

# 单原子催化剂局部配位微环境的研究进展

王 丽

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2023年1月28日; 录用日期: 2023年2月16日; 发布日期: 2023年2月23日

## 摘 要

单原子催化剂(SACs)由于兼具均相催化剂和非均相催化剂的优点, 逐渐成为催化领域的热门材料。随着SACs的发展, 对其局部配位环境的研究已经发展到原子水平。金属原子中心以及周围的配位原子构成的配位环境对其催化活性、选择性和稳定性起着重要的作用。本文论述了通过调节配位原子数目、配位原子类型、配位原子位置三种不同的策略实现了对SACs配位微环境的调控以及在有机催化、光催化以及电催化领域的应用。

## 关键词

单原子催化剂, 配位微环境, 调控策略, 催化应用

# Research Progress of Local Coordination Microenvironment of Single-Atom Catalysts

Li Wang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 28<sup>th</sup>, 2023; accepted: Feb. 16<sup>th</sup>, 2023; published: Feb. 23<sup>rd</sup>, 2023

## Abstract

Single-atom catalysts (SACs) are gradually becoming popular materials in the field of catalysis due to the advantages of both homogeneous and heterogeneous catalysts. With the development of SACs, the study of their local coordination environment has been developed to the atomic level. The coordination environment consisting of the metal atom center and the surrounding coordination atoms plays an important role in their catalytic activity, selectivity and stability. In this paper, three different strategies for modulating the coordination microenvironment of SACs, including adjustment of the number of coordination atoms, the type of coordination atoms, and the position of coordination atoms, and their applications in organic catalysis, photocatalysis and electrocata-

lysis are discussed.

## Keywords

Single-Atom Catalysts, Coordination Microenvironment, Modulation Strategies, Catalytic Applications

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

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

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



Open Access

## 1. 引言

近年来, 单原子催化剂 SACs 由于其具有超高的原子利用率、独特的电子结构、均一可控的活性位点等特质, 成为了连接均相催化和多相催化的桥梁, 在催化领域受到研究者的广泛关注[1] [2] [3] [4] [5]。尽管 SACs 具有广阔的应用前景, 但 SACs 仍存在由于结构简单导致 SACs 活性位点单一的问题[6], 难以适用复杂的催化体系, 从而限制了 SACs 的广泛使用。

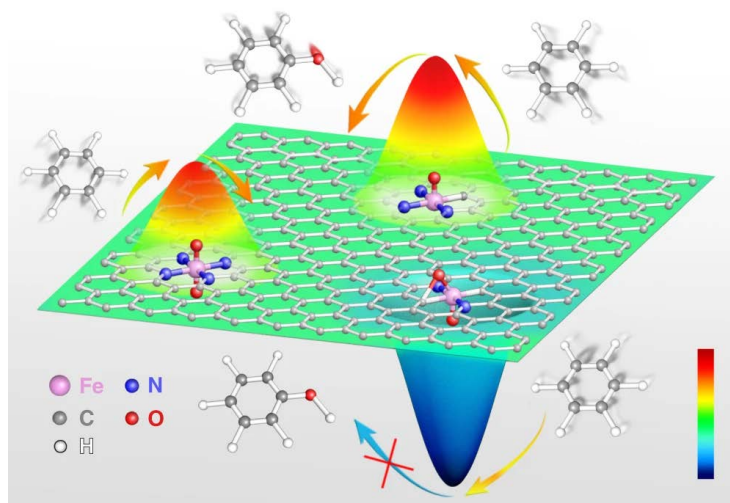
由于 SACs 是通过金属与载体之间配位相互作用来稳定的, 从配位化学的角度来看, SACs 的催化性能对其局部配位环境高度敏感[7]。其中, SACs 的配位微环境包括配位原子的数目、配位原子的种类以及配位原子掺杂位置(第一、第二、甚至更高配位壳层), 这些因素极大地影响 SACs 中金属中心的电子结构和几何结构, 在提高催化活性和选择性方面发挥重要作用[8] [9] [10]。因此, 通过对 SACs 的配位微环境进行修饰, 使得 SACs 具有独特的不饱和配位环境、不对称配位构型、或不对称的电子分布等, 能够提升 SACs 在特定的复杂反应体系的催化活性, 对于拓展 SACs 的实际应用具有十分重要的意义[11] [12]。本文主要阐述三种 SACs 配位微环境调控策略以及在有机催化、光催化和电催化中的广泛应用。

## 2. SACs 配位微环境调控策略

SACs 具有明确的配位结构和均一可控的活性位点的特质, 为研究结构-活性构效关系提供了合适平台, 并有利于进一步探索其催化活性中心的活性调控和提高催化性能的关系。因此, SACs 的配位微环境调控策略是进一步提升催化剂内在活性的有效策略。SACs 配位微环境调控策略大致可以按照不同机制分为以下三类。

### 2.1. 调节配位原子数目

活性金属单原子的配位数, 可以影响金属活性中心的配位构型, 进而影响 SACs 的催化性能。例如, Wang 等人[13]报道了通过热解沸石咪唑酸盐框架(ZIFs)制备在 N 掺杂碳材料上合成 Zn SACs 催化剂的常用方法, 系统研究了 ZIF-8 在 500°C~900°C 的热解过程中 Zn SACs 位点演化。研究发现, 热解温度是影响 Zn SACs 配位数和结构演化的关键因素。通过 X 射线吸收精细结构分析技术(EXAFS)研究结果表明, 在热解温度低至 600°C 时, ZIF-8 中 ZnN<sub>x</sub> 物种主要为卟啉类 ZnN<sub>4</sub> 中心, 随着热解温度在 600°C~900°C 范围内的升高, Zn 原子更靠近平面 ZnN<sub>4</sub> 配位以及非平面的 ZnN<sub>3</sub> 构型。而正是 ZnN<sub>x</sub> 物种的这种微妙的配位数变化改变了几何配位构型以及 Zn 原子上的电子密度, 强烈地影响了过氧化氢类过氧化物酶分解的催化性能。对于特定催化体系, SACs 的不同配位数对于反应的影响显著。Zhang 等人[14]设计并合成出了具有不同配位数(FeN<sub>x</sub>, x = 4, 5, 6)的 Fe SACs, 如图 1 所示。进一步的研究表明, 相比于 FeN<sub>6</sub> 和 FeN<sub>4</sub>, FeN<sub>5</sub> 配位结构的催化剂对 C-H 键的选择性氧化具有最佳的催化性能, 分别高出一个数量级和三倍。



**Figure 1.** The coordination effect of single-atom Fe-N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> catalytic sites for benzene oxidation [14]

**图 1.** 单原子 Fe-N<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 催化点对苯氧化的协调作用[14]

## 2.2. 调节配位原子种类

过渡金属 SACs 大多通过高温热解合成制得。在热解过程中，过渡金属与含 C 和 N 的前驱体在惰性气氛(N<sub>2</sub> 或 Ar)中下分解，金属原子通过与 N 原子配位形成 M-N<sub>x</sub> 的活性位点。除了 N 原子配位外，其他杂原子的掺杂可以为调整金属单原子的电荷何配位结构提供更多的机会[15] [16] [17]。SACs 中的金属活性中心是通过与载体上附近原子的共价配位来稳定的。因此，SACs 的配位原子种类是可以影响 SACs 内在催化活性的重要因素[18]。即使同样的金属中心，但不同的配位原子种类也会对反应活性产生巨大影响。随着对 SACs 研究深入，尤其是碳基 SACs，将非金属杂原子(O、N、S 等)引入碳材料是直接改变配位构型和电子结构的有效方法[19] [20] [21] [22]。一方面，杂原子的引入还提供了锚定金属原子的位点。另一方面，它们掺杂的非金属原子可以破坏碳基材料的电中性，改变其电子结构和分布，形成额外的活性位点，能够丰富活性位点和增加催化剂的导电性[23] [24]。Zhang 等人[25]成功地将 N 物种引入 Ni 基 SACs 中，相比于 Ni-C 配位的 Ni SACs，Ni-N 配位因具有电子耦合作用可以有效降低催化剂中金属活性中心的费米能级，大幅降低了其在析氧反应(HER)中间体的吸附能，从而加快 HER 的动力学速率。

然而，最近的研究发现，对于具有 M-N<sub>x</sub> 位点的 SACs，对称的电子分布可能会限制反应物的活化。并且 N 原子的强电负性能够导致金属位点与供电子中间体紧密结合，在反应过程中产生较高能垒，降低其催化性能[26]。为了打破 SACs 位点周围对称电荷分布的限制，许多策略一直致力于配位协调工程。通过引入另一种不同于 N 的杂原子，形成一种新的具有不对称配位构型的 SACs。例如，Wang 等人[27]提出了采用原位磷化三苯基膦封装在金属-有机框架的合成策略，如图 2 所示，设计并制备出了原子级的 Co<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>N<sub>3</sub> 配位结构的 Co 基 SACs。在酸性介质中，Co<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>N<sub>3</sub> 配位结构比 Co<sub>1</sub>-N<sub>4</sub> 配位结构表现出更好的 HER 性能和稳定性。Wang 等人[28]报道了通过热迁移法引入一个氯配位后对 Fe-N<sub>4</sub>/CN SACs 电子结构的变化。与无氯配合的 Fe-N<sub>4</sub>/CN 相比，所获得的 Fe-Cl<sub>1</sub>N<sub>4</sub>/CN SACs 表现出的 ORR 活性显著提高。

## 2.3. 调节配位原子位置

与前面两种策略相比，调整配位原子的数目以及种类是从第一壳配位原子着手。然而，SACs 的配位微环境除了受第一壳层影响，第二壳原子甚至更高壳原子也会影响中心金属原子的催化能力。与直接配位原子不同，第二壳层原子的配位强度通常较低，但对其催化能力的影响任不可忽视[29] [30]。例如，Lu

等人[31]报道了与 Pt-O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 相比, Pt-O<sub>4</sub>-P/CeO<sub>2</sub> 对氢化活性的催化性能增强, 如图 3 所示。氧化铈载体中 P 的掺杂导致了 Pt 向 P 的大量电荷转移, 其中 Pt-O<sub>4</sub>-P/CeO<sub>2</sub> 中 Pt<sup>+</sup> 的价态显著较高。为了进一步研究高壳层配位环境, Wang 等人[32]报道了金属-有机框架-聚合物复合嵌入 N、P、S 共掺杂空心碳多面体上的 Fe SACs。与 Fe-N<sub>4</sub>-CN 和商业 Pt/C 相比, 所制备的 Fe-N<sub>4</sub>-P-S/CN SACs 在碱性和酸性培养基中均表现出显著的 ORR 性能。高壳层协同配位的复杂配位环境为开发具有更高催化性能的新型 SACs 提供了新的机会。

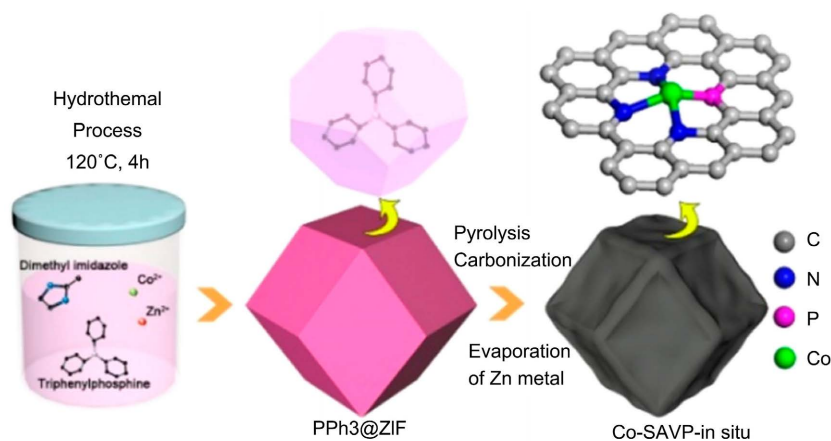


Figure 2. Scheme of the formation of Co-SA/P-in situ [27]

图 2. 原位合成 Co-SA/P 的方案[27]

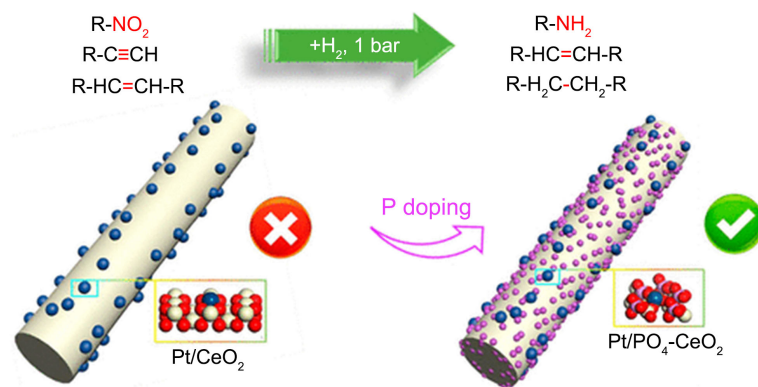


Figure 3. Schematic model of tailoring the proximal environment of Pt single atoms on CeO<sub>2</sub> by P doping [31]

图 3. 掺杂磷元素使 CeO<sub>2</sub> 上的 Pt 单原子的附近环境发生变化的示意模型 [31]

### 3. 调控 SACs 配位微环境的应用

近年来, 随着 SACs 表征技术飞速发展以及 SACs 可控合成的深入研究, 人们对于 SACs 活性中心的微观配位与宏观催化性能之间紧密联系的认识加深。因此, 合理地设计和调控 SACs 的局部配位微环境是提高催化性能的关键, 并拓宽了其在有机、光、电催化[6]等催化领域的应用。

#### 3.1. 在有机催化中的应用

具有 M-N<sub>x</sub> 配位结构的过渡金属 SACs 在有机催化领域受到广泛关注, 为了进一步提高其催化性能,



研究者致力于调节 SACs 的配位微环境。一些研究表明,低配位数的 SACs 由于具有更加不饱和的配位构型,在催化反应中能够加速中间体的转化过程,从而提高催化活性。例如,Wang 等人[33]报道了一种通过降低 N 原子密度的氧化物复合策略来制备具有低配位的 Cu SACs。实验结果表明,Cu-N<sub>2</sub> 配位结构的 Cu SACs 能够实现炔烃半氢化高效转移,而 Cu-N<sub>3</sub> 和 Cu-N<sub>4</sub> 配位结构的催化剂不能实现炔烃的选择性转化。此外,Zhang 等人[34]也报道了一种合成含有不同配位数的 ZnN<sub>x</sub> 的 Zn 单原子和 N 共掺杂多孔碳材料(LCN@Zn-SAC)的绿色且可扩展的策略。由于苯甲醇的脱氢是基于动力学研究的速率决定步骤。根据实验和理论计算结果表明,Zn 电子密度与反应能垒成反比,因为 Zn 位点带较少的正电荷(ZnN<sub>4</sub> 和 ZnN<sub>3</sub>C) 在 Zn-SACs 中显示出比其他高配位数的 ZnN<sub>x</sub> 物种具有更好的借氢能力,在  $\alpha$  烷基化反应中表现出优异的催化性能和良好的耐受性能。

最近的研究发现,对于引入杂原子 P 的不对称的 N/P 混合配位可以进一步调节中心金属原子的电子性质。不对称的几何结构会引起电子密度的畸变,并改变 d 带中心[35]。在此,Jin 等人[36]报道了一种具有不对称 Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> 配位结构的原子级分散的 Co<sub>1</sub>/NPC 催化剂,该催化剂对功能化硝基芳烃的加氢反应表现出前所未有的高活性和化学选择性。与之前流行的 Co<sub>1</sub>-N<sub>4</sub> 配位结构的 SACs 相比,Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> 中 Co 原子的电子密度增加,并通过动力学同位素效应和密度泛函理论计算结果验证,这将更有利于 H<sub>2</sub> 的解离。实验结果表明,在硝基苯加氢反应中,具有不对称配位结构 Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> SACs 的转化频率高达 6560 h<sup>-1</sup>,比 Co<sub>1</sub>-N<sub>4</sub> SACs 高 60 倍。

### 3.2. 在光催化中的应用

利用光催化技术将 CO<sub>2</sub> 转化成高附加值的燃料或含碳化学品是解决温室效应和能源危机的一种绿色可持续性方法。SACs 由于其固有的优势在光催化领域已经受到广泛研究。在光催化 CO<sub>2</sub> 还原中,金属单原子不仅可以调节光催化剂中的能带结构和吸光性能等性质,还可以有效提升光生电荷的转移效率,而且为研究光催化反应的机理提供理想模型。研究表明,具有 Co-N<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub> (x = 0~4)配位结构活性中心的 SACs (Co-N<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub>/底物 SACs)由于具有原子利用率高、电荷转移效率高、电子迁移率高及电子环境可调等优点,有利于 CO<sub>2</sub> 还原[37]。高度分散且具有独特电子结构的 Co-N<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub> 活性位点在光照下往往会引起催化剂表面光生电子富集,它能促进 CO<sub>2</sub> 光还原为 CH<sub>3</sub>OH。

然而,大多数报道的 Co SACs 中 Co 负载量较低,导致活性中心数量有限,不利于获得较高的光催化还原活性。另一方面,Co SACs 中活性中心金属周围的电荷通常是均匀分布的,不利于 CO<sub>2</sub> 光催化中间态转化过程。基于以上认识,增加金属 Co 负载量和调控其局部的配位微环境被认为是最直接且高效的提高光催化活性的策略。但负载量过高容易导致金属 Co 聚集成 CoO<sub>x</sub> 物种,通常 CoO<sub>x</sub> 的光催化还原具有较低活性[38]。为了克服这一难题,Ma 等人[39]设计并发展了一种 N/C 共配位 Co-N<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub> 构型的负载型 Co SACs。作者通过热解诱导蒸发法制备了具有 N/C 共配位 Co-N<sub>2</sub>C 位点的 Co SACs, N/C 共掺杂有效提高了金属 Co 负载量(高达 24.6%,质量分数),这也是 Co-N<sub>x</sub>C<sub>4-x</sub>/衬底催化剂迄今报道的金属 Co 负载量最高的。在没有任何光敏剂和牺牲剂的情况下,该催化剂具有最佳的光催化还原能力,将 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>3</sub>OH 的产率高达 235  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

### 3.3. 在电催化中的应用

SACs 因其具有高选择性、最大金属原子利用率、独特的电子结构等优势,逐渐发展成为电催化领域新的研究的热点。Yuan 等人[40]开发了嵌入 N 和 P 双配位 Fe 活性位点的碳纳米片,并使用前沿技术进行了表征,确定了 Fe-N<sub>3</sub>P 配位结构为实际的催化活性中心。由于 N 和 P 双配位组成和结构的优点以及优化活性中心原子尺度的电子结构,使得富含 Fe-N<sub>3</sub>P 活性位点的新型 SACs 具有优越的催化 ORR 性能。实验和理论结果均表明, N 和 P 双配位 Fe 活性位点有利于氧中间体吸附和解吸,从而加速反应动力学。

Ahmad Shah 等人[41]也报道了通过二次掺杂微环境调制策略,在  $ZnN_4$  碳基 SACs 中引入杂原子 P 制备了由 P/N 双掺杂碳支撑的  $Zn-N_4P/C$ 。实验和计算结果表明,在 P/N 双掺杂碳基材料中,稳定化的四种氮配位  $Zn-N_4$  是实际的活性位点。ORR 性能的增强是由于多杂原子掺杂通过电荷释放产生了活性位点,从而降低了氧还原反应的还原势垒。此外,通过与无 P 掺杂的催化剂对照和普通 Pt/C 相比,  $Zn-N_4P/C$  具有更高的耐久性和更正的半波电位。当在锌空气电池中组装为空气阴极时,它在最大峰值功率和能量密度方面表现出良好的性能。通过进一步调节 SACs 配位微环境有效提高了 ORR 的催化活性。活性增强依赖于均匀的活性位点、可调的电子/几何结构、优化的内在活性以及在 ORR 途径具有更快的传质。

金属原子的配位环境调节是设计高性能 SACs 的有效策略,能够提供适当的金属载体相互作用。Yu 等人[42]研究了具有不同电负性的 N、B、P、S 等杂原子,基于静电纺丝技术掺杂支持 Ni 单原子体系的多孔碳纳米纤维(CNFs),作为水电解的优良电极。通过改变掺杂杂原子的种类,研究了 Ni 单原子周围的配位微环境对其几何结构和电子结构的影响。二次杂原子的引入将打破单个 Ni 位点周围的对称电荷分布的限制,有助于使电荷分布极化,并影响向费米能级的电子态。实验和理论结果表明, Ni 原子与 3 个 N 原子和一个 P 原子耦合的 d 带中心被调整为中等位置,与含 H/O 中间体产生良好的结合,不太强或太弱,有利于氢和氧的热力学和动力学,从而优化水裂解的活性。

**Table 1.** Comparison of several modulation strategies for the coordination microenvironment of SACs

**表 1.** 单原子催化剂的几种配位调控策略对比

调控策略	优点	缺点	参考文献
配位原子数目	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 实现配位原子数目的调控策略相对简单,通常可以通过控制 SACs 的热处理温度实现对配位数的调控;</li> <li>2) 第一壳层配位原子配位能力强,其配位数极大影响中心金属原子的配位构型和几何构型,是影响 SACs 催化性能的关键因素;</li> <li>3) 通常具有单一简单的配位结构,是研究催化反应机理理想平台</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 配位结构相对简单,活性位点单一,对复杂催化体系催化性能;</li> <li>2) 对称的电荷分布可能限制某些反应物的活化,限制 SACs 更加广阔适用范围</li> </ol>	[13] [14] [33] [34]
配位原子种类	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 通过调整配位原子种类调控 SACs 配位微环境的操作相对容易,具有很高的可行性和重复性;</li> <li>2) 第一壳层配位原子配位能力强,调整 SACs 的配位原子种类对催化性能具有显著影响;</li> <li>3) 调整配位原子种类能够进一步优化中心金属原子 d 带中心,促进电荷分布极化,向费米能级发展,能够有效降低中间态的吸脱附活化能</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 虽然具有不对称的配位构型,其活性位点任较为单一</li> <li>2) 实现大规模合成不对称配位构型以及电荷分布的 SACs 任面临难题</li> </ol>	[19] [20] [21] [22] [25] [27] [28] [40] [42]
配位原子位置	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 配位结构复杂,掺杂在不同位置杂原子与中心金属原子可以形成多活性位点协同催化体系,适用于更加复杂或条件苛刻的催化反应</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) 精确控制杂原子引入的位置存在巨大挑战;</li> <li>2) 与直接配位原子不同,第二壳层或更高壳层原子的配位强度通常较低,相对催化能力的影响较小;</li> <li>3) 对于单原子协同催化体系中的反应机理尚未明确</li> </ol>	[38] [39] [41]

## 4. 总结

综上所述, 通过原子级配位调控策略修饰 SACs 的配位微环境, SACs 中不仅存在金属中心与载体之间的强相互作用, 其修饰后产生的不饱和配位环境、不对称配位构型、以及不对称的电子分布等特质, 使 SACs 在表现出高原子利用率和稳定性优势的同时, 有效提升了催化反应的活性和化学选择性。通过表 1 比较了上述三种配位调控策略的优点与缺点, 为高效的新型 SACs 的合成和应用提供了巨大的机会。

## 参考文献

- [1] Ma, D.D. and Zhu, Q.L. (2020) MOF-Based Atomically Dispersed Metal Catalysts: Recent Progress towards Novel Atomic Configurations and Electrocatalytic Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **422**, 213483-21352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213483>
- [2] Zhao, S.N., Song, X.Z., Song, S.Y., et al. (2017) Highly Efficient Heterogeneous Catalytic Materials Derived from Metal-Organic Framework Supports/Precursors. *Coordination Chemistry Reviews*, **337**, 80-96. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.02.010>
- [3] Lin, Y., Liu, P., Velasco, E., et al. (2019) Fabricating Single-Atom Catalysts from Chelating Metal in Open Frameworks. *Advanced Materials*, **31**, 1808193-1808202. <https://doi.org/10.1002/adma.201808193>
- [4] Liu, L. and Corma, A. (2018) Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **118**, 4981-5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
- [5] Huang, H., Shen, K., Chen, F., et al. (2020) Metal-Organic Frameworks as a Good Platform for the Fabrication of Single-Atom Catalysts. *Acs Catalysis*, **10**, 6579-6586. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01459>
- [6] Li, X., Rong, H., Zhang, J., et al. (2020) Modulating the Local Coordination Environment of Single-Atom Catalysts for Enhanced Catalytic Performance. *Nano Research*, **13**, 1842-1855. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2755-3>
- [7] Fei, H., Dong, J., Chen, D., et al. (2019) Single Atom Electrocatalysts Supported on Graphene or Graphene-Like Carbons. *Chemical Society Reviews*, **48**, 5207-5241. <https://doi.org/10.1039/C9CS00422J>
- [8] Gong, Y.N., Jiao, L., Qian, Y., et al. (2020) Regulating the Coordination Environment of MOF-Templated Single-Atom Nickel Electrocatalysts for Boosting CO<sub>2</sub> Reduction. *Angewandte Chemie-International Edition*, **59**, 2705-2709. <https://doi.org/10.1002/anie.201914977>
- [9] Geng, Z., Cao, Y., Chen, W., et al. (2019) Regulating the Coordination Environment of Co Single Atoms for Achieving Efficient Electrocatalytic Activity in CO<sub>2</sub> Reduction. *Applied Catalysis B-Environmental*, **240**, 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.075>
- [10] Zhu, Y., Peng, W., Li, Y., et al. (2019) Modulating the Electronic Structure of Single-Atom Catalysts on 2D Nanomaterials for Enhanced Electrocatalytic Performance. *Small Methods*, **3**, 1800438-1800466. <https://doi.org/10.1002/smt.201800438>
- [11] Liang, J., Yu, Q., Yang, X., et al. (2018) A Systematic Theoretical Study on FeO<sub>x</sub>-Supported Single-Atom Catalysts: M<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> for CO Oxidation. *Nano Research*, **11**, 1599-1611. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1775-0>
- [12] Wang, Y., Chen, Z., Shen, R., et al. (2016) Pd-Dispersed CuS Hetero-Nanoplates for Selective Hydrogenation of Phenylacetylene. *Nano Research*, **9**, 1209-1219. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1016-y>
- [13] Wang, Q., Ina, T., Chen, W.T., et al. (2020) Evolution of Zn(II) Single Atom Catalyst Sites during the Pyrolysis-Induced Transformation of ZIF-8 to N-Doped Carbons. *Science Bulletin*, **65**, 1743-1751. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.06.020>
- [14] Pan, Y., Chen, Y., Wu, K., et al. (2019) Regulating the Coordination Structure of Single-Atom Fe-NxCy Catalytic Sites for Benzene Oxidation. *Nature Communications*, **10**, 4290-4301. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12362-8>
- [15] Xu, M., Li, D., Sun, K., et al. (2021) Interfacial Microenvironment Modulation Boosting Electron Transfer between Metal Nanoparticles and MOFs for Enhanced Photocatalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, **60**, 16372-16376. <https://doi.org/10.1002/anie.202104219>
- [16] Zhu, Y., Yang, X., Peng, C., et al. (2021) Carbon-Supported Single-Atom Catalysts: Carbon-Supported Single Metal Site Catalysts for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction to CO and Beyond. *Small*, **17**, 2005148-2005172. <https://doi.org/10.1002/sml.202005148>
- [17] Najam, T., Shah, S.S.A., Ding, W., et al. (2019) Role of P-doping in Antipoisoning: Efficient MOF-Derived 3D Hierarchical Architectures for the Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **123**, 16796-16803. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03730>
- [18] Shah, S.S.A., Najam, T., Javed, M.S., et al. (2021) Novel Mn-/Co-N<sub>x</sub> Moieties Captured in N-Doped Carbon Nano-

- tubes for Enhanced Oxygen Reduction Activity and Stability in Acidic and Alkaline Media. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 23191-23200. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03477>
- [19] Shah, S.S.A., Najam, T., Bashir, M.S., *et al.* (2022) Single-Atom Catalysts for Next-Generation Rechargeable Batteries and Fuel Cells. *Energy Storage Materials*, **45**, 301-322. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.049>
- [20] Xu, Z., Deng, W. and Wang, X. (2021) 3D Hierarchical Carbon-Rich Micro-/Nanomaterials for Energy Storage and Catalysis. *Electrochemical Energy Reviews*, **4**, 269-335. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00094-7>
- [21] Jiang, J.S., Wei, H.L., Tan, A.D., *et al.* (2021) Fabricating High-Loading Fe-N<sub>4</sub> Single-Atom Catalysts for Oxygen Reduction Reaction by Carbon-Assisted Pyrolysis of Metal Complexes. *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 753-761. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63689-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63689-0)
- [22] Yan, X., Jia, Y. and Yao, X. (2021) Defective Structures in Metal Compounds for Energy-Related Electrocatalysis. *Small Structures*, **2**, Article ID: 2000067. <https://doi.org/10.1002/ssr.202000067>
- [23] Xie, C., Lin, L., Huang, L., *et al.* (2021) Zn-N<sub>x</sub> Sites on N-Doped Carbon for Aerobic Oxidative Cleavage and Esterification of C(CO)-C Bonds. *Nature Communications*, **12**, 4823-4835. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25118-0>
- [24] Peng, L., Wang, C., Wang, Q., *et al.* (2021) Rationally Designed Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Interfaces for Efficient Overall Water Electrolysis. *Advanced Energy and Sustainability Research*, **2**, 2100078-2100085. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100078>
- [25] Zhang, H., Liu, Y., Chen, T., *et al.* (2019) Unveiling the Activity Origin of Electrocatalytic Oxygen Evolution over Isolated Ni Atoms Supported on a N-Doped Carbon Matrix. *Advanced Materials*, **31**, 1904548-1904555. <https://doi.org/10.1002/adma.201904548>
- [26] Tomboc, G. M., Kim, T., Jung, S., *et al.* (2022) Modulating the Local Coordination Environment of Single-Atom Catalysts for Enhanced Catalytic Performance in Hydrogen/Oxygen Evolution Reaction. *Small*, **18**, Article ID: 2105680. <https://doi.org/10.1002/smll.202105680>
- [27] Wan, J., Zhao, Z., Shang, H., *et al.* (2020) *In Situ* Phosphatizing of Triphenylphosphine Encapsulated within Metal-Organic Frameworks to Design Atomic Co<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>N<sub>3</sub> Interfacial Structure for Promoting Catalytic Performance. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 8431-8439. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02229>
- [28] Han, Y., Wang, Y., Xu, R., *et al.* (2018) Electronic Structure Engineering to Boost Oxygen Reduction Activity by Controlling the Coordination of the Central Metal. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2348-2352. <https://doi.org/10.1039/C8EE01481G>
- [29] Zhang, J., Zhao, Y., Chen, C., *et al.* (2019) Tuning the Coordination Environment in Single-Atom Catalysts to Achieve Highly Efficient Oxygen Reduction Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 20118-20126. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09352>
- [30] Jiang, Z., Sun, W., Shang, H., *et al.* (2019) Atomic Interface Effect of a Single Atom Copper Catalyst for Enhanced Oxygen Reduction Reactions. *Energy & Environmental Science*, **12**, 3508-3514. <https://doi.org/10.1039/C9EE02974E>
- [31] Ma, Y., Chi, B., Liu, W., *et al.* (2019) Tailoring of the Proximity of Platinum Single Atoms on CeO<sub>2</sub> Using Phosphorus Boosts the Hydrogenation Activity. *Acs Catalysis*, **9**, 8404-8412. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01536>
- [32] Chen, Y., Ji, S., Zhao, S., *et al.* (2022) Enhanced Oxygen Reduction with Single-Atomic-Site Iron Catalysts for a Zinc-Air Battery and Hydrogen-Air Fuel Cell. *Nature Communications*, **9**, 5422-2018. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07850-2>
- [33] Zhang, X., Lin, H., Zhang, J., *et al.* (2021) Decreasing the Coordinated N Atoms in a Single-Atom Cu Catalyst to Achieve Selective Transfer Hydrogenation of Alkynes. *Chemical Science*, **12**, 14599-14605. <https://doi.org/10.1039/D1SC04344G>
- [34] Zhang, X., Lu, G.P., Wang, K., *et al.* (2022) Lignin-Derived Zn Single Atom/N-Codoped Porous Carbon for Alpha-Alkylation of Aromatic Ketones with Alcohols via Borrowing Hydrogen Strategy. *Nano Research*, **15**, 1874-1881. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3788-y>
- [35] Chen, Y., Gao, R., Ji, S., *et al.* (2022) Atomic-Level Modulation of Electronic Density at Cobalt Single-Atom Sites Derived from Metal-Organic Frameworks: Enhanced Oxygen Reduction Performance. *Angewandte Chemie-International Edition*, **60**, 3212-2021. <https://doi.org/10.1002/anie.202012798>
- [36] Jin, H., Li, P., Cui, P., *et al.* (2022) Unprecedentedly High Activity and Selectivity for Hydrogenation of Nitroarenes with Single Atomic Co<sub>1</sub>-N<sub>3</sub>P<sub>1</sub> Sites. *Nature Communications*, **13**, 723-732. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28367-9>
- [37] Liu, W., Cao, L., Cheng, W., *et al.* (2017) Single-Site Active Cobalt-Based Photocatalyst with a Long Carrier Lifetime for Spontaneous Overall Water Splitting. *Angewandte Chemie-International Edition*, **129**, 9440-9445. <https://doi.org/10.1002/ange.201704358>
- [38] Huang, P., Huang, J., Pantovich, S.A., *et al.* (2018) Selective CO<sub>2</sub> Reduction Catalyzed by Single Cobalt Sites on Carbon Nitride under Visible-Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 16042-16047.



- 
- <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10380>
- [39] Ma, M., Huang, Z., Doronkin, D.E., *et al.* (2022) Ultrahigh Surface Density of Co-N<sub>2</sub>C Single-Atom-Sites for Boosting Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction to Methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **300**, 120695-120736. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120695>
- [40] Yuan, K., Luetzenkirchen-Hecht, D., Li, L., *et al.* (2020) Boosting Oxygen Reduction of Single Iron Active Sites via Geometric and Electronic Engineering: Nitrogen and Phosphorus Dual Coordination. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 2404-2412. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11852>
- [41] Shah, S.S.A., Najam, T., Yang, J., *et al.* (2022) Modulating the Microenvironment Structure of Single Zn Atom: ZnN<sub>4</sub> P/C Active Site for Boosted Oxygen Reduction Reaction. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 2193-2201. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64089-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64089-0)
- [42] Yu, J., Li, J., Xu, C.Y., *et al.* (2022) Modulating the d-Band Centers by Coordination Environment Regulation of Single-Atom Ni on Porous Carbon Fibers for Overall Water Splitting. *Nano Energy*, **98**, Article ID: 107622. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107266>