引用:曹云濠,魏萍,周冰朴,等. 乙烯键合的三嗪基共价有机框架@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 异质结的构建及其光催化废弃 PET 重整制氢的研究[J]. 聊城大学学报(自然科学版), 2026, 39(6): 931-940.

Citation: Cao Yunhao, Wei Ping, Zhou Bingpu, Peng Chao. Construction of ethylene-bridged triazine-based COF@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ heterojunctions for photocatalytic hydrogen production via waste PET reforming[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2026, 39(6): 931-940.

文章编号 1672-6634(2026)06-0931-10 **DOI** 10.19728/j.issn1672-6634.2026040007

乙烯键合的三嗪基共价有机框架@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 异质结的构建及其光催化废弃 PET 重整制氢的研究

曹云濠[1],魏萍[1],周冰朴[3],彭超[2]

(1. 五邑大学 药学与食品工程学院,广东 江门 529020;2. 五邑大学 环境与化学工程学院,广东 江门 529020;
3. 澳门大学 应用物理及材料工程研究院,澳门 氹仔 999078)

摘要 制备了乙烯键合的三嗪基共价有机框架(TD COF,TDC)负载 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的异质结复合光催化剂。以废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶为原料、南海海水为反应溶剂,利用碱性水解产物乙二醇(EG)作为牺牲剂开展光催化重整制氢实验,最佳催化剂(15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$)的 H_2 产率达到了 4 430.3 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$,分别是 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 与纯 TiO_2 的 15.5 倍和 52.6 倍。总有机碳测试结果显示,反应 5 h 后 TOC 降解率达到了 69.54%。结合 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征结果可知,EG 被氧化为甲酸、乙酸和 CO_3^{2-},且 CO_3^{2-} 特征峰的强度随光催化活性的提升而增强,证实部分 EG 从有机碳被转化为无机碳。该异质结结构有效改善了传统光催化剂中载流子迁移速率慢和电荷分离效率低的缺陷,为实际海水体系中废弃 PET 塑料光催化重整制氢技术研究提供重要参考。

关键词 光催化重整;制氢;聚对苯二甲酸乙二醇酯;$TiO_2/Ti_3C_2O_x$;乙烯键合的三嗪基共价有机框架

中图分类号 TQ116.2;O643.36;Q644.1 **文献标志码** A

Construction of ethylene-bridged triazine-based COF@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ heterojunctions for photocatalytic hydrogen production via waste PET reforming

CAO Yunhao[1], WEI Ping[1], ZHOU Bingpu[3], PENG Chao[2]

(1. School of Pharmacy and Food Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 3. Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macao 999078, China)

Abstract In this study, a vinylene-bonded triazine-based covalent organic framework (TD COF, TDC) loaded $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ heterojunction photocatalyst was synthesized. Using waste PET bottles as carbon source and South China Sea seawater as solvent, under alkaline hydrolysis, polyethylene terephthalate

收稿日期:2026-04-14

基金项目:国家自然科学基金项目(22378317,22308264);广东省自然科学基金项目(2023A1515030089,2022A1515010009);广东省高校重点领域专项项目(2023ZDZX2066);五邑大学港澳联合研发基金项目(2022WGALH09)资助

通信作者:彭超,男,汉族,博士,副教授,研究方向:环境催化、环境检测与分析技术,E-mail:wyuchempc@126.com。

(PET) derived ethylene glycol (EG) served as the sacrificial agent for photocatalytic hydrogen production. Gradient optimization identified 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ as optimal photocatalyst, achieving a H_2 evolution rate of 4 430.3 μmol·g^{-1}·h^{-1}, which is 15.5 and 52.6 times higher than $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ and pure TiO_2, respectively. Total organic carbon (TOC) analysis showed that the TOC removal efficiency reached 69.54% after 5 h photoreforming. ^1H NMR and ^{13}C NMR confirmed EG oxidation to formic acid, acetic acid, and CO_3^{2-}. The rising CO_3^{2-} peak intensity with enhanced activity verifying the mineralization of organic carbon derived from EG oxidation. The heterojunction design overcomes poor charge separation and carrier migration in conventional photocatalysts, providing an important reference for the photoreforming hydrogen production from real seawater with waste PET plastic bottles.

Keywords photocatalytic reforming; hydrogen production; PET; $TiO_2/Ti_3C_2O_x$; TD COF

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)凭借轻质高强、耐化学腐蚀等优良性能,已在食品包装等众多领域实现规模化应用。其全球年产量长期维持数千万吨规模,占全球塑料总产量约10%;在全球消费需求增长的驱动下,其产量依保持稳步增长态势[1-3]。而PET塑料制品因结构稳定、降解难度大,长期在土壤、海洋水体等自然环境中累积,造成持续性污染,给全球生态环境构成严峻挑战,已经成为制约生态环境可持续发展的关键污染源之一[4]。

目前,传统PET废弃物的主要处置方式包括填埋、焚烧和机械回收,这些处置方式存在土壤污染[5]、有毒气体排放[6]以及性能劣化[7-8]等问题。因此,开发反应条件温和、环境兼容性优良、成本可控且回收效率高的PET降解技术,已成为目前研究的热点[9]。光催化重整PET制氢技术可同步实现塑料回收与清洁能源制备。该体系可在pH 8~10的弱碱性环境中,将PET废弃物降解为对苯二甲酸(TPA)、乙二醇(EG)等单体。EG是富含碳氢元素的潜在能源载体,可作为电子牺牲剂参与后续光催化产氢反应。这也让光催化重整技术成为一种兼具环境效益与经济效益的废弃PET理想处置路径[10]。该体系的催化性能高度依赖光催化剂的合理筛选与结构设计,与材料光吸收能力、电荷分离效率及界面表面反应特性密切相关[11-12]。Kang等人[13]制备了$MoS_2/g\text{-}C_3N_4$光催化剂,实现了PET塑料废料的高效光催化升级回收,产物转化规律对EG浓度表现出显著响应特征:低EG浓度(7.96 mmol/L)下,乙酸盐为主要产物,且产量是高EG浓度体系(300 mmol/L)的4倍;而当EG浓度升至300 mmol/L时,产物则以甲酸盐为主。然而,传统的无机光催化剂普遍存在结构可调控性差和电荷分离能力差等缺陷,导致传质效率低,严重制约了光催化制氢活性。

为解决这些问题,共价有机框架(COFs)成为极具潜力的替代催化材料[14]。COFs是一类由强共价键连接的晶态多孔聚合物,可通过结构调控有效优化电荷分离效果,具备传统无机光催化剂无法比拟的优势,因此被广泛应用于光催化制氢领域[15]。Qin等人[16]通过制备ZnZn-Salen-Ni水解酶双核金属COFs,构建了PET直接光催化重整体系,PET转化率接近100%,且甲酸和H_2的生成速率分别为421.46和923.25 μmol·g^{-1}·h^{-1}。虽然单一COF光催化剂理化性质优异,但普遍存在载流子复合率高、光谱响应区间有限等短板。为此,可将COF与其他光催化材料复合,精准匹配催化活性位点与光响应结构,确保光生电荷高效到达活性位点参与反应。

然而,当前绝大多数相关研究均以纯水为反应介质,且使用高纯PET试剂作为实验原料,鲜有面向真实海洋环境与实际废弃PET的研究报道。鉴于此,本研究直接采用真实海水替代纯水,并以废弃PET塑料水解产物作为牺牲剂,构建真实海水中废弃PET光催化重整制氢反应体系。制备了$TiO_2/Ti_3C_2O_x$光催化剂,再经醛胺缩合制备了乙烯键合的三嗪基共价有机框架(TD COF, TDC)有机半导体光催化剂,进一步构筑了TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$异质结光催化剂。该光催化剂最优析氢速率高达4 430.3 μmol·g^{-1}·h^{-1},相较于纯TiO_2和$TiO_2/Ti_3C_2O_x$分别提升52.7倍和15.5倍。所构筑的异质结可显著加快载流子迁移速率、强化电荷分离效率,从根本上解决了单一组分光催化剂载流子复合严重的瓶颈问题,为海水环境中废弃PET塑料的高效光催化重整制氢提供了新颖的研究思路与可行的技术路线。

1　实验部分

1.1　实验试剂

手风琴形貌多层 $Ti_3C_2T_x$(纯度>98.0%)购自新烯科技有限公司;氢氧化钠(NaOH,分析纯)、三甲基-1,3,5-三嗪〔Trimethyl-1,3,5-triazin(TMTA),98%〕、马来酸酐($C_4H_2O_3$,99.5%)和 1,4-二甲醛苯〔1,4-diformylbenzene(DFB),98%〕购自麦克林生化科技股份有限公司;氘代水(D_2O,99.9%)和氘代二甲基亚砜(DMSO,99.9%)购自安耐吉化学试剂有限公司;过氧化氢(H_2O_2,分析纯)、氢氧化钾(KOH,分析纯)和盐酸(HCl,分析纯)购自广州化学试剂厂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料瓶取自日常生活中的废弃物。

1.2　材料的合成与制备

1.2.1　TiO_2 的制备。采用文献中的方法[17],以 100 mg 的 $Ti_3C_2T_x$、15 mL HCl(1 mol/L)和 615 mg 的 $NaBF_4$ 作为原料,在 180 ℃下水热反应 36 h 合成锐钛矿相 TiO_2。

1.2.2　$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的制备。取 200 mg $Ti_3C_2T_x$ 分散于 60 mL NaOH 溶液(1 mol/L)和 4 mL H_2O_2(30%)的混合溶液中,室温剧烈搅拌 30 min 后,转移至高压水热釜中,在 160 ℃下保温 12 h。待自然冷却至室温后,经抽滤并反复洗涤至中性,在 60 ℃下真空干燥 24 h 得到 $Na_2Ti_3O_7/Ti_3C_2T_x$。然后,浸入 200 mL 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中进行阳离子交换,得到 $H_2Ti_3O_7/Ti_3C_2T_x$ 中间体。最后,在 N_2 气氛 550 ℃下退火处理 6 h,获得 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 复合光催化剂。

1.2.3　TDC 的制备。将 12.57 mg TMTA、20.53 mg DFB 和 16.83 mg KOH 加入到 2 mL 体积比为 7∶3 的正丁醇和邻二氯苯的混合溶剂中,置于一个耐热玻璃管中。经超声处理和三次冷冻-抽真空-解冻的除气处理后,在 120 ℃下恒温反应 72 h。待醛缩合反应完成后,将离心收集所得的沉淀物,依次采用甲醇、四氢呋喃、丙酮及二氯甲烷各 5 mL 分三次交替洗涤,以充分去除未反应的单体和残留试剂。最后在 120 ℃下真空干燥 12 h,得到黄色 TDC 粉末。

1.2.4　TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 异质结光催化剂的制备。将不同质量分数的 TDC 光催化剂(5%、10%、15%和 20%)和 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 进行研磨混合,随后分散在 60 mL 的纯水中超声处理 1 h。持续搅拌 24 h 后,经抽滤和冻干得到浅黄色 TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 粉末,命名为 y TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$(y 为 TDC 的质量分数)。

1.2.5　PET 的预处理。将在南海实地采集的海水经多次离心抽滤除去杂质,密封静置备用。将废弃 PET 塑料瓶清洗洁净,裁剪成约 0.5 cm^2 碎片。取 1.0 g 废弃 PET 塑料瓶碎片置于 100 mL 高压反应釜内,采用海水作为溶剂配制浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液,将所得的溶液加入反应釜中,密封后在 180 ℃下反应 2 h,反应结束后等待自然冷却,将反应液在 8 000 r/min 下离心并收集上清液,最后将上清液转移至棕色玻璃瓶中避光冷藏储存,作为后续光催化重整反应的 PET 水解液。

1.3　光催化重整 PET 制氢实验。

将 20 mg 光催化剂加入到 60 mL PET 水解液中,超声处理 30 min。在全玻璃自动在线微量气体分析系统(Labsolar-6A plus,北京泊菲莱有限公司)中进行光催化重整反应。产生 H_2 的量采用配有热导检测器(TCD)的气相色谱仪(GC9790Ⅱ,浙江福立分析仪器有限公司)在线分析。光源为 300 W 氙灯,置于液面上方 10 cm 处,光照面积为 33.2 cm^2。在石英光反应器下面放置磁力搅拌器并调整至合适转速,将反应器温度保持在 10 ℃。以 1 h 为进样周期,开展 5 h 光催化重整反应与 5 轮(25 h)循环稳定性测试。使用 ^1H NMR 进行 PET 重整产物的定性和定量分析,在定量分析中,加入 100 μL 的 D_2O 作为标准,300 μL 的反应溶液以及 300 μL 的马来酸作为 ^1H NMR 的内标。将光催化重整前后的反应液通过多次高速离心处理并过滤后,通过总有机碳分析仪进行总有机碳(TOC)测试。

1.4　材料表征

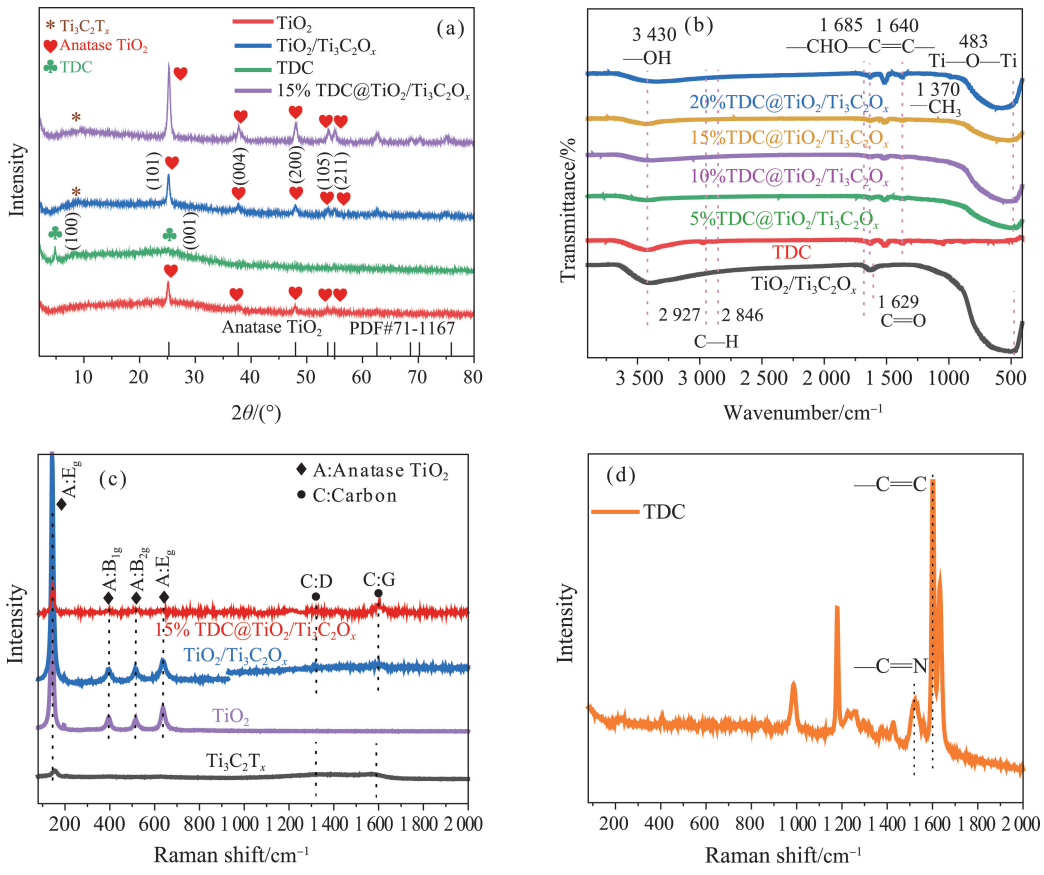
采用 X 射线衍射仪(XRD,MiniFlex600-C,日本理学)表征粉末样品晶体结构。使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS5,美国赛默飞科技有限公司)测试材料的表面官能团。通过拉曼光谱(Raman,LabRAM Aramis,法国堀场有限公司)对材料的结构进行表征。采用扫描电子显微镜(SEM,Merlin,德国

Zeiss 公司)对材料的表面形貌和尺寸进行表征。采用透射电子显微镜(TEM,JEM-2010F,日本 JEOL 公司)分析材料的晶体结构和形貌,并结合能谱仪分析样品的元素组成及分布。采用双光束紫外-可见分光光度计(U-3010,日本日立)测试材料光学性能,采集固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS),分析光吸收能力与禁带宽度。紫外光电子能谱(UPS)测试则在 VG Scienta R4000 型光电子能谱仪上完成,以测算材料功函数与费米能级。通过 500 MHz 的核磁共振波谱仪(Bruker AVANCE III, 500M,瑞士 Bruker 公司)开展^{13}C NMR 测试,对光重整反应前后体系中的 CO_3^{2-} 进行分析。通过总有机碳分析仪(TOC-L CPH CN200,日本岛津公司)对光重整前后的反应液进行 TOC 测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1(a)展示了样品的 XRD 谱图。纯 TiO_2 在位于 25.3°、37.8°、47.9°、53.9°和 55.0°处都有明显的衍射峰,这些峰对应锐钛矿相 TiO_2(JCPDS card No. 71—1167)的(101)、(004)、(200)、(105)和(211)晶面[18]。而 TDC 光催化剂则在 4.9°和 25°处出现明显的衍射峰,对应于 TDC 的(100)和(001)晶面。$Ti_3C_2T_x$ 经水热氧化和高温退火处理后,所得 $Ti_3C_2O_x$ 在 8.6°处的(002)峰强度降低,表明部分 MXene 被氧化生成 TiO_2,且这些峰与锐钛矿相 TiO_2 晶面相匹配,表明成功合成了 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$。TDC 按最优负载量与 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 复合形成异质结后,因 TDC 负载量较低,复合样品的晶相组成相较于负载前无明显变化,仅衍射峰强度略有提升。



注:(a) XRD 谱图;(b) FT-IR 光谱图;(c, d) Raman 光谱图。

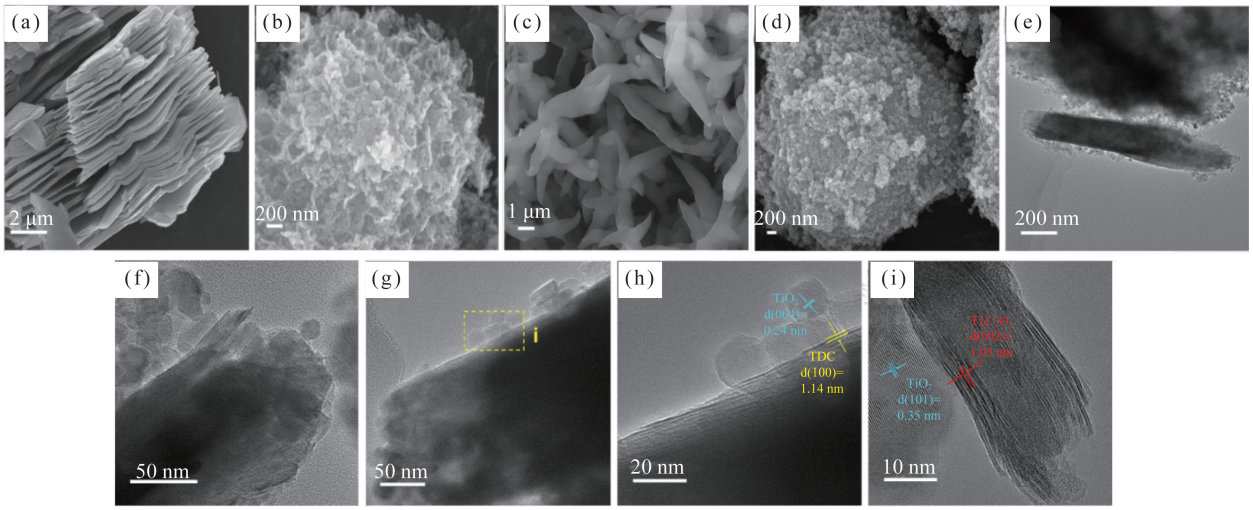
图 1 样品的结构表征

Fig. 1 Structural characterizations of samples

通过 FT-IR 分析以探究光催化剂的结构特征〔图 1(b)〕。原始 $Ti_3C_2T_x$ 在通过水热氧化和高温退火处理后转化为 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$,483 cm^{-1} 处的显著特征峰可以证明该转变,该峰对应 Ti—O—Ti 键的振动[19]。而 TDC 光催化剂在 1 685 和 1 640 cm^{-1} 处显著的特征峰则对应于—CHO 和—C═C—键,这证实

了 TDC 中乙烯基连接键的成功形成。将 TDC 按照不同质量分数(5%、10%、15%和 20%)与 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 进行负载后,这四种复合催化剂在 1 685、1 640 和 483 cm^{-1} 处的特征峰都得以保留,证明了 TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 异质结光催化剂的成功合成。

使用拉曼光谱进一步探究光催化剂的结构变化。如图 1(c)所示,除了纯 TiO_2 外,$Ti_3C_2T_x$、$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 和 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 光催化剂的拉曼光谱均显示出明显的无序碳(D 带,1 362 cm^{-1})和石墨碳(G 带,1 602 cm^{-1})特征峰,表明复合催化剂具有缺陷结构。其中,$Ti_3C_2T_x$ 的 D 带主要归因于在 Ti_3AlC_2 的 HF 蚀刻过程中引入的少量缺陷[20]。$Ti_3C_2T_x$ 经水热氧化和高温退火处理后,基体被部分氧化,样品在 395、513、148 和 638 cm^{-1} 处出现拉曼特征峰,分别对应锐钛矿相 TiO_2 的 B_{1g}、B_{2g} 和 E_g 振动模式[21],表明 TiO_2 在 $Ti_3C_2O_x$ 上成功原位生长。同时,$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 具有较强的 D 带强度,归因于 MXene 部分氧化过程诱导缺陷密度提升。此外,在 1 604 和 1 522 cm^{-1} 处 TDC 光催化剂出现明显的特征峰〔图 1(d)〕,分别对应于—C＝N 和—C＝C—键[22-23],进一步证明了 TDC 中乙烯基连接键的成功构筑。此外,当 TDC 的质量分数优化至 15%时,所得的 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 复合光催化剂的缺陷密度较 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 基底有所提升,说明丰富的缺陷结构为吸附 EG 和 H_2O 提供了更多的活性位点,从而实现了 EG 氧化和 H_2O 还原制氢的高效耦合,显著提升了光催化重整制氢性能[24]。



注:(a) $Ti_3C_2O_x$、(b) $TiO_2/Ti_3C_2O_x$、(c) TDC、(d) 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 SEM 图像;(e～i) 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 TEM 图像。

图 2　样品的微观形貌表征图

Fig. 2　Microscopic morphology characterizations of the samples

通过 SEM 对光催化剂的形貌进行了分析。如图 2(a)所示,$Ti_3C_2T_x$ MXene 呈现出类似手风琴状的多层结构,通过水热氧化和高温退火制得的 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 呈球状结构〔图 2(b)〕。同时可以明显观察到,TDC 呈现出独特的纤维状结构〔图 2(c)〕,与 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 负载后,TDC 以细长的纤维状结构均匀地附着在 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 纳米球表面〔图 2(d)〕。

此外,进一步利用 TEM 对光催化剂的晶格结构进行分析。由图 2(e,f)可以清晰观察到 TDC 的独特纤维状结构。通过对图 2(g)中的 TDC 光催化剂的纤维状结构进行高分辨 TEM 分析,如图 2(h)所示,可以观察到 TDC 紧密附着在 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 上,这样的结构有助于 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 上的光生电荷快速转移到 TDC 上,大幅提高载流子的迁移效率。晶格标定结果显示,晶格间距 1.14 nm 对应于 TDC 的(100)晶面[25],而 TiO_2 中 0.24 nm 的晶格间距对应其(004)晶面。此外,图 2(i)中可清晰观测到,晶格间距为 1.05 nm 的 $Ti_3C_2O_x$(002)晶面[26],紧密贴合着晶格间距为 0.35 nm 的锐钛矿相 TiO_2(101)晶面(JCPDS card No. 21-1272)[27],直接证明 TiO_2 在 $Ti_3C_2O_x$ MXene 上的原位生长。

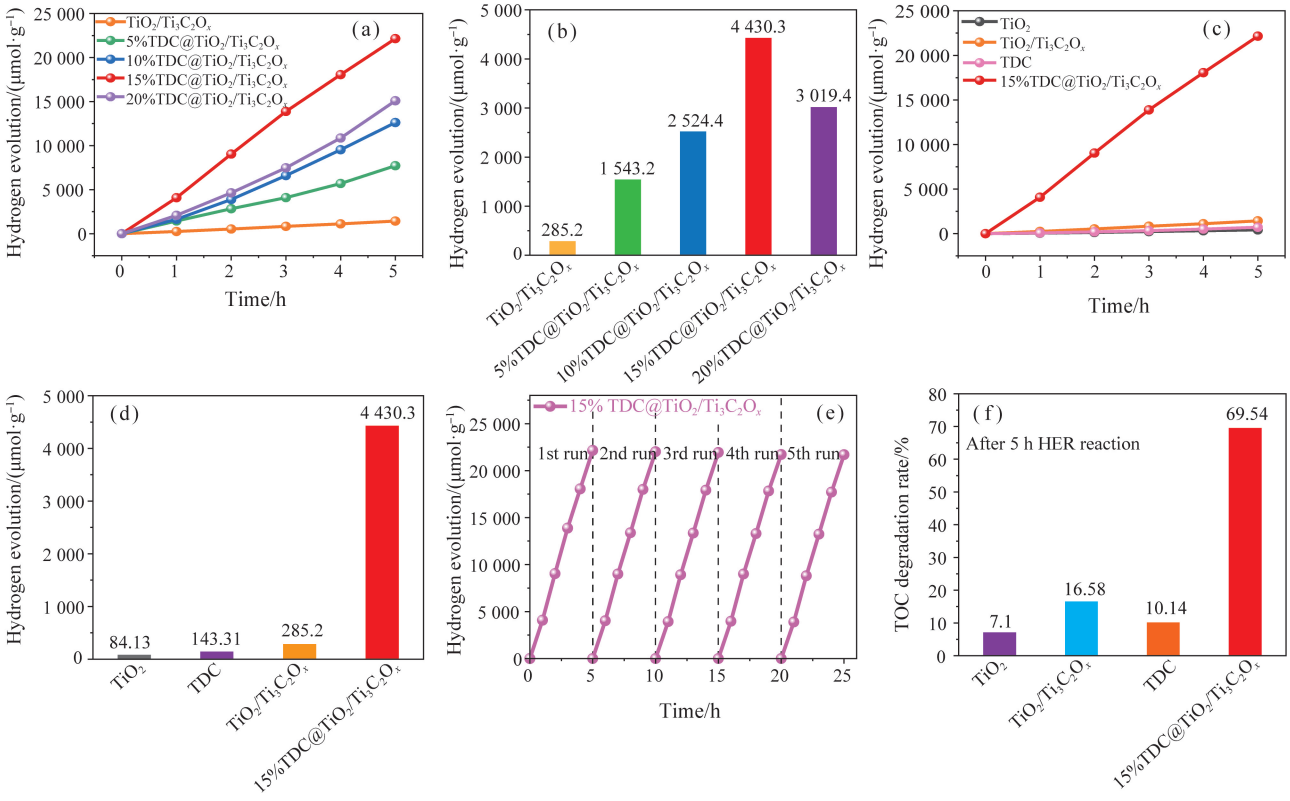
2.2　PET 的光催化重整制氢性能测试

对具有不同 TDC 质量分数(5%、10%、15%和 20%)的 TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 复合光催化剂及对比催

化剂 TiO_2、TDC、$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 开展光催化重整 PET 析氢性能测试，通过探究最优 TDC 的占比，进一步验证异质结的构建对析氢活性提升的影响。实验以预处理后的 PET 反应液为牺牲剂，系统探究不同 TDC 掺杂比例样品的光催化重整制氢性能，对应的析氢速率变化规律如图 3(a，b)所示。纯 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 H_2 产率仅为 285.2 μmol·g^{-1}·h^{-1}。随着 TDC 负载量从 5%增加到 15%，复合材料的析氢性能显著增加，其中 5%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的析氢速率为 1 543.2 μmol·g^{-1}·h^{-1}。当 TDC 质量分数为 15%时，H_2 产率达到最大值 4 430.3 μmol·g^{-1}·h^{-1}。然而，当 TDC 的质量分数进一步增加到 20%时，析氢速率下降至 3 019.4 μmol·g^{-1}·h^{-1}。该结果表明 TDC 光催化剂的最优占比为 15%时，活性位点得到最大的暴露，使得反应物的吸附和传质效率达到最高，而过量的 TDC 则覆盖了 $Ti_3C_2O_x$ 的导电活位点，导致了光催化活性降低。

为阐明异质结对光催化性能的增效机制，对比分析了所制备的 TiO_2、$TiO_2/Ti_3C_2O_x$、TDC 和 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 光催化剂的制氢活性，如图 3(c，d)所示。纯 TiO_2 析氢活性仅为 84.13 μmol·g^{-1}·h^{-1}。相比之下，$Ti_3C_2O_x$ 具有高功函与优异的导电特性，可促进 e^- 的快速转移，因此 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的析氢速率显著提升至 285.2 μmol·g^{-1}·h^{-1}。当 TDC 作为单一组分进行光重整反应时，活性仅为 143.31 μmol·g^{-1}·h^{-1}，远低于 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的析氢速率，说明作为单一光催化剂存在载流子复合严重的问题。而 TDC 与 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 之间形成紧密异质结构后，最优 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的析氢活性达 4 430.3 μmol·g^{-1}·h^{-1}，为 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 15.5 倍。这说明异质结可构建高效的电荷传输通道，保证了光生电荷高效传输到活性位点参与氧化还原反应。

进一步评估了光催化剂的稳定性，如图 3(e)所示，在连续 5 轮循环反应后，15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 保持了初始析氢活性的 98.0%，展现出优异的循环稳定性能。此外，通过测试反应前后溶液的 TOC 变化，评估催化剂对 PET 的降解矿化能力〔图 3(f)〕。对比反应初始与反应 5 h 后的数据可知，TiO_2 的 TOC 降解率基本没有显著变化，而 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 TOC 降解率高达 69.54%，是纯 TiO_2 的 9.8 倍。该结果表明 EG 中的有机碳逐步被氧化成小分子化合物和 H_2O。



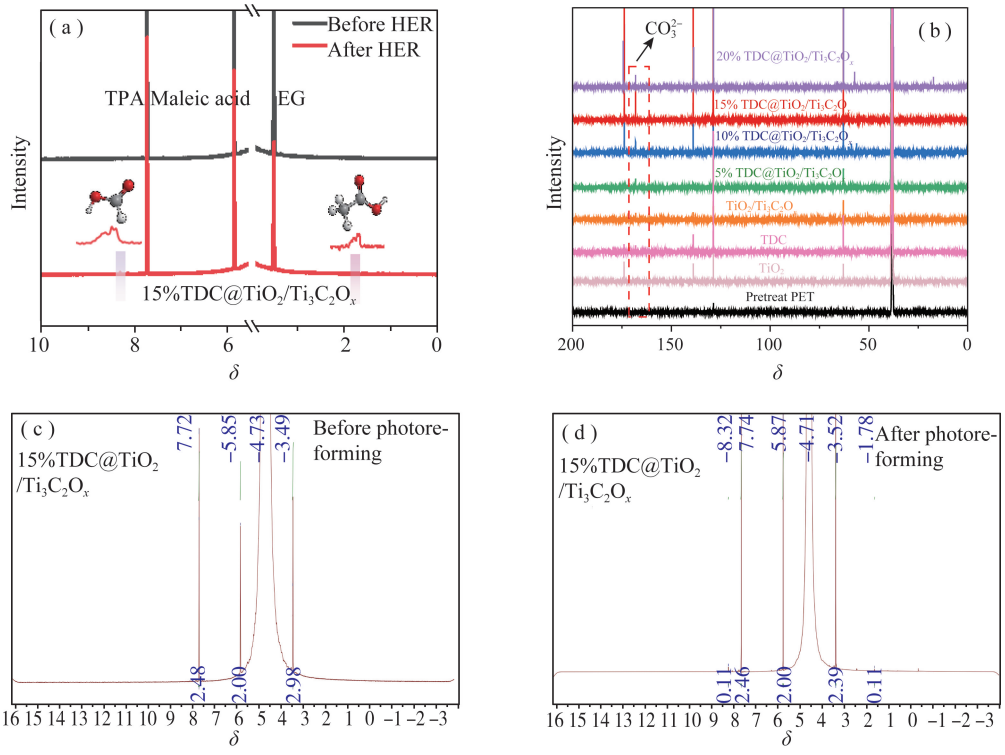
注：样品的 H_2(a，c)产量与(b，d)产率；(e) 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的 5 轮 HER 循环产氢性能；(f) 样品光反应 5 h 后的 TOC 降解率。

图 3 样品的光催化析氢性能与稳定性

Fig. 3 Photocatalytic hydrogen evolution performance and stability characterizations of samples

为精准分析光催化重整过程的产物组分与转化规律,对光催化重整反应前后的底物和生成物进行了^{1}H NMR 定性和定量分析[28]。如图 4(a)所示,预处理后的反应液在 7.8 和 3.4 处分别出现了 TPA 和 EG 的特征峰。经过 5 h 的光催化重整反应后,反应液中检测到甲酸(8.3)和乙酸(1.8)两种羧酸产物。基于^{1}H NMR 对光重整前后溶液组分的定量分析结果〔图 4(c, d)〕可知,光催化活性最高的 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 催化剂在光催化重整前体系中含有质量分数为 45.6%的 TPA 和 54.4%的 EG〔图 4(e)〕;反应后,体系中生成了 8.1%的甲酸和 2.3%的乙酸,同时 EG 的含量则从 54.4%降至 44.0%〔图 4(d)〕,而 TPA 的含量基本不变。这直接证实,光催化重整 PET 的过程是 EG 的氧化过程,而非 TPA 的转化。

如图 4(b)所示,通过^{13}C NMR 谱图对 TiO_2、TDC、$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 和 TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 光催化重整前后反应液中 CO_3^{2-} 的含量进行了表征分析。在 PET 预处理后的反应液中没有出现 CO_3^{2-}(169)的特征峰,然而在 5 h 光催化重整后,所有催化剂对应的反应体系均出现明显的 CO_3^{2-} 的特征峰。并且,CO_3^{2-} 峰的强度随着光催化重整活性提升逐渐增加,表明这四种光催化剂都能生成碳酸盐[28-29]。值得注意的是,15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 催化剂光催化重整后的 CO_3^{2-} 峰强度最为显著,结合图 3(f)总有机碳中 TOC 降解率的结果(69.54%),表明在光催化重整反应后,EG 被氧化为小分子有机物(甲酸和乙酸),其中甲酸进一步被氧化为 CO_3^{2-}。通过高 TOC 降解率和强 CO_3^{2-} 峰强度的一致性结果,进一步表明二者之间存在直接的碳平衡关系:通过甲酸产物的进一步氧化,使得溶液中的有机碳含量降低,即 TOC 降解率显著增高,这直接反映了溶液中有机碳组分的大量消耗与转化,而^{13}C NMR 谱中 CO_3^{2-} 信号增强,证明被消耗的部分有机碳被转化为无机碳。



注:(a, c, d) 15% TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 在光催化重整前后的^{1}H NMR 谱图;(b) 样品光催化重整前后的^{13}C NMR 谱图。

图 4　样品光催化重整反应前后的 NMR 表征图

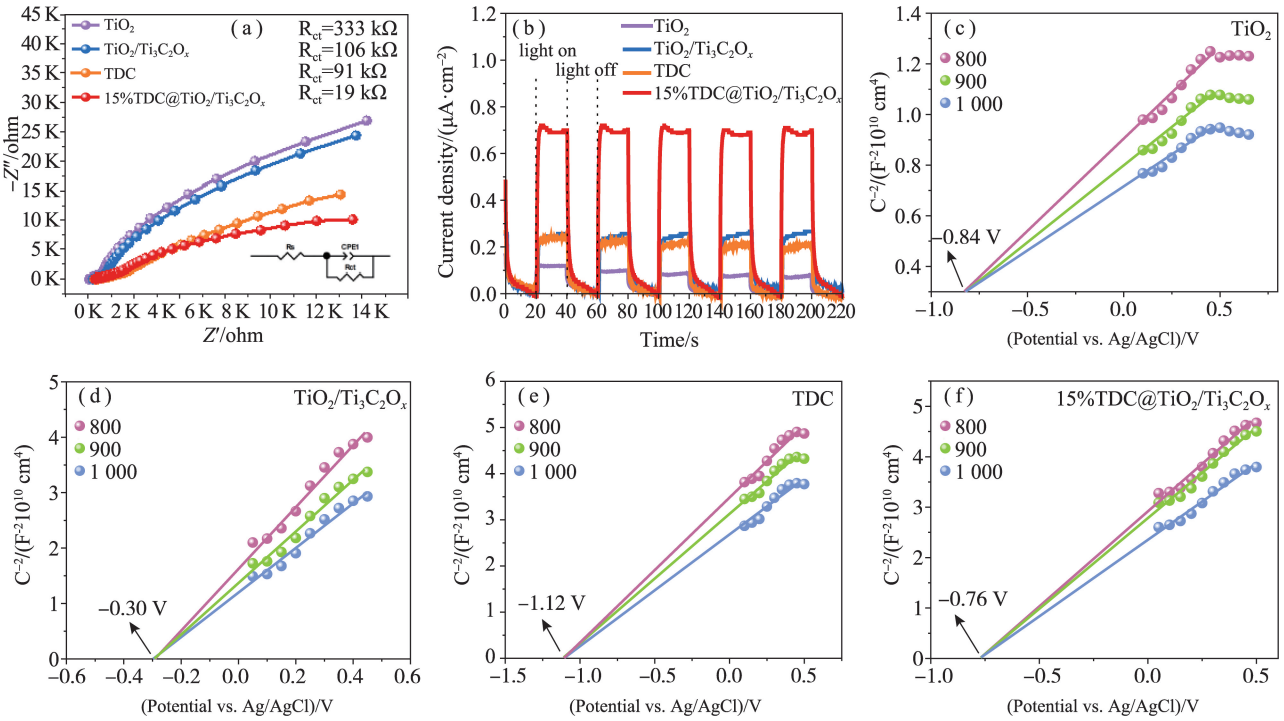
Fig. 4　NMR characterizations of the samples before and after photoreforming reaction

2.3　光电化学性能测试

对所制备的光催化剂进行了光电化学性能测试,如图 5(a)所示,Nyquist 图表明纯 TiO_2 的阻抗弧直径最大,而 $TiO_2/Ti_3C_2O_x$、TDC 和 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ 的阻抗弧直径依次减小,这四种催化剂的等效电阻值分别为 333、106、91 和 19 kΩ。图 5(b)展示了光催化剂的瞬态光电流响应(I-t)曲线。这四种催化剂的光电流强度大小顺序为 15%TDC@$TiO_2/Ti_3C_2O_x$ > $TiO_2/Ti_3C_2O_x$ > TDC > TiO_2,这归因于异质结

的构建能显著促进电荷的转移,增强整体的电荷分离能力,从而使 15%TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 在这些光催化剂中具有最低的电阻和最高的光电流密度。

催化剂中价带(VB)和导带(CB)的位置对于电荷迁移和光催化性能至关重要,因此可利用莫特-肖特基曲线〔图 5(c~f)〕来分析催化剂的能带结构和载流子迁移率。如图 5(c~f)所示,所有样品的莫特-肖特基曲线均呈现正斜率,表明所有样品均保持典型的 n 型半导体特征[30]。在 pH=6.5 的测试条件下,以 Ag/AgCl 电极为参比电极时,TiO_2、TiO_2/$Ti_3C_2O_x$、TDC 和 15%TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的平带电位分别为-0.84、-0.30、-1.12 和-0.76 V。经标准氢电极(NHE)电位换算后[31],各样品的 CB 电位分别为-0.26、0.28、-0.54 和-0.18 V。此外,基于 TiO_2 的相对介电常数为 50[32],根据 M-S 曲线斜率进一步确定了 TiO_2、TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 和 15%TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的载流子密度(N_d)[33]分别为 2.08×10^{19}、3.70×10^{19} 和 1.87×10^{20} cm^{-3}。15%TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的载流子密度约为 TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的 5 倍,充分证实异质结的构筑可大幅提升载流子浓度,有效加速载流子迁移,提升电荷传输效率。



注:(a) EIS Nyquist 图;(b) I-t 曲线;(c~f) 莫特-肖特基曲线。

图 5 样品的光电化学性能

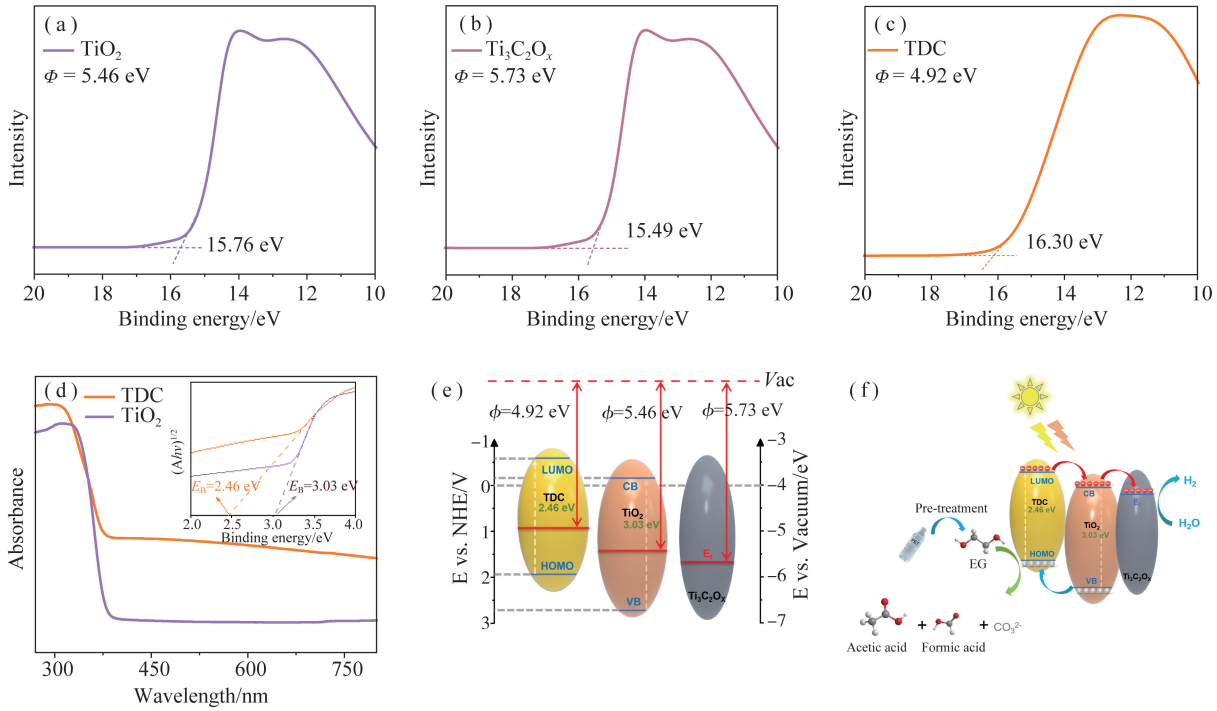
Fig. 5 Photoelectrochemical performances characterizations of samples

2.4 光催化机理分析

为了进一步阐明 TiO_2、$Ti_3C_2O_x$ 和 TDC 之间的界面电荷转移机制,对这三种催化剂进行了 UPS 能谱分析,如图 6(a~c)所示。TiO_2、$Ti_3C_2O_x$ 和 TDC 的二次电子截止能量分别为 15.76、15.49 和 16.30 eV,计算得出 TiO_2、$Ti_3C_2O_x$ 和 TDC 的功函数(Φ)分别为 5.46、5.73 和 4.92 eV。采用 UV-Vis DRS 对光催化剂的光学吸收特性和能带结构进行了分析。如图 6(d)所示,TiO_2 和 TDC 的吸收边分别位于约 380 和 440 nm 处。通过 Tauc 图计算了 TiO_2 和 TDC 的带隙(E_g)分别为 3.03 和 2.46 eV。结合前面得到的 CB 电位,得出 TiO_2 和 TDC 的 VB 电位分别为 2.77 和 1.92 eV。

基于上述实验和计算结果,提出了 TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的光催化反应机理,如图 6(e, f)所示。TDC 作为乙烯基连接的三嗪 COF,其共轭晶态多孔结构与可调能带间隙拓宽了光吸收范围,提高 TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 光吸收范围,提升了光生电荷的生成效率。在光照下,TDC 中的 e^- 从最高占据分子轨道(HOMO)激发到最低未占据分子轨道(LUMO)上。由于 TiO_2 的功函数Φ(5.46 eV)高于 TDC 的Φ(4.92 eV),当两者紧密接触后,为了实现费米能级(E_F)在界面上达到平衡[34],TDC 中 LUMO 上的 e^- 则通过异质结界面转移到

TiO_2 上,而 TiO_2 上的 h^+ 则转移到 TDC 的 HOMO 上,进行光催化重整氧化 EG 的反应。同时,由于 $Ti_3C_2O_x$ 的 Φ (5.73 eV)高于 TiO_2,说明 $Ti_3C_2O_x$ 的 E_F 低于 TiO_2 的 E_F,因此会形成从 TiO_2 到 $Ti_3C_2O_x$ 的内建电场。在光催化过程中,TiO_2 的 CB 上的 e^- 在内建电场的作用下快速迁移至 $Ti_3C_2O_x$,从而实现了 e^- 和 h^+ 的有效空间分离[35]。此外,TDC 所具备的高比表面积与丰富的孔道结构等优势,不仅显著增加了表面活性位点的数量,还有利于 EG 反应物分子在光催化剂内部的高效富集与快速传质,将 EG 高效氧化为甲酸、乙酸。在该异质结体系中,$Ti_3C_2O_x$ 具有 e^- 捕获能力,充当 e^- 富集中心,将反应体系中的 H_2O 还原为 H_2;而 TDC 则作为 h^+ 富集中心,驱动 EG 的高效氧化。这种独特的电荷空间分离体系极大地抑制光生载流子的复合,延长了载流子寿命,显著提高了光催化性能。



注:(a~c) UPS 谱图;(d) UV-Vis DRS 光谱及带隙图;(e, f) TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的能带结构与光催化机理图。

图 6　样品的光电性质及光催化机理表征图

Fig. 6　Photoelectric properties and photocatalytic mechanism of the samples

3　结论

本文通过构建乙烯基连接的三嗪结构共价有机框架(TD COF)负载 TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 形成异质结复合光催化剂,利用 TD COF 的共轭晶态多孔结构与可调能带间隙,优化了电荷分离效率和拓宽了光响应范围;以海水作为溶剂,预处理废弃 PET 塑料瓶所得的 EG 作为牺牲剂,实现了废弃塑料高效回收与绿色清洁能源制备的耦合。TD COF 拥有传统无机催化材料不具备的结构可调控优势,其共轭晶态多孔骨架与可调带隙能够拓宽 TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 的光捕获区间,有效提升光生载流子生成量,同时 TD COF 的高比表面积与丰富孔道结构可以大幅增加表面活性位点数量,促进 EG 反应物在催化剂内部快速富集与传质,保障 EG 被高效氧化转化为甲酸和乙酸;通过梯度优化调控 TD COF 的负载比例,确定 TD COF 的最佳负载比例为 15%,H_2 产率达 4 430.3 μmol·g^{-1}·h^{-1},且催化剂循环稳定性优异,另外,反应 5 h 后体系 69.54%的总有机碳降解率与 ^{13}C NMR 谱图中高强度 CO_3^{2-} 特征峰相互印证,充分说明 15%TDC@TiO_2/$Ti_3C_2O_x$ 具有优异的氧化能力,可将 EG 中的部分有机碳转化为无机碳。该研究为海洋环境中废弃 PET 塑料资源化协同制氢提供了高效可行的策略。

参 考 文 献

[1] Stubbins A, Law K L, Muñoz S E, et al. Plastics in the Earth system[J]. Science, 2021,373(6550):51-55.

[2] Diao J J, Hu Y F, Tian Y X, et al. Upcycling of poly(ethylene terephthalate) to produce high-value bio-products[J]. Cell Reports, 2023, 42(1): 111908.

[3] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.

[4] Benyathiar P, Kumar P, Carpenter G, et al. Polyethylene terephthalate (PET) bottle-to-bottle recycling for the beverage industry: a review[J]. Polymers, 2022, 14(12): 2366.

[5] Jiang D F, Otitoju T A, Ouyang Y, et al. A review on metal ions modified TiO_2 for photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. Catalysts, 2021, 11(9): 1039.

[6] 李亮, 朱一萍, 廖玉河. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)热解回收研究进展[J]. 能源环境保护, 2025, 39(3):53-63.

[7] Schyns Z O G, Shaver M P. Mechanical recycling of packaging plastics: a review[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42(3): 2000415.

[8] Coviello C G, Lassandro P, Sabbà M F, et al. Mechanical and thermal effects of using fine recycled PET aggregates in common screeds [J]. Sustainability, 2023, 15(24): 16692.

[9] 张胜波, 闫楚骁. 聚对苯二甲酸乙二醇酯催化回收的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2026, 32(2):134-148.

[10] Lee J E, Lee D, Lee J, et al. Current methods for plastic waste recycling: challenges and opportunities[J]. Chemosphere, 2025, 370: 143978.

[11] Prakash K, Mishra B, Diaz D D, et al. Strategic design of covalent organic frameworks (COFs) for photocatalytic hydrogen generation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023,11(27): 14489-14538.

[12] Guo Y, Shi W X, Zhu Y F. Internal electric field engineering for steering photogenerated charge separation and enhancing photoactivity [J]. EcoMat, 2019, 1(1): e12007.

[13] Kang H X, Washington A, Capobianco M D, et al. Concentration-dependent photocatalytic upcycling of poly(ethylene terephthalate) plastic waste[J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(11): 3032-3041.

[14] Hao K Z, Jalil A A, Jusoh R. Covalent organic frameworks and TiO_2 nanotube array-based framework photocatalysts for solar hydrogen production: a mini review[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2025, 27(12): 318.

[15] Kim T W, Jun S H, Ha Y, et al. Ultrafast charge transfer coupled with lattice phonons in two-dimensional covalent organic frameworks [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1873.

[16] Qin M H, Huang P, Zhang M, et al. Binuclear metal-based covalent organic framework mimicking metallohydrolases for direct photoreforming of PET plastic[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(32): 29232-29240.

[17] Peng C, Yang X F, Li Y H, et al. Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing{001}facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9): 6051-6060.

[18] Xu C, Yang F, Deng B J, et al. Ti_3C_2/TiO_2 nanowires with excellent photocatalytic performance for selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes[J]. Journal of Catalysis, 2020, 383: 1-12.

[19] Nasir M S, Yang G R, Ayub I, et al. Tin diselinide a stable co-catalyst coupled with branched TiO_2 fiber and g-C_3N_4 quantum dots for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118900.

[20] Ran J R, Gao G P, Li F T, et al. Ti_3C_2 MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 13907.

[21] Xia X H, Peng S, Bao Y W, et al. Control of interface between anatase TiO_2 nanoparticles and rutile TiO_2 nanorods for efficient photocatalytic H_2 generation[J]. Journal of Power Sources, 2018, 376: 11-17.

[22] Li J J, ZhenG Y, Liu Y H, et al. Fabrication of imine-assisted self-healing APDMS/AMWCNT elastomer and the application in flexible circuits[J]. Polymer Composites, 2025, 46(10): 9564-9575.

[23] Guo Q Y, Ji H Y, Yang L, et al. Olefin-linked covalent organic frameworks with twisted tertiary amine knots for enhanced ultraviolet detection[J]. Chinese Chemical Letters, 2022, 33(5): 2621-2624.

[24] Li N, Jiang Y, Zhou C H, et al. High-performance humidity sensor based on urchin-like composite of Ti_3C_2 MXene-derived TiO_2 nanowires[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 38116-38125.

[25] Wei S C, Zhang F, Zhang W B, et al. Semiconducting 2D triazine-cored covalent organic frameworks with unsubstituted olefin linkages [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(36): 14272-14279.

[26] Ma J, Jiang Q, Zhou Y N, et al. Tuning the chemical properties of Co-$Ti_3C_2T_x$ MXene materials for catalytic CO_2 reduction[J]. Small, 2021, 17(26): 2007509.

(下转第 960 页)

[11] Bujalska I J, Kumar S, Stewart P M. Does central obesity reflect "Cushing's disease of the omentum"? [J]. The Lancet, 1997, 349(9060): 1210-3.

[12] Albiston A L, Obeyesekere V R, Smith R E, et al. Cloning and tissue distribution of the human 11β-hydroxysteroid dehydrogenase type 2 enzyme[J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 1994, 105(2): R11-R17

[13] Dube S, Norby B J, Pattan V, et al. 11β-hydroxysteroid dehydrogenase types 1 and 2 activity in subcutaneous adipose tissue in humans: implications in obesity and diabetes[J]. The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism, 2015, 100(1): E70-E76.

[14] Lanišnik Rižner T, Moeller G, Thole H H, et al. A novel 17β-hydroxysteroid dehydrogenase in the fungus Cochliobolus lunatus: new insights into the evolution of steroid-hormone signalling[J]. Biochemical Journal, 1999, 337(3): 425-431.

[15] Moeller G, Adamski J. Integrated view on 17beta-hydroxysteroid dehydrogenases[J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2009, 301(1/2): 7-19.

[16] Oppermann U C T, Filling C, Jörnvall H. Forms and functions of human SDR enzymes[J]. Chemico-Biological Interactions, 2001, 130: 699-705.

[17] Kwon Y J, Son D H, Chung T H, et al. A review of the pharmacological efficacy and safety of licorice root from corroborative clinical trial findings[J]. Journal of Medicinal Food, 2020, 23(1): 12-20.

[18] Fujimoto Y, Itabe H, Jun S K, et al. Identification of major proteins in the lipid droplet-enriched fraction isolated from the human hepatocyte cell line HuH7[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research, 2004, 1644(1): 47-59.

[19] D'andréa S, Canonge M, Beopoulos A, et al. At5g50600 encodes a member of the short-chain dehydrogenase reductase superfamily with 11β-and 17β-hydroxysteroid dehydrogenase activities associated with *Arabidopsis thaliana* seed oil bodies[J]. Biochimie, 2007, 89(2): 222-229.

[20] Baud S, Dichow N R, Kelemen Z, et al. Regulation of HSD1 in seeds of *Arabidopsis thaliana*[J]. Plant and Cell Physiology, 2009, 50(8): 1463-1478.

[21] Li F, Asami T, Wu X, et al. A putative hydroxysteroid dehydrogenase involved in regulating plant growth and development[J]. Plant Physiology, 2007, 145(1): 87-97.

[22] Tsachaki M, Odermatt A. Subcellular localization and membrane topology of 17β-hydroxysteroid dehydrogenases[J]. Molecular and Cellular Endocrinology, 2019, 489: 98-106.

[23] Andersson S, Moghrabi N. Physiology and molecular genetics of 17β-hydroxysteroid dehydrogenases[J]. Steroids, 1997, 62(1): 143-147.

(责任编辑:刘庆松)

(上接第940页)

[27] Peng C, Zhou T, Wei P, et al. Regulation of the rutile/anatase TiO_2 phase junction in-situ grown on —OH terminated Ti_3C_2T (MXene) towards remarkably enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439: 135685.

[28] Liang X X, Gao T, Cui Y Q, et al. Photoreforming of poly(ethylene-terephthalate) plastic into valuable chemicals and hydrogen over $BiVO_4/MoO_x$: synergistic promotion of oxidation and reduction processes[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 357: 124326.

[29] Du M M, Zhang Y, Kang S L, et al. Trash to treasure: photoreforming of plastic waste into commodity chemicals and hydrogen over MoS_2-tipped CdS nanorods[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(20): 12823-12832.

[30] Zong X, Yan H J, Wu G P, et al. Enhancement of photocatalytic H_2 evolution on CdS by loading MoS_2 as cocatalyst under visible light irradiation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(23): 7176-7177.

[31] Li Z P, Huang W X, Liu J X, et al. Embedding CdS@Au into ultrathin $Ti_{3-x}C_2T_y$ to build dual Schottky barriers for photocatalytic H_2 production[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(14): 8510-8520.

[32] O'Hayre R, Nanu M, Schoonman J, et al. Mott-Schottky and charge-transport analysis of nanoporous titanium dioxide films in air[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007,111(12): 4809-4814.

[33] Sellers M C K, Seebauer E G. Measurement method for carrier concentration in TiO_2 via the Mott-Schottky approach[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(7): 2103-2110.

[34] Peng C, Wei P, Li X Y, et al. High efficiency photocatalytic hydrogen production over ternary $Cu/TiO_2@Ti_3C_2T_x$ enabled by low-work-function 2D titanium carbide[J]. Nano Energy, 2018, 53: 97-107.

[35] Xiao R, Zhao C X, Zou Z Y, et al. In situ fabrication of 1D CdS nanorod/2D Ti_3C_2 MXene nanosheet Schottky heterojunction toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2020, 268: 118382.

(责任编辑:陈梦圆)