

# 金属卟啉在均相 CO<sub>2</sub> 电催化还原中的研究进展

郁宗华, 陈宝通, 刘文博, 王 康

(北京科技大学 化学与生物工程学院, 北京 100083)

**摘要:**四苯基卟啉过渡金属配合物及其衍生物具有良好的均相催化 CO<sub>2</sub> 还原性能, 本研究总结了近年来金属卟啉配合物作为 CO<sub>2</sub> 还原均相电催化剂的研究进展。取代基的种类及其位置的改变能够显著影响金属卟啉在均相催化 CO<sub>2</sub> 还原的活性; 具有不同金属中心的卟啉配合物呈现出不同的催化性能; 双金属中心的卟啉配合物能够利用局部推拉机制提高反应中间体的稳定性, 进而降低催化反应的过电位; 选择合适的电解液能够对催化体系产生显著影响。此外, 指出了与卟啉分子结构类似的金属酞菁和萘菁等配合物分子具有作为 CO<sub>2</sub> 还原均相电催化剂的潜力, 为高效的 CO<sub>2</sub> 还原电催化剂的开发提供指导。

**关键词:**金属卟啉; 均相催化剂; CO<sub>2</sub> 还原; 电催化

**中图分类号:**TQ426;O643

**文献标志码:**A

## Research progress in the application of metalloporphyrins as homogeneous electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction

YU Zonghua, CHEN Baotong, LIU Wenbo, WANG Kang

(School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Tetraphenylporphyrin transition metal complexes and their derivatives have good catalytic performance for homogeneous CO<sub>2</sub> reduction. In this paper, the recent research progress in the application of metalloporphyrins as homogeneous electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction is presented. The types and positions of substituents can significantly affect the catalytic activity of metalloporphyrins for homogeneous CO<sub>2</sub> reduction. Porphyrin complexes with different metal centers exhibit different catalytic properties. Bimetallic porphyrins can improve the stability of intermediates through a local push-pull mechanism, thus reducing the overpotential. Electrolyte also has a significant impact on the catalytic system. In addition, metal phthalocyanines and naphthalocyanines with molecular structures similar to porphyrins are promising candidates for homogeneous electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction. This review can provide guidance for the further development of efficient electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction.

**Key words:** metalloporphyrin; homogeneous catalyst; CO<sub>2</sub> reduction; electrocatalysis

全球碳循环是一个封闭的系统, 目前所有化石燃料都来源于数百万年来光合作用固定的 CO<sub>2</sub>。随着人类对能源需求的增加, 消耗率与自然固定率之间的不平衡导致了两个主要问题: 大气中 CO<sub>2</sub> 浓度的上升和可提取化石燃料不可避免的下降<sup>[1-2]</sup>。过量的 CO<sub>2</sub> 排放, 导致全球变暖、海平面上升和海洋酸化等严重问题, 对人们赖以生存的自然环境造成了巨大的威胁。因此, 在全球变暖和能源危机的大背景下, 首先要减少对化石能源的依赖, 尽可能通过安全、可再生的途径获取化学品, 并通过一定的 CO<sub>2</sub> 捕集-封存技术<sup>[3]</sup>, 在一

收稿日期: 2022-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21871024)

作者简介: 郁宗华(1996—), 女, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要研究方向为卟啉酞菁电催化。

王 康(1986—), 男, 河南开封人, 副教授, 主要从事卟啉酞菁基功能材料及框架材料的合成及性质研究, 本文通信作者, E-mail: kangwang@ustb.edu.cn

定程度上缓解大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度上升问题。其中,利用 CO<sub>2</sub> 作为原料并将其转化为有附加值的化学品或燃料被认为是一条有前途和可持续的途径,不仅实现了 CO<sub>2</sub> 的利用,而且也解决了能源需求<sup>[4-6]</sup>。

激活和转化 CO<sub>2</sub> 分子的第一步是发生电子的转移(即还原过程)。然而,CO<sub>2</sub> 分子是一个高度稳定的分子,线性的 CO<sub>2</sub> 分子和弯曲的自由基阴离子之间存在较大的重组势垒<sup>[7]</sup>。因此,为了克服 CO<sub>2</sub> 还原的热力学和动力学障碍,需要设计高活性的催化剂以稳定中间过渡态。目前,人们提出了基于光催化还原、电催化还原和热催化还原等 CO<sub>2</sub> 利用技术<sup>[8-9]</sup>。其中,电催化技术可以利用可再生能源发电,通过电解装置,将电子传送到电解池中的还原型催化剂,利用电子转移还原 CO<sub>2</sub>。与其他方法相比,CO<sub>2</sub> 电催化转化可以在环境条件下进行,同时具有高度可控的反应步骤和相对较高的转化效率,并且可以由可再生能源驱动/集成到可再生能源系统中,因此在工业规模上更具优势。

催化剂是电催化系统的重要组成部分。在电场作用下,电极表面或者溶液相中的催化剂能够促进 CO<sub>2</sub> 分子发生电子转移反应。根据催化剂作用形式的不同,分为均相催化体系和非均相催化体系<sup>[10]</sup>。非均相催化剂是固定在电极表面的催化剂,能够较快地促进电子转移,提高催化位点的利用率,进而提高催化活性。而且,非均相催化剂的溶解度可以忽略,因此电解液既可以是有有机相也可以是水相。此外,非均相催化剂的分离与回收简单<sup>[11-12]</sup>。但是,非均相催化剂也面临一些挑战:相比于均相催化剂,催化效率低,反应不易控制且催化机理探究困难。而均相催化剂具有确定的分子结构,每个分子性质完全相同;每个催化剂都作为一个活性位点,可以准确评价其反应机理;催化剂溶于反应介质中,分散性好,避免了多相传质问题,催化效率高<sup>[13]</sup>。不过,均相催化剂也有一些不足。比如,均相体系需要考虑催化剂分子的溶解度。因为有些催化剂只能溶于有机溶剂,如 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)和乙腈(acetonitrile, MeCN),不经济且不环保;此外,均相催化剂在使用后不易从反应体系中分离出来,难以回收<sup>[14]</sup>。但总的来说,均相电催化仍是一种很有吸引力的方法,明确的催化结构使研究者能够建立精确的结构模型,以便更好地分析 CO<sub>2</sub> 还原过程中的多质子耦合电子转移过程,从而更好地理解 CO<sub>2</sub> 还原机制。目前,研究最多的均相催化剂主要有铑(Rh)、铱(Ir)、钌(Ru)、锇(Os)等贵金属配合物<sup>[14-16]</sup>,以及基于其他过渡金属如 Fe、Co、Ni、Zn、Mn 等的配合物<sup>[17-18]</sup>。其中,金属卟啉配合物因其独特的平面分子结构,及其外围基团的可调节性,表现出良好的均相电催化性能<sup>[19]</sup>。

本研究立足于金属卟啉配合物分子均相电催化剂,简要介绍均相电催化过程中的测试装置、测试方法以及主要评价指标,回顾该领域取得的研究进展,重点对比分析金属卟啉配合物分子催化剂应用于均相电催化还原 CO<sub>2</sub> 时的催化性能、效率以及内在的结构依赖机制,增进对该类均相催化剂活性的理解。

## 1 均相电催化的测试方法和重要评价参数

均相电催化测试中,通常使用的是两室三电极电解池。在评价金属卟啉分子催化剂活性时,需要将不同浓度的金属卟啉溶解在电解液中,测试前用氩气(Ar)或 CO<sub>2</sub> 吹扫。测试一般采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)和控制电位电解(controlled potential electrolysis, CPE)等测试方法。涉及的主要参数有:催化过电位  $\eta$ ,即催化反应的标准电位与电极电位的差值;转换频率( $T_{OF}$ ),表示单位时间内每分子催化剂生成的产物分子数;转换数( $T_{ON}$ ),表示每分子催化剂生成的产物分子数;法拉第效率( $F_E$ ),即实际生成物与理论生成物的百分比,可以用来评价催化剂的选择性,数值越接近 100%说明选择性越好。电压的单位通常采用一般氢电极(normal hydrogen electrode, NHE)、饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)、银-氯化银电极(Ag/AgCl)和二茂铁电极(Fc/Fc<sup>+</sup>)等表示。此外,根据  $\log(T_{OF}) \sim \eta$  关系可以得到催化 Tafel 图,如图 1(a)所示,一个性能优异的催化剂,通常具有更低的  $\eta$ ,更高的  $F_E$ 、以及更大的  $T_{OF0}$  或  $T_{OFmax}$ ,  $\log(T_{OF}) \sim \eta$  关系曲线位于催化 Tafel 图的左上方(图 1(b))<sup>[20]</sup>。

## 2 铁卟啉均相电催化 CO<sub>2</sub> 转化研究进展

铁卟啉是最早被应用于均相电催化 CO<sub>2</sub> 还原的金属卟啉催化剂。Hammouche 等<sup>[21]</sup>首次探究了包含

四苯基铁卟啉(FeTPP)在内的四种铁卟啉催化剂溶解在含 0.1 M 正四丁基四氟硼酸铵(tetra-*n*-butylammonium tetrafluoroborate, *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>)的 DMF 电解液中的电化学反应,并初步得出了 FeTPP 催化 CO<sub>2</sub> 还原的机理。CV 测试发现 FeTPP 中心的 Fe(II) 首先被还原为 Fe(I), 然后随着负电位的增大进一步被还原为 Fe(0)。N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 下的 CV 曲线对比表明:CO<sub>2</sub> 的引入会使 Fe(I)/Fe(0) 氧化还原峰处出现电流的激增,证明 [Fe<sup>0</sup> TPP]<sup>2-</sup> 中的 Fe(0) 具有催化 CO<sub>2</sub> 还原的活性。基于上述发现,

提出了 FeTPP 电催化 CO<sub>2</sub> 还原的可能反应机制,即 FeTPP 首先被还原为 [Fe<sup>0</sup> TPP]<sup>2-</sup>, [Fe<sup>0</sup> TPP]<sup>2-</sup> 经历了一个质子-电子协同转移过程,即 [Fe<sup>0</sup> TPP]<sup>2-</sup> 中心 Fe(0) 的电子与溶液中的质子转移给吸附的 CO<sub>2</sub> 分子,使 CO<sub>2</sub> 分子的一个 C—O 键断裂,随后再经历一次质子和电子转移后,释放出 CO。其他 3 种铁卟啉呈现相同的氧化还原过程,且 Fe<sup>I/0</sup> 氧化还原峰位出现在更正的电位下,进一步推测卟啉环附近的酰胺(NH—CO)基团的存在可以稳定催化过程中的中间体 Fe(I)CO<sup>-</sup>, 提高催化活性。铁卟啉展现出的高效催化 CO<sub>2</sub> 还原的活性和选择性也激发了研究人员通过优化铁卟啉衍生物的结构(如取代基的种类、位置等)、催化条件(如电解液的种类、质子添加剂等)以及中心金属的种类等因素,开发更有竞争力的高效催化剂。

## 2.1 周边取代基团对铁卟啉催化性能的影响

2012 年, Costentin 等<sup>[18]</sup> 提出在 FeTPP 的 meso 位苯环的 2 号和 6 号位引入羟基, 利用第二配位层提供局部质子源促进催化 CO<sub>2</sub> 还原的设想, 设计合成了 5,10,15,20-四-(2',6'-二羟基苯基)铁卟啉(FeTDHPP)。为了对比研究, 该课题组还合成了无质子源的 5,10,15,20-四-(2',6'-二甲氧基苯基)铁卟啉(FeTDMPP)。以 SCE 为参比电极, 玻碳电极为工作电极条件下, 通过 CV 测试定量比较了 1 mM 的 FeTDHPP、FeTDMPP、FeTPP 分别在含 1 M 四正丁基六氟磷酸铵(tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate, *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)的 DMF 电解液中的催化性能。结果表明, FeTDHPP 展现出比 FeTDMPP 更大的催化电流和更小的催化电位。在  $T_{OF}$  方面, FeTDHPP 催化剂的  $\log(T_{OF}) = 3.5$ , 远高于 FeTDMPP。此外, FeTDHPP 表现出远高于 FeTPP+苯酚(PhOH)体系的催化活性, 说明 FeTDHPP 的酚羟基能为催化反应提供较高的局部质子浓度, 展示出比简单增加电解液中的酸浓度(PhOH)更好地供质子性能。2014 年, Costentin 等<sup>[22]</sup> 在 FeTDHPP 基础上, 保留两个相对的苯环上的酚基, 并在其余两个 meso 位苯环上修饰氟原子, 设计合成了一种新的铁卟啉基催化剂 5,15-二-(2',6'-二羟基苯基)-10,20-二-(五氟苯基)铁卟啉。相同的实验条件下, 新型催化剂的催化电位(-1.55 V, 相对于 NHE)略高于 FeTDHPP(-1.60 V, 相对于 NHE), 而且 FCAT 表现出更大的催化电流。为了更深入的评价新型催化剂的催化效率, 还对比了两种催化剂的  $T_{OF}$  与  $\eta$  之间的关系, 在  $\eta = 0.39$  V 时, FCAT 的  $T_{OF}$  为 240 s<sup>-1</sup>, 高于 FeTDHPP 在  $\eta = 0.45$  V 时的  $T_{OF}$  (170 s<sup>-1</sup>), 说明新型催化剂的催化效率优于 FeTDHPP, 也表明氟原子的吸电子诱导作用可以进一步降低反应的活化能, 从而提高催化性能。

除了在铁卟啉的 meso 位苯环的 2/6 号位引入羟基, 其他质子给体基团(如酰胺基、氨基等)也可以实现局部高质子浓度。为了探究不同氢键基团在 CO<sub>2</sub> 电催化还原为 CO 的动力学调控中的作用, 2018 年, Sen 等<sup>[23]</sup> 以 FeTPP 为基础, 设计合成了铁卟啉 FePf、FeEs<sub>4</sub> 和 Fe(tBu)<sub>4</sub> (图 2)。以 CO<sub>2</sub> 饱和的含有 0.1 M 四正丁基高氯酸铵(tetrabutylammonium perchlorate, *n*-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)和 3 M PhOH 的 MeCN 溶液为电解液, 对 0.5 mM 的 3 种铁卟啉进行了 CV 测试。测试表明, FePf、Fe(tBu)<sub>4</sub> 和 FeEs<sub>4</sub> 的 Fe<sup>I/0</sup> 电势分别为 -1.47、-1.39 和 -1.35 V(相对于 Ag/AgCl), 且在 Fe<sup>I/0</sup> 处均呈现较大的催化电流。然而, 波峰分析(foot-of-the

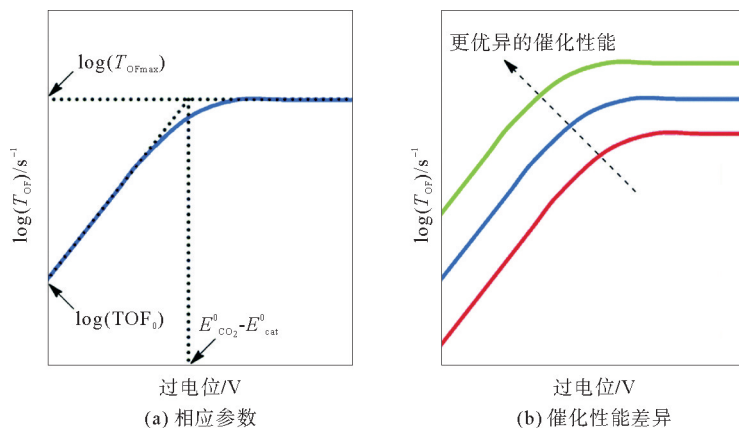


图 1 催化 Tafel 图<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Catalytic Tafel plot

wave analysis, FOWA)却显示出 FePf 的催化速率比 Fe(tBu)<sub>4</sub> 和 FeEs<sub>4</sub> 快 4 个数量级。为了深入了解氢键基团所造成的催化速率的巨大差异,通过 DFT 计算比较了 Fe(0)TPP—CO<sub>2</sub> 与 Fe(0)Pf—CO<sub>2</sub> 的加合物中 Fe—C 的距离和∠O—C—O 的差别。其中,Fe(0)TPP—CO<sub>2</sub> 中 Fe—C 键的距离为 0.2 nm,∠O—C—O 为 143°。Fe(0)Pf—CO<sub>2</sub> 中 Fe—C 键的距离为 0.195 nm,∠O—C—O 为 138.6°,在 PhOH 存在下,Fe—C 键距离则变为 0.192 nm,∠O—C—O 角度变为 135°。基于此,Sen 等提出适当的酰胺偶极子的静电作用稳定了中间体 Fe(0)Pf—CO<sub>2</sub>,使 CO<sub>2</sub> 上的电子密度增加,进一步使 Fe—C 的距离缩短,而由于三唑类化合物呈现氢键受体作用,对 CO<sub>2</sub> 活化较差,使得 Fe(tBu)<sub>4</sub> 和 FeEs<sub>4</sub> 展现出的催化活性显著差于 FePf。而在引入 PhOH 后,氢键与静电作用能够共同促进 Fe(0)—CO<sub>2</sub> 中间体的活化,提高 FePf 的催化活性。

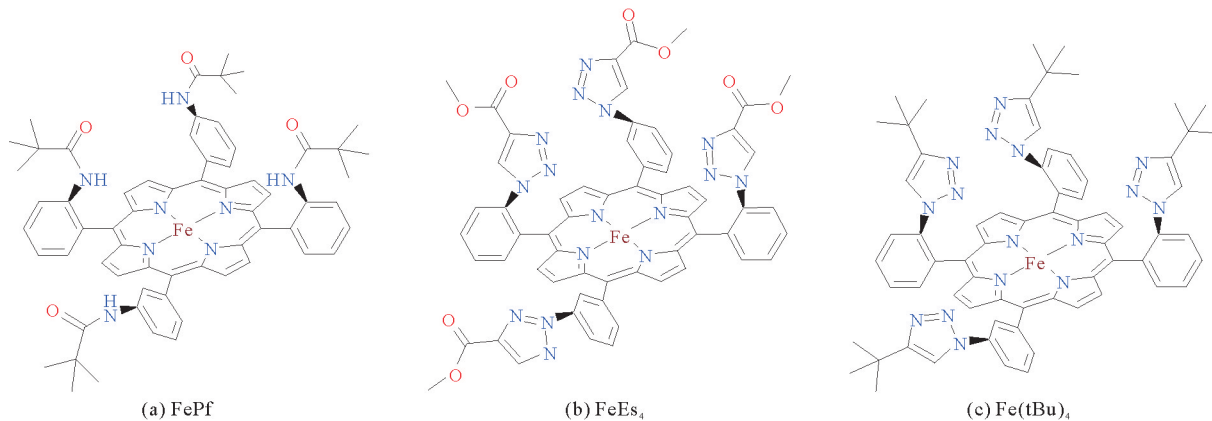


图 2 FePf、FeEs<sub>4</sub> 和 Fe(tBu)<sub>4</sub> 的结构示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 2 Schematic structures of FePf, FeEs<sub>4</sub> and Fe(tBu)<sub>4</sub>

在上述研究的基础上,2019 年,Gotico 等<sup>[24]</sup>在 FeTPP 卟啉环的外围分别引入了 4 个脲基和 4 个酰胺基作为多点氢键,合成了两种超结构铁卟啉,FeTPP-Ur 和 FeTPP-Am,如图 3 所示。在含 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 溶液中,对 1 mM 的 FeTPP-Ur、FeTPP-Am 和 FeTPP 进行了 CV 测试。与 FeTPP 和 FeTPP-Am 相比,FeTPP-Ur 的催化还原电位表现出更明显的正向移动,说明与 FeTPP-Am 衍生物相比,FeTPP-Ur 的催化作用不是简单的酰胺键的叠加。为了探究尿素基团中 NH 的氢键相互作用,Gotico 等对 FeTPP-Ur 和 FeTPP-Am 与 CO<sub>2</sub> 的加合物进行了 DFT 计算,结果显示,FeTPP-Ur 的每一个尿素臂提供两个强氢键,且

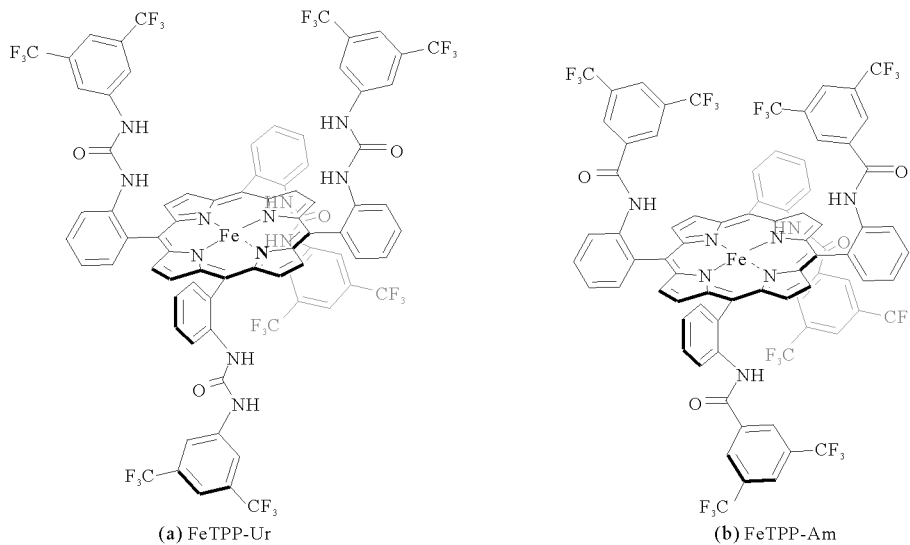


图 3 FeTPP-Ur 和 FeTPP-Am 分子结构示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 3 Schematic structures of FeTPP-Ur and FeTPP-Am<sup>[24]</sup>

H<sub>2</sub>O 的加入能够与尿素基团发挥协同作用,而 FeTPP-Am 的一个酰胺臂与 CO<sub>2</sub> 底物之间只有一个弱氢键相互作用, N(H)⋯O 之间的距离远,因此 FeTPP-Ur 展现出更加优异的电催化活性,表明构筑多点氢键是提高催化性能的有效手段。此外, Nichols 等<sup>[25]</sup> 进一步研究了酰胺基与 FeTPP 平面的相对位置对电化学 CO<sub>2</sub> 还原的性能影响,通过改变酰胺基与卟啉平面的位置,合成了酰胺基化铁卟啉的 4 种位置异构体,分别为 Fe-ortho-1-amide、Fe-para-1-amide、Fe-ortho-2-amide、Fe-para-2-amide(图 4)。在 CO<sub>2</sub> 饱和的含 0.1 M PhOH 和 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 溶液中,对 1 mM 催化剂进行了 CV 测试。测试结果表明,邻位官能化的 Fe-ortho-1-amide 和 Fe-ortho-2-amide 均表现出比非官能化的 FeTPP 和对位官能化的铁卟啉(Fe-para-1-amide 和 Fe-para-2-amide)更大的峰值电流和更强的阳极电位,而且在相同的  $\eta$  下, Fe-ortho-1-amide 和 Fe-ortho-2-amide 表现出更高的转换频率。此外, Nichols 等利用  $T_{OF\ max}$  和  $E_{cat}^0$  之间的相关性证明了邻位酰胺取代铁卟啉比对位酰胺取代铁卟啉具有更强的氢键相互作用。上述结果说明取代基的空间位置能够影响电化学 CO<sub>2</sub> 还原的催化速率,第二配位层中酰胺取代基与 FeTPP 平面相邻有利于催化活性的提高。

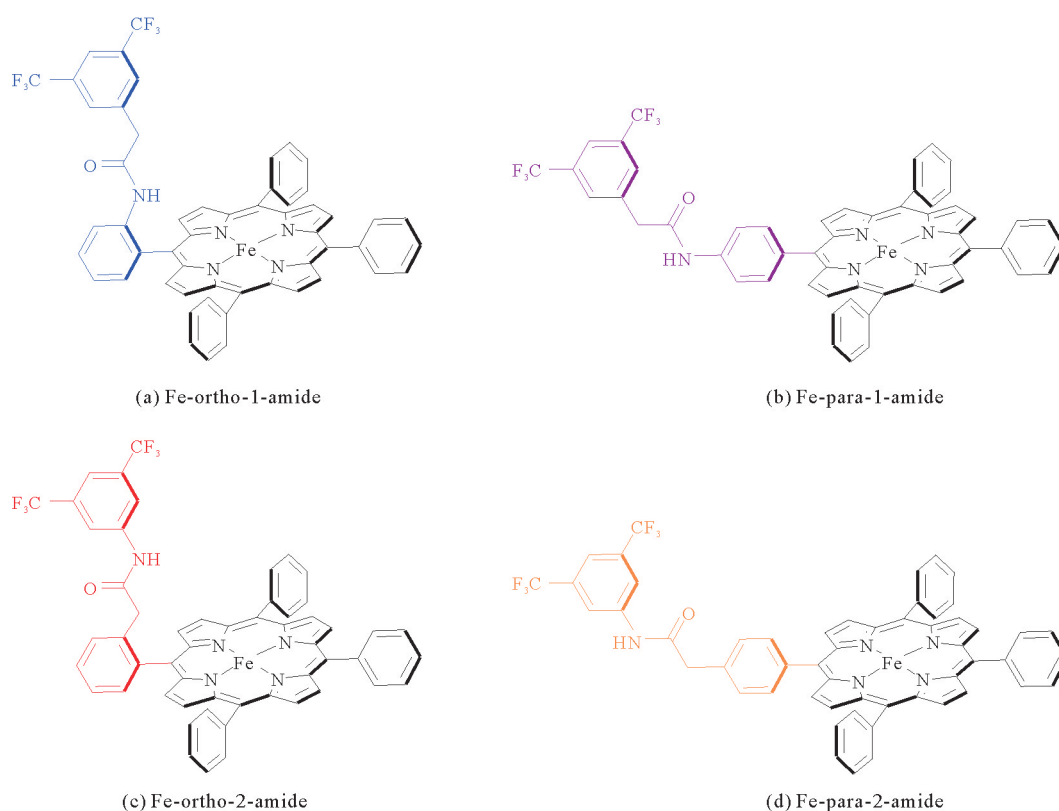


图 4 酰胺基化 FeTPP 的位置异构体<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Positional isomers of amide-functionalized FeTPP

2016 年, Ambre 等<sup>[26]</sup> 将非质子源型取代基酯基分别引入到 FeTPP 的 meso 位苯基的对位、间位和邻位,制备了 3 种铁卟啉 Fe-pE、Fe-mE 和 Fe-oE,探究酯基的修饰及其位置的改变对 CO<sub>2</sub> 还原的催化性能的影响。在 CO<sub>2</sub> 饱和的含 2 M H<sub>2</sub>O 和 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 溶液中的 CV 测试结果表明, Fe-oE 在 Fe<sup>I/0</sup> 处的催化电流最大。通过 CPE 测试进一步比较了 Fe-oE 和 Fe-mE 的催化性能,在 -1.66 V (相对于 NHE) 电压下, Fe-oE 的  $F_{E_{CO}}$  达到 98%, 远高于 Fe-mE 的  $F_{E_{CO}}$  (65%) 和 FeTPP 的  $F_{E_{CO}}$  (85%), 说明 Fe-oE 具有更高的催化选择性。为了理解催化活性的差异, Ambre 等还利用 DFT 计算了 Fe<sup>II</sup>-COOH 和 Fe<sup>I</sup>-COOH 两种状态的 C—O 键激活自由能垒 ( $G$ )。计算表明在 Fe<sup>I</sup>-COOH 中间体状态下 C—O 键裂解的势垒更低,并基于此,提出了若体系更富电子,则 C—O 键裂解的势垒更低,进而表现出更高的催化活

性。除了常见的取代基(酚类、脲类、酰胺类、酯基类等),Devi等<sup>[27]</sup>通过柔性的氧亚甲基连接剂将多个三唑基单元连接到卟啉配体上,合成了含三唑类的铁卟啉催化剂 FePEG8T(图5),能够实现CO<sub>2</sub>到CO的高效还原。以碳纤维纸作为工作电极,在Ar和CO<sub>2</sub>气氛下,Devi等将0.5 mM FePEG8T在含0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>的MeCN电解液中进行CV测试。如图6(a)所示,与Ar条件下相比,饱和CO<sub>2</sub>条件下的电流密度仅有少量增加。而当加入2.0 M H<sub>2</sub>O时,催化电流密度显著增大。这表明FePEG8T催化剂在质子条件下具有较高的CO<sub>2</sub>还原活性。此外, $i_{cat}/i_p$ 对H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O浓度的依赖性进一步证明了质子化步骤是催化CO<sub>2</sub>还原的决速步。在-2.5 V(相对于Fc/Fc<sup>+</sup>)电位下的CPE结果显示,FePEG8T的催化电流密度达到-17 mA/cm<sup>2</sup>时, $F_E$ 达到95%。从Tafel图(图6(b))可以看出,FePEG8T的 $T_{OF,max}$ 达到 $5.5 \times 10^4 s^{-1}$ ,在高过电位和低过电位下,FePEG8T催化剂的活性均能与最先进的铁催化剂相媲美。此外,与无铁中心的2HPEG8T和无三唑Fe0T相比,FePEG8T的催化电流密度显著增加,表明了铁中心和三唑单元对催化CO<sub>2</sub>还原的重要作用。

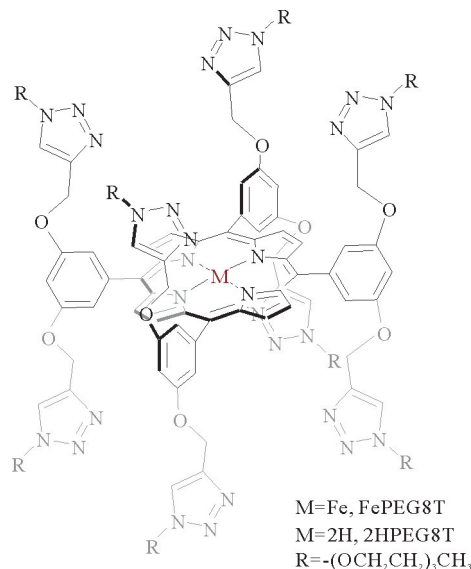


图5 FePEG8T的结构示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 5 Schematic structure of FePEG8T

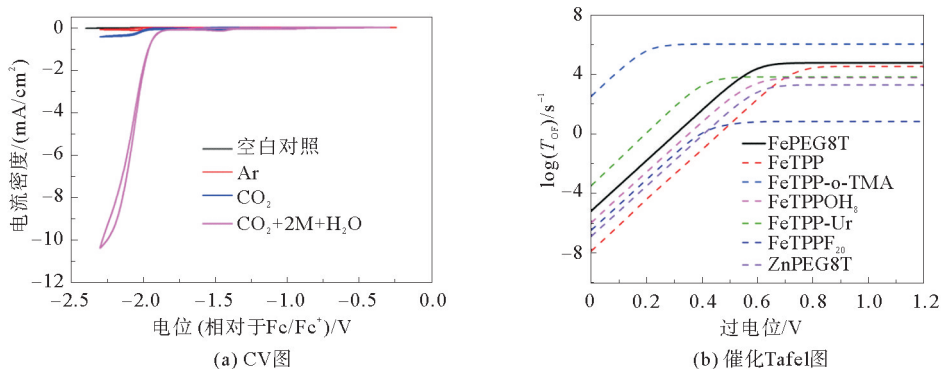


图6 FePEG8T的电催化活性<sup>[27]</sup>

Fig. 6 Catalytic properties of FePEG8T

大 $\pi$ 共轭结构取代基的引入不仅可以改变分子催化剂的电子结构,还可以提供疏水性,有利于在活性中心附近积聚CO<sub>2</sub>分子。例如Okabe等<sup>[28]</sup>合成了一系列在meso位有大 $\pi$ 共轭基团取代的卟啉,5,10,15,20-四(苊-1-基)铁卟啉(Fe-Py)、5,10,15,20-四(苯基)铁卟啉(FeTPP)和5,10,15,20-四(4-(苊-1-基)苯基)铁卟啉(Fe-PPy)。在含0.1 M n-Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>的DMF溶液中,Okabe等对1.0 mM的以上3种铁卟啉配合物进行了CV测试。结果表明,在Ar条件下,FeTPP、Fe-Py与Fe-PPy均表现出可逆的氧化还原波。在CO<sub>2</sub>气氛下,Fe-Py和Fe-PPy均表现出比FeTPP更大的不可逆阴极电流,说明Fe-Py与Fe-PPy的催化活性高于FeTPP。Okabe等进一步通过CPE测试对比了Fe-Py和FeTPP的催化性能,结果显示,在-2.2 V(相对于Fc/Fc<sup>+</sup>)电压下,经过1 h的电解反应,Fe-Py和FeTPP的CO析出量分别达到2 978和1 999  $\mu$ L,对应的 $T_{OF}$ 值分别为120和60  $s^{-1}$ ,对应的 $T_{ON}$ 值分别为 $4.3 \times 10^5$ 和 $2.2 \times 10^5$ 。表明Fe-Py具有更高的催化反应速率和催化活性,也说明引入 $\pi$ 共轭取代基能够提高催化反应性能。

继 Okabe 等<sup>[28]</sup>对  $\pi$  共轭取代铁卟啉配合物的探究之后,2019 年,Koenig 等<sup>[29]</sup>将苯取代改为噻吩取代,设计了铁(III)四(2-噻吩基)卟啉(FeTThP)和铁(III)四(5-甲基-2-噻吩基)卟啉(FeTThMeP),并与 FeTPP 的电化学性能进行了对比。首先将 1 mM 催化剂在含 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 溶液中进行 CV 测试。测试结果表明,FeTThP、FeTThMeP 和 FeTPP 的第三可逆氧化还原半波电位分别为 -2.02、-2.03 和 -2.18 V(相对于 Fc/Fc<sup>+</sup>),其中,FeTThP 和 FeTThMeP 的催化电位较 FeTPP 正移了约 150 mV。这意味着 FeTThP 和 FeTThMeP 能够在更低的  $\eta$  下进行 CO<sub>2</sub> 的催化还原。催化 Tafel 图进一步说明了噻吩基卟啉能够在较低的  $\eta$  下获得较高的  $T_{\text{OF}}$ ,从而以更少的能量输入实现高效的 CO<sub>2</sub> 还原。此外,Koenig 等在含 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 和 2,2,2-三氟乙醇(TFE)的 DMF 溶液中,对 0.5 mM 催化剂进行了 5 h 的 CPE 测试,测试结果表明,FeTThP 的  $F_{\text{E,CO}}$  为 (54±1)%, $T_{\text{ON,CO}}$  为 17±1,FeTThMeP 的  $F_{\text{E,CO}}$  为 (63±8)%, $T_{\text{ON,CO}}$  = 17±3,均与 FeTPP 的结果相近( $F_{\text{E,CO}}$  为 (60±7)%, $T_{\text{ON,CO}}$  为 23±2)。该研究说明了噻吩环能够通过扩展分子的  $\pi$  共轭电子结构,使催化剂在较低过电位下实现与 FeTPP 相媲美的性能。

## 2.2 卟啉二聚体结构对催化性能的影响

2015 年,Mohamed 等<sup>[30]</sup>从一氧化碳脱氢酶中获得生物灵感,以 FeTPP 为基准,利用双核配合物的局部推拉机制,合成了铁四苯基卟啉二聚体(*o*-Fe<sub>2</sub>DTTP)和 1,3-苯基桥联铁四苯基卟啉二聚体(*m*-Fe<sub>2</sub>DTTP)(图 7)。在含 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 和 10% H<sub>2</sub>O 的 DMF 电解液中的 CV 测试结果表明,在饱和 CO<sub>2</sub> 条件下,*o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 在 -1.8 V,相对于 NHE 下的催化电流(*i*)与第一还原峰值电流(*i<sub>p</sub>*)比值(*i*/*i<sub>p</sub>*)达到 200,远大于 *m*-Fe<sub>2</sub>DTTP 和 FeTPP 的电流响应(*i*/*i<sub>p</sub>* 分别为 36、35)。说明了 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 催化活性明显优于 *m*-Fe<sub>2</sub>DTTP 和 FeTPP。此外,Mohamed 等还在 -1.35 V(相对于 NHE)的电压下对 0.5 mM 的 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 进行了 10 h 的 CPE 测试。结果显示 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 具有 1.15 mA/cm<sup>2</sup> 的平均电流密度,并且 10 h 内没有下降。计算得出  $T_{\text{ON}}$  和  $T_{\text{OF}}$  的值分别为  $1.54 \times 10^8$  和  $4\ 300\ \text{s}^{-1}$ ,CO 的  $F_{\text{E}}$  达到 95%,说明 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 表现出良好的催化选择性和稳定性。基于此,文献[30]认为 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 二聚体高催化活性与其分子内适合的 Fe—Fe 间分离距离有关。*o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 二聚体中 Fe—Fe 之间分离范围为 0.34~0.40 nm,可以容纳长度为 0.23 nm 的线性 CO<sub>2</sub> 分子。该 Fe—Fe 分离距离可以使 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 二聚体中的一个铁中心充当 Lewis 碱,将电子对推送到配位的 CO<sub>2</sub> 分子上,另一个铁中心充当 Lewis 酸,促进 C—O 键的裂解并进一步促使 CO 的形成,二者的协同作用使催化剂呈现出更高的催化活性。而 *m*-Fe<sub>2</sub>DTTP 的分离距离远大于 0.40 nm,不利于两个金属间产生协同效应,其催化活性与单金属分子 FeTPP 相当。

虽然 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 铁卟啉二聚体呈现出高活性、高选择性和高稳定性,但其过电位仍然较高( $\eta=0.66\ \text{V}$ )。为进一步降低过电位,2016 年,Zahran 等<sup>[31]</sup>在合成 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP 的基础上,将吸/给电子基团引入卟啉环 meso 位苯环上,制备 6 种铁卟啉二聚体化合物,如图 8。基于 FeTPP 的氧化还原机制,将铁卟啉二聚体的 Fe 中心归因于连续 3 次的 2e<sup>-</sup> 还原/氧化过程,并对 0.5 mM 的 6 种铁卟啉二聚体在含 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 和 10% H<sub>2</sub>O 的 DMF 电解液中进行了 CV 测试。在 Ar 条件下,Fe<sup>I</sup>Fe<sup>0</sup> 氧化还原偶联电位处出现催化电流,表明电化学生成了 Fe<sup>I</sup> 和 Fe<sup>0</sup> 中间状态。在饱和 CO<sub>2</sub> 下,这些铁卟啉二聚体在 Fe<sup>I</sup>Fe<sup>0</sup> 处均表现较大的催化电流(图 9(a)),说明 6 种铁卟啉二聚体均能够促进 CO<sub>2</sub> 的电催化还原。从 Tafel 图(图 9(b))中可以看出,这些铁卟啉二聚体均表现出相似的催化性能,但增加铁卟啉二聚体卟啉环上的吸电子取代基,会使催化反应的  $\eta$  降低。例如,全氟苯基(吸电子基团)取代的 Fe<sub>2</sub>DTPFP 的比均三烷(供电子基团)取代的 Fe<sub>2</sub>DTMP 的  $\eta$  减小约 0.3 V。这些结果表明,铁卟啉二聚体能够通过取代基的改变实现对电子结构的调控,进而高效、低能耗的催化 CO<sub>2</sub> 还原。

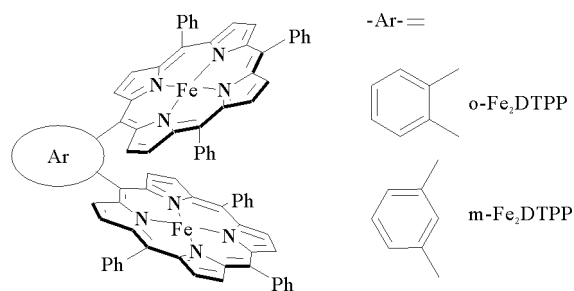


图 7 *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP、*m*-Fe<sub>2</sub>DTP 的结构示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 7 Schematic structures of *o*-Fe<sub>2</sub>DTTP and *m*-Fe<sub>2</sub>DTTP

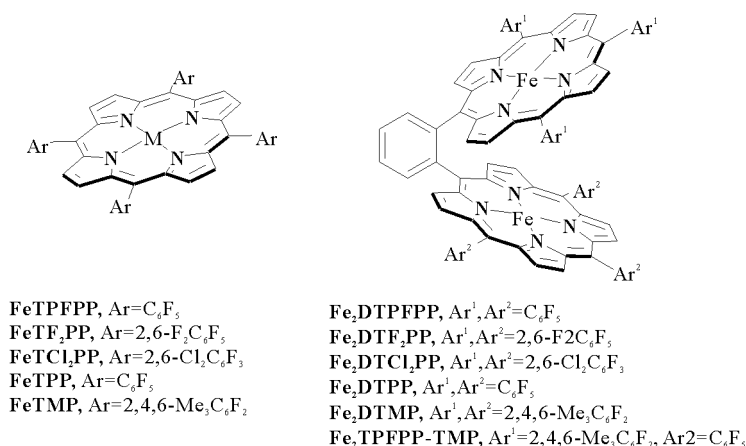


图8 6种铁卟啉二聚体及其相应单体的结构示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 8 Schematic structures of the six Fe porphyrin dimers and their corresponding monomers

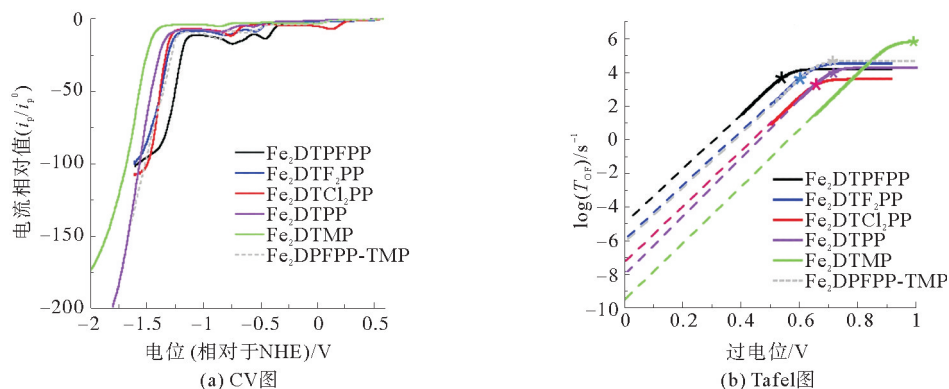


图9 在饱和CO<sub>2</sub>条件下,6种Fe卟啉二聚体的电催化性能<sup>[31]</sup>

Fig. 9 Catalytic properties of the six Fe porphyrin dimers under CO<sub>2</sub>-saturated condition

综上所述,FeTPP及其衍生物是均相电催化CO<sub>2</sub>制备CO过程中具有较高催化活性的催化剂,通过对其取代基种类和位置的改变,能够提高催化CO<sub>2</sub>还原的活性和选择性。比如,酚基的引入有助于质子转移到中心金属,实现比FeTPP直接添加质子源更高的局部质子浓度,同时能够通过构成氢键稳定催化还原过程中的中间体。氟原子的引入则有效降低了催化 $\eta$ 。酰胺键不仅能够利用偶极子的静电作用使CO<sub>2</sub>上的电子密度增加,还可以作为氢键供体来稳定中间产物。而二聚体则利用局部推拉机制提高了催化剂的性能和稳定性,促进了C—O键的裂解和CO的形成。 $\pi$ 共轭取代基的引入则通过扩展 $\pi$ 共轭稳定LUMO能级,从而以更少的能量输入实现高效的CO<sub>2</sub>还原。较大的共轭体系还可以为CO<sub>2</sub>分子的聚集提供疏水空间,有助于在活性中心附近积聚CO<sub>2</sub>分子,进而提高催化活性。不同位置的取代基对CO<sub>2</sub>还原的影响也不同,FeTPP中的邻位取代基显示出更大的催化CO<sub>2</sub>还原优势,比如,具有邻位酰胺基团的Fe-ortho-1-amide、Fe-ortho-2-amide,以及具有邻位酯基的Fe-oE均较其他位置的催化剂具有更高的催化活性。

### 2.3 电解液种类对催化性能的影响

1994年,Bhugun等<sup>[32]</sup>基于Lewis酸对催化效率的改善,探究了Brønsted酸三氟乙醇(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)的加入对反应体系的催化效率和选择性的影响。1 mM FeTPP在含0.1 M四乙基高氯酸铵(tetraethylammonium perchlorate, Et<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>)的DMF电解液中的CV结果显示,CO<sub>2</sub>条件下的电流(*i<sub>p</sub>*)和无CO<sub>2</sub>条件下的电流(*i<sub>p</sub><sup>0</sup>*)之比(*i<sub>p</sub>*/*i<sub>p</sub><sup>0</sup>*)随CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH的增加而增大。添加0.78 M CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH时,*i<sub>p</sub>*/*i<sub>p</sub><sup>0</sup>*值由1.8增加到



81,同时,Fe<sup>V/0</sup>处电流大幅度增加,催化作用明显增强,继续增加 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 使其浓度达到 1.47 M 时, $i_p/i_p^0$  值进一步达到了 131,氧化还原波呈现不可逆的增加。此外,在 -1.70 V(相对于 SCE)下对 FeTPP 进行了 CPE 测试,结果表明,在 0.55 M 和 1.35 M 的 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 条件下, $F_{E_{CO}}$  均超过 94%,而且  $T_{ON}$  达到 40 h<sup>-1</sup>。这些结果说明在均相反应体系中加入 Brønsted 酸能够显著提高催化活性并且能够实现良好的 CO 选择性。2018 年,Sinha 等<sup>[33]</sup>以含酚质子的 5-(2-羟基苯基)-10,15,20-三苯基铁卟啉(ClFeTPOH)为例,对比了 ClFeTPOH 在含 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 和 MeCN 溶液中的 CV。结果显示,与 Ar 条件下相比,ClFeTPOH 在 CO<sub>2</sub> 饱和的 MeCN 溶液中的催化电流显著增加(约 20 倍),并且在添加弱酸(+1 M H<sub>2</sub>O)条件下催化电流增大到 Ar 条件下的近 60 倍,呈现出比在 DMF 溶液中更优异的催化活性。此外,CPE 实验显示了 ClFeTPOH 在 MeCN 中具有良好的稳定性,在 -2.3 V(相对于 Fc/Fc<sup>+</sup>)下的  $F_{E_{CO}}$  达到 96%, $\log(T_{OF}) = 3.7 s^{-1}$ 。而在 DMF 溶液中,ClFeTPOH 的催化电流增加较少, $T_{OF}$  也仅为  $1.3 \times 10^2 s^{-1}$ 。为了解 ClFeTPOH 在 MeCN 和 DMF 中呈现不同电化学活性的原因,Sinha 等从氢键性质考虑,通过氢键酸度( $\alpha_2^H$ )和碱性( $\beta_2^H$ )对比,发现 MeCN 是一个中等的氢键受体和一个弱的氢键供体,初步推测出 ClFeTPOH 能够利用 MeCN 的氢键供体作用协同稳定还原中间体,而 DMF 作为强氢键受体,不利于中间体的稳定,使得同一种催化剂在 MeCN 和 DMF 中的催化效率不同。进一步说明了溶剂能够通过影响中间体的稳定性来影响反应活性,也为进一步提高铁卟啉催化活性提供了思路。

2019 年,为进一步探究电解液的选择对催化效率的影响,Zhao 等<sup>[34]</sup>以 PhOH 为质子源,在以玻碳电极为工作电极、石墨电极为对电极的条件下,研究了全氟取代铁卟啉(FeTPPF<sub>20</sub>)在 MeCN、苯甲腈、DMF 和四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)等多种有机溶剂中的 CO<sub>2</sub> 还原的催化活性。CV 结果表明,在 CO<sub>2</sub> 饱和的含 0.5 M PhOH 的 MeCN 溶剂中,FeTPPF<sub>20</sub> 呈现最大的催化电流,其他溶剂在相同电位下的催化电流较小,说明在 MeCN 溶液中,FeTPPF<sub>20</sub> 对 CO<sub>2</sub> 的电催化活性很高,而在 PC、DMF、THF 和苯甲腈中的活性很低。但是,Zhao 等未能对电催化活性的差异性进行充分的解释,因此有必要对均相催化反应过程中的溶剂效应进行更深入的机理研究。同年,Margarit 等<sup>[35]</sup>发现叔胺能够促进 FeTPP 电催化还原 CO<sub>2</sub> 制甲酸盐。在烘箱干燥的定制玻璃池中,将 FeTPP 在含 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 电解液溶液中分别用奎宁、三乙胺(Triethylamine, NEt<sub>3</sub>)和 N,N-二异丙基乙胺(N,N-Diisopropylethylamine, N-iPr<sub>2</sub>Et)进行滴定,CV 结果显示,在含有 FeTPP 和 40 mM 正丙醇(n-propanol, PrOH)溶液中,仅添加 2 mM 奎宁,CO<sub>2</sub> 条件下的催化电流( $i_{pl}$ )与无 CO<sub>2</sub> 条件下 Fe<sup>III</sup> 的峰值电流( $i_{Fe}^0$ )的比值( $i_{pl}/i_{Fe}^0$ )增加到 15,而当添加的奎宁达到 40 mM 时, $i_{pl}/i_{Fe}^0$  达到 50。对于 NEt<sub>3</sub>,也得到了类似的结果。而添加 N-iPr<sub>2</sub>Et 对催化电流的增加较少。这说明奎宁和 NEt<sub>3</sub> 均起到了较明显的促进催化的作用,N-iPr<sub>2</sub>Et 促进催化的作用不明显。此外,在 -2.4 V(相对于 Fc/Fc<sup>+</sup>)的外加电位下对以上 3 个体系进行 CPE 测试,结果表明,添加奎宁和 NEt<sub>3</sub> 条件下的甲酸盐  $F_E$  分别为 68% 和 72%,呈现出良好的甲酸盐选择性,而添加 N-iPr<sub>2</sub>Et 条件下甲酸盐的  $F_E$  仅为 21%。以上结果表明,叔胺的碱性越大,催化活性及甲酸盐选择性越高。Margarit 等推测 FeTPP 首先通过胺预先形成的瞬时氨基甲酸酯来激活 CO<sub>2</sub>,以增强 Fe(0)TPP 的反应活性,然后通过胺的配位增加铁中心的亲核性来进一步增强其与 CO<sub>2</sub> 的结合,促进中心 C 原子的质子化,并通过反式配体效应激活 Fe—C 键,协助甲酸盐的解离。该研究为 CO<sub>2</sub> 到甲酸盐转化机制开辟了道路。

2016 年,Choi 等<sup>[36]</sup>在探究 Fe<sup>III</sup> TPPCl 催化还原过程中发现,咪唑基离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate,[BMIM]BF<sub>4</sub>)在催化 CO<sub>2</sub> 均相还原制 CO 过程中能够起到助催化剂的作用。在 Ar 或 CO<sub>2</sub> 条件下,对 0.5 mM Fe<sup>III</sup> TPPCl 在含有 TFE 和/或[BMIM]BF<sub>4</sub> 的 DMF 溶液(+0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)中进行 CV 测试。Ar 条件下的 CV 表明,与仅加入 TFE 相比,同时加入 TFE 和[BMIM]BF<sub>4</sub> 时,Fe<sup>V/0</sup> 处的电流显著增加,其电位也从 -1.59 V 增大到 -1.40 V,表明[BMIM]BF<sub>4</sub> 能够促进 Fe<sup>III</sup> TPPCl 的还原。在饱和 CO<sub>2</sub> 条件下,仅添加 TFE 或[BMIM]BF<sub>4</sub> 时催化电流并无明显增加。而同时加入 TFE 和[BMIM]BF<sub>4</sub> 时,还原电流显著增大,且电位呈现明显正移,Fe<sup>III/II</sup> 还原电位较仅加入 TFE 时正向移动了 50 mV,Fe<sup>V/0</sup> 电位正向移动了约 190 mV。这些结果说明 TFE 和[BMIM]BF<sub>4</sub> 的结合能够使催化电流增大,并起到降低催化还原电位的作用。

总之,通过改变催化条件也能够获得更有竞争力的催化体系,比如 MeCN 的加入能够稳定还原中间体,胺的加入则能够增加加合物中 CO<sub>2</sub> 的碱度,促进 CO<sub>2</sub> 质子化。离子液体中的[BMIM]BF<sub>4</sub> 的咪唑基团能够与催化中间产物产生静电相互作用,使配合物更稳定,从而降低过电位,提高催化活性。

### 3 其他金属卟啉均相电催化 CO<sub>2</sub> 转化研究进展

2019 年,Abdinejad 等<sup>[37]</sup>对比了不同数量的氨基取代对 Fe、Co 卟啉单体催化活性的影响。将 0.01 mM 的上述卟啉化合物在含 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 溶液中进行了 CV 测试。结果显示,具有单取代氨基的 Fe、Co 卟啉的催化性能最好,且 T<sub>ON</sub> 和 T<sub>OF</sub> 更高,而随氨基数量的增加催化电流会显著降低。基于此,Abdinejad 等认为与其他氨基卟啉衍生物相比,单氨基取代卟啉的给/吸电子效应在 CO<sub>2</sub> 还原过程中更为平衡,导致其相对较高的催化活性。除了对 Fe 卟啉和 Co 卟啉均相催化的研究,2020 年,Lashgari 等<sup>[38]</sup>合成了具有柔性三唑单元取代的 Zn 卟啉配合物 ZnPor8T、无中心金属 Zn 的 2HPor8T 以及无三唑的 ZnPor0T (图 10),以碳纤维纸为工作电极,对 0.5 mM 催化剂在含 2 M H<sub>2</sub>O 和 0.1 M n-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 的 DMF 电解液中进行了 CV 测试。与 Ar 条件下相比,CO<sub>2</sub> 条件下的 3 种催化体系均显示出氧化还原电流的显著增加。而 CPE 测试结果显示(图 11),与无三唑取代的 ZnPor0T 和无中心金属 Zn 的 2HPor8T 相比,ZnPor8T 具有更高的电流密度和 F<sub>FeCO</sub>,在 -2.4 V(相对于 Fc/Fc<sup>+</sup>)电位下,电流密度达到 6.2 mA/cm<sup>2</sup>,F<sub>FeCO</sub> 达到 99%,证明了中心金属 Zn 和三唑单元均能够提高电催化 CO<sub>2</sub> 的还原活性。Lashgari 课题组<sup>[39]</sup>还对含有不同数量三唑单元和位置异构的 ZnPor8T 类似物进行了系统研究,结果显示具有较多三唑单元数量的催化剂具有更高的 CO 选择性,并揭示了三唑单元能够利用协同作用稳定 CO<sub>2</sub> 与催化剂的加合物,进而提高催化效率。在三唑数目的研究基础上,该课题组<sup>[39]</sup>又探究了构象对锌卟啉的影响,合成了具有两个三唑基的构象异构体(ZnP2T-αα 和 ZnP2T-αβ),发现取代基的构象不同也会使金属卟啉呈现不同的催化活性。

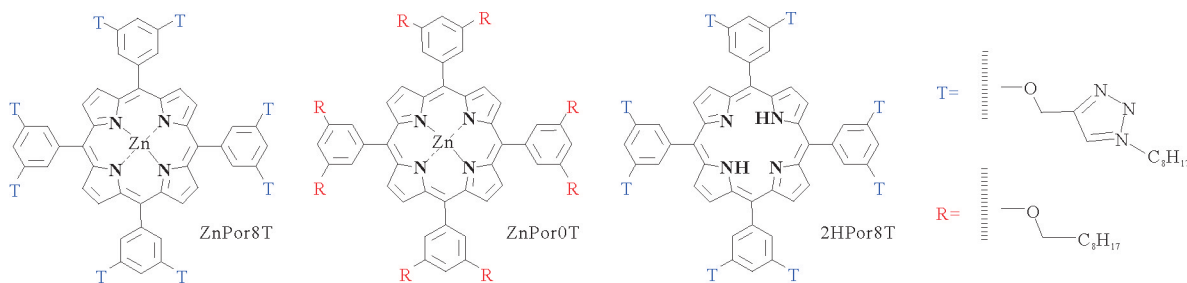


图 10 ZnPor8T、ZnPor0T、2HPor8T 分子结构示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 10 Schematic structures of ZnPor8T, ZnPor0T, and 2HPor8T

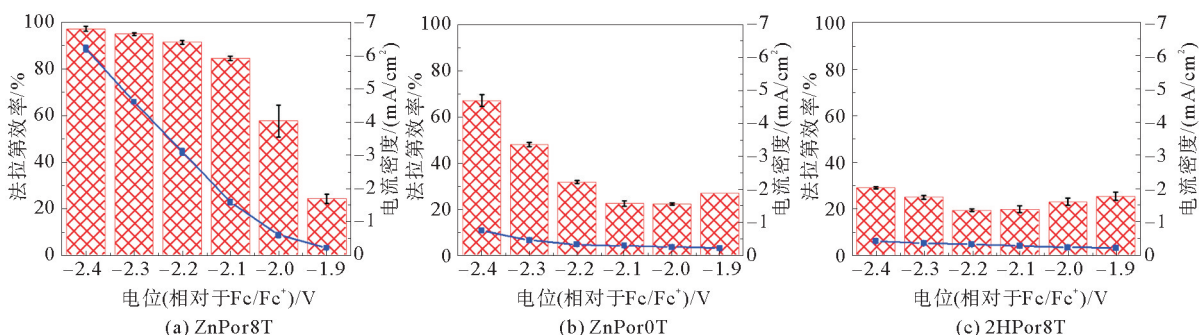


图 11 在不同电位下的 F<sub>FeCO</sub> 和电流密度<sup>[38]</sup>

Fig. 11 CO Faradaic efficiencies and current densities at various potentials

2020年, Abdinejad等<sup>[40]</sup>又对镍卟啉进行了研究,合成了两种氮杂环亚胺取代的镍卟啉(Ni-TPP-NiItBu和Ni-TPP-adj(NiItBu)<sub>2</sub>),并在饱和CO<sub>2</sub>条件下对0.01 mM催化剂进行了CV测试。与不带取代基的四苯基镍卟啉(NiTPP)相比, Ni-TPP-NiItBu和Ni-TPP-adj(NiItBu)<sub>2</sub>在Ni<sup>I/0</sup>处的催化电流显著增大,说明具有富电子取代基的镍卟啉具有更高的CO<sub>2</sub>还原活性。此外, -1.1 V(相对于NHE)处的CPE测试表明,与Ni-TPP-NiItBu( $F_{\text{E}_{\text{CO}}}$ : 58%,  $j_{\text{CO}}$ : -1.27 mA/cm<sup>2</sup>)和NiTPP( $F_{\text{E}_{\text{CO}}}$ : 29%,  $j_{\text{CO}}$ : -0.73 mA/cm<sup>2</sup>)相比, Ni-TPP-adj(NiItBu)<sub>2</sub>具有最高的CO选择性( $F_{\text{E}_{\text{CO}}}$ : 62%)和电流密度( $j_{\text{CO}}$ : -2.11 mA/cm<sup>2</sup>)。这些结果说明镍卟啉也能够实现良好的CO<sub>2</sub>还原催化活性。

#### 4 总结和展望

总结了金属卟啉配合物分子作为CO<sub>2</sub>还原均相电催化剂的研究进展。其中,铁卟啉是该领域目前研究最为广泛的一类分子, FeTPP及其衍生物的取代基种类和位置的改变,能够显著影响其催化CO<sub>2</sub>还原的活性和选择性。酚基通过构成氢键稳定催化还原过程中的中间体;给/吸电子取代基的引入有效降低了催化过电位;酰胺键可以作为氢键供体稳定中间产物;二聚体利用局部推拉机制促进了C—O键的裂解和CO的形成;π共轭取代基通过扩展π共轭降低还原过电位,较大的共轭体系还可以为CO<sub>2</sub>分子的聚集提供疏水空间。不同位置的取代基对CO<sub>2</sub>还原的影响也不同,铁卟啉中的邻位取代基显示出更大的催化CO<sub>2</sub>还原的优势。此外,其他过渡金属卟啉(Co、Zn、Ni等)在CO<sub>2</sub>的转化上的研究虽然还比较少,但是同样展现了良好的应用潜力,在引入合适取代基的基础上,均能实现较好的催化性能。除了催化剂本身,通过改变电解液也能够获得更有竞争力的催化体系,比如MeCN的加入能够稳定还原中间体;胺的加入则能够增加加合物中CO<sub>2</sub>的碱度,促进CO<sub>2</sub>质子化;咪唑类离子液体能够通过静电作用降低过电位,提高催化活性。

目前对金属卟啉均相催化剂活性的认知和调控还存在一些不足之处,比如,吸电子取代基的引入,会导致活性中心的电子密度降低,催化反应虽然能够获得较低的反应η,但是电子密度降低将阻碍质子转移,进而导致T<sub>OF</sub>降低,反之亦然。又比如,溶剂的种类对催化效率有显著的影响,但是目前溶剂效应对催化活性的影响机制还不清楚。此外,有效利用原位光谱技术捕获催化过程中的活性中间体,结合理论计算,深入研究催化过程中物质转化和电子转移的机理,有助于提供功能导向的分子设计方案。此外,在金属卟啉均相催化剂的研究基础上,还需要进一步拓展研究体系。具有卟啉分子类似的四吡咯大环结构的分子同样有望成为均相CO<sub>2</sub>还原电催化剂的候选,但目前的研究还很少。比如卟啉的人工合成类似物金属酞菁和萘菁,具有更加稳定的分子结构,并能够提供更强的配体场强度,有望展现出比金属卟啉更加优异的催化活性。总之,深入理解这些电催化剂的静态和动态电子结构及其与CO<sub>2</sub>分子和还原中间体之间结合等动态过程的催化机制,对开发新型高效的CO<sub>2</sub>还原催化剂具有非常重要的意义。

#### 参考文献:

- [1] MANBECK G F, FUJITA E. A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide[J]. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2015, 19(1/2/3): 45-64.
- [2] 孙加运, 信丰鑫, 朱金山. 基于TDLAS直接吸收的CO<sub>2</sub>浓度监测技术研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2017, 36(3): 25-31.  
SUN Jiayun, XIN Fengxin, ZHU Jinshan. Study on monitoring technology of carbon dioxide concentration based on TDLAS direct absorption[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2017, 36(3): 25-31.
- [3] GOEPPERT A, CZAUN M, JONES J P, et al. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(23): 7995-8048.
- [4] FRANCKE R, SCHILLE B, ROEMELT M. Homogeneously catalyzed electroreduction of carbon dioxide: Methods, mechanisms, and catalysts[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(9): 4631-4701.
- [5] LEE J, KWON Y, MACHUNDA R L, et al. Electrocatalytic recycling of CO<sub>2</sub> and small organic molecules[J]. Chemistry: An Asian Journal, 2009, 4(10): 1516-1523.
- [6] 周威, 郭君康, 申升, 等. 光电催化二氧化碳还原研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 36(3): 71-81.

- ZHOU Wei, GUO Junkang, SHEN Sheng, et al. Progress in photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(3): 71-81.
- [7] 赵叙言, 王潇乾, 吴宇恩. 单位点催化剂在电催化 CO<sub>2</sub> 还原中的研究与进展[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(9): 1027-1039.  
ZHAO Xuyan, WANG Xiaoqian, WU Yuen. Research and development of single site catalyst in electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(9): 1027-1039.
- [8] WANG R, KAPTEIJN F, GASCON J. Engineering metal-organic frameworks for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>: A minireview[J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2019, 14(20): 3452-3461.
- [9] 王美燕, 赵素素, 刘洋洋, 等. 生物模板法制备二维多孔氧化锌纳米片及其光催化性能[J]. *山东科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 38(4): 50-57.  
WANG Meiyan, ZHAO Susu, LIU Yangyang, et al. Preparation of two-dimensional porous zinc oxide nanosheets by biotemplate method and its photocatalytic properties[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science)*, 2019, 38(4): 50-57.
- [10] WU Y, LIANG Y, WANG H. Heterogeneous molecular catalysts of metal phthalocyanines for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction reactions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(16): 3149-3159.
- [11] SUN L, REDDU V, FISHER A C, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: Opportunities with heterogeneous molecular catalysts[J]. *Energy and Environmental Sciences*, 2020, 13(2): 374-403.
- [12] 张旭, 孙颖, 冯大明, 等. 金属纳米材料催化二氧化碳电化学还原的最新进展[J]. *辽宁大学学报(自然科学版)*, 2018, 45(2): 134-143.  
ZHANG Xu, SUN Ying, FENG Daming, et al. Recent progress on metallic nanostructured material catalyzed electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Journal of Liaoning University (Natural Science Edition)*, 2018, 45(2): 134-143.
- [13] BAI S T, SMET G D, LIAO Y, et al. Homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol under mild conditions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(7): 4259-4298.
- [14] ZHANG S, FAN Q, XIA R, et al. CO<sub>2</sub> reduction: From homogeneous to heterogeneous electrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(1): 255-264.
- [15] LI T T, SHAN B, XU W, et al. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with a ruthenium catalyst in solution and on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>[J]. *Chemsuschem*, 2019, 12(11): 2402-2408.
- [16] GONELL S, MASSEY M D, MOSELEY L P, et al. The trans effect in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Mechanistic studies of asymmetric ruthenium pyridyl-carbene catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(16): 6658-6671.
- [17] CHEN K, CAO M, LIN Y, et al. Ligand engineering in nickel phthalocyanine to boost the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> [J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(10). DOI: 10.1002/adfm.202111322.
- [18] COSTENTIN C, DROUET S, ROBERT M, et al. A local proton source enhances CO<sub>2</sub> electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst[J]. *Science*, 2012, 338(6103): 90-94.
- [19] 魏文英, 尹燕华, 韩金玉. 水溶性介质中 CO<sub>2</sub> 电催化还原研究进展[J]. *化工进展*, 2007, 26(2): 158-163.  
WEI Wenying, YIN Yanhua, HAN Jinyu. Progress in electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous medium[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(2): 158-163.
- [20] GOTICO P, HALIME Z, AUKAULO A. Recent advances in metalloporphyrin-based catalyst design towards carbon dioxide reduction: From bio-inspired second coordination sphere modifications to hierarchical architectures[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(8): 2381-2396.
- [21] HAMMOUCHE M, LEXA D, SAVEANT J M, et al. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by iron ("0") porphyrins[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988, 249(1/2): 347-351.
- [22] COSTENTIN C, PASSARD G, ROBERT M, et al. Ultraefficient homogeneous catalyst for the CO<sub>2</sub>-to-CO electrochemical conversion[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(42): 14990-14994.
- [23] SEN P, MONDAL B, SAHA D, et al. Role of 2(nd) sphere H-bonding residues in tuning the kinetics of CO<sub>2</sub> reduction to CO by iron porphyrin complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(18): 5965-5977.
- [24] GOTICO P, BOITREL B, GUILLOT R, et al. Second-sphere biomimetic multipoint hydrogen-bonding patterns to boost

- CO<sub>2</sub> reduction of iron porphyrins[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(14): 4504-4509.
- [25] NICHOLS E M, DERRICK J S, NISTANAKI S K, et al. Positional effects of second-sphere amide pendants on electrochemical CO<sub>2</sub> reduction catalyzed by iron porphyrins[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(11): 2952-2960.
- [26] AMBRE R B, DANIEL Q, FAN T, et al. Molecular engineering for efficient and selective iron porphyrin catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(100): 14478-14481.
- [27] DEVI N, WILLIAMS C K, CHATURVEDI A, et al. Homogeneous electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using a porphyrin complex with flexible triazole units in the second coordination sphere[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(4): 3604-3611.
- [28] OKABE Y, LEE S K, KONDO M, et al. Syntheses and CO<sub>2</sub> reduction activities of  $\pi$ -expanded/extended iron porphyrin complexes[J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2017, 22(5): 713-725.
- [29] KOENIG J D B, WILLKOMM J, ROESLER R, et al. Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction at lower overpotentials using iron(III) tetra(meso-thienyl)porphyrins[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(6): 4022-4026.
- [30] MOHAMED E A, ZAHRAN Z N, NARUTA Y. Efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with a molecular cofacial iron porphyrin dimer[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(95): 16900-16903.
- [31] ZAHRAN Z N, MOHAMED E A, NARUTA Y. Bio-inspired cofacial Fe porphyrin dimers for efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> to CO conversion: Overpotential tuning by substituents at the porphyrin rings[J/OL]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1). DOI: 10.1038/srep24533.
- [32] BHUGUN I, LEXA D, SAVEANT J M. Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Brønsted acid cocatalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(11): 5015-5016.
- [33] SINHA S, WARREN J J. Unexpected solvent effect in electrocatalytic CO<sub>2</sub> to CO conversion revealed using asymmetric metalloporphyrins[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(20): 12650-12656.
- [34] ZHAO B, LEI H, WANG N, et al. Underevaluated solvent effects in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by Fe(III) chloride tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2019, 26(18): 4007-4012.
- [35] MARGARIT C G, ASIMOW N G, COSTENTIN C, et al. Tertiary amine-assisted electroreduction of carbon dioxide to formate catalyzed by iron tetraphenylporphyrin[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 5(1): 72-78.
- [36] CHOI J, BENEDETTI T M, JALILI R, et al. High performance Fe porphyrin/ionic liquid Co-catalyst for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2016, 22(40): 14158-14161.
- [37] ABDINEJAD M, SEIFITOKALDANI A, DAO C, et al. Enhanced electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by cobalt and iron amino porphyrin complexes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(2): 1330-1335.
- [38] LASHGARI A, WILLIAMS C K, GLOVER J L, et al. Enhanced electrocatalytic activity of a zinc porphyrin for CO<sub>2</sub> reduction: Cooperative effects of triazole units in the second coordination sphere[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2020, 26(70): 16774-16781.
- [39] WILLIAMS C K, LASHGARI A, TOMB J A, et al. Atropisomeric effects of second coordination spheres on electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Chemcatchem*, 2020, 12(19): 4886-4892.
- [40] ABDINEJAD M, WILM L F B, DIELMANN F, et al. Electroreduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by nickel imidazolin-2-ylidenamino-porphyrins in both heterogeneous and homogeneous molecular systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(1): 521-530.

(责任编辑:吕海亮)