

分类号:

学 号: 20222007046

密级:

单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



Fe 基双原子催化剂的制备及其电催化性能的研究

学 位 申 请

郭江龙

指 导 教 师

王卫教授

刘庆华副教授

申请学位门类级别

理学硕士

学科、专业名称

化学

研 究 方 向

电催化

所 在 学 院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025 年 5 月

分类号:

学号: 20222007046

密级:

单位代码: 10759

石河子大学

硕士学位论文



Fe 基双原子催化剂的制备及其电催化性能的研究

学位申请

郭江龙

指导教师

王卫教授

刘庆华副教授

申请学位门类级别

理学硕士

学科、专业名称

化学

研究方向

电催化

所在学院

化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025 年 5 月

**Preparation of Fe-based dual-atom catalysts and study of their
electrocatalytic properties**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Natural Science

By

Jianglong Guo

(Electrocatalysis)

Dissertation Supervisor:

Prof. Wei Wang, Assoc. Prof. Qinghua Liu

May, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所提交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：

郭江龙

时间：2025 年 5 月 28 日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：

郭江龙

时间：2025 年 5 月 28 日

导师签名：

王卫

时间：2025 年 5 月 28 日

摘要

锌-空气电池 (zinc-air battery) 因理论能量密度高、安全性高、成本低、高环保等优点而成为新型电化学储能器件的理想选择。利用高效的电催化剂降低氧还原反应 (ORR) 和析氧反应 (OER) 过程的反应壁垒是提升锌-空气电池工作效率的关键。贵金属催化剂 Pt/C 或 RuO₂、IrO₂ 已成为 ORR 或 OER 的基准催化剂。但其资源稀缺、价格昂贵、稳定性差, 阻碍了其未来的大规模应用, 因此迫切找到经济高效的替代材料。作为单原子催化剂 (SACs) 的延伸, 双原子催化剂 (DACs) 不仅具有高的原子利用率, 还具有更高的催化位点负载和可调控的活性位点构型, 这有望进一步提高 ORR 和 OER 的催化性能, 并成为锌-空气电池阴极催化剂的有力候选材料。其中过渡金属 (Fe、Co、Ni、Cu 等) 资源丰富, 并且 TM-N_x 结构具有优秀的 ORR 和 OER 活性。因此在众多原子型分散的催化剂中过渡金属-氮-碳类的双原子催化剂 (TM-N-C DAC) 被广泛研究。本文通过高温热解法将不同的过渡金属原子对 (Fe-Cu 和 Fe-Co) 锚定在氮掺杂碳材料上构建 DACs。研究了 Fe-Cu DAC 和 Fe-Co DAC 的氧电催化性能, 并将其应用在锌-空气电池中, 主要研究成果如下:

(1) 由于孤立的活性位点, SACs 在含有多种中间体和反应途径的氧电催化过程中往往不尽人意。为了解决这种问题, 提高原子级催化剂的氧电催化活性, 通过高温热解和酸洗法制备了一种 B 掺杂的 Fe-Cu/NC (Fe-Cu-B/NC) 作为氧电催化剂。AC-HAADF-STEM、EELS 和 XAFS 技术证明了 Fe-Cu-B/NC 以 Fe-Cu 双原子形式存在。经 B 和 Cu 优化的 Fe-Cu-B DAC 在碱性介质中表现出更优异的 ORR ($E_{1/2}=0.84\text{ V}$) 和 OER ($\eta_{10}=450\text{ mV}$) 活性。原位同步辐射红外光谱 (SR-IR) 和原位电化学阻抗谱 (EIS) 表明在 ORR 过程中 Fe-Cu 双原子之间的相互作用优化了反应中间体在活性位点上的吸附构型和吸附强度, 从而增强 ORR 动力学活性。鉴于 Fe-Cu-B/NC 良好的 ORR/OER 双功能活性, 以该催化剂组装的锌-空气电池表现出 1.44 V 的开路电压、53.36 mW cm⁻² 的峰值功率密度和 573.02 mAh g⁻¹ (J=10 mA cm⁻²) 的比容量。

(2) 催化剂中双原子活性位点之间的相互作用将会极大提升氧电催化活性, 但催化剂本身的多孔结构对催化性能的影响同样重要。在此工作中, 利用一种经济、环保的水凝胶作为金属前体和介孔模板, 通过一步高温热解法制备出具有微孔/介孔耦合的 Fe-Co 催化剂 (HP/FeCo-NC)。HRTEM 和 XAFS 技术共同表明 HP/FeCo-NC 为金属原子分散型催化剂。N₂ 吸附/解析测试和电化学测试表明介孔结构更多的 HP/FeCo-NC 具有更优异的 ORR ($E_{1/2}=0.865\text{ V}$) 和 OER ($\eta_{10}=410\text{ mV}$) 活性, 这源自于更多的介孔结构允许物质更快速地接触催化剂内部的活性位点, 促进了反应过程中的质量传递速率。同时, 原位 SR-IR 表明双原子之间的相互作用有利于 O-O 键的断裂, 从而加速 ORR 过程。HP/FeCo-NC 作为液态锌-空气电池的阴极材料具有 1.48 V 的开路电压、153.5 mW cm⁻² 的峰值功率密度和 612.31 mAh g⁻¹ 的高比容量 (J=10 mA cm⁻²)。

关键词: 双原子催化剂; 氧还原反应; 析氧反应; 锌-空气电池

Abstract

Zinc-air batteries (ZABs) are ideal for new electrochemical energy storage devices because of their high theoretical energy density, high safety, low cost, and high environmental friendliness. Reducing the reaction barriers of the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) processes by utilizing efficient electrocatalysts is the key to improving the efficiency of zinc-air batteries. Precious metal catalysts, such as Pt/C, RuO₂, and IrO₂ have become benchmark catalysts for the ORR or OER. However, its scarce resources, high price and poor stability hinder its future large-scale application, so it is urgent to find cost-effective alternative materials. As an extension of single-atom catalysts (SACs), dual-atom catalysts (DACs) not only have high atom utilization, but also higher catalytic site loading and tunable active site configurations, which are expected to further improve the catalytic performance of the ORR and OER, and to be a strong candidate as a catalyst for the cathode of zinc-air batteries. Among them, transition metals (Fe, Co, Ni, Cu, etc.) are abundant, and TM-N_x has excellent ORR and OER activities. Therefore, among the many atomically dispersed catalysts transition metal-nitrogen-carbon class of dual-atom catalysts (TM-N-C DAC) has been widely studied. In this thesis, different pairs of transition metal atoms (Fe-Cu and Fe-Co) are anchored to nitrogen-doped carbon materials to construct DACs by high-temperature pyrolysis. The oxygen electrocatalytic properties of Fe-Cu DAC and Fe-Co DAC were investigated and applied in zinc-air batteries, and the main research results are as follows:

(1) Due to isolated active sites, SACs are often unsatisfactory in oxygen electrocatalysis containing multiple intermediates and reaction pathways. In order to solve this problem and improve the oxygen electrocatalytic activity of atomic-level catalysts, we prepared a B-doped Fe-Cu/NC (Fe-Cu-B/NC) as an oxygen electrocatalyst by high-temperature pyrolysis and acid-washing method. AC-HAADF-STEM, EELS and XAFS techniques proved the existence of Fe-Cu-B/NC in the form of Fe-Cu diatom. The Fe-Cu-B DAC introduced via B and Cu showed superior ORR ($E_{1/2}=0.84$ V) and OER ($\eta_{10}=450$ mV) activities in alkaline media. In situ synchrotron infrared spectroscopy (SR-IR) and in situ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicated that the interaction between Fe-Cu diatoms during the ORR process optimized the adsorption configurations and adsorption strengths of the reaction intermediates on the active sites, thus enhancing the ORR kinetic activity. Given the good ORR/OER bifunctional activity of Fe-Cu-B/NC, the zinc-air battery assembled with this catalyst exhibited an open-circuit voltage of 1.44 V, a peak power density of 53.36 mW cm⁻² and a specific capacity of 573.02 mAh g⁻¹ (J=10 mA cm⁻²).

(2) The interaction between the diatomic active sites greatly enhances its oxygen electrocatalytic activity, but the porous structure of the catalyst itself is equally important in influencing the catalytic performance. In

this work, we utilized an economical and environmentally friendly hydrogel as a metal precursor and mesoporous template to prepare Fe-Co catalysts with microporous/mesoporous coupling (HP/FeCo-NC) by a one-step high-temperature pyrolysis method. HRTEM and XAFS techniques together indicate that HP/FeCo-NC is an atomically dispersed catalyst. BET tests and electrochemical tests showed that HP/FeCo-NC with more mesoporous structure had superior ORR ($E_{1/2}=0.865$ V) and OER ($\eta_{10}=410$ mV) activities, which stemmed from the fact that the more mesoporous structure allowed substances to reach the active sites inside the catalyst faster, facilitating the mass transfer rate during the reaction. Meanwhile, in situ SR-IR indicated that the interactions between the diatoms favored the breaking of O-O bonds, thus accelerating the ORR process. HP/FeCo-NC as a cathode material for liquid zinc-air batteries has an open-circuit voltage of 1.48 V, a peak power density of 153.5 mW cm⁻², and a high specific capacity of 612.31 mAh g⁻¹ (J=10 mA cm⁻²).

Key words: dual-atom catalyst; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; zinc-air battery

目 录

摘 要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 氧还原反应 (ORR).....	1
1.3 析氧反应 (OER).....	2
1.4 锌-空气电池.....	3
1.5 双原子催化剂的概述.....	4
1.5.1 双原子催化剂的定义及分类.....	4
1.5.2 双原子催化剂的合成方法.....	5
1.5.3 双原子催化剂的表征.....	6
1.6 双原子催化剂在氧电催化反应的研究进展.....	8
1.6.1 双原子催化剂通过激发协同效应增强氧电催化性能.....	8
1.6.2 双原子催化剂通过构建非对称配位环境增强氧电催化性能.....	9
1.6.3 双原子催化剂通过调控原子对间距增强氧电催化性能.....	10
1.7 本工作的研究意义及内容.....	11
第 2 章 实验材料设备及测试方法.....	13
2.1 实验试剂与仪器.....	13
2.2 催化剂的表征方法.....	14
2.3 催化剂电催化性能测试.....	14
2.3.1 样品的 ORR 性能测试.....	14
2.3.2 样品的 OER 性能测试.....	15
2.3.3 Tafel 斜率.....	15
2.3.4 电化学活性表面积.....	15
2.3.5 电化学阻抗.....	16
2.3.6 稳定性测试.....	16
2.4 锌-空气电池性能测试.....	16
第 3 章 B 掺杂的 Fe-Cu DAC 的制备及其电催化性能的研究.....	17
3.1 引言.....	17
3.2 催化剂的制备.....	18

3.2.1 Fe-Cu-B/NC 催化剂的制备	18
3.2.2 Fe-B/NC 催化剂的制备	18
3.2.3 Fe-Cu/NC 催化剂的制备	18
3.2.4 不同退火温度下 Fe-Cu-B/NC 催化剂的制备	19
3.3 结构分析与讨论	19
3.4 催化剂的电催化性能测试	26
3.4.1 催化剂的 ORR 性能测试	26
3.4.2 催化剂的 ORR 反应机理	29
3.4.3 不同退火温度下 Fe-Cu-B/NC 的 ORR 性能测试	30
3.4.4 催化剂的 OER 性能测试	33
3.4.5 催化剂的双功能活性测试	34
3.4.6 锌-空气电池测试	35
3.5 本章小结	36
第 4 章 微孔/介孔耦合的 Fe-Co DAC 的制备及其电催化性能的研究	37
4.1 引言	37
4.2 催化剂的制备	38
4.2.1 HP/FeCo-NC-2 的合成	38
4.2.2 HP/FeCo-NC-1 的合成	38
4.2.3 HP/Fe-NC-2 的合成	39
4.2.4 HP/Co-NC-2 的合成	39
4.2.5 不同投料比例的 HP/FeCo-NC-2 的合成	39
4.2.6 不同投料量的 HP/FeCo-NC-2 的合成	39
4.3 结构分析与讨论	39
4.4 催化剂的电催化性能测试	47
4.4.1 催化剂的 ORR 性能测试	47
4.4.2 不同投料比例的 HP/FeCo-NC-2 的 ORR 性能测试	51
4.4.3 不同投料量的 HP/FeCo-NC-2 的 ORR 性能测试	52
4.4.4 催化剂的 ORR 反应机理	53
4.4.5 催化剂的 OER 性能测试	53
4.4.6 催化剂的双功能活性测试	54
4.4.7 锌-空气电池测试	55
4.5 本章小结	56
第 5 章 结论与展望	57
5.1 结论	57

5.2 展望.....	57
参考文献.....	59
致谢.....	71

第 1 章 绪论

1.1 引言

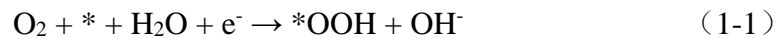
随着时代和科技的发展，人们对零碳排放的电动汽车和电子产品的需求不断增长。基于上述问题，使得高效可持续的能量转换和存储装置受到了极大的关注^[1, 2]。在各类储能与转换装置中，锌-空气电池（zinc-air battery）因具有理论能量密度高、成本低、储量大、安全环保等优点而在众多的电化学储能装置中脱颖而出。其中锌-空气电池的充放电效率取决于其空气阴极处发生的氧还原反应（ORR）和析氧反应（OER）^[3]。因此使用高效的电催化剂降低 ORR 和 OER 过程中的能量壁垒是提升锌-空气电池实际应用效率的关键。目前市面上的 ORR 电催化剂以 Pt 基材料为主，而 OER 电催化剂则以 Ru、Ir 等材料为主。由于这类金属昂贵的价格、资源的稀缺和易中毒的性质阻碍了其未来的大规模应用^[4]。因此，开发出低成本、高活性以及耐久性好的电催化剂是锌-空气电池发展的必经之路。

1.2 氧还原反应（ORR）

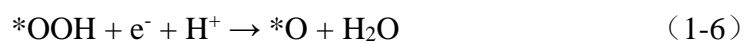
ORR 是能源转化技术（锌-空气电池）中必不可少的反应，ORR 在阴极可能以两种不同的途径发生。第一种是氧气（O₂）被完全还原生成水（H₂O）的四电子途径。第二种则是 O₂ 被不完全还原生成过氧化氢（H₂O₂）的二电子途径。其中不同还原路径的反应式如下所示：

四电子还原路径：

碱性电解质溶液中：



酸性电解质溶液中：



二电子还原路径:

碱性电解质溶液中:



酸性电解质溶液中:



*代表催化剂的活性位点。

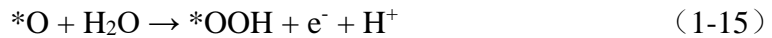
从反应机理上讲, ORR 的反应路径是不同氧中间体的演化和电子/质子的转移过程。具体的反应路径取决于 O_2 在活性位点上的吸附强度。若催化剂的活性位点对 O_2 的吸附作用较强, 则会削弱氧中间体中 O-O 键的作用力, 使 O-O 键容易断裂。相反, 若催化剂中的活性位点对 O_2 的吸附作用过弱, 氧中间体中的 O-O 键将不易断裂, 从而使得 O_2 无法被完全还原并按照两电子的还原途径生成 H_2O_2 , 而 H_2O_2 的还原需要克服额外的能量壁垒。如此一来, 将会极大地降低能量转换效率。并且, 未还原的 H_2O_2 会分解成自由基对催化剂的活性位点进行攻击, 从而极大影响整个反应的耐久性。因此绝大多数能量转化装置倾向于 ORR 进行四电子反应生成 H_2O 的反应途径^[5, 6]。

从上述 ORR 的反应机理中可以发现, ORR 过程极其复杂。反应具有四电子路径、二电子路径以及四电子和二电子混合路径。目前已有大量实验和理论研究探索 ORR 的电催化机理, 并提出了 ORR 过程中氧中间体的两种可能吸附模型: 桥式吸附模型(bridge model)和侧向吸附模型(side-on model)。当氧分子以桥式吸附模型吸附在活性位点上时, 有利于 O-O 键的直接断裂从而加快 ORR 反应动力学活性^[7]。当氧分子以侧向吸附模型吸附在活性位点上时, 往往会形成*OOH。而*OOH 的裂解作为 ORR 过程中的速率决速步骤, 其裂解需要更高的能量驱动, 这不可避免地降低了其反应的动力学活性^[8]。

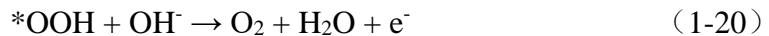
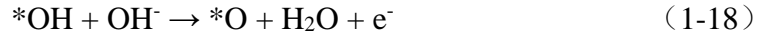
1.3 析氧反应 (OER)

同 ORR 一样, OER 作为能源转换装置的重要反应也备受关注。OER 是一种复杂的四电子转移过程, 由于 O-H 键的断裂和 O-O 键的形成需要高额的能量, 所以需要电催化剂降低 OER 过程中的高额动力学壁垒(使 OER 的实际电位大于理论电势 1.23 V)。目前为止, OER 的反应机理并未完全确认。但被研究广泛的两种 OER 机理分别为吸附物演化机理(AEM)和晶格氧介导机理(LOM)^[9, 10]。其中 AEM 反应机理被普遍接受, 并且 AEM 适用于大多数催化剂(如金属氧化物和金属氢氧化物), 其涉及的反应中间体在活性位点上的吸附和解吸过程如下所示:

酸性电解质溶液中:



碱性电解质溶液中:



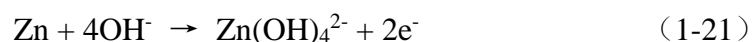
*代表催化剂的活性位点。

1.4 锌-空气电池

锌-空气电池自 1869 年首次报道后, 因高额的理论能量密度和低成本便引起了广泛的关注和储能研究的热潮^[4, 11]。图 1-1 为锌-空气电池的结构示意图, 其主要由双功能催化剂 (ORR/OER) 的空气电极、金属锌 (Zn) 电极、离子交换膜和碱性电解液 (通常选用 KOH, 因为其离子导电性出色、O₂ 扩散系数高以及粘度低) 四部分组成。其中决定电池容量的 Zn 电极 (通常使用纯 Zn 作为活性物质) 表现出高活性、高效的充电容量和多次充电/放电的循环稳定性。电解液将会影响充放电反应中的离子迁移速率, 而离子迁移速率会影响电池离子的电阻率。阳极放电过程为: $\text{Zn} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 此过程为外部电路向空气电极释放两个电子。值得注意的是, 当 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的浓度达到饱和时, 它会分解成 ZnO, 从而在 Zn 电极表面形成钝化层, 以防止进一步放电。而由此产生的产物 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 ZnO 在碱性电解质中高度可溶, 又会抑制电极表面钝化。同时, 放电过程时将来自空气的 O₂ 由气体扩散层移动到阴极催化剂的表面, 在阴极催化剂的表面 O₂ 还原为 OH⁻。锌-空气电池的充电过程与放电过程相反, 充电时电解质中的 OH⁻ 迁移到阴极的催化边界表面, 转化为 O₂ 的同时释放电子, 电子再通过外部电路达到 Zn 电极与 ZnO 反应, 还原为 Zn 后完成充电过程^[12-14]。电池充放电的反应机理如下所示:

放电过程:

阳极:



阴极:



总反应:



充电过程:

阳极:



阴极:



总反应:

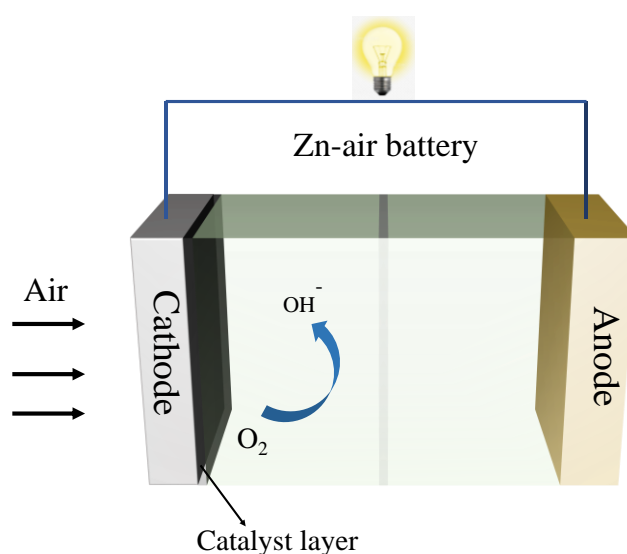


图 1-1 锌-空气电池的结构示意图

Figure 1-1 Schematic structure of a zinc-air battery

1.5 双原子催化剂的概述

1.5.1 双原子催化剂的定义及分类

单原子催化剂(SACs)自 2011 年首次在催化领域提出来以后,因其高原子利用率、独特的电子结构和均匀分布的活性中心,在催化领域内掀起了一股研究热潮^[15]。SACs 是将金属以原子形式高度分散到载体(如氧化物、碳材料等)上,形成金属与非金属(如氮、氧等)配位的结构。因 SACs 在降低成本和提高资源利用率等方面具有显著优势使得它在催化反应中具有取代贵金属催化剂的潜力。作为 SACs 的衍生材料,双原子催化剂(DACs)中的金属同样以原子形式分散,并且具有更多的金属位点负载量,以及更灵活地调节金属位点的配位环境,使得催化反应机理更加丰富^[16,17]。根据金属的配位环境

和结构特征，现有研究可以将 DACs 分为以下四类：1.同源双单原子位点催化剂（指成对的两个原子为一种原子并且彼此之间并无成键），2.非均相双单原子位点催化剂（成对的两个原子为不同原子，它们之间并不成键），3.同源双核簇催化剂（指成对的两个原子为一种原子彼此之间会金属成键），4.非均相双核簇催化剂（指成对的两个原子为不同原子彼此之间会金属成键）^[18, 19]。

1.5.2 双原子催化剂的合成方法

由于双位点的多操控性，使得 DACs 的制备比 SACs 的制备更具挑战性。若相邻原子位点之间的距离过远会削弱它们之间的相互作用；相聚太近金属原子易团聚。除此之外，金属原子与载体配位的强度过弱、高表面吉布斯自由能以及原子不可控的动力学都会使得 DACs 在热解过程中非常不稳定^[18, 20]。受到上述问题的阻碍，探索有效的制备策略克服这些困难，是制备 DACs 的首要任务。而设计双原子位点的 DACs 的方法已被广泛报道。总的来说，DACs 的制备方法可以分为自底向上和自顶向下两种策略^[21]。每种方法都有其独特的优点或缺点，这也表明不同情况下会有特定的方法制备 DACs。

(1) 自底向上策略：自底向上策略是将金属以原子形式分散到载体上。其传统的制备方法包括：金属有机框架的衍生法、浸渍法、原子层沉积法和离子交换法^[22]。

高温热解金属有机前体制备 DACs 是最常用的方法之一。其中金属有机骨架材料（MOFs）具有高比表面积、结构可调性、金属分散均匀等特点，使得 MOFs 在高温热解后，金属能够自动地与有机配体上的非金属元素 N 或 C 自动配位，从而均匀分散在载体上^[23]。例如 Cao 等人的团队，使用传统的制备方法制备出 Fe-Cu-ZIF-8。充分研磨后，将 Fe-Cu-ZIF-8 在 950°C 的 N₂ 的中热解 3 小时，得到了氮掺杂碳载体上的 Fe-Cu 双原子催化剂（Fe-Cu DAC）^[24]。

浸渍法是制备负载型催化剂常用的方法之一，它能够将金属原子锚定在合适的载体上并对载体上金属原子的组成和分布进行高度控制，因此它也是一种制备 DACs 的有效策略^[25]。该方法的关键在于金属前驱体浓度、浸渍时间和煅烧温度的控制。例如 Jiao 等人的工作采用了两步浸渍和高温煅烧得到了 Fe-Ni DAC。首先使用第一步浸渍法将 Fe³⁺ 均匀的掺杂到 ZIF-8 纳米晶体中。随后将其放入 Ni(NO₃)₂ 溶液中进行第二次浸渍，得到金属均匀分布的 Fe-Ni 前驱体，然后通过高温热解获得 Fe-Ni DACs^[22]。

原子层沉积法通常是利用金属前驱体和载体的气相反应制备催化剂，该方法具有构建特定原子构型的催化剂以及控制不同金属原子之间相互作用力的能力，这些优点反映了原子层沉积法在 DACs 合成中的优势。正如 Lu 课题组的研究成果，使用原子层沉积法制备了一种 Pt-Ni DAC。在 200°C 下先后将 MeCpPtMe₃ 和 NiCp₂ 以气态形式沉积到 C₃N₄ 载体上形成 MeCpPtMe₃+NiCp₂/C₃N₄，最后在 200 °C 下使用 O₃ 去除 MeCpPtMe₃+NiCp₂/C₃N₄ 中的有机配体，形成最终的 Pt₁+Ni₁ DAC^[26]。

离子交换法是一种引入第二金属的常用方法，这为 DACs 的制备提供了新的捷径。例如 Liu 等人的工作，在催化剂的设计中，选择稳定的六方 ABO_3 型钙钛矿 $SrMnO_3$ 作为支撑材料。将 $SrMnO_3$ 的粉末分散在 $IrCl_4$ 溶液中，然后在室温下剧烈搅拌进行阳离子交换反应（通过阳离子交换时间来控制物料的阳离子交换程度）。阳离子交换反应结束后通过离心、洗涤和干燥等步骤成功将 Ir 和 Mn 固定到支撑材料上得到 Ir-Mn 前驱体，将 Ir-Mn 前驱体在空气中进行 400°C 和 5 小时的煅烧后，最终获得 Ir-Mn DACs^[27]。

(2) 自顶向下策略：与自底向上策略不同的是，自顶向下策略从金属形成后，使用额外的能量（例如：热能、动能、化学腐蚀等）进行驱动，以此分散和修饰成对的金属原子，从而使这些原子负载到支撑材料上^[20]。

对于以原子形式分散的金属位点合成方法，传统的球磨法是将金属盐与载体进行机械混合，在球磨过程中给予材料额外的动能使其化学键进行重构^[22]。与其他方法相比，球磨法有望产生公斤级的高产量和均匀性良好的 DACs^[28]。例如 He 等人的研究，通过简单的两步球磨法制备了两种金属以原子形式分散的 Pd_1Ba_1/Al_2O_3 DACs。以 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Pd(acac)_2$ 作为 Ba 和 Pd 的金属前体， Al_2O_3 作为载体。制备过程中，将 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和 Al_2O_3 在玛瑙罐中进行球磨和煅烧，以此获得 Ba/Al_2O_3 SACs。随后将 Ba/Al_2O_3 SACs 和 $Pd(acac)_2$ 进行第二次球磨，然后煅烧获得 Pd_1Ba_1/Al_2O_3 DAC。值得注意的是，此方法没有使用溶剂并且几乎没有重量损失，是一种十分环保、高效的方法^[29]。

原子俘获技术最早是用于 Pt 族金属 (PGMs) SACs 的制备。近些年来，被证明同样适用于 DACs 的制备。这种策略通常利用可还原载体（例如 CeO_2 ）中丰富的氧空位对金属位点的捕获能力。例如 Zhang 团队所做的工作，他们使用原子俘获技术制备了 Pt_1Pd_1/CeO_2 DAC。首先将制备好的 CeO_2 进行还原获得氧空位，然后将 Pt^{4+} 和 Pd^{2+} 加入 CeO_2 溶液中，将 Pt^{4+} 和 Pd^{2+} 与 CeO_2 溶液中的氧空位进行配位得到 Pt-Pd 前驱体，经高温退火后生成了 CeO_2 表面的 Pt 原子和 Pd 原子^[29]。

总体来说，两种制备 DACs 的策略各有优势和局限性。自底向上策略制备的 DACs 原子级精度更高，可控性更强。而自顶向下策略更适合大规模制备，操作更简单。

1.5.3 双原子催化剂的表征

准确的表征 DACs 对活性位点的识别和进一步建立可靠的构效关系起着非常重要的作用。不幸的是，X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 这两种技术只能分析以颗粒存在的催化剂，对于金属原子级催化剂的分析不够充分。因此需要更加精准的表征技术分析 DACs。其中 X 射线光电子能谱 (XPS)、穆斯堡尔谱 (Mössbauer Spectroscopy)、像差校正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (AC-HAADF-STEM) 和 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 技术是表征 DACs 的常用手段^[30-33]。