生;刘兆菲 (1998—),硕士研究生.#以上两人有共同贡献.
****通信作者：**张振杰, E-mail: zhangzhenjie@nankai.edu.cn.

蓝晓科技、争光股份、江苏苏青、南开和成、陕西蓝深等。虽然国内树脂行业快速发展，但生物医药、湿法冶金等高端领域仍被以美国陶氏化学、英国漂莱特、德国朗盛、日本三菱、住友化学为主的外企所占领。高端领域的技术门槛高，利润率也高，我国离子交换与吸附树脂2022年1—11月进口单价约为1.3万美元/t，而同期出口单价仅为2480美元/t；由此可见，我国在高技术要求的领域竞争力不足，企业的创新与研发能力有待提高。此外，Market Data Forecast预测2022—2028年期间全球离子交换树脂市场规模CAGR达7.3%，2022年全球市场规模约为34亿美元，2028年有望增长至51.89亿美元，主要受益于包括金属资源、水纯化、食品、化学以及环保等领域对离子交换树脂多元化的下游需求增长。从应用领域来看，水处理、吸附及催化剂为我国离子交换树脂的主要需求。数据显示，2021年我国水处理领域离子交换树脂需求量达15.61万t，占比63.82%；吸附领域离子交换树脂需求量达4.92万t，占比20.11%；催化剂领域离子交换树脂需求量达2.51万t，占比10.26%。“碳中和”是21世纪全球重要的努力目标，从化石能源向清洁能源的结构转型到节能降耗，再到二氧化碳捕集技术的大力发展，离子交换技术都发挥着重要作用。未来，离子交换与吸附树脂在锶、锂、镓等能源金属的提取回收、核级超纯水的生产、二氧化碳捕集等方面仍有较大的市场需求及进步空间。

离子交换与吸附树脂的种类也在不断发展和完善。传统种类主要有离子交换树脂、吸附树脂、螯合树脂等，近年来涌现出热再生树脂、两性树脂、氧化还原树脂、固定化酶载体树脂、均粒树脂等新品类树脂(图1)。目前，我国离子交换树脂在生物医药、半导体等高端领域的研发生产能力与发达国家相比尚有差距。湿电子化学品、电子级超纯水、光刻胶用树脂等半导体行业的电子级化学品对纯度的要求非常高，特别是阴阳离子杂质需控制到ppb甚至ppt级别，这对树脂的离子交换能力以及本体洁净度提出了非常高的要求。生物医药领域离子交换与吸附树脂常用于固定化酶载体、固相合成载体以及各种高附加值氨基酸、多肽、天然产物的分离纯化。上述领域对树脂的孔径均一程度、官能团密度和分布、结构可设计性均提出了极高要求，关键树脂品种仍依赖进口，主要市场被海外龙头占据，具有自主知识产权的产品和技术较少，限制了我国树脂行业在全球价值链中的地位和盈利能力提升。因此，开发结构明确可设计、孔道尺寸均一、官能团丰富和有序分布的新型树脂迫在眉睫。

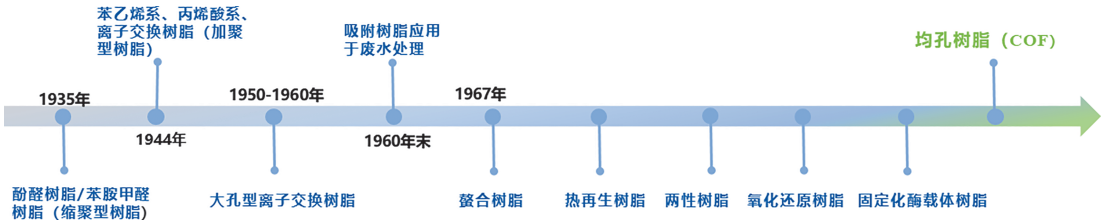

图1 树脂发展历程.

Figure 1 The development history of resins.

2.2 均孔树脂的定义

均孔树脂是一种具有均匀有序孔结构的新型树脂，其最大的特点就是孔道尺寸均匀有序、孔道大小连续可调、孔道结构刚性稳定、孔道易于功能化修饰以及活性位点分布均匀。均孔树脂主要有5个典型特征，如图2所示：(1) 孔道尺寸完全均一，可通过分子尺寸大小的差异实现“分子筛分”；(2) 孔径大小连续可调，便于通过孔道大小的调节来适配目标分离物；(3) 孔道结构刚性稳定，孔道不依赖溶胀产生，稳定的孔道结构赋予了树脂优异的热稳定性与化学稳定性；(4) 孔道易于功能化修饰，通过引入功能基团，使其具有新的性能和活性，具备更适应特定应用的孔结构；(5) 活性位点分布均匀，对目标分子的特异性作用使其实现了选择性吸附。均孔树脂由于具有颠覆性的性质，将使吸附分离行业发生革命性变革，被誉为吸附分离树脂行业的圣杯，其产业化存在巨大挑战，一直未能实现。

2.3 共价有机框架材料介绍

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks)

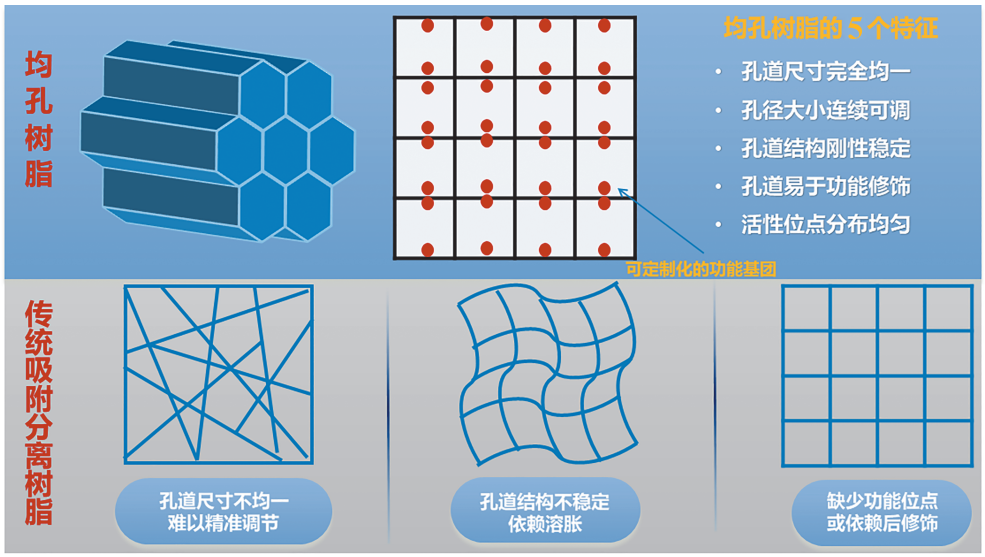

图 2 均孔树脂的 5 个典型特征.

Figure 2 Five typical characteristics of uniform-pore resins.

简称 COFs，是由有机小分子单体通过共价键连接形成的具有周期性结构的多孔晶态聚合物[1]。COFs 与传统树脂的化学本质相同，都是由 C、H、O、N 等轻质元素组成，主要由可逆化学键 (如硼酸酯、亚胺、吖嗪) 和接近不可逆的化学键 (如乙烯基、聚酰亚胺) 连接而成。其中不可逆化学键连接而成的 COFs 具有超高的结构稳定性，可耐高温、耐强酸、耐强碱、耐辐照，能满足苛刻的工业应用场景需求 (工业应用要求材料具有良好的耐久性)，因此可作为一类具有高工业应用价值的均孔树脂 (图 3)，为应对传统树脂的应用挑战提供全新的解决方案。

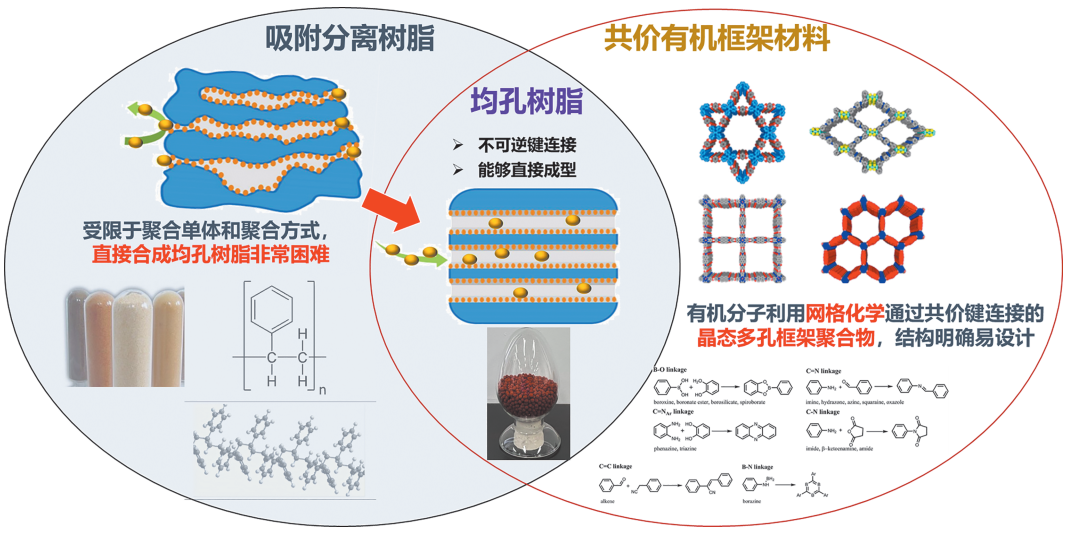

图 3 均孔树脂的包含范围.

Figure 3 The scope of uniform-pore resins.

COFs 具有结构明确可控、大比表面积、孔道均一且尺寸可调、易于官能团修饰、高稳定性等优点，在众多研究领域 (如生物医药分离纯化、核废料、水处理、色谱填料以及湿法冶金、气体储存、碳捕集、锂电池材料) 都具有应用潜力。COFs 最早由 Yaghi 教授课题组在 2005 年 *Science* 上报道 (COF-1 和 COF-5)，自此，COFs 在全球范围内迅速引起了众多学者的关注。2018 年，COFs 的研究更被美国化学会评为国际 10 大热点研究领域。近年来，COFs 的合成得到了快速发展，并在应用开发上显示出巨大潜力。COFs 作为一种新兴的树脂材料，其关键特征在

于选取具有特定对称性和尺寸的有机构筑模块，通过网格化学 (Reticular Chemistry) 思想生成具有特定拓扑网络的多孔框架结构。这种造孔的底层逻辑与传统离子交换与吸附树脂 (依靠致孔剂造孔，溶胀成孔) 具有本质区别，因此COF均孔树脂可超越传统吸附分离树脂，在其性能不佳或无法使用的领域得以应用。

2.4 COF均孔树脂与传统树脂的区别

与传统树脂相比，COF均孔树脂在聚合单体、聚合结构、孔道结构这3个核心方面显示出巨大差异。如图4所示，在聚合单体上，传统树脂通常采用的聚合单体包括苯乙烯、乙烯、丙烯等。这些单体通过自由基聚合反应形成高分子网络，其中单体的种类和比例会直接影响最终产品的性能。COF均孔树脂的制备则主要依赖于有机构筑单元，如多胺系列、多醛系列、苯乙烯衍生物、金刚烷衍生物、四苯甲烷衍生物、联吡啶衍生物、卟啉衍生物、苯乙炔衍生物等，通过缩聚等反应实现聚合。这种结构设计使得COF均孔树脂在分子层面上具有高度有序的多孔网络，允许精确调控孔径和孔道环境。在聚合结构上，传统树脂的聚合结构不具有结构有序性，虽然可通过交联剂和模板剂等方法在一定程度上调控孔径分布，但这些材料的孔道结构和功能化程度非常有限。COF均孔树脂的显著特点是其高度有序的多孔框架结构，这种结构的有序性不仅确保了孔道结构的均一性，还为后续的功能化提供了坚固的基础。在孔道结构上，传统树脂的孔道结构通常较为杂乱，孔径分布宽，影响了其在复杂分离过程中的效能。与传统吸附分离树脂相比，COF均孔树脂不仅具有尺寸均匀且可调、易于功能修饰的孔道结构，还具有优异的抗污染、耐辐照性能[2-3]，使得其在吸附分离等领域展示出卓越的性能。

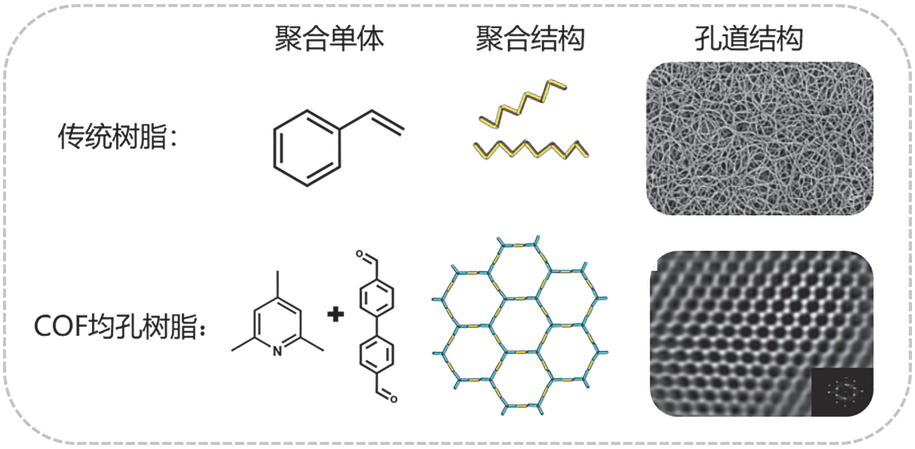

图4 COF均孔树脂与传统树脂的区别.

Figure 4 Differences between COF uniform-pore resins and traditional resins.

3 COF均孔树脂产业化及其挑战

3.1 国内外COF均孔树脂的产业化现状概述

COF均孔树脂被认为是在其姊妹材料金属有机框架材料 (Metal-Organic Frameworks，MOFs) 基础上衍生出来的。COF均孔树脂的拓扑结构、构筑思想、吸附分离原理等与MOFs非常相似。不同的是，MOFs是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键形成的一维、二维或三维结构的多孔晶态框架材料[4]。经过多年的发展，MOFs在国内外已初步实现了产业化[5]。2023年10月，巴斯夫对外宣称成功实现了MOFs的规模化生产，年产量可达数百吨。据巴斯夫透露，CALF-20已成为世界上第一个实现工业应用示范的MOFs。巴斯夫与加拿大碳捕集和减排企业Svante Technologies Inc. (Svante) 合作，将CALF-20成功应用于加拿大Lafarge-Holcim水泥厂的CO_2 MENT项目中，正在进行1 t/d的二氧化碳捕集工业应用验证。芝加哥大学的林文斌教授创立的Coordination Pharmaceuticals生物医药公司开发了多款MOFs纳米抗癌药物，目前已有5种MOFs药物进入临床研究。美国西北大学Omar Farha教授创立的NuMat公司是早期开展MOFs产业化的公司之一，其开发的多款MOFs产品 (如ION-X®气体递送系统) 可用于砷

化氢、磷化氢和三氟化硼等电子特气的安全储存和输送，已成功应用于半导体等电子行业。蓝壳洁能致力于多孔聚合材料的研发和创新，为油气、石化行业提高能源效率、减少温室气体排放提供了低成本的“碳中和”途径。其建设的风城油田稠油密闭集输环保工程已正式投产运行，这是国内首套 MOFs 浆液法碳捕集项目，同时也是目前世界最大的单体 MOFs 碳捕集项目。常州大学陈群教授团队建成了全球首个万吨级 MOFs 生产线，将其成功应用于轮胎、建筑材料等领域。北京理工大学王博教授团队带领的理工清科实现了 MOFs 的产业化生产，部分产品在氢燃料电池催化材料、血液净化材料、药物递送材料、氦气提纯新一代膜材料等多个方面取得阶段性成果，尤其是在气态污染物超级过滤碳布中即将实现产业化应用。此外，国内企业碳语新材与蓝廷新能源也宣布实现了 MOFs 吨级生产；苏州大学牛政教授成立的开洋新材料也实现了 MOFs 的产业化生产。

与 MOFs 显著不同，COFs 的共价键键能更高，需要的反应条件更加苛刻，主流的溶剂热法条件需要高温、高压和有机溶剂，且 COFs 构筑单体的价格普遍昂贵 (如常用的均苯三甲醛，价格约在 10 万元/kg)，其在量产和工业应用等方面都面临着巨大的挑战，导致 COFs 的产业化进程非常缓慢，大多数尝试都只停留在实验室的 mg 或 g 级合成。市场上销售的 COFs 产品多为试剂级，单克产品价格>1000 元。为推动 COFs 的产业化发展，南开大学的张振杰教授于 2023 年 4 月创立了耀科新材料 (YOCOF)，是全球范围内首家也是唯一一家 COF 均孔树脂产业化的公司。经过不懈的科研攻坚，耀科新材料于 2024 年 3 月在全球率先实现了 COF 均孔树脂的吨级量产，并在吸附分离领域的多个细分方向实现应用突破。

3.2　COF 均孔树脂的量产挑战

COF 均孔树脂作为材料界的明星材料，其合成方法的开发一直是 COFs 领域的重要研究方向之一。传统的 COFs 合成方法主要有溶剂热合成、机械化学合成、离子热合成、声化学合成、微波辅助合成等 (图 5)，其中应用最为广泛的是溶剂热合成法。但溶剂热合成法在规模化合成



图 5 COF 均孔树脂的常用合成方法.

Figure 5 Common synthesis methods of COF uniform-pore resins.

方面具有很大的局限性，主要体现在以下几个方面：(1) 反应条件苛刻。合成过程中需要高温、高压和催化剂，且需隔绝空气。(2) 有机溶剂具有毒性，对环境危害大。合成需要大量有机溶剂，有害且不符合绿色化学的原则，危险系数高。(3) 材料后处理活化困难。反应过程中有机溶剂作为反应介质，使得材料后处理活化困难，操作复杂且耗时。

针对传统合成方法的不足，南开大学张振杰教授自2016年美国留学归国以来，从基础研究入手，对COFs聚合和结晶过程进行深入研究和思考，开发了一种具有完全独立知识产权的合成新方法——熔融绿色合成法。如图6所示，此技术的主要反应过程是将2种或多种固体反应单体混合均匀，并加入分子助剂，给予适当的反应温度，在分子助剂的作用下，反应单体会变为熔融或部分熔融状态，分子内部发生聚合(通常为缩聚反应)，经一定的反应(聚合和结晶)时间后冷却，直接得到成型的COFs块材[6-7]。与传统溶剂热合成法不同，熔融绿色合成法在反应过程中无需加入有机溶剂，而是以分子助剂充当助熔剂、催化剂。分子助剂在反应过程中不仅发挥助熔剂作用(辅助反应单体进行熔化，降低反应温度)，催化调控结晶过程，还具有模板剂和造孔剂等多重作用。此外，分子助剂在反应中以分子形式存在，不参与化学成键，因此在缩聚反应完成后，得到的COFs需进一步通过溶剂置换洗涤去除分子助剂。经验证，熔融绿色合成策略具有良好的普适性，不仅适用于可逆共价键连接的席夫碱COFs的制备，还适用于低可逆共价键连接的酰亚胺COFs和乙烯基COFs的制备。

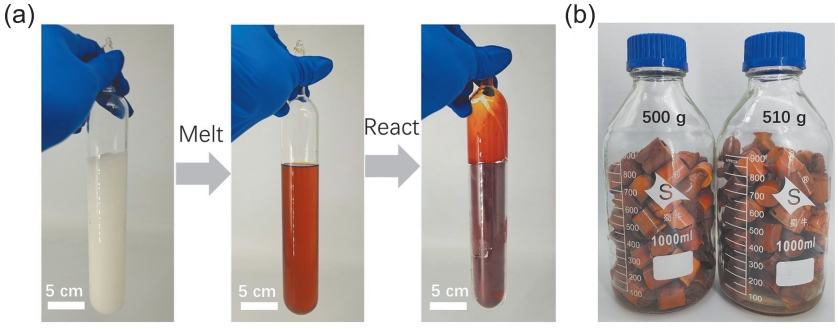

图6 (a) 熔融绿色合成法制备COFs示意图[7]; (b) 直接成型的COF均孔树脂示意图[7].

Figure 6 (a) Schematic diagram of the preparation of COFs by melt green synthesis method[7]; (b) Schematic diagram of directly molded COF uniform-pore resins[7].

熔融绿色合成法无需添加任何有机溶剂就可获得高结晶性、高稳定性的COFs产品。与传统树脂不同的是，熔融绿色合成法得到的COFs产品还具有良好的热稳定性、酸碱稳定性、抗污染性能和优异的再生性能。COF均孔树脂的骨架本身就具有强化学稳定性，在苛刻条件下(如高温、酸碱)也不易发生变质或氧化，通常选用常见有机溶剂便可实现一步再生，多次数循环后性能仍能保持，再生方法简便，安全而经济。熔融绿色合成法遵循绿色合成的原则，因无溶剂、成本低、危险化学品使用量小、工艺操作简单等独特优势，已被证明是目前最适合COFs规模化制备的方法。基于该技术，耀科新材料在全球率先实现了COF均孔树脂的小试和中试。在此基础上，通过优化工艺流程，其已突破了COF均孔树脂的吨级生产技术难题，为未来的万吨级大生产铺平了道路。

3.3 COF均孔树脂的成型难题

COF均孔树脂作为高效吸附剂可实现工业应用，这不仅要求其具有大吸附容量和选择性，而且需具备适用于实际工况的特定形态(如块体、膜、多孔海绵)。然而，受限于传统溶剂热合成法的溶液聚合方式，大多数COFs在合成和活化后均以微纳粉末形式存在，阻碍了其在工业中的进一步应用。为实现COFs在工业应用中的高吸附分离性能，还需深入研究其成型方法。目前COF均孔树脂的成型主要有以下几种方式：造粒成型、直接制备整体块材(如气凝胶、泡沫)、制膜等[8-11]。例如，COFs膜在气体分离、仿生驱动器、质子传导等方面展示出了良好的性能和应用前景[12]。除

将 COFs 制备成膜外，还可通过添加黏合剂 (如聚合物) 来实现 COFs 的成型制备，但操作过程耗能、烦琐，且易造成 COFs 孔道堵塞、混合不均匀、黏结不强掉粉等问题，难以直接应用。

熔融绿色合成法制备 COFs 的过程与热固性树脂类似，反应过程中生成熔体，便于直接加工成型，为 COFs 成型提供了新的思路。目前，利用此方法已实现了 COFs 块材、多孔泡沫、薄膜的直接成型制备，为 COF 均孔树脂的运输、储存和使用带来了极大的便利，大大拓宽了 COF 均孔树脂工业应用的深度和广度。

3.4　COF 均孔树脂的应用

近年来，COF 均孔树脂凭借均一有序的孔道、大比表面积、丰富的活性位点及功能的可设计性、可重复利用性以及高稳定性的特点，在生物医药、核废料、水处理、色谱填料、湿法冶金、气体储存、碳捕集、锂电池材料等众多领域显示出了广阔的应用前景[8, 13]。

3.4.1　COF 均孔树脂在生物医药领域的应用

在生物医药领域，COF 均孔树脂主要通过交换、吸附、络合作用，快速、高效、选择性地实现对活性物质以及生物药物的分离纯化，如天然产物、手性药物、抗生素、多肽、胰岛素等。天然产物的分离纯化面临的关键挑战是基于目标天然产物的分子尺寸和功能基团，通过选择或合成不同结构的功能单体，制备出具有特定孔径、大比表面积、功能基团且兼具特异选择性和大吸附容量的吸附剂。天然植物中的有效成分按其结构和生物活性可分为黄酮类、生物碱类、皂苷类、有机酸类、多糖类、木质素类等，每一类活性成分都有其独特的分子结构[14-15]。然而，这些活性成分往往含量较低，存在大量杂质，导致其提取分离工作非常烦琐且艰巨。溶剂提取分离技术是天然产物提取分离的经典技术，但溶剂消耗量大，分离效率低，环境污染严重，操作安全性差[16-17]。陈瑶团队开发了一种离子型 COF 均孔树脂 (iCOF)，实现了复杂天然产物体系中活性成分 (如甘草次酸，GA) 或有毒物质 (如马兜铃酸，AAI) 的选择性吸附和分离纯化 (图 7)。其采用熔融绿色合成方

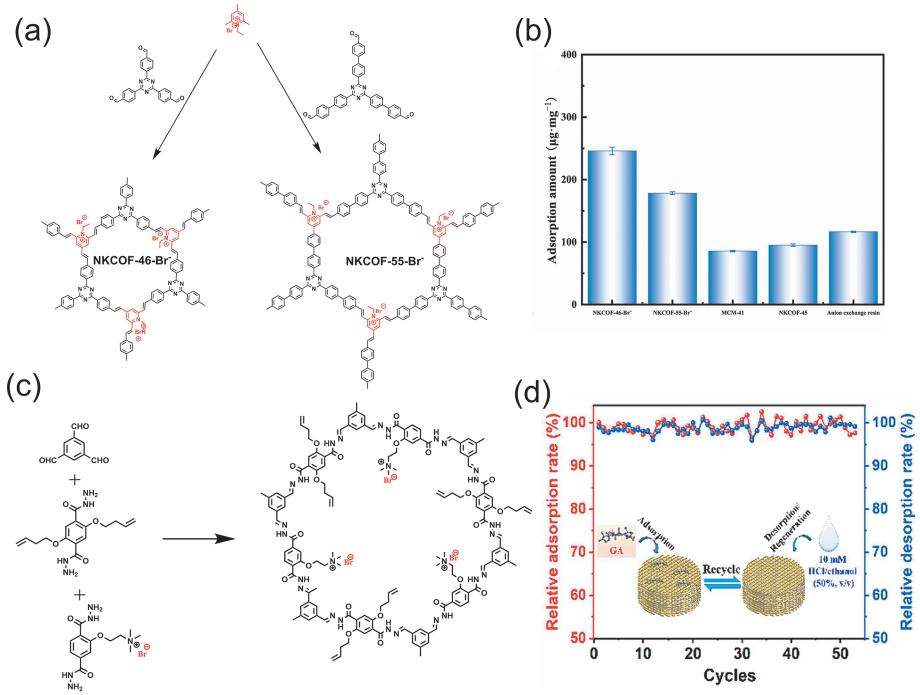

图 7 不同 COF 均孔树脂结构及性能示意图: (a) NKCOF-46-Br 及 NKCOF-55-Br 结构示意图; (b) NKCOF 与 MCM-41 和阴离子交换树脂吸附 AAI 的吸附对比[18]; (c) AECOF-42-B50 结构示意图; (d) AECOF-42-B50 多次循环吸附解吸率 (附图:AECOF 对 GA 的吸附脱附机理图)[19].

Figure 7 Schematic diagrams of structures and properties of different COF uniform-pore resins: (a) Schematic diagrams of the structures of NKCOF-46-Br and NKCOF-55-Br; (b) Adsorption comparison of AAI by NKCOF, MCM-41 and anion-exchange resin[18]; (c) Schematic diagram of the structure of AECOF-42-B50; (d) Adsorption-desorption rate of AECOF-42-B50 in multiple cycles (Attached figure: Schematic diagram of the adsorption-desorption mechanism of AECOF for GA)[19].

法制备了2种高结晶度的乙烯链iCOF均孔树脂(NKCOF-46-Br和NKCOF-55-Br)，合成得到的iCOF均孔树脂具有形貌均匀、稳定性高、平衡时间快、对AAI具有良好的亲和力和选择性等特点。与传统的分离介质相比，iCOF均孔树脂具有较大的吸附量，NKCOF-46-Br和NKCOF-55-Br的吸附量分别达到了246.0 mg/g和178.4 mg/g[18]。这项研究为利用COF均孔树脂从复杂天然产物体系中快速、高效和选择性地移除有毒物质开辟了新途径。该团队的最新研究构建了一种iCOF (AECOF-42-B50)均孔树脂，采用以AECOF-42-B50为分离介质的固相萃取柱，成功实现了甘草次酸(GA)在生物发酵体系中的分离提取。由于其具有阳离子骨架、合适的孔径和高结晶度，表现出快速的选择性吸附能力，对GA的最大吸附量可达114.81 μg/mg，提取效率>90%，GA的纯度>99%。经50次吸附循环、洗脱和再生后，色谱柱仍保持初始效率，综合性能远优于市售树脂[19]。AECOF-42-B50具有良好的吸附/分离性能和较高的稳定性，有望作为GA的高效分离介质，为天然产物的提纯提供新的材料。

3.4.2 COF均孔树脂在水处理领域的应用

在工业水处理领域，重金属主要指汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、砷(As)、铜(Cu)、锌(Zn)、钴(Co)、镍(Ni)等[20]。它们以不同的形态存在于环境之中，并在环境中迁移、积累。重金属在食物链中的过量富集会对自然环境和人体健康造成很大的危害。COFs具有丰富的活性位点、良好的传质和扩散性能，有利于对污染物的识别和捕获，可有效去除重金属离子和有机污染物，催化清洁能源转化和污染物降解，达到修复环境和净化水的目的[21-22]。2019年，研究人员发现一种含羟基的COFs (COF-BTA-DHBZ)，该材料被用于吸附水中的Cr(VI)(图8)。结果表明，该材料展现出极快的吸附速率，仅在10 min内就达到了272 mg/g的吸附量，而其最大吸附容量更是高达384 mg/g[23]。这一性能使其成为目前已报道的铬吸附容量最高的多孔材料。2020年，Yaghi课题组利用酰胺化、酯化和硫酯化反应，将不同官能团成功结合到含羟基的多级孔COFs中，开发了一系列可有效去除水中多种污染物(重金属离子和氧化剂)的吸附剂。马胜前团队开发的乙烯基功能化介孔

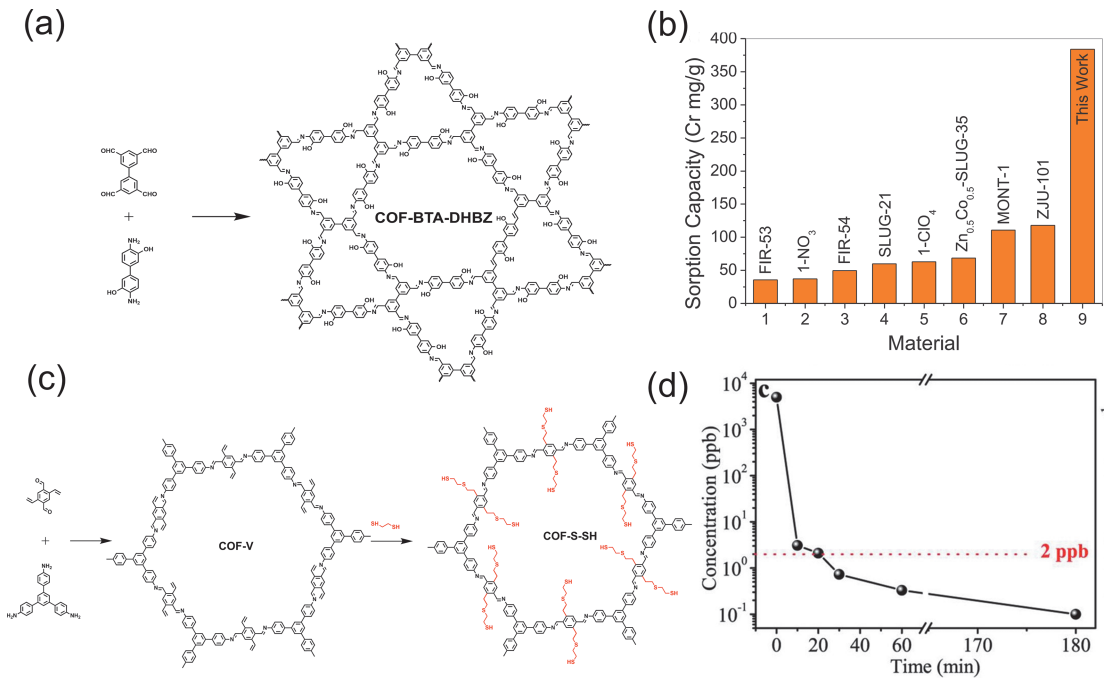

图8 不同COF均孔树脂结构及性能示意图 (a) COF-BTA-DHBZ结构示意图; (b) COF-BTA-DHBZ与不同的MOFs材料最大吸附量对比[23]; (c) COF-S-SH结构示意图; (d) COF-S-SH对Hg^{2+}的吸附动力学[24].

Figure 8 Schematic diagrams of structures and properties of different COF uniform-pore resins: (a) Schematic diagram of the structure of COF-BTA-DHBZ; (b) Comparison of maximum adsorption capacities between COF-BTA-DHBZ and different MOFs materials[23]; (c) Schematic diagram of the structure of COF-S-SH; (d) Adsorption kinetics of COF-S-SH for Hg^{2+}[24].

COF-S-SH，利用硫和汞离子的相互作用，能实现对水溶液和空气中汞的高效去除 (图 8(c))。COF-S-SH 能将 Hg^{2+} 浓度从 5 ppm 快速降低到 0.1 ppb 以下，远低于饮用水中的可接受限值 (2 ppb)[24]。以上例子均印证了 COF 均孔树脂在水处理中的巨大应用潜力。

3.4.3　COF 均孔树脂在核废料处理领域的应用

在核废料处理领域，核反应堆的乏燃料后处理过程中会产生挥发性的放射性废物，它主要由放射性核素组成，其中包括低浓度的放射性分子碘和有机碘化物 (主要是碘甲烷)。这些化合物有很大的危害，它们一旦被人体吸入会产生内辐射或通过损害甲状腺而严重影响人体的新陈代谢，因此必须在废气排放前对其进行有效去除[25-26]。最近，韩宇团队就碘的吸附研发了一种 COF 均孔树脂 (COF-TAPT) (图 9(a))。COF-TAPT 具有结晶度高、比表面积大以及亲核基团丰富的优势，表现出了优异的碘捕获能力 (动态碘吸附容量为 2.38 g/g)，远超其他普通吸附剂[27]。在核电站的运行过程中，产生的核废水中含有大量的放射性核素如 ^{99}Tc。阴离子 TcO_4^- 是有氧条件下 Tc 的主要形态，其具有低电荷密度和高水溶性的特点，因此在水中很难将其高效去除[28-29]。为应对这一挑战，张振杰教授利用熔融绿色合成法制备了高结晶性、低成本的 iCOF 均孔树脂 (NKCOF-41-Cl^-) (图 9(c))，其可作为阴离子交换吸附剂高效去除 ReO_4^- (TcO_4^- 的模拟物)，吸附容量仅次于目前最好的 2 种聚合物材料，远优于商业化吸附分离树脂，但成本与商业化树脂相近[7]。

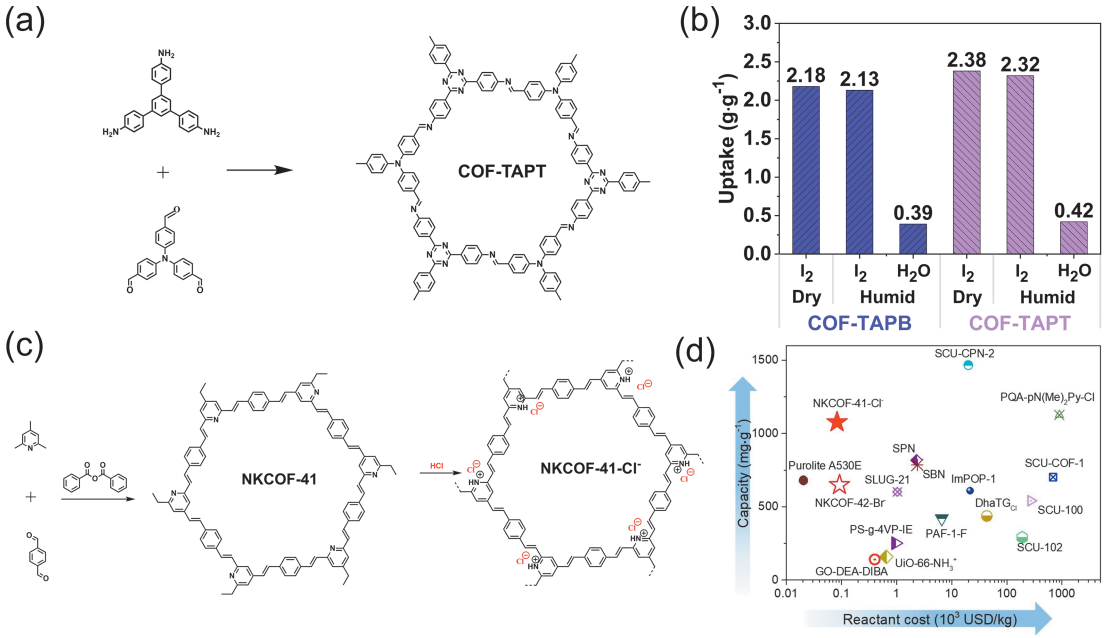

图 9 不同 COF 均孔树脂结构及性能示意图: (a) COF-TAPT 结构示意图; (b) 干湿条件下 COF-TAPB 和 COF-TAPT 的动态 I_2 吸附容量[27]; (c) NKCOF-41-Cl^- 合成示意图; (d) 各种吸附剂的吸附容量和反应物成本示意图[7].

Figure 9 Schematic diagrams of structures and properties of different COF uniform-pore resins: (a) Schematic diagram of the structure of COF-TAPT; (b) Dynamic I_2 adsorption capacities of COF-TAPB and COF-TAPT under dry and wet conditions[27]; (c) Schematic diagram of the synthesis of NKCOF-41-Cl^-; (d) Schematic diagram of the adsorption capacities and reactant costs of various adsorbents[7].

3.4.4　COF 均孔树脂在气体吸附分离领域的应用

在工业上，压缩和储存各种气体要消耗全球能源的 10%。COFs 能实现氢气、甲烷和二氧化碳等气体的高效吸附，从而有望在氢能源和天然气存储以及温室气体减排方面发挥重要作用。COF 均孔树脂具有大比表面积，骨架由轻质元素构成，密度较低，有利于气体的存储。通常比表面积越大，COFs 的吸附能力越强[8, 30-31]。2009 年，Yaghi 课题组首次报道了三维 COF 均孔树脂 COF-102 和 COF-103 (图 10(a))，比表面积分别能达到 3620 m^2/g 和 3530 m^2/g，在气体储存方面展现出优异的性能。在 77 K 和 85 bar 条件下，COF-102 和 COF-103 的氢气吸附

量分别达到72.4和70.5 mg/g，居于气体储存材料性能较高的材料之列[32]。同样地，COF-301-$PdCl_2$这种金属掺杂的COFs也具有出色的气体吸附能力(图10(c))。其中，金属离子与COFs分子之间的强亲和力使其气体吸附能力显著增强，从而提高了材料的气体存储容量。特别值得一提的是，这种COFs与亚胺键相邻的羟基形成了与金属键合的位点，使氢气存储容量高达60 g/L，超过了美国能源部的目标值(40 g/L)[33]。以上结果均表明，COFs在气体存储领域具有巨大的应用潜力，能为未来能源存储和环境保护提供新的解决方案。

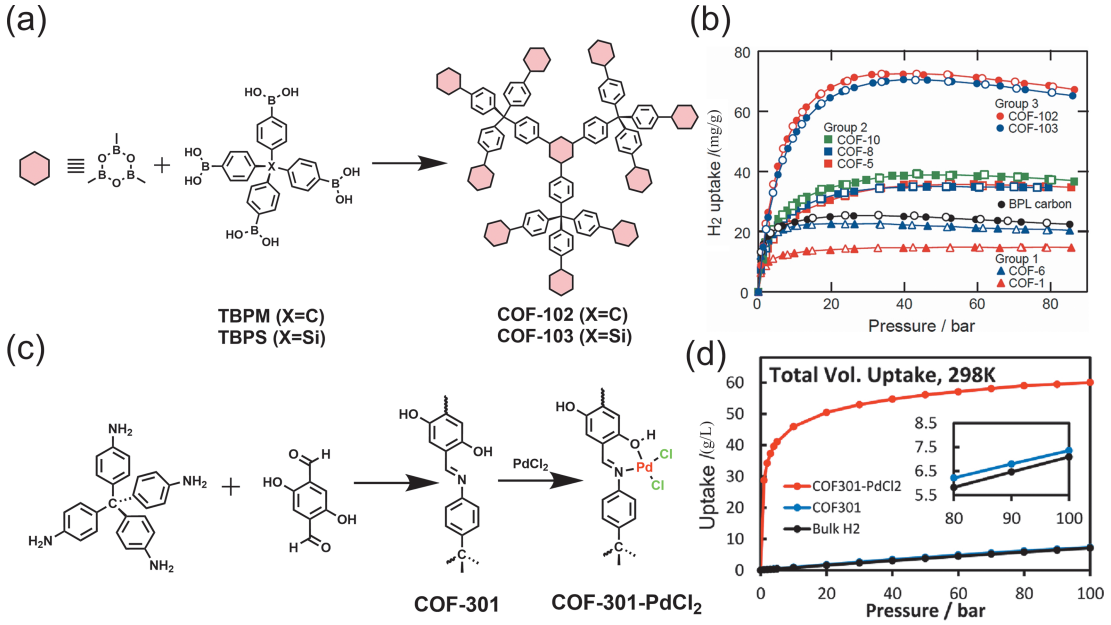

图10 不同COF均孔树脂结构及性能示意图: (a) COF-102及COF-103结构示意图; (b) 77 K下测得COF高压H_2等温线[32]; (c) COF-301-$PdCl_2$结构示意图; (d) 298 K下COF-301和COF-301-$PdCl_2$的H_2吸附等温线[33].

Figure 10 Schematic diagrams of structures and properties of different COF uniform-pore resins: (a) Schematic diagrams of the structures of COF-102 and COF-103; (b) High-pressure H_2 isotherms of COF measured at 77 K[32]; (c) Schematic diagram of the structure of COF-301-PdCl2; (d) H2 adsorption isotherms of COF-301 and COF-301-PdCl2 at 298 K[33].

3.4.5 COF均孔树脂在能源领域的应用

COFs是一种密度极低的多孔材料，这一特性有助于降低能源转换和存储设备的质量密度。COFs拥有的刚性纳米通道以及可定制的官能团可使离子快速传输，且具有良好的电解质润湿性能。长链分子结构还赋予了其优异的溶剂稳定性，使COFs成为电化学能源存储与转换，特别是作为锂离子电池电极材料的理想选择[34]。TP-OH-COF被证明是一种超长可循环的高容量锂离子电池负极材料，可容纳30个Li^+，这归因于TP-OH-COF孔壁上氧化还原活性羰基位点的交替结构以及有序的多孔结构(图11(a))。由于其独特的框架结构和材料化学性质，TP-OH-COF电极即使在5.0 A/g的快速电流密度下仍能有764.1 mAh/g的大比容量和出色的可循环性(循环8000次后容量仍保持在63%)[35]。这一结果在一定程度上加速了COFs基电极材料的实际应用，其有望成为商业化电极材料的替代品。

3.4.6 COF均孔树脂在冶金领域的应用

冶金工业是我国最重要的基础工业之一，冶金的主要技术是火法、湿法和电冶金，其中湿法冶金的发展尤为快速。湿法冶金萃取过程中的浓缩富集、除杂纯化，以及废水中少量重金属元素及有害元素含量超标，无法达标排放，一直是企业废水处理的难点。在冶金工业中，利用COF均孔树脂可将一些价格高昂的稀散金属和贵金属(铂、镓、锗、硒、铟、碲、铼和铊)进行高效的分离和富集，以达到废弃资源充分回收再利用的目的[36-38]。王殳凹团队开发了一种亚胺键连接的具有层间协同作用的SCU-COF-3树脂(图11(c))，用于从复杂酸性废液体系中分离$PtCl_4^{2-}$，从而实现贵金属铂的高效提取回收。SCU-COF-3树脂对Pt(II)具有较大的最大吸附容量(168.4 mg/g)和卓越的离子选择性，是目前针对Pt有效富集的首例COF均孔树脂。

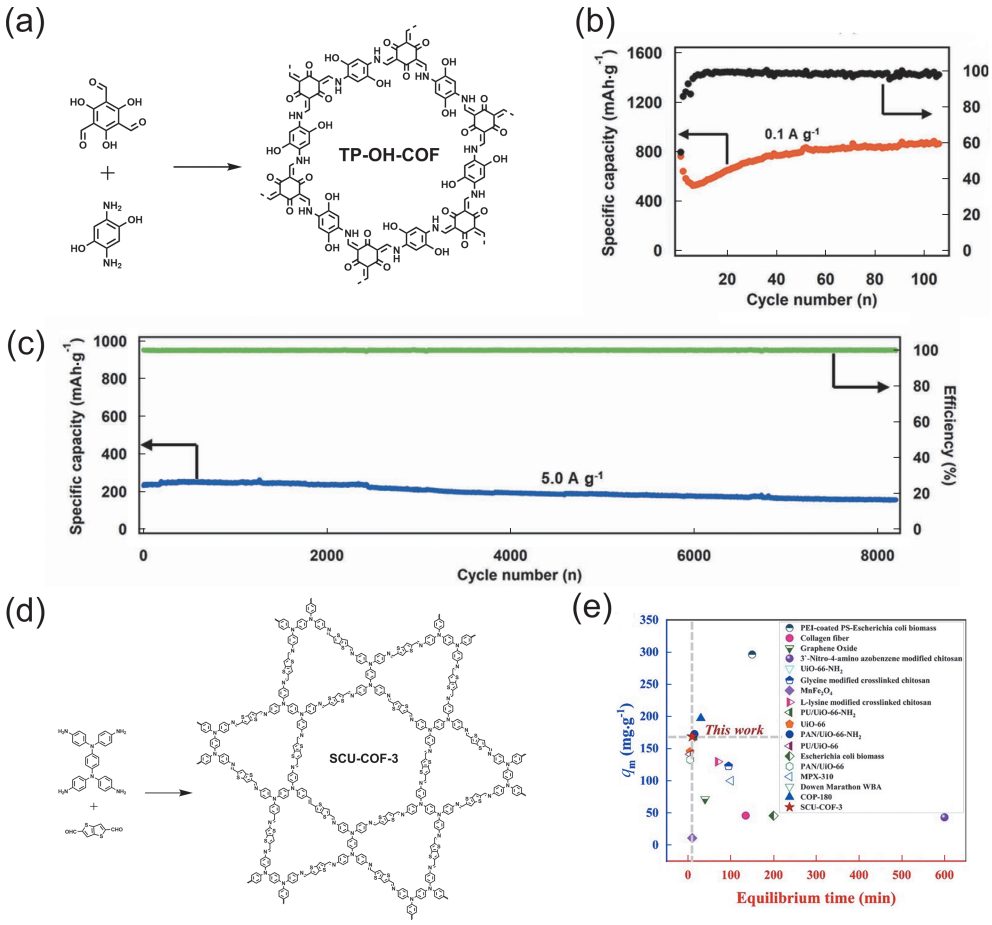

图 11 不同 COF 均孔树脂结构及性能示意图: (a) TP-OH-COF 结构示意图; (b) TP-OH-COF 在 0.1 A/g 下的循环稳定性和电池效率[35]; (c) TP-OH-COF 在 5 A/g 下的循环性能[35]; (d) SCU-COF-3 结构示意图; (e) 各固体吸附剂和 SCU-COF-3 对 Pt 的吸附平衡时间和最大吸附容量对比[36].

Figure 11 Schematic diagrams of structures and properties of different COF uniform-pore resins: (a) Schematic diagram of the structure of TP-OH-COF; (b) Cycle stability and battery efficiency of TP-OH-COF at 0.1 A/g[35]; (c) Cycling performance of TP-OH-COF at 5 A/g[35]; (d) Schematic diagram of the structure of SCU-COF-3; (e) Comparison of adsorption equilibrium time and maximum adsorption capacity for Pt between various solid adsorbents and SCU-COF-3[36].

4　总结与展望

传统离子吸附与交换树脂经过半个多世纪的发展，已取得了巨大的进步，但受限于聚合单体和聚合方式，传统树脂的结构类型和功能应用存在瓶颈。我国的树脂企业创新研发能力较弱，产品多为仿制国外同类产品，处于跟跑阶段。

COF 均孔树脂是一类极具应用前景的晶态多孔材料，目前已报道了数千种 COFs。但在实际应用过程中，COF 均孔树脂仍面临许多挑战。(1) 大多数 COFs 成本高昂，难以满足实际应用需求。COFs 的构筑单体多为精细化学品，生产企业少，产量低，价格居高不下，导致大多数 COFs 的生产成本远高于传统吸附分离树脂。未来的研究应注重开发更多廉价易得的 COFs 构筑单体。(2) 传统的溶剂热合成法难以进行规模化生产，无法实现材料的直接成型，未来的研究应开发更多的绿色合成方法，加强成型工艺研究。(3) COFs 的应用开发与企业实际应用需求严重脱节，未来亟须加强 COFs 应用导向的基础研究。(4) COFs 对市场而言是一类全新产品，市场对新产品的优势和特点缺乏了解，未来需科研界和产业界共同努力，加强对 COFs 的研发和宣传。目前，COF 均孔树脂在我国科学家的努力下，其产业化已处于全球领跑地位，未来我国将进一步加强对 COF 均孔树脂的研发，保持领先优势，为我国的科技创新和产业升级提供新的动力和机遇。

参考文献

1 Jiang D, Covalent organic frameworks: An amazing chemistry platform for designing polymers [J]. *Chem*, **2020**, 6(10): 2461-2483.

2 He L, Liu S, Chen L, et al. Mechanism unravelling for ultrafast and selective $^{99}TcO_4^-$ uptake by a radiation-resistant cationic covalent organic framework: A combined radiological experiment and molecular dynamics simulation study [J]. *Chemical Science*, **2019**, 10(15): 4293-4305.

3 Wang Y, Xie M, Lan J, et al. Radiation controllable synthesis of robust covalent organic framework conjugates for efficient dynamic column extraction of $^{99}TcO_4^-$ [J]. *Chem*, **2020**, 6(10): 2796-2809.

4 Ji Z, Wang H, Canossa S, et al. Pore chemistry of metal-organic frameworks [J]. *Advanced Functional Materials*, **2020**, 30 (41): 2000238.

5 郑明月, 卢国胜. MOF新材料产业现状及发展策略 [J]. 新材料产业, **2022**(2): 34-36.

6 Zhang P, Wang Z, Yang Y, et al. Melt polymerization synthesis of a class of robust self-shaped olefin-linked COF foams as high-efficiency separators [J]. *Science China Chemistry*, **2022**, 65(6):1173-1184.

7 Zhang P, Wang Z, Wang S, et al. Fabricating industry-compatible olefin-linked COF resins for oxoanion pollutant scavenging [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(52): e202213247.

8 Song Y, Sun Q, Aguila B, et al. Opportunities of covalent organic frameworks for advanced applications [J]. *Advanced Science*, **2019**, 6(2): 1801410.

9 Pan Y, Liu H, Huang Z, et al. Membranes based on covalent organic frameworks through green and scalable interfacial polymerization using ionic liquids for antibiotic desalination [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2024**, 63(4): e202316315.

10 Ding C, Du Y, Agarwal S. Open-cell robust COF-nanowire network sponges as sustainable adsorbent and filter [J]. *Advanced Functional Materials*, **2023**, 34(3): 2309938.

11 Karak S, Dey K, Banerjee R. Maneuvering applications of covalent organic frameworks via framework-morphology modulation [J]. *Advanced Materials*, **2022**, 34(49): e2202751.

12 Mao T, Liu Z, Guo X, et al. Engineering covalent organic frameworks with polyethylene glycol as self-sustained humidity-responsive actuators [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 62(4): e202216318.

13 Guan X, Chen F, Qiu S, et al. Three-dimensional covalent organic frameworks: From synthesis to applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2023**, 62(3): e202213203.

14 尹志义,郭为磊,王丽欣,等. 离子交换树脂在天然药物化学中的应用进展 [J]. 化学工程与装备, **2023**(3): 197-199.

15 刘永峰, 郝丽云, 魏鉴腾, 等. 共价有机骨架材料在天然产物中的应用 [J]. 鲁东大学学报, **2023**, 39(4): 311-321.

16 从毛勉, 盛方标, 范鲁雁. 大孔吸附树脂在分离纯化中药复方中的应用 [J]. 安徽医药, **2009**, 13(11): 1411-1414.

17 王蔚, 王春红, 袁直. 吸附树脂在生物医药领域的应用 [J]. 化学教育, **2021**, 42(18): 18-23.

18 Wei J, Shao X, Guo J, et al. Rapid and selective removal of aristolochic acid I in natural products by vinylene-linked iCOF resins [J]. *J Hazard Mater*, **2024**, 461: 132140.

19 Zhang S, Zheng Y, Sun W, et al. Customized anion-exchange covalent organic frameworks for efficient extraction of natural products [J]. *Separation and Purification Technology*, **2024**: 342.

20 王佳, 刘建宇, 刘彩琴, 等. 金属氧化物改性离子交换树脂去除水中重金属的研究进展 [J]. 化学工程师, **2023**, 37(10): 75-78.

21 王林江, 佟建超. 离子交换树脂在废水处理中的应用 [J]. 化工设计通讯, **2022**, 48(9): 179-181.

22 Ding S, Dong M, Wang Y, et al. Thioether-based fluorescent covalent organic framework for selective detection and facile removal of mercury(II) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138(9): 3031.

23 Cui F Z, Liang R R, Qi Q Y, 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.

24 Sun Q, Aguila B, Perman J, et al. Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(7): 2786-2793.

25 Singh B K, Hafeez M A, Kim H, et al. Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides [J]. *ACS ES&T Engineering*, **2021**, 1(8): 1149-1170.

26 Liu T, Zhao Y, Song M, et al. Ordered macro-microporous single crystals of covalent organic frameworks with

efficient sorption of iodine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2023**, 145(4): 2544-2552.
27 Xie Y, Pan T, Lei Q, et al. Efficient and simultaneous capture of iodine and methyl iodide achieved by a covalent organic framework [J]. *Nature Communications*, **2022**, 13(1): 2878.
28 Wang Y, Lan J, Yang X, et al. Superhydrophobic phosphonium modified robust 3D covalent organic framework for preferential trapping of charge dispersed oxoanionic pollutants [J]. *Advanced Functional Materials*, **2022**, 32(36): 2205222.
29 Kang K, Liu S, Zhang M, et al. Fast room-temperature synthesis of an extremely alkaline-resistant cationic metal-organic framework for sequestering TcO_4^- with exceptional selectivity [J]. *Advanced Functional Materials*, **2022**, 32(48): 2208148.
30 Jin F, Lin E, Wang T, et al. Bottom-up synthesis of 8-connected three-dimensional covalent organic frameworks for highly efficient ethylene/ethane separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144(12): 5643-5652.
31 Wang Z, Zhang Y, Lin E, et al. Kilogram-scale fabrication of a robust olefin-linked covalent organic framework for separating ethylene from a ternary C_2 hydrocarbon mixture [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2023**, 145(39): 21483-21490.
32 Furukawa H, Yaghi O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, 131(25): 8875-8883.
33 Mendoza-Cortes J L, Goddard W A, Furukawa H, et al. A covalent organic framework that exceeds the DOE 2015 volumetric target for H_2 uptake at 298 K [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2012**, 3(18): 2671.
34 Yue L, Wang X, Chen L, et al. In situ interface engineering of highly nitrogen-rich triazine-based covalent organic frameworks for an ultra-stable, dendrite-free lithium-metal anode [J]. *Energy & Environmental Science*, **2024**, 17(3): 1117-1131.
35 Zhai L, Li G, Yang X, et al. 30 Li^+-accommodating covalent organic frameworks as ultralong cyclable high-capacity Li-Ion battery electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, **2021**, 32(9): 2108798.
36 He L, Li B, Ma Z, et al. Synergy of first-and second-sphere interactions in a covalent organic framework boosts highly selective platinum uptake [J]. *Science China Chemistry*, **2023**, 66(3): 783-790.
37 卿文权 . 有色冶金技术的现状与发展研究 [J]. 中国金属通报 ,**2023**(1): 4-6.
38 付子忠 . 从矿石和废料中回收有色金属的常用湿法冶金工艺和设备 [J]. 湿法冶金, **2011**, 30(3): 175-183.

Review

Research and Industrialization Progress of COF-based Homopore Resins

MAO Tian-hui[2,3#], LIU Zhao-fei[2#], ZHANG Zhen-jie[1,2,3*]
([1]*College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*; [2]*YOCOF MATERIAL (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300192, China*; [3]*YOCOF MATERIAL (Suzhou) Co., Ltd., Suzhou 215144, China*)

Abstract The covalent organic frameworks (COFs)-based homopore resins possess ultra-high specific surface areas, good chemical stability, and tunable pore size, making them a broad application prospect in many fields. This paper summarizes the characteristics and differences between traditional adsorption and separation resins and COF-based homopore resins, as well as the current research and industrialization progress of COF-based homopore resins in China and the world. It analyzes the main technical challenges in their mass production and molding process. Finally, the future development direction of COF-based homopore resins is prospected, which is expected to promote their industrialization process and market application further.

Keywords Homopore resins, Covalent organic framework materials, Melt green synthesis, Industrial applications

* **Corresponding author:** ZHANG Zhen-jie, E-mail: zhangzhenjie@nankai.edu.cn.
# These authors contributed equally to this work.