



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115894494 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 18

(21) 申请号 202211704002.X

C25B 3/25 (2021. 01)

(22) 申请日 2022. 12. 29

C07D 491/22 (2006. 01)

B01J 31/22 (2006. 01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115894494 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 04

(73) 专利权人 南方科技大学

地址 518055 广东省深圳市南山区桃源街
道学苑大道1088号

(56) 对比文件

CN 101175570 A, 2008. 05. 07

刘淑清 等. meso-四(4-N-甲基吡啶基)卟
啉-金属-氧簇超分子化合物的光谱及电催化氧
还原行为研究. 化学研究. 2000, 第11卷(第02
期), 第9-13页.

(72) 发明人 顾均 彭建钊 程要提

审查员 李冠琼

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 刘燚

(51) Int. Cl.

C07D 471/22 (2006. 01)

C25B 3/26 (2021. 01)

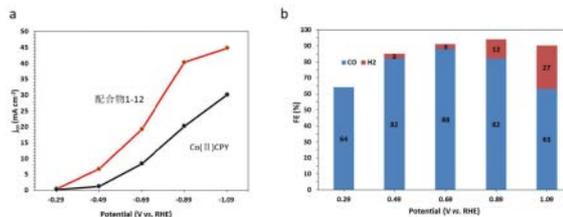
权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

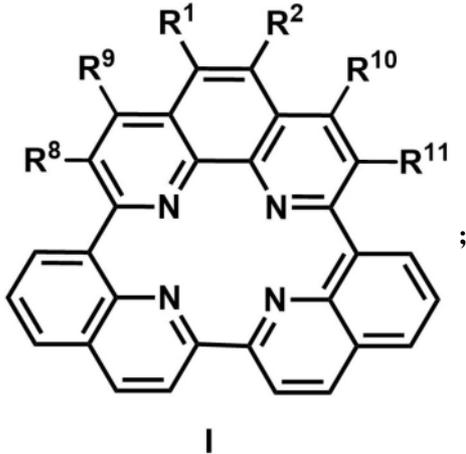
配体、配合物及在电化学反应中的应用

(57) 摘要

本申请公开了配体、配合物及在电化学反应中的应用。本申请的第一方面, 提供一种配体, 该配体的结构式如式I所示。现有的酞菁和卟啉中与金属发生配位的N原子为吡咯氮, 配位后脱去两质子得到负电荷配体, 使得配合物整体为电中性, 而本申请实施例所提供的配体中具有四个吡啶氮, 其在配位后得到的阳离子配合物, 催化性能要明显优于现有的酞菁或卟啉催化剂。而且, 该配体是由四个吡啶基团形成的闭环刚性结构的配体, 相邻两个吡啶基团之间的单键不可旋转, 具有唯一构象。当利用该配体与金属形成配合物后, 配合物的芳环结构位于同一平面, 赋予配合物更强的稳定性和催化活性。

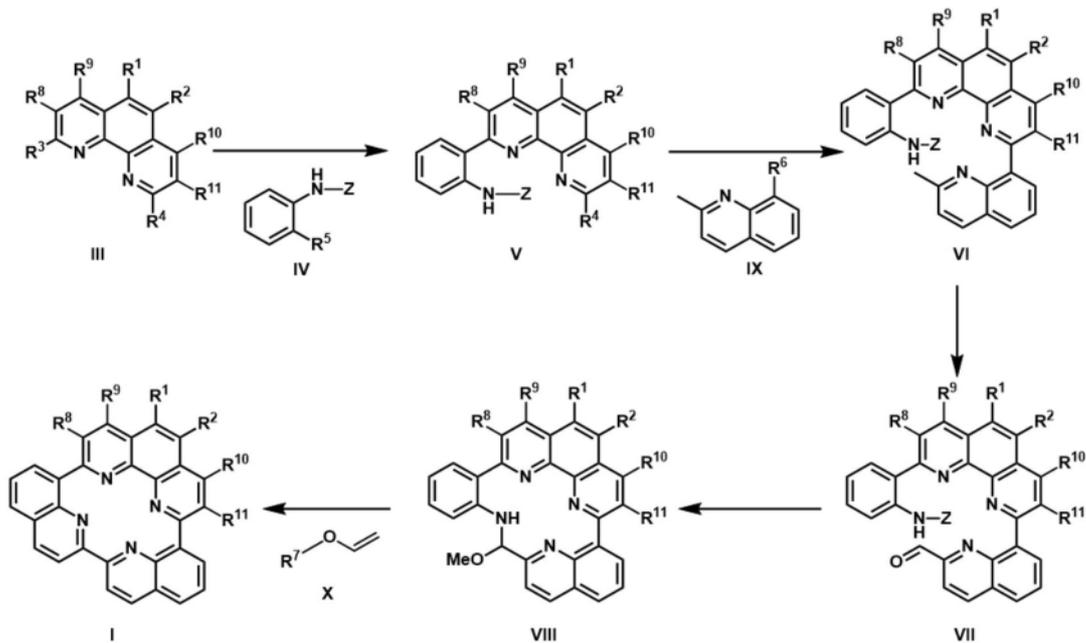


1. 配体,其特征在于,所述配体的结构式如式I所示:



其中, R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为氢原子。

2. 权利要求1所述的配体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:



S1:取化合物III与化合物IV反应得到化合物V;

S2:化合物V与化合物IX反应得到化合物VI;

S3:化合物VI氧化得到化合物VII;

S4:化合物VII脱保护得到化合物VIII;

S5:化合物VIII与化合物X反应得到式I所示的配体;

其中, R^3 和 R^4 分别独立选自卤原子、烷基锡、硼基;

R^5 和 R^6 分别独立选自硼酸基、卤原子;

R^7 为 C_{1-30} 烷基;

Z为氨基保护基。

3. 根据权利要求2所述的配体的制备方法,其特征在于, R^3 和 R^4 分别独立选自氯原子、溴原子、丁基锡、甲基锡、硼酸基、硼酸频哪醇酯。

4. 根据权利要求2所述的配体的制备方法,其特征在于,S1和/或S2中催化剂为钯催化

剂。

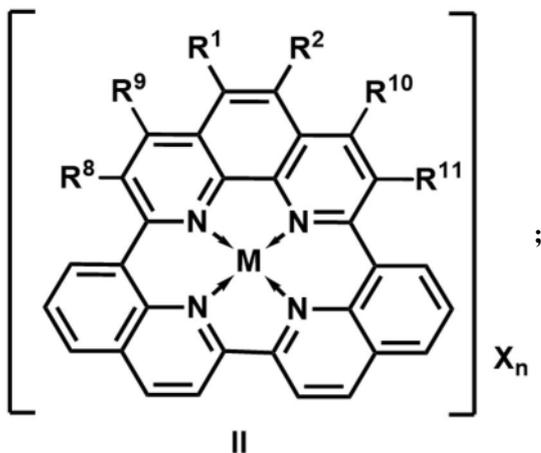
5. 根据权利要求4所述的配体的制备方法,其特征在于,所述钯催化剂选自四(三苯基膦)钯、二(三苯基膦)二氯化钯、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯、二(二亚苄基丙酮)钯、三(二亚苄基丙酮)二钯、双(三环己基膦)二氯化钯中的至少一种。

6. 根据权利要求2所述的配体的制备方法,其特征在于,S1和/或S2中偶联反应的温度为60~150℃。

7. 根据权利要求2所述的配体的制备方法,其特征在于,S3中:氧化剂为二氧化硒,反应温度为60~100℃,反应溶剂为二氧六环。

8. 根据权利要求2所述的配体的制备方法,其特征在于,S4中:脱保护反应为酸性条件,酸性条件由三氟乙酸提供,溶剂为二氯甲烷,三氟乙酸和二氯甲烷的体积比为1:(1~4)。

9. 配合物,其特征在于,所述配合物的结构式如式 II 所示:



其中, R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为氢原子,M为过渡金属元素的阳离子,X为卤离子、羧酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、氢氧根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、磷酸一氢根离子、磷酸二氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氯酸根离子、高氯酸根离子、碘酸根离子、高碘酸根离子中的至少一种,n为M的价态与X的价态的比值。

10. 权利要求9所述的配合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

取权利要求1所述的配体或按照权利要求2至8任一项所述的制备方法制得的配体;
将所述配体与 MX_n 在溶剂中络合形成式 II 所示的配合物。

11. 催化剂,其特征在于,包括权利要求9所述的配合物。

12. 电极,其特征在于,包括权利要求9所述的配合物,或包括权利要求11所述的催化剂。

13. 电解液,其特征在于,包括权利要求9所述的配合物,或包括权利要求11所述的催化剂。

14. 装置,其特征在于,包括权利要求9所述的配合物,或包括权利要求11所述的催化剂,或包括权利要求12所述的电极,或包括权利要求13所述的电解液。

15. 根据权利要求14所述的装置,其特征在于,所述装置选自燃料电池、二氧化碳电解槽中的任一种。

16. 气体的还原方法,其特征在于,包括将权利要求9所述的配合物或权利要求11所述的催化剂与所述气体混合,电催化还原所述气体;所述气体选自二氧化碳、氧气中的任一

种。

17. 权利要求1所述的配体,或权利要求9所述的配合物,或权利要求11所述的催化剂在电化学反应中的应用。

18. 根据权利要求17所述的应用,其特征在于,所述电化学反应为二氧化碳还原反应、氧还原反应中的任一种。

配体、配合物及在电化学反应中的应用

技术领域

[0001] 本申请涉及配合物技术领域,尤其是涉及配体、配合物及在电化学反应中的应用。

背景技术

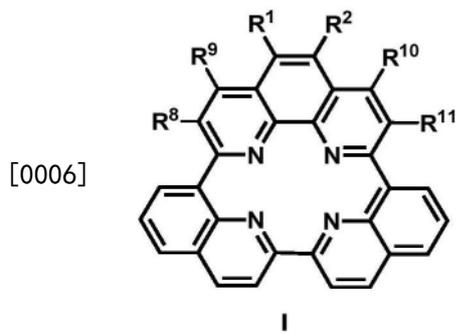
[0002] 可再生能源转换是发展清洁能源和解决环境问题的重要方法,二氧化碳电解槽和燃料电池是当前可再生能源转换领域的两个不同类型的装置,以其高效、绿色的特点备受关注。其中,二氧化碳电解槽所采取的策略是电催化二氧化碳还原(CO_2RR)技术,通过电化学方法将大气中的 CO_2 还原成有用的化合物(如 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等),这种技术将电能转化为化学能,不仅能降低大气中二氧化碳的含量,而且可以实现电能的储蓄。该技术的焦点在于如何发展出性能优越、成本低廉的催化剂来实现电能的高效转换。燃料电池主要通过电化学过程将阳极燃料的化学能转换为电能,而在阴极发生的氧还原反应(ORR)则直接影响燃料电池的转换效率。目前商用催化剂主要是铂基催化剂,但贵金属铂的使用导致燃料电池催化剂成本高昂。因而,发展成本低廉、催化效率更高的ORR催化剂也是燃料电池技术的研究热点。

[0003] 金属配合物在电化学反应,特别是二氧化碳还原反应(CO_2RR)和氧还原反应(ORR)中已有广泛的研究基础,其中,M-N-C材料被认为是其中最具有应用前景的非贵金属催化剂。通常认为该类催化剂的活性中心是金属M与4个氮原子配位形成的 MN_4 ,其催化活性受到过渡金属源、氮源等多种因素的影响。氮源作为催化活性中心的重要参与者,其形式主要是包含吡咯结构的含氮配体,目前应用以酞菁、卟啉为主,两者的本体以及多种衍生物均已商业化。这两类结构与金属发生配位的N原子为吡咯氮,形成四配位时脱去两个质子形成负电荷配体,与金属阳离子配位形成电中性的配合物。而关于电中性四吡啶配体以及其与金属形成的金属-氮(M-N₄)配合物在 CO_2RR 以及ORR等电化学反应中的催化活性尚未见报道。

发明内容

[0004] 本申请旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本申请提出一种配体、配合物及在电化学反应中的应用,该配体为电中性配体,利用该配体与金属离子可以得到阳离子配合物,在 CO_2RR 以及ORR中具有良好的催化活性。

[0005] 本申请的第一方面,提供一种配体,该配体的结构式如式I所示:



[0007] 其中, R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、羧基、醛基、

硝基、氨基、吡嗪基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷基氨基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 环烷基氧基、 C_{6-40} 芳基、 C_{6-40} 芳基氧基、 C_{6-40} 芳基氨基，且 R^1 、 R^2 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 中相邻基团可互相连接成环。

[0008] 根据本申请实施例的配体，至少具有如下有益效果：

[0009] 现有的酞菁和卟啉中与金属发生配位的N原子为吡咯氮，配位后脱去两质子得到负电荷配体，使得配合物整体为电中性，而本申请实施例所提供的配体中具有四个吡啶氮，其在配位后得到的阳离子配合物，催化性能要明显优于现有的酞菁或卟啉催化剂。而且，该配体是由四个吡啶基团形成的闭环刚性结构的配体，相邻两个吡啶基团之间的单键不可旋转，具有唯一构象。当利用该配体与金属形成配合物后，配合物的芳环结构位于同一平面，赋予配合物更强的稳定性和催化活性。

[0010] 具体而言，参考图1，a、b和c分别示出了现有的一种酞菁、一种卟啉以及本申请实施例中的一种配体与金属离子发生配位的电子结构，其中，该酞菁或卟啉与金属发生配位的N原子均为吡咯氮，因而在配位后会脱去两个质子，得到带负电荷的配体，配合物整体为电中性；相比之下，以c为代表的本申请所要求保护的配体中用于配位的N均为吡啶氮，其佩韦后不会去质子化，因而形成的是电中性配体，得到阳离子配合物。

[0011] 其中， R^1 与 R^2 为相同的取代基，或 R^1 与 R^2 为不同的取代基。当 R^1 与 R^2 为相同的取代基时， R^1 和 R^2 选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、羧基、硝基、氨基、吡嗪基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷基氨基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 环烷基氧基、 C_{6-40} 芳基、 C_{6-40} 芳基氧基、 C_{6-40} 芳基氨基中的同种取代基；当 R^1 与 R^2 为不同的取代基时， R^1 和 R^2 选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、羧基、硝基、氨基、吡嗪基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷基氨基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 环烷基氧基、 C_{6-40} 芳基、 C_{6-40} 芳基氧基、 C_{6-40} 芳基氨基中的不同的取代基。

[0012] 类似的， R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为相同的基团，或 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 为不同的基团。当 R^1 与 R^2 为相同的基团时， R^1 和 R^2 选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、羧基、硝基、氨基、吡嗪基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷基氨基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 环烷基氧基、 C_{6-40} 芳基、 C_{6-40} 芳基氧基、 C_{6-40} 芳基氨基中的同种取代基；当 R^1 与 R^2 为不同的取代基时， R^1 和 R^2 选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、羧基、硝基、氨基、吡嗪基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷基氨基、 C_{3-30} 环烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{3-30} 环烷基氧基、 C_{6-40} 芳基、 C_{6-40} 芳基氧基、 C_{6-40} 芳基氨基中的不同的取代基。

[0013] 在本申请的一些实施方式中， R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷基氨基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{3-20} 环烷基氧基、 C_{6-30} 芳基、 C_{6-30} 芳基氧基、 C_{6-30} 芳基氨基。

[0014] 在本申请的一些实施方式中， R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷基氨基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烷基氧基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 芳基氧基、 C_{6-20} 芳基氨基。

[0015] 在本申请的一些实施方式中， R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷基氨基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烷基氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基氧基、 C_{6-10} 芳基氨基。

[0016] 在本申请的一些实施方式中， R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷基氨基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基氧基、 C_{6-8} 芳基、 C_{6-8} 芳基氧基、 C_{6-8} 芳基氨基。

[0017] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-6} 烷基、 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-6} 环烷基、 C_{3-6} 环烷基氧基、苯基、苯基氧基、苯基氨基。

[0018] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、甲基、乙基、羰基、醛基、羧基、氨基。

[0019] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷基氨基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{3-20} 环烷基氧基、 C_{6-30} 芳基、 C_{6-30} 芳基氧基、 C_{6-30} 芳基氨基。

[0020] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、醛基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷基氨基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烷基氧基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 芳基氧基、 C_{6-20} 芳基氨基。

[0021] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷基氨基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 环烷基氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳基氧基、 C_{6-10} 芳基氨基。

[0022] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-8} 烷基、 C_1 - C_8 烷基氨基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基氧基、 C_{6-8} 芳基、 C_{6-8} 芳基氧基、 C_{6-8} 芳基氨基。

[0023] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、羰基、羟基、硝基、羧基、氨基、吡嗪基、 C_{1-6} 烷基、 C_1 - C_6 烷基氨基、 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-6} 环烷基、 C_{3-6} 环烷基氧基、苯基、苯基氧基、苯基氨基。

[0024] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 分别独立选自氢原子、卤原子、甲基、乙基、羰基、醛基、羧基、氨基。

[0025] 在本申请的一些实施方式中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 均为氢原子。

[0026] 在本申请的一些实施方式中, 卤原子选自氟、氯、溴、碘中的至少一种。

[0027] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 可互相连接成环, 和/或, R^8 、 R^9 可互相连接成环, 和/或, R^{10} 和 R^{11} 可互相连接成环。在其中一些实施方式中, R^1 、 R^2 可互相连接成五元环或六元环, 和/或, R^8 、 R^9 可互相连接成五元环或六元环, 和/或, R^{10} 和 R^{11} 可互相连接成五元环或六元环。在其中一些实施方式中, 五元环或六元环独立选自碳环、含杂原子的碳环中的任一种。在其中一些实施方式中, 含杂原子的碳环是含至少一个任选自硼、氮、氧、硫原子杂原子的碳环。在其中一些实施方式中, 含杂原子的碳环是含至少两个任选自硼、氮、氧、硫原子杂原子的碳环。在其中一些实施方式中, R^1 、 R^2 可互相连接成二氧戊环。

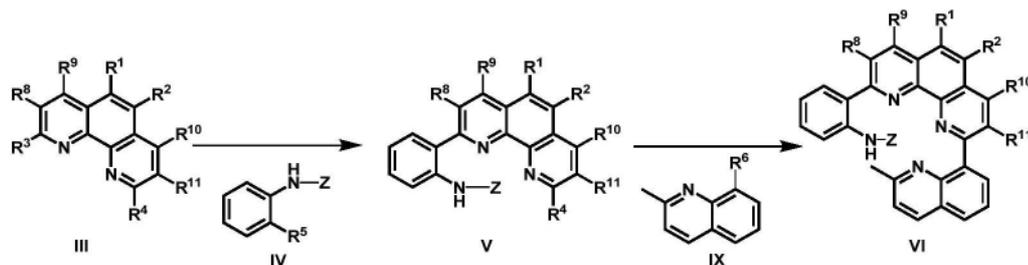
[0028] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 分别独立选自氢原子、卤原子、甲基、乙基、羰基、氨基, 或 R^1 、 R^2 互相连接形成二氧戊环。

[0029] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 同时为氢原子, 或卤原子, 或甲基, 或乙基, 或羰基, 或氨基, 或 R^1 、 R^2 互相连接形成二氧戊环。

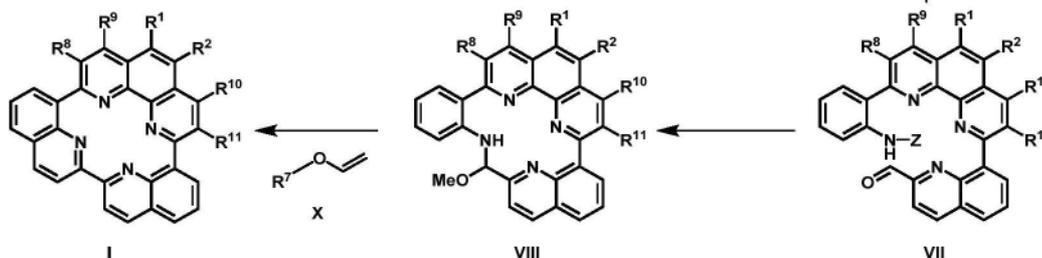
[0030] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 同时为氢原子, 或卤原子, 或甲基, 或乙基, 或羰基, 或氨基, 或 R^1 、 R^2 互相连接形成 1,3-二氧戊环。

[0031] 在本申请的一些实施方式中, R^1 、 R^2 同时为氢原子, 或卤原子, 或甲基, 或乙基, 或羰基, 或氨基, 或 R^1 、 R^2 互相连接形成 2,2-二甲基-1,3-二氧戊环。

[0032] 本申请的第二方面,提供一种配体的制备方法,该制备方法包括以下步骤:



[0033]



[0034] S1:取化合物III与化合物IV反应得到到化合物V;

[0035] S2:化合物V与化合物IX反应得到化合物VI;

[0036] S3:化合物VI氧化得到化合物VII;

[0037] S4:化合物VII脱保护得到化合物VIII;

[0038] S5:化合物VIII与化合物X反应得到式I所示的配体;

[0039] 其中,R³和R⁴分别独立选自卤原子、烷基锡、硼基;

[0040] R⁵和R⁶分别独立选自硼酸基、卤原子;

[0041] R⁷为C₁₋₃₀烷基;

[0042] Z为氨基保护基。

[0043] 在本申请的一些实施方式中,Z为Boc、Fmoc、Cbz中的任一种。

[0044] 在本申请的一些实施方式中,R³和R⁴分别独立选自卤原子(包括但不限于氯原子、溴原子)、烷基锡(包括但不限于丁基锡、甲基锡)、硼基(包括但不限于硼酸基、硼酸频哪醇酯)中的任一种。

[0045] 在本申请的一些实施方式中,R⁵和R⁶分别独立选自硼酸基、氯原子、溴原子中的任一种。

[0046] 在本申请的一些实施方式中,S1中化合物III与化合物IV通过Suzuki或Stille偶联反应得到化合物V。

[0047] 在本申请的一些实施方式中,S2中化合物V与化合物IX通过Suzuki或Stille偶联反应得到化合物VI。

[0048] 在本申请的一些实施方式中,S1和/或S2中催化剂为钯催化剂。

[0049] 在本申请的一些实施方式中,S1和/或S2中催化剂选自四(三苯基膦)钯、二(三苯基膦)二氯化钯、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁二氯化钯、二(二亚苄基丙酮)钯、三(二亚苄基丙酮)二钯、双(三环己基膦)二氯化钯中的至少一种。

[0050] 在本申请的一些实施方式中,S1和/或S2中偶联反应的温度为60~150℃。在该反应温度下有利于偶联反应的进行。

[0051] 在本申请的一些实施方式中,S3中氧化剂为二氧化硒。

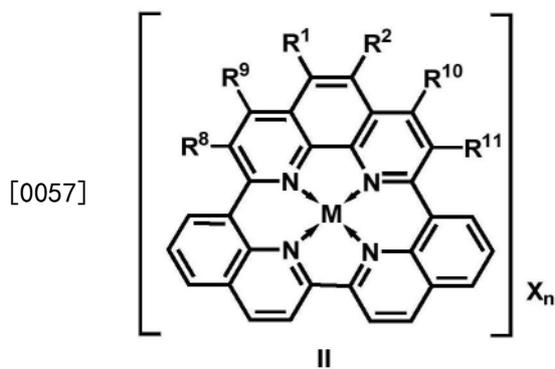
[0052] 在本申请的一些实施方式中,S3中反应温度为60~100℃。

[0053] 在本申请的一些实施方式中,S3中反应溶剂为二氧六环。

[0054] 在本申请的一些实施方式中,保护基为Boc,S4中脱保护反应为酸性条件。在其中一些实施方式中,S4中酸性条件由盐酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸、三氯化铝中的至少一种酸提供。在其中一些实施方式中,S4中酸溶于二氯甲烷、乙酸乙酯和水中的任一种溶剂以提供酸性条件。在其中一些实施方式中,S4中酸和溶剂的体积比为1:(1~4)。在其中一些实施方式中,S4中酸为三氟乙酸,溶剂为二氯甲烷,酸和溶剂的体积比为1:(1~4)。在其中一些实施方式中,S4中三氟乙酸和二氯甲烷的体积比约为1:2。

[0055] 在本申请的一些实施方式中,S5中化合物VIII与化合物X在室温下反应得到式I所示的配体。在其中一些实施方式中,反应溶剂为甲醇。

[0056] 本申请的第三方面,提供一种配合物。该配合物的结构式如式II所示:



[0058] 其中,M为金属阳离子,X为阴离子,n为M的价态与X的价态的比值。

[0059] 在本申请的一些实施方式中,M为过渡金属元素的阳离子。

[0060] 在本申请的一些实施方式中,M为第4到第6周期,IB到VIIIB族和VIII族的任一种金属元素的阳离子。

[0061] 在本申请的一些实施方式中,M为钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、钨、铈、铪、银、镉、镓、铟、铊、铋、铀、钍、钷、钷、铱、铂、金、汞中的任一种金属元素的阳离子。

[0062] 在本申请的一些实施方式中,M选自铁、钴、镍、铜、锰、钨、铂、铬、锌中任一种金属元素的阳离子。

[0063] 在本申请的一些实施方式中,X为卤离子、羧酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、氢氧根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、磷酸一氢根离子、磷酸二氢根离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氯酸根离子、高氯酸根离子、碘酸根离子、高碘酸根离子中的至少一种。

[0064] 在本申请的一些实施方式中,X为氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、甲酸根离子、乙酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、高氯酸根离子中的至少一种。

[0065] 在本申请的一些实施方式中,n根据M和X的价态不同,可以是整数或小数。

[0066] 本申请的第四方面,提供前述的配合物的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0067] 取前述的配体或按照前述的配合物的制备方法制得的配体;

[0068] 将配体与 MX_n 在溶剂中络合形成式II所示的配合物。

[0069] 在本申请的一些实施方式中,溶剂为有机溶剂或水中的至少一种。

[0070] 在本申请的一些实施方式中,有机溶剂选自甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、二甲

基亚砷、二氯甲烷中的至少一种。

[0071] 在本申请的一些实施方式中,配体与 MX_n 络合反应的温度为 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0072] 本申请的第五方面,提供一种催化剂,该催化剂包括前述的配合物。

[0073] 在本申请的一些实施方式中,催化剂包括载体和固定在载体上的配合物。在其中一些实施方式中,载体为碳载体。在其中一些实施方式中,载体包括碳纳米管、石墨烯、炭黑中的至少一种。

[0074] 在本申请的一些实施方式中,催化剂为复合催化剂,复合催化剂包括前述的配合物和其它金属或非金属催化剂。在其中一些实施方式中,金属催化剂包括金属单质(如Cu、Co、Sn、Au、In、Pb、Ag、Zn等的纳米材料)、金属有机框架材料(如Ni-MOF、NiFe-MOF等)。在其中一些实施方式中,非金属催化剂包括碳材料。

[0075] 本申请的第六方面,提供一种电极或电解液,电极或电解液包括前述的配合物,或前述的催化剂。

[0076] 在本申请的一些实施方式中,电极包括导电载体和形成于导电载体上的催化剂层,催化剂层的原料包含前述的催化剂或配合物。在其中一些实施方式中,导电载体选自碳布、碳纸、玻碳、碳纳米管、石墨中的至少一种。在其中一些实施方式中,催化剂层的原料还包括黏合剂、添加剂中的至少一种。在其中一些实施方式中,黏合剂和添加剂选自全氟磺酸型聚合物(Nafion)、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯基吡啶中的至少一种。可以理解的是,在一些实施方式中,电极的催化剂层也可以不包含黏合剂和添加剂,和/或,电极中不含导电载体而仅包含催化剂层。

[0077] 在本申请的一些实施方式中,电解液为酸性、中性或碱性电解液。在其中一些实施方式中,酸性电解液中调节电解液酸性的酸可以是适当浓度的硫酸、高氯酸或盐酸。碱性电解液中调节电解液碱性的碱可以是适当浓度的氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂。

[0078] 在本申请的一些实施方式中,电解液中还可以包括其它无机盐、有机盐、催化剂中的任一种。在其中一些实施方式中,电解液的溶剂为无机溶剂或有机溶剂中的至少一种,其中无机溶剂可以是水,有机溶剂可以说乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种。在其中一些实施方式中,电解液中可增加有机盐或者无机盐增加导电性,包括但不限于碳酸氢盐、硫酸盐、高氯酸盐、四丁基六氟磷酸铵中的至少一种。

[0079] 本申请的第七方面,提供一种装置,该装置包括前述的配合物,或前述的催化剂,或前述的电极或电解液。

[0080] 在本申请的一些实施方式中,装置选自燃料电池、二氧化碳电解槽中的任一种。

[0081] 在本申请的一些实施方式中,装置包括阴极、阳极和电解质。电解质或阴极包括前述的配合物、催化剂等。

[0082] 在本申请的一些实施方式中,燃料电池包括阳极、氧还原阴极以及位于阳极和氧还原阴极之间的电解质。在其中一些实施方式中,电解质可以是固态电解质或液态电解液。在其中一些实施方式中,氧还原阴极上包括前述的催化剂或配合物;在另一些实施方式中,电解质中包括前述的催化剂或配合物。

[0083] 在本申请的一些实施方式中,二氧化碳电解槽包括阳极、阴极以及电解质。在其中一些实施方式中,电解质可以是固态电解质或液态电解液。在其中一些实施方式中,阴极上包括前述的催化剂或配合物;在另一些实施方式中,电解质中包括前述的催化剂或配合物。

[0084] 本申请的第八方面,提供一种气体的还原方法,该方法包括将前述的配合物或前述的催化剂与气体混合,电催化还原气体;气体选自二氧化碳、氧气中的任一种。

[0085] 在本申请的一些实施方式中,提供一种二氧化碳的还原方法,该方法包括将前述的配合物或前述的催化剂与二氧化碳、水混合,电催化还原二氧化碳。

[0086] 在本申请的一些实施方式中,提供一种氧气的还原方法,该方法包括将前述的配合物或催化剂与氧气、氢气混合,电催化还原氧气。

[0087] 在本申请的一些实施方式中,电化学反应为二氧化碳还原反应、氧还原反应中的任一种。

[0088] 在本申请的一些实施方式中,二氧化碳还原反应包括二氧化碳还原生成产物的反应。

[0089] 在本申请的一些实施方式中,二氧化碳还原生成的产物包括一碳化合物、二碳化合物、三碳化合物中的至少一种。在其中一些实施方式中,一碳化合物包括一氧化碳、甲酸、甲醇、甲烷中的至少一种。在本申请的一些实施方式中,二碳化合物包括乙烯、乙醇、乙二醇、乙酸、乙二酸中的至少一种。在本申请的一些实施方式中,三碳化合物包括丙烯、正丙醇、丙醛、丙酮中的至少一种。

[0090] 在本申请的一些实施方式中,二氧化碳还原反应包括二氧化碳还原生成一氧化碳的反应。

[0091] 在本申请的一些实施方式中,氧还原反应包括氧气还原生成双氧水的反应。

[0092] 本申请实施例合成了电中性四吡啶配体,并将其制备成金属-氮($M-N_4$)配合物,这种配合物在电催化二氧化碳还原反应(CO_2RR)以及氧还原反应(ORR)中表现出了优异的催化活性。该配体为闭环刚性结构,吡啶基团之间无法旋转,构象单一;而该配体与金属离子形成的配合物的 N_4 芳环结构处在同一平面,通过电化学催化反应验证了其相比于现有的非平面的芳环结构,具有良好的催化活性与稳定性。

[0093] 另一方面,该电中性配体与金属阳离子形成的配合物是阳离子配合物,这与现有的卟啉、酞菁配合物存在着本质的区别,而目前尚未有报道过阳离子配体。电中性配体与阴离子配体的催化性能优劣作为前沿科学问题,也是目前电催化领域探究的课题之一。本申请实施例所提供的电中性配体在性能上优于阴离子配体,表明这类电中性配体有着巨大的前景。

[0094] 本申请的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本申请的实践了解到。

附图说明

[0095] 图1是本申请的实施例中提供的配体(c)与现有的酞菁(a)、卟啉(b)与金属离子配位时不同的电子结构。

[0096] 图2是本申请的实施例11中的电催化二氧化碳还原反应催化活性实验的结果,其中,a是配合物1-12和 $Co(II)$ CPY作为催化剂在产物为CO的分电流密度 j_{CO} ,b是法拉第效率(FE)分布。

[0097] 图3是本申请的实施例12中氧还原反应催化活性实验的结果,a为实验组和对照组的线性扫描伏安法(LSV)的电流密度,b为实验组 H_2O_2 产率以及转移电子数n。

具体实施方式

[0098] 以下将结合实施例对本申请的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本申请的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本申请的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本申请的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本申请保护的范围。

[0099] 下面详细描述本申请的实施例,描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。

[0100] 在本申请的描述中,若干的含义是一个以上,多个的含义是两个以上,大于、小于、超过等理解为不包括本数,以上、以下、以内等理解为包括本数。如果有描述到第一、第二只是用于区分技术特征为目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量或者隐含指明所指示的技术特征的先后关系。在以下描述中,虽然在流程图中示出了逻辑顺序,但是在某些情况下,可以以不同于流程图中的顺序执行所示出或描述步骤。

[0101] 除非另有定义,本申请中所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中所使用的术语只是为了描述本申请实施例的目的,不是旨在限制本申请。

[0102] 本申请的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0103] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0104] 下述实施例中的浓度如无特别说明,均为摩尔浓度。

[0105] 下述实施例中所用的材料、试剂等,均可从商业途径得到,具体信息如下:

[0106] 2-氨基苯硼酸:97%,安耐吉化学;

[0107] 二碳酸二叔丁酯:98%,安耐吉化学;

[0108] 三乙胺:AR,安耐吉化学;

[0109] 4-二甲氨基吡啶:AR,毕得医药;

[0110] 二氯甲烷:AR,Greagent;

[0111] 石油醚:AR,Greagent;

[0112] 乙酸乙酯:AR,Greagent;

[0113] 无水硫酸钠:AR,Greagent;

[0114] 氘代氯仿:99.6%D,安耐吉化学;

[0115] 8-溴-2-甲基喹啉:97%,毕得医药;

[0116] 正丁基锂:1.6M己烷溶液,安耐吉化学;

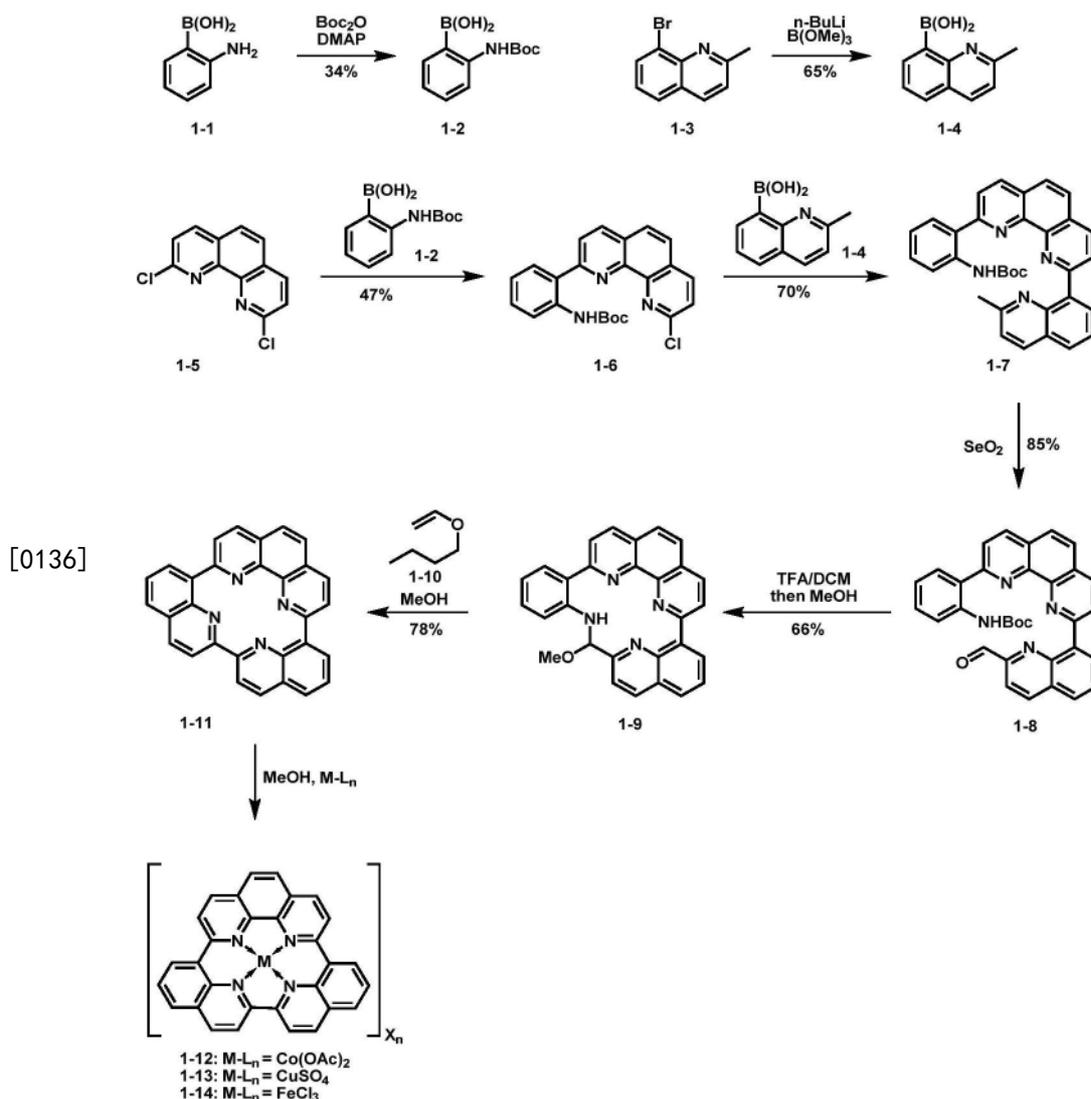
[0117] 硼酸三甲酯:98%,安耐吉化学;

[0118] 超干四氢呋喃:AR,安耐吉化学;

[0119] 无水乙醚:AR,Greagent;

[0120] 无水甲醇:AR,Greagent;

- [0121] 2,9-二氯-1,10-菲咯啉:AR,毕得医药;
- [0122] 四三苯基膦钯:AR,安耐吉化学;
- [0123] 超干1,4-二氧六环:AR,安耐吉化学;
- [0124] 二氧化硒:AR,麦克林生化;
- [0125] 超干二氯甲烷:AR,安耐吉化学;
- [0126] 三氟乙酸:AR,安耐吉化学;
- [0127] 乙烯基正丁基醚:98%,安耐吉化学;
- [0128] 无水碳酸钾:AR,麦克林生化;
- [0129] 氘代甲醇:99.8%D,安耐吉化学;
- [0130] 氘代二甲基亚砷:99.9%D,安耐吉化学;
- [0131] 醋酸钴四水合物:AR,麦克林生化;
- [0132] 无水氯化铁:AR,麦克林生化;
- [0133] 醋酸镍四水合物:AR,麦克林生化。
- [0134] 下述实施例中化合物采用核磁共振仪 (Brucker ARX-400) 或者高分辨质谱 (ESI) 进行表征。
- [0135] 下述实施例中配合物的合成路线按照下述反应方程式进行:



[0137] 实施例1, 化合物1-2的制备

[0138] 氩气氛围下, 2-氨基苯硼酸 (2g, 14.6mmol, 化合物1-1) 溶解于25mL二氯甲烷之后, 在零摄氏度下分别加入二碳酸二叔丁酯 (3.5g, 16.1mmol), 三乙胺 (2.2g, 21.9mmol) 和4-二甲氨基吡啶 (178mg, 0.15mmol), 随后升到室温, 反应过夜之后, 将反应溶液浓缩得到粗产物, 进行硅胶柱纯化 (石油醚: 乙酸乙酯 = 10:1 (V/V)), 得到白色发物 (1.18g), 即为化合物1-2, 产率为34%。

[0139] 化合物1-2的核磁结果: 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 9.41 (s, 1H), 7.81 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.31-7.21 (m, 1H), 7.08-6.95 (m, 1H), 1.39 (s, 9H). ^{13}C NMR (100MHz, $CDCl_3$) δ 154.75, 142.63, 134.96, 133.72, 131.13, 123.05, 116.61, 82.97, 28.48.

[0140] 实施例2, 化合物1-4的制备

[0141] 氩气氛围下, 8-溴-2-甲基喹啉 (1g, 4.5mmol, 化合物1-3) 溶解于15mL超干四氢呋喃中, 随后将体系置于干冰丙酮浴中, 往溶液中缓慢滴加1.6M正丁基锂 (6.2mL, 9.9mmol)。正丁基锂滴加完毕之后, 使反应混合物彻底反应45分钟。接着往体系逐滴加入硼酸三甲酯 (1.2g, 11.3mmol), 加完后反应1小时。随后升到室温, 继续反应2小时之后, 往体系加入10mL超纯水淬灭反应。接着加入20mL的3M盐酸溶液, 室温搅拌0.5小时。将反应混合物中的四氢

呋喃通过旋转蒸发仪除去,得到的反应混合物用15mL无水乙醚清洗,用碳酸钾将水相进行碱化,调至pH接近10。此时有沉淀析出,过滤之后用水冲洗所得固体,最后用极少量的甲醇进行清洗,得到淡黄色固体(0.54g),即为化合物1-4,产率为65%。

[0142] 化合物1-4的核磁结果: ^1H NMR (400MHz, Chloroform-d) δ 8.85 (s, 2H), 8.44-8.34 (m, 1H), 8.15 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.95-7.87 (m, 1H), 7.64-7.53 (m, 1H), 7.41-7.26 (m, 1H), 2.79 (s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 157.70, 151.75, 137.86, 137.60, 130.47, 125.93, 121.60, 25.16.

[0143] 实施例3, 化合物1-6的制备

[0144] 将2,9-二氯菲咯啉(0.5g, 2mmol, 化合物1-5), 化合物1-2(521mg, 2.2mmol), 碳酸钾(415mg, 3mmol)加入高温内压管之中,然后加入8毫升二氧六环和4毫升超净水,通入氩气二十分钟排掉溶液中的空气后,加入四三苯基膦钯(116mg, 0.05mol%), 封闭后加热到120摄氏度反应2小时,随后等却到室温,加入6毫升水,使用二氯甲烷萃取三次之后,收集有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤之后浓缩滤液,然后将粗产品进行硅胶柱纯化(石油醚:乙酸乙酯=1:3(V/V)),得到淡黄色固体(382mg),即为化合物1-6,产率为47%。

[0145] 化合物1-6的核磁结果: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 11.92 (s, 1H), 8.41-8.33 (m, 1H), 8.17 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 1H), 8.07 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.88 (d, $J=8.6\text{Hz}$, 1H), 7.70-7.58 (m, 3H), 7.52 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.38-7.29 (m, 1H), 7.04-6.95 (m, 1H), 1.44 (s, 9H). ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ 158.33, 153.98, 151.33, 145.58, 143.11, 138.96, 138.64, 137.29, 130.38, 129.46, 127.55, 126.94, 126.41, 125.84, 125.71, 124.40, 122.97, 122.15, 121.11, 79.77, 28.43.

[0146] 实施例4, 化合物1-7的制备

[0147] 将化合物1-6(382mg, 0.94mmol), 化合物1-4(193mg, 1.1mmol), 碳酸钾(195mg, 1.4mmol)加入高温耐压管之中,然后加入8毫升二氧六环和4毫升超净水,通入氩气二十分钟之后,加入四三苯基膦钯(54mg, 0.05mol%), 封闭后加热到120摄氏度反应2小时,随后等却到室温,加入6毫升水,使用二氯甲烷萃取三次之后,收集有机相,用无水硫酸钠干燥,过滤之后浓缩滤液,然后将粗产品进行硅胶柱纯化(石油醚:乙酸乙酯=1:1(V/V)),得到黄色泡沫状固体(337mg),即为化合物1-7,产率为70%。

[0148] 化合物1-7的核磁结果: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 12.16 (s, 1H), 9.17-9.10 (m, 1H), 9.03 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 8.37 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 8.34-8.24 (m, 2H), 8.14 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.98-7.91 (m, 2H), 7.84-7.71 (m, 4H), 7.51-7.43 (m, 1H), 7.33 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.21-7.12 (m, 1H), 2.78 (s, 3H), 1.23 (s, 9H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 158.68, 157.63, 157.24, 154.17, 145.69, 145.43, 144.60, 138.48, 137.33, 136.65, 134.53, 133.27, 129.85, 129.48, 129.21, 127.86, 127.67, 127.57, 126.83, 126.59, 126.57, 126.13, 125.49, 122.57, 122.30, 122.19, 121.64, 79.58, 28.12, 25.69.

[0149] 实施例5, 化合物1-8的制备

[0150] 氩气氛围下,化合物1-7(300mg, 0.59mmol)溶解于15m二氧六环中,加入二氧化硒(130mg, 1.17mmol),随后升到80摄氏度,反应3小时,将反应溶液浓缩得到粗产物,将粗产物进行硅胶柱纯化(石油醚:乙酸乙酯=1:3(V/V)),得到浅红色泡沫状固体(264mg),即为化合物1-8,产率为85%。

[0151] 化合物1-8的核磁数据: ^1H NMR (400MHz, Chloroform-d) δ 12.01 (s, 1H), 10.14 (s,

1H), 9.15 (d, J=7.1Hz, 1H), 8.87 (d, J=8.4Hz, 1H), 8.41-8.27 (m, 3H), 8.25-8.18 (m, 1H), 8.04-7.87 (m, 4H), 7.84 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.78 (d, J=8.7Hz, 1H), 7.71-7.64 (m, 1H), 7.41-7.32 (m, 1H), 7.13-7.06 (m, 1H), 1.11 (s, 9H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 193.84, 152.27, 145.73, 138.40, 138.07, 137.45, 134.83, 134.32, 130.33, 129.95, 129.82, 129.52, 129.24, 128.07, 127.52, 126.75, 126.54, 126.03, 122.65, 122.25, 117.10, 79.60, 28.10.

[0152] 实施例6, 化合物1-9的制备

[0153] 化合物1-8 (200mg, 0.38mmol) 溶解于8mL二氯甲烷中, 随后加入三氟乙酸4mL, 室温反应过夜, 将反应溶液浓缩得到棕褐色粗产物, 重新溶解在5mL甲醇之中搅拌2小时, 减压蒸发除去甲醇之后, 将粗产物用分别用乙酸乙酯和二氯甲烷清洗之后得到红色固体 (110mg), 即为化合物1-9, 产率为66%。

[0154] 化合物1-9的核磁数据: ^1H NMR (500MHz, Methanol- d_4) δ 8.90 (d, J=7.2Hz, 1H), 8.82 (d, J=8.6Hz, 1H), 8.77 (d, J=8.7Hz, 1H), 8.54 (d, J=8.2Hz, 1H), 8.34 (d, J=7.6Hz, 1H), 8.19 (s, 2H), 7.96-7.84 (m, 4H), 7.69 (d, J=8.3Hz, 1H), 7.47-7.39 (m, 1H), 7.11 (d, J=8.2Hz, 1H), 6.96 (m, 1H), 5.98 (s, 1H), 3.35 (s, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, MeOH- d_4) δ 159.17, 158.02, 151.33, 145.36, 145.19, 144.01, 140.76, 137.24, 136.11, 135.84, 134.66, 133.86, 132.40, 129.77, 129.22, 129.13, 128.38, 127.79, 127.58, 124.50, 123.27, 121.52, 120.80, 118.46, 116.96, 114.29, 81.54.

[0155] 实施例7, 化合物1-11的制备

[0156] 将化合物1-9 (110mg, 0.25mmol) 溶解于6mL甲醇中, 加入3mL乙烯基丁基醚, 室温反应过夜, 将反应溶液浓缩之后, 重新溶解在5mL甲醇之中并加入2M盐酸2毫升搅拌2小时, 直接旋干得到粗产物, 分别用乙酸乙酯和二氯甲烷清洗之后得到配体盐酸盐 (91mg), 产率为78%。用制备色谱分离得到更纯产物, 但是产率会有所下降。将所得的配体盐酸盐通过甲醇溶解, 碳酸钾碱化, 得到配体化合物1-11。

[0157] 化合物1-11的核磁数据: ^1H NMR (500MHz, DMSO- d_6) δ 8.26 (d, J=8.4Hz, 2H), 8.21-8.14 (m, 4H), 8.11-8.01 (m, 4H), 7.83 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.63-7.54 (m, 2H). ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- d_6) δ 155.25, 154.67, 144.89, 144.34, 139.01, 136.71, 132.35, 132.24, 130.91, 127.90, 127.07, 126.43, 126.16, 122.69, 119.37.

[0158] HRMS (ESI) 理论 $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_4^+ [\text{M}+\text{H}]^+$: 433.1448; 实测: 433.1450.

[0159] 实施例8, 配合物1-12的制备

[0160] 将化合物1-11的盐酸盐 (50mg, 0.11mmol) 溶解于5mL甲醇中, 随后加入醋酸钴四水合物 (29mg, 0.12mmol), 室温反应过夜, 逐渐有沉淀生成, 离心后收取沉淀, 再加5mL甲醇对沉淀进行清洗, 收集并干燥得到墨绿色固体 (15mg), 即为化合物1-12, 产率为22%。铁, 钴, 镍为顺磁性, 不适合核磁表征。

[0161] HRMS (ESI) 理论 $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{CoN}_4^{2+} [\text{M}/\text{Z}]^+$: 245.5348; 实测: 245.5349.

[0162] 实施例9, 配合物1-13的制备

[0163] 将化合物1-11的盐酸盐 (50mg, 0.11mmol) 溶解于5mL甲醇中, 随后加入硫酸铜五水合物 (30mg, 0.12mmol), 室温反应过夜, 逐渐有沉淀生成, 离心后收取沉淀, 再加5mL甲醇对沉淀进行清洗, 收集并干燥得到固体 (28mg), 即为化合物1-13, 产率为49%。

[0164] HRMS (ESI) 理论 $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cu}^{2+} [\text{M}/\text{Z}]^{2+}$: 247.5330; 实测: 247.5332.

[0165] 实施例10,配合物1-14的制备

[0166] 将化合物1-11的盐酸盐(50mg,0.11mmol)溶解于5mL甲醇中,随后加入无水三氯化铁(20mg,0.12mmol),室温反应过夜,逐渐有沉淀生成,离心之后,之后收取固体,使用5mLX2甲醇对沉淀进行清洗,收集并干燥得到棕褐色固体(25mg),即为化合物1-14,产率为38%。

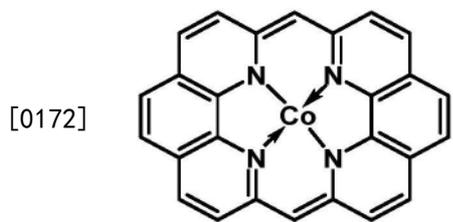
[0167] HRMS(ESI):理论 $C_{30}H_{16}N_4FeCl_2^+[M/Z]^+$:558.0096;实测:558.0100。

[0168] 实施例11,二氧化碳还原(CO_2RR)催化活性测定与比较

[0169] 制备催化剂墨水:将2mg配合物1-12($Co-N_4$ 配合物)溶解于1.95mL N,N-二甲基甲酰胺中,随后加入碳纳米管8mg(C-Nano,FT 9000)和0.05mL全氟磺酸型聚合物(Nafion)溶液。将混合物超声3小时以上,使配合物与碳纳米管以共价键形式彻底结合。

[0170] 将适量的催化剂墨水滴加在 $1 \times 1cm^2$ 的亲水型碳布上,适当加热烘干。将负载了催化剂的碳布作为工作电极,铂片作为对电极,Ag/AgCl/饱和KCl溶液用作参比电极。电解液浓度为0.1M碳酸氢钾溶液。使用H型电解池对配合物催化还原二氧化碳性能进行测试。

[0171] 同时以钴配合物 $Co(II)$ CPY作为对比例1(Angew Chem Int Ed Engl.2020Sep21;59(39):17104-17109.),其结构式如下所示:



[0173] 参考上述方法制得催化剂墨水并测试其催化还原二氧化碳性能与配合物1-12比较。

[0174] 结果如图2所示。从图中可以看出,与现有的共轭 N_4 -大环钴配合物相比,本申请实施例所提供的钴配合物整体表现出更为优异的二氧化碳还原(CO_2RR)催化活性,特别是二氧化碳还原制CO的催化活性。具体表现为配合物1-12在-1.09V左右CO分电流密度最大,高于 $45mA \cdot cm^{-2}$,并且还原反应选择性较好,CO法拉第效率最高达到88%。而对比例1在CO分电流密度最大的情况下也仅有 $30mA \cdot cm^{-2}$,远低于配合物1-12。而该钴配合物 $Co(II)$ CPY的二氧化碳还原反应催化活性已经高于现有的酞菁或卟啉类催化剂,可见本申请实施例所提供的配合物的电催化二氧化碳还原的催化活性远远高于现有的卟啉或酞菁类催化剂。其中原因可能在于本申请实施例所提供的配体为电中性配体,而现有的卟啉、酞菁或 $Co(II)$ CPY因为需要脱去两个质子,所以均为阴离子配体。同时受其母核结构影响等多方面因素,最终具有更为优异的二氧化碳还原催化活性。

[0175] 实施例12,氧还原(ORR)催化活性测定

[0176] 按照实施例11中的方法配制出催化剂墨水,使配合物与碳纳米管彻底结合。

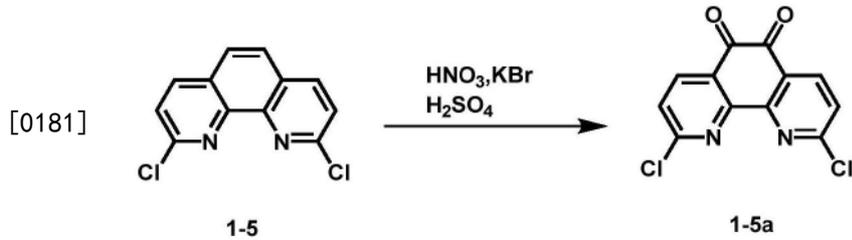
[0177] 将催化剂墨水 $10\mu L$ 滴加到旋转环盘电极的盘电极上作为工作电极,环电极为铂环,铂丝作为对电极,Hg/HgO用作参比电极。电解液浓度为0.1M氢氧化钾溶液。旋转环盘电极的转速为1600rpm。以未添加配合物1-12($Co-N_4$ 配合物)的碳纳米管作为对照组(CNTs),添加配合物1-12($Co-N_4$ 配合物)的碳纳米管作为实验组($Coopy+CNTs$)。

[0178] 结果如图3所示,从图中可以看出,实验组在0.8V(vs.RHE)附近,电流密度快速增大,而对照组电流密度增大得并不明显。通过环电流计算氧还原反应产物选择性和平均电

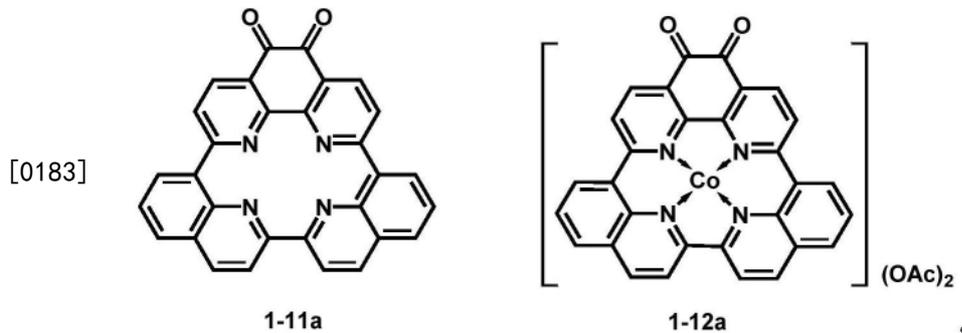
子转移数。实验组双氧水选择性约为50%，平均电子转移数约为3。因此，该配合物作为氧还原反应的催化剂同样具有较好的催化活性，特别是氧还原催化生成双氧水的催化活性。

[0179] 实施例13

[0180] 本实施例提供一种配体1-11a和配合物1-12a，与实施例8所提供的配合物1-12的区别在于，合成过程中，2,9-二氯菲咯啉(化合物1-5)替换为2,9-二氯-1,10-菲咯啉-5,6-二酮(化合物1-5a)，由化合物1-5制备化合物1-51的具体反应如下：

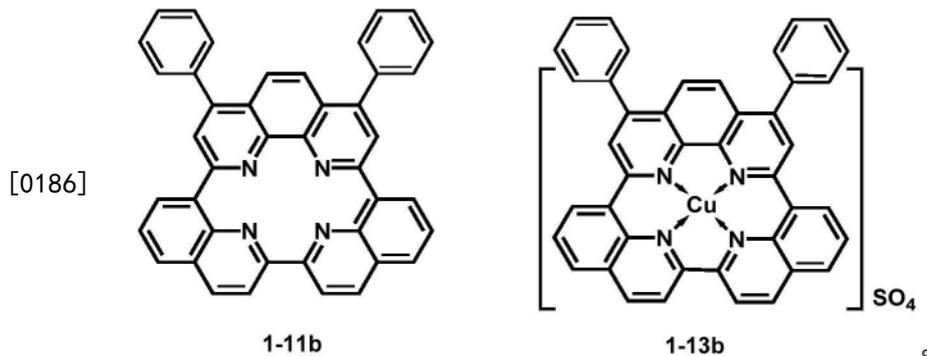


[0182] 配体1-11a和配合物1-12a的结构式如下：



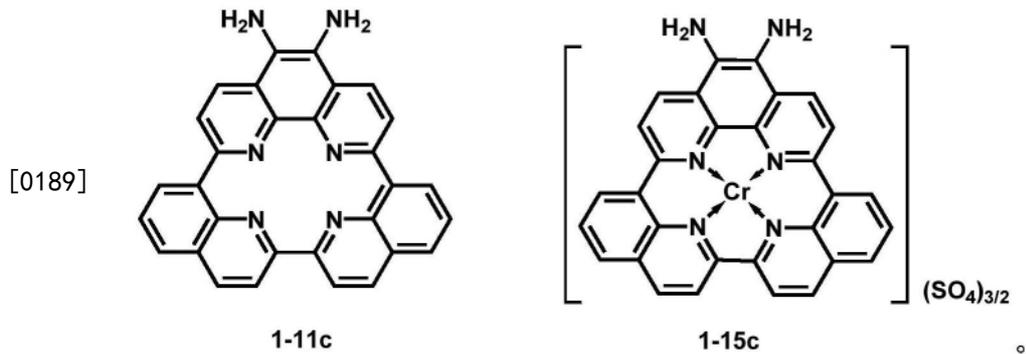
[0184] 实施例14

[0185] 本实施例提供一种配体1-11b和配合物1-13b，其以2,9-二氯-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉替换化合物1-5合成配体1-11b。其结构式如下：



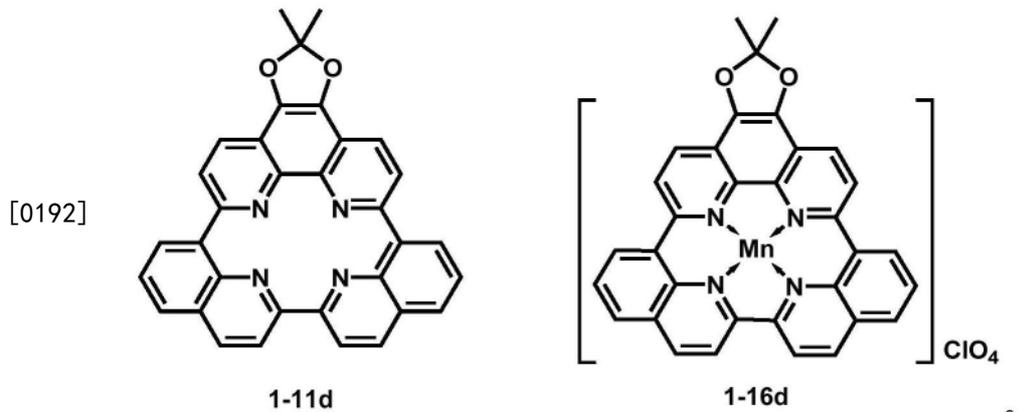
[0187] 实施例15

[0188] 本实施例提供一种配体1-11c和配合物1-15c，其结构式如下：



[0190] 实施例16

[0191] 本实施例提供一种配体1-11d和配合物1-16d,其结构式如下:



[0193] 上述实施例13~16可以按照前述实施例的方法或本领域所熟知的其它方法选择合适的材料制备得到。

[0194] 实施例13~16所提供的配合物按照实施例11~12的方法检测其同样具有良好的电催化二氧化碳还原反应和氧还原反应的催化活性,在此不再赘述。

[0195] 上面结合实施例对本申请作了详细说明,但是本申请不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本申请宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本申请的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

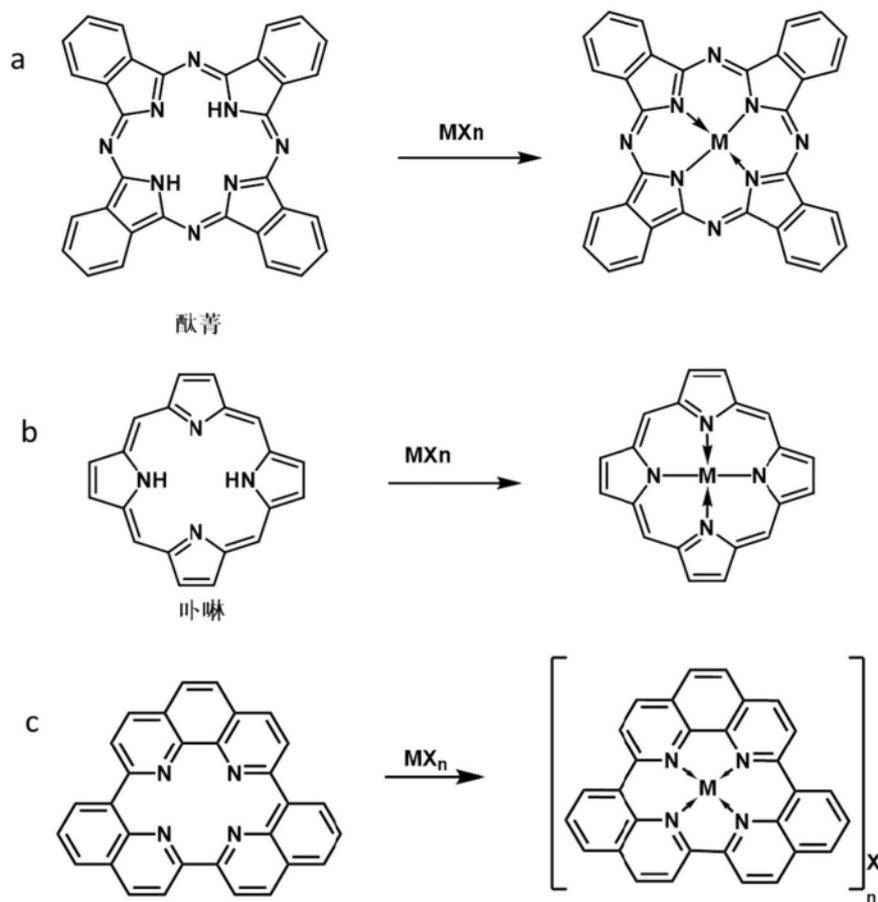


图1

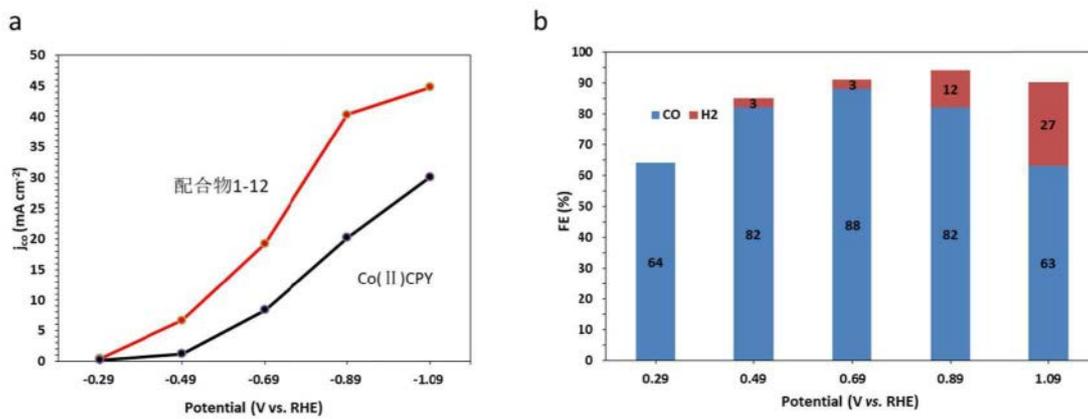


图2

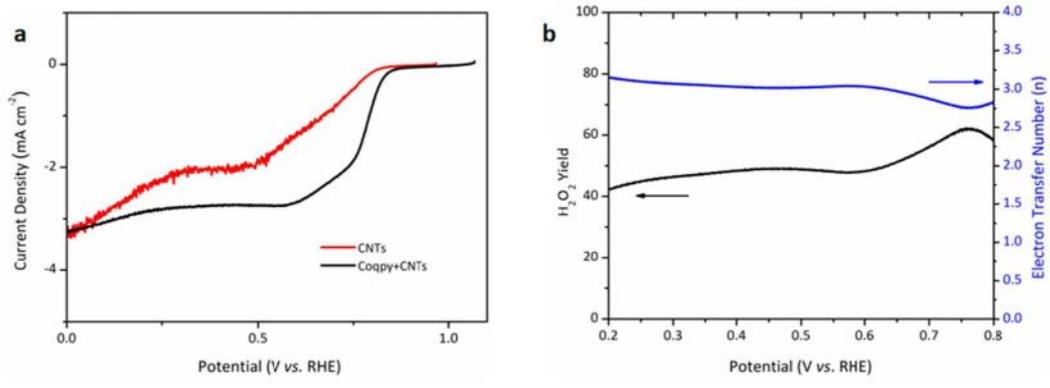


图3