

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021091302

文国强, 罗祥瑞, 徐旭东, 等. 3-[(2-羟基-5-氯苯亚甲基)-氨基]-7-羟基香豆素钴配合物用于光催化还原 CO₂[J]. 环境化学, 2023, 42(1): 310-318.

WEN Guoqiang, LUO Xiangrui, XU Xudong, et al. The study of 3-[(2-hydroxy-5-chloro-benzylidene)-amino]-7-hydroxy-coumarin cobalt complex for photocatalytic reduction of CO₂[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (1): 310-318.

3-[(2-羟基-5-氯苯亚甲基)-氨基]-7-羟基香豆素钴 配合物用于光催化还原 CO₂*

文国强 罗祥瑞 徐旭东 吴芳辉** 王婷婷 查习文

(安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山, 243002)

摘要 采用 2,4-二羟基苯甲醛为起始原料合成了一种香豆素类席夫碱有机配体 3-[(2-羟基-5-氯苯亚甲基)-氨基]-7-羟基香豆素 CHB, 接着将该配体与二价钴金属盐配位制备了新型的离子型金属-有机分子配合物 CHB-Co, 采用多种手段分别表征了配体和配合物的结构特征, 然后研究了席夫碱类配合物 CHB-Co 对 CO₂ 还原的可见光催化活性. 结果表明, 优化各项实验条件后, 配合物 CHB-Co 在 H₂O/CH₃CN 溶液 (V:V=1:4) 中光催化 CO₂ 还原的主要产物 CO 的产量为 14.68 μmol, 转换数 (TON) 值达 1468, 转换率 (TOF) 值为 146.8 h⁻¹, 选择性高达 90%. 通过不同光照时间下催化剂与光敏剂的紫外可见吸收光谱实验结果验证光催化过程中催化剂 CHB-Co 稳定存在, 光敏剂的光降解是造成光催化体系停滞的主要原因. 电化学实验结果显示 CO₂ 氛围下配合物 CHB-Co 发生还原反应的起始电位位于 -0.89 V (vs NHE), 表明 CHB-Co 足以驱动电子从光敏剂的金属中心转移到催化剂, 催化剂与光敏剂之间发生了有效的电子传递, 从而催化 CO₂ 发生还原反应. 通过荧光光谱和荧光猝灭实验可知, 牺牲剂不会对激发态光敏剂产生猝灭效应, 而催化剂可以, 并且随着催化剂浓度的增大, 其对激发态光敏剂的猝灭效应也逐渐增强, 表明催化剂 CHB-Co 与光敏剂之间能够较地进行电子传输, 从而展现出该材料在减轻环境污染和 CO₂ 资源化利用方面的潜力.

关键词 钴席夫碱配合物, 合成, 光催化 CO₂ 还原, 机理.

The study of 3-[(2-hydroxy-5-chloro-benzylidene)-amino]-7-hydroxy-coumarin cobalt complex for photocatalytic reduction of CO₂

WEN Guoqiang LUO Xiangrui XU Xudong WU Fanghui**
WANG Tingting ZHA Xiwen

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, 243002, China)

Abstract While 2, 4-dihydroxy benzaldehyde was chosen as starting material, a coumarin Schiff-base ligand 3-[(2-hydroxy-5-chloro-benzylidene)-amino]-7-hydroxy-coumarin CHB was prepared. Subsequently, a novel cobalt Schiff base ionic metal-organic molecular complexes CHB-Co was synthesized and then characterized by various methods. The photocatalytic activities of this cobalt

2021年9月13日收稿(Received: September 13, 2021).

* 国家自然科学基金(21771003), 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心开放基金(BWPU2022KF04)和安徽工业大学国家级大学生创新训练计划项目(202110360036)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (21771003), the Open Project of Engineering Research Center of Biofilm Water Purification and Utilization Technology of Ministry of Education (BWPU2022KF04) and Entrepreneurship Training Program for College Students (202110360036).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: +86 555 2311807, E-mail: wfhwhf@ahut.edu.cn

Schiff base complexes for visible-light-driven CO₂ reduction were studied in detail. The experimental results show that CHB-Co possess excellent photocatalytic efficiency for CO₂ reduction in H₂O/CH₃CN solution ($V : V=1 : 4$) under the optimum conditions. The yield of the main product CO was 14.68 μmol with the turnover number (TON) value of 1468 and the turnover frequency (TOF) value of 146.8 h⁻¹. The selectivity was up to 90%. The results of UV-Vis absorption spectra of the catalyst and the photosensitizer under different illumination time verified that the catalysts CHB-Co was stable in the photocatalytic process, and the photodegradation of the photosensitizer was the main reason for the stagnation of the photocatalytic system. In contrast, electrochemical result showed that the initial potential of CHE-Co was -0.89 V (vs NHE), indicating that it is sufficient to drive electron transfer from the metal center of the photosensitizer toward the catalyst, and effective electron transfer occurred between the catalyst and the photosensitizer in the process of photocatalytic conversion of CO₂. The fluorescence spectra and fluorescence quenching experiments showed that the sacrificial agent didn't have quenching effect on the excited photosensitizer, while the catalyst did. With the increase of catalyst concentration, the quenching effect on the excited photosensitizer was gradually enhanced, suggesting that electron transport can be carried out between the catalyst and the photosensitizer. Therefore, above results show the perspective highlights of this material in reducing environmental pollution and the utilization of CO₂ resources.

Keywords cobalt Schiff-base complex, synthesis, photocatalytic reduction of CO₂, mechanism.

随着传统化石能源的快速消耗,大量的 CO₂ 被释放到大气中,随之而来的是越来越严重的能源和环境危机^[1],因此通过光催化技术将 CO₂ 转化为具有高价值化学产品的方法已逐渐成为缓解能源危机和全球变暖的重要方法之一^[2].但由于 C=O 的断裂需要大量的能量并且在动力学上难以实现多电子反应过程^[3],导致新型光催化剂的设计和合成实现 CO₂ 快速还原仍然面临巨大的挑战.

在以往的研究中,各种已开发的光催化剂主要分为两类,即均相催化剂和异相催化剂^[4].具有明确的单原子金属中心,并通过配位反应形成的分子配合物是目前应用最为广泛的均相光催化剂^[5].均相催化剂的光吸收、氧化还原电势和电子结构可以通过改变中心金属原子与各种有机配体的配位关系,从而调节其光催化活性和选择性来轻松实现^[6].近些年来一些廉价、低毒过渡金属铁、钴、镍配合物已被证实是降解有机染料以及 CO₂ 还原的有效光催化剂^[7-8].其中最为常见的 Co(II) 离子不仅与多齿配体配位时会显示出良好的配位性^[9-10],而且所形成得配合物具备较好的催化活性、产物选择性以及稳定性.另一方面,在共沸条件下将活性羰基(醛或酮)与伯胺缩合而形成的含有偶氮甲碱(-HC=N-)或亚胺(>C=N-)基团的席夫碱化合物因其灵活的配位方式与不同金属配位且由此形成的独特的光、电特性而受到研究者的广泛关注^[11],因此将席夫碱化合物与钴盐反应后制备的配合物有望在光催化领域发挥效力.

本文首先合成了一种香豆素类席夫碱有机配体 3-[(2-羟基-5-氯苯亚甲基)-氨基]-7-羟基香豆素(CHB),然后将配体 CHB 与过渡金属 Co(II) 盐进行反应制备了一种单核离子型金属-有机小分子配合物 CHB-Co,通过核磁共振氢谱(¹H NMR)对配体的结构进行了表征,并通过质谱(MS)、元素分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)以及紫外可见吸收光谱(UV-vis)表征了配合物的结构和光学特性.接着使用 CHB-Co 作为光催化剂, [Ru(phen)₃](PF₆)₂ 为光敏剂, TEOA 为牺牲剂探究了其光催化 CO₂ 还原性能,结果发现 10 h 后产生的 CO 的转换数(TON)和转换频率(TOF)分别为 1468 h⁻¹ 和 146.8 h⁻¹,选择性高达 90%,最后通过电化学法和荧光分析法对该配合物光催化 CO₂ 还原的机理进行了系统地研究,为进一步推动该材料实现 CO₂ 资源化利用奠定了理论研究基础.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

2, 4-二羟基苯甲醛、乙酰甘氨酸试剂均购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,六水合氯化钴

($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购买于上海迈瑞尔化学技术有限公司, 且使用前未经进一步提纯, 有机试剂均购买于上海国药集团化学试剂有限公司, 试剂使用前干燥处理; 氯化三(2, 2'-联吡啶) 钌(II) 六水合物 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、TEOA 购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 三(1, 10-菲咯啉) 钌(II) 双(六氟磷酸盐) 购自上海梯希爱化成工业发展有限公司(日本 TCI 独立子公司), 实验所需试剂未经注明均为 AR 级; 实验所用水为超纯水(电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 所用二氧化碳、氩气均为高纯气体(99.999%) (马鞍山市晨虹气体有限公司)。

红外光谱采用美国 Nicolet/Nexus-870 FT-IR 型红外光谱仪(KBr 压片, 在 $4000\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内) 测试; 核磁共振谱采用美国 Varian 400 MHz 型核磁共振光谱仪测定; 采用美国 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪进行元素分析; 采用日本日立公司 Hitachi-700 荧光光谱仪记录荧光光谱; 采用日本岛津公司生产的 UV-2700 紫外可见分光光度仪记录紫外-可见光吸收光谱; 采用德国 Bruker 生产 MALDI-TOF 质谱仪检测配合物分子量. 使用泊菲莱 PCX50B Discover 多通道平行光催化反应系统进行光催化 CO_2 还原反应, 泊菲莱 PL-MW 2000 光辐射仪记录入射光功率; 使用 CHI650D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)用于 CHE-Co 电化学分析; 美国安捷伦公司生产的 7820A 气相色谱仪用于产物气体的分析。

1.2 3-[(2-羟基-5-氯苯亚甲基)-氨基]-7-羟基香豆素配体 CHB 的合成

参考文献 [12] 改进后的合成方法合成 CHB, 准确称量 2.76 g (20 mmol) 2, 4-二羟基苯甲醛、2.34 g (20 mmol) 乙酰甘氨酸和 4.92 g (60 mmol) 无水乙酸钠加入到 200 mL 圆底烧瓶中, 再向烧瓶内加入 50 mL 乙酸酐, 搅拌溶解后, 加热回流 8 h, 冷却至室温后, 再加入 30 mL 冰水, 观察到大量沉淀生成, 抽滤干燥后得到淡黄色固体. 将上一步产物置于 20 mL 浓盐酸:乙醇(2:1)的混合溶剂中于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下继续回流 3 h, 自然冷却, 并用 30% NaOH 调节 pH 值至 5—6 之间, 析出大量沉淀, 过滤干燥后用无水乙醇重结晶得到 3-氨基-7-羟基香豆素前驱体。

称取 1.77 g 3-氨基-7-羟基香豆素 (10 mmol) 与 1.56 g 5-氯水杨醛 (10 mmol) 溶于 20 mL 无水乙醇中, 加热回流 4 h, 生成大量沉淀, 冷却至室温后, 将抽滤洗涤得到的固体置于真空干燥箱中于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h, 再将干燥后的粗产物使用无水乙醇重结晶得到纯净的香豆素席夫碱配体 CHB (2.43 g), 反应历程如图 1 所示. 产率 77%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ : 12.74 (s, 1H), 10.74 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.00 (d, 1H), 6.83 (d, 1H), 6.78 (s, 1H).

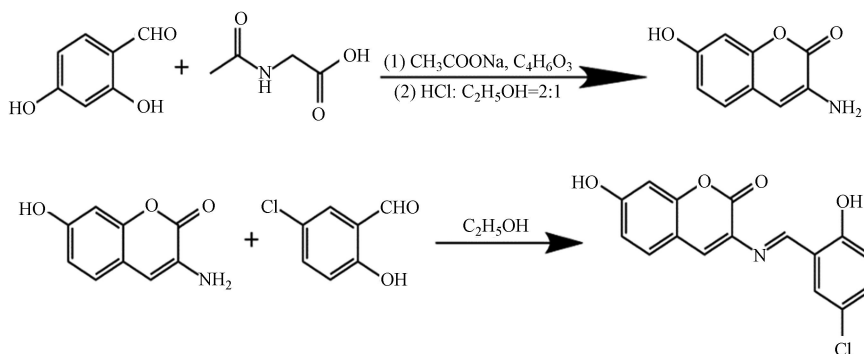


图 1 配体 CHB 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of CHB ligand

1.3 CHB-Co 配合物的制备

参考文献 [13] 改进的方法合成配合物, 准确称量 31.3 mg CHB (0.10 mmol) 置于 50 mL 的圆底烧瓶中, 加入 10 mL 甲醇溶液, 使 CHB 完全溶解呈浅红色, 再逐滴加入含有 18.3 mg $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mmol) 的 2.5 mL 粉红色甲醇溶液, 加热回流 4 h, 观察到溶液从浅红色逐渐转变为红棕色, 结束反应, 冷却溶液, 过滤除去未反应的 CHB, 脱除溶剂, 得到红棕色固体, 抽滤并使用超纯水洗涤 3 次获得深红色固体粉末, 最后使用无水乙醇重结晶得到 27.7 mg 红棕色晶状粉末 (CHB-Co), 产率为 77%. 元素分析计算值 (%) $\text{CoC}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{8.5}\text{Cl}_2$: C 55.12, H 2.75, N 4.02; 测定值 (%): C 56.02, H 2.66, N 3.99. ESI-MS (m/z): 701.41.

1.4 光催化实验方法

采用带有密封橡胶垫圈的石英瓶作为光催化反应容器. 光催化实验的步骤如下: 首先, 分别制备具有一定浓度的催化剂 CHB-Co 和光敏剂 [Ru(phen)₃]PF₆ 的水-乙腈 (*V*: *V*=1:4) 溶液; 其次, 对密封的反应瓶进行抽真空置换高纯 CO₂ 操作 3 次, 使瓶内充满 CO₂ 气体; 然后, 分别移取一定体积的催化剂、光敏剂溶液和牺牲剂三乙醇胺加入到反应池中, 再加入一定体积的水-乙腈 (*V*: *V*=1:4) 混合溶液, 使反应瓶内溶液的总体积为 20 mL (其中催化剂的浓度为 0.5 μmol·L⁻¹, 光敏剂的浓度为 0.5 mmol·L⁻¹, 牺牲剂的浓度为 0.3 M); 继续对溶液中通入 CO₂ 气体鼓泡 30 min, 得到 CO₂ 饱和的溶液, 密封好反应瓶盖; 最后将石英反应瓶放入泊菲莱 PCX50B Discover 多通道平行光催化反应系统中进行光催化反应, 该系统配置有 5 W LED 白光 ($\lambda=428$ nm, 90 mW·cm⁻²) 光源. 在光催化过程中, 从反应瓶上部抽取气体并通过气相色谱仪进行分析. 使用 N₂ 作为载气, 柱箱、进样口和检测器的温度分别保持恒定在 40、150、250 °C. 光催化反应至少重复 3 遍, 取其平均值, 以确保数据的准确性.

1.5 电化学实验方法

选用玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl(饱和 KCl) 电极为参比电极, 在含有 0.1 mol·L⁻¹ TBAPF₆ 为支持电解质的水-乙腈 (*V*: *V*=1:4) 溶液中进行电化学实验. 所有电位均以二茂铁(Fe^{0/+}) 为外标, 并通过向测量的电位加上一定数值使其转换为参比 NHE 的电位值. 测试之前先将玻碳电极分别用 0.3 μm 和 0.05 μm Al₂O₃ 抛光 3 min 以得到镜面, 接着在乙醇和水中分别超声处理 5 min, 之后将玻碳电极置于空白缓冲介质中循环伏安扫描至稳定为止, 最后用 Ar 或 CO₂ 吹扫 15 min 使电解质溶液充满 Ar 或 CO₂ 后再加入 CHB-Co 进行电化学实验研究.

1.6 转换数和转换频率及 CO 量子产率的计算方法

转换数(TON)和转换频率(TOF)的计算公式如下:

$$\text{TON} = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{cat})}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{cat}) \times t}$$

式中, $n(\text{CO})$ 代表生成 CO 的物质的量, $n(\text{cat})$ 代表催化剂的物质的量, t 为时间(s).

由于将 CO₂ 还原为 CO 是两电子过程, 故通过以下公式计算该过程的整体量子产率(Φ_{CO}):

$$\Phi_{\text{CO}} = \frac{\text{CO分子数} \times 2}{\text{吸收光子数}} \times 100\%$$

通过气相色谱仪测量得到气体样品中的物质的量, 结合阿伏伽德罗常数 (6.022×10^{23}), 就可以获知 CO 的分子数; 再利用测量反应容器内的入射光功率 (90 mW·cm⁻²) 来确定吸收的光子数 (此时光的波长为 428 nm, 可见光的照射面积即光反应瓶底部面积为 7.54 cm²), 最终计算获得光照 10 h 后 CO 的量子产率.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 配合物 CHB-Co 的制备与表征

为检验催化剂是否合成成功, 分别检测了 CHB 及 CHB-Co 的紫外可见吸收光谱, 如图 2A 所示. 配体 CHB 在 251 nm 和 424 nm 处具有明显的吸收峰, 可归因于配体 CHB 的 π - π^* 吸收, 而催化剂 CHB-Co 则在 251 nm 同样具有吸收峰, 并且在 498 nm 处出现了新的吸收峰, 这归因于配合物分子内电荷转移跃迁吸收, 即 MLCT 态跃迁吸收所导致, 证实了金属钴中心与 CHB 配体成功配位. 如图 2B 所示, CHB 的红外光谱显示在 1610 cm⁻¹ 有一条谱带, 归因于 (C=N) 的伸缩振动, 当游离配体与金属离子配位后, 它红移至更高的频率 (1641 cm⁻¹)^[14]. CHB-Co 的红外吸收光谱中, 没有出现 C=O 和 N-H 的拉伸振动峰, 表明可能发生了席夫碱缩合. 通过新谱带 533 cm⁻¹ 和 458 cm⁻¹ 的存在可以确认发生了氮原子 (Co-N) 和氧原子 (Co-O) 的配位^[15].

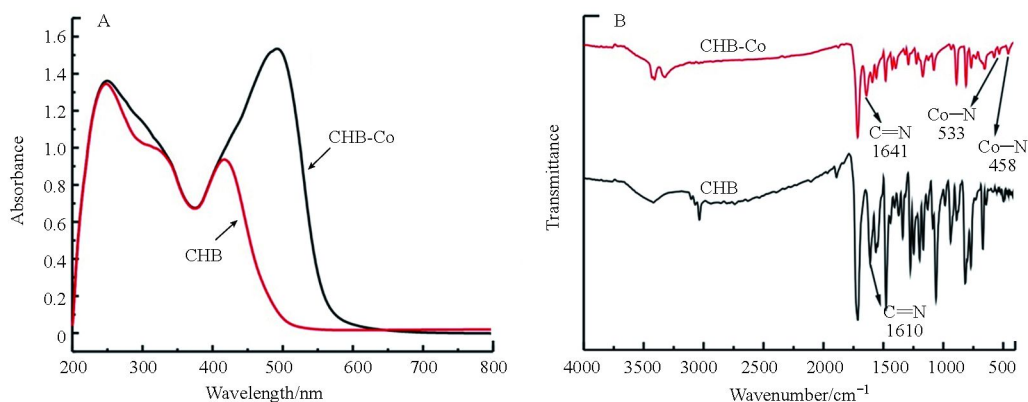


图 2 CHB 和 CHB-Co 的 UV-vis 光谱(A)和 FT-IR 光谱(B)

Fig.2 UV-Vis spectrum (A) and FI-IR spectrum (B) of CHB and CHB-Co

2.2 配合物 CHB-Co 光催化 CO₂ 还原性能研究

使用 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配合物 CHB-Co 为光催化剂, $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ 为光敏剂, $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三乙醇胺 (TEOA) 为牺牲剂研究了金属-有机配合物 CHB-Co 对 CO₂ 还原的光催化活性. 在 20 mL CO₂ 饱和的 H₂O/CH₃CN 溶液 ($V:V=1:4$) 中通过 LED 灯模拟太阳能照射进行光催化实验, 每隔 2 h 提取一次反应瓶上部的气体并通过气相色谱仪分析产生的气体成分和含量, 如图 3 所示. 当体系中使用催化剂 CHB-Co, 随着 CO₂ 光催化还原反应的进行, CO 的释放量随着时间增长逐渐减慢, 并在约 10 h 后增长停滞几乎达到饱和, 经过计算, 光照 10 h 后共产生了 $14.68 \mu\text{mol}$ 的 CO 和 $1.56 \mu\text{mol}$ 的 H₂, 相应的 CO 的转换数和转换频率分别为 1468 h^{-1} 和 146.8 h^{-1} , 对 CO 的选择性达到了 90%, 光催化反应的量子产率 (Φ_{CO}) 经过计算为 0.033%.

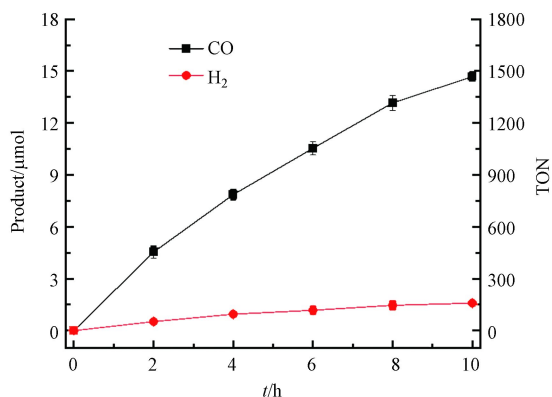


图 3 催化剂 CHB-Co 随时间变化光催化产生 CO 和 H₂ 的量以及 TON 值

Fig.3 The amount and TON of CO and H₂ produced by the photocatalysis of the catalyst

如表 1 所示, 与一些已有的光催化 CO₂ 还原成 CO 的催化剂^[16-19] 相比, 本文合成的光催化剂 CHB-Co 具备较高的 TON 和 TOF 值, 同时表现出更好的选择性.

表 1 不同催化剂光催化 CO₂ 为 CO 转化结果

Table 1 Results of photocatalytic CO₂ to CO conversion with different catalysts

催化剂 Catalysts	光敏剂 Photosensitizer	转换数 TON _{CO}	转化频率/ h^{-1} TOF _{CO}	选择性/% Selectivity	参考文献 Literatures
Co-bipy	CdS	4.1	0.5	88	16
Fe-CB	CdS	1220	152.5	85	17
$[\text{Co}(\text{NTB})\text{CH}_3\text{CN}](\text{ClO}_4)_2$	$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$	1179	115.2	97	18
Co-ZIF-67	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	112	224	66.7	19
CHB-Co	$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$	1468	146.8	90	本文

2.3 光催化体系控制变量实验

本实验通过更换反应条件研究了催化剂 CHB-Co 的光催化效果, 如表 2 所示. 在没有催化剂的情况下(Entry 2)会生成微量的 CO 和 H₂, 这表明 CO 主要是由 CHE-Co 催化 CO₂ 还原反应产生而不是仅由 [Ru(phen)₃]²⁺ 催化生成. 在没有光敏剂(Entry 3)、牺牲剂 TEOA (Entry 4)或可见光(Entry 5)的对照实验中, 均无 CO 生成, 表明这些组分对于光催化过程中 CO₂ 转化为 CO 必不可少. 众所周知, 在氩气氛下无 CO₂ 源(Entry 6)的情况下肯定无法观察到 CO 的形成, 表明在(Entry 1)中形成的 CO 来自 CO₂ 的还原而不是 CHB-Co 或光敏剂/牺牲还原剂的分解. 另外使用 CoCl₂·6H₂O 代替 CHB-Co 进行光催化反应, 发现 CO 和 H₂ 的产量显著降低(Entry 7), 表明配合物的形成改善了 Co(II) 盐的催化活性.

表 2 CHB-Co 在不同控制变量下的光催化 CO₂ 还原结果

Table 2 Photoinduced CO₂ reduction results by CHB-Co under different conditions

条目 Entry	CHB-Co添加量 / (μmol·L ⁻¹) Added	CO产量/μmol Yield of CO	H ₂ 产量/μmol Yield of H ₂	转换数 TON _{Co}	转换频率/h ⁻¹ TOF _{Co}	CO 选择性/% Selectivity of CO
1	0.5	14.68	1.52	1468	146.8	90
2	0	trace	trace	0	0	0
3	0.5	0	0	0	0	0
4	0.5	0	0	0	0	0
5	0.5	0	0	0	0	0
6	0.5	0	0.014	0	0	0
7	0	2.96	0.14	296	29.6	95

2.4 光敏剂和牺牲剂的选择

光敏剂是光催化系统的重要组成部分, 不同的光敏剂在受光照后具有不同的还原电势, 其还原电势过正可能会难以驱动催化剂还原 CO₂, 过负又会产生副反应, 为了优化光催化的活性和选择性, 所以筛选了 3 种相同浓度(0.5 mmol·L⁻¹)的光敏剂 [Ru(bpy)₃]Cl₂、[Ru(bpy)₃]Cl₂ 和 CdS 来对比同样测试条件下将 CO₂ 光催化还原为 CO 的效果. 经过对比发现与 [Ru(bpy)₃]Cl₂ 和 CdS 相比, [Ru(phen)₃](PF₆)₂ 作光敏剂时产物 CO 的产量和选择性更高(图 4A). 由于光敏剂涉及与催化剂之间会发生电子转移, 因此光敏剂的浓度会对光催化结果产生影响, 研究催化剂浓度固定为 0.5 μmol·L⁻¹ 的情况下, 将光敏剂 [Ru(phen)₃]²⁺ 的浓度从 0.2 mmol·L⁻¹ 逐渐改变至 0.6 mmol·L⁻¹, 结果发现光催化产生的 CO 量逐渐增加, 推测可能是由于光敏剂浓度增加后, 其吸收的光能量逐渐随之增加所致, 考虑到成本等原因, 光敏剂 [Ru(phen)₃](PF₆)₂ 浓度选择为 0.5 mmol·L⁻¹(图 4B).

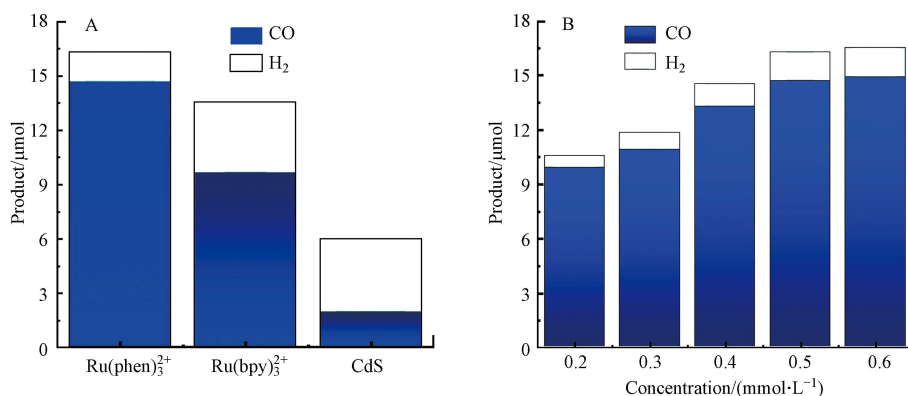


图 4 不同光敏剂(A)及不同光敏剂浓度(B)对光催化结果的影响

Fig.4 The influence of different photosensitizers (A) and different amount of photosensitizers (B)

牺牲剂的作用是还原光敏剂转化为激发态后所产生的空穴, 而不同的牺牲还原剂由于还原能力不同对应着不同的还原电势. 当光敏剂固定时, 选择与光敏剂相匹配的牺牲剂对于催化剂活性的影响很大, 本文以 [Ru(phen)₃](PF₆)₂ 作为光敏剂, 选择 3 种常见的牺牲剂 TEOA、TEA 以及异丙醇开展研究, 可以观察到当选择 TEOA 作为牺牲剂时, CHB-Co 的光催化性能最好(图略).

2.5 催化剂浓度的选择及稳定性研究

分别采用 3 种浓度的 CHB-Co 进行光催化实验, 结果表明, 保持光敏剂和牺牲剂的浓度为最佳值的情况下, 使用 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CHB-Co 作为催化剂光照 10 h 后产生了 $14.68 \mu\text{mol CO}$, CO 的 TON 值为 1468, TOF 值为 146.8 h^{-1} , 量子产率为 0.033%, 选择性为 90%. 当将 CHB-Co 的浓度提高到 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 将会产生 $19.34 \mu\text{mol CO}$, CO 的 TON 值为 967, TOF 值为 96.7 h^{-1} , 量子产率为 0.044%, 选择性下降为 88%. 结果表明 CHB-Co 在相对较高的浓度下具有高效的催化性能, 但是选择性下降. 另一方面, 将 CHB-Co 浓度降低至 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 会产生更大的 TON 和 TOF 值(分别为 1685 h^{-1} 和 168.5 h^{-1}), 但是 CO 的产量过低, 因此本体系选择 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的催化剂进行光催化实验.

催化剂 CHB-Co 的稳定性或耐受性是光催化 CO_2 还原中的一个重要因素. 水-乙腈($V:V=1:4$)溶液中, 模拟光照射 10 h 后, CO 的生成速度明显降低, 系统的失活可能与催化剂或光敏剂的光降解有关. 通过紫外可见光谱法研究可知, 光照 10 h 后, 催化剂 CHE-Co 的吸光度几乎没有变化(图略), 而光敏剂 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 的吸光度明显下降(图略), 推测在光催化过程中, 催化剂是稳定的, 催化体系的失活与光敏剂的光降解有关. 此外通过连续的催化实验表明, 添加新鲜当量的 $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ 可以重新激活 CO_2 光催化还原过程, 然而重新加入催化剂 CHE-Co 和/或牺牲剂 TEOA 却不能使已经接近停止的反应再继续进行, 表明 CHB-Co 是该光催化系统中稳定的均相催化剂.

2.6 配合物 CHB-Co 的光催化 CO_2 还原机理探究

为了探寻光催化反应机理, 通过循环伏安法(CV)在含支持电解质 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAPF₆ 的水-乙腈($V:V=1:4$)溶液中研究了 CHB-Co 的电化学性质, 如图 5 所示, 在氩气氛下, CHB-Co 在 $E=-1.10 \text{ V}$ (vs NHE) 时显示出 $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$ 不可逆的还原过程. 此外, 在 CO_2 气氛下电流在电位为 -1.27 V (vs NHE) 处显著增加, 并且看出 CO_2 氛围下配合物 CHB-Co 还原反应的起始电位 E_{onset} 为 -0.89 V (vs NHE) 时就显示出电流增强的电催化趋势, 比光敏剂 $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ 的电位值(-1.12)^[20] 更正, 因此配合物 CHE-Co 有望驱动电子从光敏剂中的钌中心转移至催化剂, 从而极大地促进了光催化 CO_2 向 CO 的转化^[21].

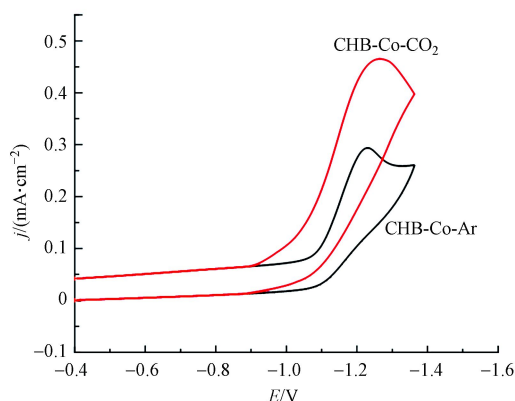


图 5 催化剂 CHB-Co 的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammogram of CHB-Co

在其他条件不变的情况下, 进行了 CO 生成的动力学研究, 如图 6 所示. 当催化剂浓度从 0 至 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内变化时, CO 的产量随之增大而增加(图 6A), 并且反应 2 h 后生成 CO 的物质的量与加入催化剂的浓度呈线性关系, 求得的线性方程为 $n_{\text{CO}}=9.27C_{\text{催}}-0.14$, 相关系数 r 为 0.9970(图 6B), 表明 CO_2 还原的限速步骤涉及单分子催化剂 CHE-Co 的单个 Co 位点^[18].

另外为了更好地理解此催化体系中的光诱导电子转移, 通过荧光实验对 CHE-Co 光催化 CO_2 还原的机理进行了进一步的探究. 在加入 CHB-Co 和 TEOA 的条件下进行了激发态 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+*}$ 的猝灭实验(图 7). 结果表明在激发波长为 450 nm 处激发时, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 在 591 nm 处发出强烈的荧光, 当向 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 光敏剂中分别加入 0、0.125、0.250、0.375、0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEOA 时, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ 在 591 nm 处的发射强度几乎保持不变. 而当向体系中分别加入 0、0.025、0.050、0.075、0.100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 催化剂时, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ 的荧光发射强度随着加入催化剂浓度的增大而减弱, 即 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+*}$ 有效地

被 CHB-Co 氧化猝灭^[22-23], 证明光敏剂 [Ru(phen)₃](PF₆)₂ 和催化剂 CHE-Co 之间发生了电子转移^[24].

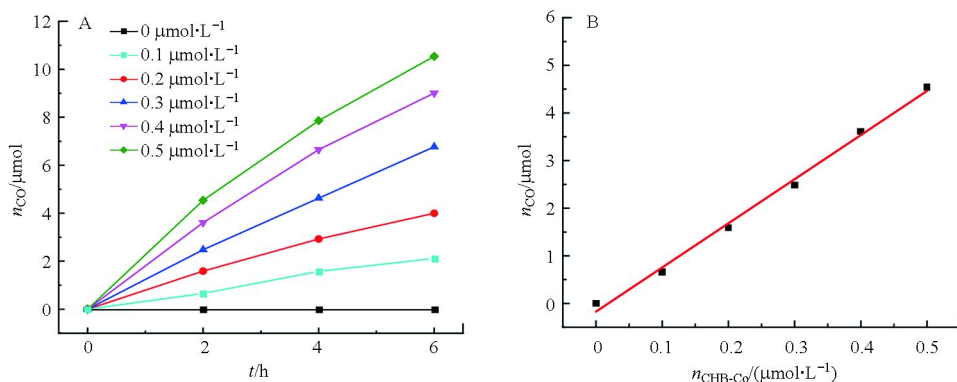


图 6 催化剂浓度不同时 CO 的产量图(A)以及 CO 产量与催化剂浓度之间的线性关系图(B)

Fig.6 CO production at different catalyst concentrations (A) and linear relationship between CO production and catalyst concentration (B)

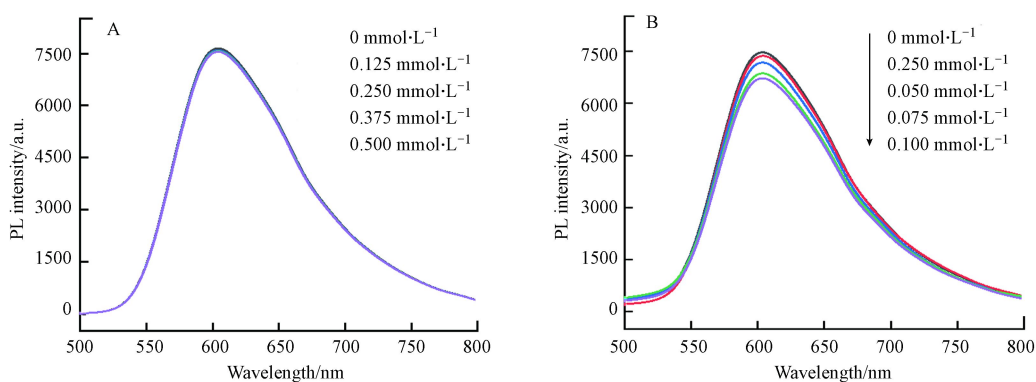


图 7 加入不同浓度 TEOA(A)和 CHE-Co(B)后光敏剂的荧光光谱图

Fig.7 Fluorescence spectra of photosensitizer with different concentrations of TEOA (A) and CHE-Co (B)

3 结论(Conclusion)

本文以 2,4-二羟基苯甲醛为起始原料合成了一种香豆素类席夫碱有机配体 CHB, 再将 CHB 与金属钴(II)盐通过常温液相反应制备了一种新型的离子型金属-有机分子配合物 CHB-Co 并进行了表征, 接着研究了模拟太阳光照射下 CHB-Co 光催化 CO₂ 还原的性能. 在优化光敏剂、牺牲剂的种类和浓度以及催化剂的浓度等条件之后发现, 0.05 μmol·L⁻¹ 配合物 CHB-Co 在以 0.5 mmol·L⁻¹ [Ru(phen)₃]²⁺ 为光敏剂, 0.3 mol·L⁻¹ TEOA 为牺牲剂的 H₂O/CH₃CN 溶液 (V:V=1:4) 中具有很好的光催化 CO₂ 还原性能, 主要产物 CO 的产量为 14.68 μmol, TON 值达 1468, TOF 值为 146.8 h⁻¹, 选择性高达 90%. 通过不同光照时间下催化剂的紫外可见吸收光谱以及补加光敏剂的实验验证光催化过程中催化剂 CHB-Co 稳定性较强. 最后通过电化学测试、动力学及荧光猝灭实验研究了 CHB-Co 的光催化机理, 证实催化剂与光敏剂之间发生有效的电子传递, 从而催化 CO₂ 发生还原反应, 该研究结果为设计开发新型高效光催化还原 CO₂ 体系提供了科学依据和实验基础.

参考文献 (References)

- [1] KONDRATENKO E V, MUL G, BALTRUSAITIS J, et al. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3112.
- [2] RAO H, SCHMIDT L C, BONIN J, et al. Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst [J]. *Nature*, 2017, 548(7665): 74-77.

- [3] LIU Y Y, YANG Y M, SUN Q L, et al. Chemical adsorption enhanced CO₂ capture and photoreduction over a copper porphyrin based metal organic framework [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7654-7658.
- [4] ZHANG J H, WEI M J, WEI Z W, et al. Ultrathin graphitic carbon nitride nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2): 1010-1018.
- [5] GAO C, WANG J, XU H X, et al. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2799-2823.
- [6] BERARDI S, DROUET S, FRANÇÀS L, et al. Molecular artificial photosynthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7501-7519.
- [7] WANG J, ZHONG Y Y, BAI C, et al. Series of coordination polymers with multifunctional properties for nitroaromatic compounds and CuII sensing [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 288: 121381.
- [8] CHAI X M, HUANG H H, LIU H P, et al. Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ to CO conversion in aqueous solution [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(27): 3851-3854.
- [9] XUE X F, LIU Y Q, LIU Q, et al. Four novel coordination polymers based on flexible 1, 4-bis(1, 2, 4-triazol-1-ylmethyl)benzene ligand: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties [J]. *Journal of Cluster Science*, 2019, 30(3): 777-787.
- [10] BI Q Q, WANG J W, LV J X, et al. Selective photocatalytic CO₂ reduction in water by electrostatic assembly of CdS nanocrystals with a dinuclear cobalt catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11815-11821.
- [11] JIANG J H, LEI Y H, LI X, et al. New cobalt(II) Schiff base complex: Synthesis, characterization, DFT calculation and antimicrobial activity [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 127: 108350.
- [12] DURGAPAL S D, SONI R, SOMAN S S, et al. Synthesis and mesomorphic properties of coumarin derivatives with chalcone and imine linkages [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111920.
- [13] IRFAN R M, JIANG D C, SUN Z J, et al. Enhanced photocatalytic H₂ production on CdS nanorods with simple molecular bidentate cobalt complexes as cocatalysts under visible light [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(32): 12897-12905.
- [14] KEYPOUR H, SHAYESTE H, REZAEIVALA M, et al. Synthesis and characterization of a series of transition metal complexes with a new symmetrical polyoxaza macrocyclic Schiff base ligand: X-ray crystal structure of cobalt(II) and nickel(II) complexes and their antibacterial properties [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 101: 59-66.
- [15] SHAHABADI N, KASHANIAN S, DARABI F. DNA binding and DNA cleavage studies of a water soluble cobalt(II) complex containing dinitrogen Schiff base ligand: The effect of metal on the mode of binding [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, 45(9): 4239-4245.
- [16] CHAI Z G, LI Q, XU D S. Photocatalytic reduction of CO₂ to CO utilizing a stable and efficient hetero-homogeneous hybrid system [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(85): 44991-44995.
- [17] GUO J H, DAO X Y, SUN W Y. An iron-nitrogen doped carbon and CdS hybrid catalytic system for efficient CO₂ photochemical reduction [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(16): 2033-2036.
- [18] OUYANG T, HOU C, WANG J W, et al. A highly selective and robust Co(II)-based homogeneous catalyst for reduction of CO₂ to CO in CH₃CN/H₂O solution driven by visible light [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(13): 7307-7311.
- [19] QIN J N, WANG S B, WANG X C. Visible-light reduction CO₂ with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 476-482.
- [20] WESTHUIZEN D, ESCHWEGE K G, CONRADIE J. Electrochemistry and spectroscopy of substituted [Ru(phen)₃]²⁺ and [Ru(bpy)₃]²⁺ complexes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134540.
- [21] LIU D C, HUANG H H, WANG J W, et al. Highly efficient and selective visible-light driven CO₂-to-CO conversion by a Co(II) homogeneous catalyst in H₂O/CH₃CN solution [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(16): 3435-3440.
- [22] CHAN S L F, LAM T L, YANG C, et al. A robust and efficient cobalt molecular catalyst for CO₂ reduction [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(37): 7799-7801.
- [23] OUYANG T, HUANG H H, WANG J W, et al. A dinuclear cobalt cryptate as a homogeneous photocatalyst for highly selective and efficient visible-light driven CO₂ reduction to CO in CH₃CN/H₂O solution [J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(3): 738-743.
- [24] SHIMODA T, MORISHIMA T, KODAMA K, et al. Photocatalytic CO₂ reduction by trigonal-bipyramidal cobalt(II) polypyridyl complexes: The nature of cobalt(I) and cobalt(0) complexes upon their reactions with CO₂, CO, or proton [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(9): 5486-5498.