[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201701061

www.whxb.pku.edu.cn

氮杂穴醚双核钴配合物用于高效可见光催化二氧化碳还原

蓝志安 王心晨

(福州大学化学学院, 福州 350116)

A Dinuclear Cobalt Cryptate as a Photocatalyst for Highly Efficient Visible-Light Driven CO₂ Reduction

LAN Zhi-An Wang Xin-Chen

(College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China)

能源短缺和二氧化碳排放引起的全球变暖是人类社会可持续发展所面临的主要问题。同时解决这两大问题的一条理想途径是利用催化剂和太阳能, 通过人工光合作用将二氧化碳转化为有用的化学燃料或原料¹。要实现这一过程, 关键在于设计合成高效、高选择性的CO₂还原催化剂, 并与光敏剂耦合构建高效光催化反应体系²。目前文献报道的光催化CO₂还原生成CO催化剂的催化效率不高³⁻⁵, 其催化转化数(TON)和转化频率(TOF)分别为 $10^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$ 和 $10^{-5} - 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, 其主要原因是反应过渡态O=C-OH中C-OH键断裂需要较高的活化能。此外, 上述反应大多在非水体系中进行, 水的参与会导致副产物氢气的产生, 造成CO的选择性下降⁵。因此设计合成高效和高CO选择性的可见光CO₂还原催化剂仍面临挑战。

最近, 天津理工大学/中山大学鲁统部教授课题组报道了一种氮杂穴醚双核钴配合物在含水体系中、在可见光照条件下能够高效和高选择性地还原CO₂为CO。该配合物在450 纳米LED灯(光强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)光照下, 以[Ru(phen)₃](PF₆)₂为光敏剂, 三乙醇胺为牺牲还原剂, 在CH₃CN/H₂O (V/V = 4 : 1)混合溶剂体系中, 能将CO₂还原为CO, 其TON和TOF分别达16896和 0.47 s^{-1} , 对CO₂还原为CO的选择性高达98%, 催化性能高于相应的单核钴配合物, 在相应反应体系中, 其性能也优于当前文献报道的大部分钴基催化剂。实

验和理论计算结果表明, 配合物中两个钴离子之间存在协同催化作用, 其中一个Co(II)作为催化活性中心结合和还原CO₂, 另一个Co(II)作为辅助催化位点促使OH⁻的离去, 从而有利于C-OH键的断裂, 促进催化反应动力学, 降低反应活化能, 提高催化反应速率。该研究成果作为封面论文发表在最近 *Angewandte Chemie-International Edition* 杂志上⁶。

References

- (1) Asadi, M.; Kim, K.; Liu, C.; Addepalli, A. V.; Abbasi, P.; Yasaei, P.; Phillips, P.; Behranginia, A.; Cerrato, J. M.; Haasch, R.; Zapol, P.; Kumar, B.; Klie, R. F.; Abiade, J.; Curtiss, L. A.; Salehi-Khojin, A. *Science* **2016**, *353* (6298), 467. doi: 10.1126/science.aaf4767
- (2) Morris, A. J.; Meyer, G. J.; Fujita, E. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (12), 1983. doi: 10.1021/ar9001679
- (3) Nichols, E. M.; Gallagher, J. J.; Liu, C.; Su, Y.; Resasco, J.; Yu, Y.; Sun, Y.; Yang, P.; Chang, M. C.; Chang, C. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112* (37), 11461. doi: 10.1073/pnas.1508075112
- (4) Chen, L.; Guo, Z.; Wei, X. G.; Gallenkamp, C.; Bonin, J.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Lau, K. C.; Lau, T. C.; Robert, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (34), 10918. doi: 10.1021/jacs.5b06535
- (5) Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. *J. Photochem. Photobiol. C* **2015**, *25*, 106. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.09.001
- (6) Ouyang, T.; Huang, H. H.; Wang, J. W.; Zhong, D. C.; Lu, T. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 738. doi: 10.1002/anie.201610607