



國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

萘雙亞醯胺衍生物於光催化產氫反應

Photo-induced hydrogen evolution catalyzed by

naphthalene diimide derivatives

李浩廷

Hao-Ting Lee

指導教授:賴育英 博士

Advisor: Dr. Yu-Ying Lai

中華民國 108 年 7 月

July, 2019

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

萘雙亞醯胺衍生物於光催化產氫反應

Photo-induced hydrogen evolution catalyzed by naphthalene
diimide derivatives

本論文係李浩廷君（學號 R06549013）在國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 108 年 07 月 24 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

賴育英

（簽名）

（指導教授）

王立英

游文岳

劉沂欣

系主任、所長

賴育英代

（簽名）



致謝

碩士生涯轉瞬即逝，感謝賴育英老師兩年以來的教誨與扶植，每每遭遇瓶頸老師皆會於百忙之中抽空與學生進行討論，並提供寶貴建議給予學生研究上莫大的幫助，且於合成實驗、理論計算及論文撰寫上，給予指導與指正，耐心包容學生的錯誤，除實驗研究之外，老師亦會親切的分享許多有趣的生活經驗，讓我於這兩年間受益良多。同樣要感謝台大化工所吳紀聖老師以及其實驗室同學，提供儀器以及經驗上的協助，於產氫的實驗架設與進行上提供意見，使產氫實驗能夠順利進行並逐步獲得改善。另外也要感謝凝態中心王立義老師、師大化學劉沂欣老師、台大化工游文岳老師在口試時所給予的寶貴意見，提出不同領域的見解並提出此研究未來更多的可能性及發展性。也很感謝實驗室同學與學長這兩年間的陪伴，經過一同討論激盪出更多對研究上的想法，也因為有這群工作夥伴更豐富了我作為研究生的生活，其中特別感謝楊皓任學長於理論計算、研究數據的分析及呈現上傾囊相授，如醍醐灌頂般使我成長，著實讓我崇拜萬分。最後要感謝我的家人的支持使我能夠專心於研究，不須為其他生活瑣事所煩擾，僅以此篇論文獻給所有曾給予我幫助的人。

摘要



發展可利用之再生能源是近年來相當受重視之研究題材，其中共軛高分子於光催化產氫之研究引起眾多學者之注意，由於氫氣被認為是極具發展潛力之再生能源，不僅不會產生對環境有害之副產物，還可將其利用於燃料電池發電亦可作為工業原料使用。於此篇論文中，我們使用萘雙亞醯胺與一系列電子予體，如聯苯、雙噻吩和具不同數量三鍵取代基之苯環進行聚合，得到 **P1-P5** 聚合物，另外亦使用芴單元合成出 **P6** 及 **SPF** 系列之聚合物，並將其作為光觸媒利用於產氫之研究，我們所合成出之聚合物的確具有產氫之功用，其中 **P2** 展現最佳之產氫效率 $1.70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。此外我們亦合成具水相官能基之 **P7** 及 **SPF1**，指出藉由合成水相官能基可有效提升產氫效率。此外，有機光觸媒亦可用於混摻無機光觸媒，改善無機光觸媒吸收較偏紫外光之缺點，進而提升產氫效率。最後我們將產氫反應後之溶液進行質譜儀量測，透過分析反應後之產物，期望能一窺產氫機制的奧秘。

關鍵詞：再生能源；光催化產氫；高分子；光觸媒；萘雙亞醯胺。

Abstract



Much research effort has been devoted to the field of renewable energy. Recently, photo-induced hydrogen evolution catalyzed by conjugated polymers has attracted research attention. On account of fact that hydrogen is considered a clean energy source, it can not only be applied to the fuel cell, but also be used as industrial materials. Herein, naphthalene diimide (NDI) was polymerized with various electron donors, such as biphenyl, bithiophene, and ethynylbenzene, respectively, through Stille or Sonogashira coupling to furnish **P1** to **P5**. Furthermore, fluorene was also utilized in the polymerization to afford **P6** and **SPF**. All polymers were found to be active in the photo-induced hydrogen evolution reaction. **P2** exhibited a highest hydrogen evolution rate (HER) of $1.70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ among these photocatalysts. **P6** and **SPF** were functionalized with hydrophilic moieties to give **P7** and **SPF1**, resulting in higher HERs. Moreover, synthesized polymers were blend with inorganic photocatalysts and improved HERs were observed. Last but not least, a mixture subsequent to the hydrogen evolution reaction was analyzed by mass spectrometry, revealing the possible working principles for the photo-induced hydrogen evolution.

Keyword: renewable energy; photo-induced hydrogen evolution; polymer; photocatalyst; naphthalene diimide.

目錄



第 1 章 緒論	1
1-1 光催化產氫.....	1
1-2 有機高分子材料於產氫之應用.....	5
第 2 章 結果與討論	33
2-1 氫氣之定量.....	33
2-2 背景實驗	33
2-3 NDI 衍生物之合成及結構鑑定	34
2-4 NDI 衍生物之吸收光譜、能階及產氫效率比較.....	45
2-5 Fluorene 系統之高分子	52
2-6 有機材料與無機材料之混摻系統.....	55
2-7 利用質譜儀研究犧牲劑之反應.....	58
第 3 章 結論	62
第 4 章 實驗	65
4-1 試藥	65
4-2 實驗儀器	65
4-3 光催化產氫之實驗.....	67
4-4 有機及無機光觸媒之混摻.....	68
4-5 合成	69
第 5 章 參考文獻	81
第 6 章 附錄	88

圖目錄



圖 1 光催化水裂解之水循環-(a)在光觸媒作用下，利用太陽能裂解水轉換為可儲存之氫氣及氧氣；(b)將氫氣及氧氣應用於燃料電池或工業原料；(c)燃料電池產生電力及水；(d)將水重複利用至水裂解反應。	2
圖 2 無機光觸媒於真空條件之能階分布。	3
圖 3 具水裂解活性之光觸媒所需能階條件。	4
圖 4 C-rich g-C ₃ N ₄ 合成途徑及結構分布示意圖(Reproduced from Ref. 12 with permission from the Royal Society of Chemistry.) ¹² 。	9
圖 5 PC _z F, PFO, PFBT 和 g-C ₃ N ₄ 分別之 (a)紫外可見光吸收能譜。(b)能階分布。(c)光催化產氫效率(於 $\lambda > 420$ nm, 10 vol% TEOA 溶液並添加 1 wt% 鉑金屬之環境)。(d)不同波長照射下之外部量子產率(Apparent quantum yield, AQY) ²¹ 。(Reproduced from Ref. 21 with permission from the Wiley Online Library.)	14
圖 6 (a)Lotsch 及 Ochsenfeld 等人合成之不同氮數(N ₀ -N ₃)COF 結構。(b)二面角(dihedral angle)之示意圖 ²³ 。(Reproduced from Ref. 23 with permission from the Nature Communications.)	18
圖 7 Cooper 等人藉由鈴木偶合及酸催化反應合成之 CTF1-4 ²⁷ 。(Reproduced from Ref. 27 with permission from the ScienceDirect.)	19
圖 8 Müllen 等人合成之 ANW1-4 結構及光學性質 ²⁹ 。(Reproduced from Ref. 29 with permission from the Royal Society of Chemistry.)	21
圖 9 VH-MON 之合成途徑 ³⁰ 。(Reproduced from Ref. 30 with permission from the Royal Society of Chemistry.)	21
圖 10 Wang 等人合成之 Benzothiadiazole 系列結構 ³³ 。(Reproduced from Ref. 33 with permission from the Wiley Online Library.)	24
圖 11 Cooper 等人合成之 15 種 CP-CMP 光觸媒。(產氫條件: 100 mg 光觸媒	

懸浮於 20 vol % Diethylamine/water 溶液，於 $\lambda > 420$ nm 反應 6 h.) ³⁴ (Reproduced from Ref. 34 with permission from the ACS Publications.) ...25	
圖 12 Cooper 等人合成之光觸媒結構 ³⁵ 。(Reproduced from Ref. 35 with permission from the Wiley Online Library.)27	
圖 13 Tian 等人合成之 Pdots PFBT 結構示意圖 ³⁶ 。(Reproduced from Ref. 36 with permission from the Wiley Online Library.)28	
圖 14 文獻中所合成之 NDI 系列聚合物能階分布 ³⁸⁻⁴¹ 。32	
圖 15 文獻中所合成之 NDI 系列聚合物之結構圖 ³⁸⁻⁴¹ 。32	
圖 16 理想氣體方程式。33	
圖 17 P1 之 ¹³ C 固態 NMR (600 MHz)。38	
圖 18 P2 之 ¹³ C 固態 NMR (600 MHz)。39	
圖 19 P3 之 ¹³ C 固態 NMR (600 MHz)。39	
圖 20 P4 、 NDIButyl 及 compound 4 之 ¹ H NMR (400 MHz, d-chloroform)。41	
圖 21 P5 、 NDIButyl 及 compound 5 之 ¹ H NMR (400 MHz, d-chloroform)。42	
圖 22 P6 、 NDIButyl 及 compound 6 之 ¹ H NMR (400 MHz, d-chloroform)。43	
圖 23 P6 及 P7 之 ¹ H NMR (400 MHz, d-chloroform)。45	
圖 24 P1-P3 漫反射式吸收光譜。46	
圖 25 P4-P7 紫外可見光吸收光譜。46	
圖 26 P1-P6 產氫效率。將 5 mg 光觸媒懸浮於 25 mL TEA : MeOH : Water = 1 : 1 : 1 之混和溶液，並使用模擬太陽光照射產氫。47	
圖 27 Cooper 以固定比例之甲醇，調整三乙胺與水比例之產氫效率分布圖 ³² 。 (Reproduced from Ref. 32 with permission from the Nature Communications.)	

.....	49
圖 28 P2 於固定甲醇比例，調整三乙胺及水比例之混和溶液下之產氫效率 (Entry 1-3)。	50
圖 29 P2 於 TEA 及水混和溶液下之產氫效率(Entry 4)。	50
圖 30 5 mg P2 分別懸浮於(左)三乙胺、甲醇及水(1:1:1)，(右)三乙醇胺及水(1:2)之混和溶液。	51
圖 31 SPF 及 SPF1 之吸收光譜。	53
圖 32 (左圖)產氫反應前 SPF1 與三乙醇胺及水之混和溶液。(右圖) SPF1 產氫反應照光過程產生藍光現象。	54
圖 33 P6 、 SPF 及無機材料(TiO_2 和 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$)之吸收光譜。	56
圖 34 固定 P6 濃度(0.025 mg mL^{-1})加入不同濃度 TiO_2 (0.025 、 0.05 、 0.075 mg mL^{-1})之光致發光能譜。	56
圖 35 固定 P6 濃度(0.025 mg mL^{-1})加入不同濃度 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$ (0.05 、 0.10 、 0.15 mg mL^{-1})之光致發光能譜。	57
圖 36 未經處理之三乙胺對照組質譜訊號。	59
圖 37 經光照(未經太陽光模擬濾鏡之 Xe-lamp 光源)反應後之三乙胺質譜訊號。	59
圖 38 以 PPP 為光觸媒，在混和溶液中($\text{TEA} : \text{MeOH} : \text{water} = 1 : 1 : 1$)照光(未經太陽光模擬濾鏡之 Xe-lamp)反應後之質譜訊號。	60
圖 39 P4-P7 、 SPF 及 SPF1 之 HOMO、LUMO 能階分布(P4 及 P5 取自溶解於 chloroform 層之 oligomer 進行測量)。	63
圖 40 NDIButyl 之 ^1H NMR (400 MHz , d-chloroform)。	88
圖 41 NDIButyl 之 ^{13}C NMR (100 MHz , d-chloroform)。	88
圖 42 1,4-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz , d-chloroform)。	89

圖 43 1,4-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (125 MHz, d-chloroform)。	89
圖 44 Compound 1 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	90
圖 45 Compound 1 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	90
圖 46 1,3,5-tri((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	91
圖 47 1,3,5-tri((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	91
圖 48 Compound 2 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	92
圖 49 Compound 2 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	92
圖 50 1,2,4,5-tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	93
圖 51 1,2,4,5-tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (125 MHz, d-chloroform)。	93
圖 52 Compound 3 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	94
圖 53 Compound 3 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	94
圖 54 Compound 4 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	95
圖 55 Compound 4 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	95
圖 56 Compound 5 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	96
圖 57 Compound 5 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	96
圖 58 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	97
圖 59 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	97
圖 60 Compound 6 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	98

圖 61 Compound 6 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。	98
圖 62 P6 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	99
圖 63 P7 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	99
圖 64 SPF 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。	100
圖 65 SPF1 之 ^1H NMR (400 MHz, D_2O)。	100
圖 66 P1 紅外光譜(infrared spectrum)。	101
圖 67 P2 紅外光譜(infrared spectrum)。	101
圖 68 P3 紅外光譜(infrared spectrum)。	102
圖 69 P4 紅外光譜(infrared spectrum)。	102
圖 70 P5 紅外光譜(infrared spectrum)。	103
圖 71 PPP 漫反射式吸收光譜。	103
圖 72 P4-P7 、 SPF 及 SPF1 之還原電位。	104
圖 73 P1 熱重分析圖。	105
圖 74 P2 熱重分析圖。	105
圖 75 P3 熱重分析圖。	106
圖 76 P4 熱重分析圖。	106
圖 77 P5 熱重分析圖。	107
圖 78 P6 熱重分析圖。	107
圖 79 P7 熱重分析圖。	108
圖 80 SPF 熱重分析圖。	108
圖 81 SPF1 熱重分析圖。	109
圖 82 不添加光催化劑之各種混和溶液在模擬太陽光(with filter)下之背景產 氫。	109
圖 83 不添加光催化劑之各種混和溶液在 300 W Xe lamp 下之背景產氫。	110



圖示目錄

圖示 1 常見之犧牲試劑。	4
圖示 2 g-C ₃ N ₄ 之結構與其基本建構單元 ⁶ 。	5
圖示 3 (a) 水裂解為氫氣及氧氣之半反應及全反應；(b) 水先氧化為過氧化氫， 再生成氫氣及氧氣之半反應及全反應 ¹¹ 。	8
圖示 4 文獻上與 g-C ₃ N ₄ 混摻之高分子結構。	11
圖示 5 聯鄰甲苯氨氧化之反應途徑 ¹⁶ 。	11
圖示 6 PAN 經熱處理後所形成的石墨狀之層片結構 ²⁰ 。	13
圖示 7 TFPT-COF 之反應途徑及結構。	16
圖示 8 Thomas 等人合成非晶型三氮六環前驅物，再反應為三氮六環之反應 途徑。	18
圖示 9 Eosin-Y 及 N719 結構。	22
圖示 10 線性之 CP-CMP 結構 ³⁴ (Reproduced from Ref. 34 with permission from the ACS Publications.)。	25
圖示 11 等人合成之 PFTFQ-PtPy 及 PFTFQ-PtIq 結構。	29
圖示 12 Xu 等人合成之 PTEPB 及 PTEB 結構 ⁴³ 。(Reproduced from Ref. 43 with permission from the Wiley Online Library.)	35
圖示 13 線性及共價網狀高分子之合成結構。	36
圖示 14 Compound 1-3 之合成。	37
圖示 15 P1-P3 之合成。	37
圖示 16 烏爾曼反應(Ullmann reaction)之反應機構及 P3 實際合成之可能結構。	40
圖示 17 Compound 4, 5 之合成。	41
圖示 18 P4 及 P5 以 Stille coupling 聚合之反應途徑。	41
圖示 19 Compound 6 之合成	43

圖示 20 P6 以 Suzuki-Miyaura reaction 聚合之反應途徑。.....	43
圖示 21 P7 之反應途徑。.....	44
圖示 22 SPF 及 SPF1 之反應結構及途徑。.....	52
圖示 23 根據 $m/z = 118.12$ 及 201.23 數據畫出之可能結構。.....	60
圖示 24 推測三乙按照光反應之可能機制。.....	61
圖示 25 PPP 於產氫反應之可能反應機制。.....	61





第 1 章 緒論

1-1 光催化產氫

1-1-1 光催化產氫之背景

現今世界中主要的能量來源為化石燃料，但隨著大量的能源使用，化石燃料的消耗速度已經遠超過其生成的速度，導致化石燃料的短缺問題逐漸被世人所重視。除此之外，化石燃料燃燒釋放能量的過程中，會伴隨著大量的溫室氣體產生，其主要成分為二氧化碳，另外亦會產生，如氮氧化合物、二氧化硫、其他有機化合物及重金屬等會對環境及氣候造成影響之副產物。因此，發展對環境友善且可自動再生之能源，如太陽能、風力、水力、潮汐、地熱…等被視為可解決能源短缺問題的有效方案，已成為學術與企業界熱門之研究主題。其中又以太陽能最具有普通性及永久性，因此吸引了許多研究學者的目光，紛紛投入如矽基太陽能電池(silicon solar cell)、碲化鎘太陽能電池(CdTe solar cell)、銅銦鎳矽太陽能電池(CIGS solar cell)、染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell)、有機太陽能電池(organic solar cell)、鈣鈦礦太陽能電池(perovskite solar cell)、量子點太陽能電池(quantumdot solar cell)等不同的光電轉換模組，然而這些研究大多著重於將太陽能直接轉換為電能，除了將太陽能轉換為電能外，另一可行方案為將其轉換為可儲存之化學能(如圖 1)，利用光能將水裂解為可儲存之氫氣及氧氣，其中氫氣不僅為重要的工業原料，可用於合成氨及甲醇，亦能直接作為燃料使用，若運用於燃料電池亦能產生電能，其副產物-水，則可再次回歸至循環中，再經裂解產生氫氣及氧氣，此種能源產生方式亦屬於再生能源，且不會產生出二氧化碳，增加地球溫室氣體的含量，被認為是相當具有發展潛力之再生能源。

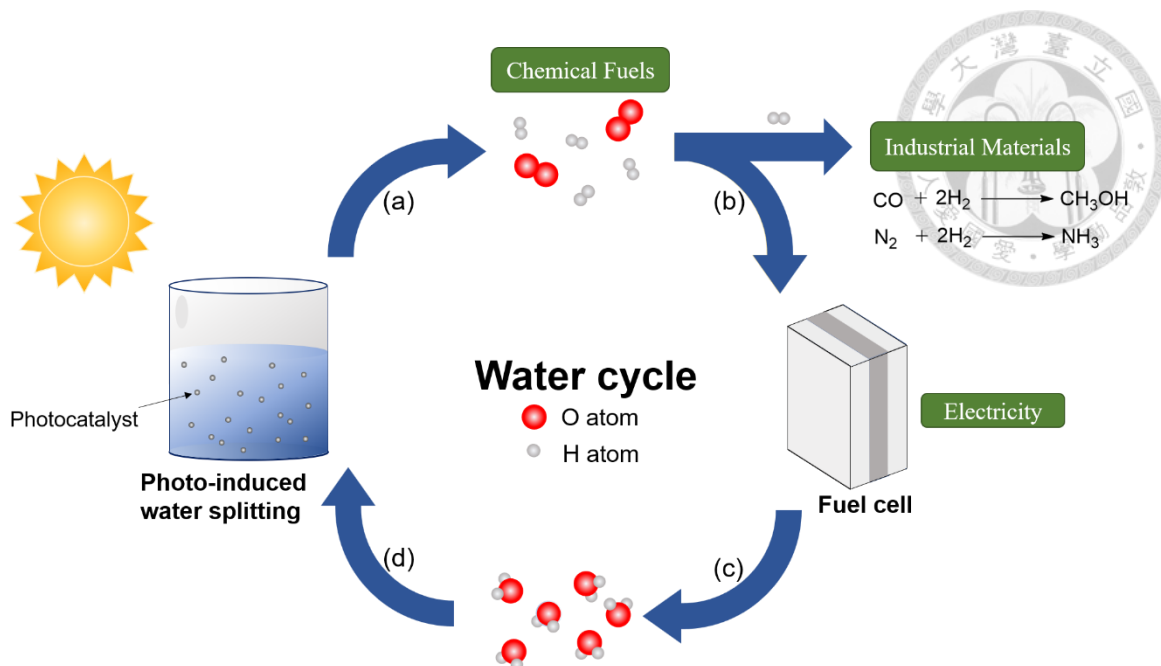


圖 1 光催化水裂解之水循環-(a)在光觸媒作用下，利用太陽能裂解水轉換為可儲存之氫氣及氧氣；(b)將氫氣及氧氣應用於燃料電池或工業原料；(c)燃料電池產生電力及水；(d)將水重複利用至水裂解反應。

利用光能進行水裂解反應，需藉由會吸收光能之光觸媒來達成，常見之光觸媒可簡單區分為以有機材料或無機材料為主要成分，無機材料如二氧化鈦、鈦酸鋁、硫化鎘、硫化鋅…等由於其能隙(band gap)較大(如圖 2)¹，故只能利用紫外光範圍之波長才能有效進行光催化水裂解之反應，然而紫外光波長之能量只占太陽光能量的百分之五，而可見光則占有百分之四十三²，因此如何應用可見光範圍之能量來進行光催化水裂解則成為多數學者著重的發展目標。相較於無機材料，有機光催化材料的優勢為可藉由控制共軛長度、修飾官能基等方式來調控能隙，使光觸媒能捕獲可見光波段之能量，根據所使用之聚合單體不同，能調控出具不同光電性質之光觸媒材料，應用層面相當廣泛，除此之外，同樣藉由官能基修飾亦或是與其他親水性高分子形成高分子奈米顆粒(polymer dots)可調整光觸媒與水之接觸介面，亦能有效提升產氫之效率，由於以有機合成方式可調控之因素多元，使其躍升為新興之水裂解光催化材料而備受矚目。

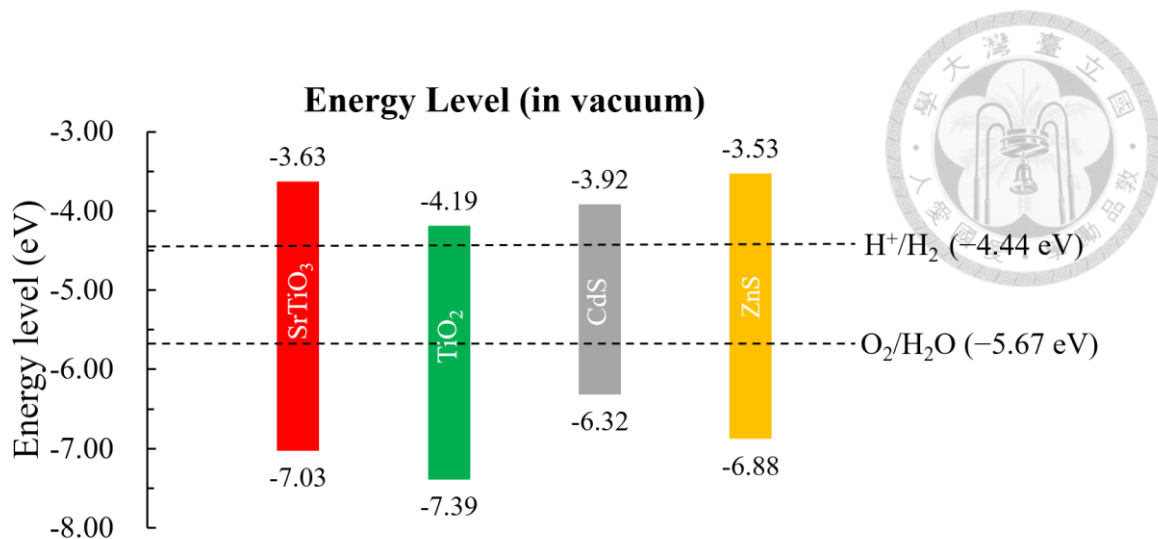


圖 2 無機光觸媒於真空條件之能階分布。

1-1-2 光催化產氫之條件

光觸媒受到光照後位於最高占據分子軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)之電子會被激發至最低未占據分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，被激發之電子再由光觸媒之LUMO 轉移至水，使水中的質子進行還原反應產生氫氣，而電洞則與水進行氧化反應形成氧氣，根據圖 3所示，可知光催化水裂解需符合之三項基本能階條件為(1)其LUMO 需高於質子的還原電位-4.44 eV，(2)其HOMO 需低於水的氧化電位-5.67 eV，(3)其能隙需大於1.23 eV。然而，並非所有有機材料皆能符合HOMO 低於-5.67 eV 之條件，因此大多數文獻主要在探討產氫的部分，由於產氫僅為水裂解之半反應(還原反應)，當光觸媒不足以進行水的氧化反應時，若要使光觸媒能被還原以重複進行產氫反應，則需要藉由添加犧牲劑(sacrificial reagent)作為還原劑，提供電子給光觸媒進行還原，因此犧牲劑於產氫的反應中十分常見，常見的犧牲劑如圖示 1。

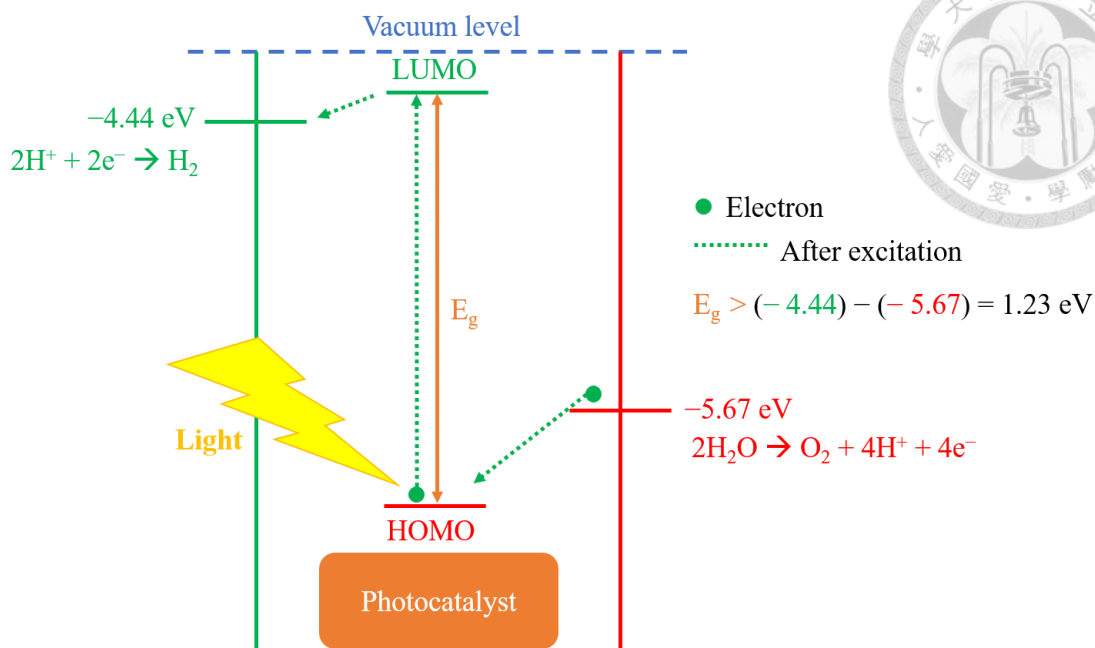
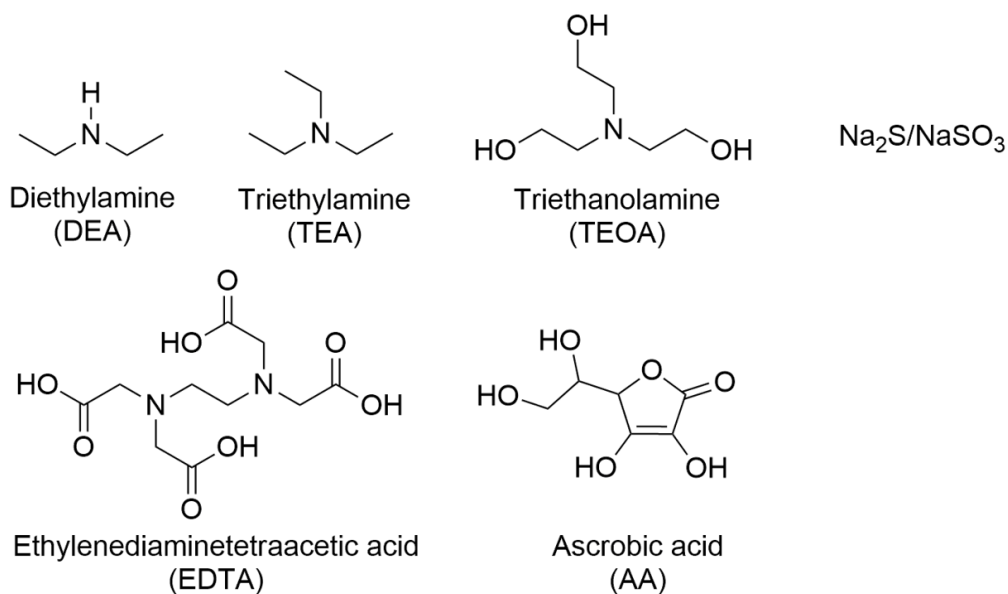


圖 3 具水裂解活性之光觸媒所需能階條件。

圖示 1 常見之犧牲試劑。



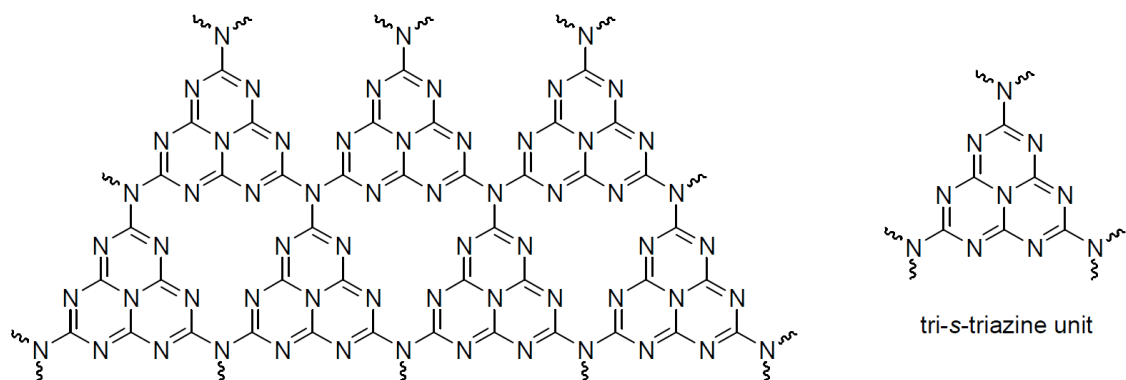
除須具備良好的吸光性質以及合適的能隙外，由於光催化水裂解之反應通常發生於催化試劑與水的接觸介面，因此光觸媒與水的相溶性亦被認為是會影響水裂解反應效率的重要因素，而相溶性可以藉由高分子與水之接觸角(contact angle)來推估。另外在電子電洞對被激發後傳遞至水的過程中電子與電洞可能發生再結合，而再結合又分為兩種，在光催化劑內部即發生再結合(bulk recombination)亦或是在電荷轉移之接觸表面發生之再結合(surface recombination)，再結合後的電

荷則會以光或是熱的形式散失，由於電荷減少，進而使水裂解之效率下降，為降低電子電洞的再結合可透過加入共催化劑(cocatalyst)增加電子電洞分離率如鉑金屬、鈀金屬等，亦或是與其他高分子進行混摻。綜上所述，光催化試劑除了需具有符合水裂解條件之能階，還須與水有好的接觸以利電子電洞的轉移，此外電子電洞之遷移率、分離率等亦會對水裂解之效率產生影響。

1-2 有機高分子材料於產氫之應用

1-2-1 氮化碳

氮化碳為一種硬度可與金剛石匹敵之共價結構，以 tri-s-triazine(或稱 heptazine 及 cyamelurine)為基本建構單元(building block，如圖示 2)，於 1989 年由 Liu 和 Cohen 根據 β - Si_3N_4 的晶體結構，用 C 替換 Si，在理論上預言了 β - C_3N_4 (即氮化碳)的存在，並於 1993 年成功合成³。而在所有氮化碳的結構中石墨型氮化碳(graphitic carbon nitride, g- C_3N_4)更引起眾多學者的注意，因其可調控的化學能隙(energy gap)且可有效與鹽類進行嵌合(intercalation)，因此被應用於光催化、半導體⁴、及能源儲存⁵等領域，且近年來有許多學者使用氮化碳結構來投入於催化產氫的研究。圖示 2 g- C_3N_4 之結構與其基本建構單元⁶。



於 2009 年，Antonietti 等人合成了石墨型氮化碳二維高分子(2-dimensional polymer，圖示 2)⁶，在三乙醇胺(triethanolamine)作為犧牲劑之水溶液環境中，產氫

效率為 1 至 40 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 1, 表 1)其效率並不佳，在加入鉑金屬作為共催化劑後可明顯增加其產氫效率。雖然石墨型氮化碳於可見光區(visible light)即可發揮其光觸媒功能，但此化合物的吸光範圍主要還是在紫外光區，所以能利用之光能有其限制，在添加 3 wt% 之鉑金屬作為共催化劑可達到 107 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，其量子產率大約為 0.1% (Entry 2, 表 1)。Qu 等人亦製作了原子等級厚度的 g-C₃N₄ 奈米網孔(atomically thin mesoporous g-C₃N₄ nanomesh)⁷，由於 g-C₃N₄ 奈米網孔具有較大的表面積，因而增加了其電子傳導、光能補獲能力及活性反應位置(reaction active sites)，在波長大於 420 nm 的光照下，其產氫效率可達 8510 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 3, 表 1)。

Zhang 等人製造出微絲(microwire)結構的 g-C₃N₄⁸，使其擁有更好的結晶結構，且能有效降低電子電洞的再結合，在以三乙醇胺為犧牲劑，並加入 1 wt% 鉑金屬作為共催化劑的條件下，其產氫效率為 1688 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 4, 表 1)，並透過調整溫度製作出不同結晶度及聚合度的微絲結構 g-C₃N₄，提出結晶度及聚合度越高能夠使 g-C₃N₄ 展現較好的產氫效率。Schlenker 等人則以化學剝落的方式處理 g-C₃N₄⁹，得到剝落氮化碳(exfoliated C₃N₄)與 g-C₃N₄ 塊材(bulk)相比，剝落氮化碳本身之產氫效率並不顯著，然而混摻剝落氮化碳與塊材 g-C₃N₄ 能產生約兩倍高於單純塊材 g-C₃N₄ 之產氫效率，混摻後之效率約為 10.58 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 5, 表 1)，作者並透過飛秒瞬態吸收光譜儀(femtosecond transient absorption spectroscopy)分析指出剝落氮化碳會淬滅(quench)由塊材 g-C₃N₄ 產生之光電子，作者認為混摻後之產氫效率提升來自於塊材與剝落氮化碳產生協同效應(cooperative effect)，由塊材吸光產生光電子再傳遞至剝落氮化碳進行產氫。此外，加入 3 wt% 鉑金屬後之產氫效率則可達到 3810 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 6, 表 1)。除此之外 Yu 等人合成出 g-C₃N₄ 量子點¹⁰，量子點(quantum dot)為非常小的半導體粒子，其尺寸約在數奈米左右，由於量子限制效應(quantum confinement effect)，量子點的光電性質常不同於大粒子(large particle)或塊材半導體。g-C₃N₄ 量子點可吸收近紅外光(near-infrared ray)且放

出可見光，使光觸媒能夠吸收大於 600 nm 之波長，作者利用濾鏡篩選大於 600 nm 之波段發現，沒有添加量子點之 g-C₃N₄ 在此波段並無產生氫氣，而在添加 10 wt% 之量子點後可有 378 μmol g⁻¹ h⁻¹ 之產氫效率。而在波長大於 420 nm 之照射下進行產氫反應，由於添加量子點之光觸媒比起 g-C₃N₄ 塊材有著更好的光能補獲能力 (light-harvesting capability)，因此展現較佳的產氫效率 2757 μmol g⁻¹ h⁻¹，在以三乙胺作為犧牲劑，並添加 1 wt% 之鉑金屬共催化下 (Entry 7, 表 1)。

表 1 不同構型之 g-C₃N₄ 產氫反應概要

Entry	Photocatalyst	Cocatalyst	SED	HER (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	QY (%)
1 ⁶	g-C ₃ N ₄	no	TEOA	1-40	n/a ^a
2 ⁶	g-C ₃ N ₄	3 wt% Pt	TEOA	107	0.1 ^b
3 ⁷	g-C ₃ N ₄ nanomesh	3 wt% Pt	TEOA	8510	5.1 ^c
4 ⁸	g-C ₃ N ₄ microwire	1 wt% Pt	TEOA	1688	8.83 ^d
5 ⁹	exfoliated C ₃ N ₄	No	TEOA	10.58	n/a
6 ⁹		3 wt% Pt	TEOA	3810	n/a
7 ¹⁰	g-C ₃ N ₄ quantum dot	1 wt% Pt	TEA	2757	n/a

^an/a: not applicable, ^b Quantum yield (λ= 420-460 nm). ^c Apparent quantum yield (λ= 420 nm).

^d Quantum yield (λ>380 nm).

SED: sacrificial electron donor, HER: hydrogen evolution rate, QY: quantum yield,

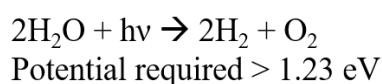
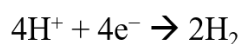
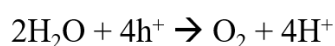
TEOA: triethanolamine, TEA: triethylamine.

除了各種不同構型之 g-C₃N₄，亦有許多不同材料與 g-C₃N₄ 混摻之研究。Lifshitz、Lee 及 Kang 等人於 2015 年提出，雖然於熱力學上將水同時裂解為氫氣及氧氣所需之能量(1.23 eV，圖示 3a)較另一水氧化為雙氧水(1.78 eV，圖示 3b)之所需能量小，但由於前者牽涉到四個電子與質子之轉移，而後者只包含兩個電子與質子，從實驗結果顯示雙氧水之二電子氧化擁有較快的反應速率，因此水產氫的氧化反應是先產生雙氧水，再由雙氧水之分解產生氧氣，另外雙氧水之存在可能會導

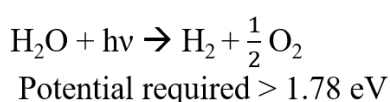
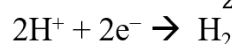
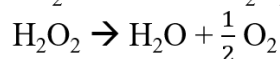
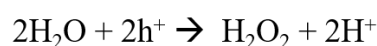
致光觸媒失去活性，且難以從 C_3N_4 表面去除，因此 Lifshitz 等人製作了碳奈米點 (carbon nanodot) 及 C_3N_4 的奈米複合材料(nanocomposite)¹¹，利用 C_3N_4 進行光催化將水裂解產生氫氣及雙氧水，而碳奈米點則負責催化雙氧水的分解產生氧氣，於波長大於 420 nm 的光照下，此奈米複合材料在無需過渡金屬或犧牲劑的幫助下，可同步地將水裂解為氫氣及氧氣，其產氫效率約為 $105 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 1, 表 2)，產氧效率為 $51.3 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 1, 表 2)，氫氣與氧氣比例大約為 2.02，與理論之比例 2 相當接近，且在波長 420 nm 之照射下量子產率可達 16%，波長為 580 nm 時量子產率則有 6.3%，其太陽能轉換效率(solar energy conversion efficiency)可達 2%，且此系統亦展現出了卓越的穩定性，在波長大於 400 nm 的光照下，可使用超過 200 次。

圖示 3 (a) 水裂解為氫氣及氧氣之半反應及全反應；(b) 水先氧化為過氧化氫，再生成氫氣及氧氣之半反應及全反應¹¹。

➤ 4-electron process



➤ 2-electron process



其後 Weng 和 Kang 提出藉由在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上添加鈀(atomic palladium)金屬原子作為共催化劑²，能夠協助電子電洞對的分離進而提升產氫效率，不含鈀金屬之氮化碳產氫效率為 $1.4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，從飛秒瞬態吸收光譜儀之結果指出添加 0.1 wt% 之鈀金屬能最有效延長電荷存活時間，而添加過多之鈀金屬 0.5 wt% 及 3wt% 則發現電荷存活時間並無明顯提升，實驗結果亦顯示在添加 0.1 wt% 鈀金屬後有最好之產氫效率可達到 $728 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 2, 表 2)，作者利用電化學阻抗頻譜法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)測量其光電流及介面電荷轉移阻抗(interfacial charge transfer impedance)，亦得到與瞬態吸收光譜相符之結果，添加 0.1

wt% 鈦金屬之光觸媒展現最高之光電流及最低介面阻抗，意味著其擁有最佳之電荷分離且最易將電荷進行轉移，使其展現最佳之產氫效率。2018 年 Yi 等人由三聚氰胺(melamine)及甲基化環糊精(methyl cyclodextrin)合成出碳含量較高的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (C-rich $g\text{-C}_3\text{N}_4$)¹²，內圈為一般石墨型氮化碳，外圈為碳環之結構(如圖 4)能有效促使電子電洞對分離，增長激子存活時間，使產氫效率獲得成長，在以三乙醇胺作為犧牲劑的環境下可得產氫效率為 $125.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 3, 表 2)，為不添加任何金屬的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 20.5 倍，若再添加 3 wt%-之鉑金屬共催化劑，則產氫效率可達到 $4268 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，在 420 nm 之波長照射下外部產氫效率可達到 6.8% (Entry 4, 表 2)。

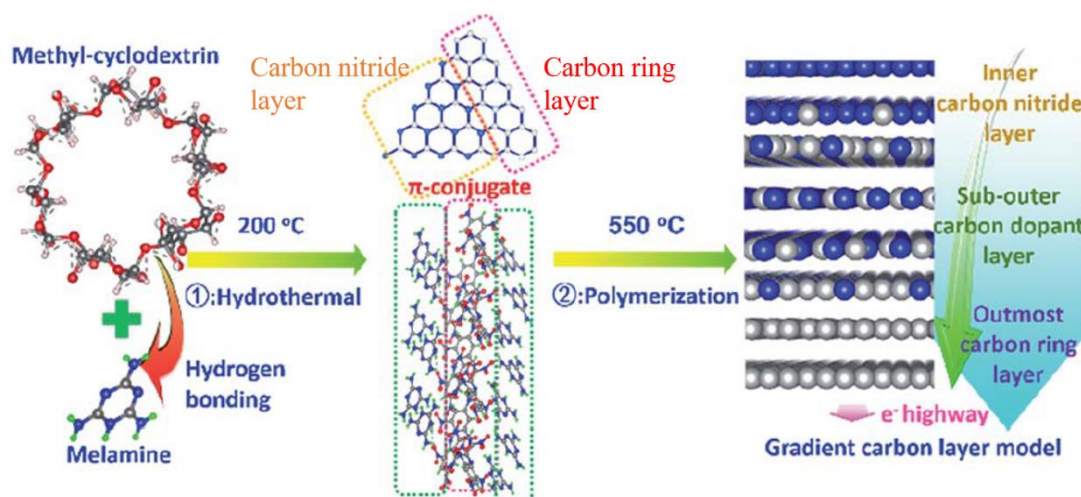


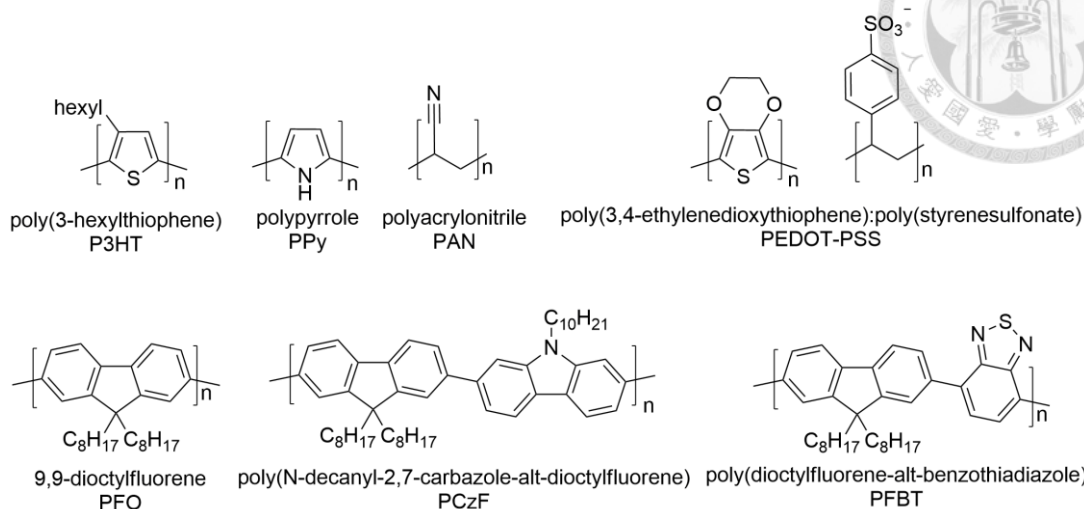
圖 4 C-rich $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 合成途徑及結構分布示意圖(Reproduced from Ref. 12 with permission from the Royal Society of Chemistry.)¹²。

除無機材料及過渡金屬之混摻，高分子也常被應用於與 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 之混摻，形成異質混摻光觸媒(polymer heterojunction photocatalysts)，如常被使用於太陽能電池之電洞材料 poly(3-hexylthiophene) (P3HT，圖示 4)，其能隙約為 1.9 eV 至 2.1 eV，便有許多文獻將其應用在與 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 混摻之研究。Yan 等人將 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 與 3 wt% P3HT 做混摻形成光觸媒¹³，於 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ 為犧牲劑的輔助下，於波長大於 400 nm 之照射下產氫效率為 $4 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 5, 表 2)，高於幾乎不產氫之 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 或 P3HT 個別對照組，在加入 1 wt% 之鉑金屬後，其效率可提升至 $1866 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。



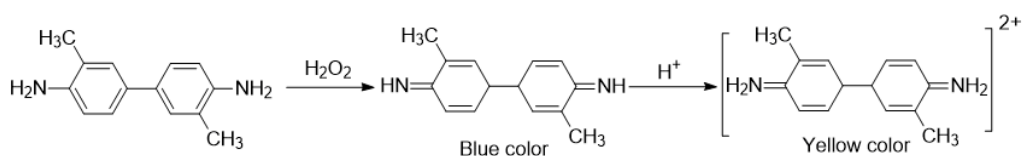
(Entry 6, 表 2), 為研究 P3HT 於 g-C₃N₄ 之影響, 作者透過光致發光光譜學 (photoluminescence spectroscopy, PL) 發現加入 P3HT 後, 位於 453 nm 代表 g-C₃N₄ 電子電洞再結合之訊號有明顯下降, 指出電荷轉移(charge transfer)會發生在 g-C₃N₄ 與 P3HT 間, 此電荷轉移被認為可增加電子與電洞的拆解效率, 因而有利於產氫反應。此外, 作者於實驗中亦發現混摻過多的 P3HT 在產氫的過程中由於其疏水性會產生凝聚現象(aggregate effect), 使 P3HT 懸浮於溶液表面, 進而導致吸光及產氫效率的下降。Peng 等人亦利用 g-C₃N₄ 混摻 P3HT 的系統來研究不同犧牲劑對產氫效率之影響¹⁴, 包含 ascorbic acid (AA)、triethanolamine (TEOA)、Na₂S/Na₂SO₃ 及 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)的功用(結構如圖示 1), 在波長大於 500 nm 的光照下, 以 1 wt% 鉑金屬為共催化劑, 在不同犧牲劑之產氫效率分別為 81.2、10.4、5.7、4.4 mmol g⁻¹ h⁻¹(依序為 AA、TEOA、Na₂S/Na₂SO₃ 及 EDTA), 其中 ascorbic acid 之效果最好, 作者提出 ascorbic acid 有較佳之產氫效率可能與 pH 值亦或是其氧化反應較易進行相關, 作者也提出產氫效率與還原電位並無直接相關。此外亦發現 ascorbic acid 之濃度與產氫效率呈現正相關, 在使用了 ascorbic acid 的飽和水溶液後, 產氫效率可提升至 304.5 mmol g⁻¹ h⁻¹ (Entry 7, 表 2), 且在 420 nm 波長的照射下可達到 77.4% 的外部量子產率(apparent quantum yield, AQY), 展示了選擇犧牲劑的重要性。

圖示 4 文獻上與 g-C₃N₄ 混摻之高分子結構。



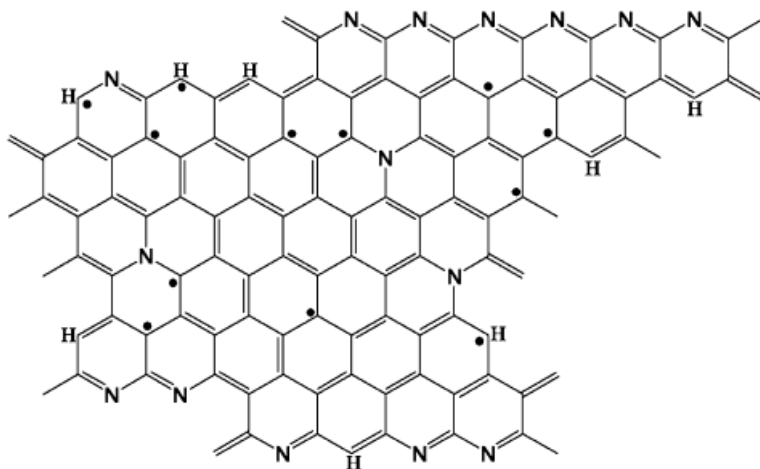
除 P3HT 外，聚吡咯(polypyrrole, PPy, 圖示 4)同樣為具導電性之共價高分子，能隙約為 2.2 至 2.4 eV，於 2013 年由 Chen 等人將其與 g-C₃N₄ 混合作為光觸媒進行產氫之研究¹⁵，結果發現混摻 1.5 wt% 之 PPy 後可使 g-C₃N₄ 之產氫效率增長 1.43 倍，若再添加 3 wt%之鉑金屬則可使產氫效率增加 49.3 倍，達到 154 μmol g⁻¹ h⁻¹ (Entry 8, 表 2)，此系統與其他文獻之最大不同處在於加入 PPy 後不需再加入犧牲劑即可進行產氫反應，為水裂解反應之一大突破。此外，作者亦提出若加入過多之 PPy 與 P3HT 相同會因為凝聚現象導致產氫效率下降，文獻之末段作者提出由於此系統中並未加入犧牲劑，因此光觸媒還原所需之電子是由水的氧化反應所提供，然而於氣體產物中並未發現氧氣之存在，故利用聯鄰甲苯氨(o-tolidine)會與過氧化氫產生反應之特性，與光催化反應後之溶液進行測試，結果顯示聯鄰甲苯氨發生氧化反應¹⁶ (如圖示 5 所示)證實過氧化氫之存在，與先前 Lifshitz 等人混摻碳量子點之實驗結果相呼應，同時也說明水的氧化反應可能是以兩個電子的機制運作。

圖示 5 聯鄰甲苯氨氧化之反應途徑¹⁶。



Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, 圖示 4) 為二種高分子之混合物, PEDOT 為一共軛高分子, 具有良好的導電特性, 且常被應用於太陽能電池中作為電洞之導體¹⁷。PSS 為水溶性之高分子, 高分子鍊上的部分磺基(sulfonyl group)於此混合物中被去質子化(deprotonation), 因而攜帶負電荷, 而 PEDOT 則攜帶正電荷, 由於此電荷分離的性質使 PEDOT:PSS 可被視為一種高分子鹽類, 具有良好之導電性。Zhong 等人混和三種高分子 g-C₃N₄/PEDOT:PSS 形成光觸媒¹⁸, 由於 PEDOT:PSS 為水溶性, 為避免 PEDOT:PSS 脫離 g-C₃N₄, g-C₃N₄/PEDOT:PSS 的混合物有先以乙二醇(ethylene glycol)來作前處理, 且經過乙二醇之處理後可提升 PEDOT 之導電性及穩定性¹⁹, 隨後加入 2 wt% 的 PEDOT:PSS 後, 其產氫效率達 327 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 9, 表 2), 此效率為未加 PEDOT:PSS 對照組之四倍以上, 然而 PEDOT 本身並無法產生氫氣且無法與鉑金屬同樣作為還原反應位(reduction active site), 亦未造成 g-C₃N₄ 吸收之變化, 因此作者為研究 PEDOT 於此系統之影響, 以光致發光光譜學(photoluminescence)進行分析, 發現添加越多之 PEDOT 可使電荷再結合率下降, 因而促進產氫效率之提升, 而加入過多之 PEDOT 則會影響鉑金屬協助產氫之功能使產率下降, 因此添加適當之 PEDOT 才能產生最高之產氫效率。Polyacrylonitrile (PAN, 圖示 4)在溫度高於 600 °C 後會石墨化(graphitization), 石墨化的 PAN(g-PAN)會呈現如石墨般的層片結構(layer sheet, 圖示 6), Chen 等人合成 g-C₃N₄/g-PAN 的混合物²⁰, 奈米層片(nanosheet)的 g-PAN 可作為電子傳導的通道促進 g-C₃N₄/g-PAN 的電荷轉移, 未添加共催化劑及 g-PAN 之 g-C₃N₄ 產氫效率為 0.7 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 混摻 5 wt% 之 g-PAN 產氫效率比 g-C₃N₄ 高出約 4.4 倍達到 3.1 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 若再添加 1.5 wt% 鉑金屬共催化劑則產氫可提升 52.8 倍, 產氫為 37 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 10, 表 2)。

圖示 6 PAN 經熱處理後所形成的石墨狀之層片結構²⁰。



Polyfluorene 被廣泛地使用在 高分子太陽能電池(polymer solar cells)、有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLED)、有機場效電晶體(organic field-effect transistors, OFET)等各種光電元件之領域，因為其具有良好之吸光能力及電子電洞傳導效率，且符合產氫之能階條件 $\text{LUMO} > -4.44 \text{ eV}$ ，具有作為產氫光觸媒之潛力，因此Shen 等人合成了三種不同的polyfluorene，分別為9,9-dioctylfluorene(PFO)、poly(N-decanyl-2,7-carbazole-alt-9,9-dioctylfluorene)(PCzF) 及 poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) (圖示 4)，並將他們與g-C₃N₄ 分別作摻形成光觸媒²¹，在分子間 π - π 作用力的幫助下，這些高分子可順利與g-C₃N₄ 混合，其產氫效率及外觀量子產率總結於表 2 (Entry 11–13)。作者解釋其表現與結構之關聯性為，PFO 與PCzF 之能隙雷同，約為2.7 eV，但PCzF 結構中具有carbazole 片段，其LUMO 會較PFO 來地高，因而使電子有較大之驅動力從PCzF 的LUMO 注入g-C₃N₄ 的傳導帶，增加激子分離的效率，因此於 $\lambda = 440 \text{ nm}$ 時，g-C₃N₄/PFO 的外觀量子產率為16% (Entry 11，表 2)，g-C₃N₄/PCzF則可增加至27% (Entry 12，表 2)。另一方面，PFBT 擁有可接受電子(electron-accepting)的benzothiadiazole 基團，使其擁有最低的能隙2.2 eV 及對於低能量光子最佳的光捕獲能力(light harvesting ability)，由於可利用之波長範圍較大，因而g-C₃N₄/PFBT 的產氫效率 (Entry 13，表 2)高於g-C₃N₄/PFO 及g-C₃N₄/PCzF，此外從圖 5可知三種光觸媒於不

同波長下之量子產率分布，g-C₃N₄/PFBT 可產氫之範圍明顯較其他兩者紅移，最高的外觀量子產率約位於560 nm，然而此最高之外觀量子產率僅為13% (Entry 13，表 2)較g-C₃N₄/PFO 的16%及g-C₃N₄/PCzF 的27% 低，推測其原因在於PFBT 的 LUMO 較低，故較不利於g-C₃N₄ 與PFBT 間的激子分離及電荷轉移。

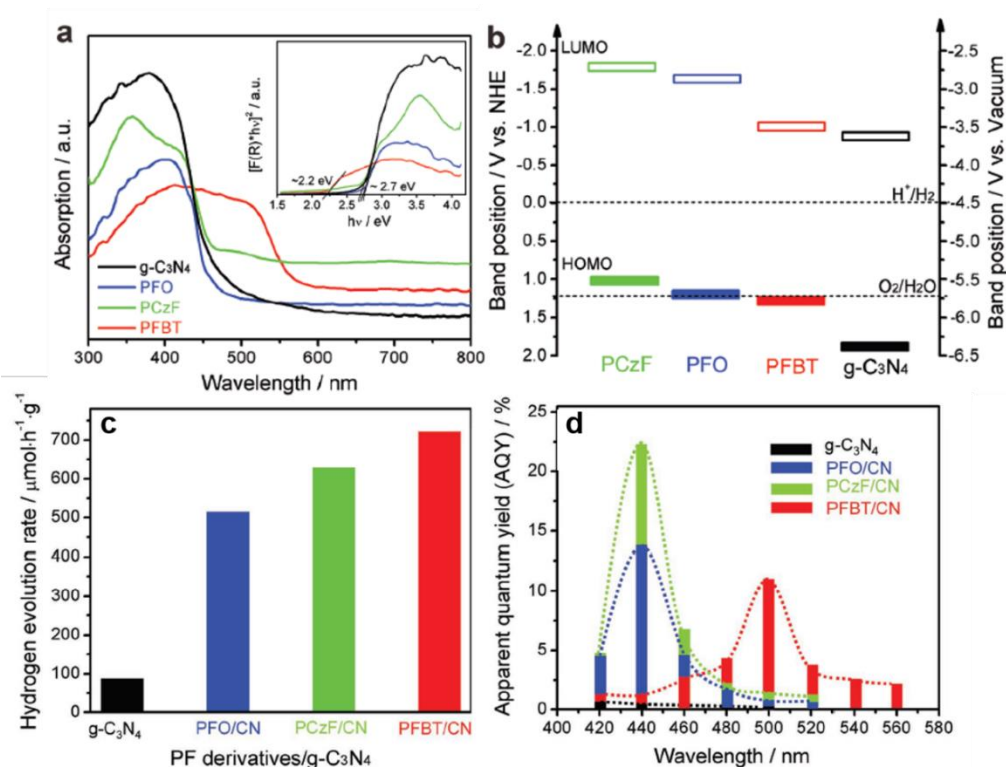


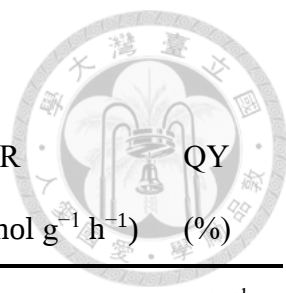
圖 5 PC_zF, PFO, PFBT 和 g-C₃N₄ 分別之 (a)紫外可見光吸收能譜。(b)能階分布。

(c)光催化產氫效率(於 $\lambda > 420$ nm, 10 vol% TEOA 溶液並添加 1 wt% 鉑金屬之環

境)。(d)不同波長照射下之外觀量子產率(Apparent quantum yield, AQY)²¹。

(Reproduced from Ref. 21 with permission from the Wiley Online Library.)

表 2 高分子與 g-C₃N₄ 混摻之光觸媒於產氫反應概要



Entry	Photocatalyst	Cocatalyst	SED	HER ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	QY (%)
1 ¹¹	C ₃ N ₄ /carbon nanodot	no	TEOA	105	16% ^b
OER = 51.3					
2 ²	g-C ₃ N ₄ /atomic Pd	Pd	TEOA	728	n/a ^a
3 ¹²	carbon rich g-C ₃ N ₄	No	TEOA	125.1	n/a
4 ¹²		3 wt% Pt	TEOA	4268	6.8% ^b
5 ¹³	g-C ₃ N ₄ /P3HT	no	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	4	n/a
6 ¹³		1 wt% Pt	Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	1866	2.9% ^b
7 ¹⁴	g-C ₃ N ₄ /P3HT	1 wt% Pt	AA	304500	77% ^b
8 ¹⁵	g-C ₃ N ₄ /PPy	3 wt% Pt	no	154	n/a
9 ¹⁸	g-C ₃ N ₄ /PEDOT-PSS	1 wt% Pt	TEA	327	n/a
10 ²⁰	g-C ₃ N ₄ /g-PAN	1.5 wt% Pt	TEOA	37	n/a
11 ²¹	g-C ₃ N ₄ /PFO	1 wt% Pt	TEOA	513.4	16% ^c
12 ²¹	g-C ₃ N ₄ /PCzF	1 wt% Pt	TEOA	628.3	27% ^c
13 ²¹	g-C ₃ N ₄ /PFBT	1 wt% Pt	TEOA	722.3	13% ^d

^a n/a: not applicable. ^b Apparent quantum yield ($\lambda = 420 \text{ nm}$). ^c Apparent quantum yield ($\lambda = 440 \text{ nm}$).

^d Apparent quantum yield ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

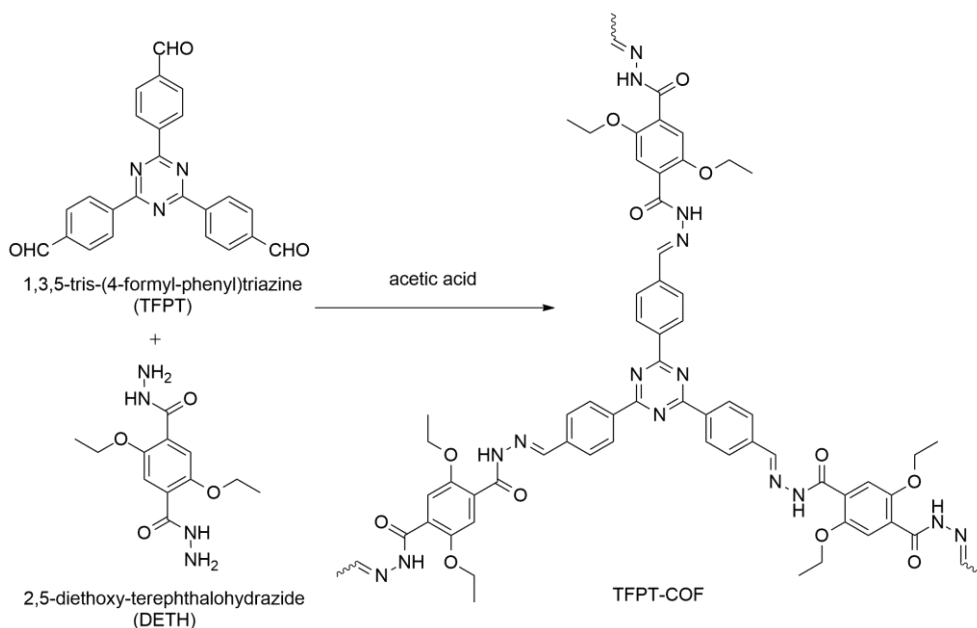
SED: sacrificial electron donor, HER: hydrogen evolution rate, QY: quantum yield,

TEOA: triethanolamine, AA: ascorbic acid.

1-2-2 共價有機框架(Covalent organic framework, COF)

共價有機框架為規整結構之二維或是三維結晶結構，因其有較大之表面積及可調控之孔洞大小(pore size)，此兩項參數為異相催化劑(heterogeneous catalysis)之重要參數，並可藉由相異之合成單體製作出擁有不同光學及電性質之共價有機框架聚合物，且因其具有高穩固性(robustness)使此類型聚合物吸引相當多研究學者之注意。Lotsch 及 Stegbauer 等人利用酸催化希夫鹼反應(Schiff base reaction)合成出第一個於可見光波段在鉑金屬之共催化下能夠進行產氫反應之共價有機框架聚合物，以 hydrazone 作為連接基團合成出 TFPT-COF²²，其結構如圖示 7 所示，此結構展現出良好之比表面積 $1603 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，其能隙為 2.8 eV ，產氫效率可達到 $230 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 在以鉑金屬作為共催化劑，抗壞血酸鈉(sodium ascorbate)作為犧牲劑之條件下，若以三乙醇胺為犧牲劑則可達到 $1970 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 外部量子產率可達 2.2% (Entry 1, 表 3)。

圖示 7 TFPT-COF 之反應途徑及結構。



Lotsch 及 Ochsenfeld 等人以 azine 作為連接基團合成出二維之 COF 結構²³，並由不同比例之 hydrazine 和 triphenylaldehydes 合成出有不同氮數(N₀-N₃)之結構(如圖 6)，結果顯示隨著氮數增加會造成二面角(dihedral angle)的下降，平面性較佳亦擁有較好之結晶結構，進而提升電荷之遷移，使產氫效率亦獲得提升，N₀、N₁、N₂ 和 N₃-COFs 之產氫效率分別為 23、90、438 和 1703 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 2, 表 3)。由 Lotsch 等人之研究可得出在結構中加入氮原子可有效提升產氫效率之成果，因此隨後有許多以三氮六環(triazine)架構之系統為主體而延伸出之研究。

曾有文獻指出在 400 °C 熔融態之氯化鋅中進行反應可合成出高比表面積之三氮六環共價有機框架²⁴，然而在此環境下可能會有不可避免之碳化反應產生，使產物呈現黑色亦或是深棕色，此碳化之副產物雖能吸收全可見光波段之光子，卻無法產生電子來使質子進行還原產生氫氣，因此在熔融態環境所合成之聚合產物難以應用於光催化產氫之反應。於是 Lotsch 等人同樣在熔融態氯化鋅環境，但使用較低之溫度(300 °C)進行反應，合成出三氮六環之低聚物(oligomer)²⁵，於此條件下所得之產物則呈現黃色，且將其應用於產氫可得到平均 1076 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 之效率，在三乙醇胺為催化劑及 2.2 wt%-之鉑金屬共催化下，可得到 5.5%之外部量子產率在 400 nm 之波長照射下(Entry 3, 表 3)。其後同樣以三氮六環作為主體，Thomas 等人先將起始物對苯二氰(1,4-dicyanobenzene)進行前處理，在酸性環境下反應形成非晶型(amorphous)之三氮六環前驅物，再於 400 °C 熔融態氯化鋅之環境經不同反應時間將此前驅物反應為具結晶結構之三氮六環產物(如圖示 8 所示)²⁶，其中在高溫反應 10 分鐘之 CTF-1-10 min 展現最高之產氫效率 1072 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，在 450 nm 光之照射下外部量子產率為 6.4%(Entry 4, 表 3)，藉由在高溫能提高聚合度及結晶性且同時降低能隙，然而若反應過久則可能造成光觸媒碳化，進而導致產氫效率下降。

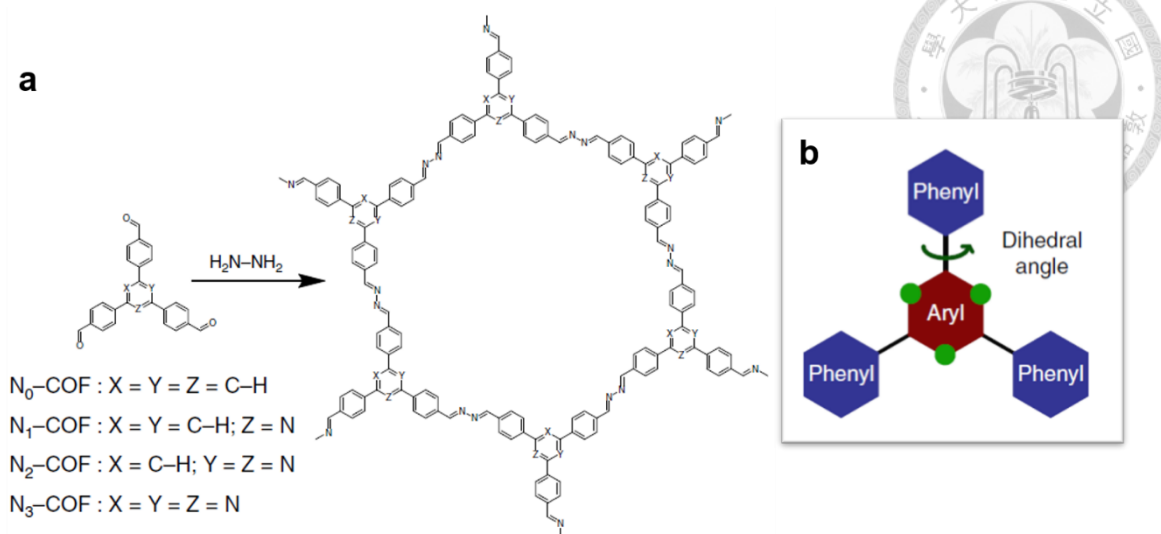
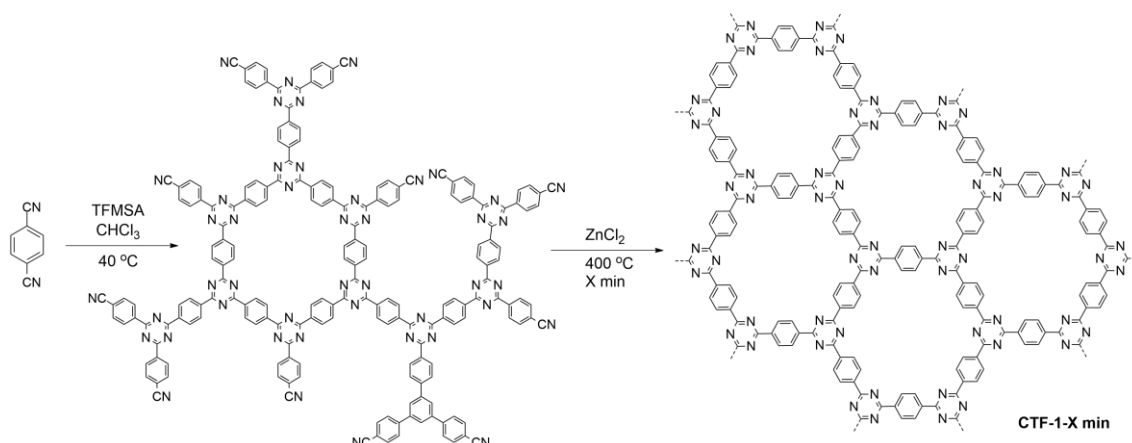


圖 6 (a)Lotsch 及 Ochsenfeld 等人合成之不同氮數($\text{N}_0\text{-N}_3$)COF 結構。(b)二面角(dihedral angle)之示意圖²³。(Reproduced from Ref. 23 with permission from the Nature Communications.)

圖示 8 Thomas 等人合成非晶型三氮六環前驅物，再反應為三氮六環之反應途徑。



Cooper 等人藉由鈴木偶合反應(Suzuki Miyaura coupling)及酸催化之三聚合反應(trimerization)合成出擁有不同苯環數之三氮六環系列產物²⁷，結構如圖 7所示，並指出隨著苯環數之增加，共軛長度增長會導致吸收光譜之紅移現象，而此現象於鈴木偶合產物(2.93 eV–2.85 eV)之變化較酸催化聚合之產物(2.95 eV–2.48 eV)小，而不同苯環數之CTF-1、CTF-2 和CTF-3 在波長大於420 nm 之光照射下產氫效率依序為 $35\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 、 $296\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 、 $45\ \mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ 而CTF-4則無法產氫(Entry 5, 表 3)，在以三乙醇胺為犧牲劑並以3 wt%-之鉑金屬作為共催化劑，其中以CTF-

2有最高之產氫效率，在420 nm 之外部量子產率為1.6%，若以太陽光模擬光照射可得到 $526 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 之產氫效率，另外作者利用理論計算推測CTF-4於三乙胺之環境下應能產生氫氣，並以實驗證實於三乙胺及甲醇作為犧牲劑之環境CTF-4的確能夠產生 $24 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 之產氫效率，且於此環境中其他三種產氫效率同樣能獲得提升，CTF-2可提升至 $358 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 6, 表 3)。研究亦發現不同路徑所合成之相同產物其能隙雖有些許差別然而於產氫效率上並無明顯差異。

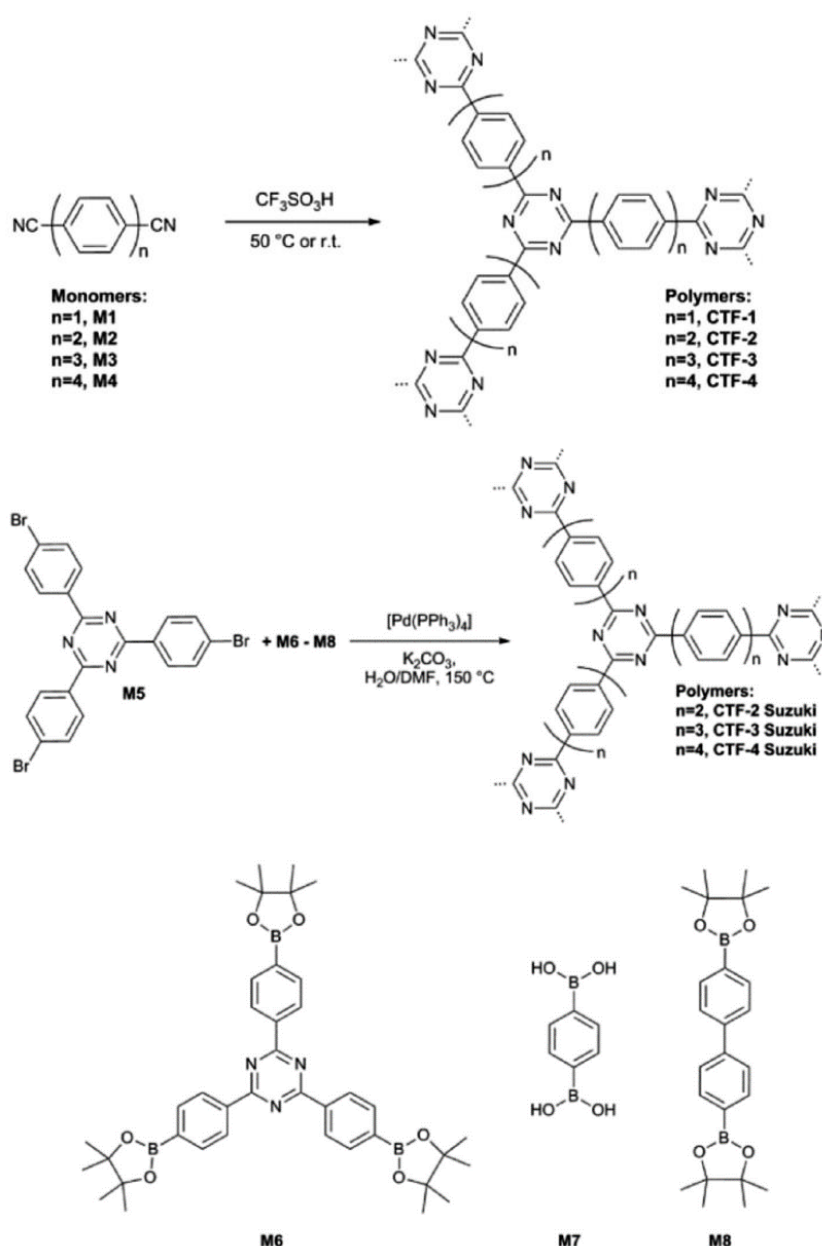
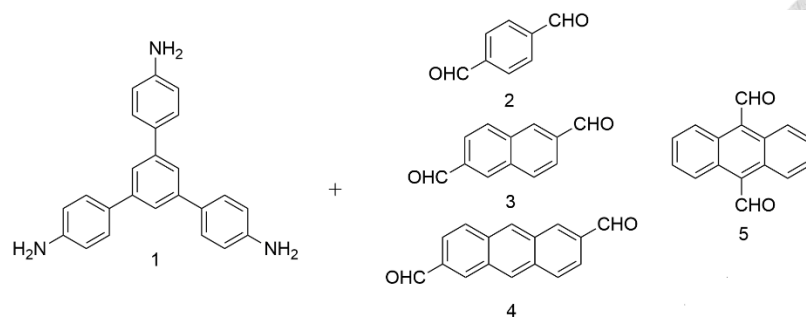


圖 7 Cooper 等人藉由鈴木偶合及酸催化反應合成之 CTF1-4²⁷。(Reproduced from Ref. 27 with permission from the ScienceDirect.)

Li 等人以triazine 與benzothiadiazole(BT) 及thiophene(Th) 合成出三種有機共價三氮六環框架(covalent triazine framework, CTF)²⁸, 分別為CTF-BT、CTF-Th和CTF-BT/Th, 其中BT/Th 表示以不同比例之BT 與Th 混摻而得, 如CTF-BT/Th-1即代表BT/Th=1, CTF-BT 及CTF-Th 產氫效率依序為1.8、1.1 mmol g⁻¹ h⁻¹, 而CTF-BT/Th 在BT 與Th 混摻比例為1:1時在三乙醇胺為犧牲劑及3 wt% 之鉑金屬共催化下, 可達到最高6.6 mmol g⁻¹ h⁻¹之產氫效率, 且在波長為420 nm 的照射下外部量子產率為7.3% (Entry 7, 表 3), 作者利用光致發光光譜學指出CTF-BT/Th-1能最有效淬滅電子電洞之再結合, 並藉由時間解析(time resolved)之光致發光光譜學測得電荷存活時間, 得到與產氫趨勢相似之結果即BT/Th = 1時有最長之電荷存活時間, 此外作者亦透過電化學阻抗頻譜法(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 測得CTF-BT/Th 有較小之介面電荷轉移電阻。

Müllen 等人將1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene 與不同的芳香醛(aromatic aldehyde)進行縮合聚合(polycondensation)合成一系列的poly(azomethine)網狀結構(如圖 8)²⁹, 其中ANW2展現出最高之產氫效率(Entry 8, 表 3), 而ANW4之產氫效率最差, 作者提出可能因旋轉角度之不同(torsion angle), ANW4在亞胺基團與鄰近之芳香環間有大約30°之旋轉角, 相較其他分子大, 可能導致電荷之傳導被中斷, 因此導致ANW4之產氫效率低下。Lee 及Son 等人使用Knoevenagel condensation 合成出有推拉電子基團的吸收可見光之微孔有機網狀結構(visible light harvesting microporous organic networks, VH-MON, 圖 9)³⁰, 其中以triphenyl amine 作為推電子基團, cyanomethylene 作為拉電子基團, 再將VH-MON 與TiO₂-Pt 作混摻形成光觸媒其產氫效率可達1250 μmol g⁻¹ h⁻¹ (Entry 9, 表 3), 量子產率平均可達到5%, 於光波長大於420 nm 之照射下, 值得一提的是相較於其他小分子染料如Eosin-Y及N719(結構如圖示 9), 此微孔高分子表現出明顯較佳的穩定性。



Network	Composition	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$E_g^{\text{OPT } a}/\text{eV}$	$E_g^{\text{DFT } b}/\text{eV}$	$\text{H}_2^{4\text{h}}/\mu\text{mol}$
ANW 1	1 + 2	522	2.38	3.36	6.0
ANW 2	1 + 3	504	2.46	3.26	26.7
ANW 3	1 + 4	591	2.10	2.87	24.6
ANW 4	1 + 5	632	1.96	2.73	2.8

^a Calculated from the absorption edge. ^b Obtained from geometry-optimized DFT calculations (B3LYP, 6-311G**).

圖 8 Müllen 等人合成之 ANW1-4 結構及光學性質²⁹。(Reproduced from Ref. 29 with permission from the Royal Society of Chemistry.)

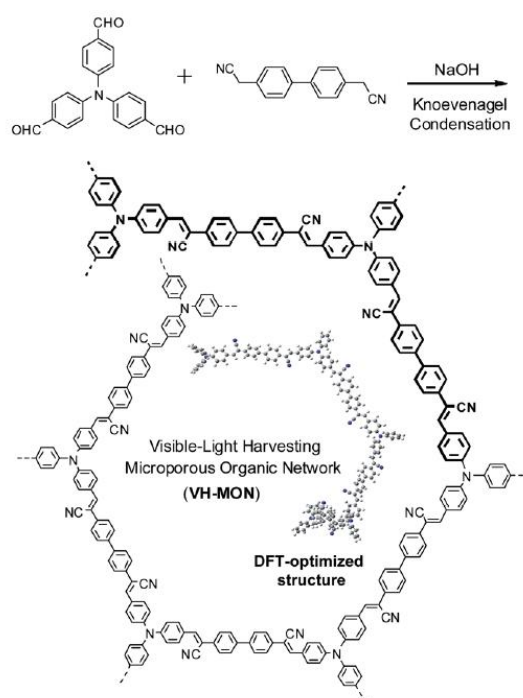


圖 9 VH-MON 之合成途徑³⁰。(Reproduced from Ref. 30 with permission from the Royal Society of Chemistry.)

圖示 9 Eosin-Y 及 N719 結構。

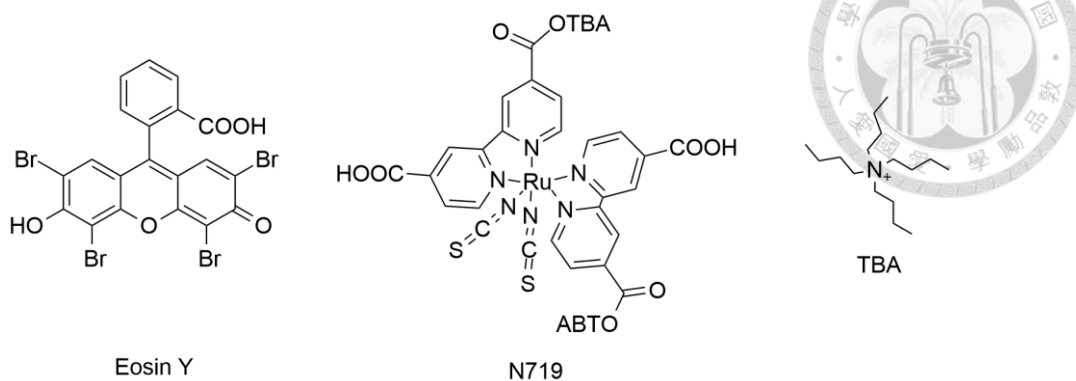


表 3 共價網狀架構光觸媒之產氫概要。

Entry	Photocatalyst	Cocatalyst	SED	HER ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	QY (%)
1 ²²	TFPT-COF	Pt	TEOA	1970	2.2
2 ²³	N ₃ -COFs	8wt% Pt	TEOA	1703	0.44 ^c
3 ²⁵	Triazine oligomer	2.2 wt% Pt	TEOA	1076	5.5 ^d
4 ²⁶	CTF-1 10 min	Pt	TEOA	1072	6.4 ^c
5 ²⁷	CTF-2	3 wt% Pt	TEOA	296	1.6 ^b
6 ²⁷	CTF-2	3 wt% Pt	MeOH/TEA	358	n/a ^a
7 ²⁸	CTF-BT/Th-1	3 wt% Pt	no	6600	7.3 ^b
8 ²⁹	ANW2	3 wt% Pt	TEOA	70($\lambda > 300 \text{ nm}$)	n/a
9 ³⁰	VH-MON	TiO ₂ -Pt	TEOA	1250	5

^an/a: not applicable. ^b Apparent quantum yield ($\lambda = 420 \text{ nm}$). ^c Apparent quantum yield ($\lambda = 450 \text{ nm}$).

^d Apparent quantum yield ($\lambda = 400 \text{ nm}$).

SED : sacrificial electron donor, HER : hydrogen evolution rate, QY : quantum yield ($\lambda > 420 \text{ nm}$),

TEOA : triethanolamine, DEA: diethylamine, TEA: triethylamine.



1-2-3 高分子

1985 年第一個應用於產氫之高分子為 poly(*p*-phenylene)³¹ 於犧牲劑存在之情況下，如二乙胺(diethylamine)或三乙胺(triethylamine)，被發現能產生約 3 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的氫氣，其量子產率小於 0.1%(Entry 1, 表 4)，然而同樣的高分子於 2018 年在 Cooper 的工作中³²，以等體積之三乙胺、甲醇及水作為溶劑，在大於 420 nm 的波長照射下能夠產生 64 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的氫氣，其量子產率提升至 0.4%(Entry 2, 表 4)，但此產氫效率仍被認為偏低。

苯並噻二唑(benzothiadiazole, BT)為常用於異質混摻中做為電子受體之單元(electron acceptor unit)，亦經常被應用於產氫與其他高分子進行混摻。Zhang 及 Wang 等人將 benzothiadiazole 與多種苯環結構合成出一維之線性高分子與不同之三維網狀架構(如圖 10 所示)³³，且合成出添加不同比例膠聯劑之光觸媒以進行比較，作者指出 B-BT-1,3,5 之吸收範圍較窄且相較其他結構較為藍移，並隨著膠聯劑所占比例上升會造成吸收越偏藍移，從理論計算之結果推測其原因為形成三維結構會使共軛結構不平面，相較之下線性結構之 B-BT-1,4 有較長且較平面之共軛系統，因此展現出較佳之電荷遷移率，進而使 B-BT-1,4 有較好之產氫效率，可達到 240 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 3, 表 4)，以三乙醇胺為犧牲劑之情況下，若添加 3 wt% 之鉑金屬作共催化，產率可增加約十倍達到 2320 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，外部量子產率 4.01%(Entry 4, 表 4)，而三維結構之產氫效率則普遍偏低，唯 B-BT-1,3,5 展現相對佳之產氫效率 400 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 5, 表 4)，而隨著膠聯劑比例上升亦會使產氫效率下降，作者推測其原因與光子捕獲能力及電荷之傳導、分離相關。此外作者亦嘗試添加不同種共催化劑如 Pd、Rh 及 Pt，效率仍為 Pt 最好其次為 Rh。

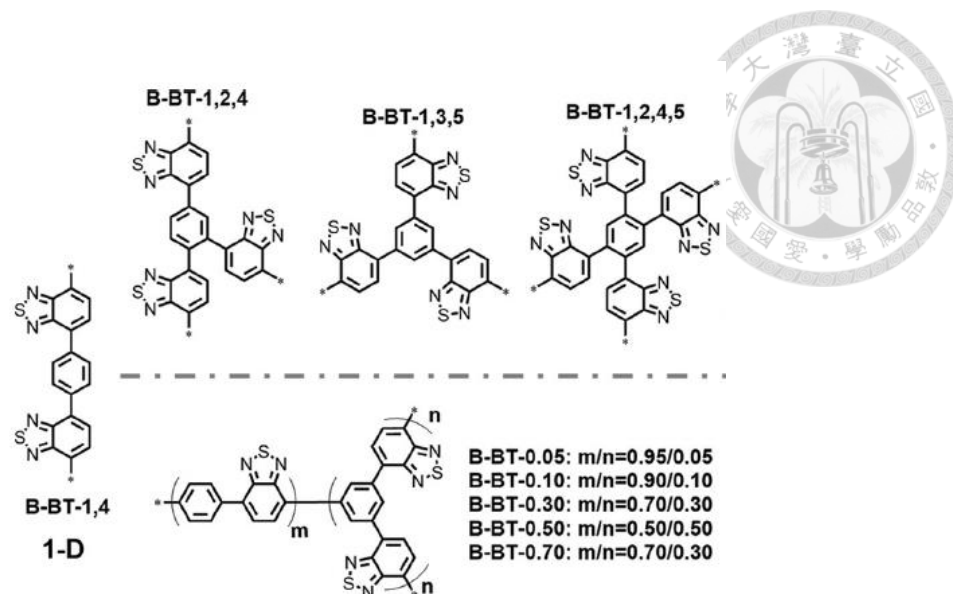


圖 10 Wang 等人合成之 Benzothiadiazole 系列結構³³。(Reproduced from Ref. 33 with permission from the Wiley Online Library.)

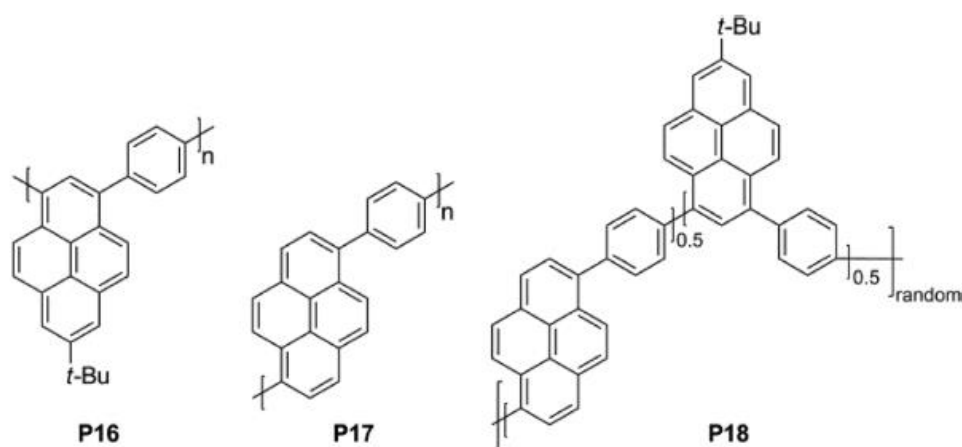
Cooper 等人藉由調控 1,4-benzene diboronic acid、1,2,4,5-tetrabromobenzene、1,3,6,8-tetraboronic pinacol ester of pyrene 及 1,3,6,8-tetrabromopyrene 的比例，合成出 15 種的微孔共軛高分子(microporous conjugated polymers) CP-CMP (如圖 11)³⁴，此 15 種 CP-CMP 高分子有著迥異的光學能隙，從 1.94 至 2.95 eV，作者認為當 pyrene 的成份增加時，CP-CMP 中的環狀結構(cyclic structure)及張力(strain)會隨之增加，其吸收也會隨著紅移。將此 15 種 CP-CMP 進行產氫實驗發現於紫外光照射下沒有展現出光觸媒的活性，但在可見光的照射下，無需加入額外的金屬催化劑，CP-CMP 即可進行產氫反應，如圖 11 所示，當光學能隙接近 2.33 eV 時，CP-CMP10 的產氫效率可達到最高的 $174 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Entry 6, 表 4)，作者認為當光學能隙小於 2.33 eV 時(即 CP-CMP11~15)，電荷間的再結合即會變得顯著且電子轉移的動力學能障(kinetic barrier)也會增高，兩者皆不利於產氫反應。由於合成 CP-CMP 會使用到鈀(palladium, Pd)當催化劑，殘留的 Pd(約 0.42 wt%)可能會作為產氫反應的共催化劑，為了排除這個可能性，作者採用另一不添加 Pd 之聚合方式來合成 CP-CMP，且於產氫反應中蓄意地加入 Pt，結果指出產氫的效率並沒有提升，主要仍是由 CP-CMP 所決定，從穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)指出可能原因為鉑金屬並未形成奈米顆粒並沉積於 CP-CMP 上，因此對於電子電洞對之

分離並無明顯幫助。此外作者亦合成出線性之CP-CMP16~18，相較於CP-CMP10 之吸收光譜，線性之CP-CMP 有較藍移之吸收，而CP-CMP1~15有數百至一千多之比表面積，相較之下線性的CP-CMP17 高分子(如圖示 10)僅有13 m² g⁻¹之比表面積，卻可表現出與微孔CP-CMP 相似之產氫效率54 μmol g⁻¹ h⁻¹ (Entry 7，表 4)，因此他們提出CP-CMP 的表面積與產氫效率並沒有明顯的相關性。另外值得一提的是，這份工作被Nature 期刊特別撰文討論，認為Cooper 等人正式開啟了完全以軟物質 (soft materials)為催化劑的照光水裂解反應，並高度期待共軛高分子於此領域的後續發展。

$x1 + y2 + z3 + a4 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O/DMF}]{\text{Pd(PPh}_3)_4, \text{K}_2\text{CO}_3}$ CP-CMP 1...15					
copolymer	λ_{em} (nm) ^a	optical gap (eV) ^b	total H ₂ evolved (μmol) ^c	H ₂ evolution rate (μmol h ⁻¹) ^c	SA _{BET} (m ² g ⁻¹) ^b
CP-CMP1	445	2.95	5	1.0 ± 0.1	597
CP-CMP2	465	2.69	8	1.4 ± 0.1	682
CP-CMP3	474	2.61	11	1.8 ± 0.2	710
CP-CMP4	483	2.54	14	2.4 ± 0.1	684
CP-CMP5	498	2.53	17	3.0 ± 0.2	734
CP-CMP6	512	2.50	15	2.6 ± 0.2	726
CP-CMP7	517	2.47	17	2.9 ± 0.2	839
CP-CMP8	523	2.42	35	6.0 ± 0.6	1056
CP-CMP9	528	2.38	69	10.9 ± 0.1	762
CP-CMP10	534	2.33	100	17.4 ± 0.9	995
CP-CMP11	535	2.24	11	2.0 ± 0.2	770
CP-CMP12	547	2.10	8	1.4 ± 0.2	957
CP-CMP13	558	2.07	6	1.0 ± 0.1	1710
CP-CMP14	566	1.96	<0.5	<0.1	1525
CP-CMP15	588	1.94	<1	0.2 ± <0.1	1218

圖 11 Cooper 等人合成之 15 種 CP-CMP 光觸媒。(產氫條件: 100 mg 光觸媒懸浮於 20 vol % Diethylamine/water 溶液，於 $\lambda > 420$ nm 反應 6 h.)³⁴(Reproduced from Ref. 34 with permission from the ACS Publications.)

圖示 10 線性之 CP-CMP 結構³⁴(Reproduced from Ref. 34 with permission from the ACS Publications.)。





由於大多數高分子材料皆為疏水性材料與水之接觸並不良好，因此藉由改善與水之接觸表面，可望能有效提升產氫之效率，而目前學者提出兩種有效之改善方式，其一為藉由添加共溶劑(co-solvent)，如甲醇，利用其能與水及其他有機溶劑互溶之特性，來提升高分子於水中之分散。Cooper 等人即利用三乙胺作為犧牲劑並加入甲醇做為共溶劑，進行一系列之光催化產氫之研究。首先從 poly(*p*-phenylene) 開始，Cooper 等人合成出低聚物之 SM1-SM5 系列(結構如圖 12 所示)³⁵，隨著苯環數增加，產氫效率亦呈線性成長，指出隨著共軛長度增加，能隙下降，可捕獲之可見光範圍光子數增加，亦能產生越多激子來進行質子之還原。接著在苯環之結構中導入芴(fluorene)單元合成出 FSM1-FSM3，使結構更加平面，有利於電荷之分離及傳遞，同樣地隨著共軛長度增長吸光紅移，產氫效率亦得到增長，從此結果可知結構之平面性可能會對產氫效率有正相關。接著於 fluorene 單元上導入不同之側鍊，合成出 P2-P7 之高分子，此六種高分子有相近之吸收，其能隙約落在 2.72-2.86 eV，相較於低聚物之分子，高分子之光觸媒在產氫效率上有顯著提升，其中又以 P7 之產氫效率 $3680 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 展現出最高之成果，其外部量子產率亦可達到 2.7%(Entry 8，表 4)，在 420 nm 波長之照射下。於 2018 年 Cooper 等人延續先前之研究合成出 P10 結構(如圖 12)³²，其產氫效率達到 $3260 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，其外部量子產率達到 11.6% (Entry 9，表 4)，同樣在 420 nm 之照射下，為研究 P7 及 P10 高分子高產氫效率之因素，作者利用瞬態紫外可見光譜發現光觸媒被 355 nm 之光激發後約 100 ps 位於 630 nm 會出現一吸收峰，作者認為此訊號為極化子(polaron)之電子電洞分離時所產生之吸收訊號，而 P7 及 P10 於此波段皆有明顯訊號，表示有較多數量之電荷能夠被用作質子之還原及犧牲劑之氧化。此外 P10 與水之接觸角亦較其餘兩種光觸媒小，意味 P10 可較均勻分散於水中，造就 P10 展示出除 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 系統外最高之外部量子產率 11.6%。

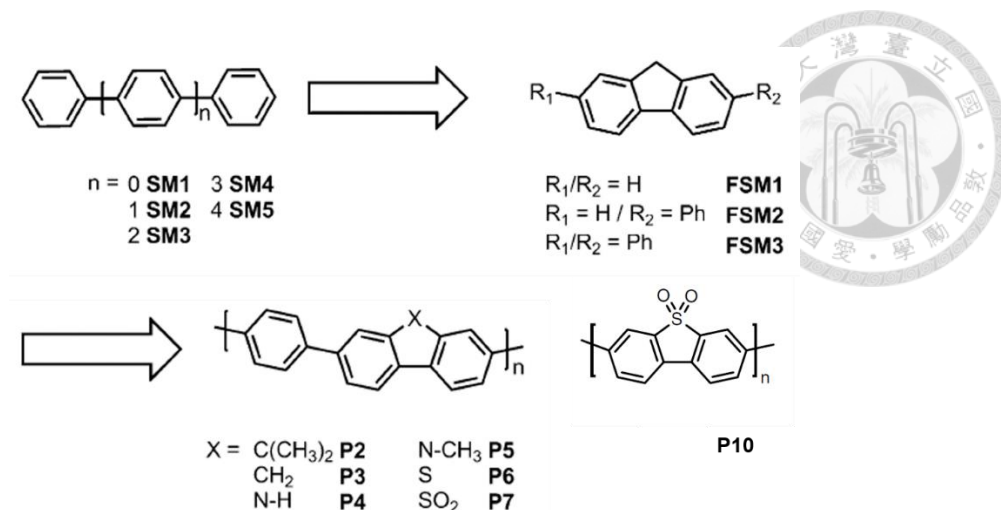


圖 12 Cooper 等人合成之光觸媒結構³⁵。(Reproduced from Ref. 35 with permission from the Wiley Online Library.)

除了加入共溶劑，另一方式則是藉由將高分子材料製作成高分子奈米顆粒 (polymer dots, Pdots)，高分子奈米顆粒有幾項優點³⁶：(1)可透過簡單有效之方式進行合成；(2)藉由混摻不同的分子可調整出不同之能隙；(3)可調控出不同顆粒大小以及不同之親水性；(4)擁有相對較長之激發態壽命；(5)由於較大的 π 共軛結構，電子能夠較自由的在共價主鍊上進行傳遞，透過 p 軌域重疊部分進行穿隧 (tunneling)、躍遷(hopping)等。形成高分子奈米顆粒能夠有效提升光觸媒在水中之分布，同時提高電荷之傳遞，進而達到提升產氫效率之目的。Tian 等人使用 PS-PEG-COOH 與 PFBT 混和製作出 Pdots³⁶，將兩種高分子同時溶解在四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 中，再將此混和溶液滴入水中在灌入氬氣之情況下進行超音波震盪，一方面去除 THF 有機溶劑，一方面使兩種高分子進行均勻混和，因 PS-PEG-COOH 具有親水之官能基，使其會形成如微胞(micelles)之結構並將疏水性之 PFBT 包覆在微胞內，形成 Pdots，實驗結果發現形成 Pdots 之 PFBT 相較於 THF 溶液中其吸收紅移約 20 nm，提升於可見光波長之捕獲能力，將此 Pdots 光觸媒應用於產氫反應展現出良好之產氫效率 $8.3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，在 ascorbic acid 作為犧牲劑之情況下，且在 445 nm 之光照射下有 0.5% 之外部量子產率(Entry 10，表 4)，然而此光觸媒相當不穩定在經過一小時之產氫反應後即失去活性，推測是因產生凝聚現象所導致，若將 Pdots 中之 PFBT 回收仍可再重新製作成光觸媒來利用。作者

認為形成 Pdots 之 PFBT 有如此飛躍性的提升，約 10^5 倍高於未形成 Pdots 之 PFBT 是因為形成奈米顆粒後有較大之表面積，相較於原本如塊材般之結構，且對於電荷之分離亦有所幫助。此外作者發現在照射光之後光觸媒並未立即產生氫氣，而是約開始照光五分鐘後才有明顯之氫氣產生，因此假設 Pdots 會再經過重新排列形成活化之光觸媒顆粒再進行質子之還原，並經由動態光散射(dynamic light scattering, DLS)證實，發現 Pdots 的確會再經過重新排列形成較大顆粒，從未照光之粒徑 30 nm 增長為 60 nm，並藉由瞬態紫外可見吸收光譜發現 Pdots 經過 10 分鐘之光照後在 400 nm 處多出一個吸收峰，作者提出此吸收峰之出現可能與產生較大之奈米顆粒相關，亦佐證 DLS 之結果。除此之外，由於在產氫的過程或是環境中可能存在氧氣，故作者以實驗證實若氧氣存在會造成產氫效率的顯著下降，在光致發光能譜亦發現氧氣之存在會導致 30% 的淬滅產生。

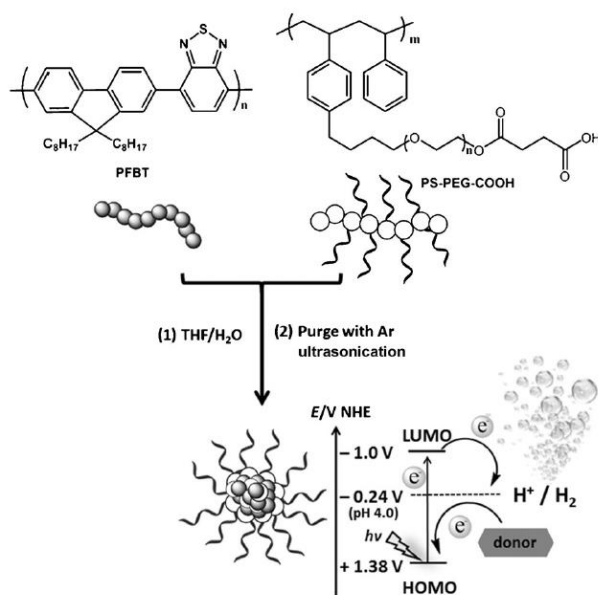


圖 13 Tian 等人合成之 Pdots PFBT 結構示意圖³⁶。(Reproduced from Ref. 36 with permission from the Wiley Online Library.)

Chou 等人同樣合成出 fluorene 系列之高分子，不同於其他文獻使用光化學澱積(photodeposition)之方式添加鉑金屬共催化劑，Chou 等人將鉑金屬直接合成於高分子主鍊上，合成出兩種結構分別為 PFTFQ-PtPy 及 PFTFQ-PtIq (如圖示 11 所示)³⁷，並混和 PS-PEG-COOH 形成高分子奈米顆粒之光觸媒，此兩種光觸媒有相

近之能隙約為 2.01 eV-2.03 eV，其產氫效率亦有相仿之成效，分別為 PFTFQ-PtPy15 之 $10.2 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 及 PFTFQ-PtIq15 之 $9.3 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Entry 11 及 12，表 4)，在 515 nm 之光照下外部量子產率為 0.40% 及 0.42%，此外作者亦製作對照組藉由物理混摻 15 mol% PtPy 與 PFTFQ，相較有共價鍵相連之 PFTFQ-PtPy15 僅有接近其一半之產氫效率 $5.46 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ，但仍展現相當不錯之產氫效率。

圖示 11 等人合成之 PFTFQ-PtPy 及 PFTFQ-PtIq 結構。

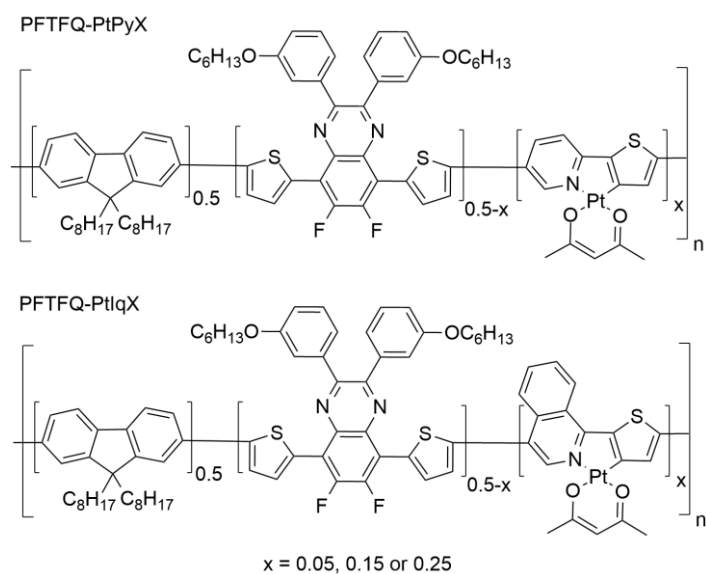
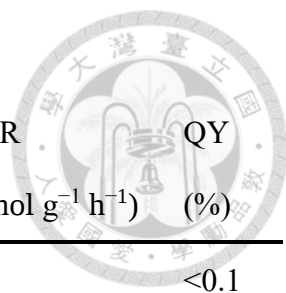


表 4 高分子光觸媒之產氫反應概要



Entry	Photocatalyst	Cocatalyst	SED	HER ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	QY (%)
1 ³¹	poly(<i>p</i> -phenylene)	no	DEA	3	<0.1
2 ³²	poly(<i>p</i> -phenylene)	no	MeOH/TEA	64	0.4
3 ³³	B-BT-1,4	no	TEOA	240	n/a
4 ³³		3wt% Pt	TEOA	2320	4.01
5 ³³	B-BT-1,3,5	3wt% Pt	TEOA	400	
6 ³⁴	CP-CMP10	no	DEA	174	n/a
7 ³⁴	CP-CMP17	no	DEA	54	n/a
8 ³⁵	P7	no	TEA	3680	2.7 ^b
9 ³²	P10	no	TEA	3260	11.6 ^b
10 ³⁶	Pdots PFBT	no	AA	8300	0.5 ^c
11 ³⁷	PFTFQ-PtPy15	Pt	DEA	10200	0.40 ^d
12 ³⁷	PFTFQ-PtIq15	Pt	DEA	9300	0.42 ^d

^an/a: not applicable. ^b Apparent quantum yield ($\lambda = 420 \text{ nm}$). ^c Apparent quantum yield ($\lambda = 445 \text{ nm}$).

^d Apparent quantum yield ($\lambda = 515 \text{ nm}$).

SED: sacrificial electron donor, HER: hydrogen evolution rate, QY: quantum yield ($\lambda > 420 \text{ nm}$).



1-3 研究動機

至今為止已有許多學者投入研究有機高分子材料於光催化產氫之應用，且從大多數文獻中可歸納出具有良好之電荷轉移率、分離率及遷移率等性質皆能有效提升光催化產氫之效率，因此目前應用於光催化產氫之光觸媒亦有不少曾應用於有機場效電晶體或太陽能電池，如 polyfluorene、benzothiadiazole、P3HT 等。而萘雙亞醯胺(naphthalene diimide, NDI) 亦常被應用於有機場效電晶體(organic field effect transistor, OFET)，2009 年曾被刊登於 Nature 期刊由 Antonio 等人以 P(NDI2OD-T2)作為電子通道(n-channel)製成有機薄膜電晶體(organic thin film transistor, OTFT)³⁸，可透過旋轉塗佈、凹印、柔版、噴墨印刷等方式製作半導體層，且於不同介電層之作用下皆能展現出不錯之電子遷移率，皆可大於 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，最高可達 $0.85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，且其電流開關比皆大於 10^5 ，展現其高度可加工性、相容性與優秀之電性質。除此之外，NDI 也曾應用於高分子太陽能電池(polymer solar cells, PSCs)領域³⁹，Samson 等人合成高分子量之 PNDIBS 作為電子受體(electron acceptor)並與 PBDB-T 作為電子予體(electron donor)配對，展現出 9.4% 之能量轉換效率(power conversion efficiency)，電流密度 18.32 mA cm^{-2} ，亦展現出相當優異之光電轉換效率，整理文獻中 NDI 系列產物之 HOMO 及 LUMO 分布如圖 14，結構如圖 15 所示³⁸⁻⁴¹，發現符合水裂解所需之所有能階條件，且並未有相關文獻將其利用於產氫之研究，因此於此篇論文中挑選 NDI 為主要單體合成其衍生物，藉由與不同電子予體進行聚合調控出不同能階，並進行產氫效率之比較。另外我們亦合成出 fluorene 產物與 NDI 衍生物進行比較，並希望在高分子結構中修飾水相官能基，調整光觸媒與溶液之接觸，研究其對產氫效率之影響，最後由於大多數文獻較著重於產氫效率之研究，較少提及反應機制，因此於此篇論文中亦想針對犧牲劑之變化進行探討，期望能透過分析犧牲劑之變化更加了解光催化產氫之可能反應機制。

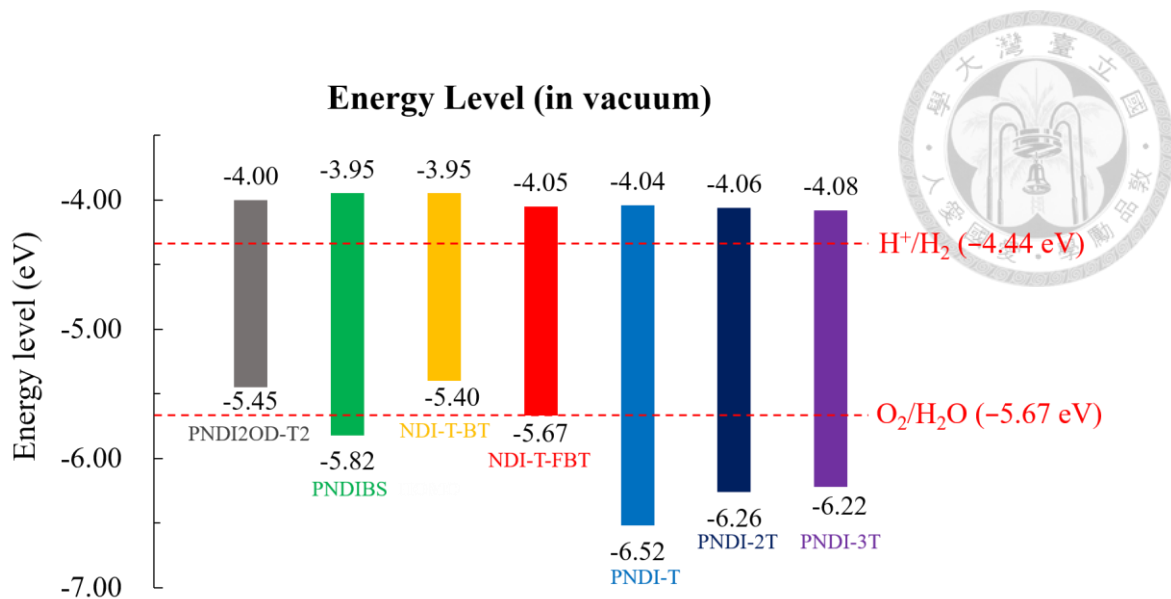


圖 14 文獻中所合成之 NDI 系列聚合物能階分布³⁸⁻⁴¹。

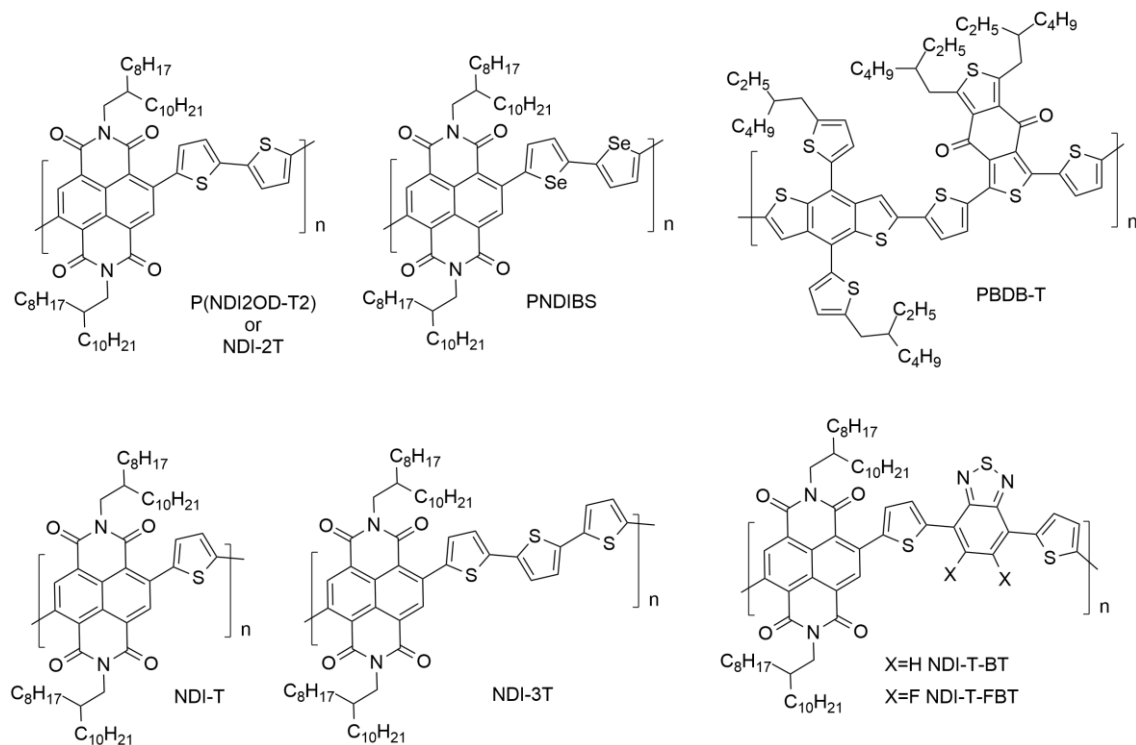


圖 15 文獻中所合成之 NDI 系列聚合物之結構圖³⁸⁻⁴¹。



第 2 章 結果與討論

2-1 氫氣之定量

產氫反應中所產生之氫氣將以氣相層析熱導偵測器(gas chromatography-thermal conductivity detector, GC-TCD)進行分析，並打入已知濃度之標準氫氣樣品來進行定量，所使用之氫氣樣品為 0.3 體積百分比之氫氣及氫氣混合氣，並根據理想氣體方程式來進行換算，假設壓力為一大氣壓、溫度為常溫之 25°C 即 298 K，如打入 0.5 mL 之標準品(使用之標準品為 0.3%之氫氫混合氣)，則可換算得氫氣莫耳數為 0.061 μmol (如圖 16 所示)，並將 GC-TCD 測得氫氣積分面積與打入之氫氣莫耳數作圖，即可得到面積與莫耳數之回歸關係式，後續產氫實驗之結果即取用 GC-TCD 所測得之氫氣積分面積乘上回歸線之斜率，即得產生之氫氣莫耳數。

圖 16 理想氣體方程式。

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 0.5 \times 0.003 \times 0.001}{0.082 \times 298} = 6.1 \times 10^{-8} = 6.1 \times 10^{-2} \mu\text{mol}$$

P：壓力 Pressure (atm)

V：體積 Volume (L)，氫氣佔總體積之 0.3%

n：莫耳數 Mole (mol)

R：理想氣體常數 = 0.082 (L atm mol⁻¹ K⁻¹)

T：溫度 Temperature (K)

2-2 背景實驗

為研究光催化產氫，我們先將實驗中所使用之溶液，包含水、共溶劑及犧牲劑三乙胺(triethylamine, TEA)或三乙醇胺(triethanolamine, TEOA)作背景之產氫測試(如表 5)，實驗結果發現大多數之溶液在光源之照射下皆會產生些微氫氣。而在背景實驗及後續產氫實驗中所使用之濾鏡為太陽能模擬濾鏡，即能夠將氙燈光源經

濾鏡轉換為近似太陽光，而從濾鏡之有無發現未加濾鏡之背景產氫相較有加濾鏡之結果多出 20 至 600 倍不等，因此於後續產氫之研究為降低背景影響，皆以有添加濾鏡的條件來進行實驗。

表 5 不同混和溶液之背景產氫(比例為體積比)。

Solution	H ₂ (μmol 4h ⁻¹) with filter	H ₂ (μmol 4h ⁻¹) without filter
TEA+MeOH+water (1:1:1)	0.00928	5.95
MeOH+water (1:2)	0.01800	0.39
TEA+water (1:2)	0.00231	2.55
TEOA+water (1:2)	0.00338	0.48
MeOH	0.00385	1.05
TEA	0.00694	2.35
Water		0.20

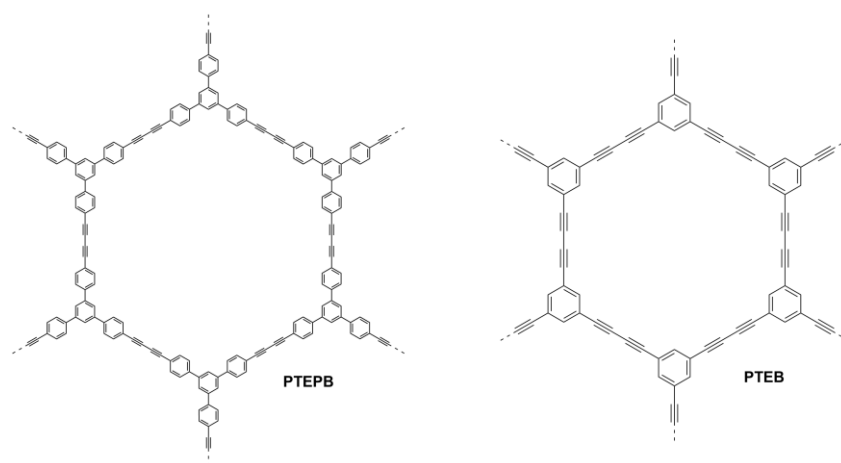
溶液總體積 25 mL，在未添加光觸媒下以 300 W Xe Lamp 為光源進行產氫測試。

2-3 NDI 衍生物之合成及結構鑑定

從前述之產氫能階條件得知，所合成之光觸媒須符合 LUMO > -4.44 eV 及 HOMO < -5.67 eV 之能階條件，因此於此研究中亦將嘗試合成 NDI 系統之一系列產物，其中包含線性及網狀之共價結構，並比較其產氫效率。為合成網狀共價結構我們挑選具有不同數量三鍵取代基之苯環作為膠聯劑(crosslinker)來與 NDI 進行聚合，分別挑選 1,3,5-triethynylbenzene (compound 2)與 1,2,4,5-tetraethynylbenzene (compound 3)合成出網狀高分子 **P2** 及 **P3**，想藉由合成不同孔洞大小及不同幾何形狀之共價網狀結構觀察對產氫效率之影響，此外由於 NDI 上之碳鍊若太長，則有可能會影響共價網狀結構之生成(立體障礙，steric effect)，因此使用目前已知接有最短碳鍊之 **NDIButyl**⁴² 與三鍵苯環之膠聯劑進行高分子之聚合，另外亦會利用

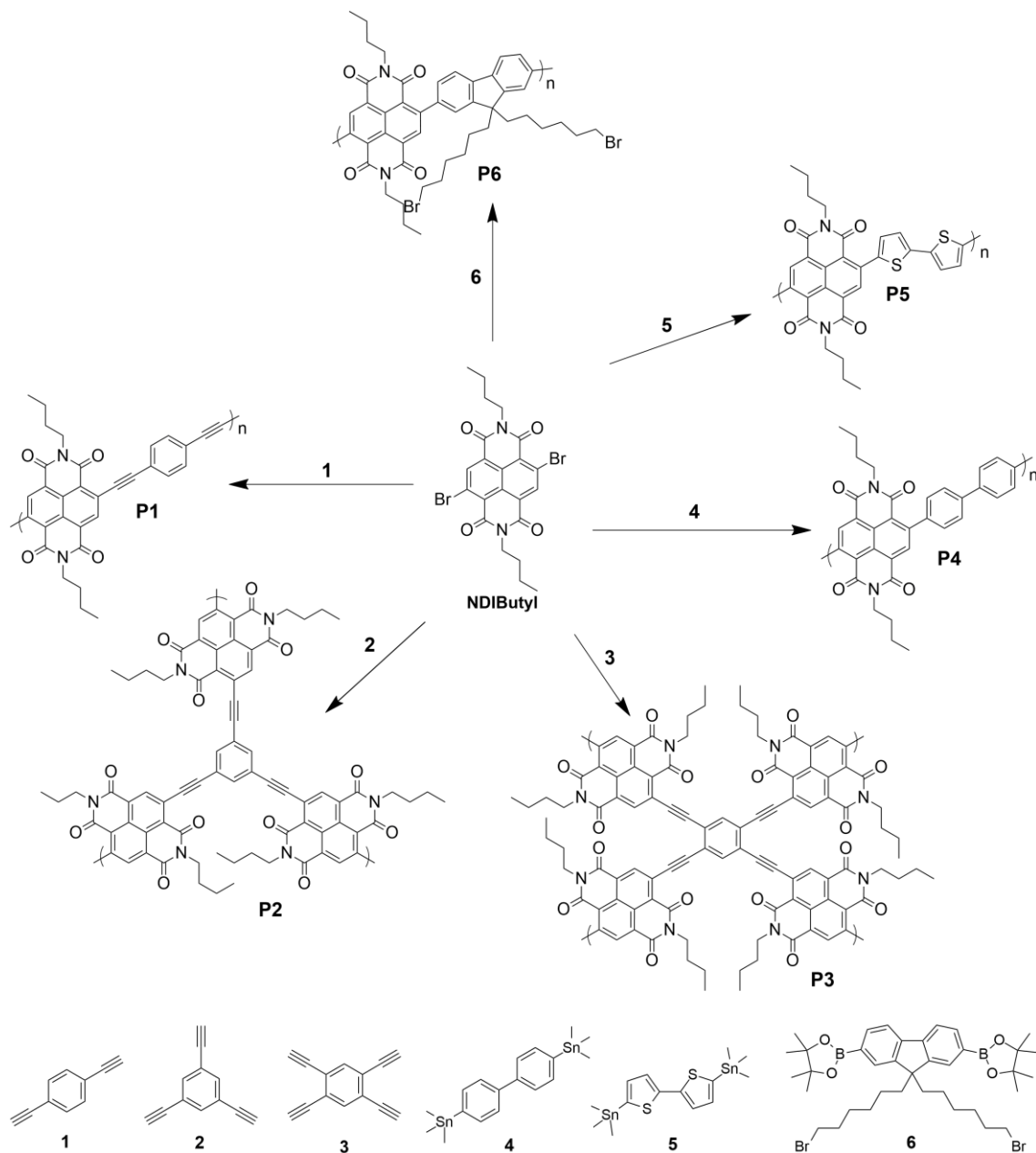
NDI 與 1,4-diethynylbenzene (compound 1) 來合成線性高分子 **P1** 與網狀共價高分子做對比，結構及合成步驟如圖示 13 所示。而挑選含有三鍵取代基之苯環結構是看中其高度平面性，從 Lotsch 及 Ochsenfeld 所合成之 N0-N3 系統(圖 6)可知光觸媒具有較高之平面性，其電荷遷移率亦較佳，因此可展現較高之產氫效率²³；此外 Zhang 及 Wang 等人所合成之 B-BT-1,3,5 (圖 10)亦認為平面性之問題是項重要因素使其產氫效率較 B-BT-1,4 差³³，因此於此篇論文中希望藉由使用三鍵取代基之苯環結構改善 B-BT-1,3,5 中僅使用苯環做為膠聯結構所造成之平面性問題。此外，Xu 等人亦曾使用三鍵及苯環之結構合成出 PTEPB 及 PTEB 有機網狀架構(如圖示 12)⁴³，且能於純水之環境下同時產生氫氣及氧氣，分別之產氫效率為 $218 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 及 $102 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，而產生之氧氣與氫氣之比例也相當接近於 1:2，在 420 nm 之波長照射下外部量子產率為 10.3%及 7.6%，亦相當符合產氫反應所欲達成之最終目標，即能夠在不添加犧牲劑之條件下由光觸媒同時產生氫氣及氧氣，然而 PTEPB 及 PTEB 之吸收大部分仍集中於紫外光波段，於太陽光模擬下之轉換效率僅達到 0.6%，並不是相當理想，因此我們想藉由合成三鍵苯環及 NDI 結構之高分子調整其能隙，使吸收紅移，望能達到更好之產氫成果。

圖示 12 Xu 等人合成之 PTEPB 及 PTEB 結構⁴³。(Reproduced from Ref. 43 with permission from the Wiley Online Library.)



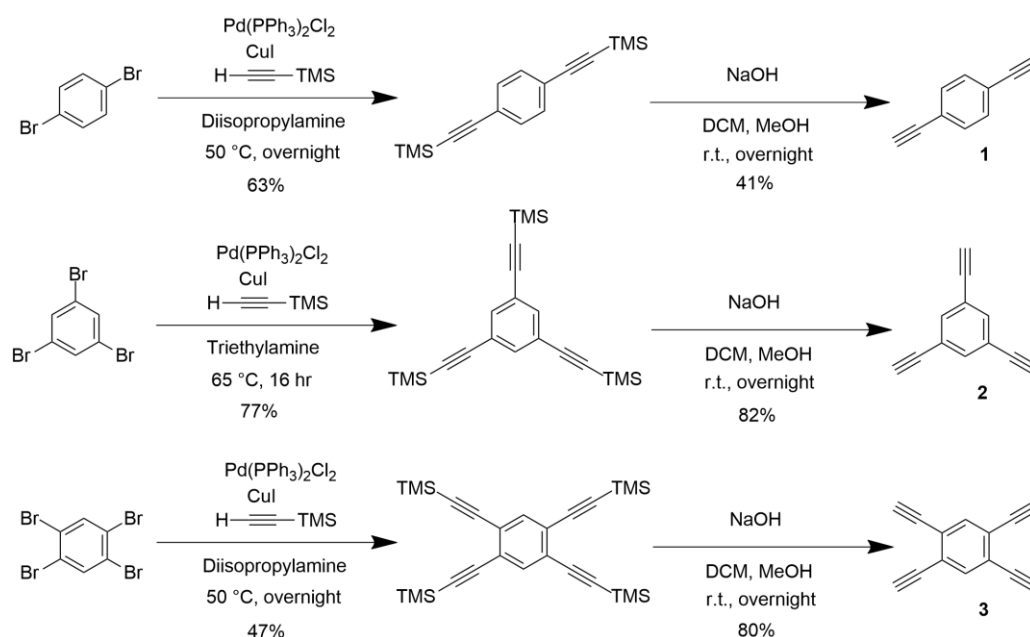
除合成 **P1-P3** 結構，我們亦另外合成出三種線性高分子 **P4-P6** 藉由與不同電子予體之分子聚合，如聯苯(biphenyl)、雙噻吩(bithiophene)、芴(fluorene)等，結構如圖示 13，希望藉此能調控能階來找尋適當之光觸媒材料，並研究不同電子予體對於產氫效率之影響。

圖示 13 線性及共價網狀高分子之合成結構。

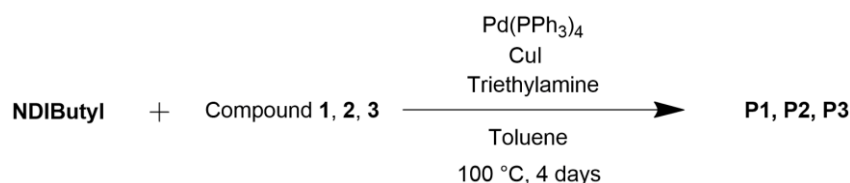


為合成線性高分子 **P1** 及網狀架構之 **P2** 與 **P3**，首先將含有不同溴取代數之苯環結構與三甲基乙炔基矽烷(trimethylsilylacetylene)先進行第一次菌頭耦合反應(Sonogashira coupling)將三鍵接於苯環上，再於鹼性環境下進行去保護，將三甲基矽烷反應為三鍵接末端氫之產物 **1-3**(如圖示 14)，最後再將有不同炔取代基數量之產物 **1-3** 與 **NDIButyl** 進行第二次的菌頭耦合反應分別形成線性及網狀之高分子 **P1-P3**，如圖示 13 所示，高分子之純化皆經由甲醇再沉澱後再依序以甲醇、正己烷及氯仿進行索氏萃取，收集固體不溶物。由於合成之高分子不溶於一般有機溶劑，如四氫呋喃、氯仿、二氯甲烷等，其結構鑑定及後續之光譜皆以固體形式測定，結構鑑定包含 ^{13}C 固態核磁共振儀(^{13}C solid state NMR)及紅外光譜儀(infrared spectroscopy, IR)，其圖譜結果及詳細合成步驟列於第四章及第六章。

圖示 14 Compound **1-3** 之合成。



圖示 15 **P1-P3** 之合成。



從 **P1** 及 **P2** 之固態 ^{13}C NMR 圖譜(如圖 17、圖 18)可看出在大約 100 ppm 之位置有三鍵之訊號，另外根據 IR 中 2200 cm^{-1} 亦可以判斷三鍵之存在，且同時在位於 1705 cm^{-1} 之碳氧雙鍵訊號為 NDI 之特徵訊號，表示三鍵成功合成於 NDI 上。然而根據 **P3** 之 ^{13}C NMR 圖譜(圖 19)及 IR 中皆沒有看見三鍵之訊號，代表著三鍵並未成功合成於 NDI 之結構上，推測在 **P3** 的合成中三鍵與 NDI 之 Sonogashira coupling 反應性較差，取而代之的可能進行了其他同樣以銅作為催化劑之競爭反應，如烏爾曼反應(Ullmann reaction)，會使兩個同樣具有溴取代基之 NDI 分子發生耦合反應，甚至有可能形成聚合物，因此推斷 **P3** 之結構並非我們一開始所欲合成之結構，而可能是如圖示 16 所展示之結構，且此結果亦符合 ^{13}C NMR 圖譜上僅能看見相當強烈之 NDI 訊號，並且於 IR 圖譜上也並未發現有三鍵之訊號，故推斷 **P3** 之結構應為 NDI 與 NDI 聚合之產物。

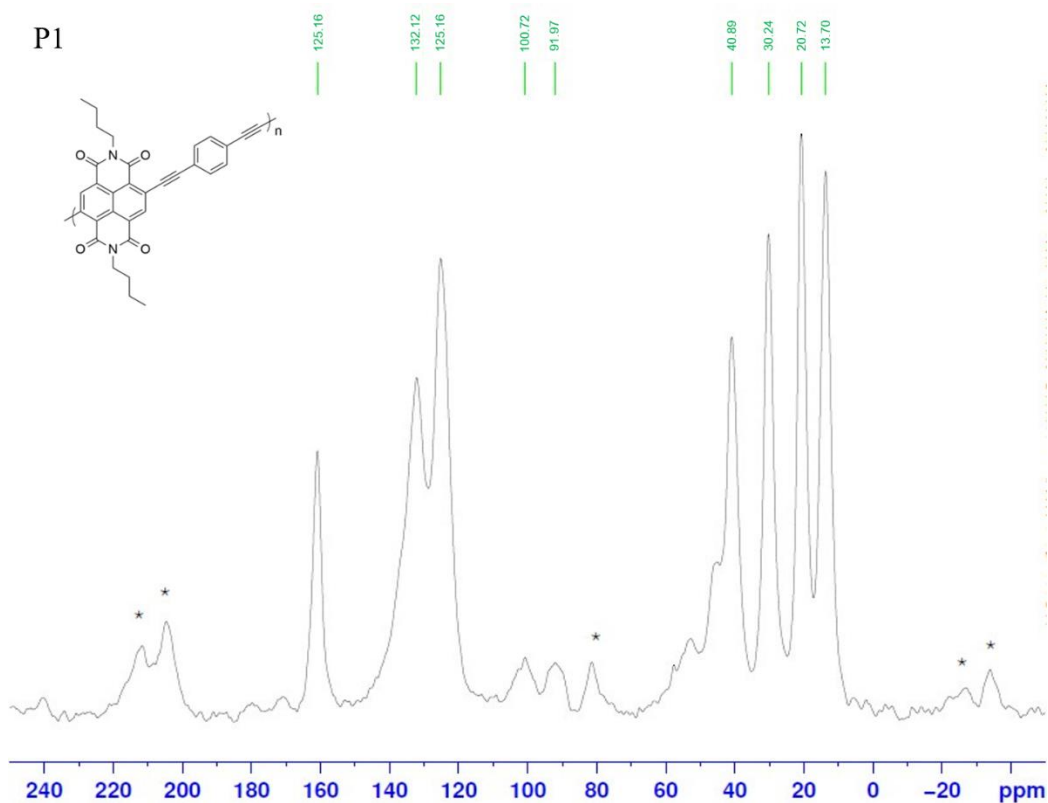


圖 17 **P1** 之 ^{13}C 固態 NMR (600 MHz)。

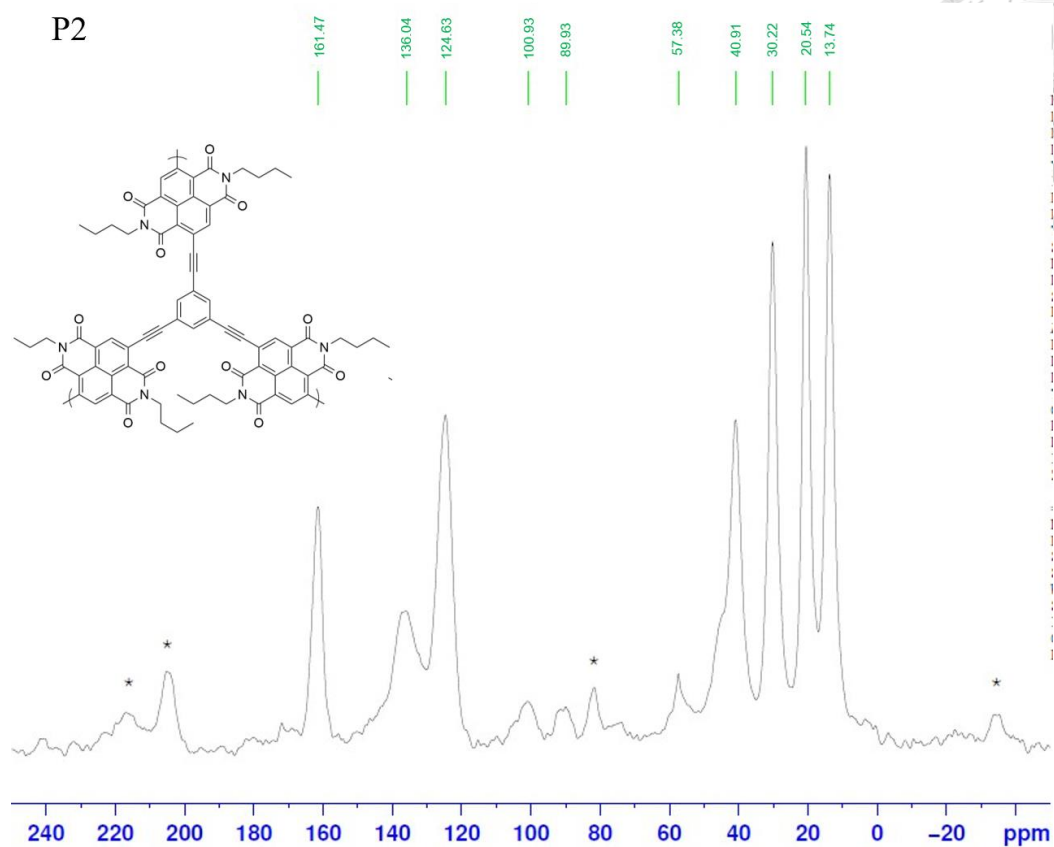


圖 18 **P2** 之 ^{13}C 固態 NMR (600 MHz)。

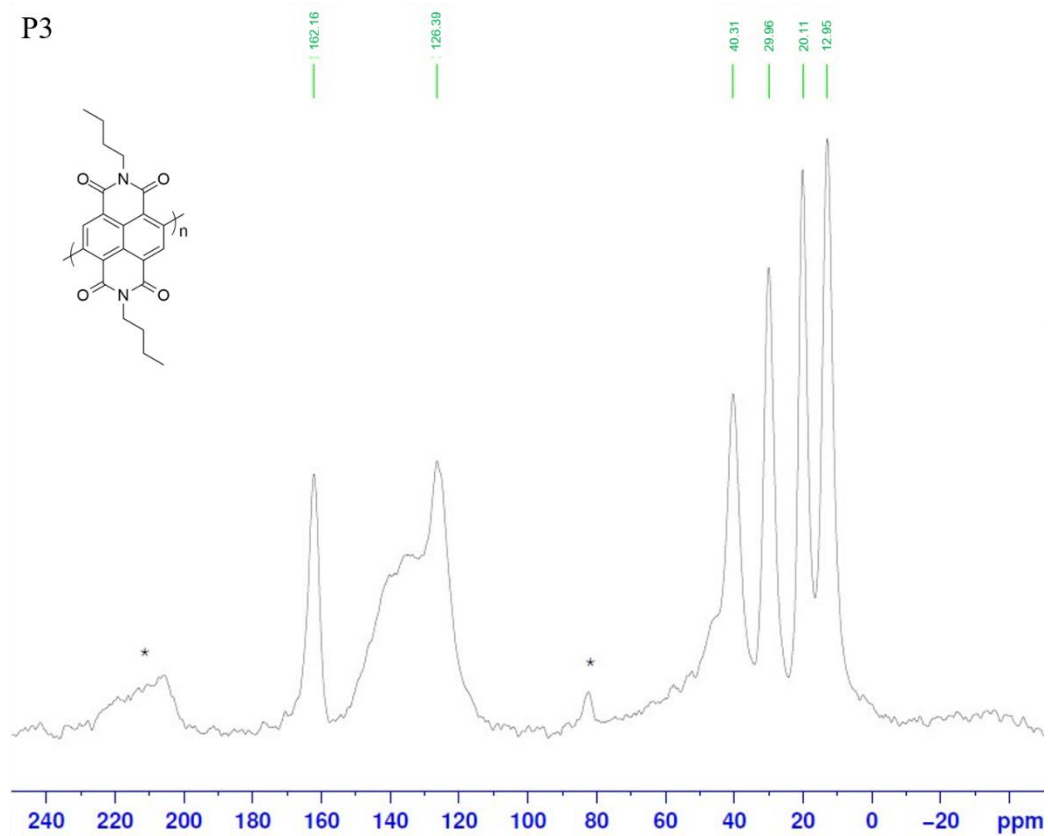
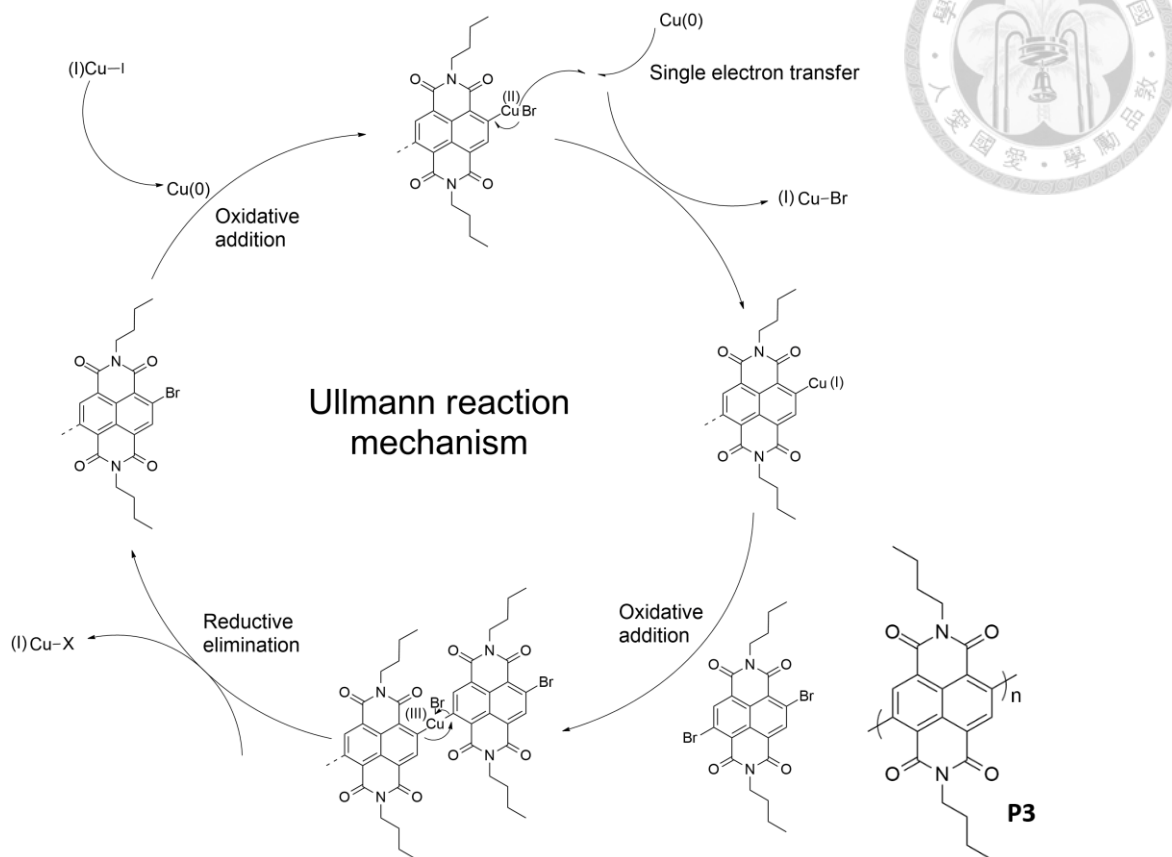


圖 19 **P3** 之 ^{13}C 固態 NMR (600 MHz)。

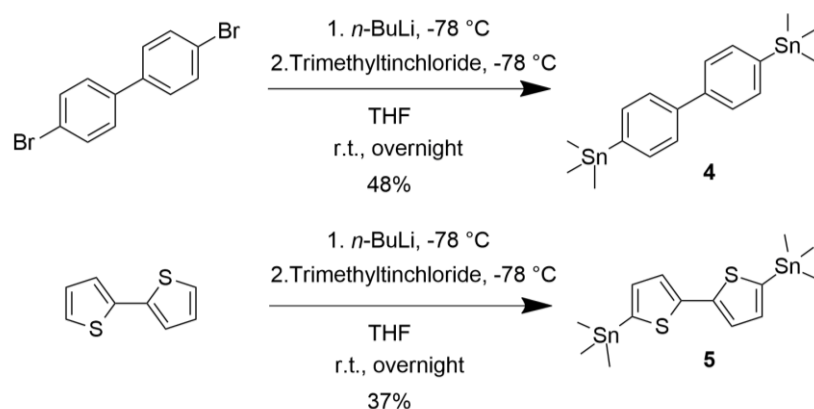
圖示 16 烏爾曼反應(Ullmann reaction)之反應機構及 **P3** 實際合成之可能結構。



P4 及 **P5** 之合成，首先是將 4,4'-dibromobiphenyl 和 2,2'-bithiophene 在 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 *n*-butyllithium 進行拔氫或 metal-halo exchange 後，再打入 trimethyltin chloride 將錫烷基團接上苯環或噻吩合成 compound **4**, **5**，最後再將 compound **4**, **5** 與 NDIButyl 透過 Stille coupling 進行聚合反應得到 **P4** 及 **P5**。反應完成後之 **P4** 及 **P5** 同樣以甲醇再沉澱後，再分別以甲醇、正己烷及氯仿進行索氏萃取，主要仍是收取不溶之固體來進行產氫實驗，此外為了解其吸收及能階，因此將氯仿層收集後用來進行紫外可見光及循環伏安法之測量，並以凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)進行分析，結果如表 6 所示，從數據可以看出分子量相當小，推測原因為在測量 GPC 時是以 THF 做為沖提溶液，然而氯仿層僅有部分高分子可溶於 THF，因此僅測量到分子量較小之分子。結構鑑定之部分則同樣取 **P4** 及 **P5** 氯仿層之產物進行 NMR 之測量(如圖 20、圖 21)，發現苯環及噻吩之訊號存在，且相對於單體之 Compound **4**, **5** 有明顯左移，同樣圖譜中亦存在 NDI 之訊號，

表示透過 Stille coupling 確實有將 Compound 4, 5 接於 NDIButyl 上，故推斷成功合成出 P4 及 P5 結構。

圖示 17 Compound 4, 5 之合成。



圖示 18 P4 及 P5 以 Stille coupling 聚合之反應途徑。

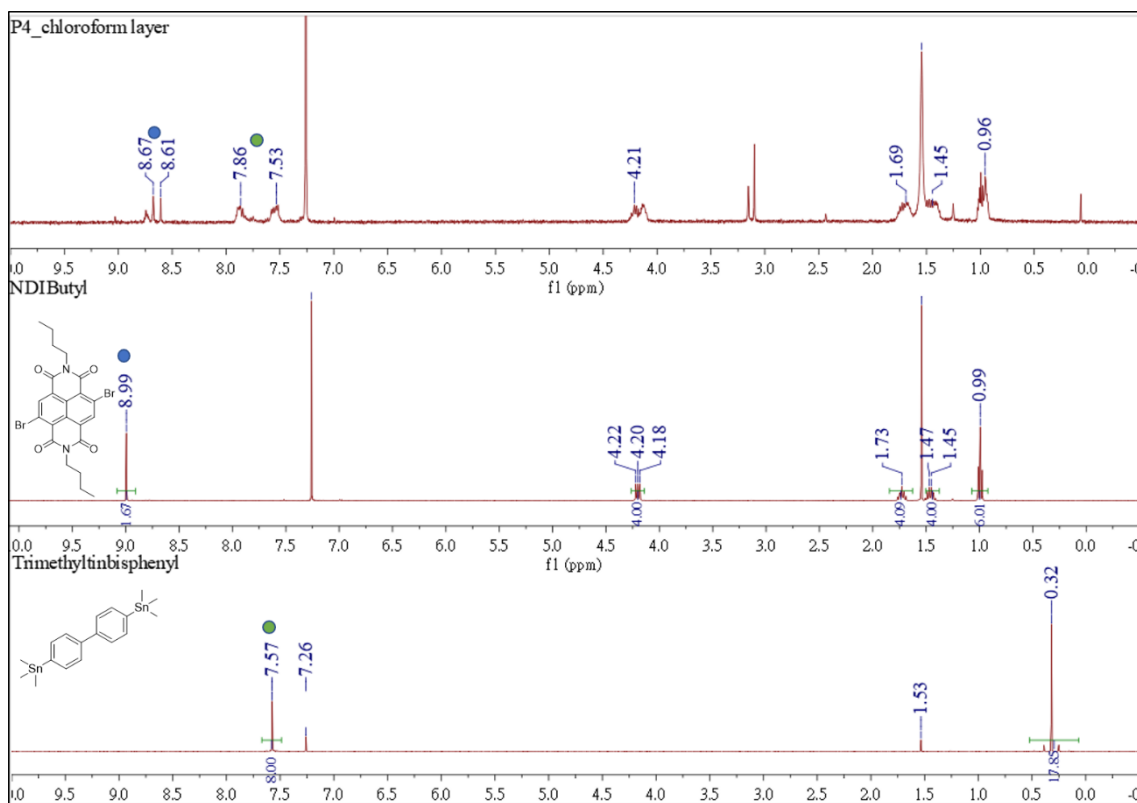
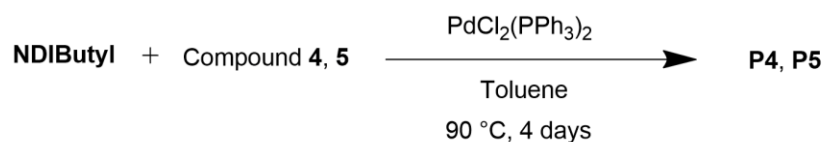


圖 20 P4、NDIButyl 及 compound 4 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

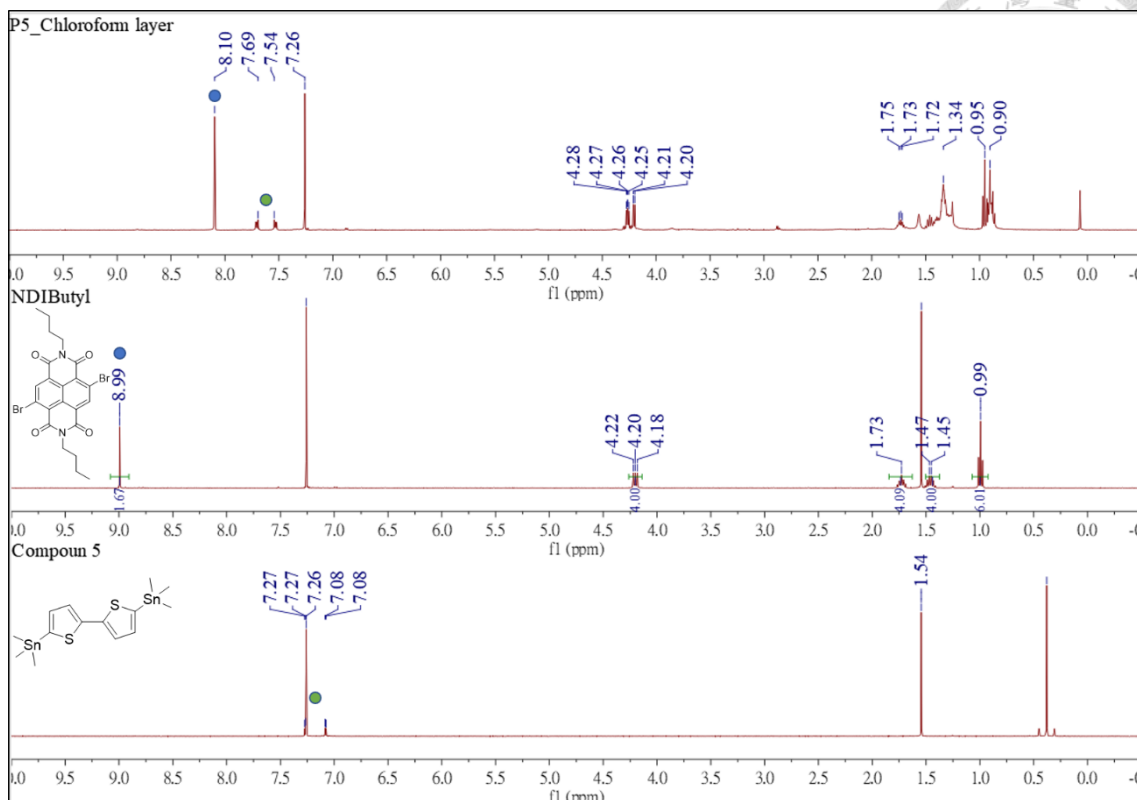
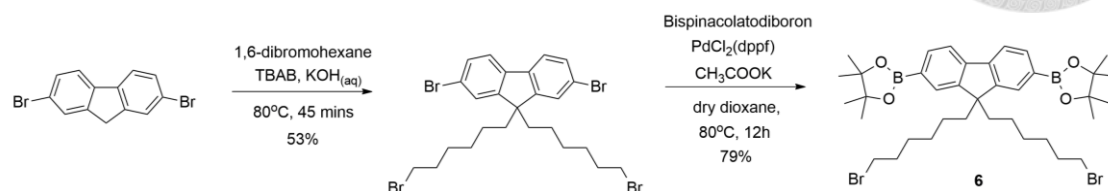


圖 21 **P5**、**NDIButyl** 及 **compound 5** 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

最後 **P6** 是由 2,7-dibromofluorene 為起始物，在鹼性環境下拔氫後與 1,6-dibromohexane 反應形成 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene，在此步驟中我們加入 10 當量數之 1,6-dibromohexane 來進行反應，以防止碳鍊兩側之溴皆被反應，因為於後續實驗中我們將另一側之溴取代基用於修飾水相官能基。成功合成 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 後，再在鈀金屬之催化下將硼脂接於苯環上形成 **compound 6**，最後以 Suzuki coupling 在鹼性之環境下進行聚合形成 **P6**。此高分子與前述之高分子使用相同之方式純化，由於結構中之 fluorene 上接有較長之碳鍊，因此 **P6** 可溶解於如四氫呋喃、氯仿及二氯甲烷等溶劑，且在進行索氏萃取時所有高分子皆能被氯仿所溶解沒有固體之殘留。結構鑑定之部分亦是使用 NMR 來進行，從圖 22 之 ^1H NMR 圖譜可看出 **P6** 之訊號包含 **NDIButyl** 及 **compound 6** 之特徵峰，因此可以判斷 fluorene 之單體成功合成於 NDI 之單體上。此外，**P6** 之 GPC 量測如表 6，從表中可看出其分子量相較 **P4** 及 **P5** 有明顯提升，推測可能與高分子之溶解度相關，反應結束後之 **P6** 可良好地溶解於氯仿中，且在以 THF 配

製 GPC 樣品時亦能良好的溶解；相較之下 **P4** 及 **P5** 由於沒有碳鍊因此溶解度較差，在 THF 中僅有少部分分子溶解，因此測得之 GPC 數值較小。

圖示 19 Compound **6** 之合成



圖示 20 **P6** 以 Suzuki-Miyaura reaction 聚合之反應途徑。

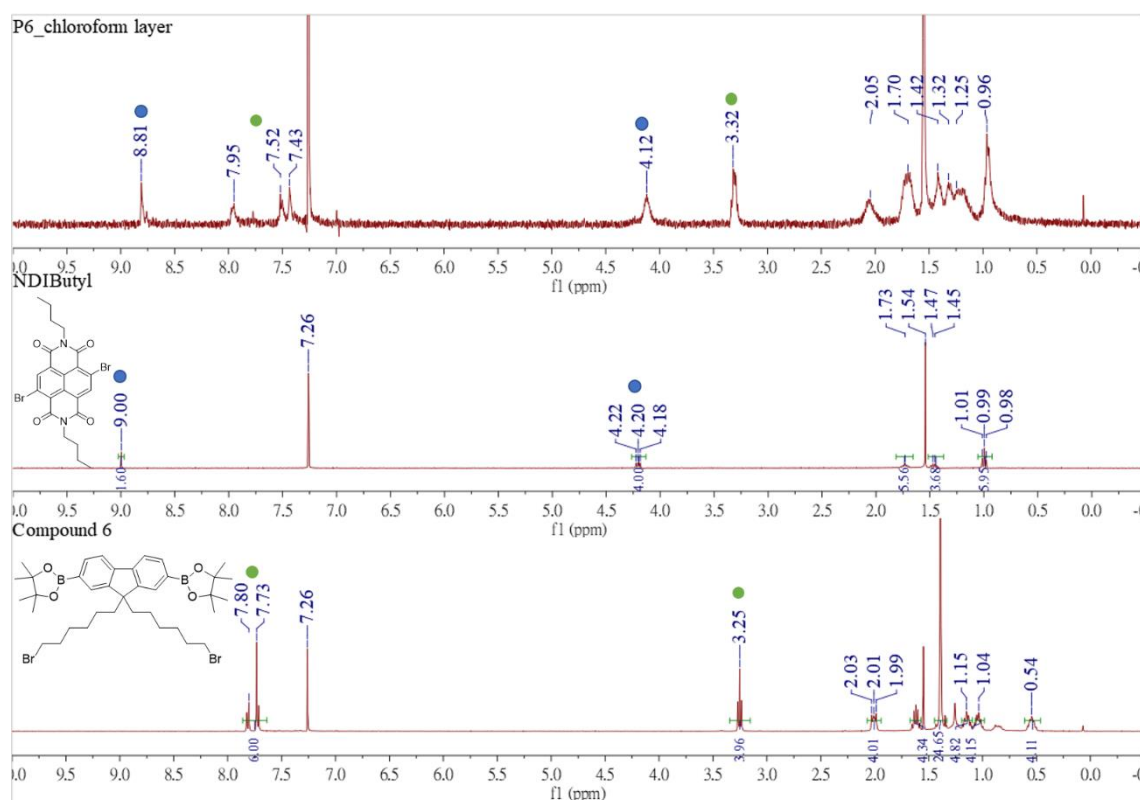
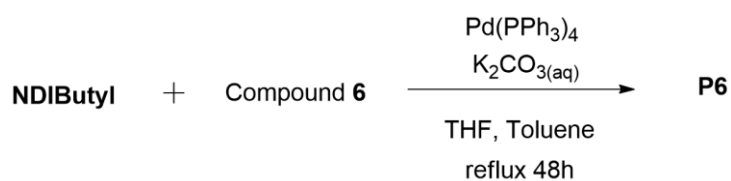


圖 22 **P6**、**NDIButyl** 及 compound **6** 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

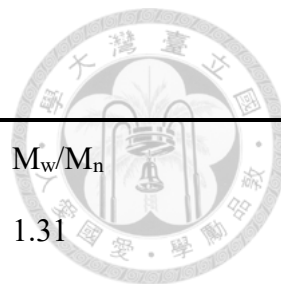
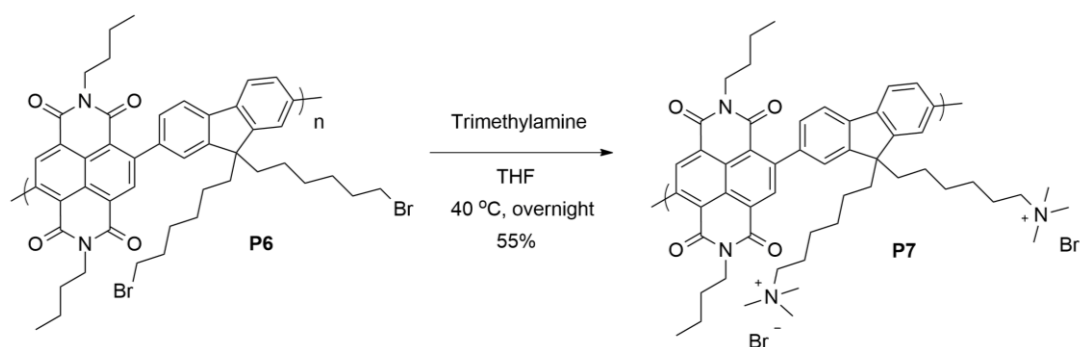


表 6 **P4-P6** 之 GPC 結果。

Polymer	M_n	M_w	M_w/M_n
P4	676	885	1.31
P5	976	1179	1.21
P6	5268	11518	2.19

此外若能改善高分子與溶液之接觸介面，亦或是改變顆粒大小，使電荷能夠較易轉移至溶液中被認為可提升產氫之效率³²，因此我們亦在 **P6** 上修飾水相官能基，合成出 **P7** 與 **P6** 進行比較。將 **P6** 與 trimethylamine 於 40 °C 下進行反應即可得到水溶性之 **P7**，由於 trimethylamine 於常溫下為氣體，因此市售之 trimethylamine 常溶解於乙醇溶液中，且為防止其逸散，此實驗於密閉之系統中反應，待反應結束後以二氯甲烷沖洗掉反應較不完全之有機相高分子，其餘形成之水相高分子可溶解於甲醇及水中。從圖 23 之 **P7** 及 **P6** NMR 圖譜可觀察於 3.07 ppm 處出現一明顯之訊號，推斷為接上水相官能基所造成之變化，亦符合從結構中預測之氫原子訊號 (N-CH₃)，且產物能溶解於甲醇溶液，因此判斷 **P7** 成功合成。總結我們共合成出 7 種 NDI 系列之高分子 **P1-P7**，其中 **P2** 為網狀結構，而 **P3** 並非原先所欲合成之網狀結構，而是 NDI 自身之聚合，因此為線性之結構，其餘 **P1** 及 **P4-P7** 皆為線性高分子，其中 **P7** 又為水溶性之高分子，於後續研究中我們將以此 7 種高分子作為光觸媒來進行產氫之測試。

圖示 21 **P7** 之反應途徑。



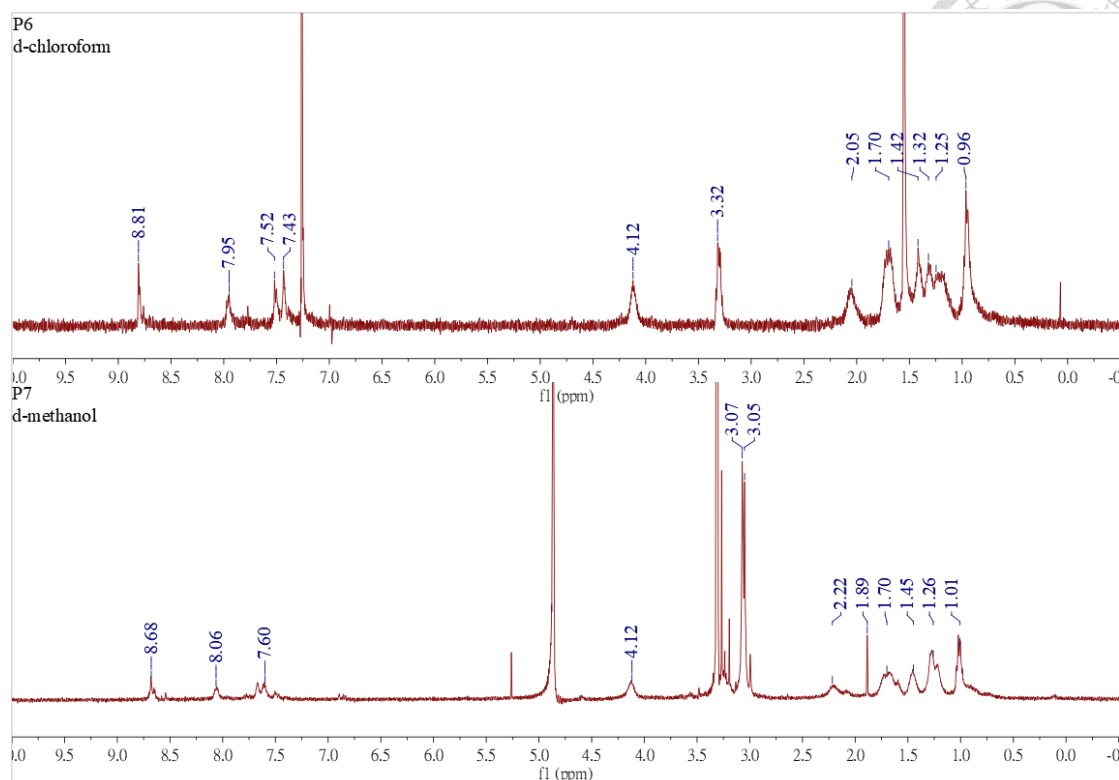


圖 23 P6 及 P7 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

2-4 NDI 衍生物之吸收光譜、能階及產氫效率比較

從肉眼觀測之 **P1-P3** 呈現深棕色接近黑色之固體，由於 **P1-P3** 之結構難溶於有機溶劑之特性，在測量吸收時會使用不同於一般溶解在溶液中亦或是製成薄膜之做法，而是利用漫反射式吸收光譜儀(diffuse reflectance spectroscopy)來進行測量，從吸收光譜(圖 24)之結果可看到於 300-350 nm 處有明顯震盪之雜訊，為更換燈源所造成，而 **P1-P3** 在可見光範圍皆展現相當良好之吸收，其能隙分別如表 7 所示，雖符合產氫所需之能階條件，但相較其他常見之高分子此能隙相當狹窄，且因 **P1-P3** 難溶於有機溶劑，故無法以循環伏安法測量其 HOMO 及 LUMO 之數值。**P4-P6** 取溶解於氯仿之高分子而 **P7** 以甲醇溶解測量其吸收光譜，如圖 25 所示，其中 **P5** 展現最紅移之吸收。另外為了解 **P4-P7** 之能階分布，我們利用循環伏安法測量，將高分子塗布於電極上，藉此測得光觸媒之 LUMO，並由吸收光譜計算得其光學能隙從而推算得 HOMO，可得到 **P4-P7** 能階如表 7 所示。

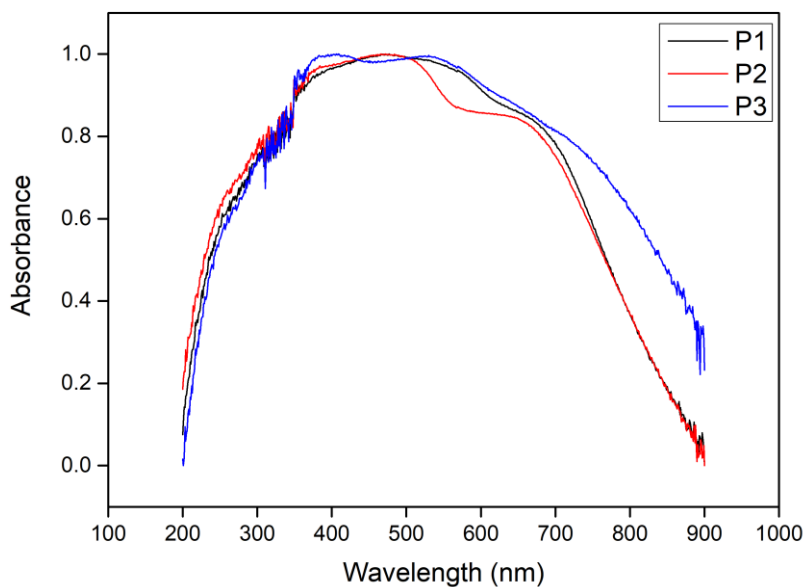


圖 24 P1-P3 漫反射式吸收光譜。

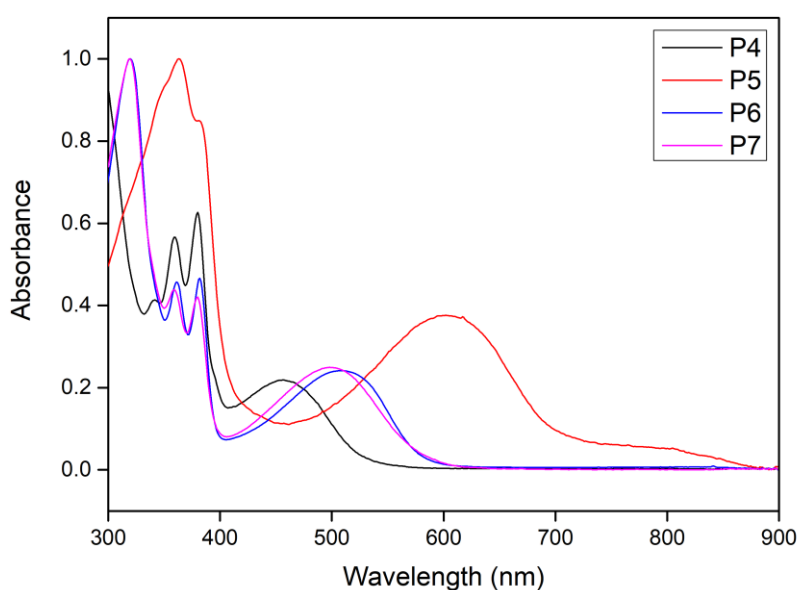


圖 25 P4-P7 紫外可見光吸收光譜。

進行產氫實驗前，為確保實驗架設及儀器設備之可利用性，是否可實際產生氫氣並進行測量，我們合成出文獻中曾使用之高分子 poly-*p*-phenylene (PPP)作為對照組，且實驗結果(如表 7)證實，所使用之實驗設備及架設，可得到與文獻相似之產氫效率(文獻為 $64 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，如表 4)³²，其後才進行論文中所合成之光觸媒產氫

實驗，將 **P1-P6** 光觸媒於太陽光模擬波段之光照射下以甲醇做為共溶劑，並以三乙胺做為犧牲劑之情況下進行產氫之研究，其結果如表 7 所示，總結 **P1-P6** 作為光觸媒之產氫結果，以 **P2** 展現最良好之產氫效率，能達到 $1.70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，而線性結構中 **P4** 及 **P6** 擁有較大能隙，亦展現出相對較高之產氫效率，因此推測能隙較大之光觸媒能展現出較佳之產氫，同樣之結果，Cooper 於合成 CP-CMP 系列產物時亦曾提到³⁴，當光學能隙過小時，電荷間的再結合會變得顯著且電子轉移的動力學能障(kinetic barrier)也會增高，此兩項因素皆會造成產氫效率的下降，因此推論有較大之能隙較能有效幫助產氫。除此之外 NDI 系列之光觸媒相較其他文獻之產氫效率差，推測可能與 NDI 之 LUMO 較低相關。

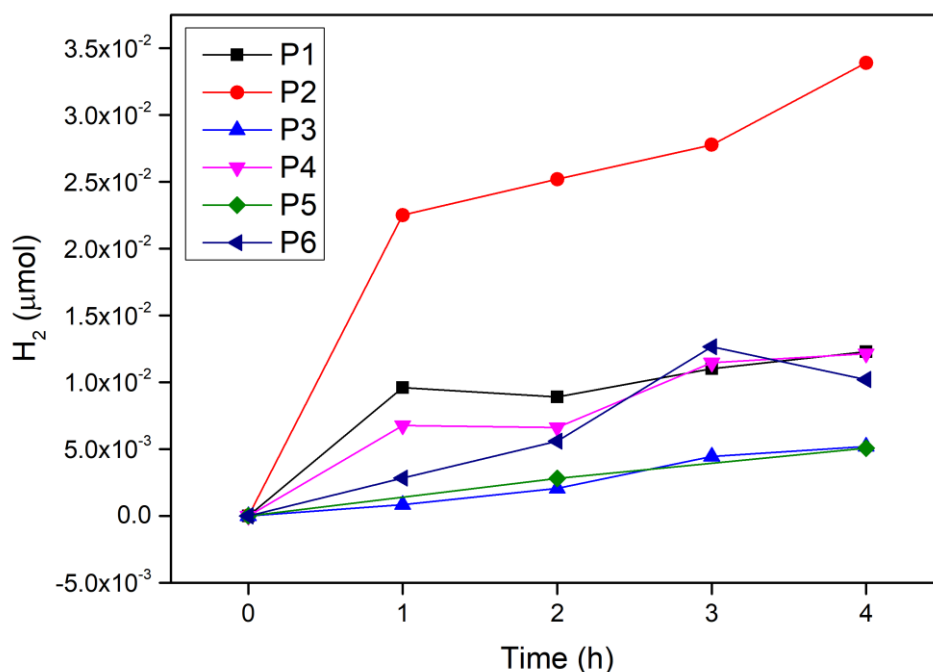
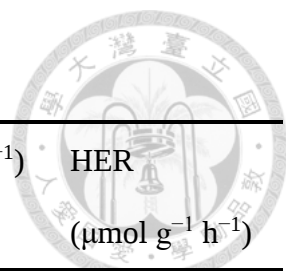


圖 26 **P1-P6** 產氫效率。將 5 mg 光觸媒懸浮於 25 mL TEA : MeOH : Water = 1 : 1 : 1 之混和溶液，並使用模擬太陽光照射產氫。

表 7 論文中合成之有機光觸媒能階及產氫效率整理表。



Photocatalyst	Energy gap (eV)	HOMO	LUMO	H ₂ (μmol 4h ⁻¹)	HER (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
PPP	2.74	n/a	n/a	1.87	93.3 ^a
P1	1.41	n/a	n/a	0.0123	0.61 ^a
P2	1.42	n/a	n/a	0.034	1.70 ^a
P3	1.31	n/a	n/a	0.0052	0.26 ^a
P4	2.39	-6.33	-3.94	0.0124	0.61 ^a
P5	1.72	-5.76	-4.04	0.0051	0.25 ^a
P6	2.19	-5.98	-3.79	0.013	0.63 ^a
					n/a ^b
P7	2.20	-6.09	-3.89	0.0056	0.28 ^b

n/a : not applicable.

^a 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethylamine, methanol, and water (1:1:1), and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.

^b 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethanolamine and water (1:2) and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.

而 **P7** 為水溶之高分子，因此使用水溶性之三乙醇胺做為犧牲劑，並為了探討有無水相官能基之差別，以 **P6** 作為對照組在相同之環境下進行產氫與 **P7** 做比對，實驗結果發現 **P6** 在以三乙醇胺為犧牲劑之環境並無產生可偵測到之氫氣，而以 **P7** 做為光觸媒產氫之結果，可達到 0.28 μmol g⁻¹ h⁻¹。比較此二光觸媒之產氫反應，可發現接上水相官能基後，的確能夠使產氫效率有所提升。

此外為研究不同溶液對產氫反應之影響，我們以產氫效率最高之 **P2** 作為光觸媒，在不同溶液下進行產氫實驗，結果如表 8 所示，其中包含：不同比例之犧牲劑濃度(Entry 1-3)、不添加共溶劑(Entry 4)、不同犧牲劑(Entry 5)及不添加犧牲劑(Entry 6)之條件。從 Entry 1-3 結果顯示隨著犧牲劑比例上升會使產氫效率提升，且逐漸達到一飽和值，於 Cooper 之文獻中亦得到相似之現象，Cooper 以

benzothiophene-5,5-dioxane 為主體合成聚合物 **C1** 及 **C2**³²，在同樣以三乙胺、甲醇、水之混和溶液中亦能發現當 TEA 比例高於 20%，則產氫效率達一飽和值(如圖 27)。若沒有添加共溶劑(Entry 4)可發現產氫效率有明顯增加，然而經一小時後氫氣量即停止增長(如圖 29 所示)，展現出相當差之穩定性，推測原因為在沒有共溶劑之存在下水層及 TEA 層不互溶，而光觸媒會分布於 TEA 層中，而於後續 2-7 章節中提到 TEA 照光後會產生自由基，由於自由基較不穩定、反應性強，因此可能與光觸媒發生反應使之失去光催化反應性，進而造成產氫效率停止增長。Entry 5 為使用三乙醇胺做為犧牲劑之產氫，發現產氫效率有些微下降，由於三乙醇胺為水相之犧牲劑，因此可發現光觸媒與溶液之混合不佳，僅分布於表層(如圖 30)，雖於產氫過程中有進行攪拌，然而其分散仍無法與三乙胺、甲醇及水之混和溶液相比，進而影響產氫反應。而未添加犧牲劑之 Entry 6，於純水環境下進行之產氫與 Entry 5 有相近之產氫效率，說明在此系統中是否添加犧牲劑並無影響，意即 **P2** 之光觸媒可能同時進行水的氧化及還原，然而礙於氧氣之定量難以進行，因此無法確認水的氧化反應是否進行。

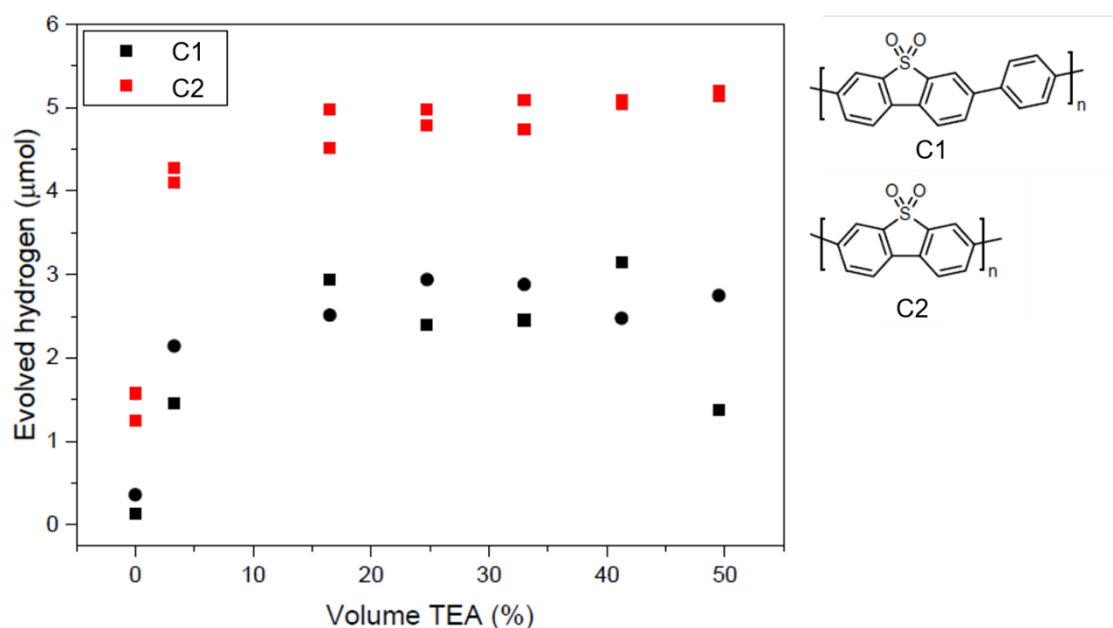


圖 27 Cooper 以固定比例之甲醇，調整三乙胺與水比例之產氫效率分布圖³²。
(Reproduced from Ref. 32 with permission from the Nature Communications.)

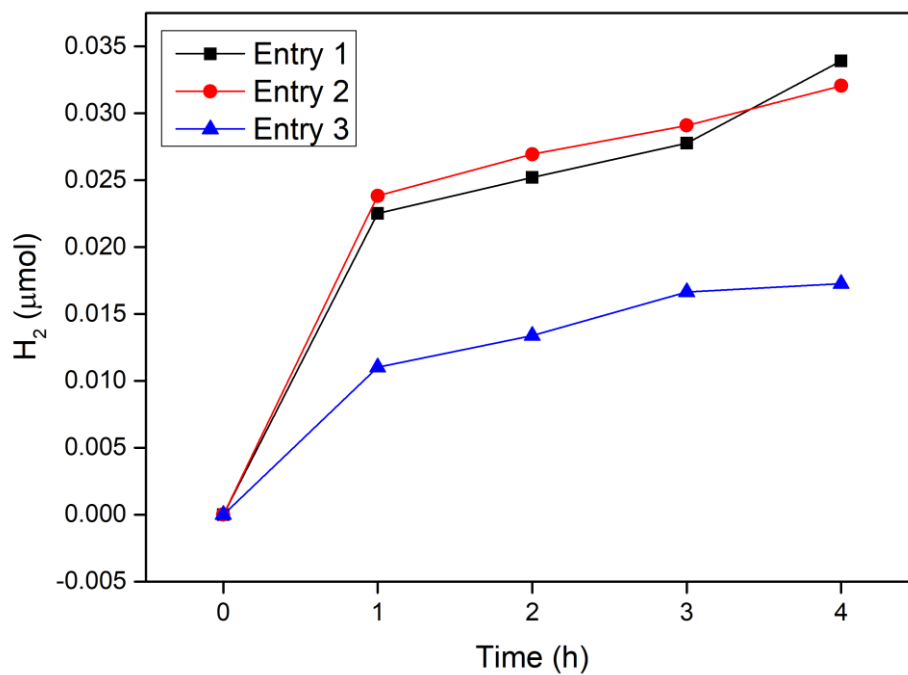


圖 28 **P2** 於固定甲醇比例，調整三乙胺及水比例之混和溶液下之產氫效率(Entry 1-3)。

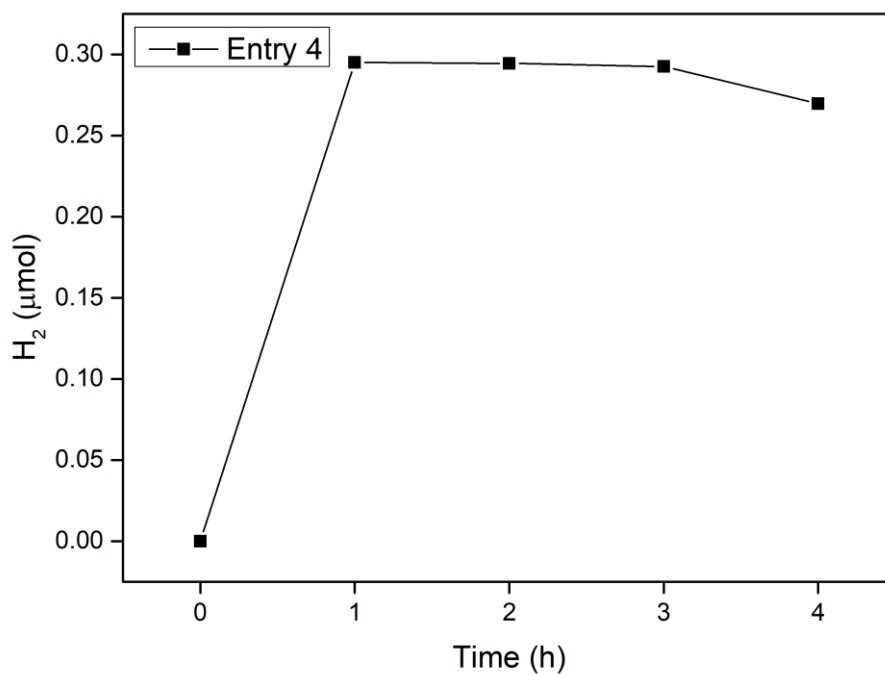


圖 29 **P2** 於 TEA 及水混和溶液下之產氫效率(Entry 4)。



圖 30 5 mg **P2** 分別懸浮於(左)三乙胺、甲醇及水(1:1:1)，(右)三乙醇胺及水(1:2)之混和溶液。

表 8 於不同溶液之產氫效率整理表。

Entry	Solution	H_2 ($\mu\text{mol } 4h^{-1}$)	HER
			($\mu\text{mol g}^{-1} h^{-1}$)
1	TEA (33%) + MeOH (33%) + water (33%)	0.034	1.70
2	TEA (20%) + MeOH (33%) + water (47%)	0.032	1.60
3	TEA (10%) + MeOH (33%) + water (57%)	0.017	0.86
4	TEA (33%) + water (67%)	0.270	13.48
5	TEOA (33%) + water (67%)	0.023	1.13
6	Water	0.025	1.25

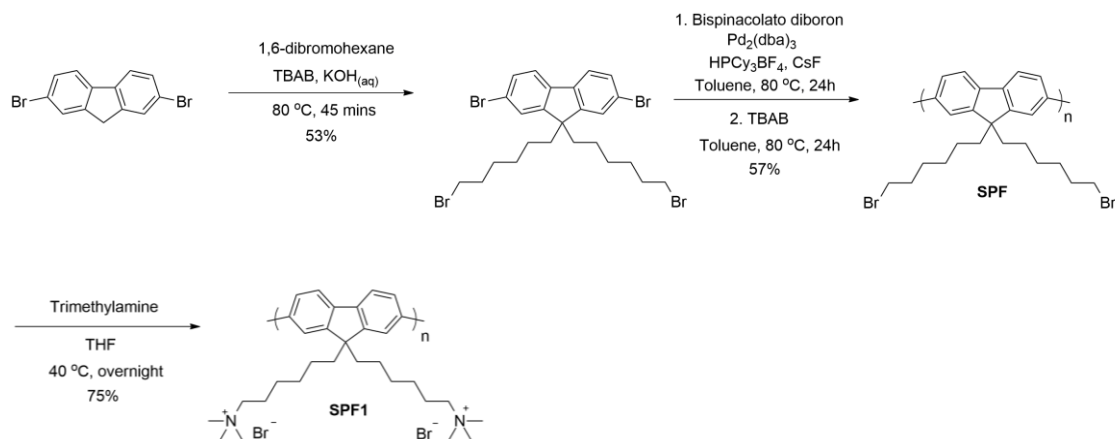
5 mg of **P2** was suspended in a mixture (25 mL) and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.



2-5 Fluorene 系統之高分子

從 NDI 系統普遍產氫效率不理想之結果，推測由於 NDI 系統通常被用做 n-type 之半導體，其 LUMO 過低導致 proton reduction 的能力較弱。因此我們嘗試合成其他系統之高分子如芴(fluorene)來與 NDI 之系統做比較，合成出 **SPF** 以 fluorene 為主鍊之結構來進行產氫實驗之測試，並同樣合成出具水相官能基之 **SPF1** 做為光觸媒來進行測試，反應結構及途徑如圖示 22 所示。以 2,7-dibromofluorene 作為起始物，與前述合成 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 之方式相同，在鹼性環境下拔氫後與 1,6-dibromohexane 反應形成 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene，在存在硼酯及鹼性環境中以鈀金屬催化反應 24 小時進行 Suzuki coupling，加入 TBAB 後再反應 24 小時可得 **SPF**，最後以 trimethylamine 將末端之溴取代反應為可水溶的 **SPF1**。

圖示 22 **SPF** 及 **SPF1** 之反應結構及途徑。



根據吸收光譜可得知此兩種高分子分別之能隙，將 **SPF** 溶解於氯仿進行測量，其 onset 位於 412 nm 經換算可得其能隙約 3.00 eV，**SPF1** 則溶解於水中測得其 onset 位於 430 nm 能隙約為 2.90 eV，並透過循環伏安法測得其 LUMO，可整理得其能階如表 9 所示，相較於 NDI 系統產物之 LUMO，Fluorene 系列產物有明顯更高之 LUMO 能階，然而於同樣之混和溶液(等體積之三乙胺、甲醇及水)中進行產氫反應發現 **SPF** 效率為 $0.72 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，而以水相之三乙醇胺為犧牲劑其產氫效率為 $0.07 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，同樣因前述光觸媒懸浮於溶液表面之影響而導致明顯下降。在接上水相官能基後，**SPF1** 可觀察到產氫效率有明顯提升，達到 $1.21 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 約為未接水相官能基之 17 倍，再次證明接上水相官能基可提升產氫效率。然而 **SPF1** 於產氫過程中發現溶液會產生明顯藍色放光如圖 32，推測可能為電子電洞發生再結合所導致，也就是說被激發之電子在未被傳遞給質子進行還原前即與電洞發生再結合，因此可能會導致產氫之效率下降，若能改善此放光現象可望能使產氫效率有所提升，為促進電子電洞之分離，可藉由混摻亦或是添加共催化劑來達成。

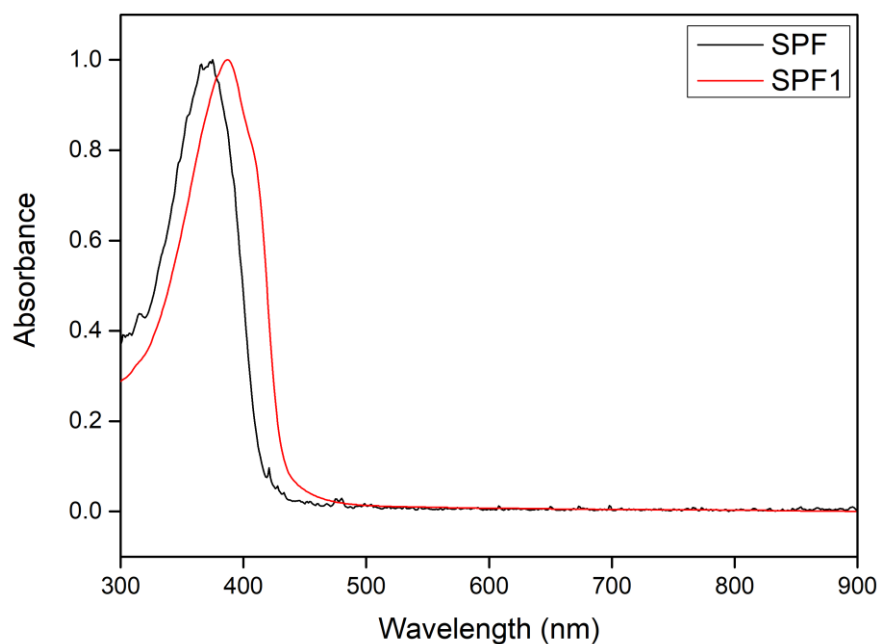


圖 31 **SPF** 及 **SPF1** 之吸收光譜。

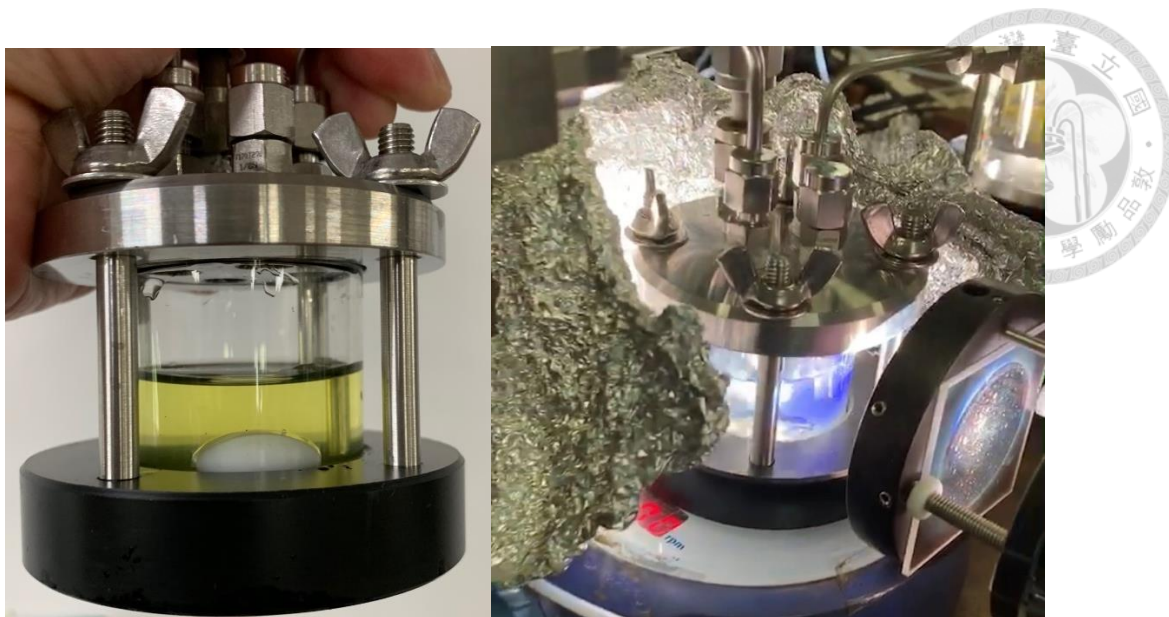


圖 32 (左圖)產氫反應前 SPF1 與三乙醇胺及水之混和溶液。(右圖) SPF1 產氫反應照光過程產生藍光現象。

表 9 Fluorene 系列產物之能階及產氫效率整理表。

Photocatalyst	Energy gap (eV)	HOMO	LUMO	H ₂ (μmol 4h ⁻¹)	HER (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
SPF	3.00	-6.48	-3.48	0.014	0.72 ^a
				0.0014	0.07 ^b
SPF1	2.90	-6.32	-3.42	0.024	1.21 ^b

^a 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethylamine, methanol, water (1:1:1), and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.

^b 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethanolamine and water (1:2) and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.



2-6 有機材料與無機材料之混摻系統

我們將所合成之有機光觸媒與無機光觸媒進行混摻，冀望藉此改善無機材料吸收偏紫外光波長之缺點，另外亦可能減少電子電洞對之再結合，進而提高產氫效率。我們將 **P6** 與 TiO_2 及 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$ 兩種不同光觸媒進行混摻，選用 **P6** 之原因為此光觸媒可溶解於有機溶劑中，因此於混摻上較易進行，且其吸收較為紅移能補足無機材料中所欠缺的吸收波段(如圖 33)，而 **SPF** 系列亦可溶解於有機溶劑中，然而其吸收與我們使用之無機材料差異較小(如圖 33)，因此我們優先選用 **P6** 來進行混摻之測試。實驗結果如表 10，混摻實驗中我們以三乙醇胺作為犧牲劑，而使用三乙醇胺之原因為防止 **P6** 可能溶解於三乙胺及甲醇之混和溶液中造成 **P6** 之脫附。以未進行混摻前之 TiO_2 作為光觸媒其產氫效率為 $7.27 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，與 10 wt% 之 **P6** 進行混摻後其產氫效率約能提升兩倍，達到 $14.13 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，而 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$ 則提升約 1.5 倍，達到 $0.86 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。另外我們亦以 photoluminescence 測量發現，於相同濃度之 **P6** 氯仿溶液中加入不同濃度之 TiO_2 或是 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$ ，在 320 nm 之光激發下所得之發光圖譜如圖 34 及圖 35 所示，位於 595 nm 之 **P6** 螢光訊號隨著無機光觸媒濃度增加出現淬滅之現象，代表 **P6** 被激發後之激子可能經混摻系統傳遞給無機材料，因此導致螢光訊號之減弱。且根據先前之產氫實驗 **P6** 於三乙醇胺之環境中並無明顯產氫(表 7)，因此認為混摻系統之產氫效率提升並非由兩種光觸媒分別進行反應所產生，而是透過協同作用，藉由 **P6** 吸光激發後將激子傳遞至無機光觸媒進行產氫，藉此提升可利用之光波段範圍進而提高產氫效率。

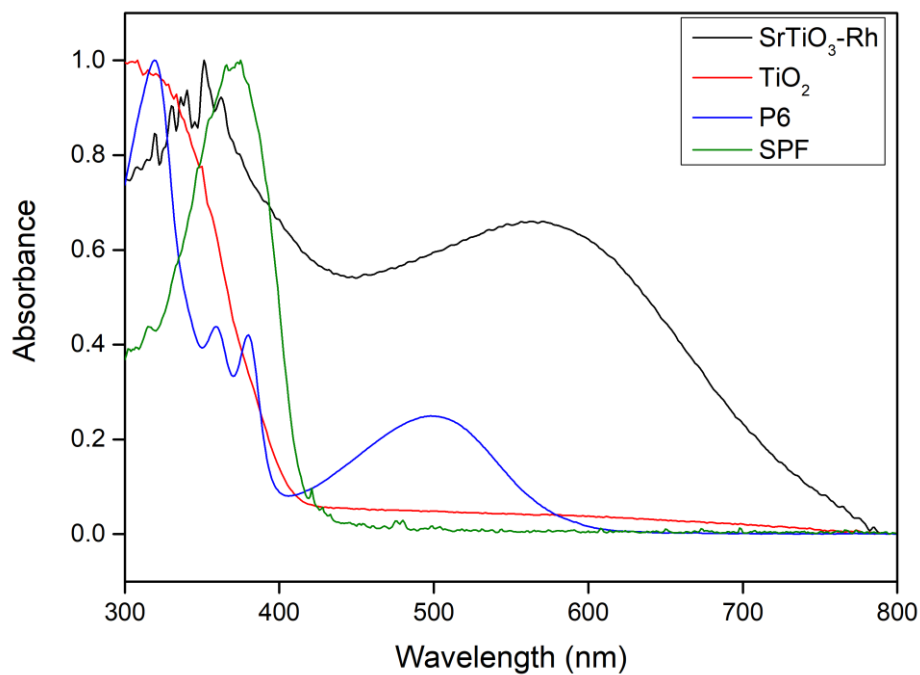


圖 33 P6、SPF 及無機材料(TiO₂ 和 SrTiO₃-Rh)之吸收光譜。

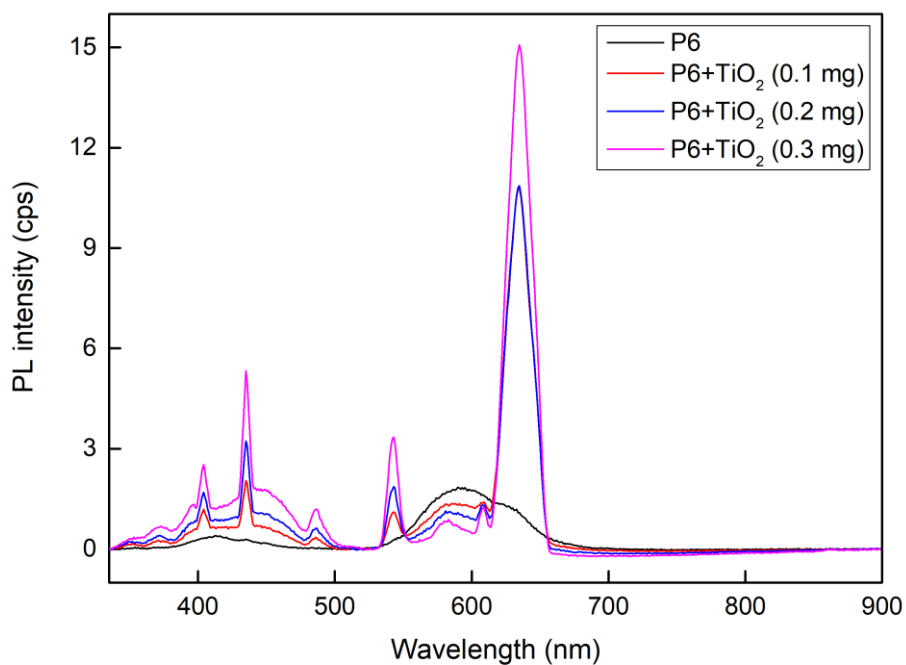


圖 34 固定 P6 濃度(0.025 mg mL⁻¹)加入不同濃度 TiO₂ (0.025、0.05、0.075 mg mL⁻¹)之光致發光能譜。

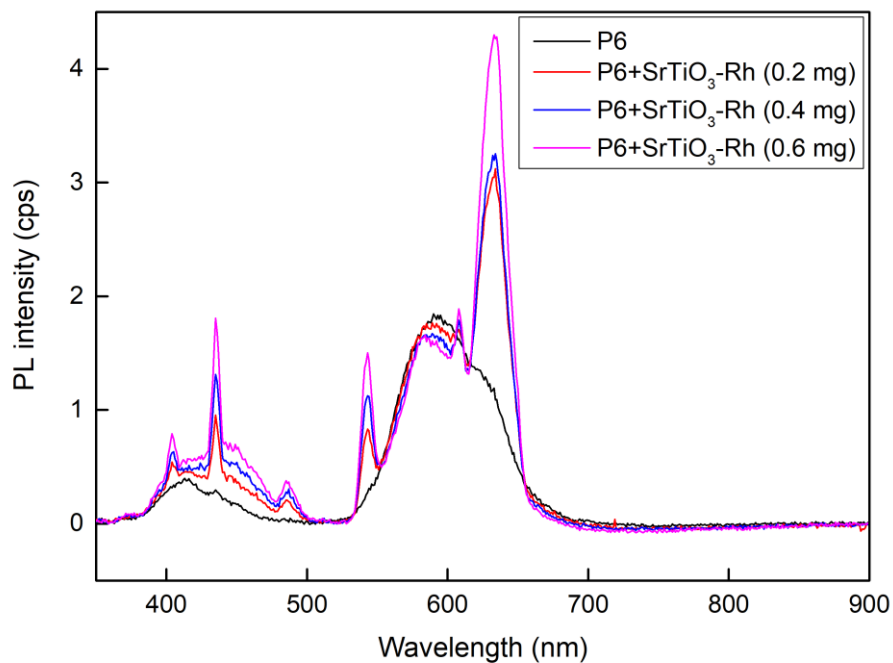


圖 35 固定 **P6** 濃度(0.025 mg mL^{-1})加入不同濃度 $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$ (0.05 、 0.10 、 0.15 mg mL^{-1})之光致發光能譜。

表 10 混摻系統之產氫效率整理表

	Energy gap (eV)	HOMO	LUMO	H_2 ($\mu\text{mol 4h}^{-1}$)	HER ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
TiO_2	3.22			0.145	7.27^a
10 wt% P6 / TiO_2	blend	blend	Blend	0.283	14.13^a
$\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$	1.49			0.012	0.59^a
10 wt% P6 / $\text{SrTiO}_3\text{-Rh}$	blend	blend	blend	0.017	0.86^a

^a 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethanolamine and water (1:2) and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.



2-7 利用質譜儀研究犧牲劑之反應

為研究犧牲劑於產氫反應後之變化，我們將進行完光催化反應之混和溶液去除光觸媒後以質譜儀進行分析，使用質譜儀之原因為可偵測到相較其他儀器更微量尺度之樣品訊號，如 NMR 可偵測的樣品濃度約為 mg mL^{-1} ，而吸收光譜雖也能偵測到 10^{-6} – 10^{-7} M 之微量樣品濃度，然而我們所使用的犧牲劑皆呈現透明無色，因此以質譜儀進行分析更為適合。接著我們選用產氫最明顯之 PPP 作為光觸媒，以三乙胺、甲醇及水(體積比 1:1:1)之混和溶液在不添加濾鏡之光源照射下進行產氫反應，並過濾光觸媒後收集溶液進行測量，另外我們亦將不添加其他物質之三乙胺同樣在不經濾鏡之光源照射下進行反應，收集反應後之三乙胺溶液來進行測試，最後以未經任何處理之三乙胺樣品作為對照組。實驗結果發現，對照組中 $m/z = 102.13$ 之訊號為三乙胺離子化造成(如圖 36)，與經過光照後之三乙胺及含 PPP 之反應溶液比對後發現於 $m/z = 118.12$ 及 201.23 處皆出現訊號(如圖 37 及圖 38)，推測部分三乙胺可能於照光後產生反應，且我們根據 $m/z = 118.12$ 及 201.23 之荷質比畫出可能之結構如圖示 23，並反推可能發生於三乙胺上之反應機構可能如圖示 24。三乙胺首先會被光照激發後，產生自由基及空間電子(eq 1)，其中三乙胺自由基與水進行電子轉移產生氫氧自由基及質子(eq 3)，然而一般氫氧自由基相當不穩定，會與其二聚物-雙氧水產生一化學平衡。氫氧自由基可與三乙胺進行拔氫反應(eq 4)，由於自由基在二級碳上較一級碳上更為穩定，因此傾向於在 α 碳上形成自由基，其後三乙胺上的 α 碳自由基則可能與氫氧自由基或是另一三乙胺 α 碳自由基反應成 A1 或 A2(如圖示 24)，即為質譜儀上所觀測到之 $m/z = 118.12$ 及 201.23 訊號。此反應機構說明，三乙胺在不需光觸媒之條件下即能發生產氫反應，亦符合我們於背景實驗中所發現之結果(表 5)。另外加入光觸媒(PPP)後，則可能進行如圖示 25 之反應，增加三乙胺自由基的濃度，因此導致產氫效率之提升。另外從 PPP 溶液及純三乙胺照光之質譜可看出些微訊號強度之差別，PPP 之質譜訊號中 $m/z =$

118.12 較純三乙胺之高，其原因為在 PPP 之混和溶液中含有較多之水，因此含氫氧基團之產物訊號較強，而在純三乙胺之質譜訊號則為 $m/z=201.23$ 產生較強之訊號。

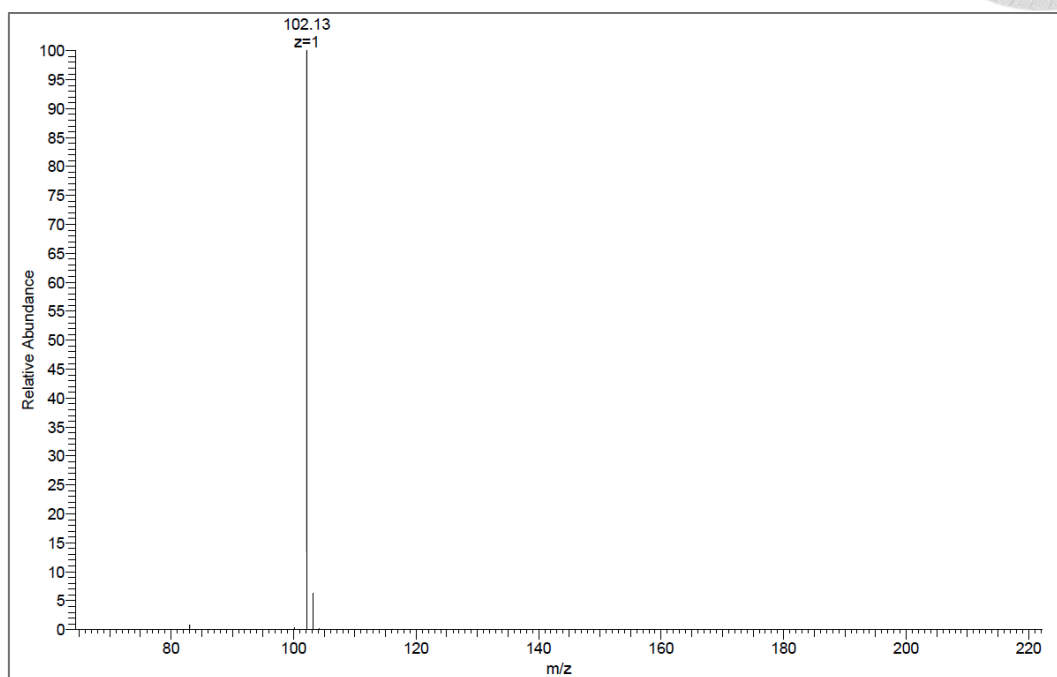


圖 36 未經處理之三乙胺對照組質譜訊號。

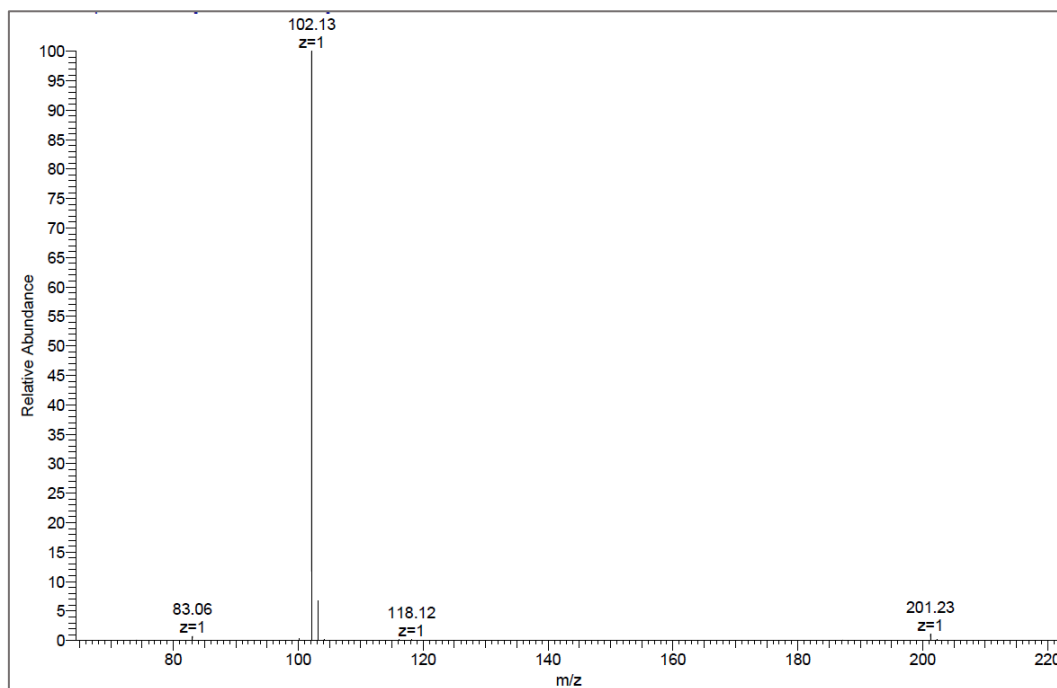


圖 37 經光照(未經太陽光模擬濾鏡之 Xe-lamp 光源)反應後之三乙胺質譜訊號。

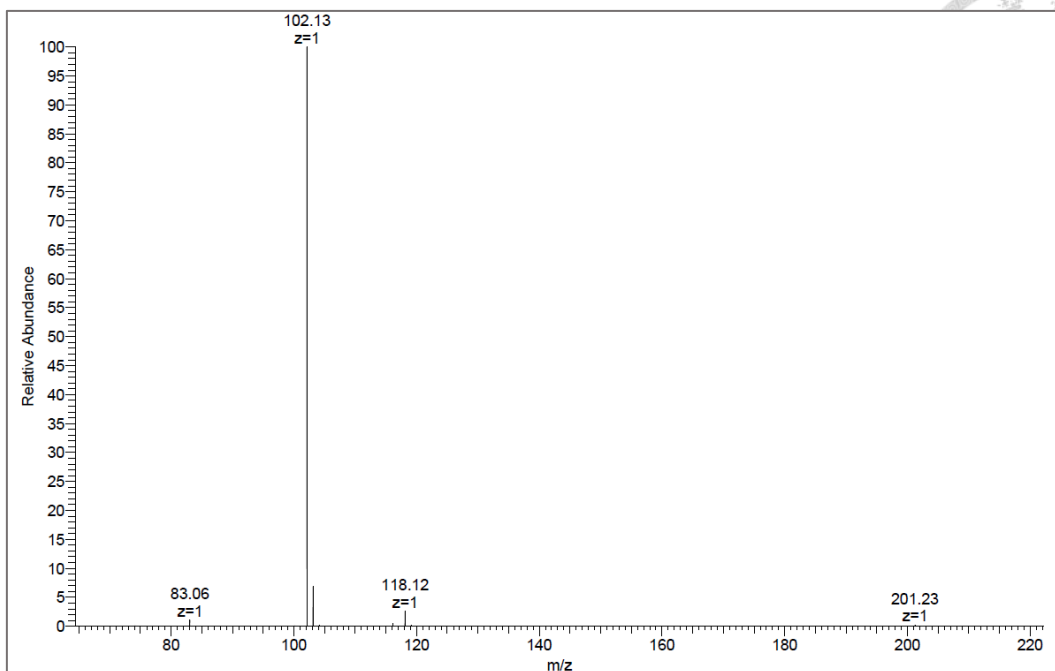
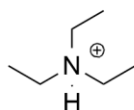


圖 38 以 PPP 為光觸媒，在混和溶液中(TEA : MeOH : water = 1 : 1 : 1)照光(未經太陽光模擬濾鏡之 Xe-lamp)反應後之質譜訊號。

圖示 23 根據 $m/z = 118.12$ 及 201.23 數據畫出之可能結構。

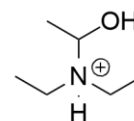


Chemical Formula: $C_6H_{16}N^+$

Exact Mass: 102.1277

Molecular Weight: 102.1974

m/z : 102.1278 (100.0%), 103.1311 (6.5%)

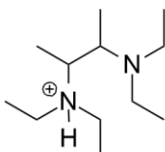


Chemical Formula: $C_6H_{16}NO^+$

Exact Mass: 118.1226

Molecular Weight: 118.1968

m/z : 118.1227 (100.0%), 119.1260 (6.5%)



Chemical Formula: $C_{12}H_{29}N_2^+$

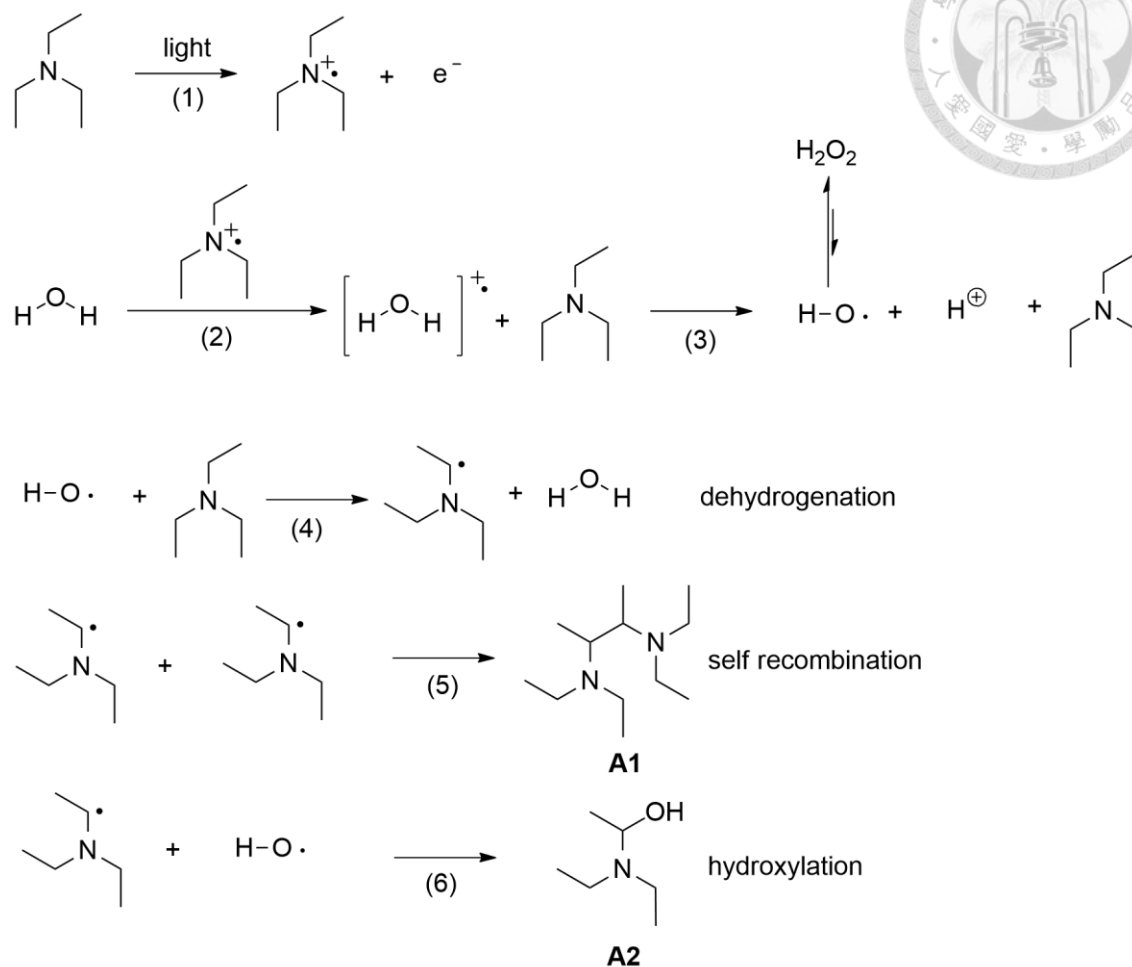
Exact Mass: 201.2325

Molecular Weight: 201.3715

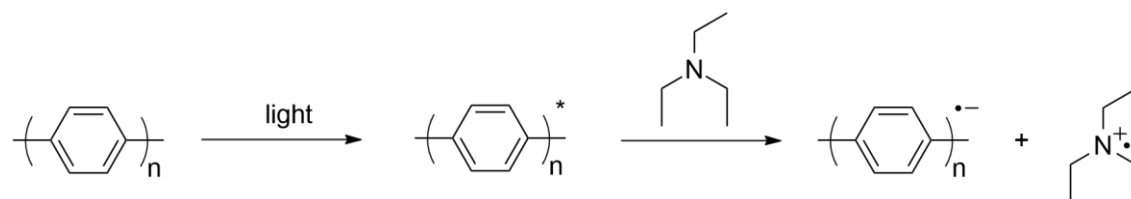
m/z : 201.2326 (100.0%), 202.2359 (13.0%)



圖示 24 推測三乙按照光反應之可能機制。



圖示 25 PPP 於產氫反應之可能反應機制。





第 3 章 結論

我們成功合成出 7 種 NDI 系列及 2 種以 fluorene 為主體之高分子，其中線性之 **P4-P7**、**SPF** 及 **SPF1** 可利用循環伏安法及吸收光譜得知其能階，如圖 39 及表 11 所示，可發現 NDI 系列產物相較 fluorene 產物有較低之 LUMO 且能隙亦較小。另一方面不可溶之 **P1-P3** 則僅能透過漫反射式之吸收光譜測得其能隙(表 11)，從吸收光譜可發現此三種聚合物於可見光範圍具有相當良好之吸收。得知各項高分子之能階分布及光學性質後我們將其作為光觸媒應用於產氫實驗，產氫結果如表 11，以 **P2** 展現最高之產氫效率 $1.70 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，然而相較對照組 PPP 之效率仍不理想，推測與能隙過小，亦或是與 NDI 之 LUMO 值較低相關，因此合成以 fluorene 為主體之 **SPF** 系列並與 NDI 系列之產氫比較，可看出其 LUMO 值上升，產氫效率也有些微提升。另外從接上水相官能基之 **P7** 及 **SPF1** 之產氫效率上升可判斷，接上水相官能基可有效提升產氫效率，因此總括所有光觸媒之產氫反應可歸納出幾點：具有較大之能隙、較高之 LUMO 及與溶液間有較好接觸可對產氫效率之提升有所幫助。此外，我們亦嘗試將有機高分子與無機光觸媒進行混摻，藉此來增加光觸媒可吸收波段，解決無機光觸媒吸收偏紫外光之缺點，並成功提升 1.5 至 2 倍之產氫效率。最後我們將產氫後之反應溶液以質譜儀進行量測，發現三乙按照光後可能會與水或三乙胺本身進行反應，且過程中可能伴隨著自由基的產生，而在自由基與水反應生成質子後才能進行產氫之反應。

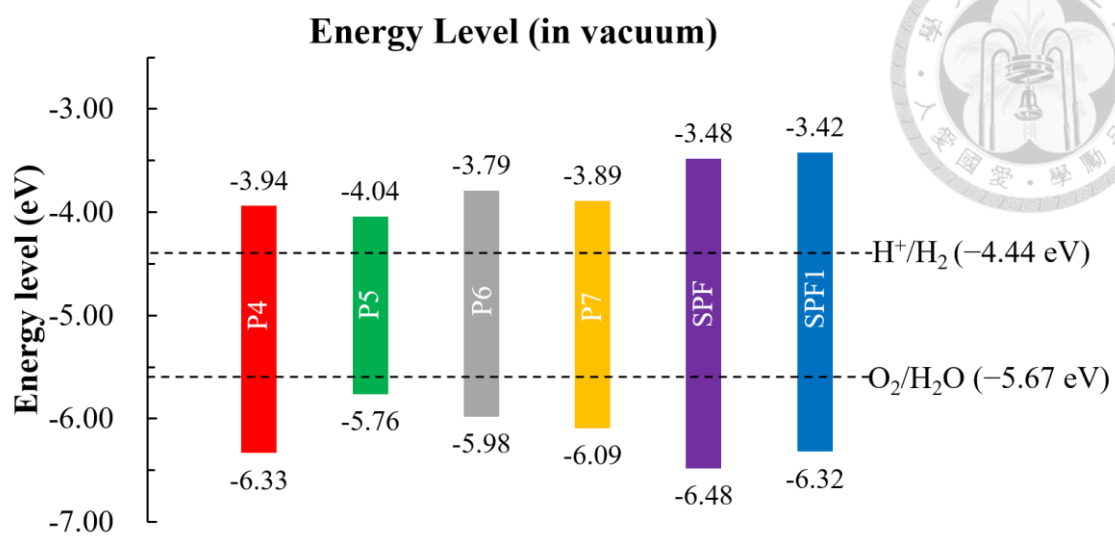
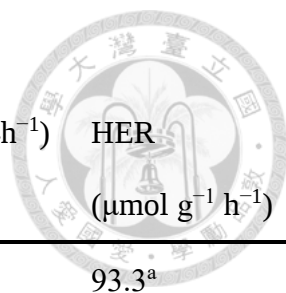


圖 39 P4-P7、SPF 及 SPF1 之 HOMO、LUMO 能階分布(P4 及 P5 取自溶解於 chloroform 層之 oligomer 進行測量)。

表 11 論文中所使用光觸媒之產氫效率整理表。



Photocatalyst	Energy gap (eV)	HOMO	LUMO	H ₂ (μmol 4h ⁻¹)	HER (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
PPP	2.74	n/a	n/a	1.87	93.3 ^a
P1	1.41	n/a	n/a	0.0123	0.61 ^a
P2	1.42	n/a	n/a	0.034	1.70 ^a
P3	1.31	n/a	n/a	0.0052	0.26 ^a
P4	2.39	-6.33	-3.94	0.0124	0.61 ^a
P5	1.72	-5.76	-4.04	0.0051	0.25 ^a
P6	2.19	-5.98	-3.79	0.013	0.63 ^a n/a ^b
P7	2.20	-6.09	-3.89	0.0056	0.28 ^b
SPF	3.00	-6.48	-3.48	0.014 0.0014	0.72 ^a 0.07 ^b
SPF1	2.90	-6.32	-3.42	0.024	1.21 ^b
TiO ₂	3.22			0.145	7.27 ^b
10% P6/TiO ₂	blend	blend	Blend	0.283	14.13 ^b
SrTiO ₃ -Rh	1.49			0.012	0.59 ^b
10% P6/SrTiO ₃ -Rh	blend	blend	blend	0.017	0.86 ^b

^a 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethylamine, methanol, and water (1:1:1), and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.

^b 5 mg of photocatalyst was suspended in a mixture (25 mL) of triethanolamine and water (1:2) and illuminated by 300 W Xe-lamp with solar simulated filter.



第 4 章 實驗

4-1 試藥

實驗中所使用的藥品均分別購自 Aldrich、Acros、Merck、Nova 公司的試藥級產品，購買之試藥都未經純化直接使用。無水四氫呋喃、二氯甲烷、甲苯溶劑由和航企業有限公司的溶劑純化系統除水。溶劑用水皆為去離子水，使用 Merck 公司的 DQ30 水純化系統純化。產氫實驗使用氫氣標準樣品為 0.3% 氫氣 99.7% 氫氣之混和氣進行定量，購自三福氣體股份有限公司。

4-2 實驗儀器

實驗過程中為了鑑定化合物與高分子之結構，及各項如吸收、熱性質及光催化產氫實驗所產生之氫氣量使用下列儀器進行分析。

4-2-1 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

^1H NMR、 ^{13}C NMR 使用 Bruker AVIII HD 400 NMR 及 Bruker AVIII-500 MHz FT-NMR 核磁共振儀進行測量，化學位移單位為 ppm，d-chloroform(CDCl_3)以 $\delta = 7.26$ ppm，methanol- d_4 以 $\delta = 3.31$ ppm， D_2O 以 $\delta = 4.79$ ppm 作為內部標準，光譜數據內: s 代表單峰(singlet)，d 代表二重峰(doublet)，t 代表三重峰(triplet)，dd 代表雙二重峰(doublet doublet)，m 代表多重峰(multiplet)。固態 ^{13}C NMR 送測台灣大學貴重儀器中心使用 BRUKER AVIII 600 WB SSNMR 核磁共振儀進行測量。

4-2-2 質譜儀(Mass Spectrometry, MS)

光催化產氫反應結束之溶液經過濾去除光觸媒後取澄清溶液部分，與未經任何處理並隔離光照之三乙胺(triethylamine, TEA)標準樣品進行比對。樣品送測台灣大

學貴重儀器中心使用電灑游離法質譜儀(ESI)測定，廠牌型號為 Thermo 公司的 UltiMate 3000。



4-2-3 凝膠滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography, GPC)

所有可溶於四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF)之高分子如 **P4-P6**，皆送測台大凝態中心，王立義教授實驗室進行測量，所使用設備皆購至 JASCO 公司，管柱使用兩支 Jordi DVB mixed-bed columns (250×10 mm; 適用範圍高分子分子量 1×10^2 到 1×10^7 g mol⁻¹)，沖提液為 THF 以 1.0 ml min⁻¹ 之流速在 40 °C 下以 UV-Vis 進行測量。

4-2-4 氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)

使用型號中國層析 CHINA CHROMATOGRAPHY GC 2000，並使用 molecular sieve 5A 填充管柱，搭配熱導偵測器(thermal conductivity detector, TCD)，以氫氣作為沖提氣體，管柱溫度維持在 50 °C，熱導偵測器維持在 60 °C 進行測量。

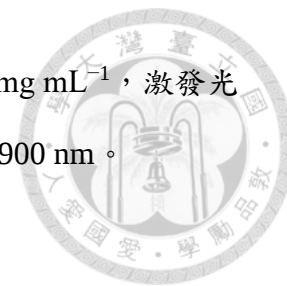
4-2-5 紫外線與可見光光譜儀(UV-Vis Spectroscopy, UV)

測量吸收光譜之儀器是購至 JASCO 公司，型號 V-650。**P4-P6** 及 **SPF** 皆溶解於氯仿中進行測量，另外含水相官能基之 **P7** 溶解於甲醇中進行測量，**SPF1** 則溶解於水中進行測量。漫反射式光譜儀(Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)，使用台灣大學化學工程所之紫外可見光光譜儀，廠牌型號為 CARY 300nc，搭配積分球儀進行測量。

4-2-6 光致發光光譜儀(Photoluminescence, PL)

使用台灣大學生化科技系楊啟伸教授實驗室之光致發光光譜儀，型號為 HITACHI f-4500，**P6** 樣品皆固定濃度為 0.025 mg mL⁻¹，TiO₂ 之濃度分別為 0.025、0.050、

0.075 mg mL⁻¹，混摻 SrTiO₃-Rh 之濃度分別為 0.05、0.1、0.15 mg mL⁻¹，激發光波長 320 nm (**P6** 之最強吸收波段)，放光接收波段為 330 nm 至 900 nm。



4-2-7 紅外光譜儀(Infrared spectroscopy, IR)

將 1 mg **P1-P5** 與 100 mg 之 KBr 混合並以研鉢研磨成粉末後壓錠，使用 PerkinElmer 公司之 Spectrum Two FT-IR Spectrometer 進行測量。

4-2-8 熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)

由 TA 儀器型號 Q50 進行測量，將 5 mg 之樣品 **P1-P7**、**SPF** 及 **SPF1**，在氮氣環境下以每分鐘 10 °C 升至 110 °C 持溫 10 分鐘，再以每分鐘 10 °C 升至 800 °C 持溫 2 分鐘，量測各種高分子之熱穩定性質。

4-2-8 循環伏安儀(Cyclic voltammetry, CV)

使用 CH instruments electrochemical analyzer, CH614D 進行測量，並以 Ag/AgCl 作為參考電極，Pt 作為輔助電極，將 **P4-P7**、**SPF** 及 **SPF1** 以 3 mg mL⁻¹ 之濃度 drop cast 於碳工作電極上，並以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆, 0.1 M) 之 acetonitrile 溶液為電解液進行測量，並以 ferrocene 作為標定 (ferrocene 之 HOMO 為 -4.8 eV，在真空環境下)，將測得之化合物還原電位與 ferrocene 之差值進行計算得 LUMO ($LUMO = -(E_{red}^{onset} - E_{ferrocene}^{onset} + 4.8 \text{ eV})$)。

4-3 光催化產氫之實驗

各種高分子於合成之後皆以甲醇進行再沉澱，過濾固體後再依序以甲醇、正己烷及氯仿進行索氏萃取，而 **PPP** 及 **P1-P5** 之溶解度較差，因此收集不溶之固體沉澱，去除溶劑後，再以研鉢研磨成細粉末後做為光觸媒使用；可溶之高分子 **P6** 則取溶於氯仿層之高分子，除去溶劑後，再以甲醇再沉澱形成固體收集，去除溶

劑後做為光觸媒使用；P7、SPF 和 SPF1 則除去溶劑後直接利用於產氫反應。產氫實驗將 5 mg 之光觸媒懸浮於 25 mL 之混和溶液中，論文中使用兩種混和溶液，一種以三乙胺做為犧牲劑、甲醇做為共溶劑並加入水組成，以體積 1：1：1 之比例混和；另一種以三乙醇胺做為犧牲劑並加入水以體積 1：2 之比例組成。於密封之 50 mL 石英槽中以側光照射進行產氫反應，反應前先將光觸媒與混和溶液加入反應槽後以超音波震盪 5 分鐘，並以 Ar 進行除氣 15 min，去除反應槽中氧氣及氮氣，產氫過程中以磁石進行均勻攪拌，光源使用型號 66984-300XF-R1 Xenon light source(300 W Ozone Free, F/1 Plano-Convex)，反應每過一小時會以氣密針抽取 0.5 mL 反應槽中氣體進行氣相層析之測量，並記錄氫氣訊號之積分面積換算為莫耳數(氫氣之定量可參考 2-1 節)。產氫效率之計算根據所產生之氫氣莫耳數代入下列之公式進行計算。

$$n_g = n_s * \frac{V_g}{V_s} = n_s * 50$$

$$HER = n_g * \frac{1000}{m} * \frac{1}{t} = n_g * 200 * \frac{1}{4}$$

n_g : Molar of hydrogen in gas (mol)

HER : Hydrogen evolution rate (mol g⁻¹ h⁻¹)

n_s : Molar of hydrogen measured from GC (mol)

m : Amount of photocatalyst (mg)

V_g : Gas Volume (mL)

t : Hydrogen evolution time (h)

V_s : Sampling gas volume (mL)

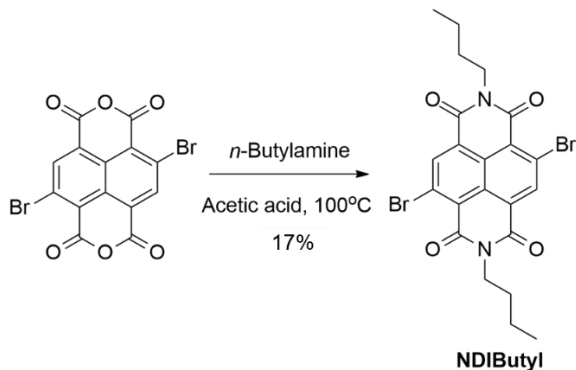
4-4 有機及無機光觸媒之混摻

在 P6 (1 mg)之氯仿(1 mL)溶液中，分別加入無機光觸媒(10 mg，TiO₂ 或 SrTiO₃-Rh)，再將混和溶液以超音波震盪 60 分鐘，並放置 12 小時後以迴旋濃縮及高真空除去溶劑，得到 10 wt% P6/TiO₂ 及 10 wt% P6/SrTiO₃-Rh 之混摻光觸媒。



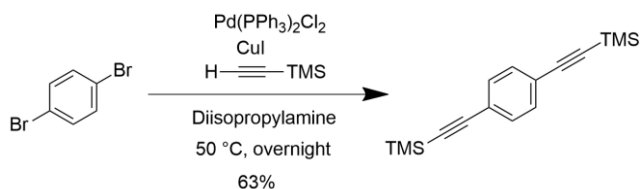
4-5 合成

NDIButyl 之合成



To a mixture of 2,6-dibromo-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (2 g, 4.70 mmol) and acetic acid (80 mL), 1-butylamine (0.85 g, 11.74 mmol) was added. Then the mixture was stirred for 12 hours at 100 °C under nitrogen atmosphere. After cooling to room temperature, the precipitate was collected by filtration and washed with water and hexane, sequentially. Recrystallization from chloroform furnished **NDIButyl** as a yellow solid (0.43 g, 17%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.00 (s, 2H), 4.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.77–1.69 (m, 4H), 1.51–1.42 (m, 4H), 0.99 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 160.78, 160.74, 139.07, 128.33, 127.73, 125.35, 124.08, 41.38, 29.94, 20.34, 13.77.

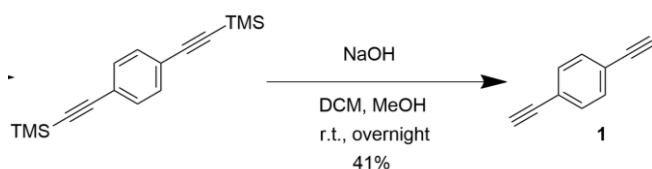
1,4-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之合成



To a mixture of 1,4-dibromobenzene (2.0 g, 8.48 mmol), trimethylsilylacetylene (2.5 g, 25.5 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (179 mg, 0.26 mmol), and CuI (81 mg, 0.43 mmol) was added diisopropyl amine (50 mL). The reaction mixture was heated for 16 hours at 50 °C under nitrogen atmosphere. The mixture was cooled to room temperature and evaporated under

vacuum. The residue was dissolved in diethyl ether, washed with saturated $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$, and dried over MgSO_4 . The organic phase was collected and purified by column chromatography (silica gel, hexane, $R_f = 0.4$) to give 1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzene as a white solid (1.45 g, 63%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.39 (s, 4H), 0.24 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 131.89, 123.28, 104.70, 96.45, 0.05.

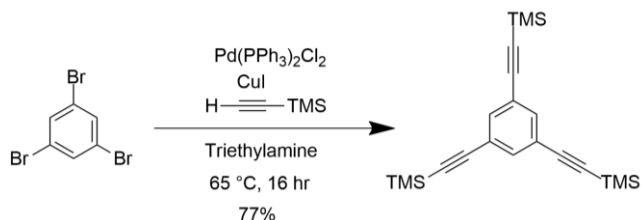
1,4-diethynylbenzene (compound 1) 之合成



To a dichloromethane (15 mL) solution of 1,4-bis(trimethylsilylethynyl)benzene (1.40 g, 5.18 mmol) were added NaOH (0.83 g, 20.8 mmol) and methanol (15 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature under nitrogen atmosphere, evaporated under vacuum, and extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with saturated NH_4Cl and brine sequentially and evaporated. The residue was recrystallized by methanol and chloroform to give 1,4-diethynylbenzene as a white solid (0.27 g, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.44 (s, 4H), 3.17 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 132.16, 122.70, 83.17, 79.21.

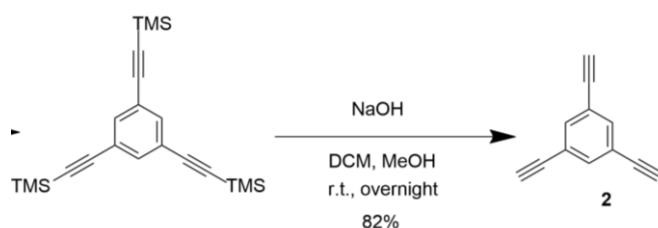
1,3,5-tri((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之合成



To a mixture of 1,3,5-tribromobenzene (1.0 g, 3.18 mmol), trimethylsilylacetylene (1.25 g, 12.7 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (67 mg, 0.10 mmol), and CuI (18 mg, 0.09 mmol) was added

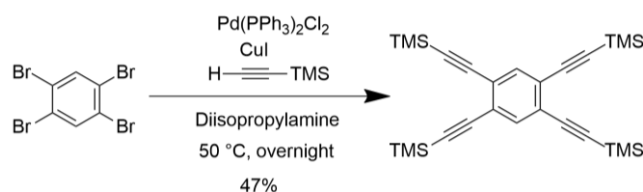
triethylamine (17.5 mL). The reaction mixture was heated for 16 hours at 65 °C under nitrogen atmosphere, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was dissolved in ethyl acetate, washed with dilute hydrochloric acid and water sequentially, and dried over MgSO₄. The organic phase was collected, purified by column chromatography (silica gel, hexane, R_f = 0.5), and recrystallized by methanol to afford 1,3,5-tris(trimethylsilylethynyl)benzene as a yellow solid (0.90 g, 77%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.49 (s, 3H), 0.23 (s, 27H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 135.07, 123.79, 103.30, 95.75, -0.03.

1,3,5-triethynylbenzene (compound 2)之合成



To a dichloromethane (10 mL) solution of 1,3,5-tri(trimethylsilylethynyl)benzene (0.87 g, 2.37 mmol) were added NaOH (0.57 g, 14.3 mmol) and methanol (8 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature under nitrogen atmosphere, evaporated under vacuum, and extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with brine and evaporated. The residue was recrystallized by methanol and chloroform to give 1,3,5-triethynylbenzene as a white solid (0.29 g, 81%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.57 (s, 3H), 3.10 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 135.79, 123.09, 81.75, 78.82.

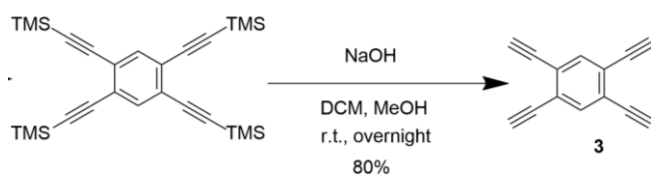
1,2,4,5-tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之合成



To a mixture of 1,2,4,5-tetrabromobenzene (2.0 g, 5.08 mmol), trimethylsilylacetylene

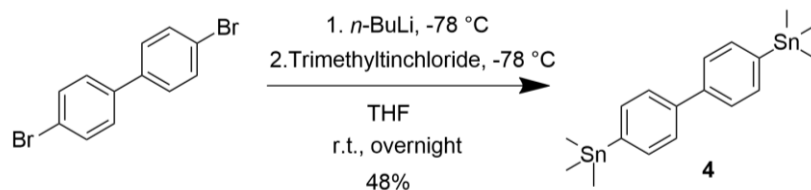
(3.0 g, 30.4 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (90 mg, 0.128 mmol), and CuI (13 mg, 0.068 mmol) was added diisopropyl amine (50 mL) and tetrahydrofuran (20 mL). The reaction mixture was heated to 50 °C, stirred overnight under nitrogen atmosphere, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was dissolved in diethyl ether, washed with dilute hydrochloric acid and water sequentially, and dried over MgSO_4 . The organic phase was collected and purified by column chromatography (silica gel, hexane, $R_f = 0.3$) to furnish 1,2,4,5-tetrakis(trimethylsilyl)ethynylbenzene as a white solid (1.1 g, 47%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.56 (s, 2H), 0.25 (s, 36H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 136.15, 125.45, 102.12, 101.00, 0.04.

1,2,4,5-tetraethynylbenzene (compound 3)之合成



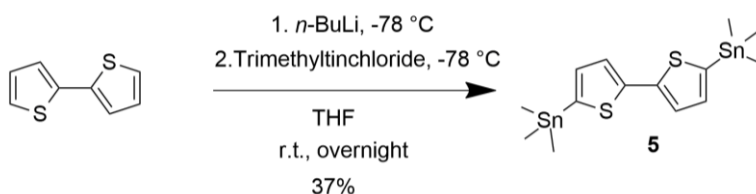
To a dichloromethane (30 mL) solution of 1,2,4,5-tetrakis(trimethylsilyl)ethynylbenzene (1.1 g, 2.38 mmol) were added NaOH (0.95 g, 23.8 mmol) and methanol (15 mL). The mixture was stirred at room temperature overnight under nitrogen atmosphere, evaporated under vacuum, and extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with saturated $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ and water sequentially and evaporated. The residue was recrystallized by methanol and chloroform to produce 1,2,4,5-tetraethynylbenzene as a white solid (0.33 g, 80%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.64 (s, 2H), 3.42 (s, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 136.67, 125.38, 83.59, 80.60.

4,4'-bis(trimethylstannyl)biphenyl (compound 4)之合成



To an anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) solution of 4,4'-dibromobiphenyl (0.5 g, 1.60 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, *n*-BuLi (1.4 M, 2.86 mL, 4.00 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 3 hours at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen atmosphere. Subsequently, trimethyltin chloride (1 M, 4.01 mL, 4.01 mmol) was added dropwise while the temperature was maintained at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was warmed to room temperature and stirred overnight at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. To quench the reaction, MeOH was added. After removal of solvent, the residue was dissolved in dichloromethane, washed with water and brine sequentially, and recrystallized by ethanol to afford 4,4'-bis(trimethylstannyl)biphenyl as a white solid (0.37 g, 48%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.58 (s, 8H), 0.32 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 141.31, 141.28, 136.42, 126.91, -9.38 .

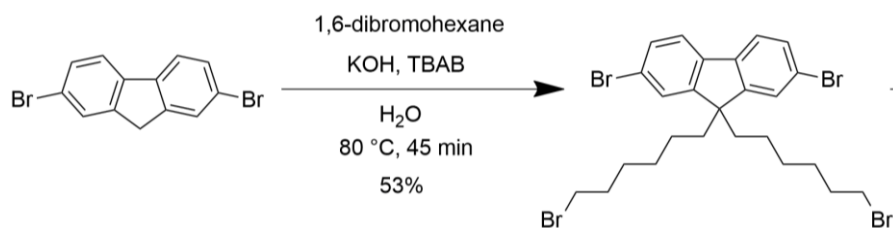
5,5'-bis(trimethylstannyl)bithiophene (compound 5)之合成



n-Butyllithium (3.75 mL, 6.00 mmol, 1.6 M in hexane) was added dropwise into an anhydrous solution of 2,2'-bithiophene (0.4 g, 2.40 mmol) in THF (24 mL) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. After the mixture was stirred for 1 hour, it was gradually warmed to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Trimethyltin chloride (5.80 mL, 5.80 mmol, 1.0 M in THF) was then added. The reaction mixture was slowly warmed to room temperature, stirred overnight, quenched by water, and extracted with ethyl acetate. The organic layer was collected, washed with water and brine, dried

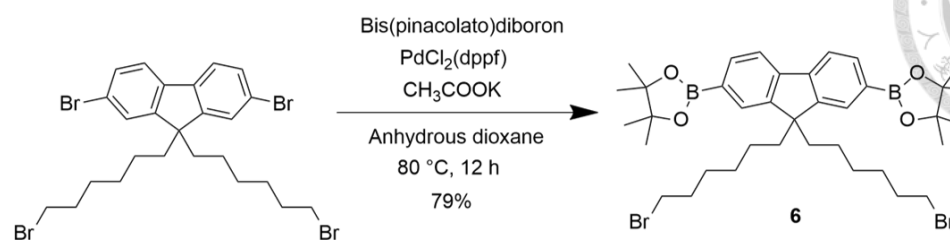
over MgSO_4 , filtrated, and evaporated under reduced pressure. Column chromatography (neutral aluminium oxide, pentane, $R_f = 0.7$) and further purification by recrystallization from ethanol gave 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene as transparent crystal (0.44 g, 37%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.27 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 0.38 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 143.18, 137.21, 136.00, 125.00, -8.08 .

2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene 之合成



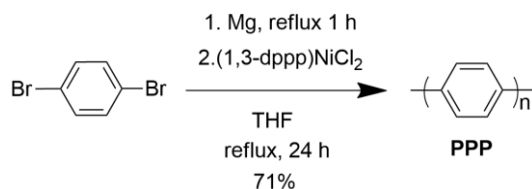
An aqueous (100 mL) solution of KOH (50 g, 891.3 mmol) was heated to 80 °C. 2,7-dibromofluorene (1.62 g, 5.0 mmol), 1,6-dibromohexane (12.2 g, 50 mmol), and tetrabutylammonium bromide (0.16 g 0.49 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 45 min, cooled to room temperature, evaporated under vacuum, and extracted with dichloromethane. The organic layer was collected, washed with dilute hydrochloric acid (100 mL), water (100 mL) and brine (100 mL) sequentially, and dried over MgSO_4 . After removal of solvent, the residue was heated at 70 °C under 0.03 mbar to remove excess 1,6-dibromohexane and purified by column chromatography (silica gel, chloroform : hexane = 1 : 9) to give 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene as a white solid (1.72 g, 53%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.53 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 1.7, 8.0$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.95-1.91 (m, 4H), 1.71-1.64 (m, 4H), 1.24-1.12 (m, 4H), 1.10-1.05 (m, 4H), 0.63-0.56 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 152.32, 139.22, 130.49, 126.24, 121.72, 121.38, 55.71, 40.19, 34.00, 32.76, 29.10, 27.90, 23.61.

Compound 6 之合成



A mixture of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene (0.2 g, 0.31 mmol), bis(pinacolato)diboron (0.24 g, 0.95 mmol), PdCl₂(dppf) (15 mg, 0.02 mmol), potassium acetate (0.23 g, 2.34 mmol), and anhydrous dioxane (6 mL) was degassed for 15 min, heated at 80 °C under nitrogen atmosphere for 12 hours, cooled to room temperature, evaporated under vacuum, and extracted with dichloromethane. The collected organic phase was washed with water and brine sequentially, and purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane : hexane = 1 : 2) to furnish 2,2'-(9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) as a white solid (0.18 g, 79%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (s, 2H), 7.72 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.25 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 2.03-1.99 (m, 4H), 1.65-1.58 (m, 4H), 1.39 (s, 24H), 1.19-1.11 (m, 4H), 1.07-1.00 (m, 4H), 0.58-0.51 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.24, 144.06, 133.96, 130.14, 128.93, 119.63, 83.93, 55.21, 40.07, 34.10, 32.81, 29.11, 27.88, 25.11, 23.53.

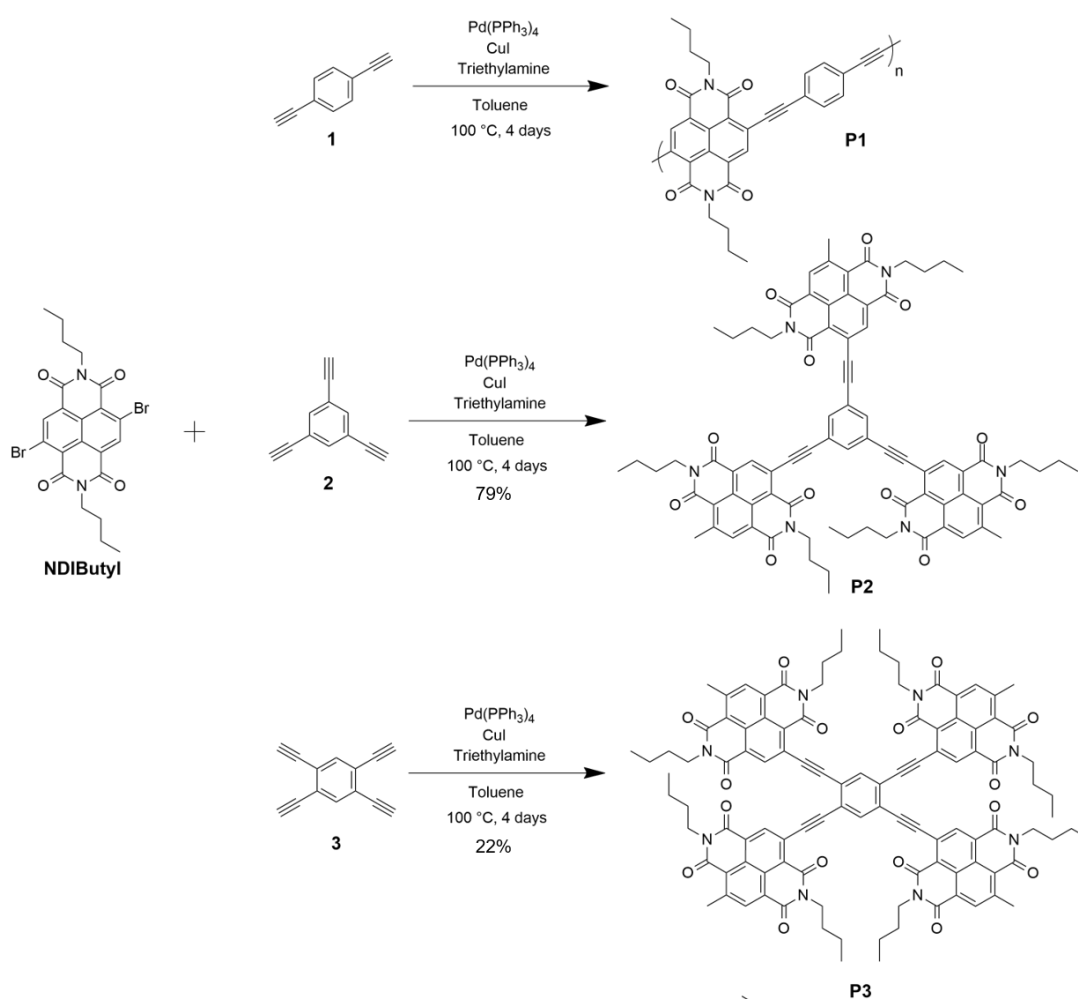
Poly-*p*-phenylene (PPP) 之合成



To a mixture of magnesium (0.31 g, 12.8 mmol), one piece of iodine, and anhydrous THF (2.0 mL), was added an anhydrous tetrahydrofuran (10.0 mL) solution of 1,4-dibromobenzene (3.00 g, 12.7 mmol) dropwise. The reaction mixture was refluxed for 1

hour under nitrogen atmosphere. An anhydrous THF (3.0 mL) solution of (1,3-dppp)NiCl₂ (55.2 mg, 0.10 mmol) was introduced. The refluxing was continued for further 24 hours. The mixture was cooled to room temperature and quenched with acetone and filtered. The precipitate was collected, washed with dilute hydrochloric acid (1M), water, methanol, and tetrahydrofuran, and soxhleted with methanol, hexane, and chloroform sequentially to give **PPP** as an insoluble yellow solid. (689 mg, 71%).

General procedure for Sonogashira coupling reaction (**P1-P3** 之合成)



To a mixture of **NDIButyl** (100 mg, 0.19 mmol), compound **1** (**2**, or **3**), $\text{Pd(PPh}_3)_4$, CuI , and toluene (5 mL), was added triethylamine (2.5 mL). The reaction mixture was purged with nitrogen for 15 min, heated for 4 days at 100°C under nitrogen atmosphere, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was reprecipitated in



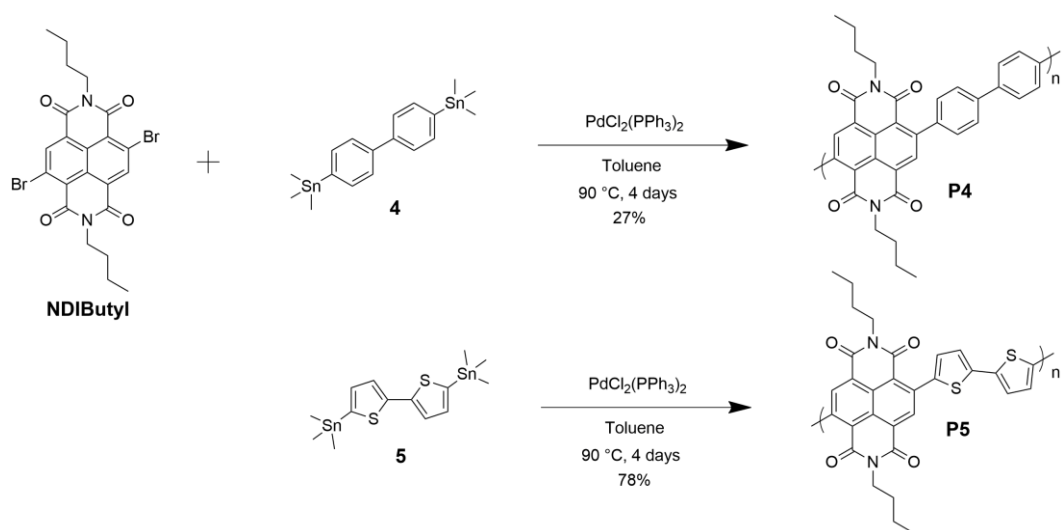
methanol and soxhleted with methanol, hexane, and chloroform sequentially, to furnish **P1** as an insoluble black solid (quantitative).

P2 as an insoluble black solid (70 mg, 79%).

P3 as an insoluble black solid (15.8 mg, 22%).

Polymer	Monomer	Pd(PPh ₃) ₄	CuI	Yield
P1	Compound 1	6.5 mg,	1.1 mg,	quantitative
	23.5 mg, 0.19 mmol	5.6 μmol	5.6 μmol	
P2	Compound 2	4.3 mg,	0.71 mg,	70 mg
	18.7 mg, 0.12 mmol	3.7 μmol	3.7 μmol	79%
P3	Compound 3	3.3 mg,	0.5 mg,	15.8 mg
	16.3 mg, 0.09 mmol	2.8 μmol	2.8 μmol	22%

General procedure for Stille coupling reaction (**P4**、**P5** 之合成)

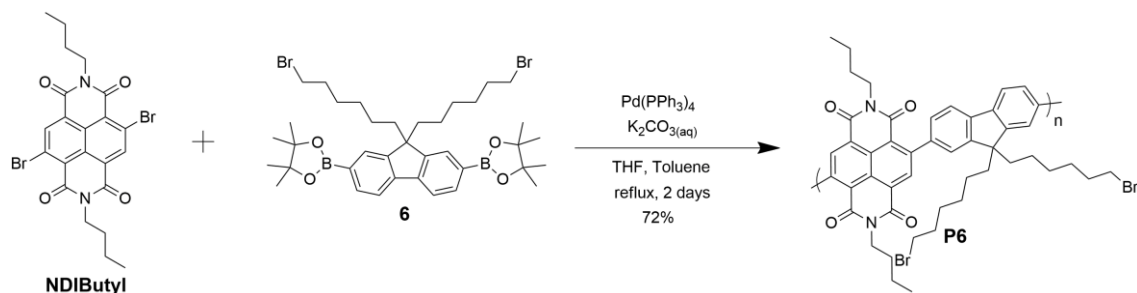


A mixture of **NDIButyl** (50 mg, 0.09 mmol), compound **4** (or **5**), PdCl₂(PPh₃)₂ (3.3 mg, 0.005 mmol), and toluene (5 mL) was bubbled with nitrogen for 15 minutes and stirred at 90 °C for 4 days under nitrogen atmosphere. 1-Bromobenzene (2 mL) was then introduced for encapsulation. The reaction mixture was stirred for further 12 hours at 90 °C, cooled to room temperature, and dried *in vacuo*. The residue was reprecipitated in methanol and soxhleted with methanol, hexane, and chloroform sequentially, to afford **P4**

as an insoluble solid (13.5 mg, 27%). **P5** as an insoluble solid (39.4 mg, 78%).

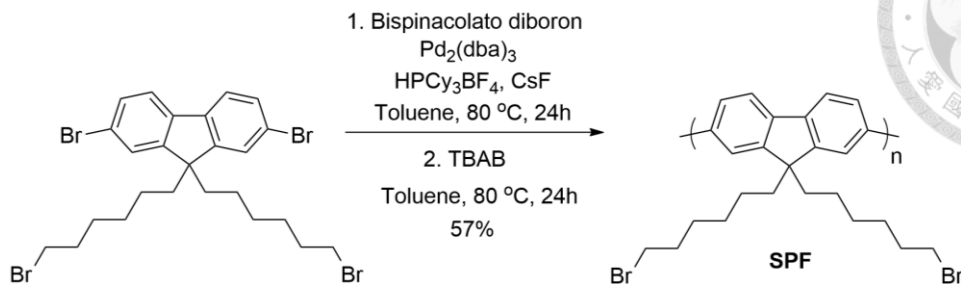
Polymer	Monomer	Yield
P4	Compound 4 (44.8 mg, 0.09 mmol)	13.5 mg (27%)
P5	Compound 5 (45.8 mg, 0.09 mmol)	39.4 mg (78%)

Suzuki-Miyaura coupling reaction (**P6** 之合成)



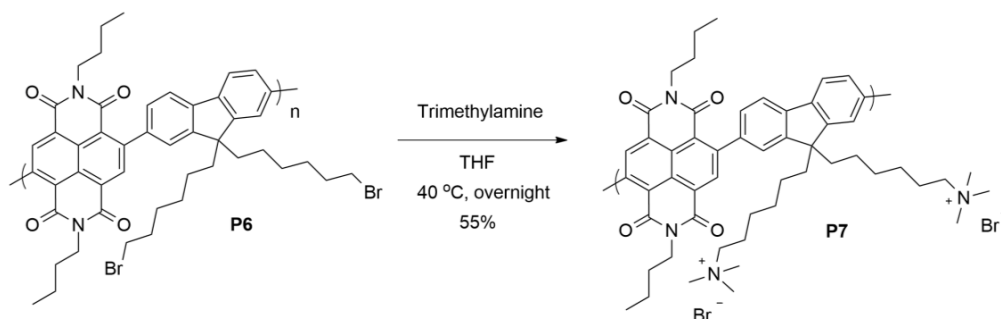
A mixture of **NDIButyl** (65 mg, 0.12 mmol), compound **6** (100 mg, 0.13 mmol), $K_2CO_3(aq)$ (1.3 mL, 2M), $Pd(PPh_3)_4$ (4.7 mg, 0.004 mmol), toluene (2.5 mL), and tetrahydrofuran (10.0 mL) was bubbled with nitrogen for 15 minutes and refluxed for 2 days under nitrogen atmosphere. 1-Bromobenzene (0.5 mL) was then introduced for endcapping. The reaction mixture was refluxed for further 12 hours, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was reprecipitated in methanol and soxhleted with methanol, hexane, and chloroform sequentially. The chloroform fraction was collected and reprecipitated in methanol. The mixture was filtered with a nylon membrane to furnish **P6** (80.5 mg, 72%). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.81 (m, 2H), 7.95 (m, 2H), 7.52-7.43 (m, 4H), 4.12 (m, 4H), 3.32 (m, 4H), 2.05 (m, 4H), 1.70 (m, 8H), 1.42-1.20 (m, 12H), 0.96 (m, 10H).

Suzuki-Miyaura coupling reaction (SPF 之合成)



A mixture of 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)-9H-fluorene (0.7 g, 1.08 mmol), bis(pinacolato)diboron (273 mg, 1.08 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_2$ (20.0 mg, 0.022 mmol), tricyclohexyl phosphonium tetrafluoroborate (23.4 mg, 0.064 mmol), cesium fluoride (1.11 g, 7.3 mmol), and anhydrous toluene (36 mL) was bubbled with nitrogen for 15 minutes and stirred at 80 °C for 24 hours under nitrogen atmosphere. Tetra-*n*-butylammonium bromide (69.9 mg, 0.22 mmol) was then introduced. The reaction mixture was stirred for further 24 hours, cooled to room temperature, and evaporated *in vacuo*. The residue was dissolved in tetrahydrofuran, reprecipitated in methanol and acetone sequentially. The mixture was filtered with a nylon membrane to afford **SPF** as a yellow solid (323 mg, 57%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.85-7.68 (m, 6H), 3.31 (m, 4H), 2.15-1.92 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.27-1.18 (m, 8H), 0.83-0.71 (m, 4H).

水相官能基之合成(P7)

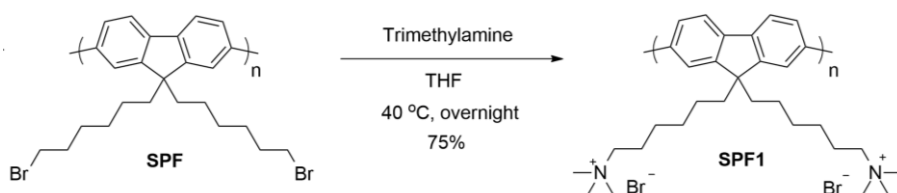


A mixture of **P6** (40 mg), trimethylamine (105.5 mg), and tetrahydrofuran (2.0 mL) was heated to 40 °C in a sealed Schlenk tube for 24 hours, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was washed with chloroform and dichloromethane

sequentially. The insoluble fraction was dried under vacuum to furnish **P7** (45 mg, 55%).

^1H NMR (400 MHz, methanol- d_4): δ 8.68 (m, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.60 (m, 4H), 4.12 (m, 4H), 3.27 (m, 4H), 3.07 (m, 18H), 2.22 (m, 4H), 1.70 (m, 8H), 1.45-1.25 (m, 12H), 1.01 (m, 10H).

水相官能基之合成(**SPF1**)



A mixture of **SPF** (100 mg), trimethylamine (300 mg), and tetrahydrofuran (5.0 mL), was heated to 40 °C in a sealed Schlenk tube for 24 hours, cooled to room temperature, and evaporated under vacuum. The residue was washed with chloroform and dichloromethane sequentially. The insoluble fraction was evaporated under vacuum to furnish **SPF1** (92.3 mg, 75%).

第 5 章 參考文獻



1. Babu, V. J.; Vempati, S.; Uyar, T.; Ramakrishna, S., Review of one-dimensional and two-dimensional nanostructured materials for hydrogen generation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (5), 2960-2986.
2. Liu, L.; Wu, X.; Wang, L.; Xu, X.; Gan, L.; Si, Z.; Li, J.; Zhang, Q.; Liu, Y.; Zhao, Y.; Ran, R.; Wu, X.; Weng, D.; Kang, F., Atomic palladium on graphitic carbon nitride as a hydrogen evolution catalyst under visible light irradiation. *Communications Chemistry* **2019**, *2* (1), 18.
3. Liu, A. Y.; Cohen, M. L., Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β -Si₃C₄ and hypothetical β -C₃N₄. *Physical Review B* **1990**, *41* (15), 10727-10734.
4. Mansor, N.; Miller, T. S.; Dedigama, I.; Jorge, A. B.; Jia, J.; Brázdová, V.; Mattevi, C.; Gibbs, C.; Hodgson, D.; Shearing, P. R.; Howard, C. A.; Corà, F.; Shaffer, M.; Brett, D. J. L.; McMillan, P. F., Graphitic Carbon Nitride as a Catalyst Support in Fuel Cells and Electrolyzers. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 44-57.
5. Wu, M.; Wang, Q.; Sun, Q.; Jena, P., Functionalized Graphitic Carbon Nitride for Efficient Energy Storage. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (12), 6055-6059.
6. Kuhn, P.; Thomas, A.; Antonietti, M., Toward Tailorable Porous Organic Polymer Networks: A High-Temperature Dynamic Polymerization Scheme Based on Aromatic Nitriles. *Macromolecules* **2009**, *42* (1), 319-326.
7. Han, Q.; Wang, B.; Gao, J.; Cheng, Z.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; Qu, L., Atomically Thin Mesoporous Nanomesh of Graphitic C₃N₄ for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Nano* **2016**, *10* (2), 2745-2751.

8. Dou, H.; Long, D.; Zheng, S.; Zhang, Y., A facile approach to synthesize graphitic carbon nitride microwires for enhanced photocatalytic H₂ evolution from water splitting under full solar spectrum. *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8* (14), 3599-3609.

9. Yang, S.; Gong, Y.; Zhang, J.; Zhan, L.; Ma, L.; Fang, Z.; Vajtai, R.; Wang, X.; Ajayan, P. M., Exfoliated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Under Visible Light. *Advanced Materials* **2013**, *25* (17), 2452-2456.

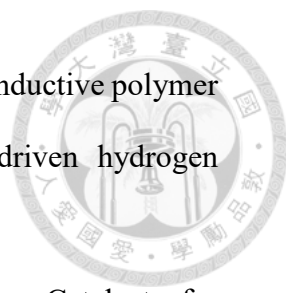
10. Wang, W.; Yu, J. C.; Shen, Z.; Chan, D. K. L.; Gu, T., g-C₃N₄ quantum dots: direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application. *Chemical Communications* **2014**, *50* (70), 10148-10150.

11. Liu, J.; Liu, Y.; Liu, N.; Han, Y.; Zhang, X.; Huang, H.; Lifshitz, Y.; Lee, S.-T.; Zhong, J.; Kang, Z., Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science* **2015**, *347* (6225), 970.

12. Chen, Z.; Fan, T.-T.; Yu, X.; Wu, Q.-L.; Zhu, Q.-H.; Zhang, L.-Z.; Li, J.-H.; Fang, W.-P.; Yi, X.-D., Gradual carbon doping of graphitic carbon nitride towards metal-free visible light photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (31), 15310-15319.

13. Yan, H.; Huang, Y., Polymer composites of carbon nitride and poly(3-hexylthiophene) to achieve enhanced hydrogen production from water under visible light. *Chemical Communications* **2011**, *47* (14), 4168-4170.

14. Zhang, X.; Peng, B.; Zhang, S.; Peng, T., Robust Wide Visible-Light-Responsive Photoactivity for H₂ Production over a Polymer/Polymer Heterojunction Photocatalyst: The Significance of Sacrificial Reagent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3* (7), 1501-1509.

- 
15. Sui, Y.; Liu, J.; Zhang, Y.; Tian, X.; Chen, W., Dispersed conductive polymer nanoparticles on graphitic carbon nitride for enhanced solar-driven hydrogen evolution from pure water. *Nanoscale* **2013**, 5 (19), 9150-9155.
16. Compton, O. C.; Osterloh, F. E., Niobate Nanosheets as Catalysts for Photochemical Water Splitting into Hydrogen and Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (1), 479-485.
17. Jäckle, S.; Liebhaber, M.; Gersmann, C.; Mews, M.; Jäger, K.; Christiansen, S.; Lips, K., Potential of PEDOT:PSS as a hole selective front contact for silicon heterojunction solar cells. *Scientific Reports* **2017**, 7 (1), 2170.
18. Xing, Z.; Chen, Z.; Zong, X.; Wang, L., A new type of carbon nitride-based polymer composite for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Chemical Communications* **2014**, 50 (51), 6762-6764.
19. Ouyang, J.; Chu, C. W.; Chen, F. C.; Xu, Q.; Yang, Y., High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer Optoelectronic Devices. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15 (2), 203-208.
20. He, F.; Chen, G.; Yu, Y.; Hao, S.; Zhou, Y.; Zheng, Y., Facile Approach to Synthesize g-PAN/g-C₃N₄ Composites with Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6 (10), 7171-7179.
21. Chen, J.; Dong, C.-L.; Zhao, D.; Huang, Y.-C.; Wang, X.; Samad, L.; Dang, L.; Shearer, M.; Shen, S.; Guo, L., Molecular Design of Polymer Heterojunctions for Efficient Solar-Hydrogen Conversion. *Advanced Materials* **2017**, 29 (21), 1606198.
22. Stegbauer, L.; Schwinghammer, K.; Lotsch, B. V., A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. *Chemical*

Science **2014**, 5 (7), 2789-2793.

23. Vyas, V. S.; Haase, F.; Stegbauer, L.; Savasci, G.; Podjaski, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V., A tunable azine covalent organic framework platform for visible light-induced hydrogen generation. *Nature Communications* **2015**, 6, 8508.

24. Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A., Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (18), 3450-3453.

25. Schwinghammer, K.; Hug, S.; Mesch, M. B.; Senker, J.; Lotsch, B. V., Phenyl-triazine oligomers for light-driven hydrogen evolution. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (11), 3345-3353.

26. Kuecken, S.; Acharjya, A.; Zhi, L.; Schwarze, M.; Schomäcker, R.; Thomas, A., Fast tuning of covalent triazine frameworks for photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Communications* **2017**, 53 (43), 5854-5857.

27. Meier, C. B.; Sprick, R. S.; Monti, A.; Guiglion, P.; Lee, J.-S. M.; Zwiijnenburg, M. A.; Cooper, A. I., Structure-property relationships for covalent triazine-based frameworks: The effect of spacer length on photocatalytic hydrogen evolution from water. *Polymer* **2017**, 126, 283-290.

28. Huang, W.; He, Q.; Hu, Y.; Li, Y., Molecular Heterostructures of Covalent Triazine Frameworks for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production. *Angewandte Chemie* **2019**, 0 (0).

29. Schwab, M. G.; Hamburger, M.; Feng, X.; Shu, J.; Spiess, H. W.; Wang, X.; Antonietti, M.; Müllen, K., Photocatalytic hydrogen evolution through fully conjugated poly(azomethine) networks. *Chemical Communications* **2010**, 46 (47), 8932-8934.

30. Park, J. H.; Ko, K. C.; Park, N.; Shin, H.-W.; Kim, E.; Kang, N.; Hong Ko,

J.; Lee, S. M.; Kim, H. J.; Ahn, T. K.; Lee, J. Y.; Son, S. U., Microporous organic nanorods with electronic push–pull skeletons for visible light-induced hydrogen evolution from water. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (21), 7656-7661.

31. Yanagida, S.; Kabumoto, A.; Mizumoto, K.; Pac, C.; Yoshino, K., Poly(p-phenylene)-catalysed photoreduction of water to hydrogen. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, (8), 474-475.

32. Sachs, M.; Sprick, R. S.; Pearce, D.; Hillman, S. A. J.; Monti, A.; Guilbert, A. A. Y.; Brownbill, N. J.; Dimitrov, S.; Shi, X.; Blanc, F.; Zwiijnenburg, M. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Cooper, A. I., Understanding structure-activity relationships in linear polymer photocatalysts for hydrogen evolution. *Nature Communications* **2018**, 9 (1), 4968.

33. Yang, C.; Ma, B. C.; Zhang, L.; Lin, S.; Ghasimi, S.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I.; Wang, X., Molecular Engineering of Conjugated Polybenzothiadiazoles for Enhanced Hydrogen Production by Photosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (32), 9202-9206.

34. Sprick, R. S.; Jiang, J.-X.; Bonillo, B.; Ren, S.; Ratvijitvech, T.; Guiglion, P.; Zwiijnenburg, M. A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I., Tunable Organic Photocatalysts for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (9), 3265-3270.

35. 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., Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution Using Planarized Conjugated Polymer Photocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (5), 1792-1796.

36. Wang, L.; Fernández-Terán, R.; Zhang, L.; Fernandes, D. L. A.; Tian, L.; Chen, H.; Tian, H., Organic Polymer Dots as Photocatalysts for Visible Light-Driven

Hydrogen Generation. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (40), 12306-12310.

37. Tseng, P.-J.; Chang, C.-L.; Chan, Y.-H.; Ting, L.-Y.; Chen, P.-Y.; Liao, C.-H.; Tsai, M.-L.; Chou, H.-H., Design and Synthesis of Cycloplatinated Polymer Dots as Photocatalysts for Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (9), 7766-7772.

38. Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457*, 679.

39. Kolhe, N. B.; Lee, H.; Kuzuhara, D.; Yoshimoto, N.; Koganezawa, T.; Jenekhe, S. A., All-Polymer Solar Cells with 9.4% Efficiency from Naphthalene Diimide-Biselenophene Copolymer Acceptor. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (18), 6540-6548.

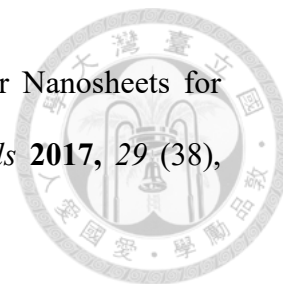
40. An, C.; Makowska, H.; Hu, B.; Duan, R.; Pisula, W.; Marszalek, T.; Baumgarten, M., Effect of fluorination of naphthalene diimide-benzothiadiazole copolymers on ambipolar behavior in field-effect transistors. *RSC Advances* **2018**, *8* (30), 16464-16469.

41. Hu, Y.; Li, Z.; Jiang, L.; Chen, Z.; Liao, L.; Wang, E., Correlation of Molecular Structure and Charge Transport Properties: A Case Study in Naphthalenediimide-Based Copolymer Semiconductors. *Advanced Electronic Materials* **2018**, *4* (8), 1800203.

42. Lu, X.; Zhu, W.; Xie, Y.; Li, X.; Gao, Y.; Li, F.; Tian, H., Near-IR Core-Substituted Naphthalenediimide Fluorescent Chemosensors for Zinc Ions: Ligand Effects on PET and ICT Channels. **2010**, *16* (28), 8355-8364.

43. Wang, L.; Wan, Y.; Ding, Y.; Wu, S.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, G.; Xiong,

Y.; Wu, X.; Yang, J.; Xu, H., Conjugated Microporous Polymer Nanosheets for Overall Water Splitting Using Visible Light. *Advanced Materials* **2017**, 29 (38), 1702428.



第 6 章 附錄

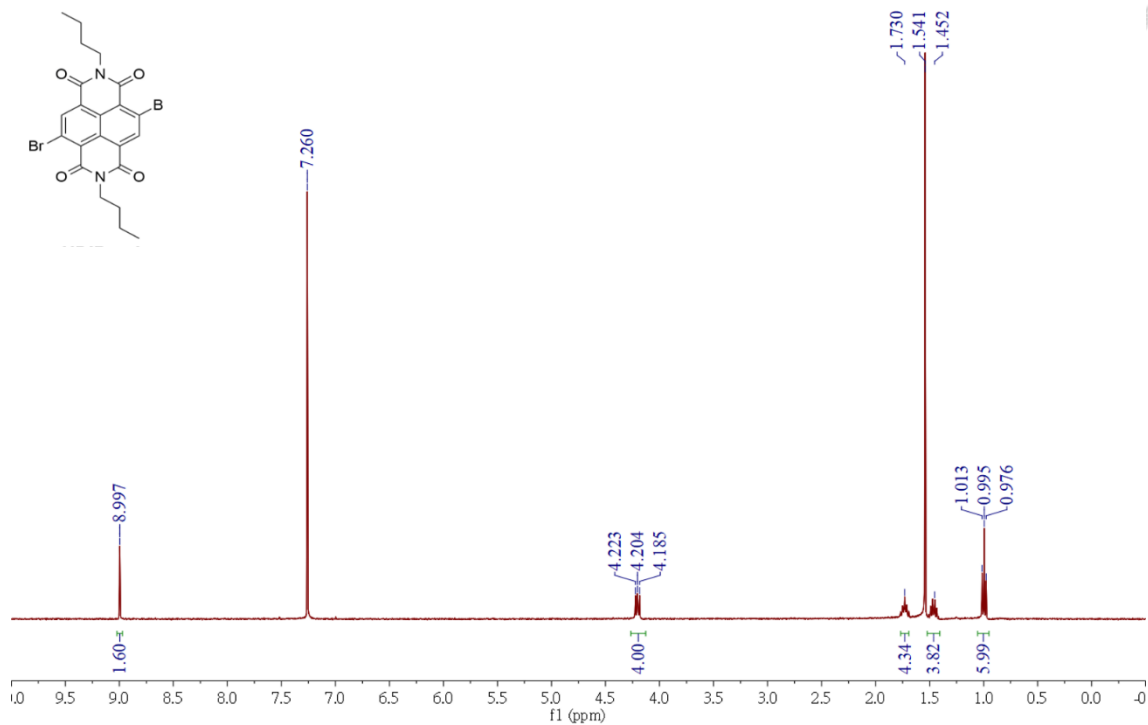


圖 40 NDIButyl 之 ¹H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

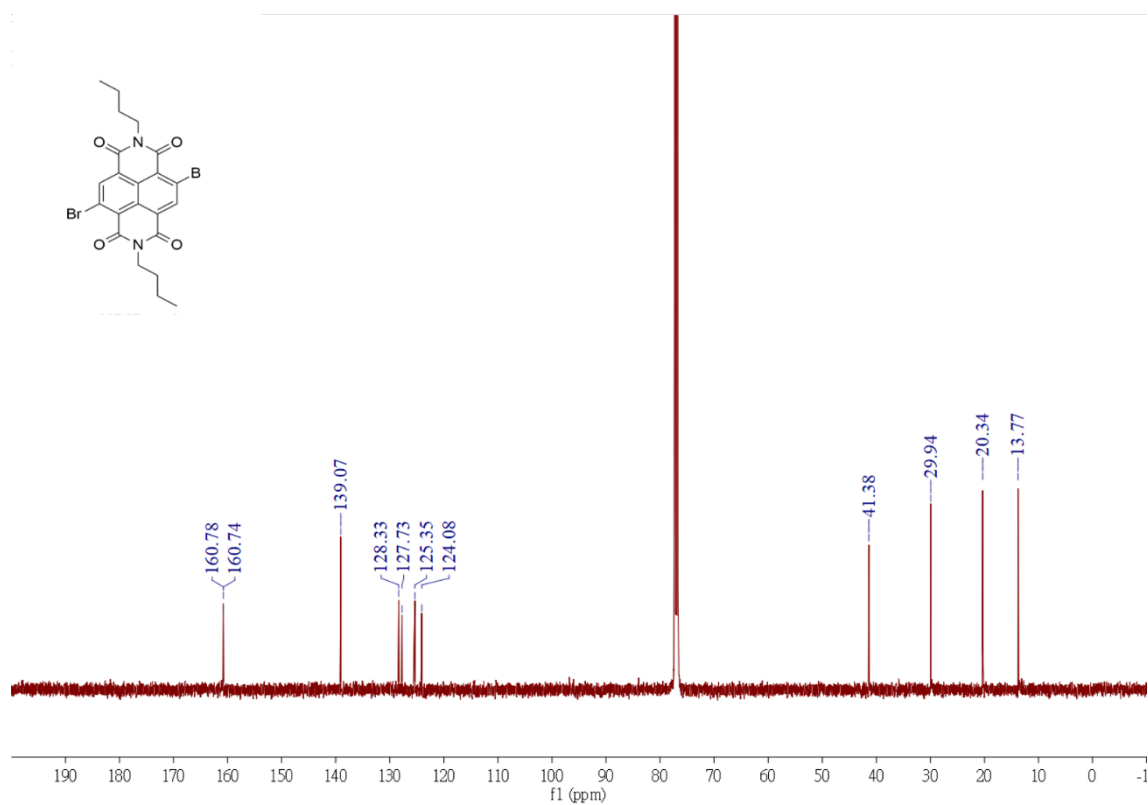


圖 41 NDIButyl 之 ¹³C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

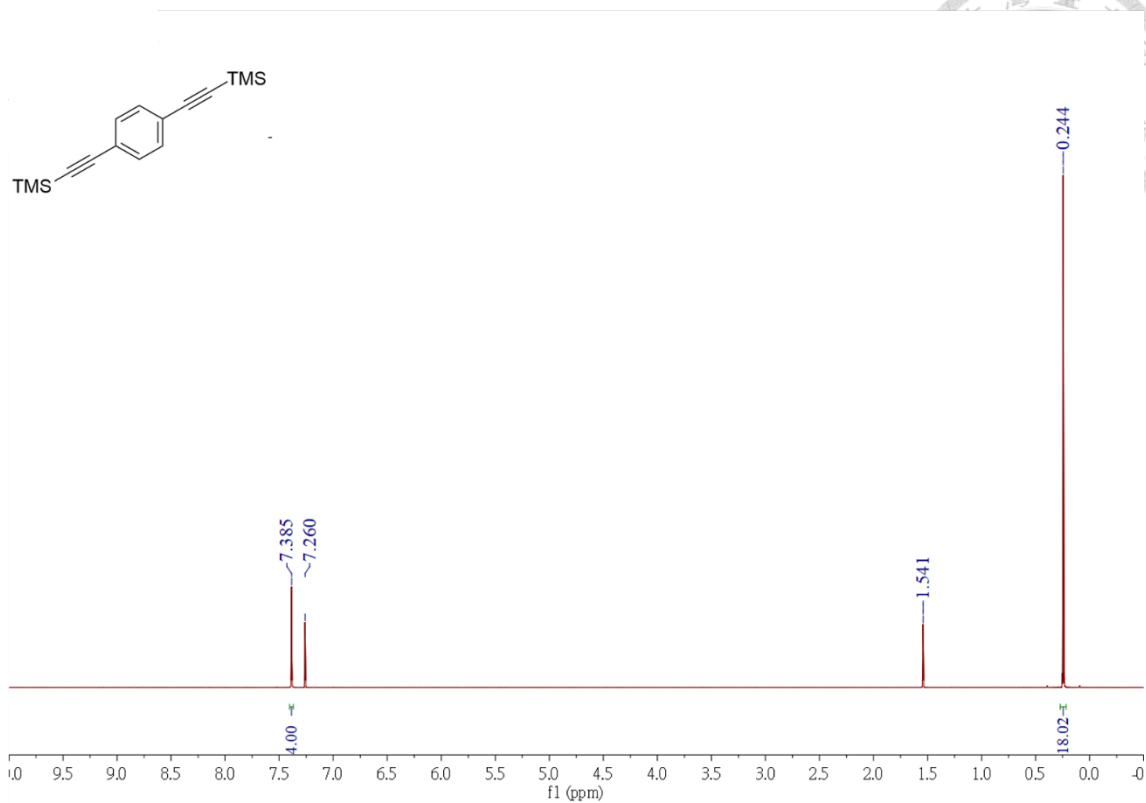


圖 42 1,4-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

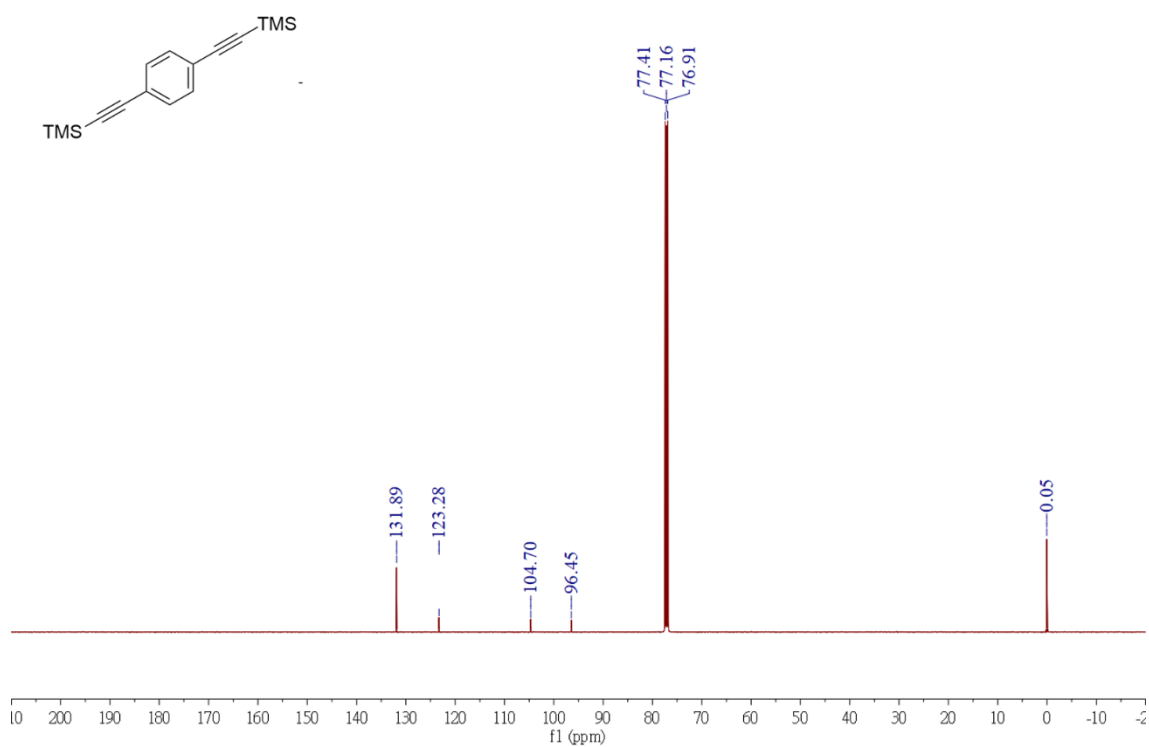


圖 43 1,4-bis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (125 MHz, d-chloroform)。

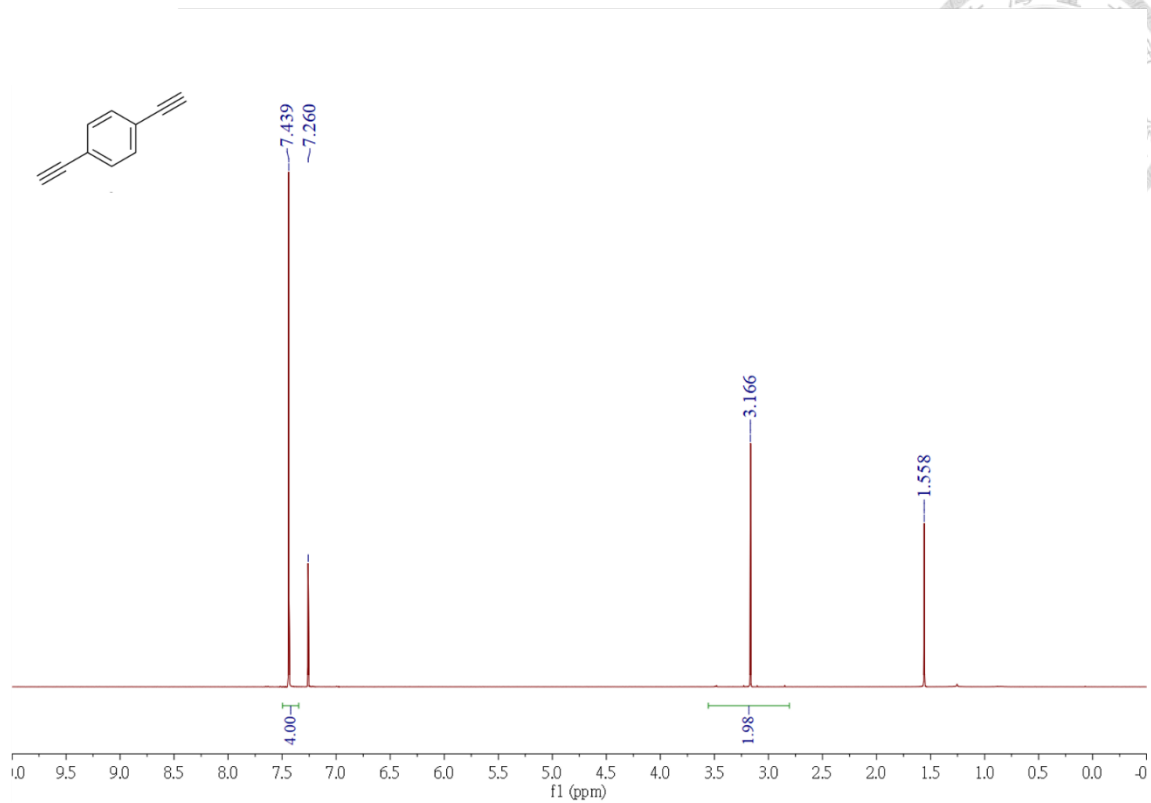


圖 44 Compound 1 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

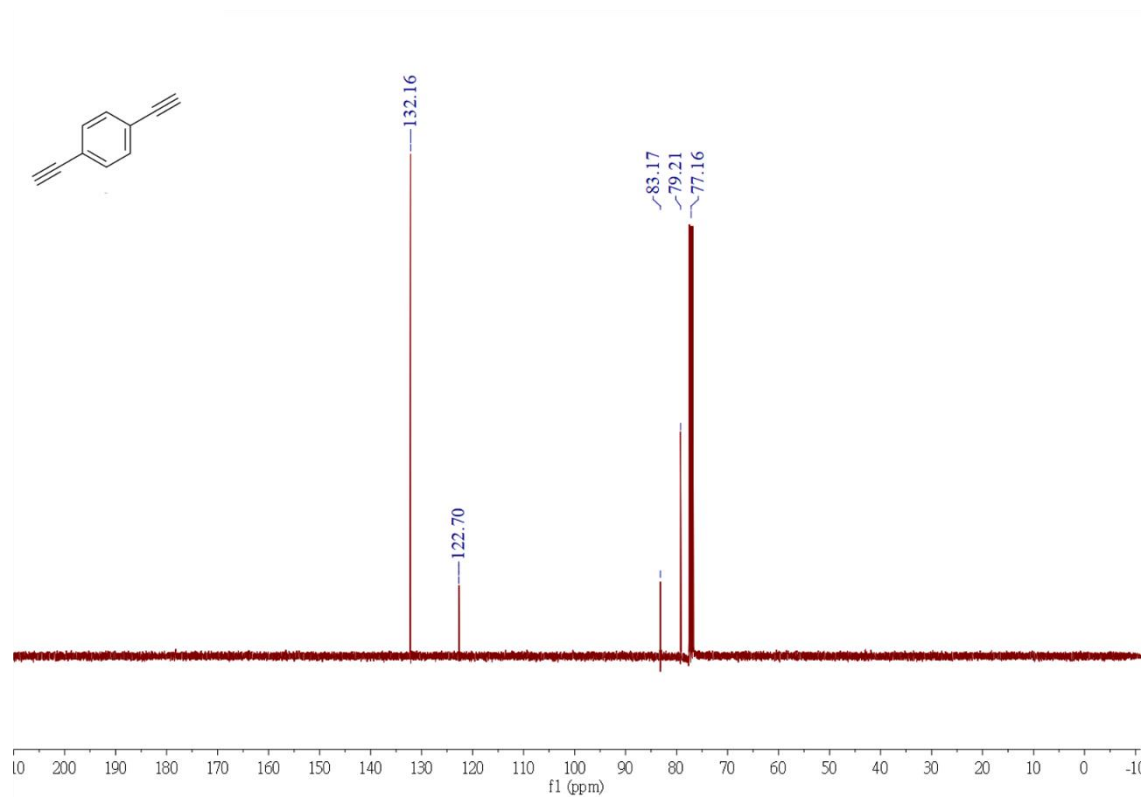


圖 45 Compound 1 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

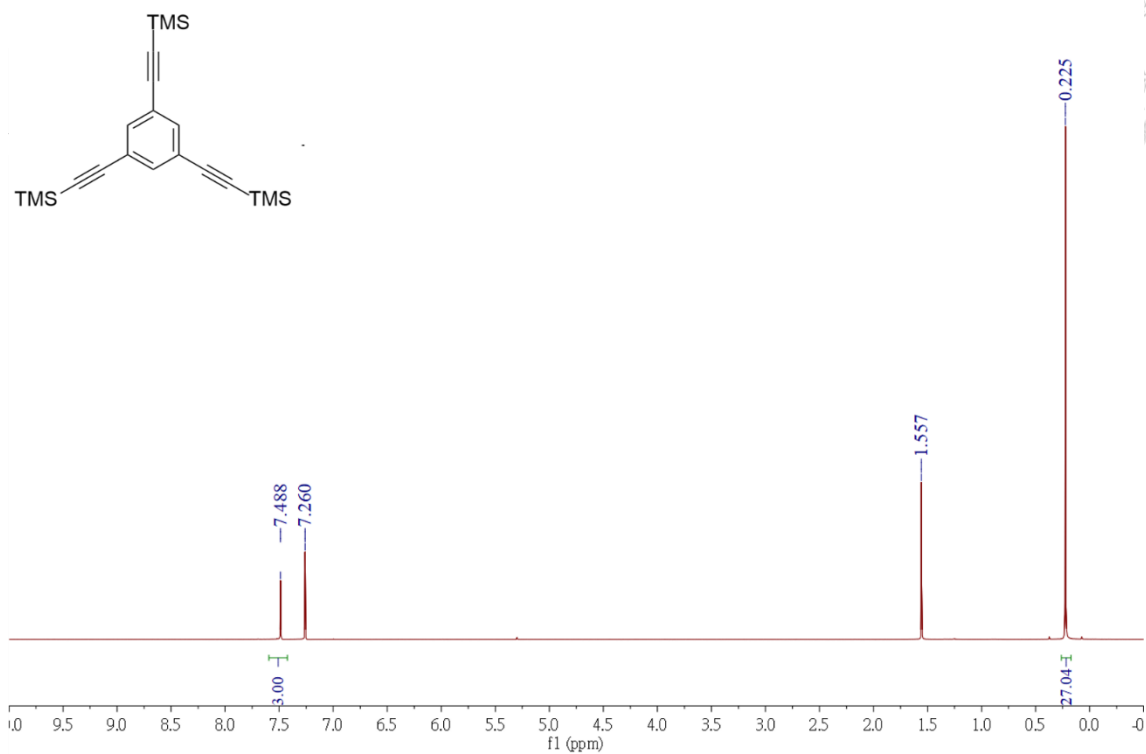


圖 46 1,3,5-tri((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

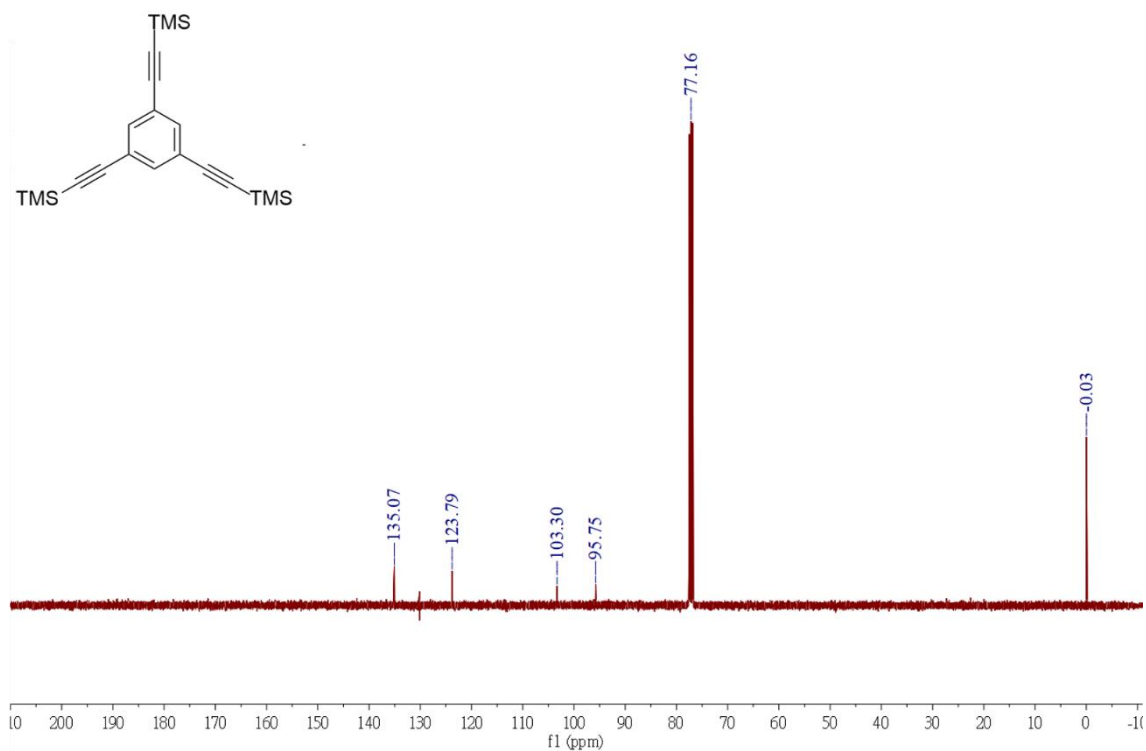


圖 47 1,3,5-tri((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

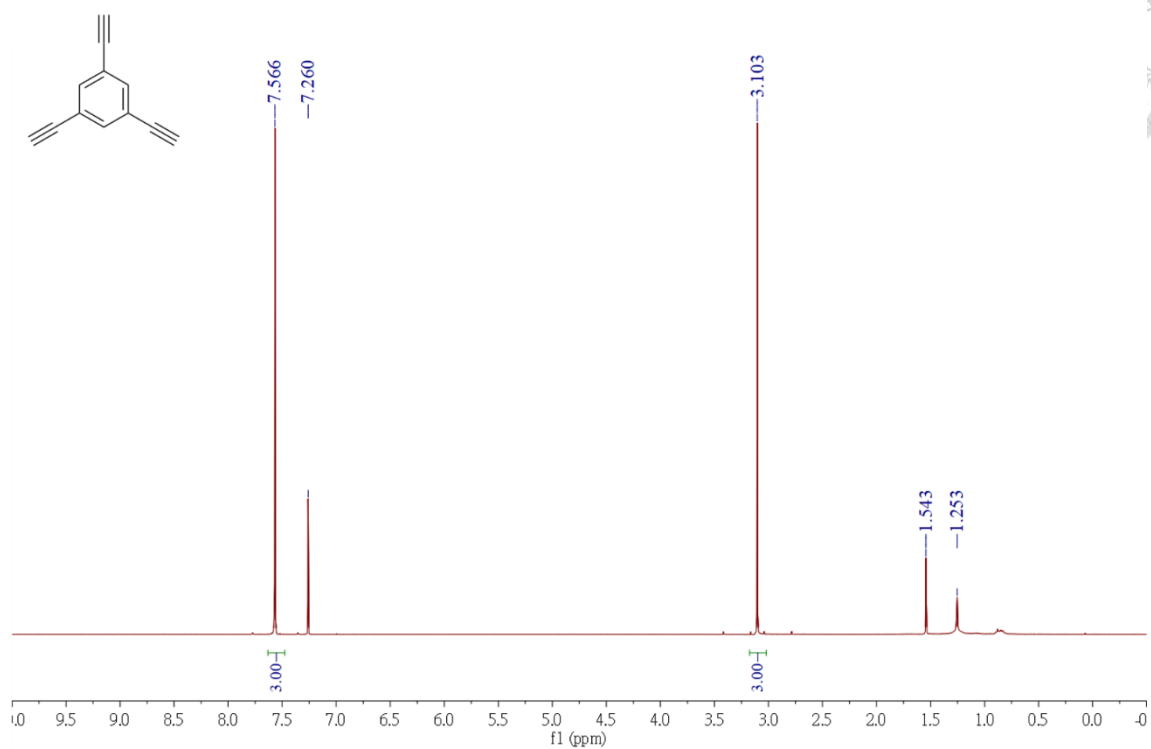


圖 48 Compound 2 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

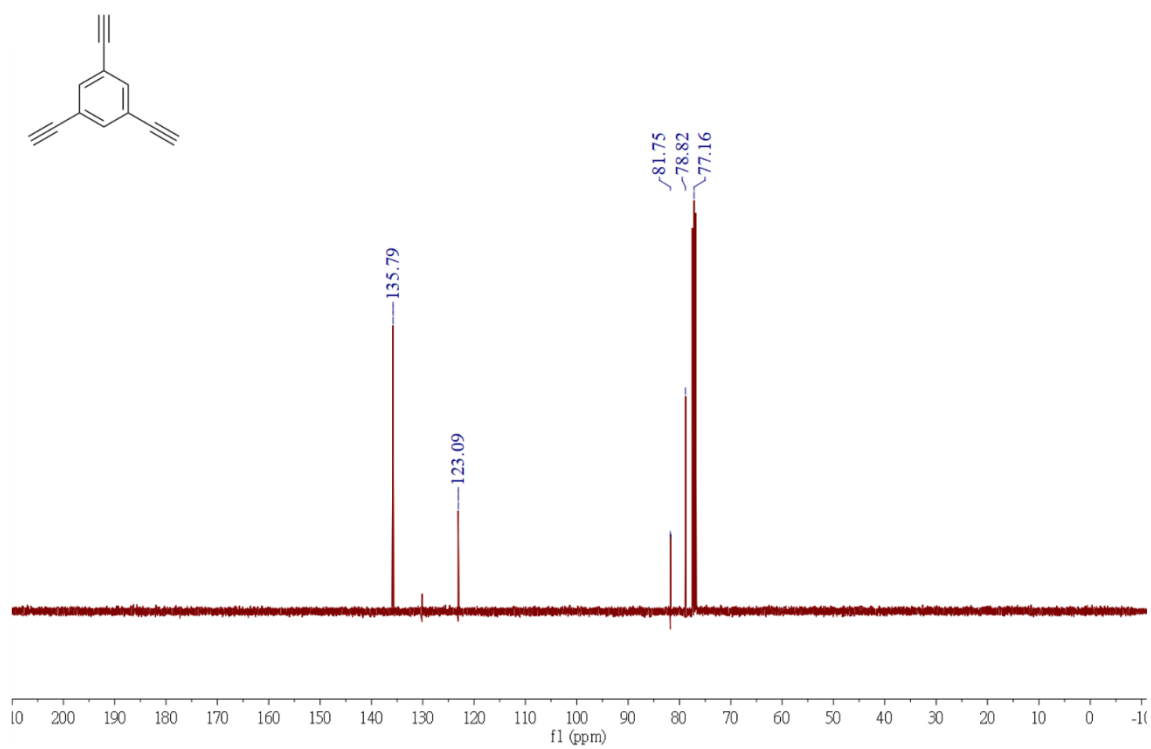


圖 49 Compound 2 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

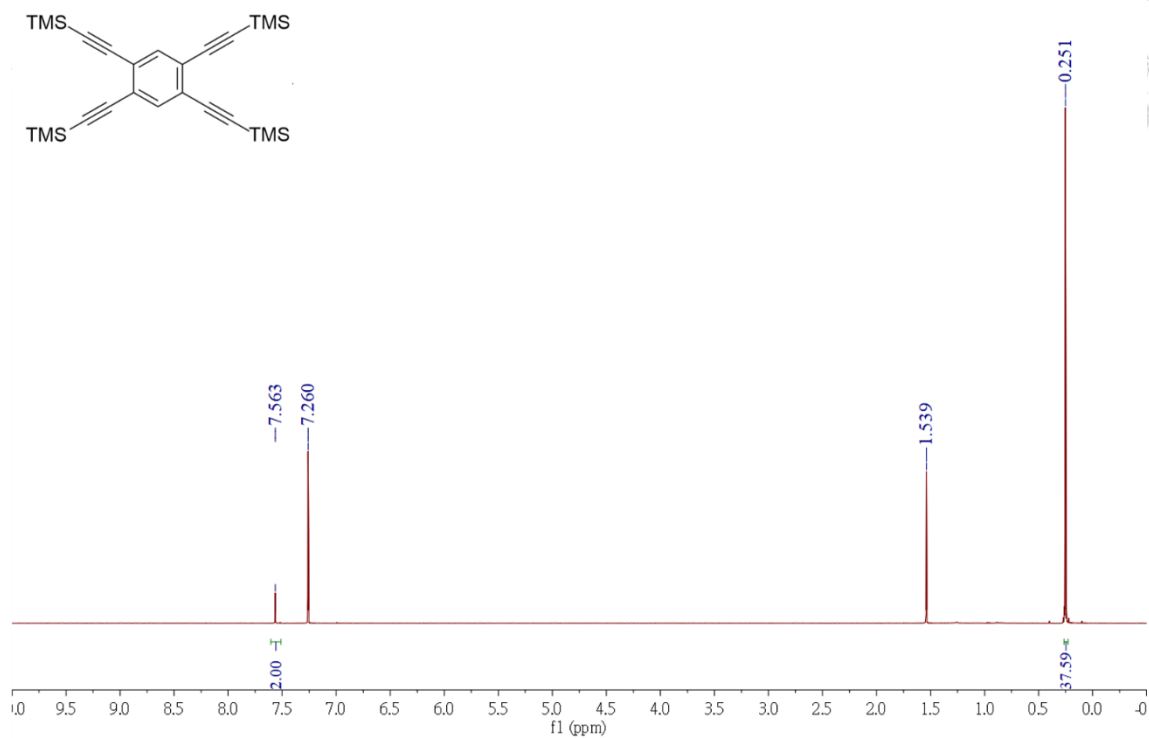


圖 50 1,2,4,5-tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

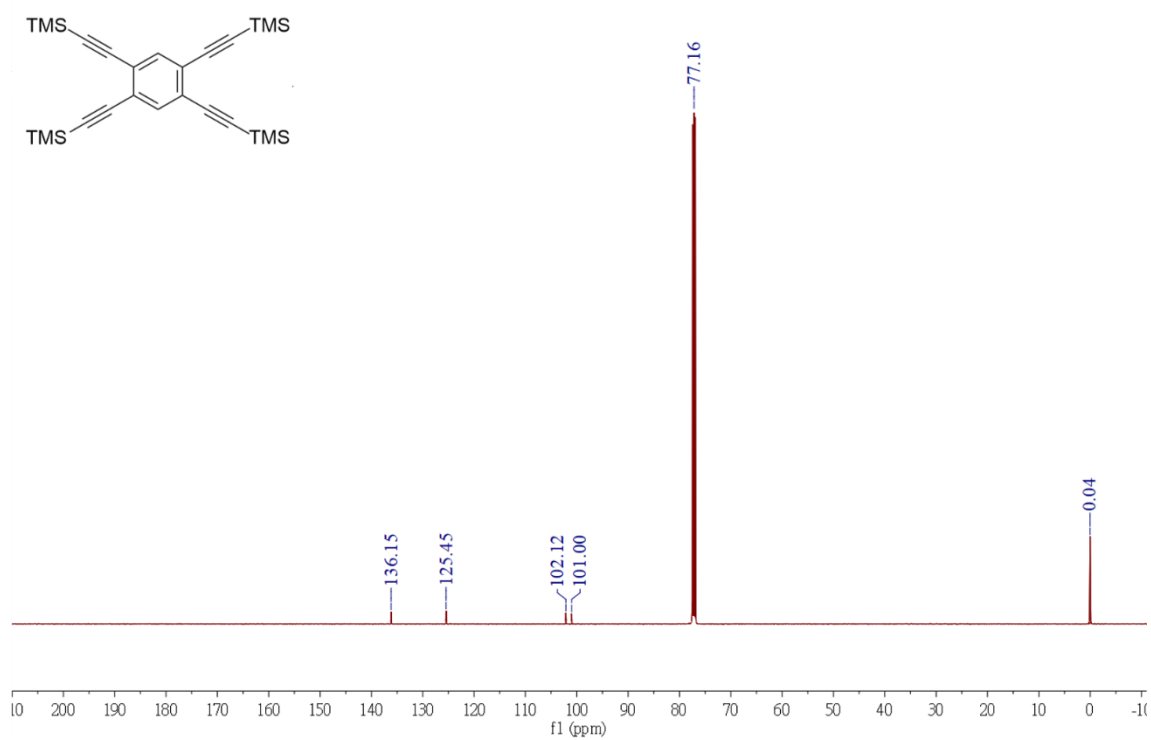


圖 51 1,2,4,5-tetrakis((trimethylsilyl)ethynyl)benzene 之 ^{13}C NMR (125 MHz, d-chloroform)。

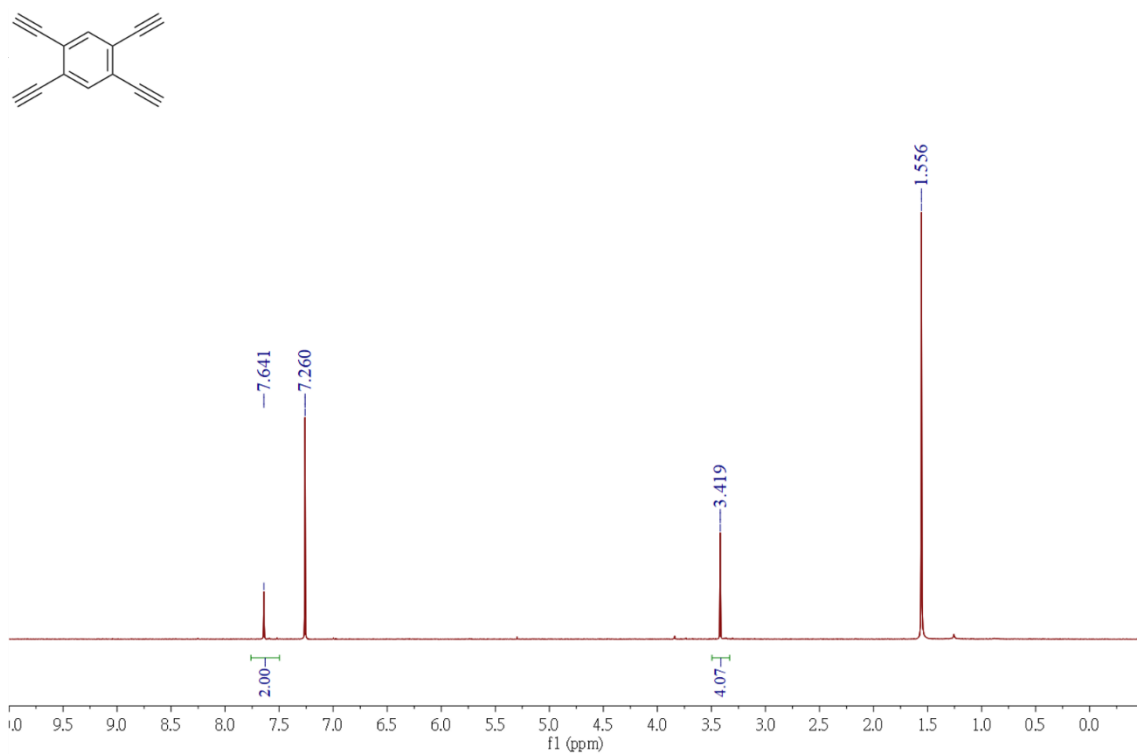


圖 52 Compound **3** 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

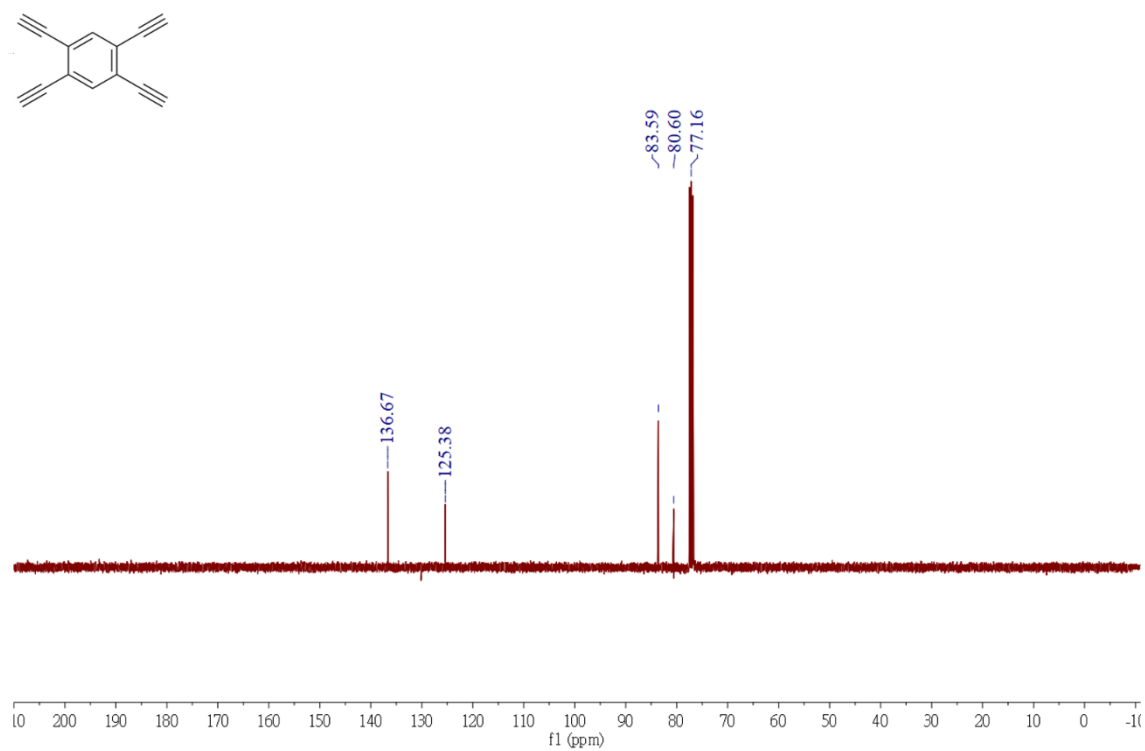


圖 53 Compound **3** 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

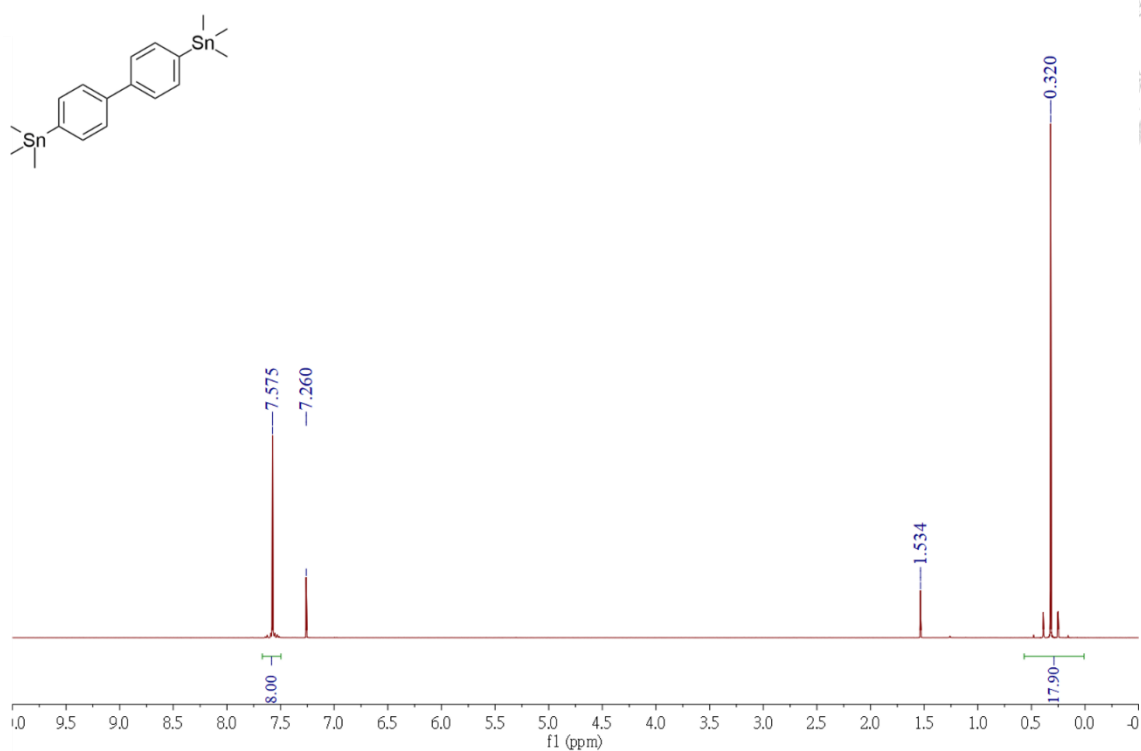


圖 54 Compound 4 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

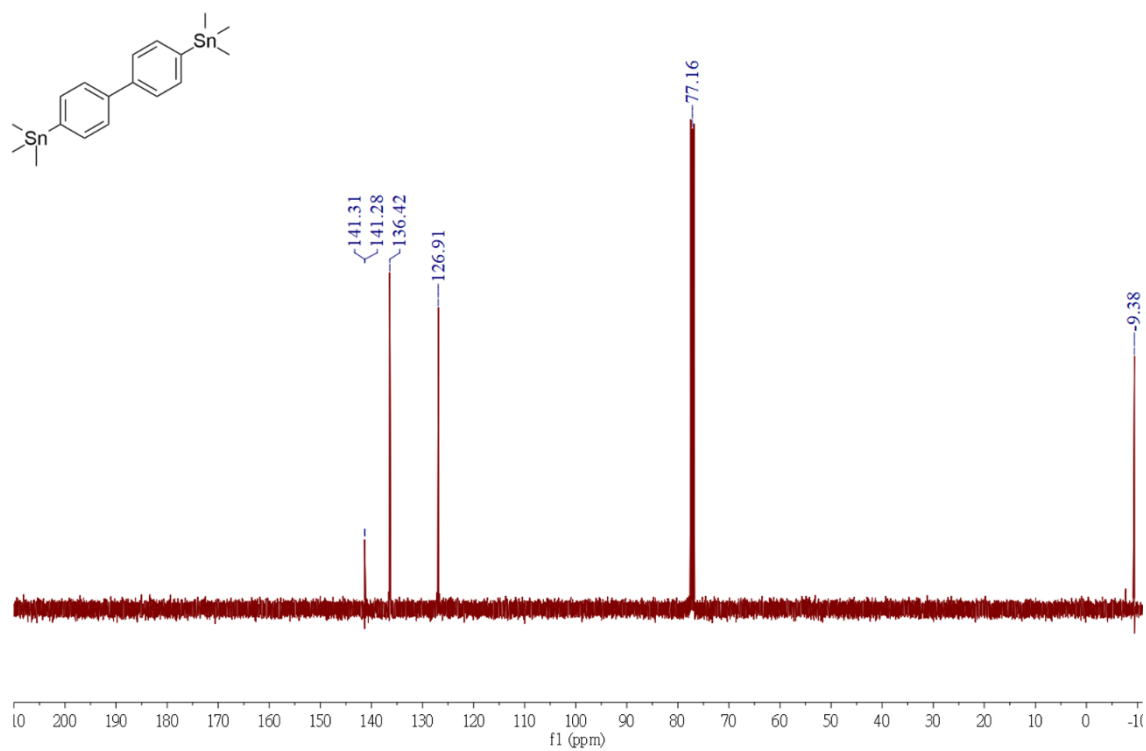


圖 55 Compound 4 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

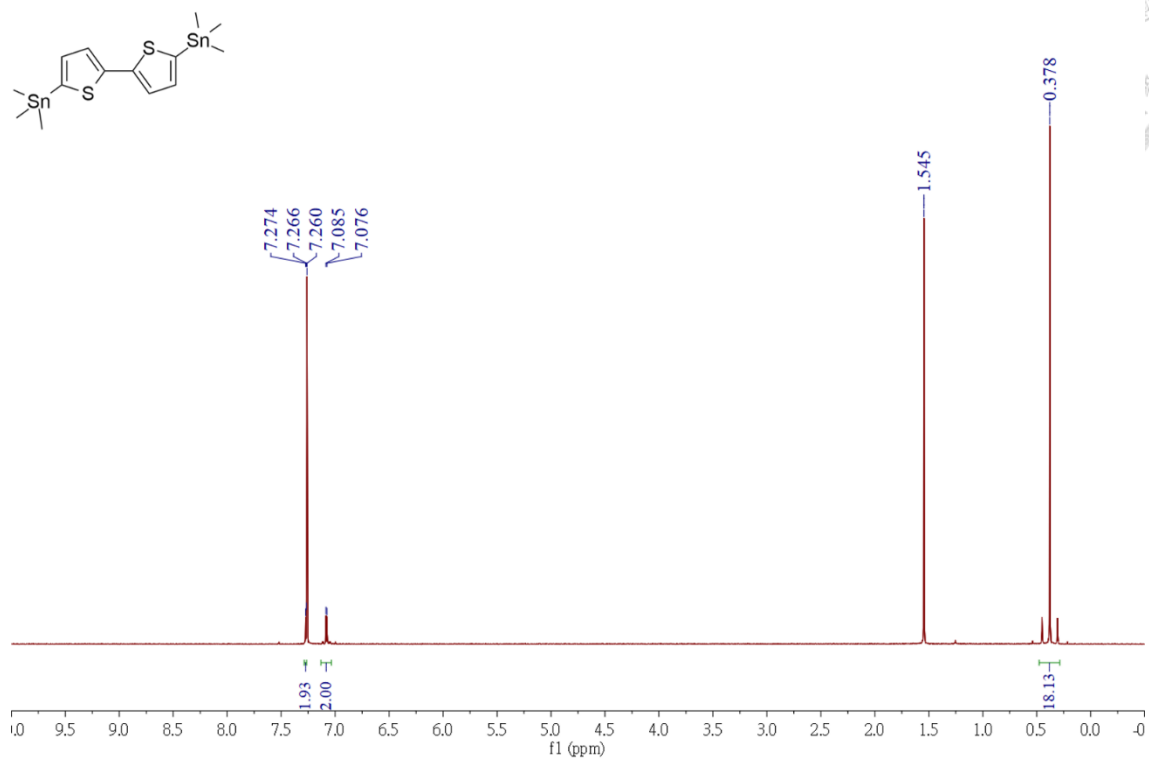


圖 56 Compound 5 之 ¹H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

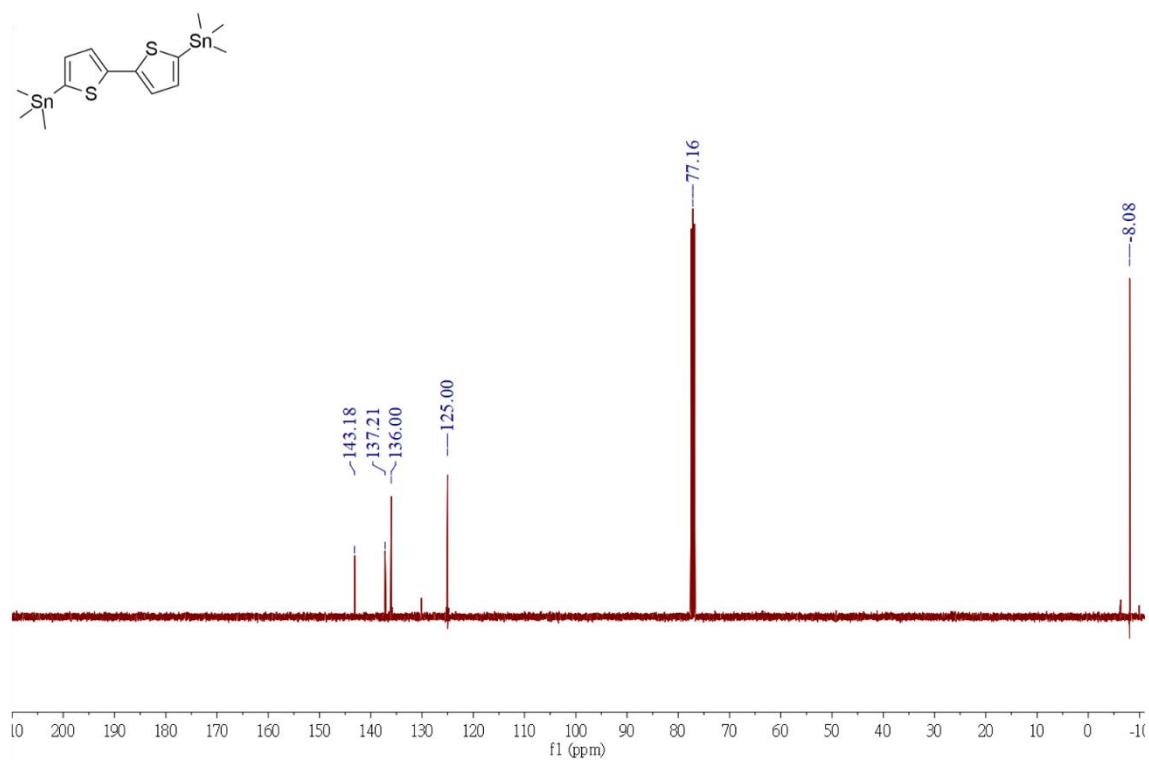


圖 57 Compound 5 之 ¹³C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

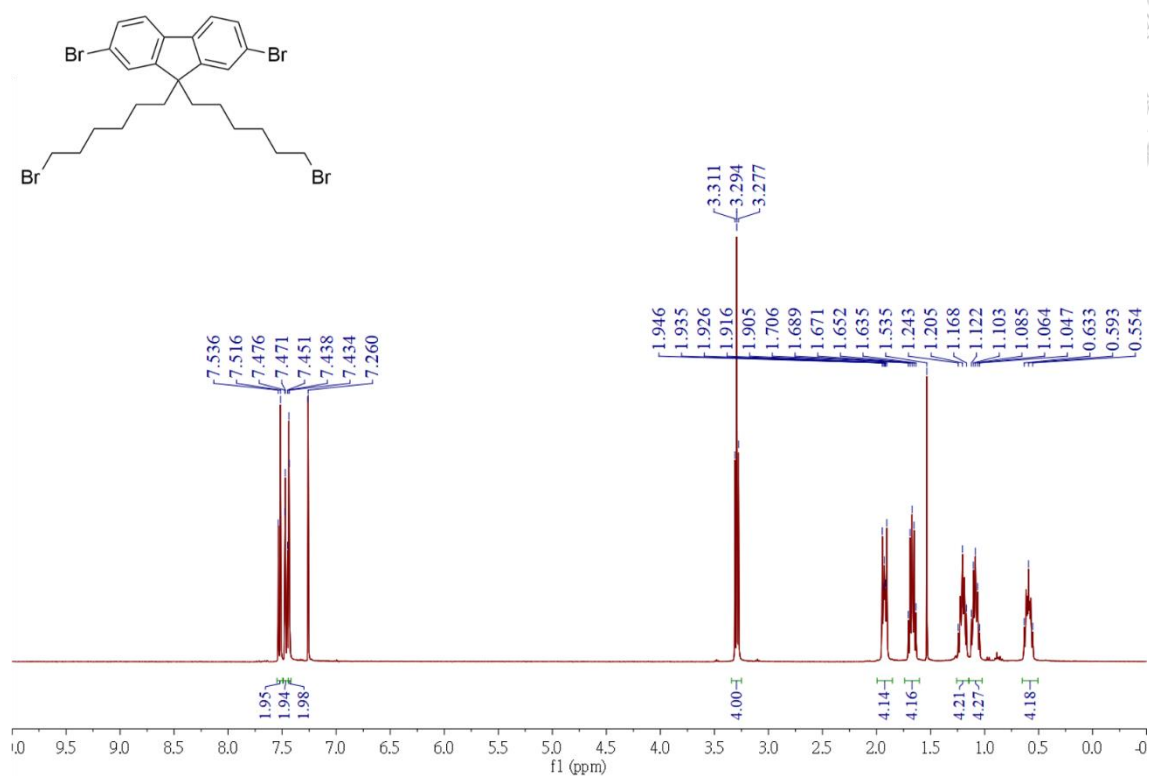


圖 58 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

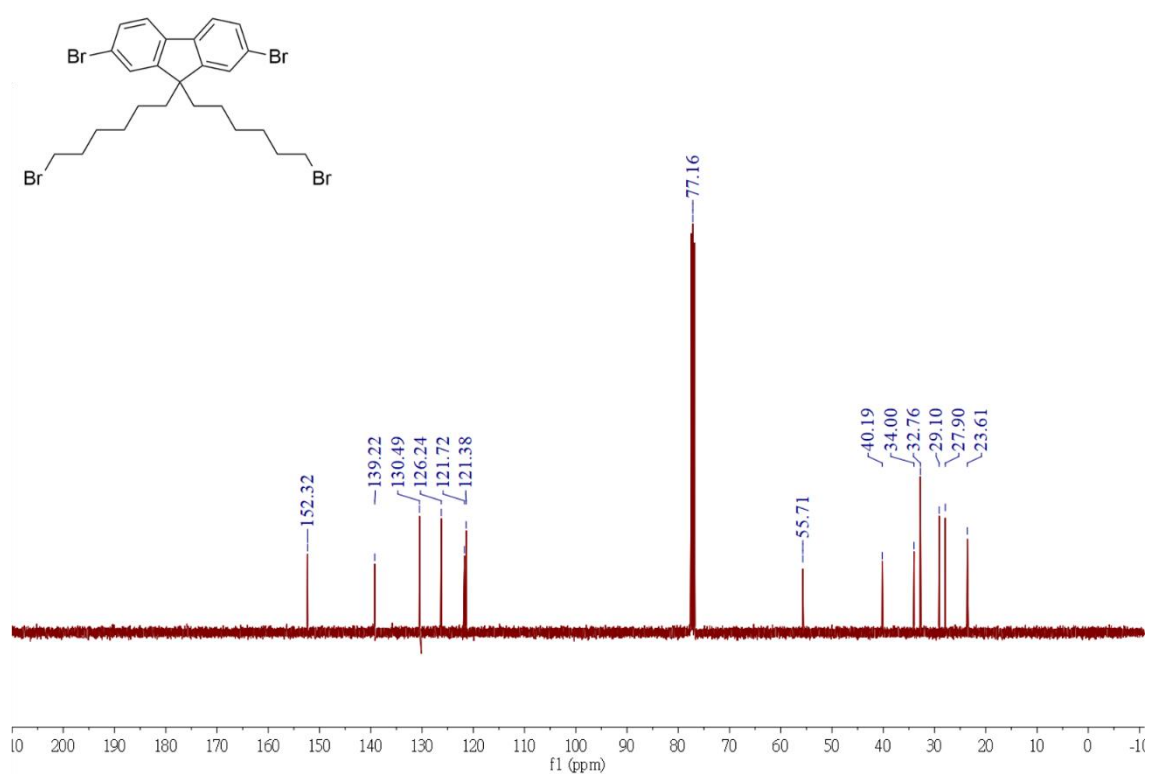


圖 59 2,7-dibromo-9,9-bis(6-bromohexyl)fluorene 之 ^{13}C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

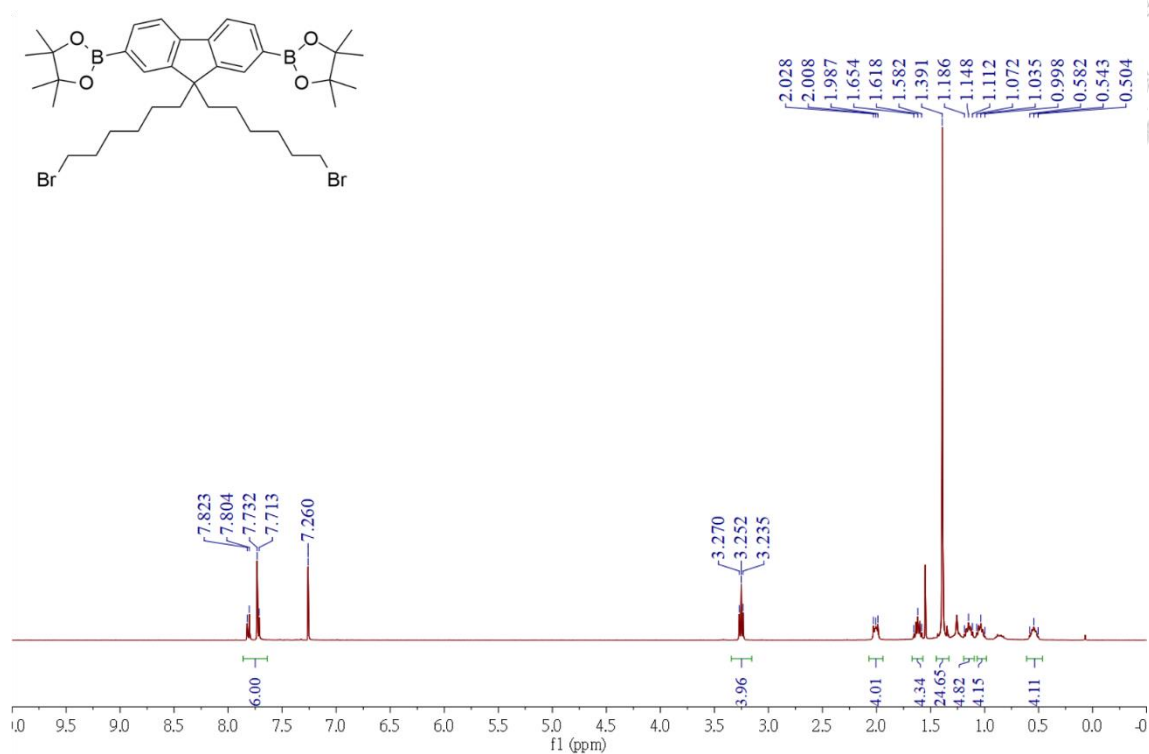


圖 60 Compound 6 之 ¹H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

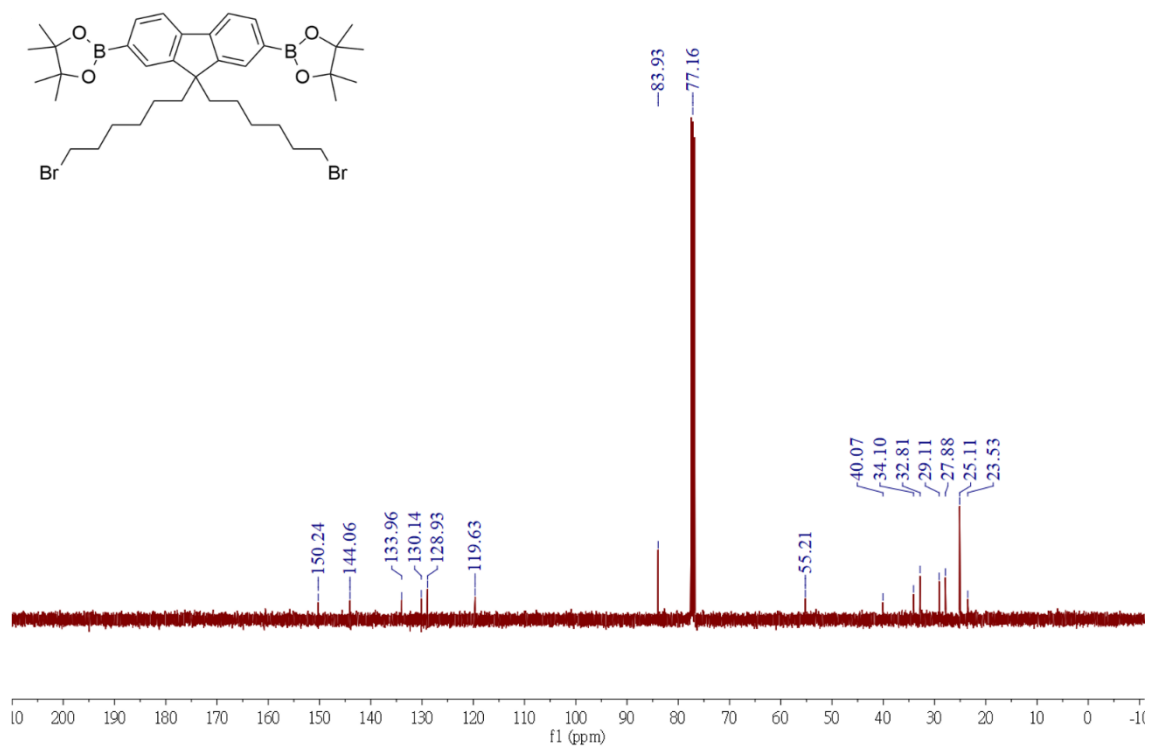


圖 61 Compound 6 之 ¹³C NMR (100 MHz, d-chloroform)。

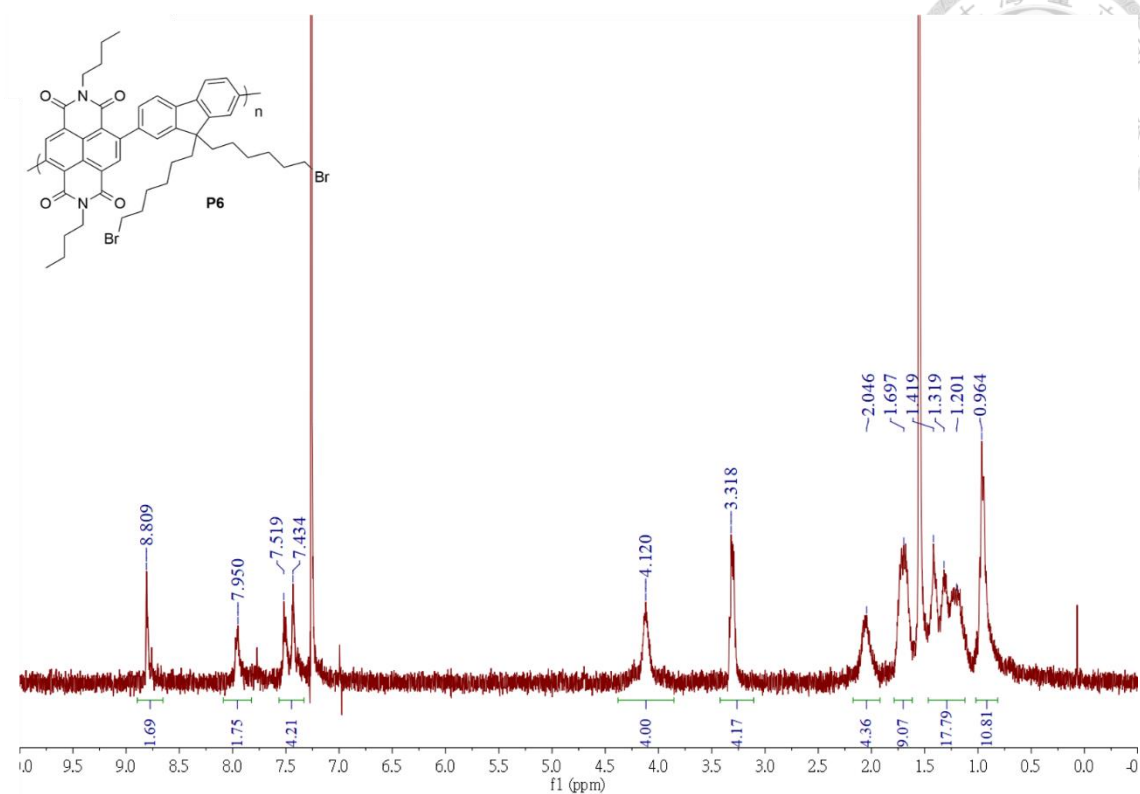


圖 62 P6 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

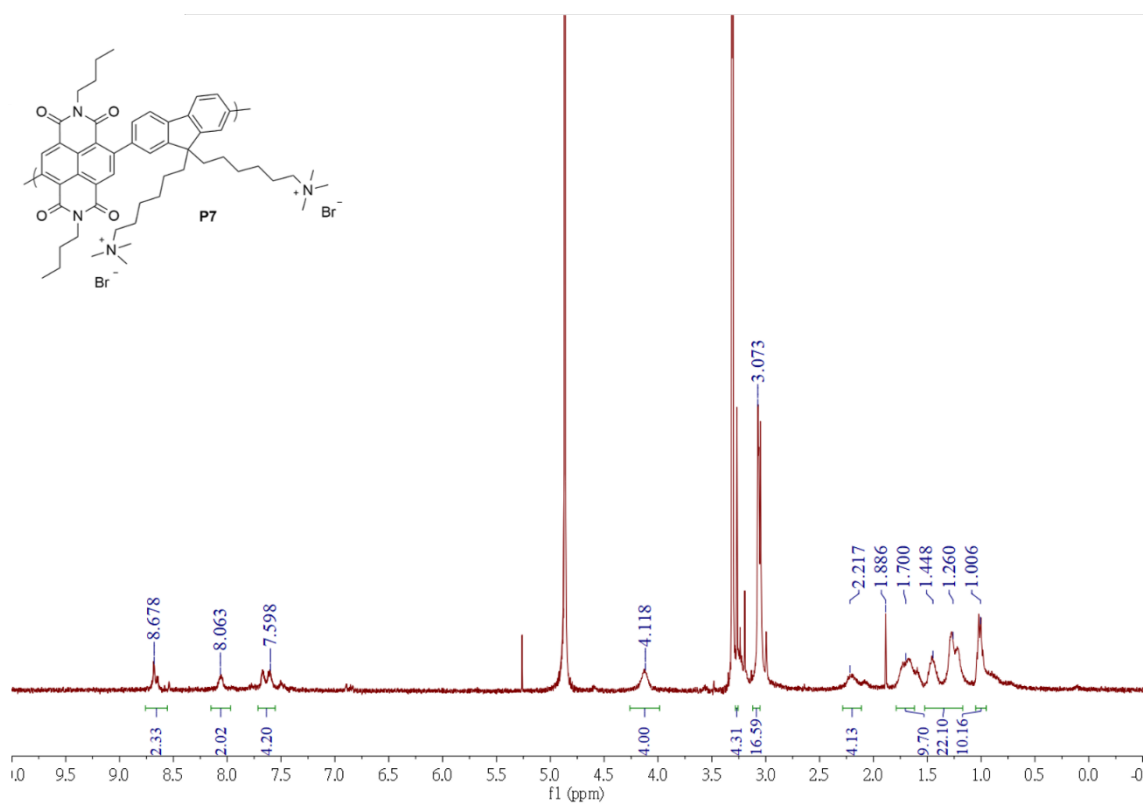


圖 63 P7 之 ^1H NMR (400 MHz, d-chloroform)。

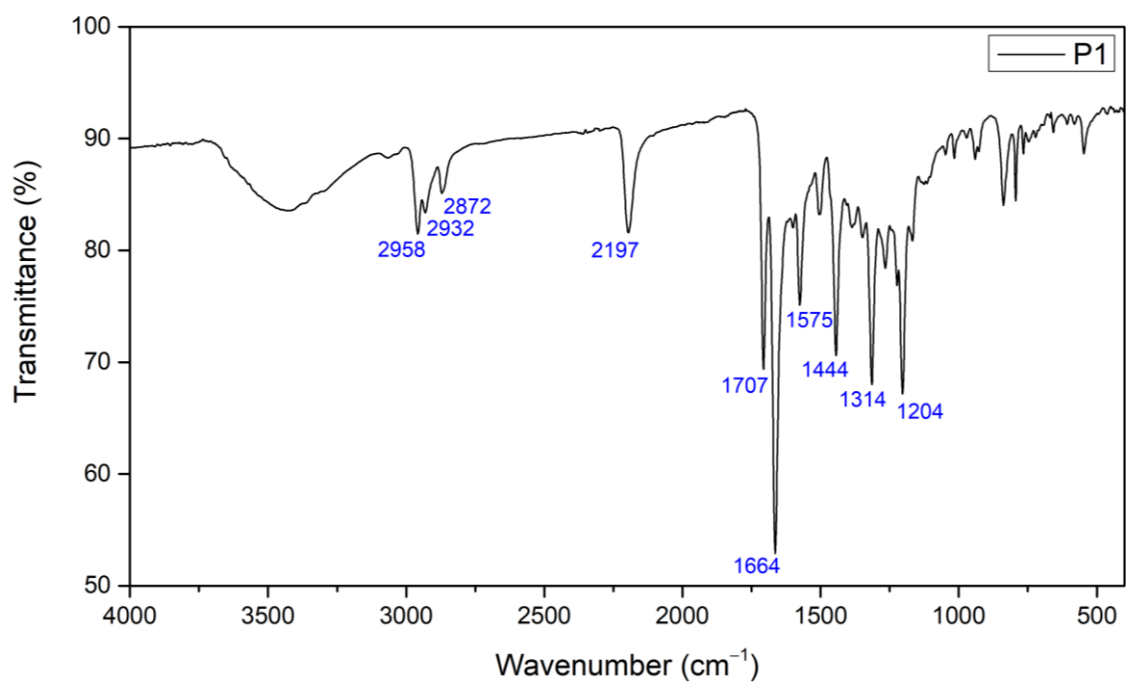


圖 66 P1 紅外光譜(infrared spectrum)。

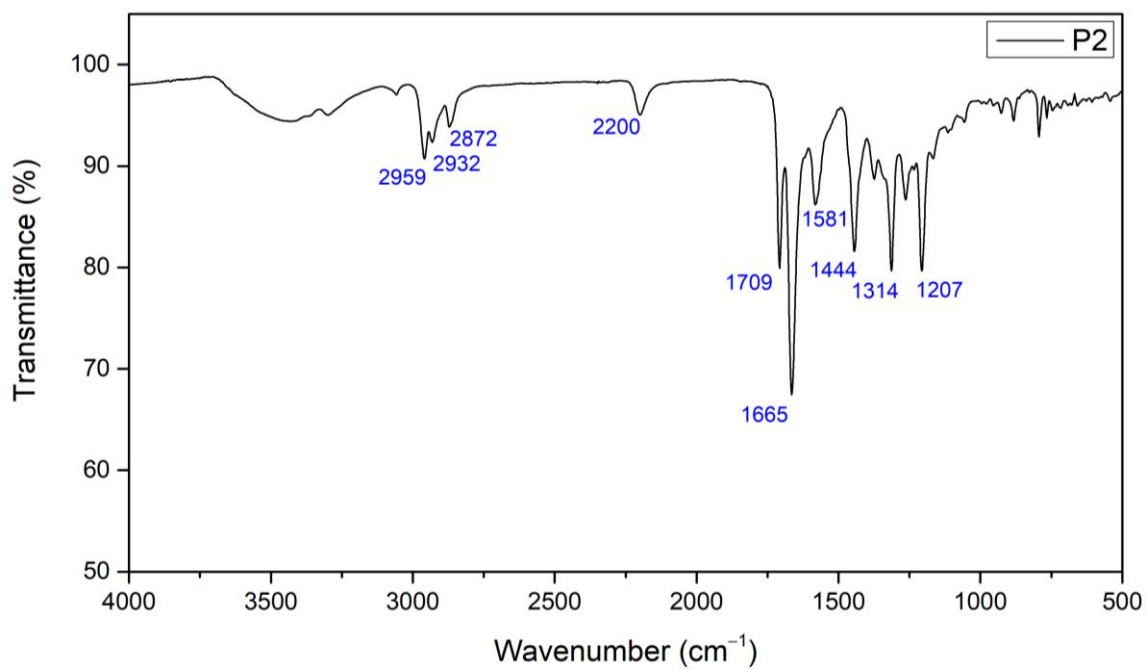


圖 67 P2 紅外光譜(infrared spectrum)。

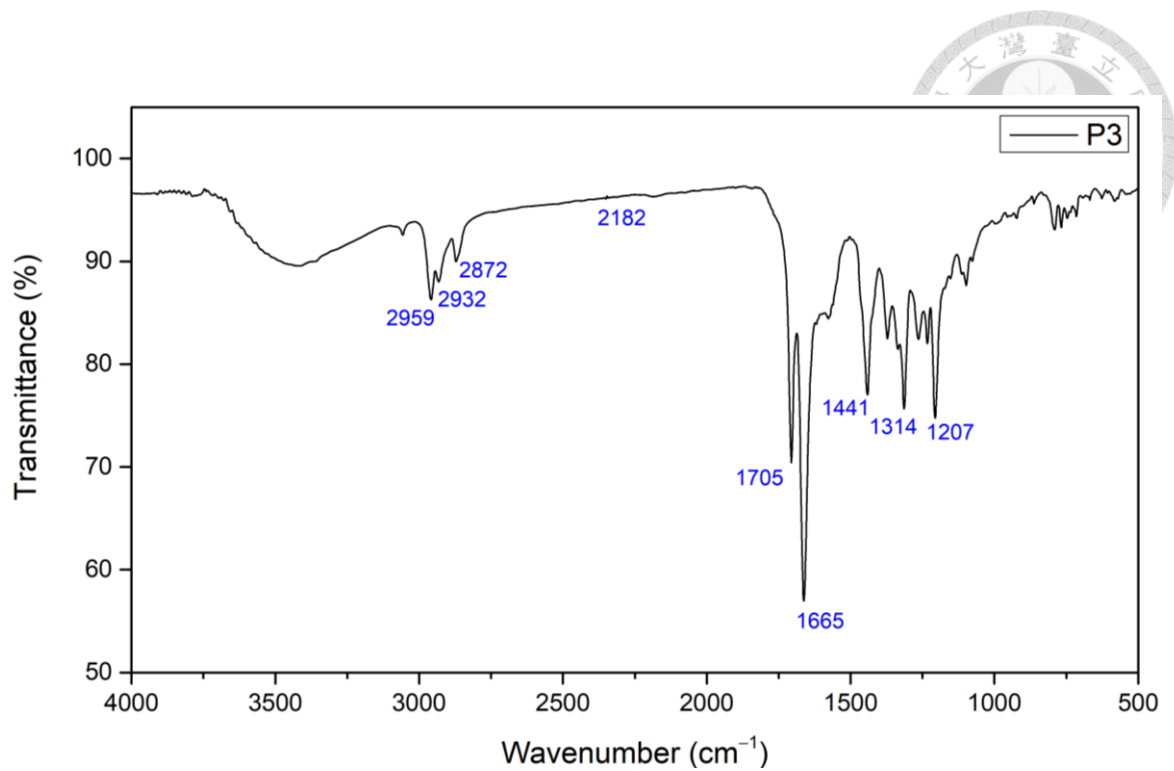


圖 68 **P3** 紅外光譜(infrared spectrum)。

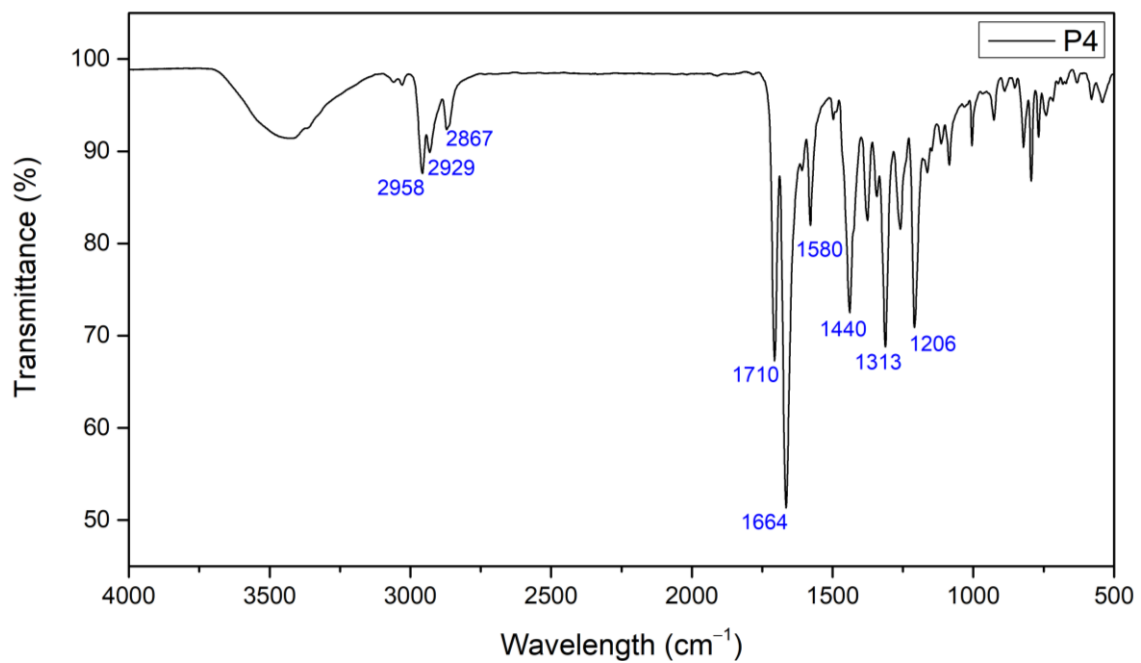


圖 69 **P4** 紅外光譜(infrared spectrum)。

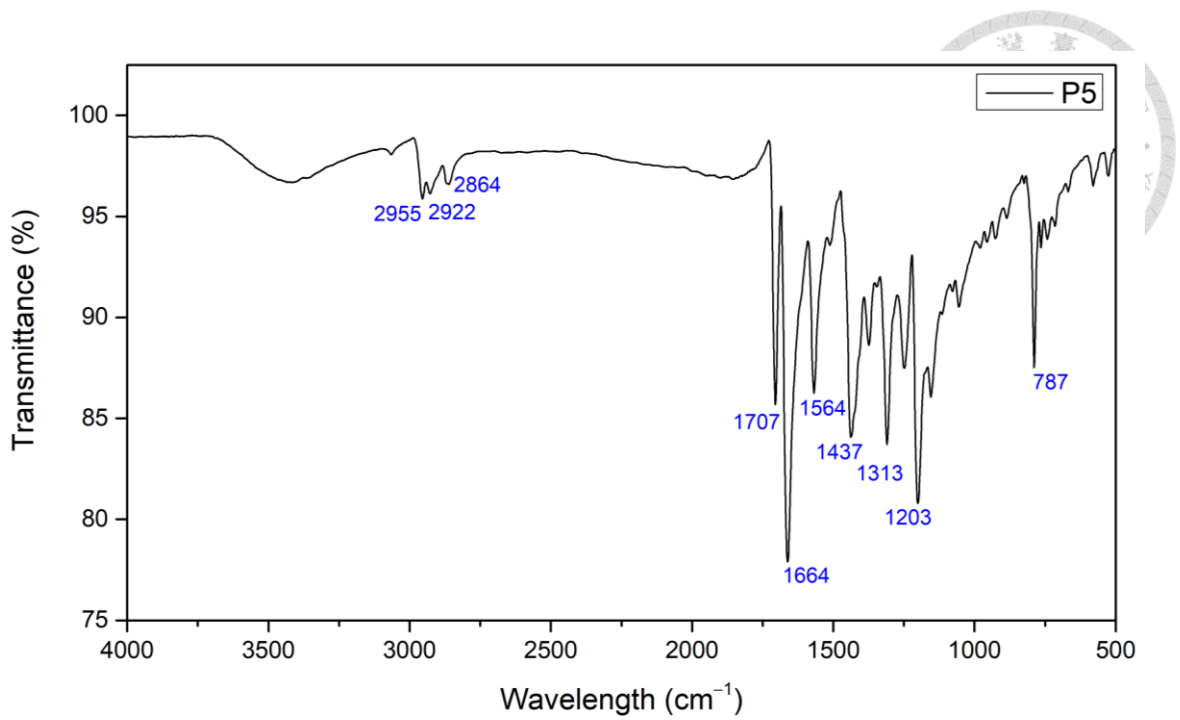


圖 70 **P5** 紅外光譜(infrared spectrum)。

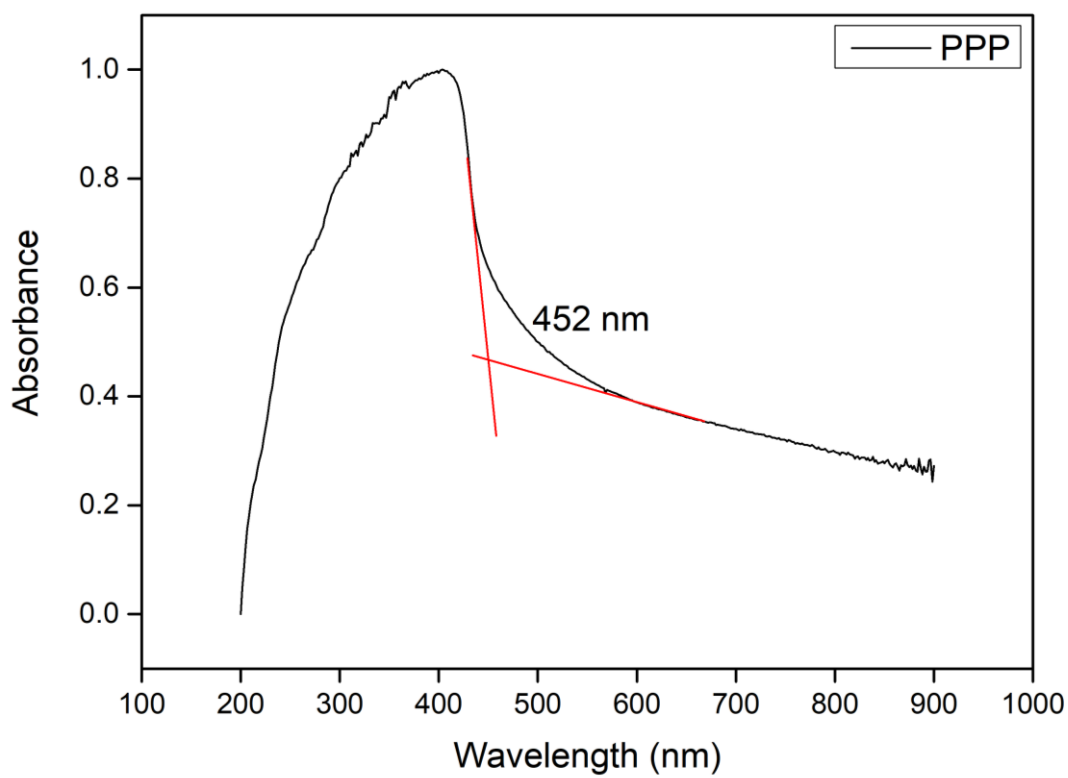


圖 71 **PPP** 漫反射式吸收光譜。

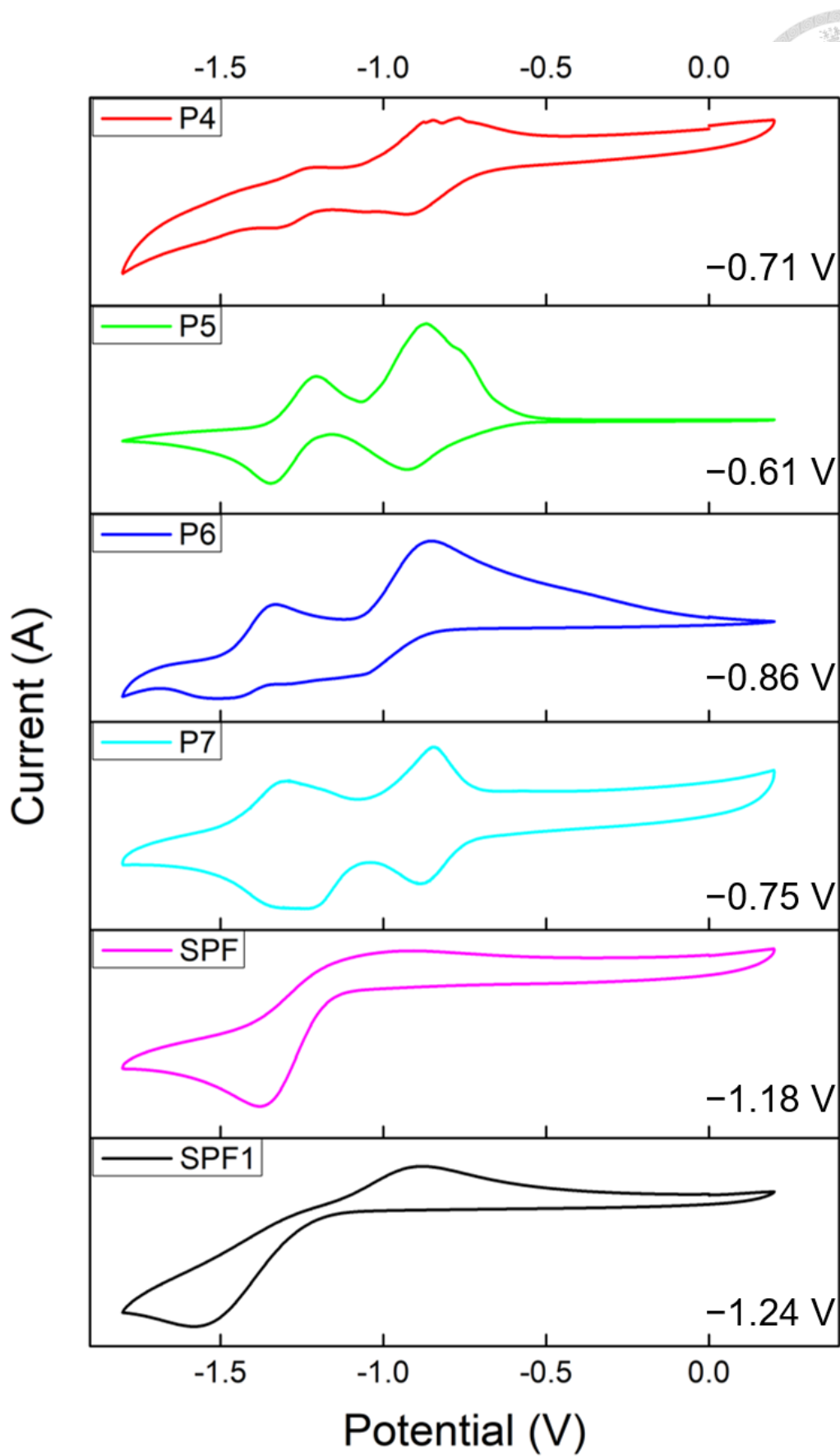


圖 72 P4-P7、SPF 及 SPF1 之還原電位。

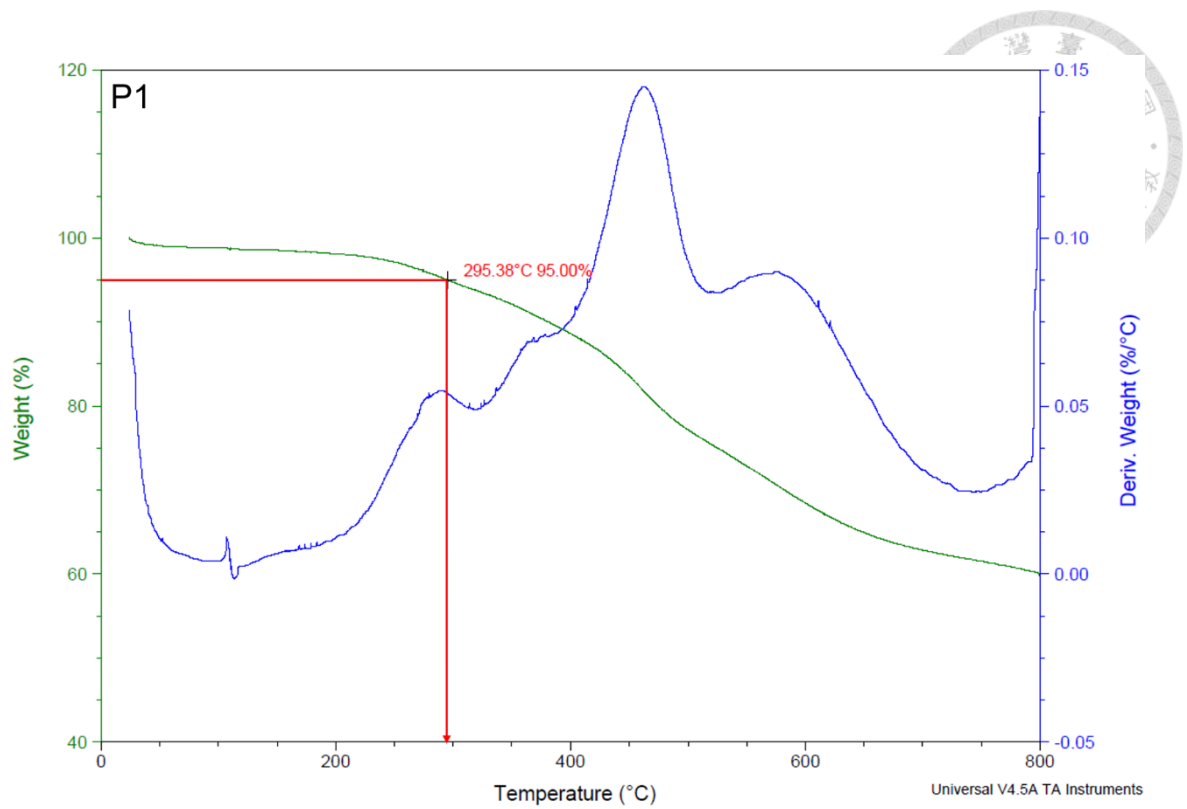


圖 73 P1 熱重分析圖。

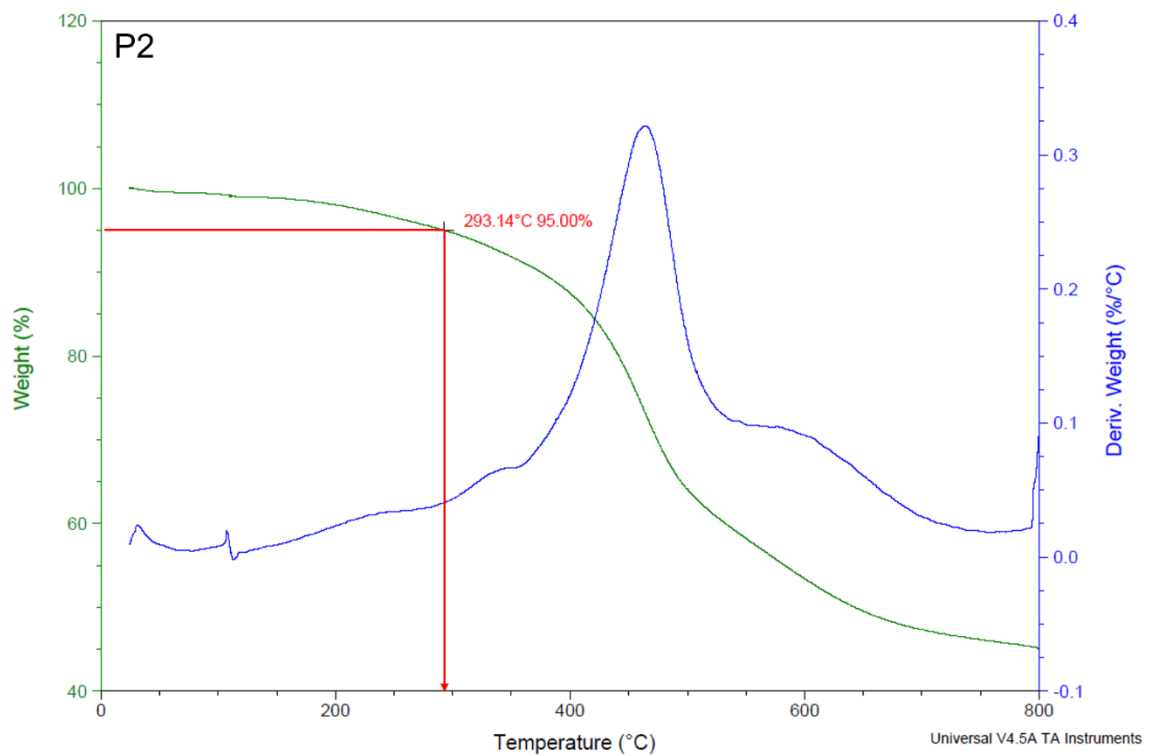


圖 74 P2 熱重分析圖。

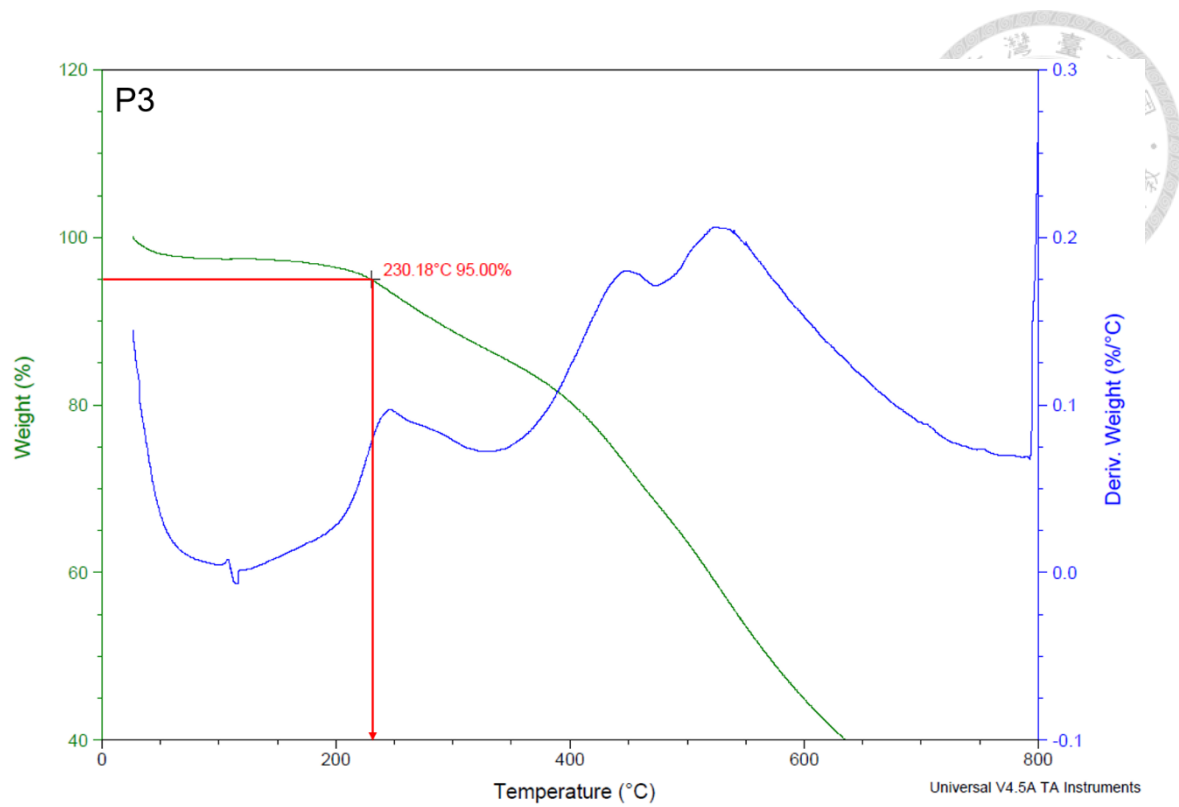


圖 75 P3 熱重分析圖。

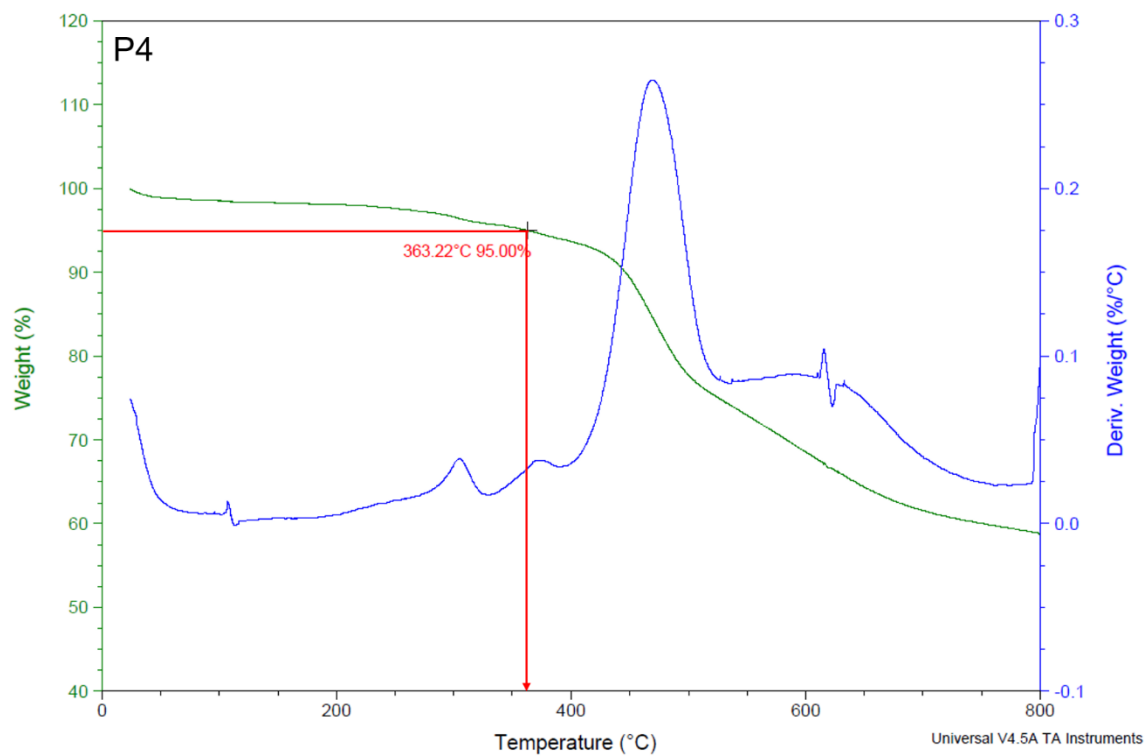


圖 76 P4 熱重分析圖。

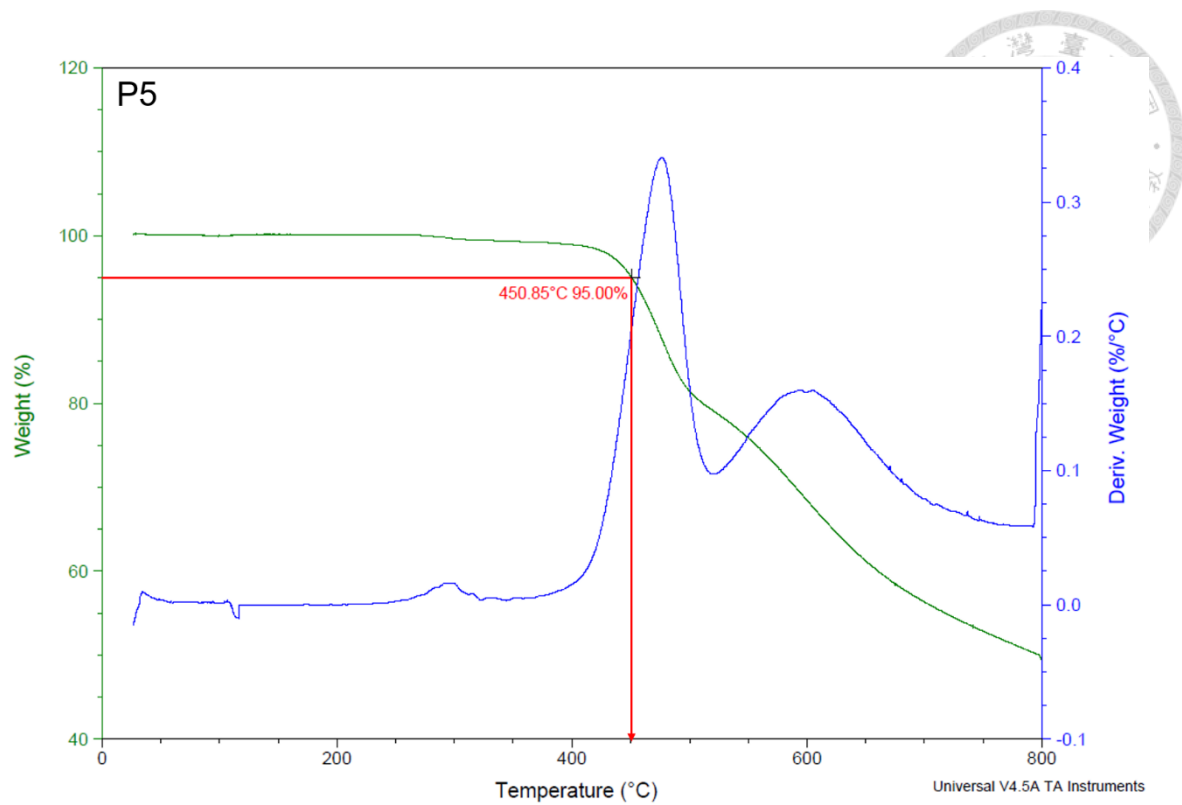


圖 77 P5 熱重分析圖。

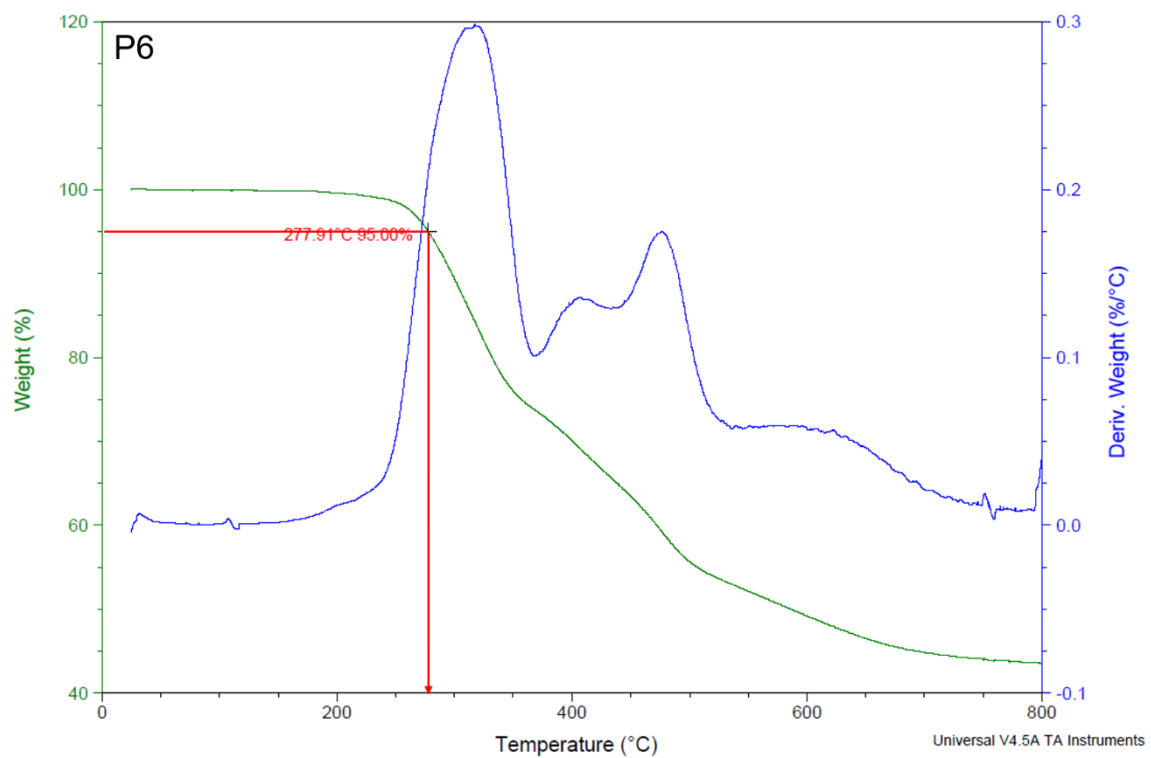


圖 78 P6 熱重分析圖。

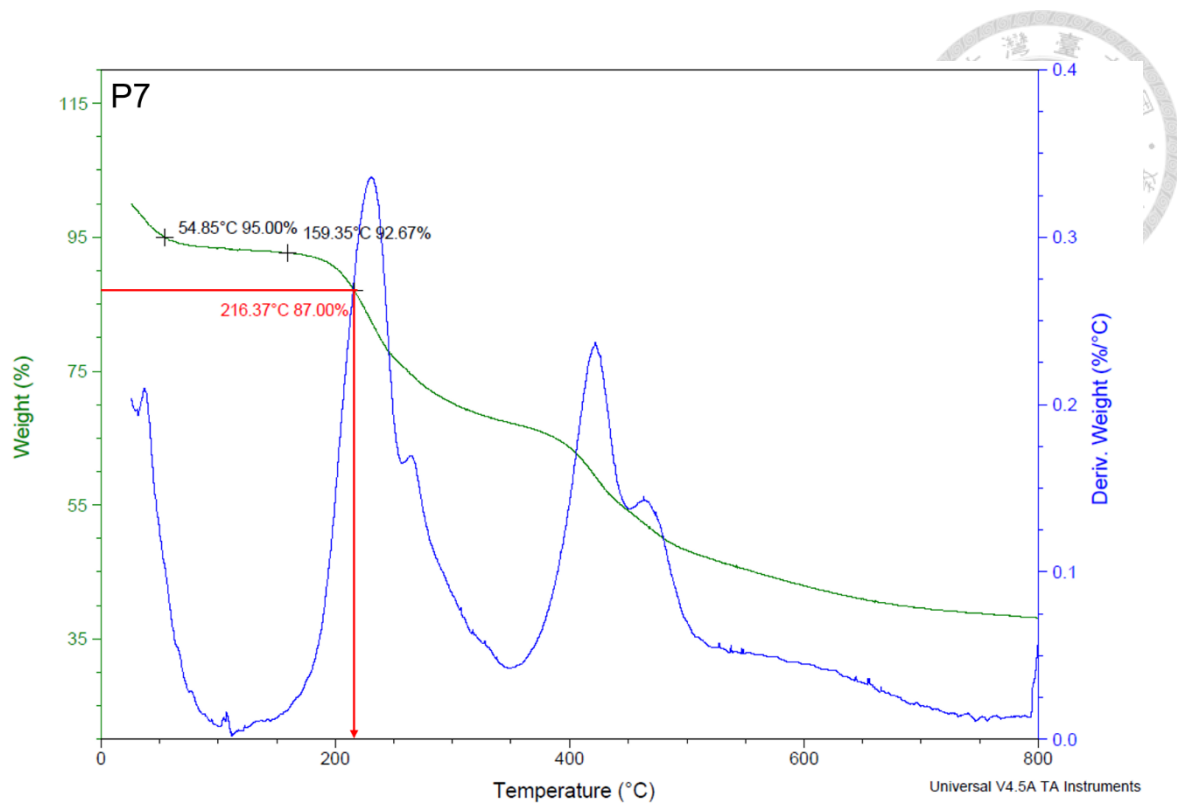


圖 79 P7 熱重分析圖。

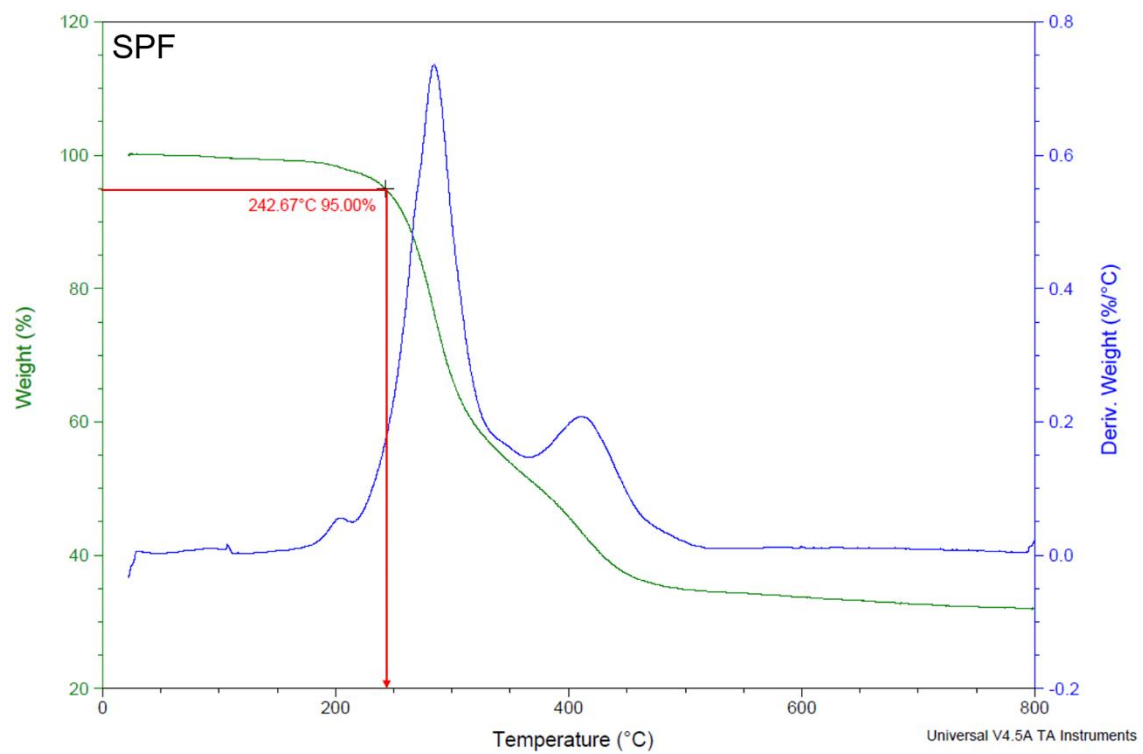


圖 80 SPF 熱重分析圖。

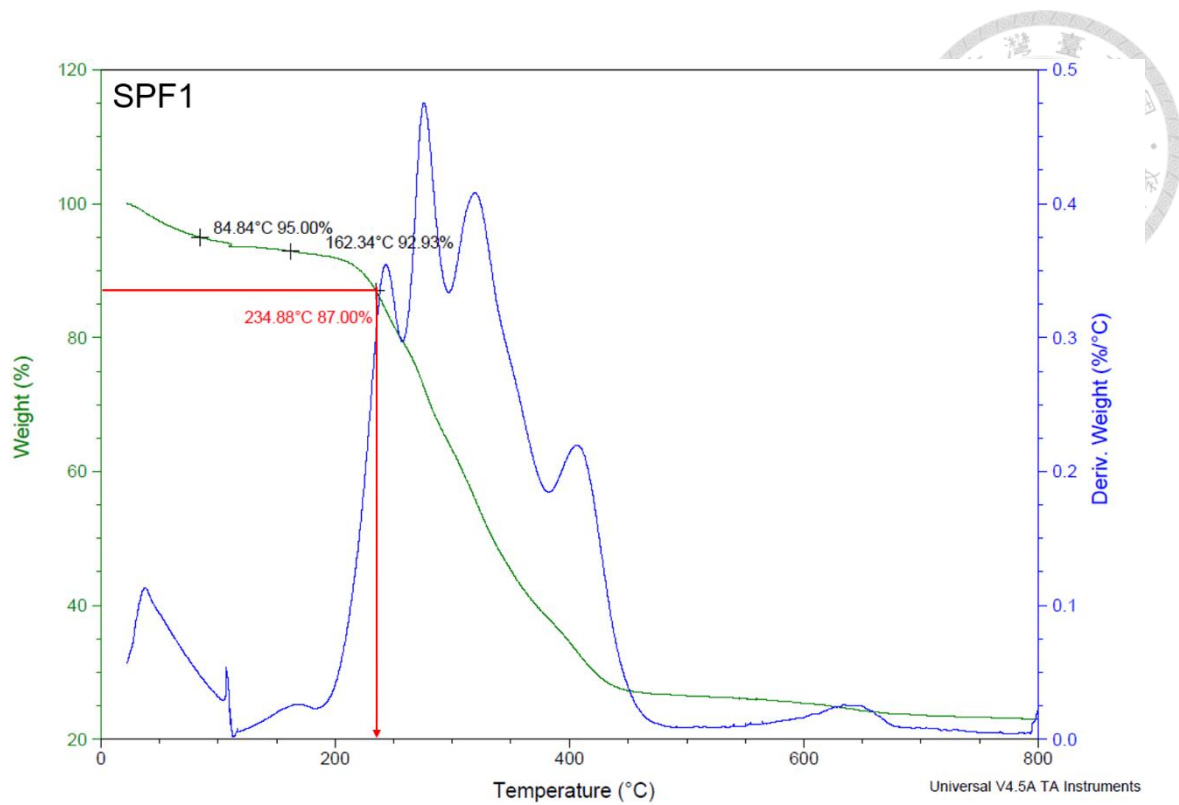


圖 81 SPF1 熱重分析圖。

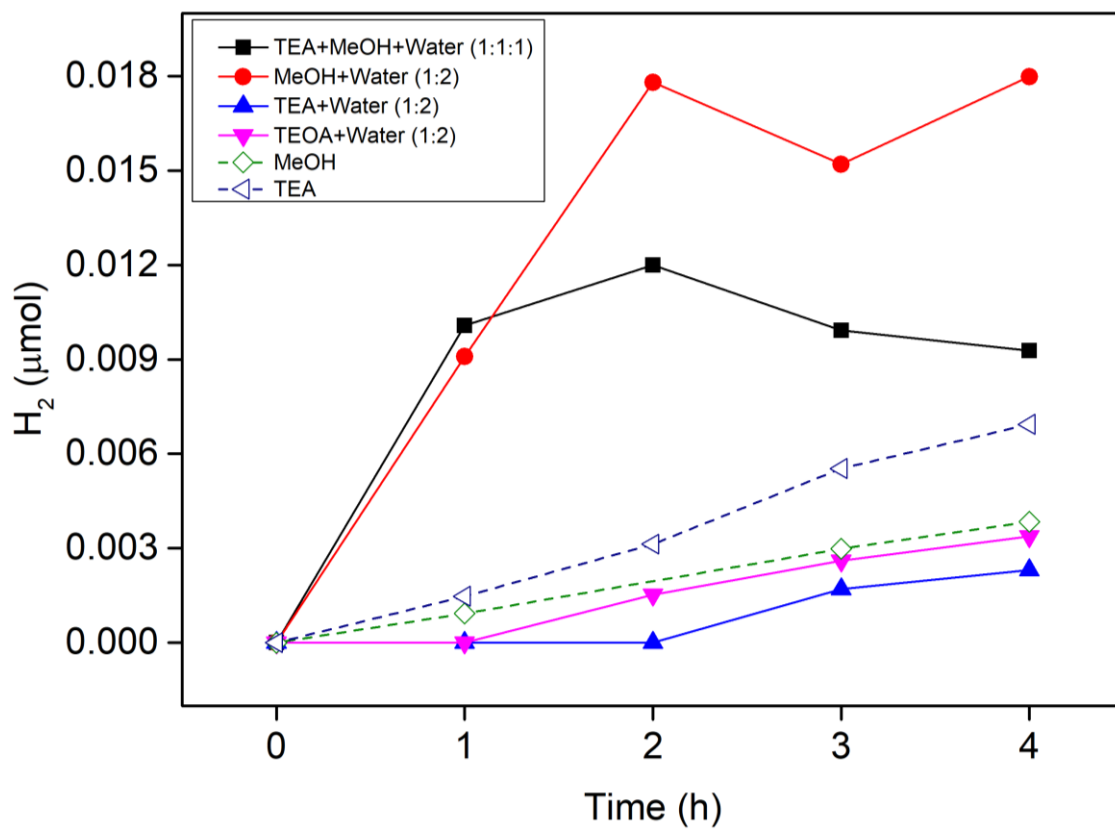


圖 82 不添加光催化劑之各種混和溶液在模擬太陽光(with filter)下之背景產氫。

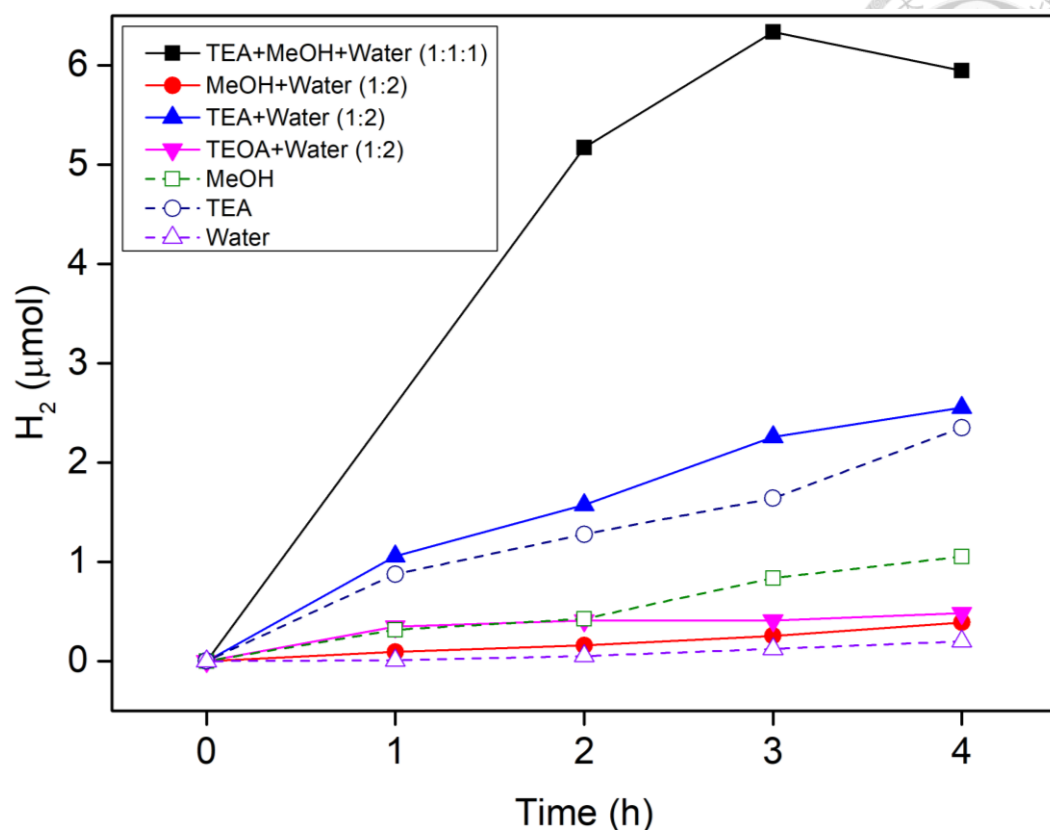


圖 83 不添加光催化劑之各種混和溶液在 300 W Xe lamp 下之背景產氫。