

石墨烯搭载单原子铁催化剂的研究

陈琼, 张钱友*

(长沙卫生职业学院, 湖南 长沙 410000)

摘要 石墨烯作为一种二维纳米材料, 因其独特的物理化学性质, 在催化剂载体方面展现出巨大潜力, 特别是将单原子铁催化剂与石墨烯结合形成的 Fe@Graphene 复合材料, 在多种化学反应中显示出卓越的催化性能。本文首先介绍了石墨烯和单原子铁催化剂的基本特性, 其次重点分析了 Fe@Graphene 复合材料的合成方法、结构特性及其在催化反应中的应用, 最后讨论了当前研究的挑战与未来的发展方向。

关键词 石墨烯搭载单原子铁; 催化剂; 复合材料

基金项目: 长沙市自然科学基金: 碳载单原子铁 (C-Fe-SACs) 材料催化降解医疗废水的研究, 项目编号: kq2208433。

中图分类号: TQ03

文献标识码: A

文章编号: 2097-3365(2024)02-0001-03

石墨烯作为一种单层碳原子组成的二维材料, 因其优异的导电、热导和力学性能而受到广泛关注。近年来, 研究者发现, 将单原子催化剂与石墨烯结合, 能够极大地提高催化剂的效率和稳定性。单原子催化剂指的是催化活性位点为单个金属原子的催化剂, 相比传统催化剂, 它们具有更高的原子利用率和更优的催化性能^[1]。其中, 铁作为一种丰富、廉价且具有良好的催化性能的金属, 成为研究的热点。在这方面, Fe@Graphene (石墨烯搭载单原子铁的复合材料) 是一个具有代表性的例子。这种复合材料通过将单原子铁 (Fe) 催化剂均匀分散在石墨烯表面, 结合了铁原子的高催化效率和石墨烯的优异物理化学性质。Fe@Graphene 展示了在化学反应中卓越的催化活性, 尤其在提高反应选择性和效率方面表现出色。此外, Fe@Graphene 的稳定性和耐用性也优于传统的催化剂, 这使其在环境处理、能源转换和有机合成等领域具有广泛的应用潜力。

1 石墨烯和单原子铁催化剂的基本特性

1.1 石墨烯的特性

石墨烯, 这种由单层碳原子以蜂窝状排列构成的二维材料, 已经在材料科学界引起了革命性的变化, 主要归功于其独特的物理和化学性质。石墨烯最显著的特点是其厚度仅为单个原子层, 但它却展现出令人惊叹的物理强度。这一特性使得石墨烯成为一种极具吸引力的材料, 尤其是在作为催化剂载体的领域中。石墨烯的高比表面积提供了更多的活性位点, 这对于增强催化效率具有重要意义。此外, 石墨烯的高导电性质极大地增强了其作为电子传输媒介的能力, 这在

那些涉及电化学反应的催化过程中显得尤为关键。^[2] 石墨烯的化学稳定性是其另一个关键特征, 它保证了在各种化学环境下其结构和性能的稳定。同时, 其卓越的机械强度确保了在催化反应中的耐用性和可靠性。因此, 石墨烯已经被广泛研究并应用于多种催化体系中, 其出现不仅为催化科学领域带来了新的可能性, 也带来了前所未有的挑战。这种材料的研究和应用正在不断拓展催化剂的设计和制备边界, 为实现更高效、更具选择性的催化反应提供了新的方向。石墨烯的这些特性, 尤其是其高比表面积和优异的电子传输能力, 使其在催化剂载体研究中占据了核心位置, 为开发新型高效催化剂提供了新的视角。

1.2 单原子铁催化剂的特性

在催化剂的研究领域中, 单原子铁催化剂的出现无疑是一个重要的里程碑。与传统的金属纳米粒子催化剂相比, 单原子铁催化剂由于其独特的结构特性而显示出更加优异的催化活性和选择性。在这种催化剂中, 铁原子以单原子形式存在, 意味着每一个铁原子都直接暴露于反应环境中, 与传统催化剂中部分原子被内嵌或遮蔽的情况形成鲜明对比。这种结构特征使得铁原子的每一个活性位点都可以直接参与到催化反应中, 从而极大地提高了催化剂的原子利用率和反应效率。

此外, 单原子铁催化剂的电子结构也极为独特。由于其单原子特性, 铁原子与载体材料 (如石墨烯) 的相互作用导致了电子结构的重新分布, 这种电子环境的改变对催化过程中的电子转移、能级匹配等方面

*本文通讯作者, E-mail: 15873186675@163.com。

具有重要影响。因此,单原子铁催化剂不仅在催化活性上表现出色,其反应的选择性和特异性也得到了显著提升。在化学反应中,能够实现更加精确的反应路径控制和产品选择性,这对于合成化学、环境处理、能源转换等领域具有深远的意义。

2 Fe@Graphene 复合材料的合成方法和结构特性

2.1 合成方法

Fe@Graphene 复合材料的制备方法是一个关键环节,直接影响着最终产品的质量和性能。在这一领域中,物理吸附、化学吸附和原位生长等方法被广泛应用。这些方法各有特点,但共同的目标是在石墨烯表面均匀分散单原子铁催化剂。

化学气相沉积(CVD)方法是其中的佼佼者,它通过化学反应在高温下将气态的前驱体分解,从而在基底材料上沉积出目标材料。在制备 Fe@Graphene 时,通过精确控制反应条件,如温度、压力和气体流速,可以实现铁原子在石墨烯表面的均匀分散。这种方法的优势在于能够控制沉积材料的厚度和均匀性,同时还能够调整铁原子的密度,从而优化催化剂的性能。

原子层沉积(ALD)技术则提供了另一种制备途径。与 CVD 类似,ALD 也是一种化学气相沉积技术,但它通过分步进行的化学反应,实现原子级别的沉积控制^[3]。在每个循环中,一个化学前驱体被引入并与表面反应,然后通过一种清洗过程去除多余的前驱体,最后引入另一个化学前驱体进行下一步的反应。这种逐层生长的方法能够精确控制材料的组成和结构,尤其适合于单原子催化剂的制备,因为它可以精确控制每个原子的位置。

2.2 结构特性

Fe@Graphene 复合材料的结构特性是其催化性能的关键,这种材料将铁原子与石墨烯结合,创建了一种具有独特物理和化学特性的新型催化剂。为了深入了解这种复合材料的微观结构,科研人员运用了一系列先进的表征技术,包括透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)。这些技术不仅揭示了材料的微观结构,而且对于优化其催化性能提供了关键信息。

透射电子显微镜(TEM)技术在研究 Fe@Graphene 复合材料时发挥了重要作用,TEM 通过高能电子束透射样品,生成的图像能够展现出原子级别的细节。在 Fe@Graphene 的研究中,TEM 技术使科研人员能够直观地观察到铁原子在石墨烯表面的分布情况。单个铁原子甚至铁原子团簇的位置和分布通过 TEM 成像变得清晰可见。这种原子级别的分辨率对于了解催化剂的分散

性和均匀性极其重要。通过观察石墨烯的层状结构和表面缺陷,研究人员可以更好地理解铁原子的分布和催化活性。例如,石墨烯表面的缺陷位可能会成为铁原子的锚定点,从而影响其催化性能。

X 射线光电子能谱(XPS)技术则提供了关于复合材料表面化学状态的深入信息,XPS 通过测量物质表面被 X 射线激发后发射出的光电子的能量来分析化学成分和电子态。在 Fe@Graphene 复合材料的研究中,XPS 能够揭示铁原子的氧化态,以及它们与石墨烯之间的化学键结构。这些信息对于理解催化剂的活性及其在化学反应中的作用机制至关重要。例如,XPS 分析可以确定铁原子是以 Fe^{2+} 还是 Fe^{3+} 的形式存在,以及它们是通过哪种化学键与石墨烯相互作用的。

原子力显微镜(AFM)则为研究 Fe@Graphene 复合材料提供了另一个维度的洞见,AFM 利用一个非常尖锐的探针扫描材料表面,从而生成表面的三维图像。在 Fe@Graphene 的研究中,AFM 可以用来观察石墨烯表面的粗糙度以及铁原子的聚集情况。这种三维形貌的观察使研究者能够在单原子层级上精确地评估铁原子在石墨烯表面的分布情况和密度。这一点对于催化剂的制备和性能优化具有重要意义。通过 AFM,研究人员能够确定铁原子的聚集趋势,从而进一步调整合成方法以达到更好的分散性和催化活性。表面的分布情况和密度对于优化催化剂的制备工艺和提高其催化性能具有重要意义。

3 Fe@Graphene 在催化反应中的应用

3.1 Fe@Graphene 在有机合成反应中的应用

Fe@Graphene 复合材料在有机合成反应中的应用展现了其作为催化剂的卓越性能和多功能性。特别是在有机化学合成的过程中,Fe@Graphene 的应用极大地提高了反应的效率,而且增强了对产物的精准控制,这对于制药和精细化工领域具有特别重要的意义。例如,在涉及氧化和还原的有机反应中,Fe@Graphene 能够作为一个有效的电子转移媒介,加速反应的进程。这一特性使得 Fe@Graphene 在促进某些复杂的有机反应中显示出非凡的能力,特别是那些需要精确控制氧化状态的反应^[4]。在这些过程中,不仅反应速率得到显著提升,同时也能够保持对目标产物的高选择性,这在制药行业中尤为重要,因为许多药物分子的合成需要严格控制化学反应的条件和路径以确保最终产品的纯度和活性。另外,Fe@Graphene 在促进碳-碳键形成的反应中也展示了其优异的性能,这对于构建复杂的有机分子框架至关重要。在有机化学中,碳-碳键的形成是构建复杂分子结构的基础,而 Fe@Graphene 通过

其独特的催化机制,能够有效地催化这类反应,使其在更温和的条件下进行,从而提高了整个合成过程的安全性和环境可持续性。由于铁原子在 Fe@Graphene 材料中展现出高催化活性,以及石墨烯作为载体的高稳定性和大的比表面积,使得这种复合材料在催化碳-碳键形成反应时,能够实现高效率和高选择性。这不仅为合成复杂的有机分子提供了新的可能性,也为寻找更经济、更环保的有机合成路径提供了新的思路。

3.2 Fe@Graphene 在环境处理反应中的应用

在环境污染处理的领域中,Fe@Graphene 复合材料的应用展现了其在解决当今严峻环境问题中的巨大潜力。具体来说,在水体净化方面,Fe@Graphene 已经成为一种高效且可靠的材料,用于去除有害化学物质,包括重金属离子和有机污染物。这种复合材料之所以在水处理领域如此有效,主要得益于其独特的物理和化学属性。其具有的大比表面积为污染物提供了广阔的接触面积,使得污染物更易于被吸附或与催化剂发生反应。而 Fe@Graphene 中单原子铁的存在,则进一步增强了其与污染物的相互作用,使其能有效地催化污染物的分解或转化。例如,在去除水中的重金属污染时,Fe@Graphene 能够有效地吸附并稳定这些污染物,防止它们进一步扩散或对生态环境造成损害。同时,对于有机污染物,如染料、农药等,Fe@Graphene 通过催化氧化反应,将这些难以降解的有机物转化为无害的小分子物质,从而净化水体。在空气净化方面,Fe@Graphene 同样展示了显著的应用前景。随着工业化进程的加快和城市化的发展,空气污染已成为一个全球性的问题,其中二氧化硫、一氧化碳等有害气体的排放尤为严重。Fe@Graphene 在这一方面的应用主要体现在它能有效地催化分解这些有害气体。通过催化氧化反应,Fe@Graphene 能将二氧化硫和一氧化碳等气体转化为无害或危害更小的物质,比如将一氧化碳转化为二氧化碳。这种转化不仅减少了有害气体对环境对人体健康的危害,而且有助于减少温室气体排放,对抗全球变暖。

3.3 Fe@Graphene 在能源转换过程中的应用

在能源科学领域,Fe@Graphene 复合材料作为一种新兴的催化材料,正日益成为可再生能源技术中的关键组成部分,尤其是在太阳能和燃料电池的应用中^[5]。对于太阳能电池,Fe@Graphene 复合材料的应用主要体现在其作为高效的光催化剂的角色,太阳能电池的核心在于将光能转化为电能,而 Fe@Graphene 的高导电性能和优异的光催化活性能显著提高光电转换效率。具体来说,当 Fe@Graphene 用作光催化剂时,它

能够有效地吸收阳光并将其转化为电子和空穴,这些电子和空穴的分离及转移是提高太阳能电池效率的关键。此外,Fe@Graphene 的独特结构还能降低电荷重组率,进一步提高光电转换效率,从而不仅提升了电池的性能,也降低了太阳能电池的制造成本,使之具有更强的经济性和环境友好性。在燃料电池方面,Fe@Graphene 复合材料的应用同样显得极为重要,燃料电池是一种将化学能直接转换为电能的装置,它的工作效率和稳定性在很大程度上取决于电极材料的性能。在这方面,Fe@Graphene 作为电极材料,不仅因其高导电性能提高了电池的整体电化学性能,而且由于单原子铁的存在,显著提升了催化效率。特别是在氧还原反应(ORR)和氢氧化反应(HOR)等关键反应中,Fe@Graphene 能有效催化这些反应的进行,从而增加燃料电池的能源密度并提高其能效比。

4 结语

Fe@Graphene 作为一种新型的单原子催化系统,因其独特的物理化学性质和卓越的催化性能,在化学反应催化领域展现出巨大的应用潜力。Fe@Graphene 的研究还揭示了单原子催化剂与二维纳米材料结合的巨大潜能,为材料科学领域带来新的研究方向。未来,Fe@Graphene 的研究成果也将推动相关科学技术向更高效、环保和可持续发展的方向发展,对人类社会产生深远影响。总之,Fe@Graphene 的未来研究和应用前景令人充满期待,它的发展将是材料科学和催化化学领域中的一个重要里程碑。

参考文献:

- [1] 高曼,刘静静,叶龚兰,等.石墨烯负载分子铁酞菁催化剂的形貌结构调控与氧还原催化应用[J].中国科学:材料科学(英文版),2023,66(10):3865-3874.
- [2] 陈杰,毛梁,徐家琛,等.磷掺杂剂和石墨烯包覆层对 NiCo₂S₄ 电催化剂析氢活性和耐久性的协同影响[J].中国科学:材料科学(英文版),2023,66(10):3875-3886.
- [3] 覃喆华,王晓霞,曾敏,等.喷射裂解法制备碳纳米笼和石墨烯片层及其作为铂催化剂载体的应用[J].材料导报,2014,28(18):12-17.
- [4] 艾心燕,吕帅,刘成超,等.石墨烯负载的 Fe₃O₄ 模型催化剂的制备以及费-托合成性能研究[J].分子科学学报,2023,39(01):42-48.
- [5] 胡晨阳,张健,程璇,等.四硫化三铁-石墨烯复合催化剂降解木素结构单元模型物丁香酸[J].中国造纸,2020,39(01):1-8.