



金属卟啉类化合物在电催化氧还原反应的应用

刘涛, 张清鑫, 郭鸿波, 梁作中, 曹睿*

陕西师范大学化学化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710119

*通讯作者, E-mail: ruicao@snnu.edu.cn

收稿日期: 2022-03-29; 接受日期: 2022-04-26; 网络版发表日期: 2022-06-27

国家自然科学基金(21573139, 21773146, 22171176)、中央高校基本科研业务费专项资金和陕西师范大学科研经费资助项目

摘要 发展氢燃料电池是解决现今能源问题的一项重要策略。燃料电池阴极氧还原反应的效率是影响整体能量转换效率的关键。受自然界细胞色素c氧化酶的启发, 金属大环卟啉化合物已经作为氧还原反应催化剂被广泛研究, 并表现出良好的催化性能。本文综述了金属卟啉类化合物在电催化氧还原反应的应用, 主要包括金属卟啉的meso-位取代基、 β -位取代基、轴向配体、第二配位层、双核金属、不同金属中心以及碳基材料等因素对电催化氧还原反应活性和选择性的影响。此外, 本文还展望了金属卟啉类催化剂的后续研究方向。

关键词 氧还原, 金属卟啉, 能源转换, 电催化, 构效关系

1 引言

能源存储技术的发展已成为解决当今化石资源短缺的重要策略之一, 其中氢氧燃料电池和锌空电池因能量高且安全环保的特性而备受青睐^[1~5]。但与阳极的氧化反应相比, 阴极上发生的氧气还原反应(ORR)速度缓慢, 具有很高的过电势, 这极大地限制了电池的整体效率^[6~12]。因此, 开发高效的ORR催化剂引起了科研工作者们广泛的研究兴趣。Pt基材料是目前催化活性最高的ORR催化剂, Pt在自然界的丰度很低且价格昂贵, 限制了其大规模的商业应用^[9]。因此, 开发廉价且高活性的ORR催化剂成为新能源转换研究领域的关键问题^[13,14]。

在过去的几十年里, 人们在设计和开发高效的非贵金属配合物ORR催化剂方面做出了巨大的努力。受自然界的启发, 人们合成了一系列金属卟啉和卟啉类

似物催化剂, 并系统地研究了其作为ORR电催化剂的性能优势^[15~20]。卟啉(porphyrin)是由四个吡咯分子的 α -位碳原子通过亚甲基桥连而成的大环分子^[3,21,22]。去质子化的卟啉是一种大小适当的阴离子大环配体, 原则上几乎可以结合所有的金属离子, 产生轴向位未被占据的平面四配位结构^[3,23,24]。当卟啉与不同的金属离子结合后, 其催化ORR的活性和选择性也将存在较大差异^[20,25,26]。在ORR反应中, O-O键异裂会生成端基金属氧中间体。金属离子d电子与氧原子p电子之间的排斥作用导致只有当金属离子d电子数小于等于4时, 端基金属氧物种才能稳定存在。在元素周期表中, Fe-Ru-Os右侧过渡金属d电子数多, 其金属离子难以形成端基金属氧物种, 导致Fe-Ru-Os和Co-Rh-Ir之间人为定义“oxo wall”, 将过渡金属元素划分为前过渡周期金属元素和后过渡周期金属元素。一般地, 前过渡周期金属元素的单核金属配合物可以催化O₂的4e⁻/4H⁺还原为

引用格式: Liu T, Zhang Q, Guo H, Liang Z, Cao R. Electrocatalytic oxygen reduction reaction with metalloporphyrins. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1306–1320, doi: 10.1360/SSC-2022-0056

H_2O , 而后过渡周期金属配合物通常催化 O_2 的 $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ 还原为 H_2O_2 (图1a)^[3,23,27]. 造成这种选择性差异的原因是 O_2 在还原过程中形成的过氧化物中间体, 通过发生O—O键异裂, 形成末端金属氧中间体. 对于后过渡金属, 金属离子的d轨道电子与氧原子的p轨道电子之间存在排斥作用力, 不太可能形成相应的金属氧中间体^[3,28,29]. 但是后过渡周期金属配合物仍然可以通过形成桥连的双核金属中间体来催化 O_2 还原为 H_2O ^[23]. 此外, 卟啉具有丰富的特征性光谱. 这些特性有利于反应中间体的分离和鉴定以便于研究反应机理^[30].

在自然界中, 金属卟啉参与了多种重要的生物过程. 例如, 细胞色素c氧化酶(CcOs)是呼吸链的末端酶 (图1b), 能够接受来自近端还原的细胞色素c蛋白中的电子, 并将电子传递给 O_2 . 在质子存在的情况下, 高选择性地催化生物体内的 O_2 经过 $4\text{e}^-/4\text{H}^+$ 过程还原为 H_2O , 为生物的新陈代谢提供能量^[31]. 金属卟啉催化剂具有高活性和高稳定性、分子结构明确的优势, 有多个可供修饰的位点, 如 meso -位、 β -位以及金属轴向配位环境等(图2), 可以系统地研究反应机制和构效关系, 并且他们可以通过不同的位点固定在不同的支撑材料上进行分子组装, 进而提升其催化活性并有望实现其应用价值^[5,32]. 本文从金属卟啉的分子结构出发主要讨论不同金属中心和结构效应对催化ORR的活性和选择性的影响.

2 结构效应对电催化ORR性能的影响

2.1 meso -位取代基的影响

金属卟啉是一个共轭的大环结构, 可以为中心金

属提供刚性而稳定的配位环境. 通过改变 meso -位的取代基来调节金属卟啉的氧化还原性质, 可以改变这些分子催化剂在催化ORR过程中的活性, 稳定性以及选择性^[2,13,33]. 更重要的是, 它们的基本几何形状在被修饰后仍然存在. 一般来说, 强吸电子的 meso -位取代基可以使金属卟啉易于还原. 在较小的电位下形成催化活性物种, 从而降低ORR的过电位, 提升其催化活性. 而另一方面, 给电子取代基可以增加金属离子上的电子云密度, 从而增强其与 O_2 的结合和电子转移能力. 这种效果将提高其电催化ORR的活性^[34–36]. 因此, 改变卟啉大环的 meso -位取代基来微调金属离子的电子结构是进一步提高ORR活性的一个重要策略. 本节主要从以下几点展开讨论.

(1) meso -位取代基的变化会影响卟啉环的聚集状态, 进而影响ORR的选择性. Yuasa等^[37]在研究中发现, 金属卟啉的 meso -位仅存在氢或甲基时, 会自发形成二聚体, 从而有利于 O_2 还原成 H_2O . 他们合成了一系列含有烷基取代基的Co卟啉1~4 (图3). 通过将四种催化剂吸附在边角热解石墨烯(edge-plane pyrolytic graphite, EPG)电极上, 计算参与催化ORR过程中转移的电子数(表1), 并与 meso -位无取代基和仅有甲基取代的Co卟啉进行比较, 结果表明, 除4外, 其余Co卟啉均倾向于 4e^- ORR过程. 其催化选择性归因于卟啉的自发聚合, 可以产生被 O_2 分子桥连的双核Co中心结构. 作者认为, 二聚体Co卟啉比单核Co卟啉与 O_2 结合能力更强, 而较大的取代基导致了Co卟啉二聚体难以形成.

(2) meso -位取代基的电子效应会影响中心金属的电子云分布. 曹睿课题组^[38]报道了 meso -位含有不同取代基的Co卟啉5和6作为模型来探讨金属位点在氧气

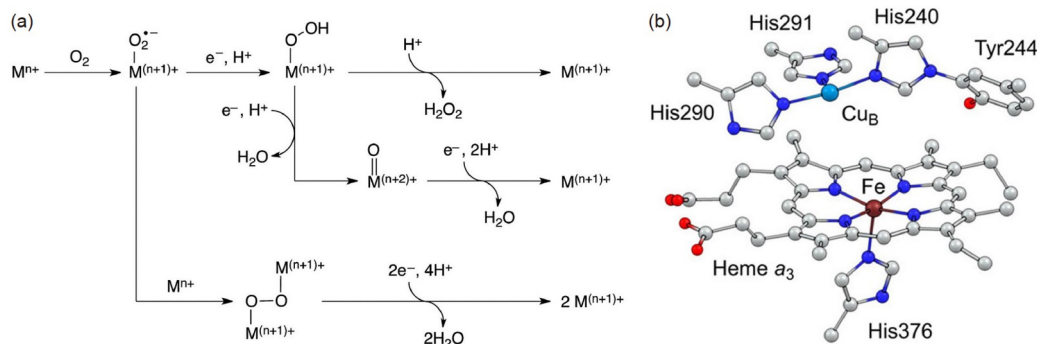


图1 (a) 金属配合物催化 O_2 的 2e^- 和 4e^- 还原的可能途径; (b) CcOs中血红素活性位点的X射线衍射结构^[3] (网络版彩图)

Figure 1 (a) Possible reaction pathways of O_2 2e^- and 4e^- reduction catalyzed by metal complexes; (b) X-ray diffraction structure of heme active sites of CcOs ^[3] (color online).

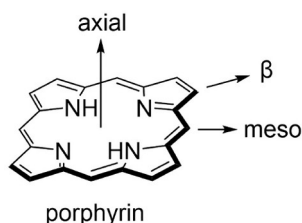


图2 卟啉的结构

Figure 2 Structure of porphyrin.

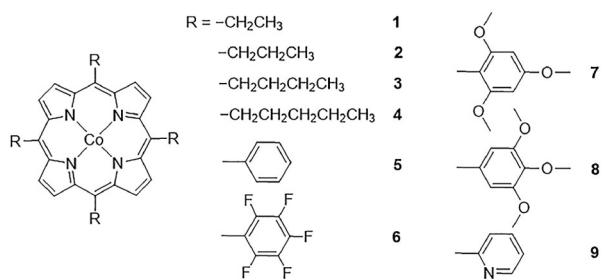


图3 Co卟啉1~9的分子结构

Figure 3 Molecular structures of Co porphyrins 1-9.

表1 *meso*-取代的四烷基Co卟啉作为O₂电还原催化剂的比较Table 1 Comparison of *meso*-substituted tetraalkyl cobalt porphyrins as catalysts for the electroreduction of O₂

Molecule	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	n
1	0.34	3.2
2	0.32	3.4
3	0.34	3.7
4	0.24	2.7

电催化还原中的作用(图3)。碳纳米管(CNTs)具有良好的电导率和较大的比表面积, 可以作为电催化测试的载体。结果表明, 在碱性溶液中, 化合物非共价吸附在CNTs上时, 5的ORR电催化活性高于6。计算结果表明, *meso*-位取代基的变化对卟啉金属中心Co位点的电子云密度影响很大。相比于5, 化合物6的Co位点上电子云密度明显降低, 这是由于五氟苯基取代基具有很强的吸电子能力。值得注意的是, 催化剂分子与碳纳米管之间的非共价相互作用也可能对电催化性能产生影响。此外, Ardakani及其合作者^[34]通过在卟啉环上引入了给电子的甲基和甲氧基取代基(图4), 改变了Co卟啉的催化活性。这些基团导致一些部分还原的O₂与Co中

心稳定足够长的时间, 以接受额外的电子并进一步还原生成H₂O。同时也提高了电极表面O₂的电催化还原速率。

(3) *meso*-位苯基上不同位置的取代基对其催化ORR的活性也有一定影响。曹睿课题组^[39]设计了两种Co卟啉分子催化剂7和8(图3), 将催化剂物理吸附在CNTs上进行电化学测试, 在0.1 M KOH溶液中7/CNT和8/CNT催化ORR的半波电位分别为0.80和0.77 V (vs. 可逆氢电极(reversible hydrogen electrode, RHE)), 表明7催化ORR的活性优于8。这可能是由于7具有更快的电荷转移能力、更强的质子传递能力和亲水性。同时, 由7/CNT组成的锌空电池表现出的性能与贵金属材料(Pt/C+RuO₂)相当。

(4) *meso*-位取代基包含proton relays和多个氧化还原位点对ORR活性也很重要, 引入的proton relays可以稳定中间体, 并促进O₂电催化还原。Warren及其合作者^[41]通过比较含有2-吡啶基的Co卟啉9和四苯基Co卟啉5发现(图3)^[40], 9在1.0 M硫酸溶液中电催化4e⁻ ORR的选择性更强, 这种选择性的变化可以归因于给质子基团的存在。此外, 他们研究了在酸性溶液中吸附在EPG电极上的不对称的Fe卟啉催化ORR作用。这些不对称卟啉有三个*meso*-位被疏水苯基取代, 以降低水溶性并增强与EPG电极的相互作用。结果表明, 在长时间的电解过程中, 12的活性和稳定性最强, 这是由于在吸附的催化剂层中, 12的酸性可能比13或14更强(图5), proton relays的引入提高了催化剂的稳定性。

(5) *meso*-取代基包含阳离子基团时, 可以改善催化剂的半波电位($E_{1/2}$)和选择性, 同时溶液的变化也会影响ORR性能。Mayer及其合作者^[42]利用Fe卟啉研究了ORR的动力学/热力学关系, 使用聚阳离子Fe卟啉催化剂与乙腈中的缓冲弱酸结合, 可以快速高效、高选择性地催化4e⁻ ORR过程(图5)。电化学实验结果如表2所示。同时, 他们还提出了Fe卟啉催化ORR的机理, 首先[Fe^{III}(por)]⁺还原为Fe^{II}(por), 再结合O₂形成超氧化物配合物[Fe^{III}(por)(O₂⁻)], 然后质子化形成[Fe^{III}(por)-(O₂H⁺)]⁺。如果将羧酸缓冲溶液滴定到含有15的溶液中, 催化剂的半波电位负移高达350 mV。这种变化是由于缓冲液的共轭碱与Fe^{III}的结合比Fe^{II}更强。由于15带有阳离子, 它能增强与阴离子共轭碱的结合, 但不能增强与中性碱的结合, 进一步证实了阳离子配体的重要性。此外, $E_{1/2}$ 的变化也会影响有效热力学过电位

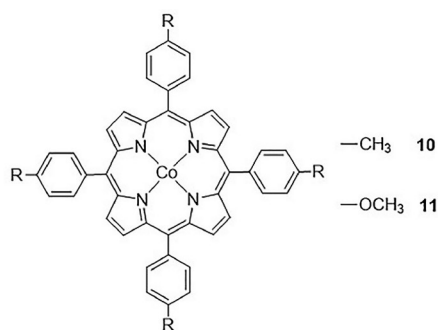


图 4 Co卟啉10和11的分子结构

Figure 4 Molecular structures of Co porphyrins 10 and 11.

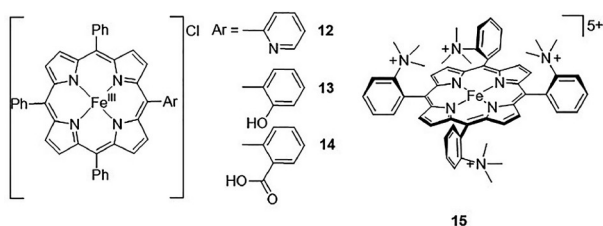


图 5 Fe卟啉12~15的分子结构

Figure 5 Molecular structures of Fe porphyrins 12–15.

(η_{eff}), 这是因为较低 $E_{1/2}$ 的催化剂与 O_2 结合更强, 形成碱性更强的超氧化物配合物, 这两者都导致更高的转换频率(TOF_{max}). $\text{p}K_{\text{a}}$ 和 $E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{III/II}})$ 值都影响了ORR的动力学, 正如预测的那样, 这种方法能够预测动力学/热力学关系, 同时提高催化效率和速率.

2.2 β -取代基的影响

除 meso -位取代基外, 卟啉大环的 β -取代基对中心金属离子的电子结构也有显著影响^[43~45]. 相对于 meso -

位取代基, 卟啉环上的 β -位取代基与金属活性中心的距离更近, 其对中心金属离子的影响大于 meso -位取代基^[5]. 因此, 通过调控卟啉 β -取代基来改良电催化ORR的活性和选择性也是一种非常有效的策略.

Kadish与其合作者^[46]通过合成一系列的 β -位被不同取代基取代的Co卟啉5、10和16~22, 来研究Co卟啉的 π 体系如何改变Co卟啉的ORR催化活性(图3、4、6). 在1.0 M高氯酸溶液中, 使用线性扫描伏安法(LSV)进行检测(表3), 结果表明, β -位被丁基取代的Co卟啉17~19催化ORR均为 2e^- 过程, 即丁基取代Co卟啉主要催化ORR的 2e^- 还原. 同时丁基取代基可能会改变卟啉大环的平面性, 从而导致氧化时电子转移位点的改变. 当使用Co卟啉22作为催化剂时, 转移的电子数为3.1. 这可能是苯并取代的Co卟啉有一个更大的共轭系统, 导致溶液中卟啉大环之间的 π - π 相互作用比非苯并取代化合物更强, 从而提高ORR电催化活性. 另一方面, 苯并卟啉环并非平面构型, 导致其与电极表面的 π - π 相互作用减弱, 因而苯并Co卟啉在催化ORR过程中的电子转移数并没有达到预期的4.0.

Dey及其合作者^[47]通过合成一种具有两个 β -酯基的Fe卟啉23 (图6), 讨论了在Fe卟啉上 β -位引入吸电子基团对ORR催化活性的影响. 在过量咪唑存在的情况下, 相对于四苯基Fe卟啉, 23的 $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ 电位向正方向移动170 mV, 表明后者由于吸电子基团的作用而更容易还原. 当吸附在EPG电极上时, 23在pH 7时产生约 $1\% \pm 0.5\%$ 的部分氧还原物种(partially reduced oxygen species, PROS). 他们推测, 23的高 4e^- ORR选择性可能是由于其在石墨表面的多层沉积形成了双金属催化系统. 同时 β -位上额外的吸电子酯基, 可以通过高效的Fe卟啉电催化剂来降低电催化ORR中的高过电位, 增强

表 2 具有15和不同缓冲溶液的催化体系的性质

Table 2 Properties of catalytic systems with 15 and different buffers

缓冲溶液	$\text{p}K_{\text{a}}$	$E_{1/2}$ (V)	η_{eff} (V)	TOF_{max} (s^{-1})	$\log \text{TOF}_{\text{max}}$
无	—	−0.295	—	—	—
[DMF- H^+]/DMF	6.1	−0.250	1.16	8.5	0.91
TFAH/TFA $^-$	12.6	−0.349	0.88	3.2	0.51
[Lut- H^+]/Lut	14.1	−0.230	0.68	0.07	−1.17
SalOH/SalO $^-$	16.7	−0.536	0.82	12	1.08
BzOH/BzO $^-$	21.5	−0.653	0.67	63	1.80
AcOH/AcO $^-$	23.5	−0.651	0.54	170	2.23

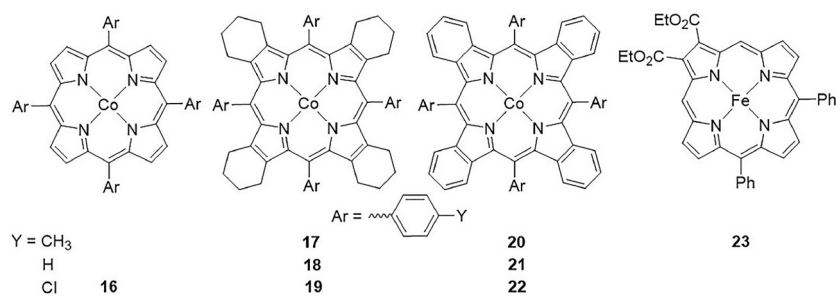


图 6 Fe卟啉和Co卟啉16~23的分子结构

Figure 6 Molecular structures of Fe porphyrins and Co porphyrins 16–23.

其催化ORR活性。

此外, Ou及其合作者^[48]研究了β-硝基取代的Co卟啉对ORR催化的活性和选择性的影响(图4和7)。与非硝基取代相比,在25和26中引入β-硝基使Co卟啉更容易被还原,其ORR起峰电位向正方向移动了约60 mV。表4给出了使用化合物10以及24~26作为催化剂的电还原过程中转移到O₂的电子数(*n*)和相应的H₂O₂产物的百分比。其中25和26的*n*值大于10和24,表明在酸性

介质中β-硝基取代的卟啉比非硝基取代的卟啉对ORR的活性和选择性均有显著提高。β-硝基取代基对Co卟啉氧化还原电位的影响不仅取决于硝基取代基在化合物上的特定位置,还取决于电子转移的位置。D'Souza及其合作者^[49]合成一种非平面的卟啉化合物27,其*meso*-位和β-位分别被4个磺酸基团和8个溴原子所取代(图7)。通过电化学测试证实了该催化剂催化2e⁻ ORR过程。此外,β-位上的溴原子会使金属中心的还原电位向正移动。这可能是溴原子的吸电子性质和卟啉环的非平面性导致的。

表 3 在1.0 M HClO₄中Co卟啉电催化还原O₂Table 3 Electrocatalytic reduction of O₂ by cobalt porphyrins in 1.0 M HClO₄

Compound	<i>E</i> _p with O ₂	<i>E</i> _{1/2} ^{a)}	%H ₂ O ₂ ^{b)}	<i>n</i>
5	0.13	0.15	100	2.0
16	0.15	0.20	80	2.4
17	0.15	0.20	100	2.0
18	0.17	0.20	100	2.0
19	0.20	0.22	100	2.0
21	0.17	0.20	70	2.6
22	0.20	0.22	45	3.1

a) *i*=0.5*I*_{max}时的过电位, *I*_{max}是使用环盘电极在400 r/min时测定的限制电流; b) 由*n*值计算所得。

表 4 Co卟啉在1.0 M高氯酸中的电位(V vs. SCE)

Table 4 Potentials (V vs. SCE) of cobalt porphyrins in 1.0 M HClO₄

Compound	<i>E</i> _{pc} without O ₂	<i>E</i> _{pc} with O ₂	<i>n</i>	%H ₂ O ₂
10	0.07	0.05	2.8	60
24	0.10	0.08	2.6	70
25	0.16	0.14	3.1	45
26	0.18	0.14	3.1	45

2.3 轴向配体的影响

金属卟啉的平面结构,为轴向配体的修饰提供了很好的平台,轴向配体与中心金属直接相连既可以将配合物固定在电极或者其他载体(如碳纳米管)表面,促进金属中心和载体之间的电子转移,又能改变金属中心的电子云密度进而改变其氧化还原电位^[50,51]。具体来说,金属活性中心未被占据的d轨道能够接收反式轴向配体配位提供的电子,增加自身的电子云密度,从而影响其电催化ORR活性^[52~54]。

通过对生物酶的研究,1976年, Dawson等提出,细胞色素P-450轴向结合的含硫配体通过Fe^{III}将电子推向过氧化物,从而削弱O—O键,促进其断裂得到含一个氧的Fe^{III}-O自由基^[55,56]。1930年, Keilin在心肌提取物中首先发现CcOs的活性。在CcOs的结构中,一个组氨酸咪唑基团作为轴向配体,通过N原子轴向结合Fe离子,改变了Fe中心的电子云密度,促进O₂的活化和结合,并增强4e⁻ ORR的选择性^[57~60]。

受自然界启发,科研工作者们致力于通过模拟生物酶合成高效的ORR催化剂。Dey及其合作者^[61]通过

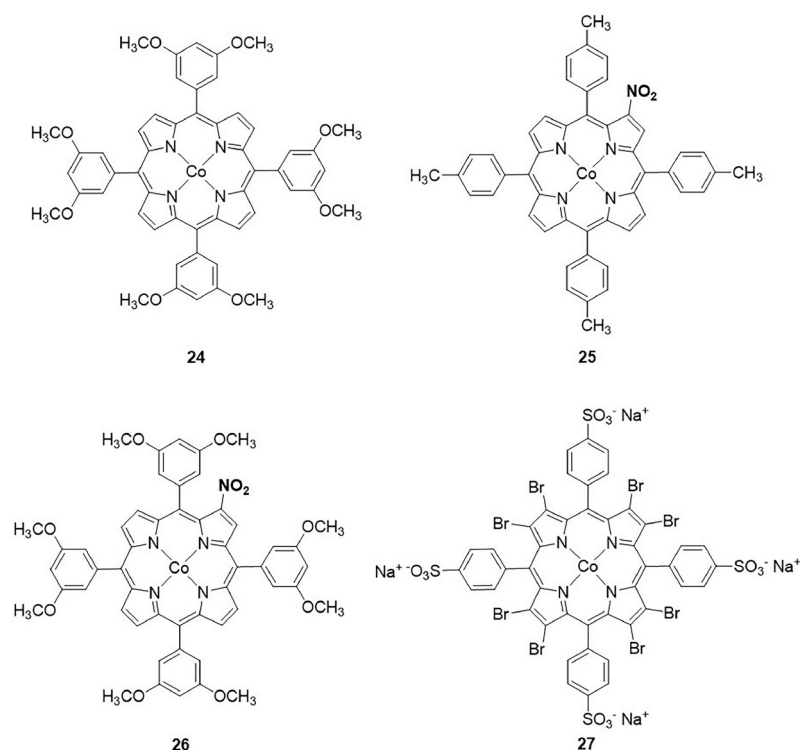


图 7 Co卟啉24~27的分子结构

Figure 7 Molecular structures of Co porphyrins 24–27.

合成配合物**28**和**29**来研究Fe卟啉的轴向配体对其ORR选择性的影响(图8)。结果表明, **28**催化O₂的4e⁻还原的活性高于**29**, 可能是由于轴向含硫配体的强“推电子效应”有助于O–O键的断裂。此外, Dey及其合作者^[62]研究的**28**和**30**两种Fe卟啉催化ORR过程的同位素效应(KIE)表明, 二者催化ORR过程的反应机理不同。对于**28**而言, 其决速步是中间体Fe^{III}-OOH中O–O键的异裂, 而**30**的决速步则是Fe^{III}-OOH还原为Fe^{II}-OOH后O–O键的异裂。因为轴向上含硫配体的“推电子效应”使得Fe中心的电子云密度增大, 从而影响Fe^{III}-OOH的pK_a值, 有利于其质子化并发生O–O键异裂。然而, 对于轴向上的咪唑配体, Fe^{III}-OOH的pK_a值太低, 不能发生质子化和O–O键断裂, 因此, 它必须先还原为Fe^{II}-OOH, 然后进行质子化和O–O键断裂。这进一步表明, 不同的轴向配体可以导致参与O₂还原过程的决速步不同。

曹睿及其合作者^[63]也证明了轴向咪唑配体的作用(图9)。配合物**31**带有与Fe中心结合的轴向咪唑, 与缺乏轴向咪唑配体的化合物**32**进行对比, 旋转环盘电

极测试(rotating ring-disk electrode, RRDE)结果表明, **31**/CNT和**32**/CNT的转移电子数(*n*)分别为3.97和3.84, 二者均催化4e⁻ ORR。但**31**/CNT的半波电位向正偏移160 mV, 进一步说明了轴向咪唑配体也可以增加Fe上的电子云密度, 以提高与O₂的结合能力, 突出其在促进ORR活性方面的关键作用。此外, 由于**31**/CNT对ORR具有较高的电催化活性, 他们使用**31**/CNT组装了锌空电池, 所得到的电池运行稳定, 其开路电位达到1.45 V, 性能与Pt/Ir材料的电池相媲美。

夏兴华与其合作者^[64]设计了金属中心通过不同的轴向配体固载在金电极表面, 即**33**~**35** (图8), 来研究在酸性介质中轴向配体的“推电子效应”对Co卟啉的催化ORR活性的影响。配合物**33**~**35**的起峰电位分别为0.53、0.48和0.45 V (vs. RHE)。从起峰电位的比较可知, 三种配合物的ORR活性依次为**33** > **34** > **35**, 即**33**的ORR活性最佳, 其中**33**和**35**的起峰电位相差80 mV, 表明Co卟啉的ORR活性随轴向配体配位强度的增加而增加。此外, 三种配合物的Tafel斜率非常接近, 表明三种配合物的ORR机制相同。因此, 起峰电位

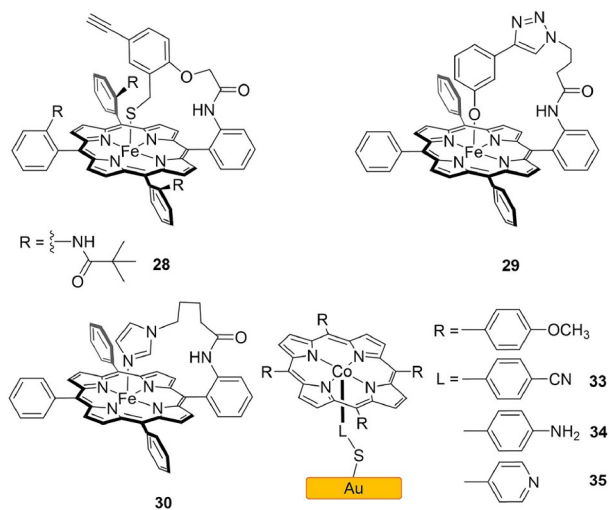


图 8 Fe卟啉**28~30**和Co卟啉**33~35**的分子结构(网络版彩图)

Figure 8 Molecular structures of Fe porphyrins **28–30** and Co porphyrins **33–35** (color online).

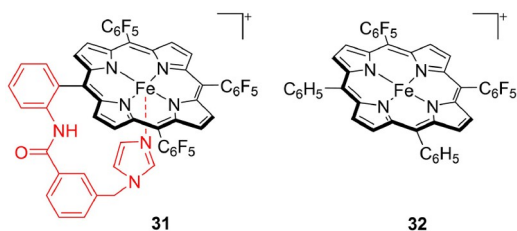


图 9 31和32的分子结构(网络版彩图)

Figure 9 Molecular structures of **31** and **32** (color online).

的偏差可能是Co^{II}中心通过轴向诱导对O=O双键的削弱能力不同所致. 在选择性上, 三种配合物体系的H₂O₂产率均超过95%, 即三种配合物均为2e⁻ ORR催化剂.

表 5 Co卟啉的电化学性质和ORR数据

Table 5 Electrochemical properties and ORR data of the Co porphyrins

Compound	$E_{1/2}$ (Co ^{III/I}) (V)	E_p (Co ^{III/I}) (V)	E_{ORR} (mV)	%H ₂ O	n
Co(C ₆ F ₅) ₄	−1.00	0.40	453±6.5	48	2.9
36	−1.20	0.48	436±8.5	71	3.4
37	−1.31	0.28	364±7.0	33	2.6
38	−1.32	0.11	444±2.1	49	2.9
39	−1.28	0.07	398±4.2	35	2.6
40	−1.23	0.12	425±3.8	39	2.7

2.4 第二配位层的影响

在金属卟啉的均相催化过程中, 通过对第二配位层的修饰, 可以改变金属中心周围的环境, 对于稳定中间体, 增强催化活性至关重要^[65-68]. 因此, 通过调整金属卟啉的第二配位层, 也是提高ORR催化活性的策略之一. 目前已有的关于第二配位层的报道主要从以下三个方面进行调控: (1) 引入氢键位点, 促进质子转移; (2) 引入带正电荷的基团, 通过静电作用稳定中间体; (3) 通过引入多爪配体, 螯合金属, 构建双金属体系.

Nocera及其合作者^[69,70]通过将proton relay和氢键位点引入金属卟啉的第二配位层, 设计了“Hangman”大环配合物**36~40** (图10). Proton relay能够促进质子转移, 有利于O—O键断裂. 通过引入proton relay会导致Co^{III}还原电位向负移动200 mV (表5). 根据RRDE测试的结果, **36**通过4e⁻/4H⁺途径将O₂还原为H₂O. 他们推测, 可能是引入的远端基团改变了O₂中间体的pK_a值, 使其有利于质子耦合多电子转移反应(PC_mET), 该反应促进了O—O键的异裂. 从而避免了H₂O₂的形成. 因

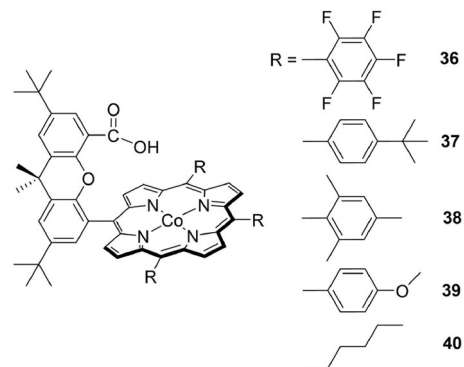


图 10 Co卟啉**36~40**的分子结构

Figure 10 Molecular structures of Co porphyrins **36–40**.

此, 第二配位层中proton relay基团的存在增强了 $4e^-/4H^+$ ORR的选择性.

Mayer等^[71]合成了金属卟啉**41**和**42**, 并对其ORR催化性能进行了研究(图11). 其中**41**有着四个指向金属中心的羧酸基团可以作为proton relay, 通过RRDE测定了**41**和**42**对ORR的催化选择性, 结果显示二者均是催化 $4e^-$ ORR过程, **42**相较于**41** ORR产物中有更多的 H_2O_2 . 这证明了作为proton relays的羧酸基团可以显著提高催化ORR的选择性, 供质子中心距离卟啉中心越近, 选择性提高越大. 为了更好地阐明类似的取代基团对ORR的影响, Mayer与其合作者^[72]合成配合物**43**和**44**研究不同位置的吡啶对ORR选择性的作用(图11). 利用RRDE研究了这些ORR催化剂的选择性, 结果表明, **43**对 O_2 $4e^-$ 还原的选择性明显高于**44**, 这说明N原子指向向内的吡啶基团虽然与Fe中心有一定距离但还是影响着质子的传递, 当质子传递到远端氧会促进O—O键的断裂, 从而生成 H_2O . 在这些配合物中, 吡啶基团的 pK_a 约为4.4. 因此, 还原 O_2 所需的质子可能来自酸性溶液($pH \sim 0.5$), 而不是来自吡啶基团. 这意味着吡啶阳离子并不是proton relay, 而是以一种更微妙的方式, 影响第二配位层中的其他质子. 此外, Dey等^[73]报道了含胍基的Fe卟啉**45~47**催化 O_2 还原反应(图12). 结果表明, $4e^-/4H^+$ ORR的速率和选择性明显提高. 通过RRDE实验测试, 结果表明, 随着胍基中包含更多的疏水残基, ORR过程中释放的PROS%降低, 增强了对 $4e^-/4H^+$ ORR的选择性. 这是因为胍基的氢键稳定了过氧化物中间体, 有利于其进一步发生O—O键断裂.

与氢键效应相似, 第二配位层的静电相互作用也可以稳定ORR中间体. Warren等^[74]通过合成改良的四苯基Co卟啉**48~50**来研究辅助基团对其催化性能的影响(图12). 研究结果表明, 含有阳离子辅助基团的**50**可以在任意pH下选择性地将 O_2 还原为 H_2O , 并且其ORR速率($\sim 10^6 M^{-1} s^{-1}$)和选择性在pH 0~7之间不变, 相比之下, **48**和**49**在pH 0时可选择性地将 O_2 还原为 H_2O , 但在较高的pH下产生 H_2O_2 . 这可能是由于**50**可以通过静电相互作用稳定 $Co^{III}-O_2^{\cdot-}$ 中间体, 促进ORR.

Dey等^[75]合成了一种具有四个给电子基团的二茂铁功能化的Fe卟啉催化剂, 在快速(>97%)和慢速(>90%)电子通量下均能选择性地催化 $4e^-$ ORR. 此外, 他们还在均相(有机溶剂)和异相(水溶剂)条件下, 研究了一系列含有和不含共价连接二茂Fe基团的Fe卟啉对

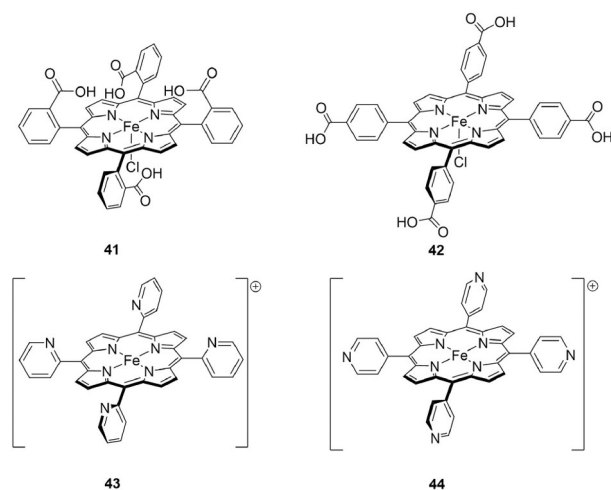


图 11 41~44的合成模型

Figure 11 Synthetic models of 41~44.

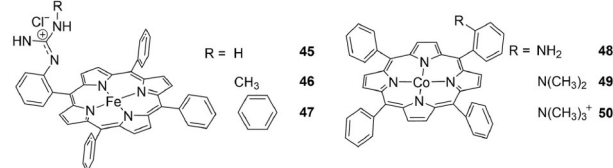


图 12 Fe卟啉45~47和Co卟啉48~50的分子结构

Figure 12 Molecular structures of Fe porphyrins 45~47 and Co porphyrins 48~50.

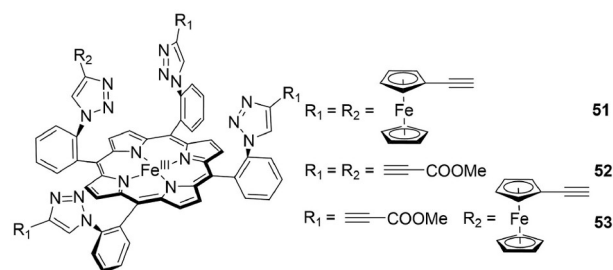


图 13 Fe卟啉51~53的分子结构

Figure 13 Molecular structures of Fe porphyrins 51~53.

O_2 的还原作用(图13). 该体系利用给电子二茂铁基团氧化还原电势的可调性, 在催化过程中提高了 $4e^-$ ORR的选择性. 在这些Fe卟啉催化剂还原 O_2 的过程中, O_2 与电极上还原的 Fe^{II} 结合, 形成 $Fe^{III}-O_2^{\cdot-}$ 中间体, 可以分别进一步被还原为 H_2O 或 H_2O_2 . 在相同条件下, **51**、**52**和**53**可分别催化产生28%、16%和2%的 H_2O_2 . 在慢电子通量条件下, **52**催化产生100% H_2O_2 . 因此, 这些

结果清楚地表明, 额外的氧化还原中心增加了 $4e^-$ ORR还原的选择性.

此外, Dey等^[76]合成了heme-Cu CcOs模型配合物**54~56** (图14), 这些配合物可以高效高选择性地电催化 $4e^-/4H^+$ O_2 还原为 H_2O , 且催化速率高($>10^5 M^{-1} s^{-1}$). 他们发现, 在快电子通量下, **54**和**55**可以选择性地将 O_2 还原为 H_2O , 而对于**56**, 同样选择性将 O_2 还原到 H_2O 只发生在慢电子通量下. 表面增强共振拉曼光谱-环盘电极 (surface enhanced resonance Raman spectroscopy with RDE, SERRS-RDE)测试结果表明, 两种配合物在ORR过程中形成桥连过氧化物中间体, 表明O—O键异裂可能是决速步骤. 对于配合物**55**, 其 ^{16}O 和 ^{18}O 的O—O键振动频率分别在819和759 cm^{-1} , 表明形成*side on* $Fe-O_2^{2-}$ -Cu中间体; 相比之下, **56**的O—O键振动频率则分别在847和786 cm^{-1} , 表明其形成了*end on* $Fe-O_2^{2-}$ -Cu中间体. 他们认为, *side on* $Fe-O_2^{2-}$ -Cu中间体参与了 O_2 选择性还原.

2.5 双核金属的影响

在多电子氧化还原酶中, 多种金属可能参与底物结合和随后的氧化还原反应^[77]. 因此, 多电子氧化还原酶的功能模型可能也需要两个或更多的金属中心才能实现^[78,79]. 共平面双金属卟啉可以控制反应中心的电子云密度, 是理想的双核金属配合物^[80,81]. 双核Co卟啉分子可以通过形成 $Co-O_2-Co$ 中间体, 选择性催化 $4e^-$ ORR. 受双核Co卟啉分子的启发, 调节卟啉分子之间的距离是控制ORR选择性的有效策略^[82]. 双核卟啉分子是通过桥环将两个单核卟啉桥连而成, 由于这些桥环的刚性, 两种单核卟啉几乎没有横向位移^[83,84]. 研究表明, 两个金属中心之间的协同作用有利于质子的传递, 可以显著提高 $4e^-$ ORR的选择性^[85,86]. 例如, 在CcOs中, Cu_B 对 O_2 还原的作用主要是形成 $Fe^{III}-O_2-Cu^{II}$ 过氧化物中间体, 或者是作为电子存储位点, 提供一个电子来降低 O_2 还原的活化能垒而不能单独提供一个活化能较低的反应途径^[57].

Karlin及其合作者^[87]通过合成三种模型配合物**57~59**, 用以研究 Cu^{II} 在催化 O_2 还原过程中的作用 (图15). 通过电化学测试发现, 配合物**57**和**58**可以将 O_2 $4e^-$ 还原为 H_2O , 而配合物**59**主要通过 $2e^-$ 途径将其还原为 H_2O_2 , 只有少量被还原为 H_2O . 其中**57**可能是形成了 $Fe^{III}-O_2-Cu^{II}$ 和 $Fe^{III}-O-Cu^{II}$ 两种中间体, 因此可以催

化 O_2 的 $4e^-$ 还原. 在**58**中, 吡啶基团很可能被质子化, 带正电的吡啶基和与Fe离子结合的带负电的超氧阴离子(O_2^-)之间的相互作用可以稳定 $Fe^{III}-(O_2^-)$, 有利于 O_2 的 $4e^-$ 还原.

为了研究共平面双核卟啉催化的 O_2 还原途径中质子传递的作用, Nocera等^[88]合成了**60~63**四种双核配合物 (图16). 这四种催化剂均能选择性催化 $4e^-$ ORR. 但含有反式芳基的配合物**62**和**63**的 H_2O/H_2O_2 产物比明显低于**60**和**61**, 且彼此之间表现出相似的选择性. 因此, 在双核卟啉上安装反式芳基会降低对 O_2 直接还原为 H_2O 的选择性. 造成这种结果的原因是**60**和**61**中携带 O_2 的 $[Co_2(bisporphyrin)(O_2)]^+$ 物种, 将质子转移到还原的 $Co-O_2-Co$ 核心, 有利于O—O断裂并产生 H_2O . 相比之下, 反式芳基取代的**62**和**63**的超氧加合物不利于 $Co-O_2-Co$ 单元的质子化, 导致 H_2O_2 的产量增加. 因此, 靶向质子转移有利于 $4e^-/4H^+$ ORR途径, 而不是更常见的 $2e^-/2H^+$ 途径. Fukuzumi等^[89]通过对**60**催化 $4e^-$ ORR的机理进行研究发现, $Fe(C_5H_4Me)_2$ 对 O_2 $4e^-$ 还原的选择性催化是由于还原氧与**60**的强结合, 在 $Fe(C_5H_4Me)_2$ 的作用下, 两个 Co^{III} 核作为Lewis酸与 O_2 结合并形成 $Co^{III}-O_2-Co^{III}$ 中间体, 随后发生O—O键断裂并产生 H_2O .

为了更好地了解双核Co卟啉中两个金属中心在催化ORR过程中的作用, 曹睿及其合作者^[90]合成了双

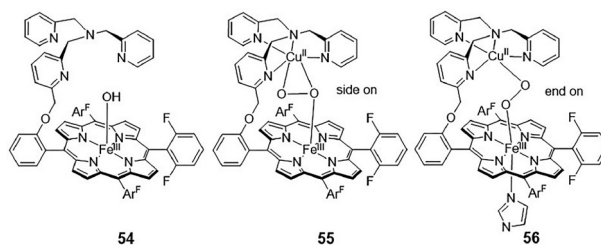


图14 Fe卟啉**54~56**的分子结构

Figure 14 Molecular structures of Fe porphyrins **54~56**.

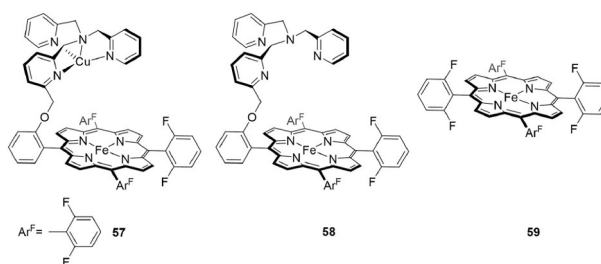


图15 Fe卟啉**57~59**的分子结构

Figure 15 Molecular structures of Fe porphyrins **57~59**.

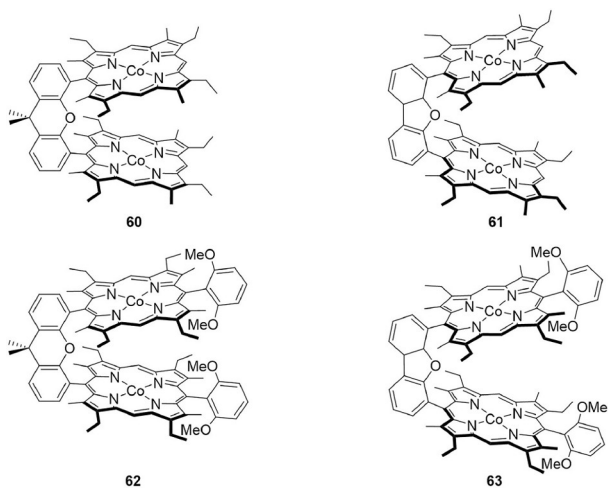


图 16 双核Co卟啉60~63

Figure 16 Dinuclear Co porphyrins 60~63.

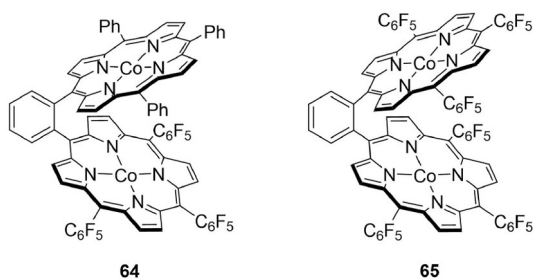


图 17 双核Co卟啉64和65

Figure 17 Dinuclear Co porphyrins 64 and 65.

核Co卟啉**64**和**65**作为ORR的电催化剂进行了研究(图17). 两种双核Co卟啉都比相应的单核Co^{II}卟啉催化4e⁻ ORR更高效和且选择性更高. **64**相较于**65**具有较大的催化电流和较低的过电位, 这可能是由不对称结构所造成的. 电化学研究表明, **65**的两个Co位点的氧化还原行为不同: Co^{II}-TPFP可能是O₂结合和还原位点, 而Co^{II}-TPP在电极上氧化产生的Co^{III}-TPP可能作为Lewis酸协助O₂的结合. 带正电荷的Co^{III}-TPP会与带负电荷的O₂⁻中间体发生电荷相互作用, 从而降低ORR的活化能垒. 因此, 不对称双核金属催化剂在电催化4e⁻ ORR过程中有着至关重要的作用.

Cook等^[91,92]合成了单核Co卟啉**66**和对应的双核Co卟啉**67~69**作为ORR催化剂(图18). 在电化学研究中, **67**和**66**的选择性相似, 其产生H₂O₂的平均法拉第效率分别为44%和39%. 经RRDE测定的**67**、**68**和**69**对

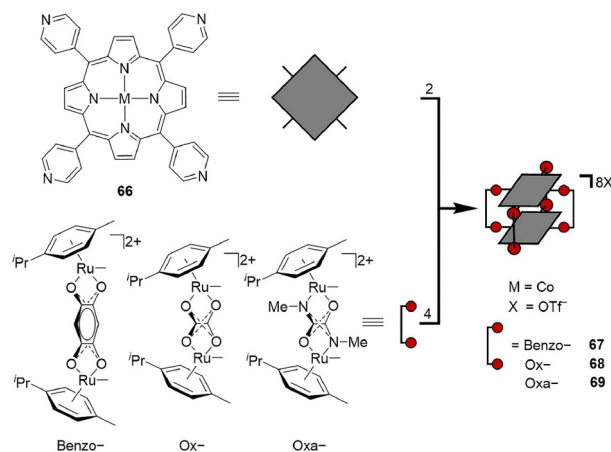


图 18 Co卟啉66~69的分子结构(网络版彩图)

Figure 18 Molecular structures of Co porphyrins 66~69 (color online).

4e⁻ ORR的选择性分别为87%、97%和75%. **68**的过电位($\eta \approx 800$ mV)和高选择性(%H₂O₂ $\approx 97\%$)表明使用自组装的方法来解决多核催化剂的多电子多质子转移是可行的. 通过测定这些配合物的表观速率常数, **69** ($1.0 \times 10^4 \pm 0.35 \times 10^4$ M⁻¹ s⁻¹), **68** ($2.5 \times 10^2 \pm 0.32 \times 10^2$ M⁻¹ s⁻¹), **66** ($0.95 \times 10^1 \pm 0.55 \times 10^1$ M⁻¹ s⁻¹), 可以说明较小的Ru-Ru距离改善了整个催化系统的动力学, 两个Ru中心之间的桥连配体改变了卟啉的电子结构.

2.6 不同金属中心的影响

对于单核卟啉化合物来说, 前过渡周期金属元素配合物可以催化O₂的4e⁻/4H⁺还原为H₂O, 而后过渡周期金属配合物通常催化O₂的2e⁻/2H⁺还原为H₂O₂^[3,23,27,93]. 对于前过渡周期金属元素, 在催化ORR过程中会形成金属过氧化物中间体, 随后发生O-O键的异裂形成末端金属氧中间体, 进而生成H₂O. 而对于后过渡金属来说, d轨道中的电子将占据金属氧的反键轨道, 与氧原子的p轨道电子之间存在排斥作用力, 不能形成相应的金属氧中间体, 只能通过形成桥连的双核金属中间体来催化O₂还原为H₂O^[3,23,28,29].

Fe卟啉作为CcOs血红素活性位点的模型, 已被广泛设计为ORR电催化剂并对其进行深入的研究. Collman、Chidsey及其合作者们^[94]发现, 简单的Fe卟啉通过快速的电子转移能够催化4e⁻ ORR. Dey和及其合作者^[61,95-97]发现, Fe卟啉与四个二茂铁单元结合, 可以作为分子内还原剂, 选择性地催化4e⁻ ORR, 同时还

发现远端O原子的质子化有利于O—O键断裂, 促进 $4e^-$ ORR. Mayer及其合作者^[71,72,98,99]通过对一系列的Fe卟啉的研究发现, 当配体上易于质子化的取代基靠近金属中心时, 有利于O原子的质子化, 也将影响ORR的选择性.

除Fe卟啉外, Co卟啉对电催化ORR也表现出较高的活性, 但其选择性较差^[100–102]. O_2 在被Co还原后, 得到的过氧化物中间体很难发生O—O键断裂, 得到末端Co-oxo单元, 该单元具有较大的d电子数, 因此能量较高^[26,90,103–105]. Anson及其合作者^[43]研究一些简单的Co卟啉的ORR催化活性, 发现Co卟啉催化ORR有两个反应途径, 即Co卟啉催化ORR的产物通常是过氧化氢和水的混合物.

Cu卟啉催化剂的稳定性以及对 O_2 还原的活性都较差^[106]. Qiu等^[107]报道了一种滴涂在玻碳(GC)电极上的Cu卟啉配合物, 该配合物在酸性条件下没有ORR催化活性. Takehira及其合作者^[108]也证实类似结论, 与Co、Fe和Mn卟啉不同, Cu卟啉配合物不能还原 O_2 . Schuhmann及其合作者^[20]通过制备一系列过渡金属卟啉配合物研究了不同金属中心对ORR活性的影响. ORR活性顺序为Co>Mn、Fe、Ni>Cr、Cu. 结果表明, O_2 分子与金属离子的相互作用是能发生催化作用的关键, 其中Mn卟啉和Fe卟啉具有良好的 $4e^-$ ORR选择性.

此外, Bron等^[20]研究了分别含有Fe、Co和Mn的四烷基卟啉对催化ORR的活性的影响. 由于所研究的金属卟啉的环取代基都是相同的, 因此不同的金属中心是决定催化活性的关键. 结果表明, Mn卟啉是活性最高的催化剂, 其次是Fe卟啉.

3 总结与展望

本文主要概括了金属卟啉类配合物在催化 O_2 还原

过程中, 不同的结构对其活性与选择性的影响. 以往的研究结果表明, *meso*-位取代基和 β -位取代基(即吸电子和给电子效应)、轴向配体(即推电子效应)、第二配位层结构(即proton relay)以及中心金属对卟啉的ORR具有显著的影响^[24,109,110]. 当这些效应单独或同时存在于卟啉中时, 对其ORR活性、选择性以及稳定性的影响有所不同^[53]. 因此, 有必要定量地将结构修饰与相应的卟啉配合物的催化活性、选择性和稳定性联系起来^[32]. 有趣的是, 最近, 曹睿及其合作者^[111]通过只调整空间效应而不改变分子和电子结构来提高ORR的选择性, 为更高效ORR催化剂的研究提供了新的认识和思路.

虽然过去几十年的研究显著提高了金属卟啉体系对ORR的催化活性和选择性, 但开发更高效的ORR催化剂仍存在许多障碍. 首先, 异相电催化过程是一个三相反应, 在设计催化剂时, 需要考虑催化剂的亲水性/疏水性、疏气性、传质/电荷传递能力和稳定性. 通过共价/非共价接枝大环催化剂, 卟啉等金属大环材料可应用于异相电催化ORR过程^[9,112–115]. 其次, 需要注意的是, 单核卟啉催化剂的ORR活性和选择性可能与金属原子和配位N原子之间的相互作用有关. 最近的研究发现, N原子的配位数、金属中心周围的N修饰缺陷环境和活性位点的数量可能导致电子结构的差异, 从而提供不同的ORR活性或选择性. 因此, 有必要改进金属卟啉催化剂的可控合成^[116–119]. 此外, 在均相溶液中, 由于 O_2 与还原剂/质子的反应是不可避免的, 溶液中酸的浓度和缓冲液 pK_a 会影响 $E_{1/2}$ 、 η_{eff} 和TOF值^[120]. 因此, 催化剂之间的相互比较仍然具有很大的局限性. 最后, 卟啉配合物的合成通常产率较低, 并且一些具有同分异构体的配合物, 由于其比较相似, 一般难以分离. 因此, 开发高效率合成金属卟啉催化剂的方法是实际应用的关键.

参考文献

- 1 Chen H, Tian J, He W, Guo Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1539–1547
- 2 Dey S, Mondal B, Chatterjee S, Rana A, Amanullah S, Dey A. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0098
- 3 Zhang W, Lai W, Cao R. *Chem Rev*, 2017, 117: 3717–3797
- 4 Wei C, Rao RR, Peng J, Huang B, Stephens IEL, Risch M, Xu ZJ, Shao-Horn Y. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806296
- 5 Liang Z, Wang HY, Zheng H, Zhang W, Cao R. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 2540–2581
- 6 Jaouen F, Proietti E, Lefèvre M, Chenitz R, Dodelet JP, Wu G, Chung HT, Johnston CM, Zelenay P. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 114–130
- 7 Wu G, Zelenay P. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1878–1889

- 8 Guo S, Zhang S, Sun S. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8526–8544
- 9 Nie Y, Li L, Wei Z. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2168–2201
- 10 Xia W, Mahmood A, Liang Z, Zou R, Guo S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 2650–2676
- 11 Zhu C, Li H, Fu S, Du D, Lin Y. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 517–531
- 12 Zheng L, Zhao Y, Zhang H, Xia W, Tang J. *ChemSusChem*, 2022, 15: e202102642
- 13 Mei Z, Cai S, Zhao G, Zou X, Fu Y, Jiang J, An Q, Li M, Liu T, Guo H. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132691
- 14 Wang N, Zheng H, Zhang W, Cao R. *Chin J Catal*, 2018, 39: 228–244
- 15 Zagal JH. *Coord Chem Rev*, 1992, 119: 89–136
- 16 Zhao YM, Yu GQ, Wang FF, Wei PJ, Liu JG. *Chem Eur J*, 2019, 25: 3726–3739
- 17 Singha A, Mondal A, Nayek A, Dey SG, Dey A. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 21810–21828
- 18 Smith PT, Kim Y, Benke BP, Kim K, Chang CJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4902–4907
- 19 Ghosh AC, Duboc C, Gennari M. *Coord Chem Rev*, 2021, 428: 213606
- 20 Okunola AO, Nagaiah TC, Chen X, Eckhard K, Schuhmann W, Bron M. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 4971–4978
- 21 Lu S, Jin Y, Gu H, Zhang W. *Sci China Chem*, 2017, 60: 999–1006
- 22 Li C, Zhang J, Song J, Xie Y, Jiang J. *Sci China Chem*, 2018, 61: 511–514
- 23 Li Y, Wang N, Lei H, Li X, Zheng H, Wang H, Zhang W, Cao R. *Coord Chem Rev*, 2021, 442: 213996
- 24 Zhang R, Warren JJ. *ChemSusChem*, 2021, 14: 293–302
- 25 Kumar A, Zhang Y, Liu W, Sun X. *Coord Chem Rev*, 2020, 402: 213047
- 26 Dong K, Liang J, Ren Y, Wang Y, Xu Z, Yue L, Li T, Liu Q, Luo Y, Liu Y, Gao S, Hamdy MS, Li Q, Ma D, Sun X. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 26019–26027
- 27 Zhang XP, Chandra A, Lee YM, Cao R, Ray K, Nam W. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 4804–4811
- 28 Liu C, Lei H, Zhang Z, Chen F, Cao R. *Chem Commun*, 2017, 53: 3189–3192
- 29 Meng J, Lei H, Li X, Qi J, Zhang W, Cao R. *ACS Catal*, 2019, 9: 4551–4560
- 30 Li X, Lei H, Xie L, Wang N, Zhang W, Cao R. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 878–892
- 31 Yoshikawa S, Shimada A. *Chem Rev*, 2015, 115: 1936–1989
- 32 Li Y, Lai H, Wang N. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1–20
- 33 Lei H, Han A, Li F, Zhang M, Han Y, Du P, Lai W, Cao R. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 1883–1893
- 34 Ardakani M, Rahimi P, Dehghani H, Karami P, Zare H, Karami S. *Electroanalysis*, 2007, 19: 2258–2263
- 35 Xu Q, Zhao L, Yuan R, Chen Y, Xue Z, Zhang J, Qiu X, Qu J. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2021, 629: 127435
- 36 Wannakao S, Mailhom T, Kongpatpanich K, Limtrakul J, Promarak V. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 29540–29548
- 37 Yuasa M, Nishihara R, Shi C, Anson FC. *Polym Adv Technol*, 2001, 12: 266–270
- 38 Qin H, Wang Y, Wang B, Duan X, Lei H, Zhang X, Zheng H, Zhang W, Cao R. *J Energy Chem*, 2021, 53: 77–81
- 39 Lv H, Guo H, Guo K, Lei H, Zhang W, Zheng H, Liang Z, Cao R. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 2841–2845
- 40 Sinha S, Ghosh M, Warren JJ. *ACS Catal*, 2019, 9: 2685–2691
- 41 Sinha S, Aaron MS, Blagojevic J, Warren JJ. *Chem Eur J*, 2015, 21: 18072–18075
- 42 Martin DJ, Mercado BQ, Mayer JM. *Sci Adv*, 2020, 6: eaaz3318
- 43 Shi C, Anson FC. *Inorg Chem*, 1998, 37: 1037–1043
- 44 Su B, Hatay I, Trojánec A, Samec Z, Khoury T, Gros CP, Barbe JM, Daina A, Carrupt PA, Girault HH. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2655–2662
- 45 Lei H, Li X, Meng J, Zheng H, Zhang W, Cao R. *ACS Catal*, 2019, 9: 4320–4344
- 46 Ye L, Fang Y, Ou Z, Xue S, Kadish KM. *Inorg Chem*, 2017, 56: 13613–13626
- 47 Amanullah S, Das PK, Samanta S, Dey A. *Chem Commun*, 2015, 51: 10010–10013
- 48 Sun B, Ou Z, Yang S, Meng D, Lu G, Fang Y, Kadish KM. *Dalton Trans*, 2014, 43: 10809–10815
- 49 D'Souza F, Hsieh YY, Deviprasad GR. *J Electroanal Chem*, 1997, 426: 17–21
- 50 Aarabi M, Omidyan R, Soorkia S, Grégoire G, Broquier M, Crestoni ME, de la Lande A, Soep B, Shafizadeh N. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 1750–1760
- 51 Venegas R, Recio FJ, Riquelme J, Neira K, Marco JF, Ponce I, Zagal JH, Tasca F. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12054–12059

- 52 Samanta S, Das PK, Chatterjee S, Dey A. *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2015, 19: 92–108
- 53 Meng J, Lei H, Li X, Zhang W, Cao R. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 16324–16331
- 54 Liberman I, Shimoni R, Ifraemov R, Rozenberg I, Singh C, Hod I. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1933–1940
- 55 Dawson JH, Holm RH, Trudell JR, Barth G, Linder RE, Bunnenberg E, Djerassi C, Tang SC. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 3707–3709
- 56 Ogliaro F, de Visser SP, Shaik S. *J Inorg Biochem*, 2002, 91: 554–567
- 57 Collman JP, Boulatov R, Sunderland CJ, Fu L. *Chem Rev*, 2004, 104: 561–588
- 58 Collman JP, Decréau RA. *Chem Commun*, 2008, 5065–5076
- 59 Pizarro A, Abarca G, Gutiérrez-Cerón C, Cortés-Arriagada D, Bernardi F, Berrios C, Silva JF, Rezende MC, Zagal JH, Oñate R, Ponce I. *ACS Catal*, 2018, 8: 8406–8419
- 60 Kim E, Chufán EE, Kamaraj K, Karlin KD. *Chem Rev*, 2004, 104: 1077–1134
- 61 Samanta S, Das PK, Chatterjee S, Sengupta K, Mondal B, Dey A. *Inorg Chem*, 2013, 52: 12963–12971
- 62 Chatterjee S, Sengupta K, Samanta S, Das PK, Dey A. *Inorg Chem*, 2015, 54: 2383–2392
- 63 Xie L, Zhang XP, Zhao B, Li P, Qi J, Guo X, Wang B, Lei H, Zhang W, Apfel UP, Cao R. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 7576–7581
- 64 Zhou Y, Xing YF, Wen J, Ma HB, Wang FB, Xia XH. *Sci Bull*, 2019, 64: 1158–1166
- 65 Bhunia S, Rana A, Roy P, Martin DJ, Pegis ML, Roy B, Dey A. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9444–9457
- 66 Chang CJ, Chng LL, Nocera DG. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1866–1876
- 67 Wannakao S, Jumpatong W, Kongpatpanich K. *Inorg Chem*, 2017, 56: 7200–7209
- 68 Han J, Wang N, Li X, Zhang W, Cao R. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 24805–24813
- 69 McGuire Jr R, Dogutan DK, Teets TS, Suntivich J, Shao-Horn Y, Nocera DG. *Chem Sci*, 2010, 1: 411–414
- 70 Passard G, Dogutan DK, Qiu M, Costentin C, Nocera DG. *ACS Catal*, 2018, 8: 8671–8679
- 71 Carver CT, Matson BD, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5444–5447
- 72 Matson BD, Carver CT, von Ruden A, Yang JY, Rauegi S, Mayer JM. *Chem Commun*, 2012, 48: 11100–11102
- 73 Ghatak A, Bhakta S, Bhunia S, Dey A. *Chem Sci*, 2019, 10: 9692–9698
- 74 Zhang R, Warren JJ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13426–13434
- 75 Samanta S, Mittra K, Sengupta K, Chatterjee S, Dey A. *Inorg Chem*, 2013, 52: 1443–1453
- 76 Chatterjee S, Sengupta K, Hematian S, Karlin KD, Dey A. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 12897–12905
- 77 Lei H, Zhang Q, Wang Y, Gao Y, Wang Y, Liang Z, Zhang W, Cao R. *Dalton Trans*, 2021, 50: 5120–5123
- 78 Collman JP, Wagenknecht PS, Hutchison JE. *Angew Chem Int Ed*, 1994, 33: 1537–1554
- 79 Oldacre AN, Friedman AE, Cook TR. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1424–1427
- 80 Kadish KM, Frémond L, Shen J, Chen P, Ohkubo K, Fukuzumi S, El Ojaimi M, Gros CP, Barbe JM, Guillard R. *Inorg Chem*, 2009, 48: 2571–2582
- 81 Zhang XP, Wang HY, Zheng H, Zhang W, Cao R. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1253–1268
- 82 Lu W, Wang C, Lv Q, Zhou X. *J Electroanal Chem*, 2003, 558: 59–63
- 83 Mest YL, Inisan C, Laouénan A, L'Her M, Talarmin J, El Khalifa M, Saillard JY. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 6095–6106
- 84 Kadish KM, Shao J, Ou Z, Frémond L, Zhan R, Burdet F, Barbe JM, Gros CP, Guillard R. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6744–6754
- 85 Volpe M, Hartnett H, Leeland JW, Wills K, Ogunshun M, Duncombe BJ, Wilson C, Blake AJ, McMaster J, Love JB. *Inorg Chem*, 2009, 48: 5195–5207
- 86 Devaille AMJ, Love JB. *Dalton Trans*, 2012, 41: 65–72
- 87 Shin H, Lee DH, Kang C, Karlin KD. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 4077–4082
- 88 Chang CJ, Loh ZH, Shi C, Anson FC, Nocera DG. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10013–10020
- 89 Fukuzumi S, Okamoto K, Gros CP, Guillard R. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10441–10449
- 90 Liu Y, Zhou G, Zhang Z, Lei H, Yao Z, Li J, Lin J, Cao R. *Chem Sci*, 2020, 11: 87–96
- 91 Oldacre AN, Crawley MR, Friedman AE, Cook TR. *Chem Eur J*, 2018, 24: 10984–10987
- 92 Crawley MR, Zhang D, Oldacre AN, Beavers CM, Friedman AE, Cook TR. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 1098–1106
- 93 Zhao CX, Li BQ, Liu JN, Huang JQ, Zhang Q. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 911–914
- 94 Collman JP, Devaraj NK, Decreau RA, Yang Y, Yan YL, Ebina W, Eberspacher TA, Chidsey CED. *Science*, 2007, 315: 1565–1568

- 95 Samanta S, Sengupta K, Mittra K, Bandyopadhyay S, Dey A. *Chem Commun*, 2012, 48: 7631–7633
- 96 Mittra K, Chatterjee S, Samanta S, Dey A. *Inorg Chem*, 2013, 52: 14317–14325
- 97 Chatterjee S, Sengupta K, Bandyopadhyay S, Dey A. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6819–6823
- 98 Wasylenko DJ, Rodríguez C, Pegis ML, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12544–12547
- 99 Rigsby ML, Wasylenko DJ, Pegis ML, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4296–4299
- 100 Yamazaki S-I. *Coord Chem Rev*, 2018, 373: 148–166
- 101 Lei H, Zhang Q, Liang Z, Guo H, Wang Y, Lv H, Li X, Zhang W, Apfel UP, Cao R. *Angew Chem Int Ed*, 2022, doi: 10.1002/anie.202201104
- 102 Liang Z, Guo H, Zhou G, Guo K, Wang B, Lei H, Zhang W, Zheng H, Apfel UP, Cao R. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 8472–8476
- 103 Wang B, Lee YM, Tcho WY, Tussupbayev S, Kim ST, Kim Y, Seo MS, Cho KB, Dede Y, Keegan BC, Ogura T, Kim SH, Ohta T, Baik MH, Ray K, Shearer J, Nam W. *Nat Commun*, 2017, 8: 14839
- 104 Fukuzumi S, Lee YM, Nam W. *ChemCatChem*, 2018, 10: 9–28
- 105 Machan CW. *ACS Catal*, 2020, 10: 2640–2655
- 106 Thorseth MA, Tornow CE, Tse ECM, Gewirth AA. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 130–139
- 107 Guillard R, Rarbe JM, Dong SJ, Qiu QS. *Chin J Catal*, 1992, 10: 309–319
- 108 Orita H, Shimizu M, Nishihara C, Hayakawa T, Takehira K. *Can J Chem*, 1990, 68: 787–790
- 109 Mukherjee S, Nayek A, Bhunia S, Dey SG, Dey A. *Inorg Chem*, 2020, 59: 14564–14576
- 110 Brezny AC, Nedzbala HS, Mayer JM. *Chem Commun*, 2021, 57: 1202–1205
- 111 Lv B, Li X, Guo K, Ma J, Wang Y, Lei H, Wang F, Jin X, Zhang Q, Zhang W, Long R, Xiong Y, Apfel UP, Cao R. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12742–12746
- 112 Xu W, Lu Z, Sun X, Jiang L, Duan X. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1590–1598
- 113 Li J, Zhu Y, Chen W, Lu Z, Xu J, Pei A, Peng Y, Zheng X, Zhang Z, Chu S, Cui Y. *Joule*, 2019, 3: 557–569
- 114 Wang B, Tang C, Wang HF, Chen X, Cao R, Zhang Q. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805658
- 115 Zhou G, Wang B, Cao R. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 14848–14853
- 116 Jia Y, Yao X. *Chem*, 2020, 6: 548–550
- 117 Wang X, Jia Y, Mao X, Liu D, He W, Li J, Liu J, Yan X, Chen J, Song L, Du A, Yao X. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000966
- 118 Yan X, Jia Y, Wang K, Jin Z, Dong C, Huang Y, Chen J, Yao X. *Carbon Energy*, 2020, 2: 452–460
- 119 Yang Q, Jia Y, Wei F, Zhuang L, Yang D, Liu J, Wang X, Lin S, Yuan P, Yao X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6122–6127
- 120 Chatterjee S, Sengupta K, Mondal B, Dey S, Dey A. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1744–1753

Electrocatalytic oxygen reduction reaction with metalloporphyrins

Tao Liu, Qingxin Zhang, Hongbo Guo, Zuo Zhong Liang, Rui Cao^{*}

Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

**Corresponding author (email: ruicao@snnu.edu.cn)*

Abstract: The development of H₂-O₂ fuel cell technology is an important strategy to solve the current energy problem. The catalytic efficiency of oxygen reduction reaction (ORR) on the cathode of fuel cell is a key factor that affects the overall energy conversion efficiency. Inspired by cytochrome c oxidases (CcOs) in nature, the researchers have studied many metal macrocyclic porphyrin complexes as ORR catalysts which show excellent electrocatalytic activity for ORR. This review addresses the current status of metal porphyrins in ORR, including the effects of *meso*- and β -substituents, axial ligands, second coordination spheres, binuclear metal, different metal centers, and carbon-based materials on the catalytic activity and selectivity of ORR. Furthermore, the future research direction of metal porphyrin catalysts is also predicted.

Keywords: oxygen reduction reaction, metal porphyrins, energy conversion

doi: [10.1360/SSC-2022-0056](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0056)