



单原子催化: 表面科学模型催化研究浅析

赵圣迪^{1,3}, 刘云^{1*}, 贺泓^{1,2,3}

1. 中国科学院城市环境研究所, 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室, 厦门 361021

2. 中国科学院生态环境科学研究中心, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100085

3. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: liuyun@iue.ac.cn

收稿日期: 2025-07-09; 接受日期: 2025-09-15; 网络版发表日期: 2025-12-18

国家重点研发计划(编号: 2022YFA1505500)、国家自然科学基金(编号: 22376194, 92477132)、福建省自然科学基金(编号: 2023J02030)和中国科学院及厦门市“双百计划”创新团队资助项目

摘要 自2011年“单原子催化”这一概念被提出以来, 该领域便迅速成为当前催化科学研究的热点和前沿方向之一. 基于表面科学的模型催化研究, 可以从原子尺度与分子层面提供对催化体系中复杂反应过程的见解. 本文以单原子模型催化为切入点, 综述了表面科学与模型研究在解析单原子催化活性位点原子结构、电子结构、反应分子吸附行为以及反应机制方面的独特认知视角. 结合这些最新研究进展, 探讨了单原子在不同载体表面上的锚定机制及其在反应气氛中的动态演化行为, 并从原子尺度直观阐释了单原子催化中若干基础概念与现象.

关键词 单原子催化, 模型催化, 表面科学, 动态表征, 原子尺度

1 引言

单原子催化剂(single-atom catalysts, SACs)的概念由张涛研究员和李隽教授等^[1]于2011年在Pt₁/FeO_x体系研究中提出, 该研究明确了以单个金属原子作为催化活性中心, 从而开启了以原子级别精度设计催化剂的催化研究新方向. 此后, 该领域迅速发展, 成为催化科学与技术研究热点. 单原子催化剂具有显著的结构特征, 其中, 金属组分以孤立原子形式高度分散并稳定地锚定在载体表面. SACs能够实现金属原子的最大利用率、提供均一明确的活性位点并精确调控配位结构, 在催化活性、选择性和稳定性方面展现出优越的性能, 广泛应用于CO氧化^[1~3]、选择性加氢^[4~6]、氮氧

化物还原^[7,8]、合成氨^[9,10]、挥发性有机物(VOCs)降解^[11~13]、光催化水分解^[14,15]、氧还原反应(ORR)^[16~18]和析氧反应(OER)^[19~21]等电催化过程.

尽管SACs已在多个领域中表现出巨大潜力, 但对其催化过程中活性中心的真实结构、动态演化行为以及反应微观机制的明确阐释仍是一个巨大挑战. 在实际催化体系中, 载体表面通常具有多种晶面暴露、表面重构及丰富缺陷等复杂结构, 这使得金属原子的局域配位环境高度复杂, 难以准确定义^[22]. 此外, 常规表征手段往往只能提供平均信息或间接证据, 难以提供关于具体活性位点原子结构或分子反应路径的直观、确凿的实验证据; 而理论模拟又高度依赖于所选取结构模型的代表性, 不一定能准确反映真实体系中催化

引用格式: Zhao S, Liu Y, He H. Single-atom catalysis: an introduction to model studies based on surface science approaches. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 48–72, doi: 10.1360/SSC-2025-0201

剂表面的结构复杂性与动态演变行为^[23]。这些局限性在很大程度上干扰了人们对单原子催化过程的准确认知, 其结构-性能之间关系的构建也因此困难重重。在此背景下, 通过以表面科学为基础构建结构明确的模型体系, 并在精确控制的条件下进行研究, 可以深入理解单原子催化机制。

单原子模型催化是一种基于表面科学实验技术与表征手段发展的催化研究方式。与复杂的粉末催化剂不同, 模型催化采用表面结构均一且明确的金属或金属氧化物(如TiO₂、CeO₂、Fe₃O₄、CuO)作为载体, 通过热蒸发技术或质量选择沉积技术等将金属原子精确沉积于载体表面, 可以得到结构明确、利于表征的平整衬底上的单原子催化模型。需要特别指出的是, 单原子模型催化剂应当与单位点催化剂(single-site heterogeneous catalyst, SSHC)、单原子催化剂及原子分散型催化剂(atomically dispersed catalyst, ADC)等概念进行明确区分。这些概念虽然相互关联, 但各自具有独特的定义和适用范围。单位点催化剂的活性位点可以由单个或多个原子构成, 其重点要求这些空间上隔离的位点具有完全相同的结构和催化微环境。而单原子催化剂则重点要求金属必须以孤立单原子的形式分散在载体表面, 其活性中心由单个金属原子及其配位的载体原子共同组成, 但不同位点间的催化性质可能存在差异。原子分散型催化剂, 虽然同样要求金属分散度达到100%, 但允许存在二聚体、小团簇等非孤立结构作为活性中心^[24,25]。单原子模型催化严格意义上属于单位点催化剂与单原子催化剂的交集。其独特的研究价值在于, 它既保持了单原子催化剂的原子级分散特性, 又实现了单位点催化剂的位点均一性优势, 从而避免了传统多相催化剂中活性位点结构不均一、配位环境复杂等问题, 且其所构建的催化体系与理论计算中的理想化模型高度一致, 为其提供了实验依据, 进而为深入研究催化反应的微观机理提供了一个高度可控的实验平台^[26]。在这些模型体系中, 借助扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)、X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和红外反射吸收光谱(infrared reflection-absorption spectroscopy, IRAS)等具备原子级空间分辨率或原位探测能力的表面科学表征技术, 研究者可以得到非均相单原子催化中一系列重要基础现象与过程的直接可靠的实验证据, 从而更加深入精准地认知催化剂的结

构特征及反应机制。研究者通过构建并深入研究单原子模型催化体系, 可以在原子尺度揭示催化反应机制, 解析影响催化活性和选择性的关键因素, 为理论计算的精确建模提供确切实验证据, 最终为实际单原子催化剂的理性设计提供结构依据和机制指导。这种研究方法不仅促进了表面科学、材料化学和理论催化之间的结合, 也为从“基于经验的催化剂设计”转型为“机理驱动的催化剂设计”奠定了坚实的科学基础。

本文将重点介绍扫描隧道显微镜表面科学手段在单原子模型催化体系的研究成果, 希望对催化反应中的重要物理化学过程进行形象、直观的介绍, 包括: 载体表面的缺陷与重构; 金属原子的负载位点与电子结构; 反应物在表面的吸附与扩散; 表面反应的原位观测; 金属原子的烧结与再分散过程。在模型体系中对这些基础问题进行深入研究, 将有助于研究人员在原子尺度建立催化剂的构效关系, 进而深化对催化反应本质的理解。

2 模型衬底的类型与结构特征

单原子在表面上处于高度分散状态, 通常具有较高的能量, 在热力学上不稳定, 容易发生迁移和团聚从而失活, 因此衬底材料的选择在单原子催化剂的设计中至关重要^[27]。理想的衬底不仅需要其本身具有良好的热力学稳定性, 还需具备结构明确且均一的表面结构, 并且可以为单原子提供稳定的锚定位点, 从而准确描述单原子的配位环境与电子结构, 为其催化性质和机理研究提供可靠基础。目前, 用于构建单原子模型催化体系的衬底材料主要分为金属和金属氧化物两大类(图1)。前者是通过在惰性金属的表面层中掺杂少量孤立的活性金属原子形成合金结构, 构建出所谓的单原子合金催化剂(single atom alloy, SAA)^[28]。其优点是能够利用金属间的相互作用实现对单原子的稳定, 同时保留活性金属解离活化H₂和C-H的能力, 常被用于氢解离、脱氢和电催化等反应体系的研究。氧化物负载单原子体系则是通过将金属单原子负载于金属氧化物表面, 通过表面的正常位点、缺陷位、台阶位等锚定位点稳定单原子, 构建出负载型单原子催化剂^[29]。其优点是金属氧化物表面可调控的缺陷结构和丰富的配位环境有利于调节金属中心的电子态, 使其在氧化还原反应和选择性催化中展现出优异性能。下

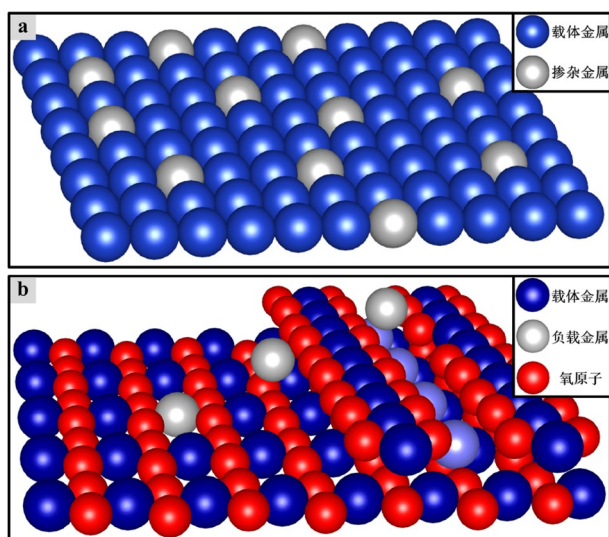


图1 (网络版彩图) (a) 单原子合金与 (b) 氧化物负载型单原子催化剂的模型结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematic model of (a) single-atom alloy and (b) oxide-supported single-atom catalyst.

面将分别对单原子合金与负载型单原子催化剂的研究历史、结构特征、锚定机制和实际应用进行系统性阐述。

2.1 金属衬底-单原子合金

双金属催化剂的使用与研究历史悠久, 其中包含一类由孤立金属原子修饰另一种金属所形成的双金属体系。例如, Nørskov、Chen和Corma等^[30~32]研究了PdAu合金中单原子分散的Pd对乙烯乙酰化制醋酸乙

烯酯的促进反应。但对于这类原子级分散的结构特征一直缺乏明确定义与归纳。直至2012年, Sykes与Flytzani-Stephanopoulos^[33]将单原子合金SAA明确界定为一类独特的催化材料。此后, SAA领域的研究迅速兴起, 吸引了大量科研人员进行相关的实验和理论研究工作, 内容从模型表面研究扩展到实际粉末催化剂应用, 逐渐发展为了单原子催化领域的重要分支(图2a)。

SAA的核心特征是, 将具有催化活性的金属以原子级分散度掺杂到反应性较弱的载体金属表面, 形成结构明确且单一的活性位点。本文中采用SAA常用的命名方式, 前者表示掺杂的活性金属, 后者表示惰性载体金属。目前已报道的常见SAA体系包括PdCu^[34~36]、PtCu^[37,38]、RhCu^[39]、NiCu^[40~42]、PdAu^[43,44]、NiAu^[45,46]和PtAg^[47]等, 一般规律是将Ni、Pt、Pd等反应性较强的过渡金属原子, 以极低的浓度合金化到Cu、Ag、Au等反应性较弱的惰性金属表面。由于单个金属原子通常具有较高的化学活性, 其在载体金属表面可能通过多种途径, 如高配位吸附、表面嵌入及形成亚表面物种, 形成稳定的合金结构。此外, 掺杂原子与载体之间的强相互作用也会有效抑制活性金属原子的迁移与团聚, 从而赋予SAA优异的热稳定性^[37]。

SAA在许多重要化学反应中都表现出优异的催化性能。Sykes课题组^[35]通过模型研究发现, PdCu表面能活化解离H₂, 且氢原子可从Pd溢流至Cu表面, 并对苯乙烯和乙炔的部分加氢反应表现出良好的活性和选择性。Marcinkowski课题组^[38]通过表面研究发现, PtCu能

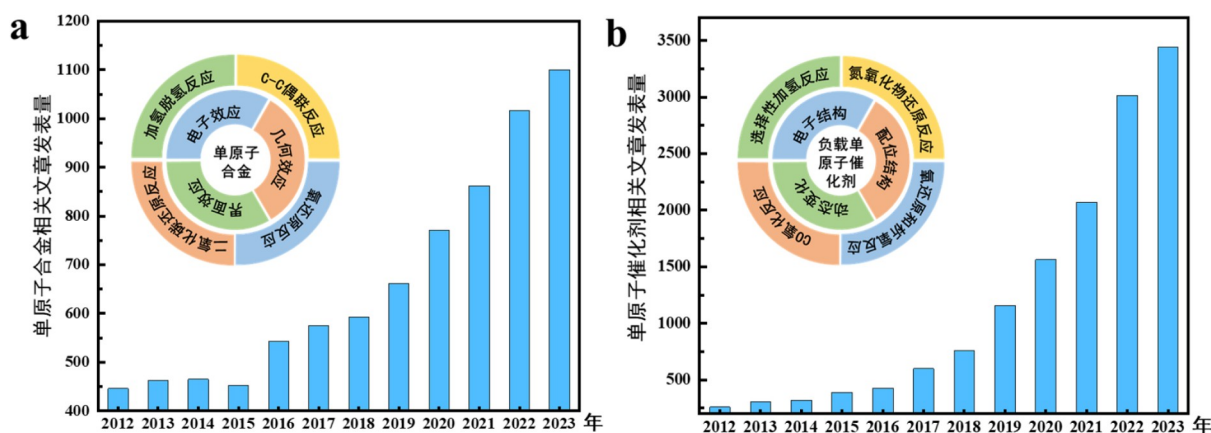


图2 (网络版彩图) 近10年(2012–2023) (a) SAAs与 (b) 氧化物负载SAC相关论文年发表量及相关催化应用

Figure 2 (Color online) Annual publications and catalytic applications of (a) SAAs and (b) oxide-supported SACs over the past decade (2012–2023).

够有效活化表面吸附甲基的C-H键,催化丁烷脱氢生成丁烯,且Cu会促进C-C偶联反应,有效抑制表面积碳的形成. Furukawa课题组^[34]通过实验和理论研究发现, PdCu能够在中温条件下高效催化CO选择性还原NO生成N₂, Pd单原子促进N-O键断裂,且Cu可以促进N₂O的分解,从而实现对N₂的高选择性. Réocreux课题组^[44]通过模型研究发现, PdAu能同时催化Wurtz偶联中关键的C-I断裂和C-C偶联两个过程,从而在250 K条件下实现碘甲烷偶联生成乙烷,其中, PdAu在控制偶联路径和抑制副反应中具有独特优势. 此外, SAA还可高效催化许多其他重要反应,如水煤气变换反应^[40]、甲烷氧化^[36,46]、过氧化氢合成^[43]、脱氯反应^[48]等,在现代化学工业中发挥着非常重要的作用(图2a).

由于单原子合金并非本文的重点内容,不再展开详细讨论. 关于该领域的研究进展,已有多篇高质量的综述文章进行了介绍,感兴趣的读者可自行查阅相关文献以获取更多信息^[28,49,50].

2.2 氧化物衬底-负载单原子催化剂

氧化物作为衬底负载金属单原子是一类常见的单原子催化剂结构. 以平整氧化物单晶薄膜作为衬底,负载金属单原子作为催化活性中心,可以追溯到Heiz等^[51,52]的工作. 他们通过质量选择沉积的方法,在MgO(100)单晶薄膜上制备了Pd_n ($n = 1 \sim 30$)的模型催化表面,利用程序升温实验发现单个Pd原子在MgO的表面即可实现乙炔的聚合成苯的反应及CO氧化反应. 随后, Flytzani-Stephanopoulos研究团队^[53]于2003年在粉末催化剂研究中取得突破性进展. 他们通过对CeO₂负载的Au/Pd纳米颗粒催化剂进行氧化物选择性刻蚀,证实表面残留的非金属态金属单原子物种才是水气变换反应的真正活性中心,而原始的金属纳米颗粒仅作为“旁观者”存在. 随着表征技术的发展,2007年Lee等^[54]和2009年Gates等^[55]分别利用高角环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)和扩展X射线吸收精细结构谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)技术,在原子尺度直接观测到Al₂O₃载体上孤立的Pd单原子和MgO载体上分散的Ir单原子. 2011年,张涛研究团队^[1]在Pt₁/FeOx体系研究中取得里程碑式突破,他们通过实验与理论相结合的方法阐明了CO氧化反应机理,明确提出“单原子催化”

这一概念术语. 自此,单原子催化研究蓬勃发展,迅速成为多相催化领域最具活力的研究方向之一,在基础研究和工业应用方面均展现出巨大潜力(图2b).

不同于单原子合金中结构相对简单的金属衬底表面,氧化物衬底的表面因化学计量比、不同终止类型等因素存在,其结构更加复杂. 氧化物晶体的低指数晶面通常不是通过简单的体相结构截断获得,其表面往往会受到表面过剩电荷、表面能及外界气氛等因素的影响,一般有着表面能最小化的倾向,从而发生表面原子重构^[56,57]. 因此,在设计和研究以氧化物为载体的单原子模型催化剂时,需要明确载体表面的原子结构. 只有已经被精确解析、具有热力学稳定性、可重复制备且具有稳定单原子锚定位点的氧化物表面才能够作为可靠的研究平台,从而获得原子尺度的单原子催化基础认识. 当代的理论计算对于金属的表面能计算已经非常精确,然而对于金属氧化物,其结构复杂多样^[58]、实验参照数据缺乏、过渡金属d电子存在强电子关联作用^[59]及实际氧化物表面普遍存在缺陷^[60],这使得基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)对氧化物表面的几何结构进行精确预测与模拟仍面临较大挑战. 目前,仅有少部分的体相终止氧化物,如锐钛矿型TiO₂、赤铁矿(α -Fe₂O₃)、磁铁矿(Fe₃O₄)及CeO₂的研究较为充分,这也是最常用的负载单原子的模型载体^[29]. 这些金属氧化物的一些低指数晶面,如金红石(rutile) TiO₂(110)^[61]、Fe₃O₄(001)^[62]、CeO₂(111)^[63]等,已经能够在超高真空(ultrahigh vacuum, UHV)条件下通过离子溅射与高温退火等方法重复制备. 借助STM、非接触式原子力显微镜(non-contact atomic force microscopy, nc-AFM)和低能电子衍射(low-energy electron diffraction, LEED)等表面科学表征手段,研究者已经能在这些表面上实现亚埃精度的原子结构解析.

另一方面,生长于金属衬底上的氧化物超薄膜也是单原子模型催化常用的载体. 这种氧化物的超薄膜结构通常在金属衬底上进行外延生长. 研究较多的几类超薄氧化物薄膜是Pt(111)表面的FeO(111)^[64,65]、Mo衬底上的MgO薄膜^[66,67]及Cu单晶衬底的单层CuOx^[26,68,69],研究者在这些衬底表面深入地研究了单原子催化中心、衬底的电荷转移与催化活性. 需要指出的是,由于衬底的晶格不匹配及电子转移等因素的影响,这些超薄氧化物的结构与体相氧化物结构存在

一定的差异. 但是, 也有研究显示在氧化物覆盖层厚度达到一定的程度(数个纳米)后, 所得到的高质量的外延氧化物薄膜仍能呈现出与体相氧化物单晶相同的负载单原子的性质^[70,71].

这些结构明确的平整氧化物表面展现出优异的金属单原子稳定能力. 在已有的研究中, 这些模型表面已被成功用于探究金属单原子的负载构型、电子结构与催化性能之间的关联. 例如, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面负载的Pt原子可促进CO和 H_2 的氧化过程^[72]; $\text{CeO}_2(111)$ 表面负载的Au单原子在CO氧化中表现出显著的催化活性^[73]. 这些研究不仅验证了通过单原子模型催化体系开展催化机理研究的可行性, 也为建立催化剂明确的结构-性能关系、理解复杂粉末催化剂中活性位的本质提供了重要参考.

相较于金属衬底负载单原子所形成的SAA, 金属氧化物衬底负载SAC在反应类型、电子结构调控及结构稳定性等方面具有更大优势. SAA兼具均相催化的位点均一性与多相催化的热稳定性特点, 并因其溢流效应和独特的电子结构, 在多步反应中表现出了优异选择性. 然而, 目前其金属组合与适用的反应体系仍相对有限, 且在高温高压条件下的动态稳定性与初始活性也有待提升^[28]. 相比之下, 金属氧化物衬底可通过调控尺寸、形貌、空位分布或杂原子掺杂灵活调节金属位点的几何构型与电子结构, 强金属-氧配位键赋予单原子更高的热稳定性, 实现高密度、高活性的负载^[74]. 因此, 下文将重点围绕氧化物负载型单原子模型催化剂(简称单原子模型催化剂)展开详细讨论, 针对单原子催化剂关于配位结构、电子结构、分子吸附、表面迁移以及反应机制等一系列关键科学问题进行进一步介绍.

3 单原子的锚定与配位

金属单原子通常具有较高的能量, 易发生迁移和团聚, 因此如何在载体表面有效锚定单原子并保持良好的稳定性, 是单原子催化研究的核心问题之一. 单原子锚定位点可能是氧化物本身的平台位点、台阶以及缺陷位点. 例如, 2006年, Freund教授^[75]在单晶MgO表面获得了负载单原子Au的电子顺磁共振谱和低温STM图像, 确认了Au的吸附位点在MgO表面的平台位上而非其氧空位上. 也有研究人员发现rutile $\text{TiO}_2(110)$

表面常见的桥氧空位能够作为强吸附位点稳定金属原子^[76]. $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面则因其独特的次表层阳离子空位重构形成的特殊几何位点, 能够在室温条件下稳定多种金属单原子^[77]. $\text{CeO}_2(111)$ 表面的氧空位和台阶位点都是重要的金属原子吸附位点^[78]. 基于此, 本章将着重讨论氧化物表面是如何通过表面重构以及表面缺陷方式来实现对单原子的稳定锚定.

3.1 表面重构

氧化物表面常常在体相截断结构基础上发生重构, 以降低表面能并实现热力学稳定. 重构过程可能会形成一些具有特殊电子结构和几何结构的位点, 能够稳定锚定金属单原子. 例如, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面次表层阳离子缺陷(SCV)重构^[62]、 $\text{CeO}_2(100)$ 表面的纳米口袋重构^[79]及 $\text{SrTiO}_3(110)$ 表面二维钛氧六元环重构^[80], 均已被实验证实可以有效锚定多种金属单原子. 其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面作为研究最为系统深入的模型之一, 其重构行为在稳定单原子方面最具代表性.

不同于MgO、 TiO_2 等主要通过表面氧空位实现重构的氧化物, 以 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 为代表的尖晶石结构金属氧化物更倾向于通过表层和次表层阳离子的重排来调节表面的非化学计量性. 其中, $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面著名的 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ 重构($\text{R}45^\circ$ 表示重构后的晶胞相对于原始晶胞有 45° 的旋转)就是通过次表层阳离子重排形成的. $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面通过简单体相截断得到的 Fe_2O_4 终止面在较宽的氧化化学势范围内并不稳定, 实际暴露的表面于2014年形成定论. Parkinson课题组^[62]通过系统的表面科学研究, 结合偏压依赖的STM、LEED分析以及DFT+U理论计算, 提出并用实验证实了该次表层阳离子缺失的重构模型. 该表面重构较为复杂, 涉及最表层第二层和第三层的阳离子缺失与重排: 每两个表面晶胞中, 第三层的两个八面体配位的Fe (Fe_{oct})发生缺失, 而表面第二层多一个间隙Fe (Fe_{int})原子, 这种次表层阳离子重构形成富氧的SCV终端. 如图3所示, 在STM图像中, SCV结构体现为沿 $[110]$ 方向排列的波浪状 Fe_{oct} 原子行, 沿行方向交替形成“宽”与“窄”位点, 最终表现为 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ 的重构周期. 随后, 多个研究团队对该重构结构开展了进一步的实验与理论验证. 例如, Liu等^[70]发展并利用了基于红外自由电子激光的表面敏感的表面作用光谱(surface action spectro-

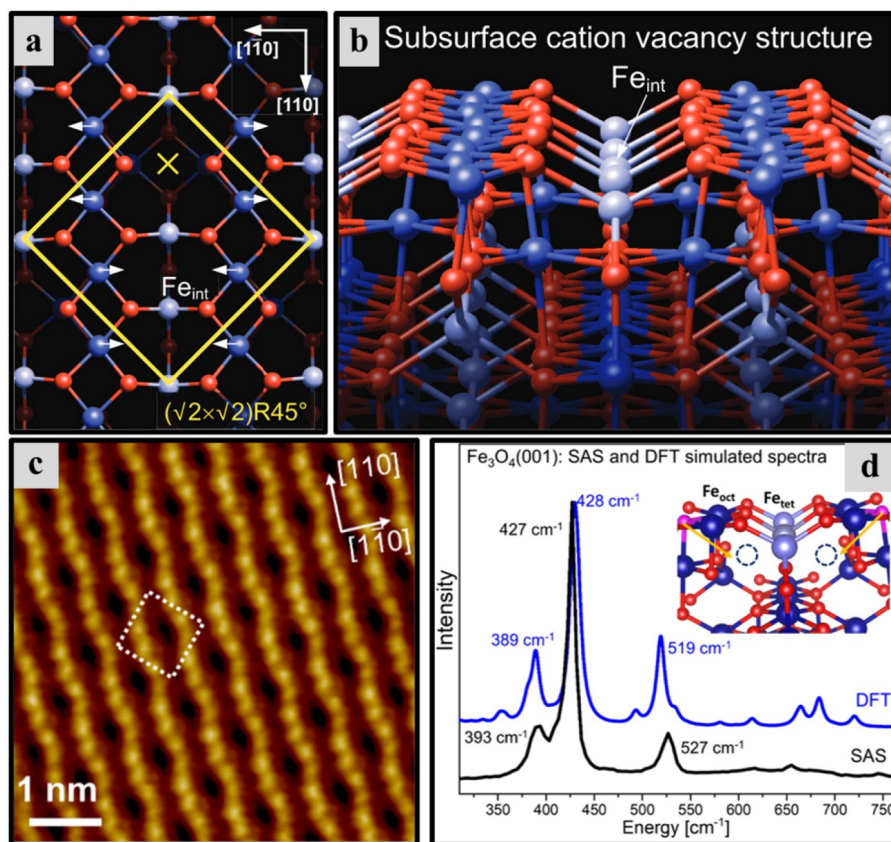


图 3 (网络版彩图) 对 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面SCV重构结构的结构表征与光谱分析. SCV结构模型 (a) 俯视图和 (b) 侧视图^[62]; (c) SCV结构高分辨STM图像, 点线正方形表示一个 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ 的表面单元; (d) SAS测量与DFT模拟的表面晶格指纹振动谱^[70]

Figure 3 (Color online) Structural and spectroscopic characterization of the SCV reconstruction on the $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ surface. (a) Top view and (b) side view of the SCV structure model ^[62]; (c) high-resolution STM image of the SCV structure, with the dashed square indicating a $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ surface unit cell; (d) surface lattice vibrational spectra of the SCV structure obtained from SAS measurements and DFT simulations ^[70].

scopy, SAS)技术研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面, 直接探测氧化物表面的Fe–O晶格振动指纹, 确切地指认了SCV表面因为次表层阳离子重构产生的三种化学不等价的表面晶格氧, 从而有力地支持了该重构结构模型的准确性(图3).

遗憾的是, 这些“宽”与“窄”位点的衬度来源于表层Fe阳离子的d轨道对STM图像的贡献, 因此受偏压影响明显^[62], 这使其与表面三种晶格氧的对应关系并不明确, 因此, 确切地指认单原子的吸附位仍存在挑战. 如图4所示, 因为SCV重构的存在, 三种不等价表面晶格氧可以分别锚定单原子Ni, DFT模拟给出了较为接近的单原子吸附能. Liu等^[70]进一步利用表面作用光谱技术探测单原子沉积前后 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面晶格振动, 发现Fe–Oz (表面晶格氧)主导的振动模式

(527 cm^{-1})受单原子沉积的影响最大, DFT模拟也证实了因为Ni在两个Oz原子上的吸附, Fe–Oz振动强度发生了衰减(图4).

SCV结构对于理解Au等金属单原子在 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面的负载行为具有重要意义. 在该结构中, 第二层的 Fe_{int} 阻碍了其正上方“宽”位点的吸附, 导致金属单原子只能选择性地占据另一个不受阻碍的四面体“窄”位点. 值得注意的是, 重构形成的“窄”位点作为单原子吸附位点, 具有广泛的适用性和优秀的稳定性, 能够稳定包括Cu、Ag、Au、Pt、Rh、Pd在内的多种金属单原子(图5)^[77].

对于Pt、Pd、Rh、Ir等贵金属单原子而言, 在室温条件下, 这些贵金属原子均倾向于与Oz进行配位, 但是不同金属单原子的热稳定性不同. 其中Pt和Pd单

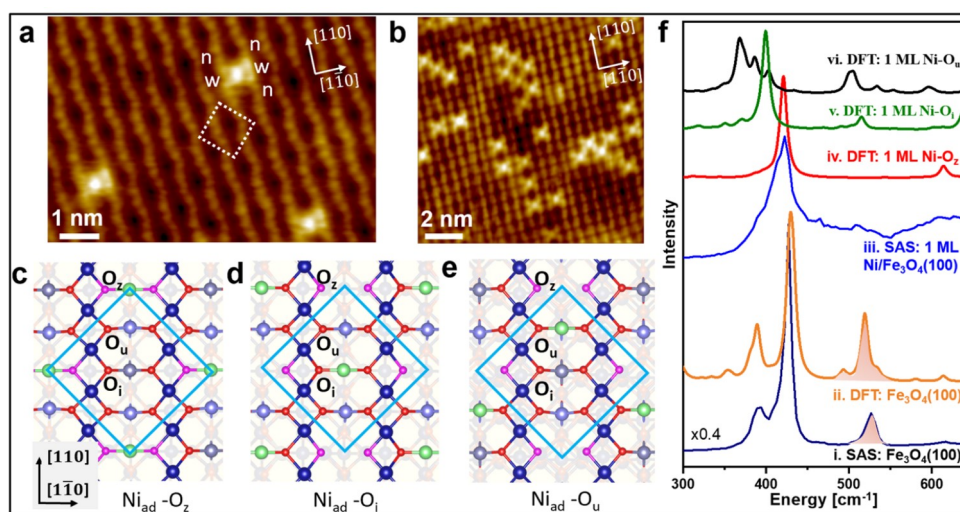


图 4 (网络版彩图) Fe₃O₄(001)表面单原子Ni的实验与理论数据. (a, b) Fe₃O₄(001)-SCV表面负载Ni单原子的高分辨STM图像; (c~e) 单原子Ni在不同表面晶格氧的锚定位点结构模型图; (f) SAS探测单原子Ni锚定前后的表面Fe-O振动晶格指纹变化^[70]
Figure 4 (Color online) Experimental and theoretical data for single Ni atoms on Fe₃O₄(001). (a, b) High-resolution STM image of Ni adatoms on Fe₃O₄(001)-SCV; (c~e) ball-stick models of single Ni atoms bound to distinct O sites on the surface; (f) SAS of surface Fe-O vibrational fingerprint changes before and after single Ni atom anchoring^[70].

原子具有良好的热稳定性,可在700 K高温下在表面保持原子级分散状态.相比之下,Ir和Rh单原子在逐渐升温过程中,金属原子会逐渐嵌入Fe₃O₄表层晶格中,与邻近的氧原子形成稳定的五配位结构;温度更高时会向Fe₃O₄体相迁移,转移至第三层中,转变为热力学上更稳定、更对称且配位数更高的六配位结构.这种结构演化会显著影响其催化性能.以Ir单原子为例,实验结果表明,表面二配位Ir(I)-O₂构型和表层五配位Ir(III)-O₅构型表现出比金属Ir更强的CO结合能力,分别采取典型的平面四边形配位和八面体配位结构.而次表层六配位构型由于活性位点被完全包埋,其催化活性会显著降低^[81,83,85,86].对于Ti、Mn、Co、Ni等典型的3d过渡金属而言,它们更倾向于嵌入Fe₃O₄晶格中,填补次表层的Fe空位,或与表面Fe原子发生晶格置换过程,从而形成热力学上更为稳定的尖晶石型固溶体结构(图5).金属原子掺入晶格的倾向主要受到金属原子与氧之间相互作用强弱的影响,通常采用对应的金属氧化物生成焓作为衡量该倾向趋势程度的热力学参数.一系列实验结果表明,金属原子在Fe₃O₄表面的吸附偏好与其对应氧化物的生成焓密切相关.具体而言,沿着元素周期表从Ti向右递进到Ni,对应的金属氧化物生成焓呈现出逐渐降低的趋势,这意味着金属与氧之间的结合能力逐步减弱,进而导致其向Fe₃O₄晶格中

自发嵌入的热力学驱动力逐渐减小.如图5所示,Ti和Zr具有非常负的氧化物生成焓,其氧亲和力强,在沉积到Fe₃O₄表面后会立即完全掺入到晶格中,并以较高的氧化态稳定存在;而Ni的金属氧化物生成焓较小,相应地,其在室温下更倾向于以单原子的形式稳定吸附于表面,而不是掺杂进入晶格;Mn和Co则处于中间状态,表现为表面单原子吸附与晶格掺杂共存的行为^[71].

3.2 表面缺陷

在实际的催化体系中,氧化物载体表面往往并非理想的平整晶面,而是普遍存在多种类型的缺陷结构.表面缺陷区域所形成的局域配位不饱和位点以及其所伴随的局域电荷积累,常常能够为金属单原子的锚定提供热力学上更稳定的位点,是影响单原子催化剂稳定性和反应活性的关键因素^[87].本节将以模型表面中较为常见且研究较为充分的典型缺陷(表面氧空位(oxygen vacancy, O_v))为例,阐述其在锚定金属单原子过程中的作用机制.

氧空位是金属氧化物中最为常见和广泛存在的一类阴离子点缺陷,通常是在高温退火或还原性气氛处理等外界条件下,晶格中部分氧原子逸出所导致的^[88].氧空位会破坏氧化物表面晶格的周期性,改变金属氧化物表面或近表层区域的局域电子结构和配位环境,

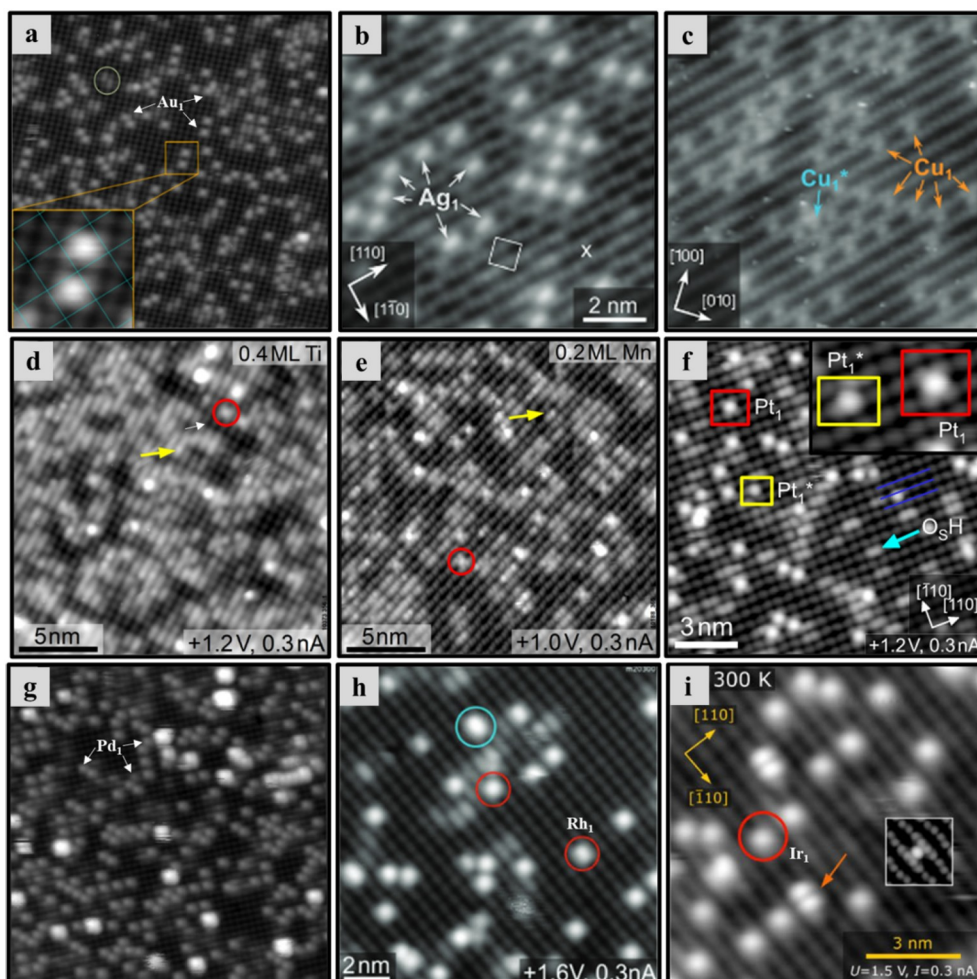


图 5 (网络版彩图)不同覆盖度下 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面单金属原子的STM表征. (a) Au^[81]; (b) Ag^[82]; (c) Cu, 具有稳定 Cu_1 与亚稳态 Cu_1^* 两种吸附构型^[82]; (d) Mn, 单原子较少, 大部分嵌入 Fe_3O_4 晶格中^[71]; (e) Ti, 几乎无单原子, 大部分嵌入 Fe_3O_4 晶格中^[71]; (f) Pt, 具有稳定 Pt_1 和亚稳态 Pt_1^* 两种吸附构型^[83]; (g) Pd^[84]; (h) Rh, 以 Rh_1 单原子为主, 并有亚稳态 Rh_2 二聚体^[85]; (i) Ir, 以 Ir_1 单原子为主, 并有亚稳态 Ir_2 二聚体^[86]

Figure 5 (Color online) STM characterization of single metal adatoms on the $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ surface at different coverages. (a) Au^[81]; (b) Ag^[82]; (c) Cu, both stable Cu_1 and metastable Cu_1^* adsorption sites^[82]; (d) Mn, few adatoms, mostly embedded in Fe_3O_4 lattice^[71]; (e) Ti, very few adatoms, mostly embedded in Fe_3O_4 lattice^[71]; (f) Pt, both stable Pt_1 and metastable Pt_1^* ^[83]; (g) Pd^[84]; (h) Rh, with predominant Rh_1 adatoms and metastable Rh_2 dimers^[85]; (i) Ir, with predominant Ir_1 adatoms and metastable Ir_2 dimers^[86].

因而在稳定金属单原子、分子吸附和电子转移等催化关键过程中发挥着重要作用. 在单原子催化体系中, 表面氧空位常作为金属单原子的优先吸附位点, 能够为其稳定锚定提供热力学上更加有利的配位环境. 此外, 氧空位还能有效调控金属单原子的价态和电子结构, 进而影响其催化反应活性和选择性^[89].

Rutile $\text{TiO}_2(110)$ 晶面的热力学稳定性高、表面能相对较低, 是二氧化钛晶体中最常见且最具代表性的低指数晶面之一, 因而在表面科学与催化研究中被广

泛研究与应用. 如图6所示, 该表面由沿 $[1\bar{1}0]$ 方向交替有序排列的钛原子行和氧原子行构成, 呈现出高度有序的原子结构. 具体而言, 该表面主要包括两类钛原子: 一类是暴露于表面的表层五配位钛原子($\text{Ti}_{5\text{C}}$), 相较于体相钛原子缺少一个配位氧; 另一类则是同样位于表层但未暴露的六配位钛原子($\text{Ti}_{6\text{C}}$), 位于桥氧原子行下方, 配位环境与体相钛原子类似. 同时氧原子也主要分为两类: 一类是位于表面最上层、连接两个 $\text{Ti}_{6\text{C}}$ 的二配位桥氧原子($\text{O}_{2\text{C}}$), 形成沿 $[001]$ 方向延伸的桥氧

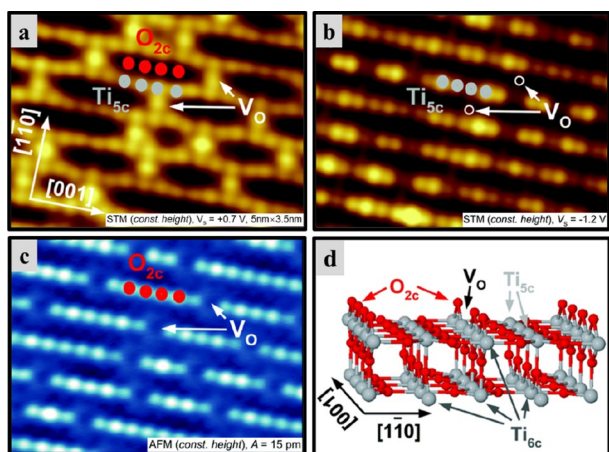


图6 (网络版彩图)金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的STM与AFM成像及结构模型。(a) 空态STM图像; (b) 填充态STM图像; (c) AFM图像; (d) 表面结构模型^[29]

Figure 6 (Color online) STM and AFM imaging and structure model of the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface. (a) Empty-states STM image; (b) filled-states STM image; (c) AFM image; (d) structure model of the surface^[29].

原子行; 另一类则是位于表面的表层终端氧原子, 同时与 Ti_{5c} 和 Ti_{6c} 进行配位。在实际表面中, 桥氧原子行上二配位氧原子 O_{2c} 更容易发生缺失, 从而在桥氧原子行上形成氧空位, 这种缺陷是rutile $\text{TiO}_2(110)$ 表面最常见的缺陷之一。在STM图像中, Ti_{5c} 原子由于具有靠近费米能级的电子态, 贡献主要的隧穿电流, 因此通常表现为一排排亮的原子条带。而 O_{2c} 原子由于其电子态远离费米能级, 不提供明显的成像衬度, 故在STM图像中表现为暗条纹。氧空位的形成会显著改变局域的电子结构。当桥氧位点缺失形成氧空位时, 局部电子态密度会发生明显变化, 在STM图像中通常表现为暗色 O_{2c} 行中不规则出现的亮点。而在nc-AFM图像中, 则能够清楚分辨 O_{2c} 原子行及对应的氧空位。 $\text{TiO}_2(110)$ 表面在还原条件下处理后通常会形成含有大量氧空位的还原态表面, 常被称为r- $\text{TiO}_2(110)$ ^[61]。

目前, 在还原态 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上已有实验证据表明可稳定负载的金属单原子包括Au、Pt和Rh^[90-93]。其中, Thornton等^[91]利用STM研究了Au单原子在还原态 $\text{TiO}_2(110)$ 表面上的吸附行为。实验结果表明, 在室温条件下, Au单原子在沉积后会优先锚定在表面桥氧原子缺失后形成的桥氧空位上, 形成稳定的吸附构型(图7a, b)。同时, 也会有部分Au单原子吸附在表面暴露的五配位Ti (Ti_{5c})位点上。相比之下, Ti_{5c} 位点上的Au单

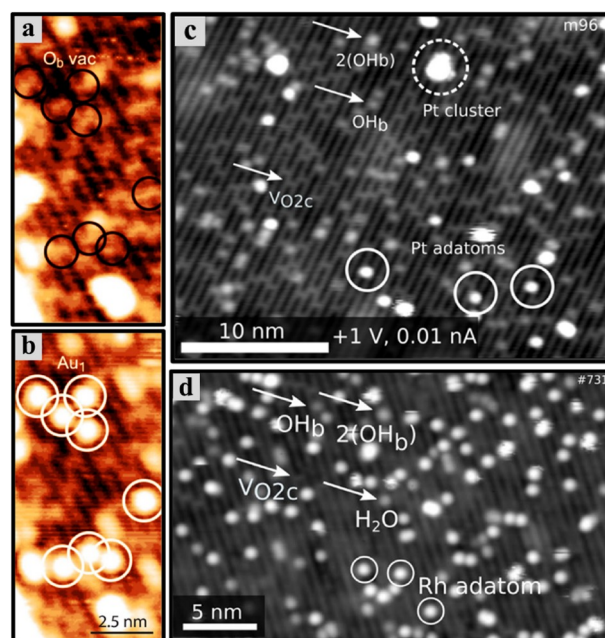


图7 (网络版彩图)还原态 $\text{TiO}_2(110)$ 表面负载单原子Au、Pt和Rh的STM表征。(a, b) 室温沉积Au前后的原位STM图像^[91]; (c) Pt单原子的STM图像; (d) Rh单原子的STM图像^[93]

Figure 7 (Color online) STM characterization of Au, Pt and Rh single atoms on the $\text{TiO}_2(110)$ surface. (a, b) STM images of reduced $\text{TiO}_2(110)$ before and after Au deposition^[91]; (c) STM image of Pt single atom; (d) STM image of Rh single atom^[93].

原子由于吸附能相对较低, 表现出较差的稳定性, 在紫外光照或STM针尖施加电场的诱导下会发生迁移扩散, 而吸附在桥氧空位上的Au单原子则对这些外部扰动不敏感, 表现出更高的热力学稳定性。Pt单原子会同样优先吸附于还原态 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的桥氧空位(图7c)^[93], 在该位点上, Pt会与两个相邻的六配位Ti原子成键, 沿 $[001]$ 方向形成对称的Ti-Pt-Ti吸附构型。同时, 该吸附过程伴随着显著的电子转移。来自氧空位周围积累的过剩电子会部分转移至Pt原子, 使其处于还原态。在低温下, Rh单原子在初始沉积后并不倾向于优先吸附在桥氧空位上, 而是更倾向于占据桥氧与Ti原子行之间的空穴(hollow)位点(图7d)。

CeO_2 是一种具有立方氟化钙型晶体结构的稀土金属氧化物, 因其优异的氧储存和释放能力, 在多相催化领域常被用作催化剂载体和活性组分^[94]。在其低指数晶面中, (111) 和 (100) 面是目前研究最为深入、文献报道最为集中的两个晶面。其中, $\text{CeO}_2(111)$ 面由于其表面能最低, 具有极高的热力学稳定性, 是实验和理论研究中最常见的晶面^[95]。在 CeO_2 的各种结构缺陷中,

氧空位是最常见也是最具催化活性的结构缺陷类型. 在轻度还原条件下, $\text{CeO}_2(111)$ 表面上主要形成孤立的单个氧空位, 具体包括表层氧空位和次表层氧空位两种类型. 如图8所示, 在STM图像中, 前者通常表现为中心因氧原子缺失而凹陷的大三角形结构特征, 而后者则呈现为因中心次表层氧原子缺失导致三个顶角位置的表层氧原子略微凸起的小三角形结构特征. 这两类氧空位的形成能极为接近, 热力学稳定性相当, 通常在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面共存. 随着还原程度的进一步增强, 表面氧空位数量增多并会逐渐区域富集, 最终形成具有沿 $[1\bar{1}0]$ 、 $[10\bar{1}]$ 、 $[01\bar{1}]$ 三种取向的线性表面氧空位簇^[63]. 值得指出的是, 关于 $\text{CeO}_2(111)$ 表面氧空位是在最表层稳定还是在次表层稳定, 这一问题没有形成共识. 与在600 K高温下的STM观察不同, 在80 K低温下的AFM观察显示 $\text{CeO}_2(111)$ 的氧空位结构在次表层占据主导^[96], 氧空位更容易稳定在次表层的结果也与近期的细致的DFT计算吻合^[97]. 这些结果也显示出, 氧空位结构随温度、晶面变化所呈现的结构复杂性.

在研究金属原子在 CeO_2 表面的吸附行为时, 氧空位常被视为潜在的高稳定性锚定位点. 然而, 因为次表层氧空位、还原态 Ce^{3+} 的存在, $\text{CeO}_2(111)$ 表面氧空位与单原子的相互作用情况与 $\text{TiO}_2(110)$ 表面不同. 以Au原子为例, 通过对比原位低温沉积Au前后 $\text{CeO}_2(111)$ 表面同一区域的STM图像表明(图9), Au原子主要吸附在常规表面位点, 如氧原子上方的顶位(top位), 只有少量

的Au单原子占据表层氧空位. 即使在升高温度后诱导Au原子扩散, 仍观察到其倾向于在台阶边缘聚集, 而非向氧空位迁移, 这表明扩散过程并未有效促进Au原子转移至缺陷位点. 理论计算结果表明, 除表层氧空位外, 次表层缺陷, 尤其是伴随 Ce^{3+} 形成的次表层氧空位, 在Au单原子的稳定中发挥了关键作用. 在高度还原的 $\text{CeO}_2(111)$ 表面, Au原子可与亚表层氧空位诱导产生的 Ce^{3+} 配位, 并发生电荷转移, 形成带负电荷的 Au^- 物种, 且常以稳定的金原子对形式存在. 需要指出的是, 由于STM分辨率下难以区分次表层氧空位诱导产生的 Ce^{3+} 与相邻的O-O桥位, 因此该类次表层缺陷的锚定作用主要依赖理论计算的推断. 这也凸显了当前表征技术在原子尺度研究中的优势与不足. 一方面, 原位STM可以为单原子在表面吸附位点的指认提供最直观有力的证据; 另一方面, 对于无法在实验中直接分辨的缺陷类型及其电子结构特征, 则需要结合理论计算加以推测与验证, 从而实现实验与理论的互补^[98,99].

综上所述, 金属原子在氧空位上的吸附行为不仅受到热力学因素的影响, 更受到扩散动力学及电子态变化过程的影响. 尽管表面氧空位常被视为金属单原子稳定锚定的重要位点, 并能在热力学上提供较强的吸附能, 但其实际锚定位点并不一定可靠. 考虑到氧空位带有过剩负电荷, 在可还原的载体(如 CeO_2)表面, 单原子锚定后, 过剩电荷可以转移到近邻载体金属离子中心; 而在不可还原载体(如 MgO)上, 氧空位缺陷所

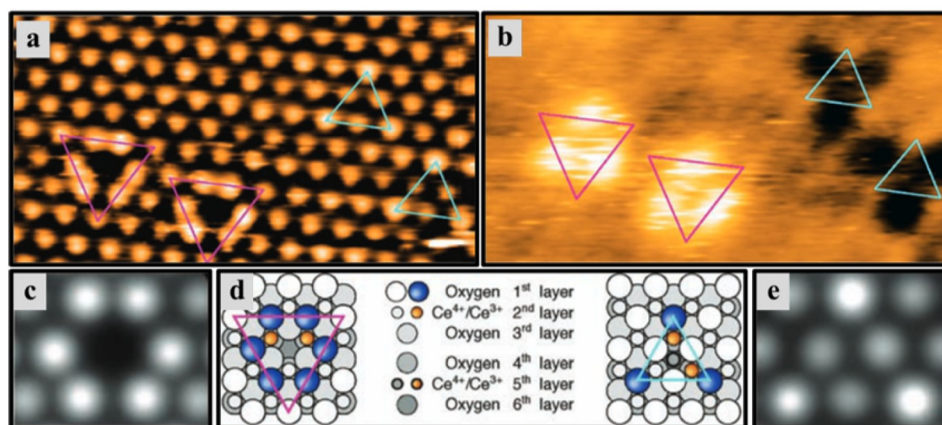


图8 (网络版彩图) $\text{CeO}_2(111)$ 表面与次表层氧空位的STM、AFM图像及结构模型. (a, c) 单个氧空位的填充态STM图像及DFT模拟图像; (b, e) 单个氧空位的空态STM图像及DFT模拟图像; (d) 表面与次表层氧空位对应的结构模型^[63]

Figure 8 (Color online) STM and AFM images and structure models of surface and subsurface oxygen vacancies on $\text{CeO}_2(111)$. (a, c) Filled-states STM image and DFT simulation of an oxygen vacancy; (b, e) empty-states STM image and DFT simulation of an oxygen vacancy; (d) related structure model of surface and subsurface oxygen vacancies ^[63].

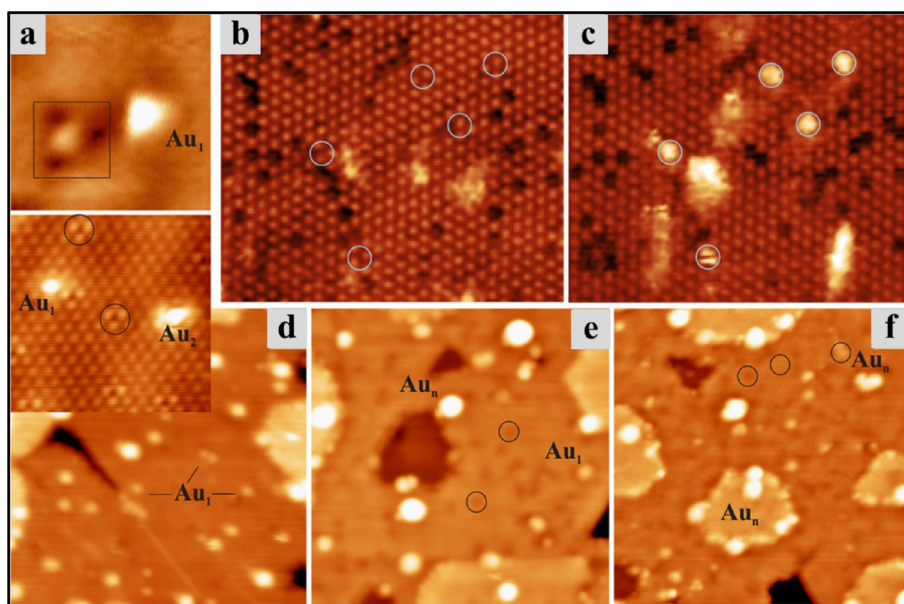


图 9 (网络版彩图) $\text{CeO}_2(111)$ 表面负载 Au 单原子及退火后形成 Au 团簇的 STM 图像. (a) 常规位点与缺陷位点锚定 Au 单原子的高分辨率 STM 图像; (b, c) $\text{CeO}_2(111)$ 表面负载 Au 单原子前后的原位 STM 图; (d) $\text{CeO}_2(111)$ 表面在 15 K 下沉积 Au 后, 退火至 (e) 200 K 和 (f) 400 K 的 STM 图像^[98]

Figure 9 (Color online) STM images of Au single atoms supported on $\text{CeO}_2(111)$ and the formation of Au clusters after annealing. (a) High-resolution STM image of Au single atoms anchored at regular and defect sites; (b, c) *in-situ* STM images of $\text{CeO}_2(111)$ before and after supporting Au single atoms; (d) STM images after Au deposition at 15 K, and after annealing to (e) 200 K and (f) 400 K ^[98].

能稳定锚定的金属原子需具备容纳过剩电荷的能力. 例如, Au/MgO 、 Pd/MgO 等携带负电荷的金属中心可显著促进 O_2 、 C_2H_2 等小分子气体的活化, 相较于常规位点负载的中性金属中心表现出更高的催化活性^[51,100]. 然而, 表面氧空位具有高度动态性, 在反应气氛中易被修复, 进而导致已吸附的金属原子发生脱附或团聚, 影响其稳定性. 不同金属原子在氧空位处的吸附构型、电荷转移行为及稳定性也存在显著差异, 需结合具体体系进行深入分析. 因此, 实现高效且稳定的单原子锚定需要综合考虑氧空位的形成与演化行为、金属原子的电子性质及其与载体之间的相互作用机制.

3.3 台阶位点

在单原子催化剂的研究中, 氧化物表面上的台阶位点被广泛认为是吸附和稳定单原子的关键锚定位点. 由于台阶位点具有较低的配位数、大量的悬挂键及独特的电子结构特征, 通常表现出更强的金属-载体相互作用, 从而有效抑制单原子的迁移与团聚^[78].

Matolin 等^[101] 结合实验与理论研究发现, 在 CeO_2

(111) 表面的台阶区域会形成类似 (100) 表面“纳米口袋”特征的结构单元, 这些局域结构能够有效稳定锚定 Pt 单原子, 使得台阶位点成为 Pt 单原子的首选吸附位点(图 10). Pt 单原子会优先锚定于纳米口袋位点, 形成稳定的方形平面 PtO_4 配位结构, 表现出极高的吸附能. 同时, Pt 原子与 CeO_2 载体间会发生显著的电子转移过程, Pt 原子的电子态会从 Pt^0 转变为 Pt^{2+} , 同时 CeO_2 载体表面的 Ce^{4+} 离子部分还原为 Ce^{3+} . 该构型中单原子 Pt 的吸附能显著高于 Pt 原子间的金属键合能, 使得 Pt 单原子在高达 750 K 的反应温度下仍能保持高度分散状态. Rh 单原子在 $\text{CeO}_2(111)$ 表面的负载同样表现出对台阶位点的偏好, 这说明相较于氧空位, 台阶位点为 Rh 单原子的锚定提供了更为有利且稳定的吸附环境. 尽管台阶边缘形成的“纳米口袋”局域结构能够高效稳定 Pt 等金属单原子, 但在理想条件下通常表现出较低的催化活性. 例如, 被锚定于“纳米口袋”中的 Pt 单原子不具备有效的 CO 吸附能力, 也难以促进 H_2 分子的异裂解离, 体现出因“过度稳定”所导致的催化惰性. 因此, 在实际催化过程中, 通常需要依赖精准调控, 诱导单原子结构发生适度的“去稳定化”或动态的配位环境转变,

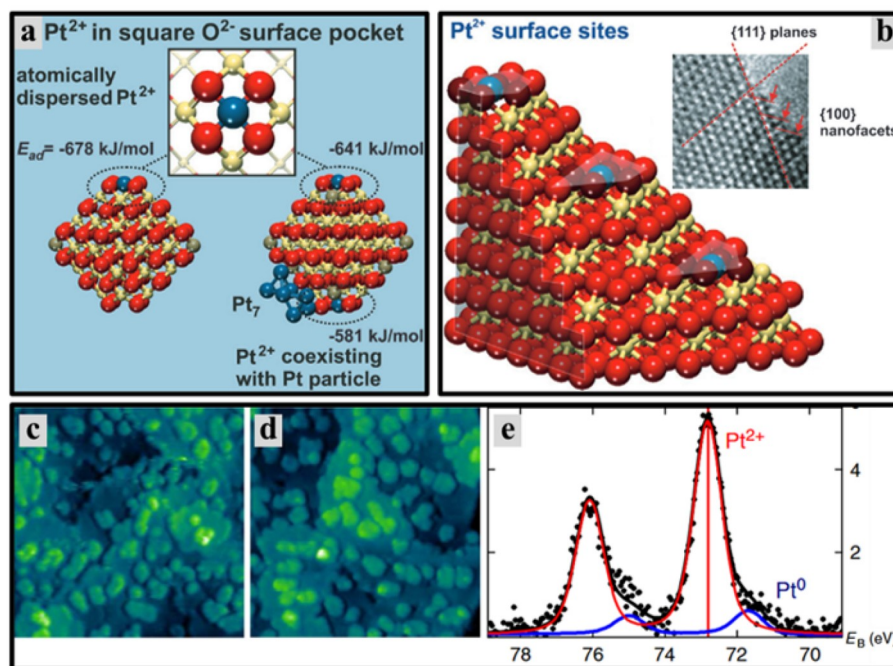


图 10 (网络版彩图) CeO₂表面负载Pt的结构模型、STM图像及XPS表征. (a) Pt²⁺物种锚定于CeO₂(100)表面纳米口袋的结构模型与能量分布; (b) CeO₂(111)表面台阶的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像与结构模型^[79]; (c, d) 具有高密度台阶的CeO₂(111)表面在沉积Pt并在700 K退火前后的STM图像; (e) 退火后的Pt 4f能级XPS谱图^[78]

Figure 10 (Color online) Structure models, STM images, and XPS characterization of Pt on CeO₂ surfaces. (a) Structure and energetics of Pt²⁺ species anchored at the nano-pocket on CeO₂(100); (b) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image and structure model of the step edge on CeO₂(111) ^[79]; (c, d) STM images of the CeO₂(111) surface with high step density before and after Pt deposition and subsequent annealing at 700 K; (e) Pt 4f XPS spectra after annealing ^[78].

从而激发其潜在的催化活性并提升整体催化性能.

值得注意的是, 尽管已有大量研究表明氧化物表面的台阶位点在稳定金属单原子方面发挥着关键作用, 但与平坦表面相比, 台阶区域的结构通常更为复杂, 其具有较低的对称性并富含悬挂键, 从而使其原子构型难以准确表征和建模. 因此, 关于氧化物台阶结构稳定单原子的机制研究仍远远不足. 未来需要结合高分辨表征技术与理论模拟手段, 进一步揭示复杂台阶位点上的电子结构特征与配位环境, 从而更全面地理解氧化物台阶在稳定金属单原子过程中的关键作用.

4 单原子的电子结构

在明确单原子配位结构的基础上, 进一步深入解析其电子结构, 对于理解金属单原子的催化行为与反应机制具有重要意义. 金属单原子受量子尺寸效应影响, 会表现出与金属团簇或纳米颗粒截然不同的电子

结构特征^[102]. 金属单原子在氧化物载体上的吸附位点通常具有多样性, 这些不同位点所提供的局部配位环境不同, 从而对单原子的电子结构产生多样化的调控作用^[103]. 因此, 研究单原子在复杂载体表面上形成的局域配位结构与电子态之间的内在关联, 是理解其催化本质的关键切入点.

4.1 单原子的荷电状态

单原子的荷电状态是单原子电子结构最为关键且直观的特征, 直接反映了单原子与其所处载体环境之间的电荷转移情况. 这种荷电状态的变化不仅影响单原子与反应物分子之间的静电相互作用, 还会调节其前线轨道的能级排布与占据情况, 进而对其催化反应中的吸附和活化能力产生重要影响^[104]. 因此, 明确并分析单原子的荷电状态, 是深入理解其催化性能的基础前提之一.

以Au/TiO₂(110)体系为例, Zhu等^[105]通过结合非接触式原子力显微镜和开尔文探针力显微镜(Kelvin

probe force microscopy, KPFM), 研究了在氧化态rutile-TiO₂(110)表面负载的Au单原子及小尺寸团簇的荷电状态, 并证明了其荷电行为受到载体表面不同锚定位点的显著影响. 如图11所示, 表面氧空位和次表层缺陷可作为局域电子供体, 向邻近吸附的Au单原子转移电子, 使其呈负电状态. 而当Au原子吸附于桥氧位点时, Au与氧之间会形成偶极相互作用, 使电子云向氧发生偏移, Au原子表现为正电荷状态. 此外, 小尺寸Au团簇的荷电性质也受到其吸附位点和构型的影响. 二聚体在缺陷位点附近通常表现为带负电, 而三聚体则由于偶极诱导作用更倾向于表现为带正电. Adachi等^[106]通过研究表明, 在氧化态rutile-TiO₂(110)表面上, Au单原子无论带正或负电荷, 均能显著增强CO分子的吸附能力, 而中性态Au原子几乎不具有CO吸附能力. 因此, 荷电状态作为单原子催化剂的关键电子特征, 不仅反映了单原子与其所载体环境之间的电荷转移情况, 也在反应物活化与催化选择性中扮演着重要角色, 是理解单原子催化性能不可或缺的重要参数.

4.2 单原子电子结构的调控

单原子的荷电状态对其催化性能具有重要影响, 且与其配位环境密切相关. 如何通过外部条件改变单原子锚定位点, 进而实现对单原子电子结构的有效调

控, 成为当前单原子催化领域关键的科学问题之一.

Peng等^[107]通过低温原位STM表征, 研究了单个钾原子在超薄CuO薄膜表面上的吸附行为及其电荷状态的可逆调控机制. 研究结果表明, 在低覆盖度条件下沉积的钾原子倾向于稳定地吸附于表面铜位点, 形成结合能非常低的单分散物种. 在该构型下, 局域功函数显著降低, 钾原子处于K⁺荷电状态, 且其电子以极高的局域程度集中于以K原子为中心、约1 nm范围内的区域. 在此基础上, 通过施加± 6.5V的双向STM电压脉冲, 可以实现K单原子在K⁺与K⁰电荷状态之间的可逆切换(图12). 该切换过程不仅会使电子状态改变, 同时会伴随着K原子的吸附位点从之前的Cu顶位迁移至邻近的空位区域. 该研究在原子尺度上揭示了碱金属原子的电荷状态与吸附构型之间的协同机制, 为单原子催化剂中电子结构的精细调控提供了新的思路.

4.3 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指在纳米尺度下, 金属的电子结构不再表现为体相中的连续能带, 而是分裂为一系列离散的能级. 这种尺寸依赖的电子结构演化, 是理解纳米尺度下金属物化性质的关键. Nilius等^[108]通过在NiAl(110)表面利用STM探针操纵, 逐原子组装不同长度的线性金原子链(Au₁~Au₂₀), 并结合扫描隧道谱

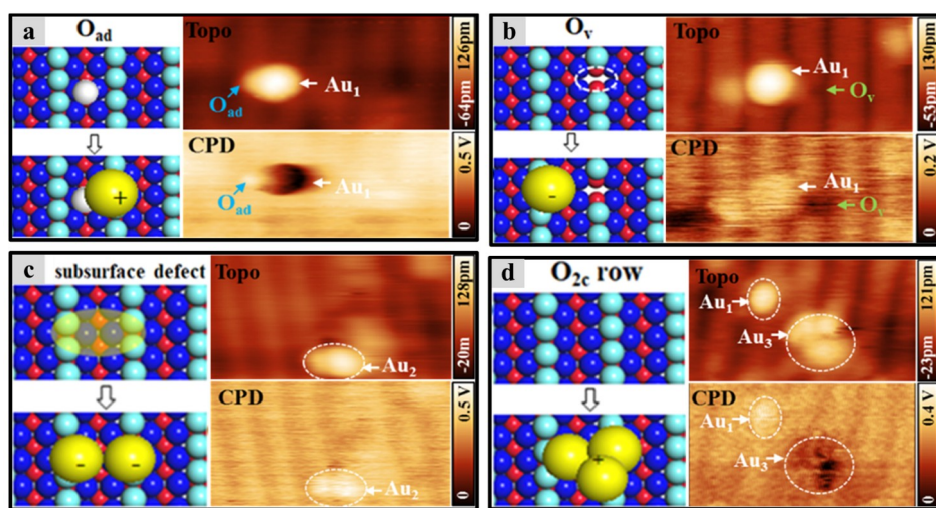


图11 (网络版彩图) TiO₂(110)表面上Au单原子、二聚体及三聚体的AFM和KPFM图像及对应的结构模型. (a) 单个Au原子位于吸附氧(O_{ad})位点右侧、(b) 单个Au原子位于O_v位点、(c) Au二聚体和 (d) Au三聚体的形貌图、接触电势差分布图(CPD)及球模型^[105]

Figure 11 (Color online) AFM, KPFM images, and corresponding structure models of single, dimer, and trimer Au on the rutile TiO₂(110) surface. Topographic image, corresponding contact potential difference (CPD) image, and ball model of (a) a single Au atom located to the right of the oxygen adsorbed (O_{ad}) site, (b) a single Au atom on the O_v site, (c) an Au dimer, and (d) an Au trimer ^[105].

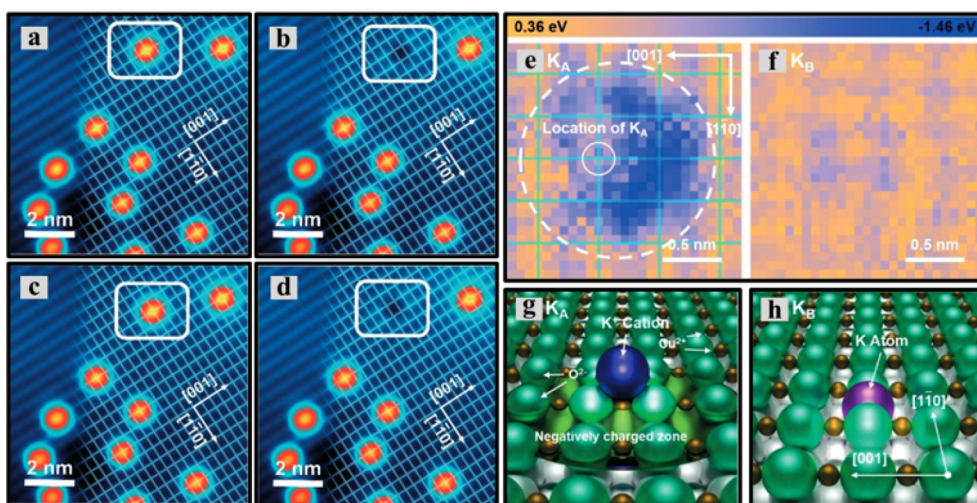


图 12 (网络版彩图)单层CuO薄膜表面单个K原子的两种构型的STM图像、差分局域功函数分布图及对应的原子结构模型。(a, c) K_A 阳离子态; (b, d) K_B 阴离子态; (e) K_A 和 (f) K_B 两种态相对于原始单层CuO薄膜的局域功函数(LWF)变化。(g) K_A 和 (h) K_B 的结构模型^[107]

Figure 12 (Color online) STM images, differential local work function (LWF) maps, and structure models of two configurations of a single K atom on the monolayer CuO film. (a, c) STM images of K_A state; (b, d) STM images of K_B state; LWF variation of (e) K_A and (f) K_B relative to the pristine monolayer CuO film; atom structure models of (g) K_A and (h) K_B [107].

(scanning tunneling spectroscopy, STS)测量其空间分辨的局域电子态密度, 证明了单原子轨道向一维自由电子能带演化的量子机制。实验结果表明, 如图13所示, 孤立的Au原子会呈现出空态轨道的单一共振峰。随着Au原子链长度增加, 该峰会发生能级分裂并逐渐连续化, 形成具有自由电子特征的一维能带。进一步分析显示, 其最低共振峰的能级位置随链长呈 L^{-2} 关系, 且局域态密度随能量增加呈 $E^{-1/2}$ 衰减, 此结果均与理想一维电子气体模型的理论预期相一致。

此外, 多项研究表明, 纳米尺度金属团簇的催化活性对其电子结构高度敏感, 而量子尺寸效应在其中发挥着核心作用。随着金属团簇尺寸的变化, 其电子能级结构会发生离散化与重排, 从而显著影响其与载体之间的电荷转移能力、反应物分子活化能力及反应能垒。对于负载在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的 Pd_n ($n = 1 \sim 25$)团簇, 其CO氧化活性呈现随尺寸变化的非单调趋势, 其中 Pd_2 、 Pd_{20} 等因载体向团簇的电子转移增强了反应性; 而 Pd_1 、 Pd_7 、 Pd_{25} 等因价电子结构稳定而抑制了CO氧化反应^[109]。类似地, 对于 $\text{TiO}_2(110)$ 表面负载的Au团簇, 当尺寸减小至约3.5 nm且厚度为两原子层时, 扫描隧道谱显示其受量子尺寸效应影响出现0.2~0.6 eV的带隙, 发生金属-非金属转变, 从而在低温CO氧化中表现出最高活性; 进一步减小尺寸则会因电子结构不利于

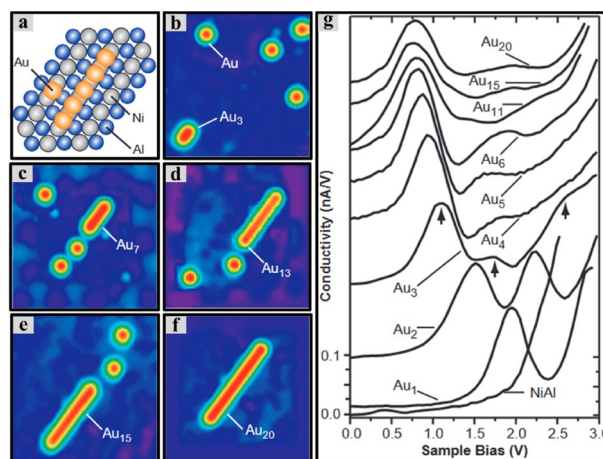


图 13 (网络版彩图)单个Au原子到一维 Au_{1-20} 原子链的STM图像及STS谱。(a) Au_5 链和单个Au原子在NiAl(110)表面的结构模型; (b~f) 构建 Au_{20} 链中间阶段的STM图像; (g) 干净NiAl(110)表面及不同长度Au链的STS谱^[108]

Figure 13 (Color online) STM images and STS spectra of single Au atoms evolving into one-dimensional Au_{1-20} chains. (a) Structure model of a Au_5 chain and a single Au atom on NiAl(110); (b~f) STM images of the intermediate stages during constructing an Au_{20} chain; (g) STS spectra of the bare NiAl(110) and Au chains of different lengths [108].

反应中间体稳定而导致活性降低^[110]。在 $\text{MgO}(001)$ 表面氧空位Frenkel色心($F^\bullet$)负载的 Au_8 团簇体系中, 缺陷位点通过电荷转移调控团簇的电子态, 显著促进 O_2 活化并降低反应能垒, 使其在140 K即能完成CO氧化,

而无缺陷表面则无催化活性^[111].

5 气体分子的吸附与脱附

在非均相催化反应过程中, 反应物分子在催化剂表面的吸附过程是决定催化活性与选择性的关键步骤之一. 吸附不仅是反应启动的必要前提, 而且是直接影响后续反应路径的选择. 产物分子的脱附过程也同样至关重要, 其动力学特性直接决定了催化剂表面活性位点的再生能力, 从而决定催化循环的连续性和整体催化效率. 对于单原子催化剂而言, 其金属单原子活性中心具有高度一致的电子结构和局部配位环境, 为研究CO、O₂、H₂典型气体分子的吸附位点、吸附构型、吸附强度及脱附动力学特性提供了理想的平台.

5.1 CO

CO作为一种常用的探针分子, 其在金属表面及金属纳米颗粒上的吸附行为已拥有丰富的实验与理论研究基础, 并且大量与单原子催化相关的研究也聚焦于以CO为反应物的催化过程. 吸附态CO的C–O拉伸振动频率常被用作表征金属活性中心电子结构的重要参数, 通过分析CO分子的吸附行为, 不仅可以获取金属

单原子电荷分布等微观信息, 还能间接评估其在实际反应过程中的催化活性与选择性^[112].

Parkinson课题组^[77]通过结合STM、CO程序升温脱附(CO-temperature programmed desorption, CO-TPD)与DFT研究, 系统讨论了第9、10、11族过渡金属, 包括Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Rh、Ir在内的金属单原子在Fe₃O₄(001)重构表面上的CO吸附行为、稳定性及结构变化特征(图14). 研究结果表明, 不同金属单原子在CO气氛下表现出截然不同的物理化学行为, 对CO的吸附行为受其d带中心(d-band center)位置与吸附诱导的配位结构变化共同调控. 一般而言, d带中心越接近费米能级, 越有利于d→CO 2π*反馈成键, 从而增强吸附强度; 而当随氧化态升高, d带中心位置下移, 反馈作用减弱, CO吸附能力降低. 此外, CO吸附常诱导低配位位点发生结构畸变, 这种畸变既可能增强金属载体相互作用(如Ag通过结构畸变提高与O配位成键能力), 也可能削弱金属单原子的稳定性甚至诱导烧结, 如Pt和Pd单原子吸附CO后形成羰基配合物, 在表面发生迁移团聚.

5.2 O₂

氧气作为最常见且最重要的氧化性反应物之一,

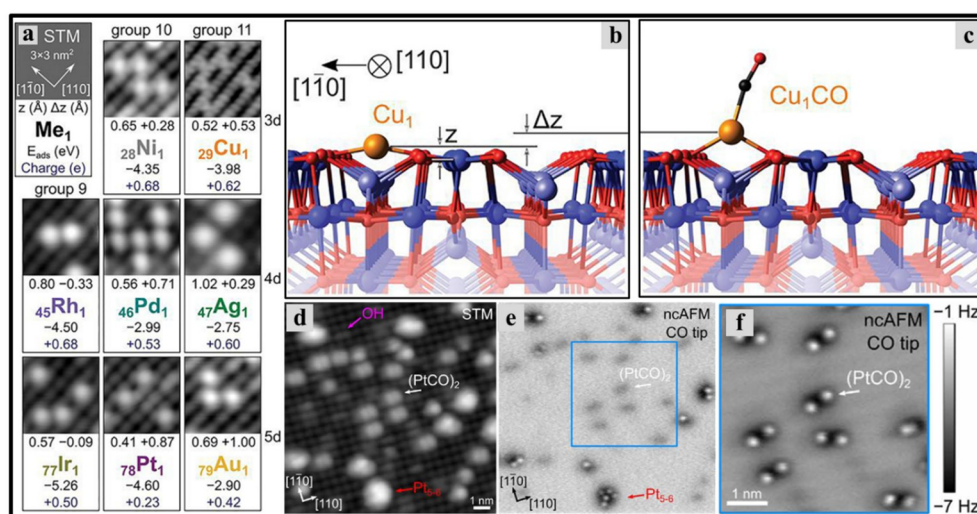


图 14 (网络版彩图) Fe₃O₄(001)表面金属单原子的STM与AFM图像及结构示意图. (a) Fe₃O₄(001)表面负载Ni、Cu、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au八种金属单原子的STM图像; (b, c) Cu单原子吸附CO前后构型变化的结构模型^[77]; (d~f) Pt单原子吸附CO后聚集成(PtCO)₂的STM与AFM图像^[113]

Figure 14 (Color online) STM, AFM images, and structural models of single metal atoms on Fe₃O₄(001). (a) STM images of Fe₃O₄(001) surface with single Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au atoms; (b, c) structure models showing the configuration changes of a Cu single atom before and after CO adsorption ^[77]; (d~f) STM and AFM images of Pt single atoms aggregating into (PtCO)₂ after CO adsorption ^[113].

其在活性位点的有效吸附、活化与后续的解离过程通常是整个氧化反应中最关键的步骤, 对催化反应的整体效率起着决定性影响^[114]. 同时, O_2 也被广泛应用于表面科学研究中, 作为探针分子用于评估催化剂表面活性中心的氧吸附与活化能力.

Dong等^[90]通过STM实验表征与DFT理论计算相结合, 研究了 $Pt_1/TiO_2(110)$ 单原子模型催化体系与 O_2 分子之间的相互作用. 结果表明, 如图15所示, 在还原态 $TiO_2(110)$ 表面, O_2 分子优先吸附于氧空位位点, 并发生解离, 一个O原子填补修复氧空位, 另一个O原子则以吸附氧原子的形式稳定在五配位Ti位点. 此时Pt单原子并未直接参与 O_2 的吸附与活化过程. 随着 O_2 覆盖度增加, 表面氧空位被逐步占据, O_2 分子开始与Pt单原子发生直接相互作用. STM图像中Pt单原子形貌发生明显变化, 成像衬度减弱的同时结构对称性降低, 他们推测Pt与 O_2 形成了分子态配合物($Pt-O_2$)并伴随着电荷转移过程.

Liu等^[70]利用红外自由电子激光的SAS研究 $Fe_3O_4(001)$ 表面单原子Ni对分子氧活化的关键作用. 实验显示, 干净的 $Fe_3O_4(001)$ 表面未发现分子氧的低温吸

附活化, 而该表面经单原子Ni修饰之后, 就能观测到分子氧在该表面的活化成超氧($O_2^{\cdot-}$)与过氧物种(O_2^{2-}). DFT研究显示, Ni单原子自身及单原子Ni与 Fe_3O_4 形成的界面位点均能有效地与 O_2 分子发生电荷转移, 形成活性氧物种(图16).

5.3 H_2

氢气作为催化反应中重要的活性分子, 是众多加氢反应的核心底物. 理解 H_2 分子在金属单原子位点上的吸附构型与解离路径, 对于阐明氢相关反应的微观机制具有重要意义.

Doudin等^[115]结合STM表征和DFT计算, 阐明了负载于 $Fe_3O_4(001)$ 重构表面上单原子Pd的氢活化机制及动态变化过程. 结果表明, H_2 分子优先在Pd单原子位点以异裂方式解离, 其H-H键在Pd单原子与相邻表面氧原子之间断裂, 分别生成吸附于Pd的氢负离子及结合于氧的质子(图17). 相较于均裂路径, 该异裂路径在热力学与动力学上均具有明显的优势. 进一步分析表明, 异裂解离产生的氢原子能够通过快速的溢流过程迁移至 Fe_3O_4 载体表面, 与表面晶格氧结合形成羟基物

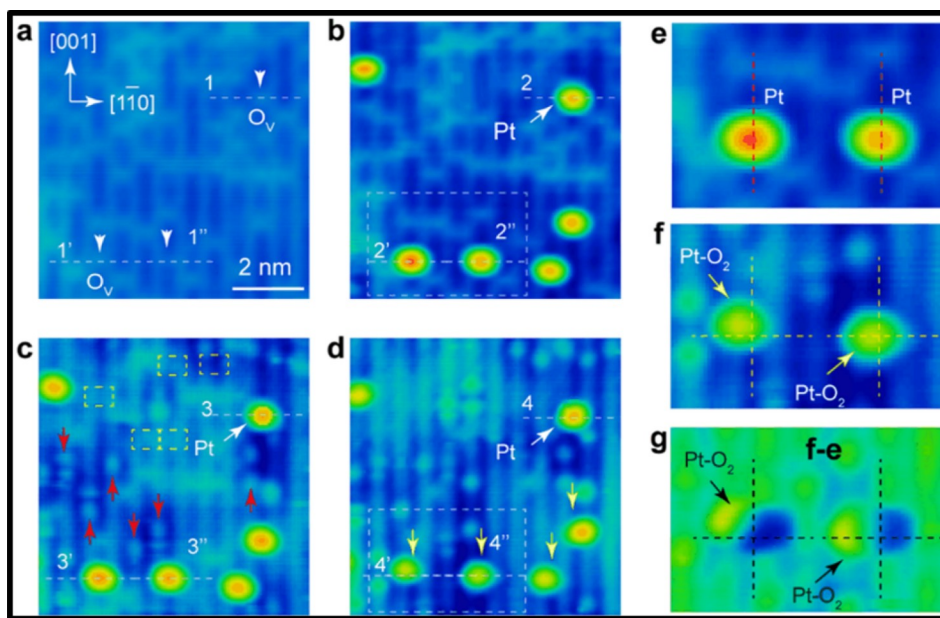


图 15 (网络版彩图)还原态rutile- $TiO_2(110)$ 表面原位负载Pt单原子以及 O_2 分子相互作用的STM图像. (a~f) 还原态 $TiO_2(110)$ 表面在负载Pt单原子前后以及暴露 O_2 后的原位STM图像; (g) 通过(f)减去(e)得到的差分图像, 展示 O_2 分子在Pt单原子位点上的吸附与解离动态过程^[90]

Figure 15 (Color online) STM characterization of *In-situ* loaded Pt single atoms on reduced rutile- $TiO_2(110)$ and their interaction with O_2 molecules. (a~f) *In-situ* STM images of the reduced $TiO_2(110)$ surface before and after Pt deposition and subsequent O_2 exposure; (g) difference image obtained by subtracting (e) from (f), revealing the evolution of O_2 adsorption and dissociation on the Pt single atom ^[90].

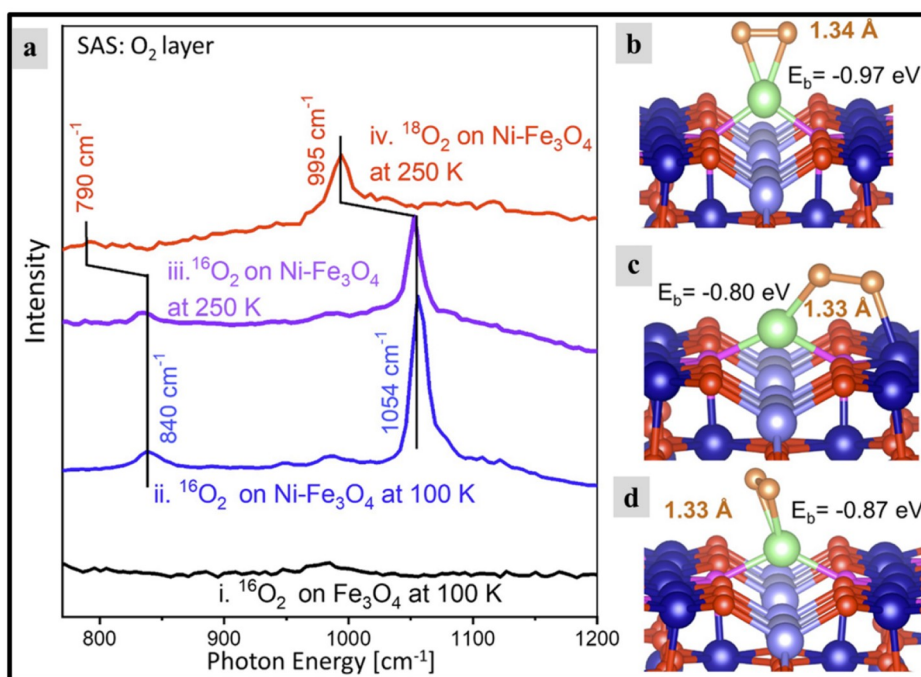


图 16 (网络版彩图) Ni₁/Fe₃O₄(001)表面的超氧与过氧物种的光谱实验确认与理论研究. (a) O₂在干净和Ni覆盖Fe₃O₄(001)表面吸附的SAS光谱; (b~d) Ni覆盖Fe₃O₄(001)表面三种强吸附超氧分子的结构模型^[70]

Figure 16 (Color online) Spectroscopic experiments and theoretical studies of superoxide and peroxide species on Ni₁/Fe₃O₄(001) surfaces. (a) SAS spectra of O₂ adsorption on clean and Ni-covered Fe₃O₄(001) surfaces; (b~d) structure models of the three strongly adsorbed superoxide species on the Ni-covered Fe₃O₄(001) [70].

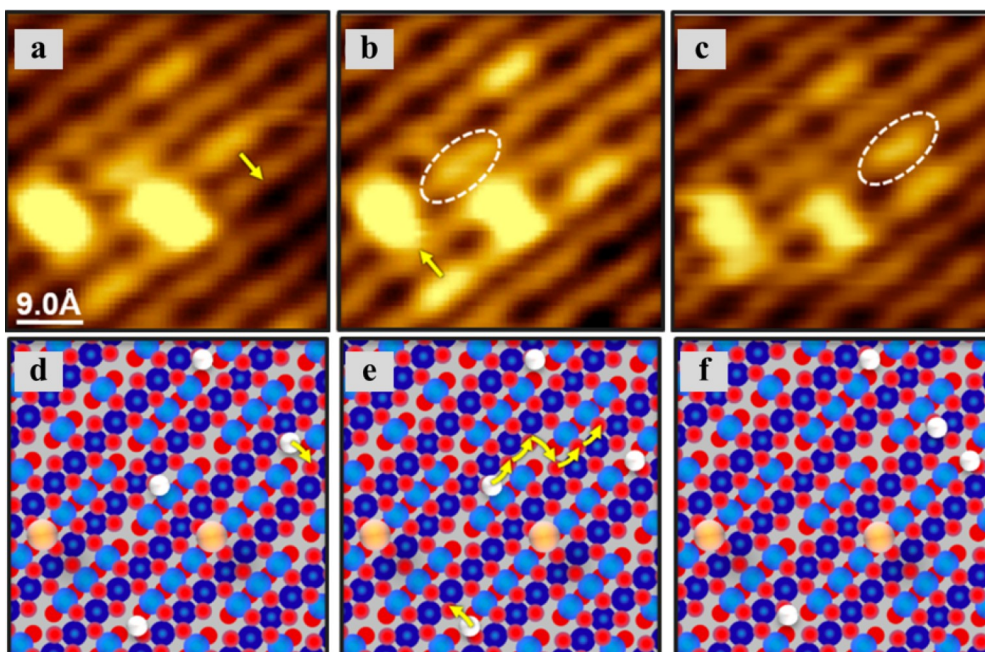


图 17 (网络版彩图) Fe₃O₄(001)表面Pd单原子与Fe₃O₄载体共同解离H₂. (a~c) 原位STM图像; (d~f) 对应的结构模型示意图^[115]

Figure 17 (Color online) Co-dissociation of H₂ by Pd single atoms and the Fe₃O₄ support on Fe₃O₄(001) surface. (a~c) *In-situ* STM images; (d~f) structural models [115].

种,并在室温条件下实现对载体表面的高覆盖度氢化.同时,Pd单原子的局域配位环境也发生显著变化,导致其在高氢覆盖条件下出现失稳和还原行为.这一研究揭示了Pd单原子对H₂分子的高效异裂活化能力及其与氧化物载体的协同作用机制,同时也指出了在强还原气氛下单原子催化剂结构失稳的问题.

6 表面迁移扩散

在非均相催化反应过程中,催化剂表面活性中心往往并非处于静止不变的状态,而是常受到反应气氛及温度等外界条件的影响而发生复杂的动态变化^[27].对于金属单原子催化剂而言,深入研究单原子在反应条件下可能发生的表面迁移扩散及重分布行为尤为关键.

6.1 气氛诱导扩散

一般研究中涉及的扩散是指自扩散,是在没有外部反应气氛或浓度梯度等外加驱动力的情况下,原子仅在热激发作用下自发进行的迁移过程.与之不同的是,气氛诱导扩散是指在催化反应过程中,表面活性物种在反应气氛的参与或驱动下产生的迁移行为.该过程不仅会导致活性中心的重新分布,还可能导致活性金属原子团聚失活,进而影响催化剂的稳定性与反应路径.因此,深入理解气氛诱导的扩散行为对于揭示实际反应条件下单原子催化剂的结构演化与动态响应具有重要意义.

Parkinson课题组^[84]通过原位STM表征,研究了在Fe₃O₄(001)表面上,CO气氛诱导单原子Pd发生迁移、成核并粗化形成团簇的全过程.实验发现,单个Pd原子在吸附CO分子后形成Pd羰基配合物,导致其与载体间的键合减弱,获得较高的表面迁移性.多个PdCO会协同成核形成初始团簇,随后团簇通过表面扩散与聚并过程进一步长大.另一方面,若Pd原子迁移至表面羟基位点,则会形成稳定的OH-Pd物种,从而不再参与团聚过程(图18).Pt₁/Fe₃O₄(001)体系在CO气氛中表现出相似的表面迁移性^[83,113].一方面,CO与表面Pt单原子结合形成稳定的PtCO羰基配合物,显著削弱其与载体表面的键合强度,从而诱导Pt单原子迁移并在表面聚集(图18).PtCO可以锚定在OH位点,脱附CO后形成稳定的OH-Pt物种;此外,两个PtCO还可以互相结合形成稳定的二聚体(PtCO)₂,或者迁移到小的Pt团簇附近发生团聚.这一系列研究结果表明,CO不仅能促进单原子金属的表面迁移,还能通过调控羰基配合物及团簇的稳定性,显著影响催化剂结构的动态变化过程.

6.2 熟化(ripen)

催化剂的熟化过程是指在高温条件下,催化剂表面的金属物种通过表面扩散、相互碰撞与结合等过程发生聚集,最终演化为较大尺寸的金属团簇或纳米颗粒的现象.对于单原子催化剂而言,熟化过程通常由降低系统表面能驱动力推动,这种过程也被称为烧结(sintering),其结果往往是单原子位点的数量锐减、均一性丧失和催化活性选择性的下降.因此,探究单原子

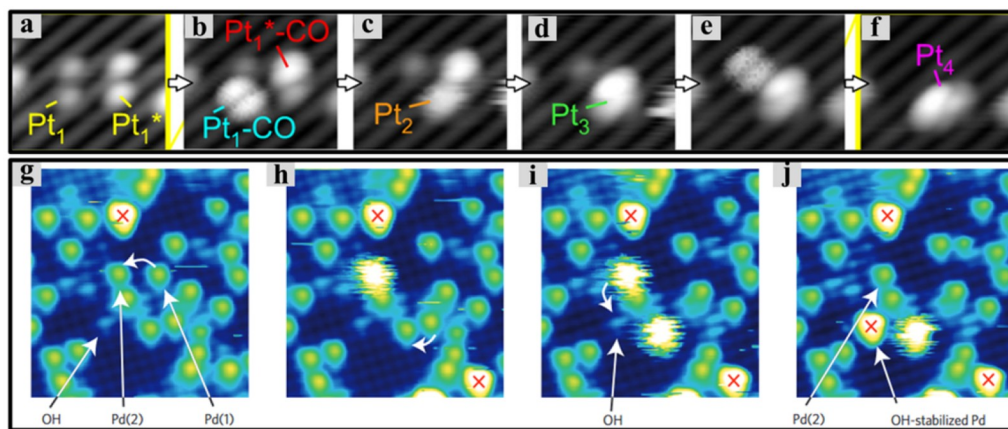


图 18 (网络版彩图) Fe₃O₄(001)表面 (a~f) Pt^[83]与 (g~j) Pd^[84]单原子在CO气氛下迁移团聚的原位STM图像

Figure 18 (Color online) *In-situ* STM images of the migration and aggregation of (a~f) Pt^[83] and (g~j) Pd^[84] single atoms on the Fe₃O₄(001) surface under the CO atmosphere.

催化剂在升温过程中的结构演化行为, 对于界定其可承受的工作温区以及提升高温反应稳定性具有重要的科学意义。

以 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面负载的Au单原子体系为例, Au单原子在400 °C退火处理后仍能保持分散状态, 展现出较高的热稳定性。然而, 随着温度进一步升高, Au原子逐渐脱离其初始配位环境, 向周围区域扩散并发生聚集, 最终形成直径达数纳米的金属团簇甚至颗粒结构^[81]。如图19所示, 在STM图像中, 这一结构演化过程表现为孤立单原子亮点数量减少, 而团簇状亮点迅速增多。高覆盖度条件下, Au原子间相互作用增强, 进一步加剧烧结趋势, 并呈现出典型的“滚雪球”式团簇化机制: 表面新吸附的Au原子靠近已有的吸附原子时, 易诱导其迁移合并, 形成更大的团簇, 最终呈现出Au团簇与裸露区域在载体表面共存的分布。

7 表面反应机制

与传统纳米颗粒或金属团簇相比, 单原子催化剂的反应过程主要集中在明确的金属原子中心及其直接配位环境, 避免了多相位和多活性位点的干扰, 从而使得反应路径和中间态的识别更加清晰。借助表面科学的原位表征技术, 研究者能够实时捕捉单原子催化剂表面结构的动态演变、缺陷生成与修复过程以及金属中心的电荷态变化^[116]。这些表征结果在原子尺度上验证了Langmuir-Hinshelwood (双分子在表面吸附反应, L-H)、Eley-Rideal (气相分子-表面分子反应, E-R)、Mars-van Krevelen (晶格氧反应, MvK)等经典催化反应机制。

7.1 Langmuir-Hinshelwood机制

Langmuir-Hinshelwood机理是多相催化中常见的表面反应路径, 其核心是两种反应物需同时吸附在催化剂表面位点, 并通过迁移扩散形成过渡态发生反应。该过程反应速率主要由表面吸附分子的覆盖度决定。

Parkinson课题组^[85]结合STM、XPS及TPD深入研究了 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面负载单原子Rh催化CO氧化的机制。通过改变 O_2 与CO暴露顺序, $\text{Rh}_1/\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 通过L-H机制催化CO氧化得到明确证实。如图20所示, O_2 预暴露会诱导Rh单原子团聚形成 Rh_xO_y 团簇, 这些团簇表面含有弱结合的超氧物种。随后引入CO时, 其与团簇上的活性氧发生反应, 生成 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, 并在340 K出现显著的 CO_2 脱附峰。同位素标记实验结果表明, 约60%的 CO_2 是通过L-H路径生成。相反, 如果先暴露CO, Rh单原子会形成稳定的羧基化合物, 毒化 O_2 吸附位点, 使反应转而经由MvK机制在480 K才发生。因此, 对于400 K以下的CO反应通道而言, 就是一个典型的L-H机理主导的反应机制, 需要 O_2 预先吸附, 随后发生CO的吸附, 才能发生低温反应。

7.2 Eley-Rideal机制

Eley-Rideal是多相催化中另一种重要的表面反应路径, 其核心特征在于仅需一种反应物稳定吸附于催化剂表面活性位点, 而另一种反应物直接以气相状态接触该位点并发生反应。与L-H机制要求两种反应物均预吸附于表面不同, E-R机制不依赖表面双位点。

Zhou等^[117]结合STM、XPS及TPD深入研究了单

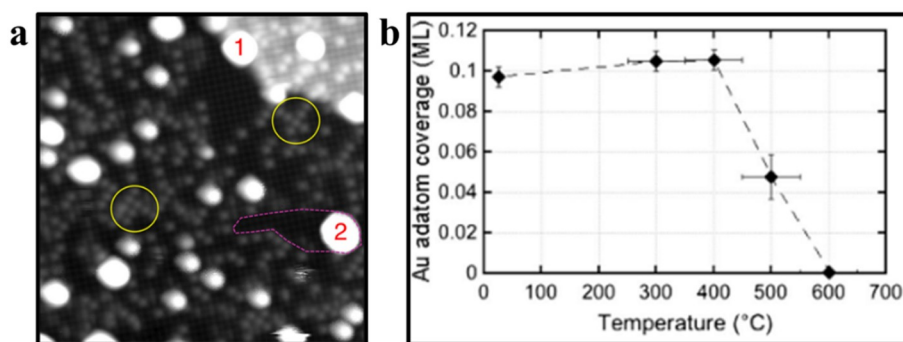


图19 (网络版彩图) $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面Au单原子高温烧结的STM图像与覆盖度统计。(a) Au室温沉积于 $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ 表面的STM图像; (b) 0.1 ML Au在不同退火温度下单原子覆盖度的变化^[81]

Figure 19 (Color online) STM images and coverages of high-temperature sintering of Au single atoms on $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ surfaces. (a) STM image of Au deposited on $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ at room temperature; (b) coverage of single Au adatoms after annealing 0.1 ML Au at different temperatures ^[81].

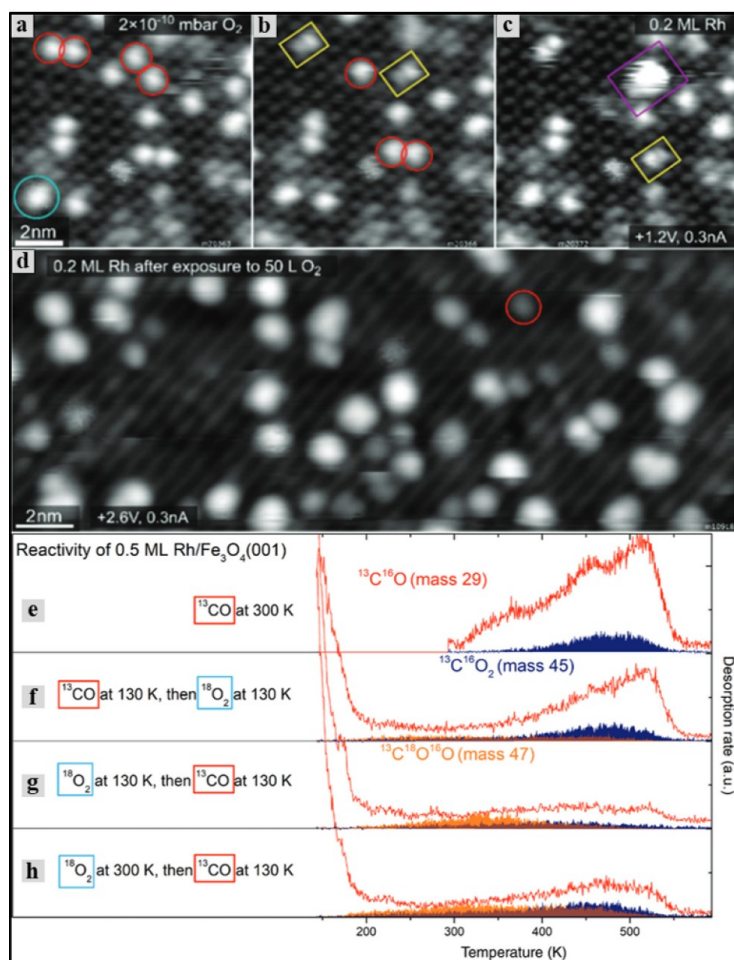


图 20 (网络版彩图) Rh₁/Fe₃O₄(001)的STM图像及其与氧的相互作用以及催化活性的TPD与同位素标记实验. (a~c) O₂气氛下 Rh₁原位形成Rh₂O_x簇的STM图像; (d) Rh₁/Fe₃O₄(001)在室温高剂量O₂暴露后的STM图像; (e) 300 K下吸附¹³CO的TPD曲线; (f, g) 130 K下先后不同顺序吸附¹³CO与¹⁸O₂的TPD曲线; (h) 300 K下先吸附¹⁸O₂, 随后在130 K下吸附¹³CO后的TPD曲线^[85]

Figure 20 (Color online) STM images of Rh₁/Fe₃O₄(001) and its interaction with oxygen, combined with TPD and isotope-labeling experiments probing of reactivity. (a~c) *In-situ* STM images showing the transformation of Rh₁ species into Rh₂O_x clusters under O₂ atmosphere; (d) STM image after high-dose O₂ exposure at room temperature; (e) TPD spectra of adsorbed ¹³CO at 300 K; (f, g) TPD spectra following sequential adsorption of ¹³CO and ¹⁸O₂ in different orders at 130 K; (h) TPD spectra obtained after adsorption of ¹⁸O₂ at 300 K followed by adsorption of ¹³CO at 130 K ^[85].

层CuO表面负载不同化学状态单原子Ni催化CO氧化的机制. 研究表明, Ni单原子的化学状态对其反应机理起决定性作用. 如图21所示, 阳离子态Ni位点对CO吸附呈惰性, 但能在室温下高效解离O₂生成活性吸附氧物种. 随后通入CO时, 气相CO分子与预吸附的氧物种发生反应, 遵循E-R机理生成CO₂, 并在220 K观察到明显的CO₂脱附信号. 相反, 金属态Ni位点可强烈吸附CO形成羰基物种, 进而通过夺取CuO载体中的晶格氧遵循MvK机理进行反应. 因此, 对于低温CO氧化反应而言, 阳离子态Ni位点通过O₂预活化并触发E-R路径的机制起到了关键作用.

7.3 Mars-van Krevelen机制

在多相氧化反应中, Mars-van Krevelen机理是一种重要的反应路径, 其核心特征是反应物直接与催化剂晶格氧发生反应生成氧化产物, 同时在催化剂表面形成氧空位. 随后, 气相分子氧可在氧空位吸附并活化, 从而修复空位, 实现催化剂结构与活性中心的再生^[118]. 该机制强调催化过程中氧的结构来源与迁移行为以及载体在氧化还原催化循环中的协同作用. 由于晶格氧的直接参与, Mars-van Krevelen机制在解释金属氧化物基催化剂的活性来源、反应路径及氧空位调

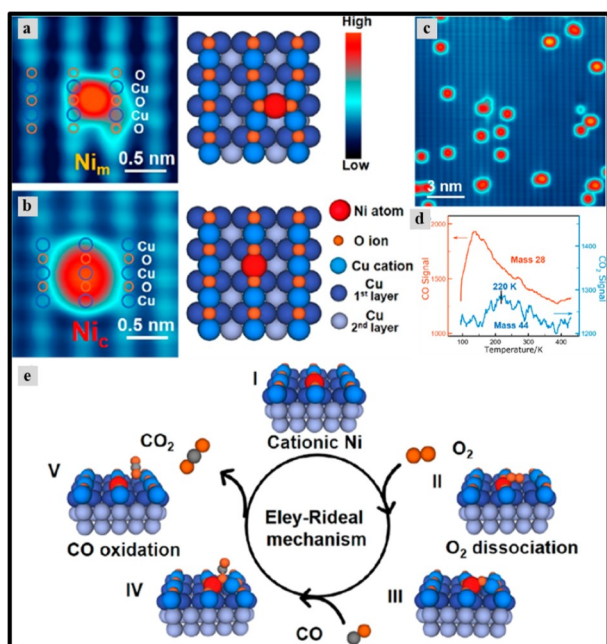


图 21 (网络版彩图)单层CuO薄膜上单原子Ni的结构及其催化CO氧化机理。(a, b) 嵌入单层CuO中的金属态Ni原子(Ni_m)与阳离子态Ni原子(Ni_c)的STM图像及对应结构模型; (c) Ni_c -O物种暴露于CO后的STM图像; (d) 显示 CO_2 生成的TPD谱图; (e) Ni阳离子位点CO氧化E-R机理示意图^[117]

Figure 21 (Color online) Structure of Ni atoms on a CuO monolayer and their catalytic mechanism in CO oxidation. (a, b) STM images and corresponding structural models of a metallic Ni atom (Ni_m) and a cationic Ni atom (Ni_c) incorporated in the CuO monolayer; (c) STM image after exposure of the " Ni_c -O" species to CO; (d) TPD spectra showing CO_2 formation; (e) schematic illustration of the E-R mechanism for CO oxidation at the Ni cation site ^[117].

控策略等方面具有重要意义。

Zhou等^[119]结合STM与XPS研究了Au单原子在单层CuO薄膜表面的电子结构演化及其在CO氧化反应中的催化行为。实验结果表明, Au单原子在CuO表面通过接受来自氧离子的电荷而呈现出负电荷状态。在CO氧化过程中, 带负电的Au单原子能够有效活化其邻近的晶格氧, 促使其参与反应形成 CO_2 , 同时导致部分晶格氧被消耗, 进而在Au周围形成氧空位。如图22所示, 在STM图像中, 在Au附近的氧空位表现为暗点结构, 且其数量随CO暴露时间的延长而增加。随着氧空位的产生, Au单原子的电荷态由负转为中性, 此时Au单原子催化CO氧化的活性显著下降, 表现出失活特征。氧空位在约400 K温度下暴露于氧气气氛中可被修复, Au单原子重新获得负电荷状态, 其催化活性也得以恢复。这一系列实验结果揭示了Au单原子在低

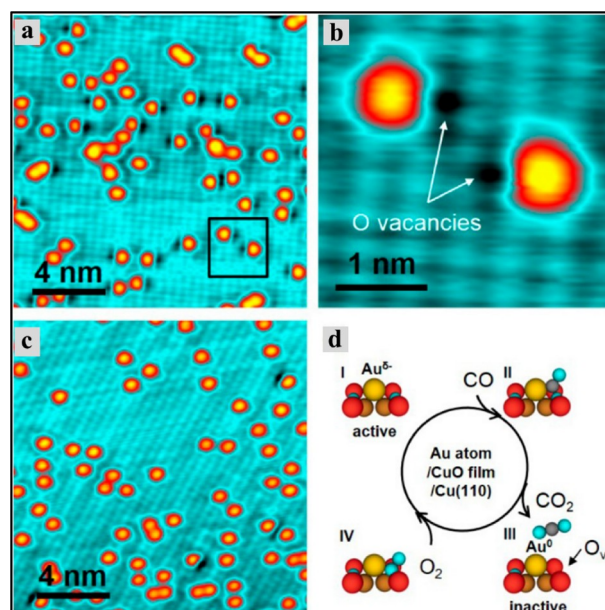


图 22 (网络版彩图)单层CuO薄膜表面Au单原子催化CO氧化的STM图像与MvK机理示意图。(a, b) 单层CuO薄膜表面Au单原子室温暴露于18 L CO的STM图像; (c) 样品(a)在400 K下暴露于 O_2 后的STM图像; (d) Au单原子催化CO氧化过程示意图^[119]

Figure 22 (Color online) STM images and schematic of the MvK mechanism for CO oxidation catalyzed by Au single atoms on a monolayer CuO film. (a, b) STM images of Au single atoms exposed to 18 L CO at RT; (c) STM image of sample (a) after subsequent exposure to O_2 at 400 K; (d) schematic illustration of the CO oxidation process catalyzed by Au single atoms ^[119].

温CO氧化中的活性来源, 也强调了单原子-氧化物界面位点的关键意义。

8 结论与展望

近年来, 基于表面科学的模型催化研究为理解单原子催化剂中的结构-性能关系提供了重要理论基础与实验依据。通过在金属或氧化物模型表面构建结构可控的单原子活性中心, 研究者得以从原子尺度系统探究单原子的锚定机制、电子结构特征、气体吸附行为及其在表面上的迁移与反应路径。这些工作不仅从原子尺度揭示了诸多催化过程关键要素(如活性位点、电子结构、反应机制)的基本物理化学规律, 也为理性设计高效稳定实际单原子催化剂提供了理论基础。

尽管当前单原子模型催化的研究已取得丰硕成果, 但仍面临诸多挑战: (1) 模型研究实验条件多在真空与超高真空下, 这与真实反应环境之间存在显著差

异, 使得模型研究结果的适用性受到限制; (2) 当前原位/准原位表征技术在时间分辨率和探测灵敏度方面仍存在技术瓶颈, 难以捕捉催化过程中关键的瞬态结构与电子态变化; (3) 对单原子在不同催化体系、载体类型及反应气氛下的催化行为尚缺乏统一的理论框架, 难以揭示其内在规律与不同材料体系的共性机制; (4) 单原子模型催化剂仍没有催化循环意义上的活性

测试结果, 这导致大部分的模型催化研究多专注于表面结构表征而缺乏催化活性的直接关联. 未来研究亟需加强模型催化体系与实际反应条件之间的有效衔接, 发展更具环境兼容性和时空分辨能力的动态表征手段, 结合理论模拟在多尺度深入理解催化过程, 从而推动单原子催化研究向更真实、更复杂体系的拓展.

参考文献

- 1 Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 2 Qiao B, Lin J, Wang A, Chen Y, Zhang T, Liu J. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1505–1511
- 3 Muravev V, Spezzati G, Su YQ, Parastaev A, Chiang FK, Longo A, Escudero C, Kosinov N, Hensen EJM. *Nat Catal*, 2021, 4: 469–478
- 4 Yan H, Cheng H, Yi H, Lin Y, Yao T, Wang C, Li J, Wei S, Lu J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10484–10487
- 5 Vilé G, Albani D, Nachttegaal M, Chen Z, Dontsova D, Antonietti M, López N, Pérez-Ramírez J. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11265–11269
- 6 Liu W, Feng H, Yang Y, Niu Y, Wang L, Yin P, Hong S, Zhang B, Zhang X, Wei M. *Nat Commun*, 2022, 13: 3188
- 7 Zhang J, Chen L, Fan Y, Zhao C, Dai W, Yang L, Zhou L, Zou J, Luo X. *Chem Eng J*, 2023, 465: 142759
- 8 Qu W, Liu X, Chen J, Dong Y, Tang X, Chen Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 1532
- 9 Wang X, Li L, Fang Z, Zhang Y, Ni J, Lin B, Zheng L, Au C, Jiang L. *ACS Catal*, 2020, 10: 9504–9514
- 10 Wu ZY, Karamad M, Yong X, Huang Q, Cullen DA, Zhu P, Xia C, Xiao Q, Shakouri M, Chen FY, Kim JY, Xia Y, Heck K, Hu Y, Wong MS, Li Q, Gates I, Siahrostami S, Wang H. *Nat Commun*, 2021, 12: 2870
- 11 Chen Y, Gao J, Huang Z, Zhou M, Chen J, Li C, Ma Z, Chen J, Tang X. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 7084–7090
- 12 Hoang S, Guo Y, Binder AJ, Tang W, Wang S, Liu J, Tran H, Lu X, Wang Y, Ding Y, Kyriakidou EA, Yang J, Toops TJ, Pauly TR, Ramprasad R, Gao PX. *Nat Commun*, 2020, 11: 1062
- 13 Huang Z, Gu X, Cao Q, Hu P, Hao J, Li J, Tang X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 4198–4203
- 14 Lv S, Pei M, Liu Y, Si Z, Wu X, Ran R, Weng D, Kang F. *Nano Res*, 2022, 15: 5848–5856
- 15 Zhang Y, Zhao J, Wang H, Xiao B, Zhang W, Zhao X, Lv T, Thangamuthu M, Zhang J, Guo Y, Ma J, Lin L, Tang J, Huang R, Liu Q. *Nat Commun*, 2022, 13: 58
- 16 Wang T, Cao X, Qin H, Shang L, Zheng S, Fang F, Jiao L. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21237–21241
- 17 Liu S, Li C, Zachman MJ, Zeng Y, Yu H, Li B, Wang M, Braaten J, Liu J, Meyer III HM, Lucero M, Kropf AJ, Alp EE, Gong Q, Shi Q, Feng Z, Xu H, Wang G, Myers DJ, Xie J, Cullen DA, Litster S, Wu G. *Nat Energy*, 2022, 7: 652–663
- 18 Li M, Lv Q, Si W, Hou Z, Huang C. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202208238
- 19 Yin J, Jin J, Lu M, Huang B, Zhang H, Peng Y, Xi P, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 18378–18386
- 20 Wang Q, Huang X, Zhao ZL, Wang M, Xiang B, Li J, Feng Z, Xu H, Gu M. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 7425–7433
- 21 Cao L, Luo Q, Chen J, Wang L, Lin Y, Wang H, Liu X, Shen X, Zhang W, Liu W, Qi Z, Jiang Z, Yang J, Yao T. *Nat Commun*, 2019, 10: 4849
- 22 Li J, Stephanopoulos MF, Xia Y. *Chem Rev*, 2020, 120: 11699–11702
- 23 DeRita L, Resasco J, Dai S, Boubnov A, Thang HV, Hoffman AS, Ro I, Graham GW, Bare SR, Pacchioni G, Pan X, Christopher P. *Nat Mater*, 2019, 18: 746–751
- 24 Liu J. *ACS Catal*, 2017, 7: 34–59
- 25 Lang R, Du X, Huang Y, Jiang X, Zhang Q, Guo Y, Liu K, Qiao B, Wang A, Zhang T. *Chem Rev*, 2020, 120: 11986–12043
- 26 Therrien AJ, Hensley AJR, Marcinkowski MD, Zhang R, Lucci FR, Coughlin B, Schilling AC, McEwen JS, Sykes ECH. *Nat Catal*, 2018, 1: 192–198
- 27 Liu L, Chen T, Chen Z. *Adv Sci*, 2024, 11: 2308046
- 28 Hannagan RT, Giannakakis G, Flytzani-Stephanopoulos M, Sykes ECH. *Chem Rev*, 2020, 120: 12044–12088
- 29 Kraushofer F, Parkinson GS. *Chem Rev*, 2022, 122: 14911–14939

- 30 Liu P, Nørskov JK. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 3814–3818
- 31 Chen M, Kumar D, Yi CW, Goodman DW. *Science*, 2005, 310: 291–293
- 32 Liu L, Corma A. *Chem Rev*, 2023, 123: 4855–4933
- 33 Kyriakou G, Boucher MB, Jewell AD, Lewis EA, Lawton TJ, Baber AE, Tierney HL, Flytzani-Stephanopoulos M, Sykes ECH. *Science*, 2012, 335: 1209–1212
- 34 Xing F, Jeon J, Toyao T, Shimizu K, Furukawa S. *Chem Sci*, 2019, 10: 8292–8298
- 35 Tierney HL, Baber AE, Kitchin JR, Sykes ECH. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 246102
- 36 Meng Y, Ding C, Gao X, Ma L, Zhang K, Wang J, Li Z. *Appl Surf Sci*, 2020, 513: 145724
- 37 Sun G, Zhao ZJ, Mu R, Zha S, Li L, Chen S, Zang K, Luo J, Li Z, Purdy SC, Kropf AJ, Miller JT, Zeng L, Gong J. *Nat Commun*, 2018, 9: 4454
- 38 Marcinkowski MD, Darby MT, Liu J, Wimbles JM, Lucci FR, Lee S, Michaelides A, Flytzani-Stephanopoulos M, Stamatakis M, Sykes ECH. *Nat Chem*, 2018, 10: 325–332
- 39 Hannagan RT, Patel DA, Cramer LA, Schilling AC, Ryan PTP, Larson AM, Çınar V, Wang Y, Balema TA, Sykes ECH. *ChemCatChem*, 2020, 12: 488–493
- 40 Gan LY, Tian RY, Yang XB, Lu HD, Zhao YJ. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 745–752
- 41 Patel DA, Hannagan RT, Kress PL, Schilling AC, Çınar V, Sykes ECH. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 28142–28147
- 42 Shan J, Janvelyan N, Li H, Liu J, Egle TM, Ye J, Biener MM, Biener J, Friend CM, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 205: 541–550
- 43 Ham HC, Hwang GS, Han J, Nam SW, Lim TH. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12943–12945
- 44 Réocreux R, Uhlman M, Thuening T, Kress P, Hannagan R, Stamatakis M, Sykes ECH. *Chem Commun*, 2019, 55: 15085–15088
- 45 Wang ZT, Darby MT, Therrien AJ, El-Soda M, Michaelides A, Stamatakis M, Sykes ECH. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 13574–13580
- 46 Besenbacher F, Chorkendorff I, Clausen BS, Hammer B, Molenbroek AM, Nørskov JK, Stensgaard I. *Science*, 1998, 279: 1913–1915
- 47 Patel DA, Kress PL, Cramer LA, Larson AM, Sykes ECH. *J Chem Phys*, 2019, 151: 164705
- 48 Ball MR, Rivera-Dones KR, Stangland E, Mavrikakis M, Dumesic JA. *J Catal*, 2019, 370: 241–250
- 49 Zhang T, Walsh AG, Yu J, Zhang P. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 569–588
- 50 Zhang S, Wang R, Zhang X, Zhao H. *RSC Adv*, 2024, 14: 3936–3951
- 51 Abbet S, Sanchez A, Heiz U, Schneider WD, Ferrari AM, Pacchioni G, Rösch N. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 3453–3457
- 52 Abbet S, Heiz U, Häkkinen H, Landman U. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 5950–5953
- 53 Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. *Science*, 2003, 301: 935–938
- 54 Hackett S, Brydson R, Gass M, Harvey I, Newman A, Wilson K, Lee A. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8593–8596
- 55 Uzun A, Ortalan V, Browning N, Gates B. *Chem Commun*, 2009, 4657–4659
- 56 Tasker PW. *J Phys C-Solid State Phys*, 1979, 12: 4977–4984
- 57 Reticioli M, Setvin M, Hao X, Flaugar P, Kresse G, Schmid M, Diebold U, Franchini C. *Phys Rev X*, 2017, 7: 031053
- 58 Parkinson GS. *Surf Sci Rep*, 2016, 71: 272–365
- 59 Mandal S, Haule K, Rabe KM, Vanderbilt D. *npj Comput Mater*, 2019, 5: 115
- 60 Li W, Shi J, Zhang KHL, MacManus-Driscoll JL. *Mater Horiz*, 2020, 7: 2832–2859
- 61 Dohnálek Z, Lyubinetsky I, Rousseau R. *Prog Surf Sci*, 2010, 85: 161–205
- 62 Bliem R, McDermott E, Ferstl P, Setvin M, Gamba O, Pavelec J, Schneider MA, Schmid M, Diebold U, Blaha P, Hammer L, Parkinson GS. *Science*, 2014, 346: 1215–1218
- 63 Esch F, Fabris S, Zhou L, Montini T, Africh C, Fornasiero P, Comelli G, Rosei R. *Science*, 2005, 309: 752–755
- 64 Nilus N, Rienks EDL, Rust HP, Freund HJ. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 66101
- 65 Giordano L, Pacchioni G, Goniakowski J, Nilus N, Rienks EDL, Freund HJ. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 26102
- 66 Sterrer M, Risse T, Giordano L, Heyde M, Nilus N, Rust H, Pacchioni G, Freund H. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8703–8706
- 67 Freund HJ, Pacchioni G. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2224
- 68 Zhou X, Yang W, Chen Q, Geng Z, Shao X, Li J, Wang Y, Dai D, Chen W, Xu G, Yang X, Wu K. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 1709–1715
- 69 Altieri S, Tjeng LH, Sawatzky GA. *Thin Solid Films*, 2001, 400: 9–15
- 70 Liu Y, Han Z, Gewinner S, Schöllkopf W, Levchenko SV, Kühlenbeck H, Roldan Cuenya B. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202202561

- 71 Bliem R, Pavelec J, Gamba O, McDermott E, Wang Z, Gerhold S, Wagner M, Osiecki J, Schulte K, Schmid M, Blaha P, Diebold U, Parkinson GS. *Phys Rev B*, 2015, 92: 075440
- 72 Bliem R, van der Hoeven J, Zavodny A, Gamba O, Pavelec J, de Jongh PE, Schmid M, Diebold U, Parkinson GS. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13999–14002
- 73 Wang YG, Mei D, Glezakou VA, Li J, Rousseau R. *Nat Commun*, 2015, 6: 6511
- 74 Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
- 75 Yulikov M, Sterrer M, Heyde M, Rust HP, Risse T, Freund HJ, Pacchioni G, Scagnelli A. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 146804
- 76 Matthey D, Wang JG, Wendt S, Matthiesen J, Schaub R, Lægsgaard E, Hammer B, Besenbacher F. *Science*, 2007, 315: 1692–1696
- 77 Hulva J, Meier M, Bliem R, Jakub Z, Kraushofer F, Schmid M, Diebold U, Franchini C, Parkinson GS. *Science*, 2021, 371: 375–379
- 78 Dvořák F, Farnesi Camellone M, Tovt A, Tran ND, Negreiros FR, Vorokhta M, Skála T, Matolinová I, Mysliveček J, Matolín V, Fabris S. *Nat Commun*, 2016, 7: 10801
- 79 Bruix A, Lykhach Y, Matolinová I, Neitzel A, Skála T, Tsud N, Vorokhta M, Stetsovych V, Ševčíková K, Mysliveček J, Fiala R, Václavů M, Prince KC, Bruyère S, Potin V, Illas F, Matolín V, Libuda J, Neyman KM. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10525–10530
- 80 Wang Z, Hao X, Gerhold S, Mares P, Wagner M, Bliem R, Schulte K, Schmid M, Franchini C, Diebold U. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 19904–19909
- 81 Novotný Z, Argentero G, Wang Z, Schmid M, Diebold U, Parkinson GS. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 216103
- 82 Meier M, Jakub Z, Balajka J, Hulva J, Bliem R, Thakur PK, Lee TL, Franchini C, Schmid M, Diebold U, Allegretti F, Duncan DA, Parkinson GS. *Nanoscale*, 2018, 10: 2226–2230
- 83 Bliem R, van der Hoeven JES, Hulva J, Pavelec J, Gamba O, de Jongh PE, Schmid M, Blaha P, Diebold U, Parkinson GS. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 8921–8926
- 84 Parkinson GS, Novotny Z, Argentero G, Schmid M, Pavelec J, Kosak R, Blaha P, Diebold U. *Nat Mater*, 2013, 12: 724–728
- 85 Jakub Z, Hulva J, Ryan PTP, Duncan DA, Payne DJ, Bliem R, Ulreich M, Hofegger P, Kraushofer F, Meier M, Schmid M, Diebold U, Parkinson GS. *Nanoscale*, 2020, 12: 5866–5875
- 86 Jakub Z, Hulva J, Meier M, Bliem R, Kraushofer F, Setvin M, Schmid M, Diebold U, Franchini C, Parkinson GS. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13961–13968
- 87 Liang X, Fu N, Yao S, Li Z, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18155–18174
- 88 Hensling FVE, Xu C, Gunkel F, Dittmann R. *Sci Rep*, 2017, 7: 39953
- 89 Zhang Z, Feng C, Wang D, Zhou S, Wang R, Hu S, Li H, Zuo M, Kong Y, Bao J, Zeng J. *Nat Commun*, 2022, 13: 2473
- 90 Dong S, Wang A, Zhao J, Tan S, Wang B. *Chin J Chem Phys*, 2020, 33: 349–356
- 91 Mellor A, Humphrey D, Yim CM, Pang CL, Idriss H, Thornton G. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 24721–24725
- 92 Sasahara A, Pang CL, Onishi H. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 13453–13457
- 93 Sombut P, Puntischer L, Atzmüller M, Jakub Z, Reticcioli M, Meier M, Parkinson GS, Franchini C. *Top Catal*, 2022, 65: 1620–1630
- 94 Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. *Chem Rev*, 2016, 116: 5987–6041
- 95 Trovarelli A, Llorca J. *ACS Catal*, 2017, 7: 4716–4735
- 96 Torbrügge S, Reichling M, Ishiyama A, Morita S, Custance Ó. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 056101
- 97 Han ZK, Liu W, Gao Y. *JACS Au*, 2025, 5: 1549–1569
- 98 Lustemberg PG, Pan Y, Shaw BJ, Grinter D, Pang C, Thornton G, Pérez R, Ganduglia-Pirovano MV, Nilius N. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 236101
- 99 Pan Y, Nilius N, Freund HJ, Paier J, Penshke C, Sauer J. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 206101
- 100 Brown MA, Ringleb F, Fujimori Y, Sterrer M, Freund HJ, Preda G, Pacchioni G. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 10114–10124
- 101 Ševčíková K, Szabová L, Kettner M, Homola P, Tsud N, Fabris S, Matolín V, Nehasil V. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 5468–5476
- 102 Brus LE. *J Chem Phys*, 1984, 80: 4403–4409
- 103 Giulimondi V, Mitchell S, Pérez-Ramírez J. *ACS Catal*, 2023, 13: 2981–2997
- 104 Shi X, Wen Z, Gu Q, Jiao L, Jiang HL, Lv H, Wang H, Ding J, Lyons MP, Chang A, Feng Z, Chen S, Lin Y, Xu X, Du P, Xu W, Sun M, Li Y, Yang B, Zhang T, Wu X, Lu J. *Nature*, 2025, 640: 668–675
- 105 Zhu Q, Adachi Y, Wen H, Xu R, Cheng Z, Sugawara Y, Li Y. *Langmuir*, 2024, 40: 1358–1363

- 106 Adachi Y, Brndiar J, Konôpka M, Turanský R, Zhu Q, Wen HF, Sugawara Y, Kantorovich L, Štich I, Li YJ. *Sci Adv*, 2023, 9: eadi4799
- 107 Peng Z, Di B, Li W, Liu D, Wen X, Zhu H, Song H, Zhang Y, Yin C, Zhou X, Wu K. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 14321–14325
- 108 Nilius N, Wallis TM, Ho W. *Science*, 2002, 297: 1853–1856
- 109 Kaden WE, Wu T, Kunkel WA, Anderson SL. *Science*, 2009, 326: 826–829
- 110 Valden M, Lai X, Goodman DW. *Science*, 1998, 281: 1647–1650
- 111 Yoon B, Hakkinen H, Landman U, Worz AS, Antonietti JM, Abbet S, Judai K, Heiz U. *Science*, 2005, 307: 403–407
- 112 Meunier FC. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 21810–21823
- 113 Meier M, Hulva J, Jakub Z, Kraushofer F, Bobić M, Bliem R, Setvin M, Schmid M, Diebold U, Franchini C, Parkinson GS. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn4580
- 114 Solomon EI, Stahl SS. *Chem Rev*, 2018, 118: 2299–2301
- 115 Doudin N, Yuk SF, Marcinkowski MD, Nguyen MT, Liu JC, Wang Y, Novotny Z, Kay BD, Li J, Glezakou VA, Parkinson G, Rousseau R, Dohnálek Z. *ACS Catal*, 2019, 9: 7876–7887
- 116 Sun H, Sun L, Liao Y, Zhou Z, Ding J, Song S, Liu B, Su C. *EES Catal*, 2023, 1: 794–809
- 117 Zhou J, Pan J, Jin Y, Peng Z, Xu Z, Chen Q, Ren P, Zhou X, Wu K. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 8430–8433
- 118 Zhang T, Zheng P, Gao J, Liu X, Ji Y, Tian J, Zou Y, Sun Z, Hu Q, Chen G, Chen W, Liu X, Zhong Z, Xu G, Zhu T, Su F. *Nat Commun*, 2024, 15: 6827
- 119 Zhou X, Shen Q, Yuan K, Yang W, Chen Q, Geng Z, Zhang J, Shao X, Chen W, Xu G, Yang X, Wu K. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 554–557

Single-atom catalysis: an introduction to model studies based on surface science approaches

Shengdi Zhao^{1,3}, Yun Liu^{1*}, Hong He^{1,2,3}

¹ State Key Laboratory of Advanced Environmental Technology, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

² State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: liuyun@iue.ac.cn)

Abstract: Since the introduction of the concept of single-atom catalysis in 2011, this area has rapidly emerged as one of the most dynamic and influential directions in contemporary catalytic science. Model catalytic studies based on surface science can provide insights into the complex reaction processes in catalytic systems at both the atomic and molecular levels. In this review, we focus on single-atom model catalysts and highlight the unique perspectives that surface science and model studies contribute to understanding the atomic and electronic structures of active sites, the adsorption behavior of reactant molecules, and the underlying reaction mechanisms. We further discuss the anchoring mechanisms of single atoms on different supports and their dynamic evolution under reaction atmospheres and provide an intuitive, atomically resolved interpretation of several fundamental concepts and phenomena in single-atom catalysis.

Keywords: single-atom catalysis, model catalysis, surface science, dynamic characterization, atomic scale

doi: 10.1360/SSC-2025-0201