

## 酞酰亚胺的光催化比武之旅

胡嘉桐, 王淇毅, 唐瑞雯, 冯嘉靖\*

中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

**摘要:** 酞酰亚胺及其衍生物是一种有机半导体材料, 其具有优异的光电性质, 近年来被广泛研究并应用于有机光伏、有机发光二极管、有机场效应晶体管等各种高新技术中。因其具有廉价易得、可见光吸收能力强、结构与带边易调控以及易组装成有序超分子结构等优点, 最近成为光催化领域冉冉升起的一颗明星。本文结合中国传统文化, 通过拟人的手法, 以武林大会的形式, 科普了酞酰亚胺类材料的结构以及特征, 并将酞酰亚胺的光催化性能与其他光催化材料进行对比, 揭示了酞酰亚胺作为光催化材料的优势以及面临的挑战, 展望了其在光催化领域的发展前景。

**关键词:** 酞酰亚胺; 光催化材料; 分子设计; 形貌调控; 复合材料

**中图分类号:** G64; O6

## Photocatalytic Journey of Perylene Diimides in a Competitive Arena

Jiatong Hu, Qiyi Wang, Ruiwen Tang, Jiajing Feng \*

School of Science, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China.

**Abstract:** Perylene diimides (PDIs) and their derivatives are organic semiconductor materials with exceptional optoelectronic properties, extensively researched and applied in high-tech fields such as organic photovoltaics, organic light-emitting diodes, and organic field-effect transistors in recent years. Their advantages—such as low cost, strong visible light absorption, ease of band edge modulation, and the ability to form ordered supramolecular structures—have positioned them as rising stars in photocatalysis. This article incorporates elements of Chinese traditional culture and employs a personified approach in the form of a martial arts tournament to illustrate the structures and characteristics of PDI materials. By comparing the photocatalytic performance of PDIs with other photocatalytic materials, the paper highlights the advantages and challenges of PDIs in photocatalysis and offers insights into their promising development prospects in this field.

**Key Words:** Perylene diimide; Photocatalytic materials; Molecular design; Morphology regulation; Composite materials

### 壹·群英荟萃 华山论剑——光催化半导体材料

清晨, 一向安静的华山之巅, 今日却热闹非凡, 议论声、欢呼声不绝于耳。原来今日是光催化武林大会召开的日子, 各路半导体英雄豪杰汇聚于此, 他们身怀绝技, 准备在这催化的舞台上大显身手。原来, 在武侠世界的深处, 隐藏着一种神奇的“光催化剑法”。此法以半导体为剑身, 汲取天地间的太阳能为剑气, 一旦光辐射强度超过半导体的禁带宽度, 价带中的电子会跃迁到导带, 形成电子/空穴对, 这些电子/空穴对在半导体内建电场的驱动下会分离并从内部迁移至材料表面, 发生

收稿: 2024-07-01; 录用: 2024-10-22; 网络发表: 2025-02-24

\*通讯作者, Email: fengjiajing@cugb.edu.cn

基金资助: 中国地质大学(北京) 2024年大学生创新创业训练项目(202411415095); 中国地质大学(北京) 2024年学科发展研究基金项目(2024XK209); 2023教改-教学实验室与实验技术研究应用(6401230060)

一连串氧化还原反应。舞动间，便能够凝聚成氢能(图1)、甲醇等可再生内力，亦或是化解世间的污染之毒。这“光催化剑法”对环境友善、施展效率高以及修炼成本低<sup>[1]</sup>，早已成为武林界至高无上的宝典，江湖众人争相修炼，已逐渐形成两大门派——无机(半导体)派和有机的(半导体)派。

### 将低密度的太阳能转化为高密度的化学能（氢能）

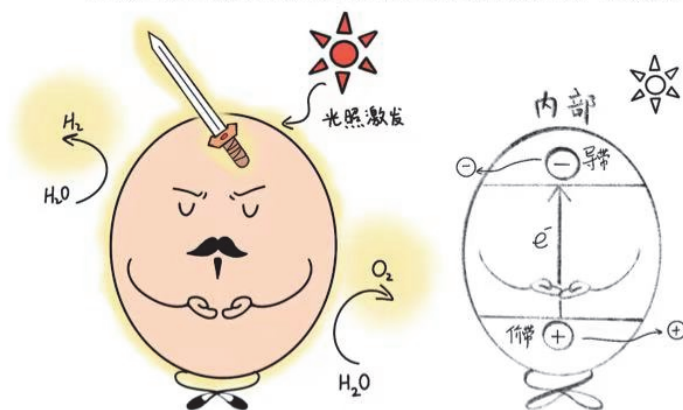


图1 半导体光催化产氢的基本过程示意图

无机派根基深厚，内力雄浑，犹如那稳若泰山的少林派，在“光催化剑法”修炼中创下了无数辉煌的战绩<sup>[2,3]</sup>。然而无机派弟子也身负一些固有的弱点，例如他们中的大多数吸收光谱窄，可见光的利用率较低，无法汲取足够的太阳光能量；又如其带隙较宽，带边调控的困难也让其在修炼时力不从心。有机派灵动多变，以柔克刚，更像是飘逸如风的武当派，是“光催化剑法”修炼的后起之秀。有机派弟子一般具有更为广阔的吸光范围，可以吸收更多的太阳能凝聚自己的剑气；他们的结构与带边调控容易，招式灵活，能在修炼时衍生出多种策略，展现出巨大的潜力<sup>[4-6]</sup>。

在会场中央，一座巍峨的擂台傲然矗立，无机派和有机派英雄分列两侧，剑拔弩张。“各位英雄豪杰们，今日我们齐聚于此，就是为了一决高下，展示我们‘光催化剑法’的武学修为。”主持人硫化镉的声音铿锵有力，回荡在会场之间，激起了一阵又一阵热烈的掌声和欢呼声。

## 2 贰·伯乐一顾 时来运转——花酰亚胺材料概述

在观众席上，花酰亚胺的街坊邻居们齐聚一堂，他们交头接耳，议论纷纷。话题的中心是我们的主人公——花酰亚胺(花-3,4:9,10-四羧酸二酰亚胺, Perylene diimides, PDIs, 分子结构如图2a所示, 是由中心的稠环芳烃花和两端的酰亚胺基团组成的, 是一种典型的 $n$ 型有机半导体材料)<sup>[7]</sup>。

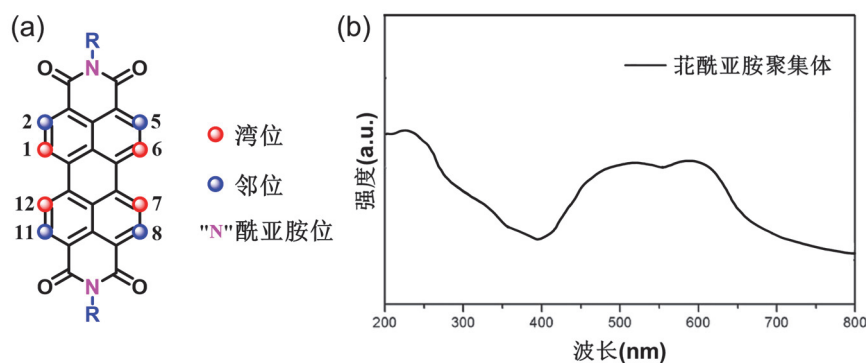


图2 (a) 花酰亚胺的分子构型和反应位点, (b) 花酰亚胺聚集体的吸收光谱图

花酰亚胺曾在村里染色坊默默工作多年，苦心钻研工业染料，因其好的光热稳定性以及强的着色性，在为汽车、合成纤维和工程树脂等进行大规模着色方面名扬四海。但花酰亚胺不愿固步自封，一辈子只钻研工业染料，近几十年来，他积极突破自我，离开了染色坊，创立了自己的综合性工坊。花酰亚胺和他的学徒们发现了自身拥有一些极好的光电性质，比如强的可见光吸收能力(有利于增强对太阳光的利用效率)，高的荧光量子产率(应用于发光二极管中可显著提升发光效率)以及高的载流子迁移率(有利于提高电导率，降低电阻)等，花酰亚胺的工坊发展迅速，在钻研工业染料之余，广泛服务于有机光伏器件、有机发光二极管和有机场效应晶体管等多个高新技术方面<sup>[8-10]</sup>。

某一天，命运的转机降临了。一位慧眼识珠的前辈偶然路过小村庄时，发现了花酰亚胺的才华。前辈被花酰亚胺工坊中卓越的光电性质吸引，其吸收光范围广，又见其门下学徒众多(易于功能化)，而且使得一把“共轭剑”，能制备纳米级、高度有序的超分子结构(可有效地延长光生载流子的寿命，促进光生载流子的分离和迁移，减少载流子的复合，从而提高光催化反应的效率)<sup>[11]</sup>。如若花酰亚胺可使更多“内力”(载流子)到达材料表面，一定可以在“光催化剑法”中悟得很高的武学修为。于是，前辈上前说道：

“小伙子，我行走江湖多年，看你骨骼清奇，是世间罕见的练武奇才，你若能修炼‘光催化剑法’，定能在这一剑法中领悟出超凡入圣的修为啊……”这一段话在花酰亚胺心里掀起了惊涛骇浪，原来自己还蕴藏着如此巨大的武学潜能！

花酰亚胺激动地说：“大师！那我该如何开发自己的潜能呢？”

前辈看着眼前这个满腔热血的小伙子，眼中闪过一丝赞赏。他没有多言，只是淡淡地说道：“若你想学武，便跟我走。”

花酰亚胺紧随前辈的脚步，跨过汹涌的江河，穿过茂密的竹林，他们走进了深山，开始了漫长的修炼之旅。

经过一段时间的潜心修炼，花酰亚胺已经初步学成，又恰逢光催化武林大会召开，前辈便举荐花酰亚胺参加武林大会。花酰亚胺知道，这是一个展示才华、交流技艺的盛会，更是一个千载难逢的好机会，花酰亚胺渴望在光催化武林大会上大放异彩。

### 3 叁·刀光剑影 各显神通——花酰亚胺光催化材料性能

在武林大会的比武场上，各路英雄好汉纷纷亮出自己的看家本领，一时间，刀光剑影，气氛紧张而热烈。“各位英雄，今天让我们来看看，究竟谁的‘光催化剑法’武学修为最高！”

#### 3.1 比武项目一：可见光吸收能力

“有请我们第一轮的两位选手上台！他们是——花酰亚胺和氧化锌！”主持人硫化镉高声宣布。

话音刚落，花酰亚胺便从容地走上擂台中央，步伐轻盈而稳健，他的眼神平静如水，透露着一种超越年龄的沉稳与自信。紧接着，一位身穿白色长袍的年轻人便跳上了台，他手持一把长剑，剑尖直指对手，一副不可一世的样子。

“喂，听说你吸收光范围宽，可见光吸收能力强，可以从太阳中吸收很多能量，你敢不敢和我一较高下？”氧化锌嚣张地说。

花酰亚胺一愣，双手抱拳，说：“那就请多指教！”

一剑快如闪电，一剑稳如泰山。剑光闪烁，剑气纵横，每一次交锋都迸发出耀眼的火花。观众们目不暇接，只听见剑身相撞的清脆声响，连绵不绝。一时间，华山之巅剑光闪烁，犹如繁星点点。一时间，观众席上议论纷纷。

“快看快看，氧化锌这绝技倒是厉害，可惜禁带宽，仅在紫外区进行光催化，对太阳光的利用效率太低，还易发生光腐蚀<sup>[12]</sup>。花酰亚胺在可见光范围内吸收带很宽，从450–600 nm有强的吸收带(图2b)，我看还是花酰亚胺更胜一筹！”

几个回合之后，花酰亚胺知道，是时候施展自身绝学了。他深吸一口气，使出“共轭剑”，身

形突然变得模糊，组装堆积成高度有序的超分子结构，吸收光谱进一步扩宽到了全部的可见光区域，他的剑尖吸收太阳的能量，瞬间幻化出无数剑光，正是他的大招——“灼骨阳炎”。每一道剑光都带着太阳炙热的光芒，瞬间笼罩了氧化锌的全身……

比武场上逐渐恢复了平静，主持人硫化镉高声宣布：“本轮比武到此结束！茈酰亚胺胜！”

### 3.2 比武项目二：结构多变，价格低廉

大约两柱香的工夫后……

“现在请我们第二轮的两位选手上台——茈酰亚胺和富勒烯！”主持人硫化镉再次宣布。

在观众的欢呼中，一位衣着华丽的世家公子走上了擂台。他名叫富勒烯，出生于富贵人家，从小锦衣玉食，却对江湖中的武功秘籍和武林高手充满了向往。

比拚开始，富勒烯先发起攻击，他身形一晃，化作一道道残影，流云剑在空中划出一道道剑光，如同流星划过夜空，直指茈酰亚胺的要害。茈酰亚胺却不慌不忙，它具有三种功能化位点，分别是酰亚胺位、湾位和邻位(图2a)，化学合成方法成熟，可以衍生出多种结构<sup>[13]</sup>。酰亚胺位引入官能团可以调控分子自组装的形貌；茈核(包含湾位和邻位)的功能化修饰可以有效地改变前线轨道，调控吸收光谱和带边结构，这让茈酰亚胺面对富勒烯拥有无可比拟的优势。富勒烯的每一下攻击都像是撞上了一堵无形的墙壁，纷纷被弹开。

“你看这富勒烯不愧是富家公子，他的每一下攻击都能显示出他制备及提纯技术的高成本和低产率，这也太费钱了吧！而且富勒烯的招式单一，结构和带边调控困难。茈酰亚胺呢，老本行是工业染料，廉价易得，可以大量制备，而且有三种功能化位点，灵活多变(图3为典型的茈酰亚胺光催化剂结构<sup>[14]</sup>)，依我看呀，这富勒烯马上就要输咯！”某位观众说道。

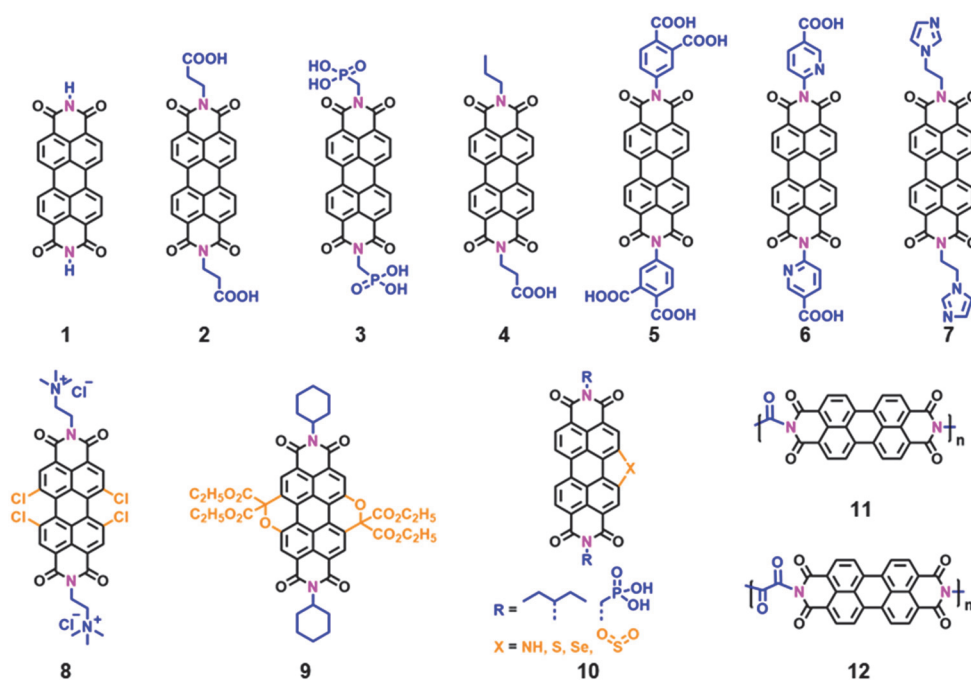


图3 典型的茈酰亚胺光催化剂的分子结构<sup>[14]</sup>

果然，富勒烯渐渐败下阵来，他释然一笑，说：“多谢兄台赐教！待我回去好生修炼一番，你我日后再比试一场！”

### 3.3 比武项目三：载流子的分离和迁移

少时，比试之时又至。

“首先是二氧化钛，人称‘光之剑客’，他是最早修炼‘光催化剑法’的老前辈<sup>[15]</sup>，他廉价、化学性质稳定，抗光腐蚀，能够吸收光能产生高活性的电子空穴对，二者可以分别发生一系列氧化还原反应，有效降解有机污染物或者生成可再生能源，是‘光催化江湖’上声名远扬的佼佼者。”

“而苝酰亚胺，一位冉冉升起的新星，在前两场比赛中荣获全胜，是毋庸置疑的黑马！下面，让我们有请两位选手入场吧！”主持人硫化镉高声道，台下掌声雷动。

擂台上，苝酰亚胺和二氧化钛各站一边，相互抱拳行礼。

决斗开始，二氧化钛站在阳光之下，周身散发出耀眼的光芒。他挥动手中的光剑，每一剑都带着电子空穴对的力量，剑气纵横，直指苝酰亚胺的要害。他的剑法快速而精准，每一次攻击都试图净化对手。

苝酰亚胺则借着轻功之妙，忽快忽慢，以逸待劳，虽然它可见光吸收能力强，结构和带边易调节，能组装成有序超分子结构，但其激子结合能高，载流子分离效率低、迁移慢、复合快还是限制了其在“光催化剑法”中修为更上一层楼<sup>[16]</sup>。随着战斗的进行，二氧化钛的攻势越来越猛烈，二氧化钛的剑气在阳光下愈发锐利，他以轻灵飘逸的剑法配合自身强大的内力游走，时而如飞燕掠水，时而如鹰击长空，将内力运用得淋漓尽致，最终击败了苝酰亚胺。

“今日一战，我已尽了全力，然而技艺尚浅，未能胜过阁下。我将以此为契机，内视反听，闭关修炼，以求精进武艺。他日再战，必将以更强之姿，与阁下一较高下。”

对于苝酰亚胺来说，这场武林大会已经结束了，却给他留下了深刻的印象。在未来的日子里，他将会更加努力地追求理想，为光催化武林世界的发展贡献自己的力量。

#### 4 肆·如日方升 前程似锦

在武林的一隅，苝酰亚胺，因一场比武的失利，决定闭关修炼，以期突破自我，达到新的境界。他深知，要想在“光催化剑法”修炼中武功修为更上一层楼，必须要克服自己的缺点，提高载流子的分离和迁移效率。

苝酰亚胺的修炼之路分为三个层面：

在分子设计层面，可以通过引入大极性官能团，增加分子偶极矩<sup>[17]</sup>，增强内建电场，提高光生载流子的分离和迁移效率；利用取代基调控分子组装形貌<sup>[18]</sup>，同时增加催化活性位点<sup>[19]</sup>；这如同修炼内功，使得他的每一次攻击都更加有力。

在微纳结构组装层面，构筑一维或二维纳米级高度有序的超分子或聚合物结构<sup>[20]</sup>。这一过程如同打造一件件精妙的武器，使得更多的载流子能够到达催化剂表面，从而大大增强了载流子的迁移率，提升了他的战斗效率。他合成了聚合物，形成了大分子偶极，进一步增强了内建电场<sup>[21]</sup>，聚合物通过化学键连接，确保了结构的稳定性，这就如同练就了金钟罩铁布衫，使得他在战斗中更加坚不可摧。

苝酰亚胺明白，切不可故步自封，还需要与其他高手共同修炼“光催化剑法”，方能取人之长补己之短。他开始与其他材料形成复合物，引入电位梯度，促进激子解离。这如同与其他武林高手联手，共同施展强大的合击技。苝酰亚胺与其他催化剂(例如7,7,8,8-四氰基苯醌二甲烷)构建了 $\pi$ - $\pi$ 复合体系<sup>[22]</sup>，更大的 $\pi$ 电子离域通道以及高度有序的结构实现了载流子的快速迁移，使得催化活性大大提升。他与半导体材料结合，构筑了异质结<sup>[23]</sup>，形成界面势能差，增强内建电场，促进载流子的分离和迁移，这如同结合了不同门派的绝学，创造出了新的招式。苝酰亚胺还为自己的武器镶嵌了宝石，引入了贵金属<sup>[24]</sup>，其可以作为电子的捕获中心，实现苝酰亚胺的光生电子向其单向迁移，从而有效地提高光生载流子的迁移和分离效率。

经过一段时间的闭关修炼，苝酰亚胺的内力和招式都有了质的飞跃。但是由于其修炼“光催化剑法”起步较晚，苝核功能化分子的合成相对较为复杂以及分子结构与光催化性能之间的构效关系有待进一步深入研究。所以他在“光催化剑法”修炼中依然面临着新的挑战：分子设计中苝核功能

化的分子应用于光催化领域较少, 邻位功能化分子在光催化领域的应用潜力亟待开发; 不同相互作用力主导的苝酰亚胺超分子结构以及高催化活性的聚合物结构较少, 分子库有待扩充; 制备高效稳定的独立苝酰亚胺光催化剂或者成本低廉的复合光催化剂并应用于实际中任重道远!

**致谢:** 感谢中国地质大学(北京)大型仪器设备共享平台提供的支持。

### 参 考 文 献

- [1] Chen, X. B.; Liu, L.; Yu, P. Y.; Mao, S. S. *Science* **2011**, *331*, 746.
- [2] Haselmann, G. M.; Eder, D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4668.
- [3] Gao, C. L.; Li, Y. L.; Zhang, Z. H.; Li, W. M.; Zhong, J. X.; Zhang, H.; Zhang, Y. H.; Deng, L. C.; Sun, Z. C.; Chen, G.; *et al.* *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137301.
- [4] Vyas, V. S.; Haase, F.; Stegbauer, L.; Savasci, G.; Podjaski, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8508.
- [5] Zhang, Z. J.; Zhu, Y. F.; Chen, X. J.; Zhang, H. J.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806626.
- [6] 周文杰, 景启航, 李家馨, 陈颖芝, 郝国栋, 王鲁宁. *物理化学学报*, **2023**, *39* (5), 67.
- [7] 冯嘉靖. 稠环芳酰亚胺类化合物的合成及性能研究[博士学位论文]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2018.
- [8] Li, C.; Wonneberger, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 613.
- [9] Abbel, R.; Grenier, C.; Pouderoijen, M. J.; Stouwdam, J. W.; Leclère, P. E. L. G.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 833.
- [10] Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6215.
- [11] Liu, D.; Wang, J.; Bai, X. J.; Zong, R. L.; Zhu, Y. F. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7284.
- [12] 赵海涛, 高鹏, 苏鹏程, 欧玉静, 王俊峰. *材料科学*, **2021**, *11* (11), 1171.
- [13] Feng, J.; Jiang, W.; Wang, Z. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 20.
- [14] Li, Y.; Zhang, X. L.; Liu, D. *J. Photoch. Photobio. C* **2021**, *48*, 100436.
- [15] Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [16] Sheng, Y. Q.; Li, W. L.; Xu, L. L.; Zhu, Y. F. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2102354.
- [17] Kong, K. Y.; Zhang, S. C.; Chu, Y. M.; Hu, Y.; Yu, F. T.; Ye, H. N.; Ding, H. R.; Hua, J. L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 8090.
- [18] Liu, W. X.; He, C.; Huang, S. J.; Zhang, K. F.; Zhu, W.; Liu, L. P.; Zhang, Z. J.; Zhu, E. W.; Chen, Y.; Chen, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304773.
- [19] Xu, H. H.; Wang, Z. Q.; Feng, S. F.; Liu, X. M.; Gong, X. Q.; Hua, J. L. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2023**, *48*, 8071.
- [20] Zhang, Y. N.; Wang, D.; Liu, W. X.; Lou, Y.; Zhang, Y.; Dong, Y. M.; Xu, J.; Pan, C. S.; Zhu, Y. F. *Appl. Catal. B* **2022**, *300*, 120762.
- [21] Liu, D.; Yang, X.; Chen, P. Y.; Zhang, X. L.; Chen, G. Y.; Guo, Q. W.; Hou, H.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2300655.
- [22] Zhang, Z. J.; Wang, J.; Liu, D.; Luo, W. J.; Zhang, M.; Jiang, W. J.; Zhu, Y. F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 30225.
- [23] Gao, X. M.; Gao, K. L.; Li, X. B.; Shang, Y. Y.; Fu, F. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 372.
- [24] Liu, D.; Chen, L. P.; Chen, W. B.; Qin, M. T.; Wei, S. Q. *Dalton T.* **2021**, *50*, 4008.