

调控共价有机框架供-受体促进光催化水析氧

姜雨¹, 陈铭晖¹, 李翔宇¹, 冯亚青^{1,2,3}, 张宝^{1,2,3*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学化工协同创新中心, 天津 300072; 3. 物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300192)

摘要: 为探究电子供体-受体结构对共价有机框架 (COFs) 材料光催化性能的影响, 以 *N,N'*-对乙腈苯基-1,4,5,8-萘二酰亚胺 (NBA) 为基础构筑单体, 分别与供电子的三(4-甲酰基)苯胺 (N-CHO)、吸电子的 1,3,5-三(4-甲酰基)三嗪 (TFPT) 脱水缩合, 构筑了由 C=C 连接的 NN-COF 和 NT-COF。采用 XRD、FTIR、¹³CNMR、XPS、SEM、TEM、EDS 和紫外光电子能谱 (UPS) 表征了两种 COFs 材料的结构、形貌和光电性能, 并测试其光催化水分子氧化反应 (OER) 性能。结果表明, 与 NN-COF 相比, NT-COF 中三嗪单元的吸电子能力和高度平面性使其具有更紧密的层间 π - π 堆积、更宽的可见光吸收范围和更强的光生载流子产生能力; Co(NO₃)₂·6H₂O 作为助催化剂添加后, NN-COF 和 NT-COF 在连续 6 h 内平均析氧速率分别为 303.73 和 449.53 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$; NT-COF 中相对缺电子的萘酰亚胺单元更有利于光生空穴在其杂原子上的积累, 从而更高效地催化水分子 OER 的进行。
关键词: 光催化; 共价有机框架; 供体-受体; 水分子分解; 析氧反应; 功能材料

中图分类号: TQ630; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 08-1701-09

Donor-acceptor regulation in covalent organic frameworks promoting photocatalytic water oxidation

JIANG Yu¹, CHEN Minghui¹, LI Xiangyu¹, FENG Yaqing^{1,2,3}, ZHANG Bao^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China; 3. Material Green Creation and Manufacturing Haihe Laboratory, Tianjin 300192, China)

Abstract: In order to explore the influence of electron donor-acceptor structure on the photocatalytic performance of covalent organic frameworks (COFs), C=C linked NN-COF and NT-COF were synthesized from the condensation reaction of basic building monomer *N,N'*-*p*-acetonitrile-phenyl-1,4,5,8-naphthalimide (NBA) with electron-donating tri(4-formyl) aniline (N-CHO) and electron-withdrawing 1,3,5-tri-(4-formyl) triazine (TFPT), respectively. The structure, morphology and photoelectric properties of the two COFs were characterized by XRD, FTIR, ¹³CNMR, XPS, SEM, TEM, EDS and UV photoelectron spectroscopy (UPS), and their photocatalytic water oxidation (OER) performance were investigated. The results showed that, compared with NN-COF, NT-COF exhibited closer interlayer π - π packing, wider visible light absorption range and stronger photogenerated carrier generation ability due to their electron absorbing ability and high planarity of the triazine units. When Co(NO₃)₂·6H₂O was added as cocatalyst, the average oxygen evolution rates of NN-COF and NT-COF were 303.73 and 449.53 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$. The electron-deficient naphthalimide unit of NT-COF was more conducive to the accumulation of photo-generated holes on its heteroatoms, thus demonstrating higher catalysis efficiency for the oxidation reaction of water molecules.

Key words: photocatalysis; covalent organic frameworks; donor-acceptor; water splitting; oxygen evolution reaction; functional materials

收稿日期: 2023-08-30; 定用日期: 2023-09-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230718

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078241); 中央高校基本科研业务费专项资金; 物质绿色创造与制造海河实验室项目

作者简介: 姜雨 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: Janie_J@163.com。联系人: 张宝 (1976—), 男, 教授, E-mail: baozhang@tju.edu.cn。

近年来,经济高速发展的同时伴随着能源消耗量的急剧增长。太阳能是分布最广、储量丰富的清洁能源^[1],人类有望通过光催化反应满足对能源的需求。在诸多光催化剂中,共价有机框架材料(COFs)因其高度的结构可调性、良好的物理化学稳定性、大比表面积和丰富的孔道结构^[2-3],对光照下的水析氢反应(HER)^[4-5]和CO₂还原反应^[6-7]表现出较强的催化能力。然而,光照下的水析氧反应(OER)涉及4个电子的转移(O—H键断裂、O—O键形成),反应缓慢^[8],多数COFs材料在催化这类反应时存在能级结构不匹配、缺少反应活性位点、光生电子-空穴复合率高等问题,导致其催化效率较低,应用较少^[9-12],因此,开发具有高催化OER活性的COFs材料具有一定的现实意义。

在COFs材料中构建电子供体-受体(D-A)结构是一种能够显著降低光生电子-空穴复合率的策略,其较强的分子内电荷转移(ICT)有利于促进光生电子-空穴的分离^[13-15],从而提高材料的光催化性能。为了使聚合物材料具有较窄的带隙与更匹配的能级结构,具有平面刚性和共轭结构的分子常被用作构筑单体,如三嗪^[16]、卟啉^[17]和茈^[18]等,同时以碳碳双键^[19-21]等连接键进一步扩大共轭,从而拓宽多孔有机材料的光吸收范围。2022年,李红蕊等^[22]以*N,N'*-对乙腈苯基-3,4,9,10-萘二酰亚胺为受体、1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯为供体,制备了碳碳双键连接的NP-COF,其中吸电子的氰基和酰亚胺单元可提高载流子分离率、调节电子结构、提供反应位点,光催化OER速率达344 μmol/(g·h)。2023年,CHEN等^[23]以2,2'-联吡啶-5,5'-双醛(Bpy)和2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAPT)为构筑单体,制备了三嗪基TAPT-Bpy-COF,其光催化析氧速率[483 μmol/(g·h)]较高,但仍不能达到能源生产需求。

本文拟以*N,N'*-对乙腈苯基-1,4,5,8-萘二酰亚胺(NBA)作为基础构筑单体,将三(4-甲酰基)苯胺(N-CHO)作为给体单元、1,3,5-三(4-甲酰基)三嗪(TFPT)作为受体单元分别与NBA脱水缩合,构筑由碳碳双键连接的NN-COF和NT-COF。通过对NN-COF和NT-COF的结构、形貌、光电性能进行表征及光催化性能进行测试,探究调节萘酰亚胺单元的电子云密度对两种COFs材料光催化OER活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

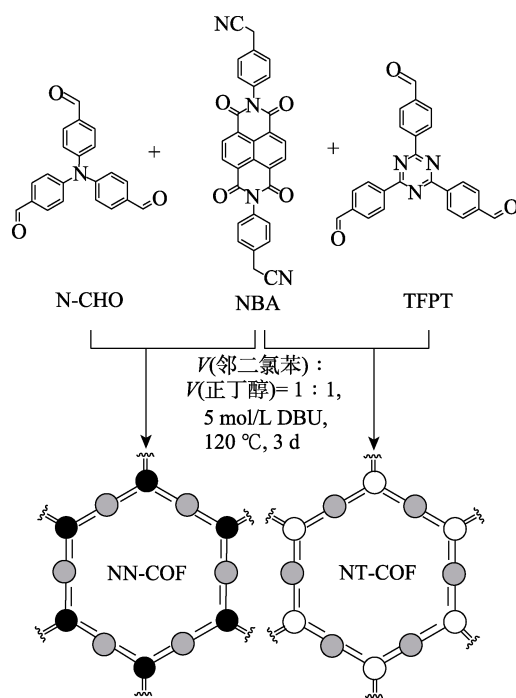
NBA、N-CHO、TFPT(分析纯),上海毕得医药科技股份有限公司;邻二氯苯、正丁醇、1,8-二

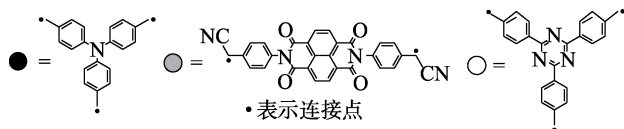
氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、La₂O₃(分析纯),溴化钾(光谱纯),天津希恩思奥普德科技有限公司;丙酮、甲醇、乙腈、二氯甲烷、去离子水、四氢呋喃、乙酸乙酯、石油醚、HCl、NaOH(分析纯),天津市江天化工技术有限公司;Co(NO₃)₂·6H₂O(分析纯),天津凯玛特化工科技有限公司;AgNO₃(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氩气(体积分数99.999%),天津市六方工业气体经销有限公司。

X'Pert Pro X射线衍射仪(XRD),荷兰PANalytical BV公司;Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、EscaLab-250Xi X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;JNM ECZ600R固体核磁共振谱仪、JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Autosorb-iQ2-MP比表面及孔径分析仪,美国Quantachrome Instruments公司;TG 209F3热重分析仪(TGA),德国Netzsch公司;S-4800扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;U-3010紫外-可见分光光度计,日本日立公司;FLS1000稳态/瞬态荧光光谱仪,英国Edinburgh公司;CHI660D电化学工作站,北京壮仕科技有限公司;Labsolar-6A全自动在线微量气体分析系统,北京泊菲莱科技有限公司;GC7900气相色谱仪,山东金普分析仪器有限公司。

1.2 合成方法

NN-COF、NT-COF的合成路线及结构示意图如下所示。





以 NN-COF 的合成为例: 将 29.8 mg (0.06 mmol) NBA 和 13.2 mg (0.04 mmol) N-CHO 装入 Pyrex 管中, 加入 1 mL 邻二氯苯、1 mL 正丁醇后超声 10 min, 然后加入 0.2 mL 浓度 5 mol/L 的 DBU 水溶液, 再超声 10 min 以获得分散均匀的混合液, 液氮环境下将体系冷冻并抽真空 15 min, 重复 3 次以获得真空环境, 置于 120 °C 下反应 3 d。冷却至室温后, 通过离心收集固体并用丙酮洗涤 5 次, 在 100 °C 下真空干燥 12 h, 得到深绿色粉末状 NN-COF 33.5 mg, 产率为 78%。将 13.2 mg (0.04 mmol) N-CHO 替换为 15.7 mg (0.04 mmol) TFPT, 其余步骤与合成 NN-COF 相同, 最终得到深绿色粉末状 NT-COF 37.3 mg, 产率为 82%。

1.3 表征与测试

1.3.1 表征

XRD 测试: 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 2°~30°, 扫描速率 0.3 (°)/min。FTIR 测试: 波数范围为 3500~500 cm⁻¹。低温 N₂ 吸附-脱附测试: 脱气温度 120 °C, 脱气时间 6 h。SEM 和 HRTEM 测试: 采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜进行测定。热重分析 (TGA) 测试: 在 N₂ 氛围下以 10 °C/min 的升温速率由室温升至 800 °C, 通过精密天平记录样品质量变化。化学稳定性测试: 将 10 mg NN-COF (或 NT-COF) 分别浸入 1 mL 浓度为 6 mol/L 的 NaOH 水溶液、6 mol/L 的 HCl 水溶液、甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮、去离子水、四氢呋喃、乙酸乙酯、石油醚等溶剂, 浸泡 12 h 后回收, 在 70 °C 的烘箱中干燥 6 h 后, 进行 PXRD 测试。

1.3.2 光催化实验

用 300 W ($\lambda > 420$ nm) 氙灯作为可见光光源, 将 50 mg 的 NN-COF (或 NT-COF) 加入到 100 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液中(其中 AgNO₃ 用作电子牺牲剂), 再添加 0.2 g 的 La₂O₃ 作为 pH 缓冲剂、7.4 mg 的 Co(NO₃)₂·6H₂O (以 COFs 质量计, 钴离子质量分数为 3%) 作为助催化剂, 超声 30 min 以获得均匀分散的溶液。整个光催化反应在全自动在线痕量气体分析系统中进行, 需要在密闭真空环境中进行以避免空气中 O₂ 的干扰。通过带有热导检测器 (TCD) 的气相色谱仪 (GC) 检测光催化 OER 过程产生的 O₂ (O₂ 释放量), 使用高纯度氩气作为载气, 载气压力约为 0.2 MPa, 色谱柱和 TCD 的温度分别设置为 80 和 150 °C, 桥电流设置为 60 mA。在 $\lambda = 450$ 、500、550 nm 的高通单色光下测试

NN-COF+Co²⁺ 的光催化析氧量, 并按照公式 (1) 计算表观量子产率 (AQY, %):

$$AQY/\% = \frac{\text{参与反应电子数}}{\text{入射光子数}} \times 100 = \frac{4 \times n \times L \times h \times c}{S \times P \times t \times \lambda} \times 100 \quad (1)$$

式中: n 为 O₂ 分子物质的量, mol; L 为阿伏伽德罗常数, 6.022×10²³ mol⁻¹; h 为普朗克常数, 6.626×10⁻³⁴ J·s; c 为光速, 3×10⁸ m/s; S 为单色光照射在光催化体系的面积, cm²; P 为单色光的照射强度, W/cm²; t 为反应时间, s; λ 是单色光的波长, m。

每组实验条件进行 3 次平行实验, 误差±5%以内, 取算术平均值。

1.3.3 光电性质表征测试

采用紫外-可见分光光度计测定材料的紫外光电子能谱 (UPS), 使用非单色 He I 光子源测量, 用公式 (2) 和 (3) 计算材料的价带最大值 (E_{VBM} , eV) 及导带最小值 (E_{CBM} , eV)。

$$E_{VBM} = -(h\nu - E_{\text{cutoff}} + E_{\text{Feimi}}) \quad (2)$$

$$E_{CBM} = E_{VBM} + E_g \quad (3)$$

式中: $h\nu$ 为 He I 光子能量, 21.22 eV; E_{cutoff} 为二次电子截止边, eV; E_{Feimi} 为高能区费米能级边, eV; E_g 为材料的带隙, eV。

将材料与干燥的 KBr 按质量比 1 : 10 用研钵研磨均匀后进行稳态/瞬态荧光光谱测试。电化学阻抗谱 (EIS) 在黑暗条件下测试, 测量频率范围为 1~1×10⁵ Hz, 交流幅度为 5 mV。光电流-时间 ($I-t$) 曲线在初始电位为 0.8 V 下测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD、FTIR 和 ¹³CNMR 分析

图 1 为 NN-COF 和 NT-COF 的 XRD、FTIR 和 ¹³CNMR 结果。

对 NN-COF 和 NT-COF 进行了 XRD 表征 (图 1b、f)。NN-COF 和 NT-COF 分别在 $2\theta = 6.37^\circ$ 和 6.43° 出现尖锐而强烈的晶体衍射峰, 分别对应两种聚合物的 (100) 主衍射晶面。通过搭建 AA 堆积和 AB 堆积模型并进行 Pawley 精修 XRD 分析, 进一步确定了 NN-COF 和 NT-COF 层间是 AB 堆积模式 (图 1a、e)。对所得数据进行精修分析可知, NT-COF 的层间距 (0.5943 nm) 小于 NN-COF (0.6388 nm), 这是由于三嗪单元比三芳胺单元具有更优的平面性, 从而使 NT-COF 骨架的畸变更小, 层间 $\pi-\pi$ 堆积更强, 可能有助于载流子在层间纵向通道的传输。

在聚合物 FTIR 光谱中 (图 1c、g), 单体 N-CHO

和单体 TFPT 中醛基 C—H 键的伸缩振动峰 (2821~2726 cm^{-1}) 消失, 但形成的 C=C 键可能与羰基的伸缩振动吸收峰重叠而不易区分。结合 ^{13}C NMR 图

(图 1d、h), 可以明显看到, δ 136、118 对应特征 C=C 键的两种碳元素, 说明单体间通过脱水缩合反应成功构筑了 C=C 键。

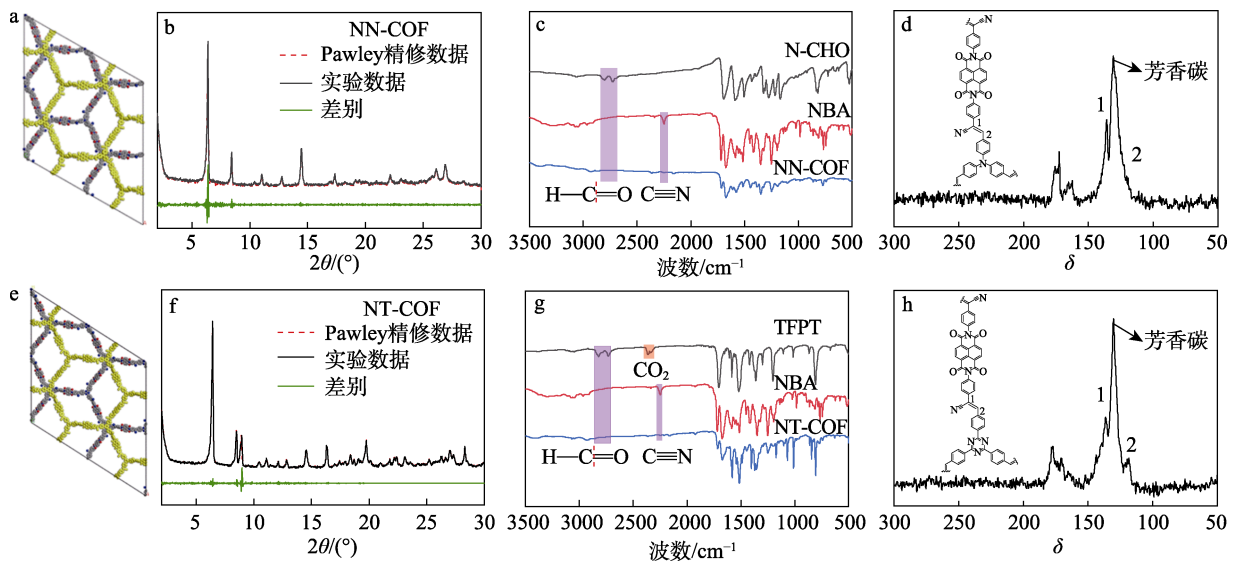


图 1 NN-COF 的 AB 堆积方式 (a)、Pawley 精修 XRD 谱图 (b)、FTIR 谱图 (c) 和 ^{13}C NMR 谱图 (d); NT-COF 的 AB 堆积方式 (e)、Pawley 精修 XRD 谱图 (f)、FTIR 谱图 (g) 和 ^{13}C NMR 谱图 (h)
 Fig. 1 AB stacking (a), Pawley refined XRD pattern (b), FTIR (c) and ^{13}C NMR spectra (d) of NN-COF; AB stacking (e), Pawley refined XRD pattern (f), FTIR (g) and ^{13}C NMR spectra (h) of NT-COF

2.1.2 XPS 分析

图 2 为 NN-COF 和 NT-COF 的 XPS 结果。从图 2 可见, NN-COF 的高分辨 N 1s 谱包含 3 种化学环境的 N 元素, 分别归属于酰亚胺单元 (400.4 eV)、三芳胺单元 (399.6 eV) 和氰基 (398.7 eV) 中的 N。NT-COF 的高分辨 N 1s 谱也

包含 3 种化学环境的 N 元素, 分别归属于酰亚胺单元 (400.7 eV)、三嗪单元 (400.1 eV) 和氰基 (399.4 eV) 中的 N。NN-COF 的高分辨 O 1s 谱仅含归属于 C=O 的一种 O 元素 (531.6 eV), 相似地, NT-COF 的高分辨 O 1s 谱也仅含归属于 C=O 的 O 元素 (532.3 eV)。

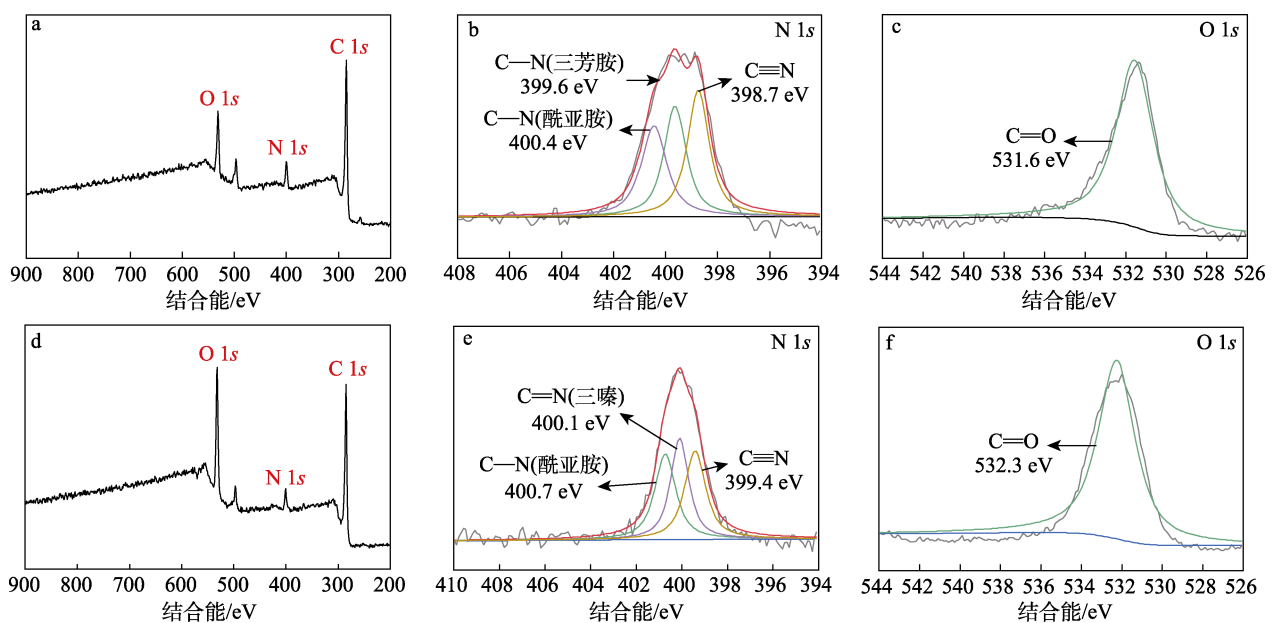


图 2 NN-COF (a~c) 和 NT-COF (d~f) 的 XPS 谱图
 Fig. 2 XPS spectra of NN-COF (a~c) and NT-COF (d~f)

值得注意的是, NT-COF 中萘酰亚胺单元的杂原子 N (400.7 eV)、O (532.3 eV) 的结合能高于 NN-COF (N 400.4 eV、O 531.6 eV), 说明 NT-COF 中强吸电子三嗪单元相较于 NN-COF 中强给电子三芳胺单元, 能够有效降低萘酰亚胺单元的电子云密度, 使其上的反应位点更易富集空穴, 从而可能促进催化光照下的水 OER。

2.1.3 N₂ 等温吸附-脱附测试分析

图 3 为 NN-COF 和 NT-COF 的比表面积以及孔径分布图。

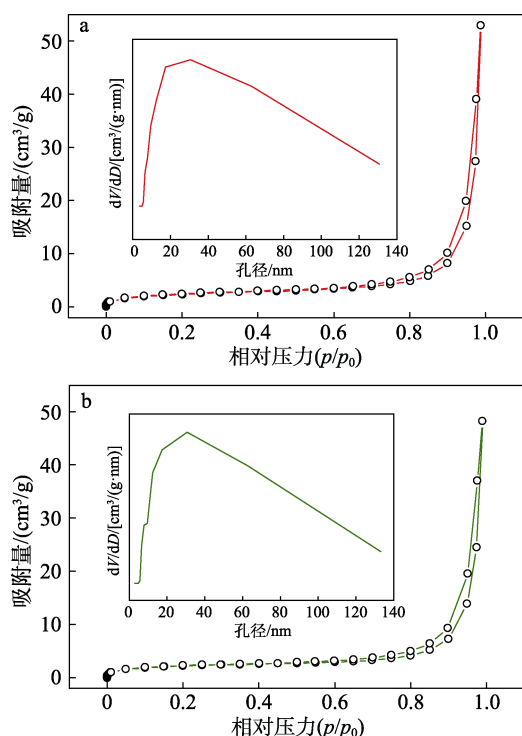


图 3 77 K 下 NN-COF (a) 和 NT-COF (b) 的 N₂ 等温吸附-脱附曲线 (插图为孔径分布图)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm curves of NN-COF (a) and NT-COF (b) at 77 K (insets are pore size distribution diagrams)

从图 3 可见, 两种材料的吸附曲线均为 II 型等温线, 说明其孔径较大。经计算, NN-COF 和 NT-COF 比表面积分别为 7.8 和 7.4 m²/g, 孔径分布图中均显示为多孔道交联的宽峰。推测由于设计的

两种 COF 孔径过大, 且其 AB 堆积的层间 π - π 相互作用较弱, N₂ 客体分子进入后孔道严重坍塌或变形, 导致孔道结构测试结果与理想均匀孔径差距过大。

2.1.4 SEM、HRTEM、EDS 分析

图 4 为 NN-COF 和 NT-COF 的 SEM、HRTEM、EDS 图。

从图 4 可以观察到, NN-COF 呈现出柱状结构 (图 4a), 而 NT-COF 呈现片层堆积结构 (图 4e), 推测二者的微观结构差异与不同单体的构象差异相关, NN-COF 中的三芳胺单元呈“螺旋桨型”构象, NT-COF 中的三嗪单元呈“平面型”构象, 层间微观力学性质的差异使其呈现不同的自组装结构。NT-COF 的片层堆积意味着具有较强的层间 π - π 相互作用, 比 NN-COF 的柱状结构更有利于光生载流子的迁移。HRTEM 图不仅验证了 NN-COF 的柱状结构与 NT-COF 的片层堆积结构, 还可以看到有序的晶格条纹 (图 4c、g)。NN-COF 和 NT-COF 的相邻晶格条纹间的距离分别为 0.623 和 0.581 nm, 与前文两种 COFs 材料的晶胞参数 c 值 (NN-COF, 0.6388 nm; NT-COF, 0.5943 nm) 吻合, 进一步说明了 NN-COF 和 NT-COF 是具有较高结晶度的多孔聚合物。通过 NN-COF 和 NT-COF 的 EDS 图 (图 4d、h) 可以看到, NN-COF 和 NT-COF 中 C、N、O 3 种元素分布较为均匀。

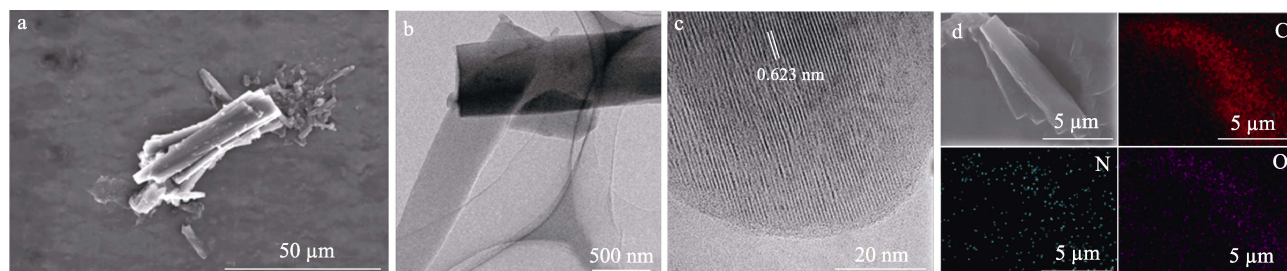
2.2 稳定性分析

图 5a、b 是 NN-COF 和 NT-COF 的 TGA 曲线。

从图 5a、b 可以看出, NN-COF 和 NT-COF 质量损失率为 5% 时的温度 (T_d) 分别为 247 和 263 °C, 表明这两种 COFs 材料具有一定的热稳定性。

图 5c、d 是 NN-COF 和 NT-COF 的化学稳定性测试结果。

从图 5c、d 可以看出, 两种 COFs 材料在恶劣的酸碱条件下 (浓度为 6 mol/L 的 HCl 和 NaOH 水溶液) 以及强极性有机溶剂 (甲醇、二氯甲烷、乙腈、丙酮) 中失去了它们的晶体结构, 甚至在四氢呋喃中分解, 在一些极性较小的溶剂 (石油醚和乙酸乙酯) 中可保持一定的结晶度。



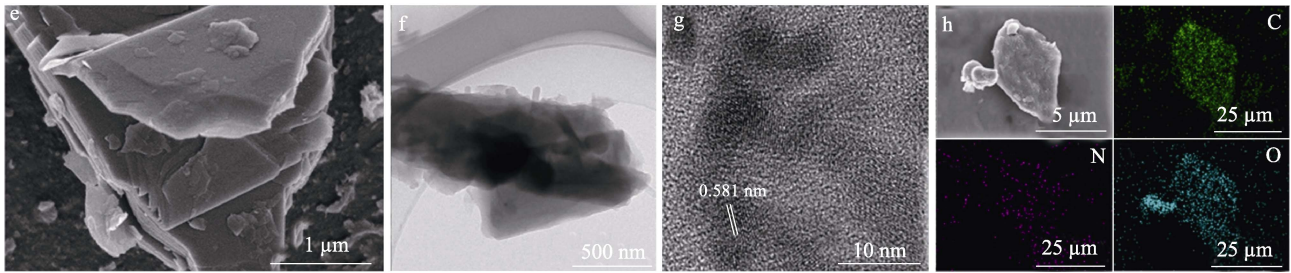


图 4 NN-COF 的 SEM 图 (a)、HRTEM 图 (b)、晶格衍射条纹 (c) 和元素分布图 (d); NT-COF 的 SEM 图 (e)、HRTEM 图 (f)、晶格衍射条纹 (g) 和元素分布图 (h)

Fig. 4 SEM image (a), TEM image (b), HRTEM image (c) and element distribution (d) of NN-COF; SEM image (e), TEM image (f), HRTEM image (g) and element distribution (h) of NT-COF

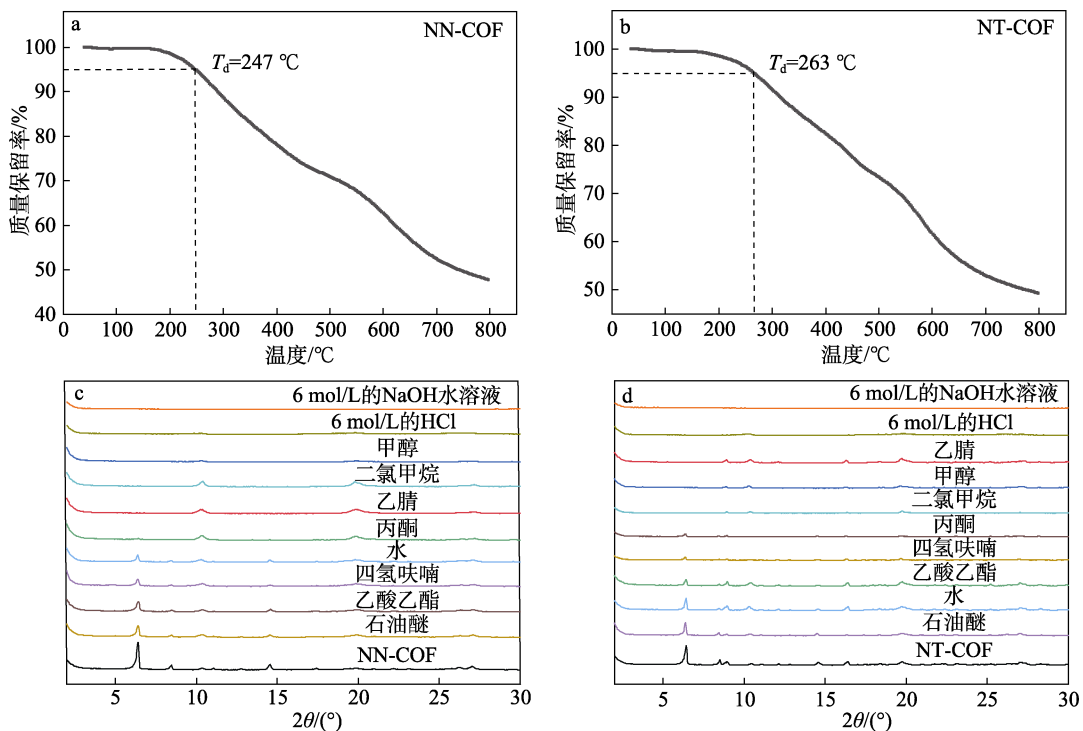


图 5 NN-COF (a) 和 NT-COF (b) 的 TGA 曲线; NN-COF (c) 和 NT-COF (d) 在不同溶剂中浸泡 12 h 后的 PXRD 谱图

Fig. 5 TGA curves of NN-COF (a) and NT-COF (b); PXRD patterns of NN-COF (c) and NT-COF (d) after immersion in indifferent solvents for 12 h

2.3 光催化性能测试

图 6 为 NN-COF 和 NT-COF 的光催化 OER 性能测试结果。

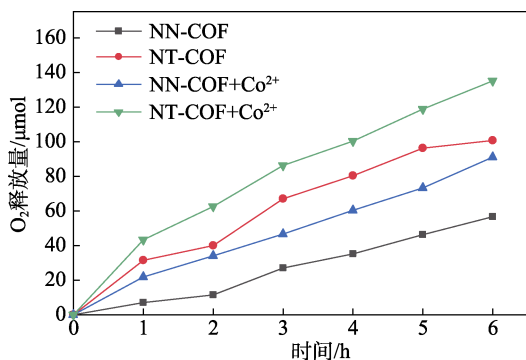


图 6 NN-COF 和 NT-COF 在 6 h 内的 O₂ 释放量
Fig. 6 O₂ release of NN-COF and NT-COF within 6 h

从图 6 可以看出, 根据 1.3.2 节的实验条件, 对比了 50 mg 的 NN-COF 或 NT-COF 作为催化剂添加到 100 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液与 0.2 g La₂O₃ 组成的混合溶液中的光催化析氧速率, 并对比了添加 7.4 mg Co(NO₃)₂·6H₂O 作为助催化剂后的光催化析氧速率。

经计算, 在 300 W ($\lambda > 420$ nm) 氙灯连续照射 6 h 内, 无助催化剂条件下, NN-COF 和 NT-COF 的平均析氧速率分别为 188.87 和 335.60 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$; 添加质量分数为 3% (以 COFs 质量计) 的 Co²⁺ 作为助催化剂且其他条件不变的情况下, NN-COF 和 NT-COF 的平均析氧速率分别提升到 303.73 和 449.53 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。NT-COF+Co²⁺ 在高通单色光 $\lambda = 450, 500, 550$ nm 下的 AQY 分别为 3.20%、1.70%、

1.17%。根据图 6 及以上计算结果, NT-COF 对光照下水 OER 的催化活性显著高于 NN-COF。

2.4 光电性质测试

图 7a 为 NN-COF 和 NT-COF 的固体紫外-可见漫反射光谱。

从图 7a 可观察到, NN-COF 和 NT-COF 在可见光范围内都有较强的吸收, 说明这两种碳碳双键连接的 COFs 材料均具有较大的共轭结构, 而 NT-COF 中三嗪单元的吸电子能力和高度平面性使其可见光吸收范围比 NN-COF 更宽。由 Tauc-plot 曲线 (图 7b、c) 计算得到, NN-COF 和 NT-COF 的带隙 (E_g) 分别是 1.13 和 0.72 eV, 说明 NT-COF 可以吸收更多的光子, 其较窄的带隙也有利于光生电子的跃迁, 从而提高其光催化性能。

利用紫外光电子能谱图 (UPS) 进一步分析 NN-COF 和 NT-COF 的价带信息及价电子跃迁能力

(图 7d、e)。UPS 谱图中, 左侧二次电子截止边的值显示, NT-COF (16.05 eV) 比 NN-COF (16.03 eV) 具有更大的功函数; 右侧费米能级边的值 (插图) 显示, NT-COF (0.63 eV) 比 NN-COF (0.69 eV) 具有更小的费米能级, 说明 NT-COF 比 NN-COF 更适合电子跃迁。结合前文所得带隙, 由 1.3.3 节公式 (2)、(3) 计算得到 NN-COF 的价带最大值 (E_{VBM}) 为 -5.88 eV, 导带最小值 (E_{CBM}) 为 -4.75 eV, NT-COF 的 E_{VBM} 及 E_{CBM} 分别为 -5.80 eV 和 -5.08 eV。将 NN-COF 和 NT-COF 的能带与水分子分解的能级对比 (图 7f), 可以看到两种 COFs 材料的能带均跨越水氧化成 O_2 的能级, 说明在热力学上 NN-COF 和 NT-COF 均可驱动可见光照射下的水分子解析出 O_2 , 其中 NT-COF 由于 E_{VBM} 更接近水分子氧化反应的能级, 理论上更有利于催化水分子 OER 的进行。

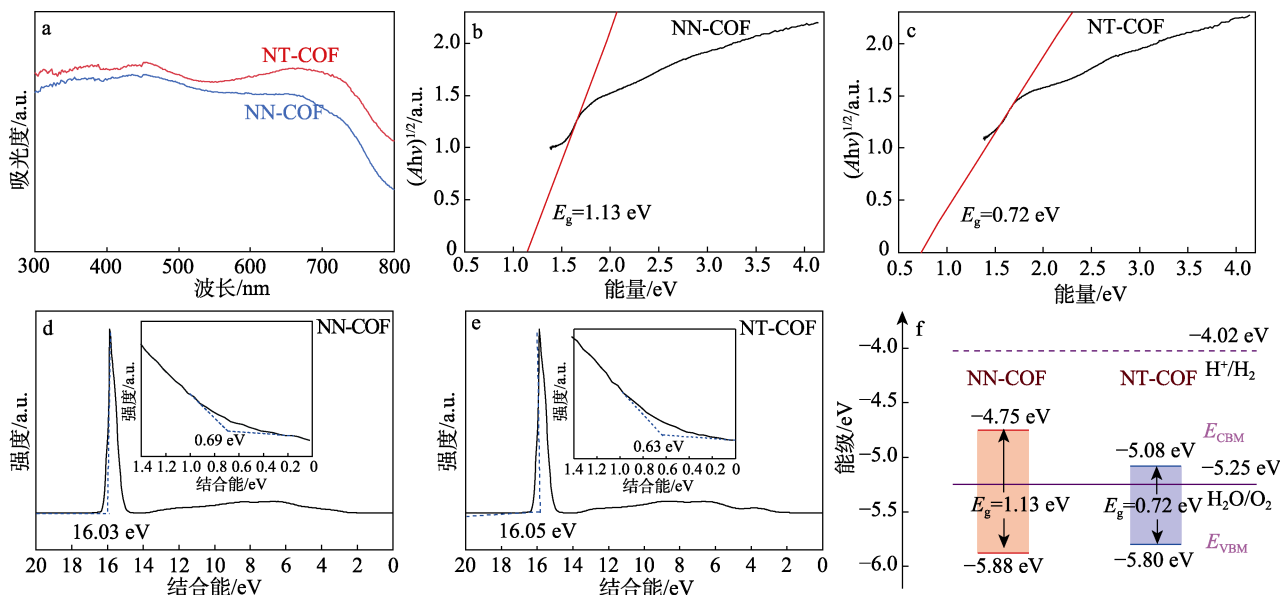


图 7 NN-COF 和 NT-COF 的 UV-Vis DRS 谱图 (a)、NN-COF (b) 和 NT-COF (c) 的 Tauc-plot 曲线; NN-COF (d) 和 NT-COF (e) 的 UPS 谱图; NN-COF 和 NT-COF 的能级示意图 (f)

Fig. 7 UV-Vis DRS spectra of NN-COF and NT-COF (a); Tauc-plot curve of NN-COF (b) and NT-COF (c); UPS spectra of NN-COF (d) and NT-COF (e); Energy level of NN-COF and NT-COF (f)

图 8 为 NN-COF 和 NT-COF 的 PL 光谱、时间分辨光致发光 (TRPL) 光谱、光电流响应曲线和 Nyquist 曲线。

从图 8a 的 PL 光谱可以看出, NN-COF 仅在 507 nm 处出现极弱的荧光发射峰, 而 NT-COF 在 483 nm 处表现出较强的荧光发射峰, 表明 NT-COF 比 NN-COF 生成了更多的光生载流子; 从图 8b 的 TRPL 光谱可以看出, NN-COF 的平均激发态光电子寿命为 5.9924 ns, 而 NT-COF 的平均激发态光电子寿命仅为 1.6501 ns, 说明 NT-COF 更紧密的层间堆积促进了载流子的迁移和复合。

从图 8c 的光电流响应曲线可以看出, 随着光照

的开关切换, 两种材料都周期性表现出光电流响应, 其中 NT-COF 的光电流密度 ($2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 明显高于 NN-COF ($1.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 说明在同等条件下 NT-COF 光生电子-空穴的分离效率更高。

从图 8d 的 Nyquist 曲线可以看出, NT-COF 对电荷转移的电阻小于 NN-COF, 进一步证明 NT-COF 中更优的平面性、更强的层间 π - π 堆积共轭效应有利于电荷传递。

综上所述, NN-COF 和 NT-COF 均具有覆盖整个可见光区域的吸光范围、良好的光生载流子产生和迁移能力, 其中 NT-COF 因其更大的 π - π 共轭结构和更强的层间相互作用以及更强的光生载流子的产生和

迁移能力, 对水分解 OER 具有更好的催化性能。

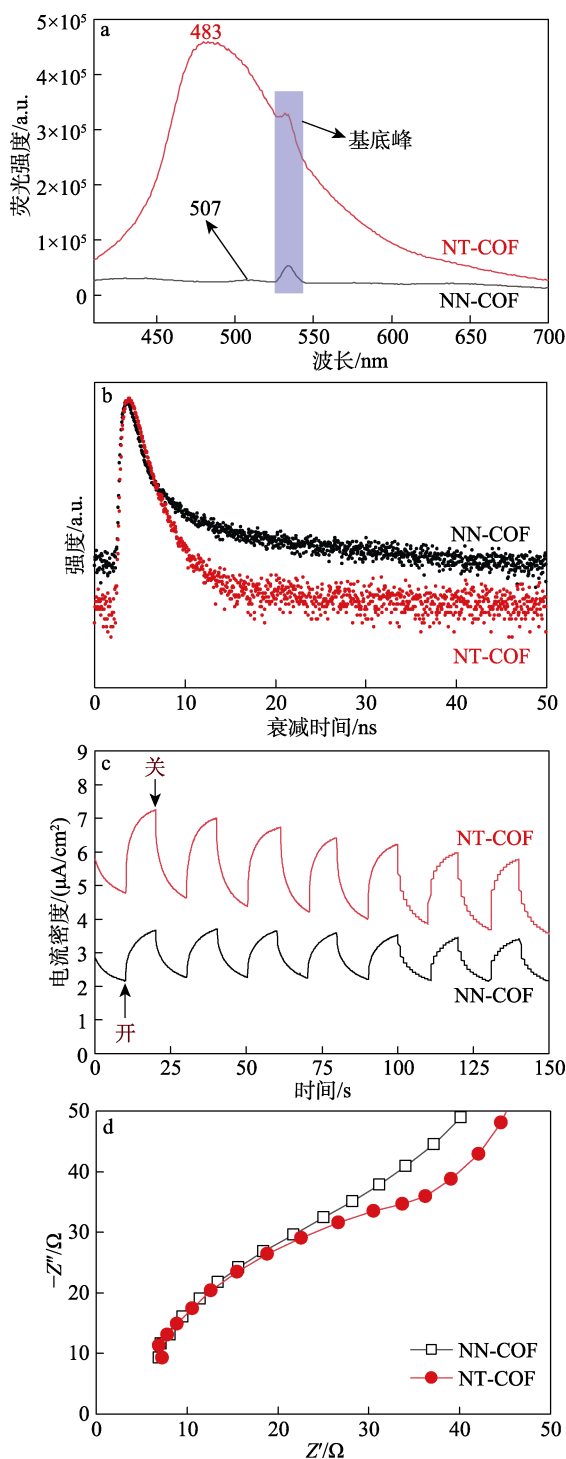


图 8 NN-COF 和 NT-COF 的 PL 光谱 (a)、TRPL 光谱 (b)、*I-t* 曲线 (c) 及 Nyquist 曲线 (d)
Fig. 8 PL spectra (a), TRPL spectra (b), *I-t* curves (c) and Nyquist plots (d) of NN-COF and NT-COF

2.5 机理推测

为探究 NN-COF 和 NT-COF 的结构稳定性, 对比了催化反应前后 NN-COF 和 NT-COF 的红外吸收光谱 (图 9a、b)。可以看到, 在 6 h 的光催化反应后, NN-COF 和 NT-COF 的 FTIR 谱图均没有明显变

化, 说明其化学结构保持良好。

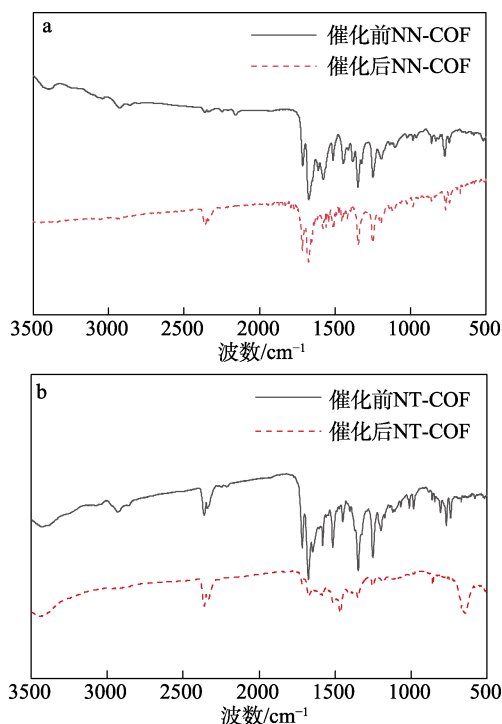


图 9 光催化水分子 OER 前后 NN-COF (a) 和 NT-COF (b) 的 FTIR 对比谱图
Fig. 9 FTIR spectra before and after photocatalytic OER of NN-COF (a) and NT-COF (b)

根据实验结果、水分子断裂重组生成 O₂ 的过程^[8] 及相关文献[22,24], 推测了 NN-COF 及 NT-COF (片段) 对光照下水 OER 的催化机理, 如图 10 所示。

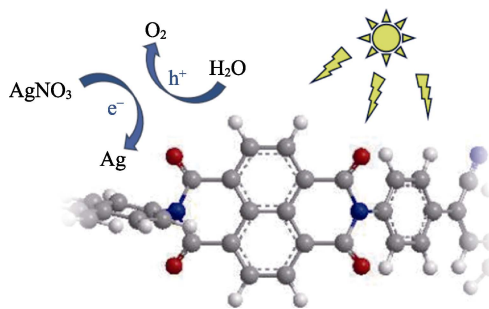


图 10 推测的反应机理示意图
Fig. 10 Schematic diagram of the presumed reaction mechanism

在可见光照射下, NN-COF 和 NT-COF 产生电子-空穴对, 其中光生电子迁移至电负性较强的羰基氧, 被光催化体系中的电子牺牲剂 AgNO₃ 消耗, 生成的 Ag 纳米粒子沉积在材料表面继续捕获电子, 从而抑制了光生电子与空穴的复合; 光生空穴迁移至材料表面富集, 并将体系中的水分子氧化释放 O₂。由于 NT-COF 中较为缺电子的萘酰亚胺单元更有利于光生空穴的富集, 同时更大的 $\pi-\pi$ 共轭结构和更

强的层间相互作用,因而具有更强的光生载流子产生和迁移能力,表现出更高的催化活性。

3 结论

本文以 NBA 作为基础构筑单体,将 N-CHO 作为给体单元、TFPT 作为受体单元分别与 NBA 脱水缩合,构筑了由碳碳双键连接的 NN-COF 和 NT-COF。通过结构、形貌、光电性能表征和光催化性能测试,证明了两种 COFs 材料吸光性能良好,且具备适当的能级结构,能够在可见光照射下催化水 OER 的进行。光催化性能测试结果表明,在连续反应 6 h 内,NN-COF 和 NT-COF 的平均析氧速率分别为 188.87 和 335.60 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$;添加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 助催化剂后,NN-COF 和 NT-COF 的平均析氧速率分别为 303.73 和 449.53 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。与 NN-COF 相比,NT-COF 中三嗪单元具有较强的吸电子能力和高度平面性,使其具有更紧密的层间 π - π 堆积、更宽的可见光吸收范围和更强的光生载流子产生能力,相对缺电子的萘酰亚胺单元更有利于光生空穴在其杂原子上的积累,从而具有更高的催化活性。本文结果证明了引入电子供体-受体结构调控 COFs 材料应用性能的可行性,为设计和制备性能优良的 COFs 材料提供了思路和方法,具有一定的实际应用价值。

参考文献:

- [1] LI R G (李仁贵), LI C (李灿). Research status and development of photocatalytic water splitting for solar energy conversion[J]. Science & Technology Review (科技导报), 2020, 38(23): 49-61.
- [2] YOU J H, ZHAO Y, WANG L, *et al.* Recent developments in the photocatalytic applications of covalent organic frameworks: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125822.
- [3] ZHAO S Y (赵苏艳), LIU C (刘畅), XU H (徐浩), *et al.* Two-dimensional covalent organic frameworks photocatalysts[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2020, 32(2/3): 274-285.
- [4] GUO L P, NIU Y L, RAZZAQUE S, *et al.* Design of D-A(1)-A(2) covalent triazine frameworks *via* copolymerization for photocatalytic hydrogen evolution[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(10): 9438-9445.
- [5] LYU M B, REN X T, CAO R H, *et al.* Zn (II) porphyrin built-in D-A covalent organic framework for efficient photocatalytic H_2 evolution[J]. Polymers, 2022, 14(22): 4893.
- [6] DONG M, LI W, ZHOU J, *et al.* Microenvironment modulation of imine-based covalent organic frameworks for CO_2 photoreduction[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2022, 40(22): 2678-2684.
- [7] ZHANG Y Z, CAO L L, BAI G Y, *et al.* Engineering single Cu sites into covalent organic framework for selective photocatalytic CO_2 reduction[J]. Small, 2023, 19(22): 2300035.
- [8] EISENBERG R, GRAY H B. Preface on making oxygen[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 47(6): 1697-1699.
- [9] CHEN J, TAO X P, LI C Z, *et al.* Synthesis of bipyridine-based covalent organic frameworks for visible-light-driven photocatalytic water oxidation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 262: 118271.
- [10] 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/OL]. Small, 2023, DOI: 10.1002/sml.202303632.
- [11] LAN Z A, FANG Y X, ZHANG Y F, *et al.* Photocatalytic oxygen evolution from functional triazine-based polymers with tunable band structures[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(2): 470-474.
- [12] BI J H, FANG W, LI L Y, *et al.* Covalent triazine-based frameworks as visible light photocatalysts for the splitting of water[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36(20): 1799-1805.
- [13] LEI K, WANG D, YE L Q, *et al.* A metal-free donor-acceptor covalent organic framework photocatalyst for visible-light-driven reduction of CO_2 with H_2O [J]. Chemsuschem, 2020, 13(7): 1725-1729.
- [14] QU W J, HE Y J, LI L Y, *et al.* Donor-acceptor pairs in covalent organic frameworks promoting electron transfer for metal-free photocatalytic organic synthesis[J]. Langmuir, 2021, 37(39): 11535-11543.
- [15] FENG G W, CHENG J, PENG J, *et al.* Donor-acceptor covalent organic framework promotes visible light-induced oxidative coupling of amines to imines in air[J]. Catalysis Science & Technology, 2022, 12(22): 6865-6874.
- [16] ZHAO Y J, LIU H, WU C Y, *et al.* Fully conjugated two-dimensional sp^2 -carbon covalent organic frameworks as artificial photosystem II with high efficiency[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(16): 5376-5381.
- [17] WANG H M (王泓民), DING H M (丁慧敏), WANG C (汪成). Research progress in porphyrin-based covalent organic frameworks[J]. Chemistry (化学通报), 2017, 80(2): 132-138.
- [18] ASCHERL L, EVANS E W, GORMAN J, *et al.* Perylene-based covalent organic frameworks for acid vapor sensing[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(39): 15693-15699.
- [19] XU Y L, WU C X, CHU N, *et al.* Design and synthesis of stable sp^2 -carbon-linked two-dimensional conjugated covalent organic framework for efficient capture of iodine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122776.
- [20] YANG Y L, NIU H Y, XU L, *et al.* Triazine functionalized fully conjugated covalent organic framework for efficient photocatalysis[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 269: 118799.
- [21] CHEN R F, SHI J L, MA Y, *et al.* Designed synthesis of a 2D porphyrin-based sp^2 carbon-conjugated covalent organic framework for heterogeneous photocatalysis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(19): 6430-6434.
- [22] LI H R (李红蕊), CHEN M H (陈铭晖), LIU C X (刘晨曦), *et al.* sp^2 -Carbon covalent organic framework for visible-light-driven photocatalytic water molecules oxidation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(6): 1148-1154.
- [23] CHEN H M, GARDNER A M, LIN G A, *et al.* Triazine-based covalent organic framework for photocatalytic water oxidation: The role of bipyridine ligand and cobalt coordination[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2023, 127(29): 14137-14145.
- [24] LI H R, LUO X, CHEN M H, *et al.* Porous organic polymers involving chloro-substituted peryleneimide for photocatalytic water oxidation under visible light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 443: 136463.