

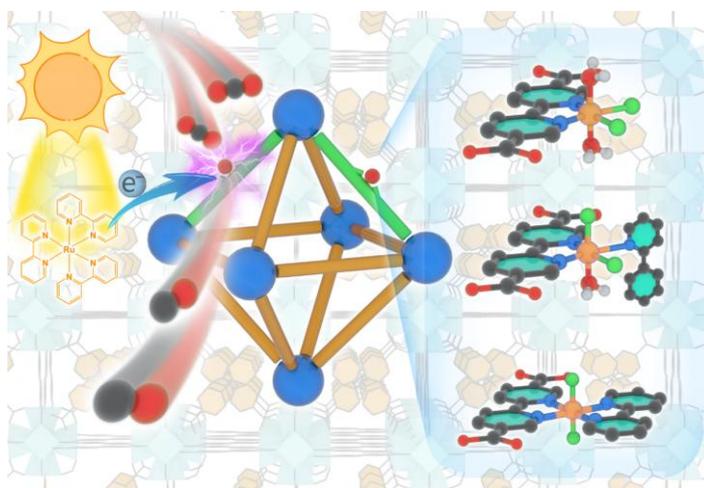


精确调控 MOF 中 Co(II)单位点配位环境促进光催化 CO₂ 还原

将 CO₂ 转化为有价值的化学燃料是实现碳中和的理想方式之一，其中充分利用可再生的太阳能驱动 CO₂ 还原转化被认为是一种有前途的解决方案。在光催化 CO₂ 还原中，原子级分散的金属单位点光催化剂具有极高的原子利用率，可以实现高效催化。过渡金属 M-N_x 是光催化 CO₂ 还原的经典催化位点，配位 N 原子的数目对催化性能具有显著影响。然而，在传统的多相光催化剂中，很难在原子水平上实现催化位点周围配位 N 原子数目的精确调节。到目前为止，在多相光催化中，还没有实现通过精准改变 N 原子数来调控 M-N_x 单位点催化活性中心催化性能的相关研究报道。

金属有机框架材料（MOF）是一类由金属簇/离子与有机配体通过配位键连接而成的晶态多孔材料，具有结构明确，易于修饰、剪裁的特性。近年来，MOF 在光催化 CO₂ 还原领域取得了系列的研究进展，同时依赖于 MOF 高度可调的结构，可以方便地在原子尺度上实现对催化中心的调控，进而优化 CO₂ 还原性能。因此，以 MOF 为平台，可以灵活地实现对 M-N_x 催化中心中 N 位点数目的调控，进而揭示光催化 CO₂ 还原性能与催化中心配位原子数之间的关系。

近日，中国科学技术大学江海龙教授课题组以具有联吡啶位点的 UiO-67 为载体，负载 Co 单位点，通过简单的合成后修饰（PSM）策略，构建了 Co 催化位点周围具有不同 N 配位数的 MOF 基催化剂 UiO-Co-N_x（x = 2, 3, 4, x 代表了 Co 单位点周围配位 N 原子的数目）。作者通过 X 射线吸收光谱（XAS）确定了 MOF 中的 Co 以单位点的形式存在；此外，不同的 Co 位点周围具有不同的 N 配位数。在光催化 CO₂ 还原中，随着 Co 单位点周围 N 原子数目的改变，催化剂表现出明显不同的光催化还原 CO₂ 到 CO 的活性，其中 UiO-Co-N₃ 具有最高的活性。详细的实验与理论计算表明，改变 Co 位点周围 N 原子的数目，不仅可以实现对 MOF 与光敏剂之间的电荷转移速率的调控，还可以改变 CO₂ 到 CO 转化过程中的吸附、活化过程，进而实现对光催化活性他控制。





Professor Hai-Long Jiang Research Group
Group Website: <http://mof.ustc.edu.cn/>
Department of Chemistry
Hefei National Research Center for Physical Sciences at the Microscale
University of Science and Technology of China (USTC)



这项工作首次在多相光催化剂中实现了对催化中心配位原子数目的精确调控，展现了 MOF 在原子精度上调控催化中心性质的独特优势，是设计催化中心微环境、调节催化金属位点配位微环境的理想平台，为有效优化光催化性能提供了启示。

相关工作以“Precise Regulation of the Coordination Environment of Single Co(II) Sites in a Metal–Organic Framework for Boosting CO₂ Photoreduction”为题发表在 *ACS Catal.* 上 (DOI: 10.1021/acscatal.3c01003)。