



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106946798 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201710181574.7

G01N 27/26(2006.01)

(22)申请日 2017.03.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106946798 A

CN 103709204 A, 2014.04.09,

CN 103467498 A, 2013.12.25,

CN 103467367 A, 2013.12.25,

(43)申请公布日 2017.07.14

审查员 王沙沙

(73)专利权人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路  
818号

(72)发明人 宋铂 李星

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公司 11403

代理人 李翔 李弘

(51)Int.Cl.

G07D 239/557(2006.01)

B01J 31/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

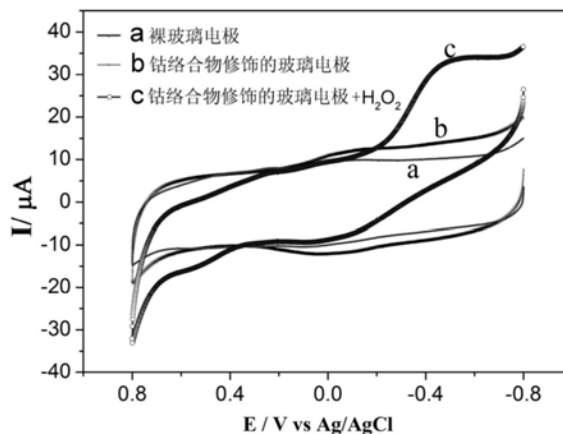
(54)发明名称

一种对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物及其制备方法

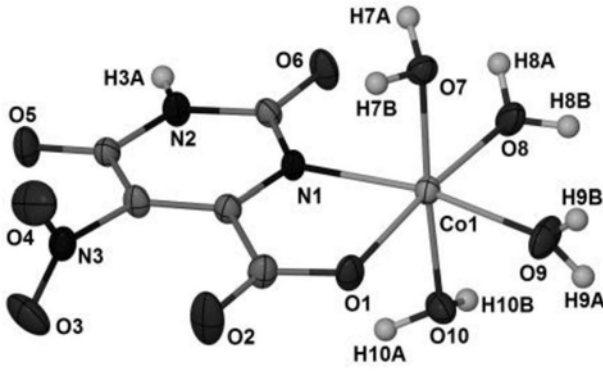
(57)摘要

本发明公开了一种对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物及其制备方法,该钴络合物具有良好的电催化活性,对过氧化氢具有良好的电化学响应性能,其化学式为 $\text{CoC}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_{10}$ ,结构单元为 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,晶系为正交,空间群为Pca2(1),晶胞参数为

$a = 19.0262\text{\AA}$ ,  $b = 5.4287\text{\AA}$ ,  $c = 10.4010\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,钴离子为六配位的八面体几何构型。所述钴络合物的制备方法是将水合醋酸钴、5-硝基乳清酸钾按一定的比例混合反应,得到一种钴络合物。该制备方法操作简单,成本低廉,适合规模化生产。本发明制得的钴络合物具有明确的空间结构和准确的分子式,对过氧化氢具有良好的电催化活性,在电催化响应或电化学传感检测中具有潜在的应用前景。



1. 一种对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物,其特征在于,该钴络合物具有一定的空间结构,其化学式为 $\text{CoC}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_{10}$ ,结构单元为 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,晶系为正交,空间群为 $\text{Pca}2(1)$ ,晶胞参数为 $a = 19.0262\text{\AA}$ ,  $b = 5.4287\text{\AA}$ ,  $c = 10.4010\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , $\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6$ 为5-硝基乳清酸的羧基脱去一个质子和邻位氮脱去一个质子后形成配体的分子式,钴离子为六配位的八面体几何构型,其中四个氧配位原子来自配位水分子,一个氧和一个氮配位原子来自于配体 $\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6$ ;所述配体结构以及配体的配位方式如下图所示:



2. 一种如权利要求1所述的对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将水合醋酸钴、5-硝基乳清酸钾单水合物以摩尔比为1~1.5:1的比例置于烧杯中,加蒸馏水15~30mL,加热搅拌20~30min,形成反应混合物溶液;

(2) 用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到4.5~5.5;

(3) 室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为所述的钴络合物;

所述参加反应的物质均为化学纯,所述水合醋酸钴为四水合醋酸钴。

## 一种对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料化学领域,具体涉及一种对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 过渡金属钴离子具有多个空的d轨道,能够与多种阴离子或有机配体形成多种多样的化学键。设计合成具有新颖的结构或者具有某些特殊性质的钴配位化合物(也叫络合物)引起了人们的广泛关注。例如,Oshima课题组报道了Co化合物可以高效地催化碳-碳键形成的偶联反应(J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (23): 6514-6515)。另外,过渡金属钴配合物用作电催化剂也有相关研究报道。例如,中国专利CN 103000913A公开的一种用三芳基咪唑钴配合物作电催化剂还原分子氧的方法,催化效果较佳。赵亚云等公开了一种具有催化活性的钴络合物(授权号CN 103467367B)。5-硝基乳酸分子具有多种互变异构体,其结构中羧基、氮原子能够螯合金属离子,形成具有一定空间结构的络合物。通过使用5-硝基乳酸作为有机配体,与二价钴离子在一定条件下反应,能形成不同结构类型的钴络合物,该类络合物常具有一定的催化性能。

[0003] 电催化是使电极、电解质界面上的电荷转移加速反应的一种催化作用,其实质就是通过改变电极表面修饰物(或表面状态)或溶液中修饰物来大范围地改变反应的电势或反应速率,使电极具有电子传递功能外,还能对电化学反应进行某种促进和选择。过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 别名双氧水)作为一种重要的化工产品,是一种强氧化剂,其水溶液可作为氧化剂、漂白剂、脱氧剂、消毒剂,在纺织、化工、造纸、环保、电子、食品卫生等领域广泛应用;但H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>又存在危害性,如能加速人体衰老,与老年痴呆,帕金森氏病等有着密切关系。因此,对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的快速有效检测显得极具意义,而电化学分析方法是最为有效的方法之一,尤其是基于过氧化物酶的电流型生物传感器研究较为广泛。但由于酶的不稳定性,价格昂贵等原因而限制了其应用;所以,基于无酶传感器的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测逐渐引起人们的兴趣。目前一些用于修饰电极的化合物价格昂贵,制备程序复杂,化学稳定性不好。近年来这方面的研究探索引起了人们的广泛关注。本发明所制备的钴络合物对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有良好的电催化活性,在电催化传感检测中具有潜在的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术,提供一种反应条件温和,制备过程简单,成本低廉,对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物。

[0005] 本发明为解决上述技术问题所采取的技术方案为:一种对过氧化氢具有电化学响应的化合物,该化合物是具有一定空间结构的钴络合物,其结构单元为[Co(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>],其化学式为CoC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>10</sub>,晶系为正交,空间群为Pca2(1),晶胞参数为a = 19.0262Å, b = 5.4287Å, c = 10.4010Å, α = β = γ = 90°,钴离子为六配位的八面体几何构型。

[0006] 一种上述对过氧化氢具有电化学响应的钴络合物的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将水合醋酸钴、5-硝基乳清酸钾单水合物以摩尔比为1~1.5:1的比例置于50mL的烧杯中,加蒸馏水15~30mL,加热搅拌20~30min,形成反应混合物溶液;

[0008] (2) 用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到4.5~5.5;

[0009] (3) 室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为所述的钴络合物;

[0010] 优选的,所述参加反应的物质是化学纯,所述水合醋酸钴为四水合醋酸钴。

[0011] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0012] 将具有螯合配位性能的5-硝基乳清酸与具有电化学催化活性的钴离子螯合配位,制得新型的钴络合物,该络合物作为电催化活性材料具有准确的空间结构(图1)和准确的分子式;钴离子可以利用3d轨道与配体形成稳定的配位键,有利于电子发生传递,促进电化学反应的进行,所制备的材料对过氧化氢具有良好的电化学响应性能(图2),作为电催化活性材料具有潜在的应用前景。

### 附图说明

[0013] 图1为本发明的钴络合物的结构单元图;

[0014] 图2为本发明的钴络合物对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电催化活性响应图。

### 具体实施方式

[0015] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0016] 实施例1:

[0017] 称取Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.0747g,0.3mmol)、5-硝基乳清酸钾单水合物(0.0772g,0.3mmol),置于50mL的烧杯中,加蒸馏水15mL,加热搅拌20min,形成反应混合物溶液,用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到4.5,室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为钴络合物。

[0018] 实施例2:

[0019] 称取Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.374g,1.5mmol)、5-硝基乳清酸钾单水合物(0.257g,1.0mmol),置于50mL的烧杯中,加蒸馏水30mL,加热搅拌30min,形成反应混合物溶液,用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到5.5,室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为钴络合物。

[0020] 实施例3:

[0021] 称取Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.249g,1.0mmol)、5-硝基乳清酸钾单水合物(0.257g,1.0mmol),置于50mL的烧杯中,加蒸馏水20mL,加热搅拌25min,形成反应混合物溶液,用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到5.0,室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为钴络合物。

[0022] 实施例4:

[0023] 称取Co(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O(0.299g,1.2mmol)、5-硝基乳清酸钾单水合物(0.257g,1.0mmol),置于50mL的烧杯中,加蒸馏水25mL,加热搅拌30min,形成反应混合物溶液,用氢氧化钾稀溶液将反应混合物溶液的pH值调到4.5,室温静置,缓慢挥发溶剂至析出晶体,过滤除去残余溶液,自然风干后所得橙黄色块状晶体,即为钴络合物。

[0024] 上述实施例制得的钴络合物为橙黄色块状晶体,经测定其化学式为 $\text{CoC}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_{10}$ ,结构单元为 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{HN}_3\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_4]$ ,结构单元图如图1所示。

[0025] 将所制得的钴络合物 $\text{CoC}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_{10}$ 进行 $\text{H}_2\text{O}_2$ 电催化性能测试,其电催化活性响应图如图2所示,该化合物对 $\text{H}_2\text{O}_2$ 具有良好的电催化性能。

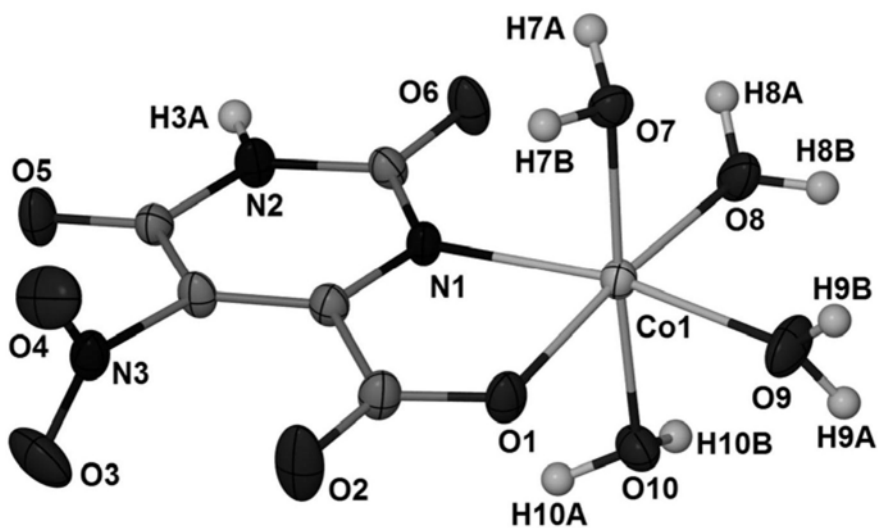


图1

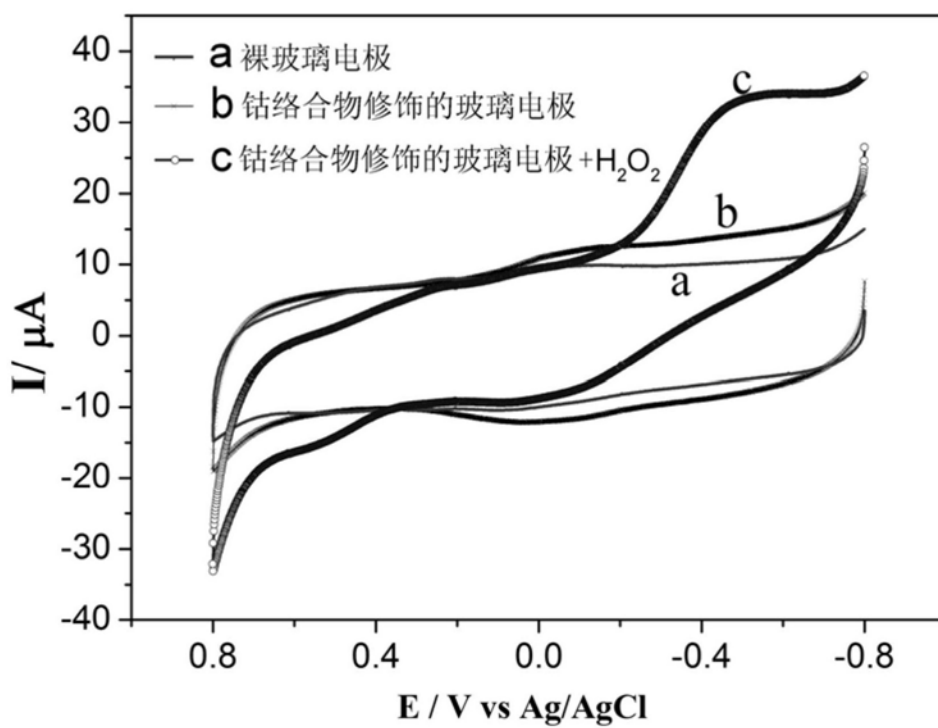


图2