

单原子催化剂中金属-载体强相互作用综述

张雅静, 卞兆勇

(北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 单原子催化由于其独特的特性近年来在多相催化领域引发很大的关注。均匀分散的单原子可以作为催化活性中心, 为实现催化反应的高选择性、高活性和研究其催化反应机理提供很大的可能。随着催化剂尺寸的逐步减小, 催化剂的表面原子结构、电子结构和缺陷将发生明显变化, 常常会产生金属-载体强相互作用。结合近年来单原子催化领域的研究工作, 综述了单原子催化剂中金属-载体强相互作用的研究进展。介绍了单原子催化剂中金属-载体强相互作用的具体类型和表现形式, 包括金属-金属相互作用、空隙或缺陷锚定、金属阳离子配位和有机配体络合。最后, 基于对单原子催化剂中金属-载体强相互作用的理解和认识, 对该研究领域的发展趋势和关键问题进行了展望。

关键词: 单原子催化; 金属-载体强相互作用; 多相催化; 缺陷; 配位

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0328-07

引用格式: 张雅静, 卞兆勇. 单原子催化剂中金属-载体强相互作用综述[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 328-334.

ZHANG Y J, BIAN Z Y. A Review of the Strong Metal-Support Interactions in Single-Atom Catalysts[J]. Materials China, 2023, 42(4): 328-334.

A Review of the Strong Metal-Support Interactions in Single-Atom Catalysts

ZHANG Yajing, BIAN Zhaoyong

(College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Single-atom catalysis has gained more and more attention in the field of heterogeneous catalysis in recent years. As the catalytic activity center, uniform and dispersed single atom provides great possibility for the realization of high activity and selectivity of catalytic reaction and to study their catalytic reaction mechanisms. With the gradual decreasing of the catalyst size, the surface atomic structure, electronic structure and defect of catalyst are significantly changed, often resulting in strong metal-support interactions. Based on the previous research works in recent years, the strong metal-support interactions in single-atom catalyst are summarized in this paper. The specific types and forms of strong metal-support interactions in a single-atom catalyst are introduced, including metal-metal interactions, vacancy or defect anchoring, metal cation coordination and organic ligand complexation. Furthermore, based on the understanding and knowledge of strong metal-support interactions in single-atom catalysis, the development trends and key issues in this field are prospected.

Key words: single-atom catalysis; strong metal-support interaction; heterogeneous catalysis; defect; coordination

1 前言

负载型金属催化剂被广泛应用于现代工业过程中, 催化剂的载体不仅仅只是增加被负载物种分散度的一种媒介, 载体与被负载物种之间还存在着相互作用, 在该

相互作用影响下, 负载型催化剂的物理、化学性质发生改变, 从而对催化剂的催化活性、选择性和反应稳定性等方面产生显著影响。1978 年, Tauster 等^[1]首次发现负载在二氧化钛上的铂族金属在高温还原后对小分子(H_2 、CO)的吸附性能表现出明显的抑制作用, 认为高温还原条件下金属纳米颗粒与载体之间必然存在某种相互作用, 并将这种现象命名为金属-载体强相互作用(strong metal-support interactions, SMSI), 由此拉开了该研究在多相催化领域的序幕。

单原子催化剂是催化金属元素均匀负载在金属、金属氧化物、二维材料等载体上, 以单个原子为催化活性

收稿日期: 2021-03-28 修回日期: 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21872009)

第一作者: 张雅静, 女, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 卞兆勇, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: bian@bnu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202103031

中心进行催化反应的催化剂。单原子催化剂具有最大的原子利用率和统一的配位环境, 催化剂尺寸的减小使得催化剂的表面原子结构、电子结构和缺陷发生明显变化。单原子可以作为催化活性中心, 为实现催化反应的高选择性、高活性和研究其催化反应机理提供很大的可能性^[2], 故单原子催化剂近年来在多相催化领域引发很大的关注。

金属原子在单原子催化剂中的稳定性, 对实现催化过程的选择性和活性起着至关重要的作用。但是, 孤立的金属原子具有极高的表面能, 它们中的大多数在热力学上都是亚稳态的, 并且在长期反应过程中会发生扩散、团聚和浸出^[3]。有研究发现, 某些载体上的单原子修饰了载体的局部电子结构, 在载体与金属之间形成了 SMSI, 改变了被吸附物空间状态和能量分布, 优化了催化剂的催化性能, 提高了金属原子在载体上的稳定性^[4]。故如何进一步认识和揭示 SMSI 的本质, 如何利用这一效应更好地为催化剂理性设计服务, 是当前 SMSI 研究的方向之一。

同样, 长期以来, 对 SMSI 机理的研究大多是基于对负载在氧化物上贵金属纳米粒子的催化体系的研究。但由于氧化物载体表面的各向异性和金属颗粒粒径分布的不均匀性, 导致从原子尺度上对该反应机理没有明确的认识, 难以定量描述 SMSI 的化学本质。基于单原子催化剂研究 SMSI 能够排除金属颗粒的形貌、尺寸和取向对金属-载体界面的影响。因此, 单原子催化剂被认为是研究 SMSI 机制的理想平台。

本文首先阐述了单原子催化剂上 SMSI 的定义, 系统梳理了单原子催化剂上 SMSI 的类型, 详细介绍了每一种 SMSI 的具体类型和表现形式。最后, 基于对单原子催化剂上 SMSI 的理解和认识, 对该研究领域的发展趋势和关键问题进行了展望。

2 单原子催化剂中金属-载体强相互作用的定义

早期的 SMSI 在某种程度上受限于使用过渡金属氧化物作为载体。随着研究方法的迅速发展, 特别是借助先进的电子显微镜技术, SMSI 在很多金属/氧化物催化体系中被发现, 涉及任何被支撑的金属和任何载体之间的所有强烈相互作用, 并被扩展来解释结构变化和金属-载体负载催化剂的催化活性之间的联系。研究人员认为, 相互作用的本质是一种电子转移, SMSI 则是金属与载体之间“单向”电子转移的数目比通常载体到金属的电子转移数目多, 因此“相互作用”更强。Liu^[5]指出金属与载体的相互作用包括界面相或新化合物的形成、载体衍生材料对金属纳米粒子的装饰或封装、载体对金属纳米粒子

形状的影响等 8 种表现形式, 其中只有一部分可以视为 SMSI, 如金属间成键、特殊形貌结构、界面电荷迁移和物质输运等。根据相互作用的性质, SMSI 主要可以分为两种, 一种是由电子缺陷引起的, 另一种是由表面结构缺陷引起的。围绕这一概念, 有许多重要的问题需要理解, 如 SMSI 对金属颗粒的烧结和成型、电子转移、界面相的形成或生成新化合物的影响等。

对于单原子催化剂来说, 原则上载体表面所有未封端的位点都可用于与特定的物种键合^[5], 单原子不论附着还是嵌入到载体结构中, 都会对载体的电子结构起到修饰作用, 从而影响其催化性能, 且原子级分散的贵金属通常负载在载体上, 并通过 SMSI 得以稳定, 这些主要通过金属-金属相互作用, 空隙或缺陷锚定, 金属阳离子配位^[6]以及有机配体络合等方式实现。

3 单原子催化剂中金属-载体强相互作用的类型

3.1 金属-金属相互作用

在单原子催化剂中, 通过直接 M_1-M_2 键合可以促进 SMSI 的形成, 其中 M_1 和 M_2 分别代表两种金属。当两种金属间的异核原子键比同核原子键更强时, 可以将一个金属原子隔离在另一个金属的原子阵列中。两种金属达到一定比例时, 活性较强、浓度较少的一种金属会产生单个独立的原子, 这样的形式被称为单原子合金 (single-atom alloy, SAA), 是单原子催化剂的一种特殊形式。SAA 通常是数量较少且更活泼、更昂贵的金属被替换到更廉价、更不活泼的金属的晶格中。活泼金属通常为 Pt 或 Pd, 以单个孤立原子的形式存在于较不活泼金属的晶格中。较不活泼的金属通常为 Cu, Ag 或 Au。SAA 的 2 个主要特征是: ① 两种金属中活性较高的金属浓度非常低, ② 当被主体金属包围时, 活性更高的组分在热力学上更稳定, 因此在低覆盖率下不存在二聚体或三聚体。近年来, 多种不同的 SAA 被发现, 合金之间的 SMSI 被研究。到目前为止, 已报道的 SAA 催化剂包括 Pd/Au^[7]、Pd/Ag^[8]、Pd/Cu^[9]、Pd/Zn^[10]、Pd/In^[11] 和 Pt/Cu^[12] 等。

物理气相沉积法是制备 SAA 较常用的方法, 顺序还原法^[13]、电偶置换法^[14]等也可以达到制备 SAA 的目的。SAA 通常表现出比无序的合金更好的催化性能和更强的稳定性, 这可能是由于 SAA 中金属-金属异核原子键的强度较大, 或受益于整体效应 (几何效应)、电子效应和应变效应^[15]。

Kyriakou 等^[16]发现, 与单独的纯 Cu 或 Pd 金属相比, Pd/Cu SAA 对于氢的离解和化学吸附显示出相当罕

见的高能态,使得苯乙烯和乙炔的氢化具有很强的选择性。当两种金属达到一定比例时,可形成牢固结合的 Pd—Cu 键。Cu 表面单个、分离的 Pd 原子大大降低了氢吸收和从 Cu 表面脱附的能垒(图 1),并且 Pd 原子在表面产生的压缩应变削弱了 H 与 Pd 原子的结合,从而降低了氢解吸温度。

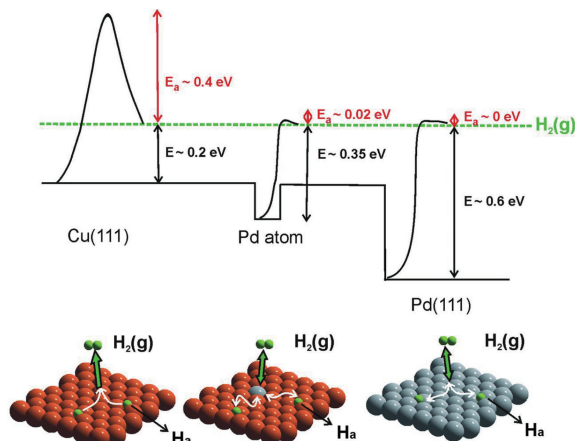


图 1 Cu(111)、Pd(111)和 Pd 单原子合金上氢解吸反应势能图^[16]
Fig. 1 Potential energy diagram of hydrogen desorption reaction of Cu (111)、Pd(111) and Pd single-atom alloy^[16]

Liu 等^[13]在 1-己炔液相加氢反应中,发现 Pd 单原子将 Au 的氢化活性提高了近 10 倍,但并未降低它对部分氢化产物的高选择性。Pd/Au SAA 对己烯的选择性超过 85%,远高于单金属 Pd 催化剂的选择性。反应性增强的原因是 Pd 单原子促进了分子氢的解离,从而使 Au 表面存在弱结合的原子氢。

Marcinkowski 等^[14]采用 Pt/Cu SAA 催化甲酸选择性脱氢发现, Pt/Cu SAA 在保持 Cu 高选择性的同时显著提高了甲酸转化为甲酸盐的转化率。在催化甲酸选择性脱氢的反应中, Pt/Cu SAA 中的 Pt 单原子显著降低了 O—H 键断裂所需的能量,使得甲酸更容易脱氢为甲酸盐,并能从 Pt 向 Cu 溢出且不影响 Cu 对这一反应的高选择性。

3.2 空隙或缺陷锚定

在实际应用中氧化物和碳化物是最常用的催化剂载体材料,活性金属相的高分散性、高热稳定性和高反应活性可以在这些载体上实现和保持。这些载体通常具有可以与单原子金属发生强相互作用的位点,包括各种类型的空隙和缺陷,空隙或缺陷可以是配位不饱和位点、表面空位或其他类型的表面缺陷^[5, 17]。这些载体可以控制单原子的配位环境,发生多配位作用,并且会显著影响其反应性,产生明显的电子效应^[18]。

3.2.1 配位不饱和和位点

配位不饱和和位点是一种结构缺陷,提供了足够的“缺

陷位点”来锚定原子分散的金属物种并调节金属物种的几何和电子特征。“缺陷位”与金属团簇或金属原子之间的特定相互作用对催化反应起着至关重要的作用。

Kwak 等^[19]利用高角度环形暗场扫描透射电镜 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HADDF-STEM) 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算发现不可还原的 γ -Al₂O₃ (100) 面上的 Al³⁺ 配位不饱和中心是锚定 Pt 的位点。在低负荷下,活性催化相原子分散在载体表面 (Pt/Al³⁺_{penta} = 1), Al³⁺ 与 γ -Al₂O₃ 中的 3 个 O 原子结合,与 PtO 中的 2 个 O 原子结合, Pt 和 γ -Al₂O₃ 之间形成 SMSI,活性金属相的高分散性和热稳定性在 γ -Al₂O₃ 载体上得以实现和保持。

Tang 等^[20]指出具有大量五配位 Al³⁺ 位的 Al₂O₃ (rp-Al₂O₃) 的合成在制备原子分散的 Ru 催化剂中起着至关重要的作用,亚纳米 Ru 可以锚定在无定形 Al₂O₃ 的配位不饱和的 Al³⁺ 中心上, Ru/rp-Al₂O₃ 提供了足够的“缺陷位点”来锚定原子分散的 Ru 并调节 Ru 的几何和电子特征。通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (图 2) 和以 CO 为探针的原位漫反射红外光谱 (CO-diffuse reflexions infrared Fourier transformations spectroscopy, CO-DRIFT) 等表征手段,发现 Ru 的几何和电子特征发生了显著变化,进一步证明了 Ru 与 Al³⁺_{penta} 中心之间的 SMSI。这一强相互作用使得 Ru 原子优先锚定在配位不饱和和五配位 Al³⁺ 位点上,从而使 Ru 具有独特的几何和电子特征,更有利于苯加氢反应的发生。

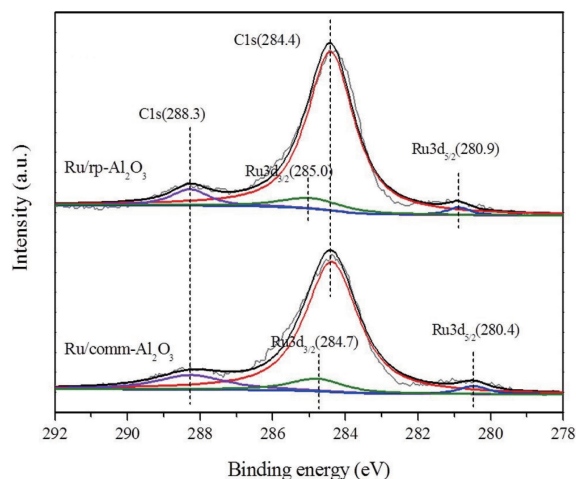


图 2 Ru/rp-Al₂O₃ 和 Ru/comm-Al₂O₃ 的 Ru 3d 的 X 射线光电子能谱^[20]

Fig. 2 Ru 3d X-ray photoelectron spectroscopy spectra of Ru/rp-Al₂O₃ and Ru/comm-Al₂O₃^[20]

除氧化物外,富碳载体也能与单原子过渡金属或离子形成稳定的键合。Song 等^[21]对由 N,N-二甲基甲酰胺

保护的分散在石墨烯上的单原子 Pt 进行了 XPS 表征, 证实 Pt 通过 Pt 4f 和 O 1s 之间的电子转移与氧还原基团配位。与氧化石墨烯中的 C 1s 和 O 1s 峰相比, Pt-SA/rGO 中的 C 1s 和 O 1s 峰发生轻微偏移, 表明 Pt 与氧官能团配位时具有强烈的电子相互作用, 导致 d 电子数量增加, 进而由于原子外弛豫过程降低了 Pt(II) 的结合能, 避免它与相邻的 Pt 原子聚集, 保证了 Pt 的分散性。具有孤立 Pt 位的催化剂可提高产物 H_2O_2 的选择性, 且质量活性是 0.8 V 下商业 Pt/C 的 57 倍。

3.2.2 表面空位

表面空位包括氧空位、金属空位等, 这也是最为广泛的一种结构缺陷, 在多种载体上都有发现。可还原氧化物和石墨烯等二维碳化物上的表面空位可以帮助稳定载体上的单个金属原子。

氧化物是负载单原子金属使用较广泛的载体, 具有高的比表面积、丰富的金属空位或氧空位, 在稳定单个金属原子方面具有许多优势。特别可作为载体使用的是可还原金属离子的氧化物, 例如 Ce^{4+} 、 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 等。对氧化物载体的研究表明, 其表面空位可以作为单原子金属的附着位点。有多种方法可以合成基于可还原氧化物载体的具有空位的单原子催化剂, 最为常用的方法是共沉淀后进行简便吸附。

Lin 等^[22]采用不同氧化物载体(FeO_x 、 TiO_2 和 Al_2O_3)负载单原子 Ir, 发现以 FeO_x 等可还原性氧化物作为载体的单原子催化剂催化的水煤气变换反应的反应速率远高于以其他物质为载体的催化剂, 说明催化剂的活性与载体有很大关系。单原子 Ir 的存在很大程度上促进了 FeO_x 的还原, 从而使得大量氧空位产生, 氧空位对水煤气反应中水的解离具有促进作用。

Qiao 等^[23]在研究中发现, CeO_2 负载的 Au 单原子 (Au_1/CeO_2) 具有独特性能, 载体表面的 Ce 空位促使了 SMSI 的形成。 CeO_2 是一种重要的 4f 氧化物, 可以通过在 Ce 位置进行取代或通过键合至表面—O 或—OH 基团的方式还原并稳定单个金属原子。通过 HAADF-STEM 等表征手段, 可以直观地看到单原子占据了表面金属空位(图 3)。 CeO_2 负载的 Au 单原子催化剂 (Au_1/CeO_2) 在 80 °C 下对 CO 的优先氧化具有高活性、选择性和极高稳定性。

Wan 等^[24]在研究中通过对金属氧化物 TiO_2 表面进行缺陷修饰, 促使了 SMSI 的形成, 实现了对单原子 Au 位点的锚定。 TiO_2 是常用的载体材料, 其表面氧空位缺陷可以作为稳定单原子金属的位点。利用球差电镜与同步辐射的方法, 确定了 Au 单原子以 Ti—Au—Ti 的结构稳定在缺陷态 TiO_2 表面上。缺陷态 TiO_2 载体能有效实现对 Au 单原子位点的锚定与稳定, 形成的 Ti—Au—Ti 结

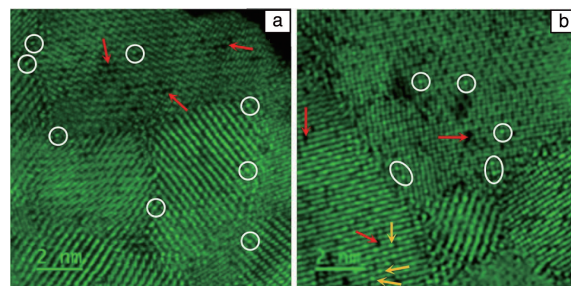


图 3 Au_1/CeO_2 的 HAADF-STEM 照片^[23]

Fig. 3 HAADF-STEM images of Au_1/CeO_2 ^[23]

构能降低反应能垒, 削弱 Au 位点上的竞争吸附, 促进催化反应的进行。

石墨烯是一种具有单层结构、高理论比表面积和独特的电子及几何特性的二维碳材料, 已被用作单原子催化剂的载体材料。然而原始石墨烯不是理想的单原子催化剂载体, 因为形成石墨烯晶格的强 sp^2 化学键的内在性质及电荷分布的均匀性使金属原子不容易稳定锚定^[25]。因此, 通过促使碳空位的产生, 可以干扰或改变石墨烯片均匀分布的电荷, 从而改善负载的金属原子的稳定性, 并调整相应原子的电子结构。石墨烯负载的单原子催化剂通常是通过两步过程制造的, 首先通过高能原子/离子轰击石墨烯局部产生空位, 然后用所需的催化剂原子填充这些空位^[26, 27]。由于催化剂原子与缺陷石墨烯载体之间的牢固结合, 所得的单原子催化剂具有良好的活性和热稳定性。与石墨烯相似的二维碳化物 MXenes 和六方氮化硼也被发现有相似的应用。

Wang 等^[28]证明了通过两步工艺可以将不同元素 (Pt, Co 和 In) 以单原子形式掺杂进石墨烯中。石墨烯经高能原子轰击产生 C 空穴, 单原子填补 C 空穴从而稳定地附着在石墨烯表层。DFT 的结果证明了金属元素和石墨烯间的 SMSI。Pt-空位络合物的更高结合能使络合物足够稳定, 可以经受长时间的电子束辐照, 并且被边缘捕获的 Pt 原子很容易沿着边缘迁移(图 4)。

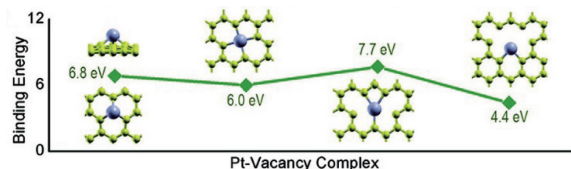


图 4 不同空位类型的 Pt-空位络合物结合能^[28]

Fig. 4 Binding energy of Pt-vacancy complexes with different vacancy types^[28]

Sun 等^[29]通过 DFT 计算研究了催化甲醇氧化羰基化形成碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC) 的 Cu_1 /石墨烯单原子催化剂。研究表明, 石墨烯中的碳空位稳定了

石墨烯表面的 Cu 单原子, 显著增强了 Cu 原子和载体之间的相互作用, 并增加电子从 Cu 原子到石墨烯片的转移。与掺杂 Cu 的双空位石墨烯相比, 掺杂 Cu 的单空位石墨烯在吸附剂和催化剂表面之间形成了更强的相互作用。

Wu 等^[30]在研究中发现碳材料表面的纳米 Au 颗粒在高温下可以向单原子演化, 且单原子 Au 会与碳材料之间形成 SMSI。该单原子催化剂催化甲烷氧化的效率达到 Au 纳米颗粒催化剂的 4 倍, 其中, 氧化反应步骤中能垒的大幅减少是催化效率增强的关键。分子动力学模拟发现, 碳材料表面的空位使 C 原子的悬挂键与 Au 原子形成共价键, 并且, 碳表面各种类型的空位在分散 Au 原子和提高单原子催化剂的稳定性中起着关键作用。

此外, 通过 HAADF-STEM、XPS 和 X 射线吸收近边结构谱(X-ray absorption near edge structure, XANES)等表征, Zhao 等^[31]发现超薄二维纳米片 $\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$ MXene 具有大量 Ti 缺陷空位并且具备高还原能力。其中的单个 Pt 原子与 3 个 C 原子配位, 与 $\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$ MXene 载体形成牢固的 Pt—C 键, 通过 SMSI 被稳定在先前由 Ti 占据的位置上。 $\text{Ti}_{3-x}\text{C}_2\text{T}_y$ MXene 上的单个 Pt 原子具有部分正电荷和原子分散性, 有助于显著降低硅烷、 CO_2 和苯胺的吸附能和活化能, 从而提高其催化性能。

3.3 金属阳离子配位

对于可还原的载体氧化物如 CeO_2 、 FeO_x 、 TiO_2 , 利用其表面缺陷很容易形成 SMSI 并稳定单原子。但对于地球上大量的不可还原性载体, 如 Al_2O_3 、 SiO_2 、沸石, 及如碳纳米管的非氧化物类载体, 载体表面不能提供足够的 $-\text{O}_x$ 与金属原子配位并使它稳定。在这种情况下, 碱金属离子可以稳定并激活原子分散的 Pt, Au 等^[32]。

Yang 等^[33]通过 CO 程序升温还原发现, 碱金属离子的存在显著增加了 Au—K/KLTL 和 Au—Na/[Si] MCM41 催化剂中羟基的数量。簇中的 $-\text{O}/\text{OH}$ 基团通过增加 H_2O 和中间产物 H 原子的结合能、促进 $-\text{COOH}$ 中间体的形成, 在水煤气变换反应中起着至关重要的作用, 催化剂表现出相当的活性和可再生性。

Zhai 等^[34]在研究中发现通过少量添加碱金属离子 (K^+ 或 Na^+), Pt 单原子与 Al_2O_3 或 SiO_2 之间会形成 SMSI。HAADF/STEM、X 射线衍射(XRD)和 XPS 检测结果证实了这一现象。少量添加的碱金属离子会激活吸附在 Al_2O_3 或 SiO_2 上的 Pt, 从而催化低温水煤气变换反应。

Zugic 等^[35]在研究中发现通过简单的共浸渍法制成的负载在多壁碳纳米管上的 Na^+ 助催化的 Pt 催化剂中, 单原子 Pt 与多壁碳纳米管之间会形成 SMSI。 Na^+ 的存在可以稳定 Pt 的氧化态。通过在反应前后对催化剂进行

XPS 分析, 发现添加 Na^+ 后形成了 $\text{Pt}-(\text{OH})_x$ 活性位点, 表面氧分布得到显著改变, 碳载 Pt 对水煤气变换反应的活性和 Pt 的结构稳定性有了显著改善。先前的研究指出, 该材料的活性与金属氧化物载体的氧缺陷浓度有关^[36, 37]。

3.4 有机配体络合

单原子中 SMSI 可以通过有机配体络合形成, 这类催化剂中的金属中心通过载体和有机配体共同稳定。这种类型的单原子催化剂通常采用表面有机金属化学方法来合成。有机配体结合到表面上之后, 可以通过热解等非氧化程序除去。具体来说, 金属中心与功能配体和旁位基团结合, 功能配体氧化金属中心并在基本步骤中成为中间体, 旁位基团不参与反应过程, 但在调节金属中心的电子或位阻特性中起重要作用^[38]。这种类型的单原子催化剂保留了部分配体, 并且配体可以控制金属中心的氧化态、几何形状和电子特征。

Liu 等^[39]发现通过紫外线诱导形成的乙二醇酯(EG)自由基可以用来制备稳定的原子分散的钯-钽氧化物催化剂(Pd_4/TiO_2), 其中 Pd 含量高达 1.5%(质量分数)。由于 SMSI 下丰富的 Pd—O 的形成, 使得 Pd_4/TiO_2 -EG 能够通过杂化途径激活 H_2 , 从而使得该催化剂对醛氢化的催化作用提高 55 倍以上。

Tempas 等^[40]制备出 3,6-二(2-吡啶基)-1,2,4,5-四嗪(DPTZ)配体稳定的 V 在 Au(100)上的单原子催化剂。通过 XPS、高分辨电子能量损失谱发现, V-DPTZ 链与 O_2 的反应使 V 的氧化态从二价增加到四价, 导致单一强键合(DPTZ^{2-}) $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}$ 活体产物的生成和 O 向 Au 表面的溢出, 这一氧化态的改变可能源于 SMSI。载体和单原子二者电子结构的改变导致表面金属-配体络合物中的单位点金属中心具有较高的化学选择性。

Chen 等^[41]制备出单原子催化剂 Pt-DPTZ/MgO 进行硅氢加成反应, 应用 X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectra, XAS)、XPS、透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)、XRD、CO 吸附等表征手段, 表明载体和配体之间有很强的非竞争性相互作用, 金属和载体之间的 SMSI 导致 Pt(II)中心的均匀分散。

4 单原子催化剂中金属-载体强相互作用的研究意义和潜在应用

多相催化反应是气态或液态反应物与固态催化剂在两相界面上进行的催化反应, 在实际应用中具有重大意义。例如, 碳碳双键的选择性加氢对于多种工业过程都很重要。基于 Pd, Pt, Ni 和 Ru 的体系由于高催化活性而通常用于烯烃和炔烃的氢化, 尽管这些催化剂具有高

活性,却不能保证对所需产物具有很高的选择性。近年来,已有研究证明包含原子分散的活性金属物质的单原子催化剂可有效催化许多反应且具有很高的选择性。

但是,单原子催化剂大多数在热力学上都是亚稳态的,并且在长期反应过程中会发生扩散、团聚和浸出。SMSI可以改变被吸附物种的空间状态和能量分布,优化催化剂的催化性能,提高金属原子在载体上的稳定性。金属原子在单原子催化剂上的稳定性对催化过程的选择性和活性起着至关重要的作用。利用或调节SMSI效应,可以制备出性能优异的催化剂,促进反应的良好实现^[42]。

Li等^[43]通过改变载体TiO₂对Ni金属的包裹程度,显著提升了CO₂转化率并且实现了二氧化碳加氢的高甲烷选择性转化。Li等^[44]通过改变Ir的负载量实现了对Ir和载体TiO₂之间SMSI效应的调节,从而调节了催化剂催化二氧化碳加氢甲烷化的选择性。具有较低Ir负载量的催化剂含有较多的Ir—O键,对CO吸附性较弱,表现出更高的选择性。具有较高Ir负载量的催化剂则含有较多的Ir—Irr键,表现出明显的金属态,导致Ir对CO的吸附作用较强,不利于CO脱附,使催化剂表现出更高的加氢甲烷化倾向。Zhou等^[38]通过简单地调变TiO₂载体的缺陷密度实现具有稳定DPTZ配体的Pt单原子和载体TiO₂之间SMSI效应的调节,从而成功调节了Pt单原子催化氢化硅烷化反应的活性。研究表明,Pt具有+2氧化态,并通过与DPTZ、表面氧和金属前体中残留的氯结合而稳定,且Pt单原子的活性与TiO₂载体的缺陷密度正相关。与原始TiO₂表面相比,Pt与更多氯化物配位,缩短了反应的诱导期,且Pt-DPTZ单元在TiO₂表面缺陷区域的优先分散使Pt和反应物之间易于接触,从而使催化剂Pt单原子在有缺陷的TiO₂表面具有高活性。

如上所述,SMSI效应显著影响催化剂的催化活性、选择性和反应稳定性,并且有助于解释某些反应现象。在许多非均相催化剂中,金属颗粒与其载体之间的强相互作用会影响金属物种的形态和组成,改变金属的电子性质,在决定颗粒形貌和保持分散性方面起着关键作用。SMSI通常被认为是在苛刻的催化剂操作条件(即高温、高水蒸气压力等)下维持高催化活性的关键。如何有效控制SMSI的强度、揭示SMSI的界面协同催化机制对于负载型催化剂体系具有十分重要的意义。

5 结 语

通过在载体表面提供单个活性位点,单原子催化剂已被证明在如水煤气变换反应、加氢反应、析氢反应等典型的非均相催化中表现出高活性、高选择性和最大的原子利用率,得到了广泛的关注。某些载体上的单原子

修饰了载体的局部电子结构,在载体与金属之间形成了金属-载体强相互作用(strong metal-support interactions, SMSI),改变了被吸附物种的空间状态和能量分布,优化了催化剂的催化性能,提高了金属原子在载体上的稳定性。故认识和揭示SMSI的本质,利用这一效应为催化剂设计服务,是当前研究的方向之一。本文结合近年来单原子催化领域的研究工作,综述了单原子催化剂中SMSI的研究进展,介绍了单原子催化剂中SMSI的具体类型和表现形式,包括金属-金属相互作用、空隙或缺陷锚定、金属阳离子配位和有机配体络合。

但目前对于如何有效控制SMSI的强度、揭示SMSI的界面协同催化机制等关键科学问题的研究非常有限,极大地制约了新型多相催化剂的设计。因此,如何有效控制SMSI的强度及构筑新型SMSI的催化剂体系将是多相催化领域未来发展的重要研究方向。

参考文献 References

- [1] TAUSTER S J, FUNG S C, GARTEN R L. Journal of the American Chemical Society[J], 1978, 100(1): 170-175.
- [2] 靳永勇,郝盼盼,任军,等. 化学进展[J], 2015, 27(12): 1689-1704.
JIN Y Y, HAO P P, REN J, *et al.* Progress in Chemistry[J], 2015, 27(12): 1689-1704.
- [3] QIN R, LIU P, FU G, *et al.* Small Methods[J], 2018, 2(1): 1700286.
- [4] van DEELEN T W, HERNÁNDEZ MEJÍA C, de JONG K P. Nature Catalysis[J], 2019, 2(11): 955-970.
- [5] LIU J. ChemCatChem[J], 2011, 3(6): 934-948.
- [6] ZHANG Q, QIN X X, DUAN-MU F P, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(30): 9351-9356.
- [7] LUCCI F R, DARBY M T, MATTERA M F G, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2016, 7(3): 480-485.
- [8] PEI G X, LIU X Y, WANG A, *et al.* ACS Catalysis[J], 2015, 5(6): 3717-3725.
- [9] PEI G X, LIU X Y, YANG X, *et al.* ACS Catalysis[J], 2017, 7(2): 1491-1500.
- [10] ZHOU H, YANG X, LI L, *et al.* ACS Catalysis[J], 2016, 6(2): 1054-1061.
- [11] FENG Q C, ZHAO S, WANG Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(21): 7294-7301.
- [12] SHAN J, LUCCI F R, LIU J, *et al.* Surface Science[J], 2016, 650: 121-129.
- [13] LIU J, SHAN J, LUCCI F R, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2017, 7(19): 4276-4284.
- [14] MARCINKOWSKI M D, LIU J, MURPHY C J, *et al.* ACS Catalysis[J], 2017, 7(1): 413-420.
- [15] WANG A, LI J, ZHANG T. Nature Reviews Chemistry[J], 2018, 2

- (6): 65–81.
- [16] KYRIAKOU G, BOUCHER M B, JEWELL A D, *et al.* Science[J], 2012, 335(6073): 1209–1212.
- [17] YAN Z, CHINTA S, MOHAMED A A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2005, 127(6): 1604–1605.
- [18] RIVERA-CÁRCAMO C, SERP P. ChemCatChem[J], 2018, 10(22): 5058–5091.
- [19] KWAK J H, HU J, MEI D, *et al.* Science[J], 2009, 325(5948): 1670–1673.
- [20] TANG N, CONG Y, SHANG Q, *et al.* ACS Catalysis[J], 2017, 7(9): 5987–5991.
- [21] SONG X, LI N, ZHANG H, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 435: 226771.
- [22] LIN J, WANG A, QIAO B, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(41): 15314–15317.
- [23] QIAO B, LIU J, WANG Y, *et al.* ACS Catalysis[J], 2015, 5(11): 6249–6254.
- [24] WAN J, CHEN W, JIA C, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(11): 1705369.
- [25] WU P, DU P, ZHANG H, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2015, 17(2): 1441–1449.
- [26] ZHANG L, XU Q, NIU J, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2015, 17(26): 16733–16743.
- [27] HU L, HU X, WU X, *et al.* Physica B: Condensed Matter[J], 2010, 405(16): 3337–3341.
- [28] WANG H T, WANG Q X, CHENG Y C, *et al.* Nano Letters[J], 2012, 12(1): 141–144.
- [29] SUN W, SHI R, WANG X, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 425: 291–300.
- [30] WU L, HU S, YU W, *et al.* npj Computational Materials[J], 2020, 6(1): 1–8.
- [31] ZHAO D, CHEN Z, YANG W, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(9): 4086–4093.
- [32] YANG M, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Catalysis Today[J], 2017, 298: 216–225.
- [33] YANG M, LI S, WANG Y, *et al.* Science[J], 2014, 346(6216): 1498–1501.
- [34] ZHAI Y, PIERRE D, SI R, *et al.* Science[J], 2010, 329(5999): 1633–1636.
- [35] ZUGIC B, BELL D C, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Applied Catalysis B: Environmental[J], 2014, 144: 243–251.
- [36] FU Q, SALTSBURG H, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Science[J], 2003, 301(5635): 935–938.
- [37] CAMPBELL C T, PEDEN C H F. Science[J], 2005, 309(5735): 713–714.
- [38] ZHOU X, CHEN L, STERBINSKY G E, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2020, 10(10): 3353–3365.
- [39] LIU P, ZHAO Y, QIN R, *et al.* Science[J], 2016, 352(6287): 797–800.
- [40] TEMPAS C D, MORRIS TOBIAS W, WISMAN D L, *et al.* Chemical Science[J], 2018, 9(6): 1674–1685.
- [41] CHEN L, STERBINSKY G E, TAIT S L. Journal of Catalysis[J], 2018, 365: 303–312.
- [42] 董斐. 贵金属催化剂中金属-载体强相互作用的开发及其在催化中的应用[D]. 保定: 河北大学, 2020.
- DONG F. Development and Application of the Strong Metal-Support Interaction in Precious Metal Catalysts[D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [43] LI J, LIN Y, PAN X, *et al.* ACS Catalysis[J], 2019, 9(7): 6342–6348.
- [44] LI S, XU Y, CHEN Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2017, 56(36): 10901–10905.

(编辑 费蒙飞)