



本征高能亚稳态结构驱动的单原子催化

李汶颖, 邱昀泽, 李隽, 肖海*

清华大学化学系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: haixiao@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-10-09; 接受日期: 2025-11-27; 网络版发表日期: 2026-03-17

国家自然科学基金(编号: 22525302, 22388102)资助项目

摘要 多相催化中的高能亚稳态结构虽在平衡态下浓度极低, 却能主导催化反应过程, 正在重塑我们对催化活性中心的认知. 本文阐述了单原子催化中高能亚稳态结构的形成机制及其催化特性, 并强调了理论计算手段在揭示其本质作用中的重要角色. 研究表明, 高能亚稳态结构在热激发或外加电位调控下被激活, 其独特的配位环境和电子结构使其在热催化及电催化反应中展现出卓越的活性与选择性. 这些发现揭示了高能亚稳态结构作为“少数派”的决定性作用, 为高性能催化剂的理性设计提供了新的认识与思路.

关键词 高能亚稳态结构, 单原子催化, 第一性原理计算, 微观动力学模拟

1 引言

多相催化是能源转化与化工过程中的核心技术, 在可持续能源利用与环境保护中发挥着关键作用^[1,2]. 催化科学的一个基本目标是理解并建立催化剂的结构-性能关系^[3]. 长期以来, 传统理论普遍认为, 基于 Boltzmann 分布, 多相催化体系主要由最低能量稳态 (lowest-energy structure, LES) 主导, 其几何构型和电子结构决定催化性能^[4]. 因此, 在理论建模与实验分析中, 研究重点往往集中在这些最稳定的表面或团簇构型^[5,6]. 近年来, 随着工况表征技术的发展与理论模拟研究的深入, 多相催化剂表面复杂的动态结构演化现象逐渐引起广泛关注^[7~12]. 催化中心通常包含一个 LES 以及一系列热力学稀有态, 尤其是高能亚稳态结构 (high-energy metastable structures, HEMSs), 即势能面上能量远高于 LES 的局域极小点 (local-minimum

structures, LMSs). 基于一个经验性能量标准 η (~ 1 eV), 通常认为在 $0 \sim \eta$ eV 能量范围内的 LMSs 属于热力学可及区间^[13]. 这些结构构成一个系综, 并对催化反应可能有所贡献. 尽管其平衡浓度通常比 LES 低几个数量级, 但凭借独特的配位环境或异常氧化态, HEMSs 仍可能对催化反应发挥重要作用^[14~16]. 这一发现推动了多相催化领域对活性中心认识的转变: 由“稳态驱动”向“亚稳态驱动”的演变. 目前, 这一认识在负载型纳米颗粒或团簇催化剂的理论研究中已取得显著进展^[17~19].

然而, 从热力学角度看, 负载型纳米颗粒或团簇的原子结构具有丰富的自由度, 因此在 LES 附近能量区间内存在大量 LMSs^[13,20,21]. 热驱动下, 这些结构在室温下即可呈现多种构型共存的系综分布特征 (图1)^[22]. 不仅如此, 这种分布特征还会受到反应氛围的显著影响^[22~24], 进一步增加了建立清晰催化剂结构-性能关系

引用格式: Li W, Qiu YZ, Li J, Xiao H. Single-atom catalysis driven by intrinsic high-energy metastable structures. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1142–1152, doi: 10.1360/SSC-2025-0261

的难度. 更重要的是, 这些常被传统热力学模型忽略的 HEMSs (因其能量高于经验标准 η), 虽浓度极低, 却可能因其独特的结构特征而在催化过程中扮演关键角色^[22-26]. 随着催化剂尺度不断减小, 体系自由度与可及的 LMSs 数量呈指数下降; 当活性位点接近单原子极限时, 体系行为出现本质差异. 此时, 其单原子的结构态密度通常仅包含一个 LES, 而其余 LMSs 的能量都比 LES 高约 1 eV 量级, 属于 HEMSs (图1)^[22]. 这种以 LES 为主、HEMS 占比极低的活性中心特征, 使得单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)成为研究多相催化中高能亚稳态结构的理想平台. 自2011年提出以来, SACs已成为高效催化剂设计的重要策略, 凭借其局部结构精确可控性, SACs在热催化、电催化等多种体系中均表现出优异的活性^[27-31]. 在单原子催化体系中, HEMS不仅可以通过热激发参与催化循环^[22], 还可在外部刺激(如外加电位)作用下被激活^[23,26]. 例如, 反应物吸附可诱导催化中心发生局部结构重排, 从而提高 HEMS 在反应条件下的比例. 在电催化条件下, 外加电位能通过电子注入改变催化剂表面电荷分布及中间体吸附模式, 进一步激活 HEMS. 这表明, 在单原子催化剂中, 尽管 LES 确保了结构稳定性, 但实际反应也许是经由 HEMS 通道完成的^[22].

在实验层面, 原位表征技术的快速发展使我们能够在分子尺度甚至接近原子分辨率上观察催化过程^[32-38]. 然而, 要在反应的微观时间尺度上完整揭示多相催化的动态演化及原子级机制仍然具有挑战^[39,40].

相比之下, 基于第一性原理的理论建模提供了强有力的探索工具, 不仅能够揭示原子尺度下的物理本质, 还能阐明结构-性能关系, 并为新型催化剂的理性设计提供理论依据^[39-42]. 本文将围绕高能亚稳态的理论基础及其在热催化和电催化反应中的应用进行阐述, 分析相关挑战, 并展望未来研究方向, 以期揭示 HEMS 在多相催化中的关键作用, 并为高效催化剂设计提供理论指导.

2 单原子催化中高能亚稳态结构的产生和催化机制

2.1 CeO_2 负载单原子(M_1/CeO_2)的“关键少数派”

M_1/CeO_2 单原子催化剂是一类重要的材料体系, 因其潜在应用价值和理论意义而受到广泛关注^[43-45]. 本课题组基于第一性原理计算所得的相图显示, 不同 $\text{M}_1/\text{CeO}_2(110)$ 单原子活性中心的 LES 构型会随反应气氛的变化而显著改变. 值得注意的是, 在还原气氛下, $\text{Au}_1/\text{CeO}_2(110)$ 与 $\text{Pt}_1/\text{CeO}_2(110)$ 的活性中心均呈现出典型的单原子催化特征(图2): 其唯一稳定的 LES 中, 金属原子与两个表面氧原子配位(记作 $\text{M}_{\text{subO-2}}$). 与此同时, 两者还存在一个能量高出 LES 超过 0.7 eV、平衡分布浓度低于 10^{-5} 的 HEMS, 其中金属原子仅与一个表面氧原子配位(记作 $\text{M}_{\text{subO-1}}$) (图2). 传统观点往往忽视此类 HEMS 的催化作用, 但 $\text{M}_{\text{subO-1}}$ 中单原子金属的不饱和配位环境及其带负电荷的布居特征表明, 这类亚稳态

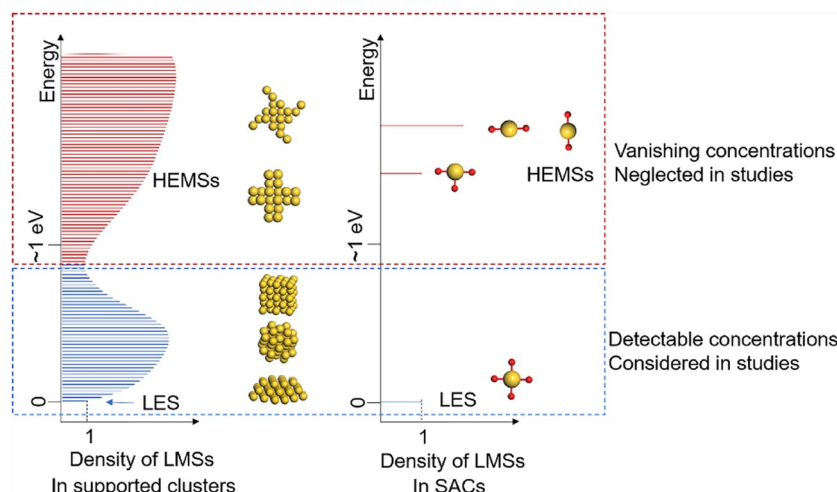


图1 (网络版彩图)负载团簇与单原子催化剂中局域极小点(LMSs)密度的示意图^[22]

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of densities of LMSs in supported clusters and SACs^[22].

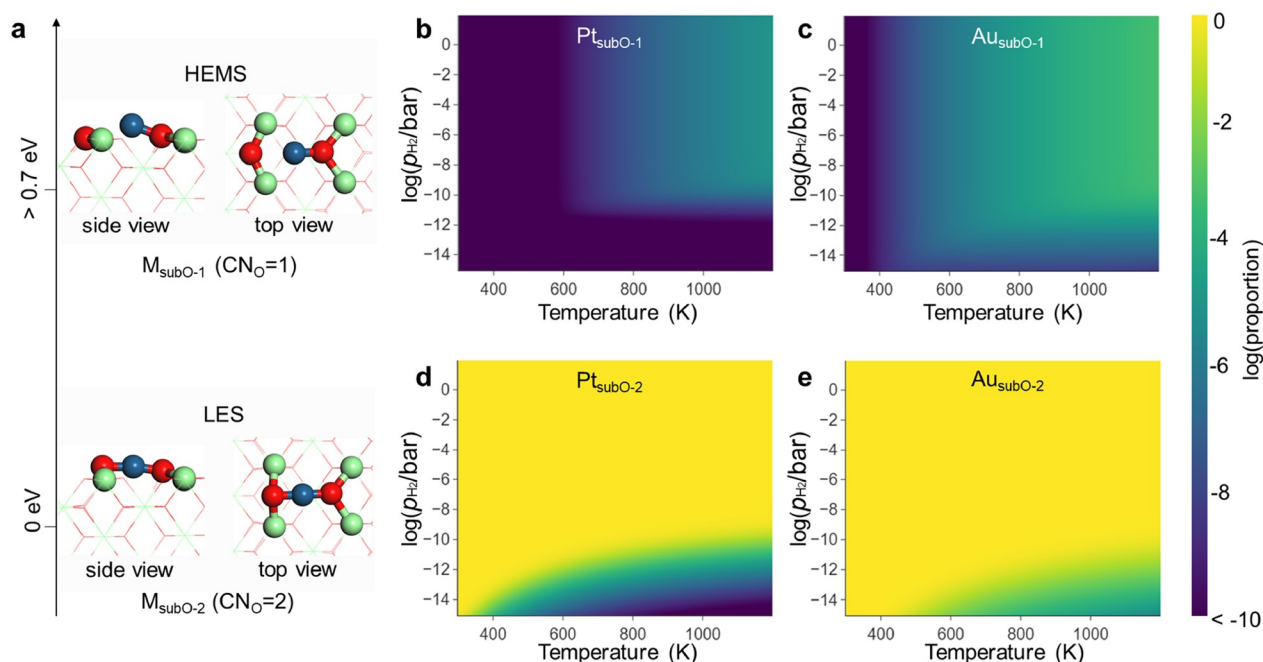


图2 (网络版彩图) (a) $M_1/\text{CeO}_2(110)$ 单原子催化剂中活性位点的 $M_{\text{subO-1}}$ 与 $M_{\text{subO-2}}$ 两类结构. $\text{Pt}_{\text{subO-1}}$ (b)、 $\text{Au}_{\text{subO-1}}$ (c)、 $\text{Pt}_{\text{subO-2}}$ (d)和 $\text{Au}_{\text{subO-2}}$ (e)四种单原子催化剂活性位点在不同温度和 p_{H_2} 下的相图^[22]

Figure 2 (Color online) (a) The $M_{\text{subO-1}}$ and $M_{\text{subO-2}}$ types of active site structures in $M_1/\text{CeO}_2(110)$ single atom catalysts. The phase diagrams of four types of single atom active sites $\text{Pt}_{\text{subO-1}}$ (b), $\text{Au}_{\text{subO-1}}$ (c), $\text{Pt}_{\text{subO-2}}$ (d), and $\text{Au}_{\text{subO-2}}$ (e) under varying temperatures and p_{H_2} [22].

位点在还原反应中可能具有极高的催化活性。

以 $\text{Au}_1/\text{CeO}_2(110)$ 上的 CO_2 加氢反应和 $\text{Pt}_1/\text{CeO}_2(110)$ 上的乙炔半加氢反应为模型体系, 第一性原理计算表明, 在 CO_2 加氢反应中(图3a, b), LES路径下 CO_2 需先与载体表面氧结合生成碳酸基, 但后续加氢步骤能垒高达3.31 eV, 因而动力学极为受限; 相比之下, HEMS路径中, 带负电的 Au_1 位点可直接化学吸附 CO_2 , 使其由线性结构弯曲活化为 $\text{CO}_2^\delta^-$, 从而显著降低关键反应能垒至1.38 eV, 导致反应主要通过HEMS路径进行. 对于 $\text{Pt}_1/\text{CeO}_2(110)$ 催化的乙炔半加氢反应(图4a, b), LES路径无法有效吸附 C_2H_2 , 只能先活化 H_2 , 再经由Eley-Rideal机制氢化气相 C_2H_2 ; 而在HEMS机制中, 带负电的 Pt_1 位点能够强力吸附 C_2H_2 , 并通过电子反馈显著削弱 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键, 使其更易被加氢. 更为关键的是, 微观动力学模拟(图3e, f, 4e, f)揭示了HEMS催化机理的核心悖论与本质: 尽管HEMS的平衡浓度极低, 但其所开启的反应通道却贡献了几乎全部的转换频率(turnover frequency, TOF); 反之, 占据主导的LES虽然在热力学上最稳定, 却对整体TOF的贡献几乎可以

忽略。

这一发现对催化研究提出了新的挑战与方向: 在实验表征中, 催化剂表面大多数活性中心被LES或其反应中间体占据, 使得HEMS作为“活性种子”几乎难以直接探测, 但其却是催化循环高效运转的真正引擎. 另一方面, 这类具有高催化活性的“少数派”HEMS也许能够通过外场(如电化学或光化学手段)被进一步激活和利用, 从而为单原子催化设计提供新的思路。

本节揭示了在热催化体系中, 少数高能亚稳态结构虽然浓度极低, 却能够通过开启全新的反应通道主导整体催化性能. 这一“关键少数派”现象引出了一个更为普遍且关键的问题: 在外加电势参与的电化学环境中, HEMS是否会以更加剧烈的方式生成并影响反应机制? 这一问题将在下一节的氧析出反应中得到进一步讨论。

2.2 氧析出反应中的“飞来峰”

延续第2.1节中对热催化体系中HEMS行为的认识, 本节将视角拓展至具有更强外场效应的电化学体

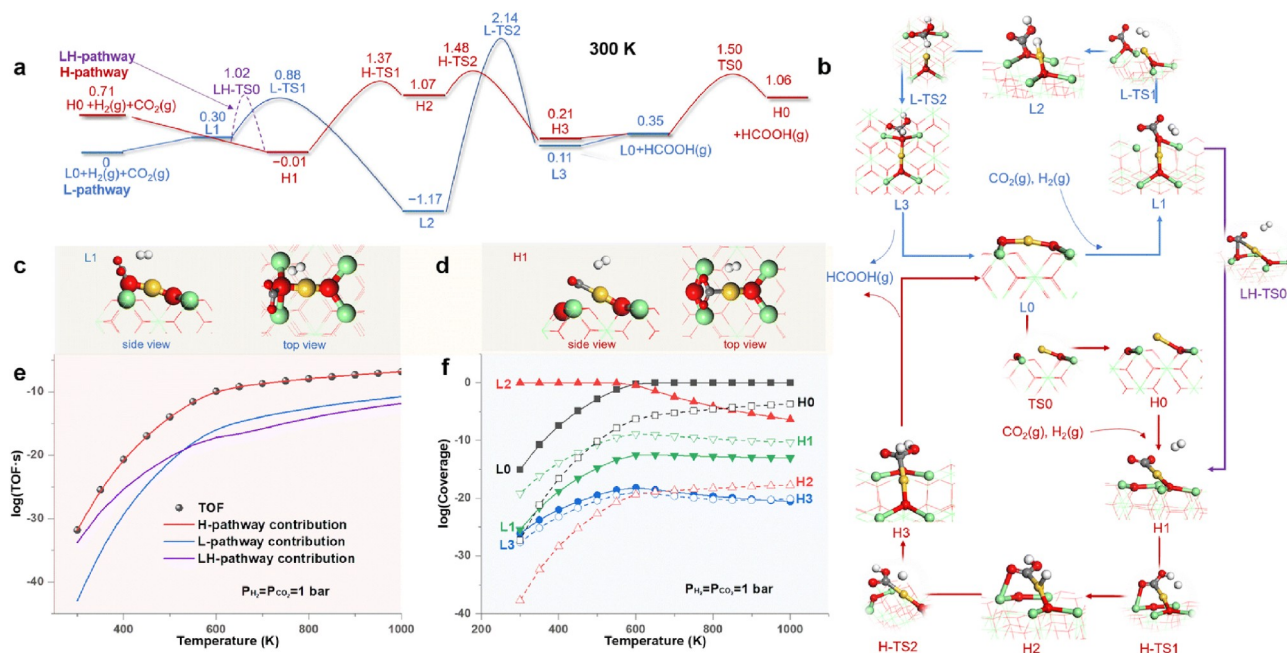


图 3 (网络版彩图) Au₁/CeO₂(110)单原子催化剂上CO₂加氢反应沿LES (L-pathway)与HEMS (H-pathway)路径的自由能剖面(a)、所有相关结构(b)、LES (c)和HEMS (d)上的CO₂活化构型, 以及不同温度下的周转频率(e)和覆盖度(f)^[22]

Figure 3 (Color online) Free energy profiles of CO₂ hydrogenation on the Au₁/CeO₂(110) single-atom catalyst along the LES (L-pathway) and HEMS (H-pathway) (a), structures of all relevant states (b), CO₂ activation configurations on the LES (c) and HEMS (d), and turnover frequencies (e) and coverages (f) of states as functions of temperature ^[22].

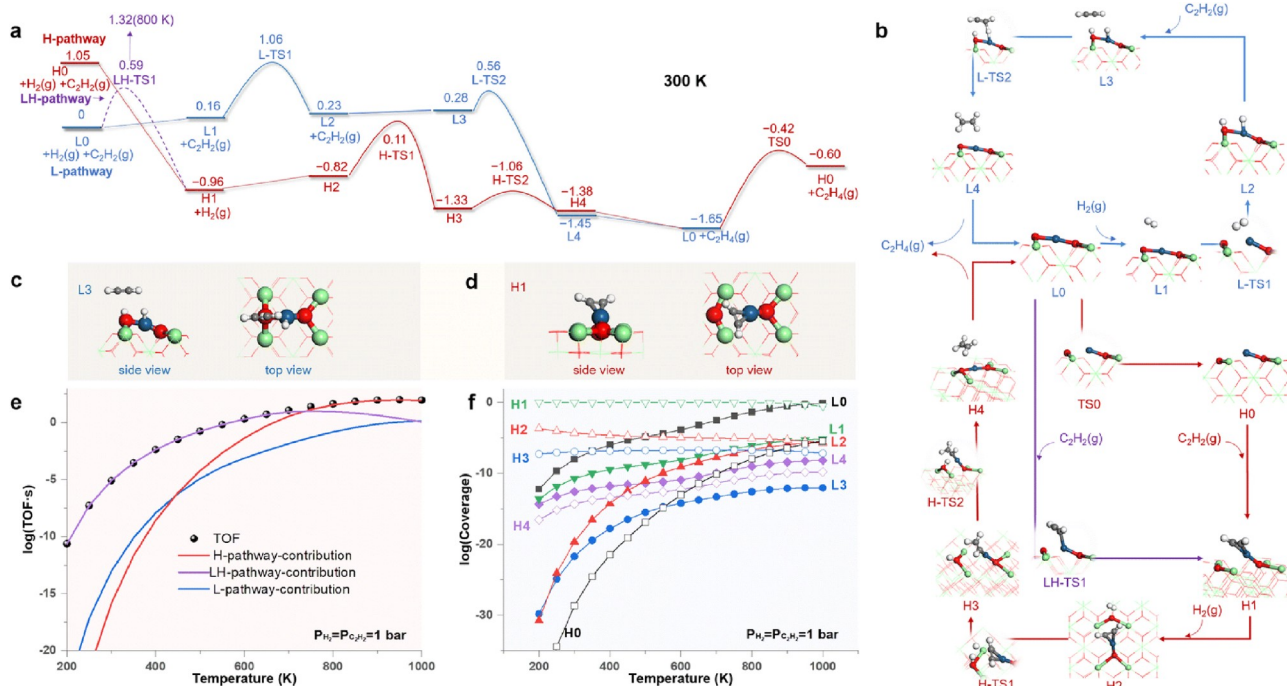


图 4 (网络版彩图) Pt₁/CeO₂(110)单原子催化剂上乙炔半加氢反应沿LES与HEMS路径的自由能剖面(a)、所有相关结构(b)、LES (c)和HEMS (d)上的乙炔活化构型, 以及不同温度下的周转频率(e)和覆盖度(f)^[22]

Figure 4 (Color online) Free energy profiles of SHA on the Pt₁/CeO₂(110) single-atom catalyst along the LES and HEMS (a), structures of all relevant states (b), C₂H₂ activation configurations on the LES (c), and HEMS (d), and turnover frequencies (e) and coverages (f) of states as functions of temperature ^[22].

系. 相比于单纯的热激发过程, 外加电位不仅提供额外能量来源, 也可能诱导更复杂的高能亚稳态结构的出现. 在众多电化学反应中, 氧析出反应(oxygen evolution reaction, OER)是最具代表性的典型实例^[23,46-49]. 作为清洁能源转化技术的核心阳极反应, OER不仅在可再生能源开发与环境工程中具有关键地位, 其高效催化剂的设计及活性位点结构-性能关系的理解也一直是该领域的研究重点^[39,50,51]. 尤其是在以Ni基层状双氢氧化物(Ni-LDH)为代表的催化剂体系中, 活性位点的动态演化及其对OER活性的调控, 在近年来备受关注^[52-54].

本课题组基于巨正则系综密度泛函理论(great canonical ensemble density functional theory, GCE-DFT)计算^[55-58]与微观动力学模拟^[59]的理论研究揭示了一种由电解质中铁离子驱动的全新OER机制. 在典型的OER电位条件下, 电解质中的 Fe^{3+} 能够自发沉积于Ni-LDH的基面与边缘位置, 形成瞬态的“飞来峰”活性位点(fleeting active sites, FASs), 如 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ 与 $\text{FeO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ (图5). 这些Fe-FAS属于电化学驱动下形成

的高能亚稳态结构, 并会在更高电位下进一步氧化并以 FeO_4^{2-} 的形式溶解. Pourbaix相图清晰展现了这一动态沉积-溶解过程(图5), 揭示了电解质与催化剂界面之间的复杂协同效应.

更为重要的是, FAS的引入开辟了全新的反应路径, 即FAST (fleeting-active-site-thrust), “飞来峰”活性位点推进机制, 包括FAST-IMOC、FAST-AEM和FAST-LOM三类(图6). 其中, FAST-IMOC被证明是关键的高活性路径: 它能够在单一Fe位点上实现两个吸附氧物种的偶联, 突破了传统分子内氧偶联(intramolecular oxygen coupling, IMOC)路径必须依赖相邻双金属位点的限制. 微观动力学模拟表明, 在原始Ni-LDH中, OER主要通过晶格氧机制(lattice oxygen mechanism, LOM)进行, 过电位高达666~738 mV; 而在Fe-FAS存在时, 主导机制转变为FAST-IMOC, 过电位显著降低至274~343 mV, 并能有效抑制结构破坏性的LOM过程, 从而实现活性与稳定性的双重提升. 尤为引人注目的是, 即便痕量(10~100 ppm)的Fe杂质, 也足以诱导FAST机制并显著增强OER性能. 例如, 在基面Ni-LDH

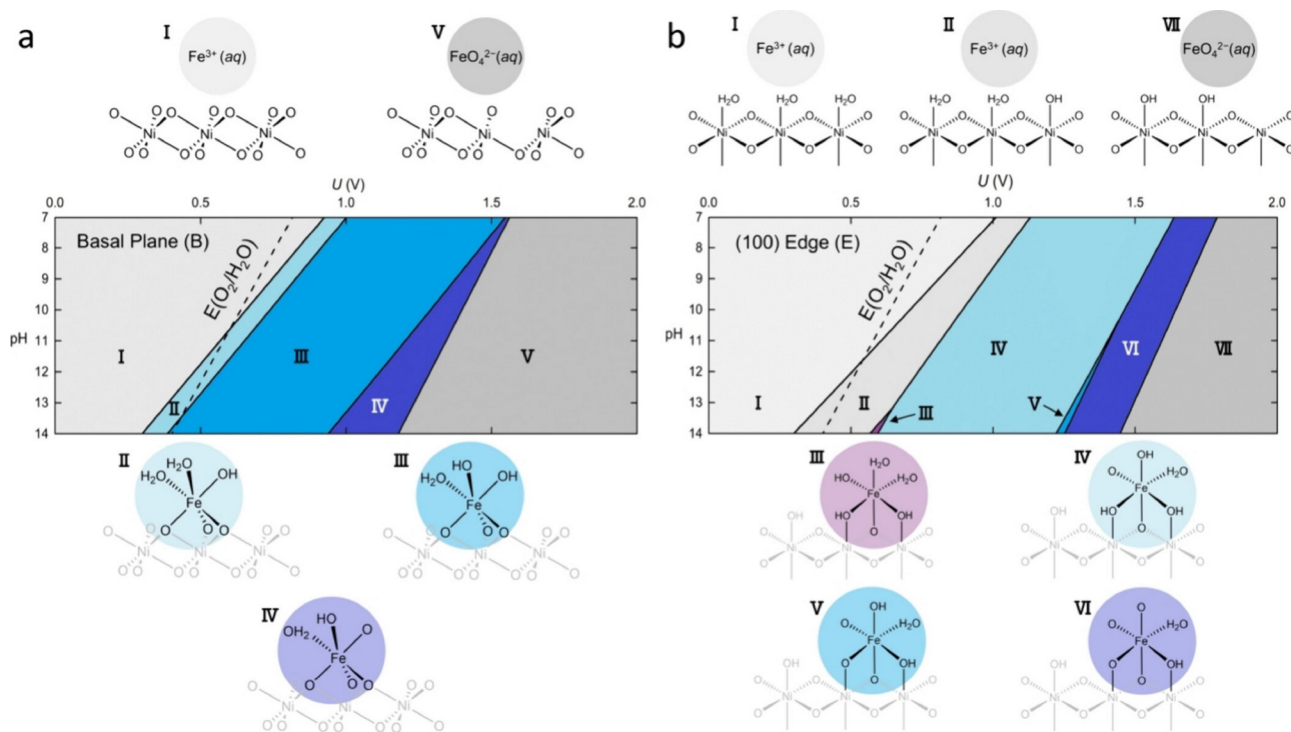


图 5 (网络版彩图) Ni-LDH单层在含Fe电解液中的基平面(a)和(100)边缘(b)的电位依赖相图^[23]

Figure 5 (Color online) Potential-dependent phase diagrams for the basal plane (a) and the (100) edge (b) of Ni-LDH monolayer in an Fe-containing electrolyte ^[23].

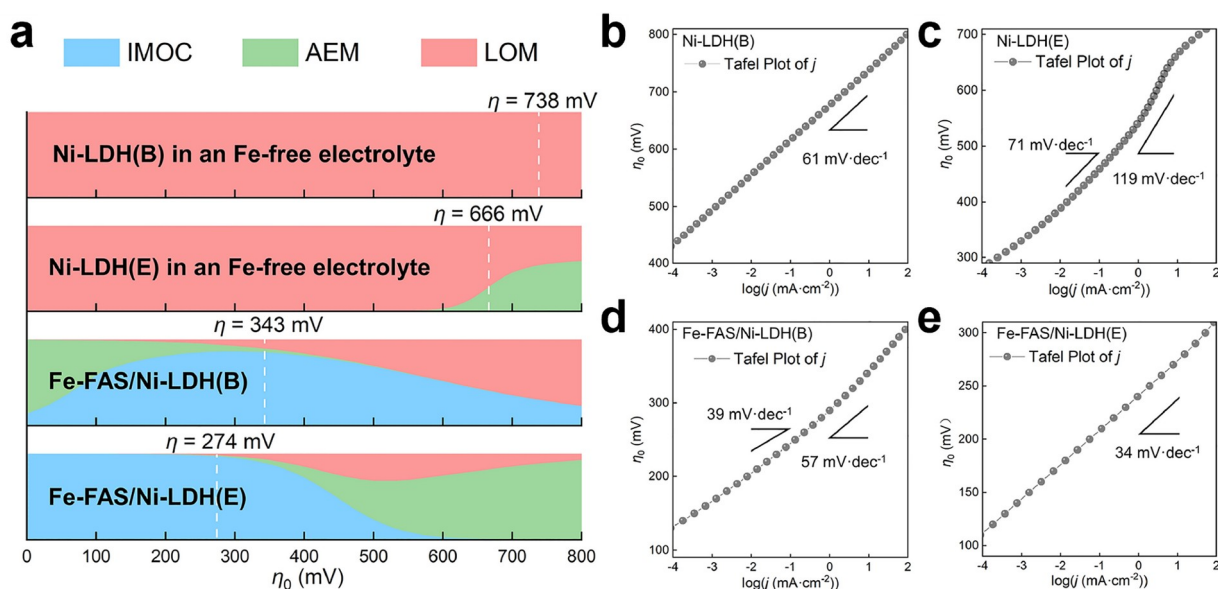


图 6 (网络版彩图) 微动力学模拟结果. (a) 不同机制对 OER 电流密度(j)的贡献及在 $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ 时预测的过电位 η . (b~e) Ni-LDH(B)、Ni-LDH(E)、Fe-FAS/Ni-LDH(B)和Fe-FAS/Ni-LDH(E)的预测Tafel曲线及斜率^[23]

Figure 6 (Color online) Microkinetic modeling results. (a) Contributions of different mechanisms to the OER current density (j) and the predicted overpotential (η) at $j = 10 \text{ mA/cm}^2$. (b~e) Predicted Tafel plots and slopes for Ni-LDH(B), Ni-LDH(E), Fe-FAS/Ni-LDH(B), and Fe-FAS/Ni-LDH(E) [23].

中仅引入10 ppm Fe-FAS即可使过电位降低77 mV, 而100 ppm时则进一步降低191 mV, 并彻底改变反应的主导路径. 这一发现不仅解释了为何实验中微量Fe杂质即可显著提高Ni基催化剂活性, 也为文献中普遍报道的相似过电位值($\sim 0.4 \text{ V}$)提供了统一的机理解释.

该研究提出了一种颠覆性的设计理念——通过电解质调控在反应过程中原位生成高效HEMS, 而非单纯依赖催化剂本体的结构优化. 这为开发高活性、长寿命的电解槽提供了新的思路. 同时需要注意的是, 在Ni、Co等过渡金属基OER研究中, 电解质中痕量Fe杂质会对实验结果具有决定性影响, 如不加严格控制, 极易造成对催化剂本征活性的误判.

上述研究进一步暗示, 在其他强依赖电位的电催化反应中, 活性位点也可能经历显著的结构重构. 为了验证这一推论, 我们在下一节将关注另一个关键反应—— CO_2 电还原反应, 并探讨其高活性单原子位点在工作电位下的真实构型与演化机制.

2.3 CO_2 电还原反应中的悬挂高活性HEMS

CO_2 电还原反应(electrochemical CO_2 reduction reaction, e CO_2 RR)能够将 CO_2 转化为高附加值化学品, 是

实现可再生能源存储与利用、推动碳中和目标达成的重要途径之一. 近年来, 氮掺杂碳负载的铁单原子催化剂(Fe-N-C)因其成本低廉、性能优异, 在e CO_2 RR中展现出广阔的应用前景^[60,61]. 然而, 该反应仍存在两个关键科学问题亟待阐明: 首先, 实验研究^[62]指出Fe-N-C的高活性源于三价铁中心(Fe(III)-N-C), 而非二价铁(Fe(II)). 然而, 理论研究中广泛采用的 $\text{FeN}_4\text{-C}$ 模型具有两个未配对电子, 对应的是典型的Fe(II)中心^[63], 因而无法准确描述Fe(III)-N-C的真实结构. 构建能够合理反映Fe(III)氧化态的原子级模型, 成为理解其催化机制的首要挑战. 其次, 在电催化反应过程中, 施加电位作为关键外部驱动力, 不仅调控反应路径, 也可能诱导催化剂结构发生动态演变. 然而, Fe(III)-N-C在高活性状态下的真实结构形态及其在工况条件下的演化机制, 尚缺乏原子层面的清晰认识.

针对上述挑战, 本课题组基于多尺度理论方法开展了系统性计算模拟. 首先, 利用分子片段模型(图7), 结合高精度多参考态波函数理论(CASSCF/NEVPT2), 对多种密度泛函方法进行了基准测试. 结果表明, PBE + U ($U = 2.5 \text{ eV}$)^[64]能够准确再现CO吸附能, 为后续周期性体系模拟提供了兼顾效率与可靠性的计算方法.

为明确Fe的氧化态, 本研究以具有明确Fe(II)/Fe(III)状态的分子配合物为参考, 系统比较了多种Fe-N-C周期模型中Fe的2p芯能级结合能及自旋态. 分析表明, 传统 $\text{FeN}_4\text{-C}$ 模型中的Fe为二价^[62], 适用于描述Fe(II)-N-C; 而 $\text{FeN}_1\text{C}_3\text{-C}$ 模型中的Fe呈现三价特征, 是更合理的Fe(III)-N-C理论模型.

通过进一步GCE-DFT计算得到的Pourbaix相图(图8)结合从头算分子动力学模拟表明, 在 eCO_2RR 的还原电位条件下, $\text{Fe(II)N}_4\text{-C}$ 的配位结构基本保持不变, 而 $\text{Fe(III)N}_1\text{C}_3\text{-C}$ 中的配位碳原子会发生电化学氢化, 导致所有Fe-C键断裂, Fe单原子脱离原有锚定位

点, 仅通过一个Fe-N键与基底相连, 形成一种结构柔性高、稳定性良好的瞬态“悬挂”活性位点.

基于上述结构认识, 本研究对比了Fe(II)-N-C与Fe(III)-N-C在 eCO_2RR 中的反应机制: $\text{Fe(II)N}_4\text{-C}$ 位点结构刚性, 反应路径单一, CO_2 活化能垒较高, 且CO脱附困难, 易导致活性位点中毒; 而 $\text{Fe(III)N}_1\text{C}_3\text{-C}$ 的悬挂位点则展现出显著的结构柔性, 可形成复杂的多循环反应网络, 不仅大幅降低 CO_2 活化的能垒, 还改变了反应决速步骤, 从而显著提升催化效率(图9). 微观动力学模拟结果显示, $\text{Fe(III)N}_1\text{C}_3\text{-C}$ 可实现在较低过电位下获得高电流密度, 且Tafel斜率远低于 $\text{Fe(II)N}_4\text{-C}$, 与实

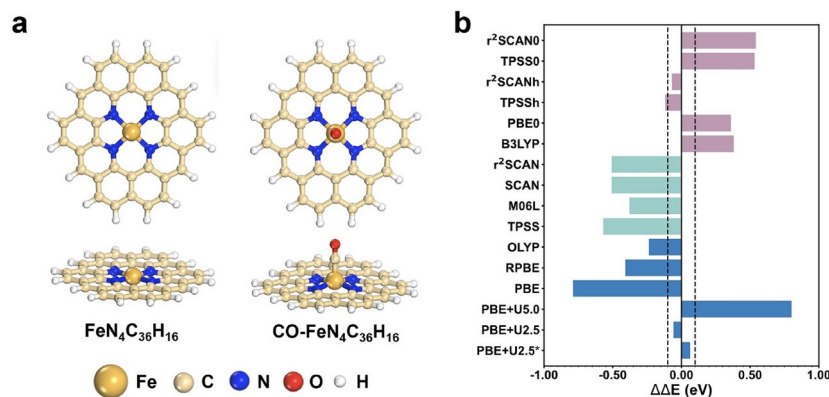


图 7 (网络版彩图) (a, b) 基于有限尺寸 $\text{FeN}_4\text{C}_{36}\text{H}_{16}$ 分子片段模型的DFT方法与CASSCF/NEVPT2的基准对比^[26]

Figure 7 (Color online) (a, b) Benchmark of DFT methods against CASSCF/NEVPT2 based on a finite $\text{FeN}_4\text{C}_{36}\text{H}_{16}$ molecular fragment model ^[26].

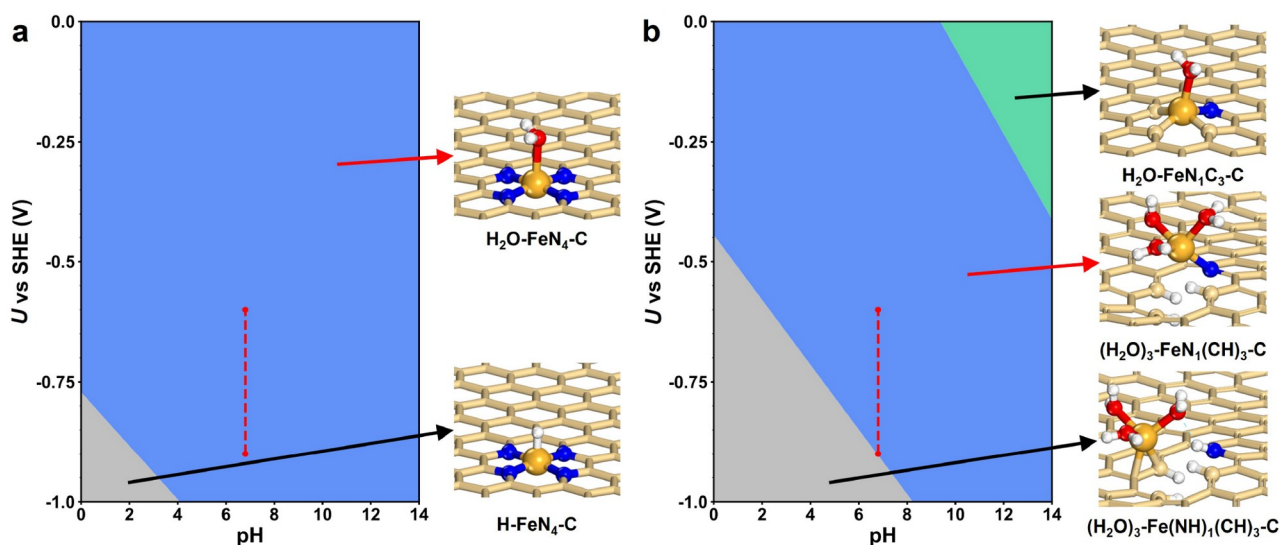


图 8 (网络版彩图) Fe(II) $\text{N}_4\text{-C}$ (a)和Fe(III) $\text{N}_1\text{C}_3\text{-C}$ (b)的Pourbaix相图^[26]

Figure 8 (Color online) Pourbaix diagrams of Fe(II) $\text{N}_4\text{-C}$ (a) and Fe(III) $\text{N}_1\text{C}_3\text{-C}$ (b) ^[26].

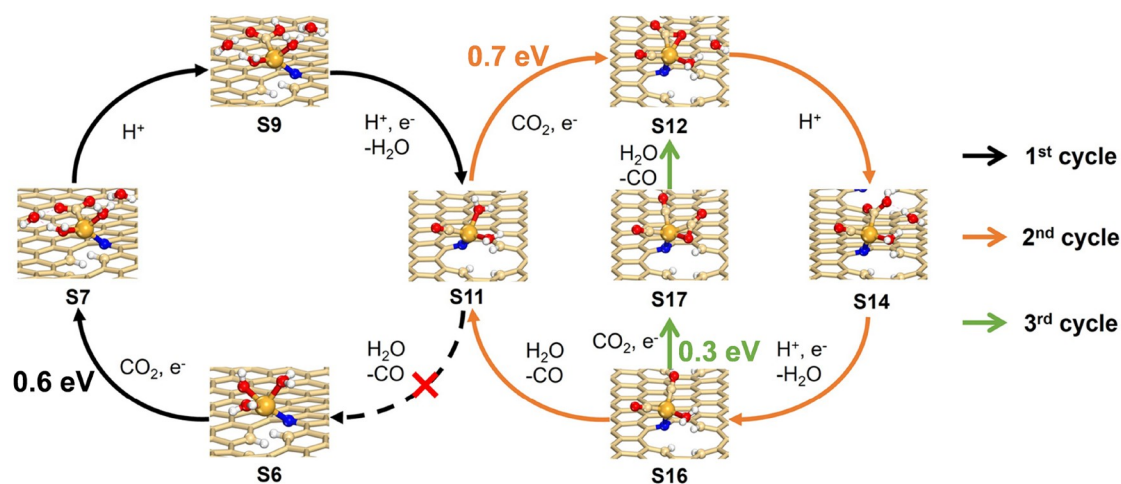


图 9 (网络版彩图) Fe(III)悬挂活性位点催化的eCO₂RR反应机理^[26]

Figure 9 (Color online) Mechanisms for eCO₂RR catalyzed by the dangling active sites of Fe(III) [26].

验观测高度吻合(图10)。此外,该悬挂位点上析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)的Volmer步骤能垒非常高,有效抑制了H*中间体的形成,从而保障了CO产物的高选择性。

上述工作通过理论计算揭示了Fe(III)-N-C单原子催化剂用于eCO₂RR的高效机理根源在于其电位驱动下形成的瞬态悬挂活性位点。这一发现不仅解决了该领域长期存在的模型与机制争议,更将动态结构演化的概念深刻融入对催化性能的理解中,为理性设计下一代高性能单原子催化剂提供了至关重要的理论依据和全新的设计思路。

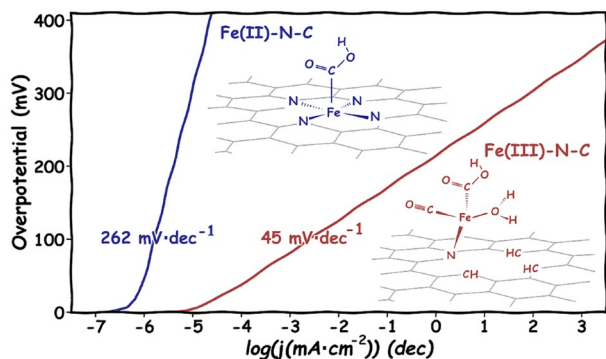


图 10 (网络版彩图)基于电位依赖微观动力学模型计算的Fe(II)-N-C和Fe(III)-N-C悬挂活性位点上eCO₂RR的Tafel曲线^[26]

Figure 10 (Color online) Calculated Tafel plots for eCO₂RR on Fe(II)-N-C and Fe(III)-N-C dangling active sites based on the potential-dependent microkinetic modeling [26].

3 总结与展望

高能亚稳态结构作为多相催化中一类“隐形”却至关重要的活性中心,正深刻重塑我们对催化反应本质的认知。它们在热催化与电催化体系中的广泛存在及卓越性能表明,催化剂的动态重构能力与不饱和和配位态的精确调控,是实现高性能催化的一个关键维度。然而,HEMS往往以瞬态和低浓度形式存在,使其精准识别与机理解析面临巨大挑战。受限于时空分辨率,传统表征手段难以直接捕捉其形成与演化过程。因此,发展高精度、高效率的理论模拟方法,成为揭示其原子结构、生成途径与催化功能的“微观探针”。

与传统的密度泛函理论计算相比,巨正则系综密度泛函理论结合微观动力学模拟,能够更真实地描述工况条件下催化剂表面的电荷分布、界面效应以及反应热力学与动力学行为,从而揭示电位驱动下的结构演化与反应机制。然而,其高昂的计算代价限制了其在复杂体系及更大时空尺度中的应用。近年来,机器学习力场(machine learning force field, MLFF)的迅速发展,为高通量筛选、势能面探索、反应网络构建及动态构效关系解析带来了革命性机遇,使研究者得以逐步揭示催化体系中动态结构演化及HEMSs的真实作用。

展望未来,理解与利用催化反应中的瞬态HEMS活性中心,构建能够在反应过程中可控生成、稳定存

续并高效利用HEMSs的催化体系, 可能成为催化科学的一个重要方向, 即由“稳态主导”迈向“亚稳态驱动”。

这一理念的实现将为高效、可调控、智能化催化剂的理性设计开辟新理论与新路径。

参考文献

- Behrens M, Studt F, Kasatkin I, Kühl S, Hävecker M, Abild-Pedersen F, Zander S, Girgsdies F, Kurr P, Knief BL, Tovar M, Fischer RW, Nørskov JK, Schlögl R. *Science*, 2012, 336: 893–897
- Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
- Guo Y, Liang J, Huang Y, Yang J, Zhang Q, Wang A, Qiao B, Li J, Zhang T. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 2440–2453
- Zandkarimi B, Poths P, Alexandrova AN. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 11973–11982
- Liu N, Ma XL, Li J, Xiao H. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 27192–27198
- Tang Y, Asokan C, Xu M, Graham GW, Pan X, Christopher P, Li J, Sautet P. *Nat Commun*, 2019, 10: 4488
- Tao FF, Crozier PA. *Chem Rev*, 2016, 116: 3487–3539
- Dou J, Sun Z, Opalade AA, Wang N, Fu W, Tao FF. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 2001–2027
- Xu H, Rebollar D, He H, Chong L, Liu Y, Liu C, Sun CJ, Li T, Muntean JV, Winans RE, Liu DJ, Xu T. *Nat Energy*, 2020, 5: 623–632
- Xi W, Wang K, Shen Y, Ge M, Deng Z, Zhao Y, Cao Q, Ding Y, Hu G, Luo J. *Nat Commun*, 2020, 11: 1919
- Zhang L, Long R, Zhang Y, Duan D, Xiong Y, Zhang Y, Bi Y. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6224–6229
- Li J, Gong J. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3748–3779
- Zhai H, Alexandrova AN. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 6213–6226
- Gu J, Jian M, Huang L, Sun Z, Li A, Pan Y, Yang J, Wen W, Zhou W, Lin Y, Wang HJ, Liu X, Wang L, Shi X, Huang X, Cao L, Chen S, Zheng X, Pan H, Zhu J, Wei S, Li WX, Lu J. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 1141–1149
- Liu JC, Wang YG, Li J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6190–6199
- Li Z, Li B, Yu C. *Small Struct*, 2025, 6: 2400479
- Liu L, Corma A. *Trends Chem*, 2020, 2: 383–400
- Sandoval-Diaz L, Cruz D, Vuijk M, Ducci G, Hävecker M, Jiang W, Plodinec M, Hammud A, Ivanov D, Götsch T, Reuter K, Schlögl R, Scheurer C, Knop-Gericke A, Lunkenbein T. *Nat Catal*, 2024, 7: 161–171
- Chen Q, Xi Z, Xu Z, Ning M, Yu H, Sun Y, Wang DW, Alnaser AS, Jin H, Cheng HM. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 4567–4616
- Zhai H, Alexandrova AN. *ACS Catal*, 2017, 7: 1905–1911
- Zhang Z, Zandkarimi B, Alexandrova AN. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 447–458
- Xia Z, Yin Y, Li J, Xiao H. *Chem Sci*, 2023, 14: 2631–2639
- Wang Z, Xiao H. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 29540–29550
- Bai X, Zhao X, Zhang Y, Ling C, Zhou Y, Wang J, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 17140–17148
- Qin Y, Zhao W, Xia C, Yu L, Song F, Zhang J, Wu T, Cao R, Ding S, Xia BY, Su Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404763
- Qiu Y, Liu X, Li W, Li J, Xiao H. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424150
- Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- Lang R, Xi W, Liu JC, Cui YT, Li T, Lee AF, Chen F, Chen Y, Li L, Li L, Lin J, Miao S, Liu X, Wang AQ, Wang X, Luo J, Qiao B, Li J, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 234
- Qian S, Cao H, Wang Y, Li J. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 12530–12537
- Liu JC, Tang Y, Wang YG, Zhang T, Li J. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 638–641
- Liang X, Yao S, Li Z, Li Y. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 1607–1619
- Liu Y, Su X, Ding J, Zhou J, Liu Z, Wei X, Yang HB, Liu B. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 11850–11887
- Xu Y, Xia Z, Gao W, Xiao H, Xu B. *Nat Catal*, 2024, 7: 1120–1129
- Cao L, Luo Q, Liu W, Lin Y, Liu X, Cao Y, Zhang W, Wu Y, Yang J, Yao T, Wei S. *Nat Catal*, 2019, 2: 134–141
- Ding J, Liu L, Zhang J, Liu Y, Xu H, Shen Z, Yang HB, Feng X, Huang Y, Liu B. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 9601–9609
- Huang JJ, Yang Y, Weinstock D, Bundschu CR, Li Q, Sarker S, Ruff JPC, Arias TA, Abruña HD, Singer A. *Nat Catal*, 2025, 8: 116–125

- 37 Hong H, Xu Z, Mei B, Hu W, Fornasiero P, Wang C, Wang T, Yue Y, Li T, Yang C, Cui Q, Zhu H, Bao X. *Science*, 2025, 388: 497–502
- 38 Xie C, Chen W, Wang Y, Yang Y, Wang S. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 10852–10877
- 39 Wang Z, Goddard Iii WA, Xiao H. *Nat Commun*, 2023, 14: 4228
- 40 Zhao K, Xiang N, Wang YQ, Ye J, Jin Z, Fu L, Chang X, Wang D, Xiao H, Xu B. *Nat Energy*, 2025, 10: 725–736
- 41 Liu L, Xiao H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 14267–14275
- 42 Liu L, Xia Z, Wang Z, Chen Y, Xiao H. *Sci China Chem*, 2025, 68: 21–25
- 43 Luo L, Wang R, Wang T, Li J, Xiao Y, Qi K, Guo X, Feng Z, Tang J, Zhang F. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 17566–17573
- 44 Muravev V, Parastaev A, van den Bosch Y, Ligt B, Claes N, Bals S, Kosinov N, Hensen EJM. *Science*, 2023, 380: 1174–1179
- 45 Wang Y, Chen B, Li L, Mei X, Gu Y, Wu H, He M, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202412062
- 46 Wang X, Xi S, Huang P, Du Y, Zhong H, Wang Q, Borgna A, Zhang YW, Wang Z, Wang H, Yu ZG, Lee WSV, Xue J. *Nature*, 2022, 611: 702–708
- 47 Lu B, Wahl C, dos Reis R, Edgington J, Lu XK, Li R, Sweers ME, Ruggiero B, Gunasooriya GTKK, Dravid V, Seitz LC. *Nat Catal*, 2024, 7: 868–877
- 48 Kuai C, Liu L, Hu A, Zhang Y, Zhang Y, Xia D, Nordlund D, Sokaras D, Decarolis D, Gianolio D, Xin H, Li L, Lin F. *Nat Catal*, 2025, 8: 523–535
- 49 Cao X, Miao L, Jia W, Qin H, Lin G, Ma R, Jin T, Jiao L. *Nat Commun*, 2025, 16: 6217
- 50 Tian Y, Hou P, Zhou Y, Li Q. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 35118–35127
- 51 Sun Y, Xie Y, Chen X, Wu J, Liu P, Wang X, Tian Z, Zheng W, Jiang Z, Kang Z, Zhang Y. *Nat Commun*, 2025, 16: 3073
- 52 Wei J, Zhu J, Jin R, Liu Y, Liu G, Fan MH, Liu M, Jiang D, Zeng J. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 13502–13511
- 53 Hu Y, Shen T, Wu Z, Song Z, Sun X, Hu S, Song Y. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2413533
- 54 Ko YJ, Han MH, Kim H, Kim JY, Lee WH, Kim J, Kwak JY, Kim CH, Park TE, Yu SH, Lee WS, Choi CH, Strasser P, Oh HS. *Chem Catal*, 2022, 2: 2312–2327
- 55 Xia Z, Xiao H. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 5168–5175
- 56 Melander MM, Kuisma MJ, Christensen TEK, Honkala K. *J Chem Phys*, 2018, 150: 041706
- 57 Sundararaman R, Goddard Iii WA, Arias TA. *J Chem Phys*, 2017, 146: 114104
- 58 Sundararaman R, Letchworth-Weaver K, Schwarz KA, Gunceler D, Ozhables Y, Arias TA. *SoftwareX*, 2017, 6: 278–284
- 59 Govind Rajan A, Carter EA. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 4962–4976
- 60 Birdja YY, Pérez-Gallent E, Figueiredo MC, Göttle AJ, Calle-Vallejo F, Koper MTM. *Nat Energy*, 2019, 4: 732–745
- 61 Gao D, Arán-Ais RM, Jeon HS, Roldan Cuenya B. *Nat Catal*, 2019, 2: 198–210
- 62 Gu J, Hsu CS, Bai L, Chen HM, Hu X. *Science*, 2019, 364: 1091–1094
- 63 Vijay S, Gauthier JA, Heenen HH, Bukas VJ, Kristoffersen HH, Chan K. *ACS Catal*, 2020, 10: 7826–7835
- 64 Zeng Z, Chan MKY, Zhao ZJ, Kubal J, Fan D, Greeley J. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 18177–18187

Single-atom catalysis driven by intrinsic high-energy metastable structures

Wenying Li, Yun-Ze Qiu, Jun Li, Hai Xiao*

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Corresponding author (email: haixiao@tsinghua.edu.cn)*

Abstract: In heterogeneous catalysis, high-energy metastable structures (HEMSs), although present at vanishingly low concentrations under equilibrium conditions, can dominate reaction pathways and are reshaping our understanding of catalytic active sites. This work provides a general account of the formation mechanisms and catalytic properties of HEMSs in single-atom catalysis, emphasizing the pivotal role of theoretical computational approaches in elucidating their fundamental functions. It is demonstrated that HEMSs can be activated under thermal excitation or external potential modulation, and their distinct coordination environments and electronic structures confer exceptional activity and selectivity in both thermal and electrochemical reactions. These insights highlight the decisive role of HEMS as minority, offering both new understanding and a promising avenue for the rational design of high-performance catalysts.

Keywords: high-energy metastable structures, single-atom catalysis, first-principles calculations, microkinetic modeling

doi: [10.1360/SSC-2025-0261](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0261)