

二维共价有机框架材料的可控合成及其光催化应用研究进展

于潇涵 黄伟* 李彦光*

(苏州大学功能纳米与软物质研究院 江苏苏州 215123)

摘要 通过模拟自然界光合作用, 将太阳能转化为方便存储的化学能是缓解未来能源短缺和环境污染问题的理想途径之一. 二维共价有机框架材料(2D COFs)是近年来发展起来的一类新型有机半导体材料, 具有结晶度高、结构精确以及化学组分灵活可调等优势, 在光催化领域展现出巨大应用潜力, 受到了研究者的广泛关注. 对 2D COFs 的可控制备以及电子结构调控方法进行了系统总结, 并重点介绍了它们在光催化水分解、CO₂ 还原以及 H₂O₂ 合成领域的最近研究进展, 讨论了材料结构和催化性能之间的关系, 最后对 2D COFs 在光催化应用领域存在的机遇和挑战进行了展望.

关键词 共价有机框架材料; 光催化; 析氢; CO₂ 还原; 氧还原

Controllable Synthesis and Photocatalytic Applications of Two-dimensional Covalent Organic Frameworks

Yu, Xiaohan Huang, Wei* Li, Yanguang*

(Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM), Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract In the past century, the extensive consumption of fossil fuels has caused significant environmental pollution and energy resource crisis. As a result, seeking to develop clean and renewable alternatives to traditional fossil fuels has recently aroused great concern. Clean and abundant solar energy is undoubtedly an ideal solution. Inspired by natural photosynthesis, tremendous efforts have been devoted over past decades to build artificial photocatalytic systems that aims to convert solar energy to valuable chemical energy, such as H₂, CO, CH₄ and H₂O₂ *etc.* To do this, developing advanced semiconductor photocatalysts with superior optoelectronic properties is of fundamental importance and has become one of the main challenges. Two-dimensional covalent organic frameworks (2D COFs), as a new class of crystalline, organic porous materials, have recently attracted increasing attention for photocatalytic applications. Specially, they feature periodic molecular architectures and π -unit arrays that are assembled from organic subunits via covalent bonds and π - π interaction. Benefiting from these unique structural characters, 2D COFs usually possess broad visible light absorption range and much enhanced charge separation efficiency in comparison with their amorphous counterparts. Moreover, their molecular topology structures and optoelectronic properties can be readily tuned by selecting suitable monomers and synthetic procedures, making them to be a versatile platform for task-oriented synthesis of advanced photocatalysts with predesigned structures and functionalities. Therefore, the development of 2D COFs photocatalysts will undoubtedly provide new opportunities for efficient utilization of solar energy. In this paper, we first overviewed the synthetic methods of 2D COFs and the viable strategies for modulating their optoelectronic properties, and subsequently summarized current research advances of 2D COFs on photocatalytic water splitting, CO₂ reduction and H₂O₂ production. Finally, the opportunities and challenges in this emerging field are prospected.

Keywords covalent organic frameworks; photocatalysis; H₂ evolution; CO₂ reduction; O₂ reduction

1 引言

长期以来, 化石燃料在全球能源供给中一直占据主导地位, 也是碳排放的最主要来源^[1-2]. 进入 20 世纪以来, 随着全球工业化进程的快速推进和人口的持续增长, 人们对能源的需求不断提高. 然而, 对化石能源的过度依赖和消耗所导致的能源供需矛盾、环境污染和气候变化等一系列问题也日渐突出. 在此背景下, 我国提出了力争二氧化碳排放 2030 年前达到峰值, 2060 年前实现碳中和的“双碳”发展目标. 大力发展绿色、低碳的清洁能源技术是加快“双碳”进程、应对气候变化和实现可持续发展的重要途径和举措, 也是人类面临的主

要挑战之一^[3-4].

从长远来看, 太阳能是可以在总量上取代化石燃料的清洁能源, 发展太阳能的转化与利用技术将有助于从根本上缓解未来能源和环境问题^[5-7]. 近年来, 基于半导体材料的光催化技术为太阳能的转化、存储与利用提供了一条经济且切实可行的途径, 受到研究者广泛关注^[8-9]. 该技术通过模拟自然界光合作用, 利用光能激发半导体材料产生电子和空穴, 随后在表面引发氧化还原反应生成燃料(如氢气、一氧化碳和甲烷等)或有机化学品, 实现太阳能向化学能的转化. 在这一过程中半导体光催化剂发挥着至关重要的作用. 一个理想的光催化剂通常应当具备较宽的光谱吸收范围、优异的电荷分离效

* E-mail: weihuang@suda.edu.cn; yanguang@suda.edu.cn

Received July 12, 2022; published August 30, 2022.

率以及高效的催化反应位点。自 1972 年 Fujishima 等报道 TiO_2 在光照条件下实现水裂解制氢以来, 各国科学家纷纷投入了大量精力用于无机半导体光催化剂的研发, 包括过渡金属氧化物、氮化物和硫化物等^[10-13]。尽管取得了巨大进展, 但目前报道的大多数光催化剂由于受限于光生载流子复合严重、光谱吸收范围较窄或长期光稳定性较差等问题, 其光催化活性和太阳能转化效率仍普遍较低, 无法满足实际应用的需要。为解决这些问题, 人们在前期的研究中利用杂原子掺杂、引入表面缺陷和构筑复合催化剂等手段对材料的光电特性和表界面性能进行优化, 促进光生电子和空穴的有效分离和迁移, 提高光催化效率和催化剂稳定性^[14]。然而, 无机半导体材料的化学组成单一且结晶结构固定, 实现它们的光学性质和电子结构连续精确调控较为困难^[15-17]。如何通过合理的结构设计和改性策略, 赋予光催化剂优异的光电特性和表界面性质, 实现催化性能的突破仍然是该领域面临的关键挑战。

多孔有机聚合物(POPs)是一类由有机构筑单元通过共价键连接形成的多孔网络材料^[18]。和传统无机半导体材料相比, 它们具有轻质、高比表面积和结构易修饰等特点, 另外, 材料的分子结构和合成反应路径也多种多样, 这使得可以通过精确的分子设计和合成手段赋予材料特定的物理化学性质, 为材料的性能调控提供了广阔空间。得益于其方便可调的化学结构和光电特性, POPs 材料在光催化太阳能燃料制备和有机合成等领域展现出巨大应用前景^[19-20]。2017 年, 武晓君和徐航勋等^[21]合成了含有联乙炔基团的二维共轭微孔聚合物光催化剂, 实现无金属条件下水的全分解, 其太阳能到氢能的能量转化效率达到 0.6%。另外, 谭必恩等^[22]将超交联聚合物(HCPs)原位包覆在 TiO_2 表面, 构筑了有机/无机杂化光催化剂(HCP- TiO_2 -FG)。多孔聚合物层的引入显著提高了材料的比表面积和 CO_2 吸附能力, 促进了 CO_2 在 TiO_2 催化剂表面的富集, 同时拓宽了催化剂的光吸收范围。该催化剂在气-固反应条件下实现高效 CO_2 还原, 产物 CH_4 和 CO 的生成速率分别可达 27.62 和 21.63 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 是不含 HCPs 光催化剂的 31 和 3 倍。尽管 POPs 的出现为光催化领域带来了全新的机遇, 然而, 目前报道的大多数 POPs 是无定型的, 分子链的无规排列不仅阻碍了分子间光生电荷的高效传递, 同时也产生大量结构缺陷, 增加了电荷的复合机率, 这极大限制了其光催化性能的进一步提高。

共价有机框架(COFs)是一类有机多孔晶体材料, 具有长程有序的二维(2D)或三维(3D)分子骨架结构。由于其独特的电子结构和优异的物理化学性质, 逐渐发展成为一类新兴的有机光催化剂材料^[23-26]。其中, 3D COFs 通常具有开放的孔隙结构, 有利于暴露更多潜在活性位点, 提高催化活性^[27]。近期, 汪成课题组^[28]报道了一系列卟啉钯基的 2D 和 3D COF 材料(PdPor-COF)用于光催

化苯甲硫醚的选择性氧化。 CO_2 吸附实验表明, 3D-PdPor-COF 具有更高的 CO_2 吸附能力, 表明其拥有更多活性位点, 因此展现出更加优异的光催化性能, 其光催化效率是 2D-PdPor-COF 的 2 倍, 证明了 3D COFs 在光催化应用中的独特优势。然而, 3D COFs 的结构设计和材料合成较为困难, 且通常缺少拓展的 π - π 堆积, 其可见光吸收范围较窄, 因此, 它们在光催化应用中的研究仍然较少。相较于 3D COFs, 2D COFs 具有拓展的平面分子共轭结构以及层间有序的 π - π 堆积, 这使得聚合物骨架中的电子高度离域, 在增加光谱吸收的同时也为光生载流子的迁移提供了分子层内和层间的多重通道, 有利于抑制光生电荷的快速复合, 这对于提升材料的光催化效率至关重要^[29-31]。此外, 2D COFs 中有机组成单元的有序排列所形成的一维纳米通道也能够暴露更多反应位点, 并促进物质运输。得益于有机材料灵活的结构设计优势, 2D COFs 的光电性质、多孔结构以及表界面特性可以方便地通过自下而上的分子设计和后功能化进行精确调控, 实现以功能为导向的 COFs 光催化剂的制备。

2D COFs 材料由于其独特的结构优势, 在光催化领域展现出巨大应用潜力, 在过去几年间, 人们对于 COFs 光催化剂的研究兴趣也逐年增加。对于这一快速发展的领域, 有必要对最新的研究成果进行系统地梳理与总结, 以便帮助人们更好地理解 COFs 光催化剂设计策略和结构与性能之间的关系。基于此, 本综述对 2D COFs 的合成方法、分子设计思路、电子结构调控策略及其在光催化水分解、 CO_2 还原和 H_2O_2 合成领域的最新研究进展进行了概述, 最后针对这一领域目前所面临的挑战和机遇进行了总结和展望。

2 COFs 的合成

2.1 反应类型

具有周期性有序的大分子骨架结构是 COFs 材料区别于其他传统聚合物的最显著特征之一。COFs 的制备通常基于可逆的化学反应, 在聚合反应过程中通过共价键的可逆断裂与重组实现结构的自我修复, 最终获得热力学稳定的结晶材料^[32-34]。根据反应类型的不同, 系统优化反应条件(包括催化剂、pH 值、溶剂、反应时间和温度等), 确保良好的反应可逆性是获得高结晶性 COFs 的关键。自从 2005 年 Yaghi 等利用可逆硼酸酯化学首次合成结晶的 2D COFs 以来, 人们已相继发展了多种不同的 COFs 材料合成策略(图 1)^[35-38]。其中, 席夫碱反应由于条件温和、良好的可逆特性以及产物较好的稳定性, 成为目前应用最为广泛的 COFs 材料合成方法^[39-41]。值得注意的是, 反应可逆性对 COFs 材料来说是一把双刃剑。它既是合成结晶性 COFs 材料的必要条件, 也是导致材料在实际应用中发生结构解聚和性能衰减的最主

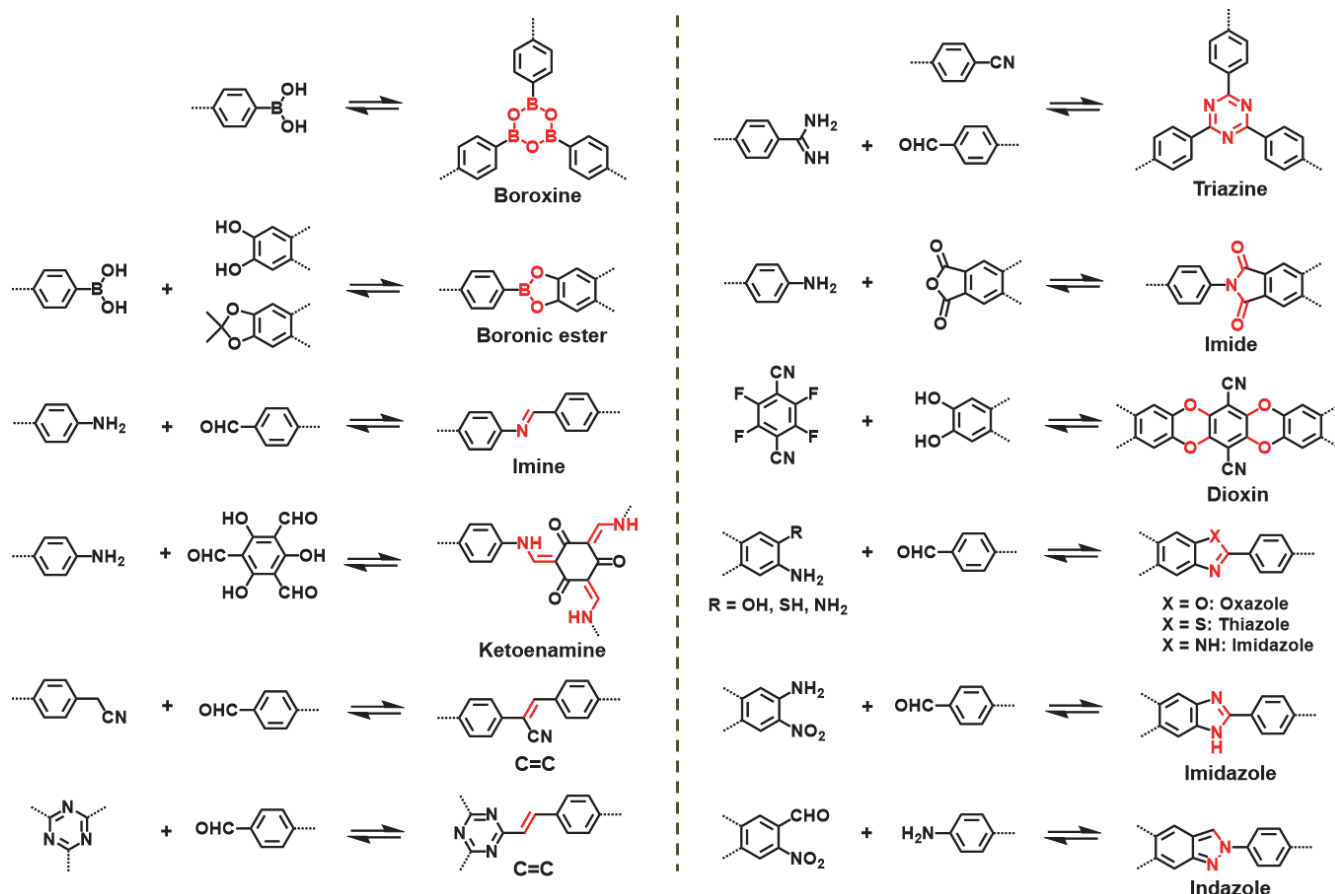


图1 用于2D COFs合成的常见反应类型

Figure 1 Typical chemical reactions for the synthesis of 2D COFs

要原因之一. 将可逆聚合与不可逆环化反应相结合, 构建杂环结构连接单元, 是制备高化学稳定性 COFs 材料的有效途径, 包括酰亚胺^[42-43]、噻唑^[44]、三嗪环^[45-46]、吩嗪^[47]和咪唑^[48-49]等. 其中, 三嗪基 COFs, 即共价三嗪框架(CTFs)材料, 由于其优异的化学稳定性和良好的光电特性, 在光催化领域受到越来越多的关注^[50-52]. 目前, CTFs 材料主要是在含有 ZnCl_2 的熔盐中或在三氟甲磺酸催化下通过氰基的环加成反应制得. 这些方法不仅需要较高的反应温度(200~400 °C)和强腐蚀性试剂, 而且所获得产物多以无定型为主. 最近, 谭必恩课题组^[53]利用芳香醛分别于醛、苄醇和苄胺在碱性条件下通过缩聚环化反应合成了一系列结晶的 CTFs 材料. 该方法反应条件温和、操作方便, 为大规模低成本制备 CTFs 提供了一条新的途径. 另外, Knoevenagel 缩合和羟醛缩合反应是近年来发展起来的用于构建新型 sp^2 碳共轭 COFs (sp^2 -C-COFs)的方法^[54-55]. $\text{C}=\text{C}$ 的引入不仅使材料具有良好的结构稳定性也能有效促进分子内的 π 电子离域, 从而赋予其独特的光电特性, 但 $\text{C}=\text{C}$ 较差的可逆性也为制备高结晶性 sp^2 -C-COFs 带来挑战.

2.2 合成方法

溶剂热合成是目前应用最为广泛的合成 COFs 材料的方法. 通过改变反应体系中溶剂种类和比例、催化剂

类型及用量、单体浓度、反应时间、反应温度以及容器压力等因素, 可以对 COFs 材料的结晶度、晶型、形貌和化学结构等进行有效调控^[34,56-57]. 另外, 溶剂热合成也是制备 COF 基复合材料的常用手段之一^[58]. 但该方法通常需要较长的反应时间(≥ 72 h)以及使用大量有机溶剂, 导致材料合成效率低、成本高. 以离子液体和无机共熔盐等“绿色溶剂”替代传统有机溶剂, 可以有效缩短反应时间(< 12 h), 而且溶剂可以方便回收和再利用, 被认为是一种环境友好的 COFs 材料合成方法^[59-60]. 此外, 加热方式对于 COFs 的合成也具有重要影响. 近期研究表明, 采用微波或超声加热方式, 能够极大缩短 COFs 合成反应时间(< 60 min), 且所获得产物具有较高结晶性, 这为 COFs 材料的高效、规模化合成提供一条可行途径^[61-62].

力化学合成是一种借助机械力来驱动化学反应的材料制备方法, 反应可在无溶剂和室温条件下进行, 操作简单高效且产物通常无需经过繁琐的后处理过程^[63-65]. 目前, 该方法已成功应用于基于席夫碱反应的亚胺键连接的 2D COFs 材料合成^[66-67]. 值得注意的是, 产物在制备过程中因受剪切力作用而发生层间剥离, 因此展现出超薄二维纳米片结构. 但和溶剂热合成相比, 力化学方法合成的 COFs 材料通常具有较低的比表面积

和结晶性,通过加入少量溶剂可以提高反应速率和产物结晶性且所获得的 COFs 也具有更高的纯度和产率。

界面合成法是制备连续大面积单层或多层 2D COFs 薄膜材料的有效方法,主要包括液-液界面和气-液界面两种类型^[68-69]。液-液界面法通常是将反应单体分别溶于两种不相容的溶剂中,单体之间的反应发生在两相二维界面之间,因此材料在垂直于界面方向的生长被限制。气-液界面法是通过将溶有单体的有机溶剂在表面张力作用下首先在空气-水界面铺展形成亚纳米厚度的单体分子层,随后单体之间通过自组装和化学反应形成 2D COFs 材料。利用界面聚合制备的 2D COFs 材料通常具有较少的结构缺陷和较高的结晶度,并且通过调整反应器大小、单体浓度、溶剂和反应时间等可以方便地对 COFs 薄膜的尺寸、厚度进行调控。

3 2D COFs 的光电性质调控

2D COFs 的平面共轭分子构型以及有序的层间堆砌赋予了材料独特的半导体特性,同时,丰富的材料合成路径和方法以及灵活的分子设计也为其光电性质的调控提供了广阔空间。通过选择合适的反应路径可以将具有不同电子效应和功能的结构单元引入到有序二维分子骨架中,实现对材料的光谱吸收范围、能带结构和电荷分离效率等性质的优化调控。

3.1 分子设计

实现光生载流子的高效分离和快速迁移是提高太阳能转化效率的关键。和无机半导体材料相比,有机半导体材料吸收光子后产生的弗伦克激子具有更高的结合能,受强库伦力作用激子内正负电荷极易发生复合,导致激子解离和电荷传输困难,这也是有机半导体材料太阳能转换效率不高的主要原因^[70]。如何通过分子设计提高有机半导体材料的电荷分离效率一直是该领域的研究重点。前期的理论研究和实验表明,具有电子供体(D)和受体(A)交替排列的 D-A 型共轭分子能够有效降低分子内激子结合能,提升光生电荷分离效率。这主要是因为初始形成的弗伦克激子在 D-A 界面发生电荷转移形成具有较低结合能的电荷转移激子,从而加速后续的激子解离和电荷迁移^[71-73]。基于此,在 2D COFs 合成中,通过选择合适的 D/A 结构单元和合成方法,构建 D-A 型二维 π 共轭大分子,可以有效促进分子内电荷传递;同时,分子层间的有序堆砌在空间上形成周期性交替分布的 D-A 单元阵列以及大量 D-A 界面,这也将有利于激子的解离和电荷分离(图 2a)。近期的研究中,江东林课题组^[74]将缺电子基团 3-乙基绕丹宁(ERDN)引入到富电子的 sp^2 碳共轭 COF 中(sp^2c -COF),制备了含有 D-A 结构的 sp^2c -COF_{ERDN}。和没有 D-A 结构的 sp^2c -COF 相比, sp^2c -COF_{ERDN} 的光电流密度提升了 2.4 倍,证明 D-A 结构的引入能够显著提高 2D COFs 中电荷分离的效率。不仅如此,D/A 基团之间的电子推拉效应还可以

使电子在整个共轭大分子骨架中更加离域,从而降低材料带隙,增加光捕获能力和太阳能利用效率。需要强调的是,材料的能带结构不仅影响了材料的吸光能力,也决定了其具备的氧化还原能力。因此,在材料结构设计中需要在光吸收和电荷能之间找到一种平衡,使得材料不仅具有宽的光吸收范围同时光生电荷还应具备足够的能量以驱动化学反应的进行。

3.2 提高结晶性

COFs 材料的结晶性对其光电性质具有重要影响。在高结晶 2D COFs 材料中,共轭分子骨架之间形成的有序 π - π 堆积为激子和电荷的快速传输提供了必要通道,这对于抑制电荷快速复合提升光催化性能具有重要意义^[75-76]。相反,在非晶或低结晶度材料中,由于缺少这种长程有序的 π - π 堆积,电荷的长距离传输受到极大限制,因此增加了激子复合机率,导致光电性能下降^[77]。另外,结构缺陷的存在不仅可以作为电荷陷阱束缚电子或空穴,还可以作为电荷复合位点,降低电荷分离效率。目前,研究者已报道了多种用于提升 COFs 材料结晶度的策略,包括反应条件优化、引入分子内氢键、增加分子平面性和加入分子调节剂等^[78]。尽管取得了巨大进展,但是在单晶 COFs 尤其是具有共轭骨架的 2D COFs 单晶材料的制备方面仍然面临巨大的挑战。最近,Cooper 等^[79]提出了一种结构重构策略用于合成高结晶性 2D COFs 材料,为提升 COFs 材料的结晶性提供了一条新的思路。如图 2b 所示,该方法首先利用可逆反应形成尿基连接的有序单体组装体,然后通过溶剂热处理脱除尿基官能团形成结构重构后的 β -酮烯胺连接的 COFs (RC-COF)。与一步溶剂热法合成的低结晶度样品 DP-COF 相比,RC-COF 光电流密度和荧光寿命提升了约 2 倍,其光催化析氢性能和表观量子效率(AQE)分别是 DP-COF 的 4 倍和 3 倍,表明高结晶性样品具有更加高效的电荷分离效率。

3.3 构筑异质结

半导体材料通常应当具备较宽的带隙以提高氧化还原能力并且减少光生电荷的复合,然而,过宽的带隙会限制材料对光的俘获,导致电子难以被激发到导带参与反应,因此单一组分的半导体往往无法同时满足高光吸收、高效电荷分离和高活性的要求^[80-81]。将能带结构交错的两种半导体构建成异质结不仅能够拓宽对光的吸收范围,还可以调整带隙宽度和氧化还原能力,进而促进光生载流子的分离和转移。异质结的构建可以有效解决带隙不兼容的问题,是提升光催化性能的常用途径之一。在常见的异质结中,Type-II 异质结和 Z 型异质结凭借高效的电荷空间分离和界面转移能力受到了广泛关注。

在 Type-II 异质结中,由于两种半导体交错式排列所产生的能带差,光生电子和空穴会以相反的方向转移并分别累积在两种半导体的导带和价带上,从而实现光

生空穴的有效分离. 兰亚乾课题组^[58]通过共价键的连接将 MOF ($\text{NH}_2\text{-UiO-66}$) 负载到 COF (TpPa-1-COF) 表面, 制备出了具有高结晶度、高比表面积的多孔 MOF/COF 杂化结构. 如图 2c 所示, 该结构呈现出 Type-II 异质结特性, COFs 中的光生电子可转移到富含金属催化位点的 MOFs 的导带上参与还原反应, 凭借 COFs 优良的吸光能力、MOF/COF 间匹配的能带结构以及异质结界面上高效的电荷转移, 该 MOF/COF 杂化材料的光催化析氢性能是单一 COFs 的 20 倍.

Type-II 异质结是通过电荷转移的方式以抑制光生电荷的复合, 但是这种迁移方式削弱了光催化剂的氧化还原能力; 而 Z 型异质结是通过在内部搭建导电介质或形成内部电场的方式来消耗不利于反应的光生电荷, 并使具有最强氧化还原能力的电子和空穴得到分离并参与光催化反应. 徐航勋和熊宇杰等^[82]利用范德华力将

阿扎胞苷基 aza-CMP 与 C_2N 超薄纳米片组合成 Z 型光催化全解水系统. 该异质结受到光激发后, aza-CMP 导带上的电子和 C_2N 价带上的空穴在异质结界面上迅速复合, 而其他被激发的电子和空穴则分别被保留在 C_2N 的导带和 aza-CMP 的价带上用于驱动氧化还原反应(图 2d). 这种结构的建立不仅有效促进了光生电荷的分离与转移, 同时实现了单一组分无法完成的光催化全解水反应.

4 2D COFs 在能源光催化中的应用

4.1 光催化析氢

氢气是能量密度高、绿色无污染的清洁能源^[84]. 光催化水分解制氢被认为是实现未来能源的可持续制备和太阳能转化利用的理想途径之一^[85-87]. 自 2014 年

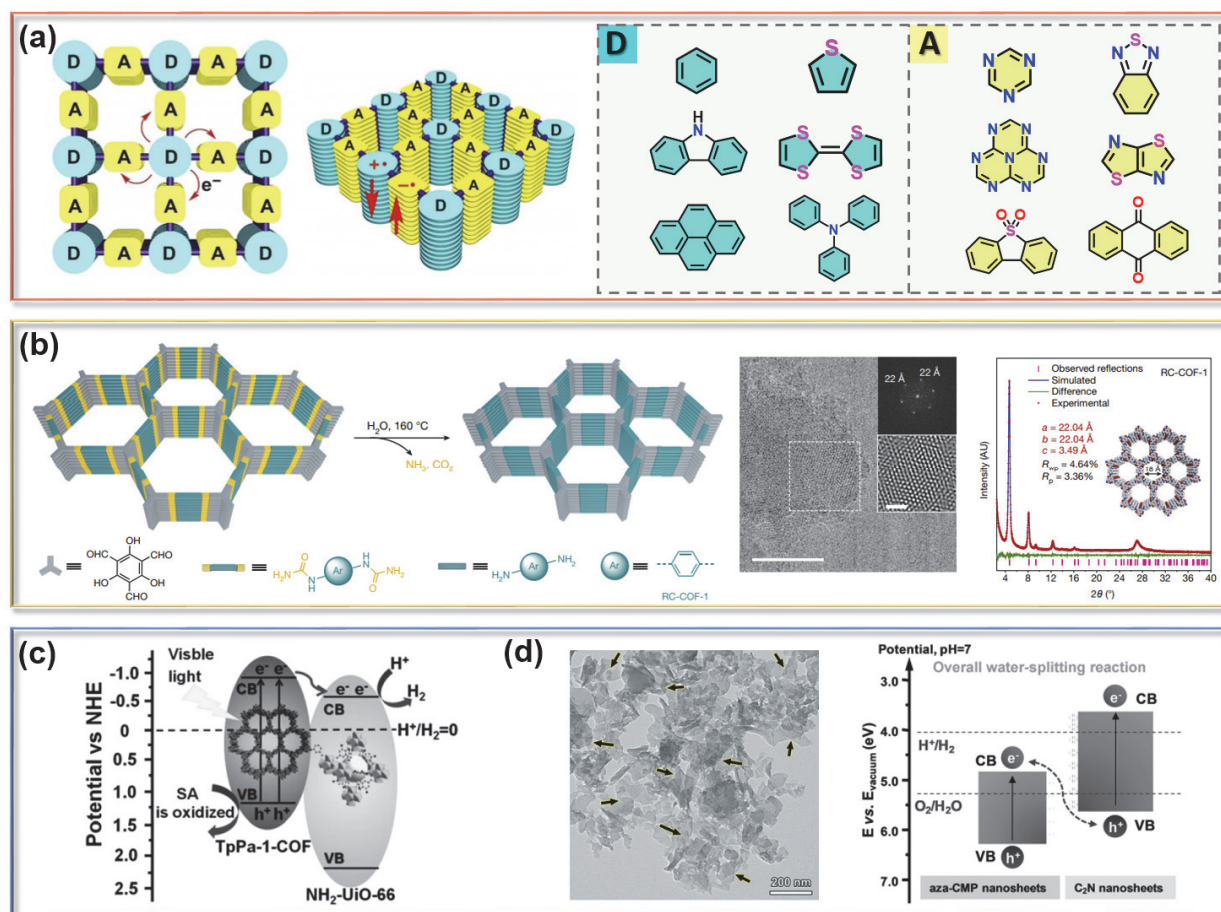


图 2 2D COFs 光电性质调控策略. (a) 含有 D-A 结构的 COFs 中电子分离和转移示意图以及常见的电子供体、受体基团^[83]. (b) 重组 COFs (RC-COF) 的设计思路及相应的高分辨透射电镜(HR-TEM)图像和粉末 X 射线衍射(PXRD)图谱^[79]. (c) $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ 异质结中的电荷转移路径^[58]. (d) aza-CMP/ C_2N 异质结的 TEM 图像以及能带结构示意图^[82]

Figure 2 Strategies for tuning the photoelectronic properties of 2D COFs. (a) Schematic diagram of charge separation and transfer in D-A 2D COFs and some typical electron donor and acceptor groups. Reproduced with permission^[83]. Copyright 2019, Wiley-VCH. (b) Synthetic procedure of reconstructed COFs (RC-COF) and its corresponding high resolution tunneling electron microscopy (HR-TEM) image and powder X-ray diffraction (PXRD) pattern. Reproduced with permission^[79]. Copyright 2022, Springer Nature. (c) Facilitated charge separation across $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TpPa-1-COF}$ heterojunction. Reproduced with permission^[58]. Copyright 2018, Wiley-VCH. (d) TEM image and electronic band structures of aza-CMP/ C_2N heterojunction. Reproduced with permission^[82]. Copyright 2018, Wiley-VCH

Lotsch 等^[88-89]利用酰肼基 2D COFs 实现光催化水还原析氢以来,大量的研究工作致力于合成更加高效的 COFs 光催化剂,并希望借助 COFs 材料结构设计灵活的优势,探究材料结构与性能之间的构效关系. 其中一个代表性的工作是 Cooper 课题组^[90]基于席夫碱反应合成的含砷基的 2D COFs (FS-COF) 光催化剂(图 3a). 研究表明,吸电子砷基的引入不仅能够促进电子离域,同时极性 S=O 键还可以极大改善分子骨架的亲水性,使 FS-COF 的水接触角仅为 23.6°. 亲水性的增加无疑有利于溶剂水向材料孔道内的扩散,使潜在活性位点和反应物充分接触,从而提高催化活性. 以抗坏血酸为牺牲电子供体,原位光沉积的 Pt 纳米颗粒为助催化剂,在可见光($\lambda > 420$ nm)照射下,FS-COF 的析氢效率达到 $10.1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,是不含砷基 COFs 的 6.3 倍,成为当时析氢效率最高的 2D COFs 光催化剂. 在这之后,针对 2D COFs 光催化剂的分子改性研究从未间断,人们提出了

一系列分子设计策略来优化材料电子结构以及表界面特性,以提升电荷分离效率和光催化析氢活性. 例如,杨启华等^[91]制备出了含有氰基的 β -酮烯胺基 COFs (CYNAO-COF),缺电子的氰基和富电子的烯胺形成的 D-A 结构显著提高了材料的电荷分离效率(图 3b). 与不含氰基的 BD-COF 相比,CYANO-COF 的光催化析氢性能提升了 30 倍,并且实现了高达 82.6% 的 AQE,超过了所有其他报道过的工作(图 3c). 最近,邓伟侨课题组^[92]通过席夫碱反应构建了如图 3d 所示的一种含羟基的结晶 2D COFs 光催化剂——PY-DHBD-COF,通过在分子骨架中引入相邻的羟基和亚胺结构,从而在光电子聚集区形成周期性分散的金属络合位点,使 Pt 物种被光生电子原位还原生成尺寸较小的 Pt 纳米团簇. PY-DHBD-COF 中广泛分布的 Pt 纳米团簇不仅具有较高的活性面积,同时能够极大促进电子从有机骨架向 Pt 催化位点的转移,实现了创纪录的 $71160 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

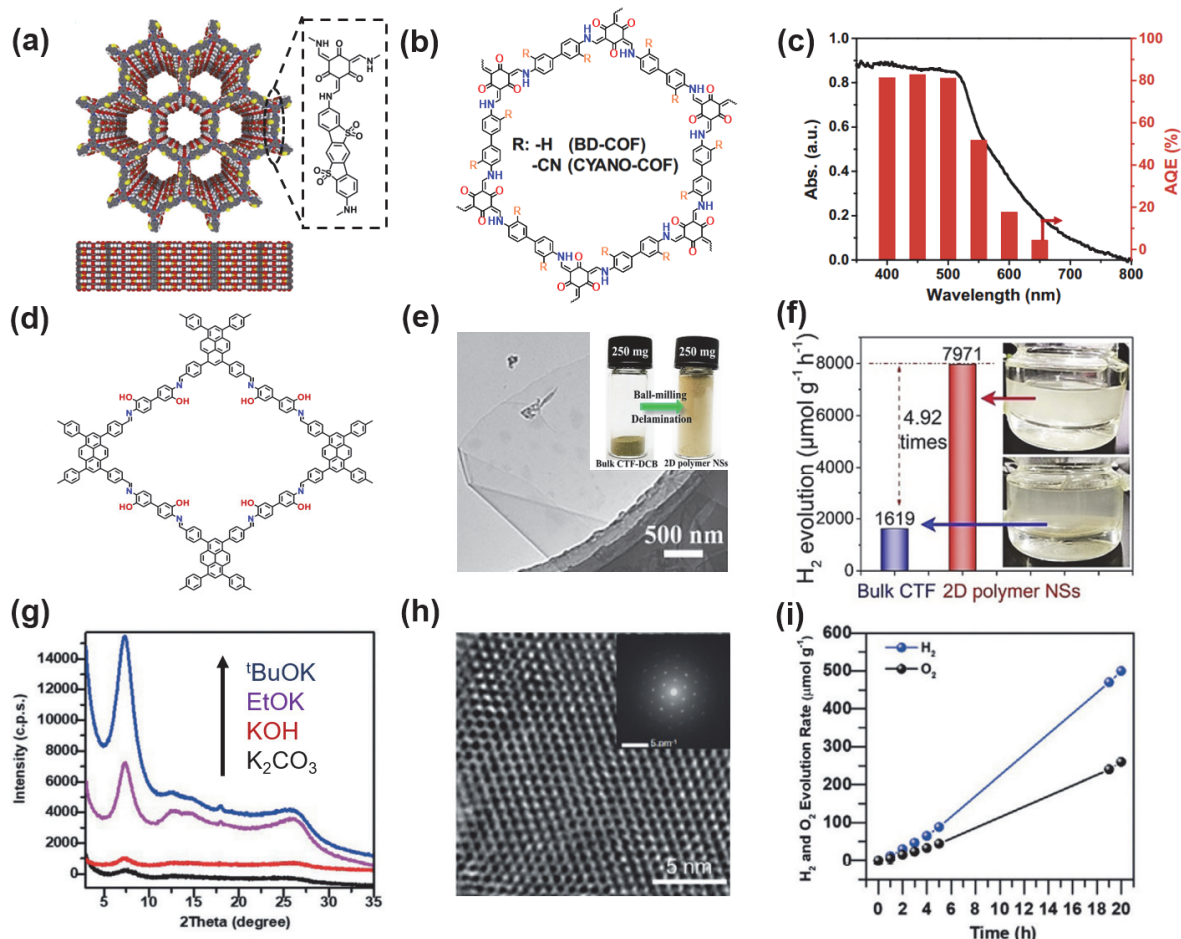


图 3 (a) FS-COF 的分子结构及空间堆砌模型^[90]. (b) BD-COF 和 CYANO-COF 的化学结构. (c) CYANO-COF 在不同光照波长下光催化析氢的 AQE^[91]. (d) PY-DHBD-COF 的化学结构^[92]. (e) 剥离的 2D CTF-1 纳米片的 TEM 图片(插图为剥离前后材料的光学照片). (f) 块状 CTF-1 及其 2D 纳米片的光催化析氢性能^[62]. (g) 不同碱催化剂合成的 CTF-1 的 XRD 图谱. (h) 高结晶性 CTF-1 样品的 TEM 图像及其(i)光催化全解水性能^[53]

Figure 3 (a) Molecular structure and the spatial stacking model of FS-COF. Reproduced with permission^[90]. Copyright 2018, Springer Nature. (b) Chemical structures of BD-COF and CYANO-COF and (c) wavelength-dependent AQE of photocatalytic H₂ production for CYANO-COF. Reproduced with permission^[91]. Copyright 2022, Springer Nature. (d) Chemical structure of PY-DHBD-COF. Reproduced with permission^[92]. Copyright 2022, Springer Nature. (e) A TEM image of the exfoliated 2D CTF-1 nanosheets (the insert is the photographs of the bulk and exfoliated CTF-1). (f) Comparison of photocatalytic H₂ production rates of the bulk and exfoliated CTF-1. Reproduced with permission^[62]. Copyright 2022, Wiley-VCH. (g) XRD patterns of CTF-1 synthesized in presence of different bases. (h) A TEM image of the highly crystalline CTF-1 and (i) its photocatalytic performance for overall water splitting. Reproduced with permission^[53]. Copyright 2020, Wiley-VCH

的析氢效率. 除分子设计外, 光催化剂的纳米形貌结构对于提升材料光催化效率也尤为重要, 尤其二维纳米片状光催化剂具有较高的比表面积、充足的表面反应活性位点以及高效的电荷分离和迁移效率等独特优势, 一直以来受到人们的广泛关注. 2D COFs 材料固有的二维分子构型为制备超薄 COFs 纳米片提供了可能. 近期, 徐宇曦等通过微波法合成了一系列高结晶性的 CTFs 材料, 并通过液相球磨制备出超薄二维 CTFs 纳米片(图 3e)^[62]. 该方法简便高效, 可以轻松实现材料的克级制备. 以 CTF-1 材料为例, 二维纳米片状的 CTF-1 在以三乙醇胺为牺牲剂, Pt 作为助催化剂时, 其可见光催化析氢效率可达到 $7971 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而在相同条件下块体材料的活性仅为 $1619 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (图 3f).

尽管 2D COFs 材料在光催化析氢反应中已取得许多重要进展, 但在光催化全解水领域仍然面临巨大挑战. 这主要是由于空穴引发的析氧反应通常需要较高的过电势且涉及动力学缓慢的四电子转移过程, 这极大降低甚至抑制了整个水分解反应的发生^[93]. 实现光催化析氧反应的发生不仅需要催化剂具备合适的能带结构以提供充足的反应驱动力, 同时还需要材料具有良好的电荷传递效率, 使光生空穴快速迁移至催化位点, 以避免材料发生自氧化而丧失催化活性^[94]. 2020 年, 武晓君等^[95]通过理论计算预测了 12 种材料的能带结构以及对光催化全解水的吉布斯自由能, 结果表明含有三嗪和亚胺连接基团的 2D COFs (I-TST) 材料是潜在的光催化析氧和全解水催化剂, 并进一步通过实验验证了这一结果. 另外, 谭必恩等^[53]使用叔丁醇钾作为强碱催化剂, 通过醛基和脒的环化反应合成了高结晶性的 CTF-1 光催化剂(图 3g, 3h). 该催化剂分别负载 Pt 和 CoP 作为析氢和析氧助催化剂, 在可见光条件下实现了水的全分解, 析氢和析氧速率可分别达到 25.4 和 $12.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (图 3i). 整体上, 目前的研究主要集中于单一组分光催化剂的优化和助催化剂的调控上, 光催化全解水的效率仍然较低. 最近的研究表明, 通过选择具有合适能带结构的 2D COFs, 构建 Z 型 COFs 异质结将为实现高效光催化全解水带来新的机遇^[96-97]. 和单个 COFs 光催化相比, Z 型催化剂体系中单个组分能带结构只需满足析氢或析氧某一个半反应即可, 这不仅扩大了材料的选择空间, 而且空穴和电子还能维持足够的氧化还原能力, 为实现全解水提供了可能.

4.2 光催化二氧化碳还原

和析氢反应相比, 光催化 CO_2 更具有挑战性. 一方面是因为 CO_2 较高的稳定性使 CO_2 的活化和转化困难, 另一方面 CO_2 还原反应中可能的产物众多且存在析氢反应竞争, 因此产物选择性不高^[98-99]. 尽管 COFs 材料在光催化 CO_2 还原反应中的研究起步较晚, 但 COFs 材料高的比表面积、有序的纳米孔道结构、灵活可调的电子结构和表界面性质, 有利于 CO_2 的捕集和转化, 在

光催化 CO_2 还原领域具有广阔的应用前景^[100]. 目前, 用于光催化 CO_2 还原的 COFs 催化剂通常富含 N, O, P, S 等杂原子, 这不仅能够增加 CO_2 吸附同时也可以作为 CO_2 转化的潜在活性位点^[101]. 例如, 叶立群等^[102]以咪唑作为供电子基团, 三嗪环为吸电子基团合成了一种 D-A 型结晶 CT-COF 光催化剂(图 4a). 在 CO_2 和水蒸气存在的气固反应体系中选择性地使 CO_2 还原为 CO, 产率达 $102.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 三嗪环中的 N 原子和 CO_2 分子之间存在偶极-四极相互作用, 是催化活性中心, 在光照下光生电子从咪唑基团转移至吸电子三嗪环引发 CO_2 还原. 此外, 朱伟东等^[103]也证明了三嗪环在 CO_2 还原中的独特作用, 在不含牺牲剂条件下, 含有三嗪结构的 N3-COF 光催化 CO_2 生成甲醇的效率可以达到 $13.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 性能明显优于不含三嗪结构的材料($8.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

虽然无金属催化剂在 CO_2 光还原方面展现了一定的催化活性, 但是催化效率通常不高, 引入合适的金属催化位点(如 Ni, Co, Fe, Mn, Pd, Re 等)是进一步提升催化性能重要手段^[107]. 金属位点的引入不仅能够为 CO_2 吸附和转化提供催化中心, 降低反应活化能, 同时可以作为电子受体加速电荷的分离. 黄吉儿等^[104]合成了一种含有 2,2'-联吡啶基团的共轭 2D COFs 并通过和 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_5\text{Cl}$ 络合将金属催化中心锚定在共轭骨架结构中(图 4b). 相应的 Re-COF 材料在三乙醇胺(TEOA)的乙腈溶液中可以以 $15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的速率, 98% 的高选择性将 CO_2 高效地还原为 CO, 并展现出良好稳定性(图 4c). 瞬态吸收和荧光光谱分析结果表明, 光照下光生电子通过分子内电荷转移(ICT)快速从共轭 COFs 骨架转移到 Re 金属位点, 有效抑制了电荷复合, 并随后引发 CO_2 还原. Cooper 和邹小勤^[108-109]也报道了类似材料设计策略和光催化体系. 在上述体系中, 除金属中心本身性质外, COFs 有机骨架结构对催化活性也有重要影响, 其分子结构和元素构成不仅决定了金属配位环境, 更影响材料光吸收性能和能带结构, 因此, 为了获得高效和高选择性的 CO_2 还原性能, 二者需要有效协同^[110-111]. 在近期研究中, 兰亚乾等^[105]合成了一系列含金属卟啉和四硫富瓦烯结构的 D-A 型 2D COFs 光催化剂(TTCOF-M, M=H, Zn, Ni, Cu). 金属卟啉的引入为 CO_2 还原提供了必要的活性位点, 同时卟啉单元的大 π 环结构也使材料的吸光范围拓展到整个可见光区. 计算结果表明, 光激发下电子从富电子的四硫富瓦烯基团转移到缺电子的金属卟啉基团, 随后引发吸附在金属位点的 CO_2 选择性还原成 CO, 同时, 形成的四硫富瓦烯阳离子氧化 H_2O 释放化学计量的 O_2 (图 4d~4f). 最近, 该课题组^[106]通过共价键将多金属氧酸盐(POM)团簇均匀限域在 2D COFs 纳米孔道内, 制备了 COF-POM 杂化材料, 该材料将宽光谱吸收、高效电荷转移和催化活性中心基于一体, 展现出优异的光催化活性(图 4g). 在气固相反应中,

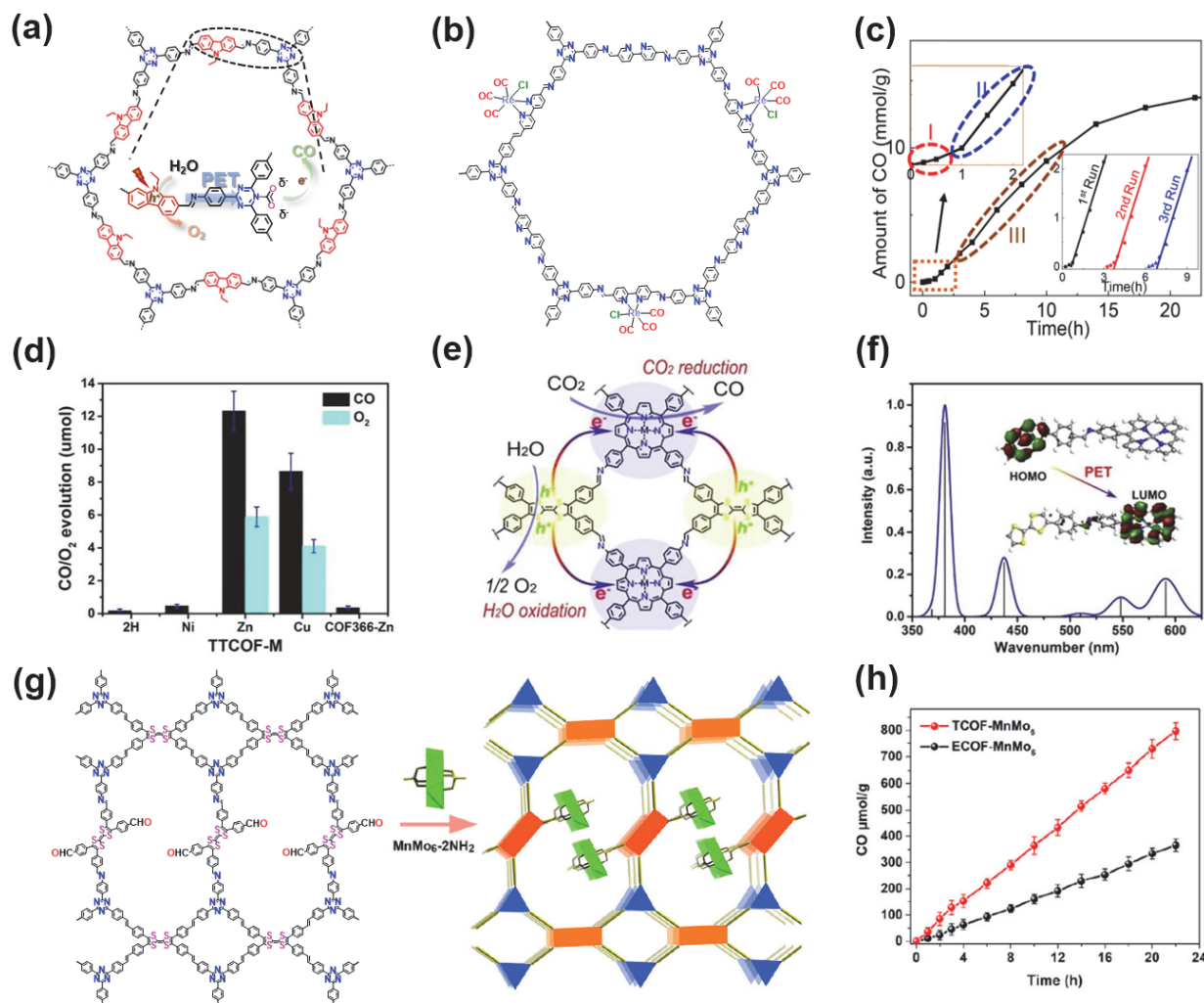


图 4 (a) CT-COF 的化学结构以及电荷转移路径示意图^[102]. (b) Re-COF 的化学结构及其(c)光催化 CO₂ 还原产 CO 性能^[104]. (d)含不同金属中心的 TTCOF-M 在气固相光催化 CO₂ 还原反应中的性能. (e) TTCOF-M 在 CO₂ 还原和水氧化中的反应机理. (f)模拟的 TTCOF-Zn 紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)以及光生电子的转移路径^[105]. (g) TCOF-POM 的合成及其(h)光催化 CO₂ 还原产 CO 性能^[106].
Figure 4 (a) Molecular structure of CT-COF and the proposed electron transfer pathway. Reproduced with permission^[102]. Copyright 2020, Wiley-VCH. (b) Chemical structure of Re-COF and (c) its photocatalytic CO₂-to-CO performance. Reproduced with permission^[104]. Copyright 2018, American Chemical Society. (d) Photocatalytic CO₂ reduction and water oxidation using different TTCOF-M and (e) the proposed catalytic mechanism. (f) Simulated UV-Vis DRS of TTCOF-Zn indicates the photo-induced electron transfer route. Reproduced with permission^[105]. Copyright 2019, Wiley-VCH. (g) Synthetic procedure of TCOF-POMs and (h) their photocatalytic CO evolution rates. Reproduced with permission^[106]. Copyright 2022, American Chemical Society

样品 TCOF-MnMo₆ 的 CO 产率达 37.25 μmol·h⁻¹·g⁻¹, 选择性近 100%(图 4h).

4.3 光催化合成过氧化氢

过氧化氢(H₂O₂)作为一种绿色氧化剂被广泛应用在医药、食品和环境治理等多个领域, 市场需求量巨大^[112]. 和传统蒽醌氧化法相比, 光催化 H₂O₂ 合成路径具有低能耗、低污染和反应条件温和等优点, 成为当前研究热点之一^[113]. 该方法以清洁和丰富的太阳能为能源, 通过激发半导体产生电子和空穴并引发两电子氧还原或两电子水氧化生成 H₂O₂^[114]. 尽管有机半导体材料用于光催化 H₂O₂ 合成的研究已有较多报道, 但直到 2020 年 Voort 等才报道了 2D COFs 光催化剂用于 H₂O₂ 光合成^[115-119]. 该工作中, 作者将供电子基团(二芳氨基)

苯引入到亚胺基 2D COFs 骨架中, 所制备的 TAPD-R₂COF (R=Me, OMe)材料具有良好的结晶度、高比表面积(1165 m²·g⁻¹)和优异的光捕获能力(图 5a). 二芳胺供电子单元的引入赋予了材料较强还原性能, 使这些 COFs 能够有效地还原氧以形成 H₂O₂, 在体积比为 90%乙醇水溶液和氧气氛围下, 其光催化 H₂O₂ 生成速率最高可达 234.52 μmol·g⁻¹·h⁻¹. 在此之后, 2D COFs 材料用于光催化 H₂O₂ 合成的研究受到了人们的高度关注. 最近, 韩庆等^[120]报道了一类含氟 2D COFs (TF-COF)光催化剂用于高效氧还原制 H₂O₂(图 5b). 研究发现, 氟的引入增强了 2D COFs 层间电子相互作用, 因而材料的结晶性和孔隙度大幅提高, 促进了分子内的电荷转移. 当氟取代与未取代结构单元数量为 1:1 时, 相应的 TF₅₀-COF 展现最高的光催化活性, H₂O₂ 生成速率可达

$1739 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 5c).

目前,报道的光催化 H_2O_2 合成体系中大多用到乙醇、甲醇或其他有机质作为牺牲电子供体以加速空穴消耗.然而,牺牲剂的加入不仅增加了额外的成本也使得后续 H_2O_2 的纯化分离变得困难.因此,实现纯水条件下 H_2O_2 的高效光合成具有重要现实意义.为此,徐航勋课题组^[121]设计合成了一系列含有二乙炔结构的 CTFs 和共价七嗪框架材料(CHFs)用于在纯水条件下光催化 H_2O_2 的合成.理论和实验结果表明,富电子的二乙炔基团可以促进共轭骨架电子离域,同时也是水两电子氧化生成 H_2O_2 的活性位点,而缺电子的三嗪或七嗪基团是催化氧气发生两电子还原的活性中心,这种空间分离的活性位点布局有效抑制了电荷复合,有利于光催化活性

的提高(图 5d). 在最优条件下,含二乙炔结构的 CHF 材料(CHF-DPDA)催化 H_2O_2 生产速率达到 $69 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,太阳能转化效率达到 0.78%(图 5e). 另外,马天翼等^[122]制备了一种 2,2'-联吡啶基共价有机骨架光催化剂(COF-TfpBpy),用于高效光催化 H_2O_2 合成.在 298 K 和 333 K 时,太阳能转化效率分别为 0.57%和 1.08%,也是目前报道的最高值(图 5f). 通过该光催化反应制备的 H_2O_2 溶液可直接用于环境污染物的处理,在降解罗丹明 B 和抑制大肠杆菌生长方面表现出优异的性能(图 5g). 机理研究表明,联吡啶单体中氮原子的质子化促进了两电子水氧化这一决速步反应,并增强了氧吸附从而加速两电子氧还原过程(图 5h).

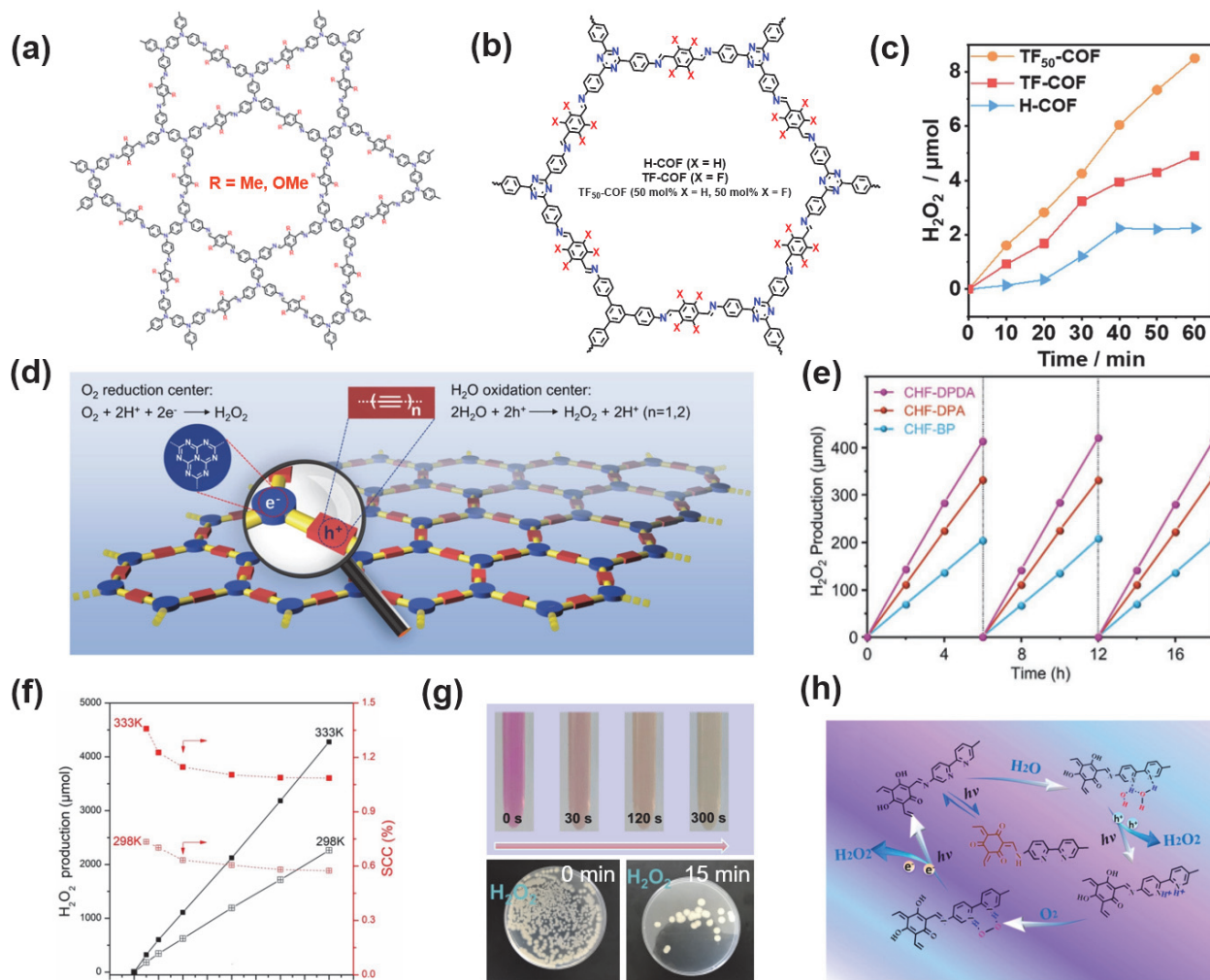


图 5 (a) TAPD-R₂ COF (R = Me, OMe)的化学结构^[119]. (b)含氟 TF₅₀-COF 的化学结构及其(c)在纯水中的光催化还原产 H_2O_2 性能^[120]. (d) CHF-DPDA 用于光催化两电子氧还原和两电子水氧化生成 H_2O_2 示意图及其(e)在纯水中的 H_2O_2 生成速率^[121]. (f)在不同温度下 COF-TfpBpy 光催化产 H_2O_2 效率及相应的太阳能-化学能转换(SCC)效率, (g)生成的 H_2O_2 可直接用于染料降解和杀菌, (h) COF-TfpBpy 在纯水中光催化产 H_2O_2 的反应机理示意图^[122]

Figure 5 (a) Chemical structure of TAPD-R₂ COF (R = Me, OMe). Reproduced with permission^[119]. Copyright 2020, American Chemical Society. (b) Chemical structure of TF₅₀-COF and (c) its photocatalytic H_2O_2 production rate in pure water. Reproduced with permission^[120]. Copyright 2022, Wiley-VCH. (d) Schematic illustration of the two reaction pathways for photocatalytic H_2O_2 production using CHF-DPDA and (e) the photocatalytic H_2O_2 production rates of the samples. Reproduced with permission^[121]. Copyright 2022, Wiley-VCH. (f) Photocatalytic H_2O_2 production rates of COF-TfpBpy at different temperatures and the corresponding solar-to-chemical conversion (SCC) efficiencies, (g) the formed H_2O_2 can be directly used for the degradation of RhB and sterilization of *E. coli* and (h) the proposed photocatalytic mechanism. Reproduced with permission^[122]. Copyright 2022, Wiley-VCH

尽管 2D COFs 在光催化 H_2O_2 合成中展现出优异的活性, 但材料长期稳定性不足的问题依然限制着其在该领域的实际应用. 这主要是由于在光催化还原反应中, 有机骨架被生成的活性氧物种或空穴氧化, 进而失去催化活性. 最近, Cooper 课题组^[123]大通量合成了 60 种 2D COFs 材料, 其中亚胺基 sonoCOF-F2 材料在纯水条件下表现出最佳性能. 然而, 随着反应时间的增加 ($> 24 \text{ h}$), H_2O_2 生成速率显著降低. 通过红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振碳谱分析 (^{13}C NMR) 发现, 该 COF 中的亚胺键 ($\text{CH}=\text{N}$) 在光催化反应过程中被氧化为酰胺键 ($\text{CO}-\text{NH}$), 这可能是导致材料性能失活的原因之一. 为解决这一问题, 作者以苯甲醇作为溶剂和空穴捕获剂, 构建了油/水两相反应体系. 该体系中, COF 选择性地分散在苯甲醇中, 光照下两相界面处生成的活性氧物种和 H_2O_2 则会进入水相, 同时苯甲醇消耗生成的空穴, 从而避免了活性氧物种和空穴对于 COF 的氧化, 同时也实现了产物和催化剂的有效分离, 防止生成的 H_2O_2 在催化剂表面的降解, 因而显著提高了材料的光催化活性和长时间稳定性. 在该体系中连续光照 166 h 后, sonoCOF-F2 仍能维持最初的催化活性和化学结构.

5 总结与展望

作为一种新型的有机多孔晶体材料, 2D COFs 由于其独特的电子结构和优异的物理化学性质, 在光催化领域逐渐发展成为一类结构和性能灵活可调的新兴材料. 本文从材料合成、性能调控以及光催化应用等方面对该领域的研究现状进行了系统综述, 总结了近年来发展出的反应合成方法、材料光电性质调控策略, 同时, 对 2D COFs 材料在光催化析氢、 CO_2 还原和 H_2O_2 合成方面的应用进行了回顾并讨论了材料结构和性能之间的构效关系.

尽管取得了许多重要的研究进展, 但当前 2D COFs 光催化材料的整体催化活性和稳定性仍无法满足实际应用要求, 因此有必要持续从材料可控合成和光催化反应体系优化等不同层面进行优化: (1) 在材料可控制备方面, 除应发展更加高效、绿色的 2D COFs 合成方法外, 应更加注重如何提高材料的结晶性, 以充分发挥材料固有的光电性能优势. 前期研究结果表明, 微波合成不仅能够缩短时间, 也有利于材料的快速成核和晶粒生长, 是快速制备高结晶性 2D COFs 材料的理想手段之一; 另外, 对于单一 COFs 催化剂来说, 为了保证材料具有足够高的氧化还原能力, 需要提升材料最低未占据分子轨道 (LUMO) 或降低最高占据分子轨道 (HOMO) 水平, 但这同时也增加了材料带隙, 导致吸光能力不足. 构筑 COFs 基 Z 型异质结是应对这一问题的有效策略. 例如, 构建 2D/2D COFs 异质结, 或在 2D COFs 纳米孔道内引入第二组分, 形成具有大量异质界面的杂化体系, 促进组分间电荷传递, 但目前该领域的研究仍然较少^[124-126].

(2) 在无牺牲剂参与的纯水反应体系中, 水氧化析氧半反应通常是整个反应的决速步, 其较高的过电势和缓慢的反应动力学制约着整个反应效率的提升, 而且生成的氧气商业价值也不高. 因此, 可以选择经济价值更高、热力学和动力学上更易发生的有机氧化反应代替较难发生的析氧反应, 在提升反应速率的同时还能获得高附加值化学品^[127-128]; 另一方面, 需要进一步优化光催化体系, 尤其对于水相中光催化 CO_2 还原和 H_2O_2 合成反应, 较低的气体溶解度和扩散速率也是制约催化性能的因素之一. 最近的研究表明, 构建气-液-固三相反应体系能够极大提高催化反应效率, 这是因为气体在气-液-固三相界面的局域浓度和扩散速率都远远高于其在水中的数值, 因此不受溶解度和扩散速率限制^[129-130]. (3) 光催化剂的光电特性是理解材料结构与性能关系的重要纽带. 应结合不同光谱表征手段对材料的光电性质进行深入研究, 探究光生电荷在不同时间尺度上的生成、解离、传递和复合行为机制, 这有助于人们更好地理解 2D COFs 的结构与性能之间的关系, 同时对于进一步优化材料分子设计也具有重要指导意义.

作者简介



于潇涵, 苏州大学功能纳米与软物质研究院硕士研究生. 2020 年本科毕业于苏州大学纳米科学技术学院, 现主要从事有机聚合物半导体材料的合成及其光催化应用研究.



黄伟, 副教授, 硕士生导师, 苏州大学优秀青年学者. 2017 年于德国马普高分子研究所获化学博士学位, 2018 年至 2021 年于苏州大学从事博士后研究, 2021 年入职苏州大学功能纳米与软物质研究院, 担任副教授. 近年来主要从事多孔有机聚合物材料的可控合成及光催化应用研究. 在材料的分子设计、可控合成、光驱动太阳能燃料制备和有机质转化方面取得了一系列创新成果. 在 *Angew. Chem.*, *Mater. Today*, *ACS Catal.* 等材料、化学领域权威期刊发表学术论文 30 余篇, 其中 2 篇论文入选 ESI 高被引论文, 多篇论文被 *Angew. Chem.* 选为热点和封面文章. 获国家自然科学基金青年基金和中国博士后面上项目资助.



李彦光教授于2005年获得复旦大学化学系理学学士学位, 2010年获得美国俄亥俄州立大学化学系化学博士学位, 2010年至2013年在美国斯坦福大学化学系从事博士后研究, 2013年10月入职苏州大学功能纳米与软物质研究院, 被聘为教授、博士生导师。到目前为止, 共发表学术论文150余篇, 论文总他引36000余次, ESI高被引论文40余篇, 在2017~2021年连续入选科睿唯安(Clarivate Analytics)“全球高被引学者”榜单(材料、化学)。

References

- [1] Ellabban, O.; Abu-Rub, H.; Blaabjerg, F. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *39*, 748.
- [2] Nejat, P.; Jomehzadeh, F.; Taheri, M. M.; Gohari, M.; Abd. Majid, M. Z. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *43*, 843.
- [3] Friedlingstein, P.; Andrew, R. M.; Rogelj, J.; Peters, G. P.; Canadell, J. G.; Knutti, R.; Luderer, G.; Raupach, M. R.; Schaeffer, M.; Van Vuuren, D. P.; Le Quere, C. *Nat. Geosci.* **2014**, *7*, 709.
- [4] Artz, J.; Mueller, T. E.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434.
- [5] Kannan, N.; Vakeesan, D. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *62*, 1092.
- [6] Lewis, N. S. *Science* **2016**, *351*, 353.
- [7] Chu, S.; Majumdar, A. *Nature* **2012**, *488*, 294.
- [8] Huang, W.; Luo, W.; Li, Y. G. *Mater. Today* **2020**, *40*, 160.
- [9] Zhu, S. S.; Wang, D. W. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700841.
- [10] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [11] Zhang, P.; Zhang, J.; Gong, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4395.
- [12] Halmann, M. *Nature* **1978**, *275*, 115.
- [13] Chandrasekaran, S.; Yao, L.; Deng, L.; Bowen, C.; Zhang, Y.; Chen, S.; Lin, Z.; Peng, F.; Zhang, P. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4178.
- [14] Weng, B.; Qi, M.-Y.; Han, C.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4642.
- [15] Okamoto, Y.; Ida, S.; Hyodo, J.; Hagiwara, H.; Ishihara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18034.
- [16] Ji, Y. F.; Luo, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15896.
- [17] Cai, J. M.; Zhu, Y. M.; Liu, D. S.; Meng, M.; Hu, Z. P.; Jiang, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1708.
- [18] Yang, D. H.; Tao, Y.; Ding, X.; Han, B. H. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 761.
- [19] Tan, L. X.; Tan, B. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 530 (in Chinese). (谭良晓, 谭必恩, 化学学报, **2015**, *73*, 530.)
- [20] Du, J.; Ouyang, H.; Tan, B. *Chem-Asian J.* **2021**, *16*, 3833.
- [21] Wang, L.; Wan, Y. Y.; Ding, Y. J.; Wu, S.; Zhang, Y.; Zhang, X. L.; Zhang, G. Q.; Xiong, Y. J.; Wu, X. J.; Yang, J. L.; Xu, H. X. *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
- [22] Wang, S. L.; Xu, M.; Peng, T. Y.; Zhang, C. X.; Li, T.; Hussain, I.; Wang, J. Y.; Tan, B. E. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 676.
- [23] Huang, N.; Wang, P.; Jiang, D. L. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068.
- [24] Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. *Science* **2017**, *355*, 923.
- [25] Kandambeth, S.; Dey, K.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1807.
- [26] Yu, G.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1437 (in Chinese). (于歌, 汪成, 有机化学, **2020**, *40*, 1437.)
- [27] Guan, X. Y.; Chen, F. Q.; Fang, Q. R.; Qiu, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1357.
- [28] Meng, Y.; Luo, Y.; Shi, J.-L.; Ding, H. M.; Lang, X. J.; Chen, W.; Zheng, A. M.; Sun, J. L.; Wang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3624.
- [29] Ghosh, S.; Tsutsui, Y.; Kawaguchi, T.; Matsuda, W.; Nagano, S.; Suzuki, K.; Kaji, H.; Seki, S. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 736.
- [30] Wan, S.; Gandara, F.; Asano, A.; Furukawa, H.; Saeki, A.; Dey, S. K.; Liao, L.; Ambrogio, M. W.; Botros, Y. Y.; Duan, X.; Seki, S.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094.
- [31] Wang, C. Y.; Zhang, Z. C.; Zhu, Y. T.; Yang, C. H.; Wu, J. S.; Hu, W. P. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2102290.
- [32] Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548.
- [33] Geng, K. Y.; He, T.; Liu, R. Y.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z. P.; Tao, S. S.; Gong, Y. F.; Jiang, Q. H.; Jiang, D. L. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814.
- [34] Li, Y.; Chen, W. B.; Xing, G. L.; Jiang, D. L.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2852.
- [35] Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [36] Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478.
- [37] Wang, M. C.; Ballabio, M.; Wang, M.; Lin, H.-H.; Biswal, B. P.; Han, X. C.; Paasch, S.; Brunner, E.; Liu, P.; Chen, M. W.; Bonn, M.; Heine, T.; Zhou, S. Q.; Canovas, E.; Dong, R. H.; Feng, X. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16810.
- [38] Li, Z. P.; Feng, X.; Zou, Y. C.; Zhang, Y. W.; Xia, H.; Liu, X. M.; Mu, Y. *ChemComm* **2014**, *50*, 13825.
- [39] Halder, A.; Karak, S.; Addicoat, M.; Bera, S.; Chakraborty, A.; Kunjattu, S. H.; Pachfule, P.; Heine, T.; Banerjee, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5797.
- [40] Segura, J. L.; Mancheno, M. J.; Zamora, F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5635.
- [41] Wang, Z. T.; Li, H.; Yan, S. C.; Fang, Q. R. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 63 (in Chinese). (王志涛, 李辉, 颜士臣, 方千荣, 化学学报, **2020**, *78*, 63.)
- [42] Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4503.
- [43] Maschita, J.; Banerjee, T.; Savasci, G.; Haase, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 15750.
- [44] Wang, K.; Jia, Z.; Bai, Y.; Wang, X.; Hodgkiss, S. E.; Chen, L.; Chong, S. Y.; Wang, X.; Yang, H.; Xu, Y.; Feng, F.; Ward, J. W.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11131.
- [45] Ren, S. J.; Bojdys, M. J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimiyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357.
- [46] Wang, K.; Yang, L.-M.; Wang, X.; Guo, L.; Cheng, G.; Zhang, C.; Jin, S.; Tan, B.; Cooper, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14149.
- [47] Huang, N.; Lee, K. H.; Yue, Y.; Xu, X. Y.; Irle, S.; Jiang, Q. H.; Jiang, D. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16587.
- [48] Wang, P.-L.; Ding, S.-Y.; Zhang, Z.-C.; Wang, Z.-P.; Wang, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18004.
- [49] Yang, S. Z.; Yang, C. Q.; Dun, C. C.; Mao, H. Y.; Khoo, R. S. H.; Klivansky, L. M.; Reimer, J. A.; Urban, J. J.; Zhang, J.; Liu, Y. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9827.
- [50] Hu, Y. P.; Huang, W.; Wang, H. S.; He, Q.; Zhou, Y.; Yang, P.; Li, Y. Y.; Li, Y. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 14378.
- [51] Huang, W.; He, Q.; Pan, H. Y.; Li, Y. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 8676.
- [52] Qian, Z. F.; Wang, Z. J.; Zhang, K. A. I. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 1909.
- [53] Zhang, S. Q.; Cheng, G.; Guo, L. P.; Wang, N.; Tan, B. E.; Jin, S. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 6007.
- [54] Zhuang, X. D.; Zhao, W. X.; Zhang, F.; Cao, Y.; Liu, F.; Bia, S.; Feng, X. L. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176.
- [55] Jin, E. Q.; Asada, M.; Xu, Q.; Dalapati, S.; Addicoat, M. A.; Brady, M. A.; Xu, H.; Nakamura, T.; Heine, T.; Chen, Q. H.; Jiang, D. L. *Science* **2017**, *357*, 673.
- [56] Zhou, B. L.; Chen, L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 487 (in Chinese). (周宝龙, 陈龙, 化学学报, **2015**, *73*, 487.)
- [57] Han, X.-H.; Qi, Q.-Y.; Zhou, Z.-B.; Zhao, X. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1676.
- [58] Zhang, F.-M.; Sheng, J.-L.; Yang, Z.-D.; Sun, X.-J.; Tang, H.-L.; Lu, M.; Dong, H.; Shen, F.-C.; Liu, J.; Lan, Y.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12106.
- [59] Liu, X. Z.; Guan, X. Y.; Fang, Q. R.; Jin, Y. R. *Chem. J. Chin. Univ.* **2019**, *40*, 1341.
- [60] Lan, Z.-A.; Wu, M.; Fang, Z. P.; Zhang, Y. F.; Chen, X.; Zhang, G. G.; Wang, X. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201482.

- [61] Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204.
- [62] Sun, T.; Liang, Y.; Xu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113926.
- [63] James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
- [64] Do, J.-L.; Friscic, T. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 13.
- [65] Friscic, T.; Mottillo, C.; Titi, H. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 1018.
- [66] Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328.
- [67] Das, G.; Shinde, D. B.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Banerjee, R. *ChemComm* **2014**, *50*, 12615.
- [68] Dey, K.; Pal, M.; Rout, K. C.; Kunjattu, S. H.; Das, A.; Mukherjee, R.; Kharul, U. K.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13083.
- [69] Feldblyum, J. I.; McCreery, C. H.; Andrews, S. C.; Kurosawa, T.; Santos, E. J. G.; Duong, V.; Fang, L.; Ayzner, A. L.; Bao, Z. *ChemComm* **2015**, *51*, 13894.
- [70] Muntwiler, M.; Yang, Q.; Tisdale, W. A.; Zhu, X. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 196403.
- [71] Zhu, X. Y.; Yang, Q.; Muntwiler, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1779.
- [72] Deschler, F.; Da Como, E.; Limmer, T.; Tautz, R.; Godde, T.; Bayer, M.; Von Hauff, E.; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Feldmann, J. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 127402.
- [73] Lan, Z.-A.; Zhang, G. G.; Chen, X.; Zhang, Y. F.; Zhang, K. a. I.; Wang, X. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 10236.
- [74] Jin, E. Q.; Lan, Z. A.; Jiang, Q. H.; Geng, K. Y.; Li, G. S.; Wang, X. C.; Jiang, D. L. *Chem* **2019**, *5*, 1632.
- [75] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. a. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; De Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [76] Haase, F.; Lotsch, B. V. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8469.
- [77] Jin, X.-H.; Price, M. B.; Finnegan, J. R.; Boott, C. E.; Richter, J. M.; Rao, A.; Menke, M.; Friend, R. H.; Whittell, G. R.; Manners, I. *Science* **2018**, *360*, 897.
- [78] Yang, J.; Kang, F. Y.; Wang, X.; Zhang, Q. C. *Mater. Horizons* **2022**, *9*, 121.
- [79] Zhang, W.; Chen, L.; Dai, S.; Zhao, C.; Ma, C.; Wei, L.; Zhu, M.; Chong, S. Y.; Yang, H.; Liu, L.; Bai, Y.; Yu, M.; Xu, Y.; Zhu, X.-W.; Zhu, Q.; An, S.; Sprick, R. S.; Little, M. A.; Wu, X.; Jiang, S.; Wu, Y. Z.; Zhang, Y.-B.; Tian, H.; Zhu, W.-H.; Cooper, A. I. *Nature* **2022**, *604*, 72.
- [80] Wang, Y. J.; Wang, Q. S.; Zhan, X. Y.; Wang, F. M.; Safdar, M.; He, J. *Nanoscale* **2013**, *5*, 8326.
- [81] Wang, H. L.; Zhang, L. S.; Chen, Z. G.; Hu, J. Q.; Li, S. J.; Wang, Z. H.; Liu, J. S.; Wang, X. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234.
- [82] Wang, L.; Zheng, X. S.; Chen, L.; Xiong, Y. J.; Xu, H. X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 3454.
- [83] Chen, X. Y.; Geng, K. E.; Liu, R. Y.; Tan, K. T.; Gong, Y. F.; Li, Z. P.; Tao, S. S.; Jiang, Q. H.; Jiang, D. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 5050.
- [84] Turner, J. A. *Science* **2004**, *305*, 972.
- [85] Wang, Z.; Li, C.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2109.
- [86] Wang, Y.; Vogel, A.; Sachs, M.; Sprick, R. S.; Wilbraham, L.; Moniz, S. J. A.; Godin, R.; Zwiijnenburg, M. A.; Durrant, J. R.; Cooper, A. I.; Tang, J. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 746.
- [87] Ran, J.; Zhang, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7787.
- [88] Stegbauer, L.; Schwinghammer, K.; Lotsch, B. V. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2789.
- [89] Banerjee, T.; Gottschling, K.; Savasci, G.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 400.
- [90] Wang, X.; Chen, L.; Chong, S. Y.; Little, M. A.; Wu, Y.; Zhu, W.-H.; Clowes, R.; Yan, Y.; Zwiijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1180.
- [91] Li, C. Z.; Liu, J.; Li, H.; Wu, K. F.; Wang, J. H.; Yang, Q. H. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2357.
- [92] Li, Y. M.; Yang, L.; He, H. J.; Sun, L.; Wang, H. L.; Fang, X.; Zhao, Y. L.; Zheng, D. Y.; Qi, Y.; Li, Z.; Deng, W. Q. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1355.
- [93] Wang, Y. O.; Suzuki, H.; Xie, J.; Tomita, O.; Martin, D. J.; Higashi, M.; Kong, D.; Abe, R.; Tang, J. W. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.
- [94] Kong, D.; Zheng, Y.; Kobielski, M.; Wang, Y.; Bai, Z. M.; Macyk, W.; Wang, X. C.; Tang, J. W. *Mater. Today* **2018**, *21*, 897.
- [95] Wan, Y. Y.; Wang, L.; Xu, H. X.; Wu, X. J.; Yang, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4508.
- [96] Xu, Q.; Zhang, L.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Jaroniec, M. *Mater. Today* **2018**, *21*, 1042.
- [97] Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731.
- [98] Wu, J. H.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. U. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700194.
- [99] Li, X.; Yu, J. G.; Jaroniec, M.; Chen, X. B. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3962.
- [100] Nguyen, H. L.; Alzamly, A. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 9809.
- [101] Barman, S.; Singh, A.; Rahimi, F. A.; Maji, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16284.
- [102] Lei, K.; Wang, D.; Ye, L. Q.; Kou, M. P.; Deng, Y.; Ma, Z. Y.; Wang, L.; Kong, Y. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1725.
- [103] Fu, Y. H.; Zhu, X. L.; Huang, L.; Zhang, X. C.; Zhang, F. M.; Zhu, W. D. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *239*, 46.
- [104] Yang, S. Z.; Hu, W. H.; Zhang, X.; He, P.; Pattengale, B.; Liu, C.; Cendejas, M.; Hermans, I.; Zhang, X. Y.; Zhang, J.; Huang, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14614.
- [105] Lu, M.; Liu, J.; Li, Q.; Zhang, M.; Liu, M.; Wang, J.-L.; Yuan, D.-Q.; Lan, Y.-Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12392.
- [106] Lu, M.; Zhang, M.; Liu, J.; Yu, T.-Y.; Chang, J.-N.; Shang, L.-J.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1861.
- [107] Dong, J. Q.; Han, X.; Liu, Y.; Li, H. Y.; Cui, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 13722.
- [108] Fu, Z.; Wang, X.; Gardner, A.; Wang, X.; Chong, S. Y.; Neri, G.; Cowan, A. J.; Liu, L.; Li, X.; Vogel, A.; Clowes, R.; Bilton, M.; Chen, L.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 543.
- [109] Li, S.-Y.; Meng, S.; Zou, X.; El-Roz, M.; Teleguev, I.; Thili, O.; Liu, T. X.; Zhu, G. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**, *285*, 195.
- [110] Zhong, W. F.; Sa, R. J.; Li, L. Y.; He, Y. J.; Li, L. Y.; Bi, J. H.; Zhuang, Z. Y.; Yu, Y.; Zou, Z. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7615.
- [111] Lu, M.; Li, Q.; Liu, J.; Zhang, F.-M.; Zhang, L.; Wang, J.-L.; Kang, Z.-H.; Lan, Y.-Q. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *254*, 624.
- [112] Ciriminna, R.; Albanese, L.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3374.
- [113] Hou, H. L.; Zeng, X. K.; Zhang, X. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 17356.
- [114] Cheng, H.; Cheng, J.; Wang, L.; Xu, H. X. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 4259.
- [115] Haider, Z.; Cho, H.-I.; Moon, G.-H.; Kim, H.-I. *Catal. Today* **2019**, *335*, 55.
- [116] Torres-Pinto, A.; Sampaio, M. J.; Silva, C. G.; Faria, J. L.; Silva, A. M. T. *Catalysts* **2019**, *9*, 990.
- [117] Shiraishi, Y.; Takii, T.; Hagi, T.; Mori, S.; Kofuji, Y.; Kitagawa, Y.; Tanaka, S.; Ichikawa, S.; Hirai, T. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 985.
- [118] Liu, L.; Gao, M.-Y.; Yang, H.; Wang, X.; Li, X.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19287.
- [119] Krishnaraj, C.; Jena, H. S.; Bourda, L.; Laemont, A.; Pachfule, P.; Roeser, J.; Chandran, C. V.; Borgmans, S.; Rogge, S. M. J.; Leus, K.; Stevens, C. V.; Martens, J. A.; Van Speybroeck, V.; Breynaert, E.; Thomas, A.; Van Der Voort, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20107.
- [120] Wang, H. Z.; Yang, C.; Chen, F. S.; Zheng, G. F.; Han, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e20220328.
- [121] Cheng, H.; Lv, H. F.; Cheng, J.; Wang, L.; Wu, X. J.; Xu, H. X. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2107480.
- [122] Kou, M. P.; Wang, Y. Y.; Xu, Y. X.; Ye, L. Q.; Huang, Y. P.; Jia, B. H.; Li, H.; Ren, J. Q.; Deng, Y.; Chen, J. H.; Zhou, Y.; Lei, K.; Wang, L.; Liu, W.; Huang, H. W.; Ma, T. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200413.
- [123] Zhao, W.; Yan, P. Y.; Li, B.; Bahri, M.; Liu, L. J.; Zhou, X.; Clowes, R.; Browning, N. D.; Wu, Y.; Ward, J. W.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9902.
- [124] Hou, Y.; Cui, C.-X.; Zhang, E.; Wang, J.-C.; Li, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Jiang, J. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14989.
- [125] Guo, D.; Ming, F. W.; Shinde, D. B.; Cao, L.; Huang, G.; Li, C. Y.; Li, Z.; Yuan, Y. Y.; Hedhili, M. N.; Alshareef, H. N.; Lai, Z. P. *Adv.*

- Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101194.
- [126] Wang, W.; Liu, C.; Zhang, M. T.; Zhang, C. Y.; Cao, L.; Zhang, C. F.; Liu, T. F.; Kong, D. B.; Li, W.; Chen, S. G. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *608*, 735.
- [127] Qi, M.-Y.; Conte, M.; Anpo, M.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 13051.
- [128] Yuan, L.; Qi, M.-Y.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21150.
- [129] Nesbitt, N. T.; Burdyny, T.; Simonson, H.; Salvatore, D.; Bohra, D.; Kas, R.; Smith, W. A. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14093.
- [130] Xiong, X. Y.; Wang, Z. P.; Zhang, Y.; Li, Z. H.; Shi, R.; Zhang, T. R. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *264*, 118518.

(Lu, Y.)