

· 科学论坛 ·

能源转化过程中的单原子催化：机遇与挑战*

乔波涛¹ 伊晓东² 高飞雪^{2**} 张涛^{1**}
王爱琴¹ 李隽³ 杨俊林²

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023
2. 国家自然科学基金委员会 化学科学部, 北京 100085
3. 清华大学 化学系, 北京 100084

[摘要] 基于第 284 期“双清论坛”, 本文总结了我国“单原子催化”概念的提出与发展历程、单原子催化带来的机遇与面临的挑战及其面向能源转化过程的未来发展方向。内容主要涉及以下几点: 简单回顾并总结了“单原子催化”概念提出的历史基础和单原子催化的发展现状; 简要阐述了单原子催化带来的历史机遇和进一步发展所面临的挑战; 重点凝练了面向国家“双碳”目标重大需求, 单原子催化未来的发展方向和领域内未来 5~10 年的重大关键科学问题, 探讨了前沿研究方向和科学基金资助战略。

[关键词] 单原子催化; 能源转化; 氢能; CO₂ 转化; 学科交叉

“单原子催化”是由我国科学家提出的原创概念, 现已发展成为催化领域最活跃的研究前沿之一。目前“单原子催化”的应用已经逐步拓展至材料、能源、环境、生物医学(生物诊断、肿瘤治疗)、传感器、半导体、单原子制造等方面, 在交叉科学中显示出潜在的重要应用前景。然而, 目前对于单原子催化本质的认识仍有不足, 亟待加强。为使我国科学家提出的“单原子催化”概念进一步发展成为“单原子催化”理论, 并在助力“碳达峰”与“碳中和”中起到重要作用, 2021 年 05 月 25—26 日, 国家自然科学基金委



张涛 中国科学院大连化学物理研究所研究员。中国科学院院士、发展中国家科学院院士、加拿大工程院院士。主要从事单原子催化、纳米催化、生物质催化转化、航天航空催化新材料与推进剂催化分解等方面的研究。已在国际期刊上发表论文五百余篇, 申请发明专利 100 余件。曾获国家科学技术发明奖二等奖、国家杰出青年基金、中国催化青年奖、全国五一劳动奖章、周光召基金会应用科学奖、何梁何利科技进步化学奖、中国科学材料·创新奖、ChinaNano 奖等多项奖励。



高飞雪 博士, 研究员, 国家自然科学基金委员会化学科学部二处处长, 主要研究领域为分子催化氧化。



乔波涛 中国科学院大连化学物理研究所研究员、“张大煜优秀学者”。现任《物理化学学报》、*Catalysts* 等期刊编委, 《催化学报》青年编委。获 2012 年首届全国催化新秀奖, 2018 年“兴辽英才计划青年拔尖人才”。主要研究单原子催化及其在能源转化与环境催化中的应用。在国际期刊上发表论文 80 余篇, 被引用 1 万余次。申请发明专利 10 余件。

员会化学科学部、数理科学部、工程与材料科学部会同政策局联合召开了主题为“能源转化过程中的单原子催化”的第 284 期双清论坛, 来自国内 20 多所高校和科研院所的 50 名专家学者应邀参加了本次论坛。与会专家对单原子催化发展现状与趋势、未

收稿日期: 2020-10-17; 修回日期: 2022-01-10

* 本文根据第 284 期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者, Email: gaofx@nsfc.gov.cn; taozhang@dicp.ac.cn

来主要研究方向和科学问题进行了梳理,并提出了主题相关领域的国家自然科学基金资助战略。

1 单原子催化概念的提出

多相催化作为现代化学工业生产得以进行的关键技术,对社会进步与经济发展至关重要。约 80% 的现代化学工业过程需要使用多相催化剂,其中约一半为负载型贵金属催化剂。随着社会经济与化学工业的快速发展,对催化剂的需求也急剧增加,全球多相催化剂的市场营业额持续增长。因此,提高金属利用效率是催化剂制备科学的核心问题之一。另一方面,自 1925 年 Taylor 提出多相催化剂表面具有特定的催化活性中心以来,催化活性位点的识别和反应机理的确立一直是多相催化领域的重大挑战,其根源在于催化剂结构的多变性和反应途径的多样性。因此,设计制备活性中心结构明晰、简单均一的催化剂是多相催化领域的长期梦想与挑战。

“单原子催化剂”是指催化剂中活性金属以单个原子中心的形式分散于载体上,是催化反应活性中心在空间尺度的最小极限,也使得金属的原子利用效率达到最大。相比于纳米/亚纳米催化剂,因其具有活性原子组成明确的特点,可刻画一个确切活性中心的原子结构特征,能够为原子尺度深入理解催化作用机理提供准确构型并丰富基础催化理论。单原子催化不仅能够从原子层次认识复杂的多相催化反应,而且由于其优异的催化性能,在工业催化领域具有巨大的应用潜力。因此,自 2011 年中国科学院大连化学物理研究所张涛研究员团队与清华大学李隽教授和亚利桑那州立大学刘景月教授共同提出“单原子催化”概念以来,它迅速成为催化领域的研究前沿,并广泛影响物理、生物、医药、电子等其他研究领域。单原子催化研究成果多次入选美国《化学工程新闻》(C&EN),张涛团队研究成果还入选《C&EN》2016 年化学化工领域“十大科研成果”,原创论文成为 *Nature Chemistry* 创刊以来五大高引用论文之一。

早在 20 世纪 60 年代,研究人员已经发现一些低载量催化剂的分散度接近 100%,推测催化剂中金属可能以原子级分散。然而分散度测试有时并不精准,另外对于原子完全暴露的金属团簇,仅靠分散度也无法区分其具体结构,无法将单原子与原子级分散的小团簇区分开来。此外,根据烯烃与金属活性中心的化学吸附模型与均相金属烯烃配合物中 π 键合的经典 Dewar-Chatt-Duncanson 模型相似这一

特点,20 世纪 60 年代也提出有机物 π 键合的金属原子是反应中间体,因此被键合的单个金属原子可能是催化剂活性中心^[1]。但是这些单个原子是金属表面上的某些特定原子,与 Taylor 所提的活性位相似,与氧化物或其它载体上负载的孤立单原子催化剂完全不同。

最早关于负载金属单原子有可能作为多相催化剂的预测出自 20 世纪 80 年代,即从金属原子利用效率角度出发,将金属进行高分散的极限是金属以单个原子分散于载体上。但同时也意识到,单个原子热力学上不稳定,难以在载体上稳定存在。受限于当时的制备与表征技术,单原子分散仅停留在猜想阶段。较早关于原子级分散负载型催化剂的报道出现在 20 世纪末期,1999 年 Iwasawa 等报道了 MgO 载体负载的原子级分散 Pt 阳离子催化剂,其催化丙烷燃烧的活性优于 Pt 纳米颗粒^[2],但受限于当时的电镜技术,没有直观的单原子分散的证据。随后几年中,质量选择的软着陆修饰表面技术的发展促进了具有精确原子数目活性位的催化剂制备与研究,其中也包含单原子分散的催化剂^[3,4]。但是这类催化剂更接近于模型催化,与实际催化之间存在“压力”与“材料”鸿沟。2003 年, Flytzani-Stephanopoulos 及其合作者利用氰化物(CN⁻)浸洗掉催化剂中的金属纳米粒子(Au 和 Pt),保留了非金属态的金属离子或小团簇,发现浸洗后的催化剂虽然金属载量显著降低,水汽变换反应活性却未发生变化,表明反应活性中心是与载体具有较强相互作用的非金属态的金属小团簇和(或)金属离子而非金属态纳米粒子^[5]。采用类似方法,我国学者徐柏庆教授报道了 ZrO₂ 负载的单分散 Au³⁺ 位点是 1, 3-丁二烯选择性加氢中的真正活性中心^[6],但同样不能排除非金属态 Au 团簇的贡献。2007 和 2009 年,英国的 Adam Lee 教授^[7]以及美国的 Bruce Gates 教授^[8]分别合成了实质上的单原子催化剂,也通过球差校正电子显微镜和扩展 X 射线吸收精细结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)谱确认了催化剂中金属的单分散属性。但是作者均将之称为“单位点”催化剂,实际上是不准确的。因为单位点催化剂要求所有催化剂活性位点结构、状态完全一致,这在实际负载型催化剂中很难实现。通常载体表面性质的不均一性,会造成与其相互作用的金属原子的性质差异。

与此同时,中国科学院大连化学物理研究所张涛团队在长期聚焦高分散负载金属催化剂制备基础

上,于2009年成功制备出氧化铁负载的铂(Pt)单原子催化剂。与亚利桑那州立大学刘景月教授和清华大学李隽教授合作,通过球差校正电子显微镜、探针分子吸附原位红外光谱、X射线吸收光谱结合理论计算对催化剂中金属的单原子分散本质、化学状态、精确的配位结构以及催化性能进行了详细而系统的研究,通过理论计算对催化反应机理进行了阐释。经过两年多的深入研究,于2011年报道了单原子催化剂制备、表征、反应和机理的系统研究结果,并在此基础上提出了“单原子催化(Single-atom Catalysis)”这一新概念(图1)^[9]。在此开创性研究中,团队确立了比较全面的单原子催化剂研究方法并被沿用至今,成为单原子催化剂的研究范式(图2)。

2 单原子催化的发展现状

“单原子催化”概念的提出引发了国际单原子催化研究热潮。在短短十年时间内,单原子催化迅速发展成为多相催化领域最活跃的研究前沿与热点之一。目前,单原子催化研究已从热催化^[10]快速拓展至电催化^[11]、光催化^[12]、酶催化^[13, 14]等诸多领域,在反应活性与选择性调控方面均展现出优异性能。在传统均相催化领域,单原子催化剂显示出可比拟

均相催化剂的高活性和多相催化剂稳定易分离的特点,有望成为沟通均相与非均相催化的桥梁^[15-17]。催化剂制备方面,许多传统催化材料逐渐深入到单原子分散层面,多种单原子催化剂的制备方法被先后开发。迄今为止,几乎所有的贵金属、大部分过渡金属、以及许多碱金属、稀土金属乃至非金属都已经实现了单原子分散^[18]。此外,半导体、生物分析、传感器等领域都开始涉及单原子的概念^[19]，“单原子催化”的概念有可能进一步提升为“单原子理念”或“单原子科学”。由于篇幅限制,本文仅对单原子催化的研究现状进行非常简要的概述。

单原子催化发展使单原子催化剂体系得到快速扩展:从最早报道的氧化物负载贵金属单原子催化剂^[9]迅速拓展至单原子合金催化剂^[20]、氮修饰的炭负载金属单原子催化剂(M-N-C)^[21]以及各种二维材料负载的单原子催化剂^[22, 23]。单原子催化剂的制备方法也从最初的湿化学方法发展到多种新方法,不仅实现了高密度单原子催化剂的制备,也实现了金属单原子与载体相互作用的调控。这些合成方法包括光化学还原法^[24]、冷冻光化学还原法^[25]、原子层沉积法^[26]和金属有机框架材料热解法^[27]等。除了合成方法的改进,大量的研究也聚焦于解决单原子催化中存在的重要科学问题,如单原子如何稳定于载体表面,单原子及其周围的载体原子在催化反应中各自扮演怎样的角色,以及反应过程中单原子活性位点的动态演变。

单原子催化剂在很多重要的工业反应中表现出独特的催化性能和潜在的应用前景。单原子催化剂不仅具有100%原子利用率,也具备独特的几何结构和电子性质,其特殊的反应性能在很多反应中得到验证。如Pt₁/FeO_x单原子催化剂在硝基苯乙烯加氢反应中优先吸附硝基,且利于目标产物苯胺的脱附,进而提高了苯胺选择性^[28]。用Zn原子将Pd颗粒分割,形成的单原子合金催化剂在乙炔选择性加氢制乙烯中表现出卓越的活性和选择性^[29]。在CO₂加氢反应中,多项研究一致表明单原子催化剂表现出优异的CO选择性,而纳米颗粒则主要生成CH₄^[30]。可能的原因是单原子带部分正电荷,对CO吸附较弱,导致CO产物快速脱附而无法进一步加氢生成CH₄。值得一提的是,在水汽变换反应与甲醇水蒸气重整反应中,原子级分散的Pt展现出优异的低温活性,显示了单原子催化剂区别于纳米催化剂的独特性能(图3)^[31, 32]。此外,TiN负载的Pt单原子和纳米粒子催化剂,在电催化氧还原反应中

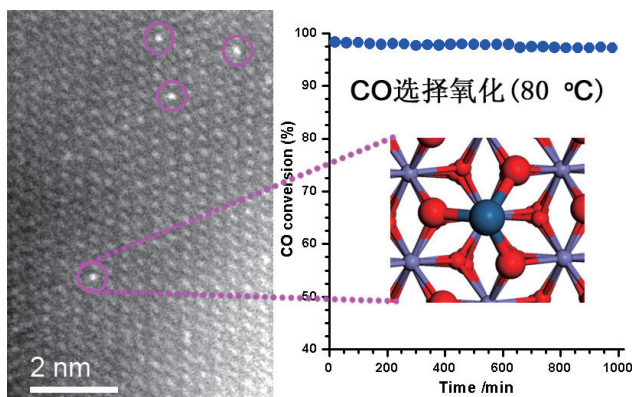


图1 单原子催化概念的首次报道:氧化铁负载铂单原子催化剂用于CO选择氧化

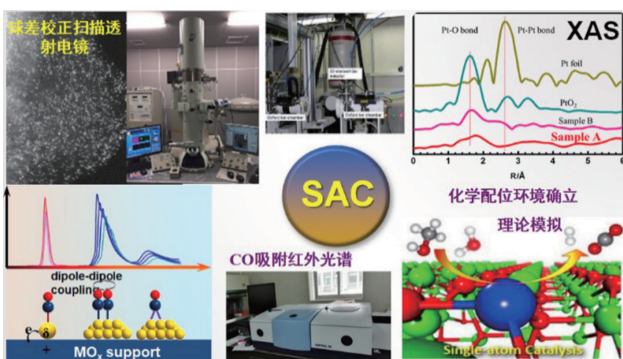
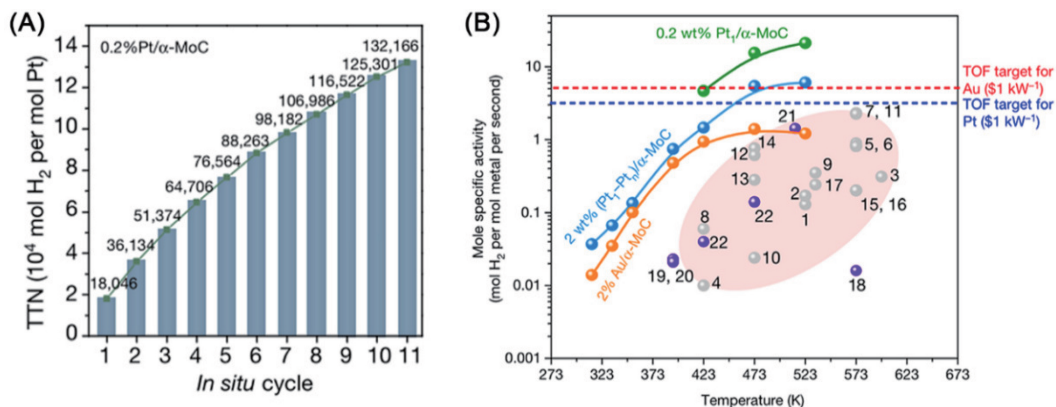


图2 单原子催化剂的研究范式

图 3 Pt/ α -MoC 单原子催化剂在低温产氢方面的应用^[31,32]

(A) 甲醇水蒸气重整制氢 (B) 水煤气变换产氢

表现出截然不同的选择性,前者主要是经过两电子反应促进 O_2 还原生成 H_2O_2 ,而后者主要是四电子反应生成 H_2O ^[33]。单原子催化剂在光催化、电催化中的应用可参见相关综述^[11, 12]。

单原子催化概念提出之初人们已经意识到单原子催化剂兼具均相催化剂的孤立活性位点和多相催化剂稳定易分离的特点,因而有望成为沟通均相催化与多相催化的桥梁^[34]。近年来,单原子催化剂在氢甲酰化^[15, 35, 36]、羰基化^[16, 37]、Suzuki 偶联^[38]、硅氢加成^[39, 40]等传统均相催化反应过程中的应用被相继报道,从基础研究角度验证了此预测。特别是 2020 年,中国科学院大连化学物理研究所丁云杰研究团队自主研发了多相单原子催化剂,用于乙烯氢甲酰化及加氢技术生产正丙醇工业化过程,实现一次开车成功,从工业应用角度证明单原子催化剂在传统均相催化领域的巨大潜力(图 4)。

与人们预期相反,一些单原子催化剂在特定情



图 4 年产 5 万吨乙烯多相氢甲酰化及加氢制正丙醇工业装置

况下展现出比纳米催化剂更优异的稳定性。这主要是由于金属单原子位点与载体的强共价键合,同时也能够解释为何 CN^- 可以洗去 Au 和 Pt 纳米粒子而保留了 Au 和 Pt 阳离子。因此,这些 CeO_2 负载的单原子 Au 或 Pt 在 CO 氧化反应中表现出卓越的高温稳定性^[41-43]。类似地,介孔 Al_2O_3 负载的单原子 Pt 在正庚烷的水汽重整反应中,550 $^\circ\text{C}$ 条件下反应 48 小时,仍保持优异的活性与选择性^[44]。值得一提的是,由于单原子催化剂的高热稳定性,高温再分散已经被发展成为一种新的高稳定单原子催化剂制备方法。目前,Pt、Pd、Ru、Rh 等贵金属以及一些过渡金属均已实现在不同载体上的高温再分散^[45-49]。由于高温再分散方法操作简便,放大效应相对较小,有望实现催化剂的宏量制备^[47]。

3 单原子催化带来的机遇与挑战

多相催化的应用已有超过 200 年的历史,但对多相催化机理的探索始于上世纪初,至今不过百年。从 Langmuir 研究金属表面化学吸附性质和 Taylor 提出活性位概念,到以 Ertl 为代表的科学家进行表面化学研究,再到 Somorjai 和 Haruta 等人将纳米概念引入催化,催生了纳米催化,一百年来,人类对于多相催化的研究和认识从宏观到微观直至深入到纳米水平,但是多相催化剂活性位点的识别和反应机理的确立始终是一个巨大挑战。其根源在于多相催化剂结构的多变性和反应途径的多样性。相比于传统多相催化剂,单原子催化剂具有活性原子组成明确的特点,可刻画一个确切活性中心的原子结构特征,能够为原子尺度深入理解催化作用机理提供准确构型并丰富基础催化理论。因此,单原子催化为多相催化学科发展提供了新的历史机遇,也面临

重大挑战。

与传统多相催化剂相比,单原子催化剂除了分散度显著提高、金属原子利用率最大化之外,孤立的单金属原子中心将导致反应物分子的吸附方式和吸附构型的变化。金属纳米催化剂或团簇催化剂中含有金属—金属键,反应物分子可同时吸附于多个金属原子上进行活化。而单原子催化剂由原子级分散的金属中心组成,活性金属之间无金属—金属键,金属原子通过异原子与载体表面键合,必然导致吸附分子构型发生变化,从而改变反应的活性和(或)选择性。例如,乙烯在多原子活性位上优先以吸附强度更大的 δ 键形式吸附,但是在单原子中心上则只能以强度较弱的 π 键形式吸附,从而导致乙炔加氢选择性的巨大差异。

除了活性位几何构型差异外,单原子催化剂还会带来电子效应的改变。体相金属中,电子分布是连续的。当尺寸小到一定程度(如小于几十纳米),开始出现能级分裂,产生量子效应。当金属小到单个原子时,能级更加量子化。但是单原子催化剂中,金属原子均沉积在一定的载体上,金属原子与载体之间存在相互作用,可以改变单原子电子性质,进而调变催化反应活性与选择性。因此,单原子催化剂可以通过载体调变以及单个金属原子周边微环境的调变来调节催化反应性能。此外,在很多催化反应中,纳米粒子与载体接触的界面处被认为是真正的活性中心;而在单原子催化剂中,并不存在这样的界面,或者在某种程度上说,单原子本身就是传统纳米催化剂中的界面原子。因此,单原子催化剂独特的特征与性质为精准调控反应活性与选择性带来了新的机遇。

单原子催化的研究为催化剂的合理设计与精准制备带来了新的机遇,特别是在亚纳米尺度上精确构建含有几个到几十个原子的活性位点。以单原子催化剂为起点,采用自组装技术,通过逐个增加原子的方法来构建原子数目精确可控的活性位点,将为多相催化发展带来新的机遇,也有可能推动其他学科发展。例如,单原子链在催化或量子计算中都有潜在的应用,但到目前为止,它们只能在单晶表面或氧化物晶格孔道中获得。利用单原子自组装技术,有望实现单原子或双原子、三原子等原子链的可控合成^[50-52]。

最后,也许更重要的是,单原子催化概念的成功可能会促进单原子理念或单原子科学的出现与发展,即其它多学科领域均从单原子水平出发进行科

学研究思考。例如,基于单原子的仿生药物、类似过氧化物酶的单原子酶和超灵敏的电化学生物传感器最近被分别开发并用于肿瘤特异性治疗、伤口消毒和愈合以及检测多巴胺^[53-55]。此外,单原子概念已应用于先进光电子器件的发展和量子计算的基础研究^[56-59]。虽然由纳米级元件组成的器件已被广泛认可,并在某些情况下被称为原子级器件,但真正的原子操纵只能在单原子或掺杂器件中实现。更重要的是,原子分散的掺杂剂将表现出极长的自旋相干和自旋弛豫时间,这也是量子器件制造最终需要的^[60, 61]。因此,基于单原子操纵的量子器件制造技术有可能发展成为一个新的研究方向。具有稳定离散量子态和块状充电能量的单磷原子掺杂硅晶体管的成功制备也证明了实现单原子器件的可能性^[56]。研究还发现,单原子尺度的核自旋具有较长的寿命和弛豫特性,这在凝聚态器件的量子控制方面具有开创性意义^[57]。

单原子催化目前仍处于方兴未艾的阶段,对单原子催化的理解还需要进一步加深。首先,对于催化驱动力,热力学和动力学过程,包括微配位环境的调控,如何获得高密度单原子催化剂,以及如何实现稳定性和反应活性之间的平衡,都是目前存在的挑战。另外,实现单原子微环境在反应条件下的分辨以及动态变化,实时监测单原子在催化反应过程中的动态演变,也极具挑战。单原子催化剂的发展给表征也带来了非常高的要求,发展高能量分辨和高空间分辨先进表征技术是一个较大的挑战。

单原子催化剂中每个孤立的金属中心都可以被反应物接触到,在100%金属原子利用率的前提下只有实现反应位点的高覆盖率,才能实现单原子催化剂的高效催化。负载型单原子的孤立和离子特征是其各种反应中的活性和选择性的关键。原则上,反应过程需要两个或两个以上相邻的活性金属原子的催化反应,在单原子催化剂上是不能实现的。因此,基于单原子催化剂而精准构筑的多原子催化剂是未来一个发展方向,也是挑战。

总体来说,单原子催化还面临很多问题。首先,载体的不均匀性意味着并非单原子催化剂中的所有单个金属中心位点都同等可及或催化性能完全相同。其次,很多时候单个金属原子不能使催化反应进行,周边配位原子起着极其重要乃至决定性的作用。因此,活性中心的本质有待进一步探究。第三,关于单原子催化剂在催化过程中动态行为的实验证据仍然很少。需要进一步结合环境电镜以及具有原

子分辨率的、高度表面敏感的光谱技术来深入地解决这些基本问题。

最后,工业应用需要实现高稳定、高载量以及高活性单原子催化剂的开发。若每个金属原子都具备高活性,则催化剂就有理想的单位产物产率,才能真正应用于工业生产。尽管研究表明一些特定载体上单原子分散的金属原子具有较高的稳定性,但多数金属单原子与载体的相互作用相对较弱,因此进一步提高单原子催化剂稳定性并使之实用化是工业化应用面临的挑战。

4 面向能源转化的未来发展方向

4.1 单原子催化剂精准制备

自单原子催化概念提出以来,单原子催化剂的制备方法得到快速发展。为满足基础研究和工业应用需求,提高单原子催化剂的金属负载量和稳定性是这些年关注的重点。目前,单原子催化剂制备方面存在的科学问题有:(1)设计高活性、高负载量、高稳定性单原子催化剂;(2)发展单原子催化剂的配位结构调控策略,探索配位结构完全相同的全同单原子催化剂制备方法,从而进一步提升单原子催化剂的催化性能,并推动单原子催化剂的结构表征,以及在原子、分子水平上对单原子构效关系的理解;(3)设计单原子协同催化剂,实现多种单原子—单原子、单原子—金属团簇、以及单原子—金属纳米颗粒的协同催化;(4)发展单原子催化剂宏量制备方法,为工业应用奠定基础。

4.2 单原子催化剂表征

单原子催化理论和实践的发展强烈依赖于相关表征技术的发展。未来单原子催化表征技术要求从多个角度对整个催化过程进行表征,全面认识催化剂的结构和性质,特别是在真实反应条件下的行为。具体来说:要发展高灵敏、高空间分辨、高能量分辨和高时间分辨的新表征方法,不仅静态表征催化剂中的单原子位点,还要获得单原子周围环境(如配体、不同层的配位原子等)的结构及其与单原子中心的协同作用与相互影响,并考察单原子催化剂在反应中的动态变化。全面发展各种非原位、原位及工况表征方法,通过分级、分类,不断提升单原子催化表征结果的精度和准确度。充分利用国家已经建设的多个大科学装置,与高通量筛选、人工智能等新技术及理论计算相结合,发展高效的新表征方法。

同步辐射 X 射线谱学方法(SRXS)包括 X 射线吸收精细结构(XAFS)和 X 射线发射谱学(XES)可

提供催化材料局域原子、电子结构信息,尤其是 XAFS 已经成为单原子结构解析的不可或缺的特征手段。(增强)红外/拉曼等分子光谱及固体核磁共振谱学能够提供待测物质的指纹结构信息,在无损地原位研究催化剂表面结构和反应过程,特别是表征关键反应中间物种的分子结构信息方面具有重要作用。

然而,单原子催化体系的复杂化使单原子催化光谱表征领域仍存在诸多关键科学问题有待解决,特别是在表征反应中间物种、催化剂活性位结构和其局域微环境以及它们在反应中的动态变化等方面存在较大挑战,亟需在以下几个方向取得突破:(1)进一步提升光谱检测灵敏度,实现浓度低、寿命短、信号弱的关键反应中间物种的原位/工况表征;(2)发展空间分辨率更高的谱学技术,直接获得中心原子与周围配位结构、局域微环境间的相互作用;(3)发展高能量分辨、高时间分辨谱学方法,实时跟踪反应动态变化,为从原子、分子水平揭示单原子催化反应机理提供直接谱学证据;(4)发展工况(operando)表征技术,揭示实际工作条件下催化剂活性位点结构、反应中间物种的动态演变,建立更加真实的构效关系。(5)推动理论模拟与实验探测的深度融合,实现原位动态的催化反应动力学研究,为高效单原子催化体系的设计提供指导。

受制于光学衍射极限,传统光谱获得的往往是较大空间范围内(微米/亚微米)的平均信息,难以实现不同配位层结构及其与单原子相互作用的直接观测。因此,需要发展新的谱学手段,例如与 SEM、STM 等电镜技术联用,构建具有特定结构的“分子尺”探针等,将光谱的空间分辨率提升至纳米甚至亚纳米级别,直接表征中心原子与周围配位结构、局域环境间的相互作用。原子分辨电子三维/四维重构技术已经在原子分辨尺度探测材料中晶体晶界、位错、原子坐标以及化学组成等方面取得了重大突破,从“看到三维原子”的定性技术发展为“确定原子坐标”的定量技术。该技术辅以时间分辨维度,可以拓展为原子分辨的四维成像,以便在原子层次探究相转变、晶界变化、原子扩散、界面运动、表面重构等动态过程。4D 扫描透射显微技术(4D-STEM)和电子叠层成像术是近年来快速发展的电子成像技术,可以进行虚拟衍射成像、相位衬度成像、应力以及晶体取向分布图等等。单原子催化的电镜表征需将非原位、原位、工况等三者相结合,非原位条件下的表征可获得最精细的结构信息,工况条件下的表征最

接近实际、也最富挑战,而原位表征是两者的桥梁。如何在不损失灵敏度和时空分辨率的前提下,将非原位条件下的表征技术向原位甚至工况条件下发展是单原子催化电镜表征的一个重要发展方向。

4.3 单原子催化理论

单原子催化理论化学研究一直是“单原子催化”发展的重要组成部分。理论与计算化学在建立“单原子催化”概念,阐明单原子活性位点的活性本质、揭示单原子催化剂高选择性的原因、明晰单原子稳定性机制、探究单原子催化反应机理等方面发挥了重要作用,极大地丰富了单原子催化的理论认知,促进了“单原子催化”由概念向理论的提升。

该方向亟需解决的关键科学问题包括:(1) 密切结合材料大数据和机器学习方法,进行单原子催化剂的高通量筛选和性能预测,促进单原子催化剂研发由传统的试错模式向“先理论预测,后实验验证”新模式转变;(2) 深度融合高时空分辨的原位表征技术,揭示反应条件下活性中心及局域配位环境的动态变化规律并建立催化剂结构与性能的动态关联;(3) 借助分子动力学、反应动力学、统计力学等方法建立微观计算结果与宏观催化性能关联,逐步缩小理论与实验的鸿沟;(4) 进一步完善单原子催化剂的稳定性理论并探究单原子催化剂的失活机制,为创制长寿命、活性与稳定性兼顾的工业单原子催化剂提供理论基础。

4.4 面向氢能利用的单原子催化

氢气是一种具有极高能量密度的清洁能源,其高位发热值达 142 MJ/Kg,约是汽油发热值的三倍。在 20 世纪 70 年代第一次石油危机期间,“氢经济”的概念被首次提出并推广,目标是希望在不远的将来利用氢气作为支撑全球经济的主要能源,取代现有的石油经济体系,也即将目前能源循环所依赖的高污染高排放的碳循环,逐步往清洁高效低排放的氢循环过渡。可再生能源和核能与氢能转换过程的紧密结合是关系到未来氢能经济能否大规模工业化,以及这些清洁能源能否高效利用的关键。

氢能经济循环包括三个主要的环节:即(1) 氢燃料的制备;(2) 氢燃料的存储和运输;以及(3) 通过氢燃料电池实现化学能到电能的转变。

目前在氢能经济的上述三个环节中,单原子催化剂均已经展现出巨大潜力,但是存在如下主要问题:(1) 在基于化石能源和生物质制氢以及氢气纯化过程中,原子级分散催化剂的结构设计,特别是界面原子结构设计非常重要;其中贵金属和其它金属

或者金属氧(碳)化物的搭配是这一过程的关键^[32];(2) 电解水制氢是一种高效、清洁的制氢技术,包括碱性电解水制氢、高温固体氧化物电解水制氢和固体聚合物电解水制氢。碱性电解水制氢技术成熟,但能耗较高;高温固体氧化物电解水制氢系统复杂,稳定性存在较大挑战;固体聚合物电解水制氢具有能量转化效率高和系统结构简单等特点,是目前最有潜力的电解水技术,但是目前存在贵金属 Pt (HER 反应)、Ir 和 Ru (OER 反应)用量大,大规模推广受到国际和国内贵金属(Pt、Ir、Ru)开采量的限制。发展低载量的贵金属单原子催化剂获得足够的活性和稳定性,发展非贵金属单原子催化剂取代贵金属催化剂是未来电解水制氢过程发展的重要目标^[31];(3) 氢气化学性质活泼,氢气的储存和运输成为氢燃料电池应用乃至整个氢经济的关键瓶颈。在基于催化反应的氢燃料存储和运输过程中(如基于甲醇的储放体系、基于氨分解的储放体系等),单原子催化剂具有巨大优势,发展新的高效单原子催化剂体系,降低反应温度、减少过程能耗、增加反应稳定性是基于化学品的氢气储放的关键;(4) 在氢燃料发电过程中,当前以及今后一段时间里,通过单原子催化剂理念设计高效价廉的新型催化剂,提高过程原子经济性,是氢燃料电池研究的一个重要方向。在这一过程中,通过单原子催化剂配位环境的改变,研制出“超越铂”的单原子催化剂以满足氢燃料电池的性能要求,是当前这一研究方向的当务之急和重中之重。

4.5 面向 CO₂ 减排的单原子催化

为了在实现“双碳”目标的同时降低限煤、限电、限产、限行等产业升级过程中的经济损失,需要将排放出的 CO₂ 作为重要的碳资源,利用可再生能源驱动其转化为燃料和化学品,从而构建起人工碳循环。CO₂ 本身是线性的非极性分子,性质非常稳定,难以被活化。单原子催化剂由于其独特的物理化学性质和丰富可调的配位环境,在 CO₂ 转化反应中往往表现出不同于纳米催化剂的优越性能。

我国科学家在单原子催化 CO₂ 加氢、CO₂ 光还原、CO₂ 电还原等 CO₂ 转化领域均取得了一系列进展,成功将 CO₂ 高选择性地转化为 CO、甲酸、甲醇、乙醇等高附加值产物,在国际上处于领先地位。然而,该领域仍处于探索阶段,其中的一些基础科学问题还不清楚。

目前,面向 CO₂ 减排的单原子催化领域存在的关键科学问题如下:(1) 单原子催化剂的配位结构

如何影响 CO_2 的活化方式和反应路径;(2) 单原子催化剂中活性中心原子之间以及活性中心原子与配位原子之间的距离效应如何影响 CO_2 的转化过程;(3) 如何利用单原子催化剂实现 C-C 键的精准偶联,以及内在的偶联机制是什么;(4) 如何在 CO_2 转化反应中保持单原子催化剂的稳定性,并深入理解单原子催化活性中心的动态稳定机制;(5) 如何借助单原子催化剂直接转化含 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 的烟道气,并克服转化过程中 S 的毒化作用;(6) 在单原子催化 CO_2 转化反应中,热、电等不同能量驱动方式对反应机制影响的本质区别在哪里。

未来几年应重点发展的研究方向主要有:

(1) 研究单原子催化剂及其配位结构活化 CO_2 分子的机制,凝练出 CO_2 活化的新概念;(2) 从原子分子层面厘清距离效应在 CO_2 转化中的协同催化作用机制;(3) 借助多种原位谱学技术,尤其是具有时间分辨能力的原位谱学技术,揭示 CO_2 转化的反应路径网络;(4) 借助单原子催化剂体系,实现单一选择性转化 CO_2 到特定产物的催化过程;(5) 探究单原子催化剂在 CO_2 还原制多碳产物中的可行性,并揭示 C-C 键偶联过程的作用机制;(6) 针对含 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 的烟道气,发展抗 S 中毒的单原子催化剂。

4.6 潜在工业应用

催化是一门应用科学,因此单原子催化的发展,不仅要面向世界科技最前沿,也要面向国民经济主战场和国家重大需求。如果单原子催化剂在大化工过程中得到成功应用,不仅有望降低成本,促进经济发展,也有可能降低生产能耗,促进 CO_2 减排。几个未来有望实现单原子催化应用的重要化工过程,包括但不限于:烯烃纯化(选择加氢)、烷烃(氧化)脱氢、氢甲酰化反应、羰基化等。

5 小结

单原子催化是中国科学家提出的原创概念,现已发展为多相催化领域的新前沿,有机会成为多相催化新的学科发展点和催化引领世界的突破口。单原子催化的进一步发展,有助于催化学科实现在原子尺度动态催化的认识,揭示催化反应过程的本质。同时,促进多学科形成原子尺度的理念,“单原子”理念已经在生物医药、酶催化、器件、原子制造等领域带来了新的发展机遇。单原子催化在未来发展中的关键科学问题及在能源转化过程中面临的挑战可以凝练为以下:(1) 结构明确且均一的单

原子催化剂的精准构筑;单原子催化剂配位结构与催化性能的精确调控与宏量制备及应用,特别是在以氢能利用和 CO_2 减排、利用为代表的能源转化中的应用;(2) 以单原子催化剂的结构表征及工况条件下表征为导向,推动高时间分辨、高空间分辨的谱学表征方法发展与技术进步;发展多种工况条件下的先进原位表征技术;(3) 解决传统多相催化剂的表面混沌状态,在原子和化学键层面建立精确的配位催化循环,师法均相分子催化,推动均多相融合发展;(4) 明确单原子催化的优势与边界,为工业实践解决共性问题:以结构化催化(电极)和反应器解决传质传热问题;(5) 探索单原子层面的表面物理现象及究其本质,使单原子催化概念逐步发展成为单原子催化理论。

为推动单原子催化的进一步发展,建议基金委从全局出发,通过目标导向的有组织研究,(1) 聚焦催化材料精准制备、表征与应用,系统解决单原子催化剂在能源转化中的应用所面临的关键科学问题;(2) 针对该领域的未来发展趋势和可持续发展能力,提前布局前沿方向,利用我国在单原子催化方面的先发优势,铸造“长板”,抢占发展先机;(3) 持续支持相关项目,在学科交叉、人才培养等方面取得成效,在我国建立起拥有完整自主知识产权的单原子催化剂应用体系和单原子催化科学理论。

致谢 第284期“双清论坛”秘书组成员上海科技大学刘志教授、上海高研院和上海光源姜政研究员、南京大学彭路明教授、中国科学院大学周武教授、厦门大学李剑锋教授、西安交通大学常春然教授、北京大学马丁教授、中国科技大学曾杰教授和路军岭教授等人对此文也有贡献。感谢他们在催化剂表征、单原子催化理论、面向氢能的单原子催化以及面向 CO_2 减排的单原子催化等方面的未来发展方向的讨论与贡献。

参 考 文 献

- [1] Hellman A, Resta A, Martin NM, et al. The active phase of palladium during methane oxidation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(6): 678—682.
- [2] Graham GW, König D, Poindexter BD, et al. Ellipsometric study of a palladium catalyst during the oxidation of carbon monoxide and methane. *Topics in Catalysis*, 1999, 8: 35—43.

- [3] Nilsson J, Carlsson PA, Fouladvand S, et al. Chemistry of supported palladium nanoparticles during methane oxidation. *ACS Catalysis*, 2015, 5(4): 2481—2489.
- [4] Kaden WE, Wu TP, Kunkel WA, et al. Electronic structure controls reactivity of size-selected Pd clusters adsorbed on TiO₂ surfaces. *Science*, 2009, 326 (5954): 826—829.
- [5] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts. *Science*, 2003, 301(5635): 935—938.
- [6] Zhang X, Shi H, Xu BQ. Catalysis by gold: isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1, 3-butadiene over Au/ZrO₂ catalysts. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2005, 44(43): 7132—7135.
- [7] Xiong HF, Lester K, Ressler T, et al. Metastable Pd↔PdO structures during high temperature methane oxidation. *Catalysis Letters*, 2017, 147(5): 1095—1103.
- [8] Uzun A, Ortalan V, Browning ND, et al. Site-isolated iridium complexes on MgO powder: individual Ir atoms imaged by scanning transmission electron microscopy. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2009 (31): 4657—4659.
- [9] Qiao B, Wang A, Yang X, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt1/FeOx. *Nature Chemistry*, 2011, 3 (8): 634—641.
- [10] Lang R, Du XR, Huang YK, et al. Single-atom catalysts based on the metal-oxide interaction. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 11986—12043.
- [11] Wang YX, Su HY, He YH, et al. Advanced electrocatalysts with single-metal-atom active sites. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 12217—12314.
- [12] Gao C, Low J, Long R, et al. Heterogeneous single-atom photocatalysts: fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 12175—12216.
- [13] Jiao L, Yan H, Wu Y, et al. When nanozymes meet single-atom catalysis. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(7): 2565—2576.
- [14] Ji S, Jiang B, Hao H, et al. Matching the kinetics of natural enzymes with a single-atom iron nanozyme. *Nature Catalysis*, 2021, 4(5): 407—417.
- [15] Lang R, Li TB, Matsumura D, et al. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to RhCl (PPh₃)₃. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55 (52): 16054—16058.
- [16] Chen F, Li TB, Pan XL, et al. Pd1/CeO₂ single-atom catalyst for alkoxycarbonylation of aryl iodides. *Science China Materials*, 2020, 63(6): 959—964.
- [17] Cui X, Li W, Ryabchuk P, et al. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nature Catalysis*, 2018, 1(6): 385—397.
- [18] Kaiser SK, Chen ZP, Faust Akl D, et al. Single-atom catalysts across the periodic table. *Chemical Reviews*, 2020, 120(21): 11703—11809.
- [19] Wang A, Li J, Zhang T. Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(6): 65—81.
- [20] Raj BA. Methane emission control. *Johnson Matthey Technology Review*, 2016, 60(4): 228—235.
- [21] Valden M, Pere J, Xiang N, et al. Influence of preadsorbed oxygen on activated chemisorption of methane on Pd(110). *Chemical Physics Letters*, 1996, 257(3/4): 289—296.
- [22] Wu XY, Zhang Q, Li WF, et al. Atomic-scale Pd on 2D titania sheets for selective oxidation of methane to methanol. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 14038—14046.
- [23] Niu WJ, He JZ, Gu BN, et al. Opportunities and challenges in precise synthesis of transition metal single-atom supported by 2D materials as catalysts toward oxygen reduction reaction. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (35): 2103558.
- [24] Liu PX, Zhao Y, Qin RX, et al. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts. *Science*, 2016, 352(6287): 797—801.
- [25] 黄仲涛, 耿建铭. 工业催化. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [26] Yan H, Cheng H, Yi H, et al. Single-atom Pd₁/graphene catalyst achieved by atomic layer deposition; remarkable performance in selective hydrogenation of 1, 3-butadiene. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10484—10487.
- [27] Farrauto RJ. Low-temperature oxidation of methane. *Science*, 2012, 337(6095): 659—660.
- [28] Wei HS, Liu XY, Wang AQ, et al. FeOx-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes. *Nature Communications*, 2014, 5: 5634.
- [29] Zhou HR, Yang XF, Li L, et al. PdZn intermetallic nanostructure with Pd-Zn-Pd ensembles for highly active and chemoselective semi-hydrogenation of acetylene. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 1054—1061.

- [30] Petrov AW, Ferri D, Krumeich F, et al. Stable complete methane oxidation over palladium based zeolite catalysts. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2545.
- [31] Lin L, Zhou W, Gao R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts. *Nature*, 2017, 544(7648): 80—83.
- [32] Zhang X, Zhang M, Deng Y, et al. A stable low-temperature H₂-production catalyst by crowding Pt on α -MoC. *Nature*, 2021, 589(7842): 396—401.
- [33] Yang S, Kim J, Tak YJ, et al. Single-atom catalyst of platinum supported on titanium nitride for selective electrochemical reactions. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2016, 55(6): 2058—2062.
- [34] Yang XF, Wang AQ, Qiao BT, et al. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(8): 1740—1748.
- [35] Li TB, Chen F, Lang R, et al. Styrene hydroformylation with in situ hydrogen; regioselectivity control by coupling with the low-temperature water-gas shift reaction. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(19): 7430—7434.
- [36] Gao P, Liang G, Ru T, et al. Phosphorus coordinated Rh single-atom sites on nanodiamond as highly regioselective catalyst for hydroformylation of olefins. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4698.
- [37] Feng S, Lin X, Song X, et al. Constructing Efficient Single Rh Sites on Activated Carbon via Surface Carbonyl Groups for Methanol Carbonylation. *ACS Catalysis*, 2020, 11(2): 682—690.
- [38] Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, et al. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 702—707.
- [39] Cui XJ, Junge K, Dai XC, et al. Synthesis of single atom based heterogeneous platinum catalysts: high selectivity and activity for hydrosilylation reactions. *ACS Central Science*, 2017, 3(6): 580—585.
- [40] Chen YJ, Ji SF, Sun WM, et al. Discovering partially charged single-atom Pt for enhanced anti-Markovnikov alkene hydrosilylation. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(24): 7407—7410.
- [41] Qiao BT, Liu JX, Wang YG, et al. Highly efficient catalysis of preferential oxidation of CO in H₂-rich stream by gold single-atom catalysts. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6249—6254.
- [42] Jones J, Xiong HF, DeLaRiva AT, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping. *Science*, 2016, 353(6295): 150—154.
- [43] Nie L, Mei DH, Xiong HF, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation. *Science*, 2017, 358(6369): 1419—1423.
- [44] Zhang Z, Zhu Y, Asakura H, et al. Thermally stable single atom Pt/m-Al₂O₃ for selective hydrogenation and CO oxidation. *Nature Communications*, 2017, 8: 16100.
- [45] Lang R, Xi W, Liu JC, et al. Non defect-stabilized thermally stable single-atom catalyst. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 234—243.
- [46] Sarma BB, Plessow PN, Agostini G, et al. Metal-specific reactivity in single-atom catalysts: CO oxidation on 4d and 5d transition metals atomically dispersed on MgO. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(35): 14890—14902.
- [47] Liu K, Zhao X, Ren G, et al. Strong metal-support interaction promoted scalable production of thermally stable single-atom catalysts. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1263—1271.
- [48] Qu YT, Li ZJ, Chen WX, et al. Direct transformation of bulk copper into copper single sites via emitting and trapping of atoms. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 781—786.
- [49] Feng SQ, Song XG, Liu Y, et al. In situ formation of mononuclear complexes by reaction-induced atomic dispersion of supported noble metal nanoparticles. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5281.
- [50] Yan H, Lin Y, Wu H, et al. Bottom-up precise synthesis of stable platinum dimers on graphene. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1070—1080.
- [51] Gu J, Jian M, Huang L, et al. Synergizing metal-support interactions and spatial confinement boosts dynamics of atomic nickel for hydrogenations. *Nature Nanotechnology*, 2021.
- [52] Chen Y, Tang D, Huang Z, et al. Stable single atomic silver wires assembling into a circuitry-connectable nanoarray. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1191.
- [53] Wu WC, Yu LD, Jiang QZ, et al. Enhanced tumor-specific disulfiram chemotherapy by in situ Cu²⁺ chelation-initiated nontoxicity-to-toxicity transition. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(29): 11531—11539.
- [54] Xu BL, Wang H, Wang WW, et al. A single-atom nanozyme for wound disinfection applications. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2019, 58(15): 4911—4916.

- [55] Lei Y, Butler D, Lucking MC, et al. Single-atom doping of MoS₂ with manganese enables ultrasensitive detection of dopamine: Experimental and computational approach. *Science Advances*, 2020, 6(32): eabc4250.
- [56] Fuechsle M, Miwa JA, Mahapatra S, et al. A single-atom transistor. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(4): 242–246.
- [57] Vincent R, Klyatskaya S, Ruben M, et al. Electronic readout of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 2012, 488(7411): 357–360.
- [58] Rau IG, Baumann S, Rusponi S, et al. Reaching the magnetic anisotropy limit of a 3d metal atom. *Science*, 2014, 344(6187): 988–992.
- [59] Yu S, Xu P, Liu M, et al. Qubit fidelity of a single atom transferred among the sites of a ring optical lattice. *Physical Review A*, 2014, 90(6): 062335.
- [60] Morello A, Pla JJ, Zwanenburg FA, et al. Single-shot readout of an electron spin in silicon. *Nature*, 2010, 467(7316): 687–691.
- [61] Tyryshkin AM, Tojo S, Morton JLL, et al. Electron spin coherence exceeding seconds in high-purity silicon. *Nature Materials*, 2011, 11(2): 143–147.

Practice Analysis in the Selection of Priority Areas for Basic Research Single-atom Catalysis in Energy Conversion: Opportunities and Challenges

Botao Qiao¹ Xiaodong Yi² Feixue Gao^{2*} Tao Zhang^{1*}
Aiqin Wang¹ Jun Li³ Junlin Yang²

1. *Dalian Institutes of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023*

2. *Department of Chemical Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085*

3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084*

Abstract Based on the discussions on the 284th Shuangqing Forum of NSFC, a comprehensive review of the “single-atom catalysis” (SAC) and its potential applications in energy conversion was presented herein. The historical development of “single-atom catalyst” based on which the concept of SAC was put forward was first summarized and introduced in brief. Then the current state of SAC and the opportunities and challenges that SAC may bring and face, respectively, were presented. At last, the future development direction of SAC regarding to the major demands of “carbon peak and neutrality” goals was proposed, the key scientific problems and frontier research direction in this field were summarized, and the funding support strategy of NSFC in the next 5-10 years was fully discussed.

Keywords single-atom catalysis; energy conversion; hydrogen energy; carbon dioxide conversion; interdisciplinary

(责任编辑 刘敏 姜钧译)