

铁基阳极析氧催化剂的研究进展与展望

高国锋 李丹丹 郝根彦 李晋平 赵 强*

(太原理工大学精细化工研究所 太原 030024)

摘 要 利用电解水制氢来储存太阳能是未来能源发展的一大趋势。水的阳极氧化是这一过程中最重要也是最复杂的一步。因此,设计稳定而高效的水氧化催化剂是电解水制氢的关键。目前,研究比较成熟的是基于贵金属钌的水氧化催化剂,但由于其价格昂贵、储量较少无法大规模利用。铁作为钌的同族元素用于水氧化催化近年来受到了越来越多的关注。本文从铁基阳极水氧化催化剂研究现状、制备方法、催化体系及机理3个方面对电解水铁基阳极催化剂进行了综述。分析其当前存在的问题,为水氧化催化剂的进一步研究设计提供参考。

关键词 铁基催化剂;电解水;析氧反应;研究进展

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)05-0504-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.05.150287

化石燃料的大量消耗导致了严重的能源危机和环境问题。因此,寻找可替代化石燃料的高效、可再生的清洁能源成为科学家当前所面临的最重要的挑战之一^[1]。太阳能具有分布广泛、储量巨大、清洁无害、寿命长久等优势,是最有发展前景的可再生性能源。但是由于季节和昼夜变化使得太阳能在大规模利用中的存储变得极其重要^[2]。太阳能的光电转化存在电压低、并网难的问题,通过电解水制氢的方式储存太阳能可有效解决这一问题,并且氢能的利用是一个清洁无污染的过程。电解水过程中水的氧化是一步非常关键而且极其复杂的反应,决定着电解水的能耗和效率($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, $E^\circ = 1.23 \text{ V vs NHE}$),因此成为电解水制氢的瓶颈。近些年来,使用过渡金属化合物作为水氧化催化剂的研究取得了很大的进展。诸如基于贵金属 $\text{Ru}^{[3-4]}$ 、 $\text{Ir}^{[5-7]}$ 、 $\text{Ag}^{[8-10]}$ 和第四周期过渡金属 $\text{V}^{[11]}$ 、 $\text{Mn}^{[12-16]}$ 、 $\text{Fe}^{[17-20]}$ 、 $\text{Co}^{[2,21-22]}$ 、 $\text{Ni}^{[23-25]}$ 、 $\text{Cu}^{[26-28]}$ 及其复合物^[29-31]。但是寻找一种高效、稳定、廉价易得的过渡金属来催化水氧化仍然是研究者们不懈的追求。

本文关注了近这些年来报道的基于廉价过渡金属 Fe 催化水氧化的研究进展。从研究现状、制备方法、催化体系及机理3个方面介绍了当前铁基水氧化催化剂的研究状况及未来的发展趋势。

1 电解水阳极铁基析氧催化剂的研究现状

1.1 铁基配合物均相催化

以铁基配合物作为水氧化催化剂(water oxidation catalyst, WOC)最早在1981年由 Elizarova 等^[32]首次报道。其以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ (bpy = 2,2'-bipyridyl) 作为氧化剂在酸性非缓冲体系下使用了铁配合物四磺酸基铁酞菁(Fe-tetrasulfophthalocyanine)催化水氧化,氧气产率可达47%。

2010年 Bernhard 和 Collins 组^[33]报道了均相单核铁基水氧化催化剂。考察了三价铁与一系列大环配体 TAMLs (Tetraamido macrocyclic ligands) 配合形成的 Fe^{III} -TAML 化合物(其结构见 Scheme 1A)催化水氧化的性质。在非缓冲液中 Fe^{III} -TAML 可以迅速催化水氧化从而释放出 O_2 气,最高的催化转化率(Turnover frequency, TOF)可超过 1.3 s^{-1} 。2011年, Costas 课题组^[34]报道了络合物 $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{mcp})]$ (mcp = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-cyclohexane-1,2-diamine) (其结构见 Scheme 1B),其在给定实验条件下(NaIO_4 作为氧化剂, $\text{pH} = 2$)催化转化次数(Turnover number, TON) > 1050, TOF 值为

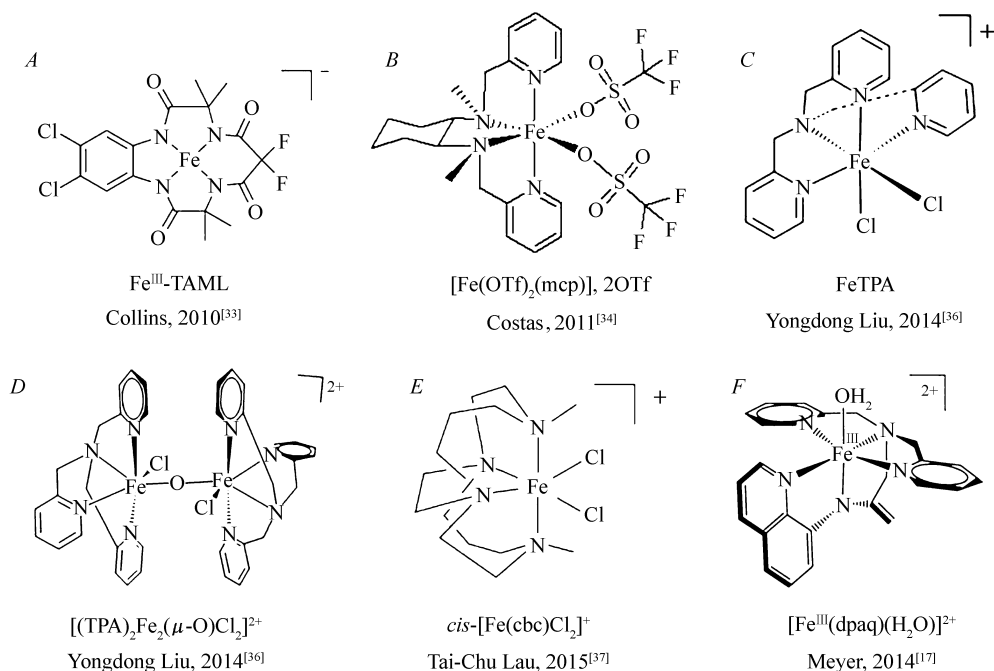
2015-08-12 收稿, 2015-10-15 修回, 2015-11-20 接受

国家自然科学基金(21476153)资助;山西省自然科学基金资助项目(2014011017-1);山西省高等学校创新人才支持计划资助

通讯联系人:赵强,副教授; Tel/Fax:0351-6111178; E-mail:zhaoqiang@tyut.edu.cn; 研究方向:制氢技术

222 h⁻¹。Hoffert 等^[35]发现类似于[Fe(OTf)₂(mcp)]结构的 *cis-α*-[Fe(L¹)]²⁺ (L¹ = *N,N*-dimethyl-*N,N*-bis(pyridazin-3-ylmethyl)ethane-1,2-diamine) 也具有较好的催化水氧化性能。在硝酸铈铵和高碘酸钠分别作氧化剂时,其初始 TOF 分别可达 141 和 24 h⁻¹。兰州大学丁勇教授课题组^[36]通过研究一系列基于铁的均相析氧催化剂,发现 FeTPA 和[(TPA)₂Fe₂(μ-O)Cl₂]²⁺ (其结构分别见 Scheme 1C,1D)在醋酸盐缓冲液中(pH = 4.5),以过硫酸氢钾作为氧化剂可以转化成为氧桥连的双核铁基配位化合物[(TPA)₂Fe₂(μ-O)(μ-OAc)]³⁺,进而催化水氧化。其 TON 和 TOF 可以分别达到 2380 和 2.2 s⁻¹。到目前为止在关于第四周期过渡金属催化水氧化的报道中,这种基于氧桥连的双核铁基配位化合物是催化性能最好的。香港城市大学刘大铸课题组^[37]报道了一种含有刚性桥接氮杂环配位基的配合物 *cis*-[Fe(cbc)Cl₂]⁺ (**1**, cbc = 4, 11-dimethyl-1, 4, 8, 11-tetraazabicyclo[6. 6. 2] hexadecane) (其结构见 Scheme 1E)催化水氧化。其 TON 也可以达到 1030,具有较好的析氧性能。2014 年, Meyer 课题组^[17]第一次将一个六配位的单分子配合物[Fe^{III}(dpaq)(H₂O)]²⁺ (dpaq = 2-[bis(pyridine-2-ylmethyl)] amino-*N*-quinolin-8-yl-acetamido) (其结构见 Scheme 1F)作为电解水阳极水氧化催化剂。这一基于铁的均相催化剂在水与碳酸丙烯酯的混合体系中以电为驱动力催化水氧化,其法拉第效率可达 45%。这也是首次在铁基配合物均相催化水氧化中以电替代了牺牲性氧化剂。

从上面提到的一系列铁基络合物析氧催化剂,我们可以得知:1) 配合物催化主要是均相催化;2) 铁基配合物催化剂大多均是 4 个氮配位形成的大环,这样可以更好的稳定中心金属离子铁;3) 铁基配合物催化水氧化以酸性或中性体系为主;4) 配合物催化大部分都需要添加氧化剂,比如硝酸铈铵(CAN)、高碘酸钠、过硫酸钠及 Ru(bpy)₃³⁺ 等,电阳极催化氧化水是一大趋势。虽然至 2010 年之后对铁基配合物催化水氧化研究越来越多,但是通过对配体精确修饰达到提高催化活性和催化寿命的目的仍然具有很大的挑战。



Scheme 1 Structures of the iron based complexes

1.2 铁基纳米催化

单独以铁氧化物作为水氧化催化剂(WOC)的报道并不多,但是近年来随着对 WOC 研究的深入,人们发现有些铁络合物在碱性氧化环境下变成铁的氧化物依然具有催化性能;有一些铁盐则是在外加电压或光照的情况下,在阳极表面形成薄膜氧化物,并且可以进一步催化水的氧化;还有制备含铁的多金属酸盐纳米簇也能催化水氧化。最近 Mullins 等^[38]借助电沉积的方法在 FTO (fluorine-doped tin

oxide) 导电玻璃表面形成一层均匀的无定形的 FeOOH , 在 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液中进行催化电解水测试, 性能表现良好, 其电流为 $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 时过电位达到 550 mV 。曹睿课题组^[20]通过循环伏安法在 ITO (Indium Tin Oxides) 导电玻璃表面电沉积形成一层高效铁基析氧催化剂, 其在 $\text{pH} = 7$ 的磷酸盐溶液中催化电解水, 电流密度为 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 时过电位达到 530 mV , 其 TOF 可达 756 h^{-1} , 成分分析可确定为三价铁的氧化物, 但无法确定催化活性种是 Fe_2O_3 还是 FeOOH 。Du 等^[39]制备的含 11 个铁的纳米无机多阴离子氧化物簇 $[\text{Fe}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_2-(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_6]^{27-}$ 首次被用来催化水氧化, 催化水氧化效果很显著, TON 可达 1815 ± 50 , TOF 达 6.3 s^{-1} 。

早在 1987 年, Corrigan 等^[40]在研究阳极镍铁共沉积氧化物催化水氧化时, 首次发现在氧化镍阳极上沉积铁可降低催化水氧化电位, 并且随着铁含量的增加其过电位也在降低 (见图 1)。这一结论在后来的研究中也得到了认可, 并且导致关于 Ni/Fe ^[41-44]、 Co/Fe ^[45-48]、 Mn/Fe ^[49] 以及 Co/Ni/Fe ^[50] 等复合物作为 WOC 的研究得到大力发展。对铁掺杂的研究也从单纯的物理掺杂到电化学沉积, 晶态的调控趋于无定形化, 其表面形貌趋于纳米化, 从而最大限度的增加了比表面积, 提高了整体的催化活性。随着计算化学的发展, 复合物中各金属在催化过程中所起的作用也可以被计算模拟^[51]。由于金属间的协同作用, 将铁掺杂到基于镍、钴或锰的 WOC 中可以在保持原来单金属氧化物催化活性的基础上大大的降低电解水的阳极过电位。

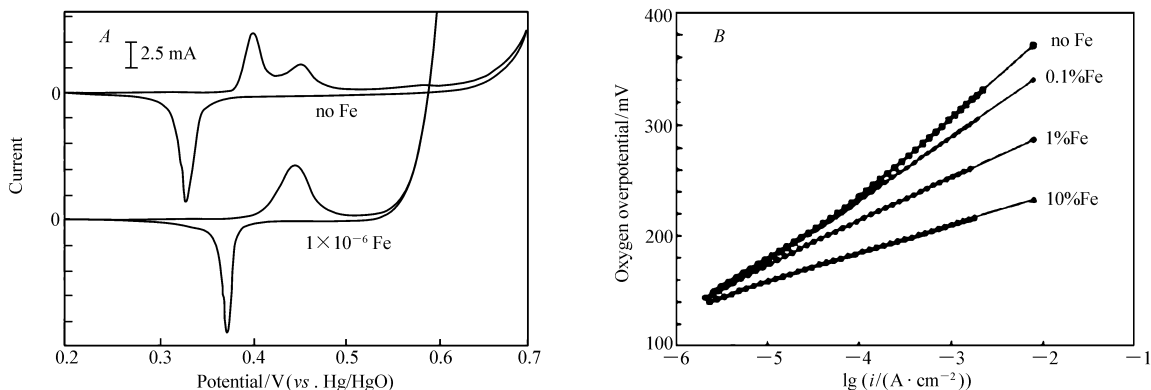


图 1 电解质溶液中铁杂质影响镍电极的循环伏安图 (10 mV/s) (A) 和薄膜氧化镍电极上共沉淀不同量的铁的析氧 Tafel 曲线 (B)

Fig. 1 Effect of iron impurities in the electrolyte on nickel electrodes studied by cyclic voltammetry at a scan rate of 10 mV/s (A) and Tafel plots of oxygen evolution at thin nickel oxide film electrodes with different amounts of coprecipitated iron (B)^[40].

2 制备方法

用于均相催化铁基络合物的制备关键在于合成多配位结构的络合物, 在此不做过多综述。本部分主要关注固相铁氧化物或铁复合物, 特别是这些物质在电或光电驱动下作为阳极氧化催化剂的制备方法。

2.1 电沉积法

电化学沉积铁的方法来源于对铁腐蚀的研究, 溶液 pH 值的改变和溶液中金属价态改变对能否进行电化学沉积具有决定性作用^[52]。如图 2 所示, 一方面电极表面的反应会使附近溶液中的 pH 值发生改变, 这种改变会使铁的前驱体从溶液中析出, 在电极表面形成薄膜。另一方面易溶解的 Fe^{2+} 在电极表面被氧化会产生容易沉淀的 Fe^{3+} , 从而也会在电极表面沉淀。基于上述两个规则, Mullins 等^[38]在恒电位条件下, 以添加了 FeCl_2 的 NaCl 和 N -甲基咪唑的混合溶液 ($\text{pH} = 8$) 为电解质, 在 FTO 导电玻璃片上沉积 FeOOH 薄膜作为水氧化催化剂。曹睿课题组^[20]通过多圈循环伏安法, 在含有 FeSO_4 的醋酸钠溶液中, 将铁的氧化物沉积在 ITO 导电玻璃上用于催化水氧化。Ni-Fe 复合催化剂电极的制备也是在恒电位下, 通过还原溶液中的 Ni_3^{2+} 形成 OH^- , 然后与 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 反应在泡沫镍电极表面形成具有层状结构的

双氢氧化物沉淀^[43]。

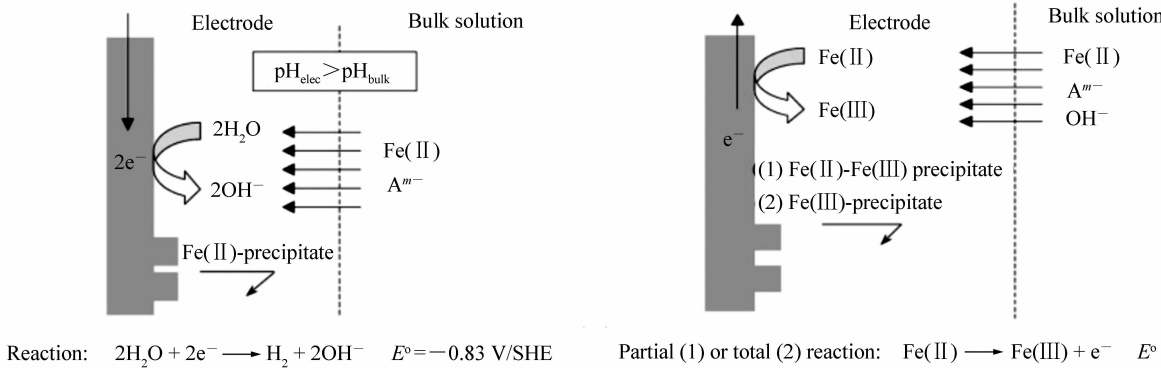


图 2 电沉积的原理示意图

Fig. 2 Schematic diagrams for electrodeposition^[52]

电化学沉积法具有操作简易、可形成多孔纳米结构的优势,但由于其沉积薄膜是通过氧化极化作用附着在电极表面,附着力比较弱、容易脱落。

2.2 水热-热处理法

水热法是制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 比较常见的方法,一般先在低温条件下采用水热法合成羟基氧化铁,然后转移到高温下焙烧得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,这种方法制备的氧化铁纯度高、分散性好、粒度易控制。Li 等^[53]将 FTO 导电玻璃片置于 0.15 mol/L 的 FeCl_3 溶液中,95 $^\circ\text{C}$ 恒温 4 h,在 FTO 表面生长了一层 FeOOH ,然后在 550 $^\circ\text{C}$ 热处理得到均匀的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米线。Xue 等^[54]采用加入 Na_2HPO_4 来调控制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌为纳米颗粒。此外,通过调节水热温度^[55]或加入其它添加剂^[56]也可以改变最后形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形貌,从而改善其催化性能。

2.3 激光脉冲沉积法

脉冲激光沉积法 (pulsed-laser deposition, PLD) 是利用高能量密度的激光脉冲在氧气氛围下烧蚀铁靶激发 Fe_2O_3 等离子羽状物,进行沉积制备纳米薄膜^[57]。图 3 是其方法示意图。通过这种方法可制备附着在 ITO 导电玻片上具有纳米结构无定形的 Fe_2O_3 催化剂薄膜。此种制备方法的优点为:1) 可以精确地控制沉积量;2) 由于高能量密度激光激发靶材,因此可增强沉积物的附着力;3) 容易形成纳米结构。但激光脉冲沉积法对所使用的设备要求较高。

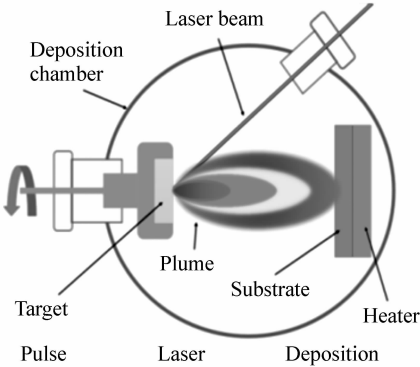


图 3 激光脉冲沉积法示意图

Fig. 3 Schematic diagram for laser pulse deposition^[32]

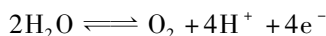
除上述几种制备方法外,用于铁基析氧催化剂的制备方法还有常压化学气相沉积法 (atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD)^[58-59]、光化学金属有机沉积法 (photochemical metal-organic deposition, PMOD)^[60]、连续离子层吸附反应法 (successive ionic layer adsorptional reaction, SILAR)^[61]、喷雾热解法 (spray pyrolysis)^[62-64]、原子层沉积法 (atomic layer deposition, ALD)^[65]、直流磁控管溅射法 (DC magnetron sputtering)^[66] 等。

3 催化体系及机理

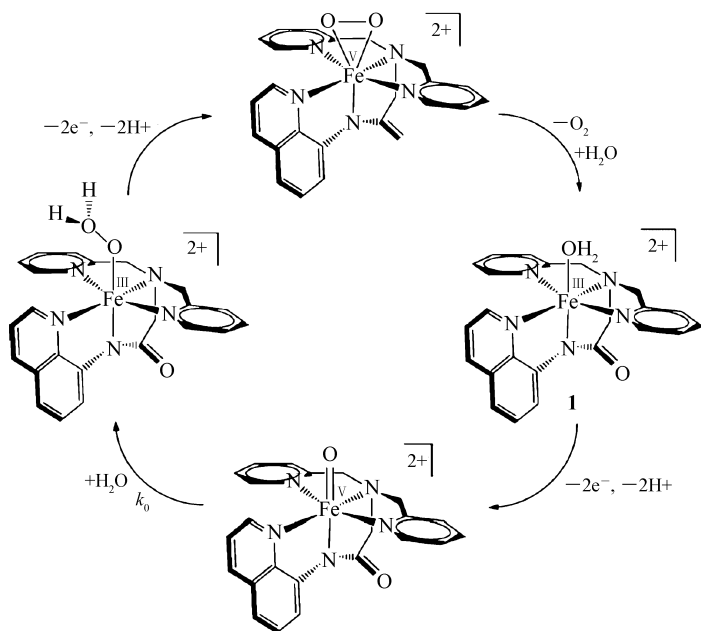
水的氧化过程涉及多电子和质子耦合过程,不同的催化体系中涉及的催化机理不同,以下主要从酸性体系和碱性体系两个方面进行阐述。

3.1 酸性体系

在酸性环境下,水的氧化过程公式如下,通过失掉 4 mol 电子使 2 mol 水被氧化形成 1 mol 氧气,同时产生 4 mol 的质子。



Meyer 组^[17]报道的六配位的单分子络合物 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dpaq})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ 催化水氧化的过程是在电驱动下,通过质子耦合的电子转移(PCET)氧化激活 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ 得到具有催化活性的 $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})^{2+}$ 。接着 $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})^{2+}$ 与水反应形成含有 O—O 键的活性中间体 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH}_2)^{2+}$,这一步为速率控制步骤。通过进一步 PCET 氧化作用 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH}_2)^{2+}$ 转化为 $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{OO})^{2+}$,然后 $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{OO})^{2+}$ 释放氧气同时配合一分子水回到起始状态 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$,完成一个催化循环(Scheme 2)。

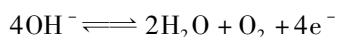


Scheme 2 Catalytic mechanism in acid medium

在酸性体系下,能够催化水氧化的铁基催化剂均为配合物。上述催化机理的提出合理的解释了单核铁基均相配合物催化水氧化的过程。尽管直接证实上述机理的证据并不充分,但是在催化过程中形成铁基过氧化物中间体的事实是公认的,这在铁的同族元素 Ru 催化水氧化过程中已被证实^[67-68]。最近,配合物 $[\text{Fe}(\text{OTf})_2(\text{mcp})]$ 催化硝酸铈铵氧化水的过程中存在 $\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Ce}^{\text{IV}}$ 也被证实^[69],这为研究铁基络合物催化水氧化的机制又开创了一个新的思路。

3.2 碱性体系

在碱性体系下,水的氧化过程如下,4 mol OH^- 通过失去 4 mol 电子得到 1 mol O_2 气。



能够催化这一反应的催化剂大部分为过渡金属氧化物,包括铁的氧化物。目前针对铁基催化剂在碱性条件下的机理几乎没有研究,但是同族的过渡金属氧化物表面催化水氧化的机理已有相关文献报道,其中包括 4 步析氧反应机理^[70-71]和酸碱理论机理^[72-73]。这些机理非常值得借鉴。其研究认为在碱性环境下,较高的 pH 值使得金属氧化物表面容易吸附溶液中带有负电荷的活性物种(如 OH^* 、 OOH^* 和 O^* 等)^[73-74],这些活性种在金属氧化物表面的积累使得催化过程变得容易。

4 结论与展望

当前,无论是发展人工光合作用还是研究电解水制氢,水氧化过程都是关键的反应控制步骤。实现这一过程的高效催化转化的核心在于阳极催化体系的制备和设计。在阳极水氧化催化剂体系中,尽管

基于铁的析氧催化剂现在还有各种各样的不足之处,距离实际应用也还有一定的距离,但是因为铁或铁的氧化物及复合物兼具经济性和优良的催化性能,非常具有发展前景。近几年对铁基水氧化催化剂研究的快速发展佐证了这一事实。

未来,铁基水氧化催化剂的发展主要有以下几个方面:1)铁基配合物均相催化,催化剂以研究功能化的配体为主,配体的优化可改善催化剂的稳定性和提高金属中心的活性。配合物不仅要具有较高的溶解性,还要具备较高的循环稳定性和较好的催化活性。2)铁的氧化物或羟基氧化物,这类催化剂制备方法多样,便于通过调控纳米结构优化催化性能。但催化反应过程电子在固态的阳极催化层中传输效率不高,通过制备超薄的催化层或掺杂改性元素来提高电子传输效率是关键。3)铁基复合催化剂能够综合各个成分的优点,最大限度地提高催化性能。如 Ni-Fe 复合物电催化水氧化时,镍具有优异的电催化性能但过电位较高,而铁的加入可大大降低其过电位。复合催化剂的发展趋势在于与铁复合元素的扩展,并通过功能化复合制备技术调控催化剂的结构和性能。4)计算化学可模拟催化反应过程,极大地促进催化剂的设计及机理研究。但中间态的实验证实却非常困难,未来原位技术将在催化机理研究上发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Lewis N S, Nocera D G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization[J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2006, **103**(43):15729-15735.
- [2] Kanan M W, Nocera D G. *In Situ* Formation of an Oxygen-Evolving Catalyst in Neutral Water Containing Phosphate and Co^{2+} [J]. *Science*, 2008, **321**(5892):1072-1075.
- [3] Duan L, Bozoglian F, Mandal S, *et al.* A Molecular Ruthenium Catalyst with Water-Oxidation Activity Comparable to that of Photosystem II[J]. *Nat Chem*, 2012, **4**(5):418-423.
- [4] Concepcion J J, Jurss J W, Brennaman M K, *et al.* Making Oxygen with Ruthenium Complexes[J]. *Acc Chem Res*, 2009, **42**(12):1954-1965.
- [5] 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]. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**(1):210-217.
- [6] Cao R, Ma H, Geletii Y V, *et al.* Structurally Characterized Iridium(III)-Containing Polytungstate and Catalytic Water Oxidation Activity[J]. *Inorg Chem*, 2009, **48**(13):5596-5598.
- [7] Savini A, Bellachioma G, Ciancaleoni G, *et al.* Iridium(III) Molecular Catalysts for Water Oxidation: The Simpler the Faster[J]. *Chem Commun*, 2010, **46**(48):9218-9219.
- [8] Wang W, Zhao Q, Dong J, *et al.* A Novel Silver Oxides Oxygen Evolving Catalyst for Water Splitting[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**(13):7374-7380.
- [9] Zhao Q, Yu Z, Yuan W, *et al.* A $\text{WO}_3/\text{Ag-Bi}$ Oxygen-Evolution Catalyst for Splitting Water under Mild Conditions[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(18):13249-13255.
- [10] Zhao Q, Yu Z, Hao G, *et al.* Modulated Crystalline Ag-Ci Oxygen-Evolving Catalysts for Electrocatalytic Water Oxidation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, **39**(3):1364-1370.
- [11] Santoni M P, La Ganga G, Nardo V M, *et al.* The Use of a Vanadium Species as a Catalyst in Photoinduced Water Oxidation [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(23):8189-8192.
- [12] Zaharieva I, Chernev P, Risch M, *et al.* Electrosynthesis, Functional, and Structural Characterization of a Water-Oxidizing Manganese Oxide[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(5):7081-7089.
- [13] Takashima T, Hashimoto K, Nakamura R. Inhibition of Charge Disproportionation of MnO_2 Electrocatalysts for Efficient Water Oxidation under Neutral Conditions[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(44):18153-18156.
- [14] Yamaguchi A, Inuzuka R, Takashima T, *et al.* Regulating Proton-Coupled Electron Transfer for Efficient Water Splitting by Manganese Oxides at Neutral pH[J]. *Nat Commun*, 2014, **5**:DOI:10.1038/ncomms5256.
- [15] Jin K, Park J, Lee J, *et al.* Hydrated Manganese(II) Phosphate ($\text{Mn}_{(3)}(\text{PO}_{(4)})_{(2)} \cdot 3\text{H}_{(2)}\text{O}$) as a Water Oxidation Catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(20):7435-7443.
- [16] Wiechen M, Berends H M, Kurz P. Water Oxidation Catalysed by Manganese Compounds: from Complexes to 'Biomimetic Rocks' [J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(1):21-31.
- [17] Coggins M K, Zhang M T, Vannucci A K, *et al.* Electrocatalytic Water Oxidation by a Monomeric Amidate-Ligated Fe(III)-Aqua Complex[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(15):5531-5534.
- [18] Hamann T W. Splitting Water with Rust: Hematite Photoelectrochemistry[J]. *Dalton Trans*, 2012, **41**(26):7830-7834.

- [19] Klahr B, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, *et al.* Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Water Oxidation with Hematite Electrodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, **5**(6):7626-7636.
- [20] Wu Y, Chen M, Han Y, *et al.* Fast and Simple Preparation of Iron-Based Thin Films as Highly Efficient Water-Oxidation Catalysts in Neutral Aqueous Solution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **127**(16):4952-4957.
- [21] Bloor L G, Molina P I, Symes M D, *et al.* Low pH Electrolytic Water Splitting Using Earth-Abundant Metastable Catalysts that Self-Assemble in Situ[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(8):3304-3311.
- [22] Joya, K S, Takanabe K, de Groot H J M. Surface Generation of a Cobalt-Derived Water Oxidation Electrocatalyst Developed in a Neutral $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ System[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, **4**(16):DOI:10.1002/aenm.201400252.
- [23] Dinca M, Surendranath Y, Nocera D G. Nickel-Borate Oxygen-Evolving Catalyst that Functions under Benign Conditions [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, **107**(23):10337-10341.
- [24] Joya K S, Joya Y F, de Groot H J M. Ni-Based Electrocatalyst for Water Oxidation Developed in-Situ in a $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ System at Near-Neutral pH[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, **4**(9):105-110.
- [25] Gao M, Sheng W, Zhuang Z, *et al.* Efficient Water Oxidation Using Nanostructured Alpha-Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(19):7077-7084.
- [26] Chen Z F, Glasson C R K, Holland P L, *et al.* Electrogenerated Polypyridyl Ruthenium Hydride and Ligand Activation for Water Reduction to Hydrogen and Acetone to Iso-propanol[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(24):9503-9507.
- [27] Zhang T, Wang C, Liu S, *et al.* A Biomimetic Copper Water Oxidation Catalyst with Low Overpotential[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(1):273-281.
- [28] Zhao Q, Hao G, Yuan W, *et al.* Novel Copper Oxides Oxygen Evolving Catalyst *in Situ* for Electrocatalytic Water Splitting [J]. *Electrochim Acta*, 2015, **152**:280-285.
- [29] Trotochaud L, Ranney J K, Williams K N, *et al.* Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(41):17253-17261.
- [30] Louie M W, Bell A T. An Investigation of Thin-Film Ni-Fe Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(33):12329-12337.
- [31] Chen J Y, Miller J T, Gerken J B, *et al.* Inverse Spinel NiFeAlO_4 as a Highly Active Oxygen Evolution Electrocatalyst: Promotion of Activity by a Redox-Inert Metal Ion[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, **7**(4):1382-1386.
- [32] Elizarova G L, Matvienko L G, Lozhkina N V, *et al.* Homogeneous Catalysts for Dioxygen Evolution from Water Oxidation of Water by Trisbipyridylruthenium(III) in the Presence of Metallophthalocyanines[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1981, **16**(2):285-288.
- [33] Ellis W C, McDaniel N D, Bernhard S, *et al.* Fast Water Oxidation Using Iron[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(32):10990-10991.
- [34] Fillol J L, Codolà Z, Garcia-Bosch I, *et al.* Efficient Water Oxidation Catalysts Based on Readily Available Iron Coordination Complexes[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(10):807-813.
- [35] Hoffert W A, Mock M T, Appel A M, *et al.* Incorporation of Hydrogen-Bonding Functionalities into the Second Coordination Sphere of Iron-Based Water-Oxidation Catalysts[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013, **2013**(22/23):3846-3857.
- [36] Liu Y, Xiang R, Du X, *et al.* An Efficient Oxygen Evolving Catalyst Based on a μ -O Diiron Coordination Complex[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(84):12779-12782.
- [37] Tan P, Kwong H K, Lau T C. Catalytic Oxidation of Water and Alcohols by a Robust Iron(III) Complex Bearing A Cross-Bridged Cyclam Ligand[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(61):12189-12192.
- [38] Chemelewski W D, Lee H C, Lin J F, *et al.* Amorphous FeOOH Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(7):2843-2850.
- [39] Du X, Ding Y, Song F, *et al.* Efficient Photocatalytic Water Oxidation Catalyzed by Polyoxometalate $[\text{Fe}_{11}(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{OH})_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_2(\alpha\text{-SbW}_9\text{O}_{33})_6]^{27-}$ Based on Abundant Metals[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(73):13925-13928.
- [40] Corrigan D A. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1987, **134**(2):377-384.
- [41] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, *et al.* Nickel-Iron Oxyhydroxide Oxygen-Evolution Electrocatalysts: The Role of Intentional and Incidental Iron Incorporation[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, **136**(18):6744-53.
- [42] Gong M, Li Y, Wang H, *et al.* An Advanced Ni-Fe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst for Water Oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(23):8452-8455.
- [43] Lu X, Zhao C. Electrodeposition of Hierarchically Structured Three-dimensional Nickel-Iron Electrodes for Efficient Oxygen Evolution at High Current Densities[J]. *Nat Commun*, 2015, **6**:DOI:10.1038/ncomms7616.
- [44] Qiu Y, Xin L, Li W Z. Electrocatalytic Oxygen Evolution over Supported Small Amorphous Ni-Fe Nanoparticles in Alkaline

- Electrolyte[J]. *Langmuir*,2014,**30**(26):7893-7901.
- [45] Indra A,Menezes P W,Sahraie N R,*et al.* Unification of Catalytic Water Oxidation and Oxygen Reduction Reactions: Amorphous Beat Crystalline Cobalt Iron Oxides[J]. *J Am Chem Soc*,2014,**136**(50):17530-17536.
- [46] Burke M S,Kast M G,Trotochaud L,*et al.* Cobalt-Iron(Oxy) Hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts:The Role of Structure and Composition on Activity,Stability, and Mechanism[J]. *J Am Chem Soc*,2015,**137**(10):3638-3648.
- [47] Valdez R,Grotjahn D B,Smith D K,*et al.* Nanosheets of Co-(Ni and Fe) Layered Double Hydroxides for Electrocatalytic Water Oxidation Reaction[J]. *Int J Electrochem Sci*,2015,**10**:909-918.
- [48] Gu Y,Jia D,Peng Y,*et al.* Hierarchical Porous Co_3O_4 @ $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Film as an Advanced Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction[J]. *RSC Adv*,2015,**5**(12):8882-8886.
- [49] Elmaci G,Frey C E,Kurz P,*et al.* Water Oxidation Catalysis by Birnessite@ Iron Oxide Core-Shell Nanocomposites[J]. *Inorg Chem*,2015,**54**(6):2734-2741.
- [50] Smith R D,Prevot M S,Fagan R D,*et al.* Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis[J]. *Science*,2013,**340**(6128):60-63.
- [51] Friebe D,Louie M W,Bajdich M,*et al.* Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting[J]. *J Am Chem Soc*,2015,**137**(3):1305-1313.
- [52] Peulon S,Antony H,Legrand L,*et al.* Thin Layers of Iron Corrosion Products Electrochemically Deposited on Inert Substrates:Synthesis and Behaviour[J]. *Electrochim Acta*,2004,**49**(17/18):2891-2899.
- [53] Lu B,Cao D,Wang P,*et al.* Oxygen Evolution Reaction on Ni-Substituted Co_3O_4 Nanowire Array Electrodes[J]. *Int J Hydrogen Energ*,2011,**36**(1):72-78.
- [54] Liu K,Wang H,Wu Q,*et al.* Nanocube-Based Hematite Photoanode Produced in the Presence of Na_2HPO_4 for Efficient Solar Water Splitting[J]. *J Power Sources*,2015,**283**(1):381-388.
- [55] Matijević E,Scheiner P,Ferric Hydrous Oxide Sols: III Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of $\text{Fe}(\text{III})$ -Chloride, -Nitrate, and -Perchlorate Solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*,1978,**63**(3):509-524.
- [56] Ishikawa T,Isa R,Kandori K,*et al.* Influences of Metal Chlorides and Sulfates on the Formation of Beta- FeOOH Particles by Aerial Oxidation of FeCl_2 Solutions[J]. *J Electrochem Soc*,2004,**151**(11):13586-13594.
- [57] Orlandi M,Caramori S,Ronconi F,*et al.* Pulsed-Laser Deposition of Nanostructured Iron Oxide Catalysts for Efficient Water Oxidation[J]. *ACS Appl Mater Int*,2014,**6**(9):6186-6190.
- [58] Le Formal F,Grätzel M,Sivula K. Controlling Photoactivity in Ultrathin Hematite Films for Solar Water-Splitting[J]. *Adv Funct Mater*,2010,**20**(7):1099-1107.
- [59] Tilley S D,Cornuz M,Sivula K,*et al.* Light-Induced Water Splitting with Hematite:Improved Nanostructure and Iridium Oxide Catalysis[J]. *Angew Chem Int Edit*,2010,**49**(36):6405-6408.
- [60] Smith R D L,Prevot M S,Fagan R D,*et al.* Photochemical Route for Accessing Amorphous Metal Oxide Materials for Water Oxidation Catalysis[J]. *Science*,2013,**340**(6128):60-63.
- [61] Kim H,Seol M,Lee J,*et al.* Highly Efficient Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using Hierarchical ZnO/WO_3 Nanowires Cosensitized with CdSe/CdS [J]. *J Phys Chem C*,2011,**115**(51):25429-25436.
- [62] Duret A,Gratzel M. Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic Alpha- Fe_2O_3 Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis[J]. *J Phys Chem B*,2005,**109**(36):17184-17191.
- [63] Khan S U M,Akikusa J. Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline $n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Thin-Film Electrodes[J]. *J Phys Chem B*,1999,**103**(34):7184-7189.
- [64] Jorand Sartoretti C,Alexander B D,Solarska R,*et al.* Photoelectrochemical Oxidation of Water at Transparent Ferric Oxide Film Electrodes[J]. *J Phys Chem B*,2005,**109**(28):13685-13692.
- [65] Lin Y,Zhou S,Sheehan S W,*et al.* Nanonet-Based Hematite Heteronanostructures for Efficient Solar Water Splitting[J]. *J Am Chem Soc*,2011,**133**(8):2398-2401.
- [66] Glasscock J A,Barnes P R F,Plumb I C,*et al.* Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production from Hematite Thin Films by the Introduction of Ti and Si[J]. *J Phys Chem C*,2007,**111**(44):16477-16488.
- [67] Chen Z,Concepcion J J,Luo H,*et al.* Nonaqueous Catalytic Water Oxidation[J]. *J Am Chem Soc*,2010,**132**(50):17670-17673.
- [68] Chen Z,Concepcion J J,Hu X,*et al.* Concerted O Atom-Proton Transfer in the O—O Bond Forming Step in Water Oxidation[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*,2010,**107**(16):7225-7229.
- [69] Codola Z,Gomez L,Kleespies S T,*et al.* Evidence for an Oxygen Evolving Iron-Oxo-Cerium Intermediate in Iron-Catalysed Water Oxidation[J]. *Nat Commun*,2015,**6**:DOI:10.1038/ncomms6865.
- [70] Rossmeisl J,Logadottir A,Nørskov J K. Electrolysis of Water on (Oxidized) Metal Surfaces[J]. *Chem Phys*,2005,**319**(1):178-184.

- [71] Man I C, Su H Y, Calle - Vallejo F, *et al.* Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, **3**(7):1159-1165.
- [72] Betley T A, Wu Q, Van Voorhis T, *et al.* Electronic Design Criteria for O—O Bond Formation *via* Metal-Oxo Complexes [J]. *Inorg Chem*, 2008, **47**(6):1849-1861.
- [73] Mavros M G, Tsuchimochi T, Kowalczyk T, *et al.* What can Density Functional Theory Tell us about Artificial Catalytic Water Splitting? [J]. *Inorg Chem*, 2014, **53**(13):6386-6397.
- [74] Goodenough J B, Manoharan R, Paranthaman M. Surface Protonation and Electrochemical Activity of Oxides in Aqueous Solution[J]. *J Am Chem Soc*, 1990, **112**(6):2076-2082.
- [75] Hong W T, Risch M, Stoerzinger K A, *et al.* Toward the Rational Design of Non-Precious Transition Metal Oxides for Oxygen Electrocatalysis[J]. *Energ Environ Sci*, 2015, **8**(5):1404-1427.

Progress and Prospect of Iron Based Anodic Oxygen Evolving Catalysts

GAO Guofeng, LI Dandan, HAO Genyan, LI Jinping, ZHAO Qiang*

(*Research Institute of Special Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract Converting solar energy to hydrogen by water splitting is a major trend of the future energy development. Water oxidation is in the most important and complex step in the conversion. So it is critical to design a stable and efficient catalyst for the water oxidation. The development of Ruthenium-based water oxidation catalyst tends to maturity. However, its utilization is limited by the high price and low reserves. In recent years, iron as the same group of ruthenium for catalytic oxidation of water has received increasing attention. Here we summarize the progress of classification of iron-based water oxidation catalyst, the preparation method, and the catalytic system and mechanism. By analyzing current problems, we try to provide some reference for further design of water oxidation catalysts.

Keywords iron based catalyst; water splitting; oxygen evolving reaction; research progress

Received 2015-08-12; Revised 2015-10-15; Accepted 2015-11-20

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21476153), the Natural Science Foundation of Shanxi Province (No. 2014011017-1), the Program for the Outstanding Innovative Teams of Higher Learning Institutions of Shanxi

Corresponding author: ZHAO Qiang; associate professor; Tel/Fax: 0351-6111178; E-mail: zhaoqiang@tyut.edu.cn; Research interests: hydrogen-producing technology