

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025060901

CSTR:32061.14.hjhx.2025060901

宋欣睿, 石丽丽, 何启军, 等. 多孔 HOFs 基膜在气体分离领域的研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 1-11.

SONG Xinrui, SHI Lili, HE Qijun, et al. Research progress in the field of gas separation with porous HOFs-based membranes[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 1-11.

多孔 HOFs 基膜在气体分离领域的研究进展*

宋欣睿¹ 石丽丽² 何启军³ 张哲玮¹ 贾龙飞¹ 骆文佳^{1**}

(1. 西北矿冶研究院, 白银, 730900; 2. 甘肃省生态环境工程评估中心, 兰州, 730000;

3. 甘肃宝徽实业集团有限公司, 陇南, 742500)

摘 要 分离是成本和能耗高度集中的化工过程, 对结构性质相似物质的精密分离技术的开发, 有利于实现资源的深度利用和工业绿色发展, 但也面临着重大技术挑战. 在不同的分离技术中, 膜分离技术具有绿色环保的优点, 是解决这项分离挑战的有效手段. 膜材料是膜分离技术的核心, 氢键有机框架(HOFs)通常由有机或金属-有机构建单元通过分子间的氢键相互连接而形成. 由于具备合成条件温和、结晶性高、易于修复和可再生等特性成为一类独特的功能多孔材料. 然而, 在气体分离领域设计具有良好稳定性、永久孔隙以及丰富功能位点的 HOFs 是现阶段所面临的一大难题. 本综述主要概述了 HOFs 的最新研究进展, 并探讨了 HOFs 基膜的性质. 重点介绍了 HOFs 基膜在气体分离领域的最新研究进展, 分析了 HOFs 基膜提高气体分离性能的原因. 最后, 讨论了 HOFs 用于气体分离当前面临的挑战和未来的展望.

关键词 膜分离, 氢键有机框架, 氢键, 气体分离.

中图分类号 X51 文献标识码 A

Research progress in the field of gas separation with porous HOFs-based membranes

SONG Xinrui¹ SHI Lili² HE Qijun³ ZHANG Zhewei¹
JIA Longfei¹ LUO Wenjia^{1**}

(1. Northwest Research Institute of Mining and Metallurgy, Baiyin, 730900, China; 2. Gansu Province Ecological Environment Engineering Assessment Center, Lanzhou, 730000, China; 3. Gansu Baohui Industrial Group Co., Ltd., Longnan, 742500, China)

Abstract Separation is a chemical process with highly concentrated costs and energy consumption. The development of precise separation technologies for substances with similar structural properties is conducive to the deep utilization of resources and the green development of industry, but it also faces major technical challenges. Among different separation technologies, membrane separation technology has the advantage of being environmentally friendly and green, and is an effective means to solve this separation challenge. Membrane materials are the core of membrane separation technology. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) are typically formed by organic or metal-organic building units connected by intermolecular hydrogen bonds, creating a new type of porous crystalline material. Due to its characteristics such as mild synthesis conditions, high crystallinity,

2025 年 6 月 9 日收稿(Received: June 9, 2025).

* 甘肃省科技重大专项(21ZD4GD033)和甘肃省重点研发计划(22YF7GD194)资助.

Supported by Gansu Provincial Science and Technology Major Project (21ZD4GD033) and Gansu Provincial Key R&D Program (22YF7GD194).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0943-8255899, E-mail: wjluo@126.com

easy repair and renewability, it has become a unique type of functional porous material. However, designing HOFs with good stability, permanent pores and rich functional sites in the field of gas separation is a major problem faced at present. This review mainly summarizes the latest research progress of HOFs and discusses the properties of HOFs substrate membranes. The latest research progress of HOFs-based membranes in the field of gas separation is mainly introduced, and the reasons for the improvement of gas separation performance by HOFs-based membranes are analyzed. Finally, the current challenges and future prospects of HOFs for gas separation were discussed.

Keywords membrane separation, hydrogen-bonded organic framework, hydrogen bond, gas separation.

分离是化工生产的重要过程,同时也是化工生产过程中的能耗大户.因此,分离效率的提升、能耗的降低、技术的创新将极大地赋予化工产业的高质量发展,是解决一些我国面临的卡脖子问题的重要途径^[1-6].针对结构性相似物质的精密分离(如气体分离),传统的分离技术(低温蒸馏、变压吸附、化学吸收)能耗高、分离效率低,同时污染环境且不能回收利用^[7-8].相比传统分离技术而言,膜分离技术具有节能、环保、高效及过滤过程简单、易于控制等特征,目前已得到了广泛应用并成为当今分离科学中最重要的手段之一^[9-11].膜分离技术虽然在分离科学中取得了一定的成就,但是在分离过程中存在 trade-off 效应(膜的渗透性和选择性之间存在的一种相互制约的关系),限制了它的快速发展^[12-13].为了克服膜分离技术存在的局限性,研究人员在不断优化操作参数,同时更加专注于开发新的膜材料来突破 trade-off 效应的限制.

膜材料是膜的核心,在应用中通常具有节约能源和环境友好等特征,是对传统产业技术升级的战略新材料,未来成为膜分离领域关键突破的技术之一^[14].在多种膜材料中,多孔材料具有孔径可调、比表面积大、合成后易功能化、耐化学性和热稳定性等特点,使多孔材料成为制造先进膜的候选材料^[15-16].以多孔材料的研究时间先后为依据,将多孔材料分为传统多孔材料和新型多孔材料.传统多孔材料包括分子筛^[17]、活性炭^[18]、沸石^[19]等,传统多孔材料具有制备成本低、稳定性好等优点,但孔结构难以精密调控以及孔表面性质可设计性差等缺点,限制了它们在高精尖领域的进一步应用.新型多孔材料包括金属有机框架(MOFs)^[20]、共价有机框架(COFs)^[21]、氢键有机框架(HOFs)^[22]等.新型多孔材料具有高孔隙率、高比表面积、孔结构高度可调以及孔表面性质易修饰等优点,但新型多孔材料的高结晶性会导致在膜制备过程中出现晶间缺陷和裂纹,使制备膜的分离能力远远不如传统的非晶态聚合物材料^[23-24].

HOFs 多孔材料的独特特征使 HOFs 在近几年取得了急速的发展,成为构筑多功能材料的潜在可调节平台. HOFs 除了与 MOFs 和 COFs 具有一些共同的特点(如比表面积大、结构多样、孔道形状和尺寸可调、孔表面可修饰等)外, HOFs 是由氢键构筑而成的,而氢键在 HOFs 材料中发挥着至关重要的作用: (1) 结构导向作用. 氢键具有方向性和饱和性,能够引导有机配体分子按照特定的方式排列和组装,从而决定了 HOFs 的拓扑结构和孔道形状^[25]. 例如,通过合理设计配体的官能团和空间构型,利用氢键的导向作用,可以构建出具有一维、二维或三维结构的 HOFs 材料. (2) 稳定性增强作用. 氢键作为一种弱相互作用,虽然单个氢键的强度相对较弱,但大量氢键的协同作用可以为 HOFs 提供较高的稳定性^[26]. 这些氢键网络能够有效地抵抗外界环境的干扰,如温度变化、溶剂分子的侵入等,使 HOFs 在一定条件下保持其结构的完整性和稳定性. (3) 孔道调控作用. 通过改变氢键的强度、长度和角度等参数,可以对 HOFs 的孔道尺寸和形状进行精细调控^[27]. 这对于实现 HOFs 在气体吸附、分离、催化等领域的应用具有重要意义. 例如,较大的孔道尺寸有利于大分子的吸附和扩散,而特定形状的孔道则可以对不同形状和大小的分子进行选择识别和分离. (4) 功能赋予作用. 氢键不仅是构建 HOFs 的结构基础,还可以赋予 HOFs 特定的功能^[28]. 例如,含有极性官能团的 HOFs 可以通过氢键与气体分子发生相互作用,从而实现特定气体的选择性吸附和分离. 此外,氢键还可以作为电子传递或能量转移的通道,使 HOFs 在光电器件、传感等领域展现出独特的性能. 此外,氢键的作用使 HOFs 材料具有一些独特的优势: (1) HOFs 的制备条件更为温和, HOFs 的制备通常只需要通过溶剂自然挥发、不良溶剂扩

散到良溶剂, 或者饱和溶液降温析出晶体等重结晶过程来合成^[29]; (2) HOFs 具有较好的溶液加工性能, HOFs 材料是由氢键等分子间的作用力构筑的, 因此 HOFs 材料在特定溶剂具有很好的溶解性, 而当溶剂挥发后, HOFs 又可能会被结晶出来, 赋予了 HOFs 材料具有良好的溶剂加工性能^[30]; (3) HOFs 材料具备更好的自愈能力和再生能力, HOFs 材料是基于氢键构建的, 而氢键的柔性和可逆性则赋予 HOFs 良好的自愈能力和再生能力^[31]; (4) 由于大部 HOFs 材料不含金属离子, 这种无金属特性赋予了 HOFs 材料更好的生物相容性和更低的细胞毒性, 使得 HOFs 在生物应用方面显示出巨大的应用潜力^[32].

HOFs 多孔材料的优点使 HOFs 广泛应用在不同的领域, 而将 HOFs 基所构建的膜用于气体分离领域的研究未开展全面报道. 因此, 本综述的主要目的是全面分析 HOFs 在气体分离膜过程中的应用. 首先采用先进的制备策略和精心设计新型多孔 HOFs 材料. 其次, 讨论了 HOFs 基膜的性质. 最后, 重点讨论了 HOFs 基膜在气体分离领域的应用并对 HOFs 基膜的现有的前景、挑战和进一步发展的潜在途径提出了新的观点. 这些努力对构建尖端分离膜具有相当大的意义, 使 HOFs 基膜成为近年来新兴的研究课题(如图 1 所示).

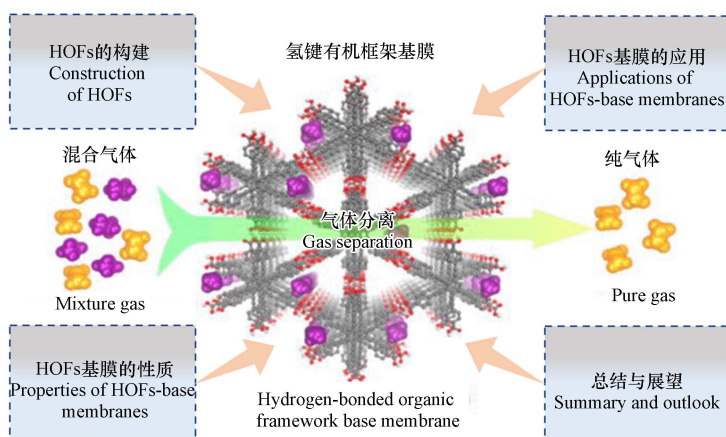


图 1 HOFs 基膜用于气体分离示意图

Fig.1 Schematic diagram of HOFs base membrane used for gas separation

1 HOFs 的构建(Construction of HOFs)

HOFs 多孔材料是通过氢键等相互作用自组装而成, 分子之间的相互作用力驱动着有机小分子单元聚集构筑成不同的多孔超分子聚集体 HOFs. HOFs 多孔材料明确的几何形状使构造很容易接近目标产物, 但在 HOFs 中构造之间的连接关系总是混乱和不可预测的. 同时, HOFs 多孔材料的弱相互作用、高度灵活的氢键和弱方向性导致 HOFs 合成过程中难以获得特定的几何形状. 此外, HOFs 多孔材料的连接不稳定性和脆弱性, 以及相互渗透和连锁作用, 严重阻碍了 HOFs 的设计构建. 因此, 人们一直致力于建立具有永久孔隙率的稳定 HOFs 的设计策略. 为了设计具有特定几何形状的 HOFs 结构, 需引入更强的分子间相互作用, 构建交联结构, 调整不同氢键单元之间的几何排列或叠加, 以及构建单元的拟形对接等^[33].

1.1 π - π 堆叠

在 HOFs 构建中氢键的相互作用占据着主要地位, 但其他分子间相互作用也影响着 HOFs 的构建^[34], 如 π - π 堆叠相互作用等(如图 2a 所示). π - π 堆叠相互作用是指芳香环之间有吸引力的非共价的相互作用, 是有机多孔固体稳定的重要驱动力, 特别是对含有 π 共轭体系的二维框架在二维层间引入协同 π - π 叠加相互作用已被证明是稳定整个框架结构的相对可靠方法^[35]. 通过合理设计具有几何对称性的有机构建块, 可利用具有不同 π 共轭体系的平面分子, 通过分子间氢键相互作用相互协调形成单层材料, 而多层材料通过强的 π - π 堆叠相互作用形成具有一维通道贯穿结构的三维框架^[36]. 因此, 含有大的 π 共轭芳香族分子作为构建块的 HOFs, 由于构造的惰性反应性, 使 HOFs 表现出显著增强的热稳定性和对有机溶剂和酸性或碱性水溶液的耐化学性. Chen 等报道了一个由 C6 对称有机配体 HCEB 构建的坚固的 HOF (HOF-76 (L48)) 用于 C_2H_6/C_2H_4 的分离^[37]. 构建基块 HCEB 形成了 π 共轭体系, 两个

相邻 π 共轭体系之间 π - π 叠加相互作用建立了该结构的形成. 所制备的 HOF-76a (L48) 具有永久孔隙性, 优异的化学和热稳定性. 此外, HOF-76 (L48) 实现了卓越的 C_2H_6/C_2H_4 分离性能.

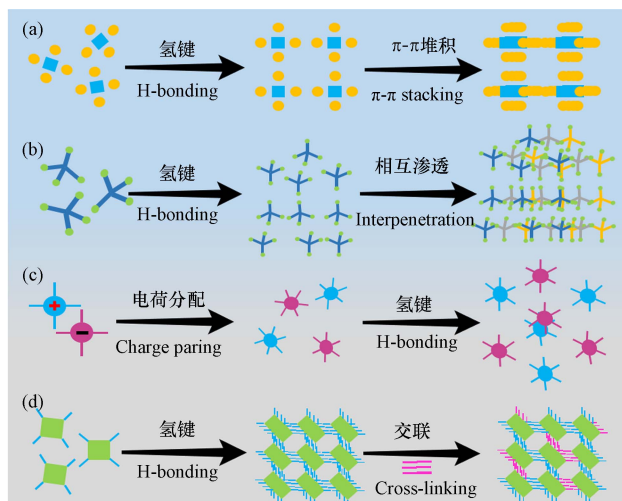


图 2 制备具有增强稳定性的 HOFs 的代表性策略有: (a) π - π 堆叠; (b) 互穿; (c) 电荷辅助氢键和 (d) 交联修饰^[34]

Fig.2 Representative strategies for preparing HOFs with enhanced stability include: (a) π - π stacking; (b) interpenetration; (c) charge-assisted hydrogen bonding; and (d) crosslinking modification^[34]

1.2 框架相互渗透

为了构建具有永久多孔性的 HOFs 结构, 需提高 HOFs 的热稳定性和化学稳定性. 在多种方法中, 互穿结构具有较低的能量和较好的热力学性能, 互穿不仅提高了结构的稳定性, 而且对孔隙度有精细的调节作用 (如图 2b 所示). 互穿框架的形成是由两个或多个具有相同组成的单独框架相互锁定, 形成比非互穿类似物更坚固的框架^[38]. 互穿已在多孔 HOFs 中被证明是一个重要的结构特征, 能够增强 HOFs 框架的稳定性、赋予灵活性和动态特性、允许微调孔隙环境. 而在多孔 HOFs 材料中, Liu 等选择具有相同氢键相互作用基团但分子主干几何结构稍有差异的平面分子 H_3TATB 和非平面分子 H_3BTB 来进行自组装, 在不同的溶剂条件下成功合成了 3 种 HOFs 材料 PFC-11, PFC-12 和 PFC-13^[39]. 3 个结构中, 相邻的 H_3TATB 分子之间通过双氢键相互连接, 形成规则的六边形蜂窝网格 (hcb), 网格在形成和扩展的过程中相互交织和缠绕, 最终形成了极其复杂的二维波浪形层状结构. 配体的轻微扭转所产生的颠覆性的结构变化, 为了进一步确认所形成的产物, 将从结构角度进行了深入研究, 发现了二维层状结构中的褶皱 (或者波浪起伏) 以及穿插可以提高分子堆积密度并降低自由能, 从而实现结构的稳定.

1.3 电荷辅助

在多孔 HOFs 材料的构建中, 混合配体策略是增加 HOFs 材料多样性的一种新颖方法, 如电荷辅助 (如图 2c 所示). 在电荷辅助氢键 $X-H \cdots Y$ 中, 带正电的阳离子 ^+X-H 充当氢键供体, 带负电的阴离子 Y^- 充当氢键受体. 正电荷增强了阳离子供体的质子酸性, 而负电荷增强了阴离子受体的碱性, 有利于部分质子向 Y 转移, 增加了氢键的解离能^[40]. 此外, 额外的静电相互作用使得电荷辅助氢键比常规氢键更强, 更有利于提高 HOFs 的稳定性. Ye 等通过电荷辅助氢键二元溶剂诱导合成了 3 个 HOFs (TCBP-1、PTBA-1 和 BTBA-1) 用于 CO_2 气体吸附^[41]. 电荷辅助所制备的 3 种骨架在溶剂分子活化和去除后仍能保持微孔隙度. 同样, 在室温下通过溶液法制备了电荷辅助氢键的稳定 iHOFs 2-4. 可证明通过引入电荷辅助氢键来提高 HOF 稳定性的能力.

1.4 化学交联

在 HOFs 的构件中, 单键相互作用弱, 柔韧性和指向性较差. 因此, 引入多重分子间相互作用有助于促进多孔 HOFs 材料的稳定性 (如图 2d 所示). 其中, 通过构建化学交联结构也可增强 HOFs 的稳定性. Ke 等设计了一种基于四苯基乙烯 (TPE) 的前驱体, 并以炔基三聚氰胺臂装饰, 作为 H 键和巯基炔交联的反应位点^[42]. 前驱体自组装成 HOF, 在可见光照射下可光交联成聚合物 (HCOF-1). HCOF-1 具有弹性结构, 吸附碘后可扩大空隙, 释放碘后可恢复空隙. 此外, HCOF-1 在酸碱性水溶液和有机溶剂中均表现出良好的化学稳定性.

2 HOFs 基膜的性质(Properties of HOFs-base membranes)

材料的性质决定着材料的用途, HOFs 因其均匀的孔隙结构、易加工和大表面积而具有广泛的用途. 过去几年, 研究人员对 HOFs 膜的合成工艺认识模糊以及缺乏 HOFs 膜制备策略, 使 HOFs 膜在气体分离领域的报道很少. 随着科技的进步及研究人员不断探索, HOFs 材料成为当今膜分离领域的研究热点. 与其他多孔材料相比, HOFs 材料具有框架的灵活性, 高热稳定性, 易于再生和可净化等优点, 成为气体分离膜制备的热点材料^[43]. 在 HOFs 气体分离膜的制备过程中, 合适的孔径大小决定着膜的分离性能, 也是膜设计的核心. HOF 材料的化学和热稳定性影响着所制备膜的性能, 也是一个重要的选择标准. 此外, HOF 材料的其他性质, 如亲疏水性和表面电荷, 也显著影响 HOF 基膜的分离性能. HOF 膜的结构和性质决定了膜的分离性能及其在膜技术中的应用. 因此, 本节主要讨论用于气体分离的 HOF 材料的性质, 其有助于构建高性能的 HOF 基气体分离膜.

2.1 多孔性

HOFs 材料框架中柔韧的弱氢键在结晶过程中可引发可逆过程, 导致高结晶性. 然而, 相对较弱的氢键作用所导致的结构脆弱性和低稳定性通常会阻碍具有持久孔隙率的 HOF 的形成^[44]. 因此, 影响着 HOFs 材料在气体分离领域的应用前景. HOFs 的孔隙结构主要取决于其连接件的形态和连通性, 而不同的连接件对 HOFs 的孔隙结构和大小严重影响着其对气体分离的适用性^[45]. 因此, 对 HOFs 的连接件进行系统的选择和全面的评估可以产生理想孔径的 HOFs 材料, 为高性能膜的制备奠定良好的基础. 另外, 有机连接件的长度和结构也对 HOFs 材料的孔径大小和几何形状有着重要的影响. 通过改变有机连接器的长度和结构可定制具有特定孔径大小 HOFs 材料^[46]. 除此之外, 合成后改性也是一种精确调节 HOFs 材料的孔隙结构和大小的有效手段, 但目前的研究较少, 可能与大多数 HOFs 的结构不稳定有关^[47].

目前, HOFs 材料可根据孔径大小划分为微孔和介孔. 微孔 HOFs 材料的孔尺寸通常小于 2 nm^[48]. 例如, 一些由刚性有机配体通过氢键组装形成的 HOFs, 其孔道大小可能在 0.5—1.5 nm 之间, 这类材料在气体吸附与分离、小分子识别等方面有潜在应用. 介孔 HOFs 的孔尺寸在 2—50 nm 之间^[49]. 通过合理设计有机配体的结构和组装方式, 如利用长链或大体积的有机配体, 可得到介孔 HOFs. 其孔道尺寸较大, 可用于大分子吸附、催化等领域. 根据以上可知, HOFs 的孔尺寸主要取决于有机配体的结构、形状和大小, 以及分子间氢键的作用方式和强度等因素. 因此, 通过精准设计和调控这些因素, 可以实现对 HOFs 孔尺寸的精确控制, 以满足不同应用领域的需求. 尽管如此, 合成一种对气体分子具有精确识别的多孔 HOFs 材料是较为困难的, 而在不改变 HOFs 的原有结构的同时寻求多种方法相结合来调节孔径是一个富有成果和必要的研究途径.

2.2 稳定性

在 HOF 材料的构建中, HOFs 材料由于在维持低密度多孔材料方面, H 键本身就比共价键弱, 因此要构建具有高稳定性的 HOF, 需要结合非共价分子间相互作用, 如 π - π 等相互作用^[29]. HOFs 材料大多数结构单元由主链和氢键位点组成, 结构单元决定着 HOF 材料的最终结构, 也影响着膜的分离性能. 然而, 在 HOFs 材料的构建中, 由于氢键的稳定性相比其他配位键差, 可能导致多态性问题, 甚至可能发生由于合成后溶剂的消除导致框架崩塌^[50]. HOFs 材料的不稳定性对实现稳定精确多孔 HOF 的合成造成了巨大的挑战. 因此, 首先需创建强的氢键相互作用(多个氢键、静电相互作用、 π - π 相互作用等)才能提高 HOFs 材料的稳定性. 其次, 调节结构单元之间的作用力或减少框架与溶剂之间的相互作用, 可以增强 HOFs 框架的稳定性. 一般来说, 结构单元之间的相互作用强, 客体分子与结构单元之间的相互作用较弱时, 去除客体分子并不会导致框架崩塌. 最后, 结构互穿和互锁也有利于提高 HOFs 的稳定性^[31]. HOFs 中两个或多个相同组合的不同框架相互缠绕, 通常产生比非连锁对立物更持久的框架.

2.3 亲水性/疏水性

材料的亲水性/疏水性在膜制备过程具有非常重要的作用, 可间接影响所制备膜的分离性能^[51]. HOFs 材料通常是由单个或多个构建块相互连接所构成, 通过各种分子之间的相互作用而形成稳定的多孔材料. 这些构建块具有广泛的分子结构适应性, 再加上它们的结构多样性源于不灵活的分子核和高结晶度, 所以在不断增强其亲水性方面展现了明显的好处^[52]. HOFs 的组成和官能团赋予 HOFs 材

料具有一定的亲水性,亲水性的增强大大提高了 HOF 膜的水吸附能力,在制备高性能 HOF 膜时,选择亲水性的 HOF 有利于构建具有优异兼容性的分离膜^[53]。因此,结合适当有机连接剂的 HOF 的合成代表了获得亲水性 HOF 膜的一种可实现的方法。

2.4 带电性

除了上述性质外,表面电荷在膜分离过程中起着关键作用。HOF 基膜的表面电荷在分离中的应用是一个尚未被探索或研究的话题。但是,考虑到表面电荷对分离性能的重要性,在膜的制备过程中控制和修饰 HOF 膜表面电荷的策略是必不可少的。实现 HOF 膜表面电荷可通过功能化或在 HOF 合成过程中加入带电构建单元,使所制备的 HOF 膜表面具有电荷,这可能会改善膜在分离过程中的分离性能^[54-55]。对 HOFs 材料表面电荷的探索使其具有更高的分离性能,这有可能加速 HOFs 基膜的发展。

3 HOFs 基膜的应用(Applications of HOFs-base membranes)

材料的性质决定着材料的用途,HOFs 材料具有永久孔隙率、设计结构和可调节孔径等优点,本身具有一定的分离潜力,使得 HOFs 材料在气体吸附和分离中颇受喜爱。而多孔 HOFs 普遍作为一种吸附材料在气体吸附领域得到了广泛的应用,因为其具有以下特点:(1)固定有序的多孔结构,有利于气体吸附机理的研究^[56];(2)高表面积和低密度,有利于吸附应用^[57];(3)多孔通道表面,可以精确地引入对目标气体分子的功能吸附位点^[58];(4)易加工性,使 HOFs 材料可制备成各种类型的吸附材料^[33]。虽然,HOFs 材料用于气体分离的报道较少。但是,HOFs 材料可以通过结合位点、适当的孔径制造特殊的孔结构等实现气体的分离。因此,本文将从气体分子与多孔骨架之间相互作用以及所构建 HOFs 基膜的分离性能方面全面综述了 HOFs 材料在气体分离中的研究进展。

3.1 纯膜

HOF 材料具有溶液可加工性和灵活有序的柔性多孔结构,可成为高效气体分离膜的理想材料。针对利用 HOF 材料的易加工的优点,Feng 等通过溶液处理技术制备了一种稳定、灵活和多孔的 HOF (UPC-HOF-6),用于 H_2/N_2 的选择性分离^[59]。UPC-HOF-6 的有机构建为 4',4',4'-硝基三嗪((1,1'-联苯]-4-二氨基三嗪))(NBP-DAT),由 3 个有效的氢键基序 DAT 和长联苯片段所构成。每个构建块通过 DAT 基元之间的 12 个 $N-H\cdots N$ 键与 4 个相邻块(绿色)连接,延伸成一个二维(2D)层。然后将二维层按照不同的方式堆叠,通过第 4 种氢键和面对面的 $\pi-\pi$ 堆叠效应组装成三维(3D)结构。交错叠加层形成了 W1 和 W2 大小交替的波形通道。通道最窄的部分 W2 约为 0.28 nm,适用于 H_2 和其他较大气体分子的选择性分离。通过相应的表征可知,所制备的 UPC-HOF-6 材料具有永久孔隙率、高的比表面积以及优异的稳定性。为了进一步评估所制备膜的分离性能,探讨在不同压力下 UPC-HOF-6-120 膜的单气体渗透率。随着压力的增加, H_2 透过率从 461 GPU 显著增加到 1051 GPU,而 N_2 透过率略有增加,导致 H_2/N_2 选择性显著提高(从 11.9 提高到 19.5)。为了进一步验证 UPC-HOF-6-120 膜的分离能力,通过 Le Bail 进行了拟合,结果表明随着气体压力的增加,晶格参数 b 从 2.151 扩展到 2.163 nm,导致 W2 短边尺寸增大。但通道最窄部分的略微扩大有利于 H_2 的扩散,仍不利于 N_2 的传输。另外,对 UPC-HOF-6-120 膜进行了混合气体分离。在 25 °C、2.0 bar 条件下,膜的 H_2 透过率为 885.1 GPU,分离系数为 17.2。与单一气体相比,气体渗透率和分离系数略有下降,这是由于氮气分子阻碍了 H_2 的通过。此外,所制备的膜具有长期稳定性及优异的愈合能力。该方案可促进 HOF 材料在气体分离膜领域的进一步发展。

Liu 等以碳分子筛(CMS)膜为研究基础,采用自旋镀膜和溶液处理的方法制备了一种由晶体多孔氢键有机框架膜(HCMS)衍生的新型 CMS 膜(UPC-HOF-6 前体膜)^[60]。UPC-HOF-6 结构中的每个 NBP-DAT 单体通过 $N-H\cdots N$ 键连接到邻近的单体延伸形成 2D 层,2D 层包含一个 0.57 nm×0.94 nm (W1)的窗口和一个 0.28 nm×0.36 nm (W2)的窗口。通过计算可知 HCMs-600 和 HCMs-650 膜上都有高比例的对 CO_2 具有高亲和力的 N 吸附位点,但由于 HCMs-650 膜上碳“板”的堆积越紧密,孔隙体积越小,对气体的吸附会略有减弱。通过气体渗透可知,随着热解温度升高, CO_2/CH_4 理想选择性从 46.2 增加到 124.4。而 CO_2 渗透率从 37.36 GPU 增加到 50.28 GPU。分离性能提高归因于温度越高,孔结构越致密,分子筛分效果越好,使膜具有合适而狭窄的孔径分布和对 CO_2 的强亲和力,从而获得了高的分离效率。此外,晶体 HOF 前驱体制备的 HCMs 膜在物理老化过程中保持稳定的分离性能及相比其他已报道的

气体分离膜具有优异的分离效果. 同时, 所制备的膜在不同温度和压力下具有良好的分离稳定性. 此结果为利用晶体多孔膜前体构建 CMS 膜打开了大门.

Yin 等通过溶液浇铸法在大孔阳极氧化铝(AAO)盘上制备了高度结晶和连续的 HOF 膜, 所制备膜可用于分离分子动力学直径相似的 C_3H_6 和 C_3H_8 ^[61]. HOF-BTB 是由三角形结构块的 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯(BTB)构成, 其中每个 BTB 配体通过羧基氢键($O-H\cdots O$)连接到 3 个相邻的 BTB, 形成二维蜂窝状层. 这些层相互渗透成一个复杂的三维网络, 形成了 ~ 10 Å 的一维波动通道. 鉴于 HOF-BTB 固有的多孔性和波动通道, 对 HOF-BTB@AAO 膜的气体分离性能进行了评价. 可以看出对不同气体分子的渗透测试, H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 CO_2 、 C_3H_6 和 C_3H_8 的透过比为 4.89 : 2.27 : 1.23 : 0.4 : 0.02, 渗透比非常接近于克努森选择性, 这表明主要的传输机制是克努森扩散, 使得这种膜分离技术没有实际应用价值. 然而, C_3H_8 与其他气体分子之间存在明显的阻隔性, 提示了气体分离的分子筛分扩散机制和 C_3H_8 相关分离的良好潜力. 通过 HOF-BTB@AAO 膜对 C_3H_6 和 C_3H_8 的分离测试可知, 其中, HOF-BTB@AAO 膜由于分子筛效应, 在 1 bar 和室温下具有较高的 C_3H_6 渗透率($1.979 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$), C_3H_6 与 C_3H_8 的选择性为 14. 高的分离性能归因于 HOF-BTB@AAO 膜良好的孔结构、选择性分子筛效应和膜的连续性协同作用. 此外, 所制备的 HOF-BTB@AAO 膜具有优异的分离性能, 且相比其他已报道的气体分离膜具有良好的稳定性. 此方案提供了一种制备具有理想结构和高均匀性的结晶 HOF 膜的替代方法.

3.2 混合基质膜

Wang 等通过溶液浇铸法制备了一种高性能的 HOF-21@Pebax 混合基质膜用于 CO_2 的捕获^[62]. HOF-21 由独特的金属配合物作为建筑单元构建, 通过氢键和配位键共同构建. HOF-21 由 Cu^{2+} 与 ade 配合形成 $Cu(ade)_2$ 配合物, $Cu(ade)_2$ 配合物自组装成超分子带链, 并与 SiF_6^{2-} 和水形成氢键, 构建目标骨架, 通过氢键形成平行于 c 轴的一维通道. 在 HOF-21 的制备过程中, 由于所加调制剂的不同形成了微晶核(HOF-21m)和纳米颗粒(HOF-21n). 所制备的 HOF-21 具有良好的结构稳定性, 在浸水或活化过程中去除客体分子后仍能保持较高的结晶度. 通过对所制备膜的分离性能测试可知, HOF-21m@Pebax 由于存在缺陷导致所形成的膜具有非选择性. 相比之下, 含 HOF-21n@Pebax 的膜表现出优越的分离性能. 当填料的质量分数为 3% 时, HOF-21n@Pebax 膜分离 CO_2/CH_4 时具有最佳的分离性能, CO_2 的渗透通量为 780 Barrer, CO_2/CH_4 的选择性接近 40. 而分离 CO_2/N_2 时, CO_2 的渗透通量为 840 Barrer, CO_2/N_2 的选择性接近 60. 但随着填料的添加膜的分离性能下降, 可能是过量的填料加剧颗粒的团聚效应, 从而降低填料的效果. 为了进一步证明 HOF-21 在膜中具有促进运输的效果, 以等物质的量的 Cu^{2+} 、 $Cu(ade)_2$ 和 HOF-21n 作为填料进行对比分析. 研究结果表明, 与纯 Pebax 膜相比, Cu^{2+} 和 $Cu(ade)_2$ 都提高了膜的分离性能, 但 $Cu(ade)_2$ 效果更好. 分离性能的提高归因于 HOF-21 中的 Cu^{2+} 、结合水和氢键网络赋予了 HOF-21 对 CO_2 的高效传质过程, 使膜具有更多运输通道和更多的 CO_2 的活性位点. 此外, 所制备的 HOF-21n@Pebax 膜的分离性能超过了 2008 年的 Robeson 上限, 同时具有优异的持久稳定性. 此项工作扩大了 HOF 混合基质膜的家族, 为 HOFs 膜的发展奠定了基础.

Li 等利用 HOFs 材料的永久孔隙和良好的稳定性而制备出一种 HOF-30@PI 混合基质膜用于氢气的分离^[63]. 对所制备的 HOF-30@PI MMMs 进行气体渗透测试可知, 随着 HOF-30 填料负载的增加, HOF-30@PI MMMs 的选择性先增大后减小. 当 HOF-30 填料的负载为 10%wt 时, HOF-30@PI MMMs 具有最佳的分离性能, H_2 渗透率为 428.1 barrer, H_2/CH_4 分别为 61.7. 然而, 当 HOF-30 负载逐渐增大时, 由于晶体恶化和相分离, HOF-30 与 PI 聚合物之间容易产生更多的缺陷, 导致 HOF-30@PI MMMs 的分离性能下降. 传统聚合物膜在渗透率和选择性之间存在“权衡”效应, 限制了聚合物膜的发展. 但是, 选择 10 %wt HOF-30 负载加入到 PI 聚合中形成 HOF-30@PI MMM 进行进一步研究. 结果表明 HOF-30 填料的加入, H_2 渗透率的阻滞剂远远超过其他气体, 在氢和其他体积较大的气体之间可以观察到明显的“分界”. 此外, 还讨论了压力差对 10%wt HOF-30@PI MMM 的分离性能的影响. 当压力从 1 bar 增加到 3 bar 时, 氢气渗透率从 428.1 barrer 显著增加到 580.5 barrer, H_2/CH_4 选择性从 61.7 提高到 72.2. 分离性能的提升归因于 HOF 具有更灵活的结构, 跨膜压力的增加会使 HOF 结构中氢键的作用力略有减弱, 端基位移增大, 这意味着孔隙结构会变大, 更有利于 H_2 的渗透, 从而提高分离性能. 此外, HOF-30@PI MMM 具有优异的长期稳定性. 因此, HOF 作为多孔填料在 MMM 中的应用为定制合成先

进的气体分离复合膜材料开辟了一条新的途径.

综上所述, HOFs 材料的多孔性和易加工性使 HOF 材料在气体分离领域颇受欢迎且得到了广泛的研究. 但是, HOFs 材料的结构不稳定或孔隙率低, 阻碍了它们在气体分离中的应用, 限制了 HOFs 材料急速发展的步伐, 导致相应的报道篇幅较少.

表 1 气体分离膜的分离参数
Table 1 Separation parameters of gas separation membranes

类型 Type	膜的组成 Composition of the membrane	测试条件 Test condition	气体成分 Gas composition	渗透性 Permeability	选择性 Selectivity	参考文献 References
纯膜 (Pure membrane)	UPC-HOF-6	25 °C、2.0 bar	H ₂ /N ₂ (50:50)	H ₂ (885.1 GPU)	H ₂ /N ₂ (17.2)	[59]
	HCMS-600	25 °C、1.4 bar	CO ₂ /CH ₄ (50:50)	CO ₂ (47.64 GPU)	CO ₂ /CH ₄ (128)	[60]
	HOF-BTB@AAO	25 °C、1 bar	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (50:50)	C ₃ H ₆ (1.979×10 ⁻⁷ mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹)	C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (14)	[61]
混合膜 (Hybrid membrane)	HOF-21m@ Pebax	40 °C、2 bar	CO ₂ /N ₂ (20:80) CO ₂ /CH ₄ (30:70)	CO ₂ (840 Barrer) CO ₂ (780 Barrer)	CO ₂ /N ₂ (60) CO ₂ /CH ₄ (40)	[62]
	HOF-30@PI MMMs	25 °C、1 bar	H ₂ /CH ₄ (50:50)	H ₂ (428.1 Barrer)	H ₂ /CH ₄ (61.7)	[63]

4 总结与展望(Summary and outlook)

本文综述了 HOFs 材料近年来的进展历程, 主要包含 HOFs 的构建, HOFs 基膜的合成方法, HOFs 基膜的性质以及 HOFs 基膜在气体分离领域的应用. HOFs 是一类新颖的高孔隙率晶体材料, 是基于有机基团通过氢键形成的. HOFs 在溶液条件下具有可加工的能力、高结晶结构、可回收性和简单的纯化、相对较低的稳定性和永久孔隙率等优点. 特别是, HOFs 的动态结构可以根据各种刺激而改变, 从而导致气体渗透的改变. 而氢键的灵活性和框架内客体分子的运动对气体渗透也有极大的影响. 上述优点使 HOFs 材料成为构建气体分离膜的研究热点. 然而, 氢键作用力弱和方向性差的本质也使得 HOFs 材料的发展受到不少的限制. 首先, 由于氢键的方向性差和作用力弱, 使 HOFs 结构的精准合成非常困难. 一方面, 理论上 HOFs 的孔道形状和尺寸大小可调、孔表面可修饰, 但构建单元的延长或基团的引入非常容易引起最终结构的变化, 因此实际上孔道形状、大小和孔表面的修饰仍然处于待发展的阶段; 另一方面, HOF 在不同的合成条件下如不同溶剂可能会得到不同的结构, 严重影响了目标结构的精准合成, 甚至不同结构之间可随外界条件的转变而相互转化, 不利于探讨 HOFs 结构-性能的关系. 其次, 大部分 HOFs 材料的稳定性相对较差, 在移除孔道中内溶剂后框架容易坍塌, 如何在去除孔道溶剂的同时保持 HOFs 框架的稳定性仍然是一个巨大挑战. 再次, 目前合成的大多数的 HOFs 材料仍缺少功能性的基团, 不但限制了 HOFs 材料的应用, 而且使得 HOFs 材料难以以后修饰. 虽然 HOFs 理论上可修饰, 但由于大部分框架稳定性弱, HOFs 后修饰的工作仍少有报道. 另外, 氢键的本质赋予 HOFs 独特的优势, 但 HOFs 有别于 MOFs 和 COFs 的独特性能仍有待于进一步的开发. 最后, 二元或多元 HOFs 材料的开发有利于增加 HOFs 结构的多样性, 从而有助于拓展 HOFs 材料在不同领域的应用.

HOFs 的发展已驶入快车道, 越来越多的研究人员开始从事 HOFs 结构的开发与功能应用等相关工作. 未来应该更专注于 HOFs 材料独特性的开发, (1)HOFs 一般不含金属离子, 大部分 HOFs 都缺少不饱和金属配位点. 因此, 客体分子通常只能和有机组分相互作用, 所以 HOFs 更容易具有吸附“反转”的性能;(2)大部分 HOFs 不含有毒的金属离子. 因此, 具有更好的生物相容性和更小的细胞毒性, HOFs 作为独特的纳米载药体系或者显影剂等生物材料具有广阔的应用前景;(3)HOFs 具有更好的溶剂加工性. 因此, HOFs 的器件化也是未来发展的一个重要方向;(4)HOFs 易于再生且一些 HOFs 在溶剂中可以保持很好的稳定性. 因此, HOFs 在含溶剂的应用体系里也具有广阔的应用前景.

综上所述, 尽管 HOFs 材料在气体分离的相关研究仍处于起步阶段, 但由于其独特的特性, HOFs 目前已被公认为是一类重要的多孔材料. 相信 HOFs 材料在未来必将成为气体分离领域制备高性能分离膜的优选材料之一, 并向新一代功能材料方向发展.

参考文献 (References)

- [1] JIANG Y J, YANG W L, ZHANG Y B, et al. Recent advances on metal-organic frameworks for deep purification of olefins[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(10): 5563-5580.
- [2] TIAN Y J, DENG C H, PENG Y L, et al. State of the art, challenges and prospects in metal-organic frameworks for the separation of binary propylene/propane mixtures[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 506: 215697.
- [3] GU S Y, LI S Y, XU Z. Organic solvent nanofiltration membranes for separation in non-polar solvent system[J]. *Green Energy & Environment*, 2025, 10(2): 244-267.
- [4] 何文, 王波, 冯哈俊, 等. CO₂ 捕集膜分离的 Pebax 基材料研究进展 [J]. *化学学报*, 2024, 82(2): 226-241.
HE W, WANG B, FENG H J, et al. Research progress of CO₂ capture and membrane separation by Pebax based materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2024, 82(2): 226-241 (in Chinese).
- [5] 张浩楠, 申融容, 张兴平, 等. 中国碳中和目标内涵与实现路径综述 [J]. *气候变化研究进展*, 2022, 18(2): 240-252.
ZHANG H N, SHEN R R, ZHANG X P, et al. Implications and pathways of China's carbon neutrality: A review[J]. *Climate Change Research*, 2022, 18(2): 240-252 (in Chinese).
- [6] 曾诗鸿, 李根, 翁智雄, 等. 面向碳达峰与碳中和目标的中国能源转型路径研究 [J]. *环境保护*, 2021, 49(16): 26-29.
ZENG S H, LI G, WENG Z X, et al. Research on China's energy transition path towards the goals of carbon peak and carbon neutrality[J]. *Environmental Protection*, 2021, 49(16): 26-29 (in Chinese).
- [7] GUO Z X, ZHENG W J, YAN X M, et al. Ionic liquid tuning nanocage size of MOFs through a two-step adsorption/infiltration strategy for enhanced gas screening of mixed-matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 605: 118101.
- [8] HONG S, AL MARZOOQI F, EL-DEMELLAWI J K, et al. Ion-selective separation using MXene-based membranes: A review[J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(2): 341-356.
- [9] YU C, YIN B H, WANG Y, et al. Advances in membrane-based chiral separation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 495: 215392.
- [10] 骆文佳, 张毓, 李健, 等. 二维 MXene 材料在气体分离领域的研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(11): 3986-3998.
LUO W J, ZHANG Y, LI J, et al. Research progress of two-dimensional MXene materials in gas separation[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 3986-3998 (in Chinese).
- [11] 赵士君, 贾宏葛, 徐双平, 等. 聚酰亚胺/离子液体共混膜的制备及其 CO₂/N₂ 分离性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(10): 102-107.
ZHAO S J, JIA H G, XU S P, et al. Preparation of polyimide/ionic liquid hybrid membrane and its CO₂/N₂ separation performance[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(10): 102-107 (in Chinese).
- [12] KUMAR N, MUKHERJEE S, HARVEY-REID N C, et al. Breaking the trade-off between selectivity and adsorption capacity for gas separation[J]. *Chem*, 2021, 7(11): 3085-3098.
- [13] DAI Y Y, NIU Z H, LUO W J, et al. A review on the recent advances in composite membranes for CO₂ capture processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122752.
- [14] LUO W J, WANG C Z, JIN M H, et al. Research progress on nanoconfined ILs in two-dimensional composite membranes for CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125406.
- [15] LIU L, YU R H, YIN L Y, et al. Porous organic framework membranes based on interface-induced polymerisation: Design, synthesis and applications[J]. *Chemical Science*, 2024, 15(6): 1924-1937.
- [16] YU S S, YANG M, LIU Y H, et al. Recent advances in separation membranes based on porous organic molecular materials[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(17): 3560-3575.
- [17] SONG Q L, JIANG S, HASELL T, et al. Molecular sieves: Porous organic cage thin films and molecular-sieving membranes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2652.
- [18] ATTIA N F, JUNG M, PARK J, et al. Flexible nanoporous activated carbon cloth for achieving high H₂, CH₄, and CO₂ storage capacities and selective CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122367.
- [19] LIN Y F, FANG Y X, XU Z L, et al. SUZ-4 zeolite interlayer enhanced thin-film composite pervaporation membrane for ethanol dehydration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123587.
- [20] QIAN Q H, ASINGER P A, LEE M J, et al. MOF-based membranes for gas separations[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8161-8266.
- [21] KACZMAREK A M, LIU Y Y, KACZMAREK M K, et al. Developing luminescent ratiometric thermometers based on a covalent organic framework (COF)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(5): 1932-1940.
- [22] LIN Z J, CAO R. Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): Status and challenges[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, 78(12): 1309.
- [23] RAHMAN M A, DIONNE C J, GIRI A. Thermally conductive self-healing nanoporous materials based on hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(21): 8534-8540.

- [24] DUCHAMP D J, MARSH R E. The crystal structure of trimesic acid (benzene-1, 3, 5-tricarboxylic acid)[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1969, 25(1): 5-19.
- [25] SUZUKI Y, HISAKI I. Structural details of carboxylic acid-based hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs)[J]. *Polymer Journal*, 2023, 56(1): 1-16.
- [26] CHEN G, SHA M, XU W Q, et al. Protein-directed hydrogen-bonded organic framework with enhanced enzyme stability and catalytic efficiency for sensitive colorimetric/fluorometric immunoassays[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 405: 135347.
- [27] YU X X, REN T T, HUANG Y T, et al. Systemic regulation of hydrogen-bonded organic frameworks surface engineering to boost ethane/ethylene separation[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, 178: 114670.
- [28] LIN R B, HE Y B, LI P, et al. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(5): 1362-1389.
- [29] ZHANG X X, LIU C Y, JIANG L S, et al. Temperature-dependent preparation of hydrogen-bond organic frameworks: Ultrathin and stable nanosheets for fluorescent sensing toward uranyl[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(3): 1840-1847.
- [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] HU F L, LIU C P, WU M Y, et al. An ultrastable and easily regenerated hydrogen-bonded organic molecular framework with permanent porosity[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(8): 2133-2136.
- [32] LIN Z J, MAHAMMED S A R, LIU T F, et al. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic frameworks: Current status and future perspectives[J]. *ACS Central Science*, 2022, 8(12): 1589-1608.
- [33] XI X J, LI Y, LANG F F, et al. Robust porous hydrogen-bonded organic frameworks: Synthesis and applications in gas adsorption and separation[J]. *Giant*, 2023, 16: 100181.
- [34] LUO W J, LI F, LIU J, et al. Advanced HOFs-based membranes for gas separation: Opportunities and challenges[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113987.
- [35] FENG A N, ZHOU Y, AL-SHEBAMI M A Y, et al. σ - σ stacked supramolecular junctions[J]. *Nature Chemistry*, 2022, 14(10): 1158-1164.
- [36] SONG X Y, WANG Y, WANG C, et al. Design rules of hydrogen-bonded organic frameworks with high chemical and thermal stabilities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(24): 10663-10687.
- [37] ZHANG X, LI L B, WANG J X, et al. Selective ethane/ethylene separation in a robust microporous hydrogen-bonded organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 633-640.
- [38] MO F N, HANG L F, XU M J, et al. Rational design of dynamically super-tough and super-stretchable hydrogels for deformable energy storage devices[J]. *Small*, 2024, 20(25): 2305557.
- [39] LI Y L, ALEXANDROV E V, YIN Q, et al. Record complexity in the polycatenation of three porous hydrogen-bonded organic frameworks with stepwise adsorption behaviors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7218-7224.
- [40] SUN Y Y, WEI J, FU Z H, et al. Bio-inspired synthetic hydrogen-bonded organic frameworks for efficient proton conduction[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(7): 2208625.
- [41] DING X J, LIU Z Y, ZHANG Y S, et al. Binary solvent regulated architecture of ultra-microporous hydrogen-bonded organic frameworks with tunable polarization for highly-selective gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(13): e202116483.
- [42] LIN Y X, JIANG X F, KIM S T, et al. An elastic hydrogen-bonded cross-linked organic framework for effective iodine capture in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(21): 7172-7175.
- [43] SOLEIMANI ABHARI P, GHOLIZADEH S, ROUHANI F, et al. Recent progress in gas separation platforms based on hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs)[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(21): 6134-6159.
- [44] CHEN L F, ZHANG B Y, CHEN L L, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks: Design, applications, and prospects[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(9): 3680-3708.
- [45] WANG B, LIN R B, ZHANG Z J, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as a tunable platform for functional materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(34): 14399-14416.
- [46] MA K K, LI P, XIN J H, et al. Ultrastable mesoporous hydrogen-bonded organic framework-based fiber composites toward mustard gas detoxification[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(2): 100024.
- [47] YANG C Y, YAN B. Dual-function platform based on postsynthetic functionalization of a water-stable hydrogen-bonded organic framework: Ratiometric sensing of nicotine and cotinine and dynamic anticounterfeiting for information encryption[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(49): 20458-20466.
- [48] 肖仙仙, 李经涛, 薛玮, 等. 一例超微孔氢键有机框架用于 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 的分离 [J]. *科学通报*, 2024, 69(16): 2308-2314.
- XIAO X X, LI J H, XUE W, et al. An ultramicroporous hydrogen-bonded organic framework for efficient CO_2/CH_4 and CO_2/N_2

- separation[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2024, 69(16): 2308-2314 (in Chinese).
- [49] DING X, HAN B, YU B Q, et al. Topochemical polymerization of hydrogen-bonded organic framework for supporting ultrafine palladium nanoparticles[J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(7): 2019-2027.
- [50] BAO Z B, XIE D Y, CHANG G G, et al. Fine tuning and specific binding sites with a porous hydrogen-bonded metal-complex framework for gas selective separations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(13): 4596-4603.
- [51] WANG Y B, SINHA S, AHUJA K, et al. Dynamics of a water nanodrop through a holey graphene matrix: Role of surface functionalization, capillarity, and applied forcing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(23): 12243-12250.
- [52] KANG L L, ZUO S W, HAN B X, et al. Comparative study on proton conductivity of a polypyridinyl multicarboxylate-based hydrogen-bonded organic framework and related chitosan composite membrane[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(3): 1299-1307.
- [53] KARMAKAR A, ILLATHVALAPPIL R, ANOTHUMAKKOOL B, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): A new class of porous crystalline proton-conducting materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(36): 10667-10671.
- [54] HE Y L, XIAO T L, LU B X, et al. Hydrogen-bonded organic framework nanochannels for salinity gradient energy conversion[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(11): 13773-13779.
- [55] 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.
- [56] HISAKI I, SUZUKI Y, GOMEZ E, et al. Acid responsive hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(5): 2111-2121.
- [57] HISAKI I, XIN C, TAKAHASHI K, et al. Designing hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) with permanent porosity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(33): 11160-11170.
- [58] ZHANG Z J, YE Y X, XIANG S C, et al. Exploring multifunctional hydrogen-bonded organic framework materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(24): 3752-3766.
- [59] FENG S, SHANG Y X, WANG Z K, et al. Fabrication of a hydrogen-bonded organic framework membrane through solution processing for pressure-regulated gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(10): 3840-3845.
- [60] LIU S, KANG Z X, FAN L L, et al. Carbon molecular sieve membranes derived from hydrogen-bonded organic frameworks for CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 678: 121674.
- [61] 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.
- [62] WANG Y H, REN Y X, CAO Y, et al. Engineering HOF-based mixed-matrix membranes for efficient CO₂ separation[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 50.
- [63] LI W, LI Y H, CARO J, et al. Fabrication of a flexible hydrogen-bonded organic framework based mixed matrix membrane for hydrogen separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120021.