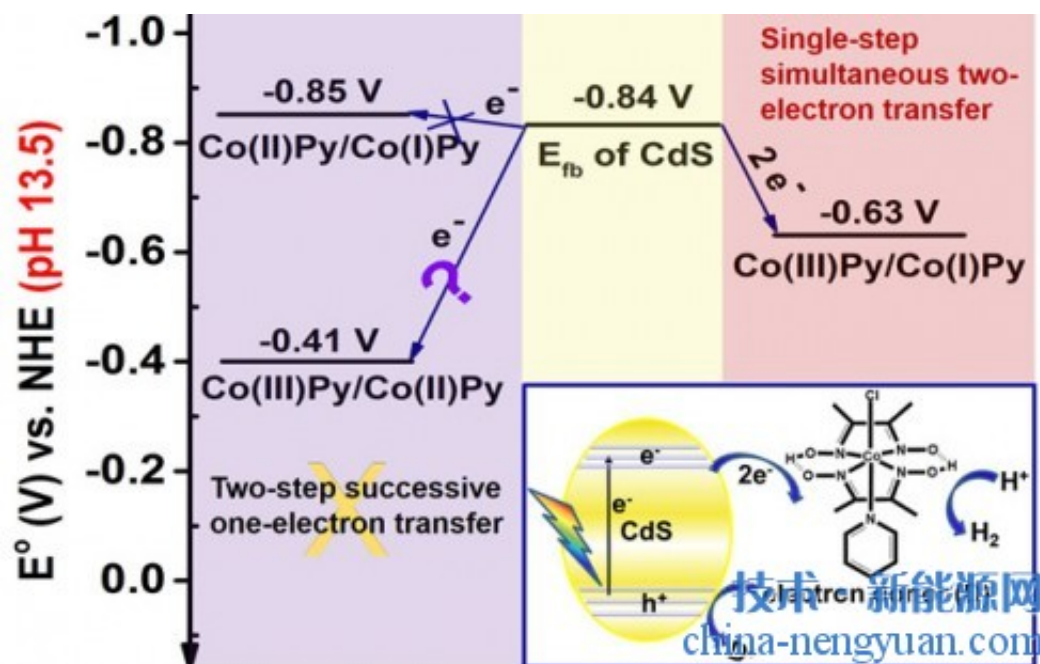


大连化物所发现半导体光催化剂中单步两电子转移机理



近日，中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室及洁净能源国家实验室（筹）太阳能研究部（DNL 16）李灿团队首次揭示了强碱条件下半导体与分子产氢催化剂之间两电子转移机理，相关研究成果以通讯形式发表在《美国化学会志》（Yuxing Xu, Hongxian Han & Can Li etc. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, DOI: 10.1021/jacs.6b04080）上。

该研究团队多年来一直从事半导体与分子催化剂（金属络合物分子）耦合体系的研究，旨在利用半导体的宽光谱吸收和分子产氢(或产氧)催化剂的高活性构建高效的光催化分解水产氢体系（*J. Catal.*, 2011, 281, 318；*ChemSusChem*, 2012, 5, 849；*Chem. Commun.*, 2012, 48, 988；*Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 2355；*J. Catal.*, 2016, 338, 168）。

太阳能光催化分解水是一个涉及多电子转移的光化学反应过程，对于许多光催化体系的光生电子在半导体与催化剂之间的电荷转移机理并不明确。科研人员通过对CoPy/CdS体系的电子转移热力学和动力学分析，结合电子自旋共振和紫外-可见吸收对钴络合物中间物种表征发现：当pH=13.5时，如果电子由CdS到Co(III)Py转移经由两步的单电子转移过程，即Co(III)Py—Co(II)Py—Co(I)Py，第二个光生电子从CdS转移到Co(II)Py，生成催化质子还原产氢不可避免的中间物种Co(I)Py热力学驱动力不足，无法解释在强碱条件下观察到的产氢实验结果；而单步的两电子转移路径，即Co(III)Py—Co(I)Py，使Co(I)Py的生成成为可能，并最终实现催化质子还原制氢。该发现不仅揭示了半导体与分子催化剂之间可能的多电子转移过程，而且为基于多电子转移机理构建高效光催化体系提供了新的研究思路。

该工作得到了科技部“973”项目、国家自然科学基金和教育部能源材料化学协同创新中心(iChEM)的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98285.html>