

文章编号: 1008-9357(2021)01-0066-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20200810001

三嗪基共轭微孔聚合物的合成及其光催化产氢性能研究

杨光, 王千, 李青音, 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)具有合成方法多样、能带结构和电子结构可调等特点, 近年成为了一类备受关注的新型光催化剂, 在光催化制氢领域具有良好的应用潜力。为了探究分子结构对CMPs光催化性能的影响, 通过分子设计, 经Pd催化的Suzuki偶联反应合成了4种三嗪基共轭微孔聚合物(TCMPs), 其中TTCMP1和TTCMP2具有噻吩单元, TFCMP1和TFCMP2具有芴单元。这些TCMPs具有较大的比表面积和与光催化分解水相匹配的光学带隙。通过对TCMPs光学性能的分析表明, 功能单元结构和连接体长度的变化可以影响其能带带隙, 从而调节聚合物的产氢性能。其中, 含芴单元的TCMPs具有更好的光催化产氢性能, 具有较长连接单元的TFCMP2在可见光下显示出更高的氢释放速率(244 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$)。

关键词: 共轭微孔聚合物; 光催化; 水分解制氢

中图分类号: O63

文献标志码: A

Synthesis and Photocatalytic Hydrogen Evolution Study of Triazine-Based Conjugated Microporous Polymers

YANG Guang, WANG Qian, LI Qingyin, REN Shijie

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

Abstract: Photocatalytic water splitting to produce hydrogen is one of the effective ways to achieve solar energy utilization, in which the key point is to develop efficient and cheap photocatalysts. Conjugated microporous polymers (CMPs), allowing the fine synthetic control over their chemical structures and electronic properties, have become a new type of photocatalysts due to their diverse synthetic modularity. In order to investigate the effects of molecular structures on the photocatalytic performance of CMPs, four triazine-based conjugated microporous polymers (TCMPs) were designed and synthesized by Suzuki coupling reaction in this work, among which, TTCMP1 and TTCMP2 contain thiophene units, and TFCMP1 and TFCMP2 possess fluorene units. These TCMPs have high specific surface areas and appropriate optical band gaps. Through optical analysis of these TCMPs, it is found that the structural change of functional units and the length of linkers can tune the energy band gap, thereby influencing the hydrogen production performance of the polymers. Results show that TFCMPs containing fluorene units show better photocatalytic hydrogen production performance. And TFCMP2 with longer linking

收稿日期: 2020-08-01

基金项目: 国家自然科学基金(51973128, 21574087); 四川省科技计划项目(2019YFG0277, 2019YJ0128)

作者简介: 杨光(1996—), 男, 研究生, 主要研究方向为共轭微孔聚合物的合成及性能。E-mail: yguang1996@163.com

通信联系人: 任世杰, E-mail: rensj@scu.edu.cn

引用格式: 杨光, 王千, 李青音, 等. 三嗪基共轭微孔聚合物的合成及其光催化产氢性能研究[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(1): 66-73.

Citation: YANG Guang, WANG Qian, LI Qingyin, *et al.* Synthesis and Photocatalytic Hydrogen Evolution Study of Triazine-Based Conjugated Microporous Polymers [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(1): 66-73.

units shows the highest hydrogen release rate of 244 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ under visible light ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$). This work provides a promising strategy for exploring the relationship between the structure and performance of CMPs for photocatalytic hydrogen evolution.

Key words: conjugated microporous polymer; photocatalysis; hydrogen evolution

随着人类社会的快速发展,对于能源的需求量正在不断增加。作为不可再生资源,化石能源的储存量有限,且化石能源的利用过程中常常会导致环境污染,使得清洁能源的开发和利用受到广泛关注。太阳能作为清洁能源的代表,取之不尽,用之不竭,已经成为能源领域研究的热点。在众多太阳能开发和利用的途径中,通过半导体催化剂将太阳能转化为氢能是一种非常清洁环保的能量转换方式^[1]。近年来,多种材料已经被开发用于光催化产氢,其中大多数研究集中于将无机半导体用作光催化剂,对有机光催化剂的探索较少^[2-4]。与无机光催化剂相比,有机光催化剂的结构和电子性能易于调控,更容易实现可见光活性^[5-8]。共轭微孔聚合物(CMPs)^[9-12]作为一种新型的有机光催化剂,具有孔结构可调控、结构稳定性强、表面积大和可见光吸收性强等优点,近年来受到广泛的关注^[13-15]。

三嗪基共轭微孔聚合物(TCMPs)因三嗪单元具有很强的吸电子特性,有助于光催化过程中电荷的分离,因此已被广泛研究用于光催化分解水制氢,近年来有一些相关的论文研究了结构对TCMPs光催化性能的影响^[16,17]。例如,Michael课题组通过Sonogashira-Hagihara偶联反应将吸电子三嗪单元和供电子单元连接起来得到了一系列含硫和氮的多孔聚合物。研究表明,通过改变供电子单元的种类,能够系统地改变聚合物的光学性质,从而优化材料的光催化产氢活性。这些聚合物展现了优异的光催化活性,其光催化产氢速率最高可达到194 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ ^[18]。最近,本课题组在TCMPs中分别引入供电子和吸电子的封端剂,研究了封端剂的引入对聚合物光催化性能的影响。结果表明,引入吸电子封端剂可以延长聚合物激发态的电子寿命,提高电子-空穴的分离效率,进而提高聚合物的产氢效率^[19]。以上研究表明,通过对结构的调控,可以改变TCMPs的光学性质,进而改善其光催化性能。

为了进一步探究TCMPs结构与性能之间的关系,本文将具有光电活性的噻吩和茱单元通过Pd催化的Suzuki偶联反应分别引入到TCMPs中,同时,通过调整链长制备了4种TCMPs,其中TTCMP1和TTCMP2具有噻吩单元,TFCMP1和TFCMP2具有茱单元。通过探索功能单元的结构变化对光催化制氢的影响,发现含茱单元的TCMPs具有更好的光催化产氢性能,且更长的连接单元有助于提高聚合物的光催化性能。其中,含有茱单元和更长连接单元的TFCMP2表现出更高的产氢速率,在可见光下产氢速率为244 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

2,5-二溴噻吩($w=99\%$)、2,7-二溴茱($w=99\%$)、四(三苯基膦)钯($w=99\%$)、1,4-苯二硼酸(M3, $w=99\%$)、4,4'-联苯二硼酸二频哪醇酯(M4, $w=99\%$)、碳酸钾($w=99\%$):分析纯,上海阿达玛斯有限公司;氰化亚铜($w=99\%$)、*N,N*-二甲基甲酰胺($w=99\%$)、三氟甲磺酸($w=99\%$):百灵威科技有限公司;三氯化铁($w=99\%$):伊诺凯科技有限公司。

2,4,6-三(5-溴-噻吩基-2-)-1,3,5-三嗪(M1)的合成参照文献[20]的实验方法,产率为88.0%。¹H-NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 7.17 (d, 3H), 7.96 (d, 3H)。元素分析,计算值: $w_C=31.94\%$, $w_H=1.07\%$, $w_N=7.45\%$;实验值: $w_C=32.43\%$, $w_H=1.21\%$, $w_N=7.57\%$ 。

2,4,6-三(7-溴-茱基-2-)-1,3,5-三嗪(M2)的合成参照文献[21]的实验方法,产率为79.6%。¹H-NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 3.96 (s, 6H), 7.43 (m, 6H), 7.60 (m, 3H), 7.67 (d, 3H), 7.83 (m, 6H)。元素分析,计算值: $w_C=62.25\%$, $w_H=2.25\%$, $w_N=5.19\%$;实验值: $w_C=61.87\%$, $w_H=3.29\%$, $w_N=5.03\%$ 。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)分析仪(瑞士Bruker公司Avance 400 MHz):以 CDCl_3 为溶剂测定;全自动元素分析仪(德国Elementer公司Vario EL);傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司FTIR-560);通过KBr压片

法测定,扫描范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$;热重分析仪(德国耐驰公司 TG209F1):升温范围为 $40\sim 800\ ^\circ\text{C}$;扫描电子显微镜(美国 FEI 公司 NanoSEM450);气体吸附仪(日本 microtrac BEL 公司 Belsorp-Max):通过 $77.3\ \text{K}$ 下的氮气吸附-脱附测试, BET 比表面积通过相对压力 $0.05\sim 0.35$ 下的氮气吸附量计算;分光光度计(日本 Shimadzu 公司 UV-3600);荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司 F-7000):激发波长为 $373\ \text{nm}$;电化学工作站(上海辰华公司 CHI 660E):聚合物的最高占据电子轨道(HOMO)能级可以通过公式 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{ox}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]\ \text{eV}$ ^[19] 计算;最低未占据电子轨道(LUMO)能级通过公式 $E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_{\text{g}}$ 计算,其中 E_{ox} 为氧化电位, E_{g} 为光学带隙;光催化系统(北京泊菲莱科技有限公司 Labsolar-III AI):将 $20\ \text{mg}$ 聚合物粉末加入 $90\ \text{mL}$ 去离子水中,再加入 $10\ \text{mL}$ 三乙醇胺作为空穴捕捉剂,超声分散 $1\ \text{h}$,氮气为载气, $300\ \text{W}$ 氙气灯作为光源,产生的氢气通过在线气相色谱仪检测。

1.3 聚合物的合成

聚合物 TTCMPs 由含噻吩的单体 **M1** 分别和 **M3**、**M4** 聚合制备;TFCMPs 由含芴的单体 **M2** 分别和 **M3**、**M4** 聚合制备。其具体合成路线如图 1 所示。

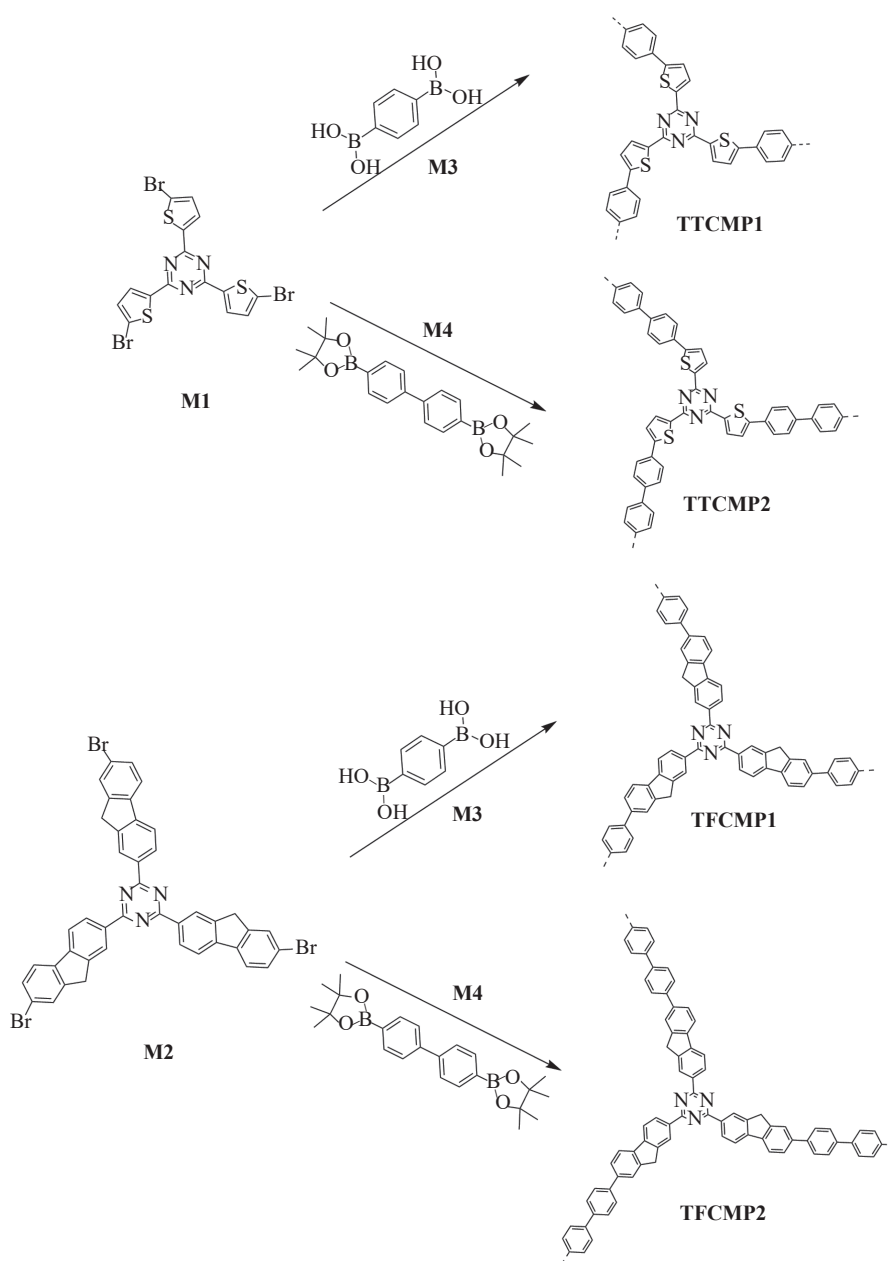


图 1 聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of polymers TTCMP1, TTCMP2, TFCMP1 and TFCMP2

将 **M1** (112 mg, 0.2 mmol)、**M3** (50 mg, 0.3 mmol)、 K_2CO_3 (662 mg, 4.8 mmol) 加入三颈瓶中, 抽换气除去体系中的氧气, 加入 DMF (40 mL) 和去离子水 (2.4 mL), 鼓泡 1 h 后加入四(三苯基膦)钯 (12 mg, 10 μ mol) 再鼓泡 0.5 h, 加热至 150 $^{\circ}C$ 反应 96 h 后抽滤, 然后用去离子水、甲醇、三氯甲烷、丙酮洗涤沉淀, 索氏提取进一步分离提纯, 最后将得到的产物于 120 $^{\circ}C$ 真空干燥得淡黄色粉末状固体 TTCMP1 (72 mg, 产率 82.8%)。

其他聚合物的制备与 TTCMP1 类似。TTCMP2: 黄色粉末状固体, 产率 82.9%。TFCMP1: 白色粉末状固体, 产率 90.7%。TFCMP2: 黄色粉末状固体, 产率 89.4%。

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构分析

聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 均为不溶不熔的粉末, 经溶剂测试不溶于乙酸乙酯、丙酮、甲醇、二氯甲烷、甲苯、四氢呋喃等常见有机溶剂, 在各种酸或碱的水溶液中也不会发生性质变化, 证明 TCMPs 具有良好的溶剂稳定性。

红外光谱 (图 2) 显示所有的单体 (**M1**、**M2**) 和聚合物 (TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2) 在 1 500~1 510, 1 360~1 370 cm^{-1} 和 790~800 cm^{-1} 均存在三嗪环的特征峰。与单体 **M1**、**M2** 相比, 聚合物 TCMPs 在 510 cm^{-1} 处 C-Br 键的特征峰消失, 说明聚合反应成功。

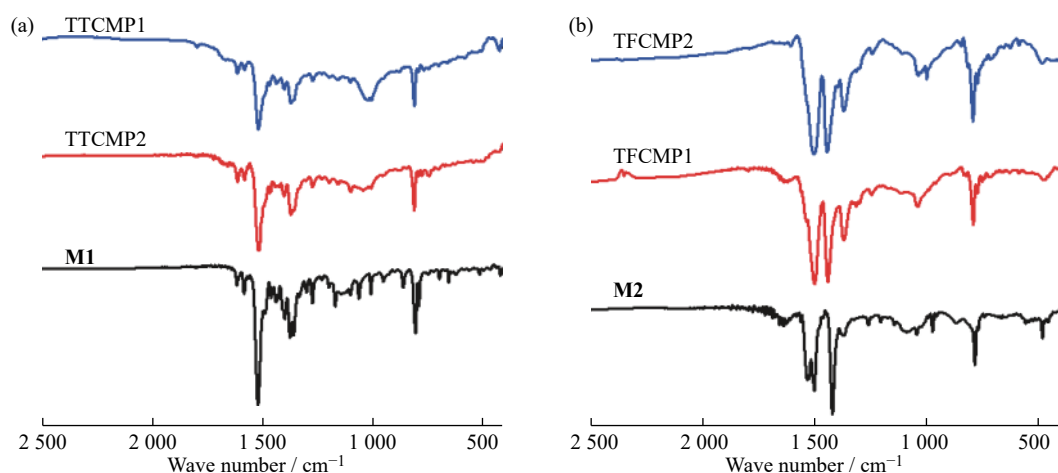


图 2 (a) **M1**、TTCMP1、TTCMP2 和 (b) **M2**、TFCMP1、TFCMP2 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) **M1**, TTCMP1, TTCMP2 and (b) **M2**, TFCMP1, TFCMP2

氮气气氛下的热重分析 (图 3) 显示 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 质量减少 10% 时的温度分别为 614、628、551、623 $^{\circ}C$, 并且所有聚合物在 800 $^{\circ}C$ 仍有超过 55% 的质量残留, 表明所有 TCMPs 均表现出良好的热稳定性。

从扫描电子显微镜 (图 4) 能够看出, 采用不同单体得到的 TCMPs 其表观形貌是不同的, 具有噻吩单元的 TTCMPs 是紧密堆积的纳米颗粒 (图 4(a, b)), 而具有苜单元的 TFCMPs 的形貌则是不规则棒状 (图 4(c, d))。

2.2 聚合物孔性能分析

为了表征 TCMPs 的孔隙率参数, 在 77 K 下测定了聚合物的氮气吸脱附曲线, 4 种 TCMPs 都表现

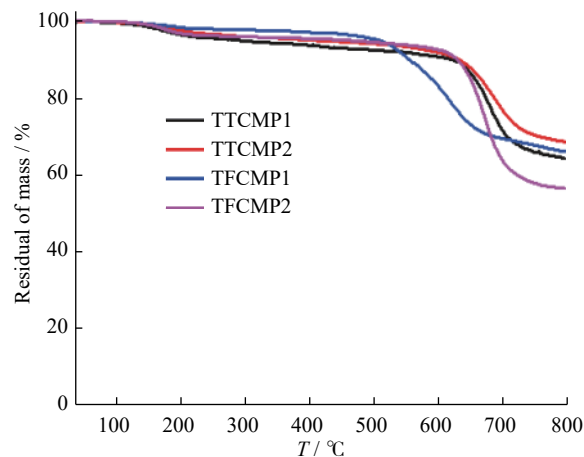


图 3 聚合物的热失重分析曲线

Fig. 3 TGA curves of the polymers

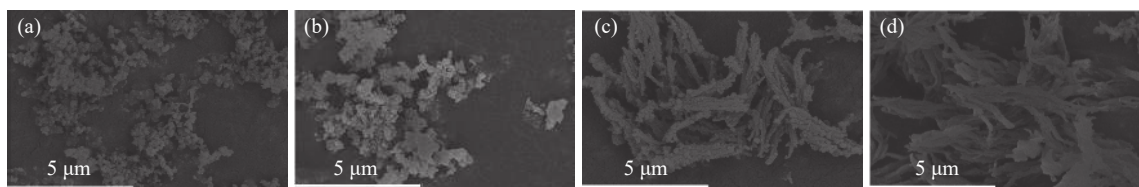


图 4 (a)TTCMP1、(b)TTCMP2、(c)TFCMP1 和(d)TFCMP2 的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of (a) TTCMP1, (b) TTCMP2, (c) TFCMP1 and (d) TFCMP2

为 I 型 IV 型相结合的氮气吸脱附曲线特征。从氮气吸脱附等温线图中(图 5(a))可以看出,在低压区($p/p_0 < 0.1$),4 种聚合物的吸附量快速上升,说明这些聚合物均具有较为明显的微孔结构;在相对较高的压力区,氮气吸附量也有明显上升,并存在回滞环,表明其结构中存在由于颗粒堆积以及自身交联形成的介孔结构。通过 BET 方法和 t-plot 方法分别计算得到 4 种聚合物的 BET 比表面积(S_{BET})、总孔体积(V_{Total})和微孔体积(V_{Micro})(表 1)。聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的 S_{BET} 分别为 364、338、301 m^2/g 和 347 m^2/g 。从比表面积和微孔体积数值上可以看到,4 种聚合物的微孔体积和比表面积都较为接近。图 5(b)为根据非定域密度泛函理论(NLDFT)计算得到的 4 种聚合物的孔径分布图,聚合物的孔径都集中分布在 1 nm 和 2 nm 左右,并且具有少量的介孔结构,这与氮气吸脱附曲线的结果相吻合。

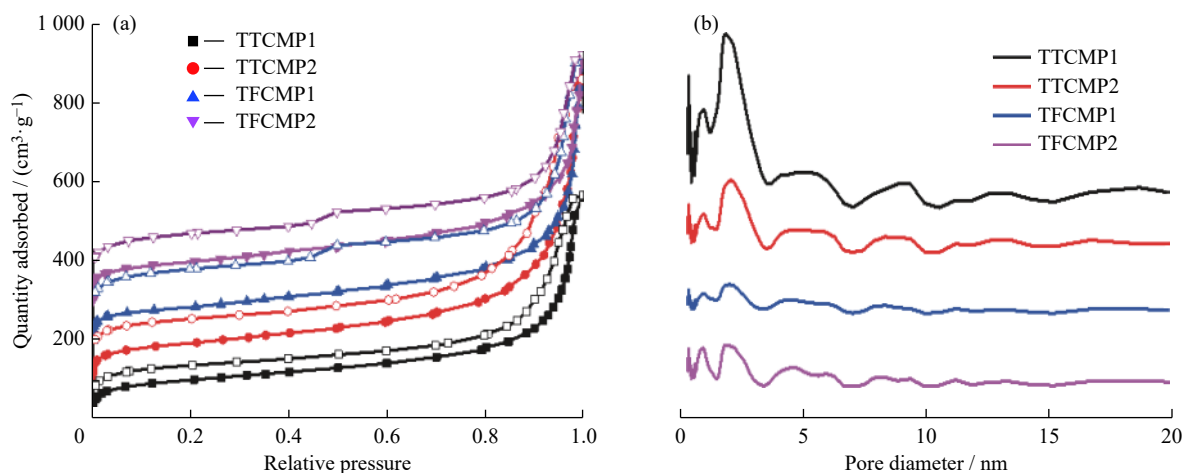
图 5 (a)聚合物的 N_2 吸脱附等温曲线(为了曲线清晰可见,每个聚合物吸脱附曲线起点依次向上平移 $100 \text{ cm}^3/\text{g}$);(b)孔径分布曲线Fig. 5 (a) Nitrogen sorption isotherms for polymers (For clarity, the isotherms are shifted vertically by $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ relative to each other); (b) Pore size distribution profile for polymers

表 1 聚合物的孔径

Table 1 Porosity properties of polymers

Polymer	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) (p/p_0=0.990)$	$V_{\text{Micro}} / V_{\text{Total}}$
TTCMP1	364	0.38	0.83	0.46
TTCMP2	338	0.37	1.08	0.34
TFCMP1	301	0.41	0.94	0.44
TFCMP2	347	0.38	0.78	0.49

2.3 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱分析

从 4 种聚合物的紫外-可见吸收光谱可以看出,4 种聚合物的吸收光谱都拓宽到了可见光区(图 6(a))。聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的吸收边波长分别为 535、515、460 nm 和 460 nm。通过吸收边计算出来的光学带隙(E_g)分别为 2.57、2.64、2.96 eV 和 3.01 eV(表 2),可见含噻吩的 TTCMPs 显示出比相应的含芴的 TFCMPs 更窄的光学带隙。

4 种聚合物的固体荧光光谱如图 6(b)所示,在波长为 365 nm 的光激发下,4 种聚合物均在可见光区域发

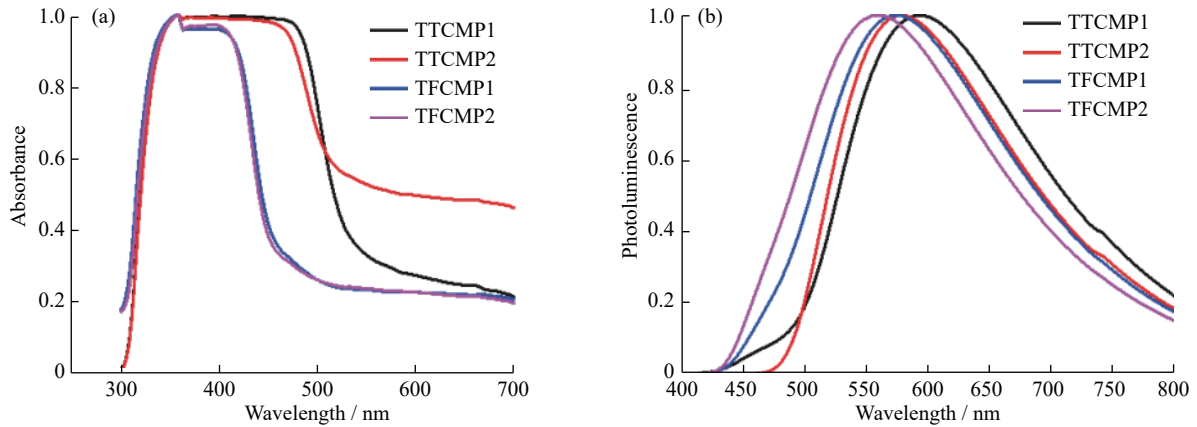


图6 聚合物的(a)紫外-可见吸收光谱和(b)荧光光谱

Fig. 6 (a) UV-Vis absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of polymers

表2 聚合物的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of TCMPs

Polymer	E_{ox}/eV	E_{HOMO}/eV	E_g/eV	E_{LUMO}/eV
TTCMP1	0.78	-5.23	2.57	-2.91
TTCMP2	0.78	-5.23	2.64	-2.82
TFCMP1	0.75	-5.20	2.96	-2.50
TFCMP2	0.77	-5.22	3.01	-2.52

出荧光。聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的最大发射波长分别为 593、578、575 nm 和 560 nm。从荧光发射位置上来看,与 TFCMPs 相比, TTCMPs 荧光发射位置出现了红移,与紫外-可见吸收光谱现象相同。造成这种现象的原因是噻吩作为强供电子基团,可以与吸电子的三嗪基团构成推拉电子结构,从而形成分子内电荷转移。

2.4 电化学性能分析

通过电化学工作站测得聚合物的循环伏安曲线(CV 曲线)如图 7 所示。表 2 总结了这 4 种 TCMPs 的氧化电位、LUMO 能级、光学带隙和 HOMO 能级。聚合物 TTCMP1、TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的 LUMO 能级分别为 -2.91、-2.82、-2.50 eV 和 -2.52 eV,所有 TCMPs 的 LUMO 能级均高于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的还原电势(-4.5 eV),表明 4 种聚合物均能提供足够的热力学驱动力分解水产氢。

2.5 可见光光催化水分解测试分析

通过对聚合物多孔性能和光学性能表征数据进行分析可以看出,4 种聚合物均具有较高的比表面积和较适宜的能带间隙以及 LUMO 能级,因此

可以将其作为光催化剂应用于水分解产氢。将 4 种 TCMPs 分别分散到水中,以三乙醇胺作为空穴捕捉剂,在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)的照射下连续反应 6 h,每隔 1 h 通过气相色谱检测产氢量。TTCMP1 在可见光下照射 6 h 后仍然没有氢气的产生,而其余的 TCMPs 都具有产氢效果。其中, TTCMP2、TFCMP1 和 TFCMP2 的产氢效率分别为 113, 106 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 和 244 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ (图 8(a))。含有苄单元的 TFCMP1 和 TFCMP2 比含有噻吩单元的 TTCMP1 和 TTCMP2 具有更好的光催化产氢效果。原因可能是含苄单元的 TFCMP1 和 TFCMP2 具有与光催化分解水更为匹配的能带间隙和 LUMO 能级值(-2.50, -2.52 eV)。同时, TFCMP1 和 TFCMP2 的 LUMO 能级值与 H^+ 还原为氢气的电位(-4.5 eV)之间的差值更大,导致 TFCMPs 催化产氢的热力学驱动力更

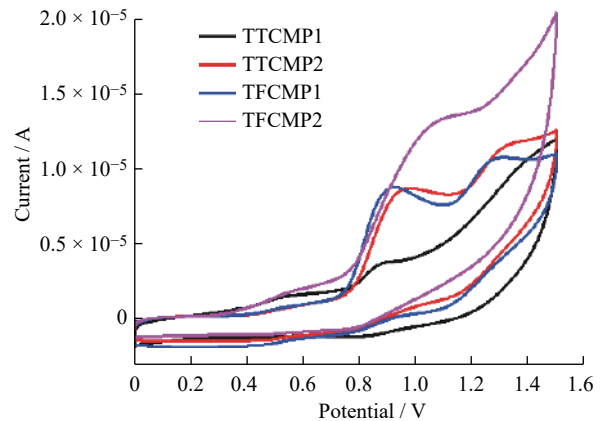


图7 聚合物的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of polymers

大,从而更易发生产氢反应。TFCMP2的产氢速率高于TTCMP1的相应值,可能是因为其产氢效率受热力学驱动力和能带间隙两种因素的共同影响所致^[11]。

本课题组进一步测试了可见光下产氢效果最好的TFCMP2的循环性能,如图8(b)所示,经过3次(18 h)的循环后,聚合物仍保持很好的产氢速率,证明其具有较好的循环性能。

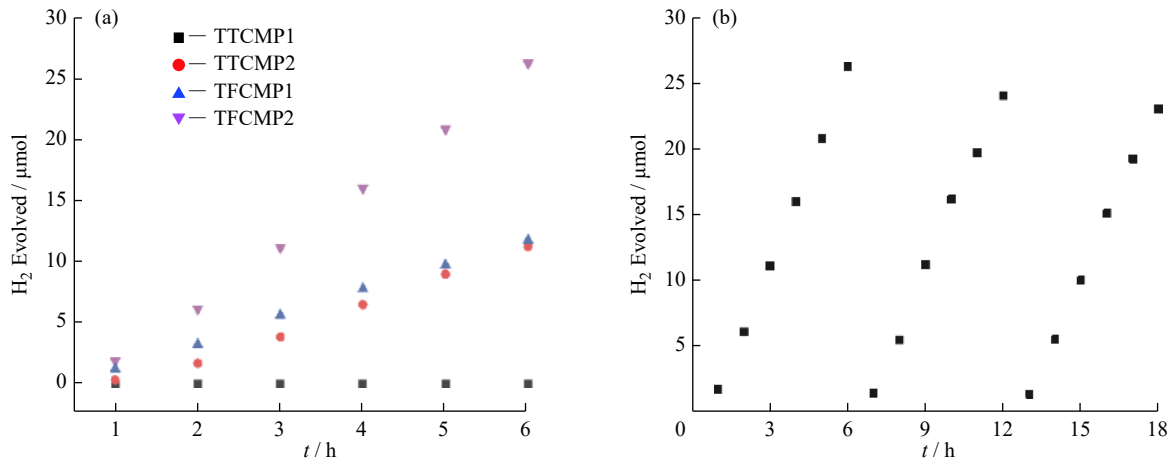


图8 (a)聚合物的光催化水分解产氢量与时间的关系($\lambda > 420 \text{ nm}$); (b) TFCMP2的循环效率

Fig. 8 (a) Time course of H₂ evolution from water by the TCMPs under visible light irradiation ($\lambda > 420 \text{ nm}$); (b) Cycling test using TFCMP2

同时,本课题组测试了4种TCMPs的光电流强度(图9(a))和交流阻抗(图9(b)),可以看到TFCMP2具有最大的光电流强度,说明其具有最高的电子迁移率,其中,TFCMP2具有最小的交流阻抗,表明其电子-空穴对的分离效率最高,这与4种TCMPs的产氢速率一致。

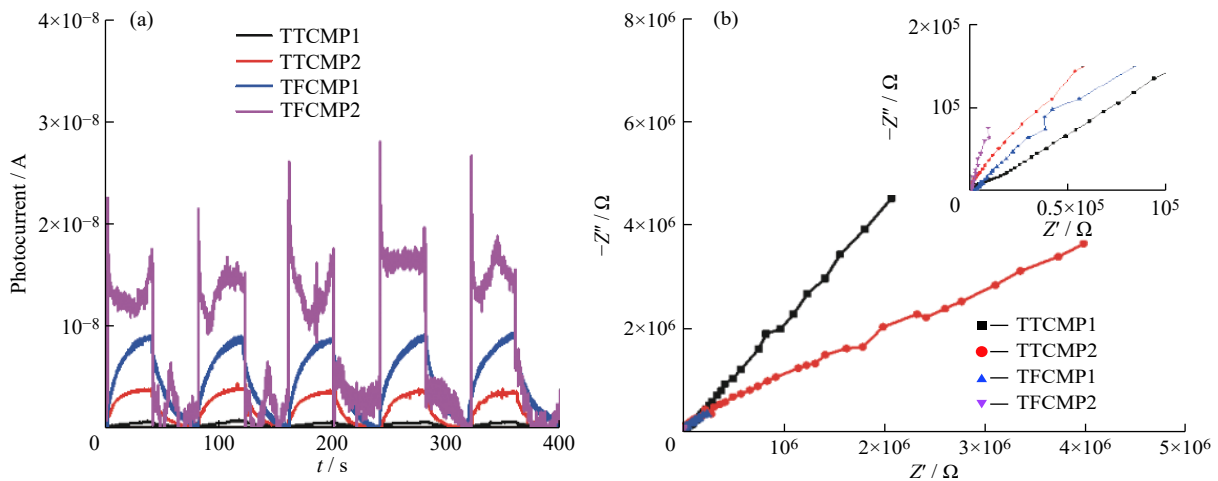


图9 聚合物的(a)光电流响应曲线与(b)电化学阻抗曲线

Fig. 9 (a) Photocurrent response curves and (b) EIS Nyquist plots of polymers

3 结论

(1)通过Pd催化的Suzuki偶联反应制备含噻吩单元的TTCMP1和TTCMP2和含茱单元的TFCMP1和TFCMP2这4种三嗪基共轭微孔聚合物。

(2)在波长420 nm以上的可见光照射下,除TTCMP1不具备产氢能力外,TTCMP2、TFCMP1和TFCMP2均可以产生氢气,它们的产氢效率分别为113、106、244 μmol/(h·g)。通过调控聚合物的化学结构可以调节其能带间隙,从而调节其光催化水分解的产氢性能。

参考文献:

- [1] 张杭,王磊,徐航勋.用于光催化全解水的二维高分子材料研究进展[J].*功能高分子学报*, 2019, 32(2): 140-154.
ZHANG Hang, WANG Lei, XU Hangxun. Recent progress in developing two-dimensional polymers for photocatalytic overall water splitting [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(2): 140-154.
- [2] CHEN X, SHEN S, GUO L, *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(11): 6503-6570.
- [3] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(1): 253-278.
- [4] YANG L, ZHOU H, FAN T, *et al.* Semiconductor photocatalysts for water oxidation: Current status and challenges [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(15): 6810-6826.
- [5] ANTHONY J E, FACCHETTI A, HEENEY M, *et al.* n-Type organic semiconductors in organic electronics [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(34): 3876-3892.
- [6] SHUAI Z, GENG H, XU W, *et al.* From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(8): 2662-2679.
- [7] ZHANG G, LAN Z, WANG X. Conjugated polymers: Catalysts for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(51): 15721-15727.
- [8] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [9] 张杭,王磊,程浩,等.低带隙氮杂稠环共轭微孔聚合物用于光催化染料的降解[J].*功能高分子学报*, 2020, 33(4): 333-341.
ZHANG H, WANG L, CHENG H, *et al.* A low bandgap aza-fused conjugated microporous polymer for photocatalytic dye degradation [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(4): 333-341.
- [10] BI J, FANG W, LI L, *et al.* Covalent triazine-based frameworks as visible light photocatalysts for the splitting of water [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(20): 1799-1805.
- [11] MEIER C B, SPRICK R S, MONTI A, *et al.* Structure-property relationships for covalent triazine-based frameworks: The effect of spacer length on photocatalytic hydrogen evolution from water [J]. *Polymer*, 2017, 126: 283-290.
- [12] SPRICK R S, JIANG J X, BONILLO B, *et al.* Tunable organic photocatalysts for visible-light-driven hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(9): 3265-3270.
- [13] JIANG J X, SU F, TREWIN A, *et al.* Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 8574-8578.
- [14] DAWSON R, ADAMS D J, COOPER A I. Chemical tuning of CO₂ sorption in robust nanoporous organic polymers [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(6): 1173-1177.
- [15] JIANG J, SU F, TREWIN A, *et al.* Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(24): 10712-10713.
- [16] YU J, SUN X, XU X, *et al.* Donor-acceptor type triazine-based conjugated porous polymer for visiblelight-driven photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 257: 117935.
- [17] WANG J, OUYANG G, WANG Y, *et al.* 1, 3, 5-Triazine and dibenzo[*b, d*]thiophene sulfone based conjugated porous polymers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(10): 1601-1604.
- [18] SCHWARZ D, KOCHERGIN Y S, ACHARJYA A, *et al.* Tailored band gaps in sulfur-and nitrogen-containing porous donor-acceptor polymers [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2017, 23(53): 13023-13027.
- [19] DING K, ZHANG Q, LI Q, *et al.* Terminal group effect of conjugated microporous polymers for photocatalytic water-splitting hydrogen evolution [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2019, 220(19): 1900304.
- [20] YASUDA T, SHIMIZU T, LIU F, *et al.* Electro-functional octupolar π -conjugated columnar liquid crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34): 13437-13444.
- [21] OMER K M, KU S, CHEN Y, *et al.* Electrochemical behavior and electrogenerated chemiluminescence of star-shaped D-A compounds with a 1, 3, 5-triazine core and substituted fluorene arms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(31): 10944-10952.