



仿生自组装超分子球形色素体纳米胶束用于水相选择性 CO₂ 还原

朱亚杰^{1,2}, 于军来¹, 田佳^{1,2*}

1. 中国科学院上海有机化学研究所, 中国科学院有机功能分子合成与组装化学重点实验室, 上海 200032;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: tianjia@sioc.ac.cn

Bio-inspired self-assembly of supramolecular spherical chromatophore nanomicelles for selective CO₂ reduction in water

Yajie Zhu^{1,2}, Junlai Yu¹ & Jia Tian^{1,2*}

¹ CAS Key Laboratory of Synthetic and Self-Assembly Chemistry for Organic Functional Molecules, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: tianjia@sioc.ac.cn

doi: [10.1360/TB-2023-0589](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0589)

光合作用为生命提供了物质和能量基础,被认为是地球上最重要的化学反应^[1]. 在光合细菌、藻类、高等植物等天然的光合系统中,各类分子通过超分子相互作用形成多级组装结构并在空间有序排列,构建了精妙复杂的光捕获系统和光催化反应中心,进而实现了高效的光捕获、精确的电子传递和特定的催化功能^[2]. 然而,由于天然光合系统产生的能量需供给诸多生命过程,其催化中心数量有限且距离光敏系统较远,导致光能-化学能转化的总量子效率低于0.1%~1%(植物全年平均~0.1%,收获季节~1%)^[3]. 模拟自然发展可以通过“零碳循环”途径将太阳能转化为化学能并储存的高效人工光合系统是缓解能源危机和碳排放的有效手段. 为了实现这一目标,需要深入研究天然光合作用系统,不断探索新的材料合成表征方法并设计新型催化体系以提高人工光合系统的效率. 其中,如何利用合成化学和超分子组装手段通过“自下而上”的策略模拟天然光合系统中的关键分子基元及精妙组装结构,进而仿生构建人工光合组装体系并最终实现光能向化学能的高效转化与储存,是当今极具挑战性的研究热点^[4-6].

近年来,由于超分子化学在自组装、分子识别、生物功能结构模拟等方面的研究进展,基于弱相互作用构筑人工光合体系逐渐成为研究热点. 近期,受天然光合紫细菌球形色素体启发,本课题组^[7]基于超分子自组装策略创制了水相仿生球形光合色素体纳米胶束系统,并用于光促CO₂选择性催

化转化. 我们设计的两亲性三嵌段卟啉基超分子单体经亲疏水作用、分子间氢键作用及 π - π 堆积作用,在水相组装成为球形胶束(图1). 通过透射电子显微镜(TEM)、高分辨扫描透射电子显微镜(HR-STEM)、溶液相动态光散射(DLS)、小角X射线散射(SAXS)、原子力显微镜(AFM)、冷冻透射电子显微镜(Cryo-TEM)及单颗粒分析技术进行了系统表征,证明了其在水溶液中可以自发形成直径为14 nm左右,且粒径分布均一的球形纳米胶束结构. 进一步研究发现,该球形胶束表面存在卟啉环形阵列亚结构,HR-STEM图像显示其环形结构直径为4.1 nm,与液相Cryo-TEM单颗粒分析表征结果4.2 nm相符. 由于球形胶束表面的环形卟啉阵列为电正性,我们选取电负性的四磺酸卟啉Co配合物作为催化剂;在静电力作用下,二者空间距离被拉近,从而有利于提高光敏剂向催化剂的电子传输效率. 研究发现,所得催化体系在可见光照射下,可连续30 d将CO₂还原为CH₄(转化数TON > 6600, CO₂至CH₄电子选择性>89%);长效实验及300次循环实验表明,该体系催化稳定性极其优异. 上述实验数据证明,本项研究的球形胶束色素体具有明显的光吸收天线效应及强大的抗光漂白能力. 同时发现,随芳酰胺片段的增长,体系的催化效率及产物选择性明显增加,这是由于电子在所得球形胶束表面的离域效应更加明显,导致电子向催化剂跃迁的效率显著提升. 另外,该体系具有将大气中低浓度CO₂(约410 ppm)还原为CH₄的能力. 我们通过同位素标记实验、稳态及超快吸

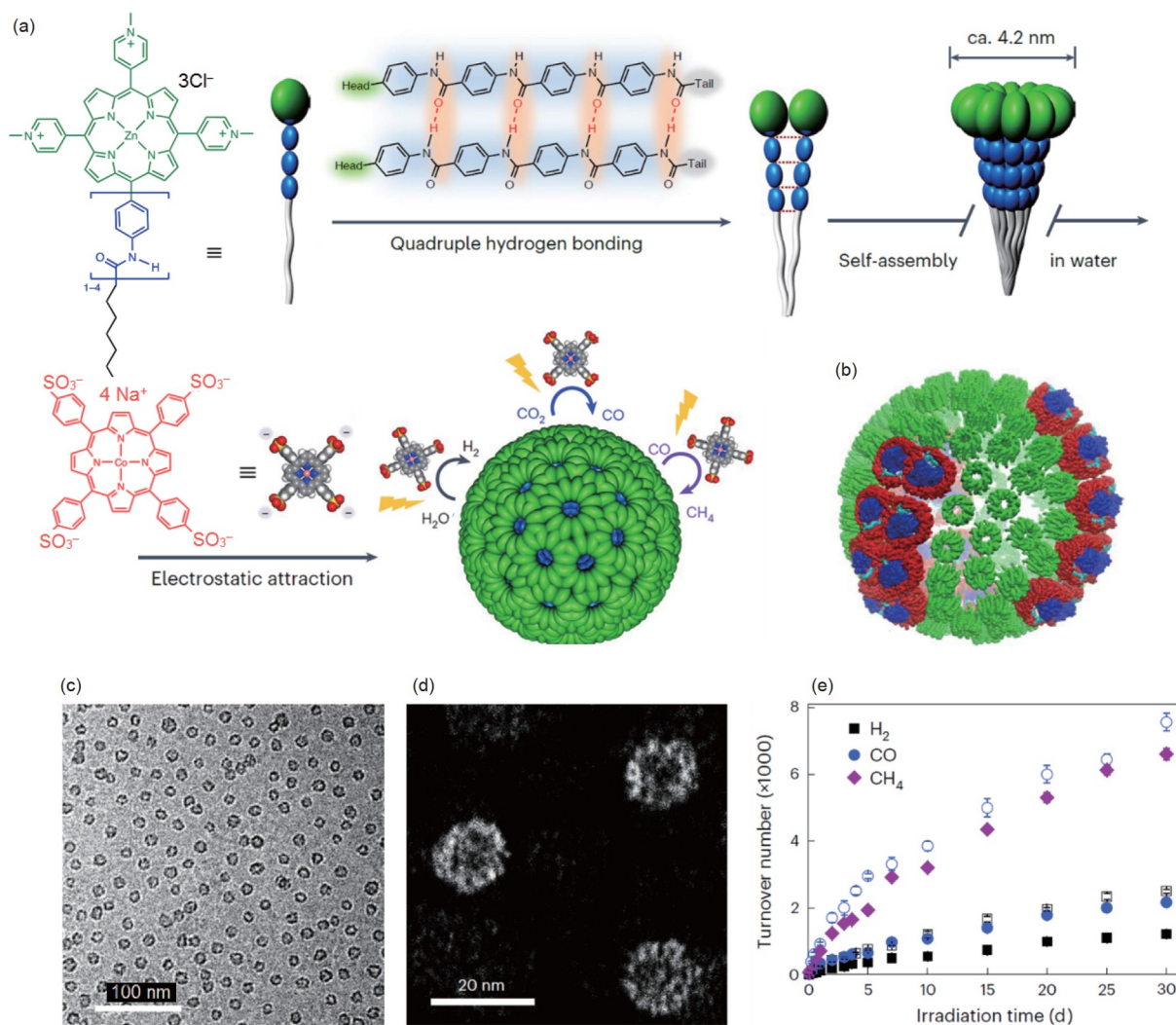


图 1 (网络版彩色)超分子球形色素体纳米胶束的自组装、表征及催化功能^[7]. (a) 超分子球形纳米胶束组装过程及光催化CO₂还原示意图; (b) 天然光合紫细菌*R. sphaeroides*球形色素体结构; (c), (d) 球形胶束的Cryo-TEM及HR-STEM照片; (e) 水相30 d连续可见光催化CO₂还原制CH₄实验. Copyright © 2023 Springer Nature

Figure 1 (Color online) Self-assembly, characterization, and catalytic function of supramolecular spherical chromatophore nanomicelles^[7]. (a) Schematic diagram of the assembly process of supramolecular spherical chromatophore nanomicelles and photocatalytic CO₂ reduction; (b) Structure of the natural photosynthetic purple bacterium *R. sphaeroides* spherical chromatophore; (c), (d) Cryo-TEM and HR-STEM images of spherical chromatophore; (e) visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ in water over 30 d. Copyright © 2023 Springer Nature

收光谱及密度泛函理论(DFT)计算辅助, 提出并证明了光催化CO₂生成CH₄的两步式反应机理: 阶段1, CO₂分子被TSPP-Co吸附并经2e⁻还原过程生成CO中间体; 阶段2, CO与TSPP-Co结合后历经6e⁻还原过程生成CH₄. 当以CO为反应底物时, 其在初始24 h内CH₄产率> 13000 μmol h⁻¹ g⁻¹, 量子产率高达5.6%, 证实还原过程经历CO中间体阶段. 同时, 我们提出了“分子围栏”与“限域催化”效应, 即TSPP-Co结合底物分子(CO₂或CO)后, 底物分子以三明治夹层形式被TSPP-Co掩盖于球形胶束表面的环形卟啉阵列空腔, 当底物转化为CH₄后, 由于CH₄与TSPP-Co的结合能力显著降低, CH₄从分子围栏内

逸出(图2).

本工作通过超分子自组装策略精确模拟天然色素体吸光结构, 详细表征了组装体及其表面卟啉环形阵列亚结构, 系统研究了球形胶束与催化剂、底物间的相互作用与催化过程, 实现了CO₂至CH₄的高效、高选择性光催化转化; 该成果为构建水相超分子光催化体系进而实现CO₂分子能源转化提供了新思路. 我们认为, 由于该球形胶束拥有优异的吸光能力、催化性能和反应稳定性, 其未来在实现“光催化CO₂还原为多碳产物”及“构筑全反应型人工光合系统”中具有良好的应用前景.

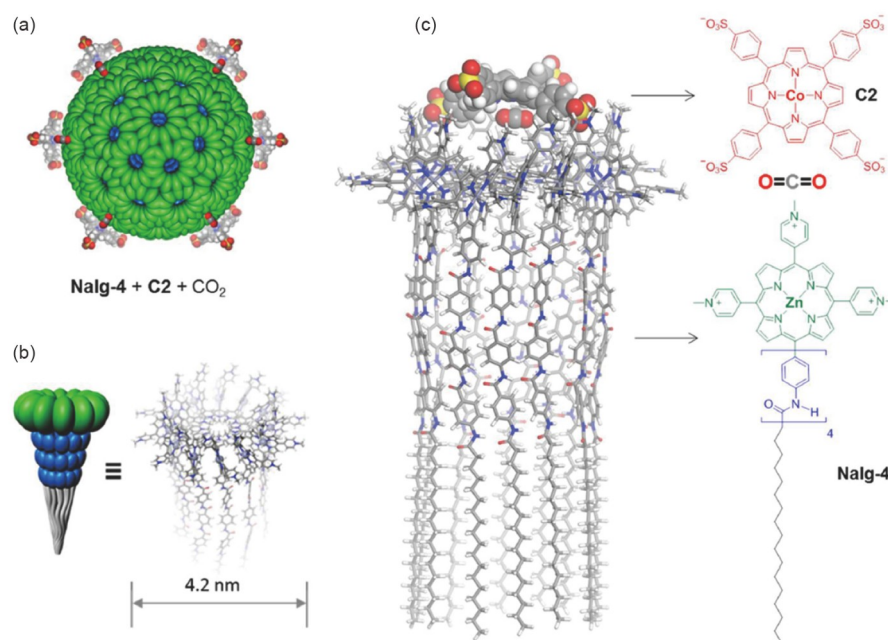


图 2 (网络版彩色)人工球形色素体纳米胶束的组装限域催化结构^[7]. (a) 球形纳米胶束与催化剂结合示意图; (b) 组装形成的12卟啉环阵列锥形体结构; (c) 组装限域效应形成的纳米“分子围栏”结构促进光催化CO₂还原示意图. Copyright © 2023 Springer Nature

Figure 2 (Color online) Illustration of the assembly-induced confinement of the catalytic structure of artificial spherical chromatophore nanomicelles^[7]. (a) Schematic diagram of the assembly of spherical nanomicelles and catalysts; (b) Assembly-induced 12-porphyrin cyclic array conical structure; (c) Illustration of the nano “molecular fence” structure formed by the assembly-restricted effect for promoted photocatalytic CO₂ reduction. Copyright © 2023 Springer Nature

推荐阅读文献

- 1 Tian J, Yu J, Tang Q, et al. Self-assembled supramolecular materials for photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction. *Mater Futures*, 2022, 1: 042104
- 2 Barber J. Photosynthetic energy conversion: Natural and artificial. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 185–196
- 3 Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, 2011, 332: 805–809
- 4 Tian J, Xie S H, Borucu U, et al. High-resolution cryo-electron microscopy structure of block copolymer nanofibres with a crystalline core. *Nat Mater*, 2023, 22: 786–792
- 5 Tian J, Zhang Y, Du L, et al. Tailored self-assembled photocatalytic nanofibres for visible-light-driven hydrogen production. *Nat Chem*, 2020, 12: 1150–1156
- 6 Tian J, Xu Z Y, Zhang D W, et al. Supramolecular metal-organic frameworks that display high homogeneous and heterogeneous photocatalytic activity for H₂ production. *Nat Commun*, 2016, 7: 11580
- 7 Yu J, Huang L, Tang Q, et al. Artificial spherical chromatophore nanomicelles for selective CO₂ reduction in water. *Nat Catal*, 2023, 6: 464–475