

原子级铁锚定氮掺杂石墨烯的双功能氧电催化性能

汪加辉¹, 刘晶晶¹, 邱毅¹, 王永霞¹, 崔香枝²

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050)

摘要: 随着对高效环保储能系统需求的日益增长, 锌空电池因其高能量密度、低成本及环境友好等特性, 成为极具前景的能源存储装置。然而, 空气阴极上缓慢的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)动力学制约了电池性能的进一步提升, 故开发高性能、低成本的双功能氧电催化剂具有重要意义。本研究通过球磨辅助热解法, 制备了 Fe 单原子/团簇锚定石墨烯杂化催化剂(Fe-N/Gra)。通过调控前驱体金属酞菁与石墨烯的比例, 获得了系列 Fe-N/Gra 材料, 并考察了其双功能氧电催化性能。研究表明, 不同金属酞菁前驱体负载量对催化剂性能具有较大的影响。当酞菁铁负载量为 0.02 g 时, 所得催化剂 Fe-N/Gra-0.02 展现出最佳的 ORR 和 OER 催化活性: 其 ORR 半波电位高达 0.911 V, OER 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位为 610 mV。以该催化剂作为空气电极组装的可充式锌空电池, 最大功率密度达 315 mW·cm⁻², 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下可稳定放电 210 h。Fe-N/Gra-0.02 良好的双功能氧电催化活性主要归因于原子级分散 Fe-N_x 活性位点和载体石墨烯的高导电性, 另外高负载量催化剂中活性位点的团聚不利于展现其高效催化活性。本研究为高性能非贵金属双功能催化剂的可控制备及锌空电池的应用提供了实验依据。

关键词: 铁锚定氮掺杂石墨烯; 单原子/团簇; 氧还原反应; 析氧反应; 锌空电池

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)06-0814-09

Bifunctional Oxygen Electrocatalytic Performance of Atomically Dispersed Fe Anchored on N-doped Graphene

WANG Jiahui¹, LIU Jingjing¹, QIU Yi¹, WANG Yongxia¹, CUI Xiangzhi²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: With the growing demand for efficient and environmental-friendly energy storage systems, zinc-air batteries have emerged as highly promising energy storage devices due to their high energy density, low cost, and environmental friendliness. The oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER), which suffer from sluggish kinetics, are critical factors limiting battery performance. Therefore, the development of

收稿日期: 2025-12-30; 收到修改稿日期: 2026-02-05; 网络出版日期: 2026-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(52302084); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2232025D-24)

National Natural Science Foundation of China (52302084); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232025D-24)

作者简介: 汪加辉(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: 18962019813@163.com

WANG Jiahui (2001-), male, Master candidate. E-mail: 18962019813@163.com

通信作者: 王永霞, 副教授. E-mail: wyx912@dhru.edu.cn; 崔香枝, 研究员. E-mail: cuixz@mail.sic.ac.cn

WANG Yongxia, associate professor. E-mail: wyx912@dhru.edu.cn;

CUI Xiangzhi, professor. E-mail: cuixz@mail.sic.ac.cn

high-performance and low-cost bifunctional oxygen electrocatalysts is of great significance. In this work, Fe single atoms/clusters anchored graphene hybrid catalysts (Fe-N/Gra) were prepared *via* a ball-milling assisted pyrolysis method. A series of Fe-N/Gra catalysts were obtained by adjusting the mass ratio of the metal phthalocyanine precursor to graphene, and their bifunctional oxygen electrocatalytic performances were systematically investigated. The results demonstrate that the loading amount of different metal phthalocyanine precursors exerts a significant influence on the catalytic performance of the catalysts. When the loading amount of iron phthalocyanine was 0.02 g, the resulting Fe-N/Gra-0.02 catalyst exhibited the optimal bifunctional catalytic activity for ORR and OER. The ORR half-wave potential reached as high as 0.911 V, and the OER overpotential was 610 mV at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The rechargeable zinc-air batteries assembled with this catalyst as the air electrode achieved a maximum power density of $315 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ and could sustain stable discharge for 210 h at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. The excellent bifunctional oxygen catalytic activity of Fe-N/Gra-0.02 is mainly attributed to the atomically dispersed Fe-N_x active sites and the high electrical conductivity of graphene support. In addition, the agglomeration of active sites in the catalysts with excessive loading amounts is detrimental to the manifestation of their high-efficiency catalytic activity. This work provides an experimental basis for the controllable preparation of high-performance non-noble metal bifunctional oxygen catalysts and their practical applications in rechargeable zinc-air batteries.

Key words: iron-anchored nitrogen-doped graphene; single-atom/cluster; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; Zn-air battery

随着对高效环保储能系统需求的日益增长, 锌空电池凭借高能量密度、低成本及环境友好等显著优势, 已成为极具发展潜力的储能技术与装置之一^[1]。然而, 其充电性能、功率密度和能量效率等方面的不足阻碍了大规模应用, 其中空气阴极的 ORR 和 OER 动力学缓慢是关键制约因素。目前, 高效的双功能氧催化剂仍主要依赖于贵金属(如 Pt、Ir 等)^[2-4], 但这类材料往往表现出不平衡的 ORR/OER 催化性能。因此, 开发高性能、低成本的非贵金属催化剂具有重要意义^[5-6]。

金属-氮-碳催化剂因催化活性高、稳定性好而成为研究热点体系^[7-8]。以碳基为载体可有效降低成本, 并通过金属氮掺杂形成独特的金属-氮配位活性位点, 从而展示出巨大潜力^[9-10]。金属酞菁因其出色的稳定性及催化活性, 在 4 电子 ORR 及锌空电池中逐步获得应用^[11]。例如, 酞菁铁(FePc)的空腔结构, 可形成原子级分散的 Fe-N₄ 活性位点, 被证实是高效的 4 电子 ORR/OER 活性中心^[12-13]。

截至目前, 研究人员已构筑了系列金属酞菁与碳基材料复合的杂化催化剂, 研究重点集中于结构设计及活性位点调控, 以提升其双功能氧催化活性。Chen 等^[14]通过 FePc 分子与 O₂ 等离子体处理的乙炔黑基底表面含氧基团配位, 发现轴向 Fe-O 电子局域化可提高 ORR 活性。Chen 等^[15]以富勒烯为载体, 首次揭示了 FePc 分子与本征碳缺陷间的强相

互作用可提高单原子 Fe-N₄ 位点的本征 ORR 活性。Zhang 等^[16]制备的 FePc 类催化剂表现出优异的 ORR 性能, 其塔菲尔斜率为 $41 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 半波电位为 0.94 V, 在 0.9 V 下的动力学电流密度为 $25.39 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 构筑的可充式锌空电池(ZAB)最大功率密度为 $230 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Ting 等^[17]制备的 f-Fe₁Co₁/CNT 空气阴极材料在 0.1 mol/L KOH 溶液中表现出优异的双功能氧电催化活性, 其 ORR 半波电位为 0.88 V, OER 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为 321 mV。Shu 等^[18]开发的 CoCNTs/PNAs 催化剂的 ORR 半波电位达 0.925 V, OER 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为 310 mV, 以其组装的电池最大功率密度达 $371.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 稳定时间超过 2000 h。然而, 碳基非贵金属催化剂仍存在合成过程相对复杂、规模化制备受限, 催化活性位点分布不均等问题^[19]。因此, 开发并构筑高性能双功能 ORR/OER 催化剂、设计规模化催化剂制备策略, 对推动高效催化剂工程化应用及可充式锌空电池产业化发展至关重要。

本研究旨在通过可规模化的方法构筑高性能非贵金属碳基双功能氧电催化剂, 重点探究 FePc 在石墨烯基体上的负载量对 ORR 和 OER 性能的调控规律。采用球磨辅助热解工艺, 成功制备了易规模化合成且具有良好双功能氧催化活性的 Fe 单原子/团簇锚定 N 掺杂石墨烯基催化剂(Fe-N/Gra), 并以 Fe-N/Gra-0.02 催化剂作为阴极组装可充式锌空电池。

1 实验方法

1.1 试剂

实验所用主要材料: 石墨烯(苏州碳丰科技有限公司)、硼酸(麦克林公司)、酞菁铁(上海泰坦科技有限公司)、碳纸(国药集团化学试剂有限公司)、锌板(恒泽科研金属材料有限公司)、Pt/C(庄信万丰)。实验所用耗材: 乙醇、异丙醇、甲醇、Nafion、氢氧化钾、抗坏血酸, 均购自麦克林公司。

1.2 材料制备

通过文献调研发现, 采用酞菁铁与石墨烯制备性能优异的双功能催化剂, 其负载量及制备方式对催化性能具有显著影响, 所以在此基础上进一步开展设计创新^[20-21]。为了对比参考与性能分析, 实验制备了多组样品。首先, 精确称量 0.01、0.02、0.05 g 酞菁铁粉末分别与 0.1 g 石墨烯原料均匀混合, 加入 40 mL 去离子水作为分散介质, 在烧杯中充分搅拌形成混合浆料。随后, 将浆料转移至 KE-0.4 L 型行星式球磨机的专用球磨罐中, 以 400 r/min 的转速球磨 2 h, 利用机械剪切、撞击及研磨作用促进酞菁铁与石墨烯的均匀分散与界面结合。接着, 将球磨后的浆料快速转移至冷冻干燥机中, 在真空低温环境下持续干燥 36 h, 彻底脱除体系中的水分, 得到干燥蓬松的酞菁铁/石墨烯复合前驱体, 按酞菁铁粉末添加量分别命名为 Gra-0.01、Gra-0.02 和 Gra-0.05。最后将前驱体置于管式炉中, 在惰性气氛(Ar)下进行原位热解: 以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C 并保温 2 h, 自然冷却后获得最终催化剂样品, 分别命名为 Fe-N/Gra-0.01、Fe-N/Gra-0.02 和 Fe-N/Gra-0.05。真空保存样品待测。

1.3 电化学测试与表征

选用 CHI760D 型电化学工作站测试电化学性能, 工作电极为涂覆催化剂的玻璃碳电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝作为对电极, 三者构成三电极体系^[22]。

首先, 准确称量 2.8 g 氢氧化钾, 用容量瓶定容至 500 mL 得到 0.1 mol/L KOH 溶液, 超声 30 min 后倒入三口电解池中通氧 30 min 作为电解液。然后, 称量 2 mg 制备样品, 放入小号玻璃样品瓶中, 用移液枪取 400 μ L 异丙醇和 100 μ L 0.5%(质量分数) Nafion, 超声处理 30 min 使其均匀分散, 作为待测电极墨水。测试前, 保证工作电极干净且表面光滑。取 9.8 μ L 墨水涂覆在工作电极表面, 待室温晾干后用于测试。在均匀通氧情况下, 分别以 400、625、900、1225、1600、2025、2500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的电极转速

测试 ORR 性能; ORR 测试结束后, 停止通氧, 保持 1600 r/min 的转速测试 OER 性能。此外, 在停止通氧与电极旋转的条件下, 进行电化学阻抗谱(EIS)测试^[23-24]。随后保存测试数据。

采用透射电子显微镜(TEM)观察催化剂的微观形貌与结构; 采用 X 射线衍射仪(D/MAX-2550, XRD)分析催化剂的物相组成与晶体结构; 采用拉曼光谱仪(Renishaw 1000)分析催化剂中碳基组分(如石墨烯)的石墨化程度、缺陷密度以及相关官能团信息, 光源为 Ar 离子激光; 采用能谱仪(EDS)对元素分布进行分析; 采用球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)分析催化剂表面的元素组成、元素化学态及化学键信息^[25]。

2 结果与讨论

2.1 材料制备分析

采用球磨辅助热解法, 以酞菁铁和石墨烯为前驱体制备了原子级铁锚定氮掺杂石墨烯(Fe-N/Gra)催化剂, 具体流程如图 1 所示。该制备工艺通过“混合-球磨-发生原位锚定-热解”的链式调控, 实现了 Fe-N/Gra 催化剂结构与性能的协同优化。原料混合为酞菁铁与石墨烯提供初步接触和预分散基础; 球磨过程则利用机械力促进酞菁铁的分子级分散, 同时在石墨烯表面精准引入结构缺陷; 原位锚定阶段则借助石墨烯缺陷位点将 Fe/N 前驱体(酞菁铁)预固定, 从而有效抑制热处理过程中的团聚; 最终通过 600 °C 热解促使酞菁铁分解, 并与石墨烯缺陷配位形成高度分散的 Fe-N_x活性位点(单原子/团簇), 同时优化了石墨烯的石墨化程度以适配电子传输需求。该工艺通过各环节的联合调控, 成功构建了石墨烯缺陷稳定锚定 Fe-N_x活性位点的结构, 为催化剂优异的双功能氧电催化性能提供了关键支撑, 也

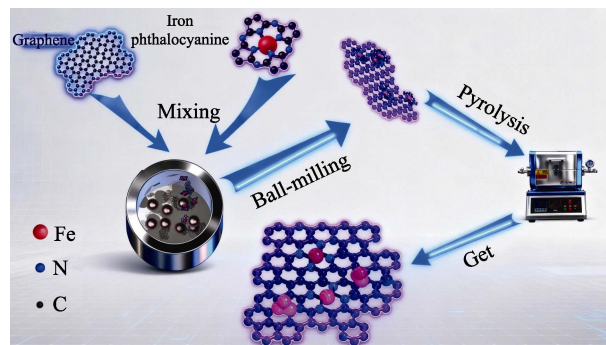


图 1 Fe-N/Gra 催化剂工艺制备图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for Fe-N/Gra catalysts

验证了该制备工艺在单原子/团簇 Fe-N/Gra 催化剂结构调控和规模化制备方面的可靠性。

2.2 材料表征结果

采用 TEM 对所制备的 Fe-N/Gra-0.02 催化剂的形貌进行分析, 如图 2(a)所示。样品呈现典型的石墨烯半透明层状结构, 具有超大比表面积, 为球磨过程中负载酞菁铁前驱体提供了充足位点。此外, 未发现明显的颗粒物团聚现象, 表明热解后催化剂中的金属物种并非以金属或者金属化合物纳米颗粒形式存在。为进一步探究金属 Fe 元素的存在形式, 对样品 Fe-N/Gra-0.02 进行了 AC-TEM 观察和分析(图 2(b))。结果显示催化剂中 Fe 主要以单原子和团簇形式存在, 并在石墨烯基底上均匀分散。相应的元素面分析结果(图 2(c))也证实 Fe 和 N 元素在石墨烯表面均匀分布。上述结果表明, 采用球磨辅助

热解法可以成功制备原子级的 Fe-N/Gra 催化剂, 球磨引入的结构缺陷有利于高效均匀锚定酞菁铁衍生的 Fe 和 N, 该结构特征将对双功能氧电催化反应具有促进作用。

利用 XRD 对催化剂微观结构进行分析, 如图 2(d)所示。三种催化剂均在 $2\theta=26.3^\circ$ 附近出现明显的衍射峰, 对应石墨烯的(002)晶面。随着酞菁铁负载量增加, 该衍射峰有所增强, 而位于 $2\theta=42.6^\circ$ 处的面内衍射峰相对减弱, 表明酞菁铁前驱体用量对衍生催化剂的结构有一定调控作用。此外, XRD 图谱中未出现明显的 Fe 或其化合物特征衍射峰, 证明 Fe 以原子级形式高度分散于石墨烯载体中, 这与 TEM 和 AC-TEM 结果一致。拉曼光谱是表征碳基材料结构和物性的分析技术, 其中 G 峰($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$)源于 sp^2 杂化碳的面内伸缩振动, 反映材料的石墨化

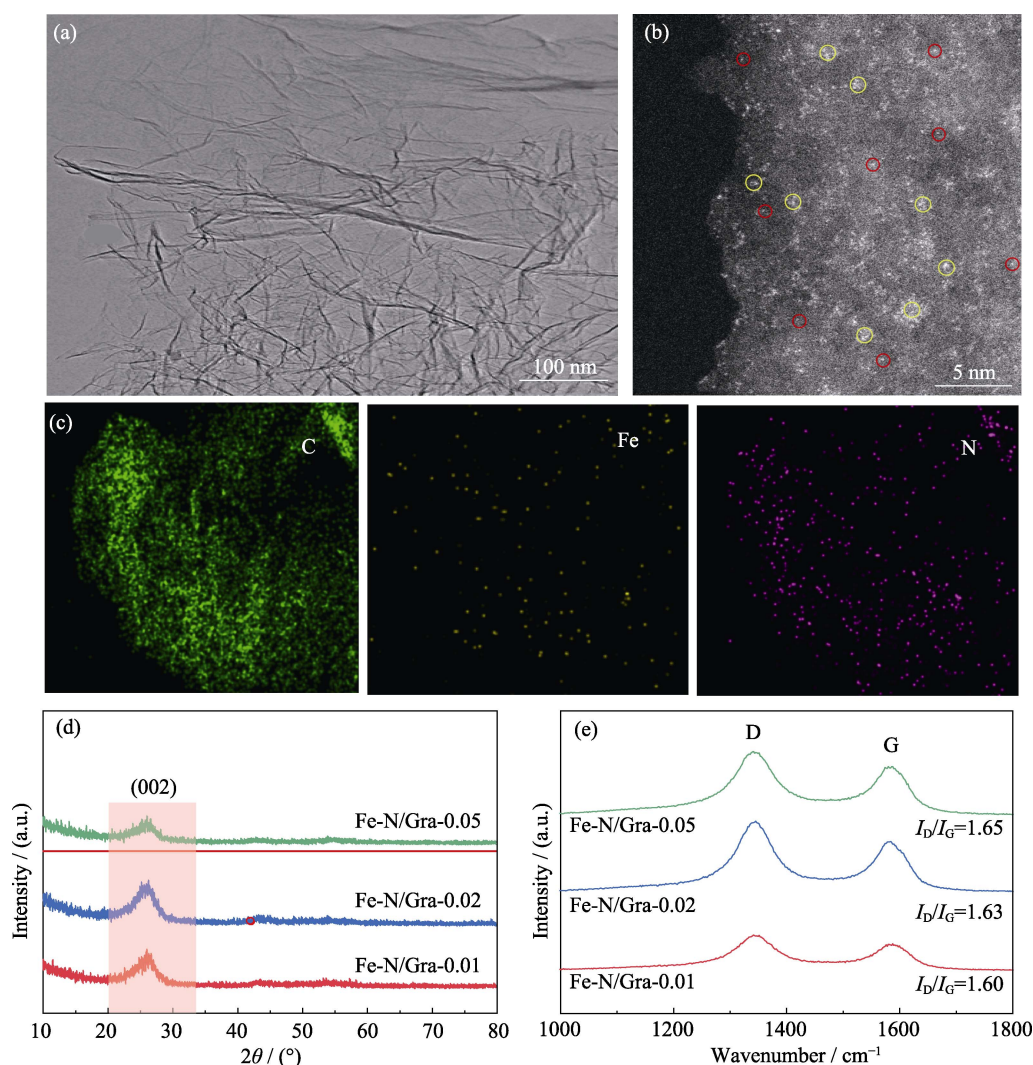


图 2 Fe-N/Gra 催化剂的物理表征

Fig. 2 Physical characterization of the synthesized Fe-N/Gra catalysts

(a) TEM image of Fe-N/Gra-0.02; (b) AC-TEM image of Fe-N/Gra-0.02; (c) Elemental mappings of Fe-N/Gra-0.02; (d) XRD patterns and (e) Raman spectra of Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings after carbonization

程度和有序性; D 峰($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$)由六元环的呼吸振动产生, 与缺陷、边缘或无序结构直接相关。两者的强度比(I_D/I_G)常用于评估石墨烯的缺陷密度。本研究制备的催化剂的拉曼光谱如图 2(e)所示, 对比不同样品的 I_D/I_G 发现, 随着酞菁铁前驱体用量增加, I_D/I_G 逐渐增大, 说明前驱体用量较大的催化剂具有更多的结构缺陷。缺陷增多一方面可能增加金属活性位点数量, 另一方面也可能降低石墨烯基体的导电性, 两者均会对催化剂的 ORR 及 OER 产生重要影响。

借助 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂表面元素的化学价态进行分析, 如图 3(a)所示。通过高斯拟合发现, C1s 光谱主要在结合能 284.8、286.0 和 288.2 eV 处出现三个峰, 分别归属于 C=C、C-C 和 C-N。其中, C-N 特征峰的出现表明氮原子已成功掺入石墨烯基体。N1s 光谱(图 3(b))可拟合为 399.0、400.8 和 401.7 eV 三个特征峰, 分别归属于吡啉氮、吡咯氮和石墨氮, 其中吡啉氮和石墨氮有利于提升催化剂的 ORR 和 OER 性能。对比不同催化剂中氮物种的存在形式可知, Fe-N/Gra-0.01 具有最高的吡啉氮和石墨氮含量(图 3(c)), 这为其良好的催化性能提供了结构基础。拟合 Fe2p 光谱(图 3(d))发现 Fe

物种主要以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 形式存在, 且 Fe-N/Gra-0.02 中 Fe^{2+} 的相对含量更高。 Fe^{2+} 的 d 电子构型更易与含氧中间体形成适度吸附, 促进 O-O 键断裂, 从而有利于 ORR 反应的进行^[26]。

2.3 电化学结果分析

采用旋转圆盘电极评估 Fe-N/Gra 催化剂的 ORR 和 OER 催化性能。图 4(a)为三种 Fe-N/Gra 催化剂的线性扫描伏安(LSV)曲线。相对于其他两种催化剂而言, Fe-N/Gra-0.02 表现出最高的半波电位(0.911 V)。通过拟合得到 ORR 的塔菲尔斜率(图 4(b)), Fe-N/Gra-0.02 为 $62\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 说明其 ORR 反应动力学速度较快。当酞菁铁前驱体负载量超过一定值时, ORR 性能出现下降趋势。经过 3000 次循环伏安测试后, Fe-N/Gra-0.02 仍表现出良好的 ORR 催化活性(图 4(c))。催化剂 OER 的 LSV 曲线如图 4(d)所示, 随着酞菁铁前驱体负载量的增加, OER 活性逐渐提升; 不同负载量催化剂的 OER 起始电位接近, 但 Fe-N/Gra-0.02 催化剂在电位高于 1.8 V 后电流密度迅速上升, 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为 610 mV。高活性 OER 材料可提升电池能量效率。由 OER 的塔菲尔斜率(图 4(e))可以看出, Fe-N/Gra-0.02 的塔菲尔斜率为 $166\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 表明

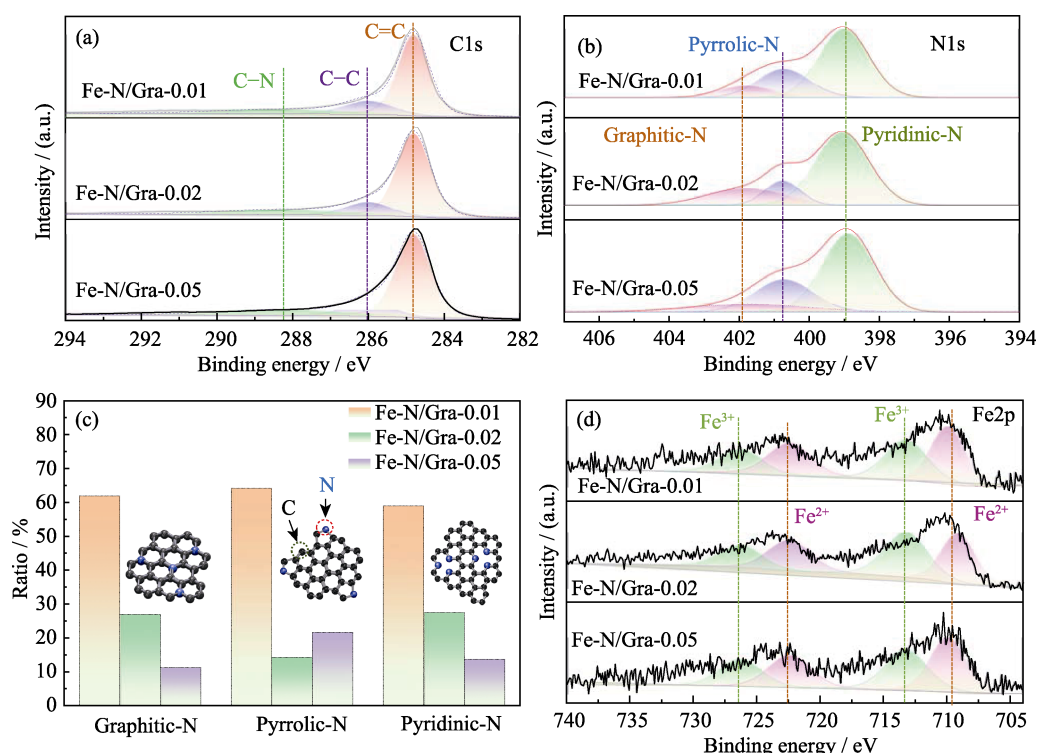
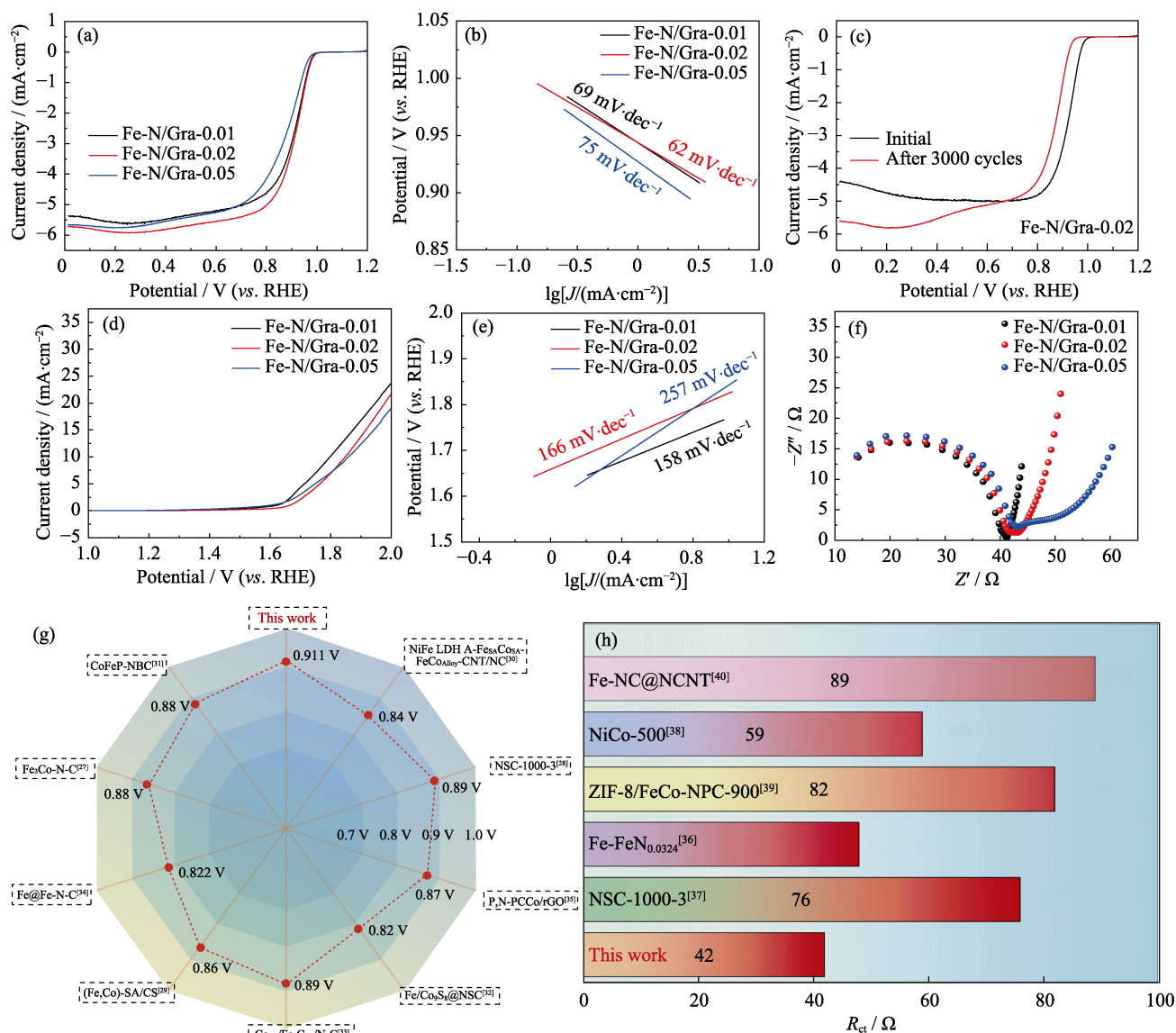


图 3 Fe-N/Gra 催化剂中碳、氮和铁元素的 XPS 拟合分析

Fig. 3 XPS peak-fitting analyses of C, N, and Fe compositions in Fe-N/Gra catalysts
(a, b, d) High-resolution XPS spectra of C1s, N1s, and Fe2p for Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings;
(c) Comparison of the contents of pyridinic-N, pyrrolic-N, and graphitic-N for Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings. Colorful figures are available on website

图4 Fe-N/Gra 催化剂的电化学性能分析(0.1 mol·L⁻¹ KOH)Fig. 4 Electrochemical performance characterization of Fe-N/Gra catalysts (0.1 mol·L⁻¹ KOH)

- (a) LSV curves of Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings in O₂-saturated 0.1 mol/L KOH electrolyte at a rotation speed of 1600 r/min; (b) Tafel slopes derived from ORR; (c) LSV curves of Fe-N/Gra-0.02 before and after 3000 cycles; (d) OER curves of Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings; (e) Tafel slopes derived from OER; (f) EIS spectra of Fe-N/Gra catalysts with different Fe loadings; (g) Comparative graph of half-wave potentials for different catalysts and the catalyst in this study^[27-35]; (h) Comparison of charge transfer resistance for different catalysts^[36-40]. Colorful figures are available on website

其具有较快的 OER 动力学反应速度。EIS 结果(图 4(f))显示,当负载量超过临界值后,电荷转移电阻迅速增加,当负载量为 0.02 g 时半圆直径(R_t)接近最小,说明其电荷转移速度最快。通过以上分析,Fe-N/Gra-0.02 表现出最佳的 ORR 和 OER 综合性能,这主要归因于 N 掺杂带来的大量吡啶氮、石墨氮以及原子级分散的 Fe²⁺活性位点之间的高效协同作用。对比已报道的其他非贵金属催化剂^[27-35],Fe-N/Gra-0.02 的 ORR 半波电位具有明显优势(图 4(g)),说明其具有良好的 ORR 催化活性。此外,Fe-N/Gra-0.02 的电荷转移阻抗较小(图 4(h))^[36-40]也

说明其具有较低电子传输能力,更有利于催化反应的进行。

2.4 锌空电池性能

以所制备材料为空气电极催化剂,预处理的 Zn 片为阳极,6 mol·L⁻¹ KOH 为电解质(未添加 ZnO 等添加剂),组装了锌空电池(图 5(a)),并借助电化学工作站和蓝电系统考察电池性能。电池的极化曲线如图 5(b)所示,电压随电流密度的增加而降低,在低电流密度区间电压下降较为缓慢,说明活性极化较小;在高电流密度区间电压下降加快,这主要受欧姆极化和浓度极化影响。功率密度随着电流密度

升高先增大后减小, Fe-N/Gra-0.02 组装的锌空电池的最大功率密度高达 $315 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 5(c)为 Fe-N/Gra-0.02 催化剂在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的恒流放电曲线, 由此可以看出 Fe-N/Gra-0.02 可稳定放电长达 210 h, 表明该催化剂可以长时间保持高效的 ORR 催化活性且活性位点不易缺失和失活。图 5(d)为 Fe-N/Gra-0.02 催化剂组装的锌空电池在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的充放电稳定性测试结果。结合基线漂移校正与原位周期性扰动测试, Fe-N/Gra-0.02 催化剂在 300 h 的长周期循环中充放电电压平稳, 说明该催化剂具有长充放电循环寿命和优异的双功能稳定性。对比已报道的在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中的类似非贵金属催化剂

组装的锌空电池功率密度(图 5(e))^[27, 30-34, 41-42], Fe-N/Gra-0.02 组装的电池在功率密度方面更具优势。

通过以上分析, Fe-N/Gra-0.02 具有最佳的 ORR/OER 双功能催化性能, 以其组装的锌空电池表现出高功率密度、长放电时间和良好的充放电稳定性。其中, 良好的催化性能主要源于催化剂丰富的活性位点、N 物种引入的吡啶氮/石墨氮以及原子级分散 Fe^{2+} 物种的协同作用(图 5(f))。在锌空电池中, Fe 以 Fe-N_x 配位结构作为阴极双功能催化剂核心活性位点, 通过 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}$ 可逆价态循环实现电子转移与反应物种活化且自身不被消耗。放电阶段 (ORR), Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 并活化 O_2 形成 $^*\text{OOH}$ 中间体, $^*\text{OOH}$ 还原的同时 Fe^{3+} 同步还原为 Fe^{2+} , 生成 OH^-

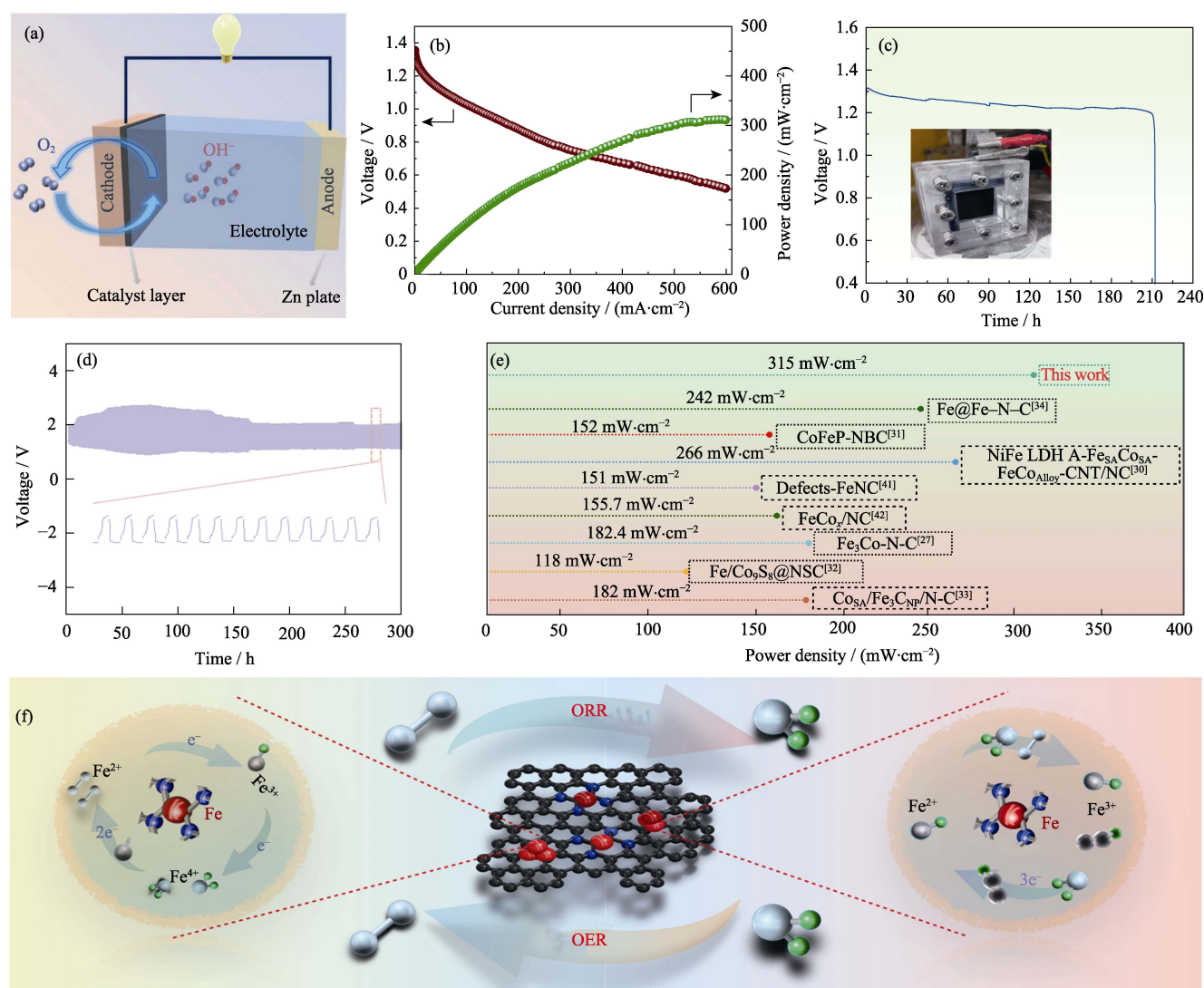


图 5 锌空电池性能测试及反应机理示意图

Fig. 5 Performance tests of Zn-air battery and schematic illustration of reaction mechanism

- (a) Schematic diagram of self-assembled Zn-air battery; (b) Polarization curves of the Zn-air battery assembled with Fe-N/Gra-0.02; (c) Discharge performance test of Fe-N/Gra-0.02 at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (d) Long-term charge-discharge cycling stability test; (e) Comparative bar chart of apparent current density for different electrocatalysts^[27, 30-34, 41-42]; (f) Schematic diagram of valence state changes for Fe^{2+} and Fe^{3+} in battery reactions

脱离位点,完成 ORR 催化循环(价态循环: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$);充电阶段(OER), Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 并吸附 OH^- 形成 $^*\text{OH}$ 中间体, Fe^{3+} 进一步氧化为 Fe^{4+} , $^*\text{OH}$ 聚合为 $^*\text{O}$ 中间体,两个 Fe^{4+} - $^*\text{O}$ 结合生成 O_2 , Fe^{4+} 还原为 Fe^{2+} ,完成 OER 催化循环(价态循环: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}$)。整个过程中的价态循环持续活化 O_2/OH^- ,是锌空电池阴极高效稳定运行的关键^[43-44]。

3 结论

本研究采用球磨辅助热解法,以酞菁铁为铁源和氮源制备了系列单原子/团簇 Fe-N/Gra 催化剂。其中 Fe-N/Gra-0.02 表现出最佳的双功能氧电催化活性和锌空电池性能。球磨工艺实现了 Fe、N 组分与石墨烯均匀混合,为 Fe 的原子级分散奠定基础。同时,高温热解过程进一步提升了石墨烯的石墨化程度,促进了电子传输,并诱导形成稳定的 Fe-N_x 配位结构,使 Fe 以单原子/团簇形式锚定在 N 掺杂石墨烯表面,从而构建出高密度的催化活性位点。电化学测试表明,该催化剂表现出良好的 ORR 和 OER 催化活性,ORR 半波电位高达 0.911 V。以其作为阴极组装的锌空电池功率密度可达 315 mW·cm⁻²,在 10 mA·cm⁻² 电流密度下能够稳定充放电 210 h。本研究使用的球磨辅助热解工艺具有操作简单、易批量制备的优势,可有效调控单原子/团簇锚定状态,为非贵金属双功能催化剂规模化制备提供了可行路径。

参考文献:

- [1] ZHANG W W, WANG Y, LI Y C, *et al.* First-principles calculations insight into non-noble-metal bifunctional electrocatalysts for zinc-air batteries. *Applied Energy*, 2025, **391**: 125925.
- [2] WENG X L, LIU P P, ZHANG Y P, *et al.* A novel porous electronic conducting ceramics loaded with silver nano particles as cathode for zinc-air batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(8): 854.
- [3] MA L T, ZHI C Y. Fe, N doped 2D porous carbon bifunctional catalyst for zinc-air battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(1): 103.
- [4] LV Q, LI M P, LI X D, *et al.* Introducing hydroxyl groups to tailor the d-band center of Ir atom through side anchoring for boosted ORR and HER. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, **90**(3): 144.
- [5] 张铭,马林昊,彭锐,等. ORR/OER 高效二维双功能电催化剂 Cu₂@C₂N 的第一性原理研究. *北京工业大学学报*, 2025, **51**(10): 1153.
- [6] HUANG H H, LI W, HU C C, *et al.* Role of bonding filling on HER/OER/ORR multifunctional catalytic activity in transition-metals-doped PdPX (X=S, Se, Te). *Rare Metals*, 2024, **43**(10): 5126.
- [7] 刘扬,张靖佳,王红霞,等. M(M=Fe,Co,Mn)-N-C 催化剂用于燃料电池的氧化还原反应. *电池工业*, 2021, **25**(6): 308.
- [8] FAN Z C, WAN H, YU H, *et al.* Rational design of Fe-M-N-C based dual-atom catalysts for oxygen reduction electrocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **54**(11): 56.
- [9] 张小玉,薛冬萍,杜宇,等. MOF 衍生碳基电催化剂限域催化 O₂ 还原和 CO₂ 还原反应. *高等学校化学学报*, 2022, **43**(3): 12.
- [10] 张洁兰,邱晨曦,陈丹,等. 氮掺杂 Pt-Co 合金催化剂的制备及其氧还原性能. *工业催化*, 2023, **31**(6): 34.
- [11] CHANG W J, ZHOU X H, SUN Y S N, *et al.* Effect of support materials and loading levels on the CO oxidation performance of Sn-CuMnO_x catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, **13**(6): 119151.
- [12] LIU L, ZHAO X Y, DING G F, *et al.* Fe₃N sites anchored reduced graphene oxide activate peroxymonosulfate via singlet oxygen dominated process: performance and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **470**: 143820.
- [13] WU Y, CHEN J L, LIU J, *et al.* Iron phthalocyanine coupled with Co-N_x sites in carbon nanostraws for Zn-air batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **503**: 158343.
- [14] CHEN K J, LIU K, AN P D, *et al.* Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction. *Nature Communications*, 2020, **11**: 4173.
- [15] CHEN J R, WANG M J, CHEN L H, *et al.* Intrinsic defect-rich carbon-supported iron phthalocyanine as beyond-Pt oxygen reduction catalysts for zinc-air batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2024, **5**: 2300498.
- [16] ZHANG H, ZHANG Z K, ZHANG C, *et al.* Highly dispersed ultrasmall iron phthalocyanine molecule clusters confined by mesopore-rich N-doped hollow carbon nanospheres for efficient oxygen reduction reaction and Zn-air battery. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **469**: 143996.
- [17] TING Y C, CHENG C C, LIN S H, *et al.* Synergistic Fe and Co binary single atoms based air cathodes for high performance and ultra-stable Zn-air batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **67**: 103286.
- [18] SHU X X, CHEN Q W, YANG M M, *et al.* Tuning Co-catalytic sites in hierarchical porous N-doped carbon for high-performance rechargeable and flexible Zn-air battery. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**: 2202871.
- [19] TAO S H, XIANG S M, YU Q Y, *et al.* Regulating electron region of central Fe atom in iron phthalocyanine by N, S-doped carbon nanofibers as efficient oxygen reduction catalysts for high-performance Zn-air battery. *Carbon*, 2024, **220**: 118893.
- [20] GAO M, LIU J, YE G, *et al.* Molecular iron phthalocyanine catalysts on morphology-engineered graphene towards the oxygen reduction reaction. *Science China Materials*, 2023, **66**(10): 2774.
- [21] 樊聪聪,郭岩琪,杜灿,等. 多孔石墨烯基酞菁铁复合物的制备及其电催化氧还原性能研究. *辽宁化工*, 2020, **49**(5): 3.
- [22] LI Y P, LI Z F, SUN C Z, *et al.* Closely packed planar polyphthalocyanine iron/hierarchical three-dimensional graphene as an oxygen electrocatalyst for the ORR and OER, and zinc-air batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5**(20): 5216.
- [23] 王延杰. 双功能金属氧化物催化剂的制备与电化学性能测试. 桂林: 桂林理工大学硕士学位论文, 2024.
- [24] 闫雪绒. 新型燃料电池催化剂的制备及电化学性能测试研究. 太原: 山西大学硕士学位论文, 2023.
- [25] 朱广奇. 单原子 ORR 催化剂 M-N-C 的设计及制备技术研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2019.
- [26] JI X X, WANG H F, HU P J. First principles study of Fenton reaction catalyzed by FeOCl: reaction mechanism and location of active site. *Rare Metals*, 2019, **38**(8): 783.
- [27] DU Y, CHEN W, SHI Z, *et al.* In situ alloying strategy constructed

- Fe₃Co-N-C electrocatalysts with designed 1D/3D hierarchical networks for rechargeable zinc-air battery. *InfoMat*, 2025, **7**(9): e70032.
- [28] LI W M, ZHONG M X, CHEN X J, *et al.* Hierarchical amorphous bimetallic sulfide nanosheets supported on Co-C nanofibers to synergistically boost water electrolysis. *Science China Materials*, 2023, **66**(6): 2235.
- [29] JOSE V, HU H, EDISON E, *et al.* Modulation of single atomic Co and Fe sites on hollow carbon nanospheres as oxygen electrodes for rechargeable Zn-air batteries. *Small Methods*, 2020, **5**: 2000751.
- [30] HONG W X, WANG W H, CHANG Y H, *et al.* A Ni-Fe layered double hydroxide anchored FeCo nanoalloys and Fe-Co dual single-atom electrocatalysts for rechargeable and flexible zinc-air and aluminum-air batteries. *Nano Energy*, 2024, **121**: 109236.
- [31] ZHANG P X, LIU S L, ZHOU J J, *et al.* Co-adjusting d-band center of Fe to accelerate proton coupling for efficient oxygen electrocatalysis. *Small*, 2024, **20**: 2307662.
- [32] LEI X F, LI W J, SUN K J, *et al.* Fe doped Co₉S₈ nanoparticles embedded in N, S co-doped porous carbon as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries. *Electrochimica Acta*, 2024, **476**: 143767.
- [33] LAI C X, ZHANG L, CHEN W X, *et al.* MOF-derived Co single atoms anchored on Fe₃C-decorated carbon nanosheets for stable zinc-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, **13**(46): 39944.
- [34] AHMED Z, AKULA S, KOZLOVA J, *et al.* Hybrid high-performance oxygen reduction reaction Fe-N-C electrocatalyst for anion exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **62**: 849.
- [35] ZHAO W H, GONG J, YAN Y, *et al.* Metal-organic-framework-derived Co nanoparticles embedded in P, N-dual-doped porous carbon/rGO catalyst for water splitting and oxygen reduction. *ChemNanoMat*, 2024, **8**(9): 2400073.
- [36] LI Y Y, WU X M, YE X, *et al.* Efficient electrocatalyst with multi Fe-based phase interfaces for oxygen reduction reaction in metal-air batteries. *Journal of Power Sources*, 2025, **662**: 238723.
- [37] ZHANG L Y, CUI C X, LI J. Carbon materials co-doped with nitrogen and sulfur for highly efficient catalytic activity in oxygen reduction and evolution. *International Journal of Electrochemical Science*, 2024, **19**(5): 100516.
- [38] LI M Q, XIANG Y, LI P, *et al.* Binary metal sulfide nanoparticles as a bifunctional electrocatalyst for durable Zn-air batteries. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, **8**(7): 3575.
- [39] QU X X, LI S X, WU Y P, *et al.* Dual-metal ORR catalyst with amorphous porous structure for high-performance zinc-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1032**: 181201.
- [40] SHEN Y, HE S Q, ZHUANG Y Y, *et al.* Polypyrrole template-assisted synthesis of tubular Fe-NC nanostructure-based electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction in rechargeable zinc-air battery. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, **6**(18): 16873.
- [41] YANG K Z, XU C, GUO P P, *et al.* Creating defects in the active site of Fe-N-C catalyst promotes catalytic performance for oxygen reduction reaction. *ChemNanoMat*, 2023, **9**(8): e202300138.
- [42] WANG J Y, ZHANG T N, HE S, *et al.* FeCo₅/nitrogen doped carbon as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for Zn-air batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, **965**: 118369.
- [43] ZHANG Y D, HE Y, LI J, *et al.* Understanding the mechanism of Fe-N-C catalyst oxygen reduction reaction performance enhancement: the impact of iron valence state and nitrogen content. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(12): 18275.
- [44] ZHANG Y M, XIAO Q, WANG J, *et al.* Electrocatalysis-dependent dynamic surface reconstruction of redox couples for bifunctional electrocatalysts. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **376**: 125468.