

铂族金属单原子催化剂的制备、表征技术研究进展

王成雄^{1,2}, 冯 丰², 潘再富², 杨冬霞², 常仕英¹, 赵云昆^{1,2*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 昆明贵研催化剂有限责任公司 贵金属催化技术与应用国家地方联合工程实验室, 昆明 650106)

摘要: 单原子催化不仅将多相催化领域研究从纳米尺度深入到了原子尺度, 有助于从原子层次研究和认识非均相催化反应过程, 也使得进一步提高活性铂族金属原子利用率、降低催化剂成本成为可能。基于国内外多年来在单原子催化领域取得的研究成果, 介绍了铂族金属单原子催化剂的制备方法, 总结了不同制备方法的参数控制关键、适用范围, 以及不同表征数据分析、存在的问题与挑战。在不同表征技术融合创新的基础上, 对于铂族金属单原子催化剂的可控制备技术尽早实现工业化应用提出了展望。

关键词: 催化化学; 单原子催化剂; 铂族金属; 制备; 表征

中图分类号: O614.82, TQ138.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0088-10

Research Progress in Preparation and Characterization Techniques of Pt-group Metal Based Single-atom Catalysts

WANG Chengxiong^{1,2}, FENG Feng², PAN Zaifu², YANG Dongxia², CHANG Shiyong¹, ZHAO Yunkun^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. State-Local Joint Engineering Laboratory of Precious Metal Catalytic Technology and Application, Kunming Sino-platinum Metals Catalysts Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Single-atom catalysts (SACs) not only extend the research of heterogeneous catalysts from nanoscale to atomic scale, but also help us to study and understand the heterogeneous catalytic reactions from atomic level. In addition, SACs make it possible to further improve atom utilization rate of active Pt-group metals and effectively reduce the cost of catalysts. The preparation methods and characterization techniques for atomically dispersed Pt-group metal catalysts in recent years were reviewed. And the critical control parameters and the scope of applications of different preparation methods, as well as characterization techniques, and the existing problems and challenges were also summarized. Furthermore, based on the integrating innovation of different characterization techniques, putting forward prospective for controllable preparation of Pt-group metal based single-atom catalysts into industrial application was also discussed.

Key words: catalytic chemistry; single-atom catalyst; Pt-group metal; preparation; characterization

铂、钯、铑、铱、钌等铂族金属元素作为催化剂的关键活性组分, 在现代化学工业、环境保护行

业中发挥着极为重要的作用。然而, 如何提高这些活性铂族金属的原子利用率, 改善催化剂的反应活

收稿日期: 2018-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(21467010, 21862010)、云南省应用基础研究计划项目(2018FD140)、云南省科技人才和平台计划项目(2018IC091)、云南省重大科技专项(2018ZE017)。

第一作者: 王成雄, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属催化材料。E-mail: wangchengxiong@ipm.com.cn

*通讯作者: 赵云昆, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 机动车尾气后处理技术。E-mail: yk.zhao@spm-catalyst.com

性、选择性和稳定性，降低催化剂制造成本一直是铂族金属催化剂研究的重要挑战。在非均相催化剂中，活性铂族金属从纳米颗粒到(亚)纳米团簇，再到单原子，微观几何结构、表面金属原子的化学配

位环境和电子结构发生了重大的变化(如图 1 所示)，不仅可以显著改善催化反应活性和选择性，还能够极大地提高铂族金属的原子利用率，从而有效降低非均相铂族金属催化剂成本^[1-5]。

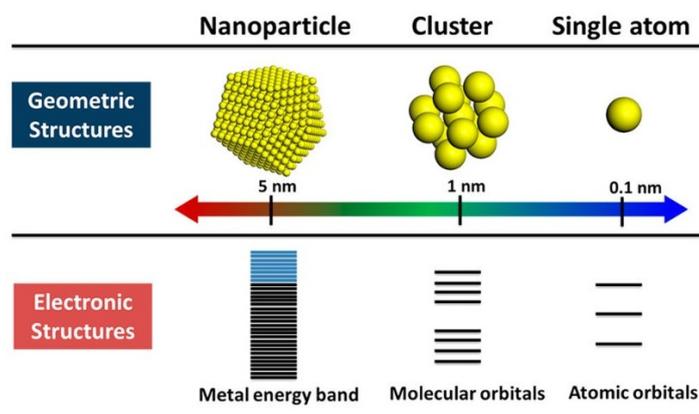


图 1 金属纳米颗粒、团簇、单原子的几何与电子结构^[2]

Fig.1 Geometric and electronic structures of metal nanoparticles, clusters, and single atom^[2]

中国科学院大连化学物理研究所张涛课题组首次提出“单原子催化”概念^[6]，将多相催化科学研究带入了单原子尺度，在活性金属的量子尺寸效应与表面自由能、金属-载体相互作用等方面的研究有了新的突破，“单原子催化”已成为当前多相催化研究领域的最新前沿^[7-8]。单原子催化剂具备传统非均相催化剂的稳定性好、易于分离回收和均相催化剂的活性金属原子利用率高、独特催化性能双重优点。因此，单原子催化将有望成为沟通传统多相催化与均相催化研究的桥梁，便于我们从原子层次认识较为复杂的多相催化反应过程，是目前非均相催化剂研究的重要热点之一^[1, 3, 9]。然而，相比(亚)纳米铂族金属催化剂，铂族金属单原子催化剂在制备、表征及应用方面仍面临着以下方面的挑战^[1, 4, 7]：

1) 如何实现高负载量原子级分散催化剂的可控制备；2) 如何在催化剂使用过程中有效稳定孤立活性金属原子；3) 如何实现单原子催化剂的快速高效、准确可靠、低成本化的结构与性能表征；4) 如何实现单原子催化剂低成本规模化制备与工业化应用。

总体而言，铂族金属单原子催化剂制备技术的研究开发一直是当前单原子催化领域的热点问题，而可靠的先进表征技术是单原子催化剂可控制备技术研究领域获得新突破的重要前提，单原子催化剂可控制备和分析表征的融合创新、协同发展，有助于推动高活性、低成本铂族金属催化剂的开发与应

用，也是未来非均相铂族金属催化剂研究的重点方向。为此，本文综述了铂族金属单原子催化剂的常见制备方法和先进表征技术，总结归纳了当前铂族金属单原子催化剂的可控制备技术和分析表征技术存在的问题及技术挑战，为铂族金属催化领域“如何高效利用活性金属原子、有效降低催化剂成本”提供研发思路。

1 制备方法

1.1 湿化学法

湿化学法是制备铂族金属单原子催化剂普遍采用的方法，具有操作简单、易于规模化制备等诸多优点，通常包括^[3-4, 7]：浸渍法、沉淀法、离子交换法等。

1.1.1 浸渍法

浸渍法是将活性金属前驱体溶液中的金属离子逐步吸附于载体氧化物表面，随后进行干燥、焙烧等工艺操作，是制备负载型金属催化剂最为普遍的方法。采用浸渍法制备铂族金属单原子催化剂的关键在于：通过浸渍液 pH 条件、固液比的优化与精确控制，保证活性铂族金属离子在浸渍过程中既不形成沉淀也不从浸渍液中析出，而是以孤立原子或离子状态完全附着或嵌入在载体氧化物表面，形成金属-载体“化学铆钉”作用，从而确保在干燥、焙

烧等工艺过程中,活性铂族金属单原子不发生团聚、迁移或脱落等不利情况。Kwak 等^[10]指出 γ - Al_2O_3 中不饱和 Al^{3+} 位点可以作为 Pt 原子的“化学铆钉”中心,通过 Pt-O- Al^{3+} 化学键合作用稳定 Pt 原子。北京大学 Lin 等^[11]强调载体氧化物的结构性质是影响活性金属原子级分散的关键之一,他们以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,采用浸渍法制备 Pt/MoC 负载型催化剂,发现具有 fcc 结构的 α -MoC 比 β -Mo₂C(hcp 结构)更容易与 Pt 形成强相互作用,因而在高温活化过程中 Pt 更易于在 α -MoC 表面形成单原子分散。约克大学 Hackett 课题组^[12]发现介孔氧化铝不同于其它普通氧化铝的是,当 Pd 负载量仅为 0.03% 时,可以得到孤立 Pd 原子活性中心,但提高 Pd 负载量至 0.06% 会形成平均尺寸为 0.8 nm 的 Pd 亚纳米团簇,而进一步将负载量提高至 1.03%~4.70%, Pd 纳米颗粒尺寸达到 1.3~4.4 nm。

所以,通常认为制备单原子催化剂时需要将金属负载量控制在 0.5% 以内^[3]。Lang 等^[13]为了制备 Rh_1/ZnO 单原子催化剂,将 Rh 负载量降低至 0.03% 甚至更低,以 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,选用 ZnO 纳米线作为催化剂载体,经浸渍、过滤、洗涤、60°C 干燥后,在 200°C 的 20% (体积分数) H_2/He 气氛中还原 30 min。Wang 等人^[14]以 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体, Co_3O_4 纳米棒为载体, Rh/Co 原子比为 1:1000 (Rh 负载量 $\approx 0.16\%$), 采用浸渍法制备了 $\text{Rh}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ 单原子催化剂,同时在浸渍液中滴加 NaBH_4 水溶液还原 Rh^{3+} , 确保在 Co_3O_4 纳米棒表面形成 Co^{3+} -Rh- Co^{2+} 键合作用。Guo 等人^[15]将 RuCl_3 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米线分别作为活性组分 Ru、载体 CeO_2 的前驱体,采用浸渍法制备了负载量为 0.89% 的 Ru_1/CeO_2 单原子催化剂,在热处理过程中 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 纳米线脱水后等到 CeO_2 纳米线,并通过 Ru-O-Ce 键合作用有效稳定了孤立 Ru 原子。

当然,铂族金属单原子催化剂的极限负载量在很大程度上取决于载体氧化物表面能够“铆钉”孤立活性铂族金属原子或离子的中心位点数量。厦门大学 Liu 等人^[16]通过在 H_2PdCl_4 溶液浸渍超薄 TiO_2 纳米片过程中采用光化学辅助的方法制备得到 Pd_1/TiO_2 单原子催化剂, Pd 负载量可达到 1.5%, 这可归因于比表面积高达 $340 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 2 原子层超薄 TiO_2 纳米片表面具有大量能够稳定孤立 Pd 原子的 5 配位 Ti^{4+} 原子。

总体而言,采用浸渍法制备铂族金属单原子催化剂,需要选用具有特定结构、形貌(如:纳米线、

纳米棒等)的氧化物作为载体,干燥温度通常为 50~80°C,焙烧温度一般不超过 400°C,负载量要尽可能低(通常取决于载体性质),必要时还需要采取化学还原、紫外辐照等辅助性措施,确保载体氧化物表面阳离子空位与孤立铂族金属离子或原子相互作用^[17],避免活性金属在任何一个制备工艺过程中发生团聚。目前采用浸渍法可实现 Pt、Pd、Rh、Ru 等 4 种铂族金属元素的单原子催化剂制备。

1.1.2 沉淀法

中国科学院大连化物所张涛院士团队采用共沉淀法制备了 Pt_1/FeO_x ^[18-19]、 Ir_1/FeO_x ^[20-21] 单原子催化剂。将 H_2PtCl_6 或 H_2IrCl_6 溶液与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按一定比例混合后慢慢滴加到碱性溶液中,沉淀过程中控制 $\text{pH} \approx 8$, 得到的沉淀物经过滤、洗涤、60~80°C 干燥后在 200°C (或 250°C) 的 10% (体积分数) H_2/He 气氛中还原 30 min。该团队还发现:通过微调共沉淀过程中的 pH 值、沉淀温度等制备参数,可以调控铂族金属负载量, Pt、Ir 负载量可分别从最初的 0.08%、0.01% 提高到 0.17%、0.22%。北京工业大学 Zhang 等人^[22]采用沉积-沉淀法制备了负载量为 0.2% 的 Pd_1/TiO_2 单原子催化剂。将 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 TiO_2 胶液混合后搅拌 2~3 h, 确保 Pd^{2+} 离子在 TiO_2 表面充分吸附,再加入氢氧化铵溶液调节 pH 值至 9.5, 搅拌 5 h 后, 60°C 干燥, 400°C 空气气氛中焙烧 4 h。采用沉淀法的金属催化剂制备技术相对成熟,但考虑到铂族金属化合物的水溶液稳定性受金属离子浓度、沉淀剂、pH 值变化的影响较大,不仅需要高度优化并精确控制金属离子浓度、沉淀剂种类、胶液 pH 条件,还要保证较低金属负载量(一般不超过 0.3%), 且在制备过程中需要固液比控制在较低的水平(1:5 左右)^[19-20], 确保金属离子不析出。

1.1.3 离子交换法

离子交换法通常应用于以分子筛作为载体材料的单原子催化剂制备,活性金属离子通过与分子筛的 Brønsted 酸性中心 H^+ 离子或碱金属离子(如 Na^+ 、 K^+ 等)交换,形成孤立原子活性中心。 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 离子与位于 KLTL 分子筛骨架 Al 邻近的 K^+ 发生离子交换,形成 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -KLTL 复合材料,经 360°C 的 10% (体积分数) O_2/He 气氛氧化处理 4 h 后得到 Pt_1/KLTL 单原子催化剂^[23], 其负载量达到 1.0%, 孤立 Pt 原子通过 Pt-O_{support}、Pt-Al 两种方式与 KLTL 形成强相互作用。美国塔夫茨大学 Shan 小组^[24]将 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 吸附于 NH_4 -ZSM-5 分子筛,经洗涤、真空干燥、 H_2 还原后,再通过乙酸钠

溶液的两次离子交换制备得到 Rh₁/ZSM-5 单原子催化剂。美国堪萨斯州大学 Tang 等^[25]也采用离子交换法成功制备了负载量为 0.1% 的 Rh₁/ZSM-5 单原子催化剂, Rh(NO₃)₃ 水溶液中的 Rh³⁺ 离子在负压作用下与 NH₄-ZSM-5 分子筛的孔道 Brønsted 酸性中心 H⁺ 离子发生离子交换, 形成稳定的 Rh³⁺-O-Al³⁺ 化学配位作用。采用离子交换法制备铂族金属单原子催化剂, 需要确保两个条件: 1) 前驱体的金属配体具有较好的可交换性, 即金属-配体相互作用不宜太强; 2) 前驱体溶液和载体胶液的 pH 值尽可能地

接近, 保证活性金属离子在交换过程中不形成沉淀。

1.2 原子层沉积法

原子层沉积(ALD)技术由于可实现原子尺度的可控制备, 目前已广泛应用于铂族金属单原子催化剂的制备^[26]。加拿大西安大略大学 Sun 等人^[27]以甲基环戊二烯基三甲基铂(MeCpPtMe₃)为前驱体, 石墨烯(Graphene)为载体, 采用 ALD 技术制备了 Pt₁/Graphene 单原子催化剂, MeCpPtMe₃ 在 Graphene 纳米片表面沉积-反应过程如图 2 所示。

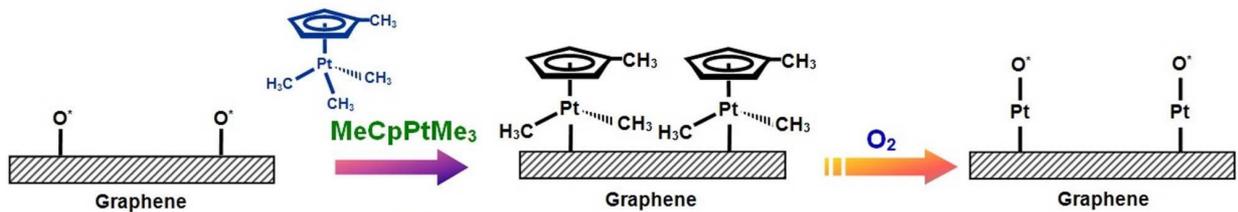
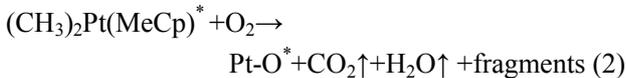
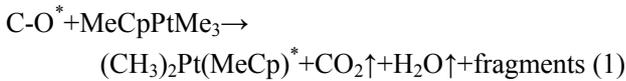


图 2 石墨烯纳米片表面 Pt 原子层沉积机理示意图^[27]

Fig.2 Schematic illustrations of Pt ALD mechanism on graphene nanosheets^[27]

期间发生的化学反应为:



式中, *代表表面活性物种, Pt-O*代表 Pt 原子上活性氧物种。在原子层沉积过程中, MeCpPtMe₃ 与 Graphene 纳米片表面的 O* 物种反应得到 (CH₃)₂Pt(MeCp)*, 在 O₂ 的氧化作用下形成 Pt-O* 活性中心, 得到 Pt₁/Graphene 单原子催化剂。中国科学技术大学 Yan 等^[28]也采用 ALD 技术成功制备了 Pd₁/Graphene 单原子催化剂, 以六氟乙酰丙酸钯 (Pd(hfac)₂) 为前驱体, 甲醛为溶剂, Graphene 纳米片经氧化、热脱氧后形成表面氧官能团, ALD 过程中 Pd 原子通过 C-O-Pd 键合作用“铆钉”于 Graphene 纳米片表面。ALD 技术已在 Pt₁/Graphene、Pd₁/Graphene 单原子催化剂的制备得以实现, 但对原材料、ALD 设备的要求高, 制备过程繁琐, 性价比低, MeCpPtMe₃、Pd(hfac)₂、甲醛溶剂等原材料成本极高, 这些都是制约 ALD 技术应用于铂族金属单原子催化剂工程化制备的关键因素。

1.3 高温原子捕集法

新墨西哥大学和华盛顿州立大学两所高校的研究团队与太平洋西北国家实验室催化研究所合作,

于 2016 年首次采用高温原子捕集法成功制备了 Pt₁/CeO₂/La-Al₂O₃ 单原子催化剂^[29]。他们发现: 具有不同形貌的 CeO₂ 纳米颗粒与 Pt/La-Al₂O₃ 催化剂粉末机械混合, La-Al₂O₃ 复合氧化物表面的 Pt 纳米颗粒会在 800℃ 的空气气氛中原子化后被 CeO₂ 纳米颗粒捕集, 从而得到 Pt₁/CeO₂/La-Al₂O₃ 单原子催化剂, 多面体 CeO₂ 纳米颗粒和 CeO₂ 纳米棒对 Pt 原子的捕集效果、稳定作用明显优于立方 CeO₂ 纳米颗粒。随后, Nie 等人^[30]也报道了采用高温原子捕集法制备 Pt₁/CeO₂ 单原子催化剂, CeO₂ 表面的 Pt 纳米颗粒在 750℃ 的水蒸气作用下原子化后被 CeO₂ 再次捕集, 实现活性 Pt 组分的原子级分散。清华大学李亚栋院士团队也报道了 Pt、Pd 纳米颗粒直接转化成高度热稳定的单原子催化剂的现象^[31], 以 N-掺杂的碳材料作为“铆钉”基底, 经 900℃ 的惰性气氛中焙烧 3 h 后得到 Pt₁/CN、Pd₁/CN 单原子催化剂。韩国先进科学技术研究院 Lee 团队^[32]发现 CeO₂ 表面羟基可在 750℃ 的水热处理过程中促进 Rh 纳米团簇的解离, 进而通过 Rh-O-Ce 化学键合作用形成稳定的孤立 Rh 原子, 这种界面作用往往会使 Rh 原子处于较高的化学价态^[33]。高温原子捕集法实际上是利用 Pt、Pd 等铂族金属纳米颗粒在氧化(O₂ 或 H₂O)气氛或惰性气氛中的“反 Ostwald 熟化”现象, 以及催化剂载体材料对铂族金属原子的“铆钉”作

用,其关键在于热处理温度与气氛、原子捕集组分的选择,这为通过催化剂设计、热处理条件优化,以改善批量化制备催化剂的活性铂族金属分散奠定了坚实的理论基础。

2 表征技术

2.1 探针分子红外光谱

CO、NO 等极性分子吸附于金属原子表面后会表现出特定的红外活性。然而,与其它极性分子不同的是,在吸附于铂族金属原子的 CO 不容易被解离,且 CO 处于不同吸附结构的红外特征峰存在明显的差异,因此,CO 探针分子红外光谱技术是表征催化剂中活性金属原子级分散的有效手段^[34]。通常认为^[13, 34-35, 38]采用 CO 探针分子红外光谱技术识别单原子催化剂中孤立 Pt、Pd、Rh、Ir 或 Ru 原子的主要依据是不存在 CO 分子的桥式吸附结构,该吸附结构的红外伸缩振动峰通常出现在 1950~1750 cm^{-1} 的波数范围内,明显区别于 CO 分子的点位线性吸附结构、多位吸附结构(如表 1 所列)。

表 1 吸附于不同孤立铂族金属单原子 CO 的红外特征峰位置

Tab.1 Positions of vibrational bands due to CO adsorption on single-atomic-site of Pt-group metals

催化剂	CO 吸附红外特征 振动峰位置/ cm^{-1}	特征峰归属	文献
Pt ₁ /FeO _x	2080	Pt _{iso} -CO	[6]
Pt ₁ /CeO ₂	2096	Pt _{iso} -CO	[30]
Pt ₁ /TiO ₂	2125	Pt _{iso} -CO	[36]
Pd ₁ /TiO ₂	2100	Pd _{iso} -CO	[16]
Pd ₁ /FeO _x	2065	Pd _{iso} -CO	[37]
Rh ₁ /ZSM-5	2116, 2049; 2082	Rh _{iso} -(CO) ₂ ; Rh _{iso} -(CO) ₃	[24]
Rh ₁ /ZnO	2060; 2087, 2014	Rh _{iso} -CO; Rh _{iso} -(CO) ₂	[13]
Rh ₁ /ZrO ₂	2047; 2087, 2017	Rh _{iso} -CO; Rh _{iso} -(CO) ₂	[38]
Ir ₁ /FeO _x	2037	Ir _{iso} -CO	[21]
Ru ₁ /CeO ₂	2000	Ru _{iso} -CO	[15]

CO 探针分子红外光谱技术不仅可以反映出催化剂的整体信息,还具有表征测试温度低、可间接反映出孤立原子的配位数等优点,然而,也存在着一些不足之处。从表 1 可以看出,CO 分子在同种孤立 Pt、Pd 或 Rh 原子上的相同吸附结构的红外特征振动峰位置受催化剂载体氧化物种类的影响。CO 分子在不同孤立铂族金属原子上吸附的红外光谱会

互相干扰,甚至存在特征峰重叠的现象,这说明该表征技术仅对单一活性组分、单一载体氧化物的单原子催化剂表征分析具有较好的适用性。另外,还需要特别说明的是,没有 CO 分子的桥式吸附结构并不代表活性金属是原子级分散,只能说红外光谱出现了桥式吸附结构的特征峰,一定存在亚纳米团簇或纳米颗粒,这是因为是否存在 CO 分子的桥式吸附结构与测试条件^[35]、CO 吸附覆盖率^[39]等因素密切相关。

2.2 高分辨扫描透射电子显微

电子显微技术的快速发展,以及球差校正的高角度环形暗场扫描透射电子显微(ac-HAADF-STEM)技术的普及,便于直接检测和观察催化剂载体上的活性金属单原子分布情况,极大地推动了非均相催化化学科向单原子尺度发展,已成为单原子催化剂表征的最直观分析检测技术^[41]。如图 3 所示,采用扫描透射电子显微(STEM)技术可以明显观察到 Pt₁/ α -MoC^[11]、Pd₁/Al₂O₃^[12]、Pd₁/TiO₂^[16]、Rh₁/ZSM-5^[24]、Ir₁/FeO_x^[21]等单原子催化剂中 Pt、Pd、Rh、Ir 等活性铂族金属原子的落位情况,这是因为 STEM 图像的亮度与原子序数的平方(Z^2)成正比,即原子序数越大的原子在 STEM 图像中就越亮。

当然,如果活性金属元素原子序数比催化剂载体中金属元素大或载体氧化物较厚,就很有可能观测不到活性金属单原子^[15]。就目前研究报道的情况看,多以纳米线^[13]、纳米棒^[14]、超薄纳米片^[15]等一维或二维金属氧化物作为单原子催化剂的载体材料,还没有报道借助 STEM 表征技术成功制备 Pd₁/CeO₂、Pd₁/La₂O₃、Rh₁/CeO₂ 等如同 Ru₁/CeO₂ 原子序数关系的单原子催化剂。另外,高能电子束流会引起金属原子发生团聚,采用 STEM 技术表征单原子催化剂时需要确保较低的加速电压,尽可能地保证得到原始金属分散状态的 STEM 图像^[41]。也就是说,STEM 表征过程中的电子束流辐射效应是当前采用电子显微技术表征单原子催化剂的最大挑战。Guo 等^[15]对 Ru₁/CeO₂ 单原子催化剂样品进行 HAADF-STEM 表征时采用的加速电压为 200 kV,比常规高分辨透射电子显微(HRTEM)表征的加速电压(300 kV)低 100 kV, Lin 等^[11]则在更低的加速电压(仅为 100 kV)下对 Pt₁/ α -MoC 单原子催化剂进行 STEM 表征,但也不能完全保证电子束流对活性金属原子分散状态的不产生影响。同时,尽管 Guo 等^[15]在 200 kV 的加速电压下进行 EDS-mapping 分析,但在较低加速电压(\approx 100 kV)下对单原子催化剂

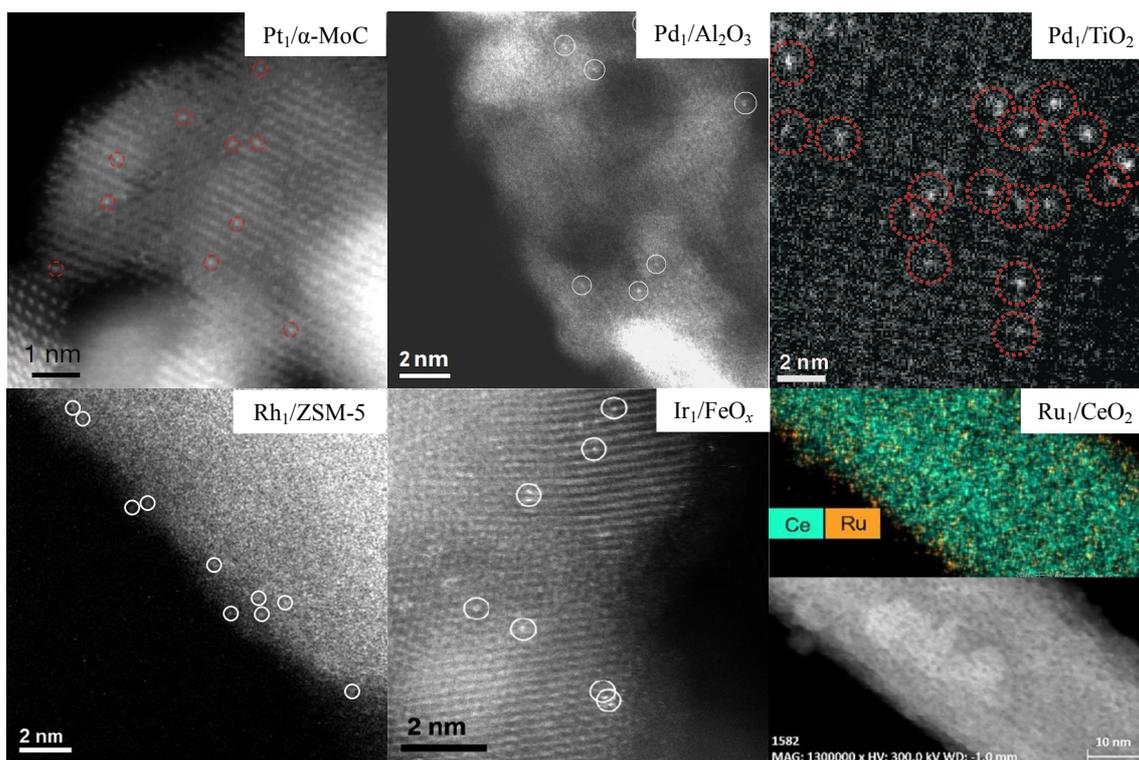


图 3 $\text{Pt}_1/\alpha\text{-MoC}^{[11]}$ 、 $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3^{[12]}$ 、 $\text{Pd}_1/\text{TiO}_2^{[16]}$ 、 $\text{Rh}_1/\text{ZSM-5}^{[24]}$ 、 $\text{Ir}_1/\text{FeO}_x^{[21]}$ 和 $\text{Ru}_1/\text{CeO}_2^{[15]}$ 单原子催化剂的 STEM 图像
Fig.3 STEM images of $\text{Pt}_1/\alpha\text{-MoC}^{[11]}$ 、 $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3^{[12]}$ 、 $\text{Pd}_1/\text{TiO}_2^{[16]}$ 、 $\text{Rh}_1/\text{ZSM-5}^{[24]}$ 、 $\text{Ir}_1/\text{FeO}_x^{[21]}$ and $\text{Ru}_1/\text{CeO}_2^{[15]}$ single-atom catalysts

进行 X 射线能量色散谱(EDS)或电子能量损失谱(EELS)常规测试仍尚未得到广泛的应用,有待开发更为高效的检测手段^[40]。

2.3 X 射线吸收光谱

X 射线吸收光谱(XAS)技术可提供催化剂中活性金属原子的电子结构、配位环境、金属-载体相互作用等信息,是表征单原子催化剂的关键技术手段之一^[42]。根据 XAS 数据可得到扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES)信息,包括吸收原子与邻位原子之间的距离(即键长)、吸收原子的配位数和化学价态等局域结构信息,表 2 列出了部分铂族金属单原子催化剂的 EXAFS 参数,通常认为:当傅里叶变换 X 射线吸收精细结构(FT-EXAFS)谱图中不存在 Pt-Pt 或 Pt-O-Pt^[11]、Pd-Pd 或 Pd-O-Pd^[12]等同种活性铂族金属原子配位的吸收峰时,该原子可能达到了原子级分散。

Zhang 等^[17]对 $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_x$ 进行 EXAFS 表征发现:Pt 原子没有与 Pt 直接成键,而是通过 Pt-O、Pt-Ni 键合作用与 $\text{Ni}(\text{OH})_x$ 载体形成金属-载体相互作用。说明 Pt 主要以孤立单原子的形式分散于 $\text{Ni}(\text{OH})_x$ 载体。美国勘萨斯大学 Tao 课题组^[45]对 Pd_1/TiO_2 单原子催化剂进行 EXAFS 表征,未发现

Pd-Pd、Pd-O-Pd 化学键合作用,说明 Pd 原子与载体 TiO_2 的 O 成键。Jeong 等^[32]将 Rh_1/CeO_2 单原子催化剂与 Rh 纳米颗粒、 Rh/CeO_2 负载型纳米催化剂对比。结果表明:与 Rh 纳米颗粒、 Rh/CeO_2 负载型纳米催化剂不同的是, Rh_1/CeO_2 单原子催化剂的 FT-EXAFS 谱图中没有出现 Rh-Rh、Rh-O-Rh 配位的吸收峰,只有 Rh-O、Rh-O-Ce 配位的吸收峰,说明 Rh 在 CeO_2 载体上以孤立单原子形式分散。约克大学 Hackett 等^[12]对 $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂中 Pd 的 K-边进行 XANES 研究,结果表明 Al_2O_3 表面的 Pd 与 PdO 中 Pd 的氧化态类似,都为+2 价的 Pd^{2+} 。Guo 等^[15]制备得到的 Ru_1/CeO_2 单原子催化剂与 RuO_2 的 Ru K-edge XANES 曲线几乎完全重合,说明 CeO_2 表面 Ru 原子的化学价态为+4 价。

尽管 XAS 技术能够提供单原子催化剂活性中心原子以及与载体形成界面的重要局域结构信息,但这些信息包含了与催化无关或相关的所有金属物种(活性金属、金属氧化物载体)的平均信息,导致采用 XAS 技术准确表征单原子催化剂结构仍然具有长期挑战性,尤其是多活性金属组分、多载体氧化物组分的复杂体系金属催化剂的原子尺度结构信息表征。

表 2 不同铂族金属单原子催化剂的 EXAFS 参数

Tab.2 EXAFS parameters of different Pt-group metal based single-atom catalysts

催化剂	配位键	键长/nm	配位数	E_0/eV^*	$\sigma^2/(nm^2)^{**}$	文献
Pt ₁ /α-MoC	Pt-Pt	—	—	5.9	—	[11]
	Pt-Mo	0.285±0.001	6.8+/-1.0			
Pt ₁ /FeOx	Pt-O	0.201	3.9	7.4	0.11	[18]
	Pt-Fe	0.305	3.3	7.4	1.09	
Pt ₁ /KLTL	Pt-O	0.205	2.0	8.0	23	[23]
	Pt-Al	0.300	1.0	-11.0	70	
Pd ₁ /Al ₂ O ₃	Pd-Pd	—	—	No data	—	[12]
	Pd-O	0.200	4.0			
Pd ₁ /Graphene	Pd-O	0.207	2.0	1.9	0.00005	[28]
	Pd-C	0.200	1.0	4.0	0.00004	
Rh ₁ /ZSM-5	Rh-O	0.2015±0.0009	5.23±0.52	No data	0.0000348	[22]
	Rh-(O)-Al	0.3168±0.0032	1.55±0.66			
	Rh-(O)-Si	0.3514±0.0072	1.68±0.71			
Rh ₁ /Co ₃ O ₄	Rh-O	0.205±0.001	3.9±0.6	No data	0.00005	[14]
	Rh-O	0.253±0.001	4.6±2.1			
Rh ₁ /DAY	Rh-O _{short}	0.219	2.2	-3.05	0.0000673	[43]
	Rh-O _{long}	0.341	0.7	6.5	-0.0000371	
	Rh-Al	0.292	0.4	0.68	0.0000221	
Ir ₁ /MgO	Ir-O _{short}	0.215	2.0	2.8	8	[44]
	Ir-O _{long}	0.373	4.5	-4.1	109	
	Ir-Mg	0.305	2.8	-2.1	111	
Ru ₁ /CeO ₂	Ru-O	0.2027±0.0043	4.5±1.3	0.4	0.005±0.003	[15]

*注: * 测量值与标准值之间的内电位差; ** 相邻原子无序度的均方相对位移。

2.4 其它表征技术

单原子催化剂中活性金属的原子利用率已达到了多相催化领域最理想的状态,其理论分散度和原子利用率均为 100%^[46]。因此,金属分散度也能够反映出活性金属是否达到原子级分散。厦门大学 Zheng 课题组^[16]通过在 50°C 下进行 CO 脉冲试验计算 Pd/TiO₂ 单原子催化剂的 Pd 分散度,其分散度为 100%,表明 Pd 达到了单原子分散,与 STEM、XAS 表征结果一致。然而,金属分散度测试结果往往存在可靠性低、重复性差的问题,这是因为金属分散度融合了脉冲吸附试验和金属负载量测试的实验结果、脉冲吸附时会有部分探针分子吸附于载体表面,只能作为单原子催化剂表征的辅助性手段。

单原子催化剂中活性金属不具备晶体结构特点,且以高价态的形式与载体配位,这些特点使得 X 射线衍射(XRD)^[11-12, 20, 29]、X 射线光电子能谱

(XPS)^[11-12, 14, 17]也可作为辅助性表征手段。然而,需要说明的是,XRD 谱图没有活性金属的特征衍射峰,并不能说明金属高度分散,更不能说是单原子分散,这是因为活性金属的 XRD 信号受其含量、原子组成与数量、载体信号等因素的影响。同样,通过 XPS 数据分析得到 Pt²⁺、Pd²⁺、Rh³⁺、Ir⁴⁺、Ru⁴⁺ 等氧化态活性铂族金属物种的占比达到 100%,并不能直接说明以孤立原子形式与载体键合,需要同探针分子红外光谱、XANES 数据相结合分析。

除以上表征技术之外,还可以通过原子力显微(AFM)^[47-48]、Kelvin 探针力显微(KPFM)^[48]、扫描隧道显微(STM)^[49]获取单原子催化剂表面原子的二维或三维分布图像(如图 4 所示),直接观察表面活性金属单原子的分布情况。然而,这些显微技术仅能提供催化剂更为局部的信息,目前在单原子催化剂表征的应用较少,有待进一步开发与利用。

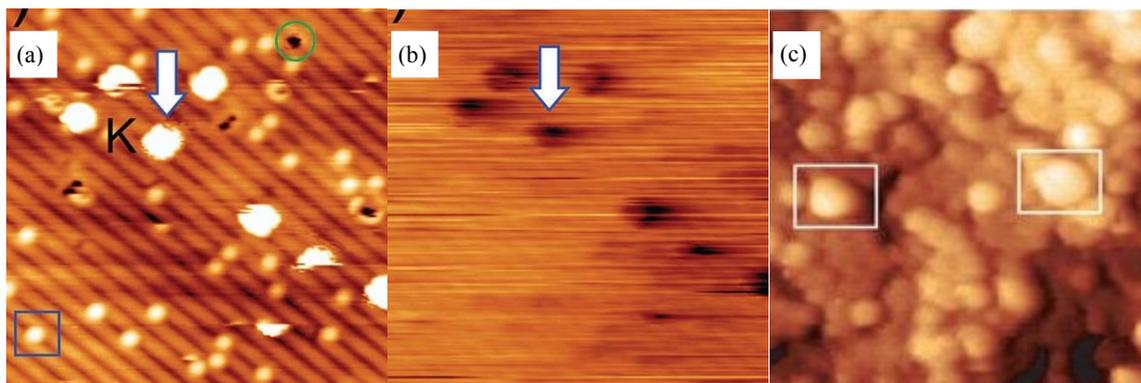


图 4 Pt₁/TiO₂ 单原子催化剂的(a)AFM 图像和(b)KPFM 图像^[48], 以及(c)Pt₁/CeO₂ 单原子催化剂的 STM 图像^[49]

Fig.4 AFM (a) and KPFM (b) images^[48] of Pt₁/TiO₂ single-atom catalyst and STM (c) images^[49] of Pt₁/CeO₂ single-atom catalyst

3 结语与展望

单原子催化技术的研究和发展不仅将多相化学学科从(亚)纳米尺度带入了原子尺度, 还使得进一步降低负载型铂族金属催化剂中的贵金属用量成为可能。借助于探针分子红外光谱技术、X 射线吸收光谱技术、显微技术等多种现代表征技术, 让我们从多个角度认识“单原子催化”概念。

在制备方法方面, 目前的研究主要集中在浸渍法、沉淀法、离子交换法和原子层沉积法, 浸渍法和沉淀法是当前应用最为广泛的催化剂制备方法, 也是最有可能实现工业化应用的制备方法, 如何采用浸渍法和沉淀法并借助光化学还原、后处理工艺优化等辅助手段, 实现铂族金属单原子催化剂的规模化制备与工业化应用, 是今后的重要发展方向; 离子交换法主要用于分子筛基铂族金属单原子催化剂的制备, 在保持原子级分散的同时, 适当提高负载量和催化剂稳定性以满足工业应用需求, 是今后的研究热点; 原子层沉积法是制备碳基铂族金属单原子催化剂的有效手段, 但其高昂的原材料成本和设备运行成本以及制备过程中的传质问题, 成为工业化应用的最大挑战, 也是今后需要重点攻关的关键技术难点。

在催化剂组成设计方面, 当前主要以纳米线、纳米片等一维、二维氧化物载体为主, 催化剂活性组分和载体组分的组成相对单一。三维、复杂体系单原子催化剂制备的研究与开发是单原子催化向产业化进军的重要前提。

在表征技术方面, 目前多采用 CO 探针分子红外光谱技术、STEM、EXAFS、XANES 等手段获取催化剂中活性原子的空间分布情况、电子结构、配位环境、化学价态等重要信息, 并结合研究的催化

剂体系实际, 适当采用金属分散度、XRD、XPS、AFM、KPFM、STM 等辅助性表征技术。通过多种表征技术的有机结合和多种表征数据的高度融合, 从局部信息与整体平均信息、定量分析与定性分析等多维度表征分析铂族金属单原子催化剂, 是未来单原子催化技术发展的研究发向和重要保障。

通过制备方法和表征技术的不断创新, 单原子催化剂最终能够实现工业化应用, 体现出单原子催化的实用价值和经济价值。

参考文献:

- [1] WANG A Q, LI J, ZHANG T. Heterogeneous single-atom catalysis[J]. *Nature reviews*, 2018, 2: 65-81.
- [2] LIU L, CORMA A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: From single atoms to nanoclusters and nanoparticles[J]. *Chemical reviews*, 2018, 118(10): 4981-5079.
- [3] CHEN Y J, JI S F, CHEN C, et al. Single-atom catalysts: Synthetic strategies and electrochemical applications[J]. *Joule*, 2018, 2: 1242-1264.
- [4] YAN H, SU C L, HE J, et al. Single-atom catalysts and their applications in organic chemistry[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2018, 6(9): 8793-8814.
- [5] KIM J, KIM H E, LEE H. Single-atom catalysts of precious metals for electrochemical reactions[J]. *Chemsuschem*, 2018, 11(1): 104-113.
- [6] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x[J]. *Nature chemistry*, 2011, 3: 634-641.
- [7] ZHANG H B, LIU G G, SHI L, et al. Single-atom catalysts: Emerging multifunctional materials in heterogeneous catalysis[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(1): 1701343-1701366.
- [8] YANG X F, WANG A Q, QIAO B T, et al. Single-atom

- catalysts: A new frontier in heterogeneous catalysis[J]. *Accounts of chemical research*, 2013, 46(8): 1740-1748.
- [9] CHEN F, JIANG X Z, ZHANG L L, et al. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2018, 39(5): 893-898.
- [10] KWAK J H, HU J, MEI D, et al. Coordinatively unsaturated Al^{3+} centers as binding sites for active catalyst phases of platinum on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Science*, 2009, 325 (5948): 1670-1673.
- [11] LIN L L, ZHOU W, GAO R, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha\text{-MoC}$ catalysts[J]. *Nature*, 2017, 544(7648): 80-83.
- [12] HACKETT S F J, BRYDSON R M, GASS M H, et al. High-activity, single-site mesoporous Pd/ Al_2O_3 catalysts for selective aerobic oxidation of allylic alcohols[J]. *Angewandte chemie*, 2010, 119(45): 8747-8750.
- [13] LANG R, LI T B, MATSUMURA D, et al. Hydroformylation of olefins by a rhodium single-atom catalyst with activity comparable to $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2016, 55(52): 1-6.
- [14] WANG L, ZHANG S, ZHU Y, et al. Catalysis and in situ studies of $\text{Rh}_1/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanorods in reduction of NO with H_2 [J]. *ACS catalysis*, 2013, 3 (5): 1011-1019.
- [15] GUO Y, MEI S, YUAN K, et al. Low-temperature CO_2 methanation over CeO_2 -supported Ru single atoms, nanoclusters, and nanoparticles competitively tuned by strong metal-support interactions and H-spillover effect[J]. *ACS catalysis*, 2018, 8(7): 6203-6215.
- [16] LIU P X, ZHAO Y, QIN R X, et al. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts [J]. *Science*, 2016, 352(6287): 797-801.
- [17] ZHANG J, XU X, CHEONG W C, et al. Cation vacancy stabilization of single-atomic-site $\text{Pt}_1/\text{Ni}(\text{OH})_x$ catalyst for diboration of alkynes and alkenes[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-8.
- [18] WEI H S, LIU X Y, WANG A Q, et al. FeOx-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. *Nature communications*, 2014, 5(1): 1-8.
- [19] SHI Y T, ZHAO C Y, WEI H S, et al. Single-atom catalysis in mesoporous photovoltaics: the principle of utility maximization[J]. *Advanced materials*, 2014, 26(48): 1-7.
- [20] LIN J, WANG A Q, QIAO B T, et al. Remarkable performance of Ir_1/FeO_x single-atom catalyst in water gas shift reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(41): 15314-15317.
- [21] LIANG J X, LIN J, YANG X F, et al. Theoretical and experimental investigations on single-atom catalysis: Ir_1/FeO_x for CO oxidation[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2014, 118(1): 21945-21951.
- [22] ZHANG X Y, SUN Z C, WANG B, et al. C-C coupling on single-atom based heterogeneous catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3): 954-962.
- [23] KISTLER J D, CHOTIGKRAI N, XU P H, et al. A single-site platinum CO oxidation catalyst in zeolite KLTTL: microscopic and spectroscopic determination of the locations of the platinum atoms[J]. *Angewandte chemie*, 2014, 53(34): 8904-8907.
- [24] SHAN J J, LI M W, ALLARD L F, et al. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts[J]. *Nature*, 2017, 551(7682): 605-608.
- [25] TANG Y, LI Y T, FUNG V, et al. Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 1-11.
- [26] CHEN N C, SUN X L. Single atom catalyst by atomic layer deposition technique[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2017, 38(9): 1508-1514.
- [27] SUN S H, ZHANG G X, GAUQUELIN N, et al. Single-atom catalysis using Pt/Graphene achieved through atomic layer deposition[J]. *Scientific reports*, 2013, 3(5): 65-65.
- [28] 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[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10484-10487.
- [29] JONES J, XIONG H F, DELARIVA A T, et al. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping[J]. *Science*, 2016, 353(6295): 150-154.
- [30] NIE L, MEI D H, XIONG H F, et al. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/ CeO_2 for low-temperature CO oxidation[J]. *Science*, 2017, 358(6369): 1419-1423.
- [31] WEI S J, LI A, LIU J C, et al. Direct observation of noble metal nanoparticles transforming to thermally stable single atoms[J]. *Nature nanotechnology*, 2018, 13: 856-861.

