

· 研究论文 ·

β -巯基乙胺后修饰咔唑基共轭多孔聚合物的结构调控及其光催化性能

王蕾^{1,2†} 张雪宁^{1,2†} 徐和涛^{1,2*} 陈雄^{1,2*}

(福州大学化学学院 ¹核生化灾害防护化学全国重点实验室 ²能源与环境光催化国家重点实验室 福州 350116)

摘要 在光催化反应中, 光催化剂的本征性能直接决定反应效率. 然而, 现有光催化剂普遍存在光生载流子复合严重、表面活性位点有限以及亲水性不足等关键问题, 严重制约了其实际应用. 针对上述挑战, 本研究利用硫醇-炔点击反应, 将 β -巯基乙胺功能基团系统性引入咔唑基共轭多孔聚合物PEC中, 构筑了一系列不同修饰当量的多孔聚合物光催化剂(PEC-1、PEC-4、PEC-8). 通过系统的光电化学与光催化性能表征, 探究了 β -巯基乙胺官能团引入对材料载流子行为、表面性质及光催化活性的调控机制与构效关系. 研究表明, β -巯基乙胺的接枝修饰可显著促进光生载流子的分离与迁移, 同时有效提升材料表面亲水性, 从而协同增强光催化反应动力学. 其中, PEC-4在光催化产 H_2 反应中表现出最优性能, 在可见光照射下其产 H_2 平均速率达 $184.2 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (10 mg 催化剂), 在450 nm处表观量子效率达到2.1%. 此外, 该多孔功能化聚合物光催化剂在多次循环反应中展现出优异的结构稳定和催化耐久性. 本研究为共轭多孔聚合物光催化剂的功能化精准设计与性能调控提供了一种可行的新策略, 并为高效光催化材料的理性构筑提供了重要的实验依据与理论参考.

关键词 咔唑基多孔聚合物; 巯基乙胺修饰; 光催化; 载流子分离与传输; 亲水性

引用: 王蕾, 张雪宁, 徐和涛, 陈雄. β -巯基乙胺后修饰咔唑基共轭多孔聚合物的结构调控及其光催化性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26032.

Citation: Wang, L.; Zhang, X. N.; Xu, H. T.; Chen, X. Structural regulation and photocatalytic performance of carbazole-based conjugated porous polymers post-modified with β -mercaptoethylamine. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26032.

能源短缺与环境污染已成为制约全球可持续发展的核心挑战, 开发清洁、高效的能源转化与环境治理技术因此成为当前科研领域的重要方向之一^[1-3]. 光催化技术能够直接利用太阳能驱动分解水制氢、污染物降解等反应, 具有绿色、低碳和可持续等优势. 其中, 光催化剂作为反应体系的核心, 其性能优劣直接决定了光能利用效率与反应活性^[4-17]. 近年来, 共轭多孔聚合物因其分

子结构高度可调、可见光响应能力强及合成成本较低等特点, 在光催化领域展现出广阔的应用前景^[18-26].

咔唑基聚合物作为一类典型的有机共轭聚合物, 兼具优异的电荷传输能力及可调控的光吸收特性, 在光催化体系中受到广泛关注. 然而, 其在实际应用中仍面临光生载流子复合率严重、表面活性位点不足及亲水性较差等问题, 显著限制

多孔聚合物专辑; 2026-02-03 收稿, 2026-03-19 录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22572031)、福建省自然科学基金(基金号 2024J01238)资助.

[†]共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: hetaoxu@ustc.edu.cn; chenxiong987@fzu.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26032; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7586

了其光催化性能的进一步提升^[27-30]. 表面功能化修饰作为一种原子/分子层面的结构调控策略, 可通过引入特定官能团有效调节材料的电子结构、表面润湿性及载流子分离效率^[30-35]. β -巯基乙胺是一种同时含有巯基(-SH)和氨基(-NH₂)的双功能分子, 其引入有望在分子层面协同调控材料的电子传输行为与表面亲和性, 为解决咪唑基聚合物的性能瓶颈提供新的设计思路.

现有研究表明, 含炔基聚合物可通过硫醇-炔点击反应实现特定官能团的精准引入, 该反应具有条件温和、选择性高和可控性强等优点, 为聚合物的后修饰提供了有效途径^[36,37]. 基于此, 本文首先通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联合成含炔基咪唑基共轭多孔聚合物 PEC, 随后利用硫醇-炔点击反应将 β -巯基乙胺引入聚合物骨架, 制备了一系列不同后修饰当量的功能性多孔聚合物 PEC- x ($x=1, 4, 8$), 通过傅里叶变换红外 (FTIR)、固体核磁与 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段验证后修饰结构, 并结合接触角、电化学阻抗谱 (EIS)、瞬态光电流等测试, 系统研究了修饰当量对聚合物结构、光电性能及光催化产氢 (H₂) 活性的影响, 揭示其构效关系, 为高效功能化共轭多孔聚合物光催化剂的理性设计提供理论依据与实验支撑.

1 实验部分

1.1 实验试剂

2,7-二溴-9H-咪唑、碘化亚铜、1,3,6,8-四溴茈(98%)、三甲基硅乙炔(98%)、四(三苯基膦)钯(99%)、无水硫酸镁(98%)购自上海毕得医药科技有限公司, 偶氮二异丁腈(AIBN)(98%)、三苯基膦(>99%)、 β -巯基乙胺(95%)购自麦克林化学试剂, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)(99%)、氯铂酸(99.9%)、二异丙胺(98%)、醋酸钯(98%)购自伊诺凯化学试剂, L -抗坏血酸(AA)(99.7%)、碳酸钾(化学纯)、三乙胺(TEA)(化学纯)、四氢呋喃(THF)(化学纯)、二氯甲烷(化学纯)、甲醇(化学纯)、丙酮(化学纯)、石油醚(化学纯)购自国药集团, 试剂购买后直接使用.

1.2 实验仪器

通过 600 MHz 核磁共振波谱仪(型号: JNM-ECZ600R)测试合成样品的 ¹H 液体核磁谱图. 通过 500 MHz 核磁共振波谱仪(型号: AVANCE-III-

500)测试样品的 ¹³C 固体核磁谱图. 通过红外光谱仪(型号: 布鲁克 VERTEX 80v)测试傅里叶红外光谱 (FTIR), 测试参数: 扫描范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 以首次扫描空气峰为背景, 重复扫描 32 次. 通过粉末衍射仪(型号: 理学 Miniflex 600)得到 PXRD 图, 测试扫描范围为 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 20 (°)/min, 铜靶 X 射线光管($\lambda=0.15406$ nm), 工作电流 40 mA, 电压 40 kV. 基于全自动物理化学吸附仪(型号: BEL-MAX II)对样品比表面积进行测试. 利用紫外可见光谱仪(型号: PerkinElmer-Lambda-950)对样品表征, 获得样品的紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS). 利用场发射扫描电子显微镜(型号: Nova Nano 230)对样品表面形貌进行表征. 采用标准三电极体系进行光电化学测试(电子支持信息图 S1): 以制备的样品/ITO 复合电极为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl (3 M KCl)电极为参比电极, 在 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 电解液中, 以氙灯为光源, 进行电化学测试. 利用 X 射线光电子能谱(型号: ESCALAB 250)对样品的表面化学状态进行分析.

1.3 单体和聚合物的合成

1.3.1 单体的合成

将 2,7-二溴-9H-咪唑(1.20 g, 3.69 mmol)、碘化亚铜(CuI, 7 mg)、醋酸钯(8 mg)和四(三苯基膦)钯(48 mg)依次称取置于 100 mL 双口圆底烧瓶中, 加入二异丙胺/四氢呋喃混合溶剂(体积比 1/4), 氩气氛围下室温搅拌 30 min, 随后加入三甲基硅乙炔(1.30 mL, 9.22 mmol), 将反应体系回流反应过夜, 采用薄层色谱(TLC)监测反应进程. 反应结束后冷却至室温, 反应混合物经抽滤、二氯甲烷萃取、真空浓缩后, 通过柱层析法分离纯化, 得到目标产物 2,7-双[2-(三甲基硅基)乙炔基]-9H-咪唑(1.09 g, 产率 80%)^[34], 合成路线及核磁谱图如电子支持信息图 S2(a)~S2(b)所示, ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, δ): 8.06 (brs, 1H), 7.95 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.54 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 0.28 (s, 18H).

将 2,7-双[2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基]-9H-咪唑(1.47 g, 4.10 mmol)、碳酸钾(1.24 g, 9.00 mmol)依次称取置于 250 mL 双口圆底烧瓶中, 加入甲醇(100 mL), 氩气氛围下反复抽换气 3 次, 室温搅拌反应 3 h, 采用薄层色谱(TLC)监测并确认反

应完全. 反应结束后, 旋蒸除去溶剂, 所得残留物经水洗后, 用二氯甲烷萃取, 有机相经无水硫酸镁干燥、抽滤, 旋蒸除去溶剂, 以二氯甲烷/石油醚(体积比 4/1)为展开剂, 通过柱层析法分离纯化, 得到目标产物 2,7-二乙炔基-9*H*-咪唑(0.66 g, 产率 75%)^[38], 合成路线及核磁谱图如电子支持信息图 S2(c)和 S2(d)所示, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , δ): 8.10 (s, 1H), 7.99 (dt, $J=8.1, 0.7, 0.7$ Hz, 2H), 7.58 (dd, $J=1.3, 0.7$ Hz, 2H), 7.38 (dd, $J=8.1, 1.3$ Hz, 2H), 3.14 (s, 2H).

1.3.2 共轭多孔聚合物的合成

PEC 的合成: 称取 1,3,6,8-四溴萘(345.30 mg,

0.67 mmol)、2,7-二乙炔基-9*H*-咪唑(215.10 mg, 1 mmol)与 CuI (5 mg) 置于 100 mL 双口圆底烧瓶中, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺/三乙胺混合溶剂(体积比 20/8, 28 mL), 氩气氛围下反复抽换气 3 次, 再加入四(三苯基膦)钯(15 mg), 升温至 80 °C 搅拌反应 72 h. 反应结束后冷却至室温, 反应体系经减压抽滤, 再用甲醇与二氯甲烷依次洗涤以除去杂质, 随后将粗产物置于索氏提取器中, 以四氢呋喃为提取剂进行索氏提取 48 h, 提取完毕后取出产物, 于 80 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 得到暗红色固体粉末, 合成路线如图 1 所示.

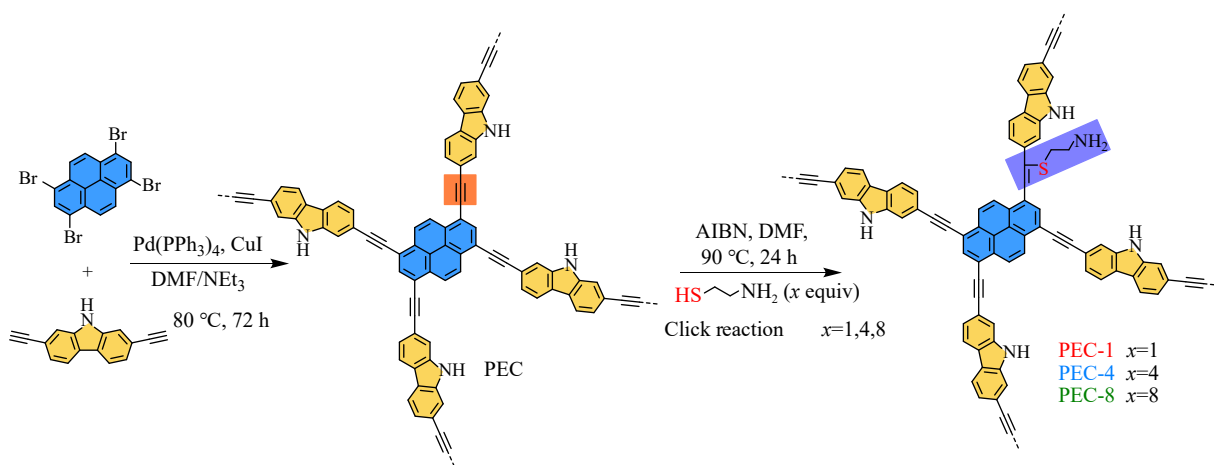


Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of PEC and PEC- x .

巯基乙胺后修饰聚合物制备过程: 称取聚合物 PEC (50 mg)、 β -巯基乙胺(按聚合物中炔基的摩尔当量比投料, 1 equiv、4 equiv、8 equiv. 对应投料量分别为 23.45 mg、93.80 mg、187.60 mg) 及偶氮二异丁腈(AIBN, 0.5 equiv., 24.30 mg), 置于 20 mL 史莱克管中, 加入无水 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 5 mL). 将反应管置于液氮浴中脱气 20 min, 再于氩气氛围下反复抽换气 3 次, 密封后升温至 90 °C 反应 24 h. 反应结束后冷却至室温, 反应混合物经抽滤后, 用甲醇与丙酮依次洗涤, 最后置于 80 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 得到系列巯基乙胺后修饰聚合物固体产物合成路线如图 1 所示.

1.4 光催化实验

光催化产氢性能测试具体实验参数如下: 聚合物催化剂 10 mg, 去离子水 100 mL, AA (1.76 g, 0.1 mol/L) 作为牺牲剂, 3 wt% Pt 作为助催化剂, 光源为装有 420 nm 截止滤光片($\lambda > 420$ nm) 的

300 W 氙灯. 光催化产氢反应装置示意图如电子支持信息图 S3 所示.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的化学结构表征和物理性能

通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应成功合成了含炔基的咪唑基共轭多孔聚合物 PEC. 利用其骨架中丰富的末端炔基位点, 进一步通过硫醇-炔点击反应将 β -巯基乙胺系统性引入聚合物分子中, 制备了一系列不同后修当量的巯基乙胺功能化咪唑基共轭多孔聚合物 PEC- x ($x=1, 4, 8$). 多种光谱与结构表征结果共同证实了该系列聚合物的成功合成.

FTIR 光谱(图 2(a))显示, 巯基乙胺修饰后的聚合物在约 1660 cm^{-1} 处出现新的 $-\text{C}=\text{C}-$ 特征吸收峰, 该峰可归因于巯基与聚合物中炔基发生点击反应, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键向 $\text{C}=\text{C}$ 的转化. 同时, 在约 2200 cm^{-1} 处仍可观察到 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的特征特征峰,

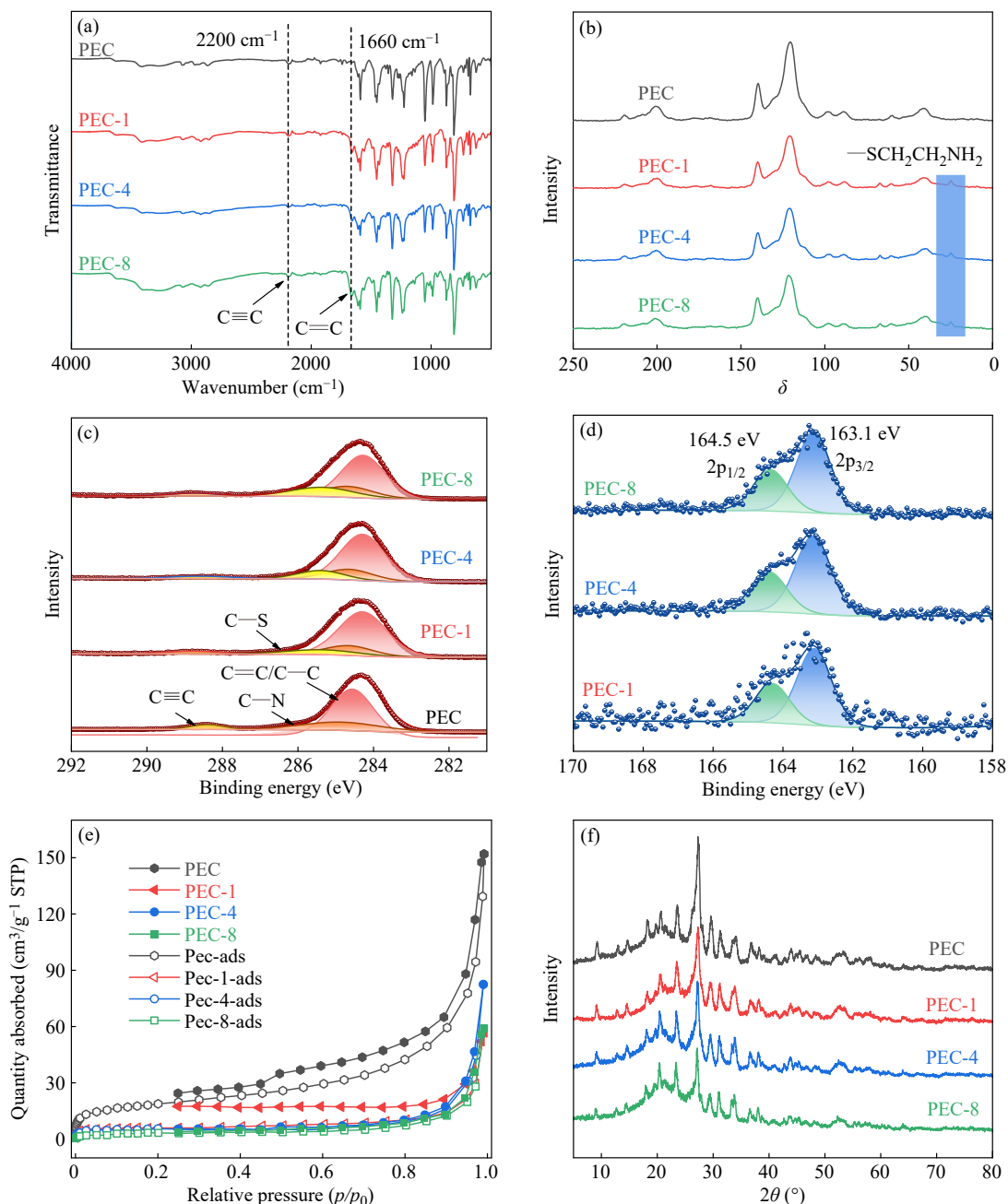


Fig. 2 (a) FTIR spectra, (b) ^{13}C solid-state NMR spectra, (c) C 1s, (d) S 2p XPS spectra, (e) nitrogen sorption isotherms, and (f) PXRD pattern of polymers.

表明聚合物中的炔基仅发生了部分转化. 需要指出的是, 尽管反应体系中加入了过量的 β -巯基乙胺, 但由于该反应为自由基引发的非均相反应, 其固有反应效率相对有限, 从而导致PEC骨架中的炔基未能完全参与反应.

进一步采用 ^{13}C 固体核磁共振对未修饰PEC及不同当量 β -巯基乙胺修饰的聚合物进行了对比分析. 如图2(b)所示, 与原始PEC相比, 修饰后的聚合物在 $\delta \approx 25$ 处出现了新的特征共振信号, 该信号归属于 β -巯基乙胺功能基团中的脂肪族亚

甲基碳($-\text{CH}_2-$), 有力证明了 β -巯基乙胺已成功接枝至聚合物分子链中. 为进一步明确材料的表面元素组成及化学环境变化, 对修饰前后聚合物进行了(XPS)分析(如图2(c)和2(d)、表1). 结果

Table 1 S content mapping of polymers.

Polymer	S content (%)
PEC	0
PEC-1	1.48
PEC-4	2.01
PEC-8	3.02

显示, 修饰后的PEC- x 样品中出现了明显的S2p特征峰, 且随着 β -巯基乙胺修饰当量的增加, S元素的表面相对含量呈逐步升高的趋势. 该结果不仅进一步验证了巯基乙胺的成功引入, 也表明聚合物的修饰程度与反应投料当量之间具有良好的正相关关系. 上述多种互补的结构表征共同证实了目标功能化多孔聚合物的成功构筑.

对N₂吸-脱附等温曲线(图2(e))的对比分析表明, β -巯基乙胺后修饰会对聚合物的孔结构产生一定影响. 随着侧链功能基团的引入, 部分孔隙被占据, 导致材料的比表面积发生变化; 且随着修饰当量的提高, 比表面积呈逐渐降低的趋势, 如电子支持信息表S1所示, PEC、PEC-1、PEC-4和PEC-8的比表面积分别为67、22、19和12 m²·g⁻¹. 结合它们的孔径分布曲线(电子支持信息图S4)可以看出, 上述4种聚合物的孔径主要集中在1.7~2.3 nm区间. 这一变化趋势可能源于侧链基团对孔道产生的空间占据与部分堵塞效应, 且该效应随修饰程度的提高而进一步增强^[39-43].

此外, 采用PXRD对修饰前后聚合物的物相结构进行了表征. PXRD图谱(图2(f))显示, β -巯基乙胺修饰前后样品的衍射特征基本一致, 均未出现明显锐峰, 仅表现出宽弥散峰特征, 表明材料整体呈非晶态结构. 修饰前后未观察到新的衍射峰或特征峰位的偏移, 说明该功能化过程未引入新的晶相, 也未改变材料的整体物相结构. 这些结果表明, β -巯基乙胺的后修饰主要发生在聚合物骨架的表面或侧链位置, 并未破坏其主体网

络结构.

热重分析结果如电子支持信息图S5所示, 各样品的热分解曲线表明, β -巯基乙胺修饰后的聚合物与原始PEC表现出基本一致的热稳定性. 在300 °C以下, 各样品几乎未出现明显质量损失, 说明侧链功能基团的引入并未显著影响骨架结构的热稳定性. 上述结果表明, PEC- x 系列聚合物在光催化反应条件下具有良好的结构稳定性, 从而为其光催化性能评价提供了可靠且可重复的材料基础.

扫描电子显微镜(SEM)表征结果(图3(a)~3(d))表明, 在相同放大倍数下, β -巯基乙胺修饰前后的聚合物均呈现出相似的无规则堆叠片状形貌, 片状结构之间存在一定的孔隙与介观空隙结构. 对比不同样品可以发现, 后修饰处理并未引起明显的形貌破坏, 未观察到片状颗粒明显破碎、严重团聚或宏观形貌明显改变的现象, 说明该功能化过程对材料的整体微观形貌影响较小.

进一步通过TEM-EDS元素分析(电子支持信息图S6)对材料的元素分布进行了表征. 结果显示, 经 β -巯基乙胺修饰后, 样品中可以检测到均匀分布的S元素信号, 表明含硫官能团已成功引入到聚合物结构中. 结合SEM形貌观察与TEM-EDS元素分布结果可以推断, 该后修饰过程在基本保持材料原有层状结构与微观形貌特征的前提下, 实现了对聚合物的有效功能化.

为进一步评估修饰前后材料表面润湿性的变化, 采用接触角测试仪对样品的水接触角进行了定量测量. 如图3(e)~3(h)所示, 经 β -巯基乙胺修

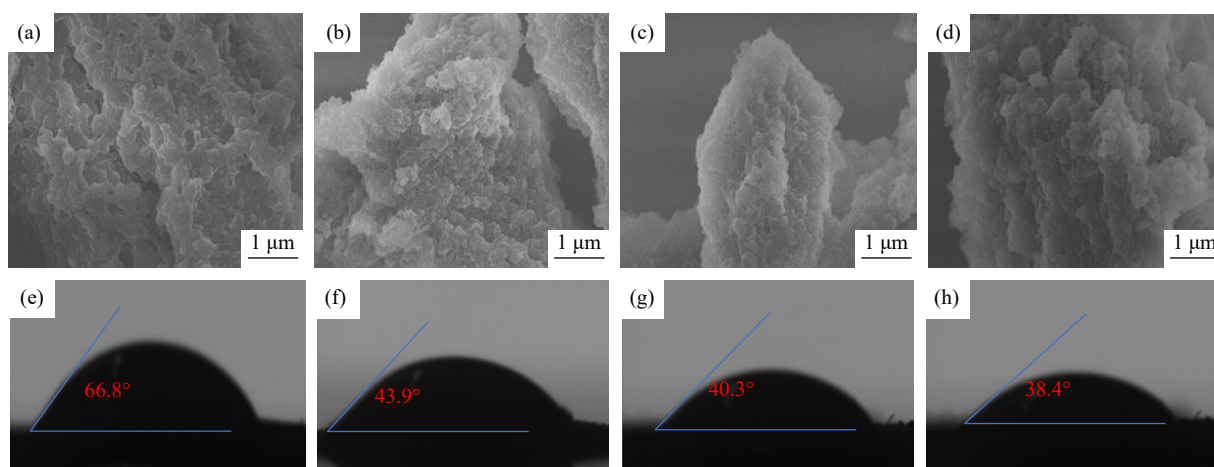


Fig. 3 SEM images of the polymers: (a) PEC, (b) PEC-1, (c) PEC-4, (d) PEC-8; Water contact angles of polymers (e) PEC, (f) PEC-1, (g) PEC-4, and (h) PEC-8.

饰后, 由于分子链中引入了氨基和巯基等极性官能团, 其表面润湿性得到明显改善, 表现为水接触角显著降低, 由原始PEC的 66.8° 降至修饰后样品的 38.4° . 此外, 通过水蒸气吸附等温线对系列多孔聚合物PEC-*x*的亲水性进行了进一步表征(电子支持信息图S7). 与未改性样品相比, 经 β -巯基乙胺修饰后的聚合物表现出更高的水蒸气吸附能力, 且吸附量随修饰当量的增加呈逐步提高的趋势, 该结果与水接触角测试所反映的润湿性变化趋势相一致. 上述结果表明, 引入含硫/含氮的极性官能团能够增强材料表面与水分子之间的相互作用, 从而提高聚合物表面的亲水性并改善固-液界面的润湿性. 这种界面性质的调控有利于促进水相体系中的界面接触与传质过程, 从而为材料在水相光催化反应中的应用提供更有利的界面条件.

2.2 聚合物的光电性能

为系统评估 β -巯基乙胺修饰对聚合物光电性能的影响, 首先在三电极体系下测试了各样品的 Mott-Schottky 曲线. 如电子支持信息图 S8 所示, PEC 及其修饰样品的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正值, 表明上述材料均属于 *n* 型半导体. 由曲线外推得到的平带电势(相对于标准氢电极, NHE)分别为 -0.87 、 -0.81 、 -0.81 和 -0.82 V, 对应 PEC、PEC-1、PEC-4 和 PEC-8. 基于平带电势与导带位置之间的关系, 可进一步推算出上述材料的导带(CB)位置分别为 -0.67 、 -0.61 、 -0.61 和 -0.62 V.

采用紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)对聚合物的光学吸收特性进行了表征. 如图 4(a)所示, β -巯基乙胺修饰前后材料的整体光吸收范围基本一致, 表明表面功能化并未显著改变其可见光响应区间. 基于 UV-Vis DRS 数据绘制 Kubelka-Munk 图谱(电子支持信息图 S9), 计算得到各样品的光学禁带宽度(E_g), 并结合平带电势构建了相应的能带结构示意图(图 4(b)). 结果显示, PEC、PEC-1、PEC-4 和 PEC-8 的 E_g 分别为 1.96、1.90、1.89 和 1.87 eV, 且随着 β -巯基乙胺修饰当量的增加, 聚合物的禁带宽度呈现逐步缩窄的趋势, 这有利于可见光吸收及光生载流子的产生.

为进一步探究修饰聚合物的光生载流子迁移与分离行为的影响, 对各样品进行了 EIS 与瞬态光电流响应测试. 电化学阻抗谱可反映材料界面

电荷传输阻力, 其 Nyquist 图中半圆半径越小, 代表电子转移阻力越低^[44-47]. 如图 4(c)所示, 与未修饰 PEC 相比, β -巯基乙胺修饰后聚合物的阻抗圆弧半径明显减小, 表明其界面电荷传输阻力显著降低, 电子传输效率得到有效提升.

上述结论在瞬态光电流响应测试中得到了进一步印证(图 4(d)). 与原始 PEC 相比, 修饰后聚合物表现出更强的光电流响应强度, 且随着 β -巯基乙胺修饰当量的增加, 光响应信号逐步增强, 电流密度显著提高. 光电流响应性能的增强表明, β -巯基乙胺功能化能够有效促进光生电子-空穴对的分离与迁移, 从而改善聚合物的光电化学性能.

为进一步探究功能化修饰对载流子行为的影响, 对修饰前后的样品进行了稳态荧光(PL)与瞬态荧光(TRPL)测试. 与原始 PEC 相比, 功能化样品的稳态荧光发射强度逐渐降低(图 4(e)), 说明光生激子的辐射复合过程受到一定程度抑制. 与此同时, 瞬态荧光衰减曲线的拟合结果(图 4(f))显示, 修饰后样品的平均激子寿命明显延长, 表明光生载流子的存活时间增加, 其分离效率相应提高, 并且复合概率有所降低.

综合瞬态光电流、稳态荧光及瞬态荧光测试结果可以看出, β -巯基乙胺功能化对材料的光生载流子动力学产生了积极影响. 该结果与前述电化学测试(如电化学阻抗减小及瞬态光电流增强)所反映的趋势保持一致, 共同表明该功能化修饰有助于促进光生电子-空穴对的有效分离与迁移.

2.3 聚合物的光催化产氢性能

首先, 通过系统筛选助催化剂 Pt 的负载量(1%、2%、3%和5%, 图 5(a)), 对光催化产 H_2 反应条件进行了优化. 结果表明, 在可见光照射下, 以 10 mg 聚合物为光催化剂、3 wt% Pt 为助催化剂, 并以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AA 作为牺牲剂时, 反应体系表现出最优的产 H_2 性能. 因此, 后续光催化实验均在上述优化条件下进行.

在此基础上, 对修饰前后多孔聚合物样品进行了 1 h 的光催化产 H_2 性能测试. 如图 5(b)所示, β -巯基乙胺修饰能够提升聚合物的光催化产 H_2 活性. 此外, 根据重复实验的误差分析结果, 虽然 PEC-4 与 PEC-8 的产氢速率数值相近, 但 PEC-4 表现出更高的平均产氢速率及更好的重复性和稳定性, 二者之间的性能差异具有统计学意义. 该

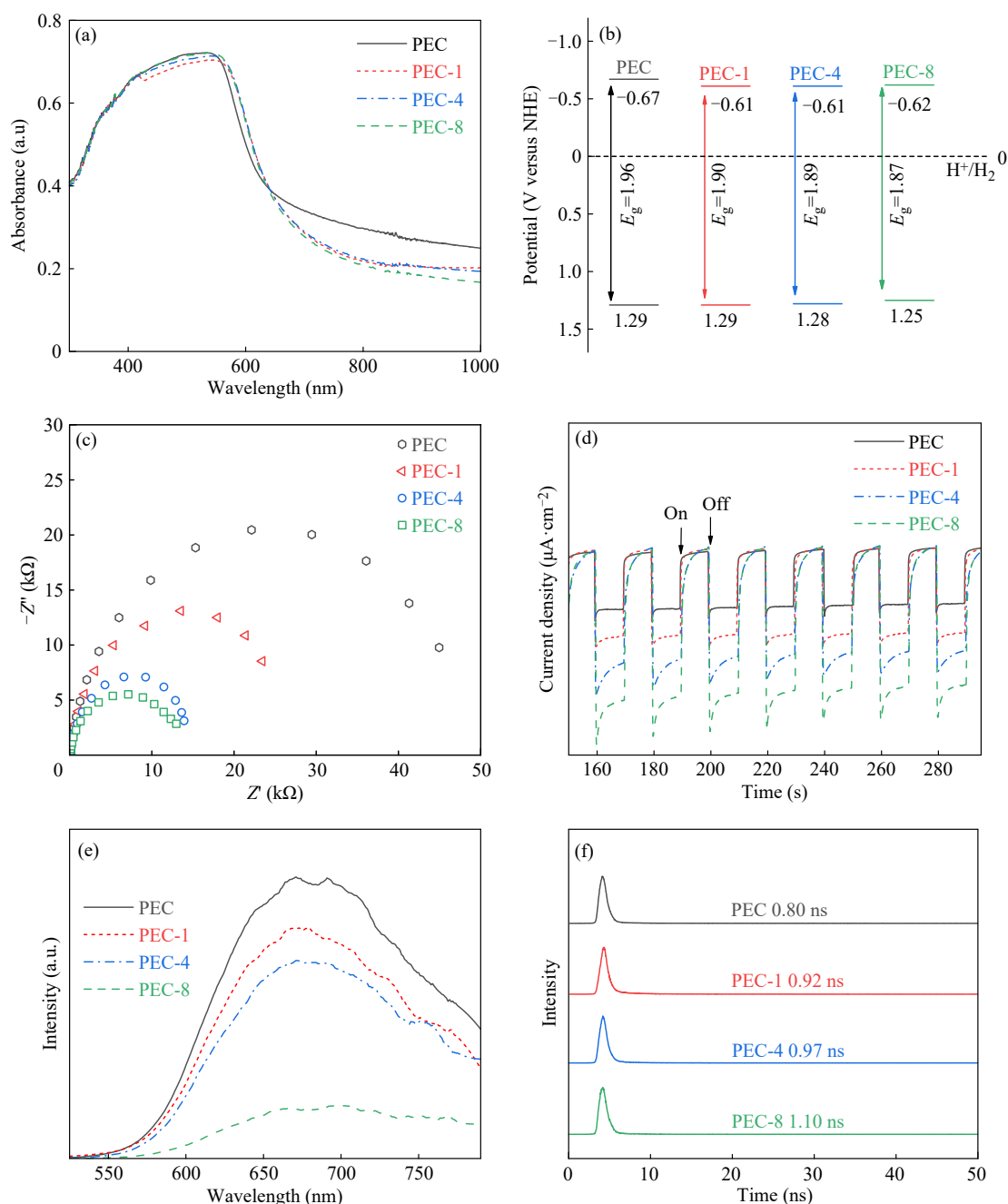


Fig. 4 (a) UV-Vis absorption spectra, (b) band position, (c) EIS Nyquist plots, (d) photocurrent curves, (e) fluorescence steady state profile, and (f) fluorescence lifetime profile of polymers.

现象可能与过量 β -巯基乙胺修饰对材料表面微环境的影响有关,当修饰程度过高时,侧链基团在骨架表面的过度富集可能对反应界面的传质过程产生一定限制,从而在一定程度上影响光生电子向活性位点的有效转移效率^[48].

进一步对修饰前后多孔聚合物样品的光催化产 H_2 进行了4 h的光催化产 H_2 测试,以评估其持续反应性能.如图5(c)所示,与未修饰的PEC ($2.0 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)相比, PEC-1、PEC-4 和 PEC-8

的平均产 H_2 速率分别提高至119.5、184.2 和 $180.8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,均表现出数量级上的性能增强.总体来看,随着 β -巯基乙胺修饰当量的增加,聚合物的整体产氢活性呈现先显著提高、随后趋于饱和的变化趋势.其中, PEC-4表现出最优的光催化性能;当修饰当量进一步增加至8当量时,产氢活性未能继续提升,并略低于PEC-4,表明适度的功能化程度更有利于实现光催化性能的优化.

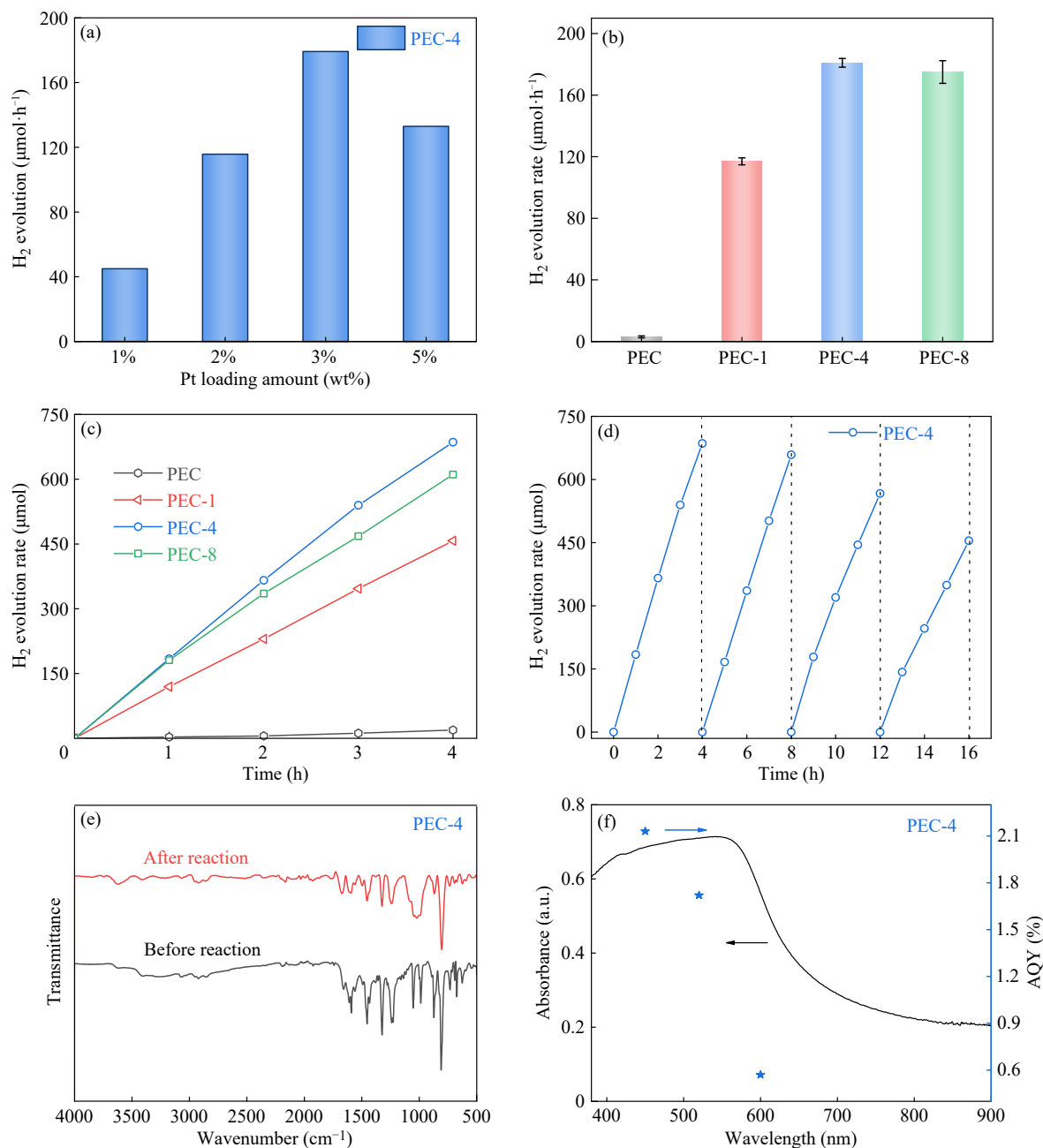


Fig. 5 (a) Hydrogen production activity diagram with different Pt loadings; (b) Activity diagram of polymers under visible light irradiation for (b) 1 h and (c) 4 h; (d) Cyclic activity experiment for 4 hours of PEC-4; (e) FTIR spectra of PEC-4 before and after the reaction; (f) AQY of PEC-4.

为评估催化剂的长期使用稳定性,对性能最优的样品 PEC-4 进行了循环光催化产氢测试.如图 5(d)所示,在总反应时间为 16 h (每轮 4 h)的多次循环测试中,体系整体产氢速率保持较为稳定,未观察到明显的催化剂失活现象,表明 PEC-4 在该反应条件下具有良好的光催化稳定性.需要指出的是,在第三轮和第四轮循环中累计产氢量出现下降,这一现象可能与反应过程中牺牲剂 AA 浓度逐渐降低有关,从而在一定程度上

影响了体系的持续反应效率^[42].

为考察材料在反应过程中的结构稳定性,对反应前后回收的 PEC-4 样品进行了 FTIR 表征(图 5(e)).结果显示,反应前后样品的特征吸收峰位置及其相对强度均未发生明显变化,说明材料的化学结构在光催化反应过程中基本保持稳定.此外,为进一步验证 PEC-4 在光催化反应中的结构稳定性,对反应前后回收样品进行了 PXRD 测试(电子支持信息图 S10).测试结果表明,反应前

后样品的衍射特征基本一致, 其特征衍射峰的位置和强度均未出现明显变化, 表明材料骨架在光催化过程中保持了良好的结构完整性. 综合FT-IR光谱(图5(e))以及PXRD表征(电子支持信息图S10)的结果, 可以认为PEC-4在所采用的光催化反应条件下具有较好的结构稳定性和化学稳定性, 为其持续稳定地参与光催化反应提供了重要保障.

此外, 对PEC-4的表现量子效率(AQY)进行了测试表征. 如图5(f)所示, PEC-4的AQY随波长变化的趋势与其紫外-可见漫反射吸收光谱高度一致, 表明产氢反应主要由光激发电子驱动. 在450 nm单色光照射下, PEC-4的AQY可达2.1%, 验证了其在可见光区的光能利用能力.

3 结论

以含炔基咪唑单元构筑的共轭多孔聚合物PEC为基础骨架, 通过硫醇-炔点击反应实现了 β -巯基乙胺的可控后修饰, 成功构筑了一系列不同修饰程度的功能化多孔聚合物光催化剂PEC- x ($x=1, 4, 8$). 多种结构表征结果表明, β -巯基乙胺已成功引入至聚合物骨架中, 且其引入程度随投料当量的增加而逐步提高. 接触角测试和水蒸气吸附等温线结果进一步表明, $-SH/-NH_2$ 等极性官能团的引入显著改善了材料的润湿性, 从而增强了聚合物与水相反应体系之间的界面相互作用.

电化学阻抗、瞬态光电流、PL及TRPL结果

表明, β -巯基乙胺功能化能够在一定程度上促进光生载流子的分离与迁移, 从而改善材料的光电化学性质, 并显著提升其光催化产 H_2 活性. 在光催化性能方面, PEC-4表现出最优的平均产 H_2 活性($184.2 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{AQY}_{450\text{ nm}}=2.1\%$). 同时, 该样品在多次循环测试中仍保持稳定的催化性能, 表明其具有良好的结构稳定性与催化耐久性.

机理分析表明, 材料光催化性能的提升主要来源于 β -巯基乙胺修饰所带来的协同效应. 一方面, 极性官能团的引入显著改善了材料的润湿性, 有利于增强催化剂与水相反应体系之间的界面接触, 并促进反应物在界面的传质过程; 另一方面, 功能化修饰对载流子动力学产生积极影响, 在一定程度上促进了光生电子-空穴对的分离与传输. 然而, 当修饰程度进一步提高时, 过量侧链基团可能对孔道结构或界面传质过程产生一定阻碍, 从而在一定程度上限制光生电子向活性位点的有效迁移, 使产氢活性呈现出“先提升后趋于稳定”的变化趋势, 表明体系中存在一个较为适宜的功能化修饰程度.

综上所述, 本研究提出了一种基于后修饰策略的共轭多孔聚合物功能化调控方法, 并系统阐明了官能团引入对材料润湿性、载流子动力学及光催化性能之间的协同调控机制. 该研究不仅为高效共轭多孔聚合物光催化剂的理性构筑提供了实验依据, 也为通过界面性质与电荷动力学协同调控提升光催化体系性能提供了新的设计思路.

REFERENCES

- 1 Lewis, N. S. Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science*, **2016**, 351(6271), aad1920.
- 2 Shang, Y. N.; Xu, X.; Gao, B. Y.; Wang, S. B.; Duan, X. G. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(8), 5281–5322.
- 3 De Luna, P.; Hahn, C.; Higgins, D.; Jaffer, S. A.; Jaramillo, T. F.; Sargent, E. H. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? *Science*, **2019**, 364(6438), eaav3506.
- 4 Chen, X. B.; Mao, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, **2007**, 107(7), 2891–2959.
- 5 Wang, H. L.; Zhang, L. S.; Chen, Z. G.; Hu, J. Q.; Li, S. J.; Wang, Z. H.; Liu, J. S.; Wang, X. C. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(15), 5234–5244.
- 6 Li, X.; Yu, J. G.; Jaroniec, M.; Chen, X. B. Cocatalysts for selective photoreduction of CO_2 into solar fuels. *Chem. Rev.*, **2019**, 119(6), 3962–4179.
- 7 Low, J.; Yu, J. G.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A. Heterojunction photocatalysts. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(20), 1601694.

- 8 Zafar, Z.; Yi, S. S.; Li, J. P.; Li, C. Q.; Zhu, Y. F.; Zada, A.; Yao, W. J.; Liu, Z. Y.; Yue, X. Z. Recent development in defects engineered photocatalysts: an overview of the experimental and theoretical strategies. *ENERGY ENVIRONMENTAL Mater.*, **2022**, 5(1), 68–114.
- 9 Ma, S.; Li, Z. P.; Jia, J.; Zhang, Z. W.; Xia, H.; Li, H.; Chen, X.; Xu, Y. H.; Liu, X. M. Amide-linked covalent organic frameworks as efficient heterogeneous photocatalysts in water. *Chinese J. Catal.*, **2021**, 42(11), 2010–2019.
- 10 Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J. L.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(19), 9919–9986.
- 11 Xie, Z. P.; Yang, X. B.; Zhang, P.; Ke, X. T.; Yuan, X.; Zhai, L. P.; Wang, W. B.; Qin, N.; Cui, C. X.; Qu, L. B.; Chen, X. Vinylene-linked covalent organic frameworks with manipulated electronic structures for efficient solar-driven photocatalytic hydrogen production. *Chinese J. Catal.*, **2023**, 47, 171–180.
- 12 Jia, J. Y.; Seitz, L. C.; Benck, J. D.; Huo, Y. J.; Chen, Y. S.; Ng, J. W. D.; Bilir, T.; Harris, J. S.; Jaramillo, T. F. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13237.
- 13 Tan, D. M.; Zhuang, R.; Chen, R. C.; Ban, M. H.; Feng, W.; Xu, F.; Chen, X.; Wang, Q. Y. Covalent organic frameworks enable sustainable solar to hydrogen peroxide. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(12), 2311655.
- 14 Zhou, P. K.; Liang, C. H.; Zhang, C.; Huang, Y. X.; Yu, Z. Y.; Lin, C.; Zhang, C.; Sun, Q. Q.; Song, Y. P.; Ren, X. R.; Wang, S. B.; Wang, D.; Lam, Y. M.; Chen, X. Tuning protonation microenvironments via edge-linker design in one-dimensional imine-linked covalent organic frameworks for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Catal.*, **2025**, 15(19), 16992–17002.
- 15 Zhu, S. P.; Luo, Z. P.; Zhang, F. T.; Huang, Y.; Yang, W. X.; Xiong, Y. J.; Zhang, R. Y.; Yu, Z. Y.; Lin, C.; Zeng, X. Y.; Xu, S. M.; Li, Y. M.; Lin, W.; Chen, J. Y.; Chen, X. Fluorination-modulated molecular engineering in β -ketoenamine covalent organic frameworks toward efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese J. Chem.*, **2025**, 43(24), 3397–3404.
- 16 Lu, J. P.; Lin, C.; Li, C.; Shi, H. J.; Liu, N. Y.; Xing, W. D.; Wang, S. B.; Zhang, G. G.; Chen, T. T.; Chen, X. Bipyridine-integrated bisoxazole-based donor-acceptor covalent organic framework for enhanced photocatalytic H₂O₂ synthesis. *Chinese J. Catal.*, **2026**, 81, 185–194.
- 17 Liu, H.; Wang, D. B.; Yu, Z. F.; Chen, Y. J.; Li, X. B.; Zhang, R. L.; Chen, X.; Wu, L. Z.; Ding, N. X.; Wang, Y. C.; Zhao, Y. J. Fully conjugated two-dimensional sp²-carbon covalent organic frameworks for efficient photocatalytic hydrogen generation. *Sci. China Mater.*, **2023**, 66(6), 2283–2289.
- 18 Lee, J. M.; Cooper, A. I. Advances in conjugated microporous polymers. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(4), 2171–2214.
- 19 Ali, H.; Iqbal, O.; Sadiq, M.; Cheng, Y. M.; Yan, X.; Al Alwan, B.; El Jery, A.; Rahman, H. U.; Qian, Y. T.; Hayat, A.; Yue, D. W.; Ajmal, Z. Novel advancements in synthesis, modulation, and potential applications of conjugated microporous polymer-based materials. *Nano Mater. Sci.*, **2026**, 8(1), 117–174.
- 20 Luo, S. H.; Zeng, Z. T.; Wang, H.; Xiong, W. P.; Song, B.; Zhou, C. Y.; Duan, A. B.; Tan, X. F.; He, Q. Y.; Zeng, G. M.; Liu, Z. F.; Xiao, R. Recent progress in conjugated microporous polymers for clean energy: synthesis, modification, computer simulations, and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 115, 101374.
- 21 Li, C. L.; Xu, H. T.; Xiong, H.; Xia, S. L.; Peng, X.; Xu, F.; Chen, X. Π -bridge modulations in D- π -a conjugated microporous polymers to facilitate charge separation and transfer kinetics for efficient photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(44), 2405539.
- 22 Lan, Z. A.; Chi, X.; Wu, M.; Zhang, X. R.; Chen, X.; Zhang, G. G.; Wang, X. C. Molecular design of covalent triazine frameworks with anisotropic charge migration for photocatalytic hydrogen production. *Small*, **2022**, 18(16), 2200129.
- 23 Wang, S. D.; Xie, Z. P.; Zhu, D.; Fu, S.; Wu, Y. S.; Yu, H. L.; Lu, C. Y.; Zhou, P. K.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Liao, Q.; Xu, H.; Chen, X.; Gu, C. Efficient photocatalytic production of hydrogen peroxide using dispersible and photoactive porous polymers. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 6891.
- 24 Xie, Z. P.; Wang, W. B.; Ke, X. T.; Cai, X.; Chen, X.; Wang, S. B.; Lin, W.; Wang, X. C. A heptazine-based polymer photocatalyst with donor-acceptor configuration to promote exciton dissociation and charge separation. *Appl. Catal. B Environ.*, **2023**, 325, 122312.
- 25 Li, G. S.; Xie, Z. P.; Wang, Q.; Chen, X.; Zhang, Y. F.; Wang, X. C. Asymmetric acceptor-donor-acceptor polymers with fast charge carrier transfer for solar hydrogen production. *Chem.*, **2021**, 27(3), 939–943.
- 26 Lan, Z. A.; Ren, W.; Chen, X.; Zhang, Y. F.; Wang, X. C. Conjugated donor-acceptor polymer photocatalysts with electron-output “tentacles” for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, 245, 596–603.

- 27 Xu, L. C.; Yang, C.; Cheng, Z. H.; Huang, Q. H.; Zhang, S. Z.; Qian, C.; Liao, Y. Z. Carbazole-based donor-acceptor conjugated microporous polymers for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution. *Chinese J. Chem.*, **2023**, 41(19), 2518–2524.
- 28 Lee, T. L.; Elewa, A. M.; Kotp, M. G.; Chou, H. H.; EL-Mahdy, A. F. M. Carbazole- and thiophene-containing conjugated microporous polymers with different planarity for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(90), 11968–11971.
- 29 Sun, R. X.; Hu, X. L.; Yang, X. J.; Guo, Y. T.; Shu, C.; Yang, X.; Gao, H.; Wang, X. Y.; Tan, B. E. Carbazole-containing covalent triazine frameworks for efficient hydrogen peroxide photosynthesis from natural sunlight. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 490, 151332.
- 30 Sun, P. H.; Wang, P. G.; Yan, D.; Liu, Q.; Zhang, W. J.; Deng, J. Y.; Liu, Q. Q. Boosting charge separation in conjugated microporous polymers *via* fluorination for enhancing photocatalysis. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12(19), 5942–5951.
- 31 Lin, K. W.; Wang, Z. F.; Hu, Z. C.; Luo, P.; Yang, X. Y.; Zhang, X.; Rafiq, M.; Huang, F.; Cao, Y. Amino-functionalised conjugated porous polymers for improved photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(32), 19087–19093.
- 32 Chen, B.; Yang, N.; Wang, P.; Xiang, Y. G.; Chen, H. Post-side chain engineering of difluorinated benzothiadiazole-based conjugated microporous polymer for enhanced photocatalytic H₂ evolution. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 499, 143865.
- 33 Wang, N.; Cheng, L.; Liao, Y. L.; Xiang, Q. J. Effect of functional group modifications on the photocatalytic performance of g-C₃N₄. *Small*, **2023**, 19(27), 2300109.
- 34 Luo, Z. P.; Zhu, S. P.; Xue, H. L.; Yang, W. X.; Zhang, F. T.; Xu, F.; Lin, W.; Wang, H. Q.; Chen, X. Manipulating p- π resonance through methoxy group engineering in covalent organic frameworks for an efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(6), e202420217.
- 35 Xie, Z. P.; Chen, X.; Wang, W. B.; Ke, X. T.; Zhang, X. R.; Wang, S. B.; Wu, X. F.; Yu, J. C.; Wang, X. C. Variation of chemical microenvironment of pores in hydrazone-linked covalent organic frameworks for photosynthesis of H₂O₂. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(39), e202410179.
- 36 Lowe, A. B. Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification. *Polymer*, **2014**, 55(22), 5517–5549.
- 37 Yao, B. C.; Mei, J.; Li, J.; Wang, J.; Wu, H. Q.; Sun, J. Z.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Catalyst-free Thiol-Yne click polymerization: a powerful and facile tool for preparation of functional Poly(vinylene sulfide)s. *Macromolecules*, **2014**, 47(4), 1325–1333.
- 38 Al-Balushi, R. A.; Haque, A.; Jayapal, M.; Al-Suti, M. K.; Husband, J.; Khan, M. S.; Koentjoro, O. F.; Molloy, K. C.; Skelton, J. M.; Raithby, P. R. Experimental and theoretical investigation for the level of conjugation in carbazole-based precursors and their mono-, di-, and polynuclear Pt(II) complexes. *Inorg. Chem.*, **2016**, 55(13), 6465–6480.
- 39 Segura, J. L.; Royuela, S.; Mar Ramos, M. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(14), 3903–3945.
- 40 Ding, H. M.; Mal, A.; Wang, C. Tailored covalent organic frameworks by post-synthetic modification. *Mater. Chem. Front.*, **2020**, 4(1), 113–127.
- 41 Luo, Z. P.; Chen, X. W.; Yang, W. X.; Chang, Y.; Zhu, S. P.; Zhang, F. T.; Lin, W.; Xu, G.; Wang, G. E.; Chen, X. Modulating pyrene-based covalent organic framework *via* BF₂ functionalization for facilitated photocatalytic proton-coupled electron-transfer reductions. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(12), 6639–6647.
- 42 Luo, Z. P.; Chen, X. W.; Hu, Y. Y.; Chen, X.; Lin, W.; Wu, X. F.; Wang, X. C. Side-chain molecular engineering of triazole-based donor-acceptor polymeric photocatalysts with strong electron push-pull interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(30), e202304875.
- 43 Shao, P. P.; Li, J.; Chen, F.; Ma, L.; Li, Q. B.; Zhang, M. X.; Zhou, J. W.; Yin, A. X.; Feng, X.; Wang, B. Flexible films of covalent organic frameworks with ultralow dielectric constants under high humidity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(50), 16501–16505.
- 44 Zeng, X. Y.; Guo, M. Y.; Wang, L.; Xu, H. T.; Lin, C.; Luo, Z. P.; Zhang, F. T.; Zhu, S. P.; Wang, S. B.; Fang, Y. X.; Lin, W.; Chen, X. Conformational control of Ni coordination sites in pyridyl-functionalized covalent organic frameworks for exceptional CO₂ photoreduction. *Sci. Bull.*, **2025**, 70(17), 2725–2729.
- 45 Liu, N. Y.; Xie, S. L.; Huang, Y. X.; Lu, J. P.; Shi, H. J.; Xu, S. M.; Zhang, G. G.; Chen, X. Dual-acceptor engineering in pyrene-based covalent organic frameworks for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Energy Mater.*, **2024**, 14(40), 2402395.

- 46 Xu, H. T.; Xia, S. L.; Li, C. L.; Li, Y.; Xing, W. D.; Jiang, Y.; Chen, X. Programming tetrathiafulvalene-based covalent organic frameworks for promoted photoinduced molecular oxygen activation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(29), e202405476.
- 47 Yu, H.; Zhang, F. T.; Chen, Q.; Zhou, P. K.; Xing, W. D.; Wang, S. B.; Zhang, G. G.; Jiang, Y.; Chen, X. Vinyl-group-anchored covalent organic framework for promoting the photocatalytic generation of hydrogen peroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(21), e202402297.
- 48 Ghosh, S.; Nakada, A.; Springer, M. A.; Kawaguchi, T.; Suzuki, K.; Kaji, H.; Baburin, I.; Kuc, A.; Heine, T.; Suzuki, H.; Abe, R.; Seki, S. Identification of prime factors to maximize the photocatalytic hydrogen evolution of covalent organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, jacs.0c02633.

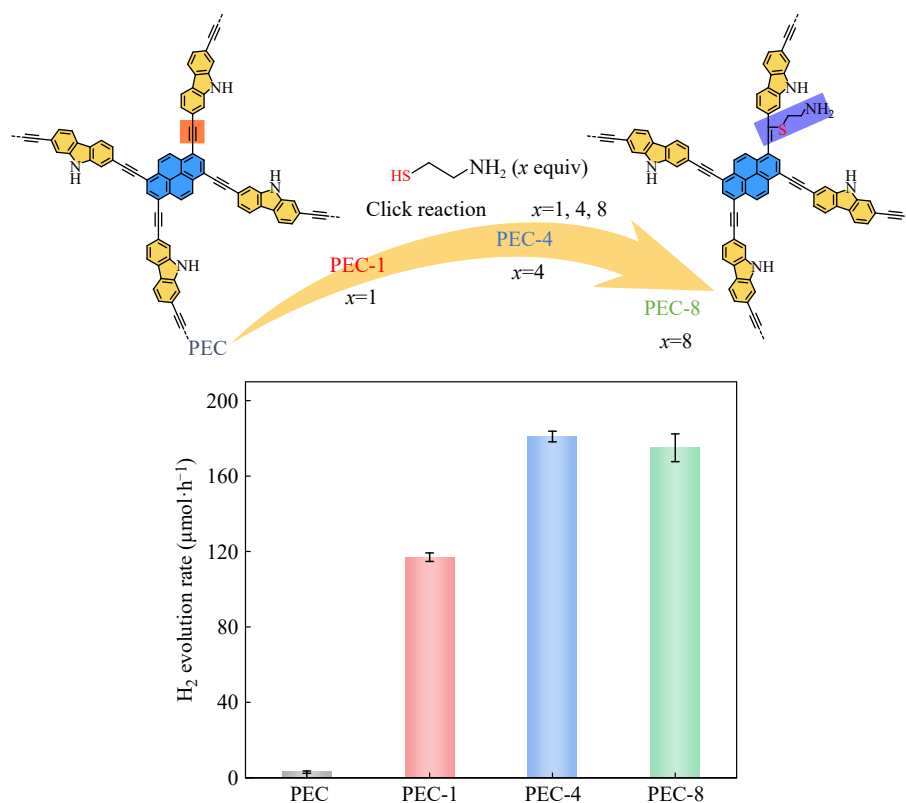
Research Article

Structural Regulation and Photocatalytic Performance of Carbazole-based Conjugated Porous Polymers Post-modified with β -Mercaptoethylamine

Lei Wang^{1,2†}, Xue-ning Zhang^{1,2†}, He-tao Xu^{1,2*}, Xiong Chen^{1,2*}

(¹State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, ²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116)

Abstract In photocatalytic reactions, the intrinsic properties of photocatalysts directly determine reaction efficiency. However, existing photocatalysts commonly suffer from critical issues such as severe recombination of photogenerated charge carriers, limited surface active sites, and insufficient hydrophilicity, which severely



[†] These authors contributed equally to this work.

* Corresponding authors: He-tao Xu, E-mail: hetaoxu@ustc.edu.cn

Xiong Chen, E-mail: chenxiong987@fzu.edu.cn

constrain their practical applications. To address these challenges, this study systematically introduced β -mercaptoethylamine functional groups into the carbazole-based conjugated porous polymer PEC *via* a thiol-alkyne click reaction, constructing a series of porous polymer photocatalysts (PEC-1, PEC-4, PEC-8) with varying modification equivalents. Through systematic photoelectrochemical and photocatalytic characterization, the regulation mechanism and structure-function relationship of β -mercaptoethylamine functionalization on carrier behavior, surface properties, and photocatalytic activity were investigated. The results indicate that grafting β -mercaptoethylamine significantly promotes the separation and migration of photogenerated carriers while effectively enhancing the surface hydrophilicity of the material, thereby synergistically improving photocatalytic reaction kinetics. Among these, PEC-4 exhibited optimal performance in photocatalytic H₂ production, achieving an average H₂ production rate of 184.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (10 mg catalyst) under visible light irradiation and an apparent quantum efficiency of 2.1% at 450 nm. Furthermore, this porous functionalized polymer photocatalyst demonstrated excellent structural stability and catalytic durability during multiple cyclic reactions. This study provides a feasible new strategy for the precise functionalization design and performance regulation of conjugated porous polymer photocatalysts, offering important experimental evidence and theoretical references for the rational construction of highly efficient photocatalytic materials.

Keywords Carbazole-based porous polymers; Mercaptoethylamine modification; Photocatalysis; Charge carrier separation and transfer; Hydrophilicity