

共轭微孔聚合物光催化分解水制氢研究进展

毛 娜^{1,2}, 许云峰¹, 蒋加兴^{1*}

(1. 陕西省大分子重点实验室, 陕西省能源新材料与器件重点实验室, 陕西师范大学材料科学与工程学院, 西安 710062; 2. 渭南师范学院化学与材料学院, 渭南 714099)

摘要:氢能开发是未来解决能源危机和环境污染问题的理想途径之一, 利用太阳能光催化分解水制氢被认为是一种极具潜力的制氢技术, 而开发高效、廉价的实用性新型光催化剂是实现这一技术的关键, 成为当前该领域的研究热点。目前, 光催化制氢材料主要集中于无机半导体材料如金属氧化物或硫化物等体系, 但这些传统的光催化材料存在可见光响应弱、制备条件苛刻及资源短缺等问题。相对于无机半导体光催化剂而言, 有机半导体光催化剂具有合成方法多样、易功能化修饰、能带结构和电子结构易调控等诸多优势, 使其在光催化制氢领域具有巨大的应用潜力。尤其是近年来发展起来的有机共轭微孔聚合物材料, 具有传统共轭聚合物的半导体特性及高比表面积的多孔特性, 成为一类新型的有机光催化剂材料, 吸引了众多的研究关注。本文主要综述了近年来有机共轭微孔聚合物在光催化制氢领域取得的进展, 并对有机聚合物光催化剂面临的挑战和未来发展方向做了综合性概括。

关键词:共轭微孔聚合物; 氢; 有机光催化剂; 水分解

引言

能源短缺和环境污染是当前人类亟待解决的重大问题, 也是我国实施可持续发展战略需要优先考虑的重大课题。构建洁净、环境友好、可再生的新能源体系已成为世界各国的战略决策^[1~4]。氢能被认为是一种理想、无污染的绿色能源, 其燃烧值高且燃烧后的产物对环境不会造成任何污染, 因此, 氢能开发是未来解决能源危机和环境污染问题的理想途径之一。而氢能开发面临的核心问题是如何实现大规模且廉价地制氢, 在众多氢能开发手段和途径中, 利用太阳能光催化分解水制氢是最为理想和最有前景的技术, 而开发高效、廉价的实用性新型光催化剂是实现这一技术的关键, 成为当前该领域的研究热点之一^[5,6]。早期的光催化剂主要集中在无机半导体 TiO_2 ^[7], 不过其本身的光催化活性较低, 为了提高 TiO_2 的光催化活性, 通常需要负载金属氧化物或贵金属颗粒(如 Pt)等助催化剂^[8]。在过去的数十年里, 科研工作者陆续开发了无机金属硫化物(如 ZnS 、 PdS 、 CdS 等)和以 TiO_2 为主的金属半导体氧化物或复合物等多种类型的光催化剂^[9]。虽然这些光催化剂在光催化效率方面已取得了重大突破, 但绝大多数光催化剂只能在紫外光区才具有光催化活性。而太阳光中紫外光($<400\text{nm}$)仅占到 5% 左右, 波长为 $400\sim750\text{nm}$ 的可见光则占到近 43%。因此, 要实现太阳能光催化制氢的技术性革命, 开发可见光响应的全新光催化剂是必由之路。

相对于无机半导体光催化剂而言, 有机半导体材料用于光催化制氢的研究相对较少。而有机半导体光催化剂材料具有合成方法多样、易功能化修饰、能带结构和电子结构易调控等诸多优势, 使其在光催化制氢方面具有巨大的应用潜力。尤其是近年来发展起来的有机共轭微孔聚合物材料, 具有传统共轭聚合物的半导体特性及高比表面积的多孔特性, 成为一类新型的有机光催化剂材料, 吸引了众多科研工作者的广泛关注。本文主要综述了近年来有机共轭微孔聚合物在光催化制氢领域方面取得的进展, 并对有机聚合物光催化剂面临的挑战和未来发展方向做了简要概括。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.019

收稿: 2018-01-31; 修回: 2018-04-24;

基金项目: 国家自然科学基金(21574077, 21304055), 陕西省军民融合项目(16JMR10);

* 通讯联系人, E-mail: jiaxing@snnu.edu.cn.

1 线性共轭聚合物光催化剂

理论上而言,具有与无机金属化合物半导体带隙宽度相近的有机共轭聚合物都可能展示出一定的光催化分解水制氢活性。早在 1985 年,Yanagida 等^[10]首次报道了线型共轭聚合物聚对苯撑(PPP,见图 1)用于光催化制氢的研究,不过由于其只能吸收 300nm 以下的紫外光,因此其产氢速率较低,20mg 催化剂在紫外光照射下的产氢速率约为 $2\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Yamamoto 等^[11]制备了系列聚吡啶、聚联吡啶(PBPy,见图 1)和聚对苯线性共轭聚合物,并对比研究了制备聚合物的光催化活性。研究表明,经贵金属 Pt 负载后的聚联吡啶在紫外-可见光照射下($\lambda>320\text{nm}$)的产氢速率大大高于聚对苯。其主要原因一方面是因为吡啶类聚合物具有相对于聚对苯更窄的能隙带宽,能吸收更多的可见光;另一方面,联吡啶与金属具有较强的耦合能力,形成的金属配位键可以大大提高光生电子和空穴的有效分离。该研究工作表明,杂原子的取代可大大降低聚合物的能隙带宽,提高聚合物光催化剂对可见光的有效吸收,从而提高制备聚合物的光催化活性。因此,该研究工作极大地推动了化学组分和电子结构高度可调的线性共轭聚合物光催化剂的发展。例如,Sun 等^[12]制备了聚噻吩线性聚合物光催化剂,并考察了聚合温度对制备聚噻吩的结构、光电子性能及光催化性能的影响。高温下合成的聚噻吩具有结构缺陷,有利于电荷分离,而低温下合成的聚噻吩具有长程有序的结构,增强了光的吸收,因此,通过程序升温方式制备的具有核/壳结构的聚噻吩具有较高的光催化活性。Cooper 等^[13]以茆为核心构建模块,以不同杂原子(如 N,S)替代茆环 9 位上的 C 原子制备了系列含杂原子的线性共轭聚合物(见图 1,P2-P7),并对比研究了杂原子取代和取代基对制备聚合物光催化活性的影响。研究表明,以 S 取代的含砜取代基聚合物(P7)表现出优异的光催化活性,25mg 聚合物在可见光($\lambda>420\text{nm}$)照射下的产氢效率($92.0\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)大大高于茆基聚合物 P2($8.3\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)、呋唑基聚合物 P4($7.8\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)及二苯并噻吩聚合物 P6($26.6\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)。其主要原因是,砜基($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)取代的聚合物具有更好的平面结构,有利于光生电荷的传输;另一方面,砜基的引入提高了制备聚合物的亲水性,有利于水分子在其表面的吸附,促进其光催化还原反应。Chen 等^[14]通过 Sonogashira 聚合反应制备了系列含炔基的砜类线性聚合物,在波长大于 420nm 的可见光照射下,无贵金属 Pt 负载的聚合物 P7-E(见图 1)的光催化产氢速率高达 $180.7\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,进一步表明砜类聚合物是一类发展潜力巨大的有机光催化制氢材料。另外,Zhang 等^[15]制备了含窄带隙单元苯并噻二唑的线性聚合物 B-BT-1,4(见图 1),由于其窄的能隙带宽和对可见光的有效吸收,因此其在可见光照射下的产氢速率获得了大幅度提升,达到 $116\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,表明将窄带隙单元引入到聚合物的主链中是一种提高光催化活性的有效策略。最近,Cooper 课题^[16]组开发了一类可溶性呋唑基线性共轭聚合物光催化剂(见图 2),并对比研究了制备聚合物在固体粉末、薄膜和溶液下的紫外-可见光吸收光谱和荧光光谱特性。进一步的光催化实验表明,以可溶性聚合物 P8-s 制备的薄膜在紫外-可见光照射下($\lambda>295\text{nm}$)的产氢速率达到 $13.6\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,这使有机聚合物光催化剂的器件化制备成为了可能。

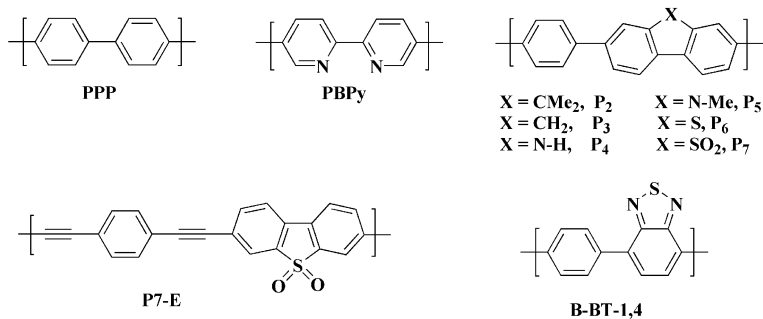


图 1 线性聚合物 PPP、PBPy、P2-P7、P7-E、B-BT-1,4 的结构

Figure 1 Structures of linear polymers of PPP, PBPy, P2-P7, P7-E and B-BT-1,4

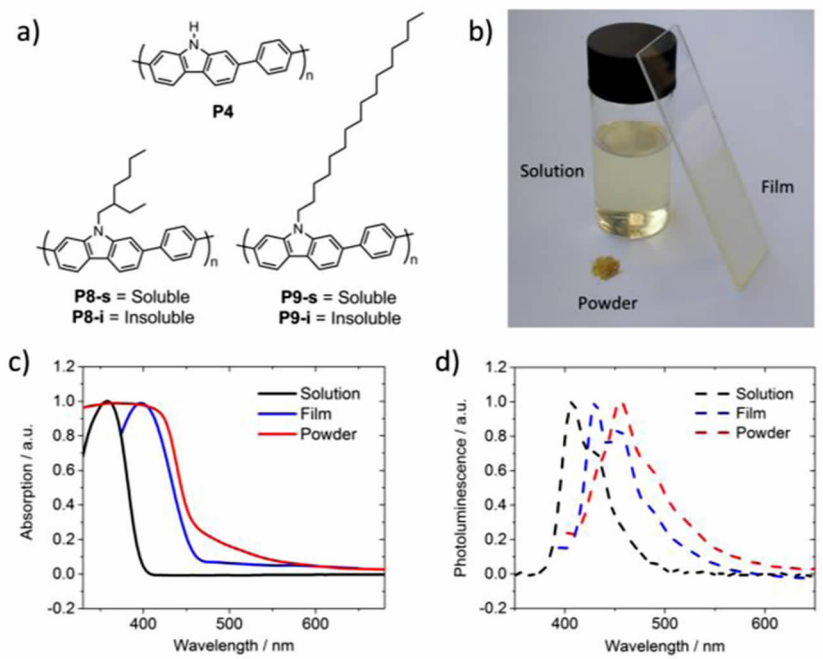


图 2 (a) 聚合物 P4、P8 和 P9 的结构; (b) 聚合物 P8-s 粉末、在氯仿溶液中和薄膜的照片; (c) P8-s 的紫外-可见光吸收光谱; (d) P8-s 的光致发光光谱^[16]

Figure 2 (a) Structures of P4, P8 and P9 (Solubility here refers to solubility in chloroform); (b) Photograph of P8-s as a powder, in chloroform solution, and as a drop-cast film; (c) UV-visible absorption and (d) photoluminescence spectra ($\lambda_{\text{exc}} = 360\text{nm}$)^[16]

2 有机共轭微孔聚合物光催化剂 (CMPs)

虽然线性共轭聚合物光催化剂在制氢方面取得了重大突破,但存在循环稳定性差及光催化活性低等诸多问题,解决这些问题的有效途径之一是制备具有交联结构的多孔共轭微孔聚合物材料,交联结构有利于提升聚合物的结构稳定性;另外,由于交联结构带来的多孔性可大大提高聚合物的比表面积,增多光催化活性位点,从而提高其光催化性能。具有共轭及多孔结构的有机共轭微孔聚合物 (CMPs) 由于其高的比表面积、制备方法多样、优良的物理化学稳定性及易功能化修饰等特点,使其在气体吸附与分离^[17]、非均相催化^[18,19]、储能^[20]及光催化^[21]等领域具有广阔的应用前景。此外,近年来众多的研究表明 CMPs 也是一类发展潜力巨大的有机光催化制氢材料^[22]。CMPs 的合成方法多样,主要包括 Suzuki 偶联反应^[23]、Yamamoto 反应^[24]、Sonogashira-Hagihara 偶联反应^[25]、氧化偶联反应^[26,27]、席夫碱反应^[28,29]和三嗪成环反应^[30]等聚合方法,正是由于其合成方法的多样性和单体选择的广泛性,赋予了共轭微孔聚合物化学结构和电子性能的易调控特性,这为有效提高共轭微孔聚合物的光催化性能提供了潜力巨大的设计空间与制备策略。

2015 年,Cooper 等^[31]首次报道了共轭微孔聚合物用于光催化制氢的研究,他们以茈为基本构建单元,通过三元共聚的方式设计合成了系列新型的共轭微孔聚合物光催化剂,其代表性的聚合物 CP-CMP10 的结构式如图 3 所示。通过调控共聚单体的比例成功实现了制备聚合物能级的有效调控(见图 4),并系统研究了制备聚合物的结构组成、比表面积、能级带宽等对光催化性能的影响。研究发现,具有最低带隙结构的聚合物 CP-CMP10 在没有贵金属助催化剂情况下的产氢速率达到 $17.4 \pm 0.9 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$,并表现出良好的循环稳定性(见图 5a)。更重要的是制备的聚合物在可见光照射下的产氢速率远远高于其在紫外光下的产氢速率(见图 5b)。该研究工作拉开了共轭微孔聚合物光催化制氢的序幕,德国著名

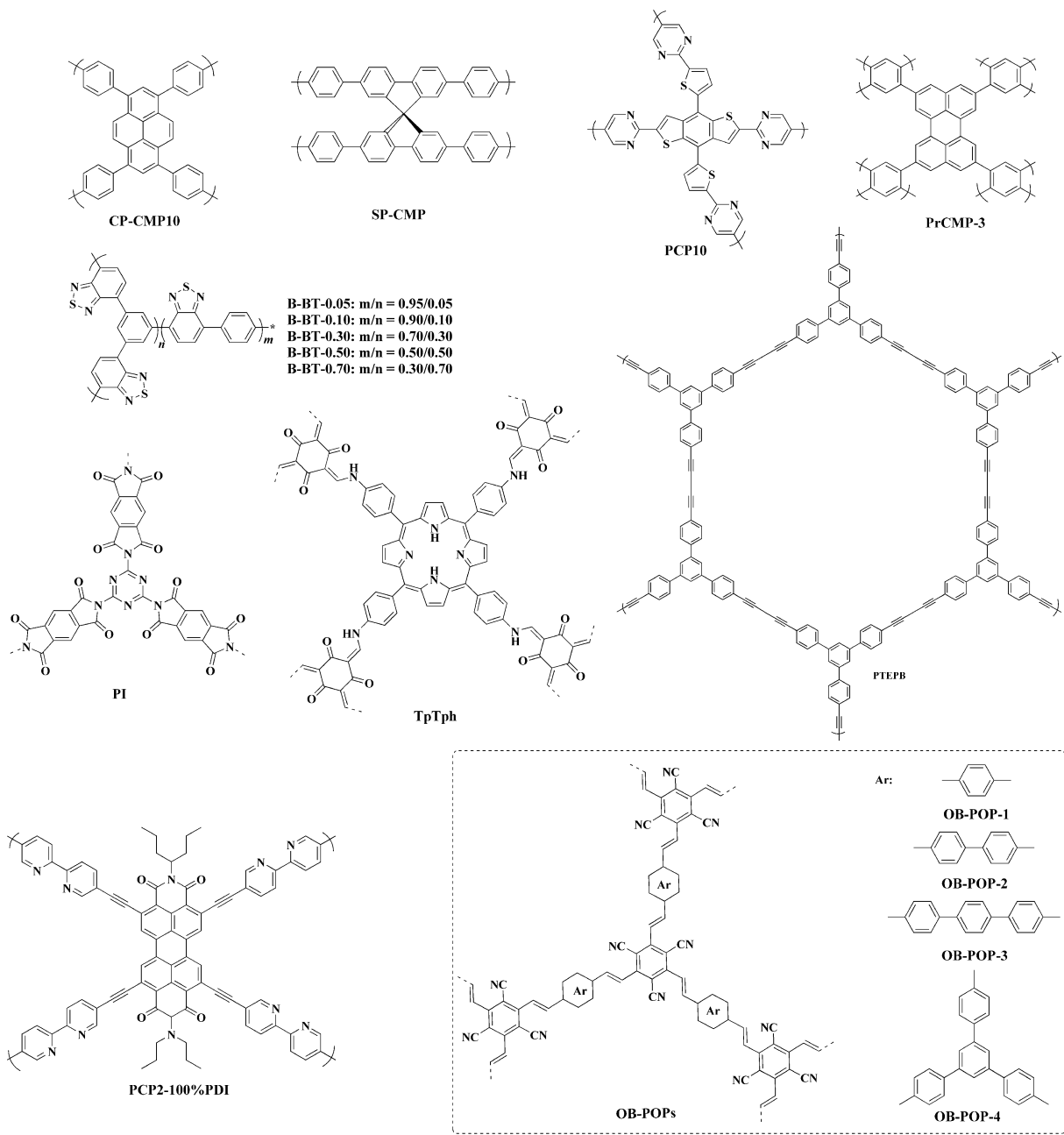


图 3 有机微孔聚合物 CP-CMP10、SP-CMP、PCP10、PrCMP-3、B-BT-x、PI、TpTph、PTEPB、PCP2-100% PDI、OB-POPs 的结构

Figure 3 Structures of CP-CMP10、SP-CMP、PCP10、PrCMP-3、B-BT-x、PI、TpTph、PTEPB、PCP2-100% PDI、OB-POPs

科学家 Lotsch 教授在《自然》杂志上对该研究工作做了专题性评述,他指出“共轭微孔聚合物为光催化分解水制氢开辟了新的研究方向,该类聚合物不需负载任何贵金属助催化剂,更重要的是可充分利用太阳光中的可见光”^[32]。随后,Cooper 课题组^[33]设计合成了系列以苯和螺芴为构建核心的新型共轭微孔聚合物光催化剂,并系统研究了共轭微孔聚合物构建模块的联结模式和共聚单体的联接长度对聚合物光催化活性的影响。研究表明,以螺芴和苯共聚获得的聚合物 SP-CMP(见图 3)表现出良好的光催化活性,未经贵金属负载的聚合物在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下的产氢速率为 $3.0\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,高于螺芴与联苯共聚

获得的聚合物($2.2\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)和不含螺芴的聚合物($0.5\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$),主要原因是以螺芴为核心的聚合物具有更好的平面性,有利于光生电荷的传输。

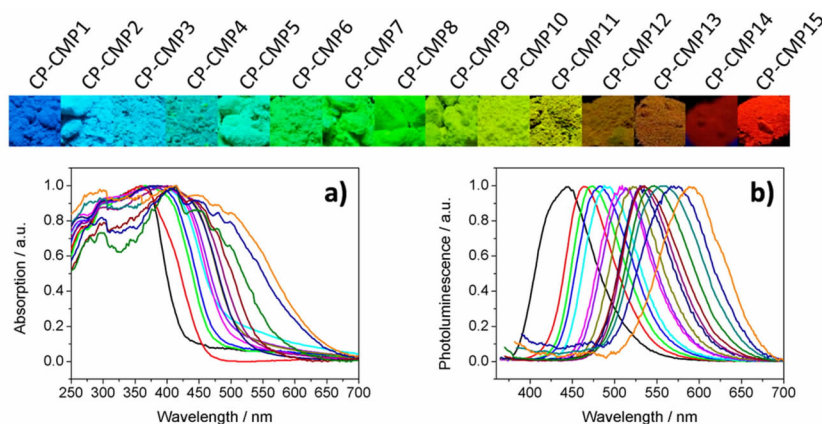


图 4 共轭微孔聚合物 (CP-CMP1-15) 在紫外光照射下的荧光发射照片 (顶部)

(a) 共轭微孔聚合物 (CP-CMP1-15) 固体粉末的紫外-可见光吸收光谱; (b) 共轭微孔聚合物 (CP-CMP1-15) 固体粉末的光致发光光谱 ($\lambda_{\text{excitation}} = 360\text{nm}$)^[31]

Figure 4 Photographs of the copolymers (CP-CMP1-15) under UV light (top), (a) UV-Vis absorption spectra of the copolymers measured in the solid state; (b) photoluminescence spectra of the copolymers measured in the solid state ($\lambda_{\text{excitation}} = 360\text{nm}$)^[31]

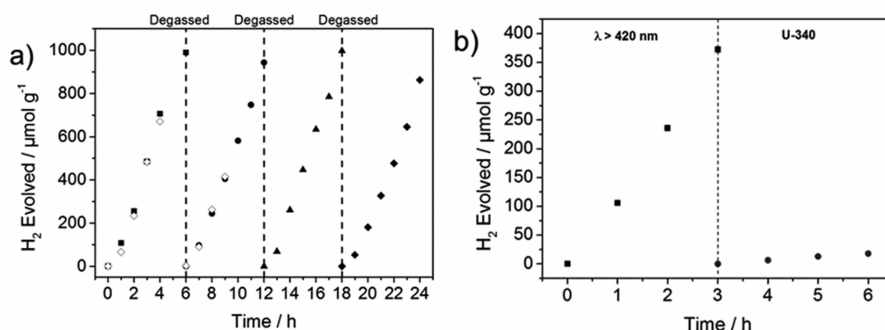


图 5 (a) CP-CMP10 在可见光照射下的循环稳定性测试 ($\lambda > 420\text{nm}$); (b) CP-CMP10 在可见光 ($\lambda > 420\text{nm}$) 和紫外光 (U-340 过滤器) 照射下的产氢时间曲线^[31]

Figure 5 (a) Cycling stability test of CP-CMP10 (100mg) from water containing 20 vol% diethylamine under visible light ($\lambda > 420\text{nm}$); (b) Time course of H_2 production for CP-CMP10 under visible light ($\lambda > 420\text{nm}$) and UV light (U-340 filter)^[31]

Yu 等^[34]合成了系列具有电子供体和受体结构单元的共轭微孔聚合物,并研究了电子供体和受体的强弱对聚合物光催化活性的影响。研究表明,强的电子供体(4,8-二噻吩苯并二噻吩,DBD)和弱的电子受体联吡啶共聚合成的聚合物具有良好的光催化性能。这是由于电子受体和电子给体单元之间强的电子推拉效应,提高了光生电子和空穴的分离。基于此,Yu 等^[35]以 DBD 为核心结构,选用含不同数量 N 原子的溴代芳烃联接基团合成了结构类似的共轭微孔聚合物。并对比研究了 N 原子的取代位置和数量对制备共轭微孔聚合物光催化活性的影响。研究表明,以间位 N 原子取代的嘧啶作为联结单元制备的聚合物 PCP10(结构式见图 3)虽然在紫外-可见光照射下的产氢速率低于聚合物 PCP11(见图 6a),但是在可见光照射下,PCP10 的光催化性能高于其它类型的聚合物(见图 6b),表明聚合物 PCP10 具有更高的可见光响应活性,主要原因是含间位 N 原子取代的嘧啶单元增强了聚合物的偶极效应,提高了光生电荷的分离效率,导致光催化活性的提高。另一方面,由于嘧啶单元的引入增强了材料表面的极性,从而提

高了聚合物表面和水的相互润湿作用,有利于水分子的吸附。进一步的光催化循环实验表明,聚合物 PCP10 也具有相对稳定的光催化活性(见图 6c),并且其表观量子产率随入射光波长的增加而降低(见图 6d),这与该聚合物的吸收光谱特性相吻合。

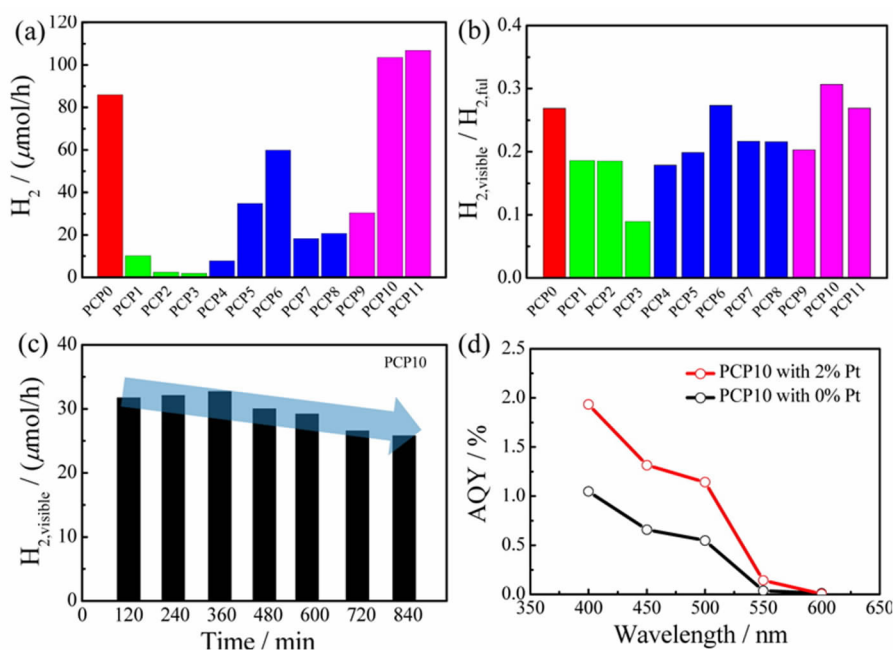


图 6 (a) 聚合物 PCP0-11 在紫外-可见光照射下的光催化性能;(b) PCP0-11 在可见光和紫外-可见光照射下的产氢速率比值;(c) PCP10 在可见光照射下的循环稳定性测试;(d) PCP10 的表观量子产率^[35]

Figure 6 (a) Photocatalytic hydrogen production rates of PCP0-11 under full-arc irradiation; (b) Retention ratios of photocatalytic hydrogen production rates of PCP0-11 under visible light and full-arc irradiation; (c) Reaction time dependence of PCP10 under visible light irradiation; (d) Wavelength-dependent apparent quantum yields (AQY) of PCP10^[35]

Zhang 等^[15]以苯和苯并噻二唑为构筑单元合成了系列具有光催化活性的共轭微孔聚合物,系统研究了聚合物的维度对光催化性能的影响。研究发现,在三维多孔聚合物中,苯环以 1,3,5-位与苯并噻二唑联结形成的共轭微孔聚合物的光催化产氢活性最高,产氢速率达到 $80\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,但是其低于苯环与苯并噻二唑构筑的一维线性共轭聚合物的产氢速率 $116\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。我们课题组^[36]以芘为基本构建单元,苯为联结单元设计合成了系列具有不同联结模式的共轭微孔聚合物。研究发现,从 1,4-二取代,1,3,5-三取代到 1,2,4,5-四取代,随着苯环取代数量的增加,所得聚合物的比表面积依次增加,光催化产氢性能也逐渐增强。主要原因是苯环上可聚合基团的增加,提高了聚合物的交联度和比表面积,提供了更多的光催化活性位点;另一方面,联结位点的增加,提高了聚合物的刚性和共轭程度,有利于聚合物中光生载流子的传输,因此,制备的聚合物 PrCMP-3(见图 3)由于其高的比表面积和较高的共平面特性展示出较高的光催化性能,在可见光照射下的产氢速率达到 $12.1\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。基于此,我们进一步选择具有四取代的功能化芘和四苯基乙烯为联结单元^[37],分别合成了含芘和四苯基乙烯单元的聚合物,研究发现,芘基聚合物的光催化性能高于含四苯基乙烯聚合物的光催化性能,主要原因是由于芘具有平面型的分子结构,而四苯基乙烯中由于乙烯双键上取代基团较大使得四苯基乙烯为非平面的扭曲结构,共轭程度低于芘,不利于制备聚合物光生电子的传输和对可见光的吸收,导致低的光催化活性。最近,我们以平面性分子芘为电子给体单元(D)、苯或联苯为联结单元(π)、苯并噻二唑为电子受体单元(A),设计合成了系列具有 D- π -D、D- π -A、D-A 和 π -A 结构的新型共轭微孔聚合物(见图 7)^[38],系统研究了制备聚合物的结构和电子给体和受体单元的相对含量对光催化性能的影响。研究发现,具有 D- π -A 结构聚合物的光催化性能大大高于其它结构类型的聚合物;另外,电子给体和受体单元的相对含量也对制备聚合物的光催化性能有着显著

的影响。例如,在以苯环为联结单元的系列聚合物中,电子给体苊和受体苯并噻二唑的共聚比例为 9:2 时,制得的聚合物 PyBT-2 展示出最高的光催化制氢活性,在紫外-可见光照射下($\lambda > 300\text{nm}$),其光催化产氢速率为 $106\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。而在以联苯为联结单元的系列聚合物中,当苊和苯并噻二唑的共聚比例为 6:8 时,制得的聚合物 PhBT-4 具有最高的光催化制氢活性,在紫外-可见光照射下($\lambda > 300\text{nm}$),其光催化产氢速率为 $85.2\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (见图 8a)。此外,以联苯为联结单元制备的聚合物的光催化性能低于以苯为联结单元的聚合物,主要原因是联苯分子中苯环-苯环之间的扭曲结构降低了制备聚合物的共平面特性,不利于光生电荷的传输和分离,进一步表明设计合成具有良好共平面特性的共轭聚合物是提高制备聚合物光催化性能的有效措施。光催化循环实验表明,制备的 D- π -A 型聚合物具有良好的循环稳定性,在紫外-可见光连续照射 30h 的情况下,PyBT-2 的光催化活性并未有明显的下降(见图 8b)。并且,由不同批次合成的聚合物 PyBT-2 在同等条件下的光催化性能几乎没有明显差别(见图 8c),表明该类聚合物光催化剂具有良好的可重复性。

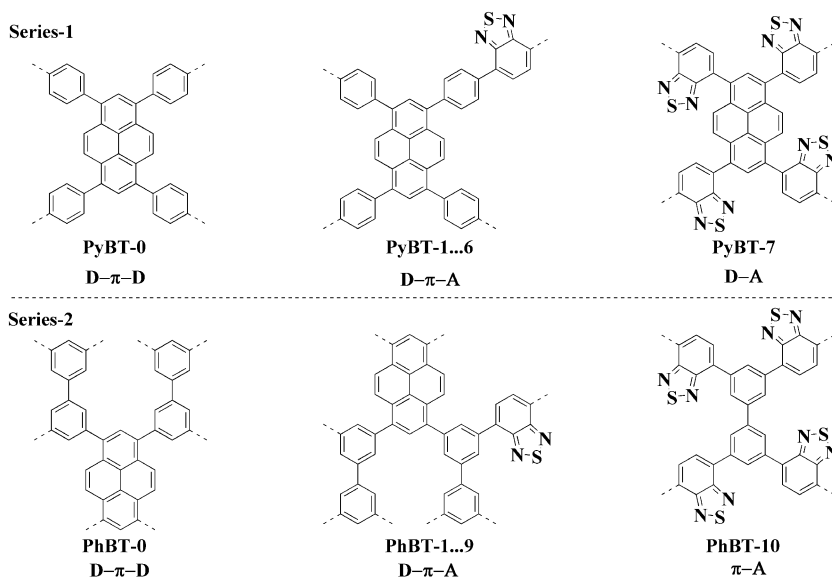


图 7 D- π -A 型共轭微孔聚合物的分子结构^[38]

Figure 7 The notional polymer structures of D- π -A polymers^[38]

Zou 等^[39]报道了以三聚氰胺和苯四甲酸酐为原料制备的多孔聚酰亚胺(PI, 结构式见图 3)光催化剂,研究了反应温度对制备聚合物结构和光催化性能的影响。研究表明,在反应温度 300°C 下制备的聚酰亚胺在紫外-可见光照射下具有最高的光催化活性(见图 9a),而在可见光照射下, 325°C 条件下制备的聚酰亚胺表现出最高的光催化活性(见图 9b)。这是由于随着反应温度的升高聚合度增加,共轭程度也随之增强,降低了聚合物的能隙带宽,有利于可见光的吸收。Müllen 等^[40]报道了全有机的聚甲亚氨(poly(azomethine))共轭聚合物光催化剂,不过由于其低的比表面积和宽的能隙结构(约 3.26eV),其只能在紫外光($\lambda > 290\text{nm}$)照射下才展示出中等的光催化活性,经过负载贵金属 Pt 助催化剂的聚合物的产氢速率约为 $7.7\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (100mg 催化剂)。Mukherjee 等^[41]报道了含卟啉结构单元的有机多孔聚合物(TpTph, 结构式见图 3)。在可见光照射下,其光催化产氢速率为 $21\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, TiO_2 在相同条件下的光催化产氢速率为 $39\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,而聚合物 TpTph 和 TiO_2 以 1:2 复合后的光催化产氢速率大大提高($5602\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。可能的原因是在双组分复合光催化剂体系中,含光敏结构的卟啉聚合物在光的激发下,产生的光生电子转移到二氧化钛的导带上,提高了光生电子和空穴的分离。

Cai 等^[42]以花二酰亚胺为核心构建单元,通过 Sonogashira 共聚方法设计合成了系列新型含碳-碳三键的有机多孔聚合物(PCP-PDI)光催化剂,通过调控共聚单体的种类和比例实现了制备聚合物结构、形

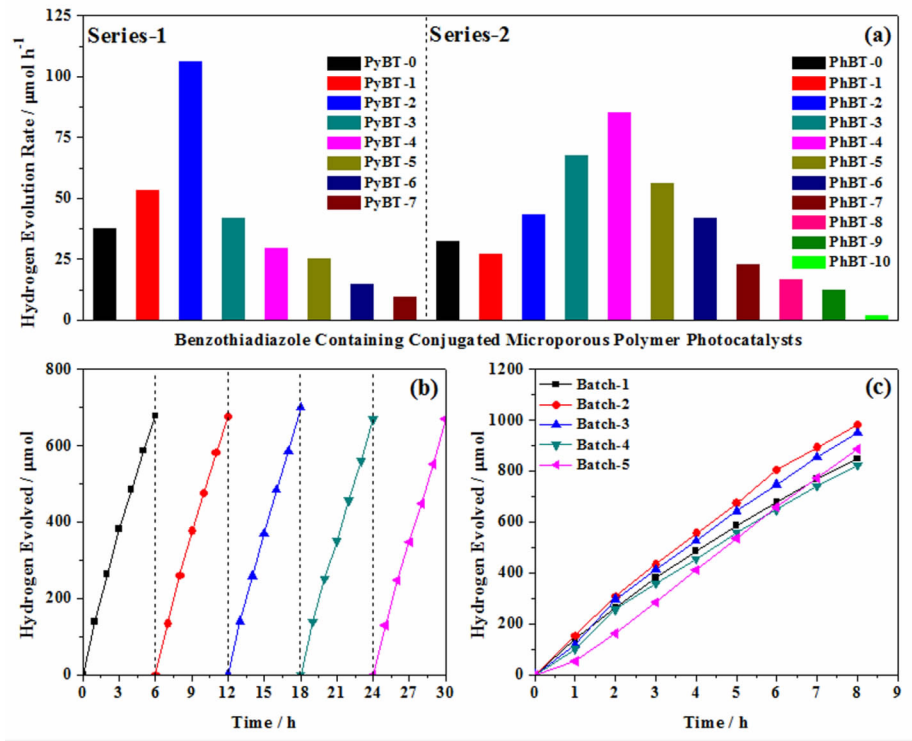


图 8 (a) D- π -A 型共轭微孔聚合物在紫外-可见光($\lambda>300\text{nm}$)照射下的产氢性能; (b) 聚合物 PyBT-2 的光催化循环稳定性测试; (c) 不同批次合成的 PyBT-2 的光催化产氢性能^[38]

Figure 8 (a) HER of the D- π -A photocatalysts with 3 wt% Pt under UV-Vis light irradiation ($\lambda>300\text{nm}$); (b) Stability test of PyBT-2 with 3 wt% Pt from water containing 20 vol% triethanolamine ($\lambda>300\text{nm}$); (c) Time course of hydrogen evolution of PyBT-2 produced from different batches under UV-Vis light irradiation^[38]

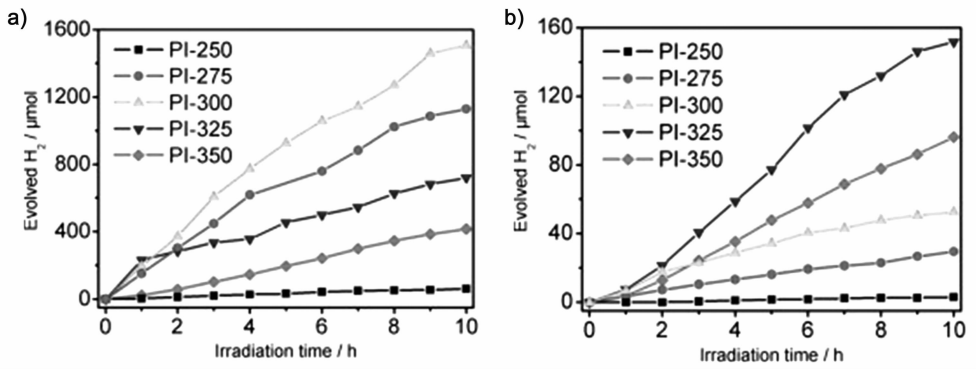


图 9 聚合物 PI 在紫外-可见光照射下($\lambda>300\text{nm}$) (a) 和可见光照射下($\lambda>420\text{nm}$) (b) 的产氢性能^[39]

Figure 9 Time course of H_2 evolution of Pt-deposited PI under (a) full arc light ($\lambda>300\text{nm}$) and (b) visible light irradiation ($\lambda>420\text{nm}$)^[39]

貌和性能的有效调控,并对比研究了聚合物的结构组成和能级带宽对聚合物光催化活性的影响。研究发现,以联吡啶和 100% 的茚二酰亚胺共聚获得的聚合物 PCP2-100%PDI(结构式见图 3)具有良好的光催化性能($7.2\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)。这是因为茚二酰亚胺具有良好的共平面结构,有利于电荷传输;另外,聚合物中的联吡啶单元具有良好的亲水性,有利于水分子的吸附,从而提高了其光催化活性。Chen 等^[43]利用苯三炔和苯并噻二唑合成了含炔基的共轭微孔聚合物,进一步将聚合物与半导体材料 TiO_2 或 C_3N_4 复合制备了具有半导体异质结和分级结构的复合型光催化剂材料。在可见光照射下,纯聚合物的光催化产氢速

率为 $330\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,与 TiO_2 复合后的产氢速率提高到 $5933\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,提高了近 20 倍,与 C_3N_4 复合后的光催化活性也提高了近 10 倍左右。主要原因是由于复合半导体材料增加了光生电子和空穴的分离,降低了光生电子和空穴的复合。该研究工作表明制备复合型光催化剂是一种提高光催化性能的有效策略。最近,Bi 等^[44]报道了以氰基取代的苯为基本构建模块,乙烯基为联接单元的共轭微孔聚合物 OB-POPs 光催化剂(结构式见图 3)。研究发现,随着联接基团链长度的增加,制备聚合物的光催化活性逐渐增大,聚合物 OB-POP-3 的光催化产氢性能达到 $45.4\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,并表现出较高的量子产率和循环稳定性(见图 10)。主要是由于聚合物 OB-POP-3 具有较强的可见光吸收能力,另一方面聚合物 OB-POP-3 具有纳米片状的结构形态,有利于光生电荷的传输。最近,Wang 等^[45]以两种含三炔功能基团的单体,利用铜催化的 Glasser 偶联反应合成了两种含 1,3-二炔结构的共轭微孔聚合物。两种聚合物均具有较高的光催化产氢活性。更重要的是,在不加任何牺牲剂和助催化剂时,在可见光照射下,两种聚合物可实现全分解水制氢和产氧(见图 11a,c)。聚合物 PTEPB(结构式见图 3)的产氢速率为 $218\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,其在 420nm 波长下的表观量子效率达到 10.3%(见图 11b),这一数据远高于目前报道的聚合物光催化剂,该研究作为全分解水共轭微孔聚合物光催化剂的开发提供了新思路。

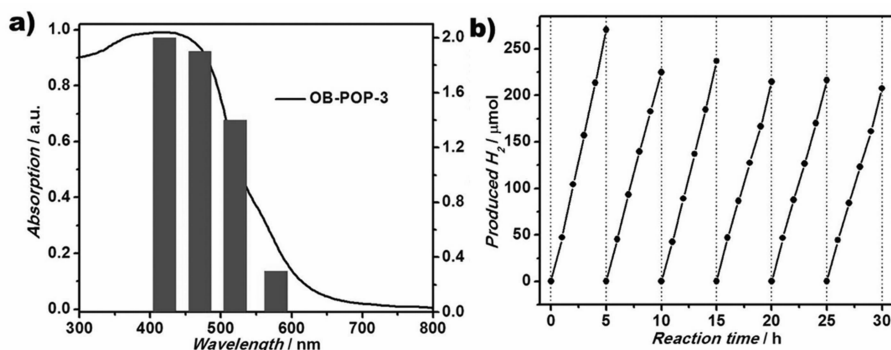


图 10 (a) 聚合物 OB-POP-3 的量子效率与吸收光谱的关系图; (b) 聚合物 OB-POP-3 的循环稳定性测试^[44]

Figure 10 (a) Overlay of UV-Vis absorption and wavelength-specific AQY on H_2 evolution using Pt-modified OB-POP-3; (b) Stability test of OB-POP-3 under visible light irradiation ($\lambda > 420\text{ nm}$)^[44]

3 其它类型有机共轭聚合物光催化剂

除了上述共轭微孔聚合物光催化剂材料以外,其它类型的多孔聚合物材料用于光催化制氢的研究近年来也受到了越来越多的关注,主要包括无定型氮化碳聚合物($g\text{-C}_3\text{N}_4$),共价三嗪框架聚合物(CTFs)以及亚胺类共价有机骨架聚合物(COFs)等,这些聚合物光催化剂的一个显著的结构特征是聚合物主链上含有延伸的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭结构,以赋予材料良好的半导体特性和载流子迁移特性,这与共轭微孔聚合物光催化剂类似。

3.1 氮化碳聚合物光催化剂($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

德国科学家 Antonietti 等^[46]首次报道了无定型 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (见图 12a)有机聚合物用于光催化制氢的研究。虽然制备的聚合物在可见光($>420\text{ nm}$)照射下的产氢速率较低($4\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 100mg 催化剂),不过经贵金属 Pt 负载后的聚合物光催化活性大大提高,其产氢速率达到 $10\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (见图 12b)。更重要的是,该催化剂可在助催化剂 RuO_2 和电子受体 AgNO_3 同时存在的条件下分解水产生氧气。为了进一步提高制备聚合物的光催化活性,他们从提高制备聚合物的比表面积出发,通过二氧化硅硬模板法制备了比表面积大于 $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的介孔 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂材料^[47],在可见光($>420\text{ nm}$)照射下,经 Pt 负载的聚合物催化剂的产氢速率提高到 $70\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。由此可见,聚合物材料比表面积的提高有利于大大改善材料的光催化活性,其主要原因是,比表面积的提高导致半导体性能的改善和在孔壁上产生更多的光催化活性

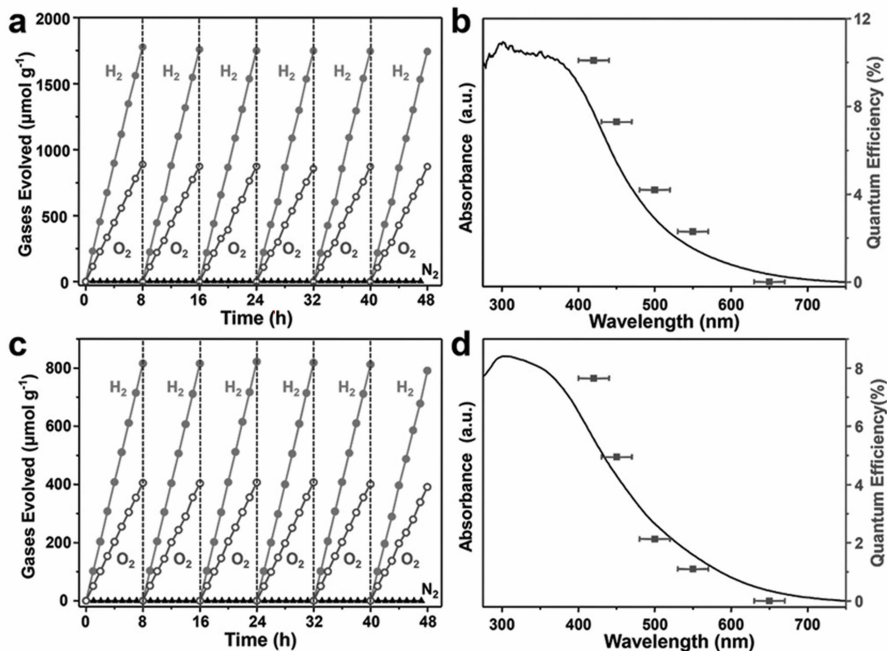


图 11 聚合物 PTEPB (a) 和 PTEB (c) 在可见光照射下的全分解水性能; 聚合物 PTEPB (b) 和 PTEB (d) 光催化剂的表观量子效率^[45]

Figure 11 Typical time course of H₂ and O₂ production under visible light irradiation using PTEPB (a) and PTEB (c), respectively; Wavelength-dependent apparent quantum efficiency of water splitting by PTEPB (b) and PTEB photocatalysts (d)^[45]

位点。Takanabe 等^[48]制备了结晶型的氮化碳光催化剂(比表面积为 $93\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),在可见光($>420\text{nm}$)照射下,经 3%(wt) Pt 负载的光催化剂的产氢速率高达 $204\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (25mg 催化剂)。Beran 等^[49]制备的氮化硼新型光催化剂材料,在可见光照射下的产氢速率为 $2.9\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (200mg 催化剂)。王心晨课题组^[50]采用硫氰酸胍为原料合成了光催化剂 GS-CN,并对比研究了反应温度对合成的 GS-CN 光催化活性的影响。研究表明,在温度 700°C 下合成的 GS-CN700 的光催化产氢速率($172\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)大大高于 550°C 下获得的聚合物 GS-CN550($15\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)。GS-CN700 具有较高的光催化活性是因为其高的结晶度和丰富的表面缺陷。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 有机聚合物光催化剂的开发大大促进了有机聚合物光催化材料的发展,科研工作者通过选用不同的聚合前体或合成策略,使 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化性能获得了大幅度提高。

3.2 共价三嗪框架聚合物光催化剂 (CTFs)

共价三嗪框架聚合物(CTFs),具有类似于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的分子结构和共轭微孔聚合物的共轭结构,使其成为一类高效的光催化剂材料。CTFs 的制备通常是由含氰基功能团的芳香化合物在 Lewis 酸催化下,用离子热的方法通过氰基的三聚成环反应来获得,常用的酸催化剂有氯化锌(ZnCl_2)或三氟甲磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)等。Zhao 等^[51]从电子能带结构、功函、价带和导带位置及吸收光谱等方面通过理论模拟表明,CTFs 是一类很有发展潜力的光催化材料。福州大学王绪绪课题组^[52]合成了具有 $\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$ 交联结构的三嗪类光催化材料,在可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下,经过贵金属 Ru 负载的聚合物的产氢速率约为 $8.1\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (400mg 催化剂)。Bi 研究小组^[53]以对苯二甲腈为原料通过质子酸三氟甲磺酸催化制备的 CTF-T1(结构式见图 13)的比表面积虽然仅为 $19\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但在可见光照射下表现出优异的光催化性能,经 Pt 负载的聚合物的产氢速率高达 $250\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。Li 等^[54]在 CTF-T1 的基础上,设计合成了一系列硫掺杂的 CTFS_x。研究发现,在相同的光催化实验条件下,硫掺杂的聚合物的光催化活性均大于未掺杂硫的聚合物 CTF-T1。其中聚合物 CTFS₁₀(结构式见图 13 所示)的光催化产氢活性最高,达到 $2000\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

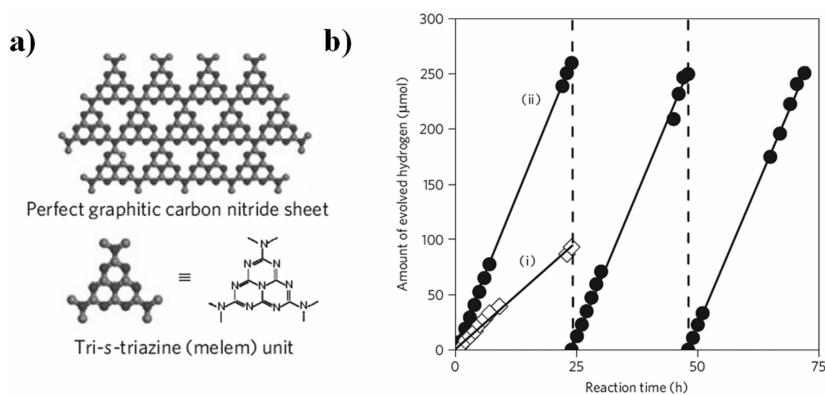


图 12 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构式; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光催化制氢性能^[46]

Figure 12 The (a) Chemical structure of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) photocatalytic hydrogen evolution from water of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[46]

$\text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。硫掺杂的聚合物具有较窄的带隙,可以吸收更多的可见光,产生更多的光生电子。另外,由于硫掺杂的聚合物具有超薄的层状结构,有利于光生电子-空穴沿着平面方向快速迁移到聚合物材料的表面,大大提高了其光催化性能。Copper 课题组^[55]分别采用三氟甲磺酸催化反应和 Suzuki-Miyaura 缩聚反应合成了系列 CTFs(见图 13)光催化材料,光催化实验表明,对于分子结构相同的聚合物,两种方法合成的聚合物的光催化性能几乎没有差异。2017 年 Thomas 等^[56]同样用对苯二甲腈为原料,在 Brønsted 和 Lewis 酸性环境中合成了系列含三嗪结构单元的 CTF-1_X,系统研究了反应时间对 CTF-1 光催化性能的影响。研究发现,反应时间 10min 制备的 CTF-1_10min 具有良好的光催化性能。在可见光照射下, Pt 为助催化剂,CTF-1_10min 的产氢速率高达 $1072 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Tan 等^[57]用缩聚方法合成了具有层状结构的 CTF-HUSTs,对比研究了构建模块和聚合物的拓扑结构对 CTF-HUSTs 光催化性能的影响。研究表明,CTF-HUST-2 具有良好的光催化性能,在可见光照射下,CTF-HUST-2 的产氢速率高达 $2647 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.3 共价键合有机框架聚合物光催化剂 (COFs)

共价键合有机框架聚合物(COFs)是由有机结构单元通过共价键形成的二维或三维有序结构的晶态多孔材料。以硼酸为单体构筑的 COFs,由于共轭结构的破坏,使其导电性较低,不易产生光生电荷,使其光催化活性较低。而基于席夫碱构筑的 COFs 由于聚合物主链上含有延伸的 $\pi\pi$ 共轭结构,使其光催化活性大大增加。

Lotsch 课题组^[58]设计合成了以脲为联结单元的亚胺类 2D 共价框架聚合物。聚合物负载金属 Pt 纳米片助催化剂后,在可见光照射下的光催化产氢速率高达 $1970 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。经过与无机半导体 CdS 复合后的光催化产氢速率提高到 $3678 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,约为 CdS 材料的 30 倍。该课题组^[59]随后通过将含有不同数目氮原子的三苯基苯三甲醛与水合肼共聚,设计合成了四种亚胺类 2D 共价框架聚合物($\text{N}_x\text{-COFs}$)(结构式如图 14 所示),并对比研究了氮原子含量对制备聚合物光催化活性的影响。研究表明,随着结构单元中氮原子含量的增加,聚合物的平面性和结晶性依次增强,其光催化性能也逐步提高, $\text{N}_3\text{-COFs}$ 在可见光照射下的产氢速率达到 $1703 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (见图 15a),在不同波长的入射光照射下, $\text{N}_3\text{-COFs}$ 的光量子效率也最高(见图 15b)。在 Lotsch 的研究工作基础上,Haase 等^[60]以吡啶环代替苯环作为连接单元合成了具有类似结构的 COFs。不过,制备聚合物的光催化性能并未获得有效提高,在制备的 COFs 材料中,光催化性能最高的仅为 $83.83 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,远远低于 $\text{N}_3\text{-COF}$ ($1703 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)的光催化活性。由于吡啶环和三嗪环都具有较强的吸电子能力,因此吡啶环的引入不利于电子的传输和光生电荷的分离。最近的研究表明,具有 D- π -A 结构的聚合物有利于促进光生电荷的分离,从而提高其光催化性能^[38]。因此,设计合成具有类似结构的 COFs 材料可能是提高其光催化活性的有效途径之一。

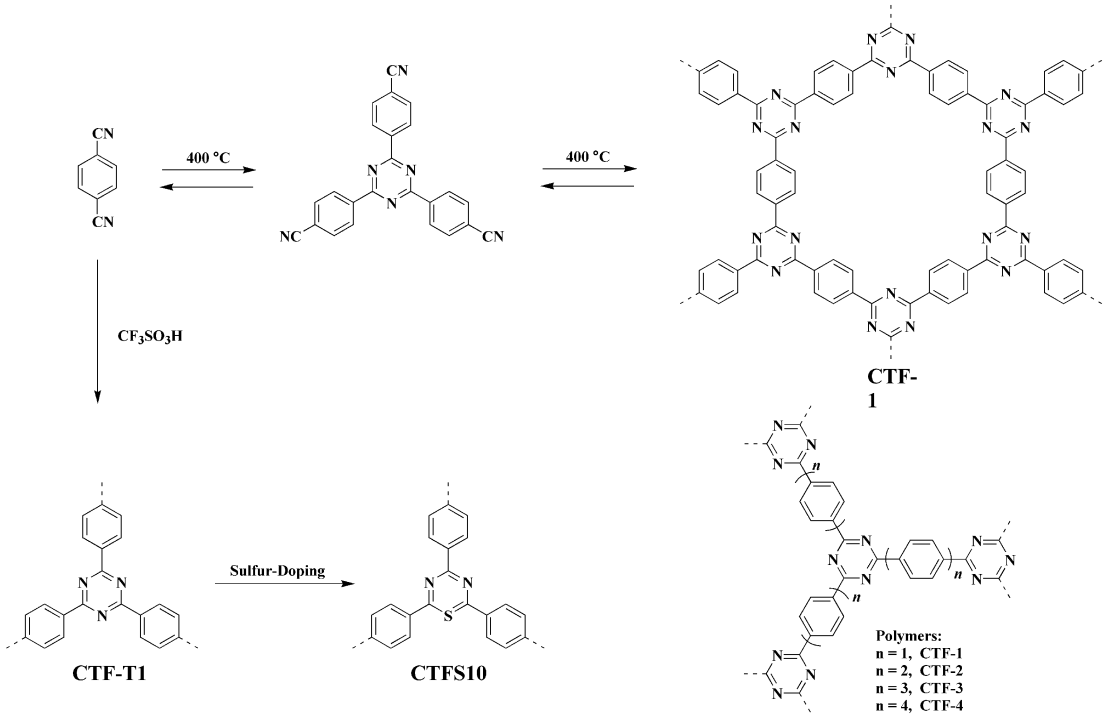


图 13 CTF-1, CTF-T1, CTFS₁₀ 和 CTFs 的结构

Figure 13 Structures of CTF-1, CTF-T1, CTFS₁₀ and CTFs

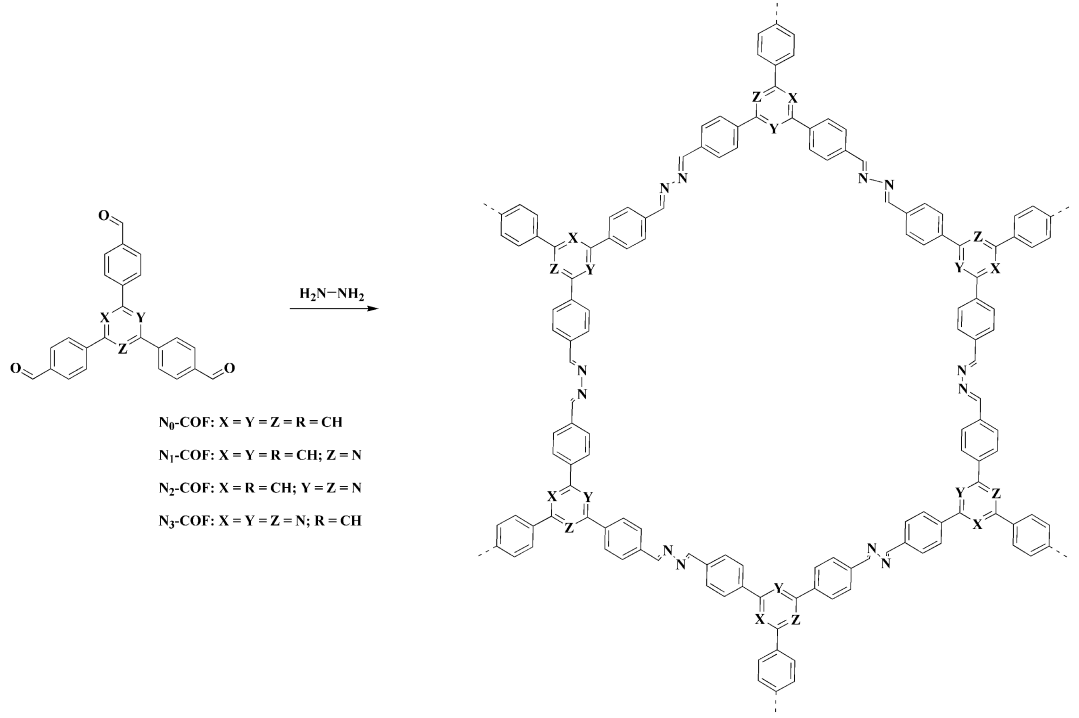


图 14 $\text{N}_x\text{-COF}$ 的合成示意图^[59]

Figure 14 Synthetic route for $\text{N}_x\text{-COF}$ ^[59]

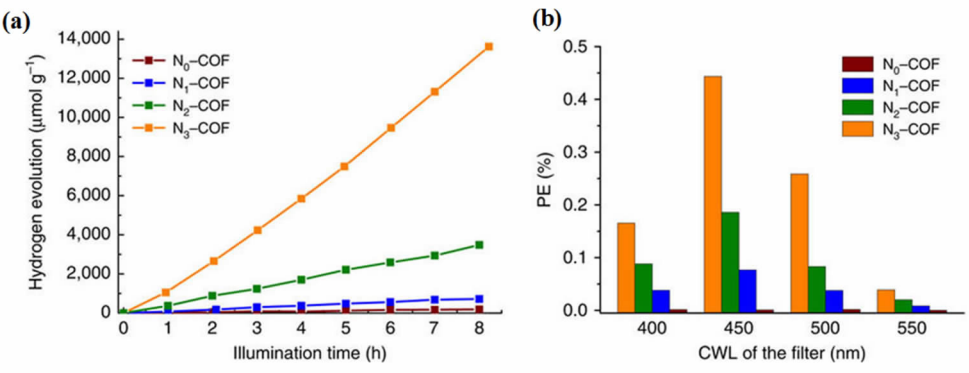


图 15 (a) Nx-COF 的光催化制氢性能;(b) 不同波长下的量子效率^[59]

Figure 15 (a) Hydrogen production of Nx-COFs photocatalyst in the presence of triethanolamine as sacrificial electron donor. (b) Photonic efficiency (PE) measured with four different band-pass filters with central wavelengths (CWLs) at 400, 450, 500 and 550nm^[59]

表 1 有机聚合物光催化制氢性能

Table 1 Photocatalytic H₂ evolution performance of the reported organic photocatalysts

催化剂	助催化剂	产氢速率 ^a (μmol·h ⁻¹)	牺牲剂	入射光 (λ>nm)	参考文献
PPPs	—	2.1	二乙胺	290	[10]
PBP _y	Pt	28	三乙胺/甲醇	320	[11]
PTh	Pt	14	—	420	[12]
P7	—	92	甲醇/三乙胺	420	[13]
P7-E	—	180.7	三乙醇胺	420	[14]
B-BT-1,4	Pt	116	三乙醇胺	420	[15]
P8-S	—	1.8	三乙醇胺	420	[16]
CP-CMP10	—	17.4	二乙胺	420	[31]
SP-CMP	—	3.0	甲醇/三乙胺	420	[33]
PCP4e	Pt	6.65	甲醇/三乙胺	420	[34]
PCP10	Pt	31.7	三乙胺	400	[35]
Pr-CMP3	Pt	12.1	三乙醇胺	420	[36]
PrPy	Pt	7.86	三乙醇胺	300	[37]
PyBT-2	Pt	106	三乙醇胺	300	[38]
PCP2-100%PDI	Pt	7.2	三乙胺	300	[39]
PTEPB	—	4.36	—	420	[45]
B-BT-0.05	Pt	82	三乙醇胺	420	[15]
mpg-C ₃ N ₄	Pt	70	三乙醇胺	420	[47]
CNHS	Pt	57.2	三乙醇胺	420	[61]
C ₃ N ₃ S ₃	Ru	8.1	—	420	[52]
GS-CN700	Pt	172	三乙醇胺	420	[50]
aPTI-4AP16%	Pt	117.8	三乙醇胺	420	[62]
PI-325	Pt	15.2	甲醇	420	[41]
ANW	Pt	6.7	三乙醇胺	420	[42]
TpTph	Pt	2.1	三乙醇胺	420	[43]
OB-POP-3	Pt	45.4	三乙醇胺	420	[44]
CTF-2	Pt	29.6	三乙醇胺	420	[55]
CTFS10	Pt	40	三乙醇胺	420	[54]
PTP-COF	Pt	0.42	三乙醇胺	420	[60]
CTF-1-30	Pt	26.8	三乙醇胺	420	[56]
CTF-HUST-2	—	132.3	三乙醇胺	420	[57]
TFPT-COF	Pt	19.7	三乙醇胺	420	[58]
N ₃ -COF	Pt	8.51	三乙醇胺	420	[59]
CTF-T1	Pt	25	三乙醇胺	400	[53]
PTO	Pt	9.4	三乙醇胺	420	[63]

^a 为了便于比较,表中部分产氢速率(μmol·h⁻¹)根据其原始文献中的产氢速率(μmol·h⁻¹·g⁻¹)及所用的催化剂质量换算获得。

4 结论与展望

相对于无机半导体光催化剂而言,有机聚合物光催化剂尤其是有机共轭微孔聚合物具有比表面积高、合成简单、单体来源广泛及结构易调控等特点,成为一类发展潜力巨大的新型光催化剂材料,近年来受到了越来越多的关注,并在材料的设计、合成策略及光催化活性等方面取得了重大突破。然而,就目前的研究现状来看,有机聚合物光催化剂仍面临以下挑战:(1) 目前报道的有机聚合物光催化剂的光催化性能远远低于无机半导体光催化剂;(2) 绝大多有机聚合物光催化剂在紫外光下具有较高的活性,而在可见光下的响应较弱,这不利于太阳光的充分利用;(3) 有机聚合物光催化剂还需负载贵金属助催化剂来提高其光催化活性,制备过程中也需采用贵金属催化剂,这提高了其制备成本;(4) 有机聚合物的光催化循环稳定性还有待提高;(5) 光催化的机制尚不十分清楚,如光生电荷的传输、分离和复合等。因此,围绕这些科学问题,如何通过合理的分子设计及有效的实验手段开发具有可见光响应的高性能有机光催化剂材料仍是该领域的重要课题,也是未来该研究领域的主要研究方向。相信在不久的将来,通过广大科研工作者的共同努力,有机聚合物光催化剂必将取得更大的突破。

致谢 感谢国家自然科学基金(21574077, 21304055)和陕西省军民融合项目(16JMR10)的支持。

参考文献:

- [1] Hunter B M, Gray H B, Muller A M. *Chem Rev*, 2016, 116: 14120~14136.
- [2] Gray H B. *Nat Chem*, 2009, 1: 7~10.
- [3] Tiwari J N, Tiwari R N, Kim K S. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 724~803.
- [4] Yu X B, Tang Z W, Sun D L, Ouyang L Z, Zhu M. *Prog Mater Sci*, 2017, 88: 1~48.
- [5] Muradova N Z, Veziroglu T N. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 6804~6839.
- [6] Chen X B, Shen S H, Guo L J, Mao S S. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503~6570.
- [7] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37~38.
- [8] Kawai T, Sakata T. *Nature*, 1980, 286: 474~476.
- [9] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J H. *Adv Mater*, 2012, 24: 229~251.
- [10] Yanagida S, Kabumoto A, Mizumoto K, Pac C, Yoshinob K. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985: 474~475.
- [11] Maruyama T, Yamamoto T. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 3806~3810.
- [12] Zong X P, Miao X, Hua S X, An L, Gao X, Jiang W S, Qu D, Zhou Z J, Liu X Y, Sun Z C. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 211: 98~105.
- [13] Sprick R S, Bonillo B, Clowes R, Guiglion P, Brownbill N J, Slater B J, Blanc F, Zwiijnenburg M A, Adams D J, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1792~1796.
- [14] Zhang X H, Wang X P, Xiao J, Wang S Y, Huang D K, Ding X, Xiang Y G, Chen H. *J Catal*, 2017, 350: 64~71.
- [15] Yang C, Ma B C, Zhang L, Lin S, Ghasimi S, Landfester K, Zhang K A I, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9202~9206.
- [16] Duncan W, Sprick R S, Smith C L, Cowan A J, Cooper A I. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700479~1700485.
- [17] Li A, Sun H X, Tan D Z, Fan W J, Wen S H, Qing X J, Li G X, Li S Y, Deng W Q. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2062~2065.
- [18] Jiang J-X, Wang C, Laybourn A, Hasell T, Clowes R, Khimyak Y Z, Xiao J L, Higgins S J, Adams D J, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1072~1075.
- [19] Dawson R, Adams D J, Cooper A I. *Chem Sci*, 2011, 2: 1173~1177.
- [20] Wood C D, Tan B, Trewin A T, Su F B, Rosseinsky M J, Bradshaw D, Sun Y, Zhou L, Cooper A I. *Adv Mater*, 2008, 20: 1916~1921.
- [21] Zhang G G, Lan Z A, Wang X C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15712~15727.
- [22] Chaoui N, Trunk M, Dawson R, Schmidt J, Thomas A. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3302~3321.
- [23] Chen L, Honsho Y, Seki S, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6742~6748.
- [24] Jiang J X, Trewin A, Adams D J, Cooper A I. *Chem Sci*, 2011, 2: 1777~1781.
- [25] Jiang J X, Su F B, Trewin A, Wood C D, Campbell N L, Niu H J, Dickinson C, Ganin A Y, Rosseinsky M J, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8574~8578.
- [26] Jiang J X, Su F, Niu H, Wood C D, Campbell N L, Khimyak Y Z, Cooper A I. *Chem Commun*, 2008, 486~488.

- [27] Li A, Lu R F, Wang Y, Wang X, Han K L, Deng W Q. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3330~3333.
- [28] Pandey P, Katsoulidis A P, Eryazici I, Wu Y Y, Kanatzidis M G, Nguyen S T. *Chem Mater*, 2010, 22: 4974~4979.
- [29] Rabbani M G, Sekizkardes A K, El-Kadri O M, Kaafarani B R, El-Kaderi H M. *J Mater Chem*, 2012, 22, 25409~25417.
- [30] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450~3453.
- [31] Sprick R S, Jiang J X, Bonillo B, Ren S, Ratvijitvech T, Guiglion P, Zwijnenburg M A, Adams D J, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3265~3270.
- [32] Vyas V J, Lotsch B V. *Nature*, 2015, 521: 41~42.
- [33] Sprick R S, Bonillo B, Sachs M, Clowes R, Durrant J R, Adams D J, Cooper A I. *Chem Commun*, 2016, 52: 10008~10011.
- [34] Li L, Cai Z, Wu Q, Lo W Y, Zhang N, Chen L X, Yu L P. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7681~7686.
- [35] Li L W, Lo W Y, Cai Z X, Zhang N, Yu L P. *Macromolecules*, 2016, 49: 6903~6909.
- [36] Xu Y F, Zhang C, Mu P, Mao N, Wang X, He Q, Wang F, Jiang J X. *Sci China Chem*, 2017, 60: 1075~1083.
- [37] 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.
- [38] Xu Y F, Mao N, Zhang C, Wang X, Zeng J H, Chen Y, Wang F, Jiang J X. *Appl Catal B: Environ*, 2018, 228: 1~9.
- [39] Chu S, Wang Y, Wang C C, Yang J C, Zou Z G. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 10768~10772.
- [40] Schwab M G, Hamburger M, Feng X, Shu J, Spiess H W, Wang X, Antonietti M, Mullen K. *Chem Commun*, 2010, 46: 8932~8934.
- [41] Mukherjee G, Thote J, Aiyappa H B, Kandambeth S, Banerjee S, Vanka K, Banerjee R. *Chem Commun*, 2017, 53: 4461~4464.
- [42] Li L, Cai Z. *Polym Chem*, 2016, 7: 4937~4943.
- [43] Hou H J, Zhang X H, Huang D K, Ding X, Wang S Y, Yang X L, Li S Q, Xiang Y G, Chen H. *Appl Catal B: Environ*, 2017, 203: 563~571.
- [44] Bi S, Lan Z A, Paasch S, Zhang W B, He Y F, Zhang C, Liu F, Wu D Q, Zhuang X D, Brunner E, Wang X C, Zhang F. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703146~1703154.
- [45] 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: 1702428~1702436.
- [46] Wang X C, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76~80.
- [47] Wang X C, Maeda K, Chen X F, Takanabe K, Domen K, Hou Y D, Fu X Z, Antonietti M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1680~1681.
- [48] Bhunia M K, Yamauchi K, Takanabe K. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11001~11005.
- [49] Liu J K, Wen S H, Hou Y, Zuo F, Beran G J O, Feng P Y. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3241~3245.
- [50] Long B H, Lin J L, Wang X C. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2942~2951.
- [51] Jiang X, Wang P, Zhao J J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7750~7758.
- [52] Zhang Z Z, Long J J, Yang L F, Chen W K, Dai W X, Fu X Z, Wang X X. *Chem Sci*, 2011, 2: 1826~1830.
- [53] Bi J H, Fang W, Li L Y, Wang J Y, Liang S J, He Y H, Liu M H, Wu L. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36: 1799~1805.
- [54] Li L Y, Fang W, Zhang P, Bi J H, He Y H, Wang J Y, Su W Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 12402~12406.
- [55] Meier C B, Sprick R S, Monti A, Guiglion P, Lee J S M, Zwijnenburg M A, Cooper A I. *Polymer*, 2017, 126: 283~290.
- [56] Kuecken S, Achariya A, Zhi L, Schwarze M, Schomacker R, Thomas A. *Chem Commun*, 2017, 53: 5854~5857.
- [57] Wang K W, Yang L M, Wang X, Guo L P, Cheng G, Zhang C, Jin S B, Tan B E, Cooper A I. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14149~14153.
- [58] Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch B V. *Chem Sci*, 2014, 5: 2789~2793.
- [59] Vyas V S, Haase F, Stegbauer L, Savasci G, Podjaski F, Ochsenfeld C, Lotsch B V. *Nat Comm*, 2015, 6: 8508~8517.
- [60] Haase F, Banerjee T, Gökcen S, Ochsenfeld C, Lotsch B V. *Faraday Discuss*, 2017, 201: 247~264.
- [61] Li Y F, Jin R X, Xing Y L, J Q, Song S Y, Liu X C, Li M, Jin R C. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1601273~1601278.
- [62] Schwinghammer K, Tuffy B, Mesch M B, Wirnhier E, Martineau C, Taulelle F, Schnick W, Senker J, Lotsch B V. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2435~2439.
- [63] Schwinghammer K, Hug S, Mesch M B, Senker J, Lotsch B V. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3345~3353.

Recent Advances of Conjugated Microporous Polymer Photocatalysts for Hydrogen Evolution

MAO Na^{1,2}, XU Yun-feng¹, JIANG Jia-xing^{1*}

(1. *Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, Shaanxi Key Laboratory for Advanced Energy Devices, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;*
2. *College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China*)

Abstract: The development of hydrogen energy is one of strategies to solve the problems of energy crisis and environmental pollution. The usage of solar energy to produce hydrogen from water splitting has attracted much attention, in which the key point is to develop efficient and cheap photocatalysts. The current leading photocatalysts for hydrogen evolution are mainly based on inorganic semiconductors such as metal oxide or sulfide, which could absorb UV or visible light to generate electrons and holes. However, most inorganic or metal-based photocatalytic materials suffer from low photocatalytic activity under visible-light, harsh preparation conditions, and the limitation of resource. Organic polymeric photocatalysts have been the subject of intense recent interest due to their diverse synthetic modularity, which allows the fine synthetic control over their chemical structures and electronic properties. In particular, conjugated microporous polymers (CMPs), as a novel class of organic photocatalysts for hydrogen evolution, have attracted much attention because of their extended π -conjugation along the polymer skeleton and high specific surface area. In this review, a brief summary on the recent development of polymer photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting, including linear conjugated polymers, conjugated microporous polymers, and other related porous organic polymers has been made. Some challenges and prospects of organic polymer photocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution from water splitting are also envisaged.

Key words: Conjugated microporous polymer; Hydrogen; Organic photocatalyst; Water splitting