吡咯并吡咯二酮类染料小分子在光催化制氢中的应用

邢晔彤, 胡志诚*, 唐浩然, 黄飞*

华南理工大学发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: zchu@scici.cn; msfhuang@scut.edu.cn

收稿日期: 2020-04-04; 接受日期: 2020-05-11; 网络版发表日期: 2020-05-26

国家自然科学基金(编号: 21634004)、广东省基础与应用基础研究重大项目(编号: 2019B030302007)和广州市科技计划项目基金(编号: 201707020019)资助项目

摘要 本文选用染料小分子双(间氰基苯)-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-CN)、双(对氯苯基)-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-Cl)和双吡啶基-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-PN)作为光催化剂用于光催化制氢, 探究了这一类染料小分子结构的差异对其吸收光谱、能级、粒径、表面电荷以及光催化制氢性能的影响. 研究发现, 这一类小分子末端的取代基团能够显著影响其光催化性能. 其中, 取代基为间位氰基单元的小分子DPP-CN表现出最好的分散性、与助催化剂良好的界面接触, 以及最好的光催化制氢性能.

关键词 染料小分子, 吡咯并吡咯二酮, 光催化制氢

1 引言

光催化制氢技术能够将太阳能转化为清洁无污染的氢能, 近年来成为了国内外学者研究的热点领域^[1]. 自从1972年Honda和Fujishima^[2]首次采用TiO₂电极实现光催化分解水制氢以来, 用于光催化的半导体催化剂得到了广泛的开发. 有机共轭材料类光催化剂的电子特性可通过化学结构精确调控, 其在光催化制氢方面的应用也备受关注^[3-6]. 目前用于光催化制氢的有机共轭材料类光催化剂主要有二维氮化碳类材料、多孔共轭聚合物、线型共轭聚合物/小分子、共价有机框架等^[7-28]. 然而, 有机共轭材料常常面临着合成步骤长、合成成本高等问题, 难以满足光催化制氢对低成本

的要求. 有机染料小分子具有成本较低、稳定性好、制备工艺简单、来源广泛等特点, 因此在光催化制氢方面展现出巨大的潜力^[29-31]. 在各种有机染料小分子中, 吡咯并吡咯二酮(DPP)类染料小分子^[32-40]吸收光谱宽、载流子迁移率高、光稳定性好, 具有很大的开发应用潜力.

我们选择了三种可直接购得、价格低廉, 并且含不同取代单元的DPP类染料小分子: 双(间氰基苯)-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-CN)、双(对氯苯基)-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-Cl)和双吡啶基-1,4-吡咯并吡咯二酮(DPP-PN) (结构如图1), 将其作为光催化剂应用于光催化制氢. 研究发现, 三种染料小分子在可见光区吸收光谱较宽, 且在水中具有较好的分散性, 表现出一定的光

引用格式: Xing Y, Hu Z, Tang H, Huang F. Diketopyrrolopyrrole molecular dyes for photocatalytic hydrogen evolution. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 916-923, doi: 10.1360/SSC-2020-0045

图 1 DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的化学结构

Figure 1 Chemical structures of DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN.

催化制氢能力。其中, 含有间位氰基苯单元的小分子DPP-CN在水中的分散性较优, 并且可以与Pt助催化剂具有较强的相互作用, 因此表现出最佳的光催化制氢效率, 高达 $569 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 。实验结果证实, DPP类染料小分子在光催化制氢过程中有广泛的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯铂酸, 上海西格玛奥德里奇贸易有限公司; 抗坏血酸(AA), 上海梯希爱化成工业发展有限公司; DPP-CN和DPP-PN, 上海麦克林生化科技有限公司; DPP-Cl, 北京百灵威科技有限公司; 氢氧化钠, 上海润捷化学试剂有限公司; 去离子水, 广州亚飞水处理设备有限公司。

HP-8453紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱, 日本SHIMADZU公司; 密度泛函理论(DFT)模拟计算, Gaussian 09软件, 采用B3LYP/6-311+G(d,p)方法计算; JEOL JEM 2100F型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; SZ-100Z型激光散射粒度分布(DLS)分析仪, HORIBA公司; VERTEX 70型红外光谱仪(FTIR), 德国Bruker公司。Labsolar-III型光催化在线分析系统, 北京泊菲莱科技有限公司; GC7900型气相色谱仪, 上海天美科学仪器有限公司; SK5200GT型超声仪, 上海科导超声仪器有限公司。

2.2 测试样品制备

UV-Vis测试样品的制备方法: 将染料小分子以 0.2 mg mL^{-1} 的浓度溶解或分散于 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)或 H_2O 中。

TEM测试样品的制备方法: 取1 mg染料小分子加入到5 mL甲醇溶液中, 超声分散均匀, 取分散液滴于铜网上, 待室温下甲醇挥发后得到待测样品。

DLS测试的制样方法: 取1 mg染料小分子分散或

溶解于5 mL H_2O 中, 超声分散30 min后进行测试。

2.3 光催化制氢实验方法

光催化制氢性能使用AA作为牺牲剂进行测试。制氢体系的配置方法: 先配制50 mL 0.2 M的AA溶液, 然后用1 M NaOH溶液调节其pH为4, 分别加入一定质量的染料小分子DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN, 超声分散1 h。Pt助催化剂的制备方式为: 向分散液中加入氯铂酸, 光照1 h还原生成Pt纳米颗粒(光催化剂含量的3 wt%)。

3 结果与讨论

3.1 光学性质测试

图2(a)为三种小分子在DMF中的吸收光谱, 可以探究其溶液吸收特性; 图2(b)为三种小分子在水中的吸收光谱, 可以探究其在光催化制氢测试条件下在 H_2O 中的聚集状态。由测试结果可知, 三种染料小分子在可见光范围都具有较宽的吸收光谱。在DMF与 H_2O 中, DPP-CN的吸收边分别为547和596 nm, DPP-PN的吸收边分别为599和646 nm, 而DPP-Cl的吸收边表现出明显红移, 分别至741和677 nm。这可能是由于DPP-Cl的分散性较差, 在DMF和 H_2O 中聚集形成了新的聚集相, 展现出一定的多晶性质^[41]。在DMF溶液中, DPP-CN和DPP-PN均表现出两个吸收峰(表1)。在水中, DPP-CN和DPP-PN在528.6和535.0 nm的吸收峰变弱, 而448.3和450.5 nm的吸收峰变强, 表明DPP-CN和DPP-PN在水中以H聚集为主^[42]。分子在水中的H聚集表现出更强的 π 电子共轭, 有利于光生电荷的分离和转移, 提高电荷传递效率^[43]。

3.2 DFT模拟计算

我们采用DFT模拟计算了三个染料小分子的最低未占分子轨道(LUMO)、最高占据分子轨道(HOMO)分布和能级。如图3所示, DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN三个分子都表现出较好的平面性, 有利于分子间的堆积以及电荷传输。除此之外, 三个染料小分子的LUMO和HOMO均分布在共轭骨架上, 与已被报道的DPP类小分子相似^[44-46]。DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN经模拟计算得到的LUMO能级分别为-3.99、-3.20和-3.60 eV, HOMO能级分别为-6.37、-5.88和

图 2 DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的紫外-可见光谱图. (a) 以DMF为溶剂; (b) 以H₂O为溶剂(网络版彩图)
Figure 2 Absorption spectra of DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN. (a) DMF as solvent; (b) H₂O as solvent (color online).

-6.25 eV (表1). DPP-CN较深的能级主要是由于氰基具有较强的吸电子性能导致的. 由于溶液pH=4时的标准氢电极还原电势为4.23 V^[21], 三种小分子都具有足

图 3 DFT模拟的能级分布以及分子构型. (a) DPP-CN; (b) DPP-Cl; (c) DPP-PN (网络版彩图)
Figure 3 DFT simulated energy level distributions and molecular configurations of DPP-CN (a), DPP-Cl (b), and DPP-PN (c) (color online).

够的驱动力来催化制氢过程.

3.3 TEM形貌图

我们采用TEM观察了三个染料小分子分散在水溶液中的微观形貌. 如图4所示, 含有氰基苯和吡啶单元的小分子DPP-CN和DPP-PN呈现形状较为规则且宽度较窄的长条状, 分散颗粒尺寸较小. 含有氯苯单元的小分子DPP-Cl的形状呈宽度较大的片状. 从分散状态来看, DPP-CN呈现最好的分散状态, 小分子颗粒的聚集程度较低. 这一点有利于增大与助催化剂和水的接触表面积, 从而增加助催化剂的附着位点, 提升光催化制氢效率^[22,47~52].

3.4 DLS粒径测试

为了进一步了解DPP类染料小分子在水中的聚集状态, 我们通过DLS测试染料小分子的粒径分布, 测试结果如图5所示. 从图中可观察到, DPP-CN表现出较另两者明显更小的粒径分布, 其粒径为176.8 nm, 表示其在水中具有良好的分散状态, 与TEM的测试结果相符. 而DPP-Cl与DPP-PN的粒径较大, 分别为316.9和285.8 nm, 表示二者在水中的分散状态较差. 结合

表 1 DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的溶液吸收峰和能级

Table 1 Absorption peaks and DFT simulated energy levels of DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN

染料小分子	$\lambda_{\max 1}$ (nm) ^{a)}	$\lambda_{\max 2}$ (nm) ^{a)}	$\lambda_{\max 3}$ (nm) ^{a)}	$\lambda_{\max 1}$ (nm) ^{b)}	$\lambda_{\max 2}$ (nm) ^{b)}	$\lambda_{\max 3}$ (nm) ^{b)}	LUMO (eV)	HOMO (eV)
DPP-CN	461.3	503.4	—	448.3	528.6	—	-3.99	-6.37
DPP-Cl	479.3	514.2	580.8	476.2	515.5	576.3	-3.20	-5.88
DPP-PN	478.8	510.5	—	450.5	535.0	—	-3.60	-6.25

a) 以DMF为溶剂; b) 以H₂O为溶剂

图 4 TEM形貌图. (a) DPP-CN; (b) DPP-Cl; (c) DPP-PN. 图中标尺: 100 nm

Figure 4 TEM images of DPP-CN (a), DPP-Cl (b), and DPP-PN (c). Scale bar: 100 nm.

图 5 DLS方法测试的DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的粒径 (网络版彩图)

Figure 5 Hydrodynamic diameters of DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN determined by DLS (color online).

图 6 Pt纳米颗粒、DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的Zeta电位 (网络版彩图)

Figure 6 Zeta potentials of Pt nanoparticles, DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN (color online).

TEM测试结果来看, 二者在水中的聚集程度较高. 更好的分散状态可以增加染料小分子光催化剂与Pt助催化剂的接触面积, 增加光催化制氢反应的活性位点, 有利于产氢反应效率的提高^[20,22,47~52].

3.5 Zeta电位测试

我们采用DLS测试了这三种染料小分子与Pt助催化剂纳米粒子的Zeta电位, 测试结果如图6所示. Pt纳米颗粒的Zeta电位为 -42.7 mV, 表明助催化剂表面呈负电荷. 三种染料小分子中, DPP-CN颗粒的Zeta电位为 13.1 mV, 说明其表面呈现正电荷, 而DPP-Cl和DPP-PN颗粒的Zeta电位均为负值, 分别是 -35.1 和 -39.6 mV, 说明二者表面呈现负电荷. 这说明, 在溶液中, DPP-CN与Pt助催化剂的相互作用更强^[53]. 不仅如此,

在Pt纳米粒子形成的早期阶段, 呈现正电荷的染料小分子光催化剂DPP-CN能通过静电相互作用与 PtCl_4^{2-} 相结合, 从而使得染料小分子与Pt助催化剂紧密接触, 促进光生电荷在光催化剂与助催化剂界面之间的传递与转移, 提高光催化制氢效率^[22,48,54,55]. 表面呈负电荷的DPP-Cl与DPP-PN则不利于光催化制氢反应中的电荷传递过程, 抑制了产氢反应的进行^[23].

3.6 光催化制氢性能测试

我们测试了DPP-CN、DPP-Cl与DPP-PN在AA作为牺牲剂时的光催化制氢效率, 如图7(a)所示. 当小分子染料的加入量为 10 mg时, 含吡啶单元的DPP-PN几乎无产氢效率. 含氯苯单元的DPP-Cl具有一定的光催化制氢效率, 为 $361.84 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 含氰基苯单元的

图7 (a) 10 mg DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN的光催化制氢效率; (b) 不同质量(10, 25, 50 mg) DPP-CN的光催化制氢效率(网络版彩图)

Figure 7 (a) Time course of photocatalytic hydrogen evolution of DPP-CN, DPP-Cl and DPP-PN (10 mg photocatalyst was used); (b) time course of photocatalytic hydrogen evolution of DPP-CN (10, 25, 50 mg photocatalyst was used) (color online).

DPP-CN则具有最佳的制氢效率, 达到了 $569.26 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 与氯原子取代相比, 间位氰基取代对光催化制氢效率的提升具有明显作用, 这可能是由于DPP-CN在水中具有更小的粒径以及更好的分散性, 使其能够更好地负载助催化剂^[20,22,47~52]. 并且, DLS测试结果表明DPP-CN颗粒表面呈现正电荷, 其能与Pt助催化剂更紧密地结合, 有利于光生电荷更高效地从光催化剂转移到助催化剂, 这对光催化制氢效率的提升有着关键性的作用^[22,48,54,55].

我们还测试了加入不同质量的光催化剂对光催化制氢性能的影响, 如图7(b)所示. 我们在反应液中分别加入10、25和50 mg的DPP-CN, 通过测试发现, 随着

光催化剂质量的增多, 光催化制氢的氢气产量并未得到明显提升, 这有可能是因为DPP-CN具有较强的吸收系数. 由DPP-CN的吸收光谱计算可得其吸收系数为 $64.8 \text{ L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$, 表明更少的光催化剂即可实现对可见光的有效吸收. 当过量的染料小分子加入时, 容易在水中团聚, 极大地阻挡了光吸收, 从而影响产氢效率的提升.

3.7 FTIR光谱测试

我们还通过FTIR测试探究了染料小分子光催化制氢前后的稳定性. 图8(a, b)分别代表DPP-CN和DPP-Cl, 图中曲线分别为光催化制氢测试前的染料小分子粉末样品和经过20 h光催化制氢测试后的染料小分子

图8 光催化制氢前后的FTIR图谱. (a) DPP-CN; (b) DPP-Cl (网络版彩图)

Figure 8 FTIR spectra of DPP-CN (a) and DPP-Cl (b) before and after photocatalytic hydrogen evolution (color online).

粉末样品. 图8(a)中波长为3158、1646和2229 cm^{-1} 的峰分别为DPP-CN中N-H、C=O和C $\equiv$ N键的特征峰, 图8(b)中波长为3141、1645和754 cm^{-1} 处的峰分别代表DPP-Cl中N-H、C=O和C-Cl的特征峰^[56]. 图8(a)中波长为3460 cm^{-1} 和图8(b)中3465 cm^{-1} 处为染料小分子中N-H和H₂O中O-H的特征峰^[51,57], 产氢测试后其峰强变大可归结于小分子表面吸附了更多水分子. 由图可看出, 产氢测试前后的染料小分子DPP-CN和DPP-Cl的FTIR图谱中峰形和峰值均并未表现出明显变化, 表明DPP类染料小分子具有良好的光催化稳定性.

4 结论

我们采用一系列DPP类染料小分子DPP-CN、DPP-Cl和DPP-PN作为光催化剂应用于光催化制氢, 探究了DPP类染料小分子结构对光催化制氢性能的影响. 研究表明, DPP-CN具有更好的分散性、与助催化剂良好的界面接触, 以及最好的光催化制氢性能. DPP-CN的光催化制氢性能可达569 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 进一步优化该类小分子的结构将有可能进一步实现更高的光催化制氢效率.

参考文献

- Li DZ, Fu XZ. *Sci Sin-Chim*, 2012, 42: 415–432 (in Chinese) [李旦振, 付贤智. 中国科学: 化学, 2012, 42: 415–432]
- Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Wu LZ, Chen B, Li ZJ, Tung CH. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2177–2185
- Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
- Fu J, Yu J, Jiang C, Cheng B. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1701503
- Wang L, Zhang Y, Chen L, Xu H, Xiong Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801955
- Wang X, Maeda K, Thomas A, Takane K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- Wang X, Chen X, Thomas A, Fu X, Antonietti M. *Adv Mater*, 2009, 21: 1609–1612
- Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch BV. *Chem Sci*, 2014, 5: 2789–2793
- Lau VWH, Moudrakovski I, Botari T, Weinberger S, Mesch MB, Duppel V, Senker J, Blum V, Lotsch BV. *Nat Commun*, 2016, 7: 12165
- Li L, Cai Z, Wu Q, Lo WY, Zhang N, Chen LX, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7681–7686
- Sprick RS, Bonillo B, Clowes R, Guiglion P, Brownbill NJ, Slater BJ, Blanc F, Zwiijnenburg MA, Adams DJ, Cooper AI. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1792–1796
- Chen J, Dong CL, Zhao D, Huang YC, Wang X, Samad L, Dang L, Shearer M, Shen S, Guo L. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606198
- Pati PB, Damas G, Tian L, Fernandes DLA, Zhang L, Pehlivan IB, Edvinsson T, Araujo CM, Tian H. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1372–1376
- Nie X, Chen N, Li J, Chen L, Qu L. *Sci Sin-Chim*, 2017, 47: 100–108 (in Chinese) [聂肖威, 陈南, 李静, 陈莲莲, 曲良体. 中国科学: 化学, 2017, 47: 100–108]
- Wang L, Wan Y, Ding Y, Wu S, Zhang Y, Zhang X, Zhang G, Xiong Y, Wu X, Yang J, Xu H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702428
- Xu C, Zhang W, Tang J, Pan C, Yu G. *Front Chem*, 2018, 6: 592
- Wang Z, Yang X, Yang T, Zhao Y, Wang F, Chen Y, Zeng JH, Yan C, Huang F, Jiang JX. *ACS Catal*, 2018, 8: 8590–8596
- Yu F, Wang Z, Zhang S, Ye H, Kong K, Gong X, Hua J, Tian H. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804512
- Hu Z, Wang Z, Zhang X, Tang H, Liu X, Huang F, Cao Y. *iScience*, 2019, 13: 33–42
- Zhang X, Shen F, Hu Z, Wu Y, Tang H, Jia J, Wang X, Huang F, Cao Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 4128–4135
- Hu Z, Zhang X, Yin Q, Liu X, Jiang X, Chen Z, Yang X, Huang F, Cao Y. *Nano Energy*, 2019, 60: 775–783
- Wang H, Zhang X, Xie Y. *Mater Today*, 2019, 23: 72–86
- Xiang Y, Wang X, Rao L, Wang P, Huang D, Ding X, Zhang X, Wang S, Chen H, Zhu Y. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 2544–2549
- Dai C, Panahandeh-Fard M, Gong X, Xue C, Liu B. *Sol RRL*, 2019, 3: 1800255
- Wu Y, Zhang X, Xing Y, Hu Z, Tang H, Luo W, Huang F, Cao Y. *ACS Mater Lett*, 2019, 1: 620–627
- Bai Y, Wilbraham L, Slater BJ, Zwiijnenburg MA, Sprick RS, Cooper AI. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9063–9071
- Luo W, Liang Y, Hu Z, Tang H, Liu X, Xing Y, Huang F. *Chem J Chin Univ*, 2020, 41: 456–464 (in Chinese) [罗威, 梁佑才, 胡志诚, 唐浩然, 刘孝诚, 邢晔彤, 黄飞. 高等学校化学学报, 2020, 41: 456–464]

- 29 Lee J, Kwak J, Ko KC, Park JH, Ko JH, Park N, Kim E, Ryu DH, Ahn TK, Lee JY, Son SU. *Chem Commun*, 2012, 48: 11431–11433
- 30 Li Q, Che Y, Ji H, Chen C, Zhu H, Ma W, Zhao J. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 6550–6554
- 31 Yu L, Zhang X, Zhuang C, Lin L, Li R, Peng T. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 4106–4114
- 32 Huo L, Hou J, Chen HY, Zhang S, Jiang Y, Chen TL, Yang Y. *Macromolecules*, 2009, 42: 6564–6571
- 33 Tieke B, Rabindranath AR, Zhang K, Zhu Y. *Beilstein J Org Chem*, 2010, 6: 830–845
- 34 Lin Y, Li Y, Zhan X. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4245–4272
- 35 Liu SY, Liu WQ, Xu JQ, Fan CC, Fu WF, Ling J, Wu JY, Shi MM, Jen AKY, Chen HZ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 6765–6775
- 36 Ghelardi E, Degano I, Colombini MP, Mazurek J, Schilling M, Khanjian H, Learner T. *Dyes Pigments*, 2015, 123: 396–403
- 37 Narayanaswamy K, Tiwari A, Mondal I, Pal U, Niveditha S, Bhanuprakash K, Singh SP. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 13710–13718
- 38 Warnan J, Willkomm J, Ng JN, Godin R, Prantl S, Durrant JR, Reisner E. *Chem Sci*, 2017, 8: 3070–3079
- 39 Ponsot F, Bucher L, Desbois N, Rousselin Y, Mondal P, Devillers CH, Romieu A, Gros CP, Singhal R, Sharma GD. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 9655–9664
- 40 Liu Q, Sun H, Ponnappa SP, Feron K, Manzhos S, Jones MWM, Bottle SE, Bell J, Noh YY, Sonar P. *Org Electron*, 2019, 74: 290–298
- 41 Li M, Balawi AH, Leenaers PJ, Ning L, Heintges GHL, Marszalek T, Pisula W, Wienk MM, Meskers SCJ, Yi Y, Laquai F, Janssen RAJ. *Nat Commun*, 2019, 10: 2867
- 42 Pang S, Más-Montoya M, Xiao M, Duan C, Wang Z, Liu X, Janssen RAJ, Yu G, Huang F, Cao Y. *Chem Eur J*, 2018, 25: 564–572
- 43 Wang J, Liu D, Zhu Y, Zhou S, Guan S. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 231: 251–261
- 44 Luňák S Jr., Vyňuchal J, Vala M, Havel L, Hrdina R. *Dyes Pigments*, 2009, 82: 102–108
- 45 Qian G, Qi J, Davey JA, Wright JS, Wang ZY. *Chem Mater*, 2012, 24: 2364–2372
- 46 Shin W, Yasuda T, Watanabe G, Yang YS, Adachi C. *Chem Mater*, 2013, 25: 2549–2556
- 47 Huang F, Bo Z, Geng Y, Wang X, Wang L, Ma Y, Hou J, Hu W, Pei J, Dong H, Wang S, Li Z, Shuai Z, Li Y, Cao Y. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 988–1046 (in Chinese) [黄飞, 薄志山, 耿延候, 王献红, 王利祥, 马於光, 侯剑辉, 胡文平, 裴坚, 董焕丽, 王树, 李振, 帅志刚, 李永舫, 曹镛. 高分子学报, 2019, 50: 988–1046]
- 48 Yang X, Hu Z, Yin Q, Shu C, Jiang X, Zhang J, Wang X, Jiang J, Huang F, Cao Y. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1808156
- 49 Lin K, Wang Z, Hu Z, Luo P, Yang X, Zhang X, Rafiq M, Huang F, Cao Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 19087–19093
- 50 Kong K, Zhang S, Chu Y, Hu Y, Yu F, Ye H, Ding H, Hua J. *Chem Commun*, 2019, 55: 8090–8093
- 51 Diao R, Ye H, Yang Z, Zhang S, Kong K, Hua J. *Polym Chem*, 2019, 10: 6473–6480
- 52 Xu M, Kong K, Ding H, Chu Y, Zhang S, Yu F, Ye H, Hu Y, Hua J. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 930–934
- 53 Liu P, Zhao Y, Qin R, Mo S, Chen G, Gu L, Chevrier DM, Zhang P, Guo Q, Zang D, Wu B, Fu G, Zheng N. *Science*, 2016, 352: 797–800
- 54 Li XB, Gao YJ, Wang Y, Zhan F, Zhang XY, Kong QY, Zhao NJ, Guo Q, Wu HL, Li ZJ, Tao Y, Zhang JP, Chen B, Tung CH, Wu LZ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4789–4796
- 55 Ma D, Liu A, Lu C, Chen C. *ACS Omega*, 2017, 2: 4161–4172
- 56 Shaabani A, Dabiri M, Bazgir A, Gharanjig K. *Dyes Pigments*, 2006, 71: 68–72
- 57 Ye H, Wang Z, Yu F, Zhang S, Kong K, Gong X, Hua J, Tian H. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118577

Diketopyrrolopyrrole molecular dyes for photocatalytic hydrogen evolution

Yetong Xing, Zhicheng Hu^{*}, Haoran Tang, Fei Huang^{*}

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

**Corresponding authors (email: zchu@scici.cn; msfhuang@scut.edu.cn)*

Abstract: In this study, we employed three molecular dyes (bis(*m*-cyanobenzene)-1,4-pyrrolidine (DPP-CN), bis (*p*-chlorophenyl)-1,4-pyrrolidine (DPP-Cl) and bipyridine-1,4-pyrrolidine (DPP-PN)) as organic photocatalysts, and explored their structural impact on absorption spectrum, energy levels, particle size, surface charge and photocatalytic performance for hydrogen evolution. It was found that the substituents in these molecules showed great impact on their photocatalytic performance. Among the three molecules, DPP-CN with cyan groups shows the best dispersibility in water, excellent interface contact with cocatalysts and the best photocatalytic hydrogen evolution performance.

Keywords: molecular dyes, diketopyrrolopyrrole, photocatalytic hydrogen evolution

doi: [10.1360/SSC-2020-0045](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0045)