

## 生态中心烯烃连接共价有机框架光催化剂研究取得进展

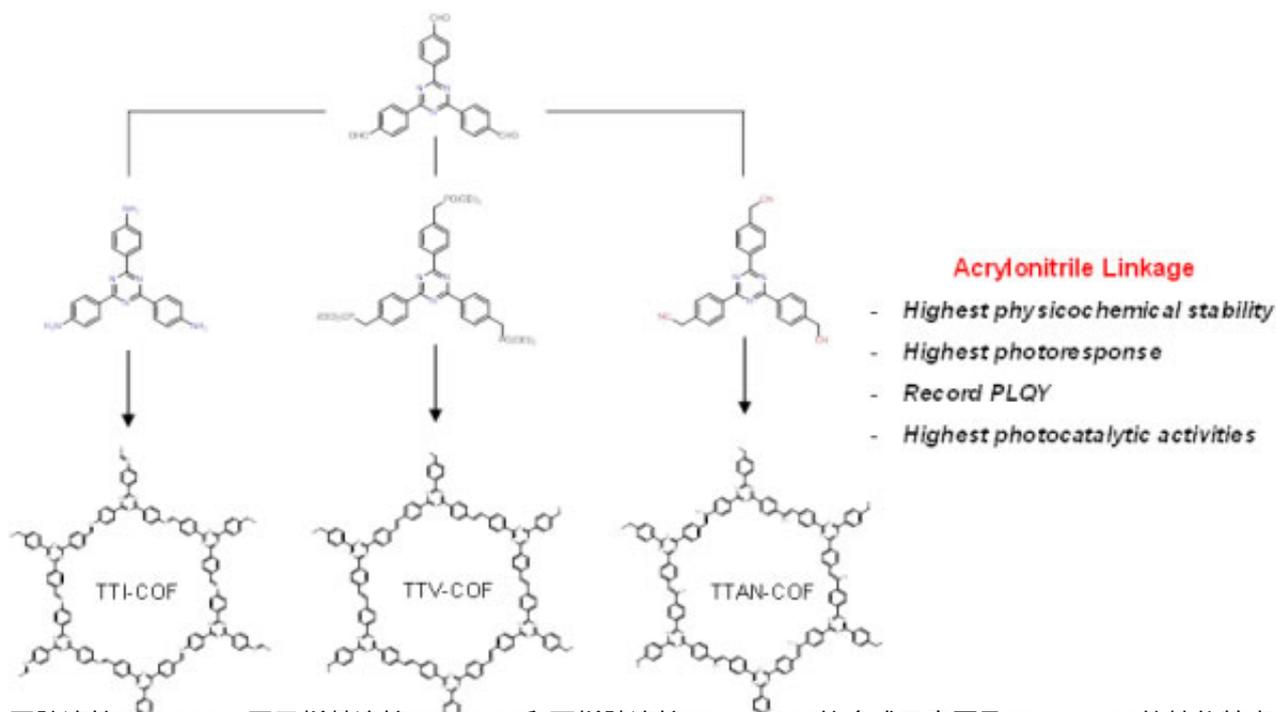
共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 是一类新型的晶态多孔有机聚合物, 在诸多领域均展现出良好的应用前景。近年来, 光催化已成为COFs的重要应用领域, COFs在光催化有机反应、污染物降解、水分解制氢及CO<sub>2</sub>还原等领域得到较多关注。作为COFs的关键组成部分, 连接单元对COFs性能调控至关重要。近期, 一类化学稳定且高度共轭的烯烃连接COFs成为研究焦点, 并在光电领域中展现出应用潜力。其中, 亚乙烯基 (-CH=CH-) 和丙烯腈 [-CH=C(CN)-] 是两类主要的烯烃连接键。普遍认为, 拉电子氰基取代基会削弱COFs烯烃连接的化学稳定性和电子离域使其光催化性能受限, 但两种连接的化学结构与COFs性能之间的构效关系尚不明确。

中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室蔡亚岐研究组通过巧妙的单体和反应设计合成了具有相同三苯基三嗪结构单元的亚胺连接TTI-COF、亚乙烯基连接TTV-COF和丙烯腈连接TTAN-COF, 并对这三种连接单元与性能之间的构效关系展开研究。

性能研究表明, 具有强拉电子氰基取代基的丙烯腈连接TTAN-COF在各方面均表现出优异性能。丙烯腈连接TTAN-COF兼具良好的化学稳定性和光稳定性, 相较之下, TTI-COF的化学稳定性与TTV-COF的光稳定性较弱。TTAN-COF具有更强的光致发光效应、光电响应与光生载流子传导效率。TTAN-COF的固态荧光量子产率 (PLQY) 达35.37%, 未引入荧光发色团即达到已报道COFs中PLQY的最高水准。在光催化析氢反应 (HER) 和苯硼酸氧化羟基化反应中, TTAN-COF均在三种COFs中呈现突出的光催化性能与良好的催化性能持久性。负载3 wt% Pt助催化剂的TTAN-COF在抗坏血酸作牺牲剂时实现了11.94 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>的HER效率, 达到COFs光催化剂中的较高水平。

该研究表明丙烯腈连接对于COFs的光致发光性能和光催化活性均有显著的提升作用, 打破了较弱共轭的丙烯腈连接不利于COFs光电性能这一认知误区。研究预计, 在此基础上, 开展进一步功能化单体设计与氰基取代基的衍生有望发展高性能COFs荧光材料及光催化剂。

近日, 相关研究成果发表在ACS Catalysis上。研究工作得到国家自然科学基金和国家重点研发计划的支持。



亚胺连接TTI-COF、亚乙烯基连接TTV-COF和丙烯腈连接TTAN-COF的合成示意图及TTAN-COF的性能特点

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/185445.html>