

单原子催化剂的研究进展

蔡秋兰*, 叶春林

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华
Email: *2448460846@qq.com

收稿日期: 2020年12月25日; 录用日期: 2021年1月20日; 发布日期: 2021年1月28日

摘要

单原子催化剂(SACs)不仅具有均相催化剂原子分散及高原子利用率的优点, 而且具有多相催化剂稳定易分离的优点, 是连接均相催化和多相催化的桥梁。在电催化、光催化、精细化学品合成以及燃料电池等领域, SACs已经取得了令人满意的催化反应性能。本文针对SACs的制备问题, 主要总结了几种SACs的合成策略以及表征SACs的手段, 同时对SACs未来的研究作出了展望。

关键词

单原子催化剂, 合成策略, 表征手段, 催化

Recent Research Progresses on Single Atom Catalyst

Qiulan Cai*, Chunlin Ye

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *2448460846@qq.com

Received: Dec. 25th, 2020; accepted: Jan. 20th, 2021; published: Jan. 28th, 2021

Abstract

Single-atom catalysts (SACs) have the advantages of homogeneous catalysts (isolated active sites and high atom utilization) and heterogeneous catalysts (stable and easy to separate). They are a bridge connecting homogeneous catalysis and heterogeneous catalysis. In the fields of electrocatalysis, photocatalysis, fine chemical synthesis, and fuel cells, SACs have achieved satisfactory catalytic reaction performance. Aiming at the preparation of SACs, this article mainly summarizes

*通讯作者。

several synthesis strategies and characterizing means of SACs, and also makes a prospect for the future research of SACs.

Keywords

Single-Atom Catalysts, Synthesis Strategy, Characterization Means, Catalysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

世界上超过 80% 的工业过程需要使用催化剂来提高催化反应活性[1], 因此, 发展高性能的催化剂应用于催化过程也显得尤为重要。目前, 应用于催化过程的催化剂主要有均相催化剂和多相催化剂两大类, 均相催化剂由于具有分散的活性位点的性质, 在催化过程中发挥着高活性或者高选择性的优点。但由于均相催化剂不易于从反应体系中分离出来, 导致了催化剂不易回收, 容易造成浪费。相反, 多相催化剂却不存在着造成浪费的问题, 但却存在着选择性低以及原子利用率不高的缺点。而单原子催化剂由于具备了均相催化剂以及多相催化剂的优点, 成为了连接均相催化剂和多相催化剂的桥梁[2], 因此受到了研究者的广泛关注。

自 2011 年 Zhang 及其同事通过共沉淀法成功地制备了负载在 FeO_x 表面上的 Pt 单原子催化剂以及提出单原子催化的概念以来[3], SACs 就成为了催化研究的前言。SACs 是一种特殊的金属负载型催化剂, 它专指载体上的金属组分都以原子分散的形式存在, 并且不存在同原子的金属-金属键。由于 SACs 上的金属颗粒尺寸接近于原子级, 所以 SACs 具有独特的电子结构、量子尺寸效应以及最大的原子利用率。目前, 单原子催化剂在很多领域都发挥了重要的作用: 如电催化[4]、光催化[5]、热催化[6]、精细化学品合成[7]以及燃料电池的应用[8]等等。

SACs 的应用非常广泛, 但是 SACs 的制备却是一个挑战。如图 1 所示, 随着金属颗粒尺寸减小至原子级水平, 金属颗粒的表面自由能也急剧增大[9]。原子级别的金属颗粒为了趋于稳定, 就会发生团聚以形成更为稳定的亚纳米团簇或者纳米团簇, 这就使得 SACs 的制备具有一定的挑战性。如今, 为了克服金属原子团聚的问题, 研究者们开发了较多的 SACs 的合成方法。本文总结了几种 SACs 的制备策略以及表征 SACs 的手段, 并对其未来的研究方向进行了展望。

2. SACs 的制备策略

制备 SACs 最主要是要保证金属原子在载体上以原子分散的形式存在。目前, SACs 的制备策略除了已经熟知的质量分离软着陆法、原子层积法、湿化学法, 还有 MOF 衍生策略、空位缺陷策略、空间限域策略以及超低温光化学反应策略。

2.1. MOF 衍生策略

金属有机骨架(MOF)是一类由金属离子或者团簇和有机配体通过配位作用自组装形成的新型多孔材料。其具有明确的孔结构以及高度有序的金属和配体排列方式, 是形成 SACs 的良好前体。MOF 衍生 SACs 大致可以分为两种, 第一种直接原位衍生, 即将一步法合成的 MOF 直接热解以制备出 SACs, 如 Yang [5]

等人通过在羧基化的聚苯乙烯纳米(PS)球上生长金属节点为 Zn 的 ZIF-8, 以制备出具有核壳结构的前体 PS@ZIF-8, 再将前体进行高温热处理即可得到 Zn 单原子分散的催化剂 HPC-800。再如 Yin [4]等人将预先设计好的双金属 ZnCo-ZIF 直接热解, 除去易升华的金属 Zn, 留下了金属 Co, 即得到了 Co 单原子的催化剂 Co SAs/N-C。这种原位衍生的方法非常便捷, 但是存在着合成的 SACs 仅为 Zn 单原子催化剂或者 Co 单原子催化剂的局限, 不利于发展其它金属基的 SACs。

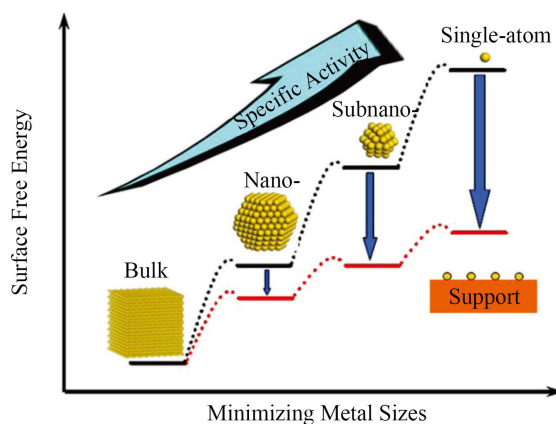


Figure 1. The relationship between surface free energy and metal particle sizes [9]

图 1. 表面自由能与金属颗粒尺寸大小的关系图[9]

当在合成了前体之后, 再通过其它方法灵活地把其它金属原子引进 MOF 前体中, 再进行热解也可得到 SACs, 这就是由 MOF 衍生 SACs 的另一种方法。如 Zhao [10]等人先合成 ZIF-8, 再通过离子交换法将部分的金属节点 Zn^{2+} 用 Ni^{2+} 交换出来, 再通过热处理除去易升华的金属 Zn, 就得到了 Ni SAs/N-C 催化剂。如图 2 所示, Wang [11]等人先合成了 UiO-66-NH₂, 再通过配位辅助策略利用 Ru^{3+} 与游离胺基团 (-NH₂) 之间的强配位作用, 把 Ru^{3+} 引入到前体中, 后通过高温热解以及 HF 处理就制得了 Ru SAs/N-C 催化剂。

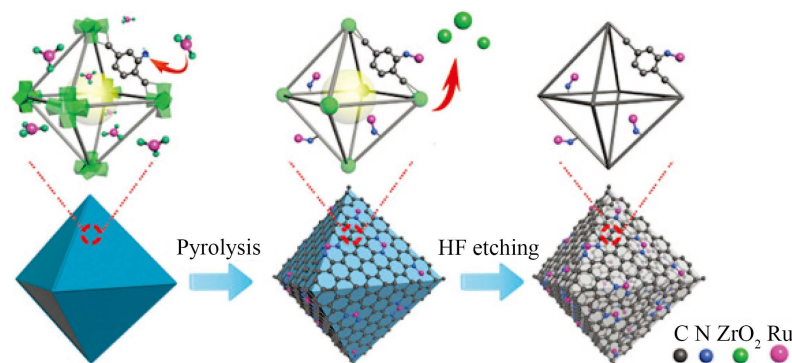


Figure 2. The preparation of Ru SAs/N-C catalyst [11]

图 2. Ru SAs/N-C 催化剂的制备[11]

2.2. 空位缺陷策略

空位缺陷策略是指在载体上设计缺陷, 利用缺陷来捕获金属单原子的一种单原子制备方法。根据载体的不同, 目前的缺陷空位主要有金属阳离子、氧、硫和碳等缺陷空位。其中, 利用阳离子缺陷空位去

捕获单原子已得到了较为广泛的运用。例如, DeRita 等人[12]利用锐钛矿型的 Ti 空位来捕获金属 Pt 原子, 成功地制备了 $\text{Pt}_{\text{iso}}/\text{TiO}_2$ 催化剂。如图 3 所示, Wan 等人[13]通过在载体 TiO_2 纳米片上构建氧缺陷空位, 利用缺陷空位来捕获单个 Au 原子, 从而制备出了具有 Ti-Au-Ti 结构的 Au 单原子催化剂 (Au-SA/Def-TiO₂)。碳空位也是常见的缺陷类型, 它可以通过碳原子与金属原子之间形成强电荷转移, 为单个金属原子提供有效的锚固位点[14]。

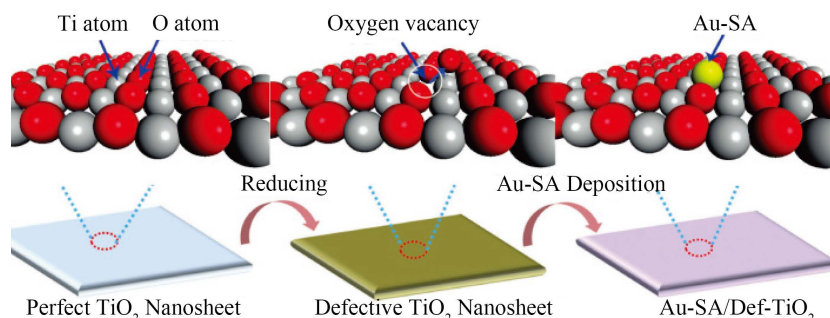


Figure 3. The preparation of Au-SA/Def-TiO₂ catalyst [13]

图 3. Au-SA/Def-TiO₂ 催化剂的制备[13]

2.3. 空间限域策略

空间限域策略主要是运用材料的孔笼来限制单个金属原子, 以达到将金属颗粒以原子形式分隔开的目的。具有孔笼结构的材料主要是 MOF、共价有机骨架(COF)、沸石以及多孔碳基质(PCM)等多孔材料, 这些材料的孔笼结构对于形成 SACs 具有非常重大的作用。如图 4 所示, Liu 等人[15]通过在合成过程中将金属二乙胺封装在 β 笼中, 再通过高温热解碳化就得到了 Y 型沸石的金属单原子催化剂 M-ISAS@Y (M = Pt, Pd, Ru, Rh, Co, Ni, Cu)。Chen 等人[16]在合成 W-SAC 的过程中, 将钨前驱体 WCl_5 封装在 UiO-66-NH₂ 骨架孔笼中, 后进行热处理以及酸处理成功制备了 W-SAC。

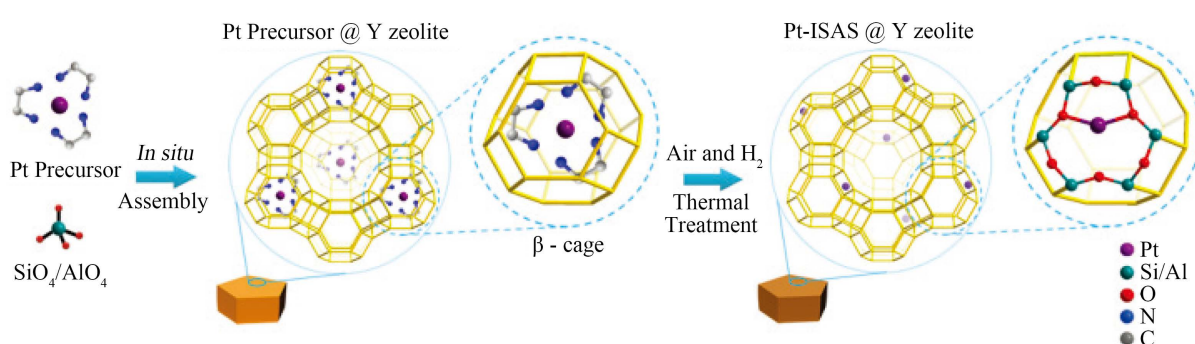


Figure 4. The preparation of M-ISAS@Y catalyst [15]

图 4. M-ISAS@Y 的制备[15]

2.4. 超低温光化学反应策略

超低温光化学反应策略是指在超低温的条件下, 利用紫外线(UV)照射金属离子溶液, 有效地控制被还原后的金属原子之间的成核作用, 从而制得金属原子分散的催化剂。超低温光化学反应策略与传统的光化学还原法不同, 传统的光化学还原法是在室温的条件下, 使用 UV 将溶液中的金属离子还原成金属原子, 但还原后的金属原子会在室温下成核生长形成金属纳米颗粒。而超低温光化学反应策略是在超低温

温的条件下进行的, 还原后的金属原子不会形成金属纳米颗粒。其原理是通过控制低温来降低扩散速度以及局部反应物的浓度, 从而增加了成核的障碍, 使得被 UV 还原后的金属原子以原子分散的形式存在。Wei [17]等人在 -60°C 的温度条件下, 使用 UV 照射含有乙醇的 H_2PtCl_6 防冻剂水溶液, 将溶液中的 Pt^{4+} 还原为 Pt 原子, 得到原子分散的 Pt 溶液, 再将原子分散的 Pt 溶液与掺氮的中孔碳混合搅拌, 就制得了 Pt_1/NMC 催化剂。制备的 Pt_1/NMC 已经通过 HAADF-STEM 以及 XAFS 证实 Pt 是以原子分散的形式存在的。

3. SACs 的表征手段

在制备好 SACs 之后, 需要通过先进的表征技术来确定单原子存在的微环境、化学状态及其配位情况, 这对于进一步设计合成更优异的 SACs 具有重大的意义。目前, 表征 SACs 的手段主要有高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)、X 射线吸收精细结构分析(XAFS)、扫描探针显微镜以及红外光谱(FT-IR)。

3.1. 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)

在电子显微镜中, 扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)都无法直接观察到原子级别的单原子。HAADF-STEM 由于拥有亚埃级别的分辨率, 能直接观察到单原子, 是表征 SACs 最为直观地一种方法, 也是表征 SACs 必不可少的手段。在暗场条件下, 不同原子的 Z-称度不同, 因此在表征的 HAADF-STEM 图片中, 可以通过观察原子的明亮度来区别原子。如石墨碳上负载的单原子催化剂, 由于在暗场条件下, C 与金属原子的 Z-称度不同且金属原子的原子序数要比 C 的大, 因此金属原子在 HAADF-STEM 表征图片中就会呈现出明亮的点, 可以很好地区别出来。如图 5 所示, 在 Du 等人[18]制备的氮掺杂石墨烯负载 Co 单原子催化剂 Co-N/G 的电子显微镜表征中, TEM 并没有观察到 Co 单原子的存在, 而 HAADF-STEM 却清楚地看到了 Co 单原子, 图 5(b)中的小亮点即为 Co 单原子, 其中部分 Co 单原子已被圈出。

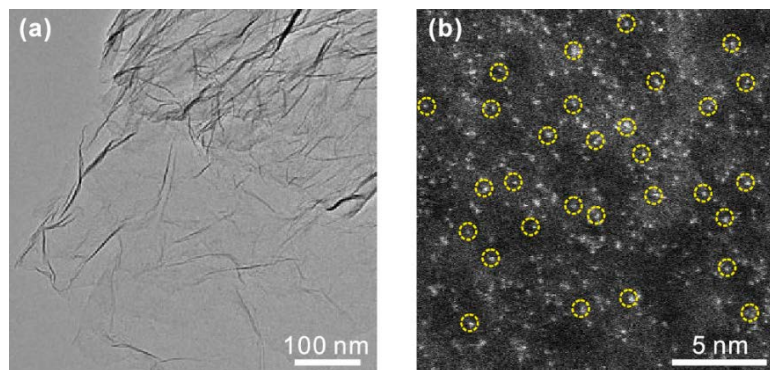


Figure 5. (a) TEM and (b) HAADF-STEM images of Co-N/G [18]

图 5. Co-N/G 的(a)TEM 图和(b)HAADF-STEM 图[18]

3.2. X 射线吸收精细结构分析(XAFS)

要说 HAADF-STEM 是表征 SACs 最为直观的手段, 那么 XAFS 是表征 SACs 最为准确以及有效的手段。XAFS 也是表征 SACs 最为广泛的手段之一。XAFS 表征主要被运用于分析材料结构中的配位环境以及电子结构, 其包括 X 射线吸收近边缘结构光谱(XANES)以及扩展的 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)。根据 XANES 谱图中峰和肩的特征, 可以得到单原子的电子结构以及化学价态情况。而在 EXAFS 的谱图

中, 可以通过形态成像表征以及对原子结构敏感的相应光谱信息来识别单个金属原子, 从而得到催化剂中金属单原子与相邻原子的配位数、配位类型以及配位距离。

3.3. 扫描探针显微镜

扫描探针显微镜也是确定 SACs 中活性位点的一个重要手段, 特别是分析二维石墨烯负载金属单原子的催化剂时, 这个表面分析技术能够表征材料中的单个原子。其中, 扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)最为典型。STM 能够提供有关电子结构和几何结构的信息, 并且间接区分石墨烯上原子序数接近的元素, 而 AFM 图像可用于获取催化剂的层数和形貌。如 Deng 等人[19]通过低温扫描隧道显微镜证实了其合成的 FeN₄/GN 催化剂中, Fe 是以原子分散的形式存在的, 并且构成的 FeN₄ 活性位点成功地嵌入到了石墨烯载体中。

3.4. 红外光谱(FT-IR)

除了上述的表征手段外, FT-IR 也可用于表征单原子。其原理如下: 利用 IR 检测载体与吸附分子之间的相互作用, 傅里叶红外变换检测催化中间产物, 再通过检测待测模型的强度以及振动频率以及校正, 即可推断出催化剂中活性中心的特性, 以此达到分析整体催化剂的目的。Gallenkamp 等人[20]通过 IR、XAFS 以及核磁共振光谱分析, 证实了 Fe 单原子的存在, 并分析了构成的 FeNC 活性位点的原子组成和电子结构。

4. 总结与展望

SACs 具有独特的电子结构以及最大的原子利用率, 在很多领域都表现出了优异的催化性能, 也吸引了越来越多研究者的关注。随着对 SACs 研究的深入, 目前开发出了较多的 SACs 合成策略以及表征手段, 本文主要从合成策略以及表征手段两个方面来阐述了 SACs 的研究进展。尽管已经证实很多策略都能成功制备出 SACs, 但是目前制备出的 SACs 的金属原子负载量还比较低, 还需努力开发出大规模合成高载量 SACs 的策略, 以进一步提高 SACs 的催化反应活性。如可通过选择合适的载体、增加金属浓度或者缺陷密度来增加 SACs 的金属负载量, 以进一步提高活性位点的密度, 从而提高相应的催化反应活性。另外, 目前关于调控 SACs 微环境的研究还比较少。由于原子结构的合理设计能够决定 SACs 的固有活性, 并影响反应物在单个活性位点的吸附和活化, 因此, 可通过改进和优化 SACs 的合成步骤来准确调配催化活性中心的局部环境的电子状态, 这将对其未来的发展具有重大意义。

参考文献

- [1] Wang, A., Li, J. and Zhang, T. (2018) Heterogeneous Single-Atom Catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, **2**, 65-81. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0010-1>
- [2] Chen, F., Jiang, X., Zhang, L., Lang, R. and Qiao, B. (2018) Single-Atom Catalysis: Bridging the Homo- and Heterogeneous Catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, **39**, 893-898. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63047-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63047-5)
- [3] Qiao, B., Wang, A., Yang, X., Allard, L.F., Jiang, Z., Cui, Y., Liu, J., Li, J. and Zhang, T. (2011) Single-Atom Catalysis of CO Oxidation Using Pt1/FeOx. *Nature Chemistry*, **3**, 634-641. <https://doi.org/10.1038/nchem.1095>
- [4] Yin, P., Yao, T., Wu, Y., Zheng, L., Lin, Y., Liu, W., Ju, H., Zhu, J., Hong, X., Deng, Z., Zhou, G., Wei, S. and Li, Y. (2016) Single Cobalt Atoms with Precise N-Coordination as Superior Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 10800-10805. <https://doi.org/10.1002/anie.201604802>
- [5] Yang, Q., Yang, C.-C., Lin, C.-H. and Jiang, H.-L. (2019) Metal-Organic-Framework-Derived Hollow N-Doped Porous Carbon with Ultrahigh Concentrations of Single Zn Atoms for Efficient Carbon Dioxide Conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 3511-3515. <https://doi.org/10.1002/anie.201813494>
- [6] Zhu, Y., Sun, W., Chen, W., Cao, T., Xiong, Y., Luo, J., Dong, J., Zheng, L., Zhang, J., Wang, X., Chen, C., Peng, Q., Wang, D. and Li, Y. (2018) Scale-Up Biomass Pathway to Cobalt Single-Site Catalysts Anchored on N-Doped Porous

Carbon Nanobelt with Ultrahigh Surface Area. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1802167.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201802167>

- [7] Zhang, L., Wang, A., Miller, J. T., Liu, X., Yang, X., Wang, W., Li, L., Huang, Y., Mou, C.-Y. and Zhang, T. (2014) Efficient and Durable Au Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for the Ullmann Reaction of Aryl Chlorides in Water. *ACS Catalysis*, **4**, 1546-1553. <https://doi.org/10.1021/cs500071c>
- [8] Li, J.-C., Wei, Z., Liu, D., Du, D., Lin, Y. and Shao, M. (2019) Dispersive Single-Atom Metals Anchored on Functionalized Nanocarbons for Electrochemical Reactions. *Topics in Current Chemistry*, **377**, Article No. 4. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0229-9>
- [9] Yang, X., Wang, A., Qiao, B., Li, J., Liu, J. and Zhang, T. (2012) Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1740-1748. <https://doi.org/10.1021/ar300361m>
- [10] Zhao, C., Dai, X., Yao, T., Chen, W., Wang, X., Wang, J., Yang, J., Wei, S., Wu, Y. and Li, Y. (2017) Ionic Exchange of Metal–Organic Frameworks to Access Single Nickel Sites for Efficient Electroreduction of CO₂. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 8078-8081. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02736>
- [11] Wang, X., Chen, W., Zhang, L., Yao, T., Liu, W., Lin, Y., Ju, H., Dong, J., Zheng, L., Yan, W., Zheng, X., Li, Z., Wang, X., Yang, J., He, D., Wang, Y., Deng, Z., Wu, Y. and Li, Y. (2017) Uncoordinated Amine Groups of Metal–Organic Frameworks to Anchor Single Ru Sites as Chemoselective Catalysts toward the Hydrogenation of Quinoline. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 9419-9422. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01686>
- [12] DeRita, L., Resasco, J., Dai, S., Boubnov, A., Thang, H.V., Hoffman, A.S., Ro, I., Graham, G.W., Bare, S.R., Pacchioni, G., Pan, X. and Christopher, P. (2019) Structural Evolution of Atomically Dispersed Pt Catalysts Dictates Reactivity. *Nature Materials*, **18**, 746-751. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0349-9>
- [13] Wan, J., Chen, W., Jia, C., Zheng, L., Dong, J., Zheng, X., Wang, Y., Yan, W., Chen, C., Peng, Q., Wang, D. and Li, Y. (2018) Defect Effects on TiO₂ Nanosheets: Stabilizing Single Atomic Site Au and Promoting Catalytic Properties. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1705369. <https://doi.org/10.1002/adma.201705369>
- [14] Zhang, L., Jia, Y., Gao, G., Yan, X., Chen, N., Chen, J., Soo, M. T., Wood, B., Yang, D., Du, A. and Yao, X. (2018) Graphene Defects Trap Atomic Ni Species for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Chem*, **4**, 285-297. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.005>
- [15] Liu, Y., Li, Z., Yu, Q., Chen, Y., Chai, Z., Zhao, G., Liu, S., Cheong, W.-C., Pan, Y., Zhang, Q., Gu, L., Zheng, L., Wang, Y., Lu, Y., Wang, D., Chen, C., Peng, Q., Liu, Y., Liu, L., Chen, J. and Li, Y. (2019) A General Strategy for Fabricating Isolated Single Metal Atomic Site Catalysts in Y Zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 9305-9311. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02936>
- [16] Chen, W., Pei, J., He, C.-T., Wan, J., Ren, H., Wang, Y., Dong, J., Wu, K., Cheong, W.-C., Mao, J., Zheng, X., Yan, W., Zhuang, Z., Chen, C., Peng, Q., Wang, D. and Li, Y. (2018) Single Tungsten Atoms Supported on MOF-Derived N-Doped Carbon for Robust Electrochemical Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1800396. <https://doi.org/10.1002/adma.201800396>
- [17] Wei, H., Wu, H., Huang, K., Ge, B., Ma, J., Lang, J., Zu, D., Lei, M., Yao, Y., Guo, W. and Wu, H. (2019) Ultra-low-Temperature Photochemical Synthesis of Atomically Dispersed Pt Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Science*, **10**, 2830-2836. <https://doi.org/10.1039/C8SC04986F>
- [18] Du, Z., Chen, X., Hu, W., Chuang, C., Xie, S., Hu, A., Yan, W., Kong, X., Wu, X., Ji, H. and Wan, L.-J. (2019) Cobalt in Nitrogen-Doped Graphene as Single-Atom Catalyst for High-Sulfur Content Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 3977-3985. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12973>
- [19] Deng, D., Chen, X., Yu, L., Wu, X., Liu, Q., Liu, Y., Yang, H., Tian, H. and Hu, Y. (2015) A Single Iron Site Confined in a Graphene Matrix for the Catalytic Oxidation of Benzene at Room Temperature. *Science Advances*, **1**, Article ID: e1500462.
- [20] Gallenkamp, C., Kramm, U.I. and Krewald, V. (2021) Spectroscopic Discernibility of Dopants and Axial Ligands in Pyridinic FeN₄ Environments Relevant to Single-Atom Catalysts. *Chemical Communications*, Advance Article. <https://doi.org/10.1039/D0CC06237E>