

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202009025



半夹心钌分子催化剂的水氧化电催化

陈雪皎¹, 彭伟², 陆君涛², 庄林²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;
2. 武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 设计和合成以五甲基环戊二烯基(Cp*)半夹心钌配合物为代表的一种具有开放的空间结构和高电荷密度的分子催化剂,通过对配体的调控,成功筛选出具有良好水氧化电催化活性、易固载到电极表面且在强碱性环境下抗水解的[Cp* Ru(PPh₃)₂Cl]Cl配合物分子.电化学和在线微分电化学质谱实验表明:该分子可提供易于被进攻 Ru(V)活性中心,显著加速水氧化生成 O₂ 的反应速率.

关键词: 分子催化剂;半夹心钌配合物;微分电化学质谱;水氧化反应;电催化

中图分类号: O 646.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2020)06-0779-05

Half-Sandwich Ruthenium Molecular Catalyst Towards Water Oxidation Electrolysis

CHEN Xuejiao¹, PENG Wei², LU Juntao², ZHUANG Lin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;
2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A half-sandwich ruthenium complex for the water oxidation reaction electrolysis with one pentamethylcyclopentadienyl (Cp*) ligand was designed and prepared, which is featured with an open geometric configuration and a high density of charge. By tuning the other ligands, a [Cp* Ru(PPh₃)₂Cl]Cl molecule was screened successfully which encompassed a superior catalytic activity, a facile fixation to the electrode, and a high resistance to the hydrolysis reaction under the strong-alkaline condition. Combining the electrochemical and on-line differential electrochemical mass spectrometry studies, it is proposed that this molecular Ru catalyst can provide accessible Ru(V) active center which can remarkably accelerate the water oxidation to O₂.

Keywords: molecular catalyst; half-sandwich ruthenium complex; differential electrochemical mass spectrometry; water oxidation reaction; electrocatalysis

人工光合作用是应对能源危机与环境污染所提出的一种可再生能源的利用方式,其目的是将太阳能转化为便于储运的化学燃料(如 H₂)或高附加值的化学品(如乙烯、乙醇等)^[1-3].在基于水分解制氢的人工光合作用的研究中,制约制氢效率提高的主要因素为水氧化生成 O₂ 的半反应动力学缓慢^[4-6].因此,研制高性能的水氧化催化剂是解决问题的关键.

与传统的基于无机纳米材料的催化剂相比,分子催化剂在人工光合作用中具有以下 3 点优势^[7-11].

收稿日期: 2020-09-12

通信作者: 陈雪皎(1984-),女,讲师,博士,主要从事能源化学相关的电催化与谱学电化学的研究. E-mail: xjchen@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金面上资助项目(2019J01058);华侨大学科技创新能力提升计划项目(ZQN-PY507);华侨大学高层次人才科研启动费项目(605-50Y17061)

1) 分子催化剂多以有机金属配合物为催化材料,除具有高原子利用率外,还具有类似酶催化的高效性和高选择性. 2) 高度分散的分子催化剂不存在晶界,与吸光剂(如半导体材料)结合时,不会成为光生电荷的复合中心,更适于人工光合作用的应用需求. 3) 分子催化剂具有明确的几何结构与高度可控的电子性质,在基础研究中是很好的模型催化剂,易于提取构效关系和研究反应机理,可为后续构筑其他类型的催化剂提供重要依据. 然而,分子催化剂往往存在不易固载、稳定性差等问题^[10-11],导致其在实际使用时的催化转化率(TOF)和转化数(TON)普遍低于纳米催化剂. 基于此,本文设计和合成一种具有开放结构和高电荷密度的半夹心钌配合物分子催化剂,并将其应用于电催化水氧化反应.

1 实验部分

1.1 材料与方法

1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯(Cp^*H ,北京百灵威科技有限公司);无水三氯化钌($RuCl_3$,天津市科密欧化学试剂有限公司);三苯基膦(PPh_3)、氢氧化钾(KOH)、乙腈(AN)、无水乙醇、乙醚(上海国药集团);四丁基四氟硼酸铵(TBATF,上海市阿法埃莎(中国)化学有限公司). 所有药品均采用分析纯及以上纯度,去离子水电阻率为 $18.2 M\Omega \cdot cm$,氩气纯度为 99.999%. TBATF 经两次重结晶纯化,乙腈以 CaH_2 回流和 4A 分子筛除水,其他试剂直接使用.

电化学实验均采用 CHI 660A 型恒电位仪(上海市辰华仪器有限公司)和三电极体系. 在非水电解质溶液中,采用玻碳电极($\Phi 4 mm$,天津市艾达恒晟科技发展有限公司)为工作电极,Pt 丝为对电极,Ag/AgNO₃($5 mmol \cdot L^{-1}$)电极为参比电极,电势以内标物二茂铁的氧化还原平衡电势($Fe^{+/0}$)报道. 在水电解质溶液中,以玻碳电极、Au 电极或 F 掺杂 SnO_2 (FTO)电极为工作电极,以碳纸为对电极,Hg/HgO($1 mol \cdot L^{-1}$ KOH)为参比电极,并将电势换算为可逆氢参比电极(RHE)报道,相关的换算公式为 $E(vs, RHE) = E(vs, Hg/HgO) + 0.11 + 0.059pH$.

利用在线微分电化学质谱(DEMS)测量电催化水氧化反应产物. 将 AMETEK Dycor 型质谱仪通过一个毛细管采样探头($\Phi 2 \mu m$,长为 1 cm)与电化学池相连接. 检测时,将探头包裹一层多孔聚四氟乙烯膜伸入电解液中,并抵近工作电极表面,以氩气作为载气,收集电化学过程中产生的气态产物和挥发性物质.

1.2 半夹心钌配合物分子的合成与表征

半夹心钌配合物分子的合成方案和结构示意图,如图 1 所示.

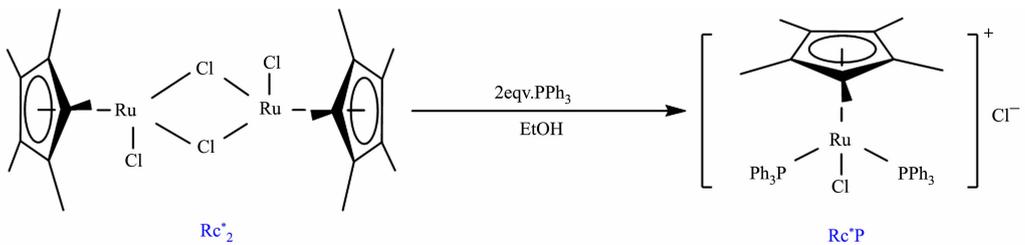


图 1 半夹心钌配合物分子的合成方案和结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation scheme and structure of half-sandwich ruthenium complex

采用两步法合成五甲基环戊二烯基钌配合物分子. 首先,合成 $[Cp^*RuCl_2]_2$ 二聚体(记作 Rc^*_2),参考文献[1]进行制备. 采用标准 Schlenck 操作,将 21.4 mg $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (0.1 mmol)溶于 25 mL 无水乙醇,向体系加入 34 μL 1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯(Cp^*H ,0.22 mmol),在氩气保护下,搅拌回流 3~4 h,停止加热,冷却后有针状晶体析出. 过滤分离固体产物,并分别用 5 mL 无水乙醇及 5 mL 乙醚各洗涤两次,真空干燥,得 20 mg 红褐色固体产品,产率约为 64%. IR(KBr, ν_{max}/cm^{-1})2 984(m),2 964(m),2 908(m),1 634(m),1 450(s),1 375(s),1 074(sh),1 022(s).

然后,将所得 Rc^*_2 产品继续合成 $[Cp^*Ru(PPh_3)_2Cl]Cl$ (记作 Rc^*P). 在氩气保护下,取 20 mg $[Cp^*RuCl_2]_2$ (0.062 mmol Ru)溶于 3 mL 无水乙醇中;将该溶液缓慢滴入含有 42.6 mg PPh_3 (0.162 mmol)的 3 mL 乙醇溶液中,室温搅拌 1 h 后,将橙色固体滤出,用冰乙醇和乙醚各洗涤数次,真空干燥,

可得 49 mg 产品, 产率约为 90%。Anal. Calcd. (found) for $C_{47}H_{47}Cl_2P_2Ru$ C: 66.74 (66.60), H: 5.60 (5.66); ESI-MS found m/z : 829.1 (100.0%, M^+), 794.1 (42.0%, $M^+ - Cl$), 485.6 (22.0%, $M^{2+} + 2Cl$).

2 结果与讨论

2.1 半夹心钌配合物分子的氧化还原性质

在前期实验中, 发现含 Cp^*Ru (记作 Rc^*) 结构单元的半夹心钌配合物只在较强碱性的水溶液中才具有催化水氧化反应的活性. 但高浓度的 OH^- 却易进攻 Ru 金属中心, 导致配体的解离和配合物分子的水解. 因此, 为提高半夹心钌配合物分子的稳定性, 在保持 Rc^* 结构单元的前提下, 对其他配体的位阻、电荷密度及亲疏水性进行调控, 筛选出 Rc^*P 分子 (图 1). 该分子不仅保留了半夹心钌配合物较开放的准四面体结构和较高的电荷密度, 提供易于接近的催化活性中心, 同时, PPh_3 配体较大的位阻使整个配合物分子具有很好的憎水性, 抗水解能力显著提高. 此外, Rc^*P 分子的憎水性使其易于固载到电极材料上, 改善催化剂与电极材料间的电子接触, 推动分子催化剂在电催化水氧化反应中的应用.

在以乙腈为溶剂的电解质溶液中, 可以表征溶解的 Rc^*P 分子的氧化还原性质. $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Rc^*P 在 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBATF/AN 非水电解液不同电势窗口内的循环伏安 (CV) 图, 如图 2 所示. 图 2 中: I 为电流; E 为电势. 实验测量时采用玻碳电极 ($\Phi 4 \text{ mm}$), 并在氩气保护下进行测试, 扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 由图 2 可知: 该配合物有 3 个主要的氧化还原过程.

首先, 从开路电势向负电势方向极化, 可依次检测到还原峰 P_1 (-0.75 V) 和回扫时的 P_1' 峰 (-0.19 V), 两者相互关联, 是一个氧化还原电对, 但根据两者的位置可知, 该电对非常不可逆. 结合不同扫速的实验可以推断, 具有 $Ru(III)$ 中心的 Rc^*P 在电势负扫时, 最先是被还原为 $[Cp^*Ru(PPh_3)_2Cl](P_1)$, 该中间体不稳定, 易发生重排, “丢失”一个 Cl^- 配体生成具有 $Ru(II)$ 中心的 $[Cp^*Ru(PPh_3)_2]^+$, 而且后者在 -0.19 V 附近被氧化生成 $[Cp^*Ru(PPh_3)_2]^{2+}$ (P_1'). 显然, P_1 和 P_1' 对应不同配位环境的 Ru 配合物的得失电子过程, 因此, 该氧化还原电对不可逆.

其次, 从开路电势向正电势方向极化, 可检测到氧化峰 P_2 (0.19 V) 和其对应的还原峰 P_2' , 两者仅间隔 130 mV . 根据 Rc^*P 的初始价态和峰电流大小, 可以判断此电对仅发生单个电子的转移, 对应 $[Cp^*Ru(PPh_3)_2Cl]^{2+/+}$, 即 $Ru(III)$ 中心和 $Ru(IV)$ 中心相互转换.

最后, 电势继续正向极化, 在 1.53 V 可检测到一个完全不可逆的氧化电流峰 P_3 , 其电流大约为 P_1, P_2 的 3 倍. 因此, 推测此时不仅会发生金属中心 $Ru(IV) \rightarrow Ru(V)$ 的氧化, 配体及电离的 Cl^- 也会发生氧化. 由于配合物的结构发生重排, 且 $Ru(V)$ 中心极度活泼, 该氧化过程完全不可逆. 尽管如此, Cp^* 配体高的 π 电子密度在一定程度上稳定了 $Ru(V)$ 中间体, 后者开放的空间结构和高活性的 $Ru(V)$ 金属中心可为水氧化反应提供理想的催化场所.

2.2 半夹心钌配合物分子的水氧化电催化

向上述含有 Rc^*P 的非水电解液溶液中加入一定量的去离子水. 测量在均相溶液中 Rc^*P 的水氧化反应活性, 如图 3(a) 所示. 图 3(a) 中: 实验在氩气保护下进行测试; 工作电极为玻碳电极 ($\Phi 4 \text{ mm}$); 电解液为溶有 $0.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Rc^*P 的 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBATF/AN 溶液, 扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; “*” 标记的电流峰表示内标物 $Fc^{+/0}$ 的氧化还原. 由图 3(a) 可知: 随着加入水体积 ($V(H_2O)$) 的增加, 在开始出现 $Ru(V)$ 中间体的电势区间, 不可逆氧化电流显著增大, 而在其他范围, 循环伏安图则未出现明显的变化. 显然, 1.5 V 附近增大的氧化电流来源于水氧化反应的贡献. 将该电流与相同水体积下空白支持电

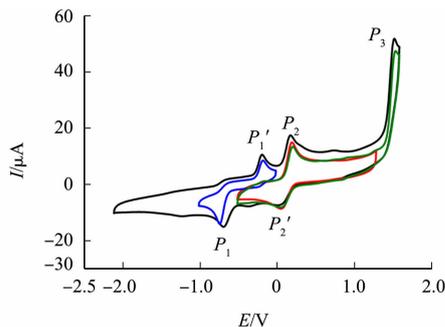


图 2 Rc^*P 在 TBATF/AN 非水电解液不同电势窗口内的循环伏安图 (vs. $Fc^{+/0}$)

Fig. 2 Cyclic voltammetry diagram of Rc^*P in non-aqueous electrolyte solution of TBATF/AN with different potential windows (vs. $Fc^{+/0}$)

解质溶液的背景电流进行差减,可证明该区域内电流的增大不是简单的两个阳极反应电流的叠加,而是电极表面附近新鲜生成的 Ru(V) 中间体催化了水氧化反应,使该反应以更高速率(更大电流)进行。

获得均相溶液中 Rc^*P 催化水氧化的证据后,开始尝试将该分子催化剂修饰于惰性的 FTO 电极表面,测试电极在碱性水溶液中催化水氧化反应的能力,如图 3(b)所示。图 3(b)中: J 为电流密度;实验在氩气保护下进行测试,工作电极为负载了不同载量 Rc^*P 的 FTO 电极(2.5 cm^2),电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$,扫速为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由图 3(b)可知:当 $E\geq 1.6\text{ V}$ 时,水氧化反应的电流密度 J 随着 Rc^*P 载量 ($\tau(\text{Ru})$) 的增加而逐渐增大,表明 Rc^*P 是一种高活性的、易固载的水氧化分子催化剂。当极化电势 (η) 分别为 400, 500, 600 mV 时,将各载量下水氧化的阳极电流密度与 Rc^*P 载量的平方 ($(\tau(\text{Ru}))^2$) 作图,如图 3(c)所示。由图 3(c)可知:在低载量区间,电流密度与 $(\tau(\text{Ru}))^2$ 成正比,并且当 Rc^*P 载量继续增大时,电流密度逐渐达到饱和。这说明当催化剂载量较低时, Rc^*P 催化水氧化反应的微观机理可能包含 2 个 $\text{Ru}(\text{V})=\text{O}$ 中间体复合生成 $\text{O}-\text{O}$ 键的过程;而当载量较高时,由于分子催化剂修饰层变厚和分散性降低,电子转移和传质过程可能受到影响,导致其催化性能的继续提高受到限制。

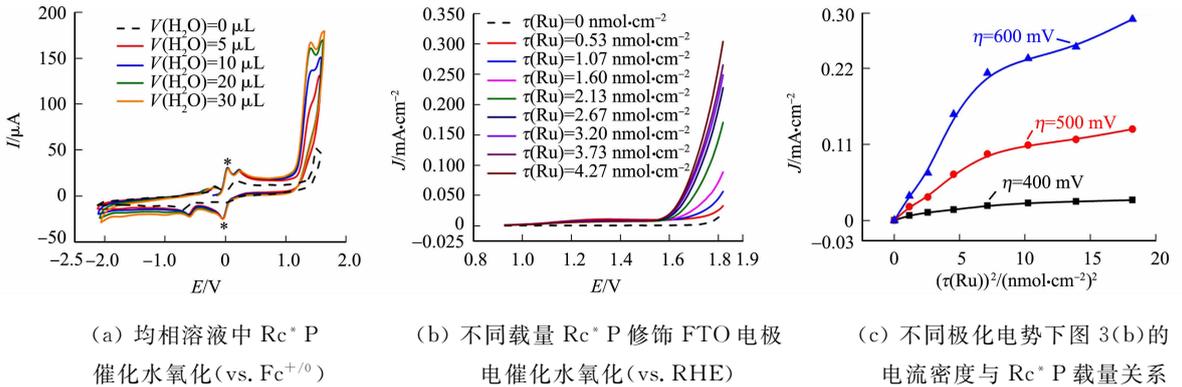


图 3 半夹心钌配合物分子的水氧化电催化反应

Fig. 3 Electrochemical reaction of water oxidation of half-sandwich ruthenium complex

2.3 半夹心钌配合物分子电催化水氧化反应的在线微分电化学质谱表征

尽管观察到水氧化电流,但要确定 Rc^*P 电催化水氧化的产物,还需结合谱学技术。因此,采用微分电化学质谱方法在线检测电化学反应中生成的气体及挥发性产物。 Rc^*P 电催化水氧化反应的在线 DEMS 表征,如图 4 所示。图 4 中:以 Ar 为载气,对该电极表面的气体产物进行采样分析,记录 $m/z=32$ 的 O_2 信号 (S_{O_2})、水氧化电流密度及施加电势的关系;工作电极为修饰了 Rc^*P 的 Au 盘电极 ($\Phi 4\text{ mm}$),电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$,扫速为 $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$;在标注的恒定电势下,测出曲线 $J-t$ 并同步记录 O_2 信号(图 4(b))。

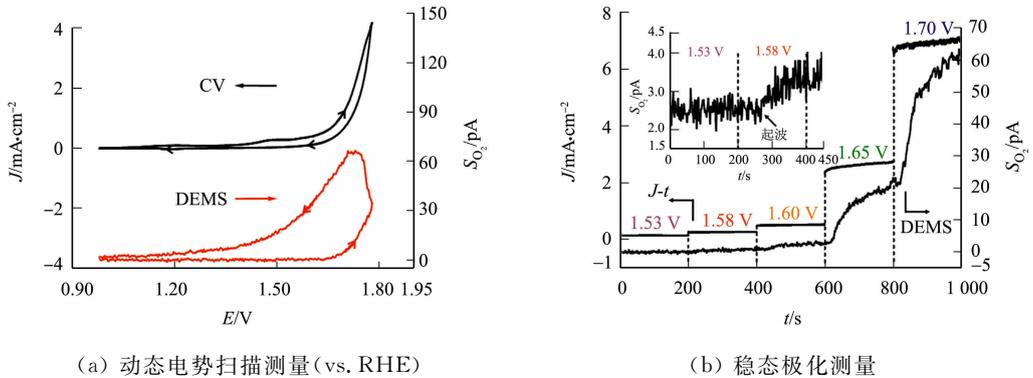


图 4 Rc^*P 电催化水氧化反应的在线 DEMS 表征

Fig. 4 On-line DEMS characterization of Rc^*P electrocatalysis of water oxidation reaction

由图 4(a)可知:随着水氧化电流的增大, O_2 信号随之增大,说明 Rc^*P 电催化水氧化的主要产物为 $4e^-$ 的氧化产物 O_2 。然而,该方法存在明显的质谱信号滞后,难以在循环伏安测量中确定 Rc^*P 电催化水氧化生成 O_2 的起波电势 E_{onset} 。因此,采用恒电位阶跃的方式(图 4(b))记录从低到高每个极化电势下,稳态电流与 O_2 信号随时间的变化,待 O_2 信号平稳后,再切换下一电势。

实验结果表明,当 $\text{Rc}^* \text{P}$ 载量为 $0.038 \sim 0.102 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Rc}^* \text{P}$ 电催化水氧化生成 O_2 的起波超电势(极化电势)均在 $350 \sim 370 \text{ mV}$ (表 1). 考虑到超低的 $\text{Rc}^* \text{P}$ 载量,该分子催化剂具有很高的水氧化反应电催化活性.

3 结束语

设计和合成以五甲基环戊二烯基钌配合物 $[\text{Cp}^* \text{Ru}(\text{PPh}_3)_2 \text{Cl}]\text{Cl}$ 为代表的一种具有开放的空间结构和高电荷密度的半夹心钌分子催化剂,并应用于水氧化电催化的研究. 实验表明,此类配合物分子在强碱性环境下具有良好的稳定性,可直接固载在电极表面催化水分子,发生四电子氧化反应生成 O_2 ,在极低的 Ru 载量和 350 mV 的极化下,即可推动该反应以较高的速率发生. 未来将通过优化载体和催化剂的负载工艺,结合气体扩散电极的应用,进一步提高此类分子催化剂的载量和分散度,有望在实际应用中发挥更高的活性和稳定性.

参考文献:

- [1] DUAN Lele, BOZOGLIAN F, MANDAL 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. DOI: 10. 1038/nchem. 1301.
- [2] BARBER J, TRAN P D. From natural to artificial photosynthesis[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2013, 10(81): 1-15.
- [3] BONKE S A, WIECHEN M, MACFARLANE D R, *et al.* Renewable fuels from concentrated solar power: Towards practical artificial photosynthesis[J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8(9): 2791-2796. DOI: 10. 1039/C5EE02214B.
- [4] 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: 1072-1075. DOI: 10. 1126/science. 1162018.
- [5] DUAN Lele, TONG Lianpeng, XU Yunhua, *et al.* Visible light-driven water oxidation-from molecular catalysts to photoelectrochemical cells[J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(9): 3296-3313. DOI: 10. 1039/C1EE01276b.
- [6] DENG Xiaohui, TUYSUZ H. Cobalt-oxide-based materials as water oxidation catalyst: Recent progress and challenges[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(10): 3701-3714. DOI: 10. 1021/cs500713d.
- [7] SAVEANT J M. Molecular catalysis of electrochemical reactions: Mechanistic aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(7): 2348-2378. DOI: 10. 1021/cr068079z.
- [8] CHEN Xuejiao, REN Xiaodi, LIU Zilong, *et al.* Promoting the photoanode efficiency for water splitting by combining hematite and molecular Ru catalysts[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 27: 148-151. DOI: 10. 1016/j. elec-com. 2012. 11. 026.
- [9] THOI V S, SUN Yujie, LONG J R, *et al.* Complexes of earth-abundant metals for catalytic electrochemical hydrogen generation under aqueous conditions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(6): 2388-2400. DOI: 10. 1039/c2cs35272a.
- [10] ZHANG Biaobiao, SUN Licheng. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 2216-2264. DOI: 10. 1039/c8cs00897c.
- [11] ARTERO V, FONTECAVE M. Solar fuels generation and molecular systems: Is it homogeneous or heterogeneous catalysis? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(6): 2338-2356. DOI: 10. 1039/c2cs35334b.

表 1 $\text{Rc}^* \text{P}/\text{Au}$ 电催化水氧化反应的 O_2 检出电势
Tab. 1 O_2 detection potential of $\text{Rc}^* \text{P}/\text{Au}$ electrocatalytic water oxidation reaction

$\tau(\text{Ru})/\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{onset}}/\text{V}$	η/mV
0.038	1.58	350
0.051	1.58	350
0.064	1.58	350
0.102	1.60	370

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)