

芘-苯并噻二唑连接位点对光催化制氢的影响

何 欢¹, 高瑞淇¹, 何宏敬², 汪宁馨², 毕纬苓², 陈淑铃², 沈荣晨¹, 李 鑫¹

(1. 华南农业大学生物质工程研究院, 农业部能源植物资源与利用重点实验室, 广州 510642;

2. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

摘 要: 近来, 用于光催化析氢的有机聚合物的设计和合成引起了许多关注。然而, 关于有机聚合物的最佳连接位点的报道并不完整。通过 Suzuki 交叉偶联聚合反应合成了 3 种有机聚合物光催化剂。研究了连接位点的含量对有机聚合物半导体光催化剂的析氢性能及光电化学性能的影响。发现 1,6-连接位点的增加大大加强了光催化析氢效果, 尤其是 1,6 位连接的芘-苯并噻二唑基聚合物(L16-PyBT)在可见光照射下的光催化析氢速率为 6.81 mmol/(h·g), 远大于其他 2 种有机聚合物 [2.80 mmol/(h·g) 和 0.34 mmol/(h·g)]。结果表明: 1,6-连接方式具有更强的 π - π 堆积、更好的光吸收能力和润湿性, 从而提高光催化性能。这种连接方式的演变为未来有机聚合物的合成和设计提供了重要思路。

关键词: 苯并噻二唑; 芘; 光催化析氢; 连接位点

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0064-09

网络出版时间: 2022-12-05



Effect of Pyrene-Benzothiadiazole Linkage Sites on Photocatalytic Hydrogen Evolution

HE Huan¹, GAO Ruiqi¹, HE Hongjing², WANG Ningxing², BI Weiling², CHEN Shuling², SHEN Rongchen¹, LI Xin¹

(1. Institute of Biomass Engineering, South China Agricultural University, Key Laboratory of Energy Plants Resource and Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510642, China; 2. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou, 510642, China)

Abstract: The design and synthesis of organic polymers for photocatalytic hydrogen evolution have attracted recent attention. However, the corresponding work on the synthesis methods and optimal synthesis sites of organic polymers are not complete. This paper was to synthesize five organic polymer photocatalysts via a Suzuki cross-coupling polymerization reaction. The effect of linking position content on the photocatalytic H₂-evolution and photoelectrochemical performances of organic polymer semiconductors was investigated. The results show that the increase of 1,6-linkage pattern severely affects the photocatalytic hydrogen evolution effect. A 1,6-linked pyrene benzothiadiazole polymer (L16-PyBT) has a photocatalytic hydrogen evolution rate of 6.81 mmol/(h·g) under visible-light irradiation, which is greater than that of L2 (i.e., 2.80 mmol/(h·g)) and L27-PyBT (i.e., 0.34 mmol/(h·g)). The increased photocatalysis is since 1,6-linkage has a stronger π - π stacking, and better absorption/wettability. The evolution of this connection mode provides an important idea for the synthesis and design of organic polymers in the future.

Keywords: benzothiadiazole; pyrene; photocatalysis hydrogen evolution; linkage

氢能被认为是最清洁、最可持续的能源之一。半导体材料的光催化剂在通过吸收可见光并将收集的能量用于催化反应来生产氢气, 越来越受到

关注^[1-3]。近年来, 用于光催化制氢的纯有机半导体光催化剂因其载流子迁移率高、可见光吸收范围宽、制造成本低、可调控的结构和多种合成策略等特性

收稿日期: 2022-03-07。 修订日期: 2022-04-06。

基金项目: 国家自然科学基金(21975084; 51672089)。

第一作者: 何 欢(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李 鑫(1979—)男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-03-07. Revised date: 2022-04-06.

First author: HE Huan (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 1634787394@qq.com

Correspondent author: LI Xin (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: Xinli@scau.edu.cn

而受到广泛关注^[4-6]。迄今为止,用于合成有机聚合物的主要化学反应有 Suzuki cross-coupling 反应、Sonogashira-Hagihara 反应、Yamamoto 反应、Schiff-base 反应、oxidative coupling (Glaser coupling) 反应、phenazine-ring-fusion 反应和 cyclotrimerization 反应^[7-13]。代表性的有机聚合物光催化剂包括线性共轭聚合物(CPs)^[14-16]、结晶共价有机骨架(COF)^[17-18]、共轭微孔聚合物(CMP)^[5, 19-20]和共价三嗪骨架(CTF)^[21-23]。然而,大多数报道的有机聚合物光催化剂在可见光区域表现出微弱的光吸收,这导致它们在可见光下的光催化活性较低。因此获得具有理想性能的高效有机聚合物光催化剂是一个巨大的挑战,例如具有合适的能级、广泛而强的吸收、有效的电荷分离和传输^[24-26]。

有机聚合物的充分研究和合理的分子设计对于提高光催化剂的载流子迁移率、可见光吸收和合成方法至关重要,这将有利于未来的高性能有机聚合物发展^[6, 25]。例如, Xu 等^[27]证明,供体- π -受体(D- π -A)分子结构由于其改善了光诱导载流子的传输和分离能力而增强了其光催化性能。Li 等^[7]证明构建供体-受体(D-A)聚合物结构是提高 CMPs 光催化活性的有效策略。此外,芳香结构单元的几何形状和连接位点的变化可以衍生出多种有机聚合物,为骨架和孔隙率的设计提供了很大的灵活性^[28]。Yang 等^[5]合成了含苯并噻二唑基的有机聚合物,研究了聚合物的几何形状对光催化性能的影响,并证明线性聚合物比交联聚合物具有更高的光催化活性。Han 等^[24]证明有机聚合物的连接位点对光催化性能具有一定的影响。因此,探索具有高光催化活性的有机光催化剂以实现高效的光催化过程是非常具有前景的。虽然苯并噻二唑基光催化剂作为 D-A 共聚物中的电子受体取得了优异的效果,但为了进一步提高光催化性能,可以引入平面结构分子作为电子供体,使其紧密堆积^[29-30]。茈作为具有平面结构和多个连接位点的单体,是一种极好的电子供体^[31]。虽然茈的连接方式对光催化性能的影响已有报道,但是并不完整^[24, 32]。

本工作研究了分子结构以及连接位点的设计策略:使用电子供体-受体结构有机聚合物在不同位置的连接,用于探究可见光产生 H_2 。将 1,6-二溴茈与含苯并噻二唑聚合物作为半导体材料用于光催化制氢。比较 3 种有机聚合物的同时,还探讨了不同连接方式含量的有机聚合物光催化制氢性能。使用不同位置的二溴茈和 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二

唑通过 Suzuki 交叉偶联反应合成不同的有机聚合物,对光催化性能进行了研究^[33]。发现连接位点的差异导致所得有机聚合物的光催化性能提高。光催化产氢速率随着 1,6-连接方式含量的增加而增加。实验结果表明,在抗坏血酸(AA)作为牺牲剂、3% (质量分数) Pt 作为助催化剂时, L16-PyBT 在可见光下具有高光催化产氢活性,析氢速率(HER)可达 6.81 mmol/(h·g)。茈-苯并噻二唑基有机光催化剂有望用于光催化分解水制氢,并且不同的连接方式对光催化性能也有一定的影响。

1 实验

1.1 样品的合成

L16-PyBT: 1,6-二溴茈(90 mg, 0.25 mmol), 无水碳酸钾(90 mg, 0.5 mmol), 4,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑(97 mg, 0.25 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.007 5 mmol, 9 mg)用于 Suzuki 交叉偶联反应。溶剂为 1,4-二氧六环,反应温度为 100 °C,油浴反应 3 d,获得深红色粉末,产率为 48% (89 mg)。所得聚合物分别用四氢呋喃和甲醇依次洗涤烘干,获得最终产物。

L27-PyBT: 2,7-二溴茈(90 mg, 0.25 mmol), 无水碳酸钾(90 mg, 0.5 mmol), 4,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑(97 mg, 0.25 mmol), Pd(PPh₃)₄ (9 mg, 0.007 5 mmol), 其他过程同 L16-PyBT。

L1、L2、L3: 通过不同比例的 1,6-二溴茈、2,7-二溴茈和 4,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷-2-基)-2,1,3-苯并噻二唑制成。具体比例见表 1,其他过程与 L16-PyBT 相同^[34]。

表 1 单体相对摩尔比
Table 1 Relative molar monomer ratio

Copolymer	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>n</i>	<i>m</i>
L1	3	1	4	3	1
L2	1	1	2	1	1
L3	1	3	4	1	3

x: Ratio of 1,6-dibromopyrene in synthesis; *y*: Ratio of 2,7-dibromopyrene in synthesis; *z*: Ratio of 4,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole in synthesis; *n*: Proportion of the 1,6-linkage pattern in the polymer; *m*: Proportion of the 2,7-linkage pattern in the polymer.

1.2 样品表征

使用 X 射线衍射仪(Rigaku SmartLab 9 kW)在载玻片上进行粉末 X 射线衍射研究(PXRD)。通过 Fourier 红外变换光谱仪(FTIR)和 ¹³C 固体核磁(¹³C

NMR)进一步证实了有机聚合物的结构。FTIR 光谱在 Bruker ALPHA FTIR 光谱仪上测量。波数的扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。 ^{13}C NMR 光谱在固体核磁(AVANCE NEO 400 MHz, Bruker BioSpin)上测量。通过 SEM (TESCAN MIRA4)进行扫描电子显微镜(SEM)图像测试并分析表面形态。使用热重分析仪(同步热分析仪, PerkinElmer STA-8000)在 N_2 环境下以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率进行热重分析。X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha)用于确定有机化合物中的化学元素和化学键组成。润湿性也是影响有机聚合物的光催化性能的重要因素之一。有机聚合物的润湿性表现为与水的接触角,采用接触角测量仪(JC2000C1, 上海中宸数字技术仪器有限公司)测量。采用 Micromeritics APSP 2460 比表面分析仪进行氮气脱附吸附比表面分析实验。采用 FEI Talos F200S 场发射透射电子显微镜进行样品分析,元素映射及含量分析。

1.3 光学与电化学检测

采用岛津 UV-2600 PC 漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)测试材料在 $400\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内的光吸收性能。通过光致发光光谱(PL, FLS1000, 爱丁堡)测试光生载流子的能力。电化学测量由上海晨华电化学工作站(CHI 660E)进行。铂电极作为对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl)电极作为参比电极,含有样品的 FTO 玻璃片作为工作电极。循环伏安法(CV)在以乙腈为溶剂的 0.1 mol/L 六氟磷酸四丁基铵(TBAPF6)溶液中进行。在 0.1 mol/L Na_2SO_4 水溶液中用三电极法测量阻抗。在具有 420 nm 滤光片的 300 W Xe 灯照射下测试了光电流响应($I-t$ 曲线)。

1.4 光催化产氢测试

光催化制氢实验在 100 mL 三颈圆底烧瓶中进行。光源采用 300 W 氙灯(北京完美光科技有限公司, 强度约为 $160\text{ mW}/\text{cm}^2$)。使用紫外滤光片($\lambda\geq 420\text{ nm}$), 通入氮气 5 min 去除烧瓶中的其他气体。反应器在氙灯下照射 1 h 。GC-9500 气相色谱仪检测生成的氢气。在这些条件下测量表观量子产率(AQY)和稳定性测试。

析氢的表观量子产率(AQY)是通过使用 420 、 435 、 450 、 475 、 500 nm 和 520 nm 的带通滤光片获得的单色光测量的。AQY 计算如下:

$$\eta = \frac{2 \times n \times N_A \times h \times c}{S \times P \times t \times \lambda} \times 100\%$$

其中: n 为产生的 H_2 量(mol); N_A 为 Avogadro 常数($6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$); h 为 Planck 常数($6.626 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$);

c 为光速($3 \times 10^8\text{ m/s}$); S 为入射光的照射面积(cm^2); P 为入射光强度(W/cm^2); t 为光反应时间(s); λ 为单色光的波长(m)。

2 结果与讨论

2.1 合成与结构表征

通过 Suzuki 交叉偶联聚合反应合成了一系列有机聚合物。使用 2 种不同位点的二溴苊单体与噻二唑聚合, 合成并对 L16-PyBT、L27-PyBT 以及 L2 进行了部分研究。

由于高度聚合的结构, 所有聚合物都是稳定和不溶的。通过 TG 测试聚合物的热稳定性, 由 TG 曲线可以得出结论, 这 3 种有机聚合物的热稳定性在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 之前是相似的(图 1a)。但 DTG 曲线表示 L2 氮气气氛下的分解温度约为 $555\text{ }^\circ\text{C}$ (图 1b)。所有这些结果都证明了 3 种有机聚合物在光催化中的优异稳定性。为了更好地研究有机聚合物的结构, 进行了固体核磁测试。固态 $^{13}\text{C}/\text{MAS}$ NMR 光谱在图 1c 中的化学位移 δ 为 154 处表现出相似的信号, 这归因于与 2 种聚合物的苯并噻二唑单元的氮原子相邻的碳原子。化学位移 δ 为 122 和 131 处之间的信号可以分配给 L16-PyBT 单元中的芳香族碳原子。化学位移 δ 为 120 和 133 处的信号可以分配给 L27-PyBT 单元中的芳香族碳原子。本研究进行了 XRD 测量以确定聚合物的结晶度(图 1d), 大约在 24° 的峰是聚合物骨架之间典型的 $\pi-\pi$ 堆叠。显然, L16-PyBT 的 $\pi-\pi$ 堆积强度远大于其他 2 种有机聚合物。与 L27-PyBT 和 L2 相比, L16-PyBT 在固体粉末中具有更好的结晶度, 有利于光催化活性的提高^[35]。FTIR 谱中出现在 699 、 765 cm^{-1} 和 842 cm^{-1} 的伸缩振动峰, 这可归于聚合物中芳香环的骨架振动。 1450 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处的信号可以归于 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{S}$ 2 种键的峰。在聚合物的 FTIR 谱中, 图 1e 表明这 3 种有机聚合物具有相似的结构。图 1f 中 610 cm^{-1} 附近没有 $\text{C}-\text{Br}$ 伸缩震动峰, 证明原料中的大部分溴官能团已被交叉偶联反应消耗掉。由吸附等温线可以知道 3 种有机聚合物均为 IV 型等温吸附线, 属于介孔材料, 而且所有的孔直径大部分为 3 nm 左右。L16-PyBT, L2 和 L27-PyBT 的比表面积分别是 44.35 、 69.45 、 $8.55\text{ m}^2/\text{g}$ 。L27-PyBT 的比表面积小是因为它不具有扭曲的 1,6-连接模式的结构, 因此不具有多孔的结构(图 1g~图 1i)。L16-PyBT 和 L2 都具有良好的比表面积进行光催化产氢。

为了研究聚合物的微观结构, 进行了 FE-SEM

表征。结果表明, L16-PyBT 和 L2 具有相似的聚集颗粒, 原因是具有 1,6-连接方式的结构, 有一定的角度扭曲, 导致其为团状聚合物。值得注意的是, L27-PyBT 由于其特殊的连接位置, 不具备扭曲的结构, 所以为明显的条状结构(图 2a)。为了进一步研究聚合物的微观结构, 对样品进行了 TEM 表征, 元素映射以及元素含量(图 2b)。由 TEM 照片可以得出有机聚合物合成成功以及具有良好的纳米片结构。

有机物的水润湿性在其表面化学中起着重要作用。聚合物的亲水性由其水接触角(WCA)表征。与 L27-PyBT(63°)和 L2(74°)的平均水接触角相比, L16-PyBT 具有更强的润湿能力, WCA 为 58°(图 3)。WCA 测量表明 L16-PyBT 具有更好的亲水性。在溶液中分解水时可以提高界面光生电荷转移能力,

获得更好的光催化性能。此外, 润湿性的增加意味着具有更多的光催化反应位点。

高分辨率 XPS 谱进一步揭示了聚合物的结构。L16-PyBT 中的 C 元素在 284.78、286.28 eV 和 163.8 eV 处发现。L16-PyBT 中的 N 元素在 399.48 eV 和 401.38 eV 处发现。L16-PyBT、L2 和 L27-PyBT 的 C 峰和 N 峰具有相似的位置。在 164.98 eV 和 166.98 eV 处发现的 S 元素。L27-PyBT 在 169.88 eV 处有 1 个峰值, 与空气中的水形成 S—H 键。L2 也有与 L27-PyBT 相似的结构(图 4)。以上结果更好地说明了样品的化学成分符合预期的结果。

2.2 光催化产氢测试

对聚合物的光催化析氢性能进行了一系列实验。为了探索 L16-PyBT 的最佳牺牲剂, 对抗坏血酸(AA)、乳酸(LA)和三乙醇胺(TEOA)3 种牺牲剂进

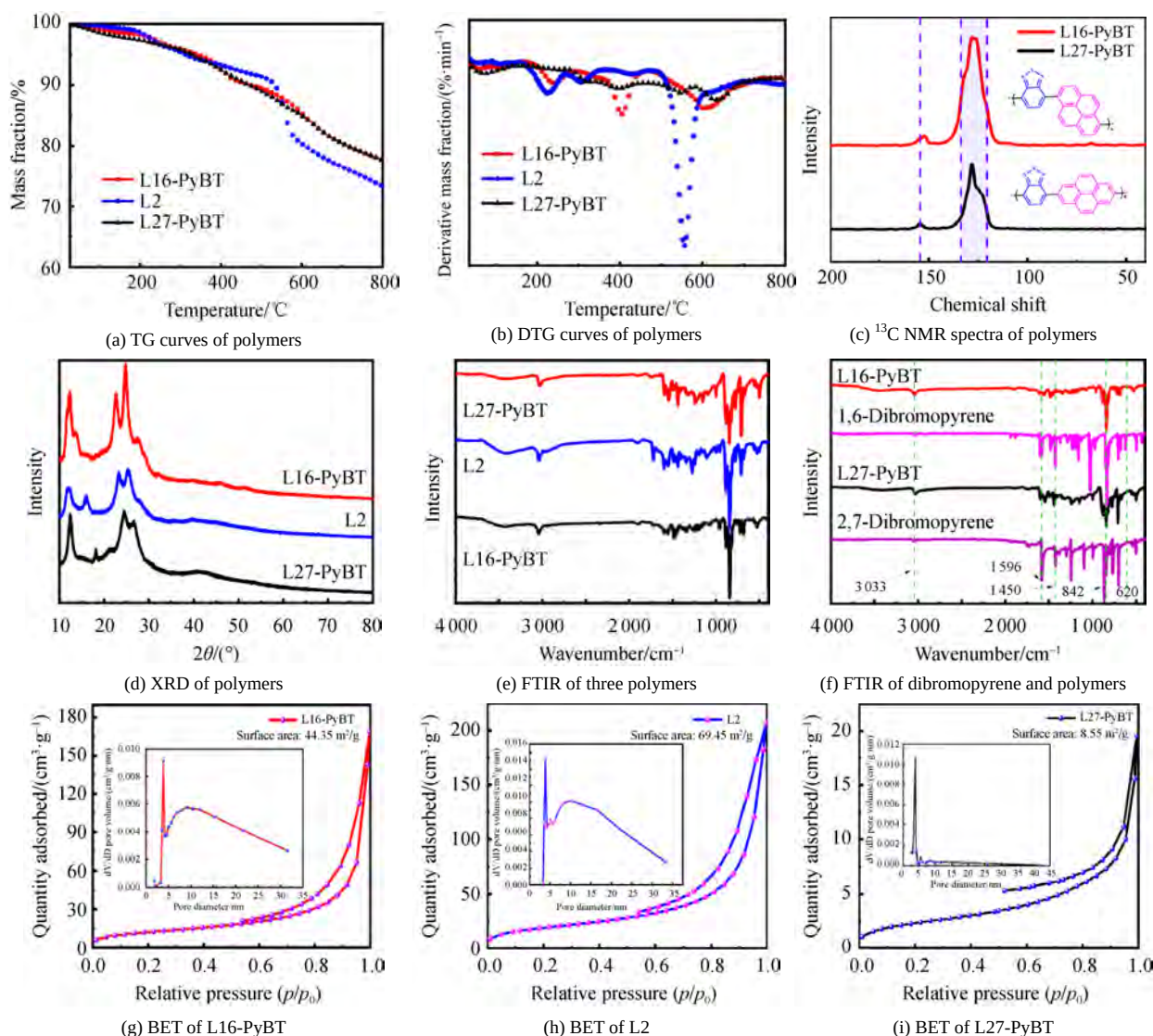
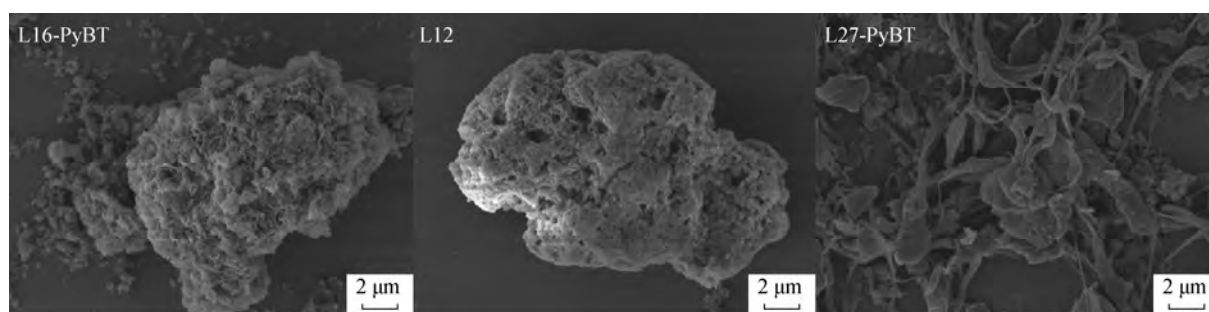
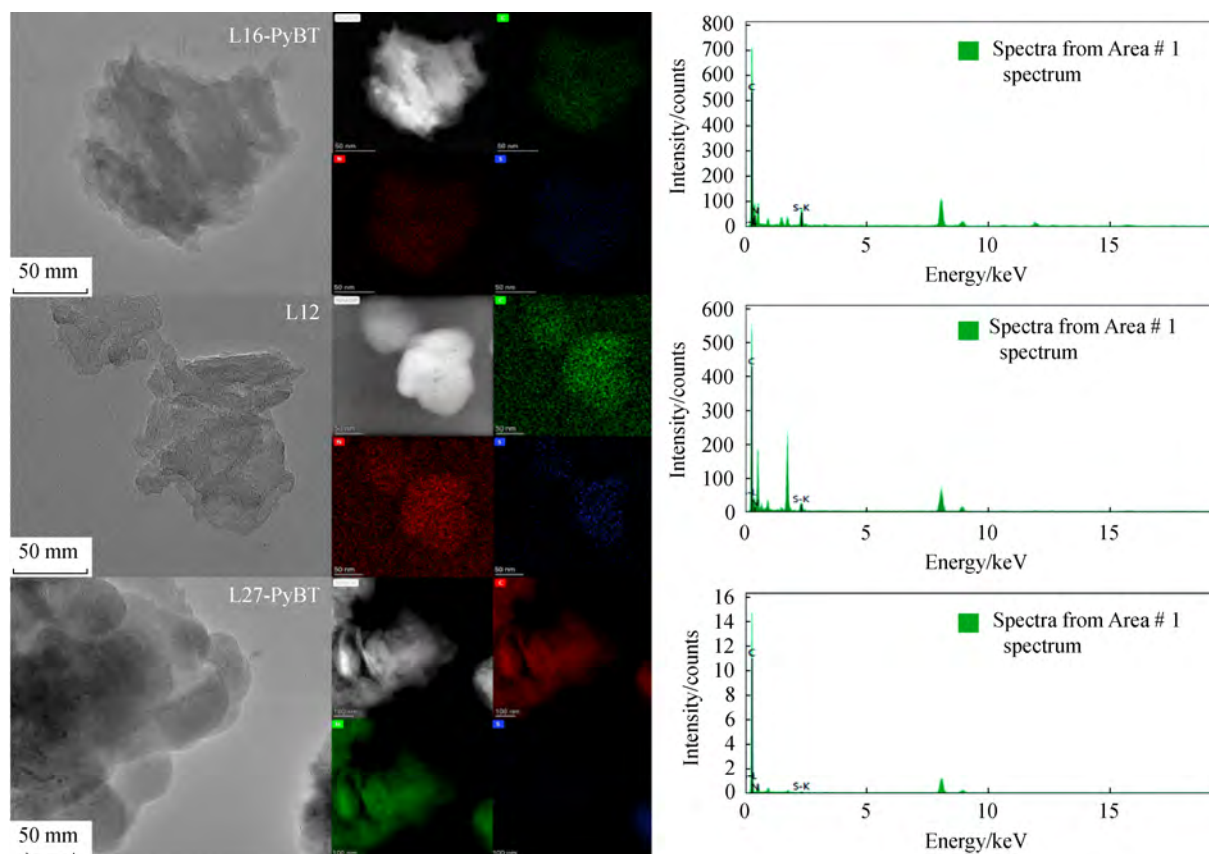


图 1 有机物的材料特性
Fig. 1 Material properties of organic matter



(a) SEM image



(b) TEM images, EDS, elemental mapping

图 2 有机聚合物的电子显微镜照片

Fig. 2 Electron Microscopy of Organic Polymers

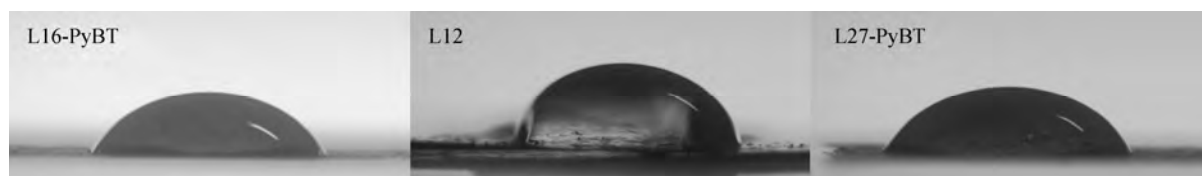


图 3 有机聚合物的水接触角

Fig. 3 WCA of Organic Polymers

行光催化制氢试验。相对于 LA 和 TEOA, L16-PyBT 对 AA 具有较高的可见光催化产氢活性。图 5a 中, 使用 0.1 mol/L 抗坏血酸作为空穴清除剂进行了光催化析氢实验。5 种有机聚合物具有可见光产氢活

性, 其中 L16-PyBT 的光催化产氢效果最好。随着 1,6-连接模式的减少, 光催化产氢速率逐渐降低(图 5b)。表明 1,6-连接模式的增加有利于光催化产氢。同时, 将制备的有机聚合物与传统的无机光催化剂

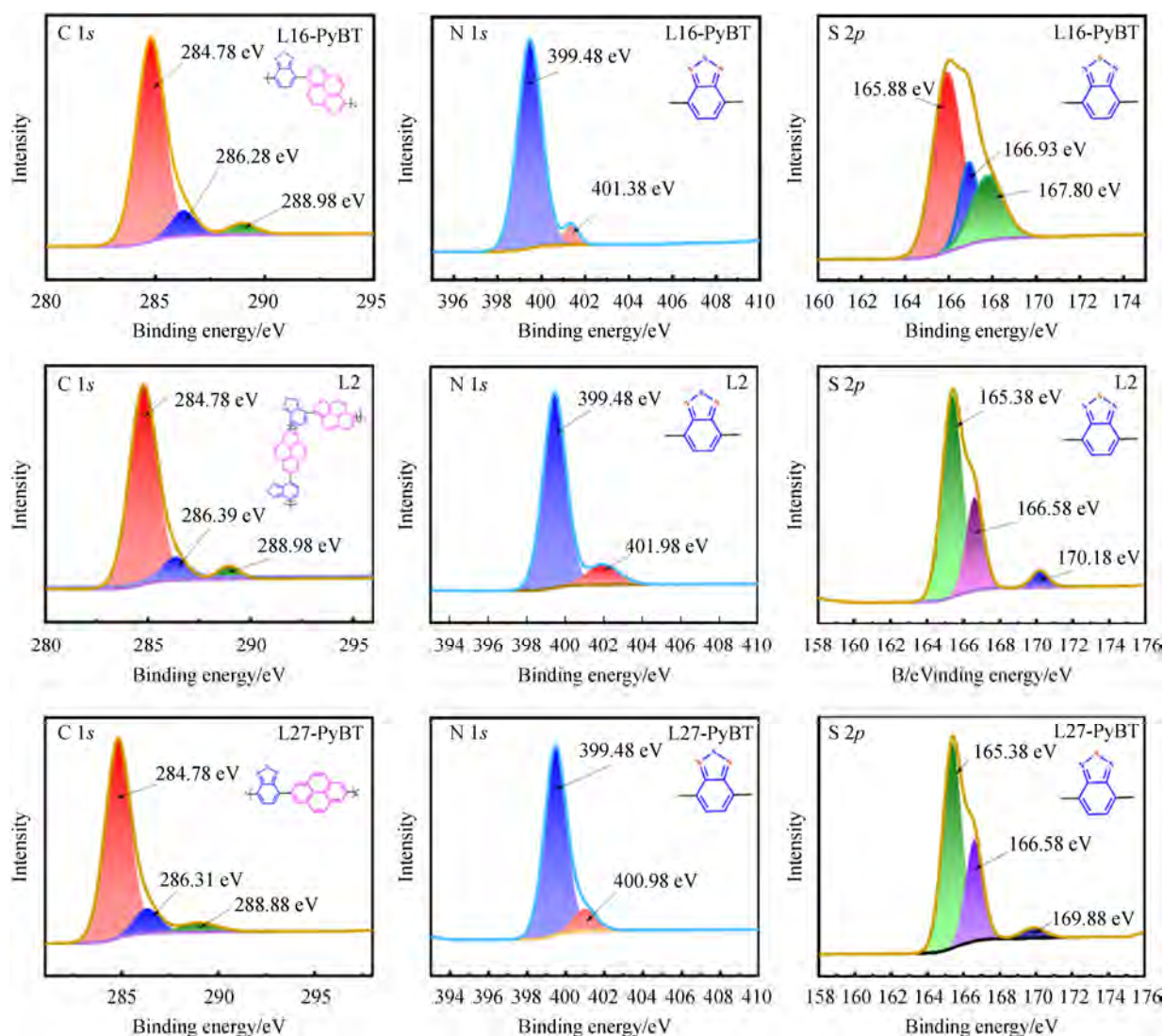


图 4 化合物的 X 射线光电子能谱
Fig. 4 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of polymers

进行产氢活性的对比(表 2)。因此,选择 L16-PyBT 进行光催化稳定性测试,因为它具有最高的可见光活性和产氢率。L16-PyBT 用于连续光催化产氢实验 18 h,反应系统每 3 h 抽真空 1 次。如图 5c 所示,该系统在重复的 2 个催化循环中保持其高活性。此外,15 h 后,虽然在最终的重复催化循环中氢气的产生略有减少但并不明显,这意味着聚合物催化剂具有出色的稳定性。光催化产氢实验表明,不同批次生产的所有有机聚合物都具有相似的光催化制氢速率,表明光催化剂具有光催化活性和优异的重现性(图 5a)。使用 300 W 氙灯测量 L16-PyBT 的表现量子产率(AQY)。L16-PyBT 的表现量子效率表现出对的波长依赖性,表明其在 H_2 产生中的光催化活性对应于其在不同波长下的最大吸收。L16-PyBT 在 420 nm 处显示最大 AQY 为 2.4%,然后 AQY 在

435 nm 处降至 2.0%,在 520 nm 处降至 1.4%(图 5d)。这与 L16-PyBT 的吸收光谱一致,说明 L16-PyBT 的光吸收对光催化效率有很大影响,且有助于产氢的光子主要在 550 nm 以下。

2.3 光学及电化学分析

通过紫外-可见漫反射光谱(DRS)研究了聚合物的光学吸收性能和带隙,3 种聚合物在紫外和可见光区域表现出良好的吸收特性。值得注意的是,与 L27-PyBT 相比,L16-PyBT 的可见光吸光度明显红移,说明 L16-PyBT 具有更好的可见光吸收能力。这归因于有序扩展的共轭度,因为茈上的 1,6-连接模式在噻唑和茈单元之间形成了比 2,7-键更多的轨道重叠,用于电子离域^[39-40]。循环伏安法结合紫外-可见光谱法用于研究聚合物的能带位置。因此,L16-PyBT 和 L27-PyBT 相对于真空能级的 LUMO 能

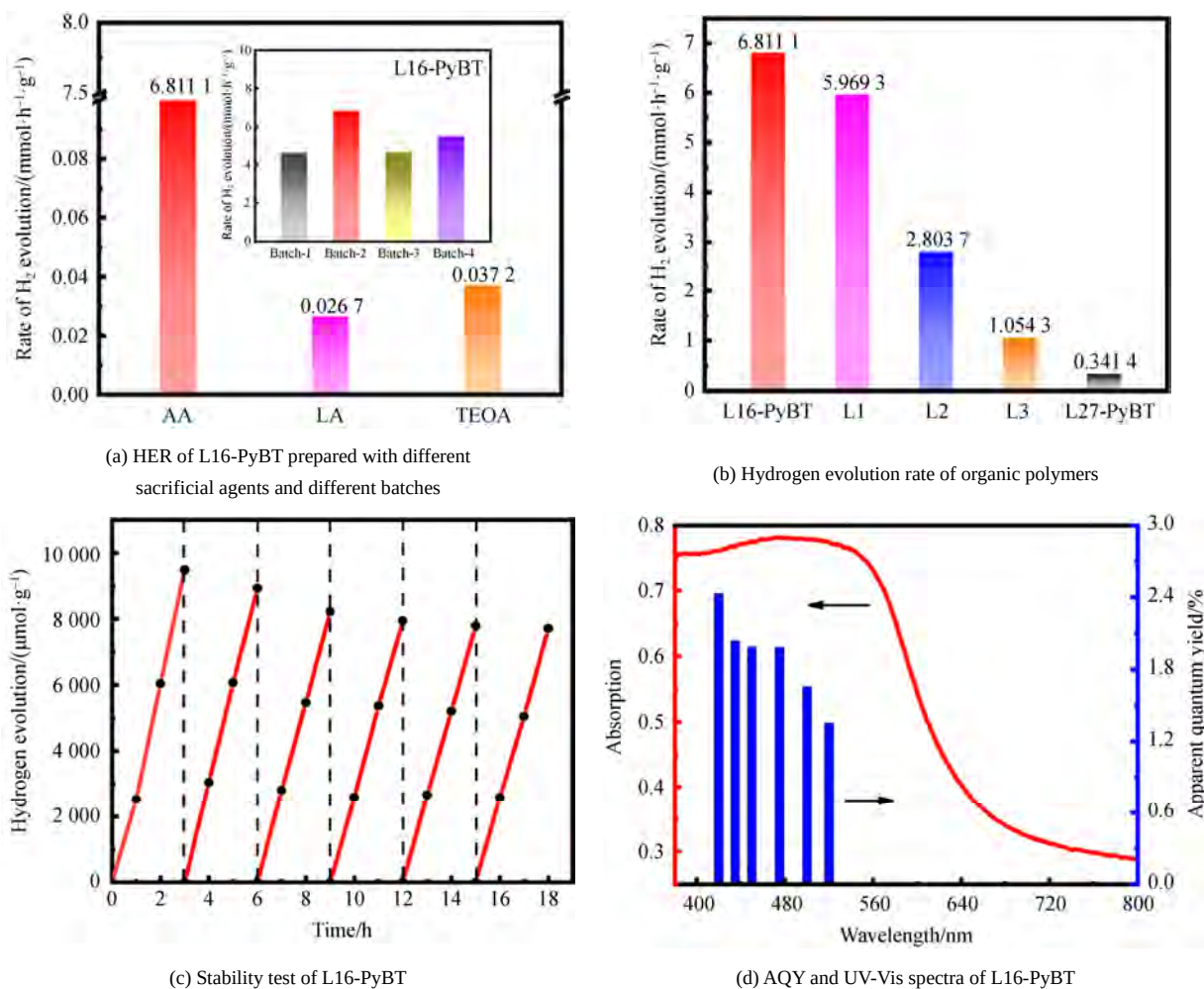


图5 产氢性能测试

Fig. 5 Hydrogen production performance test

表2 光催化产氢活性对比

Table 2 Photocatalytic hydrogen evolution activity comparison

Photocatalysts	Cocatalyst	Sacrificial reagent	HER/(mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	Ref.
L16-PyBT	3% Pt	AA	6810	This work
L2	3% Pt	AA	2804	This work
L27-PyBT	3% Pt	AA	3414	This work
g-C ₃ N ₄	3% Pt	TEOA	417	[36]
CdS	1% Pt	Ethanol	172.7	[37]
TiO ₂ Degussa P-25	NO	Ethanol	164	[38]

HER is rate of H_2 evolution.

级分别计算为-3.93 eV 和-3.96 eV (图 6a~图 6c)^[41]。上述结果表明,这3种聚合物具有足够的光催化制氢热力学基础。L16-PyBT 的 LUMO 能级优于 L27-PyBT 是 L16-PyBT 的光催化性能优于 L27-PyBT 的原因^[42-43]。PL 光谱显示有机聚合物具有不同的荧光发射强度和峰值(图 6d)。与 L27-PyBT 相比, L16-PyBT 显示出显著的 PL 发射峰红移,进

一步表明其更窄的带隙。这与紫外-可见漫反射光谱的结果相匹配。由于光诱导电荷载体的高效分离,导致 L16-PyBT 发射强度低于 L27-PyBT,这使得 L16-PyBT 具有更高的光催化活性。L16-PyBT (τ_{avg} :0.02)的平均激发态寿命比 L27-PyBT (τ_{avg} :0.18)短,这意味着光生电子的失活概率低,导致 L16-PyBT 的光催化活性高。

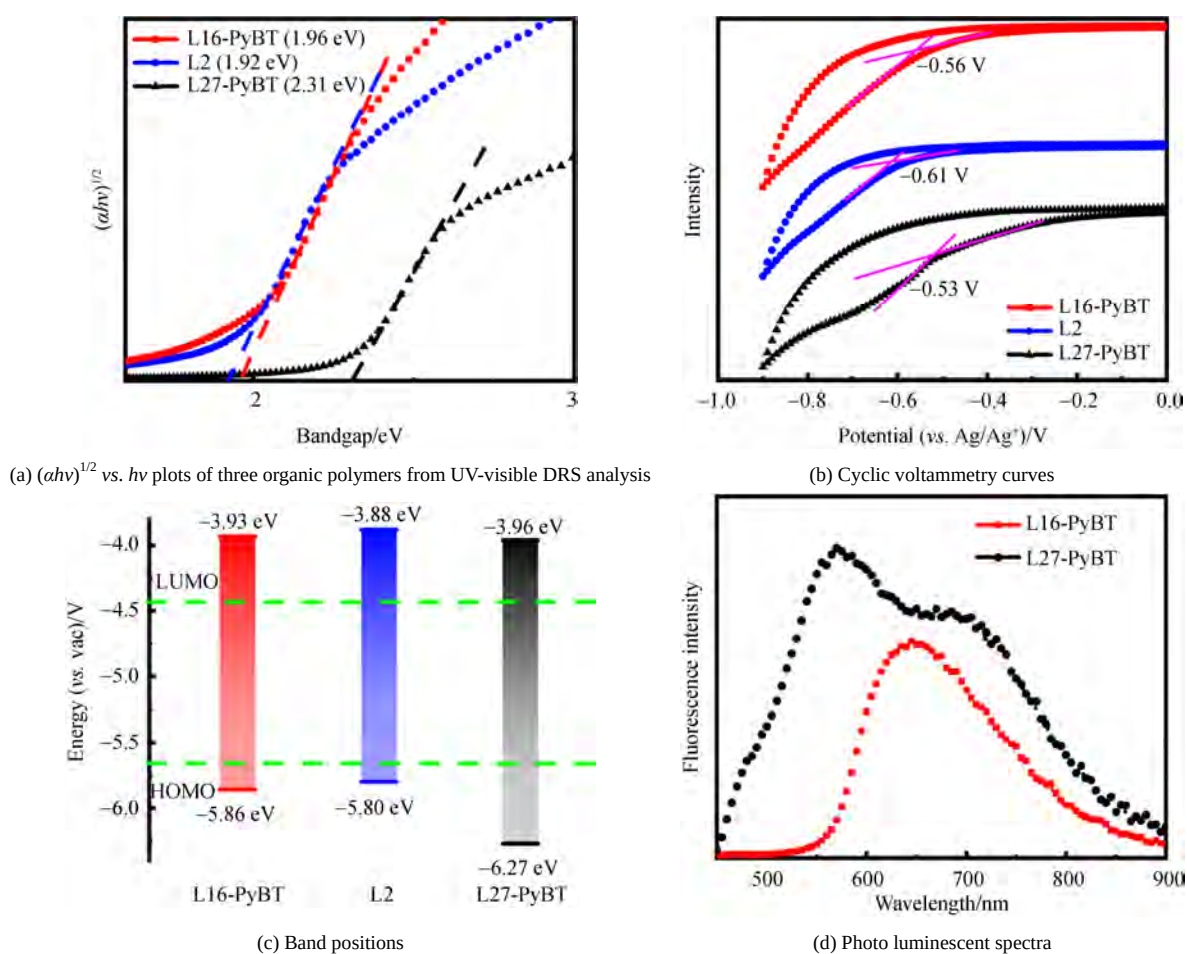


图 6 光电化学性质
Fig. 6 Photoelectrochemical properties

3 结论

设计并合成了一系列有机聚合物光催化剂。主要进行了 L16-PyBT、L2 和 L27-PyBT 的特性和光催化实验。通过不同位置的二溴苊合成了这 3 种有机聚合物。这 3 种聚合物均表现出令人印象深刻的光催化活性,但发现在 AA 中加入 3% (质量分数) Pt 的 L16-PyBT[6.81mmol/(g·h)]的析氢速率明显高于 L27-PyBT[0.34mmol/(g·h)]和 L2 [2.80 mmol/(g·h)]。从 5 种有机聚合物的析氢速率可以看出,随着 1,6-连接模式含量的增加,析氢速率也依次增加。L16-PyBT 增强的光催化活性是由于更多的电子离域轨道重叠引起的吸收红移。此外, L16-PyBT 具有更好的润湿性,因此具有更多的光催化活性位点。从 PXRD 来看, L16-PyBT 比 L27-PyBT 和 L2 具有更强的 π - π 堆积,从而导致更高的光生电荷转移和分离效率。这些工作表明,苯并噻二唑与其他有机物在制氢方面具有竞争力,1,6-连接可以提高光催化制氢效果。这为有机聚合物的合成提供了一

个很好的方向,尤其含有多连接位点单元的有机聚合物。

参考文献:

- [1] HISATOMI T, DOMEN K. Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts[J]. Nat Catal, 2019, 2(5): 387-399.
- [2] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting[J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(1): 253-278.
- [3] ZHANG N, YANG M Q, Liu S, et al. Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts[J]. Chem Rev, 2015, 115(18): 10307-10377.
- [4] ZHAO C, CHEN Z, SHI R, et al. Recent advances in conjugated polymers for visible-light-driven water splitting[J]. Adv Mater, 2020, 32(28): 1907296.
- [5] YANG C, MA B C, ZHANG L, et al. Molecular engineering of conjugated polybenzothiadiazoles for enhanced hydrogen production by photosynthesis[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(32): 9202-9206.
- [6] WANG Z, YANG X, YANG T, et al. Dibenzothiophene dioxide based conjugated microporous polymers for visible-light-driven hydrogen production[J]. ACS Catal, 2018, 8(9): 8590-8596.
- [7] LI L, CAI Z, WU Q, et al. Rational design of porous conjugated polymers and roles of residual palladium for photocatalytic hydrogen production[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(24): 7681-7686.

- [8] JIANG D L, CHOI C K, HONDA K, et al. Photosensitized hydrogen evolution from water using conjugated polymers wrapped in dendrimeric electrolytes[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(38): 12084–12089.
- [9] XIANG Y, WANG X, RAO L, et al. Conjugated polymers with sequential fluorination for enhanced photocatalytic H₂ evolution via proton-coupled electron transfer[J]. *ACS energy lett*, 2018, 3(10): 2544–2549.
- [10] VILELA F, ZHANG K, ANTONIETTI M. Conjugated porous polymers for energy applications[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(7): 7819.
- [11] SCHWAB M G, HAMBURGER M, FENG X L, et al. Photocatalytic hydrogen evolution through fully conjugated poly(azomethine) networks[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(47): 8932–8934.
- [12] YAN Y, CHEN J, LI N, et al. Systematic bandgap engineering of graphene quantum dots and applications for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3523–3532.
- [13] KUECKEN S, ACHARJYA A, ZHI L J, et al. Fast tuning of covalent triazine frameworks for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chem Commun*, 2017, 53(43): 5854–5857.
- [14] TSENG P, CHANG C, CHAN Y, et al. Design and synthesis of cycloplatinated polymer dots as photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(9): 7766–7772.
- [15] SPRICK R S, WILBRAHAM L, BAI Y, et al. Nitrogen containing linear poly(phenylene) derivatives for photo-catalytic hydrogen evolution from water[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(16): 5733–5742.
- [16] SACHS M, SPRICK R S, PEARCE D, et al. Understanding structure-activity relationships in linear polymer photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4968.
- [17] GENG K, HE T, LIU R, et al. Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(16): 8814–8933.
- [18] WANG H, WANG H, WANG Z, et al. Covalent organic framework photocatalysts: Structures and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(12): 4135–4165.
- [19] SPRICK R S, BAI Y, GUILBERT A, et al. Photocatalytic hydrogen evolution from water using fluorene and dibenzothiophene sulfone-conjugated microporous and linear polymers[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(2): 305–313.
- [20] LEE J M, COOPER A I. Advances in conjugated microporous polymers[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(4): 2171–2214.
- [21] HUANG W, HE Q, HU Y P, et al. Molecular heterostructures of covalent triazine frameworks for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Ange Chem Int Ed*, 2019, 58(26): 8676–8680.
- [22] KONG D, HAN X, XIE J, et al. Tunable covalent triazine-based frameworks (CTF-0) for visible-light-driven hydrogen and oxygen generation from water splitting[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(9): 7697–7707.
- [23] MEIER C B, CLOWES R, BERARDO E, et al. Structurally diverse covalent triazine-based framework materials for photocatalytic hydrogen evolution from water[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(21): 8830–8838.
- [24] HAN C, DONG P, TANG H, et al. Realizing high hydrogen evolution activity under visible light using narrow band gap organic photocatalysts[J]. *Chem Sci*, 2021, 12(5): 1796–1802.
- [25] DAI C H, XU S D, LIU W, et al. Dibenzothiophene-S, S-dioxide-based conjugated polymers: Highly efficient photocatalysts for hydrogen production from water under visible light[J]. *SMALL*, 2018, 14(34): 1801839.
- [26] ZHANG G G, LAN Z A, WANG X C. Conjugated polymers: catalysts for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Ange Chem Int Ed*, 2016, 55(51): 15712–15727.
- [27] XU Y, MAO N, ZHANG C, et al. Rational design of donor- π -acceptor conjugated microporous polymers for photocatalytic hydrogen production[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, 228: 1–9.
- [28] XU Y H, JIN S B, XU H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20): 8012–8031.
- [29] LAN Z A, REN W, CHEN X, et al. Conjugated donor-acceptor polymer photocatalysts with electron-output "tentacles" for efficient hydrogen evolution[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 596–603.
- [30] ZHANG X H, WANG X P, XIAO J, ET al. Synthesis of 1, 4-diethynylbenzene-based conjugated polymer photocatalysts and their enhanced visible/near-infrared-light-driven hydrogen production activity[J]. *J Catal*, 2017, 350: 64–71.
- [31] TELITEL S, DUMUR F, FAURY T, et al. New core-pyrene pi structure organophotocatalysts usable as highly efficient photoinitiators[J]. *Beilstein J Org Chem*, 2013, 9: 877–890.
- [32] CHENG C, WANG X C, WANG F. Pyrene-alt-dibenzothiophene-S, S-dioxide copolymers for highly efficient photocatalytic hydrogen production: The role of linking pattern[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 495: 143537.
- [33] CHENG C, WANG X C, LIN Y Y, et al. The effect of molecular structure and fluorination on the properties of pyrene-benzothiadiazole-based conjugated polymers for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *Pol Chem*, 2018, 9(35): 4468–4475.
- [34] SPRICK R S, JIANG J X, BONILLO B, et al. Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(9): 3265–3270.
- [35] VYAS V S, HAASE F, STEGEBAUER L, et al. A tunable azine covalent organic framework platform for visible light-induced hydrogen generation[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 8508.
- [36] ZHONG Y J, WANG Z Q, FENG J Y, et al. Improvement in photocatalytic H₂ evolution over g-C₃N₄ prepared from protonated melamine[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 295: 253–259.
- [37] GE L, ZUO F, LIU J K, et al. Synthesis and efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution of polymeric g-C₃N₄ coupled with CdS quantum dots[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(25): 13708–13714.
- [38] MANGRULKAR P A, JOSHI M V, KAMBLE S P, et al. Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: Bauxite residue[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 10859–10866.
- [39] IVANOV M V, THAKUR K, BODDEDA A, et al. Nodal arrangement of HOMO controls the turning on/off the electronic coupling in isomeric polypyrene wires[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(17): 9202–9208.
- [40] JIANG J X, TREWIN A, ADAMS D J, et al. Band gap engineering in fluorescent conjugated microporous polymers[J]. *Chem Sci*, 2011, 2(9): 1777–1781.
- [41] KANG J, TONGAY S, ZHOU J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(1): 01211.
- [42] HU Z C, ZHANG X, YIN Q W, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from water-soluble conjugated polyelectrolytes[J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 775–783.
- [43] HUANG W Y, SHEN Z Q, CHENG J Z, et al. C-H activation derived CPPs for photocatalytic hydrogen production excellently accelerated by a DMF cosolvent[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(42): 24222–24230.