http://pmse.scu.edu.cn

卤素和氮原子共掺杂的石墨炔制备及其电催化应用

李景丽[1], 孙昊天[1], 刘洪煦[1], 任世杰[1,2]

(1. 四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室,四川 成都 610065; 2. 天府绛溪实验室,四川 成都 641419)

摘要:氧还原反应(ORR)在燃料电池和金属-空气电池中发挥着重要作用。然而目前常用于 ORR 催化的贵金属基催化剂因成本高、资源稀缺和长循环稳定性不足等原因难以广泛应用。为开发高活性、高稳定性的电催化剂,文中通过原位掺杂和热处理策略构建了卤族-氮共掺杂石墨炔衍生物(TX-GYs-800,X=F,Cl),探究了氟和氯原子对共掺杂石墨炔电催化 ORR 性能的影响。在 ORR 测试中,氟-氮共掺杂的 TF-GY-800 半波电位为 0.77 V,接近于 Pt/C 催化剂(0.78 V),明显优于氯-氮共掺杂的材料,突出了氟原子对共掺杂石墨炔的电催化 ORR 性能的提升作用。在锌空气电池应用中,TF-GY-800 基电池的比容量为 608.9 mA·h/g,最大功率密度为 143.93 mW/cm^2,展现出与 Pt/C 基电池相当的性能,同时拥有更好的循环稳定性。

关键词:石墨炔;卤素-氮原子共掺杂;热处理;电催化氧还原;锌空气电池

中图分类号:TQ426 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-7555(2025)10-0149-13

自工业革命以来,石油、煤炭等不可再生能源给人类生活带来了极大的便利。近年来,随着能源与环境问题日益严峻和化石燃料的枯竭,风能、太阳能和潮汐能等可再生能源被认为是减少化石燃料消耗和有关环境问题的良好替代能源,但这些资源的利用受到环境因素的制约,因此,迫切需要开发新的能源存储与转换系统和技术[1]。在诸多储能设备中,锌空气电池因其高的理论能量密度和理论电压以及丰富的锌储量等特点一直备受人们关注[2],然而其正极氧还原反应(ORR)反应的缓慢动力学严重制约了其进一步应用[3]。目前,商业化 Pt/C 催化剂虽然具有优异的催化性能,但其高昂的成本和潜在的环境污染问题使得探索更加高效、经济和环境友好的电催化剂成为开发新型储能技术的关键[4]。石墨炔作为一种碳同素异构体的新型碳材料,其结构由 sp-sp^2 杂化碳原子通过共价键构建的周期性共轭网络构成[5,6]。石墨炔具有稳定的化学结构、高比表面积、均匀的孔隙结构以及大的 π 共轭体系[7],这些独特的分子结构特征赋予其优异的电学和光学性能,广泛应用于环境污染治理、能量存储和生物医用等领域。近年来石墨炔也被探索用作电催化剂,在锌空气电池领域展现出极具竞争力的性能,为新型高效电催化剂的设计提供了新的平台[8,9]。研究发现,对石墨炔进行改性能够进一步发挥其结构和性能方面的优点,改善其电催化性能。在各种改性手段中,杂原子掺杂是最常用的提升石墨炔材料性能的方法之一[10,11]。通过控制不同类别、不同含量和不同形式杂原子的引入,能够有效改善石墨炔的物理与化学性质,最终实现对其功能的系统化调控[12]。其中氮元素是石墨炔体系中最具代表性的非金属掺杂元素,其掺杂优势主要源于氮原子与碳原子具有相似的原子尺寸及显著的电负性差异,通过原位掺杂策

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0192
收稿日期: 2025-04-30
基金项目: 四川省自然科学基金资助项目(2024NSFSC1099); 国家自然科学基金资助项目(22375136, 52303276)
通讯联系人: 刘洪煦, 主要从事智能响应高分子聚合材料、多孔有机高分子材料的制备及其应用研究, E-mail: hongxuliu@scu.edu.cn;
任世杰, 主要从事多孔有机聚合物的制备及其应用研究, E-mail: rensj@scu.edu.cn

略在石墨炔碳基网络中引入氮原子可显著提升石墨炔的电催化性能[13]。在 2020 年,笔者课题组[14]分别以 2,4,6-三乙炔基-1,3,5-三嗪和 1,3,5-三乙炔基苯为单体,通过溶剂热法制备了氮掺杂石墨炔(TGDY)和氢掺杂石墨炔(HGDY),并将其应用于超级电容器。结果表明,经过一定热处理后的 TGDY 在 0.1 A/g 下比电容为 250 F/g,且经历循环 10000 次后电容仍保持有 97.6%(1 A/g)。除氮原子外,卤族元素(X)作为电负性最强的一族,它们能够活化相邻 C 原子使其呈现正电性,从而增加 ORR 反应活性位点,同时 C—X 键的键能很大,这赋予了材料优异的结构稳定性。2019 年,Huang 等[15]以 1,3,5-三乙炔基-2,4,6-三氟苯为单体,在聚四氟乙烯作内衬的高压反应釜中通过铜基底辅助合成法合成了氟掺杂石墨炔(F-GDY),F-GDY 作为锂离子电池的阳极电极具有优异的锂离子存储性能。Li 等[16]以 1,3,5-三乙炔基-2,4,6-三氯苯为单体,通过铜基底辅助合成法合成了氯掺杂石墨炔(Cl-GDY)膜。结果表明,在锂离子电池(LIBs)中,以 Cl-GDY 为电极的 LIBs 在 50 mA/g 的电流密度下展现出 1150 mA·h/g 的高可逆容量,且在 2 A/g 的高电流密度下经历 500 次循环后仍能保持 500 mA·h/g 的比容量。由于单一杂掺杂对其电催化 ORR 性能提升有限,近年来多原子共掺杂策略也被引入石墨炔的改性,发挥不同原子的协同作用,进一步优化其催化活性,提升材料的电催化 ORR 性能[17]。

基于此,本文通过原位掺杂策略制备了氟/氯与氮原子共掺杂的石墨炔材料,系统研究了卤族原子类型对共掺杂石墨炔 ORR 性能的影响。具体而言,以 2,4,6-三乙炔基-1,3,5-三嗪为氮源,分别和 1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(氟源),1,3,5-三氯-2,4,6-三碘苯(氯源)进行 Sonogashira 交叉偶联反应合成了氮氟共掺杂石墨炔(TF-GY)和氮氯共掺杂石墨炔(TCl-GY),随后在 800 ℃氮气氛围中进行热处理消除石墨炔的边缘缺陷并优化其孔径结构,获得 2 种石墨炔衍生物(TX-GYs-800,X = F,Cl)。将 2 种石墨炔衍生物应用到电催化 ORR 中,发现氟-氮共掺杂的 TF-GY-800 表现出最佳的电催化活性,其半波电位可达 0.77 V。当用作锌空气电池正极催化剂时,TF-GY-800 展现出了 608.9 mA·h/g 的比容量和 143.93 mW/cm^2 的最大功率密度,证明了氟原子在提升共掺杂石墨炔体系 ORR 性能方面的作用,为设计高效非贵金属催化剂提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(纯度 98%)、三甲基乙炔基硅(纯度 98%)、正丁基锂(2.4 mol/L in THF)、氯化锌(1 mol/L in THF)、四(三苯基膦)钯(Pd(PPh_3)$_4$,纯度 98%)、氟化钾(纯度 98%)、1,3,5-三氟苯(纯度 98%+)、高碘酸(纯度 99%+)、碘化钾(纯度 99%+)、1,3,5-三氯苯(纯度 99%+)、碘(纯度 99%)、四氢呋喃(Safe dry,纯度 99.8%+)、N,N-二甲基甲酰胺(Safe dry,纯度 99.8%+)、碘化亚铜(CuI,纯度 99%)、氘代氯仿(纯度 98%)、Nafion 溶液(质量分数 5%):Adamas;四氢呋喃、二氯甲烷、石油醚(沸程 60~90 ℃)、正己烷:纯度 99.5%+,上海泰坦科技公司;浓硫酸(纯度 95%~98%)、冰乙酸(纯度 99%+)、硫代硫酸钠(纯度 99.5%)、碳酸氢钠(纯度 99.5%+)、氯化钠(纯度 99%)、无水硫酸钠(纯度 99%)、氯仿(纯度 99.5%+)、丙酮(纯度 99.5%+)、无水乙醇(纯度 99%+)、甲醇(纯度 99.5%+)、硅藻土(纯度 99%)、去离子水(纯度 99%)、硅胶粉(200~300 目)、异丙醇(纯度 99.7%+):成都市科隆化学品公司;甲苯:纯度 99.5%+,诺尔施;二氧化钌(RuO_2):钌含量>75%,苏州晟尔诺科技有限公司;2,4,6-三乙炔基-1,3,5-三嗪(TN):参照文献[7]自制;1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(TF):参照文献[15]自制;1,3,5-三氯-2,4,6-三碘苯(TCl):参照文献[16]自制。除非另有说明,所有试剂均购自供应商并按时使用。

旋转蒸发器:RE-3000A 型,上海亚荣生化仪器厂。

1.2 实验过程

1.2.1 氮氟共掺杂石墨炔(TF-GY)的制备:首先对反应体系进行预处理,将 100 mL 三口烧瓶连接真空/氩气双排管系统,经真空脱气和可调温热风枪进

行加热抽气,冷却至室温后通入氩气,循环 3 次上述操作对反应体系除水除氧。随后在氩气保护下依次加入单体 2,4,6-三乙炔基-1,3,5-三嗪(91.8 mg,0.6 mmol,1.5 equiv.),1,3,5-三氟-2,4,6-三碘苯(203.9 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.), 零价钯催化剂($Pd(PPh_3)_4$,23.1 mg,0.02 mmol,0.05 equiv.)和铜催化剂(CuI,7.6 mg,0.04 mmol,0.1 equiv.)。将所有固体药品加入完毕后,向体系加入 35 mL 经分子筛干燥的 DMF 溶剂,加热至 150 ℃冷凝回流 72 h。反应结束后将混合物冷却至室温,经去离子水淬灭,真空抽滤所得粗产物,依次用氯仿、乙醇及丙酮进行洗涤,继而再用氯仿、丙酮和四氢呋喃进行索氏提取纯化,经 80 ℃真空干燥后获得黑色固体产物(如 Fig.1 所示,144.3 mg,产率为 102%)。

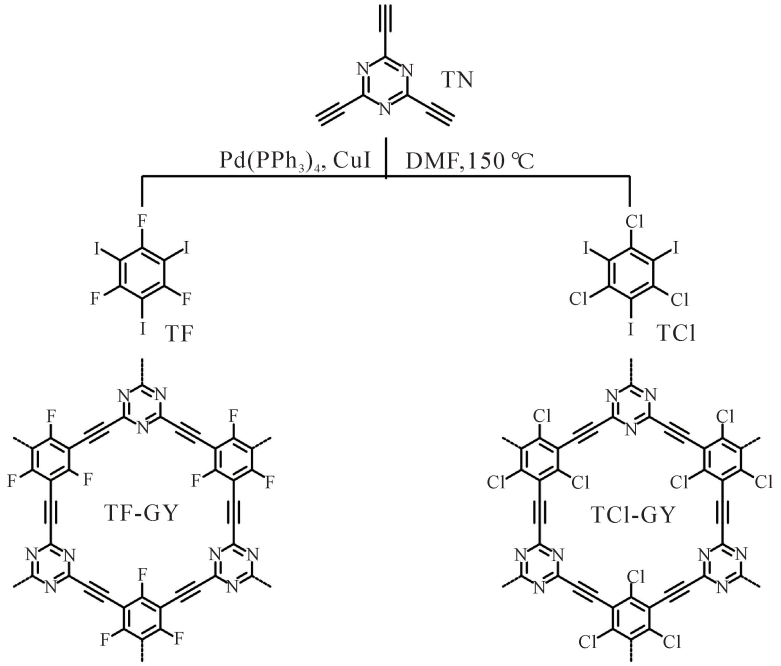


Fig. 1　Synthetic route of TF-GY and TCl-GY

1.2.2　*氮氯共掺杂石墨炔*(TCl-GY)*的制备*:首先对反应体系进行预处理,将 100 mL 三口烧瓶连接真空/氩气双排管系统,经真空脱气和可调温热风枪进行加热抽气,冷却至室温后通入氩气,循环 3 次上述操作对反应体系除水除氧。随后在氩气保护下依次加入单体 2,4,6-三乙炔基-1,3,5-三嗪(91.8 mg,0.6 mmol,1.5 equiv.),1,3,5-三氯-2,4,6-三碘苯(223.7 mg, 0.4 mmol, 1 equiv.), 零价钯催化剂($Pd(PPh_3)_4$,17.3 mg,0.015 mmol,0.0375 equiv.)和铜催化剂(CuI,7.6 mg,0.04 mmol,0.1 equiv.)。将所有固体加入完毕后,向体系加入 35 mL 经分子筛干燥的 DMF 溶剂,加热至 150 ℃冷凝回流 72 h。反应结束后将混合物冷却至室温,经去离子水淬灭,真空抽滤所得粗产物依次用氯仿、乙醇及丙酮进行洗涤,继而再用氯仿、丙酮和四氢呋喃进行索氏提取纯化,在 80 ℃真空干燥后得到黑色固体产物(146.6 mg,产率为 91%)。

1.2.3　*聚合物热处理*:将 TF-GY 与 TCl-GY 前驱体分别放于管式炉中,在高纯 N_2 保护下,以 5 ℃/min 的速率程序升温至 800 ℃,并维持等温烧结处理 120 min,结束后将其自然冷却至室温。经此热处理后获得碳化产物,分别命名为 TF-GY-800 和 TCl-GY-800(800 代表热处理温度)。

1.3　测试与表征

1.3.1　*核磁共振波谱分析*:取 8 mg 待测样品溶解在 $CDCl_3$ 中,采用 Bruker 400 MHz 型核磁共振分析仪(瑞士 Bruker 公司)进行 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 分析。

1.3.2　*元素分析*:通过 Elementer Vario EL 型全自动元素分析仪(EA,德国 Elementer 公司)得到单体元素含量。

1.3.3 质谱分析：通过 Finnigan TSQ Quantu 型液相色谱质谱仪（MS，赛默飞世尔科技公司）获得单体质谱数据。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析：将溴化钾与少许的目标产物充分混合研磨，然后取少量的固体粉末压片制备薄型透明圆片，使用 Nicolet 560 型红外光谱仪（FT-IR，美国 Nicolet 公司），在 400～4000 cm^{-1} 的波数范围内，对样品进行 64 次扫描测试。

1.3.5 X 射线光电子能谱分析：使用 AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪（XPS，英国 Kratos 公司）进行分析。

1.3.6 粉末 X 射线衍射分析：采用 Philips X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪（荷兰 Philips 公司）对材料进行粉末 X 射线衍射分析（PXRD）。

1.3.7 多孔性能测试：测试之前将样品在 120 ℃真空脱气 24 h，在 77 K 条件下使用 Belsorp-Max 全自动微孔吸附分析仪（日本 Microtrac BEL 公司）对材料进行表征得到氮气吸脱附曲线，在 0～0.35（P/P_0）相对压力范围内利用 Brunauer-Emmet-Teller（BET）吸附等温线计算比表面积，利用非局域密度泛函理论（NLDFT）从氮气吸附等温线计算分析得到孔径分布曲线。

1.3.8 扫描电子显微镜表征：将导电胶带黏在样品台上，然后将样品颗粒分散地黏在导电胶带上，通过 Nova NanoSEM450 型扫描电子显微镜（SEM，美国 FEI 公司）对样品进行形貌表征。

1.3.9 电化学性能测试：采用标准三电极系统，通过 CHI 760E 型电化学工作站（上海辰华公司）在室温条件下进行。其中工作电极为带有玻碳（直径为 3 mm）的旋转圆盘电极（RDE）和带有玻碳（直径为 5 mm）的旋转环盘电极（RRDE），参比电极为 Ag/AgCl（饱和氯化钾溶液），对电极为铂片，电解液为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液，工作电极在使用前需用氧化铝进行抛光处理以确保表面光滑。称取 5 mg 催化剂样品和 5 mg 科琴碳于 1 mL 离心管中，随后依次加入 700 μL 去离子水、300 μL 异丙醇和 40 μL Nafion 溶液，并通过超声处理 1 h 得到分散均匀的催化剂墨水；使用移液枪量取 3 μL 催化剂墨水，通过多点渐进滴涂法在 RDE 表面形成均匀催化层，催化剂负载量为 0.45 mg/cm^2，室温自然晾干后将电极放于电解液中进行循环伏安（（CV，−1.0 ～ 0.2 V（vs. Ag/AgCl）的电压范围，50 mV/s 的扫描速率）曲线、线性伏安扫描（LSV，400 r/min，625 r/min，900 r/min，1225 r/min，1600 r/min 和 2025 r/min 的转速，10 mV/s 的扫描速率）曲线和抗甲醇性能测试（计时电流法，在含有体积分数 5% 甲醇的 0.1 mol/L 的 KOH 溶液和 0.6 V（vs. Ag/AgCl）恒电位下持续 600 s）；用移液枪取 8 μL 催化剂墨水均匀滴涂于 RRDE 表面，催化剂负载量为 0.40 mg/cm^2，室温自然晾干后将电极放于电解液中进行电子转移数（n）及 H_2O_2 产率测试。在测试前，电解液需用 O_2/N_2 鼓泡 30 min 以确保 O_2/N_2 饱和。本文中所有电化学测试获得的电位数据均参照可逆氢电极（RHE）进行标准化处理。

1.3.10 锌空气电池性能测试：电池由正负极和电解液三部分组成，其正极为涂覆有催化剂的导电碳布（涂覆有催化剂的一面与空气接触），负极为锌片，电解液为 6 mol/L KOH 和 0.2 mol/L 醋酸锌的混合溶液。在组装电池之前需在导电碳布上涂覆催化剂，将 5 mg 催化剂、5 mg 科琴黑、900 μL 乙醇和 100 μL Nafion 溶液于 1 mL 离心管中，超声处理 1 h 得到均匀分散的催化剂墨水；在剪裁好的导电碳布上用铅笔画 1 cm×1 cm 的电极面，然后用移液枪精确量取 100 μL 催化剂墨水，通过逐滴涂覆法在导电碳布表面形成均匀催化层，催化剂负载量为 1 mg/cm^2；涂覆完成后将其于 70 ℃的真空烘箱中干燥 3 h，待催化剂墨水完全干燥后即可使用蓝电 CT2001A 型电池测试设备（武汉蓝电公司）进行能量密度测试、放电容量测试、倍率性能测试和电池充放电循环稳定性测试等电池性能测试。其中，放电容量测试在 10 mA/cm^2 的电流密度条件下进行，倍率性能测试是测试电池在 2 mA/cm^2，5 mA/cm^2，10 mA/cm^2，20 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 不同电流密度下的电压变化，充放电循环稳定性测试是以 10 min 充电/10 min 放电的间隔，在 5 mA/cm^2 的电流密度下测试电池的长时间充放电循环。

2　结果与讨论

2.1　聚合物的结构表征

单体 TN, TF 和 TCl 及目标产物 TF-GY, TCl-GY 的红外光谱图如 Fig.2 所示。TN 单体中 3200 cm^{-1} 处炔基 C—H 键伸缩振动峰在 2 种石墨炔中均消失,表明炔基成功参与了聚合反应,TF-GY 在 1510 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} 处的峰对应于三嗪环的骨架振动峰,1100 cm^{-1} 处对应 F—C 键,这证实了聚合物网络中三嗪环和 C—F 键的存在。同样,在 TCl-GY 的 FT-IR 中出现了三嗪环的骨架振动峰(1511 cm^{-1} 和 1362 cm^{-1} 处)和 —C—Cl— 键的峰(820 cm^{-1} 处)。这些表征数据证明了聚合反应的成功发生和石墨炔结构的获得。

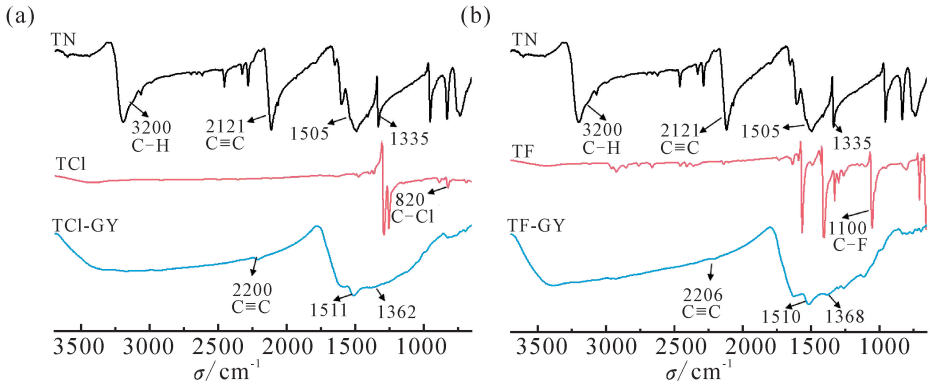


Fig. 2　(a) FT-IR spectra of TF-GY and its monomers; (b) FT-IR spectra of TCl-GY and its monomers

通过拉曼光谱技术对 2 种热处理后石墨炔材料的结构规整度进行表征。如 Fig.3(a)所示,2 种聚合物光谱均出现了 2 个峰,其中位于 1360 cm^{-1} 处的特征峰可归属于 D 带,其主要反映碳材料中边缘碳和非晶态碳等结构缺陷,用来表征材料的无序结构。1563 cm^{-1} 处的特征峰对应于 G 带,其源于石墨结构中 sp^2 杂化碳原子的面内伸缩振动,通过两特征峰积分强度比(I_D/I_G)可定量评估材料的无规度[18]。通过计算结果可知,TF-GY-800 的 I_D/I_G 为 1.00,低于 TCl-GY-800 的 1.02,这表明 TF-GY-800 的结构比 TCl-GY-800 更为有序。通过 XRD 进一步揭示了材料的晶态特征。热处理前后 4 种石墨炔材料的 XRD 图如 Fig.3(b)所示,4 种石墨炔材料在 $2\theta = 24°$ 处均呈现碳材料(002)晶面特征的宽衍射峰,这与典型无定形碳材料的特征一致,且 TF-GY-800 在 $2\theta = 40°$ 处出现不明显的衍射包峰,这对应于碳材料的(100)晶面,表明热处理前后石墨炔均为无定形材料,与拉曼光谱结果相一致。

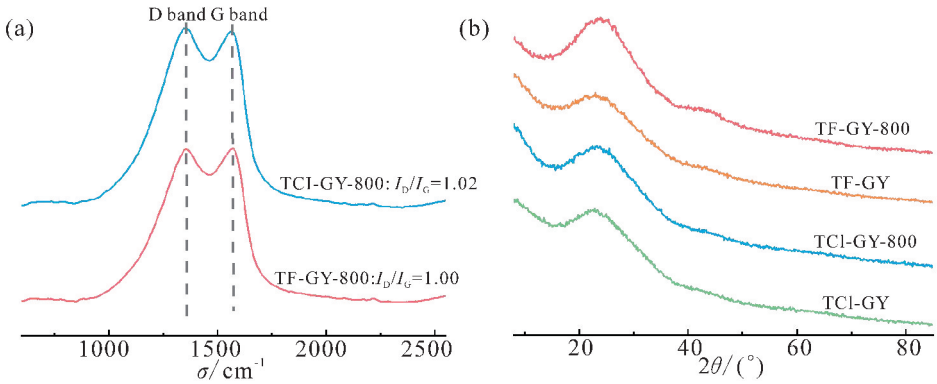


Fig. 3　(a) Raman spectra of TF-GY-800 and TCl-GY-800; (b) XRD patterns of nitrogen-halogen co-doped graphyne

为进一步确定热处理前后材料的结构变化，通过 XPS 测试进一步分析了热处理前后石墨炔的元素组成和化学状态。根据热处理前后 4 种石墨炔材料的 XPS 全谱图(Fig.4)，可以看到，共掺杂石墨炔主要是由碳、氮、氧及卤族元素 4 种元素组成，其中 285 eV，400 eV，532 eV，687 eV 和 200 eV 处的特征峰分别对应于 C 1s，N 1s，O 1s，F 1s 和 Cl 2p 轨道，其中氧元素的存在可归因于以下 2 种机制：①石墨炔多孔结构中物理吸附的氧气分子，②末端炔基被氧化形成羰基结构[14]，这证实了共掺杂型石墨炔的成功制备。通过全谱图定量分析表面元素的含量，如 Tab.1 所示，发现热处理后氮原子、氟原子和氯原子的含量均出现一定程度的降低，这主要是由于热处理过程中杂原子以小分子形式从石墨炔中脱除。相较于 TCl-GY，TF-GY 在热处理后氟原子得到更多保留，这源于 C—F 键具有更高的键能，而 C—Cl 键的键能较弱，在热处理中易发生脱掺杂，导致氯原子降低更多。通过计算可知 TCl-GY-800 的杂原子总含量更高，这与拉曼光谱的结果一致(Tab.1)。

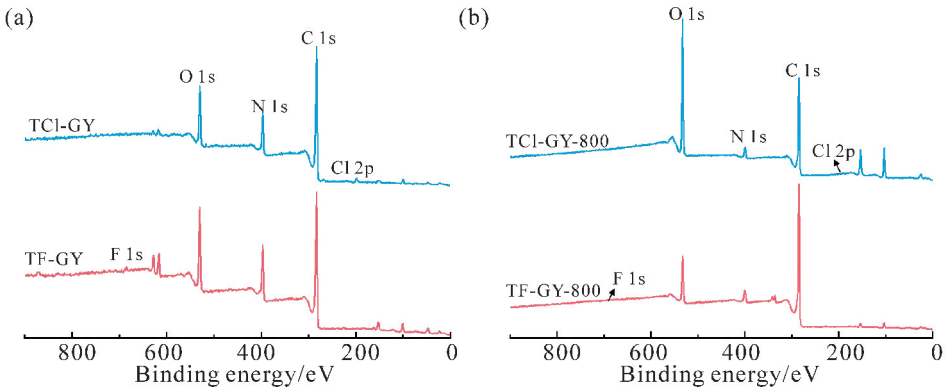


Fig. 4 (a) XPS full spectra of TF-GY and TCl-GY; (b) XPS full spectra of TF-GY-800 and TCl-GY-800

Tab. 1 Surface elemental analysis of nitrogen-halogen co-doped graphyne

Sample	C/%	(F/Cl) /%	N/%	O/%
TF-GY	68.21	0.46	16.66	14.67
TCl-GY	73.88	0.63	13.86	11.63
TF-GY-800	79.38	0.39	7.35	12.88
TCl-GY-800	68.18	0.14	6.53	25.15

Fig.5 是 TF-GY，TCl-GY 及 TX-GYs-800(X=F，Cl)的分谱图。通过 C 1s 分谱可以看到，这 2 种石墨炔均存在 5 种形式的碳原子，sp^2 杂化碳原子峰值在 284.4 eV 处出现，sp 杂化碳原子峰值在 285.2 eV 处出现，285.8 eV 对应三嗪环结构中的碳原子，289.0 eV 对应与氧相连的碳原子，在 286.5 eV 和 287.0 eV 处的峰分别对应于与氯和氟相连的碳原子。如 Fig.5(c)和 Fig.5(d)所示，TF-GY 中的氟原子以 C—F 的形式存在，在 687.3 eV 处出现峰值；TCl-GY 中的氯原子以 C—Cl 的形式存在，其 $2p^{3/2}$ 轨道在 200.6 eV 处出现，$2p^{1/2}$ 轨道在 202.2 eV 处出现，这证实了卤素原子是以共价键形式锚定在石墨炔碳骨架中。TX-GYs-800(X=F，Cl)的 N 1s 分谱图 (Fig.5(e)和 Fig.5(f))显示，TX-GYs-800(X=F，Cl)中的氮元素主要以吡啶氮(398.5 eV)、石墨氮(400.8 eV)和氧化氮(403.0 eV)3 种形式存在，其中吡啶氮来源于热处理过程中部分以小分子形式直接脱出的三嗪环上的氮，而石墨氮和氧化氮主要来源于在热处理过程中发生异构化重组的氮原子，部分氮原子通过掺杂进入骨架中形成高催化活性的石墨氮，另一部分被氧

化形成氧化氮。在这 3 种形式的氮原子中,石墨氮通过增强石墨炔的导电性和降低 O—O 键的解离能垒,进而提升 ORR 活性[19]。通过对 TX-GYs-800(X=F,Cl)的 N 1s 分谱定量分析得到 3 种氮的含量占比(Tab.2),表明 TF-GY-800 的石墨氮含量占比(57.18%)显著高于 TCl-GY-800(39.67%)。

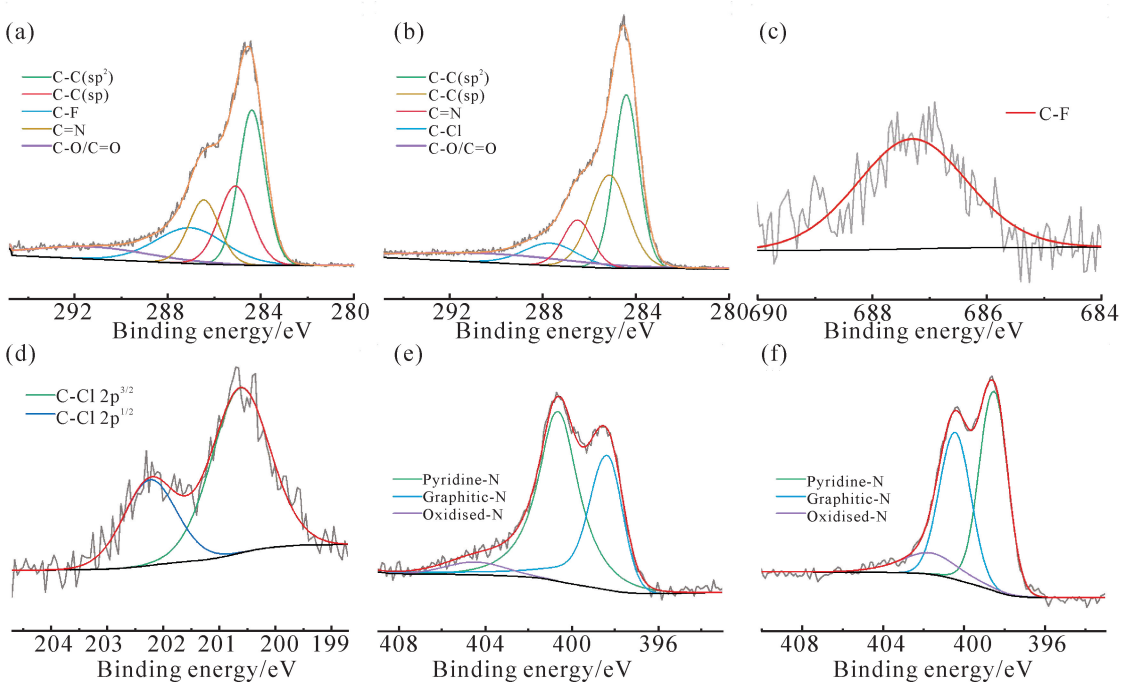


Fig. 5　(a) C 1s XPS spectra of TF-GY; (b) C 1s XPS spectra of TCL-GY; (c) F 1s XPS spectra of TF-GY; (d) Cl 2p XPS spectra of TCl-GY; (e) N 1s XPS spectra of TF-GY-800; (f) N 1s XPS spectra of TCl-GY-800

Tab. 2　Nitrogen elemental analysis of TF-GY-800 and TCl-GY-800

Sample	Pyridine N/%	Graphitic N/%	Oxidised N/%
TF-GY-800	37.40	57.18	5.42
TCl-GY-800	49.00	39.67	11.33

确定聚合物的化学组成和结构后,通过 77 K 条件下的 N_2 吸附等温线研究了热处理前后卤素-氮共掺杂石墨炔的多孔性能。如 Fig.6(a)所示,TF-GY 和 TCl-GY 均呈现典型的Ⅰ型等温线特征,在相对压力 $P/P_0<0.1$ 区间吸附量急剧增加,表明材料具有丰富的微孔结构。在中高压区中观察到回滞环,证明这 2 种石墨炔中存在介孔结构。Brunauer-Emmett-Teller(BET)模型计算结果表明,TF-GY($SA_{BET}=653$ m^2/g)和 TCl-GY($SA_{BET}=650$ m^2/g)具有相近的孔隙特征。通过 NLDFT 分析 N_2 吸脱附曲线得到孔径分布如 Fig.6(b)所示,TF-GY 和 TCl-GY 的孔径集中在 6 nm 以下,同时存在微孔和介孔结构。热处理引发了材料孔结构的重构,如 Fig.6(a)所示,热处理后的 TX-GYs-800(X=F,Cl)表现出Ⅳ型曲线的吸附特征,在相对压力 $P/P_0<0.1$ 区间呈现急剧的吸附量上升(微孔填充效应),同时在高压区表现出明显的毛细凝聚现象,说明材料中微孔和介孔结构并存。通过 BET 计算模型得到,TF-GY-800 和 TCl-GY-800 的比表面积均有所下降,分别降至 412 m^2/g 和 384 m^2/g。该现象可归因于一部分不稳定孔结构的坍塌以及边缘缺陷修复导致的微孔闭合。通过 Fig.6(b)的孔径分布可以看到,热处理后 TX-GYs-800(X=F,Cl)的孔径分布较 TX-GYs(X=F,Cl)更加均一,且仍保留相当多的介孔结构,这部分介孔结构有利于

ORR 性能的提升。Tab.3 是 4 种石墨炔材料多孔结构信息的汇总,可以看到,TF-GY-800 和 TCl-GY-800 的比表面积及微孔占比接近,TF-GY-800 表现出更高的比表面积及更多的介孔结构。

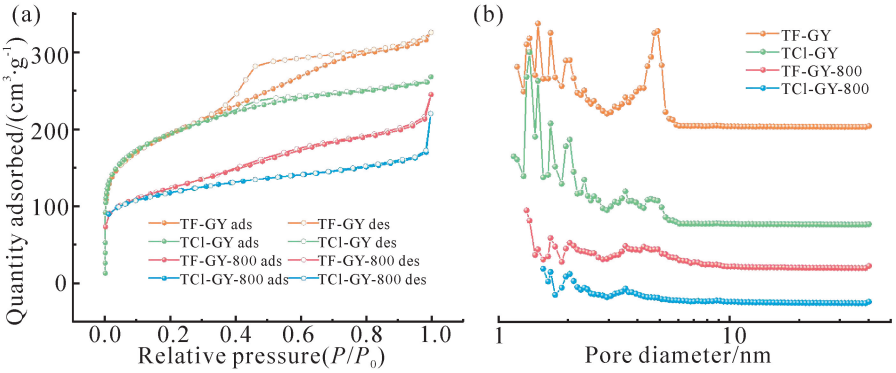


Fig. 6 (a) Nitrogen adsorption and desorption curves; (b) pore size distribution of nitrogen-halogen co-doped graphyne

Tab. 3 Surface elemental analysis of nitrogen-halogen co-doped graphyne

Sample	SA_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)[a]	$V_{micro.}$/($cm^3 \cdot g^{-1}$)[b]	$V_{tot.}$/($cm^3 \cdot g^{-1}$)[c]	$V_{micro.}/V_{tot.}$
TF-GY	653	0.30	0.50	0.60
TCl-GY	650	0.30	0.41	0.73
TF-GY-800	412	0.19	0.38	0.50
TCl-GY-800	384	0.18	0.34	0.53

[a]surface area determined by BET method; [b]determined by t-plot method; [c]total pore volume calculated at $P/P_0 = 0.99$

2.2 聚合物的形貌表征

通过扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱(EDS)对热处理前后石墨炔的表面形貌及元素分布进行了表征,如 Fig.7 所示。从 Fig.7(a)和 Fig.7(c)可以看出,TF-GY 和 TCl-GY 具有相对光滑的表面形貌结构,但也有一些细小的颗粒堆积,其中 TF-GY 的颗粒堆积更加紧密,这种形貌差异源于氟原子与氢原子的尺寸匹配性优于氯原子,使得 TF-GY 在聚合过程中的位阻效应更小,更易形成致密结构。如 Fig.7(b)和 Fig.7(d)所示,热处理后材料表面具有明显的层状堆叠形貌,其中 TF-GY-800 边缘层状结构更加明显,这种层状结构更有利于充分暴露活性位点,提升 ORR 性能[6]。通过 Fig.8 的 EDS 可以清晰看到,TF-GY 热处理前后氮元素和氟元素在聚合物中的均匀分布以及 TCl-GY 热处理前后氮元素和氯元素的均匀分布,这进一步证明卤素原子(F/Cl)与氮原子成功引入到石墨炔的多孔碳骨架中。

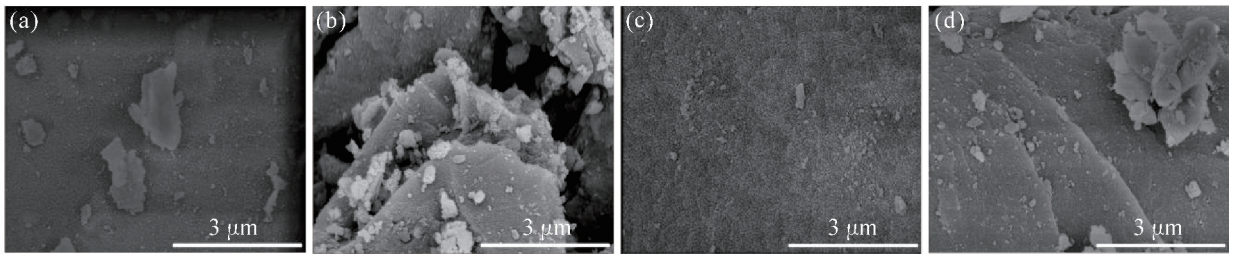


Fig. 7 SEM images of (a) TF-GY, (b) TF-GY-800, (c) TCl-GY and (d) TCl-GY-800

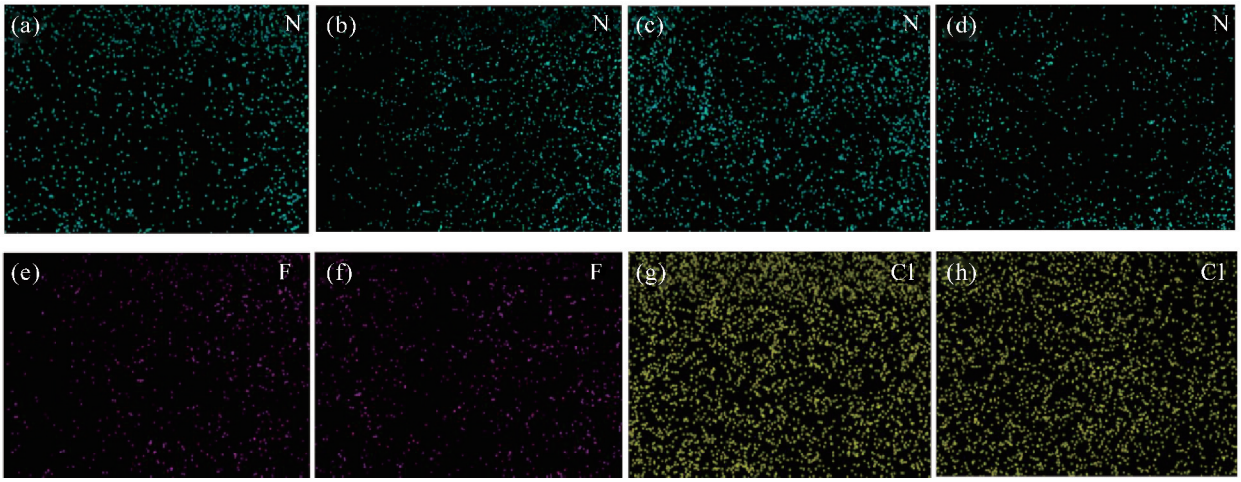


Fig. 8　EDS images of (a) TF-GY(N), (b) TF-GY-800(N), (c) TCl-GY(N), (d) TCl-GY-800(N), (e) TF-GY(F), (f) TF-GY-800(F), (g) TCl-GY(Cl) and (h) TCl-GY-800(Cl)

2.3　聚合物的电催化性能分析

在 N_2/O_2 饱和的 1.0 mol/L KOH 电解液中,采用标准三电极系统在室温条件下对 2 种热处理石墨炔材料进行电催化 ORR 性能测试(Fig.9)。CV 测试结果表明,TF-GY-800 和 TCl-GY-800 材料在饱和 O_2 条件下均呈现出明显的氧化还原特征峰,而在饱和 N_2 条件下的对照实验中未观察到类似的氧化还原峰,这证实了 2 种石墨炔材料在饱和 O_2 条件下的电催化 ORR 活性。Fig.9(b)和 Fig.9(e)分别是 TF-GY-800 和 TCl-GY-800 的 LSV 曲线,LSV 曲线显示,TF-GY-800 的起始电位(E_{onset})达到 0.88 V,半波电位($E_{1/2}$)为 0.77 V,显著优于 TCl-GY-800 的对应值(E_{onset}=0.80 V,$E_{1/2}$=0.56 V),并且接近于商业化 Pt/C 催化剂($E_{1/2}$=0.78 V),表明 TF-GY-800 具有优异的电催化 ORR 活性。这种性能提升主要归因于氟原子更强的电负性及氟-氮共掺杂的协同效应,使氟-氮共掺杂的 TF-GY-800 相较于氯-氮共掺杂体系具有更多的催化活性位点,且有效降低了氧分子中 O—O 键解离能垒。电子转移数(n)是 ORR 催化剂的一项重要参数。如 Fig.9(c)和 Fig.9(f)所示,通过 Koutecky-Levich 方程拟合计算得出 2 种材料的电子转移数都在 3 以上,证实在碱性介质中这 2 种催化剂推动的 ORR 反应都遵循 4 电子转移主导的反应路径。为进一步分析 ORR 反应途径,采用 RRDE 法对电子转移数(n)和反应中间产物进行定量分析,如 Fig.10(a)和 Fig.10(b)所示,TF-GY-800 和 TCl-GY-800 在 0~0.8 V 电压区间内的 n 均为 3.75 左右,对应的过氧化氢(H_2O_2)产率均低于 20%,进一步证明了其 ORR 反应机制都是以 4 电子途径主导。通过 LSV 曲线计算得到 2 种催化剂在反应初期的 Tafel 斜率,同时与 Pt/C 催化剂的 Tafel 斜率进行比较。如 Fig.10(c)所示,TF-GY-800,TCl-GY-800 和 Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 83.2 mV/dec,147.9 mV/dec 和 89.0 mV/dec,其中 TF-GY-800 的 Tafel 斜率最低,说明其在反应初期拥有比 Pt/C 催化剂更快的反应动力学。通过在 1600 r/min 转速和恒电位下的计时电流法系统评估了 2 种热处理石墨炔材料的抗甲醇毒性,在测试 200 s 时向 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 电解液中加入体积分数 5% 的甲醇,持续监测 600 s 内的电流衰减行为。如 Fig.10(d)所示,可以看到,600 s 后 TF-GY-800 展现出 91% 的电流保持率,显著优于 TCl-GY-800(69%)和 Pt/C 催化剂(74%),表明 TF-GY-800 具有更优异的抗甲醇性能,这一特性使 TF-GY-800 在直接甲醇燃料电池领域展现出一定的应用前景。

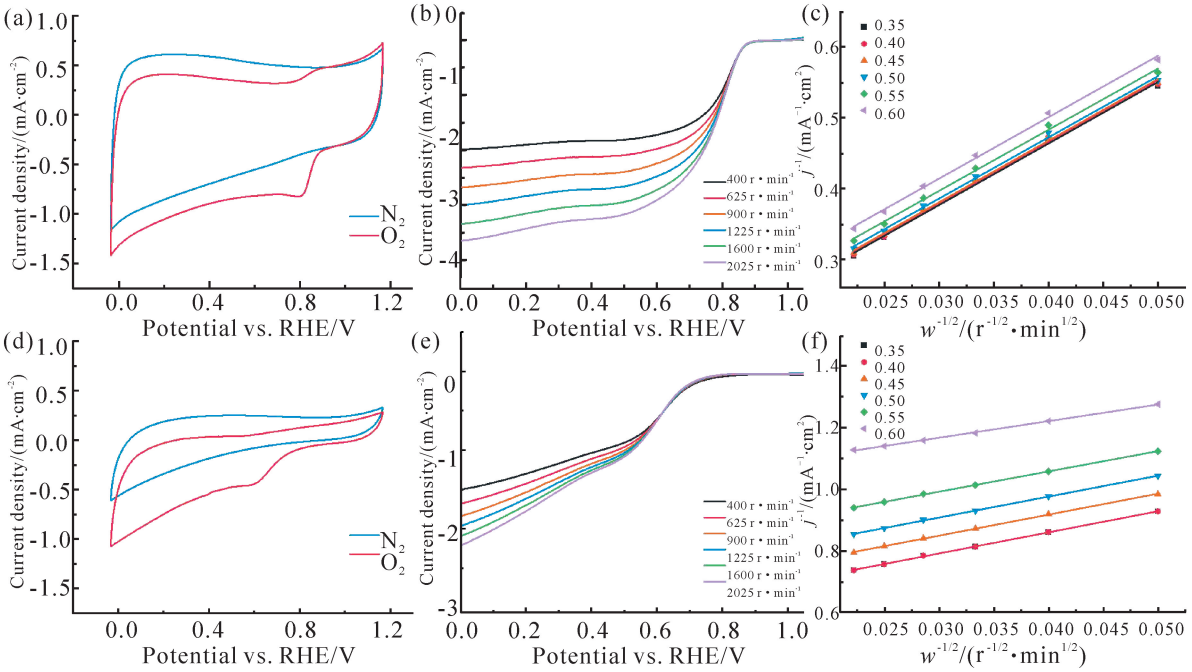


Fig. 9 Electrocatalytic ORR performance: (a) CV curve, (b) LSV curve and (c) fitting curve of K-L equation of TF-GY-800; (d) CV curve, (e) LSV curve and (f) fitting curve of K-L equation of TCl-GY-800

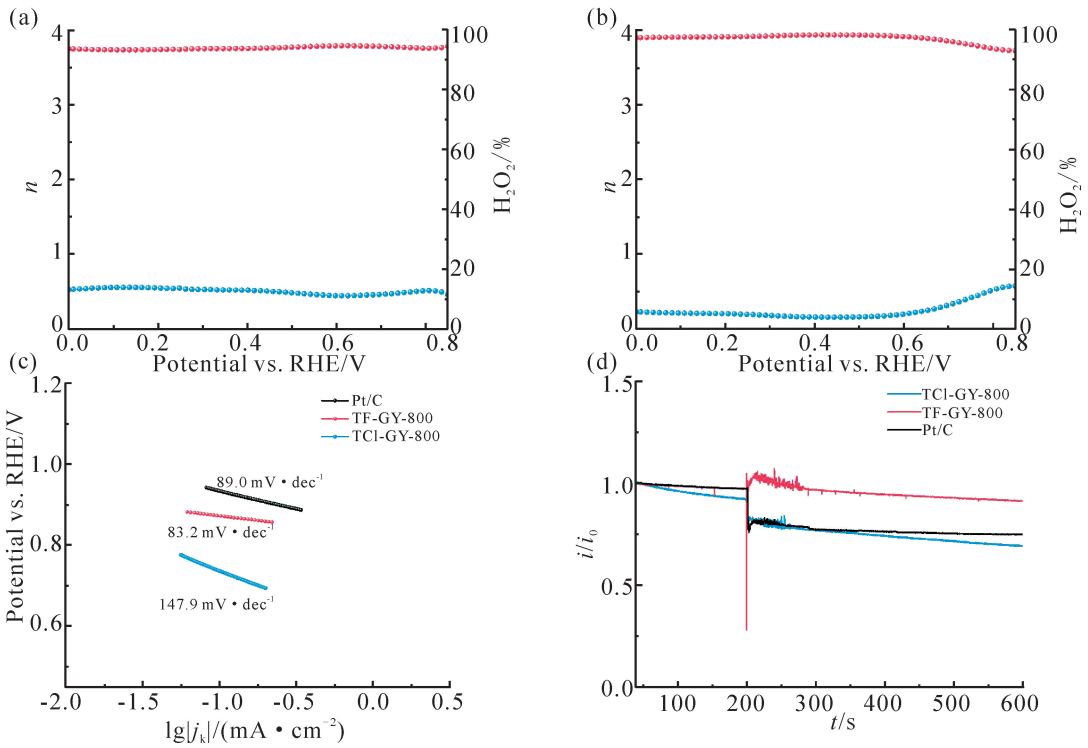


Fig. 10 Electron transfer number (n) and H_2O_2 yield of (a) TF-GY-800 and (b) TCl-GY-800; (c) Tafel of TF-GY-800, TCl-GY-800 and Pt/C; (d) methanol tolerance test of TF-GY-800, TCl-GY-800 and Pt/C

2.4 聚合物的锌空气电池性能分析

鉴于 TF-GY-800 在 ORR 中展现出良好的电催化性能,本文将其作为正极催化剂组装成锌空气电池,系统评估其锌空气电池性能,同时组装了商业化

Pt/C 基锌空气电池作为对比。如 Fig.11(a)所示,在 10 mA/cm^2 的电流密度下的比容量测试中,发现 TF-GY-800 基锌空气电池的比容量达到 608.9 mA·h/g,几乎接近于 Pt/C 基锌空气电池的比容量(641.6 mA·h/g)。Fig.11(b)是锌空气电池的功率密度测试,结果显示,TF-GY-800 基电池的最大功率密度为 143.93 mW/cm^2,十分接近 Pt/C 基电池(149.23 mW/cm^2),表明其具有优异的能量输出特性。对 TF-GY-800 组装的锌空气电池进行倍率性能测试发现,当电流密度从 2 mA/cm^2 逐步提升到 50 mA/cm^2 后再恢复至 2 mA/cm^2,TF-GY-800 基锌空气电池在 1 个电流密度周期循环下来电压并没有发生明显的变化,展现出了良好的倍率性能和结构稳定性(Fig.11(c))。TF-GY-800 和 Pt/C 基锌空气电池的长周期充放电循环测试进一步证实,TF-GY-800+RuO_2 基电池经历 120 h 连续充放电循环后仍能保持稳定的电压差(Fig.11(d)),而 Pt/C+RuO_2 基锌空气电池在 70 h 后电压出现了很明显的波动,这说明 TF-GY-800 基锌空气电池拥有更加稳定的循环性能,这种稳定性提升可归因于 C—F 键的高键能有效抑制了碳骨架腐蚀。上述结果表明,氟-氮共掺杂的 TF-GY-800 材料能够在保持与 Pt/C 催化剂相当的能量输出性能基础上显著提高电池器件的耐久性,是一种有潜力代替商业化 Pt/C 作为 ORR 催化剂的新型非金属材料,为开发低成本、长寿命锌空气电池的新型阴极材料提供了解决方案。

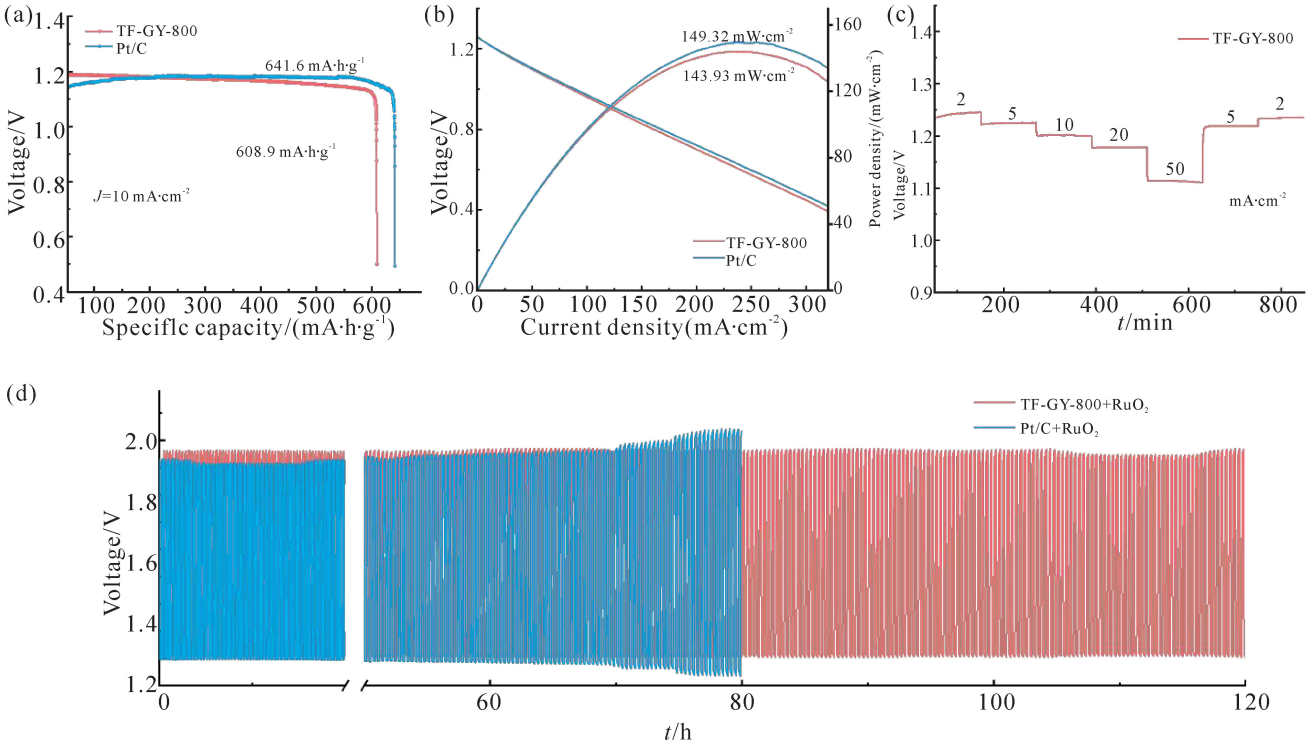


Fig. 11　Performance tests of TF-GY-800-based zinc-air battery: (a) specific capacity (current density of 10 mA/cm^2); (b) discharge polarization and power density curve; (c) rate performance; (d) long-term cycling stability

3　结论

由于单一杂原子掺杂对石墨炔电催化氧还原性能提升有限,本文将氟和氯原子作为取代基引入小分子单体中,利用原位掺杂策略设计合成了含氟/氯原子单体(TF/TCl),并通过与 TN 单体之间的 Sonogashira 偶联反应制备出了氮氟共掺杂石墨炔(TF-GY)和氮氯共掺杂石墨炔(TCl-GY),并经过 800 ℃的热处理对聚合物的结构进行优化,获得 2 种具有高比表面积和层状结构的石墨炔衍生物材料 TF-GY-800 和 TCl-GY-800。电催化 ORR 测试结果

表明,TF-GY-800 在 1.0 mol/L KOH 溶液中表现出接近商业化 Pt/C 的电催化活性,其半波电位达 0.77 V,Tafel 斜率为 83.2 mV/dec。抗甲醇测试表明,在含有 5% 甲醇的 0.1 mol/L KOH 电解液中可保持 91% 的初始电流密度(持续 600 s),显著优于商业化 Pt/C(衰减 26%)和 TCl-GY-800(衰减 31%)。此外,TF-GY-800 基锌空气电池实现了 608.9 mA·h/g 的比容量和 143.93 mW/cm^2 的最大功率密度,与 Pt/C 基锌空气电池性能相当,且同时具有优异的倍率性能和循环稳定性。本文通过原位掺杂策略实现了对石墨炔材料催化性能的定向调控,证明了原位非金属共掺杂策略在提升石墨炔 ORR 性能和锌空气电池性能方面的可行性;同时通过 TF-GY-800 和 TCl-GY-800 的性能对比表明氟原子在提升共掺杂石墨炔体系 ORR 性能方面的作用,为设计高效非贵金属催化剂提供了新的思路和依据。

参考文献:

[1] Sun H, Li J, Liang W, *et al.* Porous organic polymers as active electrode materials for energy storage applications [J]. Small Methods, 2024, 8: 2301335.

[2] Lu T, Hu X, He J, *et al.* Aqueous/solid state Zn-air batteries based on N doped graphdiyne as efficient metal-free bifunctional catalyst[J]. Nano Energy, 2021, 85: 106024.

[3] Liu M, Zhao J, Dong H, *et al.* Electrodeposition of Ni/Cu bimetallic conductive metal-organic frameworks electrocatalysts with boosted oxygen reduction activity for zinc-air batteries [J]. Small, 2024, 20: 2405309.

[4] Zhao Z, Wang B, You Z, *et al.* Heterocyclic modulated electronic states of alkynyl-containing conjugated microporous polymers for efficient oxygen reduction[J]. Small, 2023, 19: 2207298.

[5] Gao X, Liu H, Wang D, *et al.* Graphdiyne: synthesis, properties, and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48: 908-936.

[6] Hao W, Su X, Lu S, *et al.* Synthesis and self-assembly of ultrathin holey graphdiyne nanosheets for oxygen reduction reaction [J]. Small, 2023, 19: 2302220.

[7] Zhang J, Ding D, Fang Q, *et al.* High-energy-density Li-CO_2 battery at elevated temperatures: advances with fluorine-substituted graphdiyne and ionic liquid[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64: e202420892.

[8] Song T, Liu H, Zou H, *et al.* Metal-free wet chemistry for the fast gram-scale synthesis of γ-graphyne and its derivatives [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63: e202411228.

[9] Hu G, He J, Chen J, *et al.* Self-assembly of wheel-shaped nanographdiynes and self-template growth of graphdiyne[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146: 4123-4133.

[10] Xing C, Xue Y, Huang B, *et al.* Fluorographdiyne: a metal-free catalyst for applications in water reduction and oxidation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 13897-13903.

[11] Liu R, Liu H, Li Y, *et al.* Nitrogen-doped graphdiyne as a metal-free catalyst for high-performance oxygen reduction reactions[J]. Nanoscale, 2014, 6: 11336-11343.

[12] Zou H, Rong W, Long B, *et al.* Corrosion-induced Cl-doped ultrathin graphdiyne toward electrocatalytic nitrogen reduction at ambient conditions[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 10649-10655.

[13] 孙昊天, 刘洪煦, 任世杰. 氰基取代的石墨炔材料的制备及其电催化性能[J]. 功能高分子学报, 2024, 37(6): 473-480.
Sun H T, Liu H X, Ren S J. Preparation of nitrile-substituted graphyne and its electrocatalytic performances[J]. Journal of Functional Polymers, 2024, 37(6): 473-480.

[14] Yue T, Xu Y, Kong F, *et al.* Bulk-synthesis and supercapacitive energy storage applications of nanoporous triazine-based graphdiyne[J]. Carbon, 2020, 167: 202-208.

[15] Shen X, He J, Wang K, *et al.* Fluorine-enriched graphdiyne as an efficient anode in lithium-ion capacitors[J]. ChemSusChem, 2019, 12: 1342-1348.

[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.

[17] 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.

[18] Dong Q, Ji S, Wang X, *et al.* Uniform bamboo-like N-doped carbon nanotubes derived from a g-C_3N_4 substrate grown via anchoring effect to boost the performance of metal-air batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3: 11213-11222.

[19] Chen Y, Li Z, Zhu Y, *et al.* Atomic Fe dispersed on N-doped carbon hollow nanospheres for high-efficiency electrocatalytic oxygen reduction[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1806312.

Synthesis of Nitrogen-Halogen Co-Doped Graphynes and Their Applications in Electrocatalysis

Jingli Li[1], Haotian Sun[1], Hongxu Liu[1], Shijie Ren[1,2]

(*1. College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Tianfu Jiangxi Laboratory, Chengdu 641419, China*)

ABSTRACT: Oxygen reduction reaction (ORR) plays an important role in fuel cells and metal-air batteries. However, currently, the widespread application of the commonly used noble metal-based catalysts is limited due to high cost, scarce resources and poor long-term cycling stability. To develop highly active and stable electrocatalysts, halogen-nitrogen co-doped graphyne derivatives (TX-GYs-800, X=F, Cl) were constructed by in situ doping and heat treatment strategies, and the effects of halogen atom types on the electrocatalytic ORR properties of co-doped graphynes were explored. In ORR tests, fluorine-nitrogen co-doped TF-GY-800 exhibits a half-wave potential of 0.77 V, close to that of Pt/C catalyst (0.78 V) and significantly outperforming that of the chlorine-nitrogen co-doped material, underscoring the promotive effect of fluorine atoms on the electrocatalytic ORR performance of co-doped graphyne. When applied in zinc-air batteries, the TF-GY-800-based battery exhibits a specific capacity of 608.9 mA·h/g and a maximum power density of 143.93 mW/cm^2, illustrating comparable performance to that of Pt/C-based counterpart but with superior cycling stability.

Keywords: graphyne; halogen-nitrogen atom co-doping; heat treatment; oxygen reduction reaction; zinc-air battery