

金属单原子催化剂的合成及其电催化析氢应用研究进展

陈瑛², 严荣华³, 殷玮琰^{1,*}

¹ 武汉纺织大学化学与化工学院, 武汉 430200

² 武汉市黄陂区职业技术学校, 武汉 430399

³ 武汉纺织大学研究生院, 武汉 430200

摘要: 随着“双碳”目标的提出, 氢能作为清洁高效的二次能源备受关注。通过电催化析氢反应(HER)制备“绿氢”是实现氢能社会的最佳策略之一。单原子催化剂因具有最大的原子利用率和独特的电子结构等特征, 在HER中表现出优异的催化性能。本文详细介绍了金属单原子催化剂的合成方法及其HER应用研究进展。通过分析具体案例, 旨在帮助学生了解单原子催化领域的研究前沿, 理解其在电催化析氢应用中的重要性。

关键词: 单原子催化剂; 合成; 电催化析氢反应; 综述

中图分类号: G64; O6

Research Progress on the Synthesis of Metal Single-Atom Catalysts and Their Applications in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions

Ying Chen², Ronghua Yan³, Weiyan Yin^{1,*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China.

² Wuhan Occupation Technical School of Huangpi District, Wuhan 430399, China.

³ Graduate School, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China.

Abstract: With the introduction of the “dual carbon” target, hydrogen energy has garnered significant attention as a clean and efficient secondary energy source. The production of “green hydrogen” through the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) represents one of the most promising strategies for achieving a hydrogen-powered society. Single-atom catalysts (SACs) have demonstrated exceptional catalytic performance in HER, attributed to their maximized atomic utilization efficiency and distinctive electronic structures. This paper comprehensively reviews recent advancements in the synthesis of metal SACs and their applications in HER. Through detailed case analyses, this review aims to provide insights into the forefront of SAC research and elucidate their critical role in electrocatalytic hydrogen evolution.

Key Words: Single-atom catalysts; Synthesis; Electrocatalytic hydrogen evolution reaction; Review

1 引言

随着社会快速发展, 人类对能源的需求不断增加, 然而不可再生的化石能源的过度消耗造成了严重的环境污染和能源危机。氢气因其能量密度高、燃烧产物清洁, 被认为是最有希望取代化石燃

收稿: 2025-03-18; 录用: 2025-06-19; 网络发表: 2025-07-29

*通讯作者, Email: hpywy2006@163.com

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(52474298); 湖北省自然科学基金-联合基金重点项目(2024AFD146); 湖北本科高校省级教学改革研究项目(2024343); 武汉纺织大学研究生院教研教改项目(202201083, 202402009); 武汉纺织大学校级教研项目(2022JY012)

料的能源之一。当前采用的是依赖于化石燃料的传统热解制氢法，环境污染问题并未彻底解决。电解水制氢作为一种环保、高效的能量转换和存储技术，对于缓解全球能源危机和环境问题，实现“碳达峰，碳中和”的双碳战略目标具有重要意义，因而在近些年引起了人们的广泛关注。其中，电催化析氢反应(HER)被认为是取代传统热解制氢最可行的方法，而开发具有高HER活性和低成本的电催化剂是实现清洁氢能基础设施的关键^[1]。在这样的时代背景下，亟需在本科教学过程中将最新前沿科研成果有机地融入到教学环节，增强当代大学生的环保意识和能源危机意识，激发他们的责任感和使命感，从而为新型清洁能源开发储备相关知识和能力。

单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)是一种特殊的负载型金属催化剂，专指载体上的所有金属组分都以单原子分散的形式存在，不存在同原子金属-金属键。SACs的概念在2011年被提出^[2]，并迅速受到催化领域研究者的重点关注。相比传统的金属纳米颗粒基催化剂，SACs具有独特的结构、高活性和最大程度的原子利用率等特点，使其成为HER催化剂领域的研究前沿。因此，开展原子级分散催化剂的研究，将为电解水制氢的实际应用提供更加稳定、高效的HER催化剂。本文首先对SACs的常规合成方法进行了综述，并比较了上述制备方法的优缺点；其次，介绍了近年来SACs在HER领域的研究进展情况；最后，对SACs的合成及其在HER应用领域所面临的挑战进行了总结，并对该领域未来的发展方向进行了展望。以期通过将最新的单原子电催化析氢催化剂研究成果融入课堂教学，来增强学生对该领域知识的理解和掌握。

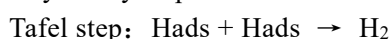
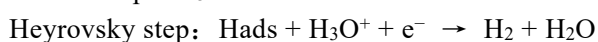
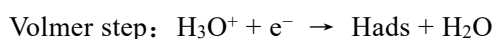
2 电催化析氢反应机理

HER本质上是一种在电极/电解质界面处发生的多步电化学反应过程，主要包括在电极表面发生的吸附(Volmer)、还原(Volmer-Heyrovsky)和解吸(Volmer-Tafel)。取决于电极性质及电解液种类，该反应可沿不同的路径进行^[3]。在酸性环境中，HER反应主要依赖于质子的还原；而碱性环境中，HER反应则需先经历水分子的裂解以生成质子。

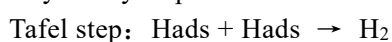
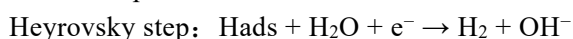
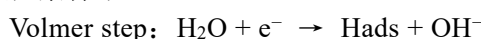
具体而言，在酸性介质中，HER反应主要包含两个步骤。第一步是Volmer反应，在该过程中，电子转移到电极材料表面并与H⁺结合，产生吸附在电极上的氢原子(Hads)。第二步为氢气分子的生成过程。由于体系中吸附的氢浓度存在差异，可以通过两种不同的反应途径生成H₂，分别是Tafel反应和Heyrovský反应。Tafel反应为两个Hads在电极表面结合释放H₂。当吸附的氢浓度较低时，Heyrovský反应占主导，Hads同时与来自电解质的质子和来自电极的电子结合形成H₂。

在碱性环境下，由于缺乏质子，水分子需要先被解离并还原成Hads，因而使得HER反应在碱性条件下的析氢效率较酸性环境下低2-3个数量级。在Volmer-Tafel过程中，无论是碱性还是酸性条件下的HER都表现出一致性，均通过催化剂表面的Hads相互结合，进而生成H₂。而在Volmer-Heyrovsky反应中，Hads与另一个水分子及一个电子结合，生成氢气分子和一个氢氧根离子。该反应过程涉及额外的水的解离步骤，这正是催化剂在碱性介质中性能下降的原因所在。综上，在酸性和碱性电解质中，HER反应的机制如下所示。

在酸性条件下：



在碱性条件下：



3 单原子催化剂的制备

近十年来，通过研究者的不懈努力，SACs的可控合成取得了很大的进展。目前，单原子催化剂

的合成策略主要分为两大类：自下而上合成策略和自上而下合成策略。

3.1 “自下而上”合成

“自下而上”的策略是通过金属前驱体在载体上的吸附、还原并锚定于载体的缺陷处来制备SACs。然而，由于在制备过程中活性原子迁移和聚集的强烈趋势，这类制备方法具有一定的挑战性。

3.1.1 湿化学法

湿化学法是制备SACs的一种重要方法，因为其易于操作且具有大规模生产的可行性。湿化学法通常包括浸渍法、共沉淀法和离子交换法等。

浸渍法是指先将载体材料浸泡在目标金属离子溶液中，使其充分吸附离子，然后通过还原或热处理等方法得到SACs。浸渍法并不适合制备高金属负载量的单原子金属催化剂，但是适合于在开放性载体，尤其是单独分离的纳米结构上制备SACs。Zhang等采用浸渍法制备了以多孔道碳纤维/二硫化钼纳米片复合材料为载体的镍单原子电催化剂(MCM@MoS₂-Ni)，在电催化析氢反应中显示了优异的催化性能^[4]，这项工作不仅制备了一种性能优良的HER电催化剂，而且为通过廉价过渡金属单原子来设计高效电催化剂提供了一种新的策略。

共沉淀法是指通过在溶液中加入共沉淀试剂，从而使得溶液中的金属阳离子通过沉淀反应均匀分散在支撑载体表面形成负载催化剂的制备方法。该方法具有工艺简单、煅烧温度低和时间短等优点，是一种直接、快速和廉价的SACs合成方法。但是，该方法也存在金属负载量低，易产生团聚或组成不均匀的缺点。Li等以层状双金属氢氧化物(LDHs)作为基底，通过共沉淀法成功制备一种负载型单原子钌催化剂，该工作为水滑石作为基底材料负载单原子在电催化领域的应用和设计提供了借鉴^[5]。

离子交换法是通过在催化剂表面或孔隙中引入离子交换剂，将金属离子与载体表面或孔隙固定，从而制备金属单原子的方法。例如，Chen等以氮掺杂石墨烯(nitrogen-doped graphene, NG)作为载体，首先将ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework-8)生长于石墨烯表面，随后Ru³⁺离子通过离子交换作用锚定于ZIF-8的骨架中，随后经主-客体作用及热解最终合成了Ru单原子(single-atom sites, SASs) + 纳米颗粒(nanoparticles, NPs)结构(Ru SASs + NPs/NG)的催化剂(图1)。理论计算结果表明，Ru纳米颗粒有助于水分子解离，从而有效提升速控步Volmer反应的速率，而Ru单原子则是氢原子吸附和还原的合理位点。此外，得益于Ru单原子与纳米颗粒之间的协同作用，该新型催化剂表现出了优异的碱性HER性能^[6]。

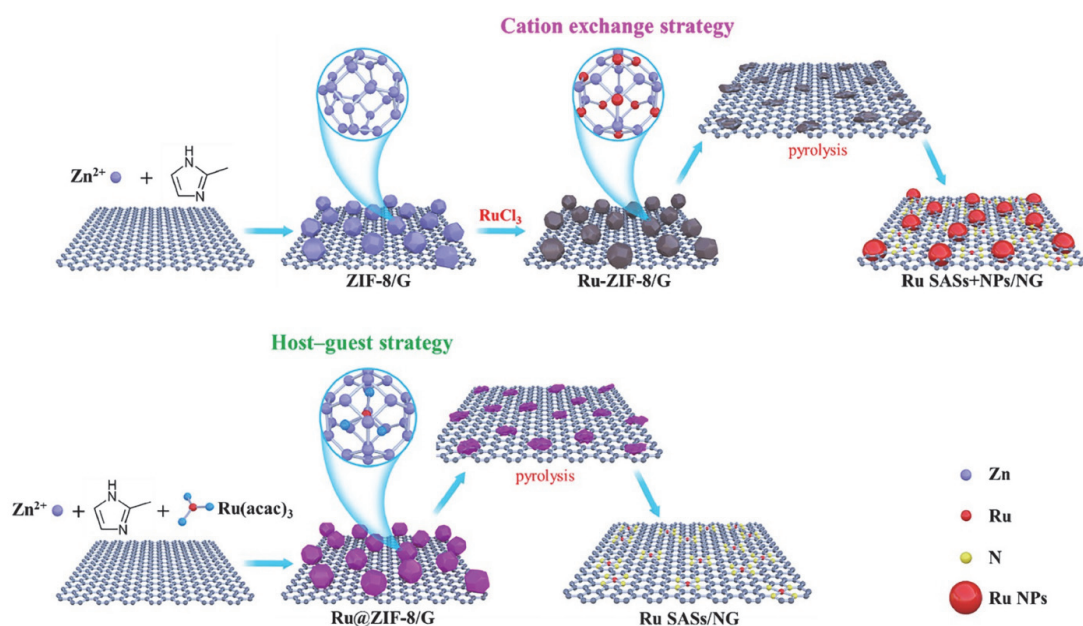


图1 利用离子交换法及主-客体作用分别制备Ru SASs + NPs/NG and Ru SASs/NG结构^[6]

3.1.2 原子层沉积法

原子层沉积法(Atomic Layer Deposition, ALD), 又称原子层外延, 是一种基于化学吸附, 将物质以单原子膜的形式一层一层地沉积在基底表面获得单原子催化剂的方法。在原子层沉积过程中, 新一层原子膜的化学反应是直接与之前一层相关联的, 从而使每次反应只沉积一层原子。ALD的优点是沉积参数精确可控, 沉积均匀性和重复性好, 可以精确控制不同材料在一个原子层中的生长, 形成不同形态的复合材料。其缺点是制备的单原子催化剂稳定性差、成本高, 该技术不适合商业化大规模制备^[7]。Cheng等人利用ALD技术成功制备了高质量的Pt-Ru异核双原子催化剂^[8]。首先, 作者通过ALD方法将Pt单原子沉积在碳纳米管上, 之后通过优化ALD实验参数, 将Ru原子选择性沉积在Pt原子上。研究发现, 在电催化析氢反应中, 所制备的Pt-Ru双原子催化剂展现出了异常优越的HER活性和稳定性。

3.1.3 球磨法

球磨法是通过破坏前驱体分子, 重建金属原子和载体之间的化学键, 从而实现SACs合成的方法。球磨法可分为两大类: (1) 溶剂辅助球磨策略; (2) 无溶剂球磨策略。该法不仅可通过调节时间、转速、添加剂等球磨过程的的条件来改变催化剂的结构特征, 还具有能耗低、反应速度快的特点, 是一种高效且环境友好的制备方法。但目前该领域的研究大多集中在应用部分, 对于球磨法制备SACs的基本原理尚不清楚^[9]。

Jin等人通过直接球磨5,10,15,20-四(4-溴苯基)钴卟啉(Co-TPP-Br)和碳化钙, 成功制备了由氮掺杂碳负载的钴单原子催化剂^[10]。该方法成功的关键在于两个方面: 一是Co-TPP-Br中的溴基团在球磨条件下可以与碳化钙发生反应, 而机械化学能可引发自持放热并直接形成碳基体以稳定金属位点。二是在自维持反应过程中, 通过选择合适的钴卟啉骨架可提供较强的金属-载体相互作用, 以稳定自维持反应中的钴位点。因此, 这种方法不仅简化了催化剂的制备过程, 无需使用预先制备的碳载体或进一步的热解程序, 还提高了催化剂的性能, 所制备的Co-BM-C在1 mol·L⁻¹氢氧化钾中表现出优异的析氢反应活性与稳定性。

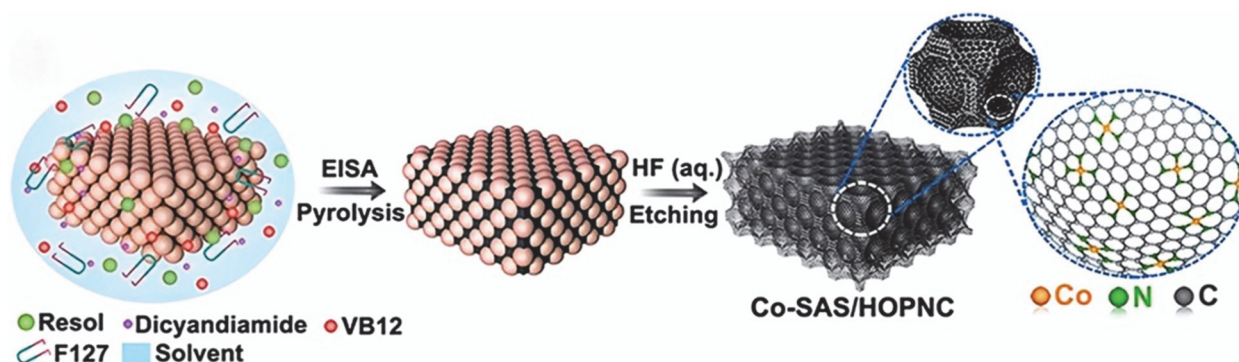
3.1.4 模板辅助法

模板辅助法是通过特定的模板来控制单原子的分布和负载, 从而制备出具有特定结构和功能的SACs的技术。其关键在于利用模板的特定结构来引导单原子的排列, 以及通过后续的处理来将单原子固定在载体上。这种方法的好处在于可以精确控制单原子的分布和负载量, 从而优化催化剂的性能。

Sun等人提出了一种模板辅助策略, 通过以SiO₂晶体(蛋白石)和三嵌段共聚物Pluronic F127分别为大孔和介孔结构的模板, 制备了一种分级有序多孔氮掺杂碳(hierarchically ordered porous N-doped carbon, HOPNC)负载的金属钴单原子催化剂(Co-SAs/HOPNC)。具体而言, 首先将含有甲阶酚醛树脂(碳源), 双氰胺, 维生素B12 (VB12)和F127的前驱体溶液渗入二氧化硅的空隙中, 在蒸发诱导自组装过程中形成特殊微观结构。然后通过热处理并去除SiO₂模板, 得到Co-SAS/HOPNC催化剂(图2)。电催化性能测试表明, Co-SAs/HOPNC催化剂具有优异的电催化HER活性及稳定性^[11]。通过实验与理论计算相结合的方法, 证实了单分散的Co原子位点对催化性能起着关键作用。此外, 该合成方法具有一定的普适性, 通过该方法成功合成出了Fe原子、Ni原子单分散催化剂(Fe-SAS/HOPNC和Ni-SAS/HOPNC)。

3.1.5 光化学合成法

光化学法主要依赖于光能诱导的化学反应, 通过光照使反应物分子从基态跃迁至激发态, 进而发生化学反应, 形成SACs。在合成过程中, 保证金属离子在溶液中的原子扩散是非常重要的。光化学法的优点如下: (1) 由于光生载流子只有在载体表面才能接触到金属前驱体, 因此负载过程是表面反应, 不会发生相分离; (2) 仅需要简单的操作设备、温和的反应条件和很低的能耗; (3) 单原子负载位点可受精确调制^[12]。

图2 模板辅助法合成单原子催化剂Co-SAs/HOPNC^[11]

Li等报道了一种光化学固相还原法来制备原子铂催化剂^[13]。该研究利用掺氮的碳材料作为载体，吸附贵金属酸根离子或盐离子，然后将获得的前驱体粉末用一定强度的紫外线照射一段时间，即可得到高负载量的贵金属原子催化剂。所制备的催化剂中铂的负载量达到了3.8 wt% (质量分数)，且完全处于单原子的分散状态。电化学HER测试表明，在酸性介质中，该催化剂具有优异的HER电催化性能。

3.1.6 原位热解法

原位热解法是通过在受控气氛(即 N_2 、 NH_3 、Ar或 H_2)的保护下对含金属前驱体的物质进行高温热解，获得具有强金属-载体相互作用的SACs的一种方法。该方法不需要特殊的设备和复杂的操作，可通过调节热解条件实现SACs的可控合成。例如，Chen等人通过高温原位热解策略^[14]，制备了负载在氮掺杂碳材料上的单原子钨催化剂(single-W-atom catalyst, W-SAC)。在W-SAC的制备过程中，研究人员首先将钨前驱体(WCl_5)封装在金属有机骨架材料(UiO-66- NH_2)骨架中，然后在950 °C下进行热解。随后用氢氟酸溶液处理W-SAC以除去不必要的氧化钨，最终得到W-SAC单原子催化剂。测试结果表明，所制备的W-SAC单原子催化剂能在碱性条件下高效且稳定地电催化析氢。在0.1 mol·L⁻¹氢氧化钾溶液中，并于10 mA·cm⁻²的电流密度下，该催化剂的超电势可达85 mV，且Tafel斜率仅为53 mV·dec⁻¹，其析氢性能可与商业化的Pt/C催化剂相媲美。

此外，研究人员对W-SAC进行了自旋极化DFT计算，模拟计算结果如图3所示。DFT计算结果表明W-SAC最有利的活性位点是与N原子接近的配位C原子，其 ΔG_H^* 值非常低，仅为0.033 eV (图3A)；相比之下，WC、WN和N-石墨烯(模拟N掺杂碳基板)则具有更高的 ΔG_H^* ，分别为-0.290、-0.246和0.672 eV；以上结果表明W-SAC比其他W物种更有利于HER反应。如图3B所示，W原子掺杂前后的差分电荷密度($\Delta\rho$)表明，H的稳定是由于与W配位的C原子上的电子密度增加，从而有效促进HER活性。

3.2 “自上而下”合成

“自上而下”的策略是以纳米颗粒或更大尺度的单质材料为前驱体，在特定条件下实现向单原子位点催化剂的转变。这种方法通过精确调控配位与成键，实现单原子催化剂精确配位结构的调控，从而提高其活性、选择性和稳定性。

3.2.1 高温热迁移法

高温迁移策略是一种有效的合成单原子的方法，它利用高温环境促使金属原子或纳米颗粒发生迁移，进而被特定的载体捕获，形成单原子催化剂。高温迁移法可有效避免金属物种聚集成较大的颗粒，在相对较短的时间内合成金属活性中心均匀分散且具有高稳定性的SACs。Qu等以Pt网为Pt源^[15]，采用简单的高温热迁移策略，通过高温热解二氰胺产生 NH_3 促进Pt网上Pt原子的挥发，形成挥发的 $Pt(NH_3)_x$ 物种，随后被具有丰富缺陷位点的氧化石墨烯(DG)载体捕获，形成铂单原子催化剂Pt SAs/DG。制备的Pt SAs/DG催化剂在酸性条件下，表现出超越商业化Pt/C的HER活性和稳定性。更为重要的是，该方法还具有一定的普适性，可以延伸制备出不同金属单原子，如Pd、Au单原子催化剂。

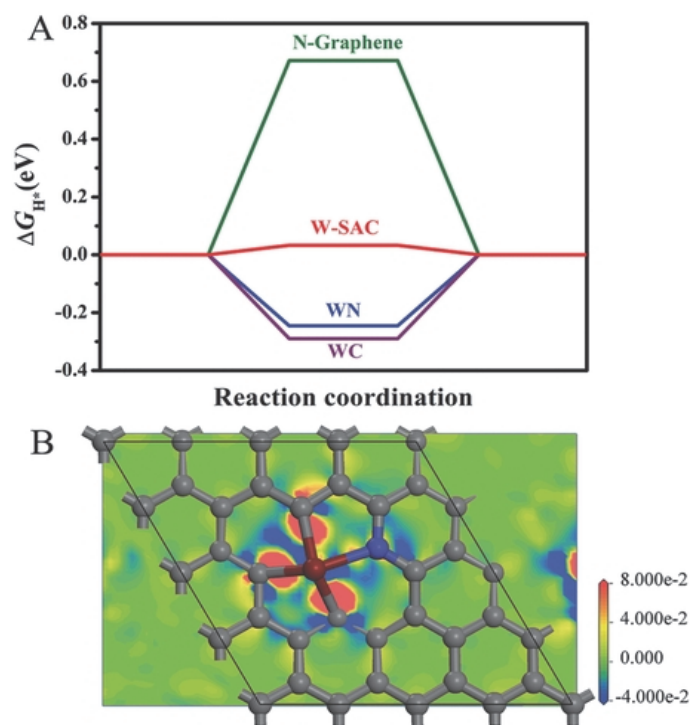


图3 DFT模拟计算测试

(A) 在W-SAC、WC、WN、N掺杂石墨烯上的氢吸附能($\Delta G_{\text{H}}^{\ddagger}$); (B) W-SAC在平行于xy平面上的差分电荷密度^[14]

3.2.2 悬挂键捕获法

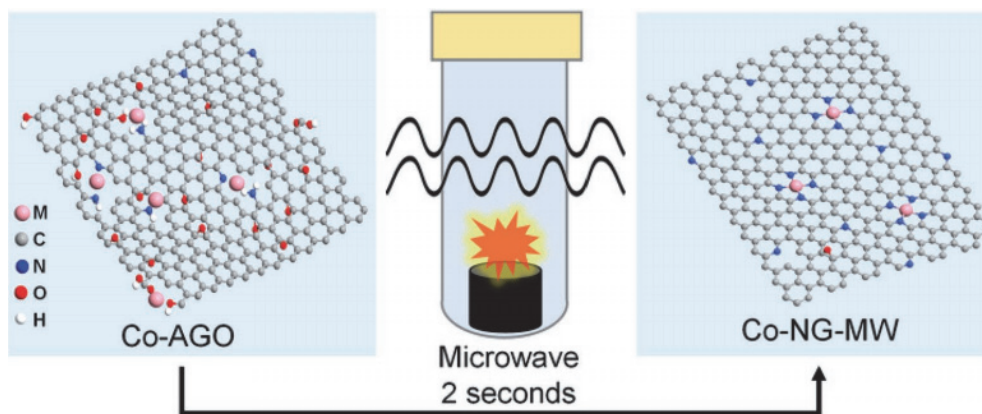
悬挂键捕获法利用氧化物晶面的悬挂键来捕获在高温下易于迁移的金属原子，防止它们团聚形成纳米颗粒，从而保持单原子的独特结构和性能。这种方法不仅提高了SACs的热稳定性，还保持了其高活性和高选择性，是一种从基本物化现象出发的巧妙设计与技术创新。Wu等通过悬挂键捕获策略^[16]，于室温常压条件下从易获得的块状金属(例如Fe、Co、Ni和Cu)出发构建SACs。将氧化石墨烯(GO)浆料与金属泡沫混合并在室温条件下干燥，此时零价金属将电子转移到GO上的悬挂氧基团，获得 $M^{\delta+}$ ($0 < \delta < 3$)金属离子。同时， $M^{\delta+}$ 与GO的表面氧悬挂键配位形成M—O键。在随后超声处理中，M—O键将金属原子从金属泡沫中拉出，得到M SACs/GO催化剂。在室温下由大块金属进行的合成策略为SACs的简便和低成本制造提供了通用平台，这对于它们的大规模生产和在各种工业反应中的实际应用是至关重要的。

3.2.3 超快热解法

超快热解技术通过快速的能量输入和瞬间淬火，同时避免了金属原子的聚集和载体的破坏，是合成单原子的一类有效方法，包括焦耳加热、微波加热、固态激光照射、火焰辅助、电弧放电方法等^[17]。例如，Fei等人报道了一种超快、高效和通用的微波加热策略(图4)，用于制备一系列负载在氮掺杂石墨烯(NG)上的金属原子(例如，Co、Ni、Cu)，该方法主要涉及在液相中将金属前驱体与氨化后的氧化石墨烯混合，冻干后经过微波处理制备石墨烯负载的SACs^[18]。该工作利用微波加热法，开发了一种快速、高效、简单且具有普适性的石墨烯负载单原子的合成方法，为石墨烯负载单原子在催化领域以及其它相关领域的应用和探索提供了有效的合成途径。

4 不同金属单原子催化剂在电化学析氢反应中的应用

金属单原子催化剂由于其高活性、最大化的原子利用率和最小化的催化剂使用量被广泛应用于HER催化。在此，主要分为贵金属单原子、非贵金属单原子和单原子合金催化剂进行介绍。

图4 微波加热法合成单原子催化剂Co-NG-MW^[18]

4.1 贵金属单原子催化剂

4.1.1 单原子Pt催化剂

Pt和Pt基材料因为其与氢的最佳结合能力,被认为是最优的HER催化剂。然而,Pt的稀缺性和高成本严重限制了其实际应用。因此,降低催化剂中Pt的含量,同时保持其高催化性能具有重要意义。有鉴于此,Wang等首先制备了单层WO₃纳米片(monolayer WO₃, ML-WO₃),然后将Pt单原子(Pt single atoms, Pt-SA)锚定到ML-WO₃纳米片表面,成功构建了Pt单原子催化剂(Pt-SA/ML-WO₃)。Pt-SA/ML-WO₃具有优异的电催化性能,其超电势(η)仅需-22 mV即可实现-10 mA·cm⁻²的电流密度,低塔菲尔斜率低至27 mV·dec⁻¹,同时在 η 为-50 mV时,具有87 H₂·s⁻¹·site⁻¹的超高周转频率,以及长期稳定性。特别值得注意的是,Pt-SA/ML-WO₃在 η 为50 mV下具有87 A·mg⁻¹的超高质量活性,是最先进的商用催化剂20 wt% Pt/C (0.54 A·mg⁻¹)的160倍。实验和密度泛函理论(DFT)计算结果显示,Pt-SA/ML-WO₃优异的电催化HER性能源于Pt单原子与载体之间的强烈协同效应^[19]。

4.1.2 单原子Rh催化剂

单原子Rh催化剂在电催化HER中的应用展示了其独特的优势和潜力。Sun等创新性地制备了一种镍钒层状双氢氧化物(NiV-LDH)纳米片负载的Rh单原子催化剂(Rh/NiV-LDH)^[20]。在碱性介质中,Rh/NiV-LDH催化剂在100 mA·cm⁻²电流密度下的超电势为64 mV,且能稳定工作超过200 h,电催化析氢法拉第效率接近100%。此外,Rh/NiV-LDH在100 mV超电势下具有较高HER质量活性(0.262 A·mg⁻¹)和转化频率(Turnover Frequency: 2.125 s⁻¹)。DFT计算揭示,Rh单原子的引入不仅使Rh/NiV-LDH在原子-载体界面形成强烈的电子相互作用,还调控了其微观配位环境和电子结构,从而显著增强并优化了催化剂表面H₂O的吸附/解离(Volmer步骤)以及OH的脱附和H^{*}的吸附/脱附(Heyrovsky步骤),进而提升了Rh/NiV-LDH催化剂的HER活性。

4.1.3 单原子Ru催化剂

Ru作为一类Pt族金属,价格仅为Pt的1/25,是一种颇具实用前景的替铂催化剂。Yang等人首先通过溶剂热合成氮化磷纳米管载体^[21],随后通过浸渍法引入RuCl₃,合成了具有RuN₄位点的钉单原子催化剂(Ru SAs@PN)。在0.5 mol·L⁻¹硫酸析氢测试中,制备的Ru SAs@PN在电流密度为10 mA·cm⁻²条件下所需的超电势仅为24 mV,塔菲尔斜率为38 mV·dec⁻¹,几乎跟商业铂碳接近。而且,其在160 mA·cm⁻²大电流密度下仍然具有优异性能,还具有长达24 h的催化稳定性,确保其可以作为HER催化剂能稳定、高效的进行催化反应。此外,DFT计算数据证实在氮化磷载体上的Ru单原子,其氢吸附能相对于其他载体比如活性炭、氮化碳更接近于铂的氢吸附能,从而有效提高了HER电催化性能。

4.2 非贵金属单原子催化剂

4.2.1 单原子Co催化剂

Huang等合成了一种石墨烯负载的单原子Co催化剂(crumpled and scrolled graphene decorated

with low-coordinated Co-N₃ moieties, CoN₃-CSG), CoN₃-CSG具有优异的HER活性^[22]。该工作通过对材料表面微纳米形貌和微环境的控制,解决了以GO/rGO为前驱体的M-N-C类催化剂在制备过程中容易团聚和M-N-C位点本征活性较低这两大难题,以充分实现其在电催化析氢应用中的潜在优势。通过电化学测量和DFT计算发现,CoN₃-CSG中的Co单原子具有低配位的Co-N₃构型,这是由于金属中心优先占据石墨烯基底中的面内孔的外围,有助于增强其本征活性。得益于这些优点,CoN₃-CSG显示出异常高的HER催化活性,在电流密度为10 mA·cm⁻²时超电势(η)低至82 mV, Tafel斜率为59 mV·dec⁻¹,在 $\eta = 100$ mV时转换频率(TOF)为0.81 s⁻¹(比传统的Co-N₄催化剂高了约2.6倍),使其成为基于碳负载Co SACs的最活泼的HER催化剂之一。

4.2.2 单原子Mo催化剂

Chen等制备了具有高HER活性和稳定性的单钼原子(Mo-SAs)氮掺杂碳电催化剂^[23]。研究表明Mo-SAs通过与一个氮原子和两个碳原子键合形成了Mo₁N₁C₂位点。重要的是,相比Mo₂C和MoN,Mo₁N₁C₂催化剂呈现出更加优越的活性,与商业Pt/C相比也具有更好的稳定性。DFT计算表明Mo₁N₁C₂的独特结构对HER性能提升起到了至关重要的作用。这项工作作为新型高活性和稳定性的Mo基HER催化剂的制备和应用开辟了新的道路。

4.2.3 单原子Ni催化剂

Zang等人采用模版辅助法^[24],制备了具有双配位结构(Ni-N₃-O₂和Ni-N₄)的镍单原子电催化剂(Ni-SA/NC),并系统研究了其分别在碱性淡水和海水条件下的电催化产氢性能。实验结果表明,在碱性淡水和海水中,Ni-SA/NC电催化剂在10 mA·cm⁻²电流密度下分别具有低至102和139 mV的超电势,并且在大电流密度的条件下(> 200 mA·cm⁻²),Ni-SA/NC展现了比商业Pt/C更低的超电势和更好的催化活性。通过X射线吸收精细结构(XAFS)实验分析和DFT计算,作者发现Ni-N₃-O₂在HER催化反应前会先被还原成Ni-N₃,相比于Ni-N₄配位结构,此结构更有利于水的解离和氢的吸附,从而贡献了主要的HER性能。这项工作作为SACs用于海水电解提供了理论依据及研究方向,并为设计新型海水电解和大规模制氢电催化剂开辟了新的途径。

4.2.4 单原子Cu催化剂

Li等人通过两种不同的合成方式^[25],在二维材料1T-MoS₂基底上,实现了两种不同配位结构Cu单原子催化剂的可控合成。该研究发现,不同配位结构的Cu单原子在HER反应中扮演的角色截然不同,一种是Cu单原子直接作为活性位点,另外一种则是Cu单原子最邻近的S原子作为活性位点,而Cu单原子则作为促进剂对其进行活化。但两种类型Cu单原子的引入,均促进了中间体H^{*}的脱附过程,从而使得HER活性显著提高。球差电镜、同步辐射有力证明了Cu单原子催化剂的两种不同配位结构,而DFT计算则揭示了两种不同类型Cu单原子的作用机制。此外,这项工作证实了单原子催化体系配位结构与催化活性的关联性,为开发高活性SACs体系提供了理论指导。

4.3 单原子合金催化剂

单原子合金是合金中低含量组分在合金体系中彼此相互隔离,以单原子形态存在的合金。单原子合金催化剂是单原子催化剂的一个子类,由原子分散在第二金属主体中的反应性掺杂金属组成。单原子合金催化剂不仅具有特殊的电子特性和较高的催化效率,还具有高度可调性,其成分、配比、组成以及形貌可以自由地控制^[26],近年来成为催化领域的研究热点。

Yuan等采用超快热解法(激光烧蚀),合成了Pt单原子锚定钼箔作为单原子合金电极(Pt-SA/Mo-L),并将其作为高效HER催化剂^[27]。具体而言,单原子合金的成功合成主要得益于激光的局域性热效应、快速升降温速率和激光在溶液中产生的还原性H₂气体。性能测试结果显示,Pt单原子与Mo底物的强键合有利于Pt-SA/Mo-L电极的高HER活性。在0.5 mol·L⁻¹硫酸溶液中,该电极在10 mA·cm⁻²电流密度下的超电势仅为31 mV,同时其在大电流密度下(~850 mA·cm⁻²)能够连续稳定运行50 h。研究人员还利用激光烧蚀策略实现了其他贵金属(Pt、Rh、Ir和Ru)在Mo箔上的单原子分布,证明该策略的普适性。

5 结语

本文总结了金属单原子催化剂的合成方法及其在电催化析氧反应中的研究进展。其中，湿化学法，原位热处理等方法由于操作简单和具备大规模制备的可能性受到了人们的青睐。此外，贵金属单原子催化剂因独特的电子结构和催化活性，在电催化析氢方面表现出了巨大的潜力。与之相比，非贵金属的低成本和多样性是一大优势，其与导电性强的基底结合，有望得到性能优良、稳定性强的HER催化剂。

尽管目前SACs及其在电催化析氢应用领域已经取得了令人瞩目的成绩，但在SACs合成方法、催化剂稳定性以及催化反应机理探究等方面仍有许多挑战有待解决。因此，未来该领域的研究重点是：① 持续开发具有金属元素普适性、高负载量低成本、高效SACs的制备方法；② 开发新的、更高效的载体材料，提升载体与金属之间的相互作用以及稳定性，使其与载体实现协同催化，提高催化剂的性能；③ 明确识别单原子催化剂的原子结构，探究真实催化反应过程中其结构变化并揭示催化活性的来源仍然具有较大的挑战性。利用多种先进技术论证金属单原子局域结构的调控过程，并通过原位技术与理论模拟系统探讨单原子催化剂局域环境调控如何影响金属活性中心的催化行为，特别是结合实验结果和密度泛函计算在分子尺度上探究HER机理，从而更好地研究和理解SACs在催化反应中的构效关系和催化机制，为高效SACs和电催化体系的设计提供必要的理论指导；④ 研究催化剂在实际电解水制氢系统中的长期稳定性和可靠性，推动其工业应用。

参 考 文 献

- [1] Huang, W. H.; Su, C. Y.; Zhu, C.; Bo, T. T.; Zuo, S. W.; Zhou, W.; Ren, Y. F.; Zhang, Y. N.; Zhang, J.; Rueping, M.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *135*, e202304634.
- [2] Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J. Y.; Li, J.; Zhang, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634.
- [3] 曹圆圆, 叶荣榕, 李婧, 王新琪, 刘芯辛, 周丽景, 赵震. *中国科学: 化学*, **2025**, *55*, 472.
- [4] Zhang, H.; Yu, L.; Chen, T.; Zhou, W.; Lou, X. W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1807086.
- [5] Li, P.; Wang, M.; Duan, X.; Zheng, L.; Cheng, X.; Zhang, Y.; Kuang, Y.; Li, Y.; Ma, Q.; Feng, Z.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1711.
- [6] Chen, Z.; Chen, W.; Zheng, L.; Huang, T.; Hu, J.; Lei, Y.; Yuan, Q.; Ren, X.; Li, Y.; Zhang, L.; *et al. Sci. Chi. Chem.* **2021**, *65*, 521.
- [7] Fonseca, J.; Lu, J. L. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7018.
- [8] Cheng, N.; Stambula, S.; Wang, D.; Banis, M. N.; Liu, J.; Riese, A.; Xiao, B.; Li, R.; Sham, T. K.; Liu, L. M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13638.
- [9] He, X. H.; Deng, Y. C.; Zhang, Y.; He, Q.; Xiao, D. Q.; Peng, M.; Zhao, Y.; Zhang, H.; Luo, R. C.; Gan, T.; *et al. Cell Rep. Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100004.
- [10] Jin, T.; Liu, X.; Gao, Q.; Zhu, H.; Lian, C.; Wang, J.; Wu, R.; Lyu, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 134089.
- [11] Sun, T.; Zhao, S.; Chen, W.; Zhai, D.; Dong, J.; Wang, Y.; Zhang, S.; Han, A.; Gu, L.; Yu, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, 12692.
- [12] Chen, S. H.; Liu, P. X. *Mater. Chem. Front.* **2024**, *8*, 1334.
- [13] Li, T. F.; Liu, J. J.; Song, Y.; Wang, F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8450.
- [14] Chen, W.; Pei, J.; He, C.-T.; Wan, J.; Ren, H.; Wang, Y.; Dong, J.; Wu, K.; Cheong, W.-C.; Mao, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800396.
- [15] Qu, Y. T.; Chen, B. X.; Li, Z. J.; Duan, X. Z.; Wang, L. G.; Lin, Y.; Yuan, T. W.; Zhou, F. Y.; Hu, Y. D.; Yang, Z. K.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4505.
- [16] Qu, Y. T.; Wang, L. G.; Li, Z. J.; Li, P.; Zhang, Q. H.; Lin, Y.; Zhou, F. Y.; Wang, H. J.; Yang, Z. K.; Hu, Y. D.; *et al. Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904496.
- [17] He, G. C.; Yan, M. M.; Gong, H. S.; Fei, H. L.; Wang, S. Y. *Int. J. Extrem. Manuf.* **2022**, *4*, 032003.
- [18] Fei, H. L.; Dong, J. C.; Wan, C. Z.; Zhao, Z. P.; Xu, X.; Lin, Z. Y.; Wang, Y. L.; Liu, H. T.; Zang, K. T.; Luo, J.; *et al. Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802146.
- [19] Wang, D. L.; Li, H. P.; Du, N.; Hou, W. G. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2009770.

- [20] Sun, H.; Li, L.; Chen, H.-C.; Duan, D.; Humayun, M.; Qiu, Y.; Zhang, X.; Ao, X.; Wu, Y.; Pang, Y. *et al. Sci. Bull.* **2022**, *67*, 1763-1775.
- [21] Yang, J.; Chen, B. X.; Liu, X. K.; Liu, W.; Li, Z. J.; Dong, J. C.; Chen, W. X.; Yan, W. S.; Yao, T.; Duan, X. Z.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 9639.
- [22] Huang, K.; Wei, Z. X.; Liu, J. B.; Gong, Z. C.; Liu, J. J.; Yan, M. M.; He, G. C.; Gong, H. S.; Hu, Y. F.; He, Y. M.; *et al. Small* **2022**, *18*, 2201139.
- [23] Chen, W. X.; Pei, J. J.; He, C.-T.; Wan, J. W.; Ren, H. L.; Zhu, Y. Q.; Wang, Y.; Dong, J. C.; Tian, S. B.; Cheong, W.-C.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 16302.
- [24] Zang, W. J.; Sun, T.; Yang, T.; Xi, S. B.; Waqar, M.; Kou, Z. K.; Lyu, Z. Y.; Feng, Y. P.; Wang, J.; Pennycook, S. J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2003846.
- [25] Li, Z. D.; Yan, X. X.; He, D.; Hu, W. H.; Younan, S.; Ke, Z. J.; Patrick, M.; Xiao, X. H.; Huang, J. E.; Wu, H. J.; *et al. ACS Catal.* **2022**, *12*, 7687.
- [26] Zhang, T. J.; Walsh, A. G.; Yu, J. H.; Zhang, P. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 569.
- [27] Yuan, H. F.; Jiang, D.; Li, Z. M.; Liu, X. Y.; Tang, Z. F.; Zhang, X.; Zhao, L. L.; Huang, M.; Liu, H.; Song, K. P.; *et al. Adv. Mater.* **2024**, *36*, 2305375.