

钌基双金属聚酞菁电催化析氧性能研究

施秋杰¹, 王吴韬^{1*}, 王成成¹, 段世雄¹, 张呈旭²

(1. 泸西县扩铂贵金属有限公司, 云南 红河 652400; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 电解水制氢阳极电催化析氧反应(OER)动力学缓慢, 可采用阳极 OER 催化剂提高。采用简单的低温热解法制备出钌(Ru)、铁钌(FeRu)和钴钌(CoRu)复合聚酞菁等一系列催化剂, 通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的形貌和结构进行表征, 并采用电化学工作站对催化剂的析氧等电催化性能进行测试。测试结果表明, 催化剂 Fe₃Ru-PPc 在碱性环境下电流密度为 50 mA·cm⁻²时的过电位为 303.5 mV, 塔菲尔斜率仅为 42.3 mV·dec⁻¹, 相比于商业 IrO₂ 具有更好的 OER 活性。对其结构分析可知, Fe 与 Ru 的结合使得材料的电子结构发生变化, 促进了 OER 的动力学过程, 从而使其具有更好的 OER 活性和载流子迁移率。

关键词: 电解水; 钌基催化剂; 聚酞菁; 析氧反应

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)02-0043-07

Study on performance of electrocatalytic oxygen evolution over Ru-based bimetallic polyphthalocyanine

SHI Qiuji¹, WANG Wutao^{1*}, WANG Chengcheng¹, DUAN Shixiong¹, ZHANG Chengxu²

(1. LuXi KuoBo Precious Metals Co. Ltd., Honghe 651400, Yunnan, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) at the anode for hydrogen production from water electrolysis is kinetically slow and can be enhanced by using anode OER catalysts. A series of catalysts, Ru-PPc, FeRu-PPc and CoRu-PPc, were prepared by a simple low-temperature pyrolysis method. The morphology and structure of the catalysts were characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrocatalytic performances were tested by electrochemical workstation. The results show that an over potential of 303.5 mV and a Tafel slope of only 42.3 mV·dec⁻¹ at a current density of 50 mA·cm⁻² were obtained via using Fe₃Ru-PPc as a catalysis, superior over commercial IrO₂. This better OER activity can be attributed to a change in electronic structure between Fe and Ru. This change will promote the kinetic process of the OER reaction, resulting in better OER reactivity and carrier mobility.

Key words: water electrolysis; Ru-based catalysts; polyphthalocyanine; oxygen evolution reaction

随着化石能源的过量使用, 环境恶化等问题随之出现, 新能源的开发利用迫在眉睫^[1]。氢能作为一种理想的清洁能源, 由于其能量密度高、清洁高效、环境友好等优点, 被大家广泛关注^[2]。在众多制

氢方法中, 电解水制氢由其无污染、制氢纯度高等优点被认为是最有前途的“绿色”制氢手段^[3]。电解水制氢分为两个半反应, 分别为析氢反应(阴极, HER)和析氧反应(阳极, OER)^[4]。其中阳极发生的

收稿日期: 2022-08-11 返稿日期: 2022-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51864024)

第一作者: 施秋杰, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属二次资源综合循环利用; E-mail: 779295644@qq.com

*通信作者: 王吴韬, 男, 工程师; 研究方向: 贵金属二次资源综合循环利用; E-mail: 642329529@qq.com

OER 由于其具有复杂的四电子转移以及缓慢的动力学过程^[5], 这严重地阻碍了电解水制氢的发展, 因此, 电解水制氢在阳极方面需要催化剂来加快它的动力学过程^[6]。目前, 钌(Ir)、钌(Ru)等贵金属及其氧化物已被证明是最有效的 OER 电催化剂^[7]。但是 Ir 由于其储量少、价格高限制了其商业化的发展, 金属 Ru 相对 Ir 价格低、活性高, 因此, 发展 Ru 基 OER 催化剂可以大大降低电解水制氢的成本^[8-9]。

金属有机框架材料(MOF)因其结构可调、比表面积大、电性能可控而受到广泛关注^[10]。因此, 提高 MOF 结构的固有活性以及暴露更多的活性位点成为了开发 OER 催化剂的有效策略^[11]。金属聚酞菁(M-PPc)具有共轭方向结构, 由氧化状态可调的过渡金属中心和大环配体框架组成, 同时, 因其具有多孔结构、优异的化学稳定性和良好的导电性等特性被人们所熟知^[12]。理论研究表明, 酞菁环中氮原子的强电负性可以调节相邻原子的电子云密度, 形成金属氮活性中心, 促进反应物的吸附^[13]。

目前, 金属聚酞菁催化剂主要以过渡金属聚酞菁催化剂为主, 如 Fe 基聚酞菁、Co 基聚酞菁等催化剂。Hao 等^[14]通过低温热解法制备出了 Fe₃O₄/Fe₃N/Fe-N-C@PC-2.5 催化剂, 在 0.1 mol/L KOH 中表现出很好的氧还原反应(ORR)活性。测试表明, 该催化剂具有优异的 ORR 活性可以归因于其三元物种(Fe₃O₄、Fe₃N、Fe-N)的平衡。Pan 等^[15]通过一种聚合-热解-蒸发(PPE)策略合成出具有锚定原子分散的 Fe-N₄ 催化活性位点的 N 掺杂多孔碳(NPC), 该材料来源于预先设计的双金属 Fe/Zn 聚酞菁。实验和计算表明, 形成的 Fe-N₄ 位点对氧还原、析氧、析氢反应具有优异的三功能电催化性能, 且表现出非凡的稳定性。Chen 等^[16]通过在不同温度下制备并热解二氧化硅保护的 Fe 和共修饰的含 S 聚酞菁合成了以 N、S 掺杂的碳微粒为载体的双金属 (Co 和 Fe)硫化物(Co₈FeS₈)纳米颗粒组成的双功能氧电催化剂。其中, 在 900 °C 下合成的催化剂(Fe,Co) SPPc-900sp 在碱性下的 ORR 和 OER 都表现出好的电催化活性, 并且装成碱性锌空气电池, 其功率密度达到了 158.6 mW·cm⁻²。Qi 等^[12]利用低温热解法首次以千克为单位合成了优异的 OER 电催化剂, 且 FeCo-PPc 催化剂的成本比市场的 IrO₂ 便宜了将近 5000 倍。经测试, 在工业条件下(6 mol/L KOH, 85 °C), FeCo-PPc 催化剂在 100 和 500 mA·cm⁻² 电流密度下仍能保持良好的 OER 活性和稳定性。

基于前期的研究, 本文欲制备出 FeRu 双金属

聚酞菁 OER 催化剂, 利用各种表征手段探究其结构, 并研究其在碱性下的 OER 性能, 探究 Fe 和 Co 两种金属与 Ru 之间的相互作用以及对 OER 性能的影响, 最后讨论了两种双金属聚酞菁催化剂的催化活性。

1 实验

1.1 实验试剂

均苯四甲酸二酐(PMDA), 氯化铵(NH₄Cl), 钼酸铵四水合物(H₂₄Mo₇N₆O₂₄·4H₂O), 六水合氯化钴(CoCl₂·6H₂O), 尿素, 丙酮, 六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O), 三氯化钌(RuCl₃·3H₂O), 乙醇均为分析纯试剂, 购买自 Aladdin Reagent, 未经进一步纯化直接使用, 商用 IrO₂(纯度≥99.9%)购自西格玛奥德里奇。水为超纯去离子水(18.25 MΩ/cm)。商品化泡沫镍(NF, 镍含量: 99.8%)购买自太原力元锂电池科技有限公司, 切成几何面积为 1 cm×3 cm 的小片。NF 使用前先在丙酮中超声 30 min, 然后再 0.5 mol/L H₂SO₄ 中超声处理 30 min, 最后用去离子水交替洗涤 3 次, 后再室温下干燥。

1.2 催化剂的制备

根据文献^[17]中 FeCo-PPc 合成办法, 将其中的 Co 元素换成 Ru 元素, 合成出了一系列 FeRu-PPc、CoRu-PPc 以及 Ru-PPc 等催化剂。首先将 PMDA (1.3 mmol)、NH₄Cl(2.34 mmol)、H₂₄Mo₇N₆O₂₄·4H₂O (0.017 mmol)、尿素(8.75 mmol)、CoCl₂·6H₂O (0.63 mmol)和 RuCl₃·3H₂O(0.126 mmol)混合并充分研磨, 然后将混合物放入坩埚后经马弗炉加热至 220 °C, 保温 3 h, 加热速度为 3 °C/min。冷却至室温后, 分别用去离子水、丙酮和乙醇洗涤 3 次, 然后在 60 °C 烘箱内干燥 12 h 得到催化剂 Co₅Ru-PPc。

Co₃Ru-PPc、Fe₅Ru-PPc 和 Fe₃Ru-PPc 催化剂的制备流程和 Co₅Ru-PPc 基本一致, 只是按构成改变了 CoCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O 和 RuCl₃·3H₂O 的摩尔比。此外, 在不加其它金属的条件下合成了 Ru-PPc 作为空白对照, 其中 RuCl₃·3H₂O 的加入量为 0.22 mmol。

1.3 样品表征

荷兰帕纳科公司的 Empyrean X 射线粉末衍射(XRD)仪以 5°/min 的扫描速度测试得到的 XRD 谱图; 美国 FEI 公司的 Nova-Nano450 高分辨率场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)在 17.5 kV 电压下得到的场发射图像以及在 FE-SEM 附件上的能量色散 X

射线光谱仪(EDS)进行了元素映射; 日本 ULVAC-PHI 公司的 PHI5000 X 射线光电子能谱(XPS)得到了元素的价态及化学成分。

1.4 电化学测试

电化学测量在 CHI660E 工作站上进行, 使用标准三电极系统连接, 铂片连接一根铂丝作为对电极(CE), 含有 1.0 mol/L KOH 溶液的 Hg/HgO 电极作为参比电极(RE), 催化剂样品配置成均匀分散的催化剂墨水(Ink), 将其滴至预先清洗好的泡沫镍(1 cm×2 cm)上, 滴的面积为 1 cm², 自然晾干后将其夹至带有铂片的电极夹中进行测试。析氧反应测试在 1.0 mol/L KOH 溶液中测试。测试之前, 将高纯度 O₂ 通入电解液溶液中鼓泡 15 min 至 O₂ 饱和。

使用循环伏安法(CV)以 100 mV/s 的扫描速率进行循环测试 50 圈, 以消除催化剂表面污染, 同时稳定催化剂。在 0.1~0.2 V 的电压范围下分别以 10、20、30、40 和 50 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线, 计算材料的双电层电容值(C_{dl})和电催化剂的化学活性面积(ECSA)。

为探索样品催化剂 OER 活性, 在 O₂ 饱和的 1.0 mol/L KOH 溶液中, 以 1 mV/s 的扫描速率在 0~1.2 V 的电压范围内得到极化曲线。电化学交流阻抗谱(EIS)测量在 1.53 V 的电压下获得, 并通过 Zview 软件进行拟合。在氢电极(RHE)校准中, 以 Hg/HgO 作为参比电极, 铂片作为工作电极和对电极, 在 H₂ 饱和的 1.0 mol/L KOH 溶液中测量 Hg/HgO 和 RHE 之间的电位差。除另有说明外, 所有极化曲线均经过 IR 校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 谱图分析

催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。经过和文献对比, 合成的 Co₅Ru-PPc、Co₃Ru-PPc、Fe₃Ru-PPc、Fe₃Ru-PPc 和 Ru-PPc 催化剂与文献中所示的 PPc 基材料具有相同的 XRD 图形, 表明成功合成了聚酞菁骨架^[19]。

2.2 催化剂的形貌

图 2 为 Fe₃Ru-PPc 和 Ru-PPc 对比的 FE-SEM 图像。由图 2(a)可以看出, Ru-PPc 催化剂具有少量的层状结构以及表面粗糙, 有很多的孔结构。如图 2(b~c)可知, 加入 Fe 后的 Fe₃Ru-PPc 催化剂具有明显的层状结构, 并且表面有些粗糙, 同时还有很多的孔结构, 这有利于暴露更多的活性位点。同时,

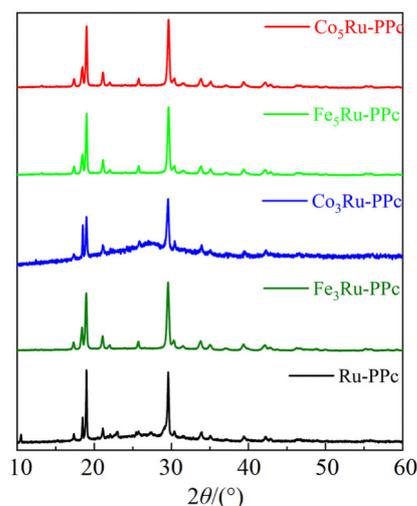


图 1 Ru 基催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Ru based catalysts

由图 2(d~h)中的 EDS 可以明显的看出少量的 Fe 和 Ru 成功掺入到催化剂中。

2.3 催化剂的 X 射线光电子能谱分析

图 3(a)为 Ru-PPc 和 Fe₃Ru-PPc 催化剂样品的 XPS 全谱图, Fe₃Ru 样品的谱图证明了 Ru 元素的成功掺入。从图 3(b, c)中可以看出, 碳材料中存在 C-C/C=C (284.8 ± 0.2 eV)和 C=O (288.8 ± 0.2 eV)键, 这说明合成的催化剂具有良好的聚酞菁结构。从图 3(d, e)中可以判定催化剂中氮元素的存在形式为腈类化合物, 与 Ru-PPc 相比, Fe₃Ru-PPc 样品中的 N 含量略高一些, 同时, 在 Fe 元素加入后 N 1s 的分峰出现了一个变化。如图 3(f)所示, 催化剂 Fe₃Ru-PPc 中的 Fe 2p 以 Fe 2p_{3/2} (707 ± 0.2 eV)、Fe²⁺ 2p_{3/2} (710 ± 0.2 eV)、Fe 2p_{1/2} (720 ± 0.2 eV)和 Fe²⁺ 2p_{1/2} (722.5 ± 0.2 eV)的形式存在, 在 719 ± 0.2 eV 处是 Fe 的卫星峰^[20]。由分峰后拟合的强度可知, Fe²⁺ 的含量较高, 有利于形成 Fe²⁺-N 键的形成^[21]。由图 3(g, h)可以看出, 在加入金属 Fe 后, 催化剂中 Ru 的 3p_{1/2} 和 3p_{3/2} 分峰都有所偏移, 可能是由于加入 Fe 之后 Fe 与 Ru 之间的外层电子相互干扰, 形成了一定的电子结构, 电子发生偏移, 从而使 Ru 的 3p 峰发生偏移。其中 Fe 和 Ru 之间形成的相互作用不仅调整了其电子结构, 而且促使了催化剂 Fe₃Ru-PPc 催化性能的提升。

2.4 催化剂的电化学表征

图 4 为系列样品的电化学表征曲线。如图 4(a)所示, 根据 OER 极化曲线位置, Fe₃Ru-PPc 具有最优的 OER 活性, 并优于 Ru-PPc 和商用 IrO₂ 催化

剂。以电流密度 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为基准,对催化剂 OER 活性进行了评估。 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 催化剂的过电位为 303.5 mV , 低于 $\text{Co}_5\text{Ru-PPc}$ (307.4 mV)、 $\text{Fe}_5\text{Ru-PPc}$ (315.7 mV)、 $\text{Co}_3\text{Ru-PPc}$ (348.6 mV)、 Ru-PPc (398.2 mV)和 IrO_2 (409.7 mV)催化剂(图 4(b))。Tafel 斜率能反应 OER 动力学大小,如图 4(c)所示,基于 LSV 曲线处理的 Tafel 斜率, $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 的 Tafel 斜率仅为 $42.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 低于 Ru-PPc 的 $154 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 IrO_2 的 $100.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表明 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 具有更快的 OER 动力学。基于 LSV 曲线和 Tafel 斜率数据,表明 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 较 Ru-PPc 和 IrO_2 更具有优异的 OER 活性。为了进一步说明催化 OER 过程中的电极反应动力学,进行了电化学交流阻抗谱(EIS)测试,如图 4(d)所示。根据等效电路拟合,催化剂的电荷转移电阻(R_{ct})越小越好,图中显示 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 的 R_{ct} 仅为 4.46Ω , 远小于 Ru-PPc 的 14.8Ω , 表明在电化

学反应过程中, $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 表面的电荷转移更快。

图 5 为系列样品由公式 $\Delta j = (j_a - j_c)/2$ (1.07 V vs RHE)计算材料的 C_{dl} 。 C_{dl} 可以通过测试电催化剂在非法拉第区域的不同扫描速率 CV 曲线来计算获得。电催化剂的 ECSA 与 C_{dl} 成正比,可根据公式 $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ 计算得到 $\text{ECSA}^{[18]}$, 其中 C_s 是在相同电解液条件下催化剂在材料原子光滑的平面上单位面积上的电容,在相同的测试条件下, C_s 为固定值。经计算得到 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 的 C_{dl} 值为 $1.38 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\text{Co}_5\text{Ru-PPc}$ 为 $2.63 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $\text{Fe}_5\text{Ru-PPc}$ 为 $1.28 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $\text{Co}_3\text{Ru-PPc}$ 为 $2.32 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 Ru-PPc 为 $3.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 IrO_2 为 $6.0 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。比较之后得出 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 具有较小的 C_{dl} 值,这说明了该催化剂具有较小的 ECSA,同时也说明催化剂具有较好的本征活性。

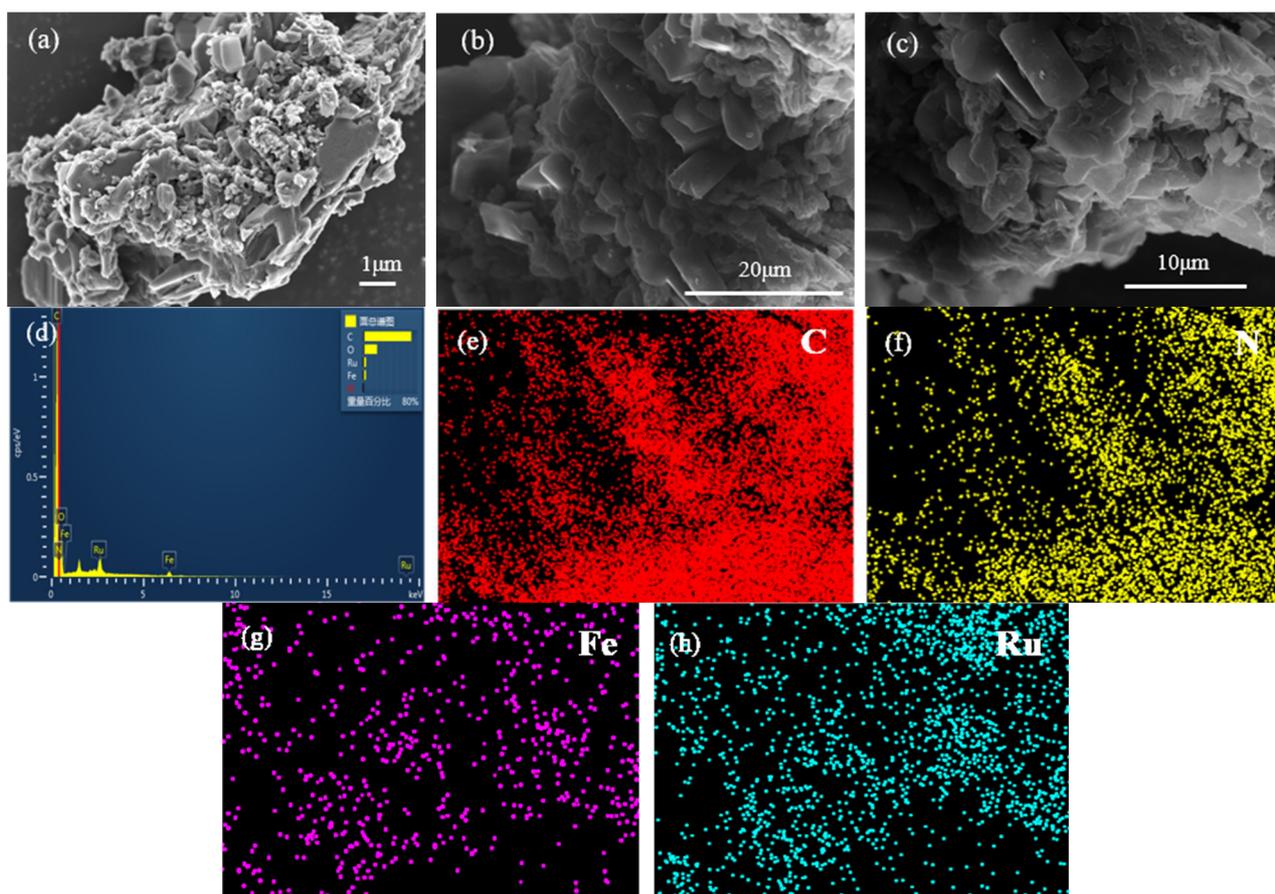


图2 Ru-PPc(a)和 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 催化剂的 FE-SEM 图像(b-c)以及 $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ 的 EDS 能谱(d-h)

Fig.2 SEM images of (a) Ru-PPc and (b-c) $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$ catalysts, EDS images (d-h) of $\text{Fe}_3\text{Ru-PPc}$

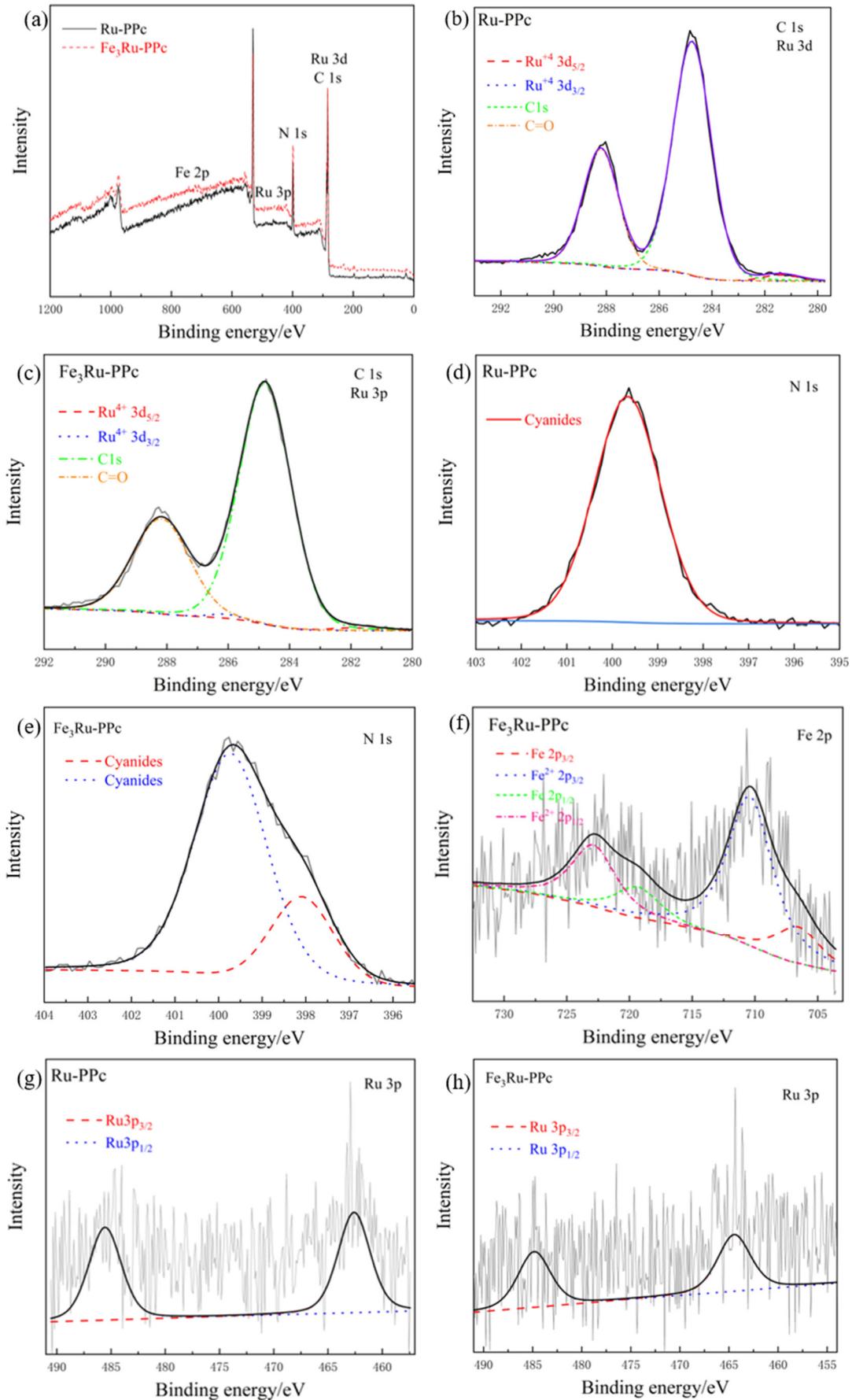


图 3 Ru-PPc 和 Fe₃Ru-PPc 催化剂样品的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Ru-PPc and Fe₃Ru-PPc catalyst samples

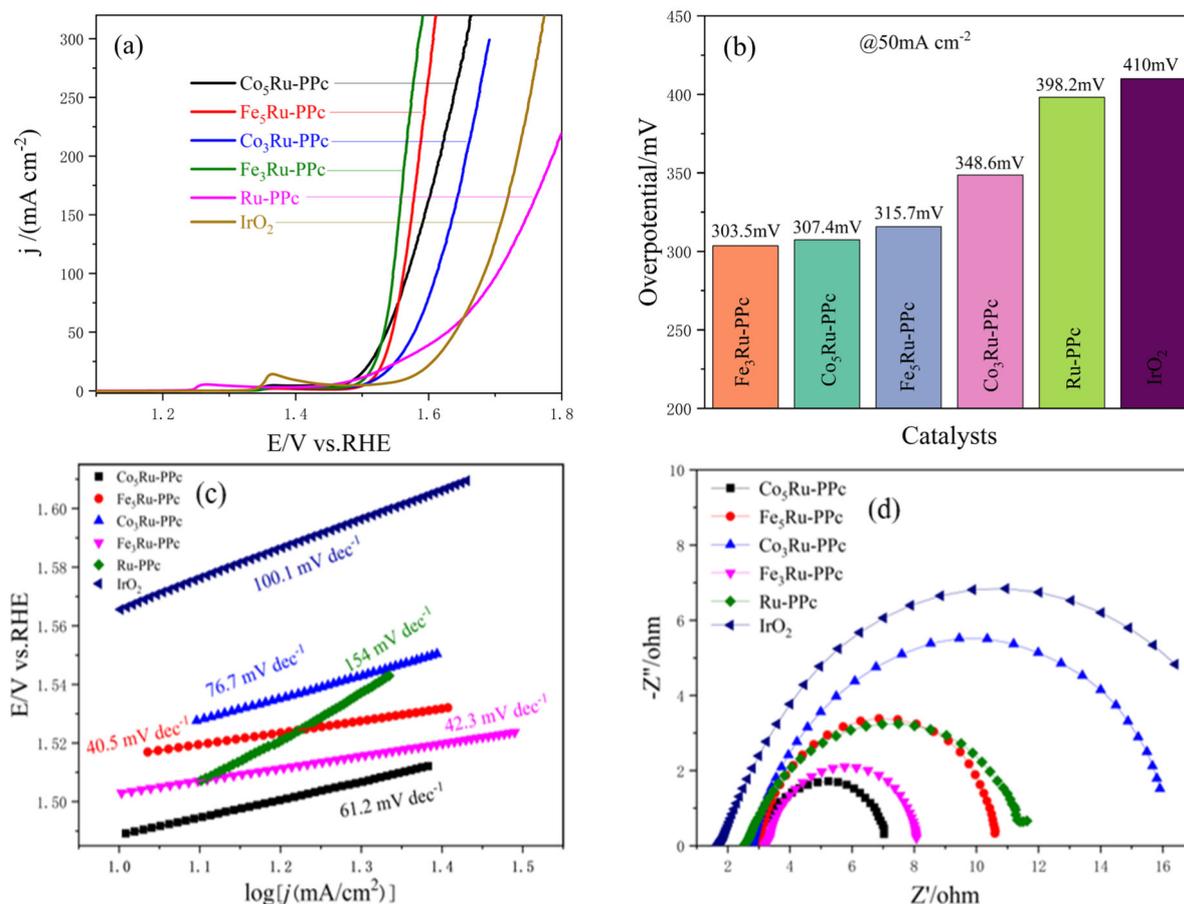


图 4 系列样品的 LSV 曲线(a)、过电位(b)、Tafel 曲线(c)和 Nernst 图(d)

Fig.4 LSV curves (a), overpotentials (b), Tafel curves (c) and Nernst plots (d) of the samples

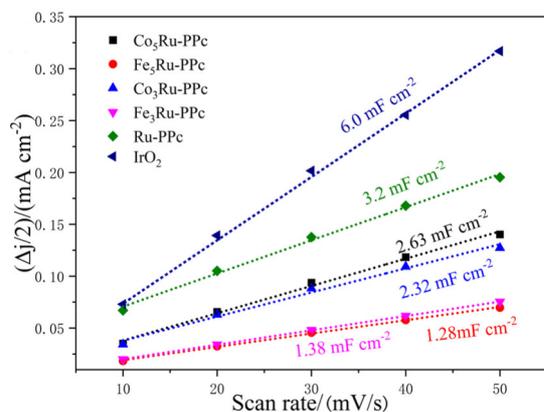


图 5 系列样品在不同扫描速率下的 C_{dl} 值

Fig.5 C_{dl} values of a series of samples at different scan rates

3 结论

1) 利用聚酞菁为基底，以 RuCl₃·3H₂O、FeCl₃·6H₂O、CoCl₂·6H₂O 为金属源，制备出一系列具有层状多孔结构的 Ru 基聚酞菁催化剂。表征结果显示，系列催化剂均成功制备。

2) 电化学性能测试表明，制备的 Ru 基聚酞菁

催化剂具有较好的电化学性能。其中，Fe₃Ru 催化剂在 1 mol/L KOH 中表现出良好的 OER 活性，并且具有比商业 IrO₂ 更低的塔菲尔斜率。在电流密度为 50 mA·cm⁻² 时，Fe₃Ru-PPc 催化剂的 OER 过电位仅为 303.5 mV，塔菲尔斜率仅为 42.3 mV·dec⁻¹。同时经过 C_{dl} 值的计算与比较，Fe₃Ru 催化剂具有较小的 C_{dl} 值，说明其 ECSA 较小，本征活性也就较高。

3) Fe₃Ru-PPc 催化剂具有良好的 OER 活性可归因于 Fe 与 Ru 之间的相互作用，金属的外层电子发生了偏移，导致了其具有更好的 OER 催化活性。

4) 本工作利用了比金属 Ir 价格更便宜、OER 活性更好的 Ru 和过渡金属 Fe 为金属源，制备了比商业 IrO₂ 更具有优异性能的催化剂，提供了 Ru 基 OER 催化剂的研制开发思路。

参考文献:

- [1] ZHAI P L, XIA M Y, WU Y Z, et al. Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4587.

- [2] QIU L S, ZHENG G K, HE Y, et al. Ultra-small Sn-RuO₂ nanoparticles supported on N-doped carbon polyhedra for highly active and durable oxygen evolution reaction in acidic media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128155.
- [3] HU Y D, LUO G, WANG L G, et al. Single Ru atoms stabilized by hybrid amorphous/crystalline FeCoNi layered double hydroxide for ultraefficient oxygen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(1): 2002816.
- [4] GAO T T, LI X Q, CHEN X J, et al. Ultra-fast preparing carbon nanotube-supported trimetallic Ni, Ru, Fe heterostructures as robust bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130416.
- [5] QIU T J, LIANG Z B, GUO W H, et al. Highly exposed ruthenium-based electrocatalysts from bimetallic metal-organic frameworks for overall water splitting[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 1-10.
- [6] ZHOU F, ZHANG L J, LI J, et al. Novel engineering of ruthenium-based electrocatalysts for acidic water oxidation: A mini review[J]. *Engineering Reports*, 2021, 3(8): e12437.
- [7] WANG K, HUANG B L, ZHANG W Y, et al. Ultrathin RuRh@(RuRh)O₂ core@shell nanosheets as stable oxygen evolution electrocatalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15746.
- [8] KWON T, YU A, KIM S, et al. Au-Ru alloy nanofibers as a highly stable and active bifunctional electrocatalyst for acidic water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 563: 150293.
- [9] LI Z, WANG S, TIAN Y Y, et al. Mg-doping improves the performance of Ru-based electrocatalysts for the acidic oxygen evolution reaction[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(11): 1749.
- [10] 王英杰, 董辰, 谢亚勃, 等. MOF 基材料绿色催化 CO₂ 还原研究进展[J]. *北京工业大学学报*, 2022, 48(3): 261. WANG J, DONG C, XIE Y B, et al. Research progress of MOF-based materials for green catalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2022, 48(3): 261.
- [11] WANG Y, LIU B R, SHEN X J, et al. Engineering the activity and stability of MOF-nanocomposites for efficient water oxidation[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2003759.
- [12] QI Q, HU J, GUO S, et al. Large-scale synthesis of low-cost bimetallic polyphthalocyanine for highly stable water oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299.
- [13] 张帆, 柴凤兰. 金属酞菁类复合光催化剂研究进展[J]. *河南化工*, 2021, 38(12): 1-4. ZHANG F, CHAI F L. Research progress of metal phthalocyanine composite photocatalysts[J]. *Henan Chemical Industry*, 2021, 38(12): 1-4.
- [14] HAO R, CHEN J J, WANG Z Y, et al. Iron polyphthalocyanine-derived ternary-balanced Fe₃O₄/Fe₃N/Fe-N-C@PC as a high-performance electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(12): 2987.
- [15] PAN Y, LIU S J, SUN K A, et al. A bimetallic Zn/Fe polyphthalocyanine-derived single-atom Fe-N₄ catalytic site: A superior trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn-air batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28): 8614.
- [16] CHEN L, CUI L L, WANG Z Z, et al. Co₈FeS₈/N, S-doped carbons derived from Fe-Co/S-bridged polyphthalocyanine: Efficient dual-function air-electrode catalysts for rechargeable Zn-air batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(35): 13147.
- [17] YANG S X, YU Y H, DOU M L, et al. Edge-functionalized polyphthalocyanine networks with high oxygen reduction reaction activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41): 17524.
- [18] RONG M K, MO Y, ZHOU S W, et al. Ce and MoS₂ dual-doped cobalt aluminum layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(3): 1644.
- [19] WU H L, CAO Y W, ZHU G L, et al. Pi-conjugated polymeric phthalocyanine for the oxidative coupling of amines[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(25): 3637.
- [20] CHEN Z R, LIU R L, LIU S H, et al. FeS/FeNC decorated N, S-co-doped porous carbon for enhanced ORR activity in alkaline media[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(85): 12921.
- [21] LIN L, ZHU Q, XU A W, et al. Noble-metal-free Fe-N/C catalyst for highly efficient oxygen reduction reaction under both alkaline and acidic conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31): 11027.