

上海高研院框架催化材料后修饰研究取得进展

2023-06-29 来源：上海高等研究院

[字体：大 中 小]

 语音播报

近日，中国科学院上海高等研究院研究员曾高峰和副研究员徐庆团队，在共价有机框架（COFs）后修饰用于电催化二氧化碳还原反应方面取得重要进展。相关研究成果以 *Post-synthetic modification of covalent organic frameworks for CO₂ electroreduction* 为题，发表在《自然-通讯》（*Nature Communications*）上。

电催化二氧化碳还原反应（CO₂RR）可以从温室气体中生产高价值产品，为解决二氧化碳高排放提供策略。由于分子的可设计性，COFs是构建CO₂RR催化剂的理想模板。COFs对CO₂RR的催化行为取决于其结构和性质。从结构上看，通过催化中心的类型、连接体分子的电子态以及连接体的多样性来组装不同的催化COFs。通过改变构建单元或连接键，可以调节COFs的相应性质，如CO₂的结合能力和电子导电性。胺键增强了CO₂分子的结合能力，离子型框架可以提高电子导电性和沿框架的电荷转移。然而，由于静电斥力和连接键强度的限制，较难实现直接合成具有胺键和离子型框架的共价有机骨架。

在此背景下，该团队通过多重后修饰方法，构建了具有胺键和离子型骨架的COFs，实现了CO₂RR的高活性以及选择性。其中，Co法拉第效率最高可达97.32%，周转率值为9922.68 h⁻¹，高于原始共价有机骨架和单修饰共价有机骨架。此外，理论计算进一步表明，较高的活性归因于较易由COOH*直接生成*CO。该研究为开发CO₂还原反应的共价有机骨架提供了新见解。

研究在CO₂饱和的KHCO₃水溶液（0.5 M, pH 7.2）中考察催化COFs的CO₂RR性能。研究通过电化学测试发现，在-0.5 ~ -1.0 V范围内，N⁺-NH-COF的FE_{CO}分别为82.56%、88.76%、92.51%、97.32%、90.12%和82.78%，jCO在-1.0 V范围内最高，为28.01 mA cm⁻²，均高于其他COFs。此外，与其他单修饰COFs相比，N⁺-NH-COF展示出更高的TOF值以及更低的Tafel斜率，这表明多层后修饰提高了COF的CO₂RR活性和CO选择性。为了更好地理解COFs的优良催化行为，研究通过电化学活性表面积得到归一化电流密度。N⁺-COF和N⁺-NH-COF的离子化COFs始终表现出比CoTAPP-PATA-COF和NH-COF更高的归一化电流密度，证实了离子化有助于提高COF对CO₂RR的活性。上述研究证明了C-N胺键提高了催化选择性，离子骨架有助于提高活性。此外，理论计算表明M-I-N⁺-NH-COF的*COOH态自由能变化最小，从热力学角度看符合其最佳性能。TDOS表明，Co在M-I-N⁺-COF和M-I-N⁺-NH-COF中的贡献大于M-CoTAPP-PATA-COF和M-NH-COF中的贡献，说明甲基的引入增强了Co原子上的电子密度。

该研究通过多后修饰策略调节COFs的性质（孔隙度、结晶度和电子态），有助于它们对CO₂RR的可调催化性能。离子型骨架和胺键连接的COFs对CO₂RR具有高活性和活性。该工作对COFs及其在电化学储能和转换系统中的应用有了更深入的研究进展。同时，该工作指导科学家构建多层次的合成后修饰COFs，以实现定制活性和高稳定性。

研究工作得到国家自然科学基金、上海市科学技术委员会、中科院青年创新促进会 and 河南省高层次人才国际化培养基金的支持。上海科技大学和河南科技学院的科研人员参与研究。

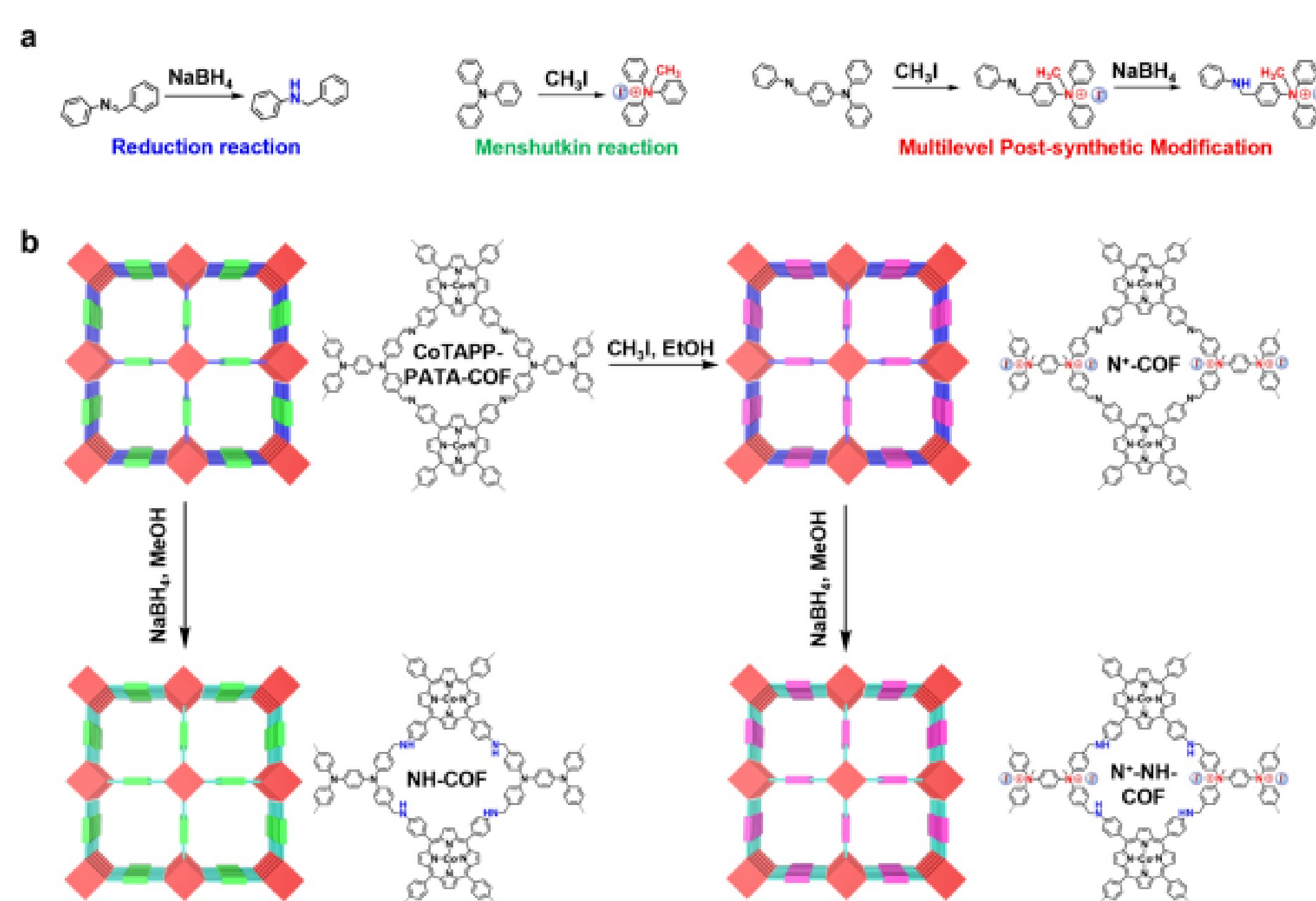
[论文链接](#)


图1. 多级合成后修饰示意图

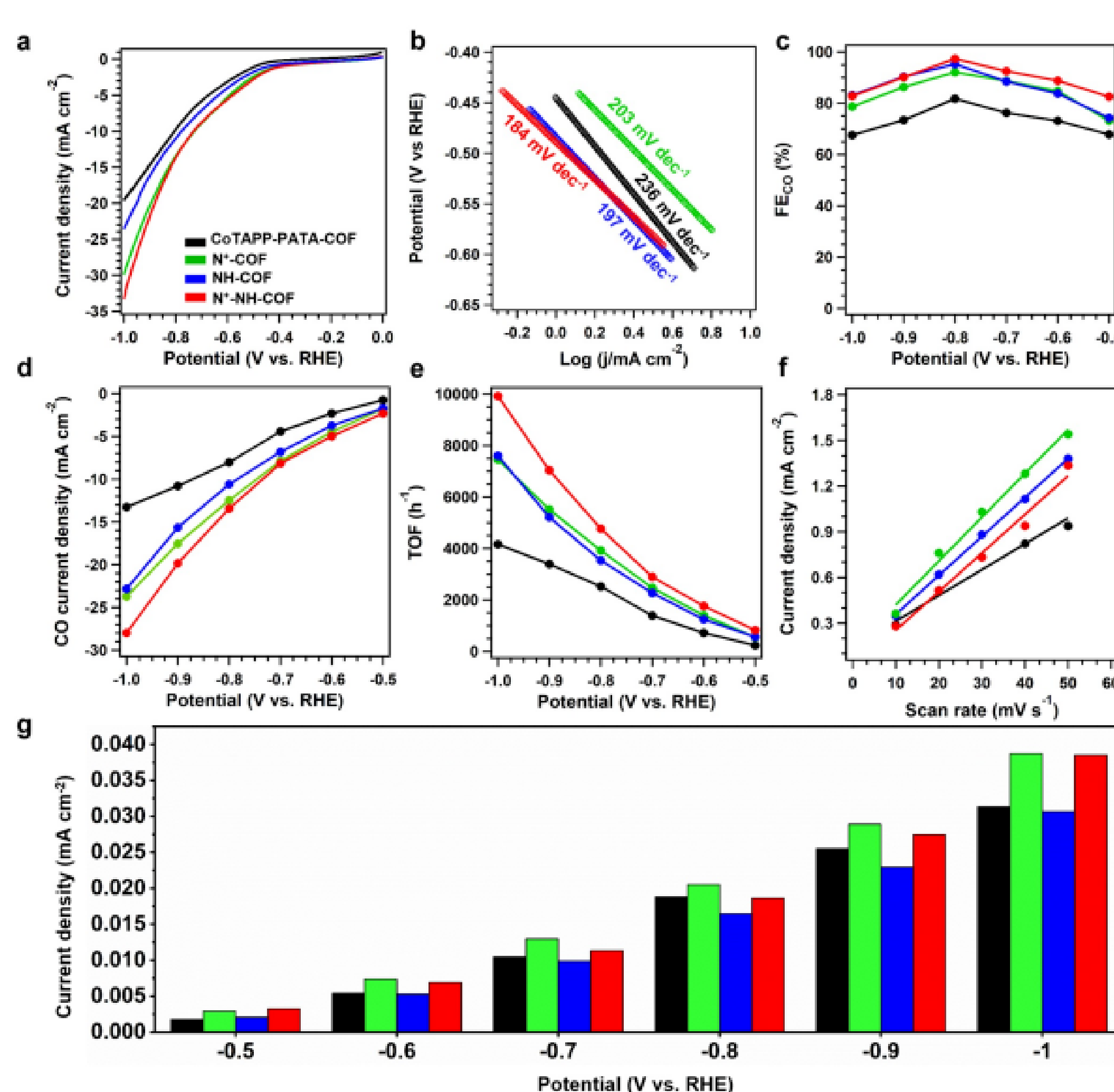


图2. 四种COFs的电化学性能

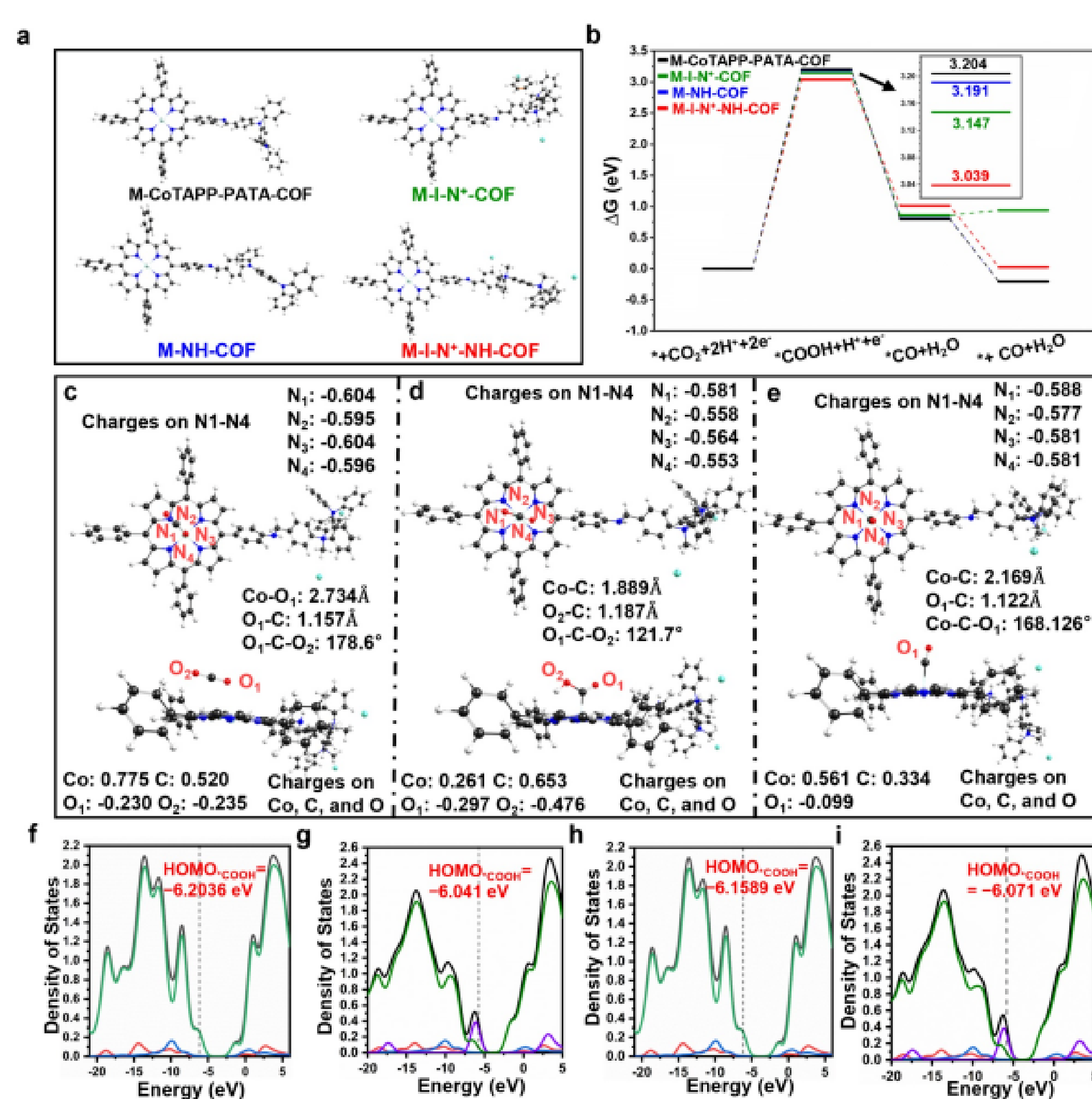


图3. 理论计算图

 责任编辑：倪茜 打印     更多分享

> 上一篇：新疆塔里木志留纪兰多维尔世陆生植物微体化石研究获进展
 > 下一篇：理论物理所在超导量子芯片上模拟黑洞的量子效应研究中获进展



扫一扫在手机打开当前页