



# 三明治结构金属有机框架复合材料的微环境调控优化光催化制氢

朱鑫旭<sup>1,2</sup>, 徐刚<sup>1,2\*</sup>

1. 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, 福州 350002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

\* 联系人, E-mail: [gxu@fjirsm.ac.cn](mailto:gxu@fjirsm.ac.cn)

## Microenvironment modulation for enhanced photocatalytic hydrogen production in sandwich-structured metal-organic framework composite materials

Xinxu Zhu<sup>1,2</sup> & Gang Xu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

<sup>2</sup> University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

\* Corresponding author, E-mail: [gxu@fjirsm.ac.cn](mailto:gxu@fjirsm.ac.cn)

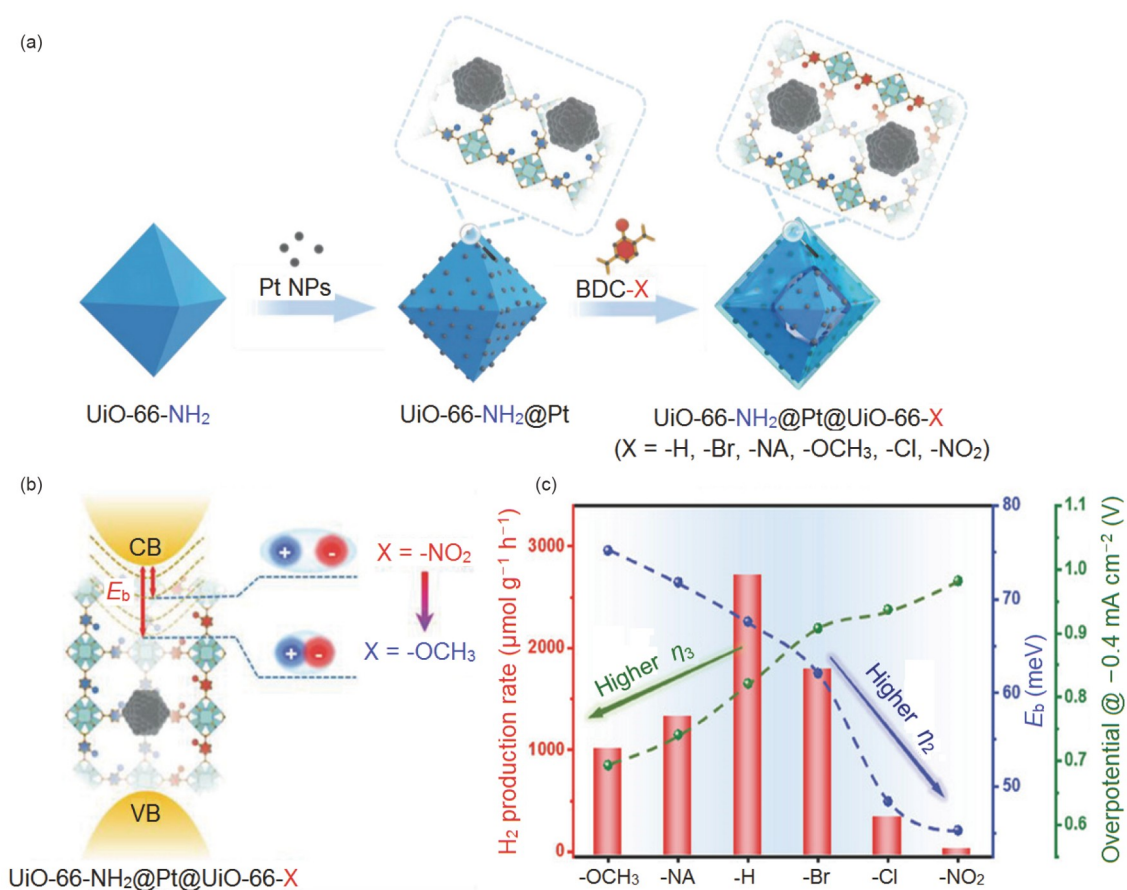
doi: [10.1360/TB-2023-0871](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0871)

太阳能光催化制氢是有希望解决全球能源危机的可行手段, 提高人工光催化剂的效率是该领域面临的核心问题。由于催化位点与周围微环境之间的协同作用, 天然酶表现出超高的催化效率。受此启发, 研究人员在热催化剂的催化位点周围制造合适的微环境, 有效提高了催化效率<sup>[1-6]</sup>。然而, 由于在光催化反应中光激发、电荷分离和表面反应等多过程相互纠缠、相互影响, 这给利用微环境调控优化光催化性能带来巨大的挑战。应对挑战的有效手段就是构建可以在原子精度上调节光敏剂和催化单元周围微环境的平台。金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属节点和有机配体构成的多孔晶体材料, 在多相催化领域引起广泛关注。尤其是其具有结构精确、孔环境可变和结构、成分灵活可调等特性, 可以促进原子尺度上精确的微环境调制, 在光催化方面显示出极大的潜力。此外, 一些具有新型结构的MOF复合材料, 如三明治结构、蛋壳结构已被成功合成并且实现了复杂的催化功能<sup>[7,8]</sup>。因此, MOF材料是研究光催化中微环境调节作用的重要模型, 其中UiO-66型MOF具有优异的结构可定制性和稳定性, 已被广泛应用于光催化领域<sup>[9]</sup>, 是研究微环境调制的理想平台。

中国科学技术大学江海龙团队长期从事无机化学、材料化学和催化化学的交叉性研究工作, 特别是以MOFs、共

价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)等晶态多孔功能材料为研究平台, 围绕催化中心微环境的化学调控方面开展了较为系统的研究工作<sup>[10-12]</sup>。2023年, 江海龙团队<sup>[13]</sup>构筑了一系列具有三明治结构的UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X (X = 氢(-H)、溴(-Br)、萘(-NA)、甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)、氯(-Cl)、硝基(-NO<sub>2</sub>))复合材料。通过改变UiO-66-X壳层的X基团, 可以同时调节Pt位点和光敏UiO-66-NH<sub>2</sub>核的微环境, 从而显著改变光催化产氢速率, 并揭示了微环境对光催化中电荷分离和反应效率的双重调节, 为高效光催化剂的设计提供了新的理念, 相关研究成果发表于*Advanced Materials*。

他们首先制备了平均尺寸为3.8 nm的Pt纳米颗粒(Pt NPs), 并通过静电相互作用组装在制备的UiO-66-NH<sub>2</sub>的外表面, 得到UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt复合材料。之后在UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt上外延生长一系列具有不同官能团的UiO-66-X层, 得到了具有三明治结构的UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X(X = -H、-Br、-NA、-OCH<sub>3</sub>、-Cl、-NO<sub>2</sub>)复合材料(图1(a))。与其他结构相比, 三明治结构保证了UiO-66-X壳层与UiO-66-NH<sub>2</sub>核和Pt NPs的充分接触, 可以通过简单地改变壳层MOF的X基团对UiO-66-NH<sub>2</sub>和Pt NPs的微环境进行精确调控, 从而调控优化其催化性能。透射电子显微镜(TEM)表明, UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X中的Pt NPs位于内核UiO-66-NH<sub>2</sub>和UiO-66-X



**图 1** (网络版彩色)三明治结构UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X复合材料的制备及微环境对光催化活性影响的内在机制探索. (a) 三明治结构UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X复合材料合成示意图; (b) UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X的不同 $E_b$ 下的激子态示意图; (c) 不同X官能团UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X的H<sub>2</sub>产率、 $E_b$ 和HER过电位的变化

**Figure 1** (Color Online) Preparation of sandwich UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X composites and the mechanism of microenvironment effect on photocatalytic activity. (a) Schematic illustration of the stepwise synthesis of sandwich-structured UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X composites. (b) UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X schematic diagram of exciton states under different  $E_b$  values. (c) The variation of H<sub>2</sub> production rate,  $E_b$  and overpotential for HER of UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X involving different X functional group

壳层之间, 并且UiO-66-X壳层厚度都控制在~20 nm. 除此以外, 通过氮气吸附、紫外-可见漫反射光谱、电感耦合等离子体原子发射光谱等表征分析发现, 除UiO-66-X壳层的X官能团不同外, 所有的UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X复合材料的三明治状结构、壳层厚度、Pt负载量和光学吸收特性都保持高度一致, 这为研究不同UiO-66-X壳层所形成的微环境对光催化活性的影响提供了理想的模型.

随后以三乙醇胺(TEA)为电子给体, 研究可见光照射下UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X的光催化制氢速率, 发现UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X在替换壳层基团后表现出明显不同的光催化产氢速率: -H > -Br > -NA > -OCH<sub>3</sub> > -Cl > -NO<sub>2</sub>. 其中, UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-H的产氢率最高, 达到2708.2 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, 分别是UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-NO<sub>2</sub> (12.2 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)和UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt无壳MOF

(556.4 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)的约222倍和4.9倍, 突显出了UiO-66-X所创造的微环境的关键作用. 并且, 通过对UiO-66-NH<sub>2</sub>、UiO-66-NH<sub>2</sub>@UiO-66-X、UiO-66@Pt@UiO-66-X以及UiO-66-NH<sub>2</sub>@UiO-66-H@Pt等一系列对照样品的光催化制氢速率测试, 证明了UiO-66-NH<sub>2</sub>的作用是作为光敏剂进行光吸收, Pt是催化位点并且Pt的位置对于接受来自UiO-66-NH<sub>2</sub>的光生电子具有重要意义. 此外, 替换不同的电子给体后, UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X系列的光催化活性展现出相同的趋势, 表明催化活性差异来源于催化材料的本征性质.

为了深入研究其内在机制, 进行了相关表征. 根据光催化效率的公式:  $\eta_{\text{sum}} = \eta_1 \times \eta_2 \times \eta_3$ , 可以看出光吸收效率( $\eta_1$ )、电荷分离效率( $\eta_2$ )和表面反应效率( $\eta_3$ )是协同影响整体光催化效率( $\eta_{\text{sum}}$ )的3个主导因素, 其中 $\eta_{\text{sum}}$ 越高光催化活性越好<sup>[14,15]</sup>. 后续机制研究主要围绕这3个效率展开. 首先, 由于所

有复合材料的光敏剂都来自同一个内核UiO-66-NH<sub>2</sub>，壳层UiO-66-X没有可见光响应， $\eta_1$ 是统一的，因此光催化活性差异主要归因于 $\eta_2$ 和 $\eta_3$ 的变化。其中激子结合能( $E_b$ )是衡量光催化过程中电荷分离效率( $\eta_2$ )的重要参量，通过温度相关荧光(PL)光谱测试及其进一步拟合表明，随着壳层配体官能团的吸电子能力增强(-OCH<sub>3</sub> < -NA < -H < -Br < -Cl < -NO<sub>2</sub>)，材料的 $E_b$ 逐渐减小，因而 $\eta_2$ 逐渐提高， $\eta_2$ 与基团的吸电子度正相关(图1(b))。此外，在没有Pt的情况下，UiO-66-NH<sub>2</sub>@UiO-66-X的 $E_b$ 值也与UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X的趋势相同，进一步证明了UiO-66-X壳层对UiO-66-NH<sub>2</sub>内核电荷分离的调节能力。

针对UiO-X壳层对Pt  $\eta_3$ 的影响，通过X射线光电子能谱(XPS)和漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)评估了复合材料中Pt的电子密度，Pt的电子密度随着X官能团供电子能力增强而逐渐变大；进一步，通过电化学析氢反应(HER)测试评估

了复合材料中Pt催化位点的本征质子还原能力，并结合密度泛函理论(DFT)计算复合材料中Pt的 $|\Delta G_{H^*}|$ 值，测试和计算结果均证明 $\eta_3$ 呈现-OCH<sub>3</sub> > -NA > -H > -Br > -Cl > -NO<sub>2</sub>的顺序。

综合上述结果，随着X基团吸电子能力的逐渐增加， $\eta_2$ 得到改善，而Pt的本征质子还原效率 $\eta_3$ 受到抑制，因此太强的吸电或给电能力的X基团均不利于整体的光催化活性。UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-H具有中等的H基团给电子/吸电子能力，平衡了Pt的电荷分离效率和质子还原能力，产生了最高的光催化活性(图1(c))。

综上所述，江海龙团队<sup>[13]</sup>利用具有三明治结构的UiO-66-NH<sub>2</sub>@Pt@UiO-66-X复合材料作为研究微环境调制的平台，可以只改变UiO-66-X壳层中X基团而不影响其他结构参数，从而严格控制了变量。通过微环境调制优化了光催化活性，为高效光催化剂的设计提供了新的原理，并揭示了微环境对光催化中电荷分离和表面反应效率的双重调节机制。

## 参考文献

- Riscoe A R, Wrasman C J, Herzing A A, et al. Transition state and product diffusion control by polymer-nanocrystal hybrid catalysts. *Nat Catal*, 2019, 2: 852–863
- Grigoropoulos A, McKay A I, Katsoulidis A P, et al. Encapsulation of crabtree's catalyst in sulfonated MIL-101(Cr): Enhancement of stability and selectivity between competing reaction pathways by the MOF chemical microenvironment. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 4532–4537
- Li X, Goh T W, Li L, et al. Controlling catalytic properties of Pd nanoclusters through their chemical environment at the atomic level using isoreticular metal-organic frameworks. *ACS Catal*, 2016, 6: 3461–3468
- Jiao L, Wang J, Jiang H L. Microenvironment modulation in metal-organic framework-based catalysis. *Acc Mater Res*, 2021, 2: 327–339
- Wu C J, Geng Y, Dong Y B. Natural sunlight photocatalytic synthesis of benzoxazole-bridged covalent organic framework for photocatalysis (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 4300–4301 [吴成娟, 耿琰, 董育斌. 太阳光催化合成具有光催化活性的共价有机框架材料. 科学通报, 2022, 67: 4300–4301]
- Zhao X, Zhao Y, Tan H, et al. New carbon nitride close to C<sub>6</sub>N<sub>7</sub> with superior visible light absorption for highly efficient photocatalysis. *Sci Bull*, 2021, 66: 1764–1772
- Zhao M, Yuan K, Wang Y, et al. Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions. *Nature*, 2016, 539: 76–80
- Li L, Li Y, Jiao L, et al. Light-induced selective hydrogenation over PdAg nanocages in hollow MOF microenvironment. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 17075–17085
- An B, Li Z, Wang Z, et al. Direct photo-oxidation of methane to methanol over a mono-iron hydroxyl site. *Nat Mater*, 2022, 21: 932–938
- Guan X, Qian Y, Zhang X, et al. Enaminone-linked covalent organic frameworks for boosting photocatalytic hydrogen production. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202306135
- Qian Y, Han Y, Zhang X, et al. Computation-based regulation of excitonic effects in donor-acceptor covalent organic frameworks for enhanced photocatalysis. *Nat Commun*, 2023, 14: 3083
- Guo M, Meng Q, Chen W, et al. Dual microenvironment modulation of Pd nanoparticles in covalent organic frameworks for semihydrogenation of alkynes. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202305212
- Wang S, Ai Z, Niu X, et al. Linker engineering of sandwich-structured metal-organic framework composites for optimized photocatalytic H<sub>2</sub> production. *Adv Mater*, 2023, doi: 10.1002/adma.202302512
- Ran J, Jaroniec M, Qiao S. Cocatalysts in semiconductor-based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Achievements, challenges, and opportunities. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704649
- Hu X, Ye Y, Dong W, et al. Quantitative evaluation of structure-activity relationships in heterogeneous photocatalytic oxidation towards organic contaminants. *Appl Catal B Environ*, 2022, 309: 121238