

功能材料

sp^2 碳共价有机框架可见光催化水分子氧化

李红蕊¹, 陈铭辉¹, 刘晨曦¹, 冯亚青^{1,2,3*}, 张宝^{1,2*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 广东省实验室化学与精细化工揭阳中心, 广东 揭阳 522000; 3. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要: 以 N,N' -对乙腈苯-3,4,9,10-萘二酰亚胺和 1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯为单体, 通过溶剂热法合成了 sp^2 碳连接构筑的六方孔状的共价有机框架 (NP-COF)。采用 XRD、FTIR、¹³CNMR、XPS、N₂ 吸附-脱附、SEM、TEM、EDS、HRTEM 对其结构和形貌进行了表征, 通过光致发光光谱 (PL) 对其光电性能进行了测试, 对 NP-COF 的可见光催化 H₂O 分子析氧能力进行了评价, 推测了其反应机理。结果表明, NP-COF 是一种吸光性能良好、具有一定的载流子产生和迁移能力优势的半导体型催化剂, 能够在可见光诱导下高效地催化 H₂O 分子氧化反应的进行, 在 Co(NO₃)₂·6H₂O 作为助催化剂的条件下, 析出 O₂ 的平均速率达 344 μmol/(g·h), 高于相同条件下已报道的共价有机框架型光催化剂的光催化析氧能力。

关键词: sp^2 碳; 共价有机框架; 可见光催化; 水分子分解; 析氧反应; 功能材料

中图分类号: O643.36; O644.1; TQ317.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1148-07

sp^2 -Carbon covalent organic framework for visible-light-driven photocatalytic water molecules oxidation

LI Hongrui¹, CHEN Minghui¹, LIU Chenxi¹, FENG Yaqing^{1,2,3*}, ZHANG Bao^{1,2*}

[1. School Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Guangdong Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Industry Jieyang Center, Jieyang 522000, Guangdong, China; 3. Collaborative Innovative Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China]

Abstract: sp^2 -Carbon-linked covalent organic framework (NP-COF), with hexagonal and porous structure, was synthesized from N,N' -*p*-acetonitrile benzene-3,4,9,10-naphthalimide and 1,3,5-tris(*p*-formylphenyl) benzene monomers by solvothermal method. The structure and morphology of NP-COF were characterized by XRD, FTIR, ¹³CNMR, XPS, N₂ adsorption-desorption, SEM, TEM, EDS and HRTEM. Then, its photoelectric performance was investigated by photoluminescence studies. Furthermore, the photocatalytic ability of NP-COF for oxygen evolution of H₂O under visible light irradiation was evaluated and the reaction mechanism was speculated. The results indicated that NP-COF was an excellent semiconductive catalyst with good light absorption capacity and certain advantages of carrier generation and migration. It could efficiently catalyze the oxidation reaction of H₂O molecules under visible light irradiation. The NP-COF, under the condition of Co(NO₃)₂·6H₂O as cocatalyst, with an average oxygen evolution rate of 344 μmol/(g·h), presented higher efficiency in oxygen evolution catalysis in comparison to other covalent organic framework photocatalysts previously reported under same conditions.

Key words: sp^2 -carbon; covalent organic frameworks; visible-light photocatalysis; water splitting; oxygen evolution reaction; functional materials

共价有机框架 (COFs) 材料具有高度结构可调性、低密度和高稳定性等特点^[1], 已在光催化领域

表现出独特的优势。目前, COFs 材料在光催化析氢反应 (HER) 已经取得了较大的进展^[2], 但析氧反

收稿日期: 2022-01-12; 定用日期: 2022-03-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220040

基金项目: 国家自然科学基金 (22078241)

作者简介: 李红蕊 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 18810137930@163.com。联系人: 冯亚青 (1957—), 女, 教授, E-mail: yqfeng@tju.edu.cn; 张宝 (1976—), 男, 副教授, E-mail: baozhang@tju.edu.cn。

应(OER)涉及4个电子的复杂转移过程^[3],且多数COFs材料存在带隙过大、氧化电位过低的问题,导致其用于光催化OER的研究非常少,且效率较低^[4-7]。所以,仍需开发出具有高催化析氧活性的COFs材料。

为解决上述问题,研究者通常将卟啉^[8]、卟啉^[9]等具有强的 π 共轭结构作为构筑基元,以亚胺键^[10]、碳碳双键^[11]等连接键进一步扩大共轭效应,并以功能性基团进行修饰。2019年,BI等^[12]制备了碳碳双键连接构筑的石墨氮化碳型COFs($g-C_{40}N_3-COF$),其吸光范围可至550 nm,其光催化OER活性达50 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。2021年,WANG等^[13]用酰胺基团修饰了共价三嗪框架末端并制备了超薄纳米片(CTF NSs),其中酰胺基团可促进能带结构优化,提高了可见光吸收性能和载流子分离效率,CTF NSs在可见光诱导下催化OER活性提高至247 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,是目前报道的光催化析氧活性最高的COFs材料,但仍不能满足能源需求。为得到具有强 π - π 共轭效应、优异可见光转化性能的COFs材料,通过选择具有大共轭结构、富集吸电子基团的单体直接进行多反应位点的COFs材料的构筑,可提高其光催化活性。

本文拟以具有较大共轭结构的 N,N' -对乙腈苯-3,4,9,10-萘二酰亚胺和1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯为单体,构筑 sp^2 碳连接的六方孔状有机框架(NP-COF)。其中,具有吸电子效应的氰基和酰亚胺单元可提高载流子分离率、调节电子结构、提供反应位点。通过结构、形貌、光电性能等表征手段,确定NP-COF的结构,并对其驱动水分子分解氧的能力、载流子产生及运输能力进行分析,最后在可见光照射下对NP-COF的光催化活性进行测试并推测其反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻二氯苯、正丁醇、 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)、 AgNO_3 、甲醇,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; La_2O_3 、KBr、对氨基苯乙腈、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),天津希恩思生化科技有限公司; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,凯玛特(天津)化工科技股份有限公司; NaOH 、丙酮,天津市江天化工技术有限公司;萘-1,4,5,8-四甲酸二酐,上海迈瑞尔化学技术有限公司;1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯(TPP),吉林中科研伸科技有限公司,以上试剂均为AR。

Labsolar-6A全玻璃自动在线微量气体分析系统,北京泊菲莱科技有限公司;GC7900气相色谱仪,山东金普分析仪器有限公司;Avance III HD 400液体超导核磁共振波谱仪,德国Bruker公司;JNM-

ECZ600R 600 MHz固液核磁共振波谱仪、JEM-F200和JEM-F2100场发射透射电子显微镜[联用能量色散X射线光谱仪(EDS)]、能量色散X射线光谱仪(EDS),日本JEOL;X'Pert Pro X射线衍射仪,荷兰Panalytical公司;Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪、ESCALAB-250Xi X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司;S4800和Regulus 8100场发射扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;U-3010紫外-可见漫反射光谱仪,日本Shimadzu公司;FLS1000稳态/瞬态荧光光谱仪,英国Edinburgh Instruments公司;CHI660D型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

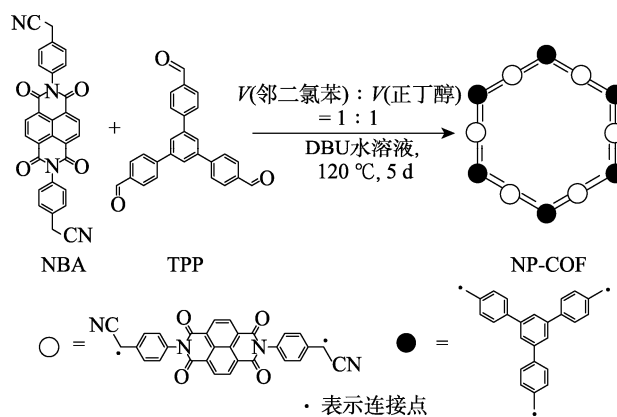
1.2 合成

1.2.1 N,N' -对乙腈苯-3,4,9,10-萘二酰亚胺(NBA)的合成

将1.34 g (5.0 mmol)萘-1,4,5,8-四甲酸二酐和4.09 g (30.9 mmol)对氨基苯乙腈溶解于30 mL甲醇中,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下回流6 h,过滤,分别用20 mL甲醇、50 mL 2.65 mol/L的NaOH水溶液洗涤,干燥,得黄棕色粉末NBA 1.67 g,收率67%,熔点233.0 $^{\circ}\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (400 Hz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 8.58 (dd, 4H), 8.17 (d, 4H), 7.78 (d, 4H), 4.17 (s, 4H)。

1.2.2 NP-COF的合成

NP-COF的合成路线及结构如下所示。先将29.8 mg (0.06 mmol) NBA和15.6 mg (0.04 mmol) TPP装入Pyrex管中,然后加入1 mL邻二氯苯、1 mL正丁醇并超声10 min,再加入0.2 mL 5 mol/L的DBU水溶液超声10 min以获得分散均匀的混合液,液氮环境下进行3次冷冻抽气以获得真空环境,在120 $^{\circ}\text{C}$ 下反应5 d,冷却至室温后,用丙酮洗涤5次,离心收集固体。



1.3 表征和性能测试

1.3.1 表征方法

GC测试:气相色谱仪柱温为80 $^{\circ}\text{C}$,检测器为热导检测器(TCD),其温度为150 $^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氩气。XRD测试:扫描速度为0.05 ($^{\circ}$)/s,扫描范

围 $2\theta=2^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。FTIR 测试：用傅里叶变换红外光谱仪获得单体及 COFs 各官能团的振动吸收光谱，测量范围为 $3500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。N₂ 吸附-脱附测试：脱气温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，脱气时间为 6 h。光电流测试电压为 0.8 mV 。

1.3.2 光催化实验方法

带有滤光片 ($\lambda>420\text{ nm}$) 的 300 W 氙灯用作可见光光源，在 100 mL 0.01 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液中加入 50 mg NP-COF 作为光催化剂，其中 AgNO₃ 用作电子牺牲剂，加入 0.2 g La₂O₃ 作为 pH 缓冲剂，7.4 mg Co(NO₃)₂·6H₂O 作为助催化剂，然后将混合物超声处理 30 min 以获得均匀的分散液，为了避免空气中 O₂ 的干扰，整个光催化反应需要在密闭的真空环境中进行，通过带有 TCD 的 GC 检测光催化 OER 过程产生的 O₂。光催化反应后，将反应液过滤，分别用 20 mL 1 mol/L 的稀硝酸和 100 mL 去离

子水洗涤，然后在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 6 h，收集反应后的 NP-COF 粉末。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

对 NP-COF 进行了 XRD、FTIR 和 ¹³CNMR 测试，结果见图 1。

由图 1a 可知，NP-COF 具有一定的结晶性。由图 1b 可以看出，单体 TPP 醛基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰 ($2825\text{ 和 }2744\text{ cm}^{-1}$) 消失，已形成 C=C 键，但其伸缩振动吸收峰被 C=O 键的伸缩振动吸收峰覆盖。由图 1c 可以明显看到，形成的 C=C 键中与羧基相连的碳的化学位移为 136，与 TPP 单元相连的碳的化学位移为 119。

对 NP-COF 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试，结果见图 2。

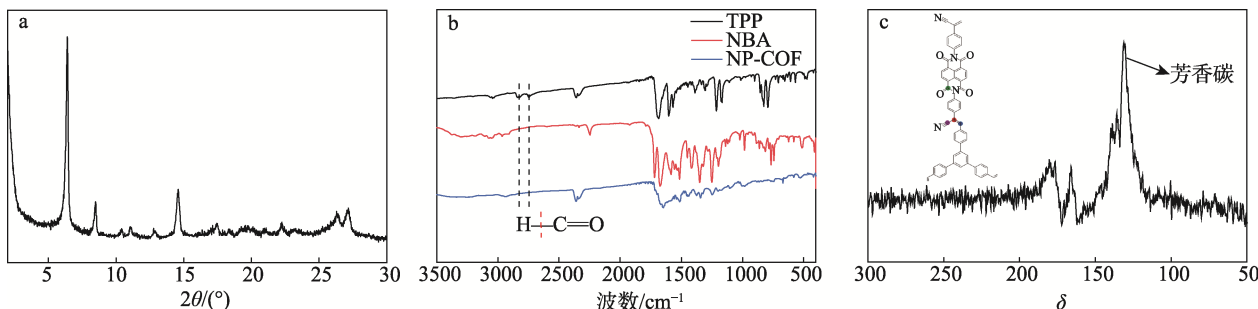
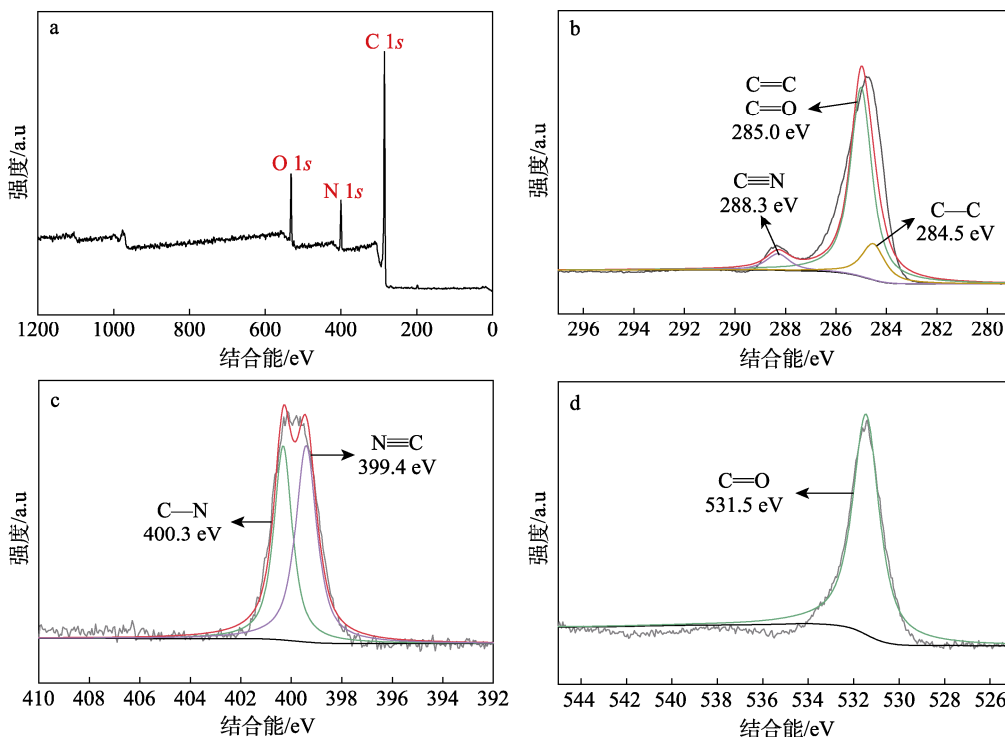


图 1 NP-COF 的 XRD (a)、FTIR (b) 及 ¹³CNMR (c) 谱图
Fig. 1 XRD pattern (a), FTIR (b) and ¹³CNMR spectra (c) of NP-COF



a—全谱；b—C 1s 谱图；c—N 1s 谱图；d—O 1s 谱图

图 2 NP-COF 的 XPS 谱图
Fig. 2 XPS spectra of NP-COF

由图 2a 可以看到, NP-COF 结构中含有 C、N、O 的能谱峰。进一步对各元素进行分峰, 由图 2b 可以看到, NP-COF 结构中有 3 种杂化的 C 元素, 分别是氨基中 sp 杂化的 C (288.3 eV)、C=C 和 C=O 中 sp^2 杂化的 C (285.0 eV) 及 C—C 中 sp^3 杂化的 C (284.5 eV)。由图 2c 可以看出, N 元素有两种化学位置, 分别是酰亚胺单元中的 N (400.3 eV) 及氨基中的 N (399.4 eV)。由图 2d 可以看到, 结合能在 531.5 eV 处为 C=O 中的 O。综上, 成功制备了 sp^2 碳连接的 NP-COF。

通过 N_2 吸附-脱附实验对 NP-COF 的孔隙结构及比表面积进行了测试, 图 3a 为 77 K 下的 NP-COF 的 N_2 吸附-脱附曲线, 图 3b 为 NP-COF 的孔径分布。由图 3a 可知, NP-COF 的 N_2 吸附-脱附曲线为 II 型等温线, 说明 NP-COF 的孔径较大, 通过计算得到其比表面积为 $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 较小的比表面积归因于多孔道的交联。由图 3b 看到, NP-COF 的孔径主要分布在 12.41 nm。

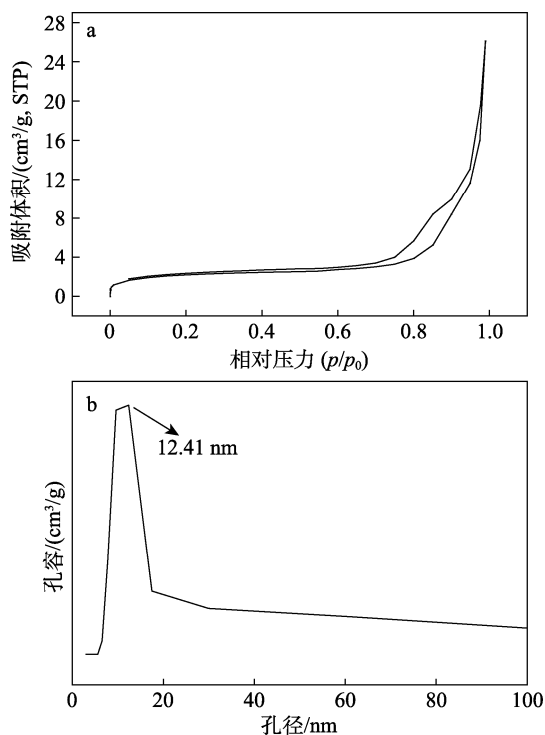


图 3 NP-COF 的 N_2 吸附-脱附曲线 (a) 及孔径分布 (b)
Fig. 3 N_2 sorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of NP-COF

2.2 微观形貌表征

采用 SEM、TEM、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 对 NP-COF 的表观形貌进行了表征, 结果见图 4。由图 4a 可以看到, NP-COF 呈纳米薄片堆积的微观形貌。图 4b 显示出同样的形貌。片层之间通过 π - π 相互作用堆积, 可为光生载流子的运输提供一条柱状结构的通道^[14], 促进载流子迁移, 从而抑制其发生复合。

由图 4c 可以清晰看到, NP-COF 有序排列的晶格条纹, 进一步说明了其是具有晶体结构的多孔材料。由图 4d 可以看到, NP-COF 中 C、N、O 这 3 种元素分布较为均匀。

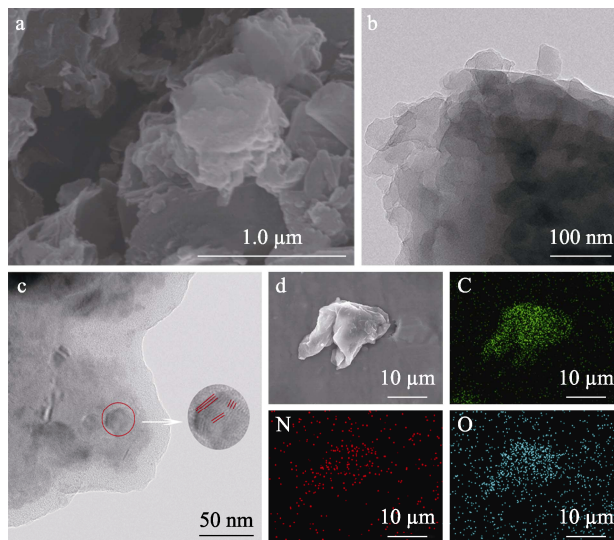
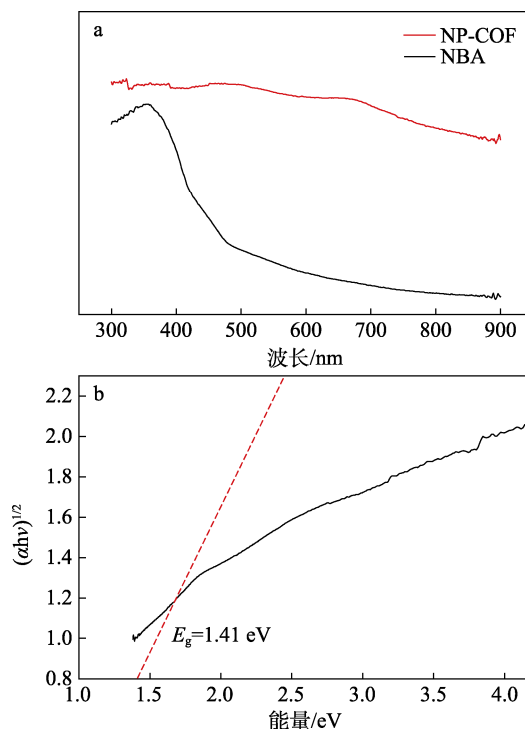


图 4 NP-COF 的 SEM (a)、TEM (b)、HRTEM (c) 及元素分布图 (d)

Fig. 4 SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c) and element distribution images (d) of NP-COF

2.3 光电性能表征

图 5a 为 NP-COF 固体的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 谱图。由图 5a 可知, 相比于单体 NBA, NP-COF 的吸光范围明显拓宽, 在整个可见光范围内均有较强的吸收。通过 Tauc-plot 曲线 (图 5b) 计算得到 NP-COF 的带隙 (E_g) 为 1.41 eV。图 5c 为 NP-COF 的紫外光电子能谱图 (UPS)。



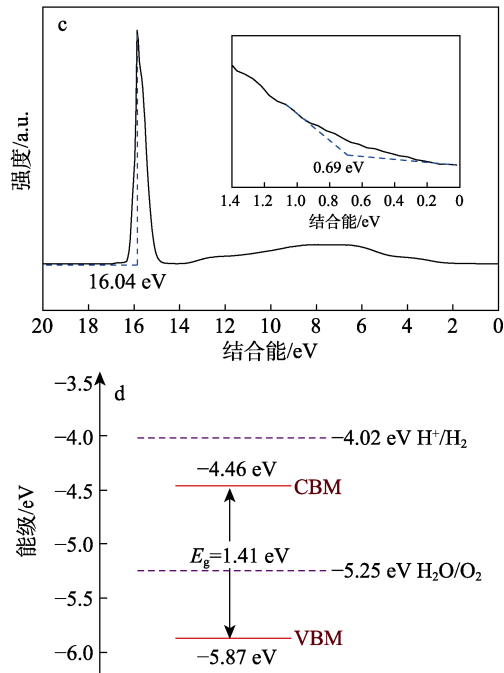


图 5 NP-COF 的固体 UV-Vis DRS 谱图 (a)、tauc-plot 曲线 (b)、UPS 谱图 (c) 及能级分布 (d)
Fig. 5 UV-Vis DRS spectrum (a), tauc-plot curve (b), UPS spectrum (c) and energy level of NP-COF

由图 5c 可见, NP-COF 具有较大的功函数和较小的费米能级, 通过计算得到 NP-COF 价带最大值 (VBM) 是 -5.87 eV, 导带最小值 (CBM) 是 -4.46 eV。从能级分布示意图 (图 5d) 可以看出, NP-COF 具有较大的氧化电位和合适的带隙, 可在可见光照射下驱动水分子的氧化产生 O_2 。

图 6a 为 NP-COF 的稳态光致发光光谱 (PL)。由图 6a 可以看到, NP-COF 表现出一定的荧光发射强度, 说明了其在光照条件下可有效产生一定浓度的光生载流子。图 6b 为 NP-COF 的光电流响应曲线。由图 6b 可知, 当 NP-COF 用作电极膜材时, 黑暗条件下受到可见光照射可明显产生光电子并进行迁移。

综上, NP-COF 是一种吸光性能良好、具有一定的载流子产生及迁移能力的半导体光催化剂材料, 能有效地催化水中析氧反应的进行。

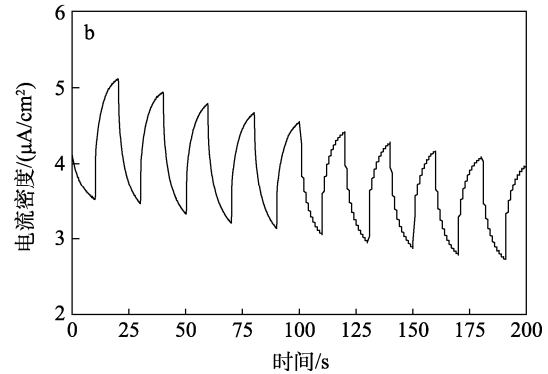
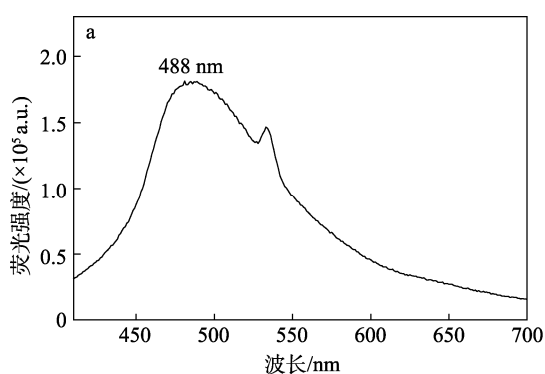


图 6 NP-COF 的 PL 谱图 (a) 及光电流-时间曲线 (b)
Fig. 6 PL spectrum (a) and photocurrent-time curve (b) of NP-COF

2.4 光催化活性测试

按照 1.3.2 节实验条件, 对 NP-COF 的光催化析氧能力进行了测试, 结果见图 7。由图 7 可知, NP-COF 光催化析出 O_2 的平均速率为 $217 \mu mol/(g \cdot h)$; 当以 Co^{2+} 为助催化剂 (其用量为光催化剂质量的 3%) 时, 该催化体系 (记为 NP-COF+ Co^{2+}) 析出 O_2 的平均速率提升至 $344 \mu mol/(g \cdot h)$ 。

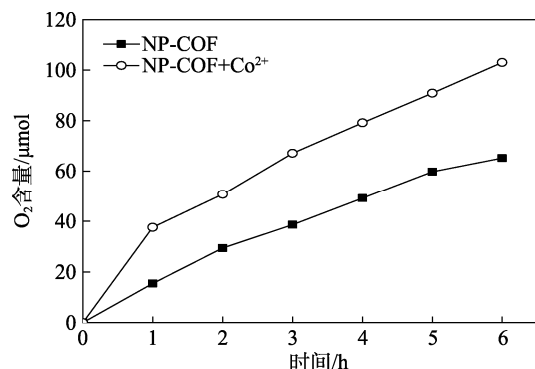


图 7 6 h 内的平均 O_2 释放量
Fig. 7 Average amount of O_2 released within 6 h

将 NP-COF 与相同条件下已报道的 COFs 型光催化剂的光催化析氧能力进行了对比, 结果见表 1。

表 1 COFs 型光催化 OER 速率比较
Table 1 Comparison of OER rates in COFs photocatalysis

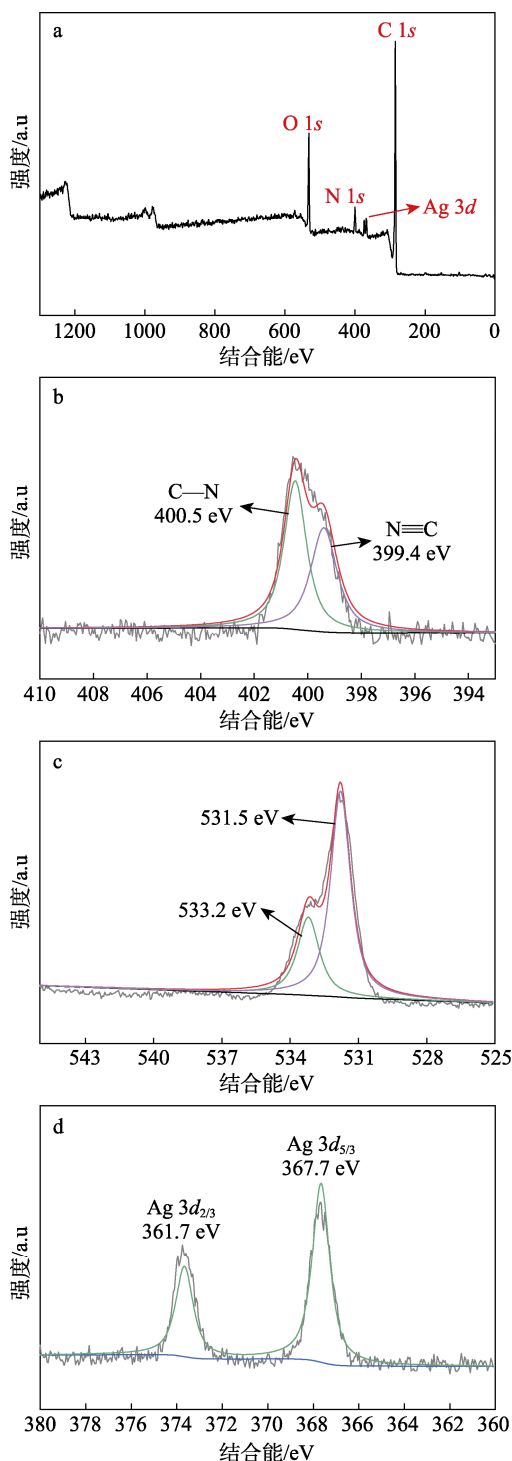
光催化剂	pH 缓冲剂	OER 速率/ $[\mu mol/(g \cdot h)]$	参考文献
CTP-1	La_2O_3	~ 33	[4]
CTP-2	La_2O_3	~ 100	[4]
CTP-3	La_2O_3	~ 10	[4]
BpCo-COF-1	无	152	[5]
g- $C_{40}N_3$ -COF	La_2O_3	32	[12]
CTF NSs	无	247	[13]
sp^2C -COF	La_2O_3	~ 1.8	[15]
NP-COF	La_2O_3	344	本文

注: 表中的光催化体系中光源均为 300 W 氙灯 ($\lambda > 420$ nm), 助催化剂为 Co^{2+} , 电子牺牲剂为 $AgNO_3$; CTP 为共价三嗪骨架; BpCo-COF-1 为联吡啶类 COFs; g- $C_{40}N_3$ -COF 为石墨氮化碳型 COFs; CTF NSs 为共价三嗪框架超薄纳米片; sp^2C -COF 为碳碳双键连接构筑的全共轭类 COFs; NP-COF 为本文碳碳双键连接构筑的茶酰亚胺类 COFs。

由表 1 可知, 在相同的光催化体系下, NP-COF 表现出较高的 O_2 析出速率, 高于现有 COFs 型光催化剂用于分解水产氧的最高水平。

2.5 机理分析

电子牺牲剂 $AgNO_3$ 在可见光照射下被还原为 Ag 纳米粒子, 然后沉积至 NP-COF 表面。通过 XPS 确定可见光还原后的 Ag 纳米粒子 (Ag NPs) 在 NP-COF 中的锚定位点, 结果见图 8。



a—全谱; b—N 1s 谱图; c—O 1s 谱图; d—Ag 3d 谱图

图 8 光催化 OER 后 NP-COF 的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of NP-COF after photocatalytic OER

由图 8a 可明显看到, Ag 3d 的能谱峰, 说明 Ag NPs 稳定吸附在 NP-COF 的表面。从图 8b-d 可以看出, 与 OER 前 NP-COF 的 XPS 谱图 (图 2) 相比, 酰亚胺单元中的 C—N 中氮元素的结合能从 400.3 eV 增大至 400.5 eV, 羰基中部分氧元素的结合能从 531.5 eV 增大至 533.2 eV, 说明羰基上的氧为锚定 Ag NPs 提供了位点, Ag NPs 起到了传递光生电子的作用, 进一步降低了羰基氧及酰亚胺单元中氮元素的电子云密度。缺电子的氧元素及氮元素均可作为 OER 的反应活性位点以富集光生空穴, 用于 H_2O 分子的氧化。

进一步通过扫描透射电子显微镜 (STEM) 及 EDS 观察在光催化 OER 后 Ag NPs 在 NP-COF 表面的分布情况, 结果见图 9。由图 9 可以看出, C、N、O、Ag 元素均匀地分布在 NP-COF 表面, Ag NPs 由于聚集呈现出不同大小的粒子, 进一步证明了 $AgNO_3$ 被还原为 Ag 并吸附在 NP-COF 的表面。

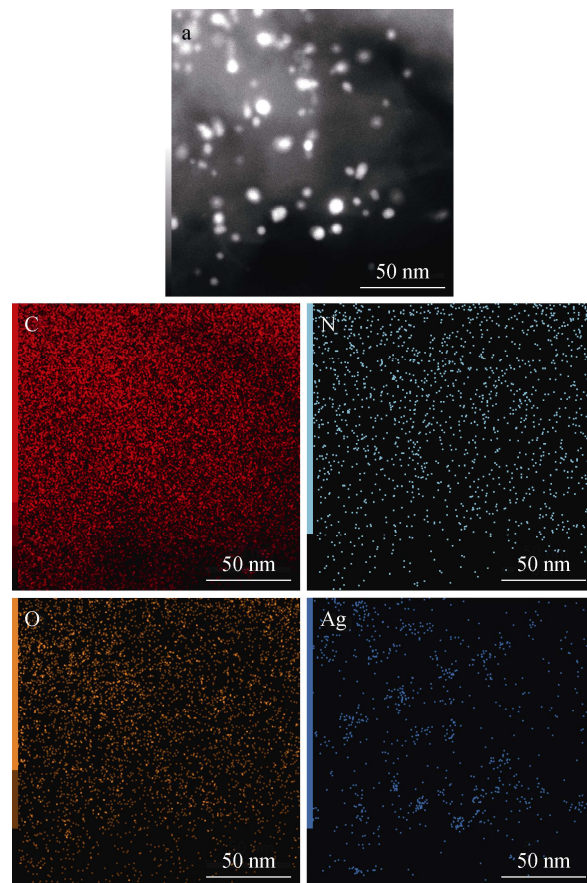


图 9 光催化 OER 后 NP-COF 的 STEM 图 (a) 及 C、N、O、Ag 元素分布

Fig. 9 STEM image (a) and C, N, O, Ag element distribution of NP-COF after photocatalytic OER

根据 H_2O 分子断裂重组生成 O_2 的过程^[3]推测, NP-COF 光催化 OER 的机理, 如图 10 所示。在可见光诱导下, 具有半导体性质的 NP-COF 产生光生

载流子，缺电子的氧元素上逐步积累光生空穴，当其吸附一定浓度的 H_2O 分子后， H_2O 分子与空穴反应释放出一个电子分别形成中间吸附态 $^*\text{O}$ 、 $^*\text{OOH}$ ，最终从 NP-COF 的表面释放出 O_2 ，释放的电子继续还原 AgNO_3 为 Ag ，进行下一个循环过程。

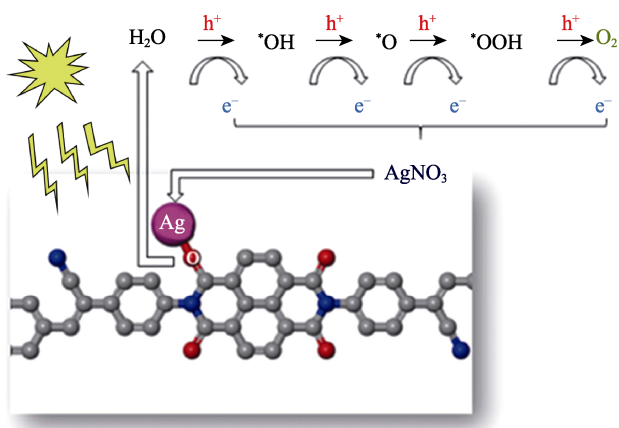


图 10 NP-COF 用于光催化 OER 的反应机理

Fig. 10 Reaction mechanism of NP-COF for photocatalytic OER

3 结论

(1) 设计、制备了具有强 π - π 共轭效应的 sp^2 碳连接构筑的 NP-COF。

(2) 表征结果表明，NP-COF 是一种吸光性能良好、具有一定的载流子产生和迁移能力优势的半导体材料，能够在可见光诱导下高效驱动 H_2O 分子氧化反应的进行。在 300 W 氙灯 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射、0.01 mol/L AgNO_3 作电子牺牲剂、 La_2O_3 作 pH 缓冲剂、7.4 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为助催化剂的条件下，50 mg NP-COF 光催化 OER 速率达 $344 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ，高于现有 COFs 型光催化剂用于分解水产氧的水平。

(3) 推测了 NP-COF 光催化 OER 的机理，在电子牺牲剂 AgNO_3 的作用下，多孔结构中的羰基氧和酰亚胺单元中的氮作为可能的反应活性位点，以积累光生空穴将 H_2O 分子氧化释放出 O_2 。

参考文献:

- [1] LUO M L, YANG Q, LIU K W, *et al.* Boosting photocatalytic H_2 evolution on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ by modifying covalent organic frameworks (COFs)[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(41): 5829-5832.
- [2] ZHAO S Y (赵苏艳), LIU C (刘畅), XU H (徐浩), *et al.* Two-dimensional covalent organic frameworks photocatalysts[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2020, 32(2/3): 274-285.
- [3] EISENBERG R, GRAY H B. Preface on making oxygen[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(6): 1697-1699.
- [4] LAN Z A, FANG Y X, ZHANG Y F, *et al.* Photocatalytic oxygen evolution from functional triazine-based polymers with tunable band structures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(2): 470-474.
- [5] CHEN J, TAO X P, LI C Z, *et al.* Synthesis of bipyridine-based covalent organic frameworks for visible-light-driven photocatalytic water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262: 118271.
- [6] XIE J J, SHEVLIN S A, RUAN Q S, *et al.* Efficient visible light-driven water oxidation and proton reduction by an ordered covalent triazine-based framework[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1617-1624.
- [7] BI J H, FANG W, LI L Y, *et al.* Covalent triazine-based frameworks as visible light photocatalysts for the splitting of water[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(20): 1799-1805.
- [8] WANG H M (王弘民), DING H M (丁慧敏), WANG C (汪成). Research progress in porphyrin-based covalent organic frameworks[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2017, 80(2): 132-138.
- [9] ASCHERL L, EVANS E W, GORMAN J, *et al.* Perylene-based covalent organic frameworks for acid vapor sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(39): 15693-15699.
- [10] SEGURA J L, MANCHENO M J, ZAMORA F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: Synthesis, properties and potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5635-5671.
- [11] CHEN R F, SHI J L, MA Y, *et al.* Designed synthesis of a 2D porphyrin-based sp^2 carbon-conjugated covalent organic framework for heterogeneous photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(19): 6430-6434.
- [12] BI S, YANG C, ZHANG W B, *et al.* Two-dimensional semiconducting covalent organic frameworks *via* condensation at arylmethyl carbon atoms[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2467.
- [13] WANG C X, ZHANG H L, LUO W J, *et al.* Ultrathin crystalline covalent-triazine-framework nanosheets with electron donor groups for synergistically enhanced photocatalytic water splitting[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(48): 25381-25390.
- [14] LIU W B, LI X K, WANG C M, *et al.* A scalable general synthetic approach toward ultrathin imine-linked two-dimensional covalent organic framework nanosheets for photocatalytic CO_2 reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(43): 17431-17440.
- [15] JIN E Q, LAN Z A, JIANG Q H, *et al.* 2D sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen production from water[J]. *Chem*, 2019, 5(6): 1632-1647.

(上接第 1140 页)

- [35] DEAL J W, LE P, COERY C B, *et al.* Water-gas shift reaction on alumina-supported Pt-CeO₃ catalysts prepared by supercritical fluid deposition[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 119: 113-121.
- [36] GARCIA J, JIMENEZ C, MARTINEZ F, *et al.* Electrochemical reduction of CO_2 using Pb catalysts synthesized in supercritical medium[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 72-80.
- [37] TEOH W H, MAMMUCARI R, FOSTER N R. Solubility of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide: A review[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, 724(15): 102-116.
- [38] JIMENEZ C, GARCIA J, CAMARILLO R, *et al.* Electrochemical CO_2 reduction to fuels using Pt/CNT catalysts synthesized in

- supercritical medium[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(3): 3038-3046.
- [39] CASAPU M, FISCHER A, GANZLER A M, *et al.* The origin of the normal and inverse hysteresis behavior during CO oxidation over Pt/Al₂O₃[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 7(1): 343-355.
- [40] JIANG H X, YAO C X, WANG Y D, *et al.* Synthesis and catalytic performance of highly dispersed platinum nanoparticles supported on alumina *via* supercritical fluid deposition[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020, 166(1): 105014.
- [41] CHENG N L (程能林). *Solvents handbook*[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015.
- [42] ZHU H F (朱洪法), LIU L Z (刘丽芝). *Preparation and application technology of catalyst*[M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2011.