



Co-N-C单原子催化剂电催化氧还原反应的研究进展

王伟博[†], 梁辰[†], 韩旭, 张天宇^{*}, 韩爱娟, 刘军枫^{*}

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学化学学院, 北京 100029

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: mzyt@sina.cn; ljf@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2021-07-17; 接受日期: 2021-08-16; 网络版发表日期: 2021-11-15

国家重点基础研究发展规划(编号: 2018YFA0702002)、国家自然科学基金(编号: 21901017)和北京自然科学基金(编号: 2204089)资助项目

摘要 多孔氮掺杂碳材料负载的Co单原子催化剂(Co-N-C)因其在电催化氧还原反应(ORR)中展现出优异的性能而受到广泛关注。通过对催化剂的设计和对反应条件的优化, Co-N-C可以电催化ORR得到水、过氧化氢等不同产物, 因此在金属空气电池、燃料电池以及化工生产等方面具有重要的应用前景。然而, 在不同条件下Co-N-C催化ORR反应的电子转移途径, 即决定ORR反应选择性的关键因素尚无定论。本文综述了近年来Co-N-C催化ORR反应的相关研究进展, 从单原子催化剂位点的微环境、中心金属原子掺杂种类、催化剂载体选择以及催化反应条件等方面进行了分析, 着重探讨了氧气吸附能、反应中间体结合能等参数的变化, 进而对不同条件下决定ORR反应选择性的关键因素进行了讨论。

关键词 Co-N-C, 单原子催化剂, 氧还原反应, 选择性, 过氧化氢

1 引言

近年来, 人类对化石燃料需求的日益增长, 导致气候变化、能源短缺、环境破坏等诸多问题, 因此开发可替代化石燃料的新能源以实现国家“碳中和”的目标至关重要^[1]。质子交换膜燃料电池(PEMFC)和金属空气电池(ZABs)等环保可持续的能源技术具有能量转换效率高、功率/能量密度高、零碳排放量等优点, 在住宅、车辆、电力系统的清洁能源供给方面受到广泛关注^[2]。然而, PEMFC和ZABs的阴极氧还原反应(ORR)作为电化学转换过程的核心^[3], 是一个具有多

步电子转移的动力学缓慢反应, 其较低的转化效率限制了PEMFC和ZABs等可持续能源技术的广泛应用。ORR生成水的四电子途径是PEMFC和ZABs阴极反应的理想途径, 这一途径的实现需要使用大量贵金属铂作为催化剂, 使得催化剂成本占电堆总成本的40%, 严重阻碍了其商业化的进程。因此开发具有高性价比、高活性、高稳定性的非铂ORR电催化剂是这些新能源转化技术广泛应用的关键^[4]。

多孔氮掺杂碳材料负载的过渡金属单原子催化剂(M-N-C)凭借其导电性强、原子利用率高、活性位点较明确等优势^[5], 在很多电催化反应中表现出接近甚

引用格式: Wang W, Liang C, Han X, Zhang T, Han A, Liu J. Recent progress in Co-N-C single-atom catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 397-408, doi: 10.1360/SSC-2021-0166

至超过贵金属催化剂的优异催化活性^[6,7], 成为目前能源存储和转化的热点材料^[8]. 单原子催化剂(SACs)是指单个原子孤立地分散在载体上的催化剂^[9]. 其中, 孤立的金属中心原子通常被认为是催化剂实际的活性位点. 因此, 选择合适的中心金属原子可能是调节SACs固有催化活性最直接、最有效的途径. 对于PEMFC而言, 铁基氮碳(Fe-N-C)材料的ORR活性已被证明与Pt催化剂相当, 酸性电解液中的半波电位($E_{1/2}$)可达0.8 V (vs. RHE, 可逆氢电极)^[10]. 然而, 这种高性能的催化剂却很不稳定, Fe金属中心很容易与ORR副产物 H_2O_2 发生芬顿反应($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$), 使得金属中心溶出、碳基底腐蚀, 导致PEMFC的稳定性无法满足商业需求^[11]. 相比之下, Co-N-C催化剂在四电子ORR中也表现出优异的性能, 同时Co-N-C结构中 Co^{3+}/Co^{2+} 的平衡电势更高, 不易发生类芬顿反应, 相较于Fe-N-C材料更具优势^[12,13]. 据报道, 在0.1 mol L⁻¹ KOH条件下, Co-N-C电催化ORR可以达到0.91 V的半波电位和1.0 V的起始电位^[14]; 即使在更严苛的酸性条件下, 也可达到0.83 V的半波电位和0.93 V的起始电位^[15]. 因此Co-N-C单原子催化剂有望成为贵金属催化剂的替代品, 推进PEMFC和ZABs等的实际应用.

Co-N-C也可以通过电催化二电子ORR途径产生过氧化氢(H_2O_2). H_2O_2 是广泛用于工业和家庭的绿色氧化剂, 在废水处理^[16]、杀菌急救、化学合成^[17,18]、能量载体^[19,20]等方面都有着广泛的应用. 目前工业上合成 H_2O_2 的方法主要为蒽醌法, 存在生产污染严重、副产物多、设备昂贵等问题. 通过电催化二电子ORR途径直接生产 H_2O_2 , 是具有良好前景的绿色合成方法^[21]. 在设计二电子ORR催化剂时, 需要选择与中间体*OOH结合能既不太强又不太弱的活性位点, 保证反应过程中O-O键不被破坏. 对于这一问题, Sun等^[22]以ZIF-8和1,10-邻菲罗啉分别为碳源和氮源, 以相应的过渡金属醋酸盐作为金属源制备了一系列M-N-C催化剂(M=Mn、Fe、Co、Ni和Cu). 实验结果显示, 对于二电子ORR而言, Co-N-C具有最高的反应活性, 同时对 H_2O_2 也具有最高的选择性. Gao等^[21]研究了过渡金属单原子催化剂(Mn、Fe、Co、Ni和Cu)的结构与二电子ORR催化性能之间的关系. 理论上预测的活性火山图与实验结果均表明, Co单原子催化剂具有最佳的d带中心和合适的*OOH中间体吸附能, 在酸性介质中合成 H_2O_2 具有高活性和高选择性.

综上所述, Co-N-C材料在ORR过程中可以通过四电子途径生成水, 被认为是PEMFC和ZABs等可持续发展的能源技术中最有前景的铂基催化剂和Fe-N-C催化剂的替代品; 同时, Co-N-C材料也可以通过二电子途径形成 H_2O_2 , 同样具有极高的选择性(>90%). 但是, 由于对Co-N-C材料催化剂活性位点和反应机理认知的缺乏, 决定其四电子途径和二电子途径的选择性的关键因素尚无明确定论, 严重阻碍了Co-N-C材料的发展.

单原子催化剂具有独特的几何和电子结构、最大的原子利用效率、独特的吸附行为和可调控的催化性能, 是用于催化反应机理的研究及对催化活性原子尺度调控的理想模型催化剂^[23-25]. 然而目前对单原子催化剂材料的设计主要是采用试错法, 所得到的关于活性位点和催化机理的结论也大多是经验性的. 因此, 在中心金属元素种类之外的原子水平上研究单原子催化剂的精细结构, 尤其是活性位点的微环境, 与活性位点之间的构效关系十分重要. 单原子活性位点的微环境是单原子催化剂精细结构中的重要组成部分, 是指催化位点周围特定的物理化学环境, 包括金属中心配位数、配位原子种类等. 本文总结了Co-N-C单原子催化剂在电催化ORR反应中金属活性位点密度、催化剂孔径、N/C原子比例、配位杂原子掺杂、中心金属原子掺杂等影响单原子活性中心微环境的参数调控对于ORR反应路径的影响; 以氧气吸附能、反应中间体结合能等参数的变化为基础, 探究了Co-N-C单原子催化剂微环境与ORR催化选择性之间的构效关系, 可在分子水平上提升对单原子催化剂的认识. 此外, 我们对测试条件等宏观因素所带来的选择性调控也进行了评估. 希望本文对于高效ORR电催化的Co-N-C单原子催化剂的合理设计和应用开发有所启发.

2 Co-N-C电催化氧还原反应机理

Co-N-C上的电催化ORR的反应机理主要包括以下步骤: (1) 氧气扩散到催化剂表面并吸附在钴单原子活性位点上; (2) 电子从钴单原子向吸附的 O_2 分子的传输; (3) O-O键的弱化和断裂; (4) 通过转移和接受电子形成最终产物. 如图1所示, 近年来的研究表明Co-N-C上的电催化ORR的反应机理大致可以分为四电子途径、二电子途径、 H_2O_2 还原途径和 O_2 分解途径^[26-28].

氧气在活性位点上生成的中间体有两种, *OOH

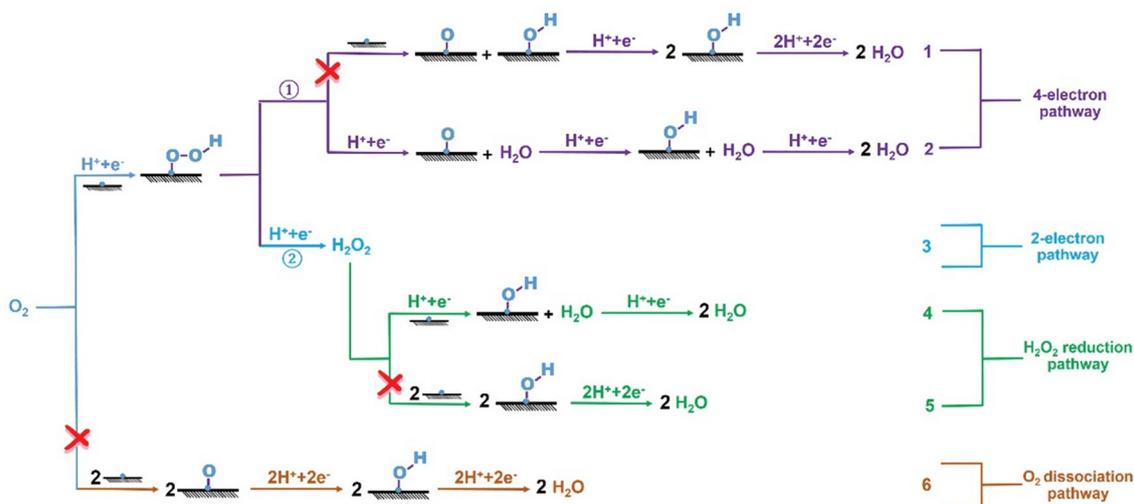


图1 Co-N-C位点上电催化氧还原反应途径的示意图(网络版彩图)
Figure 1 Illustration of the reaction pathways on Co-N-C site for ORR (color online).

或*O。第一种情况下,吸附在Co-N-C单原子活性位点上的 O_2 ,通过质子耦合电子转移(PCET)过程,生成吸附在活性位点上的*OOH中间体。*OOH中间体的后续反应主要分为以下两类。

① 四电子途径:在四电子途径中吸附的中间体*OOH可以通过两种途径解离成*O。第一种是单一位点上吸附的*OOH中间体通过O-O键的断裂解离成相邻位点吸附的*O和*OH,*O在电场作用下转移电子并通过和溶液中游离的 H^+ 结合成为*OH并进一步结合形成游离的 H_2O 分子(路径1)。然而,*OOH解离为*O和*OH通常需要较大的活化能。事实上,*OOH会更倾向于末端O原子直接得到电子和 H^+ 生成游离的 H_2O 和*O,*O在电场作用下继续和 H^+ 结合生成*OH,并最终生成一分子 H_2O (路径2)。一般认为,路径2的四电子途径是用于PEMFC和ZABs等能量转换器件的具有较高效率的优势路径。

② 二电子途径:*OOH中间体上连接吸附位点的初端氧原子与一个电子和一个 H^+ 反应后脱附,直接生成二电子产物 H_2O_2 (路径3)。但是,反应生成的 H_2O_2 ,还可通过两种不同的方式,进一步被还原成 H_2O (H_2O_2 还原路径)。第一种方式是吸附在活性位点上的 H_2O_2 ,与一个电子和一个 H^+ 反应,生成*OH和 H_2O ,*OH再进一步与一个电子和一个 H^+ 反应,总体完成两个 H_2O 分子的生成(路径4);第二种方式是 H_2O_2 在活性位点上解离为两个*OH,之后再分别与一个电子和一个 H^+ 反应,

也在总体上生成两个 H_2O 分子(路径5)。 H_2O_2 还原路径作为 H_2O_2 路线的后续反应,降低了 H_2O_2 的产率,在2电子过程中是不利的竞争反应。

氧气在活性位点上生成中间体的第二种情况是, O_2 在两个连续的位点上解离生成两个*O,之后再通过质子耦合电子转移(PCET)过程形成*OH,并最终生成水(路径6)。两个连续的位点同时供电子,使得氧气的反键轨道能量增加,氧氧键更容易断裂。然而,这种情况一般会在金属颗粒或团簇中发生,由于Co-N-C单原子催化剂中没有连续的两个活性位点,因此 O_2 的O-O键不会直接裂解成*O,也不会发生后续的反应^[29,30](路径6)。同样,路径1和5的发生也需要连续的位点,不会在单原子催化剂中出现。

综上所述,Co-N-C上容易发生路径2~4所示的氧还原反应。由此可见Co-N-C上ORR的反应机理和电荷转移是十分复杂的,从微观结构上对催化剂ORR二电子和四电子的选择性的认识对于指导高活性、高选择性催化剂的合成具有重要的意义,也具有极大的挑战性。

一般认为,ORR反应选择性的关键在于中间体*O的吸附能。四电子反应过程中,通常为中间体*OOH末端氧原子得到质子生成*O和 H_2O ;而发生二电子反应生成 H_2O_2 时,反应由*OOH上与活性位点连接的初端氧原子直接得质子生成 H_2O_2 ,二者为竞争反应。当生成 H_2O_2 的反应吉布斯自由能变的绝对值高于*O和

H_2O 的生成自由能变之和($\Delta G_{\text{H}_2\text{O}_2} > \Delta G_{*O} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$)时,反应更倾向于四电子的反应途径,反之则更有利于二电子反应途径^[27]. $*O$ 吸附的增强有利于四电子途径,也意味着 $*OOH$ 中间体更容易发生 $O-O$ 键断裂.此外,对于二电子ORR反应,热力学分析和理论实验表明,相对于停留在二电子产物, H_2O_2 进一步还原为四电子产物 H_2O (路径4和5)在热力学上更为有利,而且对生成 H_2O_2 有活性的材料一般也可以进一步还原 H_2O_2 生成四电子产物 H_2O ^[28],这就使得反应不利于向二电子途径进行.综上所述,为了实现特定途径的高选择性,需要合理调控 $*O$ 的吸附;同时,如果反应要求达到高的二电子选择性,则应该减少产物 H_2O_2 的吸附,使其能够及时导出,避免被进一步还原成 H_2O .研究发现,通过调节活性位点周围的环境原子(如改变N、C原子的比例、引入其他配位杂原子、引入第二种过渡金属)等方式可以改变反应活性位点的微环境,进而影响反应中间体的吸附能,改变反应途径;此外,碳载体的种类和孔径、各种不同的测试条件,如电解质pH、测试电位、酸的 pK_a 等对反应途径的影响也不容忽视.合理地设计催化剂的结构、选择合适的反应条件,有利于更好地控制反应进程.

3 Co-N-C的微环境对催化性能的影响

3.1 Co-N₄活性位点及活性位点密度的影响

在Co-N-C中,由于氮与金属具有较强的相互作用,因此钴单原子通常是被四个氮所锚定,形成Co-N₄位点. Tang等^[31]提出Co-N₄位点在4电子火山型曲线峰附近表现出与 $*OOH$ 的强结合作用($\Delta G = 3.9 \text{ eV}$),不易脱附形成 H_2O_2 ,因而Co-N₄位点以发生途径2所示的四电子ORR过程为主. Han等^[32]通过简单聚合物封装法合成了ISAS/p-CN纳米球,通过900°C热解获得了活性位点为Co-N₄-C的Co-ISAS/p-CN催化剂,其ORR催化过程为四电子途径,在碱性条件下的性能接近商用Pt/C.通过提高金属原子负载量、增大活性位点的密度等方法,可进一步提高反应活性. Chen等^[33]通过控制醋酸钴的添加量,调控催化剂中Co的载量和Co-N₄活性位点密度.当Co-N₄密度较低($18.9\sim 30.3 \mu\text{mol site g}^{-1}$)时,电池的功率密度随着活性位点密度升高而线性升高;当Co-N₄活性位点密度较高(高于 $30.3 \mu\text{mol site g}^{-1}$)时,电池的功率密度出现加速升高的趋势.但当催化剂中

出现金属颗粒时,电池的功率密度很快降低,表明金属颗粒的存在会影响催化剂的原子利用率,不利于反应的进行^[34].此外,通过构筑多孔纳米结构等方式可以提高催化剂电化学活性比表面积,有效增加暴露的活性位点数目,加速质量传输,提升电化学活性. Zhu等^[35]优化了前驱体ZIF-8中 Co^{2+} 的含量,经过热解得到中空多孔的Co-N掺杂碳纳米材料(Co-N/PCNs),用于四电子ORR.富含缺陷的空心结构能够暴露更多的Co-N₄活性位点,同时具有较大的比表面积以及更快的传质过程.密度泛函理论(DFT)计算表明,对于ORR第一步 O_2 吸附过程而言,具有丰富缺陷结构的Co-N_x位点比纯Co-N_x位点具有更高的电子密度,提高了吸附 O_2 及其他相关氧物种的活性,并使带隙减小,促进了 $*\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow *OOH + \text{OH}^-$ 过程,显著降低了反应过电位.

3.2 Co-N₄催化剂孔径的影响

通过对催化剂孔尺寸的调控,利用位阻效应可实现反应选择性的调控.一般来说,较大的孔结构可使反应产生的 H_2O_2 及时导出,可避免被进一步还原成 H_2O ,从而提高 H_2O_2 的选择性. Smith等^[36]利用四苯基卟啉钴(Co-TPP)作为基础单元组装成多孔的超分子笼Co-PB-1(6).具有较大孔径的Co-PB-1(6)在中性pH下可以通过电化学ORR催化合成 H_2O_2 ,选择性可达90%~100%.然而Co-TPP单体催化电化学ORR,产物 H_2O_2 的选择性只有50%. Liu等^[37]在亲水碳布上生长ZIF,煅烧后酸处理洗去Co颗粒,得到三维自支撑的Co单原子电极(图2a).由于具有较大的孔径,反应产生的 H_2O_2 能够及时导出,可避免被进一步还原成 H_2O ,从而提高了 H_2O_2 的选择性.如图2b, c所示,在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,Co SA/CC具有最高的反应活性,在 $0.1\sim 0.7 \text{ V}$ (vs. RHE)电压范围内,氧还原产生 H_2O_2 的选择性超过80%. Chen等^[38]的研究也说明了较大孔径利于过氧化氢的选择性,相同的测试条件,介孔催化剂比微孔催化剂的 H_2O_2 产率更高.

3.3 N、C原子比例及N种类的影响

通过调节与Co配位的N、C的原子比例,可以改变活性位点的电荷密度,影响反应物或中间体的吸附能,进而提升ORR的催化活性. Co-N-C在高温煅烧的过程中,与Co原子配位的N原子会逐渐流失,被碳原子取

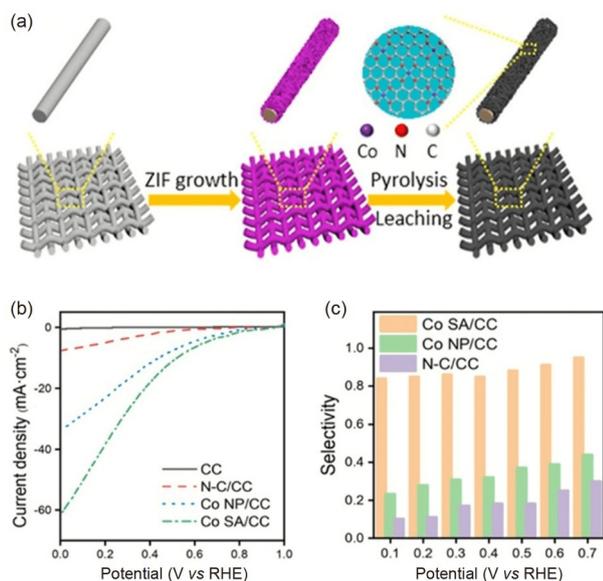


图 2 (a) 自支撑Co单原子电极合成示意图; (b) Co NP/CC、Co SA/CC、N-C/CC和CC在O₂饱和的0.5 M H₂SO₄中扫描速率为10 mV/s时的LSV曲线; (c) Co NP/CC、Co SA/CC和N-C/CC的H₂O₂选择性对比图^[37](网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic illustration showing the preparation of hierarchical, free-standing single-Co-atom electrode; (b) linear sweep voltammetry (LSV) curves of Co NP/CC, Co SA/CC, N-C/CC, and CC in O₂-saturated 0.5 M H₂SO₄ recorded at a sweep rate of 10 mV/s; (c) comparison of H₂O₂ selectivity for Co NP/CC, Co SA/CC, and N-C/CC ^[37] (color online).

代, 因此通过对热解温度进行适当调控, 可以调节Co-N-C位点中Co原子的配位环境. Yin等^[39]在800和900℃下热解双金属Zn/Co-ZIF材料, 得到的Co-N_x位点中N原子数分别为4和2, 也就是说, 在较高温度下, 一定数量的Co-N键断裂并被Co-C键取代, 从而导致从Co-N₄-C位点转变为Co-N₂C₂-C位点. 电化学测试和DFT计算表明, Co-N₂C₂-C位点与过氧化物中间体的相互作用比Co-N₄-C位点更强, 更有利于四电子ORR过程的发生. Hai等^[40]设计了一种核壳结构单原子催化剂(Co₁-SAC), 同样通过控制ZIF的热解来调节与Co原子键合的近邻N和C原子的比率(图3a). 实验和理论计算结果均表明, 与Co-N₂C₂和Co-N₄相比, 四电子ORR反应在Co-N₃C₁位点上更易发生(图3b). 如图3c所示, Co-N₃C₁表现出独特的费米能级附近的电子态密度, 促进了与O₂轨道电子杂化(图3d), 以及吸附*O₂的质子化, 从而更易形成*OOH. 上述关于热解温度对Co配位的C、N原子比例影响的例子均是以Zn/Co-ZIF为前驱体热解制备的催化剂, 其残留的Zn有可能对ORR反应有

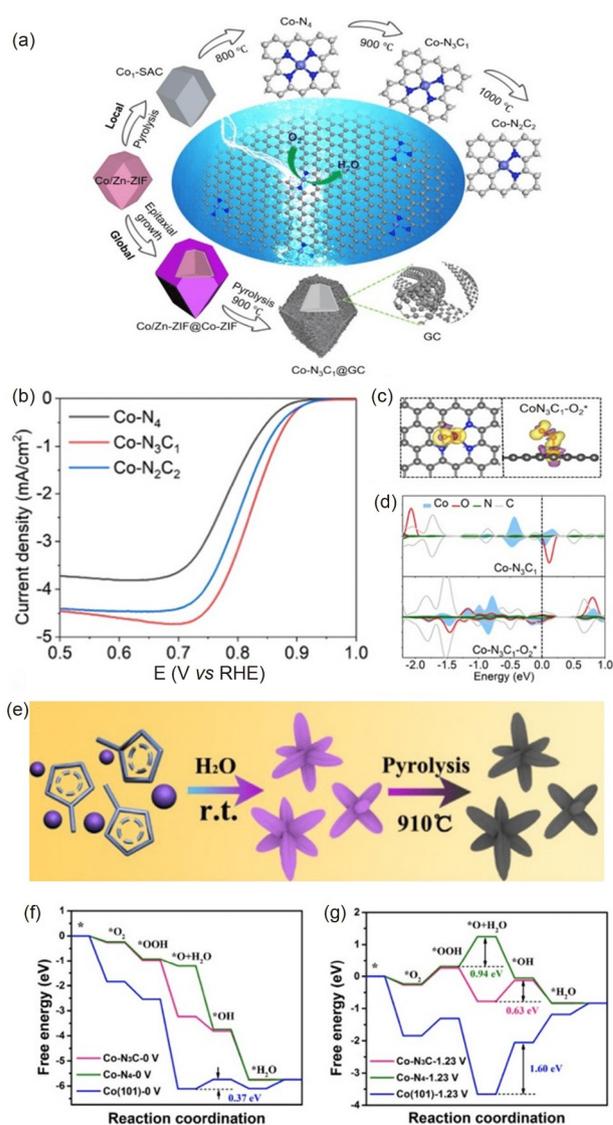


图 3 (a) 不同构型Co-N-C位点的形成示意图; (b) Co-N₄、Co-N₃C₁和Co-N₂C₂在O₂饱和的0.1 M KOH溶液、扫描速率10 mV S⁻¹、电极转速1600 r min⁻¹时的LSV曲线; Co-N₃C₁的电荷密度分布(c)和投影态密度(PDOS)图(d)^[40]; (e) CoSA-N-C星型催化剂的合成示意图; (f) U=0 V和(g) U=1.23 V时, Co-N₃C和Co-N₄位点以及Co纳米颗粒的ORR自由能图^[42](网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic illustration of the formation of Co-N-C sites with different configurations; (b) LSV curves of Co-N₄, Co-N₃C₁, and Co-N₂C₂; (c) calculated charge density distributions and (d) projected density of states for the Co center, atoms in the first coordinate shell, and oxygen of Co-N₃C₁ ^[40]; (e) schematic illustration for synthesis of CoSA-N-C star-like catalysts. Free energy paths of ORR on Co-N₃C, Co-N₄ and Co nanoparticles at (f) U = 0 V and (g) U = 1.23 V ^[42] (color online).

影响, 但文献中并未提及这一点. 当使用纯Co金属作为前驱体时, 可以有效避免残留Zn的干扰. Li等^[41]在

800 °C下对偏苯三甲酸、双氰胺和金属盐的混合物进行煅烧, 获得Co-N₃C构型的催化剂. 其在碱性条件下半波电位达到0.875 V, 酸性条件下性能接近商业Pt/C. 同时, 随着反应温度的升高, 氮物种大量消失, 因此在相对较高的反应温度下, 形成M-N₃C₁比M-N₄更容易.

除了控制热解温度外, 通过改变前驱体的种类和结构也可以形成具有不同N、C原子比例的活性位点. 如图3e所示, Zhou等^[42]以Co掺杂的ZIF-8和ZIF-L为前体, 构建了一种3维星型Co-N₃C单原子催化剂. 与ZIF-8衍生的Co-N₄结构不同, 由于ZIF-L的层间缺少咪唑配体, ZIF-8/ZIF-L杂化MOF在高温热解后得到的Co-NC单原子催化剂主要以Co-N₃C结构存在. DFT计算表明Co-N₃C位点与传统Co纳米颗粒位点一样, 在四电子途径的速控步均为*O+H₂O→*OH. 在 $U_{\text{RHE}}=1.23$ V时, 对于该速控步, Co-N₃C位点的自由能变(ΔG)为0.63 eV, 远低于Co纳米颗粒的1.6 eV. 这是因为Co-N₃C中O 2p和Co 3d轨道之间的轨道杂化增强了Co中心的电子捕获能力. 而对于Co-N₄位点, 其速控步为*OOH还原为*O, 自由能的能垒为0.94 eV, 高于Co-N₃C位点(图3f, g). 同样, Xu等^[43]将碳纳米管引入传统的单原子催化剂合成体系中, 得到了一种碳纳米管与Zn/Co-ZIF互连的前驱体, 可实现催化剂中Co-N₄向Co-N₃C结构的转变. Co-N₃C催化剂的决速步反应能垒更低, 具有优异的四电子ORR催化活性.

Co-N-C单原子催化剂中, 除了与Co配位的N原子的数目外, N的构型(吡啶-N、吡咯-N或石墨-N)也会对其催化性能产生较明显的影响. 相较于其他类型的N, 吡啶-N配位的Co位点通常具有更高的活性, 有利于电催化性能的提高. Ha等^[15]以溶解酶(Lys)修饰的沸石咪唑骨架为前体, 制得单原子Co-N-C材料, 其中Co原子主要锚定在吡啶氮上(Co-pyridinic N-C). DFT计算表明, Co-pyridinic N-C与一般Co-N-C位点相比, 在ORR的决速步*O₂→*OOH有着较低的 ΔG . 引入吡啶-N可以大大减少Co中心周围电子局部化, 改善与氧物种的相互作用, 降低中间体能垒, 促进四电子ORR途径.

3.4 其他配位原子掺杂的影响

除N原子外, O、B、P、S等原子也能够与金属Co进行配位, 进而改变Co-N-C催化剂的配位环境和电子结构, 从而影响反应途径和活性. 通过杂原子掺杂, 可

以调控Co-N₄位点对中间氧物种的吸附能, 使反应的选择性发生改变.

一般认为, 单独的Co-N_x-C位点主要经历四电子过程生成水, 而不能有效催化H₂O₂的生成. 然而, 如果在Co-N_x-C中引入含氧官能团, O原子的掺杂或者含氧官能团的吸附可以提升Co单原子位点ORR二电子途径产H₂O₂的选择性和活性. Tang等^[31]通过理论计算预测了Co-N-C结构中, 以O取代N与Co直接配位的ORR性能(图4). 结果表明, O原子数量的增多可有效调节Co中心的电子结构, 显著削弱*OOH结合强度, 增加四电子ORR的过电势, 使反应倾向于二电子途径. 其中, CoN₂O₂和CoO₄(O)两个模型处在二电子火山图的顶点(图4c). Lee等^[44]的研究显示, 可以通过改变Co-N-C位点上连接的官能团来调节 ΔG_{*OOH} , 进而调节反应途径. 当含氧的富电子物种(如O*和OH*)被吸附在Co-N₄附近时, ΔG_{*OOH} 从3.9 eV增加到非常接近于H₂O₂生产的最佳值4.2 eV附近. 但是, 当其他物种(如H⁺和C)被吸附在Co-N₄附近时, ΔG_{*OOH} 在Co-N₄(2H)上从3.9 eV降低到3.8 eV, 在Co-N₄(4H)上进一步降至3.1 eV, 不利于二电子途径的发生. Pang等^[45]通过在Co-N₄活性位点吸附富电子物种(如氧物种), 增加了中间体*OOH的吸附能, 显示出更高的H₂O₂活性. Li等^[46]的研究结果表明, Co-N_x-C位点和氧官能团共修饰的碳基催化剂Co-POC-O在0.50~0.80 V (vs. RHE)的电压范围内, H₂O₂的选择性维持在80%左右. 在0.70 V (vs. RHE)电位下, H₂O₂的生成速率达到了2.98 mg cm⁻² h⁻¹.

除了O原子外, B原子的掺杂也会在一定程度上有利于二电子ORR过程. Fu等^[47]探讨了非金属元素掺杂对Co-N₄位点催化活性的影响. 由于B的电负性弱于C, 使得Co-N₄附近形成正电荷区, 减弱了*OOH的吸附, 抑制了四电子途径, 提升了H₂O₂的选择性. Guo等^[48]设计了一种掺B的Co-N-C活性位点(Co-N₃B), B原子的引入提高了碳基底电荷分布的不平衡性, 有利于Co-N₃B位点侧向吸附氧分子, 降低了ORR反应过程中第一步的自由能变, 因此比常规的Co-N₄构型具有更好的ORR活性. Yang等^[49]研究发现B掺杂会使电子从B转移到碳基底上, 从而使B原子上带有少量正电荷, 有利于吸附氧气, 同时可以利用碳共轭体系丰富的 π 电子将缺电子B转化为给电子位点, 通过从C-C π^* 反键轨道转移到B的2p_z空轨道.

相比之下, S、P等杂原子的掺杂会在一定程度上

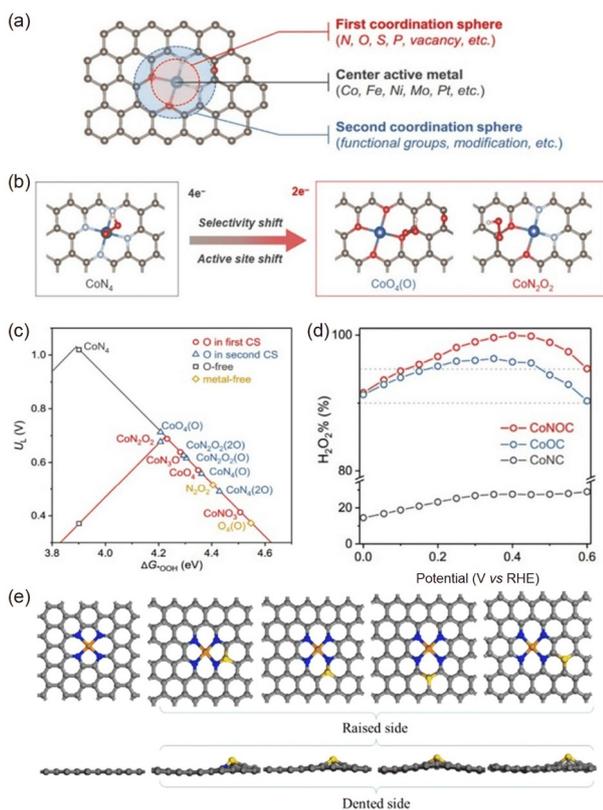


图 4 (a) 单原子催化剂配位环境示意图; (b) 反应选择性随着配位环境的变化; (c) 通过 $2e^-$ (红色)或 $4e^-$ (黑色)路径计算不同构型SACs的ORR活火山图; (d) 不同催化剂位点对 H_2O_2 选择性的影响^[31]; (e) 优化后的S掺杂 CoN_4-G ORR催化剂的几何构型(包含突起侧和凹陷侧)^[55](网络版彩图)

Figure 4 (a) Schematic diagram of coordination environment of SACs; (b) the selectivity of the reaction varies with the coordination environment; (c) computed activity volcano plots of ORR via the $2e^-$ (red color) or $4e^-$ (black) pathway for SACs with varied configurations; (d) effect of different catalyst sites on H_2O_2 selectivity ^[31]; (e) optimized geometries of the S doped CoN_4-G ORR catalysts(including raised side and dented side) ^[55] (color online).

有利于四电子过程。Yang等^[50]采用两步裂解法合成了S掺杂的Co-N,S-G催化剂。S的电负性相对较低,可以使附近N原子上的电子富集,从而加速N原子间的相互作用。Xu等^[51]以氨基三甲基膦酸(ATMP)为配体合成了Co有机磷共聚物,煅烧后得到 $Co(PO_3)_2/NC$ 材料。该材料对氧还原中间体吸附过程的过电势为0.71 V,低于Co/NC的0.81 V,更利于四电子氧还原反应。Fu等^[47]也研究了S、P掺杂的 $Co-N_4$ 位点,理论计算表明,掺杂P的位点在高电位下容易与 $*O$ 结合,在低电位下与 $*OH$ 结合。这样就会使P位点成为质子给体,促进了 $*OOH$ 的生成;除了P以外,该工作同时说明当S参与配

位时,同样也会增强 $*OOH$ 在Co位点上的生成。此外,Chen等^[52]报道了一种S、P共掺杂的Co-N-C催化剂(Co_1-N_3PS/HC),并结合DFT计算和电化学分析证明了单原子Co活性位点的原子构型诱导的电子密度与ORR性能之间的相关性。P和S原子协同参与单原子Co的配位,打破了传统 $Co-N_4$ 配位中心的对称性,使Co原子的电子密度发生畸变,降低了d带中心,实现了在酸性和碱性条件下ORR反应活性和动力学的极大提升。

3.5 第二配位环境原子的影响

除了直接与金属中心配位的原子,在活性位点附近的第二配位原子同样不容忽视^[53]。Tang等^[31]研究了Co单原子催化剂金属中心的配位环境与反应活性和选择性的关系,基于第一、第二配位域的概念(图4a)对金属中心的配位环境进行调控,得到了12种不同的位点构型,并研究了其四电子和二电子途径反应的自由能变化。通过DFT计算可知, $Co-N_4$ 是四电子ORR途径的理想位点。如图4c、d所示,在第二配位域引入O原子时,可以调控C位点的电子结构,使 $*OOH$ 中间体吸附能减弱,从而使反应途径向二电子过程转变。他们通过实验合成了不同分子结构的Co单原子催化剂,电化学测试同样证实,在酸性条件下,不同的单原子配位环境可以表现出完全不同的ORR选择性。Zhang等^[54]以 $SiO_2@PDA-Co$ 为前体,合成了S掺杂的Co单原子催化剂($CoSA/N,S-HCS$)。相对于N来说,S的电负性较低。S原子掺杂在 $Co-N_4$ 周围的碳上,通过近程N配位和远程S供电子作用实现对Co活性中心的电子调控。在众多的位点结构中,热力学最稳定的是 $Co-N_4-S_3$ 和 $Co-N_4-S_4$ 。在 $*OH$ 加氢的决速步上,S掺杂的 $Co-N_4-S_3$ 的吸附自由能变为0.35 eV,明显小于 $Co-N_4$ 活性位点的0.48 eV。同时 $Co-N_4-S_3$ 上O-O键长为1.28 Å,明显长于 $Co-N_4$ 位点上的1.01 Å,表明O-O键更易断裂,证明了 $CoSA/N,S-HCS$ 具有更好的四电子ORR催化性能。Qi等^[55]通过计算发现S掺杂的 $Co-N_4$ 活性位点对四电子途径更有利,同时,S掺杂的 $Co-N_4S_1-G$ 结构中,Co的d带中心与费米能级距离更远,具有更大的HOMO-LUMO间隙,说明该催化剂对氧物种的吸附能较低,显示出更高的起始电位和更高的ORR活性。另外,如图4e所示,在S与活性中心相邻的情况下,凹陷侧的活性中心比突起侧活性中心的ORR活性更高。

3.6 Co与其他过渡金属协同作用的影响

在Co-N-C中引入其他过渡金属形成双金属掺杂碳材料可以改变单金属催化剂的电子结构, 重构出不同于单金属的活性位点. 双金属的协同作用可以降低ORR反应能垒, 加速电荷转移, 促进ORR催化进程^[56]. Fe-N-C催化剂具有很高的四电子ORR活性和选择性, 但因为容易产生芬顿反应, 在ORR过程中很不稳定. 将Fe位点和Co相结合, 可以获得高活性、高稳定性的四电子催化剂.

Xiao等^[57]以ZIF-8骨架为前体构建了FeCo双原子中心位点FeCo-N₅-OH (图5a). 经DFT计算得出, 其活性位点上速控步 $*OH+H^++e^- \rightarrow H_2O$ 的能垒降低至0.609 eV (图5b). 相比于单原子Fe-N₄位点的侧向吸附, 双金属形成的桥式吸附模型可以使O-O键长从1.29 Å拉长到1.35 Å, 同时和ORR中间体结合能力减弱, 有利于提升四电子活性(图5c). Chen等^[58]以ZIF-8为前体, 制备了由孤立的Fe和Co原子锚定在具有微孔结构的N掺杂的纳米碳上的双金属ORR电催化剂. DFT计算表明, Fe-N₄和Co-N₄的协同作用可有效降低四电子途径中 $*OOH \rightarrow *O$ 的反应自由能变, 获得更高的ORR活性. Duan等^[59]用Fe³⁺和葡萄糖胺修饰ZIF-8/67, 经过700°C碳化得到了活性位点为FeCo-N₈的电催化剂(图5d). 该催化剂具有独特的分层球形结构, 其ORR性能优于相同条件下制得的单金属Co-N₄或Fe-N₄催化剂(图5e). 经DFT计算得知, $*OH$ 的形成成为ORR的决速步. 如图5f所示, FeCo-N₈位点在决速步的过电位为0.46 V, 低于以Co-N₄或Fe-N₄为活性位点的单金属催化剂. 通过活性中心对 $*OH$ 的吸附能的比较, Co中心位点的吸附能最弱, Fe中心位点的吸附能最强, 双金属FeCo位点的吸附能居中, 这是因为Fe和Co之间的相互作用调节了两种中心原子之间的电子状态分布, 更有利于四电子ORR过程.

一般而言, 金属纳米颗粒(M-NPs)催化剂在酸性ORR中稳定性较差^[60]. 然而, 金属纳米颗粒如果与单原子位点结合, 却能够增强单原子位点的电荷密度, 增强与氧气的结合, 促进四电子进程. Wu等^[61]用单层涂覆聚多巴胺(PDA)合成了ZnCo-ZIF, 之后Fe(III)离子通过和有机配体键合均匀地锚定在前驱体上, 制得了Fe-N_x-Co-N_x双位点和Co金属纳米粒子共存的空心N掺杂碳纳米壳. 其四电子途径的第四步 $*OH \rightarrow OH^-$ 为

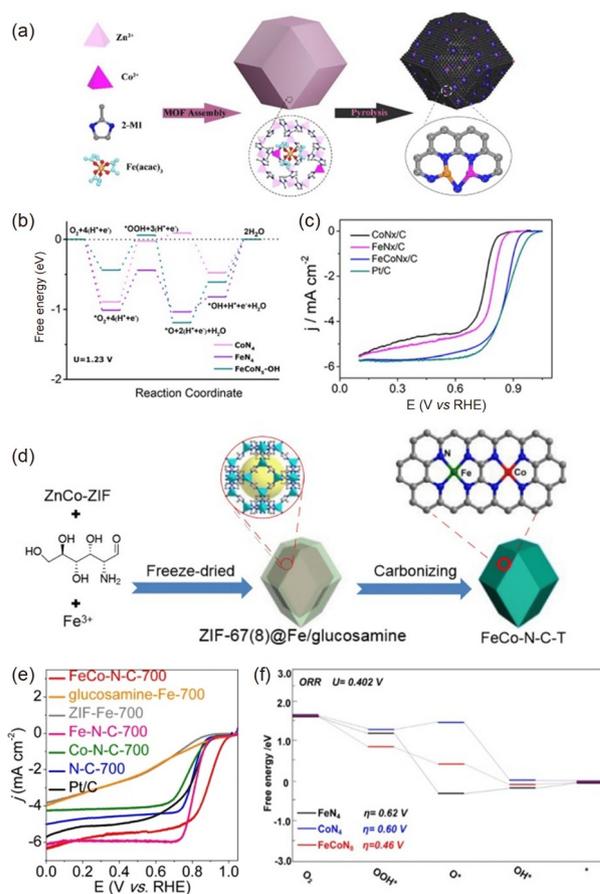


图5 (a) FeCoN_x/C催化剂的合成与理想的FeCoN₅位点示意图; (b) CoN₄、FeN₄和FeCoN₅-OH位点在1.23 V时的吉布斯自由能图; (c) 催化剂在0.1 M HClO₄溶液、1600 r min⁻¹下扫描速率为5 mV s⁻¹时的ORR极化曲线^[57]; (d) FeCo-N-C-T的合成示意图; (e) 不同催化剂在1600 r min⁻¹ RDE上的ORR极化曲线; (f) 碱性介质中, 在平衡电位($U_0=0.402$ V)下, FeN₄、CoN₄和FeCoN₈的ORR自由能图^[59](网络版彩图)

Figure 5 (a) Illustration for the synthesis of FeCoN_x/C catalyst with desirable FeCoN₅ site; (b) Gibbs free energy diagrams at 1.23 V on CoN₄, FeN₄, and FeCoN₅-OH sites; (c) ORR polarization curves with a scanning rate of 5 mV s⁻¹ for the synthesized catalysts in 0.1 M HClO₄ solution at 1600 r min⁻¹ [57]; (d) schematic illustration for the synthesis of FeCo-N-C-T; (e) ORR polarization curves for different catalysts on RDE at 1600 r min⁻¹; (f) free energy diagram of FeN₄, CoN₄, and FeCoN₈ with the best catalytic performance at the equilibrium potential ($U_0=0.402$ V) for ORR in alkaline medium [59] (color online).

决速步, DFT计算可知FeCo-N₆双金属活性位点明显降低了反应能垒. Li等^[62]采用一种独特的离子热合成法, 以无机共晶盐作为层状模板, 制得了二维CoFe/SN掺杂的多孔纳米片, Co-N₄/Fe-N₄的协同作用可降低在Fe-N₄位点上决速步 $*OH \rightarrow OH^-$ 的超电势(0.636 V \rightarrow 0.395 V), 同时其Fe-N₄位点上与氧物种的结合能 E_{ads} 相

比于纯Fe-N₄位点降低, 吸附键长增加, 提高了ORR活性. Yin等^[63]构建了包含金属纳米颗粒和M-N₄活性位点的FeCo-N-C催化剂(M/FeCo-SAs-N-C). 实验和DFT计算表明金属纳米颗粒和单原子位点之间存在强相互作用, 部分电子从M-NPs转移到Fe-N₄后, 可以活化O₂吸附后的O-O键. 同时, O₂通过侧向方式吸附在M/Fe-N₄位点上, 将O-O键长延长到了1.422 Å, 促进了ORR进程.

除了Fe原子, Cu原子与Co的结合也会在一定程度上利于四电子过程. Liu等^[64]用Co²⁺/Cu²⁺和双氰胺的混合物合成前驱体, 热解后得到CuCo/NC电催化剂, Cu和Co纳米粒子分散在CuCo/NC中. Co到Cu的电子转移改善了催化剂ORR性能, 促进四电子途径.

4 测试条件(pH与电位)的影响

在不同的pH下, ORR的反应途径和选择性会受到较大影响. Mayer等^[65]总结了Co-N-C材料在酸性条件下, 低电位有利于H₂O₂生成, 而在中性和碱介质中, H₂O₂的选择性在整个电位范围内几乎保持恒定. Sun等^[22]在强碱性、强酸性和中性三种条件下, 研究了Co-N-C催化剂上反应途径与电解质pH的关系. 结果发现, 在酸性介质中低电位下有利于生成H₂O₂, 而且随着电位降低, 催化剂对H₂O₂的选择性变高. 然而, 在碱性和中性介质中H₂O₂的选择性随电位的变化却比较稳定, 反应的Tafel斜率在强碱性条件下最小. Mayer等^[65]还研究了酸浓度以及其他溶液条件(例如酸的pK_a)对DMF中四甲基卟啉铁(DMP)电催化ORR产生H₂O₂/H₂O选择性的影响. 结果显示, 在研究的众多条件中, pH对反应选择性的影响比pK_a更大. 对于四电子途径, Co-N-C结构为活性位点的催化剂往往是在碱性条件下使用的, 在酸性条件下, 性能则可能因为金属的溶解而变差.

Zhao等^[66]研究了pH和测试电位对Co-N-C催化ORR选择性的影响, 结果发现电势的降低会导致断键的势垒降低, 并且在酸性条件下, 电势的降低会导致Co-N-C上*-O断裂和O-OH断裂之间的势垒差更大(图6a). 同时, 对于酸性条件下的*-O₁-O₂-H中间体而言, 电势减小时, 质子会更加接近O₁(图6b), 从而提高了H₂O₂生成的选择性.

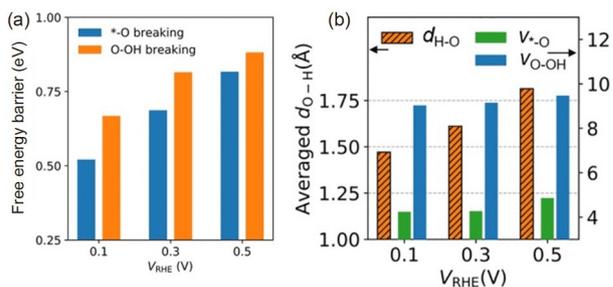


图6 (a) 用CP-HS-DM计算的不同电势下*-O和O-OH断裂的活化能; (b) 初始状态下*-O-OH中第一个O的平均氢键长度(左侧条纹的橙色条)表示, 以及*-O和O-OH的振动频率(右侧绿色和蓝色条)^[66](网络版彩图)

Figure 6 (a) Activation energies for *-O and O-OH breakings under different potentials. These kinetics are calculated using CP-HS-DM; (b) the average length of the hydrogen bond of the former O in *-O-OH at the initial state is presented by the orange bar with stripes (left-side y axes), while the vibrational frequencies of *-O and O-OH bonds are shown as green and blue bars (right-side y axes) ^[66] (color online).

5 总结与展望

与其他过渡金属相比, Co-N-C催化剂兼具较好的ORR活性和稳定性, 能够通过不同的反应途径生成不同的产物: 通过四电子反应途径生成H₂O, 是用于PEMFC和ZABs中阴极ORR催化剂的Fe和Pt族催化剂的重要替代金属材料, 具有较高的耐腐蚀性和经济价值; 通过电化学二电子氧还原反应产生H₂O₂是工业蒽醌法的一种极具前景的替代途径. 然而, 由于对分子水平上催化剂结构与活性之间的构效关系缺乏足够的认知, 特定情况下具体的反应途径及机理也尚未有明确的定论. 本文总结了Co-N-C催化剂催化氧化还原反应的各种途径, 并且综述了催化剂微环境及测试条件对反应途径的影响, 意在从分子水平上提升对单原子催化剂的认知. 具体结论总结如下.

(1) 在微观上, 改变Co-N-C结构中N、C原子的比例, 可以进行活性位点上电荷密度的再分配, 从而改变反应中间体的吸附能; 适当增加活性位点的浓度、制造缺陷可以提升反应的活性. 另外, N的种类也与催化剂活性密切相关, 吡啶-N的引入在一定程度上利于四电子过程.

(2) 对于除N外的第二种配位杂原子来说, O、B等可以在一定程度上利于二电子过程, 然而, S、P等杂原子则会在一定程度上更利于四电子过程. 除了直接与金属中心配位的杂原子, 活性位点周围的其他杂原

子的影响也不能忽视, 第二配位域引入的O原子也可影响反应的选择性.

(3) Co和其他一种过渡金属(Fe、Cu等)形成的双金属氮掺杂碳材料可以重构出不同于单金属的双中心活性位点. 双金属的协同作用可以降低ORR反应能垒, 加速电荷转移, 促进ORR催化进程.

(4) 除了微环境的影响, 催化剂载体的选择和形貌控制也是催化剂设计中的重要环节. 催化剂中较大的孔径有利于物质的传输, 同时也可以暴露出更多的活性位点. 在设计二电子ORR催化剂时, 较大的孔径可以保证 H_2O_2 快速传输, 进而提升反应的选择性; 同样, 这一特性在四电子过程中也具有很大的应用价值. 通过设计催化剂的形貌, 可以增大催化剂的比表面积,

暴露更多的活性位点, 也能够适当提升催化剂的性能.

(5) 在电解液pH与测试电位的选择上, 在酸性条件下过氧化氢的生产更偏向在低电位下进行, 然而在碱性和中性环境中, 电位的选择范围是比较宽的. 对于四电子反应, Co-N-C结构为活性位点的催化剂更多是在碱性条件下应用, 但即使是在酸性条件下, Co-N-C催化剂依然具有很高的活性和稳定性, 相较于Fe-N-C材料更有优势.

综上所述, 催化剂微环境、碳载体及测试条件对反应途径均有很大的影响. 通过合理地设计Co-N-C催化剂的结构, 选择合适的反应条件, 可以调控反应途径, 提高催化剂性能, 促进电催化氧还原反应研究的发展.

参考文献

- 1 Shih CF, Zhang T, Li J, Bai C. *Joule*, 2018, 2: 1925–1949
- 2 Pan J, Xu YY, Yang H, Dong Z, Liu H, Xia BY. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700691
- 3 Paul R, Du F, Dai L, Ding Y, Wang ZL, Wei F, Roy A. *Adv Mater*, 2019, 31: 1805598
- 4 Yang L, Shui J, Du L, Shao Y, Liu J, Dai L, Hu Z. *Adv Mater*, 2019, 31: 1804799
- 5 Sahoo SK, Ye Y, Lee S, Park J, Lee H, Lee J, Han JW. *ACS Energy Lett*, 2018, 4: 126–132
- 6 Zhang J, Zhao Y, Chen C, Huang YC, Dong CL, Chen CJ, Liu RS, Wang C, Yan K, Li Y, Wang G. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 20118–20126
- 7 He Y, Guo H, Hwang S, Yang X, He Z, Braaten J, Karakalos S, Shan W, Wang M, Zhou H, Feng Z, More KL, Wang G, Su D, Cullen DA, Fei L, Litster S, Wu G. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003577
- 8 Shi Q, Hwang S, Yang H, Ismail F, Su D, Higgins D, Wu G. *Mater Today*, 2020, 37: 93–111
- 9 Yang J, Li W, Wang D, Li Y. *Small Struct*, 2021, 2: 2000051
- 10 Fu X, Zamani P, Choi JY, Hassan FM, Jiang G, Higgins DC, Zhang Y, Hoque MA, Chen Z. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604456
- 11 Zhang G, Chenitz R, Lefèvre M, Sun S, Dodelet JP. *Nano Energy*, 2016, 29: 111–125
- 12 Wang R, Zhang P, Wang Y, Wang Y, Zaghbi K, Zhou Z. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2020, 30: 855–860
- 13 Xu H, Cheng D, Cao D, Zeng XC. *Nat Catal*, 2018, 1: 339–348
- 14 Wu J, Zhou H, Li Q, Chen M, Wan J, Zhang N, Xiong L, Li S, Xia BY, Feng G, Liu M, Huang L. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1900149
- 15 Ha Y, Fei B, Yan X, Xu H, Chen Z, Shi L, Fu M, Xu W, Wu R. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002592
- 16 Brillas E, Sirés I, Oturan MA. *Chem Rev*, 2009, 109: 6570–6631
- 17 Miao C, Li XX, Lee YM, Xia C, Wang Y, Nam W, Sun W. *Chem Sci*, 2017, 8: 7476–7482
- 18 Foschi F, Loro C, Sala R, Oble J, Lo Presti L, Beccalli EM, Poli G, Brogini G. *Org Lett*, 2020, 22: 1402–1406
- 19 Guo F, Cheng K, Ye K, Wang G, Cao D. *Electrochim Acta*, 2016, 199: 290–296
- 20 Fukuzumi S, Yamada Y, Karlin KD. *Electrochim Acta*, 2012, 82: 493–511
- 21 Gao J, Yang H, Huang X, Hung SF, Cai W, Jia C, Miao S, Chen HM, Yang X, Huang Y, Zhang T, Liu B. *Chem*, 2020, 6: 658–674
- 22 Sun Y, Silvioli L, Sahraie NR, Ju W, Li J, Zitolo A, Li S, Bagger A, Arnarson L, Wang X, Moeller T, Bernsmeier D, Rossmeisl J, Jaouen F, Strasser P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12372–12381
- 23 Zhao L, Zhang Y, Huang LB, Liu XZ, Zhang QH, He C, Wu ZY, Zhang LJ, Wu J, Yang W, Gu L, Hu JS, Wan LJ. *Nat Commun*, 2019, 10: 1278
- 24 Chen F, Jiang X, Zhang L, Lang R, Qiao B. *Chin J Catal*, 2018, 39: 893–898 (in Chinese) [陈芳, 江训柱, 张磊磊, 郎睿, 乔波涛. 催化学报, 2018, 39: 893–898]
- 25 Liu L, Corma A. *Chem Rev*, 2018, 118: 4981–5079

- 26 Zhang J, Zhang H, Cheng MJ, Lu Q. *Small*, 2020, 16: 1902845
- 27 Guo X, Lin S, Gu J, Zhang S, Chen Z, Huang S. *ACS Catal*, 2019, 9: 11042–11054
- 28 Sun K, Xu W, Lin X, Tian S, Lin W, Zhou D, Sun X. *Adv Mater Interfaces*, 2020, 8: 2001360
- 29 Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, Nørskov JK. *Chem Rev*, 2018, 118: 2302–2312
- 30 Zhong L, Li S. *ACS Catal*, 2020, 10: 4313–4318
- 31 Tang C, Chen L, Li H, Li L, Jiao Y, Zheng Y, Xu H, Davey K, Qiao SZ. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 7819–7827
- 32 Han A, Chen W, Zhang S, Zhang M, Han Y, Zhang J, Ji S, Zheng L, Wang Y, Gu L, Chen C, Peng Q, Wang D, Li Y. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706508
- 33 Chen L, Liu X, Zheng L, Li Y, Guo X, Wan X, Liu Q, Shang J, Shui J. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 256: 117849
- 34 Han X, Ling X, Wang Y, Ma T, Zhong C, Hu W, Deng Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 5359–5364
- 35 Zhu Y, Zhang Z, Lei Z, Tan Y, Wu W, Mu S, Cheng N. *Curr Alzheimer Reson*, 2020, 167: 188–195
- 36 Smith PT, Kim Y, Benke BP, Kim K, Chang CJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4902–4907
- 37 Zhang J, Yang H, Gao J, Xi S, Cai W, Zhang J, Cui P, Liu B. *Carbon Energy*, 2020, 2: 276–282
- 38 Chen S, Chen Z, Siahrostami S, Kim TR, Nordlund D, Sokaras D, Nowak S, To JWF, Higgins D, Sinclair R, Nørskov JK, Jaramillo TF, Bao Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 311–317
- 39 Yin P, Yao T, Wu Y, Zheng L, Lin Y, Liu W, Ju H, Zhu J, Hong X, Deng Z, Zhou G, Wei S, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 10800–10805
- 40 Hai X, Zhao X, Guo N, Yao C, Chen C, Liu W, Du Y, Yan H, Li J, Chen Z, Li X, Li Z, Xu H, Lyu P, Zhang J, Lin M, Su C, Pennycook SJ, Zhang C, Xi S, Lu J. *ACS Catal*, 2020, 10: 5862–5870
- 41 Li F, Han G, Bu Y, Noh H, Jeon J, Shin T, Kim S, Wu Y, Jeong H, Fu Z, Lu Y, Baek J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 132: 23678–23683
- 42 Zhou L, Zhou P, Zhang Y, Liu B, Gao P, Guo S. *J Energy Chem*, 2021, 55: 355–360
- 43 Xu H, Jia H, Li H, Liu J, Gao X, Zhang J, Liu M, Sun D, Chou S, Fang F, Wu R. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 297: 120390
- 44 Jung E, Shin H, Lee BH, Efremov V, Lee S, Lee HS, Kim J, Hooch Antink W, Park S, Lee KS, Cho SP, Yoo JS, Sung YE, Hyeon T. *Nat Mater*, 2020, 19: 436–442
- 45 Pang Y, Xie H, Sun Y, Titirici MM, Chai GL. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 24996–25016
- 46 Li BQ, Zhao CX, Liu JN, Zhang Q. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808173
- 47 Fu C, Luo L, Yang L, Shen S, Yan X, Yin J, Wei G, Zhang J. *ChemCatChem*, 2020, 13: 2303–2310
- 48 Guo Y, Yuan P, Zhang J, Hu Y, Amiin IS, Wang X, Zhou J, Xia H, Song Z, Xu Q, Mu S. *ACS Nano*, 2018, 12: 1894–1901
- 49 Yang L, Jiang S, Zhao Y, Zhu L, Chen S, Wang X, Wu Q, Ma J, Ma Y, Hu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7132–7135
- 50 Yang HB, Guo C, Zhang L, Hu FX, Cai W, Gao J, Li CM, Liu B. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 184–190
- 51 Xu LH, Zhang SL, Guo SY, Zhang XJ, Cosnier S, Marks RS, Wang WJ, Zeng HB, Shan D. *J Catal*, 2020, 387: 129–137
- 52 Chen Y, Gao R, Ji S, Li H, Tang K, Jiang P, Hu H, Zhang Z, Hao H, Qu Q, Liang X, Chen W, Dong J, Wang D, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3212–3221
- 53 Li X, Rong H, Zhang J, Wang D, Li Y. *Nano Res*, 2020, 13: 1842–1855
- 54 Zhang Z, Zhao X, Xi S, Zhang L, Chen Z, Zeng Z, Huang M, Yang H, Liu B, Pennycook SJ, Chen P. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002896
- 55 Qi W, Huang W, Niu J, Zhang B, Zhang Z, Li W. *Appl Surf Sci*, 2021, 540: 148325
- 56 Wang S, Chen S, Ma L, Zapfen JA. *Mater Today Energy*, 2021, 20: 100659
- 57 Xiao M, Chen Y, Zhu J, Zhang H, Zhao X, Gao L, Wang X, Zhao J, Ge J, Jiang Z, Chen S, Liu C, Xing W. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17763–17770
- 58 Chen L, Zhang Y, Dong L, Yang W, Liu X, Long L, Liu C, Dong S, Jia J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 4369–4375
- 59 Duan X, Ren S, Pan N, Zhang M, Zheng H. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 9355–9363
- 60 Banham D, Ye S, Pei K, Ozaki J, Kishimoto T, Imashiro Y. *J Power Sources*, 2015, 285: 334–348
- 61 Wu Y, Wu X, Tu T, Zhang P, Li J, Zhou Y, Huang L, Sun S. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 278: 119259
- 62 Li C, Zhou E, Yu Z, Liu H, Xiong M. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118771
- 63 Yin SH, Yang J, Han Y, Li G, Wan LY, Chen YH, Chen C, Qu XM, Jiang YX, Sun SG. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 21976–21979
- 64 Liu P, Hu Y, Liu X, Wang T, Xi P, Xi S, Gao D, Wang J. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 12851–12858

65 Brezny AC, Johnson SI, Raugei S, Mayer JM. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4108–4113

66 Zhao X, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 9423–9428

Recent progress in Co-N-C single-atom catalysts for the electrochemical oxygen reduction reaction

Weibo Wang[†], Chen Liang[†], Xu Han, Tianyu Zhang^{*}, Aijuan Han, Junfeng Liu^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding authors (email: mzty@sina.cn; ljj@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Cobalt-based single-atom catalyst supported on porous nitrogen-doped carbon (Co-N-C) has received extensive attention due to the excellent catalytic performance in the electrochemical oxygen reduction reaction (ORR). Co-N-C can catalyze ORR *via* different electron transfer pathways to generate water (H₂O) or hydrogen peroxide (H₂O₂), respectively. Therefore, the rational design of the active sites and the optimization of the catalytic conditions are the key factors in the development of metal-air batteries, fuel cells and chemical industry. However, the key factors determining the selectivity of the ORR are still undefined. This review reports the recent progress on Co-N-C single-atom catalysts for the electrochemical ORR. The microenvironment of the single-atom sites and the test conditions for oxygen reduction reaction are summarized, with attention on the oxygen adsorption energy and reaction intermediate binding energy. Last, by highlighting the key factors for the selectivity determination, this work is expected to shed some light on the further development of Co-N-C for ORR.

Keywords: Co-N-C, single-atom catalyst, oxygen reduction reaction, selectivity, hydrogen peroxide

doi: [10.1360/SSC-2021-0166](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0166)