



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Towards photocatalytic water splitting in homogeneous solutions using molecular metalloporphyrin photosensitizers and catalysts

Liu, C.

Citation

Liu, C. (2022, June 8). *Towards photocatalytic water splitting in homogeneous solutions using molecular metalloporphyrin photosensitizers and catalysts*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3307681>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3307681>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

总结

人工模拟光合作用是可以帮助我们实现全球“碳中和”的科学挑战之一。至少在未来 30 年内，它仍将是一个重要的研究方向。人工模拟光合作用的总体思路是利用太阳能分解水并将二氧化碳还原为碳燃料或有机产品。考虑到光伏发电会不可避免地导致能量损失，直接用光驱动人工模拟光合作用的反应会比用电驱动更具吸引力，当然如果可以使用地球富含的元素就会更加理想。人们普遍认为，光催化系统至少需要三个组分：光敏剂（PS）、催化剂（Cat）和牺牲电子供体或受体（SE）。在这样的光催化系统中，至少可以确定会有三个电子转移步骤：一个在 SE 和激发的 PS（PS*）之间，一个在光还原或光氧化的 PS 和 Cat 之间，一个在 Cat 和它的底物之间。由于在两个并行的光催化过程中很难研究新组分的稳定性、活性和催化机制，因此半反应通常是研究的首选。此外，自组装或固态组分组成的多相混合光催化系统中反应物种有时难以来识别，相比之下定义明确的均相溶液体系组分更简单，也更适合分子组分的开发。因此，所有本论文中的研究都基于均相光催化系统，为水分解的两个半反应开发分子组分。

尽管 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 基于一种相对稀有的金属，但它是最著名的分子光敏剂之一，能够同时用来驱动析氧反应（OER）和析氢反应（HER）。因此，在本论文中，它被用作标准光敏剂来开发新型的 OER 和 HER 第一周期过渡金属催化剂。另一方面，钴酞菁是一种经过充分研究的光催化 HER 催化剂，它被选为标准的析氢催化剂（HEC），用于开发基于地球富含元素的新型分子光敏剂。我们结合这两种方法来开发基于四碘化卟啉配体的新型催化剂和光敏剂。为了优化光催化系统，需要找到从 SE 到 PS* 的电子转移驱动力和催化剂与氧化或者还原的光敏（PS⁺或 PS⁻）之间的电子转移驱动力的平衡，

我们通过在卟啉分子中苯环的 2, 6 位置添加给电子 (8 个甲氧基或 8 个甲基) 或吸电子 (8 或 16 个氟) 基团, 系统性地改变了卟啉配体的电子丰度 (第 1 章中的图 1.23.)

在第 2 章中, 本文描述了使用这些配体合成一系列四种带四个负电荷的 Ni(II)-卟啉配合物。这些化合物被用作光催化分子催化剂在中性或酸性水溶液中均相催化水氧化。电化学和动力学研究表明, 更多的吸电子取代基增加了镍卟啉配合物的氧化电位, 并控制了光催化条件下的析氧速率。但是必须找到增加氧化电位的平衡点, 一方面使催化 OER 本身拥有更高的驱动力, 另一方面确保电子从催化剂转移到氧化的光敏剂 PS^+ 的驱动力足够高。例如, 当使用 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 作为光敏剂 $S_2O_8^{2-}$ 作为牺牲电子受体时, $[Ni-F16P]^{4-}$ 由于太缺电子阻碍了镍催化剂和光氧化的光敏剂之间的电子转移, 从而使整个光催化系统失活。相较之下, $[Ni-F8P]^{4-}$ 的氧化还原性质更接近最佳值, 使其光催化 OER 具有更优异的活性。重要的是, 这些镍卟啉催化剂在光催化条件下表现出很高的稳定性, 使用 $[Ni-F8P]^{4-}$ 作为催化剂的光催化体系中催化转换数 (TON) 仅被 Ru 基光敏剂的分解限制。这项工作不仅提供了在中性至酸性水溶液中由镍基分子催化剂催化均相光驱动水氧化的罕见例子; 它还为设计光催化水氧化分子催化剂提供了新规则: 催化中心的电子密度应使用适当的取代基进行微调, 用以平衡催化水氧化和从催化剂到 PS^+ 的电子转移驱动力。

在第 3 章中, 本文使用类似的带四个负电荷的 Co(III)-和 Zn(II)-卟啉配合物作为分子催化剂, 用于研究在中性和酸性水溶液中进行的均相光催化析氢反应。尽管已经有许多可以催化 HER 的钴基分子催化剂被报道过, 但不幸的是它们中的大多数都没有针对中性水溶液的条件进行优化。因为只有 pH 7.0 同时适合水氧化和质子还原反应, 是催化水分解全反应的最佳条件。更重要的是, HER 在中性条件下的催化机制不一定与酸性溶液中相同, 因此针对中性条件的催化剂的设计策略可能与用于酸性溶液中的不同。本文发现 Co(III)和 Zn(II)配合物的光催化活性和机理与卟啉环上吸电子或给电子取

代基相关，同时它们还与水溶液的 pH 值相关。在锌配合物系列中，卟啉配体是可以被氧化还原的，尽管锌金属中心的氧化态几乎不会变化，但 $[\text{Zn-F16P}]^4$ 被发现有着显著的光催化 HER 活性。根据电化学分析，最富电子的络合物 $[\text{Co-OMeP}]^3$ 在钴卟啉络合物中具有最高的质子还原驱动力，但仅在 pH 4.1 时观察到相对较高的光催化活性，将钴中心换成锌之后卟啉络合物的催化活性几乎全部消失。在中性条件下，它的活性远低于酸性条件。更有趣的是，它远低于该系列中最缺电子的复合物 $[\text{Co-F16P}]^3$ 的活性。后者的光催化析氢活性在 pH 4.1 时相对较低，但在中性 pH 时表现优异，与在 pH 4.1 下用 $[\text{Co-OMeP}]^3$ 获得的光催化产氢量子产率相当。我们的机理研究表明， $[\text{Co-F16P}]^3$ 被光还原的 PS 还原两次而产生析氢活性，两次还原可能是分别在金属中心和配体上进行的。值得注意的是，当钴中心被锌取代时，催化活性被部分保留了下来。总而言之，这项工作代表了析氢分子催化剂设计策略上的重大进展，因为它表明想要增强 HER 催化剂的催化活性，修饰推电子基团不是必须的。特别是在近-中性水溶液条件下，修饰吸电子基团也可以产生性质优异的催化剂。在旨在 pH 7.0 附近驱动水的全分解的光催化系统中，缺电子钴基析氢催化剂 (HEC)可能是更好选择，而不是通常仅在酸性条件下更具活性的富电子催化剂。

最后在第 4 章中，本文描述了类似的带四个负电荷的 Sn(IV)-卟啉配合物的合成。在钴酞作为标准 HEC 和 TEOA 作为牺牲电子供体条件下，在中性水和乙腈 1:1 的混合溶液中，研究了这一系列锡配合物以及第 3 章中描述的锌类似物的催化 HER 的光敏特性。使用这些新的 PS 分子获得的光催化活性似乎高度依赖于卟啉配体的电子丰度。电化学研究和 DFT 计算表明，所有有光催化活性的系统都遵循还原淬灭途径。对于 Zn-卟啉系列，只有最缺电子的配合物 $[\text{Zn-F16P}]^4$ 的光催化系统有着显著的产氢活性，并体现出较高的活性（光照 20 小时内有 850 的光催化转换数和 59 h^{-1} 的光催化转换率）和非常高的光稳定性：在绿光照射下保持活性超过 100 小时，并且没有观察到明显的

分解。在 Sn-卟啉系列中，两个富电子的配合物[Sn-OMeP]⁴⁺和[Sn-MeP]⁴⁺表现出析氢反应的光敏特性，但在相同条件下系统的活性低于[Zn-F16P]⁴⁺。此外，卟啉配体上，取代基不同的吸电子和给电子能力可以控制配合物的氧化还原性质和三重激发态的能量，从而可以进一步影响催化系统的热力学和电子转移速率。这项工作对于设计和理解非贵金属分子光敏剂析氢机理具有重要意义。它表明在设计分子光敏剂时，必须找到由取代基的给电子和吸电子特性控制的基态 PS 的氧化还原电位和激发态的氧化还原电位之间的平衡，以确保光敏剂相关的电子转移步骤能够高效地进行。

总之，本论文通过对水溶性卟啉配体的设计，开发出了一系列拥有不同电子丰度的非贵金属分子光敏剂和催化剂，并将它们成功应用在了均相光催化水氧化和析氢反应中。与此同时，揭示了不同的电子丰度的光敏剂和催化剂对光催化水氧化和析氢反应的机理和活性的影响，为分子光敏剂和催化剂的开发提供了切实可行的设计策略，也为光催化水分解和人工模拟光合作用领域提供了不可或缺的理论基础。