

可见光下从价带内产生空穴以增强氧化电位

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/26139.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！

可见光下从价带内产生空穴以增强氧化电位。 2024年2月19日，清华大学化学系朱永法教授、周启昕博士联合哈尔滨工业大学环境学院南军教授在Chem期刊上发表了一篇题为Generation of holes from intra-valence band for enhanced oxidation potentials under visible light的最新论文。

该研究实现了有机共轭分子晶体的价内空穴的产生，可见光诱导的空穴氧化电位增加（高达3.85 V vs. RHE），以及高能空穴降解水中有机污染物的可扩展应用。论文第一作者为香港大学博士后郭燕；共同通讯作者为朱永法、南军、周启昕。

与紫外光（<3%）相比，可见光包含近40%的太阳光能量，为光催化反应提供了更可持续的选择。然而，协调窄带隙的宽光谱吸收与深价带的强氧化电位仍然具有挑战性。打破氧化电位和光谱响应范围之间的平衡一直是光催化领域的一个持久挑战。

在此，课题组提出了一种在可见光照射下引发有机共轭分子晶体中价带内（intra-VB）空穴生成的通用方法。Fe³⁺诱导了价带边（side-VB）是空轨道的缺电子前驱体，这一状态允许电子能够从intra-VB跃迁到side-VB。通过研究五种典型的共轭光催化剂，证明了在可见光下会产生具有强氧化电位（相对于RHE高达3.85 V）的空穴。对于PTCDA分子晶体，intra-VB的空穴（位于HOCO-1

β）与羰基耦合，形成空穴耦合羰基位点（-C=O⁺），并将空穴寿命延长241倍至84.5 ns。高能空穴从-C=O⁺转移到反应底物，随后引发氧化降解反应。高能光生空穴表现出可扩展的氧化适用性，可在自然阳光下降解水中的有机污染物。

Intra-VB具有强氧化电位的光生空穴

该研究通过实验合成了五种含有羰基的共轭分子晶体：NDI-BA，PDI-Me，PDI-NH，PDI-A和PTCDA。通过密度泛函理论独立优化氢原子坐标，建立了晶体模型，从而有利于可靠地进行基于晶胞的分析。有机共轭分子晶体的能带松散包装，由于π-π堆积和氢键等非共价相互作用。所有五种晶体在Side-VB附近都展现出相对平坦且离散的特征，而不是广泛重叠。相反，最常研究的光催化剂二氧化钛TiO₂表现出强烈的相互作用，导致电子轨道的密集重叠。晶体轨道计算表明HOCO是π轨道的投影，LUCO是π*轨道，HOCO-1是氧原子的p轨道。需要注意的是，HOCO-1高度局部化在羰基氧上。HOCO-1几乎可以代表这种激发产生的空穴排列，导致空穴在羰基氧上高度局部化。Side-CB和Side-VB分别表示导带最低点和价带最高点，分别对应LUCO和HOCO。Intra-VB指的是内部价带，本研究特别关注HOCO-1轨道。

基于实验测定了PTCDA光催化剂的side-CB为-0.32 V，side-VB的氧化电位为1.65

V, HOCO-1的位置为2.98 V。考虑到从HOCO-1到LUCO的电子跃迁需要高能激发 ($E \geq 3.30$ eV, $\lambda \leq 376$ nm) 以及HOCO-1和HOCO之间的窄能隙, 研究组期望在 Fe^{3+} 诱导的低能可见光 ($E \leq 2.95$ eV, $\lambda \geq 420$ nm) 下, 可激发HOCO-1到HOCO的电子跃迁。具体地, 使用 Fe^{3+} 物种 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 捕捉光催化剂 (PC) 中的光生电子 e^- , 形成HOCO的缺电子的 $[\text{PC} \cdot]^+$ (参见附注S1)。在光照射下, 电子 e^- 从HOCO-1跃迁到HOCO, 形成 $[\text{PC} \cdot]^+$, 在HOCO-1轨道产生氧化能力为2.98 V的空穴。这一观点在其他四种合成的共轭分子晶体得到了证明。并通过EPR和PL证明了HOCO-1的光生空穴产生。

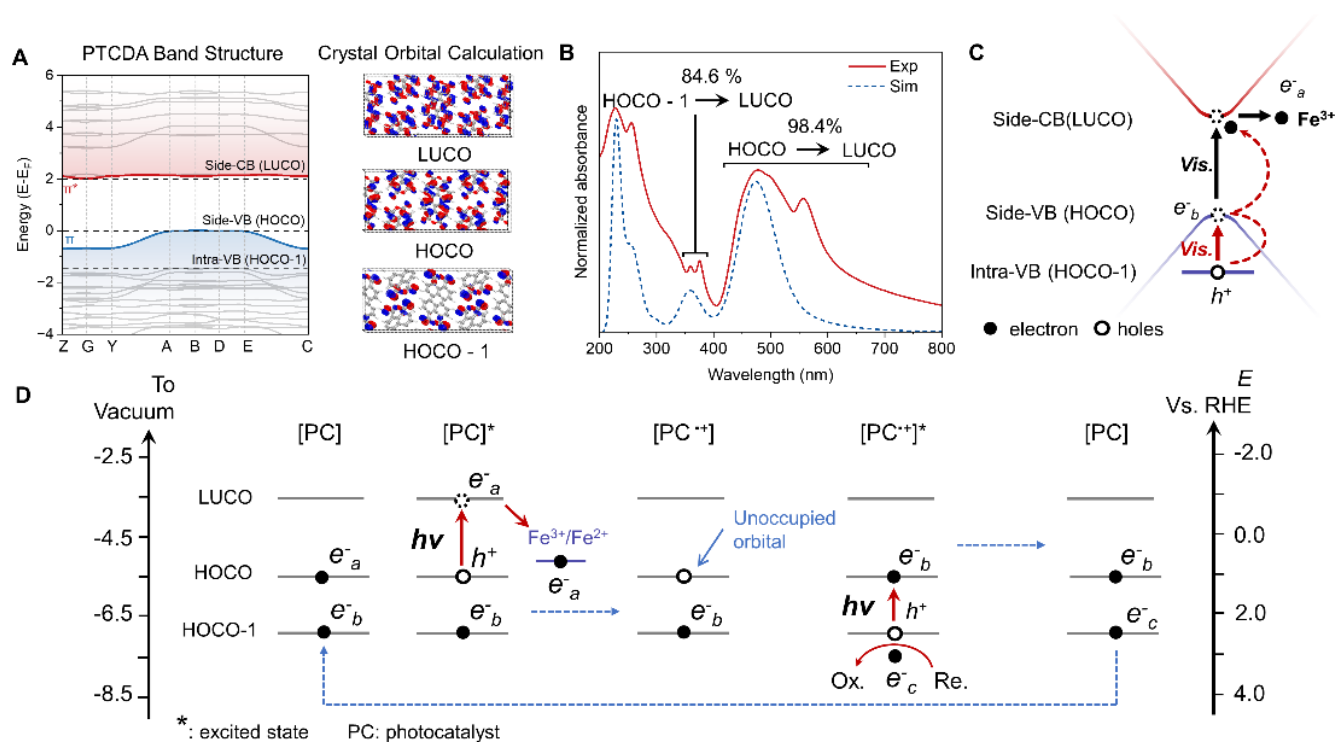


图1：HOCO-1的空穴在 Fe^{3+} 的诱导下产生。

图 2：可见光激发下有机共轭分子晶体中VB内光生空穴的氧化电位。

空穴耦合羰基位点的产生过程

有机共轭分子晶体中孔-偶联羰基的生成过程包括两个步骤：(1) 铁离子 Fe^{3+} 促进 $[\text{PC} \cdot +]$ 的形成，(2) $[\text{PC} \cdot +]^*$ 的HOCO-1在可见光激发下产生空穴。研究组通过理论计算和实验测试对PTCDA的晶体结构进行表征。 Fe^{3+} 和PTCDA的相互作用是通过 $d-\pi^*$ 反馈键和静电吸引作用的，从而形成配位关系。这种作用使得 Fe^{3+} 在PTCDA上是单分散的。有趣的是，当 Fe^{3+} 接收光生电子后， d 轨道被光生电子占据（同时 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ），这削弱了 Fe^{2+} -羰基 π -键并导致 Fe^{2+} 解吸。

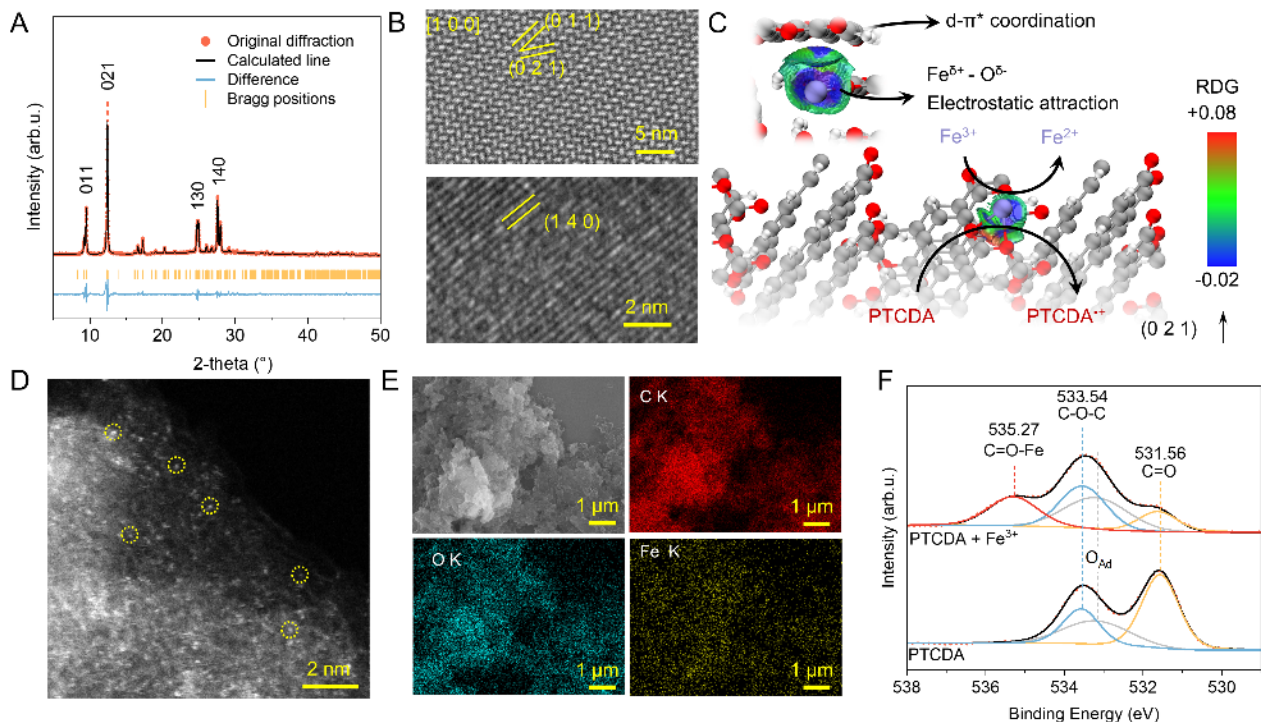


图3：Fe³⁺/PTCDA的表征。

Fe³⁺和PTCDA之间的d- π 反馈键合能够快速提取电子，在PTCDA光催化剂表面产生缺电子单体[PTCDA $\cdot^+$]。使用瞬态吸收光谱观察了电荷转移过程。如图4A所示，SE强度在510 fs (Δt_1)光激发后达到平衡，主要归因于电子从side-VB到side-CB的跃迁。有趣的是，电子和空穴信号的产生不是立即的，而是延迟到420 fs (Δt_2)之后，并在随后的510 fs (Δt_3)内最大化。因此，Fe³⁺电子提取可能发生在420 fs内，这意味着超快电子转移过程。在没有Fe³⁺的情况下，电子和空穴的产生不会表现出类似于 Δt_2 的延迟，进一步支持了 Δt_2 归因于电子转移到Fe³⁺（见图S24）。原位拉曼光谱为intra-VB的空穴分布提供了实验支持。在光照射和添加Fe³⁺后，出现代表-C=O振动的1759 cm⁻¹峰，表明由于电荷密度分布变化而导致极化率增加。在没有Fe³⁺的情况下，在照射下不会发生极化率改变。该现象意味着intra-VB的光生空穴是与-C=O耦合的，形成-C=O⁺。

通过多相超快光谱观察光生空穴的寿命，Fe³⁺/PTCDA中的空穴寿命为84.5 ns，而PTCDA中的空穴寿命仅为0.35 ns。羰基偶联后，空穴寿命增加了241倍。类似地，TDDFT预测PDI-A、PDI-Me、PDI-NH和NDI-BA的HOCO-1中的空穴高度局域于羰基位点（见图S25），证明了空穴长寿命的普遍性由HOCO-1生成。

图4：空穴耦合羰基位点的形成 ($-\text{C}=\text{O}^+$)。

通过intra-VB光生空穴增强光催化剂的氧化能力

具有强氧化电位和延长寿命的光生空穴有利于氧化反应。研究组评估了五种有机纳米颗粒在可见光照射下 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) 对底物的氧化性能，包括图5A中的二甲基亚砜 (DMSO)、苯酚、BPA 和全氟辛酸 (PFOA)。Fe³⁺/有机共轭分子晶体系统对这些底物表现出氧化降解作用 (见图S27)，证明了intra-VB光生空穴的卓越氧化性能。采用原位ATR-FTIR检测BPA完全氧化成CO₂的过程。测试了该系统对辽宁Amber造纸废水的氧化降解性能 (见图 S40)，Fe³⁺/PTCDA 系统对实际废水 (TOC, 436.1 mg/L) 实现了77%的完全氧化，对实际再生水 (TOC为46.1 mg/L) 实现了78%的完全氧化。采用表面丰富羟基的纤维素基非织造材料作为载体，通过与PTCDA的氢键形成稳定负载，以解决液相回收粉末催化剂的挑战 (见图S41)。连续流装置充当反应器，引导废水通过九个之字形通道 (图 5H 和表 S6)。在模拟阳光照射下评估光催化氧化性能35小时 (见图 S42 和表 S7)。该氧化系统在表面负荷为11.490 L/m²/h时显示出96.1%的氧化和94.2%的矿化，并且在17.396和27.496 L/h/m²的表面负荷升高时BPA的显著矿化持续存在 (表 S8-9)。

Fe³⁺/PTCDA 系统的环境稳定性在使用 BPA 处理天然河水的户外实验中进行了评估 (图 5I)。天然河水样品采自清华大学万泉河 (水质参数见表S10)。如图 5J 所示，废水处理系统在 $>84 \text{ mW/cm}^2$ (上午11点至下午4点) 的照射强度下实现了100%的BPA去除和 $>94\%$ 的矿化。日落后光强度下降至 5.9 mW/cm^2 ，但由于PTCDA分子晶体优异的光吸收能力，BPA的氧化降解持续存在。

图5：Intra-VB空穴的氧化性能及其可扩展的应用。

基于上述结果，这项工作获得了对共轭分子晶体光催化剂中VB内激发的原子水平理解。电子受体诱导side-VB空轨道的产生，在可见光照射下intra-VB内的电子发生跃迁，同时产生具有强氧化电位的空穴。此外，该研究指出在这些光催化剂中，空穴耦合羰基是氧化反应的光催化位点，并且在光催化氧化降解反应中具有可扩展的适用性。总的来说，这些基于羰基共轭分子的发现为强氧化空穴的生成提供了研究范例。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2024.01.022>

作者：朱永法等 来源：《化学》

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](https://www.iikx.com)转发