

两步法制备亚胺类 COF-Re 及其光催化应用研究

李杨松¹, 李 征², 李 静^{1*}, 郝泽坤¹, 杨秋生³

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401;

2. 中国市政工程华北设计研究总院第一设计研究院, 天津 300074;

3. 河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要:采用两步法制备亚胺类 COF-Re 光催化剂, 利用 SEM、XRD 和 TGA 等手段对 COF-Re 进行表征, 并通过光催化降解甲基橙 (MO) 评价其光催化性能。结果表明, COF-Re 具有良好的结晶度、规整的形貌和高比表面积。COF-Re 质量浓度为 150 mg/L、初始 pH 为 4.5、模拟可见光照射 120 min 时, MO 降解率达到 98.1%。COF-Re 重复使用 3 次, MO 降解率仍达到 88.5%, 表现出较高的催化活性。降解机理研究表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 是降解 MO 的主要活性物质。

关键词:共价有机骨架; 三嗪; 光催化; 甲基橙; 降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)02-0123-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.024

Preparation of imine COF-Re by two-step method and study on its photocatalytic application

LI Yang-song¹, LI Zheng², LI Jing^{1*}, HAO Ze-kun¹, YANG Qiu-sheng³

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. The First Design & Research Institute, North China Municipal Engineering Design & Research Institute,

Tianjin 300074, China; 3. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: COF-Re, an imine material, is prepared via a two-step heat-refluxing and solvothermal method, and characterized by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and thermal gravimetric analyzer (TGA). Its photocatalytic performance is evaluated through degrading methyl orange (MO) under the irradiation of visible light ($\lambda > 420$ nm). It is shown that the prepared COF-Re has high crystallinity, uniform morphology and high specific surface area. The degradation rate of MO can reach 98.1% as the dosage of COF-Re is 150 mg·L⁻¹, initial pH = 4.5 and it has been illuminated by simulated visible for 120 minutes. The degradation rate of MO can still reach 88.5% after three-time reuse of the same COF-Re, indicating a high activity. It is found from studying on the degradation mechanism that $\cdot\text{O}_2^-$ is the main active substance to degrade MO.

Key words: covalent organic framework; triazine; photocatalysis; methyl orange; degradation

人工合成染料废水具有毒性强、可生化性差及潜在致癌性的特点, 对人体健康与生态环境造成严重的威胁^[1]。目前已有的水处理方式如吸附^[2-3]、生物处理^[4]、电化学法^[5]、絮凝^[6]等能在一定程度上处理这些印染废水, 但多存在处理时间长、二次污染等问题, 而光催化技术以其绿色环保等特点在环境污染控制领域备受关注。但由于传统的光催化剂存在带隙较宽、对可见光响应较弱和光催化效率低等缺点, 影响其工业实用性。

共价有机骨架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 材料是一类结晶型有机聚合物^[7], 在光催化领域表现出巨大应用潜力^[8-9]。可通过改变单体结

构实现 COFs 材料的分子结构设计, 从而提高其光捕获能力、电子-空穴分离和转移能力; 利用引入或改变官能团形成光催化活性位; 高分子聚合物的大比表面积保证催化活性位与污染物的接触, 进而提高光催化剂的催化活性。研究表明, 光催化反应中, COFs 光催化剂中的三嗪环单元是良好的光活性中心, 高度 π 共轭结构可促进光生电子分离和电子传递^[10]。He 等^[11]采用不同前驱单体合成了一系列具有光催化活性的亚胺类 COFs。由此可见, 设计具有三嗪环的亚胺类 COFs 材料用于光催化降解有机污染物是可行的。

目前 COFs 材料制备多采用溶剂热法, 但传统

收稿日期: 2022-02-27; 修回日期: 2022-12-10

基金项目: 河北省住房和城乡建设厅科研项目 (2014-230)

作者简介: 李杨松 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化降解水中污染物, 2095972844@qq.com; 李静 (1977-), 女, 博士, 副教授, 主要从事水处理相关研究, 通讯联系人, tdhjlj@163.com。

溶剂热制备过程不仅制备条件苛刻,而且使用多种高毒性溶剂,易造成环境污染^[12]。因此,为降低制备工艺对环境的污染,减少制备过程中的溶剂种类,笔者采用富含三嗪环单元的 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪和 2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪为单体,以邻二氯苯和叔丁醇为混合溶剂,利用加热回流-重结晶两步法合成了由亚胺键连接的光催化剂 COF-Re,对其结构进行表征分析,并以甲基橙(MO)为目标污染物评价其光催化活性。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(98%)、2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪(98%),郑州艾克姆有限公司生产;四氢呋喃(分析纯),天津市化学试剂三厂生产;邻二氯苯(分析纯)、叔丁醇(分析纯)、甲基橙(分析纯),罗恩化学试剂生产;实验用水为超纯水。

D8 Discover 型粉末 X 射线衍射仪,德国 Bruker 生产;Nova Nano SEM450 型场发射电子显微镜,美国 FEI 公司生产;LLC SDT Q-600 型差热分析仪,美国 TA Instruments-water 生产;Quantachrome Corporation 物理化学吸附仪,美国 autosorb iQ 生产;721 型可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司生产。

1.2 材料制备

根据反应单体分子的对称性,分别准确称量 0.3 mmol 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪和 2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪于平底蒸馏烧瓶中,加入 20 mL 四氢呋喃溶剂,超声 1 min 后置于油浴锅中,在 90℃ 下搅拌回流 5 h,冷却至室温,将烧瓶置于 60℃ 烘箱蒸干溶剂得到固体颗粒,将颗粒研磨成细小粉末。称取 85 mg 粉末加入盛有邻二氯苯和叔丁醇混合溶剂的试管中搅拌 20 min,期间缓慢加入一定体积和浓度的乙酸溶液。然后将试管置于 77 K 液氮中进行 3 次冷冻-抽气-解冻过程,之后用火焰喷枪将试管密封,放入 120℃ 烘箱持续加热 3 d。离心分离得到固体产物,将产物浸泡至纯化溶剂(四氢呋喃)2 d,期间定期交换纯化溶剂,离心分离后,放置于 120℃ 烘箱中烘干,研磨得到粉末状 COF-Re。

1.3 材料表征

利用场发射电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)对材料的微观形貌进行表征;利用差热分析仪测定样品热重曲线;利用物理化学吸附仪测定样

品 N₂ 吸脱附曲线。

1.4 光催化实验

将一定质量 COF-Re 加到 100 mL 甲基橙溶液中,暗环境下连续搅拌 60 min,待达到吸附-脱附平衡后,以装有 420 nm 滤光片的 300 W 氙灯模拟太阳光照射进行光催化实验,隔一定时间取定量水样过 0.45 μm 滤膜,用吸光度计测上清液吸光度,根据朗伯-比尔定律计算 MO 浓度及去除率。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

利用 SEM 对 COF-Re 的微观形貌进行表征,如图 1 所示。

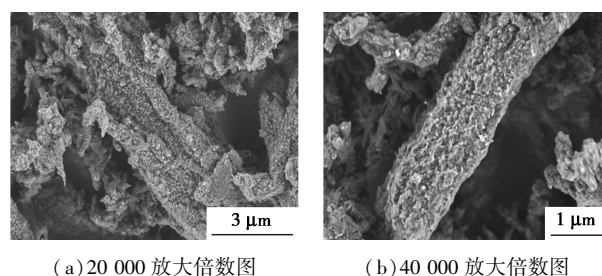


图 1 COF-Re 的扫描电镜图

从图 1(a)中可以看出,COF-Re 由直径约为 0.5~3 μm 的微米棒组成,形貌较规整。从图 1(b)中可以看出,放大的 COF-Re 微米棒表面为层片状结构,结构较松散。说明两步法制备的 COF-Re 具有较为规整的骨架结构,粗糙的表面和层片状结构增加了 COF-Re 与污染物接触的面积,有利于光催化反应的进行。

2.2 XRD 分析

为确定 COF-Re 的结晶度,利用 XRD 对 COF-Re 进行测试,结果如图 2 所示。

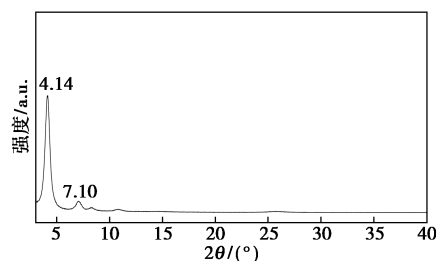


图 2 COF-Re 的 XRD 谱图

从图 2 中可以看出,COF-Re 在 2θ 为 4.14、7.10° 处出现尖锐的衍射峰,与 He 等^[11]A-A 堆积模拟图吻合,表明两步法制备的 COF-Re 具有良好的结晶度,堆积模式为 A-A 平行堆积。

2.3 TGA 分析

为分析 COF-Re 的热稳定性,在 N_2 氛围下进行 TGA 测试,结果如图 3 所示。

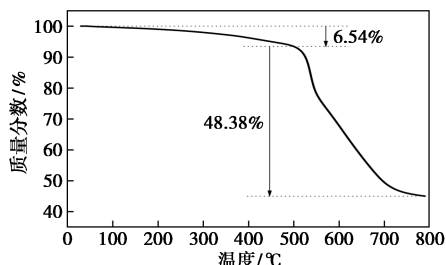
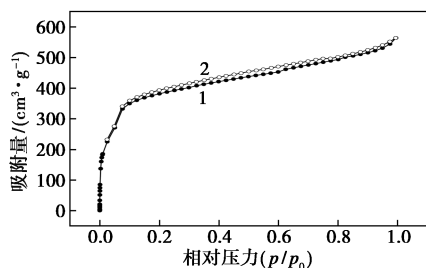


图 3 COF-Re 的热重分析图

从图 3 中可以看出,COF-Re 热重曲线以 500°C 为分界线,分为慢速分解阶段和快速分解阶段。室温加热至 500°C 时,COF-Re 材料质量损失率为 6.54%,该部分质量损失主要源于材料孔道中残留的未完全反应单体及反应溶剂的蒸发; 500°C 加热至 800°C 时,材料质量损失 48.38%,说明高温条件下有机骨架发生裂解、蒸发直至多孔结构开始崩塌,材料框架被破坏。结果表明,COF-Re 在 500°C 以内具有良好的热稳定性,能较好地适用于常温水处理过程。

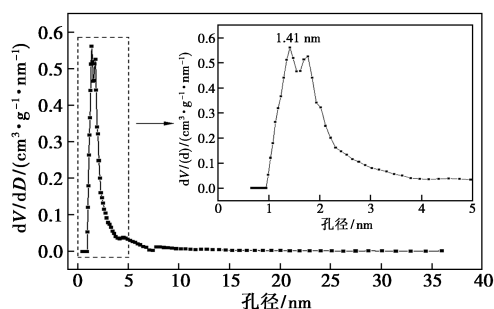
2.4 N_2 吸附脱附实验

为分析 COF-Re 的孔隙率和比表面积,在 77 K 条件下进行 N_2 吸附脱附实验,COF-Re 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布如图 4 所示。



1—吸附;2—解吸

(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔尺寸分布图

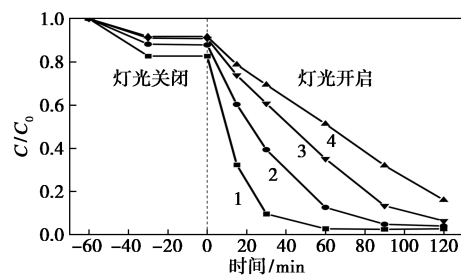
图 4 COF-Re 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

从图 4(a) 中可以看出, N_2 吸附量在低相对压力区($p/p_0 < 0.1$) 迅速增加,表明 COF-Re 具有微孔($< 2 \text{ nm}$) 结构;在中相对压力区(p/p_0 为 $0.1 \sim 0.9$) N_2 吸附量增长缓慢,COF-Re 表现出 I 型和 IV 型混合吸附曲线特性。吸附曲线与脱附曲线之间存在迟滞环,进一步表明 COF-Re 具有介孔($2 \sim 50 \text{ nm}$) 结构^[13]。从图 4(b) 中可以看出,在 1.41 nm 处显示出的强峰,表明 COF-Re 具有规则的微孔结构。应用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 模型计算发现,COF-Re 具有较大的比表面积($1476.7 \text{ m}^2/\text{g}$),该结果与 SEM 分析结果一致。

2.5 光催化评价实验

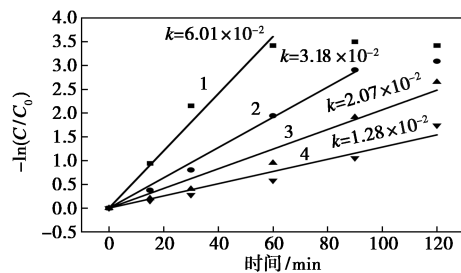
2.5.1 染料初始质量浓度的影响

MO 初始质量浓度对 COF-Re 光催化性能的影响如图 5 所示。



1—10 mg/L;2—15 mg/L;3—20 mg/L;4—25 mg/L

(a) 初始质量浓度对降解效率的影响



1—10 mg/L;2—15 mg/L;3—20 mg/L;4—25 mg/L

(b) MO 光降解动力学线性模拟曲线

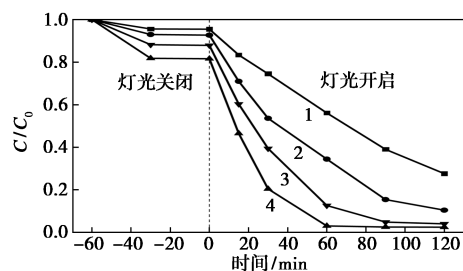
图 5 MO 初始质量浓度对 COF-Re 光催化性能的影响和 MO 光降解动力学线性模拟曲线

从图 5 中可以看出,随着 MO 初始质量浓度从 10 mg/L 增加到 25 mg/L ,MO 降解率从 97.3% 下降到 83.9%,降解速率常数 k 从 6.01×10^{-2} 下降至 1.28×10^{-2} 。MO 降解率随 MO 初始质量浓度的增加而减小。这是由于当光照强度及光催化剂投加质量浓度一定时,将产生一定数量的光生载流子和活性氧化物种;当 MO 的质量浓度较低时,活性氧化物种可有效氧化 MO 及其中间产物;随着 MO 质量浓度的增加,生成的活性物种数量不足以氧化 MO 和其

中间产物,导致降解效率的下降;当 MO 质量浓度过高时,遮蔽了进入溶液的光线,导致降解率进一步降低。

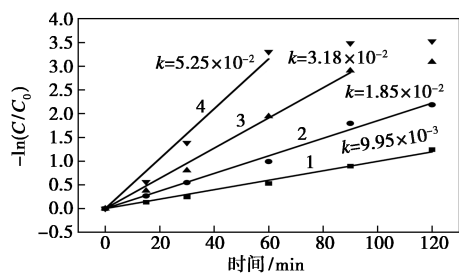
2.5.2 投加质量浓度影响

光催化材料的投加质量浓度不仅影响染料的光催化降解效果,还会影响实际工艺运行时的经济性。光催化材料的投加质量浓度对 COF-Re 光催化性能的影响和 MO 光降解动力学线性模拟曲线如图 6 所示。



1—50 mg/L; 2—100 mg/L; 3—150 mg/L; 4—200 mg/L

(a) 催化剂投加质量浓度对降解效率的影响



1—50 mg/L; 2—100 mg/L; 3—150 mg/L; 4—200 mg/L

(b) MO 光降解动力学线性模拟曲线

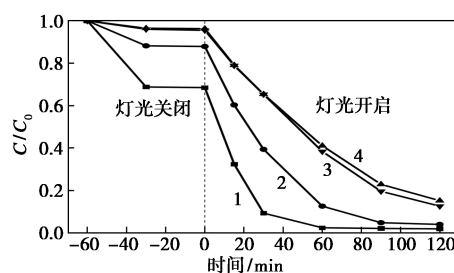
图 6 光催化材料的投加质量浓度对 COF-Re 光催化性能的影响和 MO 光降解动力学线性模拟曲线

从图 6(a)中可以看出,当 COF-Re 投加质量浓度从 50 mg/L 增加到 200 mg/L, MO 降解率从 72.4% 增加到 97.6%, 反应速率常数 k 从 9.95×10^{-3} 增至 5.25×10^{-2} 。这是由于提高光催化材料投加质量浓度,增加了光催化剂与光子反应,单位时间产生更多具有降解效果的活性物种;同时,催化剂表面的吸附位点增多,能吸附更多数量 MO,提高 MO 与活性物种的接触机率和 MO 降解速率。

2.5.3 初始 pH 影响

溶液的初始 pH 会影响光催化剂的表面电荷及污染物的离子化程度,进而影响污染物的降解效果。初始 pH 分别为 4.5、6.5、8.5 和 10 时光催化对 MO 的降解效果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出,初始 pH 为 4.5、6.5、8.5、10 时,经过 120 min 光照反应,甲基橙的降解率分别为 98.1%、96.0%、87.4%、84.8%。随溶液初始 pH 的增加,甲基橙降解率降低。这是由于在酸性条件



1—pH=4.5; 2—pH=6.5; 3—pH=8.5; 4—pH=10

图 7 初始 pH 对降解效率的影响

下 COF-Re 表面呈阳性,会吸引迁移到表面的光生电子,促进电子与吸附氧生成 $\cdot O_2^-$ 的反应,进而有效抑制 e^- 和 h^+ 的无效复合;同时,在酸性条件下 MO 形成易于被氧化的对醌式结构,导致酸性条件下 MO 降解率较大。碱性条件下,COF-Re 的带负电荷表面会增加与 MO 的库伦斥力,阻碍两者的接触和吸附,从而导致 MO 降解率降低。

2.5.4 循环实验

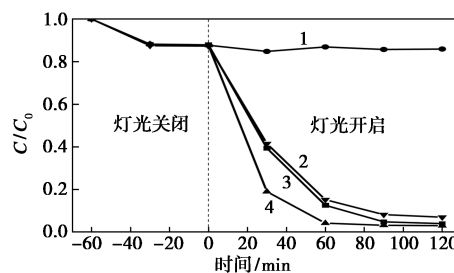
为了研究 COF-Re 的光催化稳定性,将光催化反应结束后的光催化剂离心烘干,未加清洗直接进行循环光催化降解实验,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,经过 3 个连续循环实验后,MO 的降解率从 96.0% 降至 88.5%,降解率的降低源于反应后 COFs 材料的吸附位被占据和反应过程中 COFs 材料的丢失。以上实验结果说明 COF-Re 具有良好的重复利用性能。

表 1 循环稳定性

循环次数/次	1	2	3
降解率/%	96.0	93.5	88.5

2.5.5 活性物种分析

为探究 MO 光催化降解过程中起主要作用的活性物种,进行了自由基猝灭实验。采用对苯醌(BQ)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)和异丙醇(IPA)作为超氧自由基($\cdot O_2^-$)、空穴(h^+)和羟基自由基($\cdot OH$)的猝灭剂,实验结果如图 8 所示。

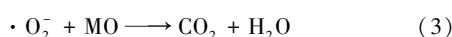
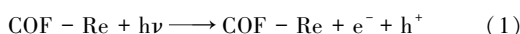


1—BQ; 2—IPA; 3—对照; 4—EDTA-2Na

图 8 猝灭剂对降解效率的影响

从图 8 中可以看出,与空白组相比,加入猝灭剂后 MO 降解效率均有所变化。其中,加入 BQ 后,甲基橙降解率仅为 14.1%;加入 IPA 后,MO 降解效率略微下降(93.0%);加入 EDTA-2Na 后,MO 降解率从 96.0% 提升至 97.0%。这是由于 h^+ 被捕获后,减少了电子与空穴的无效复合,有更多的电子能够与溶解氧反应生成 $\cdot O_2^-$ 。说明光生电子与氧气反应生成的 $\cdot O_2^-$ 是降解 MO 的主要活性物种,而 h^+ 和 $\cdot OH$ 对 MO 降解无明显作用。

光催化 MO 的主要降解途径如下:



3 结论

(1) 利用 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪和 2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪的胺醛缩合反应,成功制备了亚胺类共价有机骨架材料 COF-Re。COF-Re 具有良好的结晶度、规整的骨架结构和较大的比表面积。

(2) 在模拟可见光照 120 min 时,COF-Re 投加质量浓度为 150 mg/L、初始 pH 为 4.5 时,MO 的降解率达到 98.1%。通过 3 次循环实验后,MO 降解率仍可达到 88.5%。

(3) COF-Re 光催化体系中,MO 降解主要通过 $\cdot O_2^-$ 的氧化作用。

参考文献

[1] Yaseen D A, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review [J]. International Journal of Environmental Science and Technology,

(上接第 122 页)

[15] Shi J, Yi S, He H, *et al.* Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and NO_3^- [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 230: 166-171.

[16] Zhang X, Shi D, Li X, *et al.* Nanoscale dispersing of zero-valent iron on $CaCO_3$ and their significant synergistic effect in high performance removal of lead [J]. Chemosphere, 2019, 224: 390-397.

[17] 郭波,李赛,徐婷婷,等.膨胀珍珠岩负载纳米铁降解酸性大红与甲基橙的研究[J].现代化工,2020,40(8):107-112.

[18] Ajmal Z, Muhmood A, Usman M, *et al.* Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 528: 145-155.

[19] Ghauch A. Rapid removal of flutriafol in water by zero-valent iron

2019, 16: 1193-1226.

- [2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative [J]. Bioresource Technology, 2001, 77 (3): 247-255.
- [3] Zhou Y B, Lu J, Zhou Y, *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review [J]. Environmental Pollution, 2019, 252(A): 352-365.
- [4] Solís M, Solís A, Inés Pérez H, *et al.* Microbial decolouration of azo dyes: A review [J]. Process Biochemistry, 2012, 47 (12): 1723-1748.
- [5] 皇甫志杰,张维,姚继明.电化学高级氧化工艺降解印染废水的研究进展[J].毛纺科技,2020,48(9):40-45.
- [6] 周瑶,孙皎霞,郑涵月等.复合絮凝剂在印染废水处理中的应用分析[J].广东化工,2021,48(15):177-178+180.
- [7] 张安睿,艾玥洁.共价有机框架(COFs)材料的结构控制及其在环境化学中的应用[J].化学进展,2020,32(10):1564-1581.
- [8] Sun C, Karuppasamy L, Gurusamy L, *et al.* Facile sonochemical synthesis of CdS/COF heterostructured nanocomposites and their enhanced photocatalytic degradation of Bisphenol-A [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 271: 118873.
- [9] Hao H M, Zhang F L, Dong X Y, *et al.* 2D sp^2 carbon-conjugated triazine covalent organic framework photocatalysis for blue light-induced selective oxidation of sulfides with O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 299: 120691.
- [10] Zhu S R, Qi Q, Fang Y, *et al.* Covalent triazine framework modified BiOBr nanoflake with enhanced photocatalytic activity for antibiotic removal [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(2): 883-891.
- [11] He S J, Yin B, Niu H Y, *et al.* Targeted synthesis of visible-light-driven covalent organic framework photocatalyst via molecular design and precise construction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 239: 147-153.
- [12] 井博勋,莒菲.浅议绿色化工技术在化学工程工艺中的应用[J].天津化工,2015,29(3):10-11.
- [13] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9-10): 1051-1069. ■
- [14] ... powder [J]. Chemosphere, 2008, 71(5): 816-826.
- [20] Liu H, Chen T, Zou X, *et al.* Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 80-87.
- [21] Liu R, Chi L, Wang X, *et al.* Effective and selective adsorption of phosphate from aqueous solution via trivalent-metals-based amino-MIL-101 MOFs [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 357: 159-168.
- [22] Koh K Y, Zhang S, Chen J P. Hydrothermally synthesized lanthanum carbonate nanorod for adsorption of phosphorus: Material synthesis and optimization, and demonstration of excellent performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122153.
- [23] Liu W, Cai Z, Zhao X, *et al.* High-capacity and photoregenerable composite material for efficient adsorption and degradation of phenanthrene in water [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11174-11183. ■