

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.

有机分子筛膜

曹利^{1,2}, 张润楠¹, 何光伟¹, 潘福生¹, 吴洪¹, 姜忠义¹(¹ 天津大学化工学院, 天津 300072; ² 阿卜杜拉国王科技大学物理与工程学部, 图瓦 23955-6900)

摘要: 有机分子筛膜是继传统聚合物膜与无机分子筛膜之后的新一代膜材料。该类膜材料由全有机组分或以有机组分为主构成, 兼具长程有序的孔道与可灵活调控的结构, 可基于物理辨识与可逆化学辨识实现精准分子筛分。系统总结归纳了有机分子筛膜的材料谱系、光电赋能制膜新方法、“STEM”膜设计导则及先进分离机制; 介绍了其在“双碳”、新能源、战略资源提取及生命健康等领域的最新应用进展; 分析了其面临的重要机遇与主要挑战, 并对人工智能辅助设计、动态智能调控及可编程传输等发展方向进行了展望。

关键词: 有机分子筛膜; 膜分离; 金属有机框架; 共价有机框架; 精密构筑; 膜过程强化

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-25

Organic molecular sieve membranes

CAO Li^{1,2}, ZHANG Runnan¹, HE Guangwei¹, PAN Fusheng¹, WU Hong¹, JIANG Zhongyi¹

(¹ School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ² Division of Physical Science and Engineering, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal, 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia)

Abstract: Organic molecular sieve membranes (OMSMs) are emerging as a next-generation class of membrane materials, succeeding traditional polymeric and inorganic molecular sieve membranes. Composed of organic building blocks or organic-based units (which may incorporate metal nodes), OMSMs integrate rigid, ordered pore structures with highly customizable chemical environments, enabling precise molecular separation based on size sieving and chemical specificity. The material families, photo- and electro-assisted fabrication methods, "STEM" design principles, and advanced separation mechanisms were first summarized. Recent progress in applications toward dual-carbon goals, new and clean energy, strategic resource extraction, and life health is highlighted. Finally, the opportunities and challenges of OMSMs are analyzed, and future directions, including artificial intelligence-assisted design, dynamic intelligent regulation, and programmable transport, are discussed.

Keywords: organic molecular sieve membranes; membrane separation; metal-organic framework (MOF); covalent organic framework (COF); precise construction; membrane process intensification

收稿日期: 2026-04-30 修回日期: 2026-07-07

通信作者: 姜忠义(1966—), 男, 博士, 教授, zhyjiang@tju.edu.cn

第一作者: 曹利(1988—), 男, 博士, 博士后, caoli@tju.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22338011)

引用本文: 曹利, 张润楠, 何光伟, 潘福生, 吴洪, 姜忠义. 有机分子筛膜[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–25

Citation: CAO Li, ZHANG Runnan, HE Guangwei, PAN Fusheng, WU Hong, JIANG Zhongyi. Organic molecular sieve membranes[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–25

引 言

随着化工行业向高端化、绿色化和智能化方向转型,传统依赖相变的分离手段正面临能耗与效率的严峻挑战。以非热分离或无热分离为特征的膜分离技术,被公认为新质生产力背景下的绿色化工(或称新质化工)的必需技术。回顾化工发展历程,核心技术的突破往往遵循着材料范式的持续演进。以催化科学为例,现代催化体系经历了从过渡金属催化到生物催化/酶催化,再到有机小分子催化(2021年诺贝尔化学奖授予不对称有机催化)的发展过程^[1]。过渡金属催化凭借丰富的电子结构和多样化配位环境,在化学合成中长期占据核心地位;生物催化则依靠酶的精确活性位点和高度选择性,实现了温和条件下的高效转化;而有机小分子催化的兴起,进一步突破了传统金属催化和酶催化的边界,使催化科学形成了由金属催化、生物催化和有机小分子催化共同支撑的多元化格局^[1,2]。膜分离技术的发展也呈现出类似的范式演进:从易于大规模加工的聚合物膜,到极致筛分精度的无机分子筛膜,再到结构更精密、功能更可控的第三代膜材料—有机分子筛膜演进,最终形成聚合物膜—无机分子筛膜—有机分子筛膜“三足鼎立”的格局,构建起膜材料的新的命运共同体^[3]。膜分离技术的每一次重要突破,几乎都伴随着膜材料结构、孔道特征和传质机制的重大变革(表1)。

聚合物膜因其原料来源广泛、加工工艺成熟、力学性能优良,使其在气体分离、水处理等领域获得了广泛应用。在这一阶段,膜科学的核心研究问题集中在聚合物结构调控、加工条件优化以及运行参数匹配等方面。然而,从分离机理角度看,聚合物膜通常由无序缠结的高分子链构成,其分离行为主要遵循溶解-扩散机制^[4]。分子在膜中的传输受统计意义上的自由体积分布控制,孔径无明确的几何结构参数描述。这一结构本质决定了聚合物膜中聚合物链间距和链刚性会产生强烈耦合,从而不可避免地造成选择性 with 渗透性间的博弈效应(trade-off效应)^[5,6]。

为突破聚合物膜在分离精度方面的内在限制,研究者开始将目光投向具有高度有序孔道结构的无机分子筛材料。以沸石、分子筛和相关晶态无机多孔材料为代表的无机分子筛膜,首次在膜分离体系中系统引入了明确、稳定的分子尺度孔道结

构^[7-10]。无机分子筛膜的出现,使膜分离从“统计分离”迈向“结构筛分”,在分子层面实现了尺寸和构型选择性^[11-13]。然而,这一类材料通常依赖刚性无机骨架,其化学组成和孔道环境的可调范围相对有限,同时在成膜、界面匹配和大面积工程应用方面面临较大挑战^[14,15]。无机分子筛膜的成功,证明了精密孔道结构对于实现高选择性分离的决定性作用,但也暴露出无机体系由于缺乏足够的有机官能团在材料设计自由度、加工条件和工程适应性方面存在的固有局限^[4]。

面对新能源、生命健康、电子级化学品等高端领域对超高纯度分离任务的需求,聚合物膜与无机分子筛膜的固有局限日益凸显。传统聚合物膜受限于无序自由体积,难以实现精准筛分;而无机分子筛膜则因刚性无机骨架而难以引入化学识别位点,对稀土离子提取、手性药物拆分等需特异性识别的分离难以胜任,两代膜材料共同指向一个尚未填补的材料缺口。同时,以网状化学为核心的晶体工程范式的日臻成熟,金属有机框架(metal-organic framework, MOF)、共价有机框架(covalent organic framework, COF)等有机晶态多孔材料体系相继涌现,孔道尺寸、形状与内壁化学环境均可在分子水平上预先编程,为上述缺口提供了丰富的材料^[16,17]。而人工智能与高通量计算的引入,则将膜材料研发从“试错-表征”转向“设计-预测-验证”的前馈模式^[18-20]。在这一背景下,有机分子筛膜应运而生。需要说明的是,有机分子筛膜并非聚合物膜与无机分子筛膜的简单加和,而是由高端需求牵引、框架材料突破和人工智能范式变革等自然形成的第三代膜体系,也可简单认为是膜材料的“基因突变”(表1)。

基于上述背景,在 Chemical Society Reviews 上首次提出了“有机分子筛膜”(Organic Molecular Sieve Membranes)这一概念^[3]。在该综述中,将有机分子筛膜定义为由全有机组分构成、具有精准分子筛分功能的膜。考虑到金属有机框架(MOF)与有机框架材料在孔道结构和分离机制上的高度相似性及其在膜分离领域的广泛应用,MOF已成为有机分子筛膜材料谱系中不可或缺的组成部分。尽管MOF包含金属节点,但其有机配体主导的孔道化学环境和可设计的框架结构依然符合有机分子筛膜核心理念。MOF作为框架材料的先驱,在成膜动力学调控、晶态结构构筑等方面为共价有机框架、

氢键有机框架等全有机体系提供了核心方法论借鉴。因此,在本综述中,适当拓展了有机分子筛膜的定义:即有机分子筛膜是由全有机组分或以有机组分为主(可包含金属节点)构成,具有精准分子筛分功能的膜。本文进一步从膜技术发展脉络与未

来分离趋势出发,重点讨论有机分子筛膜的材料谱系、新制备方法、“STEM”核心设计导则、先进分离机制、及其在新能源、生命健康等国家重大需求方面的战略地位;最后对有机分子筛膜的发展机遇与挑战进行分析。

表 1 传统聚合物膜、无机分子筛膜和有机分子筛膜特性对比

Table 1 Comparison of conventional polymer membranes, inorganic molecular sieve membranes, and organic molecular sieve membranes

膜类型	传统聚合物膜	无机分子筛膜	有机分子筛膜
核心材料	无定形高分子	硅铝酸盐沸石	新兴有机多孔材料
孔道特性	无定形,孔径分布宽	晶态,孔道规整、化学修饰难	晶态或刚性,孔道规整且高度可设计
分离机制	溶解-扩散机制为主	尺寸筛分为主	尺寸筛分+构型与形状选择性+表面扩散等多维机制
可设计性	高,依赖聚合物种类	较低,受限于无机骨架	极高,可在分子水平设计孔道尺寸与化学环境
稳定性	易溶胀、塑化	热、化学稳定性高	化学稳定性好,耐溶剂
加工性	好,易成膜	差,制备复杂,脆性大	较好,部分可溶液加工

1 有机分子筛膜的材料谱系

有机分子筛膜的材料谱系是其科学内涵的核心载体,与传统的无机分子筛不同,有机分子筛膜的材料体系涵盖了从离散分子到超分子组装、从无

定形聚合物到晶态框架材料的完整谱图。本章将从构筑维度、孔道形成机制、孔道特征三个视角,系统构建有机分子筛膜的材料分类体系,揭示不同材料间的内在联系与演进逻辑(图1)。

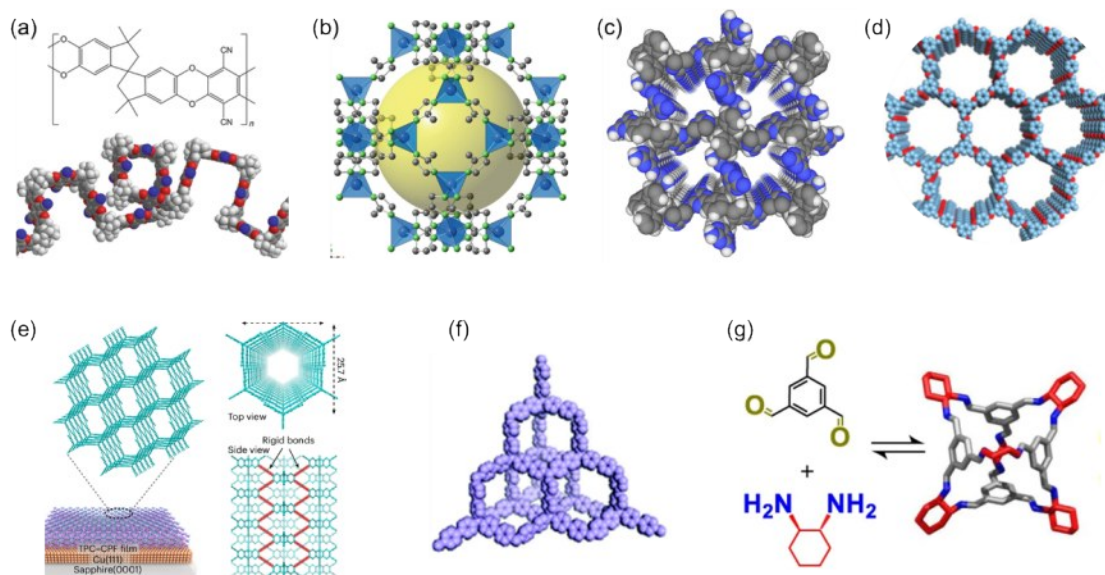


图1 有机分子筛膜材料谱系:(a)自具微孔聚合物PIM-1^[21];(b)金属有机框架ZIF-8^[22];(c)氢键有机框架HOF-1^[23];(d)共价有机框架COF-LZU1^[24];(e)共轭聚合物框架TPC-CPF^[25];(f)多孔芳香框架PAF-1^[26];(g)多孔有机笼CC3^[27]

Fig. 1 Material families of organic molecular sieve membranes: (a) polymers of intrinsic microporosity, PIM-1^[21]; (b) metal-organic framework, ZIF-8^[22]; (c) hydrogen-bonded organic framework, HOF-1^[23]; (d) covalent organic framework, COF-LZU1^[24]; (e) conjugated polymer framework, TPC-CPF^[25]; (f) porous aromatic framework, PAF-1^[26]; and (g) porous organic cage, CC3^[27]

1.1 自具微孔聚合物

自具微孔聚合物(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)是有机分子筛膜领域最具代表

性的材料体系。其分子结构包含刚性主链和扭转位点(如螺环、三蝶烯结构),阻碍分子链的紧密堆积,从而形成连续的自由体积微孔网络,其结构特

征为短程有序、长程无序,孔道呈现统计分布特性^[28, 29]。PIM-1是最经典的自具微孔聚合物材料。PIMs的突出优势在于溶液可加工性,可通过旋涂、刮涂、相转化等成熟工艺制备成膜^[30]。PIMs材料以其成熟的加工工艺和可规模化优势,成为有机分子筛膜走向工业应用的先行者。然而,其孔道结构的统计分布特性和亚稳态结构决定了在精密分子筛分领域的固有局限,推动研究者向更高结构有序度的材料体系拓展^[31]。

1.2 框架材料

框架材料是指通过配位键、氢键或共价键将有机构筑单元连接起来,形成具有周期性孔道结构的网络材料。相较于传统无定形高分子,框架材料最大的特征在于其长程有序结构和可预测的孔道构型,因此代表了有机分子筛膜由“统计意义上的微孔分布”向“分子级精度孔道设计”的重要跨越。依据成键特性,这一类材料可进一步细分为金属有机框架(MOF)、氢键有机框架(hydrogen-bonded organic framework, HOF)、共价有机框架(COF),以及与之密切相关的共轭聚合物框架(conjugated polymer framework, CPF)、多孔芳香框架(porous aromatic framework, PAF)等。值得强调的是,MOF为框架材料这一谱系中最早实现系统化开发的晶态多孔框架,已于2025年获得诺贝尔化学奖,凸显了框架材料在现代材料化学中的基础地位与广泛影响^[32]。

1.2.1 金属有机框架 金属有机框架(MOF)是由金属离子或金属簇节点与多齿有机配体通过配位键连接形成的晶态多孔网络^[33, 34]。对于膜分离而言,MOF材料的核心优势在于其高结晶性、规则孔道、孔径和孔壁化学可调。与完全由轻元素构成的有机框架不同,MOF材料通过引入金属节点,不仅显著拓展了骨架拓扑类型和孔道化学环境的可设计空间,也使其在Lewis酸位点构筑、配位微环境调控及后修饰功能化方面具有独特优势^[35]。因此,MOF膜在气体分离^[36]、有机溶剂纳滤^[37]、离子筛分^[38, 39]和高附加值分子分离^[40]中均表现出重要潜力。目前,MOF膜已发展出多晶连续膜、纳米片组装膜以及混合基质膜等多种构型。与此同时,MOF膜仍面临一些挑战,例如大部分MOF膜在水、酸、碱或高压条件下的结构稳定性有限,以及高质量、无缺陷超薄膜的大面积制备仍较困难^[41, 42]。MOF是有机分子筛膜材料家族中研究最成熟、工业转化潜力最显

著的材料体系。

1.2.2 氢键有机框架 氢键有机框架(HOF)由有机分子通过氢键连接形成晶态多孔网络^[23, 43]。氢键的可逆性赋予HOF优异的自修复能力和溶液可加工性,HOF可在温和条件下通过溶液结晶制备^[44]。HOF的氢键动态特性有利于形成无缺陷膜,但其水热稳定性通常低于共价键连接的框架材料,需通过结构设计(如引入互穿结构、疏水官能化)加以改性^[45]。

1.2.3 共价有机框架 共价有机框架(COF)作为一类新兴的晶态多孔高分子材料,其构筑核心在于利用可逆缩合反应(如亚胺键、硼酸酯键等)使有机构筑基元在热力学平衡下进行自组装^[46]。这种独特的“动态共价化学”特性赋予了COF显著的“结构纠错”能力,允许反应过程中产生的“错误连接”通过化学平衡不断被修正,从而最终生长出具有长程有序结构和高结晶度的骨架体系。在众多COF体系中,由醛基和胺基缩合形成的亚胺键连接的COF(如COF-LZU1)因其合成条件相对温和、结晶度高,成为了目前膜科学领域研究最深入、应用最广泛的体系^[47]。得益于网格化学思想,通过精准选择不同几何尺寸和对称性的单体,COF的本征孔径可以在0.4 nm至10.0 nm的宽幅范围内实现亚埃级(sub-Å)的精确调控^[48, 49]。这种在原子水平上对孔参数(孔径、形状、孔壁化学环境)的精准调控,以及全有机骨架丰富的官能团修饰特性,使得COF成为了开发下一代高性能有机分子筛膜的理想候选材料^[50, 51]。共价三嗪框架(covalent triazine framework, CTF)是COF的一种,兼具高热稳定性(>400°C)和化学稳定性,孔径可在0.5–3.0 nm范围内调控。CTF-1是最早报道的CTF材料^[52]。在膜分离领域,CTF多用于制备耐高温、气体分离膜和有机溶剂纳滤膜^[53, 54]。

1.2.4 共轭聚合物框架 共轭聚合物框架(CPF)是一类以 π -共轭骨架为核心特征的共价有机框架,通过不可逆C=C或C $\equiv$ C偶联反应构筑。与经典COF不同,CPF强调骨架的电子离域特性,其结构有序度可从无定形跨越到高度晶态。2016年,冯新亮教授团队首次通过Knoevenagel缩聚反应合成晶态烯烃键连的CPF,证明了不可逆C=C键形成反应也可获得晶态共轭框架^[55]。近年来,晶态CPF在膜分离领域接连取得重要突破,展现出巨大的应用潜力。例如,研究者利用外延生长技术在Cu(111)单晶基底上成功构筑了具有垂直取向纳米通道的晶态CPF膜。

该膜不仅具有极高的水/盐选择性(高达6900),还实现了溶剂的超快传递:其水渗透率高达 $112 \text{ mol m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,甲醇渗透率较商业膜提升了2-3个数量级^[25, 56]。这些研究成果充分展示了晶态CPF在构筑兼具精密筛分功能与极端化学稳定性高性能分离膜方面的独特优势。

1.2.5 多孔芳香框架 多孔芳香框架(PAF)通过不可逆C-C偶联反应(如Ullmann偶联、Yamamoto偶联)构筑,以四面体结构单元(如四(4-溴苯基)甲烷)为节点形成三维刚性骨架^[57]。PAF的核心特征在于“短程有序、长程无序”,缺乏长程晶态有序,但孔径分布较窄。PAF-1的BET比表面积高达 $5600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,是目前已知比表面积最高的有机多孔材料之一^[26]。PAF的不可逆C-C键构筑方式赋予其极高的化学稳定性,耐强酸、强碱及有机溶剂,适用于苛刻分离环境。但由于其高度交联且不溶不熔的结构特征,难以通过常规方法构筑连续致密的自支撑膜,主要作为混合基质膜的填料,利用其超高比表面积和优异稳定性提升聚合物膜的性能^[58, 59]。

1.3 超分子组装体

超分子组装体通过非共价相互作用($\pi-\pi$ 堆积、范德华力等)形成有序结构,代表了有机分子筛膜向动态响应和智能功能演进的重要方向。与共价框架不同,超分子组装体的可逆性赋予其自修复、动态调控和刺激响应能力。多孔有机笼(porous organic cage, POC)是一类由有机分子通过共价键预先形成离散笼状结构,再通过分子间弱相互作用组装形成多孔材料的体系^[60]。其核心特征在于“分子-超分子二重性”,笼分子本身是共价键合的离散结构,可溶解于有机溶剂,而笼间通过范德华力或 $\pi-\pi$ 堆积形成多孔堆积结构。CC3是最具代表性的POC材料,比表面积约 $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,可溶于氯仿等常用有机溶剂。CC3的溶液可加工性使其可通过旋涂、刮涂等工艺制备无缺陷膜^[61]。手性CC3笼在对映选择性分离方面展现出独特优势,为手性药物拆分提供了新路径^[62]。POC的笼间堆积是弱相互作用,赋予膜材料独特的动态适应性^[27]。

2 光电赋能有机分子筛膜制备新方法

在前期Chemical Society Reviews综述中^[3],对有机分子筛膜的制备方法进行了总结,主要集中于原

位生长、界面聚合和层层组装等经典路线。这些方法奠定了有机分子筛膜研究的基础,但也面临制备周期长、结晶度与成膜性难以兼得等共性挑战。近年来,光、电等外场调控手段的引入,为有机分子筛膜的高效制备开辟了全新路径。光电赋能不仅能够调控成核与生长动力学、抑制缺陷,还可诱导分子预组装和晶态结构转变,从而实现高质量、高结晶性、高取向有机分子筛膜的高效可控制备。

2.1 电化学赋能制备有机分子筛膜

2.1.1 电化学界面聚合调控COF膜合成动力学 与光调控主要作用于COF的晶区/非晶区构筑不同,电化学方法则更直接地介入单体活化、界面反应以及膜生长动力学。Wang等人近期开发了电化学界面聚合快速制备超薄COF膜的新方法。电化学界面聚合法利用阴极表面富电子环境诱导局域去质子化,使COF单体在受限的固-液界面上优先发生反应,从而同时实现界面聚合和晶化过程的强化(图2)。通过电压和时间精确调节界面反应速率,在成膜过程中引入了两个关键机制:其一是“自修复”,即未被膜覆盖区域具有更高局域电流密度,单体优先在这些位置继续反应,从而促进缺陷自修复;其二是“自抑制”,即连续膜形成后,由于预沉积层具有绝缘性,局域电流下降,进一步抑制膜层无序增厚。最终,该方法获得了厚度约85 nm的超薄高结晶COF膜^[63]。电化学界面聚合首次将COF膜制备从“依赖扩散和自发结晶的被动过程”推进为“可通过电流密度和界面电位主动编程的动力学调控过程”。

2.1.2 电化学界面聚合调控MOF膜生长 电化学方法在MOF膜制备中的意义主要体现在对配体去质子化速率、簇-配体交换反应和成核/互生动力学的精确调控。对于以多核簇为结构单元的fcu-MOF膜,传统溶剂热生长往往难以兼顾连续膜形成与晶体质量:配体去质子化过快会导致无定形或开裂,过慢则又只得到非连续颗粒层。而电化学定向组装策略可精确调节溶液中完全去质子化配体的浓度,从而建立成核、晶体生长与晶间互生之间的平衡点,最终实现连续、无针孔、且牢固附着于支撑体表面的膜。该方法制得的膜层可薄至约85 nm,并且能够在高压下实现烃类分子筛分^[36]。同理,外加电流不仅可以促进MOF配体去质子化并加快金属离子(e.g., Zn^{2+})与配体的组装,还在局域原位电场作用下诱导ZIF-8晶格发生畸变,生成刚性多晶型

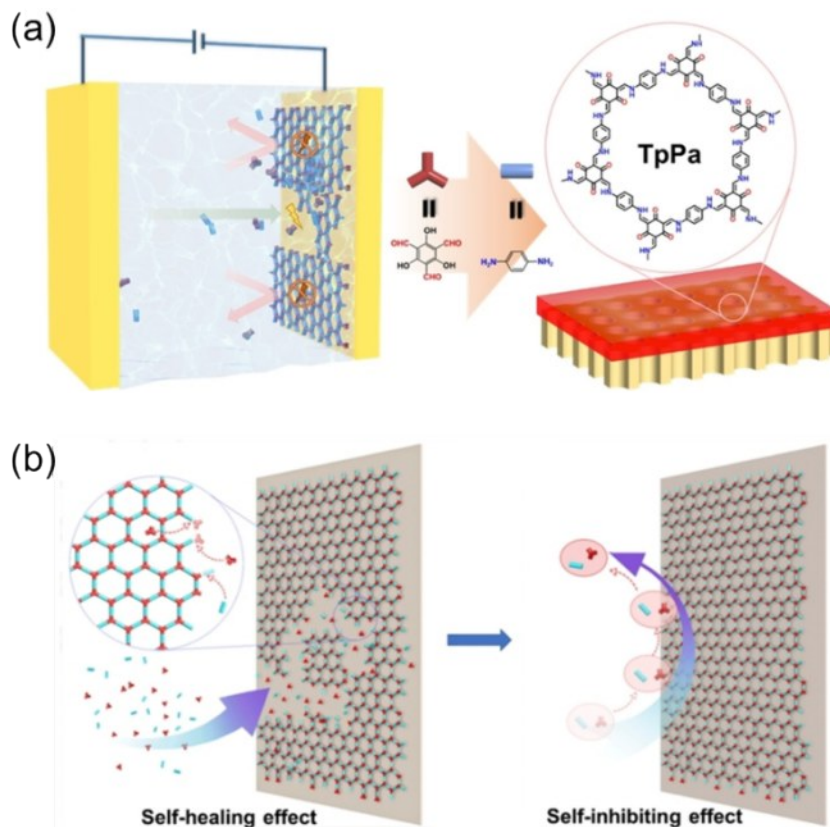


图2 (a)电化学聚合制备超薄TpPa COF膜示意图;(b)“自修复”和“自抑制”效应^[63]

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the electrochemical polymerization process for the fabrication of an ultrathin TpPa COF membrane; (b) the “self-healing” and “self-inhibiting” effects^[63]

的膜层,从而抑制配体转动和窗口开张(图3)。该膜可在约20 min内完成制备,并在丙烯/丙烷分离中实现高于300的分离因子^[64]。因此,电流在MOF膜制备过程中不是简单“促进沉积”,而是它可使膜形成过程与框架多晶型选择、框架刚性调控耦合起来,表明外场可以在膜生成的同时同步塑造框架动力学与晶体力学性质。未来高质量MOF膜的制备将从依赖单纯的溶剂热平衡生长逐步转向由电化学精确控制的“去质子化-配位-成核-晶体生长”新范式。

2.1.3 电聚合调控共轭微孔聚合物膜(conjugated microporous polymer, CMP)制备 与COF和MOF膜的晶态组装不同,CMP则可以利用单体通过电化学聚合直接原位生成连续微孔膜。例如,含有卟啉基基团的单体可通过电聚合得到孔径为8.4 Å, 809 m² g⁻¹的高比表面积 CMP膜,并实现了亚埃精度的离子筛分。电聚合过程中,CMP的形成与沉积同步完成,不需要热处理、溶剂交换等后活化步骤(图4)^[65]。电聚合方法把“聚合反应”和“膜构筑”合二为一,使CMP膜从传统难加工的刚性多孔聚合物,转变为可

以在导电骨架上原位生长、厚度可控、连续无缺陷的新型有机分子筛膜。

2.2 电场赋能晶体取向与可控组装

2.2.1 电场调控COF膜晶体取向 电化学界面聚合主要解决的是“如何长得完整、长得薄”的问题,那么进一步的电场赋能则聚焦“如何长得有序、长得定向”这一更高层次的问题。电场辅助界面合成策略显示,电场不仅可以驱动反应,更可以在反应发生前先诱导单体在界面上发生预组装。该方法中,带正电的TAPP单体在电场作用下优先富集并预组装于气-液界面,随后与PDA-OH单体反应形成单晶COF晶畴;在持续电场作用下,这些晶畴沿膜面方向发生优先生长和外延扩展,最终形成大面积、高结晶、面内取向的COF膜(图5)。膜垂直贯穿孔密度高达 $1.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$,溶剂渗透能力是传统有机溶剂纳滤膜的10倍^[66]。

2.2.2 电场调控COF/MOF纳米片组装 除了直接在反应阶段调控COF膜生长外,电场还可以用于COF纳米片的快速组装。在传统层层堆叠法中,真空过滤随着膜厚增加,过滤驱动力不断衰减,导致

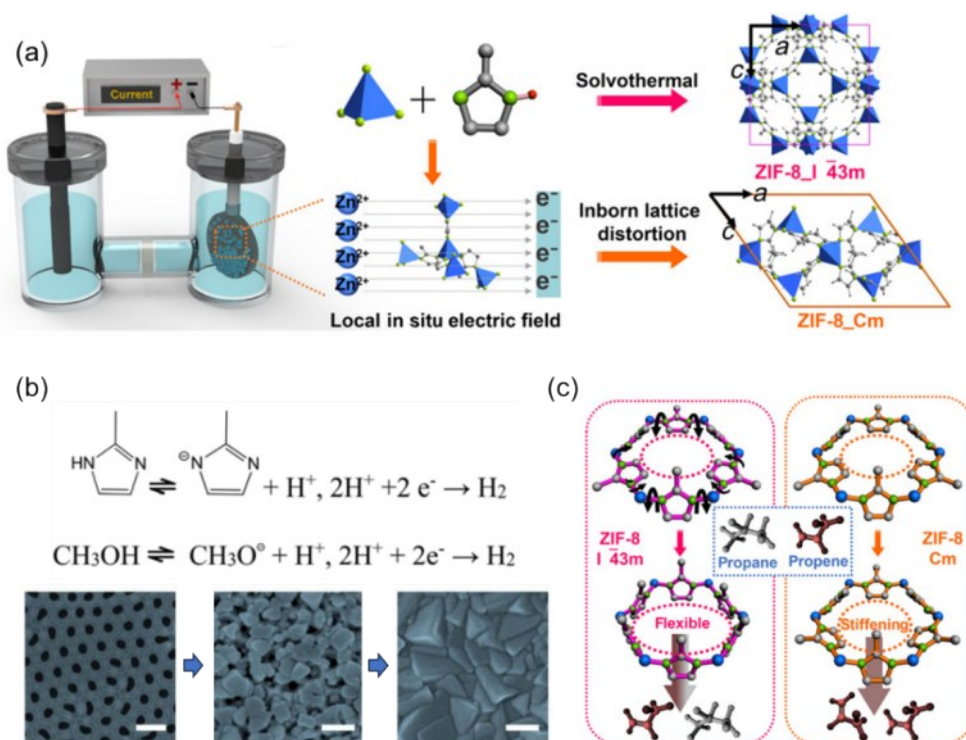


图3 (a)电化学界面聚合与传统溶剂热法制备ZIF-8膜对比:在溶剂热法中,锌离子与配体组装形成ZIF-8_I相,而原位电场会导致晶格发生畸变,形成刚性ZIF-8_Cm相;(b)ZIF-8膜形成过程SEM图;(c)ZIF-8_I与ZIF-8_Cm相在 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分离中的差异^[64]

Fig. 3 (a) Comparison between the fabrication of ZIF-8 membranes by electrochemical interfacial polymerization and the conventional solvothermal method: in the solvothermal method, zinc ions and ligands assemble into the ZIF-8_I phase, whereas the in situ electric field induces lattice distortion, leading to the formation of the rigid ZIF-8_Cm phase; (b) SEM images showing the formation process of the ZIF-8 membrane; (c) comparison of the separation performance of the ZIF-8_I and ZIF-8_Cm phases for $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ separation^[64]

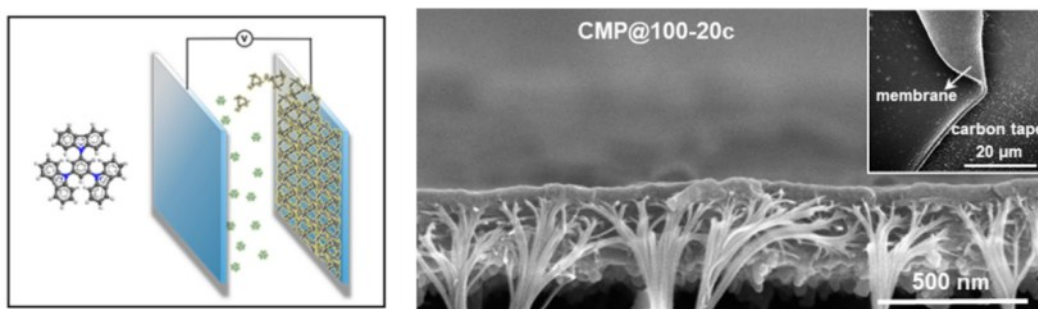


图4 电聚合制备CMP膜示意图及断面SEM图^[65]

Fig. 4 Schematic illustration of the electropolymerization process for the fabrication of CMP membranes and the cross-sectional SEM image^[65]

靠近支撑层区域更致密、后续层更疏松,膜结构沿厚度方向往往不均一,而且整体装配过程通常需要数小时。电场调控纳米片组装策略则可将压力驱动的层层过滤组装过程转化为由均匀电场驱动的快速沉积组装(图6a)。由于电场在膜厚方向上更均匀且持续存在,组装过程中的驱动力不再像真空过滤随膜厚快速衰减,因此更有利于构筑厚度方向

均一的纳米片膜,可在数分钟内制备出亚100 nm的均一超薄COF膜^[67]。通过电场驱动共沉积将COF纳米片嵌入ZIF-8多晶膜基体中,实现了COF与MOF在纳米尺度上的复合与界面耦合(MOF-COF“合金膜”)。该策略不仅调控了膜层的形成过程,而且通过界面库仑作用显著提高了ZIF-8晶格刚性,从而增强了其对丙烯/丙烷的分子筛分能力(图6b)。

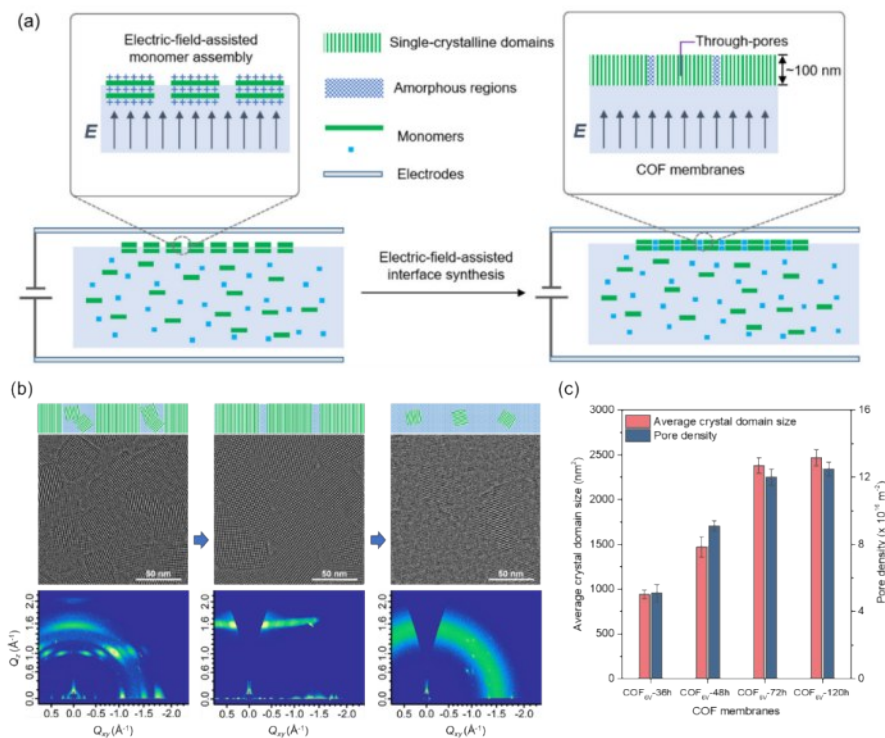


图5 (a)电场辅助界面聚合制备水平取向COF膜示意图;(b)电场调控COF膜取向;(c)COF膜结晶区面积及孔密度^[66]
Fig. 5 (a) Schematic illustration of the fabrication of horizontally oriented COF membranes via the electric-field-assisted interfacial polymerization method; (b) electric-field regulation of the orientation of COF membranes; (c) crystalline domain area and pore density of the COF membranes^[66]

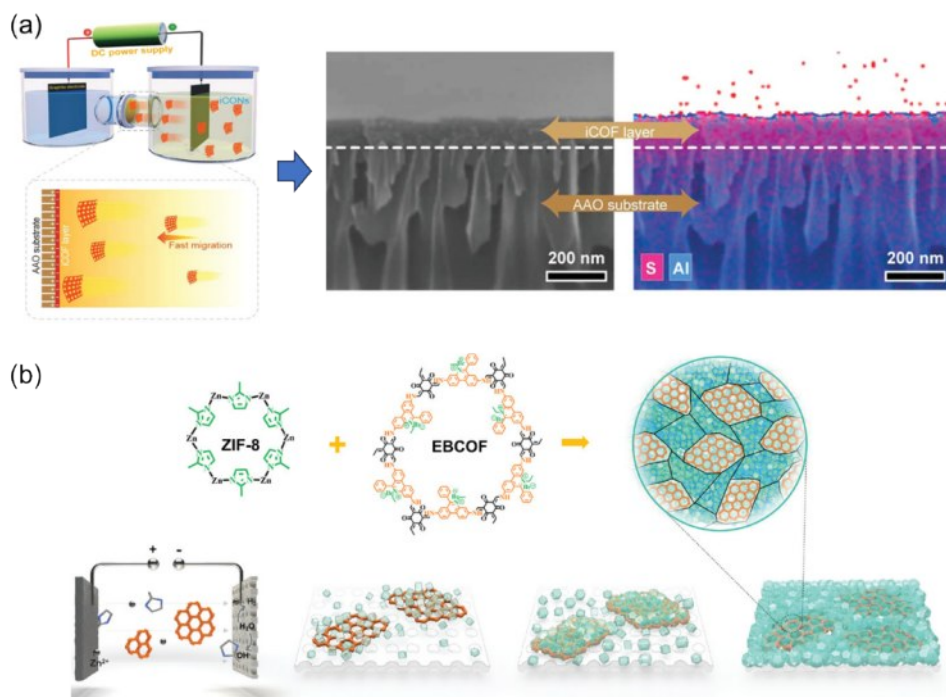


图6 (a)通过电场沉积法制备COF膜示意图^[67];(b)电场驱动共沉积制备MOF-COF“合金膜”示意图^[68]
Fig. 6 (a) Schematic illustration of the COF membrane fabrication via electric-field deposition^[67]; (b) Illustration of MOF-COF “alloy” membranes fabrication using the electro-driven co-deposition process^[68]

2.3 光赋能制备有机分子筛膜

传统认识中,高结晶COF膜由于骨架刚性强、结晶慢,往往难以形成连续无缺陷膜;而低结晶膜虽易加工,却不可避免地牺牲孔道有序性和分离精度。Yuan等人近期提出了利用光调控制备异质晶体COF膜的新理念,即通过“暗反应+光反应”两步法,在同一张膜中构筑高结晶区与低结晶区协同共存的结构(图7)。首先,在暗反应条件下, enol-imine 键可逆断裂和重组,通过“error-correcting”过

程形成高结晶COF区域;随后引入光照,利用光诱导的质子转移和 enol-imine 向 keto-enamine 的快速互变,抑制进一步纠错,从而在晶间缺陷区域生成低结晶连接区。高结晶区负责提供有序孔道,低结晶区则作为柔性连接相填补晶间缺陷并增强膜整体完整性。通过光调控制备的COF膜乙醇渗透通量高达 $81 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, 比传统COF膜提升26倍^[69]。

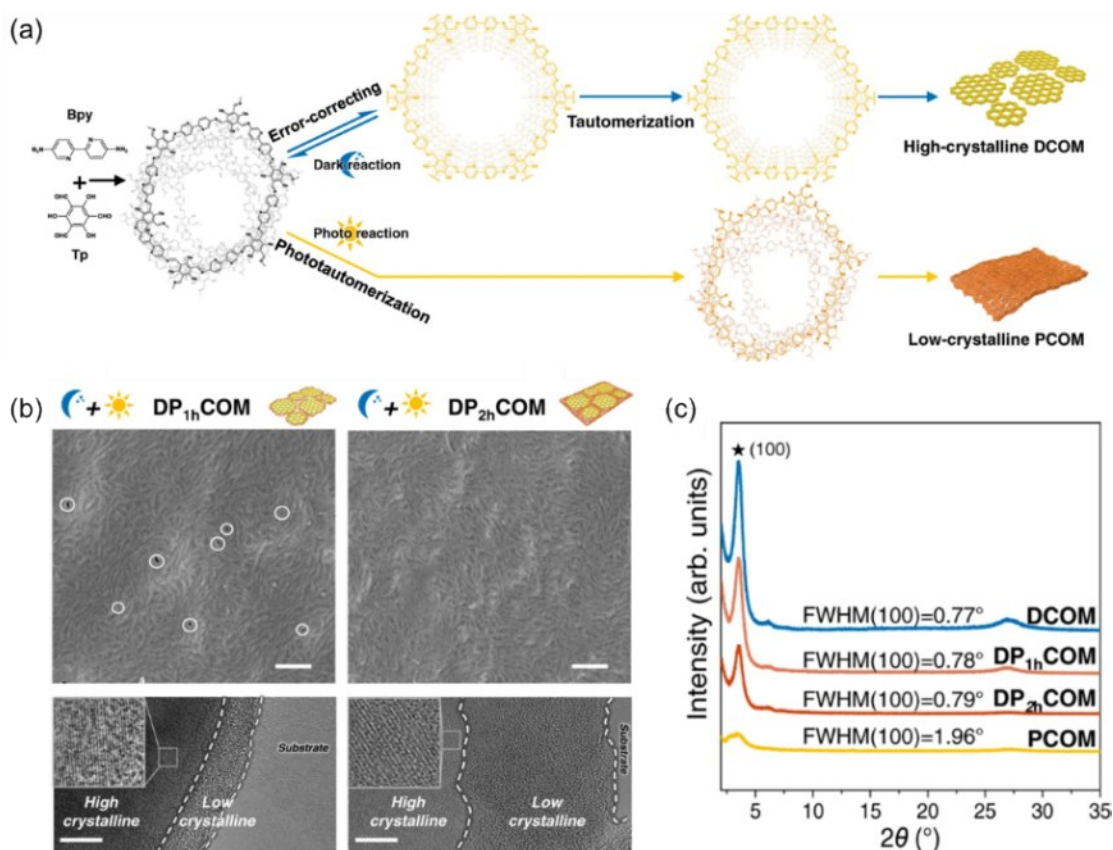


图7 光调控制备异质结晶COF膜:(a)利用Bpy和Tp作为反应性单体,通过暗反应(蓝色)和光反应(黄色)合成COF膜路线;(b)光照对COF膜形貌及结晶区域分布的影响;(c)不同光照时间COF膜的XRD图^[69]

Fig. 7 Light-regulated fabrication of hetero-crystalline COF membranes: (a) Schematic illustration of the synthetic route for COF membranes using Bpy and Tp as reactive monomers via a dark reaction (blue) and a photoreaction (yellow); (b) effect of light irradiation on the morphology of the COF membranes and the distribution of crystalline domains; (c) XRD patterns of the COF membranes obtained under different irradiation times^[69]

3 有机分子筛膜的“STEM”核心设计导则

有机分子筛膜的设计可遵循“刚柔相济、尺寸可控、亲疏平衡、活性适中”的十六字导则。这四个原则在实际的膜构筑过程中并非彼此孤立,而是相辅相成、强烈耦合、相互制约,共同决定了膜的通

量、选择性、稳定性和可加工性等核心综合性能。

3.1 S-刚柔相济 (Synergistic rigidity and flexibility): 可稳定又可加工的孔道结构基础

分子筛分的前提,是孔道结构在分离过程中保持稳定;而膜材料能够实际应用的前提,则是其具备良好的成膜性与工程加工可行性。对有机分子筛膜而言,这两点往往相互制约,构成典型的结构

“刚-柔”权衡关系。STEM 导则中的S(刚柔相济)并非强调单一意义上的结构刚性,而是提出一种兼顾孔道稳定性与结构可加工性的协同设计原则。一方面,足够的结构刚性对于维持长程有序孔道、抑制分离过程中孔道塌缩或重构至关重要,是实现精密分子筛分的基础;另一方面,完全刚性的有机结构往往难以溶解或熔融,导致成膜能力显著下降,难以构筑连续、缺陷可控的膜结构。因此,有机分子筛膜并不追求“最大刚性”,而是通过调控共价键与非共价相互作用的强度与分布,在结构中引入受限柔性,以在保持孔道几何可定义性的同时,赋予材料必要的加工适应性。这种刚柔相济的结构状态,使有机分子筛膜能够同时满足高结晶度、稳定孔道与可成膜性等多重要求。

3.2 T-尺寸可控(Tunable pore/channel size): 实现埃级分子/离子辨识

孔道尺寸是决定分子筛分选择性的最直接结构参数。STEM 导则中的“T”强调,不仅要实现孔道尺寸的可调范围,更关键的是在埃级尺度上实现孔径调控的精度与一致性。在有机体系中,同时实现小孔径与窄分布面临挑战:柔性链段、构筑单元尺寸以及堆积方式都会引入孔径分散。STEM 导则并不限定具体材料类型,而是强调通过多种结构策略(如缩短连接基元、引入空间位阻、调控堆叠方式或采用前/后修饰手段)协同实现孔道尺寸的精准可控。由此,分子筛分从“统计自由体积主导”转向“结构定义孔道主导”。

3.3 E-亲疏平衡(Even philicity and phobicity): 孔道内相互作用的调控

当孔道尺寸进入纳米甚至亚纳米尺度后,分子在孔道中的传输行为不再仅由几何因素决定,孔道内化学环境开始发挥主导作用。STEM 中的“E”正是针对这一问题提出的关键导则。过强的分子-孔道相互作用虽可增强吸附,但往往会显著提高扩散活化能,导致分子“滞留”甚至传输阻滞;而过弱的相互作用又难以提供足够的识别能力。因此,有效的分子筛分并不追求最大亲和性,而是强调亲疏(或亲疏分子)特性的合理平衡。通过在孔道内引入中等强度的官能团,或构建亲/疏区域的非均一分布,可在增强选择性吸附的同时维持较低的扩散阻力。这一导则使有机分子筛膜能够超越纯尺寸筛分,实现“尺寸-化学双重选择性”。

3.4 M-活性适中(Moderate interaction activity): 避免传质拖曳的化学选择性

STEM 导则中的“M”关注的是化学相互作用介入分子筛分的强度上限。有机分子筛膜的化学组成丰富,为在孔道内引入特定相互作用(如配位、弱反应性作用)增加膜的选择性提供了可能。然而,研究表明,过强的化学作用往往会导致目标分子被“拖拽”或滞留,反而削弱整体分离效率。因此,STEM 所强调的并非“反应性越强越好”,而是要适中。通过选择合适的相互作用位点、调控其分布密度及配位方式,可在不牺牲传输效率的前提下,强化对目标分子的化学识别。这一原则在离子分离、极性分子区分及复杂混合物分离中尤为重要。

4 有机分子筛膜的先进分离机制

膜材料的演进是驱动分离机制变革的核心。传统聚合物膜因其链段热运动产生的瞬时孔隙,主要依赖溶解-扩散机制,导致分离效率受限。而有机分子筛膜既有无机分子筛的精密尺寸筛分能力,又具备超越传统材料的可定制化调控手段。这种从“无序自由体积”到“精密定义孔道”的跨越,必然驱动分离机制向更高维度演进。有机分子筛膜已超越了传统膜的“溶解-扩散”或“尺寸排斥”机制,衍生出由强限域效应、孔道能量景观及孔道-分子间强相互作用等协同驱动的先进分离机制。

4.1 物理筛分机制

物理筛分是有机分子筛膜中最基础的传质机制,根据孔道尺寸与被分离分子尺寸的相对关系,可进一步分为三个层次:

(1)Knudsen 扩散与表面扩散:当膜孔道尺寸远大于分子动力学直径时,分子与孔壁的碰撞频率高于分子间碰撞,传质遵循 Knudsen 扩散规律,扩散系数与分子量的平方根成反比。当孔壁对被分离分子具有较强吸附能力时,分子可在孔壁表面形成动态吸附层并沿表面迁移,即表面扩散机制。通过设计膜孔壁的亲疏水交替区域,可协同利用 Knudsen 扩散的低阻力和表面扩散的高选择性,实现二者优势的互补。

(2)分子筛分机制:当膜孔道尺寸介于待分离分子的动力学直径之间时,便进入经典的分子筛分区间。此时,较小分子可相对自由的通过孔道;较大分子则处于“活化区”,需克服能垒才能进入孔

道。这一机制的分离精度取决于孔道尺寸的均一性,这正是晶态 COF 膜和 MOF 膜的核心优势所在。例如, Fan 等构筑的 COF-LZU1/ACOF-1 双层 COF 膜,通过调控两层 COF 之间的中间区域,将有效孔道尺寸精确控制在 0.3 - 0.5 nm 之间,恰好介于 H_2 (2.9 Å) 和 CO_2 (3.3 Å) 的动力学直径之间,实现了 H_2/CO_2 选择性高达 24.2 的精准筛分^[70]。

(3) 量子筛分机制:当孔道尺寸小于被分离分子的动力学直径时,分子需克服显著的能垒才能进入孔道。在极低温度条件下,量子效应(特别是零点能差异)对轻质同位素(如 H_2/D_2)的筛分产生主导作用。

基于吸附平衡的量子筛分:在刚性微孔中,分子被限制在近似谐振势场内,其基态能量由零点振动决定。对于质量为 m 的分子,其零点能满足:

$$E_{zp} \propto \sqrt{\frac{h}{m}} \quad (1)$$

因此轻分子具有更高的零点能。当分子从气相进入孔道时,较低零点能的重同位素(如 D_2)获得更大的有效吸附能,从而表现出更强吸附倾向。这一效应在低温与强限域条件下尤为显著,并可导致显著的选择性增强。当孔径接近分子的热德布罗意波长时,量子限域效应被极大放大。因此,“孔径 $\approx$ 量子波长”构成量子筛分的核心结构条件^[71]。

基于扩散动力学的量子筛分:在存在扩散势垒的孔道体系中,分子传输遵循跨越能垒的跃迁过程,其速率由零点能修正的活化能决定:

$$\Delta E_{zp} = \Delta E + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{h\nu_j^{TS}}{2} - \sum_{i=1}^N \frac{h\nu_i}{2} \quad (2)$$

其中 ΔE 为经典势垒, h 为普朗克常数, ν_j^{TS} 过渡态处的第 j 个实振动频率, ν_i 为能量极小点处的第 i 个实振动频率, N 为振动自由度总数。由于在强限域的“过渡态”中振动频率更高,零点能差异进一步放大,使得重同位素具有更低的有效活化能,从而扩散更快,形成所谓“反向动力学筛分”。这一现象与经典 Knudsen 扩散规律(轻分子更快)相反,体现了量子效应在亚纳米尺度下对传质行为的主导作用^[71]。MOF 和 COF 材料体系在氢同位素量子筛分领域取得了最为系统的研究进展。Kaneko 等人研究了具有两种类型一维通道 MOF (CuBOTf) 吸附等温线的量子筛分效应。在 40K 下, CuBOTf 对 1:1 H_2/D_2 混合气体的选择性为 2.6-5.8^[72]。Oh 等人将吡啶分子引入 COF-1 的六方孔道中,形成致密堆积结构,将有效孔径优化至适合量子筛分的尺寸(约 3.6

Å);在 22 K 下, D_2/H_2 分离因子高达 10,是当时 COF 体系中量子筛分性能的最高值^[73]。

4.2 促进传递机制

在传统溶解-扩散膜中,目标分子的传输依赖于其在膜基体中的溶解度和扩散系数,通常强亲和力意味着低扩散速率。促进传递(载体介导传质)机制则通过引入可与目标分子发生可逆化学反应的载体分子,从根本上改变了这一传质模式。该机制源于生物细胞膜中载体蛋白选择性转运分子的启发:载体分子通过可逆化学反应捕获目标分子,形成瞬态复合物,随后在浓度梯度或电场驱动下将目标分子释放至另一侧,载体分子则返回初始状态完成下一个转运循环。载体对目标分子的化学亲和力不再是传输阻力,而是选择性识别的驱动力,同时通过载体的连续循环实现了高通量和高选择性。例如, Ag^+ 载体可以促进烯烃传递^[74, 75];氨基可与 CO_2 发生可逆反应,促进 CO_2 传递^[76]。

4.3 二次限域机制

当孔道尺寸缩小至亚纳米尺度时,流体的行为与宏观尺度下的连续性假设发生根本偏离。分子在限域空间中的扩散系数、黏度、密度以及溶剂化结构均与体相存在显著差异^[77]。在有机分子筛膜中,强孔壁-分子吸引力可诱导在纳米孔道内壁形成稳定的分子/离子吸附层,该吸附层一方面保护孔道中心的分子免受孔壁化学基团的强烈吸引,另一方面通过滑移边界条件显著降低传输阻力,这种现象被称为“二次限域效应”。此外,二次限域还具有显著的“缩孔”作用。当溶剂分子或特定的客体分子在孔壁表面形成稳定的吸附层或溶剂化层时,会占据部分物理空间,从而导致孔道的有效筛分尺寸进一步缩小。这种由界面相互作用诱导的动态孔径调节,使得较大孔径的膜材料也能实现对小分子的精密筛分,显著提升分离性能。例如,在 COF 膜中,当吸引力过强时,膜孔内会形成稳定溶剂层,中心分子可快速传输;而适中吸引力则形成亚稳层,反而增加传输阻力^[78]。此外,在梯度润湿性 COF 膜中,纳米孔道中界面蒸发速率显著高于宏观体系,实现了超高通量膜蒸馏^[79, 80]。

4.4 连续滑移机制

当流体在高度有序的刚性纳米通道内传输时,受限分子与通道壁面之间的摩擦阻力被显著削弱,形成所谓的“滑移边界条件”,从而使得流体在通道壁面附近不再遵循经典流体力学中“无滑移”的假

设,而是以更高的流速通过,称之为连续滑移机制^[81]。以碳纳米管中的水传输为例,其滑移长度可达数十纳米,远超过常规理论预期,这使得水通量比经典流体力学预测值高出数个数量级^[82]。连续滑移机制在多种有机分子筛膜体系中得到了理论和实验的广泛验证。研究发现在超薄二维 COF 膜孔中,有机溶剂分子传输并非传统粘性流,而是“粘性流动与强滑移边界的耦合增强”机制^[83]。此外,MOF 纳米粒子可将受限水的传输机制从高摩擦阻力的传统粘性流转变为超快纳米流体流动,从而将水渗透性提升一个数量级以上^[84]。

4.5 单列排斥-跳跃机制

近年来,受生物离子通道(如钾离子通道和钙离子通道)中“单列传输”与“异常摩尔分数效应”的启发^[85],在有机分子筛膜中发展出一种全新的传质机制,可被概括为“单列排斥-跳跃机制”。该机制通过“限域单列排布-竞争性排斥阻断-协同性排斥跳跃”三个层次的协同,实现了在亚纳米限域通道

中“强结合反而促进快速传输”的反直觉现象。该机制的核心可分解为三个相互耦合的要素。第一,结合选择性:通过在 COF 或 MOF 的一维亚纳米通道内壁高密度锚定对目标离子具有强亲和力的官能团(如双酮分子 HTTA 对 Li^+),实现目标离子在竞争离子共存时的优先捕获(图 8)^[86]。第二,单列排布与竞争性排斥阻断:当通道直径被精确调控至仅能容纳单个离子(或其部分水合离子)通过时,被优先结合的目标离子以单列形式占据通道,并通过强库仑排斥有效阻断竞争离子的进入。这一现象在实验上表现为显著的“异常摩尔分数效应”^[85, 87]。例如,在 $\text{UO}_2^{2+}/\text{VO}^{2+}$ 混合体系中, UO_2^{2+} 的存在可强烈抑制 VO^{2+} 的跨膜传输,而单一 VO^{2+} 体系则能快速通过。第三,协同性排斥跳跃:在亚纳米通道中,多个目标离子之间的强库仑排斥力反而成为促进传输的驱动力。例如,单个 UO_2^{2+} 在酰胺脒功能化 COF 通道中迁移的能垒高达 3.87 eV,而当两个 UO_2^{2+} 以单列形式协同迁移时,能垒骤降至 0.56 eV^[88]。

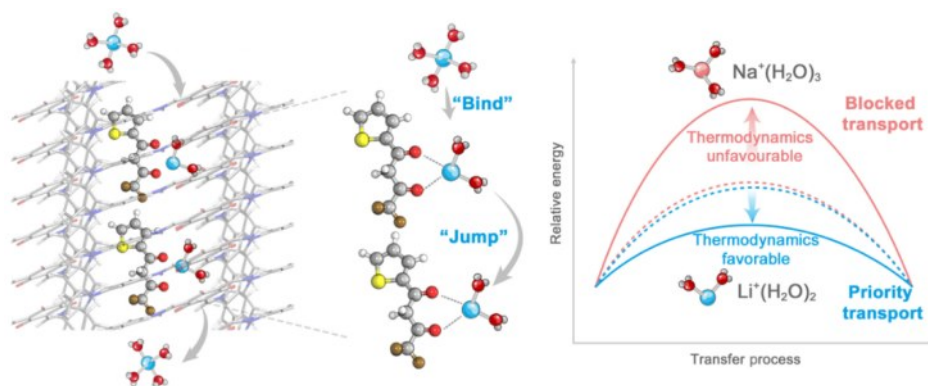


图 8 COF 孔道内优先捕获 Li^+ , 实现高效 Li^+/Na^+ 分离^[86]

Fig. 8 Illustration of the preferential Li^+ capture within COF channels to achieve efficient Li^+/Na^+ separation^[86]

4.6 扩散-渗透机制

扩散-渗透是渗透现象的一种重要表现形式,与经典的跨膜渗透不同,它表现为固体-溶液界面处的溶剂流动现象。从物理本质上看,扩散-渗透的根源在于溶质分子与带电孔道壁面之间的相互作用^[89, 90]。当固-液界面存在电荷时,界面附近会形成电双层。在浓度梯度驱动下,溶质离子沿孔道壁面的选择性迁移会产生一个局部的压力梯度,该压力梯度进而驱动孔道内的溶剂产生定向流动^[91]。扩散-渗透在有机分子筛膜渗透能发电中具有很大的潜力,可将浓度梯度直接转化为电流输出^[92]。在纳米孔道中,离子与带电孔壁之间的静电相互作用主要发生在德拜层内,体相中的盐浓度梯度在该界面

区域转化为沿孔道方向的渗透压梯度,从而驱动水流产生近似“塞流”的输运行为(图 9)。其特征流速可表示为:

$$V_{DO} \approx \frac{k_B T}{8\pi l_B \eta} \cdot \frac{\Delta \log C}{L} \quad (3)$$

其中, $\Delta \log C$ 表征两侧溶液浓度梯度, L 为孔道长度, η 为流体黏度, l_B 为 Bjerrum 长度。在带电孔道中,该界面流动可携带过量离子形成电流,可近似表示为:

$$I_{osm} \approx N \cdot 2\pi R \Sigma \cdot V_{DO} \quad (4)$$

其中, N 为孔道数目, R 为孔径, Σ 为表面电荷密度。

例如,磺酸化 COF 膜在高盐差体系中不具离子选择性,但仍可获得显著扩散电位与高功率密度

(最高达 $101.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), 并表现出优异的缺陷容忍性与长期稳定性^[93]。有机分子筛膜的扩散-渗透机制将由依赖高离子选择性膜的分离过程转向依赖界面流体力学与纳米限域效应的能量转换过程。

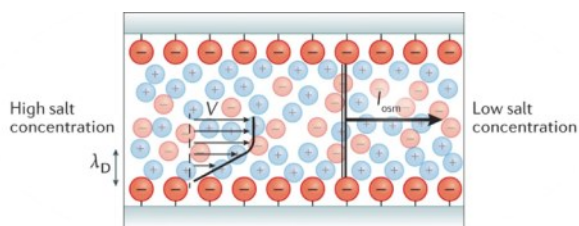


图9 荷电纳米通道内扩散-渗透机制示意图^[92]

Fig. 9 Schematic illustration of the diffusio-osmotic mechanism in charged nanochannels^[92]

5 有机分子筛膜的代表性应用场景

近年来,有机分子筛膜在面向国家重大需求的关键分离领域已展现出显著应用成效。在能源化工领域,有机分子筛膜在烯烃/烷烃分离^[94-97]以及氢气纯化^[50, 98, 99]等典型高能耗气体分离过程中表现出优异的选择性和通量。在液体分离中,有机分子筛膜在海水淡化^[100-102]、有机溶剂回收^[83, 103-105]等方面亦取得重要进展。随着我国“双碳”战略深入推进,新型能源体系加速构建、高端制造自主可控需求持续提升,以及战略资源安全和人民生命健康相关需求

不断增长,有机分子筛膜的应用边界正在快速拓展。特别是在涉及高能耗、高纯度、高选择性和复杂体系耦合的关键场景中,有机分子筛膜有望突破传统分离材料在通量-选择性-稳定性之间的权衡限制,为传统支柱产业、新兴支柱产业和未来产业发展提供新的材料与技术支撑。

5.1 面向“双碳”战略的应用

在“双碳”背景下,CO₂的低能耗捕集与高值转化是有机分子筛膜最具代表性的前沿应用之一。对于CO₂捕集,有机分子筛膜的核心优势在于其兼具规则有序的传输通道与可设计的化学微环境,可同时调控CO₂的吸附、传输行为。通过在COF膜骨架中引入缺陷,原位生成游离氨基位点,赋予膜对CO₂更强的亲和作用及促进传递能力,从而实现高CO₂通量(300 GPU)和优异分离选择性(CO₂/N₂:54; CO₂/CH₄:80),显示出其在烟道气捕集和沼气提纯中的应用潜力(图10a)^[76]。进一步地,在CO₂电还原为高附加值化学品方向,有机分子筛膜的角色正从“分离层”拓展为“反应器关键隔膜/界面层”。将自支撑MOF膜集成到电解池中,可将烟气中的CO₂从15%富集到82.5%,进而电还原为高纯甲酸,甲酸产率比未使用膜的催化剂高出5000倍,为CO₂资源化利用开辟了“捕集-富集-转化”一体化新范式(图10b)^[106]。

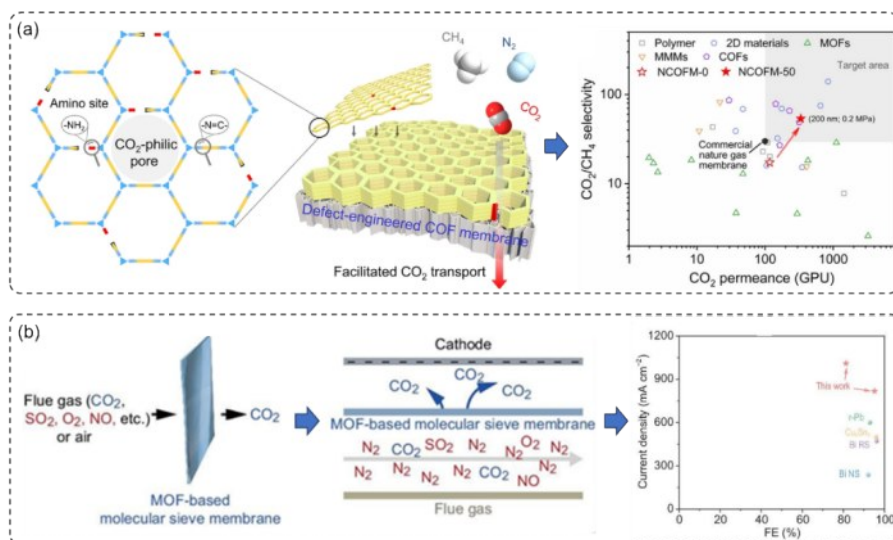


图10 (a)含氨基COF膜促进CO₂高效传递示意图及CO₂/CH₄分离性能^[76]; (b)MOF膜集成到电解池中进行“CO₂捕集-富集-电化学转化”过程^[106]

Fig. 10 (a) Schematic illustration of amino-functionalized COF membranes for promoting efficient CO₂ transport and their CO₂/CH₄ separation performance^[76]; (b) Integration of a MOF membrane into an electrolyzer for CO₂ capture-enrichment-electrochemical conversion process^[106]

5.2 面向新能源领域的应用

5.2.1 电解水制氢 电解水制氢(包括质子交换膜(PEM)电解水和阴离子交换膜(AEM)电解水)是实现绿色能源转型的核心技术之一。隔膜是电解池的关键部件。与传统聚合物膜相比,有机分子筛膜在电解水应用中具有三大突出优势:其一,结构参数明确的贯通孔道赋予超高的离子传导率;其二,刚性的全有机骨架赋予优异的尺寸稳定性;其三,可编程的孔道化学环境可精准定制离子传导路径。Zou 等人通过半受限微乳液法制备出高结晶、高均一性的 $\text{TpBd}-(\text{SO}_3\text{H})_2$ COF 纳米片,进一步组装为自支撑 COF 膜,并首次应用到 PEM 水电解中。该膜的质子电导率达到 1.76 S cm^{-1} ,机械强度高达 92.1

MPa,溶胀率低于 5%;在 PEM 电解水测试中,在 60°C 纯水条件下,COF 膜在 3.0 A cm^{-2} 电流密度下的工作电压为 2.3V,低于相同条件下 Nafion 212 膜的 2.7 V (图 11a)^[107]。而在 AEM 电解水中,利用具备本征微孔的有机框架作为骨架,通过引入高碱稳定性的阳离子中心(奎宁环鎓),可实现高效 OH^- 传递。PTPQ-Trip 膜在 80°C 时 OH^- 传导率达 168.8 mS cm^{-1} ,并在 10 M NaOH、 80°C 极端条件下经 3100 小时测试后仍保持 99.95% 的初始电导率,创下了 AEM 碱稳定性的新纪录。组装到电解池,在 5M KOH、2.0 V 条件下可实现 2.8 A cm^{-2} 电流密度,并在 0.5 A cm^{-2} 、 30°C 下连续稳定运行 1200 h 以上(图 11b)^[108]。

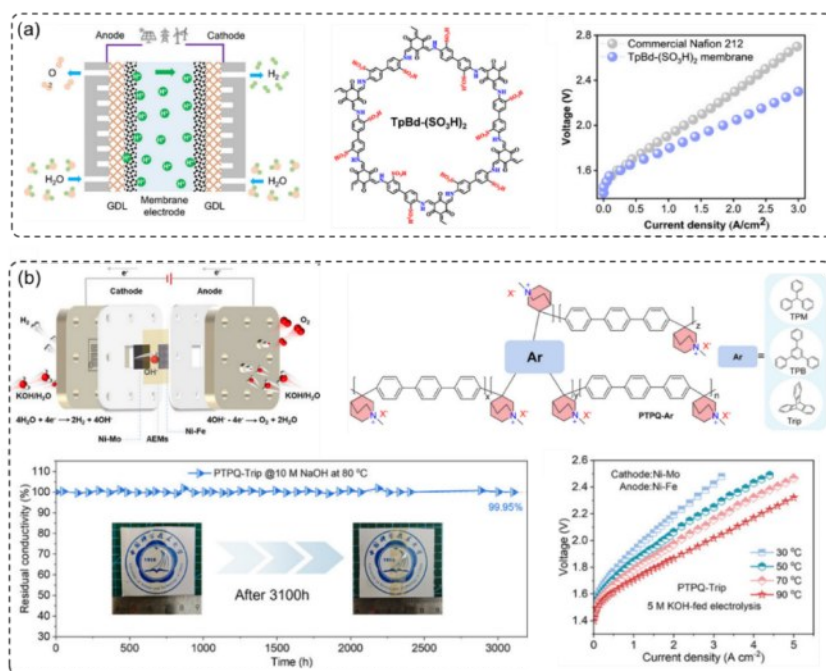


图 11 (a)本征质子传导 $\text{TpBd}-(\text{SO}_3\text{H})_2$ COF 膜用于 PEM 电解水制氢^[107]; (b)具有本征微孔分子筛膜用于 AEM 电解水制氢^[108]

Fig. 11 (a) $\text{TpBd}-(\text{SO}_3\text{H})_2$ COF membranes with intrinsic proton conductivity for PEM water electrolysis for hydrogen production^[107];

(b) Molecular sieve membranes with intrinsic microporosity for AEM water electrolysis for hydrogen production^[108]

5.2.2 二次电池 在二次电池领域,有机分子筛膜的作用已从传统意义上的“惰性隔膜”逐步拓展为兼具离子筛分、定向传输、界面稳定和安全防护的功能膜。有机分子筛膜在锂离子电池、固态锂金属电池、锂金属负极保护中均展现出明显潜力,其共同特点在于依托有序微孔/亚纳米通道、可设计的孔壁化学和较高的骨架刚性,同时实现快速离子传输与对副反应或活性物质迁移的有效抑制^[109]。以氟功能化 TF-COF 膜为例,其本征微孔和电负性骨架能够促进 Li^+ 选择性传输并排斥 PF_6^- ,从而均匀化锂离子通量、抑制枝晶生长;该隔膜的离子电导率达

到 $8.79 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, Li^+ 迁移数达到 0.86^[110]。

5.2.3 燃料电池 在燃料电池领域,隔膜的核心作用是实现高效质子传导,同时维持膜的尺寸稳定性,气体分子阻隔性和长期服役可靠性。传统聚合物膜的离子传输通常依赖于水化后形成的无定形柔性离子通道,因此在低湿度条件下易因失水而导致通道收缩甚至断裂,进而引起质子电导率和燃料电池输出性能的显著下降。相比之下,有机分子筛膜可借助晶态、刚性的有序纳米通道提供更加稳定的质子传输路径,因此在低湿度燃料电池中展现出独特优势。Cao 等人报道了本征质子传导 COF 膜

(NUS-9),该膜含有磺酸基团,并具有约 1.4 nm 的高度有序一维通道,能够同时提供高密度质子载体和明确的传输路径。研究表明,NUS-9膜表现出几乎零溶胀的特征。同时,其晶态刚性通道能够稳定限域水分子,维持连续的质子传输网络,从而使 COF 膜在低湿度条件下仍能维持高质子电导率(10^{-1} S cm^{-1} , 30% 相对湿度),比传统膜高出约 1 - 2 个数量级。在 80 °C、35% 相对湿度条件下,氢氧燃料电池功率密度达 0.93 W cm^{-2} ,是 Nafion 212 膜的 3 倍(图

12a)^[111]。进一步研究发现,受限域效应影响,COF 表面离子基团周围的水分子会形成局域化的水合质子域,并伴随短氢键的生成。当离子基团间距缩减至临界范围时,邻近的水合质子域发生重叠并构建起短氢键网络,从而实现质子的超快传递。在 90 °C 及 100% 相对湿度条件下,其质子电导率可达 1389 mS cm^{-1} 。“表面限域短氢键”概念为高性能离子交换膜的开发提供了重要理论指导(图 12b)。

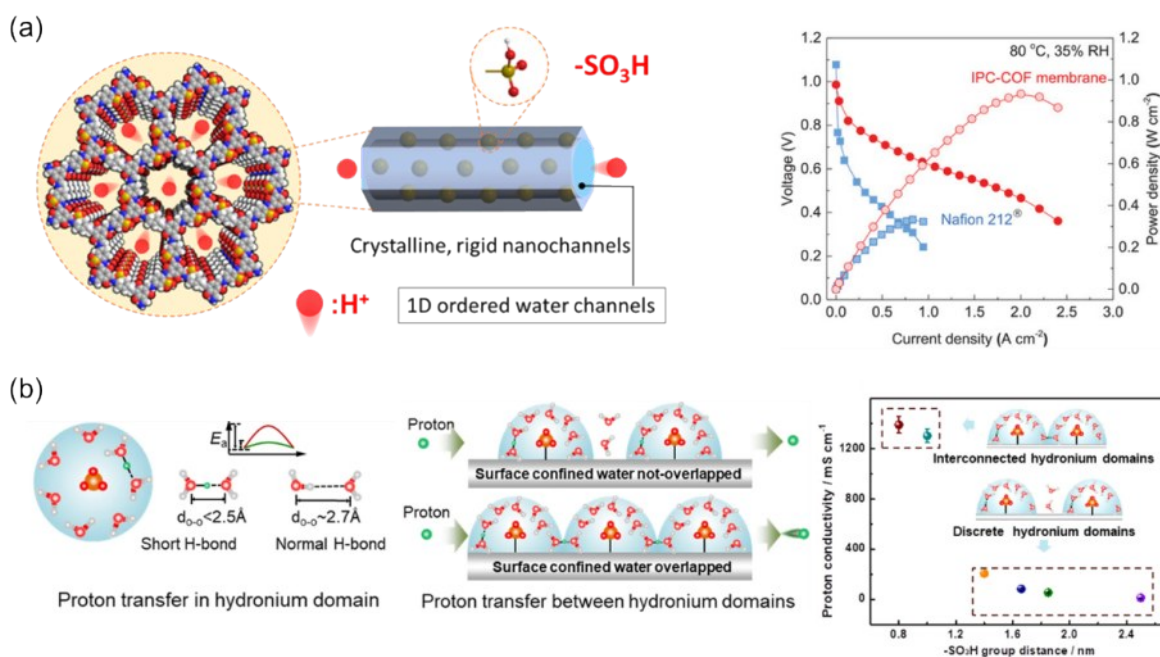


图 12 (a)NUS-9 COF 晶态刚性纳米孔道示意图及氢氧燃料电池性能^[111]; (b)COF 膜表面限域短氢键促进质子高速传递^[112]

Fig. 12 (a) Schematic illustration of the crystalline rigid nanochannels of NUS-9 COF and hydrogen - oxygen single cell performance^[111]; (b) Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enabling ultrahigh proton conductivity^[112]

5.2.4 液流电池 在液流电池体系中,膜的核心作用是传导离子并阻隔正负极活性物质交叉渗透。传统离子交换膜的离子传输通常依赖微相分离通道,但这类通道结构不明确,且易发生溶胀,从而在高离子电导与高选择性之间形成显著 trade-off 效应。有机分子筛膜可通过刚性骨架构筑亚纳米级有序离子通道,在维持快速离子传输的同时更有效地抑制活性分子穿透。以亲水 PIMs 膜为例,Song 等将刚性扭曲的微孔聚合物骨架与亲水基团结合,构筑出具有窄孔径分布和连续离子传输通道的 PIM 膜。该系列 PIM 膜具有较低的面电阻(PIM-EA-TB: 1.2 Ω cm^2 ; AO-PIM-1: 1.04 Ω cm^2);同时能有效抑制液流电池中有机活性分子交叉渗透。在 2,6-DHAQIK₄Fe(CN)₆ 体系中,其运行容量衰减仅为 0.5% day^{-1} ,明显优于 Nafion 212 的 2.3% day^{-1} ^[113]。中

科大徐铜文院士团队报道的 CTF 膜则展示了更接近“理想离子传输膜”的特征。该工作利用全刚性共价框架构筑出抗溶胀的亚纳米离子通道,并通过孔壁与离子的多重相互作用实现“近无摩擦”离子传输(图 13)。其 Na⁺ 扩散系数达到 1.18×10^{-9} m² s⁻¹,已接近纯水中的扩散极限;同时,对活性物质 K₄[Fe(CN)₆] 的渗透率比 Nafion 膜低两个数量级。液流电池的电流密度高达 500 mA cm^{-2} ,并实现快速充放电和较高容量利用率^[114]。

5.2.5 光电与太阳能器件 在光电与太阳能器件领域,有机分子筛膜的结构有序性赋予其比传统小分子界面修饰剂更连续、更稳定的电荷传输路径,有利于降低界面传输阻力和复合损失;其次,孔道和骨架化学可设计性使其能够通过定向引入含氮、含氧或 D - A 结构单元,实现能级调控、缺陷钝化和

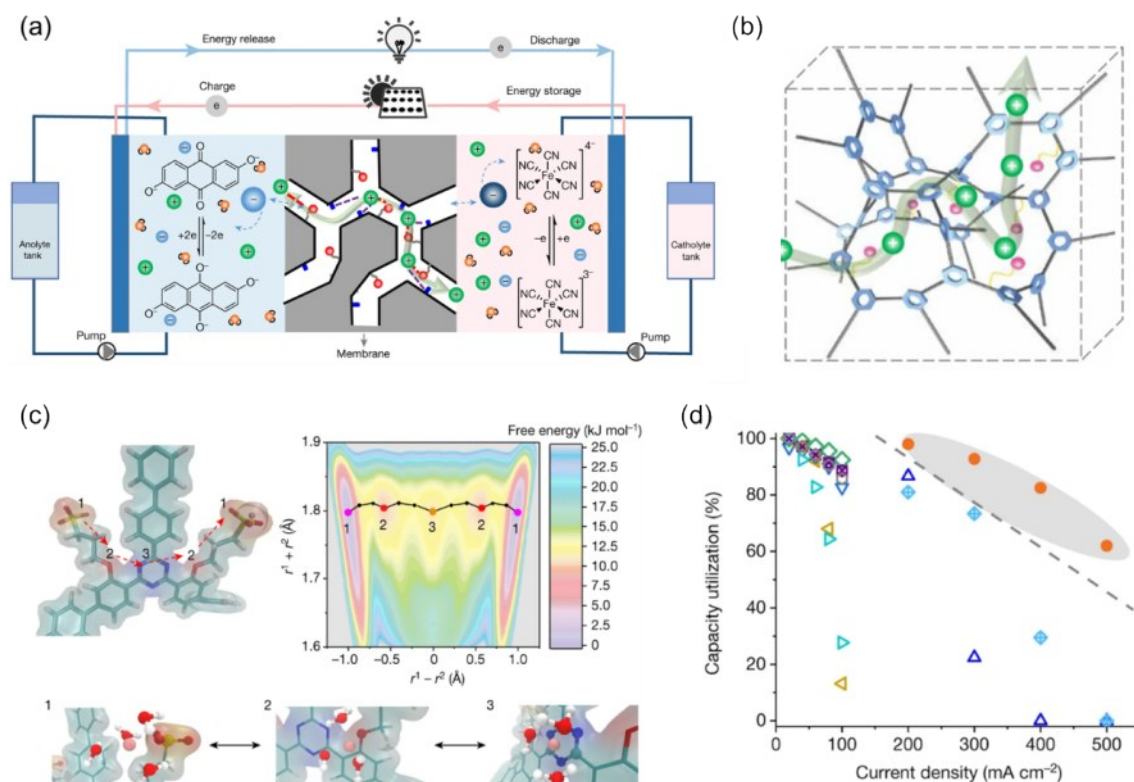


图 13 (a)全刚性共价框架膜用于水系液流电池隔膜;(b)抗溶胀三维框架促进离子传导示意图;(c)模拟 K^+ 在SCTF-BP膜中传递自由能;(d)液流电池性能对比图^[114]

Fig. 13 (a) All-rigid covalent framework membranes as separators for aqueous redox flow batteries; (b) schematic illustration of ion transport promoted by an anti-swelling three-dimensional framework; (c) simulated free-energy profile for K^+ transport through the SCTF-BP membrane; (d) comparison of redox flow battery performance^[114]

局域电荷分布优化。将两种D-A型3D COF引入钙钛矿太阳能电池的基底层中。COF层既能与基底形成较强相互作用,调节基底功函数和能级排列,又能通过含氮位点与钙钛矿中的未配位 Pb^{2+} 缺陷发生Lewis酸碱作用,实现buried interface缺陷钝化。器件的光电转换效率由22.57%提升至25.20%^[115]。

5.2.6 可持续能源 在可持续能源领域,有机分子筛膜正显示出在渗透能(盐差能)发电方面的重要应用潜力。渗透能来源于海水与河水之间天然存在的盐度梯度,具有资源丰富、清洁稳定和环境友好的特点,被视为极具前景的蓝色能源之一。膜的核心任务是在维持快速离子输运的同时实现高离子选择性。有机分子筛膜具有规整且可编程的纳米孔道,有利于实现更精确的离子筛分和更低阻力的定向传输;其次,孔壁功能基团与表面电荷密度可调;再次,高结晶度和取向可控性使膜能够同时兼顾离子选择性与离子渗透性。例如,将金属离子作为“分子桥”连接COF膜上下框架中的氧原子和

氮原子,诱导框架重组形成规则排列的纳米孔道结构,在渗透能转换中实现了 320.8 W m^{-2} 的超高输出功率密度(图14)^[116]。

5.3 战略稀土资源提取

战略资源提取是有机分子筛膜最具国家重大需求牵引力的前沿应用方向之一。与常规气体或小分子分离不同,锂、稀土、铀以及同位素等战略资源的分离对象往往在离子半径、水合尺寸、价态和配位行为上高度相近,导致分离难度极大。有机分子筛膜可通过“尺寸筛分-静电排斥/吸引-特异配位识别”等协同放大目标离子与干扰离子之间的微小差异,从而实现高效分离。在锂资源提取方面,有机分子筛膜已展现出面向复杂卤水和海水体系的精准筛分潜力。例如,随机取向COF膜在外加适度电位作用下,能够有效区分 Li^+ 与 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等主要竞争离子^[117]。垂直取向COF膜通过构筑更短、更规整的离子传输路径,实现了对稀有金属离子的快速分离^[118]。另外,基于“限域氧桥联”策略开发的MOF膜,实现了铀、钼等铜系离子与稀土离子

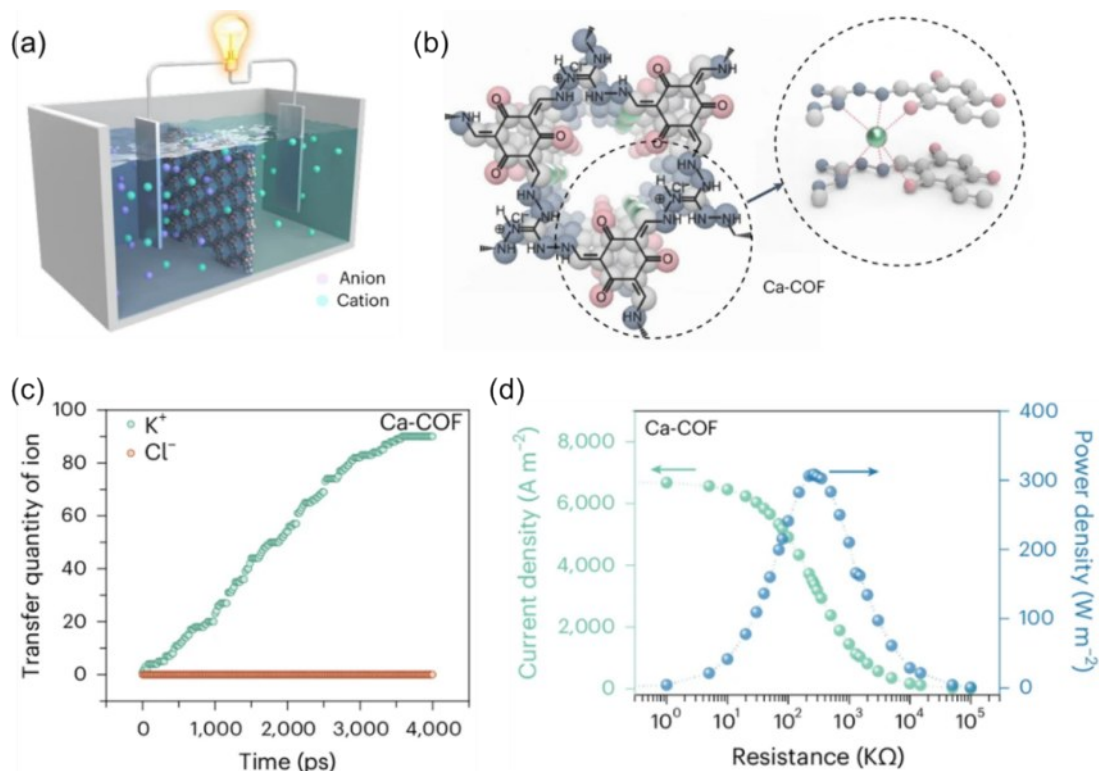


图 14 (a)COF膜用于渗透能转化示意图;(b)金属桥联COF膜结构示意图;(c) K^+ 和 Cl^- 在Ca-COF膜扩散速度对比;(d)Ca-COF膜渗透能转化性能^[116]

Fig. 14 (a) Schematic illustration of COF membranes for osmotic energy harvesting; (b) schematic structure of the metal-bridged COF membrane; (c) comparison of the diffusion rates of K^+ and Cl^- in the Ca-COF membrane; (d) osmotic energy conversion performance of the Ca-COF membrane^[116]

的高精度筛分,分离因子超过500^[119]。仿钙离子通道构筑的COF膜能够使目标离子以“单列”形式通

过的受限通道,在真实海水体系中实现了铀/钒选择性高达734的突破性进展(图15)^[88]。

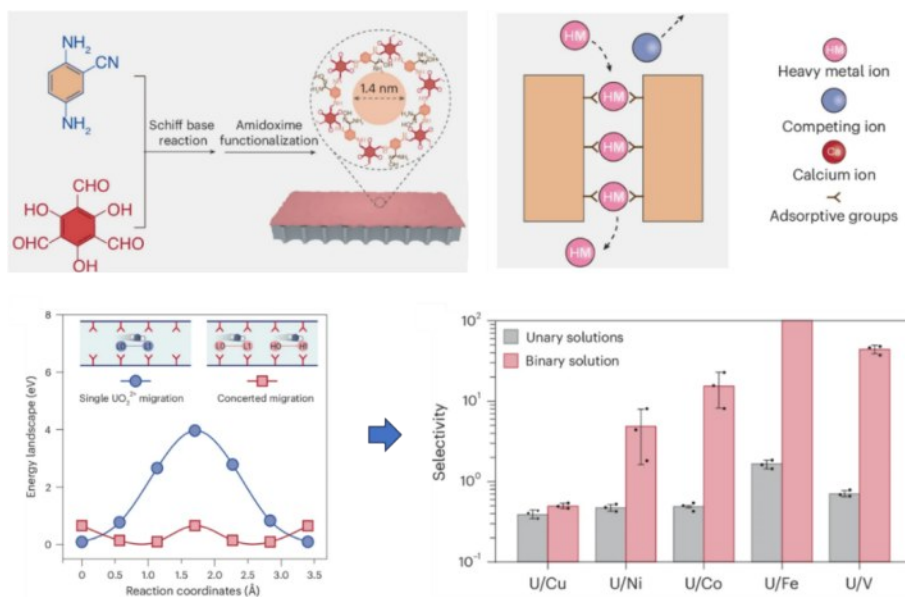


图 15 COF膜用于金属离子提取及分离性能^[88]

Fig. 15 COF membranes for metal ion extraction and their separation performance^[88]

5.4 面向生命健康领域的应用

随着单克隆抗体、核酸药物、病毒载体等生物分子药物的快速发展,对分离纯化技术提出了前所未有的高要求—不仅需要实现尺寸相近的生物分子的高效分离,还需保持生物活性的完整性。有机分子筛膜的多尺度孔道设计能力使其能够覆盖从亚纳米到数纳米的多级分离需求。例如,Turing结构TpPa COF膜兼具内部空腔和规则孔道,在保持快速水传输的同时实现了对多肽的精准筛分,对Gly₆/抑肽酶的分选因子高达638^[120]。此外,COF膜从“分子

尺寸筛分”进一步拓展到高附加值生物分子的精细分离,例如氨基酸手性分离等。通过构筑具有0.6 nm的超微孔手性通道COF膜,经过两级膜过程可从8组分氨基酸混合物中提取纯度高达99.5%的右旋苏氨酸(图16)^[121]。而MOF膜在氨基酸手性分离同样显示出独特优势。近期报道的手性MOF膜通过铜离子与R/S-色氨酸配位构筑出具有明确定义手性环境的膜通道,可对苯丙氨酸和色氨酸对映体实现高效分离(99.38%)^[122]。

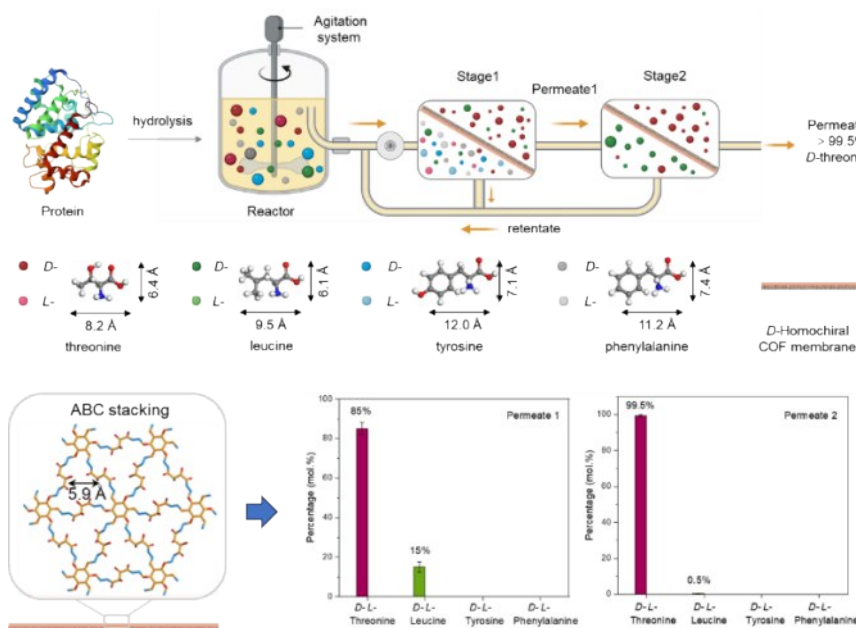


图 16 超微孔手性 COF 膜用于氨基酸手性分离^[121]

Fig. 16 Ultramicroporous chiral COF membranes for the enantioselective separation of amino acids^[121]

5.5 电子级化学品与半导体制造领域的潜在应用

在电子级化学品与半导体制造领域,分离任务的难点并不在于“大分子/小分子”的简单分开,而在于要在极其苛刻的工艺窗口内去除痕量金属离子、颗粒、有机残留和分解副产物。以电子级过氧化氢为例,其金属杂质要求可低至亚 ppb。已有研究证明,反渗透可用于将 35 wt%过氧化氢中的金属杂质降至半导体级要求^[123]。而 MOF/COF 有机分子筛膜的多孔结构和可功能化配体能够同时提供尺寸筛分、静电吸附和配位结合等多重作用位点,有望进一步把分离精度从“常规截留”推进到“痕量定向去除”。UiO-66-NH₂@PSF 混合基质中空纤维膜,对磷酸根和 Pb²⁺ 的去除率分别高达 67.1% 和 60.1%,显示出其在电子级化学品纯化中的实际应用潜力^[124]。

5.6 空天与深海领域的潜在应用

空天与深海是两类典型的极端环境应用场景,均具有封闭空间、补给受限、长期驻留、高可靠运行和低能耗运行等共同特征,因此对材料提出了远高于常规工业过程的要求。在空天领域,有机分子筛膜的潜在应用首先体现在长期载人任务的再生式生命保障系统中。针对密闭舱体内二氧化碳积累、氧气与湿度调控、痕量有害气体去除以及冷凝水、尿液和生活废液高效回收等关键问题,有机分子筛膜依托其精准分离和快速传质能力,实现气体净化与水循环单元的小型化、低能耗和高可靠运行。进一步地,有机分子筛膜还可拓展至电池膜、反应器隔膜以及原位资源利用过程中的气体富集与选择分离单元,从而服务于极端条件下能源供给、物质循环和资源原位转化等需求。在深海领域,一方

面,密闭空间中的水处理和空气净化需求将持续上升。COF膜的超快海水淡化通量超越传统反渗透膜1-2个数量级,可为深海科考平台提供稳定的淡水供应^[101];同时,COF膜在渗透能转换中实现了超过 300 W m^{-2} 的输出功率密度^[116],为深海原位传感器和无人潜航器提供了“自供能”解决方案。另一方面,在深海油气、天然气水合物和海洋资源开发过程中,有机分子筛膜有望应用于天然气脱水、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ 分离、采出水处理和高盐废水资源化等关键环节。

6 有机分子筛膜面临的主要挑战

6.1 化学结构的本征稳定性

有机分子筛膜的化学稳定性首先受限于其构筑单元之间的连接方式。以COF为代表的体系中,亚胺型COF通常具有较高的结晶性和规则的孔道结构,是目前构筑高质量COF膜的主要体系之一。然而,亚胺键在强碱或其他苛刻化学环境中稳定性有限,这在一定程度上限制了其在复杂分离工况下的应用范围^[47]。相比之下,双键($\text{C}=\text{C}$)连接的COF在化学稳定性方面更具优势,但其结晶性通常较差,难以直接形成具有优异分子筛分性能的有序孔道膜结构^[55, 125]。近年来,以亚胺型COF为模板,通过后修饰或结构转化策略制备双键型COF的探索,为兼顾结晶性与稳定性提供了一种可行路径^[126]。

6.2 膜孔道在实际工况下的结构稳定性

除化学键稳定性外,膜孔道结构在实际运行环境中的稳定性同样构成有机分子筛膜面临的核心挑战之一。大量研究表明,一些COF膜在不同有机溶剂中,其层间堆叠方式可能发生改变,从而导致膜在干态和湿态下孔道结构发生变化^[127, 128]。这一现象并非COF膜独有,在自具微孔聚合物及传统聚合物膜中同样普遍存在,常表现为溶胀、孔径变化或自由体积分布重构^[129-131]。对于依赖精密孔道实现分子筛分的有机分子筛膜而言,这类孔道重构行为将直接影响其筛分精度和长期稳定性。如何利用COF材料的模块化结构特征,结合分子模拟和人工智能工具,预测不同COF结构在特定溶剂体系中的孔道稳定性及其演化规律,将成为实现有机分子筛膜可预测设计的重要前提。

6.3 晶界对传质行为的影响

有机分子筛膜的分子筛分能力本质上来源于

高度有序的本征纳米孔道。然而,在实际制膜过程中,目前绝大多数有机分子筛膜只能以多晶膜形式获得,单晶区域之间不可避免地存在晶界。晶界通常伴随着晶格错位、非晶区域或孔道不连续性,其对分子传输行为的影响在很大程度上是负面的,例如降低有效通量、削弱选择性,甚至在某些情况下主导整体分离性能。值得注意的是,晶界区域的孔结构往往更为狭窄或无序,这使其在一定条件下对分子筛分起到“瓶颈”甚至“阀门”的作用。尽管晶界在其他晶态材料体系中已被广泛研究,但在有机分子筛膜领域,晶界对传质行为的影响尚未得到系统关注,相关实验研究报道也极为有限。

6.4 膜规模化制备与组件化的工程挑战

实现有机分子筛膜的大规模应用,最终仍需回归可规模化制备与膜组件集成这一工程核心问题。与传统高分子膜相比,有机分子筛膜在加工方式上呈现出明显的多样性与不对称性。自具微孔聚合物因其本征可加工性,可在一定程度上借鉴传统聚合物膜的制备工艺,实现较大规模的生产^[132, 133]。然而,绝大多数有机分子筛膜材料既不熔融也不溶解,使其难以直接通过传统溶液浇铸或熔融挤出方式实现薄膜化和连续生产。这一特性构成了有机分子筛膜规模化制备的根本挑战。

近年来,借鉴反渗透膜工业化经验,通过界面聚合等方法制备大面积COF膜的研究逐渐增多^[104, 134, 135]。然而,传统界面聚合过程通常在极短时间内完成反应,这对于需要长程有序结构的COF膜结晶过程并不友好,可能导致结晶度不足、孔道无序或缺陷密度升高^[104]。此外,反应速率、单体扩散、界面稳定性等因素在COF膜制备过程中均可能引入新的结构不均一性。开发新COF单体体系、引入催化或外场(如光、电场等)调控结晶过程,在快速成膜与有序结晶之间取得平衡^[66, 136]。此外,如何将脆性的晶态薄膜无损地转移或集成到机械强度高、化学稳定性好的多孔支撑体上,并封装成大型、耐压的膜组件(如卷式、中空纤维组件),是工程化面临的下一个严峻挑战^[137, 138]。

7 展望

7.1 材料基因组与人工智能辅助设计:走向可预测的有机分子筛膜

尽管“STEM”设计框架已为有机分子筛膜的结

构构筑提供了清晰的设计逻辑,但现阶段相关研究仍主要停留在定性层面的结构-性能关联。大量实验结果表明,孔径收窄、孔道化学环境调节或骨架刚性增强,通常有利于提升分子筛分性能;然而,这些设计策略往往只能在膜制备完成后通过实验验证。这种“事后判断”的研究模式,限制了有机分子筛膜在复杂结构空间中的高效探索,也制约了其向工程化和规模化方向发展。在这一背景下,材料基因组与人工智能(Artificial Intelligence, AI)辅助设计是与有机分子筛膜在方法论上高度契合的必然选择。有机分子筛膜具有分子尺度结构明确、设计参数可量化、性能目标清晰等特点,为建立“结构-性能-传输行为”之间的映射关系提供了理想体系。将构筑单元特征、孔道参数、化学环境与分离性能进行系统化表征,并结合高通量计算、分子模拟与机器学习方法,实现对潜在高性能结构的快速筛选与性能预测^[139]。具体而言,相关预测可包括两个方面:一是本征膜孔结构的预测,根据分离体系选择单体,并预测膜孔结构;其次是膜在实际使用工况条件下的结构演变以及膜性能预测。这一模式有望推动有机分子筛膜的研究范式从“合成-表征-优化”的事后路径,转向“设计-预测-验证”的前馈闭环,从而显著降低探索成本,加速新结构和新功能的发现。

7.2 从静态筛分到动态智能调控

传统膜分离体系大多依赖静态、固定的膜结构实现分离功能,其选择性和通量在膜制备完成后基本被锁定,难以根据分离对象或工况变化进行主动调节。这种“静态筛分”在面对组成波动、分离目标变化或复杂多组分体系时,往往缺乏灵活性。有机分子筛膜的分子级可设计性,为引入动态调控机制提供了基础和可能性。通过在孔道骨架或孔道内壁引入响应性结构单元,膜的关键结构参数(如孔径大小、孔道形貌及局部化学环境)可在外界刺激作用下发生可逆、可控的变化^[121, 127]。这些刺激可包括光照、电场、温度、pH值或特定化学信号等^[140-142]。在这一框架下,有机分子筛膜的筛分界面不再是固定不变的物理屏障,而是演化为可调控的动态分离界面,为膜分离从“单一任务材料”迈向“多任务平台材料”提供了新的可能性。

7.3 从被动传输到程序化传输

在传统膜分离中,分子传输主要由浓度梯度或压力梯度被动驱动,膜结构仅起到“允许或阻止通

过”的作用。与之相对,主动传输是指借助外部能量输入(如光、电、磁或化学能等)来驱动目标分子逆浓度梯度定向迁移的过程。主动传输在生物离子通道中普遍存在,例如钠钾泵通过ATP水解实现离子定向运输^[143]。在有机分子筛膜中,通过引入光响应(如偶氮苯)、电化学活性或pH敏感的官能团,可以实现对分子/离子传输速率和方向的人工干预^[144-146]。这种从“被动”到“主动”的跨越,为实现极端条件下的精密分离提供了可能。在此基础上,可编程有机分子筛膜可以进一步引入更高层级的调控逻辑:孔道不仅决定分子“能否通过”,还能够通过结构变化、化学信号或外场耦合,主动引导分子“以何种方式通过”,甚至在特定条件下实现选择性优先传输或抑制传输。这种从被动传输-主动传输-程序化传输的演进路径,将从根本上拓展膜分离的功能边界,使膜材料不仅承担分离任务,还可参与到过程调控与系统优化之中。

有机分子筛膜的兴起,是膜材料学的一次重要“范式跃迁”,也可视为膜材料发展史的重要里程碑。随着合成化学、框架材料、纳米流体学、先进制膜技术和人工智能的深度融合,有机分子筛膜将不断突破传统膜分离的性能边界,开启可编程、高效、低碳的膜分离新时代。可以预计,有机分子筛膜将迅速成长为支撑新能源、战略资源提取、生命健康和高端制造的重要技术平台,为膜科学与分离工程注入持续活力,也将成为新质生产力在分子尺度和原子精度构筑中的重要范例,为人类社会可持续发展提供新的材料基础与技术支撑。

参考文献

- [1] MacMillan D W C. The advent and development of organocatalysis[J]. *Nature*, 2008, **455**(7211): 304-308.
- [2] Bell E L, Finnigan W, France S P, et al. Biocatalysis[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, **1**: 46.
- [3] Wang H J, Wang M D, Liang X, et al. Organic molecular sieve membranes for chemical separations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(9): 5468-5516.
- [4] Park H B, Kamcev J, Robeson L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. *Science*, 2017, **356**(6343): eaab0530.
- [5] Freeman B D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(2): 375-380.
- [6] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, **62**(2): 165-185.
- [7] Caro J, Noack M, Kölsch P, et al. Zeolite membranes - state of

- their development and perspective[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, **38**(1): 3–24.
- [8] Tsapatsis M. Toward high-throughput zeolite membranes[J]. *Science*, 2011, **334**(6057): 767–768.
- [9] Tavaloro A, Drioli E. Zeolite membranes[J]. *Advanced Materials*, 1999, **11**(12): 975–996.
- [10] Bux H, Liang F Y, Li Y S, et al. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(44): 16000–16001.
- [11] Lai Z P, Bonilla G, Diaz I, et al. Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation[J]. *Science*, 2003, **300**(5618): 456–460.
- [12] Caro J. Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites [J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2011, **1**(1): 77–83.
- [13] Liu G Z, Guo Y N, Chen C L, et al. Eliminating lattice defects in metal – organic framework molecular-sieving membranes[J]. *Nature Materials*, 2023, **22**(6): 769–776.
- [14] Brown A J, Brunelli N A, Eum K, et al. Interfacial microfluidic processing of metal–organic framework hollow fiber membranes [J]. *Science*, 2014, **345**(6192): 72–75.
- [15] Liu X L, Demir N K, Wu Z T, et al. Highly water–stable zirconium metal – organic framework UiO–66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(22): 6999–7002.
- [16] Jiang H, Alezi D, Eddaoudi M. A reticular chemistry guide for the design of periodic solids[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, **6**(6): 466–487.
- [17] Yaghi O M. Reticular chemistry in all dimensions[J]. *ACS Central Science*, 2019, **5**(8): 1295–1300.
- [18] Sezgin P, Keskin S. The transformative role of machine learning in advancing MOF membranes for gas separations[J]. *Chemical Physics Reviews*, 2025, **6**(3): 031303.
- [19] Qiu Y, Wang L, Liu C, et al. The evolution of MOF discovery for CO₂ capture: From high-throughput screening to AI design and automated laboratories[J]. *Materials Today*, 2025, **91**: 103–123.
- [20] Qiu Y, Chen L T, Zhang X, et al. A universal machine learning framework to automatically identify high-performance covalent organic framework membranes for CH₄/H₂ separation[J]. *AICHE Journal*, 2024, **70**(12): e18575.
- [21] Budd P M, McKeown N B, Fritsch D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**(20): 1977.
- [22] Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, **103**(27): 10186–10191.
- [23] He Y B, Xiang S C, Chen B L. A microporous hydrogen-bonded organic framework for highly selective C₂H₂/C₂H₄ separation at ambient temperature[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(37): 14570–14573.
- [24] Ding S Y, Gao J, Wang Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF–LZU1 in suzuki – miyaura coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(49): 19816–19822.
- [25] Li J Q, Liu Q, Shen J, et al. High-strength conjugated polymer framework membranes for ultrafast and precise separations[J]. *Nature Sustainability*, 2026, **9**(2): 271–282.
- [26] Ben T, Ren H, Ma S Q, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2009, **48**(50): 9457–9460.
- [27] He A, Jiang Z W, Wu Y, et al. A smart and responsive crystalline porous organic cage membrane with switchable pore apertures for graded molecular sieving[J]. *Nature Materials*, 2022, **21**(4): 463–470.
- [28] McKeown N B. Polymers of intrinsic microporosity[J]. *ISRN Materials Science*, 2012, **2012**: 513986.
- [29] McKeown N B, Budd P M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2006, **35**(8): 675.
- [30] Budd P M, Elabas E S, Ghanem B S, et al. Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity[J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(5): 456–459.
- [31] Wang Y G, Ghanem B S, Han Y, et al. State-of-the-art polymers of intrinsic microporosity for high-performance gas separation membranes[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2022, **35**: 100755.
- [32] Outreach N P. Scientific Background to the Nobel Prize in Chemistry 2025: Metal–Organic Frameworks. NobelPrize. org, 2025.
- [33] Zhou H, Kitagawa S. Metal – organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5415–5418.
- [34] Li H L, Eddaoudi M, O’Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal–organic framework[J]. *Nature*, 1999, **402**(6759): 276–279.
- [35] Wang K C, Li Y P, Xie L H, et al. Construction and application of base-stable MOFs: a critical review[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**(15): 6417–6441.
- [36] Zhou S, Shekhah O, Jia J T, et al. Electrochemical synthesis of continuous metal – organic framework membranes for separation of hydrocarbons[J]. *Nature Energy*, 2021, **6**(9): 882–891.
- [37] Shi X S, Li H, Chen T, et al. Selective liquid-phase molecular sieving *via* thin metal – organic framework membranes with topological defects[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, **1**(7): 483–493.
- [38] Lu J, Zhang H C, Hou J, et al. Efficient metal ion sieving in rectifying subnanochannels enabled by metal – organic frameworks[J]. *Nature Materials*, 2020, **19**(7): 767–774.
- [39] Lu J, Jiang G P, Zhang H C, et al. An artificial sodium-selective subnanochannel[J]. *Science Advances*, 2023, **9**(4): eabq1369.
- [40] Sun W J, Yang K C, Zhao Y F, et al. Precise modulation of MOF pore structures *via* functional group dimensions and spatial configuration for membrane separation[J]. *Science Advances*, 2026, **12**(8): eadz7972.
- [41] Zhang C, Wu B H, Ma M Q, et al. Ultrathin metal/covalent – organic framework membranes towards ultimate separation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(14): 3811–3841.
- [42] Cheng Y D, Datta S J, Zhou S, et al. Advances in metal – organic framework-based membranes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, **51**(19): 8300–8350.
- [43] Lin R B, Chen B L. Hydrogen-bonded organic frameworks:

- Chemistry and functions[J]. Chem, 2022, **8**(8): 2114–2135.
- [44] Yin Q, Pang K, Feng Y N, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks in solution enables continuous and high-crystalline membranes[J]. Nature Communications, 2024, **15**: 634.
- [45] Chen C, Shen L G, Lin H J, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks for membrane separation[J]. Chemical Society Reviews, 2024, **53**(5): 2738–2760.
- [46] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, **310**(5751): 1166–1170.
- [47] Qian C, Feng L L, Teo W L, et al. Imine and imine-derived linkages in two-dimensional covalent organic frameworks[J]. Nature Reviews Chemistry, 2022, **6**(12): 881–898.
- [48] Tan K T, Ghosh S, Wang Z Y, et al. Covalent organic frameworks[J]. Nature Reviews Methods Primers, 2023, **3**: 1.
- [49] Huang N, Wang P, Jiang D L. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs[J]. Nature Reviews Materials, 2016, **1**(10): 16068.
- [50] He G W, Zhang R N, Jiang Z Y. Engineering covalent organic framework membranes[J]. Accounts of Materials Research, 2021, **2**(8)630–643.
- [51] Yuan S S, Li X, Zhu J Y, et al. Covalent organic frameworks for membrane separation[J]. Chemical Society Reviews, 2019, **48**(10): 2665–2681.
- [52] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. Angewandte Chemie (International Ed. in English), 2008, **47**(18): 3450–3453.
- [53] Liu C J, Hou J J, Yan M Z, et al. Regulating the layered stacking of a covalent triazine framework membrane for aromatic/aliphatic separation[J]. Angewandte Chemie, 2024, **136**(15): e202320137.
- [54] Wang Y, Li J P, Yang Q Y, et al. Two-dimensional covalent triazine framework membrane for helium separation and hydrogen purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(13) 8694–8701.
- [55] Zhuang X D, Zhao W X, Zhang F, et al. A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp^2 -bonded carbon skeleton[J]. Polymer Chemistry, 2016, **7**(25): 4176–4181.
- [56] Shen J, Cai Y C, Zhang C H, et al. Fast water transport and molecular sieving through ultrathin ordered conjugated-polymer-framework membranes[J]. Nature Materials, 2022, **21**(10): 1183–1190.
- [57] Tian Y Y, Zhu G S. Porous aromatic frameworks (PAFs) [J]. Chemical Reviews, 2020, **120**(16): 8934–8986.
- [58] Lau C H, Konstantas K, Thornton A W, et al. Gas-separation membranes loaded with porous aromatic frameworks that improve with age[J]. Angewandte Chemie, 2015, **127**(9): 2707–2711.
- [59] Uliana A A, Bui N T, Kamcev J, et al. Ion-capture electrodialysis using multifunctional adsorptive membranes[J]. Science, 2021, **372**(6539): 296–299.
- [60] Tozawa T, Jones J T A, Swamy S I, et al. Porous organic cages[J]. Nature Materials, 2009, **8**(12): 973–978.
- [61] Song Q L, Jiang S, Hasell T, et al. Porous organic cage thin films and molecular-sieving membranes[J]. Advanced Materials, 2016, **28**(13): 2629–2637.
- [62] Li Y F, Liu Z, Zhu D J, et al. Porous organic cage mixed matrix membranes for efficient enantioseparation[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 11699.
- [63] Wang M D, Wang Y T, Zhao J Y, et al. Electrochemical interfacial polymerization toward ultrathin COF membranes for brine desalination[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, **62**(13): e202219084.
- [64] Zhou S, Wei Y Y, Li L B, et al. Paralyzed membrane: Current-driven synthesis of a metal-organic framework with sharpened propene/propane separation[J]. Science Advances, 2018, **4**(10): eaau1393.
- [65] Zhou Z Y, Guo D, Shinde D B, et al. Precise sub-angstrom ion separation using conjugated microporous polymer membranes[J]. ACS Nano, 2021, **15**(7): 11970–11980.
- [66] Cao L, Chen C L, An S H, et al. Covalent organic framework membranes with patterned high-density through-pores for ultrafast molecular sieving[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(31)21989–21998.
- [67] Wang R, Zhou Y S, Zhang Y, et al. Ultrathin covalent organic framework membranes prepared by rapid electrophoretic deposition[J]. Advanced Materials, 2022, **34**(44): 2204894.
- [68] Liu Y T, Wu H, Li R L, et al. MOF – COF "alloy" membranes for efficient propylene/propane separation[J]. Advanced Materials, 2022, **34**(24): 2201423.
- [69] Yuan J Q, You X D, Ali Khan N, et al. Photo-tailored heterocrystalline covalent organic framework membranes for organics separation[J]. Nature Communications, 2022, **13**: 3826.
- [70] Fan H W, Mundstock A, Feldhoff A, et al. Covalent organic framework – covalent organic framework bilayer membranes for highly selective gas separation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, **140**(32)10094–10098.
- [71] Sholl D S. Quantum sieving for isotopic separations of gases using porous Materials—30 years of progress[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2025, **129**(24): 10793–10801.
- [72] Noguchi D, Tanaka H, Kondo A, et al. Quantum sieving effect of three-dimensional Cu-based organic framework for H_2 and D_2 [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**(20)6367–6372.
- [73] Oh H, Kalidindi S B, Um Y, et al. A cryogenically flexible covalent organic framework for efficient hydrogen isotope separation by quantum sieving[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 2013, **52**(50): 13219–13222.
- [74] Won J, Kim D B, Kang Y S, et al. An *ab initio* study of ionic liquid silver complexes as carriers in facilitated olefin transport membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2005, **260**(1/2): 37–44.
- [75] Wang M D, Pan F S, Yang H, et al. Constructing channel-mediated facilitated transport membranes by incorporating covalent organic framework nanosheets with tunable microenvironments[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, **7**(16): 9912–9923.
- [76] Guo Z Y, Wu H, Chen Y, et al. Missing-linker defects in covalent organic framework membranes for efficient CO_2 separation[J]. Angewandte Chemie, 2022, **134**(41): e202210466.
- [77] Bocquet L. Nanofluidics coming of age[J]. Nature Materials, 2020, **19**(3): 254–256.
- [78] Li R L, Yang Y J, Chen J J, et al. Channel – molecule attraction mediated molecule transport in confined nanochannels of COF membranes for nanofiltration[J]. AIChE Journal, 2025, **71**(4): e18719.

- [79] Zhao S, Jiang C H, Fan J C, et al. Hydrophilicity gradient in covalent organic frameworks for membrane distillation[J]. *Nature Materials*, 2021, **20**(11): 1551–1558.
- [80] Yang J W, Wang B, Feng X. Mass transport based on covalent organic frameworks[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2025, **58**(9): 1447–1460.
- [81] Secchi E, Marbach S, Niguès A, et al. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes[J]. *Nature*, 2016, **537**(7619): 210–213.
- [82] Holt J K, Park H G, Wang Y M, et al. Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes[J]. *Science*, 2006, **312**(5776): 1034–1037.
- [83] Shinde D B, Sheng G, Li X, et al. Crystalline 2D covalent organic framework membranes for high-flux organic solvent nanofiltration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(43): 14342–14349.
- [84] Ji Y L, Gu B X, Xie S J, et al. Superfast water transport zwitterionic polymeric nanofluidic membrane reinforced by metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(38): e2102292.
- [85] Hess P, Tsien R W. Mechanism of ion permeation through calcium channels[J]. *Nature*, 1984, **309**(5967): 453–456.
- [86] Du Y Q, Lei D, Zhang L C, et al. Ion trap membrane with confined bind-jump strategy for high-efficiency direct lithium extraction[J]. *Science Advances*, 2026, **12**(16): eaea5077.
- [87] Friel D D, Tsien R W. Voltage-gated calcium channels: direct observation of the anomalous mole fraction effect at the single-channel level[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1989, **86**(13): 5207–5211.
- [88] Zhao Y Y, Gao H F, Yu L, et al. Versatile heavy metal ion separation *via* biological ion-channel-inspired membranes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2026, **21**(5): 680–688.
- [89] Marbach S, Bocquet L. Osmosis, from molecular insights to large-scale applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48**(11): 3102–3144.
- [90] Marbach S, Yoshida H, Bocquet L. Osmotic and diffusio-osmotic flow generation at high solute concentration. I. Mechanical approaches[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, **146**(19): 194701.
- [91] Siria A, Poncharal P, Biance A L, et al. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube[J]. *Nature*, 2013, **494**(7438): 455–458.
- [92] Siria A, Bocquet M L, Bocquet L. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2017, **1**: 91.
- [93] Pan S F, Li Q, Fu Q Q, et al. Defect-tolerant and scalable diffusio-osmotic power generation with sulfonated covalent organic framework membrane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(49): e202514637.
- [94] Liang X, Wu H, Huang H L, et al. Efficient ethylene/ethane separation through ionic liquid-confined covalent organic framework membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(10): 5420–5429.
- [95] Jiang H F, Chen Y, Song S Q, et al. Confined facilitated transport within covalent organic frameworks for propylene/propane membrane separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **439**: 135657.
- [96] Ren Y X, Chong B Y, Xu W, et al. Coordination-driven structure reconstruction in polymer of intrinsic microporosity membranes for efficient propylene/propane separation[J]. *The Innovation*, 2022, **3**(6): 100334.
- [97] Chen B W C, O'Brien C P. Highly selective propylene/propane separation using amine-modified PIM-1 (PIM-NH₂) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, **731**: 124229.
- [98] Ying Y P, Tong M M, Ning S C, et al. Ultrathin two-dimensional membranes assembled by ionic covalent organic nanosheets with reduced apertures for gas separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(9): 4472–4480.
- [99] Ma Y, Cui F C, Rong H Z, et al. Continuous porous aromatic framework membranes with modifiable sites for optimized gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**: e202113682.
- [100] Sun Q, Du J C, Yao A Y, et al. Tunable hydrated channels in covalent organic framework membrane for seawater desalination[J]. *ACS Nano*, 2025, **19**(19): 18409–18420.
- [101] Wang M D, Zhang P H, Liang X, et al. Ultrafast seawater desalination with covalent organic framework membranes[J]. *Nature Sustainability*, 2022, **5**(6): 518–526.
- [102] Zhou Y Q, Hu G S, Yuan J S, et al. Ultramicroporous covalent organic framework membranes with fortified hydrogen-bond networks for high-performance desalination[J]. *Nature Communications*, 2026, **17**: 3272.
- [103] Shi X S, Zhang Z P, Yin C C, et al. Design of three-dimensional covalent organic framework membranes for fast and robust organic solvent nanofiltration[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(36): e202207559.
- [104] Wang R, Shi X S, Xiao A K, et al. Interfacial polymerization of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for molecular separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, **566**: 197–204.
- [105] Yin C C, Wang Y. Ordering covalent-organic frameworks toward next-generation nanofiltration[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2026, **59**(5): 617–629.
- [106] Huang D S, Wang Y, Tang Y, et al. Embedding a self-supporting MOF-based molecular sieve membrane into an electrolyzer for boosting electroreduction of CO₂ in air and flue gas to HCOOH[J]. *National Science Review*, 2025, **12**(10): nwaf329.
- [107] Dong X, Zhu S Y, Pang X, et al. Proton exchange membranes from microemulsion-synthesized COF nanosheets for water electrolysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, **65**(11): e3468299.
- [108] Zou W H, Tang G G, Peng K, et al. Quinuclidinium-based microporous anion exchange membranes for water electrolysis[J]. *Angewandte Chemie*, 2025, **137**(45): e202514264.
- [109] Zhu L Y, Cao Y, Xu T, et al. Covalent organic framework membranes for energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(12): 5675–5739.
- [110] Chen X, Liu J Y, Li W M, et al. Permselective covalent organic framework membrane as self-extinguishing separator for high-safety lithium-ion battery[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(48): e202512591.
- [111] Cao L, Wu H, Cao Y, et al. Weakly humidity-dependent proton-conducting COF membranes[J]. *Advanced Materials*, 2020, **32**(52): 2005565.

- [112] Shi B B, Pang X, Li S N, et al. Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enables ultrahigh proton conductivity[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 6666.
- [113] Tan R, Wang A Q, Malpass-Evans R, et al. Hydrophilic microporous membranes for selective ion separation and flow-battery energy storage[J]. *Nature Materials*, 2020, **19**(2): 195–202.
- [114] Zuo P P, Ye C C, Jiao Z R, et al. Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes[J]. *Nature*, 2023, **617** (7960): 299–305.
- [115] Wei S Y, Pan W C, Liu J, et al. High-performance perovskite solar cells via 3D covalent organic frameworks: enhanced efficiency through precision interface engineering[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(28): e202500163.
- [116] Jiang W X, Zhou J L, Zhong X W, et al. Axial alignment of covalent organic framework membranes for giant osmotic energy harvesting[J]. *Nature Sustainability*, 2025, **8**(4): 446–455.
- [117] Bao S W, Ma Z Y, Yu L, et al. Randomly oriented covalent organic framework membrane for selective Li⁺ sieving from other ions[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 3896.
- [118] Liu Q H, Liu M, Zhang Z, et al. Covalent organic framework membranes with vertically aligned nanorods for efficient separation of rare metal ions[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**: 9221.
- [119] Hao Y X, Gao Q F, Mao X N, et al. Interlayer-bridged dual-channel 2D MOF membranes for ultra-stable ion sieving in extreme environments[J]. *Chemical Science*, 2025, **16**(45): 21346–21358.
- [120] Gao B J, Gong Y X, Zhang Z, et al. Turing-structured covalent organic framework membranes for fast and precise peptide separations[J]. *Angewandte Chemie*, 2025, **137**(28): e202503090.
- [121] Xu T, Cao L, An S H, et al. A homochiral covalent organic framework membrane for the enantioseparation and fractionation of amino acids[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 7803.
- [122] Xu J H, Zhang J Y, Zhang W M, et al. A chiral MOF membrane for enantioselective amino acid separation[J]. *Chemical Communications*, 2025, **61**(44): 8015–8018.
- [123] Abejón R, Garea A, Irabien A. Ultrapurification of hydrogen peroxide solution from ionic metals impurities to semiconductor grade by reverse osmosis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **76**(1): 44–51.
- [124] Miao X Y, Zhang J, Shi J J, et al. Synthesis of UiO-66-NH₂@PSF hollow fiber membrane with enhanced simultaneous adsorption of Pb²⁺ and phosphate for hydrogen peroxide purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(5): 8537–8549.
- [125] Jin E Q, Asada M, Xu Q, et al. Two-dimensional sp² carbon - conjugated covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2017, **357** (6352): 673–676.
- [126] Ghouse S, Guo Z A, Gámez-Valenzuela S, et al. Towards single-crystalline two-dimensional poly(arylene vinylene) covalent organic frameworks[J]. *Nature Chemistry*, 2026, **18**(5): 853–862.
- [127] Yang H, Zhang H Y, Kang C J, et al. Solvent-responsive covalent organic framework membranes for precise and tunable molecular sieving[J]. *Science Advances*, 2024, **10**(51): eads0260.
- [128] Shi X S, Li H, Chen T, et al. Precise separation of complex ultrafine molecules through solvating two-dimensional covalent organic framework membranes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(11): e202421661.
- [129] Cook M, Gaffney P R J, Peeva L G, et al. Roll-to-roll dip coating of three different PIMs for Organic Solvent Nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, **558**: 52–63.
- [130] Fritsch D, Merten P, Heinrich K, et al. High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, **401**: 222–231.
- [131] Thompson K A, Mathias R, Kim D, et al. N-Aryl: linked spirocyclic polymers for membrane separations of complex hydrocarbon mixtures[J]. *Science*, 2020, **369**(6501): 310–315.
- [132] Jue M L, Breedveld V, Lively R P. Defect-free PIM-1 hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, **530**: 33–41.
- [133] Yu M, Foster A B, Kentish S E, et al. Recent progress in thin film composite membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1: Preparation, properties and performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, **722**: 123844.
- [134] Dey K, Pal M, Rout K C, et al. Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(37): 13083–13091.
- [135] Ying Y P, Peh S B, Yang H, et al. Ultrathin covalent organic framework membranes via a multi-interfacial engineering strategy for gas separation[J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(25): 2104946.
- [136] Pan Y, Yu G Q, Gao L T, et al. Ultra-rapid preparation of large-area high-crystallinity covalent organic framework membranes[J]. *Nature Communications*, 2026, **17**: 857.
- [137] Wang R, Ding L, Xue J, et al. Green and large-scale production of covalent organic framework nanofiltration membranes[J]. *Communications Materials*, 2025, **6**: 61.
- [138] 李向凯, 梁芷晴, 韦修源, 等. COF/6FDA-ODA 混合基质膜的制备及气体分离性能研究[J]. *功能材料*. 2025, **56**(12): 12116–12121.
- Li X K, Liang Z Q, Wei X Y, et al. Preparation of COF/6FDA-ODA mixed matrix membrane and its gas separation performance[J]. *Journal of Functional Materials*. 2025, **56**(12): 12116–12121.
- [139] 叶诗洋, 程敏, 吉旭, 等. 高性能 COF 材料的高通量筛选策略: 己烷异构体分离[J]. *化工学报*, 2022, **73**(11): 5138–5149.
- Ye S Y, Cheng M, Ji X, et al. High-throughput computational screening strategy for high-performance COF materials: separation of hexane isomers[J]. *CIESC Journal*, 2022, **73**(11): 5138–5149.
- [140] Cao L, Liu X W, Shinde D B, et al. Oriented two-dimensional covalent organic framework membranes with high ion flux and smart gating nanofluidic transport[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, **134**(6): e202113141.
- [141] Zhai L Y, Gao S Q, Guo L L, et al. Highly efficient light-gated COF membrane for precise multistage molecular separation[J]. *Science Advances*, 2026, **12**(11): eadz1929.
- [142] Jia Y W, Du J G, Lu Y Q, et al. Voltage-controlled organic solvent nanofiltration using conjugated microporous polymer membranes[J]. *Nature Communications*, 2026, **17**: 236.
- [143] Morth J P, Pedersen B P, Toustrup-Jensen M S, et al. Crystal structure of the sodium - potassium pump[J]. *Nature*, 2007, **450** (7172): 1043–1049.
- [144] Xian W P, Xu X Y, Ge Y X, et al. Efficient light-driven ion

- pumping for deep desalination *via* the vertical gradient protonation of covalent organic framework membranes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, **146**(49): 33973–33982.
- [145] Jiang X Y, Zhang Q X, Zhao N J, et al. 2D conjugated metal – organic framework–based composite membranes for nanofluidic ionic photoelectric conversion[J]. Advanced Materials, 2025, **37** (12): 2416093.
- [146] 王苗苗, 曹蕴青, 武鹏超, 等. 二维超薄聚合物基纳米片的制备与光响应行为研究[J]. 高分子学报, 2026, **57**(3): 776–785.
- Wang M M, Cao Y Q, Wu, P C, et al. Fabrication and photo-responsive behavior of two-dimensional ultrathin polymeric nanosheets[J]. Acta Polymerica Sinica (in Chinese), 2026, **57**(3): 776–785.