单位点催化剂在电催化CO₂还原中的研究与进展

赵叙言, 王潇乾, 吴宇恩*

中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: yuenwu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-12; 接受日期: 2018-05-03; 网络版发表日期: 2018-08-09

国家重点研发项目(编号: 0208300, 0700100)和国家自然科学基金(编号: 21522107, 21671180, 21521091, U1463202)资助项目

摘要 大气中二氧化碳(CO₂)浓度逐年升高, 使温室效应和其他环境问题愈加严重. 近年来, CO₂的电催化还原已经得到了广泛研究, 如何提高电催化还原CO₂的催化剂的反应活性和选择性已是其中的主要挑战之一. 本综述介绍了以单位点为催化中心的卟啉、类卟啉、单原子催化剂在提高催化性能中的成果, 并对单位点类催化剂的催化机理和提高催化性能的原因进行了总结.

关键词 单位点, 卟啉类催化剂, 类卟啉类催化剂, 单原子催化剂

1 引言

自工业革命以来, 煤和石油一直是人类活动的主要能源. 由于这些能源的大量利用, 大气和海洋中的CO₂浓度急剧增加. 大气中CO₂浓度从18世纪初的约280 ppm急剧增加到了现在的385 ppm, 预计到2100年将会达到600 ppm^[1]. CO₂浓度的升高, 导致温室效应加剧^[2], 同时也引起了土地沙漠化等严重的环境问题. 截至目前, 人们已经开发研究了光化学^[3]、矿化和电化学等方式(图1)^[4]将CO₂转化成其他含碳化合物. 其中, 电化学环境相容性高^[5], 能与太阳能、风能等其他可再生能源良好结合, 具有很高的应用可能性. 利用空气中大量的CO₂进行电催化还原, 不仅可以减少温室效应, 还可以将不稳定的能量转化为稳定的化学能, 是较为理想的储能方式.

CO₂电催化还原在近20多年内不断发展, 尤其是

在近5年内得到了迅速提升, 有关电催化还原的论文数量有了迅速的增加(图2)^[6]. 在此期间, CO₂催化剂在种类和性能方面都有了长足的发展.

在诸多催化剂中, 碳基电催化剂是一类很重要的催化剂^[7]. 随着对掺杂石墨烯研究的深入, 逐渐形成了氮掺杂或硼掺杂的一类催化剂或利用石墨烯作为载体, 通过负载金属纳米颗粒形成的催化剂. 而同为碳构成的碳纳米管, 不仅自身拥有一定的催化能力, 也可以通过掺杂, 进行催化性能的改良. 而另一种卟啉材料则是通过与金属原子配位形成的, 这种材料在很早就被合成和应用^[8], 同时也有着较高的活性.

然而, CO₂具有线性和中心对称的分子结构, 两个等价的C=O键拥有较高的键能, 通常需要很高的能量来促进化学反应的发生. 因此, 如果进行CO₂的电催化还原, 催化剂需要具有非常高的催化活性, 通过活化CO₂分子来降低反应所需要跨过的能垒, 以实现在更

引用格式: Zhao X, Wang X, Wu Y. Research and development of single site catalyst in electrocatalytic reduction of CO₂. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1027–1039, doi: 10.1360/N032018-00043

图1 未来可持续能源: 基于电催化的可持续能源基本格局^[4](网络版彩图)

Figure 1 Sustainable energy future. Schematic of a sustainable energy landscape based on electrocatalysis [4] (color online).

图2 近20年有关电化学还原二氧化碳的出版物和引文的数量^[6](网络版彩图)

Figure 2 Number of publications and citations concerning electrochemical reduction of CO₂ in the last twenty years [6] (color online).

低的过电位下驱动CO₂的还原, 提高能量转换效率. 同时, 电催化CO₂还原的产物也非常复杂, 可以产生一氧化碳、甲酸、甲醇、甲烷甚至含有多个碳原子的多种产物. 另一方面, 在CO₂的还原电位下, 水溶液中也很容易发生H₂析出的反应, 极大地降低了能量转换效率. 因此, 良好的催化剂也需要拥有较高的选择性. 这两个难点对催化剂的设计与合成提出了很大的挑战.

当金属颗粒的尺寸下降到纳米尺度时, 就会出现包括高比表面积、高表面自由能在内的诸多优异的性质, 从而带来较高的催化活性或催化选择性(图3)^[9]. 而以单位点为位点的催化剂——卟啉类催化剂、单原子

催化剂, 在理论上有着最高的反应活性, 但同时也需要具有更好的可控性, 以便于调整其催化性能.

选择性作为合成催化剂的另一个重点, 对于大多数催化剂, 由于具有催化功能部分的原子数量相对较多, 导致了它的分子轨道相对复杂, 不易调控选择性. 而具有单位点的催化剂, 催化中心的原子数量较少, 可以通过控制催化中心的金属原子的分子轨道, 调整催化剂的选择性(图4)^[10], 以达到合成某种固定产物的目的. 单原子催化剂相比于卟啉催化剂, 与金属原子配位的原子可以改变, 让调控其选择性的可能更大, 可使其具备更为优秀的催化性能.

图 3 金属粒子大小对单个金属原子的表面自由能和比活性的变化以及对稳定单个原子的支持作用^[9](网络版彩图)

Figure 3 Metal particle size changes in surface free energy and specific activity of a single metal atom and support for the stabilization of individual atoms ^[9] (color online).

2 单位点催化剂

单位点催化剂仅含有分散在载体上的孤立金属原子, 而金属原子之间没有任何明显的相互作用, 位于载体上的单个原子及其相邻原子或其他功能物质构成活性位点^[11]. 由于单位点催化剂的小尺寸、结构效应和较强的金属-载体的相互作用, 使其具有高催化活性、

稳定性、选择性和100%的原子利用率等优点^[11]. 单位点催化剂主要分为卟啉、类卟啉和单原子催化剂.

2.1 卟啉、类卟啉结构

2.1.1 卟啉材料

卟啉材料的催化中心是通过卟啉环中心的4个氮原子与金属离子配位形成的. 作为一种依然富有活力的材料, 理论计算对卟啉材料的反应机理、反应的自由能、超电势进行了预测, 为卟啉材料的合成提供了良好的参考.

Leung等^[12]通过理论计算预测了卟啉催化剂在水中的催化机理. 他以钴-卟啉催化剂为例, 预测了水溶液中的催化过程如下:

$[\text{CoP-COOH}]^{(n-1)-}$ 再与 H^+ 反应形成 H_2O 、 CO_2 、 $[\text{CoP-CO}]^{n-}$ 后, $[\text{CoP-CO}]^{n-}$ 再逐步形成 CoP , 从而生成 CO .

Bell等^[13]研究了卟啉结构和类卟啉结构材料电催化还原 CO_2 生成不同产物的吉布斯自由能、超电势, 并做出了相应的计算(表1).

图 4 Au_3 、 Au_4 、 Au_5 、 Au_6 、 Au_7 、 Au_{13} 、 Au_{38} 簇的最优化结构(上)、最低占据轨道(LUMO, 中)的计算等值面和最高占据轨道(HOMO, 下)^[10] (网络版彩图)

Figure 4 Optimized structure (top) and calculated isosurfaces of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO, center) and highest occupied molecular orbital (HOMO, bottom) of Au_3 , Au_4 , Au_5 , Au_6 , Au_7 , Au_{13} , and Au_{38} clusters, together with molecular orbital energy levels in blue ^[10] (color online).

表 1 计算出与*H、*COOH、*OCHO结合的吉布斯自由能与生成H₂、CO、HCOOH的过电势^{a)}

Table 1 Calculated energetics for *H (ΔG_{*H}), *COOH (ΔG_{*COOH}), *OCHO (ΔG_{*OCHO}), and the overpotentials required for the formation of H₂ (η^{H_2}), CO (η^{CO}), and HCOOH (η^{HCOOH})^{a)}

催化剂	ΔG_{*H}	η^{H_2}	ΔG_{*COOH}	η^{CO}	ΔG_{*OCHO}	η^{HCOOH}
G-Por-Ni	1.75	1.75	1.85	1.73	1.36	1.17
G-Por-Co	0.18	0.18	0.35	0.23	0.64	0.46
G-Por-Fe	0.19	0.19	0.34	0.22	0.35	0.17
G-Por-Mn	0.39	0.39	0.52	0.4	0.39	0.21
G-Por-Cr	0.14	0.14	0.21	0.09	-0.37	0.55
G-Por-Ni(Py)	1.62	1.62	1.85	1.73	1.28	1.1
G-Por-Co(Py)	0.21	0.21	0.48	0.36	0.49	0.3
G-Por-Fe(Py)	0.4	0.4	0.6	0.48	0.32	0.13
G-Por-Mn(Py)	0.43	0.43	0.63	0.51	0.23	0.05
G-Por-Cr(Py)	0.57	0.57	0.71	0.59	0.09	0.27
G-Por-Ni(IM)	1.57	1.57	1.84	1.72	1.28	1.09
G-Por-Co(IM)	0.22	0.22	0.47	0.35	0.39	0.2
G-Por-Fe(IM)	0.38	0.38	0.53	0.41	0.21	0.02
G-Por-Mn(IM)	0.42	0.42	0.59	0.47	0.16	0.03
G-Por-Cr(IM)	0.53	0.53	0.65	0.53	-0.20	0.38
G-Por-Ni(NHC)	1.1	1.1	1.46	1.34	1.02	0.84
G-Por-Co(NHC)	0.33	0.33	0.53	0.41	-0.01	0.19
G-Por-Fe(NHC)	0.95	0.95	1.06	0.94	0.43	0.24
G-Por-Mn(NHC)	0.52	0.52	0.65	0.53	-0.07	0.26
G-Por-Cr(NHC)	0.94	0.94	1.03	0.91	0.03	0.15
Ac-Ni	1.7	1.7	1.68	1.56	1.56	1.37
Ac-Co	0.36	0.36	0.43	0.31	0.94	0.76
Ac-Fe	0.53	0.53	0.56	0.44	0.38	0.19
Ac-Mn	0.55	0.55	0.59	0.47	0.36	0.18
Atiscr-Cr	0.46	0.46	0.55	0.43	-0.06	0.24
Ac-Th	-0.62	0.62	-0.93	1.05	-2.18	2.36
Ac-Pa	-0.61	0.61	-0.89	1.01	-2.17	2.36
Ac-U	-0.24	0.24	-0.68	0.8	-1.89	2.07
Ac-Cm	-0.32	0.32	-0.55	0.67	-1.84	2.02
Ac-Ce	0.27	0.27	-0.22	0.34	-1.48	1.66
Ac-Pr	0.38	0.38	-0.10	0.22	-1.36	1.54

a) 能量单位为eV, 过电势单位为V

从表1中可以看出, 对于所有的过渡金属, $\Delta G_{*COOH} > \Delta G_{*H}$ 和相应的 $\eta^H < \eta^{CO}$, 说明对于过渡金属的卟啉类催化剂, 析氢反应更容易发生. 然而, 卟啉的配位方式, 相比于结合H⁺, 催化位点更容易结合OCHO, 并形成甲酸, 有效地增强了CO₂还原, 并抑制了H₂的生成.

Koper课题组^[14]对钴卟啉催化剂进行了详细的

研究.

首先, 他们对不同pH下钴卟啉催化剂的催化性能进行了测量(图5). 通过实验发现, 改变pH后, 催化性能与产物的选择性上会产生明显的不同.

在pH=1的情况下, H₂、CH₄伴随着还原电流产生, 几乎不产生CO. 然而, 随着pH逐渐增加到3时, CO的生

图 5 (a~c) pH=1、2、3 的情况下通过循环伏安法(cyclic voltammetry)所得到的测量曲线, (d~f)、(g~i)、(j~l)分别为H₂、CH₄、CO在pH=1、2、3下, 通过在线电化学质谱所得到不同电压下这三种产物的信号曲线, 其中蓝线是负向扫描^[14](网络版彩图)

Figure 5 Voltammetry and volatile product identification by online electrochemical mass spectrometry. (a~c) are measured curves obtained by cyclic voltammetry at pH=1, pH=2, and pH=3, and (d~f), (g~i), and (j~l) are H₂, CH₄ and CO at pH=1, pH=2, pH=3 (Blue lines are negative-going (forward) scans; magenta lines are positive-going (return) scans) [14] (color online).

成量逐渐增加, 并且在pH=3时, 在较低电压下, 还原产物主要为CH₄、CO。在更低的电压下, H₂的产生是由于溶液中H⁺的浓度较高, H⁺被还原形成H₂。

同时, pH也影响着法拉第效率(Faradaic efficiency)。结合图6与CO、CH₄在不同pH下的CV曲线, 在pH=1的条件下, 电压为-1.2 V vs. RHE时产生的CH₄高于CO, 但产生CH₄的法拉第效率仅为0.5%; 而在pH=3的情况下, 产生的CO远多于CH₄, 并且在电压为-0.6 V vs. RHE时, 产生CO的法拉第效率可以达到60%, 表现出了良好的选择性, 并很好地说明了在不同pH条件下, 钴卟啉催化剂的选择性会受到很大的影响。同时, 在加压条件下, 可以提高产生CO的法拉第效率, 为提高催化性能提供了另一种选择。

可以发现, 钴卟啉催化剂对于电催化还原CO₂具

有很好的选择性, 而有着不同催化中心的卟啉催化剂有着不同的选择性。

Wang课题组^[15]合成了铜卟啉催化剂(图7), 虽然在较低电压下, 只将CO₂还原为CO, 而在电压达到-0.976 V vs. RHE时, 在产生CO的同时, 产生了C₂H₄、CH₄。并且在-1.0 V vs. RHE的电压下, 铜卟啉催化剂显示出了较高的活性和较高的法拉第效率, 而产生C₂H₄、CH₄的法拉第效率都高于CO (图8)。如果能对卟啉催化剂的反应条件、催化中心再进行调控、改良, 在保证法拉第效率的情况下, 让电催化还原CO₂得到不同的还原产物。

2.1.2 类卟啉材料

卟啉材料作为一种高性能的材料, 主要通过中心

图6 二氧化碳还原成CO和甲烷的法拉第效率。黄线: pH=1, P_{CO_2} =1 atm; 蓝线: pH=1, P_{CO_2} =10 atm; 红线: pH=3, P_{CO_2} =1 atm; 黑线: pH=3, P_{CO_2} =10 atm^[14] (网络版彩图)

Figure 6 FE of carbon dioxide reduction to CO and methane. Yellow lines: pH=1, P_{CO_2} =1 atm; Blue lines: pH=1, P_{CO_2} =10 atm; Red lines: pH=3, P_{CO_2} =1 atm; Black lines: pH=3, P_{CO_2} =10 atm^[14] (color online).

图7 铜-卟啉分子催化剂的合成路线^[15] (网络版彩图)

Figure 7 Synthetic routes for copper-porphyrin molecular catalysts^[15] (color online).

的4个氮原子的配位, 形成高活性的催化中心. 而类卟啉材料, 与卟啉结构具有相同的催化中心, 只是催化中心所处的化学环境有区别.

将卟啉环嵌入石墨烯中可以形成一种类卟啉材料 (图9)^[15]. 图9(a)为卟啉状官能化石墨烯的原子结构中

心金属原子与4个氮原子配位, 形成嵌入石墨烯基体中的卟啉环. 由于石墨烯的通用性与廉价, 将石墨烯掺杂卟啉环, 是合成催化剂很好的选择. 从图9(b)中可以发现, 这样的卟啉环结构对Pt的催化活性有着非常巨大的影响. 而不同过渡金属原子作为催化中心的材料, 可以得到不同的CO₂电催化产物 (图10)^[16].

掺杂石墨烯的类卟啉材料, 同样可以形成多种不同催化中心的材料, 利用不同的选择性得到不同的还原产物.

Yang、Yaghi、Chang等^[17]通过TAP和BPDA/BDA合成了Co单位点的COF-366和Cu、Co单位点的COF-367的两个类卟啉材料 (图11). 通过测量COF-366以及掺杂不同比例的Cu、Co合成的COF-367对CO₂的电催化还原效果, 发现在Co含量为1%时, COF-367-Co有着最高的TOF值, 虽然它的法拉第效率相比于Co含量为10%时的70%, 减少到40%, 但在长时间的电催化过程中, TON (turnover number)达到约296000 (图12), 表明这是迄今为止最有效的二氧化碳还原剂之一. 这样的测量结果, 也显示出了单位点材料所具有的高活性的特点. 同时, 这种通过掺杂两种金属原子改变类卟啉材料的催化性能的方法, 为类卟啉材料的性能改良提供了新的方式.

2.2 单原子结构

卟啉材料、类卟啉材料是具有一定规则的、周期性的结构, 如单晶结构、局域结构或COF结构等, 并利用中心的4个氮原子与金属原子形成配位中心, 而单原子材料不受这样的结构限制, 与这两种材料最大的区别在于中心的金属原子配位的4个原子, 可以不全为氮原子.

Jung等^[18]曾通过理论计算预测了负载在石墨烯中的单原子催化剂的CO₂电催化性能.

首先, Jung等比较了*COOH、*OCHO和*H初始质子化步骤的自由能变化(ΔG) (图13). 由于自由能较低的反应更容易发生, 发现形成*COOH、*OCHO比形成*H更有利, 说明了使用单原子催化剂优先发生CO₂还原反应而不是生成H₂. 紧接着研究了不同过渡金属原子与*CHO、*CO结合能的对比 (图14), 说明结合能影响了反应的选择性.

单原子催化剂在实验中, 也确实展现了单位点催化剂所具有的高活性、高选择性的优势.

图 8 在 -0.976 V vs. RHE 下进行电解, 气相中 CO_2 还原产物的分布. (a) 法拉第效率; (b) 气相产品的部分电流密度^[15](网络版彩图)

Figure 8 Distribution of CO_2 reduction products in the gas phase as the electrolysis proceeds at -0.976 V vs. RHE . (a) Faradaic efficiencies and (b) partial current densities for the gas-phase products ^[15] (color online).

图 9 (a) 卟啉状官能化石墨烯的原子结构; (b) 投影到位于卟啉环中心的Pt原子的d轨道上总的态密度(density of states)与Pt (111)表面中的Pt表面原子的比较^[16](网络版彩图)

Figure 9 (a) Atomic structure of porphyrin-like functionalized graphene. The central metal atom is coordinated to four nitrogen atoms, forming the porphyrin ring that is embedded in a graphene matrix. (b) Comparison of density of states projected onto the d orbitals of the Pt atom located at the center of the porphyrin ring and the Pt surface atom in Pt (111) surface ^[16] (color online).

图 10 在一系列d金属上进行电化学 CO_2 还原的反应路径. “All”和“Rest”代表所有d金属和剩余的d金属(网络版彩图)

Figure 10 Reaction paths for electrochemical CO_2 reduction on a range of d metals. “All” and “Rest” labels stand for all and remaining metals (color online).

Wu课题组^[19]利用MOF (metal-organic framework) 为前驱体合成了Ni单原子的催化剂(图15), 并将单原子催化剂用于 CO_2 的电催化还原中. 之所以选用MOF结构作为单原子的载体, 是因为MOF具有重复性的规则结构使得形成的位点均一, 并且可以较为容易地对金属原子的负载量进行调控, 易于探明催化中心的结构, 更好地找到构效关系. 此工作中, Ni单原子均匀分

布在MOF中, 与C、N原子进行配位. 通过EXAFS的测量结果(图16)表明, 每一个Ni的单位点是由Ni原子与3个N原子和1个C原子配位构成.

在电催化还原 CO_2 中, 相比于Ni的纳米颗粒(图17), Ni单原子催化剂显示出了更高的催化活性和选择性. 首先, Ni单原子催化剂只需要更小的起始电压(-0.57 V), 表现出了单位点催化剂活性高的特点. 其

图 11 金属卟啉衍生的二维共价有机骨架的设计和合成^[17](网络版彩图)

Figure 11 Design and synthesis of metalloporphyrin-derived 2D covalent organic frameworks [17] (color online).

图 12 (a) -0.67 V vs. RHE下, COF-367-Co(1%) (红色实心三角形), COF-367-Co(10%) (蓝色实心圆形), COF-367-Co (橙色实心方形)和COF-367-Cu (紫色实心倒三角形; TON相对于铜卟啉的量) 4种催化剂在每个时间点进行两组电催化还原CO₂, 显示的测量结果平均值的线. (b) 在 -0.67 V vs. RHE下, COF-367-Co(1%)的长时间电催化CO₂情况^[17](网络版彩图)

Figure 12 (a) Bulk electrolyses of bimetallic COFs at -0.67 V (vs. RHE), showing TON of carbon monoxide production by COF-367-Co(1%) (red solid triangles), COF-367-Co(10%) (blue solid circles), COF-367-Co (orange solid squares), or COF-367-Cu (purple solid inverted triangle, TON with respect to the amount of copper porphyrin). Two separate experimental runs were conducted for each time point, with the line showing the average of the measurements. (b) Long-term bulk electrolysis of COF-367-Co (1%) at -0.67 V (vs. RHE) [17] (color online).

次, Ni NPs的法拉第效率低于27%, 而Ni单原子催化剂的法拉第效率可以达到71.9%, 并且TOF (5273 h^{-1})更是Ni NPs的30倍. 在高效催化CO₂还原的同时, 长时间工作情况下, 也能够维持稳定的催化性能. 由此可见, 相比于传统的纳米颗粒, 单原子催化剂的活性、选择性都有显著的提升. 这种优异的性能可能得益于表面

活性位点数量增加、单个Ni位点的CO吸附能较低以及电子电导率提高, 并且Ni SAs/NC比Ni NPs/NC具有更低的界面电荷转移电阻(interfacial charge-transfer resistance), 可以确保电子更快地从电极转移至CO₂, 并更容易形成CO₂^{•-}中间体.

该课题组还讨论了在CO₂电催化还原中, 单原子

图 13 在单原子催化(single-atom catalyst, SAC)上的 CO_2 还原反应(CRR)和 H_2 析出反应(HER)中的第一质子化步骤的自由能变化。低于校验线的催化剂是具有CRR选择性的^[18](网络版彩图)

Figure 13 A free energy change of the first protonation step in the CO_2 reduction reaction (CRR) and H_2 evolution reaction (HER) on the various SACs. Catalysts below the dotted parity line are CRR selective ^[18] (color online).

图 14 过渡金属(211)表面(黑色)与SAC(蓝色)之间的 $E_B[*\text{CO}]$ 和 $E_B[*\text{CHO}]$ 之间的相关性^[18](网络版彩图)

Figure 14 Correlation between $E_B[*\text{CO}]$ and $E_B[*\text{CHO}]$ for transition metal (211) surfaces (black) vs. SACs (blue). The conventional scaling relation for M(211) is broken in the case of SACs. We note that Au@dv-Gr is not shown since it does not bind $*\text{CO}$ ^[18] (color online).

活性中心配位环境对催化活性的影响。他们同样利用了MOF为前驱体合成了N配位的Co单原子催化剂(图18)^[20]。在合成过程中,不同的热解温度下Co原子会具备不同的配位数(图19),而不同的N原子配位数,导致

图 15 Ni单原子催化剂的形成过程与结构^[19](网络版彩图)

Figure 15 Scheme of the formation of Ni SAs/N-C ^[19] (color online).

图 16 (a) Ni SAs/N-C, Ni NPs/N-C和热解ZIF-8的XRD图谱; (b) EXAFS谱图; (c) Ni K边XANES谱图; (d) Ni SAs/N-C的相应的EXAFS拟合曲线^[19](网络版彩图)

Figure 16 (a) XRD patterns of Ni SAs/N-C, Ni NPs/N-C, and pyrolyzed ZIF-8. (b) k^3 -weighted $\chi(k)$ function of the EXAFS spectra and (c) Ni K-edge XANES spectra. (d) Corresponding EXAFS fitting curves for Ni SAs/N-C. Inset is the proposed Ni-N₃ architectures ^[19] (color online).

Co原子有不同的电子态, 导致催化性能的改变。

从同步辐射的数据表征中可以看出Co单原子材料与Co NPs明显不同, 同时, 不同配位数的Co单原子材料之间也呈现出差别。

在电催化测量过程中, 不同材料的差异更是凸显出来(图20)。二配位的Co单原子材料(Co-N_2)催化 CO_2 还原为CO的性能, 无论是在法拉第效率还是起始电压都远优于其他3种。在较低电压下, Co-N_2 催化剂产生CO的法拉第效率达到94%, 说明对于产生CO有着极高的选择性。在 -0.63 V vs. RHE时, TOF数值达到 18200 h^{-1} , 创造了当时的TOF的记录。在此施加电位

图 17 (a) 在 0.5 M KHCO₃ 电解质中, 扫描速率为 10 mV s⁻¹ 时 N₂ 饱和(虚线)或 CO₂ 饱和(实线)的 LSV 曲线. (b) 在不同的施加电压下, Ni SAs/N-C 和 Ni NPs/N-C 产生 CO 的法拉第效率. (c) Ni SAs/N-C 和 Ni NPs/N-C 的 TOF. (d) 60 h 期间在 -1.0 V vs. RHE 下, Ni SAs/N-C 的稳定性^[19](网络版彩图)

Figure 17 (a) LSV curves in the N₂-saturated (dotted line) or CO₂ saturated (solid line) 0.5 M KHCO₃ electrolyte at a scan rate of 10 mV s⁻¹. (b) FEs of CO and (c) partial CO current density (based on geometric surface area) plots and TOFs of Ni SAs/N-C and Ni NPs/N-C at different applied potentials. (d) Stability of Ni SAs/N-C at a potential of -1.0 V vs. RHE for Ni SAs/N-C during 60 h^[19] (color online).

图 18 Co-N₄和Co-N₂的形成过程示意图^[20](网络版彩图)

Figure 18 Schematic formation process of Co-N₄ and Co-N₂^[20] (color online).

下, Co-N₂ 电流密度保持很稳定的状态, 并在 60 h 的连续工作中, 保持了 90% 以上的法拉第效率. 这种性能大幅提升的原因可能是 Co-N₂ 相比于 Co-N₄ 催化剂, 更大程度地降低了 CO₂ 形成 CO₂⁻ 中间体所需要的反应活化能, 增强了二氧化碳电还原的活性. 以上均说明了, Co-N₂ 单原子催化剂具有高活性和选择性. 同时, 不同的氮配位数对单原子材料的催化性能的影响巨大, 也说明

图 19 (a) Co-N₂、Co-N₃ 和 Co-N₄、Co NPs 和纯碳纸的作为背景的 LSV. (b) 在不同的施加电势下产生 CO 法拉第效率. (c) 不同催化剂产生 CO 相应的 TOF. (d) 在 -0.63 V vs. RHE 下, 60 h 的催化稳定性测试^[20](网络版彩图)

Figure 19 (a) LSV of Co-N₂, Co-N₃, Co-N₄, Co NPs and pure carbon paper as background. (b) CO Faradaic efficiencies at different applied potentials and (c) corresponding CO TOF for different catalysts. (d) Catalytic stability test at -0.63 V for 60 h. The error bars in (b) and (c) represent the standard deviations of five independent measurements^[20] (color online).

图 20 (a) Co-N₂、Co-N₃ 和 Co-N₄、Co NPs 的 XRD 的谱图以及 Co NPs 晶体的 XRD 谱图. (b) EXAFS 光谱证实了 Co-N₂、Co-N₃ 和 Co-N₄ 中 Co 原子的原子分散性, 也提示了 Co-N₂ 中 N 的配位数最低. (c) 全部 4 个样本的 XANES. (d) 全部 4 个样本的 XPS^[20] (网络版彩图)

Figure 20 (a) XRD patterns imply poor crystallinity of Co-N₂, Co-N₃ and Co-N₄ while crystal feature of Co NPs. (b) EXAFS spectra confirm the atomic dispersion of Co atoms in Co-N₂, Co-N₃ and Co-N₄, and also suggest the lowest N coordination number in Co-N₂. (c) XANES and (d) XPS of all four samples^[20] (color online).

图 21 拓扑化学变换的示意图(Ni原子, 绿色; N原子, 蓝色; C原子, 灰色; O原子, 红色)^[21] (网络版彩图)

Figure 21 Schematic illustration of the topo-chemical transformation strategy (Ni atoms, green; N atoms, blue; C atoms, gray; O atoms, red)^[21] (color online).

了可以通过改变构效关系来调控催化剂的活性和选择性.

除了MOF方法, 单原子的催化材料也可以用其他方法合成. Xie、Wu课题组^[21]通过拓扑化学转换(topo-chemical transformation) (图21)合成了Ni的四配位单位点结构. 该方法将Ni-N₄结构最大程度地保存, 并且避免了Ni原子聚集成为颗粒, 为催化反应提供了丰富的活性位点.

在-0.5 V vs. RHE电压下, 该材料的法拉第效率超过90%, 在-0.7 V vs. RHE电压下, 产生CO的法拉第效率达到99%, 并且通过计算, Ni-N₄-C具有在4种材料中最小的塔菲尔斜率(Tafel slope), 仅为103 mV dec⁻¹ (图22), 显示出高效、高选择性的良好性质. 通过热化学密度泛函理论与实验分析发现(图23), Ni-N₄-C结构可以降低能垒并加速电荷的转移, 从而最终提高了CO₂转化为CO的活性和选择性.

3 结论与展望

本文对单位点类的催化剂进行了探讨, 首先对卟啉类催化剂理论上的结构与性能进行了讨论, 之后列举了卟啉和类卟啉材料在实际中的应用, 这类材料在电还原CO₂中, 展现了优秀的催化活性和选择性. 随后, 对单原子类材料进行了讨论, 阐明了卟啉类材料与单原子材料的异同点. 通过与纳米颗粒的催化性能的对比, 展示了单原子类材料更好的催化性能, 并讨论了氮配位数不同时对单原子材料的影响. 最后, 概述了其他方法合成的单原子材料的例子.

图 22 (a) 线性扫描伏安曲线; (b) 产生CO的法拉第效率; (c) 产生CO的Tafel图; (d) 样品的Nyquist图^[21] (网络版彩图)

Figure 22 (a) Linear sweep voltammetric curves. (b) Faradaic efficiencies for CO. (c) Tafel plots for producing CO. (d) Nyquist plots of the samples^[21] (color online).

图 23 (a) 自由能计算图; (b) 还原CO₂和产生H₂两者之间的电势差^[21] (网络版彩图)

Figure 23 (a) Calculated free energy diagram. (b) Difference in limiting potentials for CO₂ reduction and H₂ evolution^[21] (color online).

随着纳米材料的不断发展, 催化剂的选择性、活性都有着不断的提高. 单位点材料在电催化还原CO₂中展现出了优良的性能, 为电催化还原CO₂提供了新的路径. 而如何继续提升催化剂的性能, 将是未来巨大的挑战. 同时, 若能将优良的催化材料应用到工业中去, 也将为储能提供良好的途径并有效地减少温室效应. 随着对单位点材料的不断深入研究, 相信单位点材料能够在催化领域中走向高峰.

参考文献

- McGlade C, Ekins P. *Nature*, 2015, 517: 187–190

- 2 Zhu G, Li Y, Zhu H, Su H, Chan SH, Sun Q. *Nano Res*, 2017, 10: 1641–1650
- 3 Liu R, Stephani C, Tan KL, Wang D. *Sci China Mater*, 2015, 58: 515–520
- 4 Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 5 Kondratenko EV, Mul G, Baltrusaitis J, Larrazábal GO, Pérez-Ramírez J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3112
- 6 Zhang L, Zhao ZJ, Gong J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11326–11353
- 7 Vasileff A, Zheng Y, Qiao SZ. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700759
- 8 Hawecker J, Lehn JM, Ziessel R. *J Chem Soc Chem Commun*, 1984, 328–330
- 9 Yang XF, Wang A, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1740–1748
- 10 Boronat M, Leyva-Pérez A, Corma A. *Acc Chem Res*, 2013, 47: 834–844
- 11 Zhu C, Fu S, Shi Q, Du D, Lin Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13944–13960
- 12 Nielsen IMB, Leung K. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 10166–10173
- 13 Cheng MJ, Kwon Y, Head-Gordon M, Bell AT. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 21345–21352
- 14 Shen J, Kortlever R, Kas R, Birdja YY, Diaz-Morales O, Kwon Y, Ledezma-Yanez I, Schouten KJP, Mul G, Koper MTM. *Nat Commun*, 2015, 6: 8177
- 15 Weng Z, Jiang J, Wu Y, Wu Z, Guo X, Materna KL, Liu W, Batista VS, Brudvig GW, Wang H. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8076–8079
- 16 Tripkovic V, Vanin M, Karamad M, Björketun ME, Jacobsen KW, Thygesen KS, Rossmeisl J. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9187–9195
- 17 Lin S, Diercks CS, Zhang YB, Kornienko N, Nichols EM, Zhao Y, Paris AR, Kim D, Yang P, Yaghi OM, Chang CJ. *Science*, 2015, 349: 1208–1213
- 18 Back S, Lim J, Kim NY, Kim YH, Jung Y. *Chem Sci*, 2017, 8: 1090–1096
- 19 Zhao C, Dai X, Yao T, Chen W, Wang X, Wang J, Yang J, Wei S, Wu Y, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8078–8081
- 20 Wang X, Chen Z, Zhao X, Yao T, Chen W, You R, Zhao C, Wu G, Wang J, Huang W, Yang J, Hong X, Wei S, Wu Y, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1944–1948
- 21 Li X, Bi W, Chen M, Sun Y, Ju H, Yan W, Zhu J, Wu X, Chu W, Wu C, Xie Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14889–14892

Research and development of single site catalyst in electrocatalytic reduction of CO₂

Xuyan Zhao, Xiaoqian Wang, Yuen Wu*

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China (USTC), Hefei 230026, China

**Corresponding author (email: yuenwu@ustc.edu.cn)*

Abstract: As the concentration of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere rises year by year, the greenhouse effect and other environmental problems have intensified. As one of the most promising strategies to storage renewable energy as well as curb the anthropogenic CO₂ emissions, the electrocatalytic reduction of CO₂ has aroused intensive attention in recent years. Despite tremendous effort devoted by scientists, the unsatisfactory activity and selectivity of the electrocatalytic reduction of CO₂ is still one of the major obstacles delaying its large-scale adoption. In this review, We focus on recent developments of electrocatalytic reduction of CO₂ catalyzed by single site catalysts including porphyrin and single-atom-based catalysts. We also demonstrate the catalytic mechanisms on single site catalysts and in-depth understanding of their outstanding catalytic performance.

Keywords: single site, porphyrin catalysts, porphyrin-like catalysts, single-atom catalysts

doi: [10.1360/N032018-00043](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00043)