文章编号：1001-3555(2023)04-0367-08

咔唑基共价有机框架用于光催化析氢

张志艳[1], 石琛琛[1], 张　潇[1], 米　裕[2*]
（1. 河北化工医药职业技术学院, 河北 石家庄 050026; 2. 陆军军医大学 士官学校, 河北 石家庄 050081）

摘要: 光催化析氢反应是获得高纯氢气的一种具有广阔应用前景的技术. 目前, 开发经济高效、经久耐用的催化剂仍然是一个巨大的挑战. 我们以 3,3',6,6'-四醛-9,9'-双咔唑和 3,7-二氨基二苯并 [b,d] 噻吩-5,5-二氧化物为基本构建单元, 通过经典的席夫碱反应, 合成了供体-受体型咔唑基共价有机框架 (CZ-COF), 对其结构进行了表征, 并探究了其光催化析氢性能. CZ-COF 展现了优异的光催化活性, 平均产氢速率为 31 μmol·h^{-1}.

关键词: 共价有机框架; 咔唑; 光催化; 析氢反应
中图分类号: O643;TK91　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2023.04.006

光催化水分解制氢为可再生能源和清洁能源战略提供了新思路[1], 光催化剂是整个光催化过程的核心[2]. 截止到目前, 研究人员已经花费了大量的精力来设计和制备各种各样的光催化剂, 无机和有机材料在光催化制氢中得到了广泛应用[2−10]. 然而, 无机半导体存在太阳光利用率差和带隙难调节的缺点; 有机共轭聚合物由于其可调的结构和优异的光/热稳定性而受到广泛关注[11]. 但是, 大多数已报道的非晶态有机光催化剂, 其结构-性能关系尚不明确[12], 因此, 设计和制备具有明确可调结构的新型高效光催化剂, 对深入了解光催化过程的机理, 进一步推动该领域的发展具有重要意义.

其中, 共价有机框架 (COFs) 作为一类不断发展的晶体多孔材料, 可以将有机构建单元精确地组装成具有周期性有序骨架的扩展结构[13], 近年来在光电催化、能源储存等领域展现了巨大的应用前景[14]. 最近, 诸多研究人员利用 COFs 的 π-π 共轭结构、宽的光吸收范围和可调节的带隙等特点, 实现了高效的光催化析氢, 这在其他无机和有机非晶态光催化剂中很难同时实现[15]. 尽管取得了这些进展, 但 COFs 的光催化活性仍然有待提高, 这取决于许多因素, 如结晶度、表面积、电荷分离和传输等[16]. 由于这些有机半导体本征的低介电常数, COFs 通常在光激发下产生激子 (束缚的光生电子-空穴对) 而不是自由载流子 (光生电子和空穴)[17]. 为了获得更好的光催化性能, 在共轭聚合物内设计和构建供体-受体型 (D-A) 结构是一种有效减小带隙和加速载流子迁移率的方法[18]. 因此, 在 COFs 中有效地结合供电子和吸电子单元, 形成拓扑有序的 D-A 结构, 有望实现更有效的电子空穴传输和分离, 从而增强光催化性能.

我们以 3,3',6,6'-四醛-9,9'-双咔唑和 3,7-二氨基二苯并 [b,d] 噻吩-5,5-二氧化物为基本构建单元, 在醋酸的催化下通过席夫碱反应, 合成以亚胺键连接的 D-A 型 COF(CZ-COF)(图 1). 通过傅里叶变换红外光谱、粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析、紫外漫反射光谱、循环伏安法、电化学阻抗等相关的表征分析, 得到该材料的晶体结构、孔隙率以及能级带隙等重要信息. 最后, 以 CZ-COF 材料作为光催化剂, 探索其在光催化水裂解析氢中的催化性能.

1 实验部分

1.1 实验原材料

实验所用试剂均为分析纯, 邻二氯苯和正丁醇均为阿拉丁试剂有限公司提供. 所用水均为去离子水, 所有试剂在使用前都未进行过处理.

1.2 CZ-COF 的制备

采用溶剂热法制备 CZ-COF. 将 3,3',6,6'-四醛-9,9'-双咔唑 (Car-4CHO, 0.05 mmol, 22.2 mg) 和 3,9-

收稿日期: 2023-03-11; **修回日期:** 2023-05-19.
作者简介: 张志艳 (1975−), 女, 硕士研究生, 主要从事多孔有机聚合物在光/电催化中的应用研究, E-mail: 417419400@qq.com(Zhang Zhi-yan, (1975−), Female, Master degree, Engaged in the application research of porous organic polymers in photocatalysis/electrocatalysis, E-mail: 417419400@qq.com).
*　通信联系人, E-mail: mousemiyu@163.com.

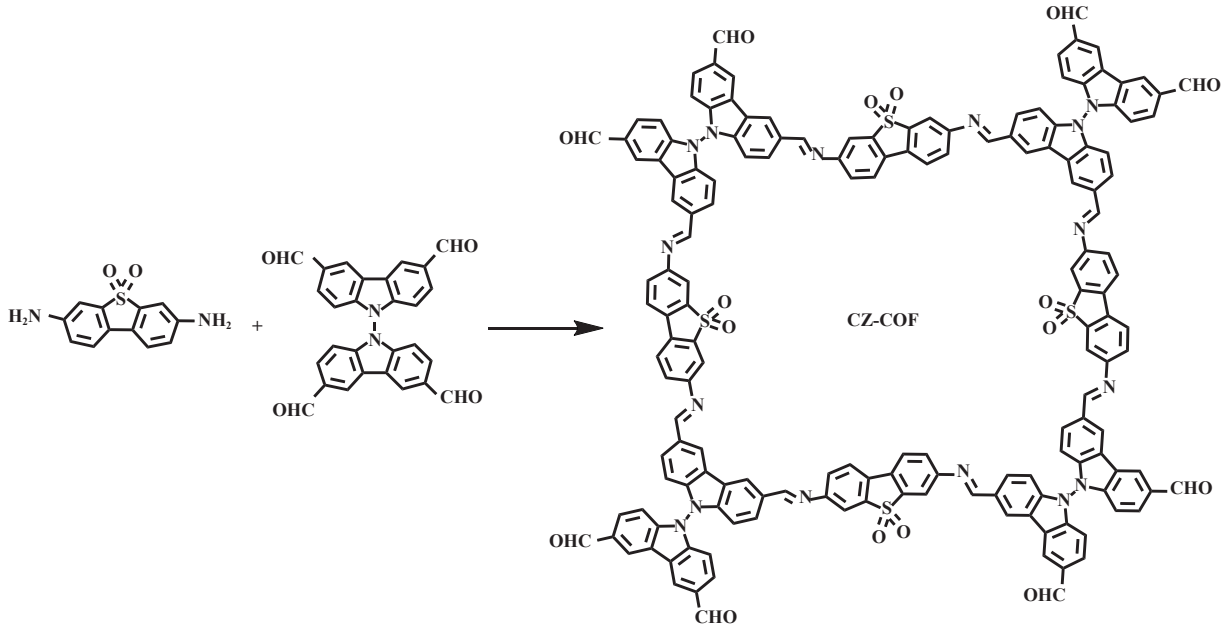

图 1 CZ-COF 的合成示意图

Fig.1 Synthetic routes toward CZ-COF

diamino-benzo[1,2-b:4,5-b′]bis[1]benzothiophene sulfone (FSA, 0.1 mmol, 24.6 mg) 加入到 Pyrex 管 (10 mL) 中, 随后加入邻二氯苯 (1 mL) 和正丁醇 (1 mL), 超声 2 min, 使得反应物均匀分散, 加入催化剂醋酸水溶液 (6 mol·L^{-1}, 0.2 mL), 继续超声 2 min. 将此 Pyrex 管置于液氮 (−196 ℃) 中冷冻, 并循环 3 次冷冻-抽气-解冻的步骤, 除去管内的氧气. 最后抽真空且保证管内的液体凝结成固体, 在酒精喷灯下把管密封. 待 Pyrex 管恢复至室温, 将其放入 120 ℃ 烘箱, 反应 3 d. 反应结束后, 待 Pyrex 管冷却至室温, 离心分离得到黄色固体. 用 N,N-二甲基甲酰胺 (3×10 mL) 和丙酮 (3×10 mL) 依次洗涤黄色粉末, 将所得黄色粉末置于 60 ℃ 烘箱中真空干燥 12 h.

1.3 样品的性能及表征

扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 为日本电子公司的 Hitachi S-4800 和 JEM-2100; X 射线粉末衍射仪为日本理学株式会社提供的 D/MAX-2500(铜靶) 型; 电化学工作站是 Zennium Pro 型; 傅立叶红外光谱测试仪 (FT-IR) 型号为 Thermo Nicolet iS10; 氙灯光源来自于北京泊菲莱科技有限公司. 热重分析仪 (TGA) 为德国耐驰公司的 TG 209 F3 Tarsus®.

1.4 电化学阻抗

采用三电极体系在硫酸钠的水溶液 (0.1 mol·L^{-1}) 中测试电化学阻抗. 铂片作对电极, 涂有样品的掺杂氟的二氧化锡导电玻璃 (FTO) 作工作电极, Ag/AgCl 电极 (饱和氯化钾) 作参比电极, 测试频率范围 0.01 Hz~100 kHz, 振幅为 10 mV.

1.5 循环伏安法测定 HOMO-LUMO

采用三电极体系测试循环伏安曲线. 铂片作对电极; 涂有样品的掺杂氟的二氧化锡导电玻璃 (FTO) 作工作电极; Ag/Ag$^+$电极作参比电极, 内填充包含硝酸银的无水乙腈溶液. 六氟磷酸四丁基铵的无水乙腈溶液 (0.1 mol·L^{-1}) 作电解液. 取适量二茂铁置于电解质溶液中, 继续进行测试, 测得二茂铁的氧化还原电位.

1.6 光催化析氢性能评价

本实验在全波长的条件下进行光催化析氢反应. 将 CZ-COF (10 mg) 加入到包含牺牲剂抗坏血酸 (0.1 mol·L^{-1}, 25 mL) 的水溶液中, 加入一定体积的助催化剂 ($H_2PtCl_6·4H_2O$, 3% Pt) 超声 10 min, 在氙灯 (300 W) 的照射下通过气相色谱 (热导检测器) 对氢气进行测定. 根据 H_2 摩尔数标准曲线与产物峰面积对 CZ-COF 的析氢量进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱、FT-IR 光谱和热重分析

通过 FT-IR 分析了 CZ-COF 合成过程中官能团的

变化, 如图 2(a) 所示, FT-IR 图谱显示在 1 627 cm^{-1} 处形成了—C═N—的特征峰, 而 Car-4CHO 在 1 686 cm^{-1} 处的醛基和 FSA 在 3 431、3 318 cm^{-1} 处氨基的特征峰消失, 证明 Car-4CHO 和 FSA 发生了缩聚反应[19]. 通过 X 射线粉末衍射和 Materials Studio软件包证明了 CZ-COF 的晶体结构 (图 2(b))[20]. XRD 图谱显示 CZ-COF 在 2θ=3.5°和 26.4°出现衍射峰, 这与模拟的 XRD 结果基本一致. 两个衍射峰分别对应于 (100) 晶面和 (001) 晶面, 通过布拉格方程计算其晶格间距分别为 2.50 和 0.34 nm.

如图 2(c) 所示的热重曲线, CZ-COF 在 300 ℃左右质量基本不变, 这说明 CZ-COF 具有较好的热稳定性.

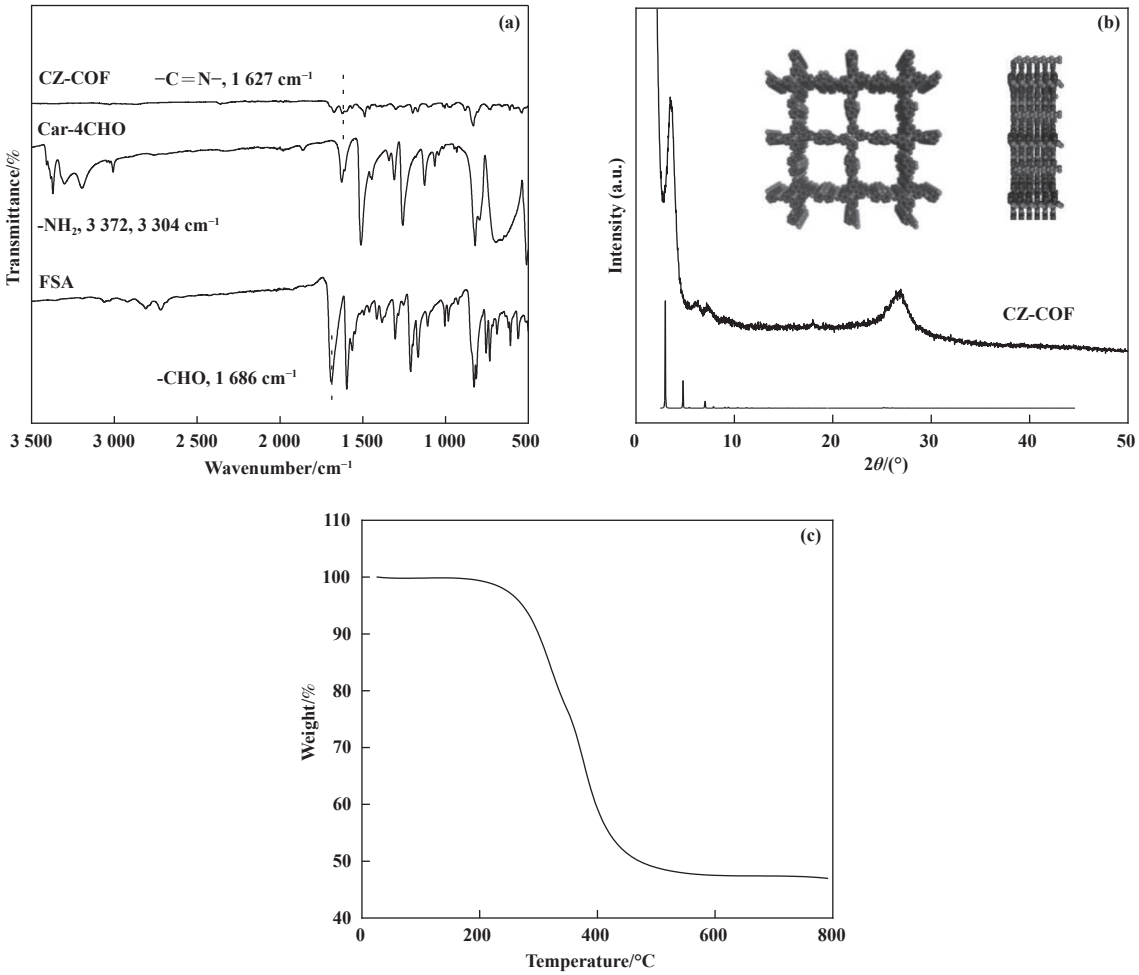

图 2 (a) CZ-COF 的 FT-TR 光谱; (b) CZ-COF 的粉末 X 射线衍射图 (插图为 Materials Studio 模拟 CZ-COF 正视图和侧视图); (c) CZ-COF 的热重曲线

Fig.2 (a) FT-IR spectrum of CZ-COF; (b) XRD pattern of CZ-COF (Inset is the top view and side view of simulated CZ-COF by Materials Studio); (c) TGA cure of CZ-COF

2.2 氮气吸附/脱附分析

在−196 ℃ 下进行氮气吸附/脱附测试 (图 3(a)), 通过吸附/脱附等温线计算样品的比表面积和孔隙率. CZ-COF 的吸附/脱附等温线呈现 IV 型, 并且在相对压力为 0.3~0.6 MPa 下出现了回滞环, 这表明 CZ-COF 中存在介孔. 经过计算, CZ-COF 的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为 2 087.25 $m^2 \cdot g^{-1}$. 使用非局部密度泛函理论 (NLDFT) 评估了 CZ-COF 的孔径分布 (图 3(b)), 发现其主孔分布在 2.3 nm 左右, 这与 Materials Studio 模拟得到的孔径基本一致.

2.3 形貌以及元素分析

通过扫描电子显微镜对 CZ-COF 的形貌进行了研究, 从图 4(a) 中可以观察出, CZ-COF 呈现出了

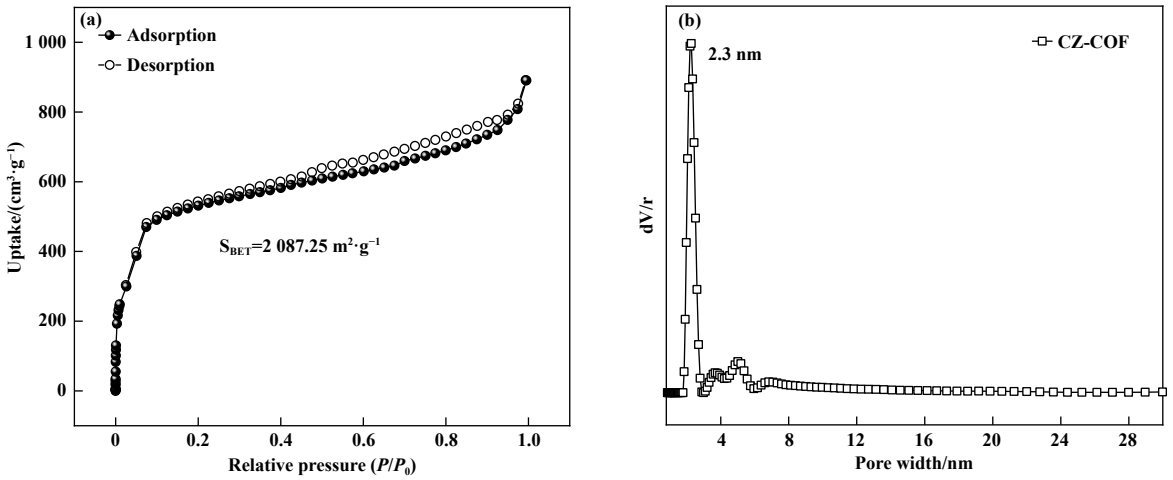

图 3 (a) CZ-COF 的氮气吸附/脱附等温线; (b) CZ-COF 的孔径分布图

Fig.3 (a) N_2 adsorption/desorption isotherms of CZ-COF; (b) Pore size distributions of CZ-COF

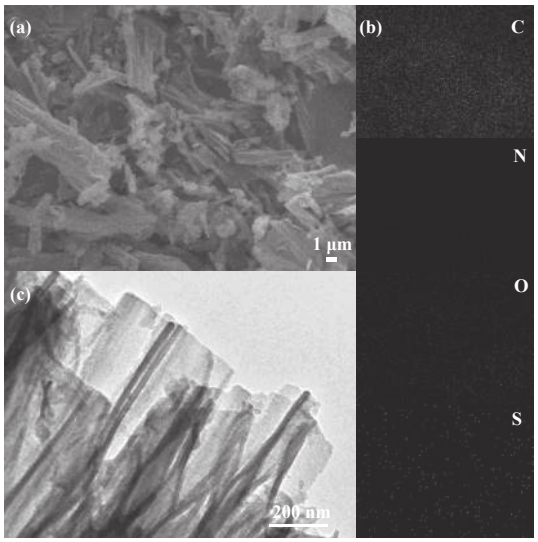

图 4 (a) CZ-COF 的扫描电子显微镜图像; (b) CZ-COF 的 SEM-EDS 元素分析; (c) CZ-COF 的 TEM 图像

Fig.4 (a) SEM images of CZ-COF; (b) SEM-EDS of CZ-COF; (c) TEM images of CZ-COF

不规则的棒状结构, 并且如图 4(b) 所示, SEM-EDS 元素分析证明 C、N、S、O 元素均匀分布在 CZ-COF 中. 采用透射电子显微镜进一步观察 CZ-COF 的微观形貌, 呈现片层堆积 (图 4(c)).

2.4 光电性质

采用循环伏安法测试了 CZ-COF 的电化学带隙. 在 CZ-COF 修饰的 FTO 工作电极的循环伏安曲线 (图 5(a)) 中, 可以观察到一对明显的氧化和还原峰, CZ-COF 的还原和氧化电位分别为−0.66 和 1.5 eV.

$$E_{\mathrm{HOMO}} = -[E_{\mathrm{ox}} - E_{(\mathrm{Fe/Fe+})} + 4.8]\mathrm{eV} \quad (1)$$

$$E_{\mathrm{LUMO}} = -[E_{\mathrm{red}} - E_{(\mathrm{Fe/Fe+})} + 4.8]\mathrm{eV} \quad (2)$$

根据公式 (1) 和公式 (2) 计算得到 CZ-COF 的最高占据轨道 (HOMO) 为−3.75 eV, 最低未被占据轨道 (LUMO) 为−5.91 eV, 从而得到 CZ-COF 的电化学带隙为 2.16 eV.

利用紫外漫反射光谱探究了 CZ-COF 对光的光响应能力, 从图 5(c) 可以看出, CZ-COF 的最大吸收边在 570 nm 左右, 可见 CZ-COF 具有良好的光捕获能力. 利用 Kubelka-Munk 函数计算 CZ-COF 的禁带宽度为 2.16 eV, 这与所测电化学带隙一致. 另外如图 5(d) 所示, CZ-COF 的 HUMO 跨越了 H^+ 还原成氢气的电势, 这表明 CZ-COF 具有光催化析氢的能力[21].

2.5 CZ-COF 光催化活性分析

为了考察 CZ-COF 材料的析氢性能, 在自动进样的循环系统中对 CZ-COF 的析氢性能进行了测试. 与已报道文献相比, CZ-COF 具有优异的光催化活性 (表 1). 由图 6(a) 观察可看出氢气析出量与时间的线性关系, 随着时间延长, CZ-COF 的产氢量逐渐增加, 其中, 平均析氢速率为 31 μmol·h^{-1}. 另外, 我们也测试了 CZ-COF 的量子效率, CZ-COF 在最大吸收波长 (579 nm) 下的表观量子效率达到 14%. 同时, 在相同的测试条件下, 也对 CZ-COF 进行了光催化稳定性测试. 结果表明, 循环 5 次之后, CZ-COF 的产氢量与第 1 次循环之后的产氢量无显著差异, 这表明 CZ-COF 具有良好的催化活性 (图 6(b)).

通过电化学测试进一步研究了 CZ-COF 光生电子和空穴的分离效率. 在黑暗环境下, CZ-COF 没

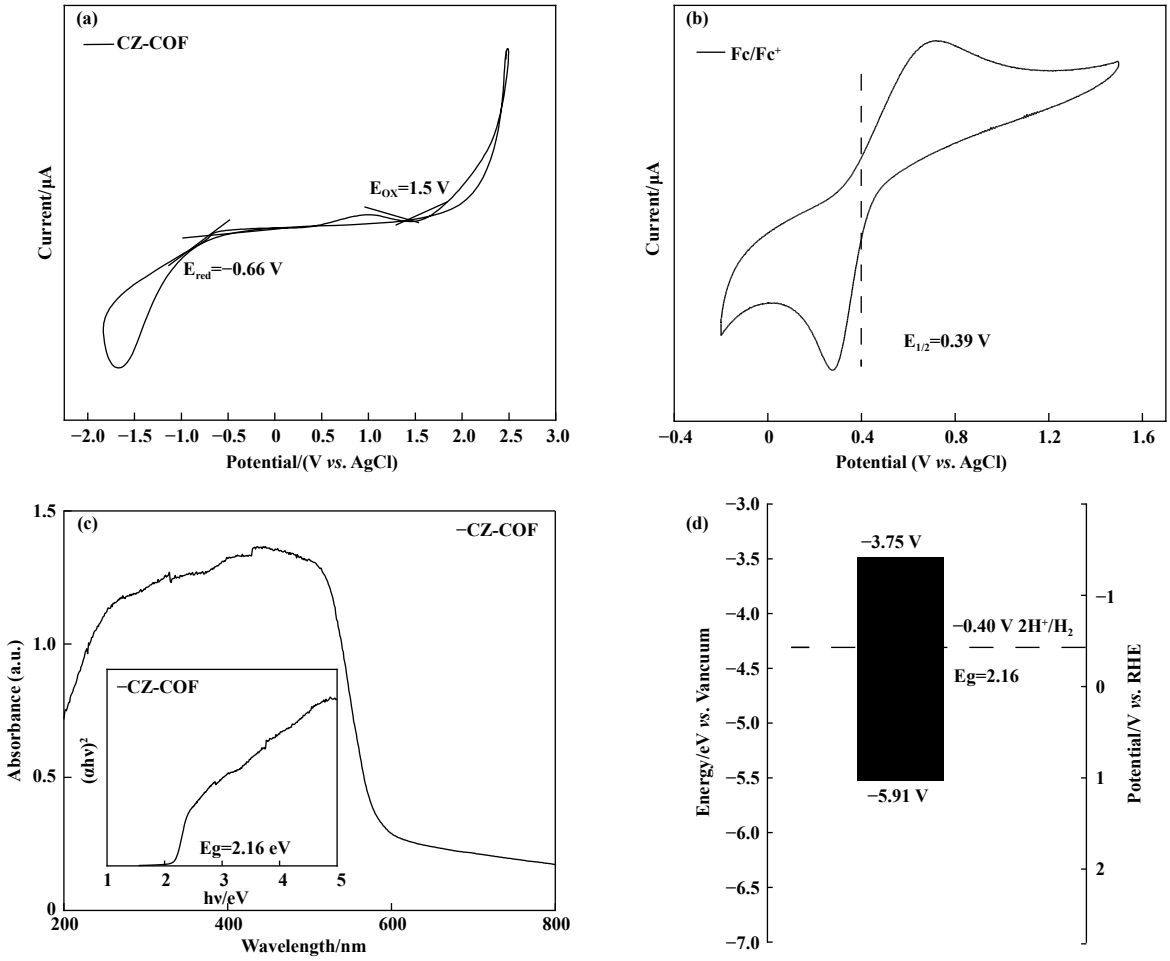

图 5 (a) CZ-COF 和 (b) 二茂铁的循环伏安法曲线; (c) CZ-COF 的紫外漫反射光谱 (插图为 CZ-COF 的 Kubelka-Munkûh 曲线); (d) CZ-COF 的能级结构

Fig.5 CV curve of (a) CZ-COF and (b) ferrocene; (c) Uv diffuse reflectance spectra of CZ-COF (Insert is Kubelka-Munk plot of CZ-COF); (d) Schematic energy band structures of CZ-COF

表 1 文献中不同 COFs 光催化剂的光催化析氢活性比较

Table 1 A comparison of the photocatalytic hydrogen evolution activity of different COFs photocatalysts reported in the literature

Photocatalyst	Co-Catalyst	HER rate /(mmol·g^{-1}·h^{-1})	Ref.
FS-COF	8% Pt	1.01	[20]
TEBN11	3% Pt	1.90	
TEB11	3% Pt	1.19	[22]
TE11	3% Pt	1.08	
PyBS-3	3% Pt	1.05	[23]
CZ-COF	3% Pt	3.10	**This work**

有电流响应, 如图 6(c) 所示, 光照之后, CZ-COF 的光电流密度随即增加, 关灯后, 电流密度再次消失, 这说明了 CZ-COF 具有一定的吸光能力, 对光照非常敏感. 电化学阻抗图谱 (EIS) 反映了光生电子和空穴的迁移能力. EIS 圆弧的半径与半导体的特性有关, 半径越小光生载流子传输越快, 则越有利于半导体电子和空穴的传输和分离. 图 6(d) 中可以观察出 CZ-COF 的电化学阻抗圆弧半径在 450 Ω, 张养鹏[24] 文中所测量的 TiO_2 的电化学阻抗在 6 000 Ω, 对比可知, CZ-COF 的电化学阻抗图谱中圆弧的半径小于 TiO_2 的圆弧半径. 这说明 CZ-COF 的电子迁移速率较快.

我们利用时间分辨荧光衰减光谱法评价了光激发电子的平均寿命, 如图 6(e) 所示, 光激发电子的平均寿命为 1.45 ns, 这表明 CZ-COF 光生电荷的分离较强. 此外, 还利用电子顺磁共振谱对光催化剂的电荷分离效率进行了评价, 如图 6(f) 所示, CZ-COF 在光照下表现出比暗态下更高的 EPR 信号, 这表

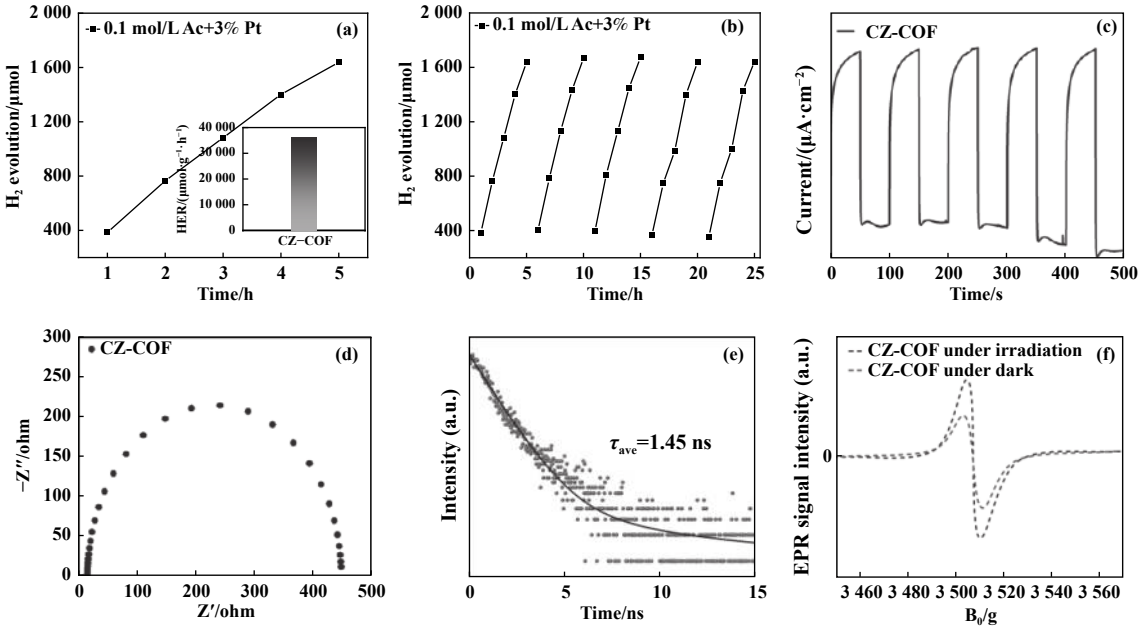

图 6 (a) 光照下 CZ-COF 随时间变化 H_2 的增加量 (插图为 CZ-COF 的平均产氢速率); (b) 5 次循环后的光催化产氢量曲线; (c) CZ-COF 的光电流响应图谱; (d) CZ-COF 的阻抗图谱; (e) 荧光寿命曲线; (f) 光照和黑暗下的电子顺磁共振谱

Fig.6 (a) H_2 production under visible light of CZ-COF (Insert is H_2 production rate under visible light of CZ-COF); (b) The photocatalytic hydrogen production curve after 5 cycles; (c) Photocurrent response spectrum of CZ-COF; (d) Electrochemical impedance spectra of CZ-COF; (e) Fluorescence lifetime curve; (f) Electron paramagnetic resonance spectra under light and dark

明 CZ-COF 催化剂中存在光生电子-空穴对, 电荷分离效率较高.

基于以上分析, D-A 结构的 CZ-COF 拓宽了可见光吸收范围, 并且促进了电荷分离与转移. 其次, 亚砜官能团的引入使得 CZ-COF 具有较好的润湿性, 这极大地增加了底物与催化剂之间的相互作用. 此外, CZ-COF 规整的 1D 孔道有利于促进光催化过程中光生电流子的分离与转移. 以上优势与特点决定了 CZ-COF 具有良好的光催化活性.

为了验证 CZ-COF 的稳定性, 对反应之后的催化剂进行了 FT-IR 和 XRD 测试 (图 7). 在 FT-IR 图谱中, 反应后的 CZ-COF 仍具有 C═N 的伸缩振动峰, 这初步判定反应前后 CZ-COF 的结构没有变化. 另外, 反应后 CZ-COF 的 XRD 图谱展现了两个主

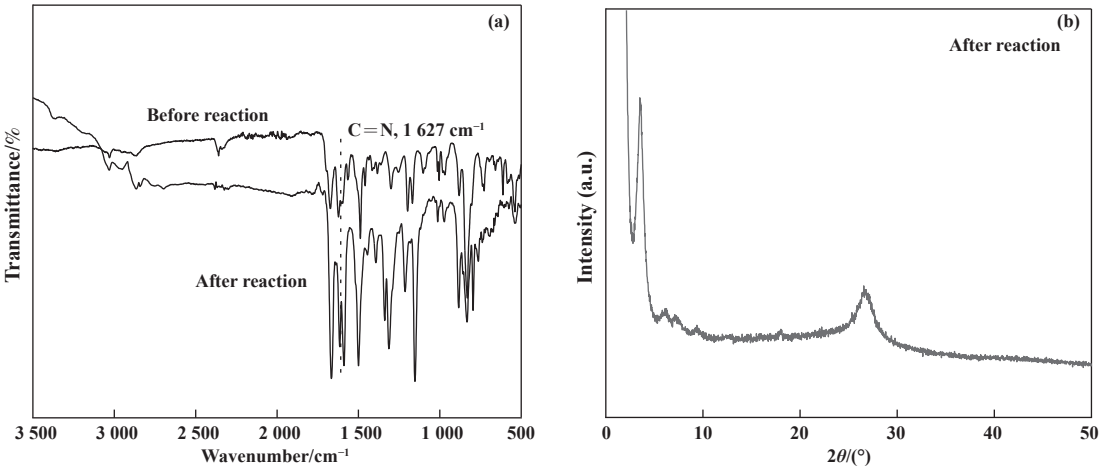

图 7 (a) CZ-COF 光催化反应前后的 FT-IR 图谱; (b) CZ-COF 光催化反应之后的 XRD 图谱

Fig.7 (a) FT-IR spectra before and after CZ-COF photocatalytic reaction; (b) XRD pattern of CZ-COF photocatalytic reaction

要的衍射峰, 2θ 分别为 3.47°和 26.7°, 这与反应前 CZ-COF 的 XRD 图谱一致, 这表明光催反应后 CZ-COF 的框架结构几乎没有发生变化, 说明 CZ-COF 具有良好的稳定性.

3 结论

通过溶剂热法制备了一种包含咔唑的共价有机框架聚合物. FT-IR、P-XRD、氮气吸附/脱附测试、SEM、元素分析等证明已成功制备 CZ-COF. 在全波长光照射下, 对 CZ-COF 进行了光催化产氢的性能评定, 结果表明 CZ-COF 的析氢速率为 31 $\mu mol \cdot h^{-1}$. CZ-COF 相比较于其他类型的 COFs 来说, 咔唑作为经典的荧光性结构, 能够增强光吸收范围; CZ-COF 的 π 共轭结构, 能够减小带隙, 增加电子迁移; 所形成的聚合物具有较高的晶体质量, 有利于载流子在框架上的迁移. 综合这 3 点, 咔唑基有机聚合物在光催化析氢领域具有巨大的应用潜力.

参考文献:

[1] a. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui (张明慧), *et al*. Modification of metal organic framework materials and their application in photocatalytic hydrogen evolution[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 94−107.

b. Qin Hong-yu(秦宏宇), Ke Yi-hu(柯义虎), Li Jing-yun (李景云), *et al*. Application of photo-thermal synergistic effect in catalytic reactions(光热协同效应在催化反应中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(4): 375−389.

c. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran (陶 然), *et al*. Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C_3N_4(K/Cl掺杂g-C_3N_4的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 561−570.

[2] a. Chen X, Shen S, Guo L, *et al*. Semiconductor based photocatalytic hydrogen generation[J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(11): 6503−6570.

b. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al*. Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129−136.

c. Wang Chun-yan(王春艳), Wu Wen-hui(武文慧), Shi Xiao-min(史晓敏), *et al*. Preparation and photocatalytic properties of ZnS-based nanocomposite catalysts with different morphologies(不同形貌 ZnS 基纳米复合材料的制备及光催化性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 141−150.

[3] Yang Yu(杨 俞), Xia Longfei (夏龙飞), Fan Zeyun (范泽云), *et al*. Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO_2[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182−187.

[4] Ye H, Gong N, Cao Y, *et al*. Insights into the role of protonation in covalent triazine framework-based photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Mater*, 2022, **34**(4): 1481−1490.

[5] Shimura K, Yoshida H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, **4**: 2467−2481.

[6] Wang Q, Hisatomi T, Ma S, *et al*. Core/Shell structured La- and Rh-Co-doped $SrTiO_3$ as a hydrogen evolution photocatalyst in Z-scheme overall water splitting under visible light irradiation[J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(14): 4144−4150.

[7] Wang X, Maeda K, Thomas A, *et al*. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Mater*, 2008, **8**: 76−80.

[8] Chen W, Wang L, Mo D, *et al*. Modulating benzothiadiazole-based covalent organic frameworks via halogenation for enhanced photocatalytic water splitting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**: 16902.

[9] Chen Bai-yu (陈柏瑜), Hu Tian-ding (胡天丁), Shan Shao-yun (陕绍云), *et al*. Research advances of MOF-based catalyst for photohydrolysis for hydrogen production[J]. *Acta Mater Compositae Sin* (复合材料学报), 2022, **39**(5): 2073−2088.

[10] Hu X, Li H, Tan B, *et al*. COFs-based porous materials for photocatalytic applications[J]. *Chin J Polym Sci*, 2020, **38**: 673−684.

[11] Zhao C, Chen Z, Shi R, *et al*. Recent advances in conjugated polymers for visible-light-driven water splitting[J]. *Adv Mater*, 2020, **32**: 1907296.

[12] Zhang Z, Lan Z, Wang X. Conjugated polymers: Catalysts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**: 15712.

[13] Cusin L, Peng H, Ciesielski A, *et al*. Chemical conversion and locking of the imine linkage: Enhancing the functionality of covalent organic frameworks[J].

Angew Chem Int Ed, 2021, **60**: 14236.

[14] Lohse M, Bein T. Covalent organic frameworks: Structures, synthesis, and applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, **28**: 1705553.

[15] Wang H, Wang H, Wang Z, *et al*. Covalent organic framework photocatalysts: Structures and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**: 4135−4165.

[16] Clarke T, Durrant J. Charge photogeneration in organic solar cells[J]. *Chem Rev*, 2010, **110**: 6736−6767.

[17] Knupfer M. Exciton binding energies in organic semiconductors[J]. *Appl Phys A*, 2003, **77**: 623−626.

[18] Li W, Huang X, Zeng T, *et al*. Thiazolo[5,4-d]thiazole-based donor-acceptor covalent organic framework for sunlight-driven hydrogen evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**: 1869.

[19] Zhang B, Chen L, Zhang Z, *et al*. Modulating the band structure of metal coordinated salen COFs and an in situ constructed charge transfer heterostructure for electrocatalysis hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**: 2105912.

[20] Wang X, Chen L, Chong S, *et al*. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Nat Chem*, 2018, **10**: 1180−1189.

[21] Liu H, Zheng X, Xu J, *et al*. Structural regulation of thiophene-based two-dimensional covalent organic frameworks toward highly efficient photocatalytic hydrogen generation[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2023, **15**(13): 16794−16800.

[22] Liu L, Kochman M, Xu Y, *et al*. Acetylene-linked conjugated polymers for sacrificial photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**: 17242−17248.

[23] Shu C, Han C, Yang X, *et al*. Boosting the photocatalytic hydrogen evolution activity for D-π-A conjugated microporous polymers by statistical copolymerization[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**: 2008498.

[24] Zhang Yang-peng(张养鹏). Preparation and Application of Heterostructure Photocatalysts based on Covalent Organic Frameworks[D]. Harbin(哈尔滨): Harbin University of Science and Technology(哈尔滨理工大学), 2020.

Carbazole-based Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution

ZHANG Zhi-yan[1], SHI Chen-chen[1], ZHANG Xiao[1], MI Yu[2*]

(1. Hebei Chemical & Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China; 2. Army Medical University Non-commissioned Officer School, Shijiazhuang 050081, China)

Abstract: Photocatalytic hydrogen evolution reaction is a promising technology for obtaining high purity hydrogen. Developing cost-effective, durable catalysts remains a huge challenge. In this work, donor-acceptor carbazole-based covalent organic frameworks (CZ-COF) was synthesized using 3,3',6,6'-tetraldehyde-9,9'-bicarbazole and 3,7-diaminodibenzo [b,d] thiene-5,5-dioxide through Schiff base reaction, and its photocatalytic performance was measured. CZ-COF showed excellent photocatalytic activity with hydrogen production rate of 31 $\mu mol \cdot h^{-1}$.

Key words: covalent organic frameworks; carbazole; photocatalysis; hydrogen evolution reaction