

# 金属卟啉/多壁碳纳米管复合材料的电催化析氢反应

刘兆镇, 姚燕芳, 房坤, 吕昀睿, 叶勇, 刘海洋  
(华南理工大学化学与化工学院, 广东省燃料电池技术重点实验室, 广州 510641)

**摘要** 制备了过渡金属(Co, Cu, Mn, Ni, Fe)的5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)配合物,并通过非共价相互作用制得了金属卟啉/多壁碳纳米管(MTPP/MWCNTs)电催化析氢反应(HER)复合材料.结果表明,当金属卟啉的负载量(质量分数)为10%时,复合材料CoTPP/MWCNTs的电催化析氢性能最佳.紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)和X射线光电子能谱(XPS)结果显示,金属卟啉与多壁碳纳米管之间存在较强的 $\pi$ - $\pi$ 相互作用. MTPP/MWCNTs复合材料的催化活性顺序为Co>Cu>Mn>Ni>Fe.其中,CoTPP/MWCNTs在电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时的过电位为631 mV,并且具有最小的Tafel斜率(161.3 mV/dec)和电荷转移电阻(10.3  $\Omega$ ).本文研究表明金属卟啉与多壁碳纳米管的非共价结合是构建复合材料电催化剂的一条有效途径.

**关键词** 金属卟啉; 多壁碳纳米管; 非共价结合; 电催化; 析氢反应

中图分类号 O646.5

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240529

## Metalloporphyrin/Multi-walled Carbon Nanotubes Composites for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction

LIU Zhaozhen, YAO Yanfang, FANG Kun, LYU Yunrui, YE Yong\*, LIU Haiyang\*  
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract** In this paper, 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin (TPP) complexes of transition metals (MTPP, M=Co, Cu, Mn, Ni, Fe) were prepared and the metalloporphyrin/multi-walled carbon nanotubes composites (MTPP/MWCNTs) for electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) were fabricated by non-covalent interactions. The results showed that the composite CoTPP/MWCNTs exhibited the best electrocatalytic HER performance when the loading amount (mass fraction) of metalloporphyrin was 10%. The ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results showed that there are strong  $\pi$ - $\pi$  interactions between the metalloporphyrin and the multi-walled carbon nanotubes. The catalytic activities of MTPP/MWCNTs follows the order of Co>Cu>Mn>Ni>Fe. Among them, the CoTPP/MWCNTs shows an overpotential of 631 mV at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, the smallest Tafel slope (161.3 mV/dec) and charge transfer resistance (10.3  $\Omega$ ), suggesting the utilization of the non-covalent combination of metalloporphyrin with multi-walled carbon nanotubes is an effective way to construct composite electrocatalysts.

**Keywords** Metalloporphyrin; Multi-walled carbon nanotubes; Noncovalent interaction; Electrocatalysis; Hydrogen evolution reaction

收稿日期: 2024-12-02. 网络首发日期: 2025-03-05.

联系人简介: 叶勇, 男, 博士, 教授, 主要从事天然活性成分及其衍生物的研究. E-mail: yeyong@scut.edu.cn

刘海洋, 男, 博士, 教授, 主要从事卟啉与咕咯大环化合物的研究. E-mail: chhyliu@scut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21671068)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21671068).

近年来,化石能源的过度使用造成了能源危机以及一系列的环境污染问题<sup>[1]</sup>,因此,亟需开发可持续使用的新能源.氢气是有望替代传统化石能源的可再生清洁能源<sup>[2]</sup>.电催化水分解是制备氢气的有效方法<sup>[3]</sup>,贵金属Pt, Pd, Ru等都是优良的析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)催化剂<sup>[4-6]</sup>,但这些贵金属催化剂存在价格高、储量少等问题,在一定程度上限制了其大规模应用.自然界中含量丰富、价格低廉的第一过渡系金属所衍生的催化剂被认为是具有潜力的非贵金属催化剂.其中, Mn<sup>[7]</sup>, Fe<sup>[8]</sup>, Co<sup>[9]</sup>, Ni<sup>[10]</sup>, Cu<sup>[11]</sup>等已被确定具有电催化HER活性.

已有研究表明,由过渡金属衍生的金属-氮-碳(M-N-C)催化剂具有优异的电催化析氢性能<sup>[12]</sup>,其中, M-N<sub>4</sub>金属中心是电催化析氢反应的有效活性中心<sup>[13]</sup>,并可以通过改变金属中心的种类或其化学环境来调节催化反应的选择性.然而, M-N-C催化剂主要通过高温热解制备,这不仅会改变催化剂的结构,还会导致金属聚集,从而降低金属的利用效率<sup>[14]</sup>.在这种情况下,不同的元素掺杂类型以及不同的缺陷共存,活性中心的类型难以确定,这对于研究和确定过渡金属中心在电催化析氢中的作用具有一定挑战,在一定程度上阻碍了新型高效催化剂的设计.因此,采用模型催化剂明确研究 M-N-C 催化剂的电催化析氢性能具有重要意义<sup>[15]</sup>.

金属卟啉具有独立的 M-N<sub>4</sub>结构,是良好的分子模型,金属卟啉配合物在研究方面具有多种优点<sup>[16]</sup>:(1)卟啉大环中的4个N原子可以与多种过渡金属离子和主族金属离子配位,进而形成稳定的刚性平面结构;(2)卟啉配体可以进行多样化的官能团修饰,这也使卟啉成为研究构效关系的良好对象;(3)带负电荷的卟啉配体可以稳定高价金属离子,能够在析氢反应中发挥低价金属离子的强还原能力.因此,金属卟啉也在电催化析氢领域得到了广泛研究,主要作为分子催化剂应用于均相体系并聚焦于催化剂分子结构设计,如改变中心配位金属<sup>[17]</sup>、中位取代基<sup>[18]</sup>、 $\beta$ -位取代基<sup>[19]</sup>、轴向配体<sup>[20]</sup>以及聚卟啉<sup>[21]</sup>等. Cao等<sup>[22-24]</sup>的研究表明,不同的中心金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)对四(五氟苯基)卟啉金属配合物均相电催化析氢的催化效率和催化机理都有重要的影响;通过可控的具有选择性的 $\beta$ -氧化对卟啉大环结构进行修饰,可以微调铜卟啉的电子结构,从而改善其均相电催化析氢活性;在钴卟啉和钴咪唑上引入冠醚基团可以促进氢键水网络结构的形成,由此形成的氢键水网络可以通过辅助质子的传递有效促进均相电催化析氢反应.

但是,卟啉类分子导电性较差而且通常具有疏水性,在一定程度上限制了催化剂与反应介质以及电极之间的电子和质子的有效传递.卟啉类催化剂与导电载体结合可以促进电荷转移,从而更加有效地发挥催化剂的作用,其中,炭黑、石墨烯以及碳纳米管等材料具有良好的导电性能并广泛应用于电催化领域的研究中<sup>[25,26]</sup>.碳纳米管材料具有结晶度高、热稳定性好、电导率高等优异特性,并且价格较低,与其它碳材料相比具有较高的性价比<sup>[27]</sup>,这也使得碳纳米管成为21世纪最吸引人的纳米材料之一,而卟啉类化合物与碳纳米管结合所得到的复合材料也被认为是具有吸引力的电催化和电分析材料<sup>[28]</sup>.

卟啉与碳材料复合的方法主要有两种,即共价结合<sup>[29,30]</sup>和非共价结合<sup>[31,32]</sup>.共价结合是卟啉与碳基底材料之间通过特殊的取代基以共价键的形式相连,得到的复合材料的稳定性较好,但是修饰较复杂,并且在一定程度上破坏了材料本身的电子特性和结构.非共价结合是卟啉与碳材料之间通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积、范德华力、静电作用等非共价作用进行复合,这种方法简单方便,并且可以很大程度地保留金属卟啉与碳材料本身的结构和电子特性.

目前,卟啉碳基复合材料主要应用于光催化析氢,关于其在电催化析氢领域应用的报道较少.此外,利用共价结合的卟啉碳基复合材料作电催化析氢催化剂的研究仅有少数报道.2021年, Wang等<sup>[33]</sup>设计并制备了一种卟啉类共价聚合物(COP)与氧化石墨烯(GO)通过酰胺键共价结合的复合材料 GO-TPPCOP,并将其用作光限制器和析氢电催化剂; Jin等<sup>[34]</sup>合成了一系列叠氮基取代的金属卟啉配合物 I-M并通过共价结合作用枝接到炔烃功能化的碳纳米管(CNTs)上,所得的 I-M@CNTs 复合材料催化剂在碱性水溶液中对 HER 与 OER 都具有催化活性.相比之下,利用非共价结合构建的卟啉碳基复合材料在电催化析氢领域更为常见,但也只有少量报道.如, Huang等<sup>[35]</sup>将带有正电荷的四(N-甲基吡

啉基)卟啉钴 CoTMPyP 与带有负电荷的氧化石墨烯 GO 通过静电作用交替逐层组装后再进行电化学还原,得到的多层膜复合材料[ERGO@CoTMPyP]<sub>n</sub>在碱性介质中对电催化析氢具有较高的活性和稳定性;Ma 等<sup>[36]</sup>采用相似的方法制备得到 CoTMPyP/ERGO,同样用作碱性溶液中的析氢电催化剂;Xu 等<sup>[37]</sup>设计并合成了四(2,3,5,6-四氟-4-乙炔基苯基)卟啉钴(FCoP-H),并以碳纳米管作为模板进行聚合得到 FCoP@CNT 复合材料,将其作为催化剂应用于水介质中的非均相析氢研究;Wang 等<sup>[38]</sup>利用  $\pi$ - $\pi$  相互作用使含有溴取代基团的铂卟啉(Pt-TPPBr)与多壁碳纳米管进行复合得到 Pt-TPPBr@MWCNTs,该复合材料的电催化析氢活性和稳定性都十分优异;Yu 等<sup>[39]</sup>将四苯基卟啉钴(CoTPP)与氧化石墨烯(GO)通过  $\pi$ - $\pi$  堆积自组装得到了 CoTPP/GO 复合材料,电化学测试结果显示与 GO 复合后能够更好地发挥 CoTPP 的电催化析氢活性,并且轴向配体 SPh<sub>2</sub> 的引入能够进一步提高催化剂的性能;Zhang 等<sup>[40]</sup>设计合成了邻位、间位、对位具有类吡啉基的镍卟啉(*o*-NiTPyP, *m*-NiTPyP, *p*-NiTPyP),将其用作探究碱性条件下电催化水分解的模型催化剂,并利用非共价结合的方式让镍卟啉与炭黑(CB)、氧化石墨烯(GO)以及碳纳米管(CNTs)进行了复合,发现碳纳米管与 *m*-NiTPyP 复合得到的催化剂具有最好的电催化性能;Hepe 等<sup>[41]</sup>将具有不同取代基的铁卟啉固定在炭黑(CB)上用于电催化析氢研究,并发现给电子基团可以改善复合材料催化剂的电催化析氢性能;Wang 等<sup>[42]</sup>通过一锅法将含有咪唑基的金属卟啉 MTIPP 与 1,4-二溴甲基苯的聚合物包裹在碳纳米管上得到 MTIPP@CNTs,并将其用作电催化水分解的双功能电催化剂;Peng 等<sup>[43]</sup>设计合成了具有邻碳硼烷基团的铜卟啉,发现邻碳硼烷基团与碳纳米管间存在强的相互作用,该铜卟啉与碳纳米管复合后电催化析氢性能有了显著提升。

综上所述,卟啉碳基复合材料在电催化析氢反应中的报道还较少,并且其中大部分非共价结合得到的复合材料都是基于个别中心金属的金属卟啉来进行构建的,并未对不同中心金属带来的影响进行深入、系统的探究.基于此,本文设计并制备了一系列具有不同中心金属的金属 5,10,15,20-四苯基卟啉(MTIPP)/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料,并将其作为 M-N<sub>4</sub>/C 模型催化剂,探究了不同中心金属对电催化析氢性能的影响,发现其电催化析氢性能顺序为 Co > Cu > Mn > Ni > Fe. 本文工作可为相关复合材料催化剂的制备和性能研究提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

吡咯(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N, 纯度 98%),天津天力化学试剂有限公司;苯甲醛(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO, 纯度 99%)、丙酸(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 纯度 99%)、二氯甲烷(DCM, 纯度 99.5%)、甲醇(MeOH, 纯度 99.8%)、正己烷(Hex, 纯度 99%)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 99.8%),萨恩化学技术(上海)有限公司;四水合醋酸钴[Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 纯度 98%]、一水合醋酸铜[Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 纯度 99%]、四水合醋酸镍[Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 纯度 99%]、四水合醋酸锰[Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 纯度 99%]、四水合氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 纯度 99%)、氯化钠(NaCl, 纯度 99.5%)、盐酸(HCl, 质量分数 37%)和硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 质量分数 98%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;多壁碳纳米管(纯度 98%),苏州碳丰科技有限公司;5% Nafion 乙醇溶液,苏州晟尔诺科技有限公司.实验用水均为自制二次蒸馏水,饱和食盐水现配现用.

Hitachi U-3010 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)和 SU-8220 型扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;Lambda950 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS),美国珀金埃尔默公司;Bruker Avance 型核磁共振波谱仪(NMR)、Bruker maXis impact 型高分辨质谱联用仪(HRMS)和 Bruker D8 Advanced 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;JEM 2100F 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;Thermo Scientific K-Alpha<sup>+</sup> 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;HJY LabRAM Aramis 型共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman),法国 H. J. Y 公司;CHI-660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 5,10,15,20-四苯基卟啉的合成 参照文献[44]方法,向 100 mL 圆底烧瓶中加入 5 mL 新蒸馏的

吡咯(72 mmol)、8 mL 苯甲醛(78 mmol)以及 50 mL 丙酸溶剂,混合均匀后放入 145 °C 的油浴中搅拌回流 45 min. 反应结束后自然冷却至室温,通过抽滤除去反应液,分别用水和甲醇洗涤滤饼 3~4 次,真空干燥除去残余溶剂后得到紫色粉末状固体 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP),产率 43%.

1.2.2 5,10,15,20-四苯基卟啉钴的合成 参照文献[45]的方法,向 100 mL 圆底烧瓶中加入 100 mg (0.15 mmol) TPP、500 mg (2 mmol)  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  以及 40 mL DMF 溶剂,混合均匀后放入 153 °C 的油浴中搅拌回流 2 h. 反应结束后自然冷却至室温,将反应液转移至分液漏斗中,加入 60 mL DCM,用饱和食盐水进行萃取和洗涤 6~7 次,收集下层有机相. 减压旋蒸除去溶剂后,用柱层析法对产物进行纯化,最终得到棕红色粉末状固体 5,10,15,20-四苯基卟啉钴(CoTPP),产率 83%. 其余 TPP 衍生的金属卟啉的合成方法与 CoTPP 相近,将合成过程中所用的金属盐替换为  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,即可合成得到对应的 5,10,15,20-四苯基卟啉铜(CuTPP)或 5,10,15,20-四苯基卟啉镍(NiTPP);将合成过程中所用的金属盐替换为  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,把反应时间延长至 6 h,并在萃取洗涤时用 7% 的盐酸水溶液进行洗涤酸化,即可合成得到相应的 5,10,15,20-四苯基卟啉铁(FeTPP)或 5,10,15,20-四苯基卟啉锰(MnTPP).

1.2.3 5,10,15,20-四苯基卟啉钴/MWCNTs 电催化剂的制备 向 100 mL 的圆底烧瓶中加入 5 mg CoTPP 和  $n(n=1, 2, 3, 4, 5, 9, 19)$  倍质量的 MWCNTs,再加入 10 mL 甲醇/二氯甲烷混合液(体积比 1:9),超声分散处理 90 min 后,在室温下搅拌至溶液蒸干. 将所得到的固体样品转移至玛瑙研钵中,分批次加入少量正己烷,充分研磨 30 min. 对研磨后的固体产物进行真空干燥,最终得到 CoTPP/MWCNTs. 其余的金属卟啉/多壁碳纳米管材料(MTPP/MWCNTs)的制备方法与 CoTPP/MWCNTs 相同,只需选取最佳的复合配比并对其中的金属卟啉进行替换即可.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电催化析氢复合材料的制备与表征

图 1(A)为 TPP 及其金属配合物的 UV-Vis 谱图,这些图中均能观察到卟啉类化合物典型的特征吸收峰 Soret 带和 Q 带. 其中,未与金属配位的 TPP 在 417 nm 处存在一个尖锐的吸收峰(Soret 带),在 500~700 nm 范围内存在 4 个较弱的吸收峰(Q 带);与中心金属 Co, Cu, Mn, Ni, Fe 配位后,所得到的 CoTPP, CuTPP, MnTPP, NiTPP, FeTPP 的 Q 带个数减少并且吸收峰的位置也发生了移动,由此可以对卟啉类化合物进行区分和确认. 图 1(B)为 CoTPP/MWCNTs 复合材料的 UV-Vis DRS 谱图,发现 CoTPP/MWCNTs 复合材料比 CoTPP 卟啉配合物的 Soret 带和 Q 带明显展宽,表明金属卟啉与多壁碳纳米管间具有强的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用<sup>[46]</sup>. 相关研究也通过光谱法对金属卟啉与 MWCNTs 的相互作用进行了探究,例如, Wang 等<sup>[38]</sup>通过荧光滴定与紫外滴定证明了金属卟啉与 MWCNTs 之间存在  $\pi$ - $\pi$  堆积、静电作用等非共价相互作用. TPP 的核磁共振氢谱(图 S1, 见本文支持信息)及其衍生的金属配合物的高分辨质谱(图 S2~图 S7, 见本文支持信息)进一步证明所得产物为目标化合物.

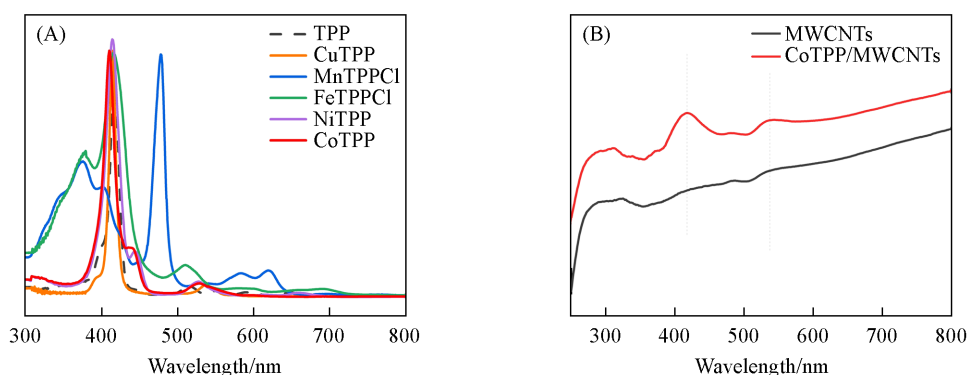


Fig. 1 UV-Vis spectra of TPP, CoTPP, CuTPP, MnTPP, NiTPP, FeTPP(A) and UV-Vis DRS spectra of MWCNTs and CoTPP/MWCNTs(B)

首先,对CoTPP与MWCNTs的复合配比进行了优化,由图2的线性扫描伏安(LSV)测试结果可知,不同CoTPP负载量(质量分数,50%,33%,25%,20%,17%,10%,5%)的CoTPP/MWCNTs复合材料在10 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下对应的过电位分别为813,764,725,699,679,631和736 mV.结果显示,10% CoTPP负载量为CoTPP/MWCNTs应用于电催化HER的最佳配比(图S8,见本文支持信息).采用同样的制备方法和复合配比制备了CuTPP/MWCNTs, MnTPP/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs, FeTPP/MWCNTs复合材料.如未特殊说明,以下复合材料的表征和电化学测试均为10%金属卟啉负载量的复合材料.

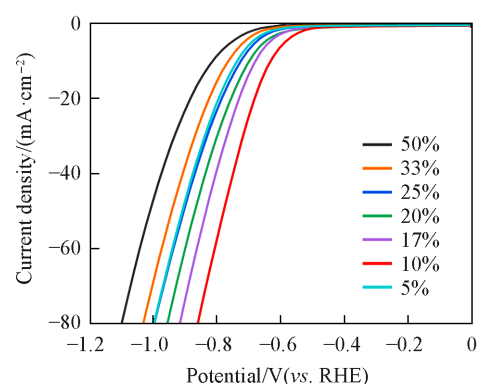


Fig. 2 LSV curves of CoTPP/MWCNTs with different mass fraction of CoTPP

图3(A)和(B)分别为CoTPP和CoTPP/MWCNTs的Co<sub>2p</sub>轨道的XPS谱图.与CoTPP相比,复合材料CoTPP/MWCNTs的Co<sub>2p</sub>轨道XPS谱峰向结合能更高的方向移动,其中,Co<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>轨道的结合能由794.9 eV增大至795.4 eV,Co<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>轨道的结合能由779.9 eV提高到780.3 eV.这说明CoTPP与MWCNTs之间发生了相互作用<sup>[25]</sup>,有利于提高复合材料的电催化性能.

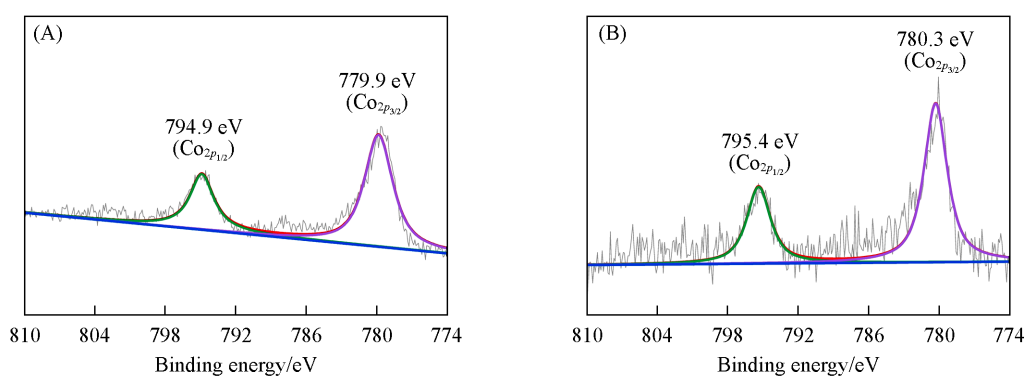


Fig. 3 XPS spectra of Co<sub>2p</sub> of CoTPP(A) and CoTPP/MWCNTs(B)

图4为材料的SEM照片.可见,未复合的MWCNTs单体[图4(A)和(B)]和CoTPP/MWCNTs复合材料[图4(C)和(D)]均为管状一维碳材料,表面形貌高度一致,说明与金属卟啉进行复合不会影响基底材料多壁碳纳米管的基本形貌.同时也可以观察到复合材料表面比较平滑,没有出现聚集颗粒,说明金属卟啉在碳纳米管上分布较均匀.进一步用TEM对上述材料进行表征(图S9,见本文支持信息),可以观察到图像中的复合材料明暗部分均较均匀,说明复合材料的局部厚度与密度较均一,没有出现异常的聚集情况,这也验证了金属卟啉在复合材料中的均匀分布<sup>[47]</sup>.通过XRD对MWCNTs和复合材料的晶型结构进行表征(图S10,见本文支持信息),结果显示相关材料均能观察到六方石墨结构的(002)晶面和(100)晶面的衍射峰<sup>[48]</sup>,这表明材料复合的过程并没有破坏MWCNTs的石墨结构.

图5和图S11(见本文支持信息)为材料的Raman光谱图.可见,MWCNTs与MTPP/MWCNTs均在1350和1580 cm<sup>-1</sup>附近出现了典型的碳材料的吸收峰.其中,1350 cm<sup>-1</sup>附近的D峰可以反映碳材料的无序化程度,而1580 cm<sup>-1</sup>附近的G峰可以反映碳材料的有序化程度,D峰与G峰的强度比(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)能够用于评价材料的石墨化和缺陷程度<sup>[49]</sup>.MWCNTs与复合材料MTPP/MWCNTs的D峰和G峰的位置基本一致,但是强度有所差异.与MWCNTs相比,CoTPP/MWCNTs的I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>值由1.28降低至1.20,而CuTPP/MWCNTs, MnTPP/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs以及FeTPP/MWCNTs的I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>值分别降低为0.84,0.78,0.85,0.74.以上结果表明,MWCNTs与金属卟啉复合后材料的整体缺陷程度有所下降,这可能是金属卟啉的引入和附着填补了MWCNTs中的表面缺陷和边缘间隙所致,同时金属卟啉与MWCNTs

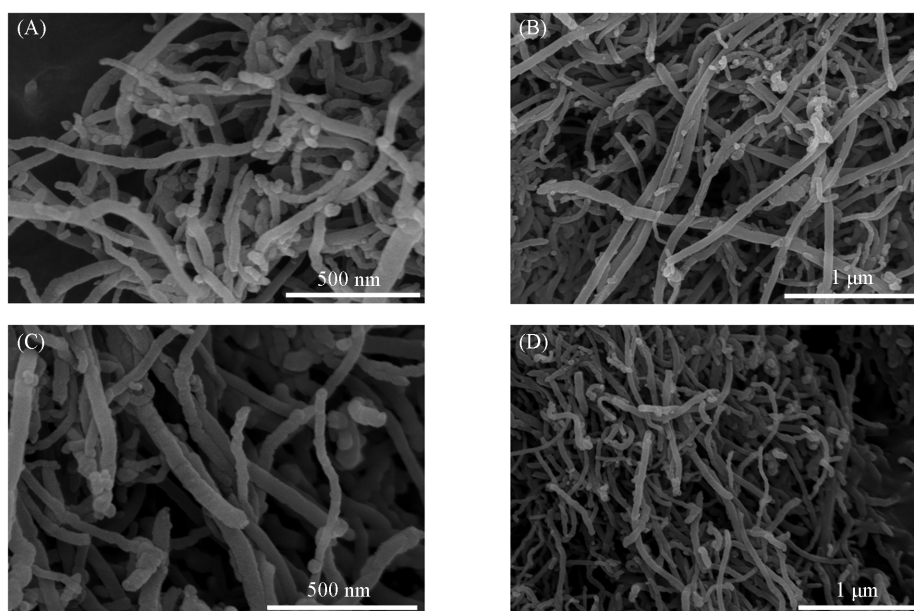


Fig. 4 SEM images of MWCNTs(A, B) and CoTPP/MWCNTs(C, D) with different magnifications

之间较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用也会使局部无序度降低<sup>[50]</sup>. 复合前后材料无序化程度的变化也在一定程度上体现了金属卟啉在非共价作用下对基底材料 MWCNTs 无序化程度的有效调节作用, 同时金属卟啉与 MWCNTs 之间的相互作用也可有效提高材料的稳定性和电荷转移能力. 与其它复合材料相比, CoTPP/MWCNTs 具有更高的缺陷程度, 说明其所暴露的活性位点更多, 并且更多的表面缺陷结构能够有效抑制复合材料电子和空穴的复合, 更加有利于电子在材料内部迁移到材料表面活性位点还原氢质子<sup>[39]</sup>, 由此可以有效提高材料整体的电催化 HER 活性.

## 2.2 电催化析氢性能

未复合的金属卟啉配合物 CoTPP, CuTPP, MnTPP, NiTPP 和 FeTPP 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下对应的过电位分别为 715, 945, 1037, 1047 和 1071 mV (图 S12, 见本文支持信息), 同时析氢曲线对应的动力学传质过程较为缓慢; 而复合的 CoTPP/MWCNTs, CuTPP/MWCNTs, MnTPP/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs 和 FeTPP/MWCNTs 的过电位分别下降至 631, 790, 821, 854 和 865 mV [图 6(A)]. 这是因为 MWCNTs 与金属卟啉间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用增加了材料间的电荷转移, 提高了复合材料的导电性能. 未复合的 MWCNTs 的过电位为 808 mV, 略低于 MnTPP/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs 以及 FeTPP/MWCNTs 的过电位, 这是因为 MnTPP, NiTPP, FeTPP 的本征活性过低, 导致复合后得到的材料的性能提升有限. 这些结果证实非共价相互作用可以显著提高复合材料的电催化析氢性能, 具有不同中心金属的催化剂的性能顺序为 Co > Cu > Mn > Ni > Fe.

过电位 ( $\eta$ , V) 与电流密度 ( $j$ , mA/cm<sup>2</sup>) 之间满足以下关系:  $\eta = a + b \lg |j|$  [其中,  $a$  为常数,  $b$  为塔菲尔 (Tafel) 斜率]. Tafel 斜率越小意味着达到相同的电流密度时所需要的过电位越低, 对应的电催化反应的动力学过程越快<sup>[51]</sup>. 图 6(B) 为复合材料和单体 MWCNTs 的 Tafel 曲线. 其中, 未复合的 MWCNTs 的 Tafel 斜率为 225.1 mV/dec, 而复合材料 CoTPP/MWCNTs, CuTPP/MWCNTs, MnTPP/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs 和 FeTPP/MWCNTs 的 Tafel 斜率分别为 161.3, 188.8, 231.2, 236.7 和 256.5 mV/dec.

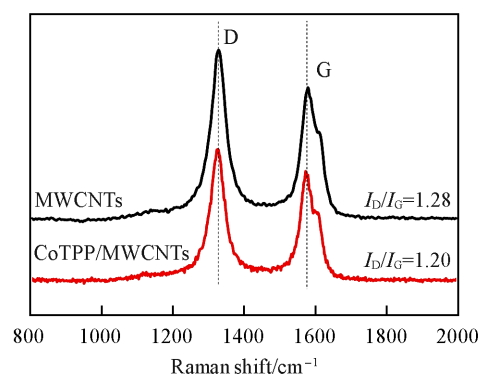


Fig. 5 Raman spectra of MWCNTs and CoTPP/MWCNTs

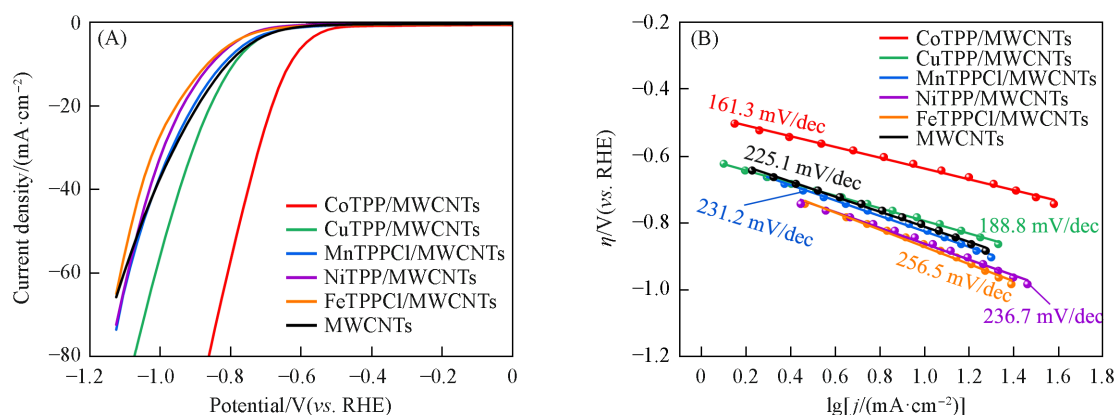


Fig. 6 LSV curves(A) and Tafel plots(B) of HER process for MWCNTs, CoTPP/MWCNTs, CuTPP/MWCNTs, MnTPP/PCl/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs, FeTPP/PCl/MWCNTs in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  aqueous solution

CoTPP/MWCNTs 与 CuTPP/MWCNTs 的 Tafel 斜率相较于 MWCNTs 有了显著的降低, 表明金属卟啉与 MWCNTs 之间的相互作用可以进一步加快电子交换的速率. 同时, 以上 5 种复合材料催化剂的 Tafel 斜率大小依次递增, 说明其对应的电催化析氢效率依次递减, 这也与相应催化剂的过电位和催化活性顺序相符.

电化学交流阻抗谱(EIS)可以用于分析电化学系统的阻抗信息, 奈奎斯特(Nyquist)图是最常用的阻抗图谱绘制方式, 其中高频半圆的直径代表电荷转移电阻 $R_{ct}$ , 由此可以评价催化剂在电催化反应过程中的电子传递效率和导电性能<sup>[52]</sup>. CoTPP/MWCNTs, CuTPP/MWCNTs, MnTPP/PCl/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs 和 FeTPP/PCl/MWCNTs 复合材料催化剂的电荷转移电阻分别为 10.3, 119.6, 157.0, 203.0 和 283.7  $\Omega$ (图 7), 上述一系列催化剂的 $R_{ct}$ 值逐渐增大的变化趋势与催化剂的过电势和 Tafel 斜率的变化趋势相类似. 以上结果说明复合材料在电催化过程中的电荷转移电阻会受到其金属卟啉组分的影响, 其中, CoTPP/MWCNTs 的 $R_{ct}$ 值最小, 表明该复合材料催化剂在电催化过程中的电荷转移效率会更高, 其电催化析氢性能更好. 由图 S13(见本文支持信息)可知, 未复合的 MWCNT 与 CoTPP 的 $R_{ct}$ 分别为 111.0 和 41.9  $\Omega$ , 而相应的复合材料 CoTPP/MWCNTs 的 $R_{ct}$ 显著降低, 说明金属卟啉与 MWCNTs 之间的相互作用可以有效加快材料体系内的电子转移速率, 使其具有更好的电荷转移能力, 从而有效降低复合材料整体的电荷转移电阻.

稳定性也是评估催化剂性能的一个重要指标. 采用循环伏安法(CV)对 CoTPP/MWCNTs 在 0~15 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度范围内进行 1000 次循环扫描, 通过对比循环前后的 LSV 曲线来评价催化剂的稳定性. 由图 8 可见, CoTPP/MWCNTs 复合材料在 CV 循环前后的 LSV 曲线几乎重叠, 其起始电位、10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度所对应的过电势以及极化曲线的形状都没有显著的变化. 采用计时电位法进一步研究了

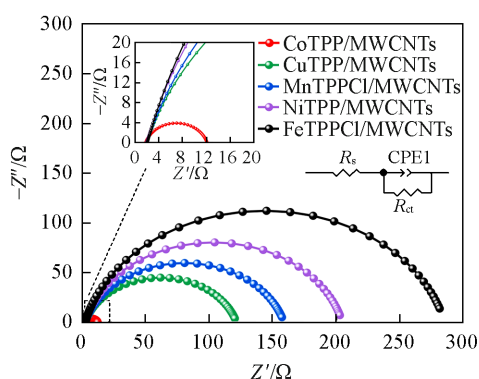


Fig. 7 EIS curves of CoTPP/MWCNTs, CuTPP/MWCNTs, MnTPP/PCl/MWCNTs, NiTPP/MWCNTs and FeTPP/PCl/MWCNTs

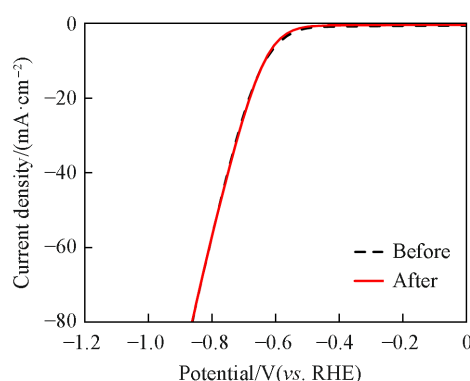


Fig. 8 LSV curves of CoTPP/MWCNTs before and after 1000 CV cycles

CoTPP/MWCNTs 催化剂的长期稳定性(图 S14, 见本文支持信息), 发现在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下恒电流电解 12 h 后, 催化剂的过电位仅有极小幅度的增长. 通过 TEM 对长时间恒电流电解后的催化剂进行了结构表征(图 S15, 见本文支持信息), 结果显示催化剂的尺寸和微观结构并未发生明显变化. 以上结果说明, 金属卟啉与多壁碳纳米管非共价结合制得的复合材料催化剂具有良好的稳定性, 在高强度的循环电解中也不会出现明显的失活和分解的情况.

金属卟啉与 MWCNTs 之间存在较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 这种非共价相互作用能够有效增强复合材料整体的电荷转移效率和稳定性, 从而提高复合材料催化剂的电催化 HER 活性. 其中, CoTPP/MWCNTs 具有更高的无序化程度, 其暴露的活性位点更多, 可以提高沃尔默(Volmer)反应<sup>[53]</sup>中吸附氢的覆盖度; 同时, CoTPP/MWCNTs 具有最小的电荷转移电阻, 其更高的电荷转移效率有利于沃尔默-海洛夫斯基(Volmer-Heyrovsky)反应<sup>[51,54]</sup>中电子的转移和氢质子的还原. 因此, CoTPP/MWCNTs 的 Volmer-Heyrovsky 反应动力学过程更快, 具有更好的电催化 HER 性能. 与其它报道的卟啉基 M-N-C 复合材料的电催化 HER 性能(表 S1, 见本文支持信息)相比, CoTPP/MWCNTs 的性能与部分钴卟啉基复合材料的性能相当, 甚至略优.

### 3 结 论

利用金属四苯基卟啉与多壁碳纳米管非共价结合构筑了 MTPP/MWCNTs 电催化析氢复合材料. 复合材料中的金属卟啉吸附在多壁碳纳米管上, 且金属卟啉与多壁碳纳米管之间存在较强的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 这种相互作用能有效提高复合材料的整体性能. 中心金属的种类对复合材料催化剂的电催化析氢性能有显著影响, 其中, CoTPP/MWCNTs 的性能提升效果最明显, 其在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下对应的过电位降低为 631 mV, Tafel 斜率降低至 161.3 mV/dec, 电荷转移电阻仅为 10.3  $\Omega$ . 相关 MTPP/MWCNTs 复合材料的电催化析氢活性顺序为 Co > Cu > Mn > Ni > Fe. 研究结果表明, 多壁碳纳米管与金属卟啉的非共价结合是构筑电催化析氢复合材料催化剂的一个有效途径.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240529>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Martins F., Felgueiras C., Smitkova M., Caetano N., *Energies*, **2019**, 12(6), 964
- [ 2 ] He T., Pachfule P., Wu H., Xu Q., Chen P., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1(12), 1—17
- [ 3 ] Xu Y., Zhang X., Liu Y., Wang R., Yang Y., Chen J., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2022**, 30(5), 11302—11320
- [ 4 ] Liu X. L., Jiang Y. C., Huang J. T., Zhong W., He B., Jin P. J., Chen Y., *Carbon Energy*, **2023**, 5(12), e367
- [ 5 ] Wang Z. M., Hong Q. L., Wang X. H., Huang H., Chen Y., Li S. N., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2023**, 39(12), 2303028(王正懿, 洪庆玲, 王晓慧, 黄昊, 陈煜, 李淑妮. 物理化学学报, **2023**, 39(12), 2303028)
- [ 6 ] Xue Q., Wang Z., Ding Y., Li F., Chen Y., *Chin. J. Catal.*, **2023**, 45, 6—16
- [ 7 ] Wan B., Cheng F., Lan J., Zhao Y., Yang G., Sun Y. M., Si L. P., Liu H. Y., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, 48(14), 5506—5517
- [ 8 ] Zhong Y. Q., Hossain M. S., Chen Y., Fan Q. H., Zhan S. Z., Liu H. Y., *Transit. Met. Chem.*, **2019**, 44(5), 399—406
- [ 9 ] Jiang B., Gil-Sepulcre M., Garrido-Barros P., Gimbert-Suriñach C., Wang J. W., Garcia-Anton J., Nolis P., Benet-Buchholz J., Romero N., Sala X., Llobet A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(40), e202209075
- [ 10 ] Chen Q. C., Fite S., Fridman N., Tumanskii B., Mahammed A., Gross Z., *ACS Catal.*, **2022**, 12(8), 4310—4317
- [ 11 ] Zhang Q., Lei H., Guo H., Wang Y., Gao Y., Zhang W., Cao R., *ChemSusChem*, **2022**, 15(10), e202200086
- [ 12 ] Shahraei A., Martinaiou I., Creutz K. A., Kübler M., Weidler N., Ranecky S. T., Wallace W. D. Z., Nowroozi M. A., Clemens O., Stark R. W., Kramm U. I., *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24(48), 12480—12484
- [ 13 ] Zhang X., Luo Z., Fan J., Cao T., Shi J., Fan X., *Nanoscale*, **2023**, 15(26), 11255—11267
- [ 14 ] Wagner S., Auerbach H., Tait C. E., Martinaiou I., Kumar S. C. N., Kübel C., Sergeev I., Wille H. C., Behrends J., Wolny J. A., Schünemann V., Kramm U. I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(31), 10486—10492
- [ 15 ] Zhao C. X., Zhang Q., *Precis. Chem.*, **2023**, 1(5), 264—271
- [ 16 ] Li X., Lei H., Xie L., Wang N., Zhang W., Cao R., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(6), 878—892
- [ 17 ] Qi X. W., Yang G., Guo X. S., Si L. P., Zhang H., Liu H. Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26(3), e202200613
- [ 18 ] Wang Z., Liu Y., Li T., He Y. Z., Han E. C., Chen Y. L., Jiang X. Y., Ni C. L., Yang L. M., Liu W., *Electrocatalysis*, **2023**, 14(5), 752—762

- [19] Xue H., Wu Z. Y., Zhang J. L., *J. Inorg. Biochem.*, **2024**, *254*, 112516
- [20] Jiang J., Materna K. L., Hedström S., Yang K. R., Crabtree R. H., Batista V. S., Brudvig G. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*(31), 9111—9115
- [21] Chandra S., Hazari A. S., Song Q., Hunger D., Neuman Nicolás I., van Slageren J., Klemm E., Sarkar B., *ChemSusChem*, **2023**, *16*(1), e202201146
- [22] Lei H., Wang Y., Zhang Q., Cao R., *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2020**, *24*, 1361—1371
- [23] Peng X., Zhang M., Qin H., Han J., Xu Y., Li W., Zhang X. P., Zhang W., Apfel U. P., Cao R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(13), e202401074
- [24] Li X., Lv B., Zhang X. P., Jin X., Guo K., Zhou D., Bian H., Zhang W., Apfel U. P., Cao R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(9), e202114310
- [25] Yuan R., Wei Y., Xue Z., Wang A., Zhang J., Xu H., Zhao L., *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2023**, *665*, 131214
- [26] Jokazi M., Mpeta L. S., Nyokong T., *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, *901*, 115748
- [27] Peng C., Chen J., Jin M., Bi X., Yi C., Zhang S., Xu X., Liu W., Liu X., Lai L., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, *48*(13), 5313—5322
- [28] Tafete G. A., Thothadri G., Abera M. K., *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, **2022**, *30*(11), 1075—1083
- [29] Li X., Lei H., Liu J., Zhao X., Ding S., Zhang Z., Tao X., Zhang W., Wang W., Zheng X., Cao R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(46), 15070—15075
- [30] Wu Z. Y., Wu N., Zhang Q. X., Xu Y. J., Zheng H., Xu F. C., Tang D. L., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, *6*(12), 6580—6592
- [31] Hua Q., Madsen K. E., Esposito A. M., Chen X., Woods T. J., Haasch R. T., Xiang S., Frenkel A. I., Fister T. T., Gewirth A. A., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(2), 1139—1149
- [32] Li J., Song Y., Zhang G., Liu H., Wang Y., Sun S., Guo X., *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, *27*(3), 1604356
- [33] Wang A., Shen X., Wang Q., Cheng L., Zhu W., Shang D., Song Y., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*(20), 7007—7016
- [34] Jin X., Li X., Lei H., Guo K., Lv B., Guo H., Chen D., Zhang W., Cao R., *J. Energy Chem.*, **2021**, *63*, 659—666
- [35] Huang D., Lu J., Li S., Luo Y., Zhao C., Hu B., Wang M., Shen Y., *Langmuir*, **2014**, *30*(23), 6990—6998
- [36] Ma J., Liu L., Chen Q., Yang M., Wang D., Tong Z., Chen Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *399*, 535—541
- [37] Xu G., Lei H., Zhou G., Zhang C., Xie L., Zhang W., Cao R., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*(84), 12647—12650
- [38] Wang L., Zhang Z., Li M., Li Q., Wang B., Wang S., Zhou H., Mao B., *ChemCatChem*, **2020**, *12*(9), 2469—2477
- [39] Yu B., Chen X. Y., Zhao Y., Chen W. C., Xiao X. Y., Liu H. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(2), 20210549 (俞彬, 谌小燕, 赵越, 陈卫昌, 肖新颜, 刘海洋. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(2), 20210549)
- [40] Zhang Y., Chen S., Zhang Y., Li R., Zhao B., Peng T., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(19), 2210727
- [41] Heppe N., Gallenkamp C., Paul S., Segura-Salas N., von Rhein N., Kaiser B., Jaegermann W., Jafari A., Sergueev I., Krewald V., Kramm U. I., *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*(10), e202202465
- [42] Wang Y., Song D., Li J., Shi Q., Zhao J., Hu Y., Zeng F., Wang N., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(26), 10198—10204
- [43] Peng X., Han J., Li X., Liu G., Xu Y., Peng Y., Nie S., Li W., Li X., Chen Z., Peng H., Cao R., Fang Y., *Chem. Commun.*, **2023**, *59*(72), 10777—10780
- [44] Das S. K., Ghosh A., Paul Chowdhuri S., Halder N., Rehman I., Sengupta S., Sahoo K. C., Rath H., Das B. B., *J. Med. Chem.*, **2018**, *61*(3), 804—817
- [45] Shan Z. W., Chen X. Y., Zhang H., Liu H. Y., Yuan G. Q., *Synlett*, **2022**, *33*(11), 1075—1082
- [46] Luo Q., Ge R., Kang S. Z., Qin L., Li G., Li X., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *427*, 15—23
- [47] Qin H., Wang Y., Wang B., Duan X., Lei H., Zhang X., Zheng H., Zhang W., Cao R., *J. Energy Chem.*, **2021**, *53*, 77—81
- [48] Zhao Y., Huang Z. Y., Xie W. Y., Huang S. J., Wan B., Chen W. C., Liu H. Y., Si L. P., *Nanotechnology*, **2023**, *34*(49), 495603
- [49] Wu J. X., Xu H., Zhang J., *Acta Chim. Sinica*, **2014**, *72*(3), 301—318 (吴娟霞, 徐华, 张锦. 化学学报, **2014**, *72*(3), 301—318)
- [50] Guan T., Li K., Zhao J., Zhao R., Zhang G., Zhang D., Wang J., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(30), 15869—15878
- [51] González-Poggini S., *Int. J. Hydrog. Energy*, **2024**, *59*, 30—42
- [52] Keefe A. S., Buteau S., Hill I. G., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*(14), A3272
- [53] Yang S., Han J., Zhang W., *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*(69), e202302770
- [54] Zhang W., Cui L., Liu J., *J. Alloys Compd.*, **2020**, *821*, 153542

(Ed.: Y, K, M)