

# 富勒烯/金属卟啉析氢和氧还原双功能 电催化剂的制备及性能

董新宇<sup>1</sup>, 强晋源<sup>1</sup>, 康 锋<sup>2</sup>, 许 哲<sup>2</sup>, 张荣乐<sup>1</sup>, 白秦玉<sup>1</sup>,  
杨佳睿<sup>1</sup>, 陈 扬<sup>1</sup>, 王 海<sup>1</sup>, 冯永强<sup>1\*</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 江苏美爱斯化妆品股份有限公司, 江苏 苏州 215200)

**摘要:** 富勒烯 (C<sub>60</sub>) 与 Fe 基、Ni 基四苯基卟啉 (TPP) 通过  $\pi$  电子体系的共轭效应实现了自组装, 通过梯度退火工艺, 制备了氮掺杂石墨碳负载 FeNi 合金纳米颗粒复合电催化剂 (C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1)。采用 XRD、SEM、TEM、XPS 对 C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 进行了表征, 通过电化学测试对其析氢反应 (HER) 及氧还原反应 (ORR) 性能进行了评价。结果表明, C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 为 HER 和 ORR 双功能电催化剂, HER 过程中, 在浓度 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中仅需 164 mV 的析氢过电势即可达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度, 并且催化稳定性能保持至少 20 h; ORR 过程中, C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 的半波电位为 0.824 V (vs. 可逆氢电极电势), 且具有良好的稳定性和甲醇耐受性。

**关键词:** 富勒烯; 金属卟啉; 电催化剂; 析氢反应; 氧还原反应; 有机电化学

**中图分类号:** TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0630-08

## Synthesis and properties of HER and ORR bifunctional electrocatalyst derived from fullerene/metalporphyrin

DONG Xinyu<sup>1</sup>, QIANG Jinyuan<sup>1</sup>, KANG Feng<sup>2</sup>, XU Zhe<sup>2</sup>, ZHANG Rongle<sup>1</sup>, BAI Qinyu<sup>1</sup>,  
YANG Jiarui<sup>1</sup>, CHEN Yang<sup>1</sup>, WANG Hai<sup>1</sup>, FENG Yongqiang<sup>1\*</sup>

(1. School of Material Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Jiangsu Meiais Cosmetics Co., Ltd., Suzhou 215200, Jiangsu, China)

**Abstract:** Nitrogen-doped graphite-carbon supported FeNi alloy nanoparticle composite electrocatalyst (C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1) was prepared from  $\pi$ -electron conjugation mediated self-assembly of fullerene (C<sub>60</sub>) and Fe- and Ni-based tetraphenyl porphyrin (TPP) via gradient annealing process, characterized by XRD, SEM, TEM and XPS, and evaluated for its hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen reduction reaction (ORR) performance by electrochemical tests. The results showed that C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 was a HER and ORR bifunctional electrocatalyst. In HER process, in 1.0 mol/L KOH solution, only 164 mV of hydrogen evolution overpotential was needed to reach a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and the catalytic stability could be maintained for at least 20 h. In ORR process, C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 exhibited a half-wave potential of 0.824 V (vs. reversible hydrogen electrode), and good stability as well as methanol tolerance.

**Key words:** fullerene; metalporphyrin; electrocatalysts; hydrogen evolution reaction; oxygen reduction reaction; electro-organic chemistry

开发高效环保的能源转换和储能系统, 充分利用太阳能、风能等自然资源对于缓解能源短缺及环

境污染问题至关重要<sup>[1-2]</sup>。电解水制氢和金属-空气电池是两种典型的能量转化与存储方式。电解水制

收稿日期: 2024-03-15; 定用日期: 2024-04-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240229

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52072226); 大学生创新创业训练计划项目 (202310708002); 陕西省重点研发计划项目 (2024GX-YBXM-466); 西安市科技计划项目 (22GXFW0013); 西安市未央区科技计划项目 (202315)

作者简介: 董新宇 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 2951783749@qq.com. 联系人: 冯永强 (1987—), 男, 教授, E-mail: fengyq@sust.edu.cn.

氢系统可以从水中获取氢能, 而氢能被公认为传统能源替代品之一; 金属-空气电池系统作为一种半开放式装置, 正极从大气中获取氧气发生还原反应, 减轻了电池系统自身的质量, 也可以降低制造成本<sup>[3-5]</sup>。但是, 在这两种反应系统中, 电解水装置的阴极析氢反应 (HER) 和金属-空气电池的正极氧还原反应 (ORR) 缓慢的电极反应动力学过程极大地限制了两者规模化应用<sup>[6-7]</sup>。

过渡金属元素作为地壳中储量相对丰富的资源, 在电催化和储能领域具有巨大的应用前景<sup>[8]</sup>。Fe基、Ni基<sup>[9-13]</sup>材料价格便宜、催化性能优异, 成为电催化领域的研究热点。富勒烯作为一种典型的碳基纳米材料, 与过渡金属自组装可以形成多种复合材料, 进而显示出卓越的电催化活性<sup>[14-16]</sup>。但对于富勒烯/过渡金属衍生的双功能催化体系的研究尚不充分, 相关催化机制有待进一步探究。

本文拟以富勒烯与 Fe 基和 Ni 基四苯基卟啉为前驱体, 通过两者之间  $\pi$  电子体系的共轭效应实现自组装, 构筑氮掺杂石墨碳负载 FeNi 合金纳米颗粒复合电催化剂 (C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1), 探究其 HER 和 ORR 性能, 以期设计制备高效廉价的双功能电催化剂提供新的思路, 推动电解水制氢和金属-空气电池系统的可持续发展。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

富勒烯 (C<sub>60</sub>, 质量分数 99%), 厦门福纳新材料科技有限公司; 乙酰丙酮铁 (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>FeO<sub>6</sub>)、乙酰丙酮镍 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NiO<sub>4</sub>)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲苯 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)、甲醇 (CH<sub>4</sub>O)、异丙醇 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, IPA), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 四苯基卟啉 (C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>, TPP)、二氧化铱 (IrO<sub>2</sub>)、Pt/C (Pt 负载量为 20%)、氢氧化钾 (KOH), AR, 萨恩化学技术有限公司; 萘酚溶液 (Nafion, 质量分数 5%), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司。

KQ-500DE 型数控超声仪, 昆山实验仪器制造公司; 101A-1 型电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; HC-3016 型离心机, 安徽中科科学仪器有限公司; OTF-1200 低温管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司; D/max-2200/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; WaveDriver200 型双恒电位仪, 理化香港有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 四苯基铁卟啉和四苯基镍卟啉的制备

采用冷凝回流法制备四苯基铁卟啉 (FeTPP) 和四苯基镍卟啉 (NiTPP)。称取 0.60 g (0.98 mmol) 的 TPP 和 0.36 g (1.02 mmol) 乙酰丙酮铁, 用 100 mL 的 DMF 溶解后, 加入三口烧瓶中, 接入冷凝管, 在升温之前, 持续通入氮气 30 min 排尽三口瓶中的空气。然后以氮气作为保护气, 将油浴装置加热升温至 160 °C 并持续反应 6 h, 待反应结束后, 将反应液转移至烧杯中, 并加入去离子水 50 mL, 静置 24 h。最后将所得沉淀抽滤, 用去离子水洗涤后于 -20 °C 冷冻干燥 6 h, 得到 0.65 g 紫色晶体, 即 FeTPP。

采用上述方法, 以相同物质的量的乙酰丙酮镍代替乙酰丙酮铁, 制备得到 0.66 g 紫褐色晶体, 即 NiTPP。

#### 1.2.2 C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1 的制备

采用液-液界面沉淀法 (LLIP) 制备富勒烯/金属卟啉电催化剂 (C<sub>60</sub>/FeNiTPP) <sup>[14]</sup>。首先, 称取 FeTPP 和 NiTPP 各 100 mg 分散于 150 mL 的 IPA 中, 超声 (功率 800 W) 30 min; 然后, 将分散液缓慢加入到含 100 mg C<sub>60</sub> 的 50 mL 甲苯中, 得到分层溶液, 静置 72 h; 最后, 将沉淀物抽滤、甲苯洗涤后于 -20 °C 冷冻干燥 6 h, 得到 0.262 g 黑褐色粉末, 即 C<sub>60</sub>/FeNiTPP。采用相同方法, 分别以 100 mg FeTPP 或 NiTPP 为前驱体, 得到 0.185 g 黑褐色粉末 C<sub>60</sub>/FeTPP 或 0.182 g 黑褐色粉末 C<sub>60</sub>/NiTPP。

将 100 mg 的 C<sub>60</sub>/FeNiTPP 粉末在 H<sub>2</sub>/Ar (H<sub>2</sub> 体积分数 5%) 混合气氛中阶段升温进行热处理, 升温速率为 5 °C/min, 升至 700 °C 保温 1 h, 再升温至 900 °C 保温 1 h, 最后自然冷却后收集到 56 mg 黑色粉末样品, 记为 C<sub>60</sub>/FeNiTPP-1。采用相同方法, 分别以相同质量的 C<sub>60</sub>/FeTPP 或 C<sub>60</sub>/NiTPP 代替 C<sub>60</sub>/FeNiTPP, 制备得到 48 mg 黑色粉末样品 C<sub>60</sub>/FeTPP-1 或 52 mg 黑色粉末样品 C<sub>60</sub>/NiTPP-1。

### 1.3 表征与测试

#### 1.3.1 结构表征

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K<sub>α</sub> 射线,  $\lambda = 0.1541$  nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。SEM 测试: 加速电压 0.53~30.00 kV。TEM 测试: 加速电压 200 kV, 点分辨率为 0.24 nm。XPS 测试: 工作功率 200 W, 辐射源单色 Al K<sub>α</sub>, 分析室压强约  $3 \times 10^{-8}$  Pa, 以结合能位于 284.8 eV 的 C 1s 作为基准。拉曼测试: 扫描范围 1000~1800 cm<sup>-1</sup>, 激光波长 532 nm。

#### 1.3.2 电催化性能测试

采用文献<sup>[17-18]</sup>方法进行电催化性能测试。首先, 将 10 mg 催化剂粉末分散在 196  $\mu$ L 的 IPA/水混

合溶剂〔 $V(\text{IPA}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1$ 〕中, 随后加入  $4 \mu\text{L}$  的 Nafion 溶液, 超声 (800 W) 分散至形成均匀的墨水状分散液。最后, 将  $5 \mu\text{L}$  分散液均匀滴在玻碳电极表面上, 在空气中晾干。

线性扫描伏安曲线 (LSV) 测试: 在浓度  $1.0 \text{ mol/L}$  的 KOH 溶液中扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ , 扫描电压为  $0.163 \sim 0.800 \text{ V}$ 。根据所得电流-电压曲线来评估样品的电催化性能。按公式 (1) 对测试结果进行校正。

$$E_{\text{cal}} = E - iR \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{cal}}$  为计算所得电位, V;  $E$  为实测电位, V;  $i$  为电流, A;  $R$  为电阻,  $\Omega$ 。

塔菲尔 (Tafel) 斜率测试: 将 LSV 曲线重新绘制为电压和电流密度的对数关系图, 以获得 Tafel 斜率图。根据公式 (2) 对 Tafel 斜率图的线性部分进行拟合得到 Tafel 斜率 ( $b$ )。

$$\eta = a + b \times \lg J \quad (2)$$

式中:  $\eta$  为过电势, mV;  $b$  为 Tafel 斜率, mV/dec;  $a$  为拟合曲线截距, mV;  $J$  为电流密度,  $\text{mA/cm}^2$ 。

循环伏安 (CV) 测试: 在无法拉第电流区间以  $2 \sim 12 \text{ mV/s}$  的扫描速率记录 CV 曲线, 电压区间  $0.05 \sim 0.15 \text{ V}$ 。双层电容 ( $C_{\text{dl}}$ ) 通过阴阳极电流密度之差 ( $\Delta J$ ) 与扫描速率的关系曲线拟合得到, 拟合曲线斜率的  $1/2$  即  $C_{\text{dl}}$ 。根据公式 (3) 计算电催化活性表面积 (ECSA)。

$$\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s \times S \quad (3)$$

式中: ECSA 为电催化活性表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $C_s$  为电极表面的比电容,  $\text{mF/cm}^2$ ;  $C_{\text{dl}}$  为双层电容,  $\text{mF/cm}^2$ ;  $S$  为工作电极的实际面积,  $\text{cm}^2$ 。

电子转移数及过氧化氢产率的计算: 分别记录在  $400$ 、 $625$ 、 $900$ 、 $1225$ 、 $1600$ 、 $2025$  和  $2500 \text{ r/min}$  转速下的 ORR 极化曲线, 根据公式 (4) 和 (5) 的 Koutecky-Levich (K-L) 方程计算每个氧分子的电子转移数 ( $n$ )。

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{J_L} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{B\omega^2} \quad (4)$$

$$B = 0.62nF c_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (5)$$

式中:  $J$  为电流密度,  $\text{mA/cm}^2$ ;  $J_K$  为动力学电流密度,  $\text{mA/cm}^2$ ;  $J_L$  为极限电流密度,  $\text{mA/cm}^2$ ;  $\omega$  为电极转速,  $\text{rad/s}$ ;  $B$  为 Levich 常数;  $n$  为每个氧气分子转移的电子数;  $F$  为法拉第常数,  $96485 \text{ C/mol}$ ;  $c_0$  为  $\text{O}_2$  在  $0.1 \text{ mol/L}$  的 KOH 水溶液中的浓度,  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $D_0$  为  $\text{O}_2$  的扩散系数,  $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $\nu$  为动力学黏度,  $0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

通过收集圆盘电极和环形电极的电流, 根据公式 (6) 和 (7) 计算得到电子转移数 ( $n$ ) 和过氧化氢产率 (%)。

$$n = 4 \times \frac{|I_d|}{|I_d| + \frac{I_r}{N}} \quad (6)$$

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 产率} / \% = 200 \times \frac{I_r}{I_r + N|I_d|} \quad (7)$$

式中:  $I_r$  为环电流, A;  $I_d$  为盘电流, A;  $N$  为装置的电流收集效率, 取值为  $0.38$ 。

电流-时间 ( $I-t$ ) 测试: 在恒电压下测量  $I-t$  曲线, 由活性可持续时间来衡量样品的稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 SEM 分析

图 1 为  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP}$  和  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的 SEM 图。可以看出,  $\text{C}_{60}$  与 TPP 自组装所得前驱体  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP}$  为棒状结构 (图 1a), 热处理后的  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  表面变得粗糙, 呈颗粒状 (图 1b)。

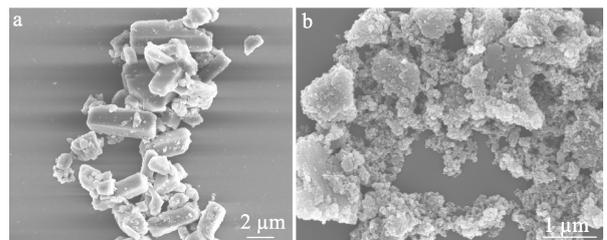


图 1  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP}$  (a) 和  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  (b) 的 SEM 图  
Fig. 1 SEM images of  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP}$  (a) and  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  (b)

#### 2.1.2 TEM 和选区电子衍射分析

图 2 为  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的 TEM 图和选区电子衍射 (SAED) 图。

从图 2 可以看出,  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的金属颗粒分散在石墨化碳基底上并被石墨化碳包覆 (图 2a); 基底碳的晶格条纹间距为  $0.368 \text{ nm}$  (图 2b), 对应石墨化碳 (002) 晶面; 石墨碳基底形成缺陷和无定形碳 (图 2c), 两组晶格条纹分别为  $0.202$  和  $0.179 \text{ nm}$ , 对应  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  的 (111) 和 (200) 晶面<sup>[19]</sup>。SAED 图 (图 2d) 显示了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  的 (111)、(200) 和 (220) 晶面对应的衍射斑点, 进一步证实了  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  相的存在。而催化剂的高角度环形暗场 (HAADF) TEM 图及对应的元素映射图 (图 2e) 显示出, 其含有 C、N、Fe 和 Ni 元素, 并且 Fe 和 Ni 元素的分布区域一致, 呈纳米颗粒状。

#### 2.1.3 XRD 和 Raman 分析

图 3 为  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的 XRD 和 Raman 谱图。

从图 3a 的 XRD 谱图可以看出,  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  在  $2\theta = 43.6^\circ$ 、 $50.7^\circ$  和  $74.6^\circ$  处的衍射峰分别对应于

$\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  的(111)、(200)和(220)晶面 (PDF#47-1405)<sup>[20]</sup>,  $2\theta=25.6^\circ$ 处的衍射峰对应于石墨碳的(002)晶面 (PDF#41-1487)<sup>[21]</sup>, 这与 TEM 结果吻合。

$\text{C}_{60}/\text{FeTPP-1}$  和  $\text{C}_{60}/\text{NiTPP-1}$  的 XRD 谱图中的衍射峰则证实分别形成了  $\text{Fe}_3\text{C}$  (PDF#76-1877) 和  $\text{Ni}$  (PDF#04-0850) 颗粒。

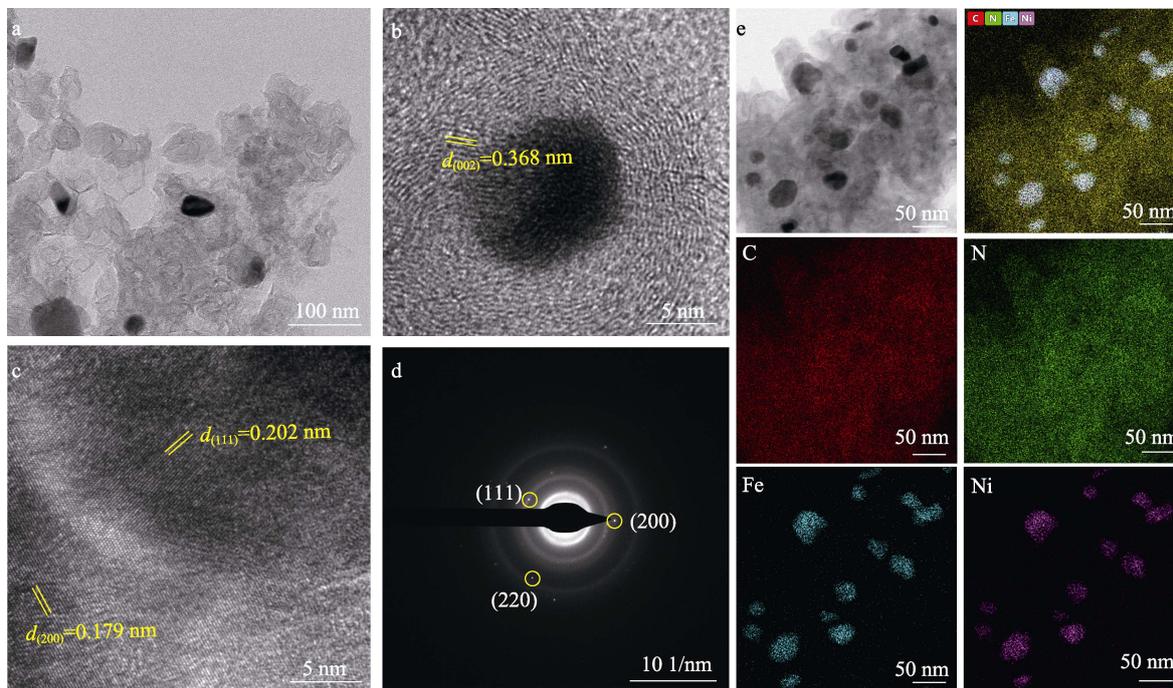


图2  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的 TEM (a)、HRTEM 图 (b, c)、SAED 图 (d)、HAADF-TEM 图和对应的 C、N、Fe、Ni 元素映射 (e)  
Fig. 2 TEM image (a) and HRTEM (b, c) images, SAED pattern (d), HAADF-TEM image and corresponding elemental mapping of C, N, Fe and Ni (e) of  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$

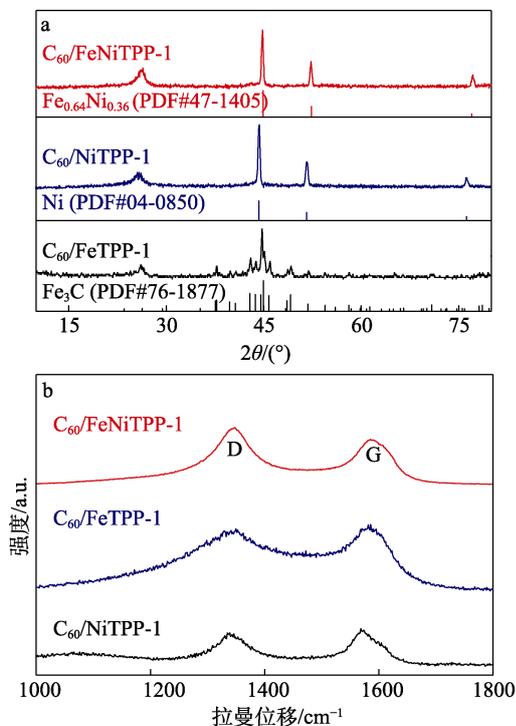


图3  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$ 、 $\text{C}_{60}/\text{FeTPP-1}$  和  $\text{C}_{60}/\text{NiTPP-1}$  的 XRD (a) 和 Raman (b) 谱图  
Fig. 3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$ ,  $\text{C}_{60}/\text{FeTPP-1}$  and  $\text{C}_{60}/\text{NiTPP-1}$

从图 3b 的 Raman 谱图可以看出,  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  在  $1347$  和  $1585\text{ cm}^{-1}$  附近出现两个宽峰<sup>[17]</sup>, 分别对应无定形碳 (D 峰) 和石墨碳 (G 峰), 其积分面积比 ( $I_D/I_G$ ) 值为  $1.85$ , 明显高于  $\text{C}_{60}/\text{FeTPP-1}$  ( $1.32$ ) 和  $\text{C}_{60}/\text{NiTPP-1}$  ( $0.95$ ), 说明  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  中碳原子排列更加无序, 存在更多的缺陷, 这种缺陷碳可能有利于水和氧分子的吸附, 从而提升电催化性能。

#### 2.1.4 XPS 分析

图 4 为  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的高分辨 C 1s、N 1s、Fe 2p 和 Ni 2p XPS 谱图。可以看出,  $\text{C}_{60}/\text{FeNiTPP-1}$  的高分辨 C 1s 谱可拟合为 3 个峰 (图 4a), 分别为 C—C/C=C ( $284.6\text{ eV}$ )、C—N ( $285.6\text{ eV}$ ) 和 C=N ( $286.9\text{ eV}$ ); N 1s 谱 (图 4b) 的分峰拟合包括吡咯 N ( $399.8\text{ eV}$ )、石墨 N ( $400.5\text{ eV}$ ) 和氧化 N ( $401.7\text{ eV}$ )<sup>[21]</sup>, 已有研究表明, 吡咯 N 有利于水分子的吸附<sup>[17]</sup>, 从而提升催化性能; Fe 2p 谱峰 (图 4c) 中, 结合能  $711.9$  和  $725.1\text{ eV}$  处峰分别对应于  $\text{Fe}^0$  的  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ , 结合能  $714.3$  和  $730.3\text{ eV}$  处峰分别对应于  $\text{Fe}^{2+}$  的  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe } 2p_{1/2}$ ; 此外, 结合能  $719.1$  和  $734.6\text{ eV}$  处峰对应于  $\text{Fe}^{3+}$ ; Ni 2p 谱峰 (图 4d) 中, 结合能  $855.3$  和  $872.9\text{ eV}$  处峰归属于  $\text{Ni}^0$  的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni } 2p_{1/2}$ , 结合能  $860.7$  和  $877.9\text{ eV}$  处峰归属于  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni } 2p_{1/2}$ <sup>[22]</sup>。这

种高价态 Fe 和 Ni 的形成可能是由于两者之间的电荷转移所致。FeNi 合金中 Fe 与 Ni 之间的这种电荷转移优化了体系的电子结构。

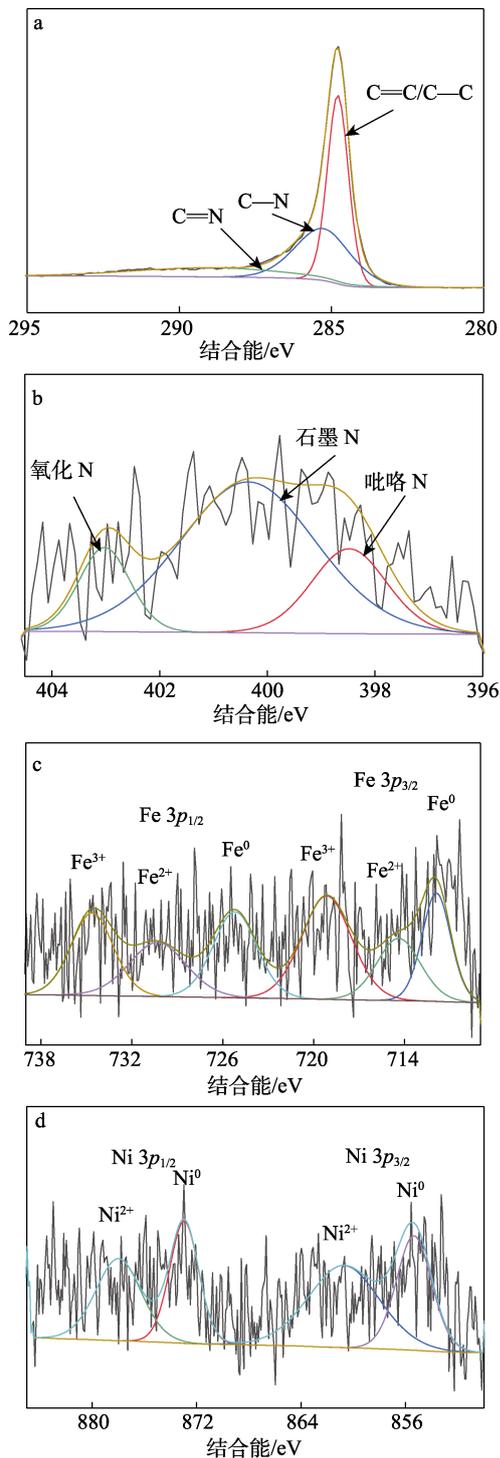


图 4  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 C 1s (a)、N 1s (b)、Fe 2p (c)、Ni 2p (d) 高分辨 XPS 谱图  
Fig. 4 High-resolution C 1s (a), N 1s (b), Fe 2p (c) and Ni 2p (d) XPS spectra of  $C_{60}/FeNiTPP-1$

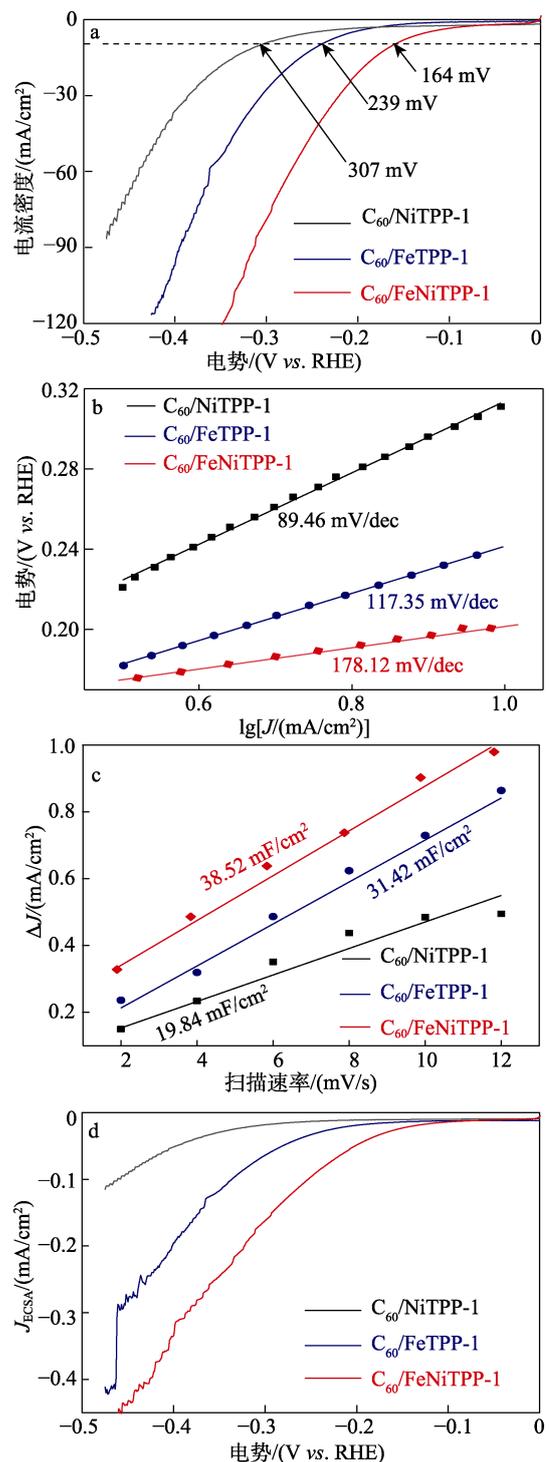
## 2.2 HER 性能分析

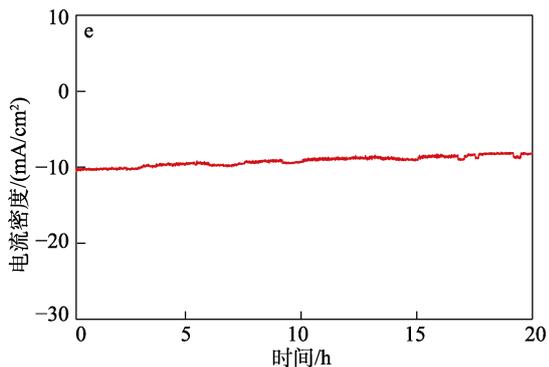
图 5 为  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 HER 性能测试结果。

从图 5a 的 LSV 曲线可以看出, 当电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时,  $C_{60}/FeNiTPP-1$ 、 $C_{60}/FeTPP-1$  和  $C_{60}/$

NiTPP-1 的过电势( $\eta_{10}$ )分别为 164、239 和 307 mV, 说明 Fe 和 Ni 形成合金后电子结构得到优化, 极大地降低了反应势垒, 有利于 HER 过程。表 1 为本文与文献<sup>[23-29]</sup>报道的 HER 催化剂  $\eta_{10}$  数据比较。可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  具有较低的过电位。

从图 5b 的 Tafel 曲线可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 Tafel 斜率 ( $89.46 \text{ mV/dec}$ ) 远小于  $C_{60}/FeTPP-1$  ( $117.35 \text{ mV/dec}$ ) 和  $C_{60}/NiTPP-1$  ( $178.12 \text{ mV/dec}$ ), 说明  $C_{60}/FeNiTPP-1$  具有更快的反应动力学过程, 从而表现出良好的催化性能。





a—LSV 曲线; b—Tafel 斜率; c— $C_{dl}$  曲线; d—ECSA 归一化的 LSV 曲线; e— $I-t$  曲线

图 5  $C_{60}/FeNiTPP-1$ 、 $C_{60}/FeTPP-1$  和  $C_{60}/NiTPP-1$  的 HER 性能

Fig. 5 HER performances of  $C_{60}/FeNiTPP-1$ ,  $C_{60}/FeTPP-1$  and  $C_{60}/NiTPP-1$

表 1 电催化剂的 HER 过电位对比

Table 1 Comparison of overpotential of electrocatalysts for HER

电催化剂	$\eta_{10}/mV$	参考文献
DLD-FeCoP@CNT	166	[23]
CoP@3DTi <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -MXene	168	[24]
FeNiP/P-doped graphene	173	[25]
FeP/HCNB	180	[26]
CuCoSe@HCNF	181	[27]
Sn-CoFe PBA	245	[28]
Fe/NC	261	[29]
$C_{60}/FeNiTPP-1$	164	本文

注: DLD-FeCoP@CNT 为双配体金属有机框架衍生的双金属(Fe,Co)P 纳米颗粒嵌入碳纳米管; 3D 为三维; HCNB 为空心碳纳米盒; HCNF 为中空碳纳米纤维; PBA 为普鲁士蓝类似物。

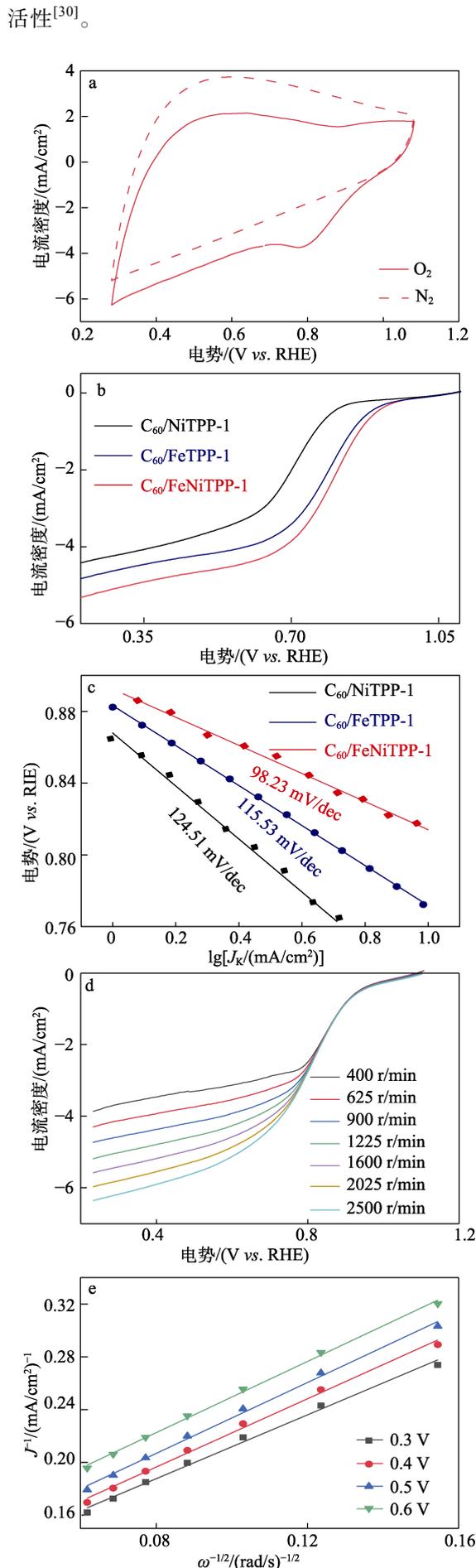
从图 5c 的  $C_{dl}$  拟合线可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的  $C_{dl}$  值 ( $38.52 \text{ mF/cm}^2$ ) 高于  $C_{60}/FeTPP-1$  ( $31.42 \text{ mF/cm}^2$ ) 和  $C_{60}/NiTPP-1$  ( $19.84 \text{ mF/cm}^2$ ), 说明  $C_{60}/FeNiTPP-1$  暴露出更多的表面反应活性位点。这种较大的电化学活性面积和丰富的催化活性位点加速了电化学反应, 从而有利于 HER 性能的提升。

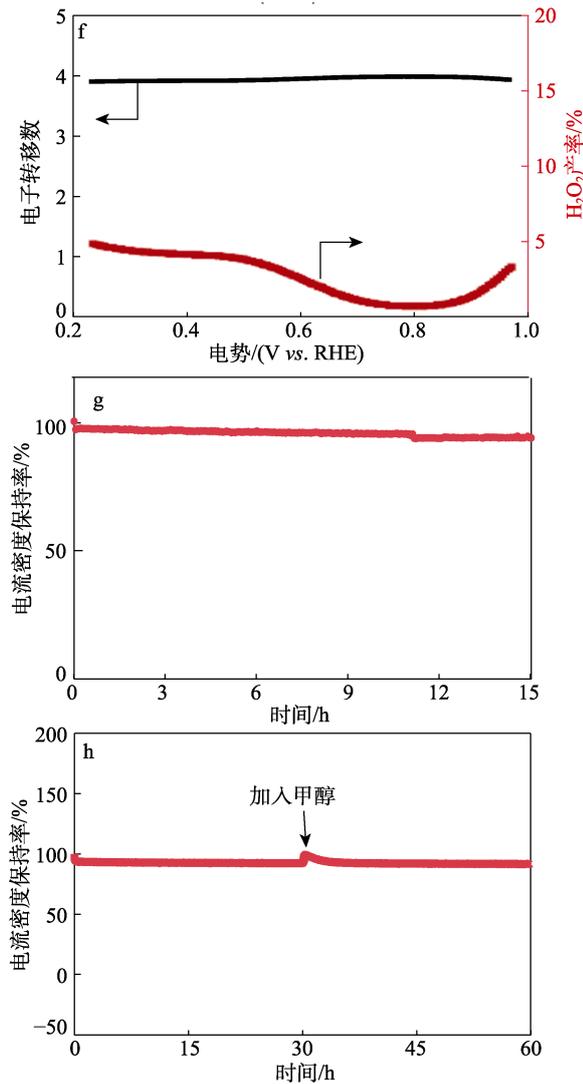
从图 5d 的 ECSA 归一化的 LSV 曲线可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的析氢性能仍然优于  $C_{60}/FeTPP-1$  和  $C_{60}/NiTPP-1$ , 显示出良好的本征催化活性。在  $10 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度下,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的电催化活性可以保持至少 20 h (图 5e), 表现出一定的电催化稳定性。

### 2.3 ORR 性能分析

图 6 为  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 ORR 性能测试结果。

从图 6a 的 CV 曲线可以看出, 与在氮气中不同的是, 在氧气饱和的电解液中,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  在  $0.8 \text{ V}$  处出现阴极还原峰, 说明其对 ORR 具有催化





a—CV 曲线；b—LSV 曲线；c—Tafel 斜率；d—不同转速下的 LSV 曲线；e—K-L 方程；f—电子转移数 ( $n$ )、过氧化物产率和电势的关系；g—计时电流曲线；h—耐甲醇稳定性测试

图 6  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 ORR 性能  
Fig. 6 ORR performances of  $C_{60}/FeNiTPP-1$

从图 6b 的 LSV 曲线可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的半波电位 ( $E_{1/2}$ ) 为 0.824 V, 高于  $C_{60}/FeTPP-1$  (0.802 V) 和  $C_{60}/NiTPP-1$  (0.715 V), 也高于表 2 中文献<sup>[29,31-35]</sup> 报道的 ORR 电催化剂 (0.800~0.820 V)。

从图 6c 的 Tafel 斜率可以看出,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 Tafel 斜率为 98.23 mV/dec, 小于  $C_{60}/FeTPP-1$  (115.53 mV/dec) 和  $C_{60}/NiTPP-1$  (124.51 mV/dec), 表现出较快的 ORR 反应动力学过程。

从图 6d 的 LSV 曲线和图 6e 的 K-L 方程可以看出, 在 0.3~0.6 V 电势范围内,  $J^{-1}$  与  $\omega^{-1/2}$  呈良好的线性关系。通过计算,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的平均电子转移数  $n=3.51$ , 近似于理想的四电子途径。

从图 6f 的电子转移数和过氧化物产率可以看出, 所得电子转移数 ( $n$ ) 接近于 4, 与 K-L 方程所得  $n=3.51$  接近, 表明氧气在电极表面发生了四电子

还原过程<sup>[36]</sup>。而且过氧化氢产率 <5%, 说明  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的 ORR 催化过程具有较高的选择性, 可以直接将氧分子还原为水。

表 2 电催化剂 ORR 半波电位的对比  
Table 2 Half-wave potential comparison of electrocatalysts for ORR

电催化剂	半波电位/V	参考文献
FeRu/NC	0.800	29
Fe <sub>3</sub> C@NP-PCFs	0.801	31
Fe-N <sub>4</sub> /C-60	0.800	32
CoO <sub>x</sub> NPs/BNG	0.810	33
p-Fe-N-CNFs	0.820	34
PPy-CuPcTs	0.810	35
$C_{60}/FeNiTPP-1$	0.824	本文

注: NP-PCFs 为 N,P 共掺杂中空碳纳米纤维; CoO<sub>x</sub> NPs/BNG 为 CoO<sub>x</sub> 纳米粒子负载的 B,N 修饰的石墨烯; p-Fe-N-CNFs 为多孔 Fe-N 修饰的碳纳米纤维; PPy-CuPcTs 为聚吡咯复合酞菁铜-四磺酸四钠盐。

从图 6g 的循环稳定性测试结果可以看出, 在长达 15 h 测试后,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的电流密度保持率大于 93%, 说明该样品在碱性条件下具有良好的催化稳定性。此外, 在电解液中注入甲醇时 (30 h),  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的电流密度受到甲醇干扰短暂波动后快速恢复至原来状态, 并维持运行达 60 h, 表明  $C_{60}/FeNiTPP-1$  对甲醇具有良好的耐受性。

综合性能测试结果表明,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  具有良好的 ORR 催化活性。

### 3 结论

以富勒烯  $C_{60}$  和 Fe/Ni 基 TPP 为原料, 采用液相自组装和梯度退火工艺制备了 HER 和 ORR 双功能电催化材料  $C_{60}/FeNiTPP-1$ , 所得催化剂表现出优异的电催化活性及稳定性。

(1) 在碱性环境中, 当电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时,  $C_{60}/FeNiTPP-1$  具有较低过电位 (164 mV), 并且催化活性可维持至少 20 h, 表现出良好的 HER 性能。

(2)  $C_{60}/FeNiTPP-1$  在 ORR 催化中的半波电位为 0.824 V, 表现出良好的稳定性和甲醇耐受性。

(3) 双功能电催化剂  $C_{60}/FeNiTPP-1$  的良好活性可归因于以下几点: FeNi 合金中 Fe 与 Ni 之间的电荷转移优化了电子结构; 氮掺杂石墨化碳基底的富缺陷特性有利于水和氧分子的吸附; 较大的电催化活性面积和丰富的催化活性位点加速了电化学反应。

本文制备的  $C_{60}/FeNiTPP-1$  是一种十分具有潜力的非贵金属催化剂, 为设计和制备高活性双功能非贵金属催化剂提供了新的思路。

## 参考文献:

- [1] ZHAO C M, WANG Y, LI Z J, *et al.* Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts directly from bulk metal for efficient CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 584-594.
- [2] ZHANG X L, LU Z S, YANG Z X. Single non-noble-metal cobalt atom stabilized by pyridinic vacancy graphene: An efficient catalyst for CO oxidation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 417: 28-35.
- [3] ZHU Y T, YUE K H, XIA C F, *et al.* Recent advances on MOF derivatives for non-noble metal oxygen electrocatalysts in zinc-air batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 137.
- [4] MCCRORY C C, JUNG S, FERRER I M, *et al.* Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4347-4357.
- [5] MEN Y, TAN Y, LI P, *et al.* Tailoring the 3d-orbital electron filling degree of metal center to boost alkaline hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119718.
- [6] OUYANG C B, WANG X, WANG C, *et al.* Hierarchically porous Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanorod array foam as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 297-301.
- [7] SHAO M, CHANG Q, DODELET J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3594-3657.
- [8] JIAO Y, HONG W Z, LI P Y, *et al.* Metal-organic framework derived Ni/NiO micro-particles with subtle lattice distortions for high-performance electrocatalyst and supercapacitor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 732-739.
- [9] YAQOOB L, NOOR T, IQBAL N, *et al.* Electrochemical synergies of Fe-Ni bimetallic MOF CNTs catalyst for OER in water splitting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156583.
- [10] LIU N, DOU Y Y, ZHANG X Y, *et al.* Design of porous FeNi-carbon nanosheets by a double-effect synergistic strategy for electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2022, 190: 125-135.
- [11] LI D Z, LIU H, FENG L J. A review on advanced FeNi-based catalysts for water splitting reaction[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13491-13522.
- [12] WEI S J, WANG Y, CHEN W X, *et al.* Atomically dispersed Fe atoms anchored on COF-derived N-doped carbon nanospheres as efficient multi-functional catalysts[J]. *Chemical Science*, 2019, 11(3): 786-790.
- [13] WEI X J, ZHANG Y H, HE H C, *et al.* Carbon-incorporated porous honeycomb NiCoFe phosphide nanospheres derived from a MOF precursor for overall water splitting[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(73): 10896-10899.
- [14] ZHANG R L, LI Y Z, ZHOU X, *et al.* Single-atomic platinum on fullerene C<sub>60</sub> surfaces for accelerated alkaline hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2460.
- [15] GUO K, LI N, BAO L P, *et al.* Fullerenes and derivatives as electrocatalysts: Promises and challenges[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 9(1): 7-27.
- [16] PUENTE S A R, FERNANDEZ-DELGADO O, GOMEZ A, *et al.* Fullerenes as key components for low-dimensional(photo) electrocatalytic nanohybrid materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(1): 122-141.
- [17] WANG H, CAO L Y, FENG Y Q, *et al.* Facile synthesis of defect-rich Fe-NC hybrid from fullerene/ferrotetraphenylporphyrin as efficient oxygen reduction electrocatalyst for Zn-air battery[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(5): 107601.
- [18] DONG P P (董沛沛), FENG Y Q (冯永强), WANG X (王潇), *et al.* Synthesis of porous Prussian-blue analogues and electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 823-829.
- [19] ZHENG X J, DENG J, WANG N, *et al.* Pod like N-doped carbon nanotubes encapsulating FeNi alloy nanoparticles: High-performance counter electrode materials for dye-sensitized solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(27): 7023-7027.
- [20] QAZI U Y, YUAN C Z, ULLAH N, *et al.* One-step growth of iron-nickel bimetallic nanoparticles on FeNi alloy foils: Highly efficient advanced electrodes for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28627-28634.
- [21] LUO T, HUANG J, HU Y, *et al.* Fullerene lattice-confined Ru nanoparticles and single atoms synergistically boost electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12): 2213058.
- [22] WANG H, CAO L Y, HUO X Q, *et al.* Nitrogen-regulated nickel d band sites in fullerene-derived electrocatalysts boost the alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(13): 11416-11423.
- [23] WANG B, CHEN Y F, WU Q, *et al.* A co-coordination strategy to realize Janus-type bimetallic phosphide as highly efficient and durable bifunctional catalyst for water splitting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 74: 11-20.
- [24] XIU L, WANG Z Y, YU M Z, *et al.* Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8017-8028.
- [25] BU F X, CHEN W S, ABOUD M F A, *et al.* Microwave-assisted ultrafast synthesis of adjustable bimetal phosphide/graphene heterostructures from MOFs for efficient electrochemical water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14526-14535.
- [26] PENG Z, QIU X Y, YU Y, *et al.* Polydopamine coated Prussian blue analogue derived hollow carbon nanoboxes with FeP encapsulated for hydrogen evolution[J]. *Carbon*, 2019, 152: 16-23.
- [27] CHAE S H, MUTHURASU A, KIM T, *et al.* Templated fabrication of perfectly aligned metal-organic framework-supported iron-doped copper-cobalt selenide nanostructure on hollow carbon nanofibers for an efficient trifunctional electrode material[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 293: 120209.
- [28] HU Y Z, FENG Y Q, FENG W H, *et al.* Sn-mediated topological transformation of Archimedean polyhedra of Prussian blue analogues boosts the electrocatalytic performance for alkaline hydrogen production[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(20): 6890-6898.
- [29] FENG W H, FENG Y Q, CHEN J S, *et al.* Interfacial electronic engineering of Ru/FeRu nanoparticles as efficient trifunctional electrocatalyst for overall water splitting and Zn-air battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135456.
- [30] WEI C, RAO R R, PENG J Y, *et al.* Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1806296.
- [31] LI M, LIU Y, HAN L N, *et al.* A novel strategy for realizing high nitrogen doping in Fe<sub>3</sub>C-embedded nitrogen and phosphorus-co-doped porous carbon nanowires: Efficient oxygen reduction reaction catalysis in acidic electrolytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(30): 17923-17936.
- [32] WANG X, JIA Y, MAO X, *et al.* Edge-rich Fe-N<sub>4</sub> active sites in defective carbon for oxygen reduction catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(16): 2000966.
- [33] TONG Y, CHEN P Z, ZHOU T P, *et al.* A bifunctional hybrid electrocatalyst for oxygen reduction and evolution: Cobalt oxide nanoparticles strongly coupled to B,N-decorated graphene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(25): 7121-7125.
- [34] HU B C, WU Z Y, CHU S Q, *et al.* SiO<sub>2</sub>-protected shell mediated templating synthesis of Fe-N-doped carbon nanofibers and their enhanced oxygen reduction reaction performance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 2208-2215.
- [35] LI P P, JIN Z Y, QIAN Y M, *et al.* Supramolecular confinement of single Cu atoms in hydrogel frameworks for oxygen reduction electrocatalysis with high atom utilization[J]. *Materials Today*, 2020, 35: 78-86.
- [36] LI H J, WANG J, QI R J, *et al.* Enhanced Fe 3d delocalization and moderate spin polarization in FeNi atomic pairs for bifunctional ORR and OER electrocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 285: 119778.