

钴席夫碱配合物电催化还原 CO_2 研究

周倩倩, 黎挺挺*, 郑岳青

(宁波大学 应用固体化学研究中心, 浙江 宁波 315211)

摘要: 报道了 3 例含不同官能团的单核席夫碱($\text{N,N}'$ -双(水杨醛)-1,2-苯二胺)钴(II)配合物在无水有机溶剂和在含 10% H_2O 的有机溶剂中的电催化还原 CO_2 性能。同时, 通过研究配合物电子效应对其催化性能影响实验发现: 具有吸电子基团(-F)的配合物 1 表现出最低的催化起始电位 ($E_{\text{onset}} = -1.55 \text{ V}$ 相对于 Ag/AgCl), 而具有给电子基团(- OCH_3)的配合物 3 则具有最高的催化活性, 其催化转换频率和法拉第效率分别为 620 s^{-1} 和 68.5%。以上结果表明, 钴席夫碱配合物具有高活性和高选择性电催化还原 CO_2 性能, 而且通过对分子催化剂电子效应的调控可以实现对其催化活性的优化。

关键词: 钴(II)配合物; 席夫碱; 电催化; CO_2 还原; 均相体系

中图分类号: O646.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 03-0115-06

通过电催化或光催化等形式将 CO_2 还原为高附加值的化学燃料 CO 被认为是解决当前人类社会面临能源短缺和环境污染最有前景的方法之一^[1-2]。还原 CO_2 的第一步是 CO_2 分子获得一个电子形成中间产物 $\text{CO}_2^{\cdot-}$, 此过程中 CO_2 分子需要经历从线型到弯曲型的几何重排^[3-4], 并且要在一个相当负的电压下才能进行($E^\circ = -2.21 \text{ V}$ 相对于饱和甘汞电极(SCE))。因此, 为了克服 CO_2 在还原过程中的各种能垒, 高活性催化剂是必需的。理想的 CO_2 还原催化剂应该同时具备合成工艺简单、催化寿命长以及催化效率高等优点; 此外催化剂在水溶液或其他可提供质子的溶液中还应表现出对 CO_2 还原产物的高选择性。一些过渡金属配合物, 如以 Fe、Co、Ni 或 Mn 等为金属中心的卟啉^[5-6], 四氮杂大环^[7-8]或联吡啶^[9-11]类配合物和以贵金属(Ru、Ir、Re)为金属中心的联吡啶类配合物^[12-13]已被证实能够通过电催化或光催化等途径在较低的电位下选择性催化还原 CO_2 , 该类分子催化剂的最大优点是可以通过对官能团的修饰来调控催化剂的电化学性质, 从而实现对催化剂催化性能的优化, 甚至改变催化剂的催化机理。但是上述提到的大多数

配合物合成困难, 部分配合物还对空气或潮湿的环境敏感。因此, 我们将配体的选择转移到除上述配体以外的其他四配位点配体。钴(II)席夫碱配合物已被证实能够在 LiClO_4 存在的有机溶剂中实现电催化还原 CO_2 ^[14-16], 但是其分子结构以及水的存在对其催化性能的影响均未见报道。

本研究制备了 3 例具有不同官能团的 $\text{N,N}'$ -双(水杨醛)-1,2-苯二胺(salophen)化合物为配体的单核 Co(II)配合物, 并以玻碳电极为工作电极, 测试该系列配合物的电催化还原 CO_2 性质。实验结果表明, 该系列配合物在有机体系或含水的混合溶液体系中均表现出优异的电催化还原 CO_2 活性和选择性, 而且其催化活性高度依赖于官能团的电子效应。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

实验中涉及的药品如 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、邻苯二胺、水杨醛、3-氟-2-羟基苯甲醛、3-甲氧基-2-羟基苯甲醛、四丁基六氟磷酸铵等均购于百灵威公司; 用于化学反应和性质测试的有机溶剂, 如 N,N -二甲基

收稿日期: 2018-08-21.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(21603110); 宁波市自然科学基金(2016A610069); 宁波大学科研项目(XYL16001); 宁波大学王宽诚幸福基金。

第一作者: 周倩倩(1993-), 女, 浙江温州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 电催化。E-mail: 1611072320@nbu.edu.cn

*通信作者: 黎挺挺(1987-), 男, 浙江温州人, 讲师, 主要研究方向: 光电催化。E-mail: litingting@nbu.edu.cn

甲酰胺(DMF)、甲醇等均为分析纯;水为去离子水;玻碳电极、铂片电极、饱和甘汞电极、电解池、麂皮、抛光粉等均购自天津艾达恒晟有限公司.实验前,玻碳电极需要先后在涂有直径为 3.0 mm 和 1.0 mm 的三氧化二铝的麂皮上抛光打磨,然后在去离子水中超声清洗.

配体 $H_2L1\sim H_2L3$ 和配合物 1~3 的合成参考文献[17],其表征结果,如 1H NMR、质谱和元素分析与文献[17]报道的结果相一致.

1.2 仪器

核磁采用 Bruker Avance 400 核磁共振仪;质谱采用 APEX II Model FT-ICR 质谱仪、BIFLEX III MALDI-TOF 质谱仪;元素分析采用 Vario EL III 元素分析仪;电化学测试采用上海辰华 CHI 660E.

1.3 电化学性质测试

循环伏安法与控制电压电解测试均采用三电极体系,玻碳电极(有效面积 0.07 cm^2)为工作电极, SCE 为参比电极,铂片电极为对电极.铂片电极在实验前先在硝酸溶液中超声,然后用蒸馏水清洗后晾干备用.基于配合物 1~3 在 DMF 中均具有良好的溶解性,因此选用除水的 DMF 作为电解液,浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四丁基六氟磷酸铵作为支持电解质.实验前,根据不同的测试内容,先对电解液通氮气或 CO_2 30 min.在电催化还原 CO_2 实验中,对气相产物的检测采用气相色谱,配置 5 Å 分子筛柱($3\text{ m}\times 2\text{ mm}$),并使用热导检测器,采用氮气作为载气,对液体产物采用 1H NMR 谱进行分析和定量.

2 结果和讨论

配合物 1~3 的合成步骤如图 1 所示.通过质谱和元素分析确认每个配合物的结构和纯度,其结果与文献[17]的数据相一致.所有的电化学测试均在 CHI660E 电化学工作站上进行.首先研究配合物在惰性气体氮气氛围中的电化学性质,将配合物溶于除水的 DMF 溶剂中(浓度为 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),溶液通氮气后采用三电极体系记录循环伏安曲线,如图 2(a)所示.在电势范围 0 至 -2.0 V 内,配合物 2 在 -1.10 V 处有 1 个可逆的还原峰;在 -1.60 V 和 -1.80 V 处有 2 个不可逆的还原峰;在 -1.10 V 处的可逆峰所对应的电流密度与扫描速率的平方根成

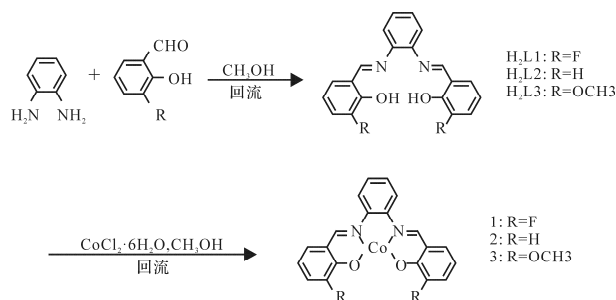
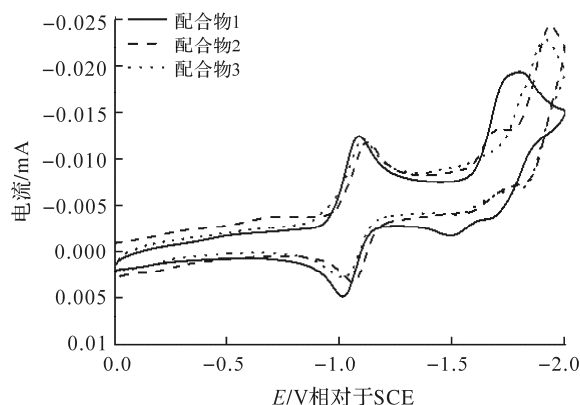
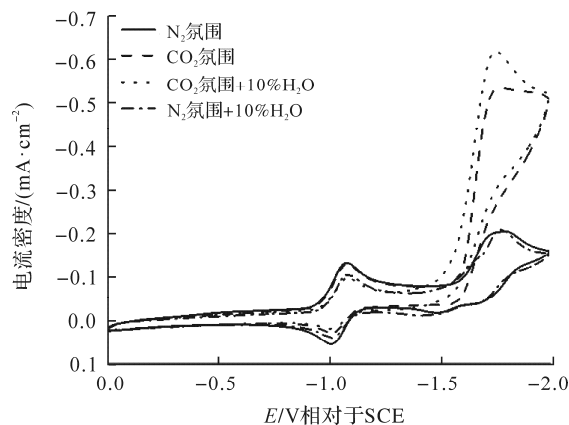


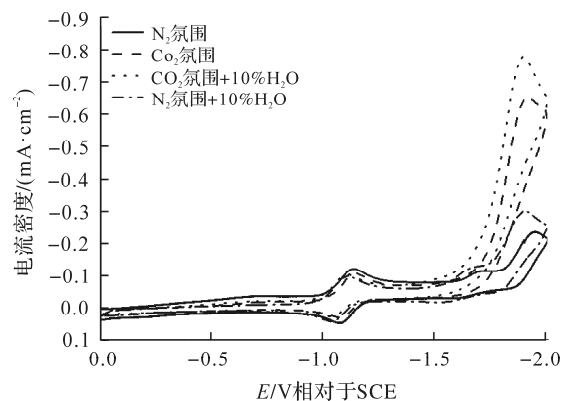
图 1 配合物 1~3 的合成步骤及分子结构示意图



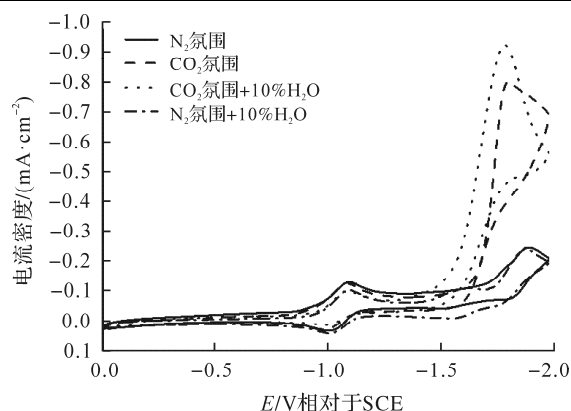
(a) 配合物 1~3 在氮气氛围的 DMF 溶液中的循环伏安曲线



(b) 配合物 1 在不同条件下的循环伏安曲线

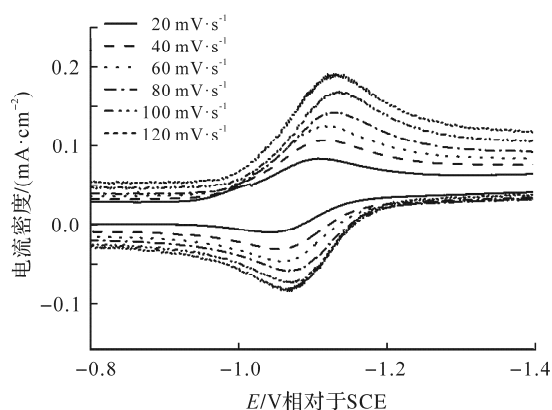


(c) 配合物 2 在不同条件下的循环伏安曲线

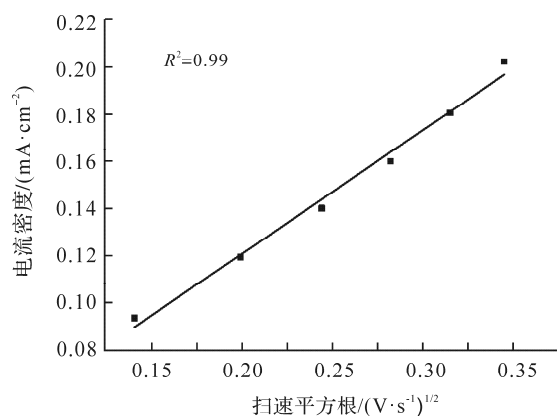


(d) 配合物 3 在不同条件下的循环伏安曲线

图 2 配合物 1~3 在不同条件下的循环伏安曲线



(a) 配合物 2 在氮气氛围的 DMF 中不同扫速的循环伏安曲线



(b) 还原峰所对应的电流密度与扫速平方根关系

图 3 氧化还原峰电流密度与循环伏安实验中选择的扫速之间的关系

线性关系, 说明该过程是扩散控制过程(图 3), 该峰归属于 $\text{Co}^{\text{II/I}}$ 氧化还原过程. 其余 2 个不可逆的还原峰则来自于配体, 分别对应于 2 个亚胺键的还原反应^[18]. 据表 1, 相比于配合物 2, 配合物 1 的 3 个还原峰均向正方向移动, 其主要原因是配合物 1

上带有吸电子基团(-F), 会导致其最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占用分子轨道(LUMO)之间的能隙减小.

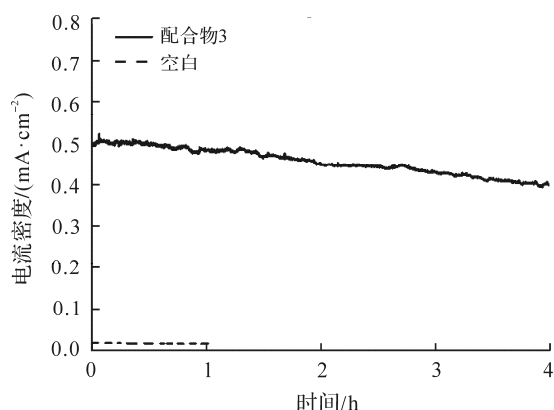
表 1 配合物 1~3 在氮气氛围的 DMF 溶液中的电化学性质

配合物	还原电势/(V 相对 SCE)	
	$\text{Co}^{\text{II/I}}$	配体
1	-1.05	-1.65, -1.75,
2	-1.10	-1.60, -1.80,
3	-1.07	-1.85

从图 2 可以看出, 向待测溶液中通 CO_2 至饱和时, 归属于 $\text{Co}^{\text{II/I}}$ 的氧化还原峰没有受到影响, 峰的强度和位置均未发生变化, 但在第一个还原峰后能明显观察到电流密度增加的趋势, 说明当 Co^{I} 中间体生成以后有电催化反应发生. 其中配合物 1 的电催化起始电位 $E_{\text{onset}} = -1.55 \text{ V}$ (相对于 SCE), 在 -1.75 V (相对于 SCE) 的电压下其催化电流密度(i_{cat})可以达到 $0.58 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($i_{\text{cat}}/i_p = 4.8$, i_p 为 $\text{Co}^{\text{II/I}}$ 的还原峰电流密度)(图 2(b)). 与配合物 1 相比, 配合物 2 ($i_{\text{cat}}/i_p = 5.9$)和配合物 3 ($i_{\text{cat}}/i_p = 6.8$)的电催化起始电位略向负方向移动, 分别为 -1.65 、 -1.70 V (相对于 SCE)(图 2(c)).

目前有研究报道^[19-21], 在电催化还原 CO_2 有机体系中加入适量水可以加快反应速率, 提高电还原 CO_2 产物的选择性, 因此研究了水对当前催化体系的影响. 在 CO_2 气氛的配合物 1 的 DMF 溶液中添加 10% H_2O (V/V), 其催化电流增加到 $0.67 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($i_{\text{cat}}/i_p = 5.6$), 此外电催化起始电位也向正方向移动了 110 mV, 说明其过电位减少. 当向该体系中继续通 30 min 氮气来除去原体系中含有的 CO_2 后, CO_2 还原峰随之消失. 配合物 1 的循环伏安曲线与在干燥的氮气氛围的 DMF 溶液中一样, 表明只有在 CO_2 存在时才有催化行为发生, 且没有电催化还原 H_2O 反应的发生. 在 CO_2 饱和的 $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 混合溶液中, 配合物 2 和配合物 3 也表现出相似的电催化现象, i_{cat}/i_p 分别上升到 7.5 和 8.1 (图 2(c)和(d)). 以上结果表明, 对于以钴(II)席夫碱为催化剂的电催化还原 CO_2 体系, 添加 H_2O 到其体系中, 有利于 CO_2 还原反应的进行. 接着, 用控制电位电解法研究配合物 1~3, 分别研究在无水 and 含 10% H_2O 的 CO_2 饱和 DMF 溶液中其所表现出来的

催化活性、稳定性和催化产物选择性. 在电解实验中, 选用面积为 1.0 cm^2 的玻碳棒作为工作电极, 电解液体积为 0.5 mL , 配合物浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 用 nafion 膜将电解池中的工作电极和对电极隔开, 在实验开始前先对体系溶液通 30 min CO_2 . 首先选用配合物 3 作为催化剂, DMF 溶液作为电解液, 电解所使用的电压为第二个还原峰所对应的还原电位($E_{\text{cat}}=-1.75\text{ V}$ (相对于 SCE))(图 4).



1.0 cm^2 玻碳棒为工作电极, $E_{\text{cat}}=-1.75\text{ V}$ 相对于 SCE.

图4 在 CO_2 氛围的 DMF 溶液中进行的控制电位电解实验

由图4可以看出, 该催化体系在电解时电流密度约为 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而且能够稳定维持最少 4 h. 当电解实验结束后, 利用气相色谱对体系的气态产物进行定量分析, CO_2 的主要还原产物是 CO, 4 h 后催化转化数为 4, 而法拉第效率接近 68.5%. 在不含 CO_2 或催化剂的体系中进行控制实验, 结果发现, 在相同外加电压条件下没有 CO 产生, 这说明催化剂和 CO_2 都是 CO_2 还原反应不可或缺的条件. 在上述体系中添加 10% H_2O 后进行相同的电解实验, 结果发现, CO_2 转化为 CO 的法拉第效率提高到了 85.4%, 同时在催化过程中检测到少量的 H_2 . 利用液相色谱没有检测到液体还原产物, 如甲醇或甲酸, 说明当前的催化体系有着优异的催化还原产物选择性.

为了研究席夫碱配体的电子效应对催化活性的影响, 我们研究了配合物 1 和配合物 2 的催化活性, 结果见表 2. 从表 2 可以看出, 配合物 2 和配合物 1 的催化表现类似, 但配合物 2 法拉第效率低于配合物 1.

由于均相催化体系会受制于反应底物扩散和催化反应动力学缓慢等因素, 而且催化过程中只

表2 配合物 1~3 的催化活性⁽¹⁾

配合物	外加电压/V	法拉第效率/%	
		CO	$\text{CO}^{(2)}$
1	-1.70	41.2	60.8
2	-1.80	48.7	72.3
3	-1.75	68.5	85.4

注: ⁽¹⁾电解实验中, 电解液体积为 0.5 mL , 配合物浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 1.0 cm^2 的玻碳棒作为工作电极, 用 nafion 膜将电解池中的工作电极和对电极隔开, 在实验开始前先对体系溶液中通 30 min CO_2 .

⁽²⁾催化反应在 DMF+10% H_2O 的混合溶液中进行.

有很小比例的催化剂可以与电极接触, 导致催化剂在催化过程中催化转化数往往比较低. 因此在纯动力学条件下(此时电流只受溶液中的催化步骤影响), 通过计算配合物 1~3 的催化速率常数 k_{obs} (s^{-1})可间接评估催化剂的催化活性^[22]. k_{obs} 值可以通过 Randles-Sevcik 公式计算:

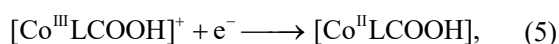
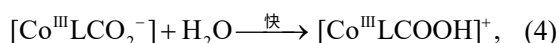
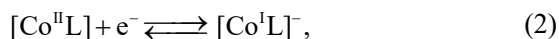
$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_p} = \frac{n}{0.4463} \sqrt{\frac{RTk_{\text{obs}}}{Fv}}, \quad (1)$$

式中: n 代表催化过程中的电子转移数(当 CO_2 还原为 CO 时 n 的值为 2); R 代表气体常数; T 代表反应温度, K; v 代表扫描速率, $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

当扫描速率大于 $5\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 所对应的 i_{cat} 与扫描速率不成线性关系, 说明催化过程不受扩散控制(纯动力学条件). 由式(1)计算所得的各个配合物的 k_{obs} 变化趋势与其各自的法拉第效率趋势相同, 配合物 3 在 CO_2 饱和的 DMF 溶液中表现出最高的催化活性, i_{cat}/i_p 值为 8.0, 与之对应的 k_{obs} 为 620 s^{-1} , 配合物 1、配合物 2 的 k_{obs} 值分别为 380、 490 s^{-1} .

基于钴(II)席夫碱配合物优异的电催化还原 CO_2 活性, 我们尝试研究其催化机理. Pearce 等^[14]报道 Co(II) salen (salen=N,N'-双(水杨醛)-1,2-乙二胺)配合物作为电催化剂还原 CO_2 制备 CO 的催化机理, 其初步研究成果表明, 若以汞电极作为工作电极, 并且存在 Li^+ , Co(I)的中间体可与 CO_2 分子偶联生成活性物质. 另有研究表明^[15], 生成的 $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{salophen})\text{Li}]$ 能够与 CO_2 相互作用, 形成头尾相接的 CO_2 二聚体前驱体, 这个前驱体可以通过 Li^+ 稳定存在^[15]. 在我们的体系中, 虽然没有加入 Li^+ , 工作电极也换成了玻碳电极, 但是文献[14-15]的报道结果对当前体系的催化机理研究仍具有参考意义. 基于以上实验结果, 我们推测其催化机理

为: 首先, Co^{II} 金属中心被可逆还原成 Co^I; 然后, 和 CO₂ 反应形成钴基羧酸中间产物(式(2)和式(3)). 接着, 该中间体与 H₂O 相互作用并质子化, 使反应速率增加(式(4)); 最后, [Co^{III}LCOOH]⁺ 被进一步还原, 产生 CO 和 OH⁻, 使催化循环回到起点(式(5)和式(6)).



3 结语

本研究合成了 3 例含不同取代基的席夫碱化合物为配体的 Co(II)配合物, 这些配合物在无水的 DMF 溶液和 H₂O/DMF 混合溶液中均表现出优异的电催化还原 CO₂ 活性; 控制实验结果表明, H₂O 的加入能够提高反应速率. 同时, 就配合物取代基的电子效应对催化活性的影响进行了研究, 结果发现, 含吸电子基团(-F)的配合物 1, 虽然表现出最小的催化起始电位, 但是其法拉第效率最低; 配合物 3 由于给电子基团(-OCH₃)的存在, 拥有最高的催化活性. 综上研究表明, 通过简单的基团修饰可以有针对性地优化配合物类催化剂的电催化还原 CO₂ 性能.

参考文献:

- [1] Benson E E, Kubiak C P, Sathrum A J, et al. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38:89-99.
- [2] Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels technological use of CO₂[J]. Chemical Reviews, 2014, 114:1709-1742.
- [3] Schwarz H A, Dodson R W. Reduction potentials of CO₂⁻ and the alcohol radicals[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93:409-414.
- [4] Fujita E. Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999(185/186):373-384.
- [5] Costentin C, Drouet S, Robert M, et al. A local proton source enhances CO₂ electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst[J]. Science, 2012, 338:90-94.
- [6] Grodkowski J, Neta P, Fujita E, et al. Reduction of cobalt and iron corroles and catalyzed reduction of CO₂[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106:4772-4778.
- [7] Fisher B J, Eisenberg R. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide by using macrocycles of nickel and cobalt[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102:7361-7363.
- [8] Froehlich J D, Kubiak C P. Homogeneous CO₂ reduction by Ni(cyclam) at a glassy carbon electrode[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51:3932-3934.
- [9] Smieja J M, Kubiak C P. Re(bipy-tBu)(CO)₃Cl-improved catalytic activity for reduction of carbon dioxide: IR-spectroelectrochemical and mechanistic studies[J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49:9283-9289.
- [10] Wang W, Hull J F, Muckerman J T, et al. Second-coordination-sphere and electronic effects enhance iridium(III)-catalyzed homogeneous hydrogenation of carbon dioxide in water near ambient temperature and pressure[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7923-7926.
- [11] Morris A J, Meyer G J, Fujita E. Molecular approaches to the photocatalytic reduction of carbon dioxide for solar fuels[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42:1983-1994.
- [12] Hawecker J, Lehn J M, Ziessel R. Photochemical and electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide mediated by (2,2'-bipyridine) (I) and related complexes as homogeneous catalysts[J]. Helvetica Chimica Acta, 1986, 69:1990-2012.
- [13] Windle C D, Perutz R N. Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2012, 256:2562-2570.
- [14] Pearce D J, Pletcher D. A study of the mechanism for the electrocatalysis of carbon dioxide reduction by nickel and cobalt square planar complexes in solution[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1986, 197:317-330.
- [15] Isse A A, Gennaro A, Vianello E. Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by [CoI(salophen)Li] [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1991, 70:197-208.
- [16] Losada J, del Peso I, Beyer L, et al. Electrocatalytic reduction of O₂ and CO₂ with electropolymerized films of polypyrrole cobalt (II) Schiff-base complexes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 398:89-93.
- [17] Isse A A, Gennaro A, Vianello E. The electrochemical

- reduction mechanism of [N,N'-1,2-phenylenebis(salicylideneiminato)]cobalt(II)[J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1993, 14:2091-2096.
- [18] Isse A A, Cennaro A, Vianello E. Electrochemical reduction of schiff base ligands H₂salen and H₂salophen[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42:2065-2071.
- [19] Thoi V S, Chang C J. Nickel N-heterocyclic carbene-pyridine complexes that exhibit selectivity for electrocatalytic reduction of carbon dioxide over water[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47:6578-6580.
- [20] Thoi V S, Kornienko N, Margarit C G, et al. Visible-light photoredox catalysis: Selective reduction of carbon dioxide to carbon monoxide by a nickel N-heterocyclic carbene-isoquinoline complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135:14413-14424.
- [21] Agarwal J, Shaw T W, Stanton C J, et al. Revealing the origin of activity in nitrogen-doped nanocarbons towards electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2014, 126: 5252-5255.
- [22] Smieja J M, Sampson M D, Grice K A, et al. Manganese as a substitute for rhenium in CO₂ reduction catalysts: The importance of acids[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52:2484-2491.

Performance study of cobalt schiff base complexes towards electrocatalytic CO₂ reduction

ZHOU Qian-qian, LI Ting-ting*, ZHENG Yue-qing

(Research Center of Applied Solid State Chemistry, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The electrocatalytic reduction of carbon dioxide to value-added chemical fuels is an important project in green and energy chemistry. In the current study, the electrocatalytic performance for CO₂ reduction driven by three mononuclear Co(II) complexes containing salophen (salophen=N,N'-bis(salicylaldehyde)-1,2-phenyldiamine) ligands with various substitutes were examined in dry organic homogeneous medium and the mixture solution containing 10% H₂O (V/V), respectively. Furthermore, the electronic effects of complexes on catalytic activities were investigated. Complex 1 with electron-withdrawing groups (-F) emerged as a catalyst with the lowest catalytic onset potential ($E_{\text{onset}}=-1.55$ V vs Ag/AgCl); whereas complex 3 with electron-donating groups (-OCH₃) had the highest catalytic activity and achieved turnover frequency and Faradaic efficiency of 620 s⁻¹ and 68.5%, respectively. The results indicated that these cobalt schiff base complexes have high activity and selectivity for the electrocatalytic reduction of CO₂ to CO, and the catalytic performances of these complexes could be rationally optimized in terms of electronic effects from their ligands.

Key words: cobalt complexes; schiff bases; electrolysis; CO₂ reduction; homogeneous system.

(责任编辑 史小丽)