

共轭/对称调控聚茱萸酰亚胺催化剂制备及 光催化制 H_2O_2 性能

周梅琬秦^{1,2}, 颜雨坤², 张劲松^{2*}

(1. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 为提高茱萸酰亚胺 (PDI) 类聚合物光催化剂的电荷分离与传输效率, 以 1,5-二氨基萘、1,4-二氨基萘和对苯二胺分别为连接基团, 采用简单聚合方法构建了以 PDI 为主要结构的 3 种聚合物光催化剂 (PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA)。采用 FTIR、¹³CNMR、XRD、XPS、UV-Vis、荧光光谱仪对其进行了表征, 通过光电化学实验, 测试了其光量子效率、电荷转移电阻和光生载流子的分离和传输效率。将 3 种聚合物光催化剂用于光催化异丙醇水溶液制 H_2O_2 反应, 考察了其催化性能。结果表明, PDI-1,5NDA 和 PDI-1,4NDA 均属于单斜晶系, 表现出明显的晶胞参数差异。PDI-PDA 的晶体结构属于三斜晶系; PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均为二维层状结构, 均能在可见光区域实现全光谱吸收, 其在 600~800 nm 表现出显著的光吸收; PDI-PDA、PDI-1,4PDA 和 PDI-1,5PDA 均为典型的 *n* 型半导体, 其光电流强度分别为 3.0×10^{-7} 、 6.0×10^{-7} 和 1.2×10^{-6} A, 光阻抗分别为 1.21×10^6 、 6.22×10^5 和 $4.23 \times 10^5 \Omega$, 其中, PDI-1,5NDA 具有最高的光生载流子传输与分离效率。PDI-1,5NDA 在可见光照射下表现出优异的光催化产 H_2O_2 活性, H_2O_2 的产率达到 113.485 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 分别是 PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 1.3 倍和 2.2 倍。PDI-1,5NDA 的不对称结构和大 π 共轭体系具有协同优势, 促进了光生载流子的分离和传输过程, 从而提高了 H_2O_2 的生成效率。

关键词: 聚合物光催化剂; 光催化; 茱萸酰亚胺; 共轭; 对称性; 功能材料

中图分类号: O644.1; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-1037-10

Conjugation and symmetry tuning in perylene diimide polymers for enhanced photocatalytic H_2O_2 production

ZHOU Meiwanqin^{1,2}, YAN Yukun², ZHANG Jinsong^{2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, Liaoning, China; 2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract: To enhance the charge separation and transport efficiency of perylene diimide (PDI)-based organic polymer photocatalysts, three PDI-dominated polymeric photocatalysts (PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA) were synthesized *via* a facile polymerization method using 1,5-diaminonaphthalene, 1,4-diaminonaphthalene and *p*-phenylenediamine as linkers, respectively. The three PDI materials were characterized by FTIR, ¹³CNMR, XRD, XPS, UV-Vis, and photoluminescence spectrometer, evaluated for their photonic quantum efficiency, charge transfer resistance, and separation/transport efficiency of photogenerated carriers through photoelectrochemical experiments, and analyzed for their photocatalytic performance for H_2O_2 production in isopropanol aqueous solution under visible light. The results revealed that PDI-1,5NDA and PDI-1,4NDA crystallized in monoclinic systems but exhibited distinct unit cell parameters, while PDI-PDA adopted a triclinic crystal structure. All three materials demonstrated two-dimensional layered architectures and full-spectrum absorption within the visible light region, with

收稿日期: 2025-04-22; 定用日期: 2025-05-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250285

作者简介: 周梅琬秦 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: mwqzhou@qq.com. 联系人: 张劲松 (1963—), 男, 研究员, E-mail: jszhang@imr.ac.cn.

PDI-1,5NDA and PDI-1,4NDA showing prominent absorption between 600~800 nm. PDI-PDA, PDI-1,4NDA, and PDI-1,5NDA were all typical *n*-type semiconductors, exhibiting photocurrent intensities of 3.0×10^{-7} , 6.0×10^{-7} and 1.2×10^{-6} A, respectively, and corresponding photoelectrochemical impedances of 1.21×10^6 , 6.22×10^5 and $4.23 \times 10^5 \Omega$, respectively, with PDI-1,5NDA displaying the highest photogenerated charge carrier transport and separation efficiency. Under visible light irradiation, PDI-1,5NDA achieved an exceptional H_2O_2 production rate of $113.485 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$, which was 1.3-fold and 2.2-fold those of PDI-1,4NDA and PDI-PDA, respectively. This enhanced photocatalytic performance was attributed to the synergistic advantages of PDI-1,5NDA's asymmetric structural features and extended π -conjugated system, which promoted the separation and transport of photogenerated carriers, thereby boosting H_2O_2 generation efficiency.

Key words: polymeric photocatalysts; photocatalysis; perylene diimides; conjugation; symmetry; functional materials

虽然传统化石能源极大地改善了人类的物质生活,但带来了一系列不可避免的能源和环境问题^[1-2]。清洁能源的有效利用和生态环境的保护是实现地球物种可持续共存的必要保障^[3]。当前,利用清洁太阳能的光催化技术引起了人们的广泛关注^[4-5]。在各种太阳能光催化技术中,光催化产 H_2O_2 具有能耗低、安全性高和环境友好等特点,成为应对能源和环境挑战的可行解决方案^[6]。此外, H_2O_2 在工业废水处理方面具有巨大的市场潜力^[7]。

光催化剂的性能是光催化技术中能量转换与存储效率的决定性因素,也是制约光催化技术进一步发展的关键要素^[8]。1972 年, FUJISHIMA 等^[9]开创性地发现, TiO_2 作为电极在光照条件下能够分解水并产生氢气。传统的无机半导体材料,如 TiO_2 ,其带隙宽度较大,只能吸收高能量的紫外光,极大地限制了其实际应用范围,需引入过渡金属和重元素对其进行掺杂改性以扩展其带隙结构。然而,重元素的引入会导致晶格缺陷,使其成为光腐蚀的起始点,造成光催化体系的污染,同时增加光催化反应中生成不稳定中间产物的风险^[10-16]。

茚酞亚胺(PDI)类聚合物是一类新兴有机半导体材料,其凭借独特的光电化学性质与优异的光热稳定性^[17-21],在光催化领域备受关注。茚分子固有的大 π 共轭体系使其具备独特的优势:通过将易于调控的 π 轨道替代传统无机材料中的 *d*、*f* 轨道作为价电子层,从根源上规避了重元素引入带来的晶格缺陷、光腐蚀等问题。由共价键构建的聚茚酞亚胺大共轭高分子骨架,在分子层面展现出高度的可设计性与可修饰性^[22-26],使其光吸收范围可覆盖整个可见光区域(400~760 nm,占太阳光谱能量约 43%),赋予材料超宽的光谱响应能力^[27]。此外,PDI 类聚合物的化学稳定性好,能有效抵抗光催化过程中的降解作用,为长期稳定催化提供了保障^[28]。尽管 PDI 类聚合物在光催化领域已有相关研究报道,但在这些催化剂

体系中,其大多以光敏剂的形式存在,并非作为主要的催化剂^[29-30]。这主要是因为,PDI 类聚合物的光生载流子在分离与传输过程中,难以与光生空穴实现充分分离,从而导致在光催化过程中光生载流子严重复合,显著降低了光生载流子的利用率以及光催化效率^[31-32]。因此,迫切需要一种简便可行的策略,来有效提升 PDI 类聚合物的光生载流子分离与传输能力,进而制备出高效的 PDI 类聚合物光催化材料。

本文拟采用简单聚合法,设计并合成对苯二胺(PDA)、1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘与 3,4,9,10-茚四甲酸二酐的均聚物,系统对比其光电响应行为以及光催化生成 H_2O_2 的能力,通过扩大供体单元的共轭体系,促使 PDI 类聚合物中的最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)充分分离;同时,降低其分子链结构的对称性,以此促进光生载流子的分离与传输。结合密度泛函理论(DFT)计算验证该策略的可行性,以期在未来 PDI 基共轭聚合物半导体材料的研发提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻苯二甲酸氢钾、无水乙醇、碘化钾、硼氢化钠(NaBH_4)、盐酸(质量分数 36%~38%),AR,国药集团化学试剂有限公司;3,4,9,10-茚四甲酸二酐(PTCDA)、PDA、聚偏二氟乙烯(PVDF)、Pd/C,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;4-硝基-1-萘胺、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、异丙醇(IPA),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,5-二氨基萘,AR,日本 TCI 公司;1*H*-咪唑,AR,上海毕得医药科技股份有限公司;二水合乙酸锌 $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,AR,天津普西唐生物医药科技有限公司。

Cary 630 型傅里叶变换红外-漫反射光谱仪

(FTIR), 美国 Agilent 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Avance 400 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)、RF-6000 型荧光光谱仪 (PL)、LC-20A 型液相色谱仪 (LC), 日本 Shimadzu 公司; CHI-660B 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; PLS-SXE300+ 型氙灯光源, 北京 Perfectlight 公司; 5810R 型台式高速离心机, 德国 Eppendorf 公司; DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器, 沈阳凯威尔公司。

1.2 方法

1.2.1 1,4-二氨基萘制备

首先, 将 1 g 4-硝基-1-萘胺加入烧杯中, 再加入 50 mL 无水乙醇, 待其溶解后再加入 10 mg 商用 Pd/C 作为催化剂; 搅拌下, 将 100 mg NaBH_4 粉末分 4 次缓慢地加入溶液中, 直至无气泡产生, 使 4-硝基-1-萘胺完全还原。通过液相色谱仪 (LC) 监测反应过程。反应完成后, 通过离心去除催化剂, 溶液通过真空蒸馏浓缩至 5 mL。向浓缩溶液中加入 20 mL 去离子水, 沉淀出 1,4-二氨基萘粗品, 再用去离子水清洗 5 次以去除其中的盐分, 并在 40 °C 下真空干燥 24 h, 得到 570 mg 棕红色粉末状固体, 即 1,4-二氨基萘。

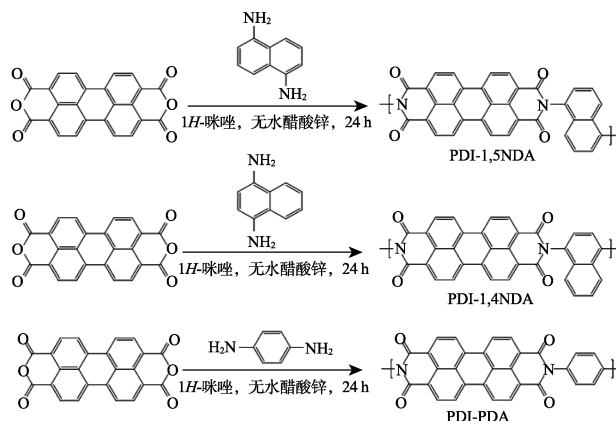
1.2.2 光催化剂制备

将 780 mg (2.0 mmol) PTCDA、306 mg (2.0 mmol) 1,4-二氨基萘、439 mg (2.0 mmol) 无水醋酸锌和 30 g 1*H*-咪唑的混合物置于圆底烧瓶内, 在 140 °C 油浴中搅拌反应 24 h。反应结束后, 将混合物冷却至 80 °C, 加入 100 mL 去离子水, 然后通过离心去除溶剂, 得到暗红色固体, 再用无水乙醇洗涤数次, 去除残留的单体, 然后用浓度为 0.1 mol/L 的稀盐酸洗涤去除过量的醋酸锌, 最后在 -80 °C 下冷冻干燥 24 h 去除残留的溶剂, 得到 1.01 g 深红色粉末状固体, 记为 PDI-1,4NDA。

采用 PDI-1,4NDA 相同的制备方法和步骤, 调整为 306 mg (2.0 mmol) 1,5-二氨基萘, 得到 1.01 g 红棕色粉末状固体, 记为 PDI-1,5NDA。

采用 PDI-1,4NDA 相同的制备方法和步骤, 调整为 216 mg (2.0 mmol) PDA, 得到 0.92 g 深红色粉末状固体, 记为 PDI-PDA。

PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的反应式如下所示。



1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~600 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。XPS 测试: Al K_α 为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 5°~50°。TEM 测试: 工作电压 200 kV。 ^{13}C NMR 测试: 测定固体粉末样品的 ^{13}C NMR 谱图。紫外-可见漫反射光谱 (DRS) 测试: 用 UV-Vis 进行测试, 以 BaSO_4 为反射标准。PL 测试: 室温下, 激发光波长 570.0 nm, 数据间隔 1.0 nm, 扫描速率 6000 nm/min。

1.4 光催化产 H_2O_2 实验

首先, 室温 (20 °C) 下, 将 20 mg 光催化剂溶解于 50 mL 质量分数为 10% 的异丙醇 (IPA) 水溶液中; 然后, 使用配备 420 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯提供可见光照射, 有效照射面积约为 12.6 cm^2 。光照射反应过程中, 每间隔一定时间取 1.5 mL 反应液, 离心, 得到上清液, 通过碘量法测定上清液中 H_2O_2 的含量。具体步骤为: 向上清液中加入 1.0 mL 浓度为 0.1 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾水溶液和 1.0 mL 浓度为 0.4 mol/L 的碘化钾水溶液后保持 30 min, 用 UV-Vis 测定溶液在 350 nm 处的吸光度 (I_3^- 含量), 其反应本质是 H_2O_2 氧化 I^- 生成 I_2 , I_2 与过量 I^- 结合为 I_3^- , 因此, 所得 I_3^- 含量即 H_2O_2 含量。吸光度 (A) 与 I_3^- 含量的关系通过朗伯-比尔定律 (Lambert-Beer's Law) 建立:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

式中: A 为 350 nm 处的吸光度; ε 为 I_3^- 在 350 nm 处的摩尔吸光系数, 2.64×10^4 L/(mol·cm); c 为 I_3^- 的浓度, mol/L; l 为比色皿光程, 通常为 1 cm。

根据式 (1) 计算出每次反应和各时间段产生的 H_2O_2 含量。根据式 (2) 计算 H_2O_2 产率, 以单位时间单位质量催化剂生成 H_2O_2 的量 [$\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$] 来表示:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 产率} = \frac{C \times V}{m \times t} \quad (2)$$

式中: C 为反应液中 H_2O_2 浓度, $\mu\text{mol/L}$; V 为反应液体积, L ; m 为催化剂质量, g ; t 为反应时间, h 。

按同样的实验步骤, 取消可见光照射, 得到催化剂在暗反应条件下的对比实验数据。

PDI-1,5NDA 在不同实验条件下光催化分解水生成 H_2O_2 的产率测试通过调控溶解氧浓度进行。在上述实验步骤的基础上, 分别对实验装置进行持续通 O_2 、持续通 Ar 、持续通空气, 以及光照开始前通 30 min 的 O_2 , 可得到 3 组对比数据。

1.5 电化学和光电化学实验

室温下, 用电化学工作站通过标准三电极系统进行电化学和光电化学性能测试。工作电极是负载在氟掺杂氧化锡 (FTO) 透明玻璃上的聚合物光催化剂 (将 8 mg 催化剂通过超声分散于 1.0 mL 的 PVDF 标准溶液中, 然后将其中 20 μL 滴在 FTO 透明玻璃表面, 最后于 60 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 30 min, 备用), 铂丝为对电极, 标准甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电解质为浓度 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液。所测电位均相对于 SCE。通过在 0 V 下控制开关光源测量光催化剂的光电流响应。

EIS 测试: 选择交流阻抗模式 (IMP-A.C. Impedance), 频率范围 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^5$ Hz, 信号振幅 0.005 V。瞬时光电流响应曲线测试: 使用配备 420 nm 截止滤光片的 300 W 氙灯进行可见光照射, 初始电压 0 V, 采样间隔时间 0.1 s, 运行时间 400 s, 静置时间 0 s, 灵敏度 1 $\mu\text{A/V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 FTIR 和 ^{13}C NMR

图 1a 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 FTIR 谱图。图 1b 为 1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘和 PTCDA 的 FTIR 谱图。图 1c~e 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 ^{13}C NMR 谱图。

对比图 1a 和 b 可以看出, 在 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 FTIR 谱图中, 3500~3300 cm^{-1} 处对应于 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰均已消失; 同时, 在 1850~1770 cm^{-1} 内也未观察到明显的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰。

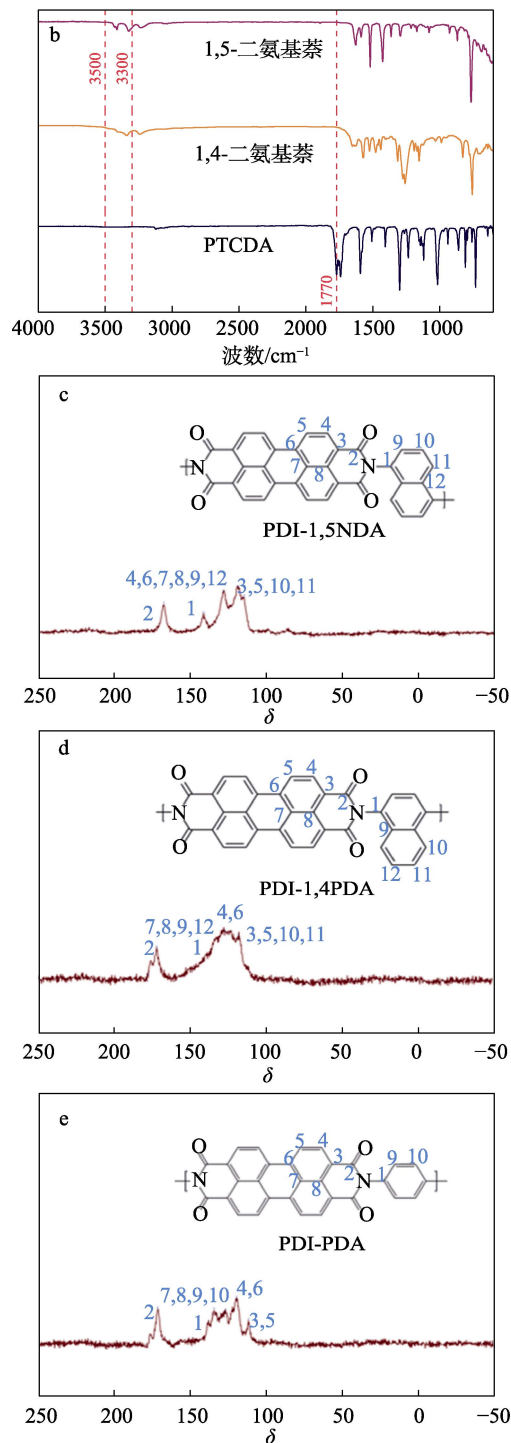
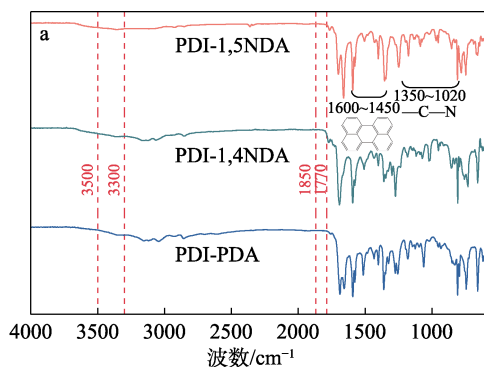


图 1 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 FTIR 谱图 (a); 1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘和 PTCDA 的 FTIR 谱图 (b); PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 ^{13}C NMR 谱图 (c~e)

Fig. 1 FTIR spectra of PDI-1, 5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA (a); FTIR spectra of 1,4-diaminonaphthalene, 1,5-diaminonaphthalene and PTCDA (b); ^{13}C NMR spectra of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA (c~e)

此外, 1350~1020 cm^{-1} 处吸收峰的出现证实 3 种 PDI 聚合物中均存在 $-\text{C}-\text{N}$ 键。结果表明, PDI 聚合物中的羰基是通过缩聚形成的。1600~1450 cm^{-1}

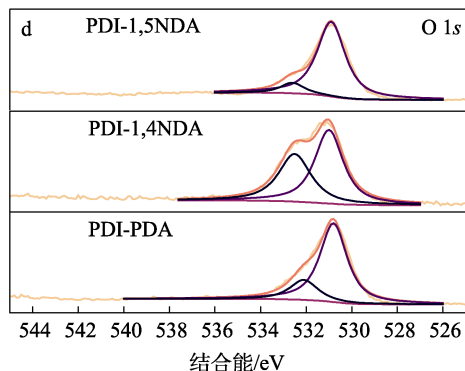
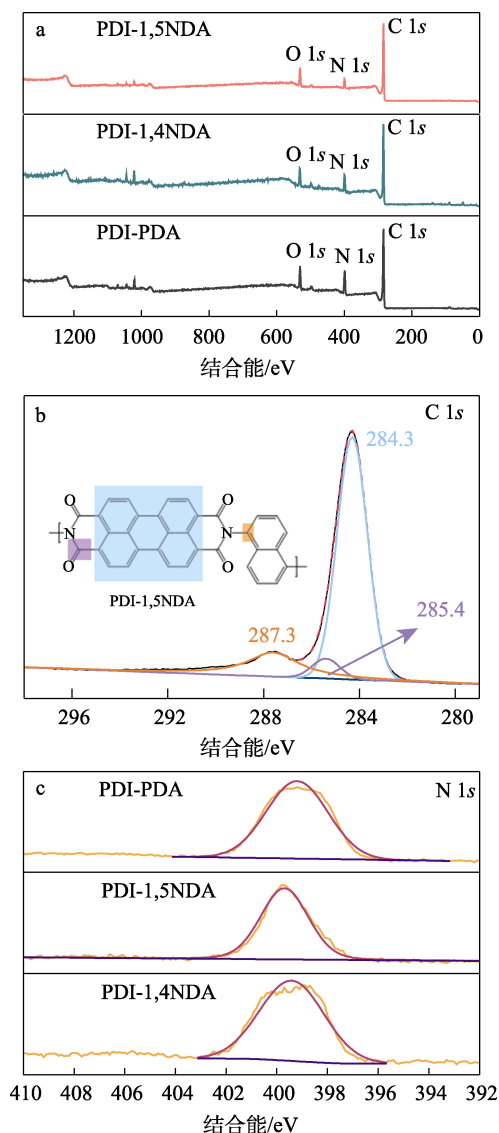
处吸收峰来自样品中 PDI 共轭中心核的碳原子。FTIR 结果表明, 合成的 PDI 已酰亚胺化, 未检测到明显的单体残留信号, 且均与目标产物结构一致。

从图 1c~e 可以看出, 低场区 δ 164 处强峰是典型的酰亚胺碳, δ 150~110 处多峰归属于 PDI 和苯/萘基团芳香环上的碳。结果表明, 目标 PDI 聚合物成功制备。

2.1.2 XPS

图 2 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 XPS 谱图。

从图 2 可以看出, 3 种 PDI 聚合物均由 C、N 和 O 组成, 未检测到明显的锌残留 (图 2a), 表明 PDI 是不含金属的聚合物。从 PDI-1,5NDA 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图 (图 2b) 中看出, —C—N 键的 C 1s 峰位于结合能 287.3 eV 附近, 而 PDI 中羰基碳的峰位于结合能 285.4 eV 处, 284.3 eV 处的 C 1s 峰对应于 PDI 中的萘核; 另外两种 PDI 聚合物的分析结果与 PDI-1,5NDA 大致相同。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨谱图; c—N 1s 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图

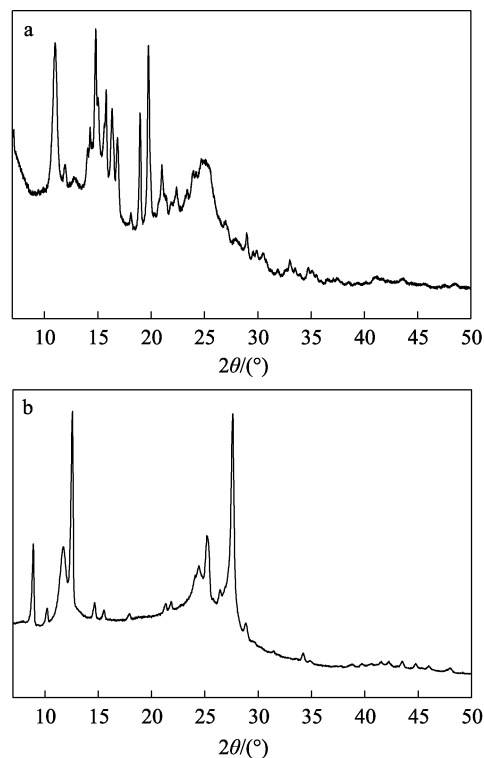
图 2 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 XPS 谱图

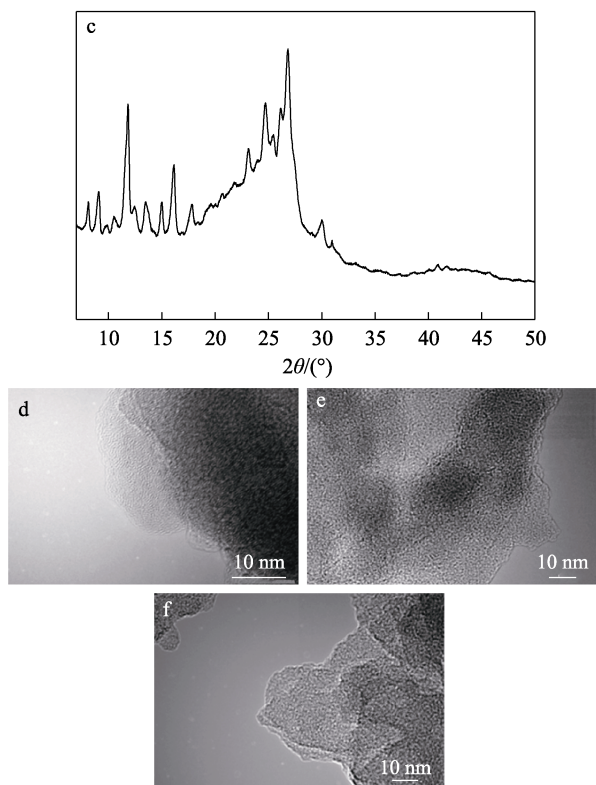
Fig. 2 XPS spectra of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA

3 种 PDI 聚合物的 N 1s 高分辨谱图中, 结合能 399.0 eV 附近的单峰进一步证实了路易斯酸催化缩聚反应中酰亚胺键的形成 (图 2c)。3 种 PDI 聚合物的 O 1s 高分辨谱图可分解为结合能 530.5 eV 的主峰和结合能 532.1 eV 的较小峰, 分别对应 PDI 聚合物中的 C=O 键和表面吸附的含氧物种 (图 2d), 无 O—H 的特征峰出现, 进一步证实, 样品酰胺化的程度。上述 XPS 分析结果明确地证实, PDI 样品化学结构与目标化合物一致。

2.1.3 XRD 和 TEM

图 3 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 XRD 谱图和 TEM 图。





a、d—PDI-1,5NDA; b、e—PDI-1,4NDA; c、f—PDI-PDA

图 3 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 XRD 谱图 (a~c) 和 TEM 图 (d~f)

Fig. 3 XRD patterns (a~c) and TEM images (d~f) of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA

从图 3a~c 可以看出, PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均表现出明显的衍射峰。经 Le Bail 拟合, PDI-1,5NDA 和 PDI-1,4NDA 均属于单斜晶系, 但表现出明显的晶胞参数差异。PDI-1,5NDA 的晶胞参数为: $a=0.9395$ nm、 $b=0.7007$ nm、 $c=0.2913$ nm、 $\beta=124.4^\circ$ 。PDI-1,4NDA 的晶胞参数为: $a=0.1005$ nm、 $b=0.7557$ nm、 $c=0.8651$ nm、 $\beta=98.8^\circ$ 。而 PDI-PDA 的晶体结构属于三斜晶系, 其晶胞参数为: $a=0.1381$ nm、 $b=0.1132$ nm、 $c=0.1415$ nm、 $\alpha=45.4^\circ$ 、 $\beta=56.3^\circ$ 、 $\gamma=54.6^\circ$ 。结果表明, 连接基团的共轭程度和对称性显著影响分子堆积方式。从图 3d~f 可以看出, PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均为片层状结构, 其片层厚度较薄, 意味着其共轭结构在堆积时具有明显的取向性, 使其形成二维层状结构。

2.2 光吸收性能与能带结构分析

图 4a~d 分别为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 DRS 谱图、Tauc 图、XPS 价带谱和能带位置示意图。

半导体光催化剂的光催化活性很大程度上取决于光子吸收过程以及光生电荷的有效分离和传输过程。光催化剂的光捕获能力和能带位置决定了热力学上可行的光催化反应。从图 4a 可以看出, PDI-

1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 表现出相似的良好可见光捕获能力, 均能在可见光区域实现全光谱吸收。值得注意的是, PDI-1,5NDA 和 PDI-1,4NDA 样品在 600~800 nm 范围内表现出显著的光吸收, 这可归因于这两种材料的大 π 共轭体系。

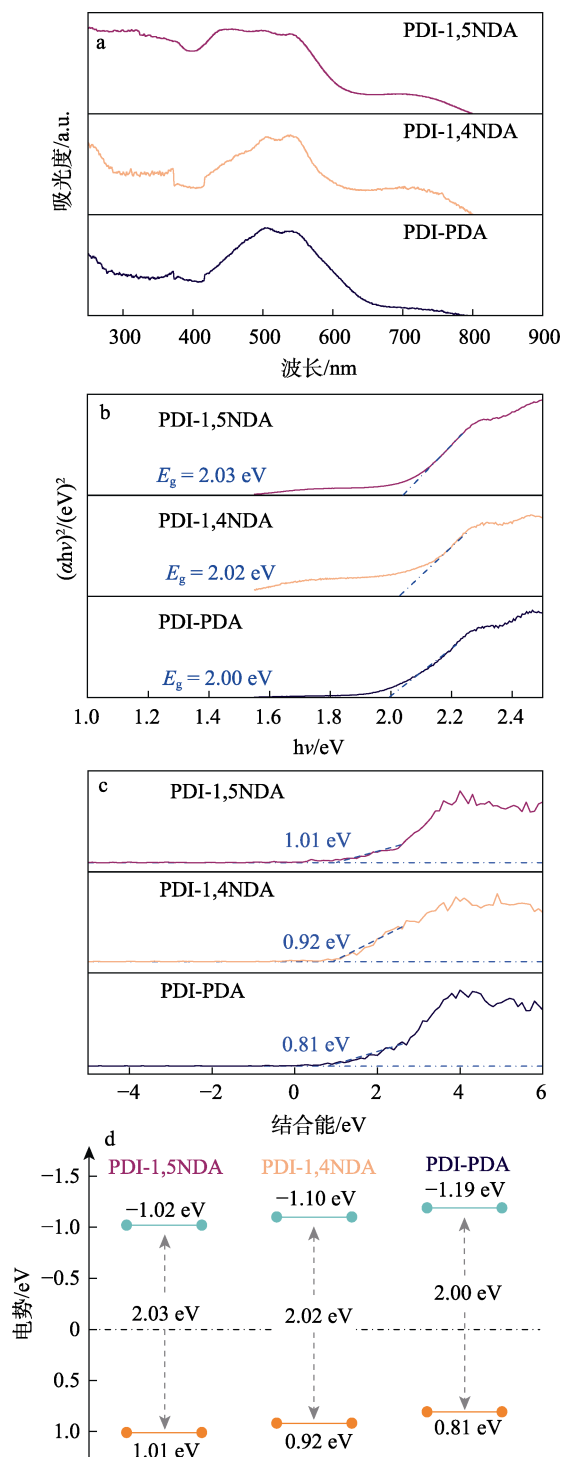


图 4 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 DRS 谱图 (a)、Tauc 图 (b)、XPS 价带谱 (c) 和能带位置示意图 (d)

Fig. 4 DRS spectra (a), Tauc plots (b), XPS valence band spectra (c) and band alignment schematic diagrams (d) of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA, and PDI-PDA

从图 4b~d 可以看出, Mott-Schottky 曲线的正斜率表明 3 种 PDI 聚合物均为典型的 n 型半导体, PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的最大价带 (VB_{max}) 分别为 1.01、0.92 和 0.81 eV, 导带 (CB) 分别为 -1.02、-1.10 和 -1.19 eV。

图 5 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 在 3 种不同频率下的 Mott-Schottky 曲线。

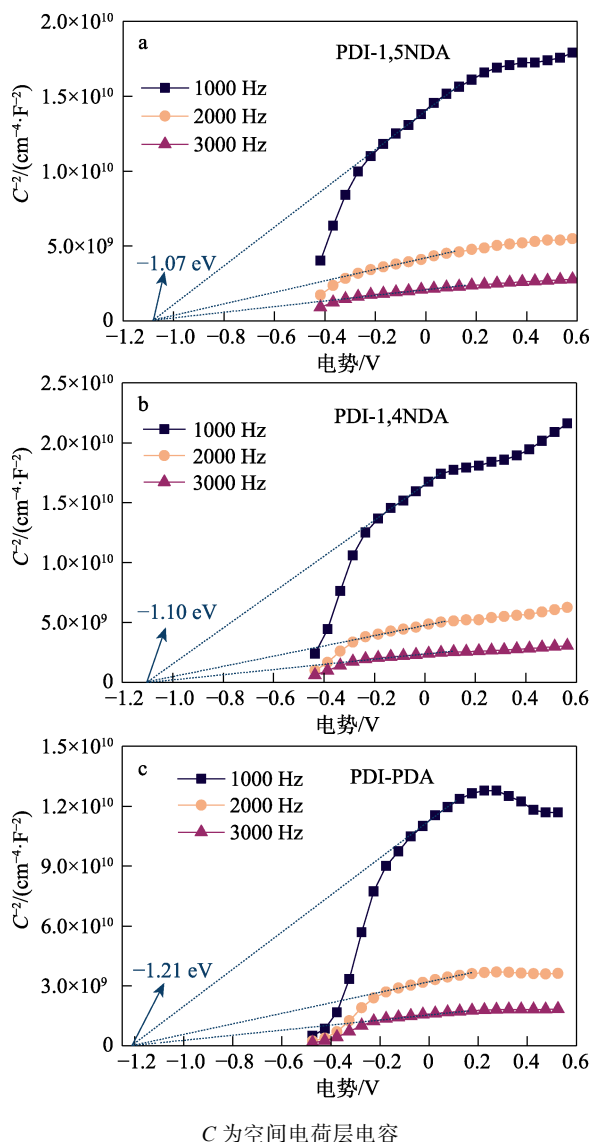


图 5 PDI-1,5NDA (a)、PDI-1,4NDA (b) 和 PDI-PDA (c) 在 3 种不同频率下的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 5 Mott-Schottky plots of PDI-1,5NDA (a), PDI-1,4NDA (b) and PDI-PDA (c) measured at three frequencies

从图 5 可以看出, PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 在 3 种不同频率下的 Mott-Schottky 测试均指向相同的平带电位, 证实了实验的准确性。其平带电位 (-1.07、-1.10、-1.21 eV) 与根据 XPS 价带谱和 Tauc 图计算的 CB 电位 (图 4) 吻合良好。光催化水消毒中典型活性氧 (ROS) 的生成电位为 -0.33 V ($\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$)、0.28 V ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$)、0.82 V ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$)

和 1.10~1.99 V ($\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$, 取决于 pH) [22], 与本文获得的 CB 电位和 VB 电位 (图 4) 相比, PDI 聚合物的电子能带结构非常相似, 有利于光催化水实验中 ROS 的产生, 且 PDI 聚合物的动力学因素将在其光催化性能中发挥重要作用。

2.3 光电性能分析

图 6 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的光电性能测试结果。

光生载流子的分离和迁移是光催化反应的决定性动力学因素, 强内建电场为电荷分离和传输过程提供了驱动力。

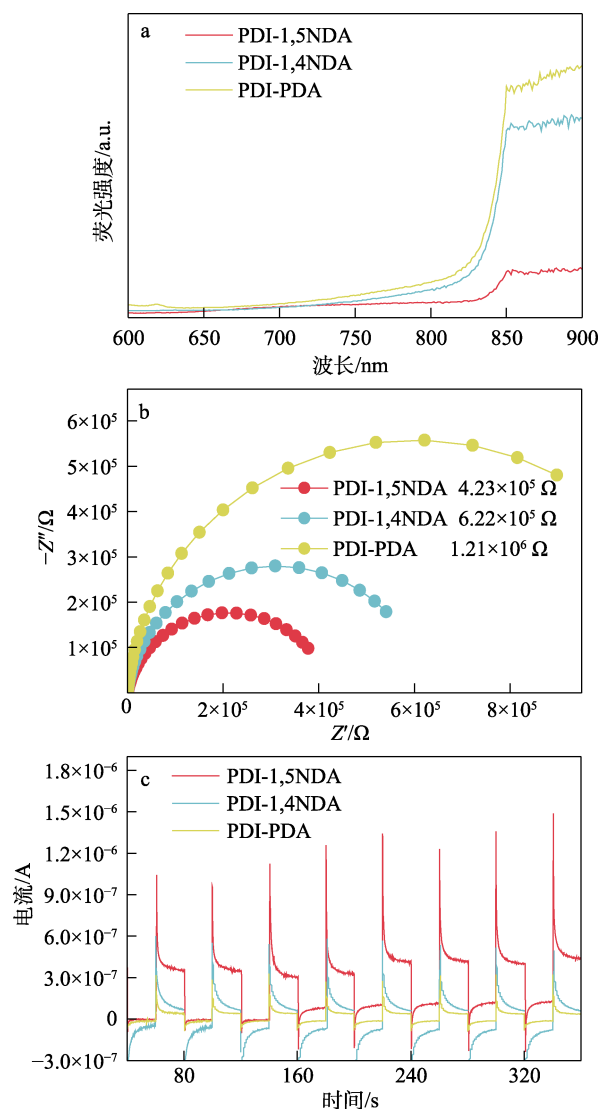


图 6 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的 PL 光谱 (a)、EIS 谱图 (b) 和瞬时光电流响应曲线 (c)

Fig. 6 PL spectra (a), EIS spectra (b) and transient photocurrent response curves (c) of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA

由图 6 可知, PDI-PDA、PDI-1,4PDA 和 PDI-1,5PDA 光电流强度分别为 3.0×10^{-7} 、 6.0×10^{-7} 和 1.2×10^{-6} A, 光阻抗分别为 1.21×10^6 、 6.22×10^5 和 $4.23 \times$

$10^5 \Omega$ 。从图 6a 的 570 nm 激发波长下稳态光致发光 (PL) 光谱可以看出, 与 PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 样品相比, PDI-1,5NDA 具有较低的光致发光强度和荧光响应, 表明 PDI-1,5NDA 具有最高的光量子效率, 证实其光生载流子的复合程度较低。从图 6b 的电化学阻抗谱 (EIS) 可以看出, 在可见光照射下, PDI-1,5NDA 的 Nyquist 曲线半圆半径比其他 PDI 聚合物更小, 表明 PDI-1,5NDA 的电荷转移电阻更低。从图 6c 的瞬时光电流响应曲线可以看出, PDI-1,5NDA 表现出更高的瞬时光电流, 表明 PDI-1,5NDA 的光生电子-空穴分离效率最高, 进一步证明强内建电场促进了 PDI-1,5NDA 中光生载流子的分离和传输效率。

2.4 光响应行为的机理分析

图 7 为 PDI-PDA、PDI-1,5NDA、PDA-1,4NDA 的局部分子结构的密度泛函理论 (DFT) 计算结果。

共轭聚合物光催化剂的结构通常是由分子内的

电子供体 (D) 和电子受体 (A) 官能团通过交替共聚, 形成重复的 D-A 结构作为结构单元。在热力学角度上, D-A 排列导致每个电子给体和受体的 HOMO 和 LUMO 轨道重新分布, 从而形成新的 HOMO 和 LUMO 轨道, 重组后电子从 D 单元的 HOMO 能级跃迁至 A 单元的 LUMO 能级。因此, 其 HOMO 轨道与 LUMO 轨道的充分分离是避免光生载流子在传输过程中重新复合的关键因素。从图 7 可以看出, PDI-PDA 的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道均位于萘环结构中, 难以充分分离 (图 7a), 这导致了其在光生载流子传输过程中容易出现严重的复合。而当共轭单元扩大至萘环结构时, PDI-1,5NDA、PDA-1,4NDA 的 HOMO 中心则转移至萘环上, 而 LUMO 中心则位于茚环结构中, 其 HOMO 轨道与 LUMO 轨道发生明显的分离 (图 7b、c), 促使其光生载流子分离行为的发生, 并避免在传输过程中的复合。

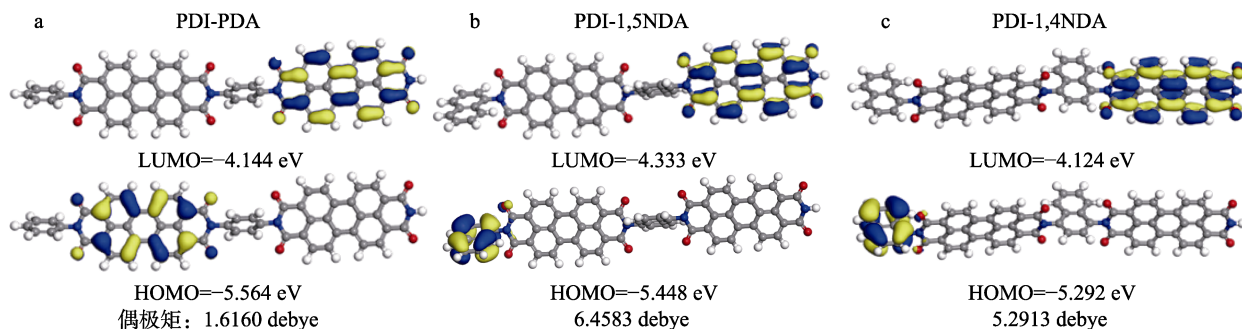


图 7 PDI-PDA (a)、PDI-1,5NDA (b)、PDI-1,4NDA (c) 的 HOMO、LUMO 能级及其偶极矩

Fig. 7 HOMO, LUMO energy levels and dipole moments of PDI-PDA (a), PDI-1,5NDA (b) and PDI-1,4NDA (c)

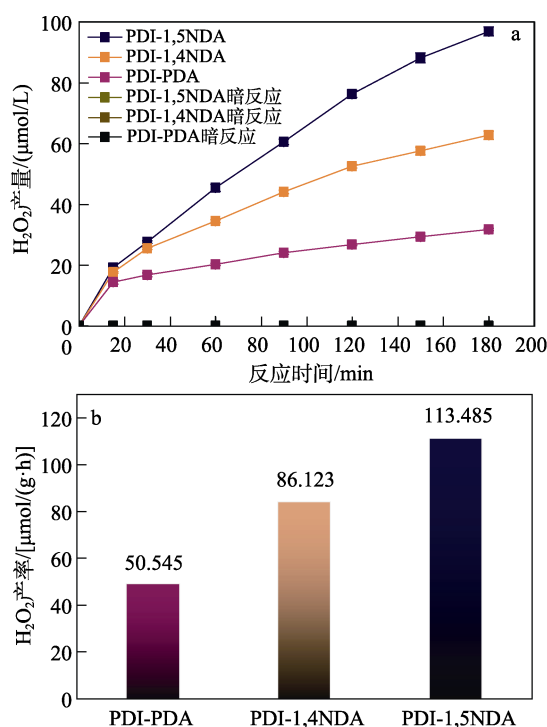
从图 7 还可以看出, PDI-1,5NDA (图 7b) 与 PDI-1,4NDA (图 7c) 的能带结构极为相似, 二者的费米能级位置相近, 这一特征与通过 XPS 和 UV-DRS 测试 (图 4) 所获得的结果高度契合。从半导体物理的角度来看, 二者的能带结构并非是影响其光电响应行为的关键核心因素。进一步对比发现, PDI-1,5NDA 的分子偶极矩 (6.4583 debye) 明显大于 PDI-1,4NDA (5.2913 debye), 这可能导致二者在激子解离效率上的差异。结合对它们光电响应行为测试中所得到的电荷迁移率等数据综合分析可知, 由分子对称性差异所引发的分子内偶极矩变化, 很可能通过影响激子的分离和电荷的传输过程成为驱动光生载流子传输与分离过程的重要影响因素之一。

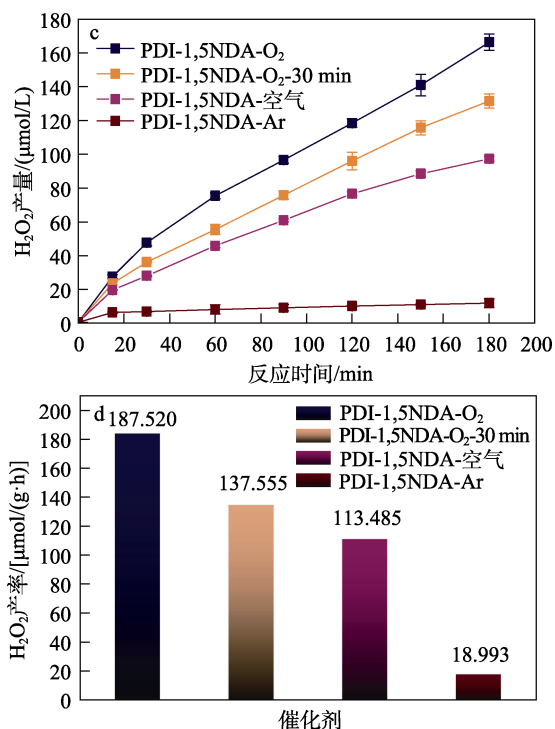
2.5 光催化产 H_2O_2 性能分析

图 8 为 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的光催化产 H_2O_2 性能测试结果。

从图 8a、b 可以看出, PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 在暗反应条件下 H_2O_2 产量均为 0, 明确了 H_2O_2 来源为光催化过程, 其中, PDI-PDA 的光

催化活性较差, 1 h 内仅产生 20.218 $\mu\text{mol/L}$ 的 H_2O_2 。





a—光催化分解水生成 H_2O_2 的效率; b—光催化分解水生成 H_2O_2 的产率; c—PDI-1,5NDA 在不同实验条件下光催化分解水生成 H_2O_2 的效率; d—PDI-1,5NDA 在不同实验条件下光催化分解水生成 H_2O_2 的产率

图 8 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 的光催化产 H_2O_2 性能

Fig. 8 Photocatalytic H_2O_2 production performance of PDI-1,5NDA, PDI-1,4NDA and PDI-PDA.

随着连接分子上苯环的增加, 苝二酰亚胺的催化活性提高, 1 h 内 PDI-1,5NDA 的 H_2O_2 产率达到 113.485 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 分别是 PDI-1,4NDA [86.123 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 和 PDI-PDA [50.545 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 的 1.3 倍和 2.2 倍。结果证实, 在 3 种聚合物光催化剂中, PDI-1,5NDA 可以产生更高的电子浓度和电荷迁移率, 其电荷分离能力比其他两种更高效, 且具有抑制载流子复合的可能性。

图 8c、d 展示了 PDI-1,5NDA 在质量分数 10% 的 IPA 水溶液中光催化生成 H_2O_2 的过程及产率(通过调控溶解氧浓度实现)。结果表明, 在 O_2 饱和条件下, PDI-1,5NDA 表现出最高的光催化活性, 其 H_2O_2 产率达 187.520 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 而在 Ar 环境中 H_2O_2 的产率极低, 仅为 18.993 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。由此推断, 氧还原反应 (ORR) 在 PDI-1,5NDA 光催化产 H_2O_2 过程中占主导地位, 因缺氧抑制 ORR 时, 水氧化反应 (WOR) 难以产生 H_2O_2 。PDI-1,5NDA 的不对称结构特征增强了聚合单元的极性, 有利于 O_2 的吸附。这是因为, PDI-1,5NDA 具有更强的内建电场, 促进了光生载流子的分离和传输, 其不对称结构特征增强了聚合单元的极性, 有利于 O_2 的吸附;

吸附的 O_2 被光生电子还原产生 H_2O_2 ; 此外, 酰亚胺键的结构单元也有利于 H_2O_2 的产生^[33-34]。

将本文制备催化剂与文献报道的催化剂进行性能对比, 结果如图 9 所示。

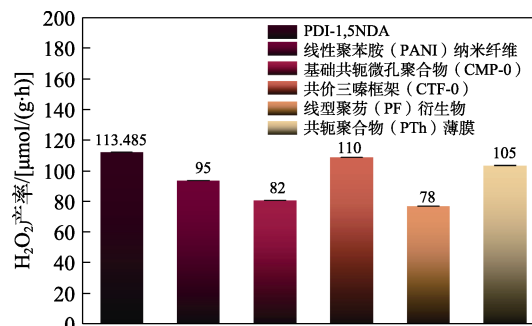


图 9 PDI-1,5NDA 与文献报道^[35]的光催化产 H_2O_2 材料的性能对比

Fig. 9 Performance comparison of PDI-1,5NDA against recent literature-reported^[35] photocatalytic materials for H_2O_2 production

从图 9 中可以看出, PDI-1,5NDA 相比于其他线型或共轭多孔聚合物, 其光催化产 H_2O_2 的性能相对较优^[35]。

3 结论

基于通过调控单体的对称性和共轭程度, 制备无金属 PDI 基共轭聚合物光催化剂的策略, 采用简单聚合法, 分别使用 1,5-二氨基萘、1,4-二氨基萘和 PDA 作为连接基团, 成功构建了 3 种以 PDI 为主要结构的聚合物光催化剂 PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA。

(1) PDI-1,5NDA 和 PDI-1,4NDA 均属于单斜晶系, 但表现出明显的晶胞参数差异。PDI-PDA 的晶体结构属于三斜晶系。

(2) PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均为片层状结构, 其片层厚度较薄, 形成二维层状结构。

(3) PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均能在可见光区域实现全光谱吸收; PDI-1,5NDA 和 PDI-1,4NDA 在 600~800 nm 范围内表现出显著的光吸收。

(4) PDI-1,5NDA、PDI-1,4NDA 和 PDI-PDA 均为典型的 n 型半导体。PDI-PDA、PDI-1,4PDA 和 PDI-1,5PDA 的光电流强度分别为 3.0×10^{-7} 、 6.0×10^{-7} 和 1.2×10^{-6} A, 光阻抗分别为 1.21×10^6 、 6.22×10^5 和 $4.23 \times 10^5 \Omega$, 这意味着 PDI-1,5NDA 具有最高的光生载流子传输与分离效率。

(5) PDI-1,5NDA 在可见光照射下表现出优异的光催化产 H_2O_2 活性, H_2O_2 产率达到 113.485 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$,

分别是 PDI-1,4NDA [86.123 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 和 PDI-PDA [50.545 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$] 的 1.3 倍和 2.2 倍。

(6) PDI-1,5NDA 的不对称结构特征和大 π 共轭体系具有协同优势, 促进了光生载流子的分离和传输过程, 从而提高了 H_2O_2 的产率。

本文以 PDI-1,5NDA 为催化剂, 通过光催化异丙醇水溶液制备的 H_2O_2 可以作为一种优异的广谱杀菌剂, 且无增加耐药性的风险, 可以为未来构建具有高催化活性的聚合物光催化剂提供借鉴与参考。

参考文献:

- [1] LU Z Q, YIN Z Y, ZHANG L L, *et al.* Synthesis of proton conductive copolymers of inorganic polyacid cluster polyelectrolytes and PEO bottlebrush polymers[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(8): 3301-3310.
- [2] LIU H D, CHENG M, LIU Y, *et al.* Single atoms meet metal-organic frameworks: Collaborative efforts for efficient photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(9): 3722-3749.
- [3] ZHENG X (郑鑫), YOU J C (由吉春), ZHU Y T (朱雨田), *et al.* Applications of scanning electron microscopy in polymer characterization [J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2022, 53(5): 539-560.
- [4] NURANI L H, EDITYANINGRUM C A, IRNAWATI I, *et al.* Chemometrics-assisted UV-Vis spectrophotometry for quality control of pharmaceuticals: A review[J]. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2023, 23(2): 542-567.
- [5] REZA M S, AHMAD N B H, AFROZE S, *et al.* Hydrogen production from water splitting through photocatalytic activity of carbon-based materials[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2023, 46(3): 420-434.
- [6] WANG H, CAO C, LI D F, *et al.* Achieving high selectivity in photocatalytic oxidation of toluene on amorphous BiOCl nanosheets coupled with TiO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(30): 16852-16861.
- [7] ZHOU Q X, GUO Y, ZHU Y F. Photocatalytic sacrificial H_2 evolution dominated by micropore-confined exciton transfer in hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(7): 574-584.
- [8] ZHANG Y Z, LI Y K, XIN X, *et al.* Internal quantum efficiency higher than 100% achieved by combining doping and quantum effects for photocatalytic overall water splitting[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(5): 504-514.
- [9] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238: 37-39.
- [10] MARCOUX P, HASENKNOPF B, VAISSEMMANN J, *et al.* Developing remote metal binding sites in heteropolymolybdates[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 2003(13): 2406-2412.
- [11] WANG H, JIANG S L, SHAO W, *et al.* Optically switchable photocatalysis in ultrathin black phosphorus nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9): 3474-3480.
- [12] KRANZ C, WÄCHTLER M. Characterizing photocatalysts for water splitting: From atoms to bulk and from slow to ultrafast processes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(2): 1407-1437.
- [13] YU X, WANG L, COHEN S M. Photocatalytic metal-organic frameworks for organic transformations[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(29): 4126-4136.
- [14] MERKEL M P, ANSON C E, KOSTAKIS G E, *et al.* Taking the third route for construction of POMOFs: The first use of carboxylate-functionalized Mn(III) anderson-evans POM-hybrid linkers and lanthanide nodes[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21(6): 3179-3190.
- [15] DING H, WANG R Y, WANG X, *et al.* Molecularly imprinted covalent organic polymers for the selective extraction of benzoxazole fluorescent whitening agents from food samples[J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(16): 3294-3301.
- [16] KOSCO J, BIDWELL M, CHA H, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution from organic semiconductor heterojunction nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(5): 559-565.
- [17] HUANG C, BARLOW S, MARDER S R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(8): 2386-2407.
- [18] WUERTHNER F, BAUER C, STEPANENKO V, *et al.* A black perylene bisimide super gelator with an unexpected J-type absorption band[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(9): 1695-1698.
- [19] WU Q C (吴启超), QIU H L (丘海玲), XIE B W (谢博文), *et al.* Synthesis and photovoltaic application research of two asymmetric perylene diimide small molecules[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(10): 1180-1184.
- [20] HE G H, HU J H, SUN C Y, *et al.* Advances in photocatalytic lignin depolymerization: Photocatalytic materials and mechanisms[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2024, 44(2): 65-87.
- [21] CHEN S, WANG C, BUNES B R, *et al.* Enhancement of visible-light-driven photocatalytic H_2 evolution from water over g- C_3N_4 through combination with perylene diimide aggregates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 498(26): 63-68.
- [22] ZHANG D W (张大卫). Effect of aggregate structure of polyimine on its photocatalytic disinfection performance[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2022.
- [23] WANG J (王骏). Investigations on the structure-property relationship of perylene diimides supramolecular photocatalysts[D]. Beijing: Tsinghua University (清华大学), 2018.
- [24] FERGUSON C, ZHANG K. Classical polymers as highly tunable and designable heterogeneous photocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9547-9560.
- [25] ZHANG Z J, CHEN X J, ZHANG H J, *et al.* A highly crystalline perylene imide polymer with the robust built-in electric field for efficient photocatalytic water oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(32): 1907746.
- [26] LI C, WONNEBERGER H. Perylene imides for organic photovoltaics: Yesterday, today, and tomorrow[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(5): 613-636.
- [27] DIESEN V, JONSSON M. Formation of H_2O_2 in TiO_2 photocatalysis of oxygenated and deoxygenated aqueous systems: A probe for photocatalytically produced hydroxyl radicals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(19): 10083-10087.
- [28] WEINGARTEN A S, KAZANTSEV R V, PALMER L C, *et al.* Self-assembling hydrogel scaffolds for photocatalytic hydrogen production[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(11): 964-970.
- [29] ONG W J, TAN L L, NG Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g- C_3N_4)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(12): 7159-7329.
- [30] WANG J, SHI W, LIU D, *et al.* Supramolecular organic nanofibers with highly efficient and stable visible light photooxidation performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 289-297.
- [31] UEDA M, AOKI T, AKIYAMA T, *et al.* Alternating heterochiral supramolecular copolymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(13): 5121-5126.
- [32] CHU C C, LI Q J, MIAO W, *et al.* Photocatalytic H_2O_2 production driven by cyclodextrin-pyrimidine polymer in a wide pH range without electron donor or oxygen aeration[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 314(5): 10-21.
- [33] CONG Y Q, LI X Y, ZHANG S Y, *et al.* Embedding carbon quantum dots into crystalline polyimide covalent organic frameworks to enhance water oxidation for achieving dual-channel photocatalytic H_2O_2 generation in a wide pH range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43799-43809.
- [34] ZHANG D W, YANG C L, WANG H W, *et al.* Regulating crystallinity in linear conjugated polymer to boost the internal electric field for remarkable visible-light-driven disinfection[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 137(20): 26-35.
- [35] CHEN Y M (陈咏梅), WEI L (魏来), WAN T (万涛). Progress in photocatalytic production of hydrogen peroxide[J]. *Chemical World (化学世界)*, 2024, 65(3): 131-142.