

文章编号: 1008-9357(2020)04-0333-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190424004

低带隙氮杂稠环共轭微孔聚合物用于光催化染料的降解

张 杭, 王 磊, 程 浩, 徐航勋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥微尺度物质国家科学中心, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 利用 1,2,4,5-苯四胺和环己六酮单体之间缩合反应得到一种具有低带隙 (1.22 eV) 的氮杂稠环共轭微孔聚合物(aza-CMP)。光催化降解实验证明 aza-CMP 可以在可见光和近红外光下进行高效光氧化反应, 有效地驱动催化各种有机染料例如刚果红、罗丹明 B 和甲基橙的降解。对比试验表明, 相比其他常见光催化剂如 P25 二氧化钛 (P25-TiO₂)、石墨相碳化氮 (g-C₃N₄) 和银负载二氧化钛 (Ag-TiO₂), aza-CMP 具有更加高效的有机污染物光催化降解性能。此外, 多次循环光催化实验表明, aza-CMP 在催化过程中的结构非常稳定, 在多次降解循环实验后仍能保持其分子结构和高催化活性, 进一步说明光催化降解有机分子染料的活性来源于光生空穴和单线态氧。最后, 液相色谱-质谱联用分析清楚地验证了 aza-CMP 催化降解有机染料的途径。

关键词: 共轭微孔聚合物; 光催化; 近红外光; 单线态氧; 染料降解

中图分类号: O632.6

文献标志码: A

A Low Bandgap Aza-Fused Conjugated Microporous Polymer for Photocatalytic Dye Degradation

ZHANG Hang, WANG Lei, CHENG Hao, XU Hangxun

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Semiconductor photocatalysts can directly use sunlight to produce clean and renewable energy, offering a potentially viable solution for addressing energy and environmental crisis. Recently, conjugated microporous polymers have emerged as a very promising class of materials in solar energy conversion. However, they generally exhibit low catalytic efficiency and insufficient catalytic stability. Moreover, they lack the capability to utilize long-wavelength photons in the near-infrared region. In this work, aza-fused conjugated microporous polymer (aza-CMP) is synthesized via condensation of 1,2,4,5-benzenetetramine and cyclohexanone. The as-obtained aza-CMP exhibits a band-gap as low as 1.22 eV, ensuring that it can absorb both visible light and near-infrared photons. Meanwhile, results show that aza-CMP can effectively drive the degradation of various organic dyes such as Congo Red, Rhodamine B, and Methyl Orange under visible and near-infrared light irradiation. In contrast, other photocatalysts such as P25-TiO₂, g-C₃N₄, and Ag-TiO₂ are unable to oxidize organic dyes

收稿日期: 2019-04-24

基金项目: 国家自然科学基金 (21875235); 国家重点研发计划 (2017YFA0207301)

作者简介: 张 杭 (1993—), 男, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料。E-mail: hzhang26@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 徐航勋, E-mail: hxu@ustc.edu.cn

引用格式: 张 杭, 王 磊, 程 浩, 等. 低带隙氮杂稠环共轭微孔聚合物用于光催化染料的降解 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 333-341.

Citation: ZHANG Hang, WANG Lei, CHENG Hao, *et al.* A Low Bandgap Aza-Fused Conjugated Microporous Polymer for Photocatalytic Dye Degradation [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(4): 333-341.

under near-infrared light irradiation, suggesting that aza-CMP is very efficient in absorbing visible and long-wavelength photons for photocatalytic oxidation of organic pollutants. In addition, multiple cycling experiments confirm that aza-CMP is very stable during the catalytic process, which can retain its structure and high catalytic activity after multiple cycles. Mechanistic investigations further reveal that the active species toward photocatalytic degradation of organic dyes are the photogenerated holes and singlet oxygen. Furthermore, the pathways of the photocatalytic degradation of organic dyes are unveiled by using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), clearly demonstrating the capability of aza-CMP in oxidizing organic dyes into small molecules. This study potentially provides new prospects in the design and synthesis of conjugated polymers for various photocatalytic applications.

Key words: conjugated microporous polymer; photocatalysis; near-infrared light; singlet oxygen; dye degradation

随着人类工业社会的发展,环境污染治理和资源保护问题日益受到关注^[1,2]。其中,工业生产过程中产生的大量可溶性有机染料引起的水污染问题是环境污染的主要问题之一^[3,4]。有机染料具有高毒性和强致癌性,因此对含有有机染料污染物的污水进行降解处理是非常必要的^[5,6]。目前,从工业废水中除去有机染料的主要技术包括化学氧化、电化学处理、膜分离、吸附、光催化、生物修复和微生物分解等^[7,8]。其中,利用半导体材料在太阳光下对污水中有机染料进行降解是最环保、最有效和最具可行性的方法之一^[9-12]。太阳光是清洁能源,它主要包括紫外光($<400\text{ nm}$),可见光($400\sim760\text{ nm}$)以及近红外光($760\sim3\,000\text{ nm}$)。其中紫外光约占6.8%,可见光约占38.9%。值得注意的是,约54.3%的太阳光位于近红外范围^[13]。因此开发具有宽光吸收范围的光催化剂应用到光催化降解反应中,对于实现太阳能的高效利用是非常有意义的。

共轭微孔聚合物(CMP)具有 π -共轭骨架和固有微孔结构等特性^[14-17],在光催化水分解和有机污染物的光降解等领域得到了广泛使用^[18-20]。相比较于成本较高、结构难以调控的无机半导体材料,CMP半导体材料具有许多优势。例如,CMP的光学和电子性质可调控,成本低廉且易于合成,因此,CMP半导体材料在光催化染料降解方面有着广阔的应用前景^[18]。然而,目前所报道的CMP光催化剂大部分只能在紫外和可见光下驱动光催化降解反应,意味着超过一半的太阳能没有被有效利用。这其中的主要问题是具有低带隙($E_g < 1.6\text{ eV}$)又可以降解染料的聚合物半导体种类偏少。

最近,本课题组报道了一种带隙仅为1.22 eV的氮杂稠环共轭微孔聚合物半导体(aza-CMP),并利用aza-CMP实现了在可见光以及近红外区下进行光催化水分解产氧反应^[21]。这项研究表明aza-CMP是一种具有宽光吸收范围的CMP半导体材料,同时它的能带结构显示其在光催化染料降解方面具有潜在应用前景。基于该工作的启发,本文进一步将具有低带隙的aza-CMP应用于光催化降解染料,实验结果表明aza-CMP对刚果红(Congo Red, CR)、罗丹明B(Rhodamine B, RhB)和甲基橙(Methyl Orange, MO)等一些常见的有机染料都具有很强的光催化降解作用。在可见光照射下($760\text{ nm} > \lambda > 420\text{ nm}$),300 min后,3种染料降解率均接近100%,相比较其他传统光催化剂如 TiO_2 、石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)和银负载二氧化钛(Ag-TiO_2)等显示出更优的性能。值得指出的是,即使在近红外光照射下($\lambda > 800\text{ nm}$),aza-CMP仍然能够催化染料降解,而其他光催化剂 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag-TiO_2 在此光谱范围内无催化活性。同时,循环测试表明aza-CMP是一种非常稳定的光催化剂,在多次循环后仍能保持其结构和高催化活性。以上研究成果为共轭有机聚合物材料在光催化领域的应用提供了新的思路和方法,为太阳能的有效利用提供合理途径并有望应用于光催化降解污染物的实际生产中。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐、RhB: 纯度95%,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP): 高效液相色谱级,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;1,3-二苯基异苯并呋喃(DPBF): 纯度97%,上海麦克林生化科技有限公司;MO: 纯度98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;环己六酮八水化合物: 纯度95.0%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;CR、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP): 纯度98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 测试与表征

使用瑞士 Bruker 公司 Avance III-400 型核磁共振仪测定固态 ^{13}C -CP/MAS NMR 谱图,四甲氧基硅烷(TMS)为内标, CCl_4 为溶剂;使用美国热电公司 Thermo-Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪测定红外光谱图,样品为溴化钾粉末压片,扫描范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$;X 射线衍射(XRD)图通过荷兰 PHILIPS 公司的 X'Pert 型号 X 射线衍射仪测得,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 60^\circ$;电子自旋共振(ESR)图谱由日本电子株式会社 JEOL 的 JES-FA200 电子顺磁共振波谱仪测得;使用 FEI Sirion-200 场发射扫描电子显微镜和 Hitachi H-7650 透射电子显微镜观察样品形貌;紫外测试使用日本岛津 UV 3600 紫外-可见光谱仪,扫描范围为 $200\sim 800\text{ nm}$;使用美国麦克仪器公司 Micromeritics ASAP 2020 型比表面积分析仪进行氮气吸附-脱附曲线的测试以及孔径分析;光催化降解实验所用的氙灯光源为北京泊菲莱公司 PLS-SXE 300 型。

1.3 aza-CMP 的合成

在氩气氛围下,将 1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐(1 g, 3.52 mmol)和环己烷六酮八水化合物(0.73 g, 2.35 mmol)加入到圆底烧瓶并置于冰浴中。将硫酸(2.5 mL)与脱氧 *N*-甲基吡咯烷酮(80 mL)混合,混合溶液缓慢加入到上述圆底烧瓶中。反应物在室温下搅拌 2 h 后使用油浴代替冰水浴,加热至 180°C 并保持 8 h。然后冷却至室温,加入水以淬灭反应。使用聚四氟乙烯(0.5 mm)膜过滤并收集从溶液中沉淀的黑色固体产物。将得到的深色固体进一步用甲醇和水索氏提取 3 d,在 120°C 下真空干燥 24 h,最终得到黑色粉末状产物 aza-CMP。

1.4 有机染料降解实验

在可见光和近红外光照射下进行有机染料光降解反应。CR, RhB 和 MO 3 种染料的浓度分别为 1×10^{-3} , $2.8\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 和 $4\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 。在进行光照之前,将染料溶液(30 mL)和 30 mg aza-CMP 在黑暗中搅拌 3 h 以达到吸附-解吸平衡。光催化实验的可见光波段为 $420\text{ nm}<\lambda<760\text{ nm}$,光强为 100 mW/cm^2 ;近红外光波段为 $\lambda>800\text{ nm}$,光强为 9.8 mW/cm^2 。在一定的时间间隔内,收集反应悬浮液(2 mL)并离心以除去光催化剂,取上层清液进行紫外光谱测试。使用 P25 二氧化钛(P25-TiO_2)、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Ag-TiO_2 作为催化剂,测试条件与 aza-CMP 的测试条件相同,比较 aza-CMP 与其他催化剂对污染物的降解性能。

2 结果与讨论

2.1 aza-CMP 的化学结构表征

aza-CMP 的化学结构式见图 1(a)。aza-CMP 固态核磁共振碳谱见图 1(b),谱图显示在 aza-CMP 结构中存在 3 种化学环境的碳原子,其中化学位移 140 附近的峰归属于化学键 C-N 中的碳原子,130 附近的峰可归属于化学键 C=N 中的碳原子,而 110 附近的峰归属于化学键 C=C 中的碳原子。与此同时,傅里叶变换红外光谱进一步确定了 aza-CMP 的结构(图 1(c)),其中 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于氮杂稠环(C-C=N-C)中 C-C 键的振动,而在 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰对应的是 C-C=N-C 中的 C=N 键振动。氮气吸附-脱附曲线见图 1(d),aza-CMP 的比表面积为 $220\text{ m}^2/\text{g}$,微孔孔容为 $0.185\text{ cm}^3/\text{g}$ 。与此同时,通过非定域密度函数理论(NLDFT)方法模拟得到的 aza-CMP 孔径分布曲线(图 1(e))显示其平均孔径约为 1.45 nm,表明 aza-CMP 具有微孔聚合物特征。对于半导体催化剂而言,能带结构位置的确认至关重要。在我们前期工作的基础上^[21],得到了 aza-CMP 的能带结构示意图(图 1(f))。aza-CMP 的能带位置表明它具有 1.22 eV 的带隙,并且价带的位置很低,表明其具有宽的光吸收范围以及较强的光氧化能力^[22,23],展现出在光催化降解染料应用方面的潜力。

2.2 aza-CMP 的表面形貌表征

由于高分子纳米片层与层之间存在强相互作用,高度共轭的 aza-CMP 易于堆叠形成聚集的多层结构。由图 2(a)所示 aza-CMP 的 SEM 图像可以看出,aza-CMP 表现为不规则的片状形态聚集体,其尺寸达几微米。图 2(b)所示的 TEM 图像同样显示 aza-CMP 具有不规则堆叠的多层结构。与此同时,高分辨透射电镜以及对应的选定区域电子衍射图案均表明 aza-CMP 是无定形结构(图 2(c)),这也与粉末 X 射线衍射(PXRD)表征的结果(图 2(d))相一致,谱图中仅在 27° 左右出现一个较强的由 aza-CMP 层间堆叠导致的衍射峰^[24]。

2.3 aza-CMP 的光催化染料降解性能表征

aza-CMP 在可见光照射下对 CR、RhB 和 MO 的降解性能测试结果如图 3(a, b)所示,在光照 300 min 后对 CR 和 RhB 均能够达到接近 100% 的降解,体现出 aza-CMP 对于 CR 和 RhB 优异的光降解活性。与此同时,

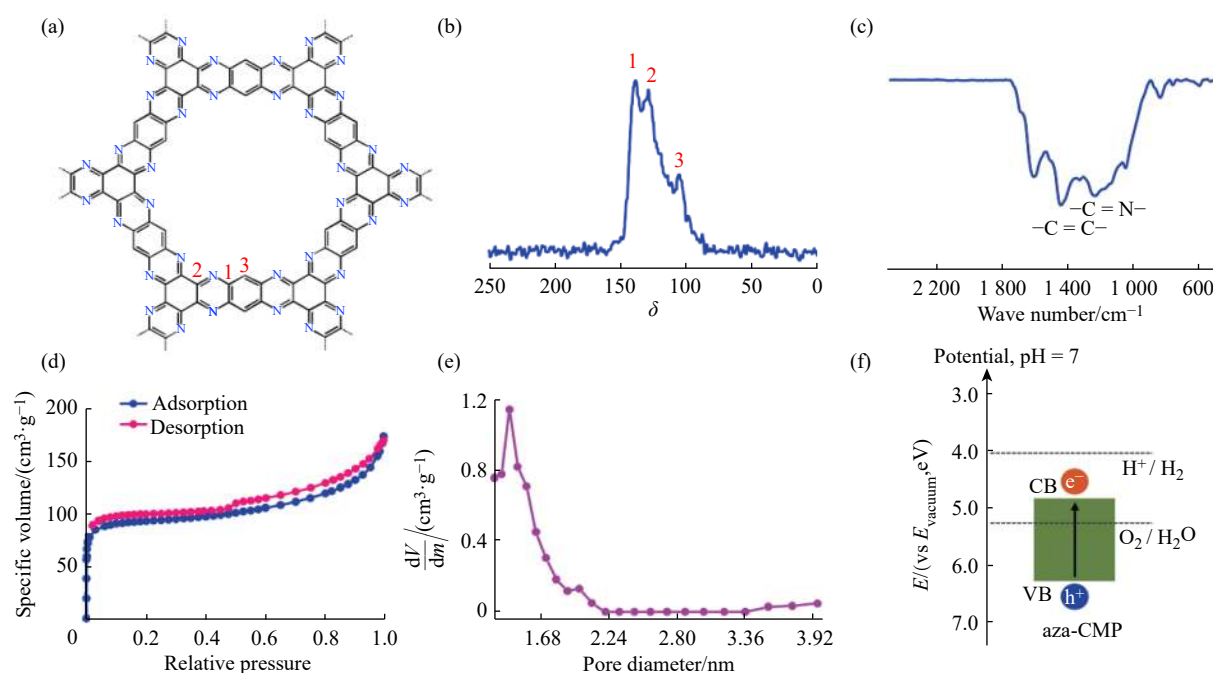


图 1 aza-CMP 的(a)化学结构式, (b)固态核磁共振碳谱, (c)红外光谱图, (d)氮气吸附-解吸等温曲线, (e)通过 NLDFT 方法获得的相应孔径分布, (f)能带结构示意图

Fig. 1 (a) Chemical structure, (b) solid-state ^{13}C -CP/MAS NMR spectrum, (c) FT-IR spectrum, (d) N_2 adsorption-desorption isotherms, (e) corresponding pore size distribution obtained by the NLDFT method, (f) electronic band structure of aza-CMP

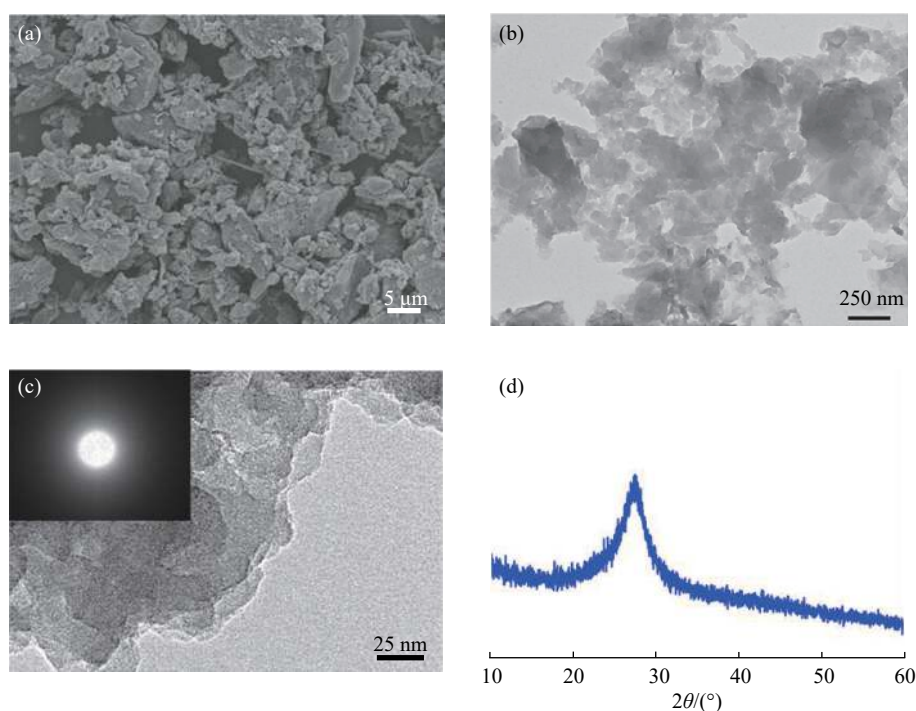


图 2 aza-CMP 的(a)扫描电镜图, (b)透射电镜图, (c)高分辨电镜图和相应的电子衍射图, (d) X 射线衍射谱图

Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images, (c) high-resolution TEM image and the corresponding SAED pattern, (d) XRD pattern of aza-CMP

当 P25-TiO_2 、 Ag-TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 作为光催化剂时, 在 300 min 时对 CR 和 RhB 的最大降解效率仅为 10% 和 60% 左右, 其降解速率明显低于 aza-CMP 的相应值。当 aza-CMP 作为光催化剂时, 在 300 min 内 MO 的降解效率可以高达 85%, 而其他 3 种光催化剂仅能实现最大约 15% 的降解效率(图 3(c))。与此同时, aza-CMP 降解反应速率常数(k)要远高于其他 3 种光催化剂, 证明 aza-CMP 具有更优异的光催化降解染料性能(图 3(d))。

基于实际应用的需求,我们也设计了一种简单的流动反应装置用于染料降解(图3(e))。通过将一定量的 aza-CMP (~50 mg) 置于石英管中,并从上部加入 CR 溶液,在流动相中进行光催化降解反应。在可见光照射下,通过 aza-CMP 后的 CR 溶液转变为无色,收集得到的溶液紫外光谱测试显示 CR 被完全降解。而当等量的硅胶作为对比样品时,通过后的溶液依旧有颜色,而且紫外光谱也显示 CR 没有被降解。以上结果说明了 CR 在这个连续装置中通过 aza-CMP 时得到了完全的光降解而非物理吸附过程,进一步表明 aza-CMP 光催化染料降解应用的优异性能,并展现潜在的工业应用价值。

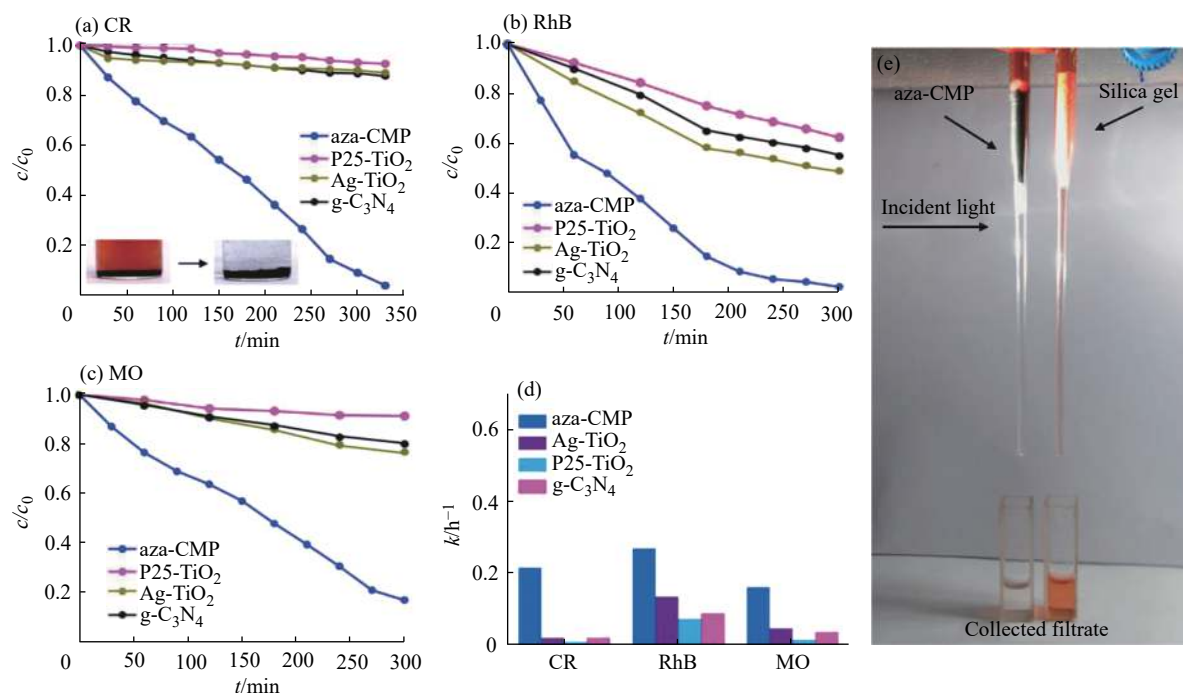


图3 (a, b, c) 光催化降解染料的曲线 ($760\text{ nm} > \lambda > 420\text{ nm}$); (d) 由图(a~c)计算得到的污染物的降解速率常数 k ; (e) 通过流动装置光催化降解 CR

Fig. 3 (a, b, c) Photocatalytic degradation curves ($760\text{ nm} > \lambda > 420\text{ nm}$) using various photocatalysts; (d) Degradation rate constants k calculated from Fig. (a~c); (e) Photocatalytic degradation of CR using a flow device

此外,考虑到 aza-CMP 在近红外光区依旧具有光吸收特性,我们也深入研究了其在近红外光照射下对有机染料的降解活性(图4(a, b, c))。实验结果显示在光照 300 min 后,aza-CMP 对 3 种染料的降解率均能达到 60% 左右。与此同时,其他常见的可见光催化剂如 P25-TiO₂, Ag-TiO₂ 和 g-C₃N₄ 对染料基本没有降解性能。通过计算得到的反应速率常数 k 更能明显看出,aza-CMP 在近红外光照射下仍表现出较高的光催化染料降解活性。

2.4 aza-CMP 的光催化稳定性

对于光催化剂的实际应用而言,催化反应的循环稳定性至关重要。如图5(a)所示,在 5 次循环过程中 aza-CMP 仍能保持对 CR 的降解速率,说明其具有良好的催化稳定性。与此同时,进一步比较光催化反应前后 aza-CMP 的化学结构,固体核磁谱图表明催化前后没有出现明显的变化(图5(b)),同时红外光谱以及 X 射线衍射谱图(图5(c, d))也显示其结构未发生明显变化,以上结果均说明 aza-CMP 具有优异的光催化稳定性。

2.5 aza-CMP 光催化降解反应机理的探究

鉴于 aza-CMP 表现出优异的光催化染料降解性能,本文进一步对其催化降解机理进行了探究。对于光催化降解反应而言,催化降解反应的活性物质通常有羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)和光生空穴(h^+)等^[25-28]。首先,aza-CMP 的能带结构显示其不能产生 $\cdot\text{OH}$ 以及 $\cdot\text{O}_2$ 自由基,故排除了两者的可能性。接着,本文利用 DPBF 在光照下发生氧化降解实验来验证 $^1\text{O}_2$ 是否存在^[29]。如图6(a, b)所示,DPBF 空白试验对照中光照 90 min 后的降解效率仅为 10% 左右。而当 aza-CMP 存在时,DPBF 在光照 90 min 后的降解效率升高至 70% 左右,说明 aza-CMP 能够在光照条件下产生 $^1\text{O}_2$ 。与此同时,进一步利用 ESR 光谱检测活性氧元素,结果如图6(c)所示。当使用 TEMP 作为自由基捕捉剂时,光照时会产生典型的 $^1\text{O}_2$ 信号且随着光照时间的延长信号增大^[28]。这一结果与以上 DPBF 降解实验结果相一致,说明

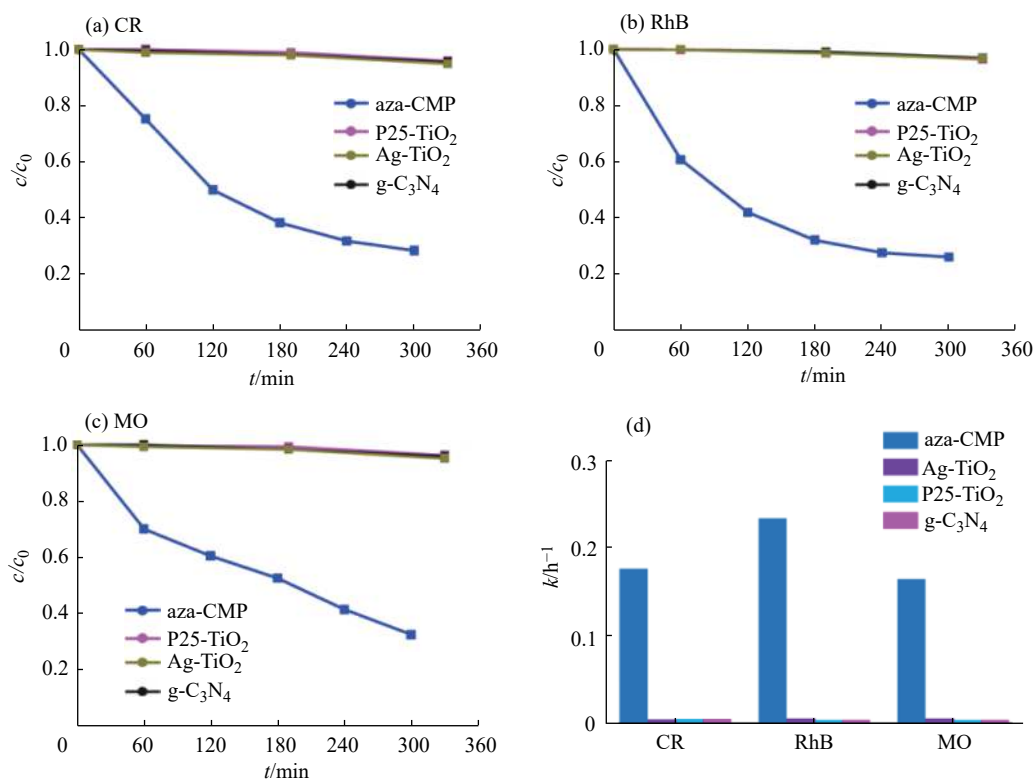


图4 (a, b, c) 光催化降解染料的曲线($\lambda > 800$ nm); (d) 由图(a~c)计算得到的污染物的降解速率常数 k

Fig. 4 (a, b, c) Photocatalytic degradation curves ($\lambda > 800$ nm) using various photocatalysts; (d) Degradation rate constants k calculated from Fig.(a—c)

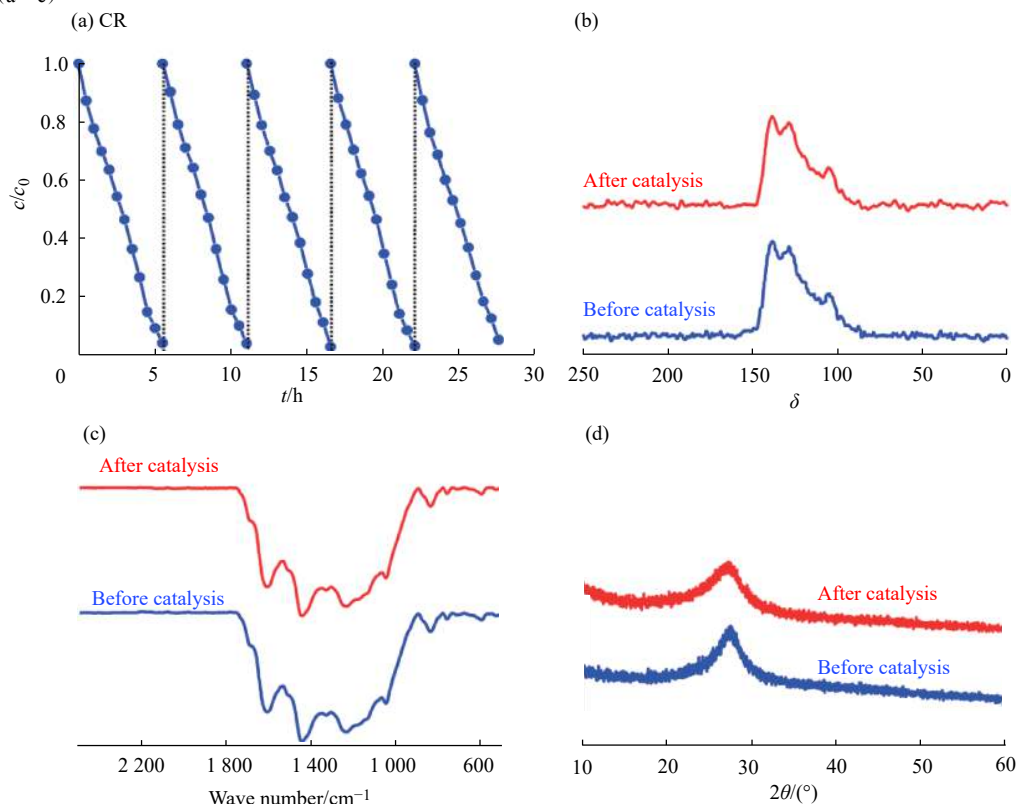


图5 (a)可见光下 aza-CMP 光催化 CR 降解的循环性能图; (b) aza-CMP 在光催化前后的固体核磁共振谱图; aza-CMP 在光催化前后的(c)红外光谱图和(d)X 射线衍射谱图

Fig. 5 (a) Photocatalytic degradation of CR for consecutive cycles using aza-CMP as the photocatalyst under visible light irradiation; (b) Solid-state ¹³C-CP/MAS NMR spectra of aza-CMP; (c) FT-IR spectra and (d) XRD patterns of aza-CMP before and after photocatalysis

aza-CMP 能够在光照条件下产生 $^1\text{O}_2$ 。另一方面,当添加甲醇和异丙醇作为空穴牺牲剂时,aza-CMP 对于 CR 的降解能力大大降低(图 6(d))^[28],说明光生空穴的消耗降低了 aza-CMP 的降解性能。以上结果表明 aza-CMP 在光照条件下产生的 $^1\text{O}_2$ 和光生空穴是催化降解染料的活性物质。

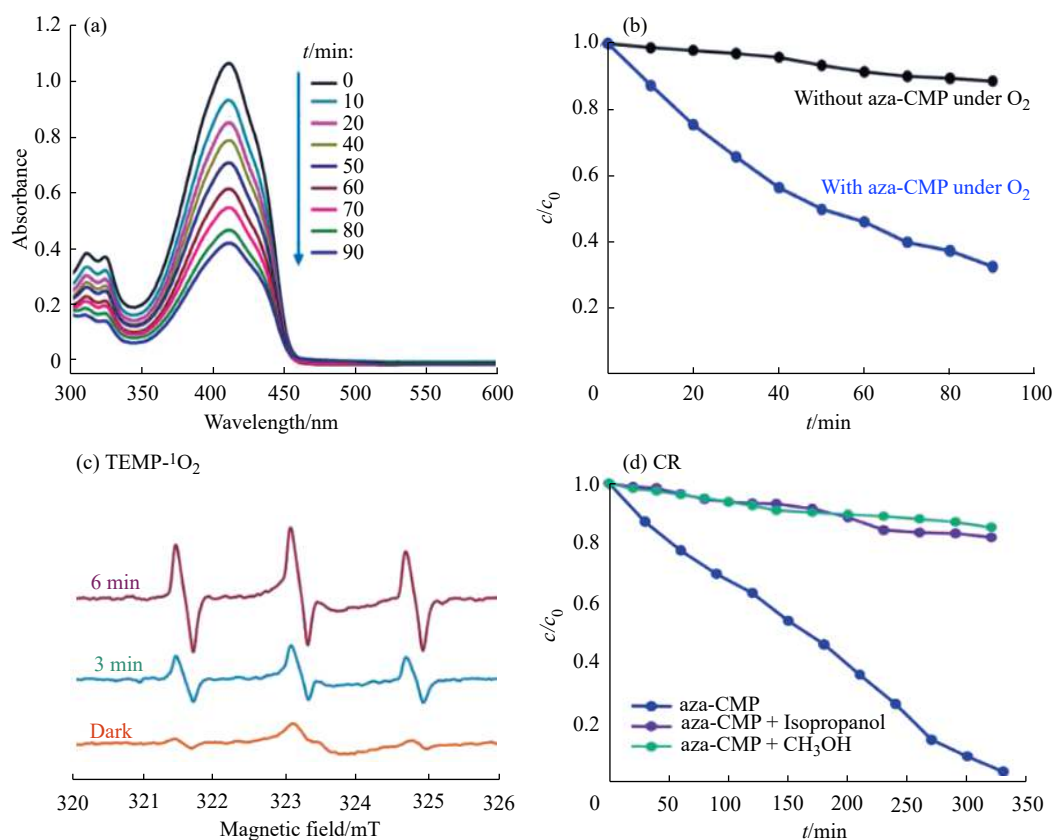


图 6 (a) aza-CMP 在氧气氛围下光降解 DPBF 的紫外光谱图; (b) aza-CMP 降解 DPBF 的曲线; (c) 利用 TEMP 捕捉单线态氧的电子顺磁共振谱图; (d) 添加空穴牺牲剂的条件下, aza-CMP 光降解刚果红的光催化降解曲线

Fig. 6 (a) UV-Vis spectra of aza-CMP photodegradation DPBF in oxygen atmosphere; (b) Curves for degradation of DPBF using aza-CMP; (c) ESR spectra of $^1\text{O}_2$ captured by TEMP spin probes; (d) aza-CMP photocatalytic degradation curves of CR in the presence of hole scavengers

2.6 CR 的光催化降解路线

为了进一步确定 aza-CMP 光催化降解染料的机理以及可能的反应中间体产物,我们重点研究了 CR 的光降解过程。图 7(a)为光降解过程中 CR 溶液的 LC-MS 分析得到的降解产物质谱图^[30-32]。通过对降解产物进行进一步的分析比对,得到了 CR 光降解过程可能的路线图(图 7(b))。降解过程主要分为 3 步: (1) C—N 键以及 C—S 键断裂形成一些分子量较大的中间体(反应①); (2), N=N 键被进一步氧化断裂, 形成一些萘基小分子(反应②); (3) 随着降解反应进一步进行, 苯环被氧化, 得到一些小分子量的单体(反应③和④)。

3 结 论

- (1) 鉴于低带隙 aza-CMP 的能带结构, 成功将其用于可见光和近红外光下驱动光催化有机染料降解反应。
- (2) 在可见光照射 300 min 的降解效率均接近 100%, 红外光照射 300 min 的降解效率均接近 60%, 性能远高于其他常见的光催化剂。
- (3) aza-CMP 是一种非常稳定的光催化剂, 在多次循环反应后仍能保持其结构和高活性。
- (4) aza-CMP 在光催化降解过程中的主要活性物质是光生空穴和产生的 $^1\text{O}_2$ 。

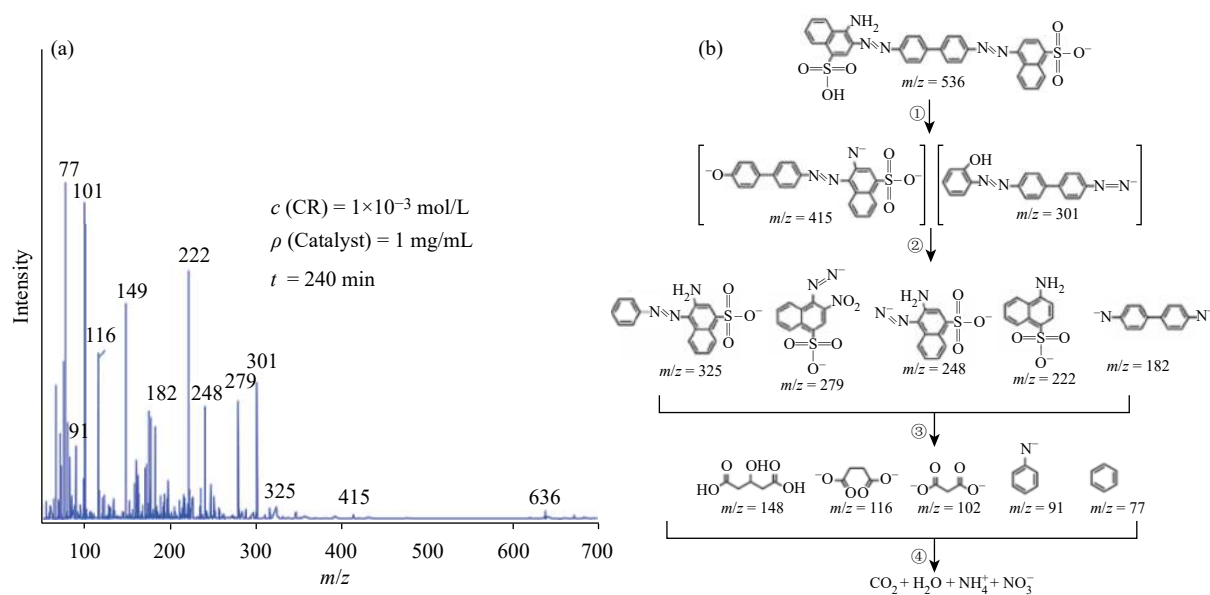


图7 (a)CR降解产物质谱图;(b)可能的CR光催化降解路线

Fig. 7 (a) LC-MS spectra of photodegraded CR solution ; (b) Proposed degradation pathways of CR

参考文献:

- [1] TONG H, OUYANG S, BI Y, *et al.* Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [2] ALI S H, GIURCO D, ARNDT N, *et al.* Mineral supply for sustainable development requires resource governance [J]. *Nature*, 2017, 543(7645): 367-372.
- [3] SHANNON M A, BOHN W P, ELIMELECH M, *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-310.
- [4] MEI L, ZHAO H, LU B. Ultra-Efficient photocatalytic properties in porous tungsten oxide/graphene film under visible light irradiation [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(12): 1500116.
- [5] LIU D, WANG J, BAI X, *et al.* Self-assembled PDINH supramolecular system for photocatalysis under visible light [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(33): 7284-7290.
- [6] AMEEN S, AKHTAR M S, KIM Y S, *et al.* Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO₂ and poly(1-naphthylamine)/TiO₂: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 103(1-2): 136-142.
- [7] NEUBERT S, PULISOVA P, WIKTOR C, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation rates at rutile TiO₂ photocatalysts modified with redox co-catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2014, 230: 97-103.
- [8] ABDELWAHAB N A, HELALY F M. Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 50: 162-171.
- [9] ZHAO W, MA W, CHEN C, *et al.* Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(15): 4782-4783.
- [10] 周婷, 龚伟凡, 郭佳. 共价有机框架的设计、制备及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(3): 189-215.
- [11] HU Y, GAO X, YU L, *et al.* Carbon-coated CdS petalous nanostructures with enhanced photostability and photocatalytic activity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(21): 5636-5639.
- [12] XU J, WANG Z, ZHU Y. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g-C₃N₄ nanosheets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 27727-27735.
- [13] WANG X, MA Y, SHENG X, *et al.* Ultrathin polypyrrole nanosheets via space-confined synthesis for efficient photothermal therapy in the second near-infrared window [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2217-2225.
- [14] XU Y, JIN S, XU H, *et al.* Conjugated microporous polymers: Design, synthesis and application [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(20): 8012-8031.

- [15] COOPER A I. Conjugated microporous polymers [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(12): 1291-1295.
- [16] ZHANG C, HE Y, MU P, *et al.* Toward high performance thiophene-containing conjugated microporous polymer anodes for lithium-ion batteries through structure design [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(4): 1705432.
- [17] WU K, GUO J, WANG C. An elastic monolithic catalyst: A microporous metalloporphyrin-containing framework-wrapped melamine foam for process-intensified acyl transfer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(20): 6013-6017.
- [18] SPRICK R S, JIANG X J, BONILLO B, *et al.* Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(9): 3265-3270.
- [19] WANG L, WAN Y, DING Y, *et al.* Conjugated microporous polymer nanosheets for overall water splitting using visible light [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702428.
- [20] 张杭, 王磊, 徐航勋. 用于光催化全解水的二维高分子材料研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2019, 32(2): 140-154.
- [21] WANG L, WAN Y, DING Y, *et al.* Photocatalytic oxygen evolution from low-bandgap conjugated microporous polymer nanosheets: A combined first-principles calculation and experimental study [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(12): 4090-4096.
- [22] CHEN Y, JIA X L, ZHI J L, *et al.* Enhanced driving force and charge separation efficiency of protonated g-C₃N₄ for photocatalytic O₂ evolution [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6973-6979.
- [23] ZHANG J S, SUN J H, MAEDA K, *et al.* Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis [J]. *Energy Environmental Science*, 2011, 4(3): 675-678.
- [24] HUANG H H, de SILVA K K H. Structural evolution of hydrothermally derived reduced graphene oxide [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 6849-6858.
- [25] GHOSH S, KOUAME A N, RAMO L, *et al.* Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light [J]. *Nature Materials*, 2015, 14: 505-511.
- [26] YU K, YANG S, LIU C, *et al.* Degradation of organic dyes via bismuth silver oxide initiated direct oxidation coupled with sodium bismuthate based visible light photocatalysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7318-7326.
- [27] GNAYEM H, SASSON Y. Hierarchical nanostructured 3D flowerlike BiOCl_xBr_{1-x} semiconductors with exceptional visible light photocatalytic activity [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(2): 186-191.
- [28] ZHANG C, ZHU Y. Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(13): 3537-3545.
- [29] DING Y J, CHEN Y P, ZHANG X L, *et al.* Controlled intercalation and chemical exfoliation of layered metal-organic frameworks using a chemically labile intercalating agent [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(27): 9136-9139.
- [30] CHOWDHURY P R, BHATTACHARYYA K G. Synthesis and characterization of Co/Ti layered double hydroxide and its application as a photocatalyst for degradation of aqueous Congo red [J]. *RSC Advance*, 2015, 5: 92189-92206.
- [31] THOMAS M, NAIKOO G A, SHEIKH M, *et al.* Effective photocatalytic degradation of Congo red dye using alginate/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposite hydrogel under direct sunlight irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 327: 33-43.
- [32] HOUASA A, LACHHEB H, KSIBI M, *et al.* Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 31(2): 145-157.