

# Fe-N-C 单原子催化剂电催化亚硝酸盐制氨

王雪佳<sup>1</sup>, 杨 级<sup>2\*</sup>, 蒋 远<sup>1</sup>, 董金超<sup>1\*</sup>, 李剑锋<sup>2</sup>

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** [目的] 为进一步拓展单原子催化剂在亚硝酸盐还原制氨领域的应用, 提出了一种铁-氮-碳(Fe-N-C)单原子催化剂电催化亚硝酸盐还原制氨的新体系。[方法] 以二氧化硅为硬模板, 2, 6-二氨基吡啶为碳氮前驱体, 硝酸铁为金属盐, 通过“热解-刻蚀”策略制备了 Fe-N-C 单原子催化剂, 并将其应用于亚硝酸盐制氨反应。[结果] 多种结构表征结果显示, Fe-N-C 催化剂表面的 Fe 物种呈现高度分散特征并以单原子形式存在。此外, Fe 物种的化学环境主要是+2 和+3 价混合态, 且通过与 4 个吡啶氮配位而稳定存在, 即 Fe-N-C 催化剂的金属中心微观配位环境为 Fe-N<sub>4</sub> 结构。与纯氮碳(N-C)载体相比, 本研究制备的 Fe-N-C 催化剂具有优异的亚硝酸盐还原性能, 不仅表现出更高的起始还原电位(0 V vs 可逆氢电极), 具有接近 100% 的产氨法拉第效率和高的氨产率[8.4 mg/(h·cm<sup>2</sup>)], 并且在连续 20 次催化循环测试中显示出优异的催化稳定性。[结论] 本研究制备的 Fe-N-C 单原子催化剂对亚硝酸盐还原制氨具有优异的电催化活性, 其高活性可能来源于对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的显著吸附, 并进一步促进活性氢参与脱氧加氢过程。该 Fe-N-C 单原子催化亚硝酸盐还原体系可为后续合成氨的活性中心设计提供指导方向。

**关键词:** Fe-N-C 单原子催化剂; 电催化; 亚硝酸盐还原; 合成氨

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0128-09

## Electrocatalytic synthesis of ammonia from nitrite over Fe-N-C single-atom catalyst

WANG Xuejia<sup>1</sup>, YANG Ji<sup>2\*</sup>, JIANG Yuan<sup>1</sup>, DONG Jinchao<sup>1\*</sup>, LI Jianfeng<sup>2</sup>

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** [Objective] The synthesis of ammonia under electrochemical mild conditions is considered a promising alternative to the conventional Haber-Bosch method. However, the reduction of nitrite, an important nitrogen-containing precursor, to ammonia has rarely been reported in the field of single-atom catalysis. To expand research in this field, this study developed a new system for the reduction of nitrite to ammonia catalyzed by iron-nitrogen-carbon (Fe-N-C) single-atom catalyst. [Methods] The Fe-N-C single-atom catalyst was synthesized using a pyrolysis-etching strategy with silica as a hard template, 2, 6-diaminopyridine as a carbon-nitrogen precursor, and ferric nitrate as a metal salt. The synthesized catalyst was further analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning transmission electron microscopy (STEM), and high angular annular dark-field (HAADF)-STEM to determine the metal center dispersion. Moreover, the microscopic coordination environment of the iron center was determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The Fe-N-C single-atom catalyst was then used for the electrocatalytic synthesis of ammonia from nitrites. To prepare the Fe-N-C catalyst, 3 mL 40% (by mass) silica solution was mixed with 400 mL ultrapure water. Then, 5.45 g 2, 6-diaminopyridine was added and stirred at room temperature for 30 min. The mixture was then placed in an ice bath for 30 min, after which 1 g sodium hydroxide was added, and stirring continued for another 30 min.

收稿日期: 2024-06-13 录用日期: 2024-08-19

\*通信作者: jcdong@xmu.edu.cn(董金超); chem.yang@xmu.edu.cn(杨级)

引文格式: 王雪佳, 杨级, 蒋远, 等. Fe-N-C 单原子催化剂电催化亚硝酸盐制氨[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 128-136.

Citation: WANG X J, YANG J, JIANG Y, et al. Electrocatalytic synthesis of ammonia from nitrite over Fe-N-C single-atom catalyst[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 128-136. (in Chinese)



Next, 17.13 g ammonium persulfate was dissolved in 100 mL ultrapure water by stirring until the solids were completely dissolved. The ammonium persulfate solution was added to the above mixture at once, stirred rapidly for 8 min, and then stirred at normal rate in an ice bath for 12 h. The resulting mixture was extracted and filtered under reduced pressure, with a large amount of water until the filtrate was neutral, and was placed in an oven at 80 °C for sufficient drying to obtain a nitrogen-carbon coated silica polymer, noted as SiO<sub>2</sub>@PDAP-3 mL. Next, an appropriate amount of nine hydrated iron nitrate powder was dissolved in 100 mL anhydrous ethanol with thorough stirring. Then, 1 g of SiO<sub>2</sub>@PDAP-3 mL was added, and the mixture was subjected to ultrasonic dispersion for 30 min, followed by stirring at room temperature for 4 h. The mixture was treated with a large amount of water for decompression filtration, and dried in an oven at 80 °C. The dried powder was placed in a tube furnace and heated up to 800 °C for 2 h under argon atmosphere at a heating rate of 5 °C/min, followed by room temperature etching with 4% (by mass) HF to finally obtain the Fe-N-C catalyst. [Results] The results of various structural characterizations showed that Fe species on the surface of Fe-N-C catalyst were highly dispersed, and HAADF-STEM clearly confirmed that Fe species existed in the form of single atoms. In addition, the chemical environment of Fe species was mainly mixed with +2 and +3 valence states, stabilized through coordination with four pyridine nitrogen. This indicates that the metal-center micro coordination environment of Fe-N-C catalyst was an Fe-N<sub>4</sub> structure. The nitrite reduction test results showed that the Fe-N-C catalyst prepared in this study possessed excellent nitrite reduction performance. Compared with pure nitrogen carbon (N-C) carrier, it not only exhibited higher initial reduction potential [0 V vs reversible hydrogen electrode (RHE)], but also achieved near 100% ammonia Faradaic efficiency in the potential interval of -0.2--0.6 V vs RHE, reaching a maximum ammonia yield of 8.4 mg/(h · cm<sup>2</sup>) at -1.0 V vs RHE. Further cyclic stability tests showed that the Fe-N-C catalyst had excellent catalytic stability, with minimal decay in Faraday efficiency and ammonia yield during 20 consecutive catalytic cycle tests. [Conclusion] The Fe-N-C single atom catalyst prepared in this study exhibits excellent electrocatalytic activity for the reduction of nitrite to ammonia. Its high activity may be attributed to the significant adsorption of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, which further promotes the participation of active hydrogen in the deoxygenation and hydrogenation process. The Fe-N-C single-atom catalytic nitrite reduction system presented in this study provides valuable guidance for the future design of active centers for ammonia synthesis.

**Keywords:** Fe-N-C single-atom catalyst; electrocatalysis; nitrite reduction; ammonia synthesis

氨(NH<sub>3</sub>)是基础且十分重要的化工原料,可用于医药中间体和农业肥料等的合成制备<sup>[1-2]</sup>;同时,氨也被认为是一种能量密度高、清洁绿色的无碳能源载体<sup>[3]</sup>.然而,目前氨的主要制备技术仍依赖于传统的 Haber-Bosch 工艺,该过程能耗巨大,占全世界年耗能量的 1%~2%,同时伴随着每年约 400 Mt 温室气体二氧化碳的排放<sup>[4-5]</sup>.相比之下,电化学氮气还原制氨合成条件为常温常压,且以水为质子源,风能及太阳能等清洁能源为电能,被认为是更为温和且绿色、有望成为替代 Haber-Bosch 工艺的新型合成氨技术<sup>[6]</sup>.然而,电化学途径发展至今仍面临着重大挑战.由于氮气非常低的水溶解性、高的氮氮三键解离能(941 kJ/mol)使其氨产率十分低下,且反应过程中还面临严峻的析氢竞争反应,导致其氨选择性也较低<sup>[7-8]</sup>.而在含氮物种还原制氨领域,氮氧化物如硝酸盐、亚硝酸盐、一氧化氮等不仅具有很高的水溶性,而且其氮氧键的解离能比氮氮三键低,因此被认为是最有望实现高产率和高选择性转化为氨的含氮前驱体<sup>[9]</sup>.此外,得益于非热等离子体气体转化技术的飞速发展,采用该技术对空气放电即可实现氮气向氮氧化物的转化,可持续提供含氮前驱体<sup>[10-11]</sup>.

单原子催化剂作为电催化剂中的一个前沿领域,

因其最大的原子利用率和可调控的配位环境被广泛应用于各种反应中<sup>[12-13]</sup>.原子级分散的独特结构使得单原子催化剂通常具有优越的催化性能<sup>[14-15]</sup>:首先,充分暴露的活性原子和低配位的金属中心促进了反应物种的吸附和转化,从而提高了催化反应活性;其次,均一的活性位点和几何结构使得反应物种与催化剂基底均匀接触,从而提高了对特定产物的选择性;最后,单原子与周围配位原子之间的强相互作用有效保护和稳定了单原子金属,从而显著提升了稳定性.目前,针对硝酸盐还原(NO<sub>3</sub>RR)的单原子催化体系已经有诸多报道,如:Jiang 等<sup>[16]</sup>报道了一种铁-氮-碳(Fe-N-C)模型分子催化剂,研究发现该催化剂的 Fe-N<sub>4</sub>活性中心能够显著还原硝酸盐转化为氨,在-1 V vs 可逆氢电极(RHE)下表现出 83.3% 的法拉第效率.Zhang 等<sup>[17]</sup>制备了金属中心单原子分散的镍基催化剂(NiO<sub>4</sub>-CCP),并显示出 94.7% 的法拉第效率和 1.83 mmol/(h · mg)的氨产率.Yang 等<sup>[18]</sup>基于热解制备策略发展了一类 Cu-N-C 单原子催化剂,同样发现该类金属中心显示出优异的硝酸盐制氨性能,表现出 84.7% 的法拉第效率和 4.5 mg/(h · cm<sup>2</sup>)的氨产率.相对于广泛报道的 NO<sub>3</sub>RR 体系,亚硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)不仅具有低解离能和高传质特性,而且具有更快的反应动力学特性,表明亚硝酸

盐还原( $\text{NO}_2\text{RR}$ )是一类更具应用前景的合成氨路径<sup>[19]</sup>。然而, $\text{NO}_2\text{RR}$ 是一个复杂的六电子转移过程,涉及许多中间产物和副产物以及竞争反应<sup>[20]</sup>。而单原子催化剂的活性中心孤立特性能够有效抑制 $\text{NO}_2\text{RR}$ 过程中的N—N偶联过程,可高选择性地还原得到氨产物<sup>[21]</sup>;且相对于文献报道的典型单核过渡金属配位化合物具有更加优异的稳定性及可回收性<sup>[22]</sup>。因此,开发高催化活性、选择性和稳定性的单原子电催化剂用于亚硝酸盐制氨至关重要。

为进一步拓展单原子催化剂应用于 $\text{NO}_2\text{RR}$ 制氨领域的研究,本研究提出了一种Fe-N-C单原子催化剂电催化 $\text{NO}_2\text{RR}$ 制氨的新体系。具体地,以二氧化硅为硬模板,2,6-二氨基吡啶为碳氮前驱体,硝酸铁为金属盐,通过“热解-刻蚀”策略合成Fe-N-C单原子催化剂,进一步结合X射线衍射(XRD)、扫描透射电镜(STEM)及高角度环形暗场(HAADF)-STEM确定金属中心分散性,通过X射线光电子能谱(XPS)、X射线吸收谱(XAS)确定Fe中心的微观配位环境,并将其用于电催化亚硝酸盐制氨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

二氧化硅溶液( $\text{SiO}_2$ ,质量分数40%,Sigma),2,6-二氨基吡啶( $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$ ,纯度98%,Aladdin),氢氧化钠(NaOH,纯度96%,Aladdin),过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ ,纯度98%,Aladdin],氢氟酸(HF,质量分数40%,国药集团化学试剂有限公司),九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ,纯度98.5%,国药集团化学试剂有限公司],无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,纯度99.7%,国药集团化学试剂有限公司),全氟磺酸分散液(Nafion<sup>®</sup> D-520,质量分数5%,Alfa Aesar),氩气(Ar,纯度99.999%,林德气体有限公司),氢氧化钾(KOH,纯度90%,Sigma),亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ ,纯度99%,Macklin),亚硝基铁氰化钠二水合物( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,纯度99%,Aladdin),水杨酸钠( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$ ,纯度99%,Aladdin),次氯酸钠溶液( $\text{NaClO}$ ,活性氯质量分数6%~14%,Aladdin),超纯水(实验室自制)。

### 1.2 催化剂制备

#### 1.2.1 N-C载体

取3 mL 40%(质量分数)二氧化硅溶液,加入400 mL超纯水,充分搅拌均匀;加入5.45 g 2,6-二氨基吡啶,先在室温下搅拌30 min,再置于冰浴锅中搅

拌30 min后,加入1 g氢氧化钠,继续搅拌30 min。取17.13 g过硫酸铵,加入100 mL超纯水,搅拌使固体完全溶解。将过硫酸铵溶液一次性加入上述混合物中,快速搅拌8 min后转为正常搅拌速率,在冰浴锅中搅拌12 h。用大量水对搅拌后的混合物进行减压抽滤,直至滤液呈中性,置于80 °C烘箱中充分干燥,得到氮碳包覆二氧化硅聚合物,记为 $\text{SiO}_2@\text{PDAP-3 mL}$ 。

将 $\text{SiO}_2@\text{PDAP-3 mL}$ 置于管式炉中,在氩气气氛下以5 °C/min的速率升温至800 °C,保温2 h,自然冷却后得到N-C前驱体。随后用4%(质量分数)氢氟酸对其进行刻蚀,最终得到N-C载体。

#### 1.2.2 Fe-N-C单原子催化剂

$\text{SiO}_2@\text{PDAP-3 mL}$ 的制备与1.2.1节相同。

取适量九水合硝酸铁粉末,加入100 mL无水乙醇,充分搅拌溶解,再加入1 g  $\text{SiO}_2@\text{PDAP-3 mL}$ ,超声分散30 min后,室温搅拌4 h,用大量水进行减压抽滤,置于80 °C烘箱中充分干燥。将干燥后的粉末置于管式炉中,在氩气气氛下以5 °C/min的速率升温至800 °C,保温2 h,随后用4%(质量分数)氢氟酸对其进行室温刻蚀,最终得到Fe-N-C催化剂。

### 1.3 $\text{NO}_2\text{PR}$ 性能评价

采用CHI 760E电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行 $\text{NO}_2\text{RR}$ 测试。实验在三电极体系的H型电解池(高仕睿联(天津)光电科技有限公司)中进行,阴极室与阳极室通过Nafion 117质子交换膜进行隔离。阴极室中的工作电极由5 mg催化剂加入490  $\mu\text{L}$ 超纯水、490  $\mu\text{L}$ 无水乙醇和20  $\mu\text{L}$ 全氟磺酸分散液,超声分散30 min后,取20  $\mu\text{L}$ 混合液滴于玻碳电极上制成,参比电极采用Ag/AgCl电极;阳极室中的对电极采用铂片电极。阴、阳两室的电解液均采用50 mL含0.1 mol/L氢氧化钾与0.1 mol/L亚硝酸钠的混合溶液。反应开始前,向电解液中通入氩气直至饱和。

采用循环伏安(CV)法对催化剂进行活化,电压区间为0.3~-1.0 V vs RHE,扫描速率为50 mV/s。通过方程 $E(\text{vs RHE})=E(\text{vs Ag/AgCl})+0.059 \times \text{pH}+0.197$ 将电位转换为RHE电位。在0.3~-1.2 V vs RHE的电位区间内测试线性扫描伏安(LSV)曲线,扫描速率为10 mV/s。在-0.2,-0.4,-0.6,-0.8,-1.0,-1.2 V vs RHE电位下进行30 min恒电位测试。通过靛酚蓝染色(IBS)测定氨产物浓度:从阴极室内吸取适量电解液,用0.1 mol/L氢氧化钾稀释至4 mL,加入320  $\mu\text{L}$  1.0%(质量分数)亚硝基铁氰化钠

溶液,再加入 2.4 mL 含 5% (质量分数) 水杨酸钠的 1 mol/L 氢氧化钠溶液和 800  $\mu\text{L}$  0.05 mol/L 次氯酸钠溶液. 将混合液在黑暗中放置 2 h 使其显色,用紫外-可见(UV-Vis)分光光度计检测 650 nm 附近氨的吸光度. 产氨法拉第效率 $[\eta_{\text{F}}(\text{NH}_3)]$ 计算如下: $\eta_{\text{F}}(\text{NH}_3) = (n_e \times F \times 100\%) / Q_t$ ,其中  $n_e$  为产生氨的电子转移数, $F$  为法拉第常数(96 485 C/mol), $Q_t$  为反应 30 min 内的总电量. 在 -0.6 V vs RHE 下进行 20 次循环稳定性测试.

## 1.4 催化剂结构表征

XRD 测试采用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 XRD 仪,Cu K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.15418$  nm),测试电压为 40 kV,电流为 10 mA,扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速率为  $10^\circ/\text{min}$ .

使用美国 Perkin Elmer LAMBDA 1050+UV-Vis 分光光度计测定吸光度,工作范围为 175~3 300 nm,实际测试波长范围为 400~800 nm.

比表面积测试采用美国 Micromeritics ASAP 2010 HD88 物理吸附仪在液氮温度下进行,脱气温度 120  $^\circ\text{C}$ ,脱气时间大于 12 h,采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算.

STEM 和 HAADF-STEM 测试采用日本电子株式会社 JEOL JEM-ARM200F 型 STEM,加速电压为 200 kV,分辨率为 0.08 nm;结合能谱仪(EDS)分析催化剂的元素分布及质量分数.

XPS 测试采用美国 Thermo Scientific Escalab 250Xi XPS 仪,加速电压和电流分别为 15 kV 和

10.8 mA,在能量为 1 486.6 eV 的 Al K $\alpha$  X 射线源下进行,数据采用 284.6 eV 的 C 1s 峰为内标进行校正.

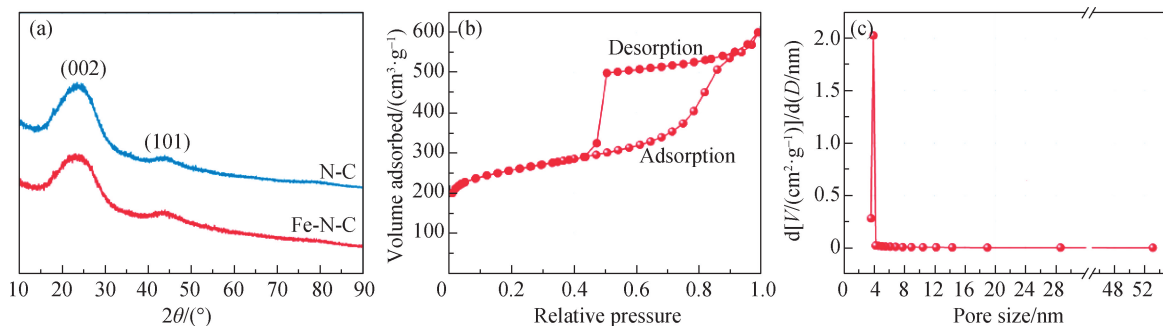
X 射线吸收光谱(XAS)测试在上海同步辐射光源 BL14W1 线站进行.

TEM 测试采用日本电子株式会社 JEOL JEM-2100plus 型 TEM,电子枪为 LaB $_6$  灯丝,合轴电压为 200 kV,200 kV 下点分辨率为 0.23 nm,线分辨率为 0.14 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构分析

图 1(a)为 Fe-N-C 催化剂和 N-C 载体的 XRD 谱图,Fe-N-C 催化剂仅显示出两个衍射峰,分别位于  $24^\circ$  和  $44^\circ$ ,并与 N-C 载体的峰形基本保持一致,根据文献可将其分别归属为石墨化碳的(002)和(101)晶面<sup>[23-24]</sup>. 此外,Fe-N-C 催化剂的 XRD 谱图中未观察到明显的与 Fe 颗粒相关的衍射峰,表明该催化剂中 Fe 物种是高度分散的.  $\text{N}_2$  物理吸附结果如图 1(b)和(c)所示,Fe-N-C 催化剂显示出较大的比表面积( $890.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ),这是由二氧化硅硬模板造孔所致. 催化剂的大比表面积可进一步提高金属活性中心的位点密度及催化反应的传质过程<sup>[25]</sup>. 此外,从图 1(c)可知,Fe-N-C 催化剂的孔结构主要由 4 nm 介孔组成,这与图 1(b)中  $\text{N}_2$  吸附等温曲线的迟滞环特征保持一致,表明该介孔的存在贡献了 Fe-N-C 催化剂的大比表面积.



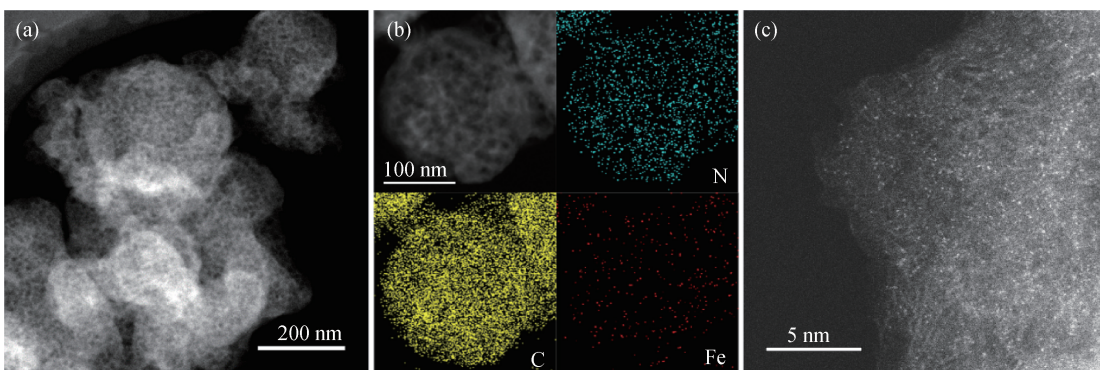
(a) N-C 载体和 Fe-N-C 催化剂的 XRD 谱图; (b) Fe-N-C 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附等温线; (c) Fe-N-C 催化剂的孔径分布.

图 1 N-C 载体和 Fe-N-C 催化剂的结构表征

Fig. 1 Structural characterizations of N-C carrier and Fe-N-C catalyst

为更加直观地表征 Fe-N-C 催化剂表面 Fe 物种的分散状态,对其进行 STEM 表征,从图 2(a) 的 STEM 图可知,所制备的 Fe-N-C 催化剂具有多孔褶皱的微观形貌特征,由前述制备过程可知该多孔结构主要由二氧化硅刻蚀导致,且该图中未观察到明显的

Fe 颗粒及团簇. 图 2(b) 对应的 Fe-N-C 催化剂元素 EDS-mapping 能谱扫描图中 Fe、C、N 信号均匀分布,表明 Fe 金属物种均匀分散在 N-C 载体上. 上述初步表征结果与 XRD 结果一致,证明本研究的制备方法可有效保证 Fe 物种的高度分散,初步推断其更高的



(a)STEM图;(b)Fe、C、N元素的EDS-mapping能谱扫描;(c)HAADF-STEM图.

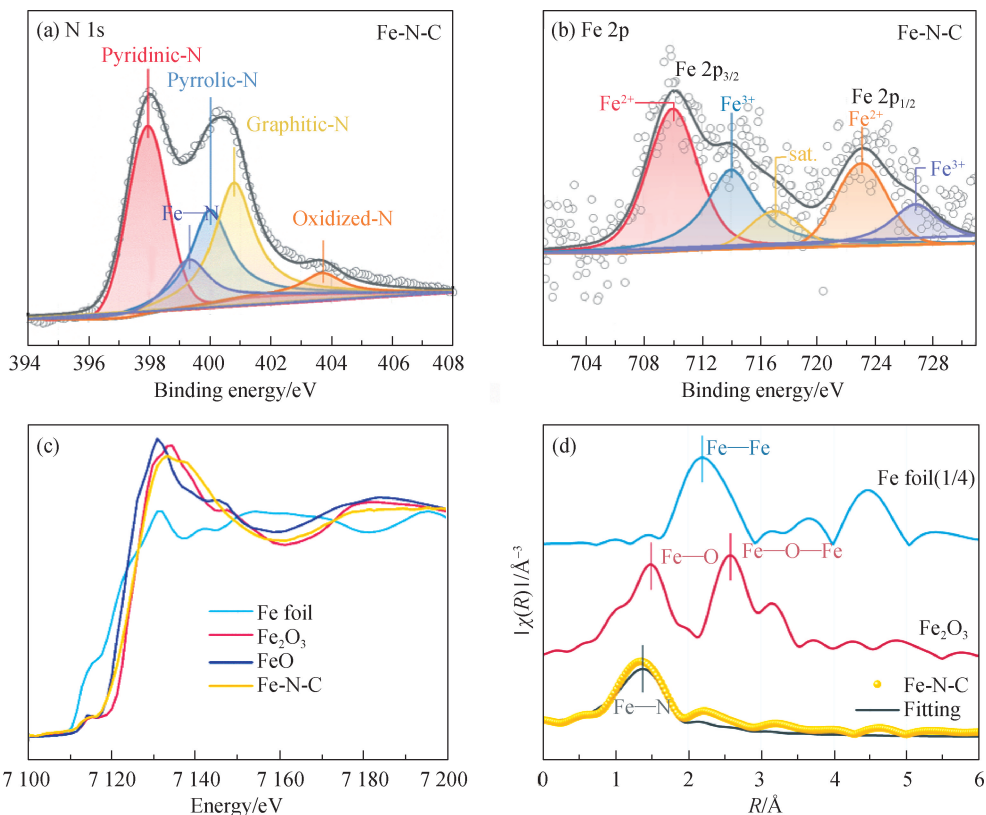
图2 Fe-N-C催化剂的电镜表征

Fig. 2 The electron microscopy characterizations of Fe-N-C catalyst

分散度与特殊的大比表面积和表面含氮物种有关. 原子级分辨的HAADF-STEM图则更为直接地显示出许多孤立且均匀分布的白点,证明Fe物种是以单原子的形式分散在催化剂表面.

除考虑Fe物种分散情况外,金属中心的配位环境,如配位数、配位原子种类等也显著影响催化性

能<sup>[26]</sup>. 因此,为进一步研究催化剂表面Fe物种的化学环境,对其进行高分辨XPS表征. 如图3(a)所示,Fe-N-C催化剂的高分辨N 1s XPS谱图可至少拟合出5个峰,分别位于398.0,399.3,400.0,400.8和403.6 eV处,该系列峰分别对应于催化剂表面的吡啶氮、N配位的Fe物种、吡咯氮、石墨化氮和氧化氮物种<sup>[27]</sup>. 特



(a)N 1s的XPS谱图;(b)Fe 2p的XPS谱图;(c)Fe-N-C催化剂及标准参照物的X射线吸收近边结构(XANES)谱图;(d)Fe-N-C催化剂及标准参照物的R空间扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)图及拟合图,R为原子间距离.

图3 Fe-N-C催化剂的XPS及XAS谱图

Fig. 3 XPS and XAS spectra of Fe-N-C catalyst

别地, N 1s 的 XPS 谱图表明 Fe 中心主要被催化剂表面的吡啶氮物种配位稳定, 这与文献[28]报道的 M-N-C (M 表示金属) 典型配位环境一致. 而从图 3(b) 可以看出, Fe 2p 的 XPS 谱图中存在两组峰, 一组位于 710 和 723 eV, 另一组位于 714 和 726. 8 eV, 这表明 Fe-N-C 催化剂表面的 Fe 物种主要以 +2 和 +3 价形式存在<sup>[29]</sup>. 考虑到催化剂制备使用的金属盐为 Fe<sup>3+</sup>, 可推断出 Fe-N-C 催化剂中存在的 +2 价 Fe 可能是高温煅烧过程中碳还原导致的. 而基于 XPS 得出的 Fe-N-C 化学价态以及配位原子种类后, 为更加明确地理解 Fe 中心的 N 配位数, 进一步利用 XAS 技术对 Fe 中心的局域微观配位环境进行分析. 如图 3(c) 所示, 通过对比 Fe-N-C 催化剂与其他标准参考物 (Fe 箔, FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的 XANES 谱图, 可观察到 Fe-N-C 催化剂的吸收边能量位于 FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间, 表明 Fe-N-C 催化剂的 Fe 物种氧化态呈现 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的混合状态, 与上述 XPS 分析结果一致. 如图 3(d) 所示, Fe-N-C 催化剂的 R 空间主要峰位于 1.4 Å 处, 该峰位置可归属为 Fe 与轻元素配位, 结合前述 XPS 中 Fe 与吡啶氮物种配位信息可知, 该峰可归属为 Fe—N 键. 此外, 通过对比标准参照物 Fe 箔、FeO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 R 空间谱图, Fe-N-C 催化剂中不存在明显的金属 Fe—Fe 以及氧化 Fe—O 和 Fe—O—Fe 键, 这与前述电镜结果一致, 进一步表明所制备的 Fe-N-C 催化剂中 Fe 物种是以单原子结构存在的. 进一步对 Fe-N-C 催化剂进行扩展边拟合[图 3(d)], 可确定 Fe 金属中心的 N 配位数为 3.7 (表 1), 证明所制备的 Fe-N-C 催化剂活性中心结构十分接近 Fe-N<sub>4</sub>, 而这种 Fe-N<sub>4</sub> 结构通常也是 NO<sub>3</sub>RR 制氨的高效活性中心<sup>[26]</sup>.

表 1 Fe-N-C 催化剂的 EXAFS 拟合参数

Tab. 1 The EXAFS fitting parameters of Fe-N-C catalyst

样品	配位元素	CN	R/Å	$\delta^2/10^{-3}\text{Å}^2$	$\Delta E_0/\text{eV}$	r 因子
Fe 箔	Fe-Fe <sub>1</sub>	8.0	2.46			
	Fe-Fe <sub>2</sub>	6.0	2.84			
Fe-N-C	Fe-N	3.7	1.97	1.4	-7.1	0.1

注: CN 为配位数, 其拟合误差为 ±20%; R 的拟合误差为 ±1%;  $\delta^2$  为 Debye-Waller 因子;  $\Delta E_0$  为内电势校正; r 因子表示拟合程度.

## 2.2 催化剂活性及稳定性分析

Fe-N-C 催化剂和 N-C 载体在 0.1 mol/L 氢氧化钾+0.1 mol/L 亚硝酸钠电解液中的 LSV 曲线如图

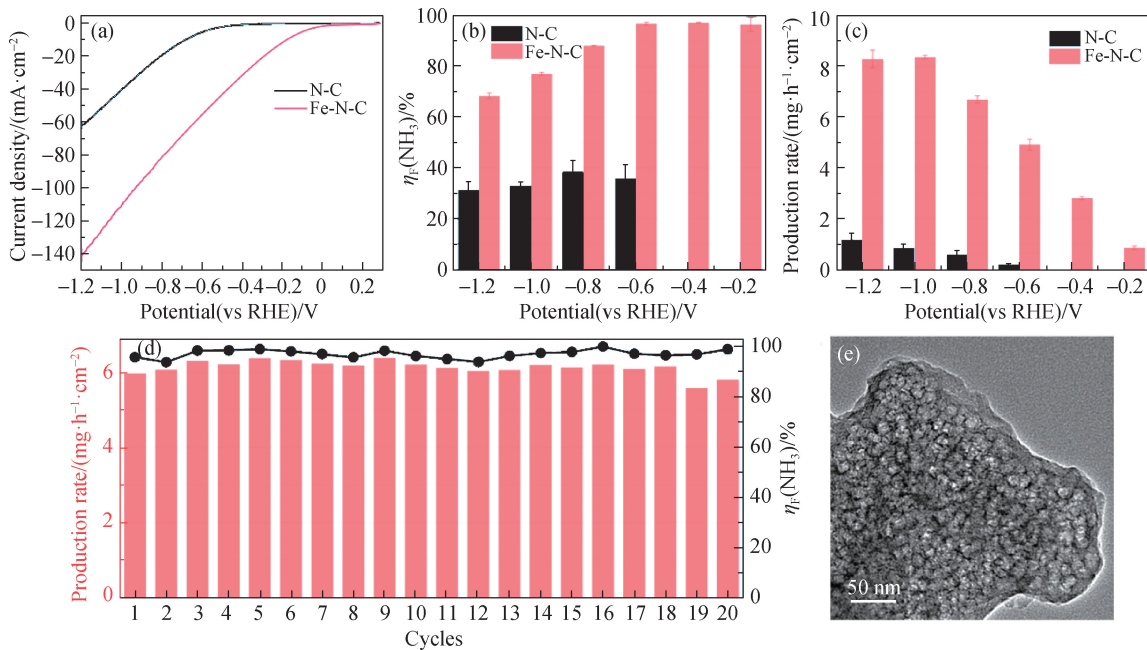
4(a) 所示, 相对于 N-C 载体的起始电位 (-0.4 V vs RHE), Fe-N-C 催化剂电催化 NO<sub>2</sub>RR 体系表现出更高的反应起始电位, 高达 0 V vs RHE. 与此同时, Fe-N-C 催化剂也显示出比 N-C 载体更高的反应电流密度, 表明 Fe 单原子位点可显著促进 NO<sub>2</sub>RR. 随后通过分光光度法对 Fe-N-C 催化剂催化 NO<sub>2</sub>RR 体系的氨产物进行定量检测, 结果如图 4(b) 所示, Fe-N-C 催化剂在 -0.2~-0.6 V vs RHE 电位区间均表现出接近 100% 的氨法拉第效率, 而随着电位进一步降低 (-0.8~-1.2 V vs RHE), 氨法拉第效率逐渐降低, 在最低还原电位 -1.2 V vs RHE 下保持在约 68%. 负电位下氨法拉第效率的降低归因于析氢副反应的增强, 除氨外其余未检出产物主要为析氢反应所产氢气<sup>[20]</sup>. 而 N-C 载体仅在非常高的过电位 (-0.6~-1.2 V vs RHE) 才表现出一定的氨选择性, 且在所有测试电位区间显示出非常低的产氨法拉第效率 (<40%). 对应地, 如图 4(c) 所示, Fe-N-C 催化剂催化 NO<sub>2</sub>RR 体系具有较高的氨产率, 且随着测试电位的逐渐降低, 氨产率不断升高, 在 -1.0 V vs RHE 具有最高的氨产率, 达到约 8.4 mg/(h·cm<sup>2</sup>), 显著优于 N-C 载体的氨产率 [0.85 mg/(h·cm<sup>2</sup>)], 进一步证实 Fe 物种显著增强了 NO<sub>2</sub>RR 性能.

Fe-N-C 催化剂的高活性可能是由于 Fe 物种的存在能够显著吸附 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 并进一步促进活性氢参与脱氧加氢过程<sup>[13,30]</sup>. 一般认为, 电催化 NO<sub>2</sub>RR 制氨存在 NOH 和 NHO 两种典型的反应路径: NOH 路径首先经过一系列脱氧反应 \*NO<sub>2</sub> → \*NO<sub>2</sub>H → \*NO → \*NOH → \*N, 然后通过一系列加氢反应 \*N → \*NH → \*NH<sub>2</sub> → \*NH<sub>3</sub> 生成氨气; NHO 路径在第一步 \*NO<sub>2</sub> 脱氧形成 \*NO 后, 进一步 \*NO → \*NHO → \*NHOH → \*NH<sub>2</sub>OH → \*NH<sub>2</sub> → \*NH<sub>3</sub> 生成氨气<sup>[12,31]</sup>. 反应开始时, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 首先被质子化为 HNO<sub>2</sub>, 然后化学吸附在催化剂表面<sup>[13]</sup>. Fe-N-C 催化剂大的比表面积使得金属活性位点充分暴露, Fe-N-C 催化剂会轴向吸附氧物种 (如 \*NO<sub>2</sub> 反应物) 使得催化剂中 Fe 物种价态由 +2 价转变为 +3 价<sup>[32]</sup>. 这种轴向吸附诱导的价态演化可由“金属-配体”的 d-π\* 轨道杂化解释, 即 donation-back donation 机制: \*NO<sub>2</sub> 通过轴向吸附模式自发地与 Fe 原子结合, 配体 \*NO<sub>2</sub> 中的 π\* 轨道与金属中心原子 Fe 的 d 轨道进行轨道杂化作用形成反馈 π 键, 使得 \*NO<sub>2</sub> 末端氧的 π\* 轨道得到一部分来自 Fe 的 d 轨道电子, 导致氮氧键显著拉伸, 从而增强了 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在 Fe-N-C 上的吸附和活化<sup>[20,33-34]</sup>. 此外, 对于任一反应路径, 加氢步骤往往都是 NO<sub>2</sub>RR 反应过程中的速度控制步骤, Fe 物种的

存在极有可能降低了加氢步骤的转化能垒,优化了关键中间产物的形成能,从而实现 NO<sub>2</sub> RR 的整体增强<sup>[30,35]</sup>.同时,Fe-N-C 催化剂还可能在 \*H 和 \*NO<sub>2</sub> 的竞争吸附中表现出对 \*NO<sub>2</sub> 的优先吸附,从而抑制析氢竞争反应,提高目标产物氨的选择性<sup>[12]</sup>.

在确定 Fe-N-C 催化剂具有优异的 NO<sub>2</sub>RR 活性后,选取 -0.6 V vs RHE 作为电解电位,连续 20 次循环测试评价 Fe-N-C 催化剂的催化稳定性.如图 4(d)所

示,在所有 20 次测试过程中,产氨法拉第效率几乎保持不变,仍接近 100%,且氨产率也无明显下降,维持在 6 mg/(h · cm<sup>2</sup>)左右,上述结果表明 Fe-N-C 催化剂催化 NO<sub>2</sub>RR 具有十分优异的催化稳定性.此外,如图 4(e)所示,进行连续 20 次循环测试后 Fe-N-C 催化剂仍保持最初的多孔褶皱形貌,未观察到 Fe 物种的脱出团聚,表明该 Fe-N-C 催化剂还具有出色的结构稳定性.



(a)N-C 载体和 Fe-N-C 催化剂的 NO<sub>2</sub>RR LSV 曲线;(b)不同电位条件下的氨法拉第效率;(c)不同电位条件下的氨产率;(d)Fe-N-C 催化剂在 -0.6 V vs RHE 下的稳定性测试;(e)Fe-N-C 催化剂在 20 次循环测试后的 TEM 图.

图 4 N-C 载体和 Fe-N-C 催化剂催化 NO<sub>2</sub>RR 的性能

Fig. 4 The catalytic performance of N-C carrier and Fe-N-C catalyst toward NO<sub>2</sub>RR

### 3 结论

本研究以二氧化硅为硬模板,2,6-二氨基吡啶为碳氮源,硝酸铁为金属前驱体,并基于“热解-刻蚀”策略制备了 Fe-N-C 催化剂,结合 XRD、STEM、比表面积等系列表征确定了 Fe 物种在催化剂表面呈现高度分散特征,并进一步结合 HAADF-STEM、XPS、XAFS 等原子级分辨表征技术,揭示了 Fe 物种是以单原子形式存在,且微观配位环境以 Fe-N<sub>4</sub> 结构存在. NO<sub>2</sub>RR 测试结果表明,Fe-N-C 催化剂具有十分优异的产氨法拉第效率,在 -0.2 ~ -0.6 V vs RHE 电位区间内接近 100%;而氨产率在 -1.0 V vs RHE 时达到最大,为 8.4 mg/(h · cm<sup>2</sup>).进一步的循环稳定性测试显示,Fe-N-C 催化剂具有出色的催化稳定性,在

所有 20 次测试过程中,产氨法拉第效率和氨产率几乎没有衰减.稳定性测试后的 TEM 表征显示其仍保持最初的多孔褶皱形貌,未观察到明显的 Fe 颗粒,证实了该 Fe-N-C 催化剂在电催化 NO<sub>2</sub>RR 中的强结构稳定性.该 Fe-N-C 催化剂的高活性可能来源于对 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的显著吸附,并进一步促进活性氢参与脱氧加氢过程.本研究所制备的 Fe-N-C 单原子催化剂对 NO<sub>2</sub>RR 制氨具有优异的电催化活性,可为后续合成氨的活性中心设计提供指导方向.

### 参考文献:

[1] LEE H K, KOH C S L, LEE Y H, et al. Favoring the unfavored: selective electrochemical nitrogen fixation using a reticular chemistry approach[J]. Science Advances, 2018, 4(3): eaar3208.

- [2] FOSTER S L, BAKOVIC S I P, DUDA R D, et al. Catalysts for nitrogen reduction to ammonia[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(7):490-500.
- [3] KOJIMA Y, YAMAGUCHI M. Ammonia as a hydrogen energy carrier [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(54):22832-22839.
- [4] WU A J, YANG J, XU B, et al. Direct ammonia synthesis from the air via gliding arc plasma integrated with single atom electrocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 299:120667.
- [5] TANG C, QIAO S Z. How to explore ambient electrocatalytic nitrogen reduction reliably and insightfully[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12):3166-3180.
- [6] WANG S Y, ICHIHARA F, PANG H, et al. Nitrogen fixation reaction derived from nanostructured catalytic materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(50):1803309.
- [7] MARTÍN A J, PÉREZ-RAMÍREZ J. Heading to distributed electrocatalytic conversion of small abundant molecules into fuels, chemicals, and fertilizers [J]. *Joule*, 2019, 3(11):2602-2621.
- [8] CHOI C, BACK S, KIM N Y, et al. Suppression of hydrogen evolution reaction in electrochemical N<sub>2</sub> reduction using single-atom catalysts: a computational guideline[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(8):7517-7525.
- [9] LI M L, XIE Y M, SONG J T, et al. Ammonia electrosynthesis on carbon-supported metal single-atom catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, 60:42-67.
- [10] LI L Q, TANG C, CUI X Y, et al. Efficient nitrogen fixation to ammonia through integration of plasma oxidation with electrocatalytic reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(25):14131-14137.
- [11] SUN J, ALAM D, DAIYAN R, et al. A hybrid plasma electrocatalytic process for sustainable ammonia production[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(2):865-872.
- [12] DU W Y, ZHANG Y, CHEN K, et al. Mo single-atom catalyst boosts nitrite electroreduction for ammonia synthesis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 424:138875.
- [13] LIU L Y, XIAO T, FU H Y, et al. Construction and identification of highly active single-atom Fe<sub>1</sub>-NC catalytic site for electrocatalytic nitrate reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323:122181.
- [14] YANG X F, WANG A Q, QIAO B T, et al. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(8):1740-1748.
- [15] ZHU T H, CHEN Q S, LIAO P, et al. Single-atom Cu catalysts for enhanced electrocatalytic nitrate reduction with significant alleviation of nitrite production [J]. *Small*, 2020, 16(49):2004526.
- [16] JIANG Y, YANG J, LI M L, et al. Unveiling the activity tendency of well-defined metal-N<sub>4</sub> sites for electrocatalytic nitrate reduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, 59:195-203.
- [17] ZHANG Y Z, ZHENG H, ZHOU K J, et al. Conjugated coordination polymer as a new platform for efficient and selective electroreduction of nitrate into ammonia[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(10):2209855.
- [18] YANG J, QI H F, LI A Q, et al. Potential-driven restructuring of Cu single atoms to nanoparticles for boosting the electrochemical reduction of nitrate to ammonia[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(27):12062-12071.
- [19] LIU Q, WEN G L, ZHAO D L, et al. Nitrite reduction over Ag nanoarray electrocatalyst for ammonia synthesis [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623:513-519.
- [20] XIANG J Q, ZHAO H Y, CHEN K, et al. Electrocatalytic nitrite reduction to ammonia on an Rh single-atom catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 659:432-438.
- [21] WU Z Y, KARAMAD M, YONG X, et al. Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst[J]. *Nature Communications*, 2021, 12:2870.
- [22] GUO Y X, STROKA J R, KANDEMIR B, et al. Cobalt metalloprotein electrocatalyst for the selective reduction of nitrite to ammonium [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(49):16888-16892.
- [23] CHENG Y, ZHAO S Y, JOHANNESSEN B, et al. Atomically dispersed transition metals on carbon nanotubes with ultrahigh loading for selective electrochemical carbon dioxide reduction[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(13):1706287.
- [24] WEI W, SHI X M, GAO P, et al. Well-elaborated, mechanochemically synthesized Fe-TPP@ZIF precursors (Fe-TPP = tetraphenylporphine iron) to atomically dispersed iron-nitrogen species for oxygen reduction reaction and Zn-air batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 52:29-37.
- [25] CHO Y H, JUNG N, KANG Y S, et al. Improved mass transfer using a pore former in cathode catalyst layer in the direct methanol fuel cell[J]. *International Journal of*

- Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11969-11974.
- [26] ZHOU D, ZHANG L L, LIU X Y, et al. Tuning the coordination environment of single-atom catalyst M-N-C towards selective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. Nano Research, 2022, 15(1): 519-527.
- [27] YANG J, LIU W G, XU M Q, et al. Dynamic behavior of single-atom catalysts in electrocatalysis; identification of Cu-N<sub>3</sub> as an active site for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(36): 14530-14539.
- [28] FEI H L, DONG J C, FENG Y X, et al. General synthesis and definitive structural identification of MN<sub>4</sub>C<sub>4</sub> single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(1): 63-72.
- [29] MARSHALL-ROTH T, LIBRETTO N J, WROBEL A T, et al. A pyridinic Fe-N<sub>4</sub> macrocycle models the active sites in Fe/N-doped carbon electrocatalysts[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 5283.
- [30] ZHAO H Y, XIANG J Q, SUN Z Y, et al. Electro-reduction of nitrite to ammonia over a cobalt single-atom catalyst [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 2783-2789.
- [31] ZHANG X, WANG Y T, WANG Y B, et al. Recent advances in electrocatalytic nitrite reduction [J]. Chemical Communications, 2022, 58(17): 2777-2778.
- [32] WAN X, LIU X F, LI Y C, et al. Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. Nature Catalysis, 2019, 2: 259-268.
- [33] HE B L, LV P, WU D H, et al. Confinement catalysis of a single atomic vacancy assisted by aliovalent ion doping enabled efficient NO electroreduction to NH<sub>3</sub> [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(36): 18690-18700.
- [34] 黄聪聪, 林莉莉, 李苏华, 等. 关于反馈键理论在小分子活化中的应用的讨论[J]. 大学化学, 2020, 35(7): 88-94.
- [35] WANG F Z, ZHAO H Y, ZHANG G K, et al. Electroreduction of nitrite to ammonia over Ni<sub>1</sub>Ru single-atom alloys[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(3): 2308072.

(责任编辑:曾礼娜)

[上接第 127 页]

- [28] ROMÁN-PÉREZ G, SOLER J M. Efficient implementation of a van der Waals density functional; application to double-wall carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2009, 103(9): 096102.
- [29] ÁSGEIRSSON V, BIRGISSON B O, BJORNSSON R, et al. Nudged elastic band method for molecular reactions using energy-weighted springs combined with eigenvector following[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2021, 17(8): 4929-4945.
- [30] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 113(22): 9978-9985.
- [31] HORIUTI I, POLANYI M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts [J]. Transactions of the Faraday Society, 1934, 30: 1164-1172.
- [32] HAMMER B, NØRSKOV J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [J]. Surface Science, 1995, 343(3): 211-220.
- [33] 孙强, 谢建军, 张涛. H<sub>2</sub> 在 Ni, Pd 与 Cu 表面的解离吸附 [J]. 物理学报, 1995, 44(11): 1805-1813.
- [34] HAMMER B, NØRSKOV J K. Theoretical surface science and catalysis: calculations and concepts [M] // Advances in catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2000: 71-129.
- [35] ZHANG Y N, LI S, SUN C, et al. Understanding and modifying the scaling relations for ammonia synthesis on dilute metal alloys; from single-atom alloys to dimer alloys[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(15): 9201-9212.
- [36] SAIDI W A, SHADID W, VESER G. Optimization of high-entropy alloy catalyst for ammonia decomposition and ammonia synthesis[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(21): 5185-5192.
- [37] LUO M C, GUO S J. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(11): 17059.
- [38] WANG H T, XU S C, TSAI C, et al. Direct and continuous strain control of catalysts with tunable battery electrode materials [J]. Science, 2016, 354(6315): 1031-1036.

(责任编辑:曾礼娜)