

文章编号: 1001-3555(2023)06-0569-18

金属单原子催化剂在电催化二氧化碳和水裂解的研究进展

邱卓, 姚立华*, 杨智*

(云南师范大学, 云南昆明 650500)

摘要: 利用电催化技术开发新型能源, 是替代传统能源的一种新策略, 大量使用化石燃料导致的环境问题有望会通过此技术的发展而得到良好解决, 设计并制备出高效稳定的电催化剂对于新型能源技术开发应用至关重要. 单原子催化剂 (SACs) 在载体上具有原子分布的活性位点, 是催化领域的新兴材料, 具有美好的应用前景, 现已成为电催化领域的研究热点. 在此综述中, 详细阐述了单原子电催化剂的一般载体、制备方法及其先进表征方法, 系统总结了单原子电催化剂在能量转化和环境保护 (CO₂ 还原、水裂解) 方面的应用. 同时, 基于各种单原子催化剂研究的最新进展, 简单阐述了催化机制, 讨论了单原子催化剂在电催化方向的发展挑战和前景, 希望为单原子电催化剂的合成、设计和应用提供经验, 以更好地促进电催化能量转换方面的发展.

关键词: 单原子催化剂; 电催化; CO₂ 还原; 水裂解

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.006

随着人类社会活动的扩张和全球工业化生产的迅速发展, 化石燃料的大量使用导致二氧化碳 (CO₂) 过度排放, 严重破坏了地球的生态健康^[1-2]. 目前全球变暖问题已经引起了人们广泛关注, 20 世纪“碳中和”应时而生, 开始在西方走红, 渐渐走进大众生活. IPCC(联合国政府间气候变化问题研究小组) 于 2007 年 1 月在巴黎举行会议, 并在结束后发表一份评估全球气候变化的报告. 在最初版本中预测, 到 2100 年, 全球气温将升高 2.0~4.5 °C, 全球海平面将比 2007 年上升 0.13~0.58 m. 事态紧急全球国家开始应对气候变暖制定政策. 中国作为负责任大国, 在 2008 年中国发布绿色碳基金碳补偿标识, 习近平同志也在 2020 年的联合国大会上指出: “中国将于 2030 年前 CO₂ 排放力达到峰值, 努力在 2060 年前实现碳中和”.

目前局势十分严峻, 人类未来的生活正在面临着巨大的风险和挑战, 为了实现“碳中和”目标, 目前有两种策略值得研究讨论, 一是将大气中过量的 CO₂ 通过化学方法高度还原为 CO^[3]、CH₄^[4-5] 或其他碳氢燃料化学品; 二是寻找绿色可再生清洁能源, 例如氢能^[6-7]、风能、太阳能、生物能等, 可以有效

地替代传统的化石燃料的使用, 从而降低二氧化碳的排放量. 为了实现“碳中和”, 最理想的技术是清洁能源和燃料的制备、先进的能量储存和高效能量转化技术. 在清洁能源和能量转化方面, 无论是电化学 CO₂ 还原还是水裂解反应, 最大的挑战是获得低成本和高活性的催化剂, 对于高效催化反应和提高能源转换效率, 都有必要进行深入研究和创新.

近年来, 研究人员已成功开发出优秀的催化剂, 实现了高效的 CO₂ 转化和清洁能源的获取. 然而, 由于催化剂本身的局限性, 转化效率低和催化活性差, 限制了电催化剂的发展与推广. 与纳米粒子相比, 单原子催化剂 (SACs) 在原子利用率方面接近 100%、而且比表面积大、活性位点均匀等诸多优点深受研究人员青睐. 此外, 单原子催化剂还具有均相和异相催化剂的许多有利特性, 单原子催化剂已成为新型的高效催化剂^[8-12].

SACs 是一种新颖的负载型多相催化剂, 其中的活性金属可以通过固定、俘获或直接结合到合适的载体原子上, 以空间隔离的原子形式分散, 单原子可以与其载体物质之间的强电子或者共价相互作用使得在整个反应过程中具有良好的热力学稳定作

收稿日期: 2023-07-26; 修回日期: 2023-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (22065040, 22265032); 云南师范大学研究生科研创新基金 (YJSJJ23-B127)(Natural Science Foundation of China (22065040, 22265032); Yunnan Normal University Postgraduate Research Innovation Fund (YJSJJ23-B127)).

作者简介: 邱卓 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 能源电催化, E-mail: QZZS1214@163.com(Qiu Zhuo(1999-), male, master degree candidate, mainly engaged in research of energy electrocatalysis, E-mail: QZZS1214@163.com).

* 通信联系人, E-mail: lihuayao@ynnu.edu.cn; yangzhi@ynnu.edu.cn.

用. 研究证明, 单原子催化剂在电催化水裂解和 CO_2 还原方面具有巨大的发展优势, 设计并合成高效稳定的单原子催化剂是实现制备绿色可持续新型能源的技术之一.

早在 1979 年, Yates 等^[13] 合成了单原子 Rh 负载在 Al_2O_3 上的催化剂, 同时研究孤立的 Rh 单原子对甲醛的催化分解. 因为当时缺乏先进的表征技术, 因此没有清晰地观察到孤立的金属原子. 直至 2000 年, Abbet 等^[14] 通过选择性软着陆策略制备了多尺寸 Pd_n ($n: 1\sim 30$) 固定在 MgO 薄膜上, 并证实了单原子 Pd 的存在. 值得纪念的是, 在 2011 年由 Zhang 等^[15] 首次提出了“SACs”这一术语, 灵感来自之前对活性位点去中心化状态的研究. 2013 年 Zhang 等^[16] 通过共沉淀法合成了一系列具有不同 Ir 负载量的单原子催化剂 (Ir/FeO_x). 随着 Ir 负荷量的减少, 更多的 Ir 物种的正电荷导致了与研究 Pt 单原子负载在 FeO_x 上相同的结果. 电子通过 Pt 原子的空 d 轨道从 Pt 原子转移到 FeO_x 表面, 使 Pt 单原子稳定并产生带正电荷的 Pt 原子, 并证明单原子是 Ir/FeO_x 最重要的活性中心. 在 2018 年 Wang 及其团队^[17] 通过浸渍法合成了固定在 CeO_2 上的单原子或簇状 Pt 催化剂, 用于 CO_2RR . 在相同的条件下, 金属单原子催化剂的活性比纳米粒子或簇状催化剂的活性高 10 倍. 2020 年, Li 等^[18] 开发了一种通用的主客体策略, 成功制备各种类型的单原子催化剂, 包

括贵金属和非贵金属如 Pt、Ir、Pd、R、Mo、Ga、Cu、Ni 和 Mn. Cao 等^[19] 在 2021 年分别在 Cd_{1-x}S 上装载 Au SA 和 Au 簇结果表明, Au—S 键上 Au $5d$ 和 S $2p$ 轨道的杂化更强, 有利于电子从 Au $5d$ 轨道转移到 Cd_{1-x}S 上. 因此, 在光照下 Au SA/ Cd_{1-x}S 比 Au NC/ Cd_{1-x}S 具有更强的表面电子密度. 2022 年 Chen 等^[20] 采用限制晶格策略在介孔 TiO_2 上构建了硫配位的 Fe SACs, 扩展的 X 射线吸收精细结构和 X 射线光电子能谱表明, Fe 原子通过 FeS_2O_2 配位构型锚定在 TiO_2 晶格中. 研究结果证明这种限制策略是通用的, 为单原子电催化剂的设计提供了新的线索. 迄今为止, 关于单原子金属催化剂的合成、表征和广泛应用的丰硕成果已有报道, 合成单原子催化剂的方法有共沉淀法、浸渍法、气相沉积法、热解法、电化学法、蚀刻法等^[21-27], 单原子金属催化剂在绿色能源合成、能量转换和化学品合成等方面的催化应用有着广泛的研究.

基于以上内容, 我们撰写此文意在寻找近期单原子催化剂的新突破, 了解单原子催化新合成方法以及催化方向, 重点介绍单原子催化 CO_2 的重大进展以及水裂解的最新趋势 (表 1 及表 2), 并阐述先进的表征技术, 最后, 对 SACs 的合理设计提出了一些挑战和研究前景. 我们为单原子催化的进一步发展提供视野, 并对该研究领域的最新进展进行说明和整理.

表 1 单原子催化剂在电催化 CO_2 方面进展

Table 1 SACs for electrocatalytic CO_2RR

Single-atom catalyst	Activity	Faradaic efficiency/%	Years
Cu SAs-0.1	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	68.50	2023
Cu/ CeO_2	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	67.00	2023
Ni- N_3 -C	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	99.37	2023
Co SA/HCNFs	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	91/92	2020
Ni-SA-BB/C	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	95.00	2023
Fe/N-C	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{COOH}$	36.50	2018
Cu/ p - Al_2O_3 SACs	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	62.00	2021
TM- N_4	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	—	2023
Cu SAs/TCNFs	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	44.00	2019
Cu/CuNC	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	55.00	2023
Mn- N_4	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$	94.50	2023

表 2 单原子催化剂在电催化水裂解方向进展

Table 2 SACs for electrocatalytic water splitting

Single-atom catalyst	Activity	Potential /mV(1 mol·L ⁻¹ KOH,10 mA·cm ⁻²)	Years
Ru ₁ /D-NiFe LDH	HER	18	2021
Ru/CoFe-LDHs	OER	198	2019
Pt ₁ /(Co,Ni)(OH) ₂ /C	HER	24	2023
Mo-Ru NSAs	HER	16	2023
NiFeIr _x /Ni NW@NSs	OER	200	2020
Ir ₁ /NFS	OER	170	2022
NiSACoSA-Ni _x Co/CNT	HER/OER	64/227	2022
Pt ₁ /N-C	HER	46	2020
Cu@MoS ₂	HER	136	2021

1 单原子催化剂电还原 CO₂

电化学还原 CO₂ 变为高附加值的化学品和绿色可再生燃料为解决能源短缺和环境恶化问题提供了一个有前景的策略. 可是, 由于它的线性分子结构和稳定的 C=O 键, CO₂ 在动力学和热力学方面都相对稳定, 导致引发反应的过电位相当高, 反应迟缓. 另外, 在 CO₂ 还原过程中存在 HER 反应竞争. 因此, 低转化率和弱活性突出了电化学 CO₂ 还原实际应用的难点问题. 此时, 开发高效、高选择性的电催化剂用来还原 CO₂ 并转换有用化学产品是十分紧迫的并具有挑战的任务. 单原子催化剂在电化学反应中的应用是一个活跃的研究领域, 值得注意的是单原子催化剂不仅可以将 CO₂ 转化为 CO, 还可以调节选择性生成 CO 和碳氢化合物, 如甲醇

(CH₃OH)、甲烷 (CH₄)、乙烯 (C₂H₄)、乙醇 (C₂H₅OH) 等^[28].

1.1 电催化 CO₂ 转化 CO/HCOOH

研究表明, 基于 DFT 第一性原理和实验证明 CO 和 HCOOH 是单原子催化还原 CO₂ 的主要产物, 贵金属单原子催化剂表现出了令人瞩目的优越特性^[29-33]. 然高成本限制了贵金属催化剂的应用, 因此, 迫切需要开发非贵金属单原子催化剂, 并将它们应用于电催化 CO₂ 还原的研究中. 令人印象深刻的是 Li 等^[34] 通过对掺 Ni 的 ZIF-8 进行高温热解 (图 1(a)), 成功制备了原子分散的 Ni-N₃-C 材料. 每个 Ni 原子与 3 个 N 成键 (Ni-N₃) 该材料在 -0.75 V vs. RHE 条件下, 最佳材料的 CO 法拉第效率可达 99.37% (图 1(b)), 转换频率 (TOF) 为 3 498 h⁻¹, 是目

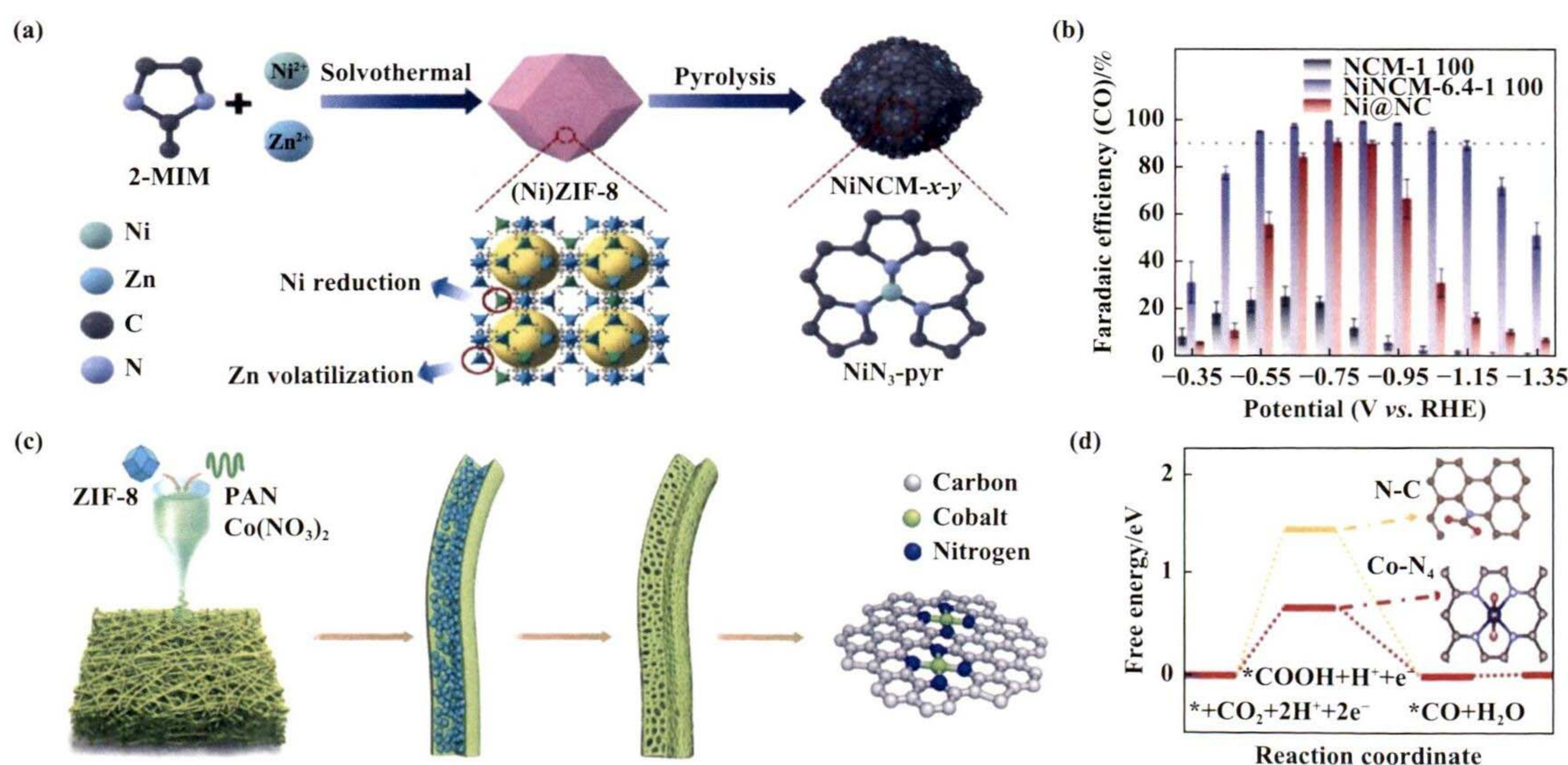


图 1 (a) NiNCM 材料的合成过程; (b) FE_{CO}^[34]; (c) Co SA/HCNFs 复合材料的合成示意图; (d) CO₂RR-CO 在 N-C 和 CO-N₄ 上的自由能图 (CO₂ 吸附量)^[35]

Fig.1 (a) Illustration for the synthesis process of NiNCM materials; (b) FE_{CO}^[34]; (c) Schematic illustration of the synthesis of Co SA/HCNFs composites; (d) Free energy diagram of CO₂RR to CO on N-C and Co-N₄ graphene CO₂ adsorption amount)^[35]

前最佳的单原子 Ni 催化剂之一. 从 DFT 来看, NiN₃-pyr 不但可以促进 COOH* 中间体的生成, 又能促进 CO 的解吸, 又抑制析氢反应 (HER), 从而具有较高的 CO₂ 对 CO 的催化活性和选择性, 突出强调了 N 配位在 Ni-N_x 单原子中的重要作用, 为构建高性能电催化剂铺平了道路.

此外, Yang 等^[35] 提出了一种制备单原子催化剂的新策略, 通过构建独立、交联、多产碳膜策略制备了 Co SA/HCNFs 电催化剂 (图 1(c)). 3D 网状的 Co SA/HCNFs 纳米纤维具有丰富的多孔结构, 可以利用高负载的 Co 单原子进行 CO₂ 还原反应. 最后该催化剂在典型 H 型电池和流动电池中 CO 法拉第效率分别为 91% 和 92%. Co-N₄ 模型 (图 1(d)) 对于 *COOH 的生成的吉布斯自由能 (0.65 eV) 明显低于 N-C 结构的自由能 (1.37 eV), 相对 N-C 来说需要克服能量势垒较小. 像这种单原子催化剂可以在未来大规模生产的策略, 将会十分广泛的应用在电解和储能方向, 并且在工业级 CO₂ 电还原方向提供强有力支撑. 能在大电流密度下的大规模合成和稳定运行的催化剂也是十分罕见的.

金属-氮-碳 (M-N-C) 类型的单原子催化剂由于具有良好的电催化活性和选择性已经被大众广泛关注. 不过, 在合成过程中氮源损失问题却成为了最大的阻碍. 针对这一情况, 如图 2(a) 所示, An 等^[36] 报道了以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([BMIM][BF₄]) 为氮源, 在碳载体上构建 Ni-N₄ 的单原子电催化剂 (Ni-SA) (记作 Ni-SA-BB/C) 的有效策略. 以 [BMIM][BF₄] 为液氮源由于空间限制效应, 可以更有效地抑制氮源的损失, 该催化剂在 -0.7~-1.1 V (相对于可逆氢电极) 电位下, 其一氧化碳法拉第效率为 95%, 并具有出色的耐久性 (图 2(b)). 此外, 制备的 Ni-SA-BB/C 催化剂的催化活性远远高于早前传统氮源制备的 Ni-SA 催化剂. 这种方法是新的、简单的、引人深思的合成策略, 为以后以液态氮为氮源制备单原子催化剂打下良好基础.

如图 2(c) 所示, Zu 等^[37] 通过快速冷冻-真空干燥-煅烧的方法制备成功一种新型的单原子催化剂 (Sn^{δ+}), 惊喜的是均匀分散的 Sn 原子带有正电荷, 这使得 CO₂ 活化和质子化能够通过稳定 CO₂^{-*} 和 HCOO^{-*} 自发进行, 运用吉布斯自由能计算验证这一观点 (图 2(d)), 除此之外, 单原子 Sn^{δ+} 在 N 掺杂石墨烯上, 具有仅为 60 mV 的超低过电位和高转换频率 (11 930 h⁻¹), 可有利于甲酸酯的生成, 并拥有超稳定

的电还原活性, 即使工作高达 200 h 也并未出现失活现象. 这项工作为将来如何控制电催化活性打下优良基础. Genovese 等^[38] 通过将吡啶 N 和硝酸铁前体通过浸渍和热退火制备了 Fe/N-C 单原子催化剂 (图 2(e), (g)). 掺杂 N 的碳上的单个 Fe (ii) 位点是高活性物种, 在极低电势 (-0.5 V vs. Ag/AgCl) 下实现了较高的法拉第效率 (97.4%) 和对甲酸的选择性 (36.5%), 如图 2(f), (h) 所示.

1.2 电催化 CO₂ 转化为其他物质

电催化 CO₂ 还原成甲醇和一些碳氢化合物等, 也是最近研究的一大热点. Chen 等^[39] 报告了一种单原子位点铜催化剂 (图 3(a)-(d)), 由路易斯酸氧化物作为支持载体, 用于电催化 CO₂ 还原成 CH₄. 通过理论计算结果表明, 金属氧化物 (如 Al₂O₃、Cr₂O₃) 中的路易斯酸位点是可以优化 Cu 原子的电子结构来优化中间吸收来促进 CO₂ 的甲烷化. 基于这些理论结果, 探索了具有丰富路易斯酸位点的超薄多孔 Al₂O₃ 作为 Cu 单原子的锚定物; 这种修饰方法在 -1.2 V (相对 RHE) 下达到了 62% 的法拉第效率 (FE) 用于 CH₄ 的形成, 其相应的电流密度为 153.0 mA·cm⁻² (图 3(e)). 这项工作展示了一种有效的策略, 通过调整 Cu 的电子结构, 使 CO₂ 高度有效地还原成 CH₄.

Wang 等^[40] 通过全面的 DFT 计算, 评估了一系列 TM-N₄ 催化剂上 CO₂ 转化为 CH₄ 的潜力. 令人惊喜的是, 通过考虑了不同的 CO₂RR 途径, 他们确定了一种新的生成 CH₄ 的机制: * + CO₂ → *OCHO → *HCOOH → *CHO → *OCH₂ → *OCH₃ → *O + CH₄ → *OH → * + H₂O. 在这个新机理下, Mn-、Fe- 和 Ru-N₄ 被认为是有希望的 CO₂-CH₄ 转换的候选催化剂, 其低极限电位分别为 -0.31, -0.42 和 -0.30 V. COOH 的 ΔG* 揭示了不同 CO₂RR 中间体在 TMN₄ 上的相关吸附行为. 如图 4(a), PDOS 分析较好地解释了 Mn-、Fe- 和 Ru-N₄ 上 PDS 形成的原因. 此外, CO₂RR 过程中的电荷变化也揭示了 TM-N₄ 活性位点的作用. 此外, 通过比较 UL(CO₂) 和 UL(H₂) 对 Mn-、Fe- 和 Ru-N₄ 的选择性, 证明了 CH₄ 的形成 (图 4(b)). 抑制 HER 对 Mn-N₄ 和 Ru-N₄ 的 CH₄ 选择性较高, 而 Fe-N₄ 的 CH₄ 选择性较差. Wang 等人的这项工作为 TM-N₄ 上的 CO₂-CH₄ 转化提供了有益的视角, 这将会鼓励更多的人设计和筛选高效的 CO₂RR SACs.

Yang 等^[41] 合理设计了一种 Cu 单原子催化剂

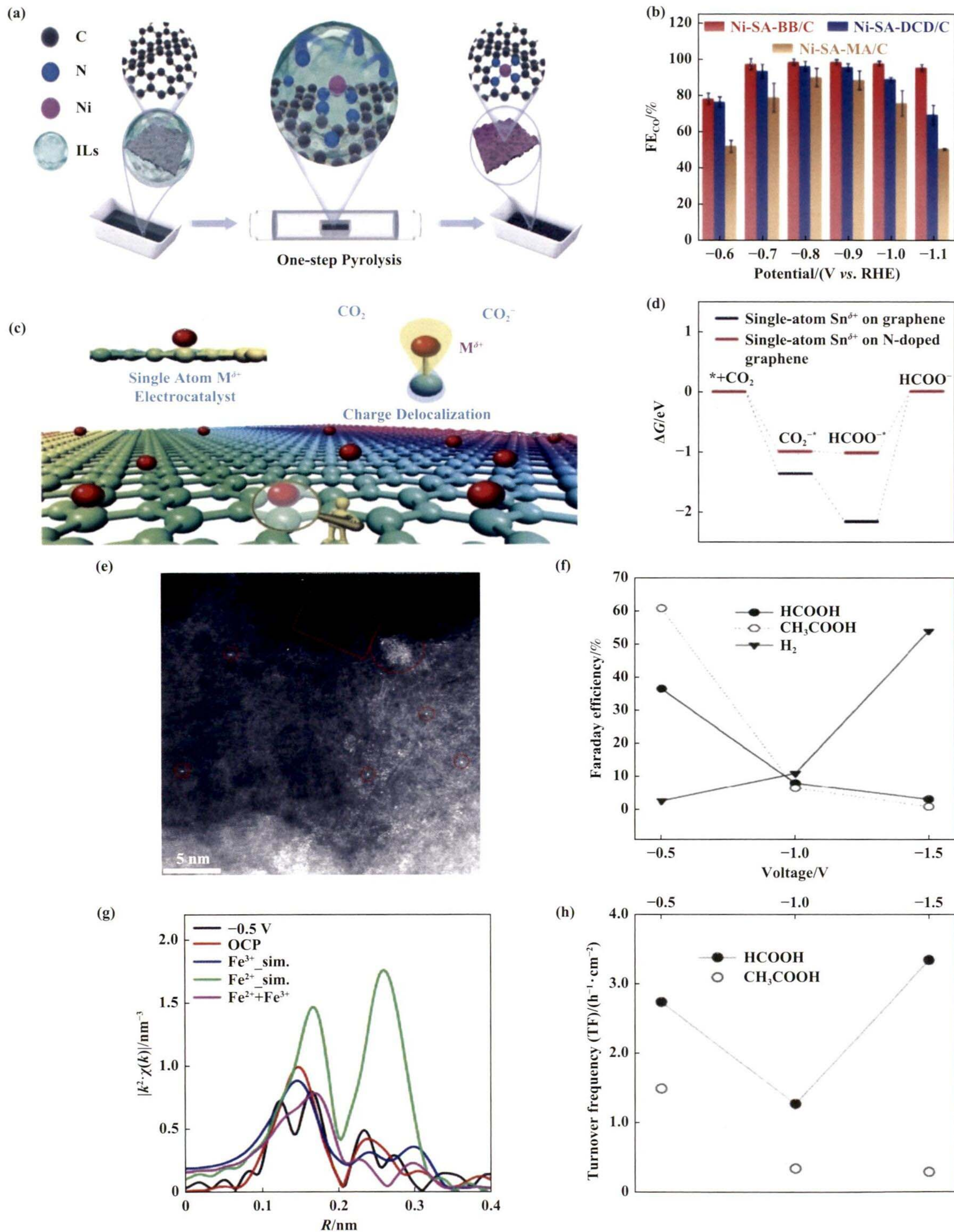


图 2 (a) Ni-SA-BB/C 制备路线示意图; (b) FE_{CO} ^[36]; (c) 带正电荷的单原子金属电催化剂加速 CO_2 电还原示意图; (d) CO_2 电还原为甲酸盐的自由能图; (e) Fe/N-C 原子成像; (f) 法拉第效率/% ^[37]; (g) 傅立叶变换 EXAFS 光谱; (h) 转换频率 ^[38]
 Fig.2 (a) Schematic illustration of the preparation route for Ni-SA-BB/C; (b) Comparison of FE_{CO} at various potentials in H-cell ^[36], (c) Positively charged single-atom metal electrocatalyst accelerating CO_2 electroreduction, (d) Calculated free energy diagrams for CO_2 electroreduction to formate ^[37]; (e) HAADF STEM micrographs of sample Fe/N-C; (f) Faraday efficiency /% to the products of CO_2 reduction; (g) Fourier transform EXAFS spectra; (h) turnover frequency ($h^{-1} \cdot cm^{-2}$) ^[38]

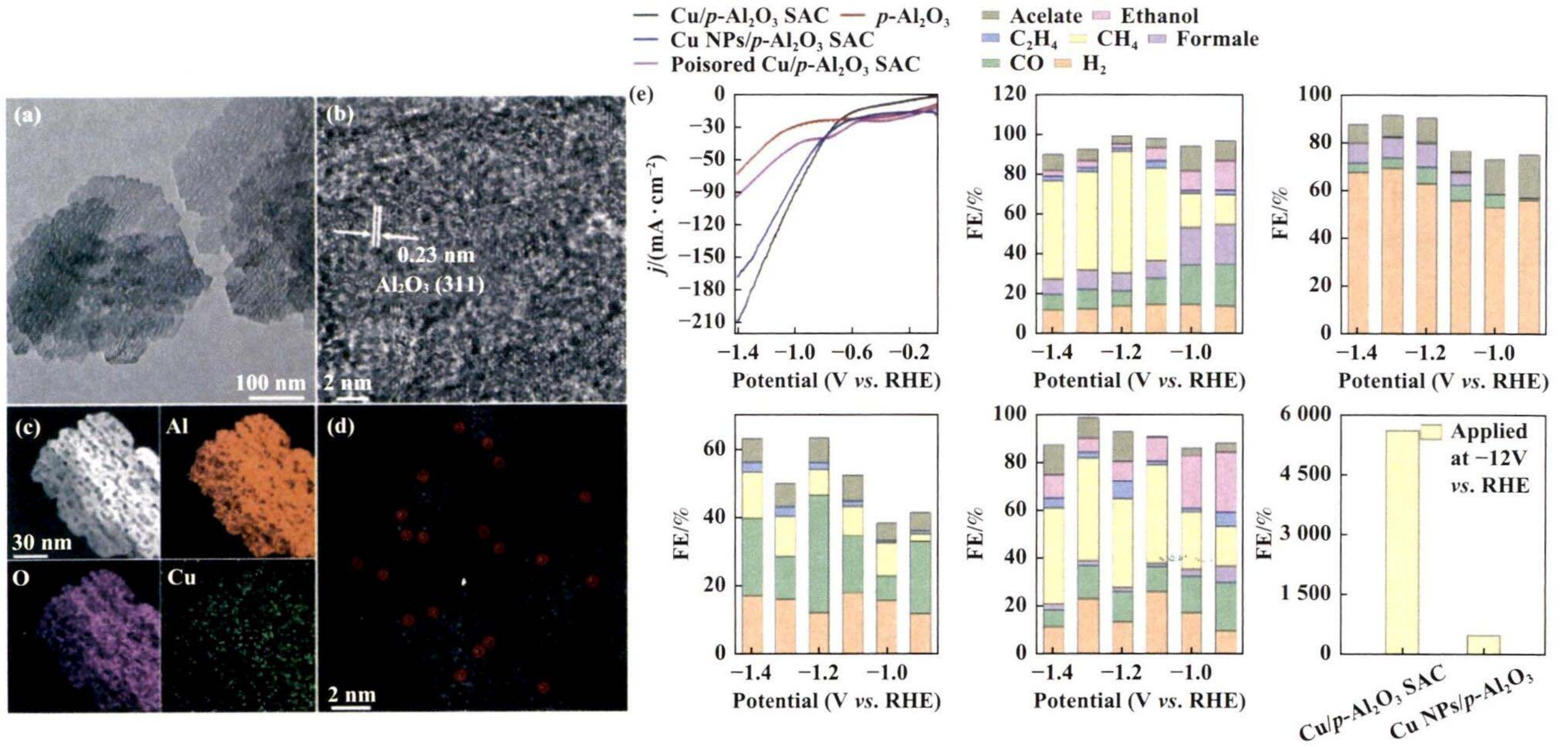


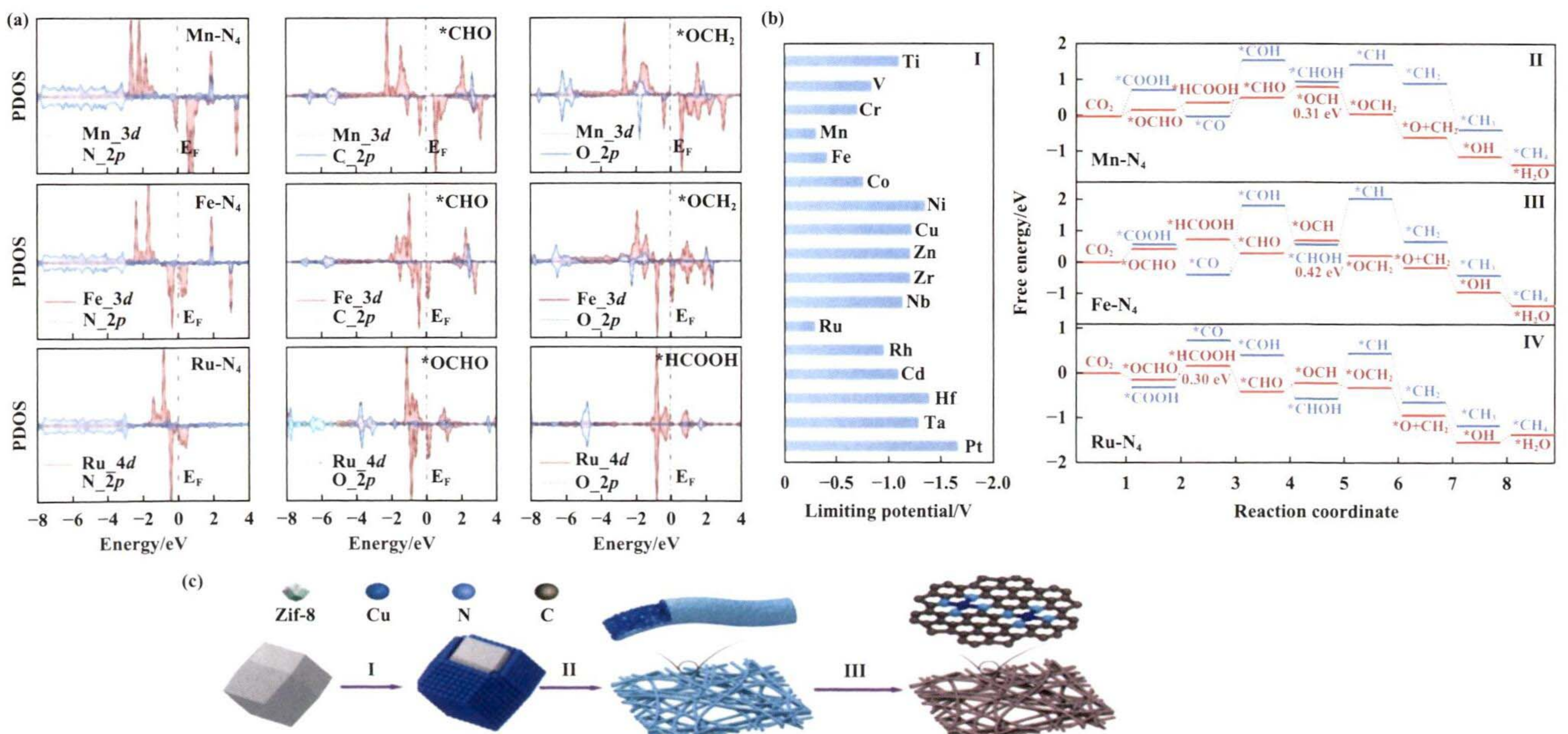
图 3 ((a)–(d)) Cu/p-Al₂O₃ SACs 的结构表征; (e) Cu/p-Al₂O₃ SACs 的 CO₂RR 性能研究^[39]

Fig.3 ((a)–(d)) Structural characterization of Cu/p-Al₂O₃ SACs; (e) CO₂RR performance of Cu/p-Al₂O₃ SAC^[39]

(Cu Sas/TCNFs), 可以大规模制备并用于 CO₂RR (图 4(c)). 该催化剂可以直接用作 CO₂RR 的阴极, 在液相中以 44% 的法拉第效率将 CO₂ 转化为接近纯甲醇 (图 4(d)). 如图 4(e) 经过 DFT 计算, 可以得出结论 Cu 单原子对 CO* 中间体具有很高的结合能. 因此, CO* 可以进一步还原为甲醇, 而不是 CO.

对于可持续能量转换, 电催化 CO₂ 还原为多碳 (C₂₊) 产物至关重要, 可是由于 C—C 耦合的高能量屏障导致催化剂具有较高的过电位和对特定液体

C₂₊ 产物的低选择性, 导致还原成 C₂ 产物是十分困难的, 针对这一情况. Yang 等^[42] 通过理论计算发现了电子不对称的 Cu-Cu/Cu-N-C (Cu/CuNC) 界面位点 (图 4(f)), 以增强 *CO 的吸附, 降低 C—C 偶联的反应屏障, 从而在较低过电位下实现高效地 C—C 偶联. 然后在高负载 Cu-N-C 单原子催化剂上设计并原位构建了由高密度 Cu/CuNC 界面位点组成的催化剂 ER-Cu/CuNC (图 4(g)–(h)). 验证 ER-Cu/CuNC 在 -0.35 V 的低过电位下对 C₂₊ 的法拉第效率为



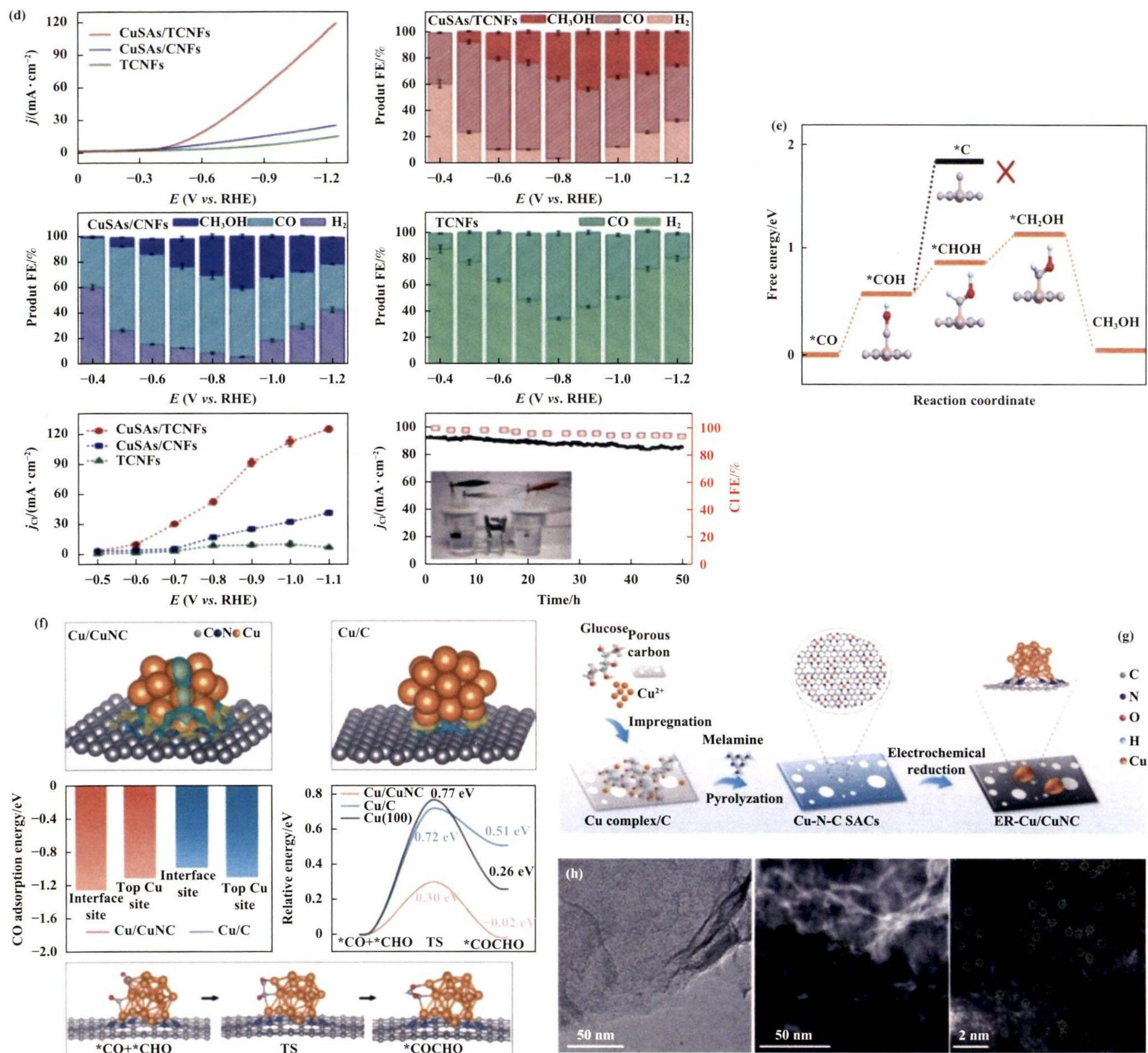


图4 (a) PDOS; (b) 通过最佳途径在 TM-N₄ 上形成 CH₄ 的理论极限电位 (UL) 及 CO₂RR 向 CH₄ 的自由能图^[40];

(c) Cu SAs/THCF 的合成程序; (d) Cu SAs/THCF 的 CO₂RR 性能研究; (e) Cu-N₄ 结构上 *CO 转化为 CH₃OH 的自由能^[41];

(f) 理论研究; (g) ER-Cu/CuNC 的合成程序; (h) ER-Cu/CuNC 的形貌表征^[42]

Fig.4 (a) Projected density of states (PDOS); (b) Theoretical limiting potentials (UL) for CH₄ formation on TM-N₄ via the optimal pathway, and the free energy diagrams of CO₂RR toward CH₄ ^[40]; (c) Synthesis procedure of Cu SAs/THCF; (d) CO₂RR performance of Cu SAs/THCF; (e) Free energies for conversion of *CO to CH₃OH on Cu-N₄ structure ^[41]; (f) Theoretical studies; (g) Schematic illustration of the preparation of ER-Cu/CuNC; (h) Morphology characterizations ^[42]

60.3% (乙醇法拉第效率为 55%), 提高了电催化 CO₂-C₂H₅OH 转化的理论预测. Yang 等人的发现提供了全新的见解并创建电子不对称的双位点, 可以有效地将 CO₂ 转化为 C₂₊产物.

2 单原子催化剂电催化水裂解

氢能被认为是 21 世纪最具有发展潜力的清洁

能源, 利用可再生电能通过电催化水裂解制氢是一种有前景且环保的技术, 它为未来获取氢能提供了实用的研究基础. 水裂解反应总是需要高过电位来克服反应的缓慢动力学和能量势垒, 电催化技术研究的核心任务是在特定反应器中合理设计合成低成本、高活性和优越稳定性的电催化剂^[43-44]. 近年来, 单原子催化剂的快速发展加速了电催化分解水制氢

的进程. 目前, 很多单原子催化剂, 如 Pt、Ru、Ir、Fe、Co 和 Ni 单原子催化剂 (表 2), 显示出了出色的水裂解析氢 (HER) 或水裂解析氧性能 (OER) [45-48].

2.1 析氢反应

Pt 是水裂解析氢中最活跃的催化剂, 设计良好协同作用的支撑材料, 对于确保更好的催化性能很有必要. Guo 及其团队^[49] 提出了一种构造 Pt₁/(Co,Ni)(OH)₂/C 单原子催化剂, Pt 单原子稳定锚定在缺陷的 (Co,Ni)(OH)₂ 表面, 进一步支撑在炭黑上 (如图 5(a)). 这种催化剂表现出远超 Pt₁/Co(OH)₂/C、Pt₁/Ni(OH)₂/C、Pt₁/C 的 HER 活性. 由 HER 机制表明 (Co,Ni)(OH)₂ 与 Pt 单原子之间具有较强的协同作用: 前者富含羟基缺陷位点, 加速了水裂解步骤 (步骤 1, Volmer 步骤), 后者具有优化的氢吸附自由能, 促进了氢生成步骤 (步骤 2, Tafel 步骤)(图 5(b)). 并通过密度泛函理论 (DFT) 计算证实了 Pt 单原子和双金属之间的电子协同作用导致 Pt 稳定锚定并产生合适的 *H 吸附能, 导致氢气快速生成 (图 5(c)).

为了构建低成本的高效电催化剂, 基于非贵金属 (如 Fe、Co、Ni 和 Mo) 的单原子催化剂的设计与制备也引起越来越多的关注. Li 及其同事^[50] 成功地制备了一类独特的 Mo 修饰的 Ru 纳米片催化剂 (Mo-Ru NSAs), 其中 Mo 拥有金属 Mo 原子和 MoO₃ 的独特构型 (如图 5(d)). 通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 进一步的结构优化显示, 金属 Mo 原子被嵌入到 Ru 晶格中, 而 MoO₃ 被吸附在部分氧化的 Mo 原子上. 因此, Ru 纳米片的表面电子特性和晶格结构发生了巨大的变化, 从而优化了中间物的吸附和卓越的 HER 性能. 该催化剂在 1 mol·L⁻¹ KOH 中, 以 16 mV 以驱动 10 mA·cm⁻² 的 HER, 该性能已经优于市面绝大多数的催化剂, 并具有 250 h 的持久稳定性 (图 5(e)). Mo-Ru NSAs 催化剂上的 HER 和 HOR 步骤示意图分别如图 5(f) 所示. 表达出 H₂O 在 Mo 位点上快速分解的重要性, 以及 MoO₃ 的高活性位点来促进反应. Mo 原子与 MoO₃ 在 Ru 表面的偶联使其具有高效的双功能催化活性.

2.2 析氧反应

水裂解析氧反应 (OER) 通过 4 电子途径发生, 是一个缓慢的反应, 需要高过电位才能越过动力学障碍, 单原子分散的电催化活性材料最大限度的暴露了电催化剂的活性位点, 有利于缓慢而复杂的 OER 过程. Luo 等^[51] 通过一种简单而高效的合成策略, 成功制备了在三维 (3D) 无定形 NiFeIr_x/Ni

NW@NSs, 通过简单的一步还原过程成功地合成了 Ir 原子锚定在基于 NiFe 的载体上 (图 6(a)-(b)). 通过该催化剂独特的结构和组成, 使得对 OER 具有很高的电催化活性, 并且与商业 RuO₂ 催化剂相比, 在 1 mol·L⁻¹ KOH 环境中, 当过电位低至 200 和 250 mV 时, 可以提供 10 和 100 mA·cm⁻² 的电流密度. 令人惊喜的是, 在 10 mA·cm⁻² 的电流密度下, NiFeIr_x/Ni NW@NSs 表现出出色的长期稳定性可以超过 12 h, Tafel 斜率为 44.6 mV·dec⁻¹ (图 6(c)). 如图 6(d) 所示通过理论计算表明, 加入 Ir 单原子后, 所产生的 NiFeIr_x/Ni NW@NSs 的内在活性明显增强, 突出了 Ir 单原子和载体之间协同效应的关键作用. 通过利用多种成分和结构的优势以及 Ir 单原子和 NiFe 载体之间的协同效应, 显示出巨大的商业应用潜力. 这项工作为设计具有多种结构优势和优异电化学性能的单原子催化剂提供了一种有突破式新方法, 同样在水分离和其他相关领域具有很好的应用潜力.

Cao 及其团队^[52] 提出了一种在硫化镍铁纳米片阵列衬底 (Ir₁/NFS) 上制备高表面分布密度的 Ir 单原子的方法 (图 6(e)), 该方法提供了高 OER 活性. 在 1.0 mol·L⁻¹ KOH 溶液中, Ir₁/NFS 催化剂在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时具有 170 mV 的低过电位, 塔菲尔斜率为 36 mV·dec⁻¹ 优于其他种类催化剂 (图 6(f)). 同时, Ir₁/NFS 催化剂表现出较高的稳定性, 在 100 mA·cm⁻² 的电流密度下, 其使用寿命可达 350 h. 如图 6(g)-(h) 所示第一性原理计算表明, 硫化物衬底显著调节了 Ir 原子的电子结构, 形成了一条能量有利的反应途径. 该研究为接下来制备高表面分布密度、高活性和耐用的电化学水裂解单原子催化剂提供了一条有前景的途径.

单原子催化剂在电催化领域发挥越来越重要的作用, 过去 10 年间, 单原子金属催化剂的高效合成及 CO₂ 还原和转化、水分解获取氢能源方面取得了一些重大突破和进展^[53-57]. 高利用率的单原子催化剂大大提升了 CO₂ 的转换效率, 从而为减少碳排放做出贡献. 在水裂解方面单原子催化剂可以加速水裂解速率, 并且可以通过对其组成和结构进行调节, 从而对反应机理的精准调控. 尽管单原子催化剂在电催化领域取得了相当大的发展并得到广泛研究, 但在潜在应用和未来发展方面仍然存在许多挑战需要认真探索和解决. 近些年来研究者们通过精细控制离子浓度从而达到阻止团簇等出现, 不过这样是要以低负载量为代价的. 具有优异原子分散性、高

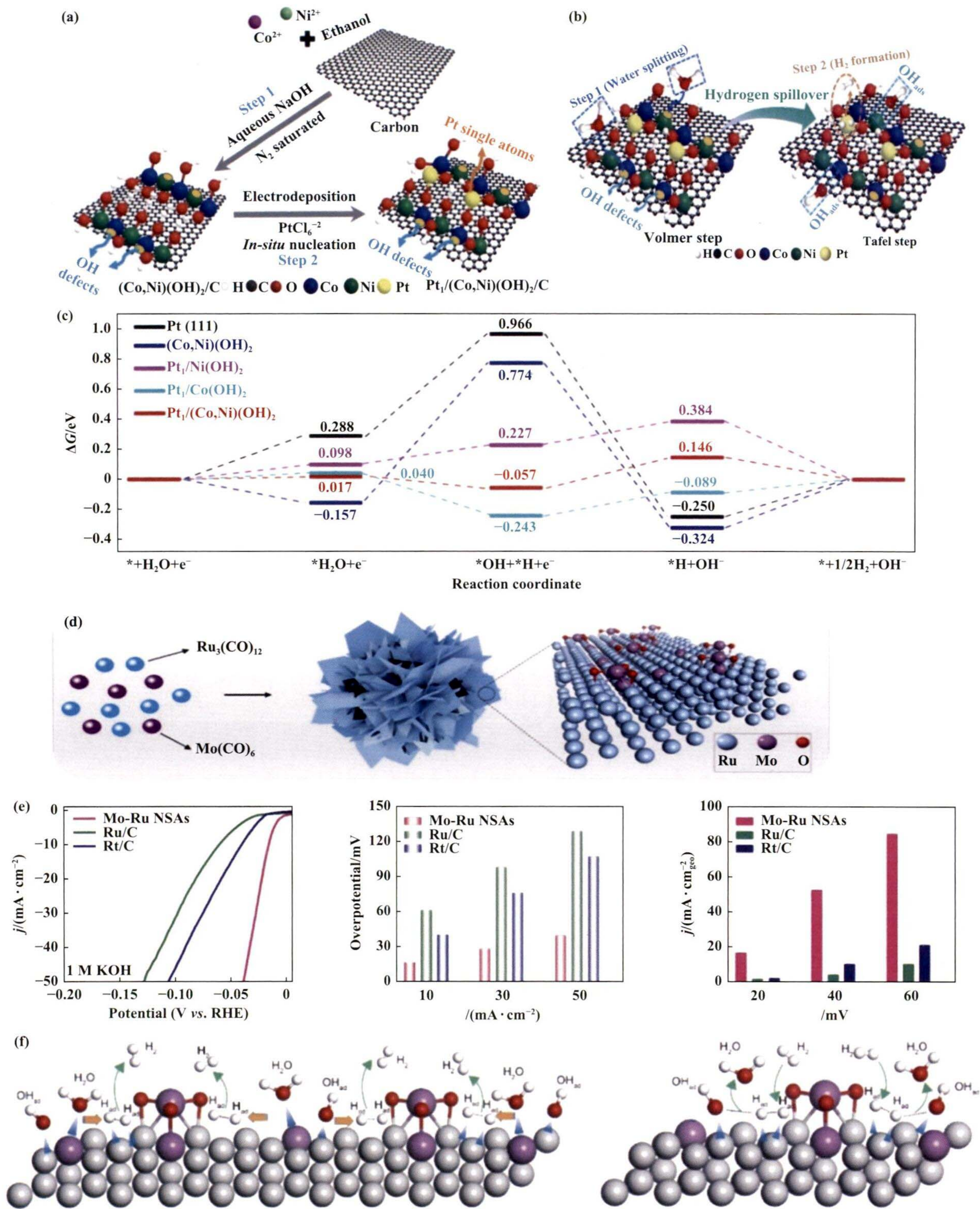


图 5 (a) Pt₁/(Co,Ni)(OH)₂/C 的合成程序; (b) HER 催化机制; (c) HER 在 Pt(111)、(Co,Ni)(OH)₂、Pt₁/Ni(OH)₂、Pt₁/Co(OH)₂ 和 Pt₁/(Co,Ni)(OH)₂ 的自由能图^[49]; (d) Mo-Ru NSAs 的合成程序; (e) HER 性能研究; (f) Mo-Ru NSAs 催化剂上的 HER 和 HOR 步骤示意图^[50]

Fig.5 (a) Fabrication of Pt₁/(Co,Ni)(OH)₂/C; (b) HER mechanism; (c) Free energy diagrams for HER on Pt(111), (Co,Ni)(OH)₂, Pt₁/Ni(OH)₂, Pt₁/Co(OH)₂, and Pt₁/(Co,Ni)(OH)₂, respectively^[49]; (d) Synthesis procedure of Mo-Ru NSAs; (e) HER performance; (f) HER and HOR steps on Mo-Ru/MoO₃ catalyst^[50]

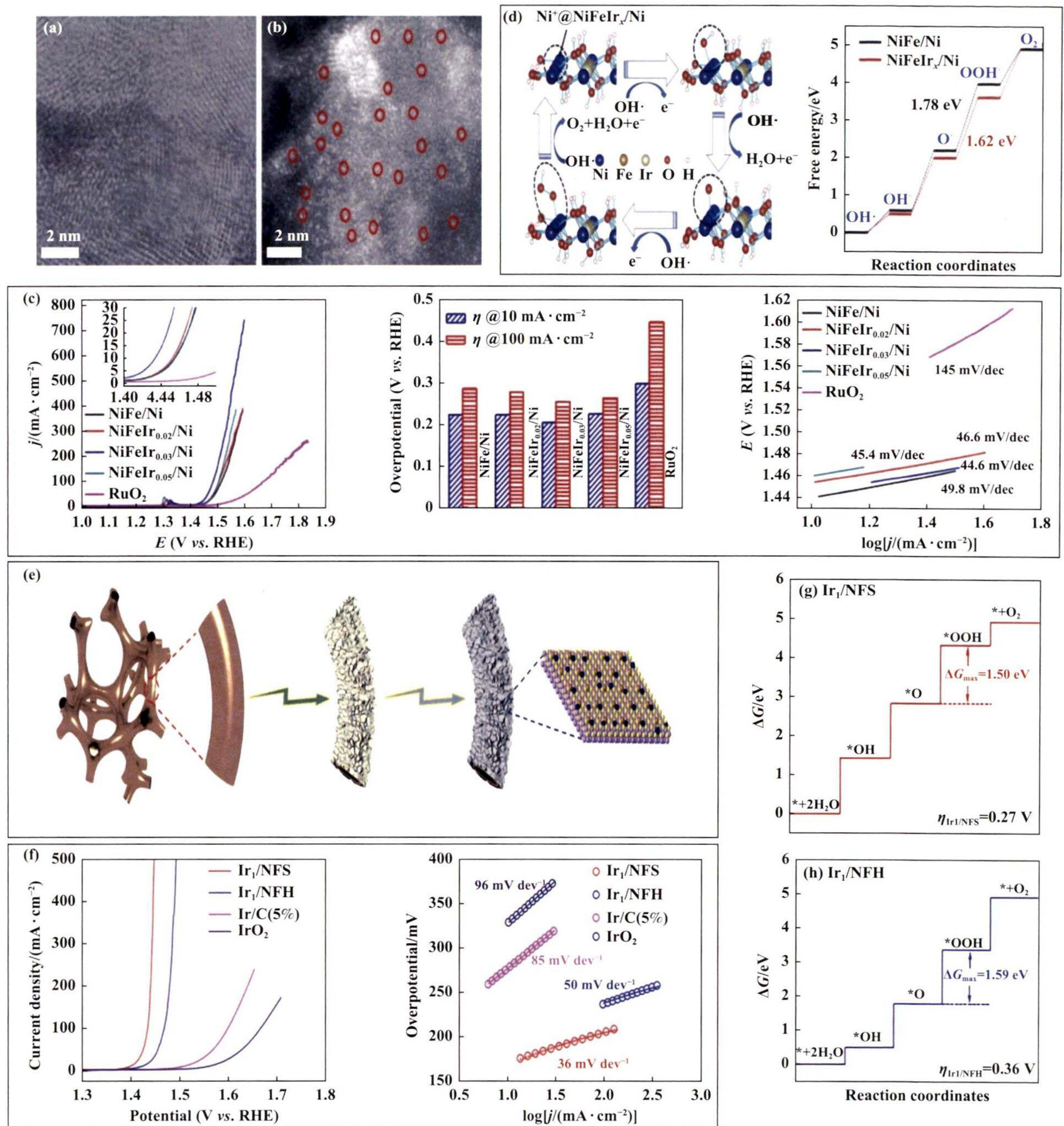


图6 ((a)–(b)) 单原子 Ir 图像; (c) OER 性能; (d) OER 过程示意图以及吉布斯自由能 OER 过程示意图^[51]; (e) 使用两步沉积法形成 Ir₁/NFS 的示意图; (f) 催化剂 OER 极化曲线以及塔菲尔斜率; ((g)–(h)) Ir₁/NFS 和 Ir₁/NFH 上 4 步基本反应的自由能谱^[52]

Fig.6 ((a)–(b)) HAADF-STEM images of the Ir single atom; (c) OER performance; (d) Schematic illustration of the OER process and Gibbs free energy diagram of the OER process^[51]; (e) Schematic illustration of the deposition to form the Ir₁/NFS with two-step method; (f) Polarization curves of Ir₁/NFS, Ir₁/NFH, Ir/C (5%(Mass fraction)), and IrO₂ and taffel plots derived; ((g)–(h)) The free energy profiles of four-step elementary reaction on Ir₁/NFS and Ir₁/NFH^[52]

负载能力和工业化生产的单原子催化剂的制备方法需要多的探索, 贵金属催化剂具有优异的电荷积累和催化性能. 将贵金属的尺寸减小到原子水平可以最大限度地利用它. 然而, 在未来如果想要大规模应

用, 制备非贵金属单原子催化剂, 特别是过渡金属的研究意义更大. 此外, 随着 21 世纪计算机技术的发展, 理论计算的可靠性也在提高. 使用机器学习和 DFT 计算^[58] 来找寻和筛选可行的单原子催化剂是

一种有效且经济的策略。

3 基于单原子催化剂的先进表征技术

早期关于金属原子分散状态的报道主要解释了催化剂表面上孤立离子或自由原子作为活性位点的情况, 并且由于缺乏先进的表征技术, 无法清晰观察到孤立金属原子. 确认单原子催化剂中孤立金属中心的存在、它们的空间分布、协调环境和金属-载体相互作用是至关重要的. 我们将介绍单原子催化剂表征技术的原理、应用和最新进展. 包括可以直观清晰地观察到单原子成像的球差校正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (AC HAADF-STEM)^[59-60]、研究单原子电子结构的技术 (X 射线吸收光谱 (XAS)^[61]、和 X 射线光电子能谱 (XPS)^[62]). 此外, 还简明扼要地介绍了确定 SAC 质量负荷的表征技术^[63-64]. 单原子催化剂的物理化学表征对于研究材料的构效关系、活性位点的识别, 揭示单原子催化

剂的结构和化学状态, 探索单原子催化剂催化机理具有重要意义.

3.1 球差校正透射电子显微镜

近年来, 研究人员发现, 电子显微镜可用于观察晶体的内部结构和原子排列并识别 SACs. 暗场中的 AC-TEM (HAADF-STEM) 模式通常用于观察 SAC 的大小等原子结构信息^[65-67], 而球差电镜作为一种不可或缺的新表征方法, 为支持 SAC 提供了有价值的信息. 此外, 在测试时确保样品干净平整也很重要, 因为它也可能因样品破损、杂质或平整度低而产生亮点, 从而影响的判断. 原子分辨率 EDX 和 EELS 还可以分析单个金属原子的组成. 例如, Hu 等^[59] 采用配位模板方法制备了空心 N 掺杂碳约束单原子 Rh(Rh-SACs/HNCR)(图 7(a)), EDX 映射显示 Rh、C 和 N 很好地分散在整个纳米棒中. 具有重要意义的是, 球差电镜图像明确显示了碳纳米棒上孤立的 Rh 单原子的存在 (图 7(b)-(d)).

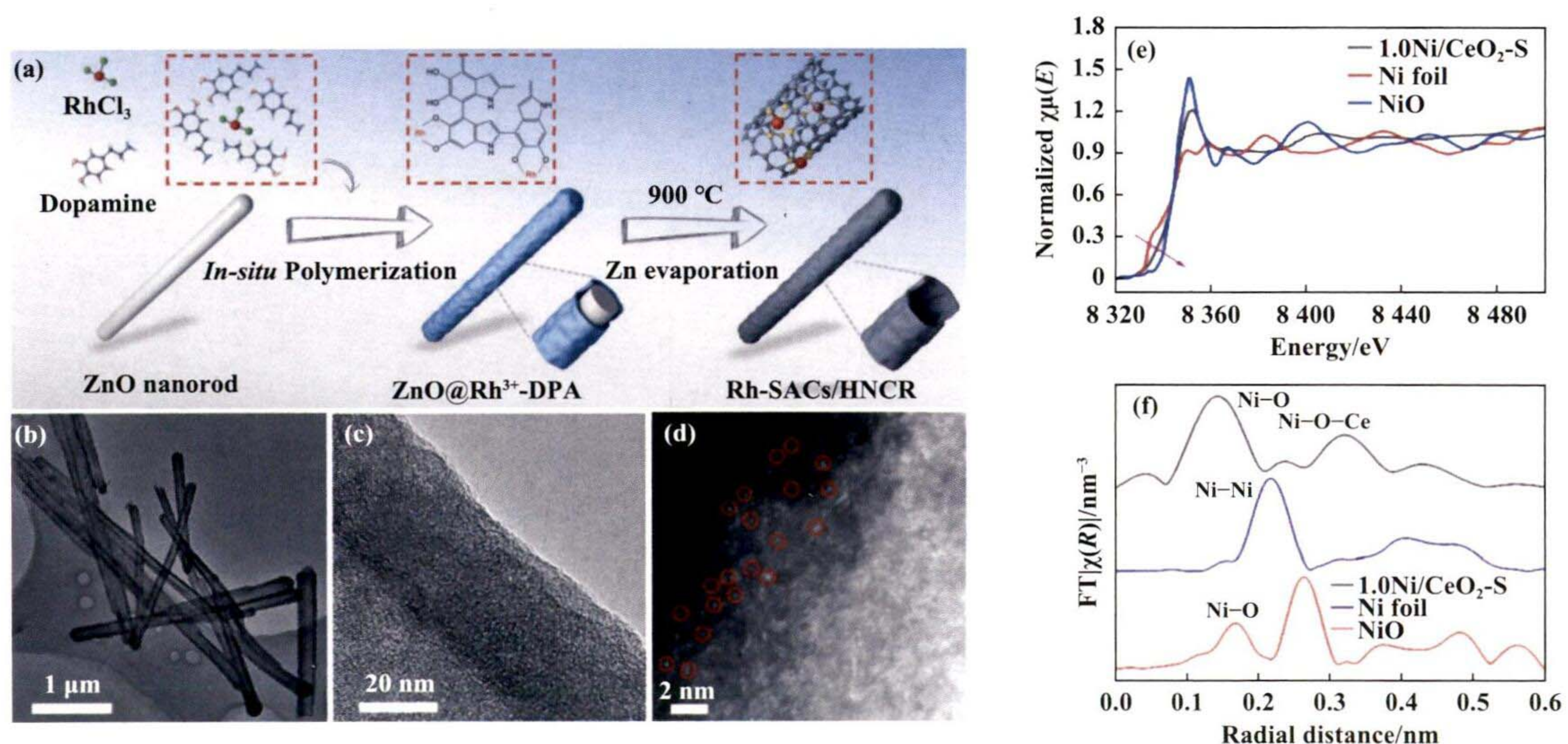


图 7 (a) Rh-SACs/HNCR 的合成示意图; ((b)-(d)) Rh-SACs/HNCR 的电镜表征^[59]; ((e)-(f)) 归一化 XANES 光谱和 EXAFS 光谱的傅里叶变换^[61]

Fig.7 (a) Schematic illustration of Rh-SACs/HNCR; ((b)-(d)) TEM, high-resolution TEM and AC HAADF-STEM^[59]; ((e)-(f)) normalized XANES spectra, and Fourier transforms of the EXAFS spectra^[61]

3.2 同步辐射 X 射线

众所周知, 虽然球差电镜图像可以代表单个原子的形成, 但球差电镜只能提供有关催化剂的局部信息. 在这一点上, 就需要另一种表征方法来验证单原子的形成, 同步辐射技术可以提供整个样品的信息, 作为 TEM 技术的补充. EXAFS 光谱中没有金属-金属键是形成高质量 SAC 所必需的. 此外, XAS

数据可以在氧化态、电子结构、配位环境和详细配位数方面识别有关 SAC 的信息^[68-70]. XAFS 光谱的两个组成部分 XANES 和 EXAFS 是最广泛使用的 SAC 表征技术, 它们提供了有关单个原子分散及其氧化态的信息^[68-71]. 最近, Jiang 等^[61] 制备了一种 Ni 位点锚定在 CeO₂ 纳米球上氧空位的单原子催化剂. 该团队使用 XANES 和 EXAFS 表征确定了

1.0Ni/CeO₂-S 催化剂中 Ni 的原子分布. 首先, 如图 7(e)-(f) 所示, 1.0Ni/CeO₂-S 的近边缘吸收阈值介于 Ni 箔和 NiO 之间, 得出 Ni 原子带正电. 再利用 Ni K 边缘 EXAFS 了解 Ni 原子周围的配位环境情况. Ni K 边缘的傅里叶变换 (FT) EXAFS 可以看出, 1.0Ni/CeO₂-S 具有 Ni-O 配位, 未发现 Ni-Ni 金属键, 这表明了 Ni 在 CeO₂-S 中原子分布.

3.3 X 射线光电子能谱

使用 XPS 是分析材料表面化学特性的技术之一. 用于分析材料的化学价和元素组成. 目前, XPS 已被广泛用于表征 SAC 的元素组成, 载体的化学或电子状态^[72-74]. Gawande 的团队^[62] 精确地合成并研究了用于高效电化学甲醇氧化 (MOR) 和二氧化碳还原 (CO₂RR) 的混合价单原子铜 (G(CN)-Cu) 催化剂. 高分辨率 X 射线光电子能谱 (HR-XPS) 表明铜存在混合价态, 其中观察到 Cu (II) 离子还原为 Cu (I)30%(图 8(a)). 图 8(b) 显示了两种价态: Cu (I) 为 932.6 eV, Cu (II) 为 934.8 eV, 面积分别为 70% 和 30%. 由于 XPS 全谱中有 O 存在, Cu 单原子可能会起到协调作用, 这表明 Cu 原子可以与 H₂O 和 O₂ 分子配位的可能性.

3.4 电感耦合等离子体原子发射光谱法

为了进一步确定单原子负载, 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 和电感耦合等离子体发光光谱法 (ICP OES) 可用于定性和定量分析液体样品的各种元素. 例如, Xiao 等^[63] 采用 ICP-OES 测定了 Cu SA/NOC-2 复合材料中 Cu 和 Zn 的含量, 令人惊讶的是, Cu 单原子含量高达 8.03 %(图 8(b)), 单原子超高负载量是很可能有利于其催化活性.

3.5 原位 XAS 研究

开发相应的原位实验技术对于识别催化反应过程中活性中心和关键中间体的结构信息非常重要. 目前, 实时 XAS 表征可以在几种电催化反应中进行, 如 ORR、OER、CO₂ 还原和 HER. 在测试过程中, 需要自制的有机玻璃进行实时 XAFS 实验^[75-77]. 例如, Li 等^[77] 在碳载体上制备了具有优异 ORR 活性的 Cu-SAC. 在电催化条件下, 通过电位相关的原位 XAFS 测量研究了 Cu 原子在原子界面上的结构演变 (图 9(a)-(h)). 除了 ORR, 过渡金属 (Fe、Co 和 Ni) SAC 可以在电化学 CO₂ 还原过程中有效地将 CO₂ 转化为 CO^[76, 78-80]. Deng 等^[80] 通过原位 XAFS 系统地研究了一系列金属酞菁 (Me=Mn、Fe、Co、

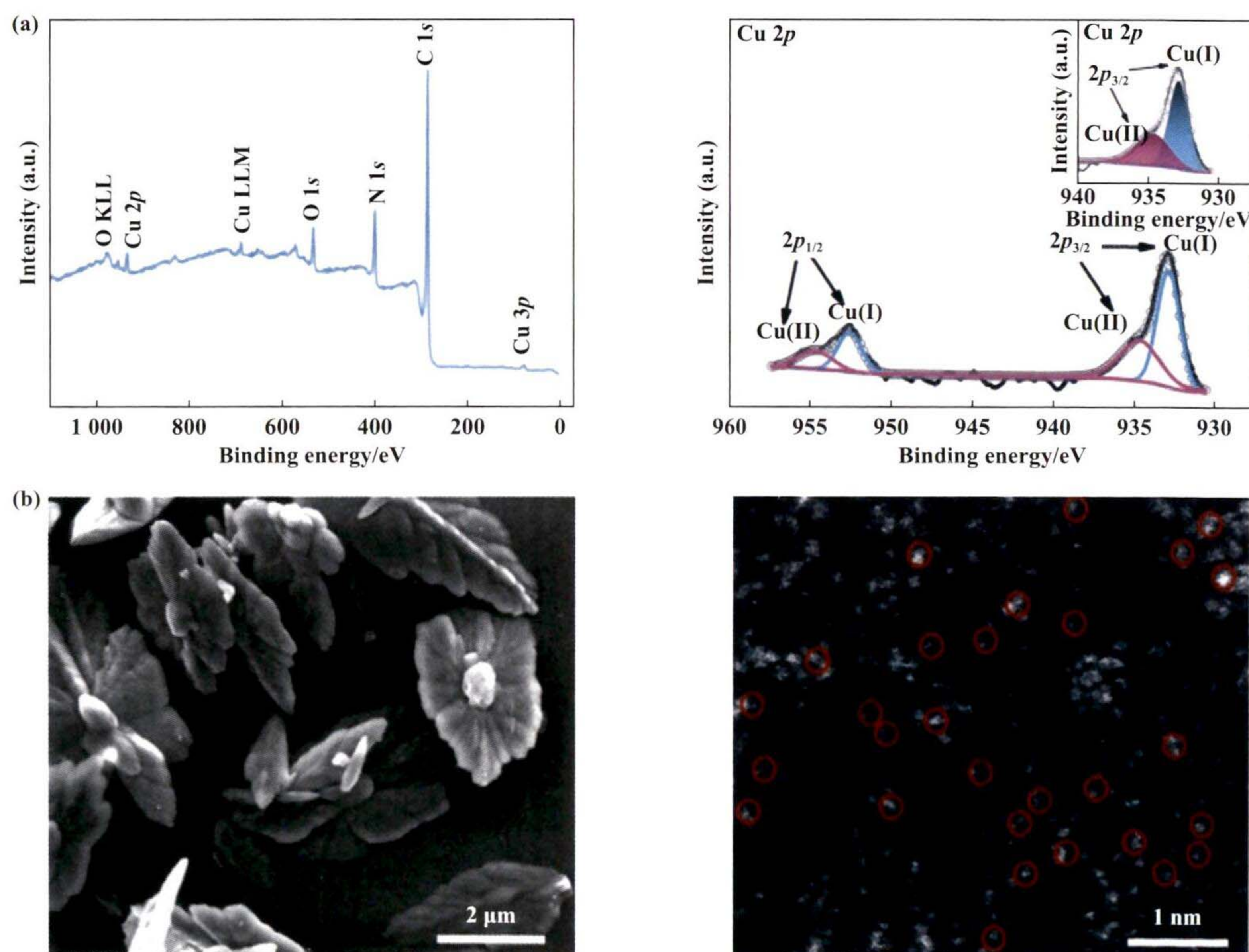


图 8 (a) G(CN)-Cu 的全谱分析以及高分辨 Cu 2p^[62]; (b) Cu&Zn-MOF-2 和 Cu SA/NOC-2 的扫描电镜 Cu 单原子 (红圈)^[63]
 Fig.8 (a) XPS survey spectra of G(CN)-Cu, and high-resolution Cu 2p^[62]; (b) SEM images of Cu&Zn-MOF-2 and Cu SA/NOC-2
 (with Cu SA encircled in red)^[63]

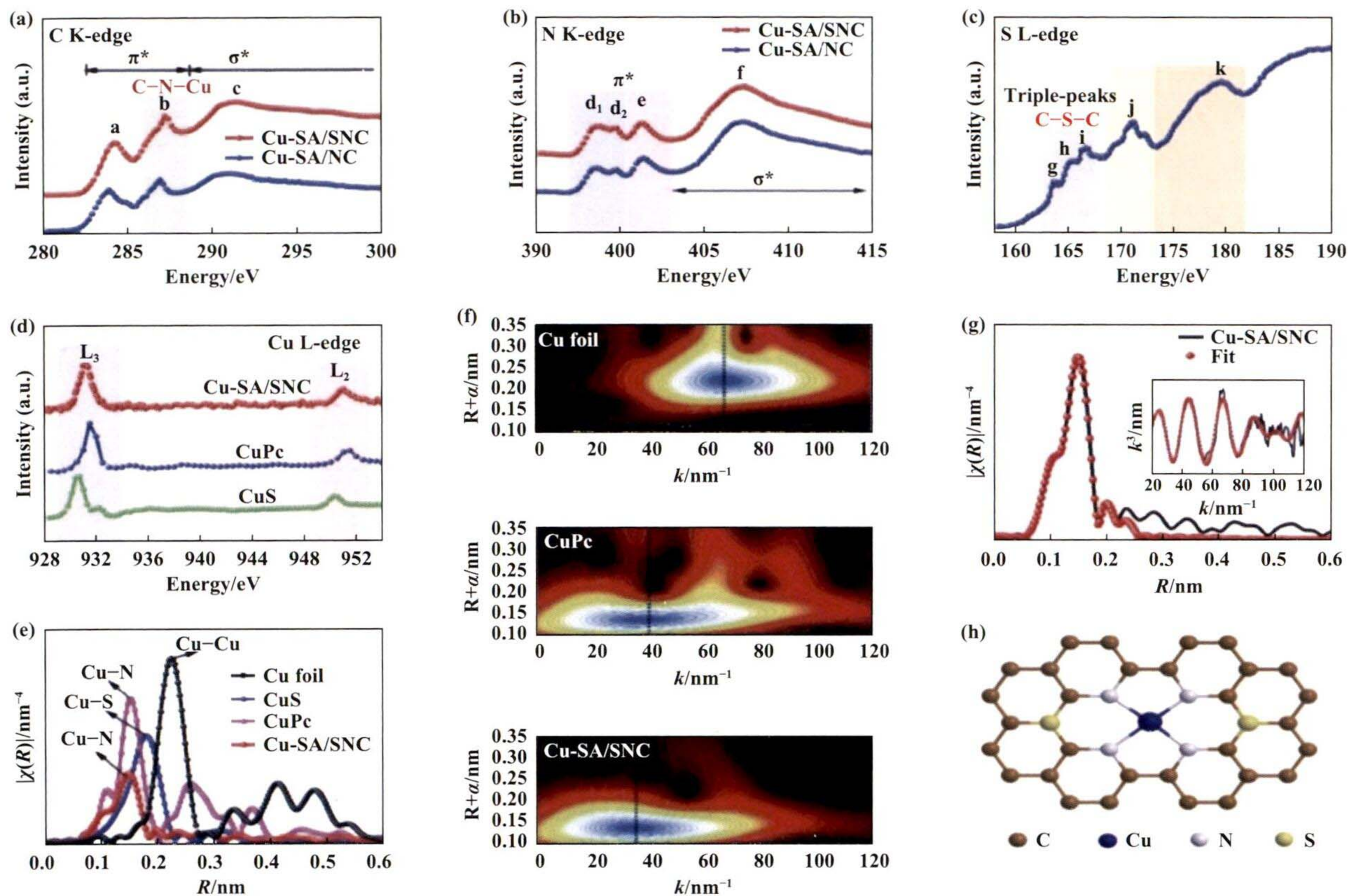


图 9 ((a)–(h)) Cu-SA/SNC 的化学状态和原子配位环境^[77]

Fig.9 ((a)–(h)) Chemical state and atomic coordination environment of Cu-SA/SNC^[77]

Ni 和 Cu 的 MePcs) 催化剂的活性位点. 他们发现, 当施加-0.6 V 还原 CO₂ 时, 在 CoPc 催化剂的 Co K 边缘的 XANES 谱和 EXAFS 谱中都没有检测到显著变化, 表明 CO²⁺ 的价态和配位结构保持在还原电位 (图 10(a)–(b)).

3.6 原位 X 射线光电子能谱研究

原位 XPS 可以实时跟踪反应过程中的化合价和元素组成变化. 例如, Hu 等^[81] 使用原位 XPS (Mg K α) 动态监测 Pd/CeO₂ (即 Pd_n/CeO₂ (111) 和 Pd₁/CeO₂ (100)) 催化剂, 以了解制备过程中 Pd、O 和 Ce 的结

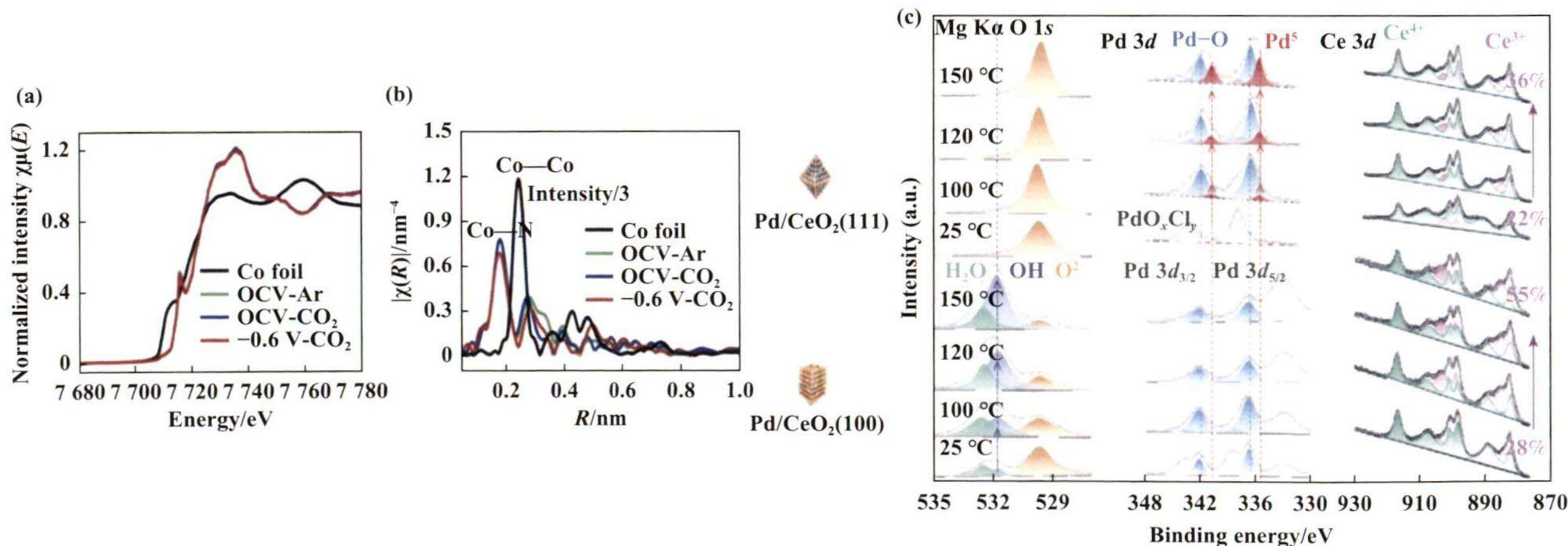


图 10 (a) CoPc 样品上电催化 CO₂RR 的原位 Co K 边 XANES 剖面; (b) 傅里叶变换 CO₂RR 过程中 CoPc 催化剂 R 空间的 EXAFS 光谱; (c) O 1s、Pd 3d 和 Ce 3d 在 5% H₂/Ar 中不同温度下的原位 XPS (Mg K α)^[80]

Fig.10 (a) In situ Co K-edge XANES profiles for the electrocatalytic CO₂RR on CoPc sample; (b) Fourier transformed EXAFS spectra in the R space of the CoPc catalyst during the CO₂RR; (c) In situ XPS (Mg K α) of O 1s, Pd 3d and Ce 3d in 5% H₂/Ar at different temperatures^[80]

晶效应和价态变化. 两种催化剂 O 1s 的原位 XPS 光谱数据显示出完全不同的结果, 其中 Pd/CeO₂ (100) 中 O²⁻ 的比例随着温度的升高而呈现下降趋势 (图 10(c)). 基于同步加速器光源的原位 XPS 允许实时跟踪反应过程中的化合价和元素组成变化. 基于 Pd 3d 的原位 XPS 曲线, 可以分析不同温度下 Pd 的配位形式和价态在整个过程中的变化. 此外, 通过监测两种催化剂材料中的 Ce 3d 信号, 发现 Ce³⁺ 的比例也随着温度的变化而显著不同. 这项工作的结果表明, 原位 XPS 测试技术在研究 SAC 的化学组成、状态和热稳定性方面显示出显著的优势.

每种表征技术对于揭示单原子金属催化剂的特性方面都有局限性, 将多种表征技术结合可以全面了解单原子催化剂的结构、化学环境、与载体的相互协同、电子结构等^[82-83]. 结合表征技术可以分析单原子催化剂的化学结构、电子状态与反应物之间的相互作用, 对于揭示电催化反应机理及合理设计单原子催化剂提供有效途径.

4 总结与展望

综上所述, 我们综述了近年来金属单原子催化剂在电还原 CO₂ 和电催化水裂解方向的研究进展, 包括单原子催化剂制备、催化性能研究、简要反应机理以及合成催化剂的先进表征技术. 单原子催化剂以其分散的活性位点、最大限度的原子利用率、独特的配位环境和独特的电子结构在能量转化和环境保护方面受到广泛关注, 但是在制备过程中出现诸多困难和局限性. 因此结合本课题组接下来的工作, 在未来单原子催化剂的制备研究方向、挑战和现有问题的解决方案阐述如下: (1) 近年来, 一系列新的制备方法被用于合成单原子催化剂. 但是单原子催化剂的大规模生产仍然是一个挑战; (2) 探索运用先进表征技术, 实现单原子金属的原子、分子水平的全面和多维分析, 揭示单原子催化剂与催化性能之间相互关系和电催化的相关机理; (3) 目前, 最流行的基材包括泡沫镍、泡沫铜和碳布. 支撑电极的质量是影响其整体性能的最重要因素之一. 采用具有更高表面积的衬底材料或在这些支撑物上直接生长制备单原子催化剂可能是提高电极整体性能的好方法; (4) 单原子催化剂在电催化 CO₂ 和水裂解方面已经取得巨大成功, 但不仅限碱性水解, 希望可以在今后电解海水制备氢气方面做出贡献; (5) 近些年, 单原子催化的研究主线在于如何利用合理的技

术, 成功制备廉价稳定并高负载量的金属单原子催化剂. 基于本世纪的情况来说, 在电催化能量转化和环境保护 (CO₂ 还原、水裂解) 方面应用广泛并具有巨大潜力, 值得探索; (6) 在制备过程中适当的合成策略对于制备高质量的单原子催化剂至关重要. 在合成过程中, 载体前体的缺陷或空位可以锚定、还原和限制金属原子. 关于金属原子负载量的增加, 一个是增加载体表面积, 另一个是提高金属原子在载体表面的结合强度, 已经在理论上得出解决团聚问题. 基于这些原理, 已经开发了几种单原子催化剂的制备方法, 如质量分离软着陆、一锅热解、共沉淀、浸渍、分步还原、ALD 和有机金属配合. 虽然 SACs 代表了原子利用率的最大化, 但它并不一定意味着对特定反应类型的催化性能的优化. 尺寸小于 1 nm 的亚簇, 具有高原子利用率和强量子效应的特征. 未来沿着这一方向的研究将为结构-活性相关性提供新的理解. 这些成果必将使整个催化界受益; (7) 在早期的报道中, 单原子催化剂的载体一般为氧化物、氢氧化物、硫化物、氮化物, 对于在磷化物上负载单原子催化剂的报道少之又少, 并且一般报道的金属单原子为 Pt、Ir、Pd、Ru 等贵金属单原子, 虽然性能优异, 但是在成本方面较高. 本课题组研究预计以过渡金属磷化物为基底, 负载金属单原子催化剂, 现已经成功制备 Pt 单原子催化剂, 正在突破非贵金属单原子, 并探究两者差异, 最终希望所制备的过渡金属磷化物负载的非贵金属单原子的电催化析氢性能可以接近甚至超越贵金属催化剂的析氢效果. 至此, 该综述列举了单原子催化剂目前面临的挑战、研究方向及其预期解决办法. 合理设计具有优选活性位点的高效催化剂仍然具有挑战性, 值得进一步努力.

参考文献:

- [1] Zhang L, Zhao Z J, Gong J, *et al.* Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **56**: 11326-11353.
- [2] Jensen M T, Ronne M H, Ravn A K *et al.* Scalable carbon dioxide electroreduction coupled to carbonylation chemistry[J]. *Nat Commun*, 2017, **8**: 489.
- [3] Hua W, Sun H, Lin L, *et al.* A hierarchical single-atom Ni-N₃-C catalyst for electrochemical CO₂ reduction to CO with near-unity faradaic efficiency in a broad

- potential range[J]. *Chem Eng J*, 2022, **446**: 137296.
- [4] Guan A, Fan Y, Xi S, *et al.* Nitrogen-adsorbed hydrogen species promote CO₂ methanation on Cu single-atom electrocatalyst[J]. *ACS Mater Lett*, 2023, **5**(1): 19–26.
- [5] Jiang Y, Mao K, Li J, *et al.* Pushing the performance limit of Cu/CeO₂ catalyst in CO₂ electroreduction: A cluster model study for loading single atoms[J]. *ACS Nano*, 2023, **17**(3): 2620–2628.
- [6] Wang Z, Yang J, Gan J, *et al.* Electrochemical conversion of bulk platinum into platinum single-atom sites for the hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(21): 10755–10760.
- [7] Ye S, Xiong W, Liao P, *et al.* Removing the barrier to water dissociation on single-atom Pt sites decorated with a CoP mesoporous nanosheet array to achieve improved hydrogen evolution[J]. *J Mater Chem A*, 2020, **8**(22): 11246–11254.
- [8] a. Zhang C, Wang H, Yu H, *et al.* Single - atom catalysts for hydrogen generation: Rational design, recent advances and perspectives[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, **12**(27): 2200875.
b. Wang Wei-ze(王炜泽), Liu Lu(刘璐), Hu Yang-gang(胡延岗), *et al.* Density functional theory calculation of CO₂ hydrogenation over single Zr atom incorporated N doped graphene(氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的密度泛函理论研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 419–427.
c. Zuo Guo-fang(左国防), Yang Ben-qun(杨本群), Wang Peng(王鹏), *et al.* Study on CO₂ photocatalytic reduction based on porphyrin network single atom catalysts(卟啉网状结构材料负载单原子的光催化 CO₂ 还原)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **37**(3): 305–315.
- [9] Wang X, Zhang Y, Wu J, *et al.* Single-atom engineering to ignite 2D transition metal dichalcogenide based catalysis: fundamentals, progress and beyond[J]. *Chem Rev*, 2022, **122**(1): 1273–1348.
- [10] a. Zhang Y, Zhao J, Wang H, *et al.* Single-atom Cu anchored catalysts for photocatalytic renewable H₂ production with a quantum efficiency of 56%[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**: 58.
b. Liu Yu-feng(刘玉凤), Zhou Ying(周瑛), Lu Mei(卢梅), *et al.* Preparation of noble metal single-atom catalyst and its applications in catalytic oxidation reaction of CO and VOCs(贵金属单原子催化剂的制备及其在 CO、VOCs 完全氧化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2022, **36**(1): 81–97.
c. Zhu Wen-wen(朱文闻), Liu Zhen(刘振). DFT Study on the mechanism of acetylene cyclotrimerization catalyzed by Cr, Fe and Ni(单原子 Cr、Fe 和 Ni 催化乙炔环三聚反应机理研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(2): 158–165.
- [11] a. Shao X, Yang X, Xu J, *et al.* Iridium single-atom catalyst performing a quasi-homogeneous hydrogenation transformation of CO₂ to formate[J]. *Chem*, 2019, **5**(3): 693–705.
b. Zhou Guang-he(周广贺), Han Wei-gao(韩维高), Zhang Xiao-hong(张晓虹), *et al.* Recent advance of constructed single-atom catalysts based on substrates' surface and catalytic performance(基底表面构建单原子催化剂与催化性能研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2021, **35**(1): 54–64.
- [12] Zou L, Wei Y S, Hou C C, *et al.* Single-atom catalysts derived from metal-organic frameworks for electrochemical applications[J]. *Small*, 2021, **17**(16): e2004809.
- [13] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, *et al.* Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica[J]. *Nature*, 1995, **378**(6553): 159–162.
- [14] Abbet S, Sanchez A, Heiz U, *et al.* Acetylene cyclotrimerization on supported size - selected Pd_n Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One atom is enough[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(14): 3453–3457.
- [15] Qiao B, Wang A, Yang X, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeOx[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(8): 634–641.
- [16] Lin J, Wang A, Qiao B, *et al.* Remarkable performance of Ir₁/FeOx single-Atom catalyst in water gas shift reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, **135**(41): 15314–15317.
- [17] Wang Y, Arandiyana H, Scott J, *et al.* Singleatom and nanoclustered Pt catalysts for selective CO₂ reduction[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, **1**(12): 6781–6789.
- [18] Li Z, Chen Y J, Ji S F, *et al.* Iridium single-atom catalyst on nitrogen-doped carbon for formic acid oxidation synthesized using a general host–guest strategy[J]. *Nat Chem*, 2020, **12**(8): 764–772.
- [19] Cao Y H, Guo L, Dan M, *et al.* Modulating electron density of vacancy site by single Au atom for effective CO₂ photoreduction[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**: 1675.
- [20] Chen J, Kang Y, Zhang W, *et al.* Lattice - confined single - atom Fe₁S_x on mesoporous TiO₂ for boosting ambient electrocatalytic N₂ reduction reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(27): e202203022.
- [21] Jiang K, Liu B, Luo M, *et al.* Single platinum atoms

- embedded in nanoporous cobalt selenide as electrocatalyst for accelerating hydrogen evolution reaction[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 1743.
- [22] Zhai P, Xia M, Wu Y, *et al.* Engineering single-atomic ruthenium catalytic sites on defective nickel-iron layered double hydroxide for overall water splitting[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**: 4587.
- [23] Wang Y, Dai J, Wang M, *et al.* Enhanced toluene oxidation by photothermal synergetic catalysis on manganese oxide embedded with Pt single-atoms[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, **636**: 577–587.
- [24] Hou Z, Dai L, Liu Y, *et al.* Highly efficient and enhanced sulfur resistance supported bimetallic single-atom palladium-cobalt catalysts for benzene oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **285**: 119844.
- [25] Jiao L, Li J, Richard L L, *et al.* Chemical vapour deposition of Fe-N-C oxygen reduction catalysts with full utilization of dense Fe-N₄ sites[J]. *Nat Mater*, 2021, **20**(10): 1385–1391.
- [26] Zhang E, Wang T, Yu K, *et al.* Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(42): 16569–16573.
- [27] Wang Y, Wang M, Zhang Z, *et al.* Phthalocyanine precursors To construct atomically dispersed Iron electrocatalysts[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(7): 6252–6261.
- [28] Wang L G, Wang D S, Li Y D. Single - atom catalysis for carbon neutrality[J]. *Carbon Energy*, 2022, **4**(6): 1021–1079.
- [29] Zheng T, Jiang K, Wang H, Recent advances in electrochemical CO₂-to-CO conversion on heterogeneous catalysts[J]. *Adv Mater*, 2018, **30**(48): 1802066.
- [30] Zhang L, Zhao Z J, Gong J. Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(38): 11326–11353.
- [31] Zhang B, Jiang Y, Gao M, *et al.* Recent progress on hybrid electrocatalysts for efficient electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nano Energy*, 2021, **80**: 105504.
- [32] Vasileff A, Zheng Y, Qiao S Z. Carbon solving carbon's problems: Recent progress of nanostructured carbon - based catalysts for the electrochemical reduction of CO₂[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, **7**(21): 1700759.
- [33] Gao D, Zhou H, Cai F, *et al.* Pd-Containing nanostructures for electrochemical CO₂ reduction reaction[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(2): 1510–1519.
- [34] Li J, Hu S, Li Y, *et al.* Pyrrolic N anchored atomic Ni-N₃-C catalyst for highly effective electroreduction of CO₂ into CO[J]. *Carbon*, 2023, **206**: 62–71.
- [35] Yang H, Lin Q, Wu Y, *et al.* Highly efficient utilization of single atoms via constructing 3D and free-standing electrodes for CO₂ reduction with ultrahigh current density[J]. *Nano Energy*, 2020, **70**: 104454.
- [36] An B, Zhou J, Duan L, *et al.* Liquid nitrogen sources assisting gram-scale production of single-atom catalysts for electrochemical Carbon Dioxide Reduction[J]. *Adv Sci*, 2023, **10**(11): 2205639.
- [37] Zu X, Li X, Liu W, *et al.* Efficient and robust carbon dioxide electroreduction enabled by atomically dispersed Sn(delta)(+) sites[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(15): 1808135.
- [38] Genovese C, Schuster M E, Gibson E K, *et al.* Operando spectroscopy study of the carbon dioxide electro-reduction by iron species on nitrogen-doped carbon[J]. *Nat Commun*, 2018, **9**: 935.
- [39] Chen S, Wang B, Zhu J, *et al.* Lewis acid site-promoted single-atomic Cu catalyzes electrochemical CO₂ methanation[J]. *Nano Lett*, 2021, **21**(17): 7325–7331.
- [40] Wang X, Niu H, Wan X, *et al.* Identifying TM-N₄ active sites for selective CO₂-to-CH₄ conversion: A computational study[J]. *Appl Sur Sci*, 2022, **582**: 152470.
- [41] Yang H, Wu Y, Li G, *et al.* Scalable production of efficient single-atom copper decorated carbon membranes for CO₂ electroreduction to methanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, **141**(32): 12717–12723.
- [42] Yang Y, Fu J, Ouyang Y, *et al.* In-situ constructed Cu/CuNC interfaces for low-overpotential reduction of CO₂ to ethanol[J]. *Natl Sci Rev*, 2023, **10**: nwac248.
- [43] Yao J, Xu D, Ma X, *et al.* Trimetallic CoNiFe-layered double hydroxides: Electronic coupling effect and oxygen vacancy for boosting water splitting[J]. *J Power Sources*, 2022, **524**: 231068.
- [44] Liu Y, He S, Chen Y, *et al.* Cobalt-promoted formation of oxygen vacancy in NiFe layered double hydroxide nanosheet arrays for electrocatalytic/photovoltage-driven overall water splitting[J]. *J Power Sources*, 2021, **506**: 230097.
- [45] Zeng L, Zhao Z, Lv F, *et al.* Anti-dissolution Pt single site with Pt(OH)O₃/CoP coordination for efficient alkaline water splitting electrolyzer[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**: 3822.
- [46] Fan L, Liu P F, Yan X, *et al.* Atomically isolated nickel species anchored on graphitized carbon for efficient hydrogen evolution electrocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2016, **7**: 10667.

- [47] Zhang Z, Feng C, Liu C, *et al.* Electrochemical deposition as a universal route for fabricating single-atom catalysts[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 1215.
- [48] Li P, Wang M, Duan X, *et al.* Boosting oxygen evolution of single-atomic ruthenium through electronic coupling with cobalt-iron layered double hydroxides[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 1711.
- [49] Pei A, Xie R, Zhang Y, *et al.* Effective electronic tuning of Pt single atoms via heterogeneous atomic coordination of (Co, Ni)(OH)₂ for efficient hydrogen evolution[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, **16**(3): 1035–1048.
- [50] Li L, Liu S, Zhan C, *et al.* Surface and lattice engineered ruthenium superstructures towards high-performance bifunctional hydrogen catalysis[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, **16**(1): 157–166.
- [51] Luo X, Wei X, Zhong H, *et al.* Single-atom Ir-Anchored 3D amorphous NiFe nanowire@nanosheets for boosted oxygen evolution reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(3): 3539–3546.
- [52] Lei Z, Cai W, Rao Y, *et al.* Coordination modulation of iridium single-atom catalyst maximizing water oxidation activity[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**: 24.
- [53] Feng D, Wang P, Qin R, *et al.* Mo S: Flower-like amorphous MoO_(3-x) stabilized Ru single atoms for efficient overall water/seawater splitting[J]. *Adv Sci*, 2023, **10**: e2300342.
- [54] Rong H, Ji S, Zhang J, *et al.* Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 5884.
- [55] Luo W, Wang Y, Luo L, *et al.* Single-atom and bimetallic nanoalloy supported on nanotubes as a bifunctional electrocatalyst for ultrahigh-current-density overall water splitting[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(2): 1167–1179.
- [56] Li S, Xu Y, Wang H, *et al.* Tuning the CO₂ hydrogenation selectivity of rhodium single-atom catalysts on zirconium dioxide with alkaliions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**(8): e202218167.
- [57] Hu S, Qiao P, Yi X, *et al.* Selective photocatalytic reduction of CO₂ to CO mediated by silver single atoms anchored on tubular carbon nitride[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, **62**(26): e202304585.
- [58] Feng Y, Wan Q, Xiong H, *et al.* Correlating DFT calculations with CO oxidation reactivity on Ga-doped Pt/CeO₂ single-atom catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(39): 22460–22468.
- [59] Hu Y, Chen C, Shen T, *et al.* Hollow carbon nanorod confined single atom Rh for direct formic acid electrooxidation[J]. *Adv Sci*, 2022, **9**(36): 2205299.
- [60] Wang M, Yao Y, Tian Y, *et al.* Atomically dispersed manganese on carbon substrate for aqueous and aprotic CO₂ electrochemical reduction[J]. *Adv Mater*, 2023, **35**(12): 2210658.
- [61] Jiang M, Chen X, Wang L, *et al.* Anchoring single Ni atoms on CeO₂ nanospheres as an efficient catalyst for the hydrogenolysis of lignin to aromatic monomers[J]. *Fuel*, 2022, **324**: 124499.
- [62] Pieta I S, Kadam R G, Pieta P, *et al.* The hallmarks of copper single atom catalysts in direct alcohol fuel cells and electrochemical CO₂ fixation[J]. *Adv Mater Interfaces*, 2021, **8**: 2001822.
- [63] Xiao F, Wang H, Xu J, *et al.* Generating short-chain sulfur suitable for efficient sodium-sulfur batteries via atomic copper sites on a N, O-codoped carbon composite[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, **11**(26): 2100989.
- [64] Jiao L, Zhang R, Wan G, *et al.* Nanocasting SiO₂ into metal-organic frameworks imparts dual protection to high-loading Fe single-atom electrocatalysts[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 2831.
- [65] Pennycook S J, Rafferty B, Nellist P D. Z-contrast imaging in an aberration-corrected scanning transmission electron microscope[J]. *Microsc Microanal*, 2020, **6**(4): 343–352.
- [66] Dahmen U, Erni R, Radmilovic V, *et al.* Background, status and future of the transmission electron aberration-corrected microscope project[J]. *Philos TR Soc A*, 2009, **367**(1903): 795–3808.
- [67] Lentzen M, Jahnen B, Jia C L, *et al.* High-resolution imaging with an aberration-corrected transmission electron microscope[J]. *Ultramicroscopy*, 2002, **92**(3/4): 233–242.
- [68] Chen Y, Ji S, Wang Y, *et al.* Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, **56**(24): 6937–6941.
- [69] Zhang L, Si R, Liu H, *et al.* Atomic layer deposited Pt-Ru dual-metal dimers and identifying their active sites for hydrogen evolution reaction[J]. *Nat Commun*, 2019, **10**: 4936.
- [70] Chen Y, Ji S, Sun W, *et al.* Discovering partially charged single-atom Pt for enhanced anti-markovnikov alkene hydrosilylation[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(24): 7407–7410.
- [71] Wang X, Chen Z, Zhao X, *et al.* Regulation of coordination number over single Co sites: Triggering the effi-

- cient electroreduction of CO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(7): 1944–1948.
- [72] Zhao C, Dai X, Yao T, *et al.* Ionic exchange of metal-organic frame-works to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO₂[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, **139**(24): 8078–8081.
- [73] Zhang L, Wang Q, Si R, *et al.* New insight of pyrrole-like nitrogen forboosting hydrogen evolution activity and stability of Pt single atoms[J]. *Small*, 2021, **17**(16): 2004453.
- [74] Wang Q, Huang X, Zhao Z L, *et al.* Ultrahigh-loading of Ir single atoms on NiO matrix to dramatically enhance oxygen evolution reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(16): 7425–7433.
- [75] Fang S, Zhu X, Liu X, *et al.* Uncovering near-free platinum single-atom dynamics during electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**: 1029.
- [76] Jiang K, Siahrostami S, Zheng T, *et al.* Isolated Ni single atoms in graphene nanosheets for high- performance CO₂ reduction[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, **11**(4): 893–903.
- [77] Jiang Z, Sun W, Shang H, *et al.* Atomic interface effect of a single atom copper catalyst for enhanced oxygen reduction reactions[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, **12**: 3508–3514.
- [78] Hou P, Song W, Wang X, *et al.* Well-defined single-atom cobalt catalyst for electrocatalytic flue gas CO₂ reduction[J]. *Small*, 2020, **16**(24): 2001896.
- [79] Yang H B, Hung S F, Liu S, *et al.* Atomically dispersed Ni(I) as the active site for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nat Energy*, 2018, **3**(2): 140–147.
- [80] Zhang Z, Xiao J, Chen X J, *et al.* Reaction mechanisms of well-defined metal-N₄ sites In electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(50): 16339–16342.
- [81] Hu B, Sun K, Zhuang Z, *et al.* Distinct crystal - facet - d ependent behaviors for single - atom palladium - on - c eria catalysts: Enhanced stabilization and catalytic properties[J]. *Adv Mater*, 2022, **34**(16): 2107721.
- [82] Ji L, Yan P, Zhu C, *et al.* One-pot synthesis of porous 1T-phase MoS₂ integrated with single-atom Cu doping for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, **251**: 87–93.
- [83] Qiu H J, Ito Y, Cong W, *et al.* Nanoporous graphene with single-atom nickel dopants: an efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen production[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(47): 14031–14035.

Recent Research Progress of Metal Single-atom Catalysts in the Electrocatalytic of Carbon Dioxide and Water Splitting

QIU Zhuo, YAO Li-hua*, YANG Zhi*

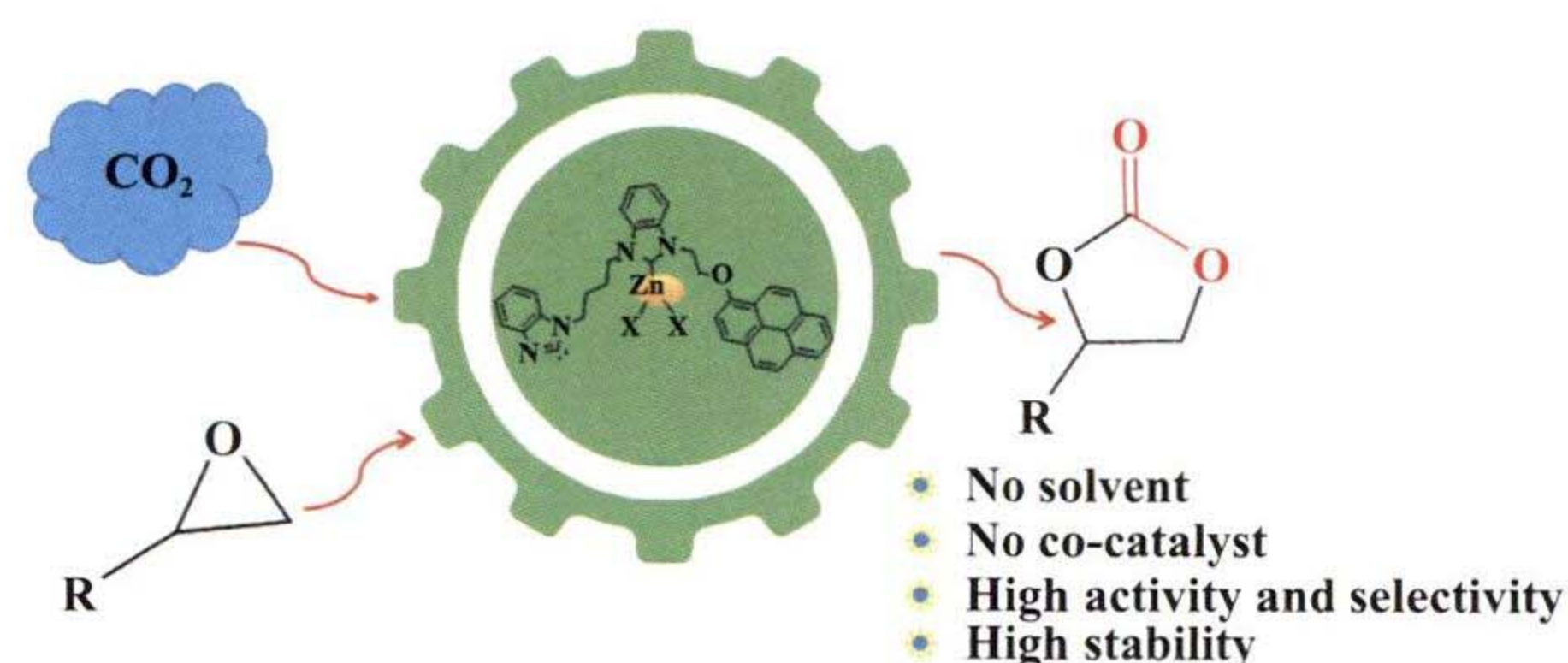
(Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The development of new energy sources using electrocatalytic technologies is a new strategy that can replace conventional energy sources, thus further addressing the massive use of fossil fuels and the associated environmental problems. Thus searching for stable and efficient electrocatalyst is crucial for the diffusion of these technologies. Single-atom catalysts (SACs) with distributed atomic active sites on a vector are novel materials in the field of catalysis with promising applications and have now become a research niche in electrocatalysis. The current review describes the general carriers, preparation methods of single-atom electrocatalyst, and their advanced characterization methods in detail. The single-atom electrocatalysts for energy transformation and environmental protection (CO₂ reduction, water splitting) applications are also comprehensively summarized systematically. We briefly describe the catalytic mechanism based on the recent progress of various single-atom catalyst studies. And finally, in discussing the challenges and prospects for developing single-atom catalysts in the direction of electrocatalysis, we expect to contribute to the synthesis, design and application of single-atom electrocatalysts to facilitate better development in electrocatalytic energy conversion.

Key words: single atom catalyst; electrocatalyst; carbon dioxide; water splitting

catalyst design. Zinc salts are inexpensive, low toxicity, and highly stable metal salts with strong Lewis acidity. Nitrogen heterocyclic carbene (NHC) ligands have unique physical and chemical properties, and the NHC metal bonds formed are very strong, preventing structural decomposition. There are currently no reports on the use of azacarbene zinc complexes as single component bifunctional catalysts for the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. A single component multifunctional NHC-PDBI-ZnX₂ (X=Cl, Br, I) catalyst with CO₂ capture ability and Lewis acid-base sites was obtained by grafting zinc halide onto

free nitrogen carbene compounds.



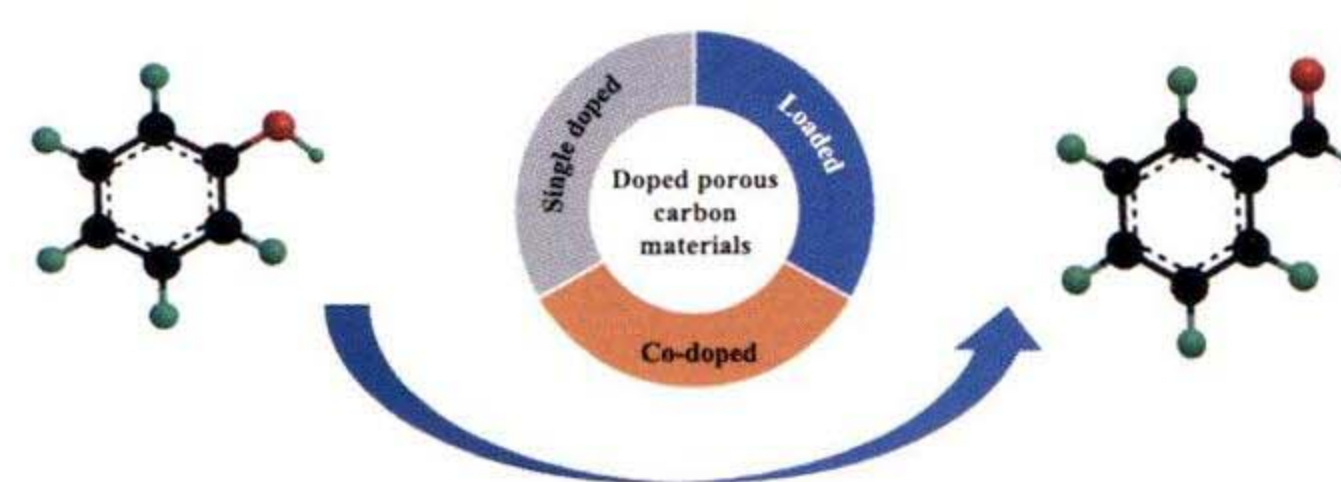
Research Progress on Catalyzed Selective Oxidation of Alcohols by Doped Porous Carbon Materials

LIU Wei, GAO Yong-le, JIANG Li-jia, DUAN Ting-ting, HUANG Cai-yan, RONG Mei-zhu

J. Mol. Catal. (China) **2023**, 37(6): 559–568.

Doped porous carbon materials are a green and efficient catalyst, which is expected to replace traditional catalysts and

be applied to the selective oxidation of alcohol compounds. The progress of selective oxidation of alcohol compounds by porous carbon-doped materials were reviewed. The preparation method, active site and catalytic mechanism are discussed. The future development of doped porous carbon materials were prospected.



Recent Research Progress of Metal Single-atom Catalysts in the Electrocatalytic of Carbon Dioxide and Water Splitting

QIU Zhuo, YAO Li-hua, YANG Zhi

J. Mol. Catal. (China) **2023**, 37(6): 569–586.

To accomplish the objective of “carbon neutrality”, two strategies warrant thorough investigation and discourse: one involves chemically converting excessive atmospheric CO₂ into CO, CH₄, or other hydrocarbon fuels and chemicals. While the other entails exploring green, renewable, and clean energy sources like hydrogen and solar power as effective substitutes for conventional fossil fuels to curtail CO₂ emissions. In the realm of clean energy and energy conversion, whether it pertains to electrochemical CO₂ reduction of water cracking reactions, the primary challenge lies in acquiring cost-effective and highly active catalysts, which are imperative for comprehensive research and innovation. However, due to inherent limitations of catalysts themselves, low conversion efficiency and inadequate catalytic activity have impeded the advancement and widespread adoption of electrocatalysts. Compared to nanoparticles, single-atom catalysts (SACs) are highly favored by researchers due to their exceptional atom utilization efficiency of nearly 100%, large specific surface area, and uniform distribution of active sites. However, the large-scale production of SACs still poses a significant

challenge. Therefore, research focuses on successfully developing cost-effective and stable metal-based SACs with high loading using rational techniques. The synthesis strategy employed during the preparation process plays a crucial role in obtaining high-quality SACs, and addressing the issue of highly loaded agglomerates remains an important task for future investigations. Although single-atom catalysts achieve maximum atom utilization, this does not necessarily optimize catalytic performance for a specific reaction type. Subclusters smaller than 1 nm exhibit high atom utilization and strong quantum effects. Further research in this direction will enhance our understanding of structure activity relationships, benefiting the entire catalysis community.

