

BiOBr/COF 复合材料的制备及其光催化应用研究

胡俊俊¹, 丁同悦¹, 陈奕桦¹, 杨本宏^{2*}

(1.合肥学院生物食品与环境学院, 安徽 合肥 230601;
2.合肥学院能源材料与化工学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:以 COF 为基体负载 BiOBr 纳米颗粒, 采用水热法制备 BiOBr/COF 复合材料, 利用 XRD、SEM 和 PL 等手段对其进行表征, 考察了 BiOBr 与 COF 质量比、反应温度、反应时间等因素对 RhB 降解率的影响。结果表明, BiOBr 呈现绒毛球状且均匀分布在片状 COF 表面。光催化降解 RhB 结果表明, 在 $m(\text{COF}):m(\text{BiOBr})$ 为 64:100、水热温度为 140℃、水热时间为 10 h 时, BiOBr/COF 复合材料光催化活性最佳, RhB 降解率达到 98.91%。光催化剂重复使用 4 次, 降解率仍达到 80.12%。降解机理表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 RhB 的主要活性物质。

关键词: BiOBr; COF; 复合材料; 光催化

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)10-0109-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.023

Preparation and photocatalytic application of BiOBr/COF composites

HU Jun-jun¹, DING Tong-yue¹, CHEN Yi-hua¹, YANG Ben-hong^{2*}

(1.School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei 230601, China; 2.School of Energy Materials and Chemical Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China)

Abstract: BiOBr/COF composites are prepared via loading BiOBr nanoparticles on COF matrix by hydrothermal method, and characterized by XRD, SEM and PL. The effects of the mass ratio of BiOBr to COF, reaction temperature, reaction time and other factors on the photodegradation rate of RhB over the composites are investigated. The results illustrate that BiOBr nanoparticles present fluffy spherical shape and distribute uniformly on the surface of sheet-like COF. RhB photodegradation results indicate that the samples synthesized under the conditions that the mass ratio of COF:BiOBr is 64:100, hydrothermal temperature remains at 140℃ and hydrothermal reaction lasts for 10 h show the best photocatalytic activity to RhB under visible light irradiation. The degradation rate of RhB can reach 98.91% accordingly. Moreover, the degradation rate can still reach 80.12% after four-time reuse of the same catalyst, indicating an excellent stability. It is found from studying on the degradation mechanism that $\cdot\text{O}_2^-$ is the main active substance for degrading RhB.

Key words: BiOBr; COF; composite materials; photocatalysis

有机染料废水不易降解且传统处理方法效果不佳^[1], 近几年发展起来的光催化技术具有高效节能、操作简单、可在日光下催化降解等优势而受到广泛关注^[2-3]。

研究最早的光催化材料是 TiO_2 ^[4-5], 但其需要紫外光照射、成本过高。为扩大光谱响应范围, 通常采取掺杂^[6]、半导体复合^[7]、金属修饰^[8]等手段来解决这一缺陷。BiOBr 是一种四方晶系、可见光响应的半导体光催化剂^[9], 在光照下, BiOBr 产生电子-空穴对, 与空气中的 O_2 、 H_2O 发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等强氧化性自由基, 并对吸附的污染物进行氧化分解。然而, 纯 BiOBr 的光生电子-空穴对的复合率比较高、容易团聚、比表面积比较小, 导致

催化活性较低^[10]。为了提高 BiOBr 电子-空穴的分离率, 目前常用的方法有贵金属沉积^[11]、离子掺杂^[12]和材料复合^[13]等。Guo^[14]制备了 BiOBr/Ag 光催化剂, 利用 Ag 的导电性来提高 BiOBr 的光催化降解性能。Sheng^[15]通过辅助溶剂热法制备了 La^{3+} 掺杂的 BiOBr 微球, 使 BiOBr 内部形成杂质能级, 提高了电子-空穴分离率。Yin^[16]通过溶剂热法合成了 BiOI/BiOBr 复合光催化剂, 并研究了其催化性能与结构的关系。针对 BiOBr 的团聚问题, Li^[17]制备了 Ag/BiOBr/GO 复合光催化剂, 利用 GO 较大的比表面积提高 BiOBr 的分散度, 使反应活性位点增加, 提高其光催化性能。共价有机框架材料(简称 COF)由共价键连接形成^[18-19], 具有结晶性较好、比

收稿日期: 2020-06-03; 修回日期: 2020-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(51403048); 合肥学院研究生创新研究项目(CX201906)

作者简介: 胡俊俊(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为光催化, 1347650917@qq.com; 杨本宏(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事光催化材料合成与应用研究, 通讯联系人, yangbh@hfu.edu.cn。

表面积高、密度低^[20]、结构排列紧密和易于功能化的特点^[21],属于多孔类的高分子材料^[22]。因为 GO 的制备工艺较为复杂且成本较高,选择 COF 作 BiOBr 的载体^[23],可以改善 BiOBr 颗粒的分散性、扩大比表面积、增加光催化剂反应活性位点、降低光生电子-空穴的复合率,从而提高光催化降解性能。

笔者以均三甲苯为原料,通过溶剂热法合成了 COF,如图 1 所示,通过水热法将 BiOBr 纳米粒子原位沉积在 COF 基体上制备 BiOBr/COF 复合材料,对其进行表征分析,并考察其对罗丹明 B (RhB) 的降解性能。

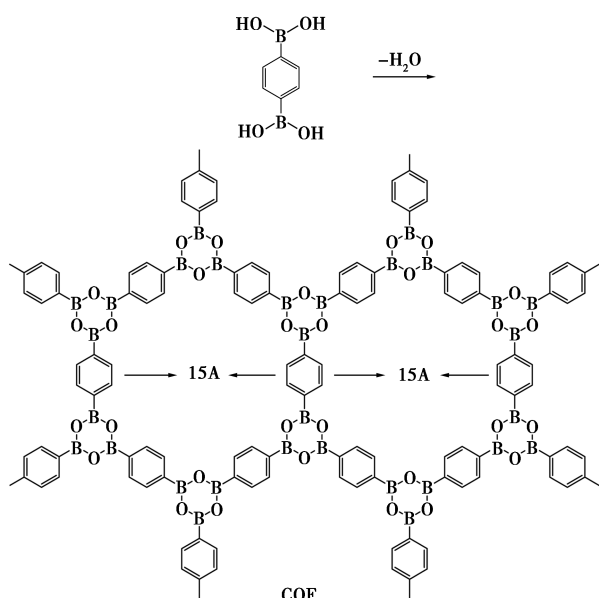


图 1 COF 的合成路线

1 实验

1.1 材料和仪器

材料:均三甲苯(C_9H_{12})、二氧六环($C_4H_8O_2$)、溴化钾(KBr)、对苯二硼酸($C_6H_8B_2O_4$),上海麦克林生化科技有限公司生产;乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$),国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铋 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$,上海展云化工有限公司生产。

仪器:催化剂的 SEM 分析采用日本 Hitachi 公司生产的 SU8010 扫描电子显微镜,加速电压为 15 kV。催化剂的晶体结构和晶型分析采用丹东通达公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪,管电压为 30 kV,扫描速度为 $3.6^\circ/\text{min}$ 。催化剂的光学性能和电子结构通过日本 Jasco 公司生产的 FP-8500 荧光光谱仪进行测定。催化剂的比表面积采用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb IQ 型比表面积和空隙分析仪进行表征。对 RhB 降解前后的物质

采用美国 Agilent 公司 1260 型高效液相色谱仪进行分析,色谱柱为 C18,进样量为 $10 \mu\text{L}$,检测波长为 554 nm。

1.2 实验方法

1.2.1 COF 的制备

称取 0.5 g (3 mmol) 对苯二硼酸,加入 20 mL 二氧六环和 20 mL 均三甲苯,充分搅拌 2 h。将混合溶液置于 50 mL 水热釜中, 120°C 反应 24 h,自然冷却到室温。用丙酮洗涤 4 次,干燥 4 h,得到 COF 白色粉末。

1.2.2 BiOBr/COF 复合材料的制备

称取 0.238 g KBr,溶于 40 mL 乙二醇甲醚中,得溶液 A;称取 0.4 g COF 和 0.970 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$,溶于 40 mL 乙二醇甲醚中,得溶液 B。将溶液 B 逐滴滴加到溶液 A 中,超声 30 min,搅拌 2 h。将溶液转移至 100 mL 反应釜内, 140°C 加热 10 h,自然冷却到室温,用丙酮多次洗涤,干燥 4 h,得到 BiOBr/COF 光催化剂。

1.3 光催化降解 RhB 实验

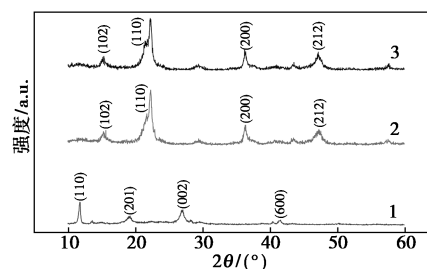
取 20 mg 光催化剂,加入至新配的 100 mL RhB (5 mg/L) 溶液中,放入光化学反应仪中,室温避光搅拌 30 min,以达到吸附平衡。打开光源,700 W 氙灯照射溶液,每隔 10 min 取样测吸光度,利用标准曲线得到 RhB 溶液浓度 C ,将 RhB 的初始浓度设为 C_0 ,计算 RhB 的降解率:

$$\text{RhB 的降解率} = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 物相表征

BiOBr、COF 和 BiOBr/COF 的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—COF; 2—BiOBr/COF; 3—BiOBr

图 2 BiOBr、COF 和 BiOBr/COF 的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,纯 BiOBr 在 2θ 为 15.33° 、 22.02° 、 36.27° 、 47.31° 处的特征峰分别对应四方晶系 BiOBr 的 (102)、(110)、(200)、(212) 晶面。COF 在 11.7° 、 19.08° 、 20.73° 、 41.7° 出现的衍射峰对应 COF

的(110)、(201)、(002)、(600)晶面,与JCPDS#54-1790一致。而BiOBr/COF的XRD谱图中主要呈现BiOBr的衍射峰,并未出现COF的衍射峰,这是由于BiOBr纳米颗粒的嵌入破坏了COF的有序结构所致。BiOBr衍射峰的宽化说明样品具有纳米级晶粒尺寸。

2.2 形貌分析

BiOBr和BiOBr/COF样品的SEM表征结果如图3所示。

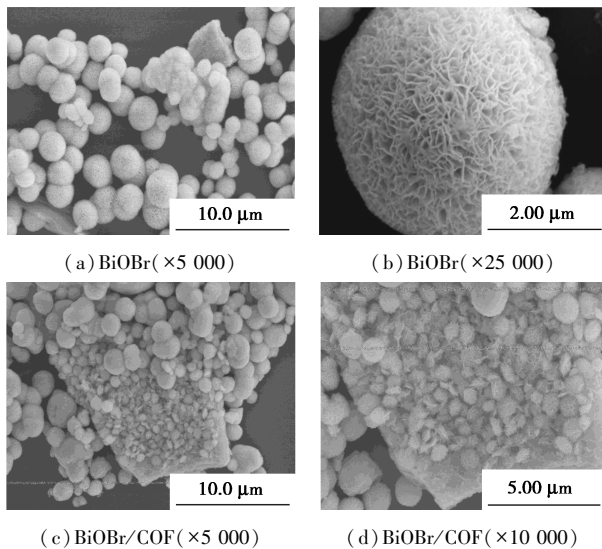


图3 BiOBr和BiOBr/COF的SEM照片

由图3(a)可知,纯BiOBr呈现规则均匀的绒毛球状结构,由图3(b)可知,放大后发现“绒毛球”是由大量的纳米薄片聚集而成,而COF是一种片状多孔材料。由图3(c)、图3(d)可知,随着BiOBr与COF的有效复合,BiOBr的纳米薄片嵌入COF片状表层。这不仅有利于光催化剂的分散,而且BiOBr粒径明显变小,显著增加了BiOBr的比表面积。正是由于BiOBr纳米薄片的插入,破坏了COF的晶体结构,这与XRD图谱所显示的结果一致。

2.3 比表面积分析

BiOBr/COF光催化剂的氮吸附-脱附曲线如图4所示。

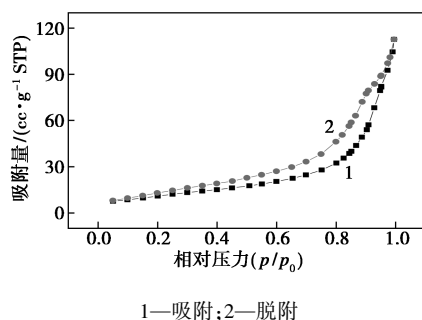


图4 BiOBr/COF的氮吸附-脱附曲线

由图4可知,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对吸附等温线的分类,样品的等温线属于IV类等温线,由于发生毛细管凝聚^[24],等温线具有H₃型回滞环且出现在相对压强较大的地方(0.3 < p/p₀ < 0.97)。吸附量随着压力的增加而单调递增,说明BiOBr/COF催化剂材料中存在由片状结构堆积而成的狭缝型介孔结构,与SEM分析中得到的结论一致。采用BET法计算得到的样品的比表面积为42.9 m²/g。

2.4 PL分析

纯BiOBr和BiOBr/COF的荧光光谱图如图5所示。

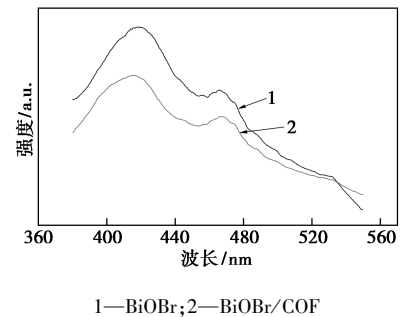


图5 BiOBr和BiOBr/COF的PL谱图

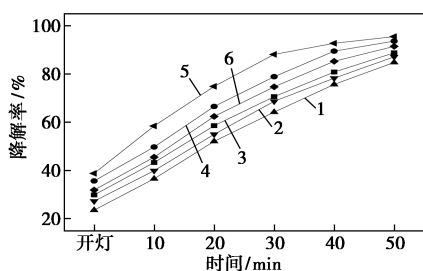
从图5中可以看出,纯BiOBr表现出较强的荧光强度,而BiOBr/COF复合物的荧光强度明显降低。由半导体发光机理可知,光生电子-空穴复合率越大,荧光强度越高。BiOBr/COF的荧光强度低于纯BiOBr,说明BiOBr与COF的复合有利于降低光生电子-空穴对的复合率,显然对提高光催化降解性能有利。

2.5 光催化降解RhB活性分析

2.5.1 不同COF:BiOBr质量比对光催化活性的影响

为了评价BiOBr/COF复合光催化剂的光降解性能,选用RhB为目标污染物。在RhB初始质量浓度为5 mg/L、催化剂质量为20 mg、氙灯光照功率为700 W、140℃水热温度和水热时间为10 h的条件下,考察不同COF:BiOBr质量比对光催化活性的影响,结果如图6所示。

由图6中可以看出,BiOBr/COF光催化降解RhB的性能明显高于纯BiOBr,按照COF:BiOBr质量比由小到大的顺序,降解率依次为86.7%、93.08%、85.9%、87.08%、95.47%、91%。随着COF质量分数的逐渐增大,光催化降解效率也逐渐增大,当m(COF):m(BiOBr)=64:100时,光催化降解性



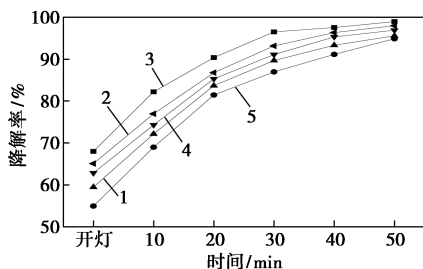
1— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 0 : 100$; 2— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 16 : 100$;
3— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 32 : 100$; 4— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 48 : 100$;
5— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 64 : 100$; 6— $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 80 : 100$

图 6 不同 COF:BiOBr 质量比对 RhB 的降解率

能最好。这是由于 COF 具有较大的比表面积, COF 片状堆叠的多孔结构对纳米 BiOBr 起到很好的分散作用, 增加了活性位点, 同时降低了光生电子和空穴的复合率, 因此提高了光催化性能。然而, 随着 COF 质量分数的进一步增加, 易在 BiOBr 表面形成部分覆盖, 从而影响其光催化活性。

2.5.2 水热时间对光催化活性的影响

在 RhB 初始质量浓度为 5 mg/L、催化剂质量为 20 mg、氙灯光照功率为 700 W、 $m(\text{COF}) : m(\text{BiOBr}) = 64 : 100$ 和水热温度为 140℃ 的条件下, 考察水热时间对降解率的影响, 结果如图 7 所示。



1—10 h; 2—11 h; 3—12 h; 4—13 h; 5—14 h

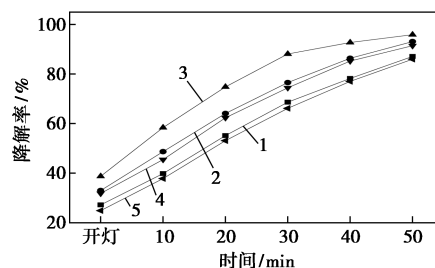
图 7 不同水热时间下制得的 BiOBr/COF 对 RhB 的降解率

由图 7 中可以看出, 光照 50 min 后, 在 10、11、12、13、14 h 下制得的 BiOBr/COF 催化剂对 RhB 溶液的降解率分别为 98.9%、94.8%、96.5%、97.8%、97.9%。5 组光催化剂对 RhB 溶液均有一定的吸附能力, 能将 RhB 吸附于催化剂表面, 有利于快速降解有机物。随着水热反应时间延长, 降解率呈现先下降后上升的趋势, 这是因为水热反应时间过长催化剂的粒径变大、比表面积减小、吸附性能降低, 导致光催化活性下降。当反应时间为 10 h 时催化剂降解率最高。

2.5.3 水热温度对光催化活性的影响

不同水热反应温度下的 BiOBr/COF 催化剂的

光催化性能曲线如图 8 所示。



1—120℃; 2—130℃; 3—140℃; 4—150℃; 5—160℃

图 8 不同水热温度下的 BiOBr/COF 对 RhB 的降解率

由图 8 中可以看出, 光照 50 min 后, 在 120、130、140、150、160℃ 下制得的 BiOBr/COF 催化剂对 RhB 的降解率分别为 87.1%、93.1%、95.4%、91.3%、85.9%。因此, 随着反应温度的增加, RhB 的降解效率也随之增加, 当反应温度为 140℃ 时降解率最高; 当温度大于 140℃ 时, 降解率随着温度的增加而降低。原因是当温度过低时, 不利于样品的晶化; 而温度过高导致晶粒聚集, 催化效果下降。从实验结果看, 140℃ 是合适的水热温度, 能促进晶粒细化, 提高结晶度, 从而提升光催化性能。

2.6 BiOBr/COF 复合光催化剂对不同染料的降解性能

为了检验所制备的 BiOBr/COF 催化剂对不同染料的降解效果, 在同样条件下分别对罗丹明 B (RhB)、酸性品红 (AF)、甲基橙 (MO)、亚甲基蓝 (MB)、亮绿 (BG) 进行催化降解实验, 结果如表 1 所示。

表 1 不同染料溶液降解率表

染料	RhB	AF	MO	MB	BG
降解率/%	98.69	99.26	98.03	97.5	91.33

由表 1 可知, BiOBr/COF 光催化剂对 RhB、AF、MO、MB、BG 的降解率分别 98.69%、99.26%、98.03%、97.5%、91.33%, 说明制备的复合光催化剂对常见有机染料均具有较强的光催化降解效果。

2.7 BiOBr/COF 复合光催化剂降解 RhB 机理研究

在反应体系中添加不同助剂来捕捉不同活性物种, 如添加乙二胺四乙酸 (EDTA) 用以捕获空穴, 叔丁醇 (TBA) 捕获 $\cdot\text{OH}$, 硝酸银 (AgNO_3) 捕获 e^- , 对苯醌 (BQ) 捕获 $\cdot\text{O}_2^-$, 空白组加等量的去离子水, 考察活性物种对光催化降解 RhB 的作用, 结果如表 2 所示。

表2 助剂对RhB降解率的影响

助剂	Blank	EDTA	AgNO ₃	BQ	TBA
降解率/%	94.13	96.32	80.11	50.24	92.46

由表2可见,添加EDTA、AgNO₃、BQ和TBA的降解率依次为96.32%、80.11%、50.24%、92.46%,空白组的降解率为94.13%。可见加入BQ捕捉·O₂⁻,降解率下降最大,光催化活性被显著抑制,说明·O₂⁻在光降解RhB中起主要作用。其次是添加AgNO₃,这是由于捕获e⁻不利于O₂与电子反应生成·O₂⁻所致。加入TBA捕获·OH,光催化效果降低不明显,说明·OH不是主要的活性物质。加入EDTA捕捉h⁺似乎导致光催化活性有所提高,这是由于h⁺被部分捕获,增加了电子-空穴对的分离率,有更多的电子能够与溶解氧反应生成·O₂⁻。

2.8 光催化剂的重复使用性能

BiOBr/COF催化剂重复使用次数对光催化活性的影响如表3所示。由表3中可知,催化剂重复使用1~4次,BiOBr/COF对于RhB的降解率依次为96.15%、90.21%、86.33%、80.12%。降解率有所降低,但降幅较小。重复使用4次,降解率仍达到80.12%,表明光催化剂稳定性较好,可以多次循环使用。

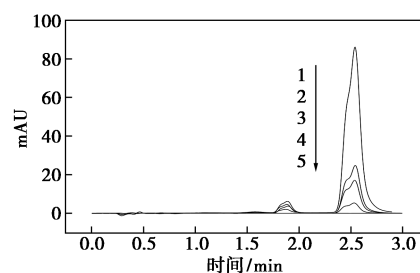
表3 催化剂重复使用次数对RhB降解率的影响

次数	1	2	3	4
降解率/%	96.15	90.21	86.33	80.12

2.9 高效液相色谱分析

为了考察光催化降解反应后RhB是转化为另一种有机物还是转化为CO₂和H₂O,利用HPLC对降解前后的RhB溶液进行成分分析。

不同降解时间下RhB的HPLC谱图如图9所示。由图9可见,催化降解前,RhB在2.53 min时明显出峰,随着光照时间的增加,RhB的峰高逐渐降低,在光照时间达到50 min时,RhB的色谱峰消失,而在2.53 min前后均未出现新的色谱峰。根据HPLC工作原理,如果RhB被降解为其他小分子,应在2.53 min前出峰;如果被降解为H₂O和CO₂,在HPLC上不会出峰。从结果看,RhB光降解50 min后,在色谱图中2.53 min前后均无新的色谱峰出现。由此可知,RhB可能被催化降解为最终产物H₂O和CO₂。



1—0 min;2—10 min;3—20 min;4—40 min;5—50 min

图9 不同降解时间下RhB的HPLC谱图

3 结论

利用水热法原位制备BiOBr/COF复合光催化剂,并以RhB为模拟污染物评价所得样品的光催化性能,考察BiOBr与COF的质量比、水热反应温度、反应时间等因素对RhB降解率的影响。结果表明,BiOBr/COF复合材料对RhB的光催化降解明显高于纯BiOBr,在COF:BiOBr的质量比为64:100、水热温度为140℃、水热时间为10 h的条件下合成的样品,在可见光照射下具有最好的光催化活性,降解率达到98.91%。复合光催化剂表现出较好的稳定性,重复使用4次,降解率仍然达到80.12%。降解机理研究表明,·O₂⁻是降解RhB的主要活性物质。HPLC分析结果表明,RhB被催化降解为H₂O和CO₂。

参考文献

- [1] Mohammed A S, Mohammed A G, Mohamed A D, *et al.* Method for visible light-induced photocatalytic degradation of methylparaben in water using nanostructured Ag/AgBr@m-WO₃ [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2019, 95(6): 1485-1494.
- [2] Zhao G Q, Liu L K, Li C F, *et al.* Construction of diatomite/ZnFe layered double hydroxides hybrid composites for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 367(11): 302-311.
- [3] Magnone E, Kim M, Lee H J, *et al.* Testing and substantial improvement of TiO₂/UV photocatalysts in the degradation of Methylene Blue [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(3): 3359-3367.
- [4] 朱磊, 俞泽民, 周子豪, 等. 一步水热法制备二氧化钛纳米线-还原氧化石墨烯复合材料及其超级电容器性能研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 146-150.
- [5] Nasirian M, Mehrvar M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 66(4): 81-93.
- [6] 王泽普, 付念, 于涵, 等. 铜掺杂铈位增强铈空位光催化效率 [J]. *物理学报*, 2019, 68(21): 263-269.
- [7] Lu P, Hu X L, Li Y J, *et al.* Novel CaCO₃/g-C₃N₄ composites with

- enhanced charge separation and photocatalytic activity [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(8): 1109–1118.
- [8] 苗隆鑫, 刘有智, 郭强. 超重力法制备 Cu-Mn/ZSM-5 催化剂及其催化燃烧甲苯的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 12(31): 1–16.
- [9] Khampuanbut A, Santalelat S, Pankiew A, *et al.* Visible-light-driven WO_3/BiOBr heterojunction photocatalysts for oxidative coupling of amines to imines: Energy band alignment and mechanistic insight [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560(15): 213–224.
- [10] Zhang S J, Wang D Y. Preparation of novel $\text{BiOBr}/\text{CeO}_2$ heterostructured photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 93032–93040.
- [11] Pankaj R, Prachi T, Anita S, *et al.* Fabrication of dual Z-scheme photocatalyst via coupling of $\text{BiOBr}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ heterojunction with P and S co-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for efficient phenol degradation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 15(10): 10–16.
- [12] Liu Y, Li J, Li J Y, *et al.* Active magnetic Fe^{3+} -doped BiOBr micro-motors as efficient solar photo-fenton catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252(4): 1–13.
- [13] 唐新德, 王正容, 刘宁. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 137–140.
- [14] Guo J X, Dickson Y S, Frank L Y, *et al.* Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378(12): 122–137.
- [15] Yin S, Fan W M, Di J, *et al.* La^{3+} doped BiOBr microsphere with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 513(5): 160–167.
- [16] Yin B, Liu C H. Convenient synthesis and enhanced photocatalytic activity of BiOI/BiOBr nanostructures with different morphologies [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(7): 4771–4779.
- [17] Li C Y, Wang B Q, Zhang F J, *et al.* Performance of $\text{Ag}/\text{BiOBr}/\text{GO}$ composite photocatalyst for visible-light-driven dye pollutants degradation [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 9(1): 610–621.
- [18] Cote A P, Binin A I, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [19] Wang J, Zhang J, Bo S P, *et al.* Cobalt-containing covalent organic frameworks for visible light-driven hydrogen evolution [J]. *Science China (Chemistry)*, 2020, 63(2): 192–197.
- [20] Zhao W, Wang T P, Wu J L, *et al.* Monolithic covalent organic framework aerogels through framework crystallization induced self-assembly: Heading towards framework materials synthesis over all length scales [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(11): 1045–1052.
- [21] Hao S, Jiang L, Li Y L, *et al.* Facile preparation of COF composite membranes for nanofiltration by stoichiometric spraying layer-by-layer self-assembly [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2020, 56(3): 419–422.
- [22] Song Y, Wei M J, Xu F, *et al.* Transport mechanism of water molecules passing through polyamide/COF mixed matrix membranes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2019, 21(48): 26591–26597.
- [23] Royuela S, Almarza J, Mancheño M J, *et al.* Synergistic effect of covalent bonding and physical encapsulation of sulfur in the pores of a microporous COF to improve cycling performance in Li-S batteries [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2019, 25(53): 12394–12404.
- [24] 汤敏, 汪彤艳, 贺玥莹, 等. 三维花球状 BiOCl /海泡石的制备及其在可见光催化降解双酚 A 中的应用 [J]. *现代化工*, 2018, 38(10): 131–136. ■

(上接第 108 页)

- [6] Wang T, Wang S, Geng L, *et al.* Enhancement on thermal properties of paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules with carbon network [J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 601–608.
- [7] Wang T, Jiang Y, Huang J, *et al.* High thermal conductive paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules based composites with different carbon network [J]. *Applied Energy*, 2018, 218: 184–191.
- [8] Babaei H, Keblinski P, Khodadadi J M. Improvement in thermal conductivity of paraffin by adding high aspect-ratio carbon-based nano-fillers [J]. *Physics Letters A*, 2013, 377(19–20): 1358–1361.
- [9] Sar A, Bicer A, Al-Ahmed A, *et al.* Silica fume/capric acid-palmitic acid composite phase change material doped with CNTs for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 26(179): 353–361.
- [10] Karaipekli A, Bicer A, San A, *et al.* Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 134: 373–381.
- [11] Chen Z H, Wang J C, Fei Y, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(21): 11624–11630.
- [12] Wang W, Wang C, Wang T, *et al.* Enhancing the thermal conductivity of n-eicosane/silica phase change materials by reduced graphene oxide [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 701–706.
- [13] Xiaochun M, Yanjun L, Han L, *et al.* Fabrication of novel slurry containing graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for direct absorption solar collector [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 73–80.
- [14] Chen L, Zhang L Q, Tang R F, *et al.* Synthesis and thermal properties of phase-change microcapsules incorporated with nano-alumina particles in the shell [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1): 689–698. ■