



单原子环境催化研究进展

石先进^{1,2}、黄 宇^{1*}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,中国科学院气溶胶化学与物理重点实验室,西安 710061 2. 中国科学院大学,北京 100049

摘 要:单原子催化剂不仅实现了对金属原子最大化利用,而且具有较高催化活性和选择性,还是理想的催化理论研究位点,近年来引起了广泛关注。环境催化在环境保护和污染修复中扮演着重要的角色。 单原子催化剂在环境催化领域越来越受关注并有望应用于解决环境问题。单原子催化剂研究的重点和难 点集中在单原子催化剂可控合成和催化位点分析表征。为推进单原子催化剂在环境催化领域中的应用, 本文综述了单原子的主要制备方法和常规表征手段以及单原子催化剂在环境催化中应用的典型案例,并 对单原子催化剂在环境催化中的应用将面临的挑战进行了展望。 关键词:单原子催化剂;催化剂制备;催化剂表征;环境催化

Research progress on single-atom catalysts in environmental catalysis

SHI Xianjin^{1, 2}, HUANG Yu^{1*}

 Key Laboratory of Aerosol Chemistry and Physics, State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
 University of Chinese Academy of Sciences, Paiiing 100040, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Environmental catalysis plays an important role in environmental protection and pollution remediation. The application of single-atom catalysts in environmental catalysis has received increasing attention in recent years and is expected to solve many environmental problems. This review further aims to promote the application of single-atom catalysts in environmental catalysis. *Materials and methods* This article reviews the preparation methods and characterization methods of single-atom catalysts as well as typical cases of their application in environmental catalysis. *Results* The technology of preparing and characterizing single-atom catalysts has been greatly developed and single-atom catalysts have obtained many applications in environmental catalysis. *Discussion* Single-atom catalysts not only achieves 100% atomic utilization, but also has unique catalytic performance. In recent years, great progress for single-atom catalysts in NO_x removal, VOCs oxidation decomposition, HCHO catalytic oxidation, CO oxidation, CO₂ reduction and other

Received Date: 2021-01-29; Accepted Date: 2021-04-10; Online first: 2021-04-25

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC0212200)

收稿日期:2021-01-29;录用日期:2021-04-10;网络出版:2021-04-25

Foundation Item: National Key Research and Development Program of China (2017YFC0212200)

通信作者:黄 宇, E-mail: huangyu@ieecas.cn

Corresponding Author: HUANG Yu, E-mail: huangyu@ieecas.cn

引用格式:石先进,黄 宇.2022.单原子环境催化研究进展[J]. 地球环境学报,13(3):257-269.

Citation: Shi X J, Huang Y. 2022. Research progress on single-atom catalysts in environmental catalysis [J]. Journal of Earth Environment, 13(3): 257–269.

water pollutants treatment are summarized to guide the development of single-atom catalysts for environmental catalysis. Furthermore, many challenges must be overcome for the application of single-atom catalysts in the environment. Conclusions Single-atom catalysts are extremely promising in environmental catalysis. Recommendations and perspectives The stability, metal-carrier interaction, applicability, and reaction mechanism of single-atom catalysts need to be further studied.

Key words: single-atom catalyst; catalyst preparation; catalyst characterization; environmental catalysis

在过去的几十年里,纳米材料引领了催化技术 的进步(Weon et al, 2021)。纳米材料与块体材 料相比,拥有更大的比表面积,能够暴露更多催 化活性位点。同时,当材料尺寸减小到纳米尺度 时,将会出现一系列块体材料所不具备的特殊理 化性质;例如:当半导体材料的几何半径小于其 激子波尔半径时,其价带和导带的能级将会从连 续变成离散的形式,从而表现出与块体材料截然 不同的光吸收性能(Fernando et al, 2015)。随着 材料尺寸减小,配位不饱和度提高,从而表现出 更高的催化活性(Ren et al, 2019);更多的活性 位点暴露出来,原子利用率也会进一步提高(Zhu et al, 2018)。那么,如果催化材料的尺寸被减小 到目前能达到的理论极限——单个原子又会发生 什么呢? 其实, 金属单原子作为"催化剂"在自 然界中已广泛存在,对生物体的生命活动起着重 要的作用,如叶绿素中的 Mg,血红素中的 Fe,固 氮酶中的 Mo (Wang et al, 2019b)。人工合成的 单原子催化剂概念由张涛院士及其团队于 2011 年 提出(Qiao et al, 2011),并通过球差校正扫描透 射电子显微镜(AC-STEM)和同步辐射 X 射线吸 收精细结构谱(XAFS)以及 CO 分子探针红外光 谱对所合成的 Pt₁/FeO_x 样品进行了详细表征,直 接证实了 Pt 以单原子的形式存在,从此掀起了单 原子催化剂研究热潮。单原子催化剂在化学合成 (Deng et al, 2015; Huang et al, 2019; Li et al, 2020a), 分解水产氢(Li et al, 2016a; Chen et al,

2017; Chen et al, 2019b)等领域已得到了广泛的 研究。

环境污染物已经威胁到人类身体健康和生态 平衡, 而环境催化是一种有效的消除环境污染 物的手段,单原子催化剂同样适合用于环境催化 (Zhang et al, 2020)。首先, 单原子催化剂拥 有单一、配位不饱和的活性位点,具有较高活性 和选择性(Gao et al, 2018)。在环境催化过程 中,提高污染物降解效率同时选择性抑制有毒副

产物的生成是非常必要的。其次,单原子将所有 的活性位点都暴露出来,实现了最大的原子利用 率。环境催化中常用贵金属作为助催化剂,例如: Pd 催化剂在去除饮用水中的一些典型污染物中得 到了大量的应用。当Pd 以直径为5 nm 的纳米颗 粒形式存在时,78.6%的Pd原子被埋藏在催化 剂的内部而无法发挥出其催化活性,如果以单原 子 Pd 的形式存在,得到相同数量的活性位点却可 减少 220 倍 Pd 的使用量(Weon et al, 2021), 这无疑存在巨大的经济价值。另外,单原子催化 剂活性位点均一,并且具有均相催化和非均相催 化的特点,适用于环境催化过程和机理研究。总 之,单原子催化剂在环境催化领域值得进行深入 研究。

迄今为止,已有大量综述总结了单原子催化 剂在分解水产氢和化学合成领域等领域的研究进 展 (Zhu et al, 2018; Wang et al, 2019a; Wang et al, 2019b; Li et al, 2020b)。但是, 单原子催 化剂在环境领域应用的综述较少, 厘清其制备方 法和表征技术,推进其在环境污染控制领域应用 具有重要意义。本综述主要分为三个部分,首先, 系统介绍单原子制备方法和表征手段,为深入探索 单原子在环境中的应用奠定基础。其次,介绍单 原子在环境催化中的典型应用场景,为进一步挖 掘单原子催化剂在环境催化中的应用提供思路。 最后,对单原子催化剂在环境催化中的应用将面 临的挑战进行了展望。

单原子催化剂的制备与表征 1

1.1 单原子催化剂的制备方法

由于具有较大的表面能,金属单原子在合成 和催化反应过程中容易发生聚集,从而降低催化 剂的稳定性和活性(Wan et al, 2018; Ji et al, 2020)。因此,单原子催化剂的可控合成仍然是 一大难题。根据金属单原子负载到载体材料的方 式不同, 单原子催化剂制备方法可分为直接合成 法、原子层沉积法、化学气相沉积法、湿化学法、 电化学法、光化学法等。

直接合成法是将金属单原子的前驱体和载体 均匀混合,再通过煅烧等方式还原出金属单原子。 早在2009年,王心晨团队发现g-C₃N₄含有6个 N原子构成的环状结构,每个N原子都含有1个 孤对电子,该环状结构是理想的金属负载位点 (Wang et al, 2009)。于是,将双氰胺单体和金 属氯化物混合,在高温下煅烧缩聚,制备了Fe负 载g-C₃N₄样品。然而并没有在实验上证明Fe是以 单原子形式存在的。近些年,Li和Ohn等人使用 类似的方法(Li et al, 2016b; Ohn et al, 2017) 分别制备了Pt和Ni单原子负载g-C₃N₄催化剂, 并通过XAFS证明了金属是以单原子形式负载到 催化剂中。直接合成法得到的金属单原子可同时 分布在催化剂表面和体相,负载量相对较高。

原子层沉积法通过改变沉积循环就可以实现 在原子尺度控制材料的生长,已被证实是一种有 效的制备单原子的方法(Sun et al, 2013; Yan et al, 2015; Cao et al, 2017)。Sun et al (2013) 利用原子层沉积法成功将 Pt 单原子负载到了石 墨烯纳米片上(Pt/GNS)。在原子层沉积的过 程中,石墨烯纳米片被交替地暴露于 Pt 前驱体 (MeCpPtMe₃ 蒸汽)和氧化剂(纯氧气)中, 通过控制沉积循环次数,可以精准地控制 Pt 的尺 寸、密度、覆盖度。通过 STEM 的高角环形暗场 像(HAADF)证明了该方法成功地将 Pt 单原子、 Pt 亚纳米团簇、Pt 纳米颗粒同时负载到了石墨烯 纳米片表面上,通过 XAFS 结果进一步证明了单 原子的存在。

化学气相沉积法是制备二维薄膜材料的常用 方法,已被用于制备单原子催化剂(Wang et al, 2015;Qu et al, 2018)。Qu et al (2018)通过 CVD法成功制备了Cu单原子负载ZIF-8样品。首 先,将泡沫铜在氩气气氛下加热到900℃并保温一 段时间。然后,将氩气替换成氨气,通过强路易 斯酸碱相互作用使得氨与Cu原子配位形成挥发性 Cu(NH₃)_x物质。Cu(NH₃)_x被氨气载带到载体表面 并被其表面缺陷捕获形成单原子Cu活性位点。该 实验通过"蒸发一捕获"的策略,实现了直接由 块体铜制备单原子Cu。通过该方法,使用Ni泡沫 和Co泡沫分别制备了Co和Ni单原子,说明该方 法具有一定的普适性。 湿化学法把单原子前驱体和载体材料同时分 散在溶液中,单原子前驱体可以在化学还原作用 下,锚定在载体材料的缺陷位点周围,通过金属 与载体材料的相互作用,实现单原子的稳定负载。 湿化学法中的浸渍法因其操作简单、不需要特殊 设备等优点,是一种成熟的制备传统催化剂的方 法,在制备单原子催化剂方面得到了广泛的关注。 Li et al (2016a)通过将 g-C₃N₄和 H₂PtCl₆在 70℃ 下在搅拌 4—10 h,再将负载后的样品在 125℃氩 气下煅烧 1 h,制备了不同 Pt 负载量的样品。总 而言之,湿化学方法有望实现单原子催化剂的大 批量生产。

电化学法也是一种有效的制备单原子的手段。在电催化过程中,作为对电极的Pt会在溶液中发生溶解,随后沉积到工作电极中。一些研究人员利用这种方法,成功地将Pt单原子沉积到载体上(Tavakkoli et al, 2017; Zhang et al, 2017)。Zhang et al (2017)将Pt作为对电极,通过控制电位扫描次数,成功地将Pt单原子沉积到了工作电极的CoP阵列上(PtSA-NT-NF)。该方法制备的催化剂Pt负载量达到了1.6%,并且没有出现纳米团簇或颗粒。电化学法只能应用在导电材料上负载特定的几种单原子催化剂,应用范围相对较窄。

光化学法是一种简单而高效的沉积方法, 通过 光源激发载体材料就可实现金属单原子的原位沉 积。Liu et al (2016) 报道了一种光沉积制备稳定 的 Pd 单原子的方法,该方法是将超薄 TiO,纳米片 分散在乙二醇中,再加入 PdCl₄ 金属源,在紫外光 的照射下原位将 Pd 沉积到 TiO, 纳米片的表面上, 沉积量达到了1.5%,并没有发现Pd颗粒或团簇的 出现。在制备过程中由于形成了乙二醇自由基, 能够有效地取出 $PdCl_4$ 中的 Cl^- , 从而促进 TiO_2 表 面 Pd-O 的形成。由于在光沉积的过程中极易形成 纳米颗粒或团簇,发展出了其他辅助手段。Zhou et al (2019) 报道了一种液氮辅助的光沉积方法, 在制备 Pt 单原子负载 g-C₁N₄ 的过程中, 首先把前 驱体H2PtCl6与载体材料g-C3N4避光分散到一起, 然后在液氮中迅速冻结,形成冰块。在 g-C₃N₄表 面上, C_{2c}位点得到正电荷, 因此, 带负电荷的 $[PtCl_{l}]^{2-}$ 离子倾向于选择性地吸附在 C₂ 位点上。 在氙灯的照射下,冰体中g-C₁N₄被激发产生光生 电子。短时间内将吸附在 C2c 位点上的 [PtCl₆]²⁻离

259

260

地球环境学报

子还原成 Pt 单原子。具有空带隙的 C_{2c} 位点更倾向于从价带接收光生电子,因此捕获在 C_{2c} 位点的 [PtCl₆]²⁻离子比吸附在其他位点的离子更容易被还 原。由于光生电子难以在冰块中扩散,因此冰块 中离域的自由 [PtCl₆]²⁻离子不能被还原。该方法不 仅能有效抑制金属 Pt 生长为 Pt 颗粒,而且能够控制 Pt 准确地沉积到 C_{2c} 缺陷位置,可被借鉴用于 其他光沉积体系。

总之,现有的单原子催化剂制备方法都有其 优势所在,但也存在不足之处(表1)。

表 1 单原子催化剂合成方法及其优缺点		
Tab. 1 Single-atom catalyst synthesis methods and their advantages and disadvantages		
合成方法	优点	缺点
Synthesis methods	Advantages	Disadvantages
直接合成法 Direct synthesis method	合成过程简单、负载量高。 Simple synthesis process, high loading amount.	部分原子被包覆在催化剂内部,原子利用率较低。 Part of the atoms are encapsulated inside the catalyst, and the atom utilization rate is low.
原子层沉积法 Atomic layer deposition (ALD) method	活性位点均一、负载量可控。 Uniform active sites, controllable the load loading amount.	操作复杂,不适合大批量制备。 Complex preparation process, not suitable for mass preparation.
化学气相沉积法 Chemical vapour deposition (CVD) method	负载量可控、可批量化生产。 Controllable loading amount, suitable for mass preparation.	制备过程复杂、反应温度较高。 Complex preparation process, requires high temperatures.
湿化学法 Wet chemistry method	合成过程简单、可批量化生产。 Simple synthesis process, suitable for mass preparation.	负载量较低、容易生成金属颗粒或团簇。 Low loading amount, easy to form metal particles or clusters.
电化学法 Electrochemical method	活性位点均一、活性负载量可控。 Uniform active sites, controllable loading amount.	普适性不强。 Not a universal method.
光化学法	制备方法简单。	容易聚集成团簇或颗粒。
Photochemical method	Simple synthesis process.	Easy to form metal particles or clusters.

1.2 单原子催化剂的表征

单原子催化剂很早就被实验手段制备出来, 但受限于表征手段,直到后来相应的表征手段出现,单原子的概念才逐渐明确。单原子的表征方 法可分为两大类:电镜法和光谱法。

1.2.1 电镜法

电镜法主要通过球差校正透射电子显微镜 (AC-TEM)、球差矫正扫描透射电子显微镜(AC-STEM)、或者扫描隧道显微镜(STM)对单原子 成像,从而得到单原子的形貌和分布信息。

在扫描电镜测试中,电子束作用到样品上时, 会有一部分电子透过样品,这一部分透射电子也可 用来成像,其形成的像就是扫描透射像(STEM 像)。STEM像的形成主要是当电子束作用到样品 上时,如果电子束穿过样品表面从下表面逸出,电 子束的强度将发生变化。相邻区域的电子束强度 差称为衬度,即图像的对比度。AC-TEM和AC-STEM都是通过单原子与载体材料的衬度不同,从

而获得单原子清晰的原子像。如图 1a-1i 所示, Deng et al (2015) 使用了 AC-TEM 和 AC-STEM 对合成的 FeN₄位点进行了表征。从 AC-TEM 图 (图 1a-1f)可知石墨烯载体上分布大量黑点, 对应的就是 Fe 单原子。进一步借助 AC-STEM 对 该单原子催化剂进行表征,发现在高角环形暗场 像(HAADF)中可以清楚地看到 Fe 是以单原子形 式均匀分布在石墨烯载体表面上(图 1g-1h)。 从亮点的电子能量损失谱(EELS)可以看到在亮 点 Fe 周围有 N 元素(图 1i),证明了 Fe $-N_x$ 键 的存在。同样,张涛院士等合成的Pt₁/FeO_x催化 剂也通过 HAADF-STEM 进行表征(Oiao et al, 2011),发现在 Pt 负载量为 0.17% 时,样品主要 以 Pt 单原子存在,并且可以看出 Pt 主要是取代 Fe 的位置;当 Pt 的负载量增加为 2.5%, HAADF-STEM 图中可以看到以 Pt 单原子,二维 Pt 片和 三维 Pt 团簇三种形式存在于载体表面。由于 AC-TEM 和 AC-STEM 对样品的要求较低,因此在单

石先进,等:单原子环境催化研究进展

原子催化剂表征中得到了最广泛的应用。

在 STM 测试过程中,当针尖与样品表面很近(不到1nm)的时候,探针和样品的电子云发生重叠,若外加一定电压,针尖与样品之间将产生隧道电流。隧道电流强度和针尖与样品距离存在一定的对应关系,当探针沿样品表面扫描时, 探针与样品表面间的距离不断发生改变,从而引起电流不断发生改变。STM 利用针尖与样品表面的隧穿电流的变化,实现对原子观察与定位,甚至是对单个原子的操作。Deng et al (2015)通过 低温 STM 探究 FeN₄ 位点的原子和电子结构。在 图 1j 中, 亮点是 Fe 原子, Fe 周围的原子相对较 远处的 C 原子更亮, 说明 Fe 原子的引入影响到了 周围原子的态密度。模拟的 STM 图(图 1k)证 实了观察到的位点是 FeN₄。STM 图像中相应点的 dI/dV曲线结果也说明 FeN₄位点与周围原子成键, 具有较高的稳定性(图 11)。由于 STM 对样品表 面的平整度要求极高,在表征单原子催化剂过程 中受到了极大的限制,应用并不是很广泛(Wang et al, 2019b)。



图 1 a-f: FeN₄/GN-2.7 的 AC-TEM 测试结果; g、h: FeN₄/GN-2.7 的 HAADF-STEM 图像; i: 图 h 亮点对应的 能量损失谱(EELS); j: FeN₄/GN-2.7 的 LS-STM 图像; k: 图 j 的 STM 模拟结果; l: 图中插入图片对应点的 *dI*/*dV* 谱(Deng et al, 2015)

Fig. 1 a-f: AC-TEM images of FeN₄/GN-2.7; g, h: HAADF-STEM images of FeN₄/GN-2.7; i: the electron energy loss spectroscopy (EELS) atomic spectra of Fe and N elements from the bright dots as shown by the red arrow in Fig. 1h; j: LS-STM image of FeN₄/GN-2.7; k: simulated STM image for Fig. 1j; l: dI/dV spectra acquired along the white line in the inset image (Deng et al, 2015)

261

地球环境学报

1.2.2 光谱法

光谱法以 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)为 主, X 射线光电子能谱(XPS)和红外吸收光谱 (IR)可为相应的辅助表征手段。

当入射 X 射线能量与样品中某一元素的内层 电子壳层的能量发生共振时,样品对X射线吸 收强度会在一些特定的能量点位产生较强的吸收 峰, XAFS 利用吸收峰的位置和峰形得到样品的 结构信息。根据到吸收边的距离不同, XAFS 可 分为 X 射线吸收近边结构(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)。通过与标准样对 比,XANES 可给出待测元素的价态和几何结构信 息, EXAFS 可以给出吸收原子与背散射原子之间 的配位信息。李亚栋院士及其团队制备了 Er 负载 量分别为2.5%(LD-Er₁/CNN)和20.1%(HD-Er₁/ CN-NT)的Er单原子负载氮化碳纳米管样品(Ji et al, 2020), 通过 XAFS 对样品进行了详细的表 征。LD-Er1/CN-NT 和 HD-Er1/CN-NT EXAFS 光 谱仅在 0.18 nm 出现一个主峰,在 LD-Er₁/CN-NT 和 HD-Er₁/CN-NT 催化剂中,未检测到与 Er-Er 配位相关的峰(约在 0.35 nm),从而排除了金属 结晶 Er 物种的存在,并证实 Er 是以单原子形式存 在。在 XAFS 数据处理过程中,将 EXAFS 变换到 R空间后,可得到吸收峰的位置以及吸收的强度, 却无法知道某个峰对应何种配位元素,但在 k 空间 中却可以看到,因为不同的配位元素有着不同的 k 空间震荡模式。因此,衍生出了对 EXAFS 数据进 行小波变换,将R空间与k空间结合从而得到样 品的三维信息。为了进一步证明 Er 仅以单原子形 式存在,对XAFS结果进行了小波变换,LD-Er₁/ CN-NT 和 HD-Er₁/CN-NT 的吸收峰最高点均出 现在 0.4 nm 位置处, 这归属于 Er 一N 键, 从而 排除了 Er-Er 键的存在。EXASF 的结果显示: LD-Er₁/CN-NT和HD-Er₁/CN-NT的极大吸收峰 均小于 Er₂O₃, 说明 LD-Er₁/CN-NT 和 HD-Er₁/CN-NT 均带有部分正电荷。进一步观察发现:HD-Er₁/ CN-NT 与 LD-Er₁/CN-NT 相比,在 8360 eV 时出现 了一个吸收峰,这表明随着 Er 质量的增加,中 心 Er 原子与周围 Er 原子的相互作用被触发,导 致电荷重新分布,从而缩短相邻 Er 原子的空间距 离。对 EXAFS 数据进行拟合可以得到配位距离和 配位数等信息,该方法在数据分析中使用较多。例 如:对LD-Er1/CN-NT和HD-Er1/CN-N的EXAFS 测试结果进行拟合,得到 Er 在 LD-Er₁/CN-NT 和

HD-Er₁/CN-NT 样品中的第一壳层的配位数均 为6,该结果可指导进一步的密度泛函理论计算 (DFT)计算建模。同样,XANES 也可以进行 拟合,通过对比得到单原子在载体表面的配位结 构。熊宇杰团队制备了 Co 单原子负载还原石墨 烯样品(Co₁-G)(Gao et al, 2018),通过对 EXAFS 进行拟合,得到 Co-O/C 的配位数为 3.8, 但是由于 O 和 C 原子序数相近,难以通过 EXAFS 区分开,因此对该样品的 XANES 进行了拟合。 计算了CoO₄、CoO₃C、CoO₂C₂、CoOC₃、CoC₄这5 种结构的 XANES 谱,通过与实验测得的 XANES 对比,发现只有 CoO₃C 结构与实验结构相符, 从而证明 Co 在载体上是以 CoO₃C 形式配位的。

Huang et al (2019)将 Cu 单原子负载到石墨 烯上得到了乙炔选择性加氢的催化剂(Cu₁/ND@ G),并通过 XAFS 对样品的结构进行了详细的表 征。图 2a 为 Cu₁/ND@G 样品的 Cu k 边 XANES 谱,吸收边介于 0—2 价,说明 Cu 单原子和金属 载体之间有较强的相互作用。从 EXAFS 图谱可 知 Cu₁/ND@G 样品中不存在 Cu—O 和 Cu—Cu 键,说明样品中的 Cu 仅以单原子的形式存在 (图 2b)。小波变换分析结果也直观地显示了 Cu₁/ND@G 样品中不存在 Cu—Cu 配位形式(图 2c,图 2d)。对 EXAFS 拟合,可知 Cu₁/ND@G 样品中的 Cu 与 3 个 C 配位(图 2e),结构如图 2f 所示。XAFS 包含了众多的结构信息,已经成为 了表征单原子催化剂必不可少的手段。

气体探针分子在金属单原子和金属颗粒表面 的吸附形式和吸附强度不同,因此分子探针的红 外光谱也可以用来验证金属在载体表面上的存在 形式。张涛院士等通过 CO 在材料表面的吸附分 析 Pt 在 Pt,/FeO,催化剂表面的分散形式和氧化 态。对于 Pt 颗粒和 Pt 单原子共存的样品(Sample B),在2030 cm⁻¹出现了一个强的红外吸收峰, 在 1860 cm⁻¹ 和 1950 cm⁻¹ 处出现了两个稍弱的红 外吸收峰。在 2030 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 CO 分 子在 Pt⁰上的线性吸附; 1860 cm⁻¹ 和 1950 cm⁻¹ 出 现的峰是归属于 CO 分子在载体表面上出现了桥式 吸,即CO同时吸附在两个Pt原子上或者吸附在 Pt 团簇与载体的界面处。对于不含有 Pt 颗粒的样 品 (Sample A) 而言, 仅在 2080 cm⁻¹ 处出现了微 弱的吸收峰,该峰归属于 CO 吸附在氧化态的 Pt 原子上。该峰的强度在 CO 压力增大的情况下几 乎没有变化,进一步说明 Pt 是以单原子形式存在

石先进,等:单原子环境催化研究进展

的。然而,吸附 CO 后再抽真空处理,发现其吸 收峰强度明显降低,说明 CO 在 Pt 原子表面上吸 附是相当微弱和部分可逆的。此外,通入 H₂和 O₂ 并不能影响 CO 在该样品表面上的吸附,说明氧化 态的 Pt 是相对稳定的,并不会被 H₂ 室温下还原。 通过红外光谱成功验证了 Pt 在 Sample A 中仅以单 原子形式而在 Sample B 中以团簇和单原子形式共 存,与 EXAFS 和 HAADF-STEM 结果一致。



图 2 Cu₁/ND@G、Cu_n/ND@G、铜箔和 CuO 的 Cu k 边 XANES 谱 (a), Cu k 边 EXAFS 谱 (b), Cu₁/ND@G 样品的 小波变换结果 (c), Cu₁/ND@G 样品的 EXAFS 拟合结果 (d), Cu_n/ND@G 样品的 EXAFS 拟合结果 (e), Cu-C₃ 的结构示意图 (f) (Huang et al, 2019)

Fig. 2 Cu k-edge XANES profiles for Cu₁/ND@G, Cu_n/ND@G, Cu foil, and CuO (a); Cu k-edge EXAFS spectra in R space for Cu₁/ND@G, Cu foil, and CuO (b); WT analysis of Cu₁/ND@G (c); WT analysis of Cu_n/ND@G (d); EXAFS fitting curve for Cu₁/ND@G (e); The optimized Cu-C₃ structure (f) (Huang et al, 2019)

地球环境学报

红外透射光谱可以用于研究单原子的配位位 置。熊宇杰团队制备了 Pt^{2+} 单原子负载 $g-C_3N_4$ 样品($g-C_3N_4-Pt^{2+}$),发现负载Pt后在3000— 3500 cm⁻¹处归属于 sp²杂化N的N—H伸缩振动 吸收峰发生了明显向高波数方向偏移,说明在样 品表面上形成了Pt—N配位(Li et al, 2016b)。 作为对照,制备了 Pt^0 负载 $g-C_3N_4$ 样品,发现其红 外光谱在3000—3500 cm⁻¹没有发生明显的移动, 从而进一步说明 Pt^{2+} 与N配位。

XPS 能够证明单原子在催化剂表面存在的价 态。以 Vorobyeva et al (2017) 报道的 Pd 单原子 负载 g-C₃N₄为例,试图通过在前驱体(氨基氰) 中添加三氨基嘧啶(TAP)或者巴比妥酸(BA) 来调整 g-C₁N₄ 的组分从而控制样品的活性。使用 TAP 可以引入更多的 C 原子, 而使用 BA 可以同 时引入 C 和 O 掺杂剂。通过 XPS 发现 Pd²⁺ 和 Pd⁴⁺ 的比例与掺杂物种有很强的关系,当使用 TAP 进 行 C 掺杂后表面 Pd²⁺ 的比例随着 Pd 含量的增加而 增加,而BA引入C和O的趋势与之相反。XPS 不仅确定单原子在载体表面的价态,还可被用来辅 助说明金属单原子的配位原子。Li et al (2016b) 湿化学法制备了 Pt 单原子负载 g-C₃N₄ 样品(Pt-CN),发现在 Pt-CN 的高分辨 N1 s XPS 谱中, 归属于C-N=C、N-C₃、C-NH_r的峰向高结合 能方向移动,说明N原子的电荷密度降低,从而 说明 Pt 单原子在样品表面形成了 Pt-N 键。

单原子催化剂表征手段虽然相当成熟,但都 必须使用相对昂贵的仪器才能准确判断。因此, 常规的、廉价的表征手段还有待进一步开发。

2 单原子催化剂在环境催化中的应用

单原子催化剂在环境催化中存在着众多应用 场景,为修复环境污染和揭示环境催化机理带来 了新的机遇。本章节主要综述单原子催化剂在典 型环境催化场景中的应用进展。

2.1 氮氧化物(NO_x)去除

传统的选择性催化还原(SCR)去除 NO_x 是 净化汽车尾气、处理工业废气的关键过程。SCR 过程中涉及到 NO_x 和还原剂(H₂ 或 NH₃)在金 属催化剂上反应,该反应过程通常势垒相对高, 因此必须在高温条件反应才能进行。理论计算研 究表明:在单原子体系中使用双金属催化剂(例 如:单原子 Ir 掺杂 Ni)可以实现高效、低温可控 SCR (Wen et al, 2019)。Ir 单原子位点能够有效 降低 H₂ 的解离能垒和产物脱附能量,从而有效地 降低 SCR 的反应温度(Kyriakou et al, 2012)。 Xing et al (2019)制备了不同比例铜 - 钯合金纳 米粒子负载于氧化铝上并测试了它们 SCR 去除 NO 性能。实验结果表明:当 Cu/Pd 比值为 5 时 (Cu₅Pd/Al₂O₃),Pd 原子被 Cu 原子分散,形 成了单原子合金结构。与不含 Cu 的样品相比, Cu₅Pd/Al₂O₃ 在还原 NO 过程中表现出了优异的催 化活性和 N,选择性。

传统的 SCR 技术能够有效地去除烟气中的高 浓度 NO,, 但不适用于去除排放到大气中的低浓 度 NO_x, 光催化技术可作为其补充技术应用于低浓 度 NO_x 去除。Fujiwara and Pratsinis (2018) 采用 火焰喷雾热解法制备 Pd/TiO, 颗粒,并控制 Pd 的 含量为 0.025% — 1%, Pd 的引入显著提高了其在 太阳光下的光催化去除 NO, 效果。最重要的是, 通过傅里叶变换红外光谱(DRIFTS),以NO作 为探测分子,量化了TiO2上孤立的Pd原子的比 例。结果表明: TiO, 对 NO 的去除效率随 Pd 单原 子的质量分数线性增加,而与 Pd 团簇或颗粒的存 在无关。孤立的 Pd 位点具有优越的 NO 去除性 能,归因于它们对硝酸盐中毒的高抗性和将 NO 氧化为硝酸盐的高选择性。Chen et al (2020b)通 过简单地搅拌含有 MOF(NH₂-UiO-66)和 RuCl₃ 的混合溶液, 孤立 Ru 被成功地负载到 MOF 的 结构中,构建了一个特殊的加速电子转移氧桥结 构(Zr⁴⁺-O-Ru³⁺)。当等离子体诱导的"伪光催 化"激活 MOF 时,产生的电子就可以从 MOF 定 向迁移到Ru位点,实现100%NOx选择性氧化 为NO₂和NO₃₀

2.2 挥发性有机化合物(VOCs)催化分解

催化氧化能够有效去除空气过滤器无法过滤 掉的 VOC。然而,甲苯、苯等芳香族 VOCs 氧化 分解需要较高温度或外部能量。研究表明: O_2 活 化在催化剂表面形成活性氧物种(ROS)往往是 催化氧化 VOCs 分解的决速步骤,因此需要设计 降低分子氧活化能的催化剂(He et al, 2019)。 Zhang et al (2019)通过一步水热法将单原子 Pt 掺 杂到 MnO₂中,极大地提高了 MnO₂常温降解甲 苯的催化活性,28℃下实现对 0.42 μ L·L⁻¹ 甲苯的 100% 转化率。该催化剂在 80℃时实现 10 μ L·L⁻¹ 甲苯的 100% 转化,在 220℃时可完全将甲苯氧化

分解成 CO₂。单原子 Pt 的存在激活了 ROS,并相 应地形成了羟基自由基(·OH),这被认为是在常 温下对甲苯有效降解的原因。甲苯催化降解过程 中单原子活性位点容易被难降解的有机中间体覆 盖,因此还需要进一步研究能够抗毒化的单原子 催化剂(Weon et al, 2019)。

2.3 甲醛 (HCHO) 催化氧化

全世界每年有数百万吨的 HCHO 被使用,对 环境和人类健康造成了极大的危害,并且 HCHO 可以通过建筑材料、家具、地板、油漆和室内装饰 织物排放到室内环境。因此,消除 HCHO 室内甲 醛污染对人类健康至关重要。Chen et al (2018)、 Chen et al (2020a) 通过氧化还原蚀刻沉淀法成功 合成了Au₁/MnO₂和Au₁/CeO₂单原子催化剂, 在金属氧化物载体与H,O,发生氧化还原反应时, 这些材料可以在金属氧化物载体上原位生成孔洞 从而捕获 Au 原子。Au 原子与金属氧化物载体的 协同作用可以释放更多的表面氧空位,促进氧的 活化,提高 HCHO 的低温催化氧化活性。所得的 Au₁/CeO₂催化剂在高浓度和低浓度下均能高效氧 化 HCHO,极大地拓宽了其应用场景。虽然 Pt 基 常温催化剂通常被认为是催化氧化反应的多功能 催化剂,但是在 HCHO 氧化过程中表现却不尽相 同。例如 Chen et al (2019a) 报道锰阳离子掺杂 TiO,复合氧化物负载单原子 Pt(Pt/Mn-TiO,)具有 良好的HCHO催化氧化活性。但Sun et al (2019) 报道称 TiO, 负载的 Pt 单原子的 HCHO 活性比传统 Pt 纳米催化剂低一个数量级。因此,单原子催化 剂在 HCHO 催化氧化中有待进一步探索。

2.4 一氧化碳 (CO) 氧化

无论是移动源还是固定源,其排放的烟气中 都含有大量的 CO,催化氧化是经济、有效的净化 空气中 CO 的手段。同时,CO 氧化反应是一个重 要的反应,可应用于除去燃料电池氢气中的 CO。 此外,CO 氧化反应可以作为研究催化剂表面氧 化过程的典型反应而被深入研究。张涛院士等合 成的 Pt₁/FeO_x 就被用于研究 CO 氧化过程(Qiao et al, 2011)。研究发现 Pt₁/FeO_x的转换频率 (TOFs)比 Pt 纳米颗粒催化剂高约 2—3 倍。在 CO 氧化过程中,O₂分子的吸附和活化通常被认为 是决速步骤。密度泛函理论(DFT)计算表明:在 FeO_x载体上,CO 在孤立的高价 Pt 位点上的吸附 能(1.96 eV)比在 Pt₁₀簇上的吸附能(3.05 eV) 低得多, Pt 单原子的存在避免了 CO 毒化活性位 点。目前为止绝大多数金属单原子催化剂都是 负载到单一载体上,限制了单原子催化剂实际应 用。为了构建多组分金属氧化物负载 Pt 单原子, Yoo et al (2020)对 CeO_x-TiO₂复合氧化物负载的 Pt 单原子催化剂进行了密度泛函理论(DFT)计 算。在较低 Ce 负载量时, CeO, 团簇能够稳定存 在于 TiO₂(110) 晶面形成 CeO_x-TiO₂ 复合物。进一 步计算了沉积的 Pt 在 TiO, 表面和 CeO,-TiO, 复合 物界面形成 Pt₂ 团簇的能量。在理论计算的结果 指导下,通过控制 Pt 的负载,成功合成了 CeO,-TiO,负载 Pt 单原子催化剂。相同 Pt 负载量,以 CeO_x-TiO₂为载体的催化剂 CO 氧化活性始终高于 以 TiO, 载体的催化剂。DFT 计算表明: Pt, 团簇可 通过界面介导的 MvK 机制在 CeO_x-TiO₂ 多组分界 面催化 CO 氧化。

2.5 二氧化碳 (CO₂) 还原

研究发现如果不限制 CO, 排放, CO, 年排放 量的稳步增加将导致全球地表平均气温和海平面 同步上升(Li et al, 2019)。光/电催化CO,还 原生成有附加值的碳产品,被认为是解决能源问 题和实现全球碳平衡的一种很有潜力的方法。Gao et al (2016) 最早通过 DFT 计算对 Pt/Pd 单原子 负载 g-C₁N₄ 光还原 CO₂ 进行理论研究。在 CO₂ 还 原过程中,单个金属原子作为活性位点,g-C₃N₄ 发生析氢反应为 CO_2 还原提供氢源(H^*)。在 Pd/g-C₃N₄上, CO₂优先还原为HCOOH, 反应 势垒为0.66 eV, 而在 Pt/g-C₃N₄上, CO₂倾向于 还原为 CH₄,反应势垒为 1.16 eV。此外,单原子 在 g-C₃N₄上的沉积显著提升了其可见光吸收,使 其成为可见光催化还原 CO, 的理想材料。Wang et al (2020) 通过超分子预组装和煅烧缩聚的方 法合成单原子 Cu 修饰 g-C₃N₄ 催化剂, Cu 单原子 为g-C₃N₄提供可变价"离域态"实现电荷转移途 径。C-Cu-N,催化位点可以活化 CO,分子,降低 反应能垒,实现高效光催化 CO,还原。在没有空 穴牺牲试剂或额外光敏剂的情况下,设计高效稳 定的光催化剂仍然是一个挑战。Di et al (2019) 成功地制备了单原子 Co负载到单层 Bi₃O₄Br 的 单原子催化剂(Co-Bi₃O₄Br-1)。结果表明:在 Co-Bi₃O₄Br-1中Co单原子有利于电荷转移、载 流子分离、CO,吸附和活化。Co单原子通过稳定 COOH^{*}中间体,决速步骤由 COOH^{*}形成转变为

产物 CO^{*} 脱附,从而降低 CO₂ 的活化势垒。Co-Bi₃O₄Br-1 在光驱动下将 CO₂ 还原为 CO 的速率可 达到 107.1 μ mol·g⁻¹·h⁻¹,相较于原子层 Bi₃O₄Br 和大块 Bi₃O₄Br 分别提高了约4倍和 32倍。光/电催化 CO₂ 主要存在的问题是转化率低、产物选择性差、反应条件苛刻。单原子催化剂为在原子 尺度上设计催化剂提供了可能。因此,单原子催化剂在 CO₂ 还原方面值得深入研究。

2.6 其他应用

单原子催化剂在水污染处理方面也有应用。 Wang et al (2017)采用共缩聚法制备了单分散 Ag 原子修饰的介孔石墨相氮化碳(Ag/mpg-C₃N₄), 发现 Ag/mpg-C₃N₄ 在过硫酸盐(PMS)存在下对 双酚A(BPA)的降解性能优异,并将性能提高归 因于 Ag 单原子与 mpg-C₃N₄ 之间的协同作用。单 原子Ag的引入增加了mpg-C₃N₄对可见光的吸收, 同时也加速了光生电子 - 空穴对的分离。单原子催 化剂也具有优异的电催化去除物体污染物性能。 将电化学技术应用于膜过滤,可保证物分离效率 高、对膜污染小。Pan et al (2020) 制备了 Co 和 N 共掺杂石墨烯 (NG-Co) 离子传导膜, 与其他类 似的电催化剂相比, 锚定在 NG 上的单 Co 位点具 有优越的电化学降解有机污染物性能, NG-Co 在 2.5 V的小电压下电化学降解了 99.5% 的亚甲基蓝 (MB),经过5个循环测试后 MB 降解效率仍大 于90%。NG-Co纳米催化剂 Co位点的 TOFs 是传 统 Co 氧化物纳米催化剂的 13.5 倍, 这是因为石墨 烯的吡咯 N 基团是固定 Co 位点的主要结合位点, 增加了 Co 位点的氧化还原能力。

单原子催化剂还可以被用于处理环境中难以 降解的氟烃类化合物。Huang et al (2018)将高达 1.6%的 Pt 单原子负载在 SiC 衬底(Pt₁/SiC)上。 在催化过程中,存在由 Pt 单原子向 SiC 表面的溢 流氢效应,在 SiC 表面产生的 Si—H 键进一步与 C—F 键重新分布,从而实现了高效的 C—F 键 活化。

H₂O₂ 是一种强氧化剂,被广泛用于环境消毒 当中,单原子催化剂也被用于制备 H₂O₂。耶鲁大 学 Chu et al (2020)提出了一种同时负载单原子 Co 提高氧化活性和蒽醌提高还原活性的方法。水 分子在 Co 单原子上的强吸附是增强水氧化的主 要原因。此外,当水被吸收时,单原子 Co 产生 两种明显的被占据的间隙态(高于价带最大值约 0.5 eV 和 0.9 eV),促进光激发空穴的局域化和随后的电荷分离。这种空间分离的氧化还原位点实现了高效的光催化产生 H₂O₂。

单原子催化剂在环境催化中更多应用场景, 还有待进一步挖掘。

3 总结展望

单原子催化剂不仅实现了 100% 的原子利用率 并且对污染物质具有独特催化性能。近些年制备 方法和表征手段等方面都得到了极大的发展,同 时在环境催化反应方面也取得了显著进展。本文 综述了单原子合成方法和表征手段,为进一步研 究单原子催化剂打下基础;并将单原子在 NO_x去 除、VOCs 氧化分解、HCHO 催化氧化、CO 氧 化、CO₂ 还原和其他水体污染物治理等方向中的 典型应用案例进行总结,以指导开发更多的单原 子催化剂用以环境催化当中。但是,单原子仍然 存在很多难题需要攻克,简要总结如下:

(1)稳定性问题

在单原子在环境催化反应过程中,反应条件 复杂,为了实现污染物的快速活化,往往还涉及 到高温反应。而单原子催化剂在高温下变得十分 活泼,存在较高的表面能,极易发生团聚以降低 表面能,或者与其他污染物发生相互作用,从而 导致单原子催化性能降低或活性位点减少。同时, 单原子催化剂吸附污染物分子后,由于过高的吸 附能而导致污染物降解后无法从催化剂表面脱 附,使得活性位点被毒化。因此,单原子催化剂 制备、反应过程中的稳定性以及催化剂的快速再 生还有待进一步研究。

(2) 单原子与载体之间的相互作用

单原子催化剂优异的催化性能源于单原子与 载体的共同作用。现阶段的关注点主要集中在单 原子催化剂活性位点上,忽略了不同载体材料对 单原子活性位点的影响。载体的选择以及载体上 的最佳锚定位点有待系统性研究。

(3)不同体系的适用性

单原子在光催化、电催化、常温催化和热催 化等反应体系中表现出了截然不同的催化性能, 因此单原子并不适用于所有的体系。如前文所述, Sun et al (2019)报道的 TiO₂负载的 Pt 单原子的 HCHO 活性比传统 Pt 纳米催化剂低一个数量级。 因此,单原子催化剂并不是万能的,必须选对合 适的应用体系,才能发挥其最大效能。

(4) 单原子催化反应机理

现阶段催化反应机理主要基于理论计算结 果,还需要实验进行验证。单原子表征方式主要 是非原位的。而动态催化反应是在原子水平上发 生的,只有在一定的反应条件下才能发生催化反 应,相应表征缺乏限制了对单原子催化反应机理 研究。因此,未来的研究需要尝试在反应气氛下 原位探究单原子催化剂催化反应过程,从而得到 更接近实际反应过程的催化机理。不同的催化形 式,如光催化、热催化、电催化、常温催化的催 化机理可能截然不同,也有待进一步探究。

参考文献

- Cao Y J, Chen S, Luo Q Q, et al. 2017. Atomic-level insight into optimizing the hydrogen evolution pathway over a Co₁-N₄ single-site photocatalyst [J]. Angewandte Chemie
 International Edition, 56(40): 12191-12196.
- Chen J, Jiang M Z, Chen J, et al. 2020a. Selective immobilization of single-atom Au on cerium dioxide for low-temperature removal of C1 gaseous contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 392: 122511. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122511
- Chen J, Jiang M Z, Xu W J, et al. 2019a. Incorporating Mn cation as anchor to atomically disperse Pt on TiO₂ for low-temperature removal of formaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 259: 118013. DOI: 10.1016/ j.apcatb.2019.118013.
- Chen J, Yan D X, Xu Z, et al. 2018. A novel redox precipitation to synthesize Au-doped α-MnO₂ with high dispersion toward low-temperature oxidation of formaldehyde [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(8): 4728–4737.
- Chen R, Yang C J, Cai W Z, et al. 2017. Use of platinum as the counter electrode to study the activity of nonprecious metal catalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Energy Letters*, 2(5): 1070–1075.
- Chen S, Zhou Y, Li J Y, et al. 2020b. Single-atom Ru-implanted metal-organic framework/MnO₂ for the highly selective oxidation of NO_x by plasma activation [J]. *ACS Catalysis*, 10(17): 10185–10196.
- Chen Y J, Ji S F, Sun W M, et al. 2019b. Engineering the atomic interface with single platinum atoms for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(3): 1295–1301.
- Chu C H, Zhu Q H, Pan Z H, et al. 2020. Spatially separating

redox centers on 2D carbon nitride with cobalt single atom for photocatalytic H_2O_2 production [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 117(12): 6376–6382.

- Deng D H, Chen X Q, Yu L, et al. 2015. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature [J]. *Science Advances*, 1(11): e1500462. DOI: 10.1126/sciadv.1500462.
- Di J, Chen C, Yang S Z, et al. 2019. Isolated single atom cobalt in Bi₃O₄Br atomic layers to trigger efficient CO₂ photoreduction [J]. *Nature Communications*, 10: 2840. DOI: 10.1038/s41467-019-10392-w.
- Fernando K A S, Sahu S, Liu Y M, et al. 2015. Carbon quantum dots and applications in photocatalytic energy conversion [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(16): 8363-8376.
- Fujiwara K, Pratsinis S E. 2018. Single Pd atoms on TiO_2 dominate photocatalytic NO_x removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226: 127–134.
- Gao C, Chen S M, Wang Y, et al. 2018. Heterogeneous single-atom catalyst for visible-light-driven highturnover CO₂ reduction: the role of electron transfer [J]. *Advanced Materials*, 30(13): 1704624. DOI: 10.1002/ adma.201704624.
- Gao G P, Jiao Y, Waclawik E R, et al. 2016. Single atom (Pd/ Pt) supported on graphitic carbon nitride as an efficient photocatalyst for visible-light reduction of carbon dioxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 138(19): 6292-6297.
- He C, Cheng J, Zhang X, et al. 2019. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources [J]. *Chemical Reviews*, 119(7): 4471-4568.
- Huang D H, de Vera G A, Chu C H, et al. 2018. Singleatom Pt catalyst for effective C — F bond activation via hydrodefluorination [J]. ACS Catalysis, 8(10): 9353–9358.
- Huang F, Deng Y, Chen Y, et al. 2019. Anchoring Cu₁ species over nanodiamond-graphene for semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Nature Communications*, 10: 4431. DOI: 10.1038/s41467-019-12460-7.
- Ji S F, Qu Y, Wang T, et al. 2020. Rare-earth single erbium atoms for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 59(26): 10651-10657.

DOI: 10.7515/JEE211009

- Kyriakou G, Boucher M B, Jewell A D, et al. 2012. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations [J]. Science, 335(6073): 1209-1212.
- Li J, Liu P, Tang Y Z, et al. 2020a. Single-atom Pt-N₃ sites on the stable covalent triazine framework nanosheets for photocatalytic N₂ fixation [J]. *ACS Catalysis*, 10(4): 2431–2442.
- Li X, Yu J G, Jaroniec M, et al. 2019. Cocatalysts for selective photoreduction of CO₂ into solar fuels [J]. *Chemical Reviews*, 119(6): 3962–4179.
- Li X G, Bi W T, Zhang L, et al. 2016a. Single-atom Pt as cocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. *Advanced Materials*, 28(12): 2427–2431.
- Li Y R, Wang Z W, Xia T, et al. 2016b. Implementing metalto-ligand charge transfer in organic semiconductor for improved visible-near-infrared photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 28(32): 6959–6965.
- Li Z, Ji S F, Liu Y W, et al. 2020b. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single-atom sites [J]. *Chemical Reviews*, 120(2): 623-682.
- Liu P X, Zhao Y, Qin R X, et al. 2016. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts [J]. *Science*, 352(6287): 797–801.
- Ohn S, Kim S Y, Mun S K, et al. 2017. Molecularly dispersed nickel-containing species on the carbon nitride network as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Carbon*, 124: 180–187.
- Pan M L, Wang J, Gao G D, et al. 2020. Incorporation of single cobalt active sites onto N-doped graphene for superior conductive membranes in electrochemical filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 602: 117966. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117966.
- Qiao B, Wang A, Yang X, et al. 2011. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 3: 634–641.
- Qu Y, Li Z, Chen W, et al. 2018. Direct transformation of bulk copper into copper single sites via emitting and trapping of atoms [J]. *Nature Catalysis*, 1: 781–786.
- Ren Y, Tang Y, Zhang L, et al. 2019. Unraveling the coordination structure-performance relationship in Pt₁/ Fe₂O₃ single-atom catalyst [J]. *Nature Communications*, 10: 4500. DOI: 10.1038/s41467-019-12459-0.

- Sun S, Zhang G, Gauquelin N, et al. 2013. Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition [J]. Scientific Reports, 3: 1775. DOI: 10.1038/ srep01775.
- Sun X, Lin J, Chen Y, et al. 2019. Unravelling platinum nanoclusters as active sites to lower the catalyst loading for formaldehyde oxidation [J]. *Communications Chemistry*, 2: 27. DOI: 10.1038/s42004-019-0129-0.
- Tavakkoli M, Holmberg N, Kronberg R, et al. 2017. Electrochemical activation of single-walled carbon nanotubes with pseudo-atomic-scale platinum for the hydrogen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 7(5): 3121-3130.
- Vorobyeva E, Chen Z, Mitchell S, et al. 2017. Tailoring the framework composition of carbon nitride to improve the catalytic efficiency of the stabilised palladium atoms [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31): 16393–16403.
- Wan J W, Chen W X, Jia C Y, et al. 2018. Defect effects on TiO₂ nanosheets: stabilizing single atomic site Au and promoting catalytic properties [J]. Advanced Materials, 30(11): 1705369. DOI: 10.1002/adma.201705369.
- Wang H T, Tsai C, Kong D S, et al. 2015. Transition-metal doped edge sites in vertically aligned MoS₂ catalysts for enhanced hydrogen evolution [J]. *Nano Research*, 8(2): 566–575.
- Wang J, Heil T, Zhu B C, et al. 2020. A single Cu-center containing enzyme-mimic enabling full photosynthesis under CO₂ reduction [J]. ACS Nano, 14(7): 8584–8593.
- Wang Q S, Zhang D F, Chen Y, et al. 2019a. Single-atom catalysts for photocatalytic reactions [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(7): 6430–6443.
- Wang X C, Chen X F, Thomas A, et al. 2009. Metal-containing carbon nitride compounds: a new functional organicmetal hybrid material [J]. Advanced Materials, 21(16): 1609–1612.
- Wang Y, Mao J, Meng X G, et al. 2019b. Catalysis with twodimensional materials confining single atoms: concept, design, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 119(3): 1806–1854.
- Wang Y B, Zhao X, Cao D, et al. 2017. Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid [J]. Applied Catalysis B: Environmental,

211: 79-88.

- Wen H, Huai L Y, Jin X, et al. 2019. Mechanism of nitric oxide reduction by hydrogen on Ni(110) and Ir/Ni(110): first principles and microkinetic modeling [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(8): 4825–4836.
- Weon S, He F, Choi W. 2019. Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: visible light utilization and catalyst deactivation [J]. *Environmental Science:* Nano, 6(11): 3185-3214.
- Weon S, Huang D H, Rigby K, et al. 2021. Environmental materials beyond and below the nanoscale: single-atom catalysts [J]. *ACS ES&T Engineering*, 1(2): 157–172.
- Xing F L, Jeon J, Toyao T, et al. 2019. A Cu-Pd single-atom alloy catalyst for highly efficient NO reduction [J]. *Chemical Science*, 10(36): 8292-8298.
- Yan H, Cheng H, Yi H, et al. 2015. 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*, 137(33): 10484–10487.

Yoo M, Yu Y S, Ha H, et al. 2020. A tailored oxide interface

creates dense Pt single-atom catalysts with high catalytic activity [J]. *Energy & Environmental Science*, 13(4): 1231–1239.

- Zhang H Y, Sui S H, Zheng X M, et al. 2019. One-pot synthesis of atomically dispersed Pt on MnO₂ for efficient catalytic decomposition of toluene at low temperatures [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257: 117878. DOI: 10.1016/ j.apcatb.2019.117878.
- Zhang L H, Han L L, Liu H X, et al. 2017. Potential-cycling synthesis of single platinum atoms for efficient hydrogen evolution in neutral media [J]. Angewandte Chemie International Edition, 56(44): 13694–13698.
- Zhang N Q, Ye C L, Yan H, et al. 2020. Single-atom site catalysts for environmental catalysis [J]. *Nano Research*, 13(12): 3165-3182.
- Zhou P, Lv F, Li N, et al. 2019. Strengthening reactive metalsupport interaction to stabilize high-density Pt single atoms on electron-deficient g-C₃N₄ for boosting photocatalytic H₂ production [J]. *Nano Energy*, 56: 127–137.
- Zhu C Z, Shi Q R, Feng S, et al. 2018. Single-atom catalysts for electrochemical water splitting [J]. ACS Energy Letters, 3(7): 1713–1721.

DOI: 10.7515/JEE211009