

单原子催化剂制备方法的研究进展

孙树娟¹, 郑南南², 潘昊坤², 马猛¹, 陈俊¹, 黄秀兵²

(1. 国家电投集团科学技术研究院有限公司, 北京 102200; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了应对能源供应紧张和环境保护的挑战, 探索 and 开发高效催化剂成为解决能源和环境问题的关键策略。单原子催化剂(Single-atom catalysts, SACs)作为近年来新兴的催化剂类型, 其独特的性质吸引了科研界的广泛关注。金属以单原子的形式负载在载体表面, 实现了电子、几何结构的特殊性以及原子利用率的最大化。在能源催化、环境催化、有机催化等多个领域, SACs 都表现出优异的活性、选择性和稳定性, 为相关催化反应提供了强有力的支撑。更重要的是, SACs 在贵金属利用方面展现出巨大的潜力。通过精确调控可以最大限度地提高贵金属的催化效率, 进而降低催化剂制造成本。因此, SACs 的制备方法和作用机理成为国际催化领域的研究热点。本文综述了SACs 的合成策略, 包括自下而上、自上而下和量子点交联/自组装, 具体介绍了共沉淀法、浸渍法、原子层沉积(Atomic layer deposition, ALD)法、高温原子热迁移法和高温热解法等制备 SACs 的研究进展, 并对 SACs 制备面临的挑战和未来前景进行了总结和展望。

关键词: 单原子催化剂; 自上而下策略; 自下而上策略; 合成; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)02-0113-15

Research Progress on Preparation Methods of Single-atom Catalysts

SUN Shujuan¹, ZHENG Nannan², PAN Haokun², MA Meng¹, CHEN Jun¹, HUANG Xiubing²

(1. State Power Investment Corporation Central Research Institute (SPICRI), Beijing 102200, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Nowadays, we are facing increasingly serious energy and environmental problems, which urgently need more efficient chemical industry technologies to meet the requirements of low cost, high yield and sustainability. Developing efficient catalysts is of great significance for improving production efficiency, expanding economic benefits, optimizing energy structure, and ameliorating industrial structure. Single-atom catalysts (SACs), featuring unique properties arising from their single-atom dispersion on support surface, have demonstrated exceptional activity, selectivity and stability in energy catalysis, environmental catalysis and organic catalysis. Therefore, preparation methods and catalytic mechanisms of SACs have become a hot research topic on the international catalytic community. This review describes three strategies for preparing SACs: bottom-up synthesis, top-down synthesis and quantum dots cross-linking/self-assembly. Specifically, methods such as co-precipitation, immersion, atomic layer deposition, high-temperature atom thermal transfer, and high-temperature pyrolysis are presented in detail. These approaches precisely control the location and distribution of metal atoms, maximizing their utilization and catalytic efficiency. In

收稿日期: 2024-06-21; 收到修改稿日期: 2024-09-12; 网络出版日期: 2024-09-27

作者简介: 孙树娟(1983-), 副教授. E-mail: sunshujuan@hebut.edu.cn

SUN Shujuan (1983-), associate professor. E-mail: sunshujuan@hebut.edu.cn

通信作者: 黄秀兵, 教授. E-mail: xiubinghuang@ustb.edu.cn

HUANG Xiubing, professor. E-mail: xiubinghuang@ustb.edu.cn

addition, the challenges and development prospects faced by SACs related to stability, integrated control and industrial scalability are also summarized.

Key words: single-atom catalyst; top-down strategy; bottom-up strategy; synthesis; review

发展高效催化剂作为应对能源和环境问题的有力途径,引起了科研人员的广泛关注^[1]。根据催化体系中不同的相态,催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂。相较而言,均相催化剂原子利用率高、活性位点均一、催化性能优异,但其稳定性差、难以回收并且成本较高,同时也易造成后续污染;非均相催化剂稳定性好、容易回收且经济效益高,但其原子利用率低、活性位点复杂、催化性能差^[2-3]。2011年,张涛院士等^[4]首次提出“单原子催化”概念。SACs 作为一种新型催化剂,可以将原子利用率最大化,能够明显降低贵金属催化剂的成本,且易于分离回收^[5-6]。此后,国内外便掀起了研究单原子催化的热潮。因此,负载贵金属(如 Pd^[7]、Pt^[8]、Ru^[9]、Rh^[10]及 Ir^[11])SACs 被广泛用于应对环境及能源等方面问题。

金属单原子具有较大的表面自由能,与载体可形成强相互作用、不饱和配位等^[12],从而获得优异的催化性能^[13-14]。但金属 SACs 易发生团聚而形成大的团簇或纳米颗粒,进而降低催化活性^[15]。而且,单原子作为活性中心,与负载纳米颗粒催化剂一样会发生金属-载体强相互作用(Strong metal-support interaction, SMSI)^[16]。张涛院士等^[17]通过精细的光化学方法制备了 Pt/TiO₂ SACs,并在实验中首次观察到,相较于 Pt 纳米颗粒,Pt 单原子发生 SMSI 的温度更高,这是由于 Pt 单原子对 CO 具有配位饱和的特性。这一发现为理解 SACs 的独特性质和应用潜力提供了新的视角。SACs 因其独特的电子和几何结构而备受瞩目,而这些独特的属性也决定了其性能受到多种因素的显著影响^[18-19]。其中,载体的选择以及单原子配体的搭配,都是影响 SACs 性能的关键因素^[20]。制备高效稳定的 SACs 关键在于选取卓越的载体材料和相匹配的配体,与金属单原子形成坚固而强烈的相互作用,确保其性能得到充分发挥^[21-23]。

在制备 SACs 时,主要采用自下而上和自上而下两种策略^[24](图 1)。自下而上策略是通过共沉淀法、电化学沉积法、ALD 法、浸渍法以及球磨法等将金属前驱体固定在载体上,而自上而下策略是通过特定条件(如高温气体迁移技术)使纳米颗粒或块体材料转变为单原子并沉积于载体之上^[25]。此外,量子点交联/自组装方式在 SACs 合成中展现出

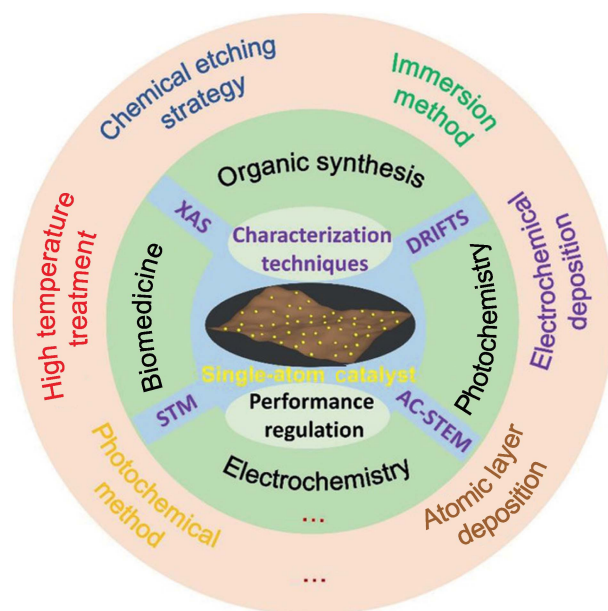


图 1 SACs 合成策略及应用

Fig. 1 Synthesis strategies and applications for SACs

独特的优势,近年来越来越多的研究团队开始关注并探索这一领域。相比传统自上而下和自下而上的合成方法,该策略能够更均匀地控制金属原子的分布,避免了形成原子簇或大纳米颗粒,为合成高性能 SACs 提供了新途径。

在清洁能源转换技术的未来发展中,SACs 作为贵金属催化剂的经济型替代选择,具有减少贵金属依赖和优化金属资源利用的双重意义^[26]。此外,SACs 具有潜在的大规模制备和工业化应用前景,预示其在绿色催化领域有望实现更高效能的转化^[27]。本文全面总结了 SACs 的各种合成策略,旨在为合成不同种类、不同需求的高性能 SACs 提供有价值的参考,推动 SACs 领域的研究和应用。

1 自下而上的合成策略

自下而上合成策略是一类制备 SACs 的通用方法。它首先将金属前驱体吸附在特定的载体表面,随后通过多样化的还原技术,如共沉淀法、电化学沉积法、ALD 法、光化学法、浸渍法或球磨法等,将金属原子精确锚定于载体的缺陷位点,从而制备出 SACs。这一策略能够实现对金属原子位置和分布的高度控制^[28]。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是 SACs 的常用制备方法之一, 其将沉淀剂加入含有两种或更多金属离子的溶液中, 从而制得活性物种分布均匀的非均相催化剂^[24], 其中金属单原子能够稳定地锚定在载体上^[29]。Sun 等^[30]通过简单的共沉淀法制备了一种嵌入稀土单原子 Ce 的多孔超薄 C_3N_4 纳米片(Ce-SA- C_3N_4), 并实现了高配位和较高的光催化性能。Ding 等^[31]以 $MnSO_4$ 和 $KMnO_4$ 为起始原料, $AgNO_3$ 为催化剂前驱体, 通过共沉淀法将 Ag 嵌入霍兰石锰氧化物孔道结构中。在孔道中, Ag 不能直接作为反应混合物, 也不能直接参与反应, 而是通过改变霍兰石锰氧化物电子的性质来实现高催化性能。Yin 等^[32]将 Fe、Co、Mn、Zn、Cu、Ni、Ru 等元素的氯化物盐和氮化后的 ZIF-8 溶解于乙醇, 经过真空干燥和热处理得到单原子。该方法操作简单, 且能够确保制备的材料负载均匀。Du 等^[33]通过共沉淀法制备的 Pd_1-FeO_x -SACs 具有优异的逆水煤气反应(Reverse water gas shift, rWGS)活性和 CO 选择性。该研究发现单原子不仅可以提供单个活性位点, 而且在实际反应中有助于非均相催化剂形成高活性相(图 2)。相关研究内容加深了对 SACs 的理解, 并为合理设计特定反应环境下的 SACs 提供了新的见解。

共沉淀法具有反应条件温和、成本低和制备流程简便的优势, 在 SACs 的制备中得到了广泛应用^[34]。特别适用于需要高分散性和均匀性的催化体系, 如电催化、光催化和有机催化中的一氧化碳氧化、二氧化碳还原等反应。然而, 在共沉淀反应中, 金属单原子同时存在于载体表面和内部, 嵌入载体内部的金属单原子无法直接参与反应, 降低了其利用效率^[35]。此外, 金属前驱体溶液的浓度、滴加顺序、反应温度以及 pH 等因素都可能对催化剂的高

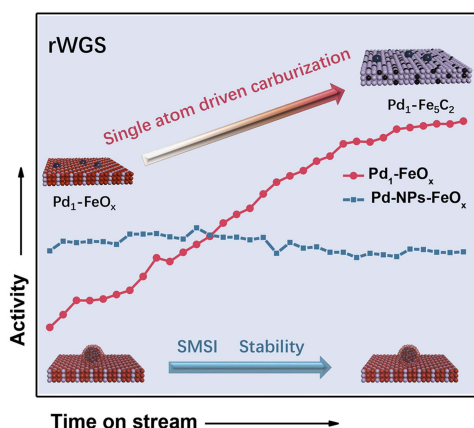


图 2 rWGS 过程示意图^[33]

Fig. 2 Diagram of reverse water gas shift (rWGS) process^[33]

效制备构成挑战^[36]。因此, 近年来研究者们倾向于寻找其他更可控的 SACs 制备方法, 以实现催化剂的精准调控。

1.2 电化学沉积法

电化学沉积技术利用外加电场驱动电解液中的正负离子向电极迁移, 使其在电极表面发生氧化还原反应, 从而构建特定涂层或金属单原子^[37-38]。传统的电化学沉积法通过精确控制电压, 引导电解质溶液中的目标金属离子在工作电极表面沉积而获得金属单原子。准电化学沉积法是利用对电极自身含有的目标原子, 通过特定的电化学过程实现原子在电极表面的沉积^[39-42]。

Zhang 等^[43]采用传统的电化学沉积法, 通过控制金属前驱体溶液浓度、沉积圈数等, 制备了多种衬底负载的过渡金属 SACs(例如 $Co(OH)_2$ 纳米片负载 Ir 单原子), 并调控了 SACs 的价态和配位环境, 为 SACs 的制备和应用提供了新的思路。此外, 采用电化学沉积技术在 MoS_2 等二维材料上合成单原子 Co、Ru、Pd、Pt、Au, 这些 SACs 展现出优越的催化性能^[44-45]。Jiang 等^[46]利用电化学沉积技术将 Pt 原子嵌入 Co 空位中, 获得 $np-Co_{0.85}Se$ 负载的 Pt 单原子。Wei 等^[37]采用电化学沉积法将 Ir 单原子选择性地锚定在 Ni LDH(LDH: Layered double hydroxide, 层状双氢氧化物)表面的特定位点上。以 $IrCl_4$ 为 Ir 前驱体, 分别通过阴极沉积和阳极沉积制备了 Ir_1/Ni LDH-T 和 Ir_1/Ni LDH-V, 并通过密度泛函理论(Density functional theory, DFT)计算研究了催化剂的析氧反应(Oxygen evolution reaction, OER)性能(图 3)。研究发现 Ir_1/Ni LDH-T 中的 Ir 原子电子密度较高(图 3(a~d)), 氧化态较低, 金属间相互作用较强(图 3(e, f))。此外, 其 d 带中心适中, 有利于平衡中间产物的吸附与脱附, 从而提升 OER 性能。在 OER 自由能图(图 3(g))中, 在 Ir 位点上形成 *OH 是 Ir_1/Ni LDH-V 的速率决定步骤(Rate-determining step, RDS)。而 Ir_1/Ni LDH-T 在 Ir 位点上从 *O 到 *OOH 的能垒显著低于 NiOOH, 表明 Ir 是真正活性位点。Ir 与 Ni LDH 之间通过 SMSI 优化了含氧中间体的吸附能, 促进活性位点从 Ni 向 Ir 转变(图 3(h, i))。这项工作通过电化学选择性锚定单原子来设计具有特异性位点的高活性催化剂, 为 SACs 设计提供了一种新的策略。

电化学沉积通过精确控制电压、电流等参数, 可以将金属单原子均匀沉积在载体表面, 且易于实现大规模生产^[47-49]。电化学沉积法特别适用于在导电载体上制备 SACs, 如碳纳米管、石墨烯等二维材

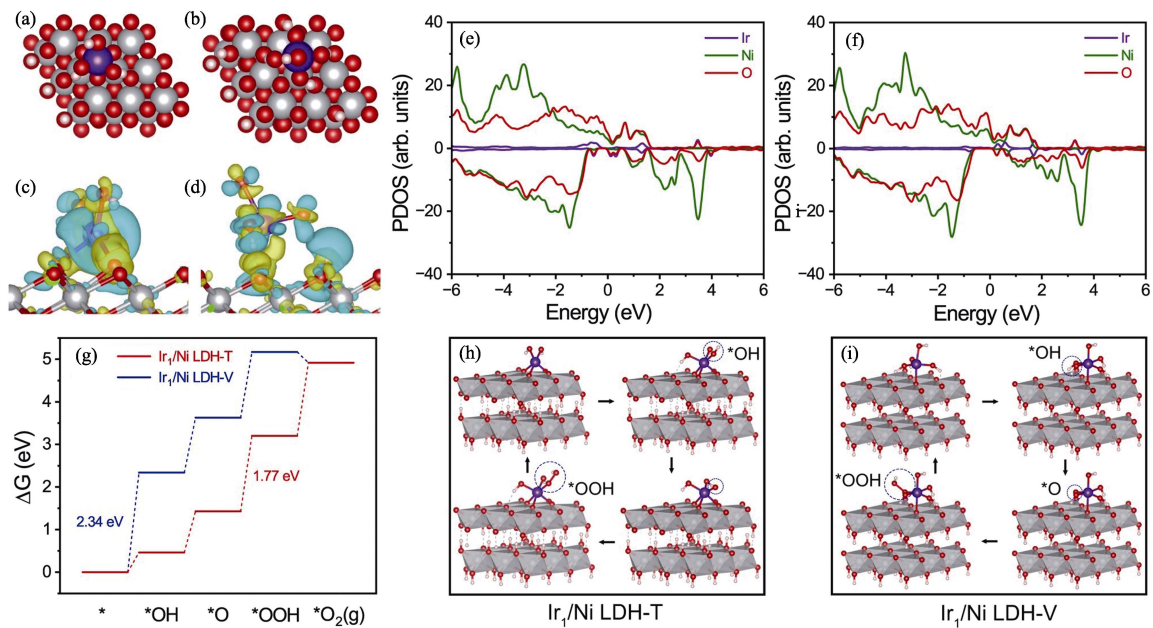


图 3 Ir_1/Ni LDH-T 和 Ir_1/Ni LDH-V 的 OER 机理研究^[37]

Fig. 3 Research on OER mechanism for Ir_1/Ni LDH-T and Ir_1/Ni LDH-V^[37]

(a, b) Schematic structure models of Ir_1/Ni LDH-T (a) and Ir_1/Ni LDH-V (b) from top views; (c, d) Charge density differences of Ir atoms on Ir_1/Ni LDH-T (c) and Ir_1/Ni LDH-V (d) with yellow and cyan areas indicating electron accumulation and depletion, respectively; (e, f) Projected density of states (PDOS) in Ir_1/Ni LDH-T (e) and Ir_1/Ni LDH-V (f); (g) Free energy diagram of Ir_1/Ni LDH-T and Ir_1/Ni LDH-V with Ir as the active site; (h, i) Schematic OER pathways for Ir_1/Ni LDH-T (h) and Ir_1/Ni LDH-V (i) with pink, red, gray, and purple spheres representing H, O, Ni, and Ir atoms, respectively, and blue circles indicating reaction intermediates. Colorful figures are available on website

料。此外,该方法还适用于需要精确控制沉积量和沉积位置的催化体系。尽管电化学沉积法在制备 SACs 方面展现出显著潜力,但该方法同样面临着一些不容忽视的挑战。首先,电解质溶液中的杂质和其他物质可能对 SACs 的纯度造成影响,导致生成的 SACs 受到污染。其次,金属原子黏附在载体上也是一个关键问题。确保单个金属原子能够稳定地锚定在载体表面,而不发生团聚或迁移,是实现高效制备 SACs 的关键。因此,在采用电化学沉积法制备 SACs 时,需要精心设计和控制实验条件,以克服这些挑战。

1.3 原子层沉积法

ALD 是一种利用气体与载体间的气-固相反应实现薄膜沉积的先进技术。尽管 ALD 的制备成本相对较高且产率较低,但它凭借自限制饱和和吸附特性以及精确控制沉积参数,能够有效控制金属粒子形态,在纳米颗粒、团簇以及单原子等不同尺度制备出均匀度高和重复性优异的样品^[50]。而且 ALD 技术还可以调控催化剂界面结构,改善催化性能,从而开发出高效催化剂^[51]。ALD 过程中,前驱体能够通过强化学键牢牢吸附在载体表面,确保了催化剂的稳定性^[52]。

Sun 等^[53]首次提出通过 ALD 技术制备 Pt-石墨烯催化剂,并且成功将 Pt 单原子与 Pt 团簇共同沉积

到氮掺杂的石墨烯纳米片上^[54]。通过 ALD 技术将 Pt、Pd、Rh、Fe、Co、Ni 等单金属或双金属单原子沉积在石墨烯和氧化物等载体上,可以获得高稳定性与高活性的催化剂^[55-56]。Song 等^[57]提出了通过 ALD 技术在金属有机框架(Metal-organic framework, MOF)热解生成的 N 掺杂碳材料上修饰 Pt 单原子位点的方法。通过调整 ALD 过程中 Pt 前驱体的暴露时间,制备了从 Pt 单原子到亚团簇和纳米颗粒的尺寸可控的 Pt 催化剂(图 4)。DFT 计算表明 Pt 单原子更倾向于锚定在吡啶 N 掺杂碳位点,并且可以通过吸附羟基和氧来调节 Pt SACs 的电子结构,从而大大降低 RDS 的自由能变化,提高氧还原活性。Shi 等^[58]采用 ALD 技术在氧化铝载体上合成了铜单原子和具有不同尺寸的铜纳米颗粒催化剂,通过调整制备条件实现了铜原子从纳米颗粒到单原子的转变,并保持了催化剂的稳定性。研究发现,随着铜粒子尺寸减小,催化剂的活性显著降低,但乙烯的选择性和耐久性逐渐提高。铜 SACs 在乙炔完全转化时表现出最高的乙烯选择性(91%),且具有良好的长期稳定性(至少 40 h)。

ALD 技术因其对沉积参数的精确控制和高度的均匀性,特别适用于对催化剂表面结构要求极高的催化体系,如燃料电池、太阳能电池等领域。然而,ALD 技术目前仍存在一些挑战^[59]。例如,价格

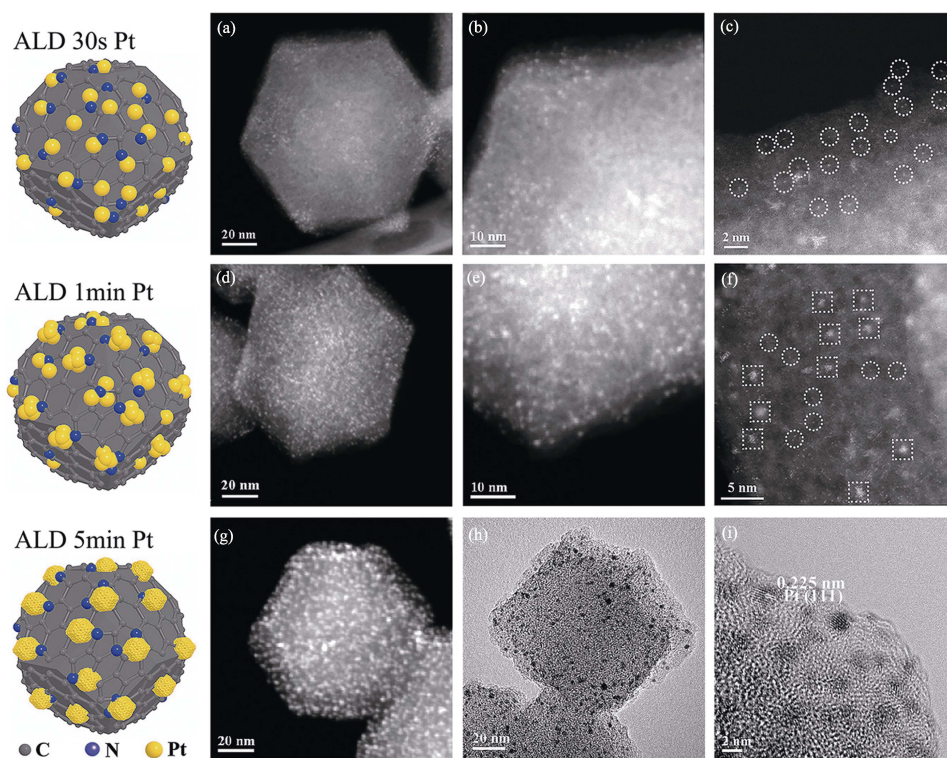


图 4 (a~c)Pt SACs-ZIF-8-NC(30 s)、(d~f)Pt subclusters-ZIF-8-NC(1 min)和(g~i)Pt NPs-ZIF-8-NC(5 min)的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片^[57]

Fig. 4 High angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images of (a-c) Pt SACs-ZIF-8-NC (30 s), (d-f) Pt subclusters-ZIF-8-NC (1 min), and (g-i) Pt NPs-ZIF-8-NC (5 min)^[57]
Colorful figures are available on website

高昂的 ALD 金属有机化合物前驱体成本高, 亟需开发新型、低成本且高效的金属前驱体。同时, 目前尚未精准掌握 ALD 制备参数(如前驱体和载体的种类、沉积温度、前驱体流量等)对催化材料形貌及性能的影响规律, 导致其在大规模工业化应用中仍受到限制。为推动催化剂领域中 ALD 技术的进一步发展, 需要设计出适配大规模生产的 ALD 设备, 并开发相应的沉积工艺。

1.4 浸渍法

浸渍法的基本原理在于使用含有前驱体的液体来浸润不同的载体, 使活性物质逐步吸附在载体表面, 进一步通过干燥、煅烧等后续工艺将金属单原子稳固在载体表面^[60-62]。根据浸渍溶液的体积, 浸渍法可以分为少体积浸渍和过量浸渍。虽然少体积浸渍法具有操作简便、成本较低以及无材料浪费的优势, 但金属单原子一般难以在载体表面均匀分布^[63]。过量浸渍法是通过吸附作用将金属离子吸附在载体上, 因此强烈依赖于载体对前驱体的吸附能力。浸渍法是一种有效且经济的 SACs 制备方法, 但其在合成 SACs 时受到负载量及分布的限制^[64]。

浸渍法也被用于制备 Au_1/FeO_x 、 Rh_1/ZnO 等 SACs, 但以金属氧化物为载体时单原子的负载量

一般较低。Zhou 等^[65]通过浸渍法将氯钯酸钠吸附在葡萄糖转化的石墨烯上, 合成了 Pd 负载量高达 2.5%(质量分数)的 SACs, 为高效催化剂的制备提供了新的思路。Liu 等^[66]采用简便的浸渍-热解工艺, 首先水热合成分子筛 ZIF-8 载体, 然后将 $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 吸附在 ZIF-8 粉末上, 得到 Co-P/ZIF-8。此外, 各种碳材料也被用作金属浸渍的载体。Xu 等^[67]将酞菁铁聚合物(p-FePc)吸附在导电碳纳米管(Conductive carbon nanotube, CNT)基体上, 制备得到了 $\text{Fe-N}_4/\text{CNT}$ 原子催化剂。石墨烯载体可以通过 $\pi-\pi$ 相互作用和电子迁移调节 M-N₄ 位点的电子结构。此外, Li 等^[68]通过新型低温浸渍介导策略, 精确构建了一种完全暴露的 Pd 原子分散催化剂($\text{Pd}_{\text{SA+C}}/\text{g-C}_3\text{N}_4$), 该催化剂对肉桂醛(Cinnamaldehyde, CAL)的选择性加氢表现出优异的活性(图 5)。机理研究表明, $\text{Pd}_{\text{SA+C}}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中 Pd-N₃ 单原子与完全暴露的 Pd 亚纳米团簇之间的协同效应是提高 CAL 选择性加氢活性的关键。最近, 通过浸渍法制备双金属 SACs 也得到了广泛研究^[69-70]。例如, Yu 等^[71]采用新开发的改性吸附方法, 通过微调吸附参数, 制备了 H-ZSM-5 负载的 Cu 和 Ag 双金属 SACs, 该催化剂可以促进 H_2O_2 直接氧化甲烷。

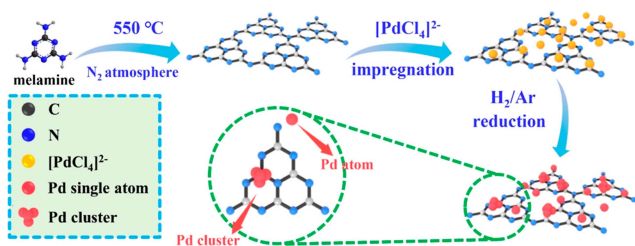


图 5 Pd 原子分散催化剂($\text{Pd}_{\text{SA+C}}/\text{g-C}_3\text{N}_4$)的构建策略示意图^[68]

Fig. 5 Construction strategy of Pd atomically dispersed catalysts ($\text{Pd}_{\text{SA+C}}/\text{g-C}_3\text{N}_4$)^[68]

Colorful figure is available on website

总体而言,浸渍法具有工艺简便易行、无需复杂设备的优点,适用于大规模生产和工业化应用,成为制备单金属或多金属 SACs 的有效手段之一,特别适用于载体具有较强吸附能力的催化体系^[71-73]。化学吸附和浸渍是大规模制备负载型 SACs 的重要途径,因此,载体的选择和设计尤为重要,这直接影响单原子的稳定性和均匀性。传统载体缺陷位点稀少且分布不均,难以满足 SACs 所需的稳定性和均匀性要求。因此,优化载体的选择和设计,确保负载型 SACs 具备统一的配位环境、高稳定性及高活性,成为该方法的研究关键^[74]。

1.5 光化学法

光化学法通过光能激发还原剂产生自由基,将混合金属离子还原为金属单质,然后将其锚定于载体之上,特别适用于对催化剂稳定性和分散性要求较高的催化体系,如光催化、光电催化等领域^[75]。郑南峰课题组^[76]首次采用光化学法,在乙二醇保护的 TiO_2 纳米片上制备了高负载量(质量分数 1.5%)且高稳定分散的单原子 Pd 催化剂。这种高负载量的 Pd- TiO_2 催化剂在催化加氢反应中展现出了卓越的催化活性,并且在长达 20 个循环的测试中催化活性未见衰减。值得一提的是, Pd- TiO_2 催化剂在异裂分解过程中能够有效激活 H_2 。这种 H_2 的异裂活化极大地增强了醛的催化加氢反应效果,反应速率提升了 55 倍。光化学法制备的 SACs 具有高负载量的特点,在实际应用中展现出极大的潜力和优势。

Zhuang 等^[77]通过等离子体激发 CoSe_2 表面产生 Se 空位,随后 Pt 离子在紫外线辐射下还原并填充到 Se 空位,形成了具有原子级协调的 Pt-Co-Se 配位结构。不同金属原子之间的电负性差异诱发了催化剂的不对称电子分布,增强了吸附质(如 OH^* 、O 和 OOH)在 Co 位点的吸附,进而显著提升了催化剂的电化学 OER 活性。Ren 等^[78]采用简单的水热法制备了传统的无缺陷 MOF 材料 UiO-66,然后通过紫外光诱导获得富含缺陷的 UiO-66(d-UiO-66),最后诱

导原子分散的 Ru 锚定在缺陷中。Xu 等^[63]通过冷冻前驱体溶液的光化学法,将活性 Pd 原子稳定在石墨相氮化碳载体上,得到 SACs($\text{Pd-C}_3\text{N}_4$)。相比于液体前驱体溶液,该方法有效防止了活性原子的团聚(图 6)。制备的单原子 Pd 催化剂在光催化产氢中表现出色,为未来绿色能源技术的发展提供了有力支持。

光化学法需要载体有丰富的缺陷位点来吸附和固定大量金属离子,进而通过光化学还原获得高负载量的金属单原子。近年发展起来的 SACs 合成方法中,光化学法因其工艺简单、制备条件温和、合成周期短等优势而受到广泛关注,并具有工业化应用的潜力^[79]。

1.6 球磨法

球磨法通过球磨转动或振动产生强烈的撞击、研磨和搅拌作用,使原材料粉碎成纳米级微粒。由于球磨法具有简单性、可扩展性和环保性,其在精细化学品合成、生物质转化、能源转换与存储以及环境保护等多个领域具有广泛的应用前景。球磨法制备过程中会产生强大的剪切力和超过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的局部高温,导致粉末活性大大提高,甚至诱发多相化学反应,但是其普适性较差。近年来,球磨法因其独特的优点,在 SACs 的直接合成或辅助合成方面受到广泛关注^[80-83]。

几乎所有的过渡金属都可以与商用酞菁(Pc)结合形成 M-Pc 或其他平面配位有机金属材料,因此球磨法被认为是制备不同石墨烯负载的 SACs 的通用技术。通过球磨石墨烯与相应的 M-Pc,可以得到各种 M- N_4 基团(如 FeN_4 、 CuN_4 、 NiN_4 、 MnN_4 和 CoN_4)。在环境气氛下对乙酰丙酮(Acetylacetonate, acac)前驱体进行高能连续球磨和煅烧处理,实现了公斤级大规模无溶剂合成贵金属单原子 Pd 分散在金属氧化物载体的催化剂(Pd_1/ZnO)^[82]。高能球磨工

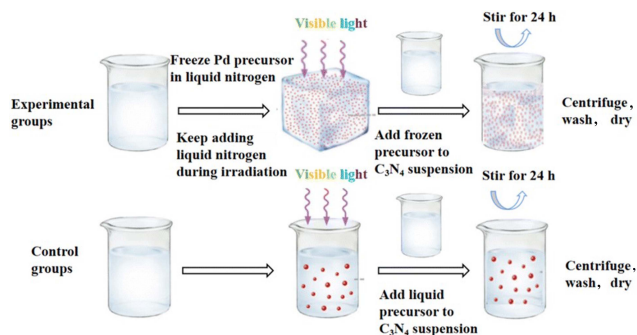


图 6 使用冷冻前驱体溶液(实验组)和使用液体前驱体溶液(对照组)制备 SACs 的对比示意图^[63]

Fig. 6 Schematic preparation of SACs samples using frozen precursor solutions (experimental groups) and using liquid precursor solutions (control groups)^[63]

艺有助于高效分离 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 分子, 并防止在后续煅烧过程中 Pd 原子在 ZnO 上聚集。球磨法可以辅助制备公斤级 SACs, 搭建了从实验室到工厂的桥梁, 促进了产学研融合发展。

1.7 高能粒子辐照法

高能粒子辐照法是使用高能粒子轰击基质产生空位后, 将不同的单原子金属填充到空位中的一种制备方法^[84]。Robertson 等^[85]和 Wang 等^[86]通过高能电子/离子辐照轰击石墨烯, 利用产生的石墨烯空位捕获金属原子(如 Pt、Co、Fe 和 Ir)。Tang 等^[14]开发了一种具有双原子 Fe-Co 位的碳基催化剂的合成策略。首先以二维 MOF 纳米片为前驱体制备了 Fe-N₄ 单原子($\text{FeN}_4@\text{C}$)。然后, 将 $\text{FeN}_4@\text{C}$ 用 Ar 等离子体照射, 形成空位, 得到富含缺陷的 $\text{FeN}_3@\text{C}(\text{d-FeN}_3@\text{C})$ 。最后, 在 330 °C 下低温热解 $\text{Co}(\text{acac})_2$, 将 Co-O₃ 基团引入 d- $\text{FeN}_3@\text{C}$ 的缺陷中。该工作为在碳表面合理设计新型双原子位的高性能电催化剂的制备提供了思路。但由于产生的结构缺陷的密度和特征与轰击粒子的能量和入射角密切相关, 细化空位生成反应对于制造合适的碳基来锚定外源金属位点具有重要意义。然而, 这种方法不能大批量生产 SACs, 衍生产品的催化应用还有待探索。

2 自上而下的合成策略

自上而下策略是通过特定条件的转变过程, 将金属纳米颗粒或块体材料转变为单原子并沉积于载体之上。这种方法不仅合成效率高, 而且所得到的 SACs 结构清晰, 易于识别。其显著的分散性、丰富的配位数和结合模式信息, 如高温下的原子热迁移和热解过程, 为深入理解 SACs 的性质和应用提供了重要参考。

2.1 高温原子热迁移法

高温原子热迁移法是一种通过高温加热促使金属表面原子发生热运动, 从而将金属以单原子的形式负载到特定载体上的技术。其实质在于金属纳米颗粒在高温氧化或惰性环境中发生的“反 Ostwald 熟化”现象, 即纳米颗粒在高温下解构, 同时载体对解离出的金属单原子产生“锚定”效应, 确保它们稳定地负载在载体表面。由于单原子表面能高且迁移能力好, 极易烧结成为大尺寸且稳定的纳米颗粒, SACs 在高温下必须具有 SMSI, 才能阻止单原子团聚烧结^[87]。然而, SMSI 可能会导致催化剂性能下降。因此, 选择合适的载体并精细调控 SMSI 对于合成具有高稳定性和高活性的 SACs 至关重要^[88]。

Jones 等^[89]利用 Pt 的高温迁移特性, 制备了热力学稳定的单原子 Pt/CeO₂ 催化剂。将物理混合的 Pt/La-Al₂O₃、CeO₂ 在空气中加热至 800 °C 时, Pt 原子在高温下以气态形式从 Al₂O₃ 表面迁移到 CeO₂ 表面, 利用纳米棒和多面体结构的 CeO₂ 对 Pt 单原子的 SMSI, 形成了高温下热稳定性优异的 Pt/CeO₂(图 7)。这种方法不仅展示了制备热稳定性优异的 SACs 的潜力, 还为发展原子级分散且耐高温的 SACs 提供了新的合成策略。

李亚栋院士等^[90]提出了操作简单、可行的(NH₃辅助)气体迁移策略, 通过载体处理、原子发射和原子捕获三步实现了块体金属直接转化为 SACs。该方法为大规模工业化生产功能性单原子奠定了基础。在气体迁移策略中, 载体的缺陷数量及分布是合成统一配位、高稳定性和高活性负载型 SACs 的重要影响因素。Zhou 等^[91]报道了一种创新的阳离子交换策略, 成功制备了 S 和 N 双配位的单原子 M 催化剂(M=Cu、Pt、Pd 等)。他们首先以 CdS 纳米晶体为前驱体, 通过调控阳离子交换反应的沉淀溶解平衡, 实现了 Pt、Pd 和 Cu 等高沸点金属在较低沸点 Cd 母体阴离子骨架上的原子级/纳米级交换。在随后的高温退火过程中, 硫化物和富含氮的聚合物壳的阴离子框架产生了大量的硫和氮缺陷, 这些缺陷有效捕获了挥发的金属物种, 从而形成了高稳定性的 SACs(图 8(a))。该方法不仅实现了原子级分散金属位点的大规模合成, 还通过硫和氮缺陷形成 SMSI, 进一步稳定了金属原子。氮原子不仅可以稳定单金属原子, 而且可以调节单金属位点的电子结构, 所以大部分研究以高电负性氮原子与金属配位形成的金属-N 物种为实际的活性中心。在金属-N 中引入适当的低电负性原子(如 S 原子), 可以显著

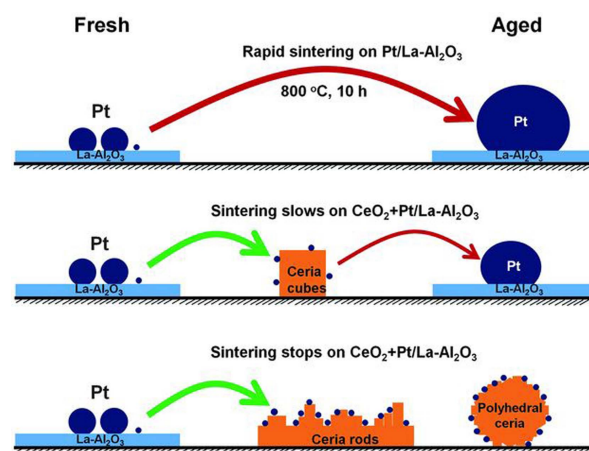
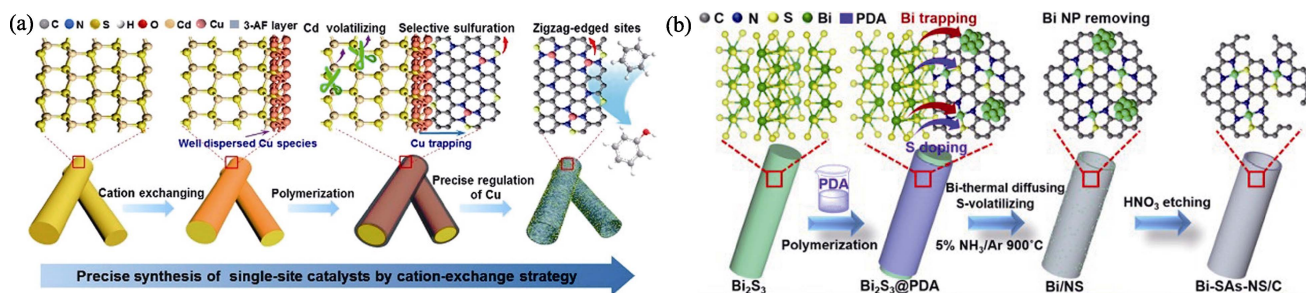


图 7 Pt 纳米颗粒烧结示意图^[89]

Fig. 7 Diagram of Pt nanoparticle sintering^[89]

图 8 (a)Cu SACs/S-N^[91]和(b)Bi-SACs-NS/C^[92]的制备示意图Fig. 8 Schematic preparation of (a) Cu SACs/S-N^[91] and (b) Bi-SACs-NS/C^[92]
Colorful figures are available on website

调节活性中心的电子结构、反应中间体的吸附强度,从而提高催化活性。

Wang 等^[92]开发了一种独特的阳离子和阴离子同时扩散的策略,其中 Bi 和 S 以 Bi₂S₃ 形式同时扩散至掺 N 的碳层中。在这一过程中,大量的富 N 空位有效捕获了 Bi 原子,而 S 在高温下与碳载体键合,最终形成了具有协同配位的 Bi 位点(图 8(b))。这种设计使得催化剂在电化学 CO₂ 还原反应中展现出高选择性、低超电势和较大的电流密度。

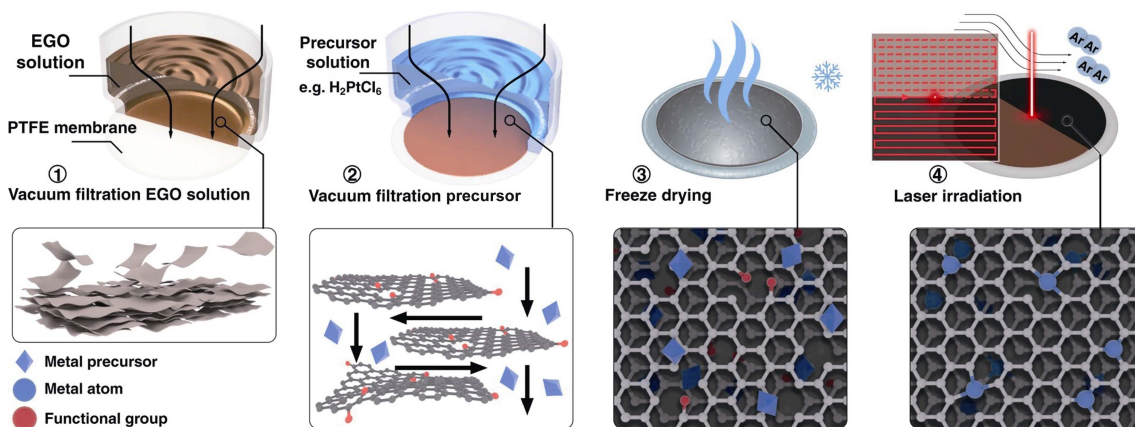
载体的形貌也会影响单原子的密度及分散性。Zhu 等^[93]将 Ce 封装到 ZIF-8 中,通过 SiO₂ 硬模板对其造孔,合成了层次分明(大孔-介孔-微孔)多级孔结构的高密度 SACs。得到的三维有序多孔材料不仅有利于形成丰富的缺陷位点,防止金属在热解过程中聚集,暴露更多均匀的 Ce 活性位点,而且显著改善了催化剂在大电流密度下的传质,最后热解构建了具有氮氧高配位数的 Ce SACs。

高温原子热迁移法可以将廉价易得的块状金属或金属氧化物直接转化为金属单原子,大大降低生产成本^[94]。该方法在多个领域具有广泛的应用场景,特别适用于需要高温处理以促进金属原子在载体上均匀分散和稳定存在的催化体系,如能源转换、环

境保护等领域,其高效性和稳定性为这些领域提供了高性能的催化解决方案。高温处理过程导致能耗增加、对设备要求提高以及可能引起催化剂结构变化(如烧结或相变),这些都会影响催化剂的活性、稳定性和成本效益。此外,还需要复杂的工艺条件和精细的操作技术来精确控制高温下的原子迁移和分布。

2.2 固相扩散法

固相扩散法可以利用原子在固体中的扩散,从而实现原子的定向跃迁。Zhao 等^[95]首次直接以块状镍箔为原料,利用固相热扩散技术制备了 SACs。他们通过固相热扩散技术热解涂覆三聚氰胺,产生的气体直接在镍箔上生长为碳纳米管,最终将 N 掺杂碳纳米管与块状 Ni 金属结合,制备了多级孔结构碳纳米管负载 Ni SACs,该材料可直接作为电催化 CO₂ 还原的自支撑电极。近年, Peng 等^[96]通过激光固相合成策略,同时还原与热解金属前驱体和载体材料,制备出高性能的 Pt SACs(Pt-LrEGO; LrEGO: Laser-reduced electrochemical graphene oxide),具体步骤如图 9 所示。激光的快速加热和冷却有效防止了金属原子的迁移和团聚。此外, Kaushik 等^[97]以非贵金属硝酸盐与少量贵金属氯化物的混合物为前驱

图 9 Pt-LrEGO 的合成示意图^[96]Fig. 9 Schematic illustration of Pt-LrEGO formation^[96]
Colorful figure is available on website

体, 利用金属硝酸盐的熔盐性质, 在退火过程中促进阳离子交换, 将贵金属单原子引入非贵金属氧化物晶格中。此方法获得的 SACs 为纳米球状团簇颗粒, 具有精细分散的单原子, 在 Co_3O_4 载体上实现了 Ir 单原子(质量分数 10.97%)和 Pt 单原子(质量分数 4.60%)的高质量负载, 同时获得了优异的 OER 及析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)性能。

在固相扩散法制备过程中, 相扩散过程涉及多个复杂因素, 如温度、压力、扩散时间等, 这些因素可能影响催化剂的制备效果, 然而精确控制这些因素的难度较大, 因此固相扩散法并没有得到广泛应用。但如果固相扩散法能有效控制不同相之间的扩散过程, 那么理论上可以实现金属原子在载体上的高度分散, 有利于形成 SACs。此外, 该方法适用于多种载体和金属前驱体, 为制备不同种类的 SACs 提供了可能性。

2.3 表面缺陷工程

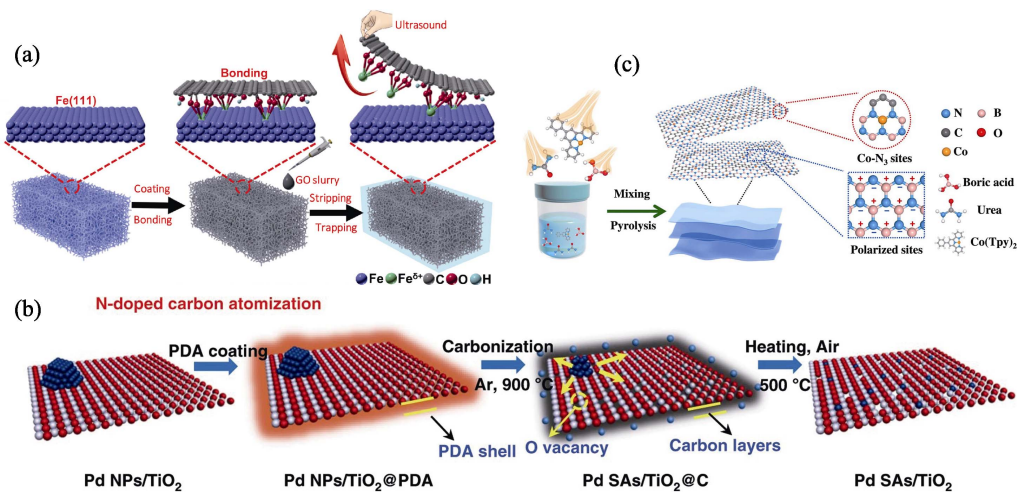
表面缺陷工程可以精确调控载体缺陷数量及分布, 从而锚定单原子, 合成高密度且均一的 SACs^[98-99]。Yao 等^[100]以具有出色抗氧化和抗溶解性能的 Pt 基合金为基础, 通过酸刻蚀和电化学浸出的方法, 在合金表面构造出丰富的缺陷位点, 这些位点能够有效稳定和捕获单原子 Ru, 从而合成了 Ru SACs。在这个过程中, Pt_{skin} 壳体的压缩应力可以调节载体上单原子 Ru 的电子结构, 进一步增强 Ru 与含氧中间体的结合能力。这不仅提升了 Ru SACs 在酸性 OER 中的活性, 还显著增强了其抗溶解能力和抗过氧化能力, 为提高 Ru 基催化剂在酸性氧化条件下的稳定性提供了新的策略。随后该团队^[101]通过逐层生长的方法, 制备了一种具有大量不饱和台阶缺陷、分层堆积阶梯状的 ZnO 表面, 在弯曲阶梯边缘处, 丰富的不饱和台阶缺陷能有效锚定高度分散的 Au_1 物种。Yue 等^[102]利用多金属氧酸盐(POM)作为模板, 通过缺陷替代策略精确地在 Pt 单原子周围形成 Mo(C)-Pt-N 配位环境。Li 等^[103]采用一种被称为“播种”的策略, 通过电化学还原 MOF 衍生的 $\text{Ni}(\text{OH})_x$, 将 Pt 单原子“种子”插入 Ni^{2+} 空位“土壤”, Pt 单原子以超低负载量(质量分数约 0.17%)稳定在 $\text{Ni}(\text{OH})_x$ 载体上, 形成 Pt- O_4 四齿配位结构。Li 等^[104]通过控制 Mo_2C 形成过程中 ZnMo_6 的局部 Zn 升华, 精确捕获 Pt 单原子。此外, 用 AlOOH 作为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的前驱体, 通过控制煅烧温度, 诱导 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的暴露晶面从(110)转变为(100), 从而产生更多的末端羟基来锚定 Ag, 最终得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Ag SACs。通过表面缺陷工程能更好地锚定单原子和形成缺陷,

但目前该方法仍有较多问题需要解决, 例如调控缺陷及单原子负载量等。

2.4 高温热解法

高温热解法是在适宜温度范围(600~1000 °C)内对特定前驱体进行热分解, 从而合成 SACs 的技术^[105-107]。前驱体直接决定了所得催化剂的原子结构和催化性能^[108]。此外, 在热解过程中, 精确控制温度和气氛对于制备高活性的 SACs 至关重要^[109-110]。由于金属-有机配合物在高温下的分解特性, 这种方法通常用于制备碳基载体上的单金属或双金属 SACs^[5, 111-113]。高温诱导的单原子形成过程赋予了这些催化剂卓越的热稳定性和化学稳定性。

Fei 等^[114]首先将氯化钴吸附在氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)载体上, 然后在氨气气氛下进行热处理, 制备了 N 掺杂石墨烯负载 Co 的 SACs。Qu 等^[115]利用悬挂键捕获和超声辅助策略将块状金属转变为高密度单原子。他们利用 GO 表面丰富的含氧官能团, 通过超声辅助捕获块状金属表面的金属原子, 最终得到配位环境为 M- O_4 的 M SACs/GO (M=Fe、Co、Ni、Cu)SACs(图 10(a))。由于悬挂键的高温不稳定性, 将 Fe SACs/GO 包覆氮前驱体高温热解, 可以得到高稳定性的 Fe- N_4 型 Fe SACs/N-G。该策略为直接用块体非贵金属制备高密度 SACs 提供了新的思路。Zhou 等^[116]采用氮掺杂碳热原子化方法重新分散金属纳米颗粒, 制备出稳定性高的抗烧结催化剂, 并且该方法还能有效回收和再生处理严重烧结和失活的催化剂。他们首先合成了外层聚多巴胺(Polydopamine, PDA)包裹的 Pd 纳米颗粒(NPs)/ TiO_2 核壳材料, 经过 900 °C Ar 气氛煅烧, PDA 发生热原子化, Pd NPs 逐渐消失, Pd 原子分散在氮掺杂碳层中, 最后经过 500 °C 空气煅烧去除氮掺杂碳层, 得到 Pd SACs/ TiO_2 (图 10(b))。严重烧结团聚的 Pd NPs/ TiO_2 经过氮掺杂碳热原子化处理后, 14 nm 的 Pd NPs 转变为 2 nm 或者原子级 Pd SACs, 使已烧结失活的催化剂“死而复生”。此后, Min 等^[117]通过超分子控制热解作用, 合成一种高密度分散单原子 Co/碳掺杂氮化硼(BCN)催化剂(图 10(c))。与石墨碳或氮掺杂碳载体相比, BCN 含有局部极化的 B-N 键, 可提供额外的电场效应。Deng 等^[118]提出了一种动态合成策略, 以非共价键 Cu 和 Zn 为位点, 氮掺杂碳(NC)为载体, 设计了双原子催化剂((Zn, Cu)-NC)。Büker 等^[119]利用此方法以 Cu-EDTA(EDTA: Ethylene diamine tetraacetic acid, 乙二胺四乙酸)为前驱体, 通过 380 °C 热处理, 将不同负载量的 Cu 单原子通过与 $\text{C}_3\text{-N}$ 的化学配位

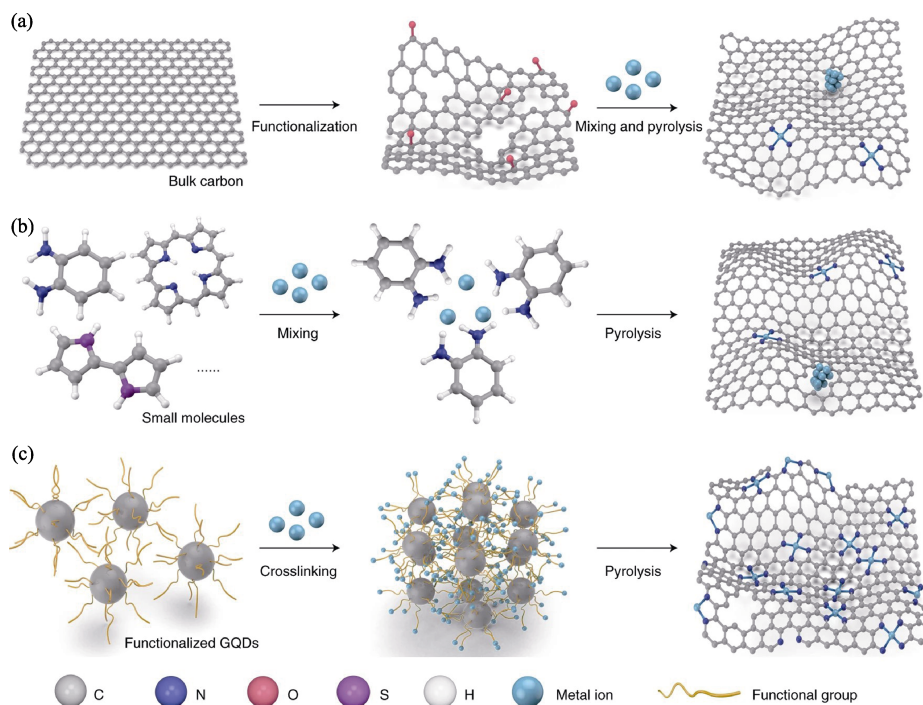
图 10 高温热解法制备示意图^[115-117]Fig. 10 Schematic diagrams of high-temperature pyrolysis preparative method^[115-117](a) Preparation of Fe SACs/GO^[115]; (b) N-doped carbon atomization of Pd NPs/TiO₂^[116];(c) Single atomic catalyst using atomic Co site and polarization carrier^[117]. Colorful figures are available on website

作用锚定在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基体上。在以 O_2 为氧化剂的温和条件下, 这种催化材料可用于液相环己烯氧化。

3 量子点交联/自组装

在碳基底上构建过渡金属单原子时, 采用自上而下的策略难以均匀控制碳缺陷分布和大小, 这限制了缺陷的数量, 并且容易在单原子形成过程中产生原子簇。自下而上的策略虽然具有一定优势, 但

在煅烧过程中容易形成原子簇或纳米粒子, 从而显著降低单原子的负载量。因此, 这两种策略均存在局限性^[8]。2021年, Xia等^[120]采用一种普便适用的合成方法, 显著提高了过渡金属原子负载量。该方法能负载质量分数 40%(原子分数 3.8%)的单原子, 负载量较其他相关文献提高了数倍。石墨烯量子点交织而成的碳基底具有丰富的结合位点, 使得相互分离的过渡金属单原子能够高密度地分布其上(图 11)。由于单原子位点之间空间足够大, 可以避

图 11 SACs 合成过程示意图^[120]Fig. 11 Schematic illustration for synthesis processes of SACs^[120]

(a) Top-down synthesis strategy; (b) Bottom-up synthesis strategy; (c) Crosslinking and self-assembly based on graphene quantum dots (GQDs). Colorful figures are available on website

免单原子团聚, 这种 SACs 在电催化二氧化碳还原中具有优异的催化活性。Qian 等^[121]提出了一种拓扑异原子转移策略, 通过石墨烯量子点自组装形成具有腔的纳米结构, 并精确控制碳载体上的异原子配位, 从而制备出具有优异电催化性能的过渡金属 SACs。该策略通过自组装方法合成并系统调控磷配位的钴 SACs, 精确控制异原子排列, 为其在电化学和催化领域的应用提供了新的可能性。Yang 等^[122]选择对 Au^+ 具有较强亲和力的二膦单体(Bppe-4Br), 合成了 Au-Bppe-4Br 双体, 进而通过调节 Bppe-4Br 和 Au-Bppe-4Br 的比例进行交联耦合反应, 得到了一种具有新型多孔芳香骨架和可调 Au 负载量的 SACs。该方法工艺简单, Au 最高负载量达 45.3%(质量分数), 同时实现了优异的光催化性能。

近年来, 随着纳米技术和材料科学的快速发展, 越来越多的研究团队开始关注量子点在 SACs 合成中的应用。这些研究涉及不同种类的量子点(如碳量子点、硅量子点等)、不同的过渡金属元素以及不同的催化反应体系。与传统的自上而下和自下而上策略相比, 这种方法能提供丰富的结合位点, 避免过渡金属原子之间团聚。

4 结论与展望

自中国科学家首次正式提出 SACs 的概念以来, 这一突破性进展迅速在全球范围内引起了广泛关注, 并对催化领域的发展产生了深远影响。SACs 在成本、能源与环境、性能等方面具有显著的优越性, 显示出巨大的应用潜力^[123]。本文探讨的各种 SACs 制备方法都展现了独特的优势和局限性。共沉淀法、电化学沉积法等因简便易行和成本效益而备受青睐, 但具有金属单原子分布不均匀或稳定性不足的缺陷。相比之下, ALD 和高温热解法因其高度均匀性和强化学键合的特点, 确保了催化剂的优异性能和稳定性, 但成本和复杂性较高。球磨法以无溶剂、无尺寸放大效应的特点脱颖而出, 为工业化生产提供了可能性, 但仍需进一步优化控制金属单原子分布和催化剂活性。总而言之, 选择合适的制备方法需综合考虑催化性能、成本、操作简便性等多方面因素。目前 SACs 依旧处于起步阶段, 未来的发展还存在很多挑战。

1) 目前合成 SACs 的普遍策略为自上而下和自下而上。自上而下的策略虽然明显简化了具备精确结构及配位环境的 SACs 的合成路径, 但是这些方法难以扩展, 而且涉及 MOF 前驱体和聚合物的合成和热

处理, 会释放挥发性有毒气体, 阻碍了 SACs 的工业级生产应用。因此, 有待进一步发展绿色环保并且操作简单的合成工艺。

2) SACs 具有相同的金属活性位点时, 配位原子环境的微小变化会改变活性位点的电子结构, 导致不同的催化活性。因此, 需要在原子尺度上精准设计和调控单原子活性位点的配位数和局部原子结构, 从而实现单原子活性位点的高催化活性。

3) 载体是 SACs 合成中的关键要素。为确保 SACs 的稳定性, SMSI 的影响不可忽视。然而, 这种相互作用有时会导致单原子以离子态而非原子态存在, 限制了其在特定反应中的催化性能。因此, SACs 在合适的体系中才能充分发挥其独特的催化优势。需要通过实验表征与理论计算, 优化金属与载体间的相互作用, 从而提高单原子的分散稳定性^[124-125]。

4) 与传统的金属簇催化剂相比, SACs 因其独特的电子结构而具有更高的催化活性。它们提供了高原子利用率、高效的表面活性位点和定制的配位环境, 从而提高了催化能力和选择性。然而, 在活化和反应过程中, 单个原子容易聚集, 导致暴露的活性位点数量减少, 甚至催化剂失活。因此需要合理设计, 防止单原子聚集。

5) 单一金属活性中心意味着反应中间体必须在同一位置结合, 这会产生难以克服的吸附能垒, 降低催化反应的效率, 限制可能产物的范围。为应对此类挑战, 双原子催化剂已被提出并报道^[126], 其作为 SACs 的延伸, 开启了对活性位点由两个金属原子组成的催化剂的探索。

6) 双原子催化剂既保留了 SACs 的优点, 又弥补了 SACs 的不足^[127]。引入双原子结构不仅使金属原子的负载量增加了一倍, 而且提供了更多的活性位点, 提高了原子利用率^[128]。此外, 双原子催化剂通过增加反应物和催化剂结合方式, 克服了 SACs 结构的单一性。吸附和活化位点的多样性增加了电子转移路径, 为催化反应提供了更多的可能性。但双原子催化剂中双原子之间的作用方式仍需进一步研究。

随着科技的不断进步, SACs 的制备方法正在逐步发展, 主要体现在合成方法的多样化与精细化, 包括优化传统方法和开发新方法, 如 ALD 法、空间限域策略、配位位点构建策略及化学锚定法等^[129]。同时, 合成策略也趋向于环保化与高效化, 以减少环境污染并降低生产成本^[130]。载体材料的多样化与功能化也是重要趋势, 研究者们正在探索更多种类的载体材料, 并通过功能化修饰优化性能^[131]。此外, 理论计算与实验验证的紧密结合推动了 SACs 研

究的进步。SACs 已广泛应用于能源转换、环境保护和化学合成等领域, 展现出广阔的应用前景^[132]。

参考文献:

- [1] HUMAYUN M, ISRAR M, KHAN A, *et al.* State-of-the-art single-atom catalysts in electrocatalysis: from fundamentals to applications. *Nano Energy*, 2023, **113**: 108570.
- [2] WANG L, WEI J, LI Y, *et al.* A state-of-the-art review on heterogeneous catalysts-mediated activation of peracetic acid for micropollutants degradation: classification of reaction pathways, mechanisms, influencing factors and DFT calculation. *Chem. Eng. J.*, 2023, **477**: 147051.
- [3] WANG H, WANG S, SONG Y, *et al.* Boosting electrocatalytic ethylene epoxidation by single atom modulation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63(20)**: e202402950.
- [4] QIAO B, WANG A, YANG X, *et al.* Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO_x. *Nat. Chem.*, 2011, **3(8)**: 634.
- [5] LI Z, JI S, LIU Y, *et al.* Well-defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single-atom sites. *Chem. Rev.*, 2020, **120(2)**: 623.
- [6] GATES B C, KATZ A, LIU J. Nested metal catalysts: metal atoms and clusters stabilized by confinement with accessibility on supports. *Precis. Chem.*, 2023, **1(1)**: 3.
- [7] HE J, ZHAO Z H, LI J, *et al.* Hydrogenation of olefinic bonds in nitrile butadiene rubber on single-atom Pd1/CeO_{2-x} catalysts with ultrahigh mass activity and stability. *Chem. Eng. J.*, 2024, **487**: 150427.
- [8] DONG F, MENG Y, LING W, *et al.* Single atomic Pt confined into lattice defect sites for low-temperature catalytic oxidation of VOCs. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **346**: 123779.
- [9] ZHANG Z, WANG J, GE X, *et al.* Mixed plastics wastes upcycling with high-stability single-atom Ru catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145(41)**: 22836.
- [10] ZHENG Y, YANG Q, WANG S, *et al.* Adjacent MnO_x clusters enhance the hydroformylation activity of rhodium single-atom catalysts. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **350**: 123923.
- [11] MIAO J, MA Y, WANG X, *et al.* Efficiently selective C(O)-C bond cleavage for full lignocellulose upgrading coupled with energy-saving hydrogen production by Ir single-atom electrocatalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2023, **336**: 122937.
- [12] PEI Z, ZHANG H, WU Z P, *et al.* Atomically dispersed Ni activates adjacent Ce sites for enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity. *Sci. Adv.*, 2023, **9(26)**: eadh1320.
- [13] XING L, GAO H, HAI G, *et al.* Atomically dispersed ruthenium sites on whisker-like secondary microstructure of porous carbon host toward highly efficient hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8(6)**: 3203.
- [14] TANG B, ZHOU Y, JI Q, *et al.* A Janus dual-atom catalyst for electrocatalytic oxygen reduction and evolution. *Nat. Synth.*, 2024, **3**: 878.
- [15] YU Y, ZHU Z, HUANG H. Surface engineered single-atom systems for energy conversion. *Adv. Mater.*, 2024, **36(16)**: 2311148.
- [16] XU H, ZHAO Y, WANG Q, *et al.* Supports promote single-atom catalysts toward advanced electrocatalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **451**: 214261.
- [17] HAN B, GUO Y, HUANG Y, *et al.* Strong metal-support interactions between Pt single atoms and TiO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59(29)**: 11824.
- [18] CAO F, NI W, ZHAO Q, *et al.* Precisely manipulating the local coordination of cobalt single-atom catalyst boosts selective hydrogenation of nitroarenes. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **346**: 123762.
- [19] LIU X, ZHOU Y, LIN J, *et al.* Directional growth and density modulation of single-atom platinum for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63(34)**: e202406650.
- [20] LI H, PAN F, QIN C, *et al.* Porous organic polymers-based single-atom catalysts for sustainable energy-related electrocatalysis. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13(28)**: 2301378.
- [21] GLOAG L, SOMERVILLE S V, GOODING J J, *et al.* Co-catalytic metal-support interactions in single-atom electrocatalysts. *Nat. Rev. Mater.*, 2024, **9(3)**: 173.
- [22] YAN Q Q, WU D X, CHU S Q, *et al.* Reversing the charge transfer between platinum and sulfur-doped carbon support for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nat. Commun.*, 2019, **10(1)**: 4977.
- [23] ZHANG H, WU F, HUANG R, *et al.* Symmetry evolution induced 2D Pt single atom catalyst with high density for alkaline hydrogen oxidation. *Adv. Mater.*, 2024, **36(31)**: 2404672.
- [24] LI Z, WANG D, WU Y, *et al.* Recent advances in the precise control of isolated single-site catalysts by chemical methods. *Nat. Sci. Rev.*, 2018, **5(5)**: 673.
- [25] WANG X, KANG Z, WANG D, *et al.* Electronic structure regulation of the Fe-based single-atom catalysts for oxygen electrocatalysis. *Nano Energy*, 2024, **121**: 109268.
- [26] LIN X, HU W, XU J, *et al.* Alleviating OH blockage on the catalyst surface by the puncture effect of single-atom sites to boost alkaline water electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146(7)**: 4883.
- [27] SAPTAL V B, RUTA V, BAJADA M A, *et al.* Single-atom catalysis in organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(34)**: e202219306.
- [28] XI J, JUNG H S, XU Y, *et al.* Synthesis strategies, catalytic applications, and performance regulation of single-atom catalysts. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(12)**: 2008318.
- [29] WANG P, JIN Z L, CHEN N G, *et al.* Theoretical investigation of Mo doped α -MnO₂ electrocatalytic oxygen evolution reaction. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(5)**: 541.
- [30] SUN D, CHEN Y, YU X, *et al.* Engineering high-coordinated cerium single-atom sites on carbon nitride nanosheets for efficient photocatalytic amine oxidation and water splitting into hydrogen. *Chem. Eng. J.*, 2023, **462**: 142084.
- [31] DING J, HUANG L, JI G, *et al.* Modification of catalytic properties of hollandite manganese oxide by Ag intercalation for oxidative acetalization of ethanol to diethoxyethane. *ACS Catal.*, 2021, **11(9)**: 5347.
- [32] YIN S, LI Y, YANG J, *et al.* Unveiling low temperature assembly of dense Fe-N₄ active sites via hydrogenation in advanced oxygen reduction catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63(23)**: e202404766.
- [33] DU P, QI R, ZHANG Y, *et al.* Single-atom-driven dynamic carburization over Pd₁-FeO_x catalyst boosting CO₂ conversion. *Chem*, 2022, **8(12)**: 3252.
- [34] SUN L, CAO L, SU Y, *et al.* Ru1/FeO_x single-atom catalyst with dual active sites for water gas shift reaction without methanation. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2022, **318**: 121841.
- [35] SWAIN S, ALTAEE A, SAXENA M, *et al.* A comprehensive study on heterogeneous single atom catalysis: current progress, and challenges. *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **470**: 214710.
- [36] GUO R, GUO C, BI Z, *et al.* The single atom Fe loaded catalytic membrane for effective peroxydisulfate activation and pollution degradation. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **356**: 124243.
- [37] WEI J, TANG H, SHENG L, *et al.* Site-specific metal-support

- interaction to switch the activity of Ir single atoms for oxygen evolution reaction. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 559.
- [38] MEESE A F, NAPIER C, KIM D J, *et al.* Underpotential deposition of 3D transition metals: versatile electrosynthesis of single-atom catalysts on oxidized carbon supports. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(19): 2311341.
- [39] ZHAO X, HE D, XIA B Y, *et al.* Ambient electrosynthesis toward single-atom sites for electrocatalytic green hydrogen cycling. *Adv. Mater.*, 2023, **35**(14): 2210703.
- [40] LV Y K, WANG K, SUN W Y, *et al.* A universal electrochemical synthetic strategy for the direct assembly of single-atom catalysts. *Adv. Sci.*, 2023, **10**(34): 2304656.
- [41] YAO R, SUN K, ZHANG K, *et al.* Stable hydrogen evolution reaction at high current densities *via* designing the Ni single atoms and Ru nanoparticles linked by carbon bridges. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 2218.
- [42] XU H, XIN G, HU W, *et al.* Single-atoms Ru/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: efficient for oxidation of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and oxygen evolution reaction. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2023, **339**: 123157.
- [43] ZHANG Z, FENG C, LIU C, *et al.* Electrochemical deposition as a universal route for fabricating single-atom catalysts. *Nat. Commun.*, 2020, **11**(1): 1215.
- [44] QI K, CUI X, GU L, *et al.* Single-atom cobalt array bound to distorted 1T MoS₂ with ensemble effect for hydrogen evolution catalysis. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 5231.
- [45] XUAN N, CHEN J, SHI J, *et al.* Single-atom electroplating on two dimensional materials. *Chem. Mater.*, 2019, **31**(2): 429.
- [46] JIANG K, LIU B, LUO M, *et al.* Single platinum atoms embedded in nanoporous cobalt selenide as electrocatalyst for accelerating hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 1743.
- [47] ZHOU J, LIU Y, YANG D R, *et al.* Predicting the stability and loading for electrochemical preparation of single-atom catalysts. *ACS Catal.*, 2023, **13**(1): 79.
- [48] XU J, LI R, XU C Q, *et al.* Underpotential-deposition synthesis and in-line electrochemical analysis of single-atom copper electrocatalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2021, **289**: 120028.
- [49] SHANKAR A, MARIMUTHU S, MADURAIVEERAN G. High-valent iron single-atom catalysts for improved overall water splitting *via* a reduced energy barrier and stabilization of the active center. *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**(1): 121.
- [50] FONSECA J, LU J. Single-atom catalysts designed and prepared by the atomic layer deposition technique. *ACS Catal.*, 2021, **11**(12): 7018.
- [51] CAO L, LU J. Atomic-scale engineering of metal-oxide interfaces for advanced catalysis using atomic layer deposition. *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**(9): 2695.
- [52] GONG T, QIN L, ZHANG W, *et al.* Activated carbon supported palladium nanoparticle catalysts synthesized by atomic layer deposition: genesis and evolution of nanoparticles and tuning the particle size. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(21): 11544.
- [53] SUN S, ZHANG G, GAUQUELIN N, *et al.* Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition. *Sci. Rep.*, 2013, **3**(1): 1775.
- [54] CHENG N, STAMBULA S, WANG D, *et al.* Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.*, 2016, **7**(1): 13638.
- [55] WANG X, JIN B, JIN Y, *et al.* Supported single Fe atoms prepared *via* atomic layer deposition for catalytic reactions. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**(3): 2867.
- [56] HE X, DING Y, HUANG Z, *et al.* Engineering a self-grown TiO₂/Ti-MOF heterojunction with selectively anchored high-density Pt single-atomic cocatalysts for efficient visible-light-driven hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(25): e202217439.
- [57] SONG Z, ZHU Y N, LIU H, *et al.* Engineering the low coordinated Pt single atom to achieve the superior electrocatalytic performance toward oxygen reduction. *Small*, 2020, **16**(43): 2003096.
- [58] SHI X, LIN Y, HUANG L, *et al.* Copper catalysts in semihydrogenation of acetylene: from single atoms to nanoparticles. *ACS Catal.*, 2020, **10**(5): 3495.
- [59] JUSSILA T, PHILIP A, TRIPATHI T, *et al.* Atomic layer deposition of magnetic thin films: basic processes, engineering efforts, and road forward. *Appl. Phys. Rev.*, 2023, **10**(4): 041313.
- [60] AFTABUZZAMAN M, AHMED M S, MATYJASZEWSKI K, *et al.* Nanocrystal co-existed highly dense atomically disperse Pt@3D-hierarchical porous carbon electrocatalysts for tri-iodide and oxygen reduction reactions. *Chem. Eng. J.*, 2022, **446**: 137249.
- [61] JEONG H, KWON O, KIM B S, *et al.* Highly durable metal ensemble catalysts with full dispersion for automotive applications beyond single-atom catalysts. *Nat. Catal.*, 2020, **3**(4): 368.
- [62] CHEN Z, LI X, ZHAO J, *et al.* Stabilizing Pt single atoms through Pt-Se electron bridges on vacancy-enriched nickel selenide for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(39): e202308686.
- [63] XU R, XU B, YOU X, *et al.* Preparation of single-atom palladium catalysts with high photocatalytic hydrogen production performance by means of photochemical reactions conducted with frozen precursor solutions. *J. Mater. Chem. A*, 2023, **11**(21): 11202.
- [64] HUANG Y, XIONG J, ZOU Z, *et al.* Emerging strategies for the synthesis of correlated single atom catalysts. *Adv. Mater.*, 2025, **37**(2): 2312182.
- [65] ZHOU S, SHANG L, ZHAO Y, *et al.* Pd single-atom catalysts on nitrogen-doped graphene for the highly selective photothermal hydrogenation of acetylene to ethylene. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(18): 1900509.
- [66] LIU H, TIAN L, ZHANG Z, *et al.* Atomic-level asymmetric tuning of the Co₁-N₃P₁ catalyst for highly efficient n-alkylation of amines with alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(29): 20518.
- [67] XU H, XI S, LI J, *et al.* Chemical design and synthesis of superior single-atom electrocatalysts *via in situ* polymerization. *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**(34): 17683.
- [68] LI X, LIU J, WU J, *et al.* Constructing a highly active Pd atomically dispersed catalyst for cinnamaldehyde hydrogenation: synergistic catalysis between Pd-N₃ single atoms and fully exposed Pd clusters. *ACS Catal.*, 2024, **14**(4): 2369.
- [69] LI R, WANG D. Superiority of dual-atom catalysts in electrocatalysis: one step further than single-atom catalysts. *Adv. Energy Mater.*, 2022, **12**(9): 2103564.
- [70] LI L, YUAN K, CHEN Y. Breaking the scaling relationship limit: from single-atom to dual-atom catalysts. *Acc. Mater. Res.*, 2022, **3**(6): 584.
- [71] YU B, CHENG L, DAI S, *et al.* Silver and copper dual single atoms boosting direct oxidation of methane to methanol *via* synergistic catalysis. *Adv. Sci.*, 2023, **10**(26): 2302143.
- [72] FU J, DONG J, SI R, *et al.* Synergistic effects for enhanced catalysis in a dual single-atom catalyst. *ACS Catal.*, 2021, **11**(4): 1952.
- [73] ZHANG D, WANG Z, LIU F, *et al.* Unraveling the pH-dependent oxygen reduction performance on single-atom catalysts: from single- to dual-sabatier optima. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(5): 3210.
- [74] ZHANG T, CHEN Z, WALSH A G, *et al.* Single-atom catalysts supported by crystalline porous materials: views from the inside. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(44): 2002910.

- [75] FU W, WAN J, ZHANG H, *et al.* Photoinduced loading of electron-rich Cu single atoms by moderate coordination for hydrogen evolution. *Nat. Commun.*, 2022, **13**(1): 5496.
- [76] LIU P, ZHAO Y, QIN R, *et al.* Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science*, 2016, **352**(6287): 797.
- [77] ZHUANG L, JIA Y, LIU H, *et al.* Defect-induced Pt–Co–Se coordinated sites with highly asymmetrical electronic distribution for boosting oxygen-involving electrocatalysis. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(4): 1805581.
- [78] REN G, ZHAO J, ZHAO Z, *et al.* Defects-induced single-atom anchoring on metal–organic frameworks for high-efficiency photocatalytic nitrogen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**(2): e202314408.
- [79] SHARMA P, SHARMA M, DEARG M, *et al.* Cd/Pt precursor solution for solar H₂ production and *in situ* photochemical synthesis of Pt single-atom decorated CdS nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62**(20): e202301239.
- [80] GAN T, LIU Y, HE Q, *et al.* Facile synthesis of kilogram-scale co-alloyed Pt single-atom catalysts *via* ball milling for hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, **8**(23): 8692.
- [81] GAN T, HE Q, ZHANG H, *et al.* Unveiling the kilogram-scale gold single-atom catalysts *via* ball milling for preferential oxidation of CO in excess hydrogen. *Chem. Eng. J.*, 2020, **389**: 124490.
- [82] HE X, DENG Y, ZHANG Y, *et al.* Mechanochemical kilogram-scale synthesis of noble metal single-atom catalysts. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2020, **1**(1): 100004.
- [83] LIU Z R, LIU W, HAO C, *et al.* Honeycomb-like carbon-supported Fe single atom catalyst: preparation and electrocatalytic performance in oxygen reduction reaction. *J. Inorg. Mater.*, 2021, **36**(9): 943.
- [84] CHANG W, QI B, WANG R, *et al.* Atomically dispersed gold nanoclusters and single atoms coexisting chiral electrode for high-performance enantioselective electrosynthesis using H₂O as hydrogen source. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(28): 2315675.
- [85] ROBERTSON A W, MONTANARI B, HE K, *et al.* Dynamics of single Fe atoms in graphene vacancies. *Nano Lett.*, 2013, **13**(4): 1468.
- [86] WANG H, WANG Q, CHENG Y, *et al.* Doping monolayer graphene with single atom substitutions. *Nano Lett.*, 2012, **12**(1): 141.
- [87] LI Y, KIDKHUNTHOD P, ZHOU Y, *et al.* Dense heterointerfaces and unsaturated coordination synergistically accelerate electrocatalysis in Pt/Pt₃P₂ porous nanocages. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32**(41): 2205985.
- [88] SONG J, ZHANG H, SUN R, *et al.* Local CO generator enabled by a CO-producing core for kinetically enhancing electrochemical CO₂ reduction to multicarbon products. *ACS Nano*, 2024, **18**(17): 11416.
- [89] JONES J, XIONG H, DELARIVA A T, *et al.* Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts *via* atom trapping. *Science*, 2016, **353**(6295): 150.
- [90] QU Y, LI Z, CHEN W, *et al.* Direct transformation of bulk copper into copper single sites *via* emitting and trapping of atoms. *Nat. Catal.*, 2018, **1**(10): 781.
- [91] ZHOU H, ZHAO Y, GAN J, *et al.* Cation-exchange induced precise regulation of single copper site triggers room-temperature oxidation of benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(29): 12643.
- [92] WANG Z, WANG C, HU Y, *et al.* Simultaneous diffusion of cation and anion to access N, S co-coordinated Bi-sites for enhanced CO₂ electroreduction. *Nano Res.*, 2021, **14**(8): 2790.
- [93] ZHU M, ZHAO C, LIU X, *et al.* Single atomic cerium sites with a high coordination number for efficient oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cells. *ACS Catal.*, 2021, **11**(7): 3923.
- [94] ZHANG H, TANG T, WANG H F, *et al.* Topological conversion of nickel foams to monolithic single-atom catalysts. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(16): 2312939.
- [95] ZHAO C, WANG Y, LI Z, *et al.* Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts directly from bulk metal for efficient CO₂ reduction. *Joule*, 2019, **3**(2): 584.
- [96] PENG Y, CAO J, SHA Y, *et al.* Laser solid-phase synthesis of single-atom catalysts. *Light Sci. Appl.*, 2021, **10**(1): 168.
- [97] KAUSHIK S, WU D, ZHANG Z, *et al.* Universal synthesis of single-atom catalysts by direct thermal decomposition of molten salts for boosting acidic water splitting. *Adv. Mater.*, 2024, **36**(27): 2401163.
- [98] DU X, HUANG Y, PAN X, *et al.* Top-down fabrication of active interface between TiO₂ and Pt nanoclusters. Part I: redispersion process and mechanism. *Chin. J. Catal.*, 2024, **58**: 237.
- [99] YE C, SHAN J, ZHU C, *et al.* Spatial structure engineering of interactive single platinum sites toward enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**(45): 2302190.
- [100] YAO Y, HU S, CHEN W, *et al.* Engineering the electronic structure of single atom Ru sites *via* compressive strain boosts acidic water oxidation electrocatalysis. *Nat. Catal.*, 2019, **2**(4): 304.
- [101] XUE Z, YAN M, YU X, *et al.* One-dimensional segregated single Au sites on step-rich ZnO ladder for ultrasensitive NO₂ sensors. *Chem*, 2020, **6**(12): 3364.
- [102] YUE C, FENG C, SUN G, *et al.* Hierarchically stabilized Pt single-atom catalysts induced by an atomic substitution strategy for an efficient hydrogen evolution reaction. *Energy Environ. Sci.*, 2024, **17**(14): 5227.
- [103] LI Q, ZHANG Q, XU W, *et al.* Sowing single atom seeds: a versatile strategy for hyper-low noble metal loading to boost hydrogen evolution reaction. *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**(10): 2203955.
- [104] LI J, LI K, LI Z, *et al.* Capture of single Ag atoms through high-temperature-induced crystal plane reconstruction. *Nat. Commun.*, 2024, **15**(1): 3874.
- [105] LU G, SCHWIDEROWSKI P, SHEN Z, *et al.* Macroporous carbon-supported Fe-based catalysts for the solvent-free oxidative coupling of benzylamine. *Chem. Mater.*, 2024, **36**(4): 2049.
- [106] SONG J, QIAN S J, YANG W, *et al.* Nano-single-atom heterointerface engineering for pH-universal electrochemical nitrate reduction to ammonia. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34**(49): 2409089.
- [107] ZHANG P, LI J, HUANG H, *et al.* Platinum single-atom nests boost solar-driven photocatalytic non-oxidative coupling of methane to ethane. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, **146**(34): 24150.
- [108] WAN J, ZHANG H, YANG J, *et al.* Synergy between Fe and Mo single atom catalysts for ammonia electrosynthesis. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **347**: 123816.
- [109] WEN M, SUN N, JIAO L, *et al.* Microwave-assisted rapid synthesis of MOF-based single-atom Ni catalyst for CO₂ electroreduction at ampere-level current. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, **63**(10): e202318338.
- [110] CHANG J, JING W, YONG X, *et al.* Synthesis of ultrahigh-metal-density single-atom catalysts *via* metal sulfide-mediated atomic trapping. *Nat. Synth.*, 2024, **3**: 1427.
- [111] CHEN C, SUN M, ZHANG F, *et al.* Adjacent Fe site boosts electrocatalytic oxygen evolution at Co site in single-atom-catalyst through a dual-metal-site design. *Energy Environ. Sci.*, 2023, **16**(4): 1685.
- [112] ZHU M, ZHANG H, HU Y, *et al.* *In situ* nitrogen infiltration into an ordered Pt₃Co alloy with sp–d hybridization to boost fuel cell performance. *ACS Catal.*, 2024, **14**(8): 5858.
- [113] NAVEEN K, MAHVELATI-SHAMSABADI T, SHARMA P,

- et al.* MOF-derived Co/Zn single-atom catalysts for reversible hydrogenation and dehydrogenation of quinoline hydrogen carrier. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2023, **328**: 122482.
- [114] FEI H, DONG J, ARELLANO-JIMENEZ M J, *et al.* Atomic cobalt on nitrogen-doped graphene for hydrogen generation. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 8668.
- [115] QU Y, WANG L, LI Z, *et al.* Ambient synthesis of single-atom catalysts from bulk metal *via* trapping of atoms by surface dangling bonds. *Adv. Mater.*, 2019, **31(44)**: 1904496.
- [116] ZHOU H, ZHAO Y, XU J, *et al.* Recover the activity of sintered supported catalysts by nitrogen-doped carbon atomization. *Nat. Commun.*, 2020, **11**: 335.
- [117] MIN Y, ZHOU X, CHEN J J, *et al.* Integrating single-cobalt-site and electric field of boron nitride in dechlorination electrocatalysts by bioinspired design. *Nat. Commun.*, 2021, **12**: 303.
- [118] DENG D, QIAN J, LIU X, *et al.* Non-covalent interaction of atomically dispersed Cu and Zn pair sites for efficient oxygen reduction reaction. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(32)**: 2203471.
- [119] BÜKER J, HUANG X, BITZER J, *et al.* Synthesis of Cu Single atoms supported on mesoporous graphitic carbon nitride and their application in liquid-phase aerobic oxidation of cyclohexene. *ACS Catal.*, 2021, **11**: 7863.
- [120] XIA C, QIU Y, XIA Y, *et al.* General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. *Nat. Chem.*, 2021, **13(9)**: 887.
- [121] QIAN S, XU F, FAN Y, *et al.* Tailoring coordination environments of single-atom electrocatalysts for hydrogen evolution by topological heteroatom transfer. *Nat. Commun.*, 2024, **15(1)**: 2774.
- [122] YANG Y, XIAO Y, JIANG L, *et al.* Ultrahigh single Au atoms loaded porous aromatic frameworks for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 2024, **36(41)**: 2404791.
- [123] HAO C, LIU Z R, LIU W, *et al.* Research progress of carbon-supported metal single atom catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Inorg. Mater.*, 2021, **36(8)**: 820.
- [124] JIN Y X, SONG E H, ZHU Y F. First-principles investigation of single 3d transition metals doping graphene vacancies for CO₂ electroreduction. *J. Inorg. Mater.*, 2024, **39(7)**: 845.
- [125] WU J, YU L B, LIU S S, *et al.* Ni₄Cr embedded graphene for electrochemical nitrogen fixation. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(10)**: 1141.
- [126] DENG J, ZENG Y, ALMATRAFI E, *et al.* Advances of carbon nitride based atomically dispersed catalysts from single-atom to dual-atom in advanced oxidation process applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **505**: 215693.
- [127] YANG X, XU L, LI Y. Do we achieve “1 + 1 > 2” in dual-atom or dual-single-atom catalysts? *Coord. Chem. Rev.*, 2024, **516**: 215961.
- [128] CHENG C C, LIN T Y, TING Y C, *et al.* Metal-organic frameworks stabilized Mo and W binary single-atom catalysts as high performance bifunctional electrocatalysts for water electrolysis. *Nano Energy*, 2023, **112**: 108450.
- [129] HAN W, LING W, GAO P, *et al.* Engineering Pt single atom catalyst with abundant lattice oxygen by dual nanospace confinement strategy for the efficient catalytic elimination of VOCs. *Appl. Catal. B-Environ. Energy*, 2024, **345**: 123687.
- [130] CHEN W, YU M, LIU S, *et al.* Recent progress of Ru single-atom catalyst: synthesis, modification, and energetic applications. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34(22)**: 2313307.
- [131] FENG W, LIU C, ZHANG G, *et al.* Tuning the local coordination environment of single-atom catalysts for enhanced electrocatalytic activity. *EnergyChem*, 2024, **6(2)**: 100119.
- [132] LI M L, XIE Y M, SONG J, *et al.* Ammonia electrosynthesis on carbon-supported metal single-atom catalysts. *Chin. J. Catal.*, 2024, **60**: 42.