



水氧化催化剂的研究进展

施华韵, 鲁统部*

中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275

* 联系人, E-mail: lutongbu@mail.sysu.edu.cn

2013-08-09 收稿, 2013-09-22 接受, 2014-02-24 网络版发表

国家自然科学基金重点项目(21331007)资助

摘要 通过光解水获取清洁能源氢气是缓解人类能源紧缺的重要途径, 而水的氧化作为该反应的瓶颈限制着光解水的实现. 科研工作者致力于该领域的研究并取得了一定的进展. 本文结合水氧化催化剂的研究进展, 从金属中心和配体的选择、空间结构的影响和自组装的优势等 4 个方面介绍了水氧化催化剂的研究进展.

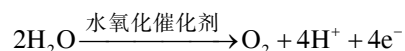
关键词

水氧化催化剂
光解水
能源

化石能源短缺与温室气体效应是当今社会发展所面临的全球性挑战, 寻找清洁可再生新能源以代替化石能源已成为科学家们最重要的研究任务之一. 太阳光以 1.2×10^5 TW 的持续功率辐射到地球表面, 极大地超过了现今世界 17 TW/年的能源需求^[1]. 据估计, 太阳 1 h 内辐射到地球表面的能量可供人类使用一年^[2]. 因此, 太阳能的高效利用受到了人们的广泛关注. 然而, 太阳能虽然丰富却在时空上分布不均, 这极大地限制了对它的直接利用^[1]. 自然界中, 绿色植物等将光能转化为化学能并释放出氧气的合作用给了科学家很大的启发. 他们希望通过模拟光合作用制备清洁能源, 实现对太阳能的大规模利用. 由于燃料属于还原剂, 所以制备燃料时需要大量电子, 水则是这些电子最理想的来源^[3]. 同时, 光解水的产物是清洁的氢气和生物生存所必需的氧气, 不会对环境造成任何污染. 因此, 光解水的研究成为模拟光合作用研究中最重要研究方向之一.

水的光解主要分为 3 个步骤^[3]: 光子的捕获、电子的转移、以及质子的还原与水的氧化. 其中, 水的催化氧化已经成为了构建人造光合系统的瓶颈. 迄今为止, 只有少量结构明确的催化剂能像光合系统 II 中的放氧中心一样在光照的条件下催化氧化水得到氧气^[4]. 水的氧化反应是绿色植物光合系统 II(PSII)

的终端反应^[4], 它是由含 CaMn_4O_x 金属簇的释氧中心(OEC)催化完成的^[2], 其重要性在于为后续反应提供必需的电子和质子^[5]:



水的氧化反应是吸热反应, 在 pH 0 时, 水的氧化电位 $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23$ V, 因为涉及 4e^- 和 4H^+ 的转移及 O-O 键的形成而显得复杂^[6], 催化过程中产生的不稳定高价金属氧代中间体也为反应机理的研究增加了不少难度^[2]. 出于对清洁和可再生能源的迫切需求和人类模仿自然反应的本能愿望^[5], 越来越多的科研工作者投身到水催化氧化的研究中. 自 1982 年首例具有催化活性的均相水氧化催化剂“blue dimer”(双核联吡啶钌配合物)被报道以来^[7,8], 含 Ru, Ir, Mn, Co, Fe 和 Cu 的配合物及半导体氧化物不断地被合成, 催化效率的提升和反应机理的探索得到快速的发展.

本文关注了近年来报道的水氧化催化剂研究的进展, 主要是具有催化活性的金属配合物, 根据其研究对象的不同对其进行归纳总结, 从金属中心的选择、配体的选择、空间结构的影响和自组装的优势等 4 个方面介绍了水氧化催化剂的研究进展和发展趋势.

引用格式: 施华韵, 鲁统部. 水氧化催化剂的研究进展. 科学通报, 2014, 59: 1603–1616

Shi H Y, Lu T B. Progress in water oxidation catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 1603–1616, doi: 10.1360/972013-906

1 金属活性中心的选择

无论是对于自然界的 OEC 还是人工合成的催化剂, 金属离子都扮演着极为重要的角色. 不同金属的选择直接影响了催化剂的活性.

(i) 含 Mn 的水氧化催化剂. 对功能的模仿往往始于对结构的模仿. 由于光合系统 II 中 OEC 的核心是 CaMn_4O_x 金属簇^[1], 且根据人们对 OEC 催化水氧化机理的探索推断 Mn(4) 是水氧化的活性位点. 所以, 人工模拟水氧化催化剂的研究最早多集中于对含 Mn 的化合物的研究. 但到目前为止, 真正具有催化活性的含 Mn 催化剂仍然较少, 且催化能力较差, 具有高催化效率的 Mn 催化剂尚未见报道.

1999 年, Limburg 研究组^[9]模仿 OEC 的氧桥结构合成了 $[\text{H}_2\text{O}(\text{terpy})\text{Mn}(\text{O})_2\text{Mn}(\text{terpy})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$ (**1**) (terpy=三联吡啶, 图 1(a)), 加入次氯酸钠后有氧气放出, 总的转化数 TON 为 4. 同位素标记实验表明水是氧气的来源. 这是首例含氧桥双核 Mn 的释氧功能模型. 2012 年, Yamazaki 研究组^[10]对配体 terpy 的 4 号位进行取代修饰, 发现当取代基为 MeO 和 PrO 时, $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ 中 $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}$ 与 $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O}$ 键长出现差异, 其催化活性也发生了较大的变化. 将催化剂 **1** 吸附在固体介质如云母或高岭石上^[11], 可以防止加入的氧化剂局部浓度过大而分解催化剂生成 MnO_4^- , 增强催化剂活性, TON 值可分别达到 15 与 17.

研究含 Mn 催化剂的意义更多的在于对光合系统 II 的催化机理的探索. Naruta 研究组^[12]借助双核 Mn 的四烷基卟啉配合物(**2**)首次阐明 $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ 参与了 O-O 的形成(图 1(b)). Tsui 研究组^[13]利用有机配体固定 $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{Ca}$ 中的 3 个 Mn, 改变第 4 个金属以探索 Ca 在 OEC 的作用. 研究发现, 只有还原性质与 Ca 相似的 Sr 取代 Ca 后才能使催化剂保持催化活性, 他们推测, Ca 在催化过程中可能起到了调节金属簇还

原性的作用. 这些研究加深了人们对光合系统 II 催化机理的认识.

(ii) 含 Ru 的水氧化催化剂. 1982 年, Meyer 研究组^[7,8]报道了因其特征的深蓝色而被称为“blue dimer”的双核 Ru 配合物 **3**(图 1(c))的合成、结构和电化学性质, 这是首例报道的均相水氧化催化剂. 该二聚物包含 2 个 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}_2$ 和 2 个经由氧桥键相连的 Ru 中心, Ru 中心的其余位置与 bpy(二联吡啶)配位. 相对于氧桥键, 水处于顺式, 其扭转角为 65.7° . 当过量 Ce^{IV} 存在下, 它可以催化氧化水生成氧气, $\text{TON}=13.2$. 反应中的慢速步骤是 $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-O-Ru}^{\text{III}}$ 到可以放氧的更高氧化态的氧化. 同位素实验结果表明放氧过程很可能是分子间的水亲核进攻(WNA)过程, 但其机理仍存在争议.

由于 Ru 可形成的氧化态较多, 容易形成配合物, 且 $\text{Ru}=\text{O}$ 具有结构上的惰性和丰富的氧化性, 使 Ru 配合物具有较强的催化活性. 在“blue dimer”之后, 单核、双核及多核含 Ru 的催化剂不断被报道, 成为目前合成最多、活性最强、研究最深入的水氧化催化剂. 其中, Meyer, Sun, Llobet, Fujita 等人都在该领域作出了较大贡献.

双核 Ru 催化剂. 双核 Ru 催化剂发展历史悠久, Meyer 研究组^[7,8]在 20 世纪 80 年代就合成了有催化活性的多吡啶钌配合物“blue dimer”. 之后, Yagi 研究组^[14,15]用全氟磺酸聚合物为载体对其进行水氧化实验, 结果发现, 加入过量 Ce^{IV} 后, 虽然氧气的生成速率小于均相条件, 但线性远强于均相. 这说明异相催化时因催化剂不易扩散而使失活现象减弱.

催化剂 **3** 在加入过量 Ce^{IV} 后容易失活, 是由于双核结构的解体引起的. 为了改善双核配合物的稳定性, Llobet 研究组^[16]提出一种新思路, 用其他稳定且刚性的桥连配体代替氧桥基团, 从而避免催化剂的还原性裂解失活. 而且, 也可避免高价态时分子内 2

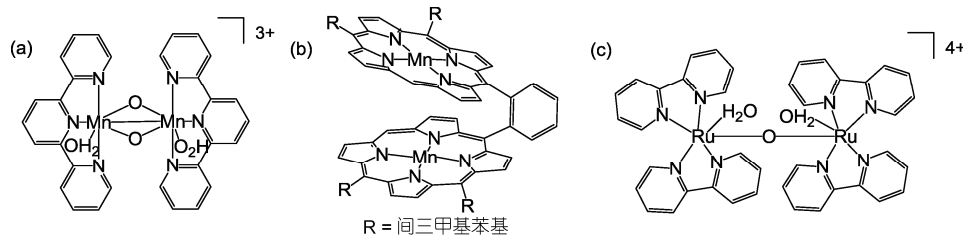


图 1 (a) $[\text{H}_2\text{O}(\text{terpy})\text{Mn}(\text{O})_2\text{Mn}(\text{terpy})\text{OH}_2](\text{NO}_3)_3$ (**1**), (b) 双核 Mn 的四烷基卟啉配合物(**2**)和(c) “blue dimer”**3** 的结构式

个金属氧基团(oxo group)可能存在的顺反异构化^[17], 2个金属氧基团可被固定于相近的位置, 有利于分子内 O-O 的形成. 为满足这些要求, Llobet 研究组^[18]选择 Hbbp(2,2-二吡啶吡唑)作为桥配体, 同时以 trpy(三联吡啶)作为经向配体并使水分子处于顺式, 合成了含刚性桥连配体的双核 Ru 配合物 *cis*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺(4)(图 2(a))^[16]. 从氧标记实验可以清楚地看出体系发生了分子内 2 个 M-O 片段的相互作用(I2M)的过程, 在室温下当 pH 1 时, 加入过量 Ce^{IV} 可迅速产生氧气, TON 在最优条件下接近 200.

此后, 许多具有高催化 TON 的双核 Ru 催化剂被报道. 当 pH 4 时, 沉积于掺锡氧化锡(ITO)电极表面的配合物 [Ru₂^{II}(OH)₂(3,6-*t*Bu₂qui)₂(btpyan)](SbF₆)₂(3,6-*t*Bu₂qui=3,6-二叔丁基邻苯醌; btpyan=1,8-二(2,2':6',2'')三吡啶蒽)(5)在外加电压下催化水的氧化^[19](图 2(b)), 40 h 内 TON 可达 33500, 效率为 95%. 然而该催化剂是否能催化化学氧化剂氧化水尚未被报道. Sun 研究组^[20]在 2013 年发表了目前 TON 值最高的催化剂. 该催化剂是由柔性桥配体连接而成的双核 Ru 配合物 6(图 2(c)), 可迅速催化 Ce^{IV} 氧化水. 过量的氧化剂会缓慢分解催化剂, 使其活性降低, 但如果每次都使用少量氧化剂, 氧气又能被释放. 因此, 可以通过控制催化剂与氧化剂的浓度以获得最佳的

催化条件. 当加入的催化剂与氧化剂浓度分别为 2.5×10⁻⁸ mol L⁻¹ 及 10×10⁻³ mol L⁻¹ 时, 其 TON 值最高, 达到 42840, 初始的反应转化频率(TOF)值也高达 40 s⁻¹.

单核 Ru 催化剂. 在单核 Ru 催化剂中, 亦不乏高效的催化剂. Meyer 研究组^[21]以磷酸根为锚定基团将单核 Ru 催化剂 [Ru(Mebimpy)(4,4'-(PO₃H₂-CH₂)₂bpy)(OH₂)]²⁺ (Mebimpy=2,6-二(1-甲基苯并咪唑基 2-)吡啶)(7)固定在 ITO 电极表面, 电解 12 h 后, TON 接近 400. 不但催化效率提高, 而且也证明水的催化氧化可以在非水体系中进行. Fujita 研究组^[22]报道的化合物 *d*-[Ru(tpy)(pynap)(OH₂)]²⁺ (pynap=1,8-二氮杂萘; tpy=三联吡啶)(8)催化活性较高, TON 值超过 3200, 氧气释放的初始速率为 1.8×10⁻² s⁻¹(图 3(a)). Åkermark 研究组^[23]在 2012 年合成的配合物 9(图 3(b))中引入兼具氧化还原及质子转移性能的咪唑基团, 可以同时进行电子与质子的转移, 避免了高能中间体的产生, 它可以在中性条件下催化水的氧化. 特别是当配体中也含有羰基时, 33 nmol 的催化剂和 10 nmol 的氧化剂 [Ru(bpy)₃]³⁺ 在 15 min 内其 TON 可达到 4000, 初始 TOF 大于 7 s⁻¹.

Sun 研究组^[24]将分子水氧化催化剂 Ru(II)(bda)(4-picoline)L(H₂bda(核)=吡啶-6,6'-二羧酸; L=N-(3-

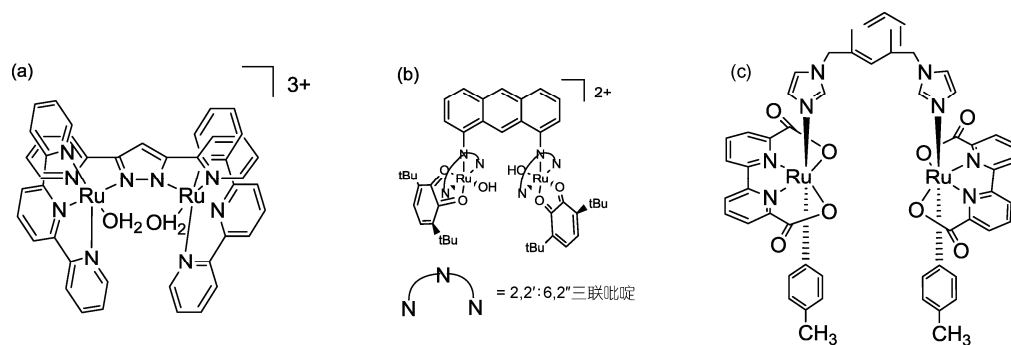


图 2 (a) *cis*-[Ru₂(bpp)(trpy)₂(H₂O)₂]³⁺(4), (b) [Ru₂^{II}(OH)₂(3,6-*t*Bu₂qui)₂(btpyan)](SbF₆)₂(5)和(c)催化剂 6 的结构式

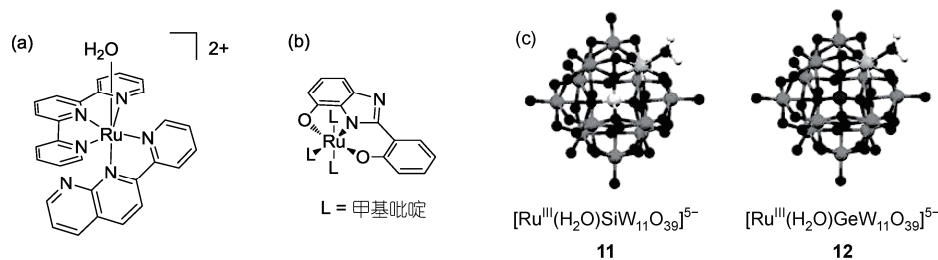


图 3 (a) *d*-[Ru(tpy)(pynap)(OH₂)]²⁺(8)和(b)催化剂 9 的结构式; (c) 催化剂 11 和 12 阴离子的晶体结构

(三乙氧基硅甲基)丙基)异烟酰胺; 4-picoline=甲基吡啶)(**10**)与光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4-(\text{PO}_3\text{H}_2)_2\text{bpy})]\text{Br}_2$ 同时结合于表面附着 TiO_2 微粒的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上, 以此作为工作电极, 可实现可见光分解水, 其光电流超过 1.7 mA cm^{-2} .

单核 Ru 催化剂的优势在于结构简单, 便于机理的探索. Fukuzumi 研究组^[25]采用纯无机配体以避免有机配体被氧化后引起的催化剂失活, 合成了配合物 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ (**11**) 和 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ (**12**)并阐述了其催化机理(图 3(c)). $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OH}_2$ 在 Ce^{IV} 的氧化下失去电子和质子形成 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$, $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ 在水的进攻下形成 $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OOH}$, $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{OOH}$ 在 Ce^{IV} 的氧化下可形成 $\text{Ru}^{\text{V}}-\text{OOH}$, 最终借助 H^+ 和氧气分离的驱动力释放氧气完成循环. 后者的催化速度约为前者的 1.5 倍, 可能是 Ge 的电负性更强引起的.

多核 Ru 催化剂. OEC 含有带 Mn_4 金属簇, 故 Hill 研究组^[26]报道了与之结构相似的四核 Ru 均相催化剂 $\text{Rb}_8\text{K}_2[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**13**) (图 4(a)), 该配合物不易被水解和氧化, 因此, 它既能在 pH 7 的水溶液中高效催化水氧化, 也能在催化循环过程中保持稳定. 随后, Bonchio 研究组^[27]也设计了以多金属氧酸盐(POM)封装的含四 Ru 核心的纯无机催化剂 $\text{Cs}_{10}[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ (**14**) (图 4(b)). 催化循环中, 该配合物中起始核心 $[\text{Ru}^{\text{IV}}-\text{OH}_2]_4$ 被连续氧化 4 次, 形成 $[\text{Ru}^{\text{V}}-\text{OH}]_4$, 后者经由水进攻形成过氧化物中间体, 并释放氧气. 由于配体的惰性及提纯的困难, 多核 Ru 催化剂的制备也是科学家们面临的问题. Bonchio 和 Hill 分别使用了不同的方法来制备具有相同结构的催化剂. 其中 Bonchio 研究组^[27]以 $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 为原料, 而 Hill 研究组^[26]用 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来合成.

(iii) 含 Ir 的水氧化催化剂. Ru 催化剂虽然具

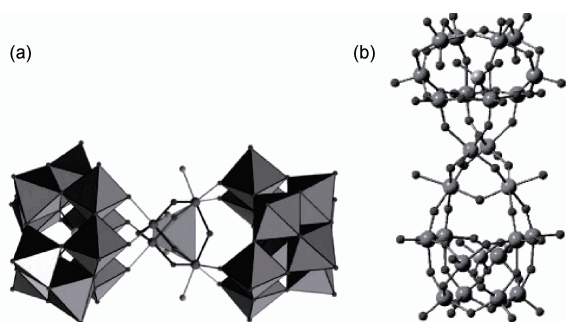


图 4 催化剂 **13**^[26](a)和 **14**^[27](b)的结构式

有很好的催化活性, 但由于 Ru 的稀有和贵重限制了含 Ru 催化剂的大规模应用. 因此, 人们开始探索其他金属作为催化活性中心的可能.

2008 年, Bernhard 研究组^[28]报道了具有催化活性的单核 Ir 配合物 $[\text{Ir}^{\text{III}}(2\text{-ph-py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (2-ph-py=2-苯基吡啶)(**15**) (图 5). 其结构与 Meyer 研究组^[17]几年前报道的无催化活性的 $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 结构相似, 但以过量 Ce^{IV} 做氧化剂时其 TON 可达 2500, 催化效率约为 66%. 该催化剂还有结构简单、稳定、易溶于水的优势, 而且当 2-ph-py 上取代不同基团时, 其氧化电位也会发生改变. 但该体系需大约一周才能完成反应, 比起 Ru 催化剂可在 1 h 内完成显得很慢.

Crabtree 研究组^[29]合成了一系列半三明治型含 Ir 均相水氧化催化剂, 引入五甲基环戊二烯基(Cp^*)或环戊二烯基(Cp)以提供富电子环境, 稳定反应所需的高价态中间体. 其中三水合配合物 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (**16**) (图 6(a)) 及双核配合物 $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-OH})_3]\text{OH}$ (**17**) (图 6(b)) 在加入 Ce^{IV} 后显示了较快的放氧速率 ($\text{TOF} > 20 \text{ min}^{-1}$) 并能持续较长时间. DePasquale 等人^[30]在 Crabtree 研究组^[29]报道的催化剂 $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bipy})\text{Cl}]^+$ (**18**) (图 6(c)) 的基础上进行了改进, 在联吡啶配体上引入羟基. 羟基的引入带来两种潜在的优势: (1) 它能提供或接受质子, 从而提高了质子的转移速率; (2) 当 pH 改变时, 配体上质子的得失将影响金属上的电子密度, 从而使其处于活性或非活性的状态. 如此, 只需改变 pH 就可以控制催化剂的活性. 实验表明, 当 pH 约为 6 时, 羟基失去质子, 配体的给电子性增强, 配合物的催化活性得到明显的提高. 在 pH 5.6 的 NaOAc 缓冲溶液中, 以 NaIO_4 为氧化剂, 催化剂 $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(4,4'\text{-dhbp})]\text{Cl}$ (dhbp=二羟基二吡啶)(**19**) (图 6(d)) 的 TON 值在 10 min 内达到 120.

Dzik 等人^[31]从“blue dimer”得到启示, 推测双核催化剂性能会高于其单核类似物, 从而设计了以 N 为配位原子的不对称双核 Ir 催化剂 $[(\text{cod})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{bpi})-$

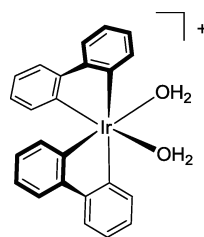


图 5 $[\text{Ir}^{\text{III}}(2\text{-ph-py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (**15**)的结构式

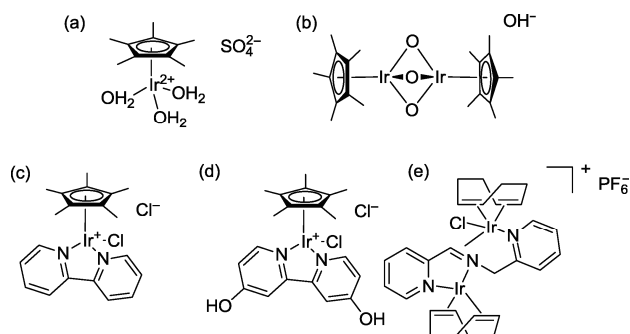


图 6 (a) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ (16); (b) $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-OH})_3]\text{OH}$ (17); (c) $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{bipy})\text{Cl}]^+$ (18); (d) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(4,4'\text{-dhbp})]\text{Cl}$ (19); (e) $[(\text{cod})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{bpi})\text{-Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$ (20) 的结构式

$\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$ (bpi=(2-吡啶甲基)(2-吡啶亚甲基)胺; cod=1,5-环辛二烯) (20) (图 6(e)). 由于 $\text{PyCH}=\text{NCH}_2\text{Py}$ 的存在, 配合物的高价态得以稳定. 水催化氧化实验表明, 以 Ce^{IV} 为氧化剂可观测到氧气的迅速释放, TOF 达 3400 h^{-1} , 50 min 后 TON 超过 1000. 当催化剂浓度增大, 催化速度会加快. 动力学研究表明, 起催化作用的可能是反应中生成的可溶性中间体而非氧化 Ir 颗粒. 还有一类重要的含 Ir 催化剂是 IrO_x . Murray 研究组^[32]经由水解法制备纳米粒子 IrO_x , 在相同的介质中, 处于 IV 价的大小合适的 IrO_x 在过电势仅为 0.29 V 时即可 100% 地利用电流催化水的氧化.

虽然含 Ir 催化剂作为最早的定义明确的非 Ru 催化剂被报道, 但它们的光谱学和电化学性质还有待探索. 而且由于 Ir 的稳定价态是 III 和 IV, 不易达到更高价态, 所以对其反应机理及反应中间体的形态尚无较好的描述.

(iv) 含 Co 的水氧化催化剂. OEC 带 1 个纯无机的金属氧化物核, 可在常温常压的中性水溶液中催化水的氧化反应. 同时还具有自组装和自修复的

能力. Nocera 研究组^[33]在 2008 年报道的无定形 Co-磷酸盐催化剂也具有这些特点. 含 Co^{2+} 的中性磷酸盐水溶液在氧化极化的惰性电极进行原位组装. Co^{2+} 被氧化为 Co^{3+} , 而磷酸盐离子则负责质子的转移和催化剂的自修复. 这种催化剂可以有效地附着于各种吸光和电子分离材料, 虽然 TON 只有 5.2.

已知含 Co 催化剂的报道大多集中在 POM 结构的配合物. Hill 研究组^[34]在 2010 年报道了首例无碳的非贵金属均相水氧化催化剂 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (21) (图 7(a)), 其 TON 为 75, 氧气产率为 64%, pH 8 时 TOF 大于 5 s^{-1} . Song 等人^[35]合成了混合价态的双核 Co Keggin 型 POM 催化剂 $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ (22) (图 7(b)), 在最优化的光催化条件下 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 为光敏剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 硼酸盐缓冲体系, 光照波长 $\lambda=420 \text{ nm}$), TON 可达 360, 在开始的 1 min 内 TOF 为 0.5 s^{-1} . 激光闪光光解、动态光散射(DLS)、循环伏安法(CV)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、能量弥散 X 射线探测器(EDX)及催化剂回收等实验都证明, 该催化体系中并未有由 $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ 分解产生的 Co^{2+} 与 Co 的氧化物或氢氧化物纳米粒子的形成, 证明实际起到催化作用的是 $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$. Goberna-Ferrón 等人^[36]报道的均相催化剂 $\{\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3\}^{16-}$ (23) (图 7(c)) 也是一种稳定的物质, 可以持续数天催化水氧化而无明显的失活. 在 pH 8 的磷酸盐缓冲溶液中加入 NaClO 作为氧化剂, 九核 Co 催化剂的催化效率比 Hill 研究组^[34]报道的四核 Co 催化剂得到明显提高. 含 Co 催化剂价格低廉、而且稳定性较好, 如果催化速率能得到较大的改善, 对其实际应用将有重大的意义.

(v) 含 Fe 的水氧化催化剂. Fe 是地壳中含量最高的过渡金属, 也是日常生活中应用最广泛的金

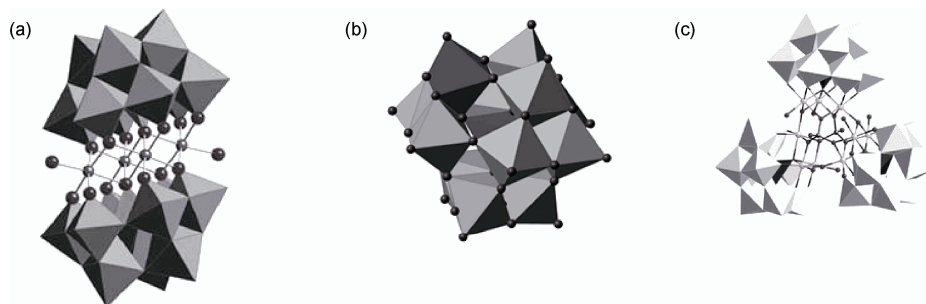


图 7 (a) 首例无碳非贵金属催化剂 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (21)^[34], (b) $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ (22)^[35] 和 (c) $\{\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3\}^{16-}$ (23) 的晶体结构^[36]

属,若能应用于水氧化催化剂无疑对其大规模应用有极大的帮助.

Fe(III)-四酰胺大环配合物催化剂(Fe^{III}-TAMLS)^[37]可迅速活化氧气和过氧化物,也可以类酶的速度活化过氧化氢.在-60℃的有机溶液中,过酸可以定量氧化Fe^{III}-TAML得Fe^V-oxo配合物.由于Fe^{III}-TAMLS丰富的氧化还原性质,推测它可以催化水氧化.除了**24**,其余配合物均可以不同速率快速产生氧气(图8(b)).而且,取代基的吸电子性增大,配合物的催化活性也会相应增加.其中**28**的催化活性最强,其TOF超过1.3 s⁻¹.

Fukuzumi 研究组^[38]报道了NiFe₂O₄催化剂,以[Ru(bpy)₃]²⁺为光敏剂,S₂O₈²⁻为氧化剂对水进行了光催化氧化研究.其氧气产率约为74%,远超过单纯的氧化物.而且其铁磁性使它在催化反应后易于分离回收.这为设计催化剂提供了新的方向,将Fe离子掺杂于其他氧化物制作混合金属氧化物.

Filloi 等人^[39]报道了系列带有四齿N配体的均相Fe催化剂.其中,催化活性最高的配合物[Fe(OTf)₂(mcp)](mcp=N,N'-二甲基-N,N'-二(2-吡啶甲基)-环己基-1,2-二胺)(**29**)(图9)在pH 1时以Ce^{IV}做氧化剂,TON值超过350.而当pH 2时以IO₄⁻为氧化剂,TON可超过4000.动力学研究表明,当pH较低时,反应中形成的高价氧基Fe活性中间体是O-O形成的关键.Lau 研究组^[40]研究含Fe催化剂在不同氧化剂及pH条件下的催化活性时发现,当pH较高时,Fe配合物会失去配体形成起催化作用的Fe₂O₃纳米颗粒(通常为α-Fe₂O₃),而且其催化活性会随颗粒尺寸的增大而减小.

(vi) 含Cu的水氧化催化剂. Mayer 研究组^[41]在2012年报道了首例含Cu的水氧化催化剂,预示着又一种第一过渡系的常见金属被发现具有催化水氧化活性.在合适的碱性溶液中,该催化剂可由简单的铜盐和联吡啶自组装而成.催化剂的基本状态是简单的(bpy)Cu(OH)₂(**30**)配合物单体(图10),但催化速度很快,TOF=100 s⁻¹,是目前已知最快的催化剂之一.而且,该催化剂相对稳定,在30次转换之后仍能保持较好的催化活性.唯一比较遗憾的是该催化剂需在较高的pH及过电势才能进行催化.但是,Cu作为水氧化催化剂相对于贵金属与低催化速率的其他非贵金属,其优势已十分明显.

不久之后,Meyer 研究组^[42]合成了三甘氨酸甘氨酸大环Cu配合物[(TGG⁴⁻)Cu^{II}-OH₂]²⁻(TGG⁴⁻=四聚甘氨酸)(**31**).在外加电流下,它的催化效率为99%,催化速率与(bpy)Cu(OH)₂接近,而且可在pH 11的缓冲溶液中进行.他们根据已报道的催化机理和CV实验结果,提出了一种可能的反应机理.[(TGG⁴⁻)Cu^{II}-OH₂]²⁻首先经历2次不可逆的失电子形成Cu^{IV}中间体,水进攻高价金属中心形成过氧化物(即形成O-O键),再经2次进一步氧化,释放出氧气,回到起始态.

在适当的条件下,简单的Cu^{II}盐也可以用来催化水氧化^[43].往1 mol L⁻¹的Na₂CO₃水溶液中加入CuSO₄并用硼掺杂金刚石电极得到循环伏安曲线,随着Cu^{II}的增加,电流得到了显著性地增强.当加入3 mmol Cu^{II}后,峰电流密度可达23 mA cm⁻²,是相似环境中有相近过电势的(bpy)Cu(OH)₂的2.5倍.以Cu(ClO₄)₂或Cu(NO₃)₂为Cu源,用K₂CO₃代替

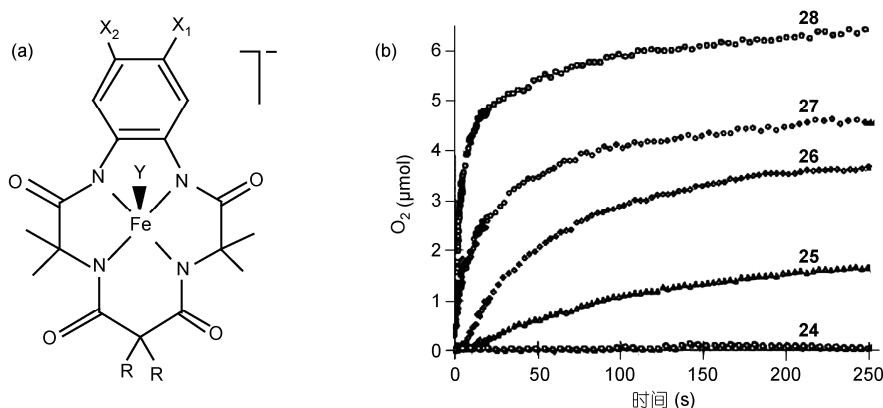


图8 (a) Fe^{III}-TAMLS **24**~**28** 的结构式^[37]; (b) 释氧活性(μmol/s)比较

24: X₁=X₂=H, R=CH₃; **25**: X₁=X₂=H, R=(CH₂)₂; **26**: X₁=X₂=H, R=F; **27**: X₁=NO₂, X₂=H, R=F; **28**: X₁=X₂=Cl, R=F, Y=H₂O

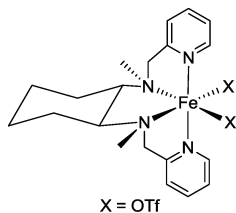


图9 催化剂 29 的结构式

Na_2CO_3 , 或使用不同电极, 并以超纯水为溶剂也能得到相似的结果, 说明催化确实是由 Cu^{II} 引起, 而非体系中的其他杂质. 电解 6 h 后, 大约发生 16 次催化循环, 催化效率为 97%.

(vii) 不含金属的水氧化催化剂. 催化剂中的金属由最早的贵金属 Ru 和 Ir 发展到非贵金属, 甚至出现了不含金属的催化剂 **32**(图 11). 包含蒽基团的具有荧光活性的穴状配体可在乙腈中以 Cu^{II} 为氧化剂催化水的氧化^[44]. 该催化体系的特点是使用氧化能力较弱的 Cu^{II} 即可实现水的催化氧化, 其中 Cu^{II} 被还原为 Cu^{I} . 该反应仅在酸性条件下发生, 因为在碱性条件下会生成双核 Cu 的配合物而使催化剂失活. 只是该催化剂的效率和速率都较低, 有待进一步研究.

2 配体的影响

配体的选择对于配合物催化功能的实现至关重要. 不同类型的配体将对催化剂的催化效率和活性造成影响.

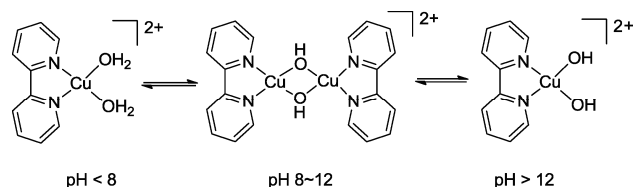


图10 催化剂 30 在不同 pH 条件下其结构式的转变

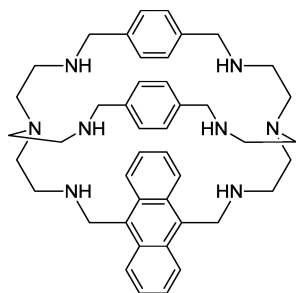


图11 不含金属的催化剂 32 的结构式

2.1 配体的基本要求

作为水氧化催化剂的配体, 至少需要达到以下几点要求^[4]. 首先, 配体在催化过程中不能被氧化也不能脱离金属中心; 其次, 适当的给/吸电子效应能帮助稳定金属的高价态; 再次, 配体需在空间结构上帮助金属氧基团处于合理的位置, 方便氧气的释放; 最后, 如果配体上的部分基团能帮助配位的水或羟基脱去质子, 使质子离开催化剂, 则能促进反应进行.

2.2 双核配合物的桥配体

对于双核配合物, 影响最大的当属桥配体. 因为桥配体决定了 2 个金属中心的电子耦合程度和 2 个配位水的相对位置. 这既关系到金属中心的氧化态也影响着氧气释放可能经历的途径^[45]. 因此, 双核 Ru 配合物根据桥配体的不同可分为氧桥型和非氧桥型.

Meyer 研究组^[7,8]报道的最早的双核 Ru 催化剂“blue dimer”的 2 个单体由氧桥配体相连(图 1(c)). 由于在催化过程中氧桥容易发生还原性裂解导致催化剂失活, 同时考虑到 2 个金属氧基团间可能发生顺反异构, 因此, Llobet 研究组^[16]利用刚性的配体来连接配合物的 2 个单体, 以增强其稳定性. 他们以位于赤道面上的 Hbbp 作为桥配体, 合成了 $\text{cis}[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{trpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (**4**)(图 2(a)), 其 TON 值提高到 200.

如果刚性桥配体位于轴向, 催化活性很可能得到进一步提高. 用含 btpyan 配体的配合物 **5**^[19]修饰的 ITO 电极电解 pH 4 的水溶液, 可以得到 33500 的 TON 值. 而 Sun 研究组^[20]将位于轴向的桥配体改为柔性的 1,3-二((1-*H*-咪唑基)甲基)苯(**6**)(图 2(c)), 用 $-\text{CH}_2\text{PhCH}_2-$ 连接 2 个提供配位原子的咪唑. 它异于已知共识——刚性桥配体有利于得到高效稳定的催化剂, 其催化效果惊人, TON 值达到 42840, 是目前已知 TON 最高的水氧化催化剂. 该化合物的意义除了在于其高催化性能, 更重要的是, 它打破了自首例刚性桥配体报道后, 人们将刚性桥配体作为双核催化剂的必备因素的认识, 使得人们设计催化剂时可以有更多的选择.

使用不对称桥配体合成的催化剂, 也可能由于 2 金属中心配位环境的不一致而具有特殊活性. 比如 $[(\text{cod})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{bpi})-\text{Ir}(\text{cod})]\text{PF}_6$ (**20**)^[31](图 6(e)), TOF 可达 3400 h^{-1} .

回顾桥配体的发展, 由柔性氧桥到刚性非氧桥, 再到柔性非氧桥, 甚至不对称桥配体, 不断有新的可

能被发现. 可以看出, 水氧化催化剂对 OEC 的模仿已经逐渐由结构的模仿向功能的模仿转变. 不管是桥配体本身的性质还是其所处的位置, 对于催化的过程都会造成一定的影响, 这也将为机理的研究做出一定贡献.

2.3 单核配合物的轴配体

对于单核配合物, 轴配体的改变可影响催化活性. Sun 研究组^[46]报道了系列以取代咪唑或二甲亚砜(DMSO)为轴配体的单核 Ru 催化剂. 在相同条件下, 加入相同的 Ce^{IV} 作氧化剂, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\kappa^3\text{-bda})(N\text{-甲基-5-溴咪唑})_2(\text{DMSO})](\kappa^3\text{-bda}=2,2'\text{-二吡啶-6,6'}\text{-二羧酸根}; \text{DMSO}=\text{二甲亚砜})(\mathbf{33})$ 的 TON 高达 4050, $\text{TOF}=76.5 \text{ s}^{-1}$, 而与其相差仅 1 个配体的 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\kappa^4\text{-bda})(5\text{-硝基咪唑})_2](\mathbf{34})$ 的 TON 约为其 1/4(1094), TOF 更是仅有 3.4 s^{-1} (图 12).

Åkermark 研究组^[47]报道了结构相似但催化活性差异较大的催化剂 $[\text{Ru}(\text{bpb})(\text{pic})_2]\text{Cl}(\mathbf{35})$ 和 $[\text{Ru}(\text{bpb})(\text{CO})(\text{OH}_2)](\text{H}_2\text{bpb}=\text{N,N'}\text{-1,2-苯基-二(2-吡啶甲酰胺)}, \text{pic}=\text{甲基吡啶})(\mathbf{36})$ (图 13). 其中 $\mathbf{35}$ 具有较高的催化活性($\text{TON}=200$), 而将其轴配体变为水和 CO 合成的催化剂 $\mathbf{36}$, 在以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 为氧化剂的体系中并不显示催化活性.

2.4 配体上的取代修饰

水氧化的半反应是一个电势很高的过程, 催化剂要实现其功能就需要达到一定的电势. 而在配体上进行取代修饰, 无疑是调节催化剂电势的一个较简便而有效的方法.

Berlinguette 研究组^[48]报道了系列多吡啶单核 Ru 配合物 $\mathbf{37}\sim\mathbf{46}$ (图 14), 以探索金属电荷密度的改变对催化剂活性与稳定性的影响. 他们发现, 当联吡啶上带有吸电子基团(如 $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$)时, 催化剂活性得到抑制, 但 TON 值会增大. 相反, 当联吡啶上带有供电子基团(如 $-\text{OMe}$)时可加速反应, 同时降低其稳定性. 实验与密度泛函理论计算结果证明在含过量 Ce^{IV} 的酸性溶液中, 联吡啶的分解是催化剂失活的原因.

类似的例子还有, Yagi 研究组^[10]发现对 $[\text{H}_2\text{O}(\text{terpy})\text{Mn}(\text{O})_2\text{Mn}(\text{terpy})\text{OH}_2]^{3+}(\mathbf{1})$ (图 1(a))配体的四号位进行取代, $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-Mn}^{\text{IV}}$ 的半波电势会随着取代基给电子能力的增强而减小, 从而影响催化活. $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-TAMLs } \mathbf{24}^{[37]}$ 在苯环上未进行取代且 $\text{R}=\text{CH}_3$ 时没有任何催化活性, 可当苯环上取代上 2 个吸电子的氯, 同时 $\text{R}=\text{F}$ 时, 其催化活性可达到最大(图 8). 同样, 在 Ir 催化剂 $\mathbf{15}^{[28]}$ (图 5)中引入 F 取代基可加快催化反应速率.

2.5 阴离子配体

带负电荷的阴离子配体具有较强的给电子能力, 可以增加 Ru 中心的电荷密度以降低其氧化电势. 但在已报道的含 Ru 催化剂中, 含阴离子的配体的并不多, Sun 研究组^[49]在该方向做了较多的探索.

2010 年, Sun 研究组^[49]合成了含 2,6-吡啶二甲酸根的 2 个单核 Ru 配合物 $[\text{Ru}(\text{pdc})(\text{pic})_3](\text{pdc}=2,6\text{-二羧基吡啶})(\mathbf{47})$ 与 $[\text{Ru}(\text{pdc})(\text{bpy})(\text{pic})](\mathbf{48})$ (图 15(a), (b)). 其中, $\mathbf{48}$ 的 $\text{TON}=550$, 初始 $\text{TOF}=0.23 \text{ s}^{-1}$, 与同结构类似而不含阴离子配体的 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pic})_3]^{2+}$ 催化剂相

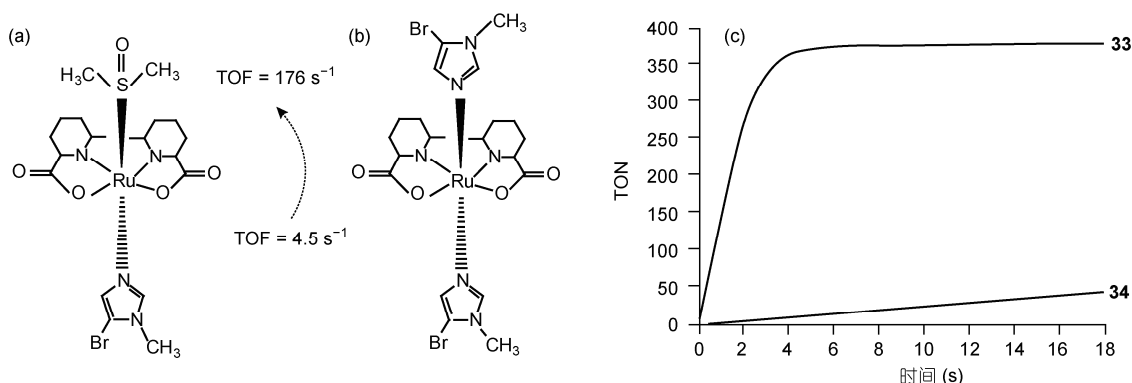


图 12 催化剂(a) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\kappa^3\text{-bda})(N\text{-甲基-5-溴咪唑})_2(\text{DMSO})](\mathbf{33})$; (b) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\kappa^4\text{-bda})(5\text{-硝基咪唑})_2](\mathbf{34})$ 的结构式; (c) TON 值的比较^[46]

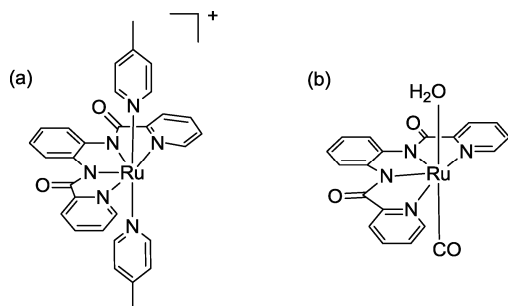


图 13 催化剂(a) $[\text{Ru}(\text{bpb})(\text{pic})_2]\text{Cl}$ (35)和(b) $[\text{Ru}(\text{bpb})(\text{CO})(\text{OH}_2)]$ (36)的结构式

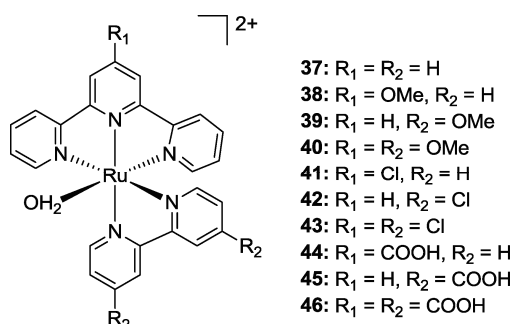


图 14 催化剂 37~46 的结构式

比^[50], 它的 TON 为后者的 5.8 倍, 初始 TOF 更是后者的 120 倍, 这主要归因于阴离子配体可以稳定高价的中间体。

之后, Sun 研究组^[51]用苯酚代替 2,6-吡啶二甲酸根中的 1 个羧酸根, 制备了前体催化剂 $[\text{Ru}(\text{hqc})(\text{pic})_3]$ (hqc=2-羧基,8-羟基喹啉)(49)(图 15(c)), 在反应中它还需要发生水与 4-甲基吡啶的配体交换才能真正起到催化作用。阴离子型配体可以促进 Ru 到氧化剂的电子转移, 使 Ru 中心更容易被氧化。当 Ru 达到三价时, 由于阴离子型配体中氧的给电子性, 使 Ru-N 变得不稳定, 在 3 个中性的 4-甲基吡啶的帮助下经由解离过程可以较好地促进配体交换, 从而加速催化循环的过程。核磁数据与晶体结构研究表明, 处于赤道面的 4-甲基吡啶与水发生了交换。同时, 阴离子型配体可以弱化 Ru-O₂ 键, 加速氧气的释放。当催化剂被注射到 pH 1 的 Ce^{IV}/CF₃SO₃H 溶液中, 立即有氧气产生, 初始 TOF=0.32 s⁻¹, 最后得到 TON=680, 催化性能强于 47。而传统的全部由氮配位的 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pic})_3]^{2+}$ ^[49]不仅催化速率低, 还需要经过约 2 h 的诱导时间。

虽然含阴离子配体的催化剂显示出较好的催化活性, 但由于配体所带负电荷抵消了金属中心所带正电, 该类配合物通常呈中性, 水溶性较差, 不利于机理的研究。为了克服这一缺陷, Sun 研究组^[52]设计了具有较好水溶性的配合物 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpc})(\text{bpy})\text{OH}_2]^+$ (bpc=6-羧基-2,2'-联吡啶)(50)和 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpc})(\text{pic})_3]^+$ (51), 并对其催化过程进行了研究(图 15(d), (e))。阴离子型

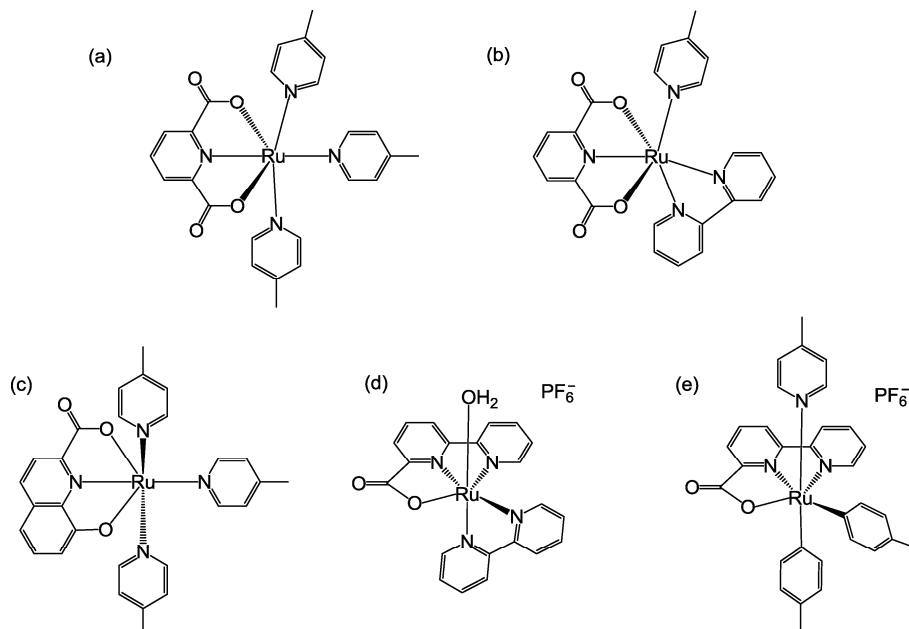


图 15 (a) $[\text{Ru}(\text{pdc})(\text{pic})_3]$ (47); (b) $[\text{Ru}(\text{pdc})(\text{bpy})(\text{pic})]$ (48); (c) $[\text{Ru}(\text{hqc})(\text{pic})_3]$ (49); (d) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpc})(\text{bpy})\text{OH}_2]^+$ (50); (e) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpc})(\text{pic})_3]^+$ (51)的结构式

配体 bpc 的引入几乎影响了催化反应的每一个步骤. $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpc})(\text{bpy})\text{OH}_2]^+$ 在 Ce^{IV} 的氧化下可失去电子和质子形成 $[\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}]^{2+}$, 由于 bpc 的给电子性, 提高了 Ru 的电荷密度, 其 TOF 达 0.165 s^{-1} , 但 1 h 后, 催化剂就因分解而失活, 反应的 $\text{TON}=540$.

由于阴离子配体具有较强的给电子性, 故而催化速率较高, 但稳定性较差, 如何提高其稳定性有较大的研究价值.

2.6 纯无机配体

非均相催化剂通常容易制备且具有较好的氧化稳定性, 但是不利于机理的探索和优化, 并容易在电极表面形成沉积物. 而均相催化剂多为带有机配体的配合物, 在催化过程中易发生氧化失活. 为了设计出同时具有非均相催化剂稳定性、持久性和易制备的优势又带有均相催化剂高活性、可调性的配合物, 纯无机金属氧酸盐配体被引入均相催化剂^[53]. 多金属氧酸盐具有氧化稳定性, 能促进催化过程中的失质子过程, 也可以提供特殊模型, 方便人们研究分子与固相边界的构效关系.

Hill 研究组^[26]报道了首例由 Ru_4O_4 核与抗氧化性的多钨酸盐构筑的均相多金属氧酸盐水氧化催化剂 **13**(图 9(a)). 其催化速度与有机金属配合物相近, $\text{TON}=18$. 但由于 Ru 是贵金属, 难以大规模使用. 因此, Hill 研究组^[34]在 2010 年又报道了不含 Ru 的非贵金属均相水氧化催化剂 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (**21**),

催化能力得到进一步提升(图 7(a)).

Dismukes 研究组^[54]报道了首例含四核 Mn 金属氧簇中心的配合物 **52**(图 16(a)). 该催化剂可由 Mn^{II} 与高锰酸盐在非水溶剂中高效地自组装而成, 并能有效地模拟 OEC 的活性位点释放出氧气.

2004 年, 报道了双核 Ru 中心位于 POM 骨架的催化剂 $[\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ (**53**)^[55](图 16(b)), 值得注意的是每个 Ru 中心都与 6 个氧桥原子八面体配位, 而外侧的 Zn 原子除了和 5 个氧桥配位还与 1 个水分子结合, 这种 $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}-\text{O}-\text{Ru}$ 片段和 OEC 中的 $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Mn}$ 相似. 在 pH 8 的磷酸盐缓冲溶液中, 该配合物可均相地催化氧化水.

纯无机配合物结构简单、性质稳定, 既可用于机理的探索, 也适合于催化效率的优化.

2.7 配体对电子与质子转移的辅助

水氧化催化剂要达到高价态的中间体首先要经历连续的失电子与失质子过程, 若配体能起到辅助电子与质子转移的作用, 则可以促进催化循环的进行, 提高反应速率.

Åkermark 研究组^[23]将羧基、苯酚和咪唑基团引入配合物 **9** 中(图 3(b)), 利用其对质子耦合反应的促进作用以合成能在低电势条件下产生高价中间体的催化剂. 其中, 咪唑基团同时具有调节还原反应和质子转移的功能, 可促进电子与质子的转移, 避免高电势中间体的产生. 在中性条件下, 33 nmol 的催化剂

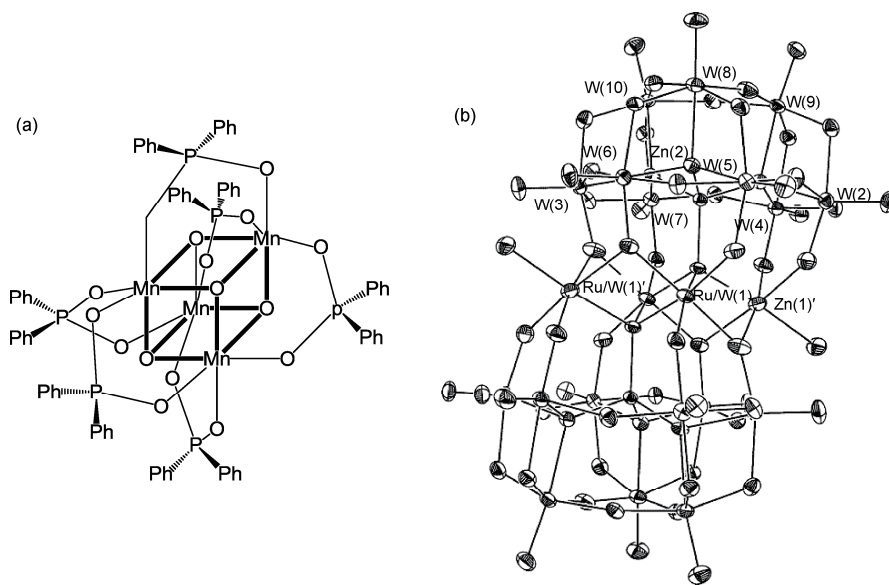


图 16 (a) 含四核 Mn 金属氧簇中心的配合物 **52** 的结构式; (b) 催化剂 $[\text{Ru}^{\text{III}}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{14-}$ (**53**) 的晶体结构^[55]

和 10 mmol $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 可在 15 min 内达到 4000 的转化数, 初始 TOF 也大于 7 s^{-1} . 但将羧基改为羟基时, 催化能力明显减弱, 可能与后者更容易被氧化有关.

3 立体结构与活性

在催化过程中, 催化剂的立体结构会影响催化剂的活性.

Llobet 研究组^[16]为了得到稳定的催化剂, 使用了刚性桥配体 Hbbp, 由此引发了顺反异构对催化活性影响的讨论. 一般来说, 2 个水配体处于顺式位置有利于氧气的释放, 故具有更高活性. Llobet 研究组^[16]最早得到的是 *cis*- $[\text{Ru}_2(\text{bpp})(\text{tpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (**4**)(图 2(a)), TON 可达 200. 为了便于比较, Llobet 研究组^[45]又合成了 *trans*- $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpym})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-bpp})\}(\text{PF}_6)_3$ (**54**)(图 17(a)), 该分子按双分子 12M 的方式放氧, 但加入 Ce^{IV} 作氧化剂时其 TON 仅为 9.6.

Fujita 研究组^[22]发现 2 个几何异构催化剂有着更大的差异. 配合物 *d*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynap})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (**8**)(图 3(a))具有较好的催化能力, TON 超过 3200 且初始速率为 $1.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. 然而, 其异构体 *p*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynap})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (**55**)(图 17(b))虽然能在较低电势下被氧化为 Ru^{VI} , 但是催化效率很低, TON 小于 1, 通过质谱分析, 不仅能检测到氧气, 还有 CO_2 放出. 说明该催化剂被 Ce^{IV} 氧化分解了. 更特别的是, *p*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynap})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 还能用于催化质子还原释放氢气.

4 自组装的催化剂

OEC 作为自然界的释氧中心, 其显著的特色是

自组装和自修复, 其中自组装是自修复的关键. 在人工合成的催化剂中, 利用简单的原料通过自组装形成有效的催化剂也是研究的热点.

大量具催化活性的金属氧化物是通过自组装形成的. 2005 年, Yagi 研究组^[56]报道了催化速度为 $(2.3 \sim 2.5) \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 的活性 IrO_2 胶体催化剂. 将 ITO 电极浸入用柠檬酸稳定的 IrO_2 胶体中, IrO_2 就会在电极表面自组装形成单层膜.

金属离子溶液也能通过自组装的方式形成活性催化剂. 含 Co^{2+} 的中性磷酸盐水溶液^[33]在氧化极化的惰性电极能够进行原位组装. 首例含 Cu 催化剂^[41]也是在合适的碱性溶液中, 由简单的铜盐和联吡啶自组装而成. 不少含金属氧酸盐的配合物如 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ (**21**)(图 7(a))也由自组装形成^[35]. 自组装使合成变得简便, 方便大规模地使用, 因此已成为水氧化催化剂的发展趋势.

5 总结与展望

在过去的几十年间, 水氧化催化剂的研究得到快速的发展, 大量具有催化活性的催化剂被合成. 不管是金属中心、配体还是空间结构, 其研究都在不断深入. 从开始仅有的 Ru 催化剂, 到后来含 Ir, Fe, Co, Ni 甚至含 Cu 的催化剂都显示出了不同的催化活性. 配体的选择也在向着多样化的趋势发展. 同时, 放氧机理的研究也在不断深入. 相信在不久的将来, 人类能使用常见金属通过化学方法构建像 OEC 一样高效率的释氧中心, 从而实现人工模拟光合作用的构想, 大规模裂解水以制备清洁能源.

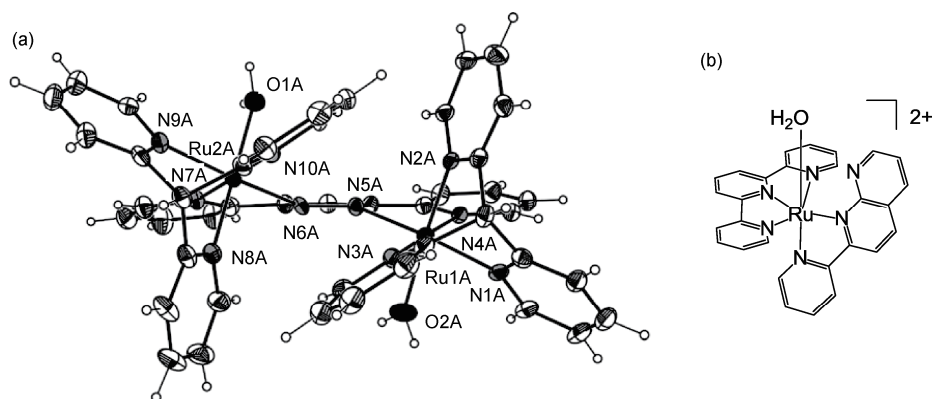


图 17 (a) *trans*- $\{[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpym})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-bpp})\}(\text{PF}_6)_3$ (**54**)的晶体结构^[45]; (b) *p*- $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynap})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (**55**)的结构式

参考文献

- 1 Young K J, Martini L A, Milot R L, et al. Light-driven water oxidation for solar fuels. *Coord Chem Rev*, 2012, 256: 2503–2520
- 2 Liu X, Wang F. Transition metal complexes that catalyze oxygen formation from water: 1979–2010. *Coord Chem Rev*, 2012, 256: 1115–1136
- 3 Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253–278
- 4 Romero I, Rodríguez M, Sens C, et al. Ru complexes that can catalytically oxidize water to molecular dioxygen. *Inorg Chem*, 2008, 47: 1824–1834
- 5 Sala X, Romero I, Rodríguez M, et al. Molecular catalysts that oxidize water to dioxygen. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2842–2852
- 6 Meyer T J, Huynh M H V, Thorp H H. The possible role of proton-coupled electron transfer (PCET) in water oxidation by photosystem II. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 5284–5304
- 7 Gestern S W, Samuels G J, Meyer T J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 4029–4032
- 8 Gilbert J A, Eggleston D S, Murphy W R, et al. Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst $[(bpy)_2(OH_2)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 3855–3864
- 9 Limburg J, Vrettos J S, Liable-Sands L M, et al. A functional model for O–O bond formation by the O₂-evolving complex in photosystem II. *Science*, 1999, 283: 1524–1527
- 10 Yamazaki H, Igarashi S, Nagata T, et al. Substituent effects on core structures and heterogeneous catalytic activities of $Mn^{III}(\mu-O)_2Mn^{IV}$ dimers with 2,2':6',2''-terpyridine derivative ligands for water oxidation. *Inorg Chem*, 2012, 51: 1530–1539
- 11 Narita K, Kuwabara T, Sone K, et al. Characterization and activity analysis of catalytic water oxidation induced by hybridization of $[(OH_2)(terpy)Mn(\mu-O)_2Mn(terpy)(OH_2)]^{3+}$ and clay compounds. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 23107–23114
- 12 Shimazaki Y, Nagano T, Takesue H, et al. Characterization of a dinuclear $Mn^V=O$ complex and its efficient evolution of O₂ in the presence of water. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 98–100
- 13 Tsui E Y, Tran R, Yano J, et al. Redox-inactive metals modulate the reduction potential in tetrametallic manganese-oxido clusters. *Nat Chem*, 2013, 5: 293–299
- 14 Nagoshi K, Yamashita S, Yagi M, et al. Catalytic activity of $[(bpy)_2(H_2O)Ru-O-Ru(H_2O)(bpy)_2]^{4+}$ for four-electron water oxidation. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 144: 71–76
- 15 Yagi M, Kaneko M. Molecular catalysts for water oxidation. *Chem Rev*, 2001, 101: 21–35
- 16 Sens C, Romero I, Rodríguez M, et al. A new Ru complex capable of catalytically oxidizing water to molecular dioxygen. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7798–7799
- 17 Dobson J C, Meyer T J. Redox properties and ligand loss chemistry in aqua/hydroxo/oxo complexes derived from *cis*- and *trans*- $[(bpy)_2Ru^{II}(OH_2)_2]^{2+}$. *Inorg Chem*, 1988, 27: 3283–3291
- 18 Sens C, Rodríguez M, Romero I, et al. Synthesis, structure, and spectroscopic, photochemical, redox, and catalytic properties of ruthenium(II) isomeric complexes containing dimethyl sulfoxide, chloro, and the dinucleating bis(2-pyridyl)pyrazole ligands. *Inorg Chem*, 2003, 42: 2040–2048
- 19 Sens C, Rodríguez M, Romero I, et al. Electrochemical oxidation of water to dioxygen catalyzed by the oxidized form of the bis(ruthenium-hydroxo) complex in H₂O. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1479–1482
- 20 Jiang Y, Li F, Zhang B, et al. Promoting the activity of catalysts for the oxidation of water with bridged dinuclear ruthenium complexes. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3398–3401
- 21 Chen Z, Concepcion J J, Luo H, et al. Nonaqueous catalytic water oxidation. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17670–17673
- 22 Boyer J L, Polyansky D E, Szalda D J, et al. Effects of a proximal base on water oxidation and proton reduction catalyzed by geometric isomers of $[Ru(tpy)(pynap)(OH_2)]^{2+}$. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12600–12604
- 23 Kärkäs M D, Åkermark T, Johnston E V, et al. Water oxidation by single-site ruthenium complexes: Using ligands as redox and proton transfer mediators. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11589–11593
- 24 Gao Y, Ding X, Liu J. Visible light driven water splitting in a molecular device with unprecedentedly high photocurrent density. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4219–4222
- 25 Murakami M, Hong D, Suenobu T, et al. Catalytic mechanism of water oxidation with single-site ruthenium heteropolytungstate complexes. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11605–11613
- 26 Geletii Y V, Botar B, Kögerler P, et al. An all-inorganic, stable, and highly active tetraruthenium homogeneous catalyst for water oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3896–3899

- 27 Sartorel A, Carraro M, Scorrano G, et al. Polyoxometalate embedding of a tetraruthenium(IV)-oxo-core by template-directed metalation of $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$: A totally inorganic oxygen-evolving catalyst. *J Am Chem Soc*, 2008, 13: 5006–5007
- 28 McDaniel N D, Coughlin F J, Tinker L L, et al. Cyclometalated iridium(III) aquo complexes: Efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 210–217
- 29 Blakemore J D, Schley N D, Balcells D, et al. Half-sandwich iridium complexes for homogeneous water-oxidation catalysis. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16017–16029
- 30 DePasquale J, Nieto I, Reuther L E, et al. Iridium dihydroxybipyridine complexes show that ligand deprotonation dramatically speeds rates of catalytic water oxidation. *Inorg Chem*, 2013, 52: 9175–9183
- 31 Dzik W I, Calvo S E, Reek J N H, et al. Binuclear $[(\text{cod})(\text{Cl})\text{Ir}(\text{bpi})\text{Ir}(\text{cod})]^+$ for catalytic water oxidation. *Organometallics*, 2011, 30: 372–374
- 32 Nakagawa T, Bjorge N S, Murray R W. Electrogenenerated IrO_x nanoparticles as dissolved redox catalysts for water oxidation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15578–15579
- 33 Kanan M W, Nocera D G. *In situ* formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} . *Science*, 2008, 321: 1072–1075
- 34 Yin Q, Tan J M, Besson C, et al. A fast soluble carbon-free molecular water oxidation catalyst based on abundant metals. *Science*, 2010, 328: 342–345
- 35 Song F, Ding Y, Ma B, et al. $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$: A molecular mixed-valence kegglin polyoxometalate catalyst of high stability and efficiency for visible light-driven water oxidation. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 1170–1185
- 36 Goberna-Ferrón S, Vigara L, Soriano-López J, et al. Identification of a nonanuclear $\{\text{Co}^{\text{II}}_9\}$ polyoxometalate cluster as a homogeneous catalyst for water oxidation. *Inorg Chem*, 2012, 51: 11707–11715
- 37 Ellis W C, McDaniel N D, Bernhard S, et al. Fast Water oxidation using iron. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10990–10991
- 38 Hong D, Yamada Y, Nagatomi T, et al. Catalysis of nickel ferrite for photocatalytic water oxidation using $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19572–19575
- 39 Fillol J L, Codolà Z, Garcia-Bosch I, et al. Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes. *Nat Chem*, 2011, 3: 807–813
- 40 Chen G, Chen L, Ng S M, et al. Chemical and visible-light-driven water oxidation by iron complexes at pH 7–9: Evidence for dual-active intermediates in iron-catalyzed water oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1789–1791
- 41 Barnett S M, Goldberg K I, Mayer J M. A soluble copper-bipyridine water-oxidation electrocatalyst. *Nat Chem*, 2012, 4: 498–502
- 42 Zhang M T, Chen Z, Kang P, et al. Electrocatalytic water oxidation with a copper(II) polypeptide complex. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2048–2051
- 43 Chen Z, Meyer T J. Copper(II) catalysis of water oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 700–703
- 44 Hao H G, Zheng X D, Lu T B. Photoinduced catalytic reaction by a fluorescent active cryptand containing an anthracene fragment. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8148–8151
- 45 Maji S, Vigara L, Cottone F, et al. Ligand geometry directs O–O bond-formation pathway in ruthenium-based water oxidation catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5967–5970
- 46 Wang L, Duan L, Stewart B, et al. Toward controlling water oxidation catalysis: Tunable activity of ruthenium complexes with axial imidazole/DMSO ligands. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18868–18880
- 47 Kärkäs M D, Åkermarck T, Chen H, et al. A tailor-made molecular ruthenium catalyst for the oxidation of water and its deactivation through poisoning by carbon monoxide. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4189–4193
- 48 Wasylenko D J, Ganesamoorthy C, Koivisto B D, et al. Insight into water oxidation by mononuclear polypyridyl Ru catalysts. *Inorg Chem*, 2010, 49: 2202–2209
- 49 Duan L, Xu Y, Gorlov M, et al. Chemical and photochemical water oxidation catalyzed by mononuclear ruthenium complexes with a negatively charged tridentate ligand. *Chem Eur J*, 2010, 16: 4659–4668
- 50 Tseng H W, Zong R, Muckerman J T, et al. Mononuclear ruthenium(II) complexes that catalyze water oxidation. *Inorg Chem*, 2008, 47: 11763–11773
- 51 Tong L, Wang Y, Duan L, et al. Water oxidation catalysis: Influence of anionic ligands upon the redox properties and catalytic performance of mononuclear ruthenium complexes. *Inorg Chem*, 2012, 51: 3388–3398
- 52 Tong L, Inge A K, Duan L, et al. Catalytic water oxidation by mononuclear Ru complexes with an anionic ancillary ligand. *Inorg Chem*, 2013, 52: 2505–2518
- 53 Han Z G, Bond A M, Zhao C. Recent trends in the use of polyoxometalate-based material for efficient water oxidation. *Sci China Chem*, 2011, 54: 1877–1887

- 54 Ruettinger W F, Campana C, Dismukes G C. Synthesis and characterization of $\text{Mn}_4\text{O}_4\text{L}_6$ complexes with cubane-like core structure: A new class of models of the active site of the photosynthetic water oxidase. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6670–6671
- 55 Howells A R, Sankarraj A, Shannon C. A diruthenium-substituted polyoxometalate as an electrocatalyst for oxygen generation. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 12258–12259
- 56 Yagi M, Tomita E, Sakita S, et al. Self-assembly of active IrO_2 colloid catalyst on an ITO electrode for efficient electrochemical water oxidation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 21489–21491
-

Progress in water oxidation catalysts

SHI HuaYun & LU TongBu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Light-driven water splitting for the production of clean energy hydrogen is one of the most important solutions for alleviating energy crisis. However, the catalytic water oxidation to molecular oxygen is still the bottleneck of the entire process. This obviously limits their practical application in the water-splitting device. Recently, significant progress has been made in this field, in which well-defined molecules are opening up entirely new possibilities for the design of more rugged and efficient catalysts, with the hard work of scientists who are working on solving the world's energy problem. In the present review, we summarize the recent progress in water oxidation catalysts, which is mainly divided into four sections: the selection of metals and ligands, effects of geometric structure, advantages of self-assemble.

water oxidation catalysts, light-driven water splitting, energy source

doi: 10.1360/972013-906