

多联吡啶钴分子催化剂异相化光催化还原二氧化碳研究进展

易富豪, 廖国深, 蔡丽蓉, 陈 贵, 陈灵晶*

(东莞理工学院, 广东 东莞 523808)

摘要: 利用太阳能将二氧化碳还原为高附加值燃料是当前双碳背景下解决能源和环境问题的有效方案. 金属配合物分子催化剂作为一种均相催化剂, 具有明确的活性位点、高反应活性以及可调的化学结构等特点, 非常有利于提高催化性能和研究催化机理, 在二氧化碳还原反应中已得到广泛应用. 然而, 分子催化剂稳定性不高且难以回收利用, 不利于催化反应的工业化应用. 采用固定化策略构筑分子催化剂/载体的异相化体系在一定程度上解决了这一难题. 我们综述了以多联吡啶类有机物 (主要为二联吡啶、三联吡啶、四联吡啶) 为配体的钴分子催化剂, 通过共价键合、非共价键合以及构筑有序聚合物等途径异相化在光催化还原二氧化碳方面的研究进展, 最后对分子催化剂异相化的体系在该领域发展面临的挑战进行了总结.

关键词: 二氧化碳还原; 光催化; 异相化; 多联吡啶钴配合物

中图分类号: O643.36; O644.1

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.05.008

“双碳”背景下, 通过化学方法将二氧化碳可控转化为高附加值的化学品或燃料 (如 CH_4 、 CO 、 HCHO 等), 是实现人工固碳, 减少碳排放的一种有效途径, 同时也是解决能源和环境问题的一石二鸟之策. 其中, 模仿自然界光合作用, 利用 H_2O 为初始原料提供的电子、质子光催化还原 CO_2 , 是一种具有美好前景的高效清洁能源转化技术.

过渡金属配合物具有多重氧化还原态, 可以有效促进质子耦合多电子还原过程, 因此常用作还原 CO_2 的分子催化剂. 此外, 通过修饰配体和变换金属中心, 可以系统调控金属配合物的氧化还原电势, 使其与 CO_2 还原所需的电势更匹配, 从而提高其对还原产物的选择性^[1-2]. 由于 CO_2 中的 σ 键和 π 键均可与金属配合物活性中心形成加合物, 不仅一定程度上解决了“固碳”这一难题, 还能够通过单晶培养或外加试剂捕捉关键反应中间体, 更适合研究反应机理, 进而有助于设计更好的催化剂^[3]. 虽然分子催化剂优点突出, 但也存在一些难以克服的缺点. 首先, 光催化过程使得它们容易发生光解离或光异构化反应, 因此催化体系稳定性不高. 其次, 作为均相催化剂, 它们的回收利用并不容易. 此外, 催化剂通常需要溶解于有机溶剂, 仅有部分能采用纯水的绿

色溶剂体系, 与我们的人工光合、绿色环保的目标相差较远^[4-6].

克服金属配合物分子催化剂上述缺点的策略之一是其固定在固体载体上而异相化. 分子催化剂的异相化可以通过共价和非共价相互作用将催化剂固定到载体上来实现, 亦可通过将改性的催化剂直接掺入多孔中来实现. 为使催化剂与载体在相同实验条件下仍具有稳定性和活性, 必须仔细考虑载体或框架的性质, 如导电性、形态和稳定性等^[5, 7]. 通常, 固态的半导体纳米颗粒和多孔材料是载体的较好选择, 这是由于半导体材料能够吸收光并有效进行电荷分离, 具有合适的能带结构, 具有较大表面积可使催化剂的负载量较高, 具有较多的活性位点从而使催化性能更好. 早期异相化多采用非共价连接的方式, 如 π - π 相互作用、静电引力、范德华相互作用、疏水吸附相互作用等. 虽然非共价键修饰可以更大程度地保留载体与分子催化剂的结构形态和性质, 但易于发生催化剂脱落浸出. 与此相比, 将催化剂共价连接到载体上可以改善这一缺点, 但需要载体材料具备合适的锚定单元对分子催化剂进行锚定. 为了最大限度地发挥异相化体系的优点, 提高系统的活性、选择性和稳定性, 将分子催化剂共价连接

收稿日期: 2024-03-15; 修回日期: 2024-05-20.

基金项目: 东莞市社会发展科技项目 (20221800905112)(Dongguan Science and Technology of Social Development Program (20221800905112)).

作者简介: 易富豪 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光催化还原 CO_2 , E-mail: 18312698275@163.com (Yi Fu-hao (1999-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of photocatalytic CO_2 reduction. E-mail: 18312698275@163.com).

* 通信联系人, E-mail: chenlj@dgtu.edu.cn, Tel: 0769-22861232.

到固体表面时,须全面考虑以下 3 点: (1) 载体上具有可反应的锚定基团; (2) 含有机配体并发挥催化还原反应的金属配合物; (3) 合适的在电子转移动力学中起关键作用的连接体. 如图 1 所示,以氮化碳与四联吡啶钴共价连接为例. 石墨碳氮化物 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 是一种不含金属的半导体,不溶于大多数溶剂,对大多数酸和碱呈惰性,易于通过热聚合合成得到高度有序的结构^[8]. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙在可见光范围内,因此它也可以作为光敏剂以及催化剂载体. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 还具有特殊的表面官能团,例如酸碱位点、 -NH_2 锚定基团等,在图 1 中则利用 -NH_2 锚定基团与四联吡啶基配体上的羧基发生反应从而进行分子催化剂的共价连接.

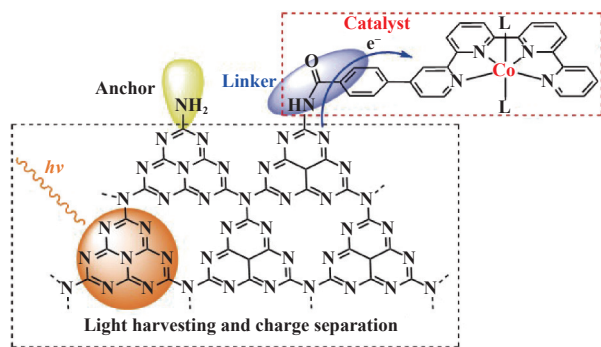


图 1 以异相化催化剂 $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 为例来说明分子催化剂共价连接在固相载体表面后的各组成部分^[5]

Fig. 1 An example of covalently immobilized molecular catalyst on the surface of a solid support, highlighting the main components of the heterogenized catalyst $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[5]

除图 1 中常见的与分子催化剂杂化的半导体体系 (I)^[9-10], 还存在另外 3 种杂化体系, 即与超分子光催化剂结合的半导体 (II: 通常采用 1 个金属配合物光敏剂与金属配合物催化剂组成的超分子光催化剂与半导体材料结合)^[11]、与分子光阴极结合的半导体光电阳极 (III: 在光电阴极中应用与 II 中类似的超分子光催化剂)^[12-13] 以及与分子催化剂和染料分别结合的染料敏化半导体 (IV)^[14-15]. 在前 3 种系中, 半导体均作为光吸收剂、电荷分离和氧化反应位点, 但在体系 IV 中有所不同, 被光激发的是光敏剂分子 (金属配合物如多吡啶钌或不金属的有机染料如荧光素等) 而不是半导体, 半导体材料在为催化剂和光敏剂提供载体的同时, 还充当这两个部分之间的电子介体, 将电子从染料的激发态转移到催化剂. 金属配合物分子催化剂则在各体系中均作为催化还原活性位点. 在各体系中, 半导体载体的选

择就不局限于图 1 中的 $mpg\text{-C}_3\text{N}_4$, 还可以是金属氧化物如常见的 TiO_2 , 亦或是量子点 QDs. 根据所负载的分子催化剂, 这些载体一般都需要进行表面处理, 以产生合适的锚定基团用于共价或非共价连接.

金属配合物分子催化剂的异相化, 具有以下诸多潜在的优点: 一是催化剂很容易从反应混合物中分离出来, 降低了再循环成本; 二是提高了从载体到催化剂的电子转移效率; 三是催化剂的轨道和光吸收材料导带之间的电子耦合可以随连接部分的性质而变化, 而且可以通过条件优化而提升性能. 最后, 催化剂不再需要可溶于反应介质中才能起作用, 而且负载条件也可以为分子催化剂提供有利的环境 (疏水性、局部官能化), 更适合在水溶液中进行反应. 因此, 金属配合物分子催化剂异相化构建的体系展现潜在的多样性. 考虑经济适用性, 由廉价金属 Fe、Co、Cu 等配合物构建的非贵金属体系越来越受到研究者们青睐. 金属钴储量丰富且氧化态多样, 其配合物很早前应用于 CO_2 还原的研究. 自 1980 年罗切斯特大学 Barbara Fisher 和 Richard Eisenberg 发现四氮杂大环钴配合物在含水体系中能有效电催化还原 CO_2 为 CO 和 H_2 以来^[16], 大量基于不同配体的钴配合物被设计出来并应用于电催化和光催化还原 CO_2 的反应^[4, 17-20]. 其中, 多联吡啶类化合物是合成钴分子催化剂的重要配体, 具有强 σ -供体能力和反馈 π 键能力, 可以参与分子中金属与配体间电子转移以稳定还原态的金属物种, 因此应用广泛并具多样性. 在本文中, 多联吡啶配体主要指至少具有两个共轭吡啶基, 母体多吡啶配体主要包括联吡啶 (bipyridine, bpy)、三联吡啶 (terpyridine, tpy)、四联吡啶 (quaterpyridine, qpy)、五联吡啶 (quinquepyridine, qnpy) 等. 联吡啶 (bpy) 与钴 (II) 形成简单的 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 $\text{Co}(\text{bpy})_2^{2+}$ 配合物催化剂, 以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 为光敏剂时均可在可见光条件下将 CO_2 还原为 CO, 但转化数 TON 和选择性都较低^[21-22]. 三联吡啶 (tpy) 与钴 (II) 易形成 $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$ 配合物, tpy 上已修饰不同官能团, 不同官能团对析氢反应很敏感, 如修饰吸电子基团可抑制析氢反应从而提高电催化还原 CO_2 为 CO 的选择性, 但是含 3 个给电子基团的叔丁基却表现出最高的选择性. 通过机理研究发现, 催化过程中 $\text{Co}(\text{tpy})_2^{2+}$ 被还原而失去 tpy 配体形成催化活性中间体 $\text{Co}^{\text{I}}(\text{tpy})^{\cdot-}$, $\text{Co}^{\text{I}}(\text{tpy})^{\cdot-}$ 接下来是和 H^+ 结合还是 CO_2 结合决定着 CO_2 -to-CO 转化选择性的高低. 3 个叔丁基形成很大的空间

位阻,抑制了无活性的双核中间体的产生,有效提高了活性中间体 $\text{Co}^{\text{I}}(\text{tpy}^-)$ 的浓度,因此反应速率和选择性有了显著提升^[23].与 bpy、tpy 不同,ppy 是更好的 π 电子受体,与钴形成八面体构型的 $\text{Co}(\text{ppy})^{2+}$,不仅稳定低氧化态的金属中心,使其在相对较小的过电位下形成低价活性中间体还原 CO_2 ,而且在催化过程不易发生配体的解离.自我们课题组 2016 年报道钴、铁四联吡啶配合物高效催化还原 CO_2 为 CO 以来,四联吡啶金属配合物催化剂在 CO_2 还原研究中越来越受关注^[5, 19-20, 24-30].我们主要以钴金属为中心,从配体设计角度出发,系统整理了多联吡啶钴分子催化剂光化学还原 CO_2 的杂化体系,以帮助进一步推进这一研究.

1 光催化还原二氧化碳机理

CO_2 是非极性的线性分子,是碳的最高价化合物,稳定性非常高.通过单电子过程还原 CO_2 为 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 自由基所需的能量高达 $-1.9 \text{ V vs. NHE}(\text{pH}=7, \text{表 1})$ ^[7, 31],其中有部分能量用来克服由于线性 CO_2 和弯曲 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 之间的结构差异引起的动力学限制.而另一种更有利的途径是通过质子耦合电子转移 (PCET) 反应.在质子 H^+ 存在条件下,多电子转化过程所需的还原电位较低,显著地降低了能量需求.不同的 C_1 产物 (甲酸、甲醛、甲醇、甲烷等) 及其还原转化的标准电位与 pH 紧密相关.

从 CO_2 分子结构看,氧原子显示出路易斯碱特征,碳原子则具有路易斯酸的特征,而且碳的亲电特性优于氧的亲核性,因此, CO_2 是更好的电子受体. CO_2 的这一两性特征,使其能够同时与富电子和贫电子催化位点结合,通过与金属中心配位来进行活化 (如图 2 所示),形成不同类型的过渡金属- CO_2 配

表 1 水溶液中 CO_2 还原半反应及其电极电势 (vs. NHE, $\text{pH}=7, 25 \text{ }^\circ\text{C}, 101.325 \text{ kPa}$)^[7, 31]

Table 1 The reduction potential required for CO_2 half-reaction reduction (vs. NHE, $\text{pH}=7, 25 \text{ }^\circ\text{C}, 101.325 \text{ kPa}$)^[7, 31]

Reaction	E^0/V
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\cdot-}$	-1.90
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24

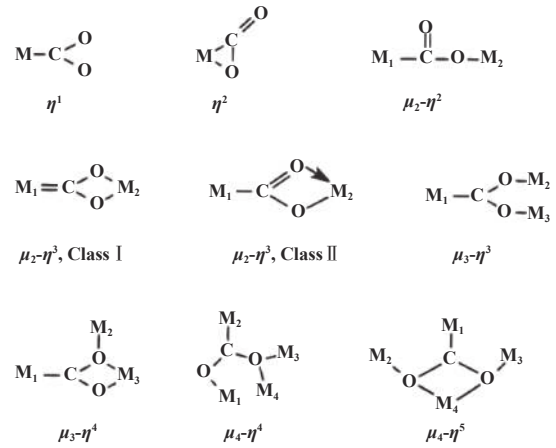


图 2 金属-二氧化碳配合物类型^[32]

Fig.2 Structure types of metal- CO_2 complexes^[32]

合物.最常见的配位模式是 $\eta^2\text{-C, O}$ “侧接”型,其中一个氧原子给予电子与金属成键,同时金属的 d 电子向以 C 原子为中心的空轨道反向的给电子^[32].当 CO_2 与具有显著亲核性的金属配位时,形成 $\eta^1\text{-CO}_2$ 结合模式,金属的 d -电子向 CO_2 的最低未占有分子轨道 (LUMO 轨道) 转移.当 CO_2 与多金属中心的分子配合物相互作用时,可以形成 $\eta^2\text{-O, O}$ 或更复杂的配位模式,两个氧原子均与催化剂相互作用.在前 3 种情况下, CO_2 的线性发生了畸变,氧原子的亲核性被改变.当 CO_2 弯曲时, LUMO 的能量降低,有利于捕获电子进行还原.了解 CO_2 活化过程和催化反应机理意义重大,以下仅对光催化还原过程进行一些简单和共性的介绍.

在均相光催化 CO_2 还原体系中,通常包含光敏剂 (PS)、牺牲剂 (SED)、催化剂 (Cat) 3 个组分^[33],光敏化产生活性物种 ($\text{Cat}^{\cdot-}$) 的两种可能的途径如图 3 所示^[34].光催化还原 CO_2 的第 1 步是 PS 的激

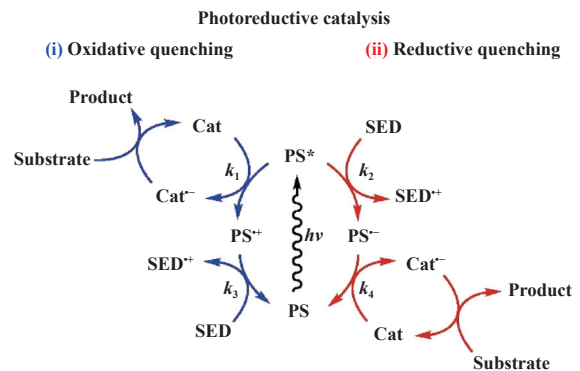


图 3 均相光催化 CO_2 还原体系光敏化产生活性物种 ($\text{Cat}^{\cdot-}$) 的两种可能的途径^[34]

Fig.3 Two possible pathways toward the generation of an active reduced catalyst ($\text{Cat}^{\cdot-}$) via photosensitization^[34]

发. 在光的照射下, PS 吸收可见光, 从基态变成激发态 PS^* , 然后通过氧化猝灭或还原猝灭两种不同途径进行电子转移. 在氧化猝灭过程中, 具有足够长寿命的 PS^* 将电子转移到 CAT 生成 $Cat^{\cdot-}$ 和 PS^+ . 此时, 处于氧化态的光敏剂被 SED 还原成 PS; 而生成的还原态 $Cat^{\cdot-}$ 进一步将 CO_2 还原成 CO 和 $HCOO^-$ 等. 从热力学角度看, 为了促使电子转移顺利进行, $E(PS^+/PS^*)$ 还原电位需要比 $E(Cat/Cat^{\cdot-})$ 更负, 但在实际情况中, 由于催化剂的还原电位通常比较负, 这种例子并不多^[21, 35]. 在还原猝灭过程中, SED 产生的电子转移到 PS^* , 生成 PS^- 和 $SED^{\cdot+}$. 具有强还原性的 PS^- 将 Cat 还原成 $Cat^{\cdot-}$, 进而将 CO_2 还原得到相应的产物. 与氧化猝灭相似, 为了促使电子转移, $E(PS^*/PS^-)$ 氧化还原电位需比 $E(SED^{\cdot+}/SED)$ 更正. 通常情况下, 光催化体系中 SED 的浓度比催化剂浓度大几个数量级, 反应较快, 因此从动力学角度来看, 还原猝灭机制更为有利^[34].

在 Inoue 等^[36] 早期工作的推动下, 无机半导体特别是 TiO_2 材料, 已被广泛用作 CO_2 还原的多相光催化剂. 与分子催化剂相比, 半导体材料相对稳定且廉价. 在光催化过程中, 半导体材料吸收等于或大于带隙能量的光子后被激发, 电子 (e^-) 从价带跃迁至导带, 价带留下空穴 (h^+) (图 4(左)), 形成光生电子-空穴对. 光生电子-空穴对具有较高的氧化还原能力. 一部分的电子与价带上的空穴复合而被消耗, 另一部分则迁移到半导体表面. 因此, 电子-空穴对的有效分离和电子到半导体表面的快速转移是实现高效光催化还原 CO_2 的关键. 转移到半导体表面的电子与 CO_2 发生还原反应, 将 CO_2 还原成碳基燃料, 而价带上的空穴则将 H_2O 氧化成 O_2 . 然而, 若没有适当的电荷捕集剂或牺牲剂, 光激发的电子-空穴对的复合在半导体上占主导地位 (图 4(左) 中的虚线), 阻止了 CO_2 还原所需的多个电子的积累. 此外, 缺乏明确的表面催化位点导致难以控制产物选择性^[37-38].

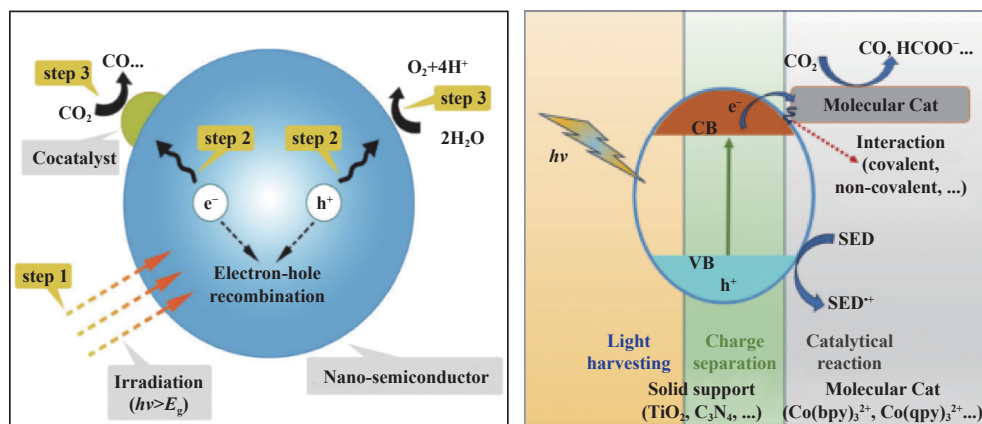


图 4 纳米半导体材料光催化机理图 (左)^[37]; 分子催化剂/固体载体 (半导体) 杂化光催化还原 CO_2 图 (右)

Fig.4 The mechanism of photocatalysis based on nano-semiconductor (left)^[37]; Molecular catalyst/solid support (semiconductor) hybrid photocatalyst for CO_2 reduction reaction (right)

均相金属配合物催化剂的异相化并不改变最后催化反应步骤, 但引入的载体如 C_3N_4 、 TiO_2 会参与进来发挥作用, 如电子的传递途径和效率等. 如图 4(右) 所示, 固相载体仍作为光吸收和电荷分离的主体, 光激发电子 (e^-) 从价带跃迁至导带并通过杂化催化剂的连接部分转移至分子催化剂上, 形成催化活性中心. 目前已有诸多研究表明载体的介入起到了协同作用, 有助于还原反应的一个或多个步骤. 然而, 需要注意的是, 为进行共价连接而对催化剂配体结构的任何修饰都可能导致催化剂的空间和电子性质的变化, 从而对催化性能产生影响. 此外, 催化剂和载体表面之间的电子转移动力学也受连接

体的长度、取向和化学性质的影响, 因此连接体的选择也至关重要.

2 异相化多联吡啶钴分子催化剂

吡啶是一种含氮的杂环有机化合物, 具有一定的碱性和配位能力. 多联吡啶类配体至少具有两个吡啶杂环, 如二联吡啶、三联吡啶、四联吡啶等, 可以提供多个配位点, 是一类功能强大的螯合配体. 增加吡啶单元的数目可以增加螯合能力, 能与过渡金属形成多种结构的配合物, 具有丰富的物理化学性质. 异相化多联吡啶钴分子催化剂在光催化还原 CO_2 方面有着广泛的应用^[39-62].

2.1 二联吡啶为配体

二联吡啶也简称联吡啶,是多联吡啶家族中最简单的成员.1982年,Lehn和Ziessel^[39]就发现可见光照射含 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -二联吡啶)、 CoCl_2 和三乙胺的乙腈/水混合溶液,能将 CO_2 还原为一氧化碳和氢气($\text{CO}+\text{H}_2$),加入游离联吡啶**bpy**对生成的气体总量和 CO/H_2 选择性有很大影响.当 CoCl_2 被其他4种金属盐 RhCl_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 和 K_2PtCl_4 取代时,仅有 H_2 生成,表明 CoCl_2 是还原 CO_2 的有效催化剂,并且推测该反应的机理可能涉及 $\text{Co}(\text{I})$ 物种的中间体形成.该体系是最早模拟光合作用构筑人工光合系统的代表,对将 CO_2 进行太阳能转换具有重要意义.随后,联吡啶类有机化合物直接作为配体合成钴分子催化剂,在光照条件下能将 CO_2 还原为 CO ,但它们的TON和选择性都较低^[22, 40].2020年,福州大学王心晨等^[41]推测催化剂和光敏剂之间的相互作用弱可能会阻碍界面电子有效、快速的转移.因此,他们将分子催化剂 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 与多聚氮化碳(PCN)纳米片通过联吡啶上的羧基官能团

进行共价连接(图5),用于产氢和 CO_2 还原.结果表明, $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 共价连接的PCN纳米片具有较高的产氢活性和 CO_2 还原活性,分别为未共价连接的 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和PCN的12.5倍和16倍,其 H_2 生成速率为 $8.8\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, CO_2 还原速率为 $8.1\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ (表2, Entry 1).光谱研究和电化学测试结果表明,体系的优异光催化活性归因于PCN与分子催化剂之间高效的界面电子转移.

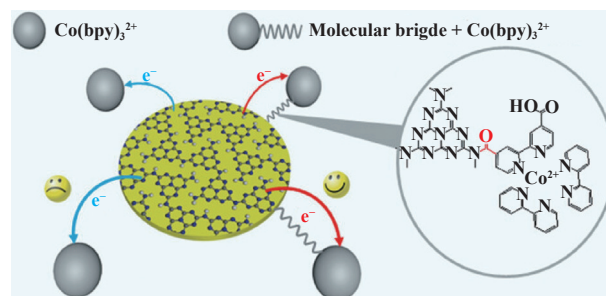


图5 PCN和 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 系统中两种不同界面电子转移途径示意图^[41]

Fig.5 Schematic representation of the two different interfacial ET methods in the PCN and $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ system^[41]

表2 多联吡啶钴金属配合物多相化体系光催化还原二氧化碳

Table 2 Results of CO_2 photoreduction obtained with hybrid systems based on cobalt polypyridine catalyst

Entry	Catalyst-support	SD/solution	Light source	Irradiation time/h	Product (TON/Rate)	Product (Selectivity)	Quantum yield/%	Ref.
1	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ @ BINA ₂ -CN (1 μmol CoCl_2 , 15 mg bpy , 50 mg BINA ₂ -CN)	1 mL TEOA/1 mL $\text{H}_2\text{O}+4\ \text{mL MeCN}$; 6 mL total	Xe lamp 300 W, $\lambda>420\ \text{nm}$	1	CO (-/8.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$)	-	-	[41]
2	$[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (5 mg of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 1 μmol of CoCl_2 , 100 μmol dmbpy)	1 mL TEOA/20 μL $\text{H}_2\text{O}+5\ \text{mL MeCN}$; 6 mL total	Xe lamp, AM 1.5 G, 200 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	1	CO (-/5 546 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	>85%	1.96 (CO , 400 nm)	[42]
3	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (5 mg of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 1 μmol of CoCl_2 , 30 μmol bpy)	1 mL TEOA/20 μL $\text{H}_2\text{O}+5\ \text{mL MeCN}$; 6 mL total	Xe lamp, AM 1.5 G, 200 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	1	CO (-/1 036 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	-	0.34 (CO , 400 nm)	[42]
4	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2.5 mg of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ from urea, 50 μmol of CoCl_2 , 5 mmol bpy)	1 mL TEOA/ $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}=3:1$; 5 mL total	150 W Xe lamp, KG1 filter, $\lambda=300\sim 795\ \text{nm}$; 29 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	2	CO (9.2/460 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); H_2 (2.8/138 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	CO (77%); H_2 (23%)	1.6 (CO , 400 nm)	[43]
5	$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ @CdS/TpBpy (2.00 mg CdS/TpBpy, 5.00 mmol CoCl_2 , 250.0 mmol of bpy)	5.0 mL TEOA/ 3.0 mL H_2O and 7.0 mL MeCN	150 W Xe lamp, AM 1.5 G, Solar light	4	CO (-/8 800 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); H_2 (-/-)	CO (85%)	4.75 (CO , 400 nm)	[44]
6	$\text{CoCl}_2\text{-bpy/CNHS}$ (0.5 μmol CoCl_2 , 15 mg of 2,2'-bipyridine, 30 mg of CNHS)	1.0 mL TEOA/1 mL H_2O , 3 mL MeCN	300 W Xe lamp	6	CO (-/83 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$); H_2 (-/-)	CO (90%)	-	[45]

续表 2

Entry	Catalyst-support	SD/solution	Light source	Irradiation time/h	Product (TON/Rate)	Product (Selectivity)	Quantum yield/%	Ref.
7	CoCl₂-CuCl₂-bpy/CNHS (different Co/Cu ratio)	1.0 mL TEOA/1 mL H ₂ O, 3 mL MeCN	300 W Xe lamp	6	–	CO/H ₂ : 0 : 1~9 : 1	–	[45]
8	Cotpy@mpg-C₃N₄ (2.0 mg)	1 mL TEOA/ 4 mL DMF	white LED, 420~650 nm, 3 W	24	CO (–/658 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹); H ₂ (–/60 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	CO (91.7%); H ₂ (8.3%)	–	[46]
9	CotpyP@TiO₂ (5 mg TiO ₂ , 0.1 μmol CotpyP)	0.1 mol·L ⁻¹ TEOA/ 1 mL H ₂ O, 2 mL MeCN	solar simulator (100 mW·cm ⁻²)	24	CO (236±21/ 9.8±9 h ⁻¹); H ₂ (–/–)	CO (64±2%); H ₂ (33±2%) (CO, 360 nm)	1.2±0.1	[48]
10	Coqpy@mpg-C₃N₄ (6 mg)	0.05 mol·L ⁻¹ BIH/ 0.03 mol·L ⁻¹ PhOH	AM 1.5 G solar simulator (400 nm)	24	CO (128/–); H ₂ (7/–)	CO (98%); H ₂ (2%)	–	[5]
11	CoCl₂(qpy-Ph-COOH)/ PTI-LiCl(12 mg)	0.2 mol·L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ / 0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃ 0.05 mol·L ⁻¹ BIH/	390 nm LED, 172 mW·cm ⁻² 100 W Xe	6	CO (–/2 149 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	CO (96%)	1.5~2.0 (CO, 390 nm)	[51]
12	Coqpy@GA (15 μmol·L ⁻¹)	0.1 mol·L ⁻¹ PhOH+ 3 mL MeCN 0.1 mol·L ⁻¹ BIH/	lamp, λ>400 nm green-LED	222	CO (513/ 2.3 h ⁻¹);	CO (97%)	0.57 (CO)	[29]
13	CoQPy@TiO₂-ZnP-BDP (10 mg)	1 mL H ₂ O+2 mL MeCN	lamp, 525 nm	24	CO (759/42.1 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	CO (66%); H ₂ (34%)	3.9 (CO)	[54]
14	CoQPy@TiO₂-ZnP (10 mg)	0.1 mol·L ⁻¹ BIH/1 mL H ₂ O+2 mL MeCN	lamp, 525 nm	24	CO (558/31.0 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	CO (76%); H ₂ (24%)	–	[54]
15	Coqpy@UiO-67-bpydc (1 mg in the presence of 1 mmol·L ⁻¹ [Ru(Phen) ₃](PF ₆) ₂)	0.02 mmol·L ⁻¹ BIH/ 0.5 mL H ₂ O+2.5 mL MeCN	AM 1.5 G solar simulator, λ>400 nm	24	CO (268/–)	CO (93%)	–	[61]

最近, 南京理工大学李强等^[42]进一步对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 光催化体系的电荷动力学进行了全面的机理研究, 并开发出更高效的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ (dmbpy= 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶) 催化体系 (图 6)。原位紫外-可见吸收光谱、共振拉曼光谱、电化学和光谱电化学等结果表明, 反应关键步骤包括电子从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带向 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的转移, 随后一个 bpy 配体从钴中心的解离, 同时伴随着 CO_2 的结合而形成重要的中间体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{CO}_2]^+$ 。然而, 随后的 CO_2 还原反应是速控步骤, 因为钴配合物的过电位较低, 较难将 CO_2 有效转化至 CO。钴配合物 $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ 具有更负的还原电位 (–0.87 V vs. NHE), 既具有更大的还原能力来驱动 CO_2 还原反应, 又不会太负而阻碍 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电子转移。因此, 从钴配合物的角度, 采用 $[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ 代替上述 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载杂化。对比 $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{dmbpy})_3]^{2+}$ 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的催化性能 (表 2, Entry 2 和 3), 发现在 400 nm 波长下, 前者的 CO 生成速率达到 $5\,546\ \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是后者的 5.4 倍, 选择性超过 85%, 表观量子产率 (AQY) 为 1.96%。因此, 具有合适还原电位的金属配合物催化剂可以有效驱动 CO_2 还原反应, 并顺利地由 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导带接受电子, 为半导体/金属配合物杂化光催化剂提供了一个有效的能级调制策略。

均相分子配合物固定在载体材料的设计和构造过程中, 复杂的合成工艺不利于技术实际应用, 且经济可行性较低, 因此需要尽可能简化光催化体系而不降低其固有的高活性、选择性和稳定性。Walsh 等^[43]直接在光催化溶液中加入 CoCl_2 和 bpy 配体原位生成 $[\text{Co}(\text{bpy})_n]^{2+}$ 作为催化剂, 比较了由 3 种不同原料尿素 (urea)、硫脲 (thiourea) 和双氰胺 (DCDA) 制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化效果, 发现由尿素合成

均相分子配合物固定在载体材料的设计和构造过程中, 复杂的合成工艺不利于技术实际应用, 且经济可行性较低, 因此需要尽可能简化光催化体系而不降低其固有的高活性、选择性和稳定性。Walsh 等^[43]直接在光催化溶液中加入 CoCl_2 和 bpy 配体原位生成 $[\text{Co}(\text{bpy})_n]^{2+}$ 作为催化剂, 比较了由 3 种不同原料尿素 (urea)、硫脲 (thiourea) 和双氰胺 (DCDA) 制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化效果, 发现由尿素合成

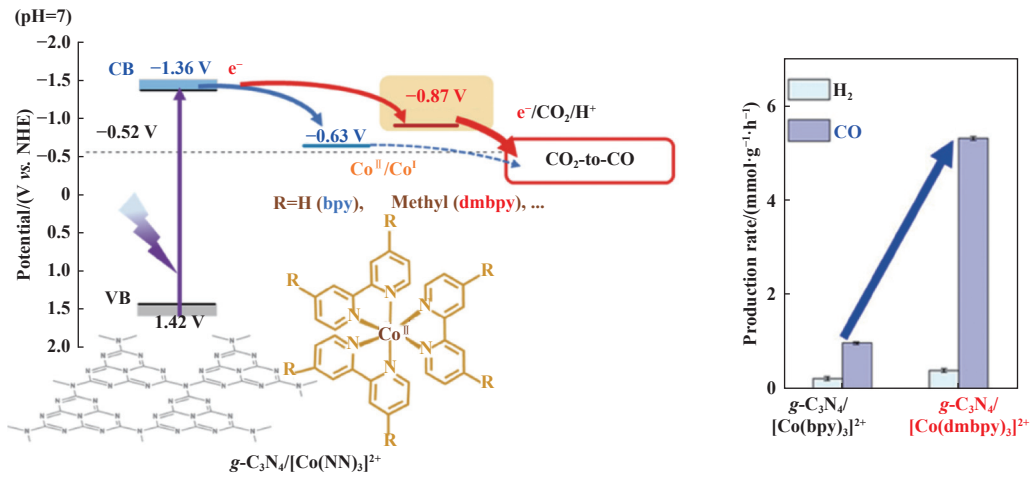


图 6 采用能级策略调控 $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{NN})_3]^{2+}$ 复合光催化体系的电荷动力学示意图 (左) 及其催化性能比较 (右)^[42]
 Fig.6 Charge dynamics tuning based on the energy-level modulation strategy for the hybrid $g\text{-C}_3\text{N}_4/[\text{Co}(\text{NN})_3]^{2+}$ photocatalytic system (left) and the comparison of catalytic performance (right)^[42]

得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的生成 CO 效果最好, TON 为 9.2, CO 产生速率为 $460 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (表 2, Entry 4), 分别为后两者合成材料的 23 倍和 5 倍之多。瞬态光谱和荧光光谱研究结果表明由尿素合成得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 不仅带隙更宽, 导带更高从而增加了电子转移到催化剂上的驱动力, 而且光生电荷的捕获时间更短, 减少了电荷复合并增加电荷分离产率。Do 等^[44] 原位组装合成 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 并将其锚定在含有 bpy 的多孔材料 CdS/TpBpy 上, TpBpy COF 作为“桥梁”连接 CdS 和 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 助催化剂, 避免了耗时的多步合成和提纯过程 (图 7)。光照 4 h 后, CO 产率达到 $35.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 选择性为 85%(表 2, Entry 5)。2 mg CdS/TpBpy-20% 的反应体系在 400 和 450 nm 处的量子产量分别达到 4.75% 和 3.65%。研究表明,

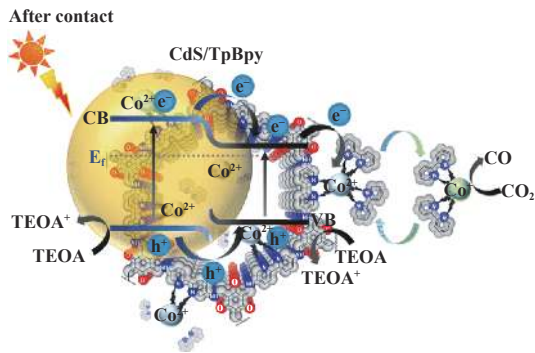


图 7 可见光照射下以 CdS/TpBpy 为催化剂, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为助催化剂, TEOA 为牺牲剂的体系光催化还原 CO_2 示意图^[44]

Fig.7 Schematic representation of the reaction mechanism of photocatalytic CO_2 reduction using CdS/TpBpy as the catalyst, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as the cocatalyst, and TEOA as the hole scavenger under visible light^[44]

TpBpy 中的 bpy 起到一石二鸟的作用。首先 bpy 通过配位键与 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 产生强烈的相互作用, 从而促进电子向分子催化剂转移, 形成的活性物种 $[\text{Co}(\text{bpy})_x]^+$ 与 CdS/TpBpy 分离, 并为其他的非活性物种 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 腾出位点, 这使得反应溶液中的活性物种浓度较高, 从而保持一个高活性、高选择性的状态。其次, bpy 与 CdS 产生强相互作用, 这可以促进电荷载流子分离, 抑制电荷复合。CdS/TpBpy 界面处的高效电荷分离并快速将电子注入到 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 从而将 CO_2 还原为 CO。2023 年, Zhang 等^[45] 使用一锅法将简单的金属盐 CoCl_2 、 CuCl_2 、bpy 配体和载体氮化碳空心纳米球加入到含牺牲剂 TEOA 的乙腈/水混合溶液中, CNHS 表面原位生成了两种非贵金属配合物 $\text{Co}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (Cobpy) 和 $[\text{Cu}(\text{bpy})]\text{Cl}$ (Cubpy)(图 8)。在该体系中, Cobpy 作为

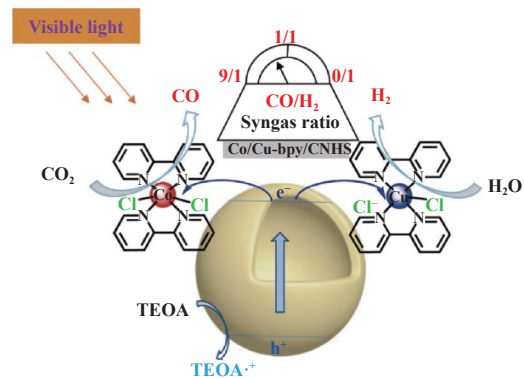


图 8 $\text{CoCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-bpy/CNHS}$ 催化剂体系光催化制备合成气示意图^[45]

Fig.8 Schematic illustration of photocatalytic syngas generation over $\text{CoCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-bpy/CNHS}$ catalyst^[45]

CO₂ 还原的活性中心, Cubpy 作为制氢的活性中心, 通过调节两种分子催化剂的负载量, 可以在 0 : 1 至 9 : 1 的宽范围内精确调节产物 CO/H₂ 比值, 这就意味着可以根据实际应用调节 CO/H₂ 比值. 当 CoCl₂ 含量为 0.5 μmol 时, 反应 6 h 后 CO 产率高达 500 μmol·g⁻¹, CO/H₂ 比值为 9 : 1(表 2, Entry 6 和 Entry 7). 此外, 实验结果也表明这两种配合物的存在促进了氮化碳光生电子的快速转移, 阻止了光生电荷的复合, 从而改善了 CO₂ 和 H₂O 的光还原.

2.2 三联吡啶为配体

三联吡啶类化合物作为一类具有较强配位能力的三齿氮配体, 拥有优异的配位能力, 在自旋交叉以

及光催化领域具有广泛的应用. 2022 年, 宁波大学 Chao 等^[46] 合成了带羧酸官能团的三联吡啶钴配合物 (Co(ptpy)Cl₂), 通过酰胺共价键固定在介孔氮化碳 (mpg-C₃N₄) 上, 组成了不含贵金属的异相化光催化剂 (Cotpy@mpg-C₃N₄) (图 9). 在可见光照射 24 h 后, CO₂ 被高效还原为 CO (31.61 μmol), H₂ 生成量为 2.86 μmol (表 2, Entry 8), 远优于相应的未共价连接的分离体系. 实验结果表明, 酰胺共价键的引入不仅提高了 mpg-C₃N₄ 导带的还原能力 (-1.58 V vs SCE), 而且还增加了 CO₂ 的吸附容量 (3.23 mmol·g⁻¹). 进一步的机理研究表明, 在光催化过程中, 光吸收 mpg-C₃N₄ 和催化中心 Co(ptpy)Cl₂ 之间存在有效的协同作用, 促进了电子转移和电荷分离.

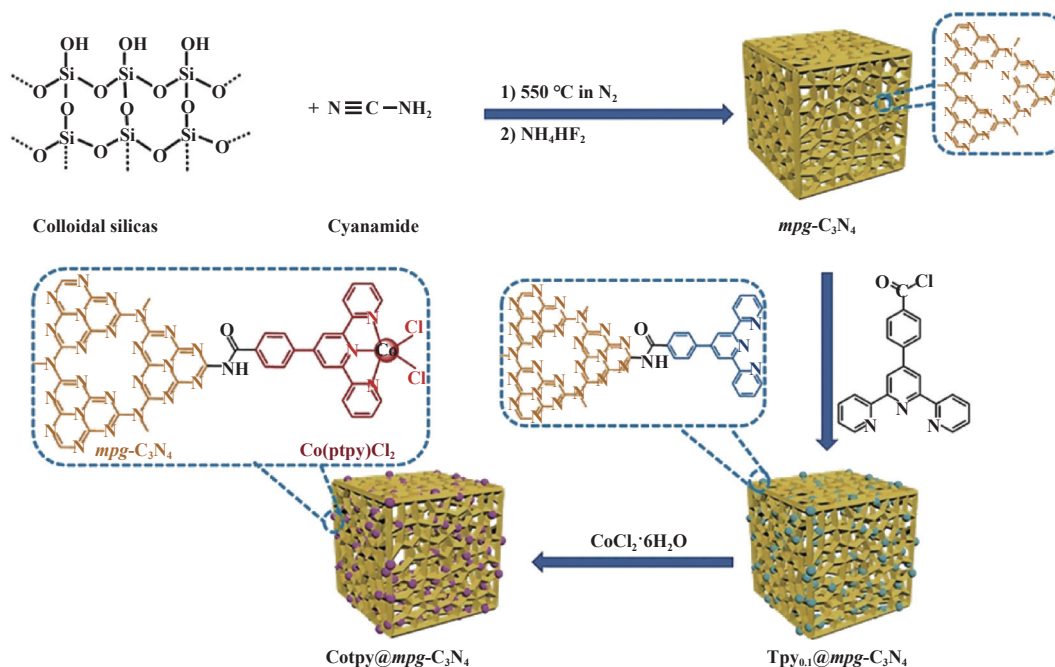


图 9 mpg-C₃N₄ 和 Co(ptpy)Cl₂ 的异相化 Cotpy@mpg-C₃N₄ 复合物的合成途径^[46]

Fig.9 Synthetic route of hybrid Cotpy@mpg-C₃N₄ composed of mpg-C₃N₄ and Co(ptpy)Cl₂^[46]

光电化学 (PEC) 方法集合了电催化和光催化过程及两者的优点, 已经成为一种有前途和环境友好的催化方法. 2019 年, Reisner 等^[47] 将磷酸化的双(三联吡啶)钴催化剂, 通过介孔 TiO₂ 与 p 型硅电极连接组装成光电阴极 Si|mesoTiO₂|CotpyP(图 10). 在光照下, 硅能够将电子注入二氧化钛, 然后将它们运送到锚定的催化剂上. UV-Vis 光谱证实了连接后的钴分子催化剂保留了原有结构. 在以四氟硼酸四丁基铵为电解质的乙腈溶液中, 外加 1.0 V(vs. Fc⁺/Fc) 的控制电位, 没有检测到 CO₂ 还原产物. 但是加入

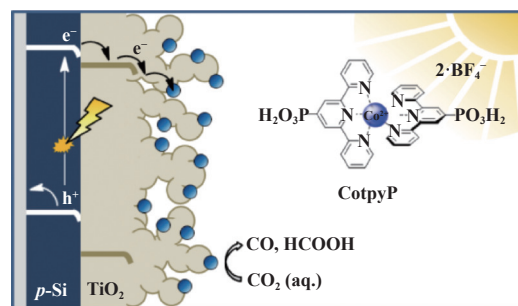


图 10 光电阴极 Si|mesoTiO₂|CotpyP 示意图^[47]

Fig.10 Schematic representation of Si|mesoTiO₂|CotpyP photocathode (not drawn to scale)^[47]

40% 的水后, CO 和甲酸的总转化数 (TON) 为 159, 法拉第效率为 77% (8 h, $\lambda > 400$ nm). 光电阴极实验 24 h 后仍保持活性, CO₂ 还原产物的 TON 高达 381. 实验结果表明, 改变光电催化介质的水含量对光电阴极的稳定性、活性和产物选择性都具有显著影响. 2021 年, Lam 和 Reisner^[48] 继续采用类似的体系, 将膦酸化的双(三联吡啶)钴催化剂固定在 TiO₂ 纳米颗粒上产生光催化剂 CotpyP@TiO₂, 进行 CO₂ 还原和生物质衍生的可溶性含氧底物氧化的耦合反应(图 11). 在乙腈和水的混合溶液中, CotpyP@TiO₂

光催化还原 CO₂ 产物为 CO 和 H₂ 混合物, TON_{CO} 为 236±21, 选择性为 (64±2)% (表 2, Entry 9). 将反应后的光催化剂分离出来循环使用, 回收的材料保持了 55% 的初始光活性. 在反应中还检测到甲酸盐, 但 ¹³C 标记实验证实甲酸盐主要是由含氧底物的氧化产生的, 因为生物质底物如纤维素也可以作为牺牲剂. 这项工作在水中还原 CO₂ 产生 CO, 而且能够与有机物氧化反应耦合, 是固定在光电阴极上的不含贵金属分子催化剂向实际应用的重要里程碑.

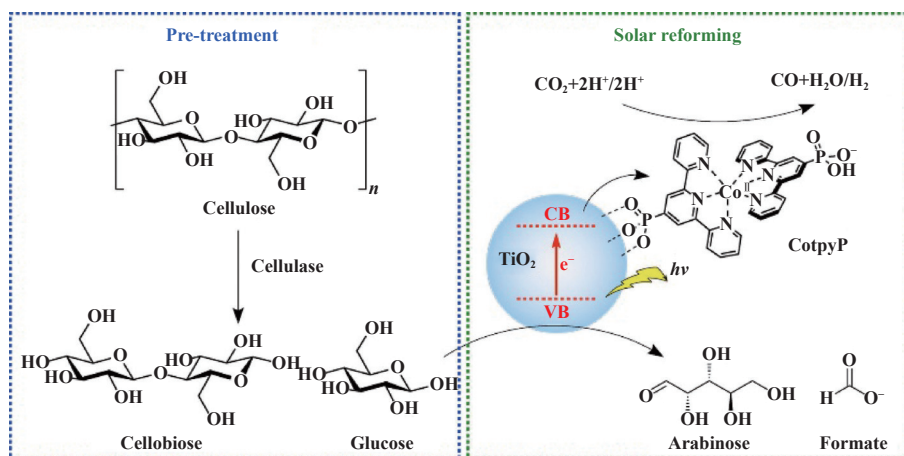


图 11 酶促纤维素预处理产生的可溶性有机底物(纤维二糖和葡萄糖)在水溶液中光催化还原 CO₂ 制备合成气和甲酸盐^[48]

Fig.11 Schematic representation of the generated soluble organic substrates (cellobiose and glucose) by enzymatic cellulose pretreatment for photocatalytic CO₂ reduction in aqueous to give formate and syngas^[48]

2.3 四联吡啶为配体

四联吡啶配体在多联吡啶家族中最受关注, 其金属配合物 M(qpy)ⁿ⁺ (qpy, 四联吡啶) 在水分解和 CO₂ 还原反应中独具特点^[20]: (1) qpy 具有合适的抗氧化性, 可以稳定高氧化态的金属中心; (2) qpy 是一种良好的 π 电子受体, 可以稳定低氧化态的金属中心, 可以在相对较小的过电位下通过形成低价活性中间体还原 CO₂; (3) qpy 是一种“短”配体, 不会完全包裹金属中心, 特别是对于 4d 和 5d 金属, 因此允许一些小分子从垂直于其结构平面的方向结合进来; (4) M(qpy)ⁿ⁺ 催化剂的电子和空间性质, 可以比较容易地通过引入各种取代基修饰 qpy 配体来调节; (5) M(qpy)ⁿ⁺ 主体是平面结构, 可以容易地吸附到平面材料如电极表面或固体载体上以产生负载的分子催化材料. 以上这些特点使得四联吡啶金属配合物在二氧化碳还原反应中扮演着重要角色.

1995 年, 香港大学支志明等^[49] 发现四吡啶钴配

合物 [Co(qpy)(H₂O)₂]²⁺ 具有电催化还原 CO₂ 活性. 随后我们和巴黎大学 Robert 课题组^[18, 20, 26, 28, 50] 对四吡啶金属配合物进行不断探索, 将其应用于水分解和 CO₂ 还原反应, 发现四吡啶钴配合物既能高效氧化水产氧, 又能还原水制氢, 还能高效还原 CO₂. 然而, 催化体系稳定性有待提高, 催化剂回收问题仍是其短板. 2020 年, 我们与 Robert、Ishitani 等^[5] 合作, 采用共价键策略将四联吡啶钴配合物固定在 mpg-C₃N₄ 上. 首先采用 Ph-COOH (Ph 为苯基) 修饰 qpy 配体, 然后通过酰胺共价键将分子催化剂 Coqpy-ph-COOH 和半导体 mpg-C₃N₄ 连接, 形成稳定的 Coqpy@mpg-C₃N₄ 异相化分子催化剂(图 12). Coqpy@mpg-C₃N₄ 的 IR 光谱显示了酰胺基团的特征峰, 证实共价连接成功. 异相化体系在二甲基苯基苯并咪唑啉 (BIH) 为电子给体和苯酚为质子供体的存在下, 可见光照射 ($\lambda > 400$ nm) 24 h, Coqpy@mpg-C₃N₄ 将 CO₂ 还原为 CO, TON 为 128,

选择性高达 98%(表 2, Entry 10). 相比之下, 钴配合物和载体的简单混合体系, TON_{CO} 仅为 37, 选择性降至 88%, 这表明异相化显著地提高了催化性能. 为了研究体系的稳定性和催化剂的可回收性, 我们进行了回收实验, 结果如图 12(b) 所示. $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 连续重复使用 4 次, 每次 24 h, 每次循环实验中 CO 的产量接近, 而活性在 4 次循环后几乎保持不变, 表明体系稳定性高, 催化剂几乎没有失活, 这一点也通过 XPS 数据和 UV-Vis 吸收光谱得到进一步证实. 对 $mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Coqpy}/mpg\text{-C}_3\text{N}_4$

(简单混合) 和 $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行光电流测试, 发现前两者在光照下的电流响应极其微弱, 而 $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 显示出明显增强的电流响应, 并且在经过 10 个周期循环后的电流响应几乎保持不变. 阻抗测试数据也显示 $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 的电阻明显小于前两者. 这些结果有利的证明了共价键的连接增强了 $mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 与分子催化剂之间的电子传递, 同时也显著提高了电导率. 该体系不含贵金属, 是目前将介孔氮化碳与分子催化剂结合的典型代表之一.

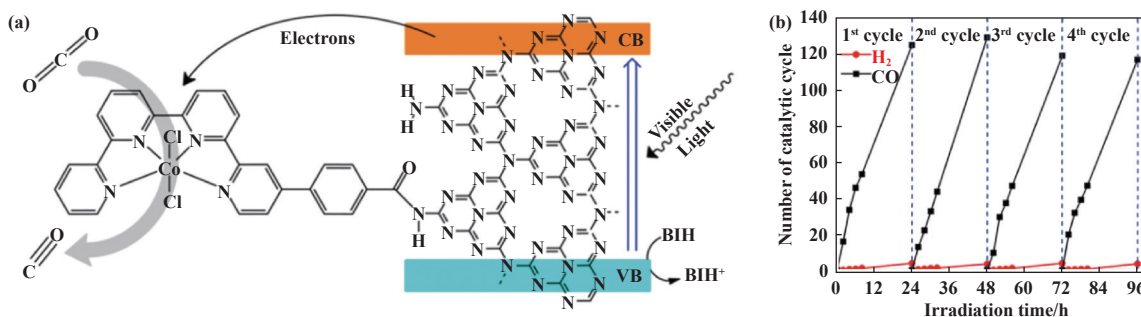


图 12 (a) $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 CO_2 过程示意图; (b) 循环光照 24 h CO 和 H_2 的生成量^[5]

Fig.12 (a) Schematic illustration for photoreductive of CO_2 with $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$; (b) Generation of CO and H_2 during four cycles in consecutive 24 h irradiation^[5]

值得注意的是, 虽然上述含 $\text{Coqpy}@mpg\text{-C}_3\text{N}_4$ 体系稳定性较好, 但是催化效果还有待提高, 推测这可能是由于所用氮化碳聚合物 (Polymeric carbon nitride, PCN) 为无定形且缺陷浓度高, 干扰了电荷捕获和相对快速的电子-空穴复合速率. Maggard 等^[51] 提出了一种降低缺陷的策略, 即以熔盐混合物 LiCl/KCl 为介质合成高结晶度的 PCN, 即结晶氮化

碳半导体聚(三嗪酰亚胺)氯化锂 (PTI-LiCl, 图 13). 将 PTI-LiCl 与 $\text{CoCl}_2(\text{qpy-Ph-COOH})$ 分子催化剂通过共价键连接, 构筑了能在水溶液中还原 CO_2 的新型半导体/分子催化剂混合体系. 通过 UV-Vis、ESI-MS 和 XPS 技术对该混合体系的表征表明, 催化剂负载量的质量分数最佳范围相对较窄, 为 0.42%~1.04%. 当 $\text{CoCl}_2(\text{qpy-Ph-COOH})$ 的质量分数

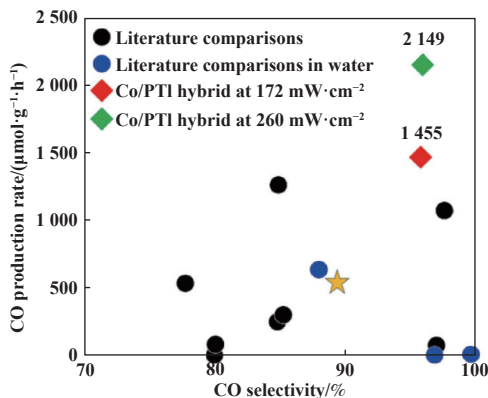
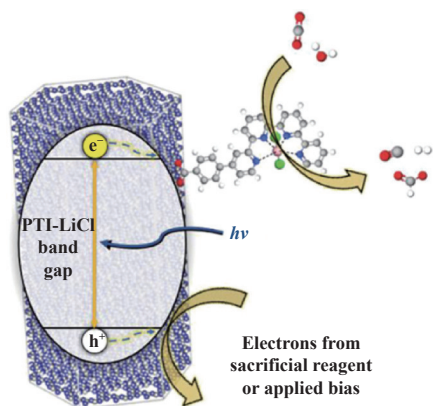


图 13 $\text{CoCl}_2(\text{qpy-Ph-COOH})/\text{PTI-LiCl}$ 光催化还原 CO_2 过程示意图 (左); $\text{CoCl}_2(\text{qpy-Ph-COOH})/\text{PTI-LiCl}$ 与一些文献报道的 CO 生成速率结果比较 (右)^[51]

Fig.13 Schematic illustration for photoreductive of CO_2 with $\text{CoCl}_2(\text{qpy-Ph-COOH})/\text{PTI-LiCl}$ (left); Comparison of CO production rate with some reported hybrid systems (right)^[51]

为 0.42% 时, CO_2 光催化还原速率最高, CO 生成速率为 $2149 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 转化频率 (TOF) 为 287h^{-1} , 表观量子产率 (AQY) 为 1.5%~2.0% ($260 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 390 nm; 表 2, Entry 11). 瞬态吸收光谱 (TAS) 的结果表明, 分子催化剂的 -COOH 基团连接 PTI-LiCl 颗粒表面产生的缺陷得到抑制, 从而降低电子-空穴复合率.

由于石墨烯酸 (GA) 具有高电子传导性、高表面积和合成简单等优点, 非常适合通过共价官能化固定分子催化剂. 我们与 Robert 等合作, 应用 GA 代替氮化碳, 通过其表面功能化的羧酸基团与带苯胺官能团的四联吡啶钴配合物共价连接, 生成杂化体 Coqpy@GA (图 14), 并通过 X 射线光电子能谱、X 射线吸收光谱、红外光谱、拉曼光谱、高分辨透射电子显微镜等技术进行了表征^[29]. 在含 $0.05 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BIH 作为牺牲剂和 $0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚 (PhOH) 作为质子供体的乙腈溶液中, 光照 222 h, CO 的产量为 $7.6 \mu\text{mol}$, TON 为 513, 选择性为 97%, 唯一的副产物是极少量的 H_2 (表 2, Entry 12). 尽管已经光照反应了 222 h, 体系仍没有达到催化平台, 表明该体系仍然具有活性, 稳定性非常好. 将 Coqpy 或 CoCl_2 与 GA 简单混合得到的体系作为对照实验, 结果显示几乎没有 CO 产生, 说明 Coqpy 分子催化剂和 GA 之间的共价键发挥了关键作用. 在三乙醇胺 (TEOA) (一种弱碱) 存在下, 产物由 CO 改变为甲酸盐. 优化反应条件后, 当体系含 $0.025 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BIH、 $1.51 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEOA 和 $7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Coqpy@GA 时, 催化性能最佳, 400 nm 下光照 45 h 后, 得到 $7.05 \mu\text{mol}$ 甲酸盐, TON 为 330, 选择性达到 99%. Coqpy@GA 体系是廉价金属分子催化剂与碳基载体结合成功实现对 CO 或甲酸盐具有高选择性且可调控的可见光还原 CO_2 的重要实例, 充分结合了非

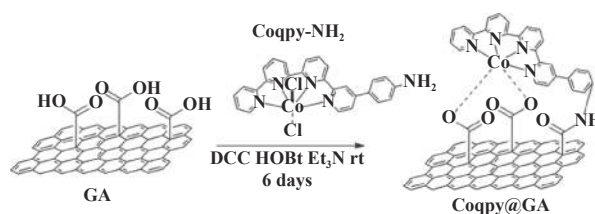


图 14 Coqpy@GA 的合成示意图^[29]

Fig. 14 Preparation schematic of the Coqpy@GA ^[29]

均相固体材料的稳定性高和分子催化剂高活性、高选择性的优点.

在上述诸多报道中, 尽管半导体光催化剂具有低成本和易于修饰等优点, 但仍存在一些不足. 例如, 对于常见的传统半导体 TiO_2 而言, 仅能吸收紫外光, 光吸收范围较窄, 利用效率较低; 在光照下产生的光生电荷易发生复合, 限制了其电荷分离效率, 从而也限制了其在二氧化碳还原中的实际应用. 而在 TiO_2 表面通过染料敏化是针对这些问题的有效解决途径之一^[15]. 常用敏化剂有贵金属有机光敏剂或不含重金属的廉价有机小分子敏化剂, 染料分子中常含有一-OH、-COOH、- PO_3H_2 、- SO_3H 等, 能与 TiO_2 表面基团产生强的相互作用, 产生一系列协同催化反应, 催化效率和选择性远高于二者单独使用. 南昌大学李越湘等^[14, 52-53] 早期正是利用染料敏化深耕于分解水制氢领域并做出了杰出的贡献. 最近, Odobel 等^[54] 开发了一种不含贵金属的染料敏化光催化体系 (DSP), 见图 15. 如前所述, DSP 体系中敏化剂吸收太阳光并引发最初的电子转移反应. 以锌卟啉作为光敏剂 (PS), 四联吡啶钴作为催化剂 (CoQPy , CAT), 两者均负载在 TiO_2 表面, 组成 $\text{ZnP-TiO}_2\text{-CoQPy}$ 纳米颗粒. 有趣的是, 引入含咪唑官能团的 Bodipy (BDP), 通过金属-超分子相互作用连接到 ZnP , 增加了 ZnP 的光收集和光激发速率, 从而

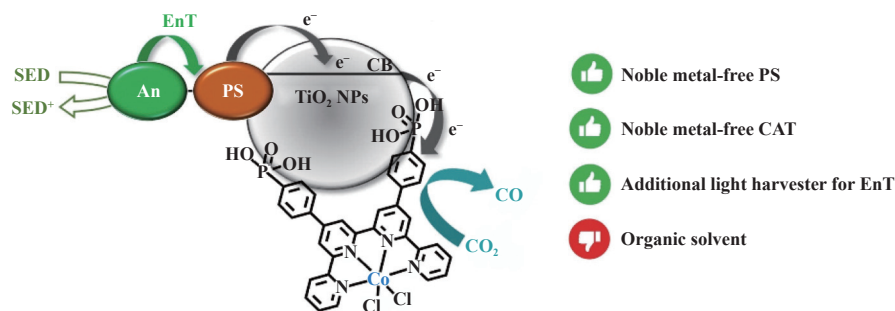


图 15 含集光组分 (An: BDP)、卟啉锌光敏剂和分子钴催化剂的 DSPs 还原 CO_2 为 CO 的示意图^[54]

Fig. 15 Schematic illustration of the DSPs comprising photo antenna component (An: BDP), zinc porphyrin as sensitizer and molecular cobalt catalyst for CO_2 -to- CO reduction^[54]

提高了催化活性. 采用白光 LED 光照 4 mL 含 10 mg BDP@ZnP-TiO₂-CoQPy DSP 和 100 mmol·L⁻¹ BIH 的 ACN 溶液时, CO 生成速率为 42 mmol·g⁻¹·h⁻¹, TON 总计高达 759, AQY 为 3.9%(表 2, Entry 13 和 Entry 14). 虽然体系的活性和稳定性受各种参数影响, 但是 Bodipy 的集光敏化作用使其将能量转移至锌卟啉, 提高了系统的活性和稳定性.

四联吡啶钴分子催化剂异相化也被应用于染料敏化光电阴极 (DSPC) 领域, 进行 CO₂ 光电化学还原反应^[55-56]. 2020 年, Robert 等^[55] 将带两个膦酸基团的四联吡啶钴分子催化剂负载在 *p* 型半导体 CIGS(铜铟镓硒) 上, 制备多层光电阴极材料 Co-qPyHf-TiO₂|CIGS, 见图 16. 光电阴极外层为 TiO₂, 钴催化剂固定在其表面上. CIGS 材料在可见光范围内具有高吸收, 而且它们的带隙容易通过材料成分 (In/Ga) 的变化来调节, 制造成本也比较低. Co-qPyHf-TiO₂|CIGS 电极与 Pt 电极和饱和甘汞电极组成三电极体系, 在 KHCO₃ 水溶液 (pH 6.8) 进行斩波式光照. 线性扫描伏安法显示, 起始电位为 0.2 V(vs RHE) 就有光电流, 在 0.1 V 的偏压下光电流可高达 3 mA·cm⁻². 在 0.06 V 的偏压下, 光电催化反应 2 h, 平均电流密度为 0.72 mA·cm⁻², 还原产物 CO 的 TON 为 8031, 选择性为 97%, 法拉第效率为 89%. 反应后观察到光电流有轻微降低, 可能是由于有少许催化剂从电极中浸出, 或者是 CIGS 在水性环境中不够稳定, 因此催化体系还有待改进. 尽管如此, 这项工作首次成功应用 CIGS 电极催化还原 CO₂, 在中性水溶液中和可见光照射下同时获得了良好的选择性、活性和低过电位, 具有重要参考意义.

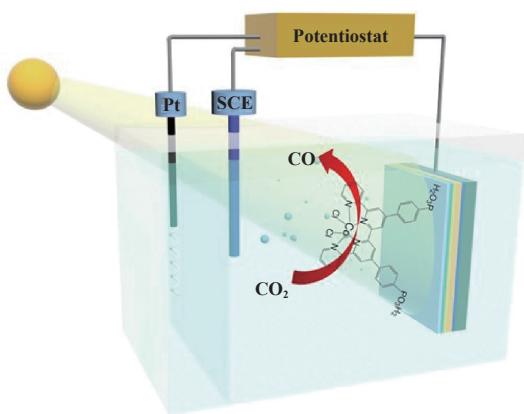


图 16 PEC 系统光催化还原 CO₂ 示意图^[55]

Fig.16 Illustrative schemes of the photo-assisted PEC system for CO₂ reduction^[55]

2022 年, 大连理工大学李斐等^[56] 开发了一种可用于光电还原 CO₂ 的杂化光电阴极的新方法. 以 TiO₂ 保护的 *n*⁺-*p* 型 Si 半导体电极 (Si|TiO₂) 作为吸光基底, 在其表面覆盖大比表面积的多壁碳纳米管, 进而通过 π - π 堆积固定具有平面结构的溴代四联吡啶钴 Co^{II}(BrqPy)(BrqPy= 4',4''-双(4-溴苯基)-2,2'':6',2''':6'',2'''-四联吡啶) 分子催化剂, 最后获得 Si|TiO₂|CNT@Co^{II}(BrqPy) 电极 (图 17), 实现了不含贵金属的杂化光电阴极对水溶液中 CO₂ 的高效转换. 当催化剂负载为 3.08 nmol·cm⁻²、过电位为 0 时, CO₂ 被还原为 CO, 法拉第效率和选择性均为 100%. 当电压为 -0.11 V(vs RHE), 光电流密度稳定在 -1.5 mA·cm⁻², 光照 2 h, CO 的 TON 为 19400, TOF 值为 2.7 s⁻¹, 继续光照至 10 h, TON_{CO} 为 57000. 该杂化光电阴极充分利用了高分散的分子催化位点和导电碳载体易于界面电子转移的特点, 在光电流密度、选择性和周转数方面, 获得了良好的催化性能, 明显优于上例 Si|*meso*TiO₂|CotpyP 光电阴极体系, 为光电催化还原二氧化碳提供了一种有效的策略.

近年来, 利用金属-有机框架基材料 (MOFs) 光催化还原 CO₂ 引起了人们极大的研究兴趣^[57-60]. 与其它传统多孔材料相比, MOFs 具有独特的可修饰性和高稳定性, 被认为是一种高效的、非常有前途的材料, 可用于碳捕获、封存和转化. 四联吡啶钴催化剂也在 MOFs 领域崭露头角. 2022 年, Robert 等^[61] 采用浸渍法分别将平面型四联吡啶钴 (Coqpy) 和非

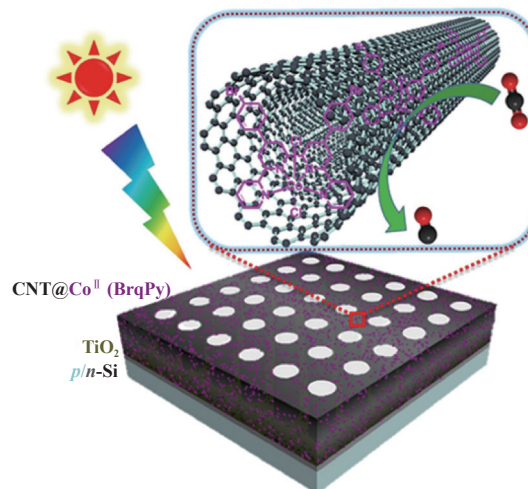


图 17 Si|TiO₂|CNT@Co^{II}(BrqPy) 光电阴极还原 CO₂ 示意图^[56]

Fig.17 Schematic illustration of Si|TiO₂|CNT@Co^{II}(BrqPy) photocathode for CO₂ reduction^[56]

平面型的 CoTPA (TPA = *tris*(2-pyridylmethyl)amine) 固定在两种不同的 Zr 基金属有机骨架 UiO-67-bpydc 和 PCN-777 上, 得到了两种结构完全不同的 MOF 材料, Coqpy@UiO-67-bpydc 和 CoTPA@PCN-777 (图 18). 在含 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ 为光敏剂、BIH 为电子和质子的供体的 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (5 : 1) 溶液中, 可见光照射 24 h 后, Coqpy@UiO-67-bpydc 将 CO_2 还原为 CO, 其产率、TON 和选择性分别为 $619 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、268 和 93% (表 2, Entry 15). CoTPA@PCN-777 的催化产物也是 CO, 其产率、TON 和选择性分别为 $368 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、482 和 94%. 反应后的催化剂保持了结构和化学性质的完整性, 并且可回收. 值得注意的是, Coqpy@UiO-67-bpydc 是利用端位缺陷使得四联吡啶钴配合物进入 Zr 基 MOF 的孔穴而形成, 后续可以引入羧基官能团修饰四联吡啶配体, 通过氢键锚定到 MOFs 上, 以提高催化剂负载量和稳定性. 由于 MOFs 材料具有骨架密度小、比表面积大、孔结构可调和可功能化修饰^[62]、设计和合成比较简单等诸多优势, 有望成为 CO_2 吸附和转化的重要光催化材料.

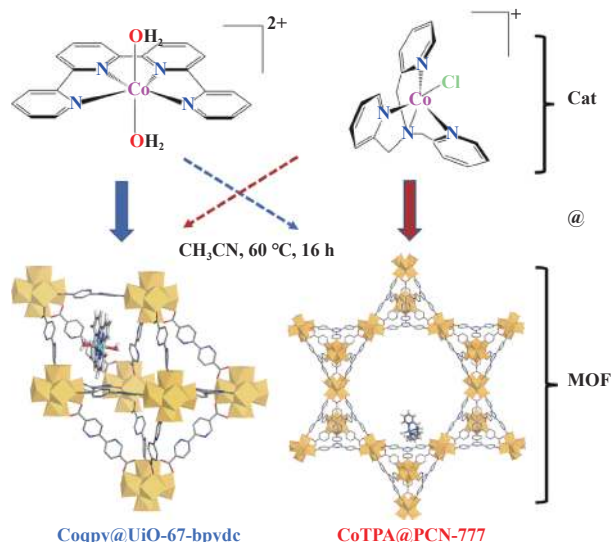


图 18 应用两种钴配合物合成两种 Cat@MOF 复合材料^[61]
Fig.18 Immobilization of the two cobalt molecular complexes in the two MOFs selected for the preparation of the Cat@MOF composites^[61]

3 总结和展望

多联吡啶金属配合物已经发展了很多年, 在催化水分解和 CO_2 还原方面得到了广泛的研究. 我们仅综述了以二联吡啶、三联吡啶、四联吡啶为配体

的钴金属配合物异相化光催化还原 CO_2 的主要进展. 多联吡啶钴金属配合物异相化体系的活性可以通过调节配体的电子性质、载体的特性、分子配合物与载体之间的相互作用以及光敏剂的特性来进一步提高. 但是, 相对于绿色的氢能源而言, 目前还止步于基础研究阶段, 仍然面临着需要解决的两大问题: 一是需要尽可能在纯水体系而不是 MeCN、DMF 等有机溶剂中进行, 这就要解决催化体系各组分的溶解度、稳定性等问题, 还需要抑制产氢的竞争反应; 二是不外加牺牲剂. 除少数应用光电阴极的光电催化体系外, 其它体系为了更好地体现催化剂的性能, 几乎都要在反应体系中加入牺牲剂, 如 BIH、三乙醇胺、三乙胺等, 无法实现人工“光合作用”的反应模式, 因此研究目标应该向 CO_2 还原反应与水氧化反应耦合、或者与有机小分子氧化、与有价值化合物的有机合成以及生物质重整等耦合反应方向靠近. 此外, 对于还原产物, 目前大多数为 CO 或者甲酸盐, 其在能量密度和应用性能上不如多碳 (C_{2+}) 化学品. 最后, 目前光、电或者光电催化 CO_2 还原的复杂反应机制中仍有许多细节还不清楚, 需要运用和开发一些先进的表征技术, 因此光催化还原 CO_2 的未来发展依旧需要更多的研究与突破.

参考文献:

- [1] Liu Lei (刘蕾), Liu Jin-gang (刘劲刚). Bioinspired catalysis for new energy exploration and CO_2 photoreduction (仿生模拟催化在新能源与 CO_2 光催化还原方面的研究及应用)[J]. *Prog Chem* (化学进展), 2013, **25**(4): 563–576.
- [2] Chen Jin-ping (陈金平), Du Xin-feng (都新丰), Yu Tian-jun (于天君), *et al.* Homogeneous photocatalytic reduction of CO_2 under visible light irradiation: Recent developments and future challenges (均相体系可见光催化还原 CO_2 研究进展和面临挑战)[J]. *Imaging Sci Photochem* (影像科学与光化学), 2015, **33**(5): 358–373.
- [3] Cokoja M, Bruckmeier C, Rieger B, *et al.* Transformation of carbon dioxide with homogeneous transition-metal catalysts: A molecular solution to a global challenge?[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, **50**(37): 8510–8537.
- [4] Wang F. Artificial photosynthetic systems for CO_2 reduction: Progress on higher efficiency with cobalt complexes as catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(22):

- 4393–4402.
- [5] Ma B, Chen G, Fave C, *et al.* Efficient visible-light-driven CO₂ reduction by a cobalt molecular catalyst covalently linked to mesoporous carbon nitride[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(13): 6188–6195.
- [6] Li P, Hou C, Zhang X, *et al.* Ethylenediamine-functionalized CdS/tetra(4-carboxyphenyl) porphyrin iron (III) chloride hybrid system for enhanced CO₂ photoreduction[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **459**: 292–299.
- [7] Perazio A, Lowe G, Gobetto R, *et al.* Light-driven catalytic conversion of CO₂ with heterogenized molecular catalysts based on fourth period transition metals[J]. *Coord Chem Rev*, 2021, **443**: 214018.
- [8] Thomas A, Fischer A, Goettmann F, *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. *J Mater Chem*, 2008, **18**(41): 4893–4908.
- [9] Sakakibara N, Kamogawa K, Miyoshi A, *et al.* Synergistic effect of ligand modification of a Ru(II) complex catalyst and Ag loading for constructing a highly active hybrid photocatalyst using C₃N₄ for CO₂ reduction[J]. *Energy Fuels*, 2024, **38**(3): 2343–2350.
- [10] Silva G N, Faustino L A, Nascimento L L, *et al.* Visible light-driven CO₂ photoreduction by a Re(I) complex immobilized onto CuO/Nb₂O₅ heterojunctions[J]. *J Chem Phys*, 2024, **160**(3): 034701.
- [11] Sakakibara N, Shizuno M, Kanazawa T, *et al.* Surface-specific modification of graphitic carbon nitride by plasma for enhanced durability and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction with a supramolecular photocatalyst[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(10): 13205–13218.
- [12] Sahara G, Abe R, Higashi M, *et al.* Photoelectrochemical CO₂ reduction using a Ru(II)-Re(I) multinuclear metal complex on a *p*-type semiconducting NiO electrode[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(53): 10722–10725.
- [13] Sahara G, Kumagai H, Maeda K, *et al.* Photoelectrochemical reduction of CO₂ coupled to water oxidation using a photocathode with a Ru(II)-Re(I) complex photocatalyst and a CoO_x/TaON photoanode[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(42): 14152–14158.
- [14] Liu X, Li Y X, Peng S Q, *et al.* Progress in visible-light photocatalytic hydrogen production by dye sensitization[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2015, **31**(4): 612–626.
- [15] Fei L, Lei L, Meyer T J, *et al.* Dye-sensitized photocathodes assembly and tandem photoelectrochemical cells for CO₂ reduction[J]. *Acc Mater Res*, 2024, **5**(2): 124–135.
- [16] Fisher B J, Eisenberg R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt[J]. *J Am Chem Soc*, 1980, **102**(24): 7361–7363.
- [17] Zhang J, Zhong D, Lu T. Co(II)-based molecular complexes for photochemical CO₂ reduction[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2021, **37**(5): 2008068.
- [18] Chen L, Guo Z, Wei X G, *et al.* Molecular catalysis of the electrochemical and photochemical reduction of CO₂ with earth-abundant metal complexes. Selective production of CO vs HCOOH by switching of the metal center[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(34): 10918–10921.
- [19] Guo Z, Cheng S, Cometto C, *et al.* Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction by iron and cobalt quaterpyridine complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(30): 9413–9416.
- [20] Chen L J, Chen G, Leung C F, *et al.* Molecular quaterpyridine-based metal complexes for small molecule activation: Water splitting and CO₂ reduction[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, **49**(20): 7271–7283.
- [21] Yao Y, Gao Y, Ye L, *et al.* Highly efficient photocatalytic reduction of CO₂ and H₂O to CO and H₂ with a cobalt bipyridyl complex[J]. *J Energy Chem*, 2018, **27**(2): 502–506.
- [22] Hirose T, Maeno Y, Himeda Y. Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by Co(bpy)₃²⁺ sensitized by Ru(bpy)₃²⁺ fixed to cation exchange polymer[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, **193**(1/2): 27–32.
- [23] Elgrishi N, Chambers M B, Fontecave M. Turning it off! Disfavouring hydrogen evolution to enhance selectivity for CO production during homogeneous CO₂ reduction by cobalt-terpyridine complexes[J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(4): 2522–2531.
- [24] Cometto C, Chen L, Lo P K, *et al.* Highly selective molecular catalysts for the CO₂-to-CO electrochemical conversion at very low overpotential. Contrasting Fe vs Co quaterpyridine complexes upon mechanistic studies[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(4): 3411–3417.
- [25] Cometto C, Kuriki R, Chen L, *et al.* A carbon nitride/Fe quaterpyridine catalytic system for photostimulated CO₂-to-CO conversion with visible light[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(24): 7437–7440.
- [26] Wang M, Chen L, Lau T C, *et al.* A hybrid Co quaterpyridine complex/carbon nanotube catalytic material for CO₂ reduction in water[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(26): 7769–7773.
- [27] Cometto C, Chen L, Mendoza D, *et al.* An iron quater-

- pyridine complex as precursor for the electrocatalytic reduction of CO₂ to methane[J]. *ChemSusChem*, 2019, **12**(19): 4500–4505.
- [28] Guo Z, Chen G, Cometto C, *et al.* Selectivity control of CO versus HCOO⁻ production in the visible-light-driven catalytic reduction of CO₂ with two cooperative metal sites[J]. *Nat Catal*, 2019, **2**(9): 801–808.
- [29] Ma B, Blanco M, Calvillo L, *et al.* Hybridization of molecular and graphene materials for CO₂ photocatalytic reduction with selectivity control[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(22): 8414–8425.
- [30] Wei Y, Chen L, Chen H, *et al.* Highly efficient photocatalytic reduction of CO₂ to CO by *in situ* formation of a hybrid catalytic system based on molecular iron quaterpyridine covalently linked to carbon nitride[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, **61**(11): e202116832.
- [31] Cohen K Y, Evans R, Dulovic S, *et al.* Using light and electrons to bend carbon dioxide: Developing and understanding catalysts for CO₂ conversion to fuels and feedstocks[J]. *Acc Chem Res*, 2022, **55**(7): 944–954.
- [32] Gibson D H. The organometallic chemistry of carbon dioxide[J]. *Chem Rev*, 1996, **96**(6): 2063–2096.
- [33] Liu D C, Zhong D C, Lu T B. Non-noble metal-based molecular complexes for CO₂ reduction: From the ligand design perspective[J]. *Energy Chem*, 2020, **2**(3): 100034.
- [34] Grills D C, Ertem M Z, McKinnon M, *et al.* Mechanistic aspects of CO₂ reduction catalysis with manganese-based molecular catalyst[J]. *Coord Chem Rev*, 2018, **374**: 173–217.
- [35] Chan S L F, Lam T L, Yang C, *et al.* A robust and efficient cobalt molecular catalyst for CO₂ reduction[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(37): 7799–7801.
- [36] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, *et al.* Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders[J]. *Nature*, 1979, **277**(5698): 637–638.
- [37] Wu J, Liu J, Xia W, *et al.* Advances on photocatalytic CO₂ reduction based on CdS and CdSe nano-semiconductors[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2020, **37**(5): 2008043.
- [38] Fu J, Jiang K, Qiu X, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J]. *Mater Today*, 2020, **32**: 222–243.
- [39] Lehn J M, Ziessel R. Photochemical generation of carbon monoxide and hydrogen by reduction of carbon dioxide and water under visible light irradiation[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1982, **79**(2): 701–704.
- [40] Komatsuzaki N, Himeda Y, Hirose T, *et al.* Synthesis and photochemical properties of ruthenium-cobalt and ruthenium-nickel dinuclear complexes[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1999, **72**(4): 725–731.
- [41] Pan Z, Niu P, Liu M, *et al.* Molecular junctions on polymeric carbon nitrides with enhanced photocatalytic performance[J]. *ChemSusChem*, 2020, **13**(5): 888–892.
- [42] Zhang Y, Cao M, Feng H, *et al.* Understanding and tuning charge dynamics in carbon nitride/cobalt(II) complex hybrids for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(17): 11376–11388.
- [43] Walsh J J, Jiang C, Tang J, *et al.* Photochemical CO₂ reduction using structurally controlled g-C₃N₄[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, **18**(36): 24825–24829.
- [44] Do K H, Kumar D P, Rangappa A P, *et al.* Design and synthesis of a covalent organic framework bridging CdS nanoparticles and a homogeneous cobalt-bipyridine cocatalyst for a highly efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mater Chem A*, 2023, **11**(15): 8392–8403.
- [45] Zhang W, Gu Q, Fu X L, *et al.* Regulating CO and H₂ ratios in syngas produced from photocatalytic CO₂/H₂O reduction by Cu and Co dual active centers on carbon nitride hollow nanospheres[J]. *Inorg Chem*, 2023, **62**(33): 13615–13625.
- [46] Chen L X, Wu Y Y, Hu Y F, *et al.* A simple terpyridine-cobalt(II) complex sensitized by connective mpg-C₃N₄ for improved CO₂ photoreduction[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **62**: 102083.
- [47] Leung J J, Warnan J, Ly K H, *et al.* Solar-driven reduction of aqueous CO₂ with a cobalt bis(terpyridine)-based photocathode[J]. *Nat Catal*, 2019, **2**(4): 354–365.
- [48] Lam E, Reisner E. A TiO₂-Co(terpyridine)₂ photocatalyst for the selective oxidation of cellulose to formate coupled to the reduction of CO₂ to syngas[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2021, **60**(43): 23306–23312.
- [49] Lam K M, Wong K Y, Yang S M, *et al.* Cobalt and nickel complexes of 2,2':6',2"':6",2'''-quaterpyridine as catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1995(7): 1103–1107.
- [50] Leung C F, Ng S M, Ko C C, *et al.* A cobalt(II) quaterpyridine complex as a visible light-driven catalyst for both water oxidation and reduction[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(7): 7903–7907.
- [51] McGuigan S, Tereniak S J, Donley C L, *et al.* Discovery of a hybrid system for photocatalytic CO₂ reduction *via* attachment of a molecular cobalt-quaterpyri-

- dine complex to a crystalline carbon nitride[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, **6**(20): 10542–10553.
- [52] Li Y, Guo M, Peng S, *et al.* Formation of multilayer-eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(14): 5629–5636.
- [53] Zhang X J, Jin Z L, Li Y X, *et al.* Efficient photocatalytic hydrogen evolution from water without an electron mediator over Pt-rose bengal catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(6): 2630–2635.
- [54] Nikolaou V, Govind C, Balanikas E, *et al.* Antenna effect in noble metal-free dye-sensitized photocatalytic systems enhances CO₂-to-CO conversion[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2024, **63**(13): e202318299.
- [55] Pati P B, Wang R, Boutin E, *et al.* Photocathode functionalized with a molecular cobalt catalyst for selective carbon dioxide reduction in water[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 3499.
- [56] Wen Z, Xu S, Zhu Y, *et al.* Aqueous CO₂ reduction on Si photocathodes functionalized by cobalt molecular catalysts/carbon nanotubes[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, **61**(24): e202201086.
- [57] Sun D R, Gao Y H, Fu J L, *et al.* Construction of a supported Ru complex on bifunctional MOF-253 for photocatalytic CO₂ reduction under visible light[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(13): 2645–2648.
- [58] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, García H. Metal-organic framework (MOF) compounds: Photocatalysts for redox reactions and solar fuel production[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(18): 5414–5445.
- [59] Shen K, Chen X D, Chen J Y, *et al.* Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(9): 5887–5903.
- [60] Deng X Y, Albero J, Xu L Z, *et al.* Construction of a stable Ru-Re hybrid system based on multifunctional MOF-253 for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Inorg Chem*, 2018, **57**(14): 8276–8286.
- [61] Parshamoni S, Viravaux C, Robert M, *et al.* Heterogenization of molecular cobalt catalysts in robust metal-organic frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Catal Sci Technol*, 2022, **12**(17): 5418–5424.
- [62] Liu C, Wang W Z, Liu B, *et al.* Recent advances in MOF-based nanocatalysts for photo-promoted CO₂ reduction applications[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(8): 658.

Recent Progress on the Heterogenization of Molecular Cobalt Polypyridine Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction

YI Fu-hao, LIAO Guo-shen, CAI Li-rong, CHEN Gui, CHEN Ling-jing^{*}
(Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: The use of solar energy to reduce carbon dioxide (CO₂) into high value-added fuels is an effective strategy to address energy and environmental issues under the current background of carbon peaking and carbon neutrality goals. Molecular metal complex catalysts, as homogeneous catalysts, have been widely used in CO₂ reduction because they are very beneficial for improving catalytic performance and mechanism studies for their clear active sites, high reactivity and adjustable chemical structures. However, molecular catalysts have low stability and are difficult to recycle, which is also unfavorable for catalytic reactions and industrial applications. This problem has been partially solved by immobilization strategies to construct hybrid systems for molecular catalysts/support. This article reviews the research progress of the heterogenization of cobalt molecular catalysts bearing organic polypyridine compounds (mainly bipyridine, terpyridine, and quaterpyridine) as ligands in photocatalytic reduction of carbon dioxide through covalent bonding, non-covalent bonding, and construction of ordered polymers. Finally, the challenges in the development of heterogenization of molecular catalyst in this field are summarized.

Key words: CO₂ reduction; photocatalysis; heterogenization; cobalt polypyridine complexes