

二维铁卟啉石墨炔的合成及其氧还原电催化性能的研究

郑薇,王爽*

(太原理工大学环境科学与工程学院,山西晋中 030024)

摘要:石墨炔缺乏高活性位点使其在电催化方面表现出较低活性,难以发挥其化学结构的优势。因此,为了提高石墨炔材料的电催化活性,设计合成了一种基于铁卟啉的石墨炔纳米片。通过第一性原理计算、X射线衍射、透射电子显微镜及电化学测试等手段对铁卟啉基石墨炔材料的物理与化学性质进行预测和表征。结果表明,铁中心位点具有较高的电催化活性,结合卟啉 sp^2 杂化态与石墨炔 sp 杂化态构建的全共轭骨架结构,铁卟啉基石墨炔纳米片表现出良好的 ORR 电催化性能。

关键词:二维材料;石墨炔;铁卟啉;电催化;氧还原

中图分类号: O646.51

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0185-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.039

Synthesis of two-dimensional Fe-coordinated porphyrin graphdiyne for electrochemical oxygen reduction reaction

ZHENG Wei, WANG Shuang*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030024, China)

Abstract: Owing to lack of high active sites, graphdiyne exhibits unsatisfied activity in electrocatalysis. In order to improve its electrocatalytic activity, a new type of graphdiyne nanosheets based on iron-coordinated porphyrin structure is designed and synthesized. Through first-principles calculations, XRD, TEM and electrochemical measurements, the physical and chemical properties of iron-coordinated porphyrin-based graphdiyne nanosheets are predicted and characterized. The results show that the iron center site in the nanosheets has high electrocatalytic activity. By means of the fully conjugated framework structure which combines the sp^2 hybrid state of porphyrin with the sp hybrid state of graphdiyne, the iron-coordinated porphyrin graphdiyne nanosheets show good electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction (ORR).

Key words: two-dimensional materials; graphdiyne; iron-coordinated porphyrin; electrocatalysis; reduction of oxygen

石墨炔是一种具有 sp 、 sp^2 两种杂化态的新型碳同素异形体,由 sp 杂化的炔键 ($-C \equiv C-C \equiv C-$) 和 sp^2 杂化的苯环构成的其独特二维原子层平面构型^[1-3]。理论上,以 sp -和 sp^2 杂化外延扩展方式形成的石墨炔材料具有二维单原子层骨架结构,这种特殊的拓扑结构赋予了石墨炔良好的电子迁移率 [$10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]、平面内孔道结构、结构可控性和设计性等物理及化学性质^[4-5]。基于此,石墨炔材料在电学器件、传感器、分离、电池和催化等领域表现出广阔的应用前景^[6]。

目前,有研究将石墨炔材料作为催化活性物质或基底材料用于构筑电催化剂^[7-8]。但与金属电催化剂相比,石墨炔材料缺少高活性催化位点,导致其电催化活性较差,难以发挥出其独特化学结构的优势用以构建高效的电催化材料。本征石墨炔的单体

以六炔基苯及其类似物为主,组成为碳元素或含有少量氮元素,这些非金属原子在电催化过程中很难实现高效的电催化活性^[9]。因此,基于石墨炔化学结构的可控性,设计适合的单体分子用以构建含有过度金属点位的石墨炔材料是改善石墨炔材料电催化性能的理想方式。

卟啉是一类由 4 个吡咯亚单元以亚胺键形式连接的共轭的杂环芳香分子^[10-11]。卟啉具有极强的络合金属离子的能力,形成的 $M-N_4$ 配位结构可暴露出金属点位轴向悬挂键,这种不饱和位点是理想的电催化活性中心^[12]。并且,卟啉分子结构可为其中心金属原子的价态变化提供稳定环境,金属位点的变价是电催化过程中的重要环节^[13-14]。这些特点使得金属卟啉被认为是一种理想的构建石墨炔电催化剂的单体分子,金属卟啉结构可以克服石墨炔

收稿日期:2021-01-15;修回日期:2021-03-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21671147)

作者简介:郑薇(1985-),女,硕士,科研助理,研究方向为二维碳材料设计合成与电催化性能研究,zhengwei19851020@126.com;王爽(1982-),女,博士,教授,研究方向为多相催化剂的设计、合成及其在大气污染物治理方面的应用,通讯联系人,wangshuang@tyut.edu.cn。

缺少活性位点的缺点^[15]。同时,石墨炔的 sp 杂化也为金属卟啉提供了良好的桥连方式。因此,通过金属卟啉单体构建的石墨炔材料将具有良好的电催化性能。然而,目前还未见有用于构筑氧还原反应(ORR)的金属卟啉基石墨炔对催化剂的研究。

基于四炔基苯铁卟啉单体构建的石墨炔材料,其中铁卟啉结构暴露出中心铁原子轴向的悬挂键,还具有有效的共轭结构。卟啉杂环结构与炔基桥连形成的平面骨架将具有超过 2 nm 的孔径结构,这有效的为其电催化过程提供物质传输通道。经过电化学研究表明新型铁卟啉基石墨炔(Fe-porphyrin GDY)具有良好的 ORR 电催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂

对溴苯甲醛、三甲基乙炔基硅、双(三苯基膦)氯化钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$),阿拉丁试剂公司生产;三苯基膦(PPh_3)、碘化亚铜、吡咯、四丁基氟化铵(TBAF)、四甲基乙二胺(TMEDA)和氯化钴,麦克林化学试剂有限公司生产;三乙胺、四氢吡喃、吡啶和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),国药试剂有限公司生产。

1.2 4-三甲基硅乙炔基苯甲醛(1)的合成

在氮气条件下,将 5.0 g 对溴苯甲醛、189 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、142 mg PPh_3 、108 mg 碘化亚铜和 800 mg KOH 溶解于 150 mL 三乙胺中,搅拌 10 min 后加入 5.7 mL 三甲基乙炔基硅烷,回流 8 h 后降温过滤,通过层析柱纯化得到淡黄色产物。

1.3 四(三甲基硅乙炔基)苯卟啉铁(2)的合成

将 2.5 g 产物(1)溶解于 60 mL 丙酸中,80℃ 搅拌后加入 1.3 mL 吡咯,混合液回流 2.5 h,粗产物过滤用乙醇洗涤,并用氯仿和甲醇重结晶,得紫黑色产物。850 mg 氯化铁和 400 mg 产物溶解于 40 mL DMF 中,回流 6 h,旋蒸去除溶剂,用水和甲醇洗涤。

1.4 四炔基苯卟啉铁(3)的合成

在氮气保护下,将 400 mg 产物四(三甲基硅乙炔基)苯卟啉铁溶解于 40 mL 四氢吡喃,并加入 2.4 mL TBAF 室温搅拌过夜,用二氯甲烷稀释,并用水洗得到单体分子。

1.5 Fe-porphyrin GDY 的合成

在氮气条件下,在丙酮和吡啶的混合溶液中加入 40 mg 产物四炔基苯卟啉铁和适量的醋酸铜催化剂,加热至回流并保持 48 h。反应完成后降至室温,将样品透析后经冷冻干燥得最终样品。

2 实验方法

2.1 物理表征

利用 400 MHz Bruker ASCEND 400 MHz NMR Spectrometer 分析各种中间产物的化学结构;利用荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜(TEM)和日本东芝 HITACHI 生产的 SU8020 场发射扫描电镜(SEM)对样品尺寸、形貌及结构进行分析;利用电子衍射仪(EDS)对样品的元素组成进行测试;利用 D/Max-3cX'Pert 粉末 X 射线衍射仪对样品的晶体结构及物相进行分析,采用高强度 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),扫描范围为 $2 \sim 25^\circ$,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA;利用 PHI-5000X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品组成及元素价态进行分析。

2.2 电化学测试

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站三电极体系对铁卟啉基石墨炔材料的 ORR 性能进行研究,其中,石墨电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,旋转圆盘玻碳电极(RDE)为工作电极。在使用前,工作电极需经过抛光打磨前处理。铁卟啉石墨炔和卟啉石墨炔样品分别分散至 DMF 水溶液(4 mg/mL)中,超声形成分散液,滴 10 μL 电催化剂分散液于抛光处理后的玻碳电极表面,后滴加 5 μL Nafion 溶液形成保护膜。电解液选用 0.1 mol/L KOH 溶液,并提前通入 30 min 氧气,在测试过程中也需持续通入氧气。

3 结果与分析

3.1 催化剂的组成与结构

采用化学方法合成制备铁卟啉单体,如图 1 所示。Fe-porphyrin GDY 的合成以醋酸铜为催化剂并采用 Glaser-Hay 偶联反应实现。Fe-porphyrin GDY 第一性原理计算(DFT)结构优化图如图 2(a)所示,结果表明,Fe-porphyrin GDY 具有全共轭结构,表现出典型的 P422 对称性,晶格长度为 22.18 \AA ($a = b$; α 为 90° , β 为 90° , γ 为 90°),层间宽度为 4.81 \AA 。与本征石墨炔孔道(0.25 nm)相比,Fe-porphyrin GDY 表现出扩大的平面内孔道结构(2.4 nm),这为其电催化提供良好的传质通道。PXRD 的 XRD 谱图如图 2(b)所示。由图 2(b)中可看出,Fe-porphyrin GDY 具有很好的结晶度,其峰位与 DFT 拟合的 PXRD 结果一致,表明成功制备出了 Fe-porphyrin GDY 导电 MOFs 结构。其中, PXRD 曲线中

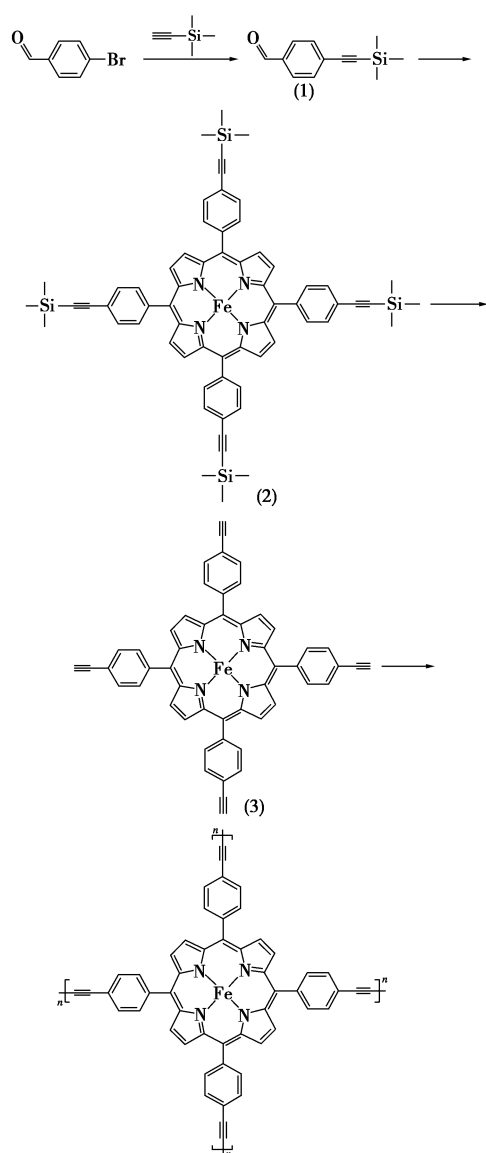
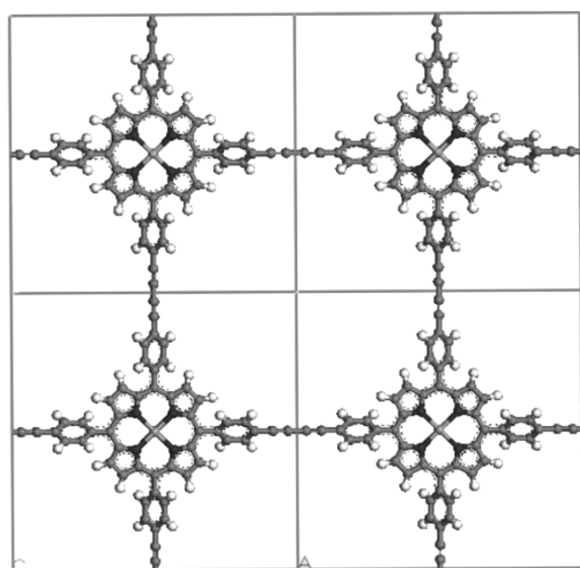
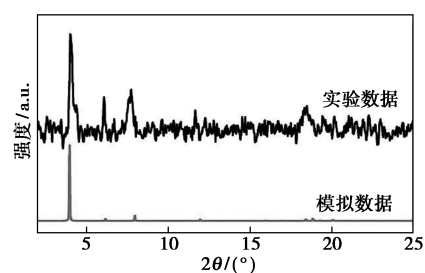


图 1 Fe-porphyrin GDY 的合成示意图



(a) 化学结构

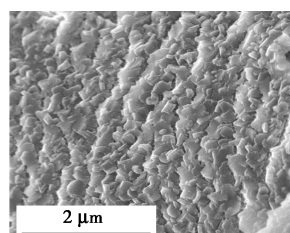


(b) XRD 图谱

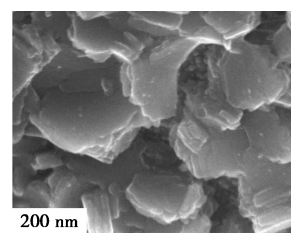
图 2 经 DFT 拟合的 Fe-porphyrin GDY 的化学结构及 XRD 图谱

的 4.02° 和 7.72° 的峰归属于 (100) 和 (200) 晶相。较弱的 18.40° 峰属于 (001) 晶相 (4.81 \AA 层间距)。

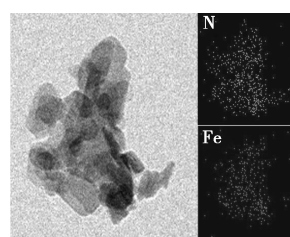
Fe-porphyrin GDY 样品的 SEM 及 TEM 如图 3 所示。由图 3(a)、图 3(b) 中可以看出,四炔基苯铁卟啉单体成功的生长成为 Fe-porphyrin GDY 纳米片层结构,纳米片尺寸约为 200 nm 。高分辨的 SEM 照片表明,Fe-porphyrin GDY 纳米片由几层更加薄层的纳米片结构组成。由图 3(c) 中可以看出,Fe-porphyrin GDY 纳米片含有 N 和 Fe 元素,并且各种元素分布均匀。由图 3(d) 中可以看出,与 SEM 结果相似,Fe-porphyrin GDY 样品的 TEM 照片也表现出明显的片层结构。



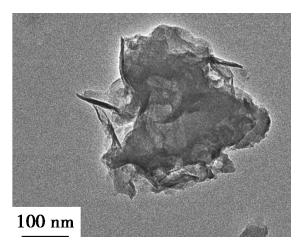
(a) SEM 照片



(b) 高分辨 SEM 照片



(c) EDS Mapping 照片



(d) TEM 电镜照片

图 3 Fe-porphyrin GDY 样品的 SEM 及 TEM 图

为了进一步分析样品表面态,分析了 Fe-porphyrin GDY 纳米片的 XPS 谱图,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,样品中含有 Fe、N 和 C 3 种元素。其中,Fe 2p 轨道的高分辨 XPS 谱图显示出 2 个位于约 709.8 eV 和 723.6 eV 的强峰,分别归属于 Fe^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 轨道。N 1s 轨道的高分辨 XPS 谱图表明, 396.1 eV 的特征峰属于吡咯 N 结

构,且 397.8 eV 处特征峰归属于 Fe—N 键。C 1s 轨道的高分辨 XPS 谱图表明,Fe-porphyrin GDY 样品中含有多种形式的 C, 281.7、282.4、283.1 eV 和 286.5 eV 分别归属于 C≡C(sp)、C=C(sp²)、C—NT 和 C=O^[16]。

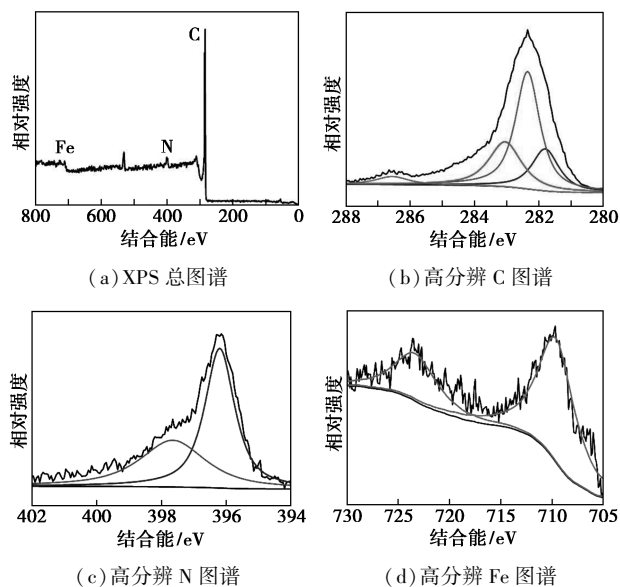
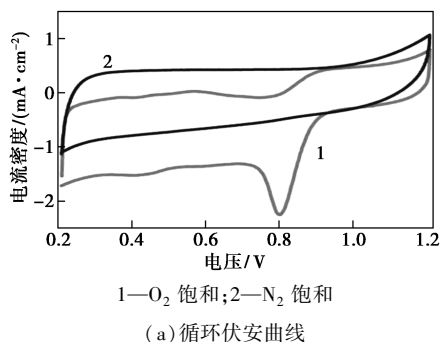


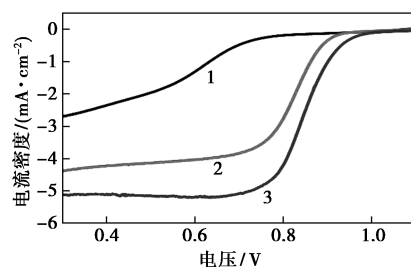
图 4 Fe-porphyrin GDY 纳米片的 XPS 谱图

3.2 氧还原电催化性能研究

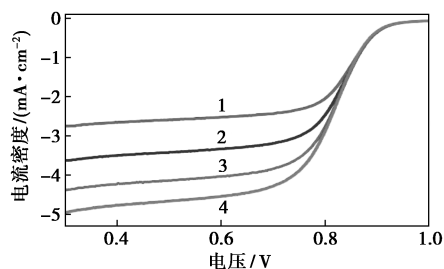
为研究 Fe-porphyrin GDY 纳米片的 ORR 电催化性能,采用三电极系统测试 Fe-porphyrin GDY 纳米片、porphyrin GDY 纳米片和 20% Pt/C 对 ORR 的催化行为,结果如图 5 所示。电解质采用 0.1 mol/L KOH,并通入氧气使之实现氧饱和。由图 5(a)中可以看出,porphyrin GDY 的起始和半波电位分别为 +0.79 V 和 +0.63 V vs. RHE; 并且 Fe-porphyrin GDY 的起始和半波电位为 +0.96 V 和 +0.83 V vs. RHE。通过对比可知,Fe-porphyrin GDY 的起始电位正移了 172 mV,半波电位正移了 200 mV,其催化活性已接近商业化的 20% Pt/C 催化剂。说明在 Fe-porphyrin GDY 结构中,铁中心点位在催化 ORR 过程中起主要的催化活性作用,而共轭的卟啉石墨炔骨架则提供了传质孔道与电子转移能力。



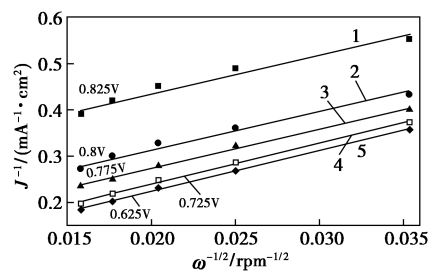
1—O₂ 饱和;2—N₂ 饱和
(a) 循环伏安曲线



1—porphyrin GDY;2—Fe-porphyrin GDY;3—Pt/C
(b) 线扫伏安曲线



1—400 r/min;2—900 r/min;3—1 600 r/min;4—2 500 r/min
(c) 不同转速下的线扫伏安曲线



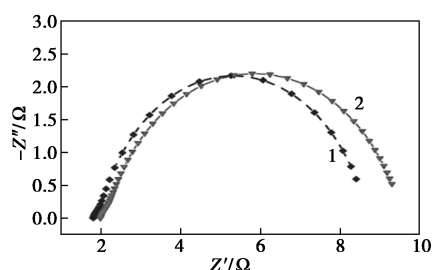
1—0.825 V;2—0.8 V;3—0.775 V;4—0.725 V;5—0.625 V
(d) 不同电位下的 K-L 曲线

图 5 Fe-porphyrin GDY 样品的 ORR 电催化性能

为了研究 Fe-porphyrin GDY 催化 ORR 的动力学,通过不同转速下的线扫伏安曲线计算 Fe-porphyrin GDY 的电子转移数。由图 5(c)中可以看出,在不同旋转速度下,其催化电流随旋转圆盘电极的旋转速度增加而逐渐提高。由线扫伏安曲线可获得不同电位下 Koutecky-Levich (K-L) 曲线。由 K-L 公式可计算出 Fe-porphyrin GDY 的电子转移数 n 为 3.8;表明 Fe-porphyrin GDY 的 ORR 电催化过程是以四电子为主的电催化过程,其产物主要为水分子,与商业化 Pt/C 催化剂相似。

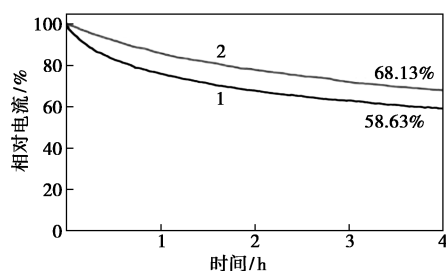
电化学阻抗 (EIS) 也用于研究金属卟啉基石墨炔材料的 OER 电催化动力学过程,结果如图 6(a) 所示。Nyquist 曲线反映电极材料在界面的质子转移电阻 (R_{ct}),由图 6(a)中可以看出,porphyrin GDY 和 Fe-porphyrin GDY 表现出较低的界面电阻,分别为 9.46 Ω 和 8.51 Ω。较小的 R_{ct} 主要来源于 por-

phyrin GDY 全共轭骨架结构,有利于 OER 电催化过程中的电子转移。在实际应用中,电催化剂的稳定性是一个重要的评估因素。由图 6(b)中可以看出,经过电化学循环伏安测试 1000 圈后,Fe-porphyrin GDY 依旧表现出良好的 ORR 电催化活性。并且,经过 4 h 的计时电流测试,Fe-porphyrin GDY 还保持 68.13% 的电催化活性。良好的电催化稳定性来源于卟啉基石墨炔材料稳定的化学结构,也为实际应用提供了可能性。



1—porphyrin GDY; 2—Fe-porphyrin GDY

(a) EIS 曲线



1—Pt/C; 2—Fe-porphyrin GDY

(b) 即时电流曲线

图 6 porphyrin GDY、Fe-porphyrin GDY 的 EIS 曲线及 Fe-porphyrin GDY 样品的即时电流曲线

4 结论

通过设计适合的四炔基苯卟啉铁单体成功地制备出具有全共轭结构的 Fe-porphyrin GDY 纳米片。其独特的共价骨架结构可提供大量的不饱和铁活性位点、扩展的平面内孔道结构(2.4 nm)和良好的导电性,这些结构特点可为电催化 ORR 提供高活性催化点位、传质通道和电子转移能力。Fe-porphyrin GDY 表现出良好的 ORR 电催化性能:起始电位为+0.96 V(*vs.* RHE),半波电位为+0.83 V(*vs.* RHE),并且其催化过程为高效的四电子转移过程($n=3.8$)。因此,基于金属卟啉的石墨炔结构设计可以有效地克服石墨烯在电催化方面的缺点,并期望金属卟啉基石墨炔电催化剂在可再生能源转换系统中发挥出巨大作用。

参考文献

- [1] Huang C, Li Y, Wang N, *et al.* Progress in research into 2D graphdiyne-based materials[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118: 7744–7803.
- [2] Huang H, Li F, Zhang Y, *et al.* Two-dimensional graphdiyne analogue Co-coordinated porphyrin covalent organic framework nanosheets as a stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 5575–5582.
- [3] 李勇军, 李玉良. 二维高分子——新碳同素异形体石墨炔研究[J]. *高分子学报*, 2015, (2): 147–165.
- [4] 赵亚松, 张丽娟, 齐健, 等. 石墨二炔及其电子转移增强特性[J]. *物理化学学报*, 2018, (9): 1048–1060.
- [5] 陈彦焕, 刘辉彪, 李玉良. 二维碳石墨炔研究进展与展望[J]. *科学通报*, 2016, 61(26): 2901–2912.
- [6] Yan H, Yu P, Han G, *et al.* High-yield and damage-free exfoliation of layered graphdiyne in aqueous Phase[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 3: 746–750.
- [7] Lv Q, Si W, Yang Z, *et al.* Nitrogen-doped porous graphdiyne: A highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 29744–29752.
- [8] Zhang S, Cai Y, He H, *et al.* Heteroatom doped graphdiyne as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 4738–4744.
- [9] He J, Wang N, Cui Z, *et al.* Hydrogen substituted graphdiyne as carbon-rich flexible electrode for lithium and sodium ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1172.
- [10] 朱雅婷, 赵云霞, 陈钰文, 等. 金属有机框架(MOFs)材料电催化还原 CO₂ 研究进展[J]. *化工环保*, 2020, 235(1): 25–29.
- [11] Matsuoka K, Albrecht K, Nakayama A, *et al.* Highly efficient thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes with fully solution-processed organic multilayered architecture: Impact of terminal substitution on carbazole-benzophenone dendrimer and interfacial engineering[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2018, 10: 33343–33352.
- [12] Zhu Y, Zhang B, Liu X, *et al.* Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe-N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 10673–10677.
- [13] 陈小明. 金属-有机框架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [14] Shaik S, Hirao H, Kumar D. Reactivity of high-valent iron-oxo species in enzymes and synthetic reagents: A tale of many states[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 38: 532–542.
- [15] Huang H, Li F, Zhang Y, *et al.* Two-dimensional graphdiyne analogue Co-coordinated porphyrin covalent organic framework nanosheets as a stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 5575–5582.
- [16] Wang N, He J, Tu Z, *et al.* Synthesis of chlorine-substituted graphdiyne and applications for lithium-ion storage[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 10740–10745. ■