

# 基于活性基元序构调控的负载金属型 CO<sub>2</sub> 电还原催化剂理性设计研究进展

邱成龙, 王家成

(台州学院, 全省海岛绿色能源及新材料重点实验室, 浙江 台州 318000)

**摘 要:** 电催化 CO<sub>2</sub> 还原反应(CO<sub>2</sub>RR)涉及多电子、多质子耦合过程, 反应路径复杂、产物分布多样, 其催化性能高度依赖于活性位点对关键中间体的吸附与转化能力。负载金属催化剂是 CO<sub>2</sub>RR 体系中常用的一类催化材料, 具有单原子位点、双原子位点、纳米颗粒等多样化的活性功能基元。这些功能基元的序构特征决定了反应物吸附行为、反应路径及能垒分布, 是影响催化活性、选择性与稳定性的核心因素。密度泛函理论、分子动力学等计算方法为预测活性位点结构、揭示催化反应本质提供了重要手段。然而, 面对催化剂表面结构复杂、构型空间庞大的挑战, 机器学习方法的引入为活性功能基元的高通量筛选与理性设计开辟了新的研究范式。基于此, 本文从功能基元序构视角出发, 系统综述了负载金属催化剂中典型活性位点类型及其构效关系, 重点讨论了几何构型与电子结构对 CO<sub>2</sub>RR 性能的调控机制, 并总结了机器学习在活性功能基元预测与设计中的应用进展。最后, 针对 CO<sub>2</sub>RR 活性功能基元精准设计面临的挑战与发展趋势进行了展望。

**关键词:** 电催化二氧化碳还原; 负载金属催化剂; 活性功能基元; 构效关系; 理性设计

**中图分类号:** O782 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2026)07-2249-11

**网络出版时间:** 2026-06-03



多相催化在能源转化与环境治理中发挥着关键作用, 其中电催化 CO<sub>2</sub> 还原反应(CO<sub>2</sub>RR)被认为是实现碳中和与可再生能源存储的重要途径之一<sup>[1-4]</sup>。该反应可将 CO<sub>2</sub> 转化为 CO、HCOOH、CH<sub>4</sub> 及 C<sub>2+</sub> 产物等高附加值化学品, 从而实现温室气体减排与资源化利用。然而, CO<sub>2</sub> 分子具有较高的热力学稳定性, 其活化通常需要具备特定电子结构的催化活性位点。因此, 开发高效、稳定且选择性可控的催化剂成为 CO<sub>2</sub>RR 研究的核心问题。

负载金属催化剂因其结构可调性及优异催化性能, 在 CO<sub>2</sub>RR 中展现出巨大潜力。传统观点认为催化性能主要取决于金属种类、颗粒尺寸及载体性质。然而, 随着原子级表征技术和理论计算的发展, 研究人员逐渐认识到催化反应本质上发生在催化剂表面局域活性中心, 而非整个颗粒表面<sup>[5-6]</sup>。这些活性中心可视为具有特定几何构型和电子结构的“功能基元(functional units)”<sup>[7-9]</sup>, 涵盖单原子位点、双原

子位点及纳米颗粒位点等(图 1)。这些功能基元在空间分布、配位环境及电子态结构上的有序排列形成了特定的“序构(structural ordering)”特征, 影响反应物种的吸附能力、反应路径及能垒分布, 从而决定催化剂的活性、选择性及稳定性。因此, 从原子尺度理解活性位点的结构本质及其作用机制, 是揭示 CO<sub>2</sub>RR 催化反应机理和实现高效负载金属催化剂设计的关键科学问题。随着单原子催化剂、双原子催化剂以及界面工程的研究深入, 催化剂设计的核心已从简单控制金属负载量和粒径, 转变为对活性功能基元结构与电子性质的精准调控。然而, 催化剂表面结构复杂且动态变化, 尤其是在纳米尺度甚至原子尺度下, 常规实验手段难以完全解析活性位点的真实构型、电子结构及其动态演变过程, 导致催化剂设计长期依赖经验优化, 缺乏对活性位点结构的精确调控能力, 也难以建立清晰的构效关系, 从而限制了高性能 CO<sub>2</sub>RR 催化材料的

收稿日期: 2026-03-03。 修订日期: 2026-04-06。

基金项目: 国家自然科学基金(22508277, 52472231, 52311530113, W2521017)。

第一作者: 邱成龙(1995—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 王家成(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-03-03. Revised date: 2026-04-06.

First author: QIU Chenglong (1995—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: qiuchenglong@tzc.edu.cn

Correspondent author: WANG Jiacheng (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiacheng.wang@tzc.edu.cn

理性开发<sup>[10–11]</sup>。因此,从功能基元层面理解催化剂结构,并建立其几何构型、电子结构与催化性能之间的内在关联,是推动 CO<sub>2</sub>RR 催化剂从经验优化走向理性设计的关键。

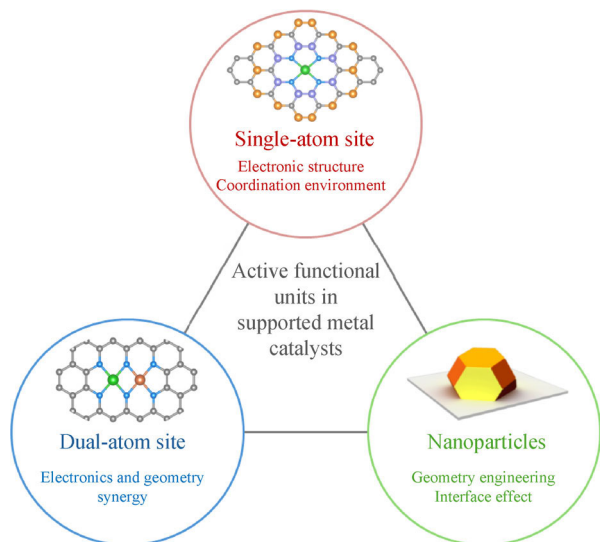


图1 负载金属催化剂活性基元(单原子位点、双原子位点及纳米颗粒位点)的序构调控示意图

Fig. 1 Schematic illustration of structural ordering regulation of active functional units in supported metal catalysts (single-atom sites, dual-atom sites, and nanoparticles)

随着计算化学和材料模拟方法的发展,密度泛函理论(density functional theory, DFT)、分子动力学(molecular dynamics, MD)等方法已成为研究催化性质的重要工具<sup>[12–13]</sup>。这些理论方法能够在原子尺度上预测活性位点结构、解析反应路径并揭示催化反应本质。然而,面对活性基元种类多样、序构组合方式繁多所带来的巨大材料构型空间,仅依靠传统计算模拟方法难以实现高通量探索与精准调控。为此,将机器学习(machine learning, ML)等数据驱动方法引入活性基元序构的筛选与设计过程,通过建立相关描述符与催化性能之间的定量映射关系,成为实现活性功能基元理性设计的重要手段<sup>[14]</sup>。在此背景下,从功能基元序构角度系统理解负载金属催化剂的活性来源,并结合理论与实验实现活性位点的理性构筑,已成为当前 CO<sub>2</sub>RR 催化剂领域的重要研究方向。这一趋势也推动着催化剂研究范式从“实验观察与理论解释”向“理论预测与实验验证协同设计”转变。

基于此,本文针对负载金属催化 CO<sub>2</sub>RR 体系,从活性功能基元角度出发,系统梳理了单原子、双

原子及纳米颗粒等典型活性位点的结构特征及其构效关系,总结了其几何构型与电子结构对催化性能的影响机制。在此基础上,进一步讨论了机器学习辅助设计在活性位点构筑中的应用进展,涵盖基于性质描述符的性能预测与高通量筛选,以及基于机器学习势函数的结构搜索与动态模拟。最后,总结了活性功能基元精准设计面临的挑战,并对未来发展方向进行了展望,以期为构建可预测的 CO<sub>2</sub>RR 催化剂设计理论体系提供参考。

## 1 活性功能基元类型及构效关系

电催化 CO<sub>2</sub> 还原反应涉及多电子、多质子耦合过程,其反应路径复杂、产物分布多样。不同产物(如 CO、HCOOH、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub><sup>+</sup>等)的生成依赖于关键中间体(如\*CO<sub>2</sub>、\*COOH、\*OCHO、\*CO、\*CHO 等)的稳定方式与转化路径。因此,催化剂性能本质上由活性位点对这些中间体的吸附与活化能力决定。对于不同类型活性位点,其几何构型和电子结构特征与反应物的吸附能力、反应路径及能垒分布之间存在特定的结构–性能关系。基于此,本节围绕单原子、双原子及纳米颗粒等典型功能基元,系统阐述其结构特征及在 CO<sub>2</sub>RR 中的催化机制。

### 1.1 单原子位点

单原子位点是指以孤立金属原子形式稳定分散在载体表面的活性中心,是近年来发展最为迅速的催化体系之一<sup>[15–18]</sup>。与传统纳米颗粒催化剂相比,单原子位点具有明确的原子结构及接近 100% 的原子利用率,其催化性能主要取决于金属原子的配位环境及电子结构。常见的单原子位点结构包括 M–N<sub>4</sub>、M–O<sub>4</sub>、M–C<sub>4</sub> 及其衍生构型,其中金属中心通过与载体原子的配位作用得到稳定锚定。在 CO<sub>2</sub>RR 中,单原子位点往往表现出优异的 CO 或 HCOOH 选择性,其性能主要来源于离散电子态结构和明确的配位环境。单原子功能基元的优势在于其电子结构高度可调,可通过配位工程实现精准调控。该调控可从多个配位层次实现,包括金属活性中心本身、第一配位层(直接配位原子)、第二配位层(次近邻原子)以及更高层次的长程配位层(图 2)。

对于金属活性中心,其电子结构直接影响关键中间体(如\*COOH 及\*CO)的吸附强度。d 带中心规律是理解催化活性和选择性的重要理论框架,不同产物路径对中间体吸附能的要求不同,d 带中心通过调节吸附能影响产物选择性。一般而言,d 带中心上移会增强活性位点对反应中间体的吸附,有利

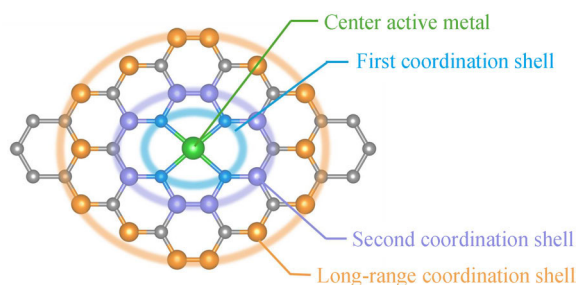


图 2 单原子位点配位环境示意图, 突出显示了金属活性中心, 第一、第二和长程作用配位层

Fig. 2 Schematic of the coordination environment of single-atom sites, highlighting center active metal, first, second and long-range coordination shells

于 CO<sub>2</sub> 的活化, 但过强吸附可能导致中间体难以脱附, 降低催化性能。反之, d 带中心下移则削弱吸附强度, 使 CO<sub>2</sub> 活化变得困难, 但有利于中间体脱附, 促进产物生成。因此, 将 d 带中心调控至适中范围, 使关键中间体吸附满足萨巴蒂尔(Sabatier)原理的中等吸附强度是实现高选择性的关键<sup>[3, 19-20]</sup>。例如, 对于不同金属, 其 d 带中心不同, Fe-N<sub>4</sub> 通常有利于 CO 生成<sup>[21-22]</sup>, Sn 单原子更倾向于稳定 \*OCHO 路径生成 HCOOH<sup>[23-24]</sup>。然而, 传统金属体系中, \*COOH 吸附与 \*CO 脱附之间通常存在线性关系限制, 导致高活性与高选择性无法兼得<sup>[25-27]</sup>。铜系金属单原子由于其较大的原子半径及独特的亲氧特性, 可通过桥式吸附稳定 \*COOH 中间体, 并且其可变配位结构可转变为 \*CO 线性吸附, 从而突破传统标度关系限制<sup>[28]</sup>。

第一配位壳层的配位数及配位原子种类对金属活性中心的电荷分布及电子态密度有显著影响<sup>[29-31]</sup>。例如, Zhang 等<sup>[32]</sup>研究表明, 相比 Ni-N<sub>4</sub> 构型, 低配位 Ni-N<sub>3</sub> 或 Ni-N<sub>2</sub> 位点具有更多未占据 3d 态, 有利于 \*COOH 中间体形成并提高反应速率。类似地, Zhang 等<sup>[33]</sup>发现不对称 Co-N<sub>3</sub> 结构可优化 Co 中心电子结构, 增强 CO<sub>2</sub> 吸附并降低反应能垒。因此, 降低配位数通常会增加未占据 d 轨道数量, 从而增强 CO<sub>2</sub> 活化能力。此外, 通过杂原子取代配位原子亦可调控电子结构。例如, Pei 等<sup>[34]</sup>通过 S 原子部分取代 N 配位形成 Co-S<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub> (x=0, 1, 2, 3) 结构, 发现配位环境与 CO<sub>2</sub>RR 性能之间存在火山型关系, 其中 Co-S<sub>1</sub>N<sub>3</sub> 结构使 \*COOH 和 \*CO 吸附之间达到最佳平衡, 从而表现出最高 CO<sub>2</sub>RR 活性。

第二配位壳层通过调控第一壳层原子的电子性质间接影响金属中心的电子结构<sup>[35]</sup>。例如, Qi 等<sup>[18]</sup>通过轴向 Cl 配位与平面第二壳层 P 配位协同调控中

心 Ni-N<sub>4</sub> 位点的电子结构, 显著增强了 Ni 中心对 \*COOH 的吸附能力, 从而促进 CO 生成。此外, 更高层次的配位壳层存在长程电荷离域效应, 可能通过  $\pi$  电子网络影响金属中心的电子密度, 进而调控关键中间体的吸附能。Wang 等<sup>[36]</sup>研究发现, 调控长程  $\pi$  共轭结构可改变 Ni-N<sub>4</sub> 位点电子分布, 从而优化关键中间体吸附并降低反应能垒。

## 1.2 双原子位点

双原子位点由 2 个相邻金属原子构成, 其结构复杂性和功能多样性介于单原子位点与纳米颗粒之间。相比单原子位点活性中心的孤立性, 双原子位点中两个金属中心之间存在显著的电子耦合效应和协同作用, 这种相互作用能够调控活性位点的电子结构, 优化关键中间体的吸附能, 从而突破传统线性标度关系限制, 实现“1+1>2”的效果<sup>[37-39]</sup>。因此, 双原子位点在涉及多分子协同反应的体系(如 C<sub>2</sub><sup>+</sup>产物合成)中具有显著优势。根据活性中心的组成, 双原子催化剂可分为同核体系(如 Fe-Fe)和异核体系(如 Fe-Co)。相邻金属位点可以通过直接金属-金属键(M-M)或杂原子(如 N 和 P)的桥接形成稳定结构。双原子位点的调控主要涉及电子结构调控与几何结构调控 2 个方面(图 3)。

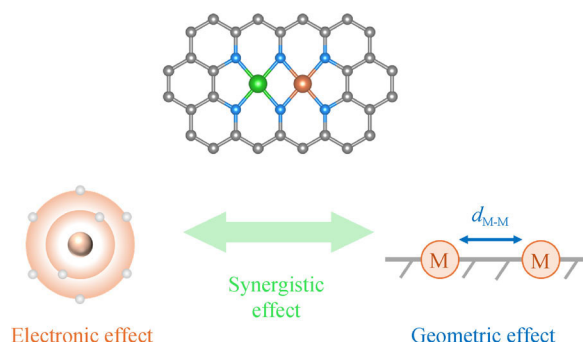


图 3 双原子位点中电子效应和几何效应示意图

Fig. 3 Schematic diagram of electronic and geometric effects in dual-atomic sites

配位环境是影响双原子位点电子结构的重要因素。通过配位原子种类和数量可以直接调控活性中心电子结构, 影响中间体的吸附性质。例如, Gong 等<sup>[40]</sup>通过调控配位环境构建了 3 种 Ni<sub>2</sub> 双原子催化剂(Ni<sub>2</sub>-N<sub>7</sub>、Ni<sub>2</sub>-N<sub>5</sub>C<sub>2</sub> 和 Ni<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>C<sub>4</sub>), 实现了电子结构的精确调控。其中, Ni<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>C<sub>4</sub> 表现出最优的 CO<sub>2</sub>RR 活性。通过 DFT 证实, 其优越催化性能源于优化的 Ni 中心电子结构, 使得关键反应中间体(\*COOH 和 \*CO)具有合适的吸附能。异核双原子体系通常表现出更强的电子协同效应以及独特的机理

特性<sup>[41–42]</sup>。由于 2 种金属具有不同电负性及电子结构, 电子可在两个金属中心之间发生定向转移, 从而优化 CO<sub>2</sub> 活化过程。在吸附 CO<sub>2</sub> 分子时, 亲电碳原子会受到富电金属位点的亲核攻击, 而第 2 个金属位点可以将电子提供给第 1 个金属位点的键合轨道, 随后电子转移到 CO<sub>2</sub> 分子的反键合轨道<sup>[43]</sup>。这种协同效应不仅降低了 CO<sub>2</sub> 分子的键能, 而且克服了 CO<sub>2</sub>RR 的中间体的标度关系约束。例如, 异核 Fe–Cu 双金属位点上的协同催化机制, 电子可通过 3d 轨道耦合形成高效电子传输通道, 并且双金属配位环境降低了 d 带中心, 从而优化关键中间体 \*COOH 的吸附自由能<sup>[44]</sup>。

几何结构同样是影响双原子催化性能的关键因素。双原子位点和单原子位点之间的根本区别在于金属位点的空间排列特性。当金属原子间的距离超过有效相互作用范围时, 2 个位点彼此独立, 体系表现出典型的单原子行为; 而当距离缩短至临界阈值以内时, 2 个金属中心之间产生显著的电子耦合, 形成具有协同催化效应的双位点体系。这种电子耦合的本质在于 2 个金属中心之间的 d–d 轨道杂化: 相邻的 d 轨道相互重叠, 导致原本简并的 d 能级发生劈裂, 形成成键态与反键态。原子间距越小, d 轨道重叠程度越高, 能级劈裂越大; 反之, 间距增大则重叠减弱, 能级劈裂减小。因此, 原子间距通过调控电子耦合强度, 间接决定了双原子位点的催化性能。例如, Feng 等<sup>[45]</sup>利用聚合物碳氮(PCN)中具有离域  $\pi$ -电子共轭的周期性 N 锚定位, 在高金属负载条件下获得了原子间距离约为 4.2 Å 的孤立 Cu 位点。这种较大的原子间距有效地抑制了 C–C 偶联, 避免了多碳产物的形成。对于不同体系, 原子位点的最优距离并不相同。Ma 等<sup>[46]</sup>报道了一种锚定在氮掺杂碳上的 Cu/Ni 双原子催化剂(Cu/Ni–NC), 其中 Cu–Ni 距离约为 4.08 Å 时, 协同作用最大化, 并显著增强了 CO<sub>2</sub>RR 活性和 CO 选择性。适当间距的双 Cu 位点能够稳定两个相邻 \*CO 物种, 从而促进偶联生成 C<sub>2+</sub>产物。例如, Guan 等<sup>[47]</sup>通过使用不同的阴离子铜盐, 在铜基咪唑酸硼框架(BIF)中调节了铜二聚体的原子间距离。与金属 Cu(2.53 Å)、Cu–BIF/SO<sub>4</sub>(3.90 Å)和 Cu–BIF/NO<sub>3</sub>(4.21 Å)相比, Cu–BIF/Cl 具有最佳的 Cu–Cu 距离(3.3 Å), 表现出最高的 C<sub>2+</sub>产物的法拉第效率。

### 1.3 纳米颗粒位点

与单原子和双原子位点相比, 纳米颗粒位点具有连续金属表面结构和多样化原子排列形式, 能够

提供丰富的吸附位点和反应路径, 因此在 CO<sub>2</sub>RR 中展现出独特优势。纳米颗粒既保留了金属表面的协同吸附能力, 又因尺寸效应和界面效应表现出区别于块体金属的催化特性, 是实现多电子与多碳产物生成的重要结构单元<sup>[48–49]</sup>。纳米颗粒对反应过程的影响主要体现在 3 个方面: 尺寸效应、晶面结构、金属–载体界面效应(图 4)。

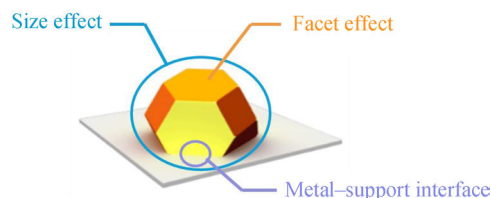


图 4 负载纳米颗粒示意图, 标记显示尺寸效应、晶面结构、金属–载体界面效应

Fig. 4 Schematic of supported nanoparticle, highlighting size effect, facet effect and metal–support interface effect

纳米颗粒尺寸直接影响表面原子的配位环境。随着颗粒尺寸减小, 低配位原子(边缘位点、角位点)比例显著增加, 这些位点通常具有更高的局域电子密度和更强的吸附能力, 有利于 CO<sub>2</sub> 分子活化及关键中间体的稳定<sup>[50–51]</sup>。因此, 小尺寸颗粒能够增强中间体 \*COOH 或 \*CO 的吸附, 从而降低 CO<sub>2</sub> 初始还原步骤的能垒。然而, 过强的吸附可能导致中间体脱附困难或副反应(如析氢反应)增强, 因此尺寸调控需在活化能力与脱附能力之间寻求平衡。研究表明, 存在一个最佳尺寸区间, 使中间体吸附能接近“适度吸附”原则, 从而实现活性和选择性的同步优化。Yang 等<sup>[52]</sup>通过原位实验发现金属 Cu 纳米颗粒比例越高, C<sub>2+</sub>选择性越高。其中 7 nm 的 Cu 纳米颗粒的 C<sub>2+</sub>选择性比 18 nm 的 Cu 纳米颗粒高 6 倍。此外, Jia 等<sup>[53]</sup>的理论与实验研究表明, Bi 纳米颗粒的尺寸变化会引起微妙的电子结构演化, 其中 2.83 nm 的 Bi 纳米颗粒显示出最活跃的 p 带和 d 带中心, 这不仅调控了表面位点对 CO<sub>2</sub> 的吸附与活化能力, 还优化了对反应中间体的选择性, 从而表现出优异的 CO<sub>2</sub>RR 的电催化活性。

纳米颗粒尺寸的改变往往伴随晶面的变化, 不同晶面具有差异化的原子排列方式和表面电子结构, 对反应路径产生显著影响。例如, Zhu 等<sup>[54–55]</sup>发现金纳米颗粒的电子特性可随其直径和结构的微小变化而发生显著改变, 其中 3.5 nm 的金纳米颗粒展现出最高的 CO<sub>2</sub>RR 活性, 其 FE<sub>CO</sub> 达到 60%。结构分析表明, 这一尺寸的金纳米颗粒中, 有利于 CO<sub>2</sub>RR 的晶界位点(配位数为 8)占比较高。相比之

下, 更小尺寸的颗粒以配位数为 6 和 7 的位点为主, 这些位点更倾向于催化析氢反应(HER); 而更大尺寸的颗粒则暴露出更多配位数为 9 的(111)晶面, 同样不利于 CO<sub>2</sub>RR。此外, Jiao 等<sup>[56]</sup>的理论研究表明, 低配位数 Cu 的 d 带中心向费米能级附近移动, 显著影响\*CO 中间体的吸附能, 更有利于 CH<sub>4</sub> 的生成; 而高配位数 Cu 催化剂则主要促进 C<sub>2+</sub>产物的生成。因此, 通过控制纳米颗粒的晶面暴露比例, 可以实现产物分布的调控。值得注意的是, 纳米颗粒结构在反应条件下易发生动态重构, 表现为表面原子重排及晶面转化<sup>[52]</sup>。这种重构行为具有显著的电势依赖性与尺寸依赖性: 较高的过电势会加剧表面原子的迁移; 较小尺寸的纳米颗粒因表面能较高, 重构行为更为显著。适度的结构重构有助于活性位点的自优化, 而过度的重构则可能导致颗粒团聚及活性位点失活。因此, 深入理解并有效利用动态重构规律, 实现催化剂结构的可控演变, 对于提升催化性能具有重要意义。

除纳米颗粒本身外, 其与载体之间形成的金属-载体界面不仅提供结构稳定性, 还可引入额外的电子调控效应<sup>[57-59]</sup>。界面处的电荷转移可改变金属表面的电子密度, 从而调控中间体的吸附强度。例如, Belgamwar 等<sup>[60]</sup>利用 Cu 和 TiO<sub>2</sub> 之间的强相互作用, 将 Cu 纳米颗粒牢固锚定于 TiO<sub>2</sub> 表面, 所制备的催化剂中 Cu 纳米颗粒活性位点具有更好的分散和高负载性, 并展现出优异的 CO 还原性能。对于铜基纳米颗粒, Cu<sup>+</sup>与 Cu<sup>0</sup> 之间的动态平衡是决定产物选择性的核心因素。研究表明, Cu<sup>+</sup>位点有利于稳定\*CO 中间体并促进 C-C 偶联, 而 Cu<sup>0</sup> 位点则更倾向于生成 CH<sub>4</sub> 等 C<sub>1</sub> 产物<sup>[61-62]</sup>。最优的 C<sub>2+</sub>选择性通常出现在 Cu<sup>+</sup>与 Cu<sup>0</sup> 共存的价态区间。Chen 等<sup>[63]</sup>研究发现, 通过调控界面金属-载体相互作用强度, 可有效调节催化剂表面的 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> 比例, 从而实现对 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2+</sub>产物法拉第效率的精准调控。因此, 价态工程与界面设计的协同优化是实现高效 C<sub>2+</sub>合成的关键。

综上所述, 负载金属催化剂中从单原子、双原子到纳米颗粒的活性功能基元, 其序构特征共同构成了多尺度调控催化性能的核心框架。三类功能基元虽在结构复杂性 with 调控机制上各有侧重, 但其催化性能的本质均源于活性位点电子结构与几何构型的协同优化。尽管上述研究已取得显著进展, 但理性设计仍面临共性挑战: 电子耦合与几何协同对催化性能的贡献往往相互交织, 缺乏有效手段解耦二者的独立作用, 也难以建立统一的构效关系模型。

此外, 金属中心与配位环境所构成的构型空间极为庞大, 传统“试错法”或常规 DFT 计算效率有限, 难以实现高通量探索与精准调控。因此, 引入机器学习与高通量计算, 深入揭示多因素协同催化机制, 建立从原子结构到催化性能的跨尺度预测模型, 推动催化剂研究从“结构描述”向“功能预测”跨越, 是实现高效 CO<sub>2</sub>RR 催化剂理性设计的关键路径。

## 2 机器学习辅助的活性功能基元预测与设计

机器学习方法通过从已有计算与实验数据中提取结构与性能之间的定量关系, 为活性功能基元的预测与设计提供了数据驱动的研究新范式<sup>[64-65]</sup>。传统催化剂设计通常依赖经验指导或基于密度泛函理论的逐一计算筛选, 不仅计算成本高, 而且难以系统探索多维结构空间。相比之下, 机器学习能够高效处理复杂多变量体系, 通过建立结构特征与催化性能之间的非线性映射关系, 实现催化性能的快速预测和结构优化, 从而显著提高催化剂设计效率。对于 CO<sub>2</sub>RR, 活性功能基元的催化性能取决于几何结构、电子结构及两者的协同作用。机器学习方法通过量化这些结构特征并构建预测模型, 使得在广阔的结构空间中快速识别高性能催化位点成为可能。目前, 机器学习在 CO<sub>2</sub>RR 活性功能基元设计中的应用主要集中于 2 个方面(图 5): 1) 基于性质描述符的催化性能预测与高通量筛选; 2) 基于机器学习势函数的结构设计 with 动态模拟。这两类方法分别从“性能预测”和“结构生成”2 个层面推动活性功能基元的理性设计。

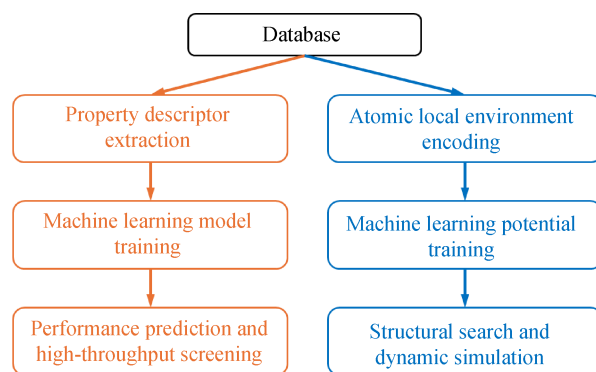


图 5 机器学习在“性能预测”和“结构生成”中的应用流程图  
Fig. 5 Flowchart of the application of machine learning in “performance prediction” and “structure generation”

### 2.1 基于性质描述符的性能预测与筛选

描述符是连接活性功能基元结构与催化性能的

关键桥梁。通过构建合理的结构描述符和电子描述符, 可以将复杂的催化体系映射到低维特征空间, 从而建立催化性能与结构参数之间的定量关系<sup>[66–68]</sup>。在 CO<sub>2</sub>RR 中, 催化活性和选择性通常由关键反应中间体的吸附强度决定, 例如 \*COOH、\*CO 以及 C<sub>2</sub>+ 偶联中间体的吸附自由能。因此, 这些吸附能及其相关电子结构参数可作为机器学习模型的重要预测目标。

基于前述构效关系, 常用描述符主要包括几何结构描述符和电子结构描述符两类。几何结构描述符包括金属原子的配位数、键长、金属–金属间距、表面曲率以及局域结构对称性等, 这些参数直接反映活性功能基元的空间结构特征, 并影响反应中间体的吸附构型与稳定性。电子结构描述符则包括 d 带中心、电荷转移量、态密度分布及金属–载体相互作用强度等, 这些参数反映了活性位点的电子供受能力及其与反应分子的相互作用强度。这些描述符通常可通过传统计算(如 DFT)获得, 并作为机器学习模型的输入特征, 用于建立结构参数与催化性能之间的定量关系。

基于这些描述符, 机器学习模型能够高效建立结构参数与催化性能之间的映射关系, 实现催化剂性能的快速预测与筛选。例如, 通过训练模型预测不同金属中心或配位结构对 \*CO 吸附能的影响, 可以快速筛选出具有适度吸附强度的活性位点结构。Mok 等<sup>[69]</sup>将活性基序(不同活性物种在催化剂表面的吸附构型)转换为机器学习的输入, 并采用梯度增强回归和 XGBoost 回归实现了 \*CO、\*H 和 \*OH 结合能的预测。此外, 机器学习模型还可通过特征重要性分析识别影响催化性能的关键描述符, 从而揭示催化活性的关键影响因素<sup>[70–71]</sup>。Kang 等<sup>[72]</sup>结合密度泛函理论和机器学习方法, 对 25 种缺陷  $\gamma$ -GeSe 负载单原子催化剂进行了系统筛选, 确定 Ni、Ru 和 Rh@GeSe 为潜在的高效 CO<sub>2</sub>RR 催化剂, 并发现  $\angle \text{O}—\text{C}—\text{O}$  键角与积分晶体轨道哈密顿布居值(ICOHP)是调控 CO<sub>2</sub> 活化的重要结构特征。这些研究均表明, 机器学习不仅能够提高催化剂筛选效率, 还可深化对活性功能基元构效关系的理解。

对于结构更复杂的催化体系, 如双原子催化剂和纳米颗粒界面结构, 催化性能通常由多个结构参数的协同作用决定, 传统单变量分析难以揭示其内在规律。机器学习方法能够同时处理多维结构特征, 从而识别最优结构组合<sup>[73–74]</sup>。例如, Bian 等<sup>[75]</sup>结合 DFT 计算和前馈神经网络模型, 对 TM<sub>1</sub>TM<sub>2</sub>@g-

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂进行了高通量筛选, 成功建立了双原子催化剂描述符与 CO 和 HCOOH 产物极限电势之间的关联, 并筛选出具有优异 CO<sub>2</sub>RR 性能的候选催化剂。这种基于描述符的机器学习方法能够系统探索多变量协同效应, 为 C—C 偶联等复杂反应路径的活性功能基元设计提供重要理论指导。

总体而言, 基于描述符的机器学习方法通过建立结构与性能之间的定量关系, 实现了催化剂设计从经验驱动向数据驱动的转变, 为活性功能基元的高通量筛选和性能预测提供了强有力的理论工具。

## 2.2 基于机器学习势函数的结构设计 with 动态模拟

尽管基于描述符的机器学习方法能够高效预测催化性能, 但其通常依赖于预先构建的结构模型, 难以直接探索未知结构空间。近年来发展的机器学习势函数(machine learning potentials, MLPs)通过学习 DFT 计算得到的能量和力信息, 构建高精度原子间相互作用模型, 使得以接近 DFT 精度和远低于 DFT 计算成本的模拟复杂催化体系成为可能, 为活性功能基元的结构设计提供了新的理论手段<sup>[76–78]</sup>。

机器学习势函数能够高效预测活性功能基元的稳定结构, 通过结合全局结构搜索方法或分子动力学模拟, 可以系统探索单原子、双原子及纳米颗粒在载体表面的稳定构型, 从而识别潜在高活性结构。目前, 研究者已发展了多种不同类型的机器学习势函数方法, 其中高维神经网络势函数(high-dimensional neural network potentials, HDNNPs)<sup>[79]</sup>和高斯近似势函数(Gaussian approximation potentials, GAP)<sup>[80]</sup>是两类代表性方法。在 HDNNPs 中, 总能量分解为原子环境依赖的原子能量贡献之和, 每个原子的能量由以原子中心对称函数为描述符的前馈神经网络预测, 该方法适用于复杂体系的大规模建模。GAP 则基于高斯回归过程, 利用结构描述符对原子局域环境进行编码, 在中小体系中具有较高精度与良好的可解释性。例如, Yang 等<sup>[81]</sup>基于 HDNNPs 研究了铜–银双金属纳米颗粒的结构演化规律, 实现了从数百到数万原子尺度结构的高精度模拟, 揭示了双金属纳米颗粒中活性位点的真实原子结构特征。这类研究突破了传统 DFT 计算在体系规模方面的限制, 使得复杂催化体系的结构空间探索成为可能。此外, 机器学习势函数还可用于模拟反应条件下活性功能基元的动态演化过程, 包括原子迁移、结构重构及界面形成等行为, 从而揭示真实反应条件下的动态活性结构。例如, Chen 等<sup>[82]</sup>结合机器学习势函数与巨正则全局优化方法, 研究了氢吸附条件下 Pt 纳米

颗粒的结构演化,发现氢吸附可驱动纳米颗粒由非晶态向晶态结构转变,并表现出显著的尺寸依赖性。这表明,催化反应环境能够显著影响活性功能基元的稳定结构。

在 CO<sub>2</sub>RR 体系中,机器学习势函数还可用于研究真实电催化条件下金属催化剂与溶剂接触的界面环境,这对于理解反应过程中间体的吸附及扩散行为具有重要意义<sup>[83-84]</sup>。例如,Tian 等<sup>[85]</sup>通过机器学习加速的分子动力学模拟研究了 Ag(111)/H<sub>2</sub>O 界面结构,发现外加电化学电势可显著改变界面水分子取向与氢键网络强度,影响反应中间体的稳定性以及质子转移与氢氧根扩散性质,实现对 CO<sub>2</sub>RR 反应路径与速率的主动调控。此外,机器学习势函数还可以用于构建大规模模型体系,研究真实催化环境下的活性位点的动态演变,为动态活性位点识别提供理论指导。Han 等<sup>[86]</sup>采用机器学习势函数高效搜索了 Ni-N-C 单原子催化剂在 \*H 与 \*H<sub>2</sub>O 共吸附下的全局稳定结构,揭示了真实反应条件下活性位点的动态演化行为。

相比传统 DFT 计算,机器学习势函数显著提升了计算效率,使大规模结构搜索和长时间动力学模拟成为可能,从而能够系统探索复杂催化体系的结构空间。该方法不仅有助于识别真实反应条件下的活性功能基元,还为理解其形成机制及动态稳定性提供了重要理论依据,为实现活性功能基元的精准设计奠定了基础。

### 3 结论与展望

#### 3.1 结论

负载金属催化剂的性能本质上源于活性功能基元的结构特征及其序构方式。在电催化 CO<sub>2</sub> 还原反应中,单原子、双原子和纳米颗粒等不同类型的功能基元,通过几何结构与电子结构的协同调控,决定了 CO<sub>2</sub> 分子的活化方式、关键中间体(如 \*COOH、\*CO 等)的吸附强度以及 C—C 偶联路径的能垒。

具体来说,单原子位点作为最简单的功能基元,其金属活性中心的本征电子结构决定了关键中间体的吸附强度与反应路径的初始偏好,不同配位层则通过间接调控或长程电荷离域效应,进一步精细调节催化中心的电子性质与空间构型。双原子位点作为连接单原子位点与纳米颗粒的桥梁型功能基元,通过配位环境可实现双金属中心之间电子结构的有效调控,其空间排列特性则直接决定了金属中心之间的协同作用范围,电子效应与几何效应相互耦合。

纳米颗粒位点作为负载金属催化剂中结构复杂性最高的功能基元,其催化性能由尺寸效应、晶面结构与金属-载体界面效应三重因素协同决定。尺寸变化直接影响低配位原子比例及表面电子结构;不同晶面具有差异化的原子排列方式与电子态密度;载体与纳米颗粒之间的电子相互作用不仅增强了结构稳定性,还通过界面电荷转移精细调节金属表面的电子密度。

由于负载金属催化剂的构型空间极为庞大且电子耦合与几何协同作用复杂,机器学习已成为活性功能基元的预测与设计的重要工具。基于性质描述符的机器学习模型通过构建几何与电子结构描述符,结合回归或分类模型,实现了对关键中间体吸附能、极限电势等催化性能指标的快速预测,能够在广阔构型空间中高效筛选潜在高性能催化剂,并通过特征重要性分析揭示构效关系的本质控制因素。机器学习势函数通过学习 DFT 计算得到的能量和力信息,构建高精度原子间相互作用模型,突破了传统 DFT 在体系规模与时间尺度上的限制,使大规模结构搜索、长时间动力学模拟以及工况条件下活性位点动态演化研究成为可能。理论计算、机器学习与实验研究的协同发展,正在推动 CO<sub>2</sub> 还原催化剂设计从经验优化向理性设计转变。

#### 3.2 展望

尽管活性功能基元序构调控研究已取得显著进展,但面向高效 CO<sub>2</sub>RR 催化剂的理性设计仍面临若干关键挑战,亟须在以下方向取得突破。1) 在真实 CO<sub>2</sub>RR 工况条件下,活性位点的配位结构、金属价态及空间排列可能发生动态重构。而现有理论计算研究多基于理想化的静态结构模型,缺乏能够反映动态结构变化的真实模型,同时现有原位表征技术在时空分辨率上也难以完整捕捉催化剂的瞬态演化过程。2) 当前催化剂设计面临从原子尺度到宏观性能的跨尺度预测难题。单原子、双原子及纳米颗粒的序构调控研究多聚焦于特定尺度的结构-性能关联,缺乏统一的多尺度理论框架将微观电子结构、介观界面性质与宏观反应扩散过程进行有机贯通。3) 机器学习方法的预测能力在很大程度上依赖于训练数据质量与描述符选择,缺乏统一、普适的描述符体系,导致模型外推能力有限;同时,机器学习势函数的拟合通常需要大量计算资源与高精度数据支撑,在一定程度上限制了其广泛应用。

针对以上挑战,未来研究可从以下几个方面进一步推进:1) 发展多尺度耦合的理论与实验表征方

法。结合恒电位密度泛函理论、机器学习势函数及增强采样方法,构建能够描述电位、溶剂及界面效应的动态模型,同时发展高时空分辨率原位表征技术,并与理论模拟形成闭环验证,从而实现对活性位点在反应过程中的实时演化与真实构型的精准识别。2) 构建贯通“电子结构–界面性质–宏观反应行为”的多尺度理论框架。从活性基元序构出发,寻找原子尺度、介观尺度及宏观尺度之间的关键参数,建立各尺度参数之间的定量映射关系,实现从微观活性位点到宏观体系性能的关联预测。3) 发展具有物理可解释性的描述符体系与高质量数据库。在描述符层面,结合电子结构理论与几何结构特征建立具有明确物理意义的低维描述符,以提升模型的泛化能力与可解释性;在数据层面,通过主动学习与高通量计算相结合,构建覆盖更广泛结构空间的数据集。同时,引入迁移学习等策略降低高精度势函数构建的计算门槛,从而提升其在复杂催化体系中的应用可行性。

总体而言,从“实验观察与理论解释”向“理论预测与实验验证协同设计”转变、从“整体结构优化”向“功能基元序构的精准调控”转变是负载金属催化剂发展的重要趋势。未来,通过几何与电子结构的协同设计,并结合理论计算、机器学习和先进表征技术的深度融合,有望实现对复杂多电子反应路径的精准调控,为 CO<sub>2</sub> 资源化利用及可持续能源转化提供更加坚实的理论基础与材料基础。

#### 参考文献:

- [1] PAN Y, ZHEN S Y, LIU X Z, et al. Looping metal-support interaction in heterogeneous catalysts during redox reactions[J]. Nat Commun, 2025, 16: 8627.
- [2] SHE X J, XU Z H, MA Q, et al. Kilowatt-scale alkali-cation-free CO<sub>2</sub> electrolysis *via* accelerating mass transfer[J]. Nat Commun, 2026, 17: 2641.
- [3] WANG H G, KANG X C, HAN B X. Optimizing CO<sub>2</sub> electroreduction: Theoretical insights for enhancing efficiency across elementary steps[J]. Chem Soc Rev, 2025, 54(21): 10156–10244.
- [4] 郭清霞, 郭永乐, 田俊英. 电催化还原 CO<sub>2</sub> Cu 基催化剂研究进展[J]. 化工科技, 2024, 32(5): 83–88.  
GUO Qingxia, GUO Yongle, TIAN Junying. Sci Technol Chem Ind, 2024, 32(5): 83–88.
- [5] WANG L L, WANG H W, LU J L. Local chemical environment effect in single-atom catalysis[J]. Chem Catal, 2023, 3(4): 100492.
- [6] CHEN C J, JIN H Y, WANG P T, et al. Local reaction environment in electrocatalysis[J]. Chem Soc Rev, 2024, 53(4): 2022–2055.
- [7] YE C C, FENG T, LIU W S, et al. Functional unit: A new perspective on materials science research paradigms[J]. Acc Mater Res, 2025, 6(8): 914–920.
- [8] CHEN K X, LI L. Ordered structures with functional units as a paradigm of material design[J]. Adv Mater, 2019, 31(32): 1901115.
- [9] TANG T M, BAI X, WANG Z L, et al. Structural engineering of atomic catalysts for electrocatalysis[J]. Chem Sci, 2024, 15(14): 5082–5112.
- [10] LI H Y, ANDRLE K, ZHANG Q, et al. Pattern-enhanced Resonant Soft X-ray Scattering for operando monitoring of electrochemical solid-liquid interfaces[J]. Nat Commun, 2026, 17: 2997.
- [11] HE Y Z, WANG M F, JI H Q, et al. Molecular dynamics simulations for electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: Bridging macroscopic experimental observations and microscopic explanatory mechanisms[J]. Adv Funct Mater, 2025, 35(3): 2413703.
- [12] HUANG X W, LI X W, YAN S H, et al. Strain-optimized copper dual-atom sites for selective electroreduction of carbon dioxide to ethylene[J]. Sci Adv, 2025, 11(37): eads0609.
- [13] LIU S K, LI Y H, WANG D, et al. Alkali cation-induced cathodic corrosion in Cu electrocatalysts[J]. Nat Commun, 2024, 15: 5080.
- [14] SUN J X, XU X K, MAO Y Q, et al. Deciphering the structure–activity–selectivity relationship of high-entropy alloys for CO<sub>2</sub> reduction *via* interpretable machine learning[J]. Chem Sci, 2025, 16(46): 21825–21835.
- [15] CHEN Y, ZHU H J, LI J H, et al. Recent advances in carbon-supported single-atom electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction reaction: From dynamic evolution to structural heterogeneity regulation[J]. Adv Funct Mater, 2026, 36(19): e15847.
- [16] ZHAO J, CHEN Y, LIU D, et al. “Outside-in” design of single-atom catalysts: Linking specific peripheral geometry to defined CO<sub>2</sub> reduction performance[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(34): e202511184.
- [17] GAO H X, LIU Tao, LUO Tao, et al. CO<sub>2</sub> reduction reaction pathways on single-atom Co sites: Impacts of local coordination environment[J]. Chin J Catal, 2022, 43(3): 832–838.
- [18] QI L L, LI H Y, ZHANG Q, et al. Axial and planar electronic modulation of Ni single-atoms to enhance the Ni–C bonding strength for neutral CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. Adv Funct Mater, 2026, 36(27): e23350.
- [19] JUNG Y, ABBAS H G, KIM S, et al. Understanding electrochemical CO<sub>2</sub> reduction selectivity of Cu binary alloys from electronic structure descriptors[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(43): 39796–39804.
- [20] ZHANG M C, ZHANG K X, AI X, et al. Theory-guided electrocatalyst engineering: From mechanism analysis to structural design[J]. Chin J Catal, 2022, 43(12): 2987–3018.
- [21] SUN H, LIU J Y. A pulsed tandem electrocatalysis strategy for CO<sub>2</sub> reduction[J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(17): 14388–14400.
- [22] LI X G, XI S B, SUN L B, et al. Isolated FeN<sub>4</sub> sites for efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Adv Sci, 2020, 7(17): 2001545.
- [23] DENG Y C, ZHAO J, WANG S F, et al. *operando* spectroscopic analysis of axial oxygen-coordinated single-Sn-atom sites for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(13): 7242–7251.
- [24] WANG Y H, ZHANG D, SUN B, et al. Divergent activity shifts of tin-based catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction: pH-dependent behavior of single-atom versus polyatomic structures[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(8): e202418228.
- [25] FAN Q, HOU P F, CHOI C, et al. Activation of Ni particles into single Ni–N atoms for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(5): 1903068.
- [26] LI X G, BI W T, CHEN M L, et al. Exclusive Ni–N<sub>4</sub> sites realize near-unity CO selectivity for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(42): 14889–14892.
- [27] DING J, LI F H, ZHANG J C, et al. Circumventing CO<sub>2</sub> reduction scaling relations over the heteronuclear diatomic catalytic pair[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(21): 11829–11836.
- [28] WANG Q Y, LUO T, CAO X Y, et al. Lanthanide single-atom catalysts for efficient CO<sub>2</sub>-to-CO electroreduction[J]. Nat Commun, 2025, 16:

- 2985.
- [29] WANG H J, TONG Y, CHEN P Z. Microenvironment regulation strategies of single-atom catalysts for advanced electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO[J]. *Nano Energy*, 2023, 118: 108967.
- [30] LU T Y, SHI G S, LIU Y F, et al. Local coordination environment-driven structural dynamics of single-atom copper and the CO<sub>2</sub> electroreduction pathway[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(30): 26425–26436.
- [31] 靳宇翔, 宋二红, 朱永福. 3d 过渡金属单原子掺杂石墨烯缺陷电催化还原 CO<sub>2</sub> 的第一性原理研究[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(7): 845–852.
- JIN Yuxiang, SONG Erhong, ZHU Yongfu. *J Inorg Mater*, 2024, 39(7): 845–852.
- [32] ZHANG W, LIU D, LIU T, et al. Coordinately unsaturated nickel single atom electrocatalyst for efficient CO<sub>2</sub> conversion[J]. *Nano Res*, 2023, 16(8): 10873–10880.
- [33] ZHANG X Y, GAO R, ZHANG Z, et al. Tailoring the coordination environment of single-atom catalysts for enhanced electrochemical CO<sub>2</sub>-to-CO conversion efficiency[J]. *Carbon Energy*, 2026, 8(3): e70111.
- [34] PEI J J, SHANG H S, MAO J J, et al. A replacement strategy for regulating local environment of single-atom Co-S<sub>x</sub>N<sub>4-x</sub> catalysts to facilitate CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Nat Commun*, 2024, 15: 416.
- [35] 王梦娜, 王琪, 刘天夫, 等. 第二壳层的碳缺陷调控 CO<sub>2</sub> 电催化还原的理论研究[J]. *催化学报*, 2024, 66(11): 247–256.
- WANG Mengna, WANG Qi, LIU Tianfu, et al. *Chin J Catal*, 2024, 66(11): 247–256.
- [36] WANG L X, FU S Q, SHI R, et al. Beyond second coordination shell: Long-range  $\pi$ -electrons delocalization engineering in single-atom catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(28): e202506663.
- [37] CHEN X D, HU J, LIU J L, et al. Advances in dual-atom catalysts for the electroreduction of carbon dioxide[J]. *Chem Eng J*, 2025, 522: 167504.
- [38] SUN Y N, YU R, SUN J W, et al. Highly active and selective dual-atom modified MXene catalysts for carbon dioxide reduction to ethanol[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(16): 11703–11716.
- [39] 廖银丽, 黄恒波, 邹如玉, 等. 双金属电催化 CO<sub>2</sub> 还原催化剂的合成、表征和机理研究进展[J]. *新型炭材料(中英文)*, 2024, 39(3): 367–387.
- LIAO Yinli, HUANG Hengbo, ZOU Ruyu, et al. *New Carbon Mater*, 2024, 39(3): 367–387.
- [40] GONG Y N, CAO C Y, SHI W J, et al. Modulating the electronic structures of dual-atom catalysts via coordination environment engineering for boosting CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(51): e202215187.
- [41] YU L K, LI F Y, HUANG J S, et al. Double-atom catalysts featuring inverse sandwich structure for CO<sub>2</sub> reduction reaction: A synergetic first-principles and machine learning investigation[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(14): 9616–9628.
- [42] WANG X C, ZHANG N, GUO S H, et al. P-d orbital hybridization induced by asymmetrical FeSn dual atom sites promotes the oxygen reduction reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(31): 21357–21366.
- [43] LIU J L, LIU Z H, LU P, et al. Lewis acid–base dual sites enabled by Mg<sup>2+</sup> Doping in CdS quantum dots for selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub>[J]. *Adv Funct Mater*, 2026, 36(6): e09666.
- [44] FENG M M, WU X M, CHENG H Y, et al. Well-defined Fe–Cu diatomic sites for efficient catalysis of CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(42): 23817–23827.
- [45] FENG G H, WANG D S, ZENG L B, et al. Engineered spatial confinement of Cu single-atoms with diagonal N–Cu–N motifs for high-rate CO<sub>2</sub> Methanation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(29): e202508497.
- [46] MA J, LEE W, KIM J H, et al. Leveraging the intermetal distance in dual-atom catalysts: Revealing optimized synergistic interactions for CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(19): 18698–18707.
- [47] GUAN H X, ZHANG Y X, FAN W J, et al. Regulated Cu diatomic distance promoting carbon–carbon coupling during CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Small*, 2025, 21(2): 2406605.
- [48] DU C, MILLS J P, YOHANNES A G, et al. Cascade electrocatalysis via AgCu single-atom alloy and Ag nanoparticles in CO<sub>2</sub> electroreduction toward multicarbon products[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 6142.
- [49] KONG Y, YANG H P, JIA X M, et al. Constructing favorable microenvironment on copper grain boundaries for CO<sub>2</sub> electroconversion to multicarbon products[J]. *Nano Lett*, 2024, 24(30): 9345–9352.
- [50] WANG H W, GU X K, ZHENG X S, et al. Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity[J]. *Sci Adv*, 2019, 5: eaat6413.
- [51] WU T Z, HAN M Y, XU Z J. Size effects of electrocatalysts: More than a variation of surface area[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(6): 8531–8539.
- [52] YANG Y, LOUISIA S, YU S, et al. operando studies reveal active Cu nanograins for CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Nature*, 2023, 614(7947): 262–269.
- [53] JIA G R, WANG Y, SUN M Z, et al. Size effects of highly dispersed bismuth nanoparticles on electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(25): 14133–14142.
- [54] ZHU W L, MICHALSKY R, METIN Ö, et al. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(45): 16833–16836.
- [55] SEDANO VARO E, EGEGERG TANKARD R, KRYGER-BAGGESEN J, et al. Gold nanoparticles for CO<sub>2</sub> electroreduction: An optimum defined by size and shape[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(3): 2015–2023.
- [56] JIAO J P, KANG X C, YANG J H, et al. Steering the reaction pathway of CO<sub>2</sub> electroreduction by tuning the coordination number of copper catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(23): 15917–15925.
- [57] PARASTAEV A, MURAVEV V, OSTA E H, et al. Breaking structure sensitivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation by tuning metal–oxide interfaces in supported cobalt nanoparticles[J]. *Nat Catal*, 2022, 5(11): 1051–1060.
- [58] 洪佳楠, 许辰宇, 刘烟, 等. 通过边缘活性位点调控解析光热催化中析氢与二氧化碳还原的界面竞争[J]. *物理化学学报*, 2025, 41(9): 83–96.
- HONG Jianan, XU Chenyu, LIU Yan, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2025, 41(9): 83–96.
- [59] 申坤玉, 郭庆丰, 武甜甜, 等. 电催化 CO<sub>2</sub> 还原过程中非均相界面的动态行为[J]. *催化学报*, 2023, 53(10): 52–71.
- SHEN Shenyu, GUO Qingfeng, WU Tiantian, et al. *Chin J Catal*, 2023, 53(10): 52–71.
- [60] BELGAMWAR R, VERMA R, DAS T, et al. Defects tune the strong metal–support interactions in copper supported on defected titanium dioxide catalysts for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(15): 8634–8646.
- [61] LI H B, JIANG Y L, LI X Y, et al. C<sub>2+</sub> selectivity for CO<sub>2</sub> electroreduction on oxidized Cu-based catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(26): 14335–14344.
- [62] LIN Y T, YAO Y, ZHUO Z W, et al. Protective shield for interfacial Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> sites enhances multicarbon production toward electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(12): e24602.
- [63] CHEN H Q, ZHAO W H, WANG L Q, et al. Origin of metal–support interactions for selective electrochemical CO<sub>2</sub> reduction into C<sub>1</sub> and C<sub>2+</sub> products[J]. *ACS Catal*, 2024, 14(15): 11794–11802.
- [64] XU L L, ZHOU J, BANDARENKA A S, et al. Data-driven electrocatalyst discovery: Recent trends in machine learning approaches

- and descriptor-based design principles[J]. *Acc Mater Res*, 2026, 7(3): 294–308.
- [65] GAO T Y, HUANG H H, LIU Y. Machine learning-driven nanoscale synthesis for electrocatalytic performance: From data-driven methodologies to closed-loop optimization[J]. *Adv Mater*, 2025: e08263.
- [66] XU X G, CUI Y, REN C J, et al. Mechanism- and data-driven exploration of a global descriptor for CO<sub>2</sub> reduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(47): 43727–43736.
- [67] SONG B W, LI R J, WANG X F, et al. Prediction of metal–organic framework-supported CuSn double-atom catalysts with decoupled geometric/electronic descriptors for targeting electrosynthesis toward ethanol[J]. *ACS Catal*, 2026, 16(5): 4429–4439.
- [68] 李歌, 马子然, 闰菲, 等. 基于机器学习高通量筛选二氧化碳还原电催化剂的研究进展[J]. *材料导报*, 2025, 39(1): 156–168.  
LI Ge, MA Ziran, LÜ Fei, et al. *Mater Rep*, 2025, 39(1): 156–168.
- [69] MOK D H, LI H, ZHANG G R, et al. Data-driven discovery of electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction using active motifs-based machine learning[J]. *Nat Commun*, 2023, 14: 7303.
- [70] ZHOU J Z, GU Z Y, WANG X B, et al. Screening of single-atom catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction to CH<sub>4</sub> using DFT calculations and machine learning[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(29): 24073–24083.
- [71] SHEN H C, JIANG B, YANG X D, et al. Discovering electron-sponge behavior at organic-metal interfaces for CO<sub>2</sub> electroreduction *via* machine learning[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(9): e25751.
- [72] KANG X X, ZHOU W J, LI Z Y, et al. Prediction of CO<sub>2</sub> reduction reaction intermediates and products on transition metal-doped  $\gamma$ -GeSe monolayers: A combined DFT and machine learning approach[J]. *J Phys Chem Lett*, 2025, 16(36): 9434–9443.
- [73] NAM H N. Modeling-making-modulating high-entropy alloy with activated water-dissociation centers for superior electrocatalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(37): 33545–33558.
- [74] CHEN J L, JIANG X C, FENG L, et al. Collectivity effect in cluster catalysis under operational conditions[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 9144.
- [75] BIAN Y M, WANG Y X, YANG Z J, et al. Accelerating the prediction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-supported dual-atom catalysts for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO and HCOOH: A machine learning and DFT combined approach[J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(39): e03855.
- [76] XIA J F, ZHANG Y L, JIANG B. The evolution of machine learning potentials for molecules, reactions and materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2025, 54(10): 4790–4821.
- [77] QIU C L, BRINCK T, WANG J C. Modeling the potential energy surface by force fields for heterogeneous catalysis: Classification, applications, and challenges[J]. *Chem Sci*, 2025, 16(45): 21269–21297.
- [78] 刘东飞, 张帆, 刘铮, 等. 机器学习势及其在分子模拟中的应用综述[J]. *化工学报*, 2024, 75(4): 1241–1255.  
LIU Dongfei, ZHANG Fan, LIU Zheng, et al. *CIESC J*, 2024, 75(4): 1241–1255.
- [79] KO T W, FINKLER J A, GOEDECKER S, et al. A fourth-generation high-dimensional neural network potential with accurate electrostatics including non-local charge transfer[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 398.
- [80] BARTÓK A P, PAYNE M C, KONDOR R, et al. Gaussian approximation potentials: The accuracy of quantum mechanics, without the electrons[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104(13): 136403.
- [81] YANG Y P, VIÑES F, ILLAS F. Machine learning potential analysis of structural transition in Cu and Ag nanoparticles: From icosahedral to face-centered cubic[J]. *J Chem Theory Comput*, 2025, 21(17): 8601–8613.
- [82] CHEN D X, SAUTET P. Atomistic landscape of Pt nanoparticles *via* machine learning: How size effect and hydrogen adsorption govern structural ensembles and catalytic activity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2026, 65(2): e19209.
- [83] CHEN L T, TIAN Y, HU X, et al. Constant-potential MD with neural network potentials reveals cation effects on CO<sub>2</sub> reduction at Au–water interfaces[J]. *JACS Au*, 2026, 6(2): 868–880.
- [84] WANG Y H, WU Z L, JIANG Y F, et al. Bridging theory and experiment: Machine learning potential-driven insights into pH-dependent CO<sub>2</sub> reduction on Sn-based catalysts[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(36): e06314.
- [85] TIAN X W, TOSELLO GARDINI A, RAUCCI U, et al. Electrochemical potential-driven water dynamics control CO<sub>2</sub> electroreduction at the Ag/H<sub>2</sub>O interface[J]. *Nat Commun*, 2025, 16: 10636.
- [86] HAN Y L, WEI Y, GOSWAMI A, et al. Uncovering the true active sites in Ni–N–C catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2025, 147(42): 38636–38646.

#### 作者贡献声明:

邱成龙: 设计论文框架、绘制图表、撰写论文

王家成: 完善论文框架, 参与论文撰写及修订

## Recent Progress on Rational Design of Supported Metal CO<sub>2</sub> Electroreduction Catalysts Based on Structural Ordering Regulation of Active Functional Units

QIU Chenglong, WANG Jiacheng

(Zhejiang Key Laboratory of Island Green Energy and New Materials, Taizhou University, Taizhou 318000, Zhejiang, China)

### Extended Abstract

Electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR) is widely recognized as a promising strategy for converting greenhouse gas CO<sub>2</sub> into value-added chemicals and fuels, thereby contributing to carbon neutrality and renewable energy storage. However, CO<sub>2</sub>RR involves complex multi-electron and multi-proton transfer processes, leading to diverse reaction pathways and product distributions. The catalytic performance is fundamentally governed by the adsorption and transformation of key intermediates (*e.g.*, \*COOH, \*CO, \*OCHO), which are highly sensitive to the local structure and electronic properties of active sites.

Supported metal catalysts emerge as an important class of CO<sub>2</sub>RR catalysts due to their structural tunability and versatile catalytic behavior. Recent studies reveal that catalytic reactions predominantly occur at localized active centers rather than the entire catalyst surface. These active centers can be described as “functional units” with specific geometric and electronic characteristics, including single-atom sites, dual-atom sites, and nanoparticle sites. The spatial arrangement and interaction of these functional units form a “structural ordering” feature, which plays a decisive role in determining adsorption behavior, reaction pathways, and energy

barriers. Understanding the structure–performance relationship from the perspective of functional unit ordering is thus essential for rational catalyst design.

This review summarizes recent progress on supported metal catalysts for CO<sub>2</sub>RR from the viewpoint of functional unit structural ordering. First, the structural characteristics and catalytic mechanisms of typical functional units are discussed. Single-atom sites exhibit highly tunable electronic structures through coordination engineering, enabling a precise control over intermediate adsorption and offering opportunities to break conventional scaling relationships. Dual-atom sites introduce metal-metal electronic coupling and spatial synergy, which can optimize intermediate binding and promote complex reactions such as C–C coupling. Nanoparticle sites, characterized by continuous surfaces and multiple active centers, provide cooperative platforms where size effects, facet engineering, and metal–support interactions collectively affect catalytic performance. In these systems, the synergy between geometric configuration and electronic structure governs the activity, selectivity, and stability of CO<sub>2</sub>RR.

Despite significant progress, a rational catalyst design remains challenging due to the vast configurational space and complex coupling between geometric and electronic effects. To address these challenges, machine learning (ML) is increasingly integrated into catalyst research. This review further highlights recent advances on ML-assisted design of functional units. Descriptor-based ML models establish quantitative relationships between structural features and catalytic performance, enabling efficient high-throughput screening of candidate catalysts. In addition, machine learning potentials (MLPs) also provide near density functional theory (DFT) accuracy with a significantly reduced computational cost. These methods enable large-scale structure exploration and dynamic simulations, offering insights into the evolution of active sites under realistic reaction conditions.

Finally, some challenges and future perspectives are discussed. Key issues include the lack of realistic dynamic models for active sites under operating conditions, the absence of unified multiscale frameworks linking atomic-scale properties to macroscopic performance, and the limited transferability of ML models due to descriptor and data constraints. Future research should focus on developing multiscale theoretical-experimental approaches, constructing physically interpretable descriptor systems, and integrating ML with high-quality databases and advanced characterization techniques. Such efforts are expected to enable a precise regulation of functional unit ordering and accelerate the transition from empirical optimization to predictive catalyst design.

Overall, the paradigm shift from “global structure optimization” to “precise control of functional unit ordering,” combined with the integration of theory, machine learning, and advanced characterization, provides a promising pathway for the rational design of high-performance CO<sub>2</sub>RR catalysts and the advancement of sustainable energy technologies.

**Summary and Prospects** This review systematically summarizes the structure–performance relationships of supported metal catalysts for CO<sub>2</sub>RR from the perspective of structural ordering of active functional units. It is emphasized that catalytic reactions are governed by localized active centers rather than the overall catalyst structure. The spatial arrangement, coordination environment, and electronic properties of single-atom, dual-atom, and nanoparticle sites collectively determine the adsorption and transformation of key intermediates (e.g., \*COOH and \*CO), thereby regulating activity, selectivity, and stability. In different functional units, a unified understanding emerges. The catalytic performance is dictated by the synergistic coupling between geometric configuration and electronic structure. Single-atom sites enable a precise electronic regulation through coordination engineering, dual-atom sites introduce metal–metal coupling and cooperative effects that can break scaling relationships, and nanoparticle sites provide multi-site platforms governed by size, facet, and interface effects. These multilevel interactions construct a complex yet systematic structure–performance network. Furthermore, the paradigm of catalyst design shifts from empirical trial-and-error approaches to data-driven strategies. Machine learning methods, including descriptor-based models and machine learning potentials, significantly improve the efficiency of catalyst screening and enable the exploration of large configurational spaces and dynamic structural evolution. The integration of theoretical calculations, machine learning, and experimental studies accelerates the transition toward rational catalyst design.

Despite substantial progress, several key challenges remain in the rational design of CO<sub>2</sub>RR catalysts. First, active sites often undergo dynamic reconstruction under realistic electrochemical conditions, while most of the existing studies rely on static models. Developing simulation methods that incorporate potential, solvent, and interface effects, together with advanced *in-situ* characterization techniques, is essential for identifying true active structures. Second, the lack of a unified multiscale framework limits the understanding of how atomic-scale electronic structures translate into macroscopic catalytic performance. Bridging this gap requires establishing quantitative relationships across multiple scales, from electronic structure and local geometry to interfacial properties and mass transport processes. Finally, a predictive capability of machine learning models is still constrained by descriptor selection and data quality. Developing physically interpretable descriptors and constructing high-quality datasets, combined with strategies such as active learning and transfer learning, will be crucial to improving model generalization and applicability.

Overall, the transition from “experimental observation with theoretical interpretation” to “theory-guided prediction with experimental validation,” as well as from “global structural optimization” to the “precise regulation of structural ordering of functional units,” represents a key trend in the development of supported metal catalysts. In the future, a precise regulation of complex multi-electron reaction pathways is expected to be achieved *via* the synergistic design of geometric and electronic structures and the deep integration of theoretical calculations, machine learning, and advanced characterization techniques, providing a more robust theoretical and material foundation for CO<sub>2</sub> utilization and sustainable energy conversion.

**Keywords** electrocatalytic carbon dioxide reduction; supported metal catalysts; active functional units; structure–performance relationships; rational design