

共价有机骨架材料在光催化应用中的最新进展

冯 嫣, 朱百慧, 职晓焱, 董方园, 宋敬璇, 傅仰河*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华

收稿日期: 2024年1月22日; 录用日期: 2024年2月21日; 发布日期: 2024年2月29日

摘 要

共价有机骨架(COFs)是具有高表面积和稳定孔隙率的结晶共价聚合物。COFs材料表现出许多突出的特性, 如高比表面积和孔隙率、高的化学稳定性和热稳定性、结构易调控等。这些特殊的优势使COFs材料在光催化方面表现出显著的性能。此外, 通过离子掺杂和异质结的形成, 可以显著提高COFs材料作为光催化剂的活性。本文综述了COF基材料在光催化体系中的最新研究进展。首先, 对COFs的制备方法进行了分析和比较。此外, 还介绍了COFs基材料光催化反应的基本原理以及光催化制氢、CO₂还原、染料降解、有机转化等方面的最新研究进展。

关键词

共价有机框架材料, 光催化, 合成方法, 应用

Research Progress on Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Applications

Yan Feng, Baihui Zhu, Xiaoyan Zhi, Fangyuan Dong, Jingxuan Song, Yanghe Fu*

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 22nd, 2024; accepted: Feb. 21st, 2024; published: Feb. 29th, 2024

Abstract

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline covalent polymers with high surface area and stable porosity. COFs materials exhibit many outstanding properties, such as high specific surface area and porosity, high chemical and thermal stability, and easy structural modulation. These special advantages make COFs materials show remarkable performance in photocatalysis. In addition, the activity of COFs materials as photocatalysts can be significantly enhanced by ion doping

*通讯作者。

文章引用: 冯嫣, 朱百慧, 职晓焱, 董方园, 宋敬璇, 傅仰河. 共价有机骨架材料在光催化应用中的最新进展[J]. 材料科学, 2024, 14(2): 142-151. DOI: 10.12677/ms.2024.142017

and heterojunction formation. This paper reviews the recent research progress of COF-based materials in photocatalytic systems. Firstly, the preparation methods of COFs are analysed and compared. In addition, the basic principles of photocatalytic reactions of COFs-based materials and the latest research progress in photocatalytic hydrogen production, CO₂ reduction, dye degradation, and organic conversion are presented.

Keywords

Covalent Organic Frameworks, Photocatalysis, Synthetic Methods, Applications

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

COFs 是一种通过共价键连接的功能单元高度有序的 2D 或 3D 拓扑结构的多孔有机材料[1] [2] [3]。与其他常见的光催化剂相比,主要优势如下: 1) 化学稳定性和热稳定性高。2) 具有合适的孔径和更大的表面积。3) 具有高效的电子空穴分离迁移效率。4) 可以对其结构进行预先设计。光催化技术是以太阳光为驱动力进行环境净化和能源转化的新型环保技术。自从 Yaghi 及其同事[4]于 2005 年首次通过硼酸的缩合将硼酸键引入 2D 多孔框架中引入 COFs 以来,由于其卓越的物理和化学性质,COFs 领域得到了蓬勃发展,目前已经广泛应用于光催化析氢[5] [6]、CO₂ 还原[7] [8]、污染物降解[9] [10]和有机反应中[5] [11]。本文综述了 COFs 的设计和合成,重点介绍了它们在光催化应用方面的最新进展。

2. COF 材料的合成

尽管目前已经报道了众多类型构建单元连接的 COFs,但是合成高结晶度和高孔隙率的 COF 仍具有很大的挑战性。适当的温度、压力和溶剂组合对于在框架的形成和结晶之间建立平衡很重要[12]。自 2005 年 Yaghi 及其同事通过溶剂热法首次合成了 COFs 以来,研究人员一直致力于寻找更简易、高效、经济的合成方法。在过去的十几年里,离子热法[13]、微波合成法[14]、机械化学法[15]等已被用于合成 COFs。

2.1. 溶剂热法

世界上首批 COFs 是通过溶剂热法获得的,由于其友好的反应条件、低成本和操作简单,溶剂热法仍然是最常见的 COFs 合成技术。首先,将反应物单体和混合溶剂加入到 Pyrex 管中,冷冻脱气后加热至预设温度,收集沉淀物并用合适的溶剂洗涤,真空干燥数小时以获得 COFs。反应系统的温度和压力显著影响反应产量、结晶度和孔隙率[16]。此外,COF 形成的溶剂也是一个关键参数,因为它影响反应物的溶解度,这可能与晶体生长速率、反应速率和晶体成核以及自修复结构有关[17]。在最近的一项研究中[18],微流体溶剂热条件已被用于实现高度稳定、结晶和多孔的 TpPaCOF,与溶剂热方法相比,这需要显著更短的反应时间。溶剂热合成主要的限制是难以扩大到工业应用,并且许多 COF 合成中的反应速率非常慢。寻找替代的绿色、安全和高效的合成方法是当前研究的重点之一。

2.2. 离子热合成

当前熔融金属盐和离子液体已被用于在 COF 合成过程中产生离子热条件。与其他有机溶剂相比,离子液体在合成具有高周期性和稳定性的 COFs 方面是有利的,因为它们的可重复使用性和环境友好性[19]。

2008 年, Thomas 等人[13]首先通过离子热法合成了高度稳定和结晶的多孔 CTF, 方法是使用熔融的 ZnCl_2 作为溶剂和催化剂, 在 400°C 下对腈构建单元进行可逆环三聚。由于环三聚是在苛刻的反应条件下进行的, 与通过溶剂热方法合成的 COFs 相比, CTFs 显示出与结晶度控制有关的缺点。2018 年, 关及其同事[12]以离子液体为绿色溶剂, 合成了一系列含有 COFs 的 3D 离子液体(ILs), 为 COFs 绿色大规模工业化生产提供了潜在途径。2020 年, Johannes 及其同事[20]开发了一种新的酰亚胺连接的 COFs 离子热合成方法, 显著拓宽了酰亚胺连接 COFs 的范围。但是对高反应温度的需求仍限制了构建块的范围和离子热方法的应用。

2.3. 微波辅助合成

微波辅助合成法通过微波能量与物质(如溶剂和反应物)耦合的反应过程产生了足够的能量, 反应速度急剧加快[21]。因此, 快速微波辅助方法被应用于晶体 COF 的合成。例如, Cooper 及其同事[22]通过快速微波合成方法在 20 分钟内合成了 2D COF-5 和 3D COF-102, 与溶剂热合成在 72 小时内获得的相比, 其表面积更高, 反应时间缩短了 200 多倍。2015 年, Wei 及其同事[23]进行了实验, 其中微波加热组产生了高达 83% 的 COF, 而未经微波加热的对照组仅产生了 8% 的 COF, 微波加热加速了反应中共价键的生成, 提高了聚合度, 经测试表明微波辅助 TpPaCOF 具有更好的性能。与传统加热方法相比, 微波加热具有几个优点, 包括加速反应速率、更高的产物产率、更低的能源使用、更温和的反应条件以及在化学反应过程中提高的选择性。

2.4. 机械化学合成法

机械化学合成具有反应速度快、不需要溶剂、能耗低、污染小的优点, 在研磨过程中会发生形态变化、化学键断裂和重建[24]。反应通常在室温下进行。2013 年, Banerjee 的团队[25]在室温和无溶剂条件下通过机械研磨合成了具有高稳定性的 2D COFs、TpPa-1 (MC)、TpPa-2 (MC) 和 TpBD (MC)。合成过程如图 1 所示, 通过该方法合成的 COFs 的结构是类石墨烯的层状形态, 这是溶剂热方法无法实现的。2016 年, Shinde 等人[26]开发了一种液体辅助 MC 研磨技术, 其中在单体研磨过程中向研钵中添加催化剂溶液, 通过实现反应物的均匀性来提高反应速率和结晶度。与溶剂热法相比, 机械化学合成制备的 COFs 具有较差的结晶度、孔隙率和表面积。为了解决这个问题, Wen 等人[27]提出了一种结合机械化学和溶剂热方法的策略。他们首先采用机械化学策略快速合成 TpBpy-COF, 然后采用溶剂热法对 TpBpy-CoOF 进行精制, 以提高其结晶度, 从而使最终的 TpBpy/COF 表现出良好的光催化性能。

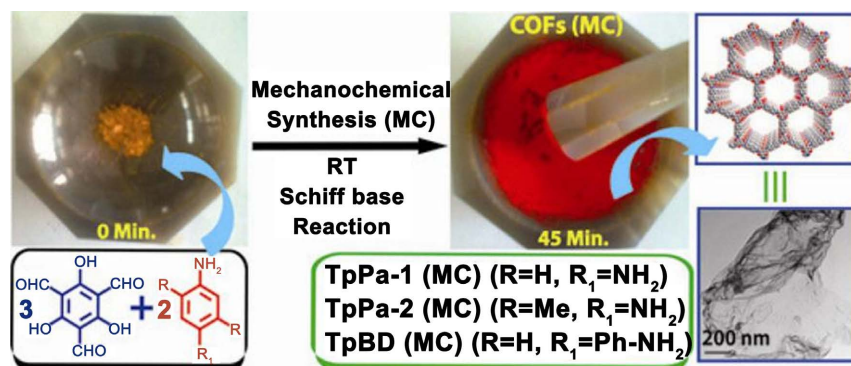


Figure 1. Schematic representation of the MC synthesis of TpPa-1 (MC), TpPa-2 (MC), and TpBD (MC) through simple Schiff base reactions performed via MC grinding using a mortar and pestle
图 1. 通过使用研钵和研杵进行 MC 研磨, 通过简单的席夫碱反应合成 TpPa-1 (MC)、TpPa-2 (MC) 和 TpBD (MC) 的 MC 合成示意图

3. COF 材料在光催化中的应用

近年来, COF 光催化材料因其优异的性能而逐渐受到关注。独特的 π 共轭结构有利于载流子在骨架中的传输, 从而产生更好的光吸收和导电性。高的化学稳定性和热稳定性使其在光催化反应中保持稳定, 不受光腐蚀的影响。COFs 的大表面积导致活性位点的丰度增加, 从而增强了每单位时间更高产量的化学反应产物的形成。接下来, 本文将总结和讨论基于 COFs 材料的用于光催化析氢、 CO_2 还原、污染物降解和有机反应的各种 COF 材料光催化剂。

3.1. 光催化析氢

氢是一种理想的新能源, 其热值在除核燃料外的所有化石燃料、化学燃料和生物燃料中最高。氢气燃烧后不会产生硫氧化物、氮氧化物等污染物和二氧化碳等温室气体, 燃烧的唯一产物是水, 氢气的制备已成为一个热门话题[28] [29]。在光催化剂存在下通过水的光解生产氢气被认为是最可行、成本最低的方法之一。在早期的研究中, Stegbauer 及其同事[30]通过溶剂热法合成了一种新型的基于脲的晶体 1, 3, 5-三-(4-甲酰基-苯基)三嗪(TFPT)-COF, 如图 2 所示, 该化合物是第一种利用可见光光催化生产氢气的 COF。TFPT-COF 在 52 小时后的可见光照射下显示出从 H_2O 连续析氢, 展现出优异的光催化析氢能力。

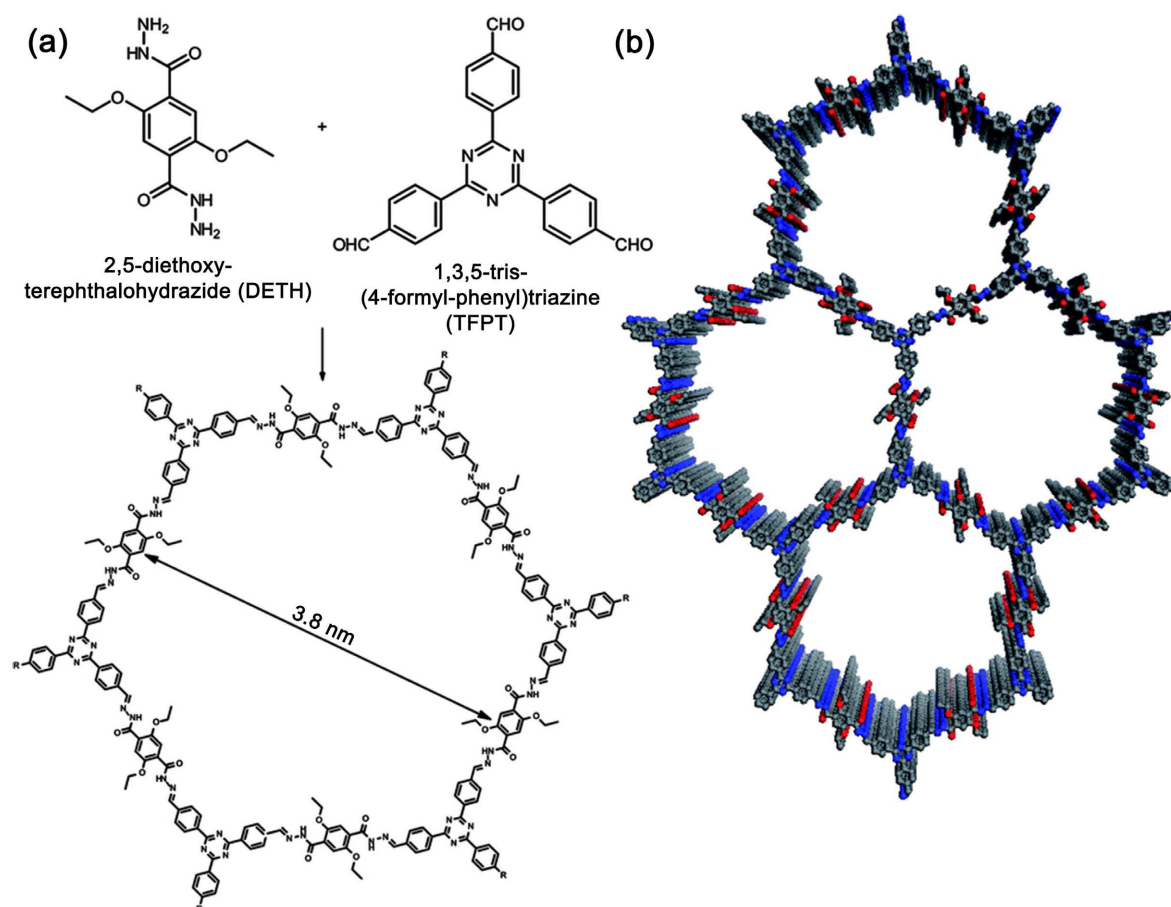


Figure 2. Stilbene formation catalysed by acetic acid provides mesoporous two-dimensional networks with honeycomb-like planar structures. (a) Scheme of TFPT-COF formation by condensation of two monomers. (b) Pristine hexagonal lattice formed by TFPT-COF

图 2. 通过醋酸催化形成的二苯乙烯提供了具有蜂巢状平面结构的介孔二维网络。(a) 两种单体缩合形成 TFPT-COF 的方案。(b) TFPT-COF 形成的原始六方晶格

自他们的文章发表以来,这一领域的研究逐渐增加。2015 年,同一研究团队[31]制备了一系列 2D 噻连接的 COFs,这些 COFs 是由肼和具有不同氮原子量的三苯甲醛合成的。随着 N 含量的增加,从 COFs 的中心芳香环释放的氢的量增加了大约四倍。8 小时后,N0、N1、N2 和 N3-COF 产生的平均氢气量分别为 23、90、438 和 1703 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。最具活性的 N3-COF 的氢沉淀效率并不劣于氮化碳光催化剂。通过在分子水平上合理设计 COFs,精确调节其结构和光电性能,以提高光催化活性。在过去几年中,由 β -酮烯胺和 C=C 连锁也相继发展起来。Yin 等人[32]成功合成了一系列具有不同前导链和取代基的基于酮烯胺的 COFs。他们通过实验表征和 DFT 理论模拟,系统地研究了 COFs 的成分和结构对其性能的影响。侧链中取代基电子吸收能力越大,取代基的亲水性就越高,对光生载流子的分离就越有利。Ma 等人[33]开发了一种梯度加热策略,用于制备高结晶度和大表面积的高质量 sp² 碳连接 COFs-JLU100。证明了将氰基乙烯链段引入 COFs 框架的好处。这一添加不仅增强了 π 电子耦合,扩展可见光响应范围,但也产生独立的电子和空穴 π -柱,有助于提高载体递送和分离的效率。COF-JLU100 卓越的表面亲水性改善了颗粒的分散性,促进了光催化剂与水之间的相互作用。这些独特的结构特征使其在长期光催化过程中具有高度的活性和耐久性。

3.2. 光催化 CO₂ 还原

随着二氧化碳排的过量排放,世界现在面临着严重的温室效应问题。利用太阳能将二氧化碳转化为有价值的产品是全球变暖和能源短缺的潜在解决方案。因此利用光催化技术固氮吸引了该领域科学家的更多关注,他们使用光催化系统有效地捕获 CO₂ 并将其转化为增值化学品(CO、CH₄、C₂H₆、C₂H₅OH、C₂H₄、CH₃OH、HCOOH 等)。近年来,在没有金属中心或金属络合物助催化剂、光敏剂和牺牲试剂的帮助下,出现了 COF 材料 CO₂ 还原光催化剂[34] [35]。尽管与金属化系统相比,纯 COF 系统的效率较差,但它们在可持续性方面显示出更多优势,并代表了大规模 CO₂ 利用的未来方向。表 1 是近年来报道的一些应用于光催化 CO₂ 的 COF 材料。

Table 1. Summary of photocatalytic CO₂ reduction performance with COFs
表 1. COF 材料的光催化 CO₂ 还原性能总结

序号	催化剂	光源	产率($\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	参考文献
1	TpBD-(OCH ₃) ₂	Xe lamp 300 W (420~800 nm)	HCOOH: 108.3	[36]
2	N ₃ -COF	Xe lamp 500 W (420~800 nm)	CH ₃ OH: 0.57	[37]
3	CTP-BP	Xe lamp 300 W (420~800 nm)	CH ₄ : 7.81	[38]
4	PI-COT-TT	Xe lamp 300 W	CO: 483.25	[39]
5	CT-COF	Visible light ($\lambda > 420\text{ nm}$)	CO: 102.7	[40]
6	TpBb-COF	Visible light	CO: 89.9	[41]
7	CN/CTF	Xe lamp 300 W	CO: 151.1	[42]
8	TRITER-2	White LED	CH ₃ OH: 4750	[43]

早在 2016 年,Yadav 等人[44]就成功开发了一种低成本、高效的薄膜型光催化剂用于 CO₂ 还原。他们通过三聚氰胺与茚二亚胺的缩聚反应,首次合成了 2D 三嗪基共价有机骨架(2D CTFs)。薄膜光催化剂独特的结构、适当的带隙和高度有序的 p-电子通道系统极大地促进了载流子的传输,提高了捕获光的能力。在前人工作的基础上,Lei 等人[40]通过咪唑-三嗪 D-A 单体的席夫碱反应构建了一种新型的供体-受体(D-A)共价有机骨(CT-COF)。这些 COF 材料具有适当的能带结构、捕获可见光的优异能力和许多氮

位点。在没有助催化剂的情况下,它可以在可见光照射下进行 CO_2 还原和 H_2O 氧化,产物为 CO ,析出速率为 $102.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相同的条件下,产率提高了 68.5 倍。Fu 等人[37]使用两种基于噁的 COFs (ACOF-1 和 N3-COF)作为光催化剂,在没有任何牺牲剂的可见光照射下催化 CO_2 与 H_2O 的反应以测定 CH_3OH 。他们将 ACOF-1 和 N3-COF 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行了比较,并证明通过 CH_3OH 浓度随辐射时间的波动,这些基于噁的 COFs 在 CO_2 的光催化还原中表现出更高的活性。研究结果表明,基于噁的 COFs 表现出作为无金属有机半导体的良好特性。这些 COFs 提供了可调谐的结构,并表现出高的光催化活性,使其成为开发各种应用(包括 CO_2 还原)中的新型催化剂的有前途的候选者。

3.3. 光催化污染物降解

随着工业化进程和社会发展,大量有毒污染物被释放到水中和空气中,包括有机污染物和无机污染物[45]。有机污染物可以通过高浓度吸附等方法去除,但当污染物水平较低时,吸附效果不如预期。通过 COFs 等光催化剂光催化降解有机污染物,可以实现少量去除污染物。用于降解污染物的 COFs 最早出现在 2014 年, Niu 等人[46]讨论了 CTF-A 和 CTF-C 在可见光下光催化降解有机染料亚甲基蓝(MB)方面的应用。CTFA (一种无定形 COF)和 CTF-C (一种结晶 COF)是 Thomas 及其同事[13]制备的两种 COF 结构。实验和表征表明,CTF-A 优越的电子电导率和 MB 适当的氧化电位是 CTF-A 有效催化降解 MB 的关键因素,他们的研究为 COFs 开辟了一个新的领域。抗生素是临床医学中广泛使用的一类药物,当它们释放到环境中时,会促进微生物种群的耐药性发展,并对水生生物造成毒性影响。Guan 等人[47]开发了一种基于聚芳醚的共价有机框架(PAE-COF),该框架已被证明在从水中去除抗生素方面非常有效,即使在极端 pH 值下也是如此。不久前, Ma 等人[48]设计并制备了一种酰胺连接的二维共价有机框架(COF-JLU19),并在此基础上合成了静电纺丝膜,该膜在阳光照射下分解水中的罗丹明 B (RhB)时表现出优异的光催化活性。COF-JLU19 降解 RhB 的光催化速率常数为 $6.9 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 。在自然阳光照射 3 小时后,光催化降解率高达 97.8%。当水中存在有机污染物时,它们可以通过降解去除,但重金属离子,如 Cr(VI) 离子,不能。为了克服这一挑战, Cui 等人[49]设计并构建了新型的带有羟基的双孔 COFs,以有效地从水溶液中去除 Cr(VI) 。在吸附过程中,它不仅将有毒的 Cr(VI) 吸附在其表面,而且可以将部分 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 。由于其出色的处理效果,它在水污染修复中的实际应用极具前景。

3.4. 光催化有机反应

光催化有机转化是合成精细化学品的一种可持续和生态友好的方法,因为它们利用可再生能源来驱动化学反应,最大限度地减少危险副产品的产生[50][51]。尽管它们被广泛使用,但包括有机染料和金属络合物在内的传统催化剂在稳定性、光漂白和成本方面表现出局限性。为了解决这些问题,人们正致力于开发具有优异活性、稳定性和不含贵金属的高效光催化剂。因此,近年来,COFs 在光催化有机转化领域的研究热点迅速发展,取得了重大进展和显著突破。利用 COFs 作为芳基碘化物硼化的光催化剂代表了一种环境可持续和高效的方法。Shang 等人[52]设计了一系列具有类似多孔结构的氮掺杂 COFs (N-COFs)如下图 3 所示,作为高效的光催化剂,促进了芳基碘化物与各种底物的硼化反应。在连续十次循环后,产物转化率仍保持在 98%,突出了 6N-COF 非凡的光催化效率和可回收性。这项新的研究为构建芳基卤化物硼化的多相光催化剂提供了一种很有前途的策略。同时,COFs 在光催化还原脱卤反应中也表现出显著的性能。Liu 及其同事[53]合成了一系列具有高结晶度、大表面积和均匀孔径的 2D 六方[3 + 3]COFs。值得注意的是,其中一种 COF, OH-TFP-TTA,由于其结合了三嗪骨架和-OH 官能团。这种颗粒 COFs 表现出优异的可见光吸收能力和电荷转移效率,导致其在可见光诱导的还原脱卤反应中具有优异的光催化性能。Li 等人[54]合成了蒽醌官能化的 β -酮烯胺类 COF (AQ-COF),在可见光下硫化物可以

被光催化氧化为亚砷。值得注意的是,即使在 10 次循环后, AQ-COF 仍保持其高活性,表现出显著的化学稳定性,这可归因于稳定的烯醇酮互变异构和独特的交叉堆叠模式。除了硫化物的氧化外,研究人员还证明了 COFs 具有将胺氧化为亚胺的能力。Xiong 等人[55]成功合成了三种不同类型的 COF,即 TpPa COF、TpBD COF 和 TpDT COF。在这些 COF 中,具有中等长度连接体的 TpBD-COF 在紫外光存在下表现出优异的光催化活性。这些创新工作为高活性 COFs 光催化剂的开发和设计提供了一种新的方法。

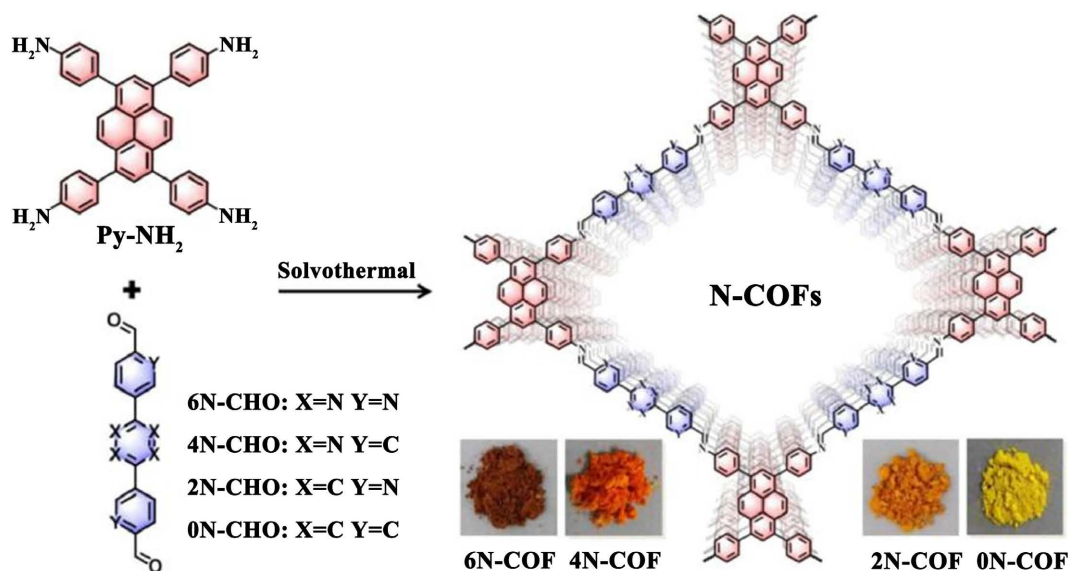


Figure 3. Synthetic routes for target N-COFs (*i.e.*, 6N-COF, 4N-COF, 2N-COF and 0N-COF)

图 3. 目标 N-COF (即 6N-COF、4N-COF、2N-COF 和 0N-COF)的合成路线

4. 总结

综上所述, COFs 光催化材料因其优异的性能而逐渐受到关注。本文综述了 COFs 材料在光催化领域的研究进展。首先介绍了经典的合成方法,主要讨论了不同类型的 COFs 材料在光催化制氢、CO₂ 还原、污染物去除和有机转化整体水分解方面的最新研究进展。尽管有大量关于 COF 材料的文献,但其广泛的潜力仍在很大程度上未被开发,溶剂热、离子热和机械研磨方法等传统技术仍局限于实验室环境。为了满足大规模 COFs 生产的需求,有必要对制造方法进行更彻底的研究,希望它们能够走出实验室,应用于人们的生产和日常生活。

参考文献

- [1] Yang, H., Du, Y., Wan, S., *et al.* (2015) Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks Based on Shape-Persistent Arylene-Ethynylene Macrocycles. *Chemical Science*, 6, 4049-4053. <https://doi.org/10.1039/C5SC00894H>
- [2] Liu, X., Huang, D., Lai, C., *et al.* (2019) Recent Advances in Covalent Organic Frameworks (COFs) as a Smart Sensing Material. *Chemical Society Reviews*, 48, 5266-5302. <https://doi.org/10.1039/C9CS00299E>
- [3] Wang, C., Liu, X.-M., Zhang, M., *et al.* (2019) Two-Dimensional Cobaltporphyrin-Based Cobalt-Organic Framework as an Efficient Photocatalyst for CO₂ Reduction Reaction: A Computational Study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 14102-14110. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02699>
- [4] Côte, A.P., Benin, A.I., Ockwig, N.W., *et al.* (2005) Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, 310, 1166-1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
- [5] Shi, S., Liu, W., Li, Y., *et al.* (2024) Rational Design of Bimetallic Sites in Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic Oxidative Coupling of Amines. *Journal of Colloid and Interface Science*, 655, 611-621. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.11.035>

- [6] Zhang Y.-P., Han, W., Yang, Y., *et al.* (2022) S-Scheme Heterojunction of Black TiO₂ and Covalent-Organic Framework for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 137213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137213>
- [7] An, X., Bian, J., Zhu, K., *et al.* (2022) Facet-Dependent Activity of TiO₂/Covalent Organic Framework S-Scheme Heterostructures for CO₂ Photoreduction. *Chemical Engineering Journal*, **442**, Article ID: 135279. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135279>
- [8] Yang, S., Sa, R., Zhong, H., *et al.* (2022) Microenvironments Enabled by Covalent Organic Framework Linkages for Modulating Active Metal Species in Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2110694. <https://doi.org/10.1002/adfm.202110694>
- [9] Yang, L., Wang, Y., Yuan, J., *et al.* (2022) Construction of Covalent-Integrated MOFs@COFs Composite Material for Efficient Synergistic Adsorption and Degradation of Pollutants. *Chemical Engineering Journal*, **446**, Article ID: 137095. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137095>
- [10] Hu, Z., Wang, Y., Wang, L., *et al.* (2024) Synthesis of S-Type Heterostructure π -COF for Photocatalytic Tetracycline Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **479**, Article ID: 147534. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147534>
- [11] Bhadra, M., Kandambeth, S., Sahoo, M.K., *et al.* (2019) Triazine Functionalized Porous Covalent Organic Framework for Photo-Organocatalytic E-Z Isomerization of Olefins. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 6152-6156. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01891>
- [12] Guan, X., Ma, Y., Li, H., *et al.* (2018) Fast, Ambient Temperature and Pressure Ionothermal Synthesis of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 4494-4498. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01320>
- [13] Kuhn, P., Antonietti, M. and Thomas, A. (2008) Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 3450-3453. <https://doi.org/10.1002/anie.200705710>
- [14] Díaz De Greñu, B., Torres, J., García-González, J., *et al.* (2020) Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks: A Review. *ChemSusChem*, **14**, 208-233. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001865>
- [15] Ding, S.-Y. and Wang, W. (2013) Covalent Organic Frameworks (COFs): From Design to Applications. *Chemical Society Reviews*, **42**, 548-568. <https://doi.org/10.1039/C2CS35072F>
- [16] Bisbey, R.P. and Dichtel, W.R. (2017) Covalent Organic Frameworks as a Platform for Multidimensional Polymerization. *ACS Central Science*, **3**, 533-543. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00127>
- [17] Koo, B.T., Heden, R.F. and Clancy, P. (2017) Nucleation and Growth of 2D Covalent Organic Frameworks: Polymerization and Crystallization of COF Monomers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 9745-9754. <https://doi.org/10.1039/C6CP08449D>
- [18] Wei, P.-F., Qi, M.-Z., Wang, Z.-P., *et al.* (2018) Benzoxazole-Linked Ultrastable Covalent Organic Frameworks for Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 4623-4631. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00571>
- [19] Kuchenbuch, A. and Giernoth, R. (2015) Ionic Liquids beyond Simple Solvents: Glimpses at the State of the Art in Organic Chemistry. *ChemistryOpen*, **4**, 677-681. <https://doi.org/10.1002/open.201500113>
- [20] Maschita, J., Banerjee, T., Savasci, G., *et al.* (2020) Ionothermal Synthesis of Imide-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 15750-15758. <https://doi.org/10.1002/anie.202007372>
- [21] Yang, Q., Luo, M., Liu, K., *et al.* (2020) Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Applications. *Applied Catalysis B-Environmental*, **276**, Article ID: 119174. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119174>
- [22] Campbell, N.L., Clowes, R., Ritchie, L.K., *et al.* (2009) Rapid Microwave Synthesis and Purification of Porous Covalent Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, **21**, 204-206. <https://doi.org/10.1021/cm802981m>
- [23] Wei, H., Chai, S., Hu, N., *et al.* (2015) The Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of a Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Framework with High CO₂ Capacity. *Chemical Communications*, **51**, 12178-12181. <https://doi.org/10.1039/C5CC04680G>
- [24] Lyu, H., Gao, B., He, F., *et al.* (2017) Ball-Milled Carbon Nanomaterials for Energy and Environmental Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 9568-9585. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02170>
- [25] Biswal, B.P., Chandra, S., Kandambeth, S., *et al.* (2013) Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isorecticular Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 5328-5331. <https://doi.org/10.1021/ja4017842>
- [26] Shinde, D.B., Aiyappa, H.B., Bhadra, M., *et al.* (2016) A Mechanochemically Synthesized Covalent Organic Framework as a Proton-Conducting Solid Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2682-2690. <https://doi.org/10.1039/C5TA10521H>
- [27] Wen, M., Lu, S., Fan, C., *et al.* (2021) Covalent Organic Framework Supported Pd(II)-Catalyzed Conjugate Additions of Arylboronic Acids to α,β -Unsaturated Carboxylic Acids. *Applied Organometallic Chemistry*, **35**, e6263.

- <https://doi.org/10.1002/aoc.6263>
- [28] Liu, Y., Han, W.-K., Chi, W., *et al.* (2023) One-Dimensional Covalent Organic Frameworks with Atmospheric Water Harvesting for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Vapor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **338**, Article ID: 123074. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123074>
- [29] Wang, F.D., Yang, L.J., Wang, X.X., *et al.* (2023) Pyrazine-Functionalized Donor-Acceptor Covalent Organic Frameworks for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution with High Proton Transport. *Small*, **19**, Article ID: 2207421. <https://doi.org/10.1002/sml.202207421>
- [30] Stegbauer, L., Schwinghammer, K. and Lotsch, B.V. (2014) A Hydrazone-Based Covalent Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Production. *Chemical Science*, **5**, 2789-2793. <https://doi.org/10.1039/C4SC00016A>
- [31] Vyas, V.S., Haase, F., Stegbauer, L., *et al.* (2015) A Tunable Azine Covalent Organic Framework Platform for Visible Light-Induced Hydrogen Generation. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8508. <https://doi.org/10.1038/ncomms9508>
- [32] Yin, L., Zhao, Y., Xing, Y., *et al.* (2021) Structure-Property Relationship in β -Keto-Enamine-Based Covalent Organic Frameworks for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *Chemical Engineering Journal*, **419**, Article ID: 129984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129984>
- [33] Ma, S., Deng, T., Li, Z., *et al.* (2022) Photocatalytic Hydrogen Production on a Sp²-Carbon-Linked Covalent Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202208919. <https://doi.org/10.1002/anie.202208919>
- [34] Huang, W., Luo, W. and Li, Y. (2020) Two-Dimensional Semiconducting Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Solar Fuel Production. *Materials Today*, **40**, 160-172. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.07.003>
- [35] Li, J., Zhao, D., Liu, J., *et al.* (2020) Covalent Organic Frameworks: A Promising Materials Platform for Photocatalytic CO₂ Reductions. *Molecules*, **25**, Article No. 2425. <https://doi.org/10.3390/molecules25102425>
- [36] Peng, L., Chang, S., Liu, Z., *et al.* (2021) Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction over Ketoenamine-Based Covalent Organic Frameworks: Role of the Host Functional Groups. *Catalysis Science & Technology*, **11**, 1717-1724. <https://doi.org/10.1039/D0CY02061C>
- [37] Fu, Y., Zhu, X., Huang, L., *et al.* (2018) Azine-Based Covalent Organic Frameworks as Metal-Free Visible Light Photocatalysts for CO₂ Reduction with H₂O. *Applied Catalysis B-Environmental*, **239**, 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.004>
- [38] Li, J., Liu, P., Huang, H., *et al.* (2020) Metal-Free 2D/2D Black Phosphorus and Covalent Triazine Framework Heterostructure for CO₂ Photoreduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 5175-5183. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07591>
- [39] Chen, X., Dang, Q., Sa, R., *et al.* (2020) Integrating Single Ni Sites into Biomimetic Networks of Covalent Organic Frameworks for Selective Photoreduction of CO₂. *Chemical Science*, **11**, 6915-6922. <https://doi.org/10.1039/D0SC01747G>
- [40] Lei, K., Wang, D., Ye, L., *et al.* (2020) A Metal-Free Donor-Acceptor Covalent Organic Framework Photocatalyst for Visible-Light-Driven Reduction of CO₂ with H₂O. *ChemSusChem*, **13**, 1725-1729. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903545>
- [41] Cui, J.-X., Wang, L.-J., Feng, L., *et al.* (2021) A Metal-Free Covalent Organic Framework as a Photocatalyst for CO₂ Reduction at Low CO₂ Concentration in a Gas-Solid System. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 24895-24902. <https://doi.org/10.1039/D1TA07686H>
- [42] He, J., Wang, X., Jin, S., *et al.* (2022) 2D Metal-Free Heterostructure of Covalent Triazine Framework/G-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction with High Selectivity. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 1306-1315. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63936-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63936-0)
- [43] Chakraborty, P., Ghosh, S., Das, A., *et al.* (2022) Visible-Light-Driven Sustainable Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using a Metal-Free Covalent Organic Framework as a Recyclable Photocatalyst. *Catalysis Science & Technology*, **12**, 3484-3497. <https://doi.org/10.1039/D2CY00088A>
- [44] Yadav, R.K., Kumar, A., Park, N.-J., *et al.* (2016) A Highly Efficient Covalent Organic Framework Film Photocatalyst for Selective Solar Fuel Production from CO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 9413-9418. <https://doi.org/10.1039/C6TA01625A>
- [45] Ran, L., Li, Z., Ran, B., *et al.* (2022) Engineering Single-Atom Active Sites on Covalent Organic Frameworks for Boosting CO₂ Photoreduction. *Journal of the American Chemical Society*, **144**, 17097-17109. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c06920>
- [46] Niu, F., Tao, L., Deng, Y., *et al.* (2014) A Covalent Triazine Framework as an Efficient Catalyst for Photodegradation of Methylene Blue Under Visible Light Illumination. *New Journal of Chemistry*, **38**, 5695-5699. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01534G>

-
- [47] Guan, X., Li, H., Ma, Y., *et al.* (2019) Chemically Stable Polyarylether-Based Covalent Organic Frameworks. *Nature Chemistry*, **11**, 587-594. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0238-5>
- [48] Ma, S., Li, Z., Jia, J., *et al.* (2021) Amide-Linked Covalent Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Photocatalysts in Water. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 2010-2019. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63836-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63836-6)
- [49] Cui, F.Z., Liang, R.R., Qi, Q.Y., *et al.* (2019) Efficient Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by a Dual-Pore Covalent Organic Framework. *Advanced Sustainable Systems*, **3**, Article ID: 1800150. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800150>
- [50] Gong, Y.-N., Guan, X. and Jiang, H.-L. (2023) Covalent Organic Frameworks for Photocatalysis: Synthesis, Structural Features, Fundamentals and Performance. *Coordination Chemistry Reviews*, **475**, Article ID: 214889. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214889>
- [51] Li, H., Wang, L. and Yu, G. (2021) Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Performance for Photocatalytic Applications. *Nano Today*, **40**, Article ID: 101247. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101247>
- [52] Shang, P., Yan, X., Li, Y., *et al.* (2023) Heterogeneous Photocatalytic Borylation of Aryl Iodides Mediated by Isoreticular 2D Covalent Organic Frameworks. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 107584. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.06.007>
- [53] Liu, H., Li, C., Li, H., *et al.* (2020) Structural Engineering of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Visible-Light-Driven Organic Transformations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 20354-20365. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00013>
- [54] Li, Q., Lan, X., An, G., *et al.* (2020) Visible-Light-Responsive Anthraquinone Functionalized Covalent Organic Frameworks for Metal-Free Selective Oxidation of Sulfides: Effects of Morphology and Structure. *ACS Catalysis*, **10**, 6664-6675. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00290>
- [55] Xiong, K., Wang, Y., Zhang, F., *et al.* (2023) Linker Length-Dependent Photocatalytic Activity of β -Ketoenamine Covalent Organic Frameworks. *Applied Catalysis B: Environmental*, **322**, Article ID: 122135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122135>