

过渡金属多核配合物 Cu_4 的合成及电催化水氧化性能

林明穗¹, 王启龙¹, 梁晴晴¹, 陈 乔¹, 赖惠文¹, 陈雪莹¹, 郭新颖¹,
马战文¹, 赖安群¹, 潘中华¹, 肖旺钊²

(1. 三明学院资源与化工学院, 三明 365004; 2. 福建省氟新材料工程研究中心, 三明 365004)

摘要 利用2-羟基-3-甲氧基苯甲醛和2-氨基-3-苯基丙醇为原料, 制备了一种具有立方烷构型的四核金属配合物 Cu_4 , 并对该配合物在均相条件下的电催化水氧化性能进行了研究. 结果表明, Cu_4 具有较高的催化水氧化活性, 在 1.75 V 时催化水氧化的周转频率(TOF)达到 119 s^{-1} , 法拉第效率为 88.2%. 出色的电催化性能可归因于 Cu_4 中易于暴露的多金属协同催化活性位点, 在显著提高催化效率的同时又避免了高价金属中间体的形成. 本研究不仅为深入理解水氧化的多电子多质子催化过程提供了重要线索, 同时也证明了多金属协同催化策略在调控 O—O 键形成方式上的有效性, 为设计新一代高效水氧化催化剂提供了新的视角和策略.

关键词 过渡金属多核配合物; 分子催化剂; 电催化; 协同催化效应; 水氧化

中图分类号 O614.12; O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250361

Synthesis and Electrocatalytic Water Oxidation Properties of Transition Metal Polynuclear Complex Cu_4

LIN Mingsui¹, WANG Qilong¹, LIANG Qingqing¹, CHEN Qiao¹, LAI Huiwen¹,
CHEN Xueying¹, GUO Xinying¹, MA Zhanwen¹, LAI Anqun¹,
PAN Zhonghua^{1*}, XIAO Wangchuan^{2*}

(1. School of Resources and Chemical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2. Fujian Engineering Research Center of Advanced Fluorine-containing Materials, Sanming 365004, China)

Abstract A cubane-like tetranuclear copper(II) complex Cu_4 (CCDC: 2501687) was synthesized using 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 2-amino-3-phenylpropanol as ligands. Its performance as a homogeneous electrocatalyst for the water oxidation reaction was systematically evaluated. Cu_4 exhibited high catalytic activity, achieving a remarkable turnover frequency (TOF) of 119 s^{-1} at an applied potential of 1.75 V (*vs.* NHE) with a Faradaic efficiency of 88.2%. This high performance is attributed to the readily accessible bimetallic synergistic catalytic sites within the Cu_4 core. These sites facilitate efficient catalysis while circumventing the formation of high-valent metal intermediates. This study provides insights into the multi-electron/multi-proton processes of water oxidation and demonstrates

收稿日期: 2025-11-28. 网络首发日期: 2026-02-09.

联系人简介: 潘中华, 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米团簇方面的研究. E-mail: zhpan@fjssmu.edu.cn

肖旺钊, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米材料与含氟精细化学品方面的研究. E-mail: xwc@fjssmu.edu.cn

基金项目: 福建高校产学研合作项目(批准号: 2023H6021)、中央引导地方科技发展资金(批准号: 2023L3016)、福建省自然科学基金(批准号: 2024J01313, 2025J011045)、福建省区域发展项目(批准号: 2025Y3004)和三明市重大科技创新平台科研专项(批准号: 2024-G-004)资助.

Supported by the Fujian Provincial University-industry-research Collaboration Project, China(No.2023H6021), the Central Government-guided Local Science and Technology Development Fund, China(No.2023L3016), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China(Nos.2024J01313, 2025J011045), the Regional Development Project of Fujian Province, China(No.2025Y3004) and the Sanming Science and Technology Project, China(No.2024-G-004).

the effectiveness of a polymetallic cooperative strategy in modulating O—O bond formation, offering new perspectives for designing next-generation efficient water oxidation catalysts.

Keywords Transition metal polynuclear complex; Molecular catalyst; Electrocatalysis; Synergistic-catalysis effect; Water oxidation

随着全球能源需求的持续增长与化石燃料资源的日渐枯竭,开发清洁可再生能源成为应对能源短缺和气候变化的理想解决方案.氢能因其高能量密度和环境友好性被视为最有前景的清洁能源之一,而电催化水分解制氢是实现绿色氢能规模化生产的关键技术^[1-3].其中,水氧化反应($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)作为水分解的动力学瓶颈,涉及复杂的四电子/四质子转移过程,亟需高效催化剂以降低反应过电位并提升能量转换效率^[4].

贵金属水氧化催化剂(如 IrO_2 和 RuO_2)虽然活性优异,但其稀缺性与高成本严重制约了规模化应用.因此,设计基于廉价金属(如Fe, Co, Ni和Cu)的高效水氧化催化剂成为研究焦点^[5].近年来,多核金属配合物因其可模拟天然光合作用系统II(PSII)中的 CaMn_4O_5 簇而备受关注.研究表明,天然析氧中心(OEC)中的 $[\text{CaMn}_3\text{O}_4]$ 立方烷单元对水氧化反应中的质子电子转移过程起到了关键作用^[6],这类结构通过金属中心间的协同作用促进O—O键形成,并稳定高价反应中间体,因此构建 $[\text{M}_4\text{O}_4]$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Co和Cu等)立方烷型金属配合物是水氧化催化领域的研究热点. Dimitrou等^[7]制备了一种具有混合价态的四核Co金属配合物 $[\text{Co}_4\text{O}_4(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{bpy})_4]^{3+}$ ($\text{R}=\text{甲苯}$, $\text{bpy}=2,2\text{-联吡啶}$),对其晶体结构进行了表征,并运用循环伏安法对其电催化水氧化性能进行了测试.结果表明,该配合物在0.68~0.86 V间出现一个单电子可逆氧化峰,显示出催化水氧化的潜能. Evangelisti等^[8]报道了一个基于 Co^{II} 的具有良好配体灵活可调性的 $[\text{Co}_4\text{O}_4]$ 立方烷型团簇 $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{hmp})_4(\mu\text{-OAc})_2(\mu_2\text{-OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [$\text{hmp}=2\text{-}(\text{羟甲基})\text{吡啶}$],并以该配合物为催化剂, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 为光敏剂, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为牺牲剂的三组分体系进行光催化水氧化,发现该团簇的催化活性依赖于溶液的pH值,周转频率(TOF)从 1.8 s^{-1} ($\text{pH}=7$)增加到 7.0 s^{-1} ($\text{pH}=9$). Nguyen等^[9]从立方烷构型 Co_4O_4 出发,将其中的一个Co离子替换成Mn离子,结合外围配体乙酸和吡啶合成了一种异金属团簇 $\text{MnCo}_3\text{O}_4(\text{OAc})_5\text{py}_3(1\text{-OAc}, \text{OAc}=\text{乙酸根}, \text{py}=\text{吡啶})$,并通过替换外围配体对其电催化水氧化性能进行调控,与同构的 $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_4(\text{py})_4$ 对比发现 $[\text{MnCo}_3\text{O}_4]$ 需要更高的氧化电位,这归因于 $[\text{MnCo}_3\text{O}_4]^{5+}$ 的吸电子能力更强,导致电子更难离去.铜基分子水氧化催化剂因其成本低廉且易于转化为不同氧化态的化合物而被广泛研究.目前,单核和双核铜配合物的研究已非常深入,而对多核铜基配合物的研究还较少. Jiang等^[10]以多齿席夫碱为配体合成了2种 Cu_4O_4 配合物 $[(\text{L}_{\text{Gly}}\text{-Cu})_4]$ 和 $[(\text{L}_{\text{Glu}}\text{-Cu})_4]$ ($\text{Gly}=\text{甘氨酸}$, $\text{Glu}=\text{谷氨酸}$).电催化研究表明, $[(\text{L}_{\text{Gly}}\text{-Cu})_4]$ 在1.70 V时的TOF值为 267 s^{-1} , $[(\text{L}_{\text{Glu}}\text{-Cu})_4]$ 在1.56 V时的TOF值为 105 s^{-1} ,具有在水溶液中高效催化水氧化的能力.

由于具有多金属催化位点,立方烷型过渡金属配合物在高效催化水氧化领域显示出巨大潜力.本研究合成的 Cu_4 配合物与上述文献报道的化合物的金属核心结构均为 $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$ 立方烷构型,但配体结构存在显著差异.本研究采用2-羟基-3-甲氧基苯甲醛和2-氨基-3-苯基丙醇形成的席夫碱配体,而 $[(\text{L}_{\text{Gly}}\text{-Cu})_4]$ 和 $[(\text{L}_{\text{Glu}}\text{-Cu})_4]$ 中配体为甘氨酸和谷氨酸衍生的席夫碱.配体结构的差异导致配合物的溶解性、空间位阻及电子效应不同,进而影响催化性能.在本文中,我们利用X射线单晶衍射、元素分析、红外光谱和紫外可见光谱等对 Cu_4 配合物的组成和结构进行了表征,并对 Cu_4 配合物在电催化水氧化反应中的催化性能和反应机理进行了探究.通过系统实验与机理探究,揭示了 Cu_4 配合物通过多金属协同作用避免高价中间体形成,有效降低反应过电位;明确了其在不同条件下的催化行为与稳定性规律,为均相催化剂的结构设计与性能优化提供了实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合高氯酸铜 $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、2-氨基-3-苯基丙醇和2-羟基-3-甲氧基苯甲醛,上海麦克林生化科技股份有限公司;冰乙酸(CH_3COOH)和氢氧化钾(KOH),汕头西陇科学股份有限公司;三乙胺

(Et₃N)和乙酸钠(CH₃COONa), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲醇(CH₃OH)和无水乙醚, 上海国药集团化学试剂有限公司; 乙腈(CH₃CN), 安耐吉(上海)医药化学有限公司; 高氯酸四乙基胺(Et₄NClO₄), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司. 所有试剂均为分析纯, 未经纯化直接使用.

Vltima IV型X射线粉末衍射仪(PXRD)和SuperNova型X射线单晶衍射仪(SCXRD), 日本Rigaku公司; EA 1110型元素纳米分析仪, 意大利Carlo-Erba公司; UV2550型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和IRTracer-100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 岛津企业管理(中国)有限公司; METTLER TOLEDO TGA2(SF)型热重分析仪(TG), 梅特勒托利多科技(中国)有限公司; CHI660E型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Cu₄的合成 将302 mg(2 mmol) 2-氨基-3-苯基丙醇和56 mg(1 mmol)氢氧化钾溶于20 mL甲醇中, 于70 °C下加热搅拌. 随后加入304 mg(2 mmol) 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛的5 mL甲醇溶液, 搅拌3 h后趁热过滤, 冷却后加入甲醇将反应液稀释为0.25 mmol/L备用. 将732 mg(2 mmol) Cu(ClO₄)₂·6H₂O加入10 mL水中搅拌溶解, 随后在搅拌状态下逐滴加入上述稀释的反应液中, 反应溶液由亮黄色变为深绿色. 搅拌30 min后滴加三乙胺调节pH值至5.0~5.5, 继续搅拌2 h, 反应结束后用无水乙醚进行分层扩散. 在室温避光条件下静置21 d后, 得到深绿色块状晶体Cu₄. C₆₈H₇₄Cl₂Cu₄N₄O₂₂ 元素分析(%), M_r=1624.37)计算值: C 50.28, H 4.59, N 3.45; 实验值: C 50.36, H 4.64, N 3.52. FTIR, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3340, 3051, 2027, 1630, 1454和1022.

1.2.2 单晶X射线衍射测试 Cu₄配合物的粉末X射线衍射(PXRD)数据由Rigaku Vltima IV型X射线衍射仪测试得到, Cu K α 靶($\lambda=0.154184$ nm), 工作电压40 kV, 工作电流40 mA, 扫描范围5°~60°, 单晶X射线衍射数据在Rigaku SuperNova型X射线单晶衍射仪上收集[在100 K下使用石墨单色的Cu K α 辐射($\lambda=0.154184$ nm)], 使用多扫描程序SADABS进行吸收校正. 结构通过直接法(SHELXTL第5.10版)求解, 非氢原子基于 F^2 采用全矩阵最小二乘法进行各向异性细化. 有机配体的氢原子以几何形式生成($d_{\text{C-H}}=0.096$ nm, $d_{\text{N-H}}=0.090$ nm).

1.2.3 电催化水氧化性能测试 电化学测试在装有三电极体系的电解池中进行, 将Cu₄配合物溶于超干乙腈中进行测试. 使用CHI660E电化学工作站在室温条件下通过循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)、差分脉冲伏安法(Differential pulsed voltammetry, DPV)、线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)和控制电位电解法(Controlled potential electrolysis, CPE)等方法进行电催化水氧化性能研究.

2 结果与讨论

2.1 Cu₄配合物的合成与表征

参考文献[10]中报道的合成方法, 利用Cu(ClO₄)₂·6H₂O、2-氨基-3-苯基丙醇和2-羟基-3-甲氧基苯甲醛配体在甲醇中合成了Cu₄配合物, 产率约为56%[以Cu(ClO₄)₂为基准]. 采用乙醚分层扩散至Cu₄配合物的甲醇溶液中, 得到了Cu₄晶体. 通过单晶X射线衍射技术测定了所得晶体的结构. Cu₄的晶体结构精修数据见表S1(见本文支持信息), 部分键长和键角数据见表S2和表S3(见本文支持信息).

Cu₄配合物展现出独特的立方烷构型, 其金属核心由位于立方体4个角的4个Cu^{II}与位于另外4个角的席夫碱配体上的O原子紧密相连, 构成[Cu₄O₄]立方体结构(见图1). 每个Cu^{II}以[O₅N]配位球形式存在, 展现出扭曲的八面体形态, 2个相邻的Cu^{II}通过 μ -O桥连共同形成了稳定的结构, 最终形成立方烷几何结构. 值得注意的是, 2个[Cu^{II}-O-Cu^{II}-O]平面之间的Cu—O键拉长, 使Cu₄整体呈现出扭曲的立方体结构, 这可为水氧化过程的进行提供开放的活性位点^[11].

为确定Cu₄配合物的纯度, 对样品进行了PXRD测试. 测得的PXRD谱图与根据单晶结构模拟的谱图峰位置一致, 证明了Cu₄晶体具有较高的相纯度[图2(A)]. 在Cu₄配合物的FTIR谱图[图2(B)]中, 3340和3051 cm⁻¹处的峰分别对应O—H键和苯环上的C—H键的伸缩振动, 1630 cm⁻¹处的峰归属于亚胺C=N键. 伴随亚胺C=N键的伸缩振动, 配体原料2-氨基-3-苯基丙醇的伯胺(—NH₂, 3356 cm⁻¹)双

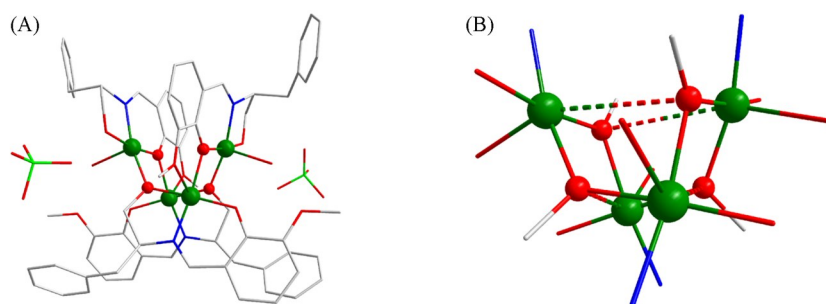


Fig. 1 Crystal structure(A) and core structure(B) of Cu_4

Color code: Cu, green; O, red; N, blue; C, gray; H atoms are not visible.

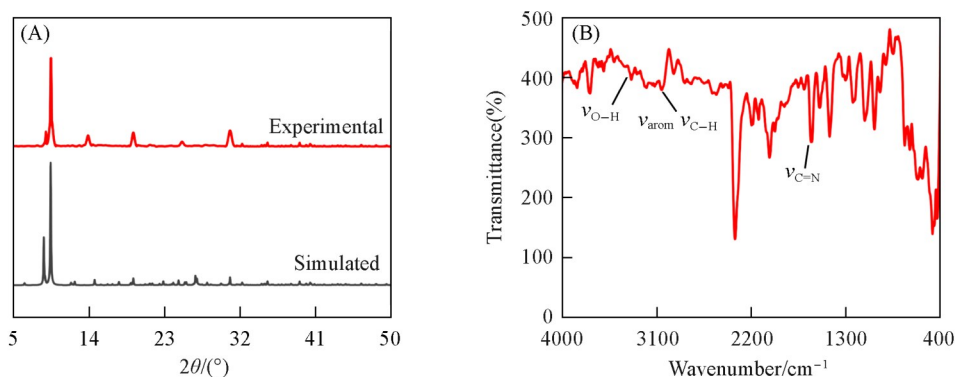


Fig. 2 Experimental and simulated PXRD patterns(A) and FTIR spectrum of Cu_4 (B)

峰、2-羟基-3-甲氧基苯甲醛的 $\text{C}=\text{O}$ (1635 cm^{-1})峰消失(图S1, 见本文支持信息). 热重(TG)分析结果表明, 配合物在室温~ $220\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢失重, 这与晶体中溶剂分子和水的失去相关^[12]; $220\text{ }^\circ\text{C}$ 之后簇结构框架开始缓慢坍塌(图S2, 见本文支持信息). 动态光散射(DLS)测试结果表明, Cu_4 配合物在无水乙腈中保持单分散状态, 对应的分子尺寸约为 0.83 nm (图S3, 见本文支持信息). 该尺寸与SCXRD分析所确定的尺寸相当, 证明了该配合物在溶液中保持纳米级结构, 未发生降解. Cu_4 配合物在无水乙腈中的紫外-可见吸收光谱在 575 nm 处出现金属铜的 $d-d$ 特征跃迁峰[图S4(A), 见本文支持信息], 而 244 nm 附近的吸光度与浓度之间良好的线性关系[图S4(B)和(C), 见本文支持信息]进一步说明配合物在乙腈中具有良好的稳定性, 这也是配合物能够在均相条件下进行催化反应的前提^[13].

2.2 Cu_4 配合物的电催化水氧化性能

为验证 Cu_4 在非催化水氧化状态下的氧化还原特性, 将 Cu_4 溶解于超干乙腈中, 测试其加入不同量乙酸-乙酸钠缓冲水溶液($\text{pH}=6$)的CV和DPV曲线. CV曲线[图3(A)]在 1.25 和 1.75 V 左右出现了

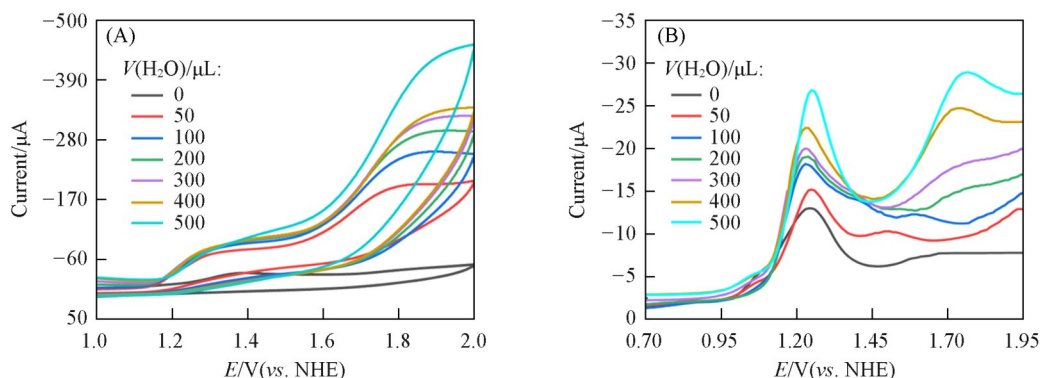


Fig. 3 CV(A) and DPV(B) plots of Cu_4 in acetonitrile(containing $0.1\text{ mol/L Et}_4\text{NClO}_4$) with different volume of HAC-NaAc aqueous solution

2个明显的氧化峰,随体系中水溶液体积增加而持续上升的催化氧化峰电流印证了水氧化的发生. DPV曲线[图3(B)]也在相同的位置出现了氧化峰,进一步验证了该结论^[13].

分别把 Cu_4 溶解于超干乙腈和体积比为10:1的乙腈/乙酸-乙酸钠缓冲水溶液(pH=6)混合溶剂中(均含有0.1 mol/L的 Et_4NClO_4),收集在两种不同溶剂中的样品的循环伏安曲线[图4(A)]. 通过对比可以看出,混合溶剂中的样品在1.75 V左右产生了明显的催化电流,并且在电极表面观察到气泡的产生,证明了水氧化反应的发生^[14]. 另外,两种溶液中在1.25 V左右都观察到一个明显的氧化峰,加有水的乙腈溶液中电流强度更大,这说明该过程参与到水氧化反应中. 由两者的DPV曲线[图4(B)]可以看出,在加有水的乙腈溶液中1.75 V时的峰强度明显增强,也进一步说明了在该电位时发生了水氧化反应.

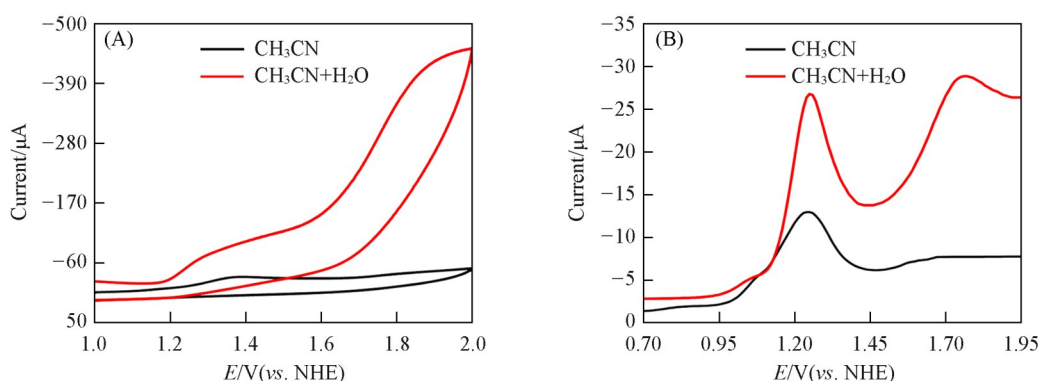


Fig. 4 CV(A) and DPV(B) plots of 0.25 mmol/L Cu_4 in superdry acetonitrile and acetonitrile+HAC-NaAc aqueous solution

为了进一步探究 Cu_4 催化水氧化的反应机理,测试了 Cu_4 在乙腈/乙酸-乙酸钠缓冲水溶液(pH=6)混合溶剂中随扫描速率变化的CV曲线[图5(A)],同时也收集了不同扫描方向的DPV曲线[图5(B)]. 从DPV曲线可以看出, Cu_4 在1.30 V左右存在一对氧化还原峰,阳极峰(E_{pc})和阴极峰(E_{pa})之间的电位差 $\Delta E_{\text{p}}=30$ mV,小于单电子准可逆过程($\Delta E_{\text{p}} > 57/n$ mV, n 为电子转移数),符合双电子准可逆过程(28 mV, 能斯特理论值)^[15]. 由扩散电流方程[Eq. S(1), 见本文支持信息]可知,扩散电流与扫描速率的平方根呈线性相关,将半波电位 $E_{1/2}=1.24$ V处对应的峰电流和扫描速率平方根进行线性拟合[图5(C)],发现峰电流线性依赖于扫描速率的平方根,符合扩散电流方程,因此 Cu_4 催化水氧化的过程是由扩散电流控制的^[16,17].

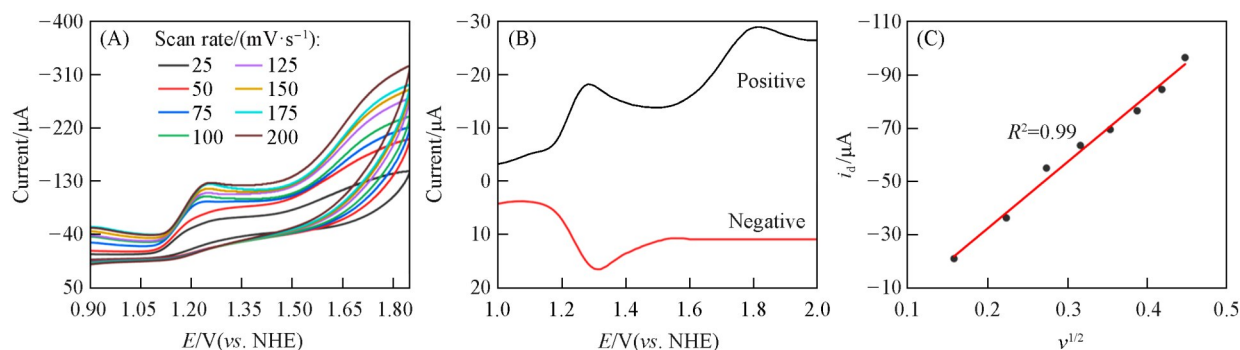


Fig. 5 CV plots with different scan rates(25—200 mV/s)(A), DPV plots in different scanning directions(B) and plot of the oxidative peak current and the square root of the scan rates at $E_{1/2}=1.24$ V(C)

为了确定1.25 V附近的扩散电流对应的转移电子数 n_d ,基于 Cu_4 在不同扫描速率下的CV曲线[图6(A)],利用Laviron方程[Eq. S(2), 见本文支持信息]进行研究. 由于阳极峰电位难以准确定位,于是利用半峰电位 $E_{\text{p}2}$ 和 $\ln \nu$ 进行线性拟合[图6(B)],传递系数 α 取0.5,线性拟合得到的斜率即 $RT/[(1-\alpha)n_dF]$ (R 为理想气体常数, T 为温度, F 为法拉第常数),计算得到扩散电流的转移电子数 n_d 为2,

因此可以确定 1.25 V 处的氧化过程是双电子准可逆过程^[18]. 另外, 1.75 V 后出现的不可逆的氧化催化峰表明了水氧化反应的发生. 将 1.75 V 处的催化峰电流与扫描速率的平方根进行线性拟合, 由图 6(C) 可以看出两者具有良好的线性关系, 进一步表明了水氧化反应是由扩散过程控制的.

综合以上结果可知, Cu_4 的 4 个 Cu 中心可看作是 2 个双电子反应的等价基团, 1.25 V 处的双电子准可逆过程可分配给 $\text{Cu}^{\text{II}}_4/\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{III}}_2$ 氧化反应对, 1.75 V 后出现的不可逆氧化过程表明了水氧化过程的发生, 说明 Cu_4 具有催化水氧化的性能.

由乙腈/乙酸-乙酸钠缓冲水溶液 (pH=6) 混合溶剂中不同 Cu_4 浓度下的 CV 和 DPV 曲线可以看出, 催化电流 i_c 与 Cu_4 浓度间具有良好的线性关系 [图 S5(A)~(C), 见本文支持信息], 这说明可以用伪一级速率反应 [Eq. S(2)~S(4), 见本文支持信息] 来计算 Cu_4 催化水氧化的催化速率 k_{cat} . 根据催化峰电流和扩散电流比值 i_c/i_d 与 $\nu^{-1/2}$ 线性关系曲线的斜率 [图 6(D)] 计算出 Cu_4 在 1.75 V 处的表观催化速率常数 (k_{cat})^[19], 即催化剂的周转频率 (TOF) 为 119 s^{-1} , 表明合成的 Cu_4 具有较强的水氧化催化活性. 与以往报道的同类催化剂的性能进行对比可以看出, 其性能超过多数已报道的多核配合物 (表 S4, 见本文支持信息).

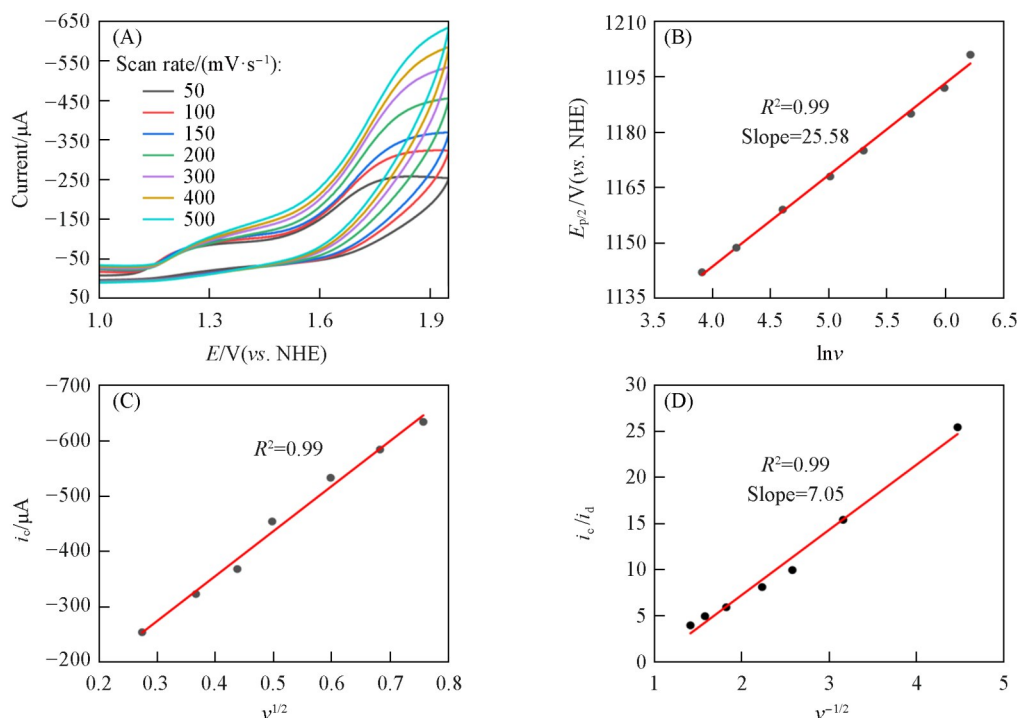


Fig. 6 CVs with different scan rates (50—500 mV/s) (A), linear plot of E_{p2} of the anode peak at 1.25 V and $\ln \nu$ (B), plot of the catalytic peak current at 1.75 V versus the square root of the scan rates (C) and plot of the ratio of the catalytic peak current at 1.75 V to the diffusion current at 1.50 V versus $\nu^{-1/2}$ of 0.25 mmol/L Cu_4 in acetonitrile-sodium acetate aqueous solution mixture (D)

Cu_4 的 LSV 曲线通过氧化铟锡 (ITO) 电极进行收集 (图 S6, 见本文支持信息), 1.40 V 后显著增加的催化电流证明了水氧化反应的进行, 达到 1 mA/cm^2 电流密度所需的电势为 1.53 V, 过电势为 654 mV. 为了考察氧气的产生, 利用气密性双隔室电解池, 阴极室和阳极室由 Nafion 膜隔开, 在 1.75 V 处进行 3 h 的控制电位电解实验 [图 7(A) 和 (B)]. 电解结束后, 用气相色谱法检测产生的氧气约为 $8.40 \mu\text{mol}$, 法拉第效率为 88.2% [Eq. S(5), 见本文支持信息], 更重要的是还检测到产生的 H_2 和 O_2 的比例为 2:1, 证明了水分解反应的发生^[18].

在空白实验、无机盐实验和电极冲洗实验 [图 S7(A)~(C), 见本文支持信息] 中均未发现明显的催化电流产生, 这一结果证实了催化活性来源于配合物本身, 而不是其分解产物^[20]. 进一步对 Cu_4 在电解过程中的稳定性进行了探究 [图 S8(A) 和 (B), 见本文支持信息]. 控制电位电解实验前后的 CV 曲线和

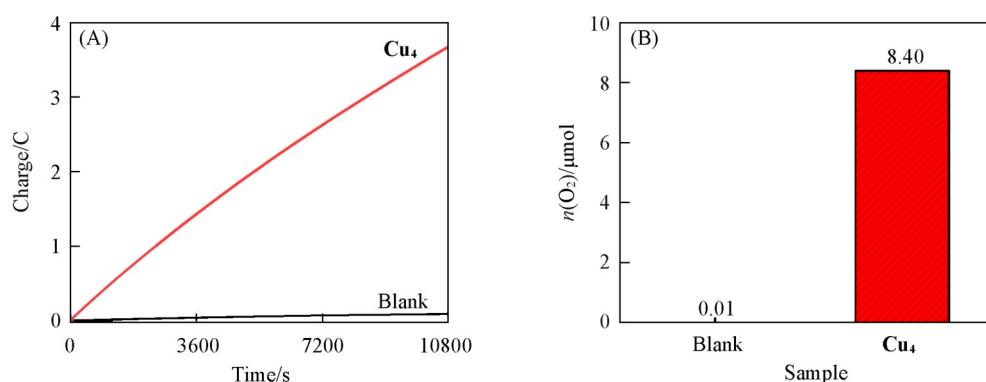


Fig. 7 Charge diagram(A) and oxygen production diagram(B) of Cu_4 electrolyzed in acetonitrile+HAc-NaAc aqueous solution mixture for 3 h

UV-Vis 谱图均未发生明显变化. 此外, 延长电解测试时间至 12 h, 电解前后的 DLS 粒径分布无明显变化, 且与 Cu_4 在无水乙腈中对应的分子尺寸一致(图 S9 和 S10, 见本文支持信息). 这些结果表明了 Cu_4 在催化过程中的完整性和稳定性, 也证明了是在均相条件下进行催化水氧化的.

为了进一步探究 $\text{NdCo}_6\text{-py}$ 催化水氧化的机理, 利用差分脉冲伏安法测试了 Cu_4 在不同 pH 值的乙腈/乙酸-乙酸钠缓冲水溶液中的变化[图 8(A)]. 随着 pH 值的减小, 2 个氧化峰的峰电位不断增加, 这说明反应过程涉及质子耦合电子转移, 峰电流的变化表明了在不同 pH 值条件下 Cu_4 的催化水氧化活性存在差异, 总体上随 pH 值的增加, 催化峰电位不断负移. 对氧化峰电位和 pH 值进行线性拟合, 得到

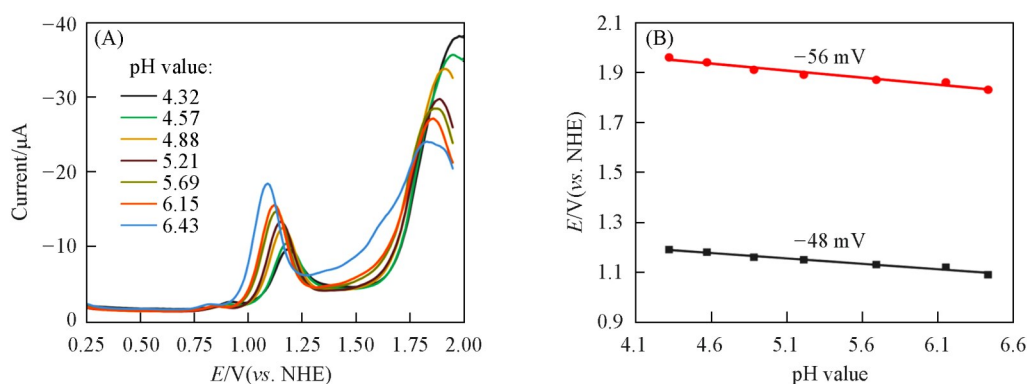
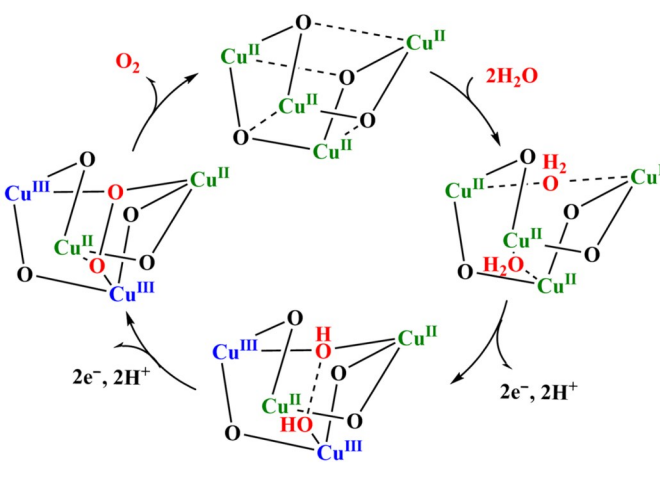


Fig. 8 DPV plots(A) and pourbaix diagrams(B) of 0.25 mmol/L Cu_4 in acetonitrile+HAc-NaAc aqueous solution mixture at different pH value

Cu_4 在乙腈/乙酸-乙酸钠缓冲水溶液中的 Pourbaix 图[图 8(B)], 发现在 1.10 和 1.80 V 附近的 2 个氧化峰氧化电位随 pH 值变化表现出约 -48 和 -56 mV 的能斯特响应, 符合 $2\text{e}^-/2\text{H}^+$ 质子耦合电子转移过程(能斯特理论值为 -59 mV)^[21].

结合以上电化学实验结果和以往文献中相似结构配合物的相关催化机理报道^[13,22], 提出了在弱酸性条件下 Cu_4 催化水氧化的可能机理(Scheme 1). 由 Scheme 1 可以看出, $[\text{Cu}_4\text{O}_4]$ 中同一平面的 2 个 Cu^{II} 分别与水分子配位后形成 $[\text{Cu}_4(\mu\text{-OH}_2)_2\text{O}_4]$, 经过一次双电子质子耦合转移过程(PCET)后氧化形成



Scheme 1 Diagram of the reaction mechanism catalyzed by Cu_4 for water oxidation

中间体 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-OH})_2\text{O}_4]$, 再经过一次双电子质子耦合转移过程后氧化形成过氧化物中间体 $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_4]$, 最后, 过氧化物中间体释放氧气后恢复为初始的 $[\text{Cu}^{\text{II}}_4\text{O}_4]$ 状态, 进而继续进行催化循环过程。

3 结 论

制备了一种同金属多核簇合物 Cu_4 ; 对其结构进行表征发现, 其具有与天然析氧中心中的 $[\text{CaMn}_3\text{O}_4]$ 单元类似的 $[\text{M}_4\text{O}_4]$ 立方烷构型; 电化学测试结果表明, Cu_4 能够在均相条件下进行催化水氧化。位于同一平面上的2个双金属活性位点 $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O})_2]$ 在经历2次氧化过程并与2个水分子进行配位后, 转变为具有O—O键的 $[\text{Cu}^{\text{III}}_4]$ 中间体。多金属间的协同催化作用避免了高价金属 Cu^{IV} 单元的生成, 有助于降低反应的过电势。另外, Cu_4 在1.75 V时催化水氧化的TOF达到 119 s^{-1} , 具有较高的电催化水氧化活性, 这归功于四核金属间的协同对电子转移过程的促进作用。本文工作对研究过渡金属配合物的组成结构对催化水氧化活性的影响及水氧化催化剂的设计合成具有参考价值。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250361>。

参 考 文 献

- [1] Chu S., Majumdar A., *Nature*, **2012**, 488(7411), 294—303
- [2] Hayat M. B., Ali D., Monyake K. C., Alagha L., Ahmed N., *Int. J. Energy Res.*, **2019**, 43(3), 1049—1067
- [3] Gayen D., Chatterjee R., Roy S., *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 21(5), 5285—5310
- [4] Xie H. P., Zhao Z. Y., Liu T., Wu Y. F., Lan C., Jiang W. C., Zhu L. Y., Wang Y. P., Yang D. S., Shao Z. P., *Nature*, **2022**, 612(7941), 673—678
- [5] Berardi S., Drouet S., Francès L., Gimbert-Suriñach C., Guttentag M., Richmond C., Stoll T., Llobet A., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(22), 7501—7519
- [6] Umena Y., Kawakami K., Shen J. R., Kamiya N., *Nature*, **2011**, 473(7345), 55—60
- [7] Dimitrou K., Brown A. D., Concolino T. E., Rheingold A. L., Christou G., *Chem. Commun.*, **2001**, 14, 1284—1285
- [8] Evangelisti F., Güttinger R., Moré R., Luber S., Patzke G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(50), 18734—18737
- [9] Nguyen A. I., Suess D. L. M., Darago L. E., Oyala P. H., Levine D. S., Ziegler M. S., Britt R. D., Tilley T. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(15), 5579—5587
- [10] Jiang X., Li J., Yang B., Wei X. Z., Dong B. W., Kao Y., Huang M. Y., Tung C. H., Wu L. Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(26), 7850—7854
- [11] Manohar E. M., Dhandapani H. N., Roy S., Pelka R., Rams M., Konieczny P., Tothadi S., Kundu S., Dey A., Das S., *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(11), 4883—4897
- [12] Chen J. N., Pan Z. H., Qiu Q. H., Wang C., Long L. S., Zheng L. S., Kong X. J., *Chem. Sci.*, **2024**, 15(2), 511—515
- [13] Chen J. N., Pan Z. H., Sun F. L., Li J. P., Zhuang G. L., Long L. S., Zheng L. S., Kong X. J., *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(5), 1832—1836
- [14] Coggins M. K., Zhang M. T., Chen Z. F., Song N., Meyer T. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(45), 12226—12230
- [15] Zhang M. T., Irebo T., Johansson O., Hammarström L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(34), 13224—13227
- [16] Zhang H. T., Xie F., Guo Y. H., Xiao Y., Zhang M. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(48), e202310775
- [17] Zhang H. T., Guo Y. H., Xiao Y., Du H. Y., Zhang M. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(18), e202218859
- [18] Zhang T., Wang, C., Liu S. B., Wang J. L., Lin W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(1), 273—281
- [19] Garrido-Barros P., Funes-Ardoiz I., Drouet S., Benet-Buchholz J., Maseras F., Llobet A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(21), 6758—6761
- [20] Zhang Z., Yang L., Xu N., Li X. H., *J. Cluster Sci.*, **2022**, 33(3), 1249—1255
- [21] Chen R., Zhuang G. L., Wang Z. Y., Gao Y. J., Li Z., Wang C., Zhou Y., Du M. H., Zeng S. Y., Long L. S., Kong X. J., Zheng L. S., *Natl. Sci. Rev.*, **2021**, 8(9), nwa234
- [22] Chen J. N., Pan Z. H., Sun F. L., Wu P. X., Zheng S. T., Zhuang G. L., Long L. S., Zheng L. S., Kong X. J., *Small*, **2024**, 20(32), 2401044

(Ed.: H, K, M)