

Cu cluster@UiO-66 团簇负载型催化剂促进光催化 CO₂ 加氢反应

王秀林¹, 岐少鹏², 周 昆^{2*}, 邓 希^{2*}, 姚辉超¹, 戴若云¹, 张雨晴¹, 伍思达¹, 聂锁府¹

(1. 中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028; 2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 针对高活性 Cu 基团簇 (Cu cluster) 催化剂的稳定性问题, 利用 MOFs 材料独特的结构限域作用, 将 Cu 团簇锚定在 UiO-66 中, 构建了 Cu cluster@UiO-66 复合材料, 改善了催化剂的稳定性和催化活性. 在该复合结构中, UiO-66 不仅可作为吸光单元捕获太阳光形成光生载流子, 而且 UiO-66 的多孔结构可以有效稳定 Cu 团簇, 保证其微观尺度上的高度分散和结构稳定. 研究发现, 在光催化反应过程中, UiO-66 的光生电子可快速转移至 Cu 团簇, 进而以 Cu 团簇作为催化活性位点驱动 CO₂ 还原反应. 得益于复合材料中高效的电荷转移和稳定的团簇活性位点结构, 光催化 CO₂ 加氢反应活性明显增强. 本研究为合成 MOFs 负载型团簇材料提供了新的思路.

关键词: 复合结构; UiO-66; 铜纳米簇; 光催化 CO₂ 还原

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.002

CO₂ 的过量排放会导致严重的环境问题. 利用丰富而低廉的太阳光将 CO₂ 转化为高价值的化学品或燃料是解决这一问题的最佳方案之一^[1]. 然而, 目前报道的用于 CO₂ 转化的光催化剂存在严重的问题, 例如光生电子-空穴 (e⁻-h⁺) 的复合、反应活性位点不足、转化效率低等^[2], 使得进一步的实际应用面临极大挑战. 针对这一催化体系, 最紧迫的任务是开发高效的光催化剂.

引入助催化剂被认为是抑制电荷复合、提供足够的活性位点并降低 CO₂ 还原活化能的有效方法. 近年来, 完全暴露的簇催化剂 (FECC) 受到了广泛关注, 它不仅可以提供多个金属原子作为催化位点而且保持了充分的原子利用率. 由于 FECC 的高度分散, 其中所有的金属原子都可用于吸附和活化反应物, 并且其稳定的金属负载量可以高于单原子催化剂 (SAC), 因此 FECC 的质量比活性通常要比 SAC 更高, 这对于工业应用至关重要. 与 SAC 相比, FECC 已被证明可以提高多类反应的催化活性^[3-4].

除此之外, 优化光催化剂的结构对于改善电荷分离具有重要意义. 与传统的无机半导体相比, 具有高孔隙率和高比表面积的多孔材料, 不仅有利于助催化剂的负载和分散, 而且还有利于反应底物和催

化产物的传输^[5-6]. 更重要的是, 它们可以优化电荷迁移路径, 使得电荷可以快速到达在其孔隙内分散的底物分子上, 从而实现高效的 e⁻-h⁺ 分离. 在众多的多孔材料中, 金属有机框架 (MOFs) 是由金属离子/簇和有机配体组成的具有多孔结构的晶体材料, 被认为在光催化领域具有巨大潜力. MOFs 不只限于上述多孔材料的优势, 且其高结晶度也有助于电荷分离和光催化性能的提升. 这是因为结构缺陷通常作为 e⁻-h⁺ 的复合中心, 不利于电荷的分离从而影响光催化活性, 而 MOFs 的高结晶度可以极大减少结构缺陷^[7-13].

实际上, 得益于 MOFs 自身结构的优势, MOFs 可以封装小客体如纳米粒子 (NPs) 和团簇以进行协同催化, 并且已经得到广泛应用^[14-18]. 因此, MOFs 可能是结合小尺寸和高度分散的 FECC 以增强光催化 CO₂ 还原的理想载体.

基于上述分析, 开发一种包含了具有高气体吸附能力的 MOFs 和具有原子级均匀金属活性位点的 FECC 的高效光催化剂对于实现 CO₂ 的高效转化, 特别是获得具有高选择性的高附加值产物具有重要意义. 因此, 我们利用 MOFs 的限域作用, 将 Cu cluster (作为催化活性位点) 锚定在 UiO-66 (用于吸

收稿日期: 2024-08-06; 修回日期: 2025-02-28.

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司“十四五”重大科技项目 CCUS 专项课题三子课题五“二氧化碳光电催化技术研究” (KJGG-2022-12-CCUS-030500) [China National Offshore Oil Corporation's "14th Five Year Plan" Major Science and Technology Project CCUS Special Project Three Sub Project Five "Research on Carbon Dioxide Photocatalysis Technology" (KJGG-2022-12-CCUS-030500)].

作者简介: 王秀林 (1980-), 博士, 高级工程师, 研究方向为氢能与天然气利用. E-mail: wangxl19@cnooc.com.cn [Wang Xiulin (1980-), doctor, senior engineer, mainly engaged in the utilization of hydrogen and natural gas. E-mail: wangxl19@cnooc.com.cn].

* 通信联系人, E-mail: zhoukun20200513@163.com; dx0714@ustc.edu.cn.

附 CO₂) 上, 得到了 Cu cluster@UiO-66 复合材料, 并用于光催化 CO₂ 还原. Cu cluster 的引入有利于电子富集在 Cu cluster@UiO-66 上, 进而促进了 CO₂ 向一氧化碳或甲烷的转化. 本研究为用于开发和构建高效光催化 CO₂ 还原催化性能的团簇负载型催化剂提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 材料制备

Cu cluster 的合成: 根据之前文献报道的方法稍作修改合成了由青霉胺 (DPA) 做配体的 Cu 团簇^[19]. 用移液枪移取 200 μL 浓度为 100 mmol·L⁻¹ 的 Cu(NO₃)₂ 水溶液, 在剧烈搅拌下, 加入到 20 mL 现配的 10 mmol·L⁻¹ DPA 水溶液中. 持续搅拌约 10 min 后, 产生白色沉淀. 在室温下继续搅拌 90 min, 得到的混合液通过离心洗涤的方式分离所需产物. 以 8000 r·min⁻¹ 离心 10 min 收集沉淀物, 然后用水反复洗涤 3 次, 得到淡黄色固体. 将产物分散在 10 mL DMF 溶液中, 用小玻璃瓶密封储存以便后续使用. 通过上述方法按倍数扩大反应体系溶液体积 (1、2、3、4、5 倍) 进行合成, 得到的产物分别命名为 1Cu cluster、2Cu cluster、3Cu cluster、4Cu cluster、5Cu cluster.

UiO-66 的合成: 根据之前的文献报道的方法并进行了一些修改合成了 UiO-66. 在 250 mL 锥形瓶中, 加入 204 mg ZrCl₄ 和 145 mg 对苯二甲酸 (H₂BDC), 并加入 100 mL DMF 溶液, 超声溶解 30 min, 使其分散均匀. 随后加入 1.2 mL 乙酸, 超声分散 30 min. 将锥形瓶的瓶塞密封, 并在 120 °C 的烘箱中反应 12 h. 自然冷却至室温, 先用 DMF 洗涤 3 次, 再用甲醇洗涤 3 次. 离心收集产物后将其置于 120 °C 真空干燥箱内干燥 12 h 使其活化.

Cu cluster@UiO-66 的合成: 将上述分散了 1Cu cluster、2Cu cluster、3Cu cluster、4Cu cluster、5Cu cluster 的 10 mL 无水 DMF 溶液中分别加入 50 mg 上述合成并完成活化的 UiO-66, 在室温下搅拌 72 h. 离心得到的沉淀物先用 DMF 洗涤 3 次, 再用甲醇洗涤 3 次. 收集产物后将其置于 120 °C 真空干燥箱内干燥 12 h 使其活化.

1.2 材料表征

所有制备样品的晶相结构通过 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Philips X'Pert Pro Super) 进行分析 (射线源: Cu Kα, 波长: 0.154 1 nm, 扫描速度: 20 (°)·min⁻¹,

工作电压: 40 kV, 工作电流: 30 mA); 采用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2100F) 对合成样品的形貌结构以及元素分布进行充分观察和测量 (操作电压: 200 kV); 利用 Shimadzu SolidSpec-3700 紫外 (UV)-可见 (Vis)-近红外 (NIR) 分光光度计测定了所制备样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱 (波长范围: 300~1 200 nm); 采用荧光光谱测试仪 (PL, Jobin Yvon Horiba Fluorolog-3-Tau) 对样品的荧光光谱进行测试. 利用电感耦合离子发射光谱仪 (ICP, Thermo Scientific Plasma Quad) 对样品的元素含量进行测量 (样品溶于王水中用以测试).

1.3 光催化 CO₂ 还原测试

光催化 CO₂ 加氢的反应是在常温常压下进行, 具体测试操作如下: 称取 3 mg 催化剂置于离心管中, 在向其中加入 300 μL 超纯水, 然后用超声机将其分散均匀, 并将溶液滴涂在作为载体的 1.5 cm×1.5 cm 的玻璃纤维滤膜表面, 50 °C 过夜干燥完全, 随后转移到石英管中, 通入 CO₂: H₂ (1:3) 混合气, 吹扫 15 min 后, 塞上橡胶塞密封石英管. 将反应器置于 300 W 氙灯光源前进行照射, 使得样品表面发生反应. 反应结束后, 通过注射器从石英管中抽取气体, 采用配备有镍转化炉 (甲烷化)、TCD 检测器、FID 检测器的气相色谱 (GC-7890A, Agilent) 来检测气体产物中的甲烷和一氧化碳. 为了验证 C 的来源, 我们进行了同位素标记实验, 有所不同的是, 我们在反应器中先充满 H₂, 随后注入 5 mL ¹²CO₂ 或 ¹³CO₂, 在相同的光催化测试条件下反应, 得到的反应产物通过气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 7890A-5975C, Agilent) 检测.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构表征

本文通过 MOFs 材料的限域作用, 将预先合成好的 Cu cluster 限域到 UiO-66 的孔隙中 (如图 1 所示). 在这个方案中, 我们需要对 UiO-66 进行 120 °C 真空活化处理, 以除去孔隙中因合成过程带来的小分子有机物, 再通过长时间的搅拌, 利用 Cu cluster 与 UiO-66 之间的静电吸附作用, 将 Cu cluster 吸附在活化后的 UiO-66 的孔隙中. 通过 MOFs 的限域作用来稳定团簇, 以免发生团聚现象.

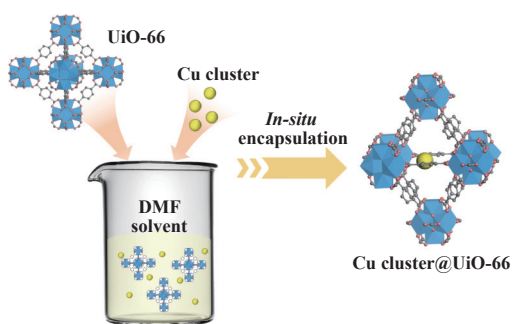


图 1 Cu cluster@UiO-66 的合成示意图

Fig.1 Synthesis diagram of the Cu cluster@UiO-66

从 TEM 图像 (图 2) 中可以观察到, 合成的 UiO-66 呈八面体形貌^[20], 且尺寸大小均一。另外在加入了 Cu cluster 后并没有改变原本的形貌, 并且没有观察到金属团聚现象的存在, 说明 Cu cluster 在 UiO-66 材料上有较好的分散性。

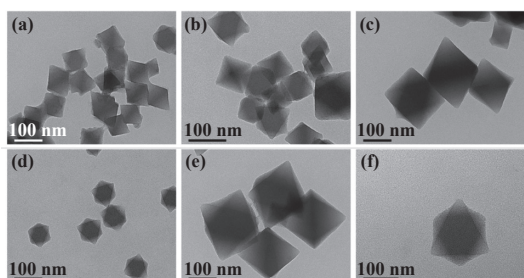


图 2 样品的 TEM 照片 UiO-66 (a); 1Cu cluster@UiO-66 (b); 2Cu cluster@UiO-66 (c); 3Cu cluster@UiO-66 (d); 4Cu cluster@UiO-66 (e); 5Cu cluster@UiO-66 (f)

Fig.2 TEM images of the samples UiO-66 (a); 1Cu cluster@UiO-66 (b); 2Cu cluster@UiO-66 (c); 3Cu cluster@UiO-66 (d); 4Cu cluster@UiO-66 (e); 5Cu cluster@UiO-66 (f)

XRD 谱图 (图 3) 显示, 合成的纯 UiO-66 的衍射图谱中所有峰均与标准的 UiO-66 匹配^[20], 说明 UiO-66 被成功合成。同时负载了 Cu cluster 的 UiO-66 的衍射峰中并没有出现新的峰, 且所有的峰也都与标准的 UiO-66 匹配, 说明负载了 Cu cluster 后的复合样品, UiO-66 的周期性结构并没有发生破坏。同时没有 Cu 金属或氧化物的峰出现, 说明 Cu cluster 自身没有发生氧化还原, 负载在 UiO-66 材料上表现出较好的稳定性。图 4 为 Cu cluster@UiO-66 的 STEM 图片对应的 EDS 元素面分布谱图, Cu、Zr、C、N、O 元素均匀分布在催化剂上, 说明 Cu cluster 均匀分布在 UiO-66 中。

如表 1 所示, 从复合材料中 Cu 浓度与合成过程中加入的 Cu 前驱体溶液的体积关系可以看出,

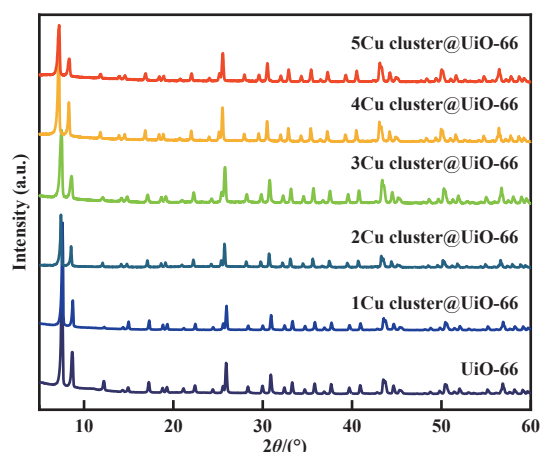


图 3 样品的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD pattern of the samples

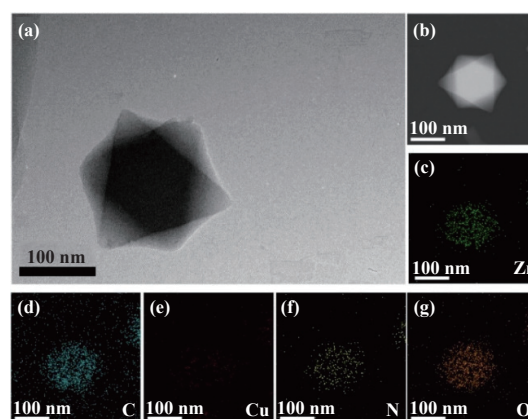


图 4 Cu cluster@UiO-66 样品的电镜表征 TEM 图 (a); STEM 图 (b) 以及对应的 Zr (c); C (d); Cu (e); N (f) 和 O (g) 的 EDS 元素面分布谱图

Fig.4 Electron microscopic characterization of Cu cluster@UiO-66 sample TEM image (a); STEM image (b) and corresponding EDS surface distribution spectra of Zr (c); C (d); Cu (e); N (f); and O (g)

表 1 不同负载量的 Cu cluster@UiO-66 对应的 Cu 的负载量

Table 1 Corresponding Cu loading amounts for different Cu cluster@UiO-66 samples

Sample	w(Cu)/%
UiO-66	—
1Cu cluster UiO-66	0.24
2Cu cluster UiO-66	0.42
3Cu cluster UiO-66	0.70
4Cu cluster UiO-66	0.80
5Cu cluster UiO-66	0.88

我们可以通过改变 Cu 前驱体的量来精准调控复合材料中 Cu 元素的含量。

2.2 样品的光催化 CO₂ 加氢性能

在确认了 Cu cluster 成功并均匀的负载, 以及其具体负载量后, 我们开始对不同负载量的 Cu cluster@UiO-66 复合材料进行光催化 CO₂ 加氢反应的性能评估. 光催化实验采用泊菲莱氙灯作为光源, 在气固两相反应中进行. 催化性能如图 5 所示, 纯的 UiO-66 样品对于 CO₂ 加氢反应基本没有活性. 而当负载 Cu cluster 后, 催化剂的光催化活性得到了明显的提升, 同时随着 Cu cluster 负载量的增加, CO₂ 加氢反应的光催化活性也逐渐提升. 这一结果说明了在 UiO-66 上精准负载 Cu cluster 位点对光催化 CO₂ 加氢反应活性的提高有重要作用. 然而当两个样品的 Cu cluster 负载量到达一定值时, 其光催化活性并没有进一步提升, 这一结果说明过多的 Cu cluster 位点并不利于光催化 CO₂ 加氢反应.

为了排除含碳污染物对催化产物的干扰, 通过同位素标记的 ¹³CO₂/¹²CO₂ 对产物的 C 来源进行

追踪. 如图 6 所示, 当 ¹³CO₂ 替代了 ¹²CO₂ 后, 产物一氧化碳和甲烷的质谱碎片峰都相应偏移

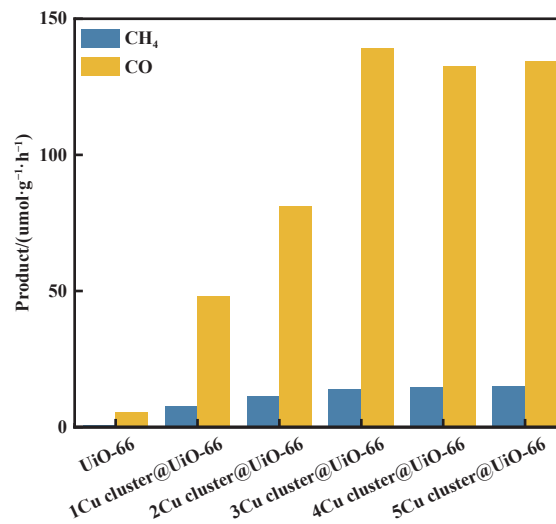


图 5 不同负载量 Cu cluster@UiO-66 复合材料光催化 CO₂ 加氢性能

Fig.5 Photocatalytic CO₂ hydrogenation performance of Cu cluster@UiO-66 composites with different Cu loading amounts

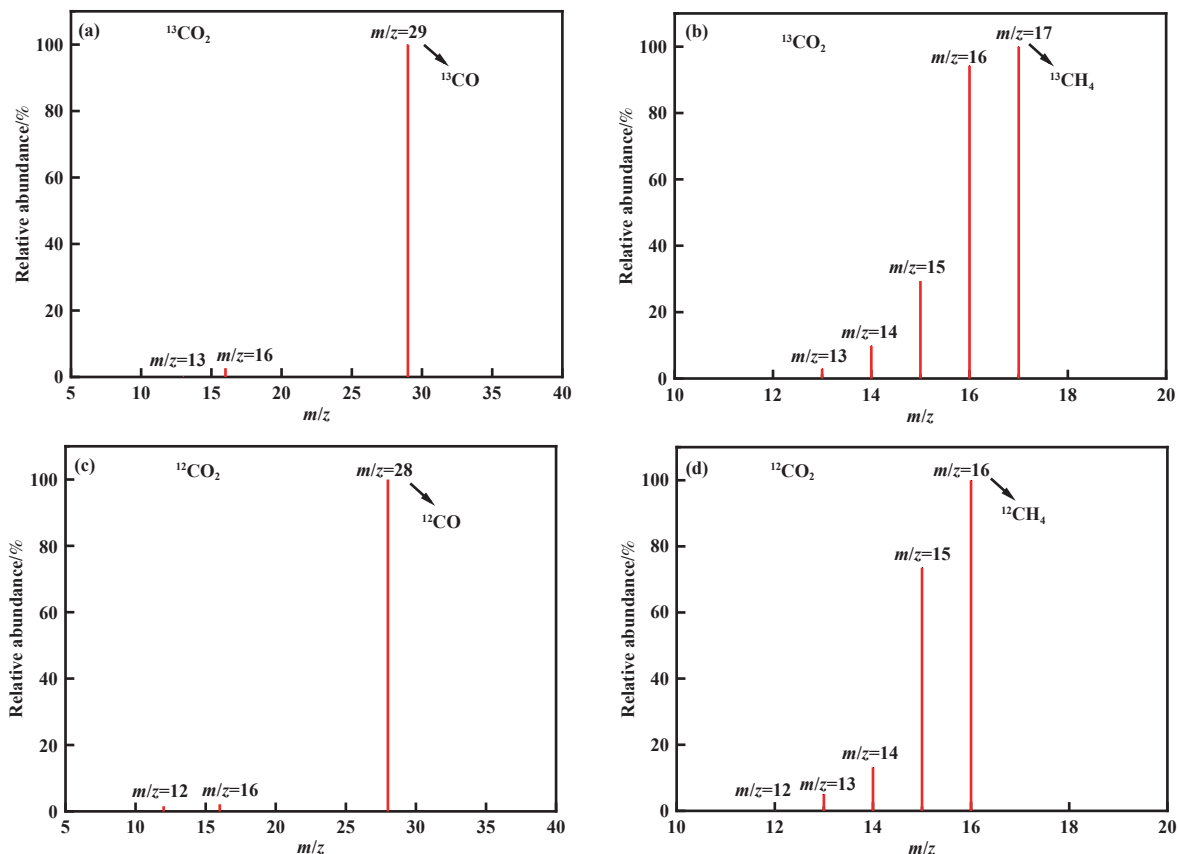


图 6 生成的甲烷和一氧化碳的质谱图, 分别使用等量的 (a,b) ¹³CO₂ 和 (c,d) ¹²CO₂ 作为反应物

Fig.6 Mass spectra of the generated methane and carbon monoxide. Equal amounts of (a,b) ¹³CO₂ and (c,d) ¹²CO₂ were used as reactants, respectively

比位置,说明产物一氧化碳和甲烷均来自 CO₂ 的转化。

为测试催化剂的稳定性,对 Cu cluster@UiO-66 复合材料进行了 5 次 CO₂ 加氢催化循环反应,结果如图 7(a) 所示,其依旧能保持相对稳定的催化活性(其性能波动在合理范围内)。另外,为了确定材料自身结构的稳定性,将催化反应后的催化剂进行了

XRD 的表征。如图 7(b) 所示,反应后 Cu cluster@UiO-66 复合材料与反应前材料的衍射峰一致,并没有出现新的峰,说明催化反应后 UiO-66 的周期性结构并没有发生变化。同时没有 Cu 金属或氧化物的峰出现,说明 Cu 团簇自身没有发生氧化还原,表现出较好的稳定性。

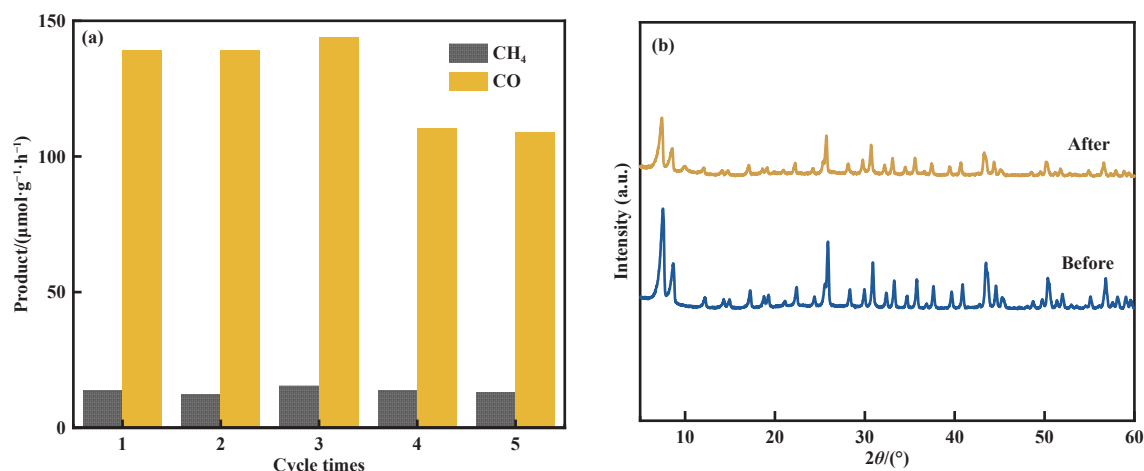


图 7 Cu cluster@UiO-66 复合材料光催化 CO₂ 加氢循环反应的催化性能 (a);
反应前后 Cu cluster@UiO-66 的 XRD 衍射图谱 (b)

Fig.7 Catalytic performance of Cu cluster@UiO-66 composites for photocatalytic CO₂ hydrogenation cycle repetitive reaction (a);
XRD patterns of Cu cluster@UiO-66 before and after reaction (b)

反应后 Cu cluster@UiO-66 复合材料的 TEM 如图 8(a) 所示,与反应之前的形貌基本一致,并且也没有金属颗粒的出现,说明 Cu 团簇在反应过程

中并没有发生团聚。其 STEM 图片对应的 EDS 元素面分布谱,如图 8(b-g) 所示,Cu、Zr、C、N、O 元素依旧均匀分布在样品上,说明 Cu 团簇仍在 UiO-66 中均匀分布。

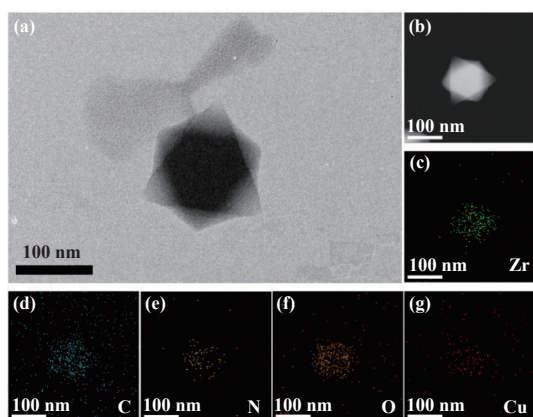


图 8 Cu cluster@UiO-66 样品的电镜表征: (a) TEM 图;
(b) STEM 图以及对应的 (c) Zr、(d) C、(e) N、(f) O 和
(g) Cu 的 EDS 元素面分布谱图

Fig.8 Electron microscopic characterisation of the Cu cluster@UiO-66 sample: (a) TEM photographs; (b) STEM photographs and corresponding EDS elemental surface distribution spectra of (c) Zr, (d) C, (e) N, (f) O and (g) Cu

对于纯的 Cu 团簇而言,在液体中是以超薄纳米片的形式存在,如图 9(a) 所示,这和之前报道的文献表征结果相符。然而仅在室温下放置 24 h,就出现了明显的颗粒,如图 9(b) 所示,说明发生了团聚现象。而当其用于光催化 CO₂ 加氢反应后,如图 9(c) 所示,团聚现象更为明显。说明了 Cu 团簇自身结构存在严重的稳定性问题。相比之下,Cu 团簇负载到 UiO-66 上得到的复合材料表现出优异的稳定性,说明 UiO-66 的限域作用确实可以极大地稳定 Cu 团簇。

2.3 光催化 CO₂ 加氢的机理探究

Cu cluster 负载到 UiO-66 后,对光催化 CO₂ 加氢反应的性能有显著的提升作用。而产生这一效果的具体原因,我们将从光催化 CO₂ 加氢反应基本步骤逐一分析^[21-26]。光催化反应通常有三个步骤:一是半导体对光的吸收;二是光激发产生的电子-空穴对

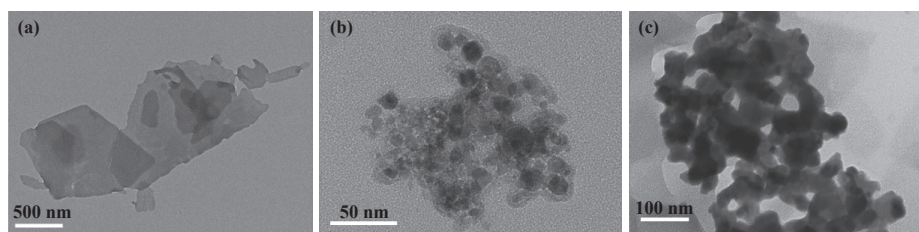


图 9 Cu 团簇样品的 TEM 图: (a) 现合成; (b) 放置 24 h; (c) CO₂ 加氢反应后

Fig.9 TEM photographs of Cu cluster samples: (a) Fresh; (b) Placed for 24 h; (c) After CO₂ hydrogenation reaction

的分离; 三是光生载流子在催化活性位点上和反应底物分子之间的催化耦合。

从材料的紫外可见吸收光谱图 (如图 10 所示) 可以看出, Cu cluster 的负载并没有影响 UiO-66 材料自身的吸光特性, 负载前后的材料在紫外区都有较好的光吸收作用. 同时, 负载了 Cu cluster 后的催化剂在波长为 700 nm 附近的可见区有一定的光吸收, 并且随着 Cu cluster 负载量的增加, 其吸收强度也随之增强, 说明 Cu cluster 的负载可以拓宽复合材料的光吸收范围, 从而可以更充分地利用太阳能, 并随后将其转化成可以被利用的化学能^[27].

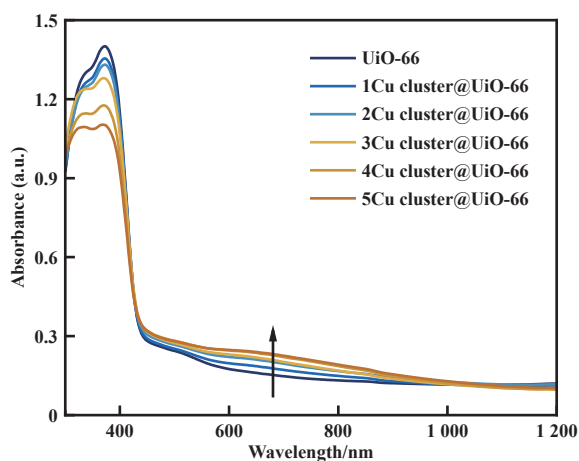


图 10 不同负载量 Cu cluster@UiO-66 复合材料的紫外可见吸收光谱

Fig.10 UV-Vis absorption spectra of Cu cluster@UiO-66 composites with different Cu loading amounts

图 11 为催化剂的荧光光谱图, 从材料的光致发光光谱 ($\lambda_{\text{excitation}}=375$ nm) 可以看出, UiO-66 在 450 nm 附近存在一个强发射信号, 负载了 Cu cluster 后, UiO-66 复合材料在 450 nm 激发光下的荧光信号明显减弱, 说明 UiO-66 上激发出的光生电子可以在很大程度上转移到 Cu cluster 上, 进而促进电子-空穴对的分离. 而随着 Cu cluster 负载量的增加, 复合材料在 450 nm 激发光下的荧光信号减弱越明显,

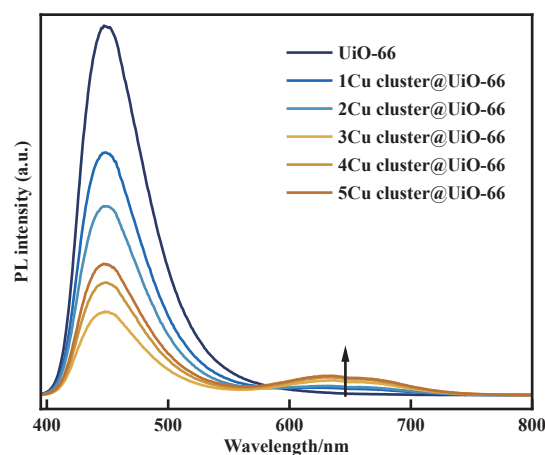


图 11 不同负载量 Cu cluster@UiO-66 复合材料的荧光光谱 ($\lambda_{\text{excitation}}=375$ nm)

Fig.11 Fluorescence spectra of Cu cluster@UiO-66 composites with different Cu loading amounts ($\lambda_{\text{excitation}}=375$ nm)

光生电子的利用率逐渐增强. 然而当 Cu cluster 负载量增加到一定值时, 复合材料在 450 nm 激发光下的荧光信号不减反增, 说明过多的 Cu cluster 负载反而不利于电子-空穴对的分离. 这也说明了 Cu cluster 过量负载后, 催化活性不再提升的原因. 同时 UiO-66 复合材料的光致发光光谱中, 在 650 nm 附近也存在一个发射信号, 这归属于 Cu cluster 自身产生的荧光信号^[19, 28-29]. 并且我们观察到, 随着 Cu cluster 负载量的增加, 其荧光信号逐渐增强, 这也与 ICP 测试结果中 Cu 的负载量结果一致. 我们还进行了 450 nm 激发光下的瞬态荧光测试, 如表 2 所示, 随着 Cu cluster 负载量的增加, 其荧光寿命延长, 说明其对电子的捕获能力增强, 进一步证明了由于 Cu cluster 的负载促进了 UiO-66 材料上电子-空穴对的分离. 然而当 Cu cluster 负载量增加到一定值时, 复合材料的荧光寿命几乎一致, 说明过多的 Cu cluster 负载对电子-空穴对的分离效果并不明显.

对于 CO₂ 还原反应, Cu 金属是一种常见的催

表 2 不同负载量 Cu cluster@UiO-66 复合材料的荧光寿命 ($\lambda_{\text{excitation}}=450 \text{ nm}$)

Table 2 Fluorescence lifetime of Cu cluster@UiO-66 composites with different Cu loading amounts ($\lambda_{\text{excitation}}=450 \text{ nm}$)

Sample	τ_1/ps	$A_1/\%$	τ_2/ps	$A_2/\%$	τ_3/ps	$A_3/\%$	$\tau_{\text{av}}/\text{ps}$
UiO-66	67.80	41.81	82.68	23.73	11.75	34.46	107.56
1Cu cluster UiO-66	71.37	41.59	92.01	25.08	11.40	33.33	117.00
2Cu cluster UiO-66	72.85	42.00	104.78	23.15	10.98	34.86	128.08
3Cu cluster UiO-66	87.29	39.96	116.52	21.61	10.04	38.44	145.93
4Cu cluster UiO-66	75.16	42.38	119.35	22.62	10.62	35.01	141.44
5Cu cluster UiO-66	70.73	41.78	129.41	19.90	8.48	38.32	147.73

化活性位点, 广泛应用于光催化、电催化、光电催化等领域, 对于 Cu 金属位点和 CO₂ 之间的催化耦合过程的研究已经非常成熟^[30-32]. 并且通过前人研究工作我们得知, 对于 Cu 金属团簇材料, 相比于单原子 Cu 位点而言, 可以为 CO₂ 还原提供更多的 Cu 原子位点, 并且相比于 Cu 金属颗粒有更高的 Cu 金属利用率. 所以我们采用了 Cu 金属团簇材料作为催化活性位点. 在 Cu cluster 负载量增加初期, 由于催化活性位点的增加, CO₂ 还原反应活性得到了提升. 但随着 Cu cluster 的进一步增加, 过多的 Cu cluster 负载并不利于光生电子的迁移, 很有可能导致了自身的氧化还原, 催化活性位点自身发生化学反应, 进而影响了复合材料的催化活性.

3 结论

本文中, 我们提出了通过 MOFs 的限域作用, 将 Cu cluster 锚定在 UiO-66 孔隙中, 得到 Cu cluster @ UiO-66 复合材料, 用于光催化 CO₂ 加氢反应. Cu cluster 引入到 UiO-66 结构中可以更好地利用光生电子, 提高电子转移效率, 进而显著提高光催化 CO₂ 加氢反应的性能. 本研究为合成负载型团簇材料开辟新的途径.

参考文献:

- [1] Zhang B B, Sun L C. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, **48**(7): 2216–2264.
- [2] Meng X G, Liu L Q, Ouyang S X, *et al.* Nanometals for solar-to-chemical energy conversion: From semiconductor-based photocatalysis to plasmon-mediated photocatalysis and photo-thermocatalysis[J]. *Adv Mater*, 2016, **28**(32): 6781–6803.
- [3] Peng M, Dong C Y, Gao R, *et al.* Fully exposed cluster catalyst (FECC): Toward rich surface sites and full atom utilization efficiency[J]. *ACS Central Sci*, 2021, **7**(2): 262–273.
- [4] Liu L C, Corma A. Confining isolated atoms and clusters in crystalline porous materials for catalysis[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, **6**(3): 244–263.
- [5] Zhang T, Lin W B. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(16): 5982–5993.
- [6] Xiao J D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2019, **52**(2): 356–366.
- [7] Fu Y H, Sun D R, Chen Y J, *et al.* An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, **51**(14): 3364–3367.
- [8] Wang S B, Yao W S, Lin J L, *et al.* Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, **53**(4): 1034–1038.
- [9] Xu H Q, Hu J H, Wang D K, *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.
- [10] Zhang H B, Wei J, Dong J C, *et al.* Efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by a single-atom implanted metal-organic framework[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(46): 14310–14314.
- [11] Wang Y, Huang N Y, Shen J Q, *et al.* Hydroxide ligands cooperate with catalytic centers in metal-organic frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(1): 38–41.
- [12] Chen E X, Qiu M, Zhang Y F, *et al.* Acid and base resistant zirconium polyphenolate-metalloporphyrin scaffolds for efficient CO₂ photoreduction[J]. *Adv*

- Mater*, 2018, **30**(2): 1704388.
- [13] Dong L Z, Zhang L, Liu J, *et al.* Stable heterometallic cluster-based organic framework catalysts for artificial photosynthesis[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, **59**(7): 2659–2663.
- [14] Xiao J D, Shang Q C, Xiong Y J, *et al.* Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: The platinum location matters[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, **55**(32): 9389–9393.
- [15] Mon M, Rivero-Crespo M A, Ferrando-Soria J, *et al.* Synthesis of densely packaged, ultrasmall Pt⁰ clusters within a thioether-functionalized MOF: Catalytic activity in industrial reactions at low temperature[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(21): 6186–6191.
- [16] Liu L C, Lopez-Haro M, Lopes C W, *et al.* Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis[J]. *Nat Mater*, 2019, **18**(8): 866–873.
- [17] Fortea-Pérez F R, Mon M, Ferrando-Soria J, *et al.* The MOF-driven synthesis of supported palladium clusters with catalytic activity for carbene-mediated chemistry[J]. *Nat Mater*, 2017, **16**(7): 760–766.
- [18] Zhang J Y, Deng Y C, Cai X B, *et al.* Tin-assisted fully exposed platinum clusters stabilized on defect-rich graphene for dehydrogenation reaction[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(7): 5998–6005.
- [19] Jia X F, Yang X, Li J, *et al.* Stable Cu nanoclusters: From an aggregation-induced emission mechanism to biosensing and catalytic applications[J]. *Chem Comm*, 2014, **50**(2): 237–239.
- [20] Ling L L, Yang W J, Yan P, *et al.* Light-assisted CO₂ hydrogenation over Pd₃Cu@UiO-66 promoted by active sites in close proximity[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, **61**(12): e202116396.
- [21] 叶朕, 罗皓霖, 江洽, 等. 光催化还原二氧化碳全反应的研究进展[J]. *分子催化*, 2023, **37**(2): 174–186. [Ye Z, Luo H L, Jiang Z, *et al.* Recent advances of photocatalytic CO₂ overall reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(2): 174–186.]
- [22] 易富豪, 廖国深, 蔡丽蓉, 等. 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[J]. *分子催化*, 2024, **38**(5): 467–482. [Yi F H, Liao G S, Cai L R, *et al.* Recent progress on the heterogenization of molecular cobalt polypyridine complexes for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(5): 467–482.]
- [23] 兰钰婕, 梁卿, 黄晓卷, 等. 探究超薄 Bi₂MoO₆ 纳米片高效光催化 CO₂ 还原活性[J]. *分子催化*, 2024, **38**(2): 121–129. [Lan Y J, Liang Q, Huang X J, *et al.* Unveiling the activity origin of ultrathin Bi₂MoO₆ nanosheets for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(2): 121–129.]
- [24] 杜民兴, 孙玉霞, 闫长增, 等. 一锅法制备 1T/2H-WS₂/WO₃ 异质结用于紫外可见光催化的 CO₂ 还原[J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 523–527. [Du M X, Sun Y X, Yan C Z, *et al.* One-pot synthesis of WS₂/WO₃ heterojunction for UV-visible-light-driven CO₂ reduction to CO[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 523–527.]
- [25] 李春霞, 贾美林, 郭少红, 等. 金属纳米簇在 CO₂ 光催化还原中的研究进展[J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 614–624. [Li C X, Jia M L, Guo S H, *et al.* Research progress of carbon dioxide photoreduction based on the catalyst of metal nanoclusters[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 614–624.]
- [26] 赫山林, 王庆庆, 李银辉. 金属催化剂光热催化 CO₂ 还原的研究进展[J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 512–521. [He S L, Wang Q Q, Li Y H. Research progress of photo-thermal reduction of CO₂ catalyzed by metal catalyst[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 512–521.]
- [27] Zhou S C, Wang F, Wang C Y. Recent progress in the synthesis of luminescent copper clusters[J]. *Adv Nano Res*, 2016, **4**(2): 113–128.
- [28] Zhao N, Yang Z Y, Lam J W Y, *et al.* Benzothiazolium-functionalized tetraphenylethene: An AIE luminogen with tunable solid-state emission[J]. *Chem Comm*, 2012, **48**(69): 8637–8639.
- [29] Wang M, Zhang G X, Zhang D Q, *et al.* Fluorescent bio/chemosensors based on silole and tetraphenylethene luminogens with aggregation-induced emission feature[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(10): 1858–1867.
- [30] Toe C Y, Zheng Z K, Wu H, *et al.* Photocorrosion of cuprous oxide in hydrogen production: Rationalising self-oxidation or self-reduction[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2018, **57**(41): 13613–13617.
- [31] 刘科宜, 陈巧玲, 孙容, 等. 光催化剂活性位点调控及其光还原 CO₂ 制 C₂₊ 产物研究进展[J]. *分子催化*, 2023, **37**(4): 389–396. [Liu K Y, Chen Q L, Sun R, *et al.* Progress of photocatalyst active site modulation and its photoreduction of CO₂ to C₂₊ products[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(4): 389–396.]
- [32] Paracchino A, Mathews N, Hisatomi T, *et al.* Ultrathin films on copper(I) oxide water splitting photocathodes: A study on performance and stability[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(9): 8673–8681.

Cu Cluster@UiO-66 Cluster-loaded Catalysts for Photocatalytic CO₂ Hydrogenation Reaction

WANG Xiulin¹, QI Shaopeng², ZHOU Kun^{2*}, DENG Xi^{2*}, YAO Huichao¹, DAI Ruoyun¹,
ZHANG Yuqing¹, WU Sida¹, NIE Suofu¹

(1. Technology R & D Center, CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100028, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Aiming at the stability of highly active Cu-based cluster catalysts, we constructed the Cu cluster@UiO-66 composite by using the unique structural confinement effect of MOFs to anchor the Cu in UiO-66 can not only act as a light-absorbing unit to capture sunlight to form photogenerated carriers, but also enhance the porous structural stability on the microscopic scale. It is found that during the photocatalytic reaction, the photogenerated electrons of UiO-66 can be rapidly transferred to the Cu cluster, which is used as the catalytically active site to drive the CO₂ reduction reaction. Benefiting from the efficient charge transfer and stable cluster active site structure in the composite, the photocatalytic CO₂ hydrogenation reaction activity is significantly enhanced. The related research results provide a new idea for the synthesis of MOFs-supported cluster materials.

Key words: composite structure; UiO-66; Cu cluster; photocatalytic CO₂ reduction

《分子催化 (中英文)》网站域名变更公告

《分子催化 (中英文)》期刊网站域名变更为 <http://www.jmolcatal.cn>, 于 2025 年 3 月正式启用. 望广大读者、作者和审稿人使用新域名访问期刊官网, 并相互转告.

电话: 0931-4968226 邮箱: fzch@licp.cas.cn

《分子催化 (中英文)》编辑部