

含硫共轭微孔聚合物的制备及光催化水分解性能研究

王 千,高慧敏,任世杰*

(四川大学高分子科学与工程学院,高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要:共轭微孔聚合物(CMPs)由于在气体吸附与分离、能量存储、化学传感、多相催化和光催化水分解制氢领域的良好应用前景而广受关注。本文通过 Suzuki 偶联反应制备了两种含硫共轭微孔聚合物,研究了聚合物中所含基团的电负性对聚合物的光物理性能和可见光光催化水分解制氢性能的影响。研究表明,合成的两种含硫 CMPs 具有相似的表面形貌和微孔结构,但其能带间隙不同。将其进行可见光光催化水分解制氢测试,两者均具有光催化效果,其中含二苯并噻吩砜基团的 SCMP-1 产氢效率更高,达到 $194\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,改变共轭微孔聚合物结构中所含基团的电负性,可以调节其能带间隙,从而起到改进其光催化水分解制氢性能的作用。

关键词:共轭微孔聚合物;能带间隙;光催化

引言

进入 21 世纪以来,能源短缺与环境恶化成为人类面临的最严峻的挑战。传统化石能源(煤、石油、天然气)的储量不断下降,开采难度不断增加,使得新兴可再生能源的开发与利用受到广泛的关注。与其它几种替代能源(水力发电、风能、地热等)相比,太阳能是人类可以利用的来源最丰富,分布最广泛也是最清洁环保的能源^[1]。据统计,太阳光照射到地球上 1h 携带的能量为 $4.3\times 10^{20}\text{J}$,而地球全年消耗的能量为 $4.1\times 10^{20}\text{J}$ ^[2]。但是,太阳能具有不易获得、存储和利用等问题,如何存储和利用太阳能成为当前研究的热点。在对太阳能的利用中,通过半导体将太阳能转化为便于存储和利用的氢气被认为是最具有发展前途的太阳能利用技术之一。

1972 年,Fujishima 和 Honda 首次发现在紫外-可见光照射下的 TiO_2 半导体电极和金属所组成的电池中,发生了水分解产生气体的现象,铂电极产生氢气, TiO_2 电极产生氧气,通过实验首次证明了光催化水分解制氢的可行性,实现了把太阳能转化为以氢气和氧气为载体的化学能^[3]。这是一个具有重要意义的发现,它预示着人们可以利用太阳能使水分解,从而获得清洁的氢气燃料。自此,众多的研究者为了阐明光催化的过程和提高光催化水分解制氢效率而对光催化水分解体系做了细致而详尽的研究。目前,利用太阳光分解水制氢已成为最具吸引力的可再生能源途径之一,显示了非常诱人的前景。

水分解反应是一个热力学上升过程(吉布斯自由能增加 $237\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),所需能量可由太阳光提供,此过程中高效光催化剂的使用非常重要。制氢是水分解过程的半反应,一般需要在体系中加入电子供体材料,其原理是半导体材料吸收太阳光被激发产生激子(即紧密电子空穴对),激子解离产生的电子迁移至半导体材料与水分子接触的界面发生还原反应制得氢气。理想的水分解用光催化剂需要具备强的吸光能力、合适的能级位置以及丰富的界面反应位点等。

目前用于光催化水分解制氢的催化剂多为金属氧化物、金属硫化物等无机材料^[4],但是无机材料往往存在环境污染、容易发生光腐蚀现象、能带间隙过高、吸光波范围窄和结构不易调控等缺点。共轭微孔聚合物(CMPs)^[5]作为多孔有机聚合物的一种,自被发现以来,就因为其在气体吸附与分离^[6,7]、能量存

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.006

收稿:2018-01-02;修回:2018-03-08;

基金项目:国家自然科学基金(21404074,21574087),中国博士后科学基金(2015M570785);

作者简介:王千(1993—),男,硕士,E-mail:853725125@qq.com;

* 通讯联系人:任世杰,男,副教授,主要从事共轭微孔聚合物方面的研究。E-mail:rensj@scu.edu.cn.

储^[8]、化学传感^[9]和多相催化^[10]领域的应用而广受关注。此外,由于其特殊的共轭结构,CMPs 可吸收可见光,这为其应用于光催化水分解提供了可能。相比无机材料,共轭微孔聚合物具有可通过分子设计与合成来对其进行调控的优势^[11]。2015 年,Cooper 课题组通过不同比例单体的 Suzuki 偶联反应得到了一系列含茈基团的 CMPs,他们发现,通过对单体的种类和比例进行调控,可以得到具有不同的能带间隙的聚合物(1.94eV~2.95eV),从而对其光催化水分解制氢效果进行调控,其中 CP-CMP10(2.33eV)产氢效率最高,100mg 聚合物的产氢量可达 $17.4\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ ^[12]。可以看到,通过对单体的合理选择与合成路线的合理设计,CMPs 可以应用于光催化水分解领域。过去几年,共轭微孔聚合物在光催化水分解领域的应用研究得到了较多的关注^[13~15]。

本文通过 Suzuki 偶联反应制备了两种含硫共轭微孔聚合物,并研究了聚合物中所含基团的电负性对聚合物的光物理性能和可见光光催化水分解制氢性能的影响。研究表明,合成的 CMPs 具有相似的微观形貌和孔道结构,但其能带间隙不同。将其进行可见光光催化水分解制氢测试,两者均具有光催化效果,其中含二苯并噻吩砜基团的 SCMP-1 产氢效率更高,达到 $194\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,通过引入不同电负性的基团,可以有效地调节聚合物的能带间隙,从而起到改进其光催化水分解制氢效果的作用。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

二苯并噻吩砜(99%,Adamas),*N*-溴代丁二酰亚胺(99%,Adamas),氢化铝锂(LiAlH_4 ,99%,Adamas),浓硫酸(H_2SO_4 ,科龙化工),四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$,99%,Adamas),无水碳酸钾(K_2CO_3 ,99%,Adamas),*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,superclean,99.8%,J&K)以及四氢呋喃(THF,99%,Adamas)均为商品化药品,直接购买使用。三[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯]胺^[16],单体 M1,M2^[17]为已知化合物,按照文献报道方法制得。

1.2 聚合物的合成

SCMP-1 的制备:将 3,7-二溴二苯并噻吩砜(M1)(112mg,0.3mmol),三[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯]胺(化合物 1,125mg,0.2mmol), K_2CO_3 (993mg,7.2mmol)加入三颈瓶,抽换气三次,注射器加入 DMF(40mL)和去离子水(3.6mL),鼓泡 1h 后加入四(三苯基膦)钯(17mg,15 μmol)再鼓泡 0.5h,加热至 150℃反应 96h。反应后抽滤并用去离子水、甲醇、三氯甲烷、丙酮洗涤沉淀,索氏提取进一步分离提纯,最后将得到的产物 120℃真空干燥,得淡黄色粉末状固体(108mg,产率 96.4%)。

SCMP-2 的制备:该聚合中用到 3,7-二溴二苯并噻吩(M2)(102mg,0.3mmol),三[4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环-2-基)苯]胺(125mg,0.2mmol), K_2CO_3 (993mg,7.2mmol),四(三苯基膦)钯(17mg,15 μmol),其合成方法与 SCMP-1 类似。真空干燥后获得黄绿色粉末状固体(100mg,产率 97.0%)。

1.3 分析与测试

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)采用 Bruker 400MHz 型核磁共振分析仪,以 CDCl_3 为溶剂测定。红外光谱采用 Nicolet 560 型傅里叶变换红外光谱仪,通过 KBr 压片法测定,扫描范围从 4000cm^{-1} 到 400cm^{-1} 。热失重分析采用 NETZSCH TG209F1 型热重分析仪测定,升温范围为 40℃~800℃,升温速率 10℃/min。扫描电镜分析采用 Nova NanoSEM450 型扫描电子显微镜测定,加速电压为 5kV。孔性能测试采用 Belsorp-Max 型气体吸附仪通过 77.3K 下的氮气吸附-脱附测试测定。比表面积通过相对压力 0.05~0.35 之间的氮气吸附量计算,孔尺寸及分布采用非定域密度泛函理论(NLDFT)模型获得,预处理条件为 120℃脱气 24h。固态紫外-可见吸收光谱采用 Shimadzu UV-3600 型分光光度计测定。固态荧光光谱采用 Hitachi F-7000 型荧光光谱仪测定,激发波长为 373nm。电化学性能测试采用 CHI 660E 型电化学

工作站测定。采用三电极体系,在四丁基六氟磷酸铵溶液中进行循环伏安测试,扫描速率为 $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $0\sim 1.5\text{V}$ 。光催化水分解制氢测试采用 Labsolar-III AI 光催化系统测定。将 20mg 聚合物粉末加入 90mL 去离子水中,再加入 10mL 三乙醇胺作为牺牲剂,超声分散 1h 。氮气为载气, 300W 氙气灯作为光源,产生的氢气通过在线气相色谱仪检测。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和红外光谱分析

图 1 是两种含硫共轭微孔聚合物的合成路线,两种聚合物均采用四(三苯基膦)钯催化的 Suzuki 偶联反应制备。图 2 为所用的单体及制备的聚合物的红外光谱图。在 3,7-二溴二苯并噻吩砜和 3,7-二溴二苯并噻吩的红外光谱中,可以清晰地看到 C—Br 键在 410cm^{-1} 和 510cm^{-1} 的伸缩振动峰,而在制备的聚合物的红外光谱中,这两处特征峰完全消失不见,表明聚合反应完全。此外,聚合物的红外光谱中,同时存在 C—S 键位于 1460cm^{-1} 的伸缩振动峰和 C—N 键位于 1512cm^{-1} 的伸缩振动峰,表明了 Suzuki 偶联反应的发生。

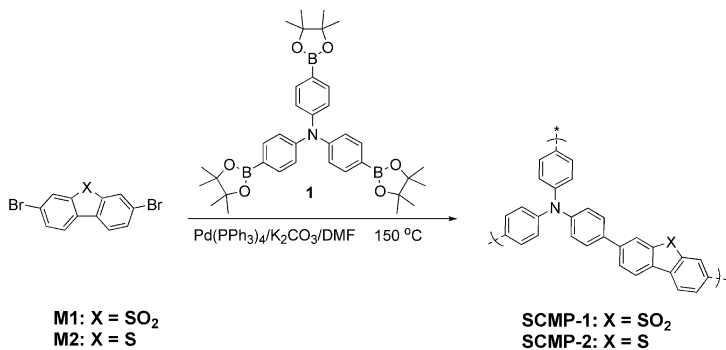


图 1 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的合成路线

Figure 1 Synthetic routes for the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2

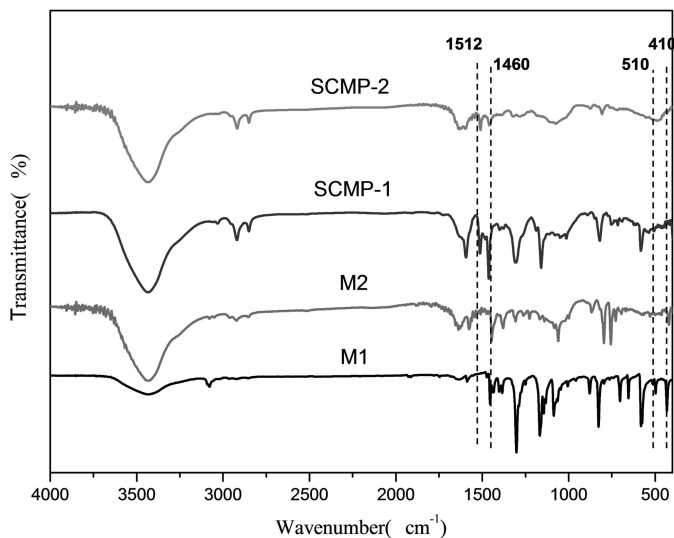


图 2 单体及聚合物的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra for the monomers and polymer networks

2.2 稳定性分析

图 3 为聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的热失重分析图。从图中可以看到,在氮气环境下,聚合物的热

分解温度大约在 400℃左右。SCMP-1 在温度为 404℃时,失重达 10%,SCMP-2 在温度为 420℃时,失重达 10%,两者均具有良好的热稳定性。制备的聚合物材料在酸、碱中均可稳定存在,不溶于常见的有机溶剂(乙醇、甲醇、三氯甲烷、丙酮和四氢呋喃等),展现出好的化学稳定性。其良好的热稳定性与化学稳定性主要得益于其以苯环为主的刚性连接结构和高度交联的网络结构。

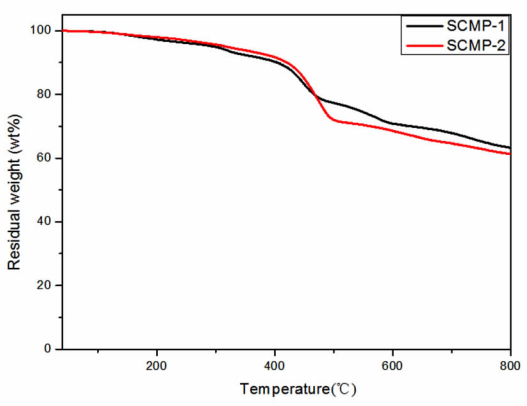


图 3 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的热失重曲线(氮气氛围)

Figure 3 Thermogravimetric analysis for the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2 (under a nitrogen atmosphere)

2.3 粉末 X 射线衍射和扫描电镜分析

我们对制备的聚合物进行了粉末 X 射线衍射测试,从粉末 X 射线衍射图上可以看到,除了 2θ 值在 20~35°附近时出现的大包峰外,无明显尖峰存在,说明制备的聚合物均为无定型结构。在 10~20°之间出现的波动可能为背景带来的噪音。我们还通过扫描电子显微镜对其进行了表面形貌分析,如图 5 所示,两个聚合物在微观上为纳米颗粒堆积聚集形态,纳米颗粒尺寸均在 200~300nm 之间,其中 SCMP-1 的纳米颗粒尺寸略大于 SCMP-2。

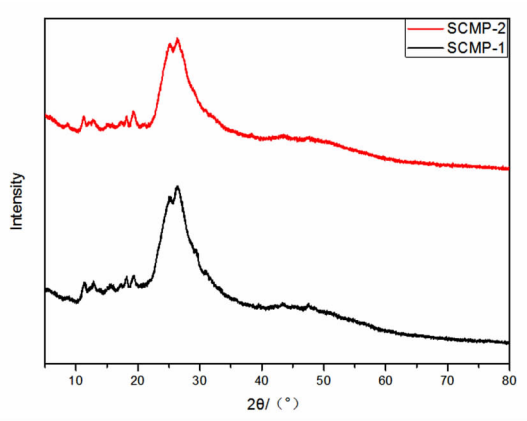


图 4 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的粉末 X 射线衍射图

Figure 4 PXRD profile for the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2

2.4 孔性能分析

制备的两种聚合物的孔性能通过氮气吸附-脱附实验获得。如图 6(a)所示,两者都表现出 I 型吸附曲线特性,在相对压力 $P/P_0 = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 的低压区,吸附量急剧上升,这说明制备的聚合物中含有大量微孔结构。而在相对压力为 0.9 的高压区,氮气吸附量也快速上升,表明聚合物中存在样品颗粒聚集与堆积形成的介孔和大孔。通过 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法计算获得的比表面积分别为 SCMP-1: $440\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; SCMP-2: $389\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。聚合物的孔尺寸及其分布曲线通过非定域密度泛函理论

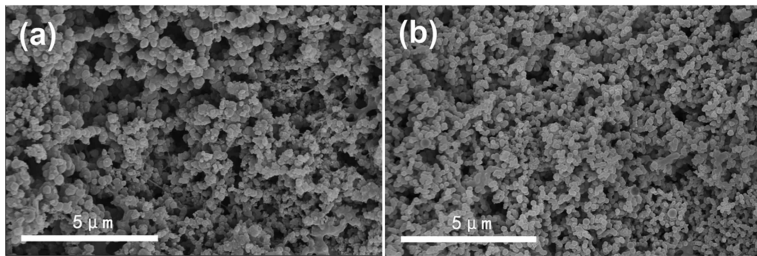


图 5 聚合物 SCMP-1(a)和 SCMP-2(b)的扫描电镜照片

Figure 5 SEM images for the polymer networks SCMP-1 (a) and SCMP-2 (b)

(NLDFIT)模型分析获得。如图 6(b)所示,SCMP-1 和 SCMP-2 的孔径结构基本相同,主要以孔径为 0.8nm 和 1.8nm 左右的微孔为主,在 3~20nm 处可以发现少量介孔的存在。

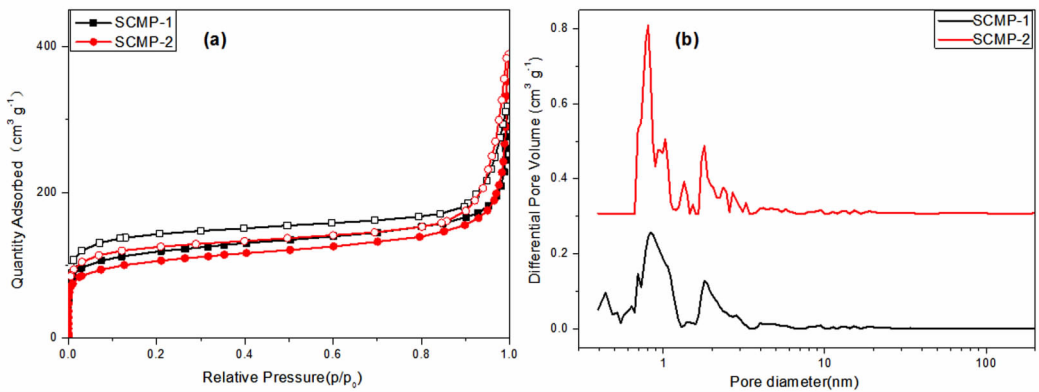


图 6 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Figure 6 N₂ adsorption (filled symbols)-desorption (empty symbols) isotherms (a) and the pore size distribution curves (b) for the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2

2.5 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析

图 7(a)是聚合物的固态紫外-可见吸收光谱。从图中可以看到,两种聚合物的吸收光谱都拓展到了可见光区,且 SCMP-1 相比 SCMP-2 在吸收波长上出现了红移。两种聚合物的吸收边分别为 520nm 和 462nm,由此可以得出其能带间隙分别为 2.38eV 和 2.68eV。图 7(b)是聚合物的固态荧光光谱。在波长为 373nm 的光激发下,SCMP-1 和 SCMP-2 的最大荧光发射波长分别出现在 556nm 和 494nm。从荧光发射的位置看,SCMP-1 相比 SCMP-2 发生了红移,与紫外可见吸收光谱中现象一致,可能的原因是 SCMP-1 中含有的强吸电子基团二苯并噻吩砜与供电子的三苯胺基团构成推拉电子结构,从而形成分子内电荷转移。从荧光强度来看,在相同样品量的情况下,SCMP-2 的荧光强度远大于 SCMP-1。对两个聚合物的固态荧光量子产率进行测试发现,在 373nm 的激发波长下,SCMP-1 和 SCMP-2 的荧光量子产率分别为 0.66% 和 1.36%,与其荧光强度相符。原因可能是 SCMP-1 中存在吸电子能力较强的二苯并噻吩砜基团,对电子起到了捕捉和牵引的作用,抑制了光生载流子的复合,光生电子和空穴的低复合率可能会对光催化水分解起到促进作用。

2.6 电化学性能分析

两种聚合物的电化学性能通过循环伏安法测试获得。两者扫描过程中均出现可逆的氧化过程,其氧化电位分别为 0.35eV 和 0.34eV,通过公式 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{ox}} - E_{\text{ox}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) + 4.8]\text{eV}$ 可以得到其最高占据电子轨道(HOMO)分别为 -4.74eV 和 -4.73eV。其最低未占据电子轨道(LUMO)通过公式 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}$ 计算,两种聚合物的 LUMO 值分别为 -2.36eV 和 -2.05eV。结果表明,聚合物的电

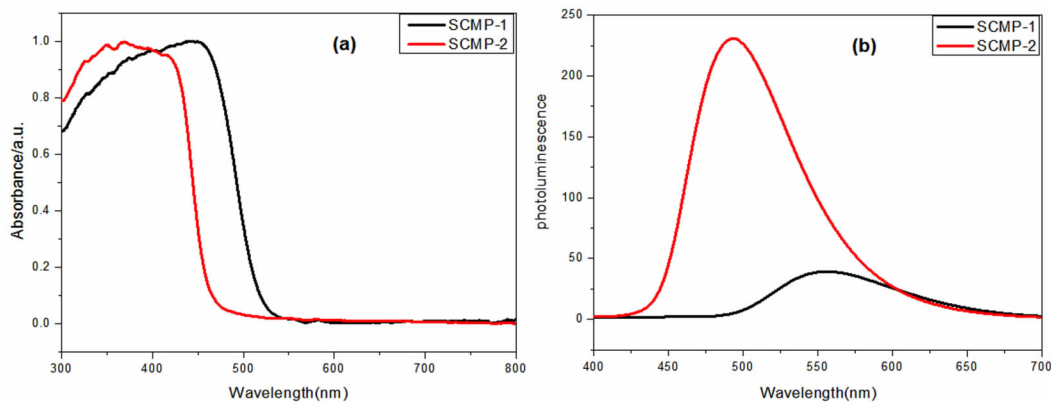


图 7 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的紫外-可见吸收光谱(a)和荧光光谱(b)($\lambda_{\text{ex}} = 373\text{nm}$)

Figure 7 UV-vis absorption spectra (a) and photoluminescence spectra (b) of the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2($\lambda_{\text{ex}} = 373\text{ nm}$)

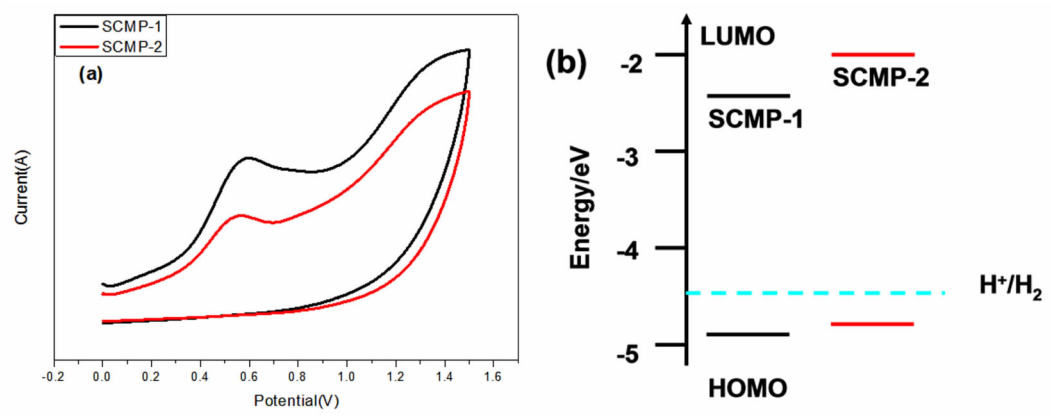


图 8 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的循环伏安曲线(a)和 HOMO-LUMO 值(b)

Figure 8 Cyclic voltammograms (a) and HOMO and LUMO band positions (b) of the polymer networks SCMP-1 and SCMP-2

化学性能可以通过改变聚合物所含基团的电负性来调控。

2.7 可见光光催化分解测试分析

根据可见光光催化分解制氢实验, SCMP-1 和 SCMP-2 的产氢效果如图 9 所示。从图中可以看到, 在 $\lambda > 420\text{nm}$ 的可见光照射下, 两种聚合物都具有光催化产氢效果, SCMP-1 和 SCMP-2 的产氢效率分别为 $194\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $100\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。SCMP-1 和 SCMP-2 具有相似的骨架结构和多孔性能, 其光催化性能的差异可能是来源于其分子结构的不同。SCMP-1 中含有的二苯并噻吩砜基团具有较强的拉电子能力, 与聚合物分子中的三苯胺基团形成了推拉电子结构, 使得其紫外-可见吸收光谱比 SCMP-2 更宽, 对可见光的吸收能力更强, 其能带间隙相比 SCMP-2 更适合用于光催化水分解制氢。此外, 二苯并噻吩砜基团的强吸电子能力更有利于电子与空穴的分离, 所以 SCMP-1 的产氢效率相比 SCMP-2 更高。

3 结论

本文通过 Suzuki 偶联反应制备了两种含硫共轭微孔聚合物, 并对其进行了结构和性能上的表征, 重点研究了聚合物中所含基团的电负性对聚合物的光物理性能和可见光光催化水分解制氢性能的影响。制备的聚合物具有良好的热稳定性和化学稳定性, 且均为微孔材料, 其中 SCMP-1 的比表面积达到

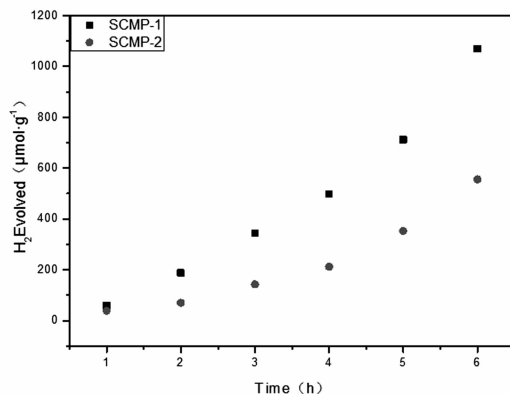


图 9 聚合物 SCMP-1 和 SCMP-2 的光催化水分解产氢量与时间的关系($\lambda > 420$ nm)

Figure 9 Time course of hydrogen evolution of the polymers SCMP-1 and SCMP-2 from water ($\lambda > 420$ nm)

$440\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; SCMP-2 的比表面积达到 $390\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过改变其所含基团的电负性,可以起到调节其紫外-可见光吸收、荧光发射和能带间隙的目的。含有强吸电子基团二苯并噻吩砜的聚合物 SCMP-1 具有更强的可见光吸收能力、电子捕捉能力和更为合适的能带间隙,从而使其更适合用于光催化水分解制氢。在 420nm 以上的可见光照射下,其产氢效率可达 $194\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,通过改变共轭微孔聚合物结构中所含基团的电负性,可以调节其能带间隙,从而起到改进其光催化水分解制氢性能的作用。该方法对 CMPs 用于光催化水分解制氢性能的改善有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] Navarro R M, Alvarez-Galvan M C, de la Mano J A V, Al-Zahrani S M, Fierro J L G. *Energ Environ Sci*, 2010, 3: 1865~1882.
- [2] Nation United. *World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability*, 2003.
- [3] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37.
- [4] Zhu J H, Li Y X, Chen Y, Wang J, Zhang B, Zhang J J, Blau W J. *Carbon*, 2011, 49: 1900~1905.
- [5] Jiang J X, Su F, Trewin A, Wood C D, Campbell N L, Niu H, Dickinson C, Ganin A Y, Rosseinsky M J, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Angew Chem Int Edit*, 2007, 46: 8574~8578.
- [6] Ren S J, Bojds M J, Dawson R, Laybourn A, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Adv Mater*, 2012, 24: 2357~2361.
- [7] Schmidt J, Werner M, Thomas A. *Macromolecules*, 2009, 42: 4426~4429.
- [8] Kou Y, Xu Y, Guo Z, Jiang D. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50: 8753~8757.
- [9] Zhang Y, A S, Zou Y, Luo X, Li Z, Xia H, Liu X, Mu Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13422~13430.
- [10] Yerga R M N, Galvan M C A, del Valle F, de la Mano J A V, Fierro J L G. *Chemsuschem*, 2009, 2: 471~485.
- [11] Jiang J X, Trewin A, Adams D J, Cooper A I. *Chem Sci*, 2011, 2: 1777~1781.
- [12] Sprick R S, Jiang J X, Bonillo B, Ren S J, Ratvijitvech T, Guiglion P, Zwijnenburg M A, Adams D J, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3265~3270.
- [13] Sprick R S, Bonillo B, Sachs M, Clowes R, Durrant J R, Adams D J, Cooper A I. *Chem Commun*, 2016, 52: 10008~10011.
- [14] Xu Y F, Mao N, Feng S, Zhang C, Wang F, Chen Y, Zeng J H, Jiang J X. *Macromol Chem Phys*, 2017, 218: 1700049.
- [15] Wang L, Wan Y, Ding Y, Wu S, Zhang Y, Zhang X, Zhang G, Xiong Y, Wu X, Yang J, Xu H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702428.
- [16] Mallia A R, Hariharan M. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 4778~4788.
- [17] Yao L, Sun S H, Xue S F, Zhang S T, Wu X Y, Zhang H H, Pan Y Y, Gu C, Li F H, Ma Y G. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 14189~14196.

Sulphur-Containing Conjugated Microporous Polymers for Photocatalytic Water-splitting Hydrogen Evolution

WANG Qian, GAO Hui-min, REN Shi-jie*

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Conjugated microporous polymers (CMPs) are attracting increasing attention due to their potential applications in areas such as gas adsorption, separation, energy storage, chemical sensing, heterogeneous catalysis and photocatalysis. Two sulphur-containing CMPs have been synthesized via Pd-catalyzed Suzuki coupling reaction. The two CMPs show high chemical stability, high thermal stability, high degree of microporosity, decent specific surface areas and appropriate optical band gaps for photocatalytic hydrogen evolution. Photocatalytic water-splitting hydrogen evolution rates of the CMPs were studied and they could both produce hydrogen under visible light irradiation. SCMP-1 exhibits higher hydrogen evolution rate of $194\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ under visible light ($\lambda=420\text{nm}$). This result demonstrates that photocatalytic hydrogen evolution rate could be tuned by changing electronegativity of the functional groups in the CMPs.

Key words: Conjugated microporous polymers; Band gap; Photocatalysis