中国科学: 化学 2021 年 第 51 卷 第 2 期: 175 ~ 187
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 C–H键催化活化专刊

单原子催化甲烷直接转化的研究进展

刘华[1,2], 刘晓艳[1*], 王爱琴[1], 张涛[1,2]

1. 中国科学院航天催化材料重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023
2. 中国科学院大学, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: xyliu2003@dicp.ac.cn

收稿日期: 2020-09-27; 接受日期: 2020-11-11; 网络版发表日期: 2021-01-27
国家重点研发计划"纳米科技"重点专项(编号: 2016YFA0202801)、中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB17020100)和国家自然科学基金(编号: 21776271, 21606227)资助项目

摘要 将甲烷直接转化(DMC)为高附加值化学品(如甲醇等化合物), 是实现天然气高效利用的有效途径. 因甲烷结构非常稳定, 使其在温和条件下(反应温度≤150℃的非强酸介质体系)的高效活化极具挑战性. 近年来, 单原子催化剂(SACs)因其活性物种的高利用率和高选择性, 已引起国内外研究者的广泛关注, 并被尝试应用于多种反应. 研究表明, SACs在DMC反应中表现出独特的催化性能. 本综述中, 我们总结了在温和条件下, SACs在DMC反应中的研究进展, 重点针对热催化反应过程的催化剂设计和反应路径研究进行了归纳和分析. 此外, 还对光催化反应过程中涉及的SACs上的DMC反应进行了分析. 最后, 对温和条件下实现DMC进行了总结和展望.

关键词 单原子催化剂, 甲烷直接转化, 甲醇, 热催化, 光催化

1 引言

甲烷, 作为天然气等的主要成分, 由于其储量大、价格相对低廉, 不仅是化石燃料中最清洁的燃料之一, 也是生产大宗化学品的重要C1原料[1,2]. 近年来, 天然气产量在化石能源(煤、石油和天然气)中的占比总体呈增长趋势. 世界天然气在化石能源中占比数据显示(图1(a)), 在2000~2019年间整体增加了2.4%; 同期, 我国天然气在化石能源中的占比也基本呈稳步增长趋势, 整体增长了3.7%. 天然气已逐步成为中国清洁能源体系的主体能源之一. 因此, 天然气资源的合理应用对经济和环境都有着至关重要的作用. 然而, 大部分天然气资源都分布在人烟稀少的偏远地区, 甲烷作为易燃易爆气体, 其长途运输有很大的危险性, 且经济成本高. 与甲烷不同, 甲醇在常温下呈液态, 不仅是解决能源危机的重要清洁能源之一, 也是生产烯烃、二甲醚等精细化学品的重要有机化工原料(图1(b))[3,4]. 因此, 原地将甲烷转化成甲醇等方便运输且具有更高附加值的化学品具有重要意义.

甲烷分子具有四面体对称的结构特征, 这种结构使其电子和质子亲和力极低(−1.9 eV)、极化率小(2.84×10^{-40} C^2 m^2 J^{-1})且C–H键很强(493.3 kJ mol^{-1}), 是自然界中最稳定的能源小分子[5]. 此外, 在相同反应条件下, 甲醇作为主要目标产物, 比甲烷更容易发生氧化反应, 因此, 甲烷的活化和选择性转化是一个世界性难题, 该反应堪称催化乃至化学领域的"圣杯". 经过研

引用格式: Liu H, Liu X, Wang A, Zhang T. Direct conversion of methane on single-atom catalysts. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 175–187, doi: 10.1360/SSC-2020-0191

© 2021 《中国科学》杂志社

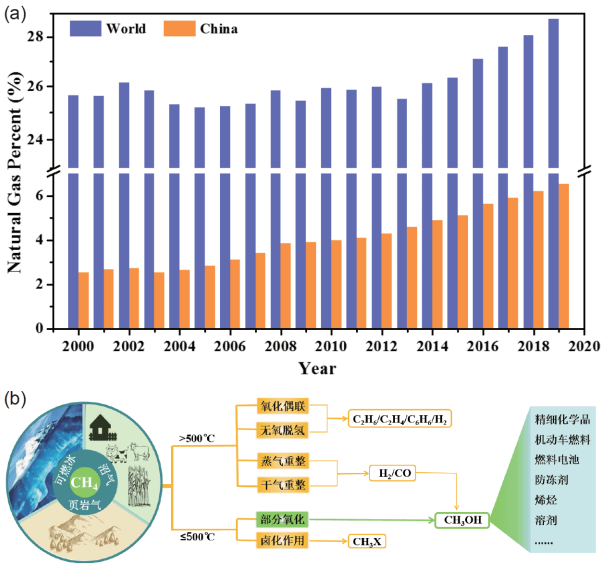

图 1 (a) 2000~2019年天然气在世界和中国化石能源中的百分比(数据来源: 国际能源署); (b) 甲烷转化途径(网络版彩图)

Figure 1 (a) The percentage of natural gas of the World and China in fossil energy from the year of 2000–2019, respectively (Data source: International Energy Agency); (b) pathways of methane conversion (color online).

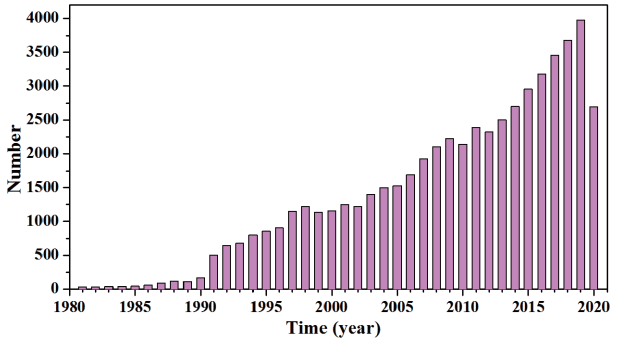

图 2 近40年关于DMC的论文发表数量(根据2020.09.11 Web of Science统计结果, 关键词: "methane methanol OR direct methane conversion OR methane oxygenate*") (网络版彩图)

Figure 2 Number of papers published about DMC in recent 40 years (According to the statistical results of Web of Science on September 11, 2020. Key words: "methane methanol OR direct methane conversion OR methane oxygenate*") (color online).

究者们几十年的不懈努力, 提出了多种甲烷转化途径. 如图1(b)所示, 甲烷转化在高温和温和条件下的反应路径不同. 其中, 高温过程的反应主要包括甲烷氧化偶联[6~8]、无氧脱氢[9,10]、蒸气重整[11]和干气重整[12~14], 前两种反应的主要产物是C_{2+}烃类(如乙烷、乙烯、苯), 而后两种反应的主要产物是CO、H_2和CO_2. 以甲烷为反应物生产甲醇通常需要经过两步反应: 先在高温条件下, 通过甲烷蒸气重整(SRM)获得合成气[11]; 随后, 在高压条件下, 由合成气制备甲醇[15,16]. 这是一个能源密集型的传统路线, 不仅投资成本高, 还伴随着大量排放CO_2温室气体等问题. 因此, 研究人员一直都在努力探索在较温和条件下(反应温度≤150℃的非强酸介质体系), 将甲烷转化成甲醇的有效方法.

虽然DMC极具挑战性, 但在过去的几十年里, 许多研究者通过不断地探索逐步加深了对该反应的认识与理解. 1982年, Keller[6]发现甲烷氧化偶联反应. 1985年, Ito等[7]报道了在Li/MgO催化剂上的甲烷氧化偶联反应, 证明Li掺杂的MgO催化剂有利于抽取甲烷分子中的氢原子形成甲基自由基. 甲烷氧化偶联成为当时的一个研究热点, 因而从图2可以看出, 在1990年以后, 相关文章发表数量明显增加. 随后, 甲烷氧化偶联、无氧脱氢、蒸气重整、干气重整等反应的发展在很大程度上促进了对DMC的研究关注. 此外, 随着页岩气和可燃冰的发现和开采, 甲烷产量逐年增长, 在2012年以后, DMC在均相催化、酶催化以及多相催化领域都得到快速的发展, 发表文章的数量也相应地逐年迅速增加.

近年来, 贵金属SACs成为一种新兴的多相催化剂[17~19]. 由于SACs独特的结构, 使其同时具有均相催化和多相催化的优点: 活性金属原子利用率高、目标产物的选择性高、催化剂易于分离和回收等. 因此, SACs被广泛地应用于各种催化反应, 包括精细化学品的催化合成[20~22]、电催化[23]、光催化[24,25]等. 与孤立的单位点催化剂的概念不同(单位点强调每个位点上具有相同结构、相同数目和相同配位环境的原子或者团簇, 其组成不一定是单个原子), SACs中强调每个位点均为被其他原子隔开的单个原子, 每个单原子的配位环境不一定是相同的[19]. SACs可分为金属氧化物负载的SACs、合金单原子(SAAs)、载体框架内的单原子(如氮修饰碳材料、金属有机框架(MOFs)、沸石、石墨烯等). 因SACs活性位点的几何和电子结构的独特性, 使其在诸多催化反应中表现出很高的选择性. SACs在DMC反应中也表现出其独特的催化性能. 本文主要针对温和条件下DMC制甲醇等含氧化合物这一反应, 分别总结了热催化和光催化反应中涉及的

SACs的催化性能、反应路径和机理, 并对催化剂和反应体系的设计进行了总结和展望.

2　热驱动SACs催化DMC

甲烷活化制甲醇反应, 最初是从酶催化和均相催化逐渐发展至多相催化. 在图3中我们总结了近40余年以来甲烷在温和条件下氧化制甲醇这一反应在酶催化、均相催化和多相催化(多核结构催化剂、合金催化剂和SACs)领域的代表性工作, 以此可以追踪催化剂类型的发展情况. 35年前, 主要以酶催化和均相催化的研究为主, 在此基础上, 近20多年, 多相催化在DMC制甲醇反应中的研究取得了很大的突破. 2011年, SACs概念[17]提出后, 其在DMC制甲醇反应中的应用也引起了研究者的广泛兴趣.

均相催化DMC反应的转化率和选择性均较高, 可以接近工业化的要求, 如1993年, Periana等[26,27]在均相催化体系的DMC反应中取得了突破性进展, 证明在180~220℃温度范围内, 以浓硫酸为氧化剂, 铂的双嘧啶配合物可以催化甲烷进行选择性氧化反应, 产物硫酸甲酯的单程收率和选择性分别达到72%和81%. 随后, 更多的金属(如V[28]、Pd[29]、Ru[30]和Tl[31]等)配合物被用于甲烷在强酸介质中的选择氧化. 然而, 均相催化过程存在着产品分离和催化剂回收困难、成本高以及强酸介质易引起设备腐蚀和环境污染等问题, 这在很大程度上限制了其工业应用.

早在20世纪70年代就已有研究证明甲烷单加氧酶(MMO)可以催化烷烃(C_1~C_8)生成相应的醇类产物(甲醇和乙醇等有机物)[32]. 1999年, Basch等[33]通过理论计算提出MMO中的二核铁氧结构是活化甲烷活性位. 2005年, Rosenzweig课题组[34]通过化学模拟提出MMO中的铜位点为多核铜氧结构, 该课题组[35]于2010年证明MMO中的铜位为二核铜氧结构. 这种具有Fe或Cu中心的酶, 在温和条件下对DMC制甲醇反应表现出很好的催化性能. 由于酶的稳定性受诸多因素的影响(如pH值、环境温度等), 因此, 难以适用于大规模工业应用.

受酶催化的启发, 研究者开始尝试模拟设计具有天然酶结构的多相催化剂, 以Fe或Cu为活性中心, 选择局部具有类似酶结构的沸石作为载体, 合成对DMC制甲醇反应有活性的负载型催化剂. 与生物酶相似, 这种催化剂的活性中心是多核铁氧(主要包括二核铁氧结构)[36,37]或铜氧结构(主要包括二核铜氧结构[38,39]和三核铜氧结构[40]). 这类负载型催化剂在一定程度上克服了酶对环境的敏感性, 同时也避免了均相催化中存在的产物和催化剂回收困难的问题, 其反应条件不同于生物酶, 需要以H_2O_2为氧化剂在50℃下催化甲烷制甲醇[36]或通过化学链的方式在200~500℃下实现甲烷

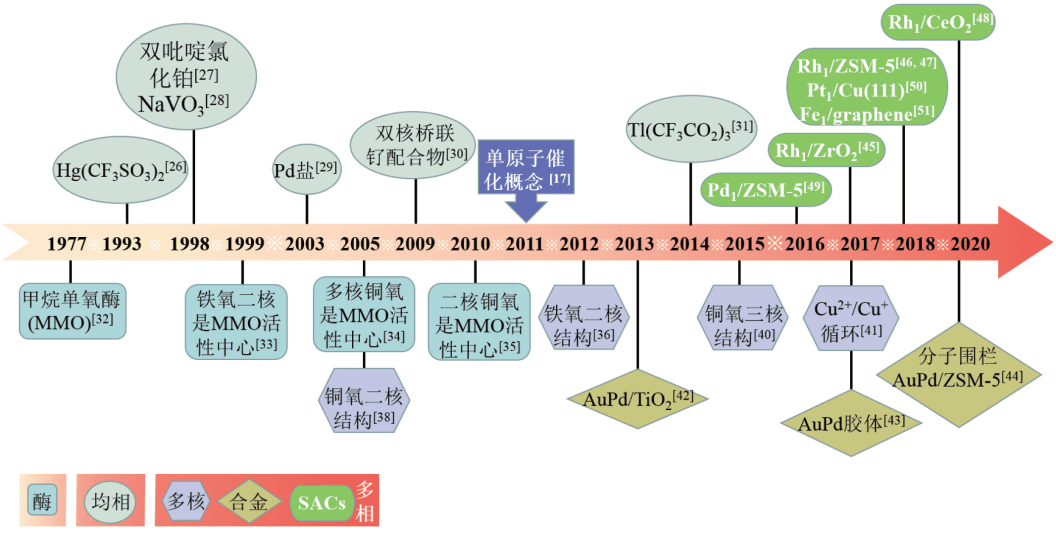

图 3　用于甲烷直接转化制甲醇的催化剂发展(酶、均相催化剂和多相催化剂) (网络版彩图)

Figure 3　Development of catalysts for direct conversion of methane to methanol (enzymes, homogeneous catalysts and heterogeneous catalysts) (color online).

活化转化、产物萃取、催化剂再生等反应过程[38~41].

除了以上催化剂体系, 2013年, Ab Rahim等[42]发现Au-Pd/TiO_2合金催化剂可以催化H_2与O_2原位生成H_2O_2, 其分解产生的•OH可以直接活化甲烷, 从而高选择性地生成甲醇. 2017年, 该课题组[43]摒弃载体, 直接采用Au-Pd胶体纳米颗粒在H_2O_2和O_2共存的水相体系中低温(50℃)氧化甲烷, 产物中甲醇选择性可高达92%. 2020年, Jin等[44]在此基础上, 提出"分子围栏"的策略设计催化剂, 这种催化剂能使甲烷在70℃下高效地转化成甲醇, 突破了现有转化极限, 转化率高达17.3%, 甲醇产率和选择性分别达到9.16×10^4 μmol g_{AuPd}^{-1} h^{-1}和92%. 以上工作研究了催化剂对H_2O_2的形成以及进一步分解成•OH的影响, 证明了•OH可以活化甲烷, 但是AuPd催化剂在•OH活化甲烷的过程中发挥的作用还有待进一步研究.

SACs在温和条件下的DMC反应中的研究起步较晚, 但酶催化、均相催化以及多相催化的研究为SACs在该反应中的应用奠定了良好的基础. 近年来, SACs在DMC反应中的应用引起了广泛关注. 根据活性金属将热驱动DMC的催化剂划分为贵金属SACs体系和非贵金属SACs体系. 文献报道中, 催化DMC反应的非贵金属主要集中在载体骨架内固定的Fe和Cu位点, 而贵金属SACs在金属氧化物、骨架内和SAAs中都有研究. 目前, 应用于DMC反应的单原子催化剂主要有Rh[45~48]、Pd[49]、Pt[50]和Fe[51]4种元素, 而理论计算预测Ru和Fe单原子催化剂对DMC反应也有一定活性[52]. 下面将分别对贵金属和非贵金属单原子催化剂上的DMC反应进行总结.

2.1 贵金属SACs在DMC反应中的应用

2.1.1 Rh SACs

迄今为止, Rh是催化DMC反应的最重要的贵金属之一. 早在SACs的概念被提出之前, 基于Rh的有机金属络合物在均相催化体系[53]已经被用于甲烷的活化. 因此, 负载型Rh SACs可能是在温和条件下催化甲烷转化的最有潜力的催化剂. 此外, 通过密度泛函理论(DFT)计算, 预测甲烷不易在大颗粒Rh表面活化. 例如, 2003年, Liu等[54]报道, 甲烷的C–H键在Rh和Pd的平面上的活化能垒要比在台阶和边缘的金属原子上高得多. 该结论已被当作预测金属表面活性位点的一般规律. 以上DFT计算结果表明, 平坦的Rh表面不吸附甲烷, 但其表面皱褶或边缘处被氧化的Rh原子可以吸附和活化甲烷. 这些特征恰好是SACs的特点.

2017年, Kwon等[45]通过降低负载量的方法制备了Rh_1/ZrO_2催化剂, 并且发现Rh SAC在温和条件下可以催化DMC反应产生甲醇(图4(a)). 通过扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱和CO的漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)证明0.3Rh/ZrO_2催化剂中的Rh是以单原子的形式存在的(图4(b, c)). 进一步通过甲烷的DRIFTS提出Rh单原子是活化甲烷的活性中心(图4(d)). 除了贵金属Rh, 他们还考察了Pd、Pt和Ir (金属负载量皆为0.3 wt%)对DMC的催化性能, 其产物收率皆远低于在0.3 wt% Rh/ZrO_2和2 wt% Rh/ZrO_2催化剂上的产物收率. 以上结果说明, 在温和条件下, Rh_1/ZrO_2 SACs对甲烷C–H键的活化比Rh纳米颗粒催化剂和其他贵金属(如Pd、Pt和Ir)的SACs更有效(表1). 该工作只考察了0.3 wt% 和2 wt%两个负载量, 并没有清楚地证明单位时间内单个Rh活性位上反应的转化频率(TOF)是否达到一个平台. 因此, 无法判断若金属负载量继续降低是否仍具有单原子Rh催化剂的特征.

同年, Shan等[46]采用等体积浸渍法制备了单原子

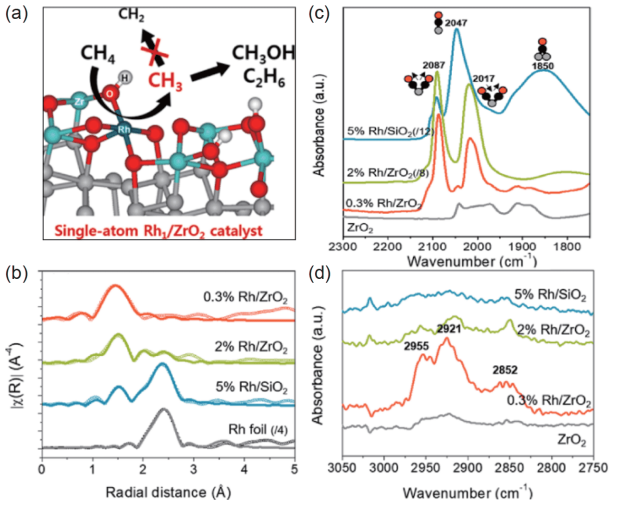

图 4 (a) Rh_1/ZrO_2催化剂上的DMC示意图; (b) 催化剂0.3Rh/ZrO_2、2Rh/ZrO_2、5Rh/SiO_2和Rh箔中的Rh的径向结构图; ZrO_2、0.3Rh/ZrO_2、2Rh/ZrO_2和5Rh/SiO_2催化剂上CO DRIFTS (c)和甲烷DRIFTS (d)[45] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Diagram of DMC over the Rh_1/ZrO_2 catalyst; (b) the k^3-weighted Fourier transformed EXAFS spectra at the K-edge of Rh of the 0.3Rh/ZrO_2, 2Rh/ZrO_2, 5Rh/SiO_2, and Rh foil; DRIFTS of CO molecules (c) and CH_4 molecules (d) on the ZrO_2, 0.3Rh/ZrO_2, 2Rh/ZrO_2 and 5Rh/SiO_2 catalysts. Reproduced with permission from Ref. [45]. Copyright 2017 American Chemical Society (color online).

表 1　甲烷在SACs上直接转化制含氧化合物的文献汇总

Table 1　Literature summary about direct conversion of methane to oxygenated compounds on SACs

催化剂类型	催化剂	反应温度	甲烷压力 (bar)	氧化剂	溶剂	含氧化合物 (μmol g_{cat}^{-1} h^{-1})	甲醇 (μmol g_{cat}^{-1} h^{-1})	含氧化合物选择性(%)	参考文献
SACs	0.5Rh/ZSM-5[a)]	150	20	O_2	H_2O	1.01×10^4	6.89×10^2	–	[46]
	0.1Rh/ZSM-5[a)]	150	10	O_2	H_2O	8.79×10^3	5.00×10^2	–	[47]
	0.3Rh/ZrO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	7.64×10	6.24×10	–	[45]
	0.29Rh/CeO_2	50	5	H_2O_2	H_2O	3.57×10^3	–	93.9	[48]
	0.3Pt/ZrO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	0	0	–	[45]
	0.3Ir/ZrO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	0	0	–	[45]
	0.3Pd/ZrO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	3.16×10	2.93×10	–	[45]
	0.01Pd/ZSM-5	50	30	H_2O_2	H_2O	7.69×10^3	5.28×10^2	96.3	[49]
	0.01Pd/ZSM-5	70	30	H_2O_2	H_2O	2.10×10^4	9.14×10^2	94.1	[49]
	0.01Pd/ZSM-5[b)]	70	30	H_2O_2	H_2O	9.37×10^3	9.24×10^3	86.7	[49]
纳米催化剂	2Rh/ZrO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	4.47×10	4.47×10	–	[45]
	5Rh/SiO_2	70	30	H_2O_2	H_2O	0	0	–	[45]
	0.3Rh/CeO_2	50	5	H_2O_2	H_2O	5.68×10^2	–	–	[48]

a) 反应体系中引入CO; b) 催化剂体系中加入2 wt% CuO

分散的Rh_1/ZSM-5和Rh_1/TiO_2催化剂, 并在甲烷直接转化的多相催化体系中同时引入CO和O_2. 研究发现, 在150℃的水相体系中, 同时通入甲烷、CO和O_2三种气体, 甲烷在Rh_1/ZSM-5催化剂上可以直接转化为甲醇和乙酸(总选择性达到60%~100%)、甲醇和乙酸的总收率高达7.79×10^3 μmol g_{cat}^{-1} h^{-1}, 并且在反应6 h之后, 甲烷的转化率可以达到4%. 他们利用紫外可见光谱(UV-Vis)、X射线吸收光谱(XAS)、透射电子显微镜(TEM)和CO DRIFTS (图5), 证明了Rh主要以Rh^+的形式被稳定地锚定在分子筛孔道内. 通过对照实验证明甲醇并非甲烷到乙酸的中间物种, 进而提出相应的反应路径(图6②和③)和反应机理: 在水相和氧气环境中, 活化甲烷生成Rh-CH_3物种; 随后进行O插入生成Rh–OCH_3物种, 进一步水解释放出CH_3OH; 同时也可以进行CO插入生成Rh-$COCH_3$, 进一步水解释放出CH_3COOH. 随后, Tang等[47]于2018年在相同的反应条件下研究了该过程, 提出单原子Rh是以Rh_1O_5的形式被锚定在ZSM-5分子筛孔道内, 并且证明了CO_2不能代替CO在该反应中的作用, 以及甲醇和甲酸不是生成乙酸的中间物种(图6).

近期, Bai等[48]报道了一种水热法制备的CeO_2纳米线负载的单原子Rh (Rh_1/CeO_2 NWs)催化剂. 在温和条件下(H_2O_2为氧化剂, 反应温度为50℃), 该催化剂可以催化DMC生成CH_3OH和CH_3OOH. 与传统浸渍法制备的CeO_2纳米线负载的Rh团簇相比, CeO_2纳米线负载的

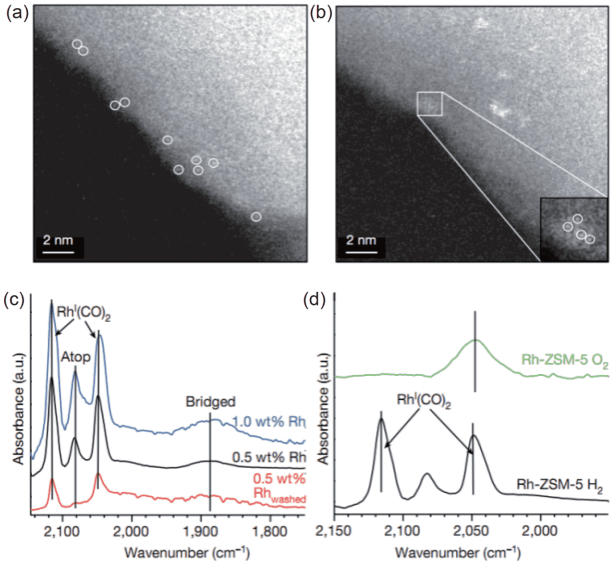

图 5　Rh-ZSM-5的TEM图(a, b)和CO-DRIFTS结果(c, d)[46] (网络版彩图)

Figure 5　TEM images (a, b) and CO-DRIFTS (c, d) of various Rh-ZSM-5 catalysts. Reproduced with permission from Ref. [46]. Copyright 2017 Springer Nature (color online).

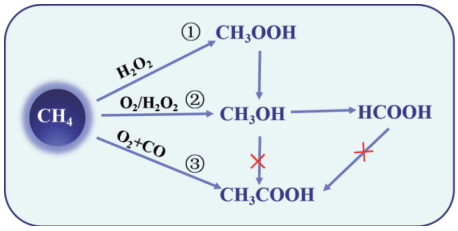

图 6 DMC反应路径总结(网络版彩图)
Figure 6 Summary of pathways for DMC reaction (color online).

Rh SACs上的含氧化合物产率(1231.7 mmol g_{Rh}^{-1} h^{-1})是相应的Rh团簇(189.4 mmol g_{Rh}^{-1} h^{-1})的6.5倍, 表明Rh单原子的催化性能大大优于相同催化剂体系中的Rh团簇和Rh纳米颗粒. 此外, 他们通过对照实验和电子顺磁共振(EPR)表征证明了CeO_2 NWs在H_2O_2分解成•OOH和•OH自由基的过程中起着重要作用, 能显著促进甲烷通过自由基机理进行氧化反应. 通过原位DRIFTS和甲烷程序温度表面反应(TPSR)证明单原子Rh是甲烷活化的活性中心, 且Rh_1/CeO_2 NWs可以选择性地活化甲烷生成•CH_3, 进而分别与•OOH和•OH自由基结合形成CH_3OOH和CH_3OH.

以上工作不仅证明了Rh SACs可以有效活化甲烷的C–H键, 也为DMC合成精细化学品开辟了一条新途径, 对进一步设计高效催化剂和开发新的反应体系有一定的启发.

2.1.2 其他贵金属SACs

除了Rh SACs, Pd和Pt SACs也分别被报道在温和条件下显示出DMC活性. 例如, 固定在ZSM-5微孔内表面的Pd单原子被报道表现出优良的甲烷活化性能[49]. 以H_2O_2为氧化剂, 甲烷在低温(50~95℃)下被部分氧化为甲酸和少量甲醇. DFT计算表明, 相比于甲基过氧化氢, 在Pd_1O_4上甲醇是热力学稳定的产物. 助催化剂CuO的加入可以显著提高甲醇的选择性(高达80%以上). 在70℃下, 甲烷在0.01Pd/ZSM-5和2.0 wt% CuO的催化作用下得到的甲醇收率达到9.37×10^3 μmol g_{cat}^{-1} h^{-1}, 其选择性高达85.5%. 而以Al_2O_3和SiO_2为载体的0.01 wt% Pd仅产生极少量的氧化产物. 因此, 他们认为固定在外表面上的Pd阳离子对该反应无催化作用, 而ZSM-5孔道内的酸性位或特定孔道结构可能有助于Pd_1O_4位点对甲烷的活化.

Zhao等[55]报道了Pt SACs可以高选择性地将甲烷活化成甲醛, 认为$PtAl_2O^{4-}$阴离子中的Pt原子作为活性中心激活了甲烷. 这一结果表明, 氧化铝负载的Pt SACs可能对C–H键具有活化作用, 但目前尚未得到实验证明. Marcinkowski等[50]报道, Cu(111)晶面上形成的Pt合金单原子(简称Pt/Cu(111) SAA)模型催化剂对甲烷、甲基和丁烷的C–H键具有活化作用. 他们在超高真空条件下建立模型系统, 并采用DFT计算进行模拟. 研究表明, 与单金属Cu(111)晶面相比, Pt/Cu(111) SAA的形成可以增强其对C–H键的活化能力. 此外, 还可以大大提高催化剂在实际操作条件下的稳定性.

除了实验研究, Harrath等[52]通过理论计算系统地研究了反应物(甲烷和H_2O_2)的活化与M_1/ZrO_2 (M=Rh, Pd, Ir, Pt)催化剂配位结构的关系, 发现H_2O_2和甲烷的活化存在本质区别. H_2O_2在Rh_1/ZrO_2催化剂上的自发解离吸附是引发活性中心催化自由基反应和Rh单原子周围的载体表面发生氢化作用的关键因素(图7(a)). 然而, 在Pd_1/ZrO_2 (图7(b))、Ir_1/ZrO_2 (图7(c))和Pt_1/ZrO_2 (图7(d))催化剂上, 该过程却不能发生. 通过分析H_2O_2的自发解离吸附和氧化物载体表面的氢化这两个决定催化活性和选择性的关键因素, 进一步筛选过渡金属和其他贵金属在ZrO_2 (M_1/ZrO_2, M=Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Ag, Os, Au)上的SACs, 发现Ru_1/ZrO_2和Fe_1/ZrO_2催化剂是催化DMC最有潜力的催化剂, 但两者对DMC反应的催化性能尚未见相关的实验研究报道.

目前, 热驱动的SACs在DMC制甲醇等含氧化合物的研究比较有限, 相关结果在表1进行了总结. 迄今, 文献中报道的在温和条件下, 对DMC具有活性的贵金属主要是Rh、Pd和Pt. 在Rh/ZrO_2[45]和Rh/CeO_2[48] SACs体系中, 分别在相同的反应条件下, SACs的催化活性显著高于相应的Rh纳米颗粒催化剂, 说明SCAs在DMC制甲醇等含氧化合物反应中有较大的潜力. 在Rh_1/ZSM-5 SACs体系中, 以O_2为氧化剂时, DMC反应需要在相对较高的温度和压力下进行, 并且需要CO参与才能获得较高的收率(主要产物是乙酸)[46,47]. 相比而言, 在以H_2O_2为氧化剂的体系中, 由于H_2O_2较强的氧化性有助于甲烷的活化, 该反应可以在温和条件下进行. 从载体的角度分析, 目前以分子筛为载体的催化剂表现出最高的DMC活性, 这可能归因于分子筛独特的孔道结构和孔道内的酸性位. 这说明SACs的性质与载体有很大的关系, 因此, 在设计催化剂时必须考虑载体性质的影响.

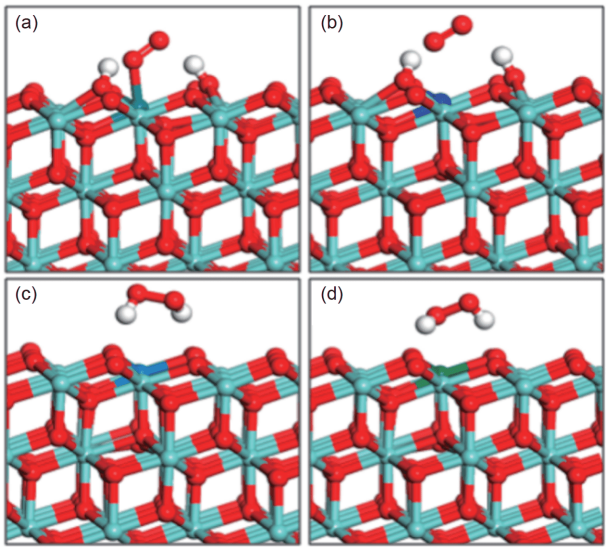

图 7　H_2O_2在Rh_1/ZrO_2 (a)、Pd_1/ZrO_2 (b)、Ir_1/ZrO_2 (c)和Pt_1/ZrO_2 (d)催化剂上的吸附构型[52] (网络版彩图)

Figure 7　Preferred H_2O_2 adsorption configurations on (a) Rh_1/ZrO_2, (b) Pd_1/ZrO_2, (c) Ir_1/ZrO_2 and (d) Pt_1/ZrO_2 [52]. Reproduced with permission from Ref. [52]. Copyright 2019 American Chemical Society (color online).

2.2　非贵金属SACs

目前，在非贵金属单原子催化DMC的报道中，主要涉及二维材料石墨烯稳定的SACs在DMC制甲醇反应中的应用.

在实验研究之前，已有许多工作通过DFT计算预测了石墨烯负载的非贵金属SACs可能是DMC制甲醇的潜在材料. 2014年，Impeng等[56]通过理论计算发现，N_2O可以在包埋于石墨烯中的Fe SACs上分解形成Fe-O活性中心，该结构可以活化甲烷. 随后，他们进一步发现在BN纳米片负载的Fe SACs和石墨烯负载的Fe SACs上的Fe-O活性中心对甲烷的C–H键均裂反应势垒较接近(分别为87.5和73.3 kJ mol^{-1})[57]. 该结果与酶催化剂相似，说明二维材料稳定的Fe SACs对甲烷活化有很好的催化性能. Yuan等[58]通过理论计算提出包埋于石墨烯中的Co单原子在N_2O存在时也可以催化DMC制甲醇.

2018年，Cui等[51]以H_2O_2为氧化剂在室温下实现了DMC制甲醇和甲酸等含氧化合物，发现只有石墨烯固定的Fe SACs (Fe_1/graphene)对该反应有催化活性，而其他3d过渡金属(Mn、Co、Ni、Cu)皆无活性. 根据原子力显微镜(AFM)和高分辨环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)的表征结果，提出催化DMC的活性中心结构为O-FeN_4-O. 结合DFT计算、飞行时间质谱(TOF-MS)和^{13}C NMR的结果，提出了甲烷转化的反应途径(图6①和②): 首先，甲烷的C–H键被O-FeN_4-O结构活化，生成甲基自由基; 然后，甲基自由基转化为CH_3OOH和CH_3OH. CH_3OH可在O-FeN_4-O结构上进一步氧化为$HOCH_2OOH$和HCOOH. 虽然在该研究中含氧化合物的总收率并不高，但这是在多相催化体系中的非贵金属催化剂上实现甲烷室温转化的一大突破. 除此之外，以二维材料作为SACs的载体，有利于对反应机理的研究.

据现有文献报道，非贵金属SACs只有Fe_1/graphene对DMC制甲醇表现出一定的活性，他们通过$^{13}CH_4$同位素标记实验证明，Fe_1/graphene对DMC反应有一定的催化性能，并提出了相应的反应路径[51]. 从载体的角度分析，石墨烯这种二维材料更有利于金属的分散，可以得到较高金属负载量的SACs，进而提高对DMC反应的催化性能. 但由于石墨烯是一种含碳材料，尚无足够的证据证明载体中的C是否被活化. 此外，目前二维材料负载的SACs在DMC反应中的研究报道十分有限，如何提高其催化性能以及更深入的理解反应机理还需要不断的探索.

2.3　反应路径和机理总结

在热催化体系中，虽然在不同反应体系中甲烷转化反应的决速步骤始终与甲烷第一个C–H键的活化有关，但相应的反应机理因反应温度和反应体系的不同而存在差异. 在高温反应中(如甲烷蒸气重整或干气重整)，其反应机理是甲烷在金属催化剂表面发生解离吸附生成甲基自由基[59]. 我们根据文献研究将在温和条件下，甲烷C–H键活化的机理分为两大类: 如图8所示，自由基机理((1)和(2))和M-CH_3(M为金属活性位) σ键机理(3). 图8(1)中的自由基机理是吸附在金属活性中心的甲烷分子在•OH和•OOH的作用下生成的•CH_3，•CH_3可以和体系中的•OH和•OOH作用生成CH_3OH和CH_3OOH. 图8(2)中的自由基机理是催化剂上的活性氧物种通过抽取甲烷分子中的H原子活化甲烷，同时形成甲基自由基，这种活性氧物种主要来自固体催化剂上的M-O•位点[60]和自由基(•OH、•OOH和•O-R)[61]，生成的甲基自由基可以和催化剂上的–OH或体系中的•OH和•OOH作用生成CH_3OH和CH_3OOH. 以上两种机

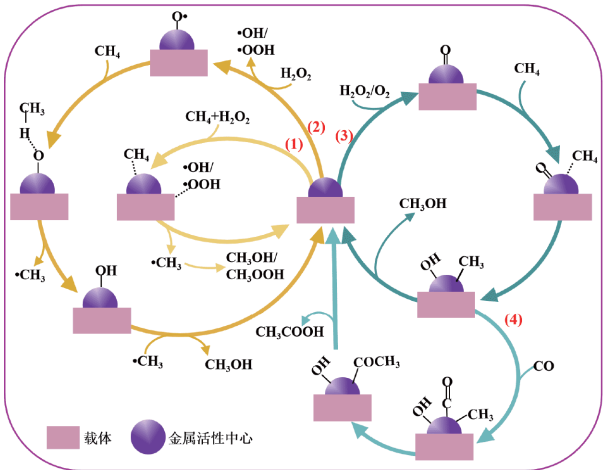

图 8 甲烷活化机理总结(网络版彩图)

Figure 8 Summary of the activation mechanism of methane (color online).

理的主要区别在于在机理(1)中，甲烷首先吸附在活性金属上，然后在•OH和•OOH的作用下生成•CH_3，而在机理(2)中催化剂上的活性M-O•可以直接活化甲烷生成•CH_3. 上文中提到的Rh_1/CeO_2 SACs[48]和Fe SACs[51]催化体系就分别属于自由基机理中的(1)和(2). 图8(3)中的反应机理涉及形成M-CH_3 σ键作为反应中间体. 在SACs体系中，甲烷与催化剂上配位不饱和的金属单原子相互作用形成M-CH_3 σ键[62]. 甲基与金属原子的配位可以通过σ键的转位、氧化加成或亲电取代来实现. 与上述自由基活化过程不同，在这种机理中，金属活性中心直接活化甲烷的C–H键，同时与甲基配位[63]，当通入CO时，可按照机理(4)进行CO插入形成乙酸. $Rh_1/ZSM-5$[46,47]、Rh_1/ZrO_2[45]和$Pd_1/ZSM-5$[49]SACs催化体系中的甲烷C–H键活化皆属于机理(3). 此外，在$Rh_1/ZSM-5$ SACs催化体系引入CO还会同时进行机理(4)，即CO插入生成乙酸.

目前文献报道中，氧化剂主要以O_2和H_2O_2为主，两者的反应机理因反应条件的差异而有所不同. 以O_2为氧化剂时，DMC反应需要在相对较高的温度(150℃)下进行，反应机理主要为M-CH_3 σ键机理(图8(3))，此外，需要CO参与才能获得较高的收率(主要产物是乙酸)，该过程属于非自由基路径[46,47]. 相比而言，由于H_2O_2较强的氧化性有助于甲烷的活化，使反应可以在相对温和的条件下(25~95℃)进行，反应机理主要为自由基机理(图8(1)和(2))，甲烷首先被活化成甲基自由基，甲基自由基进一步与体系中的•OOH和•OH自由基结合形成CH_3OOH和CH_3OH.

不同的SACs催化DMC反应，其反应机理也有区别：如机理(2)是SACs在H_2O_2作用下形成M-O•位点，其中的M-O•抽取甲烷中的H原子生成•CH_3，而机理(1)中金属单原子的作用是吸附甲烷分子并在•OH作用下活化甲烷生成•CH_3. 实验研究过程虽然证明了•CH_3的生成，但并未有直接证据证明•CH_3是通过哪种机理生成的，都是借助理论计算的结果进行相应合理的推测.

基于已报道的文献结果总结出以上3种甲烷活化机理. 虽然在不同的SACs催化DMC反应体系中，其反应机理有所不同，但它们存在一个共同点，即金属活性中心无法独自完成甲烷的活化，都需要活性氧物种的协助. 此外，由于自由基反应过程迅速，难以捕获甲烷活化的具体过程，所以，对于SACs在DMC反应中的研究还需要不断深入.

3 光驱动SACs催化DMC

虽然在传统热催化体系中对DMC取得了一定的进展(包括催化活性、产物选择性调变和反应机理研究等方面)，但目前甲烷的转化水平还远远达不到工业应用的要求. 因此，在已有的理论基础上，人们也在不断开发新的催化体系和反应途径来实现DMC. 除了传统热催化，在温和条件下有助于活化分子的方法有光催化[64]、火花放电[65]、电催化[66,67]等. 其中最受关注的方法之一是光催化，其主要有以下优点：(1) 太阳能作为能量来源，可以减少化石燃料的消耗和CO_2的排放；(2) 利用光能和合适的光催化剂可以有效地克服反应势垒，进而实现甲烷在温和条件下直接转化(图9)；(3) 较低的反应温度对环境和技术工艺均有益处，如更少的废弃物排放、更安全的操作条件等.

目前有关光驱动甲烷转化可以分为3个方向(图10)[64]：光催化甲烷转化、光电催化甲烷转化和光热催化甲烷转化. 光催化甲烷转化可以在室温下进行，不仅可以获得乙烷和氢气等气相产物[68,69]，还能获得甲醇等液相产物[70~72]. 光电催化通过耦合光能和电能可以克服光催化和电催化的缺点(即只有光激发不能获得有效的氧化电位，只有电偏压不能产生催化活性位点)，其产物主要为乙烷或者一氧化碳. 然而，光催化或者光电催化甲烷转化的效率通常很低. 在光热协同

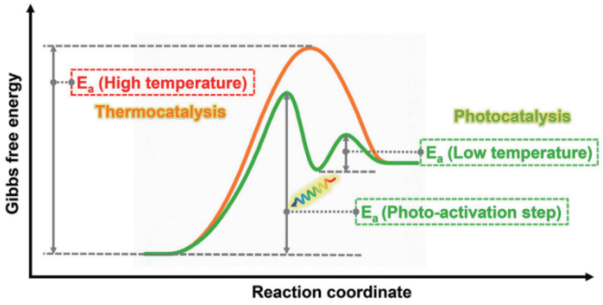

图 9　甲烷活化的热催化和光催化动力学过程[64]　(网络版彩图)

Figure 9　Kinetic process of methane activation in thermal and photocatalysis. Reproduced with permission from Ref. [64]. Copyright 2019 Elsevier (color online).

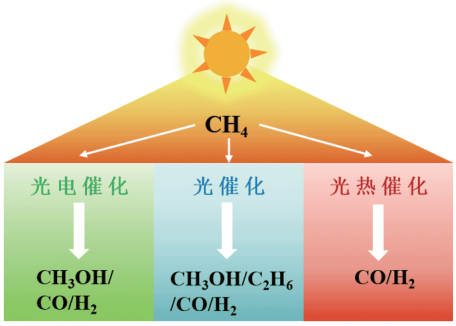

图 10　光驱动甲烷转化分类图(网络版彩图)

Figure 10　Classification of photo driven methane conversion (color online).

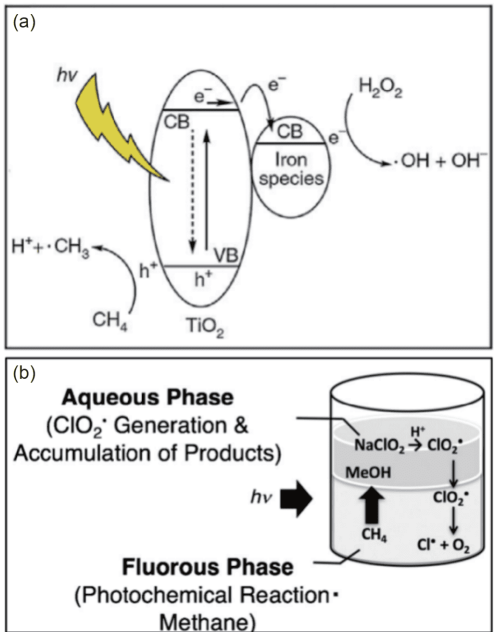

图 11　(a) 甲烷在0.33 wt% FeO_x/TiO_2催化剂上部分氧化过程中的电荷转移示意图[70]; (b) 两相体系中光驱动$NaClO_2$氧化甲烷示意图[71] (网络版彩图)

Figure 11　(a) Schematic of charge transfer during methane partial oxidation on 0.33 wt% FeO_x/TiO_2 [70]; (b) Two-phase photo oxidation of CH_4 by $NaClO_2$ [71]. Reproduced with permission from Refs. [70,71]. (a) Copyright 2018 Springer Nature; (b) Copyright 2018 Wiley-VCH (color online).

催化过程中, 光能不仅可产生大量的热量以提高反应速率, 而且可以产生高能的光生载流子. 因此, 光热协同催化甲烷转化通常比单独的光催化或热催化有更好的活性, 但目前文献报道的光热协同催化甲烷转化得到的产物主要是H_2和CO或CO_2[69].

在光催化DMC反应中, SACs的报道比较少, 但在非SACs上取得了一定进展. Xie等[70]发现通过添加适量的H_2O_2, FeO_x/TiO_2在常温常压下, 可以催化DMC反应, 产物为甲醇. 优化后的FeO_x/TiO_2催化剂在间歇式反应器中, 经300 W氙灯照射3 h后, 甲醇产率高达3.52×10^2 μmol g_{cat}^{-1} h^{-1}, 甲醇选择性接近90%. 铁氧物种的存在可以显著促进光诱导电子和空穴的分离, 并降低H_2O_2还原的势垒, 从而产生•OH. 然后, 这些•OH可以和甲烷与空穴反应生成的•CH_3作用生成甲醇(图11(a)). Ohkubo等[71]采用由全氟己烷(PHF)和水组成的两相反应体系, 以二氧化氯自由基(•ClO_2)作为氧化剂(图11(b)), 甲烷转化率达到99% (甲烷在PFM中浓度为1.0 mM), 甲醇和甲酸的选择性分别为14%和85%. 其机理如下: 首先, 混合$NaClO_2$和HCl水溶液可以直接生成•ClO_2; 然后, 在光照下(λ>290 nm), •ClO_2进一步分解产生氧气分子和•Cl; 而•Cl可以使甲烷中的C–H键离解生成•CH_3, 随后与氧气作用生成含氧产物. 甲烷和O_2易溶解于PHF中, 而生成的含氧产物(CH_3OH和HCOOH)易溶于水相, 因此, 甲烷氧化反应发生在PHF中, 生成含氧产物转移到水相中, 从而避免了含氧产物发生深度氧化生成CO_2. Zhou等[72]发现, 在无氧条件下, Cu修饰的高分子碳化氮(Cu/PCN)催化剂在光的驱动下可以将H_2O转化为H_2O_2, 再逐步分解成•OH, 进而实现DMC制甲醇和C_2产物(如乙醇). 以上研究虽然未涉及SACs, 但根据相关研究内容可以发现人们在不断推动光催化DMC反应的发展.

目前文献报道中, 关于温和条件下光驱动SACs在DMC反应中的应用研究仅发现以下报道: Li等[68]合成了一种具有优异光催化活性的Zn/ZSM-5 SACs, 它可

以在室温高压汞灯或阳光照射下，选择性活化甲烷的C–H键并发生偶联反应生成C_2H_6. 研究表明，主要存在两阶段的光激发过程: 第一阶段是电子从分子筛骨架转移到Zn^{2+}形成Zn^{+}中心，这需要≤390 nm波长的光照来实现; 第二阶段是在波长≤700 nm的可见光驱动下，Zn^{+}中心吸附和活化甲烷. 他们并未对甲烷反应机理进行深入研究, 我们结合图8中的机理(1)推测, 在光的作用下Zn^{+}离子中心攻击甲烷中的氢原子形成甲基自由基, 进一步偶联生成乙烷, 最终得到气相产物乙烷和氢气. 虽然该研究得到的产物不是液相含氧化合物, 但也是少有的SACs在光催化甲烷转化反应中的应用, 可以为设计在温和条件下实现光驱动SACs催化DMC反应的新催化剂提供参考.

以上分析表明，在光驱动甲烷转化体系中，在非SACs上可以实现DMC制甲醇和甲酸等含氧化合物, 但与热催化相比, 光催化甲烷转化的效率还比较低; 在SAC上仅发现光驱动甲烷偶联生成乙烷并未得到含氧化合物. 目前在SACs上光驱动DMC制含氧化合物的研究很少, 未来还有很大的探索空间.

4 总结与展望

本文分别对在温和条件下的热驱动和光驱动SACs在DMC反应中的催化性能和反应过程进行了总结. 在热驱动的条件下, 在目前报道的SACs催化DMC反应体系中, 主要有以下三个特点: (1) 以H_2O为溶剂, 有利于甲醇和甲酸等产物的及时脱附，从而提高含氧化合物的选择性. (2) 氧化剂主要是O_2和H_2O_2, 相比之下，以H_2O_2为氧化剂的体系对DMC有更好的催化活性, 但也更容易造成甲烷的过度氧化. (3) 反应机理主要分为自由基机理(图8(1)和(2))和M-CH_3 σ键机理(图8(3)), 其中体系中引入CO时，可进行CO插入形成M-CO-CH_3 (图8(4)). 在光驱动条件下，只发现光驱动甲烷偶联生成乙烷，还未发现在SACs上DMC制含氧化合物(甲醇、甲酸和甲基过氧化氢等)的报道，但在非SACs上DMC制含氧化合物已经实现.

基于以上分析, 在涉及SACs催化DMC反应中, 热驱动的反应取得的进展最大, 光驱动的反应次之. 虽然有文献报道火花放电和电催化对甲烷的活化是有效的, 但是这两种方法在SACs体系中的应用还没有相关报道. SACs被认为在多种电催化反应的研究中是有价值的[73,74]，但有报道表明Pt-SAC对甲烷氧化反应没有活性[75,76]. 对于不同的非传统热催化体系，SACs在DMC反应中的研究还十分匮乏.

目前，所有温和条件下的DMC反应制含氧化合物的性能还远达不到工业应用的要求，仅限于基础研究阶段，但现有的研究为今后进一步设计新的催化剂和开发新的催化体系提供了一定的理论指导. 温和条件下DMC反应始终面临两个关键问题: 甲烷C–H键的有效活化和目标产物的选择性. 针对以上问题, 未来的基础研究可以从以下3个方面考虑: (1) 催化剂设计, 可以考虑多组分催化剂, 可以同时活化O_2和甲烷; (2) 氧化剂的选择，H_2O_2的成本太高，可以尝试采用原位生成H_2O_2的方式, 或者考察其他氧化剂如N_2O、CO_2、H_2O等; (3) 反应体系设计, 除了采用传统热催化, 还可以尝试将半导体负载的SACs用于光催化研究.

参考文献

1 Malakoff D. *Science*, 2014, 344: 1464–1467
2 Meng X, Cui X, Rajan NP, Yu L, Deng D, Bao X. *Chem*, 2019, 5: 2296–2325
3 Olah GA. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 104–107
4 Shih CF, Zhang T, Li J, Bai C. *Joule*, 2018, 2: 1925–1949
5 Schwach P, Pan X, Bao X. *Chem Rev*, 2017, 117: 8497–8520
6 Keller G. *J Catal*, 1982, 73: 9–19
7 Ito T, Lunsford JH. *Nature*, 1985, 314: 721–722
8 Cong L, Zhao Y, Li S, Sun Y. *Chin J Catal*, 2017, 38: 899–907
9 Wang L, Tao L, Xie M, Xu G, Huang J, Xu Y. *Catal Lett*, 1993, 21: 35–41
10 Guo X, Fang G, Li G, Ma H, Fan H, Yu L, Ma C, Wu X, Deng D, Wei M, Tan D, Si R, Zhang S, Li J, Sun L, Tang Z, Pan X, Bao X. *Science*, 2014, 344: 616–619

11 Bengaard HS, Nørskov JK, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek AM, Rostrup-Nielsen JR. *J Catal*, 2002, 209: 365–384
12 Pakhare D, Spivey J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7813–7837
13 Akri M, Zhao S, Li X, Zang K, Lee AF, Isaacs MA, Xi W, Gangarajula Y, Luo J, Ren Y, Cui YT, Li L, Su Y, Pan X, Wen W, Pan Y, Wilson K, Li L, Qiao B, Ishii H, Liao YF, Wang A, Wang X, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 5181–5190
14 Li S, Fu Y, Kong W, Pan B, Yuan C, Cai F, Zhu H, Zhang J, Sun Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 277: 118921
15 Schulz H. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 186: 3–12
16 Dry ME. *Catal Today*, 2002, 71: 227–241
17 Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
18 Yang XF, Wang A, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1740–1748
19 Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
20 Zhang L, Ren Y, Liu W, Wang A, Zhang T. *Natl Sci Rev*, 2018, 5: 653–672
21 Zhang L, Zhou M, Wang A, Zhang T. *Chem Rev*, 2020, 120: 683–733
22 Qin R, Liu K, Wu Q, Zheng N. *Chem Rev*, 2020, 120: 11810–11899
23 Mao J, He CT, Pei J, Liu Y, Li J, Chen W, He D, Wang D, Li Y. *Nano Lett*, 2020, 20: 3442–3448
24 Liu P, Chen J, Zheng N. *Chin J Catal*, 2017, 38: 1574–1580
25 Fang X, Shang Q, Wang Y, Jiao L, Yao T, Li Y, Zhang Q, Luo Y, Jiang HL. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705112
26 Periana RA, Taube DJ, Evitt ER, Loffler DG, Wentrcek PR, Voss G, Masuda T. *Science*, 1993, 259: 340–343
27 Periana RA, Taube DJ, Gamble S, Taube H, Satoh T, Fujii H. *Science*, 1998, 280: 560–564
28 Nizova GV, Shul'pin GB, Nizova GV, Süss-Fink G, Stanislas S. *Chem Commun*, 1998, 1: 1885–1886
29 Periana RA, Mironov O, Taube D, Bhalla G, Jones C. *Science*, 2003, 301: 814–818
30 Khokhar MD, Shukla RS, Jasra RV. *J Mol Catal A-Chem*, 2009, 299: 108–116
31 Hashiguchi BG, Konnick MM, Bischof SM, Gustafson SJ, Devarajan D, Gunsalus N, Ess DH, Periana RA. *Science*, 2014, 343: 1323–1237
32 Colby J, Stirling DI, Dalton H. *Biochem J*, 1977, 165: 395–402
33 Basch H, Mogi K, Musaev DG, Morokuma K. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7249–7256
34 Lieberman RL, Rosenzweig AC. *Nature*, 2005, 434: 177–182
35 Balasubramanian R, Smith SM, Rawat S, Yatsunyk LA, Stemmler TL, Rosenzweig AC. *Nature*, 2010, 465: 115–119
36 Hammond C, Forde MM, Ab Rahim MH, Thetford A, He Q, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Dummer NF, Murphy DM, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Stangland EE, Kang J, Hagen H, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5129–5133
37 Osadchii DY, Olivos-Suarez AI, Szécsényi Á, Li G, Nasalevich MA, Dugulan IA, Crespo PS, Hensen EJM, Veber SL, Fedin MV, Sankar G, Pidko EA, Gascon J. *ACS Catal*, 2018, 8: 5542–5548
38 Groothaert MH, Smeets PJ, Sels BF, Jacobs PA, Schoonheydt RA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1394–1395
39 Mahyuddin MH, Staykov A, Shiota Y, Miyanishi M, Yoshizawa K. *ACS Catal*, 2017, 7: 3741–3751
40 Grundner S, Markovits MAC, Li G, Tromp M, Pidko EA, Hensen EJM, Jentys A, Sanchez-Sanchez M, Lercher JA. *Nat Commun*, 2015, 6: 7546–7554
41 Sushkevich VL, Palagin D, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Science*, 2017, 356: 523–527
42 Ab Rahim MH, Forde MM, Jenkins RL, Hammond C, He Q, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Murphy DM, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1280–1284
43 Agarwal N, Freakley SJ, McVicker RU, Althahban SM, Dimitratos N, He Q, Morgan DJ, Jenkins RL, Willock DJ, Taylor SH, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Science*, 2017, 358: 223–227
44 Jin Z, Wang L, Zuidema E, Mondal K, Zhang M, Zhang J, Wang C, Meng X, Yang H, Mesters C, Xiao FS. *Science*, 2020, 367: 193–197
45 Kwon Y, Kim TY, Kwon G, Yi J, Lee H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17694–17699
46 Shan J, Li M, Allard LF, Lee S, Flytzani-Stephanopoulos M. *Nature*, 2017, 551: 605–608
47 Tang Y, Li Y, Fung V, Jiang D, Huang W, Zhang S, Iwasawa Y, Sakata T, Nguyen L, Zhang X, Frenkel AI, Tao FF. *Nat Commun*, 2018, 9: 1231–1241
48 Bai S, Liu F, Huang B, Li F, Lin H, Wu T, Sun M, Wu J, Shao Q, Xu Y, Huang X. *Nat Commun*, 2020, 11: 954–962
49 Huang W, Zhang S, Tang Y, Li Y, Nguyen L, Li Y, Shan J, Xiao D, Gagne R, Frenkel AI, Tao FF. *Angew Chem*, 2016, 128: 13639–13643

50 Marcinkowski MD, Darby MT, Liu J, Wimble JM, Lucci FR, Lee S, Michaelides A, Flytzani-Stephanopoulos M, Stamatakis M, Sykes ECH. *Nat Chem*, 2018, 10: 325–332

51 Cui X, Li H, Wang Y, Hu Y, Hua L, Li H, Han X, Liu Q, Yang F, He L, Chen X, Li Q, Xiao J, Deng D, Bao X. *Chem*, 2018, 4: 1902–1910

52 Harrath K, Yu X, Xiao H, Li J. *ACS Catal*, 2019, 9: 8903–8909

53 Hristov IH, Ziegler T. *Organometallics*, 2003, 22: 3513–3525

54 Liu ZP, Hu P. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1958–1967

55 Zhao YX, Li ZY, Yuan Z, Li XN, He SG. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9482–9486

56 Impeng S, Khongpracha P, Warakulwit C, Jansang B, Sirijaraensre J, Ehara M, Limtrakul J. *RSC Adv*, 2014, 4: 12572–12578

57 Impeng S, Khongpracha P, Sirijaraensre J, Jansang B, Ehara M, Limtrakul J. *RSC Adv*, 2015, 5: 97918–97927

58 Yuan J, Zhang W, Li X, Yang J. *Chem Commun*, 2018, 54: 2284–2287

59 German ED, Sheintuch M. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 22811–22826

60 Latimer AA, Kulkarni AR, Aljama H, Montoya JH, Yoo JS, Tsai C, Abild-Pedersen F, Studt F, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2017, 16: 225–229

61 Hu A, Guo JJ, Pan H, Zuo Z. *Science*, 2018, 361: 668–672

62 Liang Z, Li T, Kim M, Asthagiri A, Weaver JF. *Science*, 2017, 356: 299–303

63 Shilov AE, Shul'pin GB. *Chem Rev*, 1997, 97: 2879–2932

64 Song H, Meng X, Wang Z, Liu H, Ye J. *Joule*, 2019, 3: 1606–1636

65 Kado S, Urasaki K, Sekine Y, Fujimoto K. *Fuel*, 2003, 82: 1377–1385

66 Ma M, Jin BJ, Li P, Jung MS, Kim JI, Cho Y, Kim S, Moon JH, Park JH. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700379

67 Guo Z, Chen W, Song Y, Dong X, Li G, Wei W, Sun Y. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1067–1072

68 Li L, Li GD, Yan C, Mu XY, Pan XL, Zou XX, Wang KX, Chen JS. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8299–8303

69 Song H, Meng X, Wang Z, Wang Z, Chen H, Weng Y, Ichihara F, Oshikiri M, Kako T, Ye J. *ACS Catal*, 2018, 8: 7556–7565

70 Xie J, Jin R, Li A, Bi Y, Ruan Q, Deng Y, Zhang Y, Yao S, Sankar G, Ma D, Tang J. *Nat Catal*, 2018, 1: 889–896

71 Ohkubo K, Hirose K. *Angew Chem*, 2018, 130: 2148–2151

72 Zhou Y, Zhang L, Wang W. *Nat Commun*, 2019, 10: 506–513

73 Chao T, Hu Y, Hong X, Li Y. *ChemElectrochem*, 2019, 6: 289–303

74 Yao Y, Hu S, Chen W, Huang ZQ, Wei W, Yao T, Liu R, Zang K, Wang X, Wu G, Yuan W, Yuan T, Zhu B, Liu W, Li Z, He D, Xue Z, Wang Y, Zheng X, Dong J, Chang CR, Chen Y, Hong X, Luo J, Wei S, Li WX, Strasser P, Wu Y, Li Y. *Nat Catal*, 2019, 2: 304–313

75 Kamai R, Kamiya K, Hashimoto K, Nakanishi S. *Angew Chem*, 2016, 128: 13378–13382

76 Kim J, Kim HE, Lee H. *ChemSusChem*, 2018, 11: 104–113

Direct conversion of methane on single-atom catalysts

Hua Liu[1,2], Xiaoyan Liu[1*], Aiqin Wang[1], Tao Zhang[1,2]

[1] *CAS Key Laboratory of Science and Technology on Applied Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*
[2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding author (email: xyliu2003@dicp.ac.cn)*

Abstract: Direct methane conversion (DMC) to high value-added chemicals (such as methanol, *etc.*) is one of the most important ways to efficiently utilize methane. Because methane is very stable, it is quite challenging to be activated especially under mild conditions (reaction temperature ≤150 °C without strong acid). Recently, single-atom catalysts (SACs) have attracted wide attention in many reactions for their high utilization of active species and high selectivity for target products. It has been reported that SACs exhibited unique catalytic properties in the activation of methane. In this review, we focused on the research progress of DMC reaction on SACs under mild conditions. We mainly summarized the SACs of the precious and base metal and the reaction route of methane activation in the field of thermal catalysis. Besides, the DMC reaction over the SACs in the photocatalysis process was also briefly summarized. Finally, we prospected the research on the DMC over the SACs under mild conditions in the future.

Keywords: single-atom catalyst, direct conversion of methane, methanol, thermal catalysis, photocatalysis

doi: 10.1360/SSC-2020-0191