

HER 单原子电催化剂的载体构建与性能研究进展

薛 莲¹, 孙 豪¹, 程 薇¹, 陈效贤¹, 姚伟峰^{1,2,3}

(1. 上海电力大学环境与化学工程学院, 上海 200070)

(2. 上海市污染控制与生态安全研究所, 上海 200092)

(3. 上海电力大学 上海热交换系统节能工程技术研究中心, 上海 200090)

摘 要: 单原子催化剂 (single atom catalysts, SACs) 由于其高催化活性、良好稳定性等优点, 在电化学领域得到广泛研究。单原子催化剂不仅提供了研究催化反应机理的新见解与思路, 还在均相与非均相催化反应连接方面起到了重要的作用。为了减少单原子催化剂在合成过程中出现聚集、原子利用率低等问题, 总结和归纳了单原子催化剂的载体并介绍了单原子催化剂的合成方法; 介绍了电催化析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 的机理; 对于电催化析氢反应, 重点介绍了 Pt、Pd、Ru、Co、Mo、Ni 金属单原子, 单原子合金和非金属单原子在内的单原子催化剂的催化活性, 并分析了其电催化性能提高的原因。结果表明, 单原子催化剂的制备已经实现了从贵金属单原子催化剂向非贵金属单原子催化剂的演变。最后, 还对单原子催化剂研究存在的问题进行了分析, 并对单原子催化剂的发展前景做了展望。

关键词: 单原子催化剂; 载体; 合成方法; 析氢反应机理; 电催化

中图分类号: O643.36; TQ116.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0249-11

引用格式: 薛莲, 孙豪, 程薇, 等. HER 单原子电催化剂的载体构建与性能研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 249-259.

XUE L, SUN H, CHENG W, *et al.* Research Progress in Carrier Construction and Performance of HER Single Atom Electrocatalyst[J]. Materials China, 2023, 42(3): 249-259.

Research Progress in Carrier Construction and Performance of HER Single Atom Electrocatalyst

XUE Lian¹, SUN Hao¹, CHENG Wei¹, CHEN Xiaoxian¹, YAO Weifeng^{1,2,3}

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200070, China)

(2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

(3. Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Single atom catalysts (SACs) have been widely studied in the field of electrochemistry due to their high catalytic activity and excellent stability. SACs not only provide new ideas for the study of catalytic reaction mechanisms, but also provide a bridge between homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis. In this review, in order to reduce the aggregation and low atom utilization of SACs during the synthesis process, the carrier of SACs was summarized, besides, the synthesis methods of SACs and the mechanism of the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) were introduced. For the electrocatalytic hydrogen evolution reaction, the catalytic activity of SACs, including Pt, Pd, Ru, Co, Mo, Ni, single atom alloys and nonmetallic single atom were emphatically introduced, and the reasons for the improvement of their electrocatalyst performance were analyzed. The results show that the preparation of SACs has realized the evolution from noble metal SACs to non-noble metal SACs. Finally, the existing problems of SACs research were analyzed, and the development prospect of SACs was discussed.

Key words: single atom catalyst; carrier; synthesis method; hydrogen evolution reaction mechanism; electrocatalysis

收稿日期: 2021-04-16 修回日期: 2021-06-19

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (19ZR1420200);
上海市科学技术委员会科研计划项目
(14DZ2261000, 17DZ2282800)

第一作者: 薛 莲, 女, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 姚伟峰, 男, 1977 年生, 教授, 硕士生导师,
Email: yaoweifeng@shiep.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104023

1 前言

随着经济全球化的发展,化石能源危机带来了严重的气候和环境问题^[1]。因此,寻找清洁和可持续的能源已迫在眉睫。与煤炭、石油等传统化石燃料相比,太阳能是最清洁的可持续能源之一。利用现有的光伏设备将太阳能转换成电能等能源,可以使人类得到可持续绿色能源。但由于地球的表面是球状的,太阳光在地球表面分布并不均匀,降低了光能利用率。因此,寻找其他方法和设备来储存光能是必要的。电化学过程对反应条件要求低、选择性高,可以减少副反应产物,使某些化学反应成为可能^[2, 3],例如析氢反应、析氧反应和水裂解反应等。在这些反应中,电催化剂的选择尤为关键,因此开发低成本、高性能的电催化剂至关重要。目前,非均相催化剂以金属基纳米材料为主,它的发展推动了纳米催化剂和大规模工业生产的进步。减小金属纳米颗粒(nanoparticles, NPs)的尺寸可以使暴露的表面原子数大大增加,当尺寸减小到单个原子尺寸时,催化剂表面的原子结构、电子结构等发生改变,从而可提升材料的催化性能。

自 Liu 等^[4]开创性地报道了负载在氧化铁上的单 Pt 原子以来,单原子催化剂(single atom catalysts, SACs)受到

催化界的广泛关注。随后研究人员报道了一系列单原子催化剂,例如, Pt-Au/C₃N₄^[5]、Co/NG^[6]、Ni-I^[7]、Cu/ZIF-8^[8]等。单原子催化剂是指孤立的单个原子分散在载体上,每个单独的原子之间没有任何形式的相互作用,活性位点一般由单个金属原子及载体表面或功能物种上邻近的其他原子组成。与传统纳米催化剂相比,单原子催化剂具有优异的活性、选择性、原子利用率等特点^[9, 10],不同单原子催化剂与传统纳米催化剂性能的比较详见表 1^[11-20]。单原子催化剂同样存在不足,当金属颗粒减小到单原子尺寸时,其比表面积增加,金属表面自由能大大增加,在制备催化剂时容易团聚,使催化剂失活^[21]。针对上述问题有以下对策:①在载体上制造缺陷,增强金属原子与载体的相互作用;②对载体表面进行金属掺杂,从而阻止金属原子迁移团聚;③增加载体比表面积,减小金属原子在载体表面的分布密度;④选择与金属原子化学键合能力强的材料为载体(如 MoS₂)^[22]。

本文首先归纳了单原子催化剂的载体,介绍了单原子催化剂的合成方法;其次,对电化学析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)机理做了简单的总结;再以不同单原子活性组分元素进行分类,总结了单原子催化剂近年来在析氢反应中的电催化应用;最后,分析了单原子催化剂的现有问题并对未来前景做了展望。

表 1 不同单原子催化剂与传统纳米催化剂的电催化析氢性能的比较

Table 1 Comparison of electrocatalytic hydrogen evolution performance between different single atom catalysts and traditional nano-catalysts

Electrocatalyst	Electrolyte	η/mV ($j_{\text{HER}} = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Tafel slope/ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	Ref.
Pt single atom (Pt-SA)/MXene	Acid solution	30	30	[11]
Pd-SA/graphdiyne (GDY)	Acid solution	55	47	[12]
Fe-SA/GD	Acid solution	66	37.8	[13]
Co-SA/PTF-600	Acid solution	94	50	[14]
Ni-SA-MoS ₂ /CC	Acid solution	110	74	[15]
Co-NPs-N-C	Acid solution	223	91	[16]
Fe ₃ C-Co-NPs/NC	Acid solution	298	—	[17]
PO-Ni-NPs/Ni-N-CNFs	Acid solution	262	97.42	[18]
Ni-NPs/Cu/Cu ₂ O	Acid solution	457	55	[19]
Pt-NPs@DNHC	Acid solution	41	29	[20]

2 单原子催化剂的载体选择和制备方法

2.1 载体选择

单原子催化剂在合成过程和后续处理过程中受表面能的影响容易团聚,从而使催化剂失活。合成单原子催

化剂时建立孤立金属原子与载体的强相互作用可以有效解决这一问题,故选择合适的载体材料可以有效改善单原子催化剂的催化性能。载体的种类决定空间环境、配位数以及化学键合,进而影响单原子催化剂的电子结构。目前,研究人员已经报道了多种不同类型的载体,例如

金属、金属氧化物、碳基材料等。

2.1.1 金属载体

活性金属 ($M1$) 和惰性金属 ($M2$) 组成的单原子合金 (single atom alloys, SAAs) 中, 活性金属为负载, 惰性金属为载体^[23, 24]。SAAs 由于形成了坚固的金属键而更加稳定, 可以通过改变金属载体来调节其电子性能, 从而产生独特的催化性能。Li 等^[25]通过在 Ni 配合物 (PNi 和 DNi) 上外延生长钴基金属有机框架 (metal-organic framework, MOF) 材料, 在 N 掺杂多孔碳上合成了原子 Co/Ni 双位点催化剂 CoPNi-N/C 和 CoDNi-N/C (图 1), 这两种材料作为电催化剂时显示出原子级 Co/Ni 双活性位点, 在酸性和碱性介质中均表现出良好的电催化活性和稳定性。

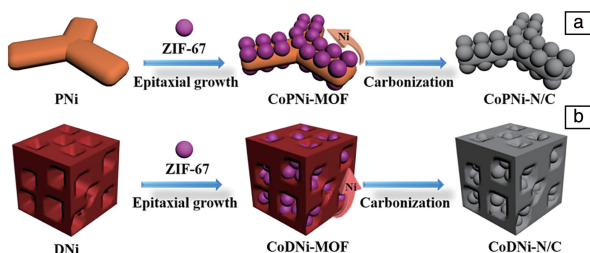


图1 CoPNi-N/C (a) 和 CoDNi-N/C (b) 的合成工艺示意图^[25]

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis process for the CoPNi-N/C (a) and CoDNi-N/C (b)^[25]

2.1.2 金属氧化物载体

金属氧化物作为载体构成的催化剂具有较高的活性^[26], 例如氧化镁、氧化钛、 SiO_2 等。单原子可以通过取代金属氧化物的表面原子或占据表面氧空位, 使孤立的金属原子有效地嵌入到金属氧化物骨架中, 形成反应中心。此外, 单原子催化剂的活性中心不局限于分散原子, 相邻的金属氧化物载体中的金属原子也可能直接参与催化反应^[27]。以 SiO_2 材料为例, Si 可以有效约束金属原子, 以形成稳定的单原子催化剂。此外, SiO_2 也可用作制备单原子催化剂的保护模板。Zhang 等^[28]以六水合硝酸钴-甘氨酸为前驱体、3 种不同孔道结构的 SiO_2 (MCM-41、SBA-15 和 FDU-12) 为硬模板, 制备了 Co 负载在氮掺杂碳上的系列催化剂, 研究了模板的孔道结构对 Co 分散性的影响。由于 SBA-15 模板适宜的孔径和独特的三维互通结构, 以 SBA-15 为模板制备的催化剂 $\text{Co}_1@NC-(\text{SBA})$ 上的 Co 呈原子级别分散 (图 2)。

2.1.3 碳基材料载体

碳基材料具有大的比表面积、高导电性、良好的分散性和稳定性^[29], 是广泛用于单原子催化剂的载体材料。一般来说, 分散的金属原子与载体之间的化学键合、电荷转移对单原子催化剂的性能有较大影响。在碳基材料中, 金属原子主要与 N, S 等杂原子进行配位和锚定。

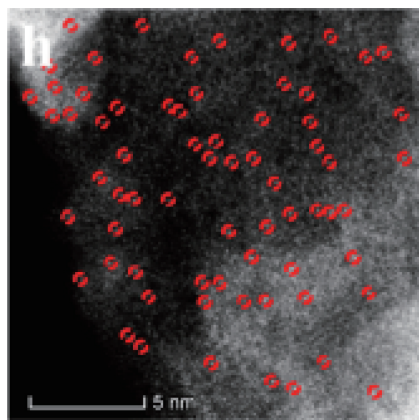


图2 $\text{Co}_1@NC-(\text{SBA})$ 的高角环形暗场扫描透射电镜照片^[28]

Fig. 2 HAADF-STEM image of $\text{Co}_1@NC-(\text{SBA})$ ^[28]

由于局域配位结构的强烈影响, N 或 S 等杂原子掺杂的碳可以有效稳定单原子催化剂。另外, 碳材料表面形成的三维纳米笼或界面间的空间也可以作为锚定位点^[30]。常用的碳基材料有石墨烯、石墨炔、碳纳米管等。以石墨烯为例, 其边缘位置上的碳原子可以作为锚定位点, 与金属原子形成化学键合^[31]。此外, C—N 键具有优异稳定性, 而 N 可以作为一个“锚”与金属原子成键, 故氮掺杂碳可以稳定金属原子。即在石墨烯中添加富氮元素, 可以提高键合, 解决金属原子团聚问题^[32]。Fei 等^[6]报道了一种廉价、简单的方法, 通过在氨气气氛中简单热处理氧化石墨烯 (GO) 和少量钴盐, 将丰富的金属 Co 分散到氮掺杂石墨烯上得到 Co-NG。通过高角环形暗场扫描透射电镜照片 (图 3) 可以看出, Co 以原子形式均匀分散在 N 掺杂石墨烯上, 该催化剂具有优异的电催化活性和稳定性。

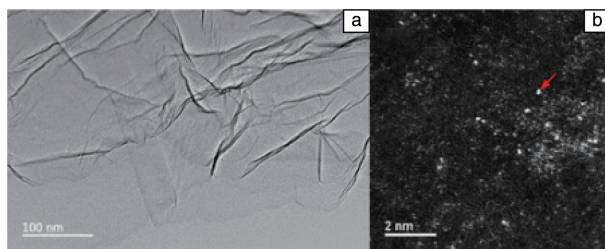


图3 Co-NG 催化剂的 TEM 照片 (a) 和高角环形暗场扫描透射电镜照片 (b)^[6]

Fig. 3 TEM image (a) and HAADF-STEM image (b) of Co-NG catalyst^[6]

2.2 制备方法

制备单原子催化剂时, 首先需要考虑将孤立的原子负载在载体上, 防止在制备和反应过程中发生原子的聚集。为了避免团聚, 提高负载量, 可以采取以下 3 种措施: ① 增加原子与载体材料之间的相互作用; ② 在载

体上制造缺陷,从而在载体表面进行掺杂;③增大载体比表面积^[33, 34]。基于以上措施,介绍了几种单原子催化剂的合成方法,包括原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)法、金属有机框架衍生法、高温原子捕集法、电沉积法以及湿法浸渍法。

2.2.1 原子层沉积(ALD)法

原子层沉积法是指将物质以单原子膜的形式一层一层镀在载体表面上的方法。该方法由于具有沉积均匀性、重复性好,参数高度可控等优点,故被广泛应用于在石墨烯或其他固体载体上沉积单原子。例如,由于原子层沉积法是以自限性的方式将金属原子一层一层沉积在载体表面,因此可以精确控制载体上原子的大小和分布^[35]。Cheng 等^[36]采用原子层沉积法在氮掺杂石墨烯纳米片(NGNs)上负载单个 Pt 原子合成 Pt/NGNs 催化剂,如图 4 所示,通过简单调整沉积循环数可以精确控制 Pt 原子的大小,且以该方法制备的催化剂具有高催化活性

和稳定性。

2.2.2 金属有机框架衍生法

金属有机框架是指以金属离子为连接、有机配体为支撑,两者以配位键形成的多孔材料,具有低密度、大比表面积、高孔隙率等优点^[37],并且金属有机框架在功能和结构上具有高度可调整性和设计性^[38]。金属有机框架作为单原子催化剂前驱体/载体具有以下特征:①由于具有规则的多孔结构、可调节的孔径等特点,可以封装金属前驱体分子;②各种有机前驱体和金属离子桥接,通过热解金属有机框架可形成各种单原子催化剂;③将含有杂原子的有机配体转化为杂原子掺杂的碳骨架,为稳定孤立的金属原子提供锚定位点^[39]。Zou 等^[40]使用金属有机框架衍生法制备了高 Pt 负载(12%,质量分数)的超薄卟啉基金属有机框架光催化材料(图 5),该研究不仅为制备超薄二维材料提供了新策略,还为单原子催化剂负载量的提升提供了简便方法。

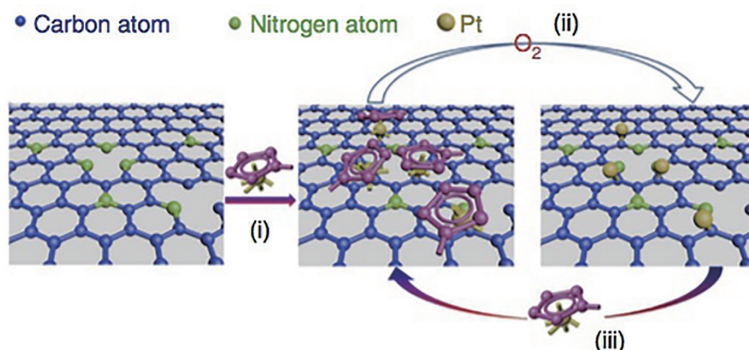


图 4 氮掺杂石墨烯纳米片(NGNs)上 Pt 的原子层沉积机制示意图^[36]

Fig. 4 Schematic illustration of atomic layer deposition (ALD) mechanism for Pt on NGNs^[36]

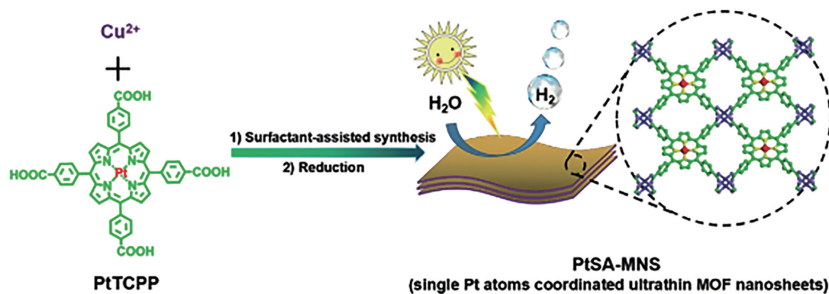


图 5 Pt 单原子负载的超薄 MOF 纳米片(PtSA-MNSs)的合成途径^[40]

Fig. 5 Synthesis pathway of Pt single atom coordination ultrathin MOF nanosheets (PtSA-MNSs)^[40]

2.2.3 高温原子捕集法

高温原子捕集法是一种通过加热将块状金属直接转换为单个原子到载体上的方法。这种方法需要提供可移动的金属原子以及可以捕获可移动金属原子的载体^[41]。Qu 等^[8]报道了一种简单的气体迁移策略,这种方法可以将块状金属材料直接转化为单原子催化剂。如图 6 所示,

将 ZIF-8 在 900 °C 的氩气气氛下热解,形成了具有大量缺陷位点的热解 ZIF-8。在氩气气氛下,氩气分子将表面 Cu 原子从泡沫 Cu 中分离出来,在强路易斯酸、碱相互作用的基础上形成挥发性 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$ 。然后, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$ 被富氮碳载体捕获,产生 Cu-SAs/N-C 单原子催化剂。该催化剂具有优异的氧还原反应(oxygen reduction reac-

tion, ORR) 催化性能以及稳定性。此外, 该课题组使用这种气体迁移策略制备了一系列过渡金属单原子催化

剂, 这表明该方法在单原子催化剂的工业化生产方面具有巨大潜力。

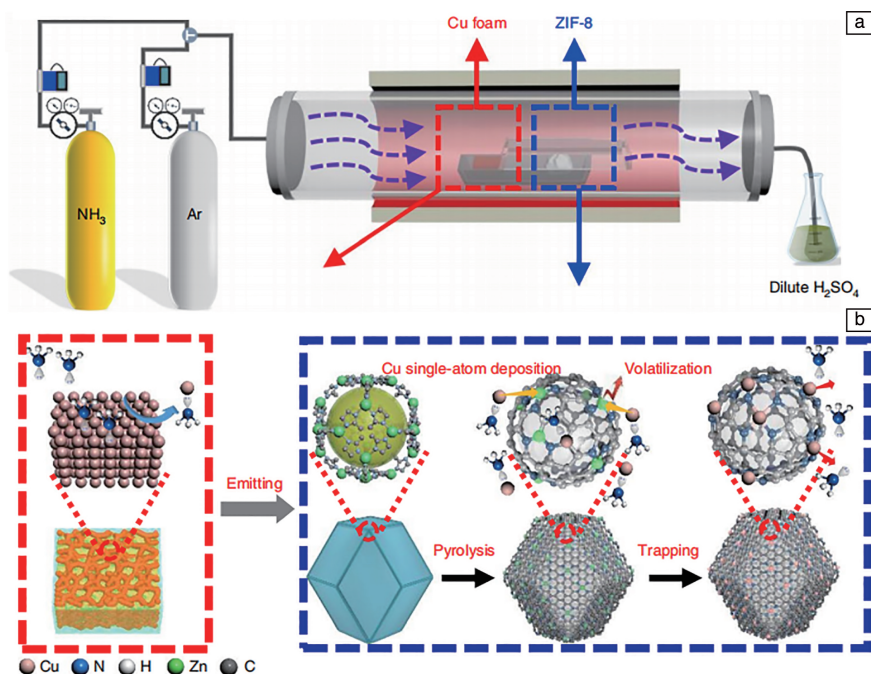


图6 Cu-SAs/N-C 单原子催化剂的制备示意图^[8]: (a) 装置图, (b) 反应机理

Fig. 6 Schematic of the preparation of Cu-SAs/N-C^[8]: (a) apparatus diagram, (b) reaction mechanism

2.2.4 电沉积法

电沉积法是指将金属从其化合物的水溶液或熔盐中进行电化学沉积的方法。在此方法下, 金属沉积的难易程度与沉积金属性质、电解质组成、pH 值、金属离子扩散速率等因素有关。例如, Zhang 等^[42]使用该方法合成了一种由 Ni 泡沫(NF)支持的、负载于 CoP 纳米管阵列(NT)上的 Pt 单原子催化剂, 称为 PtSA-NT-NF。该催化剂能够直接用作析氢反应阴极, 不需要粘合剂, 具有优异的电催化性能以及稳定性。电沉积法具有以下优点: ① 快速、可扩展、可控制; ② 一般来说, 将孤立的金属原子沉积在载体表面上有利于活性位点的暴露; ③ 通过更改沉积参数可控制粒径。

2.2.5 浸渍法

浸渍法指的是将载体浸泡于金属盐溶液中, 充分接触后将残液分离, 将活性组分以离子或化合物的形式附着在载体上的一种方法^[43]。这种方法适用于纳米线、纳米片以及金属氧化物等材料^[44], 但不适用于高负载量单原子催化剂的制备。Li 等^[45]采用浸渍法, 通过 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与氯铂酸溶液进行液相反应, 后在较低温度下退火合成了 $\text{Pt-C}_3\text{N}_4$ (Pt 质量分数为 0.16%) 单原子催化剂。

3 电催化析氢反应机理

通常, 析氢反应是一个发生在催化剂表面的多步化

学反应过程。之前的研究发现, 对析氢反应来说, Volmer-Heyrovský 和 Volmer-Tafel 机制较为常见, 可适用于酸性溶液和碱性溶液中。特别是, 在析氢反应中, 反应物和产物会随溶液酸碱度变化发生变化。酸性介质中, 析氢反应的质子吸附过程是通过 Volmer 反应进行的, 电子在催化剂表面捕获一个质子, 产生一个氢吸附原子 (H_{ads})。 H_{ads} 形成后, 可以通过 Heyrovský 反应 ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$) 或 Tafel 反应 ($2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$) 解吸氢气。碱性介质中的析氢反应过程则是通过 Volmer 反应吸附催化剂表面的水分子, 从而产生 H_{ads} 和氢氧根离子, 随后通过 Heyrovský 反应或 Tafel 反应解吸氢气。中性介质中的析氢反应机制与上述机制类似。

总之, 在析氢反应中, 最初的 Volmer 步骤对于整个过程是至关重要的, 因为在酸性介质中, 析氢反应的质子吸附过程是通过 Volmer 反应进行的, 电子在催化剂表面捕获一个质子, 产生一个 H_{ads} ; 而在碱性介质中, 析氢反应过程则是通过 Volmer 反应吸附催化剂表面的水分子, 从而产生 H_{ads} 的, 随后通过 Heyrovský 反应或 Tafel 反应解吸氢气。吸附和解吸在催化剂表面互相竞争, 可以使用吉布斯自由能 (ΔG_{H^*}) 来解释这个现象。当 ΔG_{H^*} 接近 0 eV 时, 催化剂接近理想状态, 氢的吸附和解吸达到了最佳平衡。Luo 等^[32]通过改变 N 掺杂石墨烯骨架上的

中心金属原子得到一系列过渡金属单原子催化剂。但并非每种类型的单个原子都表现出对析氢反应的活性(图 7), Co-SAC($\Delta G_{\text{H}^*} = 0.13 \text{ eV}$)在所研究的所有单原子催化剂中显示出更高的活性。根据 Sabatier 原理,当 ΔG_{H^*} 值接近零时,析氢反应的总反应速率达到最大值,表示为各种催化剂表面的“火山图”形式。由此,良好的催化剂应与吸附的质子或水分子形成键,这为后续解吸氢气奠定了基础。但是,如果质子或水分子和催化剂之间吸附能力太强(Volmer 反应),那么析氢反应(Heyrovský/Tafel)将受到限制,而过弱的吸附能力会使 Volmer 反应难以进行。此外,为了评估电催化剂对上述反应机制的活性,还可以使用电流密度、过电位、转换频率、塔菲尔斜率等指标^[46]。

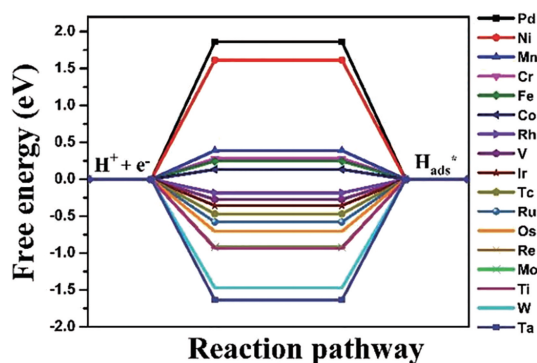


图 7 一系列过渡金属单原子催化剂的氢吸附反应吉布斯自由能(ΔG_{H^*})^[32]

Fig. 7 Gibbs free energy(ΔG_{H^*}) for hydrogen adsorption of a series of transition metals over single atom catalyst^[32]

4 不同单原子催化剂在电化学析氢反应中的应用

单原子催化剂具有独特的性质,如最高的原子利用率以及不饱和配位环境等。因此用于电化学析氢反应的单原子催化剂已经被广泛研究,主要分为贵金属单原子(Pt, Pd, Ru)、非贵金属单原子(Co, Mo, Ni)、单原子合金(Ru/Au)和非金属单原子催化剂(P)等。在此,重点介绍了不同单原子在析氢反应中的电催化应用,并分析了电催化性能提高的原因。

4.1 贵金属单原子催化剂

4.1.1 单原子 Pt 催化剂

Pt 和 Pt 基材料在非均相催化反应中具有极高的催化活性和稳定性,是最具潜力的析氢反应电催化剂之一。Qiao 等^[4]在 2011 年首次通过共沉淀的方法制备了以氧化铁为载体的 Pt 单原子催化剂,该催化剂对 CO 在 H_2 中的优先氧化具有较高的活性和稳定性。2017 年, Zhang

等^[42]首次报道了中性介质中单原子电催化剂的析氢反应应用,他们用电沉积法合成了 Ni 泡沫(NF)支撑的负载于 CoP 的纳米管阵列(NT)上的 Pt SA 的催化剂 PtSA-NT-NF(图 8),该催化剂在磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 7.2$)中的低电流密度与商业 Pt/C 的电流密度接近,同时,该催化剂和 Pt/C 的 Tafel 斜率相近。该研究为大规模、可扩展的高效电催化析氢反应提供了新方向。Pt 是析氢反应中最有前景的催化剂之一,但其高成本限制了 Pt 的大规模应用,为节省 Pt 的使用成本,2019 年 Ji 等^[47]使用光沉积的方法,将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液添加至功能化的多壁碳纳米管(f-MWCNTs)中,成功使 Pt 锚定在功能化的多壁碳纳米管上制备了 Pt/f-MWCNTs,其中 Pt 负载量仅为 0.323%(质量分数),大大降低了 Pt 的使用量。Pt/f-MWCNTs 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中的过电势低于 Pt/C,表现出良好的电催化性能。X 射线光电子能谱(XPS)和扩展 X 射线吸收谱精细结构(EXAFS)的结果显示,在 f-MWCNTs 载体中, Pt 原子极可能与两个羧基的 4 个氧原子配位。该材料突出的析氢反应催化性能可归因于两个方面:① MWCNT 产生的光电子将 Pt 离子还原并固定在其表面, Pt 原子配位环境极大地影响了其电子结构、催化活性、稳定性等;② Pt/f-MWCNT 催化剂解决了电子传导性差、活性位点密度小、固有活性和稳定性低等问题。该研究为降低贵金属的使用量,合成高性能的析氢反应贵金属 Pt 催化剂提供了可行方案。

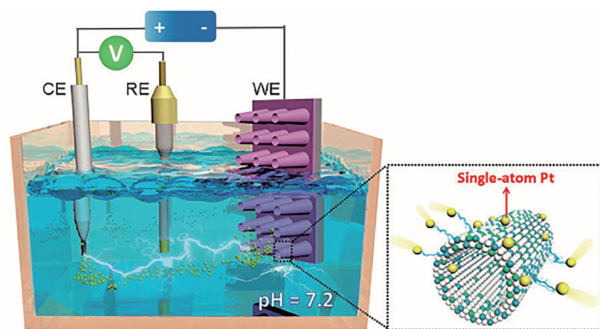


图 8 PtSA-NT-NF 合成过程示意图^[42]

Fig. 8 Schematic diagram of the PtSA-NT-NF synthesis process^[42]

4.1.2 单原子 Pd 催化剂

Pd 在析氢反应中极度不活跃,活性通常比 Pt 低 30~50 倍。因此,对 Pd 进行合理有效的改进是非常关键的。Li 等^[49]就上述问题采取选择性刻蚀法来解决,他们将微量 Pd 原子(0.8%, 摩尔分数)植入 Ag 纳米晶体的近表面区域,形成一种富含异质元素的 Pd-Ag 结构(图 9)。与传统的 Pd 催化剂相比,其电催化析氢反应性能提高了约 14 倍,接近高水平的 Pt 催化剂。这归因于该课题组解决了 Pd-H 键的强相互作用,即将 Pd 原子稀释到不与氢

键合的金属晶格近表面区域,促进氢吸附原子的解吸。同时,将Pd原子固定在晶格中可降低原子迁移率。此外,将Pd原子限制在近表面区域,还可以使用于表面催

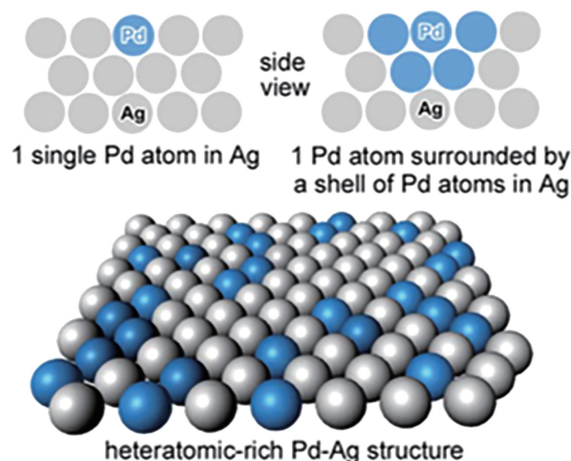


图9 富含杂原子的Pd-Ag表面的示意图^[49]

Fig. 9 Schematic illustration for heteratomic-rich Pd-Ag surface^[49]

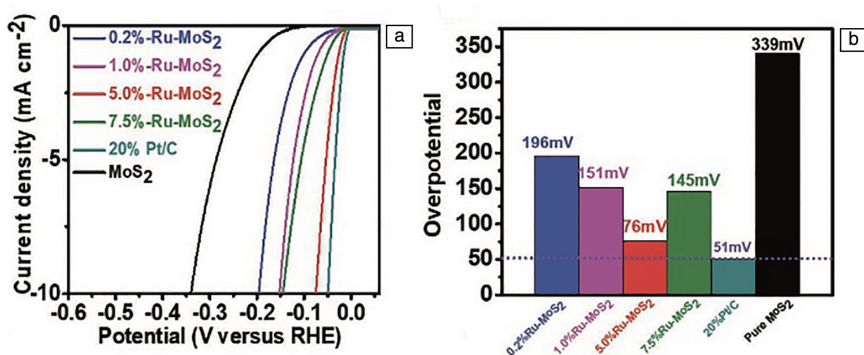


图10 纯MoS₂和具有不同Ru含量的SA-Ru-MoS₂样品在1 mol · L⁻¹的KOH中的线性扫描伏安曲线(a)和在10 mA · cm⁻²处的过电势(b)^[50]

Fig. 10 Linear sweep voltammetry curves (a) and overpotentials at 10 mA · cm⁻²(b) of pure MoS₂ and the samples with different Ru contents in 1 mol · L⁻¹ KOH^[50]

4.2 非贵金属单原子催化剂

4.2.1 单原子Co催化剂

氢能作为一种可再生清洁能源,被认为是替代传统化石能源的最佳选择之一。电催化分解水产氢为大规模生产高纯氢气提供了一种前景较好的思路。虽然研究人员对电催化分解水产氢进行了大量研究,但是寻找一种高效、稳定的电催化析氢催化剂仍然是一种挑战。众所周知,Pt基等贵金属催化剂是有效的电催化析氢催化剂,但由于其高昂的成本和稀缺的资源限制了其大规模使用。为了解决这一问题,作者课题组通过乙二胺四乙酸二钴(Co-EDTA)的加热脱羧反应将含Co配体均匀包覆在Ni₃N材料表面,制备出高效、稳定、低成本的Ni₃N-

化的Pd原子数量最大化,从而使材料的电催化性能显著提高。该研究解决了Pd催化剂存在的瓶颈问题,为克服与氢有强相互作用而不利于解吸氢气的催化工程难题提供了指导。

4.1.3 单原子Ru催化剂

在铂族金属中,过渡金属Ru的价格约为Pt的1/30,具有与Pt—H键类似的氢键能(约271.7 kJ · mol⁻¹),在电子结构上与Pt具有相似性,对水的解离效率高,有望成为Pt的替代品,从而在析氢反应中得到了广泛关注。Zhang等^[50]采用浸渍法合成了一种以MoS₂为载体的单原子Ru电催化剂SA-Ru-MoS₂,在碱性介质中,该催化剂的过电势优于以往文献中报道的大多数电催化剂(图10)。机理研究表明,单原子Ru掺杂会诱导MoS₂的相变和S空位的产生,从而显著提高惰性MoS₂的析氢反应性能。此外,实验结果与密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算结果相结合进一步揭示了高析氢反应活性主要归因于单原子Ru掺杂和S空位的协同效应降低了Volmer反应能垒,从而有利于氢吸附原子的产生和解吸。

CoE材料,该材料在碱性溶液中展现出良好的电催化活性和稳定性。这个结果为催化剂获得碱性条件下高效的电催化性能提供了一个切实可行的思路。

Liu等^[32]报道了一系列用于析氢反应的负载在N掺杂石墨烯(NG)上的过渡金属单原子。结合DFT计算和电化学测试发现,Co-SAC($\Delta G_{H^*} = 0.13$ eV)在研究的所有单原子催化剂中显示出更高的活性(图7)。电子结构研究表明,活性价d_{z²}轨道的能态及其产生的反键合状态决定了析氢反应的催化活性。Co-SAC的3d_{z²}轨道位置接近费米能级,且其部分反键状态轨道是空的,从而确保了对氢吸附的最佳键强,这是理想的氢吸附吉布斯自由能的主要原因。

4.2.2 单原子 Mo 催化剂

过渡金属/氮掺杂碳材料(TMNC)作为一种单原子催化剂,在电化学析氢反应中得到了广泛研究,但关于邻近 TMNC 部分的边缘位 N/C 原子对电催化性能影响的研究较少。Gao 等^[51]通过第一性原理计算研究了一系列 TMN1C(TM=Cu, Mo 和 Pt)纳米结构的析氢反应电催化性。MoN1C 的 ΔG_{H^*} 比 PtN1C 催化剂的低 0.04 eV,这表

明 MoN1C 催化剂可以有效提高电催化析氢性能(图 11a)。性能的提高是因为 Mo 原子嵌入后, TMNC 的 N/C 边缘位点改变,导致 ΔG_{H^*} 发生了明显的变化(图 11b)。这项工作为 TMN1C 的电子结构构建提供了一种新方法,不仅有利于设计一系列高活性的非贵金属单原子催化剂,还有利于深入理解催化活性位点作用机理。

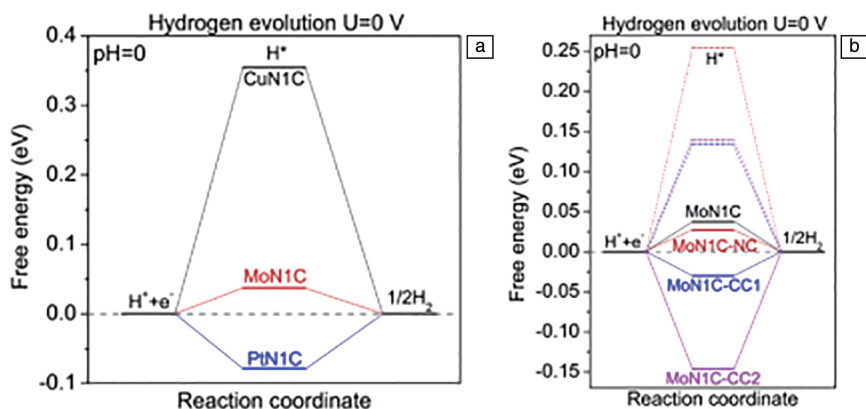


图 11 相对于标准氢电极在 pH=0、电势 $U=0$ 的 N1 掺杂金属单原子催化剂的氢释放自由能图(a); N 掺杂的 Mo 单原子催化剂选择性 C—N/C 键裂解产生氢的自由能图(b)^[51]

Fig. 11 Calculated free energy diagram for hydrogen evolution of N1-embedded metal single atom catalysts at a potential $U=0$ relative to the standard hydrogen electrode at pH=0 (a); free energy calculation diagram of hydrogen produced by selective C—N/C bond cleavage of N-doped Mo monatomic catalyst (b)^[51]

4.2.3 单原子 Ni 催化剂

Qiu 等^[52]为改善传统 Ni 基催化剂合成了一种锚定在三维纳米多孔石墨烯上的单原子 Ni 电催化剂。在酸性溶液中,该材料表现出优异的析氢反应电催化性能以及出色的循环稳定性。该催化剂性能的提高可归因于:① ΔG_{H^*} 的绝对值为 0.10 eV,与 Pt 催化剂相似(0.09 eV),这表明占据石墨烯晶格中 C 原子位置的 Ni 原子与周围 C 原子之间的 sp-d 轨道发生了电荷转移;② C—Ni 的空/杂化轨道的局部结构具有高活性和高稳定性。Dong 等^[53]制备了负载在碳布上的 MoS_2 纳米片,然后通过浸渍法用单个 Ni 原子进行修饰。在碱性或酸性溶液中, $\text{Ni}@\text{MoS}_2$ 催化剂与纯 MoS_2 相比,性能得到显著提升。DFT 计算表明,析氢反应电催化性能的提高主要归因于 Ni 单原子掺杂和 S 空位的协同作用。该研究为其他含量丰富的金属的单原子掺杂提供了指导方向,此外对于改善无活性基底问题提供了解决方法。

4.3 单原子合金催化剂

单原子合金是一种具有明确活性位点的新型多相催化剂。这种催化剂结合了合金催化剂的传统优势和单原子催化剂可实现裁剪性能的特点。此外,活性中心的催化性质本质上是由孤立的单个原子与金属纳米结构/支撑

之间的强金属相互作用(即合金键合)引起的,这导致了新的原子和电子结构的形成。单原子合金催化剂结构的复杂性,使得对它们的合成与表征比较困难。HAADF-STEM 可用于单原子合金中单个原子的直接成像,但很难区分具有非常相似相对原子质量的元素。而 X 射线吸收光谱由于其元素特异性和高精度可获取单原子合金的详细局部结构信息,对于难以区分的单原子合金的分析特别有用,使用原位 X 射线吸收光谱和红外光谱技术可确定实际反应中单原子合金的原子结构。此外,将光谱实验和 DFT 模型结合在阐明单原子合金的电子性质方面发挥了重要作用。因此,这些技术将有助于高性能单原子合金催化剂的合理设计和制备^[53]。Chen 等^[54]利用液体激光烧蚀技术首次合成 RuAu 单原子合金(图 12),并在碱性介质中表现出高效稳定的电催化性。DFT 计算表明,高活性是由于 RuAu 单原子合金中 Ru 原子向 Au 原子的电子转移,导致 Ru 原子带正电, Au 原子呈电负性,有利于吸附水分子和氢原子,从而在碱性条件下加速整个析氢反应过程。这表明 Ru 原子为第一活性位点, Au 原子为吸收质子和解吸的第二活性位点,因此, RuAu 单原子合金在水分子和质子的吸附上实现了完美转换,从而实现了碱性介质析氢反应的超低过电位。

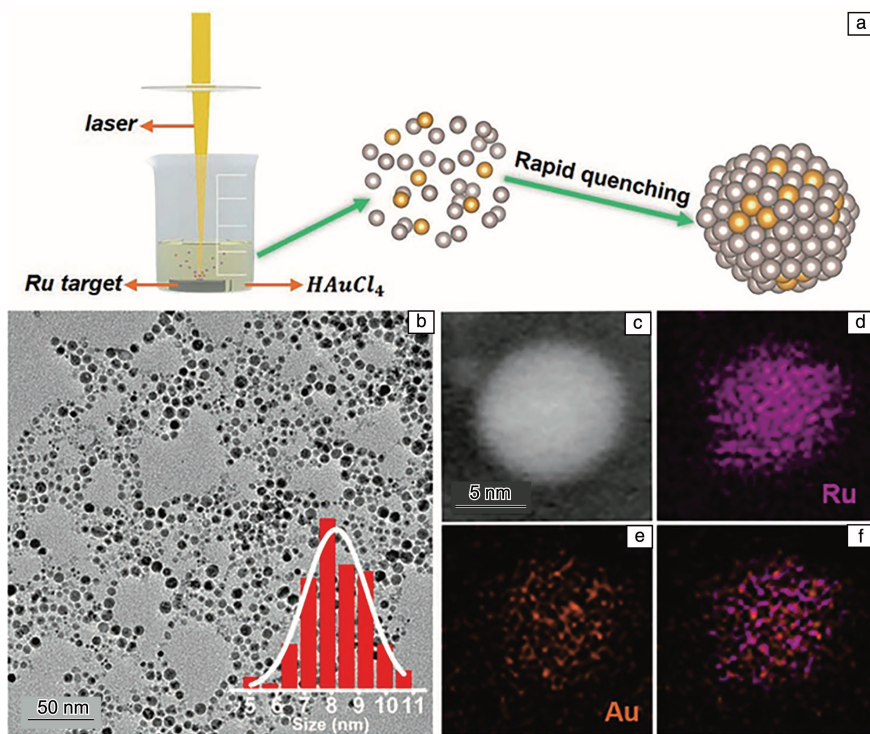


图 12 单原子合金纳米粒子的形成过程示意图(a), RuAu-0.2 的 TEM 照片(b), Ru 和 Au 的高角环形暗场扫描透射电镜照片和元素映射(c~f) [54]

Fig. 12 Formation process schematic of single atom alloy nanoparticles (a), TEM image of RuAu-0.2 (b), HAADF-STEM image and elemental mappings of Ru and Au (c~f) [54]

4.4 非金属单原子催化剂

非金属单原子催化剂具有低成本、易合成、可有效调控基底等优点,然而这方面的报道较少。Fu 等 [55] 首次报道了在由碳片(CS)支撑的 Mo₂C 六方纳米片阵列上制备 P 单原子得到催化剂 SAP-Mo₂C-CS。HAADF-STEM 照片证实了 Mo₂C 表面分散着 P 单原子(图 13)。DFT 计算表明,锚定的 P 单原子以稳定的构型存在, P 与 Mo 之间

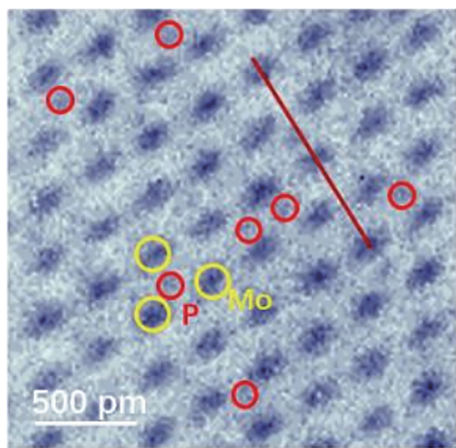


图 13 SAP-Mo₂C-CS 的 HAADF-STEM 照片 [55]

Fig. 13 HAADF-STEM image of SAP-Mo₂C-CS [55]

的耦合效应是加速氢解吸的必要条件。SAP-Mo₂C-CS 催化剂具有优异的电催化析氢反应性能和结构稳定性,为非金属催化剂的合成和应用提供了新方向。

5 结 语

单原子催化剂概念的提出将催化领域由纳米级别带入了单原子级别。单原子催化剂具有许多优点,如优异的催化活性、独特的化学选择性、高原子利用率、低配位状态、孤立位点等 [56, 57]。单原子催化剂在催化反应过程中大大减少了贵金属的使用量,并且由于单原子催化剂具有单一分散的活性位点,从而避免了一系列副反应的发生,使得后续处理的成本降低。

单原子催化剂尽管在许多领域被证实是非常高效的催化剂,但也有不足之处:① 只有极少的电催化剂在宽 pH 范围内仍可保持较高的催化活性;② 目前制备的单原子催化剂负载量较低;③ 当金属颗粒尺寸骤然减小到单原子尺寸时,表面能也会急剧增加,导致单原子容易团聚;④ 在机理方面,通常从协同作用的角度解释,并没有说明协同作用的起源。因此,未来研究应致力于低过电位下大负载量的非贵金属单原子电催化剂的设计,可通过以下策略来获得高效的单原子电催化剂:① 构造

缺陷,加速单原子与载体之间的电荷转移;②调整催化剂表面的吉布斯自由能从而促进对 H_2 的吸附和解吸;③考虑单原子与载体之间的配位环境、键合状态等因素;④寻找无粘合剂、大负载量以及可广泛应用的合成方法;⑤增加活性位点,提高活性部位的反应性;⑥使单原子与载体之间的相互作用得到加强;⑦开发稳定性好、比表面积大、成本低以及电导率高的新型载体。

参考文献 References

- [1] ZHOU Z Y, XIE Y N, ZHU W Z, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 286: 119868.
- [2] XIE Y N, ZHOU Z Y, YANG N J, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2021, 31(34): 2102886.
- [3] ZHOU Z Y, WU Z Y, XU Q J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(48): 25450–25459.
- [4] QIAO B, WANG A Q, YANG X F, *et al.* Nature Chemistry[J], 2011, 3: 634–641.
- [5] SU H, LIU M H, CHENG W R, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(18): 11170–11176.
- [6] FEI H L, DONG J C, ARELLANO-JIMÉNEZ M J, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6: 8668.
- [7] ZHAO Y, LING T, CHEN S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(35): 12252–12257.
- [8] QU Y T, LI Z J, CHEN W X, *et al.* Nature Catalysis[J], 2018, 1(10): 781–786.
- [9] LIU Y, LIU S L, WANG Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2018, 140(8): 2731–2734.
- [10] KIM J, KIM H E, LEE H. Chemsuschem[J], 2018, 11(1): 104–113.
- [11] ZHANG J, ZHAO Q, GUO X, *et al.* Nature Catalysis[J], 2018, 1(12): 985–992.
- [12] YU H, XUE Y, HUANG B, *et al.* IScience[J], 2019, 11: 31–41.
- [13] XUE Y, HUANG B, YI Y, *et al.* Nature Communications[J], 2018, 9: 1460.
- [14] YI J D, XU R, CHAI G L, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(3): 1252–1259.
- [15] WANG Q, ZHAO Z L, DONG S, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 53: 458.
- [16] SUN H, XUE L, SHI Y, *et al.* Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis[J], 2021, 132(2): 1137–1150.
- [17] YANG C C, ZAI S F, ZHOU Y T, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2019, 29(27): 1901949.
- [18] WU Z Y, JI W B, HU B C, *et al.* Nano Energy[J], 2018, 51: 286–293.
- [19] FARAHBAKHSH N, SANJABI S. Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2019, 70(25): 211–225.
- [20] CHENG Y P, FAN M L, LIN W, *et al.* RSC Advances[J], 2020, 2(10): 930–937.
- [21] QIN R X, LIU P X, FU G, *et al.* Small Methods[J], 2018, 1(2): 170–175.
- [22] QI K, CUI X Q, GU L, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10: 52–57.
- [23] KYRIAKOU G, BOUCHER M B, JEWELL A D, *et al.* Science[J], 2012, 335(6073): 1209–1212.
- [24] ZHANG J, LIU C, ZHANG B. Small Methods[J], 2019, 3(9): 1800481.
- [25] LI Z H, HE H Y, CAO H B. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2019, 240: 112–121.
- [26] VEDRINE J C. Chinese Journal of Catalysis[J], 2019, 40(11): 1627–1636.
- [27] LIU P X, ZHAO Y, QIN R X, *et al.* Science Bulletin[J], 2018, 63(11): 675–682.
- [28] ZHANG L K, SHANG N Z, GAO S T, *et al.* ACS Catalysis[J], 2020, 10(15): 8672–8682.
- [29] JEONG D W, KIM K, LEE G, *et al.* Electrochemical Transparency of Graphene[J], 2022, 16(6): 9278–9286.
- [30] CAI J, JAVED R, YE D X, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2020, 8(43): 22467–22487.
- [31] ZHAO J, DENG Q, AVDOSHENKO S M, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2014, 111(44): 15641–15646.
- [32] HOSSAIN M D, LIU Z, ZHUANG M, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(10): 1803689.
- [33] ZHANG H B, LIU G G, SHI L, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(1): 1701343.
- [34] XIAO X D, GAO Y T, ZHANG L P, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(33): 2003082.
- [35] ZHANG L, ZHAO Z J, BANIS M N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(47): 24397–24406.
- [36] CHENG N C, STAMBULA S, WANG D, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7: 13638.
- [37] ZHANG X, LIN R B, WANG J, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(17): 1907995.
- [38] HUANG Z D, ZHANG T T, LU H, *et al.* Science China Materials[J], 2018, 61(8): 1057–1066.
- [39] SU J W, GE R X, DONG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2018, 6(29): 14025–14042.
- [40] ZUO Q, LIU T T, CHEN C S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(30): 10198–10203.
- [41] PU Z H, AMINU I S, CHENG R L, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2020, 12(21): 77–105.
- [42] ZHANG L H, HAN L L, LIU H X, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(44): 13694–13698.
- [43] 张宁强, 李伶俐, 黄星, 等. 中国稀土学报[J], 2018, 5(36): 513–532.
- ZHANG N Q, LI L C, HUANG X, *et al.* Journal of the Chinese Rare Earth Society[J], 2018, 5(36): 513–532.

- [44] 吴文浩, 雷文, 王丽琼, 等. 化学进展[J], 2020, 32(1): 23–32.
WU W H, LEI W, WANG L Q, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2020, 32(1): 23–32.
- [45] LI X G, BI W T, ZHANG L, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(12): 2427–2431.
- [46] TANG C, JIAO Y, SHI B Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2020, 59(23): 9171–9176.
- [47] JI J P, ZHANG Y P, TANG L B, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 63: 103849.
- [48] YIN X P, WANG H J, TANG S F, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(30): 9382–9386.
- [49] LI Y P, CHEN S M, LONG R, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 34: 306–312.
- [50] ZHANG J M, XU X P, YANG L, *et al.* Small Methods[J], 2019, 3(12): 1900653.
- [51] GAO X P, ZHOU Y N, TAN Y J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(29): 14861–14868.
- [52] QIU H J, ITO Y, CONG W T, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(47): 14031–14035.
- [53] ZHANG T J, WALSH A G, YU J H, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2021, 50: 569–588.
- [54] CHEN C H, WU D Y, LI Z, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(20): 1803913.
- [55] FU W W, WANG Y W, TIAN W, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(52): 23791–23799.
- [56] WANG X, CHEN W X, ZHANG L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(28): 9419–9422.
- [57] CHEN Y J, JI S F, WANG Y G, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(24): 6937–6941.

(编辑 吴 锐)