

还原氧化石墨烯负载球形金属酞菁电催化阴极氧还原反应性能

谭阿敏¹ 何 洋¹ 刘布雷¹ 杨正超² 田 敏¹ 张 改^{*,1}

(¹西安工业大学材料与化工学院, 西安 710021)

(²中国石油独山子石化公司, 克拉玛依 833699)

摘要: 针对阴极氧还原反应(ORR)动力学缓慢和Pt/C类贵金属催化剂成本高等关键难题,我们设计、合成了醛基取代的球形金属酞菁 $M_2Pc_2(TA)_4$ ($M=Zn, Co, Fe$), 采用“ $\pi-\pi$ 组装”技术将其负载到还原氧化石墨烯(rGO)上得到复合催化剂 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$, 并对其形貌和结构进行表征。结果表明:通过“ $\pi-\pi$ 堆积”作用将球形金属酞菁负载在rGO表面上后,金属酞菁的团聚现象得到明显改善。利用循环伏安法和线性扫描伏安法对材料催化ORR活性进行评价。结果表明:rGO能与球形金属酞菁产生协同效应,促进ORR过程中电子的转移,有效提升电催化活性。机理研究发现催化ORR过程为4电子过程且催化活性与中心金属 d 电子有关,催化ORR反应活性顺序为 $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO > Zn_2Pc_2(TA)_4/rGO > Co_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 。

关键词: 球形金属酞菁; 还原氧化石墨烯; $\pi-\pi$ 组装; 氧还原反应; 仿生电催化

中图分类号: O614.81¹; O614.81²; O614.24¹ 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)01-0021-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.023

Electrocatalysis Performance of Reduced Graphene Oxide Wrapped Ball-Type Metallophthalocyanine for Oxygen Reduction Reaction

TAN A-Min¹ HE Yang¹ LIU Bu-Lei¹ YANG Zheng-Chao² TIAN Min¹ ZHANG Gai^{*,1}

(¹School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(²China Petroleum Dushanzi Petrochemical Company, Karamay, Xinjiang 833699, China)

Abstract: There are some key problems for oxygen reduction reaction (ORR), such as the slow kinetic process and high cost of Pt/C catalysts. To overcome this problem, the ball-type metallophthalocyanines containing aldehyde substituents $M_2Pc_2(TA)_4$ ($M=Zn, Co, Fe$) were synthesized. The metallophthalocyanine was then supported on the reduced graphene oxide (rGO) surface to obtain a composite catalyst $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ using the “ $\pi-\pi$ assembly” technology, and the morphology and microstructure were characterized. The results showed that the metallophthalocyanine was loaded on the surface of rGO through the “ $\pi-\pi$ stacking” effect, and the agglomeration phenomenon of the metallophthalocyanines was prevented. Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry were used to evaluate the catalytic activity of composites for ORR. The results suggested that rGO promotes the transfer of electrons in ORR and effectively enhances the electrocatalytic activity, based on the synergistic effect between rGO and ball-type metallophthalocyanine. The catalytic mechanism reveals that the ORR is a four-electron electrocatalytic process. The catalytic activity is related to the d electron of the central metal. The electrocatalytic activity test was displayed in the order of $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO > Zn_2Pc_2(TA)_4/rGO > Co_2Pc_2(TA)_4/rGO$.

Keywords: ball-type metallophthalocyanine; reduced graphene oxide; $\pi-\pi$ assembly; oxygen reduction reaction; biomimetic electrocatalysis

收稿日期: 2021-05-11。收修改稿日期: 2021-11-23。

陕西省自然科学基金面上项目(No.2020JM-563)资助。

*通信联系人。E-mail: gaizhang930@126.com

0 引言

新型清洁能源材料的开发和利用能够有效解决能源枯竭和环境污染问题,对社会经济发展也具有重大的实际意义^[1]。直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、能量转化率高、绿色环保等优点而成为新能源研究与开发的热点^[2-3]。但是,氧电极过电势过高造成的反应速率缓慢等问题,使电池实际能量密度远低于理论值^[4]。另外,Pt/C催化剂能有效降低电极过电势,但金属铂价格昂贵,严重制约了DMFC商业化应用^[5]。因此,开发新型低成本、高活性的非贵金属催化剂成为提升DMFC综合性能的重要途径。

近年来,人们发现 MN_4 型类卟啉大环化合物具有平面共轭结构和高的还原氧分子活性,在非贵金属催化剂领域受到了广泛关注^[6]。酞菁是一种具有类卟啉型 18π 电子共轭结构的大环分子,具有优异的血色素载氧功能,能够实现仿生电催化还原分子氧^[7]。与卟啉分子相比,酞菁单体由4个异吡咯单元通过亚胺键连接而成,4个苯环周围的氢原子可以由其他原子或基团取代,这种特性赋予酞菁独特的结构可设计性及广阔的应用前景^[8-9]。研究发现金属酞菁的中心金属原子和 MN_4 型共轭结构是影响其催化活性的主要因素^[10-11]。其中一种新型双核球形金属酞菁在氧还原反应(ORR)中的出色表现受到广泛关注^[12-16],其面对面结构单元之间的距离对催化活性影响显著,因此设计、合成不同结构的双核球形金属酞菁对催化ORR具有重要意义。然而,酞菁的 18π 电子共轭结构使其很容易发生团聚^[17],导致催化活性点减少,催化性能显著降低,成为限制其应用的主要不利因素。研究发现,氧化石墨烯(GO)具有较高的比表面积和良好的导电性,是良好的ORR和析氧反应(OER)双功能催化剂之一^[18]。在氧气三相催化还原反应中,GO不仅能够高效分散催化剂粒子、降低电极材料电阻,而且还提供三相界面结构,有望解决金属酞菁团聚的问题,提升催化剂的综合性能^[19-22]。

我们基于金属酞菁及GO的性能特点,通过“ π - π 堆积”作用设计、合成了具有仿生电催化活性的金属酞菁负载还原氧化石墨烯(rGO)复合催化剂 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ ($M=Zn, Co, Fe$)。利用循环伏安(CV)法和线性扫描伏安(LSV)法探讨了 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的ORR催化性能及抗甲醇性能,为燃料电池阴极ORR催化剂的研发提供新思路。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂包括3,4-二羟基苯甲醛(阿拉丁试剂有限公司)、4-硝基邻苯二甲腈(阿拉丁试剂有限公司)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,南京化学试剂股份有限公司)、 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (上海精细化工有限公司)、 $Co(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (上海精细化工有限公司)、 $Fe(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (上海精细化工有限公司)、聚苯乙烯磺酸钠(济南鑫森源化工有限公司)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU,阿拉丁试剂)、二羟基苯甲酸-二(3,4-二氰基苯基)醚(自制)、单层GO(苏州碳丰石墨烯科技有限公司)。

仪器包括X射线衍射仪(XRD,德国布鲁克D2 PHASER型,Cu $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.154\ 2\ nm$,管电压为40 kV,管电流为100 mA,扫描速度为 $4\ (^{\circ}) \cdot min^{-1}$,测试范围 $2\theta=5^{\circ} \sim 80^{\circ}$)、红外光谱仪(TENSOR II,德国Bruker Optics,测试范围为 $3\ 800 \sim 400\ cm^{-1}$)、紫外可见分光光度计(UV-2550,日本岛津公司,溶剂为DMF,测试范围为 $200 \sim 800\ nm$)、扫描电镜(SEM,Quanta 400F,菲利普电子公司,管压5 kV)、透射电镜(TEM,JEM 2010型,日本电子公司,加速电压100 kV)、X射线光电子能谱仪(XPS,ESCLAB 250,日本电子公司,Al $K\alpha$ 光源,电压1 486.6 eV)、电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器有限公司);旋转圆盘电极(AF-SMRCE, Pine Instrument Company)、玻碳电极(CHI104,上海辰华仪器有限公司)。

1.2 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 催化剂的合成

1.2.1 球形金属酞菁 $M_2Pc_2(TA)_4$ 的合成

二羟基苯甲酸-二(3,4-二氰基苯基)醚的制备:将14.48 mmol 4-硝基邻苯二甲腈和7.24 mmol 3,4-二羟基苯甲醛加入30 mL无水DMF中,于70 $^{\circ}C$ 、 N_2 氛围下搅拌2 h。随后,加入7.24 mmol干燥的 K_2CO_3 ,继续反应120 h。待反应结束,将反应混合物加入到100 mL冰水中,快速搅拌,离心收集沉淀并干燥,得到褐色固体。产量2.600 0 g,产率74%,熔点大于150 $^{\circ}C$ 。元素分析按 $C_{23}H_{10}N_4O_3$ 计算的理论值(%):C 70.77, H 2.58, N 14.35。实验值(%):C 70.43, H 2.47, N 14.26。IR(KBr, cm^{-1}): 2 231($C \equiv N$), 1 595($C=C$), 2 937(Ar-CH)。 1H NMR(600 MHz, DMSO): δ 9.58(s, 1H, aldehyde-H), 8.09~7.98(d, $J=7.64\ Hz$, 2H, Ar-H), 7.95~7.88(d, $J=7.52\ Hz$, 2H, Ar-H), 7.61~7.57(s, 1H, Ar-H), 7.53~7.39(m, 4H, Ar-H)。

$Zn_2Pc_2(TA)_4$ 的制备:将0.77 mmol二羟基苯甲

酸-二(3,4-二氰基苯基)醚、1.4 mmol $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.2 mL DBU、7 mL 正戊醇依次加入高压反应釜中,在氮气氛围、180 °C条件下反应 18 h。冷却至室温后,将混合物加入甲醇中,离心收集沉淀,用甲醇、乙醇、乙醚依次洗涤数次,得到墨绿色粗产物。采用柱层析($V_{\text{二氯甲烷}}/V_{\text{甲醇}}=8:2$)分离并收集目标产物,旋转蒸发得到 0.210 0 g 深绿色固体,产率 42%,熔点大于 300 °C。元素分析按 $\text{C}_{46}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$ 计算的理论值(%): C 64.99, H 2.84, N 13.18。实验值(%): C 64.87, H 2.73, N 13.03。IR(KBr, cm^{-1}): 2 959(芳香族 C—H), 2 945(脂肪族 C—H), 2 838(C—H), 1 590(C=C), 1 616(C—O), 749(酞菁环)。 ^1H NMR(600 MHz, DMSO): δ 10.08~9.99(s, 4H, aldehyde -H), 8.26~8.23(m, 1H, Ar-H), 8.15(d, $J=7.1$ Hz, 1H), 8.10(dd, $J=15.1$ Hz, $J=7.4$ Hz, 6H), 7.99(dd, $J=8.4$ Hz, $J=1.9$ Hz, 4H), 7.94(dd, $J=6.4$ Hz, $J=2.2$ Hz, 7H), 7.88(t, $J=3.2$ Hz, 4H), 7.59(t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.55(dt, $J=7.7$ Hz, $J=3.9$ Hz, 4H), 7.50(dt, $J=8.2$ Hz, $J=4.1$ Hz, 5H)。

$\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 的制备:该制备过程与 $\text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 相似,采用的金属盐为 $\text{Fe}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。产物为墨绿

色粉末,产量 0.260 0 g,产率 52%,熔点大于 300 °C。元素分析按 $\text{C}_{46}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_6\text{Fe}$ 计算的理论值(%): C 65.73, H 2.88, N 13.33。实验值(%): C 65.66, H 2.79, N 13.21。IR(KBr, cm^{-1}): 3 025(芳香族 C—H), 2 870(脂肪族 C—H), 2 892(C—H), 1 605(C=C), 1 597(C—O), 750(酞菁环)。

$\text{Co}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 的制备:该制备过程与 $\text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 相似,采用的金属盐为 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。产物为深蓝色粉末,产量 0.190 0 g,产率 38%,熔点大于 300 °C。元素分析按 $\text{C}_{46}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_6\text{Co}$ 计算的理论值(%): C 65.49, H 2.87, N 13.28。实验值(%): C 65.36, H 2.79, N 13.17。IR(KBr, cm^{-1}): 3 040(芳香族 C—H), 2 930(脂肪族 C—H), 2 842(C—H), 1 598(C=C), 1 603(C—O), 743(酞菁环)。

1.2.2 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合材料的制备

将 37.5 mg GO 和 110 mg $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 超声分散于 2.5 mL DMF 中,将得到的混合溶液转移至 50 mL 反应釜中,再加入 20 mL DMF,鼓入氮气,100 °C 水热反应 24 h。产物依次用 DMF、蒸馏水和乙醇洗涤数次,得到复合材料 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 。

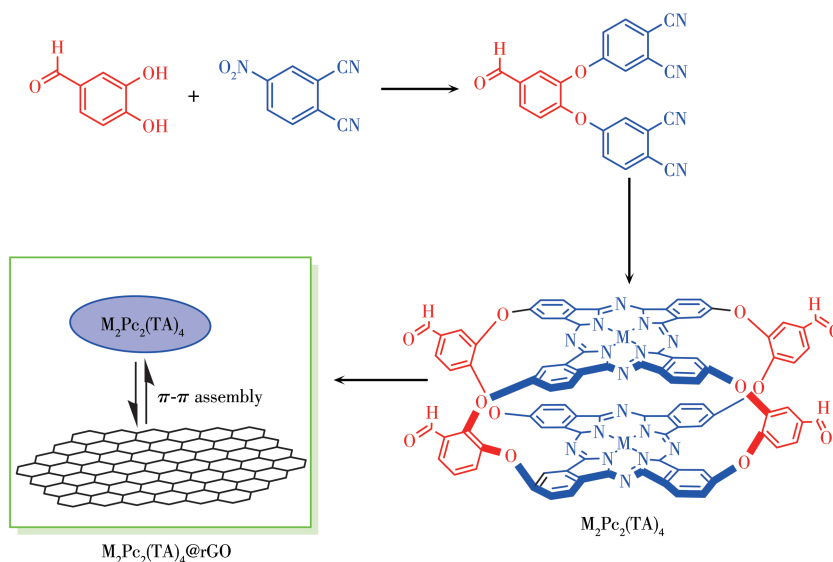


图1 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 催化剂的制备示意图

Fig.1 Preparation diagram of $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ catalyst

1.3 电催化活性测试

复合材料的 ORR 催化活性通过传统的三电极体系在电化学工作站上测试,以改性玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极,0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液为电解液。测试时,使用湿润的镜头纸擦拭电极,取 0.3 μm 的 α -氧化铝粉

末于麂皮上,滴加少许蒸馏水,按照“8”字形路径对电极进行抛光。用去离子水冲洗电极表面,将电极头放在盛有少量去离子水和乙醇的烧杯中依次超声清洗 2 min,用氮气吹干备用。测试时移取 30 μL 的 2 mg·mL⁻¹ 催化剂墨水均匀滴涂在玻碳电极(直径 3 mm)上,红外灯下烘干。

CV测试在 O_2 或 N_2 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中进行,扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电位范围在 $-0.7\sim-0.4\text{ V}$ (vs SCE)之间。LSV测试是在 O_2 饱和的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH溶液中进行,电极转速为 $1\ 600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电位范围在 $-0.8\sim-0.2\text{ V}$ (vs SCE)之间。

2 结果与讨论

2.1 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 复合材料形貌分析

GO及 $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的SEM图及TEM图如图2所示。由图可知,GO表面褶皱不平,且彼此之间产生了随机的团聚现象,从而形成了无序的层状结

构。如图2b所示,当负载 $Fe_2Pc_2(TA)_4$ 后,原GO结构特征消失,复合材料呈现出纳米团簇结构。GO的TEM图表明其表面呈褶皱状(图2c),球形金属酞菁很好地分散在rGO表面(图2d)。同时,可以看出金属酞菁负载之后,GO的层状结构部分被破坏。XRD表征结果进一步表明(图S1, Supporting information), $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 复合材料在 8.5° 处的GO特征衍射峰消失,在 10.7° 处出现新的衍射峰,说明GO在制备过程中被还原为rGO,其层状结构也被部分破坏^[23]。

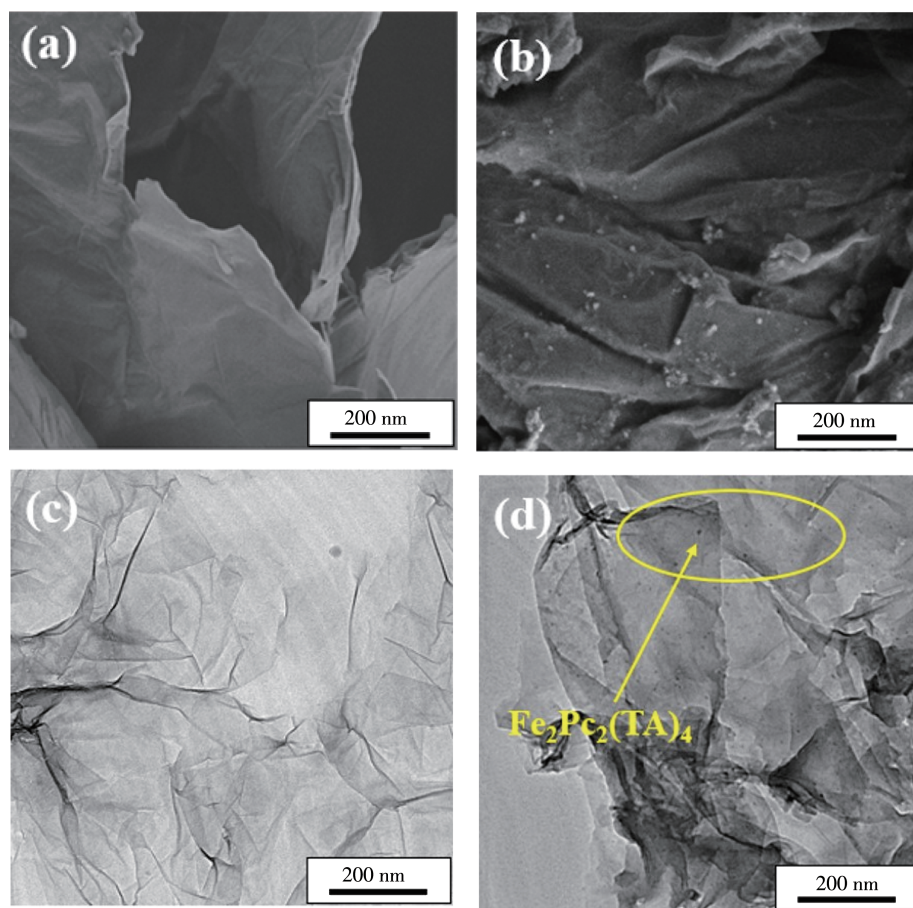


图2 (a) GO和(b) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 复合材料的SEM图; (c) GO和(d) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 复合材料的TEM图

Fig.2 SEM images of (a) GO and (b) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ composite; TEM images of (c) GO and (d) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ composite

2.2 紫外可见光谱分析

图3为球形金属酞菁 $M_2Pc_2(TA)_4$ 、 $Zn_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 以及GO的UV-Vis谱图。由图3a可知, $M_2Pc_2(TA)_4$ 的谱图中出现了B带(或S带, $290\sim350\text{ nm}$)及Q带($600\sim700\text{ nm}$)特征吸收峰。其中,Q带特征吸收峰的出现是由于酞菁环共轭结构中 π 电子从最高占据轨道(HOMO)跃迁到最低未占据轨道(LUMO),表明酞菁

环生成^[24]。从图3b还可以观察到GO在 $600\sim800\text{ nm}$ 处没有明显的吸收峰,负载金属酞菁后, $Zn_2Pc_2(TA)_4$ 的Q带吸收峰位置从 660 nm 红移至 683 nm ,表明复合材料之间的 $\pi-\pi$ 作用减小了酞菁分子间的空间位阻效应,改变了酞菁环上电子云密度和空间分布^[25],增大了 π 电子的流动,使得 $Zn_2Pc_2(TA)_4$ 的HOMO与LUMO轨道之间能带变窄,Q带吸收峰发生红移。

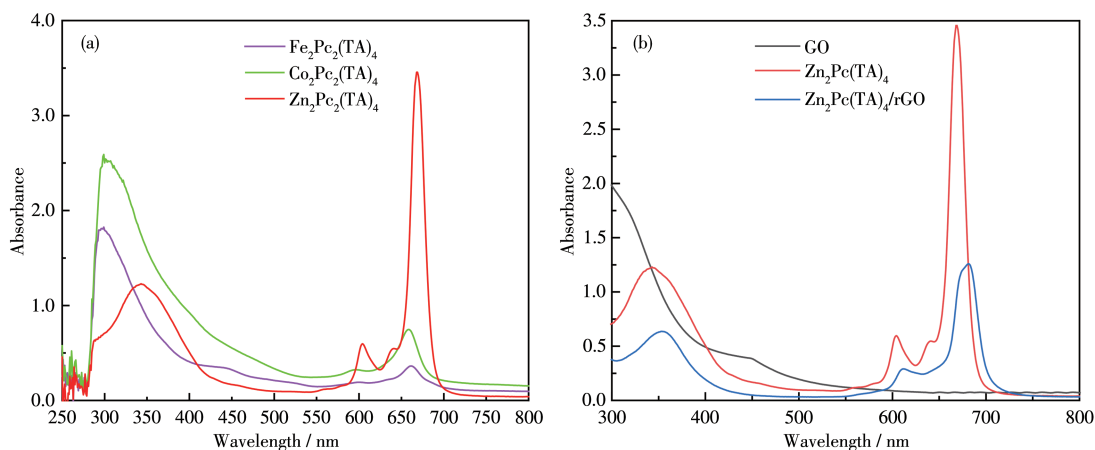


图3 (a) $M_2Pc_2(TA)_4$ 及(b) $Zn_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 、 $Zn_2Pc_2(TA)_4$ 和GO的UV-Vis谱图
Fig.3 UV-Vis spectra of (a) $M_2Pc_2(TA)_4$, and (b) $Zn_2Pc_2(TA)_4/rGO$, $Zn_2Pc_2(TA)_4$, and GO

2.3 XPS分析

采用XPS进一步研究复合材料 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的表面元素组成及化学状态。图4a为 $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 及GO的XPS全谱图,从中可以看出组成GO的

主要元素为C、O,与 $M_2Pc_2(TA)_4$ 复合后,除N元素外,谱图中分别显示Zn、Fe、Co元素的存在。图4b为 $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的 $Fe2p$ 谱图,氧化态铁(Fe^{3+}/Fe^{2+})的信号峰位于711.88 eV($Fe2p_{3/2}$)和725.28 eV($Fe2p_{1/2}$),

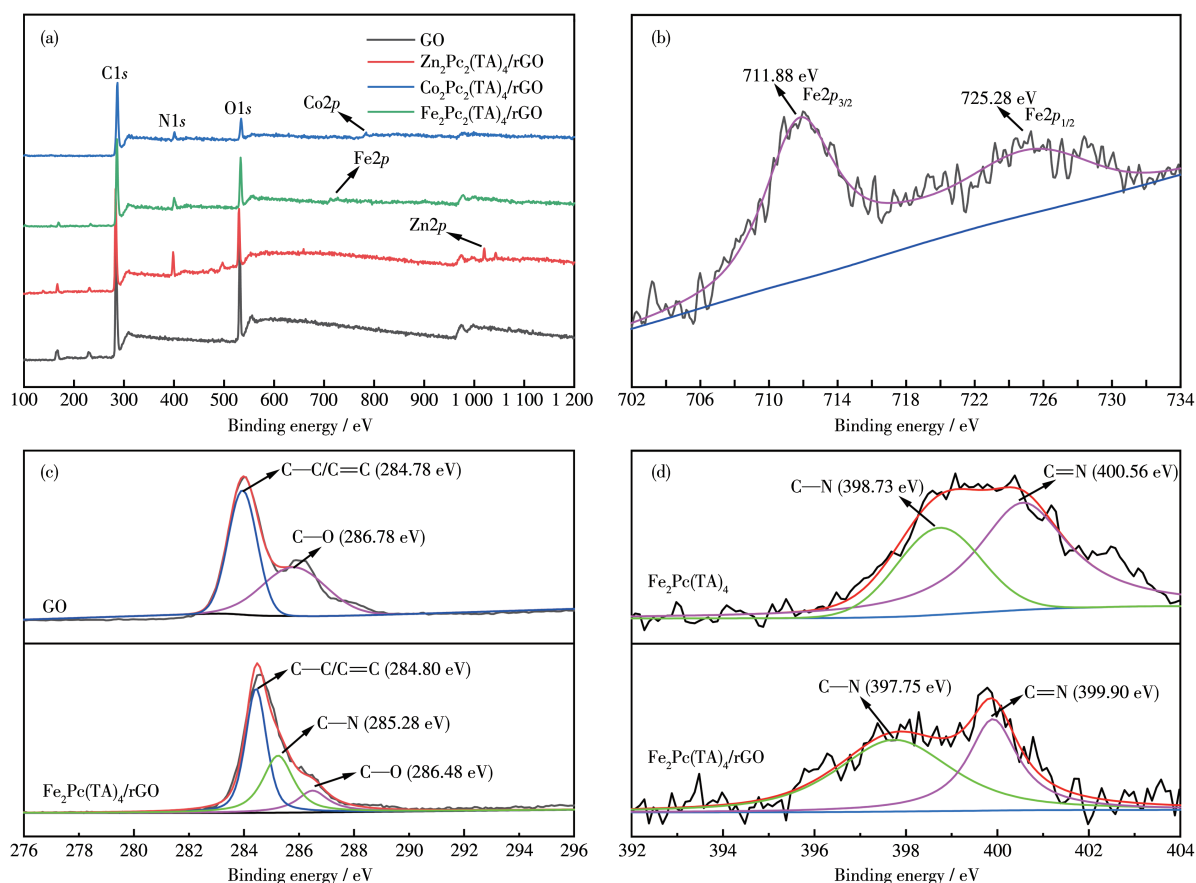


图4 (a) $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 和GO的XPS全谱图; (b) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的 $Fe2p$ 谱图; (c) $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 和GO的 $C1s$ 谱图; (d) $Fe_2Pc_2(TA)_4$ 和 $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ 的 $N1s$ 谱图

Fig.4 (a) XPS survey spectra of $M_2Pc_2(TA)_4/rGO$ and GO; (b) $Fe2p$ spectrum of $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$; (c) $C1s$ spectra of $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$ and GO; (d) $N1s$ spectra of $Fe_2Pc_2(TA)_4$ and $Fe_2Pc_2(TA)_4/rGO$

说明 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 成功负载于 rGO 上^[26]。GO 的 C1s 谱图(图 4c)在 284.78、286.78 eV 处分别出现了 C—C/C=C 和 C—O 的特征峰,复合材料 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 的 C1s 谱图中, C—N 结合能出现在 285.28 eV 处,而且 C—O 键的结合能比 GO 低 0.30 eV,表明在水热制备过程中 GO 被还原为 rGO^[27-28]。进一步分析 N1s 谱图(图 4d)发现, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 负载后, C—N 与 C=N 的结合能变小,表明复合材料中 rGO 与金属酞菁之间存在强烈的 π - π 作用^[29-30]。

2.4 电化学测试

图 5a 为 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的 CV 曲线,由图可知,与 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 相比, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 的氧还原峰电位较正,对应峰电流密度大,表明 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合材料具有更优异的 ORR 催化性能, rGO 能有效提高 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 的催化活性。由图 5b 可知, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 催化剂中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧还原峰电位(-0.11 V)比 Pt/C 催化剂的氧还原峰电位(-0.15 V)更正,表明 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中表现出更高的

氧还原催化活性。这是由于中心金属 Fe^{2+} 在酞菁环形成的配位场中更有利于其与氧配位,在氧化还原过程中更易被氧化为 Fe^{3+} ^[31],使 ORR 具有更低的过电势。进一步分析图 5c、5d 可知, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (-0.11 V) 的氧还原电位比 $\text{Zn}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ (-0.13 V) 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (-0.16 V) 的还原电位更高。结果表明,球形金属酞菁 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 中心金属离子 M^{2+} 的 d 电子构型是影响 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合材料氧还原催化活性的重要因素。 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 催化 ORR 的活性顺序为 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO} > \text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO} > \text{Co}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 。

在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH+3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH 溶液中,分别测试了 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 和 Pt/C 的 CV 曲线,评价其耐甲醇性能,扫速为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出, Pt/C 催化剂在 -0.07 V 出现了甲醇氧化峰, O_2 还原峰的电流密度比未加入甲醇时低,表明 Pt/C 催化剂的耐甲醇性能差; $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合材料在加入甲醇后未出现新的甲醇氧化峰,而且氧还原电位也并未发生明显变化,峰电位出现很小的负

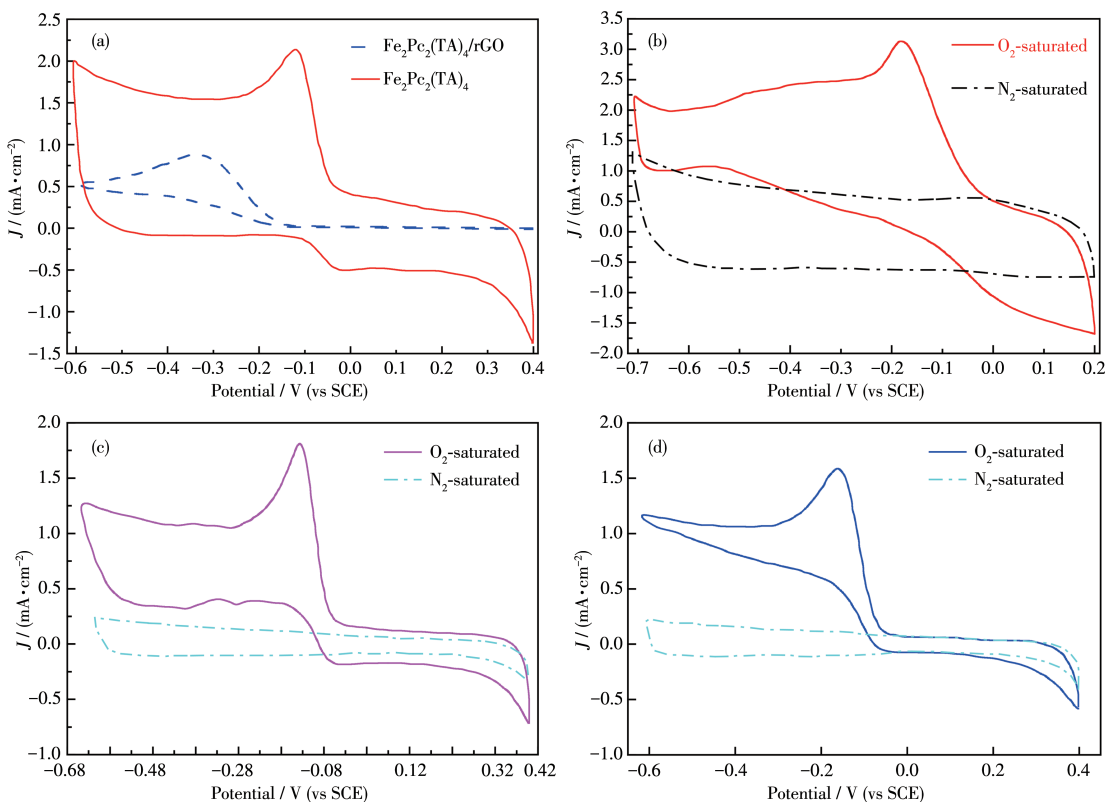


图 5 (a) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 的 CV 曲线; (b) Pt/C、(c) $\text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、(d) $\text{Co}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 在 O_2 和 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 CV 曲线

Fig.5 CV curves of (a) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{GO}$ and $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution; (b) Pt/C, (c) $\text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{GO}$, and (d) $\text{Co}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{GO}$ in O_2 -saturated and N_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

移(图 6b)。上述结果表明 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合催化剂具有优异的耐甲醇性能, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 有望替代 Pt/C 催化剂用于 DMFC 中。

在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中对 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 及商用 Pt/C 进行了 LSV 测试, 进一步研究复合材料的 ORR 催化活性, 结果如图 7 所示。图 7a、7c、7e 分别为不同转速下的 LSV 曲线, 图 7g 为材料在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下的 LSV 曲线。由图可知, 电流密度(J)逐渐增大并达到极限扩散电流密度(J_L)。另外, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 的起始电位

-0.02 V 比 Pt/C(-0.07 V)和 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ (-0.13 V)的起始电位分别减小 50 和 110 mV, 表明 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 催化剂在碱性介质中具有较好的氧还原催化性能。图 7b、7d、7f 分别为 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 、Pt/C 的 J 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系图(ω 是旋转圆盘的角速度), 表明二者具有良好的线性关系, 且不同电位下拟合的 Koutecky-Levich(K-L)曲线斜率近似一致, 表明 ORR 过程中转移电子数是相似的。

ORR 反应过程中的电子转移数 n 值可通过 K-L 方程计算获得, 根据 Koutecky-Levich 定律, J 与动力

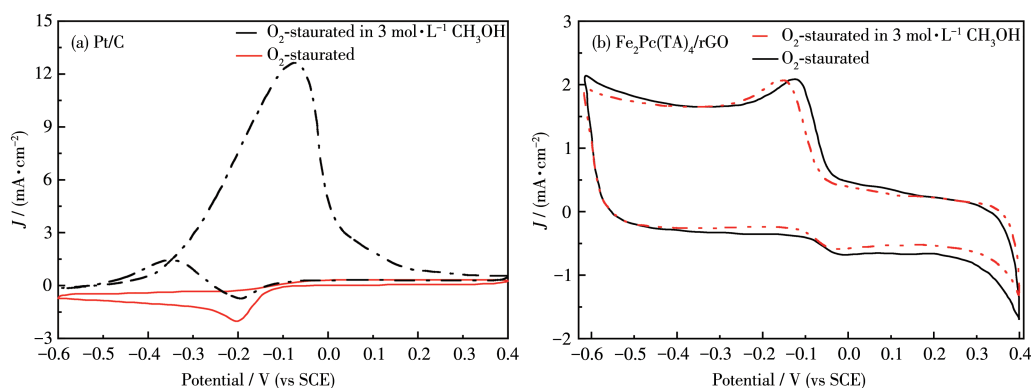


图 6 (a) Pt/C 和(b) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液与含有 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of (a) Pt/C and (b) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution with $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3OH

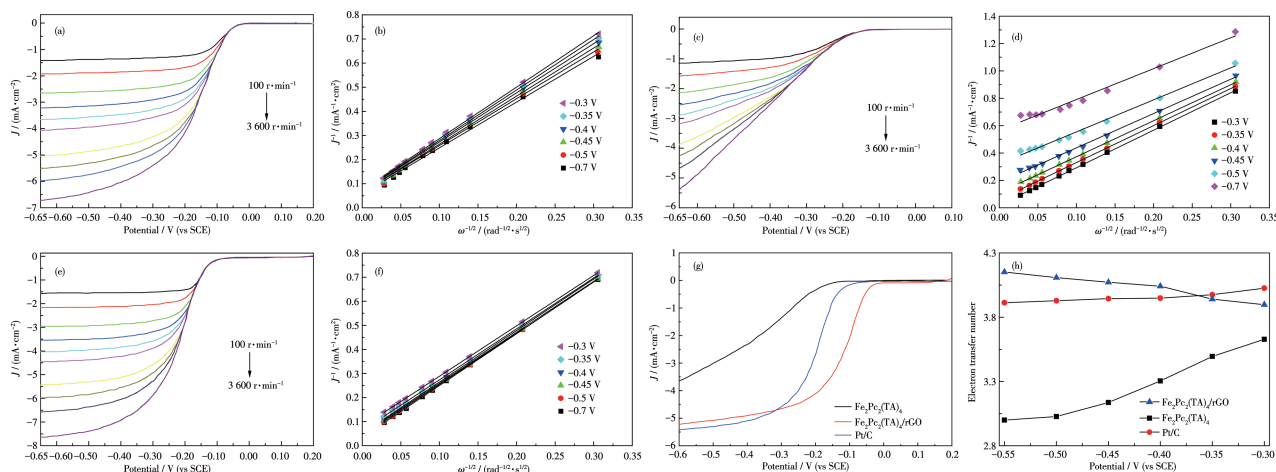


图 7 (a) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、(c) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 和(e) Pt/C 在不同转速下 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 LSV 曲线; (b) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、(d) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 和(f) Pt/C 的 K-L 曲线; (g) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 和 Pt/C 在转速为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 LSV 曲线; (h) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 和 Pt/C 在 $-0.55 \sim -0.3 \text{ V}$ 下的转移电子数

Fig.7 LSV curves of (a) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$, (c) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$, and (e) Pt/C at different speeds in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution; K-L curves of (b) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$, (d) $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$, and (f) Pt/C; LSV curves of $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$, and Pt/C at $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution; (h) Electrons transfer number of $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$, $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$, and Pt/C at the voltage range from -0.55 to -0.3 V

学电流密度(J_k)和 J_L 之间的关系如下^[32]:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_L} = \frac{1}{B\sqrt{\omega}} + \frac{1}{J_k} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFc_0D_0^{\frac{2}{3}}v^{\frac{1}{6}} \quad (2)$$

其中, F 是法拉第常数($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), c_0 是 O_2 的体积浓度($1.38\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D_0 是 O_2 的扩散系数($1.9\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), v 是电解质的运动黏度($0.01\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。

根据K-L方程可计算在不同电位下的电子转移

数 $n=3.89\sim 4.15$ (图7h)。说明当用 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 作为催化剂催化ORR时遵循4电子反应过程(图8)。同时计算了 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 催化ORR时的电子转移数 $n=3.00\sim 3.62$,说明该还原过程也是4电子过程。研究表明,4电子反应过程可将氧分子还原成 OH^- ,从电池能量角度来说,比2电子反应过程更有利,因而 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 具有更优异的催化活性。

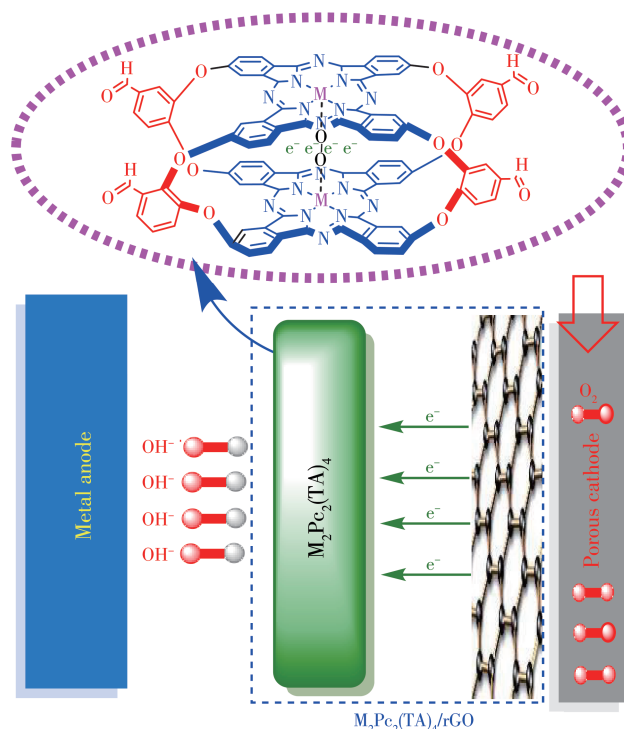


图8 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 的催化机理图

Fig.8 Diagram of the catalytic mechanism of $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$

3 结论

基于金属酞菁具有仿生活化分子氧功能,通过水热技术将设计、合成的醛基取代球形金属酞菁 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$)负载到GO上得到复合催化剂 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}$)。形貌和结构表征结果表明球形金属酞菁通过“ π - π 堆积”作用负载在rGO表面后,酞菁的团聚现象得到明显改善;材料催化氧阴极反应活性评价结果表明rGO能与球形金属酞菁产生协同效应,促进ORR过程中电子的转移,有效提升电催化活性,ORR过程为4电子过程。 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 催化剂具有优异的耐甲醇性能。球形金属酞菁 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4$ 的共轭结构、中心金属离子 d 电子构型和酞菁聚集状态是影响 $\text{M}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 复合材料氧还原催化活性的重要因素。不同中心金

属离子的催化剂催化活性顺序为 $\text{Fe}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO} > \text{Zn}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO} > \text{Co}_2\text{Pc}_2(\text{TA})_4/\text{rGO}$ 。本工作为DMFC中氧阴极非贵金属催化剂的研究提供了理论支持。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1]Xie J F, Ma G F, Ouyang X P, Zhao L S, Qiu X Q. Metalloporphyrin as a Biomimetic Catalyst for the Catalytic Oxidative Degradation of Lignin to Produce Aromatic Monomers. *Waste Biomass Valorization*, **2020**,11(8):4481-4489
- [2]Roudbari M N, Ojani R, Raoof J B. Nitrogen Functionalized Carbon Nanotubes as a Support of Platinum Electrocatalysts for Performance Improvement of ORR Using Fuel Cell Cathodic Half-Cell. *Renewable*

- Energy*, **2020**,**159**:1015-1028
- [3]Xia W, Mahmood A, Liang Z B, Zou R Q, Guo S J. Earth-Abundant Nanomaterials for Oxygen Reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55** (8):2650-2676
- [4]Jiang Y Y, Lu Y Z, Lv X Y, Han D X, Zhang Q X, Niu L, Chen W. Enhanced Catalytic Performance of Pt-Free Iron Phthalocyanine by Graphene Support for Efficient Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal.*, **2013**,**3**(6):1263-1271
- [5]Li R N, Zhang D T, Zhou Y Y, Wang X Y, Guo G S. Synthesis and Characterization of a Novel Binuclear Iron Phthalocyanine/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Non-Precious Electrocatalyst for Oxygen Reduction. *Sci. China Chem.*, **2016**,**59**:746-751
- [6]Wang X J, Shi Y C, Zhuang S G, Liang Z X, Li B T. Enhancement of Electricity Generation in Single Chamber Microbial Fuel Cell Using Binuclear-Cobalt-Phthalocyanine and Cerium Oxide Co-supported on Ordered Mesoporous Carbon as Cathode Catalyst. *J. Electrochem. Soc.*, **2019**,**166**(2):F9-F17
- [7]Zhu B Q, Zhang X J, Han M L, Deng P F, Li Q L. Novel Planar Binuclear Zinc Phthalocyanine Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Spectral, Electrochemical, and Photovoltaic Properties. *J. Mol. Struct.*, **2015**,**1079**:61-66
- [8]Aykanat A, Meng Z, Benedetto G, Mirica K A. Molecular Engineering of Multifunctional Metallophthalocyanine-Containing Framework Materials. *Chem. Mater.*, **2020**,**32**(13):5372-5409
- [9]Güzel E, Güney S, Kandaz M. One Pot Reaction and Three Type Products; 1(4),8(11)-15(18),22(25) Adjacent Azine Attached as Macrocylically Mono, Bunk-Type (Dimer) and Polymeric Metallo Phthalocyanines; Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry. *Dyes Pigm.*, **2015**,**113**:416-425
- [10]Hyun K, Ueno T, Panomsuwan G, Li O L, Saito N. Heterocarbon Nanosheets Incorporating Iron Phthalocyanine for Oxygen Reduction Reaction in Both Alkaline and Acidic Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**,**18**(16):10856-10863
- [11]Nyokong T. *Functional Phthalocyanine Molecular Materials: Vol. 135*. Berlin, Heidelberg: Springer - Verlag Berlin Heidelberg, **2010**:45-88
- [12]Özen Ü E, Doğan E, Özer M, Bekaroğlu Ö, Özkaya A R. Communication-High-Performance and Non-Precious Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with Binuclear Ball-Type Phthalocyanine Based Complexes for Zinc - Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, **163**(9): A2001-A2003
- [13]Koçyigit N, Özen Ü E, Özer M, Salih B, Özkaya A R. Electrocatalytic Activity of Novel Ball-Type Metallophthalocyanines with Trifluoro Methyl Linkages in Oxygen Reduction Reaction and Application as Zn-Air Battery Cathode Catalyst. *Electrochim. Acta*, **2017**,**233**:237-248
- [14]Zhao Y M, Yu G Q, Wang F F, Wei P J, Liu J G. Bioinspired Transition-Metal Complexes as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Eur. J.*, **2019**,**25**(15):3726-3739
- [15]Zhang G, Liu B L, Zhang Y F, Li T T, Chen W X, Zhao W F. Study on the Effects of a π Electron Conjugated Structure in Binuclear Metallophthalocyanines Graphene-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *Nanomaterials*, **2020**,**10**(5):946
- [16]Kumar A, Zhang Y, Liu W, Sun X M. The Chemistry, Recent Advancements and Activity Descriptors for Macrocycles Based Electrocatalysts in Oxygen Reduction Reaction. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, **402**:213047
- [17]Nwaji N, Achadu O J, Nyokong T. Photo-Induced Resonance Energy Transfer and Nonlinear Optical Response in Ball-Type Phthalocyanine Conjugated to Semiconductor and Graphene Quantum Dots. *New J. Chem.*, **2018**,**42**(8):6040-6050
- [18]Shao Q, Li Y, Cui X, Li T J, Wang H G, Li Y H, Duan Q, Si Z J. Metallophthalocyanine-Based Polymer-Derived Co₂P Nanoparticles Anchoring on Doped Graphene as High-Efficient Trifunctional Electrocatalyst for Zn-Air Batteries and Water Splitting. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**,**8**(16):6422-643
- [19]Liu Z J, Jiang Q Q, Zhang R L, Gao R M, Zhao J S. Graphene/Phthalocyanine Composites and Binuclear Metal Phthalocyanines with Excellent Electrocatalytic Performance to Li/SOCl₂ Battery. *Electrochim. Acta*, **2015**,**187**:81-91
- [20]Han N, Wang Y, Ma L, Wen J G, Li J, Zheng H C, Nie K Q, Wang X X, Zhao F P, Li Y F, Fan J, Zhong J, Wu T P, Miller D J, Lu J, Lee S T, Li Y G. Supported Cobalt Polyphthalocyanine for High-Performance Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Chem*, **2017**,**3**(4):652-664
- [21]Gao X P, Zhou Y N, Liu S Q, Cheng Z W, Tan Y J, Shen Z M. Single Cobalt Atom Anchored on N-Doped Graphyne for Boosting the Overall Water Splitting. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**,**502**:144155
- [22]Mahyari M, Hooshmand S E, Sepahvand H, Gavani J N, Hosseini S G. Biomimetic Complexes-Graphene Composites for Redox Processes. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**,**34**(4):E5540
- [23]Kottakkat T, Bron M. One - Pot Synthesis of Cobalt - Incorporated Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide as an Oxygen Reduction Reaction Catalyst in Alkaline Medium. *ChemElectroChem*, **2014**, **1** (12):2163-2171
- [24]Odabaş Z, Altındal A, Özkaya A R, Salih B, Bekaroğlu Ö. Novel Ball-Type Homo- and Hetero-Dinuclear Phthalocyanines with Four 1,1'-Methylenedipthalen-2-yl Bridges: Synthesis and Characterization, Electrical and Gas Sensing Properties and Electrocatalytic Performance towards Oxygen Reduction. *Sens. Actuators B*, **2009**,**145** (1):355-366
- [25]Ceyhan T, Altındal A, Özkaya A R, Salih B, Bekaroğlu Ö. Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic and Electrical Properties of Novel Ball-Type Four Cyclopentylsiloxano-POSS Bridged Metallophthalocyanines. *Dalton Trans.*, **2009**(46):10318-10329
- [26]Tyagi A, Penke Y K, Sinha P, Malik I, Kar K, Ramkumar J, Yokoi H. ORR Performance Evaluation of Al - Substituted MnFe₂O₄/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy International*, **2021**,**46**(43):22434-22445
- [27]Shi C J, Maimaitiyming X. Feni-Functionalized 3D N, P Doped Graphene Foam as a Noble Metal-Free Bifunctional Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Alloys Compd.*, **2021**,**867**:158732

- [28]Dubin S, Gilje S, Wang S, Tung V C, Cha K, Hall A S, Farrar J, Varshneya R, Yang Y, Kaner R B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano*, **2010**,**4**(7):3845-3852
- [29]Kumara A, Yasin G, Vashistha V K, Das D K, Rehman M U, Iqbal R, Mo Z S, Nguyen T A, Slimani Y, Nazir M T, Zhao W. Enhancing Oxygen Reduction Reaction Performance via CNTs/Graphene Supported Iron Protoporphyrin IX: A Hybrid Nanoarchitecture Electrocatalyst. *Diamond Relat. Mater.*, **2021**,**113**:108272
- [30]Li T F, Peng Y X, Li K, Zhang R, Zheng L R, Xia D G, Zuo X. Enhanced Activity and Stability of Binuclear Iron(III) Phthalocyanine on Graphene Nanosheets for Electrocatalytic Oxygen Reduction in Acid. *J. Power Sources*, **2015**,**293**:511-518
- [31]Oyarzún M P, Silva N, Cortés - Arriagada D, Silva J F, Ponce I O, Flores M, Tammeveski K, Bélanger D, Zitolo A, Jaouen F, Zagal J H. Enhancing the Electrocatalytic Activity of Fe Phthalocyanines for the Oxygen Reduction Reaction by the Presence of Axial Ligands: Pyridine-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *Electrochim. Acta*, **2021**,**398**:139263
- [32]Chen Y J, Ji S F, Wang Y G, Dong J C, Chen W X, Li Z, Shen R A, Zheng L R, Zhuang Z B, Wang D S, Li Y D. Isolated Single Iron Atoms Anchored on N-Doped Porous Carbon as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(24):6937-6941