

# 蜂窝状碳负载铁基单原子催化剂的制备及 ORR 催化性能研究

刘自若, 刘 炜, 郝 策, 胡金文, 史彦涛

(大连理工大学 化工学院, 化学系, 大连 116024)

**摘 要:** 单原子催化剂(SACs)以近 100%的原子利用率以及优秀的催化活性等, 在促进多相催化方面受到了广泛关注。然而, 由于金属原子在高温下易烧结, SACs 的合成仍然具有挑战性。本研究利用熔融盐(MS)提供的强极性环境, 制备了以氮掺杂碳为载体的铁基单原子催化剂(Fe SA-NC)。结果表明, Fe SA-NC 显示出蜂窝状的多孔形貌, 比表面积高达  $2072 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 其中 Fe 元素的重量百分比含量为 0.57%。通过球差电镜直接观察到了孤立存在的 Fe 单原子, 并通过 X 射线吸收精细结构(XAFS)分析确定 Fe 单原子以 Fe-N<sub>4</sub> 配位体形式分散在碳基材料上。Fe SA-NC 催化剂在 0.1 mol/L KOH 溶液中半波电位为 0.85 V, 极限电流密度为  $5.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 优于商业 Pt/C 催化剂。Fe SA-NC 催化剂不仅对 ORR 四电子途径显示出高选择性(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率 < 2%, 转移电子数为 3.9), 同时表现出优秀的抗甲醇性能。

**关 键 词:** 单原子催化剂; 多孔; 氮掺杂碳; 氧还原反应

中图分类号: O646 文献标志码: A

## Honeycomb-like Carbon-supported Fe Single Atom Catalyst: Preparation and Electrocatalytic Performance in Oxygen Reduction Reaction

LIU Ziruo, LIU Wei, HAO Ce, HU Jinwen, SHI Yantao

(Department of Chemistry, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** Single atom catalysts (SACs) have emerged as an attractive concept for promoting heterogeneous reactions due to the unique properties, such as high activity and nearly 100% atom utilization. However, the synthesis of SACs remains a challenge due to the sintering of metal atoms at high temperature. In this study, Fe single atom on N doped porous carbon (Fe SA-NC) catalyst was obtained by ultrastrong polarity of molten salt (MS). Fe SA-NC shows honeycomb-like porous morphology and possesses a high specific surface area of  $2072 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The content of Fe element in Fe SA-NC is 0.57wt%. The isolated Fe atoms are observed by AC HAADF-STEM, and the X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis confirms that Fe atoms disperse in the form of Fe-N<sub>4</sub> on the carbon substrate. Fe SA-NC shows 0.85 V half-wave potential and  $5.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  maximum current density for ORR in 0.1 mol/L KOH solution. Fe SA-NC displays high selectivity for ORR four electron pathway (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield < 2%, electron transfer number is 3.9), outstanding stability, and good methanol tolerance.

**Key words:** single atom catalyst; porous; nitrogen-doped carbons; oxygen reduction reaction

单原子催化剂(SACs)是多相催化领域中的一种新兴催化剂, 其活性位点是固定在特定载体上孤立的金属单原子。SACs 以其接近 100%的原子利用率、优异的催化活性等特点吸引了广泛关注<sup>[1]</sup>。自从

收稿日期: 2020-11-04; 收到修改稿日期: 2020-12-07; 网络出版日期: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(51773025) National Natural Science Foundation of China (51773025)

作者简介: 刘自若(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: lzr@mail.dlut.edu.cn

LIU Ziruo(1996-), female, Master candidate. E-mail: lzr@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 史彦涛, 教授. E-mail: shiyantao@dlut.edu.cn

SHI Yantao, professor. E-mail: shiyantao@dlut.edu.cn

2011 年 Qiao 等<sup>[2]</sup>首次报道 SACs 之后, 已经成功合成了负载在不同载体物质上的多种类 SACs<sup>[3-5]</sup>, 其中碳材料以其高电导率和优异的化学稳定性被广泛用作 SACs 的载体。碳基负载单原子催化剂(C-SACs)在析氢反应<sup>[6]</sup>(HER)、析氧反应<sup>[7]</sup>(OER)以及氧还原反应<sup>[8]</sup>(ORR)中都具有优良的催化活性。

由于与实际应用前景密切相关, C-SACs 的合成方法是一个值得研究的重要问题。研究人员提出了各种制备 C-SAC 的策略, 如高温热解法、化学吸附法和球磨法等<sup>[9]</sup>。其中高温热解法是最通用的策略, 上述其它策略在目标操作完成后, 几乎都需要高温处理以使碳载体获得高导电性, 但这一步骤却为金属的单原子分散带来了挑战。当金属粒子尺寸缩小至原子级时, 其表面自由能也随之急剧增加, 在高温热解步骤中, 金属单原子很容易烧结聚集<sup>[10]</sup>, 失去单原子分散的形式。金属有机骨架(MOFs)的限域效应能够稳定金属单原子<sup>[11-12]</sup>, 以其作为前驱体进行高温碳化虽能在一定程度上减轻烧结现象, 但却受限于 MOFs 前驱体的高成本和复杂的工艺步骤, 进而影响了 C-SACs 的大规模应用。

直接使用小分子物质进行高温热解的一锅合成法应该是制备 C-SACs 最方便和经济的方法, 也是未来最具实际应用前景的方法, 但其高温下的烧结现象仍是一个障碍。改变热解环境, 例如在具有强极性环境的特殊介质中进行热解则是一种可行的方案。熔融盐辅助热解法是一种符合要求的 C-SACs 合成方法。首先, 高温状态下的熔融盐由游离的正负离子组成, 这种完全的离子环境能够提供很强的极化力, 可以打断化学键<sup>[13]</sup>, 抑制高温下的金属聚集; 其次, 熔融盐的液相环境有利于物质的均匀扩散; 再者, 熔融盐环境能够提供很宽的操作温度范围, 操作温度可以在 100~1000 °C 之间调整。除此之外, 大部分盐都是可溶的, 它们作为模板又能方便地除去。

本研究使用熔融盐辅助热解法制备了以 N 掺杂蜂窝状多孔碳为载体的 Fe 单原子催化剂, 研究了其氧化还原性能。制备的 Fe SA-NC 表现出优秀的 ORR 催化活性, 并具有优秀的稳定性和抗甲醇性。

## 1 实验方法

### 1.1 实验材料

氯化锌( $ZnCl_2$ , 分析纯)购自天津市大茂化学试剂厂; 九水合硝酸铁( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , 分析纯)购自国药集团工业股份有限公司; 氯化钾(KCl, 分析

纯)、次黄嘌呤(Hypoxanthine, 99%)购自上海阿拉丁公司。

### 1.2 样品制备

将次黄嘌呤(0.5 g, 3.67 mmol), KCl(2.5 g, 33.53 mmol),  $ZnCl_2$ (2.5 g, 18.34 mmol)和  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (90 mg, 0.22 mmol)经过球磨充分混合, 得到的混合粉末置于刚玉舟容器内, 在氮气气氛管式炉中以 5 °C/min 的升温速率加热至 950 °C 并保温 2 h。自然冷却到室温后, 得到的黑色粉末在研钵中充分研磨, 并使用稀盐酸溶液除去残余的无机盐等杂质。最后使用去离子水冲洗至中性, 真空干燥后得到目标产物 Fe SA-NC。

为了实验对比, 在不添加  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  的条件下制备了不含铁的 NC, 在不添加 KCl 和  $ZnCl_2$  的条件下制备 Fe-NC, 在不添加  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  并将  $ZnCl_2$  替换为 KCl 的条件下制备了 NC-KCl, 其他制备步骤相同。

### 1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab 9 kW, Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm))分析样品的物相结构。采用扫描电子显微镜(SEM, SU8220)分析样品的表面形貌。使用 ASAP 2020 物理吸附分析仪在 77 K 下用 Brunauer Emmett Teller (BET)法测定比表面积。使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Nex ION 300D)测定 Fe 的含量。使用配备 CEOS CESCOR 畸变校正器的透射电镜(JEOL ARM-200F)表征铁原子在多孔碳上的分散状态。使用北京同步辐射装置(BSRF)的 BL1W1B 射线站采集 X 射线吸收精细结构(XAFS)光谱。使用热重分析仪(Q500)测定样品的热重曲线。使用 DXR 激光共聚焦显微拉曼光谱仪(DXR Microscope)采集样品的拉曼光谱。

### 1.4 电化学性能测试

使用 CHI 700E 电化学工作站, 在  $O_2$  饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中测试 ORR 电催化性能, Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 丝电极作为对电极, 涂有催化剂分散液的玻碳电极为工作电极, 包括玻璃碳旋转圆盘电极(RDE)(直径 5 mm)和带 Pt 环的旋转圆盘电极(RRDE)(内径 6.5 mm, 外径 8.5 mm)。催化剂分散液是通过 4 mg 催化剂与 960  $\mu$ L 乙醇、40  $\mu$ L 萘酚混合, 经过球磨和超声处理获得的。将 5  $\mu$ L 催化剂分散液分散于工作电极表面并进行自然干燥。LSV 测量中旋转速率为 1600 r/min, 扫描速率为 10  $mV \cdot s^{-1}$ 。CV 循环在 0.6~1.0 V 的电势范围内进行, 扫描速率为 10  $mV \cdot s^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

使用不同技术对样品进行表征。扫描电子显微镜(SEM)照片所示, Fe-NC 呈粗糙的无定形块状结构(图 1(a))。在氯化钾/氯化锌的强极性熔融盐环境的作用下, Fe SA-NC 呈现蜂窝状的多孔形貌(图 1(b))。BET 测试也表现出同样的结果, 经过熔融盐的强极化力环境作用, 比表面积从  $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  迅速增大到  $2072 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , NC 和未加  $\text{ZnCl}_2$  的 NC-KCl 分别具有  $2190$  和  $27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的比表面积。这些结果共同说明了熔融盐环境的造孔作用, 氯化钾/氯化锌体系中的氯化锌(沸点  $732 \text{ }^\circ\text{C}$ )是一种良好的造孔物质, 在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温环境下会挥发而产生造孔作用<sup>[14]</sup>。较大的比表面积和丰富的孔结构能够暴露更多的活性位

点, 并有利于 ORR 过程中的传质<sup>[15]</sup>, 从而提高 Fe SA-NC 的电催化性能。

利用热重量分析(TGA)探究熔融盐对碳材料形成过程的影响。如图 2(a)所示, 单一次黄嘌呤在  $\text{N}_2$  氛围中经历高温碳化过程时, 在  $380\sim 435 \text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内迅速分解,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时失重比例达到  $94.2\%$ , 次黄嘌呤几乎完全分解, 仅余极少的烧结残渣( $5.8\%$ )。加入氯化钾和氯化锌的混合盐后, 碳化过程与单一次的黄嘌呤相比明显不同, 碳化过程在更宽的温度范围内持续进行, 温度达到  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时仍存在  $22\%$  的物质。以上结果说明, 加入熔融盐会改变次黄嘌呤的碳化过程。如拉曼光谱所示(图 2(b)), 熔融盐处理能够降低碳材料的石墨化程度, 在碳骨架中引入缺陷, 缺陷在 ORR 过程中能够起到吸附和活性位点

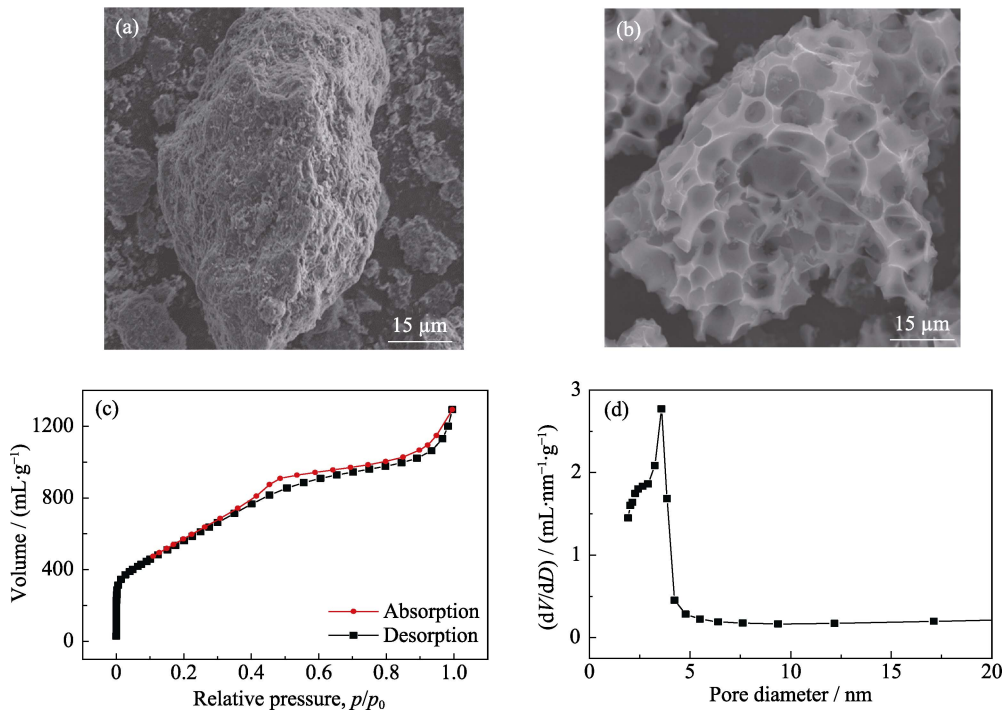


图 1 (a)Fe-NC 和(b)Fe SA-NC 的扫描电镜照片; (c)Fe SA-NC 在  $77 \text{ K}$  下的  $\text{N}_2$  吸脱附曲线; (d)Fe SA-NC 的孔径分布图  
Fig. 1 SEM images of (a) Fe-NC and (b) Fe SA-NC, (c) nitrogen adsorption/desorption plots of Fe SA-NC at  $77 \text{ K}$ , and (d) pore size distribution of Fe SA-NC

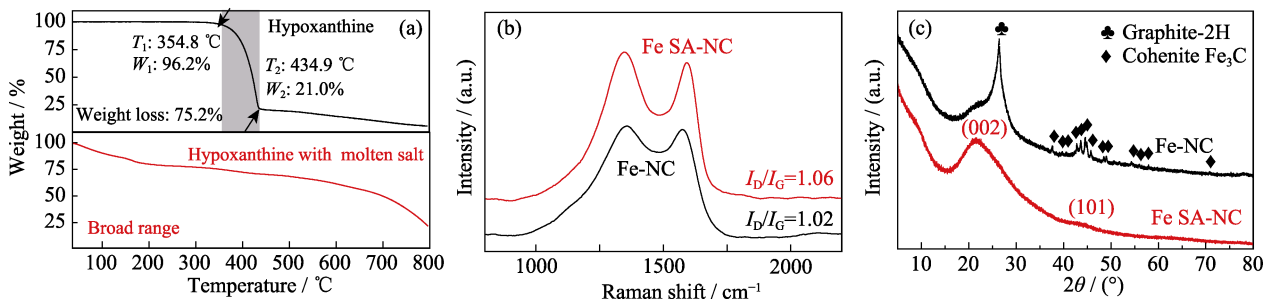


图 2 (a)次黄嘌呤以及次黄嘌呤和熔融盐共存时的 TGA 曲线; Fe SA-NC 和 Fe-NC 的催化剂的(b)拉曼光谱以及(c)XRD 图谱  
Fig. 2 (a) TGA curves of hypoxanthine and hypoxanthine with molten salt; (b) Raman spectra and (c) XRD patterns of Fe SA-NC and Fe-NC

的作用,从而提高 ORR 性能。氯化钾/氯化锌熔融盐体系降低碳材料石墨化程度还可以从 XRD 图谱中看出,如图 2(c)所示,Fe-NC 在  $2\theta=26.4^\circ$  的尖峰对应于 2H 型石墨的(002)晶面。加入氯化钾/氯化锌一起经历碳化过程后,Fe SA-NC 的 XRD 图谱中此峰消失,表示熔融盐处理降低了碳材料的石墨化程度。更重要的是,没有添加熔融盐的 Fe-NC 上出现与渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  对应的峰;经过熔融盐环境处理的 Fe SA-NC 的 XRD 图谱仅在  $2\theta=21.8^\circ$  和  $43.5^\circ$  出现两个宽峰,分别对应于石墨碳的(002)和(101)晶面,并没有出现与渗碳体对应的尖峰,或者其他 Fe 相关的衍射峰。以上结果说明,熔融盐提供的强极化力环境能够分散金属原子,使其在高温环境中不会聚集成大的纳米颗粒或形成复合物,这为 Fe 的原子级分散提供了可能。

为了进一步阐明 Fe 单原子是孤立存在的,采用球差校正的高角环形暗场扫描透射电子显微镜(AC-HAADF-STEM)观察催化剂材料(图 3(a, b)),图中孤立亮点显示存在 Fe 单原子。通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测得 Fe SA-NC 中 Fe 元素含量为 0.58wt%。

使用 X 射线光电子能谱(XPS)进一步分析 Fe SA-NC 的元素组成以及 Fe 元素的存在状态。C、N、O、Fe 在 Fe SA-NC 中共同存在,原子百分含量分别

为 74.54%, 14.18%, 10.15%和 0.6% (表 1)。N1s 峰可以分解为四个峰(图 3(c)), 位于 398.6 eV 处的峰对应于吡啶氮, 400 eV 处的峰对应于吡咯氮, 401.2 eV 处的峰对应于石墨化氮, 405 eV 处的峰对应于氧化氮<sup>[16-17]</sup>。其中吡啶 N 和石墨 N 的原子含量分别约为 22.3%和 31.9%。对于制备的 Fe SA-NC, 吡啶氮对于锚定孤立的 Fe 原子具有重要作用, 石墨化氮则有利于 ORR 过程中的四电子转移<sup>[17-19]</sup>, 因此具有较高含量吡啶 N 和石墨化 N 的单原子材料能够表现出优秀的四电子 ORR 活性。从图 3(d)中可以看出, Fe2p 特征峰可以分解为位于 710.7 和 723.6 eV 的两个峰, 分别对应于  $\text{Fe}2p_{3/2}$  和  $\text{Fe}2p_{1/2}$  轨道的电子结合能<sup>[20-21]</sup>。

对不同样品的 Fe K 边 X 射线吸收精细结构(XAFS)谱进行测量, 进一步研究合成样品中 Fe 原子的化学状态和局部结构。如图 4(a)所示, 通过比较 Fe SA-NC 以及标准样品  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{FePc}$  的 Fe K 边 X 射线吸收近边结构(XANES)谱可以看出, Fe SA-NC 的吸收边能量位置介于  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之间,

表 1 Fe SA-NC 催化剂中各元素含量的 XPS 测试结果  
Table 1 XPS results of element composition in Fe SA-NC catalyst

Element	C	N	O	Fe
Atomic percent/%	74.54	14.18	10.15	0.60

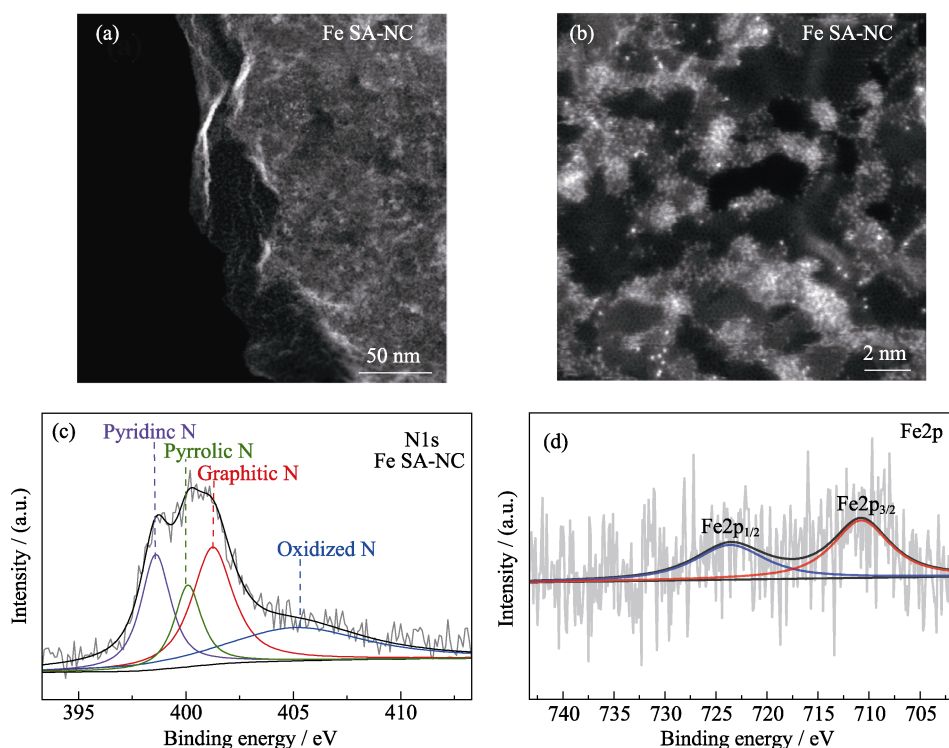


图 3 Fe SA-NC 的(a, b)球差校正高角环形暗场扫描透射电镜照片, (c)N1s 和(d)Fe2p 的高分辨 XPS 图谱  
Fig. 3 (a, b) AC HAADF-STEM images, high-resolution X-ray photoelectron spectra (XPS) of (c) N1s and (d) Fe2p of the Fe SA-NC catalyst

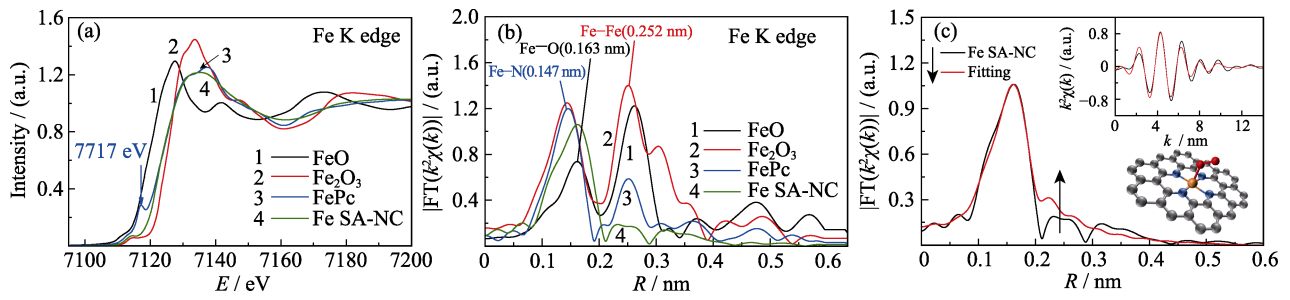


图 4 Fe SA-NC、FePc、FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Fe K 边(a)X 射线吸收近边结构(XANES)光谱和 (b)径向结构函数; (c)Fe SA-NC 的 R 空间 EXAFS 拟合曲线

Fig. 4 Fe K-edge (a) XANES spectra (b)  $k^2$ -weighted FT spectra for the Fe SA-NC, FePc, FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) EXAFS fitting curves in R space for Fe SA-NC

Insets in (c): EXAFS fitting curves in  $k$  space (up) and schematic models of Fe SA-NC (down); C (gray), N (blue), Fe (orange), O (red)

表 2 Fe SA-NC 样品的 EXAFS 拟合参数

Sample	Path	N	R/nm	$\sigma^2 / (\times 10^{-5}, \text{nm}^2)$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	R factor
Fe SA-NC	Fe-N	3.9	0.209	5.7	4.7	0.093
	Fe-O	1.0	0.190	5.7	4.7	0.093

表明 Fe 原子的化合价处于+2 和+3 之间。另外, Fe-SA-NC 近边谱在 7717 eV 能量位置的 1s-4p<sub>z</sub> 跃迁特征峰趋近于消失, 说明 Fe 金属中心偏离 D<sub>4h</sub> 对称结构, 存在轴向配体<sup>[22]</sup>。图 4(b)为 k<sup>2</sup> 加权 Fe K 边 XAFS 振荡函数  $\chi(k)$  经过快速傅立叶变换(FT)获得的径向结构函数。Fe SA-NC 仅在 R=0.163 nm 附近出现唯一的主峰, 对应于 Fe-N/C 散射路径, 没有表

现出 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等铁氧化物明显的 Fe-Fe 配位峰, 结合 AC-HAADF-STEM 表征结果可以确定 Fe 以单原子分散状态存在。通过 EXAFS 数据拟合分析进一步得到 Fe SA-NC 中 Fe 原子的定量结构参数(图 4(c), 表 2)。中心 Fe 原子的最近邻配位键长分别为 R<sub>Fe-N</sub>=0.209 nm, N<sub>Fe-N</sub>=4 和 R<sub>Fe-O</sub>=0.190 nm, N<sub>Fe-O</sub>=1。综上所述, 可以推断 Fe SA-NC 的结构模型如图 4(c)插图所示, 其中 Fe 单原子是以 Fe-N<sub>4</sub> 配位结构嵌入碳载体, 由于 Fe 的高度不饱和配位结构, 导致其在轴向吸附 O<sub>2</sub> 分子, 这与文献[23]报道结果一致。

使用线性扫描伏安法(LSV)和循环伏安法(CV)测定了 Fe SA-NC 在 0.1 mol/L KOH 中的 ORR 活性。如图 5(a)所示, 氧饱和条件下, Fe SA-NC 在 0.86 V

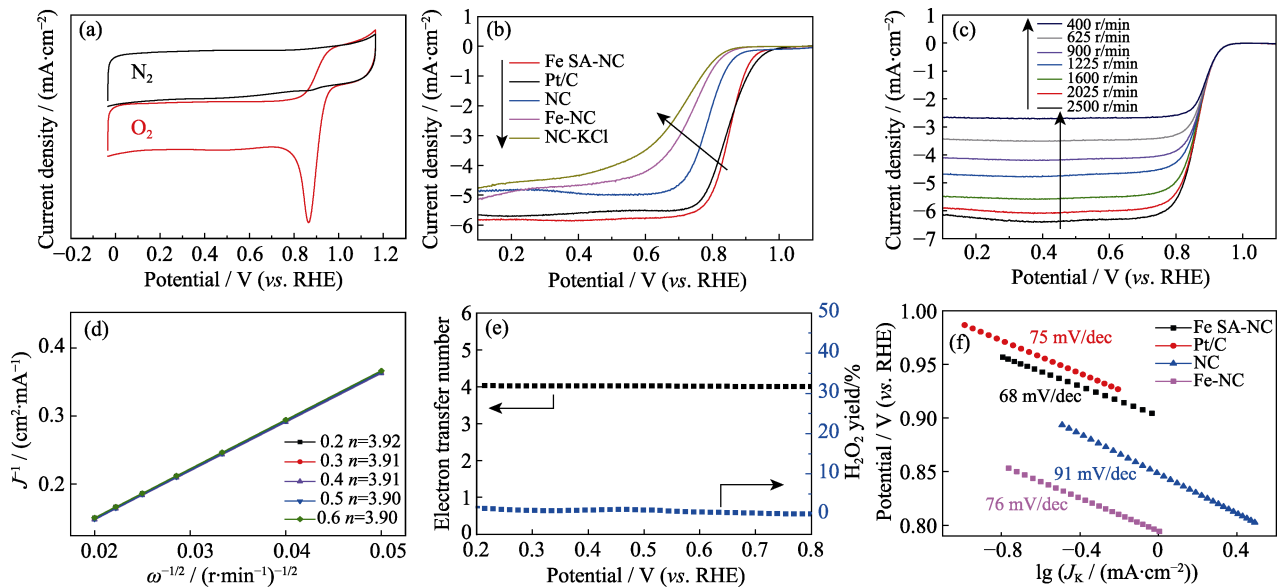


图 5 (a)Fe SA-NC 在氮气和氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质溶液中的 CV 曲线; (b)氧饱和的 0.1 mol/L KOH 电解质溶液(1600 r/min, 10 mV s<sup>-1</sup>)中不同催化剂的 LSV 曲线; (c)Fe SA-NC 在氧气饱和 0.1 mol/L KOH 溶液条件下, 不同转速条件的 LSV 曲线; (d)图(c)对应的 K-L 方程图; (e)Fe SA-NC 的 ORR 转移电子数和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产率;

(f)氧气饱和溶液中不同催化剂材料的塔菲尔斜率

Fig. 5 (a) CV curves of the Fe SA-NC in a N<sub>2</sub>-saturated and O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH solution, respectively; (b) LSV curves of Fe SA-NC, NC and Pt/C in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH solution (1600 r/min, 10 mV·s<sup>-1</sup>); (c) ORR polarization curves of Fe SA-NC recorded at different rotating speeds; (d) K-L plots derived from Fig. (c); (e) ORR electron transfer number and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yield of Fe SA-NC; (f) Tafel slopes of Fe SA-NC, NC and Pt/C in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH solution

处出现明显的氧还原峰, 与在氮气饱和条件下的 CV 曲线形成显著对比, 表明 Fe SA-NC 在碱性环境下具有氧还原过程。从 LSV 曲线中可以看出(图 5(b)), 在测试样品中, Fe SA-NC 表现出最大的半波电位和极限电流密度( $E_{1/2}=0.85$  V,  $J_k=5.79$  mA·cm<sup>-2</sup>), 均大于对比样品 NC ( $E_{1/2}=0.79$  V,  $J_k=4.74$  mA·cm<sup>-2</sup>)。并且 Fe SA-NC 的性能甚至优于商用 Pt/C( $E_{1/2}=0.84$  V,  $J_k=5.59$  mA·cm<sup>-2</sup>)。

制备样品中除了存在 Fe 元素, 还存在一定量的 Zn 元素。根据报道<sup>[12]</sup>, Zn 单原子也有一定的 ORR 活性, 但在本研究体系中, 通过 Fe SA-NC 和 NC 的 ORR 活性对比可以看出, 引入 Fe 单原子大幅度地提升了 ORR 催化活性, 因此可以认为 Fe-N<sub>4</sub> 对 ORR 起到主要催化作用。由图 5(b)可知, 相较于 NC-KCl ( $E_{1/2}=0.69$  V,  $J_k=4.79$  mA·cm<sup>-2</sup>), NC 拥有更高的半波电位和极限电流密度。这说明 ZnCl<sub>2</sub> 导致的更高比表面积和丰富孔隙结构对提升催化剂 ORR 性能具有积极作用。对于没有加入熔融盐制备的催化剂材料 Fe-NC, 其 ORR 活性 ( $E_{1/2}=0.72$  V,  $J_k=5.13$  mA·cm<sup>-2</sup>) 远低于加入熔融盐制备的 Fe SA-NC。以上对比表明, 引入熔融盐大幅度提高了催化剂的 ORR 活性, Fe SA-NC 显示出优秀的 ORR 催化活性。这是因为具有强极化力的熔融盐对单原子位点的形成具有重要意义, 可以防止 Fe 原子的高温烧结, 使催化剂材料能够锚定活跃的 Fe 单原子催化位点。另外, 熔融盐对材料的孔隙结构、石墨化程度等性质具有一定影响, 这也为提升 ORR 活性提升起到了积极作用。通过在不同转速下记录 Fe-SAC/NC 的 LSV 曲线(图 5(c)), 进一步探究 ORR 动力学。ORR 过程中的电子转移数( $n$ )可以通过 Koutecky-Levich(K-L) 图的斜率计算得到。如图 5(d)所示, K-L 曲线相互平行, 表明氧还原反应为一级反应动力学, 并且可以计算出每个 O<sub>2</sub> 分子还原时的平均转移电子数约为 4.0, 说明 Fe-SA/NC 催化的 ORR 主要经历了四电子

转移途径。通过旋转环盘电极进行的电化学测试结果计算了 ORR 转移电子数  $n$  和过氧化氢百分比 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>%), 从图 5(e)中可以看出, 在 0.2~0.8 V 电位范围内, Fe SA-NC 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率始终保持在 2% 以下, 对应的转移电子数与 K-L 方程计算结果相同, 这表明 Fe SA-NC 对 ORR 的四电子途径显示出高选择性。在后续测试中, Fe SA-NC 的 Tafel 斜率为 68 mV·dec<sup>-1</sup>, 比 Pt/C(75 mV·dec<sup>-1</sup>)、NC(91 mV·dec<sup>-1</sup>) 和未添加熔融盐制备的样品 Fe-NC(76 mV·dec<sup>-1</sup>) 更低(图 5(f)), 这表明加入熔融盐制备的 Fe SA-NC 具有更快速的动力学 ORR 过程。

长期耐久性和耐甲醇性是高效 ORR 催化剂实际商业化面临的两个主要问题<sup>[24]</sup>。采用连续循环 CV 扫描法考察了不同 Fe SA-NC 电化学稳定性, 如图 6(a,b)所示。Fe SA-NC 的 LSV 曲线经过 10000 次 CV 测量后几乎没有变化, 显示出优秀的电化学稳定性。在电解质中加入少量甲醇后, LSV 曲线同样几乎没有变化, 表明 Fe SA-NC 对甲醇有较强的耐受性。

### 3 结论

以次黄嘌呤和硝酸铁为原料, 采用熔融盐辅助热解法成功制备了 Fe 单原子负载的氮掺杂多孔碳基催化剂。熔融盐提供的超强极化性不仅改变了材料的碳化过程, 而且有效地防止了金属原子的烧结。对制备的 Fe SA-NC 的形貌、化学组成、局部结构以及电化学性能进行了测试和分析。Fe SA-NC 的多孔结构和大比表面积都对 ORR 催化过程具有积极影响。电化学测试表明, 引入单分散 Fe-N<sub>4</sub> 位点后, Fe SA-NC 的 ORR 催化性能得到大幅度提升, 其催化活性可与负载 20% 铂的商业 Pt/C 催化剂相媲美。此外, Fe SA-NC 也表现出良好的电化学稳定性和耐甲醇性。熔融盐辅助热解法不仅能够制备具有优秀

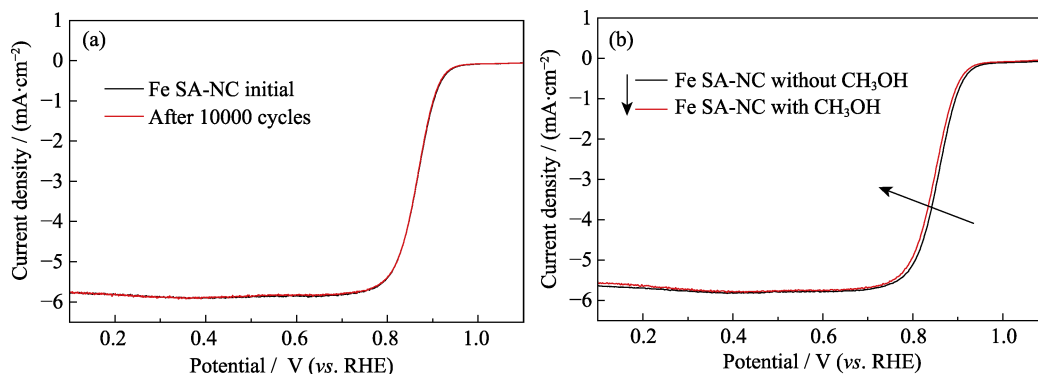


图 6 Fe SA-NC 在 1600 r/min 转速下氧气饱和 0.1 mol/L KOH 溶液中的(a)耐久性试验和(b)抗甲醇能力测试

Fig 6 (a) Durability test and (b) methanol resistance test for Fe SA-NC in O<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L KOH solution (1600 r/min)

活性的单原子催化剂, 而且由于成本低廉、步骤简单, 为制备其它种类 SACs 以及在商业上的大规模应用提供了可能, 值得进一步研究和探索。

### 参考文献:

- [1] YANG X, WANG A, QIAO B, *et al.* Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46(8)**: 1740–1748.
- [2] QIAO B, WANG A, YANG X, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub>. *Nature Chemistry*, 2011, **3(8)**: 634–641.
- [3] LIU P, ZHAO Y, QIN R, *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science*, 2016, **352(6287)**: 797–801.
- [4] WEI H, LIU X, WANG A, *et al.* FeO<sub>x</sub>-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 5634.
- [5] JIANG Z, WANG T, PEI J, *et al.* Discovery of main group single Sb-N<sub>4</sub> active sites for CO<sub>2</sub> electroreduction to formate with high efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13(9)**: 2856–2863.
- [6] FEI H, DONG J, ARELLANO-JIMENEZ M J, *et al.* Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8668.
- [7] BAI L, HSU C S, ALEXANDER D T L, *et al.* A cobalt-iron double-atom catalyst for the oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141(36)**: 14190–14199.
- [8] ZHANG J, ZHAO Y, CHEN C, *et al.* Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141(51)**: 20118–20126.
- [9] PENG Y, LU B, CHEN S. Carbon-supported single atom catalysts for electrochemical energy conversion and storage. *Advanced Materials*, 2018, **30(48)**: 1801995.
- [10] GUPTA S, ZHAO S, OGOKE O, *et al.* Engineering favorable morphology and structure of Fe-N-C oxygen-reduction catalysts through tuning of nitrogen/carbon precursors. *ChemSusChem*, 2017, **10(4)**: 774–785.
- [11] ZHAO K, NIE X, WANG H, *et al.* Selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to acetone by single copper atoms anchored on N-doped porous carbon. *Nat. Commun.*, 2020, **11(1)**: 2455.
- [12] LI J, CHEN S, YANG N, *et al.* Ultrahigh-loading zinc single-atom catalyst for highly efficient oxygen reduction in both acidic and alkaline media. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(21)**: 7035–7039.
- [13] LIU X, FECHLER N, ANTONIETTI M. Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42(21)**: 8237–8265.
- [14] HU J, WU D, ZHU C, *et al.* Melt-salt-assisted direct transformation of solid oxide into atomically dispersed FeN<sub>4</sub> sites on nitrogen-doped porous carbon. *Nano Energy*, 2020, **72**: 104670.
- [15] HE W, MA R, ZHU Y, *et al.* Renewable porous carbons prepared by KOH activation as oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(10)**: 1115–1122.
- [16] MORAIS R G, REY-RAAP N, FIGUEIREDO J L, *et al.* Highly electroactive N-Fe hydrothermal carbons and carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **50**: 260–270.
- [17] CHEN Y, LI Z, ZHU Y, *et al.* Atomic Fe dispersed on N-doped carbon hollow nanospheres for high-efficiency electrocatalytic oxygen reduction. *Adv. Mater.*, 2019, **31(8)**: e1806312.
- [18] TANG F, LEI H, WANG S, *et al.* A novel Fe-N-C catalyst for efficient oxygen reduction reaction based on polydopamine nanotubes. *Nanoscale*, 2017, **9(44)**: 17364–17370.
- [19] DING S, NING K, YUAN B, *et al.* Durability of Fe-N/C catalysts with different nanostructures for electrochemical oxygen reduction in alkaline solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(8)**: 953–961.
- [20] SEYAMA H, SOMA M. Fe2P spectra of silicate minerals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1987, **42(1)**: 97–101.
- [21] MA L, ZHI C. Fe, N doped 2D porous carbon bifunctional catalyst for zinc-air battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(1)**: 103–108.
- [22] FEI H, DONG J, FENG Y, *et al.* General synthesis and definitive structural identification of MN<sub>4</sub>C<sub>4</sub> single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities. *Nature Catalysis*, 2018, **1(1)**: 63–72.
- [23] CHEN Y, JI S, WANG Y, *et al.* Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(24)**: 6937–6941.
- [24] LI Q, WANG T, HAVAS D, *et al.* High-performance direct methanol fuel cells with precious-metal-free cathode. *Advanced Science*, 2016, **3(11)**: 1600140.