

《新能源与储能·电化学储能》专栏

[编者按]随着我国“双碳”目标的推进,新能源的发展迎来前所未有的机遇和挑战。然而,以光电、风电为代表的新能源的大规模应用仍面临着不连续和不稳定的挑战。具有“削峰填谷”功能的储能技术成为支撑光电、风电大规模并网的关键技术。与传统的物理储能技术相比,电化学储能技术不易受地域限制,且响应速度快、储能效率高,已成为高比例使用新能源电力的关键技术。本期推出《新能源与储能·电化学储能》专栏,该专栏的4篇文章,分别从“二氧化碳还原催化剂”“钠离子电池正极材料”“纳米摩擦发电机”和“水系有机液流电池”等方面介绍了电化学储能关键材料和技术的最新研究成果。

本期专栏主编简介:

贾传坤,长沙理工大学教授,博士生导师,长沙理工大学储能研究所所长,致公党长沙市委常委,长沙市政协委员,湖南省首批“团队百人计划”负责人,湖湘高层次人才聚集工程创新人才,湖南省电池协会副主任,第五届全国储能工程大会主席,国际薄膜大会、动力与储能电池大会等多个会议分会主席,香港资助局研究基金和中国国家基金委联合基金等评审专家, *Frontiers in Chemistry* 和 *Molecules* 专刊编辑。主要从事功能材料和储能电池系统产学研工作。在 *Science Advances*, *iScience* 等期刊上发表论文100余篇,其中3篇先后入选ESI热点文章(前1%),15篇入选ESI高被引文章(前1%)。多项专利技术已成功实现转化。多项研究成果被 *ScienceNOW*、*Physics World*、*IEEE Spectrum*、科技日报和人民网等媒体报道。

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220927001

文章编号: 1672-9331(2023)03-0001-13

引用格式: 刘康,傅俊伟,李红梅,等.碳基金属单原子材料电催化二氧化碳还原[J].长沙理工大学学报(自然科学版),2023,20(3):1-13.

Citation: LIU Kang, FU Junwei, LI Hongmei, et al. Single-atom metal catalysts on the carbon-based materials for electrocatalytic CO₂ reduction [J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2023, 20(3): 1-13.

碳基金属单原子材料电催化二氧化碳还原

刘康,傅俊伟,李红梅,刘敏

(中南大学 物理与电子学院,湖南 长沙 410012)

摘要:利用可再生能源电催化二氧化碳(CO₂)还原成燃料或化学品是实现人工碳循环的理想手段。然而,催化剂的活性、选择性和稳定性限制了电催化CO₂还原反应的应用。碳基金属单原子材料(single-atom metal catalysts on the carbon-based materials, M-SACs@C)具有高活性、高选择性和高金属原子利用率,被认为是一种理想的电催化CO₂还原催化剂,因此吸引了研究者的广泛关注。M-SACs@C能将CO₂还原成一氧化碳、甲酸、甲烷、甲醇、乙烯、乙醇等。本文从CO₂还原产物种类的角度出发,对M-SACs@C在CO₂还原反应中的应用进行了概括。我们重点关注了碳基金属单原子的位点构型和活性来源。此外,本文也对M-SACs@C上CO₂还原反应的机制进行了分析与展望。可控合成结构均一且负载量高的M-SACs@C、明确CO₂还原反应机制、增强活性位点的稳定性是M-SACs@C走向产业化的必经之路。

关键词:催化;单原子催化剂;M-SACs@C;CO₂还原;单原子位点构型;还原产物

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

收稿日期:2022-09-27;修回日期:2022-12-05;接受日期:2022-12-15

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ2041、2020JJ5691);国家自然科学基金资助项目(21872174、22002189、U1932148);中南大学交叉项目(2023QYJC012);中南大学创新驱动项目(2023CXQD042)

通信作者:刘敏(1982—)(ORCID:0000-0002-9007-4817),男,教授,主要从事电催化二氧化碳还原方面的研究。

E-mail: minliu@csu.edu.cn

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

0 引言

近两百多年来,随着人类工业化的不断推进,大量化石能源被开采使用。大气中二氧化碳(CO_2)的体积分数已由0.028%增加到了0.041%^[1-2]。从1900年到2020年,全球地表空气的平均温度升高了约1℃^[1]。能源问题和环境问题已成为人类可持续发展亟须解决的两大难题。

利用可再生清洁能源产生的绿电电催化 CO_2 还原是一种先进可持续发展的潜在方法。该方法不仅可以高效利用可再生清洁能源,而且可以将 CO_2 转化为燃料或有价值的化学品^[3-5]。在电催化 CO_2 还原反应中,析氢反应是主要的竞争反应^[6-7]。具有高活性的碳基金属单原子中心不仅能将 CO_2 高效地转化成目标产物,还能有效抑制析氢反应^[8]。由于具有活性高、选择性高和金属原子利用率高优点,碳基金属单原子材料(single-atom metal catalysts on the carbon-based materials, M-SACs@C)受到了广泛关注^[9-11]。

目前,M-SACs@C在 CO_2 还原反应中的产物主要有一氧化碳(CO)^[12-14]、甲酸(HCOOH)^[15-17]、甲烷(CH_4)^[18-20]、甲醇(CH_3OH)^[21-23]、乙烯(C_2H_4)^[20]、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)等^[24]。M-SACs@C的产物选择性与金属位点种类及其配位环境密切相关^[7,25-27]。从金属位点种类来看,单原子镁(Mg)^[28]、锰(Mn)^[29]、铁(Fe)^[14]、钴(Co)^[30-32]、镍(Ni)^[33-35]、铜(Cu)^[21]、锌(Zn)^[13,30]、钼(Mo)^[36]、铟(In)^[37]、锡(Sn)和铋(Bi)等^[32,38]活性中心均被报道能够将 CO_2 转化成 CO ;单原子 In ^[16,39]、 Sn ^[15]、铋(Sb)^[17]等活性中心的 CO_2 还原反应产物为 HCOOH ;单原子 Cu 和 Zn 活性中心对 CH_4 具有较高的选择性^[18-20,40-42];单原子 Co 和 Cu 活性中心也对 CH_3OH 具有选择性^[21-23]。此外,单原子 Cu 、 Fe 和钌(Ru)等活性中心被报道对高附加值多碳产物(C_{2+})具有选择性^[20,24,43-46]。单原子 Co 、 Cu 、 Zn 、 In 和 Sn 等活性中心由于配位环境的调控,其 CO_2 还原产物的选择性也会发生改变。

本综述将从 CO_2 还原产物的角度对几种关键M-SACs@C的活性中心构型和 CO_2 还原性能进行概括。对于 CO 产物,我们重点关注了不同配位数的 Ni 活性中心和其他主族元素活性中心的进展;

对于 HCOOH 产物,我们主要总结了 p 区金属活性中心的研究进展;对于碳氢化合物(CH_4 、 CH_3OH 和 C_{2+} 等)产物,我们分别从碳基铜单原子和碳基非铜单原子催化剂的角度进行了概括。此外,我们从精准构筑单原子活性中心、 CO_2RR 的反应机制及单原子活性中心的稳定性等角度对M-SACs@C的发展和进行了展望。

1 M-SACs@C在 CO_2 还原反应中的应用

1.1 CO_2 还原成 CO

在M-SACs@C中,金属活性中心的配位结构对 CO_2 活化和 CO 形成至关重要^[7,25,27,45]。近年来,碳基单原子过渡金属材料在电催化 CO_2 还原反应中的应用被多次报道。其中,碳基单原子 $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$ 材料具有较高的反应活性和 CO 选择性,因此受到了广泛关注^[31,33,35,47-50]。为了阐明单原子 Ni 位点 CO_2 还原反应的活性来源,刘彬教授团队将 Ni-TAPc 分子负载在导电碳载体上,构建结构明确的单原子 $\text{Ni}-\text{N}_4$ 模型催化剂^[48],如图1所示。

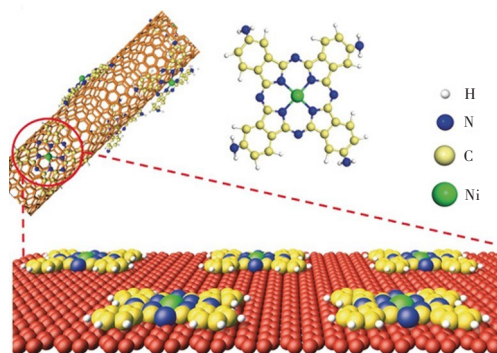


图1 Ni单原子模型催化剂的结构^[48]

Fig. 1 The structure of model Ni-SACs^[48]

在图2中,作者通过原位X射线吸收近边谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)测试发现,在阴极偏压下,Ar气饱和的 KHCO_3 溶液中 Ni 位点由 Ni^{2+} 还原成了 Ni^+ ,但是在 CO_2 饱和的 KHCO_3 溶液中 Ni 位点的价态没有发生变化。因此,他们认为 Ni^+ 位点是促进 CO_2 活化的关键。

电化学测试表明,在-0.53~-0.83 V(vs.RHE,表示相对于可逆氢电极)的电位窗口下,单原子 $\text{Ni}-\text{N}_4$ 位点上 CO 的法拉第效率(Faradaic efficiencies, FE)超过了90%,并且能够稳定运行100 h,如图3所示。

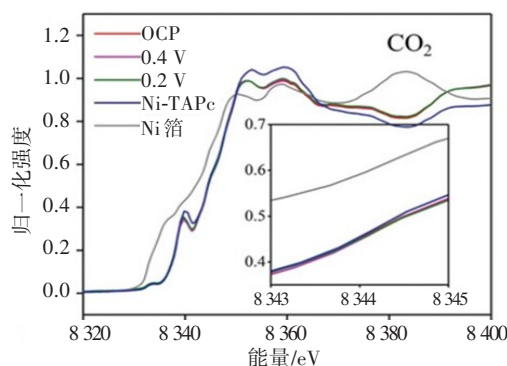


图2 CO_2 气氛中Ni-TAPc在不同电位下的Ni K边XANES^[48]

Fig. 2 Ni K-edge XANES spectra of Ni-TAPc acquired at various applied potentials under an atmosphere of CO_2 ^[48]

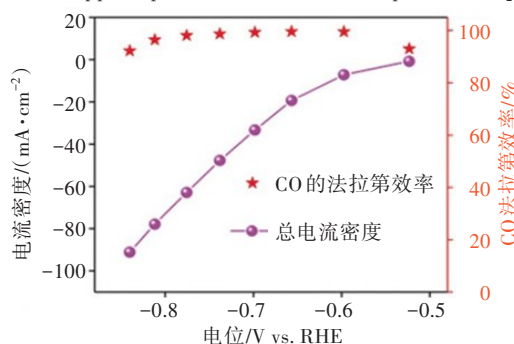


图3 不同电位下的CO法拉第效率和总电流密度^[48]

Fig. 3 FE_{CO} and total current density at different applied potentials^[48]

另外,一些研究表明低配位数的单原子Ni位点具有更高的 CO_2 还原反应活性^[34-35,50]。江海龙教授团队采取金属置换策略制备了分散均匀且配位数不同的碳基单原子 $\text{Ni-N}_x\text{-C}$ 催化剂^[35]。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high angle annular dark-field-scanning transmission electron microscopic, HAADF-STEM)表征结果表明单原子Ni高度分散在催化剂中。如图4所示,扩展X射线吸收精细结构谱(extend X-ray absorption fine structure, EXAFS)数据及拟合结果明确了单原子催化剂的配位结构为 Ni-N_3 。

在图5中,电化学测试的结果显示,单原子 $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 催化剂的CO法拉第效率达到了95.6%,优于单原子 $\text{Ni-N}_4\text{-C}$ 催化剂的性能。他们认为,单原子 Ni-N_3 位点更有利于将 CO_2 转化成 $^*\text{COOH}$,因而加速了 CO_2 还原反应过程。这些研究为理解 CO_2 还原反应机制和单原子金属位点配位结构的影响开辟了新道路。

s区和p区主族元素单原子金属中心也能将 CO_2 转化成CO^[28,32,37,51]。刘敏教授团队发现单原

子过渡金属催化剂由于局域化的d轨道,CO通常与活性位点作用较强,导致CO难以脱附,从而限制了 CO_2 还原反应的动力学过程^[28]。为了优化CO的脱附过程,他们将s区单原子Mg位点嵌在氮化碳($\text{Mg-C}_3\text{N}_4$)上,电化学测试结果显示, $\text{Mg-C}_3\text{N}_4$ 在流动池中的CO法拉第效率仍然能保持在90%以上,如图6所示。

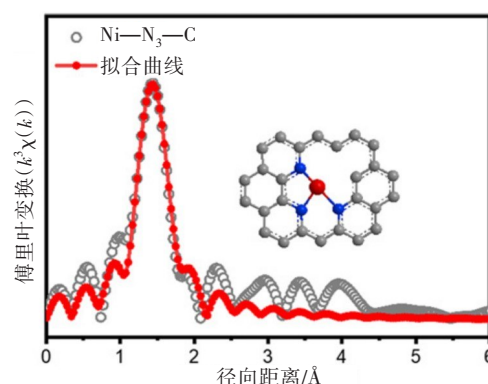


图4 $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 的EXAFS拟合数据^[35]

Fig. 4 Fitting for EXAFS data of $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ ^[35]

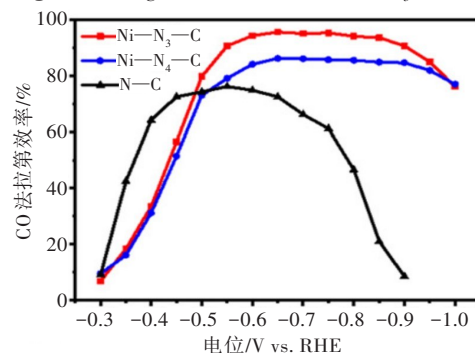


图5 不同电位下 $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 的CO法拉第效率^[35]

Fig. 5 FE_{CO} of $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ at different potentials^[35]

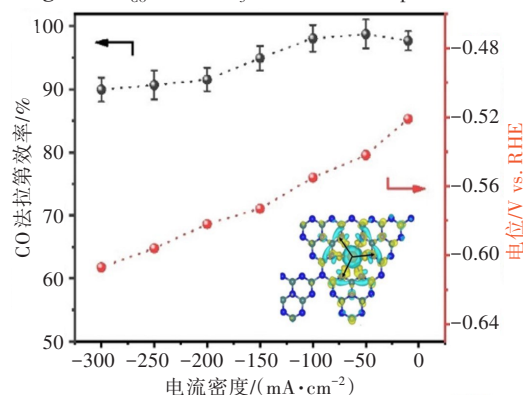


图6 不同电流密度下的CO法拉第效率和电位^[28]

Fig. 6 The potentials and FE_{CO} at different current densities^[28]

在图7中,理论计算结果表明s区单原子Mg位点对CO的吸附较弱,有利于CO从活性位点上脱附。另外,采用热分解Bi金属有机框架制备的

单原子 Bi 催化剂(Bi SAs/NC)也被报道具有较高的 CO_2 还原反应本征活性^[32]。为了明确单原子 Bi 位点的构型,他们通过 EXAFS 数据及其拟合结果揭示了 Bi SAs/NC 催化剂活性中心的构型为孤立的 $\text{Bi}-\text{N}_4$ 位点。

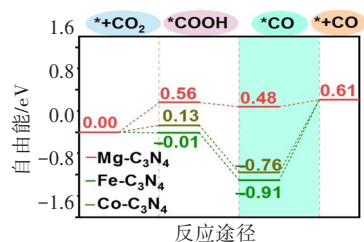


图7 CO_2 还原反应自由能图^[28]

Fig. 7 Free energy diagram of CO_2RR ^[28]

如图8所示,在 -0.39 V (vs. RHE)下, Bi SAs/NC 催化剂的 CO 法拉第效率可以达到 97%。经过对比单原子 $\text{Bi}-\text{N}_4$ 位点、Bi 团簇和 Bi 纳米颗粒的 CO_2 还原反应性能,进一步证实了单原子 $\text{Bi}-\text{N}_4$ 位点具有较高的将 CO_2 还原成 CO 的反应活性。

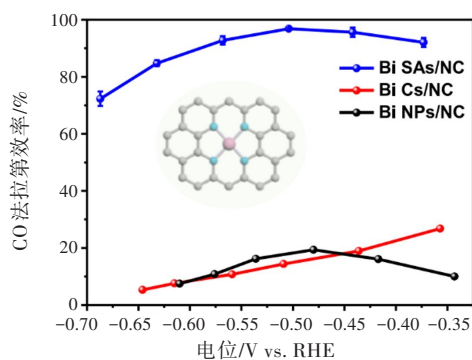


图8 不同电位下 Bi SAs/NC 的 CO 法拉第效率^[32]

Fig. 8 FE_{CO} of Bi SAs/NC at different potentials^[32]

1.2 CO_2 还原成 HCOOH

将 CO_2 还原成 HCOOH 的 M-SACs@C 主要为 p 区的单原子催化剂(In、Sn 和 Sb 等)^[15-17,39]。研究报告认为 p 区单原子金属位点的正电荷态是 CO_2 还原成 HCOOH 的活性来源。谢毅教授团队采用快速冷冻-真空干燥-煅烧的方法,将单原子 Sn 位点锚定在氮掺杂石墨烯上,实现了千克级单原子催化剂的大规模制备^[15]。他们采用 HAADF-STEM 及其元素映射证明了单原子 Sn 位点均匀地分散在石墨烯表面。如图9所示,EXAFS 数据及其拟合结果充分揭示了单原子 Sn 位点的构型为 $\text{Sn}-\text{N}_2\text{C}_2$ 。通过 XANES 和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试证明了单原子 Sn 位点呈现出正电荷态 $\text{Sn}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 4$)。在图

10中,单原子 Sn 位点在 -1.6 V (vs. SCE,表示相对于饱和甘汞电极)时产生 HCOOH 的法拉第效率为 74.3%。

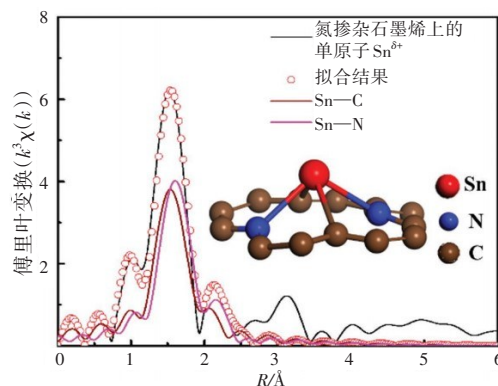


图9 单原子 $\text{Sn}^{\delta+}$ 催化剂 EXAFS 拟合结果^[15]

Fig. 9 Fitting for EXAFS data of single-atom $\text{Sn}^{\delta+}$ on

N-doped graphene^[15]

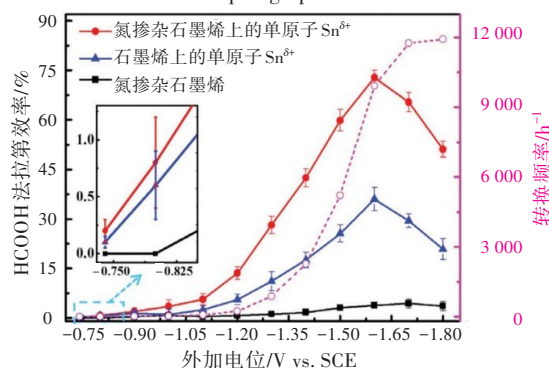


图10 氮掺杂碳上单原子 $\text{Sn}^{\delta+}$ 催化剂在不同电位下的 HCOOH 法拉第效率^[15]

Fig. 10 FE_{HCOOH} of single-atom $\text{Sn}^{\delta+}$ on N-doped graphene at different potentials^[15]

另外,张加涛教授团队合成了碳基单原子 In 和 Sb 催化剂,发现其能够高效地将 CO_2 转化成 HCOOH ^[16-17]。通过 HAADF-STEM 和 EXAFS 表征发现单原子 In 和 Sb 位点的配位结构分别为 $\text{In}-\text{N}_4$ 和 $\text{Sb}-\text{N}_4$ 。XPS 和 XANES 也证明了单原子 In 和 Sb 位点呈现出正电荷态($0 < \delta < 3$)。在图11~12中,在最优电位下,由单原子 $\text{In}-\text{N}_4$ 和 $\text{Sb}-\text{N}_4$ 位点形成的 HCOOH 的法拉第效率分别为 96% 和 94%。

1.3 CO_2 还原成 CH_4

CO_2 转化成碳氢化合物的过程是多电子-质子的耦合转移过程,涉及 $\text{C}-\text{H}$ 键的形成和 $\text{C}-\text{O}$ 键的断裂,因此受到广泛的关注。碳基 Cu 单原子催化剂(Cu-SACs@C)多次被报道高效地将 CO_2 电化学还原为 CH_4 ^[18,20,40,52-55]。例如,朱俊杰教授团队在碳点边缘设计了单原子 Cu 位点^[40]。他们通过

HAADF-STEM 确认了 Cu 原子分散在碳点上。在图 13 中,EXAFS 数据及其拟合结果也表明单原子 Cu 位点的构型为 Cu—N₂O₂。

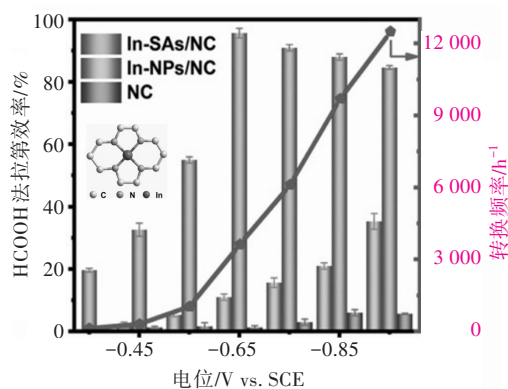


图 11 In-SAs/NC 在不同电位下的 HCOOH 法拉第效率^[16]

Fig. 11 FE_{HCOOH} of In-SAs/NC at different potentials^[16]

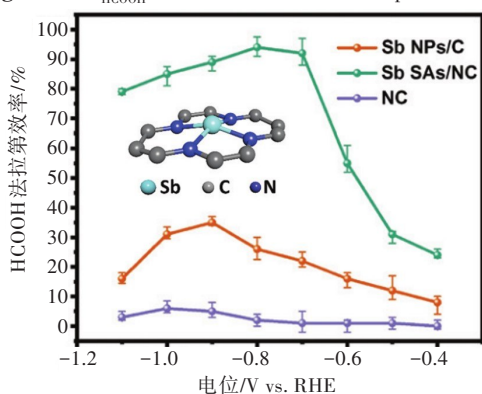


图 12 Sb SAs/NC 在不同电位下的 HCOOH 法拉第效率^[17]

Fig. 12 FE_{HCOOH} of Sb SAs/NC at different potentials^[17]

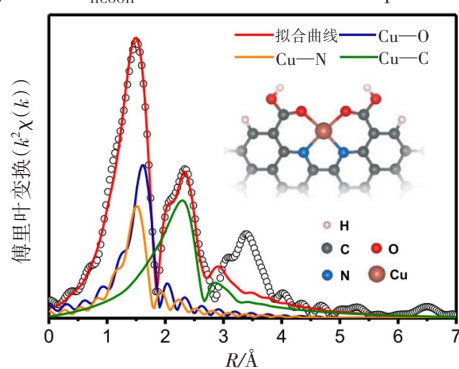


图 13 Cu-CDs 的 EXAFS 拟合结果^[40]

Fig. 13 Fitting for EXAFS data of Cu-CDs^[40]

在 -1.44 V (vs. RHE) 时,将 CO₂ 电催化为 CH₄ 的法拉第效率可以达到 78%,如图 14 所示。单原子 Cu—N₂O₂ 位点比单原子 Cu—N₄ 位点具有较低的氧化态,这是单原子 Cu—N₂O₂ 位点抑制析氢反应并阻止 CH₄ 形成能垒的根本原因。

另外,金属 Cu 有机框架材料在电催化 CO₂ 还原反应中也表现出较高的 CH₄ 选择性。兰亚乾教

授团队合成了一种由二氨基三嗪基团修饰的铜卟啉基元组装而成的氢键有机框架纳米片 (Cu-TDPP-NS)^[53],如图 15 所示。

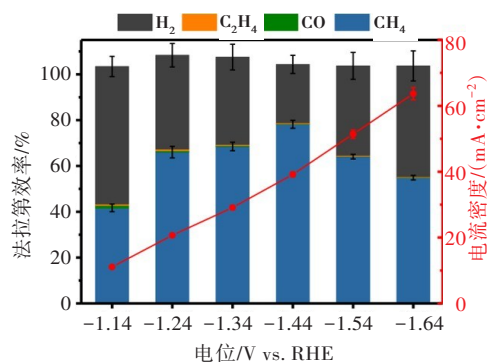


图 14 不同电位下 Cu-CDs 各产物的法拉第效率与电流密度^[40]

Fig. 14 FE and current density of Cu-CDs at different potentials^[40]

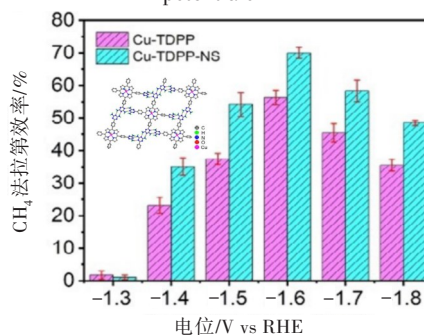


图 15 Cu-TDPP 在不同电位下的 CH₄ 法拉第效率^[53]

Fig. 15 FE_{CH₄} of Cu-TDPP at different potentials^[53]

在 CO₂ 还原反应前后,Cu K 边的 EXAFS 数据显示,Cu-TDPP-NS 在 CO₂ 还原反应中没有 Cu—Cu 键的形成,表明 Cu-TDPP-NS 的活性结构 (Cu—N₄) 具有较好的结构稳定性。在 -1.6 V (vs. RHE) 的中性条件下,Cu-TDPP-NS 将 CO₂ 转化为 CH₄ 的法拉第效率高达 70%。

同样,廖培钦教授团队采用水热法成功合成了三维铜基金属有机框架 Cu-DBC^[52]。如图 16 所示,Cu-DBC 是由 Cu—O₅ 节点与儿茶酚衍生物配体构建而成的。

反应前后的 EXAFS 数据及其拟合结果表明,Cu-DBC 中 Cu—O₅ 节点的活性构型没有改变。在 -1.4 V (vs. RHE) 下,Cu-DBC 电催化 CO₂ 并将其还原成 CH₄ 的法拉第效率为 56%。他们通过原位红外光谱仪和理论计算发现,Cu—O₅ 节点在吸附 CO₂ 分子后,通过质子耦合电子转移过程生成 *COOH 中间物,并进一步释放出一个水分子,转化成 *CO 中间物;然后 *CO 中间物被氢化,生成 *CHO、*OCH₂、*OCH₃ 中间物,最终

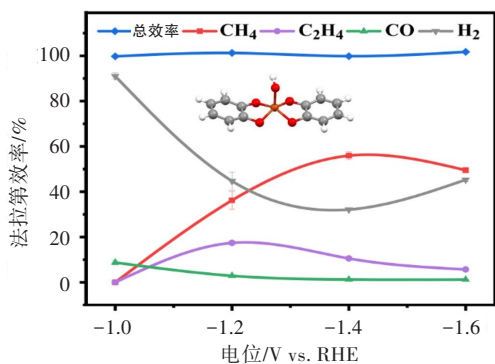


图16 在电位为-1.0~-1.6 V时Cu-DBC上不同还原产物的法拉第效率^[52]

Fig. 16 FE of different reduced products for Cu-DBC at the potentials of -1.0 to -1.6 V^[52]
实现CH₄的八电子转移过程。

目前的研究发现,碳基单原子 Zn 材料 (Zn-SACs@C) 也能电催化 CO₂ 使其转化成 CH₄^[41-42]。罗俊教授团队将单原子 Zn 位点负载在微孔氮掺杂碳材料上,制备出了 SA-Zn/MNC 材料^[42]。通过 HAADF-STEM 和 EXAFS 表征发现,单原子 Zn 高度分散在碳载体上,且单原子 Zn 位点的配位构型为 Zn—N₄。在 -1.8 V (vs. SCE) 下,单原子 Zn 催化剂的 CH₄ 法拉第效率高达 85%,如图 17 所示。他们发现 CO₂ 在单原子 Zn—N₄ 位点上更容易活化成 *OCHO 中间体,从而抑制了 CO 的生成。

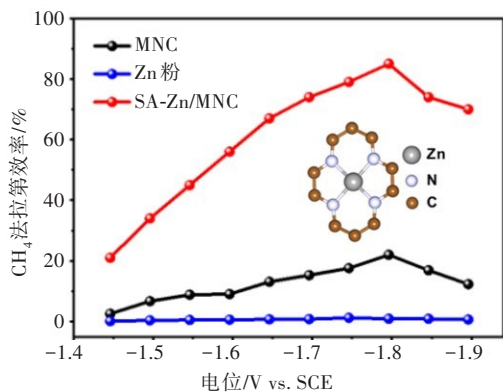


图17 SA-Zn/MNC 不同电位下的 CH₄ 法拉第效率^[42]

Fig. 17 FE_{CH₄} of SA-Zn/MNC at different potentials^[42]

另外,汪国雄研究员团队也对碳基单原子 Zn 材料的 CO₂RR 性能进行了研究^[41]。他们用钴酞菁 (CoPc) 和单原子 Zn—N—C 材料构建了一种串联催化剂 (CoPc@Zn—N—C)。碳基单原子 Zn—N—C 材料的 HAADF-STEM 和 EXAFS 结果显示,Zn 呈原子级分散,无团聚现象。EXAFS 拟合结果表明单原子 Zn—N—C 材料中 Zn 位点的构型为 Zn—N₄。如图 18 所示,从 -0.94 V (vs. RHE) 起,

CoPc@Zn—N—C 在 CO₂RR 中有明显的 CH₄ 产生,到 -1.24 V (vs. RHE) 时,CoPc@Zn—N—C 上 CH₄ 的法拉第效率为 18.3%。为了阐释 CoPc 和 Zn—N—C 的作用,他们也对比进行了 CO 还原反应试验。结果显示,Zn—N—C 的 CO 还原反应性能与 CoPc@Zn—N—C 的接近,其 CH₄ 法拉第效率约为 15%,但 CoPc 无法将 CO₂ 还原成 CH₄。因此,他们认为 CoPc 优先将 CO₂ 转化成了 CO,随后 CO 转移到 Zn—N—C 上进一步被还原成 CH₄。

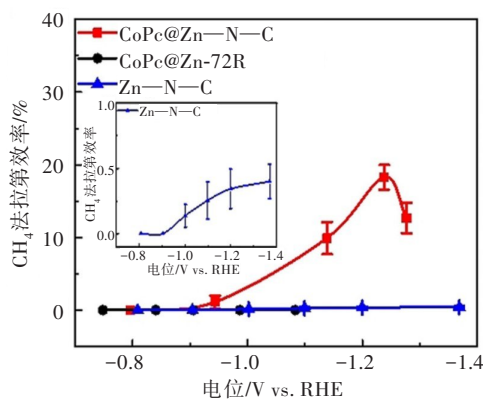


图18 不同电位下的 CH₄ 法拉第效率^[41]

Fig. 18 FE_{CH₄} of CO₂RR over different electrodes^[41]

1.4 CO₂还原成 CH₃OH

CH₃OH 是一种具有高附加值的化学品,也是实现化石能源向可再生能源过渡的目标燃料。将 CO₂ 转化成 CH₃OH 的过程是六电子-质子的耦合过程,这种复杂反应通常难以在单原子 M—N—C 催化剂上实现。近年来,Cu-SACs@C 在 CO₂ 转化成 CH₃OH 上取得了重大进展^[21,56]。

何传新教授团队采用热处理法用孤立的 Cu 原子修饰碳纳米纤维^[21]。HAADF-STEM 表征结果显示,Cu 和 N 元素分散在碳纳米纤维上。在图 19 中,EXAFS 及其拟合结果证明单原子 Cu 位点的配位构型是 Cu—N₄。

在 -0.9 V (vs. RHE) 下,单原子 Cu—N₄ 位点能将 CO₂ 还原成 C1 产物,如图 20 所示。其中 CH₃OH 的法拉第效率为 44%,CO 的法拉第效率为 56%。

此外,陈龙教授团队采用三环喹啉 (TQ) 基多位邻苯二酚配体与 Cu²⁺ 配位,合成了类石墨烯结构的多孔导电金属有机骨架纳米片 Cu₃(HHTQ)₂^[56]。如图 21 所示,电化学测试研究发现,在低电位 -0.4 V (vs. RHE) 下,Cu₃(HHTQ)₂ 将 CO₂ 还原成 CH₃OH 的法拉第效率达到了 53.6%。反应前后 EXAFS 数

据表明, $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ 的活性中心 $\text{Cu}-\text{O}_4$ 位点的构型没有明显变化,说明 $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ 在 CO_2RR 中具有一定的稳定性。

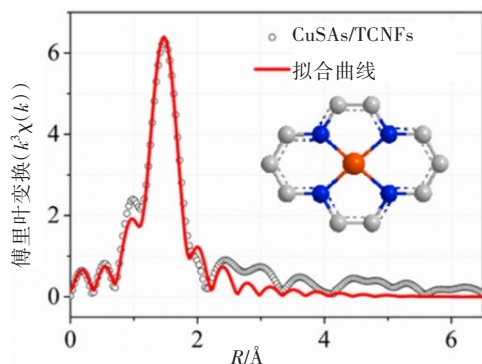


图19 CuSAs/TCNFs的EXAFS拟合结果^[21]

Fig. 19 Fitting for EXAFS data of CuSAs/TCNFs^[21]

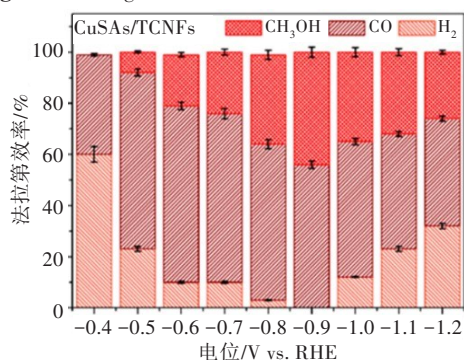


图20 不同电位下CuSAs/TCNFs产物的法拉第效率与分布^[21]

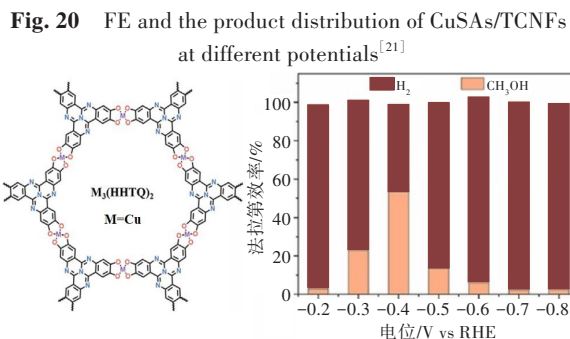


图21 $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ 在不同电位下各产物的选择性^[56]

Fig. 21 The selectivity for each product (CH_3OH and H_2) for $\text{Cu}_3(\text{HHTQ})_2$ at different potentials^[56]

在电催化 CO_2RR 中,碳基非铜单原子分子材料也被报道对 CH_3OH 具有较高的选择性^[22-23]。梁永晔教授团队将金属Co酞菁分子负载在碳纳米管上,以金属Co酞菁分子产生的CO为中间体,通过多米诺过程将 CO_2 转化成 CH_3OH ^[22]。HAADF-STEM 表征结果证明Co酞菁分子均匀地分布在碳纳米管上。如图22所示,在-0.94 V (vs. RHE)时, CH_3OH 的法拉第效率为40%。

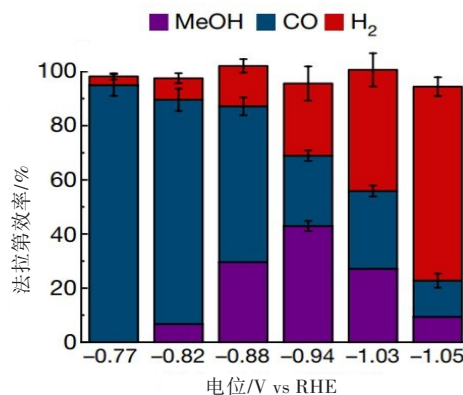


图22 各电位下CoPc/CNT产物的法拉第效率与分布^[22]

Fig. 22 FE and the product distribution of CoPc/CNT at different potentials^[22]

1.5 CO_2 还原成 C_{2+} 产物

碳基单原子Cu催化剂多次被报道:它是能将 CO_2 转化为 C_{2+} 产物的催化剂,其 C_{2+} 产物主要有 C_2H_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和丙酮(CH_3COCH_3)等^[20,24,43-44]。

最近,廖培钦教授团队报道了一种由2,3,9,10,16,17,23,24-八羟基酞菁铜(II) ($\text{PcCu}-(\text{OH})_8$) 配体和平面四边形 CuO_4 节点构筑而成的金属有机骨架($\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$)^[43]。 $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ 中有两种不同的活性中心,其构型分别为 $\text{Cu}-\text{N}_4$ 和 $\text{Cu}-\text{O}_4$ 。他们发现在-1.2 V (vs. RHE)时,在1 mol/L的 KHCO_3 溶液中,在 $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ 上电催化 CO_2 使其转化成 C_2H_4 的法拉第效率为50%,如图23所示。

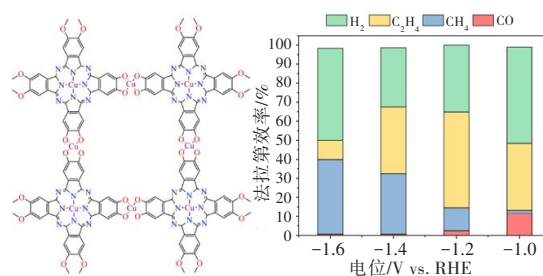


图23 $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ 的结构及不同电位下各产物的法拉第效率^[43]

Fig. 23 The structure of $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$, and FEs of C_2H_4 , CH_4 , CO , and H_2 for $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ ^[43]

EXAFS数据表明, $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ 在反应前后均具有单原子Cu分散的特点,且无明显的 $\text{Cu}-\text{Cu}$ 键形成,说明反应过程中没有形成铜纳米团簇或纳米颗粒。为了阐释 C_2H_4 在 $\text{PcCu}-\text{Cu}-\text{O}$ 上的形成机理,他们通过原位红外光谱对 CO_2RR 进行了深入的研究,并探测到了 $^*\text{COOH}$ ($1\,253$ 、 $1\,396\text{ cm}^{-1}$)、 $^*\text{COCHO}$ ($1\,575$ 、 $1\,713\text{ cm}^{-1}$)、 $^*\text{CHO}$ ($1\,031\text{ cm}^{-1}$)、 $^*\text{CH}_2$ (894 、 $3\,108\text{ cm}^{-1}$) 等关键中间体。结合理论计算结果发现,

Cu—O₄节点是产生CO的活性位点,随后,CO从Cu—O₄位点脱附,与Cu—N₄位点上的*CHO中间体耦合形成*COCHO关键中间体,并进一步还原为C₂H₄。

另外,XU等^[24]利用Cu-Li混合法将Cu单原子负载在碳载体。HAADF-STEM图显示孤立的Cu原子均匀地分布在载体上。单原子强度分布也表明Cu原子分散较好。在-0.7 V(vs. RHE)时,CO₂转化成CH₃CH₂OH的法拉第效率高达91%。作者采用原位X射线吸收光谱对单原子Cu催化剂进行了表征。他们发现单原子Cu位点与含氧基团配位连接,其构型为Cu—O₄。在工作电位下分散的单原子Cu—O₄位点聚集成Cu纳米团簇(Cu₃),因此CO₂能够转化成CH₃CH₂OH。

此外,全燮教授团队设计了一种单原子Cu位点负载氮掺杂多孔碳催化剂,并用其将CO₂还原成多碳产物^[44]。EXAFS结果证实,单原子Cu位点的配位是氮原子,配位数为3.8。CO₂的电化学还原性能测试结果显示,单原子Cu—N₄催化剂将CO₂转化成CH₃COCH₃的法拉第效率最高可达36.7%。理论对比研究吡啶氮和吡咯氮配位的单原子Cu—N₄位点后发现,吡咯氮配位的单原子Cu—N₄位点能够降低CO₂活化和C—C偶联的反应能,是CO₂转化为CH₃COCH₃的活性来源。

碳基非铜单原子催化剂将CO₂转化成C₂₊产物的研究一直受到广泛关注^[45-46]。THOMAS教授团队在氮掺杂多孔碳表面束缚Ru(II)多吡啶基卡宾络合物(RuPC/NPC)^[46]。在电位为-0.87~-1.07 V(vs. NHE,表示相对于一般氢电极)时,电化学测试表明,RuPC/NPC作为催化剂得到多碳产物(CH₃CH₂OH、CH₃COOH)的总法拉第效率为31.0%~38.4%,其中CH₃CH₂OH的法拉第效率为21.0%~27.5%。

另外,黄炳照教授团队将全氟磺酸型聚合物(Nafion)包覆在功能化碳纳米管表面上,并通过离子交换方法在其表面引入单原子Fe位点(Fe-n-f-CNTs)^[45],如图24所示。

EXAFS数据及拟合结果表明,单原子位点的构型为Fe—O₃。在-0.8 V(vs. RHE)时,Fe-n-f-CNTs将CO₂电化学还原成多碳产物(CH₃CH₂OH、CH₃COOH)的法拉第效率为63%,其中CH₃CH₂OH的法拉第效率为45%,如图25所示。

原位XANES结果也表明,在反应电位下,单

原子Fe位点的电子态在+3价氧化态附近变化。这些研究极大地丰富了对用碳基金属单原子材料电催化CO₂并将其转化成多碳产物的认识。

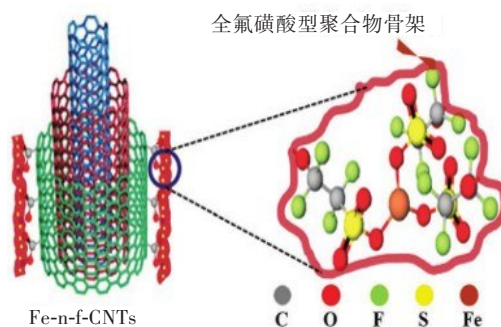


图24 Fe单原子催化剂的合成示意图(Fe-n-f-CNTs)^[45]

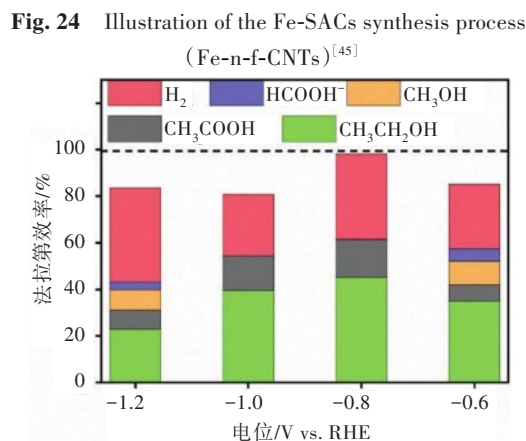


图25 Fe-n-f-CNTs在不同电位下各产物的法拉第效率^[45]

Fig. 25 FE of various products performed by Fe-n-f-CNTs at different potentials^[45]

2 展望与挑战

2.1 可控合成结构均一且负载量高的M-SACs@C

M-SACs@C在CO₂还原反应中具有高活性和高选择性。然而,在用热处理的方法合成制备碳基金属单原子材料时,无法精准控制单原子位点的结构,且催化剂中存在多种单原子构型,这导致难以辨别真实的单原子活性构型。因此,可控合成均一构型的单原子位点催化剂仍然是亟待解决的问题。值得注意的是,尽管许多工作通过HAADF-STEM和XAFS推测出了单原子位点的构型,但是仍然缺乏可靠且直观的代表证据。因为HAADF-STEM无法精准表征单原子位点的配位结构。XAFS只能表征出单原子位点的平均配位数,且对C、N、O元素的配位种类难以辨别。另外,催化剂的性能与其反应活性及活性位点的数量有

关。虽然 M-SACs@C 具有较高的活性和选择性,但是单原子催化剂金属活性中心的负载量受到了限制。为了使单原子催化剂得以大规模产业化应用,开发负载量高的单原子催化剂是关键。

2.2 M-SACs@C 上 CO₂ 还原反应的机制

单原子活性位点配位数和配位环境对 CO₂ 还原反应的机制影响极大。配位环境调控还会影响单原子 Co、Cu、Zn、In 和 Sn 等活性中心的产物选择性。因此,单原子位点上 CO₂ 活化、产物分化和 C—C 偶联等过程的机制需要进一步探究。目前的研究表明 CO₂ 活化方式与二电子产物 CO 和 HCOOH 的形成密切相关^[1]。*COOH 中间体更容易转化成 *CO, 且 *HCOO 中间体更趋于形成 *HCOOH。理论研究发现 CH₄ 和 CH₃OH 的形成也与 *CO 和 *OCHO 中间体相关^[21-22,42]。形成 CH₄ 的关键中间体为 *OCHO, 它能抑制 CO 的形成。CH₃OH 形成的关键中间体为 *CO, 因此单原子催化剂上同时有 CO 和 CH₃OH 形成。对于 C₂ 产物的形成, C—C 偶联过程是关键^[57]。目前, 单原子位点上 C—C 的偶联过程仍然不清楚。理论研究认为单原子位点和载体之间的协同作用有助于 CO 偶联^[44,57]。另外, 碳基底在 CO₂RR 中的角色和作用不容忽视。研究报道石墨相氮化碳材料上的氮空位缺陷能够高效地将 CO₂ 转化成 CH₄ (FE 为 44%)^[58]。陈亮研究员团队也发现碳材料拓扑缺陷能够在活性和选择性都较高的情况下将 CO₂ 电催化成 CO^[59]。这些研究表明碳基材料的角色可能不仅仅是单原子活性位点的载体, 也可能是 CO₂RR 活性的来源。由于 CO₂ 还原反应过程涉及多种复杂的中间体, 单原子位点活性构型和碳基活性位点难以被捕捉和确定, CO₂ 还原反应机制的研究仍然缺乏可靠的试验依据。因此, 阐明 M-SACs@C 上 CO₂ 还原反应的机制, 明确活性位点的构型, 能为设计高性能单原子催化剂提供指导。

尽管目前的研究主要集中在具有较高活性和选择性的催化剂和反应池的设计与应用上, 但是产物的分离也是走向应用的关键一环。电催化 CO₂ 还原产物的种类较多, 主要可以分为气相产物和液相产物。近期, 固态电解质在电催化 CO₂RR 中的应用受到了广泛关注^[60-61]。产生的液相产物 (HCOOH) 在固态电解质中不与其他离子相混合, 因此无需下游分离。另外, 流动池、气体扩散电

极、膜电极等先进器件的开发, 也将提升 CO₂ 的利用率、产物选择性, 并促进产物分离。

2.3 M-SACs@C 的稳定性

M-SACs@C 在 CO₂ 还原反应中的稳定性是限制单原子催化剂应用的关键因素。廖培钦教授团队发现碳基单原子 Ni—N₅—C 催化剂在 -2.4 V (vs. RHE) 时, 达到了最大电流密度 1.2 A/cm², 且 CO 的法拉第效率达到了 99.6%^[62]。碳基单原子 Ni—N₅—C 材料稳定运行 100 h 后, 性能没有明显地衰减。大部分碳基金属单原子材料的稳定性还远达不到在大电流密度 (>1 A/cm²) 下稳定运行超过 100 h 的要求。另外, 碳基金属单原子材料由于能将 CO₂ 转换成高价值产物, 因此受到了广泛关注。以单原子 Cu—N—C 催化剂的稳定性为例, 王海梁教授团队通过原位 EXAFS 发现酞菁铜分子在工作电位下转化成了 2 nm 大小的铜纳米团簇, 因此它能够将 CO₂ 转化成 CH₄^[63]。另外, 王爱琴教授团队发现单原子 Cu—N₄—C 催化剂在工作电位为 0.0~ -1.0 V (vs. RHE) 时能转化成 Cu 纳米颗粒^[64]。这些研究表明反应过程中单原子活性位点的变化及真实活性位点的构型有待进一步探究。为了推动 M-SACs@C 的发展, 阐明 M-SACs@C 反应活性的失活机制也是重要一环。

[参考文献]

- [1] WANG L M, CHEN W L, ZHANG D D, et al. Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: from two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (21) : 5310-5349. DOI: 10.1039/c9cs00163h.
- [2] CALDEIRA K, WICKETT M E. Anthropogenic carbon and ocean pH [J]. *Nature*, 2003, 425 (6956) : 365. DOI: 10.1038/425365a.
- [3] LIU M, LIU M X, WANG X M, et al. Quantum-dot-derived catalysts for CO₂ reduction reaction [J]. *Joule*, 2019, 3 (7) : 1703-1718. DOI: 10.1016/j.joule.2019.05.010.
- [4] LIU M, PANG Y J, ZHANG B, et al. Enhanced electrocatalytic CO₂ reduction via field-induced reagent concentration [J]. *Nature*, 2016, 537 (7620) : 382-386. DOI: 10.1038/nature19060.
- [5] ZHOU Y S, CHE F L, LIU M, et al. Dopant-induced electron localization drives CO₂ reduction to C₂ hydrocarbons [J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10 (9) : 974-980. DOI: 10.1038/s41557-018-0092-x.
- [6] LI M H, WANG H F, LUO W, et al. Heterogeneous

- single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32 (34) : 2001848. DOI: 10.1002/adma.202001848.
- [7] JIA C, DASTAFKAN K, ZHAO C. Key factors for designing single-atom metal-nitrogen-carbon catalysts for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 31 : 100854. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100854.
- [8] CHOI C, BACK S, KIM N Y, et al. Suppression of hydrogen evolution reaction in electrochemical N₂ reduction using single-atom catalysts: a computational guideline [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (8) : 7517–7525. DOI: 10.1021/acscatal.8b00905.
- [9] YANG X F, WANG A Q, QIAO B T, et al. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46 (8) : 1740–1748. DOI: 10.1021/ar300361m.
- [10] CHEN Y J, JI S F, CHEN C, et al. Single-atom catalysts: synthetic strategies and electrochemical applications [J]. *Joule*, 2018, 2 (7) : 1242–1264. DOI: 10.1016/j.joule.2018.06.019.
- [11] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3 (8) : 634–641. DOI: 10.1038/nchem.1095.
- [12] SHENG X D, GE W X, JIANG H L, et al. Engineering the Ni-N-C catalyst microenvironment enabling CO₂ electroreduction with nearly 100% CO selectivity in acid [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34 (38) : 2201295. DOI: 10.1002/adma.202201295.
- [13] YANG F, SONG P, LIU X Z, et al. Highly efficient CO₂ electroreduction on ZnN₄-based single-atom catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57 (38) : 12303–12307. DOI: 10.1002/anie.201805871.
- [14] ZHANG H N, LI J, XI S B, et al. A graphene-supported single-atom FeN₅ catalytic site for efficient electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 (42) : 14871–14876. DOI: 10.1002/anie.201906079.
- [15] ZU X L, LI X D, LIU W, et al. Efficient and robust carbon dioxide electroreduction enabled by atomically dispersed Sn^{δ+} sites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (15) : 1808135. DOI: 10.1002/adma.201808135.
- [16] SHANG H S, WANG T, PEI J J, et al. Design of a single-atom indium^{δ+}-N₄ interface for efficient electroreduction of CO₂ to formate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (50) : 22465–22469. DOI: 10.1002/anie.202010903.
- [17] JIANG Z L, WANG T, PEI J J, et al. Discovery of main group single Sb-N₄ active sites for CO₂ electroreduction to formate with high efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 : 2856–2863. DOI: 10.1039/D0EE01486A.
- [18] CHEN S H, LI W H, JIANG W J, et al. MOF encapsulating N-heterocyclic carbene-ligated copper single-atom site catalyst towards efficient methane electrosynthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61 (4) : e202114450. DOI: 10.1002/anie.202114450.
- [19] SHI G D, XIE Y L, DU L L, et al. Constructing Cu—C bonds in a graphdiyne-regulated Cu single-atom electrocatalyst for CO₂ reduction to CH₄ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61 (23) : e202203569. DOI: 10.1002/anie.202203569.
- [20] GUAN A X, CHEN Z, QUAN Y L, et al. Boosting CO₂ electroreduction to CH₄ via tuning neighboring single-copper sites [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5 (4) : 1044–1053. DOI: 10.1021/acsenenergylett.0c00018.
- [21] YANG H P, WU Y, LI G D, et al. Scalable production of efficient single-atom copper decorated carbon membranes for CO₂ electroreduction to methanol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (32) : 12717–12723. DOI: 10.1021/jacs.9b04907.
- [22] WU Y S, JIANG Z, LU X, et al. Domino electroreduction of CO₂ to methanol on a molecular catalyst [J]. *Nature*, 2019, 575 (7784) : 639–642. DOI: 10.1038/s41586-019-1760-8.
- [23] BOUTIN E, WANG M, LIN J C, et al. Aqueous electrochemical reduction of carbon dioxide and carbon monoxide into methanol with cobalt phthalocyanine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 (45) : 16172–16176. DOI: 10.1002/anie.201909257.
- [24] XU H P, REBOLLAR D, HE H Y, et al. Highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to ethanol by metallic clusters dynamically formed from atomically dispersed copper [J]. *Nature Energy*, 2020, 5 (8) : 623–632. DOI: 10.1038/s41560-020-0666-x.
- [25] WANG Y C, LIU Y, LIU W, et al. Regulating the coordination structure of metal single atoms for efficient electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 (12) : 4609–4624. DOI: 10.1039/d0ee02833a.
- [26] ZHANG J C, CAI W Z, HU F X, et al. Recent advances in single atom catalysts for the electrochemical carbon dioxide reduction reaction [J]. *Chemical Science*, 2021, 12 (20) : 6800–6819. DOI: 10.1039/d1sc01375k.
- [27] LU B Z, LIU Q M, CHEN S W. Electrocatalysis of single-atom sites: impacts of atomic coordination [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (14) : 7584–7618. DOI: 10.1021/acscatal.0c01950.
- [28] WANG Q Y, LIU K, FU J W, et al. Atomically dispersed s-block magnesium sites for electroreduction

- of CO₂ to CO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (48) : 25241–25245. DOI: 10.1002/anie.202109329.
- [29] FENG J Q, GAO H S, ZHENG L R, et al. A Mn-N₃ single-atom catalyst embedded in graphitic carbon nitride for efficient CO₂ electroreduction [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4341. DOI: 10.1038/s41467-020-18143-y.
- [30] ZHU W J, ZHANG L, LIU S H, et al. Enhanced CO₂ electroreduction on neighboring Zn/Co monomers by electronic effect [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (31) : 12664–12668. DOI: 10.1002/anie.201916218.
- [31] HU X M, HVAL H H, BJERGLUND E T, et al. Selective CO₂ reduction to CO in water using earth-abundant metal and nitrogen-doped carbon electrocatalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (7) : 6255–6264. DOI: 10.1021/acscatal.8b01022.
- [32] ZHANG E H, WANG T, YU K, et al. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (42) : 16569–16573. DOI: 10.1021/jacs.9b08259.
- [33] HOU Y, LIANG Y L, SHI P C, et al. Atomically dispersed Ni species on N-doped carbon nanotubes for electroreduction of CO₂ with nearly 100% CO selectivity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 271: 118929. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118929.
- [34] YAN C C, LI H B, YE Y F, et al. Coordinatively unsaturated nickel-nitrogen sites towards selective and high-rate CO₂ electroreduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11 (5) : 1204–1210. DOI: 10.1039/c8ee00133b.
- [35] ZHANG Y, JIAO L, YANG W J, et al. Rational fabrication of low-coordinate single-atom Ni electrocatalysts by MOFs for highly selective CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (14) : 7607–7611. DOI: 10.1002/anie.202016219.
- [36] JIANG Y Q, SUNG Y J, CHOI C, et al. Single-atom molybdenum-N₃ sites for selective hydrogenation of CO₂ to CO [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022: e202203836. DOI: 10.1002/anie.202203836.
- [37] Guo W W, TAN X X, BI J H, et al. Atomic indium catalysts for switching CO₂ electroreduction products from formate to CO [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143 (18) : 6877–6885. DOI: 10.1021/jacs.1c00151.
- [38] NI W P, GAO Y, LIN Y, et al. Nonnitrogen coordination environment steering electrochemical CO₂-to-CO conversion over single-atom tin catalysts in a wide potential window [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11 (9) : 5212–5221. DOI: 10.1021/acscatal.0c05514.
- [39] LU P L, TAN X, ZHAO H T, et al. Atomically dispersed indium sites for selective CO₂ electroreduction to formic acid [J]. *ACS Nano*, 2021, 15 (3) : 5671–5678. DOI: 10.1021/acsnano.1c00858.
- [40] CAI Y M, FU J J, ZHOU Y, et al. Insights on forming N, O-coordinated Cu single-atom catalysts for electrochemical reduction CO₂ to methane [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 586. DOI: 10.1038/s41467-020-20769-x.
- [41] LIN L, LIU T F, XIAO J P, et al. Enhancing CO₂ electroreduction to methane with a cobalt phthalocyanine and zinc-nitrogen-carbon tandem catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (50) : 22408–22413. DOI: 10.1002/anie.202009191.
- [42] HAN L L, SONG S J, LIU M J, et al. Stable and efficient single-atom Zn catalyst for CO₂ reduction to CH₄ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (29) : 12563–12567. DOI: 10.1021/jacs.9b12111.
- [43] QIU X F, ZHU H L, HUANG J R, et al. Highly selective CO₂ electroreduction to C₂H₄ using a metal-organic framework with dual active sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143 (19) : 7242–7246. DOI: 10.1021/jacs.1c01466.
- [44] ZHAO K, NIE X W, WANG H Z, et al. Selective electroreduction of CO₂ to acetone by single copper atoms anchored on N-doped porous carbon [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2455. DOI: 10.1038/s41467-020-16381-8.
- [45] LAKSHMANAN K, HUANG W H, CHALA S A, et al. Highly active oxygen coordinated configuration of Fe single-atom catalyst toward electrochemical reduction of CO₂ into multi-carbon products [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (24) : 2109310. DOI: 10.1002/adfm.202109310.
- [46] LIU Y M, FAN X F, NAYAK A, et al. Steering CO₂ electroreduction toward ethanol production by a surface-bound Ru polypyridyl carbene catalyst on N-doped porous carbon [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116 (52) : 26353–26358. DOI: 10.1073/pnas.1907740116.
- [47] WANG Y X, SU H Y, HE Y H, et al. Advanced electrocatalysts with single-metal-atom active sites [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (21) : 12217–12314. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00594.
- [48] LIU S, YANG H B, HUNG S F, et al. Elucidating the electrocatalytic CO₂ reduction reaction over a model

- single-atom nickel catalyst [J]. *Angewandte Chemie* 2020, 132 (2) : 808–813. DOI: 10.1002/ange.201911995.
- [49] SA Y J, JUNG H J, SHIN D, et al. Thermal transformation of molecular Ni^{2+} - N_4 sites for enhanced CO_2 electroreduction activity [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19):10920–10931. DOI:10.1021/acscatal.0c02325.
- [50] JIA C, TAN X, ZHAO Y, et al. Sulfur-dopant-promoted electroreduction of CO_2 over coordinatively unsaturated Ni-N_2 moieties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (43) : 23342–23348. DOI: 10.1002/anie.202109373.
- [51] LI S M, LU X Y, ZHAO S Q, et al. *p*-block indium single-atom catalyst with low-coordinated In-N motif for enhanced electrochemical CO_2 reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12 (12) : 7386–7395. DOI: 10.1021/acscatal.2c01805.
- [52] LIU Y Y, ZHU H L, ZHAO Z H, et al. Insight into the effect of the d-orbital energy of copper ions in metal-organic frameworks on the selectivity of electroreduction of CO_2 to CH_4 [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(5):2749–2755. DOI: 10.1021/acscatal.1c04805.
- [53] WANG Y R, LIU M, GAO G K, et al. Implanting numerous hydrogen-bonding networks in a Cu-porphyrin-based nanosheet to boost CH_4 selectivity in neutral-media CO_2 electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (40) : 21952–21958. DOI:10.1002/anie.202108388.
- [54] DONG H, LU M, WANG Y, et al. Covalently anchoring covalent organic framework on carbon nanotubes for highly efficient electrocatalytic CO_2 reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120897. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120897.
- [55] WEI S M, JIANG X X, HE C Y, et al. Construction of single-atom copper sites with low coordination number for efficient CO_2 electroreduction to CH_4 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10 (11) : 6187–6192. DOI: 10.1039/d1ta08494a.
- [56] LIU J J, YANG D, ZHOU Y, et al. Back cover: tricycloquinazoline-based 2D conductive metal-organic frameworks as promising electrocatalysts for CO_2 reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (26) : 14716. DOI: 10.1002/anie.202105331.
- [57] JIAO Y, ZHENG Y, CHEN P, et al. Molecular scaffolding strategy with synergistic active centers to facilitate electrocatalytic CO_2 reduction to hydrocarbon/alcohol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (49) : 18093–18100. DOI: 10.1021/jacs.7b10817.
- [58] CHEN Z, GAO M R, ZHANG Y Q, et al. Tuning local carbon active sites saturability of graphitic carbon nitride to boost CO_2 electroreduction towards CH_4 [J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104833. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.104833.
- [59] DONG Y, ZHANG Q J, TIAN Z Q, et al. Ammonia thermal treatment toward topological defects in porous carbon for enhanced carbon dioxide electroreduction [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(28):2001300. DOI: 10.1002/adma.202001300.
- [60] XIA C, ZHU P, JIANG Q, et al. Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO_2 reduction using solid-electrolyte devices [J]. *Nature Energy*, 2019, 4 (9) : 776–785. DOI: 10.1038/s41560-019-0451-x.
- [61] ZHENG T T, LIU C X, GUO C X, et al. Copper-catalysed exclusive CO_2 to pure formic acid conversion via single-atom alloying [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16 (12) : 1386–1393. DOI: 10.1038/s41565-021-00974-5.
- [62] HUANG J R, QIU X F, ZHAO Z H, et al. Back cover: single-product faradaic efficiency for electrocatalytic of CO_2 to CO at current density larger than $1.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in neutral aqueous solution by a single-atom nanozyme [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61 (44):e202210985. DOI:10.1002/anie.202214652.
- [63] WENG Z, WU Y S, WANG M Y, et al. Active sites of copper-complex catalytic materials for electrochemical carbon dioxide reduction [J]. *Nature Communications*, 2018, 9:415. DOI:10.1038/s41467-018-02819-7.
- [64] YANG J, QI H F, LI A Q, et al. Potential-driven restructuring of Cu single atoms to nanoparticles for boosting the electrochemical reduction of nitrate to ammonia [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (27) : 12062–12071. DOI: 10.1021/jacs.2c02262.

Single-atom metal catalysts on the carbon-based materials for electrocatalytic CO₂ reduction

LIU Kang, FU Junwei, LI Hongmei, LIU Min

(School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410012, China)

Abstract: The electrocatalytic reduction of carbon dioxide (CO₂) into fuels or chemicals using renewable energy sources is an ideal means of achieving an artificial carbon cycle. However, the activity, selectivity and stability of catalysts limit the application of electrocatalytic CO₂ reduction reactions. Single-atom metal catalysts on the carbon-based materials (M-SACs@C) have attracted extensive attention of researchers due to their high activity, high selectivity and high metal atom utilization, which are ideal catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction. M-SACs@C can convert CO₂ into carbon monoxide, formic acid, methane, methanol, ethanol, etc. This review provides an overview of the application of M-SACs@C in CO₂ reduction reactions from the perspective of CO₂ reduction product species. We focused on the single-atom site configuration and the source of activity. In addition, the mechanisms of M-SACs@C in CO₂ reduction reactions are also analyzed and prospected in this review. The controlled synthesis of homogeneous and highly loaded M-SACs@C, clarification of the mechanism of CO₂ reduction reaction and enhancement of the stability of the active site are the necessary paths for the industrialization of M-SACs@C.

Key words: catalysis; single-atom catalyst; M-SACs@C; CO₂ reduction reaction; single-atom site configuration; reduction product

Manuscript received: 2022-09-27; **revised:** 2022-12-05; **accepted:** 2022-12-15

Foundation item: Projects (2020JJ2041, 2020JJ5691) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation; Projects (21872174, 22002189, U1932148) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2023QYJC012) supported by Central South University Research Programme of Advanced Interdisciplinary Studies; Project (2023CXQD042) supported by Central South University Innovation-Driven Research Programme

Corresponding author: LIU Min (1982—) (ORCID: 0000-0002-9007-4817), male, professor, mainly engaged in CO₂RR. E-mail: minliu@csu.edu.cn

(责任编辑:赵冰;校对:石月珍;英文编辑:彭卓寅)