

文章编号: 1001-3555(2024)01-0081-12

含茚环有机半导体的光催化分解水研究进展

于 卉, 卢金荣*

(华北理工大学 化学工程学院 河北省环境光电催化材料重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: 光催化分解水是太阳能向化学能转换的一种重要方式, 其中高效稳定光催化剂的研制至关重要. 具有平面共轭结构的茚类有机小分子是一类富含 π 电子的 n-型半导体, 具有结构易修饰、可见光吸收强以及光热稳定性高等优点, 近年来在光催化领域研究广泛. 我们总结了 4 类含有茚环结构的有机小分子茚四甲酸二酐、茚二酰亚胺、茚单酰亚胺以及茚四酸的特点. 此外, 从分子结构修饰、构筑聚合物、金属辅助、与其它材料复合及改变组装条件这几种方式对材料在光催化分解水方面的研究进展进行了综述, 并对含有茚环结构的有机半导体材料在光催化分解水方面存在的问题和前景进行了分析和展望.

关键词: 茚四甲酸二酐; 茚二酰亚胺; 茚单酰亚胺; 茚四酸; 光催化水分解

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.01.010

现代社会经济和工业化的不断发展, 也带来了严重的环境污染和能源短缺问题. 太阳能是最丰富的绿色能源, 储存和利用太阳能是解决环境污染问题和开发清洁能源的重要途径, 因此将光能转化成化学能的光催化技术极具应用前景^[1]. 例如通过太阳光将水分解为 H_2 和 O_2 , 为太阳能的转换提供了一种重要的方法^[2-3]. 氢能是一种具有高燃烧值、高效率且清洁的二次能源, 除了可以用于燃料电池^[4], 还可以用于工业合成氨^[5] 等方面. 光催化分解水制氢是缓解能源短缺的一种有效的手段.

此技术关键是研制高效、稳定及环境友好的光催化剂. 虽然无机半导体光催化材料应用普遍, 具有物理化学性能稳定等优点, 但是在应用中仍然存在吸收谱带窄^[6], 波长利用率较低^[7] 等问题. 而有机半导体材料分子结构易修饰, 有生色与助色基团, 具有更宽的、可调节的光谱响应范围. 并且可以通过分子设计简单调节其电子结构和光电性能^[8-10]. 例如, 传统材料 TiO_2 只能吸收能量较高的紫外光波段^[7], 虽然 Bi_2WO_6 铋系材料^[11]、 CdS ^[12]、 Ag_3PO_4 ^[13] 等具有可见光响应, 但范围仍然主要局限于短波范围. 含茚环类分子是一类由 5 个苯环稠合而成的芳香化合物, 具有大的共轭体系和分子共平面结构, 是一类富含 π 电子且具有宽吸收光谱的 n 型半导体材料. 主

要包括茚单酰亚胺 (PMI)、茚二酰亚胺 (PTCDI)、茚四酸 (PTA) 以及茚四甲酸二酐 (PTCDA) 及其衍生物的有机小分子, 如图 1 所示. 共轭体系和分子共平面度使得该类有机小分子具有富电子、宽吸收光谱、高荧光量子产率、热及光化学稳定性等特点^[14]. 此类分子具有较大的电子离域范围, 吸收光谱基本覆盖整个可见光范围, 极大地拓宽了光催化剂的光谱利用范围^[15]. 由于茚环结构的有机半导体其结构可修饰性, 向分子中海湾部位引入不同的取代基, 可以设计和改变分子的能级, 进而调控其组成的半导

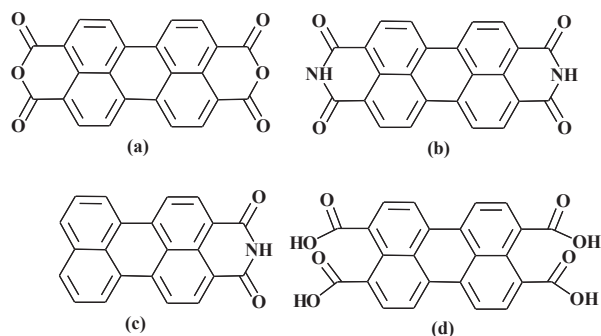


图 1 含茚环有机小分子结构式

(a) PTCDA; (b) PTCDI; (c) PMI; (d) PTA

Fig.1 Perylene ring organic small molecule structure

(a) PTCDA; (b) PTCDI; (c) PMI; (d) PTA

收稿日期: 2023-08-24; 修回日期: 2023-10-09.

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2020009)(Science and Technology Project of Hebei Education Department (BJ2020009)).

作者简介: 于卉 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向为光催化, Tel: 18231898431, E-mail: 2081845922@qq.com (Yu Hui (1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalysis, Tel: 18231898431, E-mail: 2081845922@qq.com).

* 通信联系人, Tel: 18633173751, E-mail: lujinrong@ncst.edu.cn.

体的能带位置. 除此之外, 一些有机分子可以通过氢键和范德华力构建体相光催化剂提高光催化效率^[16-17].

但是对于有机半导体, Frenkel 激子的库仑结合能高, 光生载流子易复合, 电荷转移效率低, 催化效率低, 限制了光催化活性. 而将具有 π -共轭结构的萘环类半导体小分子通过分子间非共价键作用组装形成超分子纳米结构^[18], 由于萘环类分子单元之间的轨道重叠, 其超分子组装体可形成与普通无机半导体类似的导带和价带电子能级结构, 并沿 π - π 堆叠方向实现光致电荷离域, 具有光吸收、电荷分离和电荷输运 3 个基本的光催化过程^[15], 因此作为催化剂应用在光催化分解水方面的研究中. 并且有序聚集体能有效捕获光子提高可见光利用率, 并能在有序聚集体内延长激发态电子-空穴对的寿命, 提高光生电荷传输效率, 是实现有机小分子半导体高效光催化的有效策略. 我们综述了此类结构在光催化分解水中的应用, 总结了通过改变修饰分子结构、改变组装条件以及与其它材料复合等策略, 促进萘环结构的有机超分子材料光生载流子的生成、分离和迁移, 提高光催化活性的研究进展 (如图 2 所示).

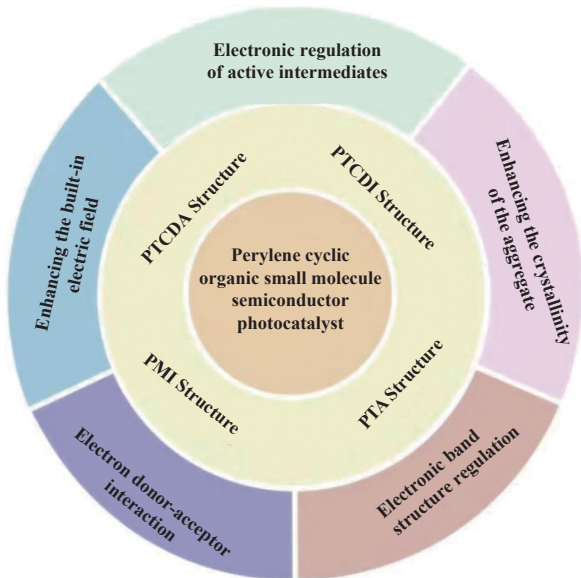


图 2 萘环类有机小分子半导体光催化分解水活性提高机制
Fig.2 Mechanism of improvement of perylene cyclic organic small molecule semiconductor photocatalytic water decomposition activity

1 萘环结构有机小分子光催化分解水

1.1 萘四甲酸二酐结构有机小分子

3,4,9,10-萘四甲酸二酐 (PTCDA) 是一种平面结构高度有序、导电能力强和电化学稳定性非常高

的有机半导体, 分子结构主要是由萘核基团和位于萘核两端的酸酐以共价键结合而成. 其具有合适的带隙和能够分解水产氧的价带电位, 文献报道其禁带宽度为 2.08 eV, 价带电位为 2.81 eV (vs NHE)^[19], 以及优异的化学、热和光化学稳定性. 萘四甲酸二酐分子层之间较小的距离, 使相邻的两层萘四甲酸二酐分子的离域大 π 键存在一定程度的交叠, π - π 堆叠作用赋予 PTCDA 类材料中电子沿分子堆叠方向较大的迁移率^[20-22].

Li 等^[19] 采用浸渍法将钴氧化物沉积在 PTCDA 棒上, 构建了以钴氧化物为助催化剂的粉末基光催化水氧化体系. 该材料由共面分子堆积、大激子扩散长度和有机半导体的高电子迁移率所实现的扩展 π - π 电子相互作用有助于推动具有挑战性的水氧化化学.

1.2 萘二酐亚胺结构有机小分子

3,4,9,10-萘四甲酰二亚胺及其衍生物 (常称为 PDI) 是重要的萘系染料, 萘二酐亚胺分子由中心非极性萘环和萘核两端的极性内酰胺组成. 萘二酐亚胺中的萘环是一个刚性平面 π -电子共轭体系, 使得萘二酐亚胺分子可以通过 π - π 堆叠相互作用自组装形成超分子结构, 酞亚胺基团的存在使得该材料具有强吸电子效应和高电子亲和力^[23-25]. 萘二酐亚胺自组装的禁带宽度为 2.249 eV (vs NHE), 具有较深的价带, 氧化电位比较高, 为 2.20 eV (vs NHE)^[15] 并且形成组装体有利于光生空穴的离域和积累, 自组装中的 π - π 堆叠结构促进了光生电子和空穴的分离且抑制了复合; 其在光催化分解水产氧方面具有一定的应用.

对萘二酐亚胺进行结构修饰, 一是对萘环海湾位置进行修饰^[26], 二是对酞亚胺部位进行修饰, 引入各种功能性基团^[27]. 通过对萘环酞亚胺位点或海湾位置进行修饰来研究其对光催化性能的影响, 其中一些萘二酐亚胺衍生物被用于光催化分解水, 酞亚胺部位修饰结构如图 3, 海湾部位修饰结构如图 4.

PDI 自组装超分子的形成, 不仅需要萘环之间 π - π 堆积的作用, 也需要酞亚胺位置侧链提供的非共价作用力. 氨基酸等化合物作为氢键位点可以引入到萘二酐亚胺结构有机小分子中, 帮助萘酞亚胺分子在自组装过程中形成有序的纳米结构^[28]. 在酞亚胺位置引入柔性链进行修饰, 不仅可以增强 PDIs 在有机溶剂或水中的溶解度, 还可以通过非共价相互作用提供亲水或疏水来调控分子的自组装^[29].

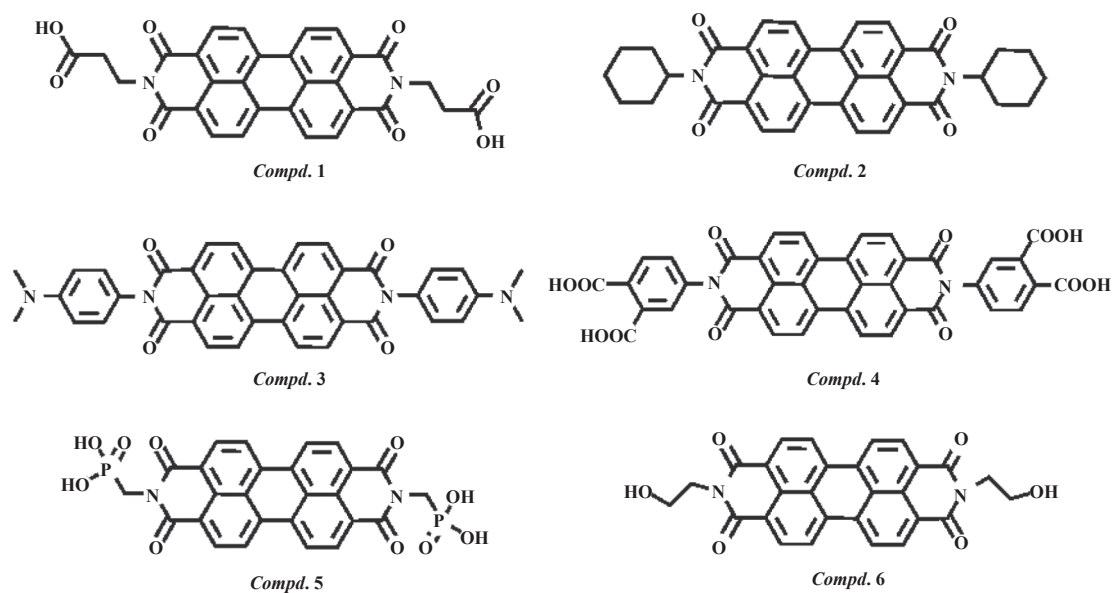


图 3 用于光催化分解水的酰亚胺部位修饰芘二酰亚胺衍生物结构图

Fig.3 Structure diagram of perylene diimide derivatives modified by the imide site used for photocatalytic water decomposition

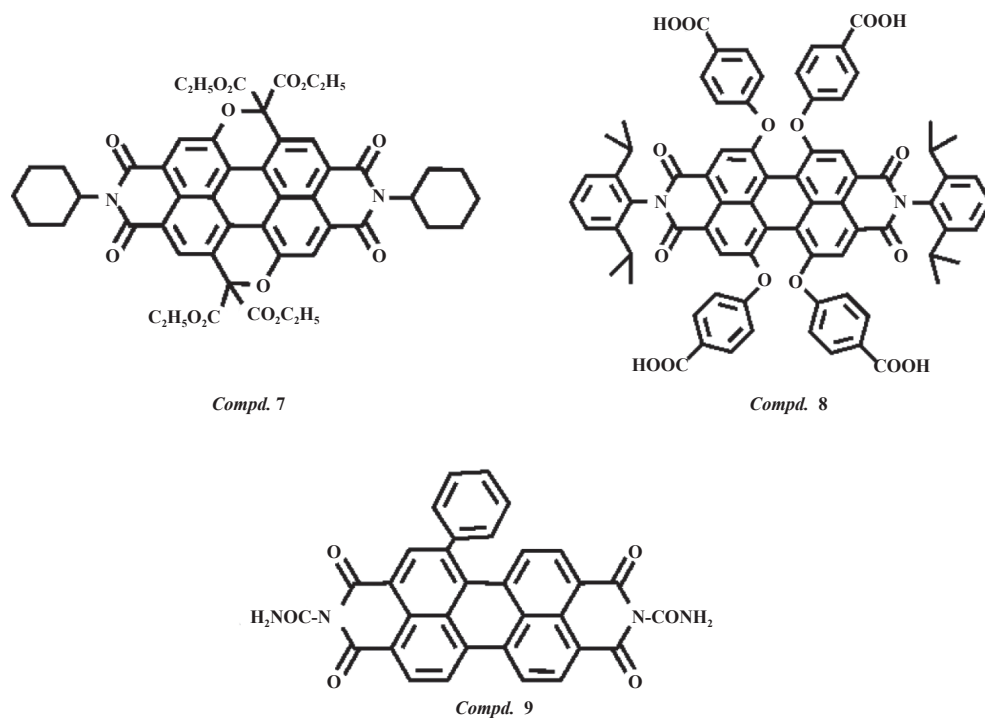


图 4 用于光催化分解水的海湾部位修饰芘二酰亚胺衍生物结构图

Fig.4 Structure diagram of perylene diimide derivatives modified with bay site for photocatalytic water decomposition

Wang 等^[27] 构造了一种基于羧基取代的芘二酰亚胺分子 (**Compd. 1** N,N' -二 (丙酸) 芘-3,4,9,10-四羧基二酰亚胺) 形成的一维超分子有机纳米纤维. 末端羧基的引入不仅使其具有足够的水溶性, 而且由于羧基之间强氢键相互作用形成稳定的 H 型 π - π 堆积, 导

致带隙缩小, 有利于可见光下的诱导载流子.

通过调整氨基侧链取代基的碳链长度及其空间位阻, 可以影响 PDI 分子的自组装行为, 短链结构倾向于 H 型堆积, 而长链结构倾向于 J 型堆积. 对于芘核骨架的共面 H 型堆积, 分子重叠度更好, 离

域程度更高,具有更大程度的 π - π 堆叠和 π 共轭特性.其形成的 π -离域通道可以促进电子的快速转移,显示出更深的价带使得光催化氧化活性更好.而对于花核骨架的 J 型堆积,分子错位,能级交错, π - π 堆叠度较低,激发的电子更容易发生弛豫复合,单线态氧产率更高^[30-32].Wang 等^[33]采用不同长度的羧基

侧链修饰的两种两种花酰亚胺衍生物构建了 H/J 型聚合的 PDI 超分子纳米结构,两种组装结构的 PDI 超分子催化剂反应机理如图 5 所示.发现 H 型的 PDI 超分子纳米结构在可见光下表现出较高光催化析氧活性.

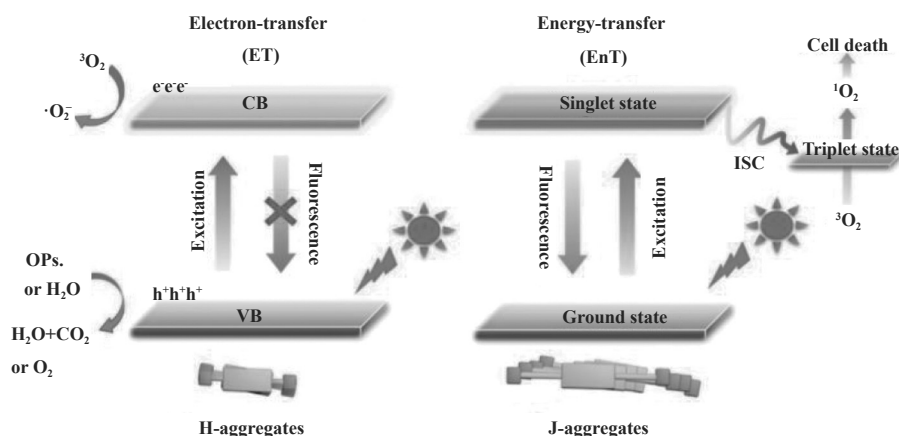


图 5 两种组装结构的 PDI 超分子催化剂反应机理图^[33]

Fig.5 Reaction mechanism of PDI supramolecular catalysts with two assembled structures^[33]

1.3 花单酰亚胺结构有机小分子

花单酰亚胺具有不对称的结构,由非极性花环和花环一端的极性环状酰胺组成.与花酰亚胺相比,花单酰亚胺只有一端吸电子酰亚胺基团,其光谱特征有所改变^[34].其相应的衍生物主要是对酰亚胺部位以及芳香族核心位置的修饰.花单酰亚胺及其衍生物具有优异的光稳定性、热稳定性、强的可见吸收以及合适的能级等特点^[35-36],与花二酰亚胺在结构和性能上有很多相似之处.花单酰亚胺类化合物也可形成 H 型和 J 型两类聚集体^[37-38].

花单酰亚胺及其衍生物在有机半导体中的应用远不如花酰亚胺,有待进一步的研究发展.对花单酰亚胺的修饰位进行取代,可以设计出不同种类的花单酰亚胺衍生物应用在光催化领域.在光催化产氢方面,Sai 等^[39]报道了含有自组装 PMI 和聚电解质的三维杂化水凝胶的合成.将 PMI 分子引入到非水溶剂膨胀聚合物基质中,在共价网络的约束环境中由聚电解质网络通过离子相互作用引导触发 PMI 分子自组装成晶体纳米结构.其证明了负载催化剂的杂化水凝胶可以成功地光催化制氢并且可以作为光敏剂重复多次使用.

1.4 花四酸结构有机小分子

3,4,9,10-花四羧酸 (PTA) 分子由非极性花环和

花核两端的四个羧基组成,其禁带宽度为 2.36 eV (vs SHE, pH=7)^[40].由于该分子具有宽的吸收光谱范围、较强的荧光性能和光电性能以及较高的光稳定性和化学稳定性等优势^[41],花四羧酸类化合物在电子器件^[42]和光催化分解水等方面具有一定的应用.

通过花四甲酸二酐的水解可以引入吸电子亲水性羧基基团形成花四酸结构有机小分子化合物.花四酸中亲水性基团羧基的存在降低了分子共轭效应,增加了导带位置,还原电位比较高 (-1.13 V vs SHE, pH=7),并且存在丰富的亲水位点,有利于光催化分解水产氢,其产氢速率为 $118.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[40].在常温下花四甲酸二酐二维组装结构不够稳定,酸化之后引入的羧基间的氢键有助于形成二维组装结构.

2 花环结构小分子光催化剂改性策略

光催化分解水过程主要包括光吸收、电荷迁移、界面反应 3 个步骤.半导体催化剂光生电子的还原电势需要比 H^+/H_2 的电位 (0 V vs NHE) 更负,电子才能迁移到半导体表面将 H^+ 还原为 H_2 .光生空穴的氧化电势比 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的电位 (1.23 V vs NHE) 更正,才可以氧化水为 O_2 ^[43].其中花四甲酸二酐和花

二酞亚胺及其衍生物具有合适的带隙和足够正的价带有利于光催化氧化水产氧反应. 而茈四酸由于导带位置更负, 还原能力强有利于还原水析氢反应. 在此基础上, 为了进一步提高光催化分解水性能, 可以对具有茈环结构的有机半导体材料采取分子结构改性、构筑聚合物、金属辅助、与其它材料复合及改变组装条件等策略, 实现调节光谱响应范围, 提高光吸收; 调节能带结构, 提高相应的氧化还原能力; 抑制光生载流子的复合、提高电荷的转移效率.

2.1 分子结构修饰

关于含茈环结构的有机小分子结构修饰主要在茈环上的海湾位置和酞亚胺位. 茈环上海湾区中取代基的引入会使得茈环扭曲更加严重, 从而会影响分子自组装中的 π - π 堆叠, 使得超分子结构发生改变. 除此之外, 取代基会与分子轨道发生电子相互作用, 导致该分子中的电荷密度重新分布, 从而影响分子的电子能级^[44]. 酞亚胺位点侧链的修饰虽不会明显改变分子的电子结构, 但是可以调节自组装过程获得良好的超分子结构^[29]. 该策略主要通过影响茈环之间 π - π 堆积的作用; 增大分子偶极、提高组装体半导体内建电场强度, 改善载流子分离效率以及调节电子能带结构方面来增强光催化分解水效率. 结构修饰后的含茈环结构的有机小分子能带结构如图 6.

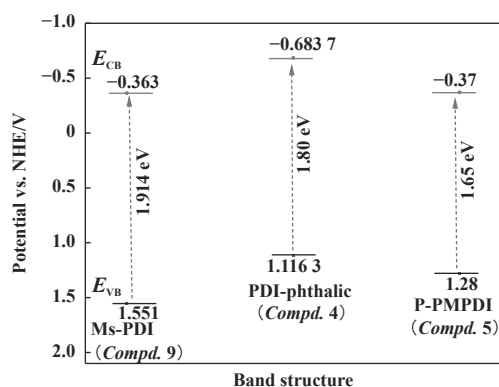


图 6 含茈环结构的有机小分子催化剂的能带结构

Fig.6 Band structure of small organic catalyst containing perylene ring structure

Zhang 等^[44]通过在 PDI 的海湾位置引入不同数量的苯基, 制备了一系列共轭有机光催化剂. 发现取代基的数量对光催化活性具有一定的影响, 其中由于分子内的推拉式电荷转移和高结晶度, 增加了 π 电子离域, 促进了电荷的分离和转移, 使得单取代 (Monosubstituted, Ms-)PDI (Compd. 9) 的 O_2 析出

速率最高. 当取代基数量进一步增加, 由于活性位点被占据, 结晶度被破坏, 催化剂活性进一步降低. Wang 等^[45]研究了以 *N,N*-二环己基-1-亚硝基茈-3,4,9,10-四羧酸二酞亚胺 (Compd. 2) 为原料合成的 4 种新型吡喃-茈二酞亚胺化合物分解水的性能. 其中在茈环核心融合两个含有乙酸乙酯基团的吡喃环化的茈二亚胺 (Compd. 7), 由于乙酸乙酯基团的存在使得还原电位更负表现出相对较高的光催化析氢活性.

Chen 等^[46]用十二烷基链和 *N,N*-二甲基苯胺基团分别对 PDI 分子进行功能化, 研究了侧链改性后其与 Pt/TiO_2 复合结构光催化活性的影响. 与苯胺基团相连后的分子, 不仅在 PDI 主链和苯胺取代基之间产生了远距离的电荷分离. 而且 PDI 分子之间的一维有组织的 π - π 堆叠使得电子沿长链的广泛离域抑制了电荷复合. 由于高效的分子间和分子内电荷转移, 带有富电子苯胺基团的供体-受体型 PDI (Compd. 3) 表现出了更好的光催化产氢活性. 通过邻位双羧基的空间效应和强氢键作用 Sheng 等^[47]制备的厚度约为 0.8 nm 的短程 π - π 堆积的超薄 PDI-邻苯二甲酸 (Compd. 4) 纳米片, 缩短了电子离域距离, 增强了载流子的分离和迁移, 提高了光催化析氢性能.

Kong 等^[48]开发的由磷酸取代茈二酞亚胺 P-PMPDI (Compd. 5) 组成的非共价自组装超分子体系, 形成了内置电场, 促进了光致载流子的分离和迁移, 拓宽了光谱响应范围, 提高了光催化活性. 相较于羧基, 磷酸基的电负性更高. 由理论计算可知相较于羧基取代的 PDI 分子偶极矩 0.00 C·m, 磷酸基取代的 PDI 分子偶极矩为 1.93×10^{-29} C·m, 电负性越高的取代基偶极矩越大. 磷酸基与环中心之间的电位差更加显著, 从而产生更强的内建电场来驱动电荷分离.

2.2 构筑聚合物

共价有机聚合物 (COPs) 是一种新型的多孔材料, 是完全通过共价键连接而成的有机多孔材料^[49]. 一定条件下 PDI 分子可以形成多孔共轭聚合物和线性共轭聚合物, 如图 7. 由于非共价键的相互作用比较弱, 超分子材料在重复反应中部分结构会受到破坏, 导致性能下降. 然而当共价键沿着一定的方向连接 PDI 分子时既能增强稳定性又能保留具有高速电子迁移能力的 π -离域通道. 共面 PDI 和 BPy 单

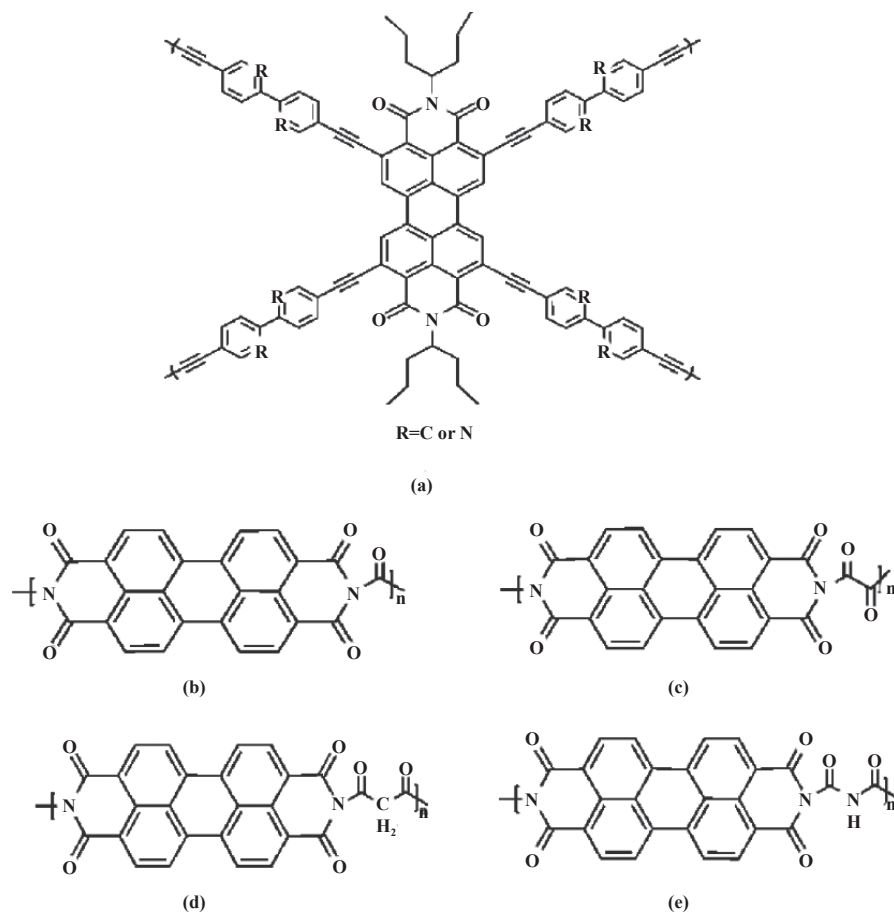


图 7 基于茈二酰亚胺的聚合物

(a) 基于茈二酰亚胺的 n 型多孔共轭聚合物 PCP; (b) 尿素-茈二酰亚胺聚合物 U-PDI; (c) 草酰胺-茈二酰亚胺 OA-PDI; (d) 丙二胺-茈二酰亚胺 MA-PDI; (e) 双缩脲-茈二酰亚胺 BU-PDI

Fig.7 Perylene diimide-based polymers

(a) Perylene diimide-based N-type porous conjugated polymer PCP; (b) urea-perylene diimide polymer U-PDI; (c) oxamide-perylene diimide OA-PDI; (d) malondiamide-diimide MA-PDI; (e) biuret-perylene diimide BU-PDI

元组合形成最大和最长的纳米纤维结构, 具有明确的电荷传输通道和更好的 π - π 堆叠. Li 等^[50] 报道了基于茈二酰亚胺 (PDI) 的 n 型多孔共轭聚合物 (PCP) 光催化分解水析氢的性能研究. PDI 和联吡啶 (BPy) 基团同时引入网络后, 得到了更好的固态形态, 润湿性改善, 共面性提高, 具有更好的电荷输运性能, 光催化性能提高.

Feng 等^[51] 分别以尿素、草酰胺、丙二胺和双缩脲为连接基团, 合成了 U-PDI、OA-PDI、MA-PDI 和 BU-PDI 4 种聚茈二酰亚胺 (PDI) 光催化剂, 并测量了它们的内置电场. 其中 BU-PDI 的内置电场要高于其它几种且析氧速率最高. 这主要由于 BU-PDI 层间氢键增强了结晶度, 避免了无序组装导致的偶极子抵消, 增强了内置电场, 促进了电荷转移和分离能力. 综上形成茈的聚合物具有一定的优

势, 一是共价键结合的聚合物具有一定的稳定性, 保证了反应过程中的催化性能. 二是形成聚合物的高结晶度和大分子偶极子有利于形成强大的内置电场, 从而促进其光生载体的分离和运输.

2.3 金属辅助

为了促进光生电荷的分离和转移, 提高催化剂的光催化活性, 通常会加入一些金属辅助, 主要是金属取代或掺杂、金属配位或者贵金属沉积策略. 与氢键相比, 金属取代或金属掺杂可以通过金属-配体电荷转移 (MLCT) 促进电荷转移, 掺杂金属离子可以作为电子中介促进电荷转移. Ding 等^[52] 通过磷酸盐/ Zr^{IV} 配位键将 Zr 阳离子掺杂到茈二酰亚胺 (PDI) 基有机超分子体系中, 形成了更强的内置电场, 并且适量的配位键使层的堆积更密集, 促进了光致电荷的分离和转移. 且该体系扩大了光响应范围, 提高了

光驱动催化效率.

从分子结构来看, PDI 结构中的孤电子对 N 和 O 杂原子可以作为锚定位点, 通过强配位相互作用使金属原子分散. 因此 PDI 可以作为制备单原子光催化剂的理想原子配位载体, Lin 等^[53] 将单个 Co 原子和超小 CoO_x 团簇同时引入聚茈二亚胺

(PDI) 中, 单个 Co 原子作为电子介质建立电荷定向转移通道, 促进光电子快速在层间传递, 而聚 PDI 表面的超小型 CoO_x 团簇作为空穴收集器和活性位点, 如图 8. 两者协同地促进了 Co-PDI 光催化剂分解水产氧的活性.

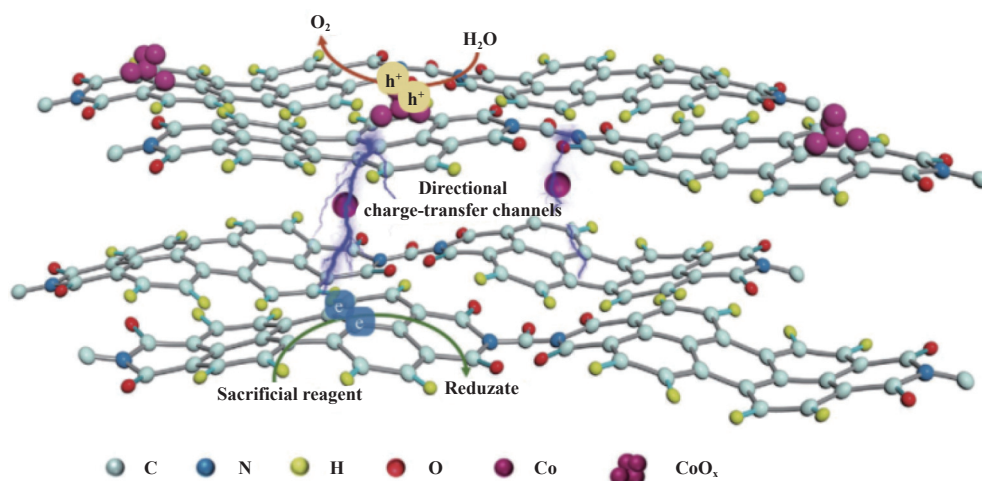


图 8 金属负载的聚 PDI 光催化产氧机理图^[53]

Fig. 8 Mechanism diagram of photocatalytic oxygen production of polyPDI supported by metal^[53]

贵金属沉积在 PDI 基光催化剂中, 大多作为辅催化剂. 通过在界面处形成肖特基势垒, 改变光生电荷的传输和分离过程. 且由于表面等离子体共振局域化, 一些贵金属纳米粒子产生的相干电子振荡也能有效增强光催化剂对光的吸收. Wei 等^[54] 制备了 Pd@PDI/P25 和 PDI/Pd@P25 结构的催化剂, 其中 Pd 量子点沉积于 PDI 分子的内部和外部. 从 Pd 量子点到中性 PDI 分子的逆向电子转移导致更多 PDI 自由基阴离子的形成, 还原能力增强, 产氢率提高.

文献中采用了 Zr、Co 和 Pt 等金属来提高催化剂活性, 一是金属离子与分子之间的配位键产生了较大分子偶极子, 形成更强的内置电场. 二是金属离子的加入可以改善茈骨架的共面堆积, 增强远距离 π 电子离域, 促进光诱导载流子的迁移. 三是引入金属原子可以作为电子介质起桥接作用建立电荷定向转移通道, 促进光电子转移. 四是贵金属加入形成肖特基接触来改变光生电荷的传输和分离过程, 由于局部表面等离子体共振, 利用贵金属可以增强光的吸收.

2.4 与其它材料复合

内建电场 (IEF) 是光生电荷分离的强大驱动力, 通常增加分子偶极子来改善材料的本征内建电场, 从而提高光催化性能. 通过给电子单元和受电子单

元来构建给体-受体 (D-A) 构型, 可以有效的形成内建电场. 将含有茈环结构的有机半导体与其它材料复合构建的催化剂 TPPS/PDI^[55], 其中 TPPS 具有优良的给电子性质, 而 PDI 具有接受电子性质, 在界面处容易产生从 PDI 到 TPPS 的界面电场, 利用界面电场和电子给体-受体作用, 提高了电荷分离效率以及降低了光生电子-空穴的复合率.

有机半导体激子传输距离短, 光生载流子易复合, 电荷转移效率低, 限制了光催化活性, 构建异质结对于光催化活性的提高非常重要, 两者之间形成的内建电场可以促进光生载流子的分离, 降低了光生电荷的复合率. 通过精确调控界面的相互作用建立了高通量的 Z 型界面电子转移通道, Chen 等^[56] 构建了以 $r\text{GO}$ 为介质的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/r\text{GO/PDIP}$ Z 型异质结, 通过模型进行测量与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ NS 和 PDIP 相比, 异质结的内建电场明显更大, 并且具有较低的电荷转移电阻, 最大限度地分离和转移了光生载流子, 实现了高效稳定的光催化整体分解水性能. Miao 等^[57] 构建的具有全光谱响应的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{PDI}$ 催化剂中的 $\pi\text{-}\pi$ 共轭键和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 PDI 之间的交错能带结构以及载流子的 Z 型路径增强了光生载流子分离和光电子迁移效率.

有机-无机杂化物之间的强共价连接可以为电荷转移提供一个快速通道,形成的异质结中的内部界面电场有效的促进了电荷的高效分离. Zuo 等^[58]制备出了共价耦合的 Z 型 HC-PDI@ZnIn₂S₄ (HPZ) 有机-无机纳米杂化体,其独特的分层分支异质结构提高了比表面积、孔径、孔体积和可见光收集能力,有助于活性位点暴露和传质,且两者之间的共价耦合促进了电荷的转移,对光催化整体分解水活性的提高具有一定的意义. Sun 等^[59]以 PDI 为电子收集器和转运体制备的 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S-PDIs 复合材料中 Zn_{0.5}Cd_{0.5}S 导带上的光生电子迅速转移到 PDI 的 LUMO 上,抑制了电子-空穴的复合.

PDI 自组装中的 PDI 阴离子自由基具有很强的还原能力且激发的 PDI 阴离子自由基可以加速光生电荷的转移. Yang 等^[60]制备了 GQDs/PDI 催化

剂,其中 GQDs 的量子限制效应促进了电子从 GQDs 向 PDI 的转移,有助于 PDI 的导带向更负的位置移动,进一步增强了 PDI 的还原能力,且会产生更多的 PDI 自由基阴离子,有利于提高光催化产氢性能. Xu 等^[61]将一种基于在海湾位置上含有 4 个 4-羧基苯氧基的茈萘双酰亚胺 (**Compd. 8**) 的光催化剂系统锚定在装载铂的 TiO₂ 纳米颗粒上,形成的 PDI 阴离子自由基表现出更强的吸收带,实现了高效的产氢反应.

综上将具有茈萘环结构的有机半导体材料与不同的半导体材料复合是一种有效的策略,主要通过增强内建电场的强度、提高电荷的转移效率、抑制光生载流子的复合、拓宽光谱响应范围来实现. 表 1 列出了茈萘类复合材料在光催化分解水方面的应用.

表 1 茈萘类复合材料在光催化分解水方面的活性表现

Table 1 Performance of perylene cyclic composites in photocatalytic water decomposition

Photocatalysts	Hydrogen/oxygen production	Sacrificial reagent	H ₂ /O ₂ production rate
TPPS/PDI ^[55]	Hydrogen	Ascorbic acid	30.36 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹
g-C ₃ N ₄ /rGO/PDIP ^[56]	Hydrogen, Oxygen	—	H ₂ : 15.80 O ₂ : 7.80 μmol·h ⁻¹
g-C ₃ N ₄ /PDI ^[57]	Hydrogen	Ascorbic acid	1 649.93 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹
HC-PDI@ZnIn ₂ S ₄ ^[58]	Hydrogen, Oxygen	—	H ₂ : 275.4 O ₂ : 138.4 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹
Zn _{0.5} Cd _{0.5} S-PDIs ^[59]	Hydrogen	Na ₂ S and Na ₂ SO ₃	1.32 mmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹
GQDs/PDI ^[60]	Hydrogen	Ascorbic acid	1.6 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹
Pt/TiO ₂ /cp-PBI ^[61]	Hydrogen	TEOA	1 216 μmol·h ⁻¹ ·g ⁻¹

2.5 改变组装条件

自组装过程具有条件温和,反应可控等优点,通过改变组装过程中的所使用的的溶剂、溶液的 pH 及溶液中组分的含量和温度等可以影响组装体的形成,进一步影响光催化活性.通过改变组装过程中的溶剂,提高聚集体的结晶度来促进电荷的分离. Sheng 等^[18]采用咪唑溶剂法合成了高结晶性茈萘酰亚胺超分子光催化剂,高结晶度促进了分子的有序堆积,促进了内置电场的形成,加速了光生载流子的分离和防止了光生载流子的复合,提高了光催化水氧化性能.

Nolan 等^[62]证明了 pH 值对于控制氨基酸功能化 PBIs 的自组装至关重要,并且结构的细微变化对材料的光催化性能具有一定的影响.茈萘二酰亚胺在 pH 值降低的体系中可以自组装生成光催化析氢结构.随着溶液 pH 值的降低,吸收峰变宽,分子间相

互作用增加,聚集增加.通过调整茈萘二酰亚胺分子的 pH 值可以进一步优化水中氢的析出速率.

3 总结与展望

总结了含茈萘环的茈萘四甲酸二酐、茈萘二酰亚胺、茈萘单酰亚胺以及茈萘四酸结构及衍生物 4 类有机半导体分子的性质特点以及在光催化分解水方面的应用.目前的研究中主要通过修饰分子结构、构筑聚合物、金属辅助、改变组装条件以及与其它材料复合等方法来提高光催化分解水活性.一是增大分子偶极、提高组装体半导体内建电场强度,来改善载流子分离效率.二是调节电子能带结构、改变还原电位或是价带深度,提高还原或是氧化性质;三是提高聚集体的结晶度来改善光生电荷的迁移效率.四是构建异质结构、利用界面电场和电子给体-受体作用,提高电荷的分离效率,拓宽光谱响应范围.

但是含芘环分子作为分解水光催化剂还存在一些问题,如:芘酰亚胺组装体导带位置比较低,还原性比较差,不利于分解水产氢反应,因此调节其能带结构非常重要;芘环结构小分子的自组装体容易受分子结构和外界环境的影响,条件改变时自组装可能发生解聚,从而降低其光催化性能;产氢体系的牺牲剂,只能用特定的比如三乙醇胺或是抗坏血酸等,成本较昂贵,不易实现实际应用,但是用甲醇等溶剂会有催化剂溶解等问题。后续研究中除了解决以上问题,笔者认为构建此类催化剂的体相光催化是提高光催化反应的一个新策略。如果反应物(电子供体和电子受体)能够扩散到固体催化剂的主体中,原位清除光生电子或空穴。留下的空穴或电子可以很容易地扩散到体相光催化剂表面与另一种反应物发生反应,可以大大提高光催化反应效率。除此之外实现此类催化剂产氢和其他氧化反应(如有机物的定向氧化、生产 O_2 、 H_2O_2 等)的耦合也是未来应该考虑的研究方向。

参考文献:

- [1] a. Zhang J, Yuan X Z, Si M Y, *et al.* Core-shell structured cadmium sulfide nanocomposites for solar energy utilization [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, **282**: 102209.
b. Wei Jing-yu(魏婧宇), Liu Li(刘利), Lu Jin-rong(卢金荣). Porphyrin-modified $g-C_3N_4$ to enhance the photocatalytic hydrogen production activity (卟啉修饰 $g-C_3N_4$ 提高光催化产氢活性研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 439–451.
c. Zhang Zhi-yan(张志艳), Shi Chen-chen(石琛琛), Zhang Xiao(张潇), *et al.* Carbazole-based covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution (咔唑基共价有机框架用于光催化析氢)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 367–374.
- [2] Zheng Hui-qin(郑会勤), Fan Yao-ting(樊耀亭). Study of photocatalytic hydrogen production performance and mechanism of ‘Open Butterfly’ [2Fe2S] compounds (“开放型蝶形”[2Fe2S]化合物光催化产氢性能与机理探究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(4): 331–341.
- [3] Luo Z S, Zhou M, Wang X C. Cobalt-based cubane molecular co-catalysts for photocatalytic water oxidation by polymeric carbon nitrides[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **238**: 664–671.
- [4] Thomas J M, Edwards P P, Dobson P J, *et al.* Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells[J]. *J Energy Chem*, 2020, **51**: 405–415.
- [5] Hattori M, Iijima S, Nakao T, *et al.* Solid solution for catalytic ammonia synthesis from nitrogen and hydrogen gases at 50 °C [J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 2001.
- [6] Tong H, Ouyang S X, Bi Y P, *et al.* Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges[J]. *Adv Mater*, 2012, **24**(2): 229–251.
- [7] Wang T T, Chiang C L, Lin Y C, *et al.* KSCN-activation of hydrogenated NiO/TiO₂ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **511**: 145548.
- [8] Bhattacharyya A, Sarkar S D, Das A. Supramolecular engineering and self-assembly strategies in photoredox catalysis[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(2): 710–733.
- [9] Yang F X, Cheng S S, Zhang X T, *et al.* 2D organic materials for optoelectronic applications[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(2): 1702415.
- [10] Keller S N, Sutherland T C. A comparison of optical, electrochemical and self-assembling properties of two structural isomers based on 1, 6- and 1, 8-pyrenedione chromophores[J]. *New J Chem*, 2018, **42**(4): 2970–2978.
- [11] Gu S H, Wang L Z, Zhang J L. Enhanced visible light photocatalytic activity of flower-like Bi₂WO₆ loaded with MnO_x[J]. *Chin J Chem*, 2017, **35**(2): 153–158.
- [12] Qiu B C, Zhu Q H, Du M M, *et al.* Efficient solar light harvesting CdS/Co₉S₈ hollow cubes for Z-scheme photocatalytic water splitting[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2017, **56**(10): 2684–2688.
- [13] Zhou Li(周丽), Deng Hui-ping(邓慧萍), Zhang Wei(张为). Research on silver-containing visible-light photocatalysts (可见光响应的银系光催化材料)[J]. *Prog Chem*(化学进展), 2015, **27**(4): 349–360.
- [14] Wang Hui(王辉), Ponmani J, Sangaraiah N, *et al.* Current researches and applications of perylene compounds (芘类化合物研究与应用)[J]. *Prog Chem*(化学进展), 2015, **27**(6): 704–743.
- [15] Liu D, Wang J, Bai X J, *et al.* Self-assembled PDINH supramolecular system for photocatalysis under visible Light[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(33): 7284–7290.
- [16] Li Y X, He R C, Han P, *et al.* A new concept: Volume photocatalysis for efficient H₂ generation - Using low polymeric carbon nitride as an example[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **279**: 119379.
- [17] Li Y X, Ji M F, Ma Z Y, *et al.* Hierarchically porous

- polymeric carbon nitride as a volume photocatalyst for efficient H₂ generation under strong irradiation[J]. *Sol RRL*, 2022, **6**: 2100823.
- [18] Sheng Y Q, Li W L, Xu L L, *et al.* High photocatalytic oxygen evolution *via* strong built-in electric field induced by high crystallinity of perylene imide supramolecule[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(10): 2102354.
- [19] Li J X, Li Z J, Ye C, *et al.* Visible light-induced photochemical oxygen evolution from water by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride nanorods as an *n*-type organic semiconductor[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(3): 672–676.
- [20] Zhang Xu (张旭), Zhang Jie (张杰), Yan Zhao-wen (闫兆文), *et al.* Purification of perylene tetracarboxylic dianhydride by vacuum sublimation and its spectral test and analysis (茈四甲酸二酐的真空升华提纯及其光谱测试与分析) [J]. *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 2015, **35**(4): 885–888.
- [21] Li Zhi-hao (李智浩), Cao Liang (曹亮), Guo Yu-xian (郭玉献). Study on the electronic structure of perylene tetracarboxylic dianhydride thin films by synchrotron radiation resonance photoelectron spectroscopy (茈四甲酸二酐薄膜电子结构的同步辐射共振光电子能谱研究) [J]. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2017, **66**(22): 203–209.
- [22] Yu F, Wang Y, Liu Y, *et al.* An aqueous rechargeable zinc-ion battery on basis of an organic pigment[J]. *Rare Met*, 2022, **41**(7): 2230–2236.
- [23] Würthner F, Saha-möller C R, Fimmel B, *et al.* Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(3): 962–1052.
- [24] Rostami-tapeh-esmail E, Golshan M, Salami-kalajahi M, *et al.* Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications[J]. *Dyes Pigments*, 2020, **180**: 108488.
- [25] Huang C, Barlow S, Marder S R. Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics[J]. *J Org Chem*, 2011, **76**(8): 2386–2407.
- [26] Riives A J, Huang Z R, Anderson N T, *et al.* 1, 7-, 1, 6-, and 1, 6, 7- Derivatives of dodecylthio perylene diimides: Synthesis, characterization, and comparison of electrochemical and optical properties[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2023, **437**: 114441.
- [27] Wang J, Shi W, Liu D, *et al.* Supramolecular organic nanofibers with highly efficient and stable visible light photooxidation performance[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **202**: 289–297.
- [28] Bai S, Debnath S, Javid N, *et al.* Differential self-assembly and tunable emission of aromatic peptide bola-amphiphiles containing perylene bisimide in polar solvents including water[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(25): 7576–7584.
- [29] Ghosh S, Li X Q, Stepanenko V, *et al.* Control of H- and J-type π stacking by peripheral alkyl chains and self-sorting phenomena in perylene bisimide homo- and heteroaggregates[J]. *Chem Eur J*, 2008, **14**(36): 11343–11357.
- [30] Chen Y C, Lam J W Y, Kwok R T K, *et al.* Aggregation-induced emission: Fundamental understanding and future developments[J]. *Mater Horiz*, 2019, **6**(3): 428–433.
- [31] Más-montoya M, Janssen R A J. The effect of H- and J-aggregation on the photophysical and photovoltaic properties of small thiophene-pyridine-DPP molecules for bulk-heterojunction solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, **27**(16): 1605779.
- [32] Zhang Zi-jian(张子健). Design and development of photocatalytic materials for organic semiconductors based on conjugated molecules(基于共轭分子的有机半导体光催化材料设计与开发) [D]. Beijing(北京): Tsinghua University(清华大学), 2020.
- [33] Wang J, Liu D, Zhu Y F, *et al.* Supramolecular packing dominant photocatalytic oxidation and anticancer performance of PDI[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **231**: 251–261.
- [34] Li C, Schoneboom J, Liu Z H, *et al.* Rainbow perylene monoimides: Easy control of optical properties[J]. *Chem Eur J*, 2009, **15**(4): 878–884.
- [35] Chen L C, Zhang K C, Zhu L L, *et al.* New and efficient approach to the versatile building block of 3, 4-perylenedicarboxylic monoanhydride[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(50): 12699–12703.
- [36] Roy R, Khan A, Chatterjee O, *et al.* Perylene monoimide as a versatile fluoroprobe: the past, present, and future[J]. *Org Mater*, 2021, **3**(3): 417–457.
- [37] Lindquist R J, Lefler K M, Brown K E, *et al.* Energy flow dynamics within cofacial and slip-stacked perylene-3, 4-dicarboximide dimer models of π -aggregates[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(42): 14912–14923.
- [38] Lv L L, Sun W D, Jia Z M, *et al.* Perylene monoimide and naphthalene-annulated [3, 3, 3] propellanes:

- Synthesis and device applications[J]. *Mater Chem Front*, 2020, **4**(12): 3539–3545.
- [39] Sai H, Erbas A, Dannenhoffer A, *et al.* Chromophore amphiphile-polyelectrolyte hybrid hydrogels for photocatalytic hydrogen production[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(1): 158–168.
- [40] Guo Y, Zhou Q X, Nan J, *et al.* Perylenetetracarboxylic acid nanosheets with internal electric fields and anisotropic charge migration for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**: 2067.
- [41] Wang Wen-long (王文龙), Zhai Jin (翟锦), Bai Fenglian (白凤莲), *et al.* Preparation of perylene tetracarboxylic acid self-assembled monomolecular film and its photoelectric conversion properties (芘四羧酸自组装单分子膜的制备及其光电转换性质研究) [J]. *Spectrosc Spect Anal* (感光科学与光化学), 2002, **2002**(4): 262–268.
- [42] Bai L Y, Xia Y Y, Jana A, *et al.* Perylenetetracarboxylic-metal assemblies and anisotropic charge transport in the Cu^{II} assembly[J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(17): 9134–9140.
- [43] Zhang Mei(张媚). Preparation of FeOOH/ Photocontrolled oxygen vacancy BiOBr and its photocatalytic oxygen evolution performance(FeOOH/光控氧空位 BiOBr的制备及其光催化析氧性能研究) [D]. Taiyuan(太原): Taiyuan University of Technology(太原理工大学), 2022.
- [44] Zhang J, Wang Z J, Shi J Y, *et al.* Bay-monosubstitution with electron-donating group as an efficiently strategy to functionalize perylene imide polymer for enhancing photocatalytic oxygen evolution activity[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, **32**(43): 2205895.
- [45] Wang R, Li G, Zhang A D, *et al.* Efficient energy-level modification of novel pyran-annulated perylene diimides for photocatalytic water splitting[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(51): 6918–6921.
- [46] Chen S, Jacobs D L, Xu J K, *et al.* 1D nanofiber composites of perylene diimides for visible-light-driven hydrogen evolution from water[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(89): 48486–48491.
- [47] Sheng Y Q, Li W L, Zhu Y F, *et al.* Ultrathin perylene imide nanosheet with fast charge transfer enhances photocatalytic performance[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **298**: 120585.
- [48] Kong K Y, Zhang S C, Chu Y M, *et al.* A self-assembled perylene diimide nanobelt for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution[J]. *Chem Commun*, 2019, **55**(56): 8090–8093.
- [49] Das S, Heasman P, Ben T, *et al.* Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(3): 1515–1563.
- [50] Li L W, Cai Z X. Structure control and photocatalytic performance of porous conjugated polymers based on perylene diimide[J]. *Polym Chem*, 2016, **7**(30): 4937–4943.
- [51] Feng S F, Wang Z Q, Xu H H, *et al.* Interlayer hydrogen bond-assisted poly(perylene diimide) photocatalysts to improve the oxygen evolution under visible light[J]. *Polym Chem*, 2021, **12**(48): 7056–7064.
- [52] Ding H R, Wang Z Q, Kong K Y, *et al.* Efficient and stable photocatalytic H₂ evolution by self-assembly of zirconium (IV) coordination with perylene diimide supramolecules under visible light irradiation[J]. *J Mater Chem A*, 2021, **9**(12): 7675–7683.
- [53] Lin Z, Wang Y Q, Peng Z M, *et al.* Single-metal atoms and ultra-small clusters manipulating charge carrier migration in polymeric perylene diimide for efficient photocatalytic oxygen production[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, **12**(26): 2200716.
- [54] Wei W Q, Wei Z, Liu D, *et al.* Enhanced visible-light photocatalysis via back-electron transfer from palladium quantum dots to perylene diimide[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **230**: 49–57.
- [55] Yang J, Jing J F, Li W L, *et al.* Electron donor-acceptor interface of TPPS/PDI boosting charge transfer for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**(17): 2201134.
- [56] Chen X J, Wang J, Chai Y Q, *et al.* Efficient photocatalytic overall water splitting induced by the giant internal electric field of a g-C₃N₄/rGO/PDIP Z - scheme heterojunction[J]. *Adv Mater*, 2021, **33**(7): 2007479.
- [57] Miao H, Yang J, Sheng Y Q, *et al.* Controlled synthesis of higher interfacial electron transfer graphite-like carbon nitride/perylenetetracarboxylic diimide heterogenous for enhanced photocatalytic activity[J]. *Sol RRL*, 2021, **5**(2): 2000453.
- [58] Zuo G C, Chen W Y, Yin Z Z, *et al.* Covalency dominating Z-scheme perylene-dicarboximide@ZnIn₂S₄ organic-inorganic hybrids for overall water splitting[J]. *Chem Eng J*, 2023, **456**: 141096.
- [59] Sun T, Song J G, Jia J, *et al.* Real roles of perylenetetracarboxylic diimide for enhancing photocatalytic H₂-production[J]. *Nano Energy*, 2016, **26**: 83–89.
- [60] Yang J, Miao H, Jing J F, *et al.* Photocatalytic activity

- enhancement of PDI supermolecular *via* π - π action and energy level adjusting with graphene quantum dots[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **281**: 119547.
- [61] Xu Y C, Zheng J X, Lindner J O, *et al.* Consecutive charging of a perylene bisimide dye by multistep low-energy solar-light-induced electron transfer towards H₂ evolution[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, **59**(26): 10363–10367.
- [62] Nolan M C, Walsh J J, Mears L L E, *et al.* pH dependent photocatalytic hydrogen evolution by self-assembled perylene bisimides[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(16): 7555–7563.

Research Progress in Photocatalytic Decomposition of Water Using Organic Semiconductors Containing Perylene Rings

YU Hui, LU Jin-rong*

(College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory for Environment Photocatalytic and Electrocatalytic Materials, Tangshan 063210, China)

Abstract: Photocatalytic water decomposition is an important way to convert solar energy to chemical energy, in which the development of highly efficient and stable photocatalyst is very important. Perylene organic small molecules with planar conjugated structure are a class of π -electron rich N-type semiconductors, which have the advantages of easy modification, strong absorption of visible light and high photothermal stability, and have been widely studied in the field of photocatalysis in recent years. The characteristics of four types of perylene tetracarboxylic dianhydride, perylene diimide, perylene monoimide and perylene tetracarboxylic acid containing perylene ring structure are summarized in this paper. In addition, the research progress of photocatalytic water decomposition by molecular structure modification, polymer construction, metal-assisted, composite with other materials and changing assembly conditions were reviewed, and the problems and prospects of organic semiconductor materials containing perylene ring structure in photocatalytic water decomposition were analyzed and prospected.

Key words: perylenetetracarboxylic dianhydride; perylene diimide; perylene monoimide; perylenetetracarboxylic acid; photocatalytic water splitting