

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.05.007

Pt/COF-LZU1 花状催化剂的制备及其对染料的催化性能

刘巍^{1,2}, 孙佩芸^{1,2}, 计雅佳^{1,2}, 赵晶^{1,2}, 代昭^{1,3}, 魏俊富^{1,2}

(1. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了净化染料废水, 采用简单的室温合成法和原位还原法相结合, 制备了具有高活性和高稳定性的 Pt/COF-LZU1 花状催化剂, 对催化剂的形貌和化学结构进行表征, 并以亚甲基蓝(MB)为模型污染物研究了催化剂的催化降解性能。结果表明: 该方法操作简便, 可通过调控冰醋酸(HAc)浓度可以控制 COF 的形貌和尺寸。当 HAc 浓度为 17.5 mol/L 时, 可以制备出形态良好、尺寸均匀的花状 COF-LZU1 载体, 并且能够均匀负载铂纳米粒子; 在中性条件下, Pt/COF-LZU1 花状催化剂在 150 min 内对 MB 的脱色率达到 90.05%, 总有机碳(TOC)去除率为 89.93%, 速率常数为 0.015 85 min⁻¹; 此外, 催化剂具有良好的稳定性和可重用性, 在 5 个反应循环中表现出稳定的催化效率, 在环境修复等领域具有应用潜力。

关键词: 共价有机框架材料(COFs); 多相催化剂; 亚甲基蓝; 催化性能; 废水处理

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)05-0045-06

Preparation of Pt/COF-LZU1 flower-like catalyst and its catalytic performance for dyes

LIU Wei^{1,2}, SUN Peiyun^{1,2}, JI Yajia^{1,2}, ZHAO Jing^{1,2}, DAI Zhao^{1,3}, WEI Junfu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to purify dye wastewater, Pt/COF-LZU1 flower-like catalyst with high activity and stability was prepared by simple room temperature synthesis and in situ reduction method. The morphology and chemical structure of the catalyst were characterized. The catalytic degradation performance of the catalyst was studied using methylene blue (MB) as the model pollutant. The results indicated that this method was easy to operate and the morphology and size of COF could be controlled by adjusting the concentration of acetic acid (HAc). When the HAc concentration was 17.5 mol/L, the flower-like COF-LZU1 carrier with good shape and uniform size could be prepared and could support platinum nanoparticles uniformly. Under neutral conditions, the decoloration rate of MB by Pt/COF-LZU1 flower catalyst reached 90.05% within 150 min, TOC removal rate was 89.93% and the rate constant was 0.015 85 min⁻¹. Moreover, the catalyst showed excellent stability and reusability, exhibiting stable catalytic efficiency in 5 reaction cycles, which had potential application in environmental remediation and other field.

Key words: covalent organic frame materials (COFs); heterogeneous catalyst; methylene blue; catalytic performance; wastewater treatment

近年来,以有机染料等为主要污染源的水体污染情况日益严峻^[1]。然而,传统的处理方法难以实现水中

有机污染物的去除,甚至可能造成二次污染^[2]。因此,迫切需要开发经济高效的水处理方法。目前,高级催

收稿日期: 2023-01-02

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(2018M631746);天津市高等学校教育委员会科技发展基金项目(2018KJ200)

通信作者: 刘巍(1981—),女,博士,副教授,主要研究方向为高分子负载金属纳米粒子的合成与应用。E-mail: liu.wei@tiangong.edu.cn

化氧化工艺(AOPs)在水中污染物去除方面表现出了巨大的应用前景^[9]。其核心是制备具有优异的活性和稳定性的多相催化剂。

研究^[4]表明,载体材料的选择在催化过程中起着重要作用。作为一种新型的有机多孔聚合物,共价有机框架材料(COFs)由轻元素(H、B、C、N、O等)通过硬共价键连接而成^[5]。利用其结构特性,COFs已被证明是金属纳米颗粒的优秀固定平台。2011年,Ding等^[6]报道了第1例具有二维(2D)层状结构的亚胺COF材料(记为COF-LZU1)。该COF-LZU1材料是以1,4-二氧六环为有机溶剂、以冰乙酸做为催化剂、以均苯三甲醛和对苯二胺为原料制备合成的,在水和大多数有机溶剂中具有良好的稳定性。此外,其重叠层片状排列的结构为Pd(OAc)₂的掺入提供了可能,得到的含Pd(II)的COF在Suzuki-Miyaura偶联反应中表现出优异的催化活性,从而首次实现了COF材料的催化应用。Zhang等^[7]制备的Fe-TiO₂@COF在环境光下表现出优异的降解亚甲基蓝(MB)的光催化活性,并且可以多次重复使用而不损失其催化活性。Xu等^[8]报道了Fe₃O₄@COF-Au对4-硝基苯酚和亚甲基蓝具有较高的催化活性和方便的磁分离性。

近年来,溶剂热法已广泛应用于COF材料的合成^[9]。然而,由于溶剂热法通常需要相对复杂的反应条件,得到的COFs通常形貌不可控或呈亚微米尺寸,使其在大多数溶剂中分散性较差,限制了COFs的进一步应用^[10]。目前,一种绿色室温合成COFs的策略^[11]引起了人们的极大兴趣,因为该策略能够精确控制反应过程,减缓反应速率,并且容易获得不同形态的高结晶度COFs,利于COFs的大规模合成。

因此,本文通过简单的室温合成法合成了形貌可控的COF-LZU1载体材料,并结合原位还原法制备了Pt/COF-LZU1花状催化剂。这种室温合成法操作简便,产量大,易于大规模合成。通过这种方法合成的COF-LZU1不仅结晶度高,还可通过调控HAc浓度来控制其形貌。在中性条件下,系统研究了Pt/COF-LZU1花状催化剂降解MB的性能。该催化剂以稳定的COF-LZU1作为支撑材料,并通过硼氢化钠原位还原将铂纳米粒子均匀地分散在COF-LZU1花状载体材料上,可以有效避免其聚集,呈现更多的催化活性位点,从而提高催化剂的稳定性和活性。同时,COF材料可以有效吸附污染物,扩大催化界面面积,与金属纳米粒子的催化作用产生协同效应,从而提高污染物的去除效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:无水乙腈(ACN)、无水乙醇,均为分析纯,天津康科德科技有限公司,其中,无水乙腈经氢化钙干燥,蒸馏纯化后使用;均苯三甲醛(TFB)、对苯二胺(PDA)、氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O),均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;冰醋酸(HAc)、硼氢化钠(NaBH₄)、过氧化氢(H₂O₂)、丙酮(48-50%),均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;亚甲基蓝(MB),分析纯,天津市天新精细化工开发中心。

仪器:HitachiH-7650型透射电子显微镜,日本日立公司;Agilent 730型电感耦合原子发射光谱仪,安捷伦科技有限公司;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪、NEXSA型X射线光电子能谱仪,美国Thermo Fisher科技公司;D8 Advance型X射线衍射仪,德国布鲁克公司;ASAP 2020M型防腐物理吸附仪,美国麦克有限公司;UV-2700型紫外-可见分光光度计、TOC-L型总有机碳分析仪,日本岛津公司。

1.2 Pt/COF-LZU1花状催化剂的制备

1.2.1 COF-LZU1载体的制备

根据文献[12]中室温合成法制备了不同尺寸和形貌的COF-LZU1,并对其进行了适当修饰。具体步骤为:在10 mL离心管中加入0.9 g(0.04 mmol/L)的TFB和0.9 g(0.06 mmol/L)的PDA,然后加入5 mL ACN。将得到的混合物超声2 min,以使单体完全溶解。再在每个离心管中加入不同浓度(1.0~17.5 mol/L, 800 μL)的催化剂HAc,立即剧烈振荡10 s,室温静置72 h,离心收集得到的黄色沉淀,分别用THF和无水乙醇各洗涤3次。最后,将制备的黄色粉末在60 °C高真空下干燥24 h。

1.2.2 Pt/COF-LZU1花状催化剂的制备

以NaBH₄为还原剂,原位还原氯铂酸的丙酮溶液,合成了Pt/COF-LZU1催化剂。具体步骤为:将0.03 g COF-LZU1载体分散在装有30 mL无水乙醇的100 mL圆底烧瓶中,置于磁力搅拌器上匀速搅拌。接着向混合物中加入800 μL 0.029 43 mol/L的氯铂酸丙酮溶液,低速避光搅拌反应12 h。之后,调高转速,将0.02 g NaBH₄溶于0.05 mL水中(NaBH₄与Pt的摩尔比为10:1),迅速加入液面以下,继续避光搅拌30 min后停止。所得到的Pt/COF-LZU1经离心分离,再用无水乙醇反复洗涤3次,真空烘箱室温干燥至恒重。

1.3 Pt/COF-LZU1花状催化剂的表征

用透射电子显微镜(TEM)观察样品表面形貌和粒

径分布;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定样品中金属元素含量;用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析样品的化学结构;用X射线衍射仪(XRD)表征样品的晶体结构;用防腐物理吸附仪(BET)分析样品的比表面积和孔径分布;用X射线光电子能谱(XPS)测定样品的元素组成和化学状态。

1.4 催化降解性能测试

以亚甲基蓝(MB)为模型污染物,通过降解试验评价 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的催化性能。典型反应在 100 mL 反应器中进行,反应器中含有 MB 溶液(50 mL, 10 mg/L)和 0.01 g Pt/COF-LZU1 花状催化剂,初始溶液 pH=7。采用循环水浴冷却,使反应温度保持在 25 °C,悬浮液搅拌 30 min 以建立吸附-解吸平衡。然后在体系中加入 2 mL H₂O₂ 触发催化反应。在预定的时间间隔内,取出 2 mL 溶液并立即离心,然后分析染料的残留浓度。作为对照,也分别在仅存在 H₂O₂ 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的条件下对 MB 进行降解。所有实验均进行 3 次,取结果的平均值。以 MB 降解率和总有机碳(TOC)去除率作为研究催化剂活性的指标,分别按式(1)和式(2)计算,然后利用式(3)伪一阶动力学模型研究了 MB 的去除动力学:

$$\text{MB 降解率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{TOC 降解率} = \frac{\text{TOC}_0 - \text{TOC}_t}{\text{TOC}_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$-\ln(C_t/C_0) = Kt \quad (3)$$

式中: C_t 和 C_0 分别为 t 时刻的质量浓度和 MB 的初始质量浓度(mg/L); K 为反应速率常数(min^{-1}); t 为反应时间(min)。在 MB 降解的循环实验中,催化剂通过收集、洗涤(用水和无水乙醇)和干燥(与制备相应新鲜催化剂的步骤相同)来回收最后一次使用的催化剂。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 TEM 分析

据文献[13]报道,制备亚胺基 COFs 通常需要使用高沸点和有害的有机溶剂、长反应时间和溶剂热条件。在此基础上,本研究采用 HAc 作为催化剂,在室温条件下合成了不同粒径、形态可控的 COF-LZU1。如文献[14]所述,HAc 分子的浓度对 COFs 的形态控制起着关键作用。因此,本文研究了不同浓度 HAc 对 COF 形貌的调控作用,如图 1 所示。由图 1(a)可见,当 HAc 浓度为 1 mol/L 时,可以得到粒径为 1.85 μm 的球形 COF。随着 HAc 浓度的不断增大,COF-LZU1 的形貌

由球形逐渐变为花型,颗粒尺寸由微米逐渐减小到纳米。由图 1(f)观察到 COF-LZU1 呈现均匀的粒径(约 400 nm)和分层的花状结构,有利于铂纳米粒子的负载。

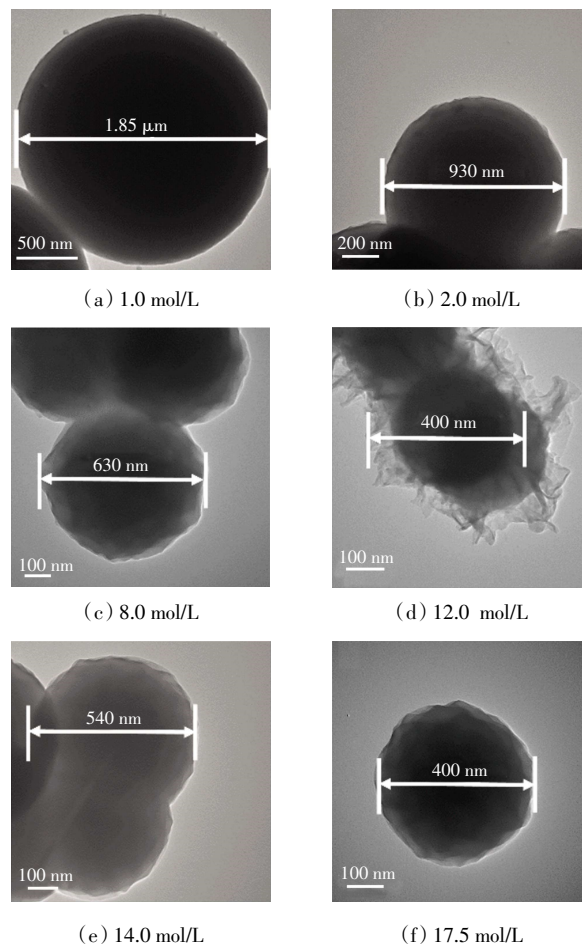


图 1 不同浓度 HAc 制备的花状 COF-LZU1 载体的 TEM 图像

Fig.1 TEM images of flower-like COF-LZU1 support prepared with different concentrations of HAc

观察 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 TEM 图像如图 2 所示。

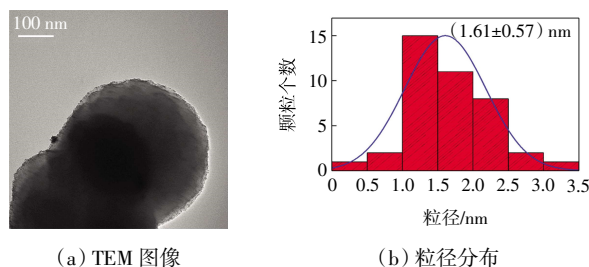


图 2 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 TEM 图像及铂纳米粒子的粒径分布

Fig.2 TEM image of Pt/COF-LZU1 flower-like catalyst and particle size distribution of Pt nanoparticles in catalyst

由图 2 可以看到,COF-LZU1 载体表面均分布有

大量较暗的点,表明细小的铂纳米粒子在 COF 材料上分布均匀。这可能是因为 COF 的孔径限制了铂纳米粒子的生长,有利于其均匀负载。同时,TEM 图像显示了铂纳米粒子的生长并没有破坏载体的花状分层结构。从 TEM 图中分别随机选取 40 多个颗粒进行统计分析,结果表明加载的铂纳米粒子粒径分布较窄,平均粒径为 (1.61 ± 0.57) nm。超细的铂纳米粒子有利于在后续的催化降解中发挥作用。同时本文用 ICP-OES 测定了铂的元素质量分数为 18.96%。

2.1.2 红外光谱图分析

通过 FTIR 分析研究 COF-LZU1 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂化学结构,如图 3 所示。图 3 中,曲线 a 为 COF-LZU1 的红外谱图。其中,在 1496 cm^{-1} 和 1620 cm^{-1} 处的峰分别对应于 C—H 在苯环上的面内弯曲振动和亚胺 C=N 键的拉伸振动^[15]。这证实了 COF-LZU1 的成功合成。在 1397 、 1697 、 3420 cm^{-1} 处分别为醛基 C—H 面弯曲振动峰、醛基 C=O 伸缩振动峰和氨基拉伸振动峰,表明 COFs 骨架边缘仍存在不饱和醛和氨基^[16]。在曲线 b 上观察到类似的光谱,这表明 Pt 纳米粒子在负载过程中完整地保留了 COF-LZU1 花状载体的化学结构。

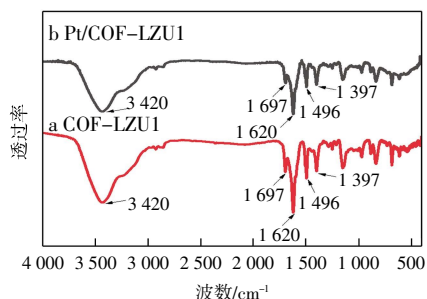


图 3 COF-LZU1 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的红外光谱
Fig.3 FTIR spectra of COF-LZU1 and Pt/COF-LZU1 flower-like catalysts

2.1.3 XRD 分析

COF-LZU1 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 可见,COF-LZU1 在 (100) 面对应的 4.8° 处出现了一个很强的峰值,表明该材料的结晶度很高^[17]。同时,COF-LZU1 在 $2\theta = 7.8^\circ$ 、 9.0° 、 11.9° 也出现了衍射峰,分别对应于 (110) 、 (200) 和 (210) 晶面^[18]。而位于 $20^\circ \sim 25^\circ$ 的宽峰是由于 COF 材料本身的 π - π 堆叠产生的^[19]。Pt/COF-LZU1 花状催化剂曲线中位于 38.51° 、 46.41° 和 66.27° 的衍射峰分别指向铂晶体结构(JCPDS #04-0802)的 (111) 、 (200) 和 (220) 面^[20],证明 NaBH_4 已将 PtCl_6^{2-} 成功还原为 Pt 纳米粒子。对比 Pt 纳米粒子负载前后,COF-LZU1 的特征衍射峰没有明显变化,表明铂纳米粒子的加载不会破坏

COF-LZU1 载体的晶体结构。

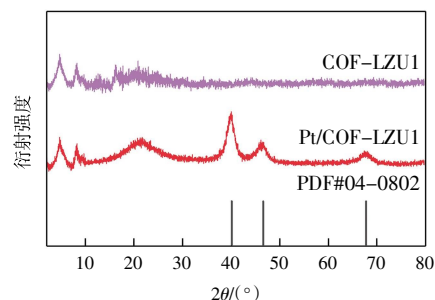


图 4 COF-LZU1 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 XRD 光谱
Fig.4 XRD patterns of COF-LZU1 and Pt/COF-LZU1 flower-like catalysts

2.1.4 XPS 分析

为了进一步研究基于 COF-LZU1 纳米催化剂的元素组成和化学状态,进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测定。图 5 显示了 COF-LZU1 和 Pt/COF LZU1 花状催化剂的 XPS 全扫描光谱。

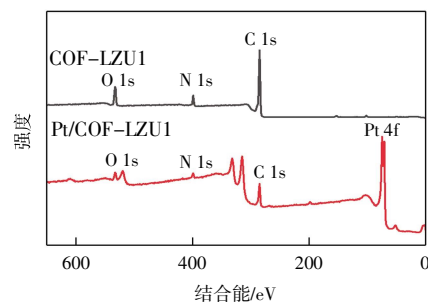


图 5 COF-LZU1 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 XPS 全扫描光谱
Fig.5 XPS full-scan spectra of COF-LZU1 and Pt/COF-LZU1 flower-like catalysts

由图 5 可知,Pt/COF-LZU1 花状催化剂由 C、N、O、Pt 组成,其中 Pt 4f 信号的出现证实了 Pt 纳米粒子在 COF-LZU1 表面的成功负载。

图 6 所示为 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的 Pt 4f 光谱。

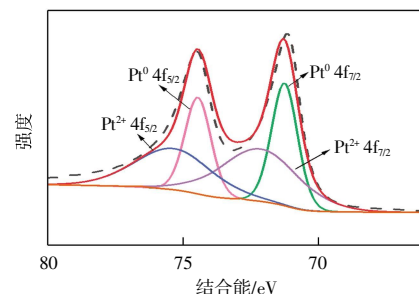


图 6 Pt 4f 的高分辨谱

Fig.6 High resolution spectrum of Pt 4f

由图 6 可见,在 71.3 、 74.5 、 72.2 和 75.4 eV 处反褶积为 4 个峰值,分别归因于 $\text{Pt}^0 4f_{7/2}$ 、 $\text{Pt}^0 4f_{5/2}$ 、 $\text{Pt}^{2+} 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pt}^{2+} 4f_{5/2}$ 。这表明 Pt 主要处于金属态,同时也存在 Pt (II)。其中, Pt^{2+} 的存在可能是由于暴露在空气中的 Pt^0

被再氧化为 Pt^{2+} 。

2.1.5 BET 分析

本文测得 COF-LZU1 花状载体的 BET 比表面积 (SBET) 和总孔隙体积分别为 $50.73 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.082 \text{ cm}^3/\text{g}$, 同时测得 COF 的微孔孔径为 1.8 nm 左右, 与其自身的 1.8 nm 的微孔结构相符合^[21]。综上, COF-LZU1 较大的比表面积和孔隙体积有利于铂纳米粒子的负载和污染物的吸附, COF 的微孔结构有利于小分子的传质。

2.2 催化剂的催化性能测试

2.2.1 中性条件下对 MB 的催化活性

为证明制备的 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的去污能力, 选择 MB 作为模型底物并进行一系列的对照实验来研究每种组分在 MB 降解中的作用, 如图 7 所示。

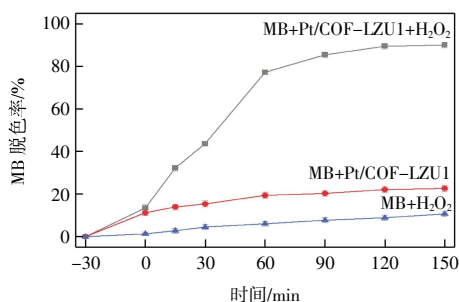


图7 催化剂对 MB 的脱色效果

Fig.7 Decoloration effect of catalyst on MB

由图 7 可见, 在 $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 存在下, 150 min 后 MB 脱色率仅为 10.73% , 说明在没有催化剂的情况下, 仅使用 H_2O_2 不能有效去除 MB。当 MB 溶液中仅存在 Pt/COF-LZU1 花状催化剂时, 随着反应时间的增加, 脱色率有所提高, 为 22.66% , 这主要是由于 MB 可以被 COF 物理吸附^[22], 有利于局部提高催化中心附近的 MB 浓度。当 MB 溶液中加入 H_2O_2 和 Pt/COF-LZU1 花状催化剂时, 150 min 内 MB 的脱色率达到 90.05% , 表现出优异的催化活性。这主要归因于催化剂的存在活化了 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 并结合了 COFs 的吸附效应。采用拟一阶动力学模型研究了 MB 去除动力学, 如图 8 所示。

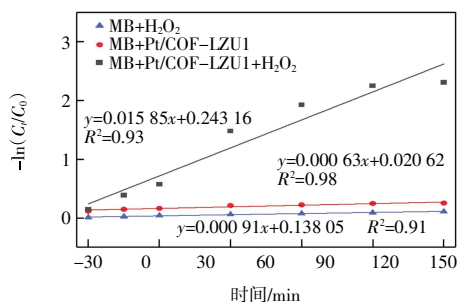


图8 催化剂的伪一阶动力学曲线

Fig.8 Linearized pseudo-first-order kinetics curves of catalysts

由图 8 可知, Pt/COF-LZU1 花状催化剂在 H_2O_2 存在下表现出最大的表观速率常数 $K(0.01585 \text{ min}^{-1})$ 。虽然染料的脱色是降解过程中的一个重要步骤, 但这一过程可能会产生无色和有毒的副产物, 这增加了水处理的成本^[23]。为了证明溶液中 TOC 的持续减少, 本实验测得中性条件下 150 min 后 TOC 去除率为 89.93% , 与脱色率相对应, 表明 MB 被降解。

2.2.2 催化剂稳定性测试

本文研究了 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的稳定性和可重复使用性。中性条件下, 在再生催化剂的情况下, 连续进行 MB 降解实验, Pt/COF-LZU1 花状催化剂在 5 个反应循环中表现出稳定的催化效率, 稳定性令人满意, 如图 9 所示。

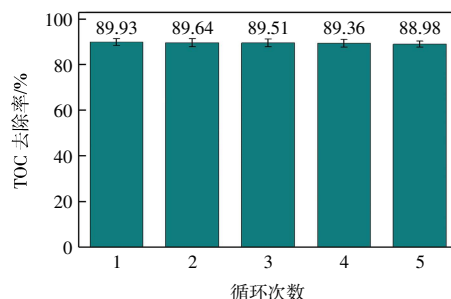


图9 催化剂的稳定性

Fig.9 Stability of catalyst

3 结论

本文采用绿色简单的室温合成法, 以 TFB 和 PDA 为原料, 通过调节 HAc 的浓度制备了一系列形貌可控, 尺寸均匀、结晶度高的 COF-LZU1 材料。这种室温合成法操作简便, 产量大, 易于大规模合成。并以 COF-LZU1 为载体, 制备出了 Pt/COF-LZU1 花状催化剂; 以 MB 为模型污染物, 研究了中性条件下 Pt/COF-LZU1 花状催化剂的催化效果。结果表明:

(1) 随着 HAc 的浓度不断增大, COF-LZU1 的形貌由球形逐渐变为花型, 颗粒尺寸逐渐减小。当 HAc 浓度为 17.5 mol/L 时, 可以制备出形态良好、尺寸均匀的花状 COF-LZU1 载体。

(2) Pt/COF-LZU1 花状催化剂在 150 min 内对 MB 的脱色率达到 90.05% , TOC 去除率为 89.93% , 速率常数为 0.01585 min^{-1} 。这种优异的催化性能可以归因于吸附效应 (COFs) 和催化活性 (H_2O_2) 的结合。

(3) Pt/COF-LZU1 花状催化剂在 5 个反应循环中表现出稳定的催化效率, 具有较高稳定性和可重用性。

参考文献:

[1] KATHERESAN V, KANSEDO J, LAU S Y. Efficiency of

- various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(4): 4676–4697.
- [2] MOMINA M, SHAHADAT M, ISAMIL S. Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(43): 24571–24587.
- [3] ZEWEDE A A, ZHANG L L, LI Z F, et al. A review of the application of sonophotocatalytic process based on advanced oxidation process for degrading organic dye[J]. *Reviews on Environmental Health*, 2019, 34(4): 365–375.
- [4] SAMAD S, LOH K S, WONG W Y, et al. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(16): 7823–7854.
- [5] GENDY E A, IFTHIKAR J, ALI J, et al. Removal of heavy metals by covalent organic frameworks (COFs): A review on its mechanism and adsorption properties[J]. *Journal of Environmental chemical engineering*, 2021, 9(4): 105687.
- [6] DING S Y, GAO J, WANG Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19816–19822.
- [7] ZHANG Y M, HU Y M, ZHAO J H, et al. Covalent organic framework-supported Fe-TiO₂ nanoparticles as ambient-light-active photocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(27): 16364–16371.
- [8] XU Y L, SHI X F, HUA R, et al. Remarkably catalytic activity in reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by Fe₃O₄@COF supported noble metal nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118142.
- [9] GONG Y N, GUAN X Y, JIANG H L. Covalent organic frameworks for photocatalysis: Synthesis, structural features, fundamentals and performance[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 475: 214889.
- [10] SUN B, WANG D, WAN J L. Template synthesis of imine-based covalent organic framework core-shell structure and hollow sphere: A case of COFTTA-DHTA[J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(8): 1098–1102.
- [11] MA W D, LI G R, ZHONG C, et al. Room-temperature controllable synthesis of hierarchically flower-like hollow covalent organic frameworks for brain natriuretic peptide enrichment[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(60): 7362–7365.
- [12] WANG Y T, CHEN J, WANG G P, et al. Fluorescent determination of cysteine and homocysteine via adjustable synthesis of flower-shaped covalent organic frameworks[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131555.
- [13] ZHANG L W, LI Y, WANG Y, et al. Integration of covalent organic frameworks into hydrophilic membrane with hierarchical porous structure for fast adsorption of metal ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 407: 124390.
- [14] JI Y, HE Y F, CHEN R B, et al. Hydrophilic glutathione-modified flower-like hollow covalent organic frameworks for highly efficient capture of N-linked glycopeptides[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(34): 6507–6513.
- [15] WAN X F, WANG X Y, CHEN G X, et al. Covalent organic framework/nanofibrillated cellulose composite membrane loaded with Pd nanoparticles for dechlorination of dichlorobenzene[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 246: 122574.
- [16] QIU R, MU W D, WU C Y, et al. Sandwich-type immunosensor based on COF-LZU1 as the substrate platform and graphene framework supported nanosilver as probe for CA125 detection[J]. *Journal of Immunological Methods*, 2022, 504: 113261.
- [17] XU S, LI Z X, ZHANG L Y, et al. In situ growth of COF-rLZU1 on the surface of silica sphere as stationary phase for high performance liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2021, 221: 121612.
- [18] LIU T Z, HU R, LIU Y, et al. Amperometric immunosensor based on covalent organic frameworks and Pt/Ru/C nanoparticles for the quantification of C-reactive protein[J]. *Mikrochimica Acta*, 2020, 187(6): 320.
- [19] WU Z Y, HUANG X B, LI X J, et al. Covalent-organic frameworks with keto-enol tautomerism for efficient photocatalytic oxidative coupling of amines to imines under visible light[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(12): 2169–2179.
- [20] ZHANG L, HAN C Q, ZHANG P, et al. Ultrafine platinum nanoparticles confined in a covalent organic framework for enhanced enzyme-mimetic and electrocatalytic performances[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(44): 18665–18676.
- [21] LIU Y C, HUANG B B, ZHANG X F, et al. In-situ fabrication of nitrogen-doped carbon nanosheets containing highly dispersed single iron atoms for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 125–133.
- [22] ZHENG J, ZHAO H, NING G B, et al. A novel affinity peptide-antibody sandwich electrochemical biosensor for PSA based on the signal amplification of MnO₂-functionalized covalent organic framework[J]. *Talanta*, 2021, 233: 122520.
- [23] YADAV D, AWASTHI S K. Ni nanoparticle-immobilized imine-linked microspherical covalent organic polymer for degradation studies of organic dyes[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(11): 5460–5469.

本文引文格式:

刘巍, 孙佩芸, 计雅佳, 等. Pt/COF-LZU1 花状催化剂的制备及其对染料的催化性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(5): 45–50.

LIU W, SUN P Y, JI Y J, et al. Preparation of Pt/COF-LZU1 flower-like catalyst and its catalytic performance for dyes[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(5): 45–50 (in Chinese).