工程科学学报
Chinese Journal of Engineering

氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

蒋朝敏 王祖民 于然波

Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts

JIANG Chaomin, WANG Zumin, YU Ranbo

引用本文:
蒋朝敏, 王祖民, 于然波. 氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应[J]. 工程科学学报, 2024, 46(2): 255–267. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003
JIANG Chaomin, WANG Zumin, YU Ranbo. Support effects of oxide–supported single–atom water electrolysis catalysts[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(2): 255–267. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一种高效双功能电催化剂CoP/Co@NPC@rGO的制备

Preparation of CoP/Co@NPC@rGO nanocomposites with an efficient bifunctional electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reaction

工程科学学报. 2020, 42(1): 91 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.26.002

吡咯/炭黑氧化物复合氧阴极材料的制备及催化性能

Preparation and catalytic studies of pyrrole–doped carbon black oxide cathode materials for oxygen reduction reactions

工程科学学报. 2019, 41(2): 216 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.02.008

烧结烟气中Zn对$V_2O_5WO_3/TiO_2$催化剂脱除NO_x和二英性能的影响

Influence of Zn in the iron ore sintering flue gas on the removal of NO_x and dioxins by $V_2O_5WO_3/TiO_2$ catalyst

工程科学学报. 2021, 43(8): 1125 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.10.08.001

离子交换树脂对Pt/C催化剂耐久性的影响

Influence of ionomer on the durability of Pt/C catalyst

工程科学学报. 2021, 43(8): 1073 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.17.004

制备类石墨相氮化碳多孔光催化剂的模板法发展

Development of template methods for the preparation of porous photocatalysts of graphite–like carbon nitride

工程科学学报. 2021, 43(3): 345 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.07.003

三维ZnO/CdS/NiFe层状双金属氢氧化物光电催化氧化甲烷

Photoelectrocatalytic oxidation of methane over three–dimensional ZnO/CdS/NiFe layered double hydroxide

工程科学学报. 2021, 43(8): 1064 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.11.02.001

工程科学学报，第 46 卷，第 2 期：255−267，2024 年 2 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 46, No. 2: 255−267, February 2024
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.07.13.003; http://cje.ustb.edu.cn

氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

蒋朝敏[1)]，王祖民[1,2)✉]，于然波[1)✉]

1) 北京科技大学冶金与生态工程学院，北京 100083　2) 中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室，北京 100190
✉通信作者，王祖民，E-mail: wangzm@ipe.ac.cn; 于然波，E-mail: ranboyu@ustb.edu.cn

摘　要　单原子催化剂（SACs）由于其原子利用率高、活性中心明确、比活性高和稳定性强等优点，在催化电解水领域具有独特的优势. 然而，材料中的金属−载体相互作用对催化过程具有重大影响. 首先，本文明确了单原子催化剂的特点并研究了其电子结构和构效关系方面独特优势. 其次综述了氧化物载体在稳定金属单原子、分散活性物种、调节中心电子结构、吸附和活化反应物等方面的重要作用；并详细分析了载体如何通过结构缺陷、表面基团、空间限域和晶格作用等实现对金属原子的负载和稳定. 然后，通过实例对比了单原子在不同氧化物载体上配位结合方式，以及在析氢、析氧和全水解反应中的性能差异. 最后，对利用载体与单原子相互作用调节催化剂性能的机遇和挑战、关键问题和可能的解决方案进行了展望.

关键词　单原子催化剂；氧化物；电催化；析氢反应；析氧反应
分类号　O643

Support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts

JIANG Chaomin[1)], *WANG Zumin*[1,2)✉], *YU Ranbo*[1)✉]

1) School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2) State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
✉Corresponding authors, WANG Zumin, E-mail: wangzm@ipe.ac.cn; YU Ranbo, E-mail:ranboyu@ustb.edu.cn

ABSTRACT　Single-atom catalysts (SACs) have unique advantages in the catalytic electrolysis of water owing to their high atomic utilization rate, clear active centers, high specific activity, and excellent stability. Notably, metal–support interactions in the materials have significant influences on the catalytic process. However, the interaction mechanisms between supports and metal active sites, as well as the influences of supports on the intrinsic activity of real active sites, have not been fully explained by previous studies. SACs have clear coordination structures with supports, which can accurately adjust the metal–support binding modes, thereby thoroughly tailoring the electronic and magnetic structures of the electrocatalysts. This will essentially solve the issues faced by electrolytic water (hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER), and overall water splitting) catalysts. Given the unique features of metal oxides, such as surface acidity, alkalinity, and redox properties, metal oxides are regarded as one of the most popular and promising types of supports. The objective of this review is to present a detailed analysis of the support effects of oxide-supported single-atom water electrolysis catalysts. In this article, first, we identified the characteristics of SACs and their unique advantages by examining the electronic structure and structure–activity relationship in electrocatalysis. Subsequently, we summarized the three critical roles of supports in determining the coordination structure of catalytic metal centers and their catalytic performance. (1) As a carrier or substrate to disperse and stabilize the active species, the mechanical strength of the catalyst is increased, and the dissolution and aggregation of single atoms are inhibited. (2) Adjusting the coordination or atomic structure through electronic and spatial effects activates the catalytic reaction centers and improves reactant adsorption. (3) The atoms in the support near the center of a single atom are also activated and directly participate in chemical reactions. Moreover, the methods through which metal oxides support the single atoms are reviewed and

收稿日期：2023−07−13
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51932001）；北京市自然科学基金资助项目（2232068）

can be categorized into four types: (1) by loading single atoms through surface defects; (2) by stabilizing single atoms through interactions produced between metals and surface groups and ligands; (3) by confining single atoms owing to spatial limitations of porous nanostructures; and (4) by substituting single atoms within their crystal lattices. The clarification of interactions offers a more theoretical and practical reference for accurately controlling the electronic structure of metal–support interfaces on the atomic and molecular scales. Moreover, the differences in coordination and binding of single atoms on different supports were also analyzed by providing examples. Thus, it can be safely concluded that the changes in electronic structures through strong bonding or electronic interactions between supports and active centers can optimize the chemical adsorption of reactant molecules or intermediates and accelerate water dissociation, finally realizing improved performance toward HER, OER, and overall water splitting reactions. Finally, the opportunities and challenges, key issues, and possible solutions for adjusting the performance of catalysts through interactions between supports and single atoms were prospected.

KEY WORDS　single-atom catalyst; oxide; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction; oxygen evolution reaction

随着气候污染和能源危机的日益严重，寻找绿色和可持续能源仍然是一个巨大的挑战. 解决这一难题的最有效策略之一是开发高效的能源转换系统，如利用风能、太阳能、潮汐能等驱动电催化水分解产氢和产氧，将时空分布不均的可再生能源转变为稳定可靠的化学能[1−2]. 电解水是一种绿色、高效、清洁的氢能制备方法，它包括析氢反应（HER）和析氧反应（OER）两个半反应. 由于反应过程动力学缓慢，寻找高性能的 HER 和 OER 电催化剂降低反应势垒、促进电化学过程动力学是必要的[3]. 虽然用于 HER 的商业 Pt/C 和用于 OER 的贵金属氧化物（如 IrO_2 和 RuO_2）已显示出很高的催化活性，但由于低自然丰度和高成本，限制了它们的大规模实际应用[4−6]. 一方面，催化剂的电化学性能与暴露的活性位点数量密切相关，随着催化剂活性中心尺寸的减小，所暴露的表面原子数量大大增加，当其以原子尺度分散时，实现了原子利用率的最大化[7]. 另一方面，催化剂的活性中心的尺寸从纳米颗粒减小到单个原子的尺度，表面原子的几何结构、电子结构以及和载体、反应分子的相互作用形式也发生了根本的改变，使一些原本活性不高甚至惰性的金属具有了丰富的高活性位点[8−11]. 但是随着金属纳米颗粒尺寸的减小，金属原子的表面自由能不可避免地也会随之剧增. 单原子催化剂（SACs）虽然能够实现原子利用率最大化和活性中心明确化，但也有很强的原子团聚形成团簇或者纳米颗粒的趋势[12]. 因此，需要使用合适的载体通过与金属原子之间发生强相互作用来防止团聚的发生，从而保证稳定的高催化活性[11, 13−15].

同时，活性金属与载体的界面相互作用能有效调节活性位点的电子结构. 近年来，已经有相当多的文献报道了利用适当载体负载的金属纳米颗粒对电催化性能的协同增强效应[16−19]. 例如 Pei 等[20] 发现 CeO_2 载体上负载 Ni 能够引起电子的耦合和重新分布，并活化相邻的 Ce 位点，降低了反应能垒，提升了电荷传输能力，显著加速了 OER 动力学过程. 然而，对于载体与金属活性位点之间的界面相互作用机理的解释还不够深入，并且关于载体对真实活性位本征活性影响的认识在以往的研究中也很少得到证实. 而 SACs 具有明确的结构和单一的与载体的结合方式，能够精准调节金属−载体界面结构，从而深入理解载体对活性位点电子结构、磁结构等影响的作用机制，这将从根本上解决电解水（HER, OER）催化剂所面临的挑战[21−23].

本文从 SACs 的特点出发，深入探讨了 SACs 载体分散和稳定单原子、调节活性中心结构以及直接参与催化反应等功能，其中重点突出了氧化物载体对单原子的多种相互作用，包括通过利用缺陷、表面基团、多孔纳米结构、晶格限制来实现对单原子的负载. 最后针对金属氧化物载体详细分析和对比了其电解水性能. 该综述对 SACs 提供了一定的理论和实践参考，也为在原子、分子尺度精准调控金属−载体界面的电子结构提供了更多的可能.

1　负载型单原子催化剂的特点

作为催化剂的研究热点，SACs 以其独有的特征显示出各种优势[12, 24]. 近年来的一些研究工作表明，在提高催化剂性能方面已经取得了重大进展[21−23,25−26]. 相比于其他催化剂（如纳米颗粒、块体及分子型），负载型的 SACs 具有以下几个主要特点.

1.1　最大原子利用率

SACs 中作为活性位点的单个金属原子通常直接暴露在载体表面，原则上所有不饱和配位位点都可能与特定的外来物质结合，理论上活性金属可以达到 100% 原子利用率，这能显著降低催化剂

(特别是贵金属催化剂)成本. 同时, SACs 也具有超高的比活性.

1.2 较高的稳定性

载体可以有效避免制备和催化过程中金属的团聚. 研究者结合实验观察和密度泛函数理论(DFT)计算发现当金属与载体之间的结合比金属本身更强时, 金属倾向于以单原子存在而非聚集[27−28]. 所以在合适的载体上, 分离的金属原子相比于其团簇或纳米颗粒, 可以更加牢固地锚定在载体上[29]. X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)、拉曼、X 射线光电子能谱(XPS)等手段都证明了载体的结构和电子性质对金属中心在界面的结合强度和配位性质有显著影响, 其中金属与载体之间的强配位/共价键能够固定单原子, 即使在高温或高氧化电位条件下也能阻止其进一步聚集.

1.3 均相异相催化的桥梁

对负载型 SACs "真实"的活性位点性质更恰当的描述是一种非均相单金属催化剂, 其被锚定在固体载体上, 从概念上在传统的均相催化和多相催化之间架起一座桥梁. 因此, 它具有均相催化剂(分离的活性位点, 明确的配位几何结构)和多相催化剂(稳定且易于分离)的优点. 显然, SACs 的开发为在分子水平上理解和设计多相催化体系提供了机会. 更值得注意的, 基于 SACs 研究载体效应能够排除金属颗粒在界面上尺寸、形貌和取向的影响. 因此, SACs 被视为研究结构−活性关系的理想平台, 也可以为其他催化剂提供更合理的改性和设计指导.

2 单原子与氧化物载体的相互作用方式

单原子通常负载在碳、磷化物、分子筛、金属有机框架材料(MOF)等多种载体上, 通过 M—O_x、M—M_x、M—C_x 、M—N_x、M—S_x、M—P_x 等配位稳定分散[3, 16−17, 30]. 在众多载体中, 氧化物具有无可替代的优势. 相较于其他载体(碳材料、分子筛、MOF 等), 金属氧化物载体具有其独特的性质: 表面酸性(如 CrO_3[6]、V_2O_5[17] 等)、碱性(如 MgO[21]、FeO[2] 等)和氧化还原特征(尤其是可还原金属氧化物, 如 Fe_2O_3[19]、CeO_2[20] 等). 此外, 金属氧化物具有丰富的几何构型晶相、缺陷位点(台阶、边角、空位、扭曲等)和—OH 基团, 可以作为单原子锚定位点, 为研究强金属−载体相互作用提供理想模型.

2.1 单原子催化剂的载体效应

均相催化中, 与金属中心配位的(有机)配体在调节整个系统的活性和选择性方面发挥着关键作用; 通过改变这些含有氮、磷、氧或碳供体原子的配体, 可以合理地控制产物的生成. SACs 中, 所有催化位点都锚定在载体上, 通过金属−载体界面相互作用(MSI)优化催化性能. 载体在决定 SAC 中心配位结构及催化性能方面起着至关重要的作用.

2.1.1 分散和稳定单原子

载体最直接的作用即为单原子提供支撑骨架, 增加催化剂的强度, 并使其保持高度分散, 抑制单原子的溶解和聚集. Tian 等[31] 利用丰富的氧空位将 Co 稳定在 RuO_2 纳米棒上, 制备了具有高单原子比(11%)的 $Co_{0.11}Ru_{0.89}O_{2-\delta}$ 催化剂, 经过 50 h 的恒流稳定性测试后催化活性基本不变. O'Connor 等[32] 通过统计学和密度泛函理论研究了载体对单原子稳定能差异的起源, 发现金属氧化物表面的吸附能与金属氧化物的生成焓具有线性相关的趋势, 即易还原载体对金属原子具有更强的吸附能力. 此外, 在可还原表面, 低氧亲和力的金属原子与载体的结合仍然很弱, 导致 SACs 的稳定性较低. 这些特性可用于筛选金属载体相互作用的强度, 进而帮助设计高稳定性 SACs.

2.1.2 调节活性中心电子结构

在 SACs 中, 分散的单个原子的电子态受到它们与氧化物载体之间电荷转移方向的影响, 单原子与配体之间产生的电子和空间效应, 可以调节配位原子的结构和催化反应中心[33]. 可还原氧化物载体(如 TiO_2、MnO_2, 、Fe_2O_3、CeO_2 等)上的单原子通过 M—O 键锚定时, O(2p) 轨道与金属 (d/p) 轨道的杂化, 将一定量的电子转移到载体上, 调节单原子自旋态的同时增强载体导电性[18−19]. 而当单个金属原子位于缺陷位点时(如 O_v), 一部分电荷将从载体转移到金属原子上, 增加电子密度从而激活金属原子[34]. 此外, 对于 SACs 来说, 电子结构在很大程度上由分散的金属与载体周围给体原子的局部配位构型决定. 例如 FeO_x 负载的 Pt 单原子的催化活性高度依赖于 Pt—O 配位数(CN)[35−36]. 另一方面, 具有类似 M—O 配位数的 SACs 表现出不同的催化性能. 例如, 通过反奥斯特瓦尔德熟化(Ag_{AOR} HMO)和浸渍(Ag_{IMP} HMO)制备了两种不同的单原子催化剂, 其 Ag—O 的 CN 均接近 4[37]. X 射线吸收近边结构(XANES)分析表明, Ag_{AOR} HMO 中 Ag—O 的键长远短于 Ag_{IMP} HMO 中的键长, 故 Ag 位点的 d 电子态损耗更高, 导致更强的电子−金属−载体相互作用(EMSI).

2.1.3 直接参与催化反应

金属氧化物载体与单原子中心邻近的原子也

有可能被活化后直接参与反应. 例如，单原子 Pd 在 TiO_2 载体上形成的 Pd—O—Ti(III) 键在室温条件下可以活化氧气形成过氧离子，产生优异的低温 CO 催化氧化活性[38]. 相邻氧物种也可以直接参与催化反应，如金属中心周围强碱性氧物种可以促进 H_2 催化异裂解为质子和氢化物[39]. 单原子与载体上的金属阳离子之间桥接的 O^{2-}/OH^-也可以与吸附在活性中心上的反应物化合[40]. 例如与 CeO_2 载体上负载的单原子 Pt，配位的 OH^-基团可以通过 Mars−van Krevelen 机制，低温下与 CO 反应，产生羧基中间体 (*COOH)，进一步在晶格羟基的帮助下脱氢以产生 CO_2 和水. 同时，随着质子从*COOH 上转移产生 CO_2，还产生了*OOH，可以与另一个 CO 分子反应. 因此，与 Pt 配位的 OH^-的直接参与显著降低了整体反应的表观活化能[41].

2.2　单原子与载体之间的相互作用

MSI 与催化性能之间的关系一直以来是人们研究的重点[28]. 而在 SACs 中，金属位点与载体可以通过不同的方式结合，需要根据相互作用的类型进行分类分析. 在此，我们在固态配位化学概念的框架下，详细讨论了对于氧化物载体最重要的四类主要几何结构特征（缺陷、表面基团、多孔纳米结构、晶格限制）导致的相互作用.

2.2.1　载体表面缺陷的相互作用

载体表面的各种缺陷（如氧空位（O_v）、金属空位（M_v）、边缘处、台阶处等）不仅具有捕获金属原子的能力，有助于稳定单原子不聚集；还可以调节载体的电子密度，使单原子更强烈地与载体配位，进而改变负载金属物种的电子结构，活化金属位点[42].

如图 1(a) 和 (b) 所示，Ja Hun Kwak 等发现在 γ-Al_2O_3 中的大量配位不饱和五配位 Al^{3+}，可以作为 Pt 的锚定位点[43]. 它们与 4 个 O^{2-}配位，并通过 O 与 Pt 结合，产生强相互作用. 类似地，在 H_2 气氛中还原 TiO_2 可产生大量氧缺陷位点，一些 Ti^{4+}被相邻氧空位中的不成对电子还原为 Ti^{3+}[42]. 如图 1(c) 所示，Au 单原子将优先锚定在表面 Ti^{3+}—O_v 处，构建出三中心的 Ti—Au—Ti 结构，有效稳定了单原子. 同时，Ti—Au—Ti 结构还通过降低能垒和缓解孤立 Au 原子位点上的竞争吸附来提高催化性能.

2.2.2　表面基团的相互作用

金属氧化物的表面通常与不同的氧物种链接，根据金属氧化物中金属阳离子的水解特性以及分散介质的 pH 值，末端氧物种可能是 O^{2-}、OH^-或 H_2O. 而在氧化物载体表面，过量的 O^{2-}、—OH 等基团很容易作为桥接配体，与金属形成不同的 M—基团配位. 而这种配位结合可以通过浸渍、沉积沉淀、光化学沉积等多种制备方法实现[44]. 例如通过水热处理可以在 CeO_2 表面原位产生大量—OH，高温条件下将与金属强结合，并将其稳定在载体上，形成 SACs[45].

然而金属前驱体沉积后，在煅烧/还原过程中，完全配位的金属前体可能会进一步与载体表面反应，产生较为复杂的成键方式. 这种表面反应与前驱体的水解能力以及载体的酸碱性质、等电点等密切相关. 例如，阳离子 Rh 的前驱体 $[(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3Rh]^{3+}$通过静电相互作用，在 Al_2O_3 表面上分散的 ReO_x 附近发生选择性沉积（图 2）[46]. 在 ReO_x 和 Al_2O_3 的零电荷点（PZC）之间的 pH 值下，只有 ReO_x 上的羟基被去质子化，使得 ReO_x 位点带负电，根据鲍林静电定律（局部电中性定律），阳离子 Rh 前驱体会选择性吸附在 ReO_x 位点之上. 再经过煅烧后，单原子通过 Rh—O—Re 键连接，形成原子级分散的 Rh/ReO_x—Al_2O_3.

2.2.3　多孔纳米结构空间限制的相互作用

Fe_2O_3、WO_x、TiO_2、PBA、沸石等具有多孔纳米结构，可将金属单原子限制纳米结构中，抑制金属单原子的聚集，保持 SACs 中金属原子的高分散

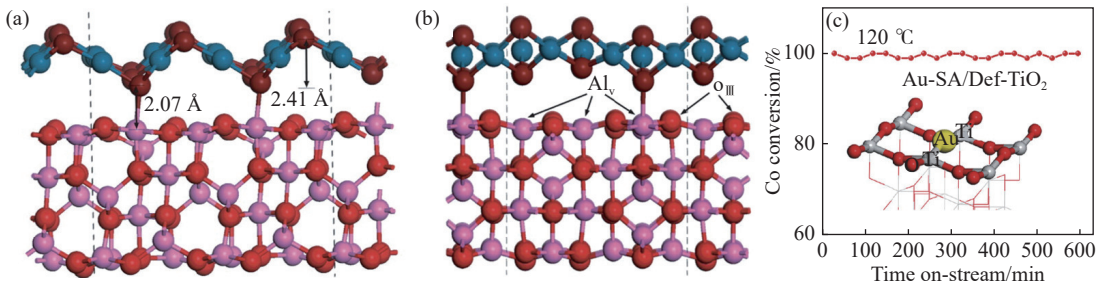

图 1　通过氧化物表面缺陷的相互作用限制单原子. (a) Pt-γ-Al_2O_3 (100) 表面覆盖层结构正视图；(b) 侧视图（红色表示 Al；粉色和深红色表示 O；蓝色表示 Pt）[43]；(c) Au 周围的局部原子结构[42]

Fig.1　Restricting single atoms through the interaction of oxide surface defects: (a) front view of surface coating structure of Pt-γ-Al_2O_3 (100); (b) side view (red indicates Al; pink and dark red indicate O; blue indicates Pt)[43] ; (c) local atomic structure around Au[42]

性[47−49]. 目前有两种合成策略被广泛应用:

(1)通过多孔纳米结构中的“笼子”将金属前体直接捕获在载体上. 例如: 以 $12CaO·7Al_2O_3$($C_{12}A_7$)具有独特的互连笼状结构, 每个笼式单元携带 1/3 的正电荷, 内径为 0.6 nm(图 3(a))[50]. 由于尺寸和电荷匹配, 原子级分散的阴离子被限制在 $C_{12}A_7$ 空腔纳米结构中. 即使在高达 600 ℃ 的温度下还原, Pt 原子在 $C_{12}A_7$ 中也非常稳定. 该策略可直接利用多孔纳米结构的本征特性实现单原子分散, 因此对载体的纳米结构尺寸具有极高的要求.

(2)提前将金属封装在前驱体中, 通过退火等方法将金属单原子固定在载体上. 例如, 通过溶胶−凝胶法在起始材料中添加金属来合成负载金属单原子的前驱体[22]. Zhang 等[51] 将异丙氧基铝、聚环氧乙烷−聚环氧丙烷−聚环氧乙烷三嵌段共聚物 P123 和 H_2PtCl_6 溶液的混合物经过溶胶−凝胶工

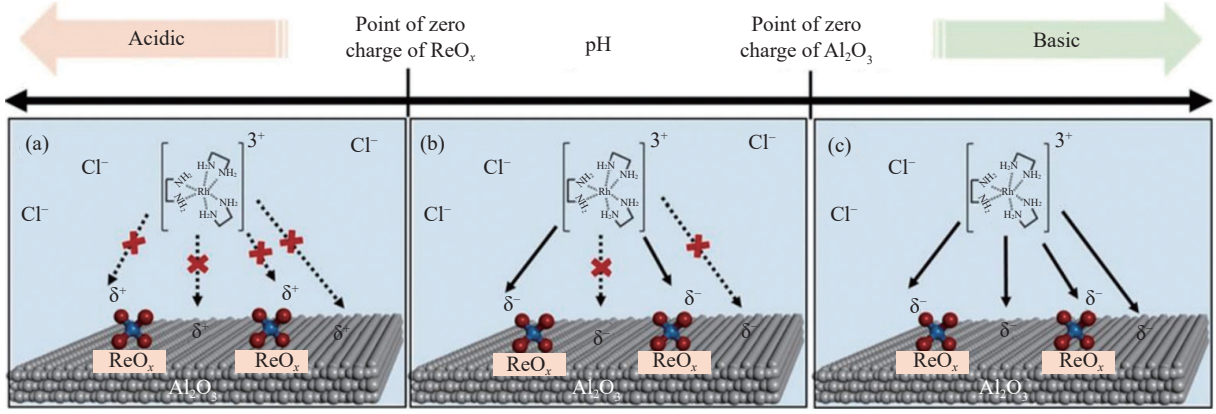

图 2 在三个不同 pH 区间, 金属氧化物表面和溶液中的带电前驱体之间的静电吸引作用下, 阳离子 Rh 前驱体 $[(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3Rh]^{3+}$在 ReO_x 结构域附近选择性沉积示意图. (a) 低于 ReO_x 和 Al_2O_3 的零点电荷(PZC)的 pH; (b) 介于 ReO_x 和 Al_2O_3 的 PZC 之间的 pH; (c) 高于 ReO_x 和 Al_2O_3 的 PZC 的 pH(δ 表示载体表面电荷)[46]

Fig.2 Schematic diagram of the selective deposition of cationic Rh precursor [(H2NCH2CH2NH2) 3Rh] 3+near the ReO_x domain through pH modulated electrostatic interactions between the carrier surface and the charged precursor in three different pH ranges under the electrostatic attraction between the metal oxide surface and the charged precursor in the solution: (a) pH below the point of zero charge (PZC) of ReO_x and Al_2O_3; (b) pH between PZC of ReO_x and Al_2O_3; (c) pH of PZC higher than ReO_x and Al_2O_3 (δ Represents the surface charge of the carrier)[46]

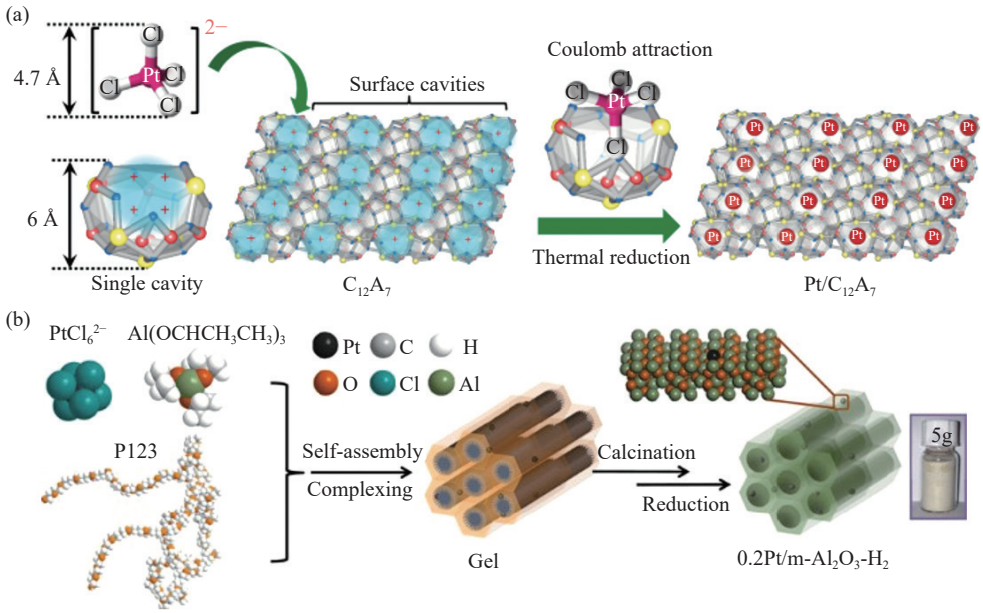

图 3 通过多空纳米结构限制金属单原子示意图. (a) Pt 被限制在带正电的 $C_{12}A_7$ 空间中[50]; (b) 异丙醇铝、P123 和 H_2PtCl_6 混合物的乙醇溶液通过溶胶−凝胶工艺形成凝胶封装 Pt 前体, 退火还原后形成 Pt/ Al_2O_3—H_2 的单原子催化剂[51]

Fig.3 Schematic diagram of limiting metal single atoms through porous nanostructures: (a) Pt is limited in positively charged $C_{12}A_7$ space [50]; (b) ethanol solution of aluminum isopropoxide, P123, and H_2PtCl_6 mixture was formed by sol–gel to form gel-encapsulated Pt precursors, and SACs of Pt/Al_2O_3—H_2 were formed after annealing reduction[51]

艺，形成凝胶封装的 Pt 前体. 在随后的退火后，P123 模板分解，留下刚性的中孔 Al_2O_3 骨架，其中 Pt 原子牢固地锚定在内表面的缺陷位置（图 3(b)）. 通常，由于单个金属原子被牢固地限制在载体的孔内，这样合成的具有空间限域效应的 SACs 表现出良好的稳定性，但由于合成过程中采用退火等方法可能会导致单原子聚集，单原子负载量成为其限制性因素.

2.2.4　晶格相互作用

利用金属单原子取代载体本身元素，可以将金属原子限制在载体的晶格中，与空位或缺陷稳定的单原子不同，这种相互作用可能发生在载体表面也可能发生在载体内部，并产生不同的配位结构. 例如，通过共沉淀可以合成 Pt 负载的 FeO_x，DFT 计算发现，Pt 取代了 Fe_2O_3(001) 表面的部分 Fe 原子，并与三个表面氧原子形成 Pt—O 配位，被限制在晶格中（图 4(a)），而不是占据 Fe/O 空位[40]. 同时 Pt 原子携带大量正电荷，发生从 Pt 到载体的显著电子转移，大大提高了 Fe_2O_3 的还原性. 类似地，Ida 等[52] 通过共沉淀法将 Rh 掺杂在超薄 TiO_2 纳米片上，空气中高温煅烧过程使 Rh 原子以取代 Ti 位点的方式形成了八面体 Rh—O_6 配位结构（如图 4(b)）. 尽管制备的催化剂中的部分 Rh 金属原子在煅烧或活化过程中迁移到载体表面，但通过这种方法制备的大部分掺杂 Rh 原子依旧埋在本体中，并可以作为 H_2O 分子的解离中心.

通过金属−载体相互作用使金属单原子取代载体金属原子，将单原子限制在晶格中，产生电子和空间效应，同样可以激活惰性载体. 例如在完美的 NiO(001) 表面上，由于*O 和 Ni 原子之间结合能力弱，理论过电势为 0.98 V，不利于水的离解[53]. 然而，通过掺杂 Ir 原子取代 NiO 载体表面的 Ni 原子，形成 Ir—O—Ni 配位. 相比于 Ni(+2)，每个掺杂的 Ir(+4) 可以多提供 2 个电子，将过量电子注入 NiO 激活周围的 Ni 原子（图 4(c)），增强了 NiO (001) 对 OER 中间体的吸附. 通过 DFT 计算表明，单个 Ir 原子上*OH、*O 和*OOH 的结合能显著大于完美 NiO(001) 上的结合能，理论过电势为 0.67 V，与 IrO_2(110) 相当（图 4(d)）.

3　氧化物担载的单原子电解水催化性能

电解催化水的两个半反应（HER 和 OER）的动力学本质是由反应物（H_2O、OH^-、H^+）和反应中间体（如*H、*OH、*O 等）的化学吸附主导[10, 54]. 载体

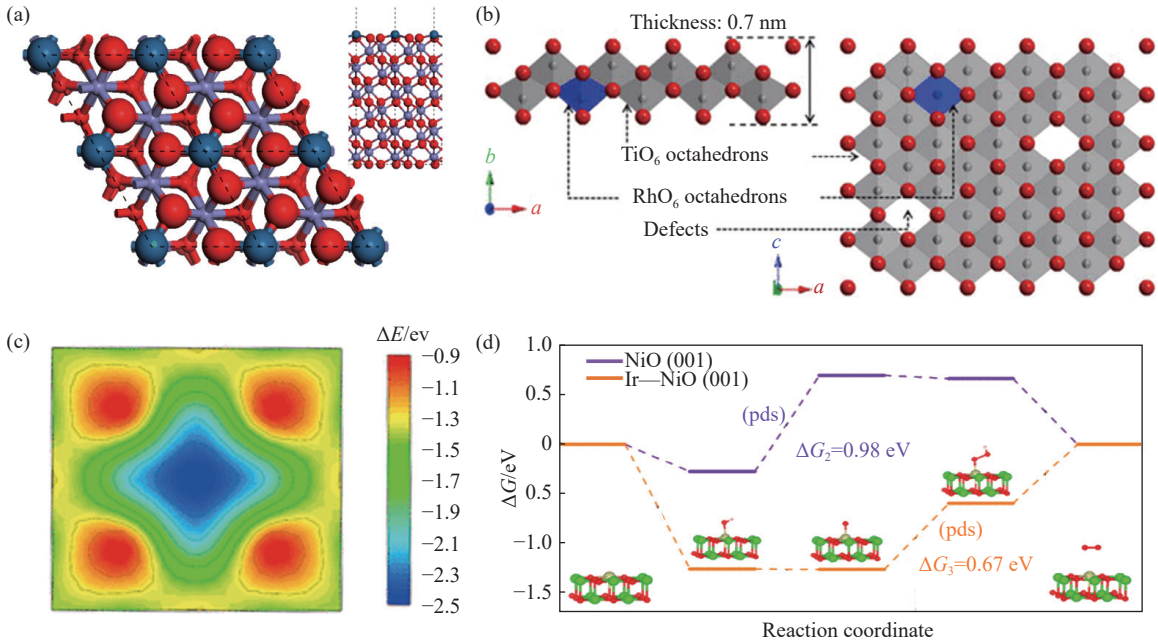

图 4　通过晶格相互作用限制金属单原子. (a) Fe_2O_3 (001) 表面的俯视图和侧视图[40]; (b) Rh 掺杂的二氧化钛纳米片的截面、平面结构模（*a*、*b*、*c* 分别表示晶胞的不同方向）[52]; (c) DFT 计算的 Ir—NiO (001) 表面上*OH 物种的二维势能图; (d) 完美 NiO (001) 和单 Ir 原子掺杂的 Ir—NiO (001) 在 1.23 V 电势下 OER 与标准氢电极（RHE）的自由能图，插图显示了 Ir—NiO (001) 表面上优化的 OER 中间体[53]

Fig.4　Restricting metal single atoms through lattice interactions: (a) top and side views of the Fe_2O_3 (001) surfaces [40]; (b) cross-sectional and planar structure models of Rh-doped titanium dioxide nanosheets (*a*, *b*, and *c* represent different directions of crystal cells, respectively) [52]; (c) two-dimensional potential energy map of *OH species on the surface of Ir—NiO (001) calculated by DFT; (d) free energy diagram of OER and standard hydrogen electrode (RHE) at a potential of 1.23 V for perfect NiO (001) and single Ir atom-doped Ir—NiO (001), illustrated showing an optimized OER intermediate on the surface of Ir—NiO (001)[[53]

通过与活性中心之间的强键合或电子相互作用, 改变活性中心的电子结构, 优化反应物分子或反应中间体的化学吸附, 达到加速 HER 和 OER 动力学的目的. 尤其对于氧化物而言, 上述的多种相互作用使得金属单原子与金属氧化物载体形成了协同效应, 极大地改善了其催化性能, 表 1 总结了部分锚定在氧化物载体上的 SACs 的最新研究.

3.1 电解水析氢 (HER)

HER 是典型的双电子转移反应, 所有步骤都涉及*H 中间体, 因此 ΔG_{*H} 被认为是评估催化剂性能的重要参数之一. 如果*H 与表面的结合太弱, 则会限制吸附(Volmer)步骤, 而如果结合太强, 则解吸(Heyrovsky/Tafel)过程将会成为决定性步骤. 催化剂的催化活性可以根据中间体的吸附自由能之间的差异来评估, 这与活性位点的电子结构密切相关. 催化剂理论上具有优异的性能[10, 71−72].

因此, 通过单原子和载体之间的相互作用, 可以调节*H 中间体在催化剂表面的吸附/解吸过程与吸附强度, 并显著提高催化性能[73−74]. Shan 等[75]系统开发了一系列被氧化物(Co_3O_4, Mn_5O_8, NiO, Fe_2O_3)晶格限制的单原子 Pt 催化剂, 并研究了 SACs 的 HER 性能与其载体的关系. 发现不同的氧

表 1 锚定在金属氧化物载体上的 SACs 用于电解水

Table 1 SACs anchored to metal oxide carriers are used for water electrolysis

Catalyst	Mass fraction of mental/%	Electrolyte	η/mV (at 10 mA·cm^{-2})		η/V (at 10 mA·cm^{-2})	Ref
			HER	OER	Cell voltage	
Pt $_{SA}$/m—WO_{3-x}	0.42	0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	38			[55]
Pt/RuCeO$_x$-PA	0.49	0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	41			[56]
$La_2Sr_2PtO_{7+\delta}$		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	13			[57]
Pt_{SA}—NiO/Ni		1 mol·L^{-1} KOH	26			[58]
Ni/CeO_2		1 mol·L^{-1} KOH	90			[59]
Co-doped WO_3/CF		1 mol·L^{-1} KOH	105			[60]
		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	117			
		1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$	149			
Ru—WoO_3	20	1 mol·L^{-1} KOH	17.6			[61]
		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	28			
		1 mol·L^{-1} $NaHCO_3$	83			
Ni-doped RuO_2 NWs	4.7	1 mol·L^{-1} KOH	52			[62]
		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	78			
$Ta_{0.1}Tm_{0.1}Ir_{0.8}O_{2-\delta}$	0.1	0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4		266		[63]
a-Ni/CeO_2@NC	0.96	1 mol·L^{-1} KOH		286		[20]
Pt/NiO	0.5	1 mol·L^{-1} KOH		358		[64]
Ir—NiO	18	1 mol·L^{-1} KOH		218		[53]
Ru@IrO_x		0.05 mol·L^{-1} H_2SO_4		282		[65]
Mn—RuO_2		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4		158		[66]
Co-doped RuO_2	11	0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4		169		[31]
Co-doped RuO_2 NWs	5.1	1 mol·L^{-1} KOH		235		[62]
		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4		200		
Rh—CuO NAs/CF	6.8	1 mol·L^{-1} KOH	44	197	1.51	[67]
SS Pt—RuO_2 HNSs	1.1	0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4	26	228	1.49	[68]
$NiRuO_{2-x}$		1 mol·L^{-1} KOH	51	245	1.6	[69]
$(Ti_{10}Co_2)$/CC		1 mol·L^{-1} KOH	120	400	1.67	[70]
Co-doped RuO_2 NWs|| Ni-doped RuO_2 NWs		1 mol·L^{-1} KOH			1.542	[62]
		0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4			1.537	

化物中 Pt 占据了不同的几何拓扑结构，选择合适的载体可以更加灵活地调节 Pt—Pt 相互作用，改变与*H 的成键反键轨道. 同时该体系还可以拓展到其他的单原子体系（Ru, Pd 等），研究不同载体负载的催化剂具有不同的 ΔG_{*H}，最终发现具有“火山图”形式的结构–活性关系.

另一方面，载体中的压缩或拉伸引起的晶格应变，能够导致活性中心电子结构和*H 吸附自由能的变化. Zhou 等[58] 通过电沉积法在 Ag 纳米线上生长具有 NiO/Ni 异质结构的纳米片，并掺杂单原子 Pt（Pt_{SA}—NiO/Ni）. 理论计算表明，Pt 单原子与 NiO/Ni 异质结构耦合后，由于电负性的差异，界面处的电子重新分布，在 Pt 位点周围产生了半月形区域的局部增强电场（图 5（a）），使 Pt 单原子费米能级上 Pt 5d 带具有更高的自由电子占比，ΔG_{*H} 更接近于 0. 如图 5（b）所示，Pt_{SA}—NiO/Ni 表现出优异的催化性能，在电流密度达到 10 和 100 mA·cm^{-2} 时的过电位仅分别为 26 和 85 mV，质量比活性是商业 Pt/C 催化剂的 41 倍.

此外，HER 性能不仅可以通过调节活性位点的电子结构来提高，还可以通过溢流效应（Spillover effect）进行改善. 即当催化剂含有一种以上的活性位点时，*H 可能从富氢相（更负的 ΔG_{*H}）转移到缺氢相（更正的 ΔG_{*H}）上，氢吸附和解吸过程将发生在两个不同的活性中心上，极大地影响整体催化活性[76−77]. Park 等[55] 比较了 Pt 单原子和纳米颗粒负载在碳载体和 WO_{3-x} 上形成的催化剂：Pt—SA/C、Pt—SA/WO_{3-x}、Pt—NP/WO_{3-x}，系统地研究了载体对 SACs 性能的影响. 研究发现，与 Pt NP/WO_{3-x} 相比，Pt—SA/ WO_{3-x} 中 Pt 和载体之间具有的最大界面以及最短的氢扩散长度，加快了氢吸附/解吸的动力学过程，增强了氢溢出效应. 同时这种快速的氢吸附/解吸行为导致 Pt 与 WO_{3-x} 的活性位点的快速再暴露，从而吸附另一个 H^+，进一步提升了 HER 性能. Liu 等[56] 则利用 CeO_2 和 RuO_2 之间的光电子转移，将 Pt 原子定向锚定在 RuO_2/CeO_2 异质结中的 RuO_2 上. 通过实验结果与理论计算发现，Pt 单原子在 Pt/$RuCeO_x$—PA 中只选择性地形成了 Pt—O—Ru 键，而 H 的吸附与解吸过程在 Pt—O—Ru—RuO_2 路径上发生（图 5（c）），产生了多步氢溢流过程，使得 Pt/$RuCeO_x$—PA 表现出优异的 HER 催化活性（图 5（d）～（e）），当电流密度达到 10 mA·cm^{-2} 时过电位仅为 41 mV，远低于未负载的 $RuCeO_x$（171 mV）.

3.2　电解水析氧（OER）

OER 是一个缓慢的多步四电子过程，在酸性和碱性条件下会形成含氧中间体（*OH, *O, *OOH），而设计氧化物负载的 SACs，可以相对容易地调节 O—*O、M—*O、M—*OH 或 M—*OOH 键强度，这是提高催化剂 OER 活性的关键[63, 78−79].

大多数金属单原子都处于正电荷状态，通过与金属氧化物载体表面的氧原子进行配位，可以充分调节活性中心的电子结构. 例如 Cai 等[80] 在无定形 CoO_x 纳米片上负载的 Ir 单原子. 原位 XAS

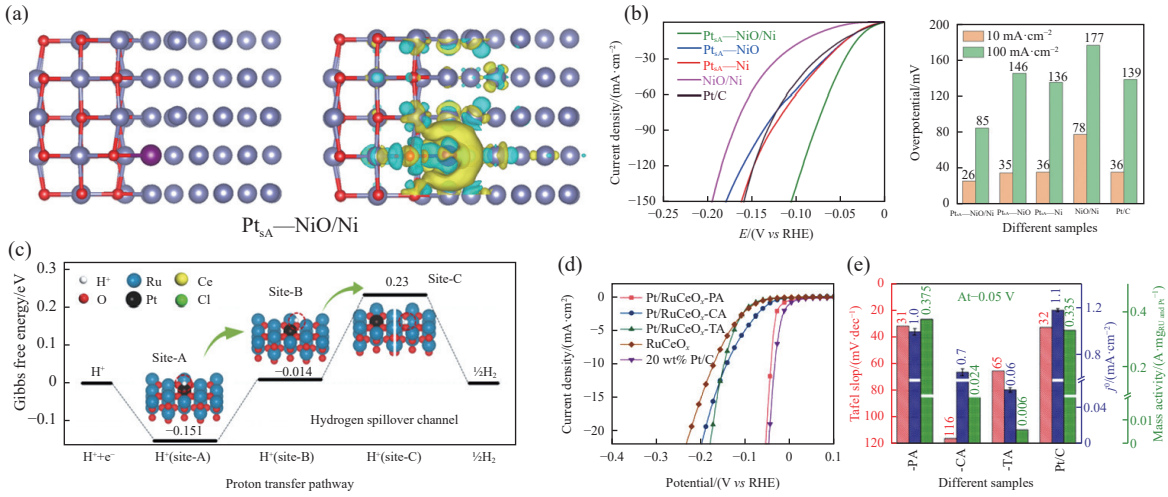

图 5　HER 机理及催化剂性能. (a) Pt_{SA} NiO/Ni 的计算模型和局域电场分布; (b) Pt_{SA} NiO/Ni、Pt_{SA} NiO、Pt_{SA} Ni、NiO/Ni 和 Pt/C 的 HER 极化曲线及过电位的比较[58]; (c) Pt—O—Ru—RuO_2 上质子转移途径的自由能图; (d) 酸性条件下的 HER 性能; (e) RHE 为 0.05 V 时的 Tafel、交换电流密度和质量活性 [56]

Fig.5　HER mechanism and catalyst performance: (a) computational model and local electric field distribution of Pt_{SA} NiO/Ni; (b) comparison of HER polarization curves and overpotentials of Pt_{SA} NiO/Ni, Pt_{SA} NiO, Pt_{SA} Ni, NiO/Ni, and Pt/C[58]; (c) free energy map of proton transfer pathways on Pt—O—Ru—RuO_2; (d) HER performance under acidic conditions; (e) Tafel slope, switching current density, and mass activity at an RHE of 0.05 V[56]

表明, Ir 单原子被 CoO_x 表面大量的 O 位点锚定, 形成 Ir—O—Co 配位, 增强了 Ir 的稳定性并提高了 OER 效率, 其质量活性是商业 IrO_2 的 160 倍. Pei 等[20] 通过实验和理论证明在 CeO_2 载体上单原子分散的 Ni 诱导了电子耦合和重新分布, 从而活化了相邻的 Ce 位点, 降低反应势垒, 并显著加速了析氧动力学过程. a-Ni/CeO_2@NC 在 10 mA·cm^{-2} 的电流密度下, 具有 286 mV 的低过电势和 49 mV·dec^{-1} 的塔菲尔斜率. Wang 等[53] 则在 NiO 上负载了具有超高质量分数(>18%)的 Ir 原子. Ir/NiO 中 Ir 原子约为 4 价, 与六个 O 原子配位, 与 IrO_2 的成键环境相似. 但由于原子尺寸差异, 其中 Ir—O 平均键长略长于 IrO_2, 氧化态略低于+4 价 IrO_2. 同时, DFT 结果表明, 吸附在 Ni 原子上的 *OH 物种很容易在几乎没有势垒的情况下扩散到最近的 Ir 原子上, 并释放 1.26 eV 的热(图 6(a)). 因此, Ir/NiO 具有优异的 OER 活性, 当电流密度达到 10 mA·cm^{-2} 时的过电位仅为 215 mV, 质量活性是商业 IrO_2 的 46 倍.

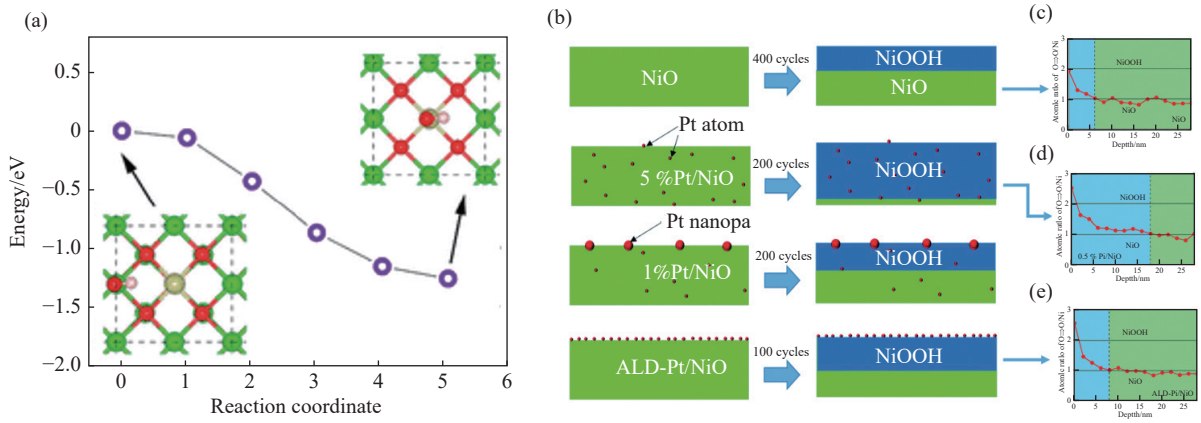

图 6 OER 过程能量分布及材料相变示意图. (a) *OH 从最近的 Ni 原子扩散到 Ir 原子的能量分布 (绿色、浅棕色、红色和粉红色的球体分别表示 Ni、Ir、O 和 H 原子)[53]; (b) 所有催化剂的相变行为示意图以及相应样品完成相变所需的最小循环次数; 500 次电化学循环后 (c) 纯 NiO、(d) 0.5%(质量分数)Pt/NiO 和 (e) ALD Pt/NiO 的 XPS 深度分布[64]

Fig.6 Schematic diagram of energy distribution and material phase transition in OER process: (a) *OH diffusion of energy distribution from the nearest Ni atom to the Ir atom (green, light brown, red, and pink spheres indicate Ni, Ir, O, and H atoms, respectively)[53]; (b) schematic diagram of the phase change behavior of all catalysts and the minimum number of cycles required for the corresponding sample to complete the phase transition; XPS depth distribution of (c) pure NiO, (d) 0.5%(Mass) Pt/NiO, and (e) ALD Pt/NiO after 500 electrochemical cycles[64]

值得注意的是, 氧化物载体在电催化 OER 过程中可能会发生重构. 例如在 NiO 基催化剂催化过程中表面会产生具有层状结构的 γ-NiOOH 物种, 较大的层间结构允许氢氧基团移动, 使 NiO 基 OER 过程不仅限于表面, 也能发生在内部, 这种现象有利于增强催化剂的 OER 活性[81]. 以 SiO_2 为模板, 将 OER 活性较差的 Pt 掺杂到 NiO 的晶格中, 合成原子分散的 Pt 催化剂[64]. DFT 计算和实验数据表明, Pt 的掺杂导致电荷通过 O 从 Pt 转移到 Ni 上, 使得局部 Ni—O 键变弱. 单原子 Pt 并不是 OER 的活性位点, 而是通过降低附近 Ni 原子的迁移势垒, 在 OER 过程中加速了从 NiO 到 γ-NiOOH 的固相转变. 与纯 NiO 相比, 0.5%(质量分数)Pt/NiO 表面被更厚的 γ-NiOOH 覆盖(图 6(b)), 因此具有更加优异的 OER 性能.

3.3 全水解

通常, 水电解包括阳极 OER 和阴极 HER 两个半反应. 然而, 大多数基于 SACs 的 HER 催化剂在酸性介质中表现出最佳的催化活性, 而 OER 催化剂在碱性电解质中表现良好. 由于工作条件不同, 在一个电解槽中寻找两种耦合良好的电催化剂以进行整体水分解十分具有挑战. 因此, 高性能的双功能催化剂在全水解领域具有重要意义[6, 82–83].

Xu 等[67] 通过简单的阳离子交换方法制备了 Rh 单原子掺杂的泡沫铜纳米线(Rh—CuO—NAs). 合成中 Rh^{3+}部分取代占据了 $Cu(OH)_2$ 中 Cu 原子的位置, 并与周围的 O 原子配位, 经过煅烧后, Rh 以单原子的形式存在于 CuO 晶格中. 实验研究和密度泛函理论(DFT)计算表明, Rh 单原子可以有效地调节中间体的吸附能(图 7(a)、(b)), 同时降低了电子转移电阻. 当用作整体水分解的阳极和阴极时, Rh—CuO NAs/CF 仅需 1.51 V 就可以达到 10 mA·cm^{-2} 的电流密度. 该方法同样适用于其他贵金属(Ru、Ir、Os 或 Au)掺杂的 CuO 为载体的 SAC, 也显示出优异的 HER 和 OER 活性.

实现稳定和高效的整体水分解是可持续和高

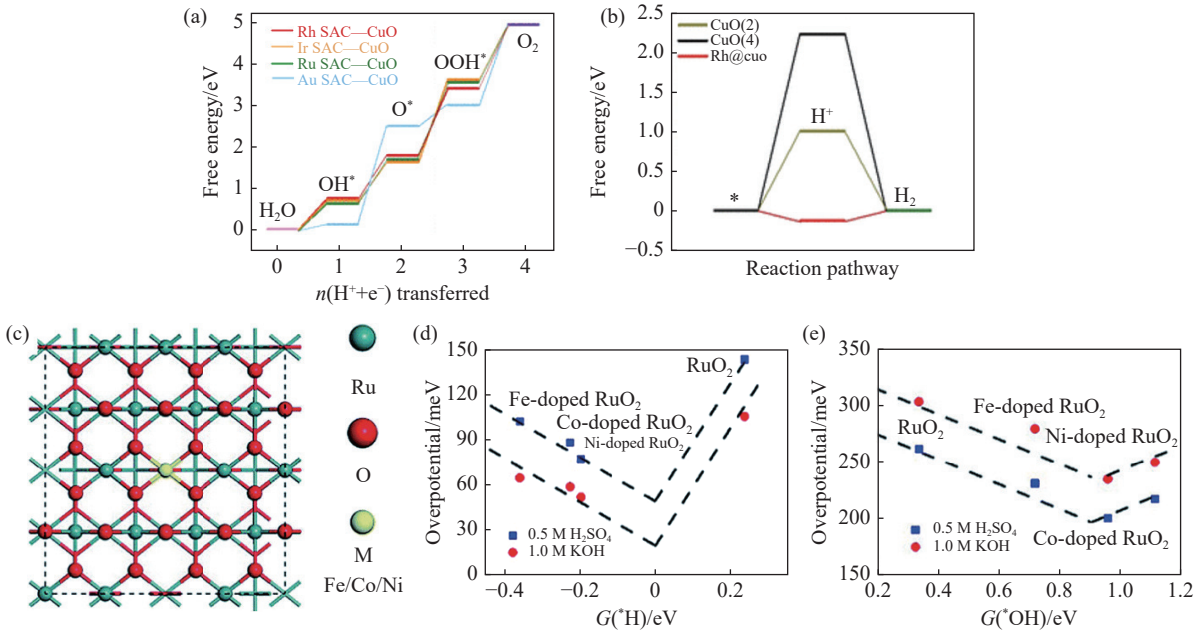

图 7　不同双功能催化剂的自由能. (a) (Rh, Ir, Ru, Au)—CuO 的 OER 自由能; (b) 碱性条件下 CuO 和 Rh—CuO 上的 ΔG_{*H}[67]; (c) 过渡金属原子 M 掺杂的 RuO_2 (110) 表面的顶视图; (d) HER 过电位与氢中间体 G_{*H} 的吸附自由能之间的倒火山关系; (e) OER 过电位与羟基中间体 G_{*OH} 的吸附自由能之间的倒火山关系[62]

Fig.7　Free energy of different bifunctional catalysts: (a) OER free energy of (Rh, Ir, Ru, Au) —CuO; (b) ΔG_{*H} on CuO and Rh—CuO under alkaline conditions[67]; (c) top view of the surface of RuO_2 (110) doped with transition-metal atom M; (d) inverted volcanic relationship between the HER overpotential and the adsorption free energy of the hydrogen intermediate G_{*H}; (e) inverted volcanic relationship between OER overpotential and adsorption free energy of hydroxyl intermediate G_{*OH}[62]

效地生产氢气的理想途径，但由于在酸性析氧过程中电催化剂会快速失活，宽 pH(尤其是酸性介质)条件下的全水解仍十分困难. Wang 等[62] 通过湿化学方法和空气氛退火处理相结合，将过渡金属 M(M=Fe/Co/Ni)成功掺杂进具有网状结构、高密度缺陷和晶界的超薄 RuO_2 纳米线中(M-doped RuO_2 NWs)，实现了全 pH 范围电解水. 过渡金属掺杂后，电子从过渡金属到 RuO_2 转移，使 Ru 3p 峰发生了不同程度的负方向移动. 而 Co/Ni 掺杂后，Ru 3p 具有最低的结合能，说明具有更强的电子相互作用. 进一步通过理论计算表明，在 RuO_2 载体(110)表面，过渡金属原子更倾向于取代五配位的 Ru 位点. 而 M-doped RuO_2 NWs 不同的催化活性是由于负载了不同的过渡金属，对活性中心电子结构的影响不同，产生了不同的平衡势垒，如图 7(c) ~ (e)所示，Ni 掺杂的 RuO_2 上的 G_{*H} 最接近火山峰，Co 掺杂的 RuO_2 上的 G_{*OH} 为 0.96 eV，对应于最低过电势. 因此，Co 掺杂的 RuO_2 表现出优异的 OER 活性，而 Ni 掺杂的 RuO_2 表现出优良的 HER 活性. 类似地，Wang 等[68] 报道了在具有间隙 C 原子的 RuO_2 中空纳米球中，进一步掺杂单原子 Pt，所制备的催化剂 SS Pt—RuO_2 HNSs 在酸性条件下全解水槽电压仅为 1.49 V.

4　结论

自“单原子催化”概念提出以来，该领域发展迅速，尤其是 SACs 在电催化水分解方面展现了独特的优势. 本文全面总结了氧化物负载的金属单原子电解水催化剂，着重分析了金属单原子−氧化物载体之间的相互作用，包括缺陷锚定、基团捕获、空腔限域和晶格掺杂. 利用活性位点的高分散性和强载体相互作用，氧化物负载的 SACs 显示了优越的活性和耐久性. 因此，通过精确调节金属−载体相互作用，改变活性位点的局域环境和电子结构，可以进一步促进其电催化应用. 目前利用金属−载体相互作用制备高性能电解水催化剂仍处于初步阶段，需要未来的工作来解决一些关键挑战，具体如下：

(1)使用简单的方法大规模生产 SACs 对于实际应用非常重要. 然而，大规模生产稳定、高负载 SACs 的报道仍然非常罕见. 因此，制定有效和可控的合成策略，使多种金属单原子以较高的负载量分散在不同的氧化物载体上，仍是目前研究的重点和热点. 此外，在考虑实用性时，成本是大规模制备催化剂一个主要参数. 这也对这类催化剂的设计和合成提出了很高的要求.

(2)活性原子的电子性质和相应的催化性能

在很大程度上由局部结构和配位环境决定. 因此, 对于氧化物负载的 SACs 来说, 调节单原子活性位点的配位数和局部结构是重要但极其困难的. 目前已经进行了一些尝试来调节配位环境和电子性质, 并且已经获得了有希望的结果. 但这只是一个开始, 精细调节配位原子种类以及数量的策略仍有待开发. 受杂原子掺杂碳以及许多二维材料负载 SACs 的启发, 氧化物的原子掺杂可能是一种很有前途的策略.

(3)对于金属氧化物载体来说, 由于其本征特性, 导致其在不同 pH 下的稳定性可能相较于碳或其他载体材料处于劣势. 尤其在酸性溶液中, 对稳定且高活性的无贵金属 OER 催化剂的探索仍远远落后. 因此, 通过与其他高表面积和高电导率的材料复合形成杂化载体, 探索具有强载体相互作用和宽 pH 稳定性的电催化剂是拓展其应用领域的理想选择.

(4)催化活性与金属载体之间的构效关系是研究 SACs 催化机理的重要组成部分. 需要进一步明确电催化剂与载体之间界面效应的决定性描述符, 如中间体的化学吸附、键合相互作用、电荷再分配等. 因此, 需要借助于最新的显微镜和光谱等原位表征技术来深入研究 SACs 中活性中心的吸附行为、电子变化及结构演变. 同时, 理论计算可以从另一个角度验证实验结果, 这对单原子与载体间的局域结构和性能之间建立准确的关系至关重要.

希望在不久的将来, 实验方法、理论研究和表征技术的快速发展可以帮助加深对载体和单原子之间的配位结构、界面效应等的基本理解, 并推动对新型、高性能、低成本的电催化剂的快速探索和大规模制备, 最终与实际风力、水电相结合, 实现工业级应用.

参 考 文 献

[1] Roger I, Shipman M A, Symes M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 3

[2] Martindale B C M, Reisner E. Bi-functional iron-only electrodes for efficient water splitting with enhanced stability through in situ electrochemical regeneration. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(6): 1502095

[3] Cui L X, Fan K C, Zong L B, et al. Sol-gel pore-sealing strategy imparts tailored electronic structure to the atomically dispersed Ru sites for efficient oxygen reduction reaction. *Energy Storage Mater*, 2022, 44: 469

[4] Kulkarni A, Siahrostami S, Patel A, et al. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction. *Chem Rev*, 2018, 118(5): 2302

[5] McCrory C C L, Jung S, Ferrer I M, et al. Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(13): 4347

[6] Suen N T, Hung S F, Quan Q, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(2): 337

[7] Cheng N C, Stambula S, Wang D, et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nat Commun*, 2016, 7: 13638

[8] Li M F, Zhao Z P, Cheng T, et al. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science*, 2016, 354(6318): 1414

[9] Luo M C, Zhao Z L, Zhang Y L, et al. PdMo bimetallene for oxygen reduction catalysis. *Nature*, 2019, 574(7776): 81

[10] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 2017, 355(6321): 4998

[11] Fei H L, Dong J C, Wan C Z, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of graphene-supported single atomic metals. *Adv Mater*, 2018, 30(35): e1802146

[12] Yang X F, Wang A Q, Qiao B T, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis. *Acc Chem Res*, 2013, 46(8): 1740

[13] Cheng Y, Zhao S Y, Johannessen B, et al. Atomically dispersed transition metals on carbon nanotubes with ultrahigh loading for selective electrochemical carbon dioxide reduction. *Adv Mater*, 2018, 30(13): e1706287

[14] Pan Y A, Liu S J, Sun K A, et al. A bimetallic Zn/Fe polyphthalocyanine-derived single-atom Fe-N_4 catalytic site: A superior trifunctional catalyst for overall water splitting and Zn-air batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(28): 8614

[15] Zhou X, Shen Q A, Yuan K D, et al. Unraveling charge state of supported Au single-atoms during CO oxidation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(2): 554

[16] Zhuo H Y, Zhang X, Liang J X, et al. Theoretical understandings of graphene-based metal single-atom catalysts: Stability and catalytic performance. *Chem Rev*, 2020, 120(21): 12315

[17] Xiao C W, Sa R J, Ma Z J, et al. High-throughput screening of transition metal single-atom catalyst anchored on Janus MoSSe basal plane for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrog Energ*, 2021, 46(17): 10337

[18] Chen Y J, Ji S F, Sun W M, et al. Engineering the atomic interface with single platinum atoms for enhanced photocatalytic hydrogen production. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(3): 1295

[19] Chen W L, Ma Y L, Li F, et al. Strong electronic interaction of amorphous Fe_2O_3 nanosheets with single-atom Pt toward enhanced carbon monoxide oxidation. *Adv Funct Materials*, 2019, 29(42): 1904278

[20] Pei Z H, Zhang H B, Wu Z P, et al. Atomically dispersed Ni activates adjacent Ce sites for enhanced electrocatalytic oxygen

evolution activity. *Sci Adv*, 2023, 9(26): 1320

[21] Shang H S, Zhou X Y, Dong J C, et al. Engineering unsymmetrically coordinated Cu-S_1N_3 single atom sites with enhanced oxygen reduction activity. *Nat Commun*, 2020, 11: 3049

[22] Wei X A, Zheng D A, Zhao M, et al. Cross-linked polyphosphazene hollow nanosphere-derived N/P-doped porous carbon with single nonprecious metal atoms for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(34): 14639

[23] Zhan G M, Yao Y C, Quan F J, et al. D-band frontier: A new hydrogen evolution reaction activity descriptor of Pt single-atom catalysts. *J Energy Chem*, 2022, 72: 203

[24] Xia T, Wan J W, Yu R B. Progress of the structure-property correlation of heteroatomic coordination structured carbon-based single-atom electrocatalysts. *Chem J Chin Univ*, 2022, 43(5): 68 (夏天, 万家炜, 于然波. 异原子配位结构碳基单原子电催化剂结构与性能相关性的研究进展. 高等学校化学学报, 2022, 43(5): 68)

[25] Zhu C Z, Shi Q R, Fu S F, et al. Efficient synthesis of MCu (M = Pd, Pt, and Au) aerogels with accelerated gelation kinetics and their high electrocatalytic activity. *Adv Mater*, 2016, 28(39): 8779

[26] Yang Y L, Tan M W, Garcia A, et al. Controlling the oxidation state of Fe-based catalysts through nitrogen doping toward the hydrodeoxygenation of m-cresol. *ACS Catal*, 2020, 10(14): 7884

[27] Liu J J. Advanced electron microscopy of metal–support interactions in supported metal catalysts. *ChemCatChem*, 2011, 3(6): 934

[28] Liu L C, Corma A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chem Rev*, 2018, 118(10): 4981

[29] Xin P Y, Li J A, Xiong Y, et al. Revealing the active species for aerobic alcohol oxidation by using uniform supported palladium catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(17): 4642

[30] Zong L B, Fan K C, Wu W C, et al. Anchoring single copper atoms to microporous carbon spheres as high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(41): 2104864

[31] Tian Y Y, Wang S, Velasco E, et al. A Co-doped nanorod-like RuO_2 electrocatalyst with abundant oxygen vacancies for acidic water oxidation. *iScience*, 2020, 23(1): 100756

[32] O'Connor N J, Jonayat A S M, Janik M J, et al. Interaction trends between single metal atoms and oxide supports identified with density functional theory and statistical learning. *Nat Catal*, 2018, 1(7): 531

[33] Matthews T, Mashola T A, Adegoke K A, et al. Electrocatalytic activity on single atoms catalysts: Synthesis strategies, characterization, classification, and energy conversion applications. *Coord Chem Rev*, 2022, 467: 214600

[34] Hu Z, Yang C, Lv K L, et al. Single atomic Au induced dramatic promotion of the photocatalytic activity of TiO_2 hollow microspheres. *Chem Commun*, 2020, 56(11): 1745

[35] Ren Y J, Tang Y, Zhang L L, et al. Unraveling the coordination structure-performance relationship in Pt_1/Fe_2O_3 single-atom catalyst. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 4500

[36] Chaudhuri P, Verani C N, Bill E, et al. Electronic structure of bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal complexes (Cu, Ni, Pd). The art of establishing physical oxidation states in transition-metal complexes containing radical ligands. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(10): 2213

[37] Hu P P, Huang Z W, Amghouz Z, et al. Electronic metal-support interactions in single-atom catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(13): 3418

[38] Liu P X, Zhao Y, Qin R X, et al. A vicinal effect for promoting catalysis of Pd_1/TiO_2: Supports of atomically dispersed catalysts play more roles than simply serving as ligands. *Sci Bull*, 2018, 63(11): 675

[39] Lang R, Xi W, Liu J C, et al. Non defect-stabilized thermally stable single-atom catalyst. *Nat Commun*, 2019, 10: 234

[40] Qiao B T, Wang A Q, Yang X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x. *Nat Chem*, 2011, 3(8): 634

[41] Nie L, Mei D H, Xiong H F, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO_2 forlow-temperature CO oxidation. *Science*, 2017, 385(6369): 1419

[42] Wan J W, Chen W X, Jia C Y, et al. Defect Effects on TiO_2 nanosheets: Stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties. *Adv Mater*, 2018, 30(11): 1705369

[43] Kwak J H, Hu J Z, Mei D H, et al. Coordinatively unsaturated Al^{3+} centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on γ-$A_{l2}O_3$. *Science*, 2009, 325(5948): 1670

[44] Thomas J M, Raja R, Lewis D W. Single-site heterogeneous catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(40): 6456

[45] Qin R X, Zhou L Y, Liu P X, et al. Alkali ions secure hydrides for catalytic hydrogenation. *Nat Catal*, 2020, 3(9): 703

[46] Ro I, Xu M J, Graham G W, et al. Synthesis of heteroatom Rh–ReO_x atomically dispersed species on Al_2O_3 and their tunable catalytic reactivity in ethylene hydroformylation. *ACS Catal*, 2019, 9(12): 10899

[47] Yang K, Liu Y X, Deng J G, et al. Three-dimensionally ordered mesoporous iron oxide-supported single-atom platinum: Highly active catalysts for benzene combustion. *Appl Catal B*, 2019, 244: 650

[48] Yang M, Qi H F, Liu F, et al. One-pot production of cellulosic ethanol *via* tandem catalysis over a multifunctional Mo/Pt/WO_x catalyst. *Joule*, 2019, 3(8): 1937

[49] Yang M, Zhao X C, Ren Y J, et al. Pt/Nb-WO_x for the chemoselective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol: Nb dopant pacifying the over-reduction of WO_x supports. *Chin J Catal*, 2018, 39(6): 1027

[50] Ye T N, Xiao Z W, Li J, et al. Stable single platinum atoms trapped in sub-nanometer cavities in $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ for chemoselective hydrogenation of nitroarenes. *Nat Commun*, 2020, 11: 1020

[51] Zhang Z L, Zhu Y H, Asakura H, et al. Thermally stable single atom Pt/m-Al_2O_3 for selective hydrogenation and CO oxidation. *Nat Commun*, 2017, 8: 16100

[52] Ida S, Kim N, Ertekin E, et al. Photocatalytic reaction centers in two-dimensional titanium oxide crystals. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(1): 239

[53] Wang Q, Huang X A, Zhao Z L, et al. Ultrahigh-loading of Ir single atoms on NiO matrix to dramatically enhance oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(16): 7425

[54] Zhu Y P, Guo C X, Zheng Y, et al. Surface and interface engineering of noble-metal-free electrocatalysts for efficient energy conversion processes. *Acc Chem Res*, 2017, 50(4): 915

[55] 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. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(45): 16038

[56] Liu T T, Gao W B, Wang Q Q, et al. Selective loading of atomic platinum on a $RuCeO_x$ support enables stable hydrogen evolution at high current densities. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(46): 20423

[57] Dai J, Zhu Y L, Chen Y, et al. Hydrogen spillover in complex oxide multifunctional sites improves acidic hydrogen evolution electrocatalysis. *Nat Commun*, 2022, 13: 1189

[58] Zhou K L, Wang Z L, Han C B, et al. Platinum single-atom catalyst coupled with transition metal/metal oxide heterostructure for accelerating alkaline hydrogen evolution reaction. *Nat Commun*, 2021, 12: 3783

[59] Weng Z, Liu W, Yin L C, et al. Metal/oxide interface nanostructures generated by surface segregation for electrocatalysis. *Nano Lett*, 2015, 15(11): 7704

[60] Liu L A, Zhao Y Z, Wang Y, et al. Single-atom Co doped in ultrathin WO_3 arrays for the enhanced hydrogen evolution reaction in a wide pH range. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(45): 53915

[61] Liu H, Tan G Y, Li M X, et al. Single atomic ruthenium in WO_3 boosted hydrogen evolution stability at ampere-level current density in whole pH range. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141414

[62] Wang J, Ji Y J, Yin R G, et al. Transition metal-doped ultrathin RuO_2 networked nanowires for efficient overall water splitting across a broad pH range. *J Mater Chem A*, 2019, 7(11): 6411

[63] Hao S Y, Sheng H Y, Liu M, et al. Torsion strained iridium oxide for efficient acidic water oxidation in proton exchange membrane electrolyzers. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16(12): 1371

[64] Lin C, Zhao Y H, Zhang H J, et al. Accelerated active phase transformation of NiO powered by Pt single atoms for enhanced oxygen evolution reaction. *Chem Sci*, 2018, 9(33): 6803

[65] Shan J Q, Guo C X, Zhu Y H, et al. Charge-redistribution-enhanced nanocrystalline Ru@IrO_x electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media. *Chem*, 2019, 5(2): 445

[66] Chen S, Huang H, Jiang P, et al. Mn-doped RuO_2 nanocrystals as highly active electrocatalysts for enhanced oxygen evolution in acidic media. *ACS Catal*, 2019, 10(2): 1152

[67] Xu H T, Liu T Y, Bai S X, et al. Cation exchange strategy to single-atom noble-metal doped CuO nanowire arrays with ultralow overpotential for H_2O splitting. *Nano Lett*, 2020, 20(7): 5482

[68] Wang J, Yang H, Li F, et al. Single-site Pt-doped RuO_2 hollow nanospheres with interstitial C for high-performance acidic overall water splitting. *Sci Adv*, 2022, 8(9): eabl9271

[69] Chen X Y, Song J X, Xing Y F, et al. Nickel-decorated RuO_2 nanocrystals with rich oxygen vacancies for high-efficiency overall water splitting. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 630: 940

[70] Tian Y Q, Han E M, Wan B, et al. Heterometallic polyoxotitanium clusters as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Inorg Chem*, 2022, 61(26): 10151

[71] He Q, Zhou Y Z, Shou H W, et al. Synergic reaction kinetics over adjacent ruthenium sites for superb hydrogen generation in alkaline media. *Adv Mater*, 2022, 34(20): e2110604

[72] Chen X Y, Wan J W, Wang J, et al. Atomically dispersed ruthenium on nickel hydroxide ultrathin nanoribbons for highly efficient hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Adv Mater*, 2021, 33(44): e2104764

[73] Xi Z, Erdosy D P, Mendoza-Garcia A, et al. Pd nanoparticles coupled to $WO_{2.72}$ nanorods for enhanced electrochemical oxidation of formic acid. *Nano Lett*, 2017, 17(4): 2727

[74] Guo Y N, Tang J, Henzie J, et al. Assembly of hollow mesoporous nanoarchitectures composed of ultrafine Mo_2C nanoparticles on N-doped carbon nanosheets for efficient electrocatalytic reduction of oxygen. *Mater Horiz*, 2017, 4(6): 1171

[75] Shan J Q, Ye C, Zhu C Z, et al. Integrating interactive noble metal single-atom catalysts into transition metal oxide lattices. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(50): 23214

[76] Cheng Y F, Lu S K, Liao F, et al. Rh-MoS_2 nanocomposite catalysts with Pt-like activity for hydrogen evolution reaction. *Adv Funct Materials*, 2017, 27(23): 1700359

[77] Abbaro S A, Tseung A C C, Hibbert D B. Synergism in hydrogen evolution on platinized tungsten trioxide in acid medium. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(5): 1106

[78] Chen F Y, Wu Z Y, Adler Z, et al. Stability challenges of electrocatalytic oxygen evolution reaction: From mechanistic understanding to reactor design. *Joule*, 2021, 5(7): 1704

[79] Wen Y Z, Chen P N, Wang L, et al. Stabilizing highly active Ru sites by suppressing lattice oxygen participation in acidic water oxidation. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(17): 6482

[80] Cai C, Wang M Y, Han S B, et al. Ultrahigh oxygen evolution reaction activity achieved using Ir single atoms on amorphous CoO_x nanosheets. *ACS Catal*, 2020, 11(1): 123

[81] Doyle A D, Bajdich M, Vojvodic A. Theoretical insights to bulk activity towards oxygen evolution in oxyhydroxides. *Catal Lett*, 2017, 147(6): 1533

[82] Man I C, Su H Y, Calle-Vallejo F, et al. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. *ChemCatChem*, 2011, 3(7): 1159

[83] Bajdich M, García-Mota M, Vojvodic A, et al. Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(36): 13521