特约专栏

二维共价有机框架材料在太阳能光化学转换研究最新进展

程　俊，王　磊，徐航勋
（中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥微尺度物质科学国家研究中心，安徽 合肥 230026）

摘　要：通过模仿自然界光合作用利用光催化材料实现太阳能到化学能的转换，是解决地球能源问题和环境危机的有效途径之一。二维共价有机框架材料具备结构可设计性强、结晶性高以及表面活性位点丰富等优势，已经被广泛用于光催化分解水制氢、二氧化碳还原以及制备过氧化氢等领域，近年来成为了太阳能光化学转换研究领域的新兴材料。综述了近年来二维共价有机框架材料在光催化能量转换领域的最新研究进展，重点探讨了二维共价有机框架材料的材料设计与合成策略及其在光催化领域的典型应用，并展望此类材料在未来太阳能光化学转换应用领域的机遇和挑战。

关键词：共价有机框架；太阳能转化与利用；光催化；二维结构
中图分类号：O63　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1674-3962(2021)09-0676-09

Recent Progress in Developing Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Solar-to-Chemical Energy Conversion

CHENG Jun, WANG Lei, XU Hangxun
(Department of Polymer Science and Engineering, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Converting solar energy into chemical energy through artificial photosynthesis represents one of the most promising approaches to address the global energy crisis and environmental issues. Recently, two-dimensional covalent organic frameworks (COFs) have emerged as a promising class of photocatalysts for water splitting, CO_2 reduction and hydrogen peroxide production as they generally possess versatile chemical structures, high crystallinity, and rich surface active sites. In this report, we highlight recent progress in developing two-dimensional COFs for solar-to-chemical energy conversion with emphasis on the design and synthetic strategies and corresponding applications in photocatalytic reactions. Furthermore, future opportunities and challenges in the field of solar-to-energy conversion are also briefly discussed.

Key words: covalent organic frameworks; solar energy conversion and utilization; photocatalysis; two-dimensional structure

1　前　言

当今社会，石油、煤炭等化石能源消耗量在世界能源消耗总量占比达到了 80%以上，能源危机和环境污染等问题也日益严重[1]。因此，开发清洁可再生能源成为了人们面临的迫切任务。太阳能是地球上含量丰富的一类清洁、可再生能源，通过光催化方式实现太阳能到化学能的转化和利用是解决能源危机和环境问题的潜在理想途径，同时也符合国家“碳中和”和“碳达峰”目标[2-4]。因此，发展高效、稳定的光催化材料成为了重要的前沿科学问题。与传统的无机光催化材料相比，有机高分子光催化材料由地球上含量丰富的碳、氮、氧等有机元素组成，成本优势明显且易于制备；同时还具备化学结构可设计性强以及电子结构高度可调等一系列显著优势，研究人员能够针对不同的光催化反应对其进行材料结构的理性设计。基于上述优点，有机高分子光催化材料近

收稿日期：2021-07-19　　**修回日期：**2021-08-09
基金项目：国家自然科学基金资助项目(21875235)；国家重点研发计划项目(2017YFA0207301)；中国博士后基金项目(BX20200317，2020M682032)
第一作者：程　俊，男，1998 年生，博士研究生
通讯作者：徐航勋，男，1983 年生，教授，博士生导师，Email：hxu@ ustc. edu. cn
DOI：10.7502/j.issn.1674-3962.202107028

年来成为了光催化领域的新兴材料[5-7]。自 1985 年首例高分子光催化材料被报道以来[8]，大量不同结构的有机高分子材料被开发用于光催化领域的研究，主要包括一维线性高分子、共轭微孔聚合物、共价三嗪框架材料以及共价有机框架材料(covalent organic frameworks，COFs)等，在光催化研究领域展现出广阔的应用前景[9-12]。

在众多的有机高分子光催化材料中，作为一类具备长程有序晶态结构的特殊材料，具有二维平面共轭结构的二维 COFs 展现出优异的光化学和光物理性质(图 1)。首先，COFs 能够通过调控有机单体种类和成键方式实现在分子水平上的结构设计，电子结构可控性强[13, 14]；其次，二维 COFs 特定的拓扑结构以及孔结构可调性，表现出较大的比表面积[15]；更重要的是，作为一类周期性排列的晶态有机高分子材料，具备二维平面共轭结构的二维 COFs 层与层之间紧密有序堆积能够进一步促进光生电荷的分离和迁移，从而表现出更高效的光生电荷利用率[16, 17]。基于以上众多优点，近年来二维 COFs 在光催化水分解、二氧化碳还原以及过氧化氢制备等研究领域取得了显著进展。本文从 COFs 的结构设计与合成出发，重点介绍 COFs 在光催化应用领域的最新研究成果，并展望 COFs 在未来光催化研究领域的机遇和挑战。

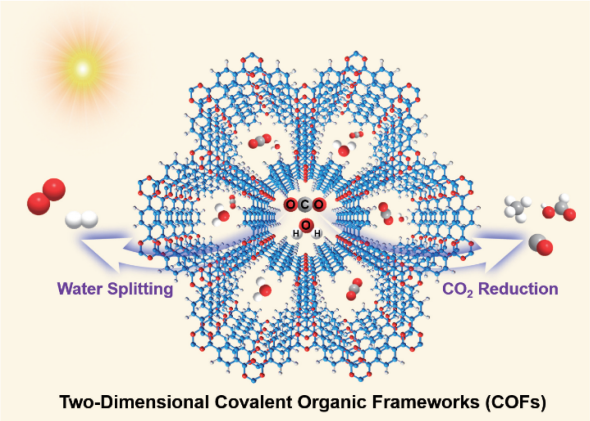

图 1　二维共价有机框架材料在太阳能光化学转换研究领域的潜在应用

Fig. 1　Schematic illustration of potential applications of two-dimensional COFs in solar-to-chemical energy conversion

2　COFs 的合成策略

自 2005 年 Yaghi 课题组[18]通过硼酸缩合首次成功制备 COFs 以来，大量合成单元和成键反应被开发出来用于此类材料的制备。目前，COFs 的类型按照化学成键方式不同可主要分为硼氧类、亚氨类、腙类、偶氮类、酰亚胺类、三嗪类、碳碳双键类、吡嗪类等(图 2)[19, 20]。由于硼氧键在水以及有机溶剂内容易发生分解，不利于 COFs 在光催化领域的应用[21]。为了解决上述问题，基于醛胺缩合反应形成的亚胺类 COFs 被发展起来，这类化学键展现出较好的化学稳定性，能够在酸性、碱性以及有机溶剂等条件下保持稳定，从而显著提高了 COFs 在光催化反应中的稳定性[22]。受到上述工作的启发，具备稳定化学键的 COFs 被相继开发出来，如腙类 COFs、酰亚胺类 COFs、偶氮类 COFs 等，上述结构的开发逐渐提高了 COFs 在光催化过程中的稳定性。然而，上述成键方式在化学结构上仍然是非完全共轭的。为此，人们逐渐开发出了全共轭结构的 COFs 材料，其中具备代表性的是基于碳碳双键结构的 sp^2 COFs[23, 24]。与此同时，吡嗪类 COFs 也被发展起来用于光催化反应[25]。

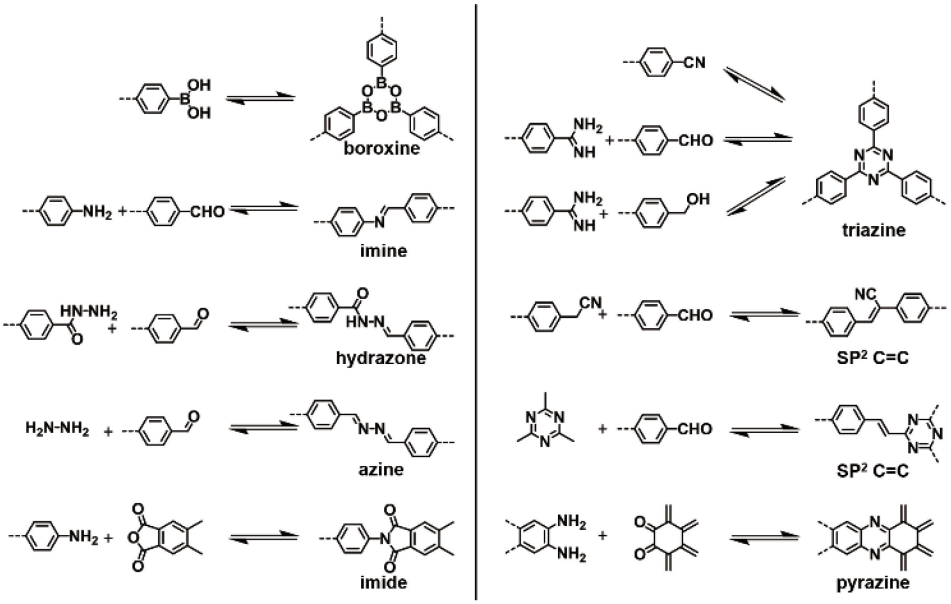

图 2　制备不同二维共价有机框架材料的典型成键反应[19, 20]

Fig. 2　Typical bond-forming reactions for the synthesis of various 2D COFs[19, 20]

基于 COFs 丰富的制备方法，可通过调控 COFs 的结构实现其电子结构、表面催化位点以及结构稳定性等化学物理性质的高度调控。此外，COFs 的孔径形状和大小可以通过拓扑学和单体长度的调控进行精细控制，在结构上表现规整、有序和高结晶性，能够促进光生电荷的有效分离和迁移，在光催化领域拥有广泛的应用前景和研究价值。

3 COFs 用于光催化分解水

氢气具备高的能量密度，是一种环境友好型的清洁能源。通过光催化材料吸收太阳能催化分解水得到可存储、可运输的氢气燃料成为了一种绿色可持续的生产方式[26]。2014 年，Lotsch 等首次报道了基于腙键连接的 COFs(TFPT-COF)，实现了光催化水分解产氢[27]。实验结果表明，在添加铂(Pt)作为助催化剂的条件下，TFPT-COF 的产氢速率高达 1970 μmol·g^{-1}·h^{-1}，在 500 nm 处所测得的表观量子产率达到了 2.2%，超过了前期报道的大部分非晶态高分子材料。受到上述工作的启发，大量 COFs 材料被开发用于光催化水分解的研究。通过调控化学结构、优化结晶度以及构建异质结等方式，有效地提高了 COFs 的光催化性能[28-35]，表 1 为 COFs 的结构改性策略及光催化产氢性能。然而，上述传统策略伴随着复杂的材料制备过程以及繁琐的性能筛选环节，导致 COFs 合成难度较大，筛选效率低。因此，亟需开发出一种高催化性能 COFs 的高效设计以及制备新方法。

表 1 COFs 的结构改性策略及光催化产氢性能

Table 1 Structure modification strategies and photocatalytic hydrogen evolution of COFs

COFs	Modified strategy	HER/(μmol·h^{-1})	Ref.
sp^2-c-COF_{ERDN}	Molecular engineering (D-A structure)	37.40	[30]
g-$C_{40}N_3$-COF	Molecular engineering (D-A structure)	147.80	[31]
N_3-COF	Molecular engineering (Elements regulation)	8.52	[32]
FS-COF	Optimize crystallinity	81.50	[33]
TpPa-2/CdS	Heterojunctions	110.34	[34]
COF/NH_2-$Ti_3C_2T_x$	Heterojunctions	142.28	[29]
Py-ClTP-BT-COF	Molecular engineering (Halogenation)	177.50	[35]

近期，天津大学陈龙课题组与作者课题组合作发展了用于对 COFs 的化学结构进行微调的卤素改性策略，从而显著提高了其光催化水分解制氢的效率(图 3)[35]。在材料结构设计中，苯并噻唑及卤代的苯并噻唑被选为合

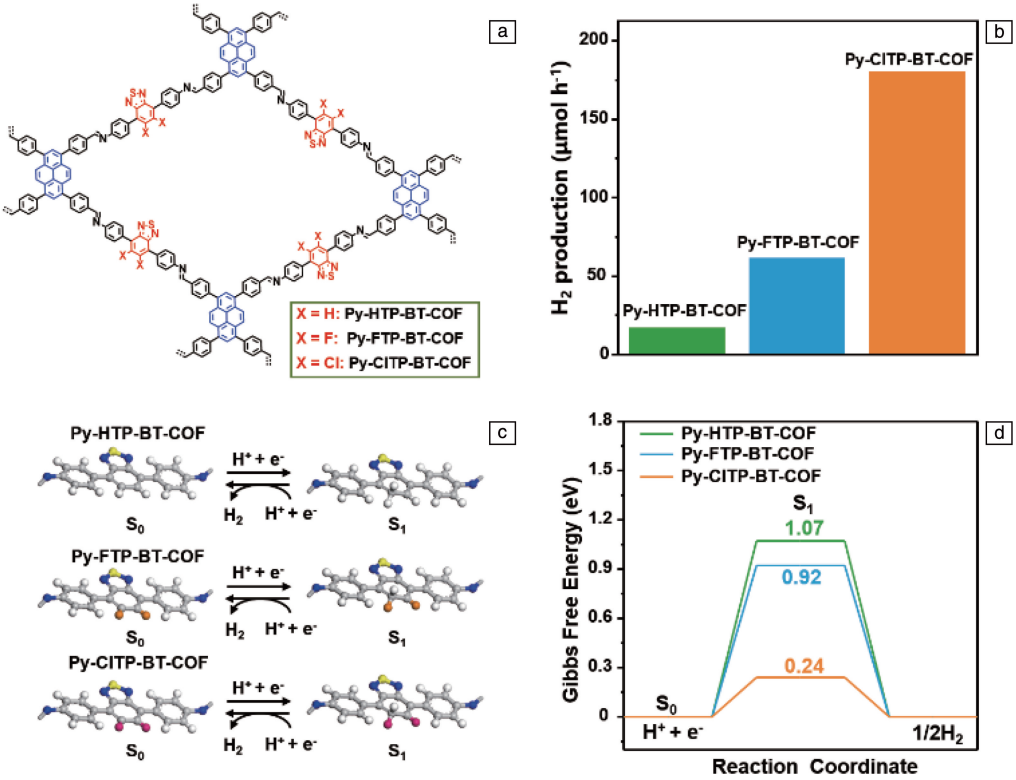

图 3 Py-*X*TP-BT-COF(*X*=H, F, Cl) 的结构示意图(a)及光催化性能(b)，Py-*X*TP-BT-COF(*X*=H, F, Cl)中 α-碳原子作为活性位点时产氢的过程示意图(c)以及吉布斯自由能变图(d)[35]

Fig. 3 Schematic of chemical structures (a) and corresponding photocatalytic performances (b) of Py-*X*TP-BT-COF(*X*=H, F, Cl), schematic diagram of hydrogen production processes (c) and calculated free energy diagrams (d) toward H_2 production on the α-carbon atoms of Py-*X*TP-BT-COF(*X*=H, F, Cl)[35]

成前驱体，在相同聚合条件下制备了不含以及含有不同卤素功能化的 Py-*X*TP-BT-COF（*X* = H，F，Cl）（图 3a）。图 3b 所示的光催化测试结果表明，引入卤素后 COFs 的性能得到了大幅度提升，其中 Py-ClTP-BT-COF 在可见光照射下产氢单位速率可达 177.50 μmol·h^{-1}，是不含卤素取代 Py-HTP-BT-COF 的 8.2 倍，同时在单波长 420 nm 处光照下的表观量子效率最高可达 8.45%，优于大多数已开发的 COFs。光电流测试以及瞬态光电压衰减曲线的实验结果表明，卤素原子的引入可有效提高 COFs 光生载流子的分离和迁移能力。与此同时，为了进一步揭示 COFs 材料在修饰卤素原子后光催化性能提升的原理，作者课题组利用第一性原理计算对材料催化机理进行了深入研究。计算结果表明，在 Py-ClTP-BT-COF 和 Py-FTP-BT-COF 中与卤素连接的 α-碳原子作为质子还原的活性位点时，生成 H* 中间态所需的吉布斯自由能显著降低，从而阐明了卤素原子的引入提高 COFs 的光催化水分解产氢活性的作用机制（图 3c 和 3d）。

上述研究成果进一步证实了二维 COFs 能够通过微观结构的改性大幅度提高其光催化性能，在光催化水分解上具备独特的优势。然而，由于 COFs 层间弱的范德华作用力导致其在水溶液中会发生剥离，在长时间循环测试后晶态结构消失，造成活性下降[33, 36, 37]。针对上述难题，复旦大学郭佳课题组通过在 COFs 的一维孔道内引入高分子量的聚乙二醇（PEG）显著地提高了 COFs 在光催化反应过程中层状堆积结构的稳定性，从而使该材料表现出更高的光催化效率以及循环稳定性（图 4）[38]。他们以酮-烯胺式的苯并噻二唑基 COF（BT-COF）为研究对象，通过在 BT-COF 的一维孔道中插入高分子量的 PEG 制备得到了 PEG@BT-COF。BT-COF 在进行光催化反应时会负载 Pt 作为助催化剂，在此过程中便会发生层间的剥离，造成有序结构消失；然而，相同条件下 PEG@BT-COF 结构中 PEG 长链能够通过与 BT-COF 间的氢键作用使 BT-COF 有序的堆叠结构保持稳定，进而提升 BT-COF 在光催化反应中的稳定性。

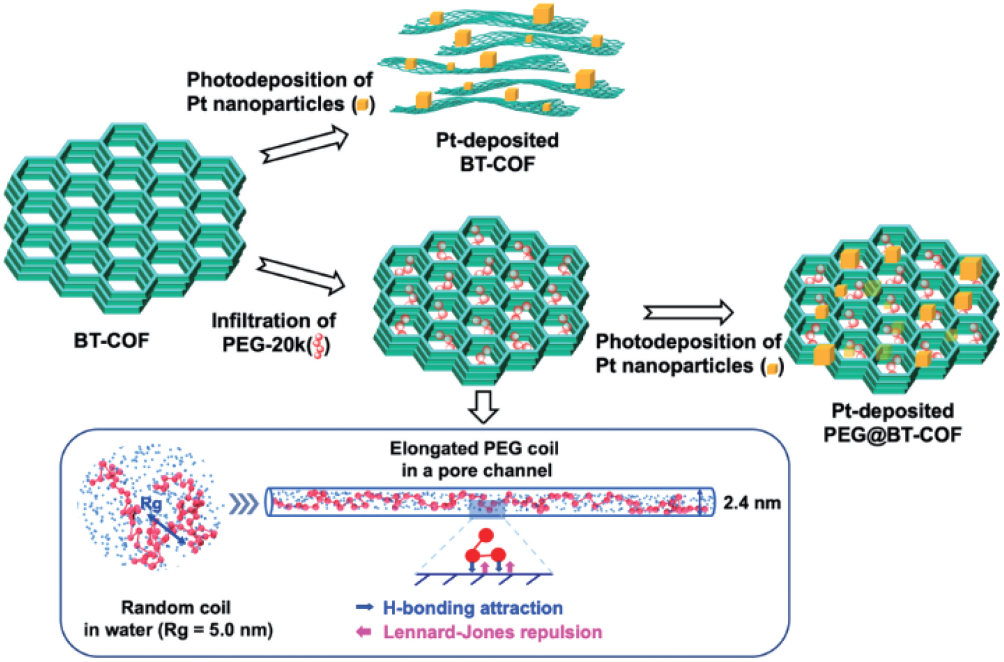

图 4　BT-COF 和 PEG@BT-COF 负载 Pt 助催化剂前后结构变化示意图[38]

Fig. 4　Illustration of structural transformation of BT-COF and PEG@BT-COF before and after the deposition of Pt cocatalyst[38]

虽然目前报道的 COFs 能够通过结构设计、改性等策略高效地实现光催化水分解半反应，然而在不添加牺牲剂的条件下能够实现全解水的 COFs 材料还没有被报道[39]。造成上述问题的很大一部分原因是缺乏有效的结构设计准则来指导 COFs 光催化材料的制备。

针对上述难题，武晓君课题组基于第一性原理计算和分子拓扑组装策略设计了一系列具备光催化全解水应用潜力的 COFs（图 5a）[40]。首先，通过调控有机单体的种类以及化学成键方式，筛选出多种电子结构满足全解水热力学要求的 COFs 材料（图 5b）。随后，通过结合反应动力学计算模拟了 COFs 上不同位点催化水分解产氢和产氧的吉布斯自由能变，进一步筛选出在动力学上能够实现全解水反应的材料。具体而言，基于 HSE06 理论方法的计算结果表明，3 种含有三嗪结构单元（TST）的

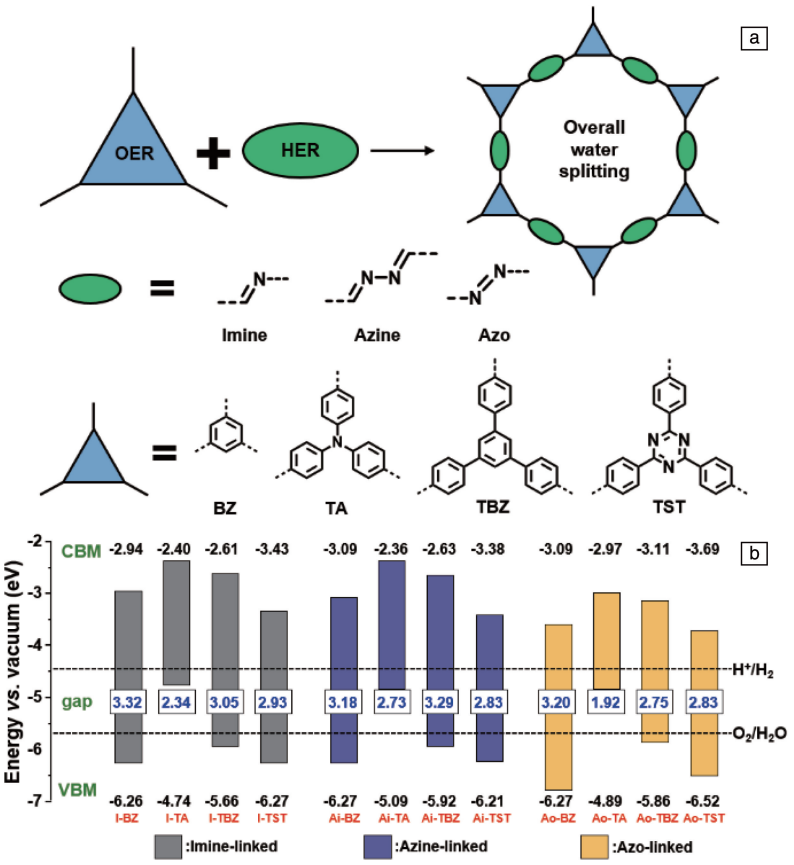

图 5 用于光催化全解水研究的 COFs 结构和设计示意图(a)，计算所得到的几种 COFs 能带结构(相对于真空能级)(b)[40]

Fig. 5 Schematic illustration of structure and design principles of COFs for photocatalytic overall water splitting (a), band structures (*vs.* vacuum) of designed COFs (b)[40]

COFs 材料能带位置能够完全覆盖全解水的电势范围，表明上述几种材料均符合光催化全解水的热力学要求；同时吉布斯自由能变图的计算结果表明 3 种 COFs 催化水分解产氢和产氧反应都能够在动力学上自发进行。因此，综合上述计算结果证实含有 TST 的 3 种 COFs 即 I-TST，Ai-TST 和 Ao-TST 均能在可见光的照射下实现全解水。更重要的是，通过后续的实验合成与性能测试进一步证实所设计的 I-TST 材料能够分别实现光催化产氢和产氧反应。上述结果不仅仅在理论和实验中验证了 COFs 能够实现光催化全解水，并且阐明了材料结构与性能之间的构效关系，为后续设计与开发实现光催化全解水的 COFs 提供了研究策略和途径。

4 COFs 用于光催化二氧化碳还原

通过模拟自然界光合作用，发展光催化材料吸收太阳能催化还原二氧化碳(CO_2)制备甲酸、甲烷等重要化工原料，是解决能源危机和温室气体效应的理想途径之一[41]。然而，由于 CO_2 还原反应过程中涉及到的多质子、多电子的复杂转移过程会导致产物选择性难以调控，从而使得后期产物分离的附加成本较高，如何在实现高反应效率的同时提高 CO_2 还原产物的选择性一直是极具挑战性的科学难题[42, 43]。COFs 的孔道可调性有利于实现 CO_2 的高选择性吸附[44]；与此同时，基于 COFs 的结构可设计性能够可控地向 COFs 中引入金属催化活性中心，从而进一步促进其光催化还原 CO_2 的产物选择性和反应效率的提高，是实现高效光催化 CO_2 还原的理想平台[45]。

例如，通过在 COFs 结构中引入金属铼(Re)络合物，有效实现了 COFs 中金属活性中心的可控构筑，在三乙醇胺作为牺牲剂的乙腈溶液中，Re-COF 光催化还原 CO_2 制备 CO 的选择性高达 98%(图 6a)[46]。与此同时，作者进一步结合原位 X 射线瞬态吸收光谱研究了 Re-COF 催化还原 CO_2 的机理，证实了在光激发条件下，COFs 骨架上产生的光生电子能够快速转移至 Re 位点发生 CO_2 还原反应(图 6b)。类似地，通过将镍(Ni)催化活性中心载入联吡啶功能化的 COFs 中，在含水体系和可见光照射条件下光催化还原 CO_2 制备 CO 的产物选择性高达 91%，通过实验和理论计算研究表明，CO_2 分子可以被稳定在 COFs 孔道内的单点 Ni 催化活性中心，进而被有效配位活化[47]。上述研究结果证实通过在 COFs 结构内引入金

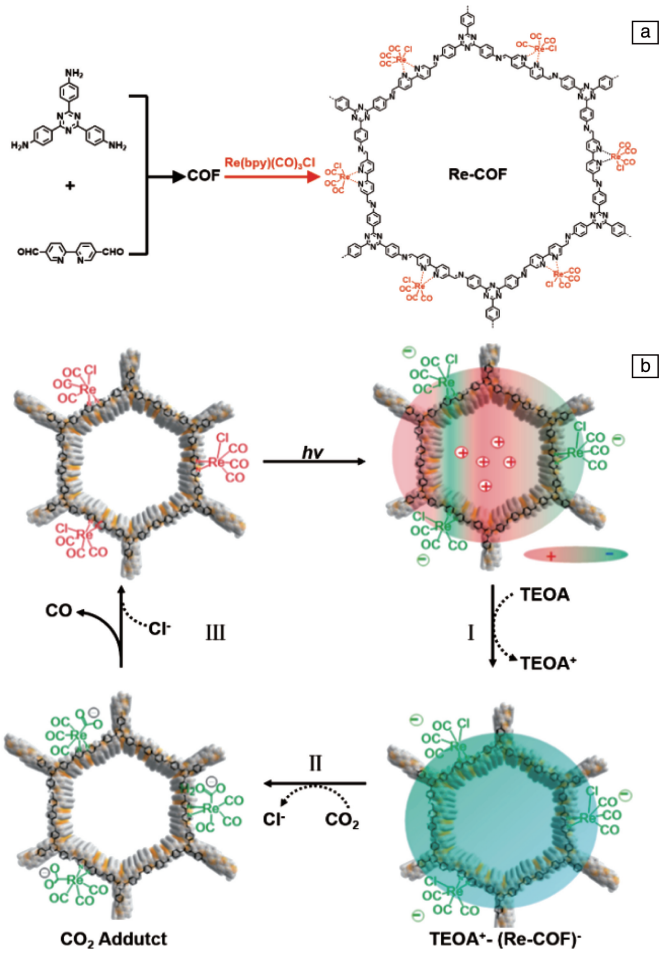

图 6　Re-COF 合成路线示意图(a)，Re-COF 光催化还原 CO_2 的还原机理图(b)[46]

Fig. 6　Synthetic route for the formation of Re-COF (a), proposed catalytic mechanism for CO_2 reduction by Re-COF(b)[46]

属催化位点能够实现高选择性还原 CO_2，进一步证实了 COFs 在光催化研究领域的显著优势。

目前报道的用于 CO_2 还原的 COFs 材料大部分都需要在添加牺牲剂的条件下进行，鉴于 COFs 的高度结构可设计性，在引入 CO_2 还原位点的同时进一步构筑水氧化活性中心，有望同时实现 CO_2 还原以及水分解产氧反应。基于上述思路，南京师范大学兰亚乾课题组构筑了基于四硫富瓦烯和金属卟啉基元的 COFs 材料(TTCOF-*M*)，同时实现了可见光催化 CO_2 还原与水氧化分解产氧(图 7a)[48]。他们发现通过改变卟啉分子的中心金属种类能够实现对 TTCOF-*M* 能带结构的有效调控，同时光催化实验结果表明，当锌(Zn)作为卟啉的配位金属时所合成的 TTCOF-Zn 表现出最高的催化活性和选择性，其中还原 CO_2 制备 CO 选择性接近 100%(图 7b)。图 7c 所示密度泛函理论的第一性原理计算结果表明，TTCOF-Zn 结构中最高占据分子轨道(HOMO)能级中的空穴主要集中于四硫富瓦烯基团，而最低非占据分子轨道(LUMO)能级中的电子主要分布在金属卟啉基团上，这说明在光催化反应中四硫富瓦烯基团和金属卟啉基团能够分别作为水氧化和 CO_2 还原反应的活性位点，同时这种氧化还原中心的分离效应还能够进一步促进光生电荷的分离，从而提高了光催化反应的效率。

5　COFs 用于光催化制备过氧化氢

过氧化氢(H_2O_2)作为一种常用的绿色氧化剂，被广泛应用于化学合成、污水处理等工业生产和生活领域，同时还是一种非常有前景的储氢载体[49]。近年来，通过光催化材料利用太阳能制备 H_2O_2 成为了一种极具潜力的绿色无污染途径。作为一类催化功能高度可控的催化剂平台，COFs 材料能够通过骨架结构的合理设计实现光催化制备 H_2O_2 性能和原子利用率的提高，在光催化制备 H_2O_2 领域有着广阔的应用前景。如图 8a 所示，Voort 课题组利用 C_4+C_2 连接方式，将 N,N,N',N'-四(对氨基苯基)对苯二胺(TAPD)与不同取代基的酮基单体反应，分别制备得到 TAPD-$(Me)_2$COF 与 TAPD-$(OMe)_2$COF。上述两种 COFs 在可见光区域有较强的吸收强度，同时都具

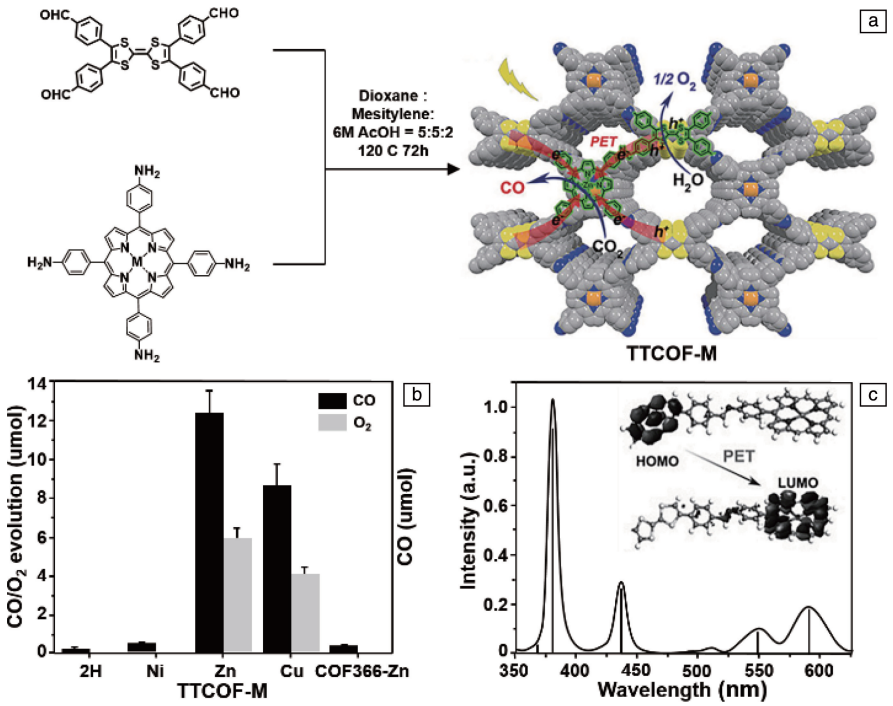

图 7 TTCOF-*M* 的合成路线示意图(a)，TTCOF-*M* 和 COF-366-Zn 光催化 CO_2 还原性能(b)，理论模拟得到 TTCOF-Zn 的紫外-可见吸收光谱以及光激发下光诱导电子转移路径(c)[48]

Fig. 7 Schematic illustration of the synthetic route for the TTCOF-*M*(a), CO_2 reduction performances of TTCOF-*M* and COF366-Zn (b), theoretical simulation UV/Vis spectrum of TTCOF-Zn and possible photo-induced electron transfer route (c)[48]

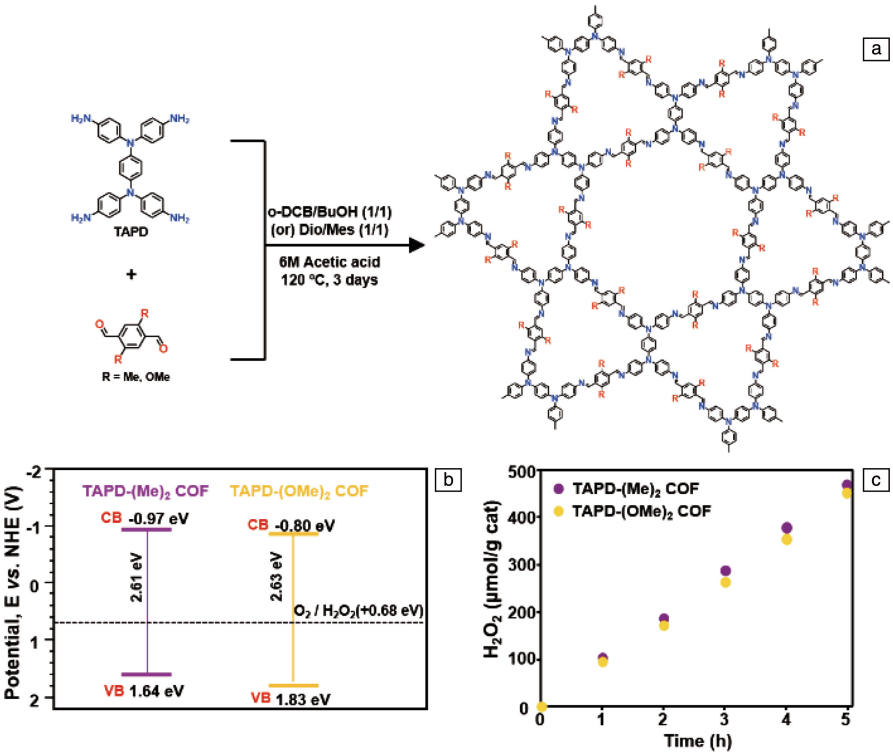

图 8 TAPD-$(Me)_2$COF 和 TAPD-$(OMe)_2$COF[50]：(a) 合成路线示意图，(b)能带结构示意图，(c)光催化制备 H_2O_2 性能

Fig. 8 Schematic diagram of Synthetic route (a), band structure (b) and photocatalytic H_2O_2 production performances (c) of TAPD-$(Me)_2$COF and TAPD-$(OMe)_2$COF[50]

备合适的能带结构来实现氧还原制备 H_2O_2(图 8b)[50]。在甲醇作为空穴牺牲剂的条件下，TAPD-(Me)$_2$COF 和 TAPD-(OMe)$_2$COF 制备 H_2O_2 的单位产率分别为(97±10)和(91±10) $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot gcat^{-1}$，是相同催化条件下未经修饰的石墨相碳化氮性能的两倍(图 8c)。上述实验结果进一步证实了 COFs 材料在光催化制备 H_2O_2 应用上的巨大潜力。除此以外，COFs 还被广泛应用于太阳能驱动的有机反应、污染物降解等研究领域[51, 52]。

6 结　语

通过发展高性能的光催化材料，特别是有机高分子材料，实现太阳能高效转化与利用在基础科学研究以及可持续能源发展中具有重要的科学意义与应用价值。前期研究表明，COFs 材料在光催化领域表现出巨大的潜力，并取得了令人瞩目的进展。然而，该领域的研究仍然存在着一些挑战和难题：首先，目前 COFs 催化材料的光催化效率仍有待提升；其次，由于 COFs 材料用于光催化的研究尚处于起步阶段，目前还主要集中于其光催化性能的研究，对于催化反应的过程以及机理的研究尚不够深入，导致对于后期材料的设计和合成缺乏理论上的指导，还没有建立有效的材料设计准则；此外，目前 COFs 材料在光催化领域的研究主要集中于水分解以及 CO_2 还原反应，在光催化氮气固定、甲烷氧化等其他重要化学反应上的应用还有待进一步开发。

鉴于 COFs 材料在光催化研究领域的巨大潜力，在后续该领域的研究中，需要开发更多具有不同化学结构的 COFs 用于光催化研究，并进一步拓宽其催化反应的应用范围。与此同时，还需要结合原位谱学表征技术、超快谱学技术以及非绝热分子动力学模拟等先进技术深入探究 COFs 的催化原理，阐明材料结构与性能间的构效关系，为后续设计更为高效与稳定的 COFs 光催化材料提供材料与技术基础，从而促进光催化材料在太阳能光化学转换研究领域的理论发展及实际应用。

参考文献　References

[1] NEJAT P, JOMEHZADEH F, TAHERI M M, *et al*. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2015, 43: 843-862.

[2] GONG J L, LI C, WASIELEWSKI M R. Chemical Society Reviews [J], 2019, 48(7): 1862-1864.

[3] 张杭, 王磊, 徐航勋. 功能高分子学报[J], 2019, 32(2): 140-154.
ZHANG H, WANG L, XU H X. Journal of Functional Polymers[J], 2019, 32(2): 140-154.

[4] KONG T, JANG Y, XIONG Y. Chemical Society Reviews [J], 2020, 49(18): 6579-6591.

[5] CHENG Z, WANG L, HE Y, *et al*. Polymer Chemistry[J], 2020, 11(20): 3393-3397.

[6] ZHAO C X, CHEN Z P, SHI R, *et al*. Advanced Materials[J], 2020, 32(28): 1907296.

[7] ZHANG X L, WANG L, CHEN L. Chinese Journal of Polymer Science[J], 2019, 37: 101-114.

[8] YANAGIDA S, KABUMOTO A, MIZUMOTO K, *et al*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications [J], 1985 (8): 474-475.

[9] LIU J, LIU Y, LIU N Y, *et al*. Science[J], 2015, 47(6225): 970-974.

[10] WANG L, ZHANG Y, CHEN L, *et al*. Advanced Materials[J], 2018, 30(48): 1801955.

[11] HUANG W, HE Q, HU Y P, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(26): 8676-8680.

[12] VYAS V S, HAASE F, STEGBAUER L, *et al*. Nature Communications[J], 2015, 6(1): 1-9.

[13] WANG G B, LI S, YAN C X, *et al*. Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(15): 6957-6983.

[14] GENG K, HE T, LIU R, *et al*. Chemical Reviews[J], 2020, 120 (16): 8814-8933.

[15] KIM T W, JUN S H, HA Y, *et al*. Nature Communications[J], 2019, 10(1): 1-10.

[16] SIRRINGHAUS H, BROWN P J, FRIEND R H, *et al*. Nature[J], 1999, 401(6754): 685-688.

[17] RODRIGUEZ-SAN-MIGUEL D, ZAMORA F. Chemical Society Reviews[J], 2019, 48(16): 4375-4386.

[18] COTE A P, BBENIN A I, OCKWING N W, *et al*. Science[J], 2005, 310(5751): 1166-1170.

[19] WANG H, ZENG Z T, XU P, *et al*. Chemical Society Reviews[J], 2019, 48(2): 488-516.

[20] DING S Y, WANG W. Chemical Society Reviews [J], 2013, 42 (2): 548-568.

[21] HUANG W, LUO W, LI Y G. Materials Today [J], 2020, 40: 160-172.

[22] HALDER A, KARAK S, ADDICOAT M, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(20): 5797-5802.

[23] LI X L. Materials Chemistry Frontiers [J], 2021, 5(7): 2931-2949.

[24] JIN E Q, ASADA M, XU Q, *et al*. Science [J], 2017, 357 (6352): 673-676.

[25] WANG M C, BALLABIO M, WANG M, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(42): 16810-16816.

[26] GOTO Y, HISATOMI T, WANG Q, *et al*. Joule[J], 2018, 2(3): 509-520.

[27] STEGBAUER L, SCHWINGHAMMER K, LOTSCH B V. Chemical Science[J], 2014, 5(7): 2789-2793.

[28] ZHANG S Q, CHENG G, GUO L P, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 132(15): 6063-6070.

[29] WANG H, QIAN C, LIU J, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(10): 4862-4871.

[30] JIN E Q, LAN Z A, JIANG Q H, *et al*. Chem[J], 2019, 5(6): 1632-1647.

[31] BI S, YANG C, ZHANG W B, *et al*. Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2467.

[32] VYAS V S, HAASE F, STEGBAUER L, *et al*. Nature Communications[J], 2015, 6(1): 8508.

[33] WANG X Y, CHEN L J, CHONG Y S, *et al*. Nature Chemistry [J], 2018, 10: 1180-1189.

[34] THOTE J, AIYAPPA H B, DESHPANDE A, *et al*. Chemistry A European Journal[J], 2014, 20(48): 15961-15965.

[35] CHEN W B, WANG L, MO D, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(39): 16902-16909.

[36] PACHFULE P, ACHARJYA A, ROESER J, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(4): 1423-1427.

[37] AN Z, WU C Q, SUN X. Physical Review Letters[J], 2004, 93 (21): 216407.

[38] ZHOU T, WANG L, HUANG X, *et al*. Nature Communications [J], 2021, 12(1): 1-12.

[39] LUO M L, YANG Q, LIU K W, *et al*. Chemical Communications [J], 2019, 55(41): 5829-5832.

[40] WAN Y Y, WANG L, XU H X, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(9): 4508-4516.

[41] GENG K, HE T, LIU R, *et al*. Chemical Reviews[J], 2020, 120 (16): 8814-8933.

[42] WU J, HUANG Y, YE W, *et al*. Advanced Science[J], 2017, 4 (11): 1700194.

[43] LI L, WEN J Q, LOW J X, *et al*. Science China Materials[J], 2017, 4(11): 1700194.

[44] HUANG N, WANG P, JIANG D L. Nature Reviews Materials[J], 2016, 1(10): 1-19.

[45] LIN S, DIERCKS C S, ZHANG Y B, *et al*. Science[J], 2015, 349(6253): 1208-1213.

[46] YANG S, HU W, ZHANG X, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(44): 14614-14618.

[47] ZHONG W, SA R, LI L, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(18): 7615-7621.

[48] LU M, LIU J, LI Q, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 131(36): 12522-12527.

[49] CHEN L, WANG L, WAN Y Y, *et al*. Advanced Materials[J], 2019, 32(2): 1904433.

[50] KRISHNARAJ C, SEKHAR JENA H, BOURDA L, *et al*. Journal of the American Chemical Society[J], 2020, 142(47): 20107-20116.

[51] MENG Y, LUO Y, SHI J L, *et al*. Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 132(9): 3653-3658.

[52] HE S, YIN B, NIU H, *et al*. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2018, 239: 147-153.

(编辑 吴 锐)