钌(铱)光敏剂复合多酸体系光催化研究进展

刘佳欣, 黄胜利*, 杨国昱*

北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: huangsl@bit.edu.cn; ygy@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-05-12; 接受日期: 2020-06-15; 网络版发表日期: 2020-07-28

国家自然科学基金(编号: 21971011, 21831001)资助项目

摘要 多金属氧酸盐(多酸, POMs)是前过渡金属离子通过氧连接而成的阴离子团簇, 因其独特的结构和多样的性质而备受关注. 多酸热稳定性好、氧化还原能力强、可进行多电子转移和储存, 具有良好的催化性能. 环金属配合物基团 $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ 具有吸光性强、激发态寿命长等优越的光物理和化学性质, 在光催化研究中扮演着越来越重要的角色. 近10年来, 钌(铱)光敏剂复合多酸体系的光催化研究飞速发展. 本文将钌(铱)光敏剂和多酸的复合方式分为四类进行详细阐述, 并对其发展前景进行了展望.

关键词 多酸, 钌光敏剂, 铱光敏剂, 光催化

1 引言

全球能源短缺和环境治理面临重大挑战, 用以支持人类活动的化石燃料储量日趋减少, 其燃烧导致的环境污染问题日益严重. 作为一种“取之不尽, 用之不竭”的清洁能源, 太阳能的开发与利用成为当今社会研究的热点之一^[1,2]. 光催化作为一种将太阳能转化为化学势能的重要方法, 可有效实现太阳能的转化与存储, 并获得诸如氢气、甲烷等清洁能源, 缓解环境危机^[3,4]. 经典的光催化过程包括4个步骤: (1) 光敏剂(photosensitizers, PS)吸收特定波长的光后, 处于基态的电子跃迁至较高能级, 即光敏剂达到其激发态 PS^* ; (2) 激发态转变为电荷分离态, 产生可移动电子和空穴; (3) 外加牺牲剂捕获电子或空穴, 实现电荷分离; (4) 未被捕获的空穴或电子转移至催化剂, 实现与底物的催化反

应^[5,6]. 由此可见, 光敏剂和催化剂的合理选择对光催化体系的高效运行至关重要.

多酸是处于高氧化态的前过渡金属(如 V^{5+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 等)被氧原子或羟基桥连而形成的阴离子金属氧簇^[7]. 多酸盐组成和结构多样, 路易斯酸性强、热稳定性好、氧化还原能力强、电荷分布均匀, 可进行多电子转移^[8-13], 其作为一类新兴的光催化剂受到了广泛关注^[14-16]. 在多酸阴离子中, 过渡金属采用 d^0 或 d^1 电子构型, 光照射时, 分子内表现出从氧到金属的电荷转移. 也就是说, 光照诱导分子内的电子从桥连氧的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)转移到金属的最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 进而形成高活性激发态 POM^* , 用于光解水产氧、 CO_2 还原、污染物降解和有机反应等^[14-18]. 另一方面, 多酸

引用格式: Liu JX, Huang SL, Yang GY. Photocatalysis system including both Ru (Ir) photosensitizer and polyoxometalates. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 986–1000, doi: 10.1360/SSC-2020-0071

因具有多个包含d-电子的金属中心而展现出优越的储存电子能力. 当与光敏剂协同作用时, 光敏剂上受激发被分离的电子或空穴转移至多酸, 并在其上累积, 使其还原或氧化底物的能力增强.

环金属配合物基团 $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ 具有优越的光物理和光化学性质, 在光催化领域扮演着越来越重要的角色^[19,20]. $\text{Ru}(\text{II})$ 和 $\text{Ir}(\text{III})$ 最外层电子排布均为 d^6 , 其自由金属离子中5个简并的d轨道具有相同的能量. 在八面体配位的环金属配合物基团 $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ 中, 如 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ (bpy: 2,2'-bipyridine, 2,2'-联吡啶; ppy: 2-phenylpyridine, 2-苯基吡啶), 辅助配体形成的带负电的八面体场对中心金属离子产生作用, 使其5个简并的d轨道分裂为两个高能 e_g 轨道和三个低能 t_{2g} 轨道, d^6 电子均排布在低能量的 t_{2g} 轨道上. 在能量较低的可见光照射下, 环金属配合物内即可发生由金属 t_{2g} 轨道向配体的 π 反键轨道的电荷跃迁, 金属的 t_{2g} 轨道向 e_g 轨道的电荷跃迁以及由配体 π 成键轨道向配体的 π 反键轨道的电荷跃迁, 形成相应的单重激发态化合物. $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ 配合物中重原子金属离子的存在, 使自旋-轨道耦合作用增强, 促进了电子从第一激发单重态向第一激发三重态的系间窜越, 延长了激发态寿命. 配合物以激发三重态的形式参与反应, 也使得量子产率有所提高. 因此, $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ 和 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ 衍生物是一类极具潜力的光敏剂.

在光催化还原体系中, 钌(铱)光敏剂受光照激发后, 作为电子从电子给体牺牲剂(D)向催化剂转移的介质, 涉及氧化淬灭和还原淬灭两种机理(图1)^[21]. 氧化淬灭过程, 即 PS^* 中高能级的电子向催化剂(catalyst, Cat)转移, 形成光敏剂的单电子氧化物种 PS^+ 和催化剂的单电子还原物种 Cat^- , PS^+ 从D中得到一个电子被还原. 还原淬灭过程, 即 PS^* 中的光生空穴接受D提供的电子, 形成单电子还原物种 PS^- 后, 再将电子传至催化剂得到 Cat^- . 在光催化氧化体系中, 钌(铱)光敏剂受光照激发后, 作为介质实现空穴从电子受体牺牲剂向催化剂的转移, 具体过程与上述电子转移过程类似, 不再详细叙述.

近年来, 钌(铱)光敏剂和多酸构筑的光催化系统成为化学领域的一个研究热点. 钌(铱)光敏剂与多酸的组合, 在光催化反应中具有以下优势. (1) 钌(铱)光敏剂具有良好的吸光性, 其激发态氧化还原性强, 易

图1 光催化还原过程中, 光敏剂的还原淬灭和氧化淬灭示意图^[21] (网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagrams of reductive quenching and oxidative quenching of photosensitizer during photocatalytic reduction reactions^[21] (color online).

将光能转化为电能传递至多酸, 提高多酸的氧化还原性能, 即激发多酸的催化活性. 这就突破了部分多酸直接作为光催化剂时吸光性差的限制, 拓展了可用于光催化的多酸种类. (2) 在钌(铱)光敏剂的有机配体上引入不同的给电子或拉电子基团, 可调节光敏剂内部的能级分布^[22-24], 改变其光物理和光化学性质, 达到拓宽吸光范围和与多酸能级匹配等目的. (3) 光敏剂与多酸的组合可设计为均相体系或非均相体系. 均相体系具有更高的催化效率和选择性, 反应机理易于研究; 非均相体系具有更优的稳定性和循环寿命, 可根据研究需求灵活设计. 当然, 钌(铱)光敏剂复合多酸光催化体系也存在如下缺点: (1) 钌(铱)光敏剂价格昂贵; (2) 光生电子和空穴的分离效率不高, 牺牲剂选择不当, 会导致量子产率较低; (3) 光生电子和空穴很难被同时利用, 牺牲剂的加入造成资源浪费和潜在的污染. 目前, 基于钌(铱)光敏剂和多酸的复合光催化材料主要分为以下4类: (1) 光敏剂与离散多酸混合于同一溶剂中, 进行光催化; (2) 光敏剂与多酸通过共价键进行连接制备新型光催化剂; (3) 光敏剂和多酸复合在MOFs (metal-organic frameworks)上进行非均相催化; (4) 光敏剂和多酸复合在超分子骨架上进行光催化.

2 钌(铱)光敏剂与离散多酸混合

21世纪10年代初, 钌(铱)光敏剂和离散多酸混合的催化体系最先在光解水产氧中得到应用^[25]. 经过近10年的发展, 其应用拓展到光催化产氢和CO₂还原等反应中. 发展的整体思路为通过设计不同的过渡金属取代多酸和选择合适的光敏剂, 在提高周转数(turn-over numbers, TON)和量子产率的前提下降低能耗.

2.1 光解水产氧

25℃时, 水氧化生成氧气半反应(1)的电势为 $E = (1.229 - 0.059\text{pH}) \text{ V}$ (vs. 标准氢电极), 热力学上当催化剂的氧化电位大于或等于 $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 时才能实现水的氧化. 在该光催化过程中, 激发态的光敏剂常被电子受体牺牲剂(常为Na₂S₂O₈)氧化淬灭为单电子氧化态PS⁺, 要使光生空穴从光敏剂转移至催化剂, 则需要PS⁺具有比催化剂更高的氧化电位. 对可见光具有强吸收的Ru(N[^]N)₃类光敏剂的单电子氧化态因具有较高的氧化电位{[Ru(bpy)₃]³⁺ ($E^{\text{ox}}_{1/2} = 1.24 \text{ V}$ vs. 标准氢电极)}, 被广泛用作光解水产氧的光敏剂. 此外, 还可以通过对(N[^]N)-配体进行修饰, 调节光敏剂的氧化电位, 使其在光解水产氧体系中具有更广的适用范围. 相比于Ru(N[^]N)₃类光敏剂, 鲜有铱光敏剂进行光解水产氧的例子. 表1总结了几类常见光敏剂的氧化还原电位及其光物理性质^[21].

早在2008年, Hill课题组^[26]就开始了水分解产氧的研究, 其中夹心四核钌化合物Rb₈K₂[Ru₄O₄(OH)₂(H₂O)₄(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]·25H₂O {Ru₄(SiW₁₀)₂}为催化剂, [Ru(bpy)₃]³⁺为氧化剂, 在20 mM pH=7.2的磷酸盐缓冲溶液中实现了水的氧化, 周转频率(turnover frequency, TOF)可达0.45~0.6 s⁻¹. 该课题组对这一催化反应的机理做了进一步研究探索, 证明了{Ru₄(SiW₁₀)₂}经历了多个氧化过程, 直至4个Ru⁴⁺全部氧化为Ru⁵⁺^[27,28]. {Ru₄(SiW₁₀)₂}可被多个[Ru(bpy)₃]³⁺逐步氧化直至具备氧化水的能力, 若用[Ru(bpy)₃]²⁺在光照下被电子受体牺牲剂Na₂S₂O₈氧化淬灭形成的[Ru(bpy)₃]³⁺ (如反应(2)所示)代替直接加入[Ru(bpy)₃]³⁺, 新的光解水产氧体系就诞生了.

该光解水产氧体系的TON和TOF分别可达到350

和0.08 s⁻¹, 量子产率为9%. 此外, 文章还提出了光解水产氧的机理(图2). 虽然受多酸和光敏剂种类的限制而不具普适性, 但对此后类似体系机理的研究起到了借鉴作用^[25]. 2010年, Hill课题组^[29]将{Ru₄(SiW₁₀)₂}的同构多酸盐Cs₉[Ru₄O₅(OH)(H₂O)₄(γ-PW₁₀O₃₆)₂]{Ru₄(PW₁₀)₂}应用到光解水产氧的研究中, 多酸中杂原子的变化(由Si⁴⁺变化为P⁵⁺)使阴离子整体总电荷发生变化, 从而引起氧化还原性的改变. 在pH 5.8的Na₂SiF₆缓冲溶液中, 其光催化TON降低至120^[29]. 同年, Campagna等^[30]将四聚多吡啶钌光敏剂{Ru[(μ-dpp)Ru(bpy)₂]₃}(PF₆)₈ (dpp: 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine, 2,3-双(2-吡啶基)吡嗪)(图3)引入光解水产氧体系. 该光敏剂对可见光的吸收范围更宽, 以{Ru₄(SiW₁₀)₂}为催化剂, 在波长大于550 nm的光照下, 量子产率高达30%.

含钌多酸虽然开启了对钌(铱)光敏剂复合多酸光解水产氧体系的初步研究, 但从节约贵金属资源和降低催化剂成本的角度考虑, 探索非贵金属构筑的多酸作为水氧化催化剂十分必要. 2010年, Hill课题组^[31]报道了在黑暗条件下, 以夹心四核钴[Co₄(H₂O)₂(α-PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻{Co₄(PW₉)₂}为催化剂, [Ru(bpy)₃]³⁺为氧化剂时, 水分解产氧的TOF高达5 s⁻¹. 光谱学、电化学和抑制研究结果显示, 循环过程中未产生钴离子和氧化钴颗粒, 表明{Co₄(PW₉)₂}在催化循环中十分稳定, 不易水解和氧化分解. 以[Ru(bpy)₃]²⁺为光敏剂, {Co₄(PW₉)₂}具有优良的光解水产氧的能力, 催化剂的TON可达220, 产氧的光量子产率可达30%^[32], 催化活性远高于{Ru₄(SiW₁₀)₂}. 为了证明{Co₄(PW₉)₂}是真正的催化活性中心, Hill等^[33]采用阴极吸附溶出伏安法和电感耦合等离子质谱法测定了浸出液中钴离子的量, 发现氧气生成量与{Co₄(PW₉)₂}浓度、缓冲溶液和pH值等有关. 提出当{Co₄(PW₉)₂}的分解物与其同时存在于溶液中时, {Co₄(PW₉)₂}才是起主导作用的催化剂. 鉴于{Ru₄(SiW₁₀)₂}在光解水产氧体系中的催化活性高于{Ru₄(PW₁₀)₂}, Hill等^[34]试图合成出以硅离子替代磷离子的夹心四核钴同构化合物, 却意外得到了一种全新的化合物[Co₄(μ-OH)(H₂O)₃(Si₂W₁₉O₇₀)]¹¹⁻{Co₄Si₂W₁₉}. 然而, {Co₄Si₂W₁₉}在催化过程中不稳定, 易缓慢水解. 2014年, Hill课题组^[35]用钒离子代替{Co₄(PW₉)₂}中的磷离子, 合成了多酸盐Na₁₀[Co₄(H₂O)₂(VW₉O₃₄)₂]·35H₂O {Co₄(VW₉)₂}. {Co₄(VW₉)₂}表现出极强的光解水产氧的活性, 以[Ru(bpy)₃]²⁺为光敏剂, 使

表 1 四类常见光敏剂的光物理和电化学性质^[21]

Table 1 Photophysical and electrochemical properties of four typical photosensitizers [21]

序号	配合物	λ_{abs} (nm) (ϵ ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$))	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm)	Φ_{em}	τ (ns)	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (ΔE (mV))	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (ΔE (mV))
1 ^{a)}		451(14) 287(84) 244(25)	621	0.095	855	+1.32 vs. Ag/AgCl	-1.28 -1.48 -1.73 vs. Ag/AgCl
2 ^{b)}		290 462	639	0.089	881	0.82(67) ^{a)}	-1.74(76) -1.93(71) -2.16(71) vs. Ag/AgNO ₃ ^{a)}
3 ^{a)}		465(0.58) ^{c)} 410(2.8) 335(sh) 310(16.1) 265(36.1)	606 ^{d)}	—	337.5	0.88 vs. Fc ⁺⁰	-1.78 vs. Fc ⁺⁰
4 ^{c)}		284(29) 377(8)	510	0.4 ^{e)}	2000 ^{e)}	+0.31 vs. Fc ^{+0 f)}	-2.70 -2.95 vs. Fc ^{+0 f)}

测试时所用溶剂分别为a) 乙腈; b) 二甲基甲酰胺; c) 二氯甲烷; d) 甲醇; e) 甲苯; f) 乙腈与二氧六环体积比为1:1的混合溶剂

用 $\{\text{Co}_4(\text{VW}_9)_2\}$ 产氧量是 $\{\text{Co}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 产氧量的2倍, 产氧的光量子产率最高可达68%.

除了夹心型四核钴取代的多酸盐, 越来越多的含钴多酸盐被合成并应用到光解水产氧体系中. 2012年, Sakai课题组^[36]以含单核钴的多酸盐 $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{CoMo}_6\}$ 和含双核钴的多酸盐 $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\}$ 为光解水产氧的催化剂, 证实了多钼酸盐与多钨酸盐一样具有催化产氧能力, 产氧的动力学研究表明, 增加钴钼多酸中钴的核数对催化活性影响不大. 2013年, Song等^[37]将含有混合价态钴离子的Keggin型多酸 $\text{K}_7[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$ $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 应用于光解($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)水产氧. 以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 在光解水产氧体

系中表现出优良的催化活性, TON高达360, 反应前60 s的TOF和量子产率分别高达 0.5 s^{-1} 和27%. $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 在整个光解水产氧的过程中具有极高的稳定性, 回收的 $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 样品可重复使用, 并表现出与新制备的催化剂相似的催化行为. 作者指出多酸中的 Co^{3+} 对维持结构完整性和高催化活性起着至关重要的作用, 并对 $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 的催化机理进行了探究(图4).

2014年, Wang课题组^[38]合成了一系列同构的含有高核钴的多酸盐, $\{[\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_4(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4]\}^{32-}$ $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{SiW}_9)_4\}$ 、 $\{[\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_4]\}^{32-}$ $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{GeW}_9)_4\}$ 、 $\{[\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_4]\}^{28-}$ $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 和 $\{[\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)_4(\text{AsW}_9\text{O}_{34})_4]\}^{28-}$

图2 以 $\{\text{Ru}_4(\text{SiW}_{10})_2\}$ 为催化剂, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 为电子受体牺牲剂的光解水产氧机理图^[25] (网络版彩图)

Figure 2 Mechanism diagram of photolysis of water using $\{\text{Ru}_4(\text{SiW}_{10})_2\}$ as catalyst, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ as photosensitizer and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as sacrificial electron acceptor [25] (color online).

图3 光敏剂 $\{\text{Ru}[(\mu\text{-dpp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]_3\}(\text{PF}_6)_8$ 的分子结构图^[30]

Figure 3 Molecular structure of photosensitizer $\{\text{Ru}[(\mu\text{-dpp})\text{Ru}(\text{bpy})_2]_3\}(\text{PF}_6)_8$ [30].

$\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{AsW}_9)_4\}$ 进行光解水产氧研究. 这类十六核钴多酸的分子结构如图5所示, 一个巨大的 $\{\text{Co}_{16}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{12}\}$ 簇被封装在4个三缺位的Keggin型多酸中, $\{\text{Co}_{16}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{12}\}$ 簇可看作是立方烷状的 $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$ 核与4个 $\{\text{PO}_4\}$ 四面体和4个 $\{\text{Co}_3\}$ 簇连接形成的. 此工作将含有砷或锗原子的杂多酸用于光解水产氧. 结果表明, 这4个多酸都可以有效地光解水产氧, 相同条件下它们的催化活性以 $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{GeW}_9)_4\} > \{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{AsW}_9)_4\} > \{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{SiW}_9)_4\} \geq \{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 的顺序递减, 这为研究多酸中杂原子对催化剂产氧性能的影响提供了新的思路. 在多酸结构中引入多种过渡金属离子可能会赋予多酸奇特的催化性能. 2016年, Su课题组^[39]合成了

图4 $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ 的光解水产氧机理示意图^[37] (网络版彩图)

Figure 4 Mechanism diagram of photolysis of water using $\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{11}\}$ as catalyst [37] (color online).

一例新颖的夹心型多酸 $\text{Na}_{12}[\{\text{Co}^{\text{II}}_7\text{As}^{\text{III}}_6\text{O}_9(\text{OH})_6\}(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Co}_7\text{As}_6(\text{SiW}_9)_2\}$. $\{\text{Co}^{\text{II}}_7\text{As}^{\text{III}}_6\text{O}_9(\text{OH})_6\}$ 很好地模拟了植物叶绿素的产氧中心 $\{\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}\}$ 簇, 为光合作用的仿生研究提供了范例. 2019年, Ding等^[40]合成了一例新型的钨铈酸盐 $[\text{Co}_2\text{Sb}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{B}-\beta\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_2]^{4-}$ $\{\text{Co}_2\text{Sb}_2(\text{SbW}_9)_2\}$. 两个 $\{\text{SbW}_9\text{O}_{33}\}$ 被中心对称的 $\{\text{Co}_2\text{Sb}_2\}$ 连接, 构成了夹心型结构. $\{\text{Co}_2\text{Sb}_2(\text{SbW}_9)_2\}$ 表现出高效的光解水产氧活性, 最优条件下TON达193.

其他过渡金属离子, 如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等, 也可被引入多酸以合成有效的光催化剂^[41]. 2012年, Hill课题组^[42]合成了一例夹心五核镍多酸盐 $\text{K}_{10}\text{H}_2[\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Ni}_5\text{Si}_2\text{W}_{18}\}$. 在光解水产氧过程中, $\{\text{Ni}_5\text{Si}_2\text{W}_{18}\}$ 可与光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 形成离子对, 可溶的 $\{\text{Ni}_5\text{Si}_2\text{W}_{18}\}$ 与微溶的离子对之间存在动态平衡. 在455 nm的LED灯照射下, $\{\text{Ni}_5\text{Si}_2\text{W}_{18}\}$ 表现出很好的稳定性和产氧活性. 2015年, Wang等^[43]通过合成条件的细微调节, 合成了一系列含有高核镍簇的多酸盐 $\text{Na}_{24}[\text{Ni}_{12}(\text{OH})_9(\text{CO}_3)_3(\text{PO}_4)(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_3] \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Ni}_{12}(\text{SiW}_9)_3\}$ 、 $\text{Na}_{25}[\text{Ni}_{13}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_9(\text{PO}_4)_4(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_3] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Ni}_{13}(\text{SiW}_9)_3\}$ 和 $\text{Na}_{50}[\text{Ni}_{25}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_{18}(\text{CO}_3)_2(\text{PO}_4)_6(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_6] \cdot 85\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Ni}_{25}(\text{SiW}_9)_6\}$. 它们可看作由多个三缺位的Keggin型多酸封装了 $\{\text{Ni}_n\}$ 核而形成, 这些 $\{\text{Ni}_n\}$ 核由 $\{\text{Ni}_3\text{O}_3\}$ 簇或 $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ 簇通过 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的连接而形成(图6). $\{\text{Ni}_3\text{O}_3\}$ 簇和 $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ 簇与光合作用II中的催化活性中心 $\{\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}\}$ 结构相似, $\{\text{Ni}_{12}$

图 5 $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{XW}_9)_4\}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$) 的单晶结构图^[38] (网络版彩图)

Figure 5 Single crystal structures of $\{\text{Co}_{16}\text{P}_4(\text{XW}_9)_4\}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$) [38] (color online).

图 6 (a) $\{\text{Ni}_{12}(\text{SiW}_9)_3\}$, (b) $\{\text{Ni}_{13}(\text{SiW}_9)_3\}$, (c) $\{\text{Ni}_{25}(\text{SiW}_9)_6\}$ 的结构图^[43] (网络版彩图)

Figure 6 Structure representations of (a) $\{\text{Ni}_{12}(\text{SiW}_9)_3\}$, (b) $\{\text{Ni}_{13}(\text{SiW}_9)_3\}$ and (c) $\{\text{Ni}_{25}(\text{SiW}_9)_6\}$ [43] (color online).

$(\text{SiW}_9)_3$ 、 $\{\text{Ni}_{13}(\text{SiW}_9)_3\}$ 和 $\{\text{Ni}_{25}(\text{SiW}_9)_6\}$ 均表现出良好的光解水产氧活性, 在最优条件下 TON 分别可达 128.2、147.6 和 204.5。此外 $\{\text{Ni}_{25}(\text{SiW}_9)_6\}$ 是目前已知含镍核数最高的多酸, 为含高核过渡金属多酸的合成和光催化性能研究提供了范例。2016 年, Zhao 等^[44,45] 合成了一例夹心型多酸 $[\{\beta\text{-Ni}_2\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}]^{12-} \{\text{Ni}_4(\text{SiW}_{10})_2\}$ 。以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, $\{\text{Ni}_4(\text{SiW}_{10})_2\}$ 在 pH 为 9 的光解水产氧体系中具有优异的催化活性。当用波长大于 420 nm 的光照射时, 最佳条件下的 TON 为 335, 达到目前含镍多酸光解水产氧的最佳性能。

近年来, 含锰多酸开始作为光解水产氧催化剂进

入人们的视野。为了模拟光合作用 II 中氧化催化剂 $\{\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}\}$ 的结构和活性, 包含四核锰簇的多酸的研究受到特别关注。2014 年, Bonchio 等^[46] 合成了第一例含有四核锰簇的多酸 $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{A-}\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})]^{6-} \{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{SiW}_9)\}$ 。在四面体锰簇结构单元中, 3 个 Mn^{3+} 占据 $\{\text{SiW}_9\}$ 的 3 个缺位构成三角形底面, Mn^{4+} 占据四面体的顶点位置。 $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{SiW}_9)\}$ 中含有混合价态的锰离子, 因而具有多氧化还原性质, 这与自然界中的 $\{\text{Mn}_4\text{O}_5\text{Ca}\}$ 极为相似。有机羧酸和缺位多酸的相互作用为 $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3\}$ 提供了一个稳定且灵活的配位环境, 促使四核锰以单电子的形式逐步氧化, 从而获得可进行水氧化的高价态锰簇。 $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{-}$

$\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{SiW}_9)_2$ 是第一例具有光解水产氧活性的含锰多酸催化剂, 最优条件下TON和TOF分别可达5.2和 $0.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 2016年, Streb等^[47]合成了另一例含四核锰的多酸 $[\text{Mn}_4\text{V}_4\text{O}_{17}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{3-}$, 它在可见光驱动下的光解水产氧TON高达1150. 2017年, Ding等^[48]将3例含有三核锰的夹心型多酸, $\text{Na}_{11}(\text{NH}_4)[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_2] \{\text{Mn}_3(\text{SbW}_9)_2\}$ ^[49]、 $\text{K}_6\text{Cs}[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \{\text{Mn}_3(\text{PW}_9)_2\}$ ^[50]和 $\text{K}_{11}\text{Na}_1[\text{Mn}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2] \{\text{Mn}_3(\text{AsW}_9)_2\}$ ^[51]用于光解水产氧. 与其他含锰多酸相比, $\{\text{Mn}_3(\text{SbW}_9)_2\}$ 具有最佳的光解水产氧活性, TON可达103. 然而, $\{\text{Mn}_3(\text{PW}_9)_2\}$ 和 $\{\text{Mn}_3(\text{AsW}_9)_2\}$ 却没有活性. 在80 mM pH为9.0的硼酸盐缓冲溶液中, 这3例多酸电催化水氧化活性按 $\{\text{Mn}_3(\text{SbW}_9)_2\} > \{\text{Mn}_3(\text{PW}_9)_2\} > \{\text{Mn}_3(\text{AsW}_9)_2\}$ 的顺序递减.

2015年, Ding等^[52]将夹心型含铜多酸 $[\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{A}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{33})_2]^{10-} \{\text{Cu}_5(\text{SiW}_9)_2\}$ ^[53]应用于光解水产氧的研究中, TON可达61. 含铜多酸极少被用于光解水产氧反应, $\{\text{Cu}_5(\text{SiW}_9)_2\}$ 是第一例对此反应具有活性的含铜多酸催化剂.

与含铜多酸类似, 含铁多酸用于光解水产氧的例子也较为罕见. 2015年, Ding等^[54]合成了一例含铁多酸 $[\text{Fe}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_2(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_6]^{27-} \{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ (图7). $\{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ 在光解水产氧体系中表现出前所未有的高活性, 产氧的TON达 1815 ± 50 , 反应前60 s的TOF达 6.3 s^{-1} , 量子产率和氧气产率分别达47%和94%. 这是将含铁多酸应用于光解水产氧的首次探索, 作者从催化剂的能带结构和晶体结构两方面解释了 $\{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ 具有高活性的原因^[55]. 此外,

$\{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ 在无光敏剂时, 表现出光催化产氢活性, 最佳产氢速率可达 $820 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ^[54]. 2018年, Ding等^[56]将含四核铁簇的夹心型多酸 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-} \{\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2\}$ 应用于均相光解水产氧, TON高达900. 通过静电作用可以将 $\{\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2\}$ 负载在以(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷进行表面修饰的介孔材料SBA-15上, 这种非均相催化剂在光解水产氧过程中易于回收利用, 循环多次不失活. 最近, Ghosh等^[57]将球状含铁多酸 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12}[\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2][\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_{91}\} \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ 作为一种廉价又环保的催化剂应用于光解水产氧的研究, 其不但具有一定的催化活性, 而且在催化过程中保持稳定, 还可以被回收和重复利用.

2.2 光催化产氢

相较于光解水产氧, 钨(钼)光敏剂复合多酸的光催化产氢的研究起步较晚, 研究范围也不如前者广泛. 与光解水产氧体系相同, 多酸存在的光催化产氢体系也遵循“光敏剂-催化剂-牺牲剂”三组元形式. 在热力学上, 当电势满足 $E(\text{PS}/\text{PS}^-) < E(\text{POM}/\text{POM}^-) < E(\text{H}^+/\text{H}_2)$, 且 $E(\text{PS}^*/\text{PS}^-) > E(\text{D}^+/\text{D})$ 时可发生基于还原淬灭的光致还原反应; 满足 $E(\text{D}^+/\text{D}^*) < E(\text{POM}/\text{POM}^-) < E(\text{H}^+/\text{H}_2)$, 且 $E(\text{PS}^+/\text{PS}) > E(\text{D}^+/\text{D})$ 时, 发生基于氧化淬灭的光致还原反应. 实际上, 这两种还原过程的动力学过程更为复杂. 表1所示的几种光敏剂及其衍生物的还原电势足够负, 其激发态具有更强的还原性, 足以将电子转移至多酸, 在多酸上发生还原产氢反应. 所以在光催化产氢反应中, 钨(钼)光敏剂都比较常见.

图7 $\{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ 的晶体结构图^[54] (网络版彩图)
Figure 7 Single crystal structure of $\{\text{Fe}_{11}(\text{SbW}_9)_6\}$ [54] (color online).

2013年, Hill等^[58]率先利用包含多酸的三元体系进行了光催化产氢探索. 含锰多酸 $\text{Na}_{10}[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]\{\text{Mn}_4(\text{VW}_9)_2\}$ 作为催化剂, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 和三乙醇胺(triethanolamine, TEOA)分别为光敏剂和电子给体牺牲剂, 在455 nm的光线照射下实现了光催化产氢, 5.5 h后的TON为42. 同位素标记实验表明, 产生氢气的氢原子来源于水. 此外, 作者利用稳态和时间分辨荧光光谱证明了该体系属于激发态光敏剂被氧化淬灭的光催化产氢, 对以后光催化水产氢的机理研究提供了方法上的指导. 2014年, Hill课题组^[59]将含镍多酸 $\text{Na}_6\text{K}_4[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 32\text{H}_2\text{O}\{\text{Ni}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 用于光催化产氢. 铱光敏剂 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})][\text{PF}_6]$ (dtbbpy: 4,4'-bis(1,1-dimethylethyl)-2,2'-bipyridine, 4,4'-二叔丁基-2,2'-联吡啶)代替了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, 因为铱光敏剂的 $E(\text{PS}^+/\text{PS}^*)$ 和 $E(\text{PS}/\text{PS}^-)$ 的值较负, 为 $\{\text{Ni}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 催化剂的后续还原提供了更大的驱动力. 反应2.5 h产氢TON可达290, 是同等条件下使用 $\{\text{Mn}_4(\text{VW}_9)_2\}$ 催化剂的20倍, 7 d后 $\{\text{Ni}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 的产氢TON可达6500. 时间分辨荧光光谱学研究表明, 该体系激发态的氧化淬灭和还原淬灭同时存在, 还原淬灭占主导. 2015年, Hill课题组^[60]用一锅法合成了一例含高核镍的多酸 $\{[\text{Ni}_4(\text{OH})_3\text{AsO}_4]_4(\text{B}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_4\}^{28-}\{\text{Ni}_{16}\text{As}_4(\text{PW}_9)_4\}$. $\{\text{Ni}_{16}\text{As}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 在以 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})][\text{PF}_6]$ 为光敏剂, 三乙胺或三乙醇胺为电子给体牺牲剂的三元体系中光催化产氢TON可达580, 相应量子产率为4.07%. 实验证实了析氢速率与牺牲剂的性质和少量水的存在息息相关. 此后, $[\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{20-}\{\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15})_2\}$ 和 $[\text{Ni}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]^{9-}\{\text{Ni}_3\text{P}_2\text{W}_{16}\}$ 也被合成出来, 并用于光催化产氢的研究. $\{\text{Ni}_3\text{P}_2\text{W}_{16}\}$ 在体系中具有较高的催化活性, 3 h TON可达160, 而 $\{\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15})_2\}$ 几乎没有催化活性, 作者猜测这是 $\{\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{W}_{15})_2\}$ 中镍离子无空的配位点造成的^[61]. 2017年, Wang等^[62]按照人工仿生的思路合成了一系列含有不同数目 $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ 核的多酸, 旨在模拟光合作用I中铁氢化酶中 $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}$ 的结构. 3例化合物 $\text{K}_{1.5}\text{Na}_{26.5}\{[\text{Ni}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)]_4(\text{A}-\text{PW}_9\text{O}_{34})_4\}\cdot 62\text{H}_2\text{O}\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-1}\}$ 、 $\text{Na}_{28}\{[\text{Ni}_4(\text{OH})_3(\text{PO}_4)]_4(\text{A}-\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{B}-\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\}\cdot 102\text{H}_2\text{O}\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-2}\}$ 和 $\text{Na}_{28}\{[\text{Ni}_4(\text{OH})_3(\text{VO}_4)]_4(\text{B}-\text{PW}_9\text{O}_{34})_4\}\cdot 74\text{H}_2\text{O}\{\text{Ni}_{16}\text{V}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 分别含有1、3和5个 $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ 核, 整体结构均可视为一个 $\{\text{Ni}_{16}(\text{XO}_4)_4(\text{OH})_{12}\}$ (X=P, V)簇被封装在4个三缺位Keggin型多酸 $\{\text{PW}_9\text{O}_{34}\}$ 中而形成的(图8). 以

图8 (a) $\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-1}\}$, (b) $\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-2}\}$, (c) $\{\text{Ni}_{16}\text{V}_4(\text{PW}_9)_4\}$ 的单晶结构图^[62] (网络版彩图)

Figure 8 Single crystal structures of (a) $\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-1}\}$, (b) $\{\text{Ni}_{16}\text{P}_4(\text{PW}_9)_4\text{-2}\}$, (c) $\{\text{Ni}_{16}\text{V}_4(\text{PW}_9)_4\}$ [62] (color online).

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})][\text{PF}_6]$ 为光敏剂时, 3种化合物光催化产氢TON依次为578.8、679.1和931.1. 该研究揭示了含过渡金属多酸中金属立方烷簇的数目对催化活性影响极大, 即催化剂的活性随单个分子内 $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$ 核数目的增加而增加. 2019年, Mialane等^[63]将阿伦膦酸盐(alendronate, Ale)应用到多酸的合成中, 制备了一例过渡金属原子与钨原子数目比最高的多酸 $\text{Na}_{12}[(\alpha\text{-A-SiW}_9\text{O}_{34})\text{Ni}_{14}(\text{AleH})_5(\text{Ale})_2(\text{H}_2\text{O})_{11}(\text{OH})_7]\cdot 75\text{H}_2\text{O}\{\text{Ni}_{14}\text{SiW}_9\}$. 以 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, 光照4 h产氢TON达256, 该数值远高于同等条件下以 $\{\text{Ni}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 为催化剂的体系. 此处, 多酸中过渡金属的累积是其光催化性能增加的主要原因.

传统观点认为, 铜配合物具有较高的氢吸附自由能, 因而在光催化产氢体系中具有较低的活性. 此外, 含铜配合物在光催化产氢中易水解和还原降解, 这些因素都限制了含铜配合物在光催化产氢体系中的应用. 2016年, Hill课题组^[64]将含四核铜的夹心型多酸 $\text{Na}_3\text{K}_7[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}-\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 30\text{H}_2\text{O}\{\text{Cu}_4(\text{PW}_9)_2\}$

应用于光催化产氢。以 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})][\text{PF}_6]$ 为光敏剂, 三乙醇胺为电子给体牺牲剂, 光照5 h的TON最高可达1270, 量子产率最高可达15.9%。稳定性研究表明, $\{\text{Cu}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 在催化过程中经历了缓慢的分解, $\{\text{Cu}_4(\text{PW}_9)_2\}$ 及其分解产物均为光催化产氢的活性物种。2018年, Su等^[65]合成了首例含有碲铜簇的多酸 $\text{Na}_{28}[\text{Cu}_{14}^{\text{II}}\text{Te}_{10}^{\text{IV}}\text{O}_{28}(\text{B}-\alpha\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_4]\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Cu}_{14}\text{Te}_{10}(\text{SiW}_9)_4\}$, 整体结构可视为一个 $\{\text{Cu}_{14}^{\text{II}}\text{Te}_{10}^{\text{IV}}\}$ 簇被包含在4个三缺位Keggin型多酸 $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ 中。 $\{\text{Cu}_{14}\text{Te}_{10}(\text{SiW}_9)_4\}$ 具有光催化产氢活性, 以 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})][\text{PF}_6]$ 为光敏剂, 10 h TON可达343.6。

2.3 光催化二氧化碳还原

光催化二氧化碳还原的反应多发生在半导体、纳米晶、金属配合物或MOFs上, 关于离散多酸和光敏剂直接光催化还原二氧化碳的例子鲜有报道。此外, 二氧化碳的还原产物众多, 还可能与体系中产氢反应存在竞争, 二氧化碳选择性还原为目标产物是研究的难点^[66,67]。2019年, Yao等^[68]合成了一例含有高核钴簇的多酸 $\text{K}_4\text{Na}_{28}[\{\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{VO}_4)\}_4(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_4]\cdot 66\text{H}_2\text{O}$ $\{\text{Co}_{16}\text{V}_4(\text{SiW}_9)_4\}$, 其中 $\{\text{Co}_4(\text{OH})_3(\text{VO}_4)\}_4$ 被4个三缺位的 $\{\text{SiW}_9\text{O}_{34}\}$ 包裹。在 $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen: 1,10-phenanthroline monohydrate, 1,10-邻菲罗啉)和三乙醇胺存在下, $\{\text{Co}_{16}\text{V}_4(\text{SiW}_9)_4\}$ 具有光催化二氧化碳定向还原为一氧化碳的活性, TON和TOF分别可达10492和 0.29 s^{-1} 。2020年, Su课题组^[69]用多酸阴离子与光敏剂阳离子复合, 形成了一种光敏剂-多酸离子对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\{\text{Co}_{20}\text{Mo}_{16}\text{P}_{24}\}(\{\text{Co}_{20}\text{Mo}_{16}\text{P}_{24}\}:[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[(\text{Mo}_2\text{O}_4)_8\text{Co}_{20}(\text{H}_2\text{O})_{28}(\text{HPO}_4)_{16}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_4])$ 。在可见光照射下, 以三乙醇胺为牺牲剂, 该复合材料可以高效地将含水的二氧化碳转化为以一氧化碳和氢气为主要组分的合成气, TON可达964.9。具有宽范围可见光吸收的含钴多酸和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在光照后被同时激发, 发生从多酸导带到 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 价带的电子转移。在水的协同作用下, 二氧化碳在 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 上被还原。

3 钌(铱)光敏剂与多酸通过共价键连接

多酸与光敏剂通过共价键连接具有以下优势: (1) 共价键的存在可准确调控不同成分之间的相互作用, 可能导致协同效应的增强; (2) 可提高多酸在溶剂中的

分散性; (3) 有助于提高多酸与光敏剂组合体的稳定性。Proust等^[9]在2012年发表的综述中, 对多酸杂化材料在催化、能量转换和分子纳米科学等领域的应用进行了分析, 详细探讨了多酸与光敏剂共价连接对其性能的影响, 并提出了一种精准地共价连接多酸和光敏剂的合成策略——后官能团化合成法。2013年, Izzet等^[70]通过后官能团化合成法制备了一例具有光催化产氢活性的多酸-有机杂化结构 $\{\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}[\text{O}(\text{SiC}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{Ir})_2]\}^{6-}$ $\{\text{D}_{\text{Si}}[\text{Ir}]\}$, 该阴离子可看作是有机硅杂化的Dawson型多酸共价连接两个铱光敏剂而形成的(图9(a))。 $\{\text{D}_{\text{Si}}[\text{Ir}]\}$ 在光催化反应中具有极高的稳定性, 此外, 它在进行高效的电荷分离的同时又可保证该电荷分离状态具有较长的寿命, 光敏剂被激发后可有效地将电子传至多酸部分进行催化, 反应7 d的TON达41。2016年, Streb等^[71]将三(羟甲基)氨基甲烷修饰的Anderson型多酸 $\{\text{MnMo}_6\text{O}_{18}[(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2]_2\}^{3-}$ 与铱光敏剂共价连接, 形成了一种具有光催化产氢活性的杂化材料 $\{\text{MnMo}_6\text{O}_{18}[(\text{OCH}_2)_3\text{CNCH-bpy-Ir}(\text{ppy})_2]_2\}^{-}$ $\{\text{A}_{\text{Mn}}[\text{Ir}]\}$ (图9(b))。共价连接促进了光敏剂与多酸之间的电子转移, 使 $\{\text{A}_{\text{Mn}}[\text{Ir}]\}$ 的光催化活性显著高于非共价连接的参照体系, 反应7 d的TON达80。2017年, Streb等^[72]将其研究拓展到含不同金属中心的Anderson型多酸, 试图通过多酸中心金属离子的改变来调节 $\{\text{A}_{\text{M}}[\text{Ir}]\}$ 的光催化活性。其中含锰的Anderson多酸最低未占分子

图9 (a) $\{\text{D}_{\text{Si}}[\text{Ir}]\}$ 和(b) $\{\text{A}_{\text{Mn}}[\text{Ir}]\}$ 的结构示意图^[70,71] (网络版彩图)

Figure 9 Structure diagrams of (a) $\{\text{D}_{\text{Si}}[\text{Ir}]\}$ and (b) $\{\text{A}_{\text{Mn}}[\text{Ir}]\}$ [70,71] (color online).

轨道(LUMO)能量最低, 具有最高的电子亲合能, 更容易从激发态光敏剂中接受电子, 因而具有最高的光催化活性. 2019年, Schubert等^[73]将多酸与光敏剂的连接方式从席夫碱键改变为碳碳单键. 碳碳键的刚性连接促进了多酸与光敏剂之间的激发态耦合, 同时增加了光催化剂在含水环境中的稳定性. 尽管光敏剂与典型多酸共价连接后, 光催化产氢性能高于其非共价连接的参照体系, 但是其产氢能力仍然比过渡金属取代的多酸的催化活性差得多. 然而, 截至目前还没有过渡金属取代的多酸与光敏剂共价连接的例子.

4 钌(铈)光敏剂与多酸复合于MOFs中

MOFs是由金属离子或金属离子簇与有机配体通过配位键连接而形成的晶态多孔材料. 近年来, MOFs因其独特的结构和性质, 在催化、气体储存与分离、磁性和非线性光学等领域得到了广泛的应用^[74-77]. 光敏MOFs受光激发产生电子-空穴的分离和迁移, 多孔性赋予其暴露的活性位点, 有利于电子和空穴快速与底物反应而消耗. 钌(铈)光敏剂、多酸和MOFs结合进行光催化的研究自2015年起, 根据催化剂的合成策略可将其分为三类: (1) 以含钌(铈)光敏剂的金属臂作为MOFs构筑单元, 再吸附多酸进行光催化; (2) 以多酸作为MOFs的次级构筑单元合成多酸基框架, 再吸附光敏剂进行光催化; (3) 同时把钌(铈)光敏剂和多酸负载在多孔MOFs中, 再进行光催化.

2015年, Lin课题组^[78]使用钌金属臂和Dawson型多酸 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ($\{P_2W_{18}\}$)采用一锅法合成了 $\{P_2W_{18}\} \subset Ru-Zr_6$. $Ru-Zr_6$ 为以钌金属臂和 $\{Zr_6\}$ 簇构筑的多孔框架, $\{P_2W_{18}\}$ 作为客体分子, 通过静电作用吸附在骨架孔道中(图10). 光敏剂和多酸在MOF中的复合有助于电子从受光照激发的光敏性骨架上以多电子转移的形式快速注入具有氧化还原活性的多酸, 实现了高效的光催化产氢. 多酸负载量与复合材料的产氢活性成反比, 在酸性溶液中以三乙醇胺为牺牲剂时, 光照36 h的TON最高可达540, 产氢活性远高于相应的均相催化体系. 2016年, Lin课题组^[79]将夹心型多酸 $\{Ni_4(PW_9)_2\}$ 引入以铈金属臂构筑的多孔MOFs中形成 $\{Ni_4(PW_9)_2\} \subset Ir-Zr_6$. 将该复合材料用于以甲醇为牺牲剂的光催化产氢反应, 72 h的TON可达1476. 作者通过光物理和电化学等手段对光催化机理进行了研究, 激发态光敏剂

图 10 $\{P_2W_{18}\} \subset Ru-Zr_6$ 的结构图^[78] (网络版彩图)

Figure 10 Structure diagram of $\{P_2W_{18}\} \subset Ru-Zr_6$ framework ^[78] (color online).

被多酸氧化淬灭是整个反应的第一步, 激发态铈光敏剂的还原电势较负, 可以经过3个循环将3个电子逐步转移至多酸, 使 $\{Ni_4(PW_9)_2\}$ 达到较负的产氢电势. 相应激发态钌光敏剂的还原电势比 $\{Ni_4(PW_9)_2\}$ 的产氢电势正, 因此 $\{Ni_4(PW_9)_2\} \subset Ru-Zr_6$ 不具备光催化产氢活性. 2019年, Lin课题组^[80]用铈金属臂和 $\{Hf_{12}\}$ 次级构筑单元构建了多孔光敏性骨架 $Ir-Hf_{12}$, $\{P_2W_{18}\}$ 通过静电作用被吸附于骨架中, 形成复合材料 $\{P_2W_{18}\} \subset Ir-Hf_{12}$. X射线照射下 $\{Hf_{12}\}$ 簇、铈光敏中心和多酸中心分别可以产生羟基自由基、单线态氧和超氧化物. 这3种活性氧对癌细胞具有协同杀伤作用, 使得 $\{P_2W_{18}\} \subset Ir-Hf_{12}$ 在低剂量X光的照射下显示出卓越的抗癌效果.

2016年, Xu课题组^[81]采用离子交换法将 $[Co-(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ 均匀地嵌入多孔骨架MIL-101(Cr)中. 作者研究了该复合物在以 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 作为光敏剂, $Na_2S_2O_8$ 为电子受体牺牲剂的光解水产氧活性. MIL-101(Cr)与多酸的静电作用使得催化剂的稳定性和催化产氧能力显著增加, 且该催化剂可以回收和重复利用. 2018年, Lin等^[82]提出多酸在MIL-101(Cr)表面的吸附造成了负电荷的富集, 使得 $POM \subset MIL-101(Cr)$ 在光催化体系中可有效吸附光敏剂 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$. 光敏剂和多酸催化剂在空间上的距离拉近, 即多酸被光敏剂紧密包围, 使该非均相催化剂的光催化产氢活性远大于其相应的均相体系. 同年, Kögerler等^[83]采用一锅法将 $\{Co^{III}Co^{II}W_{11}\}$ 和 $\{Co_4(PW_9)_2\}$ 原位封装于MIL-100(Fe)骨架内, 其复合物表现出比相应均相体系更高的光

催化产氧活性. 为了实现多酸在MOF空腔内的封装, 同时避免反应过程中多酸从MOFs孔洞中浸出, 所选多酸的尺寸必须小于MOFs空腔的尺寸而大于其窗口尺寸. 2019年, Du等^[84]采用一锅法合成了一例可产氢或产氧的双功能催化剂 $H_{48}[Cu^{I}_{24}(\mu_3-Cl)_8(\mu_4-Cl)_6](TPB)_{24}[Cu^{II}(CH_3OH)_6][W_{12}O_{40}]_8[W_6O_{19}]_3$ ($W_nO_m \subset Cu_{24}\text{-MOF}$), 其中 $[W_{12}O_{40}]^{8-}$ 和 $[W_6O_{19}]^{2-}$ 被封装于以 $\{Cu^{I}_{24}(\mu_3-Cl)_8(\mu_4-Cl)_6\}$ 为次级构筑单元的MOF骨架中. 作者指出 $W_nO_m \subset Cu_{24}\text{-MOF}$ 中Keggin和Lindqvist型多酸 $[W_{12}O_{40}]^{8-}$ 和 $[W_6O_{19}]^{2-}$ 起到光解水产氧的作用, 而 $\{Cu^{I}_{24}(\mu_3-Cl)_8(\mu_4-Cl)_6\}$ 的存在提高了复合材料的产氢活性(图11). 此外, 多酸还可以被负载于纳米材料和半导体材料上, 用于以钌(铱)光敏剂的非均相光催化体系, 本文不做重点讨论.

最近, 以多酸为次级构筑单元的MOFs被用于非均相光催化体系. Lan等^[85]采用一锅法合成了一类具有光催化二氧化碳还原活性的多酸基框架材料, 它由具有强还原性的 $\{Zn_4PMo_8^V Mo_4^{VI}\}$ 簇和疏水的含氟有机配体连接而形成. 疏水配体的存在不但有效稳定了催化剂的结构而且可以限制氢气的产生. 以 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 为光敏剂, 二氧化碳还原为甲酸的转化率达到97.9%. Su等^[86]采用水热法合成了两例多酸基框架化合物 $[Co_{2.67}(SiW_{12}O_{40})(H_2O)_4(Htrz)_4] \cdot Cl_{1.33}$ 和 $[Co_3(SiW_{12}O_{40})(H_2O)_3(Htrz)_6Cl] \cdot Cl \cdot 6H_2O$ (Htrz: 1,2,4-triazole, 1,2,4-三氮唑). 前者中四连接的 $\{SiW_{12}O_{40}\}$ 和三连接的 $\{Co_{2.67}(H_2O)_3\}$ 形成了三维结构, 后者中二连接的 $\{SiW_{12}O_{40}\}$ 和 $\{Co_3(Htrz)_6(H_2O)_3Cl\}$ 使化合物呈现一维链状结构. 这两种催化剂在以 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 作为光敏剂

图 11 $W_nO_m \subset Cu_{24}\text{-MOF}$ 产氢或产氧示意图^[84] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic diagram of hydrogen or oxygen production on $W_nO_m \subset Cu_{24}\text{-MOF}$ [84] (color online).

的光催化体系中均可以选择性地将二氧化碳还原为一氧化碳, 且前者的催化活性弱于后者. 作者通过比较价带、带隙和导带的能量, 解释了二者光催化性能存在差异的原因, 并提出MOFs中多核钴簇的存在有利于提高催化剂的光催化活性. Liu课题组^[87]采用溶剂热法合成了一例具有三维结构的多酸基框架 $H_{17}[Ag_9-(AgH_8W_{11}O_{44})_2(4,4'\text{-bpy})_9] \cdot 2.5H_2O$ (4,4'-bpy: 4,4'-bipyridine, 4,4'-联吡啶). 以 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 作为光敏剂, 该化合物具有较好光解水产氧活性, 前10 s产氧量为 $964 \mu\text{mol g}^{-1}$.

5 钌(铱)光敏剂与多酸复合于超分子骨架中

超分子有机框架(supramolecular organic frameworks, SOFs)是一类通过自组装形成的具有精确结构的超分子聚合物. 其合成条件温和、合成速度快, 且因聚合物骨架上富集正电荷而具有吸附阴离子客体的能力, 是一类具有发展潜力的杂化材料. 2016年, Li等^[88]用基于 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 的六臂吡啶喹盐做前驱体, 通过CB[8]与吡啶喹盐的主客体作用, 形成了一例水溶的高对称简单立方型超分子有机框架. 该阳离子骨架的每个孔中可吸附一个 $\{P_2W_{18}\}$, 形成具有光催化活性的 $\{P_2W_{18}\} \subset Ru\text{-SOF}$ 复合物(图12). 光照时, 无论在有机相还是水相中, 电子都能以多电子转移的方式从光敏性骨架快速转移至多酸, 在多酸上实现氢离子的还原. 在乙腈和二甲基甲酰胺的混合溶剂中, 以三乙醇胺为牺牲剂, 反应14 h的TON可达1820, 远高于 $\{P_2W_{18}\} \subset Ru\text{-Zr}_6$ ^[78]的光催化活性. 2018年, 该课题

图 12 $\{P_2W_{18}\} \subset Ru\text{-SOF}$ 结构示意图^[88] (网络版彩图)

Figure 12 Structure diagram of $\{P_2W_{18}\} \subset Ru\text{-SOF}$ [88] (color online).

组^[89]仅改变了钌前驱物的种类, 合成了类似的**POM** cRu-SOF 复合物, 同样具有较好的光催化产氢活性. 同年, 他们用刚性正四面体前驱物与 CB[8] 在水溶液中自组装形成了具有金刚石拓扑结构的 SOF, 该化合物可通过离子交换或软离子配对等形式在其孔道内封装多酸和阴离子光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bdc})_3]^{4-}$ (H_2bdc : 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid, 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸) 或中性光敏剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bdc})$. SOF 的存在有效克服了阴离子光敏剂与多酸之间的静电斥力, 也就是说, 二者在 SOF 上的富集增强了其在框架内的表观浓度, 加速了电子从光敏剂向多酸的电子转移, 使得该复合物表现出优良的光催化产氢活性^[90]. 次年, 该课题组^[91]使用具有更长刚性链的正四面体前驱物, 合成了孔径更大的类金刚石型 SOF. 孔径的扩大有利于钌光敏剂的光吸收和电子从光敏剂向多酸的转移, 有效提高了复合物的光催化产氢活性.

6 总结与展望

21 世纪 10 年代以来, 以多酸为催化剂, 钌(铱)光敏

剂和牺牲剂组成的三元光催化体系兴起并迅速发展. 反应类型从光解水产氧 光催化产氢逐渐向二氧化碳还原和有机分子合成发展. 光敏剂与多酸由起初的简单混合发展为通过共价键连接和在同一框架中富集. 钌(铱)光敏剂与多酸的复合突破了部分多酸直接作光催化剂时吸光性差的限制, 拓展了可用于光催化的多酸种类; 对钌(铱)光敏剂配位基团的修饰, 可以改善光敏剂的吸光范围和与多酸的能级匹配度. 钌(铱)光敏剂与多酸复合的均相体系具有催化效率和选择性高, 反应机理易于研究的特点, 相应非均相体系具有稳定性高和循环寿命长等优势. 目前钌(铱)光敏剂复合多酸的光催化体系仍然存在光量子产率低, 牺牲剂的浪费和污染等问题. 提高光生电子和空穴的分离效率、设计合理的电子(或空穴)传递路径、实现电子和空穴的全利用、拓展光催化体系到更广泛的有机反应中都是未来要攻克的难题. 开发对宽波段光具有强吸收、成本低、无污染且具有高活性的催化体系是研究的整体趋势和最终目标. 目前该方面的研究还处于实验探索阶段, 将成熟体系用于工业化生产将为节约能源和环境保护做出重要的贡献.

参考文献

- Gong J, Li C, Wasielewski MR. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1862–1864
- Balzani V, Credi A, Venturi M. *ChemSusChem*, 2008, 1: 26–58
- Buzzetti L, Crisenza GEM, Melchiorre P. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 3730–3747
- Ravelli D, Dondi D, Fagnoni M, Albini A. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1999–2011
- Xu Q, Zhang L, Yu J, Wageh S, Al-Ghamdi AA, Jaroniec M. *Mater Today*, 2018, 21: 1042–1063
- Bai S, Jiang J, Zhang Q, Xiong Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2893–2939
- Pope MT. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. New-York: Springer-Verlag, 1983
- Zheng ST, Yang GY. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7623–7646
- Proust A, Matt B, Villanneau R, Guillemot G, Gouzerh P, Izzet G. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7605–7622
- Song YF, Tsunashima R. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7384–7402
- Wang SS, Yang GY. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- Ma R, Liu N, Lin TT, Zhao T, Huang SL, Yang GY. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8548–8553
- Liu JX, Zhang XB, Li YL, Huang SL, Yang GY. *Coord Chem Rev*, 2020, 414: 213260
- Lotfian N, Heravi MM, Mirzaei M, Heidari B. *Appl Organometal Chem*, 2019, e4808
- Han Q, Ding Y. *Dalton Trans*, 2018, 47: 8180–8188
- Suzuki K, Mizuno N, Yamaguchi K. *ACS Catal*, 2018, 8: 10809–10825
- Cao Y, Chen Q, Shen C, He L. *Molecules*, 2019, 24: 2069
- Dehghani R, Aber S, Mahdizadeh F. *Clean-Soil Air Water*, 2018, 46: 1800413
- Ulbricht C, Beyer B, Friebe C, Winter A, Schubert US. *Adv Mater*, 2009, 21: 4418–4441
- Limburg B, Bouwman E, Bonnet S. *ACS Catal*, 2016, 6: 5273–5284

- 21 Yamazaki Y, Takeda H, Ishitani O. *J Photochem photobiol C*, 2015, 25: 106–137
- 22 Kuramochi Y, Ishitani O. *Front Chem*, 7: 259
- 23 Takizawa S, Kano R, Ikuta N, Murata S. *Dalton Trans*, 2018, 47: 11041–11046
- 24 Gärtner F, Cozzula D, Losse S, Boddien A, Anilkumar G, Junge H, Schulz T, Marquet N, Spannenberg A, Gladiali S, Beller M. *Chem Eur J*, 2011, 17: 6998–7006
- 25 Geletii YV, Huang Z, Hou Y, Musaev DG, Lian T, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7522–7523
- 26 Geletii YV, Botar B, Kögerler P, Hillesheim DA, Musaev DG, Hill CL. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3896–3899
- 27 Quiñero D, Kaledin AL, Kuznetsov AE, Geletii YV, Besson C, Hill CL, Musaev DG. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 535–542
- 28 Geletii YV, Besson C, Hou Y, Yin Q, Musaev DG, Quinonero D, Cao R, Hardcastle KI, Proust A, Kögerler P, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17360–17370
- 29 Besson C, Huang Z, Geletii YV, Lense S, Hardcastle KI, Musaev DG, Lian T, Proust A, Hill CL. *Chem Commun*, 2010, 46: 2784–2786
- 30 Puntoriero F, La Ganga G, Sartorel A, Carraro M, Scorrano G, Bonchio M, Campagna S. *Chem Commun*, 2010, 46: 4725–4727
- 31 Yin Q, Tan JM, Besson C, Geletii YV, Musaev DG, Kuznetsov AE, Luo Z, Hardcastle KI, Hill CL. *Science*, 2010, 328: 342–345
- 32 Huang Z, Luo Z, Geletii YV, Vickers JW, Yin Q, Wu D, Hou Y, Ding Y, Song J, Musaev DG, Hill CL, Lian T. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 2068–2071
- 33 Vickers JW, Lv H, Sumliner JM, Zhu G, Luo Z, Musaev DG, Geletii YV, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14110–14118
- 34 Zhu G, Geletii YV, Kögerler P, Schilder H, Song J, Lense S, Zhao C, Hardcastle KI, Musaev DG, Hill CL. *Dalton Trans*, 2012, 41: 2084–2090
- 35 Lv H, Song J, Geletii YV, Vickers JW, Sumliner JM, Musaev DG, Kögerler P, Zhuk PF, Bacsa J, Zhu G, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9268–9271
- 36 Tanaka S, Annaka M, Sakai K. *Chem Commun*, 2012, 48: 1653–1655
- 37 Song F, Ding Y, Ma B, Wang C, Wang Q, Du X, Fu S, Song J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1170–1184
- 38 Han XB, Zhang ZM, Zhang T, Li YG, Lin W, You W, Su ZM, Wang EB. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5359–5366
- 39 Chen WC, Wang XL, Qin C, Shao KZ, Su ZM, Wang EB. *Chem Commun*, 2016, 52: 9514–9517
- 40 Han Q, Sun D, Zhao J, Liang X, Ding Y. *Chin J Catal*, 2019, 40: 953–958
- 41 Zhang Y, Wang Y, Meng X, Yu L, Ding Y, Chen M. *J Photochem Photobiol A*, 2018, 355: 371–376
- 42 Zhu G, Glass EN, Zhao C, Lv H, Vickers JW, Geletii YV, Musaev DG, Song J, Hill CL. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13043–13049
- 43 Han XB, Li YG, Zhang ZM, Tan HQ, Lu Y, Wang EB. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5486–5493
- 44 Yu L, Ding Y, Zheng M, Chen H, Zhao J. *Chem Commun*, 2016, 52: 14494–14497
- 45 Yu L, Ding Y, Zheng M, Chen H, Zhao J. *Chem Commun*, 2016, 52: 14498–14499
- 46 Al-Oweini R, Sartorel A, Bassil BS, Natali M, Berardi S, Scandola F, Kortz U, Bonchio M. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11182–11185
- 47 Schwarz B, Forster J, Goetz MKK, Yücel D, Berger C, Jacob T, Streb C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6329–6333
- 48 Yu L, Ding Y, Zheng M. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 209: 45–52
- 49 Bösing M, Nöh A, Loose I, Krebs B. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 7252–7259
- 50 Al-Oweini R, Bassil BS, Palden T, Keita B, Lan Y, Powell AK, Kortz U. *Polyhedron*, 2013, 52: 461–466
- 51 Mialane P, Marrot J, Rivière E, Nebout J, Hervé G. *Inorg Chem*, 2001, 40: 44–48
- 52 Yu L, Du X, Ding Y, Chen H, Zhou P. *Chem Commun*, 2015, 51: 17443–17446
- 53 Nellutla S, van Tol J, Dalal NS, Bi LH, Kortz U, Keita B, Nadjio L, Khitrov GA, Marshall AG. *Inorg Chem*, 2005, 44: 9795–9806
- 54 Du X, Zhao J, Mi J, Ding Y, Zhou P, Ma B, Zhao J, Song J. *Nano Energy*, 2015, 16: 247–255
- 55 Du X, Ding Y, Song F, Ma B, Zhao J, Song J. *Chem Commun*, 2015, 51: 13925–13928
- 56 Zheng M, Ding Y, Cao X, Tian T, Lin J. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 237: 1091–1100
- 57 Kaushik R, Sakla R, Amilan Jose D, Ghosh A. *New J Chem*, 2020, 44: 3764–3770
- 58 Lv H, Song J, Zhu H, Geletii YV, Bacsa J, Zhao C, Lian T, Musaev DG, Hill CL. *J Catal*, 2013, 307: 48–54
- 59 Lv H, Guo W, Wu K, Chen Z, Bacsa J, Musaev DG, Geletii YV, Lauinger SM, Lian T, Hill CL. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14015–14018
- 60 Lv H, Chi Y, van Leusen J, Kögerler P, Chen Z, Bacsa J, Geletii YV, Guo W, Lian T, Hill CL. *Chem Eur J*, 2015, 21: 17363–17370
- 61 Guo W, Lv H, Bacsa J, Gao Y, Lee JS, Hill CL. *Inorg Chem*, 2016, 55: 461–466
- 62 Han XB, Qin C, Wang XL, Tan YZ, Zhao XJ, Wang EB. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 211: 349–356

- 63 Paille G, Boulmier A, Bensaid A, Ha-Thi MH, Tran TT, Pino T, Marrot J, Rivière E, Hendon CH, Oms O, Gomez-Mingot M, Fontecave M, Mellot-Draznieks C, Dolbecq A, Mialane P. *Chem Commun*, 2019, 55: 4166–4169
- 64 Lv H, Gao Y, Guo W, Lauinger SM, Chi Y, Bacsa J, Sullivan KP, Wieliczko M, Musaev DG, Hill CL. *Inorg Chem*, 2016, 55: 6750–6758
- 65 Chen WC, Wu ST, Qin C, Wang XL, Shao KZ, Su ZM, Wang EB. *Dalton Trans*, 2018, 47: 16403–16407
- 66 Tamaki Y, Ishitani O. *ACS Catal*, 2017, 7: 3394–3409
- 67 Fu J, Jiang K, Qiu X, Yu J, Liu M. *Mater Today*, 2020, 32: 222–243
- 68 Qiao L, Song M, Geng A, Yao S. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 1273–1276
- 69 Xu H, You S, Lang Z, Sun Y, Sun C, Zhou J, Wang X, Kang Z, Su Z. *Chem Eur J*, 2020, 26: 2735–2740
- 70 Matt B, Fize J, Moussa J, Amouri H, Pereira A, Artero V, Izzet G, Proust A. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1504–1508
- 71 Schönweiz S, Rommel SA, Kübel J, Micheel M, Dietzek B, Rau S, Streb C. *Chem Eur J*, 2016, 22: 12002–12005
- 72 Schönweiz S, Heiland M, Anjass M, Jacob T, Rau S, Streb C. *Chem Eur J*, 2017, 23: 15235
- 73 Winter A, Endres P, Schröter E, Jäger M, Görls H, Neumann C, Turchanin A, Schubert US. *Molecules*, 2019, 24: 4446
- 74 Song L, Zhang J, Sun L, Xu F, Li F, Zhang H, Si X, Jiao C, Li Z, Liu S, Liu Y, Zhou H, Sun D, Du Y, Cao Z, Gabelica Z. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7508–7520
- 75 He Y, Zhou W, Qian G, Chen B. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5657–5678
- 76 Dhakshinamoorthy A, Li Z, Garcia H. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 8134–8172
- 77 Huang SL, Liu N, Ling Y, Luo HK. *Chem Asian J*, 2017, 12: 3110–3113
- 78 Zhang ZM, Zhang T, Wang C, Lin Z, Long LS, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3197–3200
- 79 Kong XJ, Lin Z, Zhang ZM, Zhang T, Lin W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6411–6416
- 80 Lan G, Ni K, Veroneau SS, Luo T, You E, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6859–6863
- 81 Han J, Wang D, Du YH, Xi S, Chen Z, Yin S, Zhou T, Xu R. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 521: 83–89
- 82 Li H, Yao S, Wu HL, Qu JY, Zhang ZM, Lu TB, Lin W, Wang EB. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 46–52
- 83 Shah WA, Waseem A, Nadeem MA, Kögerler P. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 567: 132–138
- 84 Shi D, Zheng R, Liu CS, Chen DM, Zhao J, Du M. *Inorg Chem*, 2019, 58: 7229–7235
- 85 Li XX, Liu J, Zhang L, Dong LZ, Xin ZF, Li SL, Huang-Fu XQ, Huang K, Lan YQ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 25790–25795
- 86 Yao W, Qin C, Xu N, Zhou J, Sun C, Liu L, Su Z. *CrystEngComm*, 2019, 21: 6423–6431
- 87 Cui C, Shi D, Nie Z, Song L, Ren A, Liu C. *J Clust Sci*, 2019, doi: 10.1007/s10876-019-01703-8
- 88 Tian J, Xu ZY, Zhang DW, Wang H, Xie SH, Xu DW, Ren YH, Wang H, Liu Y, Li ZT. *Nat Commun*, 2016, 7: 11580
- 89 Li XF, Yu SB, Yang B, Tian J, Wang H, Zhang DW, Liu Y, Li ZT. *Sci China Chem*, 2018, 61: 830–835
- 90 Yu SB, Qi Q, Yang B, Wang H, Zhang DW, Liu Y, Li ZT. *Small*, 2018, 14: 1801037
- 91 Yan M, Liu XB, Gao ZZ, Wu YP, Hou JL, Wang H, Zhang DW, Liu Y, Li ZT. *Org Chem Front*, 2019, 6: 1698–1704

Photocatalysis system including both Ru (Ir) photosensitizer and polyoxometalates

Jia-Xin Liu, Sheng-Li Huang^{*}, Guo-Yu Yang^{*}

Beijing Institute of Technology, MOE Key Laboratory of Cluster Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing 100081, China

^{*}Corresponding authors (email: huangsl@bit.edu.cn; ygy@bit.edu.cn)

Abstract: Polyoxometalates (POMs) are a family of anionic metal-oxo clusters, attracting much attention based on their unique structures and remarkable properties. POM is one type of widely used catalyst owing to their special features of excellent thermal stability, strong redox activity, and multi-electron transfer and storage properties. Cyclometalated units of $\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_3$ and $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ have intriguing photo physicochemical properties, such as strong photo-absorption and long excited state lifetime, thus playing an important role in photocatalysis. In the past decade, the photocatalysis system incorporating Ru (Ir)-photosensitizers and POMs received rapid development. In this review, the coupled modes of Ru (Ir)-photosensitizer and POMs were classified into four categories, and the future development was prospected as well.

Keywords: POMs, Ru-photosensitizer, Ir-photosensitizer, photocatalysis

doi: [10.1360/SSC-2020-0071](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0071)