

单原子催化剂加氢还原理论研究综述

简昌萍

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2023年3月28日; 录用日期: 2023年4月18日; 发布日期: 2023年4月28日

摘要

单原子催化剂(single atom catalysts, SACs)具有热稳定性高、活性中心结构均一、100%的原子效率等特点被广泛应用于各种 α,β -不饱和醛结构的催化转移氢化反应。石墨烯作为当前的研究热点之一,具有高比表面积、高化学稳定性、优异的力学性能和良好导电性等优点,但由于纯石墨烯的带隙为零,并且表面活性位点较少,限制了其作为载体材料的应用。近年来,随着负载型单原子催化剂的兴起,以石墨烯为载体的各种单原子催化剂被合成并在许多催化反应中表现出优异的催化活性,然而对该类催化剂中活性位点的电子性质、形成机理以及金属位点与载体之间的相互作用的微观认识不够深入。因此,本文综述了石墨烯为载体的单原子催化剂的结构稳定性,电子性质,并通过在石墨烯上掺杂杂原子来实现石墨烯改性,采用理论计算方法,探究了金属位点不同配位数对石墨烯为载体的单原子催化剂的催化反应机理和催化性能,从而为设计出性能更好的催化剂提供借鉴与指导意义。

关键词

单原子催化剂, 石墨烯, 催化转移加氢, 密度泛函理论

Review of Theoretical Research on Hydrogenation Reduction of Single Atom Catalysts

Changping Jian

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Mar. 28th, 2023; accepted: Apr. 18th, 2023; published: Apr. 28th, 2023

Abstract

Single atom catalysts have been widely used in various fields due to their high thermal stability,

uniform active center structure, and 100% atomic efficiency α,β -Catalytic Transfer Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes. As one of the current research hotspots, graphene has many advantages, such as high specific surface area, high chemical stability, excellent mechanical properties, and good electrical conductivity. However, due to the zero band gap of pure graphene and the small number of surface active sites, its application as a carrier material is limited. In recent years, with the rise of supported single atom catalysts, various single atom catalysts supported on graphene have been synthesized and have shown excellent catalytic activity in many catalytic reactions. However, the micro understanding of the electronic properties, formation mechanisms, and interactions between metal sites and supports in these catalysts is not thorough enough. Therefore, this article summarizes the structural stability and electronic properties of single atom catalysts supported on graphene, and achieves graphene modification by doping heteroatoms on graphene. Using theoretical calculation methods, it explores the catalytic reaction mechanism and catalytic performance of single atom catalysts supported on graphene with different coordination numbers at metal sites, thereby providing reference and guidance for designing catalysts with better performance.

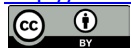
Keywords

SACs, Graphene, Catalytic Transfer Hydrogenation, DFT

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

单原子催化剂(Single Atom Catalysts, SACs), 由 2011 年 Zhang 等人[1]首次提出, 被定义为孤立的没有相互作用的单原子固定在载体上的一种新型催化剂, 其活性位点由单原子与载体界面构成。自提出之后, SACs 因具有热稳定性高、活性中心结构均一、100%的原子效率等特点在催化领域受到越来越多的关注, 并为绿色可持续发展背景下减少和替代贵金属的使用以及合理设计非贵金属单原子催化剂提供了理论思路[2]。重要的是, 与传统的负载型纳米催化剂的表面原子相比, SACs 的活性中心原子配位不饱和度高, 导致很多催化底物吸附的机会增大。在一些催化体系中也影响催化反应实际发生的历程, 大幅度提高单原子催化剂的催化活性。近年来, 许多实验研究表明, 通过合理调节 SACs 中金属位点与载体之间的相互作用[3], 可以提高化学反应的催化活性和选择性, 并在选择性加氢、CO 氧化、CO₂ 还原、水煤气变换(RWGS)等众多重要的催化反应中得到了广泛应用[4] [5]。

石墨烯(Graphene, 简称 Gr)是厚度为 0.334 nm 的二维碳材料[6], 由通过 sp² 杂化连接的碳原子紧密堆积成独特的单层二维结构。因其具有高比表面积、高化学稳定性、优异的力学性能和良好导电性等特点而成为一种潜在的单原子催化剂载体材料。此外, 石墨烯独特而稳定的晶格结构还具有优异的导热系数和简单的化学改性等优点[7]。然而, 由于纯石墨烯的带隙为零, 并且表面活性位点较少, 显著限制了其作为材料的应用。因此, 通常采用气体、金属、有机分子吸附到石墨烯表面[8], 或者取代掺杂, 如将氮原子、硼原子等杂原子引入石墨烯中调节石墨烯的电子性质进行化学改性。其中, 掺杂杂原子[9]已被证明是调整二维石墨烯性能的有效方式, 通过 N、P、O、S 等杂元素对石墨烯进行修饰和改性, 不仅可以显著改善石墨烯表面活性位点的数量[8] [10] [11], 还可以进一步提高载体的电子迁移率, 提升催化效率, 使其成为在各种领域应用的良好材料。在掺杂杂原子中, 有研究表明氮被认为是一种高效的掺杂剂。

通过掺 N 可以有效地提高电导率, 加强金属与载体的相互作用, 从而表现出优异的催化性能[12]。

近年来, 用于选择性加氢反应的 SACs 有很多, 如贵金属催化剂 Pd、Pt、Re [13] [14] [15] [16]、非贵金属催化剂 Ni [17] [18] [19]、Cu [7] [20]等, 其中石墨烯负载的非贵金属单原子催化剂作为一种重要的单原子催化剂, 广泛应用于各种催化转移加氢反应(CTH)。如 Fei [21]等以氧化石墨烯为载体, 在 Ar/NH₃ 气氛下反应一个小时合成了负载在氮掺杂石墨烯上的单原子 Co (Co/N-石墨烯催化剂)。其中 Co/N-石墨烯催化剂表现出较高的活性、稳定性和较低过电位。Feng 等[19]在氮掺杂的空心碳球(NHCS)上制备了 Ni-SAs/NHCS 催化剂用于硝基苯催化转移加氢制苯胺, 在温和条件下实现 100%的苯胺产率, 转换频率(TOF)值高达 29.9 h⁻¹。理论计算表明, 单个 Ni-N₃ 位点能够同时激活 H 供体(N₂H₄)和底物以及促进-NOH 基团的氢化, 因此, Ni-SAs 催化剂具有高的化学选择性和活性。Yang 等人[22]以 N-石墨烯为催化基底, 通过氧化锆球研磨、热解、干燥和再加热, 制备了负载在氮掺杂石墨烯(Ni/N-石墨烯催化剂)上的单个 Ni 原子。Ni/N-石墨烯催化剂在二氧化碳还原 100 个小时后仍然可保持 98%的优异催化性能。Feng 等人[23]在石墨烯上构建 Ni-N₄ 单原子催化剂, 以乙醇作为氢源用于醛/酮还原反应。实验和模拟计算表明, Ni-N₄ 的吡啶 N 位点是活性中心, 并且单原子 Ni 的存在降低了其配位吡啶 N 的电子密度, 从而实现了高催化活性, 证明了在无金属位点上 CTH 的可能性。Fan 等人[17]使用的氢源为醇, 将 Ni 单原子锚定在石墨烯上用于糠醛催化加氢, 三个小时转化率为 95.6%, 两个小时选择性为 97.1%。

2. 单原子催化剂 Ni-N₄-Gr 和 Ni-N₃-Gr 模型的稳定性分析

文章首先基于石墨烯建立了氮配位数分别为 4 和 3 的 Ni-N₄-Gr、Ni-N₃-Gr 催化剂模型, 两种模型的优化结构如图 1(a), 图 1(c)所示[24]。利用密度泛函理论(DFT), 采用 DFT-D3 方法对 Ni-N₄-Gr、Ni-N₃-Gr 的稳定性进行了比较。首先, 从优化的结构图可以看出, 对于 Ni-N₄-Gr, Ni 原子以平面构型嵌入氮掺杂

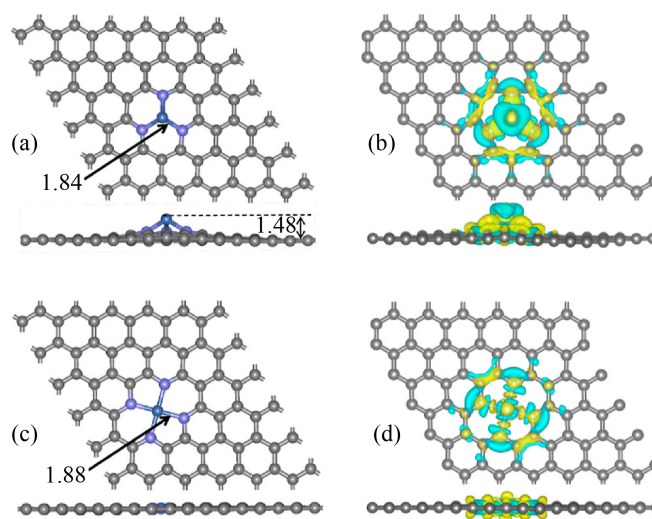


Figure 1. (a) Optimized structure of Ni-N₃-Gr and (b) Its charge density difference (CDD) plot, as well as (c) The optimized Ni-N₄-Gr model and (d) its CDD plot. The gray, blue, and green color balls are for the C, N, and Ni atoms, respectively, and the unit for the bond length is Å. For the CDD plots, the cyan and yellow colors represent the depletion and accumulation of electrons, respectively, and the isosurface values are set to 0.016 e/Å³ [24]

图 1. (a) Ni-N₃-Gr 的优化结构和(b) 其电荷密度差分(CDD)图, (c) Ni-N₄-Gr 的优化模型和(d) 其 CDD 图。灰色、蓝色和绿色球分别代表 C、N 和 Ni 原子, 键长单位为 Å。对于 CDD 图, 青色和黄色分别代表电子的耗尽和积累, 等值面设置为 0.016 e/Å³ [24]

石墨烯层中, 4 个 Ni-N 的键长均为 1.88 Å, 而 Ni-N₃-Gr 中的 Ni 原子与石墨烯表面以 1.48 Å 的 Ni-N 键长位于氮孔道中心顶部[24]。由形成能公式: $E_f(\text{Ni-N}_3\text{-Gr}) = E_{\text{tot}} + 4\mu_{\text{C}} - (E_{\text{Gr}} + 3\mu_{\text{N}} + E_{\text{Ni}})$ [24], 计算得出 Ni-N₃-Gr 和 Ni-N₄-Gr 体系的形成能分别为 -3.93 eV 和 -1.13 eV, 表明 Ni 单原子分散在 N₃-Gr 和 N₄-Gr 上在热力学上都是稳定的, 且 Ni 原子分散在 Ni-N₄-Gr 模型上更稳定。此外, 通过电荷密度差分图($\rho_{\text{CCD}} = \rho_{\text{total}} - \rho_{\text{Ni}} - \rho_{\text{N-Gr}}$) [24]分析并绘制了图 1(b)和图 1(d) [24], 结果表明存在电子从 Ni 原子明显地转移到 N₃-Gr 和 N₄-Gr 片层上, 单原子金属 Ni 与 N 掺杂石墨烯层之间形成了一定的金属-载体间相互作用力。

此外, 通过 Bader 电荷分析, 文章还得出 Ni-N₃-Gr 和 Ni-N₄-Gr 体系的电荷转移数分别为 0.77|e|和 0.83 |e| [24]。这表明了 Ni-N₃-Gr 和 Ni-N₄-Gr 均为稳定的催化剂材料, 并且 Ni 和 N₄之间的电荷转移略多, 由此得出 Ni-N₄-Gr 更加稳定。这与上述两种模型的形成能和电荷密度差分图所表现变化趋势相一致, 进一步验证了 Ni 原子与 N₃-Gr 和 N₄-Gr 之间的存在较强相互作用力, 两种催化剂均有较好的热力学稳定性, 并且 Ni-N₄-Gr 模型的更好。

3. 加氢反应机理研究

3.1. 糠醛在 Ni-N₃-Gr 上选择性加氢为糠醇机理研究

采用 DFT-D3 方法, 以异丙醇为氢源, Ni-N₃-Gr 作为催化剂研究了含竞争性基团的糠醛的选择性加氢反应机理。首先探究了底物糠醛 C=O 和 C=C 两种不同的吸附行为, 如图 2 所示[24]。图中(e)、(f)表示分子在 Ni-N₃ 位点吸附糠醛之前解离图, 而图(g)和(h)是从糠醛和异丙醇分子的共吸附开始。吸附能计算得出异丙醇分子与糠醛 C=O 和 C=C 共吸附的吸附能分别为 -2.05 和 -1.97 eV, 表明糠醛的醛基比 C=C 基团具有更高的吸附亲和力, C=O 的热力学吸附要优于 C=C 吸附, 说明了醛基的选择性吸附[24]。

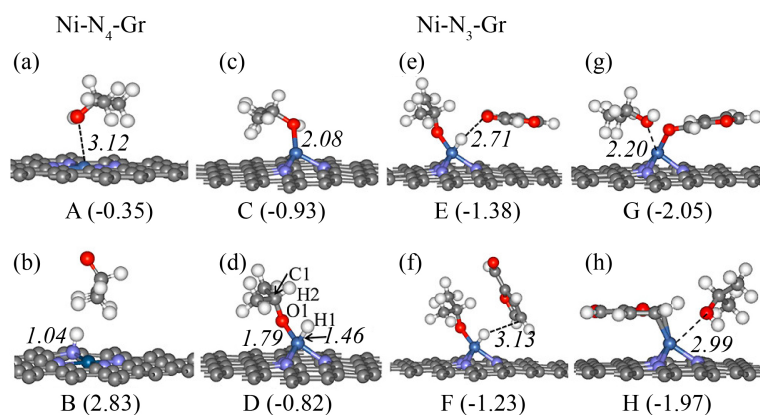


Figure 2. Different adsorption modes of furfural on Ni-N₃-Gr [24]

图 2. 糠醛在 Ni-N₃-Gr 上的不同吸附模式[24]

通过计算糠醛在 Ni-N₃-Gr 上的不同反应途径来解释了糠醛分子的 CTH 过程。如图 3 所示[24], 确定了两条可能的反应路径(黑线: 为路径 1, 红线: 路径 2)进行糠醛加氢转化为糠醇, 其中路径 1 在动力学上更有利, 路径 2 在热力学上更有利。对于两条反应路径, 决速步骤均为异丙醇分子的解离过程, 糠醛分子中 H 转移到-CHO 的势垒远低于 C=C 基团。因此, 可以得出结论, 糠醛分子转化为糠醇的 CTH 过程在热力学和动力学上均有利, 可以实现糠醛高化学选择性加氢生成糠醇。然而, 路径 1 和路径 2 是相互竞争的, 因为前者在动力学上是有利的, 而后者在热力学上是有利的。此外, 在 Ni-N₃-Gr 对异丙醇的吸附能的绝对值(0.93 eV)小于生成的丙酮的脱附能为 1.06 eV, 说明丙酮的吸附倾向于与反应物竞争。因

此,可以合理地预期较高的温度有利于加氢反应。该工作为单金属催化剂上 α,β -不饱和醛的 CTH 加氢选择性加氢反应提供了参考。

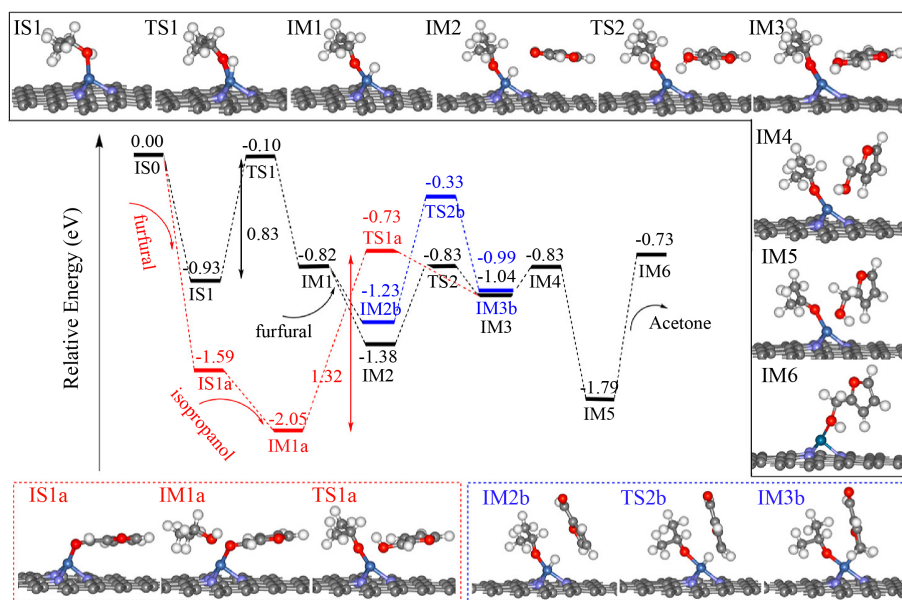


Figure 3. Energy profile of furfural hydrogenation pathways on Ni-N₃-Gr. The structures and relative energies are given for different states [24]

图 3. Ni-N₃-Gr 上糠醛加氢途径的能量分布。给出了不同状态下的结构和相对能量[24]

3.2. Ni-N₃-Gr 催化对溴硝基苯选择性加氢反应机理研究

文章选取水合肼(N₂H₄)作为氢源, Ni-N₃-Gr 模型作为催化剂, 探究了 Br 取代的硝基芳烃(Br-C₆H₄NO₂)的 CTH 机理[19]。研究中, 由于计算得出 N₂H₄ 的 4 个 H 解离能垒依次为 0.93、0.05、0.52、0.67 eV [19], N₂H₄ 分子的第一个 H 解离为决速步骤。因此, 首先考虑了 N₂H₄ 分子在催化剂模型上的吸附与解离, 确定了最有利的吸附模型[19]。此外, 由于底物分子 Br-C₆H₅-NO₂ 含多个可还原基团, 比较了底物分子不同吸附模式的吸附能。通过计算得出 Ni-N₃-Gr 对 Br-C₆H₅-NO 的 N₂H₄、N-O、-Br 基团的吸附能分别为 1.00、1.09、0.61 eV [19], 该结果表明硝基比 Br 基团更易吸附在 Ni 位点。通过对反应路径的探究, 如图 4 所示[19], 首先是 N₂H₄ 分子的四个 H 分别解离, Br-C₆H₅-NO₂ 依次加氢, 并脱去两个水分子, 而后吸附第二个水合肼分子继续进行加氢。整个反应可描述为: Br-Ph-NO₂ → Br-Ph-NOOH → Br-Ph-NO → Br-Ph-NOH → Br-Ph-N → Br-Ph-NH → Br-Ph-NH₂, 整个加氢过程中能垒最高的步骤为 -NOH 基团的化学选择性还原过程, 能垒为 0.96 eV [19]。因此我们通过数据得出结论, Ni-N₃-Gr 催化剂是对 Br-C₆H₅-NO₂ 的 -NO₂ 进行选择性加氢反应的理想催化剂。

3.3. Ni-N₄-Gr 催化醛/酮反应机理研究

用可再生无毒的乙醇作为氢源, 对醛/酮进行转移氢化(TH)是一种很有吸引力的制备醇的解决方案。如图 5 所示[23], 文章中成功地制备了一种专用的 Ni-N₄ 位点催化剂, 用于乙醇高活性和高选择性地还原羟甲基官能化的醛/酮。

实验上, 当使用生物质衍生的 5-羟甲基糠醛作为底物时, 所制备的催化剂的转换频率(TOF)值为 22 h⁻¹ [23]。理论计方面, -CH₂OH 基团的存在可以极大地促进该单一位点体系中的 TH 反应, 而不是像其他报道的催化剂那样产生抑制作用[23]。因此, 所制备的具有丰富 Ni-N₄ 位点的 Ni_{2,1}/CN 催化剂对 HMF 的 TH

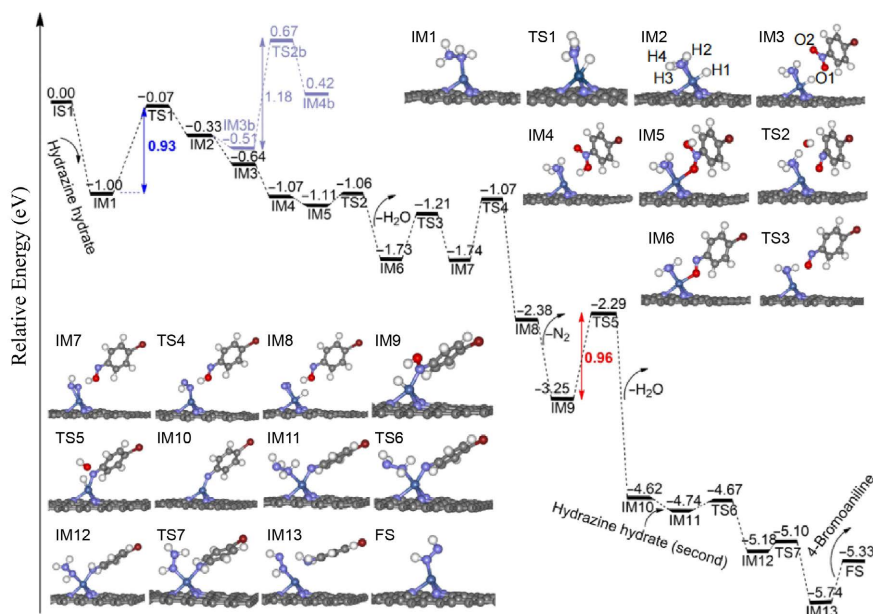


Figure 4. Free energy profile for the hydrogenation of Br-C₆H₄-NO₂ with N₂H₄ as a H donor. The structures of intermediates during the main reaction pathway are plotted [19]

图 4. 以 N₂H₄ 为氢供体的 Br-C₆H₅-NO₂ 加氢反应的自由能分布图。绘制了主反应路径中各中间体的结构[19]

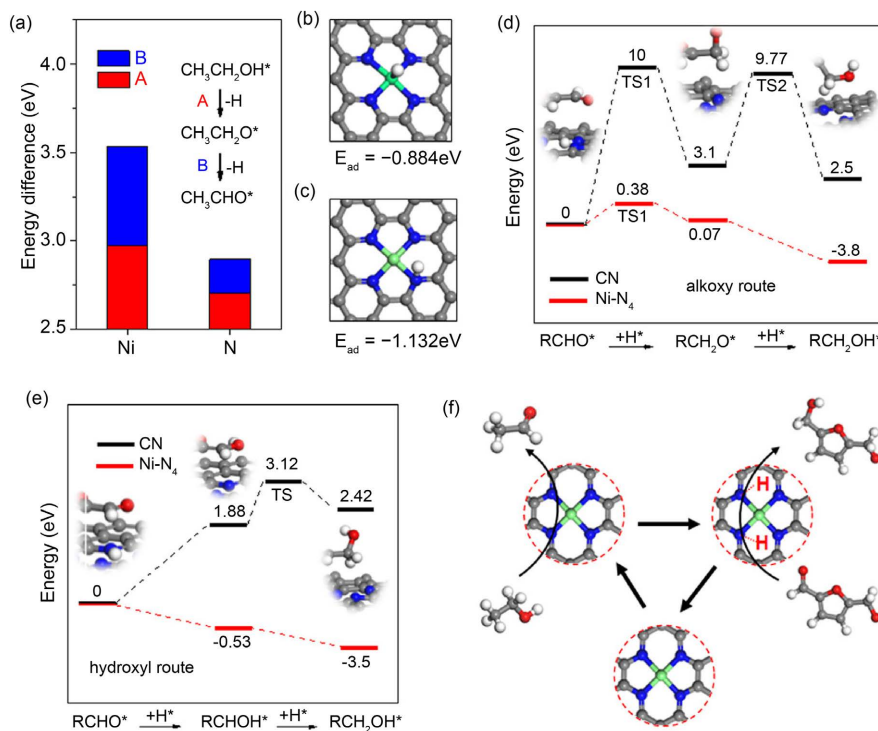


Figure 5. (a) Free energy difference of ethanol dehydrogenation on Ni and N sites of the Ni-N₄ sample; (b) (c) H radical was adsorbed on the Ni site of Ni-N₄ and the N site of Ni-N₄ and their corresponding adsorption energy; (d) (e) Calculated energy profiles of TH of HMF over the Ni-N₄ site and CN catalysts via the hydroxyl route and alkoxy route; (f) Proposed mechanism of TH of HMF over a single Ni-N₄ site [23]

图 5. (a) Ni-N₄ 样品的 Ni 和 N 位点上乙醇脱氢的自由能差。(b) (c) H 自由基吸附在 Ni-N₄ 的 Ni 位和 Ni-N₄ 的 N 位及其相应的吸附能上。(d) (e) 通过羟基途径和烷氧基途径计算了 Ni-N₄ 位点和 CN 催化剂上 HMF 的 TH 的能量分布。(f) 提出了 HMF 在单个 Ni-N₄ 位点上的 TH 机制[23]

表现出高活性。实验和理论研究都表明，Ni-N₄位点的吡啶 N 是活性中心，单原子 Ni 的存在降低了其配位吡啶 N 的电子密度，从而实现了高催化活性[23]。该工作启发人们可以通过引入单原子调控吡啶 N 的配位数用于乙醇 TH 反应的无金属 N 掺杂催化剂[23]。

4. 总结与展望

本文综述了几种不同 N 配位数的氮原子掺杂到石墨烯中作为催化剂载体，并通过锚定单个金属原子在氮掺杂的石墨烯上形成单原子催化剂。然后，使用合适的理论计算方法，从理论上研究了几种石墨烯基单原子催化剂的结构稳定性和电子性质，从微观角度去理解催化剂结构与性能之间的关系。并通过几个具体的反应，研究了不同 N 配位数对石墨烯基单原子催化剂催化性能的影响，揭示了一些特定反应中不同金属活性位点进行催化反应的反应机理。综上，我们认为可以通过改变石墨烯中掺杂的氮配位数来实现石墨烯的改性，为我们合理设计高效的催化剂提供理论方向。

参考文献

- [1] Zhuo, H.-Y., Zhang, X., Liang, J.-X., *et al.* (2020) Theoretical Understandings of Graphene-Based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance. *Chemical Reviews*, **120**, 12315-12341. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00818>
- [2] Giannakakis, G., Flytzani-Stephanopoulos, M. and Sykes, E.C.H. (2018) Single-Atom Alloys as a Reductionist Approach to the Rational Design of Heterogeneous Catalysts. *Accounts of Chemical Research*, **52**, 237-247. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>
- [3] Yan, M., Dai, Z., Chen, S., *et al.* (2020) Single-Iron Supported on Defective Graphene as Efficient Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 13283-13290. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03930>
- [4] Zhang, N., Ye, C., Yan, H., *et al.* (2020) Single-Atom Site Catalysts for Environmental Catalysis. *Nano Research*, **13**, 3165-3182. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2994-3>
- [5] Ren, S., Yu, Q., Yu, X., *et al.* (2020) Graphene-Supported Metal Single-Atom Catalysts: A Concise Review. *Science China Materials*, **63**, 903-920. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1286-1>
- [6] Yam, K.M., Guo, N., Jiang, Z., *et al.* (2020) Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts*, **10**, Article No. 53. <https://doi.org/10.3390/catal10010053>
- [7] Hu, R., Li, Y., Zeng, Q. and Shang, J. (2020) Role of Active Sites in N-Coordinated Fe-Co Dual-Metal Doped Graphene for Oxygen Reduction and Evolution Reactions: A Theoretical Insight. *Applied Surface Science*, **525**, Article ID: 146588. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146588>
- [8] Choi, C.H., Chung, M.W., Kwon, H.C., Parka, S.H. and Woo, S.I. (2013) B, N-and P, N-Doped Graphene as Highly Active Catalysts for Oxygen Reduction Reactions in Acidic Media. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 3694-3699. <https://doi.org/10.1039/c3ta01648j>
- [9] Choi, C.H., Park, S.H. and Woo, S.I. (2012) Binary and Ternary Doping of Nitrogen, Boron, and Phosphorus into Carbon for Enhancing Electrochemical Oxygen Reduction Activity. *ACS Nano*, **6**, 7084-7091. <https://doi.org/10.1021/nn3021234>
- [10] Wang, H., Maiyalagan, T. and Wang, X. (2012) Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catalysis*, **2**, 781-794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>
- [11] Thakur, S., Borah, S.M. and Adhikary, N.C. (2018) A DFT Study of Structural, Electronic and Optical Properties of Heteroatom Doped Monolayer Graphene. *Optik*, **168**, 228-236. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.04.099>
- [12] Wu, M., Cao, C. and Jiang, J. (2010) Light Non-Metallic Atom (B, N, O and F)-Doped Graphene: A First-Principles Study. *Nanotechnology*, **21**, Article ID: 505202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/50/505202>
- [13] Miao, M., Sha, M and Meng, Q. (2021) The Rule of N in N-Doped Graphene Supported Pd Catalyst. *Chemical Physics Letters*, **763**, Article ID: 138155. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138155>
- [14] He, T., Zhang, C., Zhang, L. and Du, A. (2019) Single Pt Atom Decorated Graphitic Carbon Nitride as an Efficient Photocatalyst for the Hydrogenation of Nitrobenzene into Aniline. *Nano Research*, **12**, 1817-1823. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2439-z>
- [15] Dong, H., Zheng, Y. and Hu, P. (2019) DFT Study of Furfural Conversion on a Re/Pt Bimetallic Surface: Synergetic Effect on the Promotion of Hydrodeoxygenation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**, 8384-8393.

- <https://doi.org/10.1039/C8CP07806H>
- [16] Vorotnikov, V., Mpourmpakis, G. and Vlachos, D.G. (2012) DFT Study of Furfural Conversion to Furan, Furfuryl Alcohol, and 2-Methylfuran on Pd(111). *ACS Catalysis*, **2**, 2496-2504. <https://doi.org/10.1021/cs300395a>
- [17] Fan, Y., Zhuang, C., Li, S., *et al.* (2021) Efficient Single-Atom Ni for Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 1110-1118. <https://doi.org/10.1039/D0TA10838C>
- [18] Weerachawanasak, P., Krawmanee, P., Inkamhaeng, W., *et al.* (2021) Development of Bimetallic Ni-Cu/SiO₂ Catalysts for Liquid Phase Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Catalysis Communications*, **149**, Article ID: 106221. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106221>
- [19] Feng, B., Guo, R., Cai, Q., *et al.* (2022) Construction of Isolated Ni Sites on Nitrogen-Doped Hollow Carbon Spheres with Ni-N₃ Configuration for Enhanced Reduction of Nitroarenes. *Nano Research*, **15**, 6001-6009. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4290-x>
- [20] Sarma, S.D., Adam, S., Hwang, E.H. and Rossi, E. (2011) Electronic Transport in Two-Dimensional Graphene. *Reviews of Modern Physics*, **83**, 407-470. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407>
- [21] Fei, H., Dong, J., Arellano-Jiménez, M.J., *et al.* (2015) Atomic Cobalt on Nitrogen-Doped Graphene for Hydrogen Generation. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8668. <https://doi.org/10.1038/ncomms9668>
- [22] Yang, H.B., Hung, S.-F., Liu, S., *et al.* (2018) Atomically Dispersed Ni(I) as the Active Site for Electrochemical CO₂ Reduction. *Nature Energy*, **3**, 140-147. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0078-8>
- [23] Feng, Y., Long, S., Chen, B., *et al.* (2021) Inducing Electron Dissipation of Pyridinic N Enabled by Single Ni-N₄ Sites for the Reduction of Aldehydes/Ketones with Ethanol. *ACS Catalysis*, **11**, 6398-6405. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01386>
- [24] Wang, F.-F., Guo, R., Jian, C., *et al.* (2022) Mechanism of Catalytic Transfer Hydrogenation for Furfural Using Single Ni Atom Catalysts Anchored to Nitrogen-Doped Graphene Sheets. *Inorganic Chemistry*, **61**, 9138-9146. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00670>