

文章编号: 1008-9357(2025)04-0326-12

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250410001

高内相乳液法制备高催化产 H_2O_2 的多孔酚醛树脂

郑晨暄, 张治林, 王 坤, 刘华蓉

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 间苯二酚-甲醛(RF)树脂可光催化纯水和氧体系生成过氧化氢(H_2O_2),但通常合成的RF树脂为光滑的实心微球,其比表面积小,常用的提高催化性能的方法需将RF树脂与其他催化剂复合,这种方法不仅繁琐,还增加了成本。基于此,以间苯二酚(R)、硫脲(T)、三聚氰胺(M)和甲醛(F)为单体,通过高内相乳液(HIPE)模板法在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成具有良好光催化性能的多级孔RF基树脂。当内相体积分数为80%时,RTMF和RTF树脂的比表面积分别为 $172.5\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $182.4\text{ m}^2/\text{g}$; RTF树脂表现出最优异的光催化性能,在 300 W 氙灯照射下, H_2O_2 产率高达 $751\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。本方法操作简单、经济可行,改性的RF基树脂在光催化产 H_2O_2 领域具有潜在应用价值。

关键词: 高内相乳液模板法; 多级孔结构; 光催化; 间苯二酚-甲醛树脂; 过氧化氢

中图分类号: O631.3

文献标志码: A

Fabrication of Porous Phenolic Resins with High Photocatalytic H_2O_2 Generation via High Internal Phase Emulsion Method

ZHENG Chenxuan, ZHANG Zhilin, WANG Kun, LIU Huarong

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Resorcinol-formaldehyde (RF) resin can photocatalytically generate hydrogen peroxide (H_2O_2) from pure water and oxygen systems. However, RF resin is typically synthesized as smooth solid microspheres with a relatively small specific surface area. Additionally, the commonly used approach of combining it with other catalysts to enhance its catalytic performance is cumbersome and increases the cost. Herein, hierarchical porous RF-based resins with good photocatalytic properties were synthesized by high internal phase emulsion (HIPE) template method using resorcinol (R), thiourea (T), melamine (M) and formaldehyde (F) as monomers at $140\text{ }^\circ\text{C}$. The specific surface area of the RTMF and RTF resin reached $172.5\text{ m}^2/\text{g}$ and $182.4\text{ m}^2/\text{g}$, respectively, when the volume fraction of the internal phase was 80%. The effects of thiourea/melamine ratio, reaction temperature and the light source on the photocatalytic activity of the resins were investigated. When $n_{\text{M}}:n_{\text{T}}$ was 0:2 and $n_{\text{T+M}}:n_{\text{F}}:n_{\text{R}}$ was 2:8:1, the synthesized RTF resin exhibited remarkable photocatalytic performance with a high H_2O_2 yield of $751\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ under the irradiation of 300 W Xe lamp and $295\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ under visible light illumination, which was 3.6 times and 3.1 times those of RF resin, respectively, and also exceeded those of RTF-h resin prepared by high-temperature hydrothermal method. As the reaction temperature increased to $180\text{ }^\circ\text{C}$, the

收稿日期: 2025-04-10

作者简介: 郑晨暄(2000—),女,浙江衢州人,硕士生,主要研究方向为高分子光催化剂设计与合成。E-mail: cxzheng@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 刘华蓉, E-mail: hrliu@ustc.edu.cn

引用格式: 郑晨暄,张治林,王 坤,刘华蓉.高内相乳液法制备高催化产 H_2O_2 的多孔酚醛树脂 [J].功能高分子学报,2025,38(4):326-337.

Citation: ZHENG Chenxuan, ZHANG Zhilin, WANG Kun, LIU Huarong. Fabrication of Porous Phenolic Resins with High Photocatalytic H_2O_2 Generation via High Internal Phase Emulsion Method [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 326-337.

photocatalytic H_2O_2 generation rate of RTF-180 increased to $640 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ under visible light illumination. The systematical experiments revealed that the quinone content in resins played an important role in photocatalytic production of H_2O_2 . In addition, the mechanism studies proved that RTF resin could photocatalyze H_2O_2 generation through both single-electron and two-electron reduction pathways. This study introduces a simple, economical and feasible approach for the straightforward and efficient synthesis of photocatalysts with enhanced catalytic performance, and the as-prepared modified RF resins show potential application in the field of photocatalytic H_2O_2 production.

Key words: high internal phase emulsion template; hierarchical porous structure; photocatalysis; resorcinol-formaldehyde resin; hydrogen peroxide

过氧化氢(H_2O_2)是一种用途广泛的氧化剂,在消毒、漂白和有机合成等领域有着广泛的应用。目前工业生产 H_2O_2 的方法主要是蒽醌(AQ)氧化法,但该方法存在能耗高、废水产量大、反应过程中可能会引发爆炸等问题^[1]。光催化产 H_2O_2 被认为是一种经济、环保和安全的方法,它以水和氧气为原料,以可再生太阳能为能源,在光催化剂作用下就能实施。目前已报道的光催化剂在性能或成本上还无法满足工业生产的要求,其中,对无机光催化剂的研究较多,而具有半导体性质的有机聚合物因在可设计性、可调节性和方便功能化方面的优势^[2],也日益受到重视。

间苯二酚-甲醛(RF)树脂是一种廉价的有机聚合物,其可以在不含牺牲试剂下光催化纯水和氧体系生成 H_2O_2 ^[3],从而引起人们广泛的研究兴趣。然而,RF树脂的活性受到光催化过程中光生电子和空穴对快速复合的限制^[4],因此,常采用与其他光催化剂复合或非金属元素掺杂等策略来解决这个问题。例如,Zhu等^[4]通过在RF微球表面原位生长硫化镉(CdS)纳米颗粒,获得的CdS/RF复合光催化剂具有显著增强的产 H_2O_2 活性。Hsu等^[5]将间苯二酚、甲醛和三聚氰胺聚合物作为新型富氮树脂光催化剂,以提高 H_2O_2 的产率。文献[6-8]的研究表明,N、S双掺杂的石墨烯与纯碳材料相比,表现出更强的催化活性,因为电负性更强的N原子会使相邻C原子具有较高的正电荷密度,而S元素的引入可以进一步增加这些C原子的自旋密度^[6,7],促进了 O_2 的吸附^[8]而成为氧还原反应(ORR)的潜在活性位点;带负电荷的N原子可以作为质子中继位点,增强了ORR中质子耦合电子转移过程^[6]。迄今尚未见RF光催化剂引入N、S双元素改性的报道。

RF光催化剂通常采用高温(一般 250°C)水热法合成^[9],得到的是光滑的实心微球,其比表面积小,不利于光生电子和空穴对的分离和传递;而且 O_2 在水中的溶解度相对较低,只有比表面积大的催化剂才能为 O_2 吸附/活化提供更多的活性位点^[10]。因此,RF光催化剂的形貌调控也很重要。例如,Shiraishi等^[11]利用Nafion作为表面稳定剂来限制RF树脂的生长,合成了比表面积约为 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的Nafion编织RF小颗粒(RF@Nf),其光催化产 H_2O_2 的速率约是未调控RF树脂(比表面积约为 $1 \text{ m}^2/\text{g}$)的1.5倍。不过,这种调控对比表面积的提高还是有限的。

高内相乳液(HIPE)模板法可以合成高度互连的多级孔聚合物(polyHIPEs),其多孔结构可以通过调节内相体积分数和两相组成来精确控制^[12]。polyHIPEs因具有较大的比表面积而能增加活性位点的暴露和 O_2 的吸附/活化^[13];同时其孔的连通性和大孔结构也能提高光生电荷的转移效率,促进物质的输送,并提高光收集效率^[14]。本文以间苯二酚(R)、硫脲(T)、三聚氰胺(M)和甲醛(F)为单体,利用HIPE模板法一锅合成N、S双元素功能化的间苯二酚-硫脲-三聚氰胺-甲醛(RTMF)多孔树脂,通过提高内相体积分数可增加树脂的比表面积,暴露更多的活性位点。研究表明,间苯二酚-硫脲-甲醛(RTF)树脂中的醌含量明显增加,且N、S元素的引入增强了催化剂的性能稳定。采用HIPE模板法在较低温度下制备的树脂表现出良好的光催化活性,且树脂在可见光下循环使用仍具有良好的催化能力与稳定性。机理研究证明,RTF树脂可以通过单电子和双电子还原途径实现光催化产 H_2O_2 。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

间苯二酚、硫脲、氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $w=25\%$)、无水乙醇(AE)、氢氧化钠(NaOH)、甲苯(PhMe)、吐温

20(Tween 20)、对苯醌(*p*-BQ)、异丙醇(IPA)、硝酸银(AgNO_3)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、甲醛溶液($w=37\%$)、双氧水(H_2O_2 , $w=30\%$):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺:分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;Nafion 117($w=5\%$):上海麦克林生化科技有限公司;碘化钾(KI):分析纯,安徽泽升科技有限公司;邻苯二甲酸氢钾(KHP):分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;高纯氧(O_2 , 纯度 $\geq 99.999\%$)、氮气(N_2 , 纯度 $\geq 99.999\%$):南京特种气体厂有限公司。所有原料均未经处理直接使用,实验过程使用去离子水。

1.2 仪器与表征

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific 公司 Nicolet 6700 型), KBr 压片;多功能转靶 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab (9) 型);肖特基场发射扫描电子显微镜(FESEM, 蔡司公司 GeminiSEM 500 型);比表面积和介孔分布分析仪(美国麦克公司 Micromeritics Tristar II 3020 型);X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific 公司 ESCALAB 250 Xi 型);紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR, 日本岛津公司 Solid 3700 DUV 型);稳态瞬态荧光光谱仪(Horiba 公司 Fluorolog-3-Tau and deltaflex 型), 激发光波长 395 nm。

光催化实验:将 15 mg 树脂催化剂超声分散在 30 mL 去离子水中,连续通入氧气 10 min,以确保氧气吸附和解吸平衡。光源为 300 W 氙灯(北京镁瑞臣科技有限公司 MC-PF300 C 型,无滤光片或装上紫外截止滤光片, $\lambda \geq 420$ nm),使用冷凝循环水将反应器温度控制在 (25 ± 0.2) °C,反应 2 h,每隔 30 min 取 2 mL 悬浮液,将其通过 0.22 μm 滤水器过滤。用碘量法检测滤液中 H_2O_2 的浓度:将 2 mL 滤液加入到 0.5 mL KI (0.4 mol/L) 和 0.5 mL KHP (0.1 mol/L) 的混合溶液中并保持 1 h,然后测量在 350 nm 波长下的吸光度,对照标准工作曲线即可求出 H_2O_2 的浓度。

利用标准三电极体系 CHI 760 E 电化学工作站(上海辰华公司)进行光电流响应和阻抗测试,其中对电极(CE)为 Pt 片,参比电极(RE)为校正过的 Ag/AgCl 电极,工作电极(WE)的制备如下:将 2 mg 树脂催化剂分散于 0.5 mL 乙醇溶液($\varphi=20\%$)中,再加入 20 μL Nafion 溶液($w=5\%$),超声分散 30 min,得到光催化剂悬浮液;再将 100 μL 光催化剂悬浮液滴至清洁的氟化锡(FTO)玻璃(1 cm \times 1 cm)的导电表面,室温下干燥,制得工作电极。光源为 300 W 氙灯($\lambda \geq 420$ nm),电解液为 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液。

1.3 实验步骤

以间苯二酚、硫脲、三聚氰胺和甲醛为原料逐步缩合聚合生成 RTMF 树脂。硫脲、三聚氰胺和甲醛在碱性条件下通过羟甲基化和有限的缩合反应可以合成具有超支化结构的 TMF 预聚物(图 1(a))。在高温水热条件下,间苯二酚与甲醛的碱催化逐步聚合反应可制得亚甲基桥接 RF 树脂,其中醌类间苯二酚通过一个次甲基与另一个非醌类间苯二酚 π 键结合^[3](图 1(b)),从而在树脂中形成苯-醌类 π 共轭给体(D)-受体(A)单元,并通过非 π 共轭亚甲基相互连接。图 1(c)所示为 RTMF 树脂的基本结构。

首先,在圆底烧瓶中依次加入甲醛溶液(8.56 g, 105.6 mmol)、去离子水(6 g)和氢氧化钠(0.015 g),待完全溶解后,再加入三聚氰胺(2.22 g, 17.6 mmol)和硫脲(1.34 g, 17.6 mmol),随后,将反应体系置于 60 °C 的油浴锅中进行反应,磁力搅拌转速为 500 r/min。待混合物澄清后,继续反应 1 h,反应结束后自然冷却至室温,形成 TMF 预聚物,并以相似的方法得到 TF 和 MF 预聚物, MF 预聚物在 80 °C 下合成。然后,将甲醛溶液(2.85 g, 35.2 mmol)和间苯二酚(1.94 g, 17.6 mmol)加入烧杯中,500 r/min 磁力搅拌,待完全溶解后继续搅拌 1 h,使间苯二酚与甲醛进一步反应,得到 RF 预聚物。最后,将 TMF 和 RF 预聚物充分混合搅拌 1 h,得到 RTMF 预聚物,室温保存待用。

用同样的方法将 MF 和 TF 预聚物分别与 RF 预聚物混合得到 RMF 和 RTF 预聚物。接着,将 RTMF、RF、RMF、RTF 预聚物(3 g)和 Tween 20(0.75 g)作为连续相加入烧杯中,在 500 r/min 的机械搅拌速率下,逐渐滴入作为分散相的甲苯(12 g)到连续相中,再将氨水(2 mL)滴加到上述混合液中作为催化剂,机械搅拌 30 min 后得到稳定的高内相乳液。最后,将乳液转移到带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 140 °C 下聚合 4 h。自然冷却至室温后,用无水乙醇抽提除去甲苯和乳化剂,再放入真空烘箱中干燥。

为了考察反应温度对催化活性的影响,在其他条件相同情况下,在 180 °C 下合成的树脂命名为 RTF-180。为了考察合成方法对催化活性的影响,将 RTF 预聚物(3 g)、去离子水(12 g)和氨水(2 mL)加入烧杯中,搅拌 30 min 后将溶液转移到反应釜中,在 140 °C 下聚合 4 h,经相同后处理得到的树脂命名为 RTF-h。各种树脂的制备条件详见表 1。

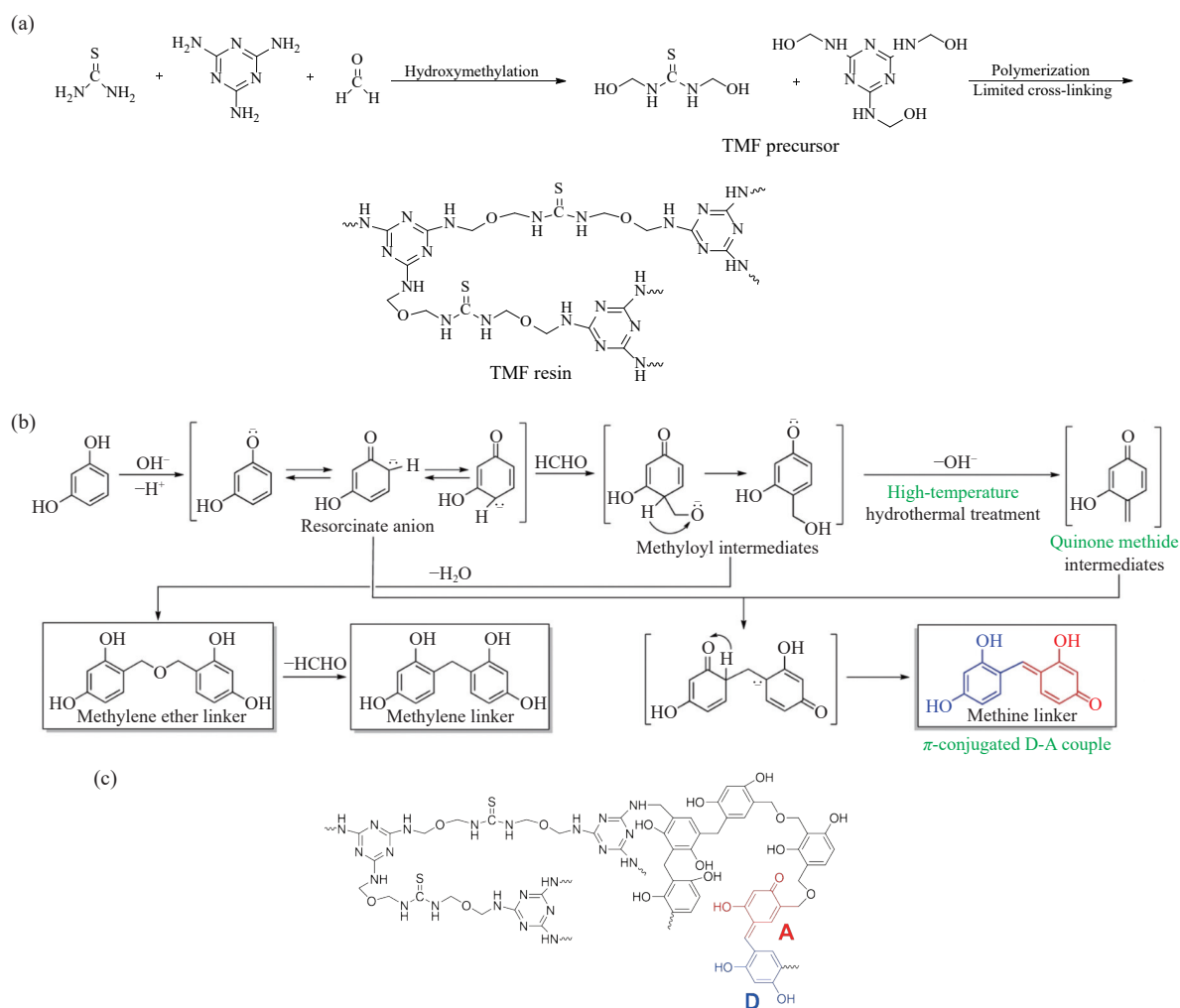
图1 (a) 硫脲、三聚氰胺与甲醛的反应机理; (b) 间苯二酚与甲醛的反应机理^[3]; (c) RTMF 树脂的基本结构Fig. 1 (a) Reaction mechanism of thiourea, melamine, and formaldehyde; (b) Reaction mechanism of resorcinol and formaldehyde^[3]; (c) Fundamental structure of RTMF resin

表1 预聚物及 RF/RMF/RTMF/RTF 树脂的制备条件

Table 1 Preparation conditions of prepolymers and RF/RMF/RTMF/RTF resins

Sample	MF/TMF/TF prepolymers ¹⁾			RF prepolymer		RF/RMF/RTMF/RTF resins ²⁾		
	n_T/mmol	n_M/mmol	n_F/mmol	n_R/mmol	n_P/mmol	$m(\text{Toluene})/\text{g}$	$m(\text{Deionized water})/\text{g}$	Polymerization temperature/ $^{\circ}\text{C}$
RF	—	—	—	17.6	35.2	12	—	140
RMF	—	35.2	105.6	17.6	35.2	12	—	140
RTMF	17.6	17.6	105.6	17.6	35.2	12	—	140
RTF	35.2	—	105.6	17.6	35.2	12	—	140
RTF-180	35.2	—	105.6	17.6	35.2	12	—	180
RTF-h	35.2	—	105.6	17.6	35.2	—	12	140

1) 6 g H₂O, 15 mg NaOH; 2) 3 g Prepolymer, 2 mL NH₃·H₂O, 0.75 g Tween 20 (except RTF-h)

2 结果与讨论

2.1 RF 基树脂的形貌表征

通过调节甲苯的用量, 制备了内相体积分数分别为 60%、70% 和 80% 的 RTMF 树脂。当内相体积分数

进一步增加到 85% 时, 因乳液稳定性不足, 无法成功制备 polyHIPEs 树脂。经 Barrett-Emmett-Teller (BET) 法分析得知, 随着内相体积分数从 60% 增加到 70%、80%, RTMF 树脂的比表面积从 $111.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加到 166.2 、 $172.5 \text{ m}^2/\text{g}$, 且光催化活性也逐渐增加。因此, 选择内相体积分数为 80% 的多孔树脂(表 1 中除 RTF-h 外的样品)进行后续研究。观察不同树脂的形貌, 结果如图 2 所示。深棕色 RF 整体柱(图 2(a))具有 polyHIPEs 的多孔结构, 平均泡孔尺寸为 $0.45 \mu\text{m}$ 。褐色的 RMF 整体柱(图 2(b))虽然是连通多孔结构, 但看不到 polyHIPEs 典型的泡孔, 可能是泡孔壁破碎导致。橙黄色的 RTMF 整体柱(图 2(c, g))、土黄色的 RTF 整体柱(图 2(d))和橙红色的 RTF-180 粉末(图 2(e))的微观形貌均为大小不一的连通介孔球体颗粒, 由平均粒径分别为 31、36、35 nm 的纳米粒子组成, 其中 RTMF 树脂表面具有明显的蜂窝结构, 蜂窝的平均尺寸为 $0.25 \mu\text{m}$; RTF-180 树脂表面具有明显的大孔, 这可能是由于硫脲投料量的增加以及聚合温度的升高使得较多硫脲分解形成了孔结构^[15], 这也导致 RTF-180 没能形成 polyHIPEs 整体柱而呈粉状。各树脂的形貌差异说明三聚氰胺、硫脲的加入以及聚合温度的升高会影响树脂的形貌, 从而改变其比表面积。水热法合成的 RTF-h 树脂(图 2(f))为土黄色粉末, 由平均粒径为 83 nm 的纳米颗粒团聚而成, 其粒径明显大于高内相乳液模板法制备的树脂。RTMF 树脂的电子图像及相应的元素映射图如图 2(g, h)所示, 可见 C、O、N、S 元素在 RTMF 树脂中分布均匀, 证明了 N、S 元素的成功引入。

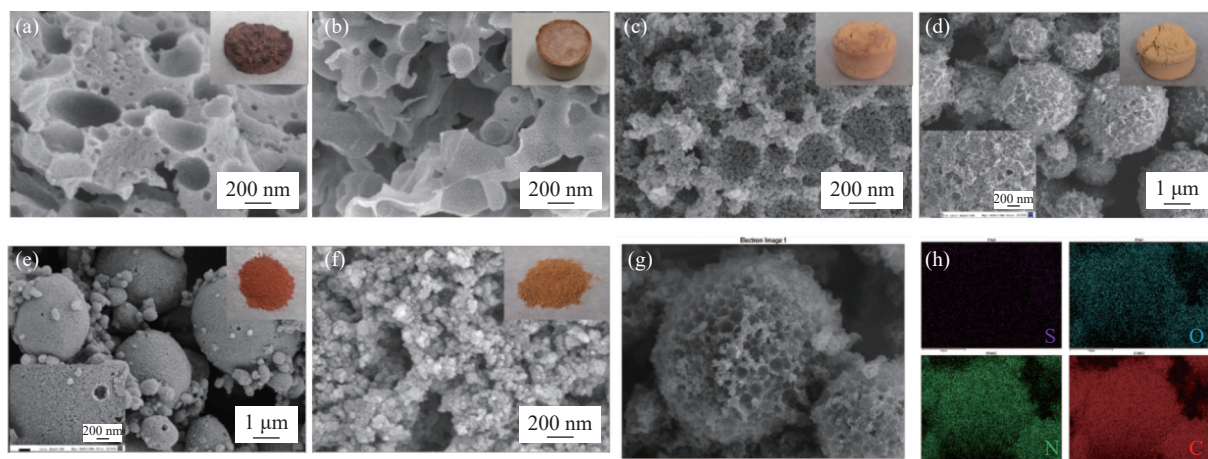


图 2 (a) RF、(b) RMF、(c) RTMF、(d) RTF、(e) RTF-180 和 (f) RTF-h 的 SEM 照片(d、e 图左下角插图为放大图)和光学照片(右上角插图); RTMF 的 (g) 电子图像以及 (h) 相应的 S、O、N、C 能谱元素映射图

Fig. 2 SEM images and optical photographs (insets at top right) of (a) RF, (b) RMF, (c) RTMF, (d) RTF, (e) RTF-180 and (f) RTF-h (enlarged images shown in the inset at bottom left of fig. d, e); (g) Electron image of RTMF and (h) the corresponding EDS elemental mappings of S, O, N and C

2.2 RF 基树脂的结构表征

RF 基树脂的 FT-IR 光谱如图 3(a) 所示。 3409 cm^{-1} 附近的强宽峰为间苯二酚中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰^[16], 1650 cm^{-1} 处的吸收峰归属于醌羰基的伸缩振动峰^[17]。RTF 树脂中醌羰基的吸收峰非常强, 预示其可能具有优异的光催化产 H_2O_2 性能, 这是因为醌可以与质子和电子依次耦合, 通过充当电子穿梭体来提高光催化效率^[18]。 1093 cm^{-1} 处的吸收峰归属于脂肪族 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动, 此处应该存在 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动峰, 但由于吸收峰较弱, 被 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 与 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰覆盖。RMF 和 RTMF 树脂红外光谱中 1562 cm^{-1} 和 1343 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰分别代表三嗪环中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动和呼吸模式^[19]。 812 cm^{-1} 处的吸收峰属于三嗪环的面外弯曲振动峰^[16]。RTF-h 树脂与 RTF 树脂结构相同, 峰的位置也基本相符。FT-IR 光谱结果表明各树脂被成功合成, 且树脂中存在 D-A 单元。RF 基树脂的 XRD 图谱(图 3(b))显示所有树脂只在约 22° 处出现了宽衍射, 对应于石墨碳的 (002) 晶面, 该峰被认为是相邻 D-A 单元之间形成 π 堆叠^[20]。与 RF 树脂相比, 高内相乳液模板法制备的其他树脂的衍射峰略有右移, 证明 N、S 元素成功掺入, 从而使 D-A 单元 π 堆叠增强^[21], 且 RTF 树脂的衍射峰比 RTF-h 树脂角度更高, D-A 单元 π 堆叠更强, 预示高内相乳液模板法制备的树脂具有更高的光催化活性。

RTF 树脂的 XPS 全谱(图 4(a))显示存在 C、O、N 和 S 元素, C、O、N、S 原子的摩尔分数分别为 75.6%、16.9%、6.1%、1.4%。RTF 树脂的高分辨率 $\text{O}1\text{s}$ 光谱(图 4(b))包括 3 个特征峰, 对应于 $\text{C}=\text{O}$ (531.42 eV)、 $\text{C}-\text{OH}$

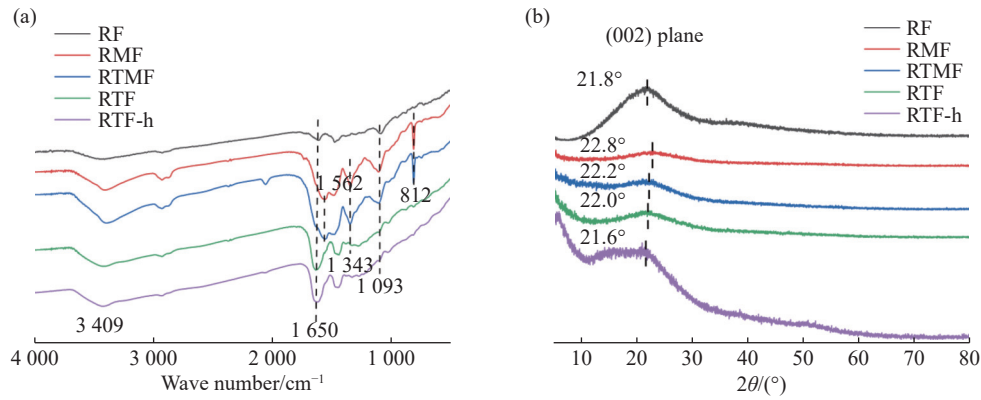


图3 RF、RMF、RTMF、RTF 和 RTF-h 的 (a) FT-IR 光谱和 (b) XRD 图谱

Fig. 3 (a) FT-IR spectra and (b) XRD patterns of RF, RMF, RTMF, RTF and RTF-h

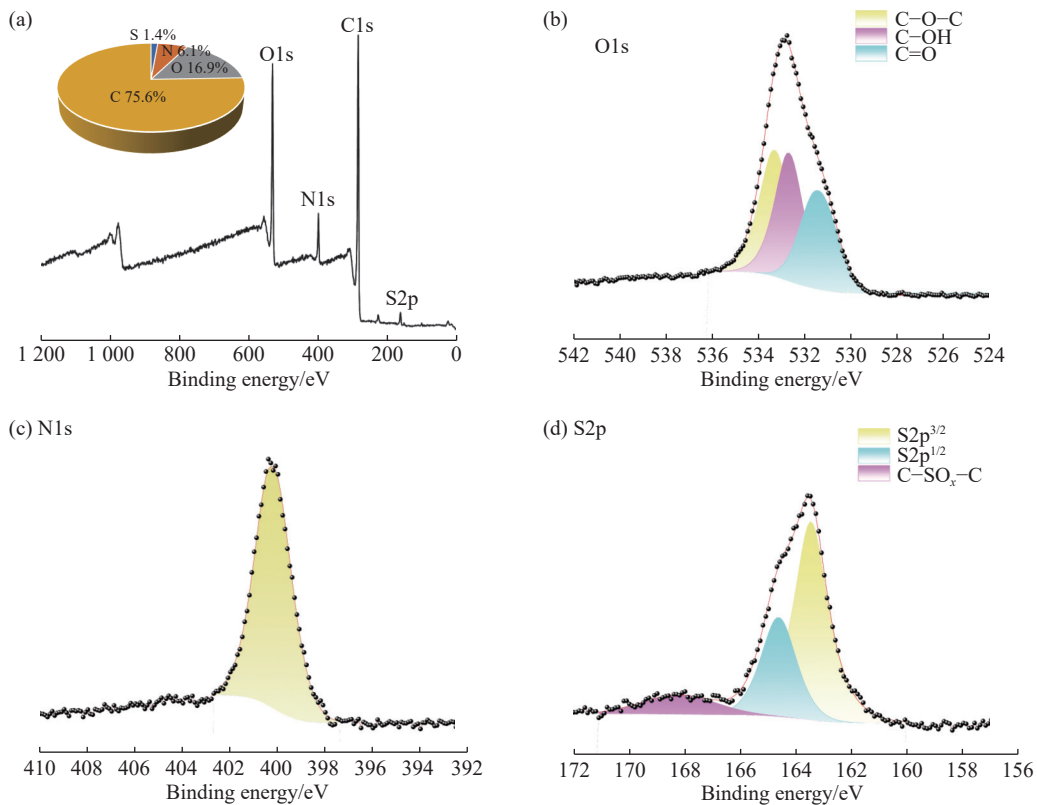


图4 (a) RTF 的 XPS 全谱和相应的高分辨率 XPS 光谱: (b) O1s, (c) N1s 和 (d) S2p

Fig. 4 (a) XPS survey spectrum of RTF and the corresponding high-resolution XPS spectra: (b) O1s, (c) N1s, and (d) S2p

(532.69 eV) 和 C—O—C (533.31 eV)^[15], 同样证明了醌结构单元的存在, 醌的羰基功能团的峰面积占氧原子的 30.5%, 因此, RTF 中醌的羰基功能团摩尔分数约为 5.2%。RTF 树脂的高分辨率 N1s 光谱(图 4(c))在 400.17 eV 处的峰对应于—NH—。高分辨率的 S2p 光谱(图 4(d))被拟合为 3 个以 163.46、164.62、168.20 eV 为中心的峰, 分别归属于 $\text{S}2\text{p}^{3/2}$ 、 $\text{S}2\text{p}^{1/2}$ 和 C— SO_x —C 的特征峰^[22], C— SO_x —C 的形成可能是由于样品中存在缺陷部位的碳原子或含氧基团可与硫脲发生反应^[23]。由于 C 的最外层轨道与邻近的 S 原子不匹配, 从而增强了 C 的自旋密度、边缘应变密度和电荷离域密度, 缺陷诱导的活性位点适合容纳 O_2 的孤对电子或有助于 ORR 过程中对 O_2 的吸附, 从而提升了材料的 ORR 性能^[24], 但 C— SO_x —C 不太可能影响 ORR 性能^[25], 因此 C— SO_x —C 含量越少越好。XPS 分析结果进一步证明 RTF 树脂被成功合成, 且存在醌结构单元和 N、S 原子, 这有利于增强树脂的光催化性能。

不同 RF 基树脂的 N、S 元素以及醌的羰基功能团摩尔分数见表 2。在 140 °C 下聚合的树脂中, RTF 树脂的醌的羰基功能团摩尔分数(5.2%)比 RF、RMF、RTMF 树脂的明显提高, 略微高于 RTF-h 树脂, 预示高内

表 2 不同 RF 基树脂中 N、S 元素以及醌的羰基官能团摩尔分数
Table 2 Mole fractions of N, S and quinone carbonyl in various RF-based resins

Sample	Mole fraction/%		
	N	S	C=O
RF	-	-	2.3
RMF	10.8	-	1.2
RTMF	24.6	1.0	2.0
RTF	6.1	1.4	5.2
RTF-180	3.9	1.0	7.4
RTF-h	8.6	1.2	4.6

相乳液模板法制备的树脂的光催化性能优于高温水热法制备的树脂。同时, RTF-180 树脂的醌的羰基官能团摩尔分数(7.4%)比 RTF 树脂又有明显提高, 说明升高聚合温度有利于提高树脂的光催化性能。

根据不同 RF 基树脂的 N_2 吸附-解吸等温线(皆属于具有 H3 迟滞环的 IV 型吸附等温线^[26])测得的树脂孔结构参数如表 3 所示, 其中树脂比表面积由 BET 法分析获得, 孔隙分布由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法得到。由表 3 可以看出, RTF-180 树脂的比表面积明显大于 RTF 树脂, 这与 SEM 观察结果一致, 说明聚合温度升高, 比表面积也相应增大, 这对提高树脂催化活性有利。RTF 树脂的比表面积是 RTF-h 树脂的 25.7 倍, 说明高内相乳液模板法能大幅提高所制备树脂的比表面积, 增加活性位点的暴露, 从而增强树脂的光催化性能。

表 3 不同 RF 基树脂的孔结构参数
Table 3 Textural parameters of various RF-based resins

Sample	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore size/nm	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
RF	13.4	8.8	0.030
RMF	19.3	16.0	0.558
RTMF	172.5	17.0	0.882
RTF	182.4	15.0	1.111
RTF-180	237.1	14.0	0.898
RTF-h	7.1	4.6	0.012

2.3 RF 基树脂的光电性质

由图 5(a) 的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱可知, 所有样品对 200~700 nm 波长范围尤其是波长小于 540 nm 的光表现出很强的吸收, 表明 D-A 对发生了电荷转移跃迁^[27]。RF、RMF、RTMF、RTF 和 RTF-h 树脂的带隙(E_g)值由 Tauc 方程 $(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g)$ 确定, 其中 α 为吸收系数, hv 为光子能量, A 为常数, 根据文献^[28]取 n 值为 1/2。从图 5(b) 的 Tauc 图可以看出, 掺入 N、S 元素能改变 E_g 值, 从而可以得到具有合适能带结构的光催化剂。对比 RTF-h 树脂, RTF 树脂的带隙值有所增加, 在一定程度上影响了树脂的光吸收能力, 但另一方面可以更好地调节能带结构。利用光致发光(PL)光谱来表征光生载流子的复合情况(图 5(c)), 观测到的荧光强度遵循以下顺序: RF>RMF>RTMF > RTF> RTF-h, 说明 N 和 S 元素的引入均可促进光生载流子的分离, 抑制它们的复合, 因而产生的荧光强度比 RF 树脂弱。

通过测量瞬态光电流响应可以直接观察不同树脂的光电转换能力^[29]。由图 6(a)可以看出, RTF 树脂的光电流密度明显高于其他树脂, 分别是 RF 和 RTF-h 树脂的 1.9 倍和 1.7 倍, 表明 RTF 树脂具有快速的光生载流子转移效率, 相比高温水热法可以激发出更多的电子-空穴对。采用电化学阻抗谱法(EIS)研究了不同树脂的界面电荷转移电阻^[30](图 6(b)), RTF 树脂的 EIS 半径最小, 说明 RTF 树脂界面电阻最低, 这有利于电荷转移, 同时也说明树脂组成的优化和比表面积的提高均可增强光生载流子的分离效率, 提高其寿命。

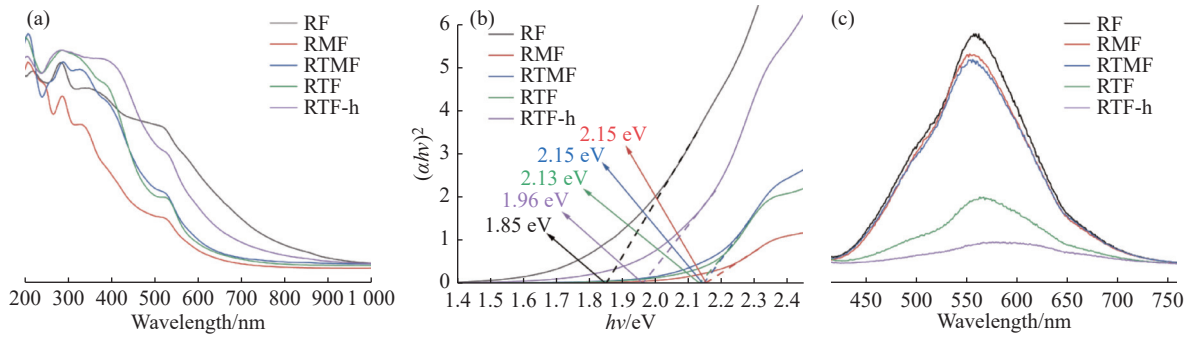


图 5 RF 基树脂的 (a) 紫外-可见漫反射光谱、(b) Tauc 图和 (c) PL 光谱图
 Fig. 5 (a) UV-Vis DRS spectra, (b) Tauc plots, and (c) PL spectra of RF-based resins

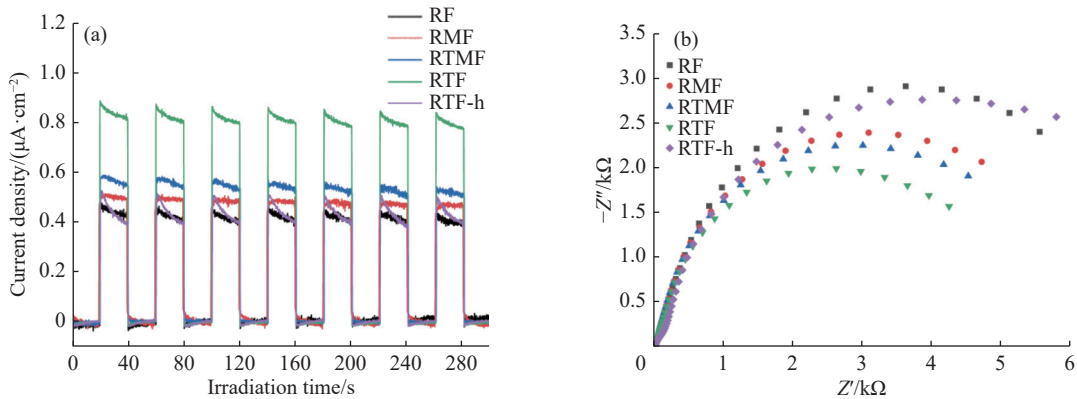


图 6 RF 基树脂的 (a) 光电流响应和 (b) EIS 阻抗图
 Fig. 6 (a) Photocurrent responses, and (b) EIS Nyquist plots of RF-based resins

2.4 RF 基树脂的光催化性能

光催化产 H₂O₂ 的浓度由碘量法测定, 结果如图 7 所示。RF、RMF、RTMF、RTF、RTF-180 和 RTF-h 树脂在可见光下照射 30 min 内产 H₂O₂ 的速率分别为 94、73、101、295、640、173 μmol/(g·h) (图 8(a)), 其中 RMF 树脂的光催化性能弱于 RF 树脂, 可能是受醌含量较低的影响, 而 RTMF 和 RTF 树脂的光催化活性都高于 RF 树脂, 其中 RTF 树脂的光催化产 H₂O₂ 的速率是 RF 树脂的 3.1 倍, 说明氮、硫元素的协同作用能明显提高 RF 基树脂的光催化活性。RTF-180 树脂光催化生成 H₂O₂ 的速率是 RTF 树脂的 2.2 倍, 这与其醌含量和比表面积增加有关, 说明聚合温度的提高有利于增强树脂的光催化性能。表 4 比较了近年来 RF 催化剂光催化产 H₂O₂ 的性能, 表明 RTF-180 树脂在聚合温度低于文献 [9,31] 报道的温度下就具有较优异的光催化性能。对

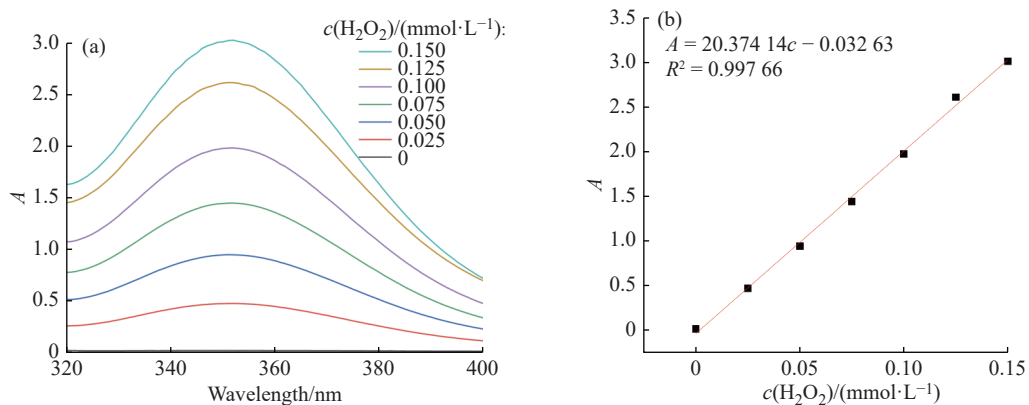


图 7 (a) 碘量法下不同浓度 H₂O₂ 的紫外-可见吸收光谱; (b) 基于 350 nm 处吸收强度对应的 H₂O₂ 浓度的线性拟合标准曲线
 Fig. 7 (a) UV-Vis absorption spectra of different concentrations of H₂O₂ by iodometry; (b) Linear fitted standard curves based on the concentration of H₂O₂ corresponding to the absorption intensity at 350 nm

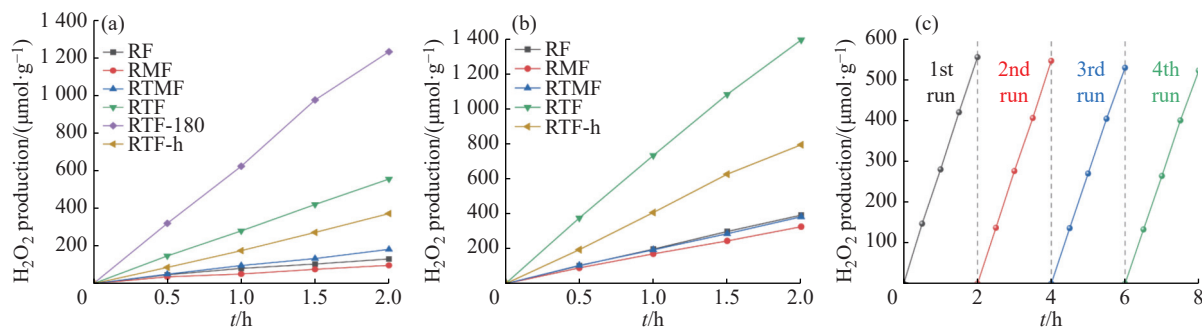


图 8 在(a)可见光和(b)氙灯下,不同树脂光催化产 H₂O₂ 随时间变化的产率曲线;(c)RTF 树脂光催化产 H₂O₂ 的循环测试结果

Fig. 8 Time-dependent photocatalytic H₂O₂ production of different resins under (a) visible light and (b) Xe lamp; (c) Cycling test results of RTF resin for photocatalytic H₂O₂ production

比 RTF-h 树脂, RTF 树脂的光催化产 H₂O₂ 的速率是其 1.7 倍,这是因为 RTF 树脂的醌含量和比表面积分别是 RTF-h 树脂的 1.1 倍和 25.7 倍,这有利于 O₂ 的运输和活性位点的暴露,使得 RTF 树脂具有更好的光催化性能。在可见光下照射 2 h 后,各树脂的光催化性能变化较小。RF、RMF、RTMF、RTF 和 RTF-h 树脂在氙灯(包含紫外光)下照射 30 min 内产 H₂O₂ 的速率分别为 207、182、209、238、751、402 μmol/(g·h)(图 8(b)),较可见光下都有明显的提高,因为这些树脂对紫外光的吸收更强,而且 RTF 树脂的光催化产 H₂O₂ 的速率是 RF 树脂的 3.6 倍,比可见光催化提高更多。RTF 树脂在可见光下进行了 4 个周期 8 h 的循环催化测试实验,从图 8(c)可以看出,树脂经 4 次重复催化后性能没有明显减弱,仍能达到开始的 90.2%,表明 RTF 树脂在可见光下具有良好的循环稳定性。

表 4 RF 光催化剂生成 H₂O₂ 的性能比较

Table 4 Performance comparison of RF photocatalysts for H₂O₂ production

Photocatalyst	Polymerization temperature/ °C	Diameter/μm	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Light source	H ₂ O ₂ yield/(μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Reference
RTF-180	180	0.035	237.1	300 W Xe lamp (λ≥420 nm)	640	This work
RF523	250	1	14.6	140.3 W/m ² Xe lamp (λ>420 nm)	51.7	[3]
RFm-180	180	-	-	500 W Xe lamp (λ≥400 nm)	21.8	[5]
RF-(COOH) ₂ -523	250	3.09	1.02	140.3 W/m ² Xe lamp (λ>420 nm)	66.7	[9]
MRFS-7	250	0.5	43.0	300 W Xe lamp (λ≥420 nm)	568.5	[32]

2.5 RF 基树脂的光催化机理

为了获得树脂的能带结构,测量了 RF、RMF、RTMF、RTF 和 RTF-h 树脂的价带 XPS (VB-XPS) 光谱,并转化得到了标准氢电势^[33](E_{VB-NHE}),由此确定了导带电位(E_{CB}),结果如图 9(a)所示。从图 9(a)可以看出,三聚氰胺和硫脲的加入引入了不对称的自旋和电荷密度^[34,35],使树脂的禁带宽度、 E_{CB} 和价带电位(E_{VB})发生改变,树脂的 E_{CB} 向上移动(电位更负),提高了树脂的还原氧能力。其中 RTF 树脂的 E_{CB} 比单电子氧还原反应电位更负,在热力学上能够将 O₂ 还原为·O₂⁻,合适的 E_{CB} 和 E_{VB} 电位使其 ORR 产 H₂O₂ 途径可以是连续两步单电子或者直接一步双电子这两种机制。值得注意的是,虽然 RF 树脂具有最窄的禁带宽度,吸光能力比 RTF 树脂强(图 5(a, b)),但其不满足 O₂ 还原为·O₂⁻ 的还原电位,且 PL 光谱、瞬态光电流响应以及 EIS 的结果表明其光生载流子的能力与分离效率远不如 RTF 树脂,醌含量和比表面积也比后者低,故 RF 树脂的光催化生成 H₂O₂ 的性能远不如 RTF 树脂。同样,RTF-h 虽比 RTF 的禁带宽度窄,但 RTF 树脂的氧化电位更正、还原电位更负,更满足光催化反应的热力学条件。由实验结果可知,RTF 树脂的可见光催化性能是 RTF-h 树脂的 1.7 倍,这是因为高内相乳液模板法能通过提高树脂的比表面积来为 O₂ 的吸附/活化提供更多的活性位点,从而提高了 RTF 树脂的光催化性能。

以 RF 和 RTF 树脂为例,在不同的气氛和牺牲溶液中测试其光催化产 H₂O₂ 的速率,用以研究其反应机理,结果见图 9(b)。当将反应气氛改为 N₂ 氛围后,RF 和 RTF 树脂光催化生成 H₂O₂ 的速率明显受到抑制,说

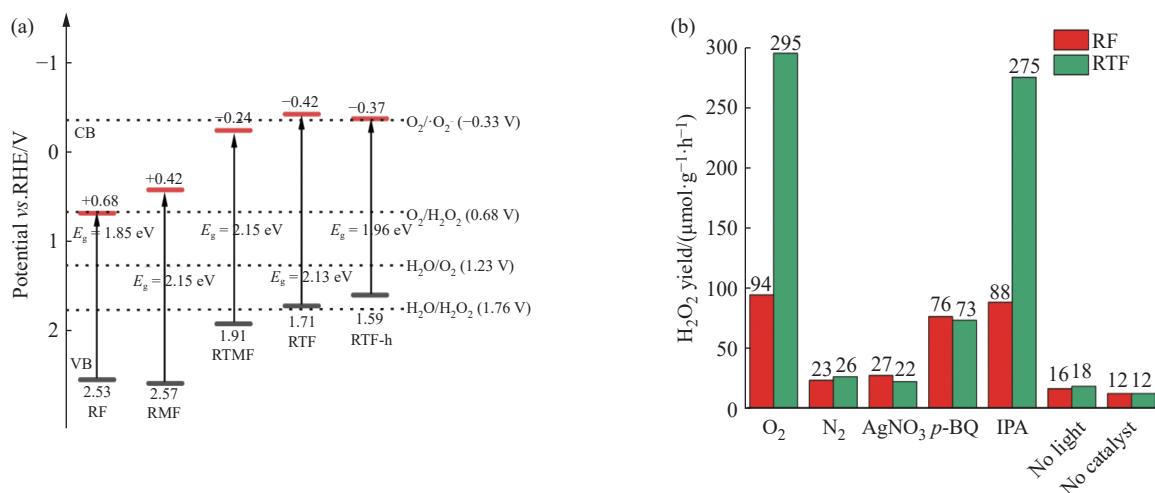


图9 (a) RF基树脂的能带结构; (b) RF和RTF树脂分别在 O_2 、 N_2 气氛, 1 mmol/L AgNO_3 溶液, 0.1 mmol/L $p\text{-BQ}$ 溶液、IPA ($w=5\%$)中, 以及无光照、无催化剂过程中的 H_2O_2 产率

Fig. 9 (a) Band structure of RF-based resins; (b) H_2O_2 yield of RF and RTF resins in different O_2 and N_2 atmospheres, 1 mmol/L AgNO_3 solution, 0.1 mmol/L $p\text{-BQ}$ solution, IPA ($w=5\%$), and no light or no catalyst

明体系主要通过还原 O_2 生成 H_2O_2 。此外, 在添加电子牺牲剂 AgNO_3 或黑暗条件下, H_2O_2 产率较小, 这表明RF和RTF树脂上发生的 O_2 向 H_2O_2 的转化是一个光生电子驱动的过程^[36]。当以 $p\text{-BQ}$ 作为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕集剂使用时, RTF树脂光催化产 H_2O_2 的速率降为 $73 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 这一结果证实了 $\cdot\text{O}_2^-$ 是合成 H_2O_2 中必不可少的中间体, 反应主要通过间接的两步单电子氧还原途径进行, 同时RTF树脂也可以部分通过双电子还原反应直接转化为 H_2O_2 ; 而RF树脂光催化产 H_2O_2 的速率仅略有下降, 说明RF树脂是通过双电子还原反应直接转化为 H_2O_2 。选择IPA作为 $\cdot\text{OH}$ 捕集剂, RF和RTF树脂光催化产 H_2O_2 速率都只略有下降, 因此 $\cdot\text{OH}$ 不是该反应体系的关键活性物质, 进一步排除了水氧化产 H_2O_2 过程。对比无催化剂时可见光照射下产 H_2O_2 的速率(仅 $12 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$), 说明RF和RTF树脂可以通过光催化纯水和氧体系生成 H_2O_2 , 而且RTF树脂具有良好的光催化产 H_2O_2 的性能。

3 结论

(1) 采用高内相乳液模板法成功合成了功能化多级孔RF树脂, 当内相体积分数为80%时, RTMF和RTF树脂的比表面积分别达到 $172.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $182.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 这为 O_2 的吸附/活化提供了更多的活性位点。高内相乳液模板法制备的RTF树脂比相应水热法制备的树脂具有更优异的光催化活性。

(2) 调控氮、硫元素含量可以改善树脂光催化产 H_2O_2 性能, 其中RTF树脂在可见光下的光催化性能是RF树脂的3.1倍。当聚合温度升高时, RTF-180树脂在300 W氙灯照射下 H_2O_2 产率高达 $751 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 在聚合温度较低的情况下可以取得优异的光催化性能。

(3) RTF树脂可经由间接的两步单电子氧还原和直接的一步双电子氧还原反应两种途径光催化产 H_2O_2 , 而RF树脂只能通过双电子氧还原反应途径光催化产 H_2O_2 。

参考文献:

- [1] CHEN Z, YAO D, CHU C, MAO S. Photocatalytic H_2O_2 production systems: Design strategies and environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138489.
- [2] FERGUSON C, ZHANG K. Classical polymers as highly tunable and designable heterogeneous photocatalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9547-9560.
- [3] SHIRAIISHI Y, TAKII T, HAGI T, HAGI T, MORI S, KOFUJI Y, KITAGAWA Y, TANAKA S, ICHIKAWA S, HIRAI T. Resorcinol-formaldehyde resins as metal-free semiconductor photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion [J].

- Nature Materials*, 2019, 18(9): 985-993.
- [4] ZHU B, LIU J, SUN J, XIE F, TAN H, CHENG B, ZHANG J. CdS decorated resorcinol-formaldehyde spheres as an inorganic/organic S-scheme photocatalyst for enhanced H₂O₂ production [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 162: 90-98.
- [5] HSU J, WEI L, CHEN W, LIU S, WANG P. Visible-light driven H₂O-to-H₂O₂ reaction by nitrogen-enriched resins for photocatalytic oxidation of an organic pollutant in wastewater [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(27): 23727-23735.
- [6] ZHENG L, SU H, ZHANG J, WALEKAR L, MOLAMAHMOOD H, ZHOU B, LONG M, HU Y. Highly selective photocatalytic production of H₂O₂ on sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots tuned TiO₂ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 475-484.
- [7] LIANG J, JIAO Y, JARONIEC M, QIAO S. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(46): 11664-11668.
- [8] ZHANG H, ZHU Y, SUN Y, KHAN J, LIU H, XIAO J, ZHOU H, HAN L. Synergistic sulfur doping and nitrogen vacancies in porous graphite carbon nitride for enhanced photocatalytic H₂O₂ production [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111122.
- [9] SHIRAIISHI Y, HAGI T, MATSUMOTO M, TANAKA S, ICHIKAWA S, HIRAI T. Solar-to-hydrogen peroxide energy conversion on resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts prepared by acid-catalysed polycondensation [J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3(1): 169.
- [10] YUAN L, ZHANG C, WANG J, LIU C, YU C. Mesoporous resin nanobowls with optimized donor-acceptor conjugation for highly efficient photocatalytic hydrogen peroxide production [J]. *Nano Research*, 2021, 14(9): 3267-3273.
- [11] SHIRAIISHI Y, JIO M, YOSHIHIRO K, NISHIYAMA Y, ICHIKAWA S, TANAKA S, HIRAI T. Nafion-integrated resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts for solar hydrogen peroxide production [J]. *JACS Au*, 2023, 3(8): 2237-2246.
- [12] CAMERON N R, SHERRINGTON D C. High internal phase emulsions (HIPEs): Structure, properties and use in polymer preparation [J]. *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion*, 1996, 126: 163-214.
- [13] ZHAO H W, WANG X, WANG X R, YANG R Z, LI J H. Macroporous TiO₂ and graphite-like carbon hybrid hierarchical interfaces for improved photocatalytic activity derived from particle-stabilized emulsions [J]. *ACS Applied Engineering Materials*, 2023, 1(6): 1593-1601.
- [14] CUI X, LIU H, ZHANG X, LIU H. Macroporous-mesoporous C-, S-, N-doped titania microspheres via the polyHIPE microspheres templates [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(3): 1135-1138.
- [15] HAO Y, WANG A, SHEN L, ZHAO Z, XIAO L, HOU L. Nitrogen, sulfur co-doped porous carbon via high internal phase emulsion template and its potential application as the electrode of high-performance supercapacitor [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(25): e52417.
- [16] SONG X, CHEN Q, SHEN E, LIU H. N-doped 3D hierarchical carbon from resorcinol-formaldehyde-melamine resin for high-performance supercapacitors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(20): 8638-8649.
- [17] HIGASHIMOTO S, SASAKURA Y, TOKUNAGA R, TAKAHASHI M, KOBAYASHI H, JIANG J Z, SAKATA Y. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of robust resorcinol-formaldehyde polymer fine particles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 623: 118240.
- [18] SON E, KIM J, KIN K, PARK C. Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(29): 11179-11202.
- [19] LYU T, YAN H, CAO J, LIANG S. Hydrophilic molecularly imprinted resorcinol-formaldehyde-melamine resin prepared in water with excellent molecular recognition in aqueous matrices [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(21): 11084-11091.
- [20] LI L, LO W, CAI Z, ZHANG N, YU L. Donor-acceptor porous conjugated polymers for photocatalytic hydrogen production: The importance of acceptor comonomer [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(18): 6903-6909.
- [21] SHIRAIISHI Y, MIURA K, JIO M, TANAKA S, ICHIKAWA S, HIRAI T. Solar-driven generation of hydrogen peroxide on phenol-resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts [J]. *ACS Materials Au*, 2022, 2(6): 709-718.
- [22] HOU W, HU R, ZHU S, KANG J, XIAO Y, HAN G. A thiourea resin polymer as a multifunctional modifier of the buried interface for efficient perovskite solar cells with reduced lead leakage [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6(22): 3338-3348.
- [23] WANG X, WANG J, WANG D, WANG D, DOU S, MA Z, WU J, TAO L, SHEN A, OUYANG C, LIU Q, WANG S. One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4839-4842.
- [24] ASEFA T. Metal-free and noble metal-free heteroatom-doped nanostructured carbons as prospective sustainable electrocatalysts [J].

- [Accounts of Chemical Research](#), 2016, 49(9): 1873-1883.
- [25] ZHAO H, WANG J, CHEN C, CHEN D J, GAO Y, SACCOCCIO M, CIUCCI F. A bi-functional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions from used baby diapers: α -Fe₂O₃ wrapped in P and S dual doped graphitic carbon [J]. [RSC Advances](#), 2016, 6(69): 64258-64265.
- [26] 孙昊天, 刘洪煦, 任世杰. 氨基取代的石墨炔材料的制备及其电催化性能 [J]. [功能高分子学报](#), 2024, 37(6): 473-480.
SUN H T, LIU H X, REN S J. Preparation of nitrile-substituted graphyne and its electrocatalytic performances [J]. [Journal of Functional Polymers](#), 2024, 37(6): 473-480.
- [27] MARSZALEK T, LI M, PISULA W. Design directed self-assembly of donor-acceptor polymers [J]. [Chemical Communications](#), 2016, 52(73): 10938-10947.
- [28] VIEZBICKE B D, PATEL S, DAVIS B E, BIRNIE P D. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system [J]. [Physica Status Solidi \(B\)](#), 2015, 252(8): 1700-1710.
- [29] YAN S, LI Y, YANG X, JIA X, XU J, SONG H. Photocatalytic H₂O₂ generation reaction with a benchmark rate at air-liquid-solid joint interfaces [J]. [Advanced Materials](#), 2024, 36(9): 2307967.
- [30] SINGH A, SARMA S K, KARMAKAR S, BASU S. Photocatalytic H₂O₂ generation assisted photoelectrochemical water oxidation for enhanced BiVO₄ photoanode performance [J]. [Chemical Engineering Journal Advances](#), 2021, 8: 100142.
- [31] SHIRAISHI Y, TAKII T, HAGI T, MORI S, KOFUJI Y, KITAGAWA Y, TANAKA S, ICHIKAWA S, HIRAI T. Polythiophene-doped resorcinol-formaldehyde resin photocatalysts for solar-to-hydrogen peroxide energy conversion [J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2021, 143(32): 12590-12599.
- [32] TIAN Q, JING L, YE S, LIU J, CHEN R, PRICE C A, FAN F, LIU J. Nanospatial charge modulation of monodispersed polymeric microsphere photocatalysts for exceptional hydrogen peroxide production [J]. [Small](#), 2021, 17(49): 2103224.
- [33] DA SILVA F F, SU B. Dual asymmetric centrifugation as a new tool to prepare TiO₂/S-g-C₃N₄ heterojunctions with high photocatalytic performance [J]. [Ceramics International](#), 2023, 49(8): 13265-13270.
- [34] TIAN Y, MA Y, LIU H, ZHANG X, PENG W. One-step and rapid synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene for hydrogen peroxide and glucose sensing [J]. [Journal of Electroanalytical Chemistry](#), 2015, 742: 8-14.
- [35] ASHOK A, KUMAR A, PONRAJ J, MANSOUR S A. Development of Co/Co₉S₈ metallic nanowire anchored on N-doped CNTs through the pyrolysis of melamine for overall water splitting [J]. [Electrochimica Acta](#), 2021, 368: 137642.
- [36] ZHANG R, XU H, HUANG Z, ZHANG J, LIU L, MA Z, ZHANG Z, WANG K, LIU P, LIU H, ZHENG X. Synergistic redox dual-site strategy to boost photosynthesis of hydrogen peroxide [J]. [Advanced Functional Materials](#), 2024, 35(15): 2420504.

(责任编辑: 刘亚萍)