

含吡啶的新型乙烯基D-A PM的合成及其光催化制H₂O₂应用

朱 浩, 王景荟, 胡 祥, 竺 琳*

绍兴文理学院物理系数理信息学院, 浙江 绍兴

收稿日期: 2025年4月8日; 录用日期: 2025年5月12日; 发布日期: 2025年5月21日

摘 要

本文以2,4,6-三甲基吡啶为电子供体、2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛为电子受体, 通过Knoevenagel缩合反应精准构筑了一种新型乙烯基共价有机聚合物(TBPY-PM), 成功实现了高结晶度有机聚合物(PM)的可控合成, 其比表面积高达2029 m²·g⁻¹, 热稳定性测试表明在900℃下仍保留69%质量。光催化性能研究表明, 在可见光($\lambda > 420$ nm)驱动下, TBPY-PM通过单电子氧还原路径高效合成H₂O₂, 产率可达2023 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 表观量子效率(425 nm处)为18.0%。机理分析表明, 其优异性能源于刚性乙烯基连接赋予的宽光谱响应(带隙2.34 eV)、内在的供体受体结构、高载流子迁移率和低电荷转移电阻。在连续16小时循环实验后, 实验结果表明材料仍然保持初始活性。本研究为设计高效稳定的PMs光催化剂提供了新策略, 在绿色化工与清洁能源领域具有重要应用潜力。

关键词

共价有机聚合物, 光催化, 过氧化氢, 吡啶, 乙烯基

Synthesis of a Novel Pyridine-Containing Vinyl-Linked D-A PM and Its Application in Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production

Hao Zhu, Jinghui Wang, Xiang Hu, Lin Zhu*

School of Mathematical Information, Department of Physics, Shaoxing University, Shaoxing Zhejiang

Received: Apr. 8th, 2025; accepted: May 12th, 2025; published: May 21st, 2025

*通讯作者。

文章引用: 朱浩, 王景荟, 胡祥, 竺琳. 含吡啶的新型乙烯基 D-A PM 的合成及其光催化制 H₂O₂ 应用[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1005-1012. DOI: 10.12677/ms.2025.155105

Abstract

In this work, a novel vinyl polymer (TBPY-PM) was precisely constructed by a Knoevenagel reaction using 2,4,6-trimethylpyridine as an electron donor and 2,2'-bipyridine-5,5'-dialdehyde as an electron acceptor. The controllable synthesis of a high-crystallinity organic polymer (PM) with a specific surface area of up to $2029 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ was successfully achieved. Thermal stability tests showed that it retained 69% of its mass at 900°C . Photocatalytic studies showed that TBPY-PM could efficiently synthesize H_2O_2 through a single-electron oxygen reduction pathway driven by visible light ($\lambda > 420$), with a yield of up to $2023 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and an apparent quantum efficiency (at 425 nm) 18.0%. Mechanism analysis showed that its excellent performance was due to the wide-spectrum response (band gap 2.34 eV) conferred by rigid vinyl connection, the inherent donor-acceptor structure, high carrier mobility, and low charge transfer resistance. The results showed that the material still maintained its initial activity after 16 hours of continuous cycle experiments. This study provides a new strategy for designing efficient and stable PM photocatalysts, which has important application potential in the fields of green chemical industry clean energy.

Keywords

Covalent Organic Polymers, Photocatalysis, Hydrogen Peroxide, Pyridine, Vinyl

Copyright © 2025 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

自 1818 年 Thénard 等人[1]利用过氧化钡与硝酸反应,首次实现过氧化氢(H_2O_2)的人工合成以来, H_2O_2 便因其独特的分子构型与氧化还原特性,持续吸引着全球科学界的深入研究。作为绿色氧化剂的典型代表, H_2O_2 凭借其高活性氧比例(47.1%)、宽泛的 pH 适用窗口(pH 0~14)及分解产物零污染(仅生成 H_2O 和 O_2)等特性,在传统工业与新兴科技领域均展现出不可替代的重要价值。在工业应用维度,它不仅是造纸漂白、矿物浸提、金属蚀刻等过程的必需化学品,更在环境治理领域发挥关键作用——通过芬顿反应实现难降解有机污染物的矿化处理[2]。近年研究进一步拓展了其应用边界:在能源领域, H_2O_2 - H_2O 体系的标准电极电位显著优于常规氢燃料电池, H_2O_2 的高水溶性(>30 wt%)可能在根本解决气态燃料的储运安全隐患[2]。

当前工业化生产 H_2O_2 仍以蒽醌氧化法为主导工艺,但该技术存在显著缺陷:每生产 1 t H_2O_2 需消耗 2.5 t 氢化工作液,产生 0.8 t~1.2 t 有机废水,且全过程能耗高[3]。尽管直接合成法在 Pd-Pt/ TiO_2 等贵金属催化剂上可实现 $>50 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的产率,但其产业化进程受限于两方面核心问题:(i) H_2/O_2 混合气爆炸极限范围宽;(ii) 贵金属负载量需达 5 wt% 以上,导致催化剂成本占比超总成本的 60% [4]。相较之下,光催化合成技术展现出独特的双碳战略价值:以水为质子源,利用太阳光谱中占 43% 的可见光能量驱动反应($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$),理论最大太阳能-化学能转化效率可达 15.3% [5]。在众多光催化剂中,PMs 因其先天结构优势备受瞩目:(i) π 共轭体系赋予的宽光谱响应,(ii) 有序孔道与高比表面积促进物质传递与活性位点暴露,(iii) 供体-受体单元精准排布实现高载流子分离效率[6]。

相较于传统亚胺键,碳碳双键避免了主链上单键连接引起的空间扭曲[7],并且有利于形成完全平面的

共轭结构[8],这些特性使得碳碳双键连接的 PMs 在各种恶劣条件下具有高度的化学稳定性[9]。此外,它们延伸的 π 共轭结构有利于光捕获和电子转移过程[10]。因此,碳碳双键连接的 PMs 具有优异的性能,在 H_2O_2 的生产中可以展现出卓越的光催化性能。与其它光催化剂相比,有机聚合物光催化剂通常仅由地球上储量丰富的元素组成,与含金属材料相比,具有成本低、制备工艺简单、稳定性相对较好等优点。此外,非金属聚合物光催化剂的表面化学可以通过分子水平的表面工程轻松调节,从而具有优异的光催化性能。

本研究基于分子工程策略,选用 2,4,6-三甲基吡啶(电子供体)与 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛(电子受体)作为构筑单元,通过 Knoevenagel 缩合反应成功构建了新型碳碳双键连接的 PM (TBPY-PM)。随后对 TBPY-PM 进行了系统性表征,发现其具有优异的结晶性和极高的比表面积。随后对其进行了光催化产过氧化氢性能的测试,在模拟太阳光照射下,其光催化 H_2O_2 速率达到了 $2023 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

2. 实验材料与设计

2.1. 实验材料与设计

UV-3600 Plus 型紫外可见光分光光度计(岛津企业管理(中国)有限公司)、Nicolet Nexus 110 W 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司、KBr 压片)、Empyrean 型 X-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)、BSD-PM4 型全自动比表面及孔隙度分析仪(北京贝士德分析仪器研究院)、TG 209 F1 Libra®型热重分析仪(耐驰(兰州)泵业有限公司)、CH1660E 型电化学工作站(上海辰华有限公司)、Labsolar-IIIAG 型光解水制氢系统(北京泊菲莱科技有限公司)

2,4,6-三甲基吡啶、2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛、苯甲酸、苯甲酸酐、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、Nafion™、乙酸乙酯(阿拉丁试剂(上海)有限公司);二氯甲烷、三氯甲烷、氢氧化钠(上海泰坦科技股份有限公司)。以上试剂均为分析纯,无需进一步处理。

2.2. TBPY-PM 的合成

TBPY-PM 的合成过程如图 1 所示,具体步骤:在一个严格控氧的手套箱中,精准称量 80.82 μL (0.6 mmol)2,4,6-三甲基吡啶(TMP)、190.98 mg (0.9 mmol)2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛(BPYD)、122.12 mg (0.9 mmol)苯甲酸和 226.23 mg (0.9 mmol)苯甲酸酐置于在 5 mL 的安瓿管中。安瓿管在真空下密封,置于 200℃ 马弗炉中加热 5 d。冷却至室温后,将得到的暗黄色固体粉碎成粉末,用丙酮、甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷和乙酸乙酯各 10 mL 反复冲洗多次,再用 1 M 氢氧化钠和甲醇交替浸泡 72 h。再用甲醇和丙酮混合溶液索氏提取 3 天,最后在 60℃ 真空干燥过夜后得到 239.96 mg 粉末,产率为 91%。

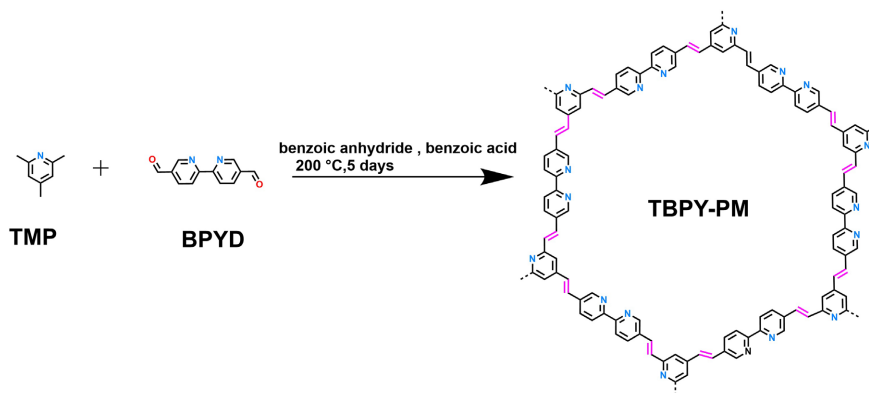


Figure 1. Synthesis route of compound TBPY-PM
图 1. TBPY-PM 的合成路线

2.3. TBPY-PM 的光催化性能测试

精准称取 10 mg TBPY-PM 置于盛有牺牲剂(乙醇、甲醇或异丙醇)和水的烧杯中,用封口膜密封,然后放入超声仪中在 100 W 功率下超声处理 20 min。将溶液转移至双层石英反应器,使用锡箔纸完全包裹反应器进行暗适应,内置磁力搅拌子开启搅拌,同时打开循环水并通入高纯氧气,暗反应需要持续 30 min,确保体系氧饱和。随后去除锡箔纸,开启氙灯(功率 300 W, $\lambda > 420$ nm)照射,反应一段时间后从反应器中抽 2 ml 样品,并将其置于离心机中以 10000 rap 的转速处理 2 min,取上层清液检测浓度。

过氧化氢的检测方法是根据 Kormann 等人描述的方法进行[11]。将上述清液与 1.0 mL 邻苯二甲酸氢钾溶液(0.1 M)、0.25 mL 碘化钾溶液(0.4 M)、0.25 mL 氢氧化钠溶液(0.06 M)和 0.25 mL 钼酸铵溶液(0.0002 M)在比色皿中混合,混合物静置两分钟后,使用紫外-可见光谱仪进行检测,在 352 nm 处观察到明显的吸收峰,将其与过氧化氢标准浓度曲线进行比较可以得到 H_2O_2 浓度。

3. 实验结果与讨论

3.1. TBPY-PM 的基础表征

如图 2(a)所示, TBPY-PM 的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱在 1640 cm^{-1} 和 960 cm^{-1} 处显现特征峰,对应于碳碳双键的振动。固体核磁共振谱进一步证实了材料的结构特征: 126 ppm 处的共振峰来自碳碳双键 sp^2 杂化碳原子, 157.9 ppm 处的信号可指认为吡啶环上与氮原子相邻的碳原子[12](图 2(b)), 这些结果都证实了高结晶度 PM 的成功合成[13]。TBPY-PM 的比表面积(Brunauer-Emmett-Teller, BET)经测定达到了惊人的 $2029\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (图 2(c)), 高比表面积提供了丰富的活性位点, 增强了反应分子与催化剂表面的相互作用, 进而提高光催化效率; 经过计算, TBPY-PM 的孔径为 1.74 nm , 适宜的孔径有助于反应物分子向活性位点扩散, 同时促进 H_2O_2 的脱附, 防止催化剂表面堵塞, 另外较大的孔径可能形成更有序的通道, 促进光生电子-空穴对的分离和迁移, 减少复合。此外, 在氮气气氛下进行的热重分析(TGA)表明, TBPY-PM 在 450°C 以下表现出极小的重量损失, 并在 900°C 时保留了超过 69% 的重量(图 2(d)), 这种优异的热稳定性主要源于材料中刚性碳碳双键连接单元形成的稳固共轭框架, 使其能够耐受苛刻的催化反应条件。

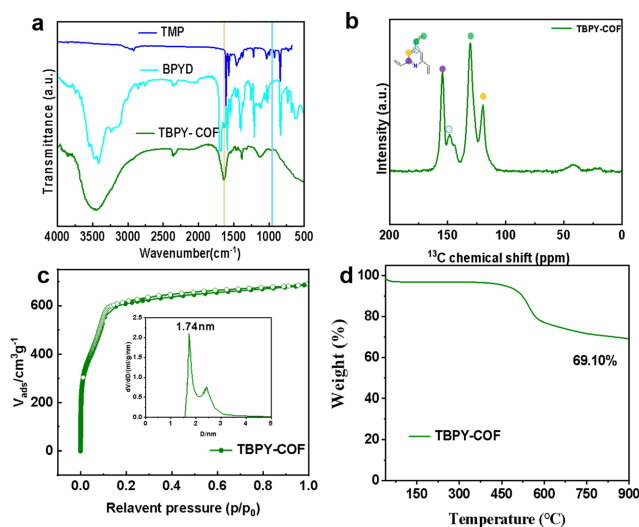


Figure 2. (a) Infrared spectra of TBPY-PM and its monomers; (b) solid state ^{13}C NMR of TBPY-PM; (c) nitrogen sorption isotherms of TBPY-PM; (d) thermogravimetric analysis curves

图 2. (a) TBPY-PM 及其单体的傅里叶红外光谱图; (b) TBPY-PM 的固态 ^{13}C NMR 光谱图; (c) TBPY-PM 的氮气吸附(脱附)曲线; (d) 热重分析曲线

扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析(图3)显示, TBPY-PM 具有疏松、多孔、层状薄片结构。

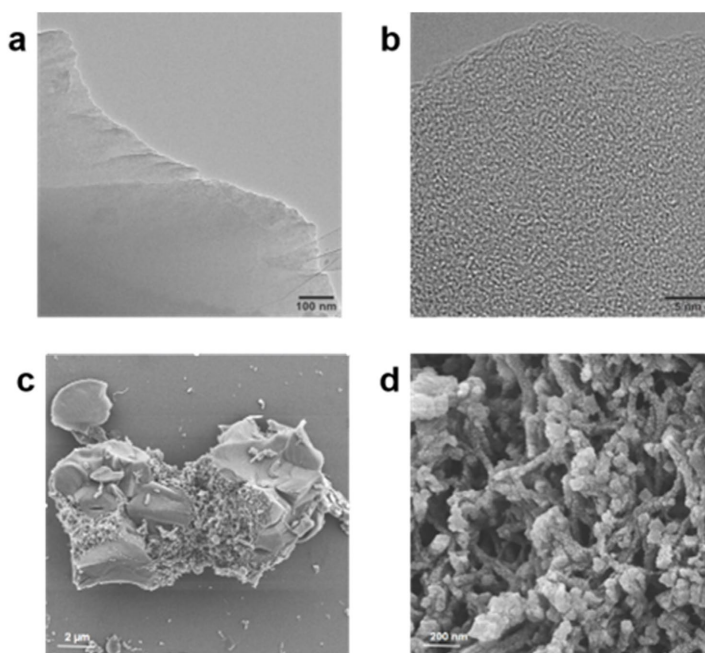


Figure 3. TEM images (a)~(b) and SEM images (c)~(d) of TBPY-PM
图 3. (a)~(b) TBPY-PM 的 TEM 照片; (c)~(d) TBPY-PM 的 SEM 照片

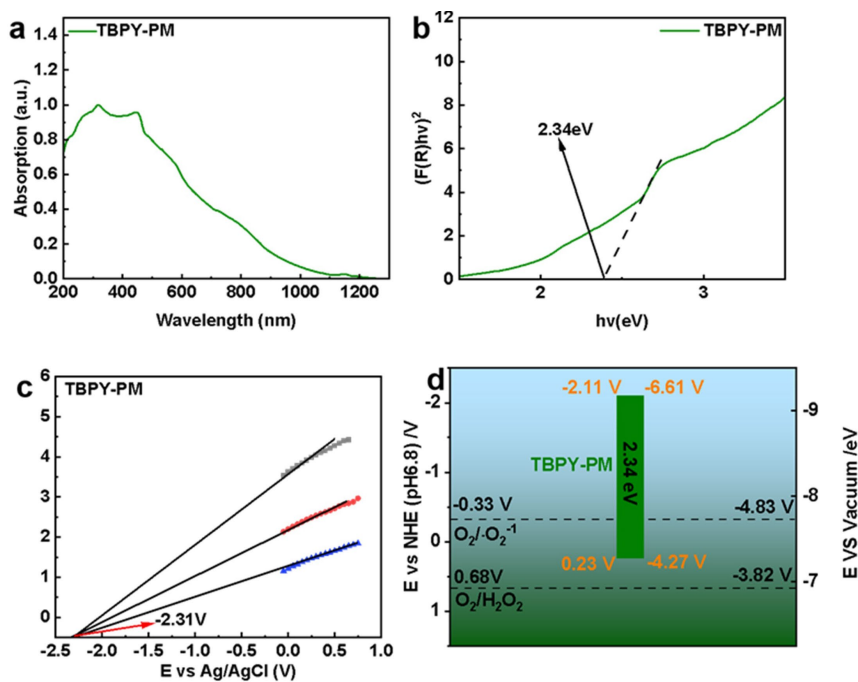


Figure 4. (a) UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) spectra of TBPY-PM; (b) The band gap of TBPY-PM; (c) M-S curves of TBPY-PM; (d) band structure diagram of TBPY-PM

图 4. (a) TBPY-PM 的紫外吸收光谱(DRS); (b) TBPY-PM 的禁带宽度; (c) TBPY-PM 的模特肖特基曲线; (d) TBPY-PM 的能带结构图

紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis)显示(图 4(a)), TBPY-PM 在 200 nm~500 nm 波长范围内呈现宽谱带吸收, 表明其具有优异的可见光捕获能力。通过 Tauc 图得出的光学带隙为 2.34 eV (图 4(b)), 这一数值与可见光驱动催化的能量需求高度匹配。为了估计导带(CB)的位置, 如图 4(c)所示进行了 Mott-Schottky (M-S)分析, 通过添加 0.197 V 将氯化银电极电位转换为标准氢电极(SHE)。M-S 曲线的正斜率证实 TBPY-PM 是一种 n 型半导体[14], 其 CB 位置为-1.88 V。鉴于测量的带隙, TBPY-PM 的价带(VB)位置被计算为 0.61 V。如图 4(d), TBPY-PM 在理论上是通过逐步的 $1e^-$ 氧还原反应(ORR)(-0.33 V vs. NHE)产生 H_2O_2 的[15]。

如图 5(a)所示, 测试了 TBPY-PM 在 0.8 V 时的瞬态光电流密度, 展现出显著的光电流响应, 表明高效的光生电荷分离。并在 0.2 到 1.2 V vs. RHE 的电位范围内进行了线性扫描伏安法(LSV)测量(图 5(b)), 证实其具有优异的载流子分离效率。为了进一步探索电荷载体的分离和迁移, 如图 5(c)进行了电化学阻抗谱(EIS)测试, TBPY-PM 有较小的圆弧, 表明电荷转移电阻低。此外如图 5(d), 稳态荧光光谱提供了进一步证据: 一个在 525 nm 处的强烈发射峰和短寿命($\tau = 3.27$ ns)表明了有效的激子解离和抑制了电荷重组。

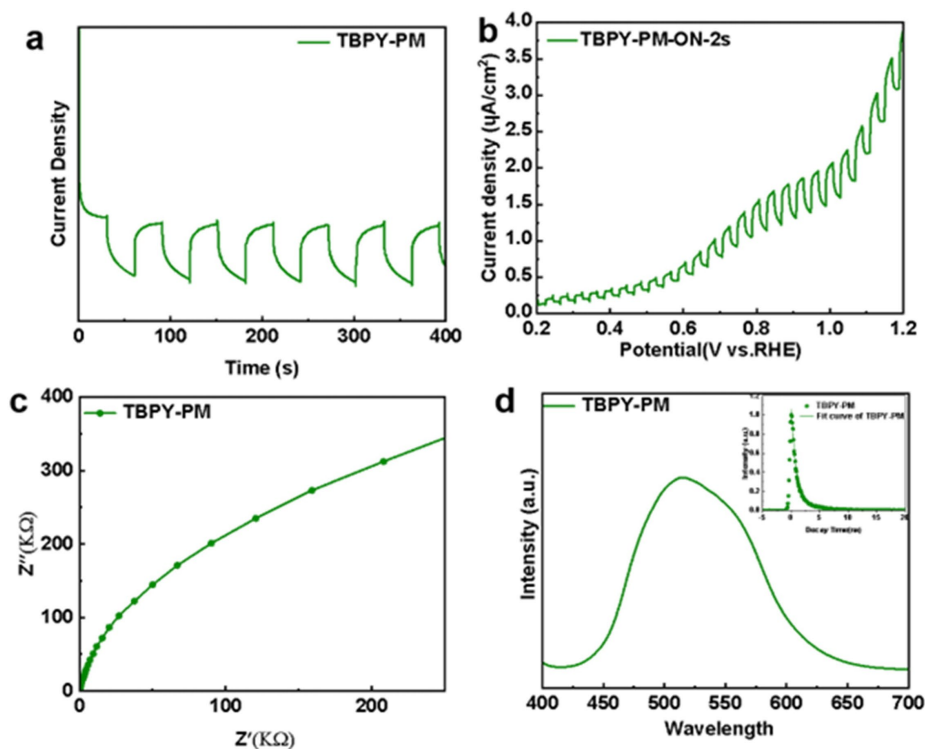


Figure 5. (a) Transient photocurrents of TBPY-PM; (b) Linear Sweep Voltammetry (LSV) curve of TBPY-PM; (c) EIS spectra; (d) Fluorescence spectra plot of TBPY-PM. Inset: fluorescence lifetime of TBPY-PM

图 5. (a) TBPY-PM 的瞬态光电流曲线; (b) TBPY-PM 的 LSV 曲线; (c) EIS 图谱; (d) TBPY-PM 的荧光光谱图。插入图: TBPY-PM 的荧光寿命

3.2. TBPY-PM 的光催化性能研究

在可见光照射($\lambda > 420$ nm)条件下, 通过系统筛选不同牺牲剂体系(图 6(a)), 比较了 TBPY-PM 的催化效率, 发现水-异丙醇(1:1)混合溶液展现出最优的 H_2O_2 产率($2023 \pm 45 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。纯水中 H_2O_2 的产生量明显低于存在牺牲剂的情况, 只能达到 $985 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 证实了牺牲剂作为电子供体的重要作用。

在空气氛围中 TBPY-PM 的 H_2O_2 生产速率显著降低, 在氮气环境中几乎检测不到, 强调了 O_2 在光催化过程中的关键作用。此外, 在没有光的情况下 H_2O_2 的产量接近 0, 这表明照射作为反应的能量来源是必不可少的。实时光催化速率如图 6(b), 在两小时内 H_2O_2 浓度线性增加, 达到生产速率 $2023 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。如图 6(c)所示, TBPY-PM 的表观量子产率在 425 nm 处达到了惊人的 18%。为了评估长期稳定性, TBPY-PM 在最佳条件下进行了 16 h 的长期光催化实验。如图 6(d)所示, 催化速率曲线符合卢卡斯模型, 这表明 TBPY-PM 在长时间内保持了其光催化活性。

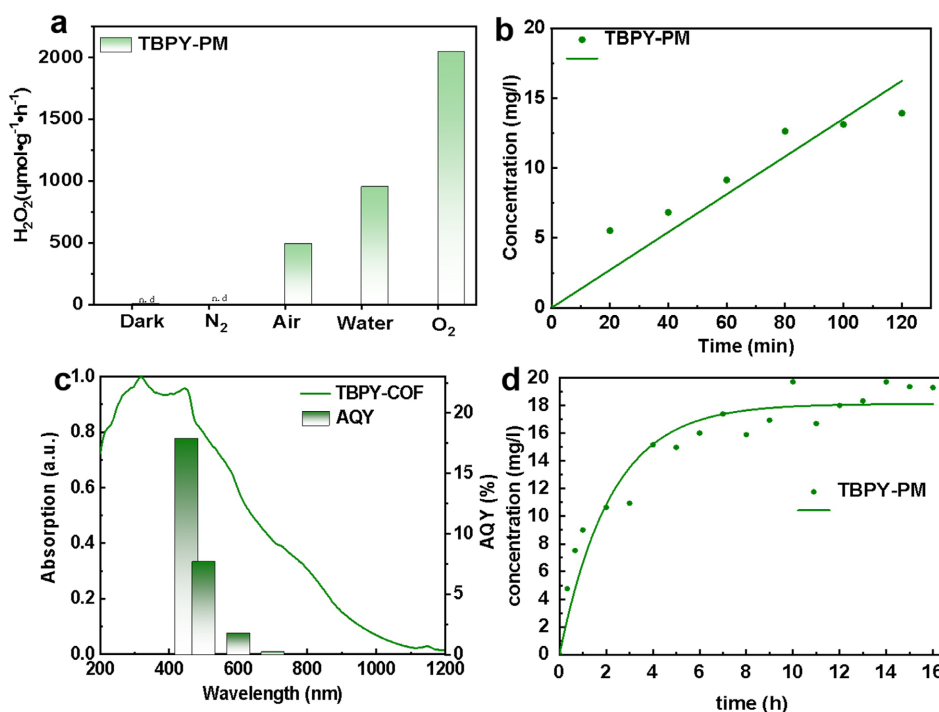


Figure 6. (a) H_2O_2 production rate under different conditions of TBPY-PM; (b) real-time production rate of TBPY-PM; (c) AQY of TBPY-PM; (d) Time profiles of H_2O_2 production for TBPY-PM in 16 h

图 6. (a)TBPY-PM 在不同条件下的 H_2O_2 速率; (b)TBPY-PM 的实时光催化速率; (c)TBPY-PM 的 AQY 图; (d)TBPY-PM 在 16h 内 H_2O_2 催化速率图

4. 结论

综上所述, 本研究合成了 TBPY-PM, 其表面积达到了惊人的 $2029 \text{ m}^2/\text{g}$, 并且具有极高的热稳定性, TGA 结果显示 TBPY-PM 在 900°C 时保留了超过 69% 的重量, 其它表征结果显示 TBPY-PM 还具有良好的光吸收能力和光电流响应, 克服了传统有机催化剂的大部分弊端。另外, TBPY-PM 内在的供体-受体结构也提高了它的光催化效率, 在 TBPY-PM 中, 联吡啶单元包含两个吡啶环, 这些环中的氮原子上存在着孤对电子。联吡啶环的协同作用导致更强的电负性, 使其作为电子受体, 而吡啶基团则作为电子供体。电子从吡啶基流向联吡啶基, 氧还原反应在联吡啶基团上发生, 形成一个独立的电子-空穴传输途径, 从而抑制电子-空穴复合, 延长载流子寿命, 提高载流子迁移率。高的电子转移效率使 TBPY-PM 成为生产 H_2O_2 的良好光催化剂, 这些优异性质使 TBPY-PM 光催化产 H_2O_2 的速率达到了 $2023 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 位于迄今为止报道的较高性能 PM 催化剂之列, 其光催化性能虽然不如金属有机框架和共价有机框架材料, 但是以后可以通过提高结晶性或掺杂少量金属来提高其性能, 并且 TBPY-PM 的合成步骤相对简单, 更容易进行产业化生产。

致 谢

我们感谢舒前程(绍兴文理学院物理系)进行的 BET 测试。樊晨晨(绍兴文理学院物理系)和汪朝辉(绍兴文理学院物理系)进行的 SEM 测试。

基金项目

我们感谢中国国家自然科学基金(项目号: 22271188, 82272821 和 22005189)、上海市自然科学基金(项目号: 22ZR1467600)以及浙江省博士后研究项目(项目号: ZJ2021108)。

参考文献

- [1] Hou, H., Zeng, X. and Zhang, X. (2020) Production of Hydrogen Peroxide by Photocatalytic Processes. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 17356-17376. <https://doi.org/10.1002/anie.201911609>
- [2] Yong, Z. and Ma, T. (2023) Solar-to-H₂O₂ Catalyzed by Covalent Organic Frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202308980. <https://doi.org/10.1002/anie.202308980>
- [3] Mase, K., Yoneda, M., Yamada, Y. and Fukuzumi, S. (2016) Seawater Usable for Production and Consumption of Hydrogen Peroxide as a Solar Fuel. *Nature Communications*, **7**, Article No. 11470. <https://doi.org/10.1038/ncomms11470>
- [4] Edwards, J.K. and Hutchings, G.J. (2008) Palladium and Gold-Palladium Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 9192-9198. <https://doi.org/10.1002/anie.200802818>
- [5] Alam, A., Kumbhakar, B., Chakraborty, A., Mishra, B., Ghosh, S., Thomas, A., *et al.* (2024) Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Generation. *ACS Materials Letters*, **6**, 2007-2049. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00418>
- [6] Wong, Y.-L., Tobin, J.M., Xu, Z. and Vilela, F. (2016) Conjugated Porous Polymers for Photocatalytic Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 18677-18686. <https://doi.org/10.1039/c6ta07697a>
- [7] Lyu, H., Diercks, C.S., Zhu, C. and Yaghi, O.M. (2019) Porous Crystalline Olefin-Linked Covalent Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 6848-6852. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02848>
- [8] Yang, S., Streater, D., Fiankor, C., Zhang, J. and Huang, J. (2021) Conjugation- and Aggregation-Directed Design of Covalent Organic Frameworks as White-Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 1061-1068. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11719>
- [9] Xia, Y., Zhang, W., Yang, S., Wang, L. and Yu, G. (2023) Research Progress in Donor-Acceptor Type Covalent Organic Frameworks. *Advanced Materials*, **35**, Article 2301190. <https://doi.org/10.1002/adma.202301190>
- [10] Wang, M., Li, Y., Yan, D., Hu, H., Song, Y., Su, X., *et al.* (2024) Dipole Polarization Modulating of Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chinese Journal of Catalysis*, **65**, 103-112. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(24\)60113-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(24)60113-0)
- [11] Tsukamoto, D., Shiro, A., Shiraishi, Y., Sugano, Y., Ichikawa, S., Tanaka, S., *et al.* (2012) Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au-Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles. *ACS Catalysis*, **2**, 599-603. <https://doi.org/10.1021/cs2006873>
- [12] Chi, X., Zhang, Z., Li, M., Jiao, Y., Li, X., Meng, F., *et al.* (2024) Vinylene-Linking of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to π -Extended Two-Dimensional Covalent Organic Framework Photocatalyst for H₂O₂ Synthesis. *Angewandte Chemie*, **137**, e202418895. <https://doi.org/10.1002/ange.202418895>
- [13] Meng, F., Bi, S., Sun, Z., Wu, D. and Zhang, F. (2022) 2,4,6-Trimethylpyridine-Derived Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks for Confined Catalytic Esterification. *Angewandte Chemie International Edition*, **61**, e202210447. <https://doi.org/10.1002/anie.202210447>
- [14] Han, B., Song, J., Liang, S., Chen, W., Deng, H., Ou, X., *et al.* (2020) Hierarchical NiCo₂O₄ Hollow Nanocages for Photoreduction of Diluted CO₂: Adsorption and Active Sites Engineering. *Applied Catalysis B: Environmental*, **260**, Article 118208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118208>
- [15] Shao, C., He, Q., Zhang, M., Jia, L., Ji, Y., Hu, Y., *et al.* (2023) A Covalent Organic Framework Inspired by C₃N₄ for Photosynthesis of Hydrogen Peroxide with High Quantum Efficiency. *Chinese Journal of Catalysis*, **46**, 28-35. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(22\)64205-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(22)64205-0)