Vol.35, No.1 Feb. 2021

文章编号: 1001-3555(2021)01-0054-11

基底表面构建单原子催化剂与催化性能研究进展

周广贺1、韩维高2,3、张晓虹1、张国栋2、唐志诚2*

(1. 内蒙古希捷环保科技有限责任公司, 内蒙古 包头 014030;

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 精细石油化工中间体国家工程研究中心, 甘肃 兰州 730000;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:近年来,单原子催化剂因其较高的催化活性和选择性等优点而受到了人们的广泛关注.我们综述了以 C, Si, Ti, Al 为基底的单原子催化剂的制备方法,并对以不同材料基底制备单原子催化剂的制备方法、形成机理及优势特点进行了比较.通过对单原子制备、表征方法及催化活性的概述,以期对制备单原子催化剂提供一定的借鉴和指导.研究表明,单原子催化剂的制备已从贵金属单原子催化剂向过渡金属单原子催化剂进行了转变.单原子催化剂的基底也不再仅仅局限于单一的形式.这些转变为单原子催化剂向传统催化领域迈进提供了可能.我们同时也对单原子催化剂在工业上的应用进行了介绍.

关键词:单原子;催化剂;基底;制备方法

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A **DOI**: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.01.007

单原子(SAs)催化剂是金属活性中心以原子级 的形式分散在催化剂的载体上,它的活性依赖于载 体界面和单原子的组成. 单原子催化剂因其高效的 选择性、良好的稳定性迅速成为研究领域的热点. 单原子催化剂的历史可以追溯到 1995 年, 那时 Maschmeyer T等[1] 通过接枝茂金属配合物在介孔 SiO,上,制备了以 Ti 为活性中心的单位点的均相催 化剂并应用于环烯烃的催化环氧化中. 直至 2011 年,张涛院士团队[2]首次提出了单原子的概念,并 制备了 Fe 基 Pt 单原子催化剂,将其应用于 CO 的 催化氧化中并取得了良好的催化活性, 自此拉开了 单原子催化研究的序幕. 各种各样的单原子(诸如 Pt, Pd, Ir, Ru, Au, Co, Fe 等) 掺杂到不同的基底 (诸如金属氧化物, N 掺杂的碳基底等)的催化剂也 已经越来越多地被报导[3-6]. 由于单原子有着较高 的表面结合能,在合成过程中易发生聚集,所以在 不同的基底上合成单原子催化剂仍是一个巨大的挑 战. Jin 等[7]报道了一个通用的利用石墨烯量子点 来绑定设计合成单原子催化剂的方法. 在这项研究 中, 研究人员在不同的基底(如: 碳球、碳纳米管、 石墨烯纳米片、石墨泡沫)上合成了不同金属(如:

Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn)的单原子催化剂. 文 章指出能与金属配合的含氧官能团以及有缺陷的氮 原子位点对单原子的合成起着重要的作用. Speck 等[8] 基于 S 和 Pt 之间较强的相互作用在碳基底上 合成了 Pt 单原子催化剂. 与传统的 Pt/C 催化剂相 比, Pt 单原子催化剂展现出了更好的稳定性, 通过 元素掺杂来锚定碳材料中的金属原子,已成为常见 的单原子催化剂的合成策略. 以金属氧化物为基底 的单原子催化剂也已被广泛地应用在非电化学领 域. Sarma 等[9]在 MgO 的基底上制备了一系列的不 同元素的单原子催化剂(如: Ru, Rh, Pd, Ir 和 Pt) 用于 CO 的氧化反应. MgO 是具有有限氧化还原化 学性质的几乎不可还原的载体, 因此最适合解决掺 杂金属原子的氧化还原性问题. 由于 MgO 表面拓扑 缺陷较低的表面结合能, 其粗糙的表面有利于稳定 配体配位和支撑单金属原子. 金属单原子的高表面 能使其在制备和催化过程中容易发生聚集. 因此, 如何使单原子稳定的存在便成为了单原子催化剂制 备过程中一项重要的挑战, 我们着重介绍了以碳材 料, SiO,, TiO,和 Al,O,材料为基底的单原子催化剂 的制备方法.

收稿日期: 2020-07-14; 修回日期: 2020-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金项目(51808529, 51908535, 52070182); 内蒙古科技重大专项(2019ZD018)(This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51808529, 51908535, 52070182); the Major Project of Inner Mongolia Science and Technology (2019ZD018)).

作者简介: 周广贺(1983-), 男, 硕士, 主要从事环境催化方面的研究(Zhou Guang-he(1983-), male, master degree, mainly engaged in environmental catalysis research).

* 通讯联系人, E-mail: tangzhicheng@licp.cas.cn.

1 MOFs 衍生的碳材料催化剂制备

C—N 键有着较高的稳定性,同时金属—N (M—N_x)键的形成可以使 N 键充分的发挥一个"锚"的作用来稳定金属^[10],所以以 N 掺杂的碳材料为基底制备单原子催化剂成为一种常见的形式. 金属骨架有机化合物(MOFs)因其有序的孔隙结构、较大的比表面积和其固有的金属位点等优点被视为一种理想的碳基前驱体. M—N_x活性单元在氢析出反应^[11],电催化氧化和氧化还原反应中展现出了良好的应用前景^[12-13]. 在焙烧过程中,原子容易发生聚集,因此,科学家们采取了各种各样的方式来防止目标单原子聚集. 通过预先的设计将金属填充到 MOFs 的框架之中已成为一种被广泛应用的策

略. Dai 等[14]由 ZnNi-ZIF 衍生的碳基底制备了单原子 Ni 的催化剂. ZnNi-ZIF 具有和 ZIF-8 一样的孔径,同时 Ni 可以取代部分与 2-甲基咪唑链接的 Zn. 而后利用 N_2 作保护气在不同的温度下(700、800 和900 °C)进行焙烧. 高温下 Zn 会挥发同时 Ni 会被还原. 由于 Ni 的沸点较高,所以在焙烧的过程中 Ni 仍会保留在骨架结构内. 通过 Ni-SAs/N-C 的元素分布图可以看出在三维结构中 Ni 以单原子形式存在. 高角度环形暗场扫描透射电镜 (HAADF-STEM) 研究还表明,Ni 以原子形式分散. Zhang 等[15]利用 Fe部分取代了 ZIF 中的 Zn 并利用咪唑化合物的键合形成了Fe— N_x 键. 通过一步热活化得到了在多孔碳中分散的单原子 Fe(如图 1 所示). ZIF 中的 Zn 在907 °C的高温中会挥发从而形成了多孔碳. 在没有

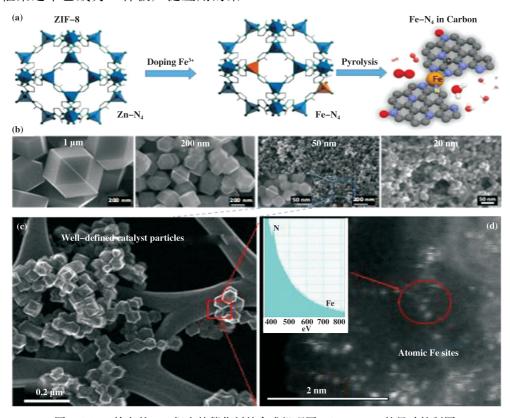


图 1 (a) Fe 掺杂的 ZIF 衍生的催化剂的合成机理图; (b) Fe-ZIF 的尺寸控制图 (c-d) Fe 掺杂的 ZIF 催化剂的 HAADF-STEM 图^[15]

Fig.1 (a) Synthesis principles of Fe-doped ZIF-derived catalysts; (b) Accurately controlled sizes of the Fe-ZIF catalysts from 20 to 1000 nm; (c-d) HAADF-STEM images of the best performing Fe-doped ZIF catalyst (50 nm) and EELS analysis (the inset of d) [15]

Fe 掺杂的情况下, Zn 基 ZIF 展现了较差的活性. 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4\text{中}$, 其最好的可逆氢电极电动势为 0.85 V. 与分散好的 Fe 基 ZIF 相比可以发现 Fe 的 掺杂对 ORR 的活性有着显著的影响.

一般情况下,具有自由配位基团的有机配体可以充当"锚"的作用来吸附金属前驱体. 适当的有机配体和金属离子的选择在原子单分散过程中起到重要的作用. Wang等[16]通过配位辅助的策略利用

Ru³⁺和氨基基团(-NH₂)制备了 Ru SAs/N-C. 其中 氨基基团起到了重要的作用,在氨基基团的帮助下 Ru 前驱体在焙烧过程中没有发生聚集. 通过 FT-IR 中峰位置的偏移和强度的变化进一步证明 Ru3+和 氨基基团之间存在着相互作用. 通过 XAFS 表明在 Ru SAs/N-C 中并不存在 Ru—Ru 键. 从而说明 Ru 是以单原子形式存在的. MOF 具有结构可调, 孔径 均匀的特点. 因此可以通过使金属前驱体的尺寸小 于 MOF 的孔径来约束和限制金属的位置. Chen 等[17] 采取了笼式封装的策略来制备 Fe-SAs/N-C 催 化剂. ZIF-8 的腔径为 1.16 nm, 而乙酰丙酮铁(III) 分子的大小为 0.97 nm. 所以由于尺寸效应的影响, 一个乙酰丙酮铁(III)分子可以被限制在一个笼子 中. 由 X 射线吸收近边缘结构(XANES)测试和 X 射线吸收精细结构(EXAFS)测试可以证明, Fe 原 子通过 N 原子四重配位被锚定在 C-N 基底中. Wang 等[18] 将二茂铁(其分子大小为 0.64 nm) 限定 在了 ZIF-8 中. 这种结构不仅可以避免二茂铁被洗 走同时可以避免单原子铁的迁移和聚集. 酸处理是 一种有效的方法来处理多余的金属颗粒. 通过酸洗 的处理可以使金属位点以原子级的形式分散在基底 上. Jiang 等[19] 将铁(II) 酞菁(FePc 其分子大小为 1.46 nm) 封装在了 ZIF-8 的腔径中形成了 FePc@ ZIF-8的纳米复合材料. 由于 ZIF-8的腔径为 1.16 nm, 所以 FePc 的存在打破了 ZIF-8 的腔径. 在焙烧 过程中,被困在破洞中单个的 FePc 分子被还原成 原子级分散的 Fe-N 位点. 而过量的 FePc 则形成 Fe,O₃. 最后通过酸洗得到 Fe SAs/N-C 催化剂. Fe 的 K 边缘 XANES 光谱表明, Fe SAs-N/C 中 Fe 的 价态介于 Fe(II)和 Fe(III)态之间. 傅立叶变换 k^3 加权的 EXAFS 光谱表明 Fe SAs-N/C 仅在 0.15 nm 处显示突出峰. 这主要归因于 Fe-N/C 配位壳. 通过 EXAFS 拟合得到的结构参数表明, 一个 Fe 原子在 0.196 nm 处被 4 个 N 原子配位, 形成一个 Fe-N₄ 键. Ye 等[20] 利用柠檬酸铁铵对 ZIF-8 进行表面化修 饰得到了高暴露度的 Fe-N, 位点. 由于体积过大, 柠檬酸根离子仅仅是锚定在了 ZIF-8 的表面. 而后 通过焙烧酸洗等步骤得到了单原子催化剂. HAADF-STEM 表明金属单原子完全嵌入的碳基底 中. 以块状材料作为前驱体, 通过金属-载体之间的 强相互作用来捕捉每个单原子获得 SAs. Yang 等[21] 利用一种自上而下的策略将 Ni 颗粒分散在富含缺 陷位的 N 掺杂的碳基底上. 因为 Ni 颗粒能打破 C-

C键. 在表面通过热扩散的机制, Ni 颗粒逐渐被侵蚀最终分散成原子. 作者通过元素分布图等其他表征手段证明 Ni 颗粒逐渐形成了 Ni 单原子(如图 2 所示). Qu 等[22]利用氨气拉出泡沫铜中表面铜原子基于强的 B 酸位点形成 Cu(NH₃)_x. 而后 Cu(NH₃)_x被含 N 的碳基材料捕获,由此得到了 Cu SAs-N/C 催化剂. 这种策略在工业应用中有前景. MOFs 材料中可以通过调节 MOFs 的孔径大小和形状来改变碳材料的孔径大小和形状,也可通过调节配体的形式得到不同组态的金属原子. 这些优势对于指导单原子催化剂的制备具有重要意义. 同时来自于 MOFs 配体的不饱和位点也为单原子催化剂的设计合成提供了更多的可能.

2 SiO₂材料催化剂制备

Si作为一种基底, 因其形成稳定的 M—O—Si 键可以用来限制和约束目标原子,以制备单原子催 化剂. 使用 SiO,作为模型可以使我们有效控制活性 位周围的电子环境和构建明确的活性位点来研究整 个催化系统^[23]. Qiu 等^[24]利用一步水热法将氨化铑 封装在 Si 沸石中. 作者通过严格的控制气氛制备了 Si 基 Ru SAs(如图 3 所示). 通过 HAADF-STEM 测 量和 XAFS 测试证实了 Ru 的原子级分散. 与常规 Ru 相比, Ru SAs/S-1 在氨合成方面表现出优异的 催化活性. 通过引入 Ba 该活性可以进一步提高 2 个数量级. Bai 等[25]通过浸渍-还原法制备了 SiO,基 Ni-Ir 催化剂(Ni-Ir/SiO₂)用于烯烃加氢,其中Ni以 Ni-Ir 合金和单分散的形式存在. 作者通过控制 Ni 的掺杂量和还原温度得到金属态的 Ni. 元素分布图 表明 Ni 和 Ir 分散良好. Ir L3 边缘和 Ni K 边缘 XANES 显示这些金属处于金属态. Lu 等[26] 通过使 用 TiO,单原子层在 SiO,基底上嵌入了单原子 Ti 用 于丙烯环氧化. 作者首先通过原子层降解来形成单 位点的 Ti 而后通过焙烧来改变 Ti 的配位形式来形 成 Ti-O 结构, 进一步形成稳定的 Ti-O-Si 键. 与 其他方法相比使用原子层降解的方法可以创造均匀 的单位点的 Ti.

SiO₂也可以作为一种保护模板来制备单原子催化剂. Kim 等^[27]报道了一种通用的单原子制备的合成策略,即贵金属原子先涂在碳原子层上而后通过SiO₂进行固定(如图 4 所示),随后经过热处理即可得到原子分散的贵金属催化剂. SiO₂层可以保护贵金属原子在热活化的过程中不发生聚集. HAADF-

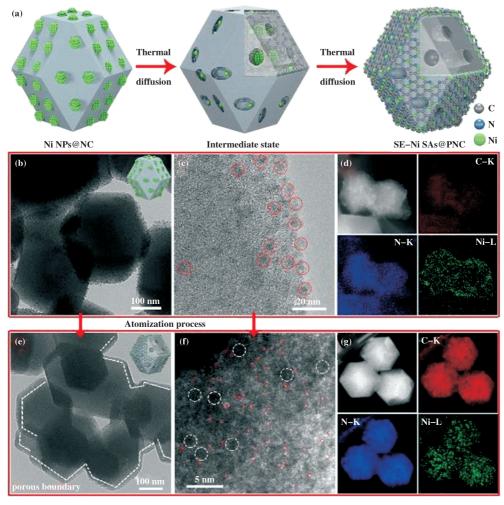


图 2 (a) Ni 纳米颗粒到 Ni 单原子的转变机理图; (b-d) Ni NPs@ NC 的 TEM、HRTEM 和 EDS mapping 图; (e-g) SE-Ni SAs@ PNC 的 TEM、HRTEM 和 EDS mapping 图^[21]

Fig.2 (a) The transformation of Ni NPs into Ni single atoms (SAs); Structural characterizations: (b) TEM image, (c) HRTEM image and (d) EDS mapping of Ni NPs@ NC; (e) TEM image, (f) aberration corrected high-angle annular dark-field scanning TEM atomic image (the white dashed circles indicate the pores which are produced by Ni NPs during the thermal diffusion process) and (g) EDS mapping of surface enhanced (SE) porous (P) of SE-Ni SAs@ PNC^[21]

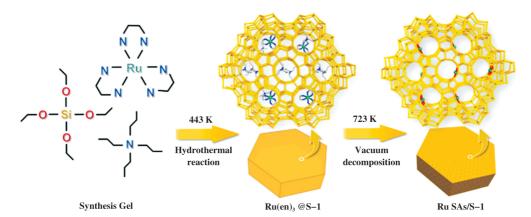


图 3 Ru SAs/S 的合成机理图^[24]

Fig.3 Synthesis procedure of Ru SAs/S-1^[24]

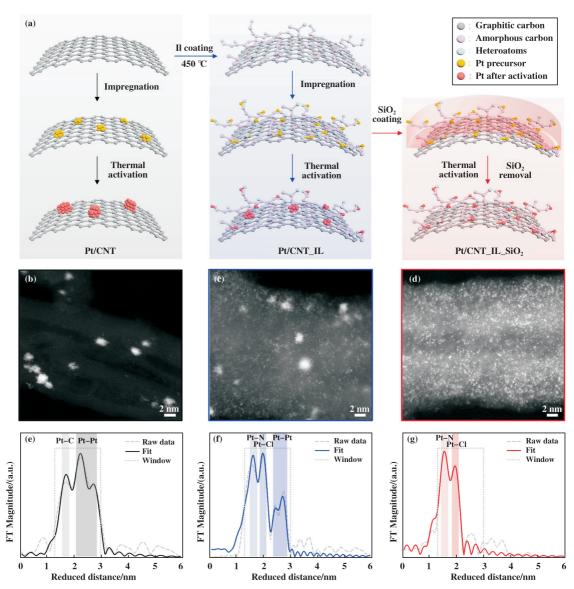


图 4 单原子催化剂的制备策略及结构表征[27]

Fig.4 Trapping-and-immobilizing strategy for producing atomically dispersed precious metal catalysts and structural characterization of the catalysts

(a) Illustrations of the three types of catalysts: Pt/CNT, Pt/CNT-IL, and Pt/CNT-IL-SiO₂; (b-d) HAADF-STEM images of 3Pt/CNT (b), 3Pt/CNT-IL (c), and 3Pt/CNT-IL-SiO₂(d); (e-g) Pt L₃-edge k³-weighted EXAFS spectra and their best fits for 3Pt/CNT (e), 3Pt/CNT-IL (f), and 3Pt/CNT-IL-SiO₂(g)^[27]

STEM 和 EXAFS 分析清楚地证明了贵金属呈现出原子的分散. Jiao 等^[28]采取了一种双层保护的策略来制备高含量的单原子催化剂. 作者先将 SiO₂浇筑到 MOFs 中得到 SiO₂@ MOF 而后通过热解得到 N掺杂多孔碳的单原子 Fe 催化剂. 孤立的 Fe 进入到MOF 的连接体中使其在焙烧的过程中不易发生聚集起到了第一重保护的作用; MOF 中的 SiO₂通过创建热稳定的 FeN₄/SiO₂界面起到了第二重保护的

作用. HAADF-STEM 显示出孤立的高密度亮点,这暗示了单个金属原子的形成. Zhang 等 $^{[29]}$ 使用 SiO₂ 作为辅助模板制备了泡沫碳封闭的单原子 Fe. FePc 有着明显的 Fe-N₄结构,碳材料可以用来封装和修饰单位点的 Fe-N₄. 而后用 SiO₂对表面进行修饰,以防止 Fe-N₄在焙烧过程中发生聚集. HAADF-STEM 图像显示均匀的亮点为 Fe-N₄/CF(泡沫碳 carbon foam)中的铁原子. EXAFS 光谱显示,Fe-N₄/CF 样

用制备了TiO,基Pt 单原子催化剂. 作者发现在3-硝

基苯乙烯的加氢反应中, 单原子起到了重要的作

用. 通过选择性的封装一些纳米颗粒, 可以忽略纳

米颗粒起到的作用. 通过这样的方法可以识别反应

中的活性位点. 熔盐法是一种常见的以 TiO。为基底

制备单原子催化剂的方法. Xiao 等[33]利用熔盐法在

TiO₂的基底上制备了分散良好的 Ni 单原子催化剂.

熔盐提供的强极性会弱化 Ti—O 键同时促进 Ni—O 键的形成, 这有助于防止 Ni 原子的聚集和破坏

TiO,的纳米结构. 与传统的催化剂和贵金属催化剂

相比,该单原子催化剂的产氢能力提高了4倍. Wang 等[34] 利用熔盐法在商用的 TiO, 上制备了

品均显示出 Fe-N 配位的突出峰, 而找不到 Fe-Fe 配位的特征峰. 结果表明, 所有的 Fe-N₄/CF 样品中 的铁原子以原子形式分散. Si 基材料有着规则的纳 米孔道及可调控的酸碱性,同时具备良好的热稳定 和化学稳定性, 因此被看作是一种良好的纳米多孔 载体. 在单原子材料的制备过程中, Si 基材料既可 作为一种基底来支撑锚定单原子,也可作为一种保 护模板来约束和限制目标原子的聚集.

3 TiO,材料催化剂的制备

Toluene conversion/%

TiO,被视为用来稳定 Pt 单原子催化剂的最佳 的氧化物之一. Pt 与 TiO。基底之间的强相互作用会 导致 Pt 单原子的形成[30-31]. 强的金属支撑的反应 如 TiO₂会导致电荷从载体到金属的转移, 因此, 它 不仅显著提高了催化剂的稳定性, 而且改变了其催 化性能. Han 等[32]利用金属和基底之间的强相互作

0.2%(质量分数) Pt/TiO,的单原子催化剂, Pt 纳米 颗粒和 Pt 单原子高度分散在 TiO,上. 该催化剂展现 了良好的甲苯催化氧化活性, 其 T₀0可以达到183 ℃ (如图 5 所示). 熔盐提供的强极性有助于破坏 Ti-100 (A) **(B)** Specific reaction rate/(µmol $\boldsymbol{\cdot} \ (g_{cat} \ s)^{-1})$ 0.4 □ 0.2% Pt/TiO, 0.3 60 60 0.2 40 0.1 20 20 ■ TiO₂

图 5 (A) 甲苯转化率和 CO₂收率图; (B) 每克催化剂的标准比反应率图^[36]

Fig.5 (A) Toluene conversion and CO2 yield as well as (B) specific reaction rate normalized per gram of catalyst as a function of temperature over the present catalysts [36]

O 键并在 TiO,的表面形成新的低温条件下更稳定的 M-O 键. M-Ti-O 之间的强相互作用会使金属原 子更稳定, 在焙烧过程中也会避免金属原子的聚 集. 利用纯的 TiO, 的氧空位来锚定单原子也是一 种常用的策略. Nelson 等[35]利用逆向的水汽转换 制备了 TiO,基 Pd 单原子催化剂. 作者发现在 400 ℃逆向水汽转换的情况下, Pd 主要以单原子 的形式分散在 TiO,上. 作者采用的这种利用热力 学制备单原子的方法可以用于存在其他缺陷和原 子吸附的系统. Yoo 等[36]通过利用 CeO_/TiO,载体 提供的强结合位点和氧空位来锚定单原子 Pt 制备 了 Pt SAs 催化剂. 该催化剂展现出了良好的 CO

150 Temperature/°C

> 氧化活性,在140℃下,与同类型的催化剂相比, 其活性提高了 15.1 倍. Li 等[37] 制备了一种 Ru 单 原子掺杂的单层 TiO2纳米片状催化剂(Ru/TiNS) 并用于光驱动逸氢反应. 单原子 Ru 的掺杂替换了 Ti 并诱导产生了杂质能级, 并降低了氢释放反应 的势垒. Ru 的掺杂将光的吸收范围从 360 扩展到 了 470 nm 促进了光生电子的分离和运输. 由此我 们可以看出,利用 TiO,上的氧空位制造单原子催 化剂也已成为一种有效的策略. 传统的利用杂原 子掺杂制备单原子催化剂可能会导致意想不到的 板结的情况,而氧空位容易形成并且能起到很好 的稳定单原子的效果.

4 Al₂O₃材料催化剂制备

Al,O,上缺少电子缺陷,缺少分散和锚定活性 组分的基团. 实验证明纳米级 γ -Al₂O₃末端存在的 丰富羟基可以使 Ag 在 γ-Al₂O₃上呈现单原子分 散[38]. 因此, Al 也作为一种常见的基底被广泛应用 在单原子催化剂的制备上. Xing 等[39] 制备了一系 列掺杂在 Al,O,上的 Cu-Pd 合金纳米粒子并将它们 用在了 NO 的还原上. 当 Cu/Pd 的比例为 5 时, Pd 原子被 Cu 原子很好的隔离开. 与 Pd/Al, O, 相比, Cu₅Pd/Al₅O₅在还原反应中展现出了良好的催化活 性和 N, 选择性. NO 完全转化为 N, 的温度低至 175 ℃, 并具有至少 30 h 的稳定性. Feng 等[40] 采取 了一种新的策略,即通过多组分异质纳米结构的晶 格匹配制备高掺杂量的选择性单原子催化剂. 作者 将超高密度的Pt单原子锚定在了三维花状 NiS@ Al,O,异质结构的 NiS 上. Pt/NiS@ Al,O,在氢 气析出反应中显示出极高的催化活性, 其过电位低 至34 mV,而且稳定性极佳,在10 mA·cm⁻²的恒

定密度下,120 h 后的过电位增加了2%. 综上所述, Al,O,表面的羟基基团(-OH)在单原子分散和稳定 中起到了重要作用,而其表面的数量一般可采用 NH,的吸附来测量. 因为 Al,O,表面的羟基可充当酸 性位点而 NH,能够取代这些位点. 元素掺杂来锚定 单原子也可用于 Al,O,材料为基底的单原子催化剂 的制备. Wang 等[41] 通过添加钡稳定了原本在 La-Al₂O₃基底上不能稳定存在的 PtO. 作者发现这 种异质单原子催化剂可适用于较高的催化温度. 高 负载量的钡可能导致 BaCO。的生成达不到锚定单原 子的目的, 作者通过减小钡的添加量在催化剂的表 面形成了高度分散的 Ba-O 键来锚定 Pt. Asokan 等[42]在 Al, O, 和 CeO, 基底上制备了 Rh 单原子和 Rh 纳米簇型催化剂. 实验结果表明, 在干燥的情况 下, Rh 纳米簇型催化剂在 NO 还原的反应中的活性 要优于 Rh 单原子催化剂. 通常人们都会采用同时 进水和 NO 的方式来评价催化剂对 NO 的还原性. 当水加入以后, Rh 单原子催化剂的活性要优于 Rh 纳米簇型催化剂(如图 6 所示). 研究表明尽量减少

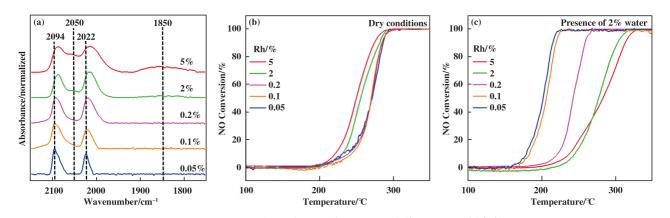


图 6 (a) Rh/γ - Al_2O_3 的不同 Rh 百分含量的红外谱图; (b) 干燥条件下 (c) 潮湿条件下 Rh/γ - Al_2O_3 的不同 Rh 百分含量的 NO 转化的活性图^[39]

Fig.6 (a) CO probe molecule FTIR spectra collected for Rh/γ - Al_2O_3 with varying Rh (%) after in situ 350 °C oxidation for 30 min and 100 °C reduction in H_2 for 60 min, followed by saturation with 10% CO at 20 °C

The spectra were normalized by the highest intensity feature in this region and vertically separated for clarity;

(b) NO conversion (%) as a function of temperature for a linear temperature ramp of 5 $^{\circ}$ C/min in dry conditions (5000 mg/L of CO/1000 mg/L of NO, and (c) wet conditions (5 $^{\circ}$ C/min in 2% H₂O/5000 mg/L of CO/1000 mg/L of NO)

for the series of catalysts characterized in (a) [39]

催化剂活 性组分的分布有助于解释其构效关系. Dessal 等^[43]通过形成 Pt—O—Al 键将 Pt 固定在了 Al₂O₃的基底上. 研究表明,在 CO 的氧化过程中,单 个的 Pt 会逐渐聚集成团簇的 Pt. 纳米簇的 Pt 比单原

子 Pt 有着更高的催化活性,在纳米簇的 Pt 的形成过程中 CO 的催化氧化活性有着明显的提高.这可能是由于在高温下单原子和 CO 有着很强的配位能力,这种强的配位能力可能阻止单原子的催化反应.

表 1 不同基底材料制备单原子催化剂的制备方法、形成机理及优势特点

Table 1 The preparation methods, formation mechanism and advantages of different based materials

	Preparation methods	Formation mechanism	Advantages
Carbon metaerials derived from MOFs	 Filling the frame of MOFs with metal; Using the organic ligands as an "anchor" to adsorb metal precursors; Using the size of the metal precursor to limit the location of the metal; Acid treatment; 	1. The C-N bond has high stability, and the formation of the metal-N (M -N $_x$) bond can make the N bond fully play the role of an "anchor" to stabilize the metal; 2. Space structure restrictions;	 Different configurations of metal atoms can be obtained by adjusting the form of the ligand; The unsaturation sites of MOFs ligands also provide more possibilities for the design and synthesis of single-atom catalysts;
Based on SiO_2 materials	${ m SiO_2}$ material can be used as sacrificial template and support template	The M-O-Si bond can be used to limit and constrain the target at- om to prepare a single-atom cat- alyst	Si-based materials have regular pores, adjustable acid and alka- li, and have good thermal and chemical stability
Based on ${\rm TiO}_2$ materials	 Molten salt methods; using oxygen vacancy of TiO₂ Prepare single-atom catalyst; 	The strong polar force provided by molten salt helps break the Ti-O bond and form a new M-O bond on the surface of TiO ₂ which is more stable under low temperature conditions; Using oxygen vacancies to stabi- lize monoatomic components;	The strong interaction between M-Ti-O will make the metal atoms more stable and also avoid the aggregation of metal atoms during the firing process; It's hard to harden;
Based on $\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$ materials	 Increasing the number of hydroxyl groups on Al₂O₃ through surface modification; Element doping; 	The abundant hydroxyl groups at the end of γ -Al ₂ O ₃ can make the metal present a monoatomic dispersion on γ -Al ₂ O ₃ ; The interface formed by element doping can effectively anchor single atoms;	Element-doped catalyst can be applied to higher catalytic temperature

5 结论与展望

单原子催化剂消除了尺寸影响,从而简化了研究催化性质的模型系统,这为研究催化剂的本质问题提供了新的思路.单原子催化剂使人们更加直观的了解载体与活性组分之间的关系,反应物与活性位点之间的关系.不同基底为单原子应用于不同的反应提供了更多的可能.以 MOFs 衍生的碳材料为基底的单原子催化剂更多的应用于氧和二氧化碳还原以及析氢反应,而以其他氧化物为基底的单原子催化剂则可更多的应用于传统的热催化反应.在为

理论研究提供更多可能性的同时,单原子催化剂同样有着广阔的应用前景.中科院大连化物所新闻网报道,采用丁云杰研究员、严丽研究员团队自主研发的乙烯多相氢甲酰化及其加氢技术生产正丙醇工业化装置,在宁波巨化新材料有限公司全流程一次开车成功,产品丙醛和正丙醇的质量均达到国际优级品标准,正丙醇中酸含量只有2~3 mg/L,远低于美国材料实验协会的标准规定(正丙醇中酸含量小于30 mg/L).该技术的核心催化剂采用具有原始创新性的多相单原子催化剂,解决了80多年来均相催化多相化一直没有解决的配体和活性金属组分

61

流失等难题.由此可见单原子催化剂展现出了巨大的应用潜力.随着人们认识的不断深入,在不同的基底上得到不同金属的单原子催化剂,也将推动着单原子催化剂向传统催化领域迈进,从而进一步拓宽单原子催化剂的应用.

参考文献:

- [1] Maschmeyer T, Rey F, Sankar G, et al. Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica[J]. Nature, 1995, 378(6553): 159– 162.
- [2] Qiao Bo-tao, Wang Ai-qin, Yang Xiao-feng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeO_x [J]. Nat Chem, 2011, 3(8): 634-641.
- [3] Zhang Qiao-qiao, Guan Jing-qi. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(31); 2000768.
- [4] Han Ai-juan, Wang Bing-qing, Kumar A, et al. Recent advances for MOF-derived carbon-supported single-atom catalysts [J]. Small Methods, 2019, 3(9): 1800471.
- [5] Zhang Di, Wang Shuai, Hu Ri-ming, et al. Catalytic conversion of polysulfides on single atom zinc implanted MXene toward high-rate lithium-sulfur batteries [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(30): 2002471.
- [6] Jiang Kang, Luo Min, Peng Ming, et al. Dynamic activesite generation of atomic iridium stabilized on nanoporous metal phosphides for water oxidation [J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1-9.
- [7] Jin Song, Ni You-xuan, Hao Zhi-meng, et al. A universal graphene quantum dot tethering design strategy to synthesize single-atom catalysts [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(49): 21885-21889.
- [8] Speck F D, Paul M T Y, Ruiz-Zepeda F, et al. Atomistic insights into the stability of Pt single-atom electrocatalysts [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(36): 15496-15504.
- [9] Sarma B, Plessow P, Agostini G, et al. Metal-specific reactivity in single-atom catalysts: CO oxidation on 4d and 5d transition metals atomically dispersed on MgO [J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(35): 14890-14902.
- [10] Deng D, Chen X, Yu L, et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature [J]. Sci Adv, 2015, 1 (11): e1500462.
- [11] Yan Bao-lin, Liu Da-peng, Feng Xi-lan, et al. Ru species supported on MOF-derived N-doped TiO₂/C hybrids as efficient electrocatalytic/photocatalytic hydrogen evolu-

- tion reaction catalysts [J]. Adv Funct Mater, 2020, 30 (31): 2003007.
- [12] Fu Shao-fang, Zhu Cheng-zhou, Song Jun-hua, et al.

 Metal-organic framework-derived non-precious metal
 nanocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Adv Eng
 Mater, 2017, 7(19): 1700363.
- [13] Wang X X, Cullen D A, Pan Y T, et al. Nitrogen-coordinated single cobalt atom catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells [J]. Adv Mater, 2018, 30(11): 1706758.
- [14] Dai X, Chen Z, Yao T, et al. Single Ni sites distributed on N-doped carbon for selective hydrogenation of acety-lene [J]. Chem Commun, 2017, 53 (84): 11568-11571.
- [15] Zhang H, Hwang S, Wang M, et al. Single atomic iron catalysts for oxygen reduction in acidic media: particle size control and thermal activation [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(40): 14143-14149.
- [16] Wang X, Chen W, Zhang L, et al. Uncoordinated amine groups of metal-organic frameworks to anchor single Ru sites as chemoselective catalysts toward the hydrogenation of quinoline [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139 (28): 9419-9422.
- [17] Chen Y, Ji S, Wang Y, et al. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(24): 6937-6941.
- [18] Wang J, Han G, Wang L, et al. ZIF-8 with ferrocene encapsulated: A promising precursor to single-atom Fe embedded nitrogen-doped carbon as highly efficient catalyst for oxygen electroreduction [J]. Small, 2018, 14 (15): e1704282.
- [19] Jiang R, Li L, Sheng T, et al. Edge-site engineering of atomically dispersed Fe-N4 by selective C-N bond cleavage for enhanced oxygen reduction reaction activities[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(37): 11594-11598.
- [20] Ye Yi-fan, Cai Fan, Li Hao-bo, et al. Surface functionalization of ZIF-8 with ammonium ferric citrate toward high exposure of Fe-N active sites for efficient oxygen and carbon dioxide electroreduction [J]. Nano Eng., 2017, 38: 281-289.
- [21] Yang J, Qiu Z, Zhao C, et al. In Situ thermal atomization to convert supported nickel nanoparticles into surface-bound nickel single-atom catalysts [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(43): 14095-14100.
- [22] Qu Yun-teng, Li Zhi-jun, Chen Wen-xing, et al. Direct transformation of bulk copper into copper single sites via

- emitting and trapping of atoms [J]. Nat Catal, 2018, 1 (10): 781-786.
- [23] Byron C, Bai Shi, Celik G, et al. Role of boron in enhancing the catalytic performance of supported platinum catalysts for the nonoxidative dehydrogenation of n-butane [J]. ACS Catal, 2020, 10(2): 1500-1510.
- [24] Qiu Jiang-zhen, Hu Ji-bo, Lan Jing-gang, et al. Pure siliceous zeolite-supported Ru single-atom active sites for ammonia synthesis [J]. Chem Mater, 2019, 31 (22): 9413-9421.
- [25] Bai J Q, Tamura M, Nakagawa Y, et al. A nickel-iridium alloy as an efficient heterogeneous catalyst for hydrogenation of olefins [J]. Chem Commun, 2019, 55(71): 10519-10522.
- [26] Lu Zheng, Liu Xiao-yang, Zhang Bin, et al. Structure and reactivity of single site Ti catalysts for propylene epoxidation [J]. J Catal, 2019, 377: 419-428.
- [27] Kim J H, Shin D, Lee J, et al. A general strategy to a-tomically dispersed precious metal catalysts for unravelling their catalytic trends for oxygen reduction reaction [J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 1990-2001.
- [28] Jiao Long, Zhang Rui, Wan Gang, et al. Nanocasting SiO₂ into metal-organic frameworks imparts dual protection to high-loading Fe single-atom electrocatalysts [J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1-7.
- [29] Zhang Zheng, Ma Chao, Tu Yun-chuan, et al. Multi-scale carbon foam confining single iron atoms for efficient electrocatalytic CO₂ reduction to CO [J]. Nano Res, 2019, 12(9): 2313-2317.
- [30] Nagai Y, Hirabayashi T, Dohmae K, et al. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction [J]. J Catal, 2006, 242(1): 103-109.
- [31] Ma Hong-yan, Wang Gui-chang. Selective hydrogenation of acetylene on Pt_n/TiO₂(n = 1, 2, 4, 8) surfaces: Structure sensitivity analysis [J]. ACS Catal, 2020, 10 (9): 4922-4928.
- [32] Han B, Guo Y, Huang Y, et al. Strong metal-support interactions between Pt single atoms and TiO₂ [J]. Angew Chem Int Ed, 2020, **59**(29): 11824–11829.
- [33] Xiao M, Zhang L, Luo B, et al. Molten-salt-mediated synthesis of an atomic nickel Co-catalyst on TiO₂ for improved photocatalytic H₂ evolution [J]. Angew Chem Int Ed., 2020, **59**(18): 7230-7234.
- [34] Wang Z, Yang H, Liu R, et al. Probing toluene catalytic removal mechanism over supported Pt nano-and single-atom-catalyst[J]. J Hazard Mater, 2020, 392: 122258.

- [35] Nelson N C, Chen Lin-xiao, Meira D, et al. In Situ dispersion of palladium on TiO₂ during reverse water-gas shift reaction: Formation of atomically dispersed palladium[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(40): 17657–17663.
- [36] Yoo M, Yu Y S, Ha H, et al. A tailored oxide interface creates dense Pt single-atom catalysts with high catalytic activity [J]. Eng Environ Sci, 2020, 13 (4): 1231–1239.
- [37] Li Jun-meng, Yi Ding, Zhan Fei, et al. Monolayered Ru1/TiO₂ nanosheet enables efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 271: 118925.
- [38] Wang Fei, Ma Jin-zhu, Xin Shao-hui, et al. Resolving the puzzle of single-atom silver dispersion on nanosized γ-Al₂ O₃ surface for high catalytic performance [J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1-9.
- [39] Xing Fei-long, Jeon J, Toyao T, et al. A Cu-Pd singleatom alloy catalyst for highly efficient NO reduction [J]. Chem Sci, 2019, 10(36): 8292-8298.
- [40] Feng Yang-yang, Guan Yong-xin, Zhang Hui-juan, et al. Selectively anchoring Pt single atoms at hetero-interfaces of γ-Al₂O₃/NiS to promote the hydrogen evolution reaction[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(25): 11783-11789.
- [41] Wang Hui, Dong Jin-shi, Allard L F, et al. Single-site Pt/La-Al₂O₃ stabilized by Barium as an active and stable catalyst in purifying CO and C₃ H₆ emissions [J]. Appl Catal B: Environ, 2019, 244: 327-339.
- [42] Asokan C, Yang Y, Dang A, et al. Low-Temperature ammonia production during NO reduction by CO is due to atomically dispersed rhodium active sites[J]. ACS Catal, 2020, 10(9): 5217-5222.
- [43] Dessal C, Len T, Morfin F, et al. Dynamics of single Pt atoms on alumina during CO oxidation monitored by operando X-ray and infrared spectroscopies [J]. ACS Catal, 2019, 9(6): 5752-5759.

Recent Advance of Constructed Single-atom Catalysts Based on Substrates' Surface and Catalytic Performance

ZHOU Guang-he 1 , HAN Wei-gao 2,3 , ZHANG Xiao-hong 1 , ZHANG Guo-dong 2 , TANG Zhi-cheng $^{2\,*}$

- (1. Inner Mongolia Xijie Environmental Protection Technology Co. LTD, Baotou 014030, China;
- National Engineering Research Center for Fine Petrochemical Intermediates, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
 - 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Single-atom catalyst has attracted widespread attentions during these years because of its advantages such as high catalytic activity, high stability, and high selectivity. In this paper, the preparation methods of single-atom catalysts based on C, Si, Ti and Al were introduced. The preparation methods, formation mechanism and advantages of single-atom catalysts prepared with different material substrates are compared. Through an overview of single-atom preparation, characterization methods and catalytic activity, we hope to provide certain reference and guidance for the preparation of single-atom catalysts. Studies have shown that the preparation of single-atom catalysts has changed from noble metal single-atom catalysts to transition metal single-atom catalysts. The substrate of monoatomic catalysts was also no longer limited to a single form. These changes have made it possible for single-atom catalysts to move into the traditional field of catalysis. At the same time, the industrial applications of single-atom catalysts were also introduced.

Key words: single-atom; catalyst; substrate; preparation method