

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2023.03.010

用于电解水制氢的单原子催化剂研究综述

Review on single atom catalysts for hydrogen production from water electrolysis

李艳红, 沈明忠, 郑立明, 叶骏

LI Yanhong, SHEN Mingzhong, ZHENG Liming, YE Jun

(中国华电科工集团有限公司, 北京 100070)

(China Huadian Engineering Company Limited, Beijing 100070, China)

摘要:社会的快速发展使人类对能源的需求不断增加,电解水制氢技术因极具优势而成为热门研究领域。合理设计电解水催化剂使之稳定实现高效、高选择性的催化活性是该领域的核心问题之一。贵金属铂(Pt)族元素是一类电催化制氢活性最高的金属,是析氢反应(HER)催化剂的最理想选择,但价格昂贵使其难以规模化应用;单原子催化剂(SACs)可以减少贵金属的负载量,提高贵金属的原子利用率,可极大降低成本,具有可以实现贵金属催化剂规模化工业应用的潜力。因该领域的独特重要性,对其进行系统梳理综述,介绍适用于电解水制氢的催化剂的研究现状,特别是Pt基SACs的研究现状,展望了SACs的发展前景,为开展此类研究的科研人员和正在推进电解水制氢技术的工程人员提供参考。

关键词:电解水制氢;单原子催化剂;原子利用率;贵金属催化剂;析氢反应

中图分类号:O 643:TK 01

文献标志码:A

文章编号:2097-0706(2023)03-0074-07

Abstract: The demand for energy is increasing as the society develops rapidly. Hydrogen production from water electrolysis has become a research hotspot for its prominent advantages. Rational design of water electrolysis catalysts with strong stability and high selectivity is one of the key issues of this study. The Pt group elements are a class of noble metal elements with the highest electrocatalytic activity, which makes them the ideal choice for the catalysts of hydrogen evolution reaction (HER). But their high price hinders the scale development. Single atom catalysts (SACs) can effectively reduce the loading of noble metal elements and improve their atomic utilization rate. Thus, SACs can greatly reduce the catalyst cost and facilitate the large-scale industrial application of precious metal catalysts. The status quo of catalysts for hydrogen production from water electrolysis are systematically reviewed, especially the Pt-based SACs, in view of their unique importance in chemical industry. The development of SACs is prospected, which provides a reference for researchers advancing hydrogen production from water electrolysis technology and its industrial applications.

Keywords: water electrolysis for hydrogen production; single atom catalyst; atom utilization efficiency; precious metal catalyst; hydrogen evolution reaction

0 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。因此对新型清洁能源的开发利用具有重要的研究价值与现实意义。氢气作为清洁能源载体,具有热值高、绿色环保等独特优势,具有巨大的应用潜力,因此国内外对氢能的研究热度持续走高,制氢技术更是此类研究的最热门领域之一。目前,通过天然气、煤炭和石油等

化石燃料的重整产生氢气的制氢技术已非常成熟,以此技术生产的氢气约占其生产总量的96%以上,然而此类制氢方法依然是以化石能源为基础,存在污染严重、能源消耗巨大等诸多问题。电解水制氢因其在成本、纯度和环保等方面的优势,近些年来得到了广泛的关注与长足的发展^[1]。我国的可再生能源资源丰富、潜力十分巨大,可再生能源间接制氢技术,即可再生能源先发电然后电解水制氢,将是我国绿色氢气制备的重要技术。

当前较为主流的电解水制氢方法有3种,分别为碱性水电解制氢、质子交换膜水电解制氢和固体氧化物电解制氢。水分解反应可分为析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)和析氢反应

基金项目:中国华电集团科技项目(CHDKJ22-01-02)
Science and Technology Project of China Huadian Corporation Limited(CHDKJ22-01-02)

(Hydrogen Evolution Reaction, HER) 2个半反应。阴极HER通常需相对较高的起始电势, H_2 生产速率较低, 制氢过程需要巨大电能^[2]。催化剂能够有效实现能量转换和降低生产成本。提高电解水制氢效率、降低制氢能耗的核心是使用性能优异的电催化剂来获得低的过电位和高的电流密度。在电解水制氢的过程中, 以上3种主流方法反应均发生于电极表面, 电催化剂需在强酸或强碱条件及一定电压下催化电解水的过程, 因此容易发生催化剂结构转变进而失活。因此, 合理设计电解水催化剂使之具有稳定、高效、高选择性的催化活性是研究电解水制氢方法的重中之重。

目前, 电解水制氢的催化剂主要分为贵金属及其氧化物、过渡金属及其化合物和非金属3类^[3-9]。贵金属铂(Pt)族元素具有优异的电催化活性, 是电催化制氢活性最高的金属, 相对于其他金属, 其在各酸碱度环境下均可在过电位和稳定性上表现出极强优势, 因此是HER反应催化剂的最理想选择。目前商业化电催化水制氢的催化剂主要为碳材料负载纳米Pt催化剂, 其氢超电势低, 但是贵金属价格昂贵, 使得其难以规模化应用。单原子催化剂(Single Atom Catalysts, SACs)因其可以减少贵金属的负载量, 提高贵金属的原子利用率而受到广泛关注, 近些年在这一领域有许多颇具影响力的文章得以发表。因该领域对于电解水制氢的独特重要性, 本文对这一重要研究领域进行系统梳理综述, 着重介绍不同载体Pt贵金属SACs的研究现状, 并展望SACs的发展前景。

1 SACs

SACs是负载型金属催化剂中的一种, 是指单个原子均匀分布于载体上所形成的催化剂。原则上, SACs所有金属原子均暴露于表面上, 因此可以达到100%原子利用效率, 能够提高金属的原子利用率和降低金属的负载量。在非均相催化中, 载体材料有着与均相催化中配体相类似的功能, 决定了单原子的稳定性、电子性质与催化环境, 进而为SACs实现特定催化活性提供了有利条件。

此概念由中国科学院大连化学物理研究所张涛院士团队原创性地提出^[10-11]。张涛院士团队合成并表征了一种新型的仅由单个Pt原子均匀分散在高比表面积的 FeO_x 载体上的催化剂, 该催化剂对CO氧化表现出了极高的催化活性。因Pt原子向 FeO_x 表面进行电荷转移而使其d轨道电子云密度降低, 进而使得Pt原子在体系中稳定性增强且更具电正性, 进而使此 Pt_1/FeO_x 催化剂具有优异的催化活

性。通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)、X射线吸收谱(XAS)以及密度泛函理论计算(DFT)等手段, 该课题组得以对这一新型的SACs进行表征。此单原子Pt催化剂的发现首次提出并证明了单原子多相催化的概念, 拉开了SACs研究的帷幕, 且因降低商用贵金属催化剂的成本, 使之在工业上具有更大的应用价值和发展潜力。从此, SACs进入了大发展时期, 围绕这一领域有诸多文章见诸报道。

SACs在电催化领域中的应用从2012年才开始起步。2016年, 李亚栋院士团队报道了通过热解预先设计的双金属Zn/Co金属-有机框架(MOF)在氮掺杂多孔碳(Co SAs/N-C)上制备Co基SACs的方法, 并将其成功应用于电催化领域^[12]。此后该方法逐渐演变成为制备各种应用于电催化的SACs的通用方法, 受此启发, 包括不同MOF及含金属聚合物热解在内的多种方法不断涌现, 为该领域注入了新的活力, 自此, 关于SACs在电化学及电催化中应用的报道大幅增加。SACs在电催化领域的应用方兴未艾, 大有可为。

作为催化领域的后起之秀, SACs在保证高催化活性与高选择性的同时, 可最大限度提高金属原子利用率, 降低生产成本, 是工业上最为理想的催化剂之一, 现已被国内外研究者广泛应用于热催化、电催化以及一些重要的工业催化过程^[10]。

2 电解水制氢的Pt基SACs研究

为给针对HER的Pt催化剂寻找更为廉价丰富的替代品, 化学家作出了巨大的努力, 开发了许多新型催化剂, 尽管常有发现极具潜力的催化剂的报道, 目前为止仍然没有一种催化剂可以与Pt基催化剂的内在活性相媲美^[13]。Pt是电催化制氢活性最高的金属, 与Pt基SACs相关的报道占各类金属SACs报道的最大比例, 由此可见, Pt显然是单原子催化中的首选金属。早在2003年, Flytzani-Stephanopoulos团队发现负载在二氧化铈上的非金属-Pt物种对水煤气变换反应具有活性, 报道了第1例可称为Pt单原子催化的反应^[14]。自张涛院士团队报道稳定于 FeO_x 载体上的Pt基SACs作为CO氧化的活性催化剂后, Pt基SACs领域得到了爆发式的拓展。自那时起, 关于Pt基SACs在电催化和光催化、氧化和还原反应中的广泛用途和高潜力的报道已有几百篇。针对电解水制氢的Pt基SACs的研究, 目前热点是寻找一种与Pt单原子具有强相互作用但不影响电催化活性的合适的导电载体, 例如氧化铁、氧化锌等金属氧化物, 一维纳米线, 二维纳米

片,金属纳米团簇,碳纳米管,石墨烯等碳基材料^[15-17]等,从而将Pt原子锚定在载体上,阻止其团聚来实现良好的稳定性,以提高原子利用率。

2.1 碳基材料

因碳基材料具有导电性优异、比表面积大、可调性好等独特优势,将单原子Pt负载于碳基复合材料上是提高电解水制氢的Pt基SACs的HER催化活性最常见的策略之一。

载于氮掺杂石墨烯的铂单原子研究表明,该结构的活性位点是与铂单原子和其相连的碳或氮原子,而不仅仅是铂单原子,这大大增加了催化剂的活性位点。2016年,文献[18]报道了一种采用原子层沉积(ALD)技术,通过调节ALD循环数量精确控制生产N掺杂石墨烯纳米片(NGNs)做载体的Pt基SACs,与商业Pt/C催化剂相比,表现出增强的催化活性(高达37倍)和高稳定性。Pt/NGNs ALD技术机理示意如图1所示。

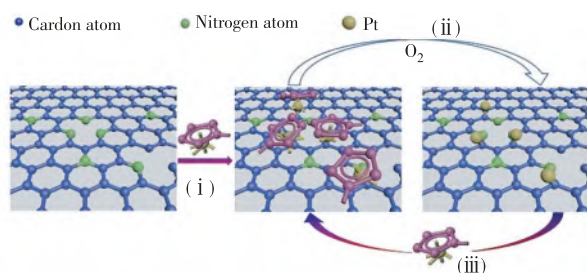


图1 Pt/NGNs ALD技术机理示意^[18]

Fig. 1 Illustration of the Pt/NGNs ALD mechanism^[18]

文献[19]以 K_2PtCl_4 和石墨炔(GDY)为原料,在0℃下反应8h得到Pt-GDY1,然后在200℃下退火1h得到Pt-GDY2,经表征两者中Pt以单原子状态分散在GDY载体上,无Pt—Pt键,其Pt—分别具有 C_1 —Pt— Cl_4 的5配位和 C_2 —Pt— Cl_2 的4配位环境,Pt-GDY2样品在-0.1V下其质量活性分别是Pt-GDY1和商业Pt/C的3.3倍和26.9倍。Pt-GDY1和Pt-GDY2的合成如图2所示。

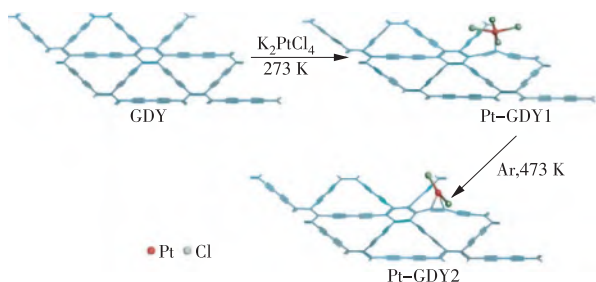


图2 Pt-GDY1和Pt-GDY2的合成^[19]

Fig. 2 Preparing of Pt-GDY1 and Pt-GDY2^[19]

铁掺杂碳化氮(Fe—C—N)也是常用于Pt基SACs制备的性能优异的碳基载体。2018年,文献

[20]通过高温煅烧的方法,通过桥氧分子将Pt原子精确地“单原子到单原子”接枝到Fe中心,成功制备了一种含 $Pt_1-O_2-Fe_1-N_4$ 活性位点的Pt基SACs。因其活性位点中的杂原子具有协同作用,促进了HER的发生,该SACs展示出了优异的HER反应催化活性,在10 mA/cm²的电流密度下,在酸性介质中其HER的过电位为60 mV,与Pt/C(质量分数为20%)相当。铁掺杂碳化氮(Fe—C—N)的Pt基SACs如图3所示。

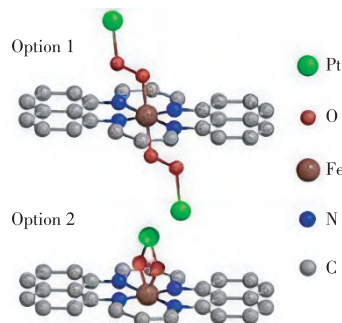


图3 铁掺杂碳化氮(Fe—C—N)的Pt基SACs^[20]

Fig. 3 Pt@Fe—N—C single atom catalysts^[20]

文献[21]使用表面氧化的纳米金刚石作为起始原料合成高曲率quasi-0D碳纳米洋葱(OLC)负载Pt基SACs(Pt_1/OLC)。在酸性介质中较低Pt负载量(质量分数为0.27%)的 Pt_1/OLC 催化剂表现出低过电位和高转换效率(TOF)值,性能接近于商业化质量分数为20%的Pt/C催化剂,Pt使用量远低于Pt/C。合成方法示意如图4所示。

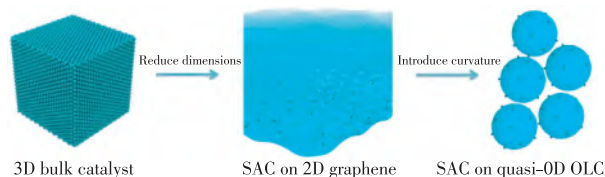


图4 合成方法示意^[21]

Fig. 4 Schematic synthesis process^[21]

2022年,文献[22]报道了一种以Nafion溶剂、葡萄糖、活性炭、三聚氰胺和氯铂酸为原料,通过超声、离心、研磨和800℃保持2h后制备得到用掺杂氮原子活性炭作为载体的SACs 1-Pt的方法。经过材料表征,该样品中没有Pt—Pt键,只有Pt—N键,Pt以单原子形式存在。根据电解析氢测试结果,1-Pt样品电化学质量比活性约为商业化质量分数为20%的Pt/C电极的5倍。

2.2 金属氧化物

贵金属纳米颗粒或SACs负载于金属氧化物载体因其多样的组合与协同相互作用,是常用作HER反应催化剂的组合之一。

作为代表性的过渡金属氧化物的 MoO_3 , 因其缺少活性边缘, 很少作为 HER 电催化剂载体, 在 SACs 中更为少见。郑州大学许群教授课题组报道了一种通过使用 $\text{H}_x\text{MoO}_{3-x}$ 来减少六氯铂酸用量并将 Pt 原子在室温黑暗条件下锚定于 MoO_{3-x} 表面的策略用以构筑新型 Pt 基 SACs^[23]。其所制备的 $\text{Pt}_1/\text{MoO}_{3-x}$ 与炭黑相结合, 与商业化 Pt/C 催化剂具有相近的催化活性且 Pt 用量显著降低, 极具作为 HER 商业可用催化剂的潜力。单原子 $\text{Pt}_1/\text{MoO}_{3-x}$ 性能曲线如图 5 所示。

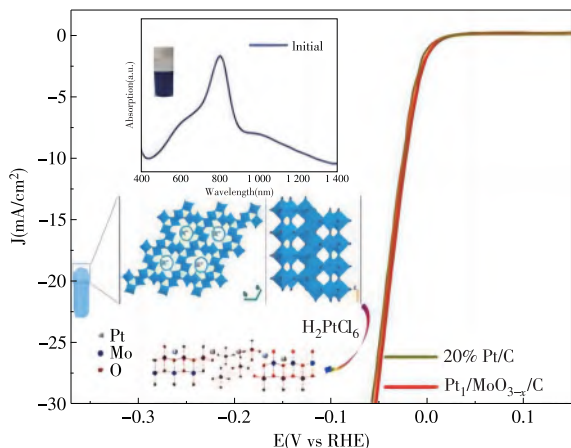


图5 单原子 $\text{Pt}_1/\text{MoO}_{3-x}$ 性能曲线^[23]

Fig. 5 Performance curve of single-atom $\text{Pt}_1/\text{MoO}_{3-x}$ ^[23]

Lee 课题组^[24]制备了负载在 WO_{3-x} 上的单原子 Pt 催化剂 ($\text{Pt SA}/\text{WO}_{3-x}$), 并将其与 WO_{3-x} 负载的 Pt 纳米颗粒 ($\text{Pt NP}/\text{WO}_{3-x}$) 和碳载体负载的单原子 Pt 催化剂 ($\text{Pt SA}/\text{C}$) 进行了比较 (NP 为纳米颗粒, SA 为单原子), 并证明了使用 m-WO_{3-x} 作为载体材料具有增强单原子 Pt 的 HER 活性的载体效应。此催化剂展示了与商业 Pt/C 相比更高的质量活性, 且在 50 mV 的过电位下, 其质量活性分别为 $\text{Pt SA}/\text{C}$ 和 $\text{Pt NP}/\text{m-WO}_{3-x}$ 的 2.1 倍和 10.7 倍。与 $\text{Pt NP}/\text{WO}_{3-x}$ 相比, $\text{Pt SA}/\text{WO}_{3-x}$ 的析氢活性提高了近 10 倍。载体对 SACs 性能的影响如图 6 所示。

2.3 一维纳米线

一维银纳米线由于导电性好、稳定性强, 在催化领域具有独特的性质。2020 年, 文献^[25]报道了一种在一维银纳米线 (Ag NW) 上构筑高活性单原子 Pt 修饰的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片复合结构催化纳米复合材料 ($\text{Pt}_{\text{SA}}-\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ag NW}$)。Ag NW 的引入为电催化产氢反应过程中电子传输提供了便捷的通道, 有效降低了电子的界面转移电阻。多级纳米结构暴露了更多单原子活性位点, 为催化反应提供了大的电化学表面积和传质通道, 促进了氢的快速生成和释放。该催化剂在碱性溶液中表现出优良活性, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 其质量活性比商业 Pt/C 催化

剂高 22.5 倍。 $\text{Pt}_{\text{SA}}-\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ag NW}$ 原理如图 7 所示。

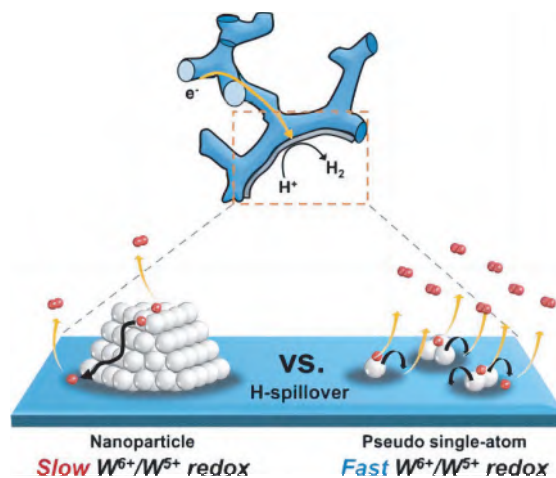


图6 载体对 SACs 性能的影响^[24]

Fig. 6 Influence of carriers on the performance of SACs^[24]

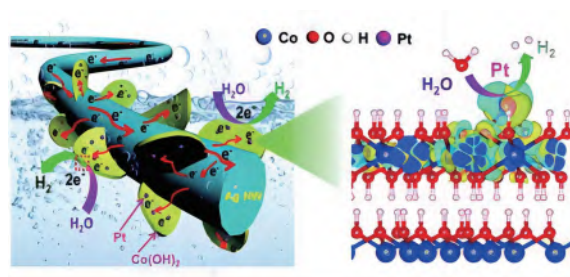


图7 $\text{Pt}_{\text{SA}}-\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ag NW}$ 原理^[25]

Fig. 7 Structure of $\text{Pt}_{\text{SA}}-\text{Co}(\text{OH})_2@ \text{Ag NW}$ ^[25]

2.4 二维纳米材料

在电解水制氢的 Pt 基 SACs 的制备中, 二维 (2D) MoS_2 纳米材料极具潜力; 但其存在催化活性仅源于其有限的边缘位点, 具有大量无用面内域的缺陷。2015 年, 包信和院士课题组报道了一种通过单 Pt 原子取代 MoS_2 中的 Mo 原子来增强惰性 MoS_2 表面 HER 活性的策略^[26]。与纯 MoS_2 相比, 单 Pt 原子掺杂的少层 MoS_2 纳米片 (Pt-MoS_2) 显示出显著增强的 HER 活性, 根据 DFT 计算结果可知, 活性的增强源于氢原子在与掺杂的 Pt 原子相邻的面内硫位点上的调谐吸附行为。X 射线吸收近边结构 (XANES) 光谱还显示, Pt-MoS_2 中 Pt 的 L3 边缘的强度明显高于商业可得的 Pt 和质量分数为 40% 的 Pt/C 中的强度, 表明 Pt 原子具有正电荷, 可获得相较商业可得 Pt/C 更高的催化活性。此工作为增强惰性二维 MoS_2 表面在 HER 中的催化活性提出了全新的思路。 Pt-MoS_2 的透射电子显微镜 (TEM) 图和高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 图如图 8 所示。

2018 年, 重庆大学王煜课题组报道了一种分散的 Pt 原子被锚定于独特的灵芝状 $\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$ 异质纳

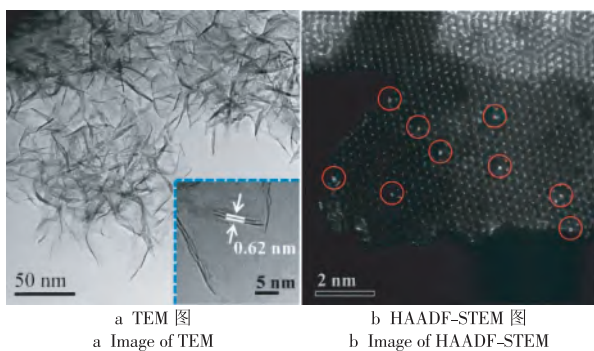


图8 Pt-MoS₂的TEM图和HAADF-STEM图^[26]

Fig. 8 TEM image and HAADF-STEM image of Pt-MoS₂^[26]

米结构的独特Pt基SACs^[27]。这种新颖的灵芝状异质结构可以有效分散和限制少层MoS₂纳米片,进而充分暴露MoS₂的边缘位点,以此来捕获更多的Pt原子。另外,此结构还调整了电子结构使催化活性得到巨大改变。此结构具有很好的分散性和较大的暴露比表面积,使得单Pt原子可较容易地锚定于MoS₂纳米片上,因此可以得到原子百分比为1.8%的超高负载。该催化剂以此类灵芝状MoS₂/NiS₂异质纳米结构和铂原子掺杂,使得其在HER中表现出类Pt催化活性,具有34 mV超低过电位和优异的耐久性,在恒定电流密度(10 mA/cm²)下72 h过电位仅增加2%。

文献[28]通过电子金属-载体相互作用(EMSI)对单原子Pt催化剂氧化态的精细控制可显著调节HER中的催化活性。通过EMSI对单原子Pt氧化态的精细调整,制备出二维材料过渡金属硫/硒化物(MoS₂, WS₂, MoSe₂和WSe₂)负载的单原子Pt催化剂,其碱性和酸性HER质量活性分别是商业Pt/C的73倍(Pt-SAs/MoSe₂)和43倍(Pt-SAs/WS₂),揭示了单原子Pt在宽pH值范围HER中的普遍性。Pt/MoS₂, Pt/WS₂的SACs合成如图9所示。

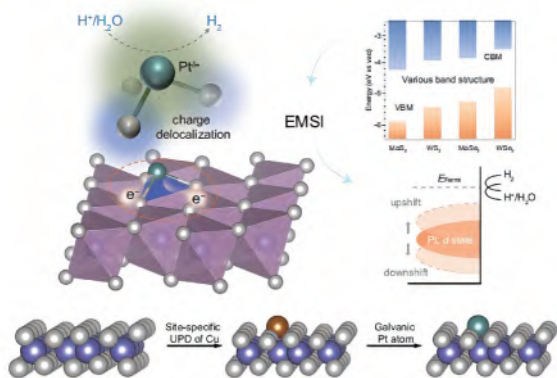


图9 Pt/MoS₂, Pt/WS₂的SACs合成^[28]

Fig. 9 Synthesis process of Pt/MoS₂ and Pt/WS₂ SACs^[28]

2.5 MOF材料

MOF材料近年来备受瞩目,随着此领域如火如

荼的发展,其在电解水制氢的Pt基SACs的制备中的应用也得到了一定的关注。MOF是一种由有机配体与金属离子或团簇配位组装成的多孔配位聚合物。其结构多样,功能基团可调,具有表面积极大的多孔结构^[29],可以想见其作为载体稳定金属单原子,与Pt基SACs相组合,具有巨大的潜力。

2019年,文献[30]通过将含镍的2D MOF与Pt纳米晶杂化至同一个异质结构中实现了界面键合诱导的中间体修饰,试验结果表明有Pt—O—Ni键的形成,这种新的化学键从电子结构上对异质化合物进行了修饰改性,使得Pt的电子密度和MOF中Ni的电子密度上升,HER的催化活性高达7.92 mA/μgPt。Pt-NC/Ni-MOF的控制顶点(CV)曲线如图10所示。

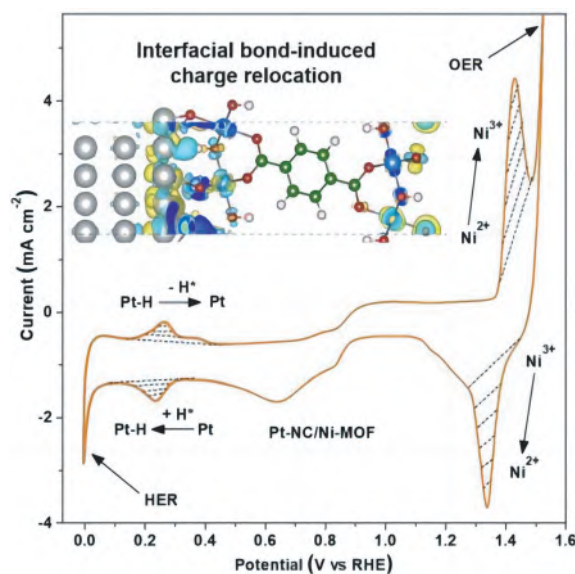


图10 Pt-NC/Ni-MOF的CV曲线^[30]

Fig. 10 CV curves for Pt-NC/Ni-MOF^[30]

3 结束语

氢能是一种可以同时解决未来能源危机和环境污染问题的绿色能源,是未来能源发展的趋势之一。水电解制氢在现阶段的制氢工业体系中虽然占比不大,但是随着可再生能源发展,可再生能源先发电后电解水制氢,将是我国绿色氢气制备的重要技术。现阶段制约电解水制氢工业发展的主要瓶颈在于如何降低电能的消耗。催化剂能够有效实现能量转换和降低生产成本,催化材料是解决能源危机中的重要核心技术,因此,对于实现低能耗、零排放、清洁化生产等一系列目标来说,催化发展对于当今社会的可持续发展具有重要意义。从经济角度,可以更多地利用过渡金属(如Ni)和碳基材料,制备高效稳定的SACs。此外,杂原子掺杂和单原子金属起到催化的协同作用。简而言之,对于

电催化制氢,最重要的是制备具有高活性、良好稳定性、低成本和大规模生产的催化剂并应用到工业生产中去。而SACs在保证高催化活性与高选择性的同时,最大限度提高了金属原子利用率,能够降低生产成本,是工业上最为理想的催化剂之一。

基于SACs在电解水制氢中所具有的独特重要性,本文对其进行了系统梳理综述,首先介绍了适用于电解水制氢的催化剂的研究现状,由于Pt基催化剂无可替代的内在活性及其在电解水制氢催化领域的广泛研究与应用,进一步着重介绍了Pt基SACs的研究现状,从SACs常用的载体材料出发对Pt基SACs进行了简单分类。随着近些年该领域如火如荼的发展,不仅碳基材料及金属氧化物作为载体报道了许多创新性的新进展,更有诸如一维纳米线、二维纳米材料、MOFs等新型负载材料不断涌现并应用于Pt基SACs的构筑,使此领域得到了长足的发展并仍有大量创新性,重要的激励人心的研究在不断进行。SACs在催化电解水制氢领域的应用方兴未艾,大有可为,具有巨大的潜力。

参考文献:

- [1]李子烨,劳力云,王谦.制氢技术发展现状及新技术的应用进展[J].现代化工,2021,41(7):86-89,94.
LI Ziyue, LAO Liyun, WANG Qian. Development status of hydrogen production technologies and application advances of new technologies [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(7): 86-89,94.
- [2]王春霞,宋兆毅,倪基平,等.电催化析氢催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(10):5523-5534.
WANG Chunxia, SONG Zhaoyi, NI Jiping, et al. Progress of electrocatalytic hydrogen evolution reaction catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(10):5523-5534.
- [3]吴明珠,杨义斌,卢立娟,等.钢基电解水制氢催化剂的研究进展[J].世界科技研究与发展,2022,44(4):466-481.
WU Mingzhu, YANG Yibin, LU Lijuan, et al. Research process of steel-based electrocatalysts for water splitting to produce hydrogen [J]. World Sci-Tech R & D, 2022, 44(4):466-481.
- [4]GUO Y, GAN L, SHANG C, et al. A cake-style CoS_2 @ MoS_2 /RGO hybrid catalyst for efficient hydrogen evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(5): 1602699.
- [5]ZHAO D, SUN K, CHEONG W C, et al. Synergistically interactive pyridinic-N-MoP sites: Identified active centers for enhanced hydrogen evolution in alkaline solution [J]. Angewandte Chemie, 2020, 132(23): 9067-9075.
- [6]YANG C, ZHAO R, XIANG H, et al. Ni-activated transition metal carbides for efficient hydrogen evolution in acidic and alkaline solutions [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(37): 2002260.
- [7]孟凡,张惠铃,姬姗姗,等.高效电解水制氢发展现状与技术优化策略[J].黑龙江大学自然科学学报,2021,38(6): 702-713.
MENG Fan, ZHANG Huiling, JI Shanshan, et al. Progress and technology strategies of hydrogen evolution reaction by high efficiency water electrolysis [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2021, 38(6): 702-713.
- [8]LI T, CHEN Y, HU W, et al. Ionic liquid in situ functionalized carbon nanotubes as metal-free catalyst for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. Nanoscale, 2021, 13(8): 4444-4450.
- [9]ITO Y, CONG W, FUJITA T, et al. High catalytic activity of nitrogen and sulfur co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(7): 2131-2136.
- [10]《物理化学学报》编辑部.专访催化领域代表人物——王双印教授[J].物理化学学报,2021, 37(7): 10-12.
Editorial Office of Acta Physico-Chimica Sinica. Interview with the leader of catalysis: Prof. Shuangyin Wang [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021, 37(7): 10-12.
- [11]ZHAO D, ZHUANG Z, CAO X, et al. Atomic site electrocatalysts for water splitting, oxygen reduction and selective oxidation [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(7): 2215-2264.
- [12]YIN P, YAO T, WU Y, et al. Single cobalt atoms with precise N-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(36): 10958-10963.
- [13]HANSEN J N, PRATS H, TOUDAHL K K, et al. Is there anything better than Pt for HER? [J]. ACS energy letters, 2021, 6(4): 1175-1180.
- [14]FU Q, SALTSBURG H, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts [J]. Science, 2003, 301(5635): 935-938.
- [15]HOSSAIN M D, LIU Z, ZHUANG M, et al. Rational design of graphene-supported single atom catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(10): 1803689.
- [16]PENG Y, LU B, CHEN S. Carbon-supported single atom catalysts for electrochemical energy conversion and storage [J]. Advanced Materials, 2018, 30(48): 1801995.
- [17]吴文浩,雷文,王丽琼,等.单原子催化剂合成方法[J].化学进展, 2020, 32(1): 23-32.
WU Wenhao, LEI Wen, WANG Liqiong, et al. Preparation of single atom catalysts [J]. Progress in Chemistry, 2020,

- 32(1): 23–32.
- [18] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature communications*, 2016, 7(1): 13638.
- [19] YIN X P, WANG H J, TANG S F, et al. Engineering the coordination environment of single-atom platinum anchored on graphdiyne for optimizing electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(30): 9382–9386.
- [20] ZENG X, SHUI J, LIU X, et al. Single-atom to single-atom grafting of Pt₁ onto Fe–N₄ center: Pt₁@Fe–N–C multifunctional electrocatalyst with significantly enhanced properties[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(1): 1701345.
- [21] LIU D, LI X, CHEN S, et al. Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 512–518.
- [22] 张振, 李苇杭, 杨英楠, 等. 活性炭负载金属铂单原子催化材料的电解析氢性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(1): 95–99.
- ZHANG Zhen, LI Weihang, YANG Yingnan, et al. Performance of active carbon supported monatomic platinum catalytic materials in electrolytic hydrogen evolution[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(1): 95–99.
- [23] LIU W, XU Q, YAN P, et al. Fabrication of a single-atom platinum catalyst for the hydrogen evolution reaction: A new protocol by utilization of H_xMoO_{3-x} with plasmon resonance[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(5): 946–950.
- [24] PARK J, LEE S, KIM H E, et al. Investigation of the support effect in atomically dispersed Pt on WO_{3-x} for utilization of Pt in the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(45): 16038–16042.
- [25] ZHOU K L, WANG C, WANG Z, et al. Seamlessly conductive Co(OH)₂ tailored atomically dispersed Pt electrocatalyst with a hierarchical nanostructure for an efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(9): 3082–3092.
- [26] DENG J, LI H, XIAO J, et al. Triggering the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the inert two-dimensional MoS₂ surface via single-atom metal doping[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1594–1601.
- [27] GUAN Y, FENG Y, WAN J, et al. Ganoderma-like MoS₂/NiS₂ with single platinum atoms doping as an efficient and stable hydrogen evolution reaction catalyst[J]. *Small*, 2018, 14(27): 1800697.
- [28] SHI Y, MA Z R, XIAO Y Y, et al. Electronic metal-support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 3021.
- [29] 包丽霞, 孟凡超, 王海斌, 等. 基于金属-有机骨架材料衍生的多孔材料在电催化中的研究进展[J]. *化工科技*, 2022, 30(5): 77–83.
- BAO Lixia, MENG Fanchao, WANG Haibin, et al. Progress in MOF precursor-derived non-precious metal-doped carbon materials in oxygen electrode electrocatalysis[J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2022, 30(5): 77–83.
- [30] GUO C, JIAO Y, ZHENG Y, et al. Intermediate modulation on noble metal hybridized to 2D metal-organic framework for accelerated water electrocatalysis[J]. *Chem*, 2019, 5(9): 2429–2441.

(本文责编: 张帆)

收稿日期: 2022-09-22; 修回日期: 2023-02-10
上网日期: 2023-03-25; 附录网址: www.ienergy.cn

作者简介:

李艳红(1979), 女, 高级工程师, 博士, 从事储能、光伏系统研发、设计方面的工作, liyanhong@chec.com.cn;

沈明忠(1968), 男, 正高级工程师, 硕士, 从事电力环保和水处理工程方面的工作, shenmz@chec.com.cn。