文章编号:1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 087

贵金属单原子催化剂及其在燃料电池中的研究进展

卢 强,卢清杰,张 瑾,柳清菊*
(云南大学 材料与能源学院,云南省微纳材料与技术重点实验室,昆明 650091)

摘要: 催化转化技术为解决经济快速发展造成的环境和能源问题提供了有效的方法。贵金属催化剂由于其催化效率高,更是被广泛应用于各种催化反应场合。但由于贵金属资源短缺、价格昂贵,使得贵金属催化剂的发展一直受到制约,因此开发高效、低成本、稳定的催化剂,一直是贵金属催化领域研究的重点。单原子催化剂自制备成功以来,以其催化效率高、选择性好、原子利用率高、成本低等优点。在贵金属催化剂领域取得了良好进展。本文根据近年来研究者们在单原子催化剂方向上所做的工作,介绍了单原子催化剂主要制备方法,对贵金属单原子催化剂在燃料电池中的研究进展进行了综述,并对其发展进行了展望。

关键词: Pt 族单原子催化剂; 制备方法; 燃料电池
中图分类号: TM911 **文献标志码:** A

Precious metal single-atom catalysts and their research progress in fuel cells

LU Qiang, LU Qing-jie, ZHANG Jin, LIU Qing-ju*
(School of Materials and Energy, Yun Nan University, Kunming 650091, China)

Abstract: Catalytic conversion technology provides an effective method for solving environmental and energy problems caused by rapid economic development. Noble metal catalysts are widely used in various catalytic reaction occasions due to their high catalytic efficiency. However, due to the shortage of precious metal resources and high prices, the development of precious metal catalysts has been restricted. Therefore, the development of high-efficiency, low-cost and stable catalysts has always been the focus of research in the field of precious metal catalysis. Since the preparation of the single-atom catalyst is successful, it has the advantages of high catalytic efficiency, good selectivity, high atom utilization, and low cost. Good progress has been made in the field of precious metal catalysts. Based on the work done by researchers in the direction of single-atom catalysts in recent years, this paper introduces the main preparation methods of single-atom catalysts, reviews the research progress of noble metal single-atom catalysts in fuel cells, and looks forward to its development.

收稿日期: 2021-04-10; **修订日期:** 2021-04-19
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51562038).
作者简介: 卢 强(1995-),男,四川广元人,在读硕士,师承柳清菊教授,从事催化材料的研究。
通信作者: 柳清菊,E-mail: qjliu@ynu.edu.cn.

Key words: Pt group single-atom catalyst; Preparation method; Fuel cell

0 引言

燃料电池作为一种直接将化学能转化为电能的发电装置，具有发电效率高、环境友好、可靠性高、噪音小、燃料来源广泛等特点，是未来最具应用前景的能源转换途径之一。催化剂是燃料电池的核心组成部分，贵金属作为燃料电池的催化剂有着其他催化剂不能比拟的催化效果，但贵金属成本高、资源有限，限制了其商业化发展。开发低负载量、高效的催化剂成为了燃料电池的重点研发方向之一，单原子催化剂在很大程度上满足了这些要求。从金属分散性的角度来说，金属单原子具有 100% 的分散度，可以大大降低贵金属的用量，因此具有明显的经济优势，且能最大程度的将活性组分原子暴露于载体之上，不仅活性位点的数量得到了增多，而且载体与金属原子之间形成的强相互作用还提高了活性位点的本征活性[1]，因此单原子催化剂具有催化活性高、稳定性好、选择性好、比反应活性高以及反应路径可调等独特的催化优势。经过近年来的研究，贵金属单原子催化剂在 CO 氧化、NO 还原、电催化、光催化等领域取得了较好的进展[2]。但单原子催化剂的研究目前仍处于起步阶段，还有很多问题需要解决，当金属尺寸不断减小时，其表面能也不断增加(图 1)，从而导致金属原子容易发生团聚，催化剂失活。此外制备工艺复杂、贵金属的负载量很低等也是目前单原子催化剂面临的主要问题。本文对贵金属单原子催化剂的主要制备方法以及贵金属单原子催化剂在燃料电池中的应用进行了综述。

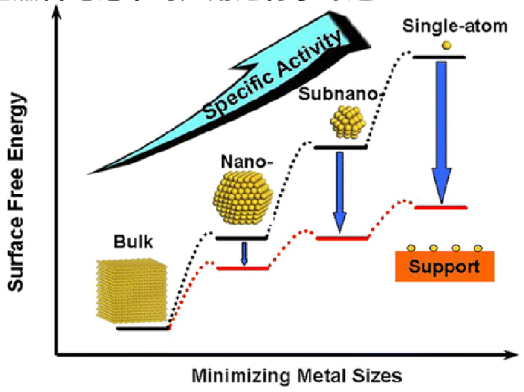

图 1 原子尺寸与表面自由能的关系示[3]

Fig. 1 The relationship diagram between atomic size and surface free energy[3]

1 贵金属单原子催化剂的制备方法

贵金属单原子催化剂主要是将 Pt、Pd、Rh、Ru 等 Pt 族贵金属通过特殊的制备方法使其以单个原子的形式负载于载体表面。根据贵金属不同负载形式大致可分为合金单原子型催化剂、核壳单原子型催化剂和单原子型催化剂三大类。

对于贵金属单原子催化剂来说，制备工艺决定了催化剂的结构，而结构在很大程度上决定了催化剂的性能，因此，制备工艺极其重要。贵金属单原子催化剂主要有自上而下和自下而上两种类型的制备策略。如图 2 所示，通过金属前驱体在载体上的吸附、还原并锚定于载体的缺陷处为自下而上的策略，具体的制备方法主要有沉淀法、浸渍法、原子层沉积法和物理法等。自上而下的制备策略是以纳米颗粒为前驱体，在一定条件下转变为单原子并沉积于载体上，从而形成单原子催化剂。通过这种方式制备的单原子催化剂不仅结构清晰、合成效率高，而且还可以得到单原子的配位数、分散趋势等信息。具体的制备方法包括高温原子捕获法和热分解法等。本文主要介绍浸渍法、沉淀法、高温原子捕获法和原子层沉积法等四种常用的方法。

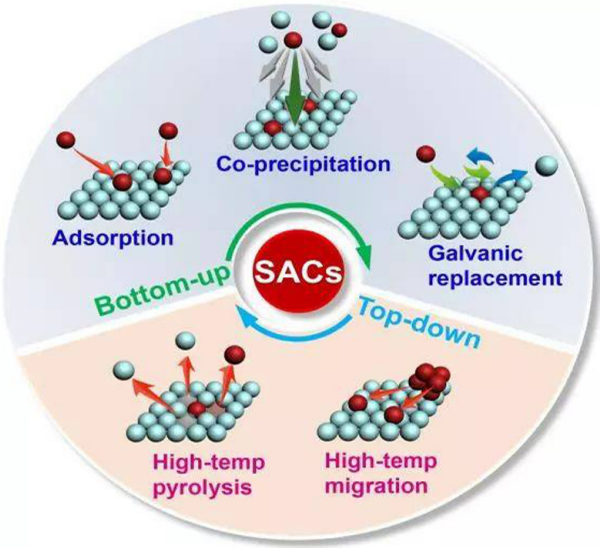

图 2 自下而上和自上而下的单原子催化剂合成策略示意图[4]

Fig. 2 Schematic diagram of bottom-up and top-down single-atom catalyst synthesis strategies[4]

1.1　浸渍法

当活性组分前驱体溶液与载体相接触后,前躯体溶液中的金属离子吸附在载体表面,经过滤、干燥、焙烧等工艺处理之后,就能得到相应的单原子催化剂。浸渍法主要是通过金属活性组分与载体之间的相互作用从而得到单个原子的负载,因此金属活性组分与载体之间相互作用的强弱直接影响着活性组分负载量的大小,进而影响到催化剂的性能。浸渍法是制备单原子催化剂常用的方法,但它也有一些特殊的要求,如焙烧和干燥温度要在一定范围内以避免在制备过程中单原子发生团聚; 活性组分负载量要尽可能的低; 以及需要特定结构和形貌的载体(主要以具有纳米结构的载体为主) 。目前通过浸渍法可制备出 Pt、Pd、Rh、Ru 等贵金属单原子催化剂[5] 。Wang 等[6] 通过该方法制备出了 Rh_1/Co_3O_4 单原子催化剂,在 H_2 还原 NO 反应中,表现出非常优异的催化性能。张铁锐等[7] 以葡萄糖为石墨烯前驱物,氯钯酸钠为金属前驱物,采用浸渍法制备出了石墨烯负载 Pd 单原子催化剂,且 Pd 的负载量提高到了 2.3% 。

1.2　沉淀法

沉淀法是利用金属离子为前驱体,然后向前驱体水溶液中滴加沉淀剂,使金属离子沉淀到载体上从而制备出负载型单原子催化剂。沉淀法需要通过控制多个参数(反应时间、温度、pH 值、前驱体加入速度、搅拌程度等) 来控制贵金属负载量,进而控制催化剂的性能。这种方法的缺陷就是载体上的金属原子容易被淹没而失活,从而导致催化剂的催化性能下降。但由于操作简单,沉淀法被广泛应用于单原子催化剂的制备。Zhang 等人[8] 通过沉淀法制备出 FeO 负载 Pt 单原子催化剂,并将它应用于 H_2 还原 NO 的反应中,与 FeO_x 负载 Pt 纳米粒子催化剂进行了对比,该单原子催化剂不仅具有更高的原子利用率,而且还具有更好的催化活性和选择性。Pier-navieja-Hermida 等[9] 利用沉淀法使 TiO_2 沉积到 Pd-Al_2O_3 单原子催化剂的 Pd 原子周围,形成纳米空穴薄膜,由此 Pd 原子间就形成了空间位阻,从而得到了具有高温热稳定性的 Pd 单原子催化剂。孙学良等[10] 通过沉淀法以石墨烯表面苯胺沉积锚定 Pt 单原子,以 H_2PtCl_6 为前驱物,与苯胺、石墨烯充分混合均匀,经清洗、干燥后,将成品分散至乙二醇中进行微波照射,最后就制备出了石墨烯负载 Pt 单原子催化剂。

1.3　高温原子捕获法

高温原子捕获法利用高温使金属表面原子发生热迁移从而形成单个金属原子,并沉积在载体表面,通过与载体之间的相互作用,从而合成单原子催化剂。其本质是在氧化或惰性气氛中金属纳米颗粒发生“反 Ostwald 熟化”现象和载体对金属单原子形成的“铆钉”作用。该方法为设计新型催化剂和批量制备原子分散的活性金属催化剂奠定了坚实基础。高温原子捕获法适合金属纳米颗粒转换为单原子负载于载体之上,例如 Nie 课题组[11] 通过该方法制备出了 CeO_2 负载 Pt 单原子催化剂。在 750 ℃ 的水蒸气条件下 Pt 纳米颗粒发生原子化,并被 CeO_2 捕获,从而实现了 Pt 的原子级分散,然后利用 Pt 与载体 CeO_2 之间的相互作用,进而形成稳定的 Pt 单原子催化剂。

1.4　原子层沉积法(ALD)

原子层沉积技术是将前驱体气体以交替的方式通入到反应腔,然后与载体表面发生反应。由于前驱体原子在载体表面上具有自限制特性,所以会在载体表面形成单层化学吸附,然后通过这种方式循环,前躯体原子就能一层一层的沉积在载体表面[12] 。原子层沉积技术具有如下优势: (1) 可以得到高负载量和高分散的单原子催化剂; (2) 具有自限制性,阻止金属单原子发生团聚; (3) 可以实现精确可控。基于这些优势,该方法被广泛应用在单原子催化剂的制备之中。Sun 等[13] 利用此技术制备出石墨烯纳米片负载 Pt 单原子催化剂,并将其用于甲醇燃料电池的阳极材料,发现石墨烯负载 Pt 单原子催化剂表现出非常优异的催化活性,是商业 Pt/C 催化剂的 10 倍,并且寿命也比 Pt/C 催化剂长。Yan 等[14] 利用该方法也制备出了石墨烯负载 Pt 单原子催化剂,将其用于 1,3-丁二烯加成反应中,通过研究发现催化剂的选择性为 100% ,1,3-丁二烯转化率也高达 95% ,并且还表现出优异的耐久性。

2　贵金属单原子催化剂在燃料电池中的应用

单原子催化剂独特的结构特征使得其具有更为优异的活性、选择性和耐久性。单原子应用于燃料电池所具有的独特优势:(1)单原子催化剂的不饱和配位效应使得其可作为许多催化反应的活性中心;(2)由于金属原子与载体之间存在强相互作用,所以金属原子与载体之间的电子转移得到了保证,从而能够有效地调节金属原子的电子结构;(3)单原子催化剂中存在量子尺寸效应,使得其金属原子具有独特的 HOMO-LOMO 间隙和离散的能级分布,具有独特的能级结构;(4)单原子催化剂具有 100% 的原子效率,单原子催化剂中单分散的活性位点可以大大提升金属原子的利用率,这将大大降低贵金属的用量,进而降低催化剂的成本[15,16]。

研究者们通过大量的理论计算和实验获得了燃料电池阴极氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)催化剂的氧结合能(ΔE_o),并通过这些数据构建了"火山图"(图3)。从"火山图"可以看出,Pt 具有最佳的催化活性,但并不是占据在"火山型"的最顶峰。Pd 与 Pt 位置十分接近,说明 Pd 也具有非常好的 ORR 催化活性,同样 Ag、Ir、Rh 也极有可能具有较好的 ORR 催化活性。

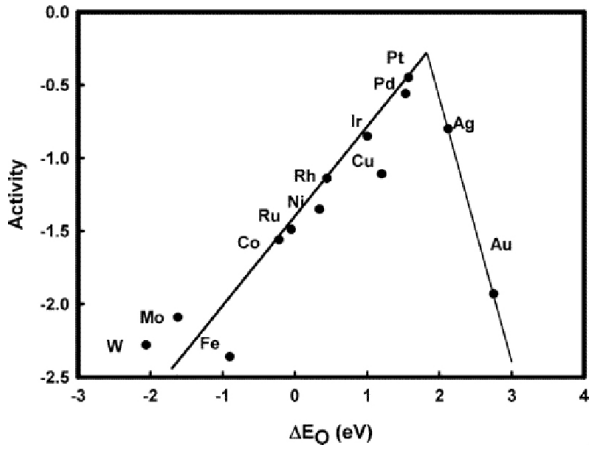

图3 不同金属氧还原反应的催化活性与氧分子结合能的关系[17]

Fig. 3 Trends in oxygen reduction activity (defined in the text) plotted as a function of the oxygen binding energy[17]

2.1 Pt 单原子催化剂在燃料电池中的应用

在所有催化剂中,贵金属催化剂具有独特的表面电子结构和相对较高的标准电极电位,使得贵金属催化剂有着较好的催化活性和耐腐蚀性。其中,Pt 基催化剂具有最好的氧还原催化活性,Pt 还能在酸性溶液中依然保持较高的活性和耐久性。Sabatier 原则指出,当反应物与催化剂结合得足够强时才能发生反应,同时产物又能轻松分离,只有这样催化剂表面才不会发生中毒,因此在 ORR 中,氧气需要和催化剂有足够强的结合力,同时氧中间体又能轻松的脱附,而在所有元素中,贵金属 Pt 最符合这种要求。Pt 作为燃料电池的催化剂一直是研究的重点,但铂资源储量低、成本高,严重限制了燃料电池的发展。因此 Pt 单原子型催化剂的成功开发为减少 Pt 用量和提高催化剂的性能提供了有效解决方案。

Liu 等[18]通过碳缺陷锚定金属单原子,从而制备出了 Pt 单原子催化剂,在氢氧燃料电池中,Pt 原子的利用率达到了 100%。Sun 等[19]通过石墨烯负载 Pt 单原子催化剂、Pt 原子团簇和 Pt 纳米颗粒催化剂,并将其进行对比发现,Pt 单原子催化剂表现出优异的抗 CO 中毒的能力。Lee 等人[20]采用 incipient wetness impregnation,在 TiN 上成功负载了 Pt 单原子催化剂。通过循环伏安法测定发现,Pt/TiN 催化剂能够改变反应的路径,从而提高了催化剂的性能。Choi 等[21]以 S 掺杂的三维网状石墨烯纳米为载体,制备出了石墨烯负载 Pt 单原子催化剂,由于 S 元素的掺入,Pt 的质量分数达到了 5%。该催化剂表现出了优异的 ORR 性能。Ma 等[22]研究了不同 Mo 基载体对单原子 Pt 催化活性位点的影响。他们发现在 0.9 V(vs. RHE)的电位条件下,Pt 原子负载在 α-MoC(Pt/MoC)是 Pt 原子负载在 MoN(Pt/MoN)的 ORR 质量活性的十五分之一。理论计算表明,Pt/MoN 之所以具有如此好的 ORR 催化活性,是因为 Pt 原子与载体中的氮原子相配位能够有效地降低 Pt 的 d 带中心,从而减弱其对 OH^* 的吸附,说明了载体的配位环境对于单原子催化剂的活性影响非常重要。Liu 等[23]通过将低温水热乙醇还原法,以氮掺杂活性炭(NBP)为载体合成的 Pt_1/NBP 单原子催化剂,进一步进行热处理制备出 Pt@Pt/NBP 单原子催化剂,通过电化学测试,Pt@Pt/NBP 单原子催化剂表现出优异的 ORR 性能和高的耐久性以及快速的 ORR 动力学。Xu 等人[24]发现,将 Pt 单原子负载于缺陷炭黑上,形成缺陷碳负载 Pt 单原子催化剂,在 ORR 中表现出较好的催化剂活性。其中孤立的 Pt 原子和一些 Pt 纳米粒子以氧化态形式存在。在酸性介质下,该催化剂表现出小的 Tafel 斜率和高稳定性。

为了进一步降低贵金属的用量、提升催化剂的性能,将 Pt 与过渡金属进行合金化或合金单原子化受到了研究者们的青睐。Pt 原子能与过渡金属形成配体效应和应力效应,从而使 Pt 原子的 d 带重心下移,弱化 Pt 与含氧中间体的结合能,进而提高催化剂的催化活性。Pt 合金型单原子催化剂不仅具有 100% 的原子利用率,而且还通过金属与金属之间的配位相互作用,能有效的调节核心原子的电子结构和集团结构,可以看做是双金属催化剂的特殊例子。兼具单原子催化剂的所有特性和双金属的协同效应,在很多反应场合表现出了非常优异的性能[25,26]。因此,Pt 基合金型或合金单原子型催化剂是目前最为常见的高活性贵金属电催化剂。Paul 等[27] 通过胶体法制备出了 Pt_4Au_{96} 催化剂,在甲酸电氧化反应中具有 3.77 A/mg 的电流密度。通过研究发现催化剂独特的结构和合金键合性能,使得 Pt_4Au_{96} 催化剂具有优异的催化活性和选择性。Zhang 等[28] 制备了 Au@ Pt 核壳结构催化剂,Pt 质量活性达到 0.94 A/mg,表现出了超高的 ORR 催化活性和循环稳定。Pt 与其他过渡族元素如: Pt-Co[29],PtFe[30],PtC[31],PtAu[32],PtNi[33] 等形成二元合金催化剂作为电催化剂,这种合金结构不仅具有大的表面积,而且具有独特的结构,进而将增强了催化性能。

2.2　Pd 单原子催化剂在燃料电池中的应用

Pd 与 Pt 具有相似的电子结构和化学性质,Pd 资源比 Pt 丰富,且成本只有 Pt 的四分之一。此外,Pd 还具有一定的抗甲醇毒性和抗 CO 毒性能力。因此,在燃料电池中,Pd 催化剂成为了 Pt 催化剂最好的替代物。但由于 Pd 比 Pt 更活泼,Pd 与氧的结合比 Pt 更强,故其 ORR 活性远不如 Pt,传统 Pd 纳米催化剂的催化活性比 Pt 单原子型催化剂的催化活性至少低了五倍[34],因此限制了 Pd 催化剂直接用于燃料电池之中。Pd 在酸性电解质中是最为稳定的内核材料,且对 Pd 纳米颗粒的形状和尺寸调控较其他金属更为容易,因此 Pd 被广泛用作内核材料来制备核壳型催化剂以提高 ORR 活性。Pd/Pt 核壳型单原子催化剂中 Pt、Pd 能形成优势互补从而在燃料电池中表现出良好的催化性能。Bao 等[35] 以晶面 Pd(110) 为八面体晶种,制备出表面具有 3 ~ 4 个 Pt 单原子层包覆的八面体 Pd@ Pt-3L/C 核壳结构催化剂,该催化剂在 ORR 中表现出优异的催化活性,是商业 Pt/C 催化剂的 4 倍。Shao 等[36] 通过置换 Cu 制备出了超薄 Pt/Pd 核壳催化剂,Pt 原子层均匀覆盖在 Pd 上,并测得其质量活性是商业 Pt/C 的 4.8 倍,电化学面积是商业 Pt/C 的两倍。Li 等[37] 制备的 PdAu@ Pt 核壳型催化剂,其质量活性是商业 Pt/C 催化剂 4.6 倍,表现出较好的催化剂性能。Liu 等[38] 通过在 Au 纳米线上负载 Pd 单原子,形成 Pd 核壳型单原子催化剂。通过测试发现 Pd 核壳型单原子催化剂的质量活性明显高于商业 Pt/C 催化剂。这主要是因为核-壳之间的相互作用在很大程度上影响着单原子催化剂的性能。因此,他们通过在 Au 纳米线上包裹一层 Ag 对 Pd 单原子的几何形状进行调控。Pd 核壳型单原子催化剂不仅保持着单原子的优势同时又具有核壳结构的优异性能,从而使得该类型催化剂为解决单原子的负载量少和单原子团聚问题提出来较好的思路。

2.3　其他贵金属单原子催化剂在燃料电池中的应用

Ru、Ir、Rh 等贵金属在燃料电池中的应用相对较少,他们主要是和 Pt、Pd 等形成合金型或核壳型催化剂,从而提升催化剂的性能。Beermann 等[39] 认为 Ni 元素的溶解流失并不会造成 Pt-Ni 纳米晶性能衰减,而是由于八面体形貌的坍塌。因此,他们通过在 Pt-Ni 纳米八面体上将 Rh 掺入到 Pt-Ni 催化剂中以维持 Pt-Ni 纳米八面体结构形貌,从而提高了 Pt-Ni 催化剂的 ORR 稳定性。Huang 等[40] 将 Rh 掺入到 Pt 纳米线上,通过研究发现该催化剂具有优良的稳定性。掺入 Rh 的 Pt 纳米线不仅具有 1.41 A mg^{-1} 的质量活性,而且在电化学循环 10,000 圈之后依然保持了 90.8% 氧还原活性,表现出优异的稳定性。DFT 计算表明,Rh 的掺入明显提高了 Pt 原子的空位形成能,从而降低 Pt 原子的溶解,因此,催化剂的氧还原活性得到了有效提高。Pt/Ru 催化剂体系用于甲醇燃料电池可以显著提高甲醇燃料电池的性能,其主要原因是 Pt 与 Ru 之间的协同作用,有利于形成催化反应进行所需的复合活性中心,Pt 催化甲醇脱氢,Ru 催化分解水分子,CO 不容易被 Ru 吸附,因此,Ru 能提升甲醇燃料电池催化剂的抗中毒能力和整体性能。Xiao 等[41] 通过热解 MOF 材料合成的 Ru 单原子催化剂,在 0.1 mol/L $HClO_4$ 的酸性环境中,起始电位为 0.92 V(vs. RHE),半波电

位为0.824 V,与商业Pt/C相近。Xiao等人[41]利用一种"host - guest"策略,制备了MOF衍生的Ru基单原子催化剂,利用这种方法制备的单原子催化剂表现出较高的ORR活性和稳定性。Bai等人[42]合成了N掺杂的石墨烯负载Ru单原子催化剂(Ru@NG),该催化剂对ORR具有较好的活性和稳定性,特别是Ru@NG在0.1 M KOH中相对于RHE表现出0.826 V的高半波电势。Xiao等[43]报道了一种Ir单原子催化剂用于ORR催化,其质量活性为12.2 $Amg^{-1}Ir$,显著高于商用Pt/C(0.423 $Amg^{-1}Pt$)。Ir单原子催化剂在酸性环境(0.1 mol/$LHClO_4$)中起始电位和半波电位分别为0.97 V和0.864 V(vs. RHE),优于商业Pt/C催化剂。Liu等[44]将众多贵金属原子(Ir、Pt、Pd等)掺杂到沸石咪唑盐骨架(ZIF)中,再对其热解得到具有$M-N_4$活性位点的贵金属单原子催化剂。其中Ir单原子催化剂的金属负载量为4.5 wt%。在酸性环境(0.1 mol/$LHClO_4$)中Ir单原子催化剂比纳米颗粒催化剂Ir/C表现出更高的ORR活性。

3 展望

贵金属单原子催化剂因其成本大幅降低和催化剂性能好等优点得到了广大学者的大力研究,并在能源和环境等领域被广泛利用。为了进一步提高贵金属单原子催化剂的性能,研究者们从载体的角度、制备的角度以及机理探究的角度等多方面对贵金属单原子催化剂进行了研究。贵金属单原子催化剂也从最初的单个贵金属原子型发展到之后的合金型、核壳型等类型,其性能也不断提高。目前贵金属单原子催化剂主要存在以下:(1)金属原子负载量很低,使得催化剂的催化效率达不到预期的效果;(2)金属单原子容易发生团聚,导致催化剂容易失活,催化剂的性能大大降低;(3)制备方法复杂,对其反应机理研究不够充分,从而导致在设计新型催化剂和大规模商业化应用方面较为困难。尽管还存在着这些问题,但通过对制备方法的优化,探究形成机理以及设计新型单原子催化剂等方法,相信金属原子负载量低和负载组分容易发生团聚等问题可以得到解决,且贵金属单原子催化剂可以向着双原子催化剂以及多功能性单原子催化剂等方向发展,使其在燃料电池领域得到更好的应用。总的来说,贵金属单原子催化剂的研究与应用有着良好的前景。

参考文献:

[1] 张宁强,李伶聪,黄 星等. 单原子催化剂的研究进展[J]. 中国稀土学报,2018,36(05):513-532.

[2] 靳永勇,郝盼盼,任 军等. 单原子催化—概念、方法与应用[J]. 化学进展,2015,27(12):1689-1704.

[3] Yang X F, Wang A Q, Qiao B T, et al. Single-atom catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 469(8): 1740-1748.

[4] Li Z J, Wang D H, Wu Y E, et al. Recent advances in the precise control of isolated single-site catalysts by Chemical methods[J]. National Science Review, 2018, 5(5): 673-689.

[5] 王成雄,冯 丰,潘再富等. 铂族贵金属单原子催化剂的制备、表征技术研究进展[J]. 贵金属,2019,40(01):88-97.

[6] Wang L, Zhang S R, Zhu Y, et al. Catalysis and In Situ Studies of Rh_1/Co_3O_4 nanorods in reduction of NO with H_2[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(5): 1011-1019.

[7] Zhou S Q, Shang L, Zhao Y X, et al. Pd Single-Atom Catalysts on Nitrogen-Doped Graphene for the Highly Selective Photothermal Hydrogenation of Acetylene to Ethylene[J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): 1900509.

[8] Lin J, Qiao B T, Li N, et al. Little do more: a highly effective Pt(1)/FeO(x) single-atom catalyst for the reduction of NO by H_2[J]. Chemical communications (Cambridge, England), 2015, 51(37).

[9] Piernavieja-Hermida M, Lu Z, White A, et al. Towards ALD thin film stabilized single-atom Pd_1 catalysts[J]. Nanoscale, 2016, 8(33): 15348-15356.

[10] Ye S H, Luo F Y, Zhang Q L, et al. Highly stable single Pt atomic sites anchored on aniline stacked graphene for hydrogen evolution reaction[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(3): 1000-1007.

[11] Nie L, Mei D H, Xiong H F, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO_2 for low temperature CO oxidation[J]. Science, 2017, 358(6369): 1419-1423.

[12] 王恒伟. Pd基催化剂精准制备与催化"构-效"关系研究[D]. 中国科学技术大学,2020.

[13] Sun S H, Zhang G X, Gauquelin N, et al. Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1775.

[14] Yan H, Cheng H, Hong Y, et al. Single-atom Pd_1/graphene catalyst achieved by atomic layer deposition: remarkable performance in selective hydrogenation of 1,3-

butadiene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(33): 10484-10487.

[15] Li P S, Wang M Y, Duan X X, et al. Boosting oxygen evolution of single-atomic ruthenium through electronic coupling with cobalt-iron layered double hydroxides [J]. Nature Communications, 2019, 10: 1711.

[16] Cao L L, Luo Q Q, Chen J J, et al. Dynamic oxygen adsorption on single-atomic ruthenium catalyst with high performance for acidic oxygen evolution reaction [J]. Nature Communications, 2019, 10: 4849.

[17] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(46): 17886-17892.

[18] Liu J, Jiao M G, Mei B B, et al. Carbon-Supported Divacancy-Anchored Platinum Single-Atom Electrocatalysts with Superhigh Pt Utilization for the Oxygen Reduction Reaction [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2018, 57(4): 1163-1167.

[19] Sun S H, Zhang G X, Gauquelin N, et al. Single-atom catalysis using Pt/Grapheme achieved through atomic layer deposition [J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 3767-3804.

[20] Yang S, Kim J, Tak Y J, et al. Single-atom catalyst of platinum supported on titanium nitride for selective electrochemical reactions [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55(6): 2058-2062.

[21] Choi C H, Kim M, Kwon H C, et al. Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10922.

[22] Li S W, Liu J J, Yin Z, et al. Impact of the coordination environment on atomically dispersed Pt catalysts for oxygen reduction reaction [J]. ACS Catalysis. 2020, 10(1): 907-913.

[23] Liu J, Bak J, Roh J, et al. Reconstructing the Coordination Environment of Platinum Single atom active for Boosting Oxygen Reduction Reaction [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(1): 466-475.

[24] Liu J, Jiao M G, Mei B B, et al. Carbon-supported divacancy-anchored platinum single-atom electrocatalysts with superhigh Pt utilization for the oxygen reduction reaction [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58(4): 1163-1167.

[25] Pei G X, Liu X Y, Wang A Q, et al. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(6): 3717-3725.

[26] Pei G X, Liu X Y, Yang X, et al. Performance of Cu-Alloyed Pd single-atom Catalyst for Semi hydrogenation of Acetylene under Simulated Front-End Conditions [J]. ACS Catalysis, 2017, 7: 1491-1500.

[27] Duchesne P N, Li Z Y, Deming C P, et al. Golden single-atomic-site platinum electrocatalysts [J]. Nature Materials, 2018, 17(11): 1033-1039.

[28] Bian T, Zhang H, Jiang Y, et al. Epitaxial Growth of Twinned Au-Pt core-shell Star-shaped Decahedra as Highly Durable Electrocatalysts [J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 7808-7815.

[29] Du H, Luo S, Wang K, et al. High-Quality and Deeply Excavated Pt_3Co Nanocubes as Efficient Catalysts for Liquid Fuels Electrooxidation [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29: 9613-9617.

[30] Jung C, Lee C, Bang K, et al. Synthesis of chemically ordered Pt_3Fe/C intermetallic electrocatalysts for oxygen reduction reaction with enhanced activity and durability via a removable carbon coating [J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2017, 9(37): 31806-31815.

[31] Zhang N, Bu L Z, Guo S J, et al. Screw Thread-Like Platinum-Copper Nanowires Bounded with High-Index Facets for Efficient Electrocatalysis [J]. Nano Letters, 2016, 16(8): 5037-5043.

[32] Lee K S, Park H Y, Chung Y H, et al. Effect of oleyl amine concentration on the structure and oxygen reduction activity of carbon-supported surface-Pt-enriched Pt_3Au electrocatalysts [J]. Journal of Power Sources, 2015, 290: 130-135.

[33] Ding J B, Bu L Z, Guo S J, et al. Morphology and Phase Controlled Construction of Pt-Ni Nanostructures for Efficient Electrocatalysis [J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2762-2767.

[34] Nie Y, Li L, Wei Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction [J]. Chemical Society Review, 2015, 44(8): 2168-2201.

[35] Bao S X, Vara M, Yang X A, et al. Facile Synthesis of Pd@Pt3-4L Core-Shell Octahedra with a Clean Surface and Thus Enhanced Activity toward Oxygen Reduction [J]. Chemcatchem, 2017, 9(3): 414-419.

[36] Khateeb S, Guerreo S, Su D, et al. Fuel cell performance of palladium-platinum core-shell electrocatalysts Synthesized in gram scale batches [J]. Journal of The Electrochemial Society, 2016, 163(7): F708-F713.

[37] Li H Q, Yao R, Wang D, et al. Facile synthesis of carbon

supported Pd_3Au@super-thin Pt carbon supported Pd_3Au@super-thin Pt core/shell electrocatalyst with a remarkable activity for oxygen reduction [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(8): 4052-4061.

[38] Liu R, Zhang L Q, Yu C, et al. Atomic-level-designed catalytically active palladium atoms on ultrathin gold nanowires [J]. Advanced Materials, 2016, 29(7): 1604571.

[39] Beermann V, Gocyla M, Willinger E, et al. Rh-Doped Pt-Ni Octahedral Nanoparticles: Understanding the correlation between Elemental Distribution, Oxygen Reduction Reaction, and Shape Stability [J]. Nano letters, 2016, 16(3): 1719-1725.

[40] Huang H W, Li K, Chen Z, et al. Achieving Remarkable Activity and Durability toward Oxygen Reduction Reaction based on Ultrathin Rh-Doped Pt Nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(24): 8152-8159.

[41] Xiao M L, Gao L Q, Wang Y, et al. Engineering energy level of metal center: Ru single-atom site for efficient and durable oxygen reduction catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(50): 19800-19806.

[42] Bai L, Duan Z Y, Wen X D, et al. Highly dispersed ruthenium based multifunctional electrocatalyst [J]. ACS Cstalysis, 2019, 9(11): 9897-9904.

[43] Xiao M L, Zhu J B, Li G R, et al. A single-atom iridium heterogeneous catalyst in oxygen reduction reaction [J]. Angewandte Chemie - International Edition, 2019, 58(28): 9640-9645.

[44] Liu Q, Li Y, Zhang L, et al. Sequential synthesis and active site coordination principle of precious metal single-atom catalysts for oxygen reduction reaction and PEM fuel cells [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(20): 2000689.