

二维共价有机框架表面生长及其气体传感器应用的研究进展

孙磊^{1,2}, 贺俊淇¹, 聂东¹, 张世明^{2*}, 王定官^{1*}

1. 深圳大学电子与信息工程学院, 射频异质异构集成全国重点实验室, 深圳 518060

2. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西清洁制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004

* 联系人, E-mail: shimingzhang@gxu.edu.cn; dgwang@szu.edu.cn

2025-11-02 收稿, 2026-01-27 修回, 2026-01-27 接受, 2026-01-28 网络版发表

国家自然科学基金(62304138)、广东省基础与应用基础研究重大项目(2023B0303000008)、深圳市科技计划(ZDSYS20220527171402005, 827-000920, 868-000001032124)、深圳大学2035追求卓越研究计划(2022T002)和深圳市战略性新兴产业支撑计划(F-2023-Z99-509043)资助

摘要 共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)作为一种新兴的多孔晶体材料, 凭借其高比表面积、可控的结构以及丰富的表面官能团, 在气体传感领域展现出极大的优势. 其中, 二维COFs(two-dimensional COFs, 2D COFs)因具有单层或少层的片层结构, 能够为气体分子提供快速扩散至活性位点的传输通道, 进而有效提升传感器的响应速度、检测灵敏度与气体选择性, 是极具发展潜力的气体传感候选材料. 本文系统综述了近年来2D COFs在气体传感中的应用进展, 重点讨论其可控合成策略与传感方式及影响生长的因素. 文章首先介绍了2D COFs的合成方法, 包括自上而下(如超声辅助剥离、机械剥离、化学剥离、自剥离、电化学策略)和自下而上(如表面合成、界面合成、外场辅助合成)策略, 并分析了不同合成路径对材料形貌、结晶度及缺陷密度的影响. 在此基础上, 详细阐述了基于2D COFs的气体传感器工作机制, 涵盖电容式、电阻式、荧光式、比色式及石英晶体微天平等多种传感模式, 并结合典型实例说明其在检测爆炸物、有害气体、挥发性有机物等分析物方面的性能表现. 深入探讨了COFs薄膜的单体浓度、基底选择、沉积速率、温度等生长参数对2D COFs的生长调控. 最后, 阐述了2D COFs气体传感器的机遇与挑战, 对未来室温传感与机器学习结合用于简化合成等方面进行了讨论.

关键词 共价有机框架, 气体传感器, 表面合成, 扫描隧道显微镜, 传感机制

随着全球对具身智能、环境监测、生物检测和深空探测的日益重视, 气体传感器作为关键检测工具在各个领域受到了广泛关注^[1,2]. 它们在有效检测有害气体(一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、一氧化氮(NO)等)、与疾病相关的生物标志物气体(氨气(NH₃)、硫化氢(H₂S)等)、湿度和挥发性有机化合物等爆炸物气体方面发挥着关键作用, 成为应对这些重大挑战不可或缺的工具^[3-7]. 各个国家和组织为了保护环境与人的健康, 不断对各种气体法规更新迭代. 例如, 2024年, 欧盟首部关于甲烷排放的法规正式发布, 新法规要求欧洲

的化石天然气、石油和煤炭行业按照监测标准测量、监测、报告和核实其甲烷排放量, 并采取行动减少排放量^[8]. 我国在2025年实施强制性国家职业卫生标准, 在《工作场所有害因素职业接触限值》中新增化学有害因素乙草胺. 综合来看, 鉴于有毒有害气体的危害性、种类的多样性以及各国法规的不断迭代, 开发具有高灵敏度与快速响应的气体传感器具有重要意义^[9].

当前多数气体传感器仍面临技术瓶颈, 不仅选择性较差, 且稳定性不足. 例如, 电化学传感器存在使用寿命较短的局限, 光学传感器则易受环境温湿度变化

引用格式: 孙磊, 贺俊淇, 聂东, 等. 二维共价有机框架表面生长及其气体传感器应用的研究进展. 科学通报, 2026, 71: 4558–4580

Sun L, He J, Nie D, et al. Recent progress on surface growth of two-dimensional covalent organic frameworks and their gas sensors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 4558–4580, doi: [10.1360/CSB-2025-5732](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5732)

影响,进而导致检测精度下降^[10,11]。在低浓度检测方面,现有金属传感器对ppb级痕量气体的检测能力有限。相比之下,COFs材料因其可调制的孔道结构和可达数千 m^2/g 的超高比表面积,能够提供大量气体吸附位点,从而显著提升检测灵敏度^[12,13],其对痕量气体的检测能力远超金属氧化物等传统材料。更重要的是,通过前体分子设计可以精准调控COFs的官能团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等),实现对特定气体的选择性吸附^[14,15]。超薄的2D COFs相较于块状COFs,在痕量气体检测方面更加具有优势^[16]。首先,其单层或薄层结构使得所有孔道和官能团均直接暴露,气体扩散路径极短,几乎不存在扩散迟滞效应。其次,气体脱附势垒较低,恢复速度较快。而多层堆叠的块体COFs中,气体分子需穿透层间结构,扩散受限,易导致响应时间延长。此外,层间堆叠还可能引起孔径变形或孔道阻塞,使部分内部活性位点难以被利用,导致响应饱和浓度较高(如ppm级)^[17,18]。多层COFs块体材料难以兼容微纳加工,通常需转移或涂覆,导致界面接触不良^[19]。并且,层间应力易导致材料产生裂纹,长期使用后性能衰减较快。

近年来,COFs和基于COFs的传感器研究呈现快速增长趋势^[20],在器件的性能方面也取得了显著进步。在制备工艺上,Hong等人^[21]在室温下利用固-液界面直接生长2D COFs薄膜,该方法不需要苛刻的反应条件和特殊的设备,借助表面能差异实现晶圆级图案化,还可扩展至其他多种骨架,为气体传感阵列提供了通用平台。在检测极限上, Ma等人^[22]研究了3-(4-氨基苯基)胺(TAPA)与4,4'-(苯并噻二唑-4,7-二基)二苯甲醛(BTD)连接的共价有机框架(TAPA-BTD-COF)对 NH_3 的传感性能。该COFs通过独特的顺式到反式异构化机制实现了对 NH_3 的超灵敏检测,其检测极限低至0.0952 ppb。在气体识别准确度上, Benedetto等人^[23]通过基于COFs的化学电阻式传感器阵列,用于检测和区分四种重要的气体: NO 、 CO 、 H_2S 和 NH_3 。这些COFs通过金属酞菁(MPc)单元的化学性质来实现对特定气体的检测。通过2,3,9,10,16,17,23,24-八氨基金属酞菁($\text{MPc}(\text{NH}_2)_8$)与吡啶四酮的缩合反应,合成了四种结构类似但化学性质不同的COFs(M-COF-DC-8, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)。利用这些COFs构建了传感器阵列,通过化学电阻变化来检测气体。在干燥氮气环境下,该传感器阵列能够检测并区分 NO 、 CO 、 H_2S 和 NH_3 。Wang等人^[24]设计了一种基于卟啉的氢键有机框架材料FDU-HOF-2,材料中的二氨基三嗪(DAT)基团充当 CO_2 的化学识别位点; CO_2

与DAT发生可逆化学反应,形成氨基甲酸物种,实现化学选择性吸附。对比其他常见气体,该传感器对 CO_2 的响应远高于干扰气体,显示出优异的选择性,检测限低至2.3 ppm。COFs在制备、检测极限与识别准确度上均已取得较大突破,未来有望在关键性能参数上取得进展,从而实现COFs迈向实际应用。

目前,COFs领域的综述多聚焦于COFs的结构设计与合成以及其综合性应用^[25-30]。基于2D COFs薄膜的气体传感领域的综述较为匮乏,缺少系统性总结与评价。本综述着重围绕2D COFs薄膜的合成工艺、气体传感器应用研究以及影响COFs生长的因素展开分析,通过梳理不同合成策略对材料维度、缺陷、界面等关键结构参数的调控作用,对比其在电容型、电阻型、荧光型等不同传感模式下的性能表现,进一步总结该领域的未来发展趋势与主要挑战。本综述旨在构建一套2D COFs薄膜合成策略、气体传感性能和因素调控的关联体系,希望为COFs在气体传感领域的深入发展与实际应用提供新思路。

1 2D COFs 薄膜的合成策略

迄今为止,已经开发出多种合成2D COFs薄膜的方法,包括剥离、基底辅助合成、界面合成等^[31]。这些制备方法可分为自上而下和自下而上策略^[32,33]。通常,自上而下策略是指将块状COFs晶体物理或化学剥离成几层甚至单层纳米片。而自下而上策略涉及在不同基底和界面上直接有机连接体合成制备2D COFs薄膜。这些策略的主要区别和优缺点将在以下各节中讨论。

1.1 自上而下策略

层状共价有机框架在层内通过强共价键连接,而在层间堆积中则以弱的非共价相互作用为主,如范德华力、氢键和 π - π 堆积^[34-36]。因此,从块状共价有机框架晶体中剥离2D COFs薄膜是可行的,可通过施加内力或外力来实现^[37]。自上而下的策略主要处理的是层间弱相互作用的断裂,是将大块层状材料分解为具有大横向尺寸和薄厚度的单层或多层2D COFs的有效方法。

1.1.1 溶剂辅助超声剥离

超声剥离是一种操作简便、参数易于控制且高效的纳米片制备方法,在石墨烯、氮化硼、过渡金属硫化物等二维材料的液相剥离中已得到广泛验证^[38,39]。鉴于2D COFs同样具有类似的层状堆叠结构,其层间作用力主要为范德华力或 π - π 相互作用,与石墨烯相似,因

此超声剥离策略可直接移植于COFs纳米片(covalent organic framework nanosheets, CONs)的制备^[40]. 在该过程中, 超声波产生的瞬时高能微射流、剪切场和空化气泡, 能在局部产生冲击应力, 足以克服COFs层间弱相互作用, 从而实现纳米片的快速剥离^[41~43]. 大量实验与机制研究表明, 超声剥离效率受溶剂匹配度、超声功率和超声时间等关键参数的协同调控^[44,45].

该策略于2011年被Zamora等人^[46]率先引入COFs体系. 首先, 通过2,3,6,7,10,11-六羟基三苯(HHTP)和1,3,5-三[4-苯基硼酸]苯(BTPB)的缩合反应合成了硼酸酯连接的COF-8. 随后, 将合成的块状COF-8材料置于多种溶剂中进行超声处理. 在超声作用下, 溶剂分子能够快速渗透到COFs的层间空间, 从而扩展层间距离并削弱层间相互作用. 研究表明, 选择合适的溶剂对于CONs的剥离和稳定性至关重要, 合适的溶剂与COFs之间的表面张力能够降低溶剂插层所需的能量, 进而提高剥离效率. 在所有测试的溶剂中, 二氯甲烷表现出了最佳的剥离效果. 最终, 通过这一方法成功制备了由10~25层组成的厚度为4~10 nm的CONs.

2025年, Xu等人^[47]通过溶剂辅助超声法从COF-43中成功制备了CONs. 具体而言, 以胍二醛和三醛为起始材料, 在均三甲苯/二氧烷混合溶剂中, 以乙酸为催化剂进行反应. 在120℃下加热72小时后, 获得了高纯度和结晶度的COF-43晶体. 随后, 如图1(a)所示, 将块状COFs浸入溶剂中, 超声处理以制备CONs. 所得COF-43 CONs的厚度为 1.32 ± 0.47 nm, 其结构为3~5层.

溶剂辅助超声剥离虽能将层状COFs高效转化为CONs, 但需重点关注溶剂与骨架的匹配性, 柔性或弱 π - π 堆叠的骨架更易剥离, 而刚性、强相互作用体系则需精准匹配溶剂极性、表面张力和超声参数. 同时, 剥离均面临产率低、层数分布宽和晶格缺陷增加的共性瓶颈.

1.1.2 机械剥离

机械剥离思想最早可追溯至2004年Novoselov等人^[48]利用胶带反复剥离石墨, 直到获得单层或少层的石墨烯. 机械剥离用于COFs制备, 其核心在于利用外力直接打断层间弱键, 将体相COFs晶体快速、无损地撕开成超薄二维片^[49]. 机械剥离在操作时只需在温和溶剂中对COFs粉末进行研磨、剪切、超声或球磨, 无需前驱体修饰, 也免于后续纯化, 即可在短时间内获得厚度1~3 nm、结晶性完好、功能基团保留的CONs. 该方法成本低、可宏量放大, 且能与衬底原位贴合, 提供

了一条绿色且高效的2D COFs制备途径.

2013年, Chandra等人^[50]通过溶热法合成了多种功能化的COFs, 包括TpPa-NO₂、TpBD-Me₂等. 随后, 采用机械研磨的方法对这些合成的块状COFs进行处理. 在机械力的作用下, COFs的层间相互作用被破坏, 从而实现了从块状COFs到CONs的转化(图1(b)). 研究表明, COFs的化学稳定性是实现这一转化的关键因素. 稳定的COFs层在机械研磨过程中能够保持其结构完整性, 并且在水、酸和碱等介质中也展现出良好的稳定性. 最终, 通过机械研磨成功制备了具有石墨烯类层状形态的CONs, 其厚度为3~10 nm, 由10~30层COFs层组成.

最近, Yi等人^[51]通过鸡尾酒法合成了具有ABCD堆叠模式的二维共价有机框架(COF-400)及其衍生物(COF-400-Re和COF-400-Ox)的单晶, 通过优化高质量单晶的合成条件, 结合模化剂和路易斯酸催化剂, 精确控制反应物配比. 此外, 选择乙醇作为分散介质, 通过离心分离进一步提高了薄膜的纯度和质量, 并通过球磨法制备得到厚度为30~80 nm, 尺寸达到64 μm^2 的大面积单晶薄膜.

机械剥离具有操作简单、条件温和、环境友好的优势, 能有效保持COFs的晶体结构和化学稳定性, 适用于多种功能化COFs的剥离. 然而, 该方法也存在剥离效率有限、易引入结构缺陷等问题, 且对COFs本身的稳定性要求较高, 限制了其在部分体系中的应用.

1.1.3 化学剥离

化学剥离的核心思路是向层状COFs晶体中引入外来官能团或金属离子, 通过化学反应瞬时放大层间距、削弱 π - π 堆叠, 进而借助温和超声或搅拌即可得到单层/少层纳米片^[52].

2016年, Khayum等人^[53]通过溶热法合成蒽基共价有机框架(DaTp), 如图1(c)所示, 利用N-己基马来酰亚胺与DaTp进行狄尔斯-阿尔德环加成反应, 进行化学插层, 破坏层间 π - π 堆积实现化学剥离, 同时采用空气-水界面层层组装技术, 将DaTp-CONs在二氯甲烷中分散后滴加到水面上, 待溶剂蒸发后形成自支撑薄膜. 该薄膜可转移至不同基底上, 且通过调节DaTp-CONs浓度可调控薄膜厚度, 得到厚度约为17 nm厚的DaTp-CONs. 同年, Mitra等人^[54]提出后合成修饰化学剥离的新方法. 首先, 通过盐介导的席夫碱缩合反应合成了两种COFs: TpAPH和TpASH. 接着以图1(d)所示方法, 以TpASH为前驱体, 经过三步后合成修饰, 先用环氧乙烷将酚羟基转化为烷基羟基, 然后与3-氨基丙基三乙氧基

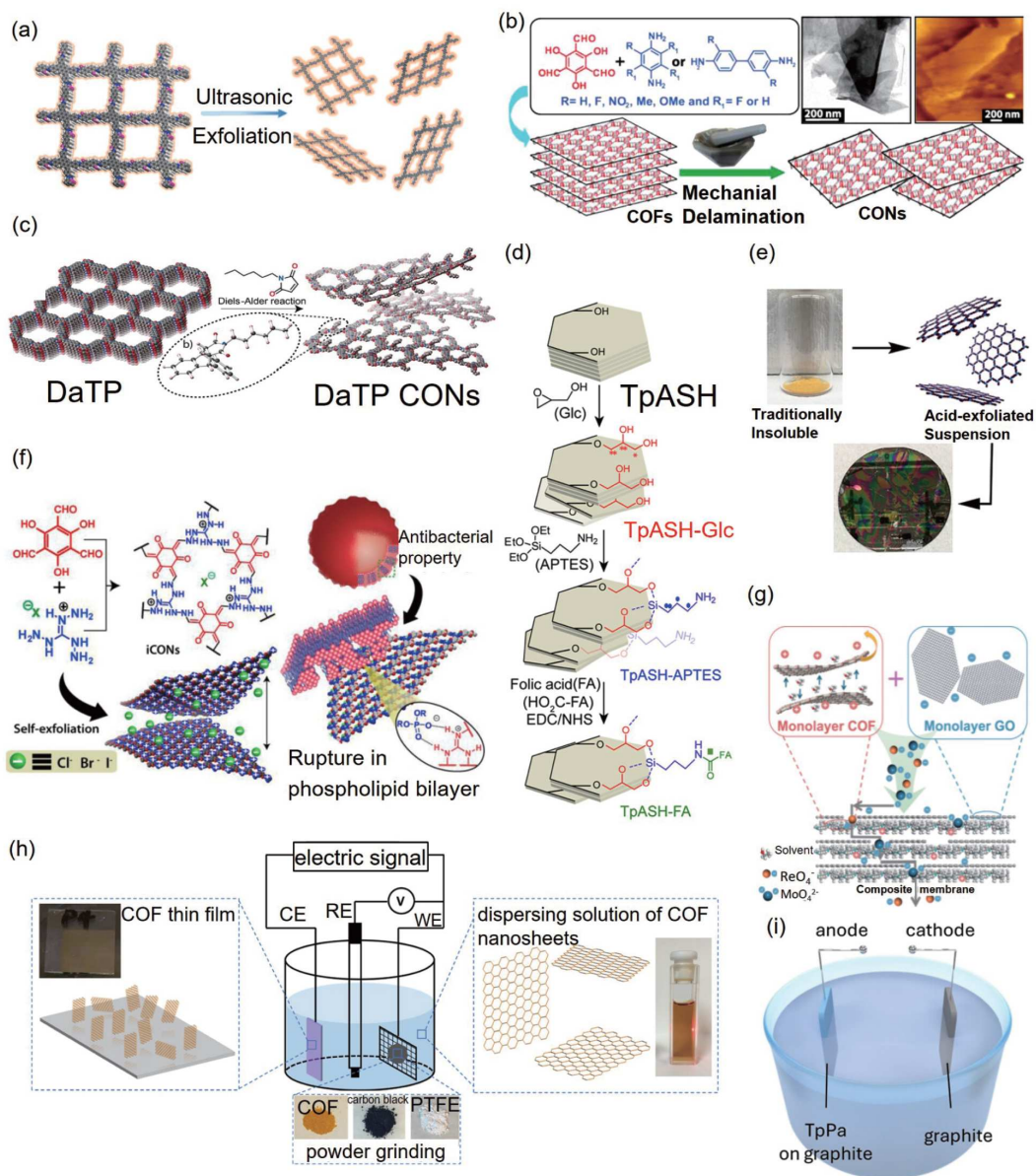


图 1 (网络版彩色)自上而下策略。(a) 通过剥离获得的CON-py-DBDC的示意图^[47]。Copyright © 2025, American Chemical Society. (b) 合成的COFs通过机械研磨形成CONs^[50]。Copyright © 2013, American Chemical Society. (c) 化学剥离过程示意图^[53]。Copyright © 2016, Wiley-VCH GmbH. (d) TpASH对功能化靶向CONs的顺序后合成修饰方案^[54]。Copyright © 2017, American Chemical Society. (e) 通过酸剥离将亚胺连接的COFs粉末大规模转化为薄膜^[55]。Copyright © 2019, Wiley-VCH GmbH. (f) 自剥离胍盐离子共价有机纳米片(iCONs)的合成工艺^[56]。Copyright © 2016, American Chemical Society. (g) HTA-EB自剥离成大的单层纳米片^[57]。Copyright © 2024, American Chemical Society. (h) 电裂解合成策略制备COFs薄膜的原理。阴极还原产生质子化胺COFs纳米片, 这些纳米片迁移到对电极并发生阳极氧化, 从而在电极上形成结晶COFs薄膜^[58]。Copyright © 2022, American Chemical Society. (i) 电化学剥离的示意图^[59]。Copyright © 2025, American Chemical Society

Figure 1 (Color online) Top-down synthesis. (a) Scheme of CON-py-DBDC obtained by exfoliation^[47]。Copyright © 2025, American Chemical Society. (b) Schematic representation of the formation of CONs from as-synthesized COFs via mechanical grinding^[50]。Copyright © 2013, American Chemical Society. (c) Schematic representation of the chemical exfoliation process^[53]。Copyright © 2016, Wiley-VCH GmbH. (d) Sequential postsynthetic modification scheme of TpASH to functionalized targeted CONs^[54]。Copyright © 2017, American Chemical Society. (e) Large-scale conversion of imine-linked COFs powder to thin film via acid stripping^[55]。Copyright © 2019, Wiley-VCH GmbH. (f) Synthesis process for self-exfoliating guanidinium ionic covalent organic nanosheets (iCONs)^[56]。Copyright © 2016, American Chemical Society. (g) Self-exfoliation of HTA-EB into a large monolayer nanosheet^[57]。Copyright © 2024, American Chemical Society. (h) Depicting the rationale of the electrocleavage synthesis strategy to produce COFs films. The cathodic reduction produces protonated amine COFs nanosheets, which migrate to the counter electrodes and undergo anodic oxidation to yield crystalline COFs as thin films on the electrodes^[58]。Copyright © 2022, American Chemical Society. (i) Schematic diagram of the electrochemical delamination^[59]。Copyright © 2025, American Chemical Society

硅烷(APTES)反应引入氨基,最后通过EDC/NHS偶联反应连接叶酸,得到厚度为15 nm的CONs。

2019年, Dichtel进一步以酸质子化策略^[55]拓展化学剥离通用性。通过有机合成方法将几何兼容的单体聚合形成具有高结晶度和良好孔隙性的微晶态COFs粉末。接着,将COFs粉末与三氟乙酸混合,通过质子化亚胺键来实现粉末的剥离,形成稳定的悬浮液。将剥离后的COFs悬浮液均匀沉积到各种基底上,通过干燥过程使COFs薄片重新聚合形成厚度5~50 nm的结晶薄膜。在薄膜形成过程中,COFs的亚胺键在空气和水的作用下部分解聚并重新聚合,使得结晶薄膜形成得更加均匀。最终,通过酒精处理等方法将薄膜从基底上分离,并转移到其他所需的支撑材料上,从而实现COFs从粉末到薄膜的转化,拓展了其在多个领域的应用潜力(图1(e))。

化学剥离法相较机械与溶剂辅助超声剥离优势显著,一步即可将COFs粉末转化为CONs,同步完成表面功能化,保持晶体有序与孔隙的自支撑薄膜。该剥离产率高、可放大、通用性强,对多种亚胺/葱COFs均适用。但劣势也很明显,强酸、高温或亲双烯体条件易破坏骨架完整性和热稳定性,从而导致比表面积下降,产生无定形副产物,CONs的层厚与形貌也受溶剂极性、界面张力等影响。

1.1.4 自剥离

自2016年起,自剥离成为新焦点。该方法是一种无需外加剥离剂,通过调控反应条件,如溶剂、单体结构或构筑单元间相互作用,使COFs在合成过程中自发形成超薄纳米片的方法,简化了剥离步骤并保留了结晶性与功能性^[60]。Mitra等人^[56]通过席夫碱缩合反应合成了自剥离的胍基卤化物基离子CONs。通过将1,3,5-三甲醛苯酚与三氨基胍混合,在密封管中使用二氧六环/水作为溶剂超声处理,通过液氮冷冻-抽真空-解冻循环三次脱气,密封反应管在室温下恢复后,经二甲基乙酰胺、水和乙酸乙酯洗涤后得到微米到亚微米尺寸的薄片,厚度为2~5 nm,由3~6层组成(图1(f))。

Zhang等人^[57]通过将含有不同羟基数目的醛单体(HTA、DHTA、THTA)与乙锭溴(EB)进行缩合反应,合成了三种阳离子骨架COFs(HTA-EB、DHTA-EB、THTA-EB)。通过精确调控单体上的羟基数量,HTA-EB展现出优异的自剥离性能,能够高效地剥离成大面积单层纳米片(图1(g)),其尺寸可达微米级别,厚度约为1.5 nm,并且在常见有机溶剂中具有良好的分散性。

通过引入静电或机械互锁等策略实现COFs的自剥离,优势在于无需外力即可高产率地获得单层纳米片,片层尺寸大、结晶性好,且表面电荷或氢键赋予其高分散性与后续加工便利。但剥离效率强烈依赖于构筑单元中离子基元或互锁结构的数量与空间排布,过多带电单元会降低框架结晶度、孔隙度与化学稳定性,并可能堵塞孔道,导致比表面积下降、机械强度减弱,同时,在溶液中易发生溶胀或重新堆叠,限制膜分离与器件应用的长期稳定性与可重复使用性。

1.1.5 电化学策略

电化学策略是在电极表面原位氧化或者还原构建单元,通过电势驱动有序共价组装,实现厚度、取向可控的晶态COFs薄膜一步快速生长^[61]。

2022年, Wang等人^[58]通过电化学策略制备COFs薄膜,如图1(h)所示,将COFs粉末与导电碳黑和聚四氟乙烯混合并研磨成片,贴在铂网上作为工作电极。在含有N,N-二甲基甲酰胺作为电解质溶液、锂高氯酸盐作为辅助电解质和对甲苯磺酸作为质子源的三电极电化学池中进行电裂解合成。在阴极还原过程中,COFs粉末中的亚胺键被还原为质子化的胺键,引入大量正电荷,导致COFs粉末剥离成纳米片。这些带正电的纳米片在电场作用下迁移到对电极,并在阳极氧化过程中重新形成亚胺键,最终在对电极上重新组装成3~4 nm具有高结晶性和层次孔隙结构的COFs薄膜。

最近, Ju等人^[59]采用逐步加热法在石墨板上制备了聚晶2D COFs(图1(i))。通过席夫碱缩合反应,使一系列二胺在对甲苯磺酸(PTSA)催化下与1,3,5-三甲醛苯酚(Tp)共价键合形成亚胺连接的框架。PTSA的加入促进了2D COFs薄膜的逐层生长,这对于有效的电化学剥离至关重要。扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像显示,PTSA诱导形成纤维状中间体,这些纤维作为结构模板,限制了后续的席夫碱缩合反应,从而实现了良好堆叠的薄膜生长。最终形成了厚度约为750 nm,具有良好结晶性和层状结构的COFs薄膜。

电化学策略近年来已成为制备CONs的核心策略之一,能够在室温下将难溶的共价有机框架薄膜快速转化为厚度仅数纳米、横向尺寸微米级、结晶性完好的纳米片,并可一步重组为连续多孔膜,兼具高效、可扩展和易加工的优势。然而,该方法目前对骨架极性敏感,电流区间狭窄,伴随添加剂残留和单层极限问题,在普适性和后处理方面仍有改进空间。

表1总结了通过上述自上而下方法合成的代表性2D COFs材料及其关键参数。总体而言, 这些方法各具特点。从实际实验室制备来说, 机械剥离与溶剂超声法依旧是实验室最便捷的入门途径, 研磨或短时超声即可破坏层间作用力, 设备简单、成本低廉; 然而, 厚度分布宽、晶畴易碎、重新堆叠快, 放大后批次差异显著, 难以满足规模化需求。电化学体系将剥离过程转化为可控的解聚再聚合循环, 通过质子化引入电荷排斥, 再结合电流或溶剂挥发恢复共价网络, 可在室温下连续获得大尺寸、高结晶度的自支撑薄膜, 省去了多次涂覆干燥的繁琐步骤; 其代价是工艺链延长, 需要导电基底、电解液循环及酸回收。化学剥离与自剥离在分子设计阶段开始布局, 前者利用在层间预埋功能分子, 后者通过电荷或机械互锁直接在骨架内构建排斥力, 均可在合成釜内一步完成剥离, 浓度和分散稳定性显著优于传统物理方法; 然而, 该策略仍面临单体需预功能化、引入的官能团可能影响稳定性等挑战。

1.2 自下而上策略

与自上而下策略剥离已合成的块体材料不同, 自下而上策略直接从分子前驱体出发, 通过共价连接在二维方向上构建薄膜。该策略的核心在于调控成核生长过程, 利用空间限制抑制纵向堆叠, 从而促进横向扩

展。因此, 自下而上法可在温和条件下制备缺陷较少、厚度与晶畴尺寸可调的高度有序2D COFs薄膜^[62]。根据这一策略, 通过硼酸自缩合、Suzuki聚合、硼酸酯、席夫碱缩合等多种化学反应^[63-66], 研究人员已在不同基底或界面上成功制备了大量2D COFs薄膜。

1.2.1 表面生长

表面合成方法是一种在固体基底, 如单晶金属Au(111)、Ag(111)、Ag(100)、Cu(111)和高定向热解石墨(HOPG)、六方氮化硼(hBN)等上生长2D COFs的技术^[67,68]。在超高真空条件下对二维共价有机框架进行表面合成, 能够在某些洁净平整的金属表面生成单层2D COFs。

早在2008年, Zwaneveld等人^[69]采用表面合成方法, 在超高真空条件下于Ag(111)基底上制备了两种单层硼酸酯基SCOFs(SCOF-1(图2(a)) and SCOF-2(图2(b)))。SCOF-1是通过1,4-苯二硼酸(BDBA)在Ag(111)上的分子脱水反应制备的, 而BDBA和2,3,6,7,10-萘二酸(HHTP)在Ag表面的缩合则生成了SCOF-2。扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)图像显示了表面形成的近似单层六边形晶格分子膜。测得的SCOF-1和SCOF-2的孔径分别为~15 Å和~29 Å, 这与密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算的结果相吻合。此外, 该方法还显示出能够制备含卟啉的单层

表1 2D COFs通过自上而下方法合成的总结

Table 1 Summary of 2D COFs synthesized by the top-down method

合成策略	COFs示例	优点	缺点	厚度	文献
溶剂辅助超声剥离	COF-8	操作简单、环境适应性强	剥离效率较低、层间相互作用被破坏	4~10 nm	[46]
溶剂辅助超声剥离	COF-py-DBDC	水分散性好、稳定性高	剥离不完全	4~8 nm	[47]
机械剥离	TpPa-1、TpPa-2、TpBD	化学稳定性高、可扩展性强	表面积降低、结晶度可能受影响	3~10 nm	[50]
机械剥离	COF-400、COF-400-Re、COF-400-Ox	成本低、操作简单	可能引入缺陷、厚度控制精度低	30~80 nm	[51]
化学剥离	TpPa-NO ₂ 、TpPa-F ₄ 、TpBD-(NO ₂) ₂ 、TpBD-Me ₂ 、TpBD-(OMe) ₂	简单、安全、环保	结晶度可能受影响	3~10 nm	[53]
化学剥离	TpAPH和TpASH	简便、高产率	存在水解稳定性问题	15 nm	[54]
化学剥离	BND-TFB COF、TAPB-PDA COF和Methyl COF	可调控性强、薄膜质量高	结晶度和孔隙率部分损失	50 nm~20 μm	[55]
自剥离	TpTGCl、TpTGBr和TpTGI	化学稳定性好	结晶性较低、孔隙率受限	2~5 nm	[56]
自剥离	HTA-EB、DHTA-EB和THTA-EB	精确调控	单体限制、膜不均匀	1.5~3 nm	[57]
电化学策略	TPB-DMTP-COF、TRITER-1-COF和Py-1P-COF	操作简便、适用性广、结晶性和孔隙性优异	对设备要求较高、电化学过程难控制	3~4 nm	[58]
电化学策略	TpPa	高结晶性和高孔隙率	需要特定的催化剂和条件	~4 nm	[59]

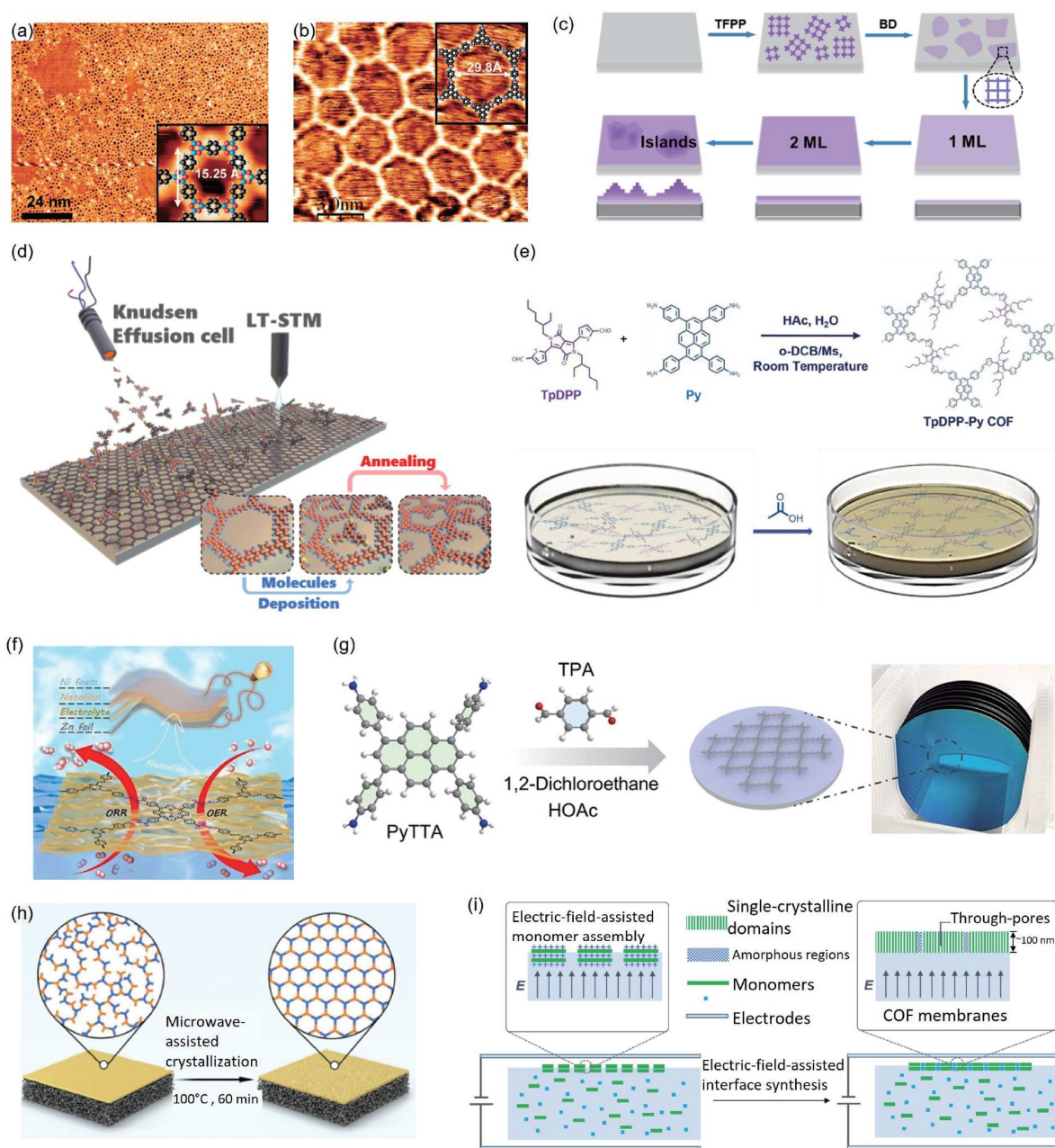


图 2 (网络版彩色)自下而上策略。(a) SCOF-1单层的STM图像^[69]。Copyright © 2008, American Chemical Society。(b) 显示六边形和多边形图案的SCOF-2网络的STM图像^[69]。Copyright © 2008, American Chemical Society。(c) 在hBN上以SK模式生长的2D COFs TFPP+BD薄膜的示意图^[70]。Copyright © 2024, American Chemical Society。(d) 在Au(111)上沉积前驱体用于2D COFs单层合成^[71]。Copyright © 2025, American Chemical Society。(e) 液-液界面合成示意图^[72]。Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH。(f) 液-气界面合成示意图^[73]。Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH。(g) 在Si片上合成PyTTA-TPA COFs薄膜^[21]。Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH。(h) 微波辅助结晶制备TFB-TAPB膜示意图^[74]。Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH。(i) 展示COFs膜电场辅助界面合成的示意图^[75]。Copyright © 2024, American Chemical Society

Figure 2 (Color online) Bottom-up strategy. (a) STM image of SCOF-1 monolayer^[69]。Copyright © 2008, American Chemical Society。(b) STM image of SCOF-2 network showing hexagonal and polygonal motifs^[69]。Copyright © 2008, American Chemical Society。(c) Schematic illustration of 2D COFs TFPP+BD films grown on hBN in SK mode^[70]。Copyright © 2024, American Chemical Society。(d) Precursor deposition on Au(111) for 2D COFs monolayer synthesis^[71]。Copyright © 2025, American Chemical Society。(e) Schematic of liquid-liquid interfacial synthesis^[72]。Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH。(f) Schematic of liquid-gas interfacial synthesis^[73]。Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH。(g) Synthesis of PyTTA-TPA COFs film on Si wafer^[21]。Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH。(h) Schematic diagram of TFB-TAPB membrane prepared by microwave-assisted crystallization^[74]。Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH。(i) Schematic demonstrating the electric field-assisted interface synthesis of COFs membranes^[75]。Copyright © 2024, American Chemical Society

COFs, 并且可借助STM技术分析其电子结构。

最近, Wang等人^[70]通过表面合成方法在hBN基底上可控制备了基于卟啉的2D COFs薄膜, 如图2(c)所示, 并利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)研究了其生长机制。研究发现, 2D COFs薄膜以Stranski-Krastanov模式生长, 即在初始阶段通过逐层生长形成均匀的双层COFs薄膜, 随后从第三层开始形成岛状生长。此外, 研究还揭示了2D COFs相邻层间堆积相互作用引起的荧光猝灭现象。这些结果为合成可控厚度和形貌的高质量2D COFs薄膜提供了新视角, 为多种应用开辟了道路。

Wang等人^[71]通过分子束外延(MBE)生长方式, 利用低温扫描隧道显微镜和DFT计算, 研究了客体分子在单层2D COFs孔洞上的吸附行为和机制^[71]。在超高真空下, 有机前驱体以分子束形式逐层沉积在衬底上, 顺着衬底材料的晶轴生长, 在铜催化下, 卤代芳香族化合物通过乌尔曼反应发生偶联, 进而形成原子级平整的2D COFs。如图2(d)所示, 首先在Au(111)表面上合成了具有多种孔径形态(正方形到九边形)的单层COFs。随后, 将客体分子(TIPB)热沉积到COFs单层上, 发现TIPB分子的吸附行为与孔径大小密切相关, 六边形和七边形晶格可吸附一个TIPB分子, 而八边形和九边形晶格可容纳两个TIPB分子。基底与客体分子之间的相互作用也影响了吸附过程。经过退火处理后, 客体分子与COFs晶格形成共价键, 实现了高效的分子接枝, 接枝效率高达97%。这项研究不仅揭示了孔径依赖性的吸附机制, 还展示了2D COFs在材料改性、分离、传感器和分子检测等领域的潜在应用价值。

表面合成的核心是把分子前驱体铺在原子级平整基底上, 在超高真空或控温溶液中通过热催化或缩合反应先成核再横向拼接, 可长出单原子层厚度、孔径可调的单层2D COFs, 也能按需堆到多层结构。同时, 可以通过表征看到成核-拼接过程, 层厚、取向、缺陷一目了然, 无需后转移即可表征。然而, 该方法依赖昂贵设备, 所得薄膜面积小, 缺陷难以修复, 且金属基底自带的电子掺杂和模板效应会干扰薄膜性能。此外, 若想将薄膜完整转移到器件衬底, 又容易开裂。总体而言, 该方法更适用于探究生长机理和模型性能, 若需实现晶圆级、无损单晶薄膜的规模化制备, 仍需在缺陷控制、基底剥离及成本等方面取得突破。

1.2.2 界面聚合

界面合成是制备2D COFs薄膜最有效的方法之一,

单体的反应发生在受限的二维界面, 这可以阻止它们在垂直方向上生长, 从而形成2D COFs薄膜。根据不同的反应界面, 2D COFs薄膜的界面方法主要可分为液-液、液-气、液-固界面合成^[76-78]。

对于液-液界面合成, 采用两种不互溶的液体以产生空间限定的界面, 用于2D COFs薄膜的生长。如图2(e)所示, Sun等人^[72]通过液-液界面聚合反应合成了一种给体-受体2D COFs薄膜(TpDPP-Py)。将TpDPP和Py溶解于o-二氯苯和甲苯混合溶剂中形成有机相, 随后与纯水形成稳定的液-液界面。向水相中加入乙酸作为催化剂, 以避免剧烈反应。反应在室温下进行三天, 期间可在界面处观察到均匀薄膜的形成。反应结束后, 吸走水相, 用玻璃片提取薄膜, 并将其浸入二氯甲烷中以去除残留单体, 最后将薄膜转移到适当的基底上进行进一步的表征和测试。通过控制反应时间和溶剂组成, 可以优化薄膜的厚度、表面平整度和结晶质量。

液-液界面合成法在大面积制备上存在局限, 与之不同, 液-气界面合成在大规模制备超薄甚至单层2D COFs方面非常有效。Tang等人^[73]通过液-气界面聚合方法合成大面积金属卟啉基共价有机框架薄膜(图2(f))。将带有苯甲酰肼取代基的金属卟啉与三醛连接剂溶于二甲基亚砜(DMSO), 利用卟啉在两相界面处的两亲性, 使其在潮湿空气与DMSO的液-气界面处自发富集并发生可逆酰胺缩合反应, 数小时内即可自组装形成大面积、自支撑、无缺陷且厚度可调的COFs薄膜。

通过在液-固界面上聚合, 可以制备大面积、可控厚度和高结晶质量的薄膜, 且可通过亲水和疏水界面工程直接在基底上实现COFs图案化, 有利于制备器件阵列。Hong等人^[21]报道了一种通过液-固界面工程制备大面积2D COFs薄膜的简单温和策略(图2(g))^[21]。将清洁后的生长基底垂直放置于前驱体溶液中, 以不同的氨基酸和醛基前驱体为原料, 在室温下通过席夫碱反应合成了五种高度结晶的2D COFs。通过改变单体浓度、催化剂用量和反应时间, 可以轻松调控COFs薄膜的厚度。此外, 利用基底表面的亲水性和疏水性差异, 实现了COFs薄膜的图案化生长, 为制备器件阵列提供了便利。这种方法具有普适性, 且无需特殊设备和复杂操作, 为COFs薄膜在光电子学等领域的应用提供了新的思路。

界面合成法可在温和条件下原位获得大面积、自支撑且厚度可控的2D COFs薄膜, 避免了传统粉末难以溶解和熔融加工的缺陷, 所得膜层连续致密、结晶取

向高、机械柔韧性好,并能直接构筑图案化阵列或与柔性基底无损贴合,适用多种场景.然而,该方法仍受限于界面反应速率难以精细调控,导致成核均匀性不足,部分单体在溶剂中溶解度低,易致膜层不连续,长时间生长易出现聚合物团聚和表面粗糙度增加,且大面积转移过程中易起皱破裂.同时,不同界面体系对催化剂扩散、单体吸附取向及溶剂挥发要求各异,需要多次测试调整工艺,且根据溶解等性能,溶剂选择有限,规模化重现性和产率有待提升.

1.2.3 外场辅助聚合

电、微波等外场在界面或溶液中瞬时提供活化能,显著降低反应温度与时间,同时强化单体取向,可快速生成超薄、缺陷少的纳米片,实现高通量制备^[79-81].微波辅助聚合是一种高效的制备方法,通过室温下在基底表面进行原位聚合形成非晶态原始膜,利用微波的快速加热和能量传递能力,加速聚合物链段的动态修复和自组装,实现从非晶态到高结晶度COFs膜的快速转变.这种方法不仅显著缩短了结晶时间,还提高了膜的结晶度和机械性能,增强了分离性能,为高性能分离膜的制备提供了新途径.

Xu等人^[74]采用微波辅助聚合法制备COFs膜,在室温下通过原位聚合在醛基化 Al_2O_3 基底表面形成非晶态原始膜,该膜厚度约为400 nm.如图2(h)所示,利用微波辅助结晶技术,促使非晶态膜快速转变为高结晶度的COFs膜,最终得到的COFs膜厚度仍约为400 nm.微波辅助结晶过程中,非晶态原始膜因其高介电损耗因子能够高效吸收微波能量,加速聚合物链段的动态修复和自组装,从而实现从无序到有序结构的快速转变.最终得到的COFs膜不仅具有高结晶度,展现出优异的分子筛分性能,如对分子量超过700 Da的溶质分子的截留率达到98.7%,还具备高机械强度,其杨氏模量高达 33.91 ± 3.94 GPa,远超以往报道的多晶COFs膜.

电场辅助界面聚合制备COFs是利用水-有机相界面固有的电位差作为驱动力,在室温常压下加速席夫碱缩合并诱导单体定向有序组装,原位形成高结晶、无缺陷且厚度可控的自支撑COFs膜.该过程可通过界面电化学信号实时监测生长,并借助调节pH、盐度或外偏压精准调控孔径与渗透率,兼具低能耗、易放大和普适性,为分离、催化等领域提供了高效可扩展的膜材料平台.

Cao等人^[75]通过电场辅助界面合成法成功制备了具有高密度贯穿孔的COFs膜.首先,将2,5-二羟基对苯

二甲醛(PDA-OH)溶解在对甲苯磺酸(PTSA)水溶液中,超声处理后加入5,10,15,20-四(4-氨基苯基)-21H,23H-卟啉(TAPP),形成反应混合物.随后,如图2(i)所示,将混合物置于底部有钛电极的培养皿中,覆盖一个钛板,并在两电极间施加电压,引导单体组装和晶体膜生长,整个系统在40℃下静置72小时完成反应.反应结束后,将选定的多孔支撑材料倾斜浸入培养皿底部,缓慢排出反应溶液,使COFs膜沉积在支撑材料上,再用去离子水清洗并干燥得到厚度约为100 nm的薄膜.

外场辅助(如微波、电场)技术可使COFs膜在几十分钟到数十小时内就获得传统溶剂热法数日才能实现的完整晶格.但外场的功率、电压或频率稍有偏差就会触发非晶区、过热裂纹或晶格缺陷,设备投入高,基底介电与电荷需逐例优化,长期应力释放的隐患尚未解决,能否走出实验室仍是未知数.

通过上述自下而上的方法合成的各种2D COFs总结于表2.自下而上制备2D COFs的几种方法区别明显,表面合成将单体沉积到Au(111)、Cu(111)或hBN等原子级平整基底,借助金属催化脱卤或脱水缩合,可原位获得单晶畴尺寸>100 nm、孔径均一的单层框架,STM/AFM能实时追踪成核生长动力学,为机理研究提供借鉴,但产量低,难以放大.界面合成则在液-液、液-气或液-固二维受限空间内让单体缓慢扩散-反应,利用界面能抑制垂直方向自聚,室温即可在空气-水、油-水或固体基底上铺展成连续薄膜,晶畴可达微米级,可直接转移到任意衬底或器件电极,适合大面积制膜,然而界面稳定性受溶剂挥发、pH、单体浓度梯度影响,易出现孔洞、褶皱或层数不均.外场辅助把电场、微波或光场引入界面或体相,电场可取向带电单体并降低成核势垒,微波介电加热在数分钟内完成可逆席夫碱反应实现COFs自修复,使晶畴尺寸从纳米级别跃升至微米级别,缺陷密度下降一个量级,且与光刻、微流控芯片兼容,实现图案化阵列的高通量制备,但对电极间距、场强、溶液离子强度极其敏感,过强外场反而导致结构无序或副反应.

2 2D COFs用于气体传感

气体传感器的核心功能是将气体分子的存在或浓度转换为可测量信号.COFs的可设计孔道和丰富官能团,为信号转换提供了分子级识别位点.按工作原理划分,COFs传感器主要有电容式、电阻式、荧光式、比色式、石英晶体微天平和场效应晶体管.其工作机制

表 2 2D COFs通过自下而上方法合成的总结
Table 2 Summary of 2D COFs synthesized by the bottom-up method

合成策略	COFs示例	优点	缺点	厚度	文献
表面生长	SCOF-1、SCOF-2	近单层覆盖、可调控的纳米多孔结构	聚合反应的控制难度、缺陷的存在	15~29 Å	[69]
表面生长	COFTFPP + BD	分子级精度、与多种基底兼容	需要特定的实验设备和条件	0.6~4 nm	[70]
表面生长	TIPB	原子级分辨率成像、可控的客体分子吸附和共价嫁接	对基底的依赖性、实验条件较为苛刻	单层	[71]
界面聚合	TpDPP-Py COF	能够形成连续均匀的薄膜、具有良好的柔性	对反应时间和溶剂组成要求严格、反应过程中需要缓慢添加催化剂	12±2 nm	[72]
界面聚合	CoP-TOB、CoP-TFPA、CoP-TFB	大面积制备、高质量薄膜、电催化性能优异	低比表面积、非晶结构、厚度控制范围有限	30 nm	[73]
界面聚合	PyTTA-TPA、PyTTA-BPDA、PyTTA-BPy-DA、TFP-PDA、TAPB-DHBDA	反应条件温和、薄膜质量高、可实现图案化生长	反应时间可能较长、对基底要求较高、后处理过程复杂	11~140 nm	[21]
外场辅助聚合	TFB-TAPB COF	快速结晶、高结晶度和高选择性、优异的机械性能	对基底要求高、膜厚度控制难度大、可能存在的均匀性问题	400 nm	[74]
外场辅助聚合	TAPP	能够实现高结晶性和取向性、可调控性和可扩展性	对电场强度要求严格、膜的均匀性可能受限	100 nm	[75]

通常涉及气体分子在COFs中的选择性吸附，以及由此引发的物理化学信号转换：COFs先选择性捕获目标分子，再把吸附事件转换成电容、电阻、光强、颜色或频率的信号变化。下面依类别梳理其工作机制与性能特点。

2.1 基于COFs的电容式传感器

基于共价有机框架的电容式气体传感器，通常在叉指电极表面覆盖一层规整多孔的COFs薄膜。当目标气体分子被COFs的孔道选择性吸附后，薄膜的整体介电常数随之改变，导致电极间电容值发生可逆变化，通过实时监测该电容变化即可实现快速、高灵敏度的气体检测。

Wang等人^[82]通过熔融聚合技术成功制备了NKCOF-12薄膜，并将其应用于室温下低浓度SO₂的检测。薄膜直接生长在交叉指状电极上，形成了高性能的SO₂传感器(图3(a))。该传感器基于电容变化原理，当SO₂分子与NKCOF-12的孔结构和活性位点相互作用时，会引起其表面电荷分布和介电常数的变化，从而导致电容值的改变。实验表明，NKCOF-12传感器在1~1000 ppm的SO₂浓度范围内展现出分段线性响应，检测限低至86 ppb，响应时间为208 s。与其他SO₂传感器相比，NKCOF-12传感器不仅具有优异的检测性能，还表现出良好的稳定性和可重复使用性，即使在高湿度环境下也能保持稳定的传感性能。这项研究不仅为

COFs在有毒气体检测领域的应用提供了新的思路，也为基于电容原理的气体传感器的发展开辟了新的方向。

2.2 基于COFs的电阻式传感器

基于COFs的电阻式气体传感器通常把多孔COFs薄膜或粉体涂覆在叉指电极之间，当气体分子在COFs的微孔或介孔内发生可逆的吸脱附时，可能引起宿主COFs框架中载流子密度、载流子迁移路径以及界面/晶界势垒三种变化，这些变化共同改变了材料的电阻，最终通过*I-V*曲线或实时电阻值($\Delta R/R_0$)的响应-恢复曲线实现对气体种类与浓度的定量检测。

Feng等人^[83]成功合成了两种具有kagome拓扑结构的异构体双孔2D COFs，其中基于萸(Azulene)的COF(COF-Az)因其较大的偶极矩展现出极窄的带隙(1.37 eV)，对NO₂表现出了高选择性，在10 ppm NO₂下的响应值高达58.7%，在不同浓度下均展现出良好的动态响应和恢复特性。该传感器可通过与射频通讯技术结合实现无线检测，在物联网领域展现出潜在的应用前景(图3(b))。

2.3 基于COFs的比色传感器

基于COFs材料的比色传感主要依赖于观察传感器本身的颜色变化来识别目标分析物，具有制备简单和成本低的优点。大多数基于COFs的比色传感器的颜色变化归因于COFs固有的颜色变化，这主要源于电子跃

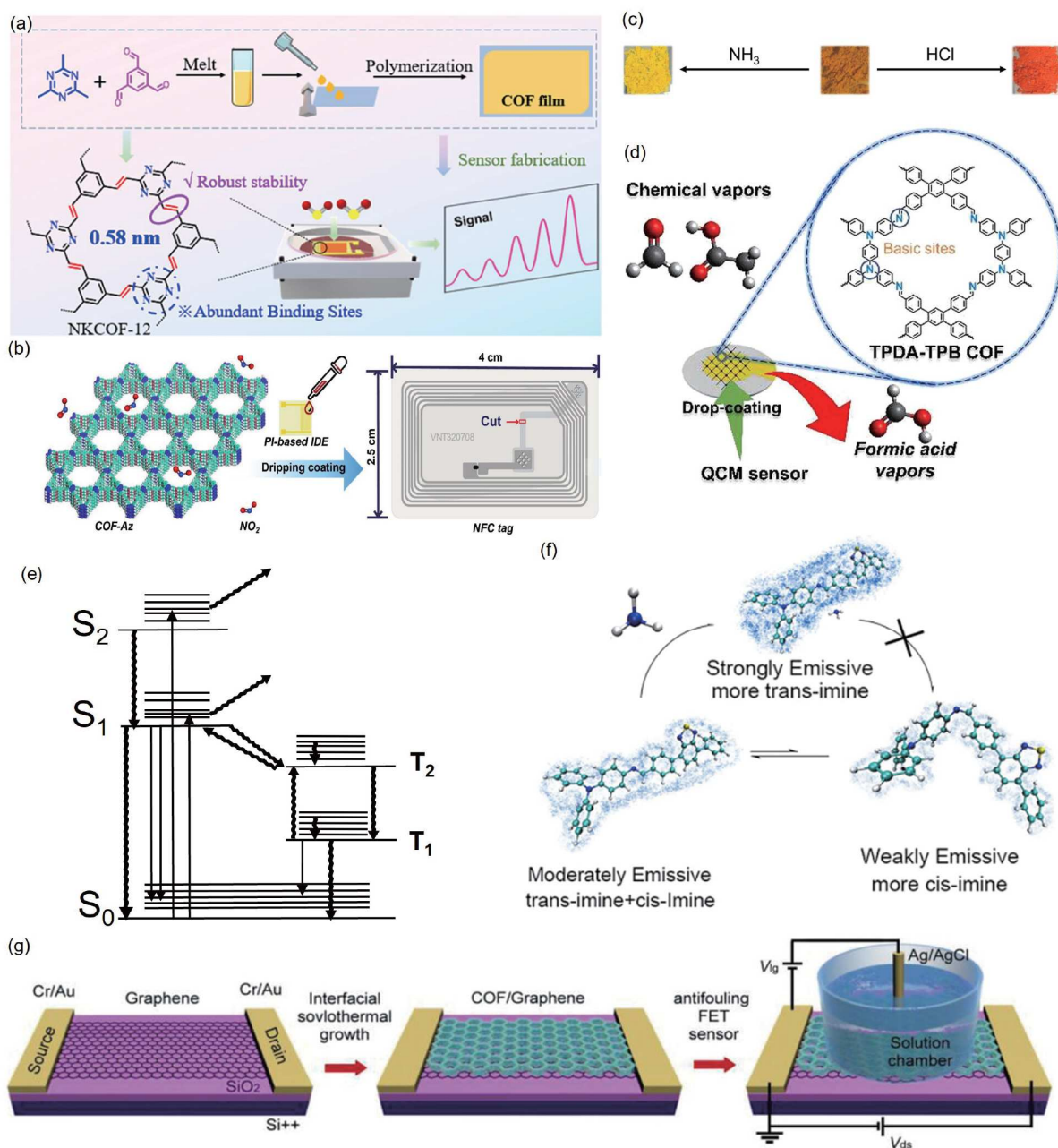


图 3 (网络版彩色)COFs气体传感器的分类. (a) 合理选择稳定的微孔COFs和合成的COFs薄膜用于传感^[82]. Copyright © 2024, American Chemical Society. (b) 无线NFC/COF-Az标签制备及测试流程示意图^[83]. Copyright © 2023, American Chemical Society. (c) 去质子化、质子化和原始T-COF粉末的颜色映射^[84]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH. (d) TPDA-TPB COF-modified QCM传感器测量装置的示意图^[85]. (e) Jablonski图说明了COFs基元在光激发下的能量阶梯: 直箭头表示光子吸收和荧光发射, 波状箭头表示非辐射弛豫, 共同映射所有光物理途径到荧光^[86]. Copyright © 1966, American Chemical Society. (f) 目标分析物诱导整个材料的荧光增强^[22]. Copyright © 2025, American Chemical Society. (g) 具有COFs传感界面的FET传感器的制作^[87]. Copyright © 2020, Wiley-VCH GmbH

Figure 3 (Color online) Classification of COFs gas sensors. (a) Rational selection of stable microporous COFs and synthetic COFs film for sensing^[82]. Copyright © 2024, American Chemical Society. (b) Diagram of wireless NFC/COF-Az tag preparation and test procedures^[83]. Copyright © 2023, American Chemical Society. (c) Color mapping of deprotonated, protonated, and pristine T-COF powders^[84]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH. (d) Schematic representation of TPDA-TPB COF-modified QCM sensor measurement setup^[85]. (e) Jablonski diagram illustrating the energy ladder of a COFs motif upon photo-excitation: straight arrows mark photon absorption and fluorescence emission, wavy arrows denote non-radiative relaxations, collectively mapping all photophysical routes to fluorescence^[86]. Copyright © 1966, American Chemical Society. (f) Target-analyte-induced fluorescence enhancement of the entire material^[22]. Copyright © 2025, American Chemical Society. (g) Fabrication of FET sensor with COFs sensing interface^[87]. Copyright © 2020, Wiley-VCH GmbH

迁^[88]。当光照射到COFs上时,颗粒会吸收特定波长的光,导致其能量增加并跃迁到更高的能级。如果吸收的波长落在可见光范围内,COFs会表现出相应的颜色。此外,一些COFs由于其官能团的结构变化而发生颜色变化^[89]。还有少数基于COFs的比色传感器通过形成有色产物实现颜色变化。这些COFs作为显色反应的催化剂或催化剂载体,其中目标分析物的存在会增强或抑制其催化作用,通过观察有色产物的形成和溶液颜色的变化来检测分析物^[90]。

Zheng等人^[84]设计了一种含噻吩-三嗪供体-受体单元的二维亚胺COF(T-COF),凭借供体-受体相互作用驱动的可逆质子化与去质子化,如图3(c)所示,在酸蒸气中由橙色迅速转变为红色,在碱蒸气中由橙色变为亮黄色,肉眼即可区分,且20次循环后颜色响应几乎不变,而缺少三嗪受体的对照COFs仅对酸有颜色变化,证明三嗪单元的引入使单一COFs实现了对酸碱蒸气的高对比度、可逆比色检测。

2.4 石英晶体微天平传感

石英晶体微天平平台(quartz crystal microbalance, QCM)是一种高性能传感器设备,其中传感器特征量的变化不依赖于敏感材料的电学量差异,而仅与暴露材料的吸附能力相关。共价有机框架作为一种功能材料,具有独特的物理化学性质,能够大量捕获和吸附气体。QCM传感器的原理是晶体表面质量的变化会导致相应的振荡频率偏移。传感器特征量的变化仅与吸附气体的质量有关,而与敏感材料的电性能变化无关。通过设计对特定气体具有选择性吸附的敏感材料,QCM气体传感器可以检测多种气体。选择适合特定分析物类型和目标应用的适当材料或其衍生物,可以调节传感器的响应。

如图3(d)所示,Ahmed等人^[85]制备了一种基于苯二胺的共价有机框架(TPDA-TPB COF)修饰的石英晶体微天平传感器,用于高灵敏度和选择性检测有害的甲酸气体。TPDA-TPB COF具有优异的结晶性、热稳定性和高比表面积,通过氢键与甲酸分子相互作用,使传感器在室温下对甲酸表现出快速响应、高选择性和7.75 Hz/ppm的灵敏度,检测限低至1.18 ppm,远低于安全阈值。DFT计算进一步揭示了甲酸与COFs之间的相互作用机制,验证了传感器的选择性。该传感器在高湿度环境下仍能有效检测甲酸,且在2个月的测试中表现出卓越的稳定性,展现了其在实际应用中的巨大潜力。

2.5 基于COFs的荧光传感器

荧光是一种光致发光现象,可以用Jablonski图来解释(图3(e))^[86]。当特定波长的光照射到荧光物质上时,原子核周围的一些电子吸收能量,从它们的原始轨道跃迁到高能轨道,即从基态 S_0 跃迁到第一激发单重态 S_1 或第二激发单重态 S_2 等。第一激发单重态或第二激发单重态是不稳定的,因此它们会回到基态。当电子从第一激发单重态回到基态时,会以光的形式释放能量,产生荧光。通常,发射的光具有比吸收的光更长的波长、更低的能量和更高的频率。

Ma等人^[22]报道了一种新型荧光共价有机框架传感器TAPA-BTD-COF,能够在乙腈悬浮液中实现对 NH_3 的飞摩尔级检测。该COFs通过顺式到反式异构化过程,将少量 NH_3 分子的存在转化为整个材料的荧光增强(图3(f))。TAPA-BTD-COF展现出95.2 fM的检测限,对 NH_3 的响应灵敏度极高,对其他胺类、亚胺类和亲核试剂无响应,表现出优异的选择性。研究结果表明,通过合理设计COFs结构,可实现对超低浓度分析物的高灵敏度检测,为开发新型荧光传感器提供了新思路。

2.6 基于COFs的场效应晶体管

场效应晶体管(field-effect transistor, FET)气体传感器基于半导体沟道在目标气体分子存在时其电学特性的调制而工作。这些传感器通常由源极和漏极电极之间的半导体沟道以及与半导体沟道隔开一层薄绝缘层的栅极组成。当目标气体与传感材料(半导体沟道)相互作用时,它会诱导电荷载体浓度或表面势发生变化,并改变电极与半导体沟道之间的能垒,从而改变其导电性。这种导电性变化可测量为电压或电流信号,提供关于气体浓度的实时信息。此外,通过调整栅源电压可以优化传感信号。FET气体传感器具有多个优点,包括高灵敏度、快速响应时间和低功耗。此外,FET传感器可以集成到电子电路中进行信号处理和数据分析,从而实现智能便携式气体传感设备的发展。

Yang等人^[87]介绍了一种基于COFs的抗污场FET传感界面,用于检测汞离子(Hg^{2+})和神经电信号(图3(g))。COFs的孔道中含有能够与 Hg^{2+} 离子强烈相互作用的硫醚键。当 Hg^{2+} 离子进入溶液并与COFs的硫醚键发生化学反应时,电子从COFs/石墨烯转移到 Hg^{2+} 离子,导致石墨烯的电势改变,进而改变载流子浓度,最终引起电流的变化。通过监测这种电流变化,可以实现对 Hg^{2+} 离子的高灵敏度检测。COFs的独特晶体多孔结构能防止

通道被污染,高比表面积为受体修饰提供了充足位点,实现了高灵敏度和抗污检测.该传感器在复杂生物环境中表现出色,能在50 ms内检测到 10^{-10} m Hg^{2+} ,并具有快速响应和大响应范围.

本节系统梳理了2D COFs在气体传感领域的多模式应用,充分展示了其作为新一代传感材料的强大实力与独特优势.2D COFs以其可设计孔道、丰富官能团和高比表面积,为气体分子提供了精准识别与高效捕获平台,实现了分子出现到可读信号的高效转换.2D COFs在不同传感机制中均表现出高灵敏度、高选择性、优异稳定性和环境适应性,体现了其作为先进气敏材料的多功能性与实用价值.

3 影响COFs的生长因素

2D COFs的限域生长受单体浓度、基底性质、沉积速率和温度等多因素协同调控.这些参数通过热力学和动力学模型定量关联,共同决定成核路径与最终膜质量.下文将系统梳理各参数对COFs生长的精细调控机制,并给出不同体系中的最优生长范围与失效边界.

3.1 单体浓度

单体浓度作为COFs结晶过程的关键热力学变量,通过调控寡聚物过饱和度实现对成核生长动力学路径的精细操纵.浓度过低导致成核能垒高、晶核密度低,晶体生长受限且缺陷密度增加^[91].浓度升高虽可降低成核能垒,但过高的过饱和度引发爆发式成核,导致晶粒尺寸过小与框架无序化.唯有在临界过饱和度区间才能协同优化成核速率与晶体生长动力学,获得高结晶度、低缺陷密度的COFs材料^[92].

Yu等人^[93]通过模拟研究了单体浓度对COFs薄膜生成的影响.高单体浓度虽然促进了晶核的快速生长,但也导致了大量新缺陷的产生,如图4(a)所示,自由单体更容易以随机取向附着到晶体边界上.Yue等人^[94]通过实验也得到了类似结论,单体浓度对COFs膜的形成具有显著影响,但并非越高越好.随着单体浓度的增加,COFs膜的表面颜色从浅黄色变为深橙色,表明结晶度的提高,因为高结晶度的COFs膜通常具有更高的光吸收能力,导致颜色加深.表面形貌从多孔结构转变为丝带状晶体结构,晶体密度增加的同时,COFs层的厚度显著增加,化学结构变得更加密集和有序,结晶度显著提高.过高的单体浓度导致反应速率过快,使得COFs

层形成过程中出现缺陷,影响了膜的结晶度和致密性.因此,单体浓度需要在合适的范围内进行优化,以实现COFs膜的最佳性能.

3.2 基底

基底对2D COFs的生长过程有着多方面的影响,包括单体的构象和扩散行为、聚合机制、缺陷形成和愈合,以及沉积速率和温度的影响^[95].通过合理选择基底类型和优化生长条件,可以显著提高2D COFs的质量和性能.

Bieri等人^[96]研究了六碘代取代的大环环己-间苯二烯(CHP)在Cu(111)、Au(111)和Ag(111)表面上的自组装过程(图4(b)),通过STM、XPS和DFT等方法揭示了CHP分子在吸附过程中C-I键断裂形成自由基,并在热处理后形成聚苯乙烯网络,其形貌因基底不同而异,Cu上形成分支结构(图4(c)),Au上形成分支与紧凑簇混合结构(图4(d)),Ag上形成高度有序网络(图4(e)).DFT计算和蒙特卡罗模拟表明基底对CHP自由基的扩散和反应平衡有重要影响,Cu表面CHP自由基扩散势垒高(2.2 eV)而耦合势垒低,导致扩散受限、反应优先,形成枝化结构;Ag表面则相反,扩散势垒低(0.8 eV)而耦合势垒高,使分子具有高迁移率,易于重排形成致密有序网络.该研究阐明了基底通过调控前驱体扩散与反应能垒,在二维共价聚合反应中发挥关键动态作用,从而决定了二维聚合物网络的形成和特性.

这些发现为设计和制备高性能2D COFs提供了重要的理论依据.通过精确调控基底的物理化学性质,可以实现对2D COFs微观结构和宏观性能的定制化.例如,在Cu基底上生长的2D COFs具有较高的比表面积和丰富的活性位点,适合用于气体吸附和分离;而在Ag基底上生长的2D COFs则展现出优异的电学性能,有望在电子器件领域得到应用.未来的研究方向将集中在进一步探索不同基底与2D COFs之间的相互作用机制,以及开发新型基底材料和生长技术,以满足不同应用场景的需求.

3.3 沉积速率

降低沉降速率也就是减慢单体沉积速度,可显著改善2D COFs的生长质量.较慢沉积使单体有更长时间扩散、调整取向并充分反应,从而形成更致密、缺陷更少的薄膜.

Eichhorn等人^[97]通过改变沉积速率,发现中等沉积

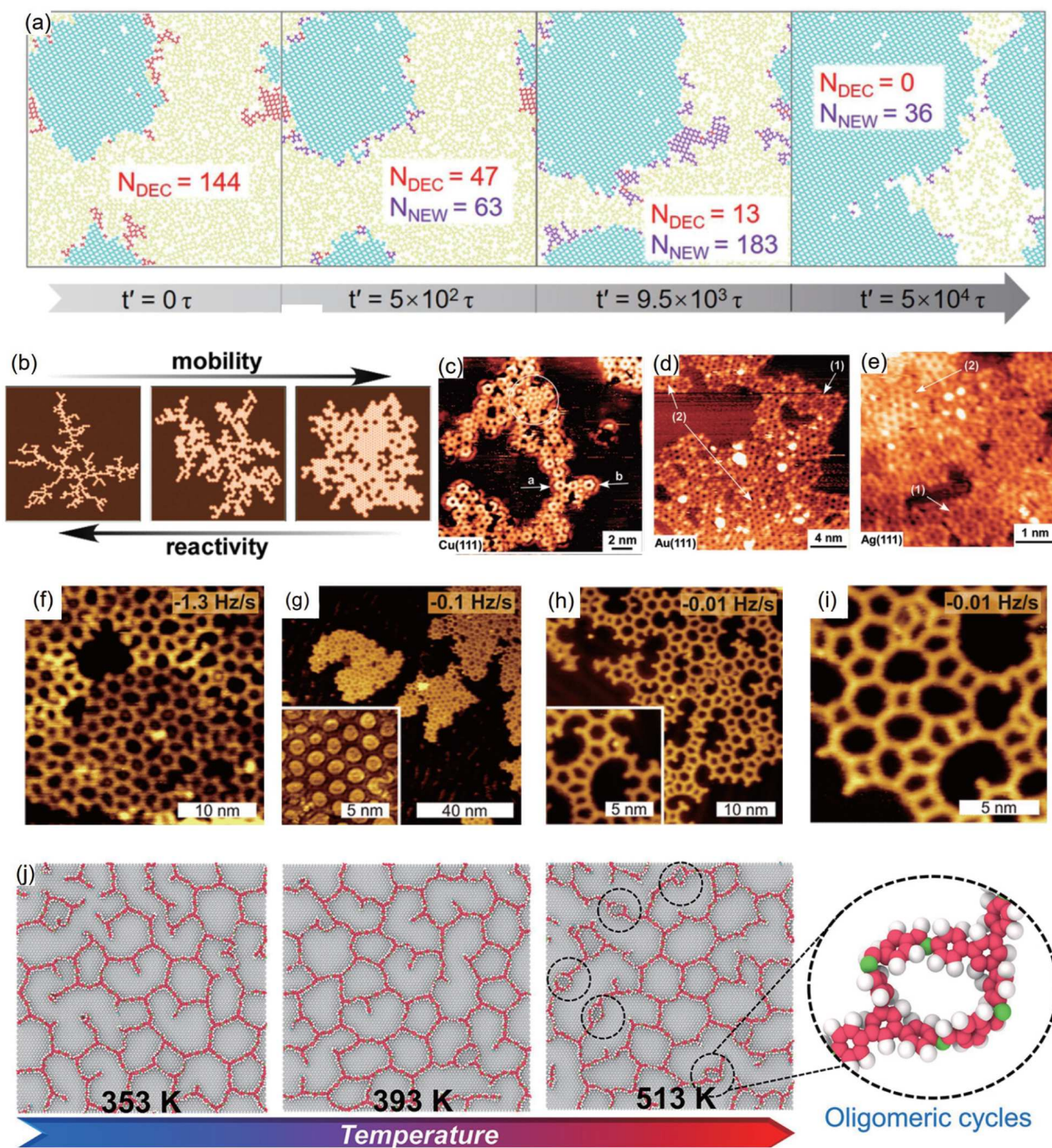


图 4 (网络版彩色)不同生长条件对COFs的影响. (a) 浓度对缺陷影响的快照^[93]. Copyright © 2025, American Chemical Society. (b) 分别在Cu(111)、Au(111)和Ag(111)表面辅助组装CHP分子^[96]. Copyright © 2010, American Chemical Society. (c) CHP沉积在Cu(111)上记录的STM图像^[96]. (d) CHP沉积在Au(111)上记录的STM图像^[96]. (e) CHP沉积在Ag(111)上记录的STM图像^[96]. (f~i) 分别在1.3 Hz/s (f), 0.1 Hz/s (g)和0.01 Hz/s (h, i)沉积速率下制备的共价网络的STM图像^[97]. Copyright © 2014, American Chemical Society. (j) 不同温度下COFs最终聚合结构的截图^[100]. Copyright © 2024, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) Effect of different growth conditions on COFs. (a) Snapshot of the effect of concentration on defects^[93]. Copyright © 2025, American Chemical Society. (b) Surface-assisted assembly of CHP molecules on Cu(111), Au(111) and Ag(111), respectively^[96]. Copyright © 2010, American Chemical Society. (c) STM image recorded after CHP deposition on Cu(111)^[96]. (d) STM image recorded after CHP deposition on Au(111)^[96]. (e) STM image recorded after CHP deposition on Ag(111)^[96]. (f~i) STM images of covalent networks prepared by deposition at 1.3 Hz/s (f), 0.1 Hz/s (g), and 0.01 Hz/s (h, i), respectively^[97]. Copyright © 2014, American Chemical Society. (j) Snapshot of the final polymerized structure of COFs at different temperatures^[100]. Copyright © 2024, American Chemical Society

速率(约0.1 Hz/s)有利于形成高质量的共价网络,网络较为紧凑且缺陷密度较低(图4(g)).而低沉积速率(如0.01 Hz/s)会导致网络质量显著下降,出现大量不规则孔,尽管其能减少未封闭孔的数量(图4(h, i)).高沉积速率(如1.3 Hz/s)时,网络质量较好,与中等沉积速率的结果相似,无统计学上的显著差异(图4(f)).沉积速率影响表面单体浓度,进而影响双分子反应和单分子反应的竞争,低沉积速率下单分子反应占优,导致不规则孔增加.

总的来说,通过合理控制沉积速率等反应参数,可以有效调控2D COFs的形貌和质量,从而制备出具有更高结晶度和更低缺陷密度的材料,这对于提高2D COFs在各种应用中的性能具有重要意义.

3.4 温度

升高衬底温度虽能降低反应能垒、加速单体碰撞,但是反应温度并非越高越好.最新研究表明,适度升温可提升结晶度、加快反应、改善形貌,过高温度会导致结晶度下降、结构分解或形貌破坏,需根据具体体系合理调控^[98,99].Hao等人^[100]的研究印证了这一点,通过分子动力学模拟研究了温度对2D COFs在石墨烯表面生长的影响(图4(j)),发现反应温度对COFs的生长速率和结晶度有显著影响.在393 K时,COFs的生长速率和结晶度达到最佳平衡,此时单体的热运动适中,有利于单体的预组织和结晶,同时成核速率和聚合物链的生长速率也较快,促进了COFs的快速生长和高结晶度.而过高或过低的温度都会导致COFs结晶度的降低,不利于高质量COFs薄膜的制备.此外,COFs与石墨烯之间的界面强度与COFs的结晶度成正比,393 K时界面强度最强,这也进一步说明了适当温度对于COFs生长的重要性.

共价有机框架的生长动力学呈现出多重因素影响,在制备COFs的过程中需要综合考虑这些因素,通过提升初始模板与迁移通道的基底匹配度,选择合适的单体浓度与沉降速率,控制单体先在界面预排布,最后利用温度调控晶界迁移与缺陷自修复,从而制备高质量COFs薄膜.

4 挑战与机遇

在过去的几年里,2D COFs在传感领域的应用取得了显著进展,为有毒有机物监测、环境评估、健康管理以及其他关键应用提供了有前景的解决方案.基于

COFs的器件因其敏感、选择性和可扩展等优势,受到了广泛关注.通过合成方法和构建单元的精心选择,COFs能够对其结构和化学性质进行精确控制,实现功能的可定制.明确且有序官能团与目标分子发生特异性相互作用,从而实现灵敏和选择性检测.大量孔洞使其具有显著的表面积,有利于吸附、催化和分离等应用.强共价键结合在一起,确保了优异的化学稳定性,使其在各种环境条件下都能保持结构完整性和功能.因此,COFs已成为传感技术领域备受青睐的平台,为各个领域的进步作出了重要贡献.尽管取得了显著进展,但基于COFs的设备目前主要应用于实验室环境,实际应用仍然面临诸多挑战,这些挑战仍然是未来发展的关键研究方向.

4.1 挑战

4.1.1 器件级COFs材料的导电性提升

多数2D COFs本征导电性较低,亚胺、硼酸酯等经典2D COFs在未掺杂前的室温电导率仅 10^{-12} ~ 10^{-6} S/cm,属于绝缘体或宽禁带半导体范畴,不利于电阻型或电流型气体传感器实现高灵敏度响应^[101].目前已有部分研究通过全共轭与掺杂等方式取得了一些成果.例如,用吡嗪、烯键、芳杂环等全共轭连接基元把单体连成大面积离域 π 体系,可显著缩小带隙并提高载流子迁移率^[102~105].Zhao等人^[106]工作为此提供了有力佐证.他们先以乙烯键构筑出完全 sp^2 -杂化的v-2D COF-Br,随后通过硫醇环化后修饰,将部分烯键转化为苯并噻吩单元,得到全共轭2D COF-S,带隙骤降至1.5 eV.相同测试条件下,2D COF-S的瞬态光电流密度提高3.3倍,电化学阻抗降低60%,载流子迁移率由 10^{-5} 提升至 10^{-3} cm²/(V s)量级.该研究表明,只要将连接基元从极性、可旋转的亚胺/硼酸酯升级为吡嗪、烯键、芳杂环等刚性共轭桥连,即可实现带隙缩窄与载流子迁移率跃升,为开发高灵敏度电流型传感与柔性电子器件奠定了关键材料平台.尽管这些策略已经有数量级的突破,但是电导率仍未达到器件应用的要求,需要进一步提升.

4.1.2 单一气体选择性与复杂环境识别

COFs因其预设的高序结构、大表面积、易于功能化,受到广泛关注,被视为有前景的气体感应材料候选.近年来,人们投入大量精力合成各种COFs,阐明其作为化学阻性气体传感器用于检测有害气体分析物的应用.COFS能够低ppm检测,但原始孔道缺乏特异性识别位

点,在复杂多组分气体环境中,难以区分结构或性质相近的气体(如 NO_2 与 SO_2 、 CO_2 与 N_2),现有COFs基传感器难以实现单一气体的高选择性检测。

Liang等人^[107]采用原理计算,探讨了 NO_2 、 SO_2 、 O_2 、 H_2O 等气体分子在原始和n型掺杂下Tr-Th COFs表面的吸附和感测行为,计算了吸附能、载流子浓度增量、功函数偏移、电荷转移量等参数,以评估气体吸附对Tr-Th COFs电子性质的影响。原始Tr-Th COFs对 NO_2 具有较高的选择性。n型掺杂显著提高了Tr-Th对 NO_2 、 NO 、 SO_2 和 O_2 的选择性,载流子浓度增量和功函数偏移显著增加。n型掺杂后,Tr-Th的费米能级与强电子接受气体(如 NO_2 、 NO 、 SO_2 和 O_2)的LUMO能级更接近对齐,促进了更高效的电荷转移。尽管n型掺杂提高了对上述四种气体的选择性,但对 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 、 CO 、 N_2 和 NH_3 的选择性仍然较低,在混合气体环境中的区分能力仍有待进一步提高,以实现对单一气体的精确检测。

Benedetto等人^[23]通过基于COFs的化学电阻式传感器阵列,检测和区分四种重要的气体: NO 、 CO 、 H_2S 和 NH_3 。通过2,3,9,10,16,17,23,24-八氨基金属酞菁($\text{MPc}(\text{NH}_2)_8$)与吡啶四酮的缩合反应,合成了四种结构类似但化学性质不同的COFs(M-COF-DC-8, M=Fe, Co, Ni, Cu)。利用这些COFs构建了化学电阻式传感器阵列检测气体。使用主成分分析和最近邻分类器来分析传感器阵列的响应,以实现对不同气体的区分。在干燥氮气环境下,该传感器阵列能够检测并区分 NO 、 CO 、 H_2S 和 NH_3 ,理论检测限在ppb级别。尽管在干燥环境下表现良好,但在空气与湿度较高的环境下,对 CO 的检测能力下降甚至无法识别。这种基于COFs的传感器阵列在医疗保健和个人防护领域有潜在应用价值,但需要进一步研究以提高其在复杂环境下的性能。

截至目前,在选择性上已经取得了一些突破,这些发现为后续控制COFs材料对有害气体的感应性能及提升其在实际气体传感器领域的应用提供了重要的理论依据。尽管已经取得了一些成果,但是对空气中分析物选择性的影响研究仍然不足,还需要进一步的战略性材料开发和系统感测研究,以解构材料与分析物相互作用,设计对特定气体具有高选择性和高灵敏度的检测传感器。

4.1.3 高质量COFs的大规模生产

现有的生产方法已证明在生成2D COFs方面取得了成功,但通常涉及劳动密集型工艺,规模有限,且2D

COFs结晶度受损。Yang等人^[108]采用一种创新的界面合成方法,通过牺牲中间体引导反应形成了交织的晶界结构。这种交织的晶界结构使得整个薄膜在微观上呈现出高度的均匀性和连续性,从而赋予薄膜优异的机械性能。通过调整反应条件和时间,可以控制薄膜的厚度和结晶度,从而实现大规模制备。在直径为60 mm的培养皿中进行合成,COFs薄膜可以覆盖整个培养皿。通过透射电子显微镜和原子力显微镜等技术,观察到COFs薄膜由单晶域组成,晶域的尺寸达到微米量级。Liu等人^[109]报道了一种通过化学气相沉积系统中蒸气诱导转换制备大面积、可控厚度的2D COFs薄膜的方法。该方法利用PyTTA薄膜与TPA蒸气之间的可逆席夫碱多缩合反应,在生长基底上直接形成均匀的有机框架薄膜。通过调整构建单元,成功合成了具有不同结构的晶圆级2D COFs薄膜,薄膜由50 nm的晶粒拼接而成。

目前,大规模生产COFs已经基本解决,但是薄膜都是由不同小晶域拼接而成整块,中间存在大量的晶界,晶界缺陷可能会对材料的性能产生多方面的不利影响,例如降低材料的结晶度,从而影响依赖于高度有序的晶体结构的光学和电子性能。其次,晶界处的原子排列较为松散,这可能导致材料的机械强度和韧性下降,使得材料在受到外力时更容易破裂。此外,晶界缺陷还可能成为化学反应的活性位点,从而降低材料的化学稳定性和耐腐蚀性。在实际应用中,晶界缺陷可能会导致器件的性能不稳定,影响其长期使用。因此,控制和优化COFs中的晶界结构,实现大规模制备高质量单晶向的COFs薄膜仍是一项巨大的挑战。

4.2 机遇

4.2.1 功能化修饰

2D COFs凭借可精确工程化的纳米孔道与可定制化学功能,为下一代气体传感提供了独特平台。其规整的孔道可通过单体设计对孔径与官能团精准调控,从而强化气体吸附与分子识别。引入羟基、羧基、偶极单元或金属位点,可提升对特定气体的亲和力与电荷转移效率,实现高选择性。模块化合成策略允许独立调控孔径、拓扑及孔壁化学。超高比表面积带来密集活性位点,直接提升灵敏度。层状二维结构使活性位点暴露于表面,缩短扩散路径,实现快速响应/恢复。Wang等人^[24]研究了一种基于卟啉的氢键有机框架(FDU-HOF-2)材料,用于 CO_2 传感。其卟啉分子上装饰有二氨基三嗪(DAT)部分。DAT部分不仅促进了构筑单元之间互补

氢键的形成,还充当了选择性吸附CO₂的识别位点。FDU-HOF-2受到光激发时,会产生电子-空穴对,电子转移到电极表面产生光电流,而空穴被抗坏血酸捕获,促进了光生载流子的分离。该传感器在实际应用中表现出良好的选择性和稳定性,对CO₂的检测具有高灵敏度和低检测限(2.3 ppm),且在长期储存后仍保持稳定的光电流响应。

上述原理已在实验层面得到初步验证,但2D COFs的可调控孔结构功能化修饰仍远未触及性能上限,未来还可以继续在修饰方向持续研究。甚至可以将极性识别单元从侧链修饰升级为骨架内嵌修饰,既优化孔径以增强尺寸筛分,又让被检测物与设计官能团响应,实现对混合气中ppb级的单一响应。

4.2.2 室温工作能力

某些COFs可在室温下实现对气体的可逆响应,具备低功耗、便携式传感器应用潜力,适合物联网与可穿戴设备集成。Liu等人^[110]设计了一种显著降低层间相互作用的卟啉基COF(H₂-TPCOF),其表面预设计了卟啉环作为后金属化的可修饰位点。这种设计有助于在室温下实现高效的气体吸附和传感。通过后金属化处理,研究人员将钴引入H₂-TPCOF中,制备了Co-TPCOF。这种处理显著提升了材料在室温下的传感性能。Co-TPCOF在室温下对NO₂表现出极高的灵敏度和特异性,检测限低至6.8 ppb,响应速度快,恢复时间短。通过DFT计算和原位漫反射红外傅里叶变换光谱揭示了Co-卟啉中心在NO₂吸附过程中的关键作用。同时,传感性能在所有已报道的二维材料中突出,进一步证实了Co-TPCOF在室温下对NO₂的高效传感能力。这种室温下对NO₂具有高灵敏度和特异性传感的二维材料,对于实际应用具有重要的意义,为开发新型室温气体传感材料提供了新的思路,有望在环境监测、工业安全等领域得到广泛应用。

4.2.3 机器学习与深度学习

面对提升COFs本征导电性、复杂环境中气体识别选择性以及实现高质量薄膜可控制备等诸多挑战,传统的试错法研究模式已难以满足高效探索的需求^[111]。近年来,随着计算机科学和数据科学的快速发展,基于分子模拟(MS)的高通量筛选方法逐渐兴起,成为新材料探索的强大工具^[112]。COFs具有相对规律的结构组成和丰富的结构构件与构建单元,适合采用高通量计算方法,对大量潜在结构进行自动化设计与预测。然而,面对不断增加的COFs,即使是MS也难以应对,计

算资源和时间成本成为限制其应用的瓶颈。

机器学习(ML)与深度学习方法为解决这些瓶颈提供了革命性的工具。机器学习不仅在处理大规模数据集有效,还能够建立材料物理化学特性与性能之间的联系,从而构建能够快速、高效且准确地预测材料性能的可靠预测模型^[113,114]。重要的是,机器学习能够深入挖掘材料间隐藏的模式和趋势,揭示其潜在的结构与活性关系,从而突破传统的试错过程,节省时间和成本^[115],并加速定制COFs的发现,指导高选择性材料的合理设计。然而,目前使用机器学习参与COFs相关工作的报道微乎其微^[116~118],参与2D COFs制备气体传感器的更是少见。随着大数据时代的到来,机器学习的潜力日益被强调,为COFs提供了更多发展可能性。

2D COFs在传感领域已显现出高比表面积、可编程孔道与室温操作等独特优势,但导电率、选择性与规模化单晶薄膜仍是挑战。随着杂原子掺杂、后修饰识别位点等化学策略的持续精进,以及机器学习在结构与性能关系挖掘上的介入,有望在未来实现跨学科协作,推动高灵敏度、高选择性COFs传感器的制备,走向实际应用,为气体检测扩展解决方案。

5 总结

2D COFs凭借其可精确设计的孔道结构、丰富的表面化学以及独特的二维电子限域效应,已成为构筑下一代高性能气体传感器的理想平台。从可控合成到性能调控的闭环研究范式,是推动该领域发展的关键。通过自下而上策略(如界面合成、外场辅助)可实现薄膜厚度与取向的精细控制,而通过功能化修饰与电子结构调控(如构筑全共轭骨架、引入金属位点)则可直接赋能其传感性能,实现对ppb级痕量气体的高灵敏、高选择性检测。

经过十余年发展,2D COFs薄膜在气体传感中的优势日益显著:单体可精准设计、孔道可在纳米尺度匹配目标分子、超薄结构充分利用了比表面积、响应时间可达秒级。然而,这些优势到实际工作环境就会被三个难点所困扰:电导率普遍比实用门槛低几个数量级;响应信号的信噪比易受湿度干扰;相似电子结构的气体共用同一吸附位,交叉响应导致无法在低浓度下识别气体。

未来该领域的研究将呈现多学科深度交叉融合的趋势。机器学习将加速高性能COFs材料的定向设计。微纳加工技术与柔性电子学的结合,将推动COFs传感器向微型化、穿戴式、智能化方向发展。其在深空探测、

人机交互界面、活体生物标志物监测等新兴领域的应用探索也将不断拓展。随着材料设计、性能优化与集成工艺的持续进步, 2D COFs气体传感器有望在未来

十年左右逐步实现从基础研究到实际应用的跨越, 最终为环境安全、健康医疗与智能制造等领域提供性能卓越的新一代检测方案。

参考文献

- 1 Aina O E, Zine N, Raffin G, et al. Integrated breath analysis technologies: current advances and future prospects. *TrAC Trends Anal Chem*, 2024, 181: 118048
- 2 Luo K, Peng H, Zhang B, et al. Advances in carbon nanotube-based gas sensors: exploring the path to the future. *Coord Chem Rev*, 2024, 518: 216049
- 3 Ishihara S, Iyi N. Controlled release of H₂S and NO gases through CO₂-stimulated anion exchange. *Nat Commun*, 2020, 11: 453
- 4 Xu X, Zhou T, Yang A, et al. Mixed-matrix membrane-based piezoelectric CO₂ sensor with self-humidity compensation. *ACS Sens*, 2025, 10: 1483–1492
- 5 Haotian J, Jie Z, Li W. Ultrasensitive nitric oxide gas sensor based on gold/tin oxide composite nanofibers prepared by electrospinning. *Sens Actuat B-Chem*, 2025, 427: 137225
- 6 Gao W, Chang X, Ola O, et al. Humidity-tolerant ammonia gas sensors based on PrO_x/In₂O₃/WO₃ heterostructure films. *Chem Eng J*, 2025, 509: 161482
- 7 Feng H, Guo S, Guo Y, et al. Advances in metal-organic framework-based hydrogen sulfide gas sensors. *Coord Chem Rev*, 2026, 546: 217087
- 8 Talus K, Steck G, Atkin J. EU Methane Regulation and its impact on LNG imports. *J World Energy Law Business*, 2025, 18: jwae022
- 9 Zhang C, Zhang W, Cao W, et al. Unraveling the hidden pathways: bioaccumulation and metabolism of atrazine, acetochlor, and metolachlor in aquatic organisms. *Environ Res*, 2025, 279: 121852
- 10 Baranwal J, Barse B, Gatto G, et al. Electrochemical sensors and their applications: a review. *Chemosensors*, 2022, 10: 363
- 11 Wu Z, Liu F, Jiao Y, et al. Optical filter selection for photoacoustic sensors of multicomponent gases: considering cross interference. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2023, 72: 1–8
- 12 Tong X, Ridenour B D, Saji Kumar A, et al. Mechanically strong and photothermally active covalent organic framework nanocomposite aerogels for applications in gas adsorption. *ACS Appl Nano Mater*, 2025, 8: 5815–5828
- 13 Xiong C, Liang K, Wu C, et al. Preparation of ionic covalent organic frameworks and its efficient recovery of gold from e-waste. *Separation Purification Tech*, 2025, 379: 134807
- 14 Zhao Y, Feng C, Tian C, et al. Enhanced adsorption selectivity of bisphenol analogues by tuning the functional groups of covalent organic frameworks (COFs). *Separation Purification Tech*, 2022, 297: 121489
- 15 Liang Y, Feng L, Liu X, et al. Enhanced selective adsorption of NSAIDs by covalent organic frameworks via functional group tuning. *Chem Eng J*, 2021, 404: 127095
- 16 Ye W, Zhao L, Lin H Z, et al. Halide perovskite glues activate two-dimensional covalent organic framework crystallites for selective NO₂ sensing. *Nat Commun*, 2023, 14: 2133
- 17 Li Z, Sheng L, Wang H, et al. Three-dimensional covalent organic framework with **ceq** topology. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 92–96
- 18 Xie S, Addicoat M A, Jiang D. Vertically expanded crystalline porous covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 32640–32650
- 19 Li J, Jing X, Li Q, et al. Bulk COFs and COF nanosheets for electrochemical energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3565–3604
- 20 Maji M, Mandal M K, Ghosh Chaudhuri R. Covalent organic frameworks: a state-of-the-art from design, synthesis to gas sensing application with the prospect of ammonia gas detection. *Adv Sustain Syst*, 2025, 9: e00215
- 21 Hong J, Liu M, Liu Y, et al. Solid-liquid interfacial engineered large-area two-dimensional covalent organic framework films. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317876
- 22 Ma D, Chen T, Ji M, et al. A fluorescent covalent organic framework NH₃ sensor with femtomolar limit-of-detection by facilitated cis-to-trans isomerization. *ACS Sens*, 2025, 10: 5550–5559
- 23 Benedetto G, Stolz R M, Meng Z, et al. Conductive covalent organic frameworks as chemiresistive sensor arrays for the detection and differentiation of gasotransmitters. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 43438–43452
- 24 Wang C, Song X, Wang Y, et al. A Solution-processable porphyrin-based hydrogen-bonded organic framework for photoelectrochemical sensing of carbon dioxide. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311482
- 25 Wang J, Li N, Xu Y, et al. Two-dimensional MOF and COF nanosheets: synthesis and applications in electrochemistry. *Chem Eur J*, 2020, 26: 6402–6422

- 26 Ren X, Liao G, Li Z, et al. Two-dimensional MOF and COF nanosheets for next-generation optoelectronic applications. *Coord Chem Rev*, 2021, 435: 213781
- 27 Wang W, Zhao W, Xu H, et al. Fabrication of ultra-thin 2D covalent organic framework nanosheets and their application in functional electronic devices. *Coord Chem Rev*, 2021, 429: 213616
- 28 Luo L, Sun B, Wang D. Controllable interfacial growth of 2D covalent organic framework films for organic electronic applications. *Small Methods*, 2025, 9: 2402231
- 29 Tran Q N, Lee H J, Tran N. Covalent organic frameworks: from structures to applications. *Polymers*, 2023, 15: 1279
- 30 Fang C, Xu X, Zhang X, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3335–3352 [方晨晨, 许雪凤, 张校源, 等. 氢键有机框架材料在电化学能源存储和转换中的研究进展. *科学通报*, 2023, 68: 3335–3352]
- 31 Yang H, Zhang H, Zhao D. Functional covalent organic framework films based on surface and interfacial chemistry for molecular separations. *Langmuir*, 2023, 39: 20–27
- 32 Lin J, Zhong Y, Tang L, et al. Covalent organic frameworks: from materials design to electrochemical energy storage applications. *Nano Sel*, 2022, 3: 320–347
- 33 Kim S, Choi H C. Recent advances in covalent organic frameworks for molecule-based two-dimensional materials. *ACS Omega*, 2020, 5: 948–958
- 34 Wang B, Lin R B, Zhang Z, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as a tunable platform for functional materials. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14399–14416
- 35 Pelkowski C E, Natraj A, Malliakas C D, et al. Tuning crystallinity and stacking of two-dimensional covalent organic frameworks through side-chain interactions. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21798–21806
- 36 Wan D, Tang S, Bai S, et al. Synergistic effect of bonding heterogeneity and phonon localization in introducing excellent thermoelectric properties in layered heteroanionic NdZnSbO material. *J Energy Chem*, 2025, 100: 259–272
- 37 Wang Z, Cao L, Hu H, et al. Postsynthetic modification of metal–organic layers. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 812–823
- 38 Nakamoto T, Matsuyama K, Sakai M, et al. Selective isolation of mono- to quadlayered 2D materials via sonication-assisted micromechanical exfoliation. *ACS Nano*, 2024, 18: 2455–2463
- 39 Wang Z G, Shen H Y, Yu R L, et al. Universal production of functionalized 2D nanomaterials via integrating glucose-assisted mechanochemical exfoliation and cosolvent-intensified sonication exfoliation. *Nano Res*, 2023, 16: 5033–5041
- 40 Wei P, Shen J, Wu K, et al. Defect-dependent electrochemistry of exfoliated graphene layers. *Carbon*, 2019, 154: 125–131
- 41 Tan Z Q, Ooi E H, Chiew Y S, et al. Modelling the dynamics of microbubble undergoing stable and inertial cavitation: delineating the effects of ultrasound and microbubble parameters on sonothrombolysis. *Biocybernetics BioMed Eng*, 2024, 44: 358–368
- 42 Jia W, Xiao H, Wu X, et al. Numerical simulation study on the characteristics and mechanism of ultrasonic cavitation cleaning of crude oil sediments. *Ultrason SonoChem*, 2025, 122: 107583
- 43 Inui A, Honda A, Yamanaka S, et al. Effect of ultrasonic frequency and surfactant addition on microcapsule destruction. *Ultrason SonoChem*, 2021, 70: 105308
- 44 Patidar R, Srivastava V C. Ultrasound-assisted electrochemical treatment of cosmetic industry wastewater: mechanistic and detoxification analysis. *J Hazard Mater*, 2022, 422: 126842
- 45 Grayfer E D, Kozlova M N, Fedorov V E. Colloidal 2D nanosheets of MoS₂ and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 245: 40–61
- 46 Berlanga I, Ruiz-González M L, González-Calbet J M, et al. Delamination of layered covalent organic frameworks. *Small*, 2011, 7: 1207–1211
- 47 Xu D, Lu S, Hao X, et al. Highly sensitive detection of ppb-level uranyl via exfoliation-activated luminescent covalent–organic framework nanosheets. *ACS Mater Lett*, 2025, 7: 2716–2724
- 48 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 49 Brar V W, Koltonow A R, Huang J. New discoveries and opportunities from two-dimensional materials. *ACS Photonics*, 2017, 4: 407–411
- 50 Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17853–17861
- 51 Yi L, Gao Y, Yan C, et al. Moiré patterns of two-dimensional covalent organic framework single crystals created by superstacking. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 32145–32156
- 52 Said S A, Roberts C S, Lee J K, et al. Direct organometallic synthesis of carboxylate intercalated layered zinc hydroxides for fully exfoliated functional nanosheets. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2102631
- 53 Khayum M A, Kandambeth S, Mitra S, et al. Chemically delaminated free-standing ultrathin covalent organic nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15604–15608

- 54 Mitra S, Sasmal H S, Kundu T, et al. Targeted drug delivery in covalent organic nanosheets (CONs) via sequential postsynthetic modification. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4513–4520
- 55 Burke D W, Sun C, Castano I, et al. Acid exfoliation of imine-linked covalent organic frameworks enables solution processing into crystalline thin films. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 5165–5171
- 56 Mitra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Self-exfoliated guanidinium-based ionic covalent organic nanosheets (iCONs). *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2823–2828
- 57 Zhang J, Li X, Yang F, et al. Interlaced composite membranes by charge-induced alternating assembly of monolayer cationic COF and GO. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 68306–68315
- 58 Wang L, Xu C, Zhang W, et al. Electrocleavage synthesis of solution-processed, imine-linked, and crystalline covalent organic framework thin films. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 8961–8968
- 59 Ju T, Shi X, Si Z, et al. High-throughput electrochemical delamination of two-dimensional covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 23809–23818
- 60 Ouyang Z, Li X, Zhang J, et al. Zwitterionic adsorbents derived from self-exfoliated ionic covalent organic frameworks for efficient co-removal of anionic and cationic radionuclides. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154882
- 61 Zhou H, Ma X, Sailjoi A, et al. Vertical silica nanochannels supported by nanocarbon composite for simultaneous detection of serotonin and melatonin in biological fluids. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 353: 131101
- 62 Goswami L, Kushwaha A, Shabbir M, et al. Covalent organic frameworks (COFs) and COFs-based hybrid architectonics: a promising material platform for organic micropollutants detection and removal from wastewater. *Coord Chem Rev*, 2025, 527: 216398
- 63 Xiao Z, Li L, Tang Y, et al. Covalent organic frameworks with lithiophilic and sulfiphilic dual linkages for cooperative affinity to polysulfides in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Mater*, 2018, 12: 252–259
- 64 Zhou D, Tan X, Wu H, et al. Synthesis of C–C bonded two-dimensional conjugated covalent organic framework films by suzuki polymerization on a liquid–liquid interface. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1376–1381
- 65 Meng J, Yin M, Li F, et al. *In situ* orthogonal chemistry for facile preparation of uniform COF-based composite polymer electrolytes. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202515997
- 66 Naberezhnyi D, Park S W, Li W, et al. Mass transfer in boronate ester 2D COF single crystals. *Small*, 2021, 17: 2104392
- 67 Sun K, Fang Y, Chi L. On-surface synthesis on nonmetallic substrates. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 56–63
- 68 Zhang J, Wang C, Duan R, et al. Two-dimensional molecular phase transition of alkylated-TDPB on Au(111) and Cu(111) surfaces. *Chem Res Chin Univ*, 2020, 36: 685–689
- 69 Zwaneveld N A A, Pawlak R, Abel M, et al. Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6678–6679
- 70 Wang L, Wang X, Zhao Z L, et al. Stranski–Krastanov growth of two-dimensional covalent organic framework films. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 14079–14085
- 71 Wang D, Fan J, He J, et al. Imaging of guest molecule adsorption onto 2D covalent organic frameworks by scanning tunneling microscopy. *ACS Nano*, 2025, 19: 22133–22140
- 72 Sun J, Wang C, Fang Y, et al. A flexible 2D covalent organic framework film for near-infrared visual adaptation. *Small*, 2025, 21: 2502371
- 73 Tang J, Liang Z, Qin H, et al. Large-area free-standing metalloporphyrin-based covalent organic framework films by liquid–air interfacial polymerization for oxygen electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202214449
- 74 Xu K, Zheng Y, Zhou J, et al. Microwave-assisted fabrication of highly crystalline, robust COF membrane for organic solvent nanofiltration. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2417383
- 75 Cao L, Chen C, An S, et al. Covalent organic framework membranes with patterned high-density through-pores for ultrafast molecular sieving. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 21989–21998
- 76 Naqvi S A Z, Baloch A U R, Umna U Y, et al. Liquid–liquid interfacial approach for the facile synthesis of Tp–NBD COFs for efficient photocatalytic hydrogen production. *J Mater Chem A*, 2025, 13: 30419–30426
- 77 Hou S, Zhang G, Qiao Z, et al. Diffusion/modulator dual-mediated solid–liquid/vapor interfacial synthesis of crystalline covalent organic framework membranes. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202421555
- 78 Kim T, Oh J, Kim S C, et al. Photochemical and patternable synthesis of 2D covalent organic framework thin film using dynamic liquid/solid interface. *Small Methods*, 2024, 8: 2400063
- 79 Lavillunière H, Pham-Truong T N, Nguyen T K L, et al. Controlled microwave-assisted synthesis of covalent organic frameworks opens the way toward more suitable porous supercapacitor electrodes. *ACS Appl Energy Mater*, 2024, 7: 1723–1734
- 80 Rodríguez-Carrillo C, Benítez M, El Haskouri J, et al. Novel microwave-assisted synthesis of COFs: 2020–2022. *Molecules*, 2023, 28: 3112
- 81 Dey A, Chakraborty S, Singh A, et al. Microwave assisted fast synthesis of a donor–acceptor COF towards photooxidative amidation catalysis.

- [Angew Chem Int Ed](#), 2024, 63: e202403093
- 82 Wang S, Fu Y, Wang F, et al. Scalable melt polymerization synthesis of covalent organic framework films for room temperature low-concentration SO₂ detection. [J Am Chem Soc](#), 2024, 146: 33509–33517
- 83 Feng B, Chen X, Yan P, et al. Isomeric dual-pore two-dimensional covalent organic frameworks. [J Am Chem Soc](#), 2023, 145: 26871–26882
- 84 Zheng X, Qiu W, Cui J, et al. Donor-acceptor interactions enhanced colorimetric sensors for both acid and base vapor based on two-dimensional covalent organic frameworks. [Chem Eur J](#), 2024, 30: e202303004
- 85 Ahmed L R, Lüder J, Chuang C H, et al. Covalent-organic-framework-modified quartz crystal microbalance sensor for selective detection of hazardous formic acid. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2024, 16: 30408–30420
- 86 Jaffe H H, Miller A L. The fates of electronic excitation energy. [J Chem Educ](#), 1966, 43: 469
- 87 Yang L, Jin Y, Wang X, et al. Antifouling field-effect transistor sensing interface based on covalent organic frameworks. [Adv Elect Mater](#), 2020, 6: 1901169
- 88 Yu F, Liu W, Ke S W, et al. Electrochromic two-dimensional covalent organic framework with a reversible dark-to-transparent switch. [Nat Commun](#), 2020, 11: 5534
- 89 Hou J, Li Y, Tan H, et al. Structural design and enhanced electrochromic properties of thiophene-based covalent organic framework. [J Colloid Interface Sci](#), 2025, 699: 138107
- 90 Song T, Liu Z, Yun Q, et al. Recent progress of crystalline porous organic frameworks as ratiometric fluorescence biosensing platforms. [TrAC Trends Anal Chem](#), 2024, 171: 117500
- 91 Lei R, Zha Z, Hao Z, et al. Ultrathin and high-performance covalent organic frameworks composite membranes generated by oligomer triggered interfacial polymerization. [J Membrane Sci](#), 2022, 650: 120431
- 92 Zheng Y, Shen J, Yuan J, et al. 2D nanosheets seeding layer modulated covalent organic framework membranes for efficient desalination. [Desalination](#), 2022, 532: 115753
- 93 Yu X K, Guo S H, Zhu Y L, et al. Insight into the regulatory role of defect evolution on the growth of single-crystalline covalent organic frameworks. [ACS Nano](#), 2025, 19: 29141–29148
- 94 Yue L, Kong F, Wang Y, et al. Evolution of morphology, structure, and performance of the COF membranes with monomer concentrations: enabling effective desalination and kinetics analysis. [Desalination](#), 2024, 583: 117712
- 95 Wang Y, Li N, Wang Y. Single carbon dioxide molecules on surfaces studied by low-temperature scanning tunneling microscopy. [Res Chem Intermed](#), 2017, 43: 5229–5243
- 96 Bieri M, Nguyen M T, Gröning O, et al. Two-dimensional polymer formation on surfaces: insight into the roles of precursor mobility and reactivity. [J Am Chem Soc](#), 2010, 132: 16669–16676
- 97 Eichhorn J, Nieckarz D, Ochs O, et al. On-surface Ullmann coupling: the influence of kinetic reaction parameters on the morphology and quality of covalent networks. [ACS Nano](#), 2014, 8: 7880–7889
- 98 Yang W, Ding H, Chen Z, et al. Sequential activation of N–OH and C–H to yield a square metal–organic network featuring heterogeneous nodes on Ag(100). [J Phys Chem Lett](#), 2025, 16: 6898–6906
- 99 Wei Y, Xue D, Ji L, et al. Growth behavior of rubrene thin films on hexagonal boron nitride in the early stage. [Chin J Chem](#), 2022, 40: 1298–1304
- 100 Hao W, Sui C, Cheng G, et al. Dynamic insights into the growth mechanisms of 2D covalent organic frameworks on graphene surfaces. [ACS Nano](#), 2024, 18: 10485–10494
- 101 Mei A, Yang Z, Zhou M, et al. Opportunity and challenge of emerging COFs in chemiresistive sensing for gas and humidity. [Anal & Sens](#), 2024, 4: e202300078
- 102 Oh H, Byun H W, Moon K, et al. Synthesis of π -extended heterocycles via Rh(III)-catalyzed oxidative annulation of 5-aryl pyrazinones with alkynes. [J Org Chem](#), 2021, 86: 16349–16360
- 103 Hamzehpoor E, Jonderian A, McCalla E, et al. Synthesis of boroxine and dioxaborole covalent organic frameworks via transesterification and metathesis of pinacol boronates. [J Am Chem Soc](#), 2021, 143: 13274–13280
- 104 Xu Y, Ren G, Zhang D, et al. Fully conjugated covalent organic frameworks: synthesis, structures and applications. [Chin J Chem](#), 2023, 41: 3447–3472
- 105 Wang F, Yang L, Wang X, et al. Pyrazine-functionalized donor–acceptor covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic H₂ evolution with high proton transport. [Small](#), 2023, 19: 2207421
- 106 Zhao Y, Li S, Han J, et al. Thiolation-annulation-assisted synthesis of fully conjugated benzothiophene-linked covalent organic framework toward strongly enhanced photoelectrocatalytic uranium extraction. [ACS Mater Lett](#), 2024, 6: 3985–3992
- 107 Liang X, Wang C, Xu Y, et al. Exploration of the gas adsorption/selection behavior and its doping regulation strategy of COFs for improved gas-sensing performance. [ACS Sens](#), 2025, 10: 9306–9314
- 108 Yang Y, Liang B, Kreie J, et al. Elastic films of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks. [Nature](#), 2024, 630: 878–883

- 109 Liu M, Liu Y, Dong J, et al. Two-dimensional covalent organic framework films prepared on various substrates through vapor induced conversion. *Nat Commun*, 2022, 13: 1411
- 110 Liu M, Chen Y, Huang X, et al. Porphyrin-based COF 2D materials: variable modification of sensing performances by post-metallization. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202115308
- 111 Geng K, He T, Liu R, et al. Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions. *Chem Rev*, 2020, 120: 8814–8933
- 112 Xin C, Song B, Jin G, et al. Advancements in high-throughput screening and machine learning design for 2D ferromagnetism: a comprehensive review. *Advcd Theor Sims*, 2023, 6: 2300475
- 113 Xu G, Zhang Y, Jiang M, et al. A machine learning-assisted study on organic solvents in electrolytes for expanding the electrochemical stable window of zinc-ion batteries. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146676
- 114 Jiang M, Yang Z, Lu T, et al. Machine learning accelerated study for predicting the lattice constant and substitution energy of metal doped titanium dioxide. *Ceramics Int*, 2024, 50: 1079–1086
- 115 Huang G, Guo Y, Chen Y, et al. Application of machine learning in material synthesis and property prediction. *Materials*, 2023, 16: 5977
- 116 Hui Y, Guo H, Wang M, et al. Deep machine learning-assisted MOF@COF fluorescence/colorimetric dual-mode intelligent ratiometric sensing platform for sensitive glutathione detection. *Talanta*, 2025, 292: 127990
- 117 Qiu Y, Chen L, Zhang X, et al. A universal machine learning framework to automatically identify high-performance covalent organic framework membranes for CH₄/H₂ separation. *AIChE J*, 2024, 70: e18575
- 118 Wang H, Li Y, Xuan X, et al. Machine learning accelerated discovery of covalent organic frameworks for environmental and energy applications. *Environ Sci Technol*, 2025, 59: 6361–6378

Summary for “二维共价有机框架表面生长及其气体传感器应用的研究进展”

Recent progress on surface growth of two-dimensional covalent organic frameworks and their gas sensors

Lei Sun^{1,2}, Junqi He¹, Dong Nie¹, Shiming Zhang^{2*} & Dingguan Wang^{1*}

¹ College of Electronics and Information Engineering, State Key Laboratory of Radio Frequency Heterogeneous Integration, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

² School of Light Industry and Food Engineering, Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Guangxi University, Nanning 530004, China

* Corresponding authors, E-mail: shimingzhang@gxu.edu.cn; dgwang@szu.edu.cn

Two-dimensional covalent organic frameworks (2D COFs) have emerged as highly promising materials for advanced gas sensing, due to their high specific surface area, structurally tunable pores, and versatile surface functionalities. Their ultrathin, layered architecture facilitates rapid gas diffusion and maximizes the accessibility of active sites, leading to significantly improved sensor sensitivity, response speed, and selectivity. This review systematically summarizes recent progress in the synthesis and gas-sensing applications of 2D COFs, with a particular focus on controlled growth strategies, operational mechanisms, and key performance-influencing factors.

The synthetic methodologies for 2D COF films are comprehensively discussed and categorized into top-down and bottom-up strategies. Top-down approaches, such as solvent-assisted ultrasonic exfoliation, mechanical peeling, and chemical delamination, produce thin nanosheets from bulk COF crystals. While straightforward for lab-scale preparation, these methods often result in films with broad thickness distribution and limited structural uniformity. In contrast, bottom-up strategies, including surface-assisted synthesis, various interfacial polymerizations, and external-field-assisted growth, enable the direct fabrication of COF films on substrates. These techniques offer superior control over film crystallinity, thickness, and morphology, with recent advances achieving wafer-scale, patterned growth under mild conditions—a critical step toward practical device integration.

The review further elaborates on the diverse gas-sensing mechanisms enabled by 2D COFs, encompassing capacitive, resistive, colorimetric, fluorescent, quartz crystal microbalance, and field-effect transistor-based sensors. These devices function by transducing the selective adsorption of target gas molecules within the porous framework into measurable electrical, optical, or mass changes. Notable demonstrations include ultra-sensitive NH₃ detection via fluorescence enhancement, highly selective room-temperature NO₂ sensing using conjugated COFs, and sensitive detection of formic acid with QCM sensors.

Critical factors governing the growth and final quality of COF films, such as monomer concentration, substrate properties, deposition rate, and temperature, are analyzed. Optimal film formation requires careful balancing of nucleation density and crystal growth kinetics, often within specific windows of these parameters.

Despite remarkable progress, several challenges persist, including the need to enhance the intrinsic electrical conductivity of COFs, improve selectivity in complex humid environments, and scale up the production of high-quality, single-crystalline films. Future opportunities lie in strategic material functionalization to create specific recognition sites, the application of machine learning for accelerated materials discovery and optimization, and the integration of COF sensors into portable and IoT-compatible devices for real-world environmental, industrial, and healthcare monitoring.

In summary, 2D COFs provide a versatile and powerful platform for next-generation gas sensing. Continued interdisciplinary efforts in precise synthesis, fundamental mechanism understanding, and device engineering are essential to transition these promising materials from laboratory research to widespread practical application.

covalent organic frameworks, gas sensor, surface synthesis, scanning tunneling microscopy, sensing mechanism

doi: [10.1360/CSB-2025-5732](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5732)