二维共价有机框架的设计、合成与应用

孙兵^{①②}, 莫依萍^{①②}, 汪利梅^{①②}, 岳婕妤^{①②}, 王栋^{①*}

① 中国科学院化学研究所, 中国科学院分子纳米结构与纳米技术重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190

② 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: wangd@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-29; 接受日期: 2016-06-02; 网络版发表日期: 2016-09-12

国家自然科学基金(编号: 21433011)资助项目

摘要 二维材料以其优异的物理化学性能受到人们的广泛关注. 二维共价有机框架(2D COFs)是近年来发展的一类通过共价键连接的多孔有机晶体材料. 2D COFs材料的多孔性、结晶性及二维方向的 π 电子共轭体系、层间有序的 π - π 柱状堆积, 赋予了该材料优良的物理化学性质. 通过拓扑结构设计和单体选择制备的2D COFs材料具有密度低、结构有序、比表面积大、孔径尺寸和结构可调等特点, 并可以通过后合成修饰、孔穴客体填充或负载、材料复合等方式实现对2D COFs材料的功能化. 另外, 基于表面合成等方法, 还可以在一定的基底表面制备出取向、有序的2D COFs单分子层或薄膜. 本文综述了2D COFs材料的分子结构设计及功能化, 及其在物质吸附储存和输运、催化、能量存储与转化、光电子学等领域的应用.

关键词 二维材料, 共价有机框架, 多孔材料, π 共轭体系, 表面合成, 二维有机薄膜材料

1 引言

二维材料是指通过结构基元在二维方向上的组装、键合、连接所形成的材料. 近年来, 二维材料所表现出的优异的物理化学性质逐渐引起了人们的广泛关注. 包括石墨烯、六方相氮化硼(hBN)、过渡金属二硫化物(TMDs)、层状金属氧化物或氢氧化物、层状金属有机框架(MOFs)、黑磷(BP)等在内的许多二维材料在能源、电子学、催化、环境等领域的应用引起了研究者的研究兴趣^[1-5]. 如何通过设计不同的构建单元, 自下而上地从原子或分子水平组装和制备具有特定有序结构、物理化学性质可调性、优良的光学或电学特性、应用前景广阔等特点的二维分子材料, 仍是目前研究的热点.

二维共价有机框架(two-dimensional covalent organic frameworks, 2D COFs)是一类主要由C、H、N、B、O、S等轻原子构成, 以芳香化合物之间共价键形式连接形成的一类有机多孔晶体材料. 以轻原子构成的2D COFs材料密度小, 与其他无机或金属配合物二维材料相比, 其质量更轻. 在2D COFs材料中, 有机单体官能团之间通过共价键结合, 相比于以氢键、范德华力等次级键作用为驱动力得到的分子组装体, 2D COFs具有更好的结构稳定性. 自2005年, Yaghi等^[6]首次提出并报道了硼酸类2D COFs材料以来, 从“自下而上”的分子设计策略出发, 经过10年的不断深入研究, 2D COFs材料逐渐发展为一类重要的有机晶体材料^[7-10]. 从连接单元的结构构成来讲, 2D COFs主要包括硼酸类、亚胺类、酰亚胺类、苯胺类、三嗪类

引用格式: 孙兵, 莫依萍, 汪利梅, 岳婕妤, 王栋. 二维共价有机框架的设计、合成与应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 994-1006
Sun B, Mo Y, Wang L, Yue J, Wang D. Design, synthesis and applications of two-dimensional covalent organic frameworks. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 994-1006, doi: 10.1360/N032016-00063

(图1), 此外还发展出了具有方形连接单元和多种共价键混合键连的2D COFs^[11,12]. 从材料的形态上来讲, 2D COFs主要分为COFs粉体、表面单分子层COFs和COFs薄膜. 其中, 以COFs粉体的制备、性质及应用方面的研究最广泛; 基于基底表面限域生长得到的表面单分子COFs, 目前主要用于表面分子调控组装方法学研究; 而对于COFs薄膜材料的研究相对较少.

目前, 2D COFs粉体的制备方法主要是溶剂热法, 将反应单体分散于一定的有机溶剂中, 根据不同的分子体系加入适量的催化剂, 然后将整个体系密封, 并在

一定的温度条件下反应相应的时间, 再经后处理过程得到最终的粉体材料. 该方法虽然是目前制备COFs材料的基本通用方法, 但往往需要3~7 d反应时间, 反应时间较长. 随后发展的微波辅助法^[13,14]可在一定程度上缩短反应时间. 此外, 又逐渐衍生出回流法^[15,16]、机械研磨法^[17]、离子热聚合法^[18]等方法, 但这几种方法均有一定的使用局限性, 如微波辅助法和回流法目前仅在硼酸类COFs的制备中有应用; 机械研磨法也仅应用于醛和胺反应制备亚胺类COFs的个例中; 离子热聚合法主要用于氰基聚合形成以三嗪环为连接单元的共

图1 2D COFs的分类及单体的结构式

价框架(CTFs)材料,因此该方法仅适用于含有氰基官能团的单体.作为COFs制备的主要方法,溶剂热法也被用于2D COFs薄膜的制备和生长调控^[19,20].对于表面单分子层COFs的制备主要是采用固体表面合成的相关方法^[21].

2D COFs的多孔性、有序性和结晶性是决定材料结构和物理化学性质的重要因素.与以共价键结合的聚合物分子相比,2D COFs的突出特点就是其高有序性和高结晶性.一方面,通过有机单体之间的共价键合,在二维方向上得到结构单元不断重复拓展的有序结构.另一方面,有机单体中的芳香环具有 π 电子共轭体系,这对2D COFs材料的规整结构和性质尤为重要.随着分子在二维方向上的共价生长,在整个二维平面上形成更大的共轭结构,这将进一步提高2D COFs材料在二维方向上的有序性.同时,层与层之间的芳香环体系以“面对面”的 π - π 堆积作用,可以使材料形成柱状堆积,从而具有有序的三维结构.在有序性组装的基础上,从网络化学和动态反应动力学的概念和策略出发,通过反应体系的选择、生长条件优化、反应可逆性等条件的调控,使2D COFs材料具有较好的结晶性.决定2D COFs材料性能的另一重要因素是COFs的多孔性.其特点主要体现在孔穴的有序性和孔径尺寸的可调节性两个方面.利用COFs材料分子结构的可设计性,可以对2D COFs的孔穴形状、孔径尺寸和孔体积大小进行调节,进而获得大比表面积和孔体积的多孔材料.基于COF材料的多孔性、高结晶性和有序组装的 π 电子共轭体系,2D COFs在气体存储与分离^[22-25]、催化^[26-29]、电荷传输^[30-33]、光电导^[34-36]、电化学与能量存储^[37-41]、环境处理与分析^[42,43]、物质负载与输运^[44-46]等领域有着广泛的应用.

本文从分子结构设计、孔穴调控和修饰等方面出发,分别对2D COFs粉体、表面COFs的功能化设计、制备和应用进行综述,并对2D COFs材料今后的发展前景进行分析和展望.

2 2D COFs粉体的分子设计及应用

2.1 2D COFs的结构设计

基于COFs材料的可设计性,选择不同的单体可以制备得到不同孔穴.通过选择不同分子对称性和分

子尺寸的单体,可以制备得到具有不同孔穴形状和孔径尺寸的2D COFs材料(图2).Yaghi课题组^[6]最先报道的COF-5是通过具有三个反应位点的2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯并苯(HHTP, **13**, 图1)分子与具有两个反应位点的对苯二硼酸分子缩合形成的六边形多孔结构(图3(a)).以HHTP (C_3 对称性)与不同尺寸的硼酸单体(C_2 对称性)反应,可制备得到不同孔径的硼酸酯类的2D COFs材料.其孔径从6.4 Å至47 Å不等,并且随着孔径尺寸的增大比表面积显著增加^[47-49].江东林课题组^[50]和Dichtel课题组^[51]分别报道了具有四个反应位点的卟啉类和酞菁类分子(C_4 对称性)分别与1,2,4,5-苯四酚和对苯二硼酸(C_2 对称性)缩合,得到了两种具有四方形孔穴的2D COFs材料(图3(b), (c)).目前采取这种 $[C_3+C_2]$ 和 $[C_4+C_2]$ 的单体组合形式分别制备具有六方孔穴和四方孔穴的2D COFs材料已经扩展到了亚胺类、酰亚胺类和苯胺类体系^[24,52,53].Dalapati等^[54]设计了具有六个氨基位点的芳环分子(C_6 对称性)与对苯二甲醛分子(C_2 对称性)反应制备得到了一类具有三角形孔穴的2D COFs材料(图3(d)).采用三角形拓扑结构的材料可以获得较小的孔径尺寸(12 Å)和较高的 π 电子柱堆积密度(0.25 nm^{-2}),从而促进 π 电子的离域化、得到较高的电荷传导速率.同样,由于所选用单体的对称性和尺寸不同,目标材料的孔穴形状不同,孔径尺寸也因体系不同而异,从而实现对孔穴尺寸的调控.

通过单体分子的设计还可以同时得到具有两种孔穴形状的材料.Zhou等^[55]报道了具有 D_{2h} 对称性的

图2 从单体对称性出发设计单体、调控COFs材料拓扑结构的原理图(网络版彩图)

图3 从分子对称性出发设计COFs拓扑结构的示例

4,4',4'',4'''-(乙烯基-1,1,2,2-取代)-四苯胺分子(**23**, 图1)与对苯二甲醛(C_2 对称性)反应得到Kagome结构(同时具有规则三角形和六角形孔穴, 孔径分别为7.1和26.9 Å)形式的亚胺类2D COFs材料(如图2中所示的 $D_{2h}-C_2$ 体系)。Baldwin等^[56]采用不同尺寸的环苯炔邻二酚(dehydrobenzoannulenes, DBA, C_3 对称性)与对苯二硼酸缩合制备了两种同时具有三角形和多边形孔穴的硼酸酯类2D COFs材料, 孔径可随DBA尺寸的调节而改变。以上所讨论的同时具有两种孔穴的2D COFs材料所选择的单体基本上都具有高度对称性。Zhu等^[57]采用含三个醛基的分子(C_{2v} 对称性)与对苯二胺反应得到了同时具有两种孔穴的2D COFs材料(如图2中所示的 $C_{2v}-C_2$ 体系)。

在以上讨论的分子对称性和尺寸对COFs结构影响的基础上, 通过设计和应用含有取代基的单体也可以实现对2D COFs材料结构及其稳定性的调节。首先, 通过单体取代基的不同来调控所形成材料的孔径大小及结构稳定性。Lavigne课题组^[15]以硼酸酯类COFs为例研究了取代基对COFs孔径的影响。随1,2,4,5-苯四酚(**14**, 图1)的3, 6位取代烷基链的增大, 硼酸酯COFs的孔径尺寸减小, 但对水的稳定性增加。对于亚胺类2D COFs, 在芳香醛单体分子的醛基邻位引入酚羟基, 利用酚羟基与亚胺单元形成分子内氢键, 保护亚胺键不被分解, 从而显著调高了2D COFs材料的稳定性和结

晶性^[44,58]。Kandambeth等^[59]使用2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三甲醛(**28**, 图1)与烷基取代的对苯二胺反应, 制备得到了亚胺类2D COFs, 并进一步提出了基于烯醇-亚胺向酮-烯胺转变从而使COFs稳定化的方法(图4(a))。其次, 将含有取代基和未取代的单体按一定比例加入到体系中与另一种单体反应, 可以得到取代和未取代结构共存的2D COFs (图4(b))。通过该方式得到的COFs

图4 含取代基单体的应用及对COFs结构的调控

的层间作用得到改善,从而提高了材料的稳定性和结晶性^[60,61].该方法同样适用于硼酸酯类2D COFs^[62].另外,通过单体取代基的设计实现COF材料的功能化和后修饰将在下文讨论.

2.2 从单体选择与设计制备功能性2D COFs

通过单体设计可以得到具有较大比表面积及孔体积的COFs材料,用于气体的存储与分离^[63].此外,Stegbauer等^[64]以2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三甲醛(**28**,图1)与肼反应制备出苯胺类2D COFs(图5(a)).通过调节孔穴的极性,实现了对水分子和CO₂的分别吸附.Biswal等^[65]使用不同尺寸和取代基(甲基、甲氧基、F、硝基、酚羟基等)的单体,合成了一系列孔穴形状和尺寸各异的亚胺类2D COFs.由于引入的取代基不同,所合成的COFs孔穴具有不同的疏水/亲水性质,在此基础上系统地研究了不同COFs材料的吸水性质.

通过设计具有独特理化性质的单体,还可以得到各类具有特定功能的COFs材料.在2D COFs结构中,二维方向上共轭的 π 电子体系以及层与层之间AA形式的

π - π 堆积,使得2D COFs材料在光、电子学方面有着独特的性质.在单体设计时引入卟啉、酞菁、苝、茈等具有大环离域 π 电子的单元,可以得到具有光致发光、光电导、电荷传输等光、电子学性质的功能性COFs材料^[9].江东林课题组在该方面进行了大量工作.在光致发光方面,该课题组的Dalapati等^[43]以4,4',4'',4'''-(苝基-1,3,6,8-取代)-四苯甲醛(**36**,图1)与肼反应制备得到了Py-Azine COFs(图5(b)),该材料表现出较强的荧光发射,在此基础上实现了对2,4,6-三硝基苯酚爆炸物的荧光检测.

在光电导和电荷传输方面等,他们首先通过HHTP与苝基-2,7-二硼酸(PDBA, **7**,图1)缩合得到可以发蓝光的带状COFs材料(TP-COF,图5(c)),并表现出较好的电导和电流开关性质^[66].以PDBA自身缩合形成的PPy-COF(图5(d))表现出光电导的性质,可以产生较稳定的光电流响应^[34].随后,该课题组^[31,67]研究了以八羟基金属酞菁[(OH)₈PcM] (M=Ni、Cu、Co、Zn, **16**,图1)与对苯二硼酸反应制备出一系列具有p型半导体性质的2D COFs(如NiPc-COF,图5(e)),中心的金属离

图5 基于单体设计与选择制备的功能性2D COFs. (a-g) COFs结构图分别取自参考文献^[64,43,66,34,31,30,68] (网络版彩图)

子可以调控该类材料的光谱吸收、载流子传输和光电流的大小. Yaghi课题组^[32]选择5,10,15,20-四(4-氨基苯)-21*H*,23*H*-卟啉(**37**, 图1)和5,10,15,20-四(4-硼酸基苯)-21*H*,23*H*-卟啉分别(**12**, 图1)与对苯二甲醛和对苯二硼酸反应制备了COF-366和COF-66两种材料. 卟啉单元的存在缩短了层间 π - π 的作用距离, 使这两种2D COFs具有较高的载流子迁移率, 其中COF-366的迁移率可以达到 $8.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 在目前报道的2D COFs材料中最高.

上述讨论的2D COFs材料均表现为p型半导体性质, 通过结构设计还可以得到n型和双极性传输性质的COFs. 江东林课题组^[30]使用NiPc[OH]₈与苯并噻二硼酸(BTDA, **11**, 图1)缩合制备2D COFs (图5(f)). 通过引入缺电子的苯并噻二硼单元使得该COFs由原来的空穴传输骨架(p型)转变为电子传输网格(n型). 该课题组^[33]基于5,10,15,20-四(4-硼酸基苯)-21*H*,23*H*-卟啉和相应的金属卟啉(H₂P、CuP、ZnP, **12**, 图1)构建了3种电荷传输性质的2D COFs. 其中, H₂P-COF表现为空穴传输性质, CuP-COF表现为电子传输性质, ZnP-COF则表现为双极性传输性质. 此外, 江东林课题组还设计、制备了多种二维平面内电子给体(D)-受体(A)周期性有序排列的2D D-A COF结构, 如HHTP (D)-苯并噻二硼(A)^[68] (图5(g))、金属酞菁(D)-酞酰亚胺(A)^[69,70]、HHTP (D)-酞酰亚胺(A)^[71]等体系. 通过构建D-A体系可以实现电荷传输性质的方便调节, 并提高载流子传输速率, 这为2D COFs材料在光电、光伏方面的应用提供了新的研究视角.

选择和设计具有电活性的单体可以得到具有电化学生活性的2D COFs, 用于电化学能量存储等方面. Dichtel课题组^[37]以2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三醛(TFP, **28**, 图1)与2,6-二氨基-9,10-蒽醌(DAAQ, **20**, 图1)反应制备得到了包含有蒽醌单元的DAAQ-TFP COFs, 并进一步将TFP单元的酚羟基氧化为更稳定的醌式结构. 该材料对强酸性电解质表现出优良的化学稳定性, 并保留了蒽醌的可逆氧化还原性质; 该材料修饰的电极表现出较强的电化学能量存储能力. 随后, 该课题组^[39]在金电极表面直接取向生长DAAQ-TFP COFs薄膜, 表现出更好的电化学储能性质和更高的能量密度. Duhović等^[72]在通过HHTP与苯并二噻吩-2,5-二硼酸(**10**, 图1)缩合制备2D COFs的基础上, 将S原子依次替换为Se和Te, 首次制备了含重硫族原子骨架的新型COFs; 随着

COFs骨架中的S替换至Se、Te, COFs材料的电导率显著增大.

选择合适的单体, 从分子水平对其结构进行精确调控, 还可以作为优良的催化剂应用于有机催化、光催化产氢、电催化等方面. Shinde等^[27]使用5,10,15,20-四(4-氨基苯)-21*H*,23*H*-卟啉(**37**, 图1)与2,5-二羟基-1,4-二苯甲醛(**24**, R=OH, 图1)反应制备出含双功能催化位点的2D COFs. 利用邻二酚的酸性和卟啉环的碱性, 可以将苯甲基二甲醚依次转化为苯甲醛和苯乙炔基二乙腈. Wu等^[73]用4,4',4'',4'''-(苊基-1,3,6,8-取代)-四苯甲醛(**36**, 图1)与2,6-二氨基蒽反应得到具有菱形孔穴的Py-An COF. Py-An COF的 π 电子孔壁可在室温条件下促进Diels-Alder成环反应的进行, 并具有很好的循环使用性. Vyas等^[74]以2,4,6-三对苯甲酰基三嗪(**34**, 图1)与肼反应制备出了结晶性好、结构稳定、含氮量高的2D COFs, 用于光催化制氢; 研究表明, 随着COFs材料中含氮量的提高, 产氢效率明显提高. 最近, Yaghi课题组^[75]合成了含Co卟啉单元的亚胺类COFs, 并在水溶液体系中实现了CO₂的电催化还原.

2.3 2D COFs的孔穴共价后修饰

高结晶性2D COFs中高度有序、一定孔径尺寸的孔穴为COFs材料的后合成修饰提供了有益的基础. 后合成修饰一方面可以提高COFs材料的稳定性^[76], 更重要的是通过孔穴表面修饰获得具有特定功能的2D COFs. 江东林课题组^[77]在对苯二硼酸的2, 5位引入通过甲基连接的叠氮基, 分别与HHTP和[(OH)₈PcNi]反应制备了两种孔壁修饰有叠氮基的硼酸酯类2D COFs (图6(a)). 在反应体系中适当加入无叠氮基取代的对苯二硼酸, 可以调节孔壁上叠氮基的数量. 利用叠氮基与带有不同取代基的端炔之间的点击反应, 在孔穴中共价引入特定的官能团, 实现对2D COFs的功能化. 类似地, 该课题组还设计了2, 5位被炔氧基取代的对苯二甲醛分子, 并与5,10,15,20-四(4-氨基苯)-21*H*,23*H*-卟啉或金属卟啉(**37**, 图1)反应, 制备出了孔壁修饰有端炔的亚胺类2D COFs. 同样, 在体系中加入适当无炔基的2,5-二羟基-1,4-二苯甲醛或2,5-二甲氧基-1,4-二苯甲醛调节孔壁上端炔的数量、孔体积大小及结构的稳定性. 利用炔基与叠氮基的点击反应, 在孔穴中引入功能化基团, 根据引入基团的不同分别可用于有机反应催化^[78]、CO₂的增强吸附^[79]和电化学能量存储^[41]等

图6 基于单体设计和后合成修饰制备功能化2D COFs^[20,72]

方面。

除利用端炔与叠氮基点击反应外, 设计和应用含酚羟基的单体分子也可以实现对COFs的后修饰功能化。Chen等^[80]使用4,4',4'',4'''-(苈基-1,3,6,8-取代)-四苯胺(35, 图1)与2,3-二羟基-1,4-二苯甲醛(27, 图1)反应制备了含酚羟基修饰孔壁的2D COFs。利用孔壁表面邻二酚结构与氧化二乙酰丙酮合钒[VO(acac)₂]的络合作用, 将VO修饰到孔穴中, 可用于异相催化。类似地, Huang等^[25]采用2,5-二羟基-1,4-二苯甲醛(24, 图1)与5,10,15,20-四(4-氨基苯)-21*H*,23*H*-卟啉(37, 图1)反应制备得到高稳定性、高结晶性的2D COFs; 利用丁二酸酐与羟基的酯化反应得到羧基修饰的COFs孔穴, 提高了COFs材料对CO₂的吸储能力(图6(b))。

2.4 2D COFs功能化修饰的其他方法

基于2D COFs的有序空穴, 利用其较大的比表面积及二维结构中的有机单元(如亚胺键)等特点, 采用填充、负载、复合等方式也可以实现对2D COFs材料的修饰和功能化, 在光伏器件、催化、物质传输、能量存储等方面有着重要应用。Bein课题组^[35]和江东林课题组^[81]分别构筑了两种六方孔穴的2D COFs材料, 将富勒烯衍生物填充到孔穴中, 作为电子受体和传输介质(图7(b)), 并将这两种非共价形式的电子给受体结构应用于太阳能电池的研究。王为等^[26]使用均苯三甲醛和对苯二胺反应构筑了COF-LZU1, 并利用邻近两层中的亚胺键与Pd(II)的配位作用, 将Pd(II)负载到COFs材料中, 用于催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应(图7(a))。

图7 通过贵金属离子配位负载(a)^[21]、客体分子填充(b)^[30]和酸碱作用(c)^[40]对2D COFs进行功能化(网络版彩图)

Pachfule等^[82]在研究Pd(II)掺杂COFs的催化活性的基础上,进一步将Pd(II)还原为Pd纳米粒子,在酸性和碱性环境中均可以保持较好的催化活性。Stegbauer等^[29]通过在苯胺类2D COFs中负载Pt纳米粒子作为质子催化剂,实现了可见光驱动的催化产氢。Thote等^[83]在以2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三醛与2,5-二甲基-1,4-苯二胺反应制备亚胺类COFs的基础上,进一步通过溶剂热法在COFs材料中负载了CdS纳米粒子。在CdS-COF体系中,具有高比表面积和 π 共轭骨架的2D COFs可以稳定光生电子,进而提高光催化产氢效率。Chandra等^[45]以2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三醛与对二氨基偶氮苯(22, 图1)反应制备2D COFs,利用磷酸与偶氮单元之间弱的酸碱作用,将磷酸负载到2D COFs的孔穴中(图7(c)),提出了首个用于质子传导的2D COFs材料。此外,在碳纳米管和石墨烯表面原位生长2D COFs,即采用制备COFs复合材料的方式,也可以拓宽COFs材料在气体吸附、能量储存及转化等方面的功能性应用^[40,84,85]。

3 2D COFs单分子层、薄膜的设计合成与潜在应用

从结构设计和功能化修饰得到的2D COFs粉体材料具有较稳定的结构和优良的性质,并具有广泛的应用。有序堆积的 π 电子共轭体系也赋予了2D COFs在有机电子学等领域中的潜在应用。但2D COFs粉体材料不溶于大部分有机溶剂,存在溶解性或分散性差的缺点,使得2D COFs材料不易于加工成膜,从而限制了其进一步应用^[49]。另外,粉体中各晶粒无规排列也在一定程度上影响COFs材料的性能。如前文讨论的电话性COFs,在金电极表面取向生长形成的2D COFs薄膜表现出比相应粉体更优异的电化学性能^[39]。因此,在一定基底上通过表面诱导COFs单体的吸附组装和生长过程调控,可以得到取向生长的2D COFs单分子层或薄膜,为其在光、电子学方面的应用提供了重要基础。

3.1 表面2D COFs单分子层的设计合成

基底表面2D COFs单分子层与2D COFs粉体材料的拓扑结构设计思路和共价键结合方式基本相同。由于基底的诱导效应,表面单层COFs生长调控的热、动力学与粉体材料会有一些差异。这些差异主要体现在基底的影响上。由于基底的存在,表面2D COFs在制备方法,以及浓度、温度、反应时间等参数的调节方面会异于2D COFs粉体材料,并且在研究方法上也有不同之处。利用扫描探针显微镜(SPM)技术,可以直观地对2D COFs单分子层在不同基底表面的生长状况进行观察和研究,从而可以调控出有序的表面2D COFs,理解表面单层COFs的生长机制。

Zwaneveld等^[86]首次在超高真空条件下,通过1,4-苯二硼酸自缩合及其与HHTP缩合反应,在Ag(111)表面构筑了两种孔径大小不同的表面单层2D COFs。该网格具有较高的覆盖度,并展现出良好的热稳定性。通过不同基底对硼酸缩合反应影响的系统研究表明,Ag(111)、Ag(100)表面比Au(111)、Cu(111)表面更有利于表面聚合反应的进行^[87]。Dienstmaier等^[88]提出,在非催化活性的石墨表面,通过热处理控制对苯二硼酸缩合的可逆条件,可以提高表面COFs的畴区尺寸。本课题组^[89]首次提出在大气环境下研究硼酸类表面单层2D COFs的生长调控(图8(a))。通过向密闭的反应体系中添加少量水分子来调控反应平衡,可以增强表面2D COFs的自我调节、修复能力,从而制备出高度有

图8 表面单层2D COFs的制备和调节方法。(a)使用水分子调节硼酸类2D COFs单分子层的表面生长^[89];(b)气固界面限制反应法制备亚胺类2D COFs单分子层的原理及STM图像^[90](网络版彩图)

序的2D COFs网格。随后,我们还提出了气固界面限制反应方法(图8(b)),用于亚胺类单层2D COFs的制备及在大气环境下的STM研究^[90]。将难挥发性分子的溶液先滴加于基底(如高定向裂解石墨)表面,随后将易挥发组分在密闭体系中经加热升华至表面,限制反应在界面上发生。该方法与传统的混合法相比能够大大减少微小成核点的生成,增大有序畴区的面积,从而提高表面2D COFs的有序度。另外,雷圣宾课题组^[91]通过采用固液界面反应方法,在室温下制备出缺陷少、覆盖度高的亚胺类表面2D COFs。该课题组^[92]还将该方法推广到单层石墨烯表面单层2D COFs的制备。

与2D COFs粉体材料的结构设计类似,通过选择不同尺寸的单体也可以调控表面单层2D COFs的孔径大小。例如, Dienstmaier等^[93]通过选取不同骨架长度的二硼酸分子合成了一系列不同晶格参数和孔径

大小的表面COFs。该情况同样适用于以亚胺键连接的表面2D COFs^[91]。通过单体的选择和设计同样可以调控表面2D COFs的孔穴形状^[94];并且结合反应条件控制还可以研究表面单层2D COFs的生长机制及影响因素^[95]。另外,在单体中引入取代基^[96]或在表面单层2D COFs的孔穴中填充客体分子^[97],还可以对表面2D COFs的性能进行调节,为表面单层COFs的进一步应用提供了可能。

3.2 2D COFs薄膜的制备

为了进一步探索2D COFs材料在光、电子学器件中的应用,人们发展了多种方法用于2D COFs薄膜的制备。Dichtel课题组^[19]首次采用溶剂热法在单层石墨烯(SLG)表面得到了3种取向生长的硼酸类2D COFs(图9(a)),并采用掠入射X射线散射(GIXRD)方法研究了COFs薄膜的取向结构(图9(b))。随后,该课题组研究了SLG表面硼酸酯2D COFs的孔径结构调控^[98],并且

图9 (a, b)溶剂热法在单层石墨烯表面制备COF-5薄膜的原理图(a)及取向生长薄膜的掠入射X射线散射(GIXRD)分析(b)^[19];(c)图案化SLG表面2D COFs薄膜的选择性生长原理图及AFM高度图和相图^[20];(d)ITO表面生长2D COFs薄膜的SEM截面图^[99];(e)在室温下通过溶剂蒸气生长2D COFs薄膜的SEM截面图^[100](网络版彩图)

通过溶剂调节实现了 2D COFs 薄膜在图案化 SLG 上的选择性生长(图 9(c))^[20]. 该课题组提出的这种方法将溶剂热法和表面限域生长两种方式结合起来, 为 2D COFs 薄膜提出了新的制备方法和潜在应用方向. Medina 等^[99]使用苯并二噻吩-2,5-二硼酸与 HHTP 两种单体, 分别在 ITO (氧化铟锡, indium-tin oxide) 玻璃、金基底、SiO₂/Si 表面制备了平行于基底表面、高度有序的 COFs 薄膜. 在基底诱导作用下, 2D COFs 畴区互补交错, 共同形成了长程有序的 COFs 薄膜. 通过在 COFs 薄膜孔穴中嵌入富勒烯衍生物分子, 形成周期性的电子给受体有序结构, 为 COFs 薄膜的光学及光电子学研究提供了可能. 随后, 该课题组^[100]还发展了一种可在室温下通过溶剂蒸气调节 2D COFs 薄膜有序生长的方法. 该方法不仅提供了操作上简便可行的思路, 也为以不耐热处理单体构筑 2D COFs 薄膜, 或在敏感基底表面生长 2D COFs 薄膜提供了重要指导.

在 2D COFs 薄膜制备的基础上, 通过对 COFs 材料进行掺杂可以改善材料的导电性. Cai 等^[101]报道了使用碘或 7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷(TCNQ), 对基底表面取向生长的含四硫富瓦烯单元的 2D COFs 进行掺杂, 可以明显提高 2D COFs 薄膜的电导率, 促进其在电子学领域的应用.

4 总结与展望

从二维有机材料的结构可设计性出发, 通过拓扑结构设计、单体选择及取代修饰、连接单元的共价可逆动态过程调控, 可以自下而上地实现 2D COFs 粉体、表面 2D COFs 单分子层以及薄膜的合成. 结合结构设计和合成条件控制, 所制备的 2D COFs 材料具有比表面积大、孔穴形状和尺寸可调控、组装有序、结晶性和稳定性较好的特点, 在气体存储与分离、有机物的吸附、药物或染料等分子的负载与输运等方面表现出较好的应用价值. 通过选择具有较大 π 电子体系、电活性或电子给体-受体性质的单体分子, 利用二维方向上的 π 电子共轭链伸展和层间较强的 π - π 有序堆积, 可以制备得到具有特定光、电子学性能的 2D COFs, 拓展了其在光致发光、光电导、光电转化、载流子传输、电催化、电化学能量存储及转化等方面的应用. 同时, 通过单体分子的取代修饰, 不仅可以对 2D COFs 材料的多孔结构和稳定性进行调控, 而且也

为 2D COFs 的功能化修饰及应用提供基础.

在设计合成 2D COFs 材料的基础上, 通过 COFs 有序孔壁的共价修饰、孔穴客体分子填充、金属离子配位、纳米粒子负载等方式可以对 2D COFs 材料进行功能化, 拓展了 2D COFs 材料在分子吸储、有机选择性催化、光催化产氢、光诱导载流子传输、光伏器件、离子传输、能量存储与转化等方面的应用. 另外, 通过对 2D COFs 材料的掺杂或制备 2D COFs 与碳纳米管、石墨烯等的复合材料还可以对材料的性能进行改善和拓展.

通过基底诱导表面单层 COFs 及 2D COFs 薄膜的取向生长调控, 不仅可以解决 2D COFs 粉体材料溶解性或分散性差、不易加工成膜的缺点, 而且还可以通过表面科学的研究方法, 方便地研究 2D COFs 在基底表面取向生长的机制及影响因素. 基底表面取向生长的 2D COF 薄膜可以明显改善 COFs 材料的性能, 这为 2D COFs 薄膜的潜在应用提供了重要基础.

自 2005 年 COFs 概念的首次提出至今, 经过 10 年的不断发展, COFs 材料优异的结构和性质特点逐步呈现出来. 作为新发展的一类材料, 2D COFs 的进一步发展仍然面临着诸多挑战: (1) 2D COFs 的单体选择和拓扑结构设计思路已经基本明确, 但用于 2D COFs 材料制备的单体还比较少, 单体的大量、低成本制备还需要一段过程. (2) 2D COFs 的高结晶性是建立在连接单元共价可逆的基础之上的. 目前应用最广泛的反应类型是硼酸脱水自缩合、硼酸与邻二酚的脱水缩合以及醛胺缩合形成亚胺等. 对于通过以上反应形成的两类 2D COFs 材料, 如何提高硼酸类 COFs 的环境(特别是对含水环境)稳定性、进一步改善亚胺类 COFs 的结晶性仍然是需要解决的问题. 因此, 探索合适的反应类型和合成条件仍面临诸多挑战. (3) 虽然通过基底诱导表面单层 2D COFs 及 COFs 薄膜可以解决 COFs 粉体材料分散性差、不易加工成膜等缺点, 但取向生长的 2D COFs 单分子层畴区大小、2D COFs 薄膜的结晶性仍需要进一步提高; 并且需要考虑发挥 2D COFs 中 π 电子共轭体系的优势、探索取向生长的表面单层 2D COFs 及 COFs 薄膜在有机电子学方面的应用. 随着对 2D COFs 材料研究的进一步深入, 可以逐步解决所面临的挑战和问题, 并可以拓展其在诸如近红外吸收、药物、染料等功能分子的特异性负载及输运, 荧光成像分析、功能器件等多方面的潜在应用.

参考文献

- Butler SZ, Hollen SM, Cao L, Cui Y, Gupta JA, Gutiérrez HR, Heinz TF, Hong SS, Huang J, Ismach AF, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa VV, Robinson RD, Ruoff RS, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer MG, Terrones M, Windl W, Goldberger JE. *ACS Nano*, 2013, 7: 2898–2926
- Xu M, Liang T, Shi M, Chen H. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li LJ, Loh KP, Zhang H. *Nat Chem*, 2013, 5: 263–275
- Rodríguez-San-Miguel D, Amo-Ochoa P, Zamora F. *Chem Commun*, 2016, 52: 4113–4127
- Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, Zamora F. *Nanoscale*, 2011, 3: 20–30
- Côte AP, Benin AI, Ockwig NW, O’Keeffe M, Matzger AJ, Yaghi OM. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- Feng X, Ding X, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010–6022
- Ding SY, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548–568
- Dogru M, Bein T. *Chem Commun*, 2014, 50: 5531–5546
- Lukose B, Kuc A, Frenzel J, Heine T. *Beilstein J Nanotechnol*, 2010, 1: 60–70
- Nagai A, Chen X, Feng X, Ding X, Guo Z, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3770–3774
- Zeng Y, Zou R, Luo Z, Zhang H, Yao X, Ma X, Zou R, Zhao Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1020–1023
- Ritchie LK, Trewin A, Reguera-Galan A, Hasell T, Cooper AI. *Microporous Mesoporous Mat*, 2010, 132: 132–136
- Campbell NL, Clowes R, Ritchie LK, Cooper AI. *Chem Mater*, 2009, 21: 204–206
- Tilford RW, Mugavero SJ, Pellechia PJ, Lavigne JJ. *Adv Mater*, 2008, 20: 2741–2746
- Smith BJ, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8783–8789
- Chandra S, Kandambeth S, Biswal BP, Lukose B, Kunjir SM, Chaudhary M, Babarao R, Heine T, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17853–17861
- Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- Colson JW, Woll AR, Mukherjee A, Levendoff MP, Spitler EL, Shields VB, Spencer MG, Park J, Dichtel WR. *Science*, 2011, 332: 228–231
- Colson JW, Mann JA, DeBlase CR, Dichtel WR. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2015, 53: 378–384
- Liu XH, Guan CZ, Wang D, Wan LJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 6912–6920
- Han SS, Furukawa H, Yaghi OM, Goddard WA. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11580–11581
- Doonan CJ, Tranchemontagne DJ, Glover TG, Hunt JR, Yaghi OM. *Nat Chem*, 2010, 2: 235–238
- Rabbani MG, Sekizkardes AK, Kahveci Z, Reich TE, Ding R, El-Kaderi HM. *Chem Eur J*, 2013, 19: 3324–3328
- Huang N, Chen X, Krishna R, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2986–2990
- Ding SY, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song WG, Su CY, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822
- Shinde DB, Kandambeth S, Pachfule P, Kumar RR, Banerjee R. *Chem Commun*, 2015, 51: 310–313
- Chan-Thaw CE, Villa A, Katekomol P, Su D, Thomas A, Prati L. *Nano Lett*, 2010, 10: 537–541
- Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch BV. *Chem Sci*, 2014, 5: 2789–2793
- Ding X, Chen L, Honsho Y, Feng X, Saengsawang O, Guo J, Saeki A, Seki S, Irle S, Nagase S, Parasuk V, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14510–14513
- Ding X, Guo J, Feng X, Honsho Y, Guo J, Seki S, Maitarad P, Saeki A, Nagase S, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1289–1293
- Wan S, Gándara F, Asano A, Furukawa H, Saeki A, Dey SK, Liao L, Ambrogio MW, Botros YY, Duan X, Seki S, Stoddart JF, Yaghi OM. *Chem Mater*, 2011, 23: 4094–4097
- Feng X, Liu L, Honsho Y, Saeki A, Seki S, Irle S, Dong Y, Nagai A, Jiang D. *Angew Chem*, 2012, 124: 2672–2676
- Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5439–5442
- Dogru M, Handloser M, Auras F, Kunz T, Medina D, Hartschuh A, Knochel P, Bein T. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2920–2924
- Huang N, Ding X, Kim J, Ihee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127: 8828–8831
- DeBlase CR, Silberstein KE, Truong TT, Abruña HD, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16821–16824
- Ding H, Li Y, Hu H, Sun Y, Wang J, Wang C, Zhang G, Wang B, Xu W, Zhang D. *Chem Eur J*, 2014, 20: 14614–14618
- DeBlase CR, Hernández-Burgos K, Silberstein KE, Rodríguez-Calero GG, Bisbey RP, Abruña HD, Dichtel WR. *ACS Nano*, 2015, 9: 3178–3183
- Xu F, Jin S, Zhong H, Wu D, Yang X, Chen X, Wei H, Fu R, Jiang D. *Sci Rep*, 2015, 5: 8225
- Xu F, Xu H, Chen X, Wu D, Wu Y, Liu H, Gu C, Fu R, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6814–6818
- Wang T, Kailasam K, Xiao P, Chen G, Chen L, Wang L, Li J, Zhu J. *Microporous Mesoporous Mat*, 2014, 187: 63–70
- Dalapati S, Jin S, Gao J, Xu Y, Nagai A, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17310–17313
- Kandambeth S, Venkatesh V, Shinde DB, Kumari S, Halder A, Verma S, Banerjee R. *Nat Commun*, 2015, 6: 6786

- 45 Chandra S, Kundu T, Kandambeth S, BabaRao R, Marathe Y, Kunjir SM, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6570–6573
- 46 Xu H, Jiang D. *Nat Chem*, 2014, 6: 564–566
- 47 Côté AP, El-Kaderi HM, Furukawa H, Hunt JR, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12914–12915
- 48 Smith BJ, Hwang N, Chavez AD, Novotney JL, Dichtel WR. *Chem Commun*, 2015, 51: 7532–7535
- 49 Spitler EL, Koo BT, Novotney JL, Colson JW, Uribe-Romo FJ, Gutierrez GD, Clancy P, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19416–19421
- 50 Feng X, Chen L, Dong Y, Jiang D. *Chem Commun*, 2011, 47: 1979–1981
- 51 Spitler EL, Dichtel WR. *Nat Chem*, 2010, 2: 672–677
- 52 Uribe-Romo FJ, Doonan CJ, Furukawa H, Oisaki K, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11478–11481
- 53 Fang Q, Zhuang Z, Gu S, Kaspar RB, Zheng J, Wang J, Qiu S, Yan Y. *Nat Commun*, 2014, 5: 4503
- 54 Dalapati S, Addicoat M, Jin S, Sakurai T, Gao J, Xu H, Irle S, Seki S, Jiang D. *Nat Commun*, 2015, 6: 7786
- 55 Zhou TY, Xu SQ, Wen Q, Pang ZF, Zhao X. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15885–15888
- 56 Baldwin LA, Crowe JW, Shannon MD, Jaroniec CP, McGrier PL. *Chem Mater*, 2015, 27: 6169–6172
- 57 Zhu Y, Wan S, Jin Y, Zhang W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13772–13775
- 58 Kandambeth S, Shinde DB, Panda MK, Lukose B, Heine T, Banerjee R. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13052–13056
- 59 Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, Mane MV, Heine T, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19524–19527
- 60 Chen X, Addicoat M, Irle S, Nagai A, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 546–549
- 61 Chen X, Addicoat M, Jin E, Zhai L, Xu H, Huang N, Guo Z, Liu L, Irle S, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3241–3247
- 62 Calik M, Sick T, Dogru M, Döblinger M, Datz S, Budde H, Hartschuh A, Auras F, Bein T. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1234–1239
- 63 Furukawa H, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8875–8883
- 64 Stegbauer L, Hahn MW, Jentys A, Savasci G, Ochsenfeld C, Lercher JA, Lotsch BV. *Chem Mater*, 2015, 27: 7874–7881
- 65 Biswal BP, Kandambeth S, Chandra S, Shinde DB, Bera S, Karak S, Garai B, Kharul UK, Banerjee R. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23664–23669
- 66 Wan S, Guo J, Kim J, Ihlee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 120: 8958–8962
- 67 Ding X, Feng X, Saeki A, Seki S, Nagai A, Jiang D. *Chem Commun*, 2012, 48: 8952–8954
- 68 Feng X, Chen L, Honsho Y, Saengsawang O, Liu L, Wang L, Saeki A, Irle S, Seki S, Dong Y, Jiang D. *Adv Mater*, 2012, 24: 3026–3031
- 69 Jin S, Ding X, Feng X, Supur M, Furukawa K, Takahashi S, Addicoat M, El-Khouly ME, Nakamura T, Irle S, Fukuzumi S, Nagai A, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2017–2021
- 70 Jin S, Supur M, Addicoat M, Furukawa K, Chen L, Nakamura T, Fukuzumi S, Irle S, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7817–7827
- 71 Jin S, Furukawa K, Addicoat M, Chen L, Takahashi S, Irle S, Nakamura T, Jiang D. *Chem Sci*, 2013, 4: 4505–4511
- 72 Duhović S, Dincă M. *Chem Mater*, 2015, 27: 5487–5490
- 73 Wu Y, Xu H, Chen X, Gao J, Jiang D. *Chem Commun*, 2015, 51: 10096–10098
- 74 Vyas VS, Haase F, Stegbauer L, Savasci G, Podjaski F, Ochsenfeld C, Lotsch BV. *Nat Commun*, 2015, 6: 8508
- 75 Lin S, Diercks CS, Zhang YB, Kornienko N, Nichols EM, Zhao Y, Paris AR, Kim D, Yang P, Yaghi OM, Chang CJ. *Science*, 2015, 349: 1208–1213
- 76 Du Y, Mao K, Kamakoti P, Ravikovitch P, Paur C, Cundy S, Li Q, Calabro D. *Chem Commun*, 2012, 48: 4606–4608
- 77 Nagai A, Guo Z, Feng X, Jin S, Chen X, Ding X, Jiang D. *Nat Commun*, 2011, 2: 536
- 78 Xu H, Chen X, Gao J, Lin J, Addicoat M, Irle S, Jiang D. *Chem Commun*, 2014, 50: 1292–1294
- 79 Huang N, Krishna R, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7079–7082
- 80 Chen X, Huang N, Gao J, Xu H, Xu F, Jiang D. *Chem Commun*, 2014, 50: 6161–6163
- 81 Guo J, Xu Y, Jin S, Chen L, Kaji T, Honsho Y, Addicoat MA, Kim J, Saeki A, Ihlee H, Seki S, Irle S, Hiramoto M, Gao J, Jiang D. *Nat Commun*, 2013, 4: 2736
- 82 Pachfule P, Panda MK, Kandambeth S, Shivaprasad SM, Díaz DD, Banerjee R. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7944
- 83 Thote J, Aiyappa HB, Deshpande A, Díaz Díaz D, Kurungot S, Banerjee R. *Chem Eur J*, 2014, 20: 15961–15965
- 84 Wang P, Wu Q, Han L, Wang S, Fang S, Zhang Z, Sun S. *RSC Adv*, 2015, 5: 27290–27294
- 85 Yoo JT, Lee SH, Hirata S, Kim CR, Lee CK, Shiraki T, Nakashima N, Shim JK. *Chem Lett*, 2015, 44: 560–562
- 86 Zwaneveld NAA, Pawlak R, Abel M, Catalin D, Gimes D, Bertin D, Porte L. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6678–6679
- 87 Ourdjini O, Pawlak R, Abel M, Clair S, Chen L, Bergeon N, Sassi M, Oison V, Debierre JM, Coratger R, Porte L. *Phys Rev B*, 2011, 84: 125421
- 88 Dienstmaier JF, Gigler AM, Goetz AJ, Knochel P, Bein T, Lyapin A, Reichlmaier S, Heckl WM, Lackinger M. *ACS Nano*, 2011, 5: 9737–9745
- 89 Guan CZ, Wang D, Wan LJ. *Chem Commun*, 2012, 48: 2943–2945
- 90 Liu XH, Guan CZ, Ding SY, Wang W, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474
- 91 Xu L, Zhou X, Yu Y, Tian WQ, Ma J, Lei S. *ACS Nano*, 2013, 7: 8066–8073

- 92 Xu L, Zhou X, Tian WQ, Gao T, Zhang YF, Lei S, Liu ZF. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9564–9568
- 93 Dienstmaier JF, Medina DD, Dogru M, Knochel P, Bein T, Heckl WM, Lackinger M. *ACS Nano*, 2012, 6: 7234–7242
- 94 Liu XH, Guan CZ, Zheng QN, Wang D, Wan LJ. *J Chem Phys*, 2015, 142: 101905
- 95 Liu XH, Mo YP, Yue JY, Zheng QN, Yan HJ, Wang D, Wan LJ. *Small*, 2014, 10: 4934–4939
- 96 Xu L, Cao L, Guo Z, Zha Z, Lei S. *Chem Commun*, 2015, 51: 8664–8667
- 97 Liu XH, Yue JY, Mo YP, Yao Y, Zeng C, Chen T, Yan HJ, Wang ZH, Wang D, Wan LJ. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15753–15757
- 98 Spitler EL, Colson JW, Uribe-Romo FJ, Woll AR, Giovino MR, Saldivar A, Dichtel WR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2623–2627
- 99 Medina DD, Werner V, Auras F, Tautz R, Dogru M, Schuster J, Linke S, Döblinger M, Feldmann J, Knochel P, Bein T. *ACS Nano*, 2014, 8: 4042–4052
- 100 Medina DD, Rotter JM, Hu Y, Dogru M, Werner V, Auras F, Markiewicz JT, Knochel P, Bein T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1016–1019
- 101 Cai SL, Zhang YB, Pun AB, He B, Yang J, Toma FM, Sharp ID, Yaghi OM, Fan J, Zheng SR, Zhang WG, Liu Y. *Chem Sci*, 2014, 5: 4693–4700

Design, synthesis and applications of two-dimensional covalent organic frameworks

Bing Sun^{1,2}, Yiping Mo^{1,2}, Limei Wang^{1,2}, Jieyu Yue^{1,2}, Dong Wang^{1*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Molecular Nanostructure and Nanotechnology, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: wangd@iccas.ac.cn)

Abstract: Two-dimensional materials have drawn a wide variety of interest because of the excellent properties. Two-dimensional covalent organic frameworks (2D COFs) are a class of porous, crystalline organic materials, which are constructed from well-designed organic monomers via covalent bond linkages. The excellent porosity and crystallinity coupled with the brilliant 2D π -conjugated system and π - π stacking columns endow 2D COFs promising properties. With the predesignable topological structures and functionalized monomer units, 2D COFs can be constructed with the characteristics of lower mass density, highly ordered structures, larger surface area and tunable pore size and shapes. Various 2D COFs with versatile properties and specific functions can be also obtained by post-synthesizing, loading of guest molecules and ions, compositing with other carbon-based materials, etc. Additionally, oriented 2D COF monolayers and thin films are also prepared on the substrate surface. Based on the distinct ordered molecular structures and excellent properties, this review further discusses the extensively promising applications of 2D COFs in the fields of gas absorption and storage, catalysis, molecules delivery, energy capacitance and transform, electronics and optoelectronics.

Keywords: two-dimensional materials, covalent organic frameworks, porous materials, π -conjugated system, surface synthesis, two-dimensional organic thin films

doi: 10.1360/N032016-00063