

# 基于共价有机骨架的固体酸催化剂合成及评价

胡春洋, 单玉华\*, 刘平, 王维, 李芙蓉

(常州大学江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏常州 213164)

**摘要:**利用多苯环单元制备的共价有机骨架材料(COFs)属于磺酸基载体,是用于固体酸催化反应的理想材料。以1,3,5-三苯氧基苯和4,4-二氯甲基联苯为结构单元,通过傅克烷基化反应制备了具有大量磺基接入位点的新型材料(COF-DT),该材料具有较大的比表面积(554 m<sup>2</sup>/g)、适当的孔体积(0.35 cm<sup>3</sup>/g)与孔径(2.54 nm)和良好的热稳定性与化学稳定性。COF-DT表现出优异的磺酸负载能力,改性后的[HSO<sub>3</sub>]COF-DT酸中心分布均匀,单位磺酸负载量达到4.9 mmol/g,超过传统磺酸基树脂酸量的2倍多。将[HSO<sub>3</sub>]COF-DT用于催化环己基苯氢过氧化物生产苯酚和环己酮的反应表现出优良的催化效果,原料转化率达到90.8%,环己酮收率为94.3%,苯酚收率为91.1%。在循环使用多次后,依然保持良好的催化活性。

**关键词:**磺化;傅克烷基化反应;共价有机骨架;固体酸催化剂;非均相

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0124-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.026

## Synthesis and evaluation of solid acid catalysts based on covalent organic frameworks

HU Chun-yang, SHAN Yu-hua\*, LIU Ping, WANG Wei, LI Fu-rong

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Covalent organic frameworks (COFs) prepared by using multiple benzene ring units are ideal sulfonic acid-based supports for solid acid-catalyzed reaction. Using 1,3,5-triphenoxybenzene and 4,4-dichloromethylbiphenyl as structural units, a novel material (named COF-DT) with a large number of sulfo access sites is prepared through Friedel-Crafts alkylation reaction. COF-DT has a large specific surface area (554 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), suitable pore volume (0.35 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>) and pore size (2.54 nm), with good thermal stability and chemical stability. It shows excellent sulfonic acid loading capacity. The modified COF-DT ([HSO<sub>3</sub>]COF-DT) has uniform acid center distribution, with a sulfonic acid loading amount of 4.9 mmol·g<sup>-1</sup>, more than twice that of traditional sulfo resin. [HSO<sub>3</sub>]COF-DT can give an excellent catalytic effect when it is used to catalyze the reaction of cyclohexylbenzene hydroperoxide to produce phenol and cyclohexanone. The raw material conversion rate reaches 90.8%, the yields of cyclohexanone and phenol reach 94.3% and 91.1%, respectively. After repeated use, it still maintains good catalytic activity.

**Key words:** sulfonation; Friedel-Crafts alkylation reaction; covalent organic frameworks; solid acid catalyst; heterogeneous phase

共价有机骨架材料(COFs)是有机结构单元通过共价键连接在一起形成的具有周期性结构的多孔骨架,通常由轻质元素(C、H、N、O、B等)构成<sup>[1]</sup>。自2005年Yaghi小组<sup>[2]</sup>首次报道COF材料以来,COFs广泛应用于非均相催化<sup>[3]</sup>、气体储存与分离<sup>[4]</sup>、储能材料<sup>[5]</sup>、电化学<sup>[6]</sup>、膜分离<sup>[7]</sup>、医学<sup>[8]</sup>等领域。根据合成方法不同主要可分为硼酸类、三嗪类、亚胺类等<sup>[9]</sup>。硼酸类COFs主要是通过硼酸类单元自身的缩聚反应制备<sup>[10-11]</sup>,具有热稳定性好、比表面积大、密度低等优点,但多数含硼元素的COF材料对水敏感、易分解<sup>[12]</sup>。三嗪类COFs主要

是以氰基类物质在ZnCl<sub>2</sub>存在的条件下通过长时间高温加热反应获得<sup>[13]</sup>,在热稳定性与化学稳定性方面更有优势<sup>[14-15]</sup>,但也存在结晶度低、实验条件要求高等缺点。亚胺类COFs<sup>[16]</sup>的亚胺键是在醛基和氨基发生脱水缩合反应时产生<sup>[17-18]</sup>,具有较好热稳定性,不溶于常见的有机溶剂,但相较于芳基其化学稳定性较差、不耐酸碱。2015年,赵丹等<sup>[19]</sup>利用席夫碱反应制得固体酸催化剂TFB-DABA,并用于果糖转化反应,但由于其自身结构的限制,负载量并不高,在更广泛固体酸应用方面优势并不明显。

基于傅克烷基化方法制备的苯基框架材料

收稿日期:2019-12-30;修回日期:2020-08-06

基金项目:江苏省绿色催化材料与技术重点实验室项目(BM2012110);江苏省科技厅前瞻性研究项目(BY2014037-12)

作者简介:胡春洋(1995-),男,硕士研究生,研究方向为绿色催化材料研究, yangyanghubery@163.com;单玉华(1965-),男,博士,教授,研究方向为绿色催化材料研究,通讯联系人, yvhvashan@126.com。

COF-DT 中的 C—C 键具备良好的热稳定性、化学稳定性及耐酸碱能力强。COF-DT 具有大量的磺基接入位点,磺酸负载能力很强,经过磺化改性形成了一种具有高酸值负载量酸中心分布均匀的固体酸催化材料  $[\text{HSO}_3]\text{COF-DT}$ 。其稳定性强、适用范围广,可用于大多数固体酸催化反应。 $[\text{HSO}_3]\text{COF-DT}$  整体合成路线如图 1 所示。

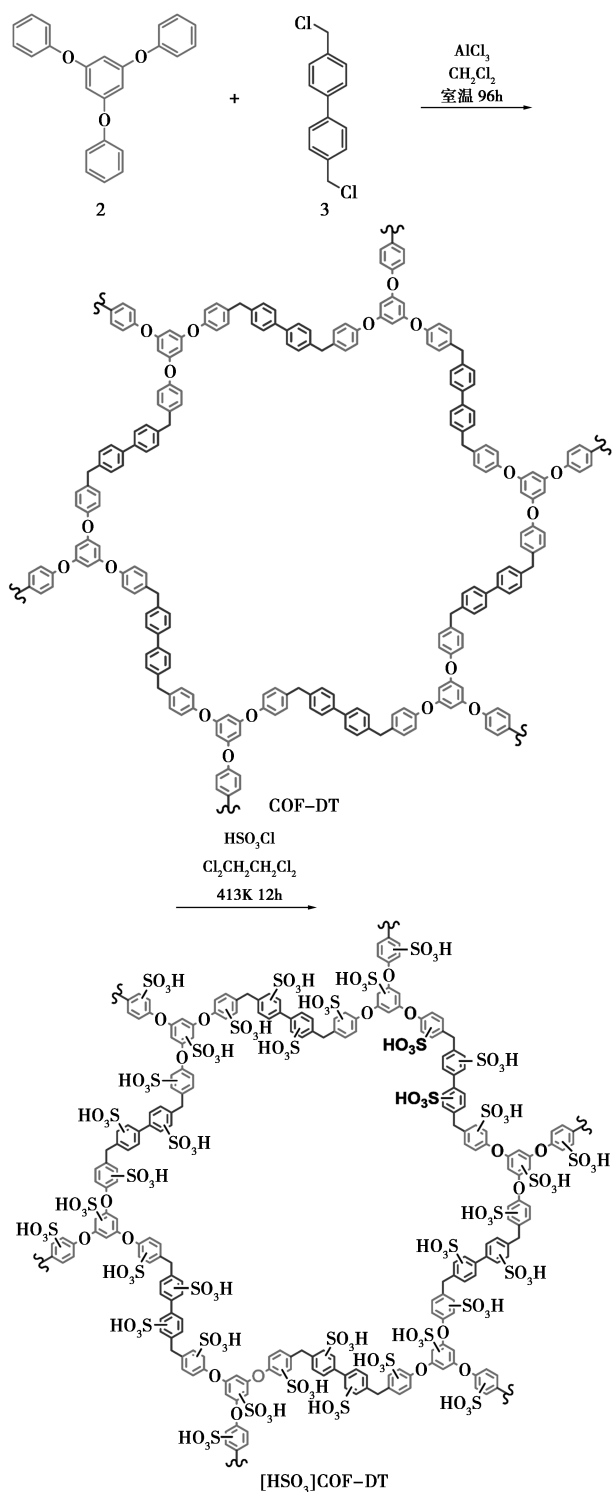


图 1 制备  $[\text{HSO}_3]\text{COF-DT}$  的化学反应过程

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

苯酚(分析纯)、二氯甲烷(分析纯)、浓盐酸(36%~38%)、氢氧化钠(99%)、环己基苯(99%)、四氯乙烷(分析纯)、氯化钠(99%)、*N*-甲基吡咯烷酮(分析纯)、环己烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司生产;1,3,5-三溴苯(98%)、氯磺酸(99%)、4,4'-二氯甲基联苯(99%)、碘化亚铜(99%)无水三氯化铝(99%)、无水碳酸铯(99%)均为阿拉丁试剂;乙腈(分析纯)、*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)(99%)、冰醋酸、碘化钠(99%)、硫代硫酸钠(99%),上海凌峰化学试剂有限公司生产;可溶性淀粉(99%),无锡市亚泰联合化工有限公司生产。

美国 Nicolet 公司生产的 PROTEGE 460 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR);德国-蔡司生产的 SUPRA55 型场发射扫描电镜(SEM);美国 TA 仪器生产的 SDT Q600 热重分析仪(TGA);日本理学公司生产的 RIGAKU D/Max 2500 V X 射线衍射仪(PXRD);德国 BRUKER 公司生产的 Ascend-400 型核磁共振波谱仪(NMR);美国康塔生产的 Autosorb-IQ-MP 全自动物理吸附仪(BET);京鲁伟业科学仪器有限公司生产的 GC-7800 气相色谱仪(GC);德国 Elementar 元素分析仪(EA)。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 1,3,5-三苯氧基苯的合成

在装有磁力搅拌器和氮气保护装置的 100 mL 反应瓶中加入 3.15 g (10 mmol) 1,3,5-三溴苯、3.76 g (40 mmol) 苯酚、11.4 g (35 mmol)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、0.19 g (1 mmol)  $\text{CuI}$ 、20 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),160℃下反应 16 h。反应结束后降至常温,滤去固体,滤液倒至 100 mL 5%的稀盐酸中,超声 30 min 并抽滤。滤饼用环己烷重结晶,得 1.98 g 白色固体,产率为 65%(文献[20]中的产率为 68%)。核磁共振氢谱与碳谱如图 2 所示。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  7.38~7.32 (m, 6H)、7.16~7.10 (m, 3H)、7.09~7.04 (m, 6H)、7.41~7.39 (m, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  159.5、156.2、129.9、123.9、119.4、103.4。

#### 1.2.2 COF-DT 的制备

在装有磁力搅拌器的 500 mL 反应瓶中加入 3.77 g (0.015 mol) 4,4'-二氯甲基联苯、3.54 g

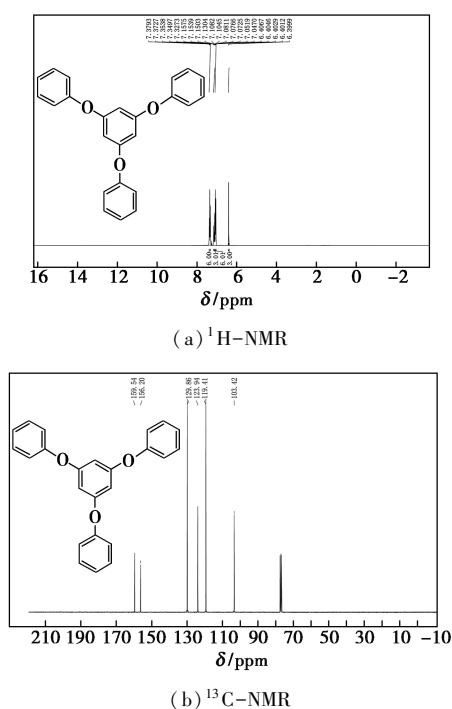


图 2 1,3,5-三苯氧基苯的  $^1\text{H-NMR}$  与  $^{13}\text{C-NMR}$

(0.01 mol) 1,3,5-三苯氧基苯、400 mL 二氯甲烷, 搅拌至全部溶解后, 快速加入 4.0 g (0.03 mol) 无水  $\text{AlCl}_3$  (粉末), 常温反应 96 h。反应结束后随即抽滤, 滤饼用 150 mL 5% 稀盐酸超声洗涤 30 min 并抽滤, 滤饼用大量去离子水洗涤并抽滤, 滤饼真空干燥即得 5.76 g 前驱体 COF-DT, 产率为 93%。

### 1.2.3 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 的制备

在装有磁力搅拌器、尾气吸收装置和氮气保护装置的 100 mL 反应瓶中加入 3 g 前驱体 COF-DT、40 mL 四氯乙烷, 室温滴加 15 g 氯磺酸, 滴加完毕后升温至  $140^\circ\text{C}$  反应 12 h。反应结束后降至常温, 抽滤, 滤饼用去离子水洗涤, 真空干燥即得 4.98 g  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT。

准确称取 0.2~0.3 g 干燥的  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 粉末置于锥形瓶中, 加入 15 mL 的 2 mol/L NaCl 溶液, 超声振荡 30 min 使磺酸基团中的  $\text{H}^-$  与  $\text{Na}^+$  交换完全, 滤去固体, 收集滤液。以酚酞作指示剂, 用标定的 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定滤液, 当滤液由无色变为微红色时为滴定终点。准确计算酸量, 每个样品平行滴定 3 次, 取平均值, 其酸量计算式为:

$$\text{酸量}(\text{mmol/g}) = C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} / m_{[\text{HSO}_3]\text{COF-DT}} \quad (1)$$

式中:  $C_{\text{NaOH}}$  为过程中所消耗的氢氧化钠浓度;  $V_{\text{NaOH}}$  为消耗的体积;  $m_{[\text{HSO}_3]\text{COF-DT}}$  为  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 的

质量。

### 1.2.4 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 催化反应评价

苯基环己烷氢过氧化物环己基苯溶液的制备<sup>[21]</sup>: 在干燥的高压釜中加入 60 g 环己基苯 (CHB)、20 g 乙腈、6 g NHPI, 通氧气置换 3 次, 将反应釜加热至  $75^\circ\text{C}$ , 待反应温度稳定后通入  $\text{O}_2$ , 在 1.0 MPa 的氧气压力下反应 4 h。反应结束后蒸出乙腈, 冷却过滤回收 NHPI, 收集滤液即得苯基环己烷氢过氧化物环己基苯溶液。

苯基环己烷过氧化物的浓度测定: 准确称取 0.200 0~0.300 0 g (精确至 0.000 1) 产物溶液, 加入到装有 20 mL 冰醋酸的锥形瓶中, 用氮气吹扫后迅速加入 2 g 碘化钠并快速密封, 避光放置 30 min。加入 20 mL 去离子水, 用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定至无色 (过程中用几滴淀粉溶液检测溶液至无色), 所消耗的滴定液体积为  $V$ , 空白滴定体积为  $V'$ 。则苯基环己烷过氧化物的含量  $C$  的计算式为:

$$C = [(V - V')5] / [2 \times 1000] \times 192 / m \quad (2)$$

$[\text{HSO}_3]$ COF-DT 催化反应一般过程: 取 0.153 mol/L 的苯基环己烷氢过氧化物环己基苯溶液 20 g 于反应瓶中, 加入 1~3 g  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 催化剂, 在  $10\sim 80^\circ\text{C}$  下反应。通过气相色谱 (GC) 进行定量分析, 监测反应进度并记录反应时间。

### 1.2.5 催化剂循环使用试验

将反应液用离心机分离, 固体催化剂完全转移收集, 并用原料液冲洗。再重复上述催化剂活性评价实验。由环己基苯生产苯酚与环己酮的反应过程如图 3 所示。

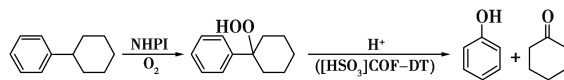


图 3 环己基苯催化氧化制苯酚和环己酮的反应过程

## 2 结果与讨论

### 2.1 磺化温度对 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 酸量的影响

在四氯乙烷为反应溶剂、反应时间为 12 h 的条件下, 考察磺化温度对  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT 酸量的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 合理的反应温度范围内, 材料的酸量随着磺化反应温度的升高而增大。

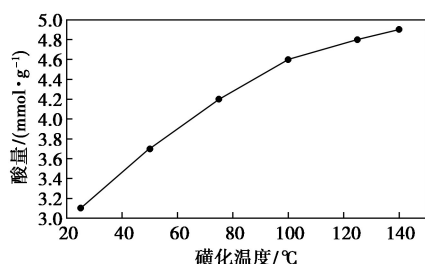
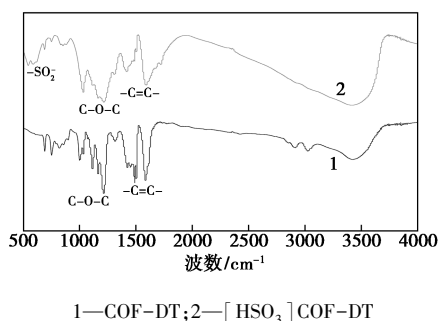


图4 不同磺化温度下的酸量

## 2.2 材料的表征

### 2.2.1 傅里叶红外表征(FT-IR)

COF-DT与 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的红外表征结果如图5所示。

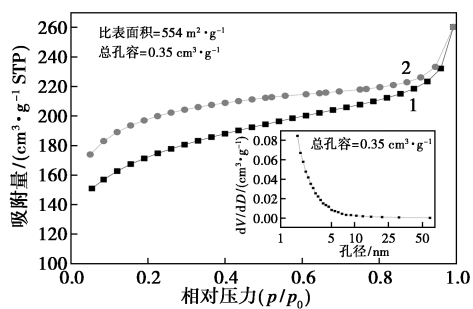
1—COF-DT; 2— $[\text{HSO}_3]$ COF-DT图5 COF-DT与 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的红外表征图

由图5可知, $[\text{HSO}_3]$ COF-DT保持了芳区的—C=C—键,并在 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 内保持了C—O—C伸缩振动,在 $592\text{ cm}^{-1}$ 与 $545\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应于— $\text{SO}_2$ —的伸缩振动,因此,材料在改性后结构性保持良好,并成功引入磺基。

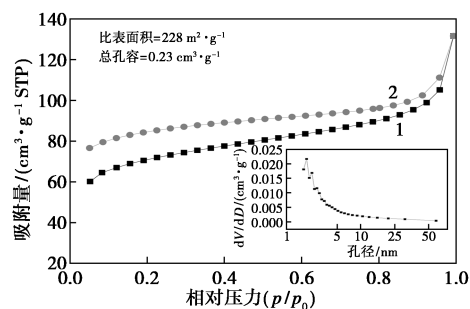
### 2.2.2 $\text{N}_2$ 吸附-脱附表征

将同一批次的样品在 $120^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥10 h后,采用物理吸附仪在 $77\text{ K}$ 下测量其 $\text{N}_2$ 吸附-脱附曲线,结果如图6所示。

由图6中可以看出,2种COF材料均具有滞后的IV型吸附等温曲线,表明材料具有微观特性的多孔、中孔结构<sup>[22]</sup>。通过BET方法计算出COF-DT



(a) COF-DT

(b)  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT

1—吸附; 2—解吸

图6 COF-DT和 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的吸附解吸等温线及孔径分布

和 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的织构参数,如表1所示。由表1中可以看出,比表面积、总孔容和平均孔径均有所减小,这是由于磺基的引入占据了孔道结构引起的变化<sup>[22]</sup>。

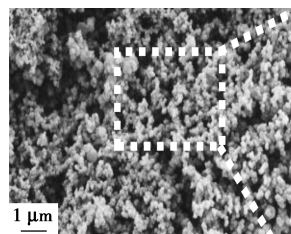
表1 样品的织构参数

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
COF-DT	554	0.35	2.54
$[\text{HSO}_3]$ COF-DT	228	0.23	2.25

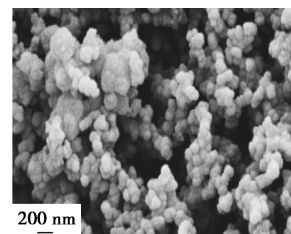
### 2.2.3 扫描电镜(SEM&EDS)分析

COF-DT和 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的 $1\ \mu\text{m}$ 与 $200\ \text{nm}$ 的SEM图及 $[\text{HSO}_3]$ COF-DT组成元素C、O、S的EDS映射图如图7所示。

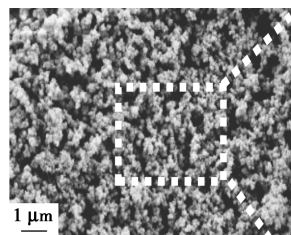
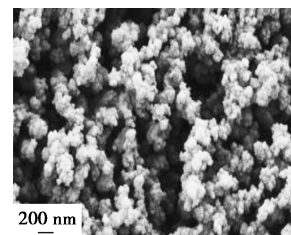
由图7(a)、图7(b)可以看出,前驱体COF-DT呈现链珠形态,结构规整。由图7(c)~图7(e)可知,磺化改性后,材料形貌发生变化,表面变得粗糙,

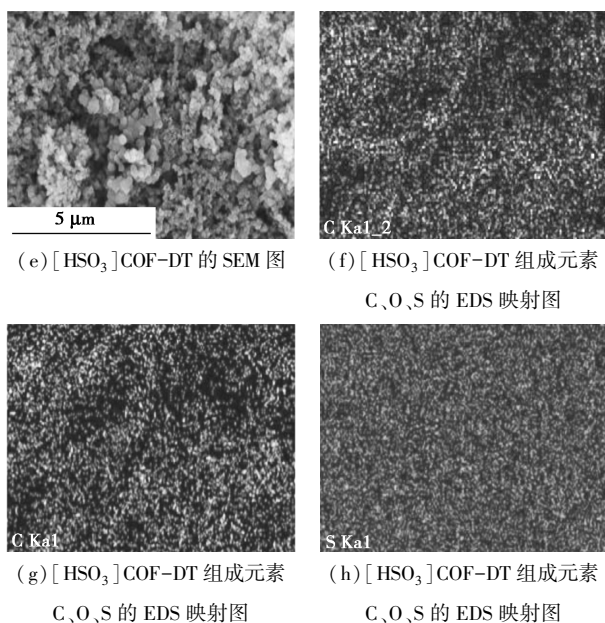


(a) COF-DT的SEM图



(b) COF-DT的SEM图

(c)  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的SEM图(d)  $[\text{HSO}_3]$ COF-DT的SEM图



(e) [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的 SEM 图  
(f) [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 组成元素 C、O、S 的 EDS 映射图  
(g) COF-DT 组成元素 C、O、S 的 EDS 映射图  
(h) [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 组成元素 C、O、S 的 EDS 映射图

图 7 COF-DT 和 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的 SEM 图像及 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 组成元素 C、O、S 的 EDS 映射图

这是由于高温磺化作用使得 C—O—C 键发生少部分断裂引起。由图 7(h) 可以看出,“S”在 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的 EDS 映射中清晰显示,表明“—SO<sub>3</sub>H”固载成功。

### 2.2.4 元素分析(EA)

通过元素分析仪(EA)对材料 COF-DT 和 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的元素组成进行定量分析,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,与 COF-DT 相比,[HSO<sub>3</sub>]COF-DT 中 S 元素增加明显,其质量分数与滴定法测量的酸的质量分数一致。

表 2 COF-DT 和 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的元素组成 %

样品	C	H	O	S
COF-DT	85.09	5.66	8.91	0
[HSO <sub>3</sub> ]COF-DT	46.13	2.58	34.16	15.57

### 2.2.5 热重分析(TGA)

在 N<sub>2</sub> 流下以 10℃/min 的速率由 40℃ 程序升温至 660℃,利用 TGA 测试材料的热稳定性,如图 8

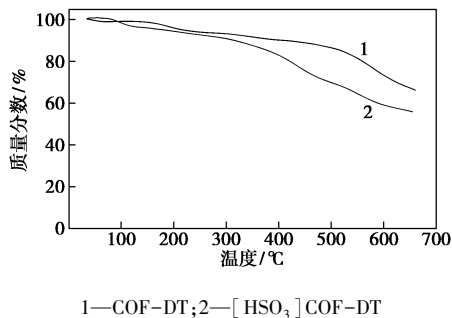


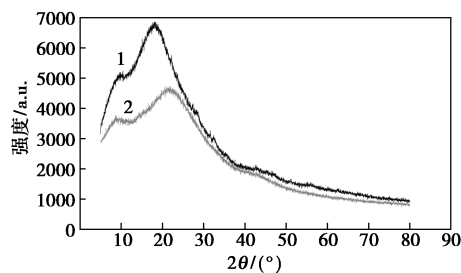
图 8 COF-DT 和 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的热重分析图

所示。

由图 8 中可以看出,COF-DT 在 500℃ 之前质量损失很小,之后才有较明显的热损失,表明其热稳定性良好。改性后,热稳定性虽有所下降,但是在小于 350℃ 时材料并没有出现明显的分解和热损失,这一温度范围符合催化反应所要求的条件。

### 2.2.6 X-射线粉末衍射(PXRD)分析

COF-DT 与 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的 X-射线粉末衍射结果如图 9 所示。



1—COF-DT;2—[HSO<sub>3</sub>]COF-DT

图 9 COF-DT 与 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的 X-射线粉末衍射图

由图 9 中可以看出,COF-DT 在 2θ 为 12、20° 分别显示宽峰,[HSO<sub>3</sub>]COF-DT 在 2θ 为 10、23° 显示宽峰,表明了材料的无定形性质<sup>[22]</sup>。

### 2.3 催化剂反应条件的考察

#### 2.3.1 反应温度的影响

反应温度对原料转化率和产品选择性的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出,反应温度超过 50℃ 时,环己基苯氢过氧化物转化率变化很小。当温度高于 50℃ 时,环己酮与苯酚选择性均有所下降,环

表 3 反应温度对原料转化率和产品选择性的影响

反应温度/℃	转化率/%	选择性/%	
		环己酮	苯酚
10	59.2	94.1	89.2
20	69.5	94.0	89.5
30	75.1	94.3	89.4
40	82.4	94.2	90.9
50	90.8	94.3	91.1
60	91.3	93.2	90.5
70	91.8	92.6	88.9
80	92.2	90.4	87.0

注:催化剂 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的质量为 2 g;反应时间为 90 min。

己酮与苯酚的选择性在 50℃ 时均最高。综合考虑,催化反应的最适宜温度应为 50℃。

### 2.3.2 催化剂质量的影响

催化剂质量对原料转化率和产品选择性的影响如表 4 所示。由表 4 可知,随着催化剂质量的增加,原料的转化率逐渐增大,产品的选择性在催化剂质量为 2 g 时均最大。催化剂质量继续增加,反应放热明显,致使初始反应温度过高,副产物增加明显,因此,最适宜的催化剂质量为 2 g。

表 4 催化剂质量对原料转化率和产品选择性的影响

催化剂质量/g	转化率/%	选择性/%	
		环己酮	苯酚
1.0	58.6	94.0	89.9
1.5	71.3	94.1	90.4
2.0	90.8	94.3	91.1
2.5	91.2	93.2	90.3
3.0	92.1	91.6	88.2

注:反应温度为 50℃;反应时间为 90 min。

### 2.3.3 反应时间的影响

反应时间对原料转化率和产品选择性的影响如表 5 所示。由表 5 可知,原料的转化率与反应时间成正比,当反应时间大于 90 min 时,原料的转化率和产品的选择性基本保持不变,因此最适宜反应时间为 90 min。

表 5 反应时间对原料转化率和产品选择性的影响

反应时间/min	转化率/%	选择性/%	
		环己酮	苯酚
60	74.1	94.0	90.8
75	81.3	94.1	91.0
90	90.8	94.3	91.1
105	90.9	94.2	91.0

注:反应温度为 50℃;催化剂[HSO<sub>3</sub>]COF-DT 的质量为 2 g。

### 2.3.4 催化剂循环使用考察

催化剂重复使用次数对原料转化率和产品选择性的影响如表 6 所示。由表 6 中可以看出,原料的转化率及产品的选择性均稍有下降,但在可以接受的范围内,表明[HSO<sub>3</sub>]COF-DT 催化剂的催化性能稳定,重复使用效果好。

表 6 催化剂重复使用次数对原料转化率和产品选择性的影响

重复次数	转化率/%	选择性/%	
		环己酮	苯酚
0	90.8	94.3	91.1
1	90.7	94.2	90.8
2	90.7	94.2	90.6
3	90.6	94.1	90.3
4	90.4	94.1	90.1
5	90.1	94.0	89.9
6	89.9	94.0	89.7
7	89.6	93.9	89.2
8	89.1	93.8	88.9
9	88.7	93.7	88.5
10	88.3	93.5	88.5

注:反应温度为 50℃;催化剂[HSO<sub>3</sub>]COF-DT 质量为 2 g;反应时间为 90 min。

## 3 结论

利用 2 种多苯环单体设计合成了具有良好物理特性的共价有机框架材料 COF-DT, 改性后的 [HSO<sub>3</sub>]COF-DT 催化剂催化性能稳定、重复使用性强,是一种代替液体酸反应的优良催化剂。通过对该催化剂反应条件的考查得出其最佳催化反应条件,即在用固体酸催化剂催化 20 g 0.153 mol/L 的环己基苯氢过氧化物环己基苯溶液过程中,最适宜的反应温度为 50℃、催化剂质量为 2 g、反应时间为 90 min。

## 参考文献

- [1] Li L, Lu F, Xue R, *et al.* Ultrastable triazine-based covalent organic framework with an interlayer hydrogen bonding for supercapacitor Applications [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 26355-26363.
- [2] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. Science, 2005, 310: 1166-1170.
- [3] Luo M, Yang Q, Liu K, *et al.* Boosting photocatalytic H<sub>2</sub> evolution on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by modifying covalent organic (COFs) [J]. Chem Commun, 2019, 55: 5829-5832.
- [4] Ge R, Hao D, Shi Q, *et al.* Target synthesis of an azo (N=N) based covalent organic framework with high CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> selectivity and benign gas storage capability [J]. J Chem Eng Data, 2016, 61: 1904-1909.
- [5] Wang Z, Li Y, Liu P, *et al.* Few layer covalent organic frameworks with graphene sheets as cathode materials for lithium-ion batterie [J]. Nanoscale, 2019, 11: 5330-5335.

- [6] Zhang W, Qiu L, Yuan Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of highly fluorescent nanoparticles of a melamine-based porous covalent organic framework for trace-level detection of nitroaromatic explosives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221-222: 147-154.
- [7] Wang H, Chen L, Yang H, *et al.* Brønsted acid mediated covalent organic framework membranes for efficient molecular separation[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 20317-20324.
- [8] Fang Q, Wang J, Gu S, *et al.* 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(26): 8352-8355.
- [9] 刘春晖, 马晓莉. 共价有机框架材料的最新进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(11): 4978-4990.
- [10] Wan S, Guo J, Kim J, *et al.* A photoconductive covalent organic framework: Self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrrene sheets for photocurrent generation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5439-5442.
- [11] El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, *et al.* Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316: 268-272.
- [12] Lanni L M, Tilford R W, Bharathy M, *et al.* Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 13975-13983.
- [13] Bojdys M J, Jeromenok J, Thomas A, *et al.* Rational extension of the family of layered, covalent triazine-based frameworks with regular porosity[J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 2202-2205.
- [14] Lan X, Du C, Cao L, *et al.* Ultrafine ag nanoparticles encapsulated by covalent triazine framework nanosheets for CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Hazardous Materials*, 2012, 215-216: 183-190.
- [15] Shahvar A, Soltani R, Saraji M, *et al.* Covalent triazine-based framework for micro solid-phase extraction of parabens[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1565: 48-56.
- [16] An S, Zhu X, He Y, *et al.* Porosity modulation in two-dimensional covalent organic frameworks leads to enhanced iodine adsorption performance[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10495-10502.
- [17] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, *et al.* A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4570-4571.
- [18] Johnson E M, Haiges R, Marinescu S C, *et al.* Covalent-organic frameworks composed of rhenium bipyridine and metal porphyrins: Designing heterobimetallic frameworks with two distinct metal sites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 37919-37927.
- [19] Peng Y, Hu Z, Gao Y, *et al.* Synthesis of a sulfonated two-dimensional covalent organic framework as an efficient solid acid catalyst for biobased chemical conversion[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8: 3208-3212.
- [20] Sperotto E, de Vries J D, van Klink G P M, *et al.* Ligand-free copper (I) catalyzed N- and O-arylation of aryl halides[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48: 7366-7370.
- [21] 冯洋洋, 单玉华, 郑一天, 等. 咖啡渣基新型氮杂化炭材料制备与催化环己基苯氧化[J]. *催化学报(石油加工)*, 2017, 33(5): 941-949.
- [22] Rajendiran S, Park K, Lee K, *et al.* Ionic-liquid-based heterogeneous covalent triazine framework cobalt catalyst for the direct synthesis of methyl 3-hydroxybutyrate from propylene oxide[J]. *Inorg Chem*, 2017, 56: 7270-7277. ■
- (上接第 123 页)
- [11] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, *et al.* Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 1010-1015.
- [12] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2002, 11(3): 447-448.
- [13] Huang Yifong, Huang Yaohui. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II, III) two-stage oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 1211-1216.
- [14] Liang C, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 0-1223.
- [15] 罗进. 活化过硫酸盐氯化修复柴油污染土壤研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [16] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe<sup>2+</sup>, and zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(1): 346-351.
- [17] Syaifullah Muhammad, Pradeep R Shukla, Moses O Tadé, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulphate by supported ruthenium catalysts for phenol degradation in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215-216: 183-190.
- [18] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [19] Zhao J, Zhang Y, Quan X, *et al.* Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. *Separation & Purification Technology*, 2010, 71(3): 302-307.
- [20] Hussain I, Zhang Y, Huang S. Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3502-3511.
- [21] Wei X, Gao N, Li C, *et al.* Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 660-670.
- [22] Jiang X, Wu Y, Peng Wang, *et al.* Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [23] Liang C, Lee I L, Hsu I Y, *et al.* Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(3): 426-435.
- [24] Liang C, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, 106(3-4): 173-182. ■