全氟酞菁铁电催化氧还原反应活性的pH依赖性

郁宗华[†], 詹晓宁[†], 金昱丞, 刘文革, 刘文博, 姜蓉, 齐冬冬*, 王康, 姜建壮*

北京科技大学化学与生物工程学院, 功能分子与晶态材料科学与应用北京市重点实验室, 北京 100083

[†]同等贡献

*通讯作者, E-mail: qdd@ustb.edu.cn; jianzhuang@ustb.edu.cn

收稿日期: 2021-12-24; 接受日期: 2022-02-10; 网络版发表日期: 2022-04-29

国家自然科学基金(编号: 21631003, 21671017, 21871024)资助项目

摘要 酞菁铁(FePc)是一种很有应用潜力的氧还原反应(ORR)非贵金属催化剂。FePc基催化材料的ORR活性通常在碱性条件下远远好于在酸性条件下的性能,但这种pH对其ORR活性影响的机理还不清楚。本文制备了全氟酞菁铁(FePcF₁₆)与多壁碳纳米管(MWCNT)的复合材料FePcF₁₆/MWCNT,并在pH 1、4、7、10和13的电解液中评估了它的ORR活性。其中,在pH 13条件下,FePcF₁₆/MWCNT表现出优异的ORR性能,起始电位(E_{onset})和半波电位($E_{1/2}$)分别为1.011 V vs. RHE和0.875 V vs. RHE;随着pH的减小,ORR性能显著降低,pH 1时, E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别降低为0.280 V vs. RHE和0.185 V vs. RHE,表明FePcF₁₆/MWCNT的电化学活性在不同pH条件下具有显著差异。吸收光谱滴定实验和密度泛函理论计算证明FePcF₁₆在不同的pH条件下具有不同的电子结构,从而造成其ORR活性的pH依赖性。这项工作有利于提升对FePc基催化材料ORR电催化性能的认识,并为进一步设计相应的高性能催化材料提供了理论和实验基础。

关键词 酞菁铁, 多壁碳纳米管, pH依赖性, 氧还原反应, 催化机理

1 引言

氧还原反应(ORR)在燃料电池(FCs)、金属-空气电池等能量转换和存储装置中起着重要的作用。Pt是ORR的良好催化剂,燃料电池阴极催化剂材料主要是Pt和Pt基合金^[1],但Pt基催化剂的高成本和资源稀缺性、阳极交叉严重、甲醇中毒等缺点限制了其大规模的商业应用^[2]。为了解决此类问题,迫切需要开发经济高效的催化剂。因此,人们开始尝试用价格相对低廉的非贵金属催化剂(NPMCs)^[3]来替代Pt系催化剂。

在已报道的NPMCs中, M-N₄大环配合物由于具有

较高的氧还原活性,成为了备选的良好ORR催化剂^[4-6]。金属卟啉(MPor)和金属酞菁(MPc)^[7]是典型的M-N₄大环配合物。其中,酞菁铁(FePc)分子催化剂因其独特的Fe-N₄活性位点和ORR过程中较低的反应能垒^[8-11],而被认为是取代Pt基材料的候选催化剂^[12,13]。不过,FePc较差的电子导电性使其在ORR过程中电子传递困难。为解决这一问题,通常将FePc复合在石墨烯^[14,15]、碳纳米管^[16,17]和纳米纤维^[18]等碳材料上,以促进电荷转移^[11,19]。为进一步提高FePc的催化活性,可对FePc骨架进行化学修饰。例如,将FePc修饰上吸电子基团F^[20],利用吸电子基团对中心金属离子的氧

引用格式: Yu Z, Zhan X, Jin Y, Liu W, Jiang R, Qi D, Wang K, Jiang J. The pH-dependent catalytic activity of the oxygen reduction reaction of iron hexadecafluorophthalocyanine. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1400–1407, doi: 10.1360/SSC-2021-0260

化还原电位的影响, 可以获得电催化活性和耐久性与商业Pt/C相当甚至更好的催化剂^[19,21~25]. 通常, FePc基复合材料在碱性介质中的ORR活性能与Pt基催化剂竞争, 而在酸性条件下ORR活性和稳定性要显著降低^[26~31], 这些结果表明电解液的pH对FePc基催化剂的ORR催化性能有显著的影响, 但其中的原因还不清楚. 为了探究不同pH介质对FePc的ORR活性的影响机理, 本文制备了全氟酞菁铁(FePcF₁₆)和多壁碳纳米管(MWCNT)的复合材料FePcF₁₆/MWCNT, 在不同pH条件下评价了该复合材料的ORR活性, 并通过吸收光谱滴定实验和密度泛函理论(DFT)探讨了pH对FePcF₁₆/MWCNT的ORR催化性能的影响机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

标准缓冲溶液粉末(pH 4、7、9)、四水合氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)、硫酸钾(K₂SO₄)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、氢氧化钾(KOH)、高氯酸、盐酸、无水甲醇、无水乙醇等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司(中国). Nafion溶液(质量分数为10 wt%)购自Sigma-Aldrich公司(美国). MWCNT (纯度>95%, 内径: 5~10 nm, 外径: 20~30 nm, 长度: 0.5~2 μm)购自Mackin公司(美国). 配制溶液所用Milli Q超纯水购自美国Milli-Pore公司.

傅里叶变换红外光谱(FTIR)使用布鲁克公司的Bruker Tensor 37光谱仪(德国)采集. 透射电子显微镜(TEM)照片用日立公司HT7700 (日本)在200 kV工作电压下拍摄. 高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和元素分布图用JEM-ARM200F电子显微镜(日本)拍摄. FePcF₁₆/MWCNT的Fe含量用IRIS Intrepid II XRP (美国)通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析测定. XPS数据由PerkinElmer公司的PHI 5300 ESCA系统(美国)检测. 紫外-可见光谱(UV-vis)是用PerkinElmer公司的Lambda 750分光光度计(美国)采集. pH值使用Mettler Toledo公司生产的实验室pH计FE20 (美国)测量.

2.2 FePcF₁₆/MWCNTs的制备

FePcF₁₆根据文献报道的方法合成^[32]. 将30 mg纯化的MWCNT分散到30 mL DMF中, 5 mg FePcF₁₆溶

解于10 mL DMF. 将FePcF₁₆溶液与MWCNT的悬液混合, 超声处理1 h, 得到充分混合的悬液. 将悬液在室温下搅拌24 h, 离心分离, 沉淀用DMF洗涤3次, 无水甲醇洗涤2次, 去离子水洗涤1次. 真空干燥, 得到最终产品FePcF₁₆/MWCNT (32 mg, 产率为91%).

2.3 电化学测试

电化学测量在CHI 760E工作站(CH Instruments, Inc.)上进行, 该工作站配有RRDE-3A旋转器(ALS有限公司), 采用常规的三电极电解池, 其中玻碳电极是工作电极, Pt丝电极作对电极, Ag/AgCl (在饱和的KCl溶液中)为参比电极. 本研究中所有的电位都转化为可逆氢电极(0.197+0.059×pH) V电位. 旋转圆盘电极(RDE)采用直径3 mm的玻碳工作电极, 旋转环盘电极(RRDE)采用直径为4 mm的玻碳工作电极, 电化学测试前先将电极在不同粒径的Al₂O₃粉末上抛光打磨, 然后放在超声波清洗器中依次用超纯水和乙醇清洗并干燥.

电解液的配制: 取pH为4、7、9的缓冲溶液粉末于烧杯, 为保证电解液浓度相同, 均加入一定量的K₂SO₄粉末, 加水超声溶解, 移至250 mL容量瓶并稀释至刻度线摇匀备用, 形成含0.1 M K₂SO₄的pH分别为4、7、9的电解液. pH为11的电解液是利用pH 9的缓冲溶液加入少量KOH (*c*=8 mol/L)制得. pH 1的电解液使用0.1 M的高氯酸, pH 13的电解液使用0.1 M的KOH溶液.

工作电极的制备: 称取2 mg FePcF₁₆/MWCNT样品, 加入含292.5 μL无水乙醇和7.5 μL质量分数为10%的Nafion溶液, 超声分散1 h制备催化剂墨水. 将3 μL的催化剂墨水滴在抛光的玻碳电极上 (负载: 0.28 mg/cm²), 自然晾干, 即得到FePcF₁₆/MWCNT修饰的RDE电极. 同样, 将3.5 μL的催化剂墨水滴在RRDE电极上(负载: 0.28 mg/cm²), 自然晾干, 即得到FePcF₁₆/MWCNT修饰的RRDE电极.

2.4 吸收光谱滴定

FePcF₁₆溶液的配制: 将2.1 mg的FePcF₁₆溶于50 mL THF溶液中, 取pH为7的缓冲溶液以及一定量的K₂SO₄置于烧杯, 用少量纯水将其溶解, 并与FePcF₁₆的THF溶液超声充分混合, 加水定容到250 mL容量瓶中, 摇匀, 实现FePcF₁₆溶液的浓度为1×10⁻⁵ mol/L,

pH为7. 各取50 mL的上述溶液置于两个烧杯, 以8 mol/L盐酸和8 mol/L KOH溶液分别调节两个烧杯中的pH值, 并测定不同pH值溶液的紫外-可见吸收光谱.

2.5 密度泛函理论计算

在本文中, 我们使用Gaussian 09 D.01在M06-2X-D3/6-311+G(d,p)^[33-36]水平上, 对FePcF₁₆进行了分子结构的优化、电子结构的计算, 以及分子静电势^[37]和电子跃迁机理^[38]的计算. 同时, 根据Nørskov模型^[39,40]对氧气吸附机理进行了计算.

3 结果与讨论

3.1 合成和表征

图1给出了FePcF₁₆/MWCNT复合材料的制备方法. 将FePcF₁₆的溶液与MWCNT分散液混合, 超声1 h, 然后在室温下继续搅拌24 h. 在此过程中, FePcF₁₆通过 π - π 相互作用吸附在MWCNT表面, 从而形成了复合材料FePcF₁₆/MWCNT.

图S1是FePcF₁₆单体和FePcF₁₆/MWCNT复合材料的FTIR谱图(网络版补充材料). 从图中可以看到, FePcF₁₆/MWCNT的光谱中出现了839、964、1129、1268、1325、1496、1527 cm⁻¹的强谱带. 其中, 在1450~1640 cm⁻¹和1070~1420 cm⁻¹的峰分别对应的是酞菁环的C=C/C=N伸缩振动和吡咯环伸缩振动, 而在600~900 cm⁻¹范围则对应Fe-N的伸缩振动. 这些峰和FePcF₁₆光谱中观察到的几乎一致, 表明FePcF₁₆与MWCNT成功复合到了一起. 图2a是FePcF₁₆/MWCNT的TEM图, 从图中可以观察到, 碳管表面光滑, 没有FePcF₁₆颗粒聚集, 表明FePcF₁₆通过 π - π 相互作用均匀地包裹在MWCNT的表面. 高角环形暗场扫描透射电子显微镜(图2b)和元素分布图(图2c)显示C、N、Fe、F均匀分布在材料表面. 尤其是, Fe和F元素遍布整个材料表面, 进一步表明FePcF₁₆均匀分散在碳载体上. ICP-AES测试表明, FePcF₁₆/MWCNT中Fe的重量百分比在0.67%左右, 对应FePcF₁₆/MWCNT中10 wt%的FePcF₁₆.

我们利用XPS进一步表征了FePcF₁₆/MWCNT表面的化学组成和氧化态. 从图2d所示的XPS全谱可以看出, FePcF₁₆/MWCNT主要是由C、N、O、F和Fe元

图1 FePcF₁₆/MWCNT的制备示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram for the preparation of FePcF₁₆/MWCNT (color online).

图2 FePcF₁₆/MWCNT的TEM图(a)、HAADF-STEM图(b)、C、N、Fe、F的元素分布图(c)、XPS全谱(d)、Fe 2p高分辨谱(e)和N 1s的高分辨谱(f) (网络版彩图)

Figure 2 (a) TEM, (b) HAADF-STEM, and (c) elemental mapping images of C, N, Fe, and F of FePcF₁₆/MWCNT (d) XPS overall spectra, (e) high resolution Fe 2p spectra, and (f) high resolution N 1s spectra of FePcF₁₆/MWCNT (color online).

素组成. 从图2e的Fe 2p高分辨XPS光谱中可以看出, FePcF₁₆/MWCNT在710.0和722.8 eV处有两个特征峰, 分别属于Fe 2p^{3/2}和Fe 2p^{1/2}, 表明FePcF₁₆/MWCNT中Fe以Fe(II)的形式存在^[41]. 此外, 在FePcF₁₆/MWCNT的N 1s高分辨XPS光谱中(图2f), 399.4和400.8 eV的峰分别对应于金属配位N和酞菁meso位N^[12].

3.2 电化学性能

在O₂饱和的不同pH的电解液中, 我们利用RDE在转速为1600 r/min, 扫描速率为10 mV/s条件下评价了FePcF₁₆/MWCNT的ORR活性. 从图3a可以看出, 随着pH的不断增大, FePcF₁₆/MWCNT表现出更正的电位和更大的电流. 图3b直观地表明了FePcF₁₆/MWCNT的ORR起始电位(E_{onset})和半波电位($E_{1/2}$)随pH值的变化趋势. 可以看出, FePcF₁₆/MWCNT在pH 1的电解液中的

E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 仅为0.280 V vs. RHE和0.185 V vs. RHE. 当pH 7时, E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别增加为0.700 V vs. RHE和0.571 V vs. RHE. 而随着pH进一步增加为13时, 其 E_{onset} 和 $E_{1/2}$ 分别达到了1.011 V vs. RHE和0.875 mV vs. RHE, 表现出最优催化性能, 其性能甚至优于市售Pt/C催化剂^[12,20](图3c). 该变化趋势充分表明了电解液的pH对FePcF₁₆/MWCNT的ORR活性具有显著的影响. 对比不同pH条件下的Tafel斜率(图3d)也可得出相同的结论. 在低过电位下, FePcF₁₆/MWCNT在pH 1、4、7、11、13时的Tafel斜率分别为294.87、244.74、

160.57、93.77和90.79 mV/dec. Tafel斜率随着pH的增大而减小, 进一步表明碱性条件下的ORR动力学优于酸性条件.

为进一步理解电催化反应, 我们测量了FePcF₁₆/MWCNT在400~2500 r/min范围内的线性扫描伏安法(LSV)曲线. 当pH为13时, FePcF₁₆/MWCNT的Koutecky-Levich (K-L)曲线显示出极好的线性和平行性(图3e), 在0.3~0.6 V之间的电子转移数(n)值接近4, 类似于Pt/C^[2]. 相同测试条件下, 我们计算出在pH 1时的 n 值为3.1, pH 4时为3.4, pH 7时为3.6, pH 10时为4.0(图S3), 表明该催化剂的ORR在不同的pH环境中都更倾向于通过4e⁻还原路径进行. 此外, 我们通过RRDE测定了不同pH条件下的催化选择性. 研究结果显示, pH 4~13时FePcF₁₆/MWCNT的H₂O₂产率均低于10%(图3f和图S3), 在pH 1时, H₂O₂产率只在电压大于0.4 V vs. RHE时超过了10%. 这说明FePcF₁₆/MWCNT在不同pH下都有比较好的催化选择性. 此外, 我们还计算了ORR在FePcF₁₆/MWCNT催化下的 n 值. 在所有的pH条件下, 计算得到的 n 值均接近4, 与K-L分析确定的值一致. 这些结果进一步说明与2e⁻还原过程相比, 该催化剂更倾向于进行4e⁻还原, 并且电解液的pH值没有改变FePcF₁₆/MWCNT对ORR的反应选择性.

此外, 为了研究不同pH条件下的电化学活性表面积(ECSA)的差异, 我们测试了不同扫描速率下的循环伏安曲线(CV), 并据此得出了阳极和阴极电流密度与扫描速率的线性关系(图S4). 根据计算, 得到FePcF₁₆/MWCNT在pH为1、4、7、10和13的平均双层电容(C_{dl})分别为2.15、2.3、2.45、2.05和2.10 mF/cm². 因为 C_{dl} 正比于ECSA, 因此可以确定不同pH条件下, FePcF₁₆/MWCNT的ECSA基本一致. 以上结果说明, pH没有改变FePcF₁₆/MWCNT的电催化活性面积和催化选择性. 因此可以推测FePcF₁₆/MWCNT在不同pH条件下的电化学性能差异主要取决于电解液的酸碱度对电催化活性位点催化动力学的影响.

3.3 催化机理

根据前文的结果, FePcF₁₆/MWCNT在不同pH条件下的电化学活性有显著差异. 由于FePcF₁₆/MWCNT复合材料中, MWCNT主要起到增强电子传输能力的作用, 而FePcF₁₆是催化反应的活性中心, 因此我们认为FePcF₁₆/MWCNT的催化活性随pH值而变化主要应归

图 3 FePcF₁₆/MWCNT在不同pH的O₂饱和的电解液中的LSVs (a)和 E_{onset} 、 $E_{1/2}$ (b). 转速: 1600 r/min; 扫描速率: 10 mV/s. (c) FePcF₁₆/MWCNT和20% Pt/C在O₂饱和的0.1 M KOH溶液中以10 mV/s扫描速率和1600 r/min转速下的LSV对比图. (d) FePcF₁₆/MWCNT在不同pH条件下的Tafel图. (e) FePcF₁₆/MWCNT在pH 13时不同转速下的LSV曲线. 插图: 在不同电位下的K-L图. (f) pH 13时FePcF₁₆/MWCNT的过氧化物百分比和电子转移数(网络版彩图)

Figure 3 (a) LSV curves and (b) E_{onset} and $E_{1/2}$ comparisons of FePcF₁₆/MWCNTs measured at the scan rate of 10 mV/s under a rotation speed of 1600 r/min in O₂-saturated various electrolytes. (c) LSVs of FePcF₁₆/MWCNTs and Pt/C (20%) measured in O₂-saturated 0.1 M KOH solution under a rotation speed of 1600 r/min with a scan rate of 10 mV/s. (d) The Tafel plots of FePcF₁₆/MWCNT under different pH conditions. (e) LSV curves of FePcF₁₆/MWCNT at different rotation speeds at pH 13. Inset: Koutecky-Levich (K-L) plots at different potentials. (f) Percentage of peroxide species and the electron transfer number (n) of FePcF₁₆/MWCNT at pH 13 (color online).

因于不同pH条件下FePcF₁₆的分子和电子结构的变化. 为了证实这个猜想, 我们首先测定了FePcF₁₆在不同pH条件下的UV-vis光谱. 从图4a中可以看出, 在pH 6.96时, FePcF₁₆在629 nm处有强吸收Q带, 在306 nm处有较强的特征吸收B带, 随着pH的减小, Q带和B带的吸收呈现规律性降低, Q带吸收峰位置发生些许的红移. 在pH>6.96特别是在pH>8.01时(图4b), 随着pH的增大, B带紫外吸收强度依次递增, Q带强度依次递减, 且随pH的增大Q带呈现明显蓝移现象, 说明pH对FePcF₁₆的电子结构有显著影响. 其中的原因可能是FePcF₁₆在酸性条件下发生了质子化^[29], 而在碱性条件下发生了OH⁻的配位.

为验证上述猜想, 基于含时密度泛函理论(TDDFT), 我们采用Tamm-Dancoff近似(TDA)进行了理论模拟. TDDFT结果表明FePcF₁₆在酸性、中性、碱性条件下的最大吸收峰分别在642、628、591 nm, 这与在实验中观察到的FePcF₁₆的Q带吸收随pH的变化趋势一致(图S5).

为了阐明FePcF₁₆在不同pH条件下的ORR催化活性, 特别是O₂+*→*O₂在不同pH环境下的吸附活性, 我们进一步在M06-2X-D3/6-311+G(d,p)水平上进行了DFT计算^[33~36,42,43]. 基于Politzer等^[44]的假设^[45~48], 当攻击分子远离被攻击分子时, 被攻击分子的电子云分子没有机会接触攻击分子的电子云. 在这种情况下, 静电引力/斥力和远程相互作用, 将是被攻击分子/攻击分子之间的唯一相互作用. 这可以使用静电势(EP)计算来详细说明. 在反应开始时, O₂分子将被Pc基底吸附, 即主要受EP控制, O₂分子的电子云将有机会接触到基底的电子云. 然后, 将继续进行第二步化学吸附, 即O₂和FePcF₁₆的催化中心之间的化学结合. 这一步受O和Fe原子之间的反应活性控制. 中心金属以外的强

图4 FePcF₁₆在pH 1.18~6.96 (a)和pH 6.96~12.95 (b)下的电子吸收光谱(网络版彩图)

Figure 4 Electronic absorption spectra of FePcF₁₆ at pH 1.18–6.96 (a) and pH 6.96–12.95 (b) (color online).

负区域很容易吸附O₂分子中的O原子, 如图5a所示, 在酸性、中性和碱性环境中, O位置的EP值分别为0.124、0.167和0.242 a.u., 导致物理吸附难度呈现酸性>中性>碱性的趋势. 计算的氧气吸附步骤的反应自由能垒可以进一步说明这一趋势(图5b). 此外, 我们通过计算比较了FePcF₁₆在三种环境下的能隙(图5c), 发现碱性条件下的能隙最低, 为1.78 eV, 而酸性和中性条件下分别为2.88和3.42 eV, 进一步说明了FePcF₁₆在碱性环境中ORR反应的优势.

图5 (a) FePcF₁₆与O₂的静电势(EP)图. (b) FePcF₁₆在U=0 V时在不同介质中的ORR自由能图, 其中(1)、(2)、(3)依次分别中性、酸性和碱性条件下模拟的全氟酞菁铁的电子结构图. (c) FePcF₁₆的HOMO-LUMO能带间隙(网络版彩图)

Figure 5 (a) The electrostatic potential (EP) map of FePcF₁₆ and O₂; (b) free-energy diagram of the ORR on FePcF₁₆ at U=0 V in different media; (1), (2), (3) are the electronic structures of the simulated iron hexadecafluorophthalocyanine under neutral, acidic and alkaline conditions, respectively; (c) the HOMO-LUMO gap of FePcF₁₆ (color online).

简单总结计算结果, 我们得到以下三个指标: (1) 反应前的EP: 酸性(差)、中性(中)、碱性(好); (2) 吸附能垒: 中性(差)、酸性(中)、碱性(好); (3) 能带间隙: 中性(差)、酸性(中)、碱性(好). 可以看出, 碱性环境中 FePcF₁₆呈现出最好的ORR催化活性.

4 结论

我们制备了FePcF₁₆/MWCNT复合材料, 并研究了

不同pH条件下FePcF₁₆/MWCNT的ORR活性. 实验表明, FePcF₁₆/MWCNT在不同pH条件下展现出显著的电化学活性差异, 在碱性条件下表现出远大于酸性条件下的ORR催化性能. 通过吸收光谱滴定实验和理论计算研究证明了FePcF₁₆在不同的pH条件下具有不同的电子结构, 从而造成其pH依赖的ORR活性. 这项工作有利于提升对FePc基催化材料ORR电催化性能的认识, 并为进一步设计相应的高性能催化材料提供了理论和实验基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Stamenković V, Schmidt TJ, Ross PN, Marković NM. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 11970–11979
- 2 Wang YJ, Zhao N, Fang B, Li H, Bi XT, Wang H. *Chem Rev*, 2015, 115: 3433–3467
- 3 Chen Z, Higgins D, Yu A, Zhang L, Zhang J. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3167–3192
- 4 Lu H, Kobayashi N. *Chem Rev*, 2016, 116: 6184–6261
- 5 Sorokin AB. *Chem Rev*, 2013, 113: 8152–8191
- 6 Zagal JH, Griveau S, Silva JF, Nyokong T, Bedioui F. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2755–2791
- 7 Kumar A, Zhang Y, Jia Y, Liu W, Sun X. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1404–1412
- 8 Chen K, Liu K, An P, Li H, Lin Y, Hu J, Jia C, Fu J, Li H, Liu H, Lin Z, Li W, Li J, Lu YR, Chan TS, Zhang N, Liu M. *Nat Commun*, 2020, 11: 4173–4181
- 9 Zhang Z, Dou M, Ji J, Wang F. *Nano Energy*, 2017, 34: 338–343
- 10 Huang X, Zhao Z, Cao L, Chen Y, Zhu E, Lin Z, Li M, Yan A, Zettl A, Wang YM, Duan X, Mueller T, Huang Y. *Science*, 2015, 348: 1230–1234
- 11 Morozan A, Campidelli S, Filoramo A, Josselme B, Palacin S. *Carbon*, 2011, 49: 4839–4847
- 12 Liu W, Hou Y, Pan H, Liu W, Qi D, Wang K, Jiang J, Yao X. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 8349–8357
- 13 Kramm UI, Herrmann-Geppert I, Fiechter S, Zehl G, Zizak I, Dorbandt I, Schmeißer D, Bogdanoff P. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2663–2670
- 14 Türk KK, Kruusenberg I, Mondal J, Rauwel P, Kozlova J, Matisen L, Sammelselg V, Tammeveski K. *J Elec Chem*, 2015, 756: 69–76
- 15 Kruusenberg I, Ratso S, Vikkisk M, Kanninen P, Kallio T, Kannan AM, Tammeveski K. *J Power Sources*, 2015, 281: 94–102
- 16 Orellana W. *Chem Phys Lett*, 2012, 541: 81–84
- 17 Akinbulu IA, Nyokong T. *New J Chem*, 2010, 34: 2875–2886
- 18 Vignarooban K, Lin J, Arvay A, Kolli S, Kruusenberg I, Tammeveski K, Munukutla L, Kannan AM. *Chin J Catal*, 2015, 36: 458–472
- 19 Li W, Yu A, Higgins DC, Llanos BG, Chen Z. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17056–17058
- 20 Abarca G, Viera M, Aliaga C, Marco JF, Orellana W, Zagal JH, Tasca F. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 24776–24783
- 21 Praats R, Kruusenberg I, Käärik M, Joost U, Aruväli J, Paiste P, Saar R, Rauwel P, Kook M, Leis J, Zagal JH, Tammeveski K. *Electrochim Acta*, 2019, 299: 999–1010
- 22 Yang J, Toshimitsu F, Yang Z, Fujigaya T, Nakashima N. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 1184–1191
- 23 Yoo E, Zhou H. *J Power Sources*, 2013, 244: 429–434
- 24 Jiang Y, Lu Y, Lv X, Han D, Zhang Q, Niu L, Chen W. *ACS Catal*, 2013, 3: 1263–1271
- 25 Dong G, Huang M, Guan L. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2557–2559
- 26 Gewirth AA, Varnell JA, DiAscro AM. *Chem Rev*, 2018, 118: 2313–2339
- 27 Huo L, Liu B, Zhang G, Si R, Liu J, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 4868–4878

- 28 Zagal JH, Koper MTM. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14510–14521
- 29 Rauf M, Zhao YD, Wang YC, Zheng YP, Chen C, Yang XD, Zhou ZY, Sun SG. *Electrochem Commun*, 2016, 73: 71–74
- 30 Wan K, Yu Z, Li X, Liu M, Yang G, Piao J, Liang Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 4325–4332
- 31 Meng H, Jaouen F, Proietti E, Lefèvre M, Dodelet JP. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1986–1989
- 32 Denekamp IM, Veenstra FLP, Jungbacker P, Rothenberg G. *Appl Organometal Chem*, 2019, 33: e4872
- 33 Peverati R, Truhlar DG. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 2310–2319
- 34 Xu X, Alecu IM, Truhlar DG. *J Chem Theor Comput*, 2011, 7: 1667–1676
- 35 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 36 Hariharan PC, Pople JA. *Theoret Chim Acta*, 1973, 28: 213–222
- 37 Murray JS, Politzer P. Electrostatic potential: Chemical applications. In: *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Chichester: Wiley, 1998
- 38 Colwell SM. Dynamic properties. In: *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Weinheim: Wiley, 1998
- 39 Hansen HA, Rossmeisl J, Nørskov JK. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 3722–3730
- 40 Nørskov JK, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin JR, Bligaard T, Jónsson H. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17886–17892
- 41 Niu W, Li L, Liu X, Wang N, Liu J, Zhou W, Tang Z, Chen S. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5555–5562
- 42 Zhao Y, Truhlar DG. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 157–167
- 43 Ditchfield R, Hehre WJ, Pople JA. *J Chem Phys*, 1971, 54: 724–728
- 44 Politzer P, Murray JS. *The Average Local Ionization Energy, Concepts and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2007
- 45 Qi D, Chen X, Jiang J. *Comput Theor Chem*, 2020, 1181: 112832
- 46 Wang C, Chen X, Pan H, Qi D, Jiang J. *J Catal*, 2019, 373: 75–80
- 47 Qi D, Zhang L, Zhao L, Cai X, Jiang J. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 2046–2050
- 48 Qi D, Zhang L, Wan L, Zhang Y, Bian Y, Jiang J. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 13277–13286

The pH-dependent catalytic activity of the oxygen reduction reaction of iron hexadecafluorophthalocyanine

Zonghua Yu[†], Xiaoning Zhan[†], Yucheng Jin, Wenping Liu, Wenbo Liu, Rong Jiang, Dongdong Qi^{*}, Kang Wang, Jianzhuang Jiang^{*}

Beijing Key Laboratory for Science and Application of Functional Molecular and Crystalline Materials, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding authors (email: qdd@ustb.edu.cn; jianzhuang@ustb.edu.cn)

Abstract: Iron phthalocyanine (FePc) has emerged as a promising non-noble metal-based catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR). FePc-based catalytic materials usually exhibit much better ORR activity under alkaline conditions than under acidic conditions. However, how pH affects the ORR activity is still unclear. Herein, iron hexadecafluorophthalocyanine (FePcF₁₆) was combined with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to generate a FePcF₁₆/MWCNT composite material. We evaluated the FePcF₁₆/MWCNT ORR activity in various solutions with pH=1, 4, 7, 10, and 13. FePcF₁₆/MWCNT showed excellent ORR performance with an onset potential (E_{onset}) of 1.011 V vs. RHE and a half-wave potential ($E_{1/2}$) of 0.875 V vs. RHE at pH 13. Upon decreasing the pH, the ORR performance significantly degraded, with E_{onset} and $E_{1/2}$ being reduced to 0.280 and 0.185 V vs. RHE at pH 1, respectively. According to the absorption spectrometric titration experiment and density functional theory (DFT) theoretical calculations, we demonstrated that the electronic structure of FePcF₁₆ changes under different pH conditions, resulting in a pH-dependent ORR activity. This work will help to deeply understand the ORR properties of FePc-based catalytic materials and is in turn beneficial to promote the development of new catalysts with high ORR performance.

Keywords: iron phthalocyanine, multi-walled carbon nanotubes, pH effect, oxygen reduction reaction, catalytic mechanism

doi: [10.1360/SSC-2021-0260](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0260)