

# MOF基单原子催化剂在水分解制氢领域的研究进展

何雨桐<sup>1</sup>, 李涵希<sup>2</sup>, 范晓燕<sup>3</sup>, 于美慧<sup>2</sup>, 张冀杰<sup>2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350;  
3. 中国航天科工集团六院情报信息研究中心, 呼和浩特 010010)

**摘要** 光催化水分解制氢和电催化水分解制氢是未来绿氢经济的关键技术, 但低成本、高效且稳定的催化剂的开发仍是亟待解决的核心问题. 单原子催化剂凭借独特的电子结构和极致的原子利用率, 在催化领域展现出了巨大应用潜力. 金属有机框架材料(MOFs)具备超高比表面积、可调变的孔隙结构及丰富的活性位点等特点, 是理想的单原子(SACs)锚定载体; 而其独特的热解特性, 又可作为SACs构筑前驱体. MOFs与单原子的复合体系(MOF-SACs)充分利用两者的协同效应, 能够显著提升催化制氢活性. 本文综合评述了近年来此类复合催化剂在光催化/电催化水分解领域的应用和研究进展, 总结了复合材料提升催化活性的策略和方法, 并对MOF-SACs催化剂的未来发展方向和研究热点进行了展望.

**关键词** 金属有机框架材料; 单原子; 光催化; 电催化; 水分解制氢

中图分类号 O644; O646; O611 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250333

## Research Progress of MOF-SACs in Water Splitting for Hydrogen Evolution Reaction

HE Yutong<sup>1</sup>, LI Hanxi<sup>2</sup>, FAN Xiaoyan<sup>3</sup>, YU Meihui<sup>2\*</sup>, ZHANG Jijie<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. School of Material Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;  
3. Intelligence and Information Research Center of the Sixth Academy,  
China Aerospace Science and Industry Corporation, Hohhot 010010, China)

**Abstract** The hydrogen evolution reaction (HER) from photocatalytic and electrocatalytic water splitting is a pivotal technology of future green hydrogen economy, but the synthesis of low cost, high efficiency catalysts with high stability remains a critical scientific challenge to be addressed for both. Single-atom catalysts (SACs) are regarded as one of the most promising catalysts due to their unique electronic structure and maximum atomic utilization. The metal-organic framework materials (MOFs) are ideal single atoms carriers due to ultra-high specific surface area, tunable porous nanostructure, and abundant active sites, serving as SACs synthesis precursors owing to their unique pyrolysis characteristics. The composite system of MOFs and single atom catalysts (MOF-SACs) can take full advantage of the synergistic effect, thus improving the hydrogen evolution catalytic activity significantly. In this review, the recent applications and research progress of MOF-SACs in photocatalytic and electrocatalytic water splitting for hydrogen production progress are introduced, while the strategies for enhancing the catalytic activity are summarized. Moreover, the future research hotspots and trends are outlined, which can provide novel design models for HER catalysts.

收稿日期: 2025-11-04. 网络首发日期: 2025-12-24.

联系人简介: 于美慧, 女, 博士, 副教授, 主要从事功能金属有机框架材料设计构筑方面的研究. E-mail: mh@nankai.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22478201)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22478201).

**Keywords** Metal-organic frameworks (MOFs); Single-atom; Photocatalysis; Electrocatalysis; Hydrogen evolution reaction by hydrolysis

近年来, 面对过度使用化石燃料造成的能源危机和环境污染, 能源体系的绿色转型已经成为全球各国推进“碳中和”目标的重要举措. 能源转型的核心在于将能源供给主体从传统不可再生的化石燃料逐步转变为新型可再生能源. 基于此, 氢能因具有清洁、高效等特点, 成为新型可再生能源产业中的重要分支. 而发展氢能产业的基础在于选择合适的制氢技术路线.

相比于工业副产制氢和化石燃料制氢等技术, 光催化和电催化水分解制氢是两种理想的低成本清洁制氢途径, 不同之处在于, 前者是将太阳能转化为化学能, 后者是将电能转化为化学能. 目前, 常用的水分解光催化剂有金属氧化物、硫化物和有机半导体材料等<sup>[1,2]</sup>, 以半导体催化剂表面的活性中心为反应位点<sup>[3,4]</sup>, 通过光生电子-空穴对的迁移和分离, 进而实现氧化还原反应. 而电催化水分解制氢反应的催化剂以贵金属为主, 还有层状双氢氧化物和MXenes等新型材料<sup>[5,6]</sup>. 其反应位点为电极材料表面的金属活性中心, 通过吸附反应物并稳定反应中间体, 促进电子的转移和氧化还原反应的进行. 这两类催化剂大多以暴露在表面的金属活性中心作为关键的反应位点, 这些金属中心的电子结构和配位环境都将对反应活性起着至关重要的调控作用. 因此, 如何充分暴露催化活性位点、有效提升催化剂活性, 是目前亟待解决的问题.

单原子催化剂(SACs)在催化领域展现出了巨大的发展前景, 能够最大化活性中心的原子利用率, 在氧还原反应(ORR)、析氢反应(HER)和析氧反应(OER)等研究中得到了广泛的应用<sup>[7-9]</sup>. 单原子催化剂的研究难点在于如何进一步增加催化剂负载量、提高材料稳定性和催化活性. 金属单原子由于自身表面热力学较为活泼, 容易发生聚集现象, 形成金属团簇或颗粒, 因此选择合适的负载材料对于单原子催化剂的锚定至关重要. 金属有机框架材料(MOFs)是一种由金属中心和有机配体配位形成的具有周期性网络结构的新型多孔材料, 具有超高比表面积、可调变的孔径和带隙结构、独特的不饱和金属位点等特点. 其种类丰富的有机配体、不饱和金属位点和孔道结构, 是一类理想的单原子负载材料, 在单原子锚定方面具有独特的优势. 在孔道的限域作用下, 单原子可以与有机配体中的C/N/S配位, 还能够与不饱和的金属位点相互作用<sup>[10]</sup>. MOF基单原子催化剂的制备方法有直接合成、后合成修饰和MOFs衍生碳化等多种策略<sup>[11-13]</sup>. MOFs载体、金属前驱体和处理条件的选择, 都会影响稳定单原子催化剂的制备. SACs与MOFs结合, 还可以通过理性设计调变单原子的配位环境和电子结构, 进一步提升其催化活性. 本文介绍了多种MOF基单原子催化剂在光催化和电催化水分解制氢领域的应用, 分析了此类复合催化剂在提高催化活性方面的设计思路, 最后对MOF基单原子催化剂在催化水分解领域的未来研究目标和应用前景进行了展望.

## 1 MOF基单原子催化剂在光催化析氢中的应用

光催化水分解制氢能够将太阳能转化为化学能, 是高效太阳能转化方式之一. 1972年, Fujishima和Honda<sup>[14]</sup>首次提出在紫外光照射下, 在TiO<sub>2</sub>电极表面会发生水的氧化反应生成氧气, 同时在对电极表面生成氢气. 随后Bard<sup>[15]</sup>利用这个概念设计了半导体颗粒和粉末光催化体系. 光催化水分解制氢的过程如下:

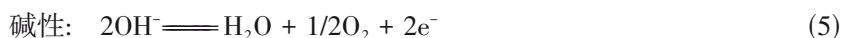
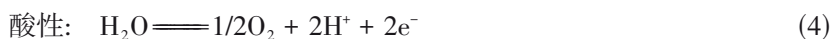


该过程主要由3个步骤组成: (1) 半导体催化剂吸收大于其带隙的光子能量, 光生电子从价带跃迁到导带, 同时在价带产生光生空穴; (2) 光生电子-空穴对的分离; (3) 光生电子和光生空穴由体相迁移到催化剂表面, 分别发生光催化析氢反应和析氧反应. 因此, 光催化产氢的催化剂不仅需要具有合适的带隙, 还要能够确保光生载流子有效分离. 光催化全分解水要求催化剂的导带和价带位置能够同时满足析氢和析氧反应的电位, 在不添加牺牲剂的条件下, 对半导体的材料要求更高, 要求导带底能级比质子还原电位更负, 价带顶能级比水的氧化电位更正. 全解水反应可以拆分为两个半反应, 析氢半反应和析氧半反应<sup>[16]</sup>.

HER:



OER:



HER和OER反应的电位可以根据能斯特方程计算:

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg Q \quad (\text{标准状态下, } T=298 \text{ K}) \quad (6)$$

因此, HER/OER反应的电位随着pH变化, 对半导体带隙的要求也随之变化. 引入电子牺牲剂或空穴牺牲剂以后, 能够加速消耗光生载流子, 减少由于电荷积累导致的复合.

MOFs由金属原子中心和有机配体组成, 在一定条件下, 两者之间存在电荷迁移, 具有半导体特性. MOFs不仅具有高比表面积和多孔结构, 其能带结构还可以精确调控, 从而拓展其吸光范围, 提升太阳能利用率, 是理想的光催化剂材料. Kataoka等<sup>[17]</sup>于2009年首次提出Ru<sub>2</sub>(p-BDC)<sub>2</sub>MOF光催化剂, 但是MOFs的电荷分离能力受限, 光催化活性难以达到预期, 需要与其它无机光电材料复合, 促进光生载流子从体相迁移到表面, 在协同作用下提升光催化水分解效率. MOFs复合光催化剂多以表面负载为主要设计思路, 而将小尺寸的纳米粒子引入MOFs的孔道内部, 可为光生电荷的空间分离提供更多传输路径, 表现出更高的催化活性<sup>[18,19]</sup>.

与无机半导体材料形成异质结相比, 贵金属可以作为光催化反应的助催化剂, 参与调控光催化反应过程中载流子生成、分离和迁移的步骤, 提升催化活性, 也是提升光催化活性的有效手段. 通常用作光催化水分解反应还原助催化剂的贵金属包含Pt, Au, Pd, Ag, Ru等<sup>[20-22]</sup>. 由于贵金属的费米能级较低, 具有更强的质子活化能力和极强的吸电子能力, 可以有效抑制光生载流子复合. 与贵金属颗粒相比, SACs具有更高的原子利用率, 也能够起到调控电荷转移动力学的作用. MOFs多样化的有机配体可以作为单原子的好锚定位点; 其丰富的孔道更可通过限域效应显著降低团聚可能性. 图1为MOFs光催化剂复合单原子的示意图, 其光捕获单元是MOF本身, 而光催化活性位点则主要是负载的单原子. 在光照条件下, 负载单原子的MOF光催化剂吸收光并产生电子-空穴对, 会发生电子激发和电荷分离, 最终导致材料表面吸附的反应物发生氧化还原反应. 相比于团簇、纳米颗粒和块体材料, 单原子具有更高的表面能和反应活性、独特的电子结构和配位环境. 在光催化反应过程中单原子不仅通过改变能带位置促进光生载流子的分离, 同时加速表面还原反应动力学, 提高产氢效率. 对于MOF-SACs复合结构, 其光催化反应初期阶段的电荷分离效率和光吸收能力主要由形貌与带隙宽度所决定. 在光反应中完成光吸收后, 受激发的电子与空穴由于相互吸引可能在表面位点发生复合, 并以光能或热能形式散失能量. 负载SACs的MOF光催化剂, 其性能主要取决于光催化剂各组分(MOFs与SACs)

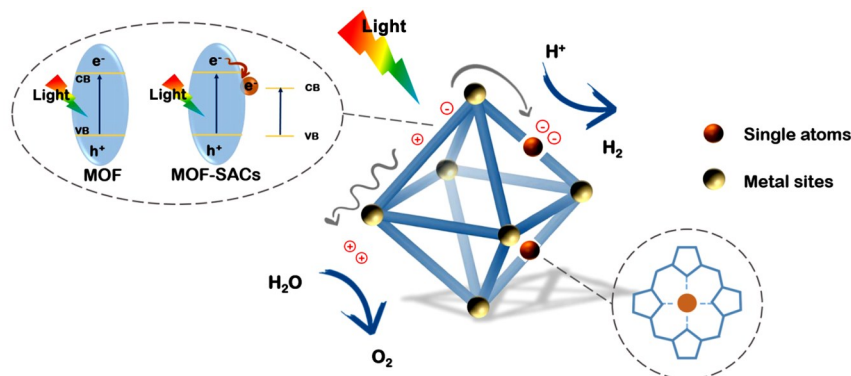


Fig. 1 Photocatalytic water splitting schematic diagram of the composite system of MOF-SACs

之间相互作用的性质与程度,这种相互作用直接影响光催化反应中的电荷转移动力学.要实现高效的光催化过程,需要在MOF基底上构建足够数量的光催化活性位点(即单原子位点).更多的活性位点能够促进更有效的电荷分离,为吸附的反应物分子(如吸附的 $\text{H}_2\text{O}$ )提供良好且选择性强的吸附环境,从而实现高效且高选择性的光催化反应.

### 1.1 MOFs-Pt单原子复合催化剂

Pt功函数大,对氢气的吸附能适中,具有良好的导电性和化学稳定性,作为活性中心被广泛应用于制氢反应中,但其成本问题限制了进一步的工业化应用.与贵金属颗粒或电极涂层相比,Pt SACs具有更高的经济性及原子利用率,在水分解制氢领域具有很大的发展潜力.相应的,MOFs锚定的Pt SACs半导体催化剂也在光催化水分解制氢领域被广泛研究.Wang等<sup>[23]</sup>在2018年首次报道MOFs和单原子复合材料用于光催化水分解制氢反应,其反应过程如图2(A)所示.Al-TCPP锚定的Pt单原子复合材料展现了超高的光催化活性,转换频率(TOF)达 $35\text{ h}^{-1}$ ,为Al-TCPP复合Pt纳米颗粒(约3 nm)催化剂的30倍.首先,他们通过球差校正高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)观察到了Al-TCPP上均匀分布的单原子[0.1~0.2 nm左右,图2(B)].随后,为了探究单原子的配位情况,利用X射线吸收精细结构谱(XAFS)对金属原子与非金属元素的详细配位形式进行解析[图2(C)].XAFS谱图显示没有Pt-Cl和Pt-Pt键的存在,仅观察到明显的Pt-N峰,进一步证实了Pt单原子是由氮原子配位锚定的.结合超快瞬态吸收光谱和密度泛函理论(DFT)计算[图2(D)]发现,Pt单原子的引入能够提供高效的电子转移通道,增加氢气的结合能,从而显著提升光催化活性.除了Al基MOFs,Zr基MOFs、Ti基MOFs和Pd基MOF锚定的Pt单原子(MOF-808-EDTA, Ti-MOF, PCN-222, Pd-PCN-222-NH<sub>2</sub>等)光催化制氢催化剂也有报道<sup>[24-27]</sup>.Pt单原子能够提升载流子迁移效率,而且其表面氢气结合自由能更低,更有利于水分子和质子向 $\text{H}_2$ 转变,有效抑制了光生载流子的复合.Zhu等<sup>[28]</sup>采用导电聚合物聚

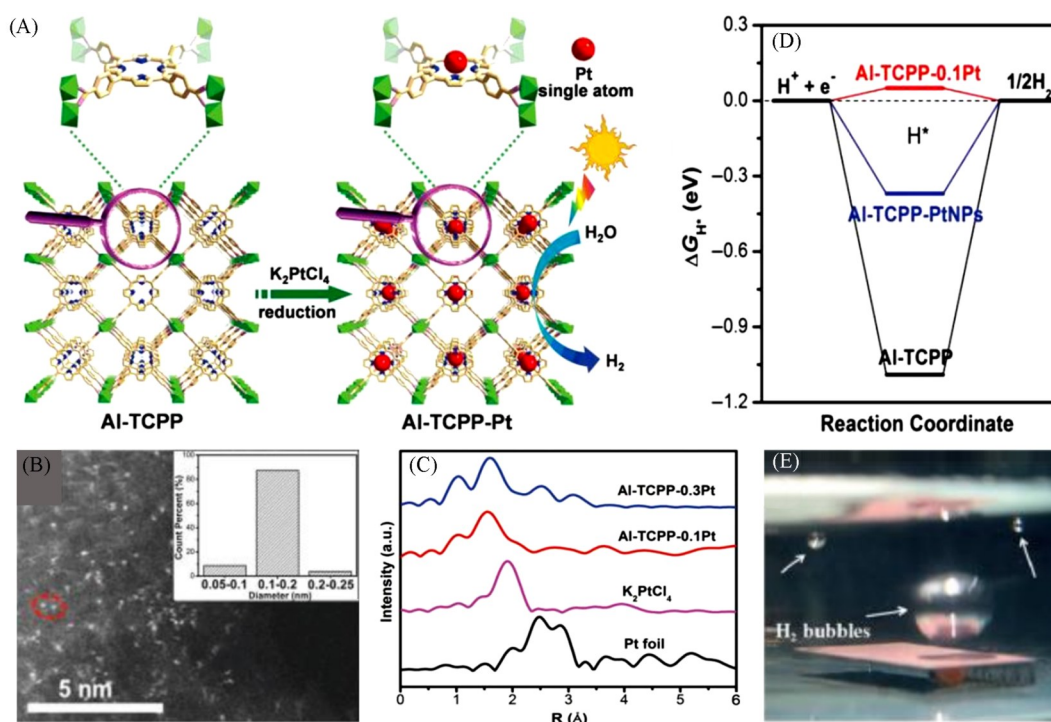


Fig. 2 Schematic illustration showing the synthesis of Al-TCPP-Pt for photocatalytic hydrogen production(A), aberration-corrected HAADF-STEM image of Al-TCPP-0.1Pt(B), Fourier transformed (FT)  $k^3$ -weighted  $\chi(k)$ -function of the XAFS spectra for Al-TCPP-0.3Pt, Al-TCPP-0.1Pt,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  and Pt foil(C), calculated free energy diagram for photocatalytic  $\text{H}_2$  production(D)<sup>[23]</sup>, photograph of the film producing hydrogen gas(E)<sup>[31]</sup>

(A—D) Copyright 2018, John Wiley and Sons; (E) Copyright 2019, John Wiley and Sons.

多巴胺修饰MOF的方法,在温和溶剂热条件下将金属前驱体吸附并还原为单原子,制备了多种复合光催化剂MOF@P-M<sub>1</sub>SACs(M = Pt, Pd, Ru, Ag, Co, Ni, Cu).该方法还可应用于Ti-MOF, NH<sub>2</sub>-UiO-66, MOF-808等多种MOF材料,具有一定普适性.其中, Ti-MOF@P-Pt<sub>1</sub>SACs的活性最突出,相比原始Ti-MOF,其活性提升了127倍,达到4193 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

设计合成纳米片或纳米管等特殊形貌的MOFs载体还能够进一步提升Pt单原子负载量和载流子传输效率<sup>[29,30]</sup>. Zuo等<sup>[31]</sup>利用表面活性剂稳定的配位方法制备了锚定Pt单原子的超薄2D MOFs纳米片,该方法显著增加了针对金属单原子锚定位点的数量,其中Pt单原子负载量高达12%.该纳米片的厚度仅有(2.4±0.9) nm,比表面积高达570 m<sup>2</sup>/g,不仅能够暴露更多的活性位点,还最大程度缩短了光生载流子的传输距离,从而抑制电子和空穴的复合;同时,高负载量的Pt单原子能够促进载流子的迁移和H<sub>2</sub>的生成.在可见光照射下的产氢效率可达11320 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,催化剂经过4次循环后仍保有原始效率的93%.将纳米片催化剂涂覆到固态基底上形成薄膜后,也具有优异的催化效果(17.8 mmol·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>)[图2(E)],为光解水产氢的工业化应用提供了新的思路.

单原子对于MOFs光催化活性的提升主要是由于以下两点:(1)相比于原始MOFs光催化剂,锚定单原子可使反应活性中心更充分暴露;(2)高功函数贵金属单原子的引入,可以有效加速表面水分解反应动力学. Bu等<sup>[32]</sup>精细调控Pt单原子配位环境,研究了Pt-N<sub>x</sub>配位数对反应活性的影响.首先,通过简单的后修饰酰胺反应将Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>锚定在NH<sub>2</sub>-MIL-125表面,构建了崭新的电子传输路径BDC[(光敏单元)-酰胺Pt(bpy)Cl<sub>2</sub>(析氢催化剂)],其结构见图3(A).通过扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)表征显示,此时Pt单原子的配位环境为Pt-N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,即Pt原子与5,5-二羧基-2,2-联吡啶(H<sub>2</sub>bpydc)中的富电子氮配位[图3(B)].图3(C)~(E)为几种材料的活性和稳定性数据,Pt-N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SACs表现出了最优的活性,光催化析氢活性达到7.608 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,转换频率为190.3 h<sup>-1</sup>.这种光催化性能显著提升的现象,可归因于Pt-N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SACs的强吸电子效应,并充当电子受体,加速了光生电子还原水分子生成

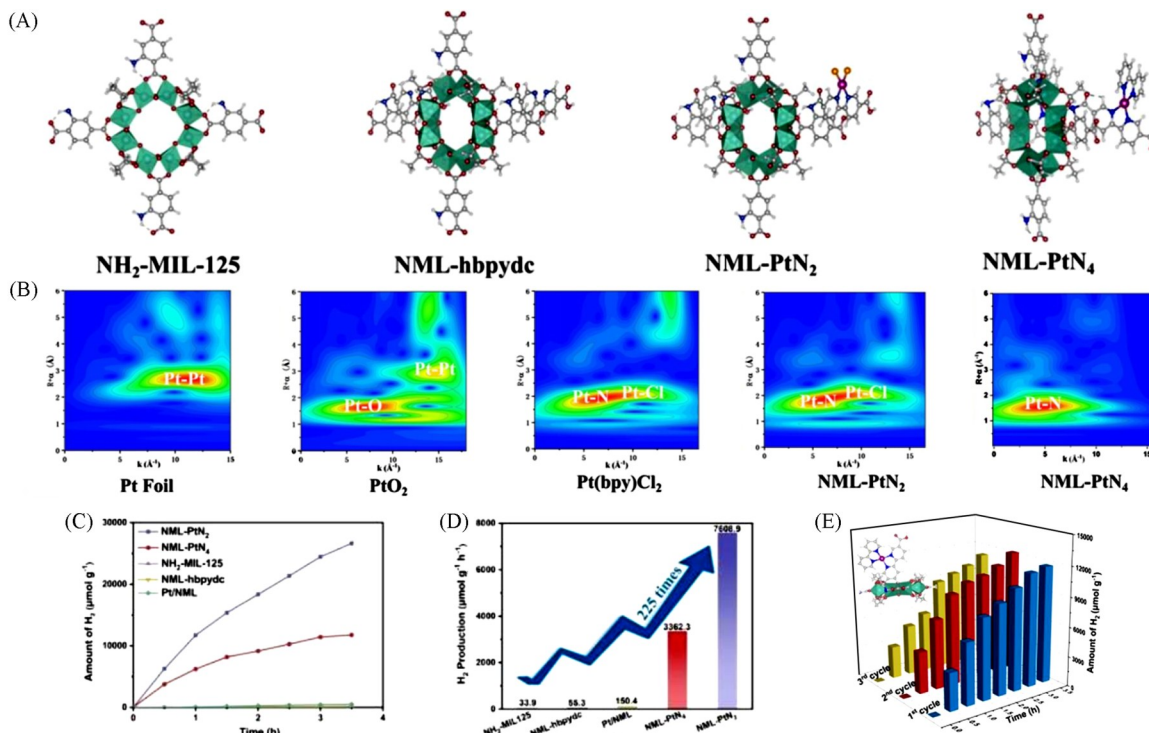


Fig. 3 Structure of NML-hbpydc, NML-PtN<sub>2</sub> and NML-PtN<sub>4</sub>(A), wavelet transform Pt L<sub>3</sub>-edge EXAFS spectra for all samples and Pt foil and PtO<sub>2</sub>(B), photocatalytic H<sub>2</sub> production amounts of NH<sub>2</sub>-MIL-125, NML-hbpydc, Pt/NML, NML-PtN<sub>2</sub>, NML-PtN<sub>4</sub>(C), the comparison of photocatalytic H<sub>2</sub> activity(D), the photocatalytic cycle stability of NML-PtN<sub>2</sub>(E)<sup>[32]</sup>

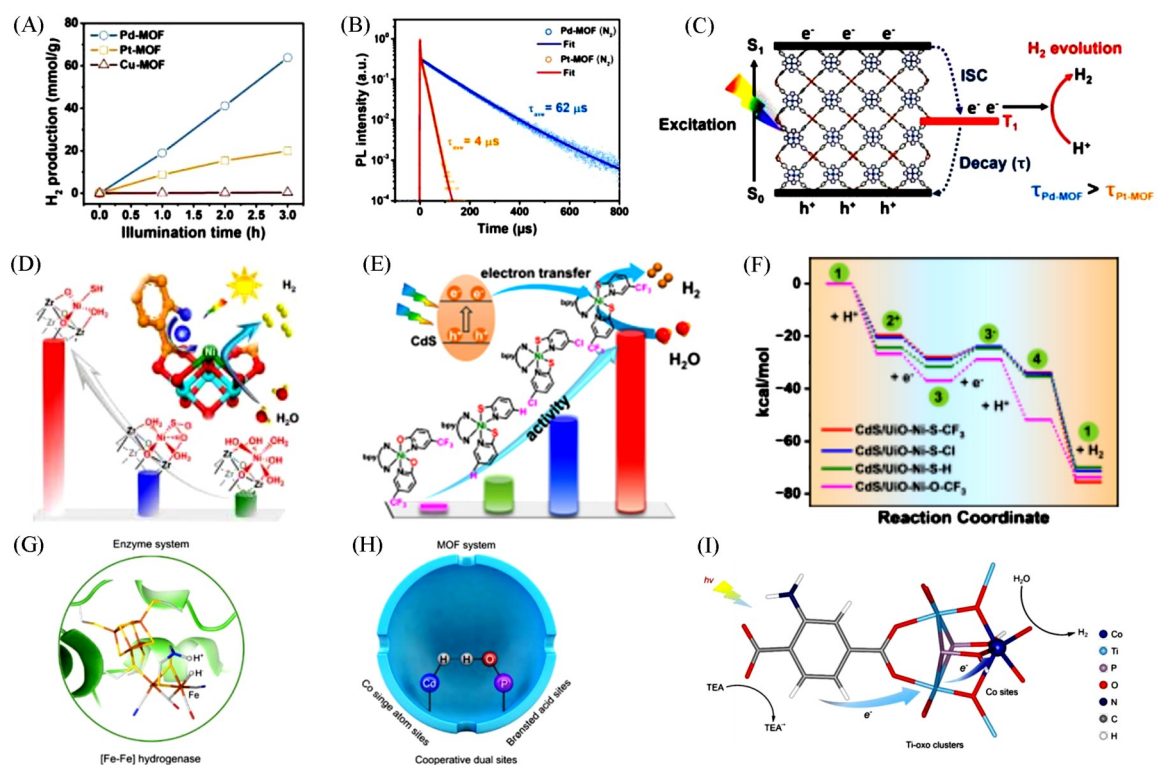
Copyright 2024, John Wiley and Sons.

氢气的过程。当引入额外的联吡啶配体时，能够精准调控Pt-N<sub>4</sub>的生成。对比探究发现，Pt-N<sub>4</sub>配位环境下的空间位阻和增加的Gibbs自由能反而会导致光催化活性的下降。

相比MOFs与TiO<sub>2</sub>, CdS, MnO<sub>x</sub>等无机半导体复合的改性策略，锚定Pt SACs的MOFs与半导体复合构筑光催化剂的研究也有报道<sup>[33-36]</sup>。He等<sup>[37]</sup>在锚定了Pt单原子的Ti-BPDC-Pt基础上，通过表面热解重构方法制备了TiO<sub>2</sub>/Ti-BPDC-Pt光催化剂。TiO<sub>2</sub>在Ti-BPDC上原位生长，遵循直接型Z-scheme异质结催化剂的电子转移机制，有利于光生电子和空穴的空间分离。同时，Pt单原子助催化剂也为光生载流子在表面参与析氢反应提供了进一步的助力。Sui等<sup>[38]</sup>将SnO<sub>2</sub>作为中介组分，能够调控合成不同单原子(Pt/Cu/Ni等)和不同种类MOFs(UiO-66-NH<sub>2</sub>/PCN-222/DUT-67)与SnO<sub>2</sub>的复合光催化剂。在微波合成条件下，Sn<sup>2+</sup>能够将金属前驱体还原成单原子，并转换为SnO<sub>2</sub>与单原子一同负载在MOFs孔道内。SnO<sub>2</sub>不仅可以促进光生载流子的迁移，还能够起到锚定单原子的作用。其中，Pt SACs/SnO<sub>2</sub>/UiO-66-NH<sub>2</sub>相比于Cu SACs和Ni SACs具有更高的光催化产氢活性。

### 1.2 MOF-其它单原子复合催化剂

Pd和Ru也是析氢反应中常用的贵金属助催化剂，虽然它们对于氢气的吸附自由能不如Pt合适，但是通过调控电子结构后，依旧可以展现出优异的析氢催化活性<sup>[39]</sup>。Kim等<sup>[40]</sup>合成了负载Pd单原子的2D MOFs纳米片，展示出了优于Pt SACs-2D MOFs的光催化析氢反应活性[图4(A)]。可见光条件下产氢效率达21.3 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>，是相同结构Pt-MOFs催化剂的3倍多。瞬态荧光光谱(TRPL)结果显示，Pd SACs-2D MOFs的光生载流子寿命长达62 μs，而Pt SACs-2D MOFs的载流子寿命仅为4 μs [图4(B)]。结合图4(C)可以看出，载流子寿命的延长和电荷转移效率的提升导致其析氢效率获得了



**Fig. 4** Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation(A), time-resolved PL spectra of Pd-MOF and Pt-MOF collected at the corresponding PL maxima( $\lambda_{ex}$ =355 nm) under N<sub>2</sub> atmosphere(B), schematic illustration of the photocatalytic H<sub>2</sub> production mechanism on Pd-MOF and Pt-MOF(C)<sup>[40]</sup>, photocatalytic H<sub>2</sub> evolution rate of Ni<sub>1</sub>-X/MOF(D)<sup>[44]</sup>, hydrogen production yield of CdS/UiO-Ni-X-Y(E), calculated free energy diagrams of hydrogen production over CdS/UiO-Ni-X-Y(F)<sup>[45]</sup>, key intermediate of cooperative dual sites in enzymatic(G) and MOF system(H), schematic illustration of the CoPOH/MIL photocatalytic system(I)<sup>[46]</sup>

(A—C) Copyright 2024, John Wiley and Sons; (D) Copyright 2021, American Chemical Society; (E, F) Copyright 2024, American Chemical Society; (G—I) Copyright 2025, American Chemical Society.

显著提升. Hu等<sup>[41]</sup>在UiO-67的Zr-oxo簇上锚定了Ru单原子,利用了MOF结构易精准剪裁的特点,通过调控UiO-67-X[X=-H, -m-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -o-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]中-NH<sub>2</sub>官能团的位置,从而研究了Ru单原子周围的氢键微环境对其光催化水分解制氢性能的影响. Ru<sub>1</sub>/UiO-67-o-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>具有最高的光催化产氢速率(20.52 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>),分别为Ru<sub>1</sub>/UiO-67-m-(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>和Ru<sub>1</sub>/UiO-67催化剂的4.6和146.6倍.修饰-NH<sub>2</sub>官能团后催化活性的提升得益于水分子和-NH<sub>2</sub>官能团之间形成氢键,促进了光生电荷的转移和水分子的解离. DFT计算和实际测试结果均显示,氢键微环境距离Ru单原子更近(0.506和0.784 nm)时,该现象能够对催化反应活性有更大的提升.对单原子催化剂的电子结构和周围键合环境的研究,对其催化机理的精确探究和高效催化剂的理性设计有重要意义.

贵金属价格昂贵导致制氢成本上升.而非贵金属(如Fe/Ni等)在地球上的储量相对丰富,更有利于大规模生产.通过合理化的设计,其催化活性能够媲美甚至超越贵金属催化剂,是制氢实际工业应用中更加经济可行的选择,也为单原子催化本质的探究提供了思考<sup>[42]</sup>. Wu等<sup>[43]</sup>报道了一种利用溶剂热和球磨方法制备的CdS/Fe-MOF-525复合光催化剂,傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱结果显示,Fe单原子以Fe-N<sub>4</sub>和Fe-N-C形式锚定. Fe单原子和异质结的协同作用使光催化产氢活性大幅提升至3638.6 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

如上文所述,MOF-SACs复合光催化剂中单原子的配位微环境对其催化活性有显著影响. Ma等<sup>[44]</sup>设计合成了不同种类金属(Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>)的单原子并锚定在MOFs的Zr<sub>6</sub>-oxo簇上,通过羟基化、硫化或进一步氧化等不同后处理方式,调控了单原子催化剂周围的微环境.他们分别测试了Ni<sub>1</sub>-X/MOF(MOF=UiO-66-NH<sub>2</sub>, X=-O, -S, -S<sub>ox</sub>)催化剂的光解水产氢活性[图4(D)],其中Ni<sub>1</sub>-S/MOF催化剂相比于NiS或Ni纳米颗粒,更加靠近光敏单元,有利于电荷转移.电子顺磁共振波谱结果表明, Ni(I)位点能够加速质子还原反应动力学; DFT计算也表明, Ni<sub>1</sub>-S/MOF具有最低的质子活化势垒,因此Ni<sub>1</sub>-S/MOF催化剂的光催化水分解效率可达1360 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.该硫化方法较为普遍且温和,也可以推广到其它金属单原子-MOFs催化剂的合成.

Yang等<sup>[45]</sup>进一步设计合成了CdS/UiO-67-Ni-X-Y(X=S, O; Y=H, Cl, CF<sub>3</sub>)复合材料,同时调控了Ni单原子的第一层和第二层微环境[图4(E)].结合图4(F)中的计算结果分析可知,第一层微环境对于单原子催化剂的电荷转移影响更大,第二层微环境会影响反应速率步骤的动力学, CdS/UiO-Ni-S-CF<sub>3</sub>具有最优异的光催化活性,产氢速率为1870 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

Jung等<sup>[46]</sup>模拟自然界中[Fe-Fe]氢化酶的双位点协同机制,在MOF中构建了协同的布朗斯特酸-单原子催化位点[图4(G)和(H)].他们首先将Co单原子锚定在MIL-125-NH<sub>2</sub>上,然后通过后修饰引入P-OH基团作为布朗斯特酸位点. X射线光电子能谱(XPS)和EXAFS表征结果显示,在CoPOH/MIL中Co单原子的存在形式为Co-O配位,未观察到Co—P键. O原子作为桥以辅助形成Co—O—P局部结构.该催化剂在可见光下产氢速率达6.6 mmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,分别为Pt颗粒/MIL和CoP颗粒/MIL材料的6.6和1.7倍.结合DFT计算,证明P-OH与质子的结合能力更弱,可以作为高效的质子源,有利于与Co-H中间体的结合,显著降低反应能垒[反应过程见图4(I)].两个协同位点通过空间上的紧密邻近和电子结构的相互调变,实现了优于传统贵金属催化剂的性能,对非贵金属协同催化体系的设计有重要的参考意义.

### 1.3 MOFs复合双金属单原子/团簇

在光催化水分解过程中,MOFs负载的双金属协同活性位点催化剂(单原子与团簇)能够打破单一金属催化极限,优化反应路径,进一步增强光吸收、电荷分离和催化性能. Wang等<sup>[47]</sup>设计研究了钴卟啉基MOFs中空纳米管负载Ir/Pt单原子, EXAFS结果显示, Pt单原子被锚定在卟啉环的中心,与氮和氯原子配位, Ir单原子的配位环境与Pt相似.卟啉配体作为光敏单元的一部分,在光照下会产生电子-空穴对,并能够快速传递给单原子催化中心,显著减小电荷传输阻力. MOFs中空纳米管的特殊结构有利于传质过程;而在Ir/Pt双金属单原子催化剂中, Ir-卟啉组分可以起到光敏单元的作用, Pt-卟啉组分则协同促进催化反应进行,产氢效率明显优于体相的Pt/Ir催化剂.

单原子催化剂能以低负载量获得高催化活性, 主要得益于其独特的电子结构, 在单原子催化剂外围包覆另一种金属的壳层, 也能够调控单原子的配位环境. Pan等<sup>[48]</sup>通过理性调控Pd包覆层比例改变Pt单原子周围的电荷分布情况, 发现Pd<sub>10</sub>@Pt<sub>1</sub> SACs/Uio-66-NH<sub>2</sub>催化剂具有突出的光催化水分解产氢活性. Pena等<sup>[49]</sup>报道了一步法加后处理合成的Au NPs/PCN-222/Pt SACs复合催化剂, 认为光照下金纳米颗粒产生的热载流子进一步提升了光催化活性, 但是Au纳米颗粒对Pt单原子的影响表征探究存在一定难度, 机理尚不明确.

MOF基单原子催化剂在光催化析氢反应中表现出高反应活性和良好的稳定性, 表1总结了各种MOF基单原子催化剂的光催化产氢性能. 得益于MOFs的丰富孔道和高比表面积, 高度分散的单原子催化剂具有良好的反应稳定性. MOFs的多孔道结构带来强大的吸附能力, 显著提升了单原子活性中心附近的反应物浓度; 单原子和MOFs之间的协同作用能够促进载流子的转移, 抑制光生载流子的复合, 从而提升光催化反应的效率. MOFs的形貌优化, 将复合催化剂与其它半导体材料构筑异质结, 调变单原子周围的微环境等策略, 都是制备更高效光催化剂的有效策略. 通过原子级精准设计, 非贵金属单原子光催化剂的本征活性能够得到极大提升. 尽管规模化制备工艺和高负载量下的稳定性等方面还存在一定挑战, 但是其在成本、性能和可持续性方面具有较大优势, 仍有望成为MOF基复合单原子催化剂光解水制氢技术走向工业化应用的突破口.

**Table 1 Photocatalytic water splitting performance of MOF-SACs in different reaction environments**

Photocatalyst	Single-atom	Loading	Light source	Sacrificial reagent	Photocatalytic activity	Stability	Ref.
Al-TCPP-Pt	Pt	0.07% (mass fraction)	300 W Xe lamp (>380 nm)	TEOA	129 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	No Noticeable change during four runs	[23]
MOF-808-EDTA-Pt	Pt	0.98% (mass fraction)	300 W Xe lamp (>420 nm)	TEOA Eosin Y	68.33 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	The Activity is kept after five cycles	[24]
PCN-222(Pt)	Pt	4.67%(mass loading)	300 W Xe lamp ( $\geq 420$ nm)	TEOA	614 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Photoactivity remains at 99%, 95%, and 93% in subsequent second, third and fourth cycles	[25]
TMF-Pt	Pt	8.9% (mass fraction)	300 W Xe lamp (>420 nm)	Ascorbic acid (AH <sub>2</sub> , 1 mol/L)	15456 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Photocatalytic hydrogen release rate hardly decreased after three cycles(15 h)	[26]
M-SAs@Pd-PCN-222-NH <sub>2</sub>	Pt	0.2% (mass fraction)	300 W Xe lamp ( $\geq 420$ nm)	Triisopropanolamine	16591 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	The high reactivity is well-maintained for seven runs	[27]
PtSA-MNSs	Pt	12.0% (mass fraction)	300 W Xe lamp (>420 nm)	Ascorbic acid	11320 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	93% of the initial activity retained after four cycles with 5 h for each cycle	[31]
Ti-MOF@P-Pt <sub>1</sub>	Pt	1.20% (mass fraction)	300 W Xenon lamp ( $\geq 400$ nm)	TEOA	4193 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	A slight activity decrease after six cycles	[28]
TMF-Pt	Pt	—	300 W Xenon lamp (>420 nm)	1 mol/L Ascorbic acid	33185.66 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	The three-cycle test results were basically the same	[29]
Pt@MIL-125-NH <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> nanotubes	Pt	0.54% (atomic fraction)	150 W Xe arc lamp with a Cornerstone motorized 1/8m monochromator	Water/ethanol=50:50 Nafion slurry that placed on a carbon electrode	0.943 mL/h	100% Retention of the stability over the entire test period of 168 h	[30]
		0.45%(atomic fraction)			1.472 mL/h	80% of the activity has been lost after 168 h	[30]
NH <sub>2</sub> -MIL-125-PtN <sub>2</sub>	Pt	0.78% (mass fraction)	Xe lamp with full-spectrum light (290 mW/cm <sup>2</sup> )	Triethanolamine	7.608 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	In three stability tests lasting up to 12 h each, the activity exhibited minimal decline	[32]
CdS@PCN-222(Pt)	Pt	—	300 W Xe lamp ( $\lambda\geq 420$ nm)	Lactic acid	71645 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{CdS}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	A slight activity decrease during 25 h	[33]

Continued

Photocatalyst	Single-atom	Loading	Light source	Sacrificial reagent	Photocatalytic activity	Stability	Ref.
TiO <sub>2</sub> /Ti-BPDC-Pt	Pt	1.8% (mass fraction)	300 W Xe lamp (420–760 nm)	TEOA	12.4 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	The efficiency is almost identical in the three cycles	[37]
M <sub>1</sub> /SnO <sub>2</sub> /UiO-66-NH <sub>2</sub>	Pt	1.35% (mass fraction)	300 W Xenon lamp(>380 nm)	TEA	2167 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	No noticeable activity drop occurs in 6 h	[38]
Pd-TCPP	Pd	0.89% (atomic fraction)	450 nm LED (500 mW/cm <sup>2</sup> )	Ascorbic acid (0.1 mol/L)	21.3 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	High stability after 24 h illumination for all wavelengths of 405, 450, 520, and 532 nm	[40]
Ultra-thin 2D Ti-MOF-Pd	Pd	2.79% (mass fraction)	300 W Xenon lamp(>420 nm)	Ascorbic acid	1.32 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	The hydrogen evolution rate only slightly decreased after five cycles(25 h)	[39]
Ru <sub>1</sub> /UiO-67-o-(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Ru	1.1% (mass fraction)	300 W Xenon lamp(>380 nm)	Ethanol 5% (mass fraction) Nafion solution	20.52 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	No noticeable degradation is observed in the three consecutive cycles	[41]
CdS/Fe-MOF-525	Fe	0.17% (mass ratio)	300 W Xenon lamp(>420 nm)	TEOA or lactic acid	3638.6 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Retained the H <sub>2</sub> evolution amount of ca. 90.1% after five cycles(25 h)	[43]
UiO-66-NH <sub>2</sub> MOF-Ni SACs-PDA	Ni	2.8% (mass fraction)	Xenon lamp of 300 W power	TEA	0.63 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	The catalytic activity and crystallinity were retained for at least 3 cycles	[42]
Ni <sub>1</sub> -S/UiO-66-NH <sub>2</sub>	Ni	>4% (mass fraction)	Xe lamp (>380 nm)	TEA	1360 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	The good activity can be well maintained for at least six cycles with intact crystallinity(12 h)	[44]
CdS/UiO-Ni-S-CF <sub>3</sub>	Ni	ca. 5% (mass fraction)	Xe lamp (>380 nm)	Lactic acid	1.87 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	That activity can be maintained in at least three cycles with retained crystallinity(12 h)	[45]
CoPOH/MIL	Co	1.422% (mass fraction)	Xe lamp (>385 nm)	TEA	6.6 mmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Maintaining its activity over six cycles(12 h)	[46]
HNTM-Ir/Pt	Ir/Pt	Ir: 1.05% (mass loading) Pt: 2.54% (mass loading)	300 W Xe lamp (>400 nm)	TEOA	201.9 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	No noticeable activity - decreasing occurs during the three catalytic runs	[47]
Pd <sub>10</sub> @Pt <sub>1</sub> /UiO-66-NH <sub>2</sub>	Pd <sub>10</sub> @Pt <sub>1</sub>	—	Xe lamp (>380 nm)	Triethylamine	1200.5 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	Its activity does not present obvious decay in five consecutive runs and a continued test for 25 h	[48]
Au@PCN-222(Pt)	Pt	—	Solar simulator (Abet 103 with light intensity fixed at 150 mW/cm <sup>2</sup> )	TEOA	1015 μmol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	No significant change after 4 cycles	[49]

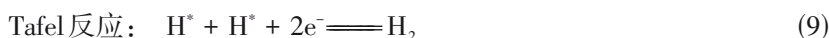
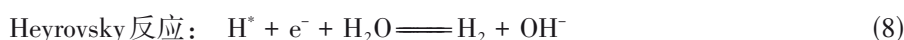
## 2 MOF 基单原子催化剂在电催化析氢中的应用

尽管 MOFs 复合单原子催化剂等新型催化材料已在实验室层面显著提升了光催化的本征活性,但受限于太阳光能量密度低、光生载流子复合严重等固有瓶颈,光催化体系的整体太阳能到氢能转换效率仍普遍偏低,迄今难以实现规模化工业应用。相比之下,电催化水分解(电解水)技术虽然需要施加外加电势驱动反应,但其能量转换效率与产氢速率远高于光催化过程。这一特性使其成为当前清洁氢

能工业化生产的主要路线.

如上文所述, 氢反应是水分解的半反应, 而电化学驱动的析氢反应与光催化反应的区别在于此过程不存在光能向化学能的转化, 而是将电能转化为化学能. 电催化制氢反应按照电解质溶液的酸碱性分为碱性体系和酸性体系. HER 主要包括两个步骤, 第一步是 Volmer 反应, 即氢吸附步骤. 随后是 Tafel 或 Heyrovsky 反应, 为氢脱附步骤. 其中, Tafel 反应为化学脱附, Heyrovsky 反应为电化学脱附步骤<sup>[50]</sup>. 以上任意一个基元反应都可能是析氢反应过程中的速度控制步骤, 会影响到反应的塔菲尔斜率, 即催化反应的动力学.

碱性体系:



酸性体系:



碱性体系中质子的来源主要是水的解离, 因此碱性体系中 HER 发生的难度大于酸性体系中 HER, 两个体系在反应动力学上有差异, 对催化剂的要求也不同. 对于 HER 反应, 氢中间体( $\text{H}^*$ )的吸附和脱附是至关重要的过程, 催化剂的活性位点先与  $\text{H}^*$  成键, 伴随电子转移断键后生成  $\text{H}_2$  并脱附. 该过程要求吉布斯自由能达到吸附  $\text{H}^*$  和脱附  $\text{H}_2$  的值, 如图 5(A) 所示, 吉布斯自由能为零 ( $\Delta G_{\text{H}^*} = 0 \text{ eV}$ ) 时, HER 反应速度最快<sup>[51,52]</sup>.

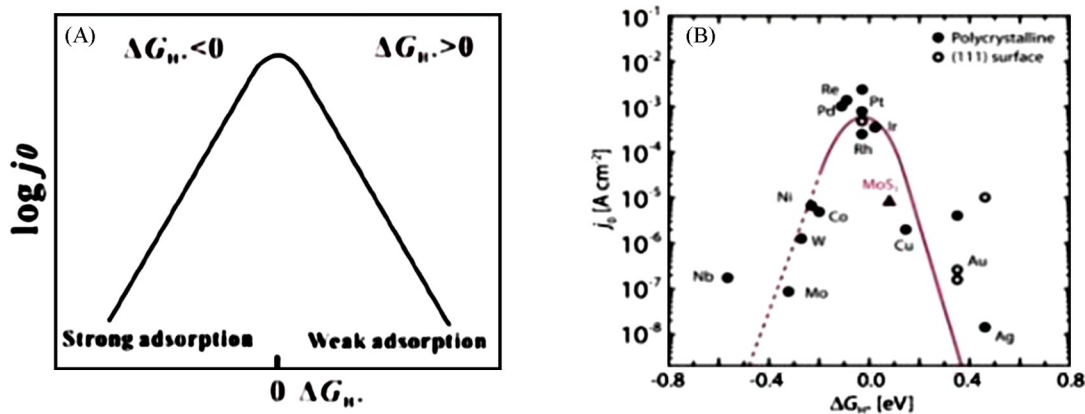


Fig. 5 Relationship between  $j_0$  and  $\Delta G_{\text{H}^*}$  under the assumption of a Langmuir adsorption model(A), HER volcano plot for metals-supported  $\text{MoS}_2$ (B)<sup>[52]</sup>

Copyright 2022, John Wiley and Sons.

图 5(B) 为  $\text{MoS}_2$  载体上各种贵金属催化剂的 HER 火山图. 其中, 铂基催化剂因为对氢原子的吸附能适中且具有良好的导电性, 在酸性体系 HER 反应中, 具有突出的催化活性. 商业化的 Pt/C 电极目前已经应用十分广泛, 虽然在碱性条件下的过电位相对升高, 但是也具有相当好的催化活性. 而钌基催化剂成本更低, 在碱性体系 HER 反应中能够展现出与铂相当甚至更低的过电位和较小的塔菲尔斜率<sup>[52]</sup>. 但是由于贵金属存在储量稀少和成本高的问题, 寻求降低贵金属用量或低成本高效替代催化剂是目前的研究重点.

MOFs 的高比表面积、丰富的活性位点和灵活可调的结构, 不仅可以直接作为 HER 反应的催化剂, 还能够作为 MOFs 衍生催化剂的前驱体和 HER 催化剂的载体<sup>[53]</sup>. 然而原始 MOFs 的导电性较差, 且在酸性和碱性电解液中的化学稳定性不佳; 只有将其制备为纳米颗粒、碳材料等衍生物或与其它材料复

合,才可改善其催化性能和稳定性. MOFs及其衍生物复合单原子催化剂不仅具备MOFs和单原子催化的协同作用,还能够充分提高原子利用率和稳定性,是一种新型的高效HER催化剂.

## 2.1 MOFs复合贵金属单原子催化剂

Pt, Ru, Ir和Au等贵金属是常用的HER反应催化剂<sup>[54-56]</sup>,为了降低反应成本,减小贵金属使用量,将其制备成单原子催化剂能够提升其原子利用率和催化活性.然而,如何有效分散和锚定单原子催化剂,提高负载量并减少单原子聚集,探究单原子催化剂的本征结构(组分、配位环境、电子转移)和催化性能的构效关系,仍是目前该方向的研究重点.

Sun等<sup>[57]</sup>通过离子交换法在Ni-BDC MOFs中引入了原子级分散的钌催化剂,EXAFS结果和DFT计算结果显示,Ru单原子能够有效调控MOFs金属中心的电子结构,电荷倾向于在Ru原子上聚集,在Ni原子上离域.电子结构的改变使NiRu<sub>0.13</sub>-BDC中Ni原子对氢的吸附自由能接近理想状态( $\Delta G_{H^*}$ 接近0 eV)[图6(A)].同时,Ru单原子对H<sub>2</sub>O的吸附能较强,有利于HER反应的动力学和后续的氢气解离过程.该催化剂在1 mol/L KOH溶液中,在电流密度10 mA/cm<sup>2</sup>下的过电位仅有36 mV[图6(B)和(C)].Li等<sup>[58]</sup>在Co-BPDC中引入Ru单原子,调控MOFs金属中心的氢自由吸附能至0.16 eV,有效改善了MOFs的HER活性.在1 mol/L碱性介质中,在电流密度10 mA/cm<sup>2</sup>下的过电位由215 mV(Co-BPDC)降至37 mV,十分接近商业化的Pt/C电极(31 mV).

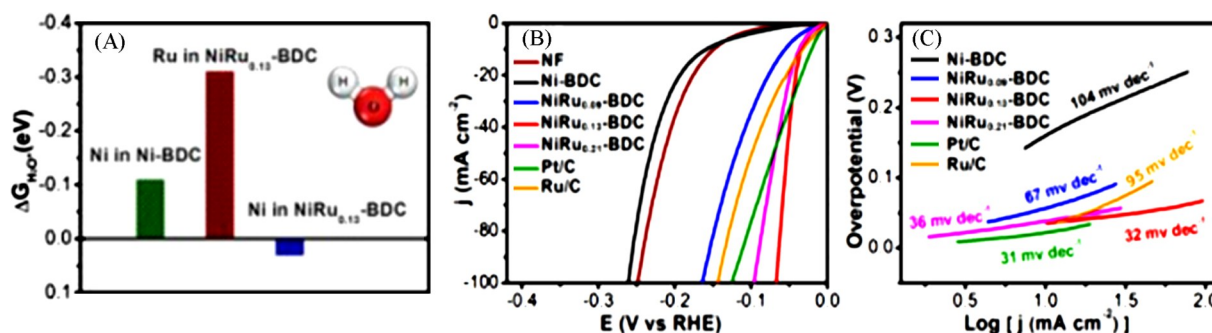


Fig. 6 Calculated adsorption free energy of water on Ni-BDC and NiRu<sub>0.13</sub>-BDC(A), LSV curves toward HER(B) and Tafel plots(C) of Ni-BDC, NiRu<sub>0.09</sub>-BDC, NiRu<sub>0.13</sub>-BDC, NiRu<sub>0.21</sub>-BDC in 1 mol/L KOH<sup>[57]</sup>  
Copyright 2021, Spring Nature.

MOFs与Pt, Ir和Rh等贵金属单原子复合用于HER反应也有报道<sup>[59-61]</sup>,引入贵金属单原子后不仅能够提高电荷传输效率,还能够改善氢中间体的吸附自由能,从而提升HER反应活性.Zhu等<sup>[61]</sup>制备了Pt in MIL100(Fe)和Pt in MIL101(Cr)两种复合催化剂.通过HAADF-STEM, XAFS和XPS等表征手段证明了Pt原子级均匀分散在MOF载体上,且EXAFS和XPS结果还表明,Pt与MOF间存在强电子相互作用.这两种催化剂都展现出了接近商业Pt/C催化剂的电化学活性,在电流密度10 mA/cm<sup>2</sup>下过电位分别为60和61 mV.DFT计算显示,Pt单原子的引入调控了MOF的电子结构,优化了对氢的吸附自由能,从而促进了HER反应过程[图7(A)和(B)].差分电荷密度图显示了电荷的重新分布有利于Pt位点对H<sup>\*</sup>的吸附[图7(C)和(D)].而态密度图表明,Pt单原子和两种MOF结构的电子相互作用使d带中心上移,更接近费米能级,因此增强了对H<sup>\*</sup>的吸附能力[图7(E)和(F)].该反应机理的计算对高活性MOF复合单原子催化剂设计具有一定的理论指导意义.

## 2.2 MOFs复合非贵金属单原子催化剂

上文中贵金属催化剂的研究为理解HER活性机理(如d带中心、吸附能优化等)提供了关键理论框架,这些机制同样适用于指导非贵金属催化剂的设计.过渡金属磷化物、氮化物、硫化物、碳化物、合金、MOFs及碳负载的非贵金属单原子催化剂都能用作贵金属HER催化剂的替代品,但是其反应活性仍有待提高,常见的改性手段有组分调控和缺陷工程等<sup>[62,63]</sup>.其中,利用MOFs锚定具有高原子利用率和催化活性的非贵金属单原子催化剂已被证明是行之有效的策略<sup>[64,65]</sup>.

Liang等<sup>[64]</sup>采用一步法合成了一种具有Ni单原子位点的多酸-MOF复合催化剂,该催化剂同时保持

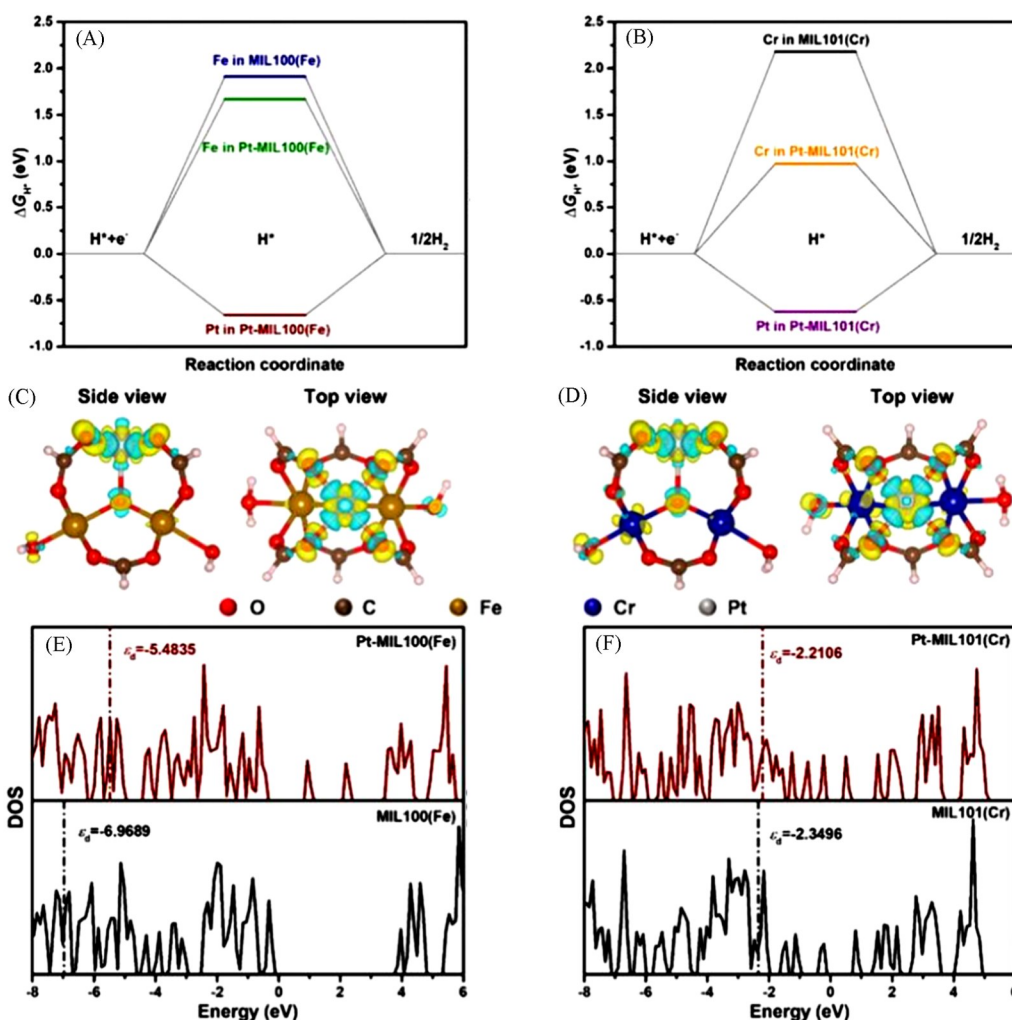


Fig. 7 Free-energy diagram for the HER on Fe in MIL100(Fe), Fe in Pt-MIL100(Fe), and Pt in Pt-MIL100(Fe)(A), Cr in MIL101(Cr), Cr in Pt-MIL101(Cr), and Pt in Pt-MIL101(Cr)(B), difference charge density of Pt-MIL100(Fe)(C) and Pt-MIL101(Cr)(D), comparison of calculated DOS of MIL100(Fe) and Pt-MIL100(Fe)(E) and MIL101(Cr) and Pt-MIL101(Cr)(F)<sup>[61]</sup>

(C) and (D) Charge accumulation and depletion are shown in yellow and blue, respectively. Copyright 2023, the Royal Society of Chemistry.

了多酸和HKUST-1的晶体结构,且XPS结果表明Ni以单原子形式存在,无Ni团簇生成.在碱性介质中电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>下的过电位为100.03 mV, Tafel斜率为76.90 mV/dec. Ni单原子的存在增强了H<sup>+</sup>的吸附,促进了电荷转移,从而提升了HER活性. Cheng等<sup>[65]</sup>合成了NiFe基MOFs负载Mo和W两种单原子的材料,并对它们的HER活性进行了对比,其中双金属单原子负载的MOF-Mo<sub>SA</sub>W<sub>SA</sub>比MOF-Mo<sub>SA</sub>和MOF-W<sub>SA</sub>具有更高的催化活性,电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>下的过电位为57 mV. 图8为各种材料的X射线吸收近边结构(XANES)表征结果,可见,Fe价态降低[图8(A)],Ni价态保持不变[图8(B)],证明SACs与MOFs之间的协同作用改变了单原子和Fe离子的电子结构,双单原子的调变效果最明显;而高活性的Mo<sub>SA</sub>s和W<sub>SA</sub>s之间的长程相互作用产生了“1+1>2”的协同效应,进一步提升了催化活性[图8(C)和(D)].

非贵金属单原子和MOFs复合为高效低成本的HER催化剂设计提供了一种新的思路,但是由于其本征活性和稳定性的不足<sup>[66]</sup>导致目前此类材料的研究仍不够充分,需要设计导电MOF材料或更加稳定的MOF结构.相比之下,通过热解转化或原位还原的方法制备得到的基于MOFs衍生物的单原子催化剂具有更加优异的电导率和突出的稳定性,在HER反应中具有广阔的研究前景.

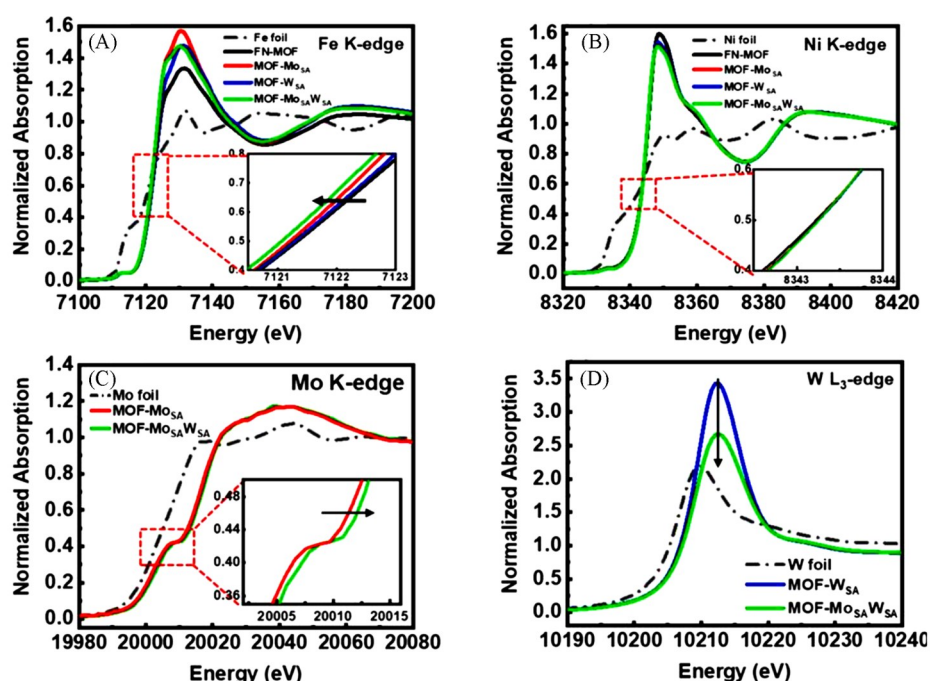


Fig. 8 XANES spectra at Fe K-edge(A), Ni K-edge(B), Mo K-edge(C) and W L<sub>3</sub>-edge(D) of FN-MOF, MOF-Mo<sub>S</sub><sub>4</sub>, MOF-W<sub>S</sub><sub>4</sub>, MOF-Mo<sub>S</sub><sub>4</sub>W<sub>S</sub><sub>4</sub>, and corresponding reference metal foils<sup>[65]</sup>

Insets show locally enlarged absorption edges. Copyright 2023, Elsevier.

表2对MOF基单原子催化剂电催化产氢的性能进行了总结对比。对于MOF基单原子电催化剂,单原子的存在能够改变金属中心对H<sup>+</sup>的吸附能力和电子转移速率,提升电催化析氢的反应活性。通过对MOF基单原子电催化剂结构的精确设计,其电催化活性已经可媲美Pt/C等商用贵金属催化剂。但由于稳定性测试时间普遍较短,与商业化贵金属催化剂的稳定性仍有一定差距。

Table 2 HER performance of hybrid catalysts in different reaction environments

Electrocatalyst	Single-atom	Loading (mass fraction)	Electrolyte	Overpotential (10 mA/cm <sup>2</sup> )	Tafel slope	Stability	Ref.
NiRu <sub>0.13</sub> -BDC	Ru	0.13%	1 mol/L Phosphate buffered saline solution	36 mV	32 mV/dec	Good stability with a negligible current decrease after 30 h test	[57]
Co-BPDC-Ru Sas	Ru	—	1.0 mol/L KOH	37 mV	73.22 mV/dec	Steadily work for 300 h at a current density of 10 mA/cm <sup>2</sup>	[58]
RuCo-CAT	Ru doping	0.9%	1.0 mol/L KOH	38 mV	32.1 mV/dec	Current retention of 93.1% at 10 mA/cm <sup>2</sup> for 100 h	[59]
CoIr-BDC (terephthalic acid)	Ir doping	—	0.5 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39 mV	35 mV/dec	—	[60]
MOF-MoS <sub>4</sub> WS <sub>4</sub>	Mo W	Mo: 0.43%, W: 0.90%	1.0 mol/L KOH	57 mV	82.4 mV/dec	Only 1% decay in current densities after a 50 h operation	[65]
{Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> NiMo <sub>6</sub> O <sub>24</sub> H <sub>6</sub> }@HKUST-1	Ni	2.93%	1.0 mol/L KOH	100.03 mV	76.9 mV/dec	Slight increase in overpotential and slight decrease in the activity after 48 h test	[64]

### 3 总结与展望

单原子催化剂是催化领域具有前景的新型材料,但其需要合适的支撑载体材料才能稳定存在,合金、碳材料和氧化物都能够作为其优异的载体。MOFs具有丰富的有机配体和可调控的孔道,是锚定单原子的良好平台,MOFs-单原子复合材料具有如下几点优势:

(1) 高孔隙率、丰富的活性位点和潜在锚定位点. MOFs 锚定单原子材料可利用孔道限域、配位锚定和缺陷工程等策略. 具有高比表面积和孔隙率的 MOFs 能够为单原子提供大量的潜在锚定位点, 功能性有机配体、配位不饱和的金属位点和可容纳多种客体物质的孔道都能够实现金属单原子的稳定分散. MOFs 的金属中心种类和有机配体性质都会影响单原子的锚定和反应活性. 多级孔道结构还能够有效改善反应过程中的传质过程, 从而提升催化活性.

(2) 电子结构工程调变. 通过将 MOFs 与金属单原子复合, 可以对单原子和 MOFs 的电子结构进行调变, 在稳定单原子的同时能够实现催化活性的大幅提升. 通过 EXAFS 等手段表征金属单原子的成键情况, 进一步借助理论计算模型, 能够阐明催化剂电子结构与其性能的关系.

(3) 最大化的金属利用率和良好的稳定性. 在较低负载量的情况下, 高度分散的单原子催化剂即可表现出高反应活性和选择性, 具有最大化的金属利用率, 有效降低了催化反应成本; 同时, 还能够引入不同种类的单原子位点, 充分实现各组分之间的协同作用. 金属单原子和 MOFs 之间稳定的金属-载体相互作用和孔道限域效应可以避免单原子的团聚, 具有良好的反应稳定性.

(4) 可调控的单原子微环境利于探究单原子催化机理. 具有可灵活设计配体和金属中心的 MOFs 为单原子催化剂提供了可调控的配位微环境, 为高活性催化剂的制备提供了新的思路. 通过对微环境的精确设计和调控, 结合先进的表征手段和计算模型, 能够探究单原子催化剂的反应机理, 深入分析其本征结构和催化活性之间的构效关系.

由于单原子催化剂表征的复杂性, 借助理论计算和实验研究相结合, 从电子转移、反应中间体的吸附和脱附等过程进一步理解 MOFs 基复合单原子催化剂在析氢反应中的催化机理, 深入探究催化剂的构效关系, 为新型高效催化剂的设计提供了理论基础和预测模型. 然而, 目前理论计算大多为简化模型, 因受限的算力和高昂的成本, 溶剂化、pH 和周围环境分子等真实的反应条件尚未计算在内<sup>[67]</sup>, 对于原子分散情况和催化活性位点关联原理的探究仍存在争议和挑战, 理论计算模型设计仍有较大的改善空间. 另外, 通过机器学习辅助设计催化剂结构, 有希望快速筛选具有优异催化性能的 MOFs, 有效降低实验试错成本.

MOF 基单原子催化剂的原位表征技术对于揭示催化剂的动态演化机制至关重要. 通常使用球差校正透射电子显微镜的 HAADF-STEM 照片和 X 射线吸收精细结构光谱对单原子的存在状态进行表征, 如何实现反应条件下单原子催化位点的定量探测和价态演化观察仍面临挑战. MOF 基单原子催化剂中单原子的局部结构调控直接影响其反应活性和稳定性. 设计改变 MOFs 的配体结构、引入特定的官能团或调节氢键的微环境, 能够调变单原子的电子结构. 结合原位表征技术和理论计算, 有望在原子尺度上探究 MOFs 基单原子催化剂的构效关系和催化本质, 为高效低成本的催化剂设计提供科学基础.

MOF 基单原子催化剂的这一设计理念, 不仅为实验阶段光催化制氢材料的基础研究提供更多的材料选择, 更为今后光催化制氢工业化带来结构上的先天优势. MOFs 高度有序且可调的孔道结构, 为质量传递提供了独特优势. 其均一的微/介孔结构不仅可作为“分子导流槽”, 优先吸附并定向输送水分子至活性位点, 同时也为生成的氢气提供了快速扩散逸出的通道, 有效降低了产物积累可能引起的逆反应或孔道阻塞风险. 这种结构确保了反应物与产物在催化剂本体内部的高效传输, 是提升表观反应速率的重要工程因素. 而原子级分散的金属位点, 则实现了催化活性与传质界面的最大化. 单原子几乎全部暴露于孔道表面, 使得每一个活性位点都具有高度的“可及性”, 极大缩短了反应物扩散至活性中心以及产物脱附的路径. 这避免了传统纳米颗粒因深埋内部而导致的传质限制, 将极高的本征原子利用率真正转化为可观测的整体催化效率. 未来面向工业放大的材料设计, 需更注重在宏观尺度上构筑分级孔道(微-介-大孔复合), 在优化光吸收与电荷分离的同时, 保障液体反应剂与气体产物的跨尺度运输能力, 实现从分子级别活性到反应器级别性能的高效衔接.

## 参 考 文 献

[ 1 ] Molaei M. J., *Fuel*, 2024, 365, 131159

- [ 2 ] Zhao C., Chen Z., Shi R., Yang X., Zhang T., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(28), e1907296
- [ 3 ] Shi X. F., Zhu J., Bai T. Y., Fu Z. X., Zhang J. J., Bu X. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(1), 20210613(史潇凡, 朱剑, 白田宇, 付子莹, 张冀杰, 卜显和. 高等学校化学学报, **2022**, 43(1), 20210613)
- [ 4 ] Zhang Y., Ma D., Li J., Zhi C., Zhang Y., Liang L., Mao S., Shi J. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 517, 215995
- [ 5 ] Yang J., Yang S., An L., Zhu J., Xiao J., Zhao X., Wang D., *ACS Catal.*, **2024**, 14(5), 3466—3474
- [ 6 ] Hanan A., Awan H. T. A., Bibi F., Sulaiman R. R. R., Wong W. Y., Walvekar R., Singh S., Khalid M., *J. Energy Chem.*, **2024**, 92, 176—206
- [ 7 ] Zhao D., Zhuang Z., Cao X., Zhang C., Peng Q., Chen C., Li Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49(7), 2215—2264
- [ 8 ] Zhang X., Lian X., Jiao H., Wang Y., Li H., Chang X., Li Y., Zhang J., Bu X. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 2508730
- [ 9 ] Wang H., Li X., Deng Y., Jiang J., Ma H., Zou J., *Coordin. Chem. Rev.*, **2025**, 529, 216462
- [ 10 ] Liu H., Cheng M., Liu Y., Wang J., Zhang G., Li L., Du L., Wang G., Yang S., Wang X., *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(9), 3722—3749
- [ 11 ] Vallem S., Sibi M. G., Patil R., Goyal V., Giridhar Babu A., Lohith E. A., Keerthi K., Umer M., Jyothi N. V. V., Vandichel M., *Energy Environ. Sci.*, **2025**, 18, 9632—9712
- [ 12 ] Yuan Z., Yu Y., Xie Q., Ding L., Lei W., Zhang H., Yao Y., Wang Y., *Adv. Mater. Interfaces*, **2025**, 12, 2400916
- [ 13 ] Sun N., Shah S. S. A., Lin Z., Zheng Y. Z., Jiao L., Jiang H. L., *Chem. Rev.*, **2025**, 125(5), 2703—2792
- [ 14 ] Fujishima A., Honda K., *Nature*, **1972**, 238(5358), 37—38
- [ 15 ] Bard A. J., *Science*, **1980**, 207(4427), 139—144
- [ 16 ] Chen X., Shen S., Guo L., Mao S. S., *Chem. Rev.*, **2010**, 110(11), 6503—6570
- [ 17 ] Kataoka Y., Sato K., Miyazaki Y., Masuda K., Tanaka H., Naito S., Mori W., *Energy Environ. Sci.*, **2009**, 2(4), 344—345
- [ 18 ] Zhang J., Bai T., Huang H., Yu M. H., Fan X., Chang Z., Bu X. H., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(49), e2004747
- [ 19 ] Remiro-Buenamañana S., Cabrero-Antonino M., Martínez-Guanter M., Álvaro M., Navalón S., García H., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 254, 677—684
- [ 20 ] Zhang H., Zuo S., Qiu M., Wang S., Zhang Y., Zhang J., Lou X. W. D., *Sci. Adv.*, **2020**, 6(39), eabb9823
- [ 21 ] Gao M., Tian F., Guo Z., Zhang X., Li Z., Zhou J., Zhou X., Yu Y., Yang W., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 446, 137127
- [ 22 ] Li W., Chu X., Wang F., Dang Y., Liu X., Wang X., Wang C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 288, 120034
- [ 23 ] Fang X., Shang Q., Wang Y., Jiao L., Yao T., Li Y., Zhang Q., Luo Y., Jiang H. L., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(7), 1705112
- [ 24 ] Li J., Huang H., Liu P., Song X., Mei D., Tang Y., Wang X., Zhong C., *J. Catal.*, **2019**, 375, 351—360
- [ 25 ] Zhang H., Li Q., Li B., Weng B., Tian Z., Yang J., Hofkens J., Lai F., Liu T., *J. Catal.*, **2022**, 407, 1—9
- [ 26 ] Feng H., Li H., Liu X., Huang Y., Pan Q., Peng R., Du R., Zheng X., Yin Z., Li S., He Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 428, 132045
- [ 27 ] Mo Q., Zhang L., Li S., Song H., Fan Y., Su C. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(49), 22747—22758
- [ 28 ] Zhu Y., Song N., Liu S., Zhang K., Liu B., Wang Y., *Green Chem.*, **2025**, 27(26), 7973—7981
- [ 29 ] Li H., Liu X., He Y., Feng H., Zhang Y., Liu C., Wu Z., *Fuel*, **2023**, 338, 127369
- [ 30 ] Qin S., Guo J., Chen X., Cao R., Denisov N., Song Y. Y., Schmuki P., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(33), 17759—17768
- [ 31 ] Zuo Q., Liu T., Chen C., Ji Y., Gong X., Mai Y., Zhou Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(30), 10198—10203
- [ 32 ] Zhang X., Li Z., Li H., Yang D., Ren Z., Zhang Y., Zhang J., Bu X. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(30), e202404386
- [ 33 ] Guan G. W., Zheng S. T., Xia M., Li K. X., Ouyang Y. S., Yang G., Yang Q. Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 464, 142530
- [ 34 ] Dash S., Tripathy S. P., Subudhi S., Behera P., Mishra B. P., Panda J., Parida K., *Langmuir*, **2024**, 40(8), 4514—4530
- [ 35 ] Zhou G., Wu M. F., Xing Q. J., Li F., Liu H., Luo X. B., Zou J. P., Luo J. M., Zhang A. Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 220, 607—614
- [ 36 ] Navalón S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Ferrer B., García H., *Chem. Rev.*, **2023**, 123(1), 445—490
- [ 37 ] He X., Ding Y., Huang Z., Liu M., Chi M., Wu Z., Segre C. U., Song C., Wang X., Guo X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(25), e202217439
- [ 38 ] Sui J., Liu H., Hu S., Sun K., Wan G., Zhou H., Zheng X., Jiang H. L., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(6), e2109203
- [ 39 ] Liu X., Jia C., Jiang G., Zhang C., Chen M., Zhao X., Zhang X., Fu M., Li S., Wu J., Jia Y., He Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(9), 109455
- [ 40 ] Kim J. H., Wu S., Zdrzil L., Denisov N., Schmuki P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(7), e202319255
- [ 41 ] Hu S., Gao M. L., Huang J., Wang H., Wang Q., Yang W., Sun Z., Zheng X., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(29), 20391—20400
- [ 42 ] Chirolo H., Nyakuchena J., Streater D., Ma Q., Turchiano C., Zhang X., Gu J., Huang J., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(41), 20354—20359
- [ 43 ] Wu Y., Qu Y., Su C., Yang X., Yang Y., Zhang Y., Huang W., *Inorg. Chem.*, **2023**, 62(51), 21290—21298
- [ 44 ] Ma X., Liu H., Yang W., Mao G., Zheng L., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(31), 12220—12229
- [ 45 ] Yang G., Wang D., Wang Y., Hu W., Hu S., Jiang J., Huang J., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(15), 10798—10805
- [ 46 ] Jung Y., Lee C. W., Lee B. H., Yu Y., Moon J., Lee H. S., Ko W., Bok J., Lee K., Lee J., Bootharaju M. S., Ryu J., Kim M., Hyeon T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(2), 1740—1748

- [47] He T., Chen S., Ni B., Gong Y., Wu Z., Song L., Gu L., Hu W., Wang X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(13), 3493—3498
- [48] Pan Y., Qian Y., Zheng X., Chu S. Q., Yang Y., Ding C., Wang X., Yu S. H., Jiang H. L., *Natl. Sci. Rev.*, **2021**, 8(1), nwaa224
- [49] Pena E., Becerra J., Gopalakrishnan V. N., Do T. O., *Mol. Catal.*, **2023**, 548, 113470
- [50] Quan L., Jiang H., Mei G., Sun Y., You B., *Chem. Rev.*, **2024**, 124(7), 3694—3812
- [51] Chen H., Liang X., Liu Y., Ai X., Asefa T., Zou X., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(44), e2002435
- [52] Zhang C., Wang H., Yu H., Yi K., Zhang W., Yuan X., Huang J., Deng Y., Zeng G., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, 12(27), 2200875
- [53] Li C., Zhang H., Liu M., Lang F. F., Pang J., Bu X. H., *Ind. Chem. Mater.*, **2023**, 1(1), 9—38
- [54] Zhang Z., Liu G., Cui X., Chen B., Zhu Y., Gong Y., Saleem F., Xi S., Du Y., Borgna A., Lai Z., Zhang Q., Li B., Zong Y., Han Y., Gu L., Zhang H., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(30), e1801741
- [55] Yao R., Sun K., Zhang K., Wu Y., Du Y., Zhao Q., Liu G., Chen C., Sun Y., Li J., *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 2218
- [56] Ding H., Su C., Wu J., Lv H., Tan Y., Tai X., Wang W., Zhou T., Lin Y., Chu W., Wu X., Xie Y., Wu C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(11), 7858—7867
- [57] Sun Y., Xue Z., Liu Q., Jia Y., Li Y., Liu K., Lin Y., Liu M., Li G., Su C. Y., *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 1369
- [58] Li X., Luo D., Jiang F., Zhang K., Wang S., Li S., Zha Q., Huang Y., Ni Y., *Small*, **2023**, 19(28), e2301850
- [59] He Y., Yan F., Zhang X., Zhu C., Zhao Y., Geng B., Chou S., Xie Y., Chen Y., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13(20), 2204177
- [60] Li G., Li J., Liu X., Guo J., *Ionics*, **2023**, 29(5), 1963—1973
- [61] Zhu J., Cen Y., Ma H., Lian W., Liu J., Ou H., Ouyang F., Zhang L., Zhang W., *Nanoscale Horiz.*, **2023**, 8(9), 1273—1281
- [62] Hanan A., Lakhan M. N., Bibi F., Khan A., Soomro I. A., Hussain A., Aftab U., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 482, 148776
- [63] Luo Y., Zhang Y., Zhu J., Tian X., Liu G., Feng Z., Pan L., Liu X., Han N., Tan R., *Small Methods*, **2024**, 8(12), e2400158
- [64] Liang Y., Jiang H., Lin H., Wang C., Yu K., Wang C., Lv J., Zhou B., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143220
- [65] Cheng C. C., Lin T. Y., Ting Y. C., Lin S. H., Choi Y., Lu S. Y., *Nano Energy*, **2023**, 112, 108450
- [66] Fan Y., Feng Z., Cao X., Peng Z., Chen J., Wang L., *Small*, **2025**, e12470
- [67] Miao L., Jia W., Cao X., Jiao L., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(6), 2771—2807

(Ed.: Y, K, S)