

TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料二氧化碳还原光催化剂的构筑及性能研究

温东炼,林昭勇*,卜冬蕾*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

摘要: 光催化二氧化碳还原是将二氧化碳转化为燃料或化工原料,以应对环境污染与能源危机的一种可持续有效策略。然而,该过程中的还原产物选择性较低这一问题亟待解决。共价有机框架(COFs)材料,具有高比表面积、高孔隙率、结构可调性和强可见光吸收能力等优势,近年来在光催化领域中受到广泛的关注。由于COFs材料缺少二氧化碳还原所需的活性位点,因此限制了其实际应用。碱式碳酸铅(Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)作为一种高选择性电催化剂,有效地将二氧化碳还原生成甲酸盐,并将其引入COFs体系中,从而提升体系的催化性能。首先在无氧高温条件下,采用油浴法合成TP-COFs,然后通过原位光化学与湿化学反应,将Pb₃(CO₃)₂(OH)₂负载于TP-COFs上,最终制备出TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料。利用X射线衍射和扫描电子显微镜对TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料进行表征,发现该复合材料为两相良好接触的片状材料;通过微量气体分析系统配备气相色谱仪测试发现,该复合材料在二氧化碳还原制甲酸盐的过程中表现出优异的效率和选择性,甲酸盐产率高达28.5 mmol·g⁻¹·h⁻¹,选择性超过99%。光催化二氧化碳还原制备甲酸盐的策略,为未来开发高效光催化提供了重要参考,并为实现二氧化碳资源利用开辟了新路径。

关键词: 光催化;二氧化碳还原;甲酸盐;共价有机框架;碱式碳酸铅;活性位点;复合材料;非贵金属

中图分类号: TQ317

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)01-0148-07

引文格式: 温东炼,林昭勇,卜冬蕾. TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料二氧化碳还原光催化剂的构筑及性能研究[J]. 材料研究与应用,2025,19(1):148-154.

WEN Donglian, LIN Zhaoyong, BU Donglei. Construction and Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction Performance of a TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ Composite[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 148-154.

0 引言

随着化石燃料消耗的逐年增加,导致碳排放和大气中温室气体(如二氧化碳)的浓度日益增加,这对自然环境造成不可逆的影响^[1]。因此,通过光催化^[2]将二氧化碳转化为高附加值的化学品(如甲酸、甲醇等),被视为有效解决现代工业对化石燃料的依赖和控制碳排放及实现碳中和的一种途径^[3]。但是,该法面临还原产物低活性和低选择性的问题,如催化剂活性位点易失活、高活性的催化剂常需要掺杂钌或铱等贵金属^[4]、表面载流子容易复合等。因此,设计出一种成本低廉、载流子分离效率高的非贵金属催化剂,是解决该问题的重要手段。

共价有机框架(COFs)材料,由于其具有高比表面积^[5]、高孔隙率、结构可调性、易功能化、低重量密度、强可见光吸收能力^[6]等特点,在光催化反应中表现出优异的催化活性^[7-8]。但是,单纯的COFs催化剂材料容易发生载流子复合的现象,进而限制了其更广泛的应用。利用金属掺杂或金属氧化物复合能够抑制载流子的复合^[9],以及COFs本身的化学稳定性^[10],可使金属材料不易失活^[7,11]。根据以往研究^[12-14]发现,金属铋、锡、铅及其衍生物在二氧化碳还原为甲酸盐时可作为催化活性位点,同时也能降低制备成本。

本文以COFs作为光催化剂,Pb₃(CO₃)₂(OH)₂

收稿日期: 2024-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(5210224)

作者简介: 温东炼,硕士研究生,研究方向为半导体材料与光电器件及光催化技术应用于太阳能转化为高附加值产物。

E-mail: 1299662124@qq.com.

通信作者: 林昭勇,博士,副教授,研究方向为光(电)催化的能源与环境应用。E-mail: smelzy@gdut.edu.cn;

卜冬蕾,博士,副教授,研究方向为半导体材料、光电器件及光催化和太阳能利用与转换。

E-mail: budonglei@gdut.edu.cn.

作为助催化剂,将铅离子前驱体吸附在已合成的TP-COFs基质材料上^[15],并通过原位光化学法和湿化学法合成TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料^[13]。通过X射线衍射和扫描电子显微镜对TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料的结构进行表征;利用微量气体分析系统配备气相色谱仪,对TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料进行光催化性能测试。结果表明,该复合材料具有结晶性好、可见光吸收能力强、载流子分离效率高、成本低廉、催化活性位点丰富等特点,在可见光照射下能将二氧化碳选择性地转化为甲酸盐,产率达28.5 mmol·g⁻¹·h⁻¹,且没有其余副产物,选择性大于99%。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用试剂为二水合醋酸铅(纯度99%)、氢氧化钠(纯度99%)、碳酸氢钠(纯度99%)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,纯度AR级)、四丁基氟化铵(TBAF,纯度AR级)、二甲基甲酰胺(DMF,纯度99.9%)、4,4-二氨基三联苯(纯度AR级)、三醛基间苯三酚(纯度AR级)、邻二氯苯(纯度AR级)、均三甲苯(纯度AR级)、30%乙酸、DMSO-d₆(纯度99.9%),所有试剂均来自于麦克林。

1.2 催化剂的合成

1.2.1 TP-COFs的合成^[8]

首先,称取116 mg的4,4-二氨基三联苯、63 mg的三醛基间苯三酚于玻璃封管中,随后加入2 mL的邻二氯苯和4 mL的均三甲苯混合溶液,经超声分散均匀后,再加入0.5 mL的浓度为6 mol·L⁻¹的乙酸溶液再,经超声分散10 min。然后,将封管浸泡在液氮中进行冷却,并将封管一端连接真空泵抽真空3 min,接着将封管泡在水里解冻,重复此步骤2次。最后,将封管浸泡在硅油中并升温至150 °C,待油浴反应3 d后,用无水丙酮、乙醇离心洗涤合成出的橙色固体3遍以上,并在60 °C的烘箱中干燥过夜,得到TP-COFs。

1.2.2 TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料的合成^[13]

分别称取20 mg的已合成的COF粉末和不同质量(3.095、6.19、12.38和24.76 mg)的三水合醋酸铅,并将他们分散在10 mL的去离子水中,在50 °C下反应30 min。分别称取不同质量(4.27、8.54、17.08、34.16 mg)的TBAF和(2.28、4.56、9.12、18.24 mg)PVP,并将他们溶解在20 mL的DMF中,在50 °C下反应30 min。将上述两种溶液混合,待反应10 min后冷却,并离心烘干。将离心烘干得到的

固体粉末分散在30 mL浓度为0.5 mol·L⁻¹的NaHCO₃溶液中,随后通入CO₂以除去空气并使气压达到90 kPa,并用10 W的LED灯光照3 h,随之离心烘干。将再次离心烘干得到的固体粉末分散在60 mL的NaOH(0.01 mol·L⁻¹)和NaHCO₃(0.01 mol·L⁻¹)混合溶液中,在60 °C下反应3 h,随后离心烘干,得到一系列TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂,分别记为Pb₃(CO₃)₂(OH)₂@COFs-1、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂@COFs-2、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂@COFs-3和Pb₃(CO₃)₂(OH)₂@COFs-4。

1.3 测试方法

使用Rigaku SmartLab 9kW X-射线粉末衍射仪(XRD),对材料的组成成分、结晶性、晶体结构等进行分析。利用ThermoFisher Apreo C扫描电子显微镜(FESEM),研究材料表面形貌结构特征,其中测试电压为10 kV。运用Labsolar-6A全玻璃自动在线微量气体分析系统,进行光催化二氧化碳还原实验。通过Acquity UPLC H-Class高效液相色谱,对样品中的甲酸盐浓度进行定量分析。使用Avance III HD核磁共振波谱,进行¹H-NMR和¹³C-NMR的测试,目的是鉴定光催化反应后甲酸盐的存在,以及利用同位素示踪法判断甲酸盐的来源。采用配备有热导检测器和氢火焰离子化检测器的安捷伦GC-8860气相色谱仪,对光催化反应系统中出现的气体组分(如CO、CH₄、H₂等)进行定性及定量分析。

1.4 光催化性能测试

利用配备气相色谱仪的Labsolar-6A微量气体分析系统,进行光催化二氧化碳还原实验。首先,将20 mg的催化剂(TP-COFs、TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂)超声分散在10 mL的三乙醇胺(TEOA与H₂O的体积比为1:9)溶液中,随后用高纯二氧化碳气体吹扫反应器。然后,使用300 W氙灯进行光催化CO₂还原测试,并通过循环冷凝水系统将溶液的温度控制在(278±0.2) K。使用含有热导检测器和氢焰检测器的气相色谱仪,对气相产物进行定性分析;使用核磁共振仪对液相产物进行定性分析,其中DMSO-d₆作为氘代试剂,并通过反相液相色谱法进行定量分析,流动相为0.02 mol·L⁻¹的KH₂PO₄与乙腈混合溶液,两者体积比为96.5:3.5,分析之前需使用20 μm滤膜过滤液体。

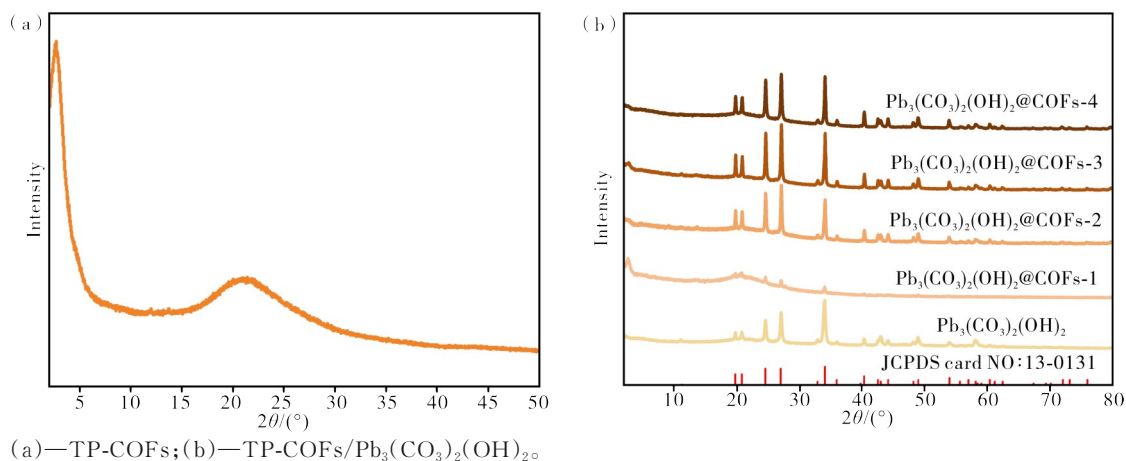
2 结果与讨论

2.1 XRD表征及物相分析

图1为TP-COFs和TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂

的XRD图。从图1(a)TP-COFs的XRD图谱可见,TP-COFs在 2.6° 处存在1个衍射峰,该衍射峰属于(100)平面。表明,COFs具有良好结晶性。从图1(b)可见,TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的XRD图谱存在多个衍射峰,且COFs的衍射峰并没有消失,而

在 19.8° 、 20.8° 、 24.6° 、 27.1° 、 34.2° 、 40.4° 处的衍射峰分别属于(101)、(012)、(104)、(015)、(110)和(202)晶面,与JCPDS卡号13-0131相匹配^[16-17]。表明,TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 为多晶结构,从而确定了 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 相的形成。



(a)—TP-COFs;(b)—TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 。

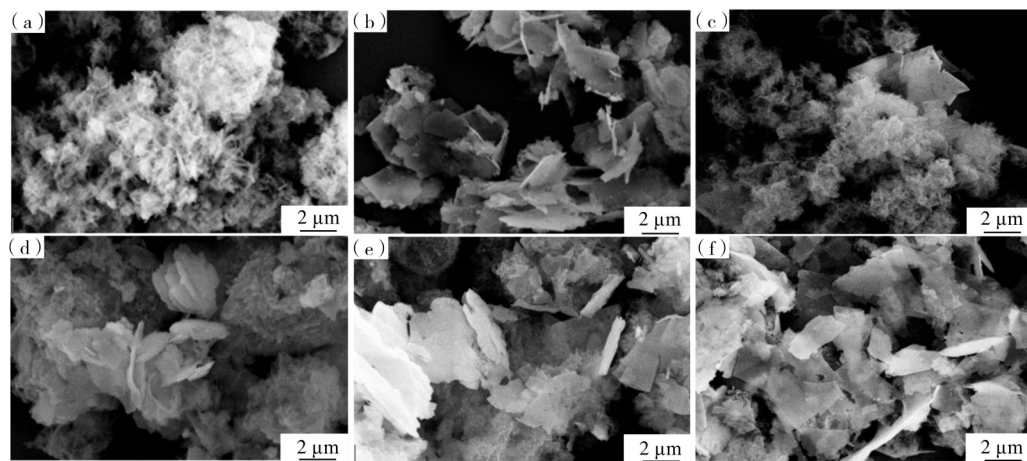
图1 TP-COFs和TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的XRD图

Figure 1 XRD patterns of TP-COFs and TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

2.2 SEM表征及形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM)对TP-COFs和复合材料的形貌进行了表征,结果如图2所示。从图2(a)和(b)可以看出,TP-COFs具有纳米片形成的三维结构,而 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 是一种形状不规则的薄片状材料。从图2(c—f)可以看出,TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 复合材料中也出现尺寸大小不一的纳米薄片,尺寸范围从200—500 nm不等,并且与

COFs材料形成良好的接触。这是由于在合成TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的过程中, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的形貌保持与纯COFs一致,证明COFs维持了其完整的结构与稳定性。随着合成过程中铅前驱体浓度的增加,纳米薄片覆盖在COFs上的程度越大,这有利于载流子的传输与分离,并为光催化反应提供足够的活性位点。综合XRD和SEM的结果,证明了TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 复合材料的成功合成。



(a)—TP-COFs;(b)— $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$;(c)—TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -1;(d)—TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -2;(e)—TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -3;(f)—TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -4。

图2 TP-COFs、 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 和TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的SEM图

Figure 2 SEM images of TP-COF and $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, TP-COFs/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

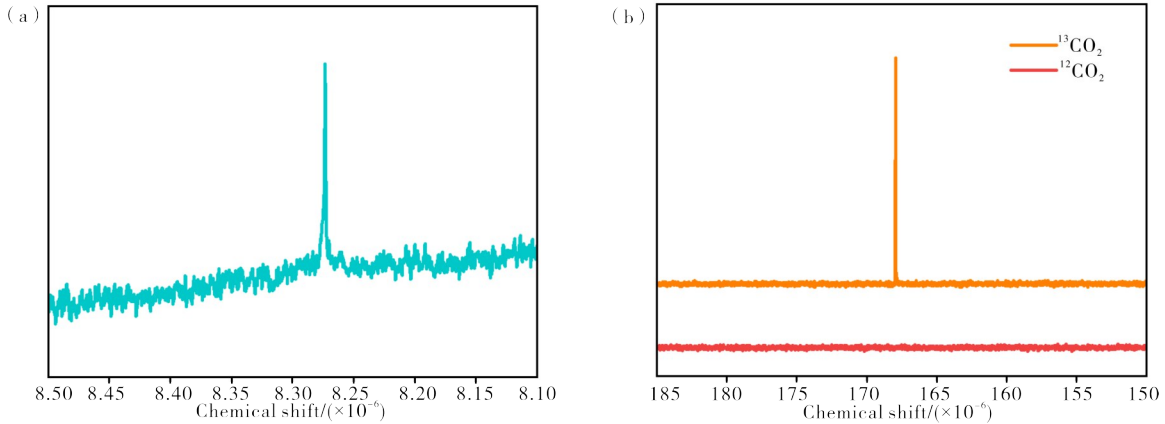
2.3 光催化二氧化碳还原分析

利用光催化系统模拟太阳光对催化体系进行二

氧化碳还原实验,其中水和二氧化碳作为反应物,而三乙醇胺在体系中提供电子充当牺牲剂以促进反应

进行。对于反应后的溶液含有的成份,利用核磁共振波谱仪和高效液相色谱进行定性定量分析。图3为TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂光催化反应后的液体核磁氢谱图和核磁碳谱图。从图3(a)可见,反应后的溶液中含有甲酸成份,其中化学位移为8.27 ppm的特征峰对应于HCOO⁻[18-19]。此外,还通过同位

素示踪法来确定甲酸盐中碳的来源,结果如图3(b)所示。从图3(b)可见,用¹³CO₂作为碳源时,在化学位移为168 ppm的位置出现属于HCOO⁻的特征峰^[20-21],而¹²CO₂作为碳源时则不出现此峰。实验结果证实,反应所产生的甲酸盐的碳源正是来源于二氧化碳,而非如牺牲剂等其他碳源。



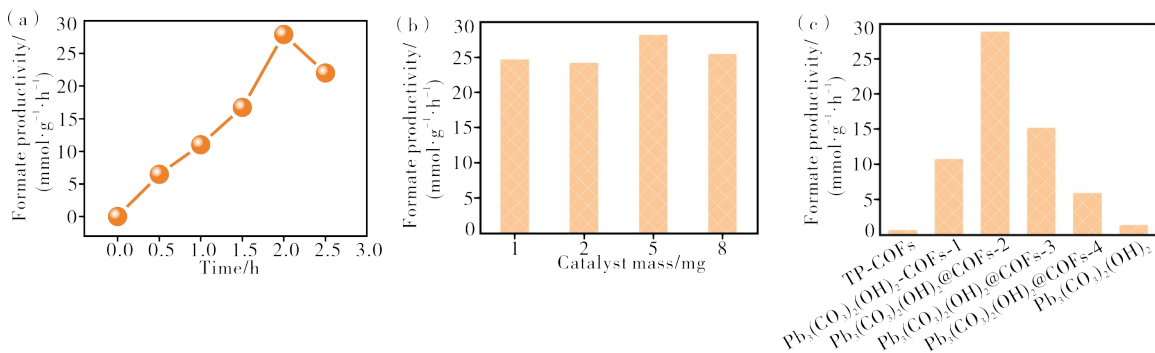
(a)—核磁氢谱图;(b)—核磁碳谱图。
(a)—¹H-NMR spectra;(b)—¹³C-NMR spectra.

图3 TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂光催化反应后的液体核磁氢谱图和核磁碳谱图

Figure 3 The liquid ¹H-NMR spectroscopy and ¹³C-NMR spectroscopy after photocatalysis of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂

此外,为了探究最优的光催化反应条件,采用控制变量法对不同条件,如光照时间、催化剂浓度、不同铅前驱体浓度所合成的催化剂,对甲酸盐产率的影响进行研究,结果如图4所示。从图4(a)可见,在光照时间2 h内,随光照时间的延长,光催化二氧化碳转化为甲酸盐的产率逐渐提高,当光照时间为2 h时甲酸盐的产率达到最高为28.5 mmol·g⁻¹·h⁻¹。在本研究与目前已报道的光催化二氧化碳还原制甲酸或甲酸盐的研究工作的对比(见表1)中发现,该复合材料表现出优异的催化性能,特别是在产率和选择性方面。从图4(b)可见,在筛选最优的催化剂浓

度时,发现使用5 mg 催化剂进行反应时甲酸盐的产率最高。此外,从图4(c)可见,TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂-2在所有样品中表现出最佳的性能,Pb₃(CO₃)₂(OH)₂的用量过多或过少都会对催化性能产生一定的影响。这是由于Pb₃(CO₃)₂(OH)₂过少会导致反应活性位点不足,而Pb₃(CO₃)₂(OH)₂过多则可能过于覆盖了COFs基体材料而影响了对光子的捕获。从图4(c)还可以发现,纯的TP-COFs和Pb₃(CO₃)₂(OH)₂材料亦能产生少量的甲酸盐,但效率大大不如复合材料。证明,复合材料的构筑对光催化性能的改善具有正向作用。



(a)—时间与甲酸产率的关系;(b)—不同催化剂浓度与甲酸产率的关系;(c)—不同样品的甲酸产率。
(a)—the time-resolved formate production of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂;(b)—the catalyst mass-resolved formate production of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂;(c)—the formate production of different TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂.

图4 甲酸盐产率与影响因素的关系

Figure 4 The relationship between formate yield and different factors

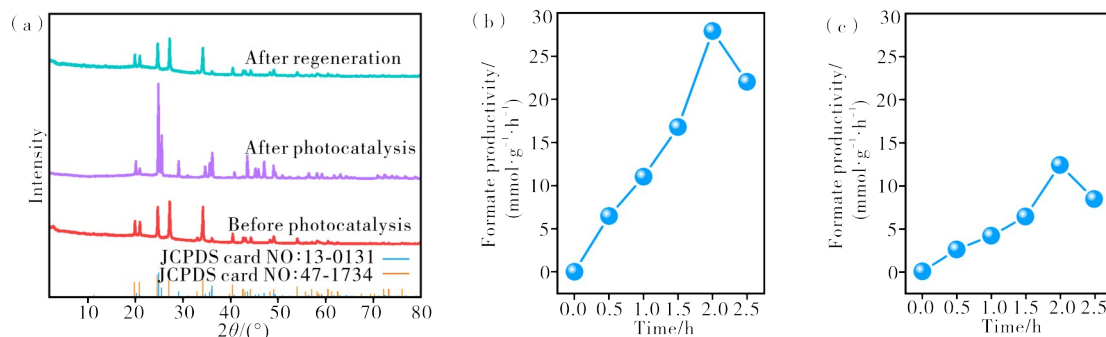
表1 甲酸盐产率和选择性对比结果
Table 1 Comparison of the photocatalytic CO₂ to formate with the photocatalysts reported recently

样品	甲酸或甲酸盐产率/(mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	甲酸或甲酸盐选择性/%
(Mo-Bi) _x S _x /Meso CdS	0.208	99
TiO ₂ /FDH	0.050	66
MCOF-Ti ₆ Cu ₃	0.170	99
[bpy-Cu/CIX] (X=Cl or adenine)	0.304	48
AUBM-4	0.365	79.8
CotpyP-loaded SrTiO ₃ :La, Rh Au RuO ₂ -BiVO ₄ :Mo	10	97
本研究	28.50	99

2.3 光催化剂稳定性分析

复合材料在光照时间2 h后,其催化性能出现下降的现象进行了进一步探究。首先,对光催化后的材料进行了XRD表征,结果如图5所示。从图5(a)可见,经光照后,复合材料多了一种物相即PbCO₃,从而使其结晶性大大提高。这是由于Pb₃(CO₃)₂(OH)₂发生了变化,所生成的PbCO₃并不利于将二氧化碳转化为甲酸。因此,结合复合材料的合成方法,对光照后的材料进行再生处理,再生方法与合成方法的步骤相同,即将复合材料分散在碱

性的氢氧化钠和碳酸氢钠溶液里,并进行加热反应,使PbCO₃转化为Pb₃(CO₃)₂(OH)₂。从图5(a)还可见,再生处理后的属于TP-COFs的结晶性相比再生处理前有所下降。表明,PbCO₃物相又重新变回了Pb₃(CO₃)₂(OH)₂。此外,对再生后的材料再次进行光催化实验,结果如图5(b)和(c)所示。从5(b)和(c)可见,再生后的材料催化效率有所下降。这是由于TP-COFs材料的结构和结晶性受到光照和碱性条件的影响,导致其吸光能力和光催化能力有所下降,从而影响了复合材料的稳定性。



(a)一光催化反应前、反应后、再生处理后的XRD图谱;(b)一第一次光催化的甲酸产率;(c)一再生处理后第二次光催化的甲酸产率。

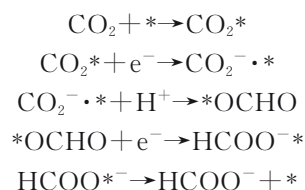
(a)一the XRD patterns of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ before photocatalysis, after photocatalysis and after regeneration;(b)一the formate production of first photocatalysis after regeneration;(c)一the formate production of second photocatalysis after regeneration.

图5 TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂的XRD图谱及甲酸产率

Figure 5 XRD patterns of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ and the formate production

图6为TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂光催化前、光催化后、再生后的UV-vis DRS表征。从图6的紫外可见漫反射光谱可见,该复合材料的吸收边在510 nm,对可见光有良好的吸收能力,在光催化反应之后,该材料吸收光的能力有明显的下降,而且再生处理后并没有恢复到光催化反应前相同的光吸收能力。这是由于吸光能力的降低,导致了再生后二氧化碳还原为甲酸盐产率的下降。对光催化二氧化碳还原的反应机理分析发现,COFs作为光催化剂吸收光子,首先电子被激发形成了光生电子与空穴,

随后光生电子移动到导带而空穴停留在价带中,从而形成电荷分离,随着电子进一步移动到Pb₃(CO₃)₂(OH)₂表面,与吸附在表面的二氧化碳分子进行还原反应。反应式如下所示,其中*表示催化活性位点。



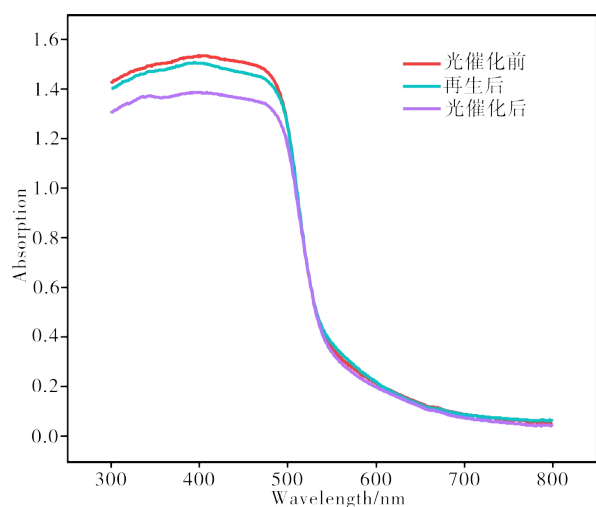


图6 TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂光催化前、光催化后、再生后的UV-vis DRS表征

Figure 6 UV-vis DRS characterization before photocatalysis, after photocatalysis and after regeneration of TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂

3 结论

本研究通过相继的原位光化学与湿化学反应,将Pb₃(CO₃)₂(OH)₂负载在TP-COFs,形成TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料,得到一种具有良好结晶性及不规则薄片形状的三维结构纳米片,这有利于载流子的传输与分离,并为光催化反应提供足够的活性位。作为一种非贵金属催化剂,TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂复合材料在可见光照射下能将二氧化碳选择性地转化为甲酸盐,并表现出高达28.5 mmol·g⁻¹·h⁻¹的甲酸盐产率,同时其选择性大于99%。本研究设计的光催化剂表现出比近期报道的光催化剂更高的甲酸盐产率和选择性,证明其在复合光催化剂的设计思路上的可行性与正确性。该方法为设计合成高效高选择性二氧化碳还原制甲酸或甲酸盐光催化剂提供一条可行的新途径。

参考文献:

[1] LI X, YU J, JARONIEC M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels [J]. Chemical Reviews, 2019, 119 (6):3962-4179.

[2] 黄昌庚, 卜冬蕾. 卟啉基自组装膜同步光催化芳香醇选择性氧化和过氧化氢生成的性能研究[J]. 材料研究与应用, 17(2):213-219.

[3] KUMARAVEL V, BARTLETT J, PILLAI S C. Photoelectrochemical conversion of carbon dioxide (CO₂) into fuels and value-added products [J]. ACS Energy Letters, 2020, 5(2):486-519.

[4] ELCHEIKH MAHMOUD M, AUDI H, ASSOUD A, et al. Metal-organic framework photocatalyst

incorporating BiS (4'-(4-carboxyphenyl)-terpyridine) ruthenium (II) for visible-light-driven carbon dioxide reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(17):7115-7121.

- [5] XU J, YANG C, BI S, ET AL. Vinylene-linked covalent organic frameworks (COFs) with symmetry-tuned polarity and photocatalytic activity [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (52):23845-23853.
- [6] YANG C X, LIU C, CAO Y M, et al. Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation [J]. Chemical Communications, 2015, 51(61):12254-12257.
- [7] QI S P, GUO R T, BI Z X, ET AL. Recent progress of covalent organic frameworks-based materials in photocatalytic applications: A review [J]. Small, 2023, 19(48):2303632.
- [8] WANG X, CHEN L, CHONG S Y, et al. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water [J]. Nature Chemistry, 2018, 10(12):1180-1189.
- [9] CHANG K, HAI X, PANG H, et al. Targeted synthesis of 2H- and 1T-phase MoS₂ monolayers for catalytic hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2016, 28(45):10033-10041.
- [10] BISWAL B P, CHANDRA S, KANDAMBETH S, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(14):5328-5331.
- [11] FENG L L, FAN M, WU Y, et al. Metallic Co₉S₈ nanosheets grown on carbon cloth as efficient binder-free electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in neutral media [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(18):6860-6867.
- [12] SHI Y, JI Y, LONG J, et al. Unveiling hydrocerussite as an electrochemically stable active phase for efficient carbon dioxide electroreduction to formate [J]. Nature Communications, 2020, 11 (1) : 3415.
- [13] HUANG W, WANG Y, LIU J, et al., Efficient and selective CO₂ reduction to formate on Pd-doped Pb₃(CO₃)₂(OH)₂: Dynamic catalyst reconstruction and accelerated CO₂ protonation [J]. Small, 2022, 18(16): 2107885.
- [14] WANG Y, WANG B, JIANG W, et al. Sub-2 nm ultra-thin Bi₂O₂CO₃ nanosheets with abundant BiO structures toward formic acid electrosynthesis over a wide potential window [J]. Nano Research, 2022, 15

- (4):2919-2927.
- [15] ZHU Y, ZHANG W. Reversible tuning of pore size and CO₂ adsorption in azobenzene functionalized porous organic polymers[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(12): 4957-4961.
- [16] WANG D, DONG S, WEN L, et al., Highly selective electrocatalytic reduction of CO₂ to HCOOH over an in situ derived hydrocerussite thin film on a Pb substrate[J]. *Chemosphere*, 2022, 291:132889.
- [17] YU X, DIAO Q, ZHANG X, et al. In situ generated Pb nanoclusters on basic lead carbonate ultrathin nanoplates as an effective heterogeneous catalyst [J]. *Cryst Eng Comm*, 2017, 19(21):2860-2869.
- [18] YANG H, HAN N, DENG J, et al. Selective CO₂ reduction on 2D mesoporous Bi nanosheets [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(35):1801536.
- [19] YANG F, ELNABAWY A O, SCHIMMENTI R, et al. Bismuthene for highly efficient carbon dioxide electroreduction reaction[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1):1088.
- [20] ZHOU J, LI J, KAN L, et al. Linking oxidative and reductive clusters to prepare crystalline porous catalysts for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1):4681.
- [21] ZHAO Z, ZHENG D, GUO M, et al. Engineering olefin-linked covalent organic frameworks for photoenzymatic reduction of CO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61 (12) : e202200261.

Construction and Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction Performance of a TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ Composite

WEN Donglian, LIN Zhaoyong*, BU Donglei*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Photocatalytic CO₂ reduction to fuels or chemical feedstocks offers a sustainable approach to addressing global environmental and energy challenges. However, the low selectivity of current systems hinders their practical application. Covalent organic frameworks (COFs), characterized by high specific surface area, porosity, structural tunability, and strong visible-light absorption, have emerged as promising candidates for high efficient photocatalysts. Yet, the lack of active sites for CO₂ limits their performance. Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, a proven electrocatalyst with high selectivity for CO₂ reduction to formate, can serve as a co-catalyst to enhance this reaction. In this study, TP-COFs were synthesized via oil bath method under high temperature, oxygen-free conditions. Subsequently, the TP-COFs/Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ composites were obtained by loading Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ onto TP-COFs through successive in-situ photochemical and wet chemical reactions in the aqueous dispersion solution of TP-COF. Characterization using X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealed the formation of microsHEET materials with strong interfacial contact between the two phases. Performance testing with a trace gas analysis system and gas chromatograph demonstrated that the composite exhibited outstanding photocatalytic efficiency and selectivity for CO₂ reduction to formate, achieving a yield of 28.5 mmol·g⁻¹·h⁻¹ and a selectivity exceeding 99%. This work introduces a novel approach to designing and synthesizing highly efficient and selective photocatalyst for CO₂ reduction to formate, enabling effective CO₂ conversion. The findings provide valuable insights and a feasible pathway for the development of advanced photocatalytic systems for sustainable CO₂ utilization.

Keywords: photocatalysis; carbon dioxide reduction; formate; covalent organic framework; hydrocerussite; active sites; composite materials; non-noble metal

(学术编辑:孙文)