福建物构所在COFs光辅助电催化二氧化碳还原研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/24136.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

化石燃料的使用，增加了大气中CO_2
的浓度。电催化二氧化碳还原反应（CO_2
RR）可将二氧化碳转化为CO等高附加值化学品。而CO_2具有高C=O键能（750kJ
mol^{-1}），会使CO_2
到CO转化动力学缓慢并需要高能量输入。因此，亟需优化反应条件并开发有效的催化剂，以提高CO_2RR到CO的电流密度和选择性。

在电催化环境下引入额外的可见光场是提
升电催化CO_2
RR性能的潜在途径。由于光敏电催化剂处于高能的光诱导激发态时可有效优化反应中间体的形成能量，从而降低电催化CO_2
RR的速率决定步骤（RDS）的能量。从活性位点的有效激发态寿命是可见光耦合电催化的重要影响因素，但在研究中往往被忽视。

近日，中国科学院福建物
质结构研究所结构化学国家重点实验室研究员
黄远标和曹荣，提出了将光敏给体$Ru(bpy)_3Cl_2$与受体CO_2还原活化剂钴卟啉Co-Por整合于晶态C

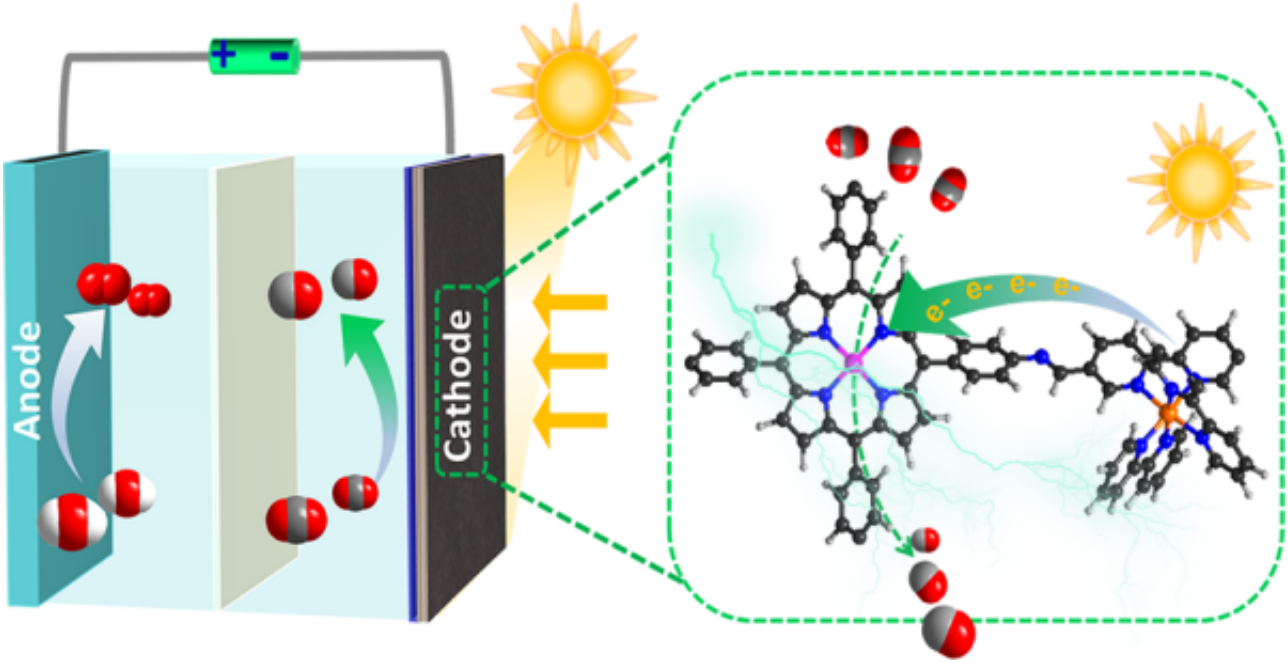
2
还原过程中提高催化性能
。该研究通过后合成方法（PSM）将$Ru(bpy)_3Cl_2$
光敏剂构筑后修饰于2，2-联吡啶功能化的Co卟啉基COF(Co-Bpy-COF)中，得到Co-Bpy-COF-Ru
x（X是Ru和Co的摩尔比，X=1/2和2/3）。与未修饰的对比样Co-Bpy-COF相比，Co-Bpy-COF-
Rux具有长寿命三重态激发态供体$Ru(bpy)_3Cl_2$，可将受激发的电子转移到受体Co-
Por上。此外
，由于构筑单元极性差大
，二维COF结晶度高，最优的Co-Bpy-COF-$Ru_{1/2}$
中形成了巨大的内置电场，进
一步加速了光致激发电子从$Ru(bpy)_3Cl_2$向Co-
Por的转移。基于上述两点，CO_2还原活化剂Co-

Por的激发态寿命得到大
幅度延长，在光照条件下将有效降低电催化CO_2RR的RDS能量。因此，Co-Bpy-COF-$Ru_{1/2}$在-0.7 V vs.RHE时FE_{CO}高达相时96.7%，j_{CO}在-1.1 V vs. RHE时为16.3 mA cm^{-2}，两者远超在黑暗中观察到的值（-0.7 V vs.RHE时FE_{CO}F为84.6%，j_{CO}在-1.1 V vs. RHE时为11.9 mA cm^{-2}）。

$Ru(bpy)_3Cl_2$与Co-
Por的HOMO和LUMO确定了激发电子从$Ru(bpy)_3Cl_2$到Co-
Por的转移趋
势。可见光下的荧光猝灭
实验和XPS结果进一步验证了在光照下$Ru(bpy)_3Cl_2$向Co-Por的激发电子转移的真实存在。此外，EIS和电导率测量证明了Co-Bpy-COF-
Rux中巨大的内置电场的形
成。TA光谱结果表明，强大的供体$Ru(bpy)_3Cl_2$和内置电场显著延长了Co-Por的激发态寿命，比未修饰的Co-Bpy-COF高3.4倍。该研究通过Tafel斜率和DFT计算进一步验证了外部光照射降低能量
势垒
对CO形
成的影响。该工
作旨在延长光耦合电催化剂的长
激发态寿命，以实现高效的CO_2RR产CO，并为高效光耦合电催化剂的开发提供设计指导。

相关研究成果发表在《美国化学会志》（*JACS*）上。

论文链接



光敏剂$Ru_3(bpy)Cl_2$延长催化活性中心Co-Por激发态寿命示意图

研究团队单位：福建物质结构研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发