界面聚合法制备共价有机框架膜及成膜机理研究进展

罗 伟[1]，黄思玉[1]，李炜怡[2]，蒙冕武[1]，刘 杰[1*]，蒋丽萍[1*]

（1. 广西师范大学 环境与资源学院，桂林 541006；
2. 广西师范大学 化学与药学学院，桂林 541004）

摘要： 近年来，通过界面聚合法制备的共价有机框架（COF）膜在有机溶剂纳滤、分子筛分等领域得到广泛应用。界面聚合法制备COF膜的形成机理及动力学研究，对调控膜材料的微观结构与分离性能具有关键意义。本文从液-液界面聚合方法与成膜机理两个核心维度，综述了COF膜形成过程的研究进展。重点探讨单体构型、溶剂体系、界面反应活化策略及界面张力调控等关键因素对COF膜结构和性能的影响，旨在阐明液-液界面聚合制备COF膜的形成机制。针对当前COF膜成膜机理研究中存在的瓶颈，提出了未来研究方向建议，以期进一步推动COF膜材料的设计优化，拓展其应用场景。

关键词： COF膜；界面聚合；成膜机理；液-液界面聚合

中图分类号： TQ028 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2026)01-0199-21

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.018

膜分离技术已广泛应用于制药行业的无菌过滤、食品行业的加工处理以及水处理领域的净化脱盐过程，亦是缓解淡水资源短缺的重要手段[1-2]。相较于蒸馏法等传统分离或脱盐工艺，膜技术具备结构紧凑、能耗低和操作简便等显著优势，在分离领域展现出广阔应用前景。随着材料科学在新结构单元和聚合物研发方面的突破[3-5]，新型分离膜的设计需满足孔径均一有序且分布窄、分离层尽可能薄，并与渗透物具有高亲和性等核心要求，以实现高效分离。

共价有机框架（COF）自2005年由Yaghi团队[6]首次报道以来，凭借高比表面积、可调孔隙结构、表面易功能化及优异结晶性等特性，成为开发高性能分离膜的前沿材料。在众多COF类型中，主要由C、H、O、N元素构成的亚胺键连接型COF[7]，因兼具显著的水环境稳定性与卓越的热/化学稳定性，成为膜材料研究的主流体系。COF的周期性有序孔道结构可通过尺寸筛分效应，实现高渗透通量下的精准分子筛分，其刚性共价骨架赋予材料优异的结构稳定性。然而，传统的溶剂热法合成的COF多是在高温高压、惰性气体保护、密闭环境下形成的不溶且难以加工的粉末，成膜性能不佳，已成为制约其分离应用的主要瓶颈[8]。

为实现实际应用，COF必须突破粉末形态，构筑为连续且柔性的薄膜。在COF概念提出12年

收稿日期：2025-12-01；修改稿收到日期：2026-01-05

基金项目：国家自然科学基金项目（22468015，22466009）；广西自然科学基金项目（2024GXNSFAA010134）；广西科技计划项目-广西科技基地和人才专项（桂 AD25069041）；广西研究生教育创新计划项目（YCSW2025176）

第一作者简介：罗 伟（1996-），安徽宿州人，硕士研究生，研究方向为COF膜的制备及水环境中碘离子的捕获. * 通讯作者，刘 杰，E-mail：jie_law@gxnu.edu.cn；蒋丽萍，E-mail：jliping@gxnu.edu.cn

引用本文：罗 伟，黄思玉，李炜怡，等. 界面聚合法制备共价有机框架膜及成膜机理研究进展[J]. 膜科学与技术，2026，46(1)：199-218，229.

Citation：Luo W，Huang S Y，Li W Y，*et al*. Recent progress in interfacial polymerization of COF membranes and their formation mechanisms[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2026，46(1)：199-218，229.

后，首个可实现有机染料截留的COF膜[9]成功制备，标志着该材料在水处理领域的应用突破，并推动了COF膜研究的快速发展。基于周期性蜂窝状晶格的COF薄膜，可将其规整孔道与可调表面化学特性直接转化为分离功能单元，实现结构与性能的一体化，为解决多种关键分离难题提供了新平台[10]。迄今，研究者已探索了多种自下而上（从合成单体开始）和自上而下（从合成COF开始）的合成策略来制备COF膜。通常界面聚合法[11-12]、原位生长法[13-15]和层层堆叠法[16-17]属于自下而上的合成策略，而共混法[18-20]属于自上而下的合成策略。其中，界面聚合（IP）法因兼具可扩展性和可行性，在商业化反渗透膜和纳滤膜的制备中占据主导地位[21-22]。

表1　四类界面聚合策略在COF膜构筑中的关键特征与应用对比

Table 1　Comparison of key features and applications of four interfacial polymerization strategies for constructing COF membranes

界面类型	典型相态与反应特征	主要优势	主要局限	典型应用
液-液	水/有机或有机/有机双相体系，单体跨界面扩散并在界面处聚合结晶	温和普适、结构可控、易放大；可在界面实现“扩散-反应-结晶”平衡；兼具高结晶度与可设计骨架	两相稳定性需精细调控；聚合与结晶动力学易失配	水净化/离子与分子筛分
液-固	液相单体在固体基底界面反应成膜	基底界面稳定、可控性高；可定向生长；易于实现多层复合结构	膜厚与缺陷难均一；强依赖基底化学性质	复合脱盐膜/气体分离膜
气-液	气相单体在液面扩散并聚合	分子级厚度、取向度高；膜表面平整	工艺精度高但放大困难；易受蒸气压与界面扰动影响	超薄膜制备/光电器件/取向膜模型
气-固	气相单体在固体表面吸附并缩合	无溶剂、过程简洁清洁；可升温加速反应；适合快速沉积及可控厚度调节	表面活性位点有限；面积放大与结晶一致性受限	超薄气体分离膜/CO_2捕集/快速固相反应

为系统梳理IP法制备COF膜的研究进展、明确核心调控逻辑与成膜本质，本文聚焦液-液界面聚合这一主流技术路径展开深度论述。在技术方法层面，对四类界面聚合体系的关键特征及其适用场景进行了系统性比较，为深入理解液-液界面聚合的成膜机理提供了对比与参考基础。深入探讨了液-液界面聚合中溶剂体系适配性、单体构型设计、反应活化策略及表面活性剂介导等关键因素对膜结构与分离性能的调控机制。在成膜机理层面，本文梳理并分析了液-液界面中COF膜的成核-生长规律、聚合与结晶的动力学协调关系，以及溶剂极性、界面张力、温度、催化剂等关键因素对界面扩散与晶化过程的影响路径。此外，针对当前COF膜成膜机理研究面临的瓶颈，提出了未来研究方向，以期为COF膜的理性设计、工艺改进与规模化应用提供理论参考。

1　界面聚合法

界面聚合是构筑高结晶度COF膜的关键途径，其核心在于利用界面处的限域效应与浓度梯度驱动，在非均相环境中实现单体的定向扩散、局域缩合与有序结晶。依据反应相态，IP主要分为液-液、气-液、液-固和气-固四类（表1）。

气-液界面聚合依靠气相单体在液面上的定向扩散与自组装形成二维限域反应层，其中典型方法包括LB（朗缪尔-布罗杰特）法[23]与VLIP（气-液界面聚合）法[24]，可制备分子级取向薄膜，但体系受蒸气压、扩散速率及界面扰动限制，难以保持反应均一性[图1(a)]。气-固界面[25-26]聚合通过气相单体在固体表面吸附-缩合，在无溶剂扰动下实现聚合与结晶同步进行，可获得厚度可控、结晶规整的高热稳定膜；但受固相单体种类与表面活性位点分布制约，成膜面积与均一性不足[图1(b)]。液-固界面聚合[27-28]利用液相单体向固体基底的定向扩散与化学诱导成核实现原位生长，基底官能团提供反应定位和晶面约束，但反应速率过快易导致厚度失衡与孔结构缺陷[图1(c)]。

相比之下，液-液界面聚合[29]兼具温和的反应环境、良好的溶剂兼容性及高度可控的反应前沿。两相不互溶液体界面可稳定维持反应-扩散平衡，单体在界面内逐步迁移并发生限域缩合，聚合与结

晶过程在动态稳态下协同进行,从而实现膜厚、孔径及结晶度的可调构筑。其显著优势包括:1)通过调节单体浓度与反应时间可实现膜生长速率的可预测控制[30-31];2)界面环境稳定,有利于大面积、连续性优异膜层的获得[32];3)可引入表面活性剂[33]、离子液体[34]及 Lewis 酸催化剂[35],精细调节扩散-反应动力学与孔道结构。凭借对结构与性能的双重可控性,液-液界面聚合已成为 COF 膜制备的主流方向,为深入揭示聚合—结晶耦合机制及实现规模化应用奠定了基础。

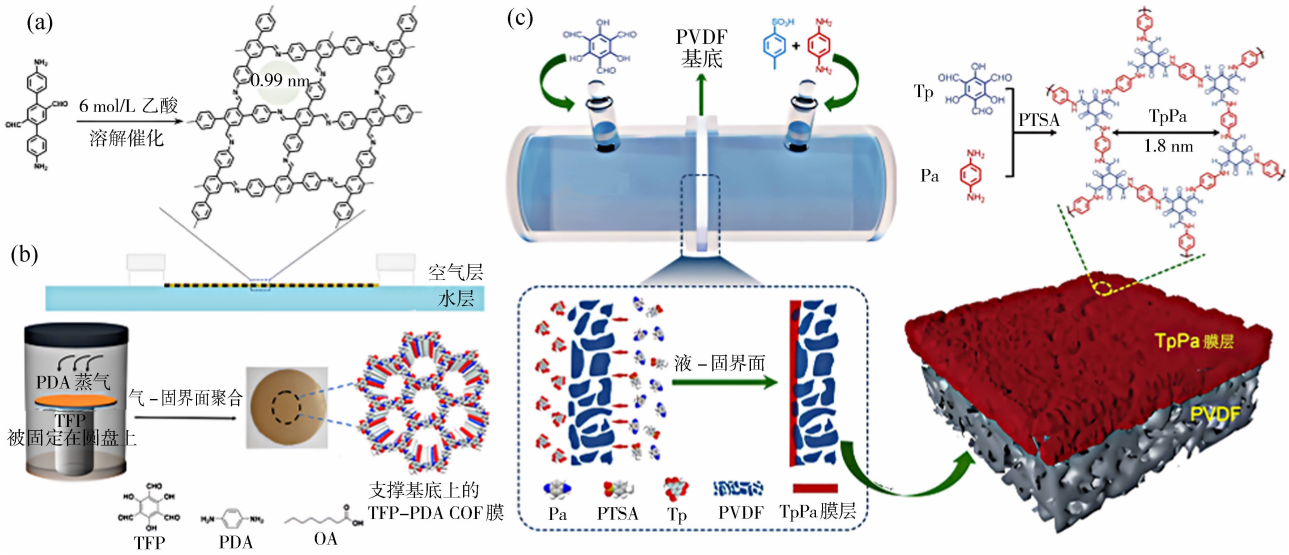


图 1　LB 法制备超薄 Tp-COF 膜示意图[23](a);气-固界面法制备 COF 膜示意图[25](b);液-固界面(UDS)法制备 COF 膜示意图[27](c)

Fig. 1　Schematic of Tp-COF membrane preparation by the LB method[23](a); schematic of COF membrane preparation by the gas-solid interface method[25](b); schematic of COF membrane preparation by the liquid-solid interface (UDS) method[27](c)

1.1　溶剂体系与反应活化机制

液-液界面聚合是界面聚合中最为普遍的类型,其关键在于选择适配的溶剂体系以构建双相界面,确保 COF 在界面处可控生长。水/有机界面体系应用最广,如图 2(a)所示,Banerjee 课题组[9]率先报道了该方法,在室温下用水/二氯甲烷界面制备出大面积薄膜状 COF,通过将胺单体和对甲苯磺酸(PTSA)混合盐化,不仅提高了其水溶性,还能催化席夫碱反应。这一“自下而上”界面结晶策略获得了缺陷极少的微晶 COF 薄膜,实现了分子级的选择性分离。

随后,Dichtel 课题组发展了另一种催化体系,其前期研究[36]已证实,三(三氟甲磺酰)氧基钪[$Sc(OTf)_3$]可高效催化亚胺型 COF 的形成,合成的粉末样品在室温下具有出色的结晶度和比表面积。在此基础上[37],该团队将醛单体和胺单体均溶于有机相,在水相中引入路易斯酸 $Sc(OTf)_3$ 作为催化剂,使聚合反应选择性地在水/有机界面发生并生成 COF 膜。如图 2(b)所示,该体系通过在水相与有机相之间形成反应限域,实现了高结晶度 COF 膜的可控构筑,为亚胺键连接 2D COF 膜的制备提供了新思路。

随着液-液界面聚合研究的深入,学界研究重心已从反应体系本身转向对膜结构的精准调控,旨在通过单体设计与反应条件优化,实现对 COF 膜孔径、厚度及堆叠方式的可控构筑。尤其在亚胺型 COF 体系中,单体构型、溶剂类型及键连接方式对膜的有序生长和分离性能起着决定性作用。

1.2　单体构型与化学键调控

马利建课题组[38]研发了一种有机/有机界面一步制备大面积、柔韧自支撑 COF 膜的简便方法,将醛单体溶解在二氯甲烷中,加入乙酸覆盖住二氯甲烷界面,最后添加溶有胺单体的 *N*,*N*-二甲基甲酰胺溶液。该方法初步缓解了大多数 COF 单体在水中溶解度低的难题;同时研究中将 2,4,6-三甲酰基苯酚(Sa)替换为 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TFP),在胺单体不变的情况下,如图 3 所示,实现了 COF 层堆叠方式由 AA 向 AB 的可控转变,膜孔径亦由 1.1 nm 缩小至 0.6 nm。这种由单体结构调控引发

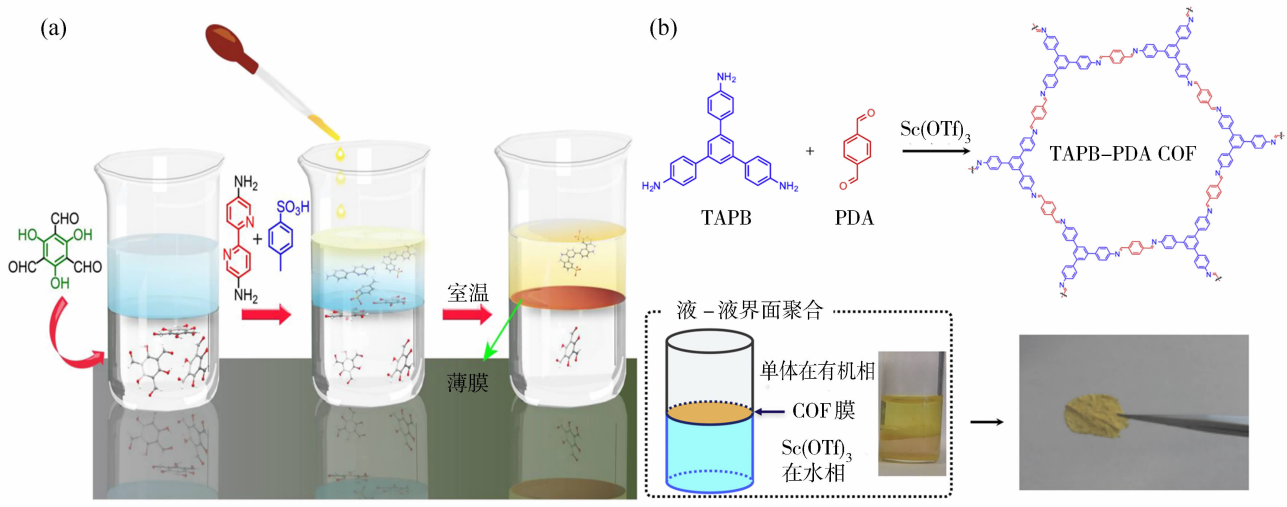


图 2　水/二氯甲烷界面制备 COF 膜[9](a)；在液-液界面通过路易斯酸催化亚胺键缩合形成的 COF 膜[37](b)

Fig. 2　COF membrane preparation at the H_2O/DCM interface[9](a); COF membrane formed by Lewis acid-catalyzed imine condensation at the liquid-liquid interface[37](b)

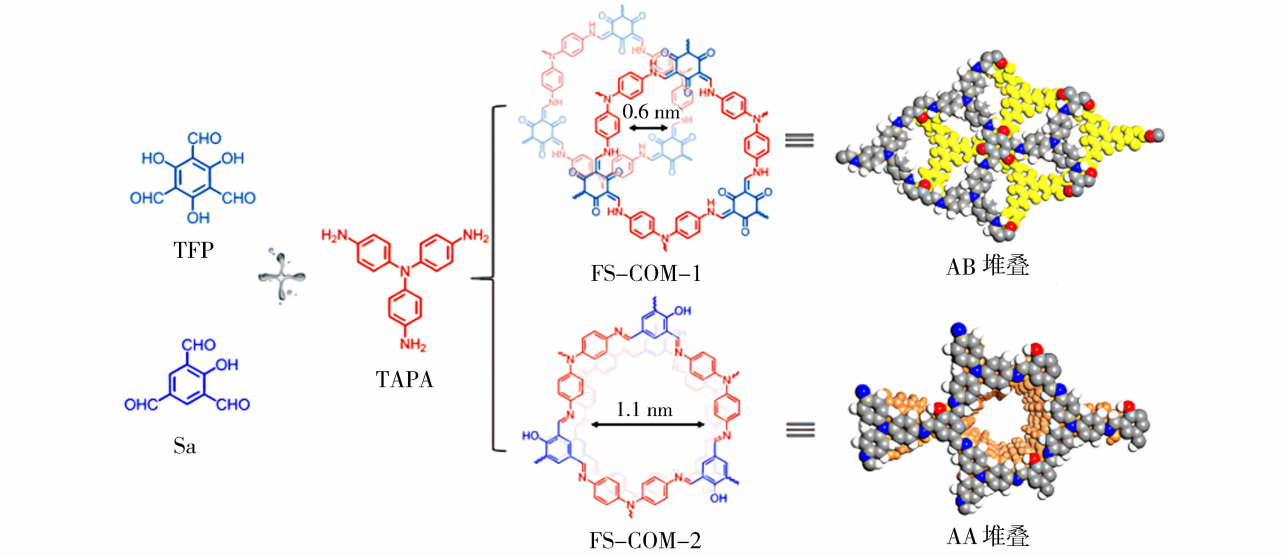


图 3　通过调节单体结构调控 COF 膜堆叠方式和孔径大小[38]

Fig. 3　Regulation of COF membrane stacking arrangement and pore size by adjusting the monomer structure[38]

的层间堆叠调变，为 COF 膜的精细孔径设计提供了新思路。

刘江涛课题组[39]在传统水/有机界面聚合的基础上，提出了改进策略：如图 4 所示，将所有单体溶于有机相二氯甲烷中，仅将路易斯酸置于水相中，从而提高单体溶解度并实现柔性自支撑 COF 膜的可控生长。在保持胺单体三(4-氨基苯基)胺(TAPA)不变的条件下，选用 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TFP)与均苯三甲醛(TFB)分别反应，构筑出 β-酮烯胺型与亚胺型两类 COF 膜。结果表明，β-酮烯胺键赋予膜更高的稳定性与极性溶剂亲和性，亚胺键则形成较大孔径并增强对非极性分子的通量选择性；两类膜均展现出高通量与精确分子筛分特性，验证了化学键调控对膜性能的关键作用。

进一步研究发现，溶剂类型及极性差异同样在很大程度上影响了 COF 膜的有序生长与结构稳定性。即使是相同的 COF 单体，也可以通过反应溶剂的选择调控 COF 膜的微观结构和性能。刘江涛课题组[40]以水合肼(HZ)和 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TFP)为反应单体，当有机相为甲苯时，形成单一的烯醇亚胺键结构，膜的表面光滑均匀，COF 孔道呈随机取向，传质路径曲折；而采用二氯甲烷作为有机

相时,COF 膜的结构变为烯醇亚胺键与 β-酮烯胺键共存,膜的颜色从金黄色过渡到红褐色,固有厚度从之前的 220 nm 增长到 2.47 μm,且 COF 孔道为高度垂直有序排列。如图 5 所示,当有机相从甲苯更换为二氯甲烷时,COF 膜的键合类型和孔道取向发生显著改变,从而影响了传质效率。这一差异主要源于甲苯和二氯甲烷黏度、密度、表面张力及水溶性的不同,溶剂物性通过调节界面反应动力学与分子自组装热力学,实现对 COF 膜结构(键合类型/孔道取向)与性能(传质效率)的精准调控。

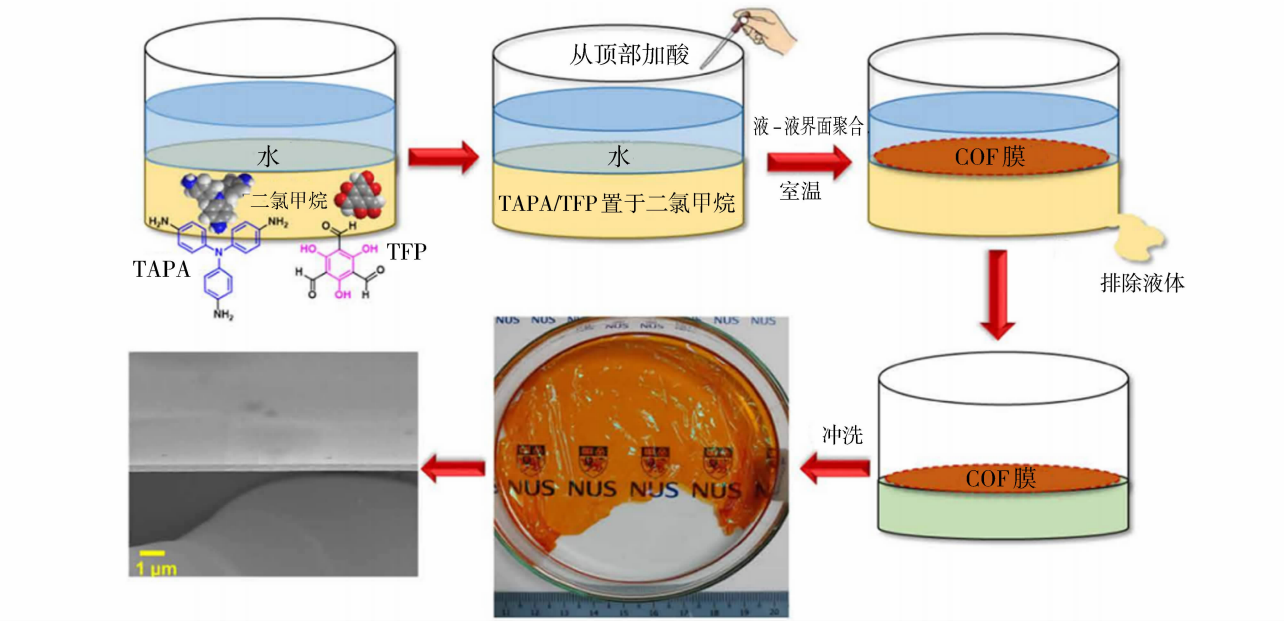


图 4　通过将单体溶解于有机相中的界面聚合法构筑 COF 膜[39]

Fig. 4　Construction of a COF membrane via interfacial polymerization with monomers dissolved in the organic phase[39]

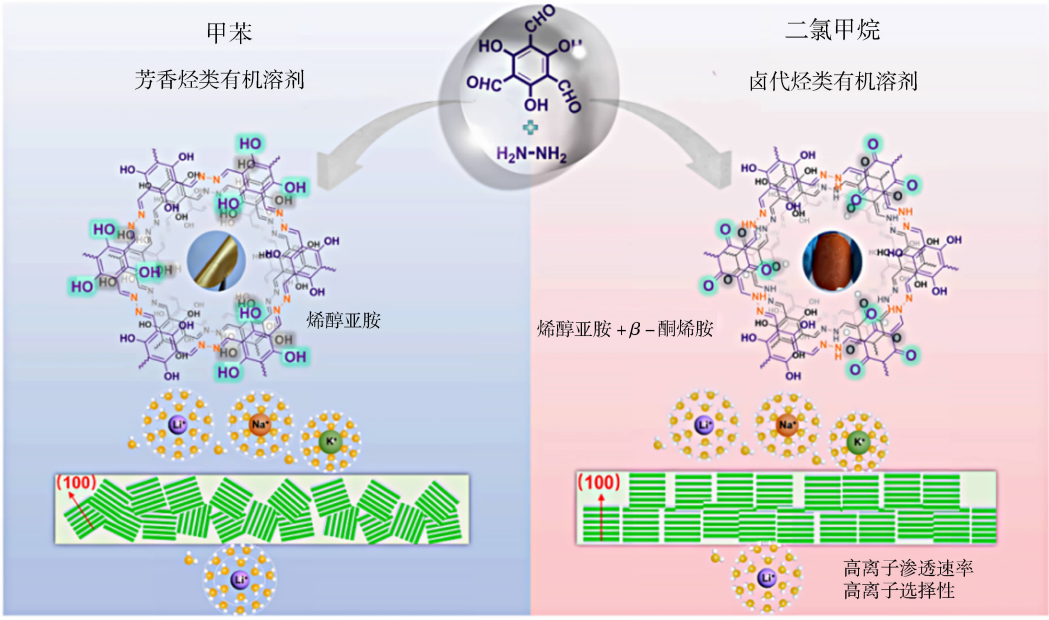


图 5　界面聚合中溶剂选择对 COF 膜结构与性能的调控[40]

Fig. 5　Solvent selection in interfacial polymerization for the regulation of COF membrane structure and performance[40]

1.3　界面反应动力学的精准调控

在液-液界面聚合体系中,溶剂环境不仅决定两相的稳定性与单体扩散方式,还深刻影响反应的动力学过程与成膜结构。尤其在含离子基团的

COF 体系中，随着离子单元数量增加，分子间静电排斥与空间位阻效应增强，导致扩散能垒升高、反应活性降低，难以获得高结晶度膜。

针对这一动力学瓶颈，姜忠义课题组[41]提出了双活化界面聚合法，如图 6 所示，该体系在水/有机界面上通过空间分区实现了反应速率与结晶行为的协同调控：在有机相中引入布朗斯特酸以活化醛单体，提高碳中心的亲电性；同时在水相中加入布朗斯特碱活化离子型胺单体，增强氮中心的亲核性，从而显著降低反应能垒并促进有序生长。所得高结晶度离子型 COF 膜（iCOFMs）表现出优异的质子传导性能，其中 TpBD-$(SO_3H)_2$ 的 σ 高达 0.66 S/cm（90 ℃，100% RH）。此外，通过调节活化剂浓度可有效控制膜厚与结晶度，实现反应动力学与结构演化的精确匹配。该工作从反应动力学角度为离子型 COF 的限域聚合提供了新思路，也为构筑高性能质子导电膜奠定了界面化学基础。

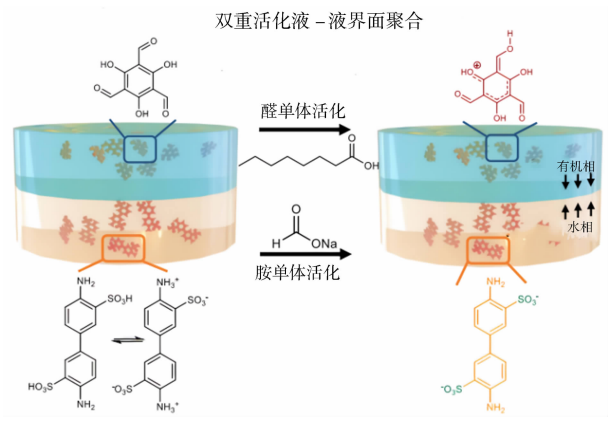


图 6　双活化界面制备离子型 COF 膜[41]

Fig. 6　Preparation of ion-type COF membranes via a dual activation interface[41]

1.4　表面活性剂介导的快速限域成膜

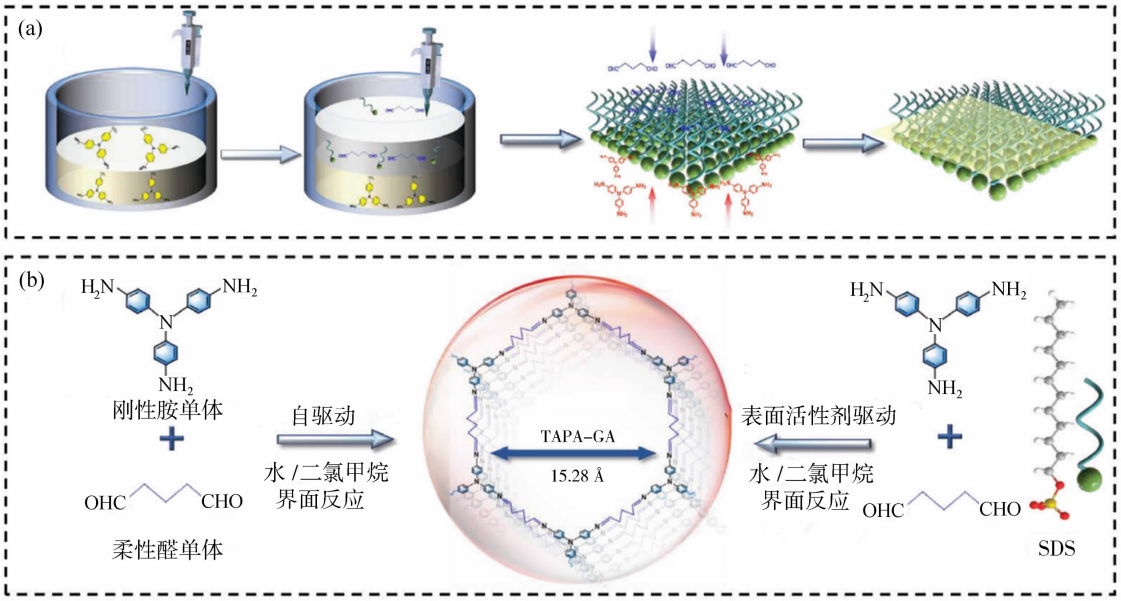
双活化界面聚合通过化学手段显著提升了离子型单体的反应活性与成膜结晶度，但界面聚合的可控性不仅取决于反应动力学，还受界面物理性质的深刻影响。尤其在液－液界面体系中，界面张力与单体扩散速率之间的耦合常决定膜的均匀性与连续性。为此，研究者将界面物理调控与化学活化策略相结合，引入表面活性剂介导的液－液界面体系，实现从化学反应速率到界面结构稳定性的多维度优化。

刘江涛课题组[42]首次在液－液界面聚合体系中引入自组装的两亲性表面活性剂——十二烷基硫酸钠（SDS），作为水/二氯甲烷界面的“分子通道”。如图 7 所示，SDS 分子的疏水烷基链可锚定有机相醛单体，而亲水的硫酸根头基（$-SO_4^{2-}$）则通过静电作用引导水相胺单体有序靠近界面，构筑起动态自组装的分子桥，加速单体的跨界面转移与缩合反应。该方法显著降低了界面扩散的熵垒，使得 COF 膜在 5 min 内即可快速成膜，并获得了孔径均一、晶畴尺寸大的柔性二维 COF 膜。此外，通过将柔性醛单体与刚性胺单体协同构筑，所得膜兼具优异的机械强度与化学稳定性。该“表面活性剂分子桥”策略通过调控界面分子取向与反应动力学，突破了 COF 膜“快速制备－高结晶度－均一孔道”三者不可兼得的瓶颈，为实现大面积单晶 COF 膜的可控构筑提供了新的思路。

1.5　外加场辅助液－液界面聚合

外加场（如静电场或电流）的引入为液－液界面聚合提供了区别于溶剂、浓度与表面活性剂的额外调控维度。该策略在不显著改变单体体系的前提下，可同步调节跨界面传质的方向性及界面处的成核与生长行为，从而实现膜厚、致密性与孔结构的快速优化。刘江涛课题组[43]提出了典型的“界面电场调控”策略，在水/正己烷界面构建电中性、负电与正电三类体系，通过引入阴/阳离子表面活性剂（SDS/CTAB）形成定向分布的分子阵列，进而实现界面电荷微环境的可控调节。对于带负电的多酚单体（R、H），正电体系中 CTAB 与单体间的静电吸引显著加快其向界面的定向迁移与均匀供给，使成膜速率提升至秒级，并获得更致密、孔径均一且柔韧性更好的自支撑膜；相反，负电体系中 SDS 的静电排斥效应则抑制单体富集，导致成膜过程显著延迟。如图 8 所示，界面电荷微环境的调控通过改变单体吸附与扩散动力学，实现了液－液界面聚合过程的精确调节。此外，进一步调节表面活性剂疏水链长度可改变界面层堆积结构及跨界面传质效率，从而优化孔径均一性并调节截留分子量（MWCO），实现界面电性、孔结构与分离性能的协同耦合。

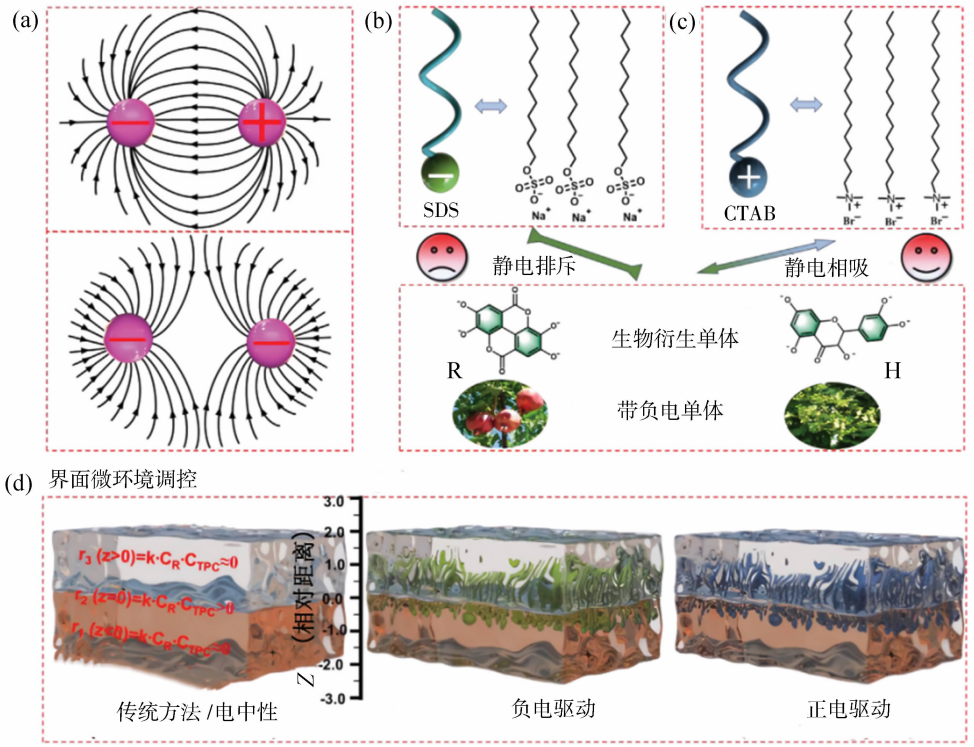
除界面静电微环境外，电化学界面聚合可通过外加电位或电流在电极附近构建定向电场与局部反应活化区，实现膜生长的“信号化调控”。姜忠义课题组[44]的研究表明，外加电场驱动单体在阴极界面处富集，并在受限的液－固界面区域发生缩合反应，从而协同促进聚合速率与结晶生长。如图 9 所示，该体系形成了具有空间选择性的电化学反应区，使



(a) 在 SDS 分子桥作用下通过界面反应制备自支撑 SCOF 膜;(b) TAPA 与 GA 通过缩合反应在有/无 SDS 条件下合成 TAPA-GA SCOF 膜

图 7　表面活性剂调控液-液界面聚合构筑自支撑 COF 膜[42]

Fig. 7　Construction of self-supporting COF membranes via liquid-liquid interfacial polymerization controlled by surfactants[42]



(a) 库仑定律示意图:同种电荷相互排斥,异种电荷相互吸引;(b)、(c) 带负电的表面活性剂分子(SDS)和带正电的表面活性剂分子(CTAB)分别与生物源分子 R 或 H 发生排斥或吸引作用,插图为石榴和植物花朵的实物照片;(d) R 或 H 与对苯二甲酰氯(TPC)在液-液体系中反应动力学的示意图,上相为 TPC 和正己烷的混合物,下相为 R 或 H 和 NaOH 水溶液的混合物

图 8　液-液界面电荷微环境调控对单体吸附与反应动力学的影响示意图[43]

Fig. 8　Effect of interfacial charge regulation on monomer adsorption and reaction kinetics[43]

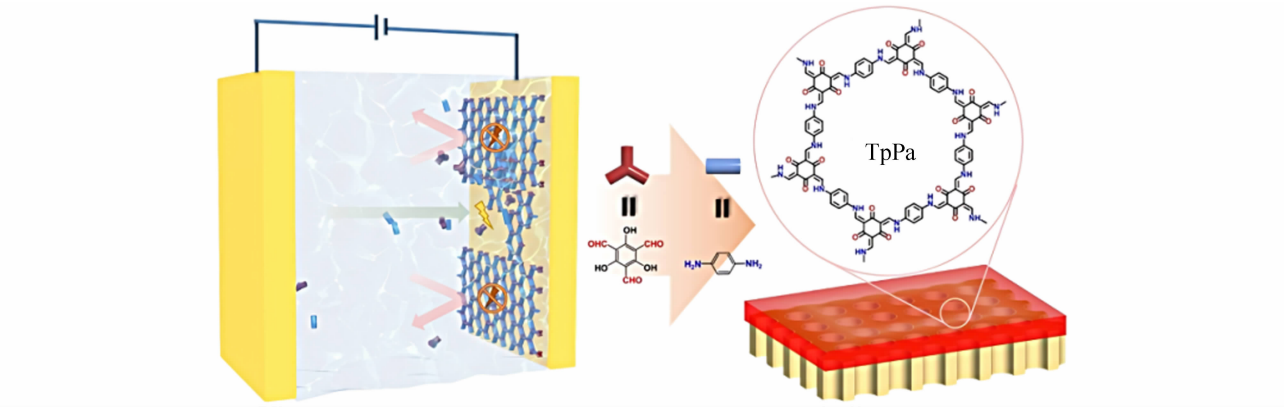


图 9　在聚丙烯腈基底上电化学界面聚合制备超薄 TpPa 膜[44]

Fig. 9　Electrochemical interfacial polymerization of ultrathin TpPa membrane on a PAN substrate[44]

膜生长过程可实现动态调控。更为重要的是，体系表现出独特的“缺陷自修复”与“厚度自限制”行为：在膜未覆盖区域，局部电流密度较高，反应优先生长以填补孔洞等缺陷；当连续膜层形成后，已沉积膜对离子与电子传输产生屏蔽效应，降低局部电流密度并抑制后续聚合，从而使膜厚增长逐渐减缓并趋于稳定。最终，仅需短时间即可获得约 85 nm 的超薄且缺陷可控的 COF 膜。该膜在高盐脱盐体系中表现出约 99.96%的盐截留率和 92 kg/(m^2 · h)的高水通量，充分展示了电场驱动在“极薄化-完整性-高性能”协同优化中的潜力。

2　COF 膜的形成机理

液-液界面聚合法在 COF 膜制备中展现出显著优势，但其核心意义不仅在于实现膜结晶度与厚度的精准调控，更在于其独特的界面反应体系为深入理解成膜机理和动力学演化过程提供了理想模型。在液-液界面聚合过程中，单体扩散、界面反应与结构自组装等多种过程同时发生，其协同与竞争共同决定了 COF 膜的成核行为、结晶速率及最终结构形貌。系统揭示这些微观过程的内在规律，对于构建聚合条件、界面行为与膜性能之间的关联具有重要意义。因此，深入解析液-液界面成膜机理，不仅有助于揭示 COF 膜的结构演化本质，也为反应过程的精确调控与高性能膜材料的理性设计提供了理论基础。

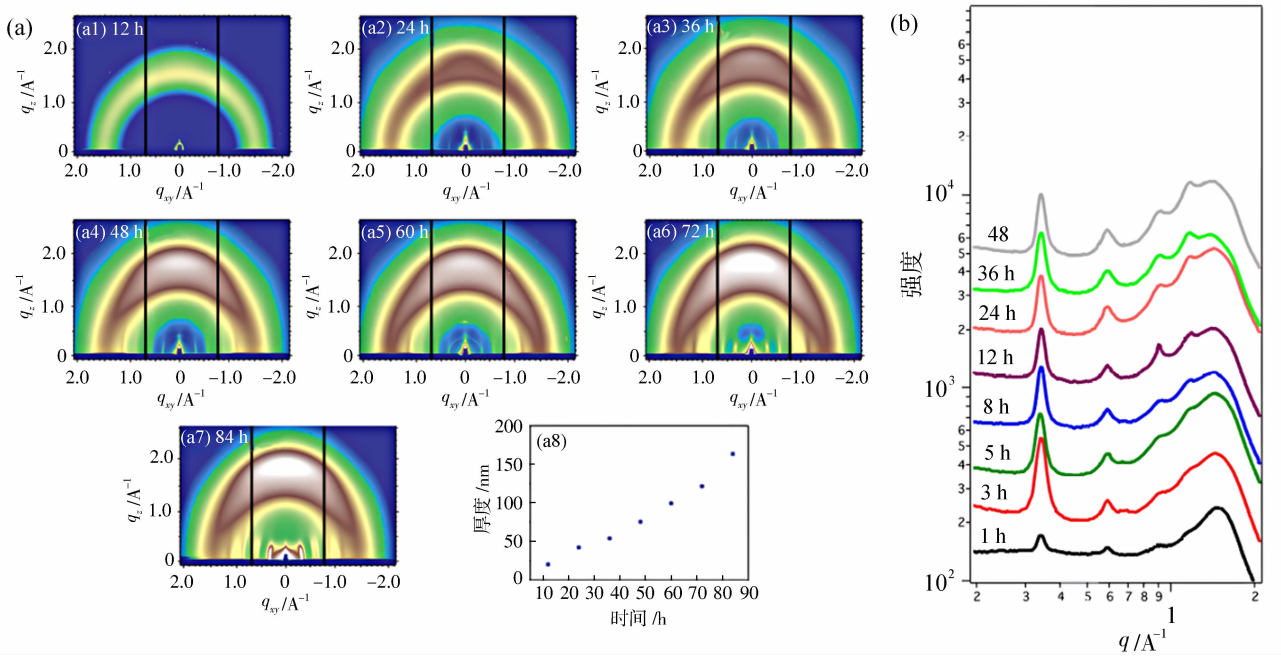
2.1　液-液界面成核与晶体生长过程

在液-液界面聚合体系中，COF 膜的形成可视为“界面富集-成核-生长-取向演化”的连续过程。反应初期，单体在界面富集并诱导生成初级晶核；随后晶核沿界面并合扩展，逐步构筑连续膜层。膜的取向与结晶度取决于界面反应与单体扩散的平衡，当速率失配时易产生取向分散和晶界缺陷。

已有研究[45]利用原位掠入射广角 X 射线散射(GIWAXS)实时追踪亚胺型 COF 膜的生长过程，图 10(a)展示了不同反应时间下的 GIWAXS 图谱，揭示了膜层取向的动态变化；图 10(b)为(001)晶面切线积分结果，定量表征了垂直堆叠取向与结晶度的变化趋势，揭示晶粒取向经历“初期有序-中期无序-后期再有序”的阶段性变化。通过对 (001) 衍射峰半高宽(FWHM)的时间序列拟合并结合 Scherrer 方程计算，发现堆叠域尺寸由约 6 Å (1 Å=10^{-10}m)增至 17 Å，层间距由 3.8 Å 收缩至 3.5 Å，表明层间 π-π 相互作用逐步增强、结晶度持续提升。综合分析表明，COF 膜的生长是界面诱导成核、溶液沉积与结构重排协同作用的结果。早期界面成核主导有序取向；中期溶液相结晶速率失衡引起无序沉积；后期动态共价键的可逆反应与晶界迁移促进取向恢复与晶化完善。该“有序-无序-再有序”的演化规律揭示了液-液界面聚合中热力学驱动与动力学调控的协同特征，为理解 COF 膜结构取向与缺陷演化提供了重要依据。

2.2　聚合与结晶动力学的协调机制

液-液界面聚合虽能在温和条件下实现 COF 膜的可控生长，但这一优势也带来了聚合反应与晶体化过程的时间错配。通常，界面处的单体缩聚反应远快于有序晶域的形成，导致初期生成的膜层呈低结晶度或无定形结构。随着反应推进，这些无序区域在动态共价键的可逆交换作用下逐渐重排，才得以转化为有序的COF骨架。如何在界面环境中



(a) 不同生长时间下 COF 膜的 GIWAXS 谱图；(b) 不同时间下 COF 膜的面内方向线切片叠加图

图 10　不同时间的 GIWAXS 图谱分析 COF 膜的结晶度和取向[45]

Fig. 10　GIWAXS analysis of COF membranes at different times, showing the crystallinity and orientation[45]

实现聚合速率与晶化速率的协调，是影响 COF 膜结构完整性与结晶度的关键。

徐至课题组[46]通过实验结合理论计算系统揭示了这一现象。图 11(a)为常规液-液界面聚合体系示意，单体在界面迅速缩聚生成无定形网络；如图 11(b)所示，当在水相中引入乙腈后，溶剂分子参与界面调节，显著改善单体扩散与骨架重排的协同性，从而获得高结晶度膜层；如图 11(c)所示，密度泛函理论(DFT)计算结果显示，乙腈降低了界面相互作用能(由−0.81 eV 降至−0.91 eV)，削弱了聚合反应与晶化过程之间的相互作用，促进了有序结构的形成。结合分子动力学(MD)模拟与实验表征(XRD 峰强比 I_{100}/I_{001}及孔径分布)结果，定量验证了溶剂调控可有效协调聚合与结晶速率，实现界面反应与自组装过程的同步。

因此，液-液界面 COF 膜的形成可视为由反应控制向自组装控制逐步过渡的动态过程。优质膜层的生成依赖界面处适度的成核密度与充分的后续晶化时间。通过调节溶剂极性、界面扩散速率及反应活性，可在不破坏界面稳定性的前提下实现聚合与结晶的协同平衡，从而获得更高结晶度、更均一取向和更优结构完整性的 COF 膜。这一机制的提出为后续界面反应动力学调控与可预测膜设计提供了重要理论依据。

2.3　溶剂性质对界面扩散与成膜的影响

在液-液界面聚合中，单体在各自相中的溶解度与跨相溶解决定了界面处的有效浓度，以及反应被限域于界面的程度：理想体系要求两种单体在“本相”中高溶解、在“对相”中低溶解，以避免单体穿界面进入体相引发均相缩聚或颗粒沉淀，从而确保在界面层内完成“成核-联结-成膜”的连续过程。因此，需选用互溶度低的溶剂对，并校准单体的跨相溶解与扩散速率。

与此同时，溶剂的极性、挥发性与相行为(如有机/有机界面的构建、局部相分离或微乳状结构)会调控成核密度、晶粒取向与最终孔道结构。例如，通过将溶剂体系从水/二氯甲烷扩展到有机/有机界面，可借助堆叠方式转换实现孔径与有序度的协同调控；而“溶剂响应”体系进一步表明，溶剂环境能诱导膜内骨架柔顺重排，反向影响分离性能，揭示了溶剂既是溶解介质，亦是动力学调节剂的本质角色。上述规律已在近年的综述[47]与研究中[48]中得到系统总结与实证，强化了以溶剂体系设计为抓手，提升液-液界面快速、高结晶、可预测成膜的可行性。

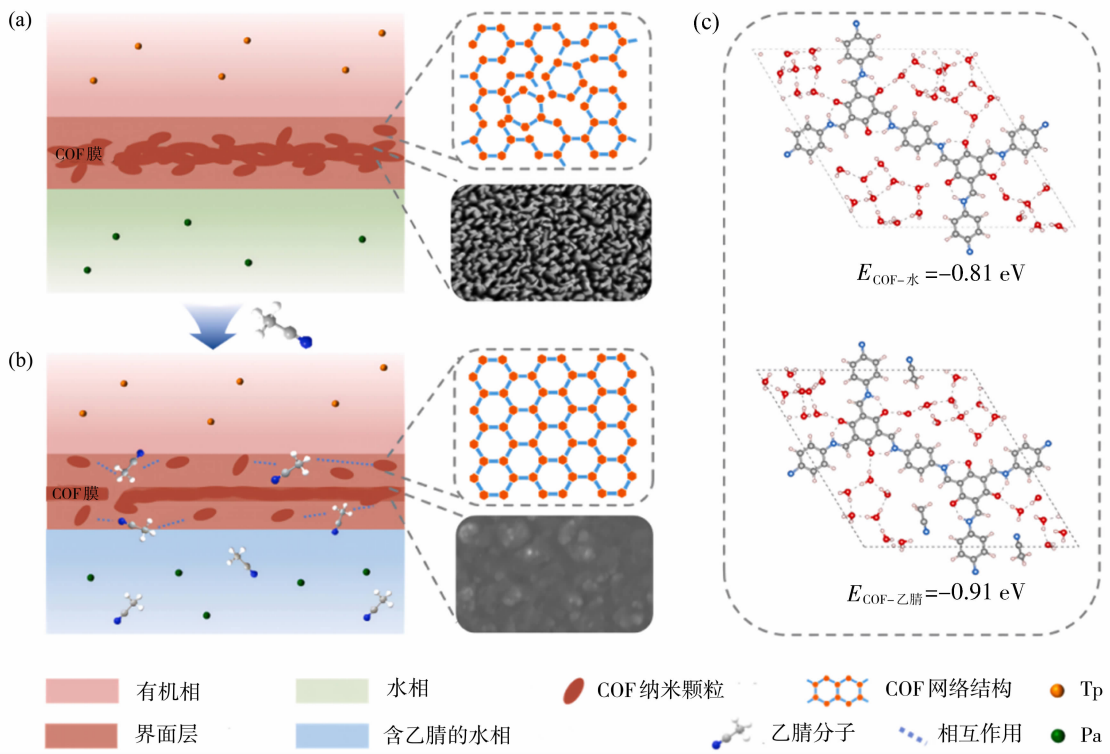


图 11　COF 膜的形成机理示意图[46]：界面聚合法(a)；溶剂诱导界面聚合法(b)；溶剂与 TpPa 框架的相互作用能(c)

Fig. 11　Schematic illustration of the formation mechanism of COF membranes[46]: interfacial polymerization (a); solvent-induced interfacial polymerization (b); interaction energy between the solvent and the TpPa framework (c)

2.4　界面张力对膜形成的作用

界面张力决定了界面厚度、稳定性与界面处单体富集/扩散形态，是影响“成核密度-生长方式-缺陷形成”的关键物理参数。高界面张力往往对应更锐利的界面与更强的二维限域，利于形成薄层并抑制体相混合；但张力过高或存在局部梯度时，易触发界面流动与扰动(如 Marangoni 对流)，造成膜厚不均与局部缺陷。相反，适度降低界面张力可使界面过渡区增厚、传质更均匀，从而降低瞬时过饱和引发的过密成核，有利于获得致密连续膜。

近期研究通过构建水-水界面，提供了理解界面张力影响的极端例证：如图 12 所示，姜忠义课题组[49]利用聚乙二醇(PEG)/右旋糖酐水溶液形成的全水相双相体系，实现了超低界面张力(仅 0.001～1.0 mN/m)下的 COF 膜组装。研究显示 0.1～1.0 mN/m 区间更利于形成“致密连续”的 COF 膜，而界面张力过低(0.001～0.1 mN/m)反而导致膜结构疏松，力学强度较低。该结果清晰表明，界面张力并非“越低越好”，而是在界面限域、相间混溶与界面扰动三者的竞争与折中下，存在一个最优调控窗口。

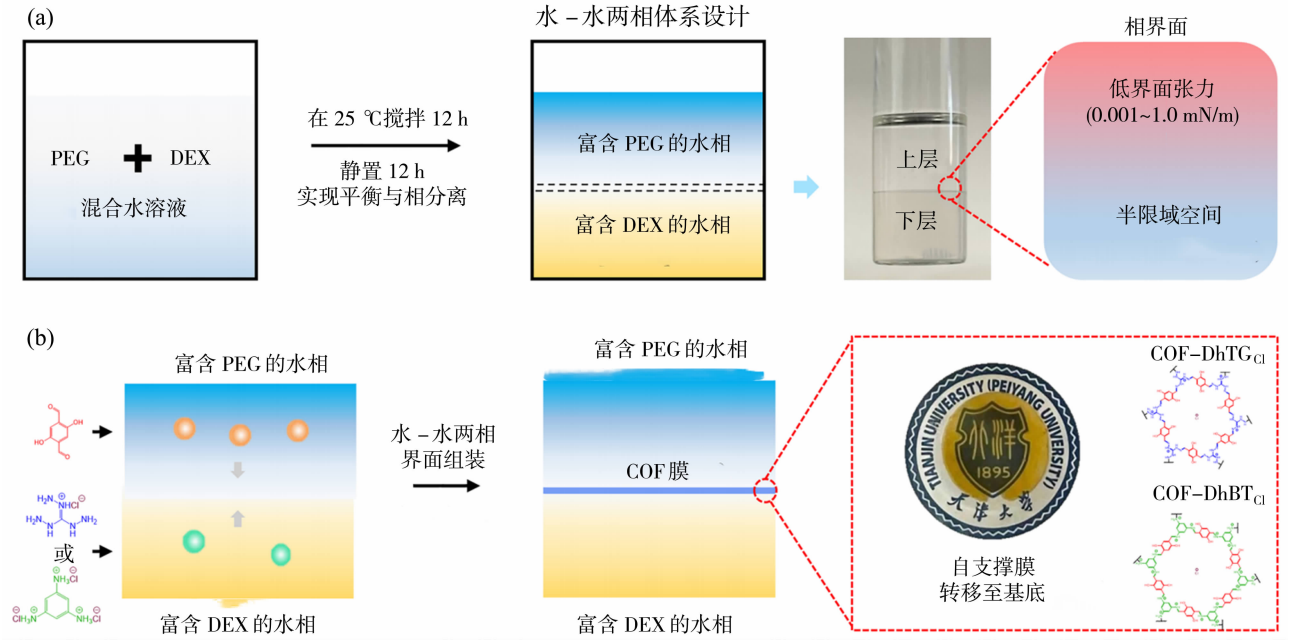
2.5　表面活性剂调控与界面分子组装

表面活性剂的引入为界面聚合中调控界面张力与界面环境提供了一条高效路径。两亲分子表面活性剂在界面处定向排列，其疏水烷基链扎根有机相，亲水头基延伸至另一相，不仅显著降低界面张力，还能形成整齐的单分子层“模板”。合理选用表面活性剂不仅可降低界面能，还能通过形成单分子层调控成核过程。该单分子层限制成核位点、抑制无序成核，使单体在界面上平缓扩散并有序聚集，从而降低晶核密度并促进膜层均一生长。

王景涛课题组[50]提出的表面活性剂辅助界面聚合(SAIP)法即利用这一机制：如图 13 所示，SDS 在液-液界面处形成的单分子层，有效富集胺单体并均匀分布于界面区域，显著提高单体跨相扩散速率与反应均匀性，最终形成高结晶、有序堆叠的 COF 膜结构。实验结果显示，SDS 在 0.5 CMC(临界胶束浓度)时能实现最佳的单体组装与框架聚合，使 COF 膜的比表面积提升至 437.8 m^2/g，孔径集中于 1.8 nm；而当浓度偏离该值时，结晶性反而下降，说明界面活性剂层的致密程度与晶体生长动力学间

存在平衡关系。另外,活性剂层还能提高界面的稳定性,减少因对流、振动或 Marangoni 效应引起的界面破坏,利于界面聚合在更长时间内平稳进行。

总体来看,界面张力与表面活性剂共同决定了界面微环境:张力大小影响界面厚度和单体混合程度;而表面活性剂则可通过降低张力和提供模板来控制成核与取向。近年研究已证实,界面张力并非一味越低越好,而是存在最佳区间;同时,表面活性剂的选择与用量需要根据单体特点和目标结构进行调整,以在抑制缺陷的同时确保足够的结晶驱动。



(a) APTS(双水相体系)的设计过程;(b)COF 膜的双水相界面组装过程

图 12　超低界面张力下水-水界面组装 COF 膜[49]

Fig. 12　Water-water interface assembly of COF membranes under ultra-low interfacial tension[49]

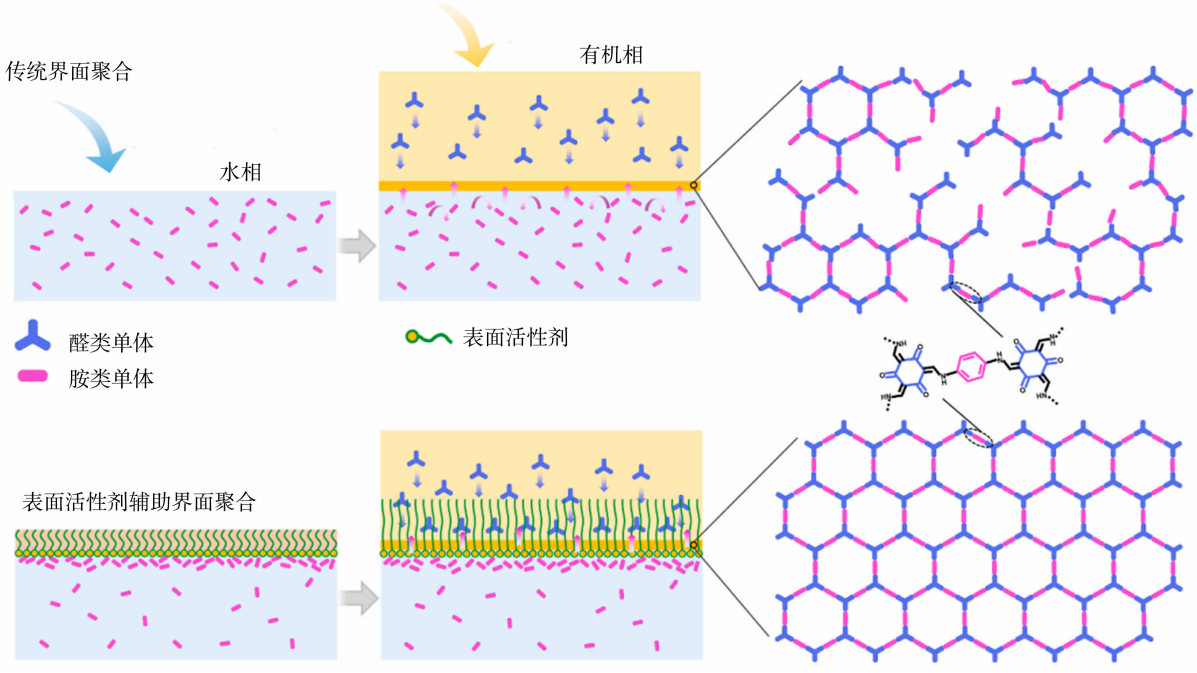


图 13　通过 IP 法和 SAIP 法制备 COF 膜[50]

Fig. 13　Preparation of COF membranes via IP and SAIP methods[50]

在液-液界面聚合过程中，单体的空间分布与跨界面扩散速率共同决定了反应动力学与膜层的生长模式。由于单体必须首先扩散至界面才能发生反应，而生成的聚合膜又会逐步阻碍后续扩散，因此成膜过程实质上是“扩散-反应”竞争耦合的动态平衡。反应初期，体系以动力学控制为主，单体快速扩散并聚合生成初始膜层；随着膜厚增加，传质受限逐渐显著，反应过程转变为扩散控制阶段。COF 的构筑依赖于可逆的席夫碱缩合反应，其键交换特性为框架提供了“自修复”机会，使结构在生成过程中逐步趋于有序。当聚合速率过快或反应不可逆时，易形成无序或缺陷结构；相反，适度降低聚合速率或增强键交换可有效促进晶体有序化并提高结晶度。基于此机理，有研究[51]提出“相转换两步法”构筑 COF 膜，以解耦聚合反应与晶化过程：如图 14 所示，第一步在液相中混合单体快速聚合形成初始无定形膜（完成聚合反应）；第二步将该初始膜转移至含有溶剂和催化剂的蒸气相中缓慢晶化，使 COF 骨架逐步有序化。这种将聚合和结晶分开的策略，克服了一步液相法中聚合与结晶同步进行导致的结构无序问题。所得 COF 膜致密且高度结晶，表现出前所未有的超高速渗透性能。

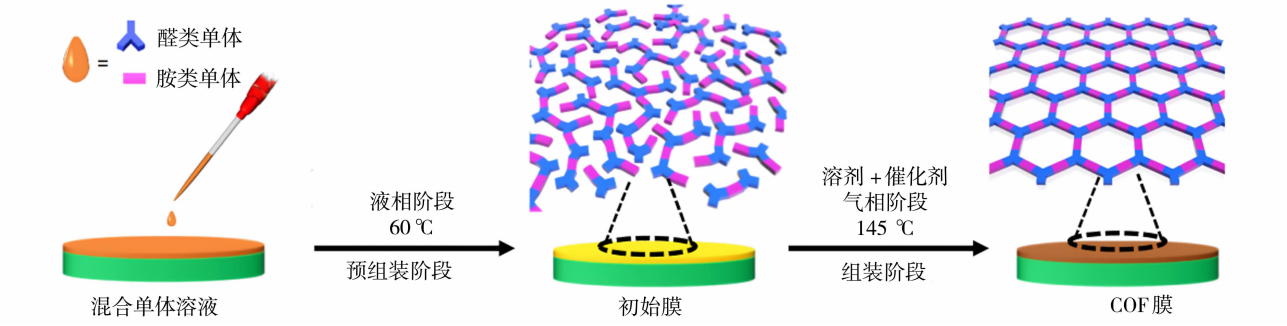


图 14　液相聚合与蒸气相晶化两步法制备高有序 COF 膜[51]

Fig. 14　Two-step method of liquid-phase polymerization and vapor-phase crystallization for preparing highly ordered COF membranes[51]

2.6　温度对扩散-反应过程的调节作用

温度亦是液-液界面聚合中的重要动力学因子。升高温度通常能加快化学反应、提高单体扩散速率，但过高温度可能破坏界面稳定或引发副反应。因此，有研究[52]探索变温合成以优化结晶：如图 15 所示，先在较低温度下诱导有序成核，后在稍高温度下促进晶粒长大。另有报道利用温度周期（反复升降温）实现 COF 膜的逐步晶化。

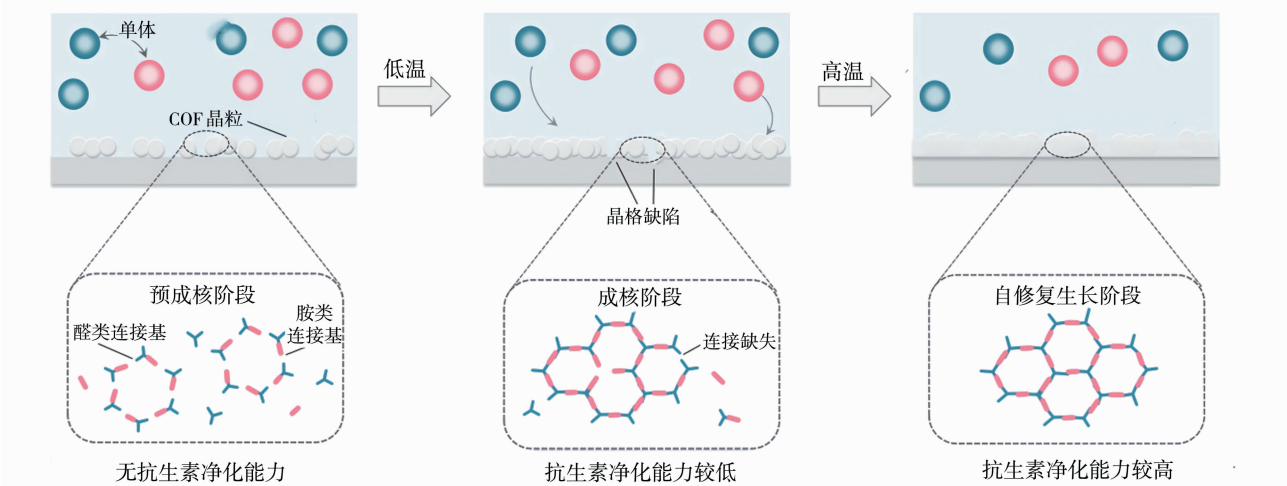


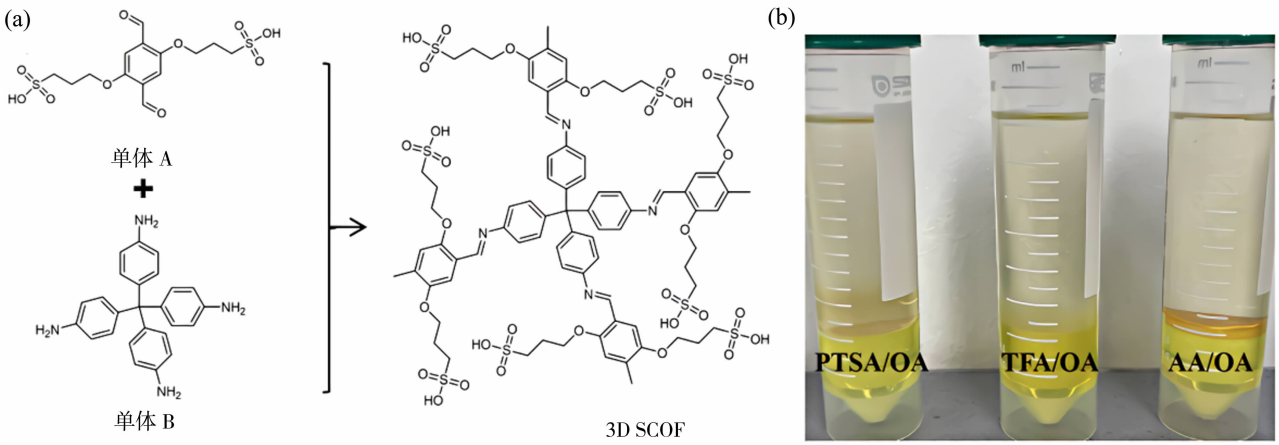
图 15　变温调控下高结晶度的 COF 膜的合成[52]

Fig. 15　Synthesis of highly crystalline COF membranes under temperature control[52]

2.7　不同类型催化剂调控界面缩合与结晶行为

在温度调控之外，催化剂类型同样是调节液-液界面“扩散-反应-结晶”耦合过程的关键变量，且往往决定界面缩合反应的活化方式与成核密度，从

而影响膜的结晶度、晶粒尺度与缺陷水平。早期体系多以乙酸等弱酸作缓冲催化,但其活化能力有限,容易出现反应速率不足与结晶重排时间不匹配的问题。为提高界面缩合效率,Banerjee 课题组[9]创新性地将 PTSA 引入水相,一方面通过胺单体盐化提升水相有效浓度,另一方面以布朗斯特酸方式促进席夫碱缩合,使 COF 在水/二氯甲烷界面实现室温快速成膜并获得较高结晶度与低缺陷结构。进一步地,超强酸三氟甲磺酸(TfOH)已被证明在 COF 粉末合成中可显著提高惰性单体的反应活化程度,使缩合在温和条件下瞬时发生[53]。近期"双酸"介导策略[54]则通过选择不同酸强度与相分配特性的酸组合(如 PTSA/OA、TFA/OA、AA/OA 等),在两相间建立可调的酸性梯度与络合环境,从而同时调控单体-酸相互作用、跨界面扩散与缩合速率的匹配,有利于获得更致密、缺陷更少的 COF 膜(图 16)。



(a) 通过亚胺缩合合成 3D SCOF 的示意图;(b) 三种双酸介导界面聚合体系的数字照片

图 16　液-液界面聚合中不同酸性体系对 3D COF 膜形成的调控示意图[54]

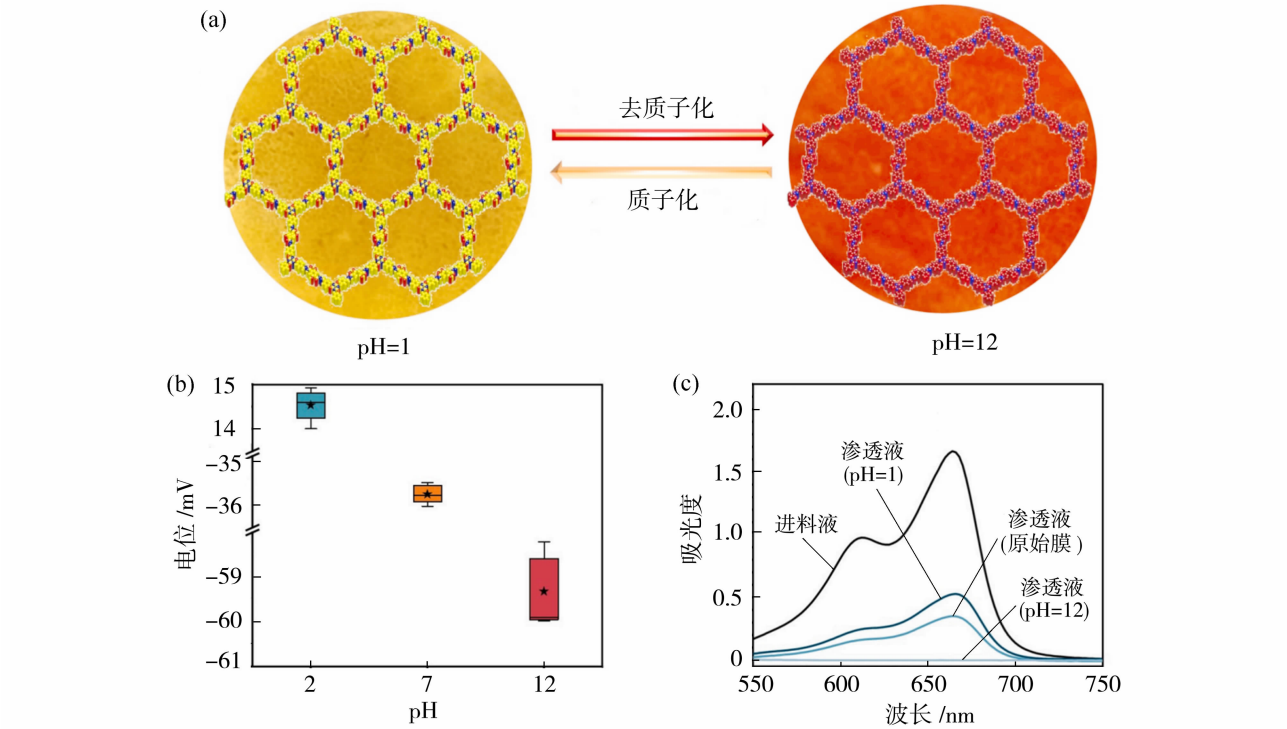
Fig. 16　Schematic illustration of 3D COF membrane formation regulated by different acid systems in liquid-liquid interfacial polymerization[54]

除布朗斯特酸外,Dichtel 课题组[37]发展了路易斯酸催化界面聚合的新体系,证明 $Sc(OTf)_3$ 等金属三价硫酸根配合物可以高效促进亚胺键形成,在该方法中醛/胺单体同溶于有机相而催化剂仅位于水相,反应却能被限域并选择性发生于水/有机界面,制备出厘米尺度自支撑 COF 膜。其机理可归因于路易斯酸对羰基与胺的配位活化降低了缩合能垒,并在界面区域促进有序结晶生长。总体而言,布朗斯特酸催化倾向于通过"提高有效浓度与质子化活化"加速界面缩合,而路易斯酸催化则通过配位降低过渡态能量并调控界面成核/结晶过程;二者的种类与用量直接影响界面反应速率与成核密度,从而决定晶粒尺寸、孔道取向与缺陷水平。实践中往往需要在"反应速率提升"和"结晶重排时间保证"之间取得平衡,以获得兼具高通量与高选择性的 COF 膜。

2.8　pH 对液-液界面制备 COF 膜及其分离性能的调控

在液-液界面制备 COF 膜的过程中,pH 对"扩散-反应-结晶"的耦合过程起着直接的调控作用。合成阶段,pH 通过调节胺/醛单体的质子化程度与界面电荷环境,改变单体在界面附近的有效浓度分布与跨界面传质通量,进而影响成核密度、晶粒长大以及缺陷修复的时间窗口,最终体现为膜的致密性、晶粒尺度与取向差异。与"催化剂类型"主要通过降低反应能垒、改变活化路径不同,pH 更侧重于调节单体形态与界面微环境,使反应速率落在"足够快但不过快"的窗口,从而兼顾缩合效率与后续有序重排。例如,近期报道的酸/碱协同界面调控(双调控)策略[55],通过在两相中设置可调酸碱环境来匹配传质与缩合速率,实现孔结构更接近理论值并提升分离选择性。

运行阶段,pH 还能通过官能团质子化/去质子化改变孔道与表面电荷及润湿性,增强或削弱唐南排斥与溶质吸附差异,使通量与截留呈现可逆可调。正如图 17 所示,pH 的极端变化(pH=1 与 pH=12)可诱导腙键 COF 膜在结构与性能上的显著转变:在强酸条件下(pH=1),骨架质子化导致带正电



(a) COF 膜在质子化与去质子化过程中的可逆变色示意图；(b) 不同 pH 条件下 COF 膜的 Zeta 电位；(c) 不同 pH 条件制备的 COF 膜过滤甲基蓝水溶液后的紫外-可见吸收光谱

图 17　不同 pH 条件下腙键 COF 膜的结构调控与分离性能变化示意图[56]

Fig. 17　Schematic illustration of structural modulation and separation performance variation of hydrazone-linked COF membranes under different pH conditions[56]

的表面结构；而在强碱条件下(pH=12)，去质子化作用使膜带负电，形成可逆的电荷调控机制。Zeta 电位随 pH 升高由正值转为负值，反映了表面电荷密度与极性环境的系统变化；同时，透过液的紫外吸收谱图显示，在碱性条件下 COF 膜表现出更高的分离选择性和截留效率。这一结果验证了 pH 响应调控在 COF 膜界面结构与传质性能优化中的有效性[56]。

2.9　离子环境对液-液界面聚合过程及 COF 膜结构演化的调控机制

离子强度与离子类型在液-液界面聚合中虽常被忽视，却对成膜动力学具有显著的“杠杆效应”。一方面，离子可通过改变界面附近的电荷屏蔽与溶剂化环境，调控离子型单体的有效扩散通量；另一方面，离子-单体间的静电与配位作用会重塑缩合与成核路径，进而影响膜的连续性、晶粒尺度及表面形貌演化。

如图 18 所示，刘江涛课题组[57]提出的离子调控界面反应聚合(IRIP)策略通过引入不同酸根与金属离子，实现了图灵形貌可调的离子型 COF 膜构筑。其中，硫酸根离子(SO_4^{2-})可在界面产生“离子泵”效应，显著促进胺单体跨界面迁移，使传质速率常数由 0.010 75 提升至 0.060 75(约 5.7 倍)，加速了聚合与结晶协同过程。然而，过高的离子浓度会使界面反应过度加速、结晶重排时间受限，导致膜形貌由连续层状转变为碎片化或纤维状结构，揭示了“反应速率-晶化时间”间的平衡需求。

此外，不同阳离子价态与配位能力亦可通过竞争配位或诱导聚集调控成膜行为：高价阳离子(如 Fe^{3+}、Mg^{2+})与醛单体配位更强，可诱导快速成核并促进自支撑膜形成；而低价或非金属离子体系则结晶缓慢，易生成粉末或不完整膜层。值得注意的是，不同离子体系还可“写入”膜的表面拓扑特征，诱导形成上下表面纹理差异与润湿性不对称，从而进一步影响传质路径与分离性能。

值得注意的是，除无机盐离子外，纳米乳液诱导界面聚合(NDIP)提供了另一类工程化路径[58]：通过纳米乳液模板与限域微环境重塑单体的时空供给与界面反应分布，同样可实现可调图灵图案与孔结构优化，并在抗生素脱盐等应用中体现出更精细的选择性与筛分能力。

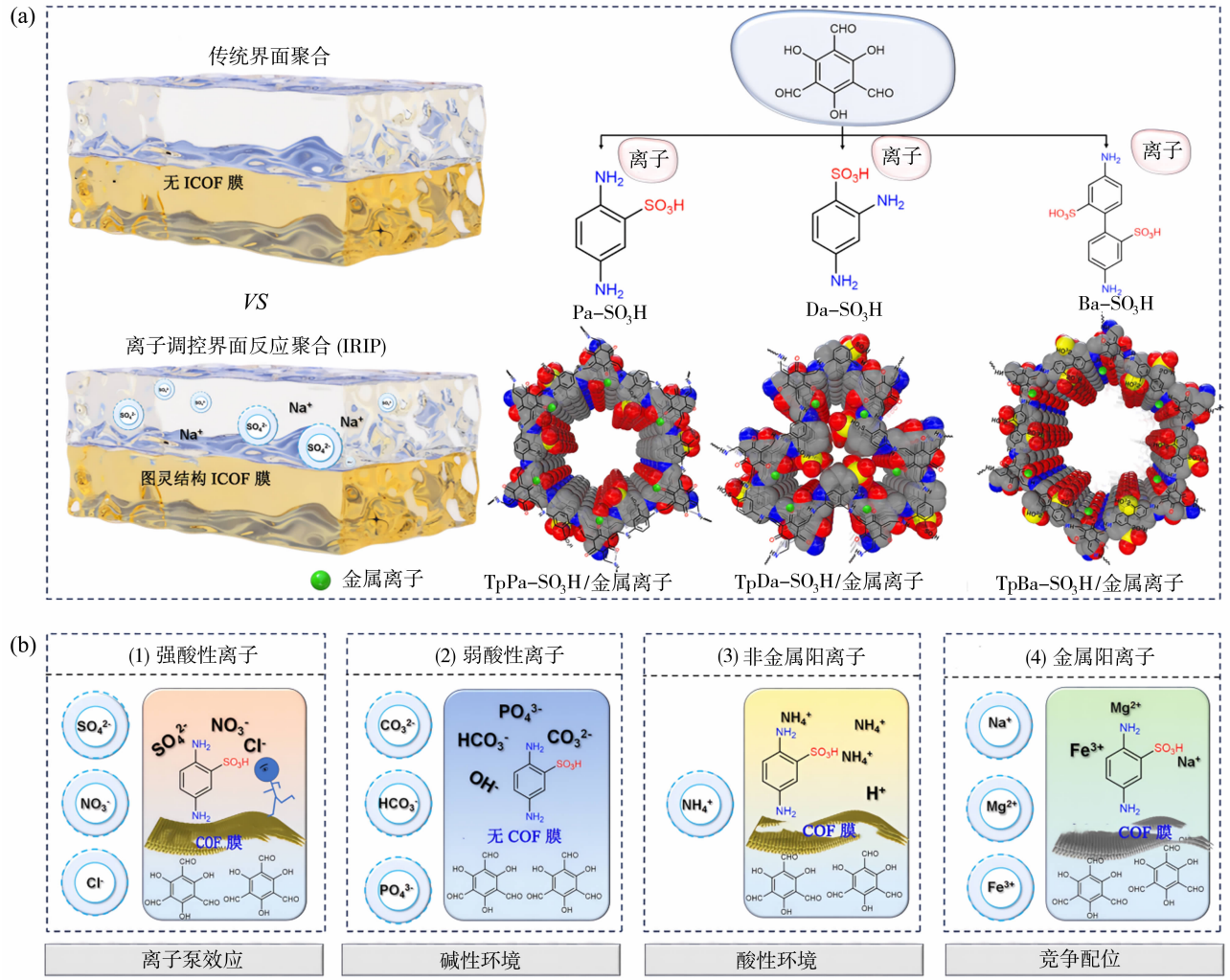


图 18　离子环境对液-液界面聚合过程的调控作用示意图[57]:传统液-液界面聚合(IP)与离子调控界面反应聚合(IRIP)策略对比(a);不同离子类型对界面聚合过程的调控机制(b)

Fig. 18　Schematic illustration of ionic regulation in liquid-liquid interfacial polymerization[57]: comparison between conventional liquid-liquid interfacial polymerization (IP) and ion-regulated interfacial reaction polymerization (IRIP) strategies (a); influence of different ionic species on interfacial polymerization behavior (b)

3　COF 膜成膜机理的关键瓶颈与科学挑战

尽管液-液界面聚合在阐明 COF 膜的成膜过程方面取得了重要进展,但现有机理研究仍面临诸多挑战和局限。总体而言,COF 膜的生成是一个同时包含化学反应、相界迁移与有序自组装的复杂多尺度过程,目前学界对其微观动力学与结构演化规律的认知仍不够深入。

1) 原位观测不足:COF 膜的形成[59]涉及同步进行的共价反应与结晶组装,过程缓慢且复杂,许多机理假设缺乏直接实验验证。当前研究多依赖事后表征与间接推断,难以在分子或晶体尺度上实时捕捉界面成核与生长的动态演化过程。尽管已有一些突破,例如 iSCAT(干涉散射显微镜)能够实时监测 COF 粉末在不同阶段的结晶/非晶、多孔/无孔相变,并揭示预成核、成核和生长的过程[60];AFM(原子力显微镜)可观察 COF 膜的层层生长和岛状结构形成,展现动态结构演变[61]。然而,这些技术仍难以全面捕捉所有细节,动态过程的精确监测依然面临挑战。

2) 晶界与缺陷难以控制:绝大多数 COF 膜为多晶结构,晶粒侧向拼接不可避免地产生晶界,导致膜的力学稳定性和分离选择性下降[62]。如何在提

高结晶度的同时抑制或重构晶界，仍是制备高质量 COF 膜的关键难题。

3）工艺稳定性不足：液-液界面对温度、振动等扰动高度敏感，微小变化可能引发 Marangoni 效应[63-64]或界面对流，导致膜层厚度不均或缺陷生成。此外，亚胺键的可逆性对水分与催化剂浓度极为敏感，微小变化即可导致不同批次膜的孔径和结晶度出现波动，这一问题在放大制备中尤为突出。

4）机理通用性有限：当前成膜研究主要集中于亚胺型 COF，而对硼酸酯[65-66]、酰肼[67]等其他连接键型[68]的成膜动力学机制仍缺乏系统性认识，导致机理研究的普适性不足。

综上所述，COF 膜成膜机理的研究正处于由定性描述向定量解析的关键转型阶段。实现从经验驱动到可预测、可设计的制膜过程，亟需建立系统的原位表征体系与多尺度“反应-扩散-结晶”耦合模型，以揭示成核、生长及晶界演化的内在规律。深入理解界面反应动力学与结构演化机制，是实现 COF 膜结构可控性与工艺可重复性的核心前提。随着机理研究的系统化推进，COF 膜的构筑方式有望由经验试探迈向理性设计与可预测构筑，为其在分离与能源等领域的可定制化制备和规模化应用奠定基础。

4　总结与展望

COF 膜的液-液界面聚合凭借“反应限域-可控生长”的工艺特征，使 COF 材料由粉末体系迈向连续膜形态，为分离膜提供了规则孔道与可设计骨架。相较气-液、液-固及气-固等路径，液-液界面聚合在成膜均一性、结构可调性与工艺放大方面具有综合优势，已成为最具工程化潜力的制膜策略。其核心在于于温和条件下实现扩散、缩合与结晶的动态平衡，并可通过界面张力与传质过程协同调控膜厚、孔径及取向。然而，该体系仍受制于成核-生长动力学缺乏定量描述、晶界缺陷难以预测和抑制以及放大制备中界面稳定性不足等瓶颈问题。

针对上述难题，引入光学相干断层成像（OCT）技术有望实现液-液界面聚合过程的原位可视化。OCT 作为一种基于低相干干涉的非接触成像技术，最初用于生物组织成像[69]，现已扩展至多种软物质与膜体系。图 19(a)为 OCT 原理示意图，图 19(b)为真实频域 OCT 系统，OCT 通过宽谱光源实现深度方向的微米级分辨，能够实时捕获反应界面处的反射率变化。通过固定参比镜的并结合衍射光栅分解获得干涉光的频率分布，进而通过快速傅里叶变换计算获得反射率强度与相对深度的函数关系的方法称为频域 OCT，它通过单点扫描（A-扫描）、线性扫描（B-扫描）、平面扫描（C-扫描）可实现单点深度剖面、二维层析与三维成像。在任何扫描模式下，样品区域的反射率空间变化被转换为 OCT 数据，集中对应体积像素（voxel）的信号强度，可实现三维光学结构的重建[70]。利用该技术，可在不扰动体系的条件下定量监测膜厚增长、界面稳定性及缺陷演化，为构建 COF 膜成膜的时空动力学模型提供数据支撑。

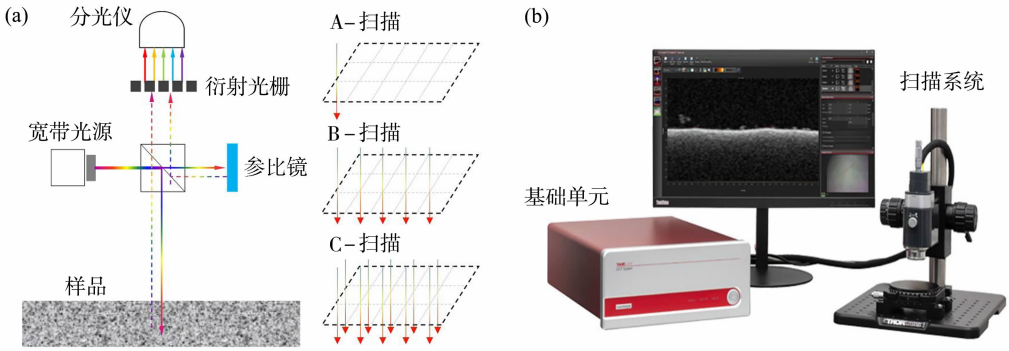


图 19　OCT 原理示意图(a)和频域 OCT 系统(b)

Fig. 19　Schematic illustration of the basic principle of OCT (a) and spectral domain OCT imaging system (b)

与此同时，COF 膜研究的结构调控与性能优化仍以经验驱动为主。借鉴金属有机骨架（MOF）领域的成熟经验，可通过机器学习与高通量计算加速实现从“经验驱动”向“数据驱动”的范式转变。Sarkisov 团队[71]提出的“Deep Dreaming”反向设计框架在统一神经网络中实现了结构生成与性能预测的耦合，为 COF 的智能化设计提供了启示；Yaghi 团队[72]开发的 AIRES 系统则将算法决策与自动化

实验深度融合,通过主动学习实现实验条件的自适应优化,大幅提升了新结构的发现效率。如图 20 所示,AIRES 系统构建了一个集“实验-识别-解析-学习-优化”于一体的闭环智能工作流程。首先,自动化合成装置完成反应并生成样品;随后,计算机视觉系统识别晶体生成;接着,单晶 X 射线衍射(SCXRD)用于结构解析;所得反应数据再经算法分析与模型学习后,进一步预测最优反应条件;最终,系统根据算法决策自动调整实验参数,实现实验条件的自适应优化与持续迭代。未来,COF 膜领域可借鉴此思路,构建融合高通量实验、数据挖掘与机器学习模型的智能设计平台,实现“结构-性能-工艺”关系的定量解析与预测性调控,加速推动 COF 膜在气体分离、水净化及能源转化等方向的可持续发展。

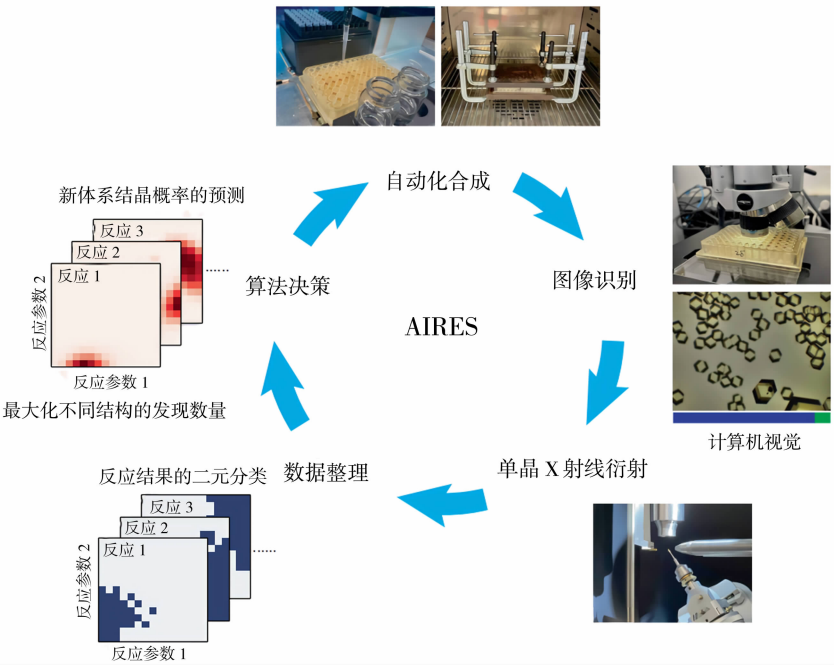


图 20　AIRES 系统在材料智能发现中的流程与关键环节示意图

Fig. 20　Schematic of the AIRES system for intelligent material discovery and closed-loop optimization

参考文献:

[1] Eke J, Yusuf A, Giwa A, *et al*. The global status of desalination: An assessment of current desalination technologies, plants and capacity[J]. Desalination, 2020, 495: 114633-114650.

[2] AsifM B, Zhang Z H. Ceramic membrane technology for water and wastewater treatment: A critical review of performance, full-scale applications, membrane fouling and prospects[J]. Chem Eng J, 2021, 418: 129481-129499.

[3] Sarkar P, Modak S, Ray S, *et al*. Fast water transport through sub-5 nm polyamide nanofilms: The new upper-bound of the permeance-selectivity trade-off in nanofiltration[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(36): 20714-20724.

[4] Chen L F, Zhang B Y, Chen L L, *et al*. Hydrogen-bonded organic frameworks: Design, applications, and prospects[J]. Mater Adv, 2022, 3(9): 3680-3708.

[5] Song Y P, Sun Q, Aguila B, *et al*. Opportunities of covalent organic frameworks for advanced applications[J]. Adv Sci, 2019, 6(2): 1801410-1801444.

[6] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, *et al*. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310(5751): 1166-1170.

[7] Huang T H, Zhang W F, Yang S, *et al*. Imine-linked covalent organic frameworks: Recent advances in design, synthesis, and application[J]. SmartMat, 2024, 5(6): e1309.

[8] Wang R, Ding L, Xue J, *et al*. Green and large-scale production of covalent organic framework nanofiltration membranes[J]. Commun Mater, 2025, 6(1): 61.

[9] Dey K, Pal M, Rout K C, *et al*. Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(37): 13083-13091.

[10] Burke D W, Jiang Z W, Livingston A G, *et al*. 2D

covalent organic framework membranes for liquid-phase molecular separations: state of the field, common pitfalls, and future opportunities[J]. Adv Mater, 2024, 36(1): 2300525.

[11] Xu T, Cao L, An S H, *et al*. A homochiral covalent organic framework membrane for the enantioseparation and fractionation of amino acids[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 7803.

[12] Fang L, Xu H, Qiu S Y, *et al*. Autocatalytic interfacial synthesis of self-standing amide-linked covalent organic framework membranes[J]. Angew Chem Int Edit, 2025, 64(13): e202423220.

[13] Chen M Y, Yang K, Wang J, *et al*. In situ growth of imine-bridged anion-selective COF/AAO membrane for ion current rectification and nanofluidic osmotic energy conversion[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(36): 2302427.

[14] Wang J, Zhang J W, Jin P R, *et al*. A covalent organic framework membrane with highly selective and permeable artificial sodium channels via ion recognition [J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 7346.

[15] Yang F, Guo J, Han C Z, *et al*. Turing covalent organic framework membranes via heterogeneous nucleation synthesis for organic solvent nanofiltration [J]. Sci Adv, 2024, 10(50): eadr9260.

[16] Liu H H, Tian F, Lei L, *et al*. Metal-incorporated covalent organic framework membranes via layer-by-layer self-assembly for efficient antibiotic desalination [J]. Desalination, 2025, 600: 118537.

[17] Dai B L, Hu Y J, Ding Y D, *et al*. Innovative construction of nano-wrinkled polyamide membranes using covalent organic framework nanoflowers for efficient desalination and antibiotic removal [J]. Desalination, 2024, 570: 117083.

[18] Guo Z Y, Li W P, Wu H, *et al*. Reverse filling approach to mixed matrix covalent organic framework membranes for gas separation[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 3617.

[19] Zhang J C, Sun X, Xin J H, *et al*. Facile preparation of mixed-matrix membrane for highly selective separation of CO_2 via a defected Zr-MOF fluorination-modified strategy[J]. Acs Sustain Chem Eng, 2025, 13(6): 2368-2379.

[20] Hoque B, Khan M Y, Hanif A, *et al*. Tailored design of CO_2-selective mixed-matrix membranes using nitrile-functionalized COFs as 2D nanofillers[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(3): 112695.

[21] Kim S M, Hong S, Duy Nguyen B T, *et al*. Effect of additives during interfacial polymerization reaction for fabrication of organic solvent nanofiltration (OSN) membranes[J]. Polymers, 2021, 13(11): 1716.

[22] Liu F, Wang L L, Li D W, *et al*. A review: the effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification [J]. RSC Adv, 2019, 9(61): 35417-35428.

[23] Meng W J, Li Y, Zhao Z Q, *et al*. Ultrathin 2D covalent organic framework film fabricated via langmuir-blodgett method with a "two-in-one" type monomer[J]. Chem Res Chinese U, 2022, 38(2): 440-445.

[24] Zhang Z M, Yang H, Cao C L, *et al*. Vapor-liquid interfacial polymerization of covalent organic framework membranes for efficient alcohol dehydration [J]. J Membr Sci, 2022, 641: 119905.

[25] Khan N A, Zhang R N, Wu H, *et al*. Solid-vapor interface engineered covalent organic framework membranes for molecular separation[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(31): 13450-13458.

[26] Siow W J S, Chong J Y, Ong J H, *et al*. Vapor/vapor-solid interfacial growth of covalent organic framework membranes on alumina hollow fiber for advanced molecular separation[J]. Angew Chem Int Edit, 2024, 63(32): e202406830.

[27] Hong J X, Liu M H, Liu Y X, *et al*. Solid-liquid interfacial engineered large-area two-dimensional covalent organic framework films[J]. Angew Chem Int Edit, 2024, 63(9): e202317876.

[28] Wang R, Shi X S, Zhang Z, *et al*. Unidirectional diffusion synthesis of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for dye separation [J]. J Membr Sci, 2019, 586: 274-280.

[29] 蒋成浩,冯 霄,王 博. 共价有机框架膜的制备及其在海水淡化和水处理领域的研究进展[J]. 化学学报, 2020, 78(6): 466.

[30] Yue L P, Kong F X, Wang Y, *et al*. Evolution of morphology, structure, and performance of the COF membranes with monomer concentrations: Enabling effective desalination and kinetics analysis [J]. Desalination, 2024, 583: 117712.

[31] Shevate R, Shaffer D L. Large-area 2D covalent organic framework membranes with tunable single-digit nanopores for predictable mass transport[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 2407-2418.

[32] Ding C H, Du Y Y, Fischer T, *et al*. Liquid-liquid-solid interfacial polymerization approach to rapid fabrication of large-sized, self-standing structured COF membranes[J]. J Mater Chem A, 2025.

[33] Li Y Q, Zhang Q Q, Dai Z D, *et al*. Surfactant-assisted construction of covalent organic frameworks [J]. Adv Sci, 2025, 12(20): 2501580.

[34] Gao S Q, Li Z Y, Yang Y Y, *et al*. The ionic liquid-H_2O interface: A new platform for the synthesis of highly crystalline and molecular sieving covalent organic framework membranes[J]. ACS Appl Mater Inter, 2021, 13(30): 36507-36516.

[35] Wang R, Shi X S, Xiao A K, *et al*. Interfacial polymerization of covalent organic frameworks (COFs) on polymeric substrates for molecular separations[J]. J Membr Sci, 2018, 566: 197-204.

[36] Vitaku E, Dichtel W R. Synthesis of 2D imine-linked covalent organic frameworks through formal transimination reactions[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(37): 12911-12914.

[37] Matsumoto M, Valentino L, Stiehl G M, *et al*. Lewis-acid-catalyzed interfacial polymerization of covalent organic framework films[J]. Chem, 2018, 4 (2): 308-317.

[38] Li Y, Wu Q X, Guo X H, *et al*. Laminated self-standing covalent organic framework membrane with uniformly distributed subnanopores for ionic and molecular sieving [J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 599.

[39] Liu J T, Han G, Zhao D L, *et al*. Self-standing and flexible covalent organic framework (COF) membranes for molecular separation[J]. Sci Adv, 2020, 6(41): eabb1110.

[40] Sun Q, Song Z, Du J C, *et al*. Covalent organic framework membranes with regulated orientation for monovalent cation sieving[J]. ACS Nano, 2024, 18 (39): 27065-27076.

[41] Wang X Y, Shi B B, Yang H, *et al*. Assembling covalent organic framework membranes with superior ion exchange capacity[J]. Nat Commun, 2022, 13 (1): 1020.

[42] Du J C, Sun Q, He W, *et al*. A 2D soft covalent organic framework membrane prepared via a molecular bridge[J]. Adv Mater, 2023, 35(26): 2300975.

[43] Du J C, Yao A, Sun Q, *et al*. Ultrafast interfacial self-assembly toward bioderived polyester COF membranes with microstructure optimization[J]. Adv Mater, 2024, 36(32): 2405744.

[44] Wang M D, Wang Y T, Zhao J Y, *et al*. Electrochemical interfacial polymerization toward ultrathin COF membranes for brine desalination[J]. Angew Chem Int Edit, 2023, 62(13): e202219084.

[45] Wang H, He B, Liu F, *et al*. Orientation transitions during the growth of imine covalent organic framework thin films[J]. J Mater Chem C, 2017, 5(21): 5090-5095.

[46] Wu Y L, Wang Y X, Xu F, *et al*. Solvent-induced interfacial polymerization enables highly crystalline covalent organic framework membranes[J]. J Membr Sci, 2022, 659: 120799.

[47] Wu D C, Gu N, Yao J R, *et al*. Recent advances in room-temperature synthesis of covalent organic frameworks[J]. Chem Sci, 2025.

[48] Yang H, Zhang H Y, Kang C J, *et al*. Solvent-responsive covalent organic framework membranes for precise and tunable molecular sieving[J]. Sci Adv, 2024, 10(51): eads0260.

[49] Wang H J, Zhao J S, Li Y, *et al*. Aqueous two-phase interfacial assembly of COF membranes for water desalination[J]. Nano-Micro Lett, 2022, 14(1): 216.

[50] Chen J J, Li R L, Liu S Y, *et al*. Surfactant-assisted interfacial polymerization towards high-crystallinity COF membranes for organic solvent nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2024, 694: 122404.

[51] Khan N A, Zhang R N, Wang X Y, *et al*. Assembling covalent organic framework membranes via phase switching for ultrafast molecular transport[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 3169.

[52] Liu K, Yin C C, Gao J L, *et al*. Temperature-swing synthesis of highly crystalline covalent organic framework films for fast and precise molecular separations[J]. Angew Chem Int Edit, 2025, 64(12): e202422333.

[53] Ye X Y, Liu R Y, Mu X Y, *et al*. Superacid in situ protected synthesis of covalent organic frameworks [J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(8): 6942-6957.

[54] Zhu T H, Kong Y, Lyu B, *et al*. 3D covalent organic framework membrane with fast and selective ion transport[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 5926.

[55] Hu X F, Jiang T, Fan H Q, *et al*. Dual-regulated covalent organic framework membranes with near-theoretical pore sizes for angstrom-scale ion separations[J]. Sci Adv, 2025, 11(46): eady3587.

[56] Zhao B, Luo C Q, Feng Y W, *et al*. A pH-responsive covalent organic framework membrane based on

flexible building blocks for superhigh-flux dye/salt separation[J]. Desalination, 2025, 606: 118783.
[57] Du J C, Guan J, AL-Thuraya A A, *et al*. Asymmetric ionic covalent organic framework membranes with tunable Turing patterns prepared via ion regulated strategy[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 1-17.
[58] Du J C, Sun Q, Cao D, *et al*. Turing COF membranes with tunable patterns for antibiotic desalination[J]. JACS Au, 2025, 5(10): 5048-5058.
[59] Khalil S, Sun M H, Yang Z, *et al*. In situ observation of covalent organic framework growth in solution[J]. Small, 2025, 21(39): e02087.
[60] Gruber C G, Frey L, Guntermann R, *et al*. Early stages of covalent organic framework formation imaged in operando[J]. Nature, 2024, 630: 872-877.
[61] Wang L, Wang X, Zhao Z L, *et al*. Stranski-krastanov growth of two-dimensional covalent organic framework films[J]. J Am Chem Soc, 2024, 146(20): 14079-14085.
[62] Daliran S, Oveisi A R, Dhakshinamoorthy A, *et al*. Probing defects in covalent organic frameworks[J]. ACS Appl Mater Inter, 2024, 16(38): 50096-50114.
[63] Wang R Y, Yang T X, Zhang H S, *et al*. Unveiling the interfacial polymerization for COF membranes: Real-time monitoring of flow instability and film growth[J]. AIChE J, 2026, 72(2): e70120.
[64] Sun X X, Wang B, Zhou P L, *et al*. Novel polyamide forward osmosis membrane prepared via synergistically substrate-floating interfacial polymerization and salt regulation for efficient solvent recovery[J]. J Membr Sci, 2023, 678: 121657.
[65] Zhuang H F, Guo C, Huang J L, *et al*. Hydrazone-linked covalent organic frameworks[J]. Angew Chem Int Edit, 2024, 136(31): e202404941.
[66] Zhao M Y, Luo X Z, Li D, *et al*. Monitoring the Interfacial polymerization and membrane fouling of selective layer with boronate ester linkages via aggregation-induced emission[J]. Chinese J Polym Sci, 2025: 1-11.
[67] Xu Y, Tian B D, Zhang R K, *et al*. An acylhydrazone-linked covalent organic framework for removal of Cu(Ⅱ) from aqueous solution and its applications in catalysis[J]. Micropor Mesopor Mat, 2024, 366: 112959.
[68] Niu C P, Zhang C R, Liu X, *et al*. Synthesis of propenone-linked covalent organic frameworks via Claisen-Schmidt reaction for photocatalytic removal of uranium[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 4420.
[69] Fercher A F. Optical coherence tomography — development, principles, applications[J]. Z Med Phys, 2010, 20(4): 251-276.
[70] 刘 杰,程良红,徐期勇,等. 应用光学相干断层成像技术探索膜蒸馏过程的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(1):179-187.
[71] Cleeton C, Sarkisov L. Inverse design of metal-organic frameworks using deep dreaming approaches[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 4806.
[72] Rong Z C, Chen Z H, Luong F, *et al*. Algorithmic iterative reticular synthesis of zeolitic imidazolate framework crystals[J]. Nat Synth, 2025: 1-11.

Recent progress in interfacial polymerization of COF membranes and their formation mechanisms

LUO Wei[1], *HUANG Siyu*[1], *LI Weiyi*[2], *MENG Mianwu*[1], *LIU Jie*[1], *JIANG Liping*[1]

(1. School of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin 541006, China;
2. School of Chemistry and Pharmaceutical Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: In recent years, covalent organic framework (COF) membranes prepared by interfacial polymerization have been widely applied to organic solvent nanofiltration, molecular sieving and other separation processes. Elucidating the formation mechanisms and kinetics is crucial for tailoring the microstructures and optimizing the separation performance. This review summarizes recent progress in

(下转第 229 页)

by a comparative evaluation of the strengths and limitations of each strategy. Current evidence suggests that multi-mechanism synergistic modification may overcome the performance bottlenecks of single-mode modification and provides a promising pathway for developing low-heparin or heparin-free dialysis membranes. This work aims to offer theoretical guidance for the design and industrial translation of high-performance hemodialysis membranes.

Key words: hemodialysis membrane; anticoagulant modification; bulk modification; surface functionalization; hemocompatibility

(上接第 218 页)

COF membranes from two aspects: liquid-liquid interfacial polymerization strategies and the underlying membrane-formation mechanisms. Particular emphasis is on how the monomer configuration, solvent systems, interfacial activation strategies and interfacial tension regulation affect the structure and performance of COF membranes, with the aim of clarifying the formation pathways of COF membranes prepared at liquid-liquid interfaces. This review is concluded by discussing the current bottlenecks in mechanistic studies and proposing future research directions to guide the rational design and optimization of COF membranes and to broaden their application scope.

Key words: COF membranes; interfacial polymerization; membrane-formation mechanism; liquid-liquid interfacial polymerization

致谢 2025 年度《膜科学与技术》全体审稿专家

岁序更替,华章日新。值此 2026 年开年之际,《膜科学与技术》编委会与编辑部全体同仁,谨向 2025 年为期刊倾心付出,鼎力参与审稿工作的 215 位专家,致以最诚挚的感谢与最崇高的敬意!

2025 年,《膜科学与技术》继续入选北京大学《中文核心期刊要目总览》、《中国科学引文数据库》(CSCD)核心期刊目录、RCCSE 中国核心学术期刊(A)、《中国科技核心期刊(中国科技论文统计源期刊)》,继续被《中国学术期刊(光盘版)》(CNKI)、万方数据库、维普数据库、《世界期刊影响力指数(WJCI) 报告》及美国化学文摘社(CAS)、EBSCO、JST 等国内外多家数据库收录。

而这背后,离不开各位专家的无私奉献与专业坚守——您以深厚的学术积淀、严谨的治学态度,在百忙之中投入宝贵时间,对每一篇稿件进行细致审阅、深度剖析,从研究设计的科学性、实验数据的可靠性,到理论分析的逻辑性、学术表达的规范性,都提出了极具建设性的意见与建议。您对前沿方向的敏锐洞察,助力膜科学领域的创新成果更加扎实、更具价值。无论是对创新点的充分肯定,还是对不足处的坦诚指正,都为《膜科学与技术》的质量提升筑牢了坚实基础,也为学科的健康发展注入了不竭动力。

展望未来,《膜科学与技术》将继续深耕学科前沿,致力于搭建更高质量的学术交流平台。我们衷心期盼,在新的一年里,各位专家能够一如既往地给予信任与支持,继续与我们携手同行,共同推动膜科学与技术领域的学术创新与成果转化,为国家重大战略需求提供更坚实的学术支撑。

最后,衷心祝愿各位审稿专家身体健康,工作顺利!

以下是 2025 年度《膜科学与技术》审稿专家名单(按姓氏音序排列):

毕　飞	曹雪丽	曹义鸣	常启兵	陈英波	程喜全	崔朝亮	崔振宇	单美霞	丁　力	董应超	樊森清	范益群
傅荣强	高学理	葛　亮	龚耿浩	顾学红	郭春禹	郭红霞	郭玉海	韩　乐	韩小龙	郝晓刚	何　涛	何雪忠
贺高红	贺清尧	侯得印	胡云霞	黄　菲	黄　霞	黄小军	纪志永	江河清	姜晓滨	蒋兰英	金　花	金丽梅
金　焱	靳　健	康国栋	况　武	郎万中	黎　明	李保安	李春丽	李建新	李　健	李健生	李　琳	李南文
李　培	李胜海	李炜怡	李卫星	李先锋	李贤辉	李祥村	李砚硕	李奕帆	李忠芳	梁　恒	廖俊斌	廖祥军
廖　园	林本才	林　彬	林红军	林久养	林立刚	林亚凯	刘　富	刘公平	刘国昌	刘江涛	刘　杰	刘久清
刘　凯	刘立芬	刘庆林	刘新磊	刘训道	刘　毅	刘长坤	刘　壮	卢善富	罗建泉	吕晓龙	马沧海	马小华
马晓华	毛　恒	孟凡刚	孟　洪	孟建强	潘福生	潘杰峰	潘巧明	潘献辉	彭跃莲	乔志华	邱鸣慧	任吉中
任龙飞	阮雪华	邵嘉慧	邵　路	申利国	沈江南	宋成文	苏保卫	孙　德	孙世鹏	孙　跃	唐　娜	唐　堂
田　瑞	万灵书	汪　婧	王保国	王海涛	王建强	王建友	王　捷	王　景	王景涛	王　军	王　雷	王　磊
王立国	王丽华	王乃鑫	王　涛	王同华	王　薇	王小佟	王学瑞	王　艳	王　哲	王正宝	王　志	王志刚
王志宁	王志伟	魏海兵	魏逸彬	吴　洪	吴　亮	吴雪梅	伍艳辉	武春瑞	武文佳	肖慧芳	肖　康	肖羽堂
谢　锐	徐　慢	徐　至	徐志康	许振良	薛立新	焉晓明	严　峰	杨建华	杨景帅	杨正金	姚之侃	伊春海
易　砖	于海军	俞三传	袁治章	张本贵	张海宁	张慧峰	张　林	张奇峰	张秋根	张　睿	张守海	张所波
张卫东	张雯翔	张小亮	张小珍	张新妙	张亚萍	张亚涛	张　杨	张忠国	赵成吉	赵　丹	赵　强	赵姗姗
赵　颂	赵长伟	赵之平	郑吉富	钟　璟	仲兆祥	周荣飞	周守勇	周　勇	周政忠	周宗尧	朱宝库	朱利平
朱美华	朱孟府	朱雪峰	朱玉长	庄黎伟	庄永兵	邹　栋						