



能源催化中单原子催化剂的可控非对称配位研究进展

程颖 张呈旭 李鑫培 胡觉

Progress in controllable asymmetric coordination studies of single-atom catalysts in energy catalysis

CHENG Ying, ZHANG Chengxu, LI Xinpei, HU Jue

引用本文:

程颖, 张呈旭, 李鑫培, 胡觉. 能源催化中单原子催化剂的可控非对称配位研究进展[J]. *北科大: 工程科学学报*, 2025, 47(4): 940–957. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.15.001

CHENG Ying, ZHANG Chengxu, LI Xinpei, HU Jue. Progress in controllable asymmetric coordination studies of single-atom catalysts in energy catalysis[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(4): 940–957. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.15.001

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.15.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化物负载单原子电解水催化剂的载体效应

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

工程科学学报. 2024, 46(2): 255 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.07.13.003>

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 阳极过渡金属基催化剂的研究进展

Research progress in anode transition metal-based catalysts for direct methanol fuel cell

工程科学学报. 2022, 44(4): 625 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.30.005>

微波辅助炭基催化剂催化热解生物质的研究进展

Research progress on biomass catalytic pyrolysis via microwave effects combined with carbon-based catalysts

工程科学学报. 2023, 45(9): 1592 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.11.16.002>

Mn基低温脱硝催化剂性能优化研究进展

Progress of performance optimization for Mn-based SCR catalysts at low temperature

工程科学学报. 2025, 47(1): 142 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.04.15.004>

用于木质素转化制备生物质燃料多功能催化剂的研究进展

Research advances in multifunctional catalysts for the conversion of lignin to biomass fuels

工程科学学报. 2022, 44(4): 664 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.28.003>

异相类Fenton催化剂降解废水中抗生素研究进展及发展趋势

Research progress and development trends in heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of antibiotics in wastewater

工程科学学报. 2021, 43(4): 460 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.10.29.002>

能源催化中单原子催化剂的可控非对称配位研究进展

程颖^{1,2)}, 张呈旭¹⁾, 李鑫培^{1,2)}, 胡觉^{1,2)}✉

1) 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093 2) 昆明理工大学非常规冶金重点实验室, 昆明 650093

✉通信作者, E-mail: hujue@kust.edu.cn

摘要 能源已成为人类社会发展的基础, 在国民经济中占有举足轻重的地位. 单原子催化剂(SACs)已成为一种很有前途的材料, 并且在化学和能源领域都有广泛的应用. 因此, 开发具有高活性、高稳定性和低成本 SACs 具有重要的实际意义. 特别是 SACs 中的非对称配位结构, 在催化性能上超越了传统的 M—N₄ 活性位点, 引起了人们的迅速关注. 在氧还原反应(ORR)这一燃料电池技术的关键步骤中, 具有非对称配位结构的 SACs 通过优化活性位点的电子性质来提高催化效率. 这将导致活化能的大幅降低, 从而提高电流密度和能量转换效率, 从而加速燃料电池的商业化. 同样, 在 CO₂ 还原反应(CO₂RR)中, 这些催化剂可以精细地调节 CO₂ 分子的吸附和活化, 促进 CO₂ 选择性和有效地转化为有价值的化学物质, 如甲醇和一氧化碳. 这种能力为碳回收技术提供了巨大的潜力. 此外, 非对称 SACs 在解决环境挑战方面显示出显著的希望, 特别是在硝酸盐还原反应(NO₃RR)中, 它们有效地将有害硝酸盐转化为惰性氮, 从而有助于环境保护和水质改善. 本文总结了几种典型的非对称单原子催化剂结构, 即 M—N₄—Y (Y 为轴向杂原子), M—N_x—Y (Y 为非金属原子), M—N_x 和 M—M 结构. 系统介绍了这些先进催化剂的可控合成及其在氧还原反应(ORR)、CO₂ 还原反应(CO₂RR)和硝酸根还原反应(NO₃RR)等电催化反应中的研究进展和应用. 最后, 对目前 SACs 的挑战和未来的发展前景进行了展望.

关键词 单原子; 催化剂; 非对称配位; 电催化; 调控策略

分类号 O646

Progress in controllable asymmetric coordination studies of single-atom catalysts in energy catalysis

CHENG Ying^{1,2)}, ZHANG Chengxu¹⁾, LI Xinpei^{1,2)}, HU Jue^{1,2)}✉

1) Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2) Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

✉Corresponding author, E-mail: hujue@kust.edu.cn

ABSTRACT Energy is foundational for the advancement of human society, occupying a pivotal role in the national economy. Single-atom catalysts (SACs) are a promising catalyst material in the chemistry and energy fields owing to their high activity, high efficiency, adjustable electronic structure, and low price. Therefore, the development of SACs with high activity, superior stability, and low cost holds significant practical importance. In particular, asymmetric coordination structures in SACs have gained attention over traditional M—N₄ active sites in terms of catalytic performance. In the context of the oxygen reduction reaction (ORR), a key step in fuel cell technology, SACs with asymmetric coordination structures have demonstrated enhanced catalytic efficiency by optimizing the electronic properties of active sites. This leads to a substantial reduction in activation energy, resulting in improved current densities and energy conversion efficiencies, thus accelerating the commercialization of fuel cells. Similarly, in the CO₂ reduction reaction (CO₂RR), these catalysts can fine-tune the adsorption and activation of CO₂ molecules, promoting the selective and efficient conversion of CO₂ into

收稿日期: 2024–10–15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52364041); 云南省杰出青年基金资助项目(202401AV070011)

valuable chemicals such as methanol and carbon monoxide. This capability offers significant potential for carbon recycling technologies. Moreover, asymmetric SACs have shown remarkable promise in addressing environmental challenges, particularly in the nitrate reduction reaction (NO₃RR) by efficiently converting harmful nitrates into inert nitrogen, which contributes to environmental protection and water quality improvement. In general, axial coordination in electrocatalysts enhances electrocatalytic reactions such as CO₂RR and ORR by fine-tuning the electronic structure of metal centers to optimize reaction kinetics and stabilize the catalyst. This coordination facilitates the efficient desorption of catalytic intermediates while mitigating side reactions, leading to improved catalyst durability and enhanced electrochemical stability. This review provides a comprehensive overview of several typical asymmetric SAC structures, including M—N₄—Y (where Y represents an axial heteroatom), M—N_x—Y (where Y is a nonmetal atom), M—N_x, and M—M configurations. We systematically review the controlled synthesis of these advanced catalysts, highlighting their recent progress and applications in electrocatalytic reactions such as ORR, CO₂RR, and NO₃RR. Finally, the challenges and future prospects of SACs in terms of synthesis, performance, and underlying mechanisms are critically discussed. While SACs have made significant progress, issues such as the precise control of atomically dispersed sites, stability under reaction conditions, and understanding the detailed catalytic pathways remain key challenges. This review aims to provide valuable insights and guidance for the continued advancement of SACs to optimize their practical applications and accelerate their integration into large-scale catalytic processes.

KEY WORDS single atom; catalyst; asymmetric coordination; electrocatalysis; control strategy

随着全球能源消耗的增加和气候变暖, 开发高效、低成本、稳定的电催化剂对现代社会的可持续发展至关重要^[1-6]. 2011年, Qiao等^[7]首先提出了“单原子催化”的概念. 单原子催化剂(SACs)具有独特的电子和几何结构、接近100%的原子利用率、理想的催化活性、优异的产物选择性和稳定性等优点^[8-9]. 因此, 它在电催化、光催化、酶催化等许多领域得到了迅速的发展^[10-13]. 目前, 研究人员正致力于调节SACs的各种条件以增强其催化活性和稳定性, 如缺陷工程, 载体效应, 配位微环境调控等^[14-17]. 研究表明, 适当的金属原子及其局部配位结构的调控对催化反应有决定性作用. 当前SACs配位微环境的调控策略有改变配位物种, 调节配位数, 杂原子引入以及引入其他金属等策略^[18-20].

催化剂的催化效率在很大程度上取决于两个要素, 即活性位点的数量和单个活性位点的本征活性. 其中, M—N_x位点是公认的碳基SACs的活性中心. 在1964年, Jasinski^[21]成功制备了Co—N₄配位的酞菁钴催化剂, 并发现它能在碱性条件下进行氧还原反应(ORR). 目前, 酞菁、卟啉和其他具有取代官能团的衍生物已被用于制备具有四配位的过渡金属中心(Fe、Co、Ni、Cu等)的大环分子^[22-26]. 然而, 有报道指出M—N₄催化剂因其强电负性直接影响了反应中间体在金属活性位点表面吸附的吉布斯自由能, 减慢了催化反应的动力学过程^[27-28]. 在催化反应过程中, 以二氧化碳还原反应(CO₂RR)为例, 具有高电负性N原子的对称配位构型可能导致中间体的吸附强度不合适, 从而减慢整个反

应过程. 当CO₂还原为CO时, *COOH是CO转化的关键中间体, 而CO*中间体则与CO的解吸有关. 虽然表现出较低的起效电位, 但已证明CO*在Fe—N₄位点上的强吸附, 导致选择性和稳定性不理想^[29]. 对于上述问题, 研究人员发现通过对SACs配位结构的合理调整, 可以设计出具有理想催化性能SACs. 例如, Li等^[30]以锌基沸石咪唑骨架(ZIF-8)、聚丙烯腈(PAN)、双氰胺为原料, 成功地制备了具有轴向氮配位的Fe—N₅位点的Fe SACs, 其合成的催化剂具有过电位低、高法拉第效率、稳定性好等特点. 密度泛函理论(DFT)证实了优异的CO₂RR性能是轴向氮配位的特殊结构, 轴向配位增强了电子的局域化, 从而降低了CO₂RR的能垒, 抑制了析氢反应(HER), 具有较好的活性和选择性.

近年来, 研究人员通过调整金属前驱体、氮源、碳源的种类和比例, 或加入其他非金属杂原子, 制备了多种不对称配位SAC, 如: M—N₄—Y、M—N_x—Y及M—M等结构的非对称配位SACs. 与传统的M—N₄结构的SACs相比, 非对称配位结构的SACs通过因其独特的电子和几何结构而受到广泛的研究. 到目前为止, 对于非对称配位SACs的研究主要集中于不同构型催化剂的结构及其在各种催化反应中的应用, 对于不同构型的SACs的针对性制备缺少统一的规律总结. 本文系统总结了近年来电催化非对称配位SACs的研究进展. 重点研究了M—N₄—Y(Y为轴向杂原子)、M—N_x—Y(Y为杂原子)和M—M结构的制备策略, 这有助于预测其后续合成. 此外, 我们还总探究了催化反

应中结构和性能的关系, 包括 CO_2RR 、 ORR 、硝酸根还原反应(NO_3RR)和电解水反应(析氧反应 OER 和析氢反应 HER)。最后, 对非对称配位 SACs 的发展提出了展望。我们希望本综述能够为非对称配位单原子催化剂的研究提供一些进步的观点, 并有助于制备高效稳定的非对称配位单原子催化剂。

1 单原子催化剂的非对称配位结构的合成策略

到目前为止, 具有不对称电子构型的非对称配位 SACs, 由于其中心金属原子独特的电子填充状态和电荷分布, 从而可以改善催化剂与反应物之间的相互作用^[31]。目前, 在大多数的研究中, 以 $\text{M}-\text{N}_4-\text{Y}$ (Y 为轴向杂原子), $\text{M}-\text{N}_x-\text{Y}$ (Y 为杂原子) 和 $\text{M}-\text{M}$ 配位构型为主^[32-35]。在本章节中, 着重介绍这三种配位构型的合成策略。

1.1 $\text{M}-\text{N}_4-\text{Y}$ (Y 为轴向杂原子)

轴向配位策略最早由天然酶如辣根过氧化物酶(HRP)和细胞色素 C 氧化酶(CcO)的活性铁位点得到启发。Xu 等^[36]以石墨烯作为基体, 双氰胺为氮源, 通过热解法合成出具有五配位血红素样活性位点结构($\text{Fe}-\text{N}_5-\text{C}$)的 Fe 基 SACs 在电催化剂。轴向配位的第 5 个单原子位点的推力效应赋予了 Fe 活性位点与中间体更强的相互作用, 增加了活化 H_2O_2 的能力。与传统的 $\text{M}-\text{N}_4$ 型 SACs 相比, 在 SACs 的平面 $\text{M}-\text{N}_4$ 位点上引入垂直、非共面轴向的配体, 可以破坏其电子分布的对称性, 有效的改变中心金属原子活性位点的电子结构, 从而优化中间体吸附和脱附过程, 进而改变反应途径^[37-39]。目前, 轴向杂原子的配体有 O、P、S、卤素等^[40-43]。

由于 O 和 N 的电负性不同, 在传统的 $\text{M}-\text{N}_4$ 结构中引入轴向 O 原子可以打破 $\text{M}-\text{N}_4$ 的对称电子结构, 从而提高电催化性能。通常, 合成具有轴向氧配位的 SACs 需要富 O 前体^[44]。如图 1(a) 所示, Li 等^[45]使用可溶性酚醛树脂溶胶作为富 O 前驱体与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 在乙醇中溶解形成 Ni^{2+} 络合溶胶, 再与合成的大孔模板热交联, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下和三聚氰胺一起热解, 随后通过酸刻蚀去除模板得到轴向氧配位的 $\text{Ni}-\text{N}_4$ 构型的催化剂(Ni SAs/OMMNC)。X 射线光电子能谱(XPS)分析揭示了 Ni SAs/OMMNC 的化学成分和化学状态。其中, Ni SAs/OMMNC 的高分辨率 N 1s 光谱存在 $\text{Ni}-\text{N}$ (399.3 eV), 证明了金属与氮配位成键。另一方面, 对 Ni SAs/OMMNC 中 Ni K-edge 进行 X 射线吸收近边结构(XANES)

光谱和 EXAFS 光谱分析进一步证明 Ni 原子的电子结构和配位环境。XANES 光谱显示, 表明 Ni SAs 的价态在 0 到 +2 之间。此外, Ni SAs/OMMNC 和 NiPc 之间相似的特征进一步表明 Ni SAs/OMMNC 中存在方形平面的 $\text{Ni}-\text{N}_4$ 基团(图 1(b))。Ni SAs/OMMNC 的傅里叶变换 k^3 加权 EXAFS 谱(FT-EXAFS)在 1.49 \AA 附近有一个优势峰, 这归因于 $\text{Ni}-\text{N}/\text{Ni}-\text{O}$ 键的第一个配位壳且没有发现典型的 $\text{Ni}-\text{Ni}$ 配位峰。此外, 小波变换光谱呈现出 $\text{Ni}-\text{N}/\text{Ni}-\text{O}$ 路径的单一强度最大值, 约为 4.7 \AA , 与 NiPc 和 NiO 接近, 进一步证实了 $\text{Ni}-\text{N}/\text{Ni}-\text{O}$ 配位的存在。除此之外, Wang 等^[46]以氧化石墨烯为富氧基质, 通过范德华相互作用合成 $\text{O}-\text{Co}-\text{N}_4$ 构型的催化剂。另一方面, 高温热解法作为常见的催化剂合成方法, 也可制备出轴向氧配位的 SACs。Wang 等^[47]通过直接碳化前驱体, 然后酸蚀, 合成了 O 轴配位的 $\text{Ni}-\text{N}_4-\text{O}/\text{C}$ 催化剂。具体来说, 以 Mn 基金属有机骨架为活性位点主体合成 $\text{Ni}-\text{N}_4-\text{O}/\text{C}$ 前驱体(Mn, Ni-MOFs), 然后原位引入醋酸镍作为客体, 在氨气氛和酸浸处理下进一步碳化后, O 原子被锚定在碳基体内的 $\text{Ni}-\text{N}_4$ 部分上。同样的, 与 O 同一主族元素 S 也被广泛用于轴向杂原子。Hu 等^[48]采用巯基咪唑和二甲基咪唑的混合配体合成了含有巯基的 ZIF-8(SH-ZIF-8), 将 SH-ZIF-8 进入植酸掺杂 P 元素后在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧得到 $\text{ZnN}_4\text{S}_1/\text{P}-\text{HC}$ 。通过高分辨率 S 2p XPS 光谱证明了 Zn-S 键合的存在。同时, P 2p 谱揭示了 P 原子被掺杂到碳骨架中, 而不与 Zn 原子配位。同时, 同步 X 射线吸收光谱测量结果显示经过傅里叶变换扩展 Zn K-edge 的 EXAFS 显示了一个主峰, 与酞菁锌(ZnPc)中的 Zn-N 峰相近, 且未检测到 Zn-Zn 和 Zn-O 的配位, 这排除了 Zn 或 ZnO 聚集的形成。进一步通过 R 和 q 空间的 EXAFS 曲线拟合分析, 研究了 Zn 在 $\text{ZnN}_4\text{S}_1/\text{P}-\text{HC}$ 中的配位构型。结合 XPS 和 XANES 结果从而确定了一个 ZnN_4S_1 模型, 其中 S 配位在轴向位置, 与相邻的 S 掺杂石墨烯层形成配位。DFT 计算结果验证了轴向 S 的形式, 并确定了 $\text{ZnN}_4\text{S}_1/\text{P}-\text{HC}$ 是最佳的模型。

P, 另一种轴向杂原子配位元素, 已经被用于 SACs 的结构修饰且表现出较好的催化活性。Liu 等^[39]将酞菁钴通过 $\pi-\pi$ 相互作用预吸附在碳纳米管(预 CoPc@CNT)上, 然后与过量的次磷酸钠混合之后, 将混合物在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下热解 2 h, 然后通过酸蚀去除磷化物(图 1(c))。在此温度下, 次磷酸钠分解成 PO_4^{3-} , 而 CoPc 和 CNT 能够保留原始结构,

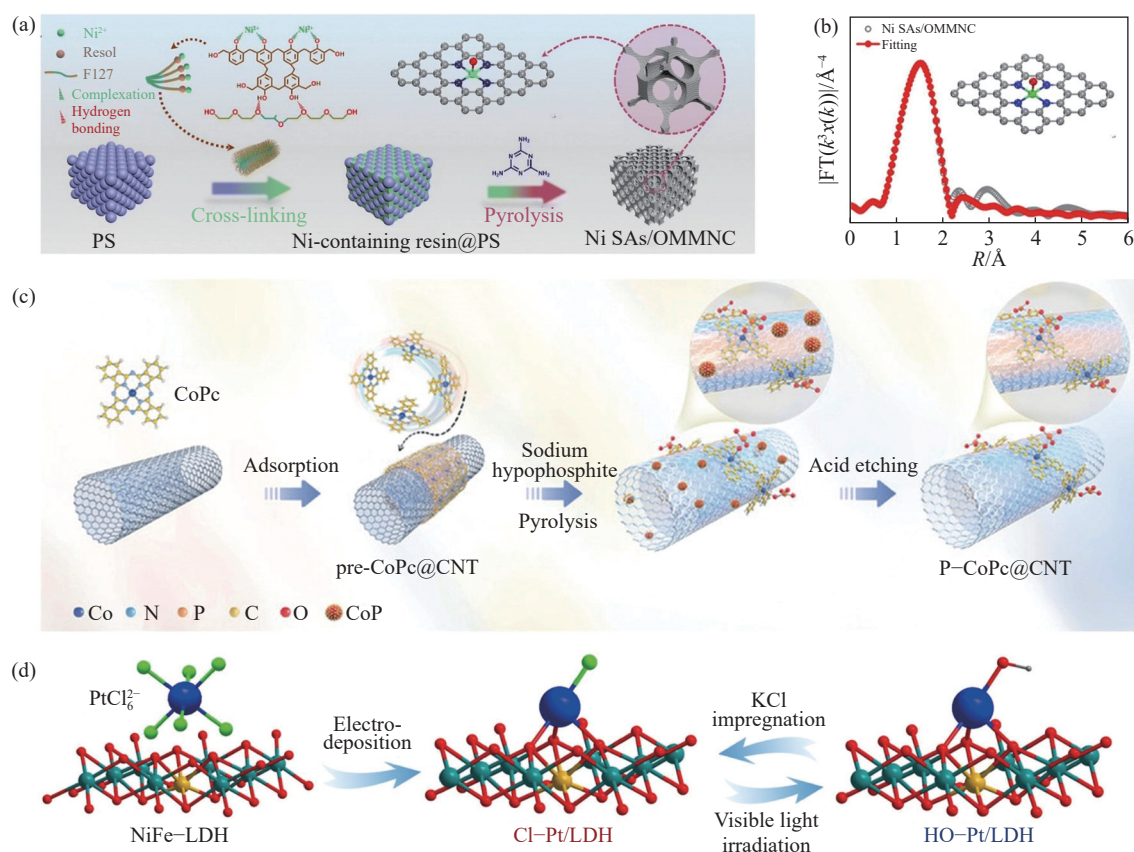


图 1 轴向配位的 SACs 合成。(a) Ni—N₄—O/C 的合成工艺说明^[45]；(b) Ni—N₄—O/C 在 R 空间中的 EXAFS 拟合曲线，插图为 Ni—N₄—O/C 相应的示意图模型^[45]；(c) P—CoPc@CNT 合成示意图^[39]；(d) 电沉积法合成 Cl—Pt/LDH 催化剂及可逆轴向配体交换过程示意图 (原子由球体表示: Pt (蓝色), Ni (橄榄色), Fe (黄色), O (红色), Cl (绿色) 和 H (灰色))^[49]

Fig.1 Synthesis of SACs with axial coordination: (a) schematic illustration of the synthesis process of Ni—N₄—O /C^[45]; (b) Ni—N₄—O/C EXAFS fitting curve in R-space, with the inset showing the corresponding schematic model of Ni—N₄—O /C^[45]; (c) P—CoPc@CNT composite diagram^[39]; (d) schematic of synthesis of Cl—Pt/LDH catalyst by electrodeposition and reversible axial ligand exchange process (Atoms are represented by spheres: Pt (blue), Ni (olive), Fe (yellow), O (red), Cl (green), and H (gray))^[49]

最终形成 PO₄ 为轴向配位的 Co—N₄ 构型的高 OER 性能催化剂 (P—CoPc@CNT)。在 P 2p 的 XPS 光谱中, P—CoPc@CNT 在 134.8 eV 处显示单个 P 2p 峰, 这归因于 PO₄³⁻ 中深度氧化的 P 原子, O 1s XPS 显示 P—O (533 eV) 和 P—O—Co (桥 O 原子) (531.5 eV) 共存, 表明 O 的化学环境来源于 PO₄ 轴向配位。此外, 用 Co K-edge XAFS 实验验证了 PO₄ 与 Co₁N₄ 单原子的轴向配位。在 EXAFS 光谱中, P—CoPc@CNT 两个特征峰对应于 1.92 和 2.49 Å, 与平面 Co—N 和轴向 Co—O 高度一致。基于 EXAFS 的拟合提供了 P—CoPc@CNT 具体配位数 (CN)。平面 Co—N 键的 CN 为 3.95, 结合轴向 Co—O 键的 CN 为 1.24, 验证了 O₂P—O—Co₁N₄ 或 [O₃P—O—CoPc]²⁻ 在轴向 PO₄ 中的局部结构。

除去 O、S 和 P 元素作为轴向配位元素外, 卤素为轴向配位的引入更为常见。Zhang 等^[49] 以 NiFe—LDH 纳米片阵列为载体, 采用电沉积法合成了 Cl—Pt/LDH 催化剂。如图 1(d) 所示, 以 NiFe—LDH

为工作电极, 在含 PtCl₆²⁻ 阴离子的 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中, 采用三电极体系制备了 Cl—Pt/LDH。在电解过程中, PtCl₆²⁻ 阴离子被电沉积并吸附在 LDH 表面, 生成具有轴向 Cl 配位的原子分散 Pt 位。而轴向配体可以通过进一步的光化学方法改变。在可见光照射下, 轴向的 Cl 配体被氢氧根取代。此外, 经过 KCl 浸渍处理后, 交换的羟基可以可逆地切换回轴向 Cl 配体。

总的来说, 当前轴向配位 SACs 的合成方法有很多, 高温热解是最常用的方法。然而, 由于高温下反应过程的复杂机制, 对于准确的合成目标催化剂的还存在一定的挑战。因此, 需要理解合成过程中机制及对可控合成的方法进行探究, 以制备出具有普适性的轴向配位的 SACs。

1.2 M—N_x—Y (Y 为杂原子)

制备非对称配位结构 SACs 的其中一种策略是通过调节合成条件, 在同一平面内形成中心金属原子与三个氮原子和一个杂原子配位结构。据

研究报道结果表明, 通过合理调节热解温度, 可以得到不同配位数的 SACs^[50-51]. Gong 等^[52] 通过调节热解温度, 制备了一系列不同 N 原子配位数的 Ni—NC 位点用于 CO₂RR. 其中, 热解温度分别为 600、800 和 900 °C, 得到的催化剂配位分别为 Ni—N₄—C、Ni—N₃—C 和 Ni—N₂—C, 温度越高 Ni SACs 中的 N 的配位数越少. 此外, 高温热解过程中存在的热应力、化学反应及气体刻蚀等原因, 可以制备出具有低配位缺陷的不对称配位结构的催化剂^[53-54]. 去除部分配位的氮原子后, 形成的低配位 M—N_x 结构的催化剂不仅会破坏传统对称的 M—N₄ 结构, 还会出现缺陷^[55-56]. 如图 2(a) 所示, Gong 等^[57] 通过自组装配位技术和高温热解策略合成出具有缺陷的 Ni—N₃

结构催化剂(Ni—NC/NHCSs-600). 首先, 研究人员通过模板法合成具有聚多巴胺层的 SiO₂ 球, 在镍盐中搅拌, 干燥后分别在 800 °C 下热解形成 Ni—N₃ 配位结构. 由于 Ni—O 键的强度低于 Ni—N 键, Ni—O 随着热解温度的升高导致不对称的 Ni—N₃ 和相邻的氮位空缺. 通过 XPS 光谱显示, 热解后的 Ni—NC/NHCSs-600 中 N、Ni 元素的含量均降低了, 这说明热处理后 Ni 原子和—CN 片段丢失. —CN 片段的丢失会导致金属种化学态的波动, —CN 片段被剪切, 导致一定比例的 Ni—N 键丢失, 可能在 Ni 原子周围形成氮空位结构^[58], 从而使孤立的 Ni 原子的配位数降低, 导致 Ni 原子的电子云增加^[58-59], 使价态向结合能较低的方向移动, 同时使 Ni 的氧

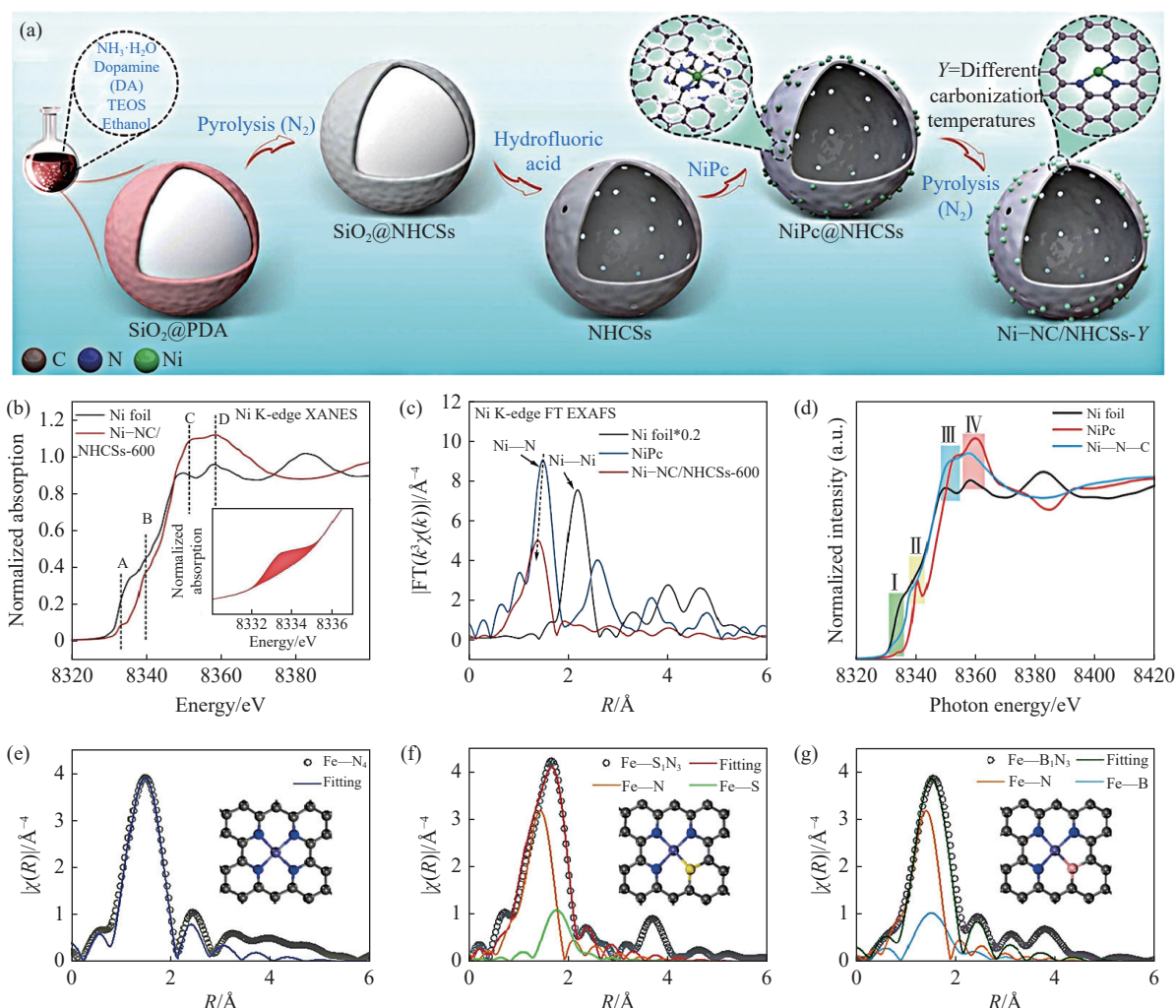


图 2 杂原子掺杂的 SACs 合成. (a) Ni—NC/NHCSs-Y 合成示意图^[57]; (b) Ni—NC/NHCSs-600 和 Ni 箔的 Ni K-edge XANES 光谱, 插图为 Ni—NC/NHCSs-600 的扩展前边缘区域 (峰 A)^[57]; (c) k^3 加权傅立叶变换 EXAFS 光谱 (FTEXAFS)^[57]; (d) Ni—N—C、Ni 箔和 NiPc 的 Ni K-edge XANES 光谱^[61]; (e-g) Fe—N₄, FeS₁N₃ 和 FeB₁N₃ 在 R 空间中的 EXAFS 拟合曲线, 插图为相应的示意图模型^[63]

Fig.2 Synthesis of SACs doped with heteroatoms: (a) schematic illustration of Ni—NC/NHCSs-Y synthesis^[57]; (b) Ni K-edge XANES spectra of Ni—NC/NHCSs-600 and Ni foils, with the inset showing extended front edge region of Ni—NC/NHCSs-600 (Peak A)^[57]; (c) k^3 weighted Fourier transform EXAFS spectrum (FTEXAFS)^[57]; (d) Ni K-Edge XANES spectra of Ni—N—C, Ni foil, and NiPc^[61]; (e-g) EXAFS fitted curves of Fe—N₄, FeS₁N₃, and FeB₁N₃ in R-space, respectively. The insets depict the corresponding schematic models^[63]

化态降低. Ni 原子的 XANES 和 EXAFS 结果进一步证明了 Ni—N₃ 配位结构和缺陷的存在(图 2(b) 和图 2(c)). 在 Ni K-edge XANES 光谱中发现明显的前边缘峰, 表明偶极允许跃迁增加(1s→4p), 其中 Ni 原子的 4p 轨道与 3d 轨道杂化^[15]. Cabaret 等^[60]证明了这种偶极子转变只发生在非中心对称结构上, 说明 Ni-NC/NHCSs-600 中 Ni 原子的配位环境不同于传统对称结构的 Ni—N₄. 在 Ni-NC/NHCSs-600 中发现了约 8340 eV 的弱峰 B(1s 到 4pz 跃迁), 进一步说明 Ni-NC/NHCSs-600 中 Ni 原子的 D_{4h} 对称变形可能是由 Ni-NC/NHCSs-600 中不饱和的 Ni 配位结构引起的. EXAFS 结果表明与传统的 Ni—N₄ 对称结构不同的是 Ni 物种的配位数为 2.9±0.4, 表明中心 Ni 原子周围有三个 N 原子, 形成了不饱和的配位结构, 且中心 Ni 原子与 N 原子之间的键长比 NiPc 中的 Ni—N 键长更短, 进而证明了 Ni—N₃ 配位构型和缺陷的存在. 同样的, Zhou 等^[61]以葡萄糖为碳源, 双氰胺为氮源, 与镍盐混合、干燥, 通过两步热解法分别在 900 °C 和 700 °C 下煅烧得到具有 Ni—N₂ 配位和氮缺陷的协同的催化剂(Ni—N—C). Ni—N—C 和 NiPc 的不同特征(I—IV)表明它们具有不同的局部协调环境(图 2(d)). Ni—N—C 的 3d-4p 轨道杂化导致的特征 I 不允许电偶极子, 但允许四极子中的 1s-3d 跃迁, 这种特征在 Ni—N—C 中强于 NiPc. 这一结果表明 Ni—N—C 中 Ni 位的局部配位结构是高度无序/缺陷的. 此外, Ni—N—C 的特征 II(对应于 D_{4h} 构型中偶极允许的 1s-4pz 跃迁)明显弱于 NiPc, 这也表明 Ni—N—C 中 Ni 位点的结构不对称. 特征 III 与特征 IV 的强度比(分别对应于 1s-4px、y 跃迁和多次散射过程)代表了 Ni 位点的显著位移, 这进一步反映了结构不对称的存在.

在形成的非对称配位结构的 SACs 催化剂中, 也可用一个杂原子(P, B, S 等)取代一个 N 原子进而形成不对称配位的 M—N₃—Y(Y 为杂原子)催化剂^[62]. Jin 等^[63]提出在合成前驱体中分别加入硫粉和硼酸, 通过 900 °C 的高温热解分别合成了 Fe—S₁N₃ 和 Fe—B₁N₃ 配位构型的 Fe SACs 催化剂. EXAFS 光谱结果证实 FePc 和 Fe—N₄ 中 Fe K-edge FT-EXAFS 光谱在约 1.47 Å 处呈现主峰, 对应于 Fe—N 路径(图 2(e)). 在 Fe—S—N₃ 和 Fe—B—N₃ 中, 该峰分别位移到约 1.66 Å 和约 1.55 Å, 表明由于 S 和 B 的引入, 第一壳层配位环境发生了变化(图 2(f) 和图 2(g)). 除此之外, S 原子取代其他原子的策略也被用于构建镍基、锰基的不对称配位 SACs, 这些 SACs 在

CO₂RR 和电化学水分解中具有增强的反应活性. Yang 和他的同事^[64]通过煅烧 SO₄²⁻ 掺杂 Zn/Ni ZIF, 合成了一种新型的 S/N 共配 Ni 单原子电催化剂(Ni-SNC), 用于电催化 CO₂RR. 利用像差校正的 HAADF-STEM 来确定了 Ni-SNC 催化剂中存在单原子 Ni. S 与归一化后的 XANES 光谱证明了 Ni-SNC 中 Ni 的平均价态在 +1 至 +2 之间. EXAFS 光谱的傅里叶变换显示, Ni-SNC 催化剂没有明显的 Ni—Ni 峰. Ni—N 平均配位数为 2.9, Ni—S 的配位数为 1.3, 从而确定了催化剂结构为 Ni—N₃S.

研究表明, 在 M—N_x 结构中加入 P 原子可以通过增强 C 原子周围的电荷离域效应来改善 SACs 的性能. 其中, 三苯基膦(PPh₃)作为磷源被广泛应用于含磷催化剂的合成. Xu 等^[65]通过原位磷化-吸附-热解策略合成了具有 NO₃RR 性能的 Fe—N₃P 配位结构的催化剂(Fe—N/P—C). 具体来说, 研究人员首先在传统合成 ZIF-8 结构的方法过程中加入 PPh₃ 作为 P 源以合成 ZIF-8-P, 并将 ZIF-8-P 在含有 Fe 盐的溶液中超声、搅拌合成 Fe/ZIF-8-P, 在 950 °C 下热解以除去 Zn 元素最终制备出具有 Fe—N₃P 配位结构的 SACs. 根据 N 的 XPS 光谱显示, 在 398.8 eV 处存在 Fe—N 峰. 而在 P 的 2p XPS 光谱中, 除了 P—C(132.4 eV)和 P—N(133.3 eV)两种峰, 还有 P 2p_{3/2}(128.4 eV)和 P 2p_{1/2}(129.1 eV)特征峰, 这是由 Fe—P 键的形成衍生而来用 P 取代部分 N 原子的位置. 同样的, EXAFS 光谱显示, Fe—N/P—C 和 Fe—N—C 分别在 1.50 Å 和 1.53 Å 处有一个明显的傅立叶变换峰这可以归结为 Fe 和光原子的后向散射. 结果表明, 与 Fe—N—C 相比 Fe—N/P—C 的主峰强度较弱, 这是由于 P 部分取代了 N, 打破了第一配位壳层中的原始 Fe—N₄ 局部结构. Wan 等^[66]使用相同方法合成了 Co—N₃P 配位结构的催化剂. 首先, 研究人员采用 Zn/Co 双金属 MOF 作为模板和前体, 利用其内部的分子尺度笼包封磷源(PPh₃). 通常情况下, PPh₃ 与双金属 MOF 的前体(Zn²⁺, Co²⁺和 2-甲基咪唑)混合. 自组装过程后, PPh₃ 分子被捕获在 MOF 笼中(表示为 P@Zn/Co-MOF). 然后将 P@Zn/Co-MOF 在 950 °C 氩气条件下热解得到 Co-SA/P.

除了 N、S 和 P 之外, 碳载体上 O 的配位作用能够有效调节金属原子的 d 带中心位置, 并影响金属 d 带相对于费米能级的能量分布. 这种调节使得反应中间体在金属表面的吸附和解吸过程变得更加容易, 从而有利于催化反应的进行^[67]. Li 等^[68]通过水热法和热解法合成 Fe—N₃O 配位的 SACs.

在合成过程中, 甲酰胺提供氮源, 将 Fe 盐、Zn 盐和乙二醇混合, 在 180 °C 下进行水热反应, 得到具有金属和 N, O 配位结构(Fe/Zn)的单原子前驱体. 先前的研究报道中, 甲酰胺小分子可以通过席夫碱反应进行缩合并用于整合金属离子来制备 M—N—C 材料. 将上述反应用于制备单原子 Fe—N—C 催化剂. 最重要的是, 研究人员额外加入乙二醇分子并参与甲酰胺自缩合, 最终在 950 °C 下制备了 Fe—N₃O 构型的催化剂.

1.3 M—M

追求高性能催化剂的常见策略是减小负载型多相催化剂中活性金属的尺寸, 以最大限度地提高利用效率. 前沿研究发现了原子分散的催化剂

(例如 SACs、双原子催化剂(DACs)), 它们具有许多有趣的催化特性, 超越了限制传统催化剂的简单缩放定律^[69-71]. DACs 的发现从甲烷单加氧酶(70年代)和经典的 Cu—ZSM-5 催化剂(80年代)发展而来, 甚至早于单原子催化的发现. 目前, 双原子催化剂类型可分为同核双金属和异核双金属^[72-73].

1.3.1 M1—M1 同核双金属 SACs

双金属位 SACs 的研究有助于深入探索其原子尺度结构与催化活性的关系^[74-76]. 现有的研究已经证实, 设计良好的双原子团簇可以用作金属前体, 以构建均匀和精确的双核金属催化剂^[77]. Zhao 等^[78]通过一步热解合成了 Fe₂—N₆ 构型的 DACs, 如图 3(a) 所示. 在 ZIF-8 的合成过程中加入了具有

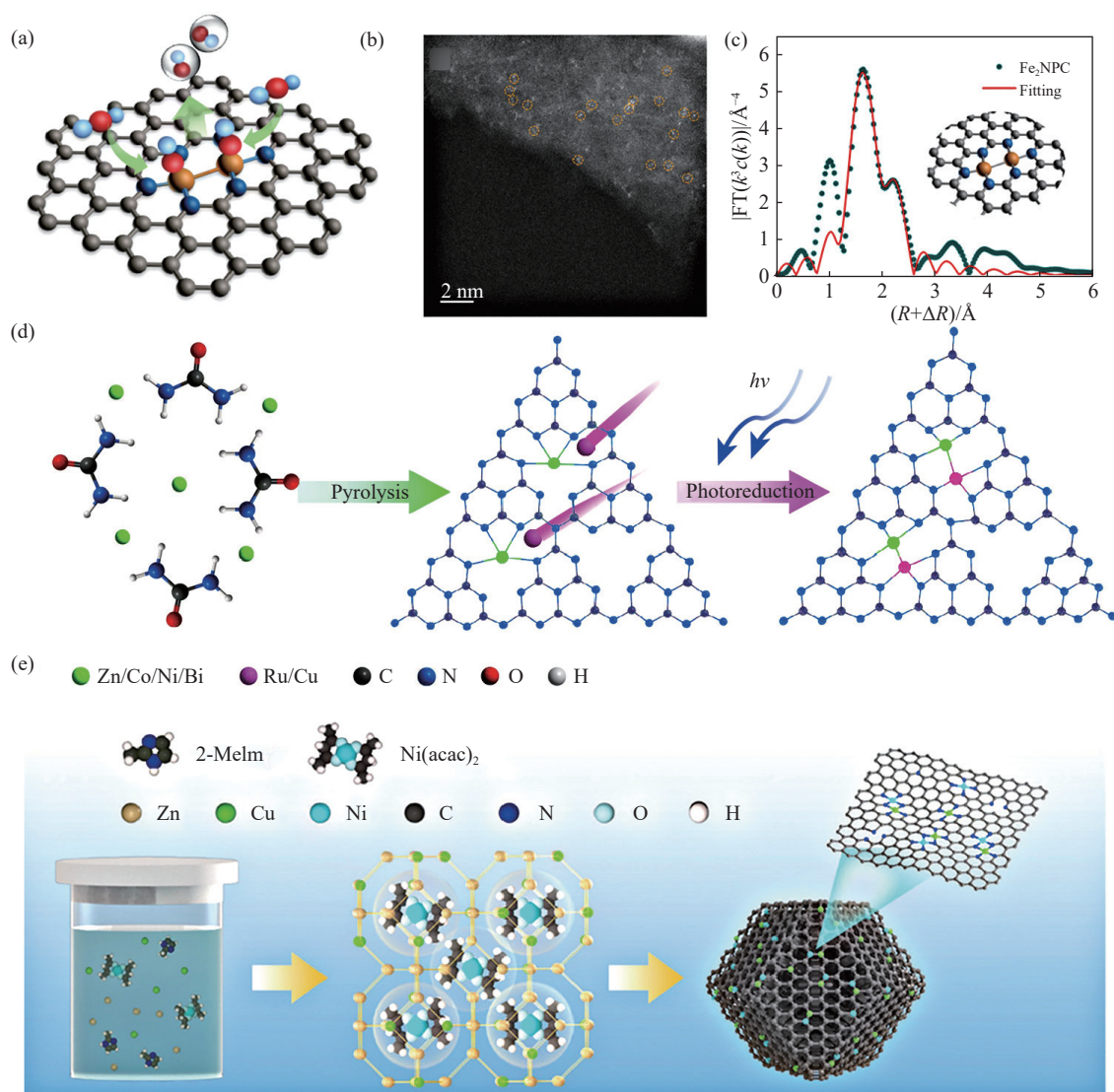


图 3 双金属位点的 SACs 合成. (a) Fe₂NPC 结构示意图^[78]; (b) Fe₂NPC 的 HAADF-STEM 图像^[78]; (c) Fe₂NPC 的 EXAFS R 空间拟合曲线^[78]; (d) 制备 ZnRu-, NiRu-, ZnCu-, CoCu-, NiCu- 和 BiCu-PCN 异核 DACs 的导航定位策略示意图^[82]; (e) Ni/Cu—N—C 制备原理^[86]

Fig.3 Synthesis of bimetallic atomic sites: (a) Fe₂NPC structure diagram^[78]; (b) HAADF-STEM images of Fe₂NPC^[78]; (c) Fe₂NPC EXAFS R-space fitting curve^[78]; (d) preparation of ZnRu-, NiRu-, ZnCu-, CoCu-, NiCu-, and BiCu-PCN heteronuclear DACs navigation strategy diagram^[82]; (e) Ni/Cu—N—C preparation principle^[86]

本征 Fe—Fe 键的 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 。得益于 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (直径约 9.5 Å) 和 ZIF-8 空腔 (空腔大小为 11.6 Å, 孔隙尺寸为 3.4 Å) 的尺寸匹配策略, 铁前驱体可以被完美地封装在 ZIF-8 的空腔中, 在氮气气氛中 1000 °C 热解得到 Fe_2NPC 催化剂。HAADF-STEM 图像中显示 Fe 原子是以原子形式分散的, 且是成对存在的 (图 3(b))。FT-EXAFS 谱图显示在 1.62 Å 存在 Fe—N 键, 在 2.19 Å 处存在 Fe—Fe 键, 证实了双原子 Fe 位点的存在 (图 3(c))。目前, 同核 DACs 的合成通常采用复杂的双核金属配合物, 需要探究更方便、有限的同核 DACs 合成方法^[79-81]。

1.3.2 M1—M2 异核双金属 SACs.

M1— N_4 和 M2— N_4 活性位点掺杂及 M1—M2— N_x 催化剂与 M1—M2 金属键是异核双金属位催化剂的主要形式, 在电催化领域得到了广泛的研究。Zhao 等^[82] 提出了一种“导航和定位”策略, 在聚合物氮化碳 (PCN) 上精确和可扩展地合成一系列异核 M1—M2 异核双金属 SACs (ZnRu-, NiRu-, ZnCu-, CoCu-, NiCu- 和 BiCu-PCN)。如图 3(d) 所示, 以 ZnRu-PCN 为例, 首先通过在空气中 500 °C 煅烧尿素和 $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$ 来合成 Zn-PCN SAC, 以形成 Zn 成核位点。在光激发下, Zn-PCN 中的 Zn 位可以接受来自光敏化 PCN 载体的光致电子产生电荷富集中心, 从而吸引第二 Ru^{3+} 离子到 Zn 位。最终 Ru 离子被还原并锚定在 Zn 位点周围, 通过 RuCl_3 的原位光还原形成异核 ZnRu-PCN DAC。其中, 光激发是构建异核 ZnRu-PCN DAC 的必要条件, 在 Zn 中心周围形成 Zn—Ru 二聚体的电子富集。HAADF-STEM 图像显示, 在 ZnRu-PCN DAC 中 PCN 载体上明显检测到许多双原子位点, 其 M1—M2 距离约为 2.5 Å。此外, 原子分辨电子能量损失谱 (EELS) 也清楚的证实了 ZnRu-PCN 中存在一个 Zn 和一个 Ru 原子, 有力地证明了 M1M2-PCN DACs 中异核双原子对的形成。同样的, ZnRu-PCN DAC 的 FT-EXAFS 拟合结果揭示了 ZnRu-PCN 中 Ru 和 Zn 中心的 RuN_3 和 ZnN_3 结构。

除上述光激发诱导合成策略外, 制备 DACs 最常用的方法为高温热解金属盐的各种载体或金属有机前驱体。例如, Fe 掺杂 ZnCo-ZIF, FeCo-酞菁-ZIF-8 和多巴胺包覆钴镍金属有机骨架分别被热解合成 FeCo 和 CoNi DAC^[83-85]。此外, 将 Fe^{3+} 掺入 Ni 掺杂的聚多巴胺中, 将 Zn^{2+} 和 Co^{2+} 的混合金属盐引入壳聚糖中, 通过热解和酸处理构建 DACs^[16-17]。这种方法合成的 DACs, 其金属配位通常是相同的。例如图 3(e) 所示, Cheng 等^[86] 在合成 ZIF-8 过

程中加入镍盐和铜盐已形成 Ni/Cu-ZIF, 在 1100 °C 下热解直接得到 Ni/Cu—N—C 催化剂。在 FT-EXAFS 图谱中, Ni/Cu—N—C 中的 Ni 和 Cu 元素分别存在 Ni—N (1.4 Å)、Cu—N (1.5 Å) 路径。EXAFS 拟合结果证明了 Ni 和 Cu 原子的配位数分别为 4.4 和 4.3, 即 NiN_4 和 CuN_4 配位构型。Ni/Cu—N—C 异核双金属的协同作用, 促进了 *COOH 中间体的吸附, 从而促进了 CO 的生成。

2 非对称配位单原子催化剂的应用研究

SACs 因其成本效益高、原子利用效率最大化和结构可调等优点, 在电催化中的应用已成为一个重要研究内容。金属活性位点的固有活性和密度是影响 SACs 催化能力的关键因素。因此, 人们设计和研究了具有不同活性位点和不同配位结构的 SACs。通过大量研究发现, 精确调控金属原子周围的微环境结构可以显著提高催化剂的电化学性能。到目前为止, 为了进一步提高 SACs 的电化学性能, 研究人员提出并实施了几种策略, 如缺陷策略, 杂原子策略, 轴向配位策略等。通过引入或减少中心金属原子的配位数, 从而改变中心原子的配位环境和电子结构, 进而调节 SACs 的电催化性能。在本章节中, 我们将重点讨论上一章节中非对称配位结构的 SACs 构型在各种电化学反应中的电催化性能规律总结。

2.1 M— N_4 —Y (Y 为轴向杂原子)

在将 CO_2 通过电化学 CO_2RR 产生 CO 过程中, 在高 CO 法拉第效率 (FE_{CO}) 下的狭窄电势范围仍然阻碍了其最终的实际可行性。通过杂原子掺杂来修饰电子结构被认为是有效的, 这一方法有效的原因主要归因于以下几点, (1) 调节电子密度: 杂原子的引入可以改变 SACs 中金属原子周围的电子密度。这种电子密度的变化可以影响金属原子与反应中间体之间的相互作用, 从而优化催化性能。(2) 新配位键的形成: 杂原子可以与中心金属原子形成新的配位键, 这些配位键可以改变金属原子的电子结构和化学性质, 进而影响催化剂的催化活性。Chen 等^[87] 通过快速热解和可控活化策略, 构建了富 O 碳质载体和具有轴向 O 配位的原子分散的 FeN_4 位点 ($\text{Fe}_1\text{N}_4\text{—O}_1$), 并通过像差校正电子显微镜和 X 射线吸收光谱证实了这一点。当 FE_{CO} 连续保持在接近 100% 时, 可以实现 310 mV (−0.56 V 至 −0.87 V vs RHE) 的宽电位范围。DFT 计算表明, 轴向氧的配位增强了 Fe 活性位点的电子局域化, 导致 Fe-3d 轨道的 d 带中心向较低能量

水平移动,从而适度的调整了 CO_2RR 中间体结合的相互作用,进而提高了 CO_2RR 的选择性以及实现宽电位范围内的高 CO 的法拉第效率. 同样的, Wang 等^[47]通过对锰金属有机骨架的热解、酸浸合成出具有轴向氧配位构型的 Ni-N_4 催化剂 ($\text{Ni-N}_4\text{-O/C}$). $\text{Ni-N}_4\text{-O/C}$ 催化剂表现出优异的电化学 CO_2RR 性能,在 -0.9 V 时,CO 的法拉第效率接近 100%,在 $-0.5\text{ V} \sim -1.1\text{ V}$ 的宽电位范围内,CO 的法拉第效率可以保持在 90% 以上. 这一优异性能的表现归因于轴向氧原子的引入导致了电子的推移效应,增强了 $\text{Ni-N}_4\text{-O}$ 位点的电荷极化,从而优化了表面状态,降低了 CO_2 分子到 $^*\text{COOH}$ 转化过程中具有较低的势垒. 当前研究结果表明,Sn 元素在 CO_2RR 中通常更倾向于甲酸的产生. 如图 4(a), Deng 等^[88]设计出具有轴向氧结构的 Sn-N_4 催化剂 (O-Sn-N_4). 在 -1.0 V vs RHE 下,当偏电流密度 (j_{HCOOH}) 为 $74.8\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, CO_2 在 Sn 单原子位点上还原为甲酸的选择性和活性与氧轴向配位的 Sn(IV)-N_4 基团 (O-Sn-N_4) 相关,达到了 89.4% 的最佳 HCOOH 法拉第效率 (图 4(b)). 在 CO_2RR 过程中, O-Sn-N_4 上的第一个 $\text{CO}_2\text{-to-}^*\text{CO}_2$ 台阶的下坡能垒为 -0.58 eV , 而 Sn-N_4 上的下坡能垒为 -0.13 eV , 表明 CO_2 在 O-Sn-N_4 上更容易发生活化 (图 4(c)). 此外, O-Sn-N_4 在形成 $^*\text{HCOOH}$ 时

表现出相对较低的能垒 ($\Delta G = 0.8\text{ eV}$), 比 Sn-N_4 ($\Delta G = 0.93\text{ eV}$) 更低, 这导致 O-Sn-N_4 对 CO_2RR 对 HCOOH 的电催化活性更高, 因而 HCOOH 具有高法拉第效率. 总的来说, 轴向配位的引入实现了催化剂在宽电势范围内的高 FE_{CO} , 同时对不同中心金属种类引入轴向配体可以加快反应中间体的生成.

同样, 轴向配位调控在 ORR 中的表现方面具有很大的前景. 迄今为止, 各种轴向配体 (N、O、S、卤素等配体) 修饰的 SACs 对 ORR 性质的调节能力已被研究. 与传统的 M-N_4 结构的催化剂相比较, 具有轴向配位的催化剂整体上都展现出更高的 ORR 活性, 其中绝大多数催化剂的 ORR 理论过电压小于 Pt 的理论差值, 表现出较好的 ORR 催化性能. 同时研究发现轴向配体的活性调节作用主要是源于配体与中心金属位点形成化学键, 重构中心金属位点的电子结构, 降低中心金属位点与 ORR 中间体轨道杂化, 促进中间体 $^*\text{OH}$ 的脱附, 从而提高 ORR 活性. 此外, 研究发现催化剂的活性随着配位 Y 的电负性降低而增大. Zhang 等^[14] 基于单核酞菁铁负载在含有供电子官能团 (FePc/CNT-R , “R” 为 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$) 的这些官能团充当与 Fe 位点配位的轴向配体, 通过 XPS 和基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构证实. 如图 4(d) 所示, 实验结果表明, FePc/CNT-NH_2 具有最多的电子供体 $-\text{NH}_2$

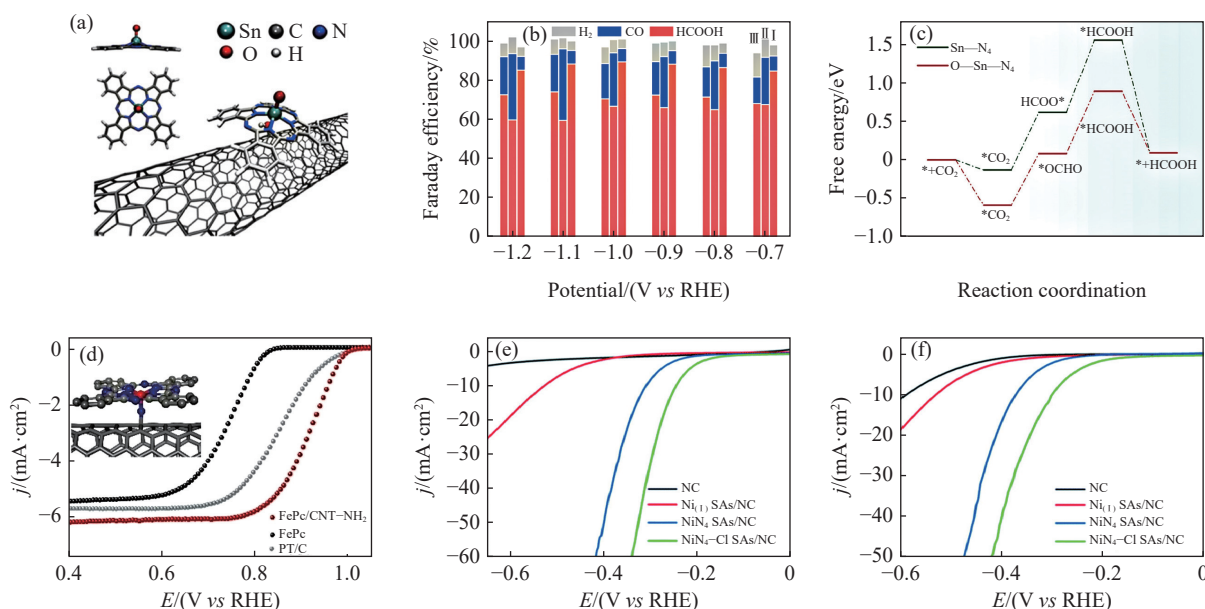


图 4 (a) SnPc/CNT-OH 的制备示意图^[88]; (b) I : SnPc/CNT-OH, II : SnPc/CNT-NH₂ 和 III : SnPc/CNT 在不同阴极电位下的法拉第效率^[88]; (c) O-Sn-N_4 和 Sn-N_4 位点上 CO_2RR 到 HCOOH 的吉布斯自由能图^[88]; (d) 0.1 M KOH 下 FePc、FePc/CNT-NH₂ 和 Pt/C 的 LSV 曲线^[14]; (e 和 f) HER 极化曲线^[92]

Fig.4 (a) Schematic illustration of the preparation of SnPc/CNT-OH^[88]; (b) Faraday efficiencies of I : SnPc/CNT-OH, II : SnPc/CNT-NH₂, and III : SnPc/CNT at different cathode potentials^[88]; (c) Gibbs free energy graphs of CO_2RR to HCOOH at O-Sn-N_4 and Sn-N_4 sites^[88]; (d) LSV curves of FePc, FePc/CNT-NH₂, and Pt/C at 0.1 M KOH^[14]; (e and f) HER polarization curve^[92]

轴向配体,表现出最高的 ORR 活性和正起始电位 ($E_{\text{onset}}=1.0 \text{ V vs RHE}$) 和半波电位 ($E_{1/2}=0.92 \text{ V}$). 这归因于轴向配位的引入增强了 Fe 位点的电子密度,从而促进了氧的吸附. 除此之外,与 N 具有不同电负性的杂原子,如 O、S、P 和 Cl,可以影响中心金属原子的电子结构并调节氧结合能^[89]. Zhu 等^[90]通过预氧化策略来建立 Fe—O 键,用于合成 Fe—N₄O₁ 单原子结构. 制备的 SAFeN₄O₁-C 催化剂表现出优异的 ORR 性能,其半波电位比商用 Pt/C 高 30 mV,在 0.8 V vs RHE 时的动态电流密度是 Pt/C 的 7.4 倍. 根据 DFT 分析结果显示,轴向的氧配位通过调节电子结构,使 Fe 的 d 带中心发生负移,从而优化了氧中间体的吸附能,降低了 ORR 的能垒. 另一方面, Zhang 等^[91]提出一种静电自主装策略,通过引入具有轴向 O 配体在 MXene 纳米片 (CoN₄-O/MX) 上形成 CoN₄O₁ 构型来设计五配位 Co 位点. CoN₄-O/MX 具有优异的双功能电催化性能(OER 和 ORR),总的过电位为 0.72 V. 更重要的是,基于 CoN₄-O/MX 的锌-空气电池(ZAB)提供了出色的峰值功率密度,具有 250 h (500 次循环)的超长循环寿命,在柔性器件中具有强大的实用价值. 这归因于 O—CoN₄ 的轴向配位可以引起电子离域来调节 Co 的三维轨道能级. 轨道重排引起的 d_{z²} 能级的升高和不饱和占位增加了 Co 中心的路易斯碱度,容易将电子注入 ORR 中间体,加速还原步骤.

电解水被普遍认为是将可再生能源转化为高纯 H₂ 和 O₂ 的最重要且最有前途的途径之一. 目前大多数 SACs 是基于碳质基底的固有缺陷或杂原子配位来锚定孤立的金属原子. 值得注意的是,轴向配位策略能够调节活性位点与反应中间体之间的结合强度,从而增强催化反应的选择性. 在电解水过程中,这有助于提高目标产物的纯度和产率. Li 等^[92]通过掺杂-吸附-热解策略来构建具有轴向 Cl 配位的 NiN₄-Cl 活性位点催化剂(NiN₄-Cl SAs/NC). 与无轴向配位的 NiN₄ SAs/NC 相比, NiN₄-Cl SAs/NC 在碱性和酸性电解质中具有更优异的 HER 性能,在 10 mA·cm⁻² 下的过电势分别具有 243 mV 和 274 mV (图 4(e) 和图 4(f)). 密度泛函理论计算表明, NiN₄-Cl SAs/NC 优异的 HER 性能源于轴向 Cl 配位诱导的电子定位增强,这有利于 H* 中间体的吸附和活化,从而加速了 HER 过程. 当前,轴向配位 SACs 在电解水方面的研究很少,未来该调控策略还有很大的研究潜力.

2.2 M—N_x—Y_x (Y 为杂原子)

具有不对称配位结构的原子构型早前被 Li 和

同事报道并用于 CO₂RR. 不对称 Ni—N₃Cl 结构在电催化 CO₂RR 方面取得了比 Ni 纳米粒子更大的突破. 此外, Ni—N₃ 也被证明具有出色的 CO₂RR 性能,在 -0.7 V 至 -0.9 V 条件下, FE_{CO} 超过 90%. 如图 5(a) 所示, Guo 等^[93]采用高效快速热解法制备了氮掺杂碳负载 Ni SACs (Ni-SAC@NCs), 其结构为缺陷型 Ni—N₃. Ni-SAC@NCs 在 -0.6 ~ -0.9 V vs RHE 时, 法拉第效率保持在 80% 以上, 在 -0.6 V vs RHE 时, CO 的法拉第效率最高达到 95% (图 5(b)). DFT 结果表明缺陷型的 Ni—N₃ 结构降低了 COOH* 的形成势垒, 进而加快了 CO₂ 反应进程. Yang 等^[94]通过控制热解过程中的温度, 成功地调制备出 NiN₂C₂ 构型的催化剂. 在 -0.7 V vs RHE 的电位下实现了 98.7% 的 CO 法拉第效率 (图 5(c)). DFT 计算证实 Ni—N₂C₂ 具有最佳的催化性能 (图 5(d)). 活性位点可以产生更多未占据的三维轨道, 从而大大降低了速率决定步骤的自由能, 并表现出较高的 CO₂RR 活性单个原子的化学状态.

近年来, 具有非对称配位的 Fe SAC 的合理设计也在如火如荼地进行. Li 等^[95]以活性炭黑为载体与 Fe³⁺ (Fe³⁺-ACB)、尿素和 PPh₃ 的混合物在氩气气氛中热解制备了结构为 Fe—N₃P 构型的 Fe—N/P—C 催化剂. Fe—N/P—C 催化剂在电化学还原 CO₂ 为 CO 方面表现出色, 法拉第效率高达 98%, 在 -0.34 V 的低过电位下, 质量归一化转换频率高达 508.8 h⁻¹. 基于非原位 X 射线吸收光谱测量和 DFT 计算结果发现, Fe SACs 催化剂中 P 的调谐降低了 Fe 中心的氧化态, 降低了 *CO 中间体形成的自由能垒, 从而保持了 Fe SACs 催化剂的电催化活性和稳定性. Shen 等^[96]以掺氮有序介孔碳 (NOMC) 为载体制备了 Fe—N₂/NOMC SACs. 在该体系中, Fe—N₂ 与中间产物 *O₂ 和 *OH 的结合能较低 (图 5(e)). 此外, 高度有序的介孔结构加速了 O₂ 和电解质的传质. 因此, 在碱性介质中, Fe—N₂/NOMC 催化剂的四电子还原活性和对 O₂ 的选择性均高于商业 Pt/C 催化剂. Zhou 和他的同事^[97]对 Fe—N₂ 活性位点提出了另一种新的观点. 发现在原子水平上, 氢氧根可以以不饱和配位结构与铁原子偶联 (图 5(f)). 形成的 OH—Fe—N₂ 活性位点能促进 O₂ 的吸附, 在低驱动电位下加速中间 *OOH 的形成, 提高其 ORR 性能. 此外, Liu 和他的同事^[98]结合自组装和高温金属蚀刻工艺, 将 Fe—N₃ 位均匀分散在多尺寸多孔碳框架上, 记为 Fe—N₃/PCF. DFT 计算结果表明, 与分散在常规载体上的 Fe—N₄ 位相比, 边缘支撑的 Fe—N₃ 位的本能谱活性显著增强, 这极大地促

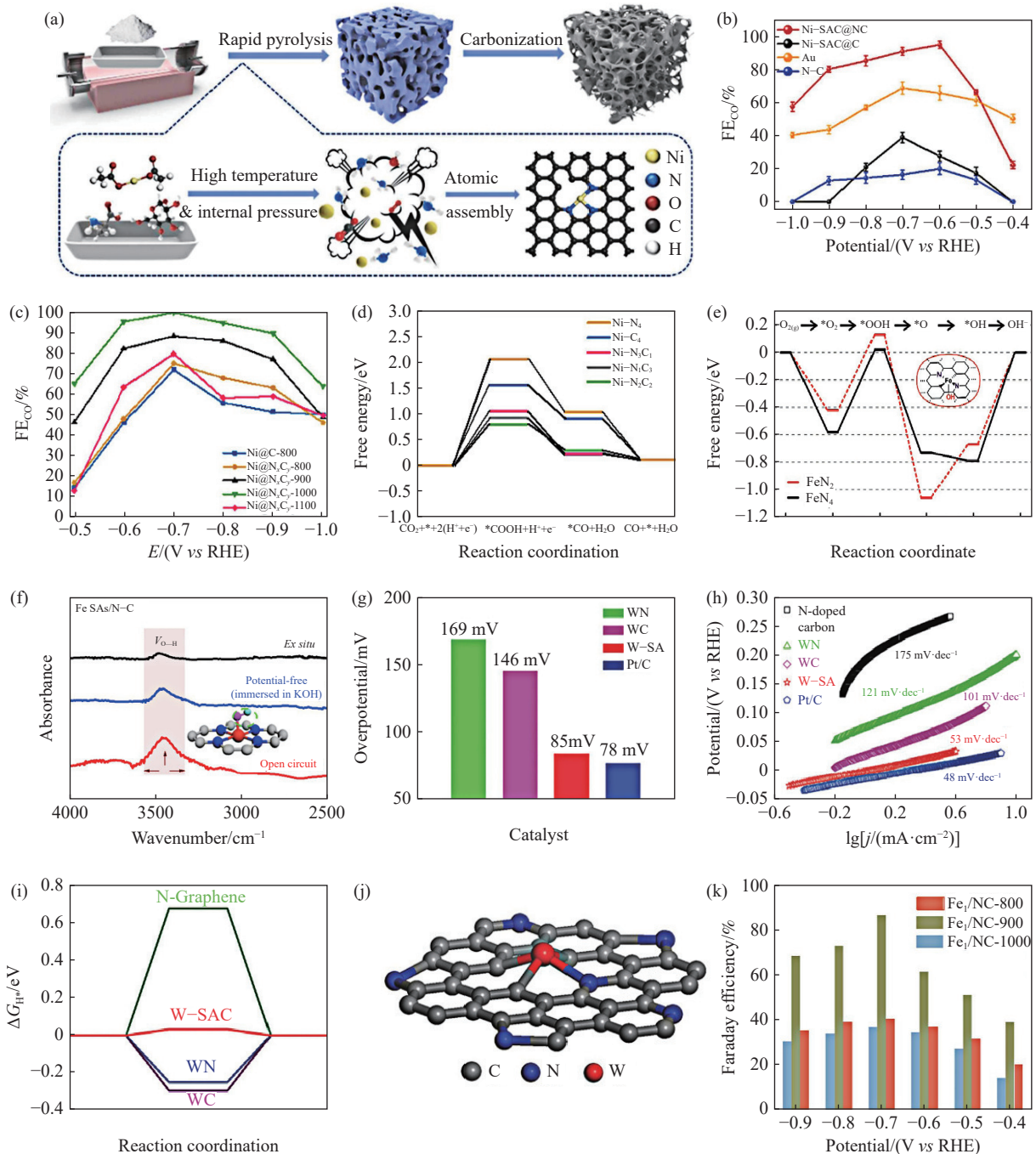


图 5 (a) Ni SAC@NC 的制备示意图^[93]; (b) Ni SAC@NC 在不同阴极电位下的法拉第效率^[93]; (c) 不同温度下 Ni@N_xC_y 在不同阴极电位下的法拉第效率^[94]; (d) Ni@N_xC_y 位点上 CO₂RR 到 CO 的吉布斯自由能图^[94]; (e) FeN₂ 和 FeN₄ 的 ORR 吉布斯自由能图^[96]; (f) Fe SAC/N-C 的红外光谱图^[97]; (g) W-SA 和对比催化剂在 10 mA·cm⁻² 下的过电势^[100]; (h) W-SA 和对比催化剂的 Tafel^[100]; (i) W-SAC 和对比催化剂对氢吸附的吉布斯自由能 (ΔG_{H^*})^[100]; (j) W-SAC 原子结构模型^[100]; (k) Fe₁/NC-1000, Fe₁/NC-900 和 Fe₁/NC-800 的 FE^[101]

Fig.5 (a) Schematic illustration of Ni SAC@NC preparation^[93]; (b) Faraday efficiency of Ni SAC@NC at different cathode potentials^[93]; (c) Faraday efficiency of Ni@N_xC_y at different cathode potentials at different temperatures^[94]; (d) Gibbs free energy diagram of CO₂RR to CO at Ni@N_xC_y^[94]; (e) ORR Gibbs free energy graphs for FeN₂ and FeN₄^[96]; (f) infrared spectra of Fe SAC/N-C^[97]; (g) W-SA and the overpotential of the catalyst compared at 10 mA·cm⁻²^[100]; (h) W-SA and Tafel of the contrast catalyst^[100]; (i) Gibbs free energy (ΔG_{H^*}) of the catalyst for hydrogen adsorption compared with W-SAC^[100]; (j) W-SAC model of atomic structure^[100]; (k) Fe₁/NC-1000, Fe₁/NC-900, and Fe₁/NC-800 FE^[101]

进了 ORR 过程。

除了 Fe、Ni 外, Cu 基 SACs 在电催化领域也占有非常重要的地位. 这归因于 Cu 具有独特的电子结构(3d 轨道中没有价电子), 使得 Cu 具有不同

于其他元素的物理和化学性质. Han 等^[99] 探索了不对称 Cu—N₂C₂ 活性位点在 ORR 中的性能, 并观察了反应过程中催化剂的动态变化. 事实上, Cu—N₂C₂ 的几何畸变是由新配位的含 O 物质刺激引起

的. 这种活性位点和载体可以强化新的 Cu—O 键, 削弱原有的 Cu—N/Cu—C 键, 调节吸附剂的电子转移状态. 结果, 大部分电子被转移到 O₂ 分子上, 使 ORR 活性提高了 6.59 倍, 除了 M—N₂ 和 M—N₃ 结构外, 不对称的 M—N₁ 结构也被研究出具有高效的电催化性能. Chen 等^[100] 通过热解将 WCl₅ 封装在 UiO-66-NH₂ 中, 得到了碱性 HER 性能优异的 W₁—N₁C₃ 活性位点. 对于 HER 而言, 如果催化剂表面吸附氢的吉布斯自由能(DGH*)较低, 则其 HER 活性较高. DFT 结果表明(图 5(i)), W₁—N₁C₃ 的 DGH* 值(0.033 eV) 小于 W—N₂C₂-a、W—N₂C₂-b、W—N₃C₁ 等结构. 如图 5(g) 和 5(h) 所示, 在电流密度为 10 mA·cm⁻² 时, 过电位为 85 mV, 塔菲尔斜率低至 53 mV·dec⁻¹.

NO₃RR 作为一种新兴的电化学合成氨的新技术, 由于其能将水环境污染物质——硝酸盐转化为有价值 and 可回收的 NH₃, 且反应条件温和, 在近两年受到了广泛的关注. 其中, Cu 和 Fe 因其低廉的价格、优异的给电子能力和较高的活性而被认为是较好的 NO₃RR 非贵金属催化剂. 选择 Cu 和 Fe 是因为它们的电催化活性优于其他过渡金属. Liu^[101] 应用常规的热解策略设计合成出 Fe—N₃ 构型的 SACs 催化剂(Fe-NC-900). 如图 5(k) 所示, 与 FeN₄ 相比, Fe-NC-900 催化剂在 -0.7 V vs RHE 中表现出 86.7% 的法拉第效率, 在 -0.9 V vs RHE 中 NH₃ 产率约为 18.8 mg·h⁻¹·mg⁻¹, 在 20 h 的稳定性测试后依然保持了优异的法拉第效率和 NH₃ 产率. 电化学衰减全反射表面增强红外吸收光谱(EC-ATR-SEIRAS) 和 DFT 模拟表明, Fe₁/NC-900 在 NO₃RR 中表现出较高的活性, 这是由于 Fe—N₃ 活性位点的孤对电子较多, 且四面体顶端的 Fe 位点更有利于硝酸盐吸附, 增强电荷转移, 降低 RDS 的能垒. Cheng 等^[102] 设计了打破对称性的 Cu 单原子催化剂. 在运行超过 2000 h 后仍保持有催化活性, 在 366 mA·cm⁻² 的工业水平电流密度下, 氨的平均产率为 27.84 mg·h⁻¹·cm⁻², 在催化活性和长期稳定性之间取得了良好的平衡. 通过将一个 Cu 原子嵌入石墨烯纳米片中实现配位对称性破坏, 其中两个 N 和两个 O 原子呈顺式构型, 有效地降低了配位对称性, 使活性位点更具极性, 在电催化剂表面附近积累更多的 NO³⁻. 此外, 与其他催化剂产生的 σ 配合物相比, 顺式配位分裂了 Cu 3d 轨道, 产生了与关键中间体 *ONH 的 π 配合物匹配的轨道对称性并降低了能垒.

2.3 M—M

当前非对称结构的双金属位结构有 M1—N_x 和

M2—N_x, M1M2—N_x 及 M1—M2, 在电催化领域得到了广泛的研究. Zhang 等^[103] 在金属有机骨架的帮助下, 成功合成了一种配位良好的 Ni/Cu DACs. 在全 pH 条件下(图 6(a) ~ 6(c)), Ni/Cu DACs 均表现出宽电势范围内的高 FE_{CO}. 尤其在酸性条件下, 在流动池中经过 25 h 的耐久性测试后, 仍有较好的 CO₂RR 性能. 与 Ni—NC 样品的 ATR-SEIRAS 结果相比较(图 6(d) 和 6(e)), 在反应过程中, CO₂ 吸附在 Cu/Ni—NC 上, 第一个电子转移形成 *CO²⁻ 中间体, 然后形成的 *CO²⁻ 质子化形成 *COOH, 其中 H⁺ 来自 H₂O (中性和碱性) 或大量的电解质(酸性). *COOH 随后脱水后在表面生成 *CO 中间体, 最后 *CO 解吸形成目标产物. 这证明了相邻 Ni 和 Cu 活性位点的协同作用, 从而获得显著的催化性能. Yun 和他的同事^[104] 合成出的相同金属配位结构的 Cu—Fe—N₆—C 催化剂, 在 CO₂RR 中同样表现出优异的 FE_{CO} (在 -0.7 V 时 98%). 除上述金属配位结构相同的催化剂, Jiao 等^[105] 采用牺牲模板法和双溶剂浸渍法制备了 TeN₂—CuN₃ DACs. DACs 表现出高 FE_{CO} (>90%) 的宽电位范围和良好的稳定性. Operando 衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS) 发现, 在不对称的 TeN₂—CuN₃ 中, Te 中心激活 CO₂, Cu 中心帮助解离 H₂O, 从而通过协同机制促进 CO₂RR 过程. 研究发现, 金属原子的配位数越低, 催化性能越好. Liu 等^[106] 通过溶解碳化法构建出 CuSn/NPC DACs, 其结构为 CuN₂SnN₂. 与 CuN₃ 和 SnN₃ 相比, CuSn/NPC DACs 催化剂优异的 CO 法拉第效率, 且在 24 h 内稳定性保持良好. 同样的, Han 等^[107] 采用相同的方法设计合成出 RuNi DACs(图 6(f)). EXAFS 拟合结果表明 DACs 结构为 RuN₃NiN₃. 与 RuN₃ 和 NiN₃ 相比, 该催化剂在碱性电解质中表现出优异的氢氧化反应(HOR) 活性, 在过电位为 50 mV 时, 其质量比动力学电流密度为 (132.6±3.3) mA·mg⁻¹ (相对于 RuNi 质量), 交换电流密度为 (2.69±0.06) mA·cm⁻². Guo 等^[108] 利用级联热解法合成了负载缺陷富氮多孔碳的异核 Ni—Ag 双原子催化剂 Ni—Ag/PC—N. XANES 和 WT 结果证实了 N₃—Ni—Ag—N₃ 结构的存在. 与 Ag/PC—N、Ni/PC—N 和无金属 PCN 相比, Ni—Ag/PC—N 具有更好的 CO 选择性和更高的 CO₂RR 电流密度. 这是由于配位的 Ni 原子降低了 Ni—Ag/PC—N 表面形成 *COOH 中间体的能垒, 而相邻的 Ag 原子则减轻了 Ni 原子位点上 *CO 的强亲和力引起的催化剂中毒, 进而提高了 CO₂RR 性能.

ORR 是燃料电池和金属空气电池等新型能量

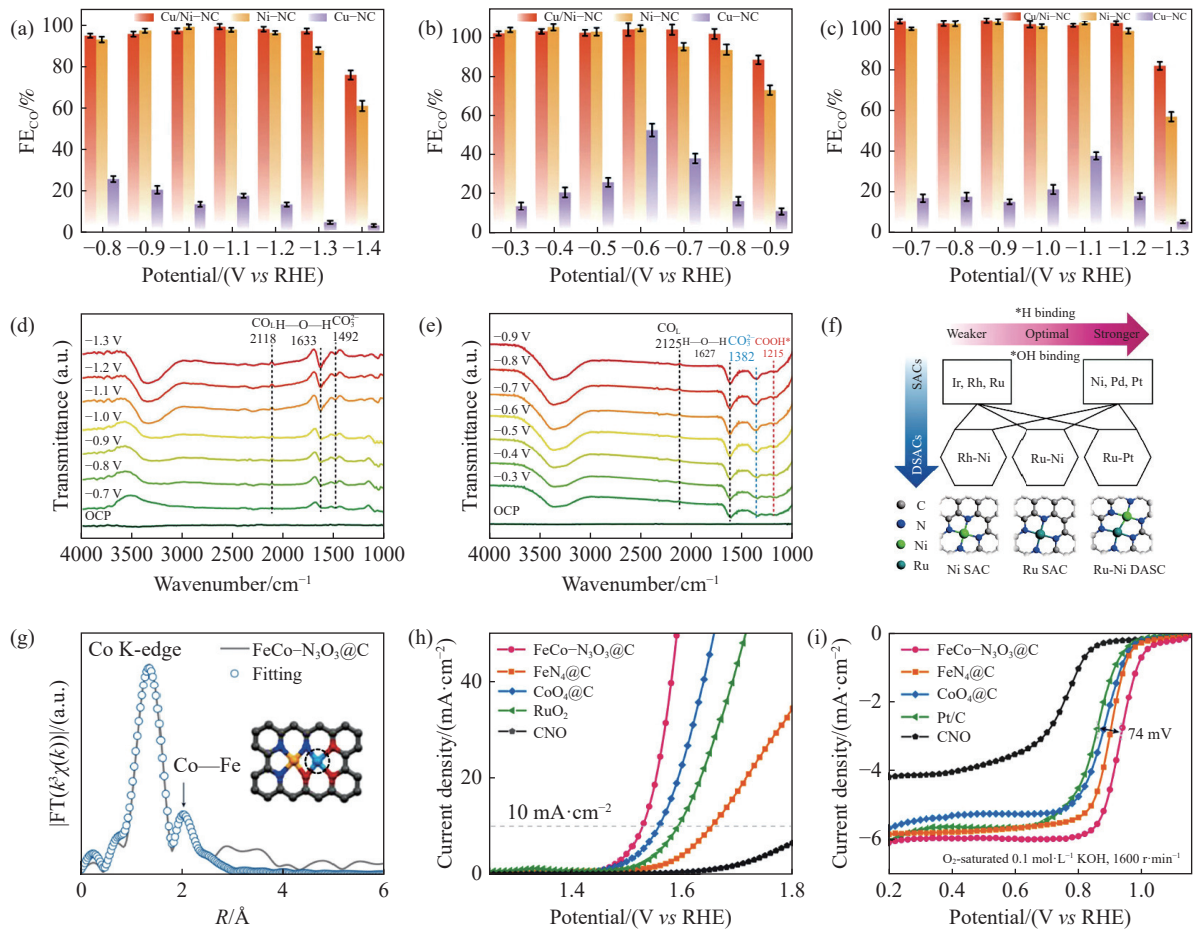


图 6 (a) 酸性电解液^[103]; (b) 碱性电解液和 (c) 中性电解液中 Cu/Ni-NC、Ni-NC 和 Cu-NC 上 CO 的 FEs^[103]; (d) 酸性介质和 (e) 中性介质中 Cu/Ni-NC 的原位 ATR-SEIRAS 测量^[103]; (f) 双原子组合筛选^[107]; (g) FeCo-N₃O₃@C 中 Co 的 K-edge XANES 光谱及其理论光谱, 插图用于模拟 XANES 光谱的结构 (灰色、蓝色、红色、黄色和青色球分别代表碳、氮、氧、铁和钴原子)^[110]; (h) 0.1 mol·L⁻¹ KOH 下 OER 中 FeCo-N₃O₃@C、FeN₄@C、CoO₄@C、RuO₂ 和 CNO 的 LSV 曲线^[110]; (i) 在 1600 r·min⁻¹ 的 0.1 mol·L⁻¹ KOH O₂ 饱和溶液中, ORR 中 FeCo-N₃O₃@C、FeN₄@C、CoO₄@C、Pt/C 和 CNO 的 LSV 曲线^[110]

Fig.6 (a) Acid electrolyte^[103]; (b) FEs of CO on Cu/ Ni-NC, Ni-NC, and Cu-NC in alkaline electrolyte and (c) neutral electrolyte^[103]; *in-situ* ATR-SEIRAS measurements of Cu/Ni-NC in (d) acidic media and (e) neutral media^[103]; (f) diatomic combination screening^[107]; (g) K-side XANES spectra and theoretical spectra of Co in FeCo-N₃O₃@C, with inset simulating the structure of the XANES spectrum (grey, blue, red, yellow, and cyan spheres representing carbon, nitrogen, oxygen, iron, and cobalt atoms, respectively)^[110]; (h) LSV curves of FeCo-N₃O₃@C, FeN₄@C, CoO₄@C, RuO₂, and CNO in OER at 0.1 mol·L⁻¹ KOH^[110]; (i) LSV curves of FeCo-N₃O₃@C, FeN₄@C, CoO₄@C, Pt/C, and CNO in ORR in the 0.1 mol·L⁻¹ KOH O₂ saturated solution at 1600 r·min⁻¹^[110]

存储和转换系统中必不可少的反应之一。然而, ORR 的电子传递多步且速度慢, 传质效率低, 导致其动力学速度慢, 这极大地阻碍了其在实际器件中的应用。因此, 提高 ORR 催化剂的效率和耐久性, 能够直接提升这些能量转换装置的性能和稳定性, 从而推动其在能源领域的广泛应用。Yang 等^[109]以双氰胺为 C 源和 N 源, 酞菁铁和硝酸锰为金属前驱体, 通过预聚合和热解制备了 Fe-N₄ 和 Mn-N₄ 活性位点相邻的 Fe、Mn/N-C SACs。与 Fe/NC 对比, Mn-N 基团的引入合理调节了体系的自旋态密度, 有效激活了 Fe³⁺ 位点, 使催化剂在酸性 ($E_{1/2}$ 为 0.804 V) 和碱性 ($E_{1/2}$ 为 0.928 V) 条件下均表现出优异的 ORR 活性和稳定性。另一方面, Tang 等^[110]

以简单的“一锅法”制备了桥连 N 和 O 原子的 Fe-Co DACs (FeCo-N₃O₃@C), 如图 6(g) 所示。该催化剂是 ORR ($E_{1/2}$ = 0.936 V) 和 OER (E = 1.528 V, 10 mA·cm⁻²) 中稳定高效的双功能催化剂 (图 6(h) 和 6(i))。在组成的可充电水性锌-空气电池中能够稳定 200 h。同样具有双功能电催化作用的 IrCo-N₅ 活性位点由 Xiao 等^[111] 提出。FT-EXAFS 光谱显示样品中存在 Ir-N, Co-N 和 Ir-Co 键, 进一步证实了不对称的活性结。用 10 mA·cm⁻² 的 OER 和 ORR 的 $E_{1/2}$ 之间的电位差来评估双功能催化活性 (DE)。研究发现, IrCo-N-C 具有最好的 DE, 低至 0.649 V, 甚至优于目前最先进的 Pt/C+Ir/C 对 (0.706 V)。理论计算表明, 优异的 ORR 和 OER 活性是由于 Ir 原子

的加入. 它改变了 Co 原子本身的 d 轨道能级, 增强了 Co 位的自旋极化态, 改善了氧的吸附态.

总的来说, 相较于 SACs, 双原子催化剂通过引入两个相互作用的原子作为活性位点, 具有更多的活性位点, 在复杂的催化反应中, 双金属的协同作用打破了单核位点的吸附关联限制, 提高了反应中间体的吸附脱附, 降低了反应能垒, 从而优化了反应路径和提高了催化效率.

3 总结与展望

本文总结了当前非对称配位结构 SACs 的最新研究进展, 包括它们的通用合成方法及在能源催化中的应用, 为 SACs 结构调控提供参考. 此外, 本文还探讨了不同结构在催化反应中的优势及机制, 证明了调控 SACs 配位环境策略的能够显著提高催化活性和选择性, 且在未来研究发展中具有很大的潜力. 虽然 SACs 的配位微环境调控策略已逐步受到研究人员的重视, 同时也在多种催化领域已经有广泛的应用研究. 然而, 对于各种催化反应中的产物选择性、反应路径优化等还有很大进步空间. 因此, 针对非对称配位结构 SACs 的未来发展还需要关注以下问题:

(1) 制备技术与工艺创新: 目前, 非对称配位 SACs 的制备仍面临一定的挑战, 如制备成本高、产量有限等. 未来需要开发更高效、更经济的制备方法和工艺, 以实现催化剂的规模化生产. 另一方面, 探索新的制备技术和工艺, 如静电吸附法、共沉淀法等的改进和优化, 以及新型脉冲放电策略、热置换策略等的应用, 以制备出性能更优、稳定性更好的非对称配位 SACs. 重要的是, 采用原位电镜、原位 XRD 等原位表征技术, 检测非对称配位结构的 SACs 合成动态演变过程, 为非对称配位结构的 SACs 的普适性方法做铺垫.

(2) 性能优化与提升: 到目前为止, 当前 SACs 的稳定性仍有较大的问题, 对于实际的工业化应用存在阻碍. 通过选择合适的配体对于稳定 SACs 的配位环境至关重要, 不同的配体对金属原子的配位能力和稳定性不同.

(3) 动态反应过程中催化机理探索: 当前, 已有大量的理论计算证明了不同构型的 SACs 的反应过程, 实际过程中 SACs 的反应步骤是复杂的, 未来应通过先进的原位表征手段如原位电镜、原位 XRD、原位拉曼光谱等手段与理论计算相结合, 阐明催化剂的反应路径.

(4) 更多领域的应用. 迄今为止, 非对称配位结

构 SACs 主要集中在 ORR, CO₂RR 催化中, 在电解水、NO₃RR 及有机分子转化中的研究相对很少. 未来非对称配位结构 SACs 扩展到这些领域, 将会极大的发挥其潜力.

参 考 文 献

- [1] Zhang Y, Jiang H, Zhang C X, et al. High-efficiency oxygen reduction by late transition metal oxides to produce H₂O₂. *J Mater Chem A*, 2024, 12(10): 6123
- [2] Zhang W D, Dong H L, Zhou L, et al. Fe single-atom catalysts with pre-organized coordination structure for efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Appl Catal B Environ*, 2022, 317: 121750
- [3] Hu J, Guo T Q, Zhong X Y, et al. *In situ* reconstruction of high-entropy heterostructure catalysts for stable oxygen evolution electrocatalysis under industrial conditions. *Adv Mater*, 2024, 36(14): 2310918
- [4] Lu R H, Quan C X, Zhang C Y, et al. Establishing a theoretical insight for penta-coordinated iron-nitrogen-carbon catalysts toward oxygen reaction. *Nano Res*, 2022, 15(7): 6067
- [5] Xia W, Li X H, Bai T, et al. Study on process coupling between dry reforming of methane and methanation of carbon dioxide. *Chin J Eng*, 2024, 46(11): 2110
(夏伟, 黎小辉, 白婷, 等. 甲烷干重整与二氧化碳甲烷化的工艺耦合研究. 工程科学学报, 2024, 46(11): 2110)
- [6] Xi S, Cheng X M, Gao X W, et al. Preparation and electrochemical properties of manganese dioxide flexible electrodes for zinc-ion batteries. *Chin J Eng*, 2024, 46(11): 2036
(习爽, 程溪明, 高兴伟, 等. 面向锌离子电池的二氧化锰柔性电极制备及电化学性能. 工程科学学报, 2024, 46(11): 2036)
- [7] Qiao B T, Wang A Q, Yang X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO_x. *Nat Chem*, 2011, 3(8): 634
- [8] Hu J, Yao Y C, Zhang C X. *Introduction to New Energy Materials and Devices*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2022
(胡觉, 姚耀春, 张呈旭. 新能源材料与器件概论. 北京: 冶金工业出版社, 2022)
- [9] He W Y, Wu J H, Liu J L, et al. Single-atom nanozymes for catalytic therapy: Recent advances and challenges. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(16): 2312116
- [10] Zhou R, Gu S N, Guo M, et al. Progresses and prospects of asymmetrically coordinated single atom catalysts for lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(4): e12703
- [11] Hu J. *Electrocatalysts for Efficient Water Splitting*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2022
(胡觉. 电解水制氢催化剂. 北京: 冶金工业出版社, 2022)
- [12] Wang Z D, Yuan X Y, Guo H, et al. Rational design principles of single-atom catalysts for hydrogen production and hydrogenation. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(21): 8019
- [13] Si Q Y, Fan X, Zhang W H, et al. Simultaneous reduction of NO_x

- and decomposition of N_2O over Fe and Cu zeolite catalysts. *China Environ Sci*, 2024, 44(9): 4826
(司庆宇, 樊星, 张玮航, 等. Fe 和 Cu 分子筛催化剂同时催化 NO_x 还原和 N_2O 分解. *中国环境科学*, 2024, 44(9): 4826)
- [14] Zhang W L, Meeus E J, Wang L, et al. Boosting electrochemical oxygen reduction performance of iron phthalocyanine through axial coordination sphere interaction. *Chem Sus Chem*, 2022, 15(3): e202102379
- [15] Yang H B, Hung S F, Liu S, et al. Atomically dispersed Ni(i) as the active site for electrochemical CO_2 reduction. *Nat Energy*, 2018, 3(2): 140
- [16] Lu Z Y, Wang B, Hu Y F, et al. An isolated zinc-cobalt atomic pair for highly active and durable oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(9): 2622
- [17] Zhu X F, Zhang D T, Chen C J, et al. Harnessing the interplay of Fe-Ni atom pairs embedded in nitrogen-doped carbon for bifunctional oxygen electrocatalysis. *Nano Energy*, 2020, 71: 104597
- [18] Wang Y L, Yin H B, Dong F, et al. N-coordinated Cu-Ni dual-single-atom catalyst for highly selective electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia. *Small*, 2023, 19(20): 2207695
- [19] Wang X, Yi Z Y, Wang Y Q, et al. Molecular evidence for the axial coordination effect of atomic iodine on Fe-N4 sites in oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(1): e202413673
- [20] Sun J, Yang H X, Gao W Q, et al. Diatomic Pd-Cu metal-phosphorus sites for complete $N\equiv N$ bond formation in photoelectrochemical nitrate reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(45): e202211373
- [21] Jasinski R. A new fuel cell cathode catalyst. *Nature*, 1964, 201(4925): 1212
- [22] Sun Z Y, Li C, Wei Z H, et al. Sulfur-bridged asymmetric CuNi bimetallic atom sites for CO_2 reduction with high efficiency. *Adv Mater*, 2024, 36(33): 2404665
- [23] Zhang J T, Wang K, Liu (L /Y), et al. MOF-derived Fe-N-C electrocatalyst for efficient oxygen reduction reactions. *J Funct Mater*, 2024, 55(8): 8103
(张景涛, 王奎, 刘乐, 等. MOF 衍生的 Fe-N-C 电催化剂, 用于高效氧还原反应. *功能材料*, 2024, 55(8): 8103)
- [24] Magnier L, Cossard G, Martin V, et al. Fe-Ni-based alloys as highly active and low-cost oxygen evolution reaction catalyst in alkaline media. *Nat Mater*, 2024, 23(2): 252
- [25] Yang B C, Huang J, Tong J, et al. Microwave synthesis of Fe-Cu diatomic active center MOF: Synergistic cyclic catalysis of persulfate for degrading norfloxacin. *Environ Sci: Nano*, 2023, 10(10): 2778
- [26] Chen Y J, Xing X F, Wang Y, et al. Advances in Fe-based catalysts for the hydrogenation of CO_2 to C_{2+} alcohols. *J Fuel Chem Technol*, 2024, 52(11): 1580
(陈永杰, 邢小芳, 王阳, 等. Fe 基 CO_2 加氢制 C_{2+} 醇催化剂研究进展. *燃料化学学报*, 2024, 52(11): 1580)
- [27] Su X, Yang X F, Huang Y Q, et al. Single-atom catalysis toward efficient CO_2 conversion to CO and formate products. *Acc Chem Res*, 2019, 52(3): 656
- [28] Sun Z Y, Ma T, Tao H C, et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO_2 reduction using two-dimensional materials. *Chem*, 2017, 3(4): 560
- [29] Ju W, Bagger A, Wang X L, et al. Unraveling mechanistic reaction pathways of the electrochemical CO_2 reduction on Fe-N-C single-site catalysts. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(7): 1663
- [30] Li Z, Jiang J X, Liu X M, et al. Coupling atomically dispersed Fe-N₅ sites with defective N-doped carbon boosts CO_2 electroreduction. *Small*, 2022, 18(38): 2203495
- [31] Guan W Q, Shao H D, Zhang C X, et al. Strategies for the regulation of specific active sites in metal-nitrogen-carbon. *Nano Energy*, 2024, 120: 109149
- [32] Wang Y Z, Yang T M, Fan X, et al. Anchoring Fe species on the highly curved surface of S and N Co-doped carbonaceous nanosprings for oxygen electrocatalysis and a flexible zinc-air battery. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(7): e202313034
- [33] Kang Y K, Li Y F, Liu Z P. Unveiling curvature effect on Fe atom embedded N-doped carbon nanotubes for electrocatalytic oxygen reduction reactions using hybrid quantum-mechanics/machine-learning potential. *J Phys Chem C*, 2024, 128(8): 3127
- [34] Zhou W L, Su H, Cheng W R, et al. Regulating the scaling relationship for high catalytic kinetics and selectivity of the oxygen reduction reaction. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 6414
- [35] Tang S H, Xu L, Dong K J, et al. Curvature effect on graphene-based Co/Ni single-atom catalysts. *Appl Surf Sci*, 2023, 615: 156357
- [36] Xu W Q, Song W Y, Kang Y K, et al. Axial ligand-engineered single-atom catalysts with boosted enzyme-like activity for sensitive immunoassay. *Anal Chem*, 2021, 93(37): 12758
- [37] Zhang H C, Cui P X, Xie D H, et al. Axial N ligand-modulated ultrahigh activity and selectivity hyperoxide activation over single-atoms nanozymes. *Adv Sci*, 2023, 10(3): 2205681
- [38] Yan L N, Wang C, Wang Y S, et al. Optimizing the binding of the *OOH intermediate via axially coordinated Co-N₅ motif for efficient electrocatalytic H_2O_2 production. *Appl Catal B Environ*, 2023, 338: 123078
- [39] Liu Y, Zhang S S, Jiao C, et al. Axial phosphate coordination in Co single atoms boosts electrochemical oxygen evolution. *Adv Sci*, 2023, 10(5): 2206107
- [40] Hu L Y, Dai C L, Chen L W, et al. Metal-triazolate-framework-derived FeN_4Cl_1 single-atom catalysts with hierarchical porosity for the oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(52): 27324
- [41] Huang M, Deng B W, Zhao X L, et al. Template-sacrificing synthesis of well-defined asymmetrically coordinated single-atom catalysts for highly efficient CO_2 electrocatalytic reduction. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2110
- [42] Li L B, Huang S H, Cao R, et al. Optimizing microenvironment

- of asymmetric N, S-coordinated single-atom Fe *via* axial fifth coordination toward efficient oxygen electroreduction. *Small*, 2022, 18(2): 2105387
- [43] Wang J, Zheng M Y, Zhao X, et al. Structure-performance descriptors and the role of the axial oxygen atom on M-N₄-C single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *ACS Catal*, 2022, 12(9): 5441
- [44] Zhao K M, Liu S Q, Li Y Y, et al. Insight into the mechanism of axial ligands regulating the catalytic activity of Fe-N₄ sites for oxygen reduction reaction. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(11): 2103588
- [45] Li X F, Han S G, Wu W M, et al. Convergent paired electrosynthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide enabled by designing the superstructure of axial oxygen coordinated nickel single-atom catalysts. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(2): 502
- [46] Wang Z D, Han Y, Li B, et al. Regulation of electrocatalytic behavior by axial oxygen enhances the catalytic activity of CoN₄ sites for CO₂ reduction. *Small*, 2023, 19(34): 2301797
- [47] Wang X Y, Wang Y, Sang X H, et al. Dynamic activation of adsorbed intermediates *via* axial traction for the promoted electrochemical CO₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(8): 4192
- [48] Hu C H, Zhang Y, Hu A Q, et al. Near- and long-range electronic modulation of single metal sites to boost CO₂ electrocatalytic reduction. *Adv Mater*, 2023, 35(19): 2209298
- [49] Zhang T Y, Jin J, Chen J M, et al. Pinpointing the axial ligand effect on platinum single-atom-catalyst towards efficient alkaline hydrogen evolution reaction. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 6875
- [50] Ma Y R, Zhang M L, Wu J, et al. The key effect of carboxyl group and CuN₂O₂ coordinate structure for Cu, N Co-doped carbon dots with peroxidase-like property. *Small*, 2023, 19(31): 2300883
- [51] Shi H N, Liang Y, Hou J G, et al. Boosting solar-driven CO₂ conversion to ethanol *via* single-atom catalyst with defected low-coordination Cu-N₂ motif. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(31): e202404884
- [52] Gong Y N, Jiao L, Qian Y Y, et al. Regulating the coordination environment of MOF-templated single-atom nickel electrocatalysts for boosting CO₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(7): 2705
- [53] Fan Z Z, Luo R C, Zhang Y X, et al. Oxygen-bridged indium-nickel atomic pair as dual-metal active sites enabling synergistic electrocatalytic CO₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(7): e202216326
- [54] Zhang N Q, Zhang X X, Kang Y K, et al. A supported Pd₂ dual-atom site catalyst for efficient electrochemical CO₂ reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(24): 13388
- [55] Gong Q F, Wang Y J, Ren X Z, et al. Ultra-low-loaded Ni-Fe dimer anchored to nitrogen/oxygen sites for boosting electroreduction of carbon dioxide. *ChemSusChem*, 2021, 14(20): 4499
- [56] Li Y F, Chen C, Cao R, et al. Dual-atom Ag₂/graphene catalyst for efficient electroreduction of CO₂ to CO. *Appl Catal B Environ*, 2020, 268: 118747
- [57] Gong S H, Wang W B, Lu R Q, et al. Mediating heterogenized nickel phthalocyanine into isolated Ni-N₃ moiety for improving activity and stability of electrocatalytic CO₂ reduction. *Appl Catal B Environ*, 2022, 318: 121813
- [58] Yan C C, Li H B, Ye Y F, et al. Coordinatively unsaturated nickel-nitrogen sites towards selective and high-rate CO₂ electroreduction. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(5): 1204
- [59] Wang X Q, Chen Z, Zhao X Y, et al. Regulation of coordination number over single Co sites: Triggering the efficient electroreduction of CO₂. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(7): 1944
- [60] A. I. B. Delphine Cabaret, Ame' lie Juhin, Mounir Arfaoui and Emilie Gaudry, First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(21): 5619-5633
- [61] Zhou Y Z, Zhou Q, Liu H J, et al. Asymmetric dinitrogen-coordinated nickel single-atomic sites for efficient CO₂ electroreduction. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3776
- [62] Zhang W, Liu D, Liu T, et al. Coordinatively unsaturated nickel single atom electrocatalyst for efficient CO₂ conversion. *Nano Res*, 2023, 16(8): 10873
- [63] Jin Z Y, Jiao D X, Dong Y L, et al. Boosting electrocatalytic carbon dioxide reduction *via* self-relaxation of asymmetric coordination in Fe-based single atom catalyst. *Angew Chem*, 2024, 136(6): e202318246
- [64] Yang X, Cheng J, Lv H K, et al. Sulfur-doped unsaturated Ni-N₃ coordination for efficient electroreduction of CO₂. *Chem Eng J*, 2022, 450: 137950
- [65] Xu J W, Zhang S B, Liu H J, et al. Breaking local charge symmetry of iron single atoms for efficient electrocatalytic nitrate reduction to ammonia. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(39): e202308044
- [66] Wan J W, Zhao Z H, Shang H S, et al. *In situ* phosphatizing of triphenylphosphine encapsulated within metal-organic frameworks to design atomic Co₁-P₁N₃ interfacial structure for promoting catalytic performance. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(18): 8431
- [67] Shao X D, Gan R H, Rao Y, et al. Main Group SnN₄O single sites with optimized charge distribution for boosting the oxygen reduction reaction. *ACS Nano*, 2024, 18(22): 14742
- [68] Li Y Z, Sun H, Ren L T, et al. Asymmetric coordination regulating D-orbital spin-electron filling in single-atom iron catalyst for efficient oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(28): e202405334
- [69] Zhang F W, Zhang H, Jia Z H, et al. Nickel single atom density-dependent CO₂ efficient electroreduction. *Small*, 2024, 20(16): 2308080
- [70] Yu K, Sun K A, Cheong W C, et al. Oxalate-assisted synthesis of

- hollow carbon nanocage with Fe single atoms for electrochemical CO₂ reduction. *Small*, 2023, 19(39): 2302611
- [71] Bie Q Q, Yin H B, Wang Y L, et al. Electrocatalytic reduction of CO₂ with enhanced C₂ liquid products activity by the synergistic effect of Cu single atoms and oxygen vacancies. *Chin J Catal*, 2024, 57: 96
- [72] Zhang Y X, Zhang S B, Huang H L, et al. General synthesis of a diatomic catalyst library via a macrocyclic precursor-mediated approach. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(8): 4819
- [73] Wu H L, Huang L Q, Timoshenko J, et al. Selective and energy-efficient electrosynthesis of ethylene from CO₂ by tuning the valence of Cu catalysts through aryl diazonium functionalization. *Nat Energy*, 2024, 9(4): 422
- [74] Wang B Q, Wang M, Fan Z T, et al. Nanocurvature-induced field effects enable control over the activity of single-atom electrocatalysts. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 1719
- [75] Zhang J, Long T, Li G H, et al. Synthesis and oxygen reduction performance study of bimetallic Co/Fe–N–C catalysts. *J Funct Mater*, 2024, 55(8): 8143
(张俊, 龙涛, 李广环, 等. 双金属 Co/Fe–N–C 催化剂合成及氧还原性能研究. *功能材料*, 2024, 55(8): 8143)
- [76] Lv X S, Wei W, Huang B B, et al. High-throughput screening of synergistic transition metal dual-atom catalysts for efficient nitrogen fixation. *Nano Lett*, 2021, 21(4): 1871
- [77] Ding T, Liu X K, Tao Z N, et al. Atomically precise dinuclear site active toward electrocatalytic CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(30): 11317
- [78] Zhao X, Zhao K, Liu Y M, et al. Highly efficient electrochemical CO₂ reduction on a precise homonuclear diatomic Fe–Fe catalyst. *ACS Catalysis*, 2022, 12(18): 11412
- [79] Pu T C, Ding J Q, Zhang F X, et al. Dual atom catalysts for energy and environmental applications. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(40): e202305964
- [80] Song P Y, Zhu P, Su X R, et al. Microenvironment modulation in carbon-supported single-atom catalysts for efficient electrocatalytic CO₂ reduction. *Chem*, 2022, 17(20): e202200716
- [81] Xu Y F, Gao W Q, Chen Z X, et al. Cation-dependent impact of CO₂ on Cu-catalyzed electrochemical CO reduction reaction. *ACS Catal*, 2024, 14(14): 10829
- [82] Zhao Q P, Shi W X, Zhang J W, et al. Photo-induced synthesis of heteronuclear dual-atom catalysts. *Nat Synth*, 2024, 3(4): 497
- [83] Wang J, Huang Z Q, Liu W, et al. Design of N-coordinated dual-metal sites: A stable and active Pt-free catalyst for acidic oxygen reduction reaction. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(48): 17281
- [84] Han X P, Ling X F, Yu D S, et al. Atomically dispersed binary Co–Ni sites in nitrogen-doped hollow carbon nanocubes for reversible oxygen reduction and evolution. *Adv Mater*, 2019, 31(49): 1905622
- [85] Liu M, Li N, Cao S F, et al. A “pre-constrained metal twins” strategy to prepare efficient dual-metal-atom catalysts for cooperative oxygen electrocatalysis. *Adv Mater*, 2022, 34(7): 2107421
- [86] Cheng H Y, Wu X M, Feng M M, et al. Atomically dispersed Ni/Cu dual sites for boosting the CO₂ reduction reaction. *ACS Catal*, 2021, 11(20): 12673
- [87] Chen Z Q, Huang A J, Yu K, et al. Fe₁N₄–O₁ site with axial Fe–O coordination for highly selective CO₂ reduction over a wide potential range. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(6): 3430
- [88] Deng Y C, Zhao J, Wang S F, et al. Operando spectroscopic analysis of axial oxygen-coordinated single-Sn-atom sites for electrochemical CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(13): 7242
- [89] Zhang L J, Jin N, Yang Y B, et al. Advances on axial coordination design of single-atom catalysts for energy electrocatalysis: A review. *Nanomicro Lett*, 2023, 15(1): 228
- [90] Zhu E Z, Sun C H, Shi C Y, et al. Isolated single-atom Fe–N₄O₁ catalytic site from a pre-oxidation strategy for efficient oxygen reduction reaction. *Chem Eng J*, 2023, 463: 142468
- [91] Zhang Y L, Liu B, Dai Y K, et al. Electronic delocalization regulates the occupancy and energy level of Co₃ dz₂ orbitals to enhance bifunctional oxygen catalytic activity. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(49): 2209499
- [92] Li M, Wang M M, Liu D Y, et al. Atomically-dispersed NiN₄–Cl active sites with axial Ni–Cl coordination for accelerating electrocatalytic hydrogen evolution. *J Mater Chem A*, 2022, 10(11): 6007
- [93] Guo Y B, Yao S, Xue Y Y, et al. Nickel single-atom catalysts intrinsically promoted by fast pyrolysis for selective electroreduction of CO₂ into CO. *Appl Catal B Environ*, 2022, 304: 120997
- [94] Yang X, Cheng J, Yang X, et al. Boosting electrochemical CO₂ reduction by controlling coordination environment in atomically dispersed Ni@N_xC_y catalysts. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, 9(18): 6438
- [95] Li K, Zhang S B, Zhang X L, et al. Atomic tuning of single-atom Fe–N–C catalysts with phosphorus for robust electrochemical CO₂ reduction. *Nano Lett*, 2022, 22(4): 1557
- [96] Shen H J, Gracia-Espino E, Ma J Y, et al. Atomically FeN₂ moieties dispersed on mesoporous carbon: A new atomic catalyst for efficient oxygen reduction catalysis. *Nano Energy*, 2017, 35: 9
- [97] Zhou W L, Su H, Li Y L, et al. Identification of the evolving dynamics of coordination-unsaturated iron atomic active sites under reaction conditions. *ACS Energy Lett*, 2021, 6(9): 3359
- [98] Liu J J, Gong Z C, Allen C, et al. Edge-hosted Fe–N₃ sites on a multiscale porous carbon framework combining high intrinsic activity with efficient mass transport for oxygen reduction. *Chem Catal*, 2021, 1(6): 1291
- [99] Han G K, Zhang X, Liu W, et al. Substrate strain tunes operando geometric distortion and oxygen reduction activity of CuN₂C₂ single-atom sites. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 6335
- [100] Chen W X, Pei J J, He C T, et al. Single tungsten atoms

- supported on MOF-derived N-doped carbon for robust electrochemical hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2018, 30(30): 1800396
- [101] Liu L Y, Xiao T, Fu H Y, et al. Construction and identification of highly active single-atom Fe₁-NC catalytic site for electrocatalytic nitrate reduction. *Appl Catal B Environ*, 2023, 323: 122181
- [102] Cheng X F, He J H, Ji H Q, et al. Coordination symmetry breaking of single-atom catalysts for robust and efficient nitrate electroreduction to ammonia. *Adv Mater*, 2022, 34(36): 2205767
- [103] Zhang L B, Feng J Q, Liu S J, et al. Atomically dispersed Ni-Cu catalysts for pH-universal CO₂ electroreduction. *Adv Mater*, 2023, 35(13): 2209590
- [104] Yun R R, Zhan F Y, Wang X J, et al. Design of binary Cu-Fe sites coordinated with nitrogen dispersed in the porous carbon for synergistic CO₂ electroreduction. *Small*, 2021, 17(4): 2006951
- [105] Jiao J Q, Yuan Q, Tan M J, et al. Constructing asymmetric double-atomic sites for synergistic catalysis of electrochemical CO₂ reduction. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 6164
- [106] Liu W, Li H Q, Ou P F, et al. Isolated Cu-Sn diatomic sites for enhanced electroreduction of CO₂ to CO. *Nano Res*, 2023, 16(7): 8729
- [107] Han L L, Ou P F, Liu W, et al. Design of Ru-Ni diatomic sites for efficient alkaline hydrogen oxidation. *Sci Adv*, 2022, 8(22): eabm3779
- [108] Guo Z Y, Zhu H W, Yang G, et al. Synergistic engineering of heteronuclear Ni-Ag dual-atom catalysts for high-efficiency CO₂ electroreduction with nearly 100% CO selectivity. *Chem Eng J*, 2023, 476: 146556
- [109] Yang G G, Zhu J W, Yuan P F, et al. Regulating Fe-spin state by atomically dispersed Mn-N in Fe-N-C catalysts with high oxygen reduction activity. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 1734
- [110] Tang B, Zhou Y N, Ji Q Q, et al. A Janus dual-atom catalyst for electrocatalytic oxygen reduction and evolution. *Nat Synth*, 2024, 3(7): 878
- [111] Xiao M L, Zhu J B, Li S, et al. 3d-orbital occupancy regulated Ir-co atomic pair toward superior bifunctional oxygen electrocatalysis. *ACS Catal*, 2021, 11(14): 8837