

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 10 月 24 日 (24.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/216565 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 37/00 (2006.01) **H01M 4/90** (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/089387
- (22) 国际申请日: 2023 年 4 月 20 日 (20.04.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310404217.8 2023年4月17日 (17.04.2023) CN
202310404214.4 2023年4月17日 (17.04.2023) CN
202310404213.X 2023年4月17日 (17.04.2023) CN
- (71) 申请人:北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人:孙晓明(SUN, Xiaoming); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。金祥荣(JIN, Xiangrong); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。常梦瑶(CHANG, Mengyao); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。刘文(LIU, Wen); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

常铮(CHANG, Zheng); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

- (74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有限公司(BEIJING LINGZHUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海淀区花园东路30号花园饭店7508室, Beijing 100083 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,

(54) Title: METALLIC DIATOMIC MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种金属双原子材料及其制备方法和用途

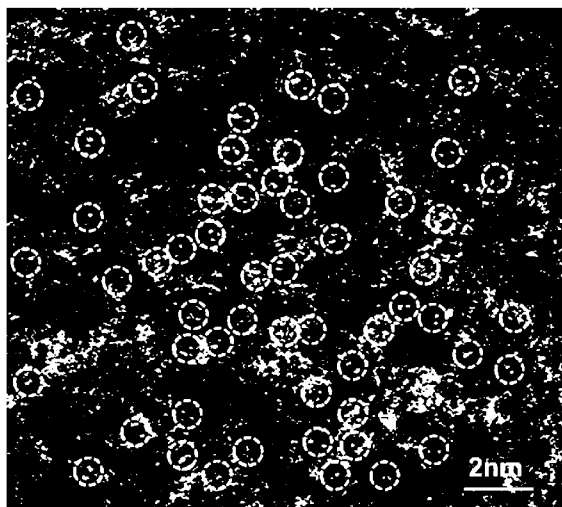


图 6

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of electrocatalysis, and specifically relates to a preparation method for a metallic diatomic material. The preparation method comprises the following steps: etching, involving: placing a conductive substrate loaded with a first metal monoatom in an aqueous solution of peroxide for etching, so as to obtain an etched first metallic monatomic material; and preparation of a metallic diatomic material, involving: loading the obtained etched first metallic monatomic material with a second metal monoatom, so as to obtain the metallic diatomic material. In the present invention, a monatomic metallic material is used as a substrate; the monatomic metallic material is etched by means of peroxide, so as to form a porous defect-rich metallic nitrogen-carbon material; and the material is impregnated with a second metal precursor, so as to form a diatomic metallic nitrogen-carbon catalytic material having an atomic spacing of 0-0.5 nm, such that different types of diatomic metallic nitrogen-carbon catalytic materials can be prepared to meet requirements of different catalytic systems.

PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明属于电催化技术领域, 具体涉及一种金属双原子材料的制备方法。所述制备方法包括以下步骤: 刻蚀: 将负载有第一金属单原子的导电基底置于过氧化物水溶液中刻蚀, 得到刻蚀后的第一金属单原子材料; 金属双原子材料的制备: 将上述得到的刻蚀后的第一金属单原子材料负载第二金属单原子, 即得到金属双原子材料。本发明采用单原子金属材料为基底, 通过过氧化物刻蚀单原子金属材料, 以形成多孔且富含缺陷的金属氮碳材料, 并向该材料中浸渍第二种金属前驱体, 以形成原子间距在0~0.5纳米的双原子金属氮碳催化材料, 可制得不同种类的双原子金属氮碳催化材料以满足不同催化体系的要求。

一种金属双原子材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明属于电催化技术领域，具体涉及一种金属双原子材料及其制备方法和用途。

背景技术

在氢氧燃料电池在中，相对于阳极的氢氧化反应，阴极的氧还原反应速率由于涉及四电子过程，反应速率较慢，是氢氧燃料电池中电池反应的决速步骤。因此需要利用高效催化剂来提高其氧还原反应速率。众多催化剂中，贵金属催化剂以其独特的催化性能一直活跃在当下的研究中。虽然贵金属类的催化剂的催化性能优异，然而由于贵金属如 Pt、Pd、Ru、Ir 等的储量有限和高成本等严肃问题，且属于不可再生资源的特性，严重限制了铂碳等贵金属催化剂的大规模使用。所以需要逐步采用替代者来降低贵金属的使用。而非贵金属相对于贵金属而言，在自然界拥有更丰富的含量，且在市场上呈现更低廉的价格，因此更适合长期可持续发展的总体要求。

在众多的氧还原电催化剂中，拥有更高的金属原子负载量和更灵活的活性位点的双原子金属催化剂是未来研究的重点。双原子催化剂在具备活性位点完全暴露、选择性高、原子利用率高达 100%等优势的同时，邻近的两种不同金属间的协同作用还能进一步促进 O-O 键的断裂，还打破了反应中间体吸附能之间的线性关系，提高了金属负载量和氧还原速率，具有较大的应用潜能，适用于燃料电池和锌空电池等。

但是，目前合成的金属双原子材料通常使用的一锅水热法、预约束金属原子对策略、杂原子掺杂策略等来锚定不同的金属原子，以期合成金属双原子材料。但是这些方法合成的金属双原子材料中的金属原子对较少；而且采用的合成双原子的策略通常是一锅合成，其双原子的合成具有随机性和不确定性，同时对于一些指定组合的金属元素难以合成出双原子，因而缺乏对指定双原子的有效可控合成。对于一些指定组合的金属元素难以合成出双原子的原因是：由于一些金属例如 Ni、Pt、Ru、Mn、Ir 在反应过程中容易团聚形成纳米颗粒或者团簇，直接采用一锅合成难以稳定的锚定住金属原子，所以难以有效的合成出指定的双原子。

例如参考文献 1 《Wang Y, Li Z, Zhang P, et al. Flexible carbon nanofiber film with diatomic Fe-Co sites for efficient oxygen reduction and evolution reactions in

wearable zinc-air batteries[J]. Nano Energy, 2021, 87.》图 1 可见，在 2 纳米的标尺下，即 156.11 平方纳米下，有 9 对金属双原子材料，原子对的数目较少。同时，较少的双原子数目也影响了金属双原子材料的电催化的氧还原活性和四电子选择性以及循环稳定性等等，如参考文献图 2，其 Fe₁Co₁-CNF 金属双原子材料的半波电位仅为 0.87V（注：半波电位数值越大，活性越大）。

再例如参考文献 2《Zhong X, Ye S, Tang J, et al. Engineering Pt and Fe dual-metal single atoms anchored on nitrogen-doped carbon with high activity and durability towards oxygen reduction reaction for zinc-air battery[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 286: 119891》采用的是高温煅烧法合成的双金属原子催化剂，由参考文献 2 的图 1d 可见，在 2 纳米的标尺下，即 1126.388 平方纳米下，有 15 对双金属原子，原子对的数目较少。同时，较少的双原子数目也影响了双金属原子催化剂的电催化的氧还原活性和四电子选择性以及循环稳定性等等，如参考文献 2 中图所示，其 PtFe-NC 双原子催化剂的半波电位为 0.895V（注：半波电位数值越大，活性越大）。同时，PtFe-NC 双原子催化剂的过氧化氢产率在 0.1-0.8V 的电位范围内低于 5%（注：过氧化氢产率越低，电位范围越宽，4 电子选择性越高）。而且，PtFe-NC 双原子催化剂的循环稳定性较差（注：半波电位负移数值越小，循环时间越长，循环稳定性越高），如参考文献 2 中图 S26b 所示，在 5000 圈的 CV 循环后，其 PtFe-NC 双原子催化剂的半波电位负移了 13mV，稳定性较差。较少的双原子数目导致双金属原子催化剂在氧还原活性、四电子选择性以及循环稳定性方面欠佳。

因此，亟需一种能合成含有高密度的金属原子对的金属双原子材料的方法，来进一步提高金属双原子材料的氧还原活性。

发明内容

对此，本文开发了一种过氧化物刻蚀法可控合成金属双原子材料的方法，来合成高密度的金属双原子材料，此合成方法可有效可控的合成指定组合的双原子。此外采用此合成方法制备的金属双原子材料具有优异的氧还原活性、四电子选择性和循环稳定性。例如，采用过氧化氢刻蚀法制备的金属双原子材料 ZnFeNC 同样在 2 纳米的标尺下，双金属原子对有 56 对，原子对的密度更高，表明这种合成方法具有独特的优越性，合成双金属原子对的成功率更高。此外，金属双原

子材料 CoFeNC 的半波电位为 0.86V。表明通过过氧化物刻蚀法制备的金属双原子材料拥有优异的催化氧还原的活性、选择性和循环稳定性。

本发明第一方面提供一种金属双原子材料，所述金属双原子材料包含：导电基底和负载在所述导电基底上的第一金属单原子和第二金属单原子，其中第一金属单原子和第二金属单原子的距离小于或等于 0.5 纳米。

优选地，在导电基底上，一个第一金属单原子和其相邻的一个第二金属单原子形成一个双原子对，双原子对的密度不小于 0.06 对/平方纳米。

又优选地，双原子对的密度不小于 0.08 对/平方纳米。例如，双原子对的密度为 0.09 对/平方纳米（26 对/275 纳米）~0.21 对/平方纳米（56 对/265 纳米）。

再优选地，双原子对的密度为 0.10 对/平方纳米（57 对/555 纳米）~0.21 对/平方纳米（56 对/265 纳米）。

优选地，第一金属单原子和第二金属单原子之间的距离为 0.1~0.5 纳米。

再优选地，第一金属单原子和第二金属单原子之间的距离为 0.11~0.5 纳米。

优选地，所述第一金属单原子中的第一金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铑、金、银中的一种或几种；

所述第二金属单原子中的第二金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铑、金、银一种或几种。

当所述第一金属单原子中的第一金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铑、金、银中的几种，或者所述第二金属单原子中的第二金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铑、金、银中的几种时，所述导电基底上可以存在金属类型不同的多种双原子对。

例如：所述第一金属单原子中的第一金属选自钴和铁，所述第二金属单原子中的第二金属选自镍，则所述导电基底上存在的双原子对为：钴镍双原子对和铁镍双原子对。

再例如：所述第一金属单原子中的第一金属选自钴和铁，所述第二金属单原子中的第二金属选自镍和锰，则所述导电基底上存在的双原子对为：钴镍双原子对、铁镍双原子对、钴锰双原子对和铁锰双原子对。

所述第一金属单原子与第二金属单原子相同或者不同。

优选地，所述导电基底选自：氮碳材料或硫氮碳材料。刻蚀步骤中，过氧化

物刻蚀的氮碳材料或硫氮碳材料的位点是碳原子，因此暴露出更多氮原子，提高了氮/碳比例，从而能有效吸附第二金属单原子。

优选地，所述第一金属单原子为铁单原子，第二金属单原子为铂单原子，铁单原子和铂单原子之间的距离为 0.14~0.5 纳米。

优选地，在导电基底上，双原子对的密度不小于 0.06 对/平方纳米。

更优选地，在导电基底上，双原子对的密度为 0.09 对/平方纳米（15 对/158.24 平方纳米）~0.18 对/平方纳米（21 对/112 平方纳米）。

优选地，所述第一金属单原子为钴单原子，第二金属单原子为铁单原子。

钴单原子和铁单原子之间的距离为 0.1~0.5 纳米。

再优选地，钴单原子和铁单原子之间的距离为 0.15~0.5 纳米。

优选地，在所述导电基底上，一个钴单原子和其相邻的一个铁单原子组成一个双原子对。

优选地，在所述导电基底上，双原子对的密度不小于 0.06 对/平方纳米。

更优选地，在所述导电基底上，双原子对的密度为 0.10 对/平方纳米（29 对/280 平方纳米）~0.16 对/平方纳米（44 对/280 平方纳米）。

本发明第二方面提供第一方面所述的金属双原子材料的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

刻蚀：将负载有第一金属单原子的导电基底置于过氧化物水溶液中刻蚀，得到刻蚀后的第一金属单原子材料；

金属双原子材料的制备：将上述得到的刻蚀后的第一金属单原子材料负载第二金属单原子，即得到金属双原子材料。

优选地，所述刻蚀的具体方法如下：

步骤 A、将醇和水混合成溶液，将负载有第一金属单原子的导电基底置于混合溶液中，超声；

步骤 B、将步骤 A 得到的混合溶液搅拌同时均匀滴加过氧化物水溶液，得混合均匀的反应液；

步骤 C、将步骤 B 得到的反应液转移到高压反应釜中，置于烘箱中，设定反应温度为 100°C~200°C，反应 3-10 小时；反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤和洗涤，并真空冷冻干燥，得到刻蚀后的第一金属单

原子材料。

上述步骤 B 得到的反应液中，负载有第一金属单原子的导电基底的浓度为 1mg/mL-5mg/mL，过氧化物的浓度为 0.1mol/L~1.0mol/L。

优选地，所述金属双原子材料的制备具体方法如下：

将刻蚀后的第一金属单原子材料溶解于醇和水的混合溶液中，超声直至得到分散均匀的浑浊液，并称取适量的第二金属的前驱体加入浑浊液得到混合液，混合均匀，固液分离，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥；

将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体的保护下碳化，之后自然降温至室温，最终得到金属双原子材料。

上述称取适量的第二金属的前驱体加入浑浊液后的混合液中，刻蚀后的第一金属单原子材料的浓度为 1mg/mL-5mg/mL，第二金属的前驱体的浓度为 0.001mol/L~0.024mol/L。

优选地，所述过氧化物水溶液中的过氧化物选自过氧化氢、过氧二硫酸盐、过硫酸盐、过氧乙酸盐、过氧磷酸盐或过氧碳酸盐中的一种或几种。

优选地，所述导电基底为氮碳基底时，所述负载有第一金属单原子的导电基底的制备方法如下：

(a) 将甲酰胺作为溶剂溶解第一金属盐和锌盐，超声以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到水热反应母液 A，第一金属盐和锌盐的摩尔比为 1:4~1:20；

(b) 将上述水热反应母液 A 倒入密闭反应釜中，在 160°C~220°C 和自生压力下进行水热反应，结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，固液分离，洗涤固体，得到无甲酰胺残留的固体材料 B，并将固体材料 B 烘干得到固体材料 C；

(c) 将固体材料 C 研磨后置于瓷舟内，在惰性气体保护下升温，再在 800°C-1100°C 下，恒温 2-6 小时，待反应结束后自然冷却至室温，制得所述负载有第一金属单原子的导电基底。

所述导电基底为硫氮碳基底时，所述负载有第一金属单原子的导电基底的制备方法如下：

(a) 将甲酰胺作为溶剂溶解第一金属盐、锌盐和硫源，超声以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到水热反应母液 A，第一金属盐和锌盐的摩尔比为 1:4~1:20，硫源的摩尔量和第一金属盐保持一致；

(b) 将上述水热反应母液 A 倒入密闭反应釜中，在 160℃~220℃ 和自生压力下进行水热反应，结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，固液分离，洗涤固体，得到无甲酰胺残留的固体材料 B，并将固体材料 B 烘干得到固体材料 C；

(c) 将固体材料 C 研磨后置于瓷舟内，在惰性气体保护下升温，再在 600℃~1100℃ 下恒温 1~4 小时，待反应结束后自然冷却至室温，制得所述负载有第一金属单原子的导电基底。

优选地，所述第一金属盐中的第一金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铱、金、银中的一种或几种。第一金属盐可以为第一金属硝酸盐、第一金属硫酸盐或第一金属氯化物等。

优选地，所述第二金属的前驱体为第二金属盐，第二金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钌、铱、金、银一种或几种。第二金属盐可以为第二金属硝酸盐、第二金属硫酸盐或第二金属氯化物等。

本发明第三方面提供第一方面所述的金属双原子材料用于催化氧化还原反应的用途。

上述技术方案在不矛盾的前提下，可以自由组合。

相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

1、本发明采用单原子金属材料为基底(包括但不限于单原子金属氮碳材料)，通过过氧化物刻蚀单原子金属材料，以形成多孔且富含缺陷的金属氮碳材料，并向该材料中浸渍第二种金属前驱体，以形成原子间距在 0~0.5 纳米的双原子金属氮碳催化材料。通过调控不同的金属物种的比例和金属种类、刻蚀剂种类(过氧化氢、过氧二硫酸盐、过硫酸盐、过氧乙酸盐、过氧磷酸盐、过氧碳酸盐)、刻蚀剂加入量和刻蚀温度，可制得不同种类的双原子金属氮碳催化材料以满足不同催化体系的要求。

2、相比于现有的双原子制备方法，例如一锅水热法制备的金属双原子材料。本发明采用过氧化物刻蚀法制备的金属双原子材料有更高的双原子密度，本发明的方法更加可控，双原子位点成功概率高。

3、本发明采用过氧化物氧化刻蚀金属单原子材料的方法能有效制造缺陷和空位以合成原子级分散的异双原子金属氮碳催化剂。这种合成方法具有普适性，能合成异双原子金属催化剂和同双原子金属催化剂。

4、与现有的非贵金属双原子催化剂相比，本发明的异双原子金属催化剂在

碱性条件下具有优异的氧还原性能,例如 ZnFeNC 金属双原子材料的氧还原的半波电位为 0.876V。

5、本发明中,若第一金属单原子和第二单原子不同,则为异双原子金属催化剂材料。异双原子金属催化剂材料中,两种不同的原子间存在协同作用提高了催化剂催化氧还原的活性,同时也提高了氧还原反应速率。

6、特别的,本发明的铁铂金属双原子材料中,铁单原子和铂单原子之间的距离小于或等于 0.5 纳米,在所述导电基底上,双原子对的密度为 0.09 对/平方纳米(15 对/158.24 平方纳米)~0.18 对/平方纳米(21 对/112 平方纳米)。这表明本文合成方法具有独特的优越性,合成双金属原子对的成功率更高。因此,本发明的铁铂金属双原子材料中双原子位点更多,两种不同的原子间存在协同作用,提高了催化剂催化氧还原的活性,同时也提高了氧还原反应速率,同时材料的选择性和稳定性也得到大幅度提高。

7、特别的,本发明的钴铁金属双原子材料中,钴单原子和铁单原子之间的距离小于或等于 0.5 纳米,在所述导电基底上,双原子对的密度为 0.10 对/平方纳米(29 对/280 平方纳米)~0.16 对/平方纳米(44 对/280 平方纳米),原子对的密度更高。这表明本文合成方法具有独特的优越性,合成双金属原子对的成功率更高。因此,本发明的钴铁金属双原子材料中双原子位点更多,两种不同的原子间存在协同作用,提高了催化剂催化氧还原的活性,同时也提高了氧还原反应速率,同时材料的选择性和稳定性也得到大幅度提高。

附图说明

图 1 为参考文献 1 中, $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{-CNF}$ 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图。

图 2 为参考文献 1 中 $\text{Fe}_1\text{Co}_1\text{-CNF}$ 金属双原子材料在 0.5V 电位下工作 10000s 前后的氧还原极化曲线。

图 3 为实施例 1 中, ZnFeNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 4 为实施例 1 中, ZnFeNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)

图 5 为实施例 1 中, ZnFeNC 金属双原子材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 6 为实施例 1 中, ZnFeNC 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图 (HADDF-STEM)。

图 7 为实施例 1 中 ZnNC、刻蚀 ZnNC 和 ZnFeNC 的 XPS 的 Zn2p 谱图分峰拟合图。

图 8 为为实施例 1 中 ZnFeNC 的 XPS 的 Fe2p 谱图分峰拟合图。

图 9 为实施例 1 中在 0.1M KOH 的碱性条件下, ZnFeNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较图。

图 10 为为实施例 1 中在 0.1M KOH 的碱性条件下, ZnFeNC 金属双原子材料与 20% Pt/C 的循环稳定性图。

图 11 为实施例 2 中, f-CoNiNC-1 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 12 为实施例 2 中, f-CoNiNC-1 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 13 为实施例 2 中, f-CoNiNC-1 金属双原子材料、f-CoNiNC-2 金属双原子材料、步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC 的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 14 为实施例 2 中, f-CoNiNC 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图 (HAADF-STEM)。

图 15 为实施例 2 中在 0.1M KOH 的碱性条件下, f-CoNiNC-1 和 f-CoNiNC-2 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 16 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 17 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 18 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 19 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图 (HAADF-STEM)。

图 20 为实施例 3 中在 0.1M KOH 的碱性条件下, f-CoCoNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 21 为实施例 4 中, FeRuNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 22 为实施例 4 中, FeRuNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 23 为实施例 4 中, f-FeRuNC 金属双原子材料、FeNC、刻蚀 FeNC 的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 24 在 0.1M KOH 的碱性条件下, FeRuNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 25 为实施例 5 中, NiPtNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 26 为实施例 5 中, NiPtNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 27 为实施例 5 中, NiPtNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 NiNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 NiPNC 材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 28 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, NiPtNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 29 为实施例 6 中, CoIrNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 30 为实施例 6 中, CoIrNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 31 为实施例 6 中, CoIrNC 金属双原子材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 32 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, CoIrNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 33 为实施例 7 中, MnRuNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 34 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, MnRuNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 35 为实施例 8 中, MnPtNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 36 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, MnPtNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 37 为实施例 9 中, NiAuNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 38 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, NiAuNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 39 为实施例 10 中, NiAgNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 40 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, NiAgNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 41 为实施例 11 中, FeRuSNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 42 为实施例 11 中, FeRuSNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。

图 43 为实施例 11 中, FeRuSNC 金属双原子材料、FeSNC、刻蚀 FeSNC 的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 44 为实施例 11 中, 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, FeRuSNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。

图 45 为实施例 2 中, 为 f-CoNC 和刻蚀 f-CoNC 材料的 XPS 全谱数据比较。

图 46 为实施例 12 的 FePtNC-1 的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

图 47 为实施例 12 的 FePtNC-1 的透射电子显微镜 (TEM)。

图 48 为实施例 12 的 FePtNC-1 的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图片。

图 49 为实施例 12 的 FePtNC-1、FeNC-1 和刻蚀 FeNC-1 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 50 为实施例 12 的 FePtNC-1 双金属原子催化剂、FeNC-1 和刻蚀 FeNC-1、20wt% Pt/C 材料在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 51 为实施例 12 的 FePtNC-1 双金属原子催化剂和 20wt% Pt/C 材料的四电子转移数和过氧化氢产率。

图 52 为实施例 12 的 FePtNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料工作 10000 圈前后的氧还原极化曲线。

图 53 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 54 为实施例 13 步骤 13 得到的 FePtNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-2 的 X 射线衍射 (XRD) 图。。

图 55 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图片。

图 56 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-2 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件, 转速 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 57 为实施例 14 的 FePtNC-3 双原子材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 58 为实施例 14 步骤 13 得到的 FePtNC-3 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-3 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 59 为实施 14 的 FePtNC-3 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-3 在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 60 为实施例 15 的 FePtSNC-1 的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 61 为实施例 15 步骤 13 得到的 FePtSNC-1、步骤 5 得到的 FeSNC-1、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-1 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 62 为实施例 15 的 FePtSNC-1 双金属原子材料、步骤 5 得到的 FeSNC-1、

步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-1 在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 63 为实施例 16 的 FePtSNC-2 的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 64 为实施例 16 步骤 13 得到的 FePtSNC-2、步骤 5 得到的 FeSNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-2 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 65 为实施例 16 的 FePtSNC-2 双金属原子材料、步骤 5 得到的 FeSNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-2 在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 66 为实施例 17 的 FePtSNC-3 的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 67 为实施例 17 步骤 13 得到的 FePtSNC-3、步骤 5 得到的 FeSNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-3 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 68 为实施例 17 的 FePtSNC-3 双金属原子材料、步骤 5 得到的 FeSNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-3 在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 69 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

图 70 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料的透射电子显微镜 (TEM)。

图 71 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图片。

图 72 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料、CoNC-1 和刻蚀 CoNC-1 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 73 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料、刻蚀 CoNC-1、FeNC、CoNC-1、20wt% Pt/C 材料在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 74 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料的四电子转移数和过氧化氢产率。

图 75 为实施例 18 的 CoFeNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料工作 40000 秒前后的氧还原极化曲线。

图 76 为实施例 19 的 CoFeNC-2 双原子材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 77 为实施例 19 步骤 14 得到的 CoFeNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的 CoNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-2 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 78 为实施例 19 的 CoFeNC-2 双原子材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图片。

图 79 为实施例 19 的步骤 14 得到的 CoFeNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的

CoNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-2、FeNC-2、20wt% Pt/C 材料在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

图 80 为实施例 20 的 CoFeNC-3 双原子材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 81 为实施例 20 的 CoFeNC-3 双原子材料的 X 射线衍射（XRD）图。

图 82 为实施例 20 的 CoFeNC-3 双原子材料、步骤 5 得到的 CoNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-3 在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

具体实施方式

下面对本发明通过实施例作进一步说明,但不仅限于本实施例。实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件以及手册中所述的条件,或按照制造厂商所建议的条件所用的通用设备、材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。以下实施例和对比例中所需要的原料均为市售。

实施例 1

ZnFeNC 金属双原子材料的制备方法:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解无水氯化锌，超声 30 分钟以确保无水氯化锌充分溶解与甲酰胺中，得到的澄清色溶液为水热反应母液 A；水热反应母液 A 中无水氯化锌的浓度为 0.01mol L⁻¹。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 800°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得锌单原子氮碳材料（ZnNC）。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合得到混合溶液，将上述合成的 50mg 锌单原子氮碳材料溶于上述混合溶液中，超声 30 分钟直至其分散均匀得到混合溶液 D。

7、将步骤 6 得到的混合溶液 D 置于常温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的 30% (10 mol/L) 的过氧化氢溶液，得混合均匀的反应液 E，反应液 E 中过氧化氢的浓度为 0.1 mol/L，锌单原子氮碳材料 ZnNC 的浓度为 2mg/mL)

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 200°C 烘箱中，反应 6 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的锌单原子氮碳材料（刻蚀 ZnNC）。

10、称取 50mg 的刻蚀 ZnNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到常温搅拌台上，得到刻蚀 ZnNC 的水醇溶液。

11、称取 0.00025 mol 的三氯化铁粉末溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解，得到 0.01 mol L⁻¹ 的三氯化铁溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 ZnNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入步骤 11 得到的三氯化铁溶液，通过浸渍法使铁离子吸附在刻蚀 ZnNC 材料表面。

13、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 800°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 ZnFeNC 异核双原子金属氮碳催化剂。

对上述步骤 (5) 得到的 ZnNC、步骤 (9) 得到的刻蚀 ZnNC、步骤 (14) 得到的 ZnFeNC 进行表征：

图 3 为实施例 1 中，ZnFeNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 4 为实施例 1 中，ZnFeNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。在 50 纳米的标尺下，没有出现金属锌或铁的纳米颗粒。

图 5 为实施例 1 中，ZnFeNC 金属双原子材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 4 和图 5 证明双原子未形成金属纳米颗粒或合金。

图 6 为实施例 1 中，ZnFeNC 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图（HAADF-STEM）。图 6 可见：第一单原子 Zn 和第二单原子 Fe 之间的距离小为 0.5nm。

表 1 为实施例 1 中，ZnFeNC 金属双原子材料的 56 对原子对的间距统计表。统计结果显示，所有的原子对的间距都小于 0.5 纳米。具体的第一单原子 Zn 和第二单原子 Fe 之间的距离为 0.11~0.5nm。

在 2 纳米的标尺下，即 265 平方纳米的范围内，双原子位点较多，总计有 56 对双金属原子，双原子对的密度为 0.21 对/平方纳米。表明双原子成功概率较高。本申请中，高角环形暗场扫描透射图（HAADF-STEM）图片的面积，由发明人根据图片中的标尺和图片实际大小通过计算换算得到。

表 1

0.37 nm	0.19 nm	0.28nm	0.17 nm	0.17nm	0.25 nm	0.35 nm	0.33 nm
0.31nm	0.29 nm	0.24 nm	0.19 nm	0.25 nm	0.50 nm	0.19 nm	0.24 nm
0.38 nm	0.29 nm	0.45 nm	0.26 nm	0.24 nm	0.35 nm	0.48 nm	0.11 nm
0.16 nm	0.15 nm	0.19nm	0.41 nm	0.30 nm	0.35 nm	0.28 nm	0.13 nm
0.26 nm	0.48nm	0.13nm	0.31 nm	0.24 nm	0.32 nm	0.22 nm	0.19 nm
0.41 nm	0.32 nm	0.32nm	0.33 nm	0.19 nm	0.33 nm	0.24 nm	0.21 nm
0.26 nm	0.29nm	0.30nm	0.31 nm	0.16 nm	0.15 nm	0.45 nm	0.38 nm

图 7 为 ZnNC、刻蚀 ZnNC 和 ZnFeNC 的 XPS 的 Zn2p 谱图分峰拟合图。表明 Zn 为 Zn²⁺。

图 8 为 ZnFeNC 的 XPS 的 Fe2p 谱图分峰拟合图。根据分峰结果表明该材料中含有 Fe²⁺和 Fe³⁺的不同氧化态的铁元素。

图 9 为 0.1M KOH 下 ZnFeNC 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较图。

其中，FeNC 的制备方法如下：FeNC 的制备与实施例 1 中，1-5 步骤中 ZnNC 的制备一致，仅需把锌盐更换为铁盐，即乙酰丙酮铁，其摩尔浓度为 0.005 mol/L。制备得到的材料为 FeNC。

ZnNC 来源是按实施例 1 中的制备过程制备，步骤 5 得到的产物。

ZnFeNC 一锅法的制备方法如下：

将 0.1 mol/L 的无水氯化锌、0.01 mol/L 的无水氯化铁溶解于 30 mL 的甲酰胺溶剂里，超声直至分散均匀。将反应液置于 180°C 的烘箱中反应 12 小时，自然冷却后，抽滤并于 60°C 的烘箱中干燥。再将干燥的粉末于 800°C 的管式炉中进行碳化 2 小时，其中升温速率为 5°C/min，保护气为氩气。

刻蚀 ZnNC 来源是按实施例 1 中的制备过程制备，步骤 9 得到的产物。

20%Pt/C 材料是 Pt 质量含量为 20% 的 Pt/C 材料，即 20wt%Pt/C，可以市场购买获得。

从图 9 中可见，ZnFeNC 金属双原子材料的起始电位为 1.00V，其半波电位为 0.876V。FeNC 的起始电位为 0.98 V，其半波电位为 0.63 V。ZnNC 的起始电位为 0.93 V，其半波电位为 0.693 V。ZnFeNC 一锅法的起始电位为 0.98 V，其半波电位为 0.68 V。20%Pt/C 的起始电位为 0.99 V，其半波电位为 0.84 V。图 9 证明，相比图 9 中其他材料，ZnFeNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性更加优异。

图 10 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，ZnFeNC 金属双原子材料与 20% Pt/C 的循环稳定性图。二者在经历 5000 圈的 CV 循环后，ZnFeNC 金属双原子材料的半波电位仅衰减了 16mV，但 20% Pt/C 半波电位衰减了 51mV。这说明 ZnFeNC 金属双原子材料的循环稳定性更好。

实施例 2

CoNiNC 金属双原子材料的制备方法如下：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解与甲酰胺中，得到的澄清粉色溶液为水热反应母液 A；钴盐和锌盐的摩尔比为 1:10，上述钴盐为无水氯化钴，锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中，无水氯化钴的浓度为 0.025mol/L，无水氯化锌的浓度为 0.1mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 220°C 下水热反应 10 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材

料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 1100°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得钴单原子氮碳材料 (f-CoNC)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合得到混合溶液，将上述合成的 125mg 钴氮碳材料溶于上述混合溶液中，超声 1 小时后使其分散均匀得到混合溶液 D。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 2.53mL 的 10 mol/L 的过氧化氢，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中，负载有第一金属单原子的导电基底的浓度为 5mg/mL，过氧化物的浓度为 1.0mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 200°C 烘箱中，反应 10 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的钴单原子氮碳材料（刻蚀 f-CoNC）。

10、称取 250mg 的刻蚀 f-CoNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中。超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 f-CoNC 的水醇溶液。

11、称取适量氯化镍粉末溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解，得到 0.75mg/mL（即 0.006mol/L）或 1.27mg/mL（即 0.01mol/L）的氯化镍溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 f-CoNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，并均匀滴加入将步骤 11 得到的 25mL 0.75mg_{Ni}/mL 或 1.27mg_{Ni}/mL 的氯化镍溶液得到混合液，通过浸渍法使镍离子吸附在刻蚀 f-CoNC 材料表面。此步骤 12，混合液中，刻蚀 f-CoNC 材料的浓度为 5 mg/mL。

13、对步骤 12 得到的混合液进行 2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行过夜真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 900°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 CoNiNC 异核双原子金属氮碳催化剂（f-CoNiNC-1 或 f-CoNiNC-2）。

图 11 为实施例 2 中，f-CoNiNC-1 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 12 为实施例 2 中，f-CoNiNC 金属双原子材料的透射电镜图（TEM）。在 5 纳米的标尺下，没有出现金属钴或镍的纳米颗粒。

步骤 12 中，氯化镍溶液浓度为 0.75mg_{Ni}/mL 时，产物为 f-CoNiNC-1。

步骤 12 中，氯化镍溶液浓度为 1.27mg_{Ni}/mL 时，产物为 f-CoNiNC-2。

图 13 为实施例 2 中，f-CoNiNC-1 金属双原子材料、f-CoNiNC-2 金属双原子材料的 X 射线衍射图（XRD）。

图 12 和图 13 证明 f-CoNiNC-1 金属双原子材料和 f-CoNiNC-2 金属双原子材料中都没有金属钴和金属镍的纳米颗粒。

图 14 为实施例 2 中，f-CoNiNC-1 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图（HAADF-STEM）。

图 14 可见，在 5 纳米的标尺下，即 555 平方纳米的范围内，双原子位点较多，总计有 57 对双金属原子，双原子对的密度为 0.10 对/平方纳米。表明双原子成功概率较高。

图 15 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，f-CoNiNC-1 和 f-CoNiNC-2 金属双原子材料与各单金属催化剂的线性扫描曲线比较。各单金属催化剂分别为步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC。

f-CoNiNC-1 和 f-CoNiNC-2 金属双原子材料的半波电位分别为 0.808V 和 0.810V。步骤 5 得到的 f-CoNC 的半波电位为 0.801V、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC 的半波电位为 0.793V。图 15 证明：f-CoNiNC-1 和 f-CoNiNC-2 催化性能优于步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC。

图 45 为实施例 2 中，为 f-CoNC 和刻蚀 f-CoNC 材料的 XPS 全谱数据比较。通过图 45 中步骤 5 得到的 f-CoNC 和步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC 的 XPS 全谱数据比较发现，刻蚀 f-CoNC 的 C 1s 峰强度明显低于 f-CoNC 的 C 1s 峰强度，说明刻蚀的主要是碳原子位点。同时，刻蚀 f-CoNC 的 N 1s 峰强度明显高于 f-CoNC

的 N 1s 峰强度,说明刻蚀后暴露出更多的氮原子。材料表面暴露更多的氮原子能更加有效的锚定更多的第二金属原子。这也为合成高密度的双原子垫定了良好的基础。

实施例 3:

f-CoCoNC 金属双原子材料的制备方法如下:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐,超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解与甲酰胺中,得到的澄清粉色溶液为水热反应母液 A;钴盐和锌盐的摩尔比为 1:10,上述钴盐为无水氯化钴,锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中,无水氯化钴的浓度为 0.025mol/L,无水氯化锌的浓度为 0.1mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中,在 160°C 和自生压力下水热反应 18 小时。

3、水热反应结束后,将密封反应釜自然冷却至室温,再打开反应釜并抽滤其反应液,同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次,得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内,烘干 2 小时,干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末,并将该细粉末置于瓷舟内,在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始,以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温,再在 900°C 的温度下恒温碳化 6 小时,待恒温结束后自然冷却至室温,制得钴单原子氮碳材料 (f-CoNC)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL,混合成溶液,将上述合成的 25mg 钴氮碳材料溶于混合溶液 D 中,超声 1 小时直至其分散均匀。

7、将 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟,在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的质量分数为 10 mol/L 的过氧乙酸盐,得混合均匀的反应液 E。反应液中得到的钴单原子氮碳材料的浓度为 1mg/mL,过氧乙酸盐的浓度为 0.1 mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中,置于 100°C 烘箱中,反应 3 小时。

9、反应结束后,对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤,再用去离子水洗涤三次,并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理,得到刻蚀后的钴单原子氮碳材料,为刻蚀 f-CoNC。

10、称取 50mg 的刻蚀 f-CoNC 材料的干燥固体,将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中,超声 1 小时后,转移到常温搅拌台上,得到刻蚀 f-CoNC 的水醇溶液。

11、称取 0.0324mg 氯化钴粉末溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中,并超声至溶解,得到 1.30mg /mL (即 0.01mol/L) 的氯化钴溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 f-CoNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下,均匀滴加入步骤 11 得到的氯化钴溶液,通过浸渍法使镍离子吸附在刻蚀 f-CoNC 材料表面。

13、对步骤 12 得到的混合物进行 2 小时的搅拌结束后,对该混合液进行抽滤和洗涤,并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内,在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下,从室温开始升温,升温速度为 5°C min⁻¹,升温至 600°C 并恒温碳化 4 小时,之后进行自然降温至室温。最终得到 f-CoCoNC 同核金属双原子材料。

图 16 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 17 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。在 50 纳米的标尺下,没有出现金属钴的纳米颗粒。

图 18 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC 的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 17 和图 18 证明 f-CoCoNC 金属双原子材料中没有金属钴的纳米颗粒。

图 19 为实施例 3 中, f-CoCoNC 金属双原子材料的高角环形暗场扫描透射图 (HAADF-STEM)。

图 19 可见,在 2 纳米的标尺下,即 275 平方纳米的范围内,双原子位点较多,总计有 26 对双金属原子,双原子对的密度为 0.09 对/平方纳米。表明双原子成功概率较高。

图 20 为在 0.1M KOH 的碱性条件下, f-CoCoNC 金属双原子材料与各单金属催化剂 (步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC) 的线性扫描曲线比较。f-CoCoNC 金属双原子材料的半波电位为 0.800V,步骤 5 得到的 f-CoNC 的半波电位为 0.795V、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC 的半波电位为 0.794 V。这说

明在碱性条件下能催化氧还原性能优于步骤 5 得到的 f-CoNC、步骤 9 得到的刻蚀 f-CoNC。

实施例 4:

FeRuNC 金属双原子材料的制备方法如下:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐和锌盐，超声 30 分钟直至两种盐类充分溶解与甲酰胺中，得到的均一红褐色溶液为水热反应母液 A；铁盐和锌盐的摩尔比为 1:20，上述铁盐为乙酰丙酮铁，锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中，乙酰丙酮铁的浓度为 0.005mol/L，无水氯化锌的浓度为 0.2mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 下水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料 (FeNC)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 铁氮碳材料溶于混合溶液 D 中，超声 1 小时直至其分散均匀。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的 10 mol/L 的过硫酸钠溶液，得混合均匀的反应液 E。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 110°C 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料 (刻蚀 FeNC)。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 FeNC 的水醇溶液。

11、称取适量的氯化钌粉末溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解，得到 10mg/mL（即 0.0480mol/L）的氯化钌溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 FeNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入步骤 11 得到的氯化钌溶液得到混合液，通过浸渍法使钌离子吸附在刻蚀 FeNC 材料表面。混合液中，刻蚀 FeNC 材料的浓度为 1 mg/mL，氯化钌的浓度为 0.0240mol/L。

13、对步骤 12 得到的混合液进行 2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 FeRuNC 异核双原子金属氮碳催化剂。

图 21 为实施例 4 中，FeRuNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 22 为实施例 4 中，FeRuNC 金属双原子材料的透射电镜图（TEM）。在 50 纳米的标尺下，没有出现金属铁或钌的纳米颗粒。

图 23 为实施例 4 中，FeRuNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC 的 X 射线衍射图（XRD）。

图 22 和图 23 证明 FeRuNC 金属双原子材料中没有金属铁和金属钌的纳米颗粒。

图 24 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，FeRuNC 金属双原子材料与各单金属催化剂（步骤 5 得到的 FeNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC）的线性扫描曲线比较。FeRuNC 金属双原子材料的半波电位为 0.886V。步骤 5 得到的 FeNC 的半波电位为 0.853V、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC 的半波电位为 0.842V。这说明 FeRuNC 金属双原子材料电催化氧还原活性优于步骤 5 得到的 FeNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC。

实施例 5:

NiPtNC 金属双原子材料

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解镍盐和锌盐，超声 30 分钟直至两种盐类充分溶解与甲酰胺中，得到的均一的水热反应母液 A；镍盐和锌盐的摩尔比为 1:20，上述铁盐为无水氯化镍，锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中，无水氯化镍的浓度为 0.01mol/L，无水氯化锌的浓度为 0.1mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 下水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得镍单原子氮碳材料 (NiNC)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合得到混合溶液，将上述合成的 50mg 镍氮碳材料溶于上述混合溶液中，超声 1 小时直至其分散均匀，得到混合溶液 D。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的 10 mol/L 的过氧磷酸盐溶液，得混合均匀的反应液 E。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 200°C 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料（刻蚀 NiNC）。

10、称取 50mg 的刻蚀 NiNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 NiNC 的水醇溶液。

11、移取适量的氯铂酸溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至分散均一，得到 10mg/mL (0.024mol/L) 的氯铂酸溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 NiNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入步骤 11 得到的氯铂酸溶液，通过浸渍法使钨离子吸附在刻蚀 NiNC 材料表面。

13、对步骤 12 得到的混合液进行 2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 NiPtNC 异核双原子金属氮碳催化剂。

图 25 为实施例 5 中，NiPtNC 金属双原子材料的扫描电镜图 (SEM)。

图 26 为实施例 5 中，NiPtNC 金属双原子材料的透射电镜图 (TEM)。在 50 纳米的标尺下，没有出现金属镍或铂的纳米颗粒。

图 27 为实施例 5 中，NiPtNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 NiNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 NiPtNC 材料的 X 射线衍射图 (XRD)。

图 26 和图 27 证明 NiPtNC 金属双原子材料中没有金属镍和金属铂的纳米颗粒。

图 28 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，NiPtNC 金属双原子材料与各单金属催化剂 (步骤 5 得到的 NiNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 NiPtNC 材料) 的线性扫描曲线比较。NiPtNC 金属双原子材料的半波电位为 0.812V。步骤 5 得到的 NiNC 材料的半波电位为 0.707V、步骤 9 得到的刻蚀 NiPtNC 材料的半波电位为 0.717V。这说明 NiPtNC 金属双原子材料在碱性条件下氧还原催化活性优于步骤 5 得到的 NiNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 NiPtNC 材料。

实施例 6:

CoIrNC 金属双原子材料的制备方法如下:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐，超声 30 分钟直至两种盐类充分溶解与甲酰胺中，得到的均一的水热反应母液 A；钴盐和锌盐的摩尔比为 1:10，

上述钴盐为无水氯化钴，锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中，无水氯化钴的浓度为 0.005mol/L，无水氯化锌的浓度为 0.1mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 下水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得钴单原子氮碳材料 (CoNC)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合得到混合溶液，将上述合成的 50mg 钴氮碳材料溶于上述混合溶液中，超声 1 小时直至其分散均匀，得到混合溶液 D。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的 10mol/L 的过氧碳酸盐溶液，得混合均匀的反应液 E。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 150°C 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的钴单原子氮碳材料（刻蚀 CoNC）。

10、称取 50mg 的刻蚀 CoNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 CoNC 的水醇溶液。

11、移取适量的氯铈酸溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至分散均一，得到 10mg/mL (0.0194mol/L) 的氯铈酸溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 CoNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入步骤 11 得到的氯铱酸溶液，通过浸渍法使铱离子吸附在刻蚀 CoNC 材料表面。

13、对步骤 12 得到的混合液进行 2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 CoIrNC 异核双原子金属氮碳催化剂。

图 29 为实施例 6 中，CoIrNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 30 为实施例 6 中，CoIrNC 金属双原子材料的透射电镜图（TEM）。在 50 纳米的标尺下，没有出现金属钴或铱的纳米颗粒。

图 31 为实施例 6 中，CoIrNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 CoNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC 材料的 X 射线衍射图（XRD）。

图 30 和图 31 证明 CoIrNC 金属双原子材料没有金属钴和金属铱的纳米颗粒。

图 32 在 0.1M KOH 的碱性条件下，CoIrNC 金属双原子材料与各单金属催化剂（步骤 5 得到的 CoNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC 材料）的线性扫描曲线比较。CoIrNC 金属双原子材料的半波电位为 0.885V，远高于 CoNC 材料（半波电位为 0.801V）和刻蚀 CoNC 材料（半波电位为 0.793V）的半波电位。这说明 CoIrNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性优于步骤 5 得到的 CoNC 材料、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC 材料。

实施例 7：

MnRuNC 金属双原子材料的制备方法如下：

根据实施例 3 的方法，只把步骤 1 的金属钴替换为锰，步骤 11 的钴替换为铱，其余步骤相同。步骤 14 可得到的 MnRuNC 金属双原子材料。

其中，步骤 5 可得到锰单原子氮碳材料，即 MnNC。步骤 9 可得到刻蚀后的刻蚀 MnNC 材料。

图 33 为 MnRuNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 34 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，MnRuNC 金属双原子材料、MnNC 和刻蚀 MnNC 的线性扫描曲线比较。MnRuNC 金属双原子材料的半波电位为

0.788V，高于 MnNC 材料（半波电位为 0.757V）和刻蚀 MnNC 材料（半波电位为 0.723V）的半波电位。这说明 MnRuNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性优于 MnNC 材料和刻蚀 MnNC 材料。

实施例 8:

MnPtNC 金属双原子材料的制备方法如下:

根据实施例 3 的方法，只把步骤 1 的金属钴替换为锰，步骤 7 中的过氧乙酸盐替换为过氧二硫酸盐，步骤 11 的钴替换为铂，其余步骤相同，即可得到的 MnPtNC 金属双原子材料。

其中，步骤 5 可得到锰单原子氮碳材料，即 MnNC。步骤 9 可得到刻蚀后的刻蚀 MnNC 材料。

图 35 为 MnPtNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 36 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，MnPtNC 金属双原子材料、MnNC 和刻蚀 MnNC 的线性扫描曲线比较。MnPtNC 金属双原子材料的半波电位为 0.844V，高于 MnNC 材料（半波电位为 0.774V）和刻蚀 MnNC 材料（半波电位为 0.734V）的半波电位。这说明 MnPtNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性优于 MnNC 材料和刻蚀 MnNC 材料。

实施例 9:

NiAuNC 金属双原子材料的制备方法如下:

根据实施例 3 的方法，只把步骤 1 的金属钴替换为镍，步骤 11 的钴替换为金，其余步骤相同，即可得到的 NiAuNC 金属双原子材料。

其中，步骤 5 可得到镍单原子氮碳材料，即 NiNC。步骤 9 可得到刻蚀后的刻蚀 NiNC 材料。

图 37 为 NiAuNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 38 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，NiAuNC 金属双原子材料、NiNC 和刻蚀 NiNC 的线性扫描曲线比较。NiAuNC 金属双原子材料的半波电位为 0.786V，高于 NiNC 材料（半波电位为 0.707V）和刻蚀 NiNC 材料（半波电位为 0.717V）的半波电位。这说明 NiAuNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性优于 NiNC 材料和刻蚀 NiNC 材料。

实施例 10:

NiAgNC 金属双原子材料的制备方法如下：

根据实施例 3 的方法，只把步骤 1 的金属钴替换为镍，步骤 11 的钴替换为银，其余步骤相同。即可得到的 NiAgNC 金属双原子材料。

其中，步骤 5 可得到镍单原子氮碳材料，即 NiNC。步骤 9 可得到刻蚀后的刻蚀 NiNC 材料。

图 39 为 NiAgNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 40 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，NiAuNC 金属双原子材料、NiNC 和刻蚀 NiNC 的线性扫描曲线比较。NiAgNC 金属双原子材料的半波电位为 0.807V，高于 NiNC 材料（半波电位为 0.707V）和刻蚀 NiNC 材料（半波电位为 0.717V）的半波电位。这说明 NiAgNC 金属双原子材料的电催化氧还原活性优于 NiNC 材料和刻蚀 NiNC 材料。

实施例 11：

FeRuSNC 金属双原子材料的制备方法如下：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐、锌盐和硫脲，超声 30 分钟直至两种盐类充分溶解与甲酰胺中，得到的均一红褐色溶液为水热反应母液 A；铁盐和锌盐的摩尔比为 1:20，上述铁盐为乙酰丙酮铁，锌盐为无水氯化锌。水热反应母液 A 中，乙酰丙酮铁的浓度为 0.005mol/L，无水氯化锌的浓度为 0.2mol/L。

2、将上述母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 下水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子硫氮碳材料（FeSNC）。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 铁硫氮碳材料溶于混合溶液 D 中，超声 1 小时直至其分散均匀。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 0.25mL 的质量分数为 30% (10 mol/L) 的过氧化氢溶液，得混合均匀的反应液 E。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 110°C 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料（刻蚀 FeSNC）。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeSNC 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 FeSNC 的水醇溶液。

11、称取适量的氯化钌粉末溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解，得到 10mg/mL（即 0.048mol/L）的氯化钌溶液。

12、将步骤 10 得到的刻蚀 FeSNC 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入步骤 11 得到的氯化钌溶液得到混合液，通过浸渍法使钌离子吸附在刻蚀 FeSNC 材料表面。混合液中，刻蚀 FeSNC 材料的浓度为 1 mg/mL，氯化钌溶液的浓度为 0.024mol/L。

13、对步骤 12 得到的混合液进行 2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到 FeRuSNC 异核双原子金属硫氮碳催化剂。

图 41 为实施例 11 中，FeRuSNC 金属双原子材料的扫描电镜图（SEM）。

图 42 为实施例 11 中，FeRuSNC 金属双原子材料的透射电镜图（TEM）。在 50 纳米的标尺下，没有出现金属铁或钌的纳米颗粒。

图 43 为实施例 11 中，FeRuSNC 金属双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC 的 X 射线衍射图（XRD）。

图 42 和图 43 证明 FeRuSNC 金属双原子材料中没有金属铁和金属钌的纳米

颗粒。

图 44 为在 0.1M KOH 的碱性条件下，FeRuSNC 金属双原子材料与各单金属催化剂（步骤 5 得到的 FeSNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC）的线性扫描曲线比较。FeRuSNC 金属双原子材料的半波电位为 0.878V。步骤 5 得到的 FeSNC 的半波电位为 0.833V、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC 的半波电位为 0.813V。这说明 FeRuSNC 金属双原子材料电催化氧还原活性优于步骤 5 得到的 FeSNC、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC。

上述实施例仅以几种金属元素作为举例说明，可以预想，本申请公开的其他金属元素也具有相同的效果。

实施例 12~17 的具体条件如下：

实施例	铁盐:锌盐:硫源	铁盐种类	单原子合成的反应温度	步骤 7 反应液 E 中过氧化氢浓度	步骤 8 的刻蚀温度	氯铂酸添加体积
12	1:10:0	乙酰丙酮铁	180℃	0.1M	110℃	17.5μL
13	1:4:0	氯化铁	160℃	0.05M	160℃	17.5μL
14	1:20:0	氯化铁	220℃	1M	200℃	35μL
15	1:10:2	乙酰丙酮铁	180℃	0.1M	110℃	17.5μL
16	1:4:2	氯化铁	160℃	0.05M	160℃	17.5μL
17	1:20:2	氯化铁	220℃	0.01M	200℃	35μL

实施例 12

铁铂氮碳材料的制备方法包括以下步骤：

- 1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐和锌盐，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A；铁盐和锌盐的摩尔比为 1:10，上述铁盐为乙酰丙酮铁，摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.1 mol/L。
- 2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180℃水热反应 12 小时。
- 3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水 and 无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。
- 4、将固体材料 B 放入 60℃的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N_2 保护下从室温开始，以 $5^{\circ}C\ min^{-1}$ 的升温速率进行升温，再在 $900^{\circ}C$ 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料（FeNC-1）。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 15mL，混合成溶液，将上述合成的 60mg 铁单原子氮碳材料（FeNC-1）溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加质量分数为 30% 的过氧化氢溶液 0.30mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中，过氧化氢的浓度是 0.1mol/L，铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 $110^{\circ}C$ 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料（刻蚀 FeNC-1）。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeNC-1 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中，超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，得到刻蚀 FeNC-1 的水醇溶液。

11、在步骤 10 得到的刻蚀 FeNC-1 的水醇溶液中均匀滴加入氯铂酸溶液（1.05g/ml）17.5 μ L 得到混合液，室温下剧烈搅拌 2 小时，通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeNC-1 材料表面。得到混合液中，刻蚀 FeNC-1 的浓度为 1mg/mL，氯铂酸的浓度为 0.0009mol/L

12、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/ N_2 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 $5^{\circ}C\ min^{-1}$ ，升温至 $950^{\circ}C$ 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂（FePtNC-1）。

第一、对上述材料进行表征：

图 46 为 FePtNC 的扫描电子显微镜（SEM）图片。

图 46 可见：扫描电子显微镜（SEM）观察到 FePtNC 双原子的形貌为无定形，

存在部分孔结构。

图 47 为 FePtNC 的透射电子显微镜（TEM）。

图 47 可见：透射电子显微镜（TEM）显示 FePtNC 双原子为薄片状，并呈现出多层堆叠的片状结构。

图 48 为 FePtNC 的高角环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图片。

图 48 证实了 FePtNC 双原子。图片中的亮点代表金属原子，其中大多都是以两个铁铂原子对的形式出现在图片中，证明材料为 FePtNC 双原子。

通过直接测量分析方法，对双原子之间的距离进行测量，双原子之间的距离统计如下表 1。

表 1

0.29 纳米	0.27 纳米	0.41 纳米
0.17 纳米	0.34 纳米	0.18 纳米
0.43 纳米	0.44 纳米	0.28 纳米
0.36 纳米	0.35 纳米	0.14 纳米
0.40 纳米	0.30 纳米	0.32 纳米

上表 1 证明，所有双原子之间的距离小于或等于 0.5nm，即铁单原子和铂单原子之间的距离小于或等于 0.5 纳米，具体为 0.14~0.5nm。

且图 48 可见，在 2 纳米的标尺下，即 158.24 平方纳米下有双金属原子对有 15 对，原子对的密度更高，表明这种 FePtNC 双原子材料和制备方法具有独特的优越性，该方法制备的双金属原子对的成功率更高。

参考文献 2 的图 1d 为 PtFeNC 双金属原子催化剂的高角环形暗场扫描透射图。由参考文献 2 中的图 1d 可见，在 5 纳米的标尺下，1126.388 平方纳米下，有 15 对双金属原子，原子对的数目较少。图 48 与参考文献 2 的图 1d 相比，证明了本发明的材料双原子位点更多。这证明：在氮碳材料的导电基底上，双原子成功概率大于一锅水热法制备的双金属原子。

图 48 和参考文献 2 的图 1d 中，图片的面积，由发明人根据图片中的标尺和图片实际大小通过计算换算得到。

图 49 为 FePtNC-1、FeNC-1 和刻蚀 FeNC-1 的 X 射线衍射（XRD）图。

图 49 的 X 射线衍射（XRD）显示 FePtNC-1 双原子材料仅在 25°和 43°处呈现

出两个衍射峰，分别为石墨碳的(002)和(100)平面，并且没有出现金属铁和金属铂纳米颗粒的衍射峰，所以在合成的系列材料中不含有金属颗粒。铁和铂均呈单原子分散状态。

第二、性能测试：

对上述得到的 FePtNC-1 进行性能测试，测试条件是采用 CHI 三电极体系，在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 和 1600rpm 转速下进行线性扫描（LSV）测试。

图 50 为 FePtNC-1 双金属原子催化剂、FeNC-1 和刻蚀 FeNC-1、20wt% Pt/C 材料在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线

图 50 证明：在 0.1M KOH 碱性条件下，FePtNC-1 双原子的半波电位为 0.905V，远优于单原子级别的 FeNC-1、刻蚀 FeNC-1 和 FeNC-1（FeNC-1 的半波电位是 0.853V，刻蚀 FeNC 的半波电位为 0.842V）。

同时，FePtNC-1 双原子的半波电位高于 20wt% Pt/C 的半波电位（为 0.872V）33mV。

图 50 证明：因而加入第二种金属物种，形成双原子催化剂能大幅度提升单原子催化剂的氧还原性能，加速氧还原反应速率。

其中，20wt% Pt/C 材料是 Pt 质量含量为 20%的 Pt/C 材料，可以市场购买获得。

刻蚀 FeNC-1 来源是按实施例 1 中的制备过程制备，步骤 9 得到的产物。

FeNC-1 来源是按实施例 1 中的制备过程制备，步骤 5 得到的产物。

图 51 为 FePt 双金属原子催化剂材料的四电子转移数和过氧化氢产率。

图 51 证明：通过实验数据计算，FePtNC-1 双原子的电子转移数为 4，很接近 4 电子转移数。同时，过氧化氢在宽的电势范围内的产率低于 1%，表明 FePtNC-1 双原子的 4 电子选择性高。图 51 中，20wt% Pt/C 材料作为对比材料，和 FePtNC-1 进行对比，来表明 FePtNC-1 双原子的电催化氧还原性能优异。

将 FePtNC-1 双原子催化剂和 20wt% Pt/C 材料在氧气饱和的 0.1M KOH 碱性条件下进行测试。图 52 为 FePtNC-1 双金属原子催化剂和 20wt% Pt/C 材料工作 10000 圈前后的氧还原极化曲线。图 52 表明 FePtNC-1 双原子在经过 10000 圈的循环后，半波电位仅负移了 8mV，活性衰减可忽略。而 20wt% Pt/C 的半波电位则出现了明显的衰减。

实施例 13

铁铂氮碳材料的制备方法包括以下步骤：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐和锌盐，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A；铁盐和锌盐的摩尔比为 1:4，上述铁盐为无水氯化铁，摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.2 mol/L。

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 160℃ 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水 and 无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60℃ 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5℃ min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 800℃ 的温度下恒温碳化 4 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料（FeNC-2）。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 铁单原子氮碳材料（FeNC-2）溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过氧二硫酸盐溶液 0.126mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过氧二硫酸盐浓度为 0.05mol/L，铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 150℃ 烘箱中，反应 5 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料（刻蚀 FeNC-2）。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeNC-2 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后, 转移到恒温搅拌台上, 均匀滴加入氯铂酸溶液 (1.05g/ml) 17.5 μ L 得到混合液, 室温下剧烈搅拌 2 小时, 通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeNC-2 材料表面。得到混合液中, 刻蚀 FeNC-1 的浓度为 1mg/mL, 氯铂酸的浓度为 0.0009mol/L。

12、2 小时的搅拌结束后, 对该混合液进行抽滤和洗涤, 并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内, 在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下, 从室温开始升温, 升温速度为 5°C min⁻¹, 升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时, 之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂 (FePtNC-2)。

材料表征和性能测试如下:

图 53 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图。

图 54 为实施例 13 步骤 13 得到的 FePtNC-2、步骤 9 得到的 FeNC-2、步骤 5 得到的刻蚀 FeNC-2 的 X 射线衍射 (XRD) 图。图 54 可见仅有 2 个碳峰, 表明在 FeNC-2、刻蚀 FeNC-2 和 FePtNC-2 中没有金属纳米颗粒。

图 55 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图片。由图 55 可见, 在 2 纳米的标尺下, 即 112 平方纳米下有双金属原子对有 21 对, 即 0.18 对/平方纳米, 原子对的密度更高。这表明这种 FePtNC 双原子材料和制备方法具有独特的优越性, 该方法制备的双金属原子对的成功率更高。

图 56 为实施例 13 的 FePtNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-2 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件, 转速 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 56 可见, FePtNC-2 双原子材料的半波电位为 0.887V, 而 FeNC-2 的半波电位为 0.860V, 刻蚀 FeNC-2 的半波电位为 0.812V。对比分析发现, FePtNC-2 的半波电位最大, 表明其电催化氧还原活性最佳。这说明, 在电催化氧还原反应中, 铁单原子和铂单原子具有协同作用, 铁铂双原子的催化活性高于铁单原子。

实施例 14

铁铂氮碳材料的制备方法包括以下步骤:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐和锌盐, 超声 30 分钟以确保两种盐类

充分溶解于甲酰胺中，得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A；铁盐和锌盐的摩尔比为 1:20，上述铁盐为无水氯化铁，摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.2 mol/L。

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 220℃ 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60℃ 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5℃ min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 1100℃ 的温度下恒温碳化 6 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料 (FeNC-3)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 100mg 铁单原子氮碳材料 (FeNC-3) 溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 4mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过硫酸钠溶液 2.5mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过硫酸钠的浓度为 1.0mol/L，铁单原子氮碳材料的浓度是 4mg/mL。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 200℃ 烘箱中，反应 8 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料 (刻蚀 FeNC-3)。

10、称取 100mg 的刻蚀 FeNC-3 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，均匀滴加入氯铂酸溶液 (1.05g/ml) 35μL 得到混合液，室温下剧烈搅拌 2 小时，通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeNC-3 材料表面。得到混合液中，刻蚀 FeNC-1 的浓度为 2mg/mL，氯铂酸的浓

度为 0.0018 mol/L。

12、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂（FePtNC-3）。

材料表征和性能测试如下：

图 57 为实施例 14 的 FePtNC-3 双原子材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 58 为实施例 14 步骤 13 得到的 FePtNC-3、步骤 9 得到的 FeNC-3、步骤 5 得到的刻蚀 FeNC-3 的 X 射线衍射（XRD）图。图 58 可见仅有 2 个碳峰，表明在 FeNC-3、刻蚀 FeNC-3 和 FePtNC-3 中没有金属纳米颗粒。

图 59 为实施 14 的 FePtNC-3 双原子材料、步骤 5 得到的 FeNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeNC-3 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速为 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 59 可见，FePtNC-3 双原子材料的半波电位为 0.884V，而 FeNC-3 的半波电位为 0.855V，刻蚀 FeNC-3 的半波电位为 0.837V。对比分析发现，FePtNC-3 的半波电位最大，表明其电催化氧还原活性最佳。这说明，在电催化氧还原反应中，铁单原子和铂单原子具有协同作用，铁铂双原子的催化活性高于铁单原子。

实施例 15

铂铁硫氮碳材料的制备方法包括以下步骤：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐、锌盐和硫源，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A；铁盐、锌盐和硫源的摩尔比为 1:10:2，上述铁盐为无水氯化铁，摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.1 mol/L。上述硫源为硫脲，摩尔数为 0.01 mol/L

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60℃ 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5℃ min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900℃ 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料 (FeSNC-1)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 铁单原子氮碳材料 (FeSNC-1) 溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加质量分数为 30% 的过氧化氢溶液 0.30mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中，过氧化氢的浓度为 0.1mol/L，铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 110℃ 烘箱中，反应 3 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料 (刻蚀 FeSNC-1)。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeSNC-1 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，均匀滴加入氯铂酸溶液 (1.05g/ml) 17.5μL 得到混合液，室温下剧烈搅拌 2 小时，通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeSNC-1 材料表面。得到混合液中，刻蚀 FeSNC-1 的浓度为 1mg/mL，氯铂酸的浓度为 0.0009mol/L。

12、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5℃ min⁻¹，升温至 950℃ 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂 (FePtSNC-1)。

图 60 为 FePtSNC-1 的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

图 61 为 FePtSNC-1、FeSNC-1 和刻蚀 FeSNC-1 的 X 射线衍射 (XRD) 图。

图 62 为实施例 2 的 FePtSNC-1 双金属原子催化剂、步骤 5 得到的 FeSNC-1、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-1 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件, 转速为 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 62 可见 FePtSNC-1 的半波电位为 0.892V, FeSNC-1 的半波电位为 0.852V, 刻蚀 FeSNC-1 的半波电位为 0.835V。对比分析发现, FePtSNC-1 的半波电位最大, 表明其电催化氧还原活性最佳。这说明, 在电催化氧还原反应中, 铁单原子和铂单原子具有协同作用, 铁铂双原子的催化活性高于铁单原子。

实施例 16

铂铁硫氮碳材料的制备方法包括以下步骤:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐、锌盐和硫源, 超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中, 得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A; 铁盐、锌盐和硫源的摩尔比为 1:4:2, 上述铁盐为无水氯化铁, 摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌, 摩尔数为 0.2 mol/L。上述硫源为硫脲, 摩尔数为 0.01 mol/L

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中, 在 160℃ 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后, 将密封反应釜自然冷却至室温, 再打开反应釜并抽滤其反应液, 同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次, 得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60℃ 的鼓风干燥箱内, 烘干 2 小时, 直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末, 并将该细粉末置于瓷舟内, 在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始, 以 5℃ min⁻¹ 的升温速率进行升温, 再在 800℃ 的温度下恒温碳化 4 小时, 待恒温结束后自然冷却至室温, 制得铁单原子氮碳材料 (FeSNC-2)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL, 混合成溶液, 将上述合成的 50mg 铁单原子氮碳材料 (FeSNC-2) 溶于混合溶液 D 中, 超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟, 在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过氧二硫酸盐溶液 0.126mL, 得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过氧

二硫酸盐浓度为 0.05mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 150°C 烘箱中，反应 5 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料（刻蚀 FeSNC-2）。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeSNC-2 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，均匀滴加入氯铂酸溶液（1.05g/ml）17.5 μ L 得到混合液，室温下剧烈搅拌 2 小时，通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeSNC-2 材料表面。得到混合液中，刻蚀 FeNC-1 的浓度为 1mg/mL，氯铂酸的浓度为 0.0009mol/L。

12、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 950°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂（FePtSNC-2）。

材料表征和性能测试如下：

图 63 为实施例 16 的 FePtSNC-2 双原子材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 64 为实施例 16 步骤 13 得到的 FePtNC-2、步骤 9 得到的 FeSNC-2、步骤 2 得到的刻蚀 FeSNC-2 的 X 射线衍射（XRD）图。图 64 可见仅有 2 个碳峰，表明在 FeSNC-5、刻蚀 FeNC-2 和 FePtNC-2 中没有金属纳米颗粒。

图 65 为实施例 16 的 FePtSNC-2 双金属原子材料、步骤 5 得到的 FeSNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-2 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速为 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 65 可见，FePtSNC-2 双原子材料的半波电位为 0.897V，而 FeSNC-2 的半波电位为 0.855V，刻蚀 FeSNC-2 的半波电位为 0.844V。对比分析发现，FePtSNC-2 的半波电位最大，表明其电催化氧还原活性最佳。这说明，在电催化氧还原反应中，铁单原子和铂单原子具有协同作用，铁铂双原子的催化活性高于铁单原子。

实施例 17

铂铁硫氮碳材料的制备方法包括以下步骤：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解铁盐、锌盐和硫源，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的均一暗红色溶液为水热反应母液 A；铁盐、锌盐和硫源的摩尔比为 1:20:2，上述铁盐为无水氯化铁，摩尔数为 0.005 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.2 mol/L。上述硫源为硫脲，摩尔数为 0.01 mol/L

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 220℃ 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60℃ 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5℃ min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 1100℃ 的温度下恒温碳化 6 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得铁单原子氮碳材料 (FeSNC-3)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 铁单原子氮碳材料 (FeSNC-3) 溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。得到的铁单原子氮碳材料的浓度是 2mg/mL。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过硫酸钠溶液 2.5mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过硫酸钠的浓度为 1.0mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 200℃ 烘箱中，反应 8 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的铁单原子氮碳材料 (刻蚀 FeSNC-3)。

10、称取 50mg 的刻蚀 FeSNC-3 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 25mL 无水乙醇和 25mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，均匀滴加入氯铂酸溶液 (1.05g/ml)

17.5μL 得到混合液，室温下剧烈搅拌 2 小时，通过浸渍法使铂离子吸附在刻蚀 FeSNC-3 材料表面。得到混合液中，刻蚀 FeNC-1 的浓度为 1mg/mL，氯铂酸的浓度为 0.0009mol/L。

12、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

13、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5℃ min⁻¹，升温至 950℃并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂（FePtSNC-3）。

材料表征和性能测试如下：

图 66 为实施例 17 的 FePtSNC-3 双原子材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 67 为实施例 17 步骤 13 得到的 FePtSNC-3、步骤 9 得到的 FeSNC-3、步骤 6 得到的刻蚀 FeSNC-3 的 X 射线衍射（XRD）图。图 67 可见仅有 2 个碳峰，表明在 FeSNC-3、刻蚀 FeSNC-3 和 FePtSNC-3 中没有金属纳米颗粒。

图 68 为实施例 17 的 FePtSNC-3 双金属原子材料、步骤 5 得到的 FeSNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 FeSNC-3 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速为 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 68 可见，FePtSNC-3 双原子材料的半波电位为 0.861V，而 FeSNC-3 的半波电位为 0.833V，刻蚀 FeSNC-3 的半波电位为 0.824V。对比分析发现，FePtSNC-3 的半波电位最大，表明其电催化氧还原活性最佳。这说明，在电催化氧还原反应中，铁单原子和铂单原子具有协同作用，铁铂双原子的催化活性高于铁单原子。

实施例 18~20 具体条件如下：

实 施 例	钴 锌 比	过氧化氢 浓度	单原子合成 的反应温度	钴盐种类	刻蚀温度	刻蚀时间	氯化铁的质 量浓度
18	1:10	0.1M	180℃	氯化钴	180℃	6h	0.75mg/mL
19	1:4	1.0M	160℃	硝酸钴	120℃	3h	1.27mg/mL
20	1:20	0.01M	220℃	硫酸钴	200℃	8h	0.3175mg/mL

实施例 18

钴铁金属双原子材料的制备方法包括以下步骤：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的澄清粉色溶液为水热反应母液 A；钴盐和锌盐的摩尔比为 1:10，上述钴盐为无水氯化钴，摩尔数为 0.01mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.1 mol/L。

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 180°C 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 900°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得钴单原子氮碳材料 (CoNC-1)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 钴单原子氮碳材料 (CoNC-1) 溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后直至其分散均匀。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加质量分数为 30% (10mol/L) 的过氧化氢溶液 0.250mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过氧化氢浓度为 0.1mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 180°C 烘箱中，反应 6 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的钴单原子氮碳材料 (刻蚀 CoNC-1)。

10、称取 50mg 的刻蚀 CoNC-1 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，并称取三氯化铁粉末 0.1086g (即

0.75mg_{Fe}/mL)溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解。

12、刻蚀 CoNC-1 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入三氯化铁溶液，通过浸渍法使铁离子吸附在刻蚀 CoNC-1 材料表面。

13、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 5°C min⁻¹，升温至 900°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂（CoFeNC-1）。

第一、对上述材料进行表征：

图 69 为 CoFeNC-1 的扫描电子显微镜（SEM）图片。

图 69 可见：扫描电子显微镜（SEM）观察到 CoFeNC 双原子的形貌为无定形，存在部分孔结构。

图 70 为 CoFeNC-1 的透射电子显微镜（TEM）。

图 70 可见：透射电子显微镜（TEM）显示 CoFeNC-1 双原子为薄片状，并呈现出多层堆叠的片状结构。

图 71 为 CoFeNC-1 的高角环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图片。

图 71 证实了 CoFeNC-1 双原子。图片中的亮点代表金属原子，其中大多都是以两个钴铁原子对的形式出现在图片中，证明材料为钴铁金属双原子材料。

通过直接测量分析方法，对双原子之间的距离进行测量，双原子之间的距离统计如下表 1。

表 1

0.36 纳米	0.48 纳米	0.30 纳米
0.41 纳米	0.48 纳米	0.27 纳米
0.30 纳米	0.49 纳米	0.44 纳米
0.34 纳米	0.41 纳米	0.25 纳米
0.47 纳米	0.29 纳米	0.48 纳米
0.41 纳米	0.46 纳米	0.37 纳米

0.46 纳米	0.33 纳米	0.35 纳米
0.32 纳米	0.46 纳米	0.35 纳米
0.33 纳米	0.47 纳米	0.15 纳米
0.50 纳米	0.37 纳米	

上表 1 证明，所有双原子之间的距离小于或等于 0.5nm，即钴单原子和铁单原子之间的距离小于或等于 0.5 纳米，具体为 0.15~0.5nm。

且图 71 可见，在 2 纳米的标尺下，即 280 平方纳米下有双金属原子对有 29 对，原子对的密度更高，表明这种 CoFeNC 双原子材料和制备方法具有独特的优越性，该方法制备的双金属原子对的成功率更高。

图 1 为参考文献 1 中，Fe₁Co₁-CNF 双金属原子催化剂的高角环形暗场扫描透射图。由图 1 可见，在 2 纳米的标尺下，156.11 平方纳米下，有 9 对双金属原子，原子对的数目较少。图 71 与图 1 相比，证明了本发明的材料双原子位点更多。这证明：在氮碳材料的导电基底上，双原子成功概率大于一锅水热法制备的双金属原子。

图 71 和图 1 中，图片的面积，由发明人根据图片中的标尺和图片实际大小通过计算换算得到。

图 72 为 CoFeNC-1、CoNC-1 和刻蚀 CoNC-1 的 X 射线衍射（XRD）图。

图 72 的 X 射线衍射（XRD）显示 CoFeNC-1 双原子材料仅在 25°和 43°处呈现出两个衍射峰，分别为石墨碳的(002)和(100)平面，并且没有出现金属钴和金属铁纳米颗粒的衍射峰，所以在合成的系列材料中不含有金属颗粒，钴和铁均呈单原子分散状态。

图 72 中的 CoNC-1 和刻蚀 CoNC-1 的 X 射线衍射（XRD）图仅有 2 个碳峰，表明在 CoNC-1 和刻蚀 CoNC-1 中没有金属钴纳米颗粒，钴呈单原子分散状态。

第二、性能测试：

对上述得到的 CoFeNC-1 进行性能测试，测试条件是采用 CHI 三电极体系，在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 和 1600rpm 转速下进行线性扫描（LSV）测试。

图 73 为 CoFeNC-1 双原子材料、刻蚀 CoNC-1、FeNC、CoNC-1、20wt% Pt/C 材料在 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 73 证明：在 0.1M KOH 碱

性条件下, CoFeNC-1 双原子材料的半波电位为 0.897V, 远优于单原子级别的 CoNC-1、刻蚀 CoNC-1 和 FeNC (刻蚀 CoNC-1 的半波电位是 0.793V, CoNC-1 的半波电位为 0.801V, FeNC 的半波电位为 0.864V)。同时, CoFeNC-1 双原子材料的半波电位高于 20wt% Pt/C 的半波电位 (为 0.872V) 25mV。图 73 证明: 因而加入第二种金属物种, 形成双原子催化剂能大幅度提升单原子催化剂的氧还原性能, 加速氧还原反应速率。图 73 中, 20wt% Pt/C 材料是 Pt 质量含量为 20% 的 Pt/C 材料, 可以市场购买获得。刻蚀 CoNC-1 来源是按实施例 18 中的制备过程制备, 步骤 9 得到的产物。CoNC-1 来源是按实施例 18 中的制备过程制备, 步骤 5 得到的产物。FeNC 的制备方法如下: FeNC 的制备与实施例 18 中, 1-5 步骤中 CoNC-1 的制备一致, 仅需把钴盐更换为铁盐, 即乙酰丙酮铁, 其摩尔浓度为 0.005 mol/L。制备得到的材料为 FeNC。

图 74 为 CoFeNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料的四电子转移数和过氧化氢产率。图 74 证明: 通过实验数据计算, CoFeNC-1 双原子材料的电子转移数为 3.99, 很接近 4 电子转移数。同时, 过氧化氢在宽的电势范围内的产率低于 1%, 表明 CoFeNC-1 双原子材料的 4 电子选择性高。图 74 中, 20wt% Pt/C 材料作为对比材料, 和 CoFeNC-1 双原子材料进行对比, 来表明 CoFeNC-1 双原子材料的电催化氧还原性能优异。

将 CoFeNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料在氧气饱和的 0.1M KOH 碱性条件下进行测试。图 75 为 CoFeNC-1 双原子材料和 20wt% Pt/C 材料工作 40000 秒前后的氧还原极化曲线。图 75 表明 CoFeNC-1 双原子材料在经过 40000 秒的循环后, 半波电位仅负移了 3mV (平均约 10000 秒的循环后, 半波电位仅负移了 0.75mV), 活性衰减可忽略。而 20wt% Pt/C 的半波电位则出现了明显的衰减。

图 2 为参考文献 1 中 Fe₁Co₁-CNF 双金属原子催化剂在 0.5V 电位下工作 10000 秒前后的氧还原极化曲线。Fe₁Co₁-CNF 双金属原子催化剂的循环稳定性较差, 在 10000 秒的 CV 循环后, 其 Fe₁Co₁-CNF 双金属原子催化剂的半波电位负移了 2mV (注: 半波电位负移数值越小, 循环时间越长, 循环稳定性越高)。

对比图 75 和图 2 证明: 本发明的 CoFeNC-1 双原子材料的循环稳定性高于参考文献的 Fe₁Co₁-CNF 双金属原子催化剂。

实施例 19

钴铁金属双原子材料的制备方法包括以下步骤：

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐，超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到的澄清粉色溶液为水热反应母液 A；钴盐和锌盐的摩尔比为 1:4，上述钴盐为硝酸钴，摩尔数为 0.025 mol/L。锌盐为无水氯化锌，摩尔数为 0.1 mol/L。

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中，在 160°C 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，再打开反应釜并抽滤其反应液，同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次，得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内，烘干 2 小时，直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末，并将该细粉末置于瓷舟内，在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始，以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温，再在 800°C 的温度下恒温碳化 2 小时，待恒温结束后自然冷却至室温，制得钴单原子氮碳材料 (CoNC-2)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL，混合成溶液，将上述合成的 50mg 钴单原子氮碳材料 (CoNC-2) 溶于混合溶液 D 中，超声 30 分钟后使其分散均匀。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟，在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过氧二硫酸盐溶液 0.126mL，得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过氧化氢浓度为 0.05mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中，置于 150°C 烘箱中，反应 6 小时。

9、反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤，再用去离子水洗涤三次，并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理，得到刻蚀后的钴单原子氮碳材料 (刻蚀 CoNC-2)。

10、称取 200mg 的刻蚀 CoNC-2 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，并称取等量三氯化铁粉末 0.1839g（即 $1.27\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{mL}$ ），溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解。

12、刻蚀 CoNC-2 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入三氯化铁溶液，通过浸渍法使铁离子吸附在刻蚀 CoNC-2 材料表面。

13、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，升温至 900°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂-（CoFeNC-2）。

材料表征和性能测试如下：

图 76 为实施例 19 的 CoFeNC-2 双原子材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 77 为实施例 19 步骤 14 得到的 CoFeNC-2、步骤 9 得到的 CoNC-2、步骤 5 得到的刻蚀 CoNC-2 的 X 射线衍射（XRD）图。图 11 可见仅有 2 个碳峰，表明在 CoNC-2、刻蚀 CoNC-2 和 CoFeNC-2 中没有金属纳米颗粒。

图 78 为实施例 19 的 CoFeNC-2 双原子材料的高角环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图片。由图 78 可见，在 2 纳米的标尺下，即 280 平方纳米下有双金属原子对有 44 对，即 0.16 对/平方纳米，原子对的密度更高。这表明这种 CoFeNC 双原子材料和制备方法具有独特的优越性，该方法制备的双金属原子对的成功率更高。图片的面积，由发明人根据图片中的标尺和图片实际大小通过计算换算得到。

图 79 为实施例 19 的步骤 14 得到的 CoFeNC-2 双原子材料、步骤 5 得到的 CoNC-2、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-2、FeNC-2、20wt% Pt/C 材料在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。

FeNC-2 的制备方法如下：FeNC-2 的制备与实施例 19 中，1-5 步骤中 CoNC-2 的制备一致，仅需把钴盐更换为铁盐，即乙酰丙酮铁，其摩尔浓度为 0.005 mol/L。制备得到的材料为 FeNC-2。20wt% Pt/C 材料是 Pt 质量含量为 20% 的 Pt/C 材料，可以市场购买获得。

图 79 可见, CoFeNC-2 双原子材料的半波电位为 0.885V, 而 CoNC-2 的半波电位为 0.802V, FeNC-2 的半波电位为 0.846V。对比发现, CoFeNC-2 双原子材料的半波电位最大, 同时高于 20wt% Pt/C 的半波电位 (20wt% Pt/C 的半波电位为 0.872V) 13mV, 表明 CoFeNC-2 双原子材料的电催化氧还原性能最佳。

实施例 20

钴铁金属双原子材料的制备方法包括以下步骤:

1、将 30mL 甲酰胺作为溶剂溶解钴盐和锌盐, 超声 30 分钟以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中, 得到的澄清粉色溶液为水热反应母液 A; 钴盐和锌盐的摩尔比为 1:20, 上述钴盐为无水硫酸钴, 锌盐为无水氯化锌。

2、将上述水热反应母液 A 倒入清洁干燥的密闭反应釜中, 在 220°C 水热反应 12 小时。

3、水热反应结束后, 将密封反应釜自然冷却至室温, 再打开反应釜并抽滤其反应液, 同时用去离子水和无水乙醇各洗涤 2 次, 得到无甲酰胺残留的固体材料 B。

4、将固体材料 B 放入 60°C 的鼓风干燥箱内, 烘干 2 小时, 直至得到干燥的固体材料 C。

5、将得到的固体材料 C 研磨成细粉末, 并将该细粉末置于瓷舟内, 在惰性气体 N₂ 保护下从室温开始, 以 5°C min⁻¹ 的升温速率进行升温, 再在 1100°C 的温度下恒温碳化 2 小时, 待恒温结束后自然冷却至室温, 制得钴单原子氮碳材料 (CoNC-3)。

6、分别量取相同体积的乙醇和去离子水各 12.5mL, 混合成溶液, 将上述合成的 100mg 钴单原子氮碳材料 (CoNC-3) 溶于混合溶液 D 中, 超声 30 分钟后使其分散均匀。

7、将混合溶液 D 置于恒温搅拌台上搅拌 10 分钟, 在搅拌期间均匀滴加 10mol/L 的过硫酸钠溶液 2.5mL, 得混合均匀的反应液 E。反应液 E 中过硫酸钠的浓度为 1.0mol/L。

8、将反应液 E 转移到高压反应釜中, 置于 200°C 烘箱中, 反应 8 小时。

9、反应结束后, 对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤, 再用去离子水洗涤三次, 并置于真空冷冻干燥箱中进行过夜冷冻干燥处理, 得到刻蚀

后的钴单原子氮碳材料（刻蚀 CoNC-3）。

10、称取 100mg 的刻蚀 CoNC-3 材料的干燥固体，将其溶解于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中。

11、超声 1 小时后，转移到恒温搅拌台上，并称取等量三氯化铁粉末 0.0460g（即 $0.3175\text{mg}_{\text{Fe}}/\text{mL}$ ），溶于等体积的 12.5mL 无水乙醇和 12.5mL 去离子水的混合溶液中，并超声至溶解。

12、刻蚀 CoNC-3 的水醇溶液在剧烈搅拌 2 小时下，均匀滴加入三氯化铁溶液，通过浸渍法使铁离子吸附在刻蚀 CoNC-3 材料表面。

13、2 小时的搅拌结束后，对该混合液进行抽滤和洗涤，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥。

14、将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体 Ar/N₂ 的保护下，从室温开始升温，升温速度为 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，升温至 900°C 并恒温碳化 1 小时，之后进行自然降温至室温。最终得到异核双原子金属氮碳催化剂-（CoFeNC-3）。

图 80 为实施例 20 的 CoFeNC-3 的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 81 为实施例 20 步骤 14 得到的 CoFeNC-3、步骤 5 得到的 CoNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-3 的 X 射线衍射（XRD）图。

图 82 为实施例 20 的 CoFeNC-3 双原子材料、步骤 5 得到的 CoNC-3、步骤 9 得到的刻蚀 CoNC-3 在 O₂ 饱和的 0.1M KOH 的碱性条件，转速为 1600rpm 下的氧还原的线性扫描极化曲线。图 82 可见 CoFeNC-3 的半波电位为 0.819V，CoNC-3 的半波电位为 0.788V，刻蚀 CoNC-3 的半波电位为 0.784V。对比分析发现，CoFeNC-3 的半波电位最大，表明其电催化氧还原活性最佳。这说明，在电催化氧还原反应中，钴单原子和铁单原子具有协同作用，钴铁双原子的催化活性高于钴单原子。

权利要求书

1、一种金属双原子材料，其特征在于，所述金属双原子材料包含：导电基底和负载在所述导电基底上的第一金属单原子和第二金属单原子，其中第一金属单原子和第二金属单原子的距离小于或等于 0.5 纳米。

2、根据权利要求 1 所述的金属双原子材料，其特征在于，在导电基底上，双原子对的密度不小于 0.06 对/平方纳米。

3、根据权利要求 1 所述的金属双原子材料，其特征在于，所述第一金属单原子中的第一金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钨、铌、金、银中的一种或几种；

所述第二金属单原子中的第二金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钨、铌、金、银中的一种或几种。

4、根据权利要求 1 所述的金属双原子材料，其特征在于，所述导电基底选自：氮碳材料或硫氮碳材料。

5、一种权利要求 1~4 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

刻蚀：将负载有第一金属单原子的导电基底置于过氧化物水溶液中刻蚀，得到刻蚀后的第一金属单原子材料；

金属双原子材料的制备：将上述得到的刻蚀后的第一金属单原子材料负载第二金属单原子，即得到金属双原子材料。

6、根据权利要求 5 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述刻蚀的具体方法如下：

步骤 A、将醇和水混合成溶液，将负载有第一金属单原子的导电基底置于混合溶液中，超声；

步骤 B、将步骤 A 得到的混合溶液搅拌同时均匀滴加过氧化物水溶液，得混合均匀的反应液；

步骤 C、将步骤 B 得到的反应液转移到高压反应釜中，置于烘箱中，设定反应温度为 100~200℃，反应 3~10 小时；反应结束后，对高压反应釜中反应结束得到的固体材料进行过滤和洗涤，并真空冷冻干燥，得到刻蚀后的第一金属单原子材料。

7、根据权利要求 5 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述

金属双原子材料的制备具体方法如下：

将刻蚀后的第一金属单原子材料溶解于醇和水的混合溶液中，超声直至得到分散均匀的浑浊液，并称取适量的第二金属的前驱体加入浑浊液，混合均匀，固液分离，并将得到的固体材料进行真空冷冻干燥；

将冷冻干燥后得到的固体材料置于瓷舟内，在惰性气体的保护下碳化，之后自然降温至室温，最终得到金属双原子材料。

8、根据权利要求 5 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述过氧化物水溶液中的过氧化物选自过氧化氢、过氧二硫酸盐、过硫酸盐、过氧乙酸盐、过氧磷酸盐或过氧碳酸盐中的一种或几种。

9、根据权利要求 5 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述导电基底为氮碳基底时，所述负载有第一金属单原子的导电基底的制备方法如下：

(a) 将甲酰胺作为溶剂溶解第一金属盐和锌盐，超声以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到水热反应母液 A，第一金属盐和锌盐的摩尔比为 1:4~1:20；

(b) 将上述水热反应母液 A 倒入密闭反应釜中，在 160°C~220°C 和自生压力下进行水热反应，结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，固液分离，洗涤固体，得到无甲酰胺残留的固体材料 B，并将固体材料 B 烘干得到固体材料 C；

(c) 将固体材料 C 研磨后置于瓷舟内，在惰性气体保护下升温，再在 800°C-1100°C 下，恒温 2-6 小时，待反应结束后自然冷却至室温，制得所述负载有第一金属单原子的导电基底。

10、根据权利要求 5 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述导电基底为硫氮碳基底时，所述负载有第一金属单原子的导电基底的制备方法如下：

(a) 将甲酰胺作为溶剂溶解第一金属盐、锌盐和硫源，超声以确保两种盐类充分溶解于甲酰胺中，得到水热反应母液 A，第一金属盐和锌盐的摩尔比为 1:4~1:20，硫源的摩尔量和第一金属盐保持一致；

(b) 将上述水热反应母液 A 倒入密闭反应釜中，在 160°C~220°C 和自生压力下进行水热反应，结束后，将密封反应釜自然冷却至室温，固液分离，洗涤固体，得到无甲酰胺残留的固体材料 B，并将固体材料 B 烘干得到固体材料 C；

(c) 将固体材料 C 研磨后置于瓷舟内，在惰性气体保护下升温，再在

600°C~1100°C下恒温 1~4 小时，待反应结束后自然冷却至室温，制得所述负载有第一金属单原子的导电基底。

11、根据权利要求 9 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述第一金属盐中的第一金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钨、铱、金、银中的一种或几种。

12、根据权利要求 7 所述的金属双原子材料的制备方法，其特征在于，所述第二金属的前驱体为第二金属盐，第二金属选自：钴、铁、锌、镍、锰、铂、钨、铱、金、银一种或几种。

13、根据权利要求 1~4 任一项所述的金属双原子材料用于催化氧化还原反应的用途。

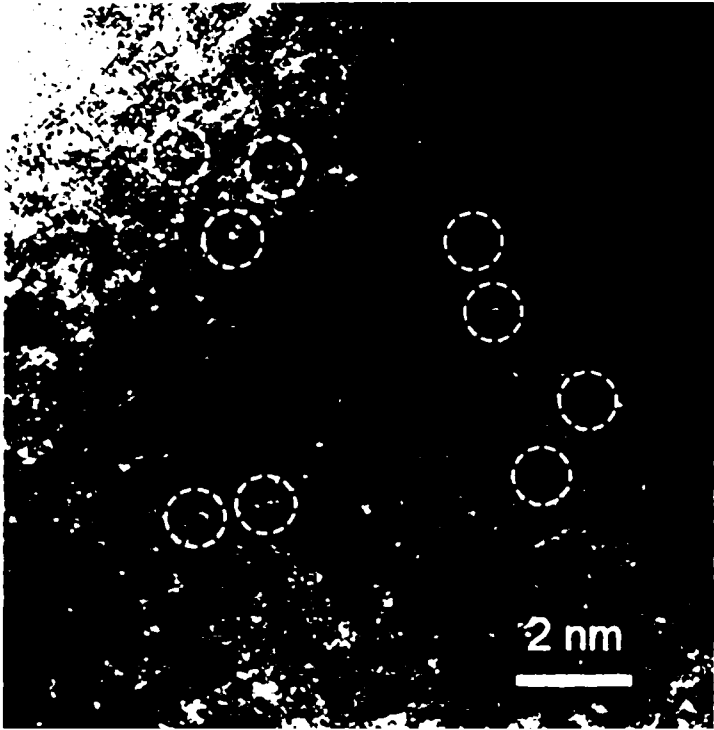


图 1

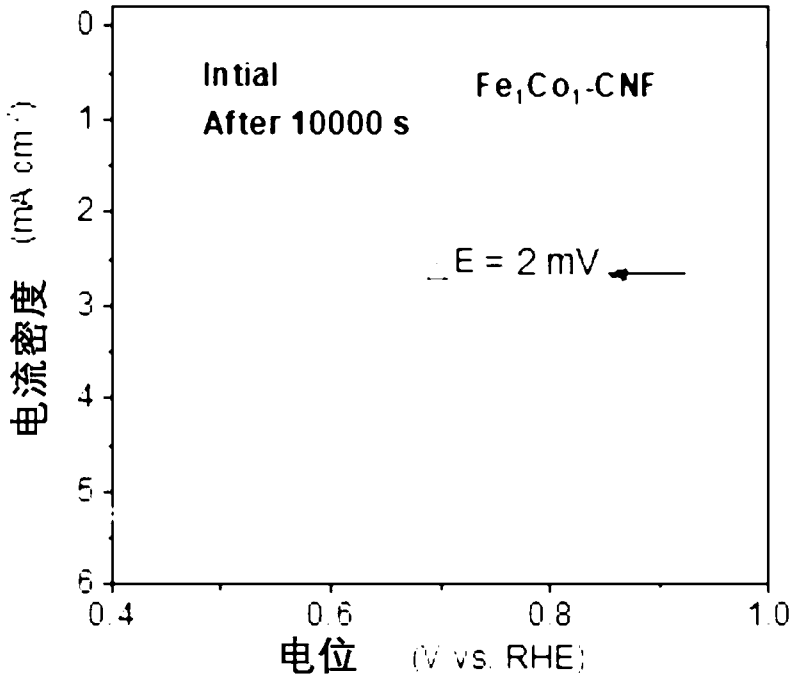


图 2



图 3

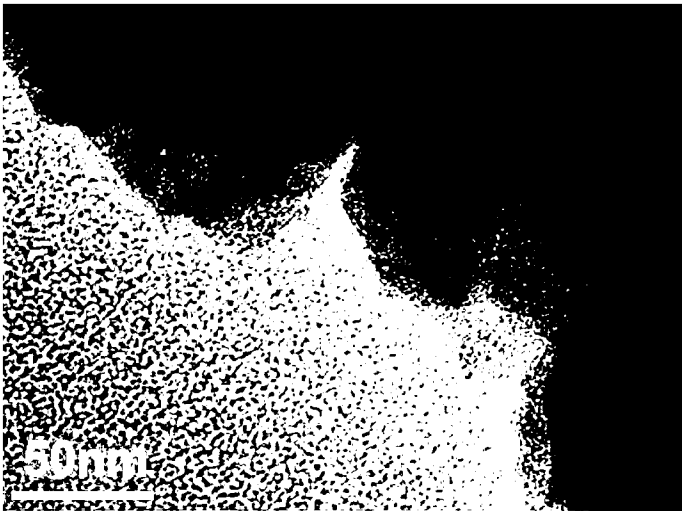


图 4

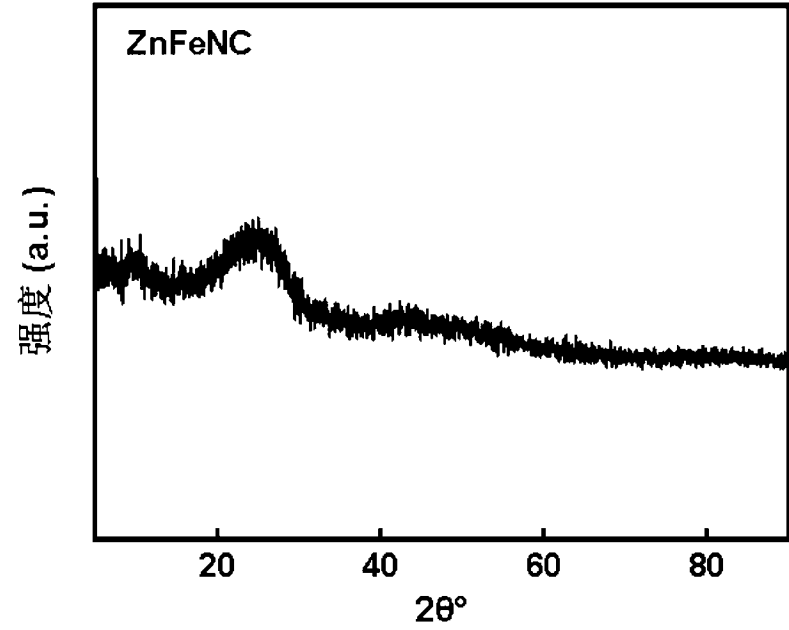


图 5

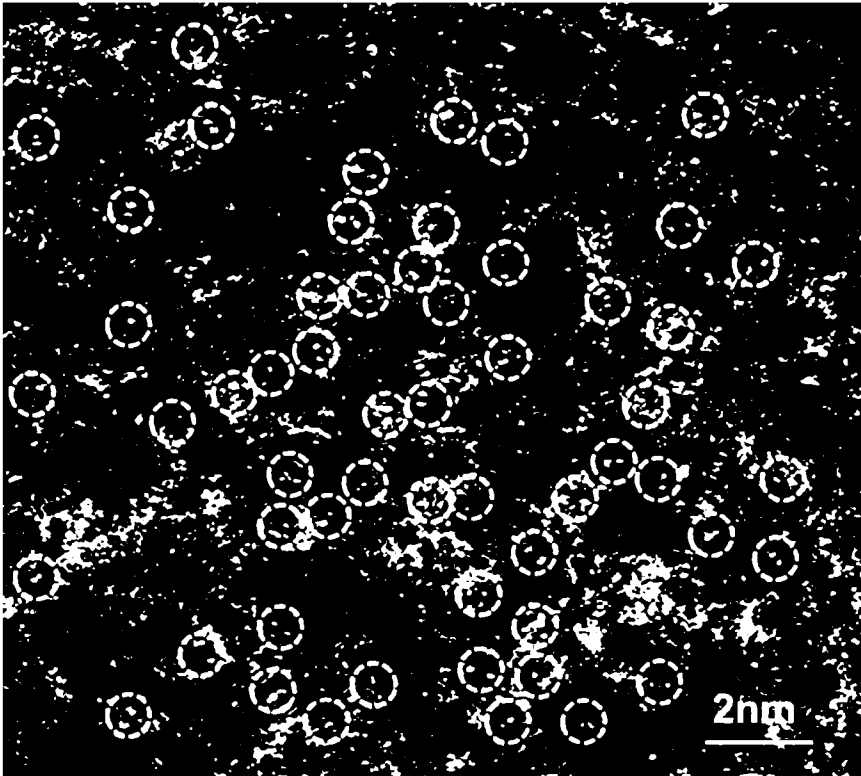


图 6

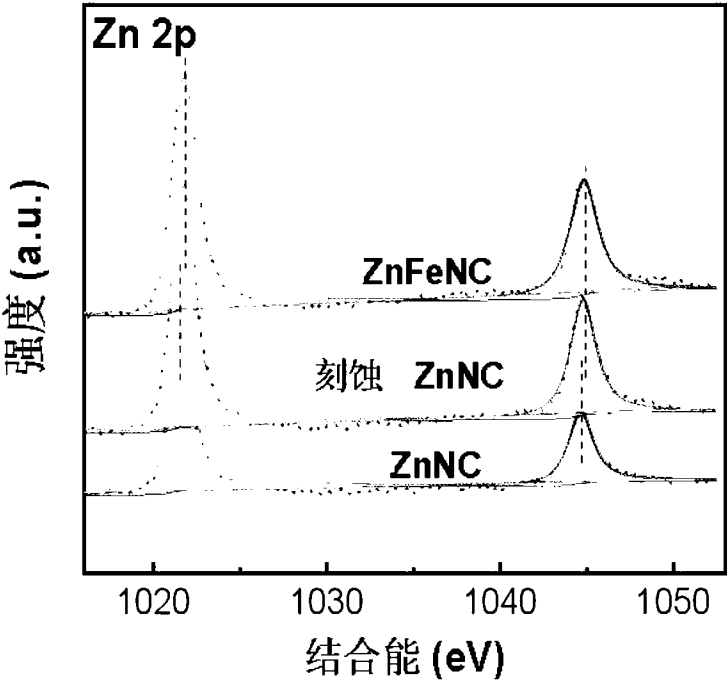


图 7

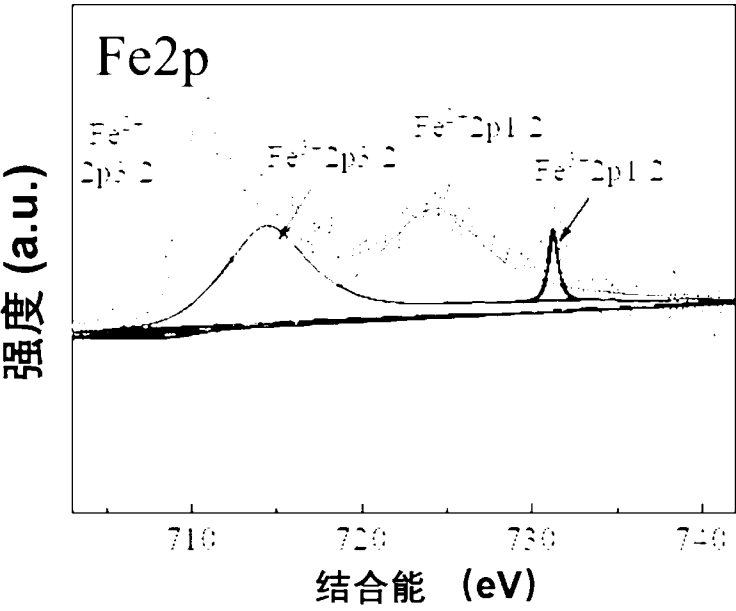


图 8

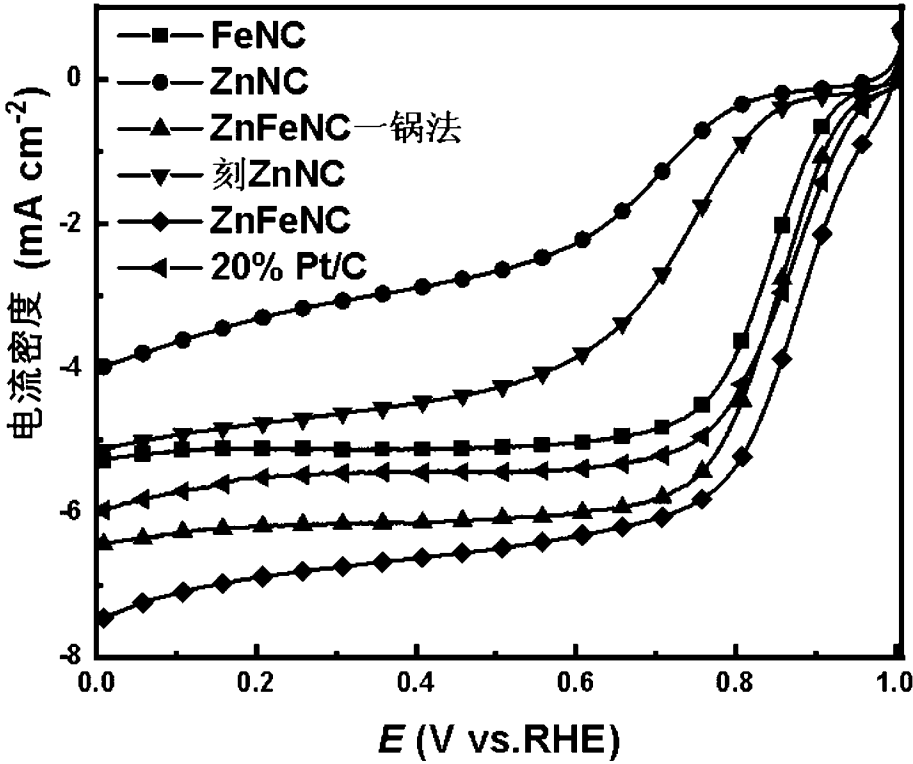


图 9

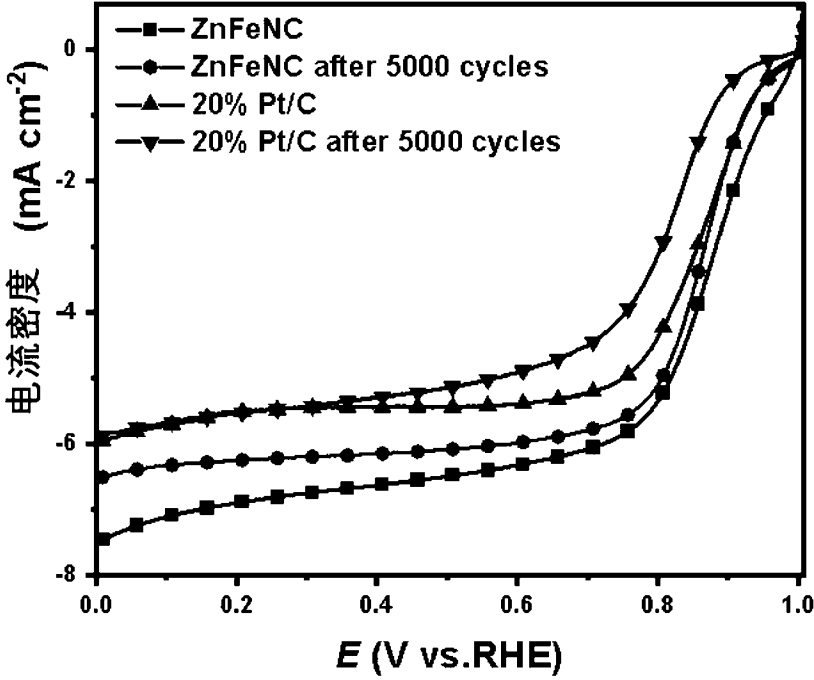


图 10

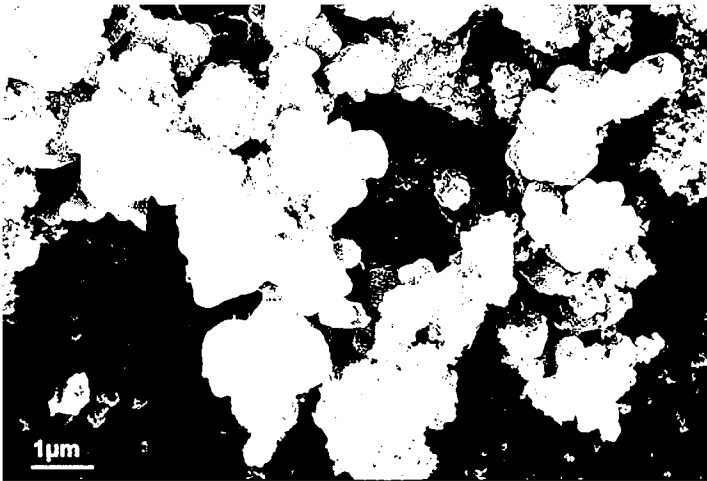


图 11

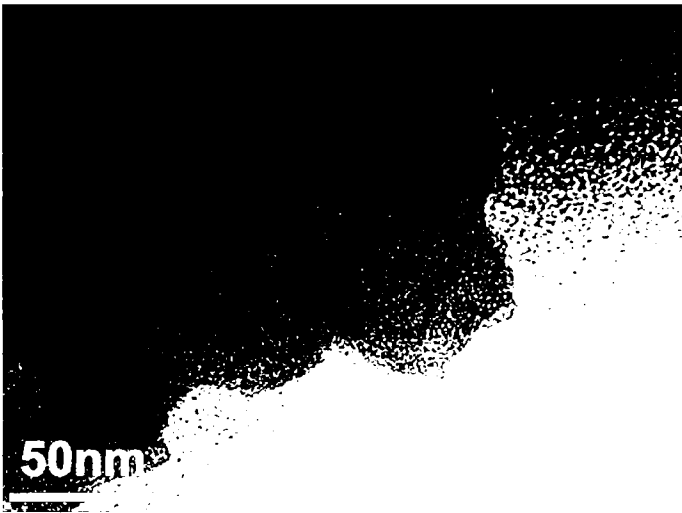


图 12

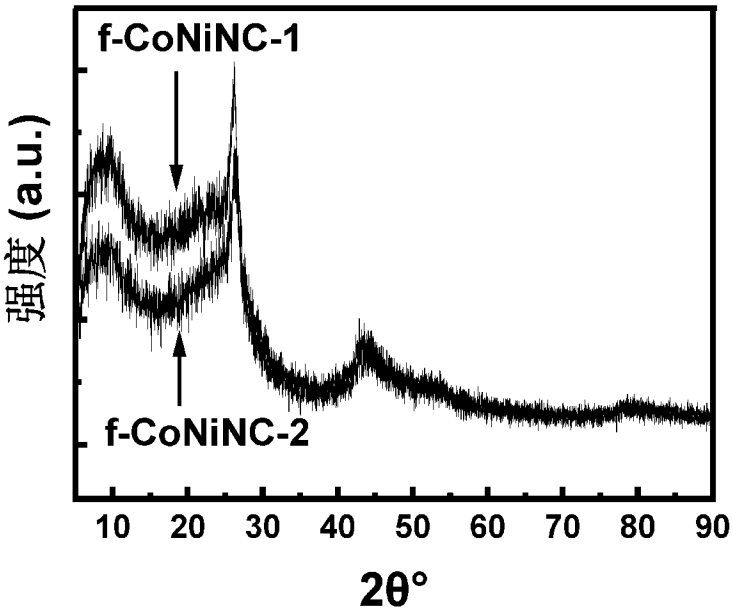


图 13

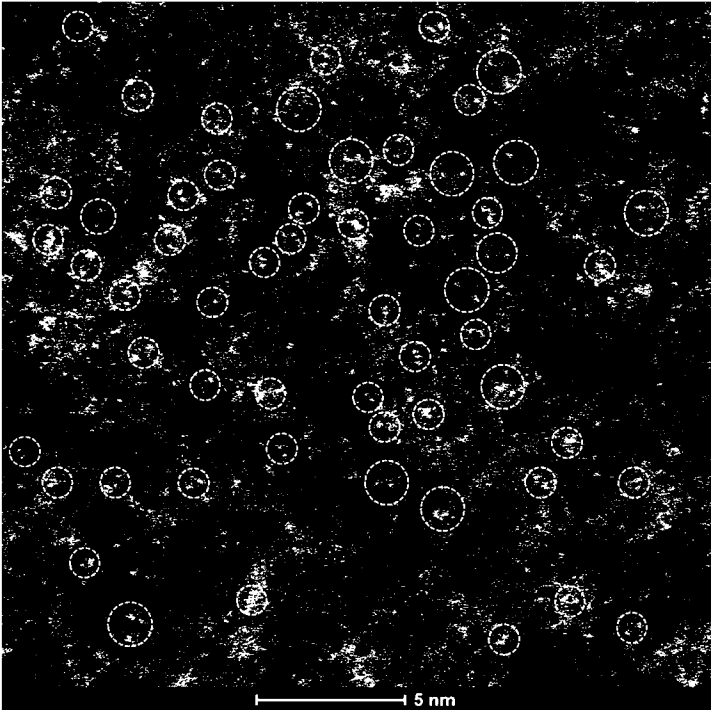


图 14

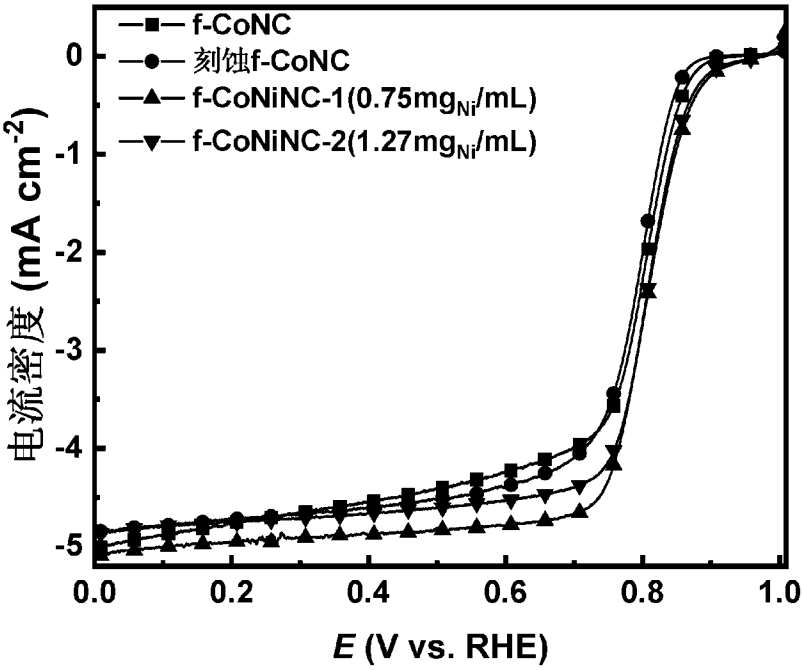


图 15

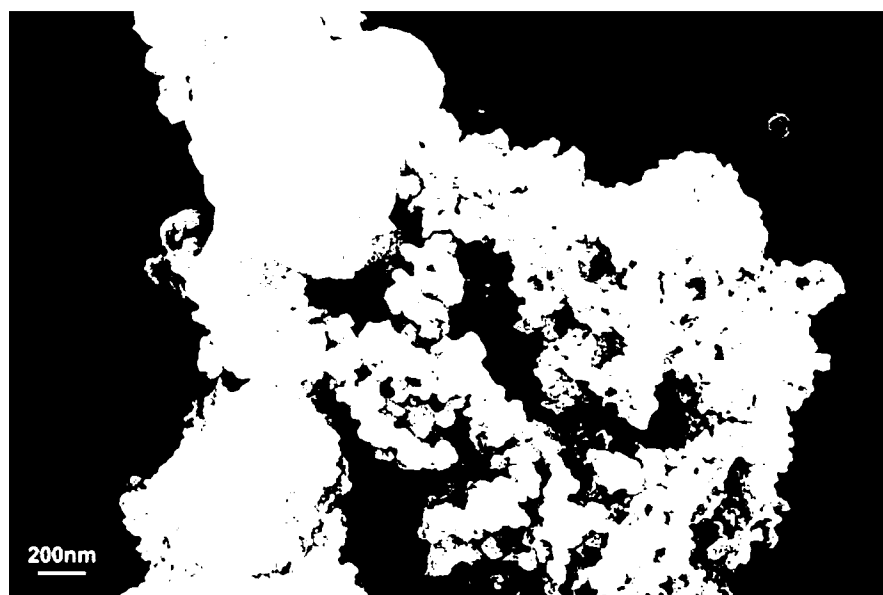


图 16

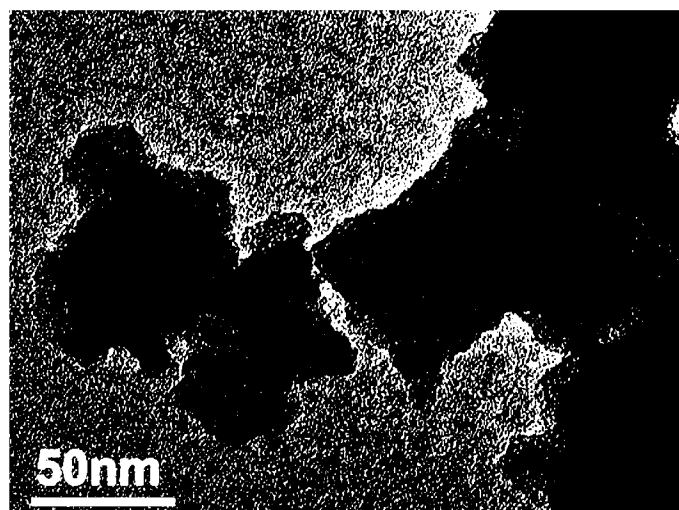


图 17

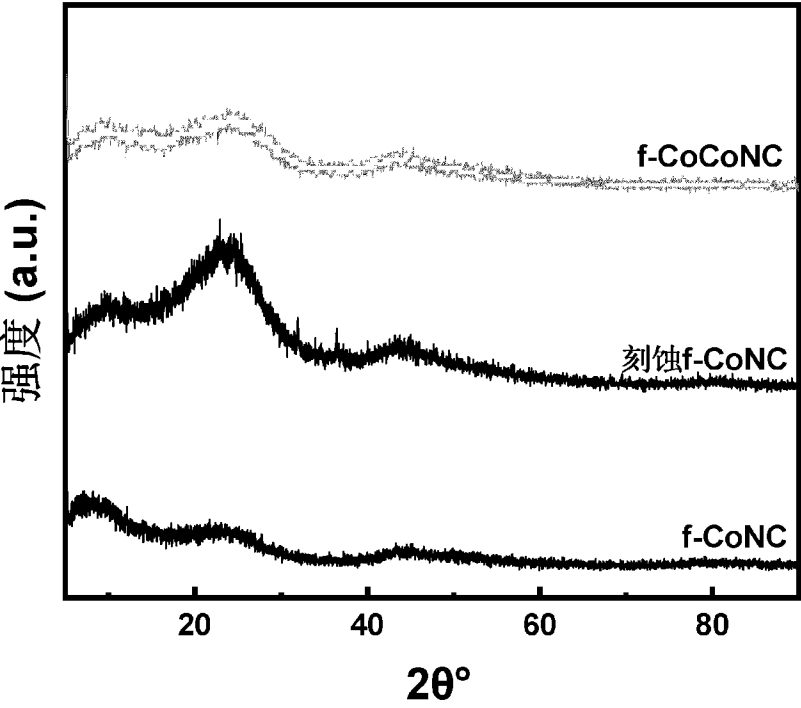


图 18

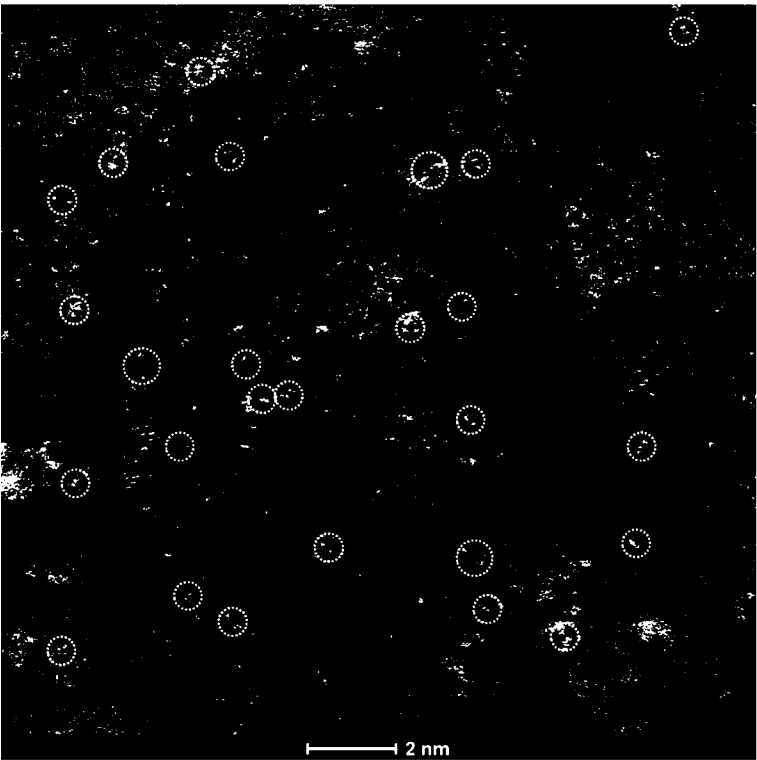


图 19

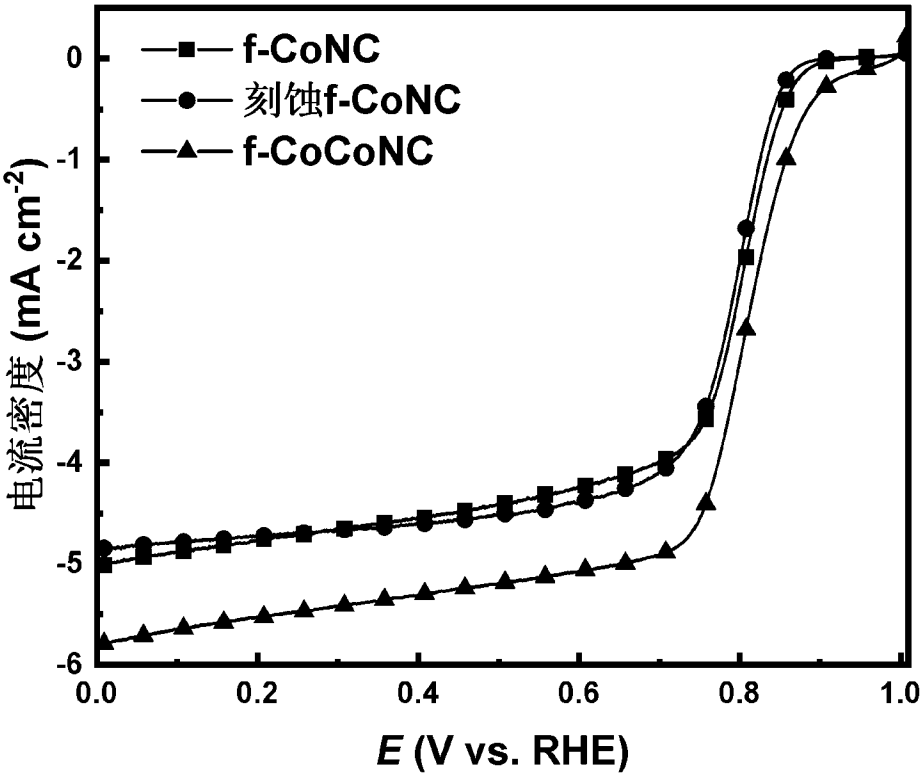


图 20

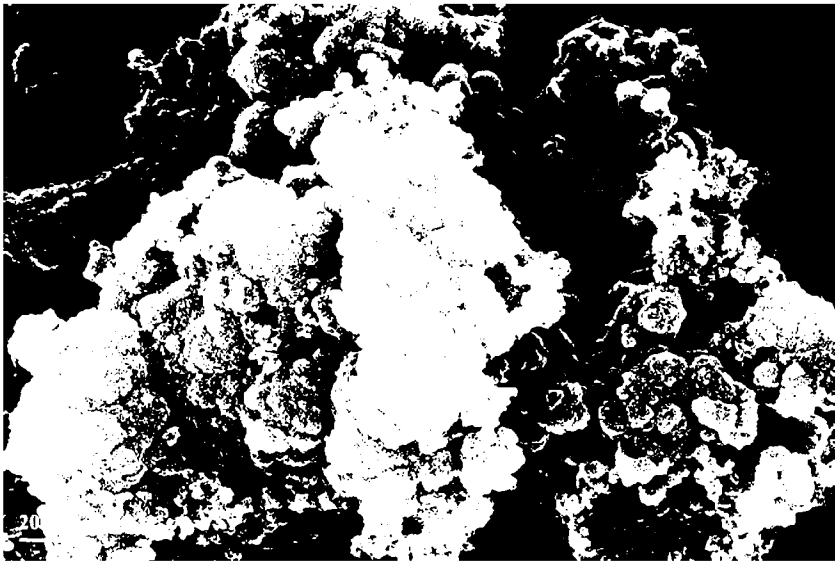


图 21

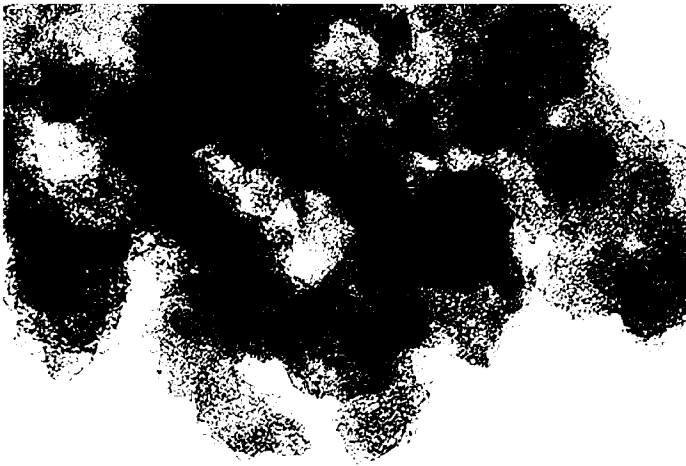


图 22

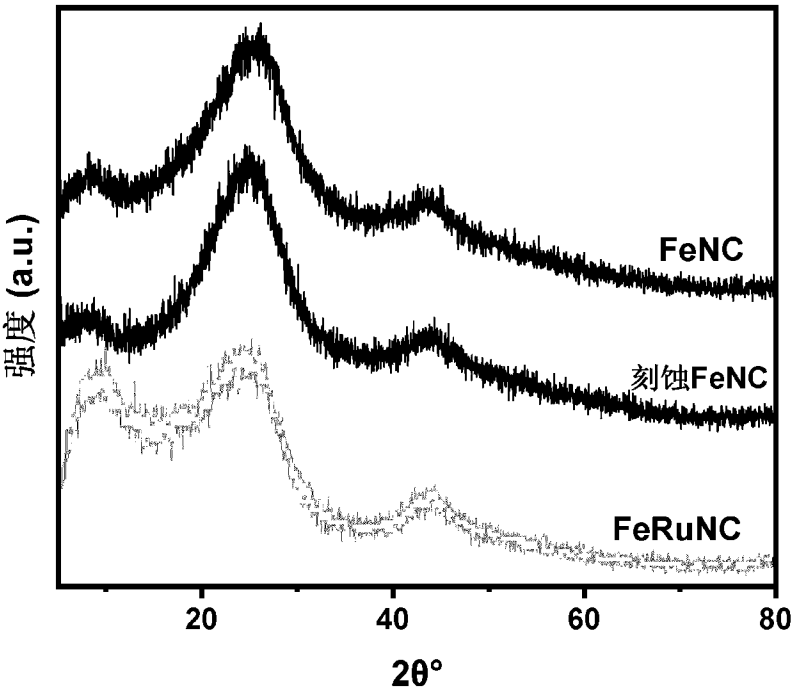


图 23

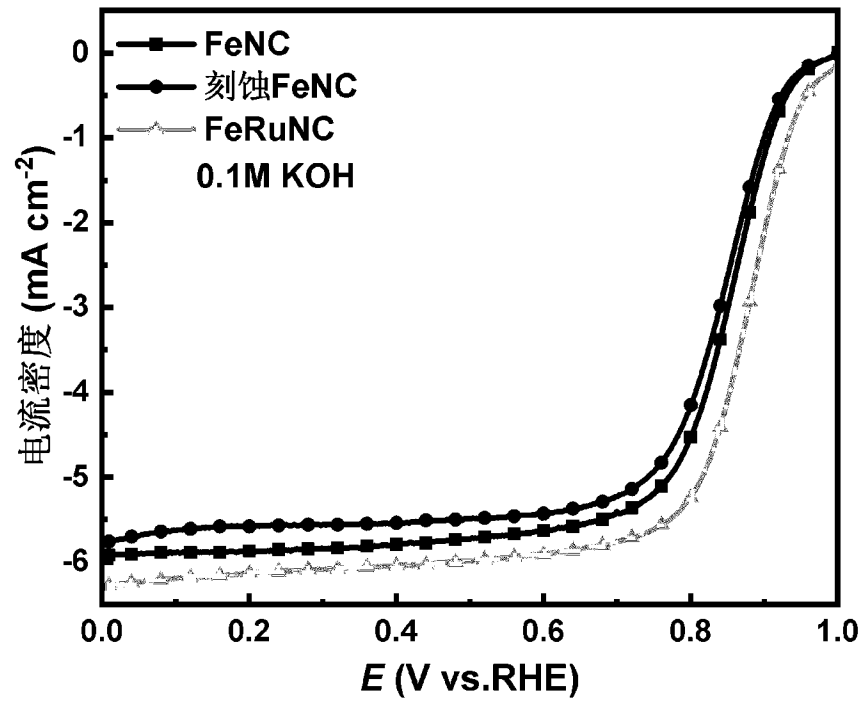


图 24

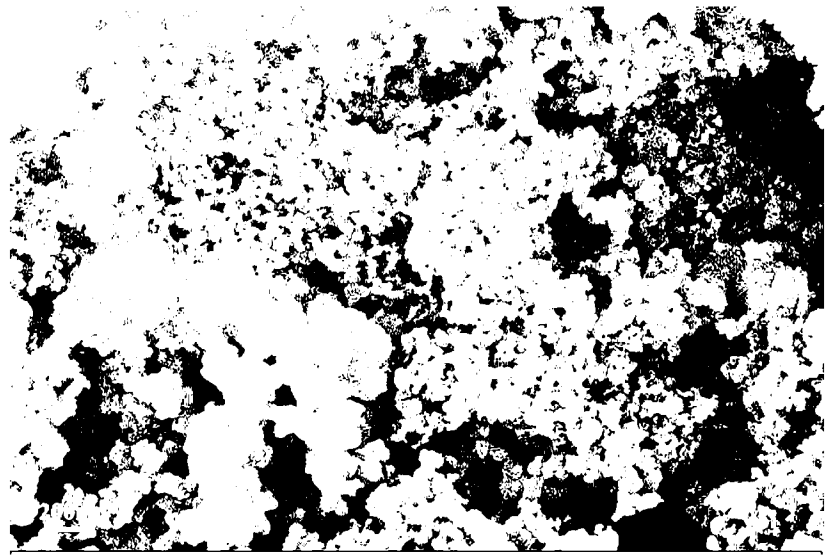


图 25

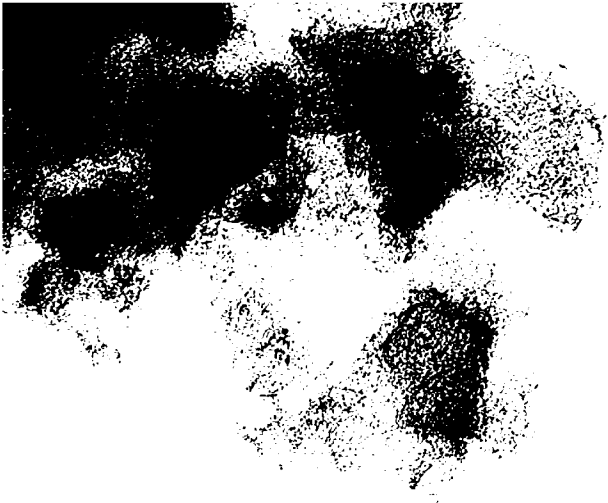


图 26

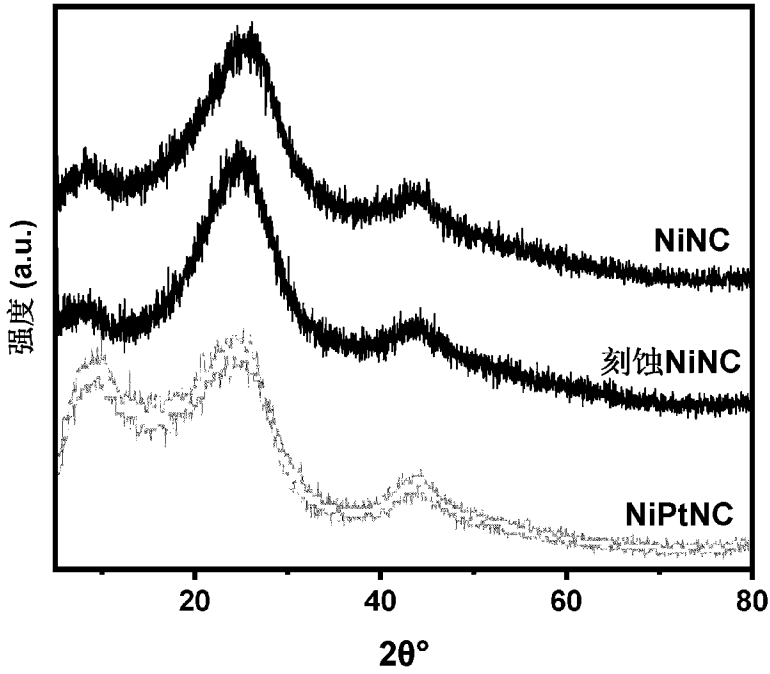


图 27

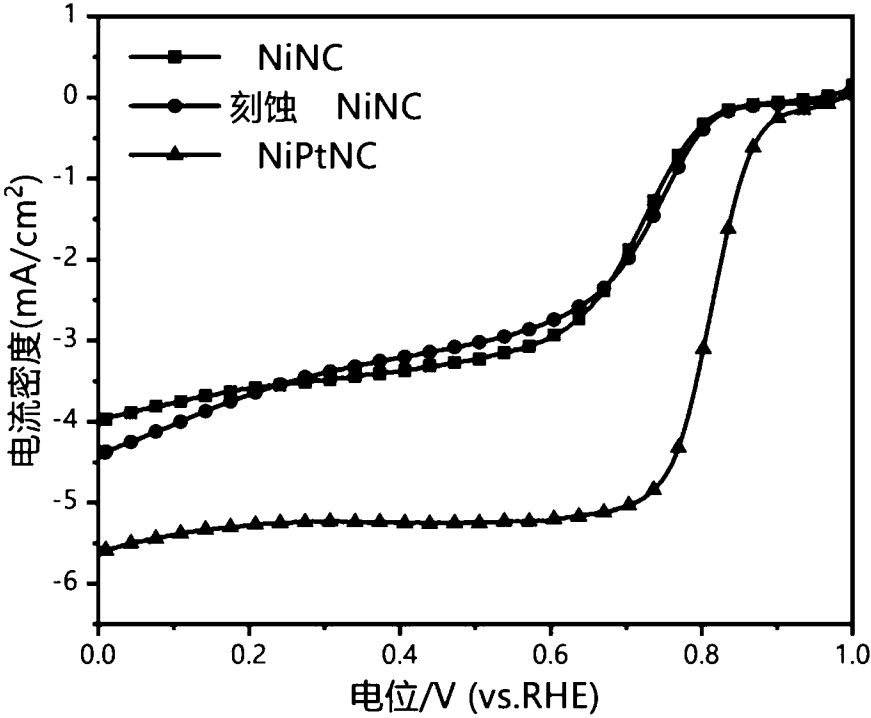


图 28



图 29

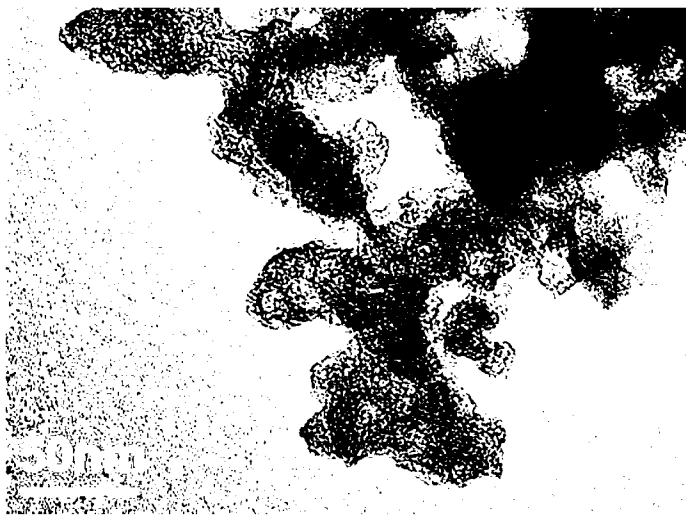


图 30

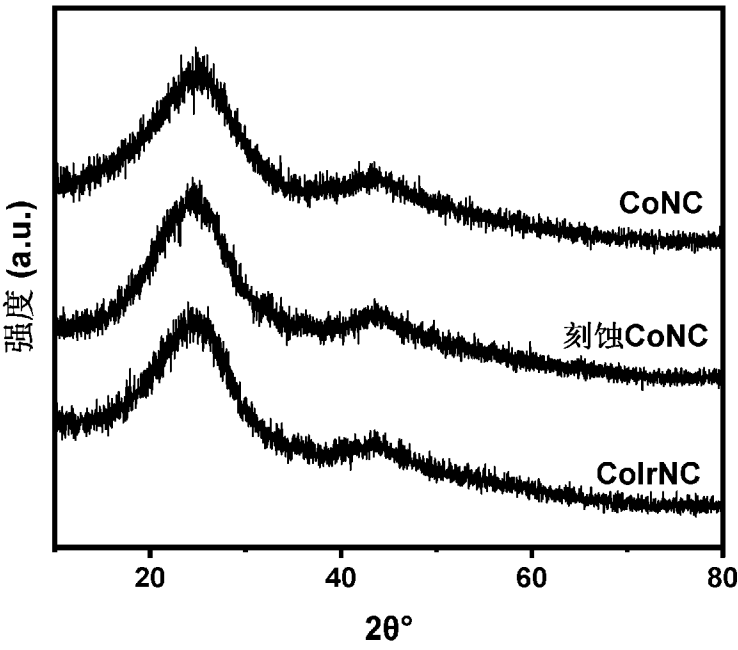


图 31

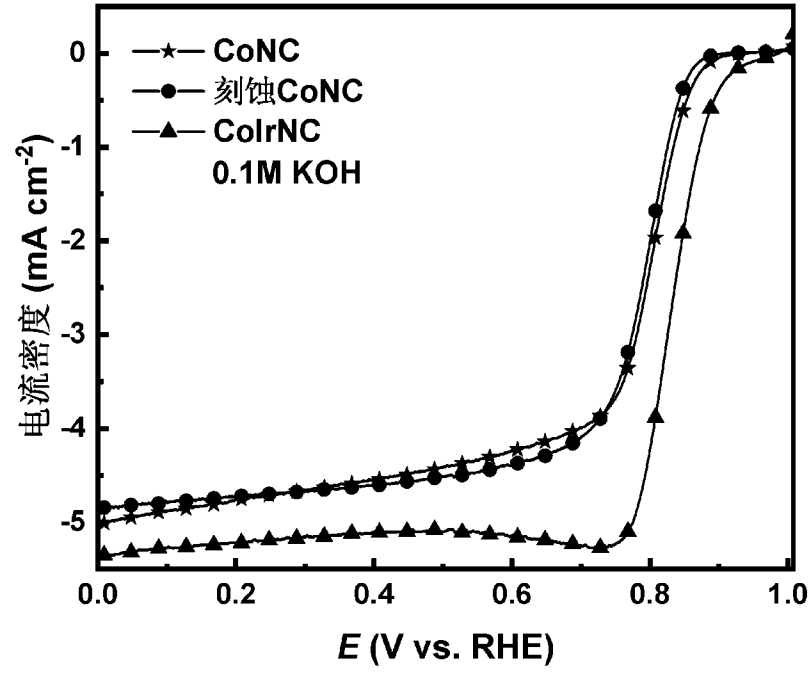


图 32



图 33

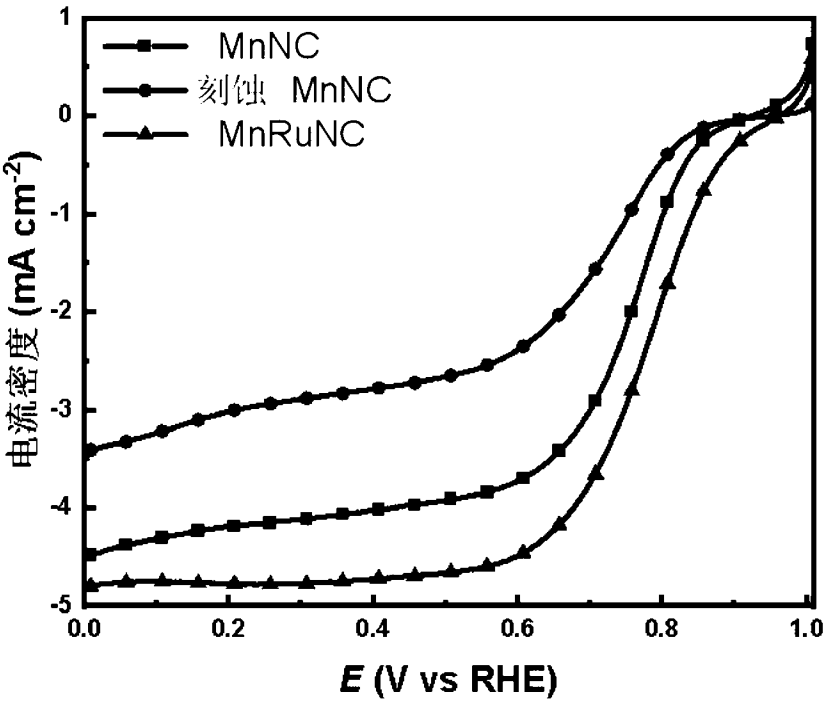


图 34

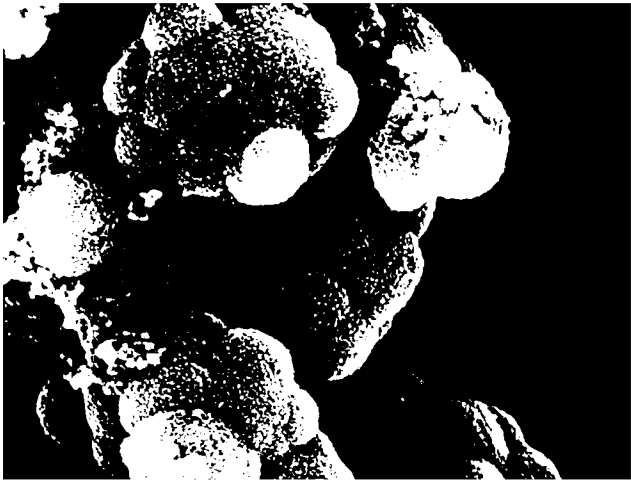


图 35

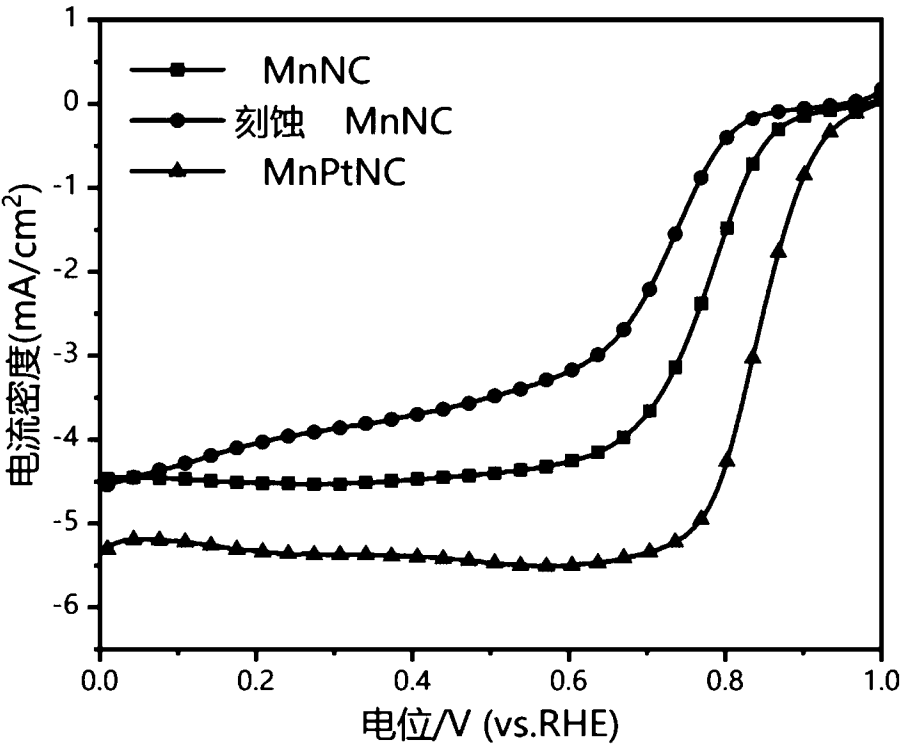


图 36

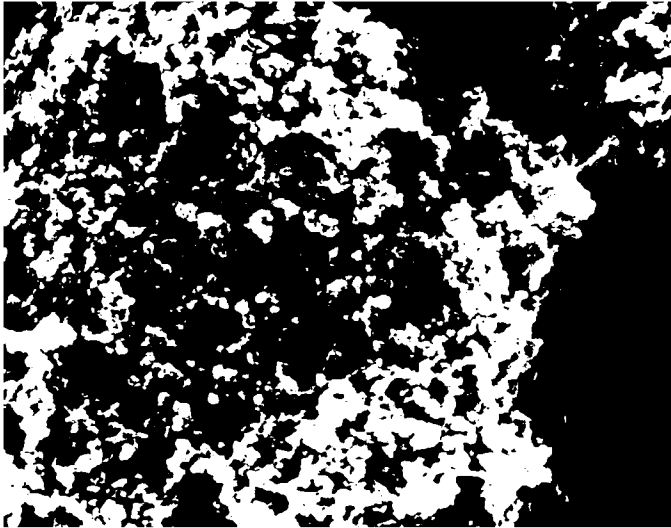


图 37

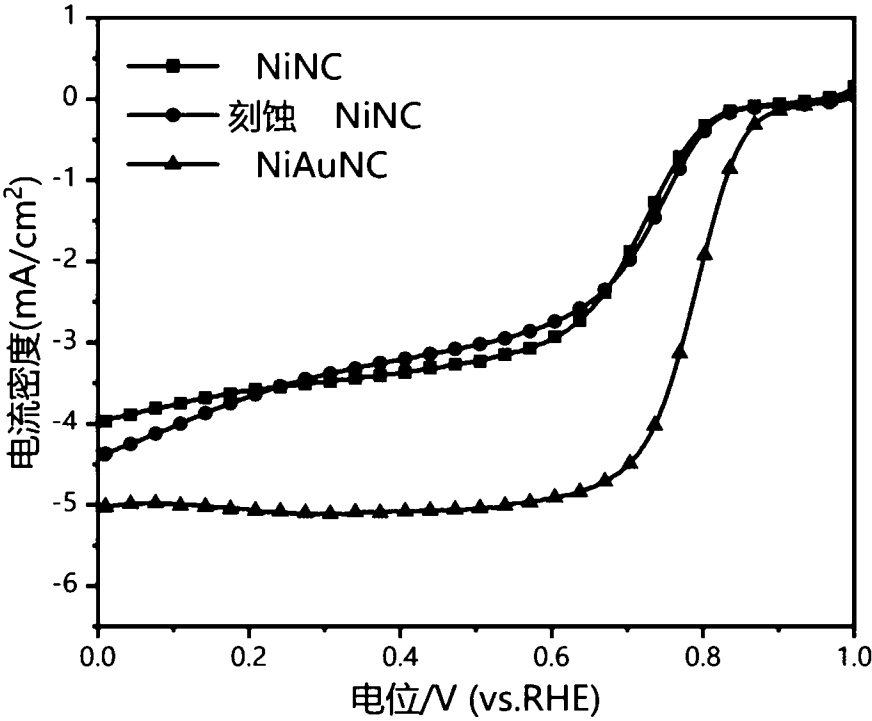


图 38

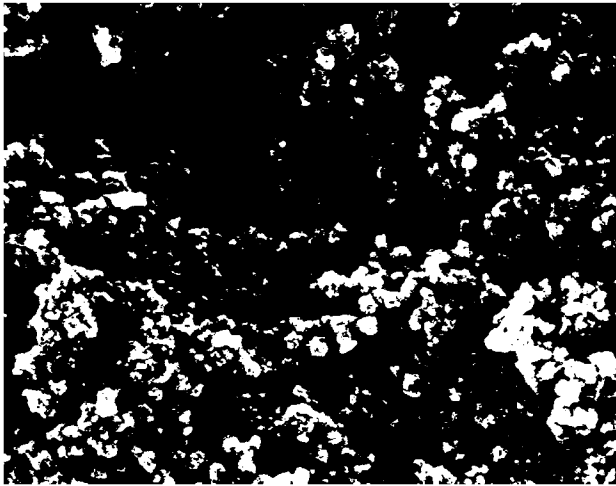


图 39

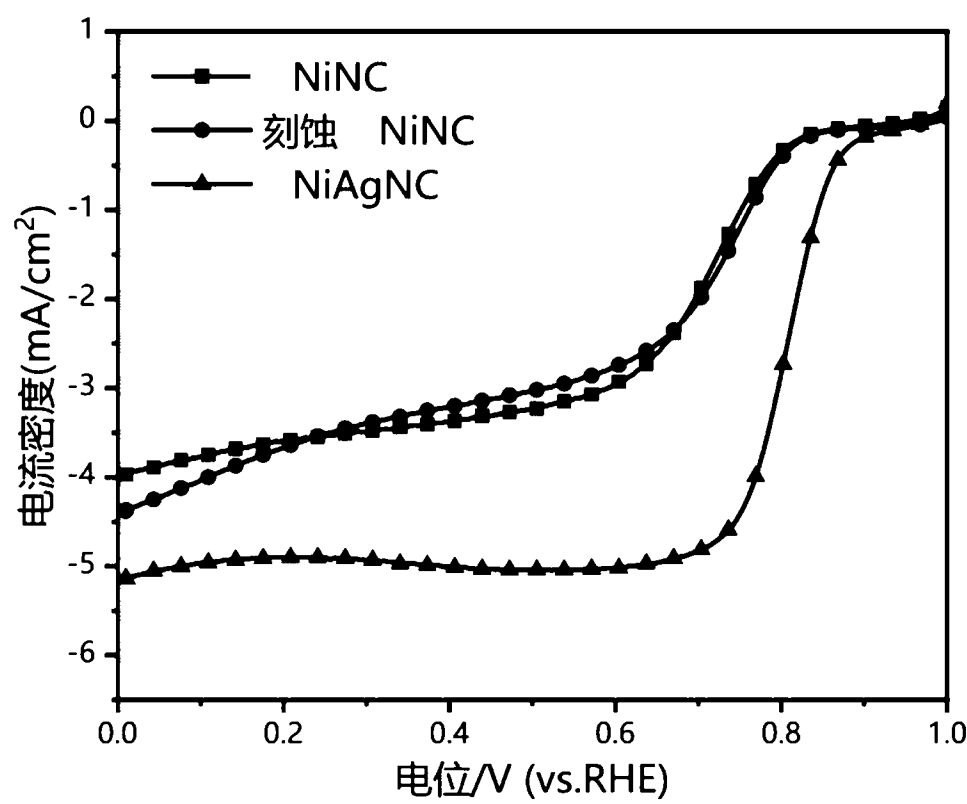


图 40

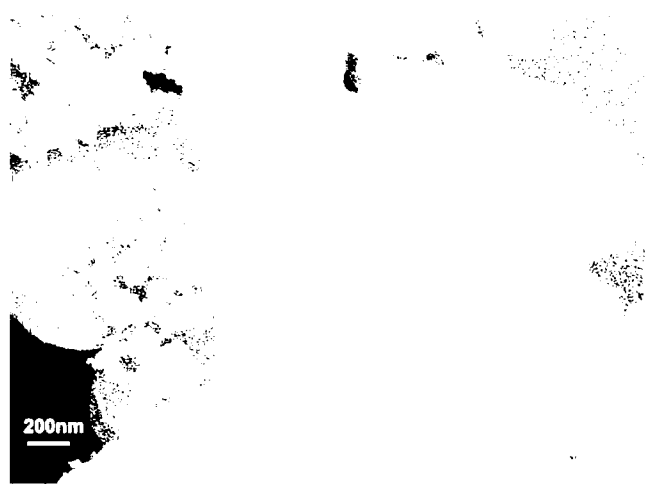


图 41

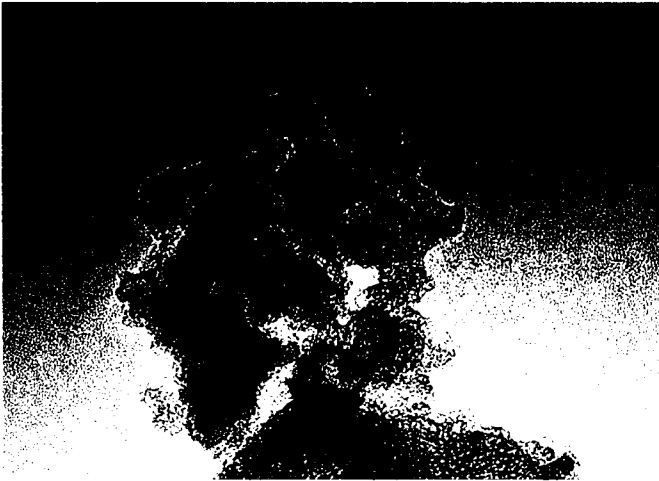


图 42

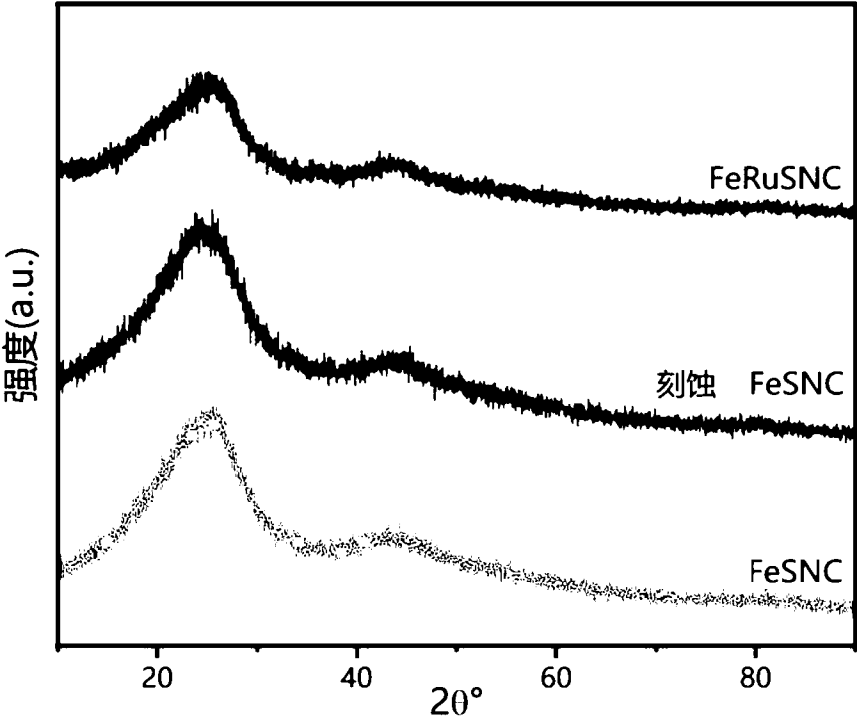


图 43

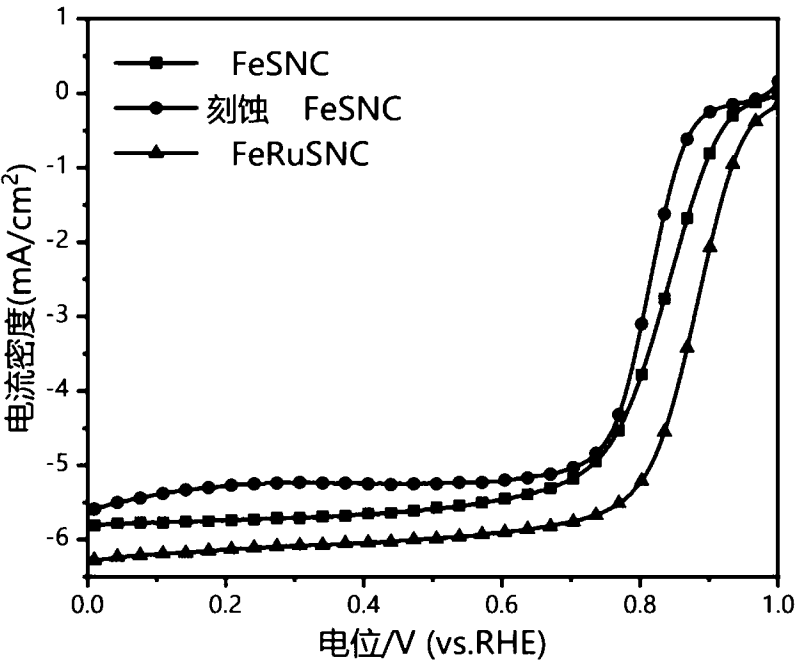


图 44

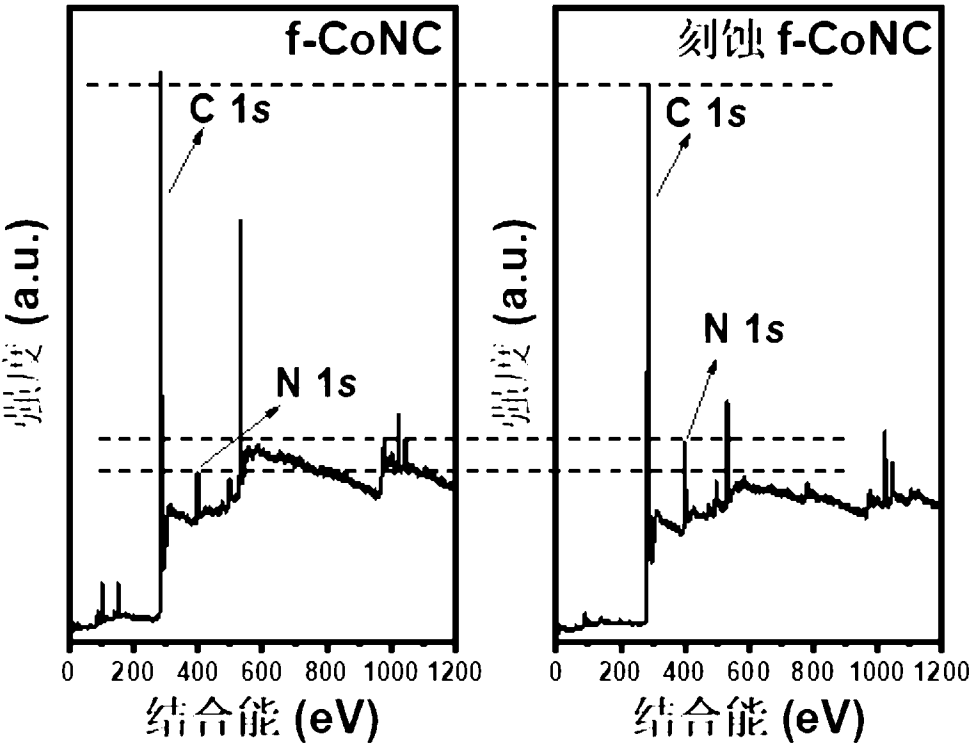


图 45

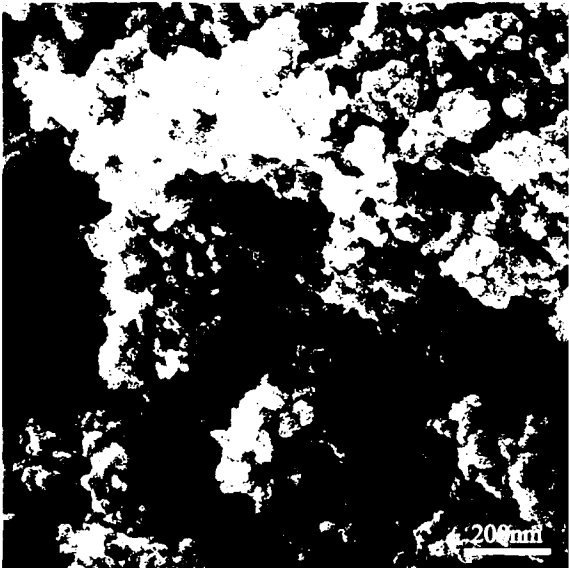


图 46

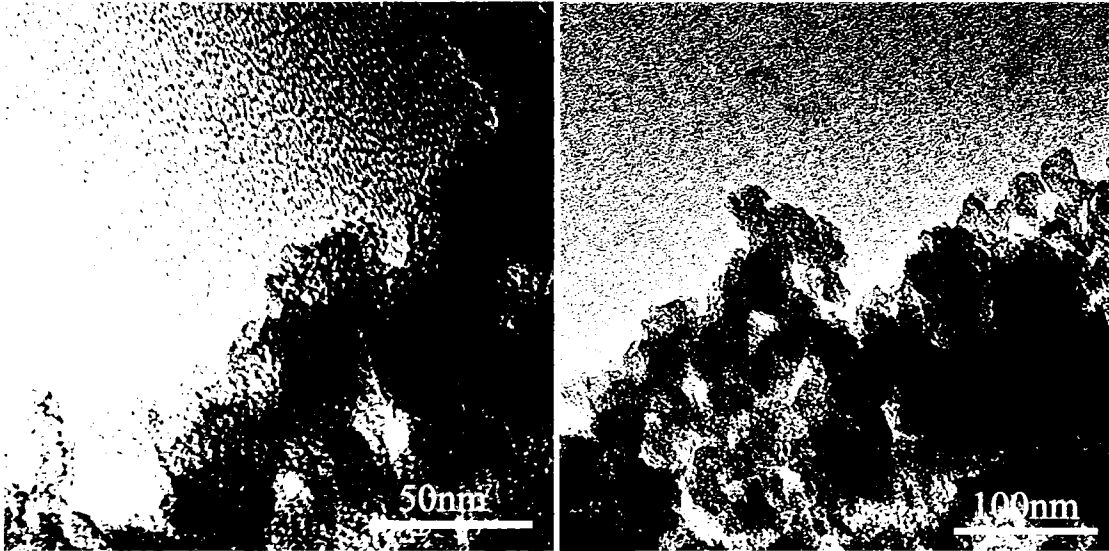


图 47

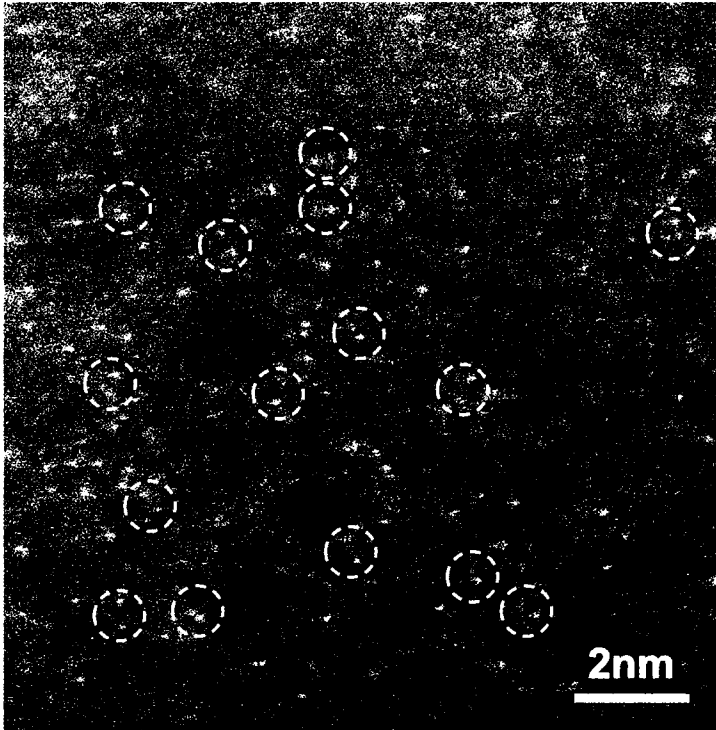


图 48

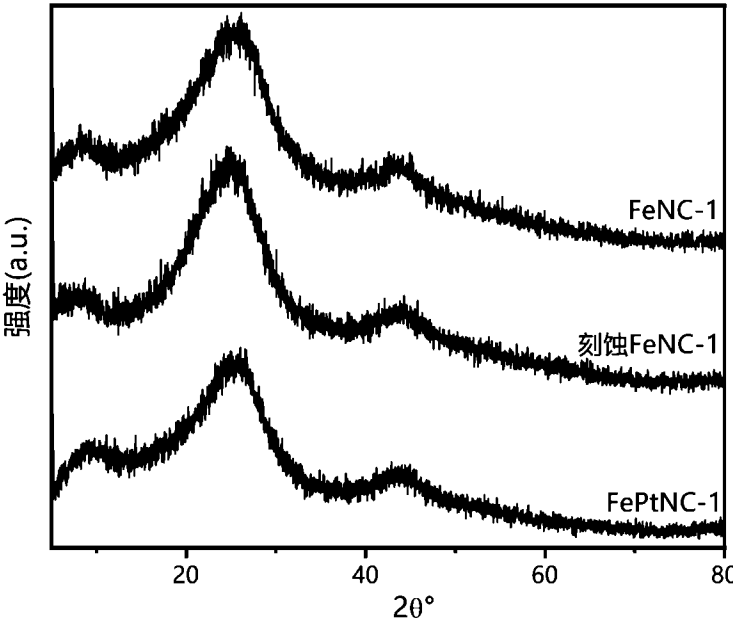


图 49

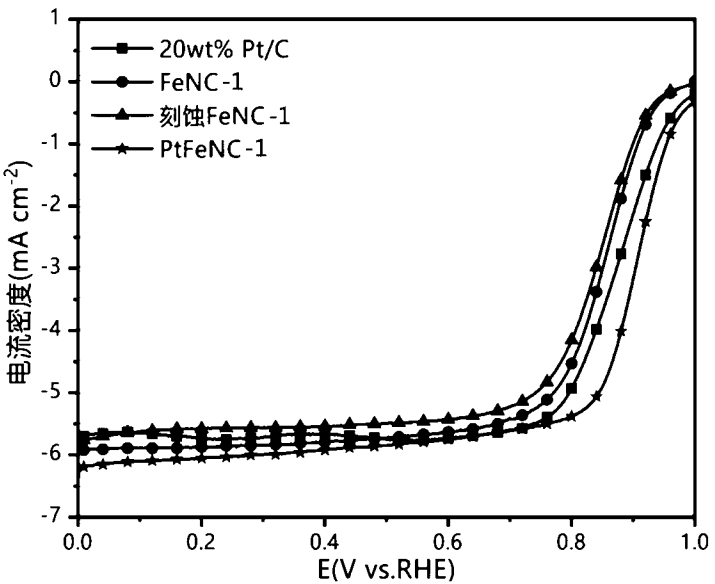


图 50

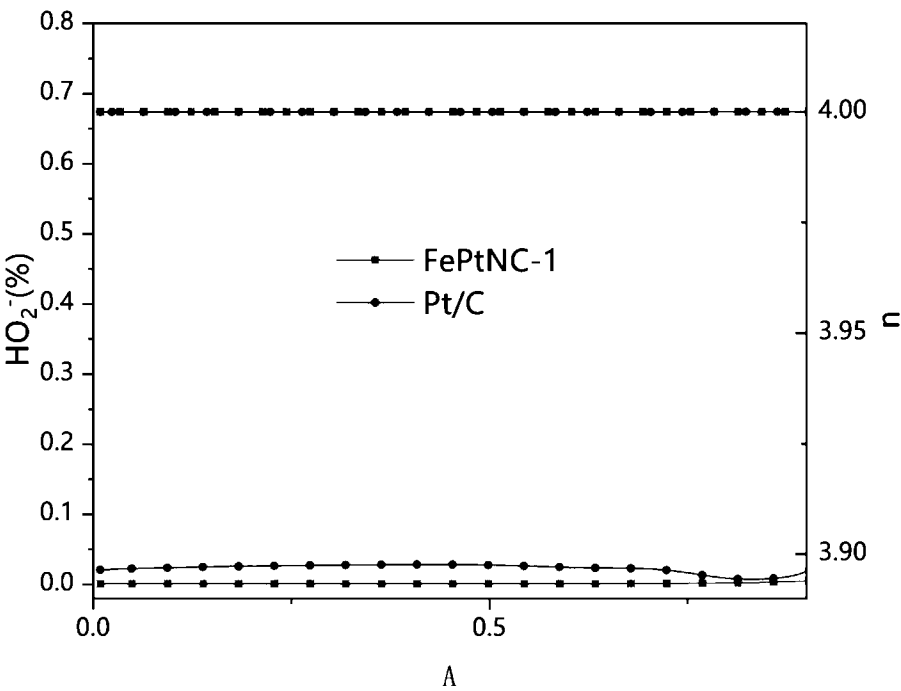


图 51

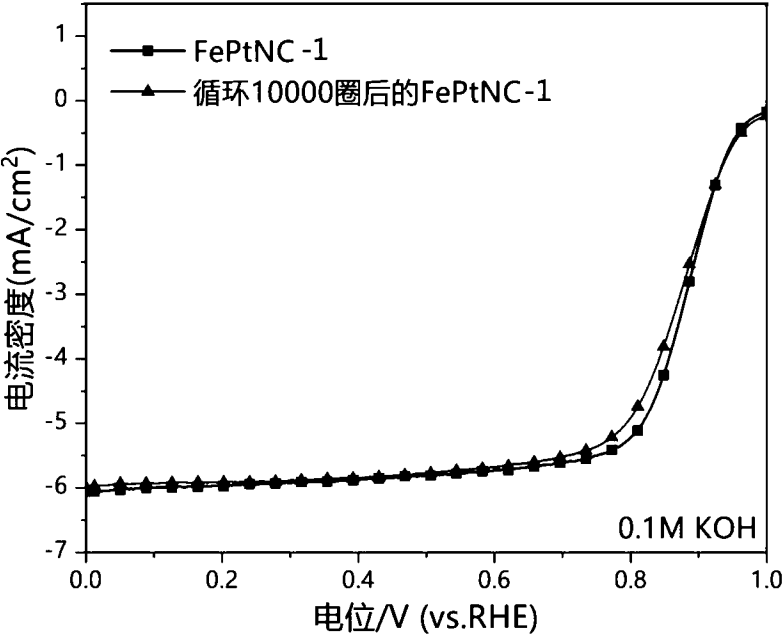


图 52

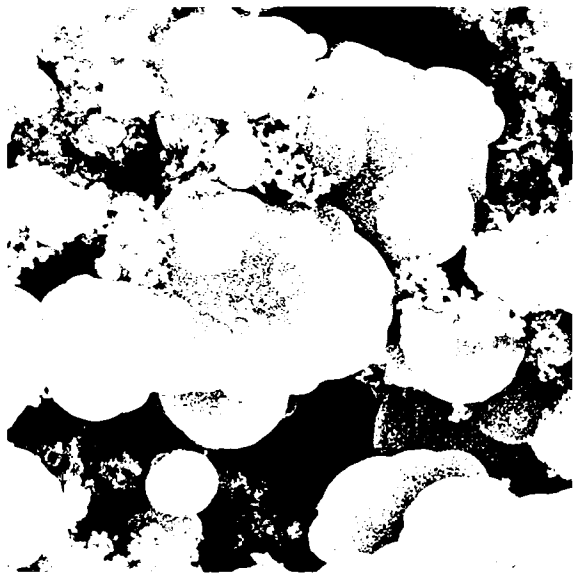


图 53

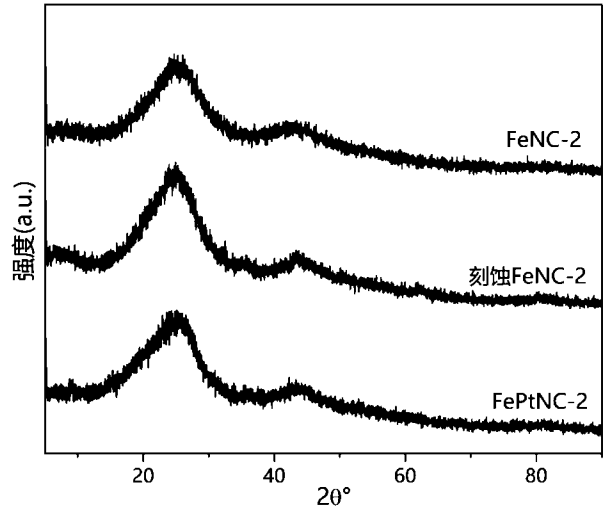


图 54

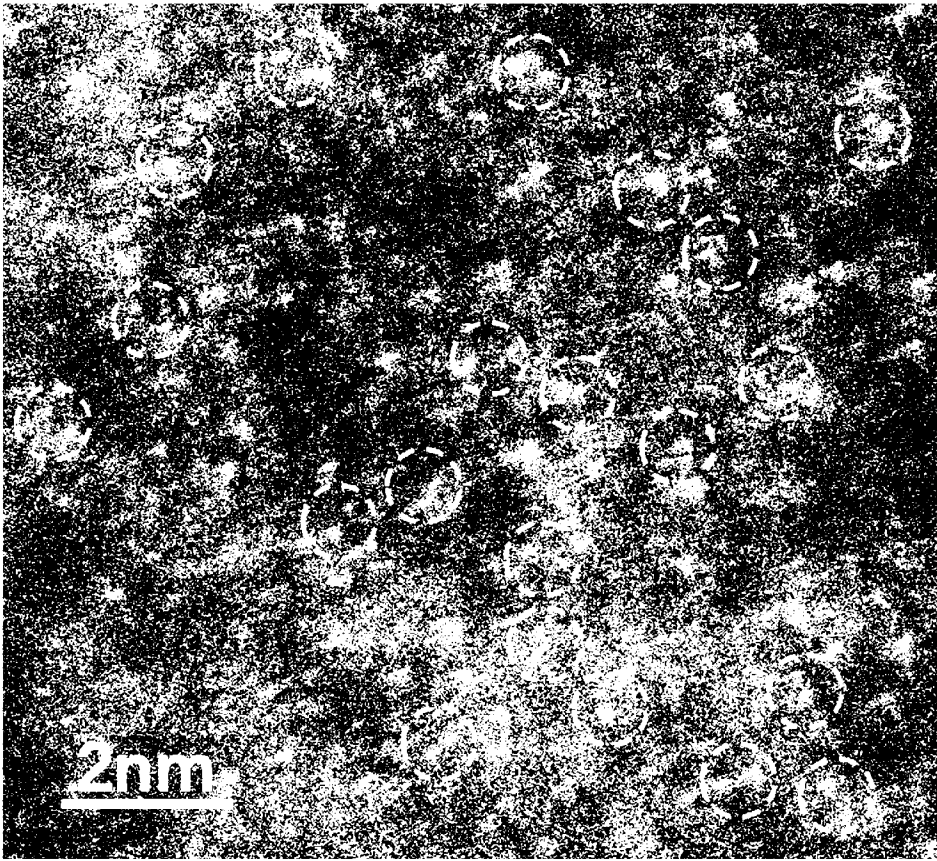


图 55

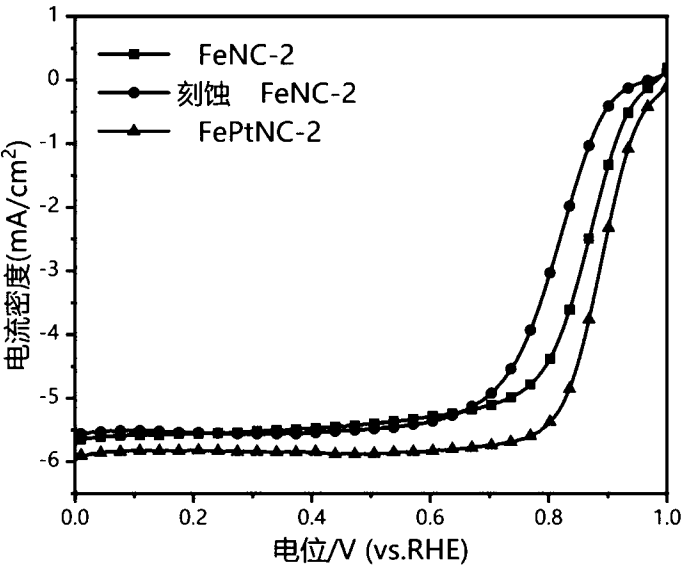


图 56

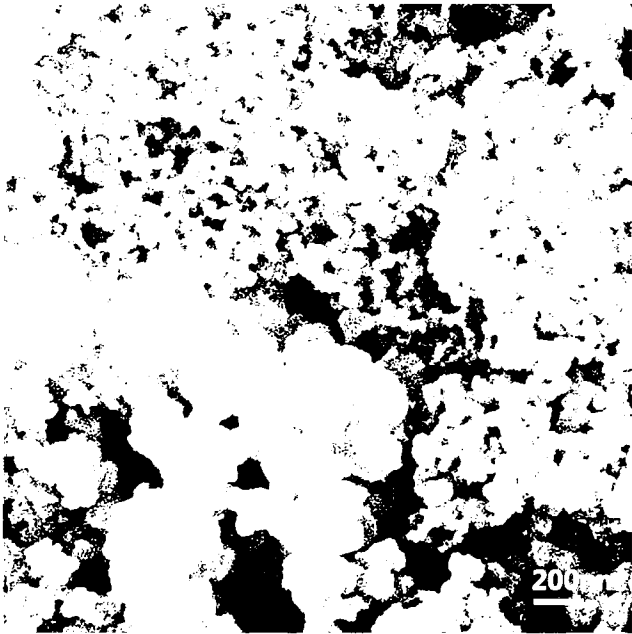


图 57

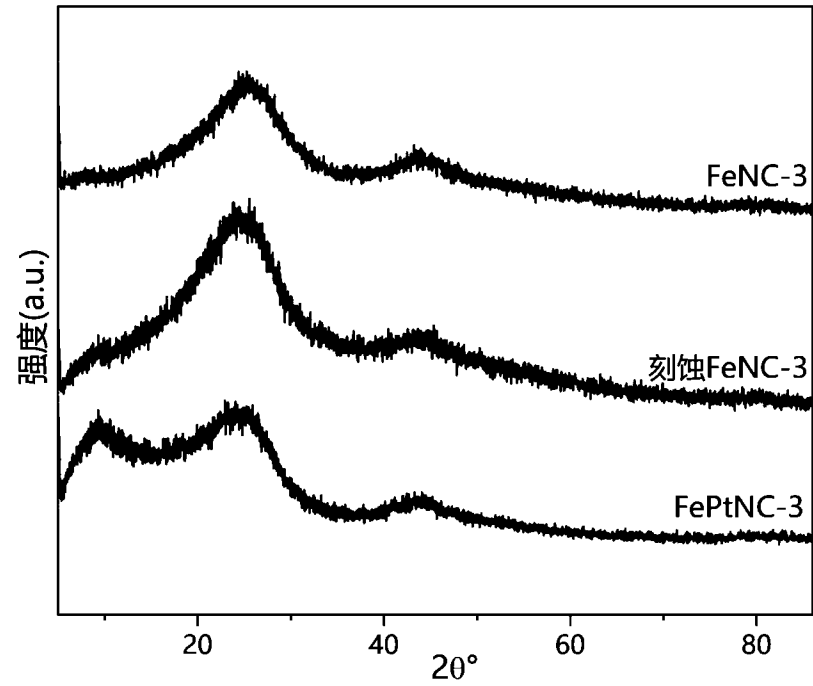


图 58

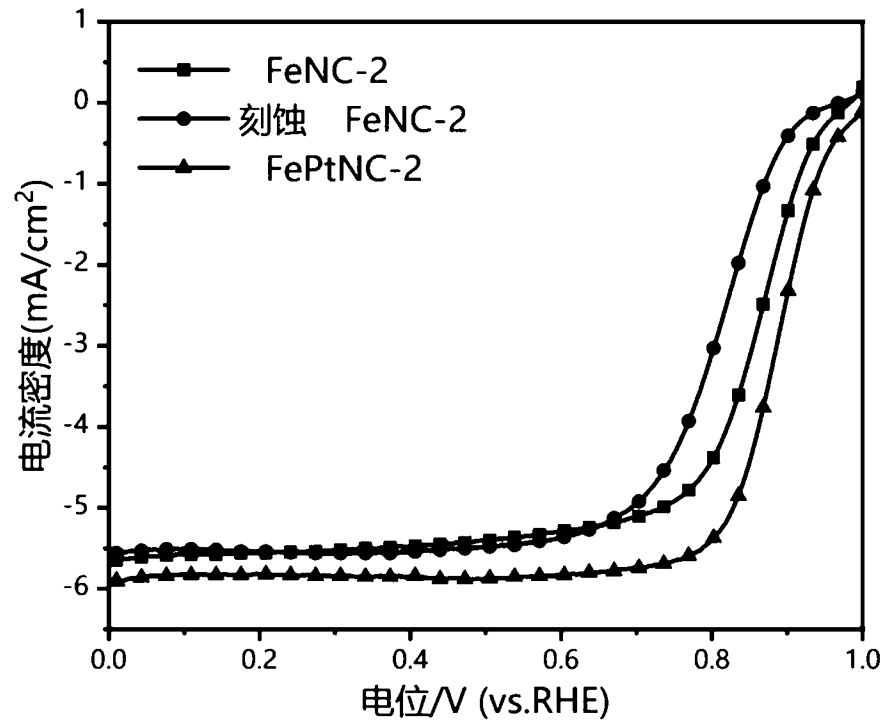


图 59



图 60

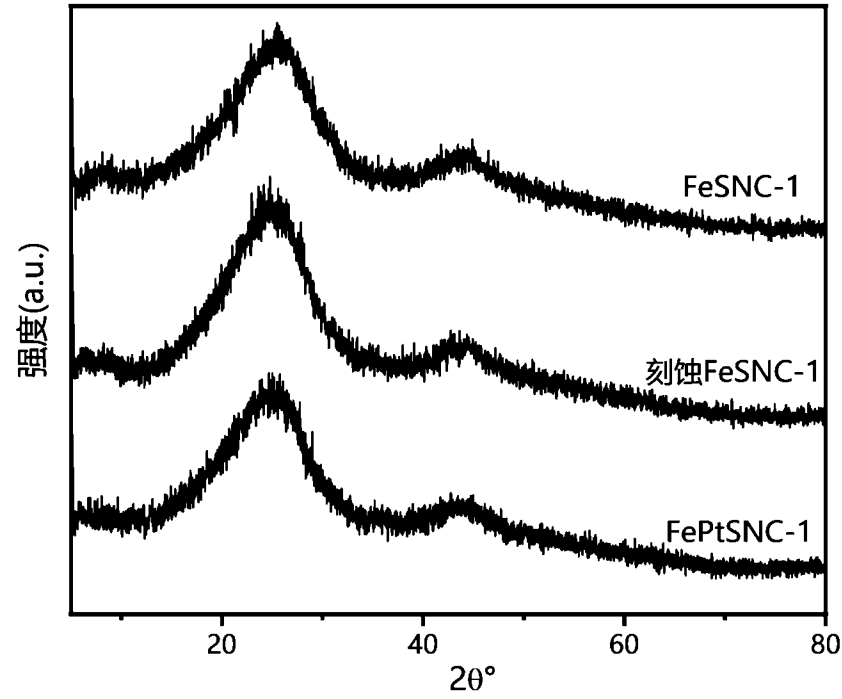


图 61

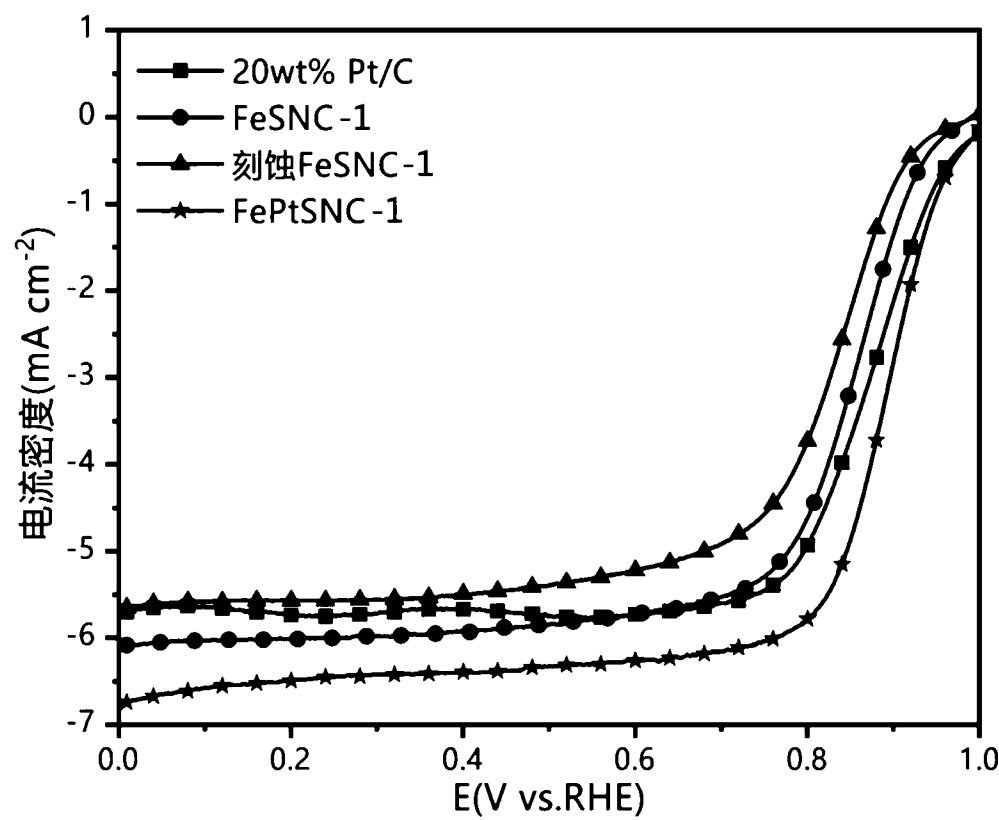


图 62

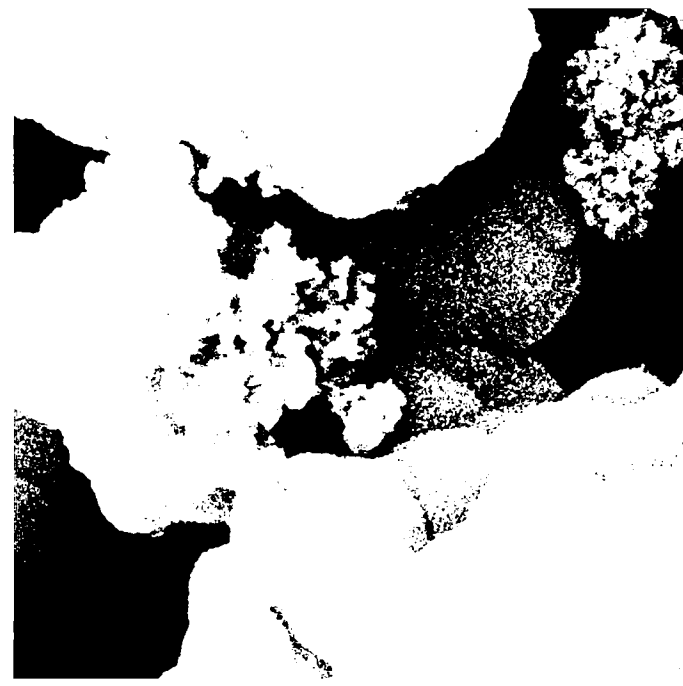


图 63

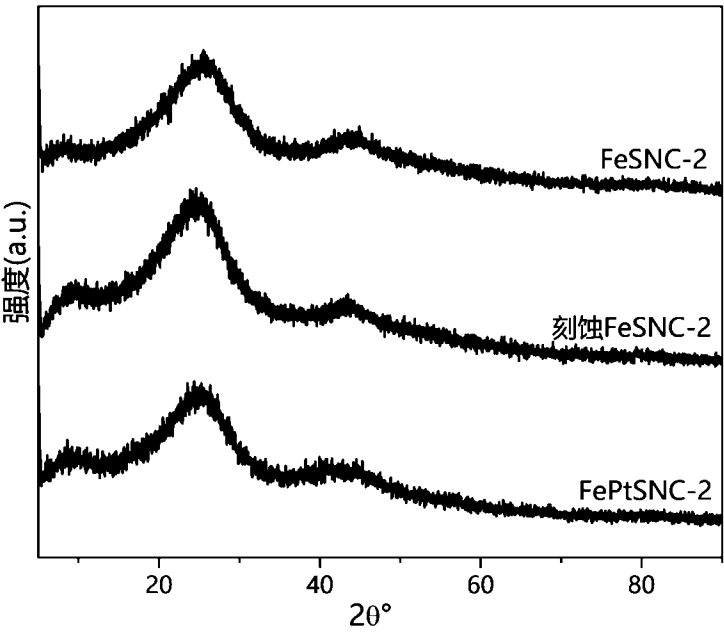


图 64

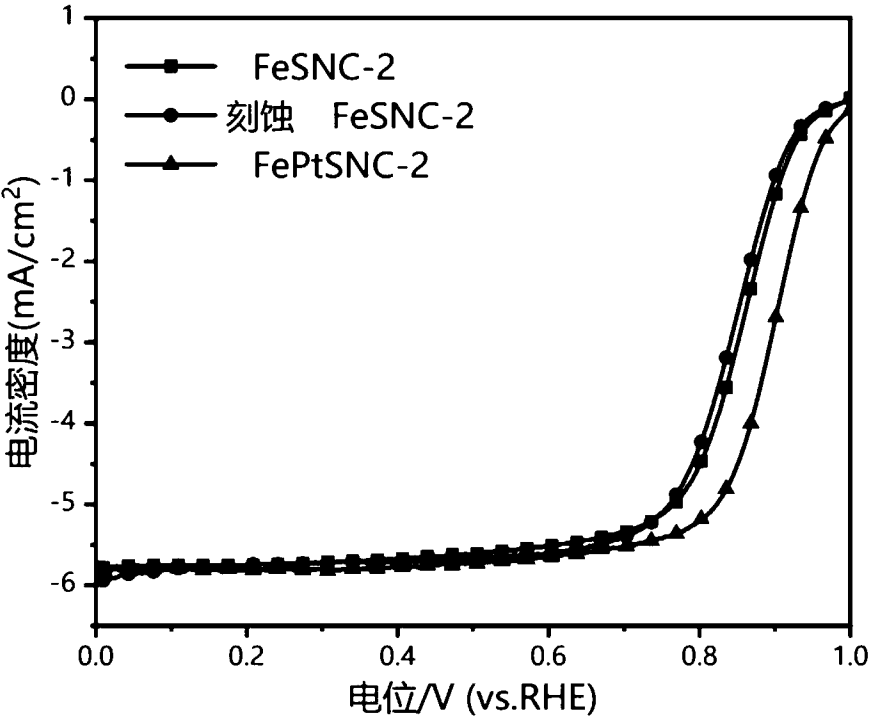


图 65

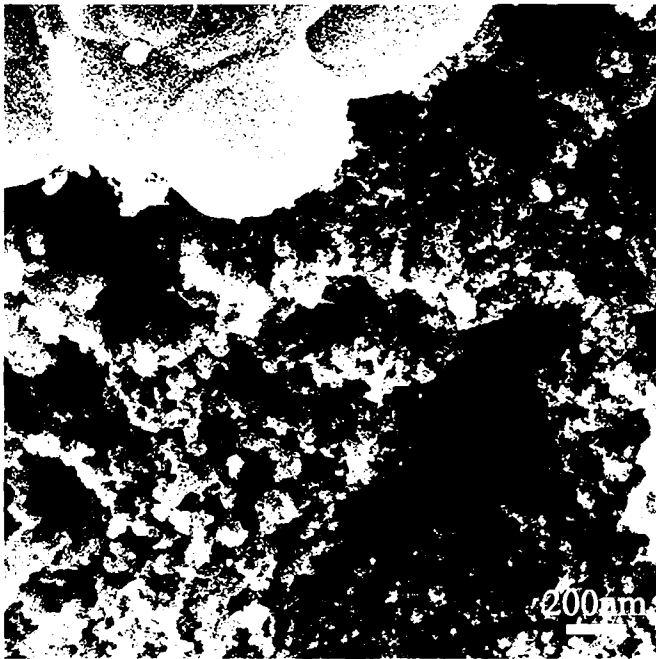


图 66

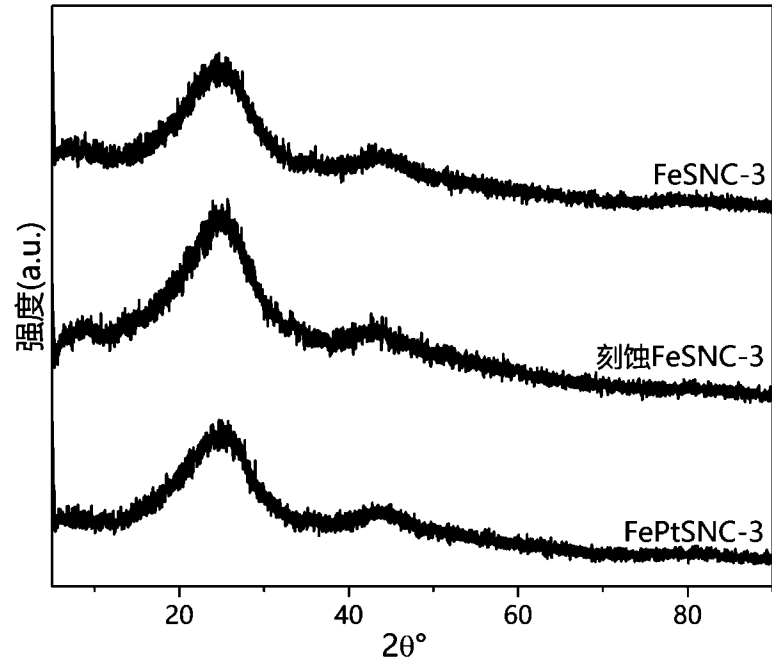


图 67

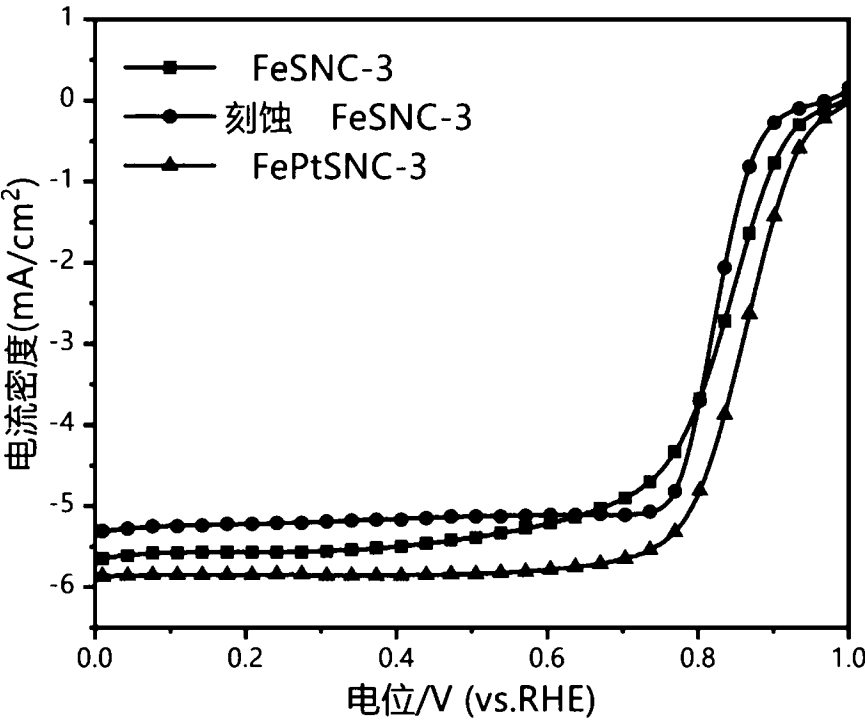


图 68

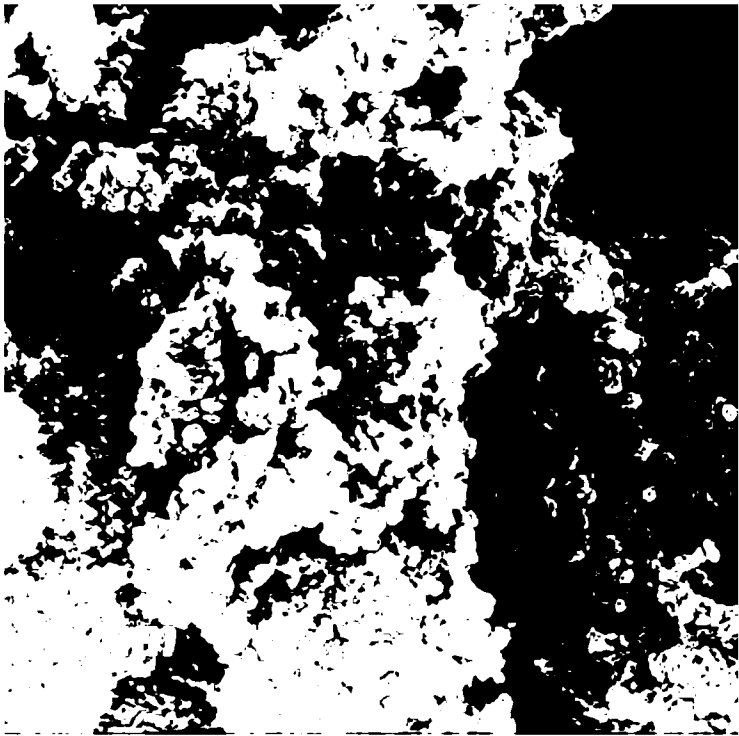


图 69

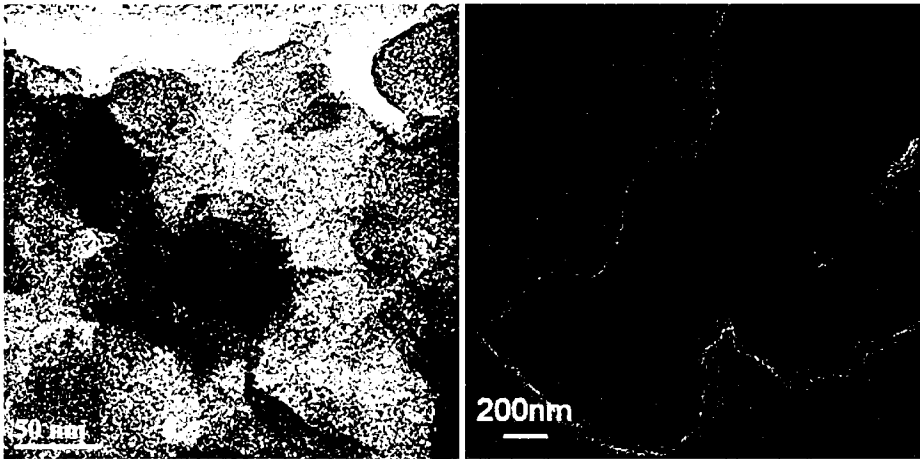


图 70

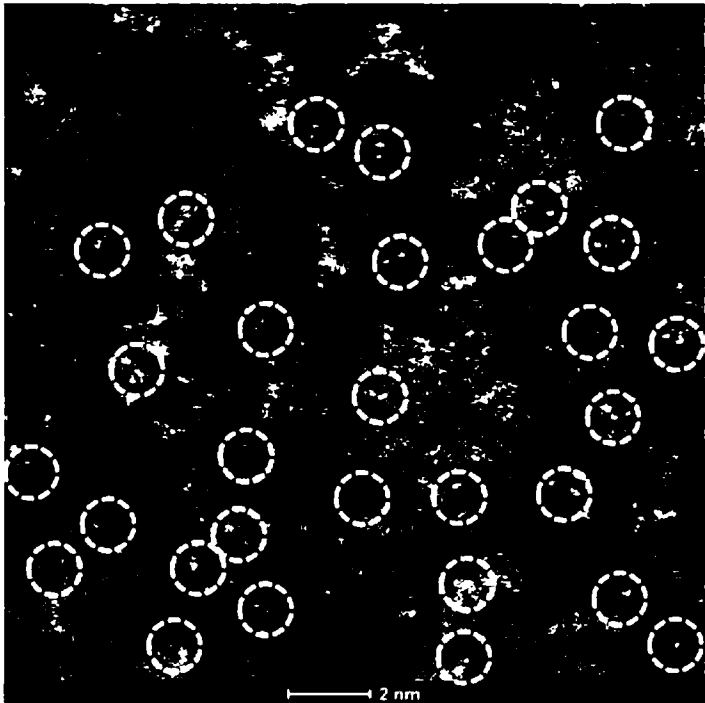


图 71

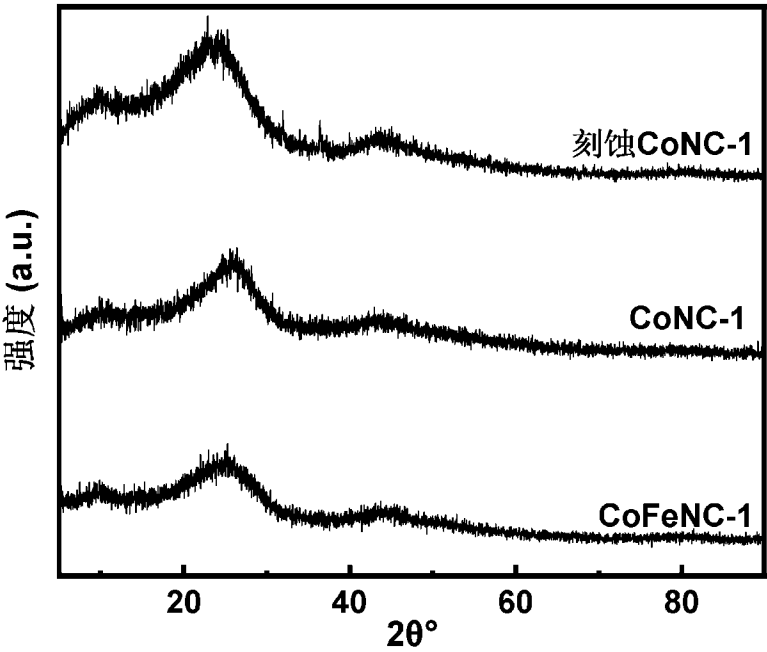


图 72

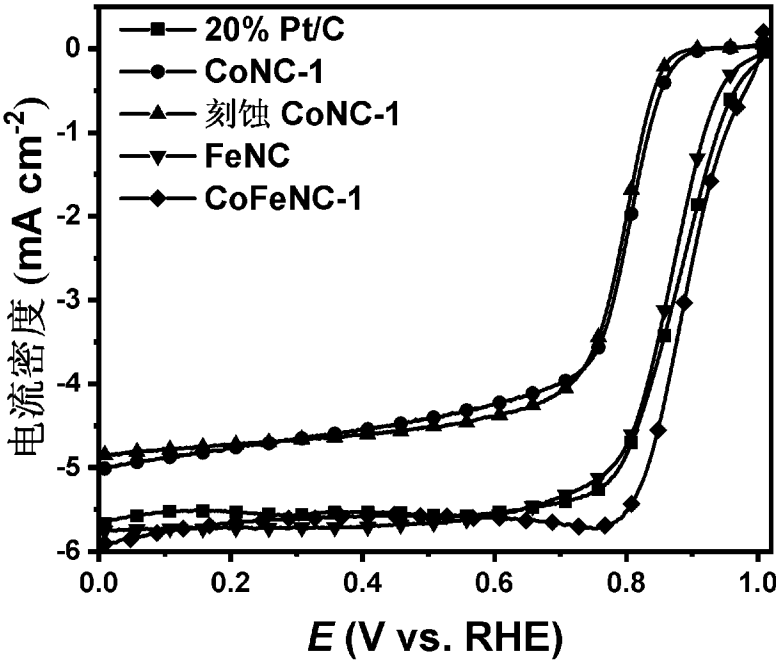


图 73

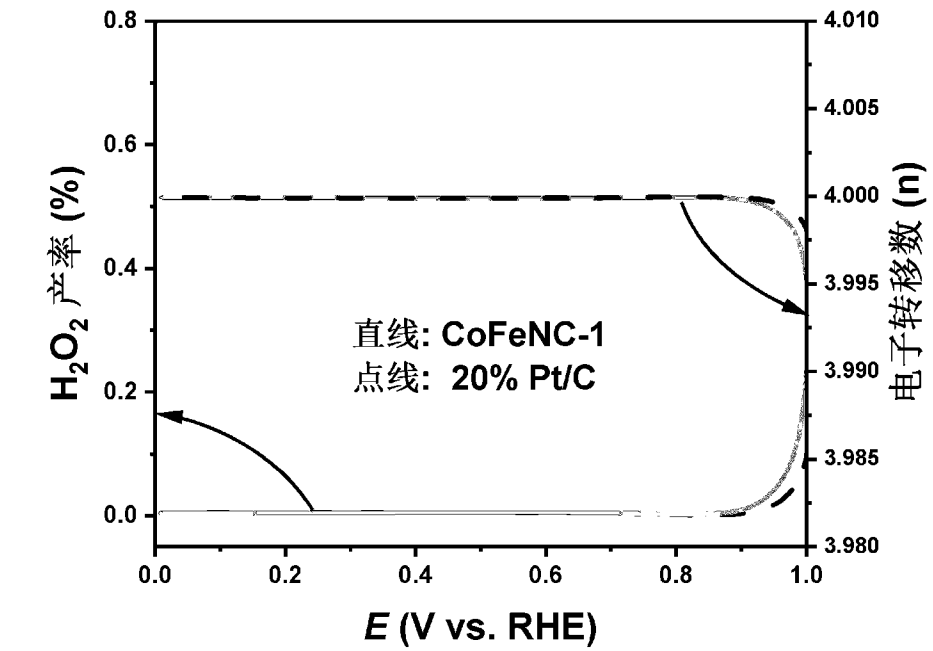


图 74

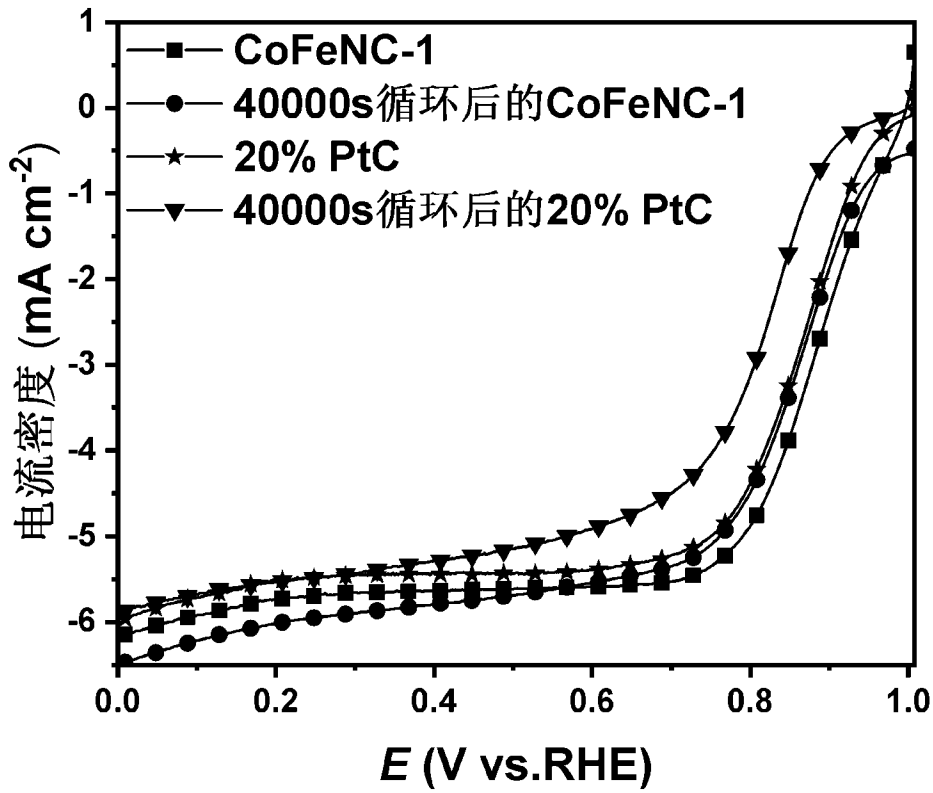


图 75

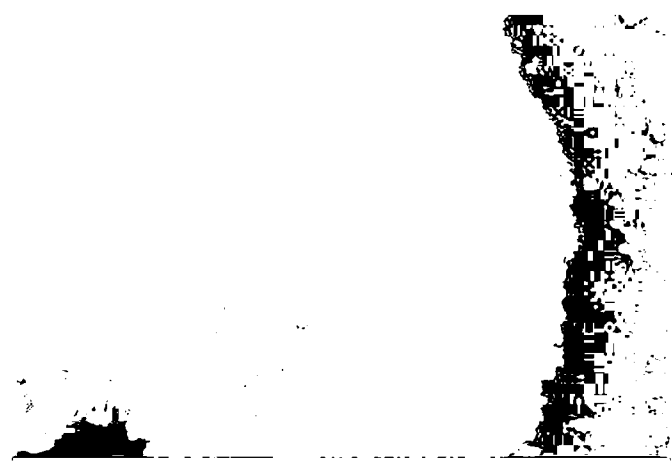


图 76

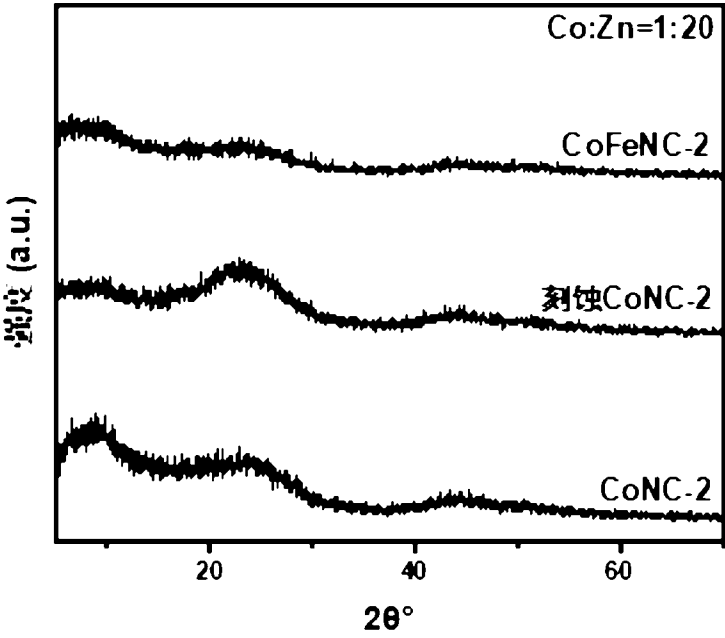


图 77

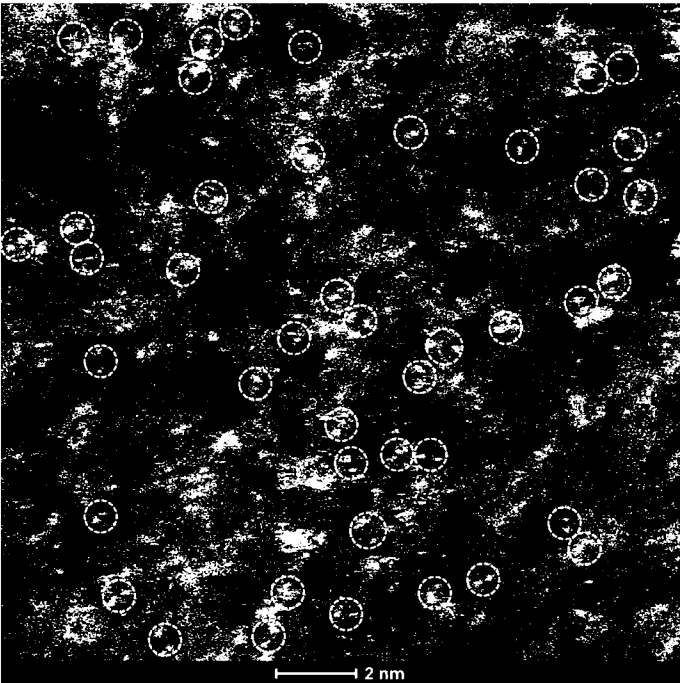


图 78

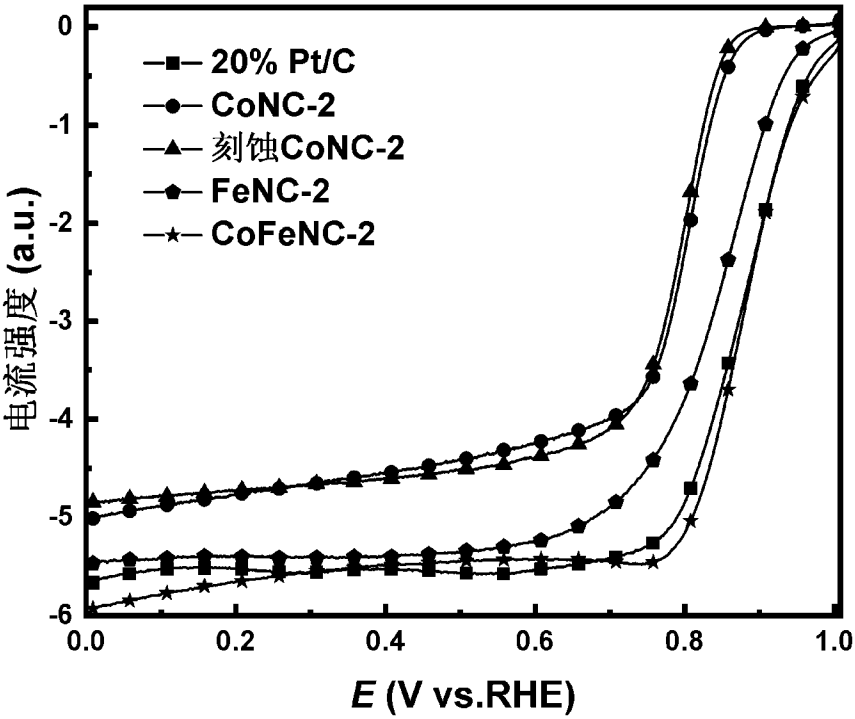


图 79

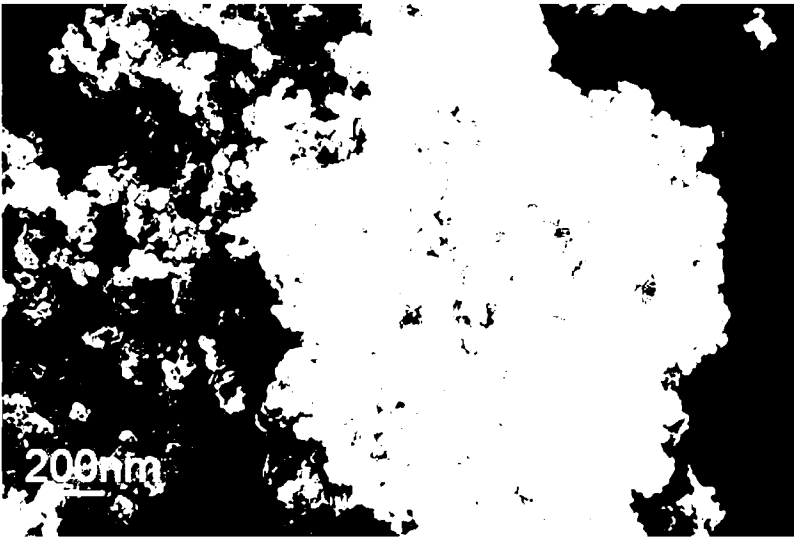


图 80

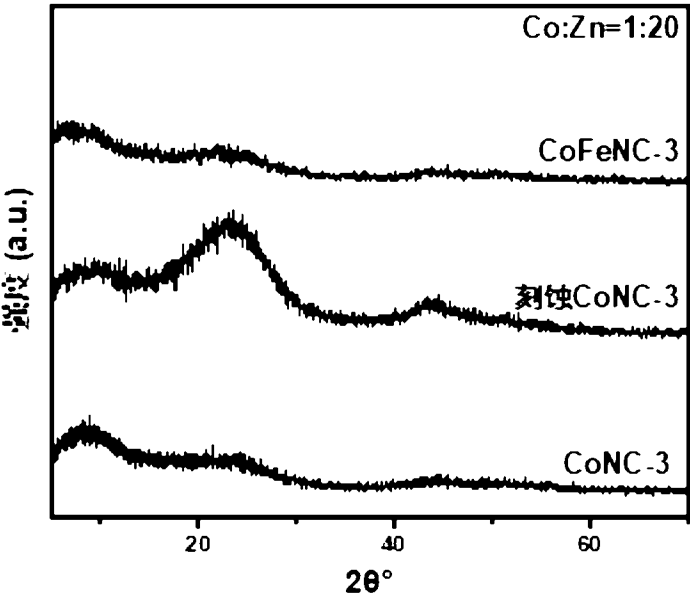


图 81

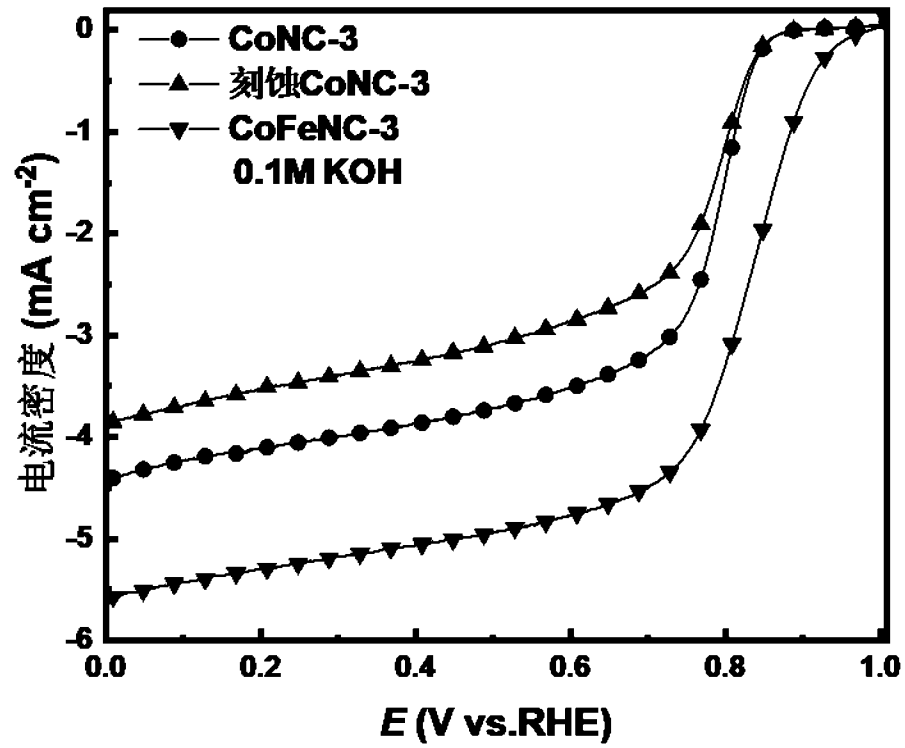


图 82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/089387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/00(2006.01)i; B01J27/24(2006.01)i; H01M4/90(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:B01J, H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; CNABS; CNTXT; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI; IEEE: 催化剂, 金属, 双原子, 单原子, 距离, 间隔, 间隙, 纳米, 碳, 炭, 刻蚀, 蚀刻, 过氧化物, 过氧化氢, 钴, 铁, 锌, 镍, 锰, 铂, 钌, 铱, 金, 银, 水热, 釜, 酰胺, 浸渍, 浸泡, catalyst, metal, diatomic, monatomic, distance, spacing, gap, nanometer, carbon, etch, peroxide, hydrogen 1w peroxide, cobalt, iron, zinc, nickel, manganese, platinum, ruthenium, iridium, gold, silver, hydrothermal, kettle, amide, immers+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115739153 A (HUNAN UNIVERSITY et al.) 07 March 2023 (2023-03-07) description, paragraphs 29-56	1-4, 13
Y	CN 115739153 A (HUNAN UNIVERSITY et al.) 07 March 2023 (2023-03-07) description, paragraphs 29-56	5-12
X	CN 115632134 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 January 2023 (2023-01-20) description, paragraphs 4-38	1-4, 13
Y	CN 115632134 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 January 2023 (2023-01-20) description, paragraphs 4-38	5-12
X	CN 115672373 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 03 February 2023 (2023-02-03) description, paragraphs 4-55	1-4, 13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 December 2023

Date of mailing of the international search report

25 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/089387

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115672373 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 03 February 2023 (2023-02-03) description, paragraphs 4-55	5-12
Y	CN 115155647 A (TIANJIN UNIVERSITY) 11 October 2022 (2022-10-11) description, paragraphs 6-66	5-12
Y	CN 111250073 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 09 June 2020 (2020-06-09) description, paragraphs 4-47	5-12
Y	CN 112938966 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 11 June 2021 (2021-06-11) description, paragraphs 7-54	9-10
Y	CN 113373474 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 10 September 2021 (2021-09-10) description, paragraphs 4-48	9-10
A	US 2017354962 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV) 14 December 2017 (2017-12-14) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/089387

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115739153	A	07 March 2023	None			
CN	115632134	A	20 January 2023	None			
CN	115672373	A	03 February 2023	None			
CN	115155647	A	11 October 2022	None			
CN	111250073	A	09 June 2020	None			
CN	112938966	A	11 June 2021	None			
CN	113373474	A	10 September 2021	None			
US	2017354962	A1	14 December 2017	WO	2016087976	A1	09 June 2016
				EP	3227020	A1	11 October 2017

A. 主题的分类 B01J37/00(2006.01)i; B01J27/24(2006.01)i; H01M4/90(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC:B01J, H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN;CNABS;CNTXT;WOTXT;EPTXT;USTXT;CNKI;IEEE: 催化剂, 金属, 双原子, 单原子, 距离, 间隔, 间隙, 纳米, 碳, 炭, 刻蚀, 蚀刻, 过氧化物, 过氧化氢, 钴, 铁, 锌, 镍, 锰, 铂, 钌, 铱, 金, 银, 水热, 釜, 酰胺, 浸渍, 浸泡, catalyst, metal, diatomic, monatomic, distance, spacing, gap, nanometer, carbon, etch, peroxide, hydrogen 1w peroxide, cobalt, iron, zinc, nickel, manganese, platinum, ruthenium, iridium, gold, silver, hydrothermal, kettle, amide, immers+																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段</td> <td>1-4,13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段</td> <td>5-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段</td> <td>1-4,13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段</td> <td>5-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段</td> <td>1-4,13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段</td> <td>5-12</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 ★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段	1-4,13	Y	CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段	5-12	X	CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段	1-4,13	Y	CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段	5-12	X	CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段	1-4,13	Y	CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段	5-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段	1-4,13																					
Y	CN 115739153 A (湖南大学 等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 说明书第29-56段	5-12																					
X	CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段	1-4,13																					
Y	CN 115632134 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 说明书第4-38段	5-12																					
X	CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段	1-4,13																					
Y	CN 115672373 A (北京化工大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第4-55段	5-12																					
国际检索实际完成的日期 2023年12月7日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月25日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 曹鹏 电话号码 (+86) 010-53961289																					

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 115155647 A (天津大学) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第6-66段	5-12
Y	CN 111250073 A (北京科技大学) 2020年6月9日 (2020 - 06 - 09) 说明书第4-47段	5-12
Y	CN 112938966 A (北京化工大学) 2021年6月11日 (2021 - 06 - 11) 说明书第7-54段	9-10
Y	CN 113373474 A (北京化工大学) 2021年9月10日 (2021 - 09 - 10) 说明书第4-48段	9-10
A	US 2017354962 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 2017年12月14日 (2017 - 12 - 14) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/089387

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115739153	A	2023年3月7日	无			
CN	115632134	A	2023年1月20日	无			
CN	115672373	A	2023年2月3日	无			
CN	115155647	A	2022年10月11日	无			
CN	111250073	A	2020年6月9日	无			
CN	112938966	A	2021年6月11日	无			
CN	113373474	A	2021年9月10日	无			
US	2017354962	A1	2017年12月14日	WO	2016087976	A1	2016年6月9日
				EP	3227020	A1	2017年10月11日