

基于 MOFs 的新型催化剂光催化转化 CO₂ 制备甲酸

陈敏^{1,2}, 吴嗣怡^{1,2}, 钟豪杰^{1,2}, 胡嘉欢², 付永前^{1,2}, 孙小龙^{1,2*}

(1. 台州学院 生命科学学院, 浙江 台州 318000; 2. 台州学院 台州市生物质功能材料开发与应用
重点实验室, 浙江 台州 318000)

摘要: 当今世界, 全球气候变暖、能源短缺等问题都与二氧化碳息息相关。金属-有机框架 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) 材料具有高孔隙、大比表面积、丰富的活性位点等结构优势, 在光催化转化 CO₂ 过程具有重要优势。通过金属有机框架制备了一种新型光催化剂 (TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8) 和酶催化剂 (FDH@ZIF-8), 分别负载了 Rh 配合物偶联到 TCPP 修饰的 g-C₃N₄ 光催化剂 (TEOA 为电子供体) 和甲酸脱氢酶 (FDH), 利用烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NADH) 的再生催化转化 CO₂, 在合成体系中光催化生成 969.42 μmol·L⁻¹ 甲酸。在游离 FDH 与未连接 PEI 的光催化剂对比研究发现 FDH@ZIF-8 系统中生成的甲酸 (969.42 μmol·L⁻¹) 略高于游离 FDH 和未连接 PEI 的甲酸 (934.78 μmol·L⁻¹ 和 793.48 μmol·L⁻¹), 但稳定性与耐受性都有较大提高。因此, 该工作为探讨开发新型催化剂光催化转化 CO₂ 高效合成甲酸提供了思路。

关键词: 光催化; 二氧化碳; 催化剂; MOFs; 甲酸

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.02.003

工业化的发展和化石燃料的快速消耗导致 CO₂ 排放量急速上升, 进而形成温室效应导致全球变暖。面对我国碳达峰碳中和战略提出的新要求, 将 CO₂ 转化为甲酸等高附加值燃料已被认为是缓解能源短缺、温室效应等问题有前景的方法之一^[1-6]。目前可用作 CO₂ 化学转化的方法有电催化、生物质转化、光催化等^[7-16]。其中, 光生物催化系统模拟了绿色植物的光合作用, 具有反应速度快、反应条件温和等优点引起了众多学者的兴趣^[17-18]。从特定生物中发现或提取的多种酶已被用于 CO₂ 转化, 其中包括甲酸脱氢酶 (FateDH)^[19]、CO₂ 还原酶^[20] 等。这些天然酶催化剂可促进二氧化碳转化为各种燃料、化学品和材料。但目前, 光催化转化 CO₂ 的效率较低, 酶在转化过程中利用率低且易失活。而金属有机框架材料能够将酶包埋促进其循环利用, 提高酶活性, 其本身是一种由有机配位体和金属离子或团簇通过配位键形成的有机-无机杂化材料, 具有超高的比表面积、可调的孔结构, 并易于功能化修饰。沸石咪唑盐框架-8 (zeolitic imidazolate

framework-8, ZIF-8) 为新型 MOFs 材料, 因具有特定的大小和结构, 可以对底物产生尺寸选择效应, 排斥大尺寸底物, 提高固定化酶的底物专一性。这三个优点解决了酶在光催化的极端化学条件下易失活的问题, 且一定程度提升了对底物的转化效率。石墨氮化碳 (g-C₃N₄) 是一类经典的非金属无机光催化剂, 具有良好的氧化还原势能, 可以促进电子转移, 但块状的 g-C₃N₄ 存在光生电子-空穴对快速的复合和光吸收不足等问题, 这严重限制了 NADH 再生。而 4-羧基苯基卟啉 (TCPP) 作为一种良好的光敏剂, 也是一种有机 p 型半导体, 具有较好的可见光吸收能力以及较大的平面共轭结构。因此将卟啉分子与 g-C₃N₄ 结合, 在光催化降解和分解水产氢中通过促进光生电荷的分离和增强可见光吸收能力, 从而增强光催化性能。在光催化系统中光敏剂需要与助催化剂配合传递电子发挥作用, Rh 配合物作为经典助催化剂, 在经典的光催化系统中单独分散在体系中的电子传递效率差。聚乙烯亚胺 (PEI) 作为分子连接剂可将光催化剂与 Rh 配合物连接成一个整体, 缩

收稿日期: 2024-12-10; 修回日期: 2025-02-11.

基金项目: 全国大学生创新创业项目 (202310350025); 浙江省新苗项目 (2024R435A006); 台州市科技计划项目 (23gyb07)[National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship (202310350025); Zhejiang Students' Technology and Innovation Program (2024R435A006); Taizhou Scientific and Technological Project Grant (23gyb07)].

作者简介: 陈敏 (2003-), 女, 本科生, 研究方向为生物材料, E-mail: 2580302800@qq.com [Chen Min (2003-), female, undergraduate, engaged in research of biological materials. E-mail: 2580302800@qq.com].

* 通信联系人, E-mail: sunxiaolong198901@163.com.

短了电子传递距离,使得电子转移更加高效.

在本研究中利用MOFs材料制备了两种催化剂(图1),一种为自主制备的光催化材料TCPP-C₃N₄/PEI/Rh包裹在金属有机框架ZIF-8中(光催化剂),另一种为ZIF-8与FDH耦合制备的FDH@ZIF-8(酶催化剂),构建光催化体系还原CO₂生成甲酸,并

对材料进行表征,在不同条件下对光催化转化CO₂实验进行探讨,通过对比实验验证新型催化剂的可行性,同时完善了系统整体性与重复利用性,高效捕集CO₂制备甲酸,这在光催化领域有一定的应用潜力和发展前景,同时也为CO₂能源领域发展提供新思路.

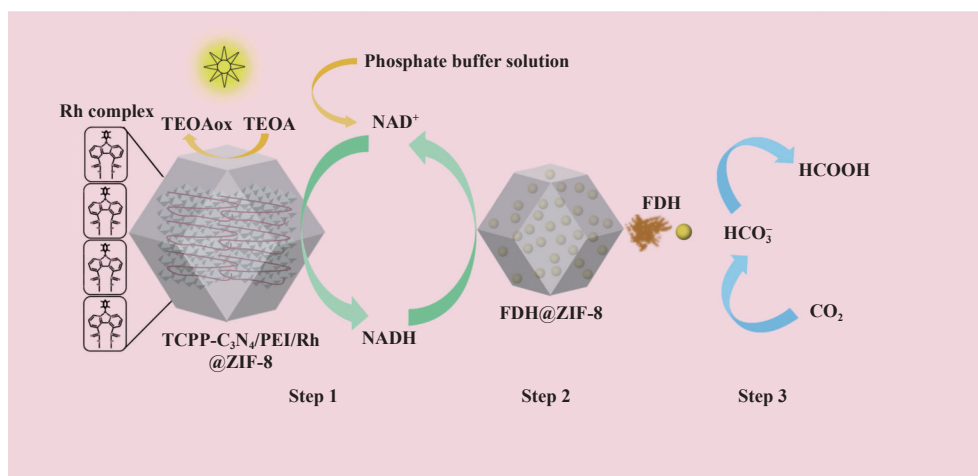


图1 光催化转化CO₂机理图

Fig.1 The mechanism for photocatalytic conversion of CO₂

1 材料与amp;方法

1.1 材料

2-甲基咪唑、六水合硝酸锌、甲醇溶液、盐酸溶液、2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸、*n*-羟基琥珀酰亚胺、尿素、4-羧基苯基卟啉(TCPP)、PEI(聚乙烯亚胺)、NADH、胰蛋白胨、酵母提取物、氯化钠(NaCl)、乳糖、卡那霉素、三乙醇胺(TEOA),以上试剂购自阿拉丁试剂有限公司(中国上海).

菌株与培养基: *E. coli* 工程菌(FDH)由实验室保藏. 50 mL LB培养基(pH 7.0)配制方法: 10 g·L⁻¹胰蛋白胨、5 g·L⁻¹酵母提取物和 10 g·L⁻¹ NaCl, 在 121 °C 下灭菌 15 min.

1.2 金属有机框架(ZIF-8)及其复合物制备

保藏的菌种接种至含 50 μL 卡那霉素 LB 培养基中作为种子液, 37 °C、200 r·min⁻¹ 下培养 10 h, 取 2 mL 种子液接种至含 50 μL 卡那霉素 LB 培养基中, 相同条件培养 3 h, 加入 500 μL 乳糖在 20 °C、120 r·min⁻¹ 条件下诱导过夜. 离心留沉淀, 加入 pH 7.0 PBS 溶液, 破碎后离心, 获得上清液, 即为 FDH 酶液.

在 2 mL 离心管中加入 800 μL 六水合硝酸锌(30 mmol·L⁻¹), 200 μL 二甲基咪唑(30 mmol·L⁻¹),

静置过夜, 离心、洗涤重复三次, 得到 ZIF-8.

在 2 mL 离心管中加入 800 μL 六水合硝酸锌(30 mmol·L⁻¹), 200 μL 二甲基咪唑(30 mmol·L⁻¹) 和 1 mL 的 FDH, 静置过夜, 离心、洗涤重复三次, 以除去未被吸附的游离酶, 得到 FDH@ZIF-8.

1.3 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 制备

将一定量的尿素置于马弗炉高温煅烧 550 °C 保持 2 h, 升温速率 4.58 °C·min⁻¹, 反应结束后冷却至室温即得 g-C₃N₄. 取 50 mg g-C₃N₄ 溶于无水乙醇, 加入 3% 的卟啉溶液, 78 °C 回流 10 h. 抽滤取沉淀, 60 °C 烘箱干燥 24 h, 得到 TCPP/g-C₃N₄. 取 10 mg TCPP-C₃N₄ 和 0.5 g PEI 溶于 10 mL 蒸馏水中, 搅拌 24 h, 离心、洗涤. 在 2 mL 60% 甲醇中加入 4 mmol·L⁻¹ 2,2'-联吡啶-3,3'-二羧酸, 3 mL 蒸馏水中加入盐酸(30 mmol·L⁻¹) 和 *n*-羟基琥珀酰亚胺(30 mmol·L⁻¹), 混合搅拌 2 h 后加入 10 mg 的 TCPP-C₃N₄/PEI, 继续搅拌 24 h, 离心、洗涤, 得到 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh. 在 40 mL 蒸馏水中加入 1.25 mol·L⁻¹ 二甲基咪唑和 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh, 滴加 4 mL 六水合硝酸锌(0.31 mol·L⁻¹) 和 650 μL PVP(1 mg·mL⁻¹), 30 °C, 400 r·min⁻¹ 搅拌 30 min, 离心, 洗涤, 30 °C 真空干燥 10 h, 即得 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8.

1.4 材料的表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) Hitachi Limited S-4800 进行分析催化剂的形貌, 元素组成也由配套的能量分散光谱仪 (EDS) 进行表征. 样品的 X-射线衍射 (XRD) 图谱分析使用 D8 Advance 衍射仪 (2θ 为 $0^\circ\sim 50^\circ$), 步长 0.02° 的速度进行检测. 采用傅里叶红外 (FT-IR) 光谱仪 (Thermophile IS55) 获得样品的 FT-IR 光谱图检测材料中化学基团之间的相互作用. 利用 Netzsch 209 F1 热分析仪进行热重分析.

1.5 FDH@ZIF-8 包封率检测

1.8 mL 蒸馏水中加入 200 μL 酶液, 滴加染料, 静置 10 min 后测其吸光度. 分别取四管 FDH@ZIF-8 上清液各 200 μL , 加入 3.8 mL 的去离子水, 混匀, 作为平行组, 滴加染料, 静置 10 min, 测其吸光度, 得到数据代入标准曲线计算浓度, 根据包封率公式计算得出数据.

1.6 NADH 再生

取 3 mg 光催化剂、 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NAD^+ 和含 15% (质量分数) TEOA 的 3 mL 磷酸盐缓冲液 ($\text{pH}=7.0$, $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶于去离子水, 搅拌, 暗处理 30 min 后, 置于 300 W 日光灯下光催化 3 h, 期间每隔 30 min 取样稀释后测定 340 nm 处吸光度.

1.7 催化系统转化 CO_2 合成甲酸

(1) 光催化转化 CO_2 生成甲酸实验: 将 50 mL PBS ($100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$)、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NADH、15% (质量分数) 电子供体 TEOA、FDH@ZIF-8、TCPP- C_3N_4 /PEI/Rh@ZIF-8 (10 mg) 装入锥形瓶中, 置于 300 W 日光灯下通气 CO_2 催化反应 8 h, 压力保持 0.1 MPa, 间隔取样, 光催化装置如图 2 所示. 反应后的溶液离心, 留沉淀, PBS 溶液清洗后加入新鲜底物, 再次循环. 气相色谱法测定甲酸含量. 以第一次产率为基准, 确定再利用催化剂的甲酸产率, 可知光催化材料的重复利用性. 在同样实验基础上, 使用游

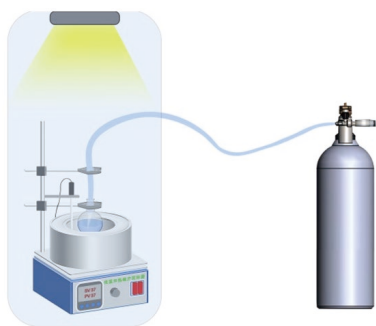


图 2 光催化装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of photocatalytic device

离酶代替固定化酶, 两组实验对比, 探讨实验固定化酶可行性.

(2) 未添加光催化剂实验: 将 50 mL PBS ($100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$)、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NADH、15% (质量分数) 电子供体 TEOA、FDH@ZIF-8 装入锥形瓶中, 通气 CO_2 反应 8 h, 溶液压力保持 0.1 MPa, 间隔取样. 气相色谱法测定甲酸含量.

(3) 未连接 PEI 光催化实验: 将 50 mL PBS ($100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$)、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NADH、15% (质量分数) 电子供体 TEOA、FDH@ZIF-8、TCPP- C_3N_4 /Rh@ZIF-8 (10 mg) 装入锥形瓶中, 通入 CO_2 反应 8 h, 溶液压力保持 0.1 MPa, 间隔取样. 气相色谱法测定甲酸含量.

(4) 未固定化重复性实验: 将 50 mL PBS ($100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.0$)、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NADH、15% (质量分数) 电子供体 TEOA、FDH、TCPP- C_3N_4 /PEI/Rh (10 mg) 装入锥形瓶中, 置于 300 W 日光灯下通气 CO_2 催化反应 8 h, 溶液压力保持 0.1 MPa, 间隔取样. 反应后的溶液离心, 留沉淀, PBS 溶液清洗后加入新鲜底物, 再次循环. 气相色谱法测定甲酸含量. 以第一次产率为基准, 确定再利用催化剂的甲酸产率, 可知无固定化的催化材料的重复利用性.

1.8 甲酸气相检测

甲酸的检测在气相色谱仪 (安捷伦-7890A) 上进行, 其中进样量为 500 μL , 入口温度为 215°C , FID 检测器温度为 250°C , 烘箱温度为 50°C , 保持 4 min, 以 $65^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 180°C , 进样的分流比为 1 : 20.

2 结果与分析

2.1 材料表征

通过扫描电镜 (SEM) 表征观察材料的形貌结构. 从图 3(a, b) 中可以看到 ZIF-8 晶体成规则的十二面体, 且排列整齐. 而 FDH@ZIF-8 (图 3(c, d)) 表现为不规则的扁球形, 并且整体松散细碎. 结果表明, FDH 成功固定在了 ZIF-8 上, 其孔隙率更高, 孔隙更均一, 比表面积更大. 此外, TCPP- C_3N_4 (图 3(e)) 呈均匀的多孔片状结构, 材料具有较大的比表面积; 与 TCPP- C_3N_4 相比, TCPP- C_3N_4 /PEI/Rh (图 3(f)) 表面形貌并未发生较大变化, 仍表现为片状结构, 可以观察到表面具有一层有机物结构覆盖住原本的多孔, 说明 TCPP 成功连接在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[21]. 固定化后, TCPP- C_3N_4 /PEI/Rh@ZIF-8 (图 3(g, h)) 仍呈现较为

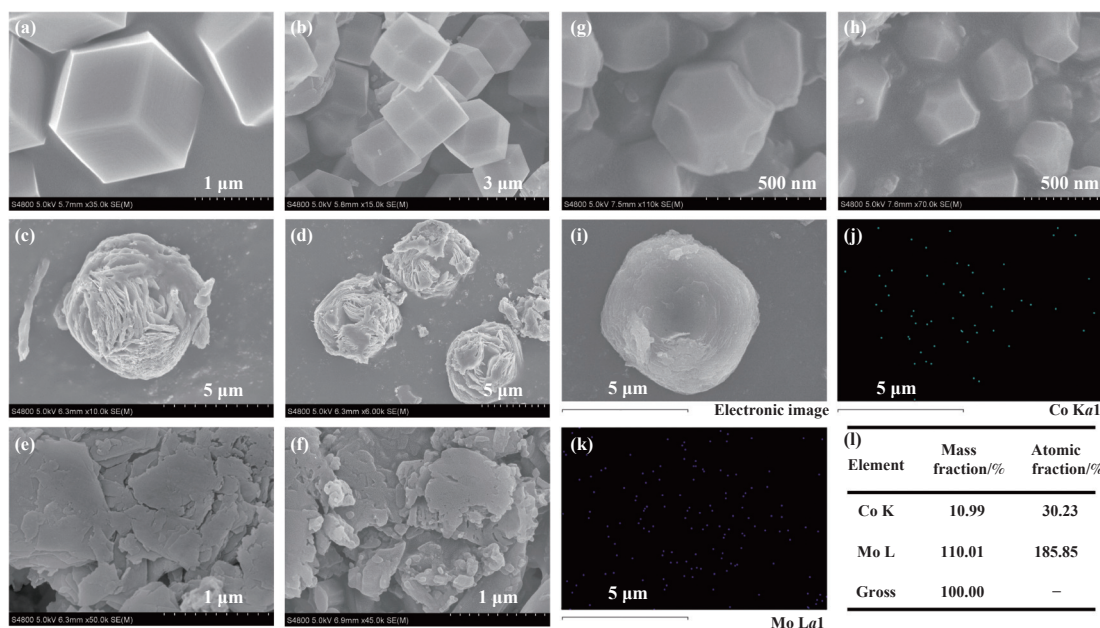


图 3 不同催化剂的 SEM 图: (a,b) ZIF-8, (c,d) FDH@ZIF-8, (e) TCPP-C₃N₄, (f) TCPP-C₃N₄/PEI/Rh, (g,h) TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8; (i-l) FDH@ZIF-8 的能谱分析图及元素含量

Fig.3 SEM images of (a,b) ZIF-8, (c,d) FDH@ZIF-8, (e) TCPP-C₃N₄, (f) TCPP-C₃N₄/PEI/Rh, and (g,h) TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8; Spectral analysis diagram and element contents of (i-l) FDH@ZIF-8

规则的十二面体结构,这说明材料包裹后对 ZIF-8 的晶体结构影响不大. 图 3(i-l) 为 FDH@ZIF-8 的元素分析,其中存在的 Co 和 Mo 存在于甲酸脱氢酶中,而 ZIF-8 中并不存在这两种元素,说明甲酸脱氢酶被成功的包裹到 ZIF-8 中.

采用 X 射线衍射 (XRD) 对制备样品的晶体结构进行分析. 由图 4(a) 可见 ZIF-8 在 2θ 为 9.1° 、 12.2° 、 14.5° 、 16.5° 、 18.2° 处显示出衍射峰,并与模拟的 ZIF-8 XRD 衍射峰匹配良好. 其位置分别对应于标准 ZIF-8 中的 (011)、(002)、(112)、(013) 和 (222) 晶面,证明合成的 ZIF-8 是规则的十二面体结构^[22-23]. FDH@ZIF-8 在相同位置出现了类似的衍射峰,但衍射强度降低,说明 FDH@ZIF-8 与 ZIF-8 有类似的结构,但是由于 FDH 的加入导致 ZIF-8 晶体的衍射峰强度下降. 图 4(b) 可以看出 TCPP-C₃N₄ 存在对应 (002) 晶面的 27.4° 的峰位置,这是属于芳香环结构间不断堆叠形成的较强衍射峰,对应 (110) 晶面的 13.0° 的峰位置衍射峰强度较低,属于附近层间堆叠较弱的衍射峰,可以看出固定 TCPP 后并没有对 g-C₃N₄ 的结构产生较大影响. 利用 PEI 连接 Rh 配合物后,仍具有 TCPP-C₃N₄ 所出现的衍射峰,说明其结合后原有晶体结构不发生改变. 对比 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 与 ZIF-8 的图谱,衍射峰

的出现基本一致,只是衍射强度发生了变化,可以看出材料在固定 ZIF-8 以后并不能对 ZIF-8 原有的晶型产生较大的影响.

通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 进一步表征催化剂的化学结构证明材料的成功合成. 图 4(c, d) 显示了所有样品在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 FT-IR 光谱, ZIF-8@FDH 在 1650 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 左右分别出现了酰胺 I 键和酰胺 II 键的峰,表明 FDH 成功的固定于 ZIF-8 上. 图 4(d) 可以观察到三种材料都有 TCPP-C₃N₄ 中 C=N 双键的伸缩振动对应的 1637 cm^{-1} 的特征峰,以及杂环上的 C-N 键伸缩振动的 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰^[21]. 在 2930 cm^{-1} 附近的波段是由 ZIF-8 咪唑的芳族和脂肪族 C-H 键的伸缩振动引起的,为 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 特有的特征峰. TCPP-C₃N₄/PEI/Rh 和 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 在 1530 cm^{-1} 附近都有来自 PEI 含有的 -CH₂ 的特征峰^[24],证明 PEI 的成功连接. 但材料中并未显示 Rh 配合物的特征峰,也没有检测到新的化学键生成,说明 Rh 配合物是以 Rh 原子的形式掺杂到复合材料中.

材料热重分析结果如图 4(e, f) 所示,图 4(e) 可以看到 TCPP 引起的 $160\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的小范围失重^[25],和 Rh 配合物引起 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的分解, $540\text{ }^\circ\text{C}$

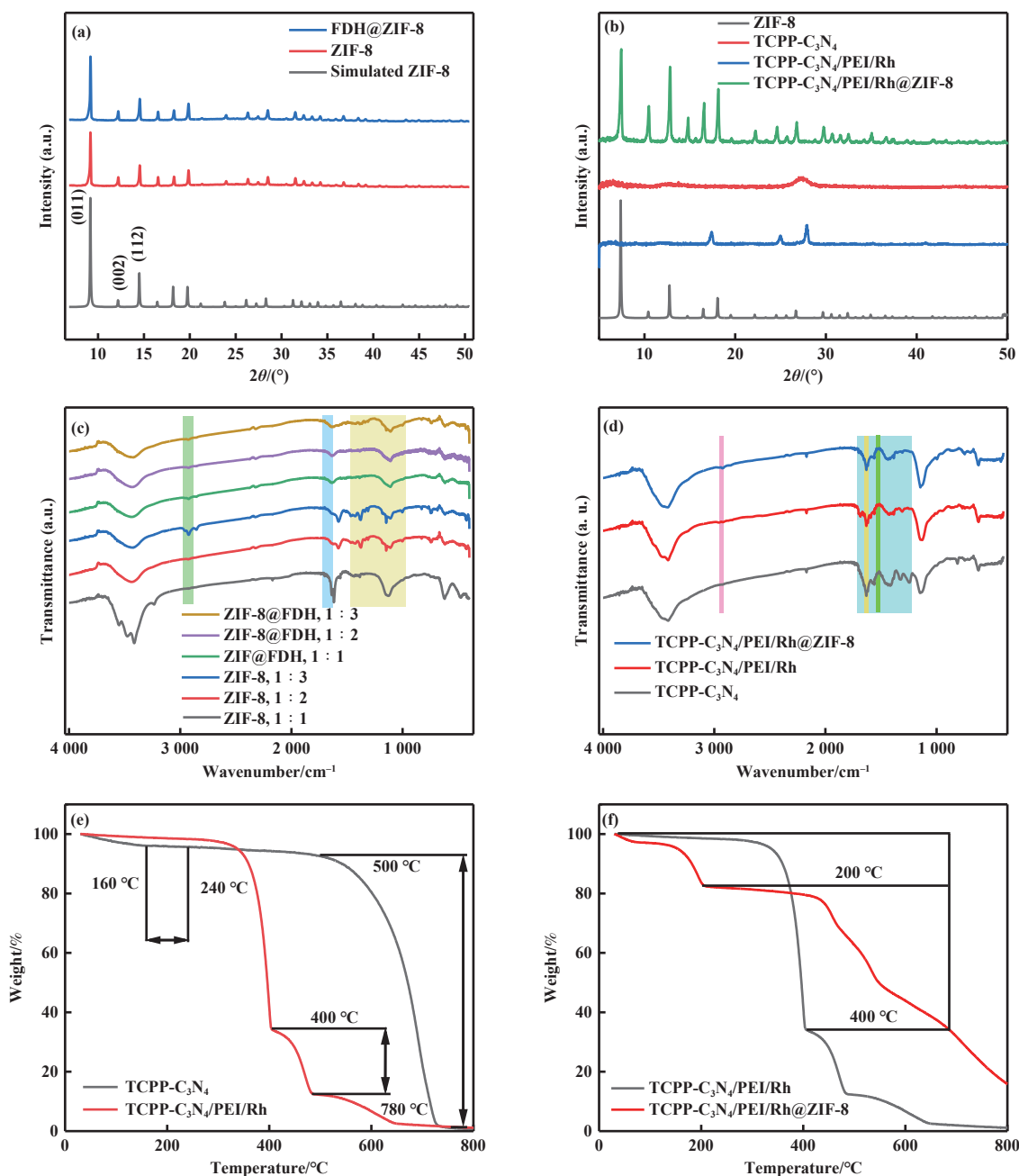


图 4 不同催化剂的 (a, b) XRD 图; (c, d) 傅里叶变换红外光谱图; (e, f) 热重分析图

Fig.4 (a, b) XRD pattern; (c, d) FT-IR; (e, f) TGA of various catalysts

范围左右为 PEI 的热分解温度, 在大约 500~780 °C 是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 被完全升华和分解造成的 100% 重量损失^[26]. 图 4(f) 中 TCPP- C_3N_4 /PEI/Rh@ZIF-8 在 200 °C 范围内产生损失, 属于 ZIF-8 内客体水分子和表面未反应配体的去除有关, 在 200~400 °C 的范围内并未产生重量损失, 能进一步佐证材料成功固定在了 ZIF-8 上^[27].

2.2 NADH 再生率、FDH@ZIF-8 包封率

通过 NADH 浓度标准曲线可将各个时间段的

吸光度转化成浓度, 通过浓度可计算出 NADH 的质量与 NAD^+ 相比可得出图 5(a). 结果表明, 随着反应时间的增加, NADH 再生率先上升后趋于稳定, 其再生率在 120 min 处达到最高为 28.57%. FDH@ZIF-8 的包封率如图 5(b) 所示, 发现四管 FDH@ZIF-8 包封率中保持一定的稳定性, 最高可达 94%, 说明 ZIF-8 对 FDH 的包埋效果较好. 由于 ZIF-8 比表面积大且具有稳定的孔隙结构, 能够有效减少酶在极端条件下易失活的问题, 提高酶的转化效率.

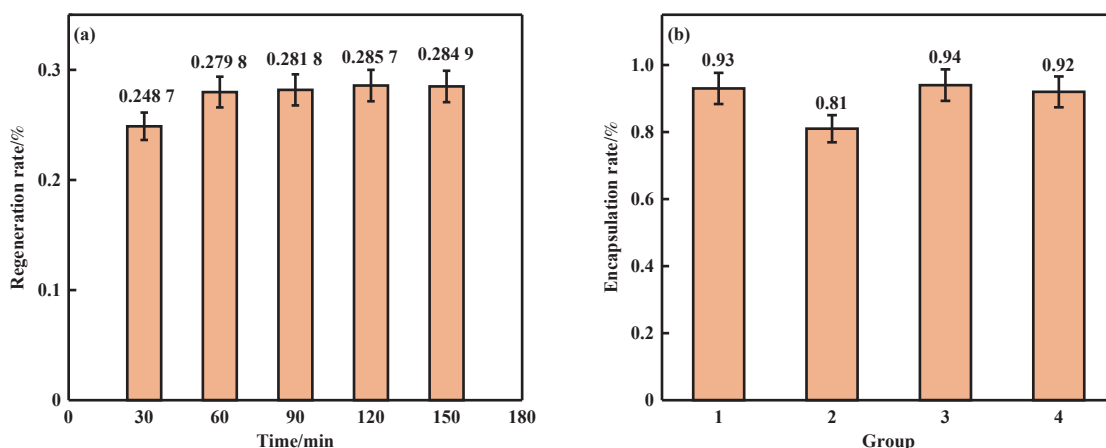


图 5 (a) NADH 再生率图, (b) FDH@ZIF-8 封装率图

Fig.5 (a) NADH regeneration rate, (b) FDH@ZIF-8 encapsulation rate

2.3 光催化转化 CO₂ 及其对比实验结果分析

如图 6 所示, 在合成体系进行光催化转化 CO₂ 中, 产生了 969.42 μmol·L⁻¹ 甲酸. 与未添加光催化剂只进行酶催化相比, 固定化 FDH 体系只产生了 476.00 μmol·L⁻¹ 甲酸, 说明制备的光催化剂在很大程度上能够促进 NADH 再生, 提高甲酸含量, 构建起光催化剂-酶结合系统捕获 CO₂ 制备甲酸具有重要应用前景. 与游离 FDH(934.78 μmol·L⁻¹ 甲酸) 相比, 固定化 FDH 体系所产生甲酸含量较高, 说明在固定化的条件下, 酶的重复利用性和稳定性提高, 能够转化更多 CO₂. 与未连接 PEI 的光催化材料产生 793.48 μmol·L⁻¹ 相比, 连接 PEI 反应所产生的甲酸较高, 说明连接 PEI 后能够更好地固定 Rh 配合物, 合成的光催化剂可以提高电子传递效率, 促进 NADH 的再生.

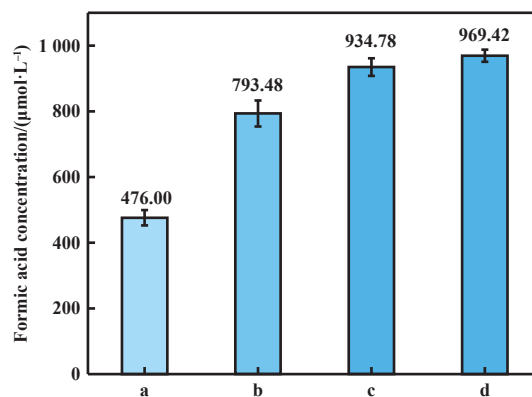


图 6 光催化转化 CO₂ 及其对比实验甲酸浓度图

Fig.6 Photocatalytic conversion of CO₂ and its comparison experiment formic acid concentration

a: No photocatalyst; b: Unconnected PEI; c: Crude FDH; d: Photocatalytic conversion of CO₂

图 7 对光催化剂-酶结合系统的重复使用稳定

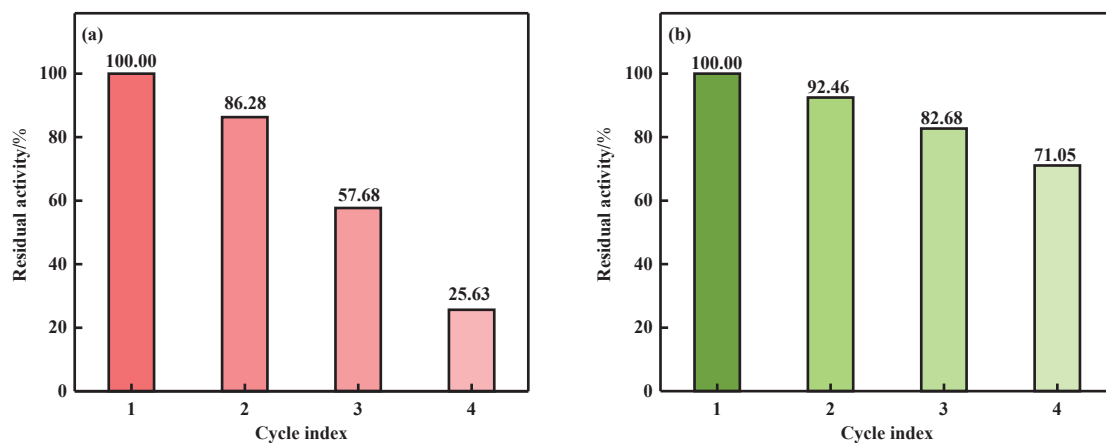


图 7 (a) 无固定化重复性实验, (b) 光催化重复性实验图

Fig.7 (a) No immobilized repeatable experiment, (b) photocatalytic repeatability

性进行了探究. 在图 7(a) 中可以看出光催化剂和酶催化剂未进行 ZIF-8 的固定, 第二次回收产率就已经到达 57.68%, 光催化过程中材料损耗较大, 稳定性降低. 而在图 7(b) 中光催化剂和酶催化剂分别进行 ZIF-8 固定, 可以看出经过三次回收后, 回收产率达到 71.05%. 光催化剂和固定化酶的回收结果较为可观, 说明材料包裹之后损耗降低, 能够保证光催化转化过程中的稳定性, 为重复利用催化剂材料进行 CO₂ 催化转化提供了新方法^[28-31], 降低实验成本, 促进产物的再回收.

3 结论

综上所述, 本文成功将 FDH 包载在金属有机框架材料当中, 将 Rh 配合物偶联到 TCPP 修饰的 g-C₃N₄ 上作为光催化剂包载在金属框架材料中, TEOA 作为电子供体, 实现了 NADH 的再生, 成功将 CO₂ 在光作用下催化转化成甲酸有机物.

构建光催化剂-酶系统进行光催化转化 CO₂ 是一种新兴的技术, 具有广泛的应用前景. 通过光催化转化 CO₂, 可将 CO₂ 转化成有机物, 从而实现 CO₂ 的减排和资源的再利用, 未来可以构建多功能复合材料, 实现更加高效、持续的 CO₂ 转化. 然而, 利用新型催化剂 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 光催化转化 CO₂ 仍面临一些挑战, 目前的研究主要集中在实验室规模, 还需要进一步研究和开发大规模的制备方法和工艺. 此外, 经济性和可持续性也是需要考虑的重要因素, 还需要降低材料的制备成本和提高催化反应的效率. 但新型光催化材料 TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8 在能源环境方面能够提供一定新思路, 在光催化领域有着一定的发展前景.

参考文献:

- [1] Fu J, Jiang K, Qiu X, *et al.* Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions[J]. *Mater Today*, 2020, **32**: 222-243.
- [2] 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.]
- [3] 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.]
- [4] 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, Su N 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.]
- [5] 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.]
- [6] 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 photothermal reduction of CO₂ catalyzed by metal catalyst[J]. *J Mol Catal(China)*, 2023, **37**(5): 512-521.]
- [7] Samanta S, Srivastava R. Catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels: The collective thermocatalytic/ photocatalytic/electrocatalytic approach with graphitic carbon nitride[J]. *Mater Adv*, 2020, **1**: 1506-1545.
- [8] 邱卓, 姚立华, 杨智. 金属单原子催化剂在电催化二氧化碳和水裂解的研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(6): 569-586. [Qiu Z, Yao L H, Yang Z. Recent research progress of metal single-atom catalysts in the electrocatalytic of carbon dioxide and water splitting[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 569-586.]
- [9] Chen X L, Cao Y X, Li F, *et al.* Enzyme-assisted microbial electrosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) via CO₂ bioreduction by engineered *Ralstonia eutropha*[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(5): 4429-4437.
- [10] 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.]
- [11] 唐立平, 张会明, 郭文杰, 等. 一步热聚合法制备 K、Mn 共掺杂 g-C₃N₄ 复合光催化剂应用于 CO₂ 还原 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(1): 43-52. [Tang L P, Zhang H M, Guo W J, *et al.* Preparation of K and Mn-modified g-C₃N₄ photocatalyst by a facile one-pot calcination

- method for enhanced photocatalytic CO₂ reduction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(1): 43–52.]
- [12] 李晓微, 孙宇, 许宪祝. TiO₂/C 复合毫米球的制备及可见光催化活性研究 [J]. *节能技术*, 2014, **32**(6): 538–540. [Li X W, Sun Y, Xu X Z. Preparation and visible light photocatalytic activity of TiO₂/C composite millimetre balls[J]. *Energy Conserv Technol*, 2014, **32**(6): 538–540.]
- [13] Zhang Y F, Yu C, Tan X Y, *et al.* Ni/N-modulated biomass pyrolysis to make carbon-based catalysts for electrochemical CO₂-to-CO conversion[J]. *Nano Energy*, 2024, **126**: 109658.
- [14] Guo M, Zhang Y R, Zhang M Z, *et al.* Abiotic-biotic interfaces and electron transfer pathways in nanomaterial-microorganism biohybrids for efficient CO₂ conversion[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, **12**(3): 112794.
- [15] Sahoo P C, Pant D, Kumar M, *et al.* Unraveling the potential of solar-bioelectrochemical CO₂ conversion for third generation biorefineries[J]. *Curr Opin Electrochem*, 2024, **45**: 101513.
- [16] Gupta P, Singh M, Noori M T, *et al.* Microbial photo electrosynthesis for efficient CO₂ conversion using MXenes: Materials, mechanisms, and applications[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, **12**(3): 113063.
- [17] Sakimoto K K, Kornienko N, Cestellos-Blanco S, *et al.* Physical biology of the materials-microorganism interface[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(6): 1978–1985.
- [18] Kornienko N, Zhang J Z, Sakimoto K P, *et al.* Interfacing nature's catalytic machinery with synthetic materials for semi-artificial photosynthesis[J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, **13**(10): 890–899.
- [19] Reda T, Plugge C M, Abram N J, *et al.* Reversible interconversion of carbon dioxide and formate by an electroactive enzyme[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, **105**(31): 10654–10658.
- [20] Schuchmann K, Müller V. Direct and reversible hydrogenation of CO₂ to formate by a bacterial carbon dioxide reductase[J]. *Science*, 2013, **342**(6164): 1382–1385.
- [21] 李文奇. 类石墨相氮化碳复合材料光催化性能的研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2017. [Li W Q. Study on the photocatalytic properties of graphite like carbon nitride composites[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2017.]
- [22] Liu Z W, Tan L, Liu X M, *et al.* Zn²⁺-assisted photo-thermal therapy for rapid bacteria-killing using biodegradable humic acid encapsulated MOFs[J]. *Colloids Surf B-Biointerfaces*, 2020, **188**: 110781.
- [23] Schejn A, Mazet T, Véronique F, *et al.* Fe₃O₄@ZIF-8: Magnetically recoverable catalysts by loading Fe₃O₄ nanoparticles inside a zinc imidazolate framework[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44**(22): 10136–10140.
- [24] 周一诺. 光驱动酶催化二氧化碳还原复合系统构建 [D]. 天津: 天津大学, 2020. [Zhou Y N. Construction of composite system for light-driven enzyme-catalyzed carbon dioxide reduction[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.]
- [25] Geng J M, Lan Y H, Liu S S, *et al.* Preparation and characterization of TCPP-CaMMT nanocompound and its composite with polypropylene[J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(9): 1428.
- [26] Chang X, Wang Y, Zhou X J, *et al.* ZIF-8-derived carbon-modified g-C₃N₄ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for dye degradation and hydrogen production[J]. *Dalton Trans*, 2021, **50**(47): 17618–17624.
- [27] Attwa M, Said A, Elgamal M, *et al.* Bespoke energetic zeolite imidazolate frameworks-8 (ZIF-8)/ammonium perchlorate nanocomposite: A novel reactive catalyzed high energy dense material with superior decomposition kinetics[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2024, **34**(1): 387–400.
- [28] 李江圆, 李健, 虞昌民, 等. 粉煤灰基 Y 型分子筛的制备及其对 CO₂ 加氢性能的研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 245–253. [Li J Y, Li J, Tuo C M, *et al.* Preparation of fly ash-based Y-type molecular sieves and their performance for CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 245–253.]
- [29] 王诗怡, 罗明生, 张子扬, 等. MOFs 材料在 CO_x 加氢制醇反应中的研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(4): 386–398. [Wang S Y, Luo M S, Zhang Z Y, *et al.* Research progress in the application of MOFs materials in CO_x hydrogenation to alcohols[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 386–398.]
- [30] 曹铭洋, 刘冰, 张泽会, 等. Pd/Zn/C-N 催化 CO₂ 加氢合成甲醇性能研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 473–483. [Cao M Y, Liu B, Zhang Z H, *et al.* The study of CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/Zn/C-N catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 473–483.]
- [31] 王炜泽, 刘璐, 胡延岗, 等. 氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的密度泛函理论研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 419–427. [Wang W Z, Liu L, Hu Y G, *et al.* Density functional theory calculation of CO₂ hydrogenation over single Zr atom incorporated N doped graphene[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 419–427.]

Novel Catalyst Based on MOFs for Photocatalytic Conversion of CO₂ to Formic Acid

CHEN Min^{1,2}, WU Siyi^{1,2}, ZHONG Haojie^{1,2}, HU Jiahuan², FU Yongqian^{1,2}, SUN Xiaolong^{1,2*}

(1. School of Life Sciences, Taizhou University, Taizhou 318000, China; 2. Taizhou Key Laboratory of Biomass Functional Materials Development and Application, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

Abstract: In today's world, global warming, energy shortage and other problems are closely related to carbon dioxide. Metal-organic frameworks (MOFs) materials have structural advantages such as high porosity, large specific surface area and abundant active sites, and have important advantages in the photocatalytic CO₂ conversion process. A new type of photocatalyst (TCPP-C₃N₄/PEI/Rh@ZIF-8) and enzyme catalyst (FDH@ZIF-8) were prepared by MOFs. The Rh-complex was coupled to TCPP-modified g-C₃N₄ photocatalyst (TEOA as electron donor) and formate dehydrogenase (FDH), respectively. The CO₂ was converted by the regeneration of nicotinamide adenine dinucleotide (NADH), and 969.42 μmol·L⁻¹ formic acid was formed in the synthesis system. In the comparison of photocatalysts with free FDH and unconnected PEI, 969.42 μmol·L⁻¹ formic acid produced in FDH@ZIF-8 system is slightly higher than that produced by free FDH and unconnected PEI (934.78 μmol·L⁻¹ and 793.48 μmol·L⁻¹), but the stability and tolerance are greatly improved. Therefore, this work provides a way to explore the development of new catalysts for photocatalytic conversion of CO₂ to efficiently synthesize formic acid.

Key words: photocatalysis; carbon dioxide; catalyst; MOFs; formic acid