

# 分子水氧化催化剂及其光电催化分解水研究进展

呼斯楞<sup>1</sup>, 吴秀娟<sup>1\*</sup>, 孙立成<sup>1,2\*</sup>

1. 大连理工大学, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024

2. 瑞典皇家工学院化学科学与工程学院, 斯德哥尔摩 10044

**摘要** 总结了近年来基于不同第一过渡系列金属的分子水氧化催化剂, 包括贵金属分子水氧化催化剂和非金属分子水氧化催化剂; 以及常用的氧化物半导体电极材料, 例如  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  和  $\text{BiVO}_4$  等。概述了目前分子水氧化催化剂在电极表面的负载方式, 包括物理吸附方式、共价键结合方式、分子催化剂修饰吸附基团方式、静电作用和  $\pi$ - $\pi$  堆积作用等。提出构建高效稳定的光致水分解分子器件需要解决的问题, 从而实现利用太阳能大规模裂解水制备清洁能源的设想。

**关键词** 分子水氧化催化剂; 半导体; 光阳极

能源是人类赖以生存的基础。随着社会发展进步, 化石能源将渐渐地不能满足人类发展需求, 尤其是随着大量化石能源的使用, 环境污染日益严重。为了从根本上解决这个问题, 人类不断地开发各种清洁能源, 其中太阳能因其丰富性和可持续性成为人们研究的主要方向之一, 而如何能够高效持续地利用太阳能是亟待解决的一个关键问题。

自然界中, 绿色植物利用叶绿体进行光合作用, 在太阳光驱动下将水分解生成  $\text{O}_2$  和氢质子, 同

时将  $\text{CO}_2$  转化成碳水化合物。整个光合作用包括光反应和暗反应 2 个部分, 其中可以实现光反应的光系统 II 在整个光合作用中起到至关重要的作用, 它的主要功能是利用光能氧化水和还原质体醌, 而其中的水氧化反应是在光系统 II 中的释氧复合体 (oxygen evolving complex, OEC) 上完成的<sup>[1-2]</sup>。大量研究表明, 释氧复合体的活性中心是  $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  金属簇, 3 个锰原子和 1 个钙原子通过 4 个氧原子连接起来, 形成立方体结构, 第 4 个锰原子通过 2 个氧原

收稿日期: 2020-09-04; 修回日期: 2020-09-27

基金项目: 国家基础研究计划(973 计划)项目(2014CB239402); 国家自然科学基金项目(21403028); 瑞典能源机构及瓦伦堡基金会项目

作者简介: 呼斯楞, 博士, 研究方向为电催化水氧化反应, 电子信箱: huclen@mail.dlut.edu.cn; 吴秀娟(通信作者), 副教授, 研究方向为光电催化水氧化反应, 电子信箱: wuxiujuan2003@dlut.edu.cn; 孙立成(通信作者), 教授, 研究方向为人工光合作用, 电子信箱: sunlc@dlut.edu.cn

引用格式: 呼斯楞, 吴秀娟, 孙立成. 分子水氧化催化剂及其光电催化分解水研究进展[J]. 科技导报, 2020, 38(23): 85-93; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.23.009

子与立方体相连<sup>[3]</sup>。

为了更好地利用太阳能,受到自然界植物光合作用的启发,人们提出了人工光合作用的概念,即人工建立一套体系,将吸收的太阳能转化成可以被利用的化学能。跟自然界的光合作用过程类似,人工光合作用可以分为3个步骤——光捕捉、电荷分离和转移及催化反应,其中催化水分解反应是整个人工光合作用的关键部分。

催化水分解反应分为水氧化和质子还原2个半反应,其中水氧化反应因为涉及到4个电子和4个质子的转移,需要较大的能量推动,是整个水分解全反应的难点。而高效稳定的水氧化催化剂的研究以及催化水氧化反应机理的探索是解决这一难点的关键。

目前的水氧化催化剂包括多相催化剂和均相催化剂2大类。多相催化剂以金属氧化物(例如 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{NiFeO}_x$ )为主,具有稳定性好、寿命长的优点<sup>[4-7]</sup>。均相催化剂(分子催化剂)以其出色的催化效果得到很多研究人员的关注,与植物光合作用释氧中心的结构类似,分子水氧化催化剂基本都是金属有机配合物的形式,利用有机配体和金属中心协同作用实现水分子的氧化,并具有配体结构可调整,催化反应过程易于跟踪,催化反应机理易于研究的特点。近年来,研究人员利用分子催化剂的这些优势,结合大量的实验测试和计算分析的结果,基于水氧化反应中氧氧键(O—O)的生成过程,总结出了2大类水氧化反应机理(图1):(1)水分子亲核进攻机理(WNA机理);(2)双分子M—O键耦合机理(I2M机理)。在水分子亲核进攻过程中,一个水分子进攻金属中心 $\text{M}=\text{O}$ ,还原金属中心2

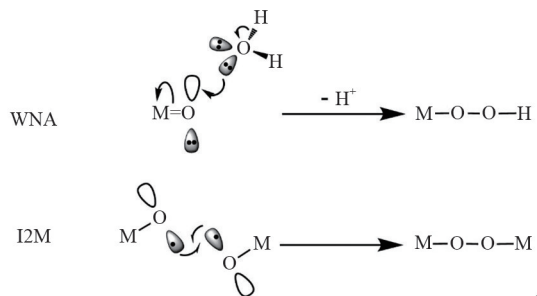


图1 水氧化反应中O—O的形成过程

个电子,形成O—O键。在双分子耦合过程中,O—O键的生成主要是2个M—O单元作用形成过氧中间体<sup>[8-9]</sup>。通过对该类反应机理的研究,为人们设计更高效稳定的分子水氧化催化剂提供了帮助。

## 1 分子水氧化催化剂及半导体研究进展

### 1.1 分子水氧化催化剂

多年来,研究人员通过模拟自然界的释氧中心设计得到一系列金属有机配合物。通过对金属活性中心和有机配体的协同作用的研究,不断得到新的更高效的分子催化剂。对该类催化剂的研究,主要集中于催化剂的结构、性质、催化效果及反应机理等方面。目前,活性金属中心集中于第一过渡系列金属元素,从经济性考虑可以分为贵金属分子水氧化催化剂(Ru、Ir)和非贵金属分子水氧化催化剂(Mn、Fe、Co、Ni、Cu),相比于非贵金属分子催化剂,钌分子和铱分子催化剂表现出更优异的水氧化催化性能。

#### 1.1.1 贵金属分子水氧化催化剂

1982年,Meyer研究组<sup>[10]</sup>报道了第1例分子水平的水氧化催化剂,双核钌配合物,*cis, cis*-[(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Ru<sup>III</sup>(μ-O)Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>,也就是著名的“blue dimer”(图2(a)),该金属配合物通过氧原子桥μ-O与2个含水配位的三价钌金属中心相连接,其中2个金属中心以反式构型存在。在氧化剂硝酸铈铵,Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>的参与下,blue dimer可以实现化学催化氧化水分子。随后,多个研究组对该双核钌分子催化剂进行了催化机理的探索,目前研究结果倾向于水分子亲核进攻反应过程<sup>[11]</sup>。受首例分子催化剂blue dimer的结构及催化机理的启发,后续多例多核及单核钌分子水氧化催化剂被陆续设计合成出来,其中比较典型的一例是孙立成研究组<sup>[12]</sup>通过模拟OEC的结构,合成了一系列含有羧基配位的单核钌配合物,其中配合物[Ru<sup>II</sup>(bda)(pic)<sub>2</sub>](图2(b),H<sub>2</sub>bda = 2, 2'-联吡啶6, 6'-二羧酸)通过一个带负电荷的配位体与钌中心配位,并且形成了一个122.99°的O—Ru—O键角,这个较大的O—

Ru—O 键角使得在催化水氧化过程中,水分子更容易靠近金属钉中心形成四价钉 Ru—OH<sub>2</sub>,以及进一步氧化为高价态的 Ru<sup>V</sup>=O,从而来催化水分子氧化成 O<sub>2</sub>并释放出质子。随后,有研究通过改变该配合物的轴向配体甲基吡啶为异喹啉(图 2(c)),进一步提高了该水氧化催化体系的活性,在以硝酸铈铵为氧化剂时,新的单核钉配合物催化水氧化的转化频率(TOF)最高可以达到 400 以上,转化数(TON)最高可以达到 5 万<sup>[13]</sup>。

首例金属 Ir 分子水氧化催化剂于 2008 被 Bernhard 研究组<sup>[14]</sup>报道出来,该系列含有 2 个水分子配

位的分子催化剂可以实现化学催化水氧化反应(图 2(d)),但是反应效率并不高。随后,Hull 等设计合成了一类含有五甲基环戊二烯(Cp\*)的金属铱配合物,这类配合物相对于已有的分子铱催化剂,具有明显提高的催化活性(图 2(e))<sup>[15]</sup>。由于其结构类似半个三明治,因此也被称为“半三明治”。之后多个研究组对含有五甲基环戊二烯的“半三明治”进行了配体结构的调整和改进,不仅进一步提高了催化水氧化的活性,同时催化剂的稳定性也有了一定的提升<sup>[16]</sup>。

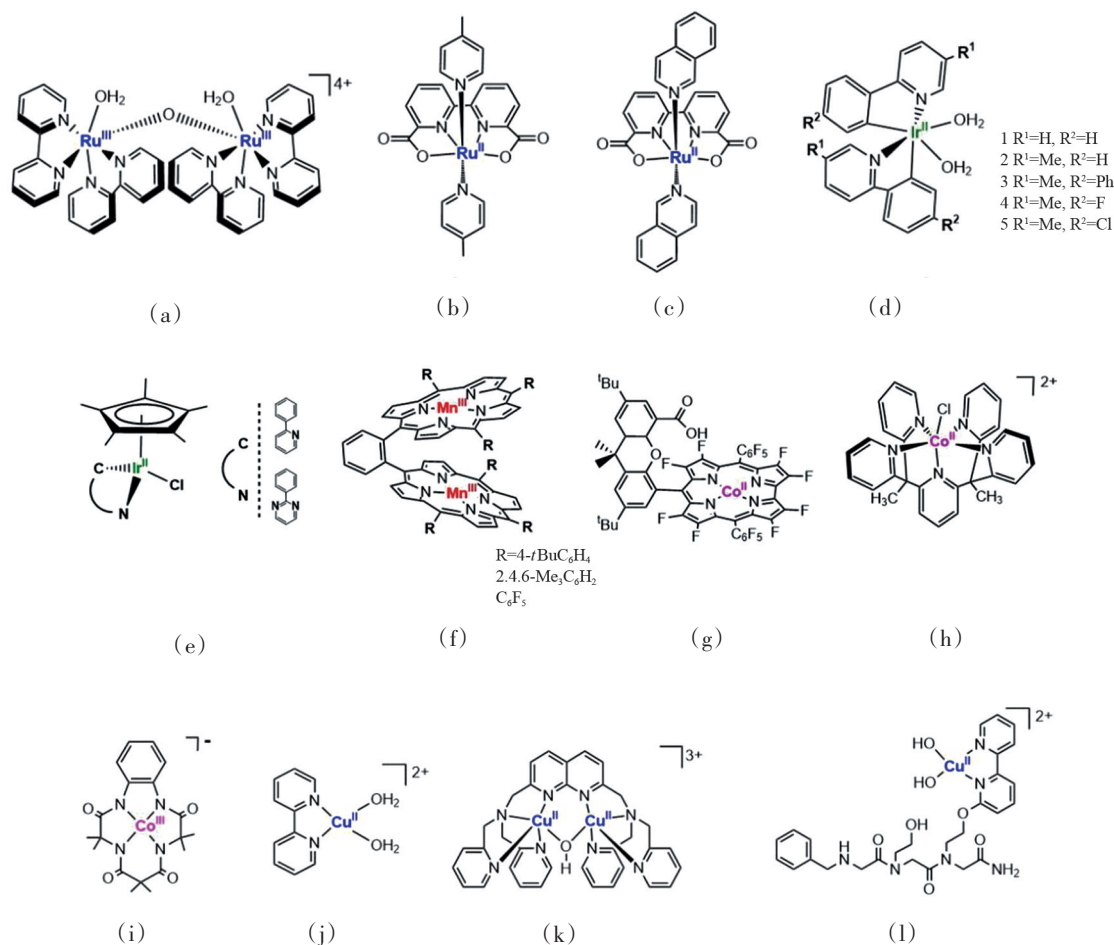


图2 基于第一过渡系列金属的分子水氧化催化剂的结构式

### 1.1.2 非贵金属分子水氧化催化剂

由于自然界植物体内的释氧中心为一个 Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>金属簇,因此科研人员在以锰为中心金属

的配合物设计和测试中花费了很大的精力。但到目前为止,只有为数不多的锰分子水氧化催化剂被报道出来。其中典型的一例就是 1994 年 Naruta 研

究组<sup>[17]</sup>发表的一系列双核锰配合物(图 2(f)), 2 个具有不同取代基的卟啉环与金属锰中心通过 1 个亚苯基桥相连接, 在电化学催化条件下, 最大 TON 值为 9.2。随后不同研究组陆续报道了多例多核锰及单核锰分子水氧化催化剂, 然而进一步的深入研究发现, 基于锰的有机配合物在水氧化催化的条件下很不稳定, 容易分解得到锰氧化物( $MnO_x$ )作为真正的水氧化催化剂<sup>[18]</sup>。

2010 年, Hill 研究组<sup>[19]</sup>报道了首例无机配体配位的四核钴杂多酸化合物 $[Co_4(H_2O)_2(\alpha-PW_9O_{34})_2]^{10-}$ , 在以 $[Ru^{III}(bpy)_3]^{3+}$ 为氧化剂的化学催化水氧化反应中, 催化效率达到  $5 s^{-1}$ 。自此涌现出大量具有光驱动及电化学催化活性的金属钴水氧化催化剂。其中典型的有 2011 年 Nocera<sup>[20]</sup>报道的 Co hantman corrole 化合物(图 2(g))以及 Berlinguette 等<sup>[21]</sup>报道的以强供电性配体  $Py_5$  为配体配位得到的 $[Co(Py_5)(OH_2)(ClO_4)_2(2(h))]$ , 二者均具有很好的电化学催化水氧化活性。与自然界植物体内释氧中心相类似结构的立方体 Co-cubane 化合物也相继出现, 该类钴配合物在以 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 为光敏剂, 以  $S_2O_8^{2-}$  为电子牺牲剂的 3 组分光催化体系下具有很好的光催化水氧化活性<sup>[22-23]</sup>。2019 年, 章名田研究组<sup>[24]</sup>报道了 1 例基于大环酰胺类配体的钴配合物(图 2(i)), 其中性条件下水氧化起峰电位仅为 380 mV。

Barnett 等<sup>[25]</sup>在 2012 年报道了第 1 例基于金属铜的均相水氧化催化剂 $[(bpy)Cu(OH)_2]$ (图 2(i)), 该配合物可以在 pH 值 11.8~13.3 含有铜盐和联吡啶配体的水溶液中快速形成, 在电催化条件下具有很高的水氧化催化活性, 反应 TOF 值高达  $100 s^{-1}$ 。随后其他研究组<sup>[26-27]</sup>又报道了多例在中性及碱性条件下工作的基于单核铜的分子催化剂。2015 年, 章名田研究组<sup>[27]</sup>设计合成了一个双核铜配合物 $[Cu_2(BPMAN)(\mu-OH)]^{3+}$ , 其中 2 个金属中心通过氧桥连接, 随后的测试中, 该双核铜配合物表现出优异的电催化活性及稳定性(图 2(j)), 同时密度泛函理论(DFT)计算也显示, 该催化剂倾向于通过分子内耦合机理形成 O—O 键。2018 年, Ghosh 等<sup>[28]</sup>报道了 1 例基于类肽配体的铜催化剂(图 2(l)), 其中

联吡啶提供配位点, 羟基充当质子接受体, 苯环可以通过供电子效应提高中心离子的电子密度。在弱碱性磷酸缓冲溶液中, TOF 值达到  $5.8 s^{-1}$ , TON 值高达 56。

相比于以上 3 种非贵金属, 以铁和镍为活性中心的稳定的分子催化剂相对较少<sup>[29-30]</sup>, 不过基于铁、镍的氧化物作为水氧化催化剂却具有极高的催化活性和稳定性<sup>[31-32]</sup>。

在贵金属水氧化催化剂研究的基础上, 非贵金属水氧化催化剂的研究有了很大的进展, 但是距离达到太阳能转换成化学能实际应用的水准还差很多, 因此开发更高效的非贵金属水氧化催化剂是水氧化研究的重大目标之一。

## 1.2 常用的氧化物半导体材料

光催化水分解体系中通常需要 2 类具有不同能带隙的半导体, 一类用作光阳极(photoanode), 主要功能是完成水氧化反应生成  $O_2$  和氢质子, 另一类是光阴极(photocathode), 用于还原质子产生  $H_2$ 。这里主要介绍常用的可用作光阳极的氧化物半导体—— $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $WO_3$  和  $BiVO_4$ 。目前这 3 种金属氧化物已经被广泛应用于水氧化半反应, 其优势就是易于制备以及在苛刻的水氧化条件下可以稳定存在<sup>[33]</sup>。除了以上 3 种金属氧化物外, 其他可以用作光阳极的半导体材料还有  $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $CuWO_4$  及  $BiWO_6$  等<sup>[33]</sup>。

$\alpha-Fe_2O_3$  作为 n 型二元氧化物半导体被广泛应用于光致水分解反应中<sup>[34]</sup>, 相比于大家熟悉的  $TiO_2$  这类宽带隙的半导体来说,  $\alpha-Fe_2O_3$  具有可见光响应的窄带隙( $E_g=2.0\sim 2.2 eV$ ), 可以更充分地吸收利用可见光, 而且价带位置低于水氧化反应的电位, 更有利于放氧半反应的发生。另外,  $\alpha-Fe_2O_3$  在水溶液中稳定性好, 成本低, 自然界中储量丰富, 因此作为一种很好的吸收可见光的电极材料被广泛研究。同时  $\alpha-Fe_2O_3$  也存在一些问题, 例如光生载流子的寿命短( $<10 ps$ ), 电导率较差, 导带位置比水的还原电位要正, 这就导致利用  $Fe_2O_3$  进行光催化水分解反应时需要外加电压。

$WO_3$  作为另一种 n 型半导体同样被大量用作

光阳极材料, 由于其带隙能为 2.7~2.8 eV, 因此  $\text{WO}_3$  只能吸收利用部分可见光光子<sup>[35]</sup>。与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  类似,  $\text{WO}_3$  的最大价带位置能提供足够的过电位产生光生空穴驱动水氧化半反应, 而导带位置却需要外加电压驱动光激发电子还原质子产氢。另外,  $\text{WO}_3$  是少数几个可以在酸性反应溶液中稳定存在的氧化物材料之一, 且没有毒性、价格低廉易得。在制备方面, 通常可以利用阴极沉积法 (cathodic deposition), 以含有钨粉的 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液作为电镀液, 通过双氧水的氧化和配位双重功能得到  $\text{WO}_3$ 。

$\text{BiVO}_4$  作为一种三元氧化物半导体成为近年来比较热门的水分解光电化学电池的电极材料<sup>[36]</sup>, 其特点在于能够大量吸收可见光光子 ( $E_g=2.4$  eV), 导带位置极其接近热力学还原质子放氢的电位, 且最大价带位置远远超过水氧化半反应发生的电位。由于以上这些优势,  $\text{BiVO}_4$  成为光致水氧化半反应阳极的首选半导体材料。

## 2 分子水氧化催化剂在电极表面的负载方式

分子水氧化催化剂由于其结构可以调控优化, 反应机理便于研究等特点, 近年来得到研究人员的青睐, 并广泛应用于水氧化反应, 取得了不错的成果。为了在实际应用中充分利用太阳能, 研究人员试图将分子水氧化催化剂负载到电极表面, 制备光电化学分解水电池 (图 3<sup>[37]</sup>)。为了提高可见光的吸收, 在利用半导体吸光材料作为光阳极, 将分子催化剂负载到电极的同时, 将光敏剂 (染料) 也负载到电极表面以增加光能的吸收利用, 称之为染料敏化光电化学分解水电池, 是目前人们研究的一个主要方向<sup>[38]</sup>。这里不再具体讨论光敏剂的类型和应用, 主要介绍以下 5 种分子水氧化催化剂在电极表面的负载方式: 物理吸附, 共价键结合, 分子催化剂修饰吸附基团方式, 静电作用和  $\pi-\pi$  堆积作用<sup>[37]</sup>。

### 2.1 物理吸附方式

物理吸附是目前较为简单易行的一种方式, 也是分子催化剂与电极表面结合力较弱的方式, 即利用物理方法将催化剂高浓度地聚集在电极表面, 常

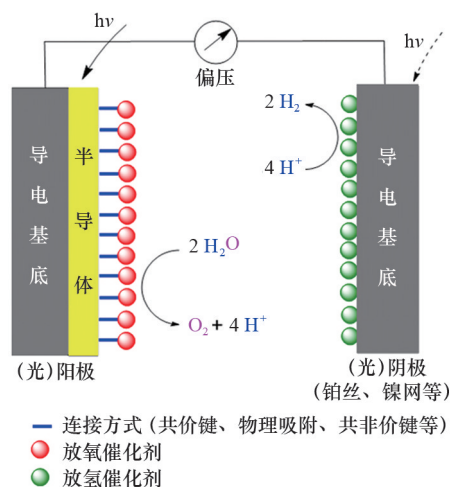


图3 分子催化剂负载到半导体表面示意

见的方法有直接滴涂法和粘结剂混合滴涂法。2000年, Tanaka 研究组<sup>[39]</sup>将双核钌分子催化剂直接滴涂在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃表面制备成阳极, 在电催化条件下可以氧化水生成  $\text{O}_2$ , 但是稳定性很差, 40 h 测试过后, 催化剂就完全从电极表面掉落了。另一种方法就是将催化剂和粘结剂的混合溶液滴涂在电极表面, 用来增加催化剂与电极表面的结合力及增强二者之间的电子传输能力。常用的粘结剂为 Nafion 聚合物, Nafion 薄膜内部有很多亲水通道, 是电催化过程中的优良传质途径。2010年, 孙立成研究组<sup>[40]</sup>就将单核钌分子催化剂与 Nafion 混合滴涂到  $\text{TiO}_2$  表面制备成光阳极, 以 Pt 片作为光阴极, 在光照条件下, 成功地将水分解成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$ 。然而, 该研究也发现, Nafion 薄膜的强酸性提高了水氧化反应的过电位, 从而使光阳极的光电流密度迅速减小, 因此需要寻找其他更好的途径来负载催化剂到电极表面。

### 2.2 共价键结合方式

通过共价键将分子催化剂或光敏剂负载到半导体电极表面是目前结合后相互作用较强的一种方式, 并且被广泛应用于染料敏化太阳能电池领域中。利用催化剂可以与电极表面发生化学反应形成共价键的方式将催化剂牢固地吸附在半导体上, 优点是吸附牢固性好, 缺点是修饰基团的过程比较复杂。2012年, 孙立成<sup>[41]</sup>研究组通过“click”反应将带炔基官能团的 Ru 催化剂键合在玻璃碳电极表

面,这种修饰方法比羧基和磷酸基团的修饰稳定性更好。随后,Stahl 研究组<sup>[42]</sup>运用类似的办法将多吡啶类 Ru 催化剂修饰在电极表面,并研究了其电催化反应的活性。

### 2.3 分子催化剂修饰吸附基团方式

分子催化剂修饰吸附基团的方式是通过配合物进行修饰与氧化物半导体电极表面整合在一起的方法。2007年,Meyer 研究组<sup>[43]</sup>将磷酸基团修饰的双核钌水氧化催化剂负载到含有金属氧化物 TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 和 ITO 的电极表面,施加一定电压的条件下,可以实现催化水氧化反应。虽然催化效率不是很高,但是开启了利用修饰基团方式负载配合物到电极表面工作的大门。在将催化剂和染料同时通过官能团修饰负载到电极表面方面,孙立成研究组利用带有硅烷吸附基团的钌金属水氧化催化剂与带有磷酸吸附基团的三联吡啶钌,通过共吸附方式组装的三电极体系染料敏化光解水分子器件。外加偏压为 0.20 V(与标准氢电极相比,vs. NHE)的磷酸缓冲溶液中,分子器件的光电流密度可达到 1700  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[44]</sup>。随后的工作中,将硅烷换成磷酸基团来修饰钌分子催化剂,与修饰磷酸吸附基团的光敏剂共吸附到阳极表面上,大大提高了分子器件的催化活性与稳定性,解决了高催化活性与高稳定性不可兼得的问题<sup>[45]</sup>。

### 2.4 静电作用

2010年,Bonchio 等<sup>[46]</sup>利用四核钌分子催化剂的高电负性与阳离子树状分子修饰的多壁碳纳米管进行聚合,利用他们之间的静电作用形成催化剂-多壁碳纳米管复合物,然后与 ITO 电极相结合制备成阳极。在中性磷酸缓冲溶液中,该复合阳极可实现电催化分解水分子,在外加电压为 1.17 V(vs. NHE)时,TOF 为 36 h<sup>-1</sup>,是目前比较成功的利用静电作用负载水氧化催化剂制备阳极的例子之一。

### 2.5 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用

2011年,孙立成研究组<sup>[47]</sup>将芘修饰的[Ru<sup>II</sup>(bda)(pic)<sub>2</sub>]催化剂与多壁碳纳米管(MWCNTs)通过  $\pi$ - $\pi$  堆积作用相结合制备了复合电极并构建了电解池,在 300 mV 的过电位下实现了高效的电解水产氢和

产氧,电催化产氧速率达到 0.8 s<sup>-1</sup>,表现出非常出色的电催化水分解的性能。

## 3 结论

经过研究人员几十年的努力,催化水氧化体系的研究得到快速的发展,大量具有催化活性的催化剂被设计合成出来。从反应体系可以分为均相和非均相反应体系;从金属活性中心(主要是第一过渡系列金属元素)分类,可以分为贵金属(钌、铱)水氧化催化剂及非贵金属(锰、铁、钴、镍、铜等)水氧化催化剂;从 O—O 键形成过程来看,又可以分成水分子亲核进攻(WNA)和双分子耦合(I2M)反应机理。

光致水分解分子器件(光电化学电池,PEC)的出现将目前的实验研究成果向实际应用又推动迈进了一大步。一个理想的光电化学电池要能促进电子从催化剂到电极表面的传递,同时还要避免电子的回传,染料敏化太阳能电池的构建就给 PEC 的设计提供了很好的灵感。然而想构建高效稳定的 PEC 仍有很多问题需要解决,例如寻找更高效稳定的分子催化剂及光敏剂;如何使催化剂和光敏剂牢固地负载到电极的表面,同时能有效地传递电子及防止电子回传现象;如何选择吸收可见光能力强并且在水氧化反应条件下稳定的半导体电极材料等。相信在不久的将来,研究人员能通过自己的努力向着构建类似自然界释氧中心 OEC 一样高效率的活性反应中心一步步迈进,从而实现利用太阳能大规模裂解水制备清洁能源的设想。

## 参考文献(References)

- [1] Zhang B B, Sun L C. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(7): 2216–2264.
- [2] Ye S, Ding C, Liu M, et al. Water oxidation catalysts for artificial photosynthesis[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): 1902069.
- [3] Umena Y, Kawakami K, Shen J R, et al. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å

- [J]. *Nature*, 2011, 473(7345): 55–60.
- [4] Garlyyev B, Fichtner J, Piqué O, et al. Revealing the nature of active sites in electrocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(35): 8060–8075.
- [5] Jin H Y, Wang J, Su D F, et al. In situ cobalt–cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2688–2694.
- [6] Zhao Y X, Vargas-Barbosa N M, Strayer M E, et al. Understanding the effect of monomeric iridium(III/IV) aquo complexes on the photoelectrochemistry of  $\text{IrO}(x) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -catalyzed water-splitting systems[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(27): 8749–8757.
- [7] Dionigi F, Strasser P. NiFe-based (oxy)hydroxide catalysts for oxygen evolution reaction in non-acidic electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(23): 16006–16021.
- [8] Romain S, Vigara L, Llobet A. Oxygen–oxygen bond formation pathways promoted by ruthenium complexes[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(12): 1944–1953.
- [9] Wang L P, Wu Q, Van V T. Acid–base mechanism for ruthenium water oxidation catalysts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(10): 4543–4553.
- [10] Gersten S W, Samuels G J, Meyer T J. Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(14): 4029–4030.
- [11] Concepcion J J, Jurss J W, Templeton J L, et al. Mediator-assisted water oxidation by the ruthenium "blue dimer" *cis,cis*- $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{RuORu}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]^{4+}$ [J]. *PNAS*, 2008, 105(46): 17632–17635.
- [12] Duan L L, Fischer A, Xu Yunhua, et al. Isolated seven-coordinate Ru(IV) dimer complex with  $[\text{HOHOH}]^-$  bridging ligand as an intermediate for catalytic water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10397–10399.
- [13] Duan L L, Bozoglian F, Manda S, et al. A molecular ruthenium catalyst with water-oxidation activity comparable to that of photosystem II[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(5): 418–423.
- [14] Mcdaniel N D, Coughlin F J, Tinker L L, et al. Cyclo-metalated iridium(III) aquo complexes: Efficient and tunable catalysts for the homogeneous oxidation of water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(1): 210–217.
- [15] Hull J F, Balcells D, Blakemore J D, et al. Highly active and robust  $\text{Cp}^*$  iridium complexes for catalytic water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8730–8731.
- [16] Woods J A, Lalrempuia R, Petronilho A, et al. Carbene iridium complexes for efficient water oxidation: Scope and mechanistic insights[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2316–2328.
- [17] Yoshinori N, Masa-Aki S, Takao S. Oxygen evolution by oxidation of water with manganese porphyrin dimers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1994, 33(18): 1839–1841.
- [18] Najafpour M M, Moghaddam A N, Dau H, et al. Fragments of layered manganese oxide are the real water oxidation catalyst after transformation of molecular precursor on clay[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(20): 7245–7248.
- [19] Yin Q S, Tan J M, Besson C, et al. A fast soluble carbon-free molecular water oxidation catalyst based on abundant metals[J]. *Science*, 2010, 328(41): 342–345.
- [20] Dogutan D K, McGuire R J, Nocera D G. Electrocatalytic water oxidation by cobalt(III) hantman  $\beta$ -octafluoro corroles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(24): 9178–9180.
- [21] Wasylenko D J, Palmer R D, Schott E, et al. Interrogation of electrocatalytic water oxidation mediated by a cobalt complex[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(15): 2107–2109.
- [22] McCool N S, Robinson D M, Sheats J E, et al. A  $\text{Co}_4\text{O}_4$  "cubane" water oxidation catalyst inspired by photosynthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(133): 11446–11449.
- [23] Evangelisti F, Güttinger R, Moré R, et al. Closer to photosystem II: A  $\text{Co}_4\text{O}_4$  cubane catalyst with flexible ligand architecture[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(50): 18734–18737.
- [24] Du H Y, Chen S C, Su X J, et al. Redox-active ligand assisted multielectron catalysis: A case of  $\text{Co}^{\text{III}}$  complex as water oxidation catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1557–1565.
- [25] Barnett S M, Goldberg K I, Mayer J M. A soluble copper–bipyridine water-oxidation electrocatalyst[J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(6): 498–502.
- [26] Garrido-Barros P, Funes-Ardoiz I, Drouet S, et al. Redox non-innocent ligand controls wateroxidation overpotential in a new family of mononuclear Cu-based effi-

- cient catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21): 6758–6761.
- [27] Su X J, Gao M, Jiao L, et al. Electrocatalytic water oxidation by a dinuclear copper complex in a neutral aqueous solution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(16): 4991–4996.
- [28] Ghosh T, Ghosh P, Maayan G. A copper-peptoid as a highly stable, efficient and reusable homogeneous water oxidation electrocatalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10631–10640.
- [29] Fillol J L, Codolà Z, Garcia-Bosch I, et al. Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(10): 807–813.
- [30] Zhang M, Zhang M T, Hou C, et al. Homogeneous electrocatalytic water oxidation at neutral pH by a robust macrocyclic nickel(II) complex[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(48): 13042–13048.
- [31] De S, Zhang J G, Luque R, et al. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(11): 3314–3347.
- [32] Görlin M, Chernev P, Araújo J F, et al. Oxygen evolution reaction dynamics, faradaic charge efficiency, and the active metal redox states of Ni-Fe oxide water splitting electrocatalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(17): 5603–5614.
- [33] Kang D, Kim T W, Kubota S R, et al. Electrochemical synthesis of photoelectrodes and catalysts for use in solar water splitting[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(23): 12839–12887.
- [34] Zhang B B, Li F, Yu F S, et al. Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation by supported cobalt-oxo cubanes[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 804–809.
- [35] Klepser B M, Bartlett B M. Anchoring a molecular iron catalyst to solar-responsive  $\text{WO}_3$  improves the rate and selectivity of photoelectrochemical water oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1694–1697.
- [36] Meng Q, Zhang B, Fan L, et al. Efficient  $\text{BiVO}_4$  photoanodes by postsynthetic treatment: Remarkable improvements in photoelectrochemical performance from facile borate modification[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(52): 19027–19033.
- [37] Duan L L, Tong L P, Xu Y H, et al. Visible light-driven water oxidation—from molecular catalysts to photoelectrochemical cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3296–3313.
- [38] Swierk J R, Mallouk T E. Design and development of photoanodes for water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(24): 2357–2387.
- [39] Tohru W, Kiyoshi T, Koji T. Electrochemical oxidation of water to dioxygen catalyzed by the oxidized form of the bis(ruthenium-hydroxo) complex in  $\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(8): 1479–1482.
- [40] Li L, Duan L L, Xu Y H, et al. A photoelectrochemical device for visible light driven water splitting by a molecular ruthenium catalyst assembled on dye-sensitized nanostructured  $\text{TiO}_2$ [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(39): 7307–7309.
- [41] Tong L P, Göthelid M, Sun L C. Oxygen evolution at functionalized carbon surfaces: A strategy for immobilization of molecular water oxidation catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(80): 10025–10027.
- [42] Gerken J B, Rigsby M L, Ruther R E, et al. Modular synthesis of alkyne-substituted ruthenium polypyridyl complexes suitable for "click" coupling[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(6): 2796–2798.
- [43] Liu F, Cardolaccia T, Hornstein B J, et al. Electrochemical oxidation of water by an adsorbed  $\mu$ -oxo-bridged Ru complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(9): 2446–2447.
- [44] Gao Y, Ding X, Liu J H, et al. Visible light driven water splitting in a molecular device with unprecedentedly high photocurrent density[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(11): 4219–4222.
- [45] Zhang L L, Gao Y, Ding X. A PMMA overlayer improving the surface-bound stability of photoanode for water splitting[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 207: 130–134.
- [46] Tomal F M, Sartorel A, Iurlo M, et al. Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(10): 826–831.
- [47] Li F, Zhang B B, Li X N, et al. Highly efficient oxidation of water by a molecular catalyst immobilized on carbon nanotubes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(51): 12276–12279.

## Progress of photoelectrocatalytic water splitting based on molecular water oxidation catalysts

LEE Husileng<sup>1</sup>, WU Xiujian<sup>1\*</sup>, SUN Licheng<sup>1,2\*</sup>

1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology (DUT), Dalian 116024, China

2. Department of Chemistry, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm 10044, Sweden

**Abstract** Utilizing sunlight to split water into hydrogen and oxygen is an ideal way to convert solar energy into chemical energy and solve energy and environmental problems. In general, water splitting is hindered by the oxidation of water to oxygen which involves transfer processes of four electrons and four protons. To overcome this obstacle, an effective, robust and low-cost water oxidation catalysts (WOCs), and the anodes and photoanodes that perform fast oxygen evolution at low onset potentials, as well as benign conditions are highly desired. In this article we review recent advances in molecular water oxidation catalysts based on the first-row transition metal elements and advances in commonly used semiconductor materials such as  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , and  $\text{BiVO}_4$ . Finally, we briefly discuss the assembly methods (covalent link,  $\pi$ - $\pi$  stack, etc.) of molecular catalysts to electrodes and the classic examples of anode in catalytic oxidation of water.

**Keywords** molecular water oxidation catalysts; semiconductor; photoanode ●



(责任编辑 王志敏)