

文章编号: 1001-3555(2023)03-0305-11

卟啉网状结构材料负载单原子的光催化 CO₂ 还原

左国防^{1,2*}, 杨本群^{1,2}, 王 鹏^{1,2}, 廖天录^{1,2}

(1. 甘肃省高校新型分子材料设计与功能省级重点实验室, 甘肃 天水 741000;

2. 天水师范学院 化学工程与技术学院, 甘肃 天水 741000)

摘要: 基于刚性、多孔性和多功能性, 以及模块化优化、合理的设计和集成、可调谐和光化学性能等优点, 卟啉网状结构材料已被证明是金属单原子锚定的优良载体, 并在 CO₂ 光催化还原领域拓展了一种新的载体. 我们主要总结了近 5 年来以反应卟啉网状结构材料为载体的单原子催化剂光催化 CO₂ 还原反应的最新研究进展, 提出并探讨了该多相催化剂光催化 CO₂ 还原的应用前景以及面临的挑战.

关键词: 卟啉; 网状结构; 单原子催化剂; 光催化; CO₂ 还原

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.010

利用催化方法将 CO₂ 转化为化学品或燃料被认为是实现能源转换、化学储能以及“碳中和”的有效途径之一^[1-4]. 这其中, 利用可见光催化 CO₂ 还原 (CO₂RR) 是当前最为实用的解决策略^[5-9](图 1). 通过该方法, 不仅可以有效促进碳捕捉及利用, 减少温

室气体排放, 还可以缓解我们对传统化石燃料的依赖. 在 CO₂ 的光催化还原反应中, 催化剂的本征性质直接决定着反应活性和选择性. 因此, 合理地设计和筛选高性能催化材料成为推动 CO₂ 光催化还原应用的核心问题^[10].

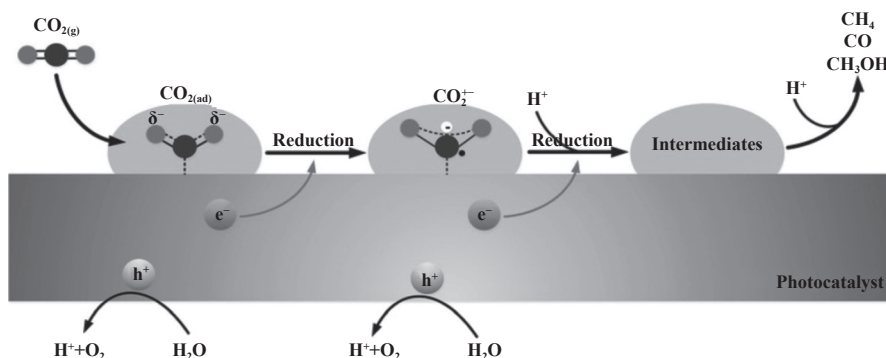


图 1 光催化 CO₂ 还原示意图^[1]

Fig.1 Schematic diagram of CO₂ photocatalytic reduction^[1]

光催化是光诱导电子激发/分离的反应过程, 该过程主要包括 3 个步骤: (1) 因为半导体都有其本征的带隙 (E_g), 只有足够能量的光子 (波长 $\lambda \leq 1240/E_g$) 入射到催化剂表面才能激发产生有足够能量跨越带隙的电子. 当入射光能量足以激发催化

剂价带上的电子时, 价带电子吸收能量跃迁至导带同时在价带上产生相同数量的空穴; (2) 光生电子和空穴在扩散或电场作用下分别迁移至催化剂表面, 该过程往往伴随着电子和空穴的复合, 导致部分光生电子不能被利用, 降低了催化剂的光催化活性;

收稿日期: 2022-12-20; 修回日期: 2023-03-12.

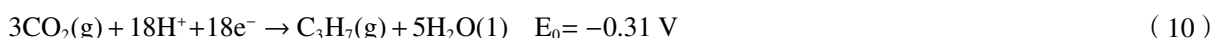
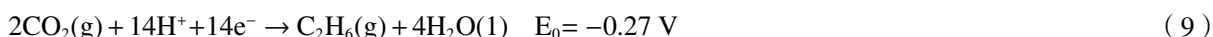
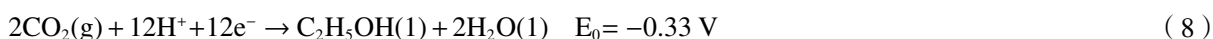
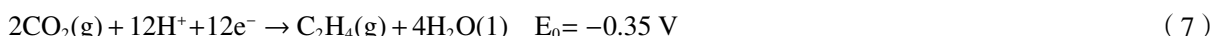
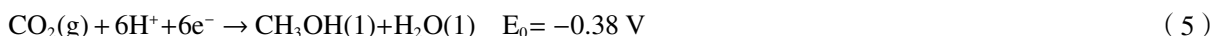
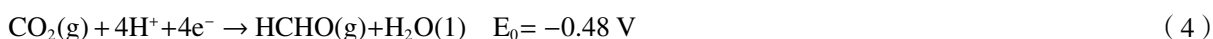
基金项目: 国家自然科学基金项目 (项目编号: 21465021); 中国科学院“西部之光”-“西部青年学者”项目 (2020)(Natural Science Foundation of China(21465021) and the Western Light Program of the Chinese Academy of Sciences (2020)).

作者简介: 左国防 (1970-), 男, 天水师范学院教授, 博士. 主要从事电分析化学及电化学生物传感研究. E-mail: zogofn@126.com. 电话: 15120580588 (Zuo Guo-fang (1970-), Male, Tianshui Normal University, Professor, Doctor's degree, Mainly engaged in the research of electroanalytical chemistry and electrochemical biosensors, E-mail: zogofn@126.com. Tel: 15120580588).

(3) 到达催化剂表面的电子将吸附的 CO_2 还原, 同时空穴将牺牲剂或实验中添加的水氧化.

气态 CO_2 分子具有较高的热力学稳定性, 其键能为 $750 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 并且在其最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间存在较大的带隙 (13.7 eV), 波长大于 159 nm 的光难以直接活化 CO_2 分子^[11]. CO_2 在光催化剂表面的吸附是光生电子还原 CO_2 的前提, 当 CO_2 分子被吸附到用于 CO_2 还原的半导体或复合半导体光催化剂 (金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物和磷化物、层状双氢氧化物, 以及非金属半导体如类石墨相氮化碳、碳化硅、氧化石墨烯和碳量子点等) 表面时, CO_2 的直线型结构将会转变成弯曲结构 (CO_2^-), 这

将显著降低 CO_2 的活化势垒. 然而, 由公式 (1) 可知, 通过单电子将 CO_2 还原成 CO_2^- 需要 -1.9 V 的还原电位, 如此大的能垒使得半导体导带中的光生电子无法提供足够的氧化还原电势来实现该单电子反应. 另外可行的途径是借助多质子和电子反应从而避开形成 CO_2^- 的反应路径, 以此降低 CO_2 还原反应的热力学势能要求. 由公式 (2)–(10) 可知, 根据所需电子和质子的数量, 可以将 CO_2 还原为多种含碳产物, 如 HCOOH 、 CO 、 HCHO 、 CH_3OH 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 C_2H_6 和 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 等. 光催化剂的表面化学环境, 以及它们的反应条件对不同产物的生成具有选择性^[12–14].



1 单原子光催化剂

尺寸和比表面积大小, 对催化剂催化性能至关重要. 纳米催化剂由于尺寸小、比表面积高、表面原子配位不饱和以及具有较多缺陷位等优点, 能够显著提高催化剂的催化活性. 相比于传统纳米催化材料, 单原子催化剂 (Single-Atom Catalysts) (SACs) (图 2) 具有 100% 的金属原子利用率和独特的催化行为^[15]. 单原子催化也开辟了催化科学研究的新领域. SACs 同时具有均相催化剂反应活性和选择性高、活性位点均一以及多相催化剂容易分离与循环使用等优点, 有望成为连接均相催化与多相催化的桥梁^[16].

SACs 的活性金属中心以单原子形式分散在载体上, 具有可调控的电子结构和低配位构型^[17] (图 3), 在 CO_2 光催化还原反应中具有良好的催化活性. 目

前, 金属单质、金属氧化物、碳材料和金属有机骨架材料等常被用做 SACs 的载体.

金属单原子主要通过 4 种方式与载体相互作用: (1) 与载体表面“配位不饱和位点”处的原子键合;

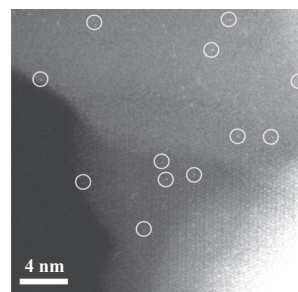
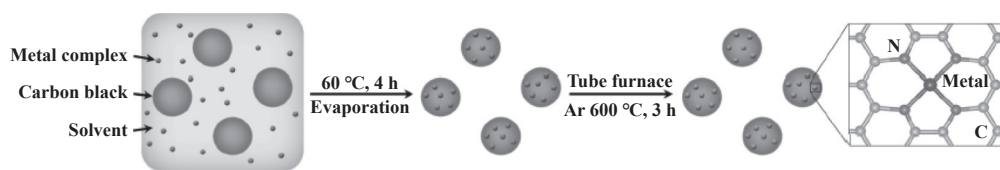


图 2 单原子催化剂 Pt_1/FeO_x HAADF-STEM 图 (Pt 单原子 (白色圆圈) 均一分散在载体 FeO_x 表面^[15])

Fig.2 HAADF-STEM images of single-atom Pt_1/FeO_x catalyst (Pt single atoms (white circles) are seen to be uniformly dispersed on the FeO_x support^[15])

图3 金属单原子催化剂 (M-SACs) 制备示意图^[17]Fig.3 Schematic illustration showing the fabrication strategy of Metal single-atom catalysts (M-SACs)^[17]

(2) 取代表面原子; (3) 与表面有机/无机官能团桥联或者配位; (4) 利用载体表面空间限域效应锚定在载体上. 不同的 M-SI 可获得不同的 SACs 负载量、配位结构和可调谐性^[18].

其中, 金属元素分布在网状结构材料中, 通过“自上而下”或“自下而上”等合成策略, 可将系统转化为含 M-N 或 M-C 催化活性位点的 SACs^[19-21]. 当金属粒子减小到单原子水平时将会产生明显的表面效应、量子尺寸效应和强金属-载体相互作用, 同时极大提高了原子效率, 增强了催化剂的催化活性和稳定性^[22]. 单原子光催化已成为近期最具创新性的研究领域^[23].

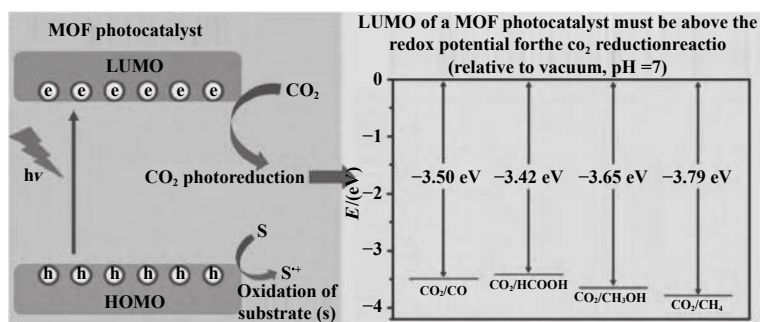
金属-载体相互作用在稳定金属原子方面具有重要作用, 可以通过调节金属-载体相互作用调控 SACs 的催化性能^[24-25]. 为了避免单原子的团聚, 目前的大多数研究是以低金属负载量的 SACs 为主, 这大大限制了 SACs 的应用^[26]. 网状多孔结构材料比表面积高、空位多, 能够有效提高 SACs 金属原子负载量, 可以精准调节金属原子的配位环境. 研究结果表明, M-N 配位能够提高 SACs 催化性能. 具

有 M-N_2 或 M-N_4 配位构型的 SACs 已被证明是有效的 CO_2 光催化还原催化剂, 其中心金属原子结构与自然界中叶绿素的结构 (Mg-N_4) 相似, 被认为具有较为广阔的光催化 CO_2 还原应用前景^[27].

2 网状结构载体材料

与传统的多孔/无孔材料相比, 金属-有机框架 (MOFs) 和共价-有机框架 (COFs) 材料由于其高孔隙率、可调谐的孔结构, 在 CO_2 单原子光催化还原领域引起了研究者的关注.

MOFs 也被称为多孔晶体聚合物, 有机配体与金属离子或簇构成 MOFs 的结构基元. MOFs 孔道结构复杂、比表面积高, 结构具有可设计性, 可以按照特定功能需求改变有机配体或金属中心, 从而表现出不同物理化学性质^[12,28-30], 并通过其与 CO_2 的强相互作用高容量捕获 CO_2 , 随后在光作用下将 CO_2 高效活化和转化, 同时能稳定 CO_2 还原中间产物. MOFs 光催化 CO_2 还原的选择性主要由催化剂的 HOMO 和 LUMO 决定, 通过改变金属簇或有机配体调节能带位置 (图 4)^[30].

图4 MOF 光催化 CO_2 还原的氧化还原电位^[30]Fig.4 Required potentials for CO_2 photoreduction of MOFs^[30]

COFs 是由强共价键交联构成的刚性芳香结构多孔材料, 具有较高的耐热性能, 容易通过调节有机单元的长度改变框架的孔径和孔隙率. 在光照条件下, 可以加速光生电子向催化活性位点转移. 此外,

使用 COFs 作为 CO_2 光催化材料的优点还包括: 结构和形态可调节; 高比表面积增加了反应活性位点; 具有较高的热稳定性和化学稳定性; 层间强 π - π 相互作用, 有助于载流子传输; 适当的带隙宽度, 促进

了可见光响应能力;明确的网状多孔结构为识别活性位点和相应的催化机制提供了更加精确的信息等^[31-34]. Kou 等^[35]将 MoN_2 单原子位点引入到 COF 合成了 Mo-COF 催化剂 (图 5), 该策略能够充分利

用单原子催化剂和微孔结构的优点. 在可见光照射下, Mo-COF 将 CO_2 还原为 C_2H_4 的选择性高达 42.92%, 研究表明, 单原子 MoN_2 中心的引入是提高催化剂催化性能的关键.

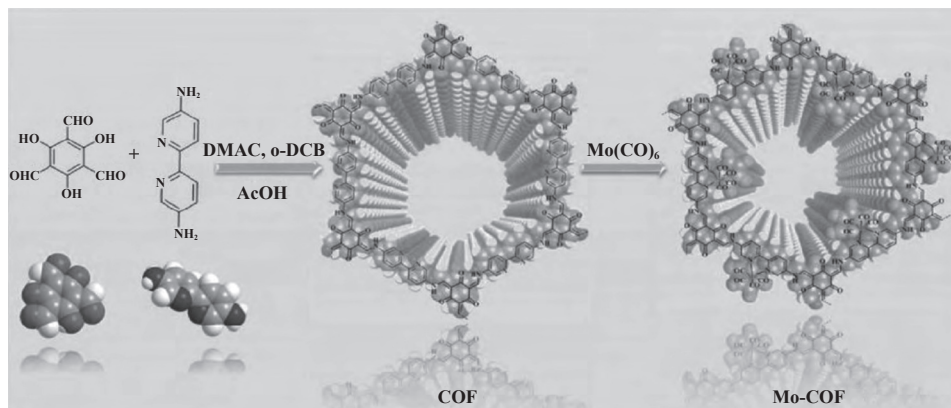


图 5 Mo-COF 合成示意图^[35]

Fig.5 Schematic representation of the synthesis of Mo-COF^[35]

以卟啉为有机连接配体合成的有序框架结构材料称为卟啉网状结构材料, 主要包括卟啉基 MOFs 或 COFs, 其结构单元主要包括羧酸类、吡啶类以及多氮唑类卟啉配体等 (图 6)^[36]. 近年来, 由于其结构具有刚性、连通性、有序性、可设计和可控性等优点, 被广泛用于催化研究^[37-41]. 此外, 卟啉网状结构材料光吸收能力强、载体分离特性好、活性位点分布均匀, 也是构效关系和反应机理研究的理想平台. 框架结构材料的多孔性促进了 CO_2 的捕获, 卟啉有机连接配体和金属簇可以被光激发产生电子-空穴对, 提高了 CO_2 光催化还原性能. 因此, 卟啉网状结构材料已成为太阳光驱动 CO_2 还原最受欢迎的多孔催化材料. 进一步通过实验和理论模拟的结合, 有助于揭示反应机理、催化剂结构和活性之间的关系.

3 网状结构单原子载体材料

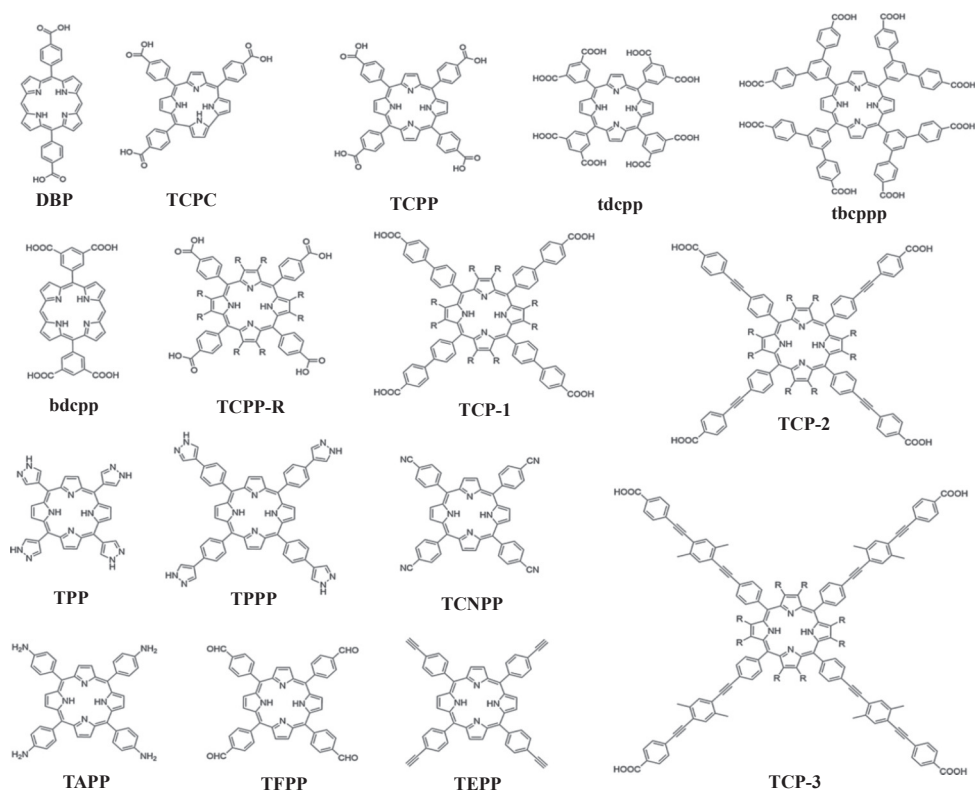
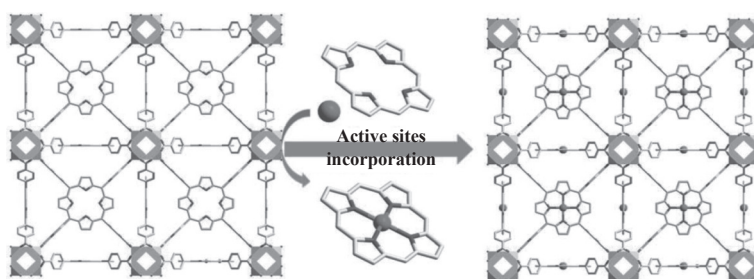
将配位不饱和的金属原子作用于 MOF 或 COF 基质, 可以提高金属原子与载体之间的电子转移能力, 从而有效调节金属原子的电子结构, 促进 CO_2 的吸附, 并显著降低 CO_2 活化能垒^[42-43], 提高 CO_2 光催化还原性能. 在 MOFs 和 COFs 网状结构材料中, 锚定金属原子有 3 种类型: (1) 有机连接体配位原子 (例如: N、O 和 S); (2) 金属原子的不饱和和配位性质; (3) 未配位的结合位点. 其中, 卟啉分子

结构单元中的 4 个 N 原子可作为最常用的有机连接剂来锚定载体中的金属单原子^[36,44-45].

MOFs 衍生的 SACs 具有孔隙率和比表面积高、催化活性位点丰富和电子能带结构独特等优点, 有利于 CO_2 和反应活性中间体在催化剂中的传质以及催化活性位点的有效接触, 显著提高了其 CO_2 光催化还原性能. 最近的研究表明, 基于卟啉基 MOFs 中的 Pt 单原子以 Al ^[46]、 Zr ^[47] 和 Cu ^[48] 为基体, 光催化 CO_2 还原实现了有效的电荷分离和转移. 在这些系统中, 插入的 Pt 单原子从卟啉连接体中捕获光激发电子, 提高了载流子的利用率和光催化效率.

与贵金属类似, 将非贵金属单原子 Co 引入 Zr 基卟啉 MOF, 也能够显著提高电子-空穴分离效率, 并控制光生电子从卟啉到 Co 原子的流动, 为 Co 还原 CO_2 持续提供电子. Zhang 等^[49]将 Co 引入卟啉单元, 合成了 MOF-525-Co (图 7). 其中配位不饱和的 Co 能够提供有效的催化活性位点, 并提高了 CO_2 在 Co 卟啉 MOF 上的吸附量. 因此, 促进了 CO_2 在光催化剂表面的还原. 富微孔的 Zr 和 Cu 卟啉基 MOF 具有良好的 CO_2 吸附性能和稳定的电荷分离能力, 也能够有效提高 CO_2 光催化还原效率^[50-51].

Xu 等^[52]报道了卟啉 MOF-SACs(PCN-222) 选择性捕获并高效光催化 CO_2 还原研究. 四-(4-羧基苯基)卟啉 (H_2TCCP) 为单元的 MOF 介孔配体, 与 Zr_6 原子中心作用, 可作为 CO_2 光捕获和催化中心.

图6 卟啉网状结构材料常用的卟啉结构单元^[36]Fig.6 Examples of porphyrin building blocks used in porphyrin network structure materials^[36]图7 单原子 Co 卟啉网状结构材料 MOF-525-Co 3D 结构图^[49]Fig.7 View of the 3D network of porphyrin MOF-525-Co^[49]

在可见光照射下, 三乙醇胺 (TEOA) 的乙腈 (MeCN) 溶液中, PCN-222 催化 CO_2 还原, 10 h 内生成 HCOO^- 量达到 30 mol, 高于 UiO-66- NH_2 和 MIL-125- NH_2 等 MOFs 材料, 这表明 H_2TCPP 配体的引入, 显著提高了 MOFs 的光催化活性. 可能的催化机理是: 在可见光照射下, PCN-222 得到了电子陷阱态的支持, 光激发 H_2TCPP 单元产生电子和空穴, 并在 PCN-222 MOF 材料中催化了 CO_2 的还原. 催化效率的提高归因于电子-空穴有效分离, 以及吸附在 Zr_6 中心周围的 CO_2 分子抑制了电子-空穴复合.

此外, 卟啉单元的金属中心也可以调谐 CO_2 光

催化还原. Rao 等^[53] 未使用光敏剂, 以四苯基铁卟啉 (Fe-p-TMA) 催化 CO_2 还原, CO 选择性达到 100%. Liu 等^[54] 通过 $\text{Rh}(\text{TCPP})\text{Cl}$ 和 ZrCl_4 自组装, 制备了具有多孔性和稳定性的铑 (III)-卟啉钼 MOF ($\text{Rh-PMOF-1}(\text{Zr})$) 光催化剂, 用于光催化 CO_2 还原研究. 结果表明, Rh-PMOF-1 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 在未使用任何光敏剂条件下, 同样显示了良好的光催化活性, CO_2 还原生成甲酸盐的选择性接近 100%. 反应 18 h 后产生的 HCOO^- 为 $6.1 \mu\text{mol} \cdot \mu\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$, 转化频率 (TOF) 为 0.34 h^{-1} . $\text{Rh-PMOF-1}(\text{Zr})$ 中的 Rh 卟啉单元作为可见光的吸收天线, 并作为催化中

心, 将激发的电子转移到 ZrO 团簇. 在生成甲酸盐的过程中, Zr(IV) 被还原为 Zr(III).

最近, Wang 等^[55] 通过 DFT 计算, 证明了二维 Co 卟啉 MOF 可以作为 CO₂ 还原的光催化剂. 计算结果表明, CoP、Co-PMOF、Zn-PMOF 和 Zr-PMOF 的单层结构催化还原 CO₂ 到 CH₄ 的路径为: CO₂ → *HCOOH → *CO → *CHO → *CH₂O → *CH₂OH → CH₃OH → *CH₃ → CH₄. 研究也进一步证明了 Co 卟啉与 CoO 团簇的结合显著促进了 CO₂ 的还原过程. 2D Co-PMOF 作为光催化剂, 在不含任何催化助剂的情况下, 可以将 CO₂ 直接还原为 CH₄.

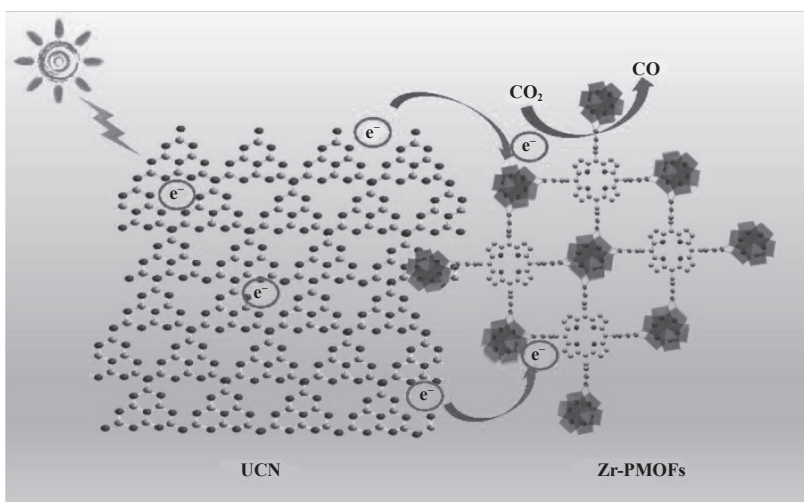
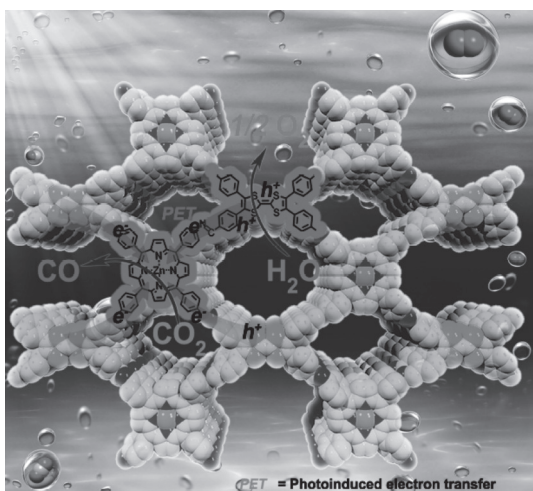
以上卟啉基 MOFs 光催化 CO₂ 还原反应主要在液相中进行, 需要使用额外的电子牺牲供体, 如三乙醇胺 (TEOA) 等, 这些供体一般都具有毒性, 环境不友好, 也不经济. 因此, 研究者们^[56] 以 H₂O 作为电子牺牲供体, 提出了经济有效的 Zn/PMOF 光催化体系, 在紫外/可见光照射下, 气相中的 CO₂ 被光催化还原为 CH₄. 在该体系中, 四 (4-羧基苯基) 卟啉和 Zn 原子作为光敏剂和催化中心, 分别对 CO₂ 进行了光还原处理, 4 h 内, 反应产物 CH₄ 的产量为 10.43 μmol, 这要比单纯使用 ZnO 高约 80.6%. 类似的反应条件下, 继续光照 24 h 后, CH₄ 的生成量为 10.77 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 因此推断活性位点辐照 4 h 后, 形成的中间产物或副产物已达到饱和. 反应之前, 水蒸气和 CO₂ 吸附于催化剂表面, 紫外/可见光照射后, 电子从 ZnO/PMOF 的 LUMO 激发到 HOMO, 产生了激发态中间体. 光产生的空穴氧化 H₂O 得到 H⁺、OH⁻ 和 O₂. 另外, 激发态电子将吸附的 CO₂ 还原为阴离子激发态 CO₂⁻, 进一步发生质子电子转移生成 CO、CH、CH₂、CH₃, 最终生成 CH₄.

氧化石墨烯 (GO)、有机半导体通过增加活性位点上反应物的浓度, 也被用作金属卟啉基 MOF 光催化 CO₂ 还原的复合材料. Sadeghi 等^[57] 开发了石墨烯-金属卟啉 MOF 复合材料, 首次研究了可见光驱动的 CO₂ 还原. 石墨烯-金属卟啉 MOF 复合材料由卟啉基金属有机框架 (Al-PMOF) 和胺功能化 GO 组成, 在这里, TEOA 是作为电子牺牲供体和氢源. 研究发现, 可见光照射下, 与单纯的 Al-PMOF 和卟啉配体相比, 石墨烯基 MOF 复合材料 CO₂ 光催化还原活性显著增强. NH₂-RGO(5%(质量分数))/Al-PMOF 将 CO₂ 转为 HCOO⁻ 的速率约为 685.6 mmol·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, HCOO⁻ 选择性近乎 100%. 反应的机制可能是在光照激发下, 四-(4-羧基苯基) 卟啉

(TCPP) 作为可见光捕获单元, 电子从 TCPP 转移到石墨烯, 而空穴仍留在 TCPP 中. 石墨烯中的电子进一步转移至吸附的 CO₂ 分子中, 导致 CO₂ 还原为阴离子激发态 CO₂⁻, 进一步还原为 HCOO⁻. 该光催化剂具有较高的 CO₂ 吸附量, 且石墨烯-卟啉基 MOF 抑制了电子-空穴复合, 有利于 CO₂ 光催化转化.

最近, MOF 结合有机半导体在提高光催化 CO₂ 还原整体效率方面也取得了进展. 研究者们^[58] 采用简便的原位溶剂热法制备了一系列 Zr 卟啉金属有机框架 (Zr-PMOF)/超薄 g-C₃N₄(UCN)(ZPUCN-*x*) 杂化结构材料, 其中 Zr-PMOF 纳米管被三维超薄 g-C₃N₄ 纳米管包围. UCN 导体界面交互作用为电子转移到 Zr-O 团簇提供了平台, 从而促进了光激发载流子在 ZPUCN-*x* 杂化材料上的分离和迁移 (图 8). ZPUCN-3.0 复合材料催化 CO₂ 还原生成 CO 的速率为 5.05 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 这大约是纯 UCN 和 Zr-PMOF 的 3.2 倍和 2.2 倍. 与 g-C₃N₄ 类似, 在零维石墨 C₃N₄ 氮化物耦合卟啉 MOF 量子点进行 CO₂ 光催化还原反应中, 发现超薄卟啉 MOF 材料对 CO₂ 光催化活性有所增强, 还原产物 CO 的生成速率为 16.10 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 而 CH₄ 的生成速率为 6.86 μmol·g⁻¹·h⁻¹, 显然, 该催化剂对 CH₄ 生成具有选择性. 二维超薄结构的 PMOF 和零维结构 g-CNQDs 直接促进了 PMOF 中 g-CNQDs 与 Co 中心的协同作用, 缩短了光生载流子的传输路径, 并将激发电子注入 Co 位点用于 CO₂ 的光催化还原^[59].

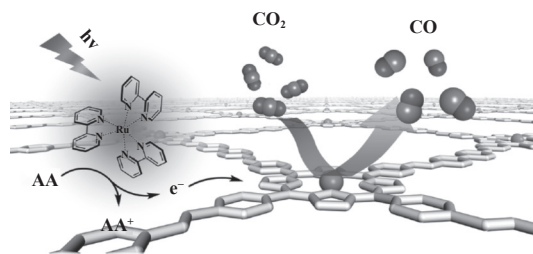
Lu 等^[60] 设计合成了一系列晶体卟啉-四硫富瓦烯 (TTF)COF 材料, 用于 CO₂ 催化还原研究, 并提出了催化机理. 缺电子的金属卟啉 (TAPP) 具有良好的集光和结合 CO₂ 的能力, 而富电子的 TTF 是一种快速电子转移的 π-电子供体, 在这种二维 COF 结构材料中, 强共价耦合的 TAPP 和 TTF 之间允许光诱导电荷 (激子) 转移, 因此光激发电子可以有效地在卟啉和 TTF 空穴发生单独的氧化还原反应 (图 9). 该共价有机框架光催化体系, 仅以 H₂O 为电子牺牲供体, 没有添加额外的光敏剂、牺牲剂和贵金属催化助剂. 通过调整和优化单体的化学结构和金属中心 TTCOF, TTCOF-Zn 在光辐照 60 h 后 CO 产量高达 12.33 μmol, 选择性约为 100%. 光致发光猝灭与时间分辨光致发光实验证明, TTCOF-Zn 具有更有效的电荷转移能力和更长的激发态电子寿命. DFT 计算可以更直接、清晰地理解光催化的结构-性能之间的关系. 该研究为设计下一代晶体光催

图8 Zr-PMOFs/g- C_3N_4 杂化结构材料光催化 CO_2 反应机理^[58]Fig.8 Possible catalytic mechanism of Zr-PMOFs/g- C_3N_4 heterostructure photocatalysts^[58]图9 伴随 H_2O 氧化的 TTCOF-M CO_2RR 机理示意图^[60]Fig.9 Schematic of the mechanism of TTCOF-M CO_2RR with H_2O oxidation^[60]

化剂催化 CO_2 还原提供了新的思路, 其它过渡金属配合物也用于制备有效的混合光催化剂催化 CO_2 还原, 提高光利用率和光诱导电荷分离效率, 并阐明了它们的光催化机理。

Wang 等^[61] 基于溶剂热法合成的卟啉共价有机框架 (TAPBB-COF) 具有良好的光催化 CO_2 活性。研究者以 H_2O 为电子供体, 辐照 12 h, TAPBB-COF 催化 CO_2 还原为 CO 的产量为 $295.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, CO 选择性为 95.6%, 比相应的对照组高 3 倍, TAPBB-COF 催化性能具有良好的稳定性。Liu 等^[62] 通过“自下而上”的合成方法, 制备的超薄卟啉基 COF-367-CoNs 具有高效的可见光诱导光催化 CO_2 还原性能 (图 10)。

与 COF-367-Co 粉末相比, COF-367-CoNs 具有更高的光催化活性, 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 和抗坏血酸 (AA) 为电子供体, 还原产物 CO 的产率为 $10\,672 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 这归因于超薄 COF-367-CoNs 二维结构增强了光致电子转移, 在 0.47 eV 的低能垒下, Co 原子同时作为 CO_2 的吸附和活化位点并产生中间体 COOH^* 。

图10 以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, AA 为电子供体的 COF-367-Co NSs 在可见光照射下光催化 CO_2 转化为 CO 的反应机理^[62]Fig.10 Proposed mechanism for the photocatalytic conversion of CO_2 into CO over COF-367-Co NSs under visible-light irradiation with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as the photosensitizer and AA as the electron donor^[62]

4 研究展望

综上所述, SACs 因其原子分散的均一性不仅可使金属原子利用率最大化, 而且使其在反应过程中具有高选择性。该领域当前的主要挑战是为了防止金属原子团聚, 通常将金属负载量控制在 0.5% (质量分数) 以下, 这不仅限制了 SACs 的产业利用,

也难以剖析金属活性中心的精细结构、难以构建反应的构效关系。因此,开发大容量、高活性、高稳定性的 SACs 是当前单原子催化领域中亟待解决的课题。考虑到 SACs 的缺点,为了进一步增加单原子活性位点的数量和负载,双原子催化剂 (DACs) 作为 SACs 的扩展近年来逐渐兴起,且两种金属原子(同核/异核)在 DACs 中的协同作用显著提高了催化剂的催化活性^[63]。DACs 的发展将成为光催化材料研究的一个新前沿,并为合成更多的高效应用催化剂开辟一条新的路径。

基于卟啉网状结构材料的 SACs 在 CO₂ 光催化还原领域具有良好的应用前景,目前研究的重点主要是卟啉网状结构材料 SACs 在改善光吸收、抑制电子-空穴复合等方面。由于卟啉基 MOFs 和 COFs 单原子网状结构材料能够显著提高光催化 CO₂ 还原性能,因此设计合成新型卟啉网状结构材料 SACs 可能是未来提高电荷转移和光催化活性的新途径。但是,如何充分利用卟啉网状结构材料中的单原子来增强它们的光催化性能仍有待深入探索研究。另一方面,由于 MOFs 和 COFs 合成成本及技术要求等问题,限制了网状结构材料为载体的单原子催化剂的深入研究。因此,在今后工作中,一是应充分发挥 SACs 的优点,继续研发更加成熟稳定经济的合成技术,增加 SACs 的选择性、稳定性,提升产物的产率;二是设计合成结构缺陷载体材料,避免单原子在载体材料上的迁移和团聚;三是研究通过改变反应条件等方式来抑制副产物的生成;四是增加非贵金属在单原子光催化 CO₂ 还原领域的研究,降低材料成本,促进大规模工业应用。

参考文献:

- [1] a. Gopalakrishnan V N, Becerra J, Pena E F, *et al.* Porphyrin and single atom featured reticular materials: recent advances and future perspective of solar-driven CO₂ reduction[J]. *Green Chem*, 2021, **23**(21): 8332–8360.
b. Tang Li-ping(唐立平), Zhang Hui-ming(张会明), Guo Wen-jie(郭文杰), *et al.* Preparation of K and Mn-modified g-C₃N₄ photocatalyst by a facile one-pot calcination method for enhanced photocatalytic CO₂ reduction(一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C₃N₄ 复合光催化剂应用于 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 43–52.
- [2] a. Zhang Q Q, Guan J Q. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, **30**(31): 200078.
b. Li Bo-yuan(李博远), He Feng-gui(何凤贵), Zhang Ming-hui(张明慧), *et al.* Modification of metal organic framework materials and their application in photocatalytic hydrogen evolution(金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 94–107.
c. Wang Yan-xin(王彦欣), Liu Ya-jing(刘亚靖), Tao Ran(陶然), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of K/Cl doped g-C₃N₄(K/Cl 掺杂 g-C₃N₄ 的制备及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 561–570.
- [3] a. Yuan W Y, Ma Y Y, Wu H, *et al.* Single-atom catalysts for CO oxidation, CO₂ reduction, and O₂ electrochemistry[J]. *J Energy Chem*, 2022, **65**: 254–279.
b. Zhang Hao-yu(张灏昱), Guo Ji-wei(郭纪伟), Gong Jian-ren(宫建仁), *et al.* Study on the electronic structure modulation and photocatalytic performance of bismuth oxychloride photocatalysts(氯化铋催化剂的电子结构调控及其光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 433–445.
c. Ge Jian-hua(葛建华), Zhang Wan(张万), Ding Xiu-long(丁修龙), *et al.* Preparation of S doped BiOBr photocatalyst and its nitrogen fixation performance(掺杂 BiOBr 的制备及其光催化固氮性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 245–252.
- [4] a. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), *et al.* The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO₂ reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 499–512.
b. Hou Hui-xia(侯慧霞), Zhang Jing-yi(张靖怡), Cai Ping-long(蔡平龙), *et al.* Ultrasound-driven deposition of Au nanoparticles on CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution(超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 129–136.
- [5] Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), Chen Shu(陈澍), *et al.* Preparation and photocatalytic CO₂ reduction activity of Ni/Zn/Cr composite metal oxides (Ni/Zn/Cr 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 268–274.
- [6] Xia T, Long R, Gao C, *et al.* Design of atomically dispersed catalytic sites for photocatalytic CO₂ reduc-

- tion[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(23): 11064–11070.
- [7] Shi Xiao-yu(时晓羽), Li Hui-peng(李会鹏), Zhao Hua(赵华). Solid-state Z-scheme photocatalytic systems to splitting water and photo-reduce carbon dioxide (全固态 Z-Scheme 光催化材料应用于二氧化碳还原和光催化分解水研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2019, **33**(4): 391–397.
- [8] Gopalakrishnan V N, Nguyen D T, Becerra J, *et al.* Plasmonic Au nanoparticles incorporated in the zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) for the efficient sunlight-driven photoreduction of CO₂[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, **3**(8): 7659–7665.
- [9] Nguyen D T, Nguyen C C, Do T O. Rational one-step synthesis of cobalt clusters embedded-graphitic carbon nitrides for the efficient photocatalytic CO₂ reduction under ambient conditions[J]. *J Catal*, 2020, **392**: 88–96.
- [10] Cui Xin-jiang(崔新江), Shi Feng(石峰). Selective conversion of CO₂ by single-site catalysts(基于单原子催化剂的二氧化碳选择性转化)[J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2021, **37**(5): 2006080.
- [11] Vu N N, Kaliaguine S, Do T O. Critical aspects and recent advances in structural engineering of photocatalysts for sunlight - driven photocatalytic reduction of CO₂ into fuels[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, **29**(31): 1901825.
- [12] Li R, Zhang W, Zhou K. Metal-organic-framework-based catalysts for photoreduction of CO₂[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(35): 1705512.
- [13] Crake A. Metal-organic frameworks based materials for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Mater Sci Technol*, 2017, **33**(15): 1737–1749.
- [14] Zou L, Sa R, Lv H, *et al.* Recent advances on metalloporphyrin-based materials for visible-light-driven CO₂ reduction[J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(23): 6124–6140.
- [15] Qiao B T, Wang A Q, Yang X F, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(8): 634.
- [16] Xu Jing-hua(续晶华), Liu Qing-gang(刘清港), Yang Xiao-feng(杨小峰), *et al.* Application of single-atom catalysts in carbon dioxide reduction(单原子催化剂在二氧化碳还原转化中的应用及展望)[J]. *Sci Sin Chim* (中国科学: 化学), 2018, **48**(2): 108–113.
- [17] Yang H Z, Shang L, Zhang Q H, *et al.* A universal ligand mediated method for large scale synthesis of transition metal single atom catalysts[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 4585.
- [18] Zhang H Y, Tian W J, Duan X G, *et al.* Single-atom catalysts on metal-based supports for solar photoreduction catalysis[J]. *Chin J Catal*, 2022, **43**(9): 2301–2315.
- [19] Qu Y T, Li Z J, Chen W X, *et al.* Direct transformation of bulk copper into copper single sites via emitting and trapping of atoms[J]. *Nat Catal*, 2018, **1**(10): 781–786.
- [20] Fei H L, Dong J C, Feng Y X, *et al.* General synthesis and definitive structural identification of MN₄C₄ single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities[J]. *Nat Catal*, 2018, **1**(1): 63–72.
- [21] Zuo Guo-fang(左国防), Wang Peng(王鹏), Liao Tian-lu(廖天录). Research and application of single-atom catalysis in electrochemical biosensors based on N doped carbon-based materials(N 掺杂碳基单原子催化剂在电化学传感领域的研究与应用)[J]. *J Func Mater and Devices*(功能材料与器件学报), 2022, **28**(4): 301–307.
- [22] Zhang L, Wang A, Wang W, *et al.* Co–N–C catalyst for C–C coupling reactions: On the catalytic performance and active sites[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(11): 6563–6572.
- [23] Hudson H H, Wang H C, Liu J J, *et al.* Research progress and application of single-atom catalysts: A review[J]. *Molecules*, 2021, **26**(21): 6501.
- [24] Pelletier J D A, Basset J M. Catalysis by design: Well-defined single-site heterogeneous catalysts[J]. *Acc Chem Res*, 2016, **49**(4): 664–677.
- [25] Gao C, Low J, Long R, *et al.* Heterogeneous single-atom photocatalysts: Fundamentals and applications[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(21): 12175–12216.
- [26] Zhang L, Zhao X F, Zhou H, *et al.* Stabilization of single atom catalysts[J]. *Sci Bull*, 2021, **66**(23): 2337–2339.
- [27] Tao Yu(陶雨), OU Hong-hui(欧鸿辉), Lei Yong-peng(雷永鹏), *et al.* Research progress of single-atom catalysts in photocatalytic reduction of carbon dioxide (单原子催化剂在光催化二氧化碳还原中的研究进展)[J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2022, **43**(5): 20220143.
- [28] Li C, Liu L, Kang J, *et al.* Pristine MOF and COF materials for advanced batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2020, **31**: 115–134.
- [29] Chen Y, Wang D, Deng X, *et al.* Metal-organic frameworks (MOFs) for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(21): 4893–4904.
- [30] Li D D, Kassymova M, Cai X C, *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction over metal-organic framework-based materials[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, **412**: 213262.
- [31] Zhu H J, Lu M, Wang Y R, *et al.* Efficient electron

- transmission in covalent organic framework nanosheets for highly active electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 497.
- [32] Fu Z, Wang X, Gardner A M, *et al.* A stable covalent organic framework for photocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Chem Sci*, 2020, **11**(2): 543–550.
- [33] Nguyen H L, Alzamy A. Covalent organic frameworks as emerging platforms for CO₂ photoreduction[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(15): 9809–9824.
- [34] Li J, Zhao D, Liu J, *et al.* Covalent organic frameworks: A promising materials platform for photocatalytic CO₂ reductions[J]. *Molecules*, 2020, **25**(10): E2425.
- [35] Kou M P, Liu W, Wang Y Y, *et al.* Photocatalytic CO₂ conversion over single-atom MoN₂ sites of covalent organic framework[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **291**: 120146.
- [36] Feng L, Wang K Y, Joseph E, *et al.* Catalytic porphyrin framework compounds[J]. *Trends Chem*, 2020, **2**(6): 555–568.
- [37] Kirchon A, Feng L, Drake H F, *et al.* From fundamentals to applications: A toolbox for robust and multifunctional MOF materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(23): 8611–8638.
- [38] Kingsbury C J, Senge M O. The shape of porphyrins[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, **431**(15): 213760.
- [39] Zhou Y, Zheng L R, Yang D R, *et al.* Enhancing CO₂ electrocatalysis on 2D porphyrin-based metal-organic framework nanosheets coupled with visible-light[J]. *Small Methods*, 2021, **5**(2): 2000991.
- [40] Yang H Z, Shi R, Shang L, *et al.* Recent advancements of porphyrin-like single-atom catalysts: Synthesis and applications[J]. *Small Struct*, 2021, **2**(6): 2100007.
- [41] Ma R, Cui X, Wang Y L, *et al.* Pyrolysis-free synthesis of single-atom cobalt catalysts for efficient oxygen reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2022, **10**(11): 5918–5924.
- [42] Kundu S, Patra A. Nanoscale strategies for light harvesting[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(2): 712–757.
- [43] Wang L, Chen W, Zhang D, *et al.* Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(21): 5310–5349.
- [44] Nakamura Y, Aratani N, Osuka A. Cyclic porphyrin arrays as artificial photosynthetic antenna: Synthesis and excitation energy transfer[J]. *Chem Soc Rev*, 2007, **36**(6): 831–845.
- [45] Haycock R A, Yartsev A, Michelsen U, *et al.* Self-assembly of pentameric porphyrin light-harvesting antennae complexes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**(20): 3616–3619.
- [46] Fang X, Shang Q, Wang Y, *et al.* Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(37): 1705112.
- [47] He T, Chen S, Ni B, *et al.* Zirconium-porphyrin-based metal-organic framework hollow nanotubes for immobilization of noble-metal single atoms[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(13): 3493–3498.
- [48] Zuo Q, Liu T, Chen C, *et al.* Ultrathin metal-organic framework nanosheets with ultrahigh loading of single Pt atoms for efficient visible - light - driven photocatalytic H₂ evolution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(30): 10198–10203.
- [49] Zhang H, Wei J, Dong J, *et al.* Efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by a single-atom implanted metal-organic framework[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(46): 14310–14314.
- [50] Chen D, Xing H, Wang C, *et al.* Highly efficient visible-light-driven CO₂ reduction to formate by a new anthracene-based zirconium MOF via dual catalytic routes[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(7): 2657–2662.
- [51] Liu Y, Yang Y, Sun Q, *et al.* Chemical adsorption enhanced CO₂ capture and photoreduction over a copper porphyrin based metal organic framework[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, **5**(15): 7654–7658.
- [52] Xu H Q, Hu J, Wang D, *et al.* Visible-light photoreduction of CO₂ in a metal-organic framework: Boosting electron-hole separation via electron trap states[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(42): 13440–13443.
- [53] Rao H, Bonin J, Robert M. Non-sensitized selective photochemical reduction of CO₂ to CO under visible light with an iron molecular catalyst[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(19): 2830–2833.
- [54] Liu J, Fan Y Z, Li X, *et al.* A porous rhodium(III)-porphyrin metal-organic framework as an efficient and selective photocatalyst for CO₂ reduction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2018, **231**: 173–181.
- [55] Wang C, Liu X M, Zhang M, *et al.* Two-dimensional cobaltporphyrin-based cobalt-organic framework as an efficient photocatalyst for CO₂ reduction reaction: A computational study[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, **7**(16): 14102–14110.
- [56] Wang S S, Huang H H, Liu M, *et al.* Encapsulation of single iron sites in a metal-porphyrin framework for

- high-performance photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Inorg Chem*, 2020, **59**(9): 6301–6307.
- [57] Sadeghi N, Sharifnia S, Do T O. Enhanced CO₂ photoreduction by a graphene-porphyrin metal-organic framework under visible light irradiation[J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(37): 18031–18035.
- [58] Wang Y, Zhen W, Zeng Y, *et al.* In situ self-assembly of zirconium metal–organic frameworks onto ultrathin carbon nitride for enhanced visible light-driven conversion of CO₂ to CO[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(12): 6034–6040.
- [59] Zheng C, Qiu X, Han J, *et al.* Zero-dimensional-g-CNQD-coordinated two-dimensional porphyrin MOF hybrids for boosting photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, **11**(45): 42243–42249.
- [60] Lu M, Liu J, Li Q, *et al.* Rational design of crystalline covalent organic frameworks for efficient CO photoreduction with H₂O[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(36): 12392–12397.
- [61] Wang L J, Wang R L, Zhang X, *et al.* Improved photoreduction of CO₂ with water by tuning the valence band of covalent organic frameworks[J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(11): 2973–2980.
- [62] Liu W, Li X, Wang C, *et al.* A scalable general synthetic approach towards ultrathin imine-linked two-dimensional covalent organic framework nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(43): 17431–17440.
- [63] Zhang J, Huang Q A, Wang J, *et al.* Supported dual-atom catalysts: Preparation, characterization and potential applications[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(5): 783–798.

Study on CO₂ Photocatalytic Reduction Based on Porphyrin Network Single Atom Catalysts

ZUO Guo-fang^{1,2*}, YANG Ben-qun^{1,2}, WANG Peng^{1,2}, LIAO Tian-lu^{1,2}

(1. Key Laboratory for New Molecule Material Design and Function of Gansu Province, Tianshui 741000, China; 2. College of Chemical Engineering and Technology, Tianshui Normal University, Tianshui 741000, China)

Abstract: Based on the rigidity, porosity and versatility, as well as modular optimization, reasonable design and integration, tunability and photochemical properties of porphyrin network structure materials, which is an excellent support material for metal single atom anchoring, and expands a new way for photocatalytic CO₂ reduction. In this paper, the latest five years progress in photocatalytic reduction of CO₂ by single-atom catalysts with porphyrin reticular materials is summarized, and the application prospect and challenges of this heterogeneous catalysis are proposed and discussed.

Key words: porphyrin; network structure; single-atom catalysts; photocatalytic; CO₂ reduction