



甲烷选择氧化单原子催化剂的研究进展

申恒芳¹, 李文翠^{1,2*}, 蔡佳芯¹, 秦汉颖¹, 张航², 赵震^{1,2*}

1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

2. 沈阳师范大学能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

*通讯作者, E-mail: zhenzhao@cup.edu.cn; zhaozhen1586@163.com; wencuili1993@163.com

收稿日期: 2023-11-30; 接受日期: 2024-01-03; 网络版发表日期: 2024-01-08

国家自然科学基金资助项目(编号: 92145301, 91845201)

摘要 单原子催化剂在原子利用率卓越、配位环境具有可调谐性等方面表现出独特优势. 其独特的原子结构通过诱导甲烷中C-H键的静电极化显著降低活化能. 稳定中间体并防止反应产物的过度氧化, 加速了甲烷在温和条件下的反应速率. 本文综述了近年来单原子催化剂在甲烷低温液相条件下直接选择性氧化为C1~C2含氧化合物方面的研究进展. 具体讨论了不同载体(碳基材料、分子筛、金属氧化物、金属有机框架)上呈原子级分散型活性位点催化剂的设计及制备方法、活化甲烷的反应机理和载体与催化性能之间的构效关系. 最后, 简单讨论了各类原子级分散型催化剂在甲烷选择氧化反应中的优势与挑战, 并对单原子催化剂的发展进行了展望.

关键词 单原子催化剂, 甲烷选择氧化, 碳基材料, 分子筛, 金属氧化物, 金属有机框架

1 引言

甲烷的储量丰富且价格低廉. 直接燃烧产生的温室效应威力是二氧化碳的25倍^[1], 这与节能减排和碳中和的目标相悖. 工业原料甲醇、甲酸、乙酸和烯烃等都可以通过甲烷合成. 因此, 甲烷的催化转化研究具有重要意义. 甲烷是正四面体结构, 极难活化. 而甲烷转化的目标产物中甲醇最弱的C-H键能(388.7 kJ mol⁻¹)低于甲烷中的C-H键能(434 kJ mol⁻¹), 所以产物极易发生深度氧化, 生成CO和CO₂. 目前甲烷选择氧化反应的两大挑战分别是甲烷的高效活化和产物的定向转化.

传统工业上主要通过间接途径将甲烷转化为液态烃, 即通过甲烷-水蒸气重整得到合成气, 随后利用费

托合成(F-T)将合成气转化为目标产物^[2-4]. 间接法中甲烷-水蒸气重整和F-T合成都是高能耗型路径, 需要在700℃高温高压下操作(图1)^[5]. 随着减少能源消耗和降低设备维护成本的迫切需要, 在低温(<200℃)下将甲烷转化为含氧化合物或碳氢化合物非常有吸引力, 省略制备合成气的中间步骤, 能够极大程度上降低能耗, 更经济、环保.

基本上, 无论是均相体系还是非均相体系, CH₄在低温下的C-H键断裂机制可分为两类(图2)^[6]. 第一种反应机理是甲烷中C-H键被亲电氧原子如固体催化剂上的M-O位、自由基(·OH, ·O-R等)断裂形成CH₃自由基和高价金属的金属氧络合物. 在常见的电/光活化反应过程中, 电能或光能往往会促进电/光催化剂上活性含氧物种的形成, 从而通过亲电过程激活甲烷的C-H

引用格式: Shen H, Li W, Cai J, Qin H, Zhang H, Zhao Z. Research progress in single-atom catalysts for the selective oxidation of methane. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 309-337, doi: 10.1360/SSC-2023-0230

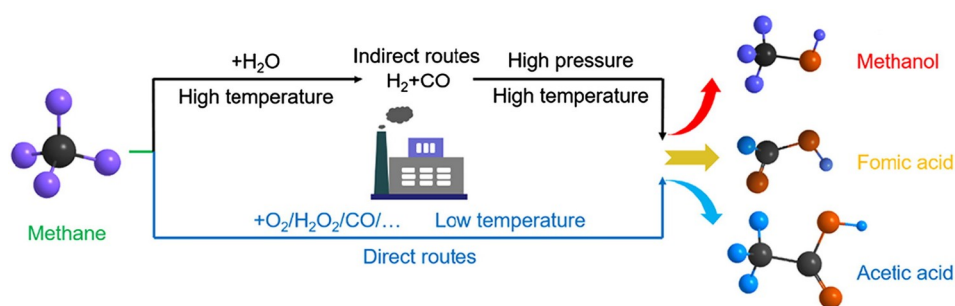


图1 甲烷转化为氧化物的间接和直接工艺^[5] (网络版彩图)

Figure 1 State-of-the-art indirect and direct processes for converting methane to oxygenates [5] (color online).

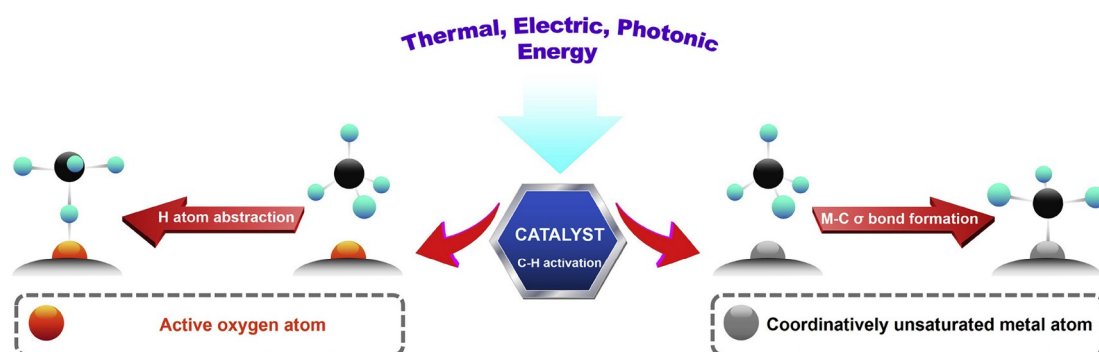


图2 低温反应体系中甲烷C-H键断裂机理^[6] (网络版彩图)

Figure 2 The mechanism of C-H bond cleavage of methane at low-temperature reaction systems [6] (color online).

键。第二种反应机理是金属位点与甲基直接形成M-C键， σ -键为反应中间体。在非均相体系中， CH_4 与固体催化剂上的配位不饱和金属原子相互作用形成M-C σ -键。在均相体系中，分子催化剂活化 CH_4 时通常会形成M-C σ -键。甲基与金属的配位可以通过 σ -键交换、氧化加成和亲电取代发生。与上述类似自由基的活化过程不同，在该机制中，金属络合物直接裂解甲烷的C-H键，并同时协同与甲基配位。

通常我们以甲烷氧化产物中的 CH_3OH 、 CH_3OOH 、 HOCH_2OOH 和 HCOOH 作为目标产物，同时也有一些催化系统中通过C-C偶联得到了 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COOH 这样的C2产物，这对于甲烷的转化利用 also 具有重要意义。早在20世纪初，研究者们便开始了对甲烷氧化的研究。Lance和Elworthy^[7]发现用硫酸亚铁在过氧化氢环境下能够将甲烷氧化成甲醇。这一发现为后来研究硫酸铁和氧化铁在甲烷氧化的应用上提供了先例。20世纪20年代，高压甲烷燃烧体系引起了人们的兴

趣，Newitt和Haffner^[8]发现在高达107 bar的初始压力下缓慢燃烧甲烷能产生甲醇和甲醛。他们认为增加压力提高了产品的收率和甲醇/甲醛的比例。在加压下，Boomer和Thomas^[9]研究了一种电解铜催化剂，以探究不同参数对产品收率的影响。得出了产量受到氧浓度和温度影响的结论。当氧气浓度较低时，甲醇产率较高。然而，这些高压系统的甲醇选择性普遍低于60%，甲烷转化率约为1.6%^[8]，效率都不理想。为提高产率，Wiezevich和Frolich^[10]开始研究在甲烷高压反应中使用催化剂。他们发现镍和铁催化剂使甲醇收率比无催化剂反应提高了近5倍。Boomer和Naldrett也从他们先前研究的铜催化剂转向银、锌和镍基催化剂。同样，在20世纪60年代，一些俄罗斯科学家研究了锌、钴、铝和钼的氧化物。Atroshchenko等人^[11]发现，在高温高压下，三氧化钼和氧化铬对甲烷的部分氧化有活性。Dowden和Walker^[12]测试了钼基的一系列多组分氧化物。活性最佳的是 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MoO}_3)_3$ ，440℃和30 bar条件下，

甲醇时空收率可达 $869 \text{ g kg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 甲烷转化率为 2.3%。直到 80 年代, 甲烷氧化制甲醇的研究主要局限于分子氧作为氧化剂。Liu 等^[13]首次使用 N_2O 作为氧化剂。在甲烷转化率为 8.1% 时, 甲醇和甲醛的组合选择性为 84.6%。

该团队确定了表面反应的关键物种为 O^- , 是 N_2O 在 Mo(V) 中心分解产生的。在甲烷直接氧化制甲醇过程中, 为了提高甲醇的收率, 进行了各种催化剂的尝试, 负载型氧化物(如氧化钼)的相对成功, 促使后来的研究朝这个方向发展。Barboux 等人^[14]将 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 的催化活性与催化剂的钼含量联系起来。根据钼含量的不同, 形成了三种不同的钼基催化剂。钼质量分数为 1 wt%~5 wt% 的催化剂主要生产甲醛, 但负载量较高的催化剂对甲醛和甲醇的生产均无活性。尽管较高含量的钼产生更多的 Mo-O-Mo 桥接位点, 但这并不能选择性的生成目标产物甲醇^[15]。在上述反应中使用水蒸气能增强对氧化产物的选择性。这是由于生成的 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 抑制了 CO 和 CO_2 的生成。直到 20 世纪末, 钼基材料一直是甲烷选择性氧化的最活跃的催化剂之一^[16,17]。然而, 钼的挥发性导致液相条件下生成气态氢氧化物, 这阻碍了 MoO_3 在工业生产的应用。相比于在 MoO_3 上直接生成 CO_2 , V_2O_5 体系中甲醛连续氧化才会生成 CO_2 , V_2O_5 催化剂也成为若干研究的主题^[16]。Chen 等^[18]发现随着钒含量的增加, 催化剂的甲醇选择性逐渐降低, 当钒含量为 2 wt% 时, 甲醇选择性最高可达 57%, 而当钒含量为 8 wt% 时, 甲醇选择性最高仅为 6.8%。

在 21 世纪初, 研究重点从钒和钼氧化物催化剂转向含铁和铜的沸石。这是由于沸石(如 ZSM-5、丝光沸石)中稳定的双核铁^[19,20]和铜^[21,22]中心类似于甲烷单加氧酶(MMO)中发现活性位点形式。MMO 在环境温度下选择性地将甲烷转化为甲醇^[23], Fe-ZSM-5 也能在室温下将甲烷转化为甲醇。 Fe-ZSM-5 分子筛中的 Fe^{3+} 中心可以被 N_2O 再氧化, 因为 Fe-ZSM-5 分子筛产生一种独特的表面氧化物种即所谓的 $\alpha\text{-O}$ ^[24]。该氧化物种能解离甲烷中的碳氢键以在 α -位点形成羟基和甲氧基^[25]。理论计算研究表明, 吸附的活性分子稳定的限制在沸石孔结构中, 这对铁物种的催化活性有一定影响^[26]。与在低温下分解形成 $\alpha\text{-O}$ 的 N_2O 相反, 氧气作为 Fe-ZSM-5 催化反应的氧化剂时, 需要更高的温度^[27]。Hammond 等^[28,29]使用含铁和铜的沸石催化甲烷在含

H_2O_2 的水介质中选择性氧化成甲醇, 在铁/过氧化氢系统中引入铜作为甲烷活化的第二组分, 可以抑制甲醇过度氧化成甲酸和二氧化碳。活性铁位点被鉴定为骨架外双核核心, 在用 H_2O_2 活化时形成 Fe-OOH 中间体, 而铜作为调节剂以确保高甲醇选择性。

同样, 也有报道在石墨烯中嵌入金纳米团簇^[30]和铂原子^[31]来氧化甲烷。已有的研究发现, 纳米级颗粒在载体基质中的稳定对于催化剂保持催化活性具有重要作用。由于团聚会导致催化位点的失活, 制备稳定分散的纳米颗粒也具有一定的困难。通过选择稳定的中间体结合性能改善的载体材料可以提高催化性能, 但不同的催化位点在载体的不同面和角上存在多种产物分布, 即使通过减小纳米颗粒的尺寸提高了催化性能, 选择性仍然是一个问题。但这些问题并非无解, Guan、Li 等^[32,33]发现在原子分散下, 非反应性金属(如 Au)也变得非常活跃。这也印证了稳定载体上呈原子分布的单原子(SA)催化极具发展前途。最近, 单原子催化剂(SAC)由于其在温和反应条件下驱动催化反应的潜力而在 CH_4 的选择性转化方面获得了极大的关注。

2011 年, 张涛、李隽及刘景月教授^[34]首次提出了单原子催化剂(SACs), 该催化剂具有较高的稳定性和催化活性。金属单原子在活性、选择性以及金属原子与载体之间的可调相互作用等方面具有独特的优势: (1) 其独特的电子性质和不饱和配位表现出显著的高活性和高选择性; (2) 原子尺度上利用效率最高, 负载的催化金属用量显著减少; (3) 精确的金属单原子作为活性位点, 反应机制容易确定; (4) 在原子尺度上组装活性位点和结构^[35]。这些特点使其成为催化领域的研究热点。

同时, 作为一种非均相催化剂, 兼具易分离回收、稳定性良好与可循环使用的优点^[36], 使其可以广泛应用于甲烷直接转化的各类反应中, 如甲烷部分氧化(POM)、甲烷氧化偶联(OCM)、甲烷转化为烯烃以及甲烷无氧芳构化。

本文从催化的角度综述了近年来单原子催化剂在甲烷直接选择性氧化为 C1-C2 含氧化合物方面的研究进展(表 1)^[37-64], 重点介绍了不同金属单原子在不同载体(碳基材料、分子筛、金属氧化物、MOF 类)上呈原子级分散的活性位点设计、活化甲烷的反应机理。随后, 简短的总结了各类单原子催化剂的优势和仍存在的挑战, 并对单原子催化剂的发展提出了一些见解。

表 1 不同催化剂温和条件下选择性氧化甲烷性能比较

Table 1 Comparison of selective methane oxidation performance under mild conditions of different catalysts

Catalysts	Reaction conditions	C1 oxygenated product yield (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Selectivity (%)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Ag ₁ -Cu ₁ /ZSM-5 hetero-SAC	Cat: 22 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	40.23	81	234.2	[37]
Pd ₁ O ₄ @ZSM-5	Cat: 22 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	9.24	98.62	3.19	[38]
Au/H-MOR	Cat: 100 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ +0.5 MPa CO+0.5 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 150°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O	1.30	75.3	0.47	[39]
0.4 wt%Fe-HZ5-TF	Cat: 27 mg; <i>P</i> : 3.05 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 75°C; <i>t</i> : 25 min; H ₂ O ₂	109.40	/	1566.1	[40]
Ru/SZ	Cat: 30 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	0.61	93%	80	[41]
1 wt%Cr/TiO ₂	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	4.39	/	/	[42]
0.33 wt% FeO _x /TiO ₂	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 1 MPa (70 μmol CH ₄); <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 180 min; H ₂ O ₂	0.35	90	/	[43]
Ru ₁ /UiO-66	Cat: 5 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 60°C; <i>t</i> : 15 min; H ₂ O ₂	3.70	100	185.4	[44]
UiO-66(2.5TFA)-Fe	Cat: 25 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	4.80	97.9	/	[45]
Cu-W-TiO ₂	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ +0.2 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 30°C; <i>t</i> : 120 min; H ₂ O	17.25	97.1	/	[46]
FeN ₄ /GN-2.7	Cat: 50 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 20°C; <i>t</i> : 600 min; H ₂ O ₂	0.11	93.7	0.47	[47]
1.0%Cu-SAs/C ₃ N ₄	Cat: 30 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 25°C; <i>t</i> : 120 min; H ₂ O ₂	1.75	95	11	[48]
Cu ₂ @C ₃ N ₄ -D	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	4.88	/	83	[49]
SAs 0.29 wt%Rh-CeO ₂ NW	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	3.57	93.9	/	[50]
Ru _{0.85} Cu _{0.15} NLS/SiO ₂ -300	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 2.5 MPa CH ₄ +0.5 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	3.24	93.8	/	[51]
0.5 wt% Rh-ZSM-5	Cat: 20 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ +0.4 MPa O ₂ +0.5 MPa CO; <i>T</i> : 150°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O	13.93	/	/	[52]
0.03 wt% Fe/ZSM-5(66)	Cat: 20 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 80°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	421.00	91	84, 200	[53]
0.1%Fe/ZSM-5	Cat: 300 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	6.98	97	/	[54]
Cu-Fe(2/0.1)/ZSM-5	Cat: 300 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	770	80	/	[55]
0.34 wt% Cu ₁ /ZSM-5 SAC	Cat: 28 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	9.6	99	/	[56]
PMOF-RuFe(OH)	Cat: 10 mg; <i>P</i> : CH ₄ +O ₂ ≈1 MPa; <i>T</i> : 25°C; <i>t</i> : 1200 min; H ₂ O	8.81	100	/	[57]
Cu/ZIF-7	Cat: 20 mg; <i>P</i> : 2.85 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 240 min; H ₂ O ₂	0.15	12.06	/	[58]
0.1 wt% Au/ZnO	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ +0.1 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 25°C; <i>t</i> : 120 min; H ₂ O	12.5	95	/	[59]
3.2%Ag/TiO ₂ {001}	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 2 MPa CH ₄ +0.1 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 25°C; <i>t</i> : 240 min; H ₂ O	4.8	80	/	[60]
Cu ₂ @C ₃ N ₄	Cat: 50 mg; <i>P</i> : 2.5 MPa Ar+1 MPa CH ₄ +0.5 MPa O ₂ ; <i>T</i> : 50°C; <i>t</i> : 120 min; H ₂ O	2.80	98	/	[61]
1 wt%AuPd/TiO ₂	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 3.05 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	0.14	90	4.9	[62]
0.3 wt%Rh/ZrO ₂ SAC	Cat: 150 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 70°C; <i>t</i> : 60 min; H ₂ O ₂	0.04	78.4	/	[63]
Ru ₁₁ Cu NSs	Cat: 10 mg; <i>P</i> : 3 MPa CH ₄ ; <i>T</i> : 25°C; <i>t</i> : 30 min; H ₂ O ₂	0.08	99	97.3	[64]

注: “/”文献未提供数据

2 用于甲烷氧化的各种类型单原子催化剂

2.1 碳基材料负载的SAC

单原子催化剂(SACs)被认为是均匀锚定在载体上的孤立金属原子型催化剂, 具有原子利用率高、催化活性好等优点, 是一种新型催化剂. 随着尺寸减小, 孤立的反应中心提供与纳米颗粒或簇完全不同的电子结构^[65], 在配位不饱和的原子位点和强金属-载体相互作用下, SAC可以加速反应, 同时保持高选择性^[66], 即便金属负载量很低也是如此^[67].

调节金属SA周围的配位环境可以获得高活性的SAC, 通常通过用N掺杂载体调节目标金属的配位数(CN)来实现, 其中负载在石墨烯或碳骨架上的M-N₄-C催化剂是最有发展前景的一类(M代表负载的金属单原子)^[68,69]. 最近, 二维载体由于其高表面积、有效相互作用和协同效应的先天优势而越来越受欢迎^[70], 在二维家族中, 石墨烯是支撑单原子的理想选择, 这是由于其独有的物理化学性质和M-N₄配位稳定性. 同时富碳载体中的N原子不仅强有力地锚定单个金属中心, 而且改变了碳的电子性质. 相对于未掺杂载体上沉积的金属, N掺杂碳材料上的金属中心在多种催化过程中表现出更高的活性和/或选择性^[2]. 以往研究还证实, 缺陷位点和金属杂原子之间能强烈结合, 这使得金属嵌入石墨烯足够稳定, 可用于催化反应^[71,72].

贵金属基单原子催化剂由于表面原子比例大, 金属中心配位环境低以及金属-载体相互作用强而成为多相催化领域研究的新前沿^[73~75]. 同时, Ru, Pd, Rh, Pt和Ir等贵金属基催化剂被认为可以用于甲烷直接催化, 因为C-H活化的能量障碍远低于非贵金属基催化剂(25~40 kJ mol⁻¹ vs. 90~150 kJ mol⁻¹)^[76~80]. 例如, Agarwal等人^[81]报道Au-Pd纳米颗粒(NPs)可以在温和的条件下, 在氧气(O₂)和过氧化氢(H₂O₂)存在下选择性地激活CH₄生成CH₃OH和甲基过氧化氢(CH₃OOH). 相比于稀有贵金属, 价廉易得的过渡金属具有广阔的发展空间. 自然界中存在的可溶性甲烷单加氧酶(sMMO)和颗粒状甲烷单加氧酶(pMMO), 分别以二铁物种和铜氧复合物为活性中心, 以超高的活性和选择性催化甲烷氧化成甲醇^[82,83]. 受此启发, 人们对铁基和铜基催化剂进行了各种研究并且具有可喜的发现. 在所有可用的可能的金属变体中, Fe-N₄-C组分是最有吸引力的, 这是由于它们对氧的特异性亲和力 and 易

于形成Fe(IV)=O而产生的高活性. Fe-N-C催化剂可以通过裂解各种盐类和聚合物前体来合成^[84~86]. 然而, 混合物的直接煅烧通常会在碳壳中产生意想不到的聚集金属化合物. 为了去除这些非活性物质并恢复受损的碳结构, 需要进行酸洗和热处理. Kim等^[87]人报道了Fe-N₄单位点嵌入石墨烯(FeN₄-rGO)催化剂显示出优异的过氧化物酶样活性, 与Fe₃O₄纳米颗粒相比, 每个铁离子的活性高出500万倍. Fe-N₄石墨烯催化剂的显著活性来自配位不饱和(CUS)铁位点, 其为反应物分子提供配位位点, 并通过形成超价Fe=O中间体活化氧分子^[88]. 包信和课题组^[47]开发了具有O-FeN₄-O结构的Fe单原子催化剂(FeN₄/GN), 在25 °C下, 以5 mol L⁻¹的H₂O₂溶液作为溶剂反应10 h后, 计算转化频率(TOF)为0.47 h⁻¹, 含氧化合物选择性为94%, 当反应时间进一步延长时, 气相产物中的CO_x含量会逐渐增加, 表明液态C1含氧产物可以在较长的反应时间内进一步氧化为CO₂, 通过控制反应时间可以获得最大量的C1含氧产物. 结合原位飞行时间质谱、¹³C核磁共振和密度泛函理论(DFT)计算, 确定了甲烷在O-FeN₄-O活性位点上的转化是沿自由基途径进行, 首先产生CH₃OH和CH₃OOH, 然后生成的CH₃OH在室温下可进一步催化生成HOCH₂OOH和HCOOH(图3a). 对比Fe含量从1.5 wt%逐渐增加至4.0 wt%时催化剂的TOF值, 发现在Fe负载量为2.7 wt%时达到最佳, 这可能是因为在Fe含量低时具有更多的活性位点, 而在Fe含量高时活性位点由于团聚而降低. 并且FeN₄/GN催化剂经过6次循环后几乎保持了初始催化活性, 证明在FeN₄结构中, 四个氮原子取代了石墨烯基体中的四个碳原子, 使FeN₄结构在石墨烯的二维平面具有较高的稳定性(图3b). 该工作不仅阐明CH₄在Fe单原子催化剂上的反应机理, 同时为单原子催化剂在温和条件下反应提供了思路.

尽管FeN₄/GN活化CH₄氧化反应的能力显著优于二维石墨烯网上的其他元素, 但氧化物形成的速率仍然很低. 反应10小时后, 只有约0.34%的CH₄被氧化, 如何进一步提高催化性能成为下一步研究的方向. 研究表明, 缺陷态和引入杂原子可以显著影响电荷分布, 随之影响催化中心的性质. 为了探索缺陷态和杂原子掺杂是否能进一步提高FeN₄/GN的催化性能, Smith等人^[89]对不同模型进行了DFT研究, 发现FeN₄中心附近的C空位(FeN₄-V6r和FeN₄-V5r)和P掺杂(P-O/FeN₄)能

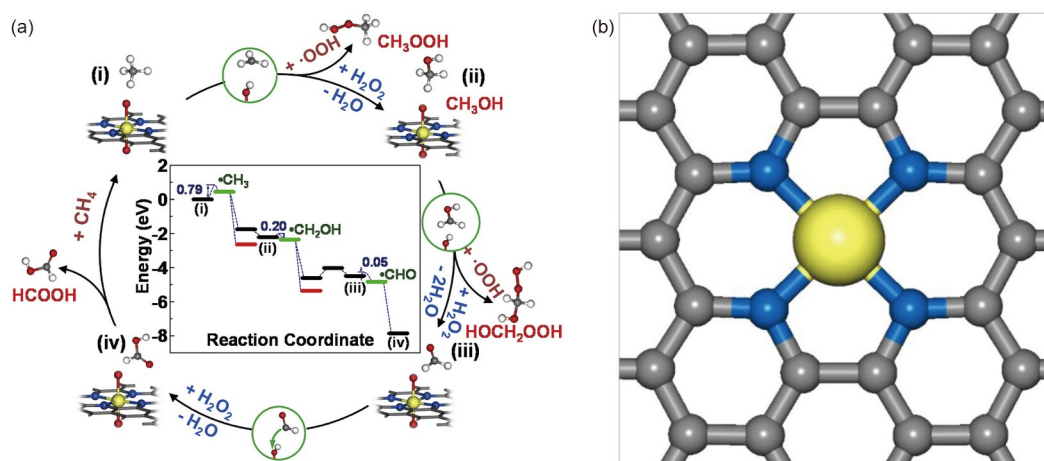


图 3 (a) 甲烷转化为 CH_3OH , CH_3OOH , HOCH_2OOH 和 HCOOH 的反应途径(反应起始能量设定为0 eV)以及反应物(黑色), 中间体(蓝色), 产物(绿色和红色)和每个步骤的活化能(单位, eV). (b) 石墨烯中 FeN_4 结构的原子结构模型. 四个氮原子取代了石墨烯基体中的四个碳原子, 使得 FeN_4 结构在石墨烯的二维平面上受到良好的约束^[47] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Reaction pathway of methane conversion to CH_3OH , CH_3OOH , HOCH_2OOH , and HCOOH (the energy of reaction initiation was set as 0 eV) as well as reactants (black), intermediates (blue), products (green and red), and the activation energy of each step (unit, eV). (b) Atomic structural model of the FeN_4 structure embedded in graphene. Four nitrogen atoms substitute four carbon atoms in the graphene matrix, so that the FeN_4 structure is well-confined in the two-dimensional plane of graphene^[47] (color online).

显著提高 FeN_4 催化剂的催化活性. 为了模拟富空位模型, 从五元环和六元环($\text{FeN}_4\text{-V6r}$ 和 $\text{FeN}_4\text{-V5r}$)中去除了与 FeN_4 相邻的C原子. N原子去除也会产生N空位($\text{FeN}_4\text{-VN}$). 此外, 还在N原子旁边引入了B、S和P等杂原子. 通过 H_2O_2 形成 $\text{O-FeN}_4\text{-O}$ 是作为催化中心进一步活化甲烷的主要步骤. $\text{FeN}_4\text{-V6r}$, $\text{FeN}_4\text{-V5r}$ 和 $\text{FeN}_4\text{-VN}$ 吸附两个O原子的总能量分别降低2.47, 2.40和3.87 eV, 表明 $\text{O-FeN}_4\text{-O}$ 可以在无缺陷和缺陷丰富的载体上产生(图4a~c). 在各种掺杂催化剂中, P掺杂的 FeN_4 催化剂表现出最佳的性能, 甲烷活化速率比理想的 FeN_4 催化剂高 5.3×10^3 个数量级. 使用P-O/ FeN_4 的甲烷首次C-H键激活的活化能也显著低于 FeN_4 (图4d)(0.55 eV). 这些结果表明, 在C6环系统中引入缺陷, 可以改善石墨烯基 FeN_4 催化剂的性能.

相比于Bao等在类似条件下制备的没有活性的 CuN_4/GN 催化剂, Zhong等^[48]制备的 $\text{Cu-SAs/C}_3\text{N}_4$ 催化剂在温和条件下表现出优异的活性, 其中1% $\text{Cu-SAs/C}_3\text{N}_4$ 催化剂常温下甲烷直接转化5 h后的氧化选择性为95%, TOF达到 11 h^{-1} , 氧化产物产量为 $153 \mu\text{mol}$. C_3N_4 中存在丰富的锚定位点(图5), 使 Cu-N_4 部分高度分散, 这些部分被认为是甲烷转化的潜在活性位点. 对比研究了Cu负载量相近的 Al_2O_3 和 SiO_2 负载Cu的催化剂, 发现1% $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ 和1% Cu/SiO_2 的催化活性均比

$\text{Cu-SAs/C}_3\text{N}_4$ 低得多, 这可能是由于g- C_3N_4 具有更大的比表面积, 作为催化反应的物质平台, 其富氮空穴结构能锚定单原子或单团簇^[90], 同时高度多孔的载体能容纳大量暴露的活性位点, 质量传递效率增加, 这促进了甲烷的吸附和氧化产物的解吸^[91,92], 从而提升了催化剂的催化性能. 此外, 以 $\text{Cu NPs/C}_3\text{N}_4$ 为催化剂时, 仅得到 $65 \mu\text{mol}$ 的C1氧化产物(CH_3OH 和 HCOOH), 证明 Cu-SA 的催化活性远高于 Cu-NPs . 对经过3个循环后的催化剂进行ICP-OES研究发现, Cu负载量保持1%不变, 未发现明显的脱落, 表明 $\text{Cu-SAs/C}_3\text{N}_4$ 具有较高的结构稳定性. 与非金属杂原子改变碳材料电子环境和电荷分布的方式相类似, 碳结构自身的缺陷也对其电子环境产生影响. Wang等^[93]在2014年的研究表明, 石墨烯薄片边缘碳原子与中心碳原子电荷密度不一致, 边缘碳原子具有较高的电荷密度, 从而能够提升催化剂的催化效果. 除了碳材料的边缘缺陷, 改变碳材料内部的拓扑结构制造缺陷也会影响碳材料的催化性能. Yao等^[94]通过热处理去除氮掺杂石墨烯中的N原子, 制备了具有五元环、七元环、八元环缺陷的石墨烯. 这些缺陷扰乱了石墨烯的局部电子结构, 改变了石墨烯的疏水性等表面性能, 增强了石墨烯的化学性能.

Zeng等^[49]报道的N缺陷 C_3N_4 双原子 $\text{Cu}(\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{-$

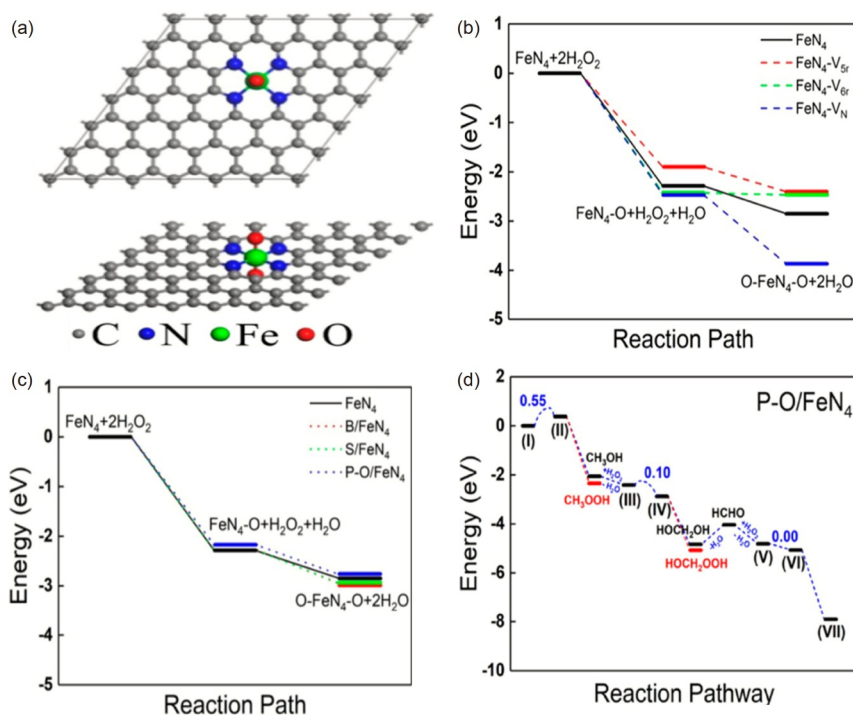


图 4 (a) 在理想FeN₄催化剂上, H₂O₂将FeN₄中心氧化为O-FeN₄-O结构的顶部和侧面几何结构的. (b) 不同空位的FeN₄催化剂和(c) 不同掺杂的FeN₄催化剂在H₂O₂溶液中FeN₄中心氧化成O-FeN₄-O结构的自由能分布. (d) P-O/FeN₄上氧化甲烷转化为C1含氧化合物的完整自由能曲线^[89] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Top (upper) and side (lower) views of optimized geometric structures of the oxidation processes of FeN₄ center to O-FeN₄-O structure by H₂O₂ on perfect FeN₄ catalyst. The free energy profiles of the oxidation processes of FeN₄ centers to O-FeN₄-O structures in H₂O₂ solution on (b) FeN₄ catalysts with various vacancies and (c) various doped FeN₄ catalysts. Note that the values for perfect FeN₄ catalyst are also shown in (b) and (c) for comparison. The complete free energy profiles of methane conversion to C1 oxygenates on (d) oxidized P-O/FeN₄ ^[89] (color online).

N₄-D)催化剂在低温下高效氧化CH₄制备C1氧化物. 作为载体, C₃N₄缺陷附近的碳原子可以通过Cu-C₂N键来锚定第二个Cu, 使Cu₂@C₃N₄-D表现出高达4.88 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹的C1氧化物产率, 在50℃下的TOF为83 h⁻¹, 比单原子Cu₁@C₃N₄-D催化剂高出300%, 这甚至比报道的贵金属催化剂还要好. 同时实验和计算结果均表明, 双原子铜在不对称的[N₃-Cu]...[Cu-C₂N]中具有较强的稳定性, 对CH₄的活化具有独特的协同作用. 它为合理控制原子数构建活性中心提供了一种简单的方法, 并为缺陷功能化催化剂的设计提供了启示. 另外, 相邻[Fe]-[Cu]离子的协同效应显著, 这有利于活性氧的产生和H₂O导的质子转移反应^[95], 并且Fe/Cu调节N掺杂碳比Pt/C更稳定, 这进一步证实了Cu和Fe物种之间的显著协同作用^[96]. Lin等^[97]制备了一种具有Fe-Cu双金属中心配位的N掺杂碳(Fe/Cu-N-C)催化剂(图6), 密度泛函理论计算表明, Fe/Cu-N是主要的活性位点, 电子从Cu转移到Fe确保了催化氧化的低价态,

相邻铜原子有效地优化了Fe 3d轨道间的成键轨道分布, 提升了对吸附物质的分解氧化能力. 此外, 沿Fe-Cu键附加相邻Cu的电子可以维持Fe原子的低价态, 从而有效地激活过氧化物. Fe/Cu-N-C在碱性条件下具有良好的催化性能, 克服了传统催化剂的缺点, 这为设计高活性M-N-C催化剂提供了有价值的参考.

碳材料具有成本低、耐腐蚀、比表面积巨大和高温下(高于750℃的惰性气氛中)高稳定性的优异性能^[98-100]. 目前, 主要用无机碳(石墨烯、纳米管、氮化碳等)作为碳载体, 可掺杂其他元素以锚定金属位点制备原子分散催化剂. 尽管碳载体具有良好的催化性能和多种结构特性, 但在甲烷直接氧化反应的应用还比较少. 这可能是由于碳材料上原子分散的金属原子更易浸出或聚集, 稳定性较差, 进一步导致负载量降低和转化率下降. 因此, 探索螯合作用较强的碳骨架来锁定原子分散的金属位点的催化剂, 对于甲烷选择性氧化反应具有重要意义.

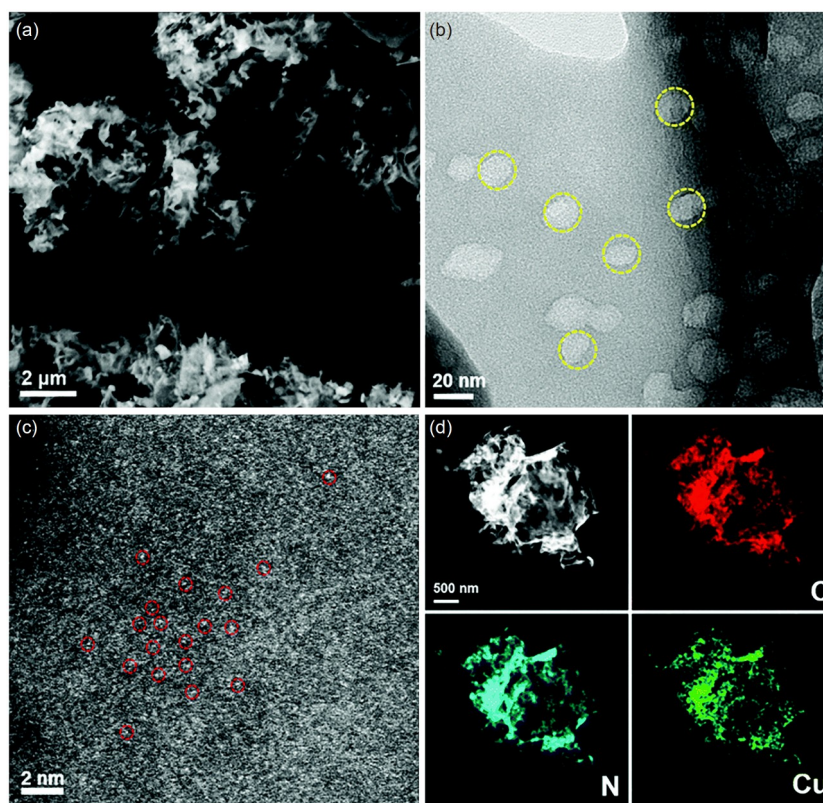


图5 Cu-SAs/C₃N₄催化剂的(a)扫描电镜、(b)透射电镜图像、(c)AC-HAADF-STEM图像,代表性的铜单原子用红色圆圈突出显示。(d)元素映射图像^[48](网络版彩图)

Figure 5 (a) SEM, (b) TEM, (c) AC-HAADF-STEM image of the Cu-SAs/C₃N₄ catalyst. The representative Cu single atoms are highlighted in red cycles. (d) Element mapping images of the Cu-SAs/C₃N₄ catalyst ^[48] (color online).

2.2 金属氧化物担载型SAC

金属催化剂载体中,氧化物应用最为广泛。这是由于氧化物具有热稳定性好、比表面积大、丰富的金属或氧空位和表面羟基,在调整负载金属原子方面比其他载体有更多优点^[101]。首先,金属氧化物可以通过电荷转移、电子极化和电子约束等多种方法改变支撑金属原子的电子特性;其次,金属氧化物具有很强的电子亲合能,可以向被支撑的金属原子提供电子,从而引起频带中心的变化以及SAC催化活性和选择性的变化;最后,金属氧化物除了作为载体材料外,还可以作为活性催化剂发挥作用,与载体金属原子结合,或者作为独立的催化剂^[102-104]。特别是可还原金属离子的氧化物,如Ce⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺和Fe³⁺等^[2]。最近的研究表明,原子分散的贵金属原子在载体材料上能氧化CH₄生成C1产物。然而,甲烷在温和条件下直接转化为甲醇和其他含氧产物仍然是一个很大的挑战。Huang等^[51]用简单的

水热法在CeO₂纳米线上合成了Rh基SAC(SAs Rh-CeO₂ NWs),在TEM图像中没有观察到Rh纳米颗粒,表明Rh原子在SAs Rh-CeO₂ NWs中分散良好(图7a)。SAs Rh-CeO₂ NWs的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(ACHAADF/STEM)图像表示Rh原子呈现SA状态(图7b, c)。在H₂O₂存在下, SAs Rh-CeO₂ NWs作为甲烷直接转化反应的高效催化剂, 50℃时总收率为1231.7 mmol g_{Rh}⁻¹ h⁻¹, 选择性为93.9%。

结合EPR、原位DRIFTS和DFT计算的结果,总结出甲烷直接催化转化在SAs Rh-CeO₂ NWs上的反应路径。如图8所示,对于SAs Rh-CeO₂ NWs, H₂O₂可以在两个相邻的Ce(III)原子上均裂分解为·OH(步骤1),另一方面, H₂O₂可以分解成Ce(IV)上的·OH,而剩余的·H将与CeO₂ NW中与Ce(IV)相连的[O](CeO₂晶格O)结合形成·[O]H(步骤2)。在OH(步骤3)的协助下, Rh SA上吸附的CH₄可被氧化为·CH₃和H₂O。因此,所形成的·CH₃将通过步骤4和步骤5与羟基自由基和[O]H自由基反

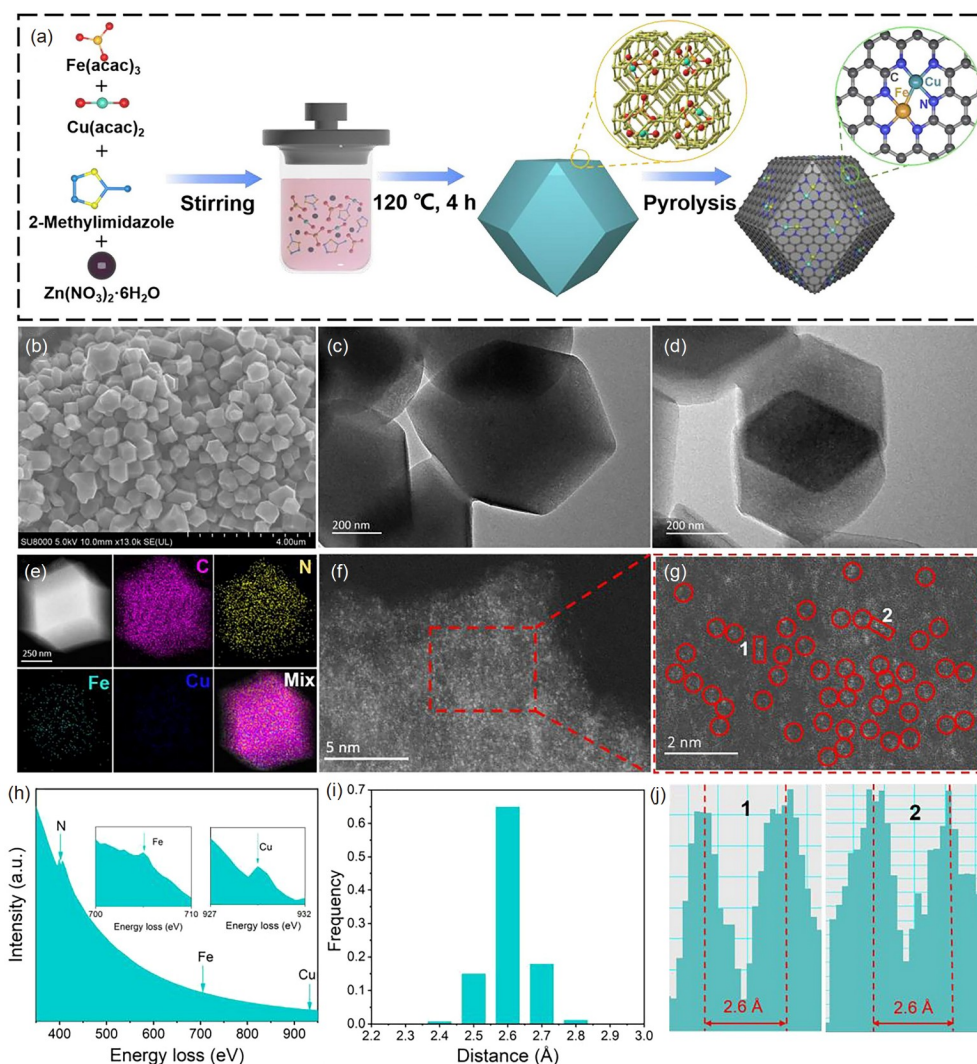


图 6 (a) Fe/Cu-N-C的制备流程; Fe/Cu-N-C的(b)SEM和(c, d)HRTEM图像; (e) C, N, Fe和Cu分布的HAADF-STEM和EDS图像; (f, g) AC-HAADF-STEM和Fe/Cu-N-C的放大图像; (h) Fe/Cu-N-C的EELS分析; (i) Cu/Fe双金属位点之间距离的统计结果; (j) 对应图6(g)中区域1和2的强度分布^[97] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Formation procedure of Fe/Cu-N-C; (b) SEM and (c, d) HRTEM images of Fe/Cu-N-C; (e) HAADF-STEM and EDS mapping displaying the distribution of C, N, Fe, and Cu; (f, g) AC-HAADF-STEM and enlarged images of Fe/Cu-N-C; (h) EELS analysis of Fe/Cu-N-C; (i) statistical results of the distance between the Cu/Fe dual-metal sites; (j) the intensity distributions corresponding to areas 1 and 2 in Figure 6(g) ^[97] (color online).

应生成 CH_3OOH 和 $\text{CH}_3[\text{O}]\text{H}$ 。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)})$ 填补了 CeO_2 NW中的晶格[O]。该实验证明了锚定的Rh SAs(即 CeO_2 NWs)参与自由基的形成,这可以进一步增强甲烷直接转化的活性。Sarno等^[104]制备了分散在混合氧化物纳米复合材料(基于 NiO 和 V_2O_5)上的Rh单原子催化剂。其中 V_2O_5 在电流效率和 CH_3OH 选择性方面表现出最好的性能。这是因为V可以产生 $\text{O}^{2-}\cdot$ 和 $\text{O}^-\cdot$ 离子活性氧物种,对 CH_3OH 的形成非常有用^[105]。

所制备的纳米催化剂能够有效地催化 CH_4 选择氧化为甲醇。

Song等^[42]制备的负载于 TiO_2 纳米颗粒上的单Cr催化剂是一种高效的多相催化剂,在温和的条件下,以 H_2O_2 为氧化剂,甲烷直接氧化为C1含氧产物,在 50°C 下反应2.0 h后, C1含氧产物的最高产率为 $57.9 \text{ mol mol}_{\text{Cr}}^{-1}$,选择性为93%。EPR结果表明,裸 TiO_2 纳米粒子只能产生非常弱的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。引入Cr原子

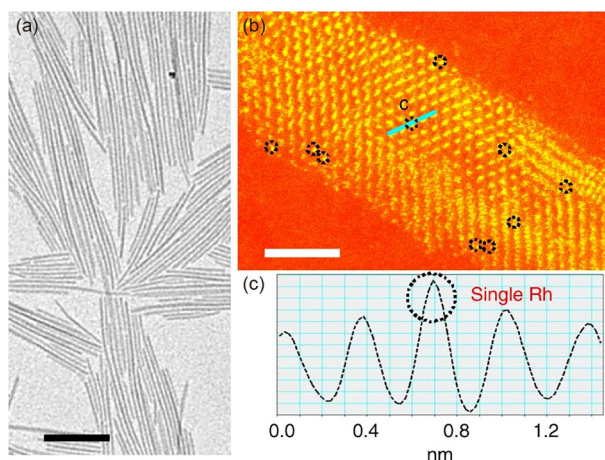


图7 SAs Rh-CeO₂ NWs结构分析。(a) SAs Rh-CeO₂ NW的TEM图像;(b) SAs Rh-CeO₂ NWs的色温AC-HAADF/STEM图像。高度分散的Rh原子用黑色圆圈标记。(c) 从图(b)中的线记录的强度剖面图^[50] (网络版彩图)

Figure 7 (a) TEM image of the SAs Rh-CeO₂ NWs. (b) AC-HAADF/STEM image in temperature color of the SAs Rh-CeO₂ NWs. The isolated Rh atoms are marked with black circles. (c) The intensity profile recorded from the line in panel (b). The scale bars in (a) and (b) are 100 and 2 nm, respectively ^[50] (color online).

后, $\cdot\text{OH}$ 自由基和 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基数量明显增加, 表明单个Cr原子不仅激活CH₄的C-H键形成 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基, 而且激活H₂O₂形成 $\cdot\text{OH}$ 自由基。 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基能与TiO₂表面结合的 $\cdot\text{OOH}$ 反应生成CH₃OOH。此外, TiO₂与Cr的协同效应在于TiO₂更适合于形成高度分散的单个Cr原子, 具有最大的原子效率和最高的活性(图9)。通过对比不同Cr担载量(0.25 wt%~8 wt%)的催化剂, 发现Cr含量对于CH₄的活化具有较大影响, 其中1 wt% Cr/TiO₂催化剂直接甲烷氧化效果最好, 该催化剂同时也具有较高的稳定性和较好的可循环性, 在400℃下焙烧2小时后, 催化性能略有下降, 但循环反应四次仍能保持较高的催化活性。钌基金属氧化物SAC可以为热催化反应提供双活性中心, 显著提高催化活性和选择性^[106]。在钌基SAC的热催化过程中, 金属比例对催化活性具有重要作用。Huang^[51]等制备的双金属RuCu NLs催化剂中, Ru和Cu之间的协同作用与Ru⁴⁺在催化剂表面的比例有关, Ru_{0.85}Cu_{0.15}的比例能显著提高甲烷直接催化氧化的活性。在优化后的Ru_{0.85}Cu_{0.15} NLs/SiO₂-300催化剂氧化产物收率为3.24 mmol g⁻¹ h⁻¹, 50℃下氧化产物选择性为93.8%。Ru⁴⁺/Ru⁰比值可以通过Ru_xCu_{1-x} NLs的组成和煅烧温度来调节, 这在提高将甲烷直接转化的活性方面起着重要作用。此外, 铜

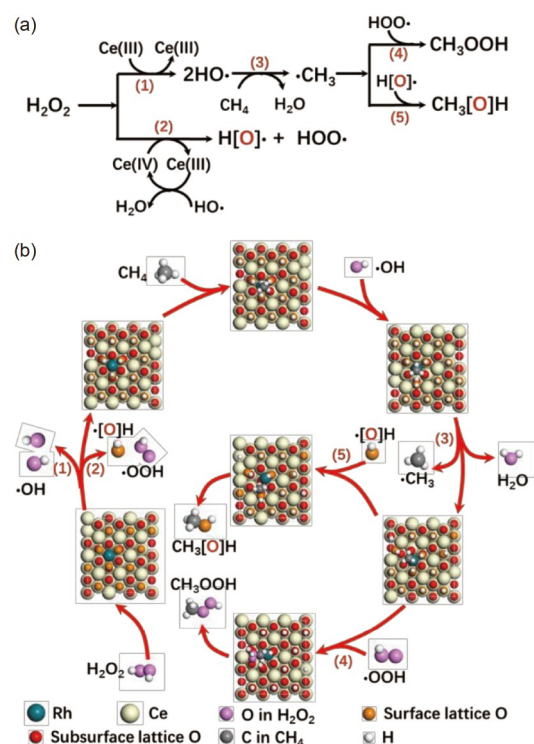


图8 SAs Rh-CeO₂ NW上DMC的示意图。(a) 在H₂O₂存在下SAs Rh-CeO₂ NWs上的DMC过程, (b) SAs Rh-CeO₂ NWs上的DMC的反应路径^[50] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of DMC on SAs Rh-CeO₂ NWs. (a) Scheme of DMC on SAs Rh-CeO₂ NWs in the presence of H₂O₂; (b) reaction paths of DMC on SAs Rh-CeO₂ NWs ^[50] (color online).

的加入促进了金属与氮的相互作用, 增加了催化剂表面活性中心的含量, 有助于提高催化剂的性能^[40], 从而提高甲醇的选择性。

Kwon等人^[63]发现氧化锆(Rh₁/ZrO₂)负载的单个Rh原子可以在温和条件下有效地用H₂O₂活化甲烷, 并选择性地甲烷转化为甲醇。对比反应前后催化剂的HAADF-STEM和EDS图像(图10), 证明该催化剂在CH₄选择性氧化过程中表现出稳定的性能, 在30分钟内, 每1 μmol Rh位点的甲醇收率高达1.07 μmol。然而, 除了甲醇, 在Rh₁/ZrO₂催化剂上也产生了副产物CH₃OOH和CO₂。为了深入了解Rh₁/ZrO₂催化剂中单Rh原子的活性中心性质和局部结构, 以及和活性与选择性有关的原子反应机理。Zhao等^[107]制备了不同结构的Rh₁/ZrO₂催化剂, 通过理论计算发现配位结构对于Rh₁/ZrO₂的催化活性具有显著影响。当选择性氧化甲烷制甲醇体系中含有H₂O₂时, 在ZrO₂载体上, 四配位的Rh单原子位点能有效地稳定CH₃物种, 这是由于

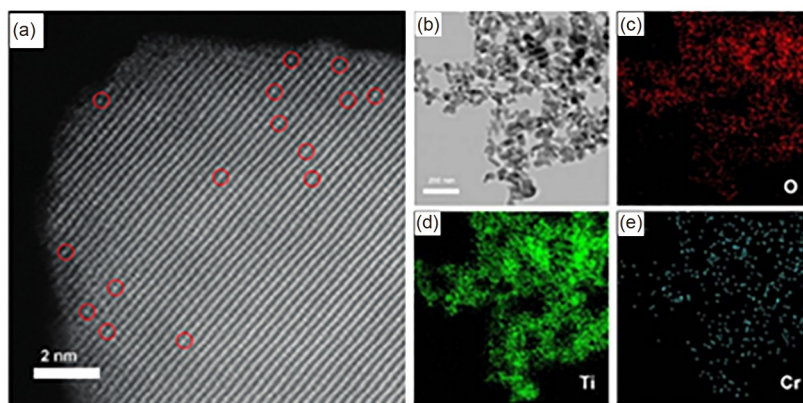


图 9 1 wt%Cr/TiO₂的(a)HAADF-STEM图像, TiO₂载体中的单个Cr原子用红色圆圈标记. (b) 1 wt%Cr/TiO₂的STEM图像以及(c) O、(d) Ti和(e) Cr的能量色散光谱映射图像^[42] (网络版彩图)

Figure 9 (a) HAADF-STEM image of 1 wt% Cr/TiO₂. The red circles show single Cr atoms in the matrix of TiO₂. (b) STEM image and energy-dispersive spectroscopy mapping images of (c) O, (d) Ti, and (e) Cr for 1 wt% Cr/TiO₂ ^[42] (color online).

CH₃物种在四配位Rh上的几何构型阻碍了CH₃物种中H与邻近O的相互作用, 从而抑制CH₃的进一步脱氢, 有利于甲醇的形成. 研究发现, 配位数较低的金属中心可以稳定CH₃物种^[108], 避免CH₄在单原子催化剂上的连续脱氢反应^[34,36,73].

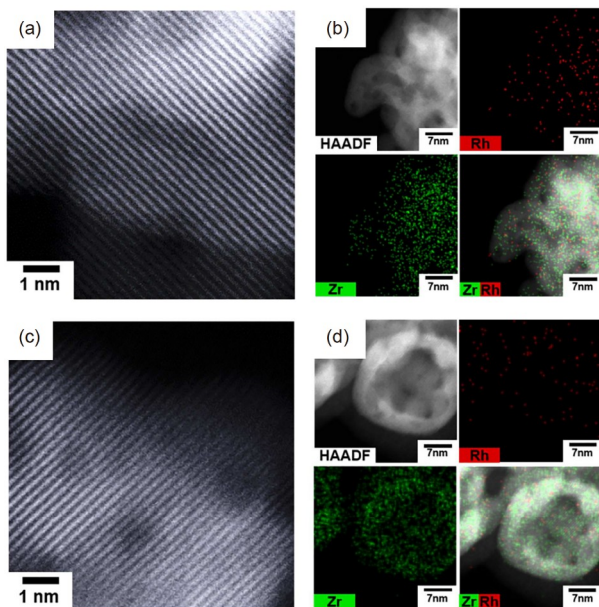


图 10 (a) 0.3% Rh/ZrO₂催化剂的HAADF-STEM和(b) EDS图像. (c) 甲烷甲醇反应后0.3 wt% Rh/ZrO₂催化剂的HAADF-STEM(d)EDS图像^[63] (网络版彩图)

Figure 10 (a) HAADF-STEM and (b) EDS mapping images of the 0.3wt% Rh/ZrO₂ catalyst. (c) HAADF-STEM and (d) EDS mapping images of the 0.3 wt% Rh/ZrO₂ catalyst after methane to methanol reaction ^[63] (color online).

Wang等^[41]合成了Ru/SZ(硫酸化氧化锆)单原子催化剂, 并将其用于在温和条件下甲烷直接催化为甲醇的反应. 为了进一步观察Ru的分散, 对Ru/SZ进行了AC-HAADF-STEM表征(图11a~c), 与0.3Ru/SZ表现不同, 在0.05Ru/SZ和0.1Ru/SZ催化剂中任意选择区域没有发现RuO₂纳米颗粒, 而仅观察到Ru单原子, 证明了Ru/SZ SAC(0.05Ru/SZ和0.1Ru/SZ)的成功合成. 就CH₃OOH而言, 70℃时, 在SZ和Ru/ZrO₂上的产率分别为0.67 μmol和0.29 μmol, 而在0.1Ru/SZ SAC上的产率为18.32 μmol (TOF>80 h⁻¹), 远高于前两者, 这表明在Ru/SZ SAC上形成了新的活性中心. 这是由于单原子Ru和超强酸位点之间产生了协同效应: Ru/SZ活性炭的强酸性能有效地促进H₂O₂分解为·OH, 而不是O₂和H₂O, Ru^{δ+}(δ>4)和相邻的Zr^{γ+}-OH(γ>4)能协同催化CH₄生成甲醇(图11d).

Shan等^[52]报道了Rh单原子在TiO₂载体上的锚定, 在温和的反应条件下催化CH₄直接转化为甲醇和乙酸. 催化剂在150℃下以60%~100%的选择性产生约22,000 μmol g_{cat}⁻¹的乙酸和230 μmol g_{cat}⁻¹的甲醇. 在最近的报告中, Ma等^[109]制备的原子分散的Rh担载在TiO₂上, 以铜离子为助催化剂, 在温度150℃、反应压力31 bar的条件下, 以分子氧为催化剂制备甲醇, 表现出较高的活性和选择性. 在铜离子的促进下, Rh/TiO₂催化剂的甲醇选择性高于99%, 达到毫摩尔收率. 其中铜离子保持了Rh的低价态. 此外, 铜还能够抑制过氧化, 进而能高选择性的制备甲醇.

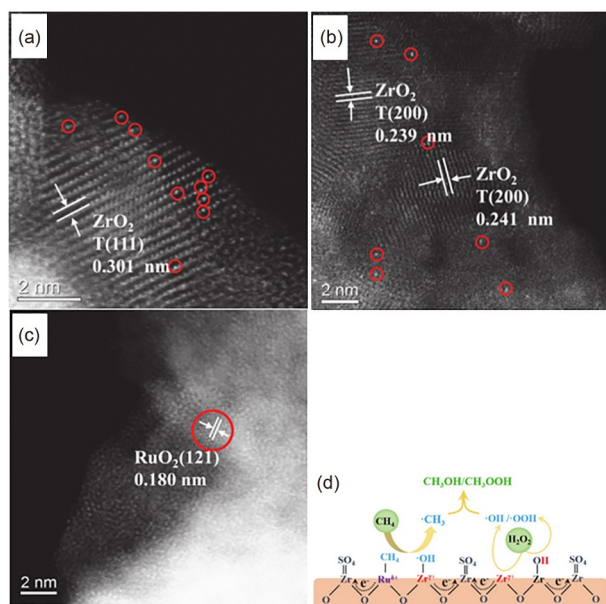


图 11 (a) 0.05Ru/SZ、(b) 0.1Ru/SZ和(c) 0.3Ru/SZ催化剂的AC-HAADF-STEM图像。(d) DMC在Ru/SZ SACs上的反应机理^[41] (网络版彩图)

Figure 11 AC-HAADF-STEM images of the 0.05Ru/SZ (a), 0.1Ru/SZ (b) and 0.3Ru/SZ catalysts (c). (d) Reaction mechanism for the DMC over the Ru/SZ SACs ^[41] (color online).

金属氧化物表面阳离子可以被金属单原子取代, 同时由于它们与附近的 O^- 接触而强烈地锚定在金属氧化物载体上, 如 TiO_2 , FeO_x , ZnO , Al_2O_3 , CeO_2 等可以作为锚定金属单原子的良好载体。因为它们不仅可以稳定金属单原子, 而且有助于反应进行^[110,111]。通过各种金属载体的相互作用, 可以显著影响或调节金属纳米颗粒的催化性能、选择性和稳定性^[112]。然而, 受限于金属氧化物的比表面积, 使金属负载量低、催化活性差。此外, 金属氧化物提供的配位环境单一, 仅有 $M-O_x$ 结构, 这对适用的催化过程十分挑剔。因此, 继续探索开发具有巨大比表面积和多种金属-载体相互作用的载体是很有价值的。

2.3 分子筛担载型SAC

21世纪初, 对甲烷转化催化剂的研究重点转向含铁铜的沸石。这种转变是发现了沸石(如ZSM-5和丝光沸石)中稳定的双核铁^[19,20]和铜^[21,22]中心的形式与甲烷单加氧酶(MMO)中发现的类似。甲烷单加氧酶(MMO)存在于自然界中的甲烷氧化菌, 利用甲烷作为唯一的能源, 常温下选择性地将甲烷氧化成甲醇是甲

烷代谢的第一阶段^[23]。MMO有两种类型, 即(1)具有铜活性位点的膜结合颗粒甲烷单加氧酶(pMMO)和(2)具有二铁活性中心的可溶甲烷单加氧酶(sMMO)^[83,113]。pMMO由三个亚基(PmoA、PmoB和PmoC)组成, 它们被排列成各自原体的三聚体。与sMMO不同, 它的活性位点以铜为基础, 位于PmoC中的可能性较大。这个铜位点表示为Cuc, 并与PmoB中的另外两个铜中心相关联。由于pMMO的甲烷活化能力与活性中心的结构紧密关联, 从天然膜环境中移除后结构受损^[114], 活性也急剧降低。尽管在天然甲烷氧化菌中发现的最主要的MMO是pMMO, 但是难以以纯粹的形式分离^[115], 考虑到操作的简易性, 许多研究已在sMMO上进行了。sMMO是一种多组分酶, 由三个关键组分组成: 将甲烷转化为甲醇的羟化酶(MMOH), 激活氧并将氧转移到羟化酶活性中心的还原酶(MMOR), 以及控制甲烷进入羟化酶活性位点的调节蛋白(MMOB)。sMMO的活性部位在结构的深处, 甲烷和氧气穿过中心的疏水空腔输送到活性部位。一旦形成亲水性的甲醇, 很容易从酶中喷出, 防止过氧化^[116]。

分子筛结合的铁-氧和铜-氧中心能够选择性地氧化甲烷生成甲醇^[117~121]。Deng等^[53]合成了一种高选择性和高效率的Fe-ZSM-5催化剂, 能将甲烷转化为甲酸, ZSM-5纳米孔道内分散的铁原子是该催化剂的活性中心。80℃时, 该催化剂对甲酸的选择性高达91%, C1液氧化物的TOF达到84200 h^{-1} , 其性能优于以前报道的所有催化剂。电子自旋共振分析和DFT表明, 在温和的条件下, ZSM-5约束的Fe-O活性中心可以轻易的解离C-H键, 并通过自由基机制催化甲烷连续氧化成甲酸。这为温和条件下单原子沸石催化剂高选择性甲烷转化开辟了一条新的途径。

Luo等^[54]制备的Fe/ZSM-5催化剂中, 单核Fe物种是该催化剂在50℃下用 H_2O_2 温和氧化甲烷的活性位点。以单核Fe物种为主的0.1%Fe/ZSM-5催化剂具有66 $mol_{MeOH} mol_{Fe}^{-1}$ 的优异甲醇周转率(TOR), 比现有技术的含二聚物的Fe/ZSM-5催化剂高约4倍。另外, 随着Fe负载量从0.1%增加到2%, Fe/ZSM-5催化剂的微孔率逐渐下降, 这表明引入的Fe物质锚定在了ZSM-5的微孔中。再通过制备Cu改性的Fe/ZSM-5^[55]催化剂进一步提升催化性能, 其甲醇产率为431 $mol mol_{Fe}^{-1} h^{-1}$ (甲醇选择性在Cu-Fe(2/0.1)/ZSM-5催化剂上达80%)。结合控制实验、穆斯堡尔谱学、电子自旋共振以及密

度泛函理论计算,发现Cu-Fe(2/0.1)/ZSM-5催化剂中的铜种类对促进形成 $\cdot\text{OH}$ 起着关键作用,它与 $\cdot\text{CH}_3$ 快速反应生成 CH_3OH . 铜的存在略微增加了单体 Fe^{3+} 的比例,促进了甲烷的活化. 同时,Fe物种的存在促进Cu物种分散到沸石中. 传统Fe-ZSM-5体系的一个主要缺陷是催化活性中心密度低. Fe作为一种原子半径较大的掺杂元素,通过直接合成掺入到ZSM-5骨架中的最大量仅为1.5%^[122,123],少量骨架Fe可以转化为骨架外Fe,其中只有一小部分可以作为活性位点. 因此,对于传统的Fe-ZSM-5来说,尽管活性铁的效能很高,但它们的低密度导致每单位质量的催化剂的甲烷转化率有限. 铁负荷可以通过离子交换和浸渍等后合成方法来增加,但是以这种方式引入的大多数铁种类是低聚体簇和块状氧化物颗粒的形式^[28,53],这促进非选择性 H_2O_2 分解和 CO_2 产生而对反应无活性或有害. 因此,这些催化剂的总体性能不如直接合成的Fe-ZSM-5有效^[124,125].

提高该催化体系效率的关键是最大限度地提高活性铁种的量,同时避免产生不利的铁种. 与以往加入有机结构导向剂(也称为模板剂)制备ZSM-5方法不同,Han等^[40]研究报道了一种简便的不需有机模板合成方法,与传统合成方法制备的Fe-ZSM-5相比,该方法能以更高的分散度将更多的铁引入沸石骨架中. 由于以这种方式掺入骨架的铁在热处理下更容易转化为孤立的骨架外铁种,总体效果是无模板制备的Fe-ZSM-5(Fe-Z5-TF)具有比常规Fe-ZSM-5多3倍的催化活性中心. 此外,与Fe-ZSM-5产生多种外骨架Fe物种(主要是双核Fe)不同,Fe-Z5-TF几乎完全以 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{-Fe(III)-OH}]^{2+}$ 的形式产生单核Fe物种,其对甲烷氧化具有高度活性. 这些因素共同导致了Fe-ZSM-5合成中活性铁中心数目的显著增加. 当用 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 在 75°C 下选择性氧化 CH_4 时,Fe-HZ5-TF产生了创纪录的 $109.4 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的C1氧化产率(HCOOH 选择性为91.1%),超过了迄今报道的其他催化剂(图12). 许多报告显示,Cu基分子筛在碳氢化合物的选择性氧化中具有显著的活性,特别是在最具挑战性的甲烷部分氧化C-H键生产甲醇的催化反应中^[126~128]. Tang等^[56]制备的 $\text{Cu}_1/\text{ZSM-5}$ 催化剂,在以 H_2O_2 作为氧化剂的液态环境中,30 min后甲醇产率在 50°C 下达到了 $9.6 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 70°C 下达到了 $24 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$,同时选择性也较高, 50°C 时C1产物选择性达到99%,这

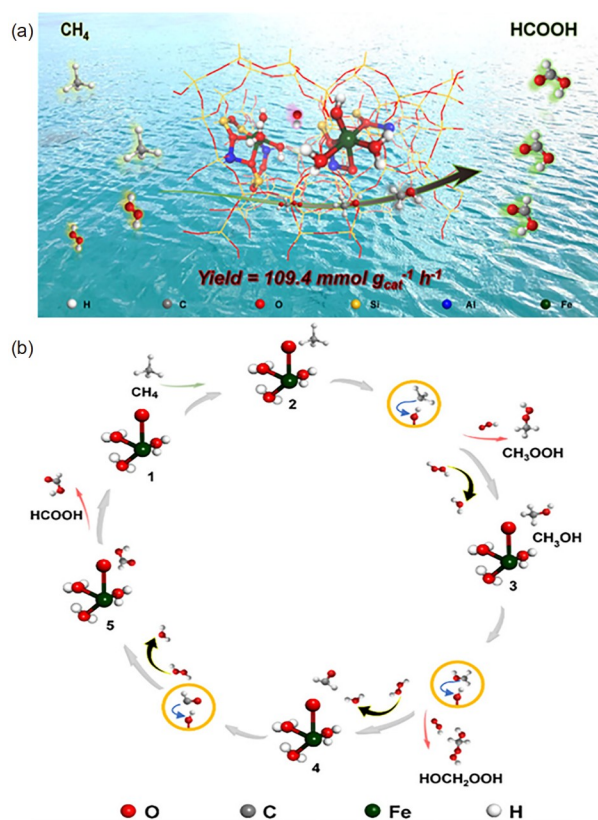


图12 (a) 在单核铁活性位点上甲烷选择性氧化C1产物产率图. (b) 在单核铁活性位点上甲烷选择性氧化的自由基驱动途径的示意图. 黄色圆圈通过从反应中间体中提取H, 突出了高价 $\text{Fe}=\text{O}$ 中 $\text{Fe}-\text{OH}$ 的生成^[40] (网络版彩图)

Figure 12 (a) Yield plot of methane selective oxidation of C1 products at single-nuclear iron active sites. (b) Schematic illustration of the proposed radical-driven pathway for the selective oxidation of methane on mononuclear Fe active sites. The yellow circles highlight the generation of $\text{Fe}-\text{OH}$ from high-valence $\text{Fe}=\text{O}$ by abstracting H from the reaction intermediates ^[40] (color online).

其中甲醇占比74%,甲酸占比15%; 70°C 时会产生少量 CO_2 ,但 CO_2 选择性低于4%. 通常来说,Cu催化剂虽然能够抗深度脱氢和过度氧化,但 CH_4 第一个C-H键断裂所需的能量太高不能活化^[129~132].

该团队选择了Cu作为唯一的负载金属,每个Cu单原子与四个O原子(配位数 3.9 ± 0.3)配位,这表明每个孤立的Cu原子以 Cu_1-O_4 的形式出现在ZSM-5上(图13a, b). Cu与4个O结合形成了 Cu_1-O_4 活性中心,在反应条件下,水溶液中 Cu_1-O_4 位点上 CH_4 的C-H键活化甚至比 CH_3OH 更容易. 这与传统认为的甲烷过于稳定难以活化而产物活泼选择性低的观点相矛盾. 通过进一步的能量分解分析表明(图13c),熵、溶剂化作用和 CH_4

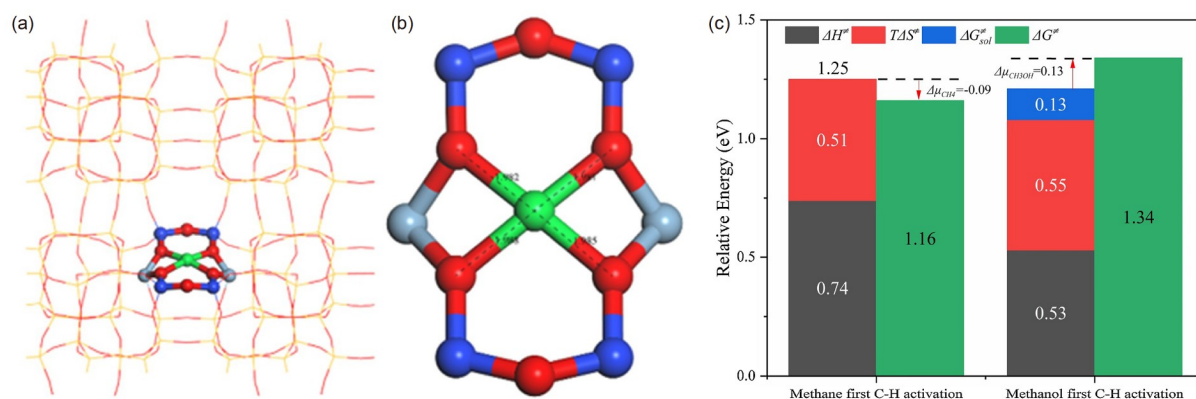


图 13 (a) 六元环中铜原子的优化结构(6MR). 两个骨架 Si^{4+} 离子被两个 Al^{3+} 离子取代, 形成4配位的 Cu^{2+} 离子, 称为 $\text{Cu}_1\text{-O}_4$. 不在六元环中的Si和O原子分别用金色和红色线条表示. (b) $\text{Cu}_1\text{-O}_4$ 局部放大结构图. 六元环中Si、Al、Cu原子显示为蓝色、灰色、绿色. (c) 计算 CH_4 和 CH_3OH 的C-H键断裂活化自由能 $\Delta G^\ddagger$. 对于每个自由能垒, $\Delta H^\ddagger$ 、 $T\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta G_{sol}^\ddagger$ 表示焓、熵和溶剂化自由能对自由能垒的贡献. $\Delta G_{sol}^\ddagger$ 是参照 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液计算的, 对应于气态 CH_3OH 的分压为0.01 bar. $\Delta\mu_{cor}$ 代表反应在323 K下进行到30分钟时, 压力和浓度对自由能垒的影响: 30 bar甲烷, 50 °C下100 μmol 甲醇/10 mL水^[56] (网络版彩图)

Figure 13 The optimized structure of Cu atom located in a six-membered ring (6MR). Two framework Si^{4+} ions are substituted by two Al^{3+} and the 4-fold coordinated Cu^{2+} could be formed, denoted as $\text{Cu}_1\text{-O}_4$ hereinafter. The Si and O atoms that are not in the 6-membered ring are displayed as lines with the respective colors of gold and red. The types of Si, Al, Cu atoms in the 6-membered ring are displayed in the corresponding colors of blue, grey, green. (c) Calculated activation free energies $\Delta G^\ddagger$ of C-H bond breaking of CH_4 and CH_3OH . For each free energy barrier, $\Delta H^\ddagger$, $T\Delta S^\ddagger$, $\Delta G_{sol}^\ddagger$ denote the enthalpy, entropy, and solvation free energy contribution to the free energy barrier. $\Delta G_{sol}^\ddagger$ was calculated with reference to $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution, corresponding to the partial pressure of gaseous CH_3OH of 0.01 bar. $\Delta\mu_{cor}$ responds to the pressure and concentration effect on the free energy barrier when the reaction proceeded to thirty minutes at 323 K: 30 bar CH_4 , 100 μmol CH_3OH /10 mL H_2O at 50 °C^[56] (color online).

的高压共同作用, 使C-H键的活化趋势发生了逆转. 因此在该反应条件下, $\text{Cu}_1/\text{ZSM-5}$ 催化剂表现出出色的催化性能. 含铜沸石也已被证明是甲烷部分氧化制甲醇最有前途的催化剂之一. Tao等^[38]制备了 $\text{Pd}_1\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ 催化剂, 固定在ZSM-5的微孔内表面上的单中心 Pd_1O_4 表现出优异的甲烷活化性能, 有助于甲醇的形成, 而存在于沸石的外表面中的过量Pd没有改变甲醇的活性以及选择性. 在液相中, Pd阳离子向这些微孔深部的扩散受到限制. 长微孔在一定程度上限制了 CH_4 从水相向锚定在载体内表面上的 Pd_1O_4 位点的扩散以及产物分子从微孔中的催化位点向水相的扩散, 测量的氧原子与Pd原子的配位数为 4.12 ± 0.49 , 表明缺乏潜在的弯曲单(m-oxo)钯结构, 因为在氨基(m-oxo)钯中Pd原子CN(Pd-O)周围的氧原子的配位数预计为3而不是4(图14a). 基于(1) 缺乏Pd键, (2) 缺乏Pd-O-Pd键, (3) 测量与Pd原子配位的氧原子的配位数, 我们得出结论: 0.04 wt% Pd/ZSM-5中的Pd原子在ZSM-5中以单分散的 Pd_1O_4 物种存在(图14b). 在 H_2O_2 存在下, 甲烷在 Pd_1O_4 上的低温(50~95 °C)转化产物以甲酸为主. 而在CuO助催化剂的辅助下, 主要产物可转化为甲醇, 选择性大于80%. 类似地, 0.01 wt% Pd/ZSM-5得到

111.91 mmol总产物和7.39 mmol甲醇, 而负载在 Al_2O_3 和 SiO_2 上的0.01 wt% Pd仅产生极少毫摩尔量的氧化产物(图14c). 这表明锚定在开放表面上的Pd阳离子对于该转化没有活性.

除了单个活性中心能够激活甲烷C-H键, 自然界中的例子也说明了配对金属原子之间的协同作用能够提供独特的功能, 以激活复杂底物中的特定化学键^[133]. 理论上, 通过耦合两个不同的单原子, 异构SAC不仅能够通过它们的电子相互作用来调节金属中心的电子态, 而且还提供了额外的吸附位点, 从而提高了它们同时调节 CH_4 和氧的活化过程的催化能力^[52]. 最近有研究表明, 银和铜之间的协同作用能促进高活性表面羟基物种的形成, 有效激活C-H键, 并且显著提升了甲醇的选择性. 在Lou等^[37]制备的银铜双单原子催化剂($\text{Ag}_1\text{-Cu}_1/\text{ZSM-5}$ hetero-SAC)中(图15a), 单核和双核活性位点之间的转换能够在甲烷直接氧化过程中协同激活 CH_4 的C-H键和 H_2O_2 的O-O键, 30分钟及70 °C内具有 $40.23 \text{ mmol g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的甲醇产率, 在所有产物中甲醇选择性达到81%并且具有良好的稳定性. 在单原子锚定催化体系中, 活性中心可以发生动态结构转化^[134]. 通过理论计算和催化剂表现, 确定了反

应中心为 $Z[\text{Cu}(\text{OH})]^+[\text{Ag}(\text{OH})]^+$ (图15b, c), 其中相邻银和铜双单原子的距离为3.63 Å, 并且每个具有三重

配位的双重单原子都位于ZSM-5沸石的 γ -8MR处, 而银和铜单原子之间没有成键. 如图15d所示, 该体系中

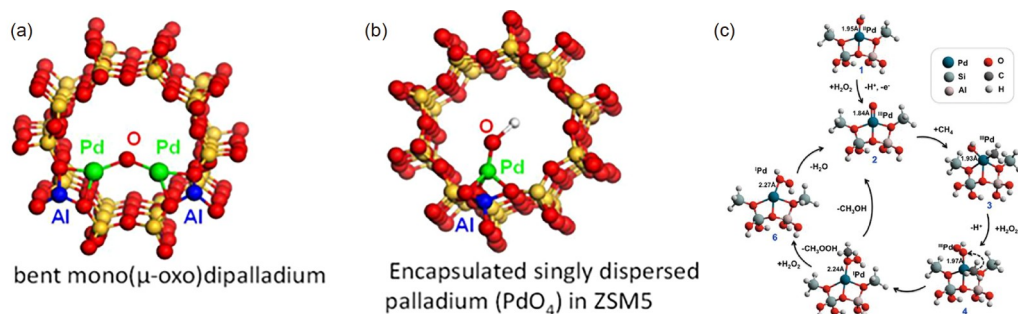


图 14 (a, b) 在ZSM-5的孔中形成的潜在Pd基氧化物物质的示意图. (c) 基于代表锚定在ZSM-5的微孔上的活性位点Pd₄O₄的优化结构模型提出了CH₄转化为甲醇的机制^[38] (网络版彩图)

Figure 14 (a, b) Schematic of potential Pd-based oxide species formed in pores of ZSM-5. (c) Proposed mechanism for the conversion of CH₄ to methanol based on the optimized structural model representing the active site Pd₄O₄ anchored on the micropores of ZSM-5 ^[38] (color online).

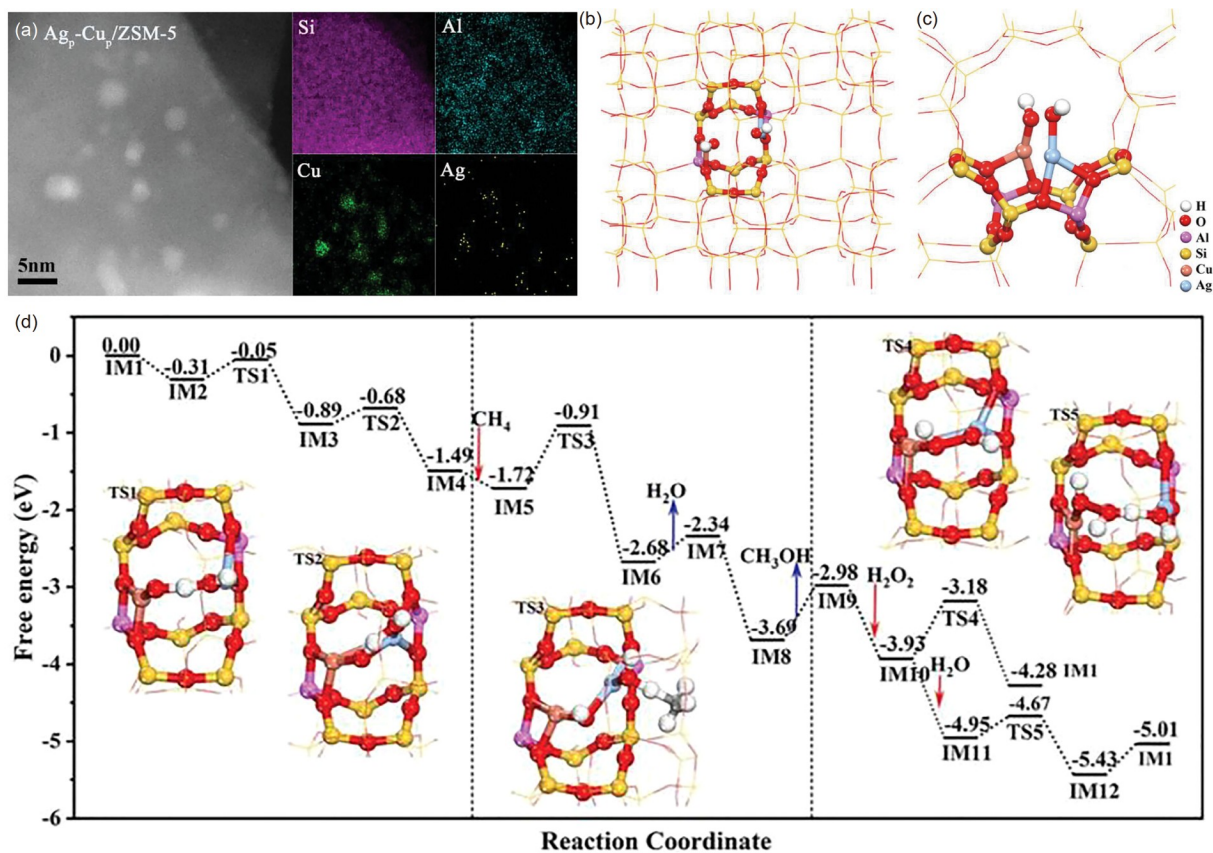


图 15 Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC的(a)高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像和相应的元素图. Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC的(b)几何结构, (c) 只有 γ -8MR/ZSM-5的局部结构. (d) Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC催化剂上甲烷直接氧化(DOM)吉布斯自由能及整个催化循环中所有中间体的几何结构^[37] (网络版彩图)

Figure 15 High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) images and corresponding elemental maps of (a) Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC (single atom catalyst). Geometry structure of Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC. (b) Only the local optimized structure of γ -8MR/ZSM-5 is shown here (c). The Gibbs free energy profile of direct oxidation of methane (DOM) over Ag₁-Cu₁/ZSM-5 hetero-SAC (single atom catalyst) catalyst with the geometry structures of key transition states in three stages (d) ^[37] (color online).

H_2O_2 作为氧化剂在 $\text{Z}[\text{Cu}(\text{OH})]^+[\text{Ag}(\text{OH})]^+$ 催化氧化甲烷的过程可分为三个阶段: (1) 由 $\text{Z}[\text{Cu}(\text{OH})]^+[\text{Ag}(\text{OH})]^+$ 的双单核结构向 $\text{Z}[\text{Cu}(\mu\text{-OH})\text{Ag}(\text{OH})]^{2+}$ 的双核结构转变, (2) DOM, (3) H_2O_2 对双单核 $\text{Z}[\text{Cu}(\text{OH})]^+[\text{Ag}(\text{OH})]^+$ 的再生. 整个单核-双核动态转化过程将释放1.49 eV的能量, 显著提高了催化剂的稳定性. 活性实验还进一步证明, H_2O_2 是再生活性粒子的关键, H_2O 在整个再生过程中对 H_2O_2 起辅助作用. 在没有 H_2O_2 物种的实验条件下, $\text{Ag}_1\text{-Cu}_1/\text{ZSM-5 hetero-SAC}$ 上进行DOM反应后, 在液相(单一 H_2O 作为反应介质)中只能检测到微量甲醇, 这表明 H_2O_2 的存在是 $\text{Z}[\text{Cu}(\mu\text{-OH})\text{Ag}(\text{OH})]^{2+}$ 活性中心再生的关键. Lou等^[133]的工作表明, 在银-铜不同金属配位的单原子催化剂中, 具有自由基性质的非桥羟基比桥羟基在C-H键活化中具有更大的反应活性. 值得注意的是, 在不同金属原子配位的单原子催化剂中, 结构-活性关系也因所研究的特定类型的催化反应而有很大的不同. 因此, 仔细分析该类型催化剂在每个特定反应中的结构-活性关系也是至关重要的.

尽管沸石已被广泛研究, 但极端亲水性是这类材料的主要缺点, 这使得甲醇难以解吸^[135], 需要较高的脱附能^[136]. 生产率低和沸石催化剂中活性中心浓度低, 也导致沸石催化剂在甲烷转化的工业应用难度较大. 沸石的骨架类型、形态、化学成份、负载金属的种类, 以及反应条件(例如温度和压力), 都会显著影响甲烷和甲醇的活化与生成. 因此, 尽管铁/铜类分子筛催化甲烷氧化反应取得了显著的进展, 但甲烷转化率低和甲醇产率低仍是阻碍其实际应用的难题. 然而, 水在甲烷氧化中的作用值得进一步研究, 因为水不仅作为溶剂从沸石中脱附甲醇, 且能调节铜活性中心的活性. 了解沸石通道中水分子的结构、相互作用和动力学特性, 将有助于铜及其它金属改性沸石在温和条件下利用的水提高甲烷氧化中的甲醇产率.

2.4 MOFs担载型SAC

金属-有机框架(MOFs)是由金属离子与有机配体形成的配位化合物. 与纯无机的分子筛以及多孔碳材料相比, 多孔MOFs由于有机分子的结构多样性, 可以按需设计特别的孔道和表面结构, 从而使其具备特别的性质性能; 具体而言, MOFs的金属节点通常与-OH和-OH₂基团配位, 这些基团可以进一步充当活性组分的锚定位点, 从而为在分子水平上精确设计催化剂提

供了可能^[137~142].

但MOFs类化合物的物理化学稳定性往往也低于纯无机的分子筛以及多孔碳材料, 因此稳定的MOFs对于催化剂的活性起着重要作用.

An等^[57]通过在UiO-67 MOF平台上整合了光敏剂, 制备了PMOF-RuFe(OH)光催化剂, 其中单铁羟基是活化 CH_4 的位点. 通过理论计算发现受限的单铁羟基通过形成一个 $[\text{Fe-OH}\cdots\text{CH}_4]$ 中间体与 CH_4 结合, 降低了C-H键活化的能垒, 促使甲醇的生成. 在室温下, 这种催化剂在含 O_2 的液态体系中使 CH_4 转化为甲醇, 产率高达 $8.81\pm0.34 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. 催化稳定性达到120小时以上. 此体系中甲醇选择性为100%的一个重要原因是光辐照能够有效淬灭 $\cdot\text{OOH}$ 中间体, 从而避免了甲醇的过度氧化(图16). 同时, 多孔框架突破了 CH_4 溶解度的限制, 使得 CH_4 可以被MOFs直接吸附, 这在产生动态气/固/液界面以使 CH_4 、 O_2 、 H_2O 和催化剂之间的接触最大化方面起决定性作用.

最近, Antil等^[143]制备了一种以Ce-UiO-66 MOF为骨架, 担载Cu单原子的催化剂Ce-UiO-Cu(OH), 在以 O_2 为氧化剂的液相环境中, 90°C 下就能将甲烷直接催化转化为乙酸, 选择性接近100%(图17); 随着温度升高, 乙酸产率也逐渐增加, 115°C 时达最大值 $83.75 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$; 当温度升高至 135°C 以上时, 活性几乎消失, 通过对回收的MOF进行粉末X射线衍射(PXRD)表征, 证明催化剂失活原因是高温使MOF结构降解. 对于MOFs类催化剂, 提升其稳定性对于催化剂活性具有重要意义. 最近, Zhao等^[144]通过对MOF材料进行了疏水改性, 制备了具有不饱和和配位的Cu-BTC-P-235催化剂, 在保持高C1含氧化合物(CH_3OH 和 CH_3OOH)产率($10.67 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)和选择性(99.6%)的同时, 催化剂也表现出良好的重复使用性. 这对稳定MOF类催化剂的结构具有很好地启发. Tang等^[45]制备了一种Fe-MOF催化剂, 在具有可调电子态的金属-有机骨架(MOFs)的节点上形成了Fe-O团簇, 用于甲烷直接氧化成C1有机氧化物. 将Fe-O团簇连接到UiO-66的Zr6节点上, 而UiO-66的有机对苯二甲酸(H_2BDC)配体被乙酸(AA)或三氟乙酸(TFA)的单羧酸调节剂部分取代. 在温和的条件下, 以较高的收率和较好的选择性获得了C1有机含氧化合物. 在 50°C 时, C1氧化物产率为 $4799 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 选择性为97.9%. 实验和理论计算表明, 与UiO-66的Zr₆节点配位的TFA基团由于其吸

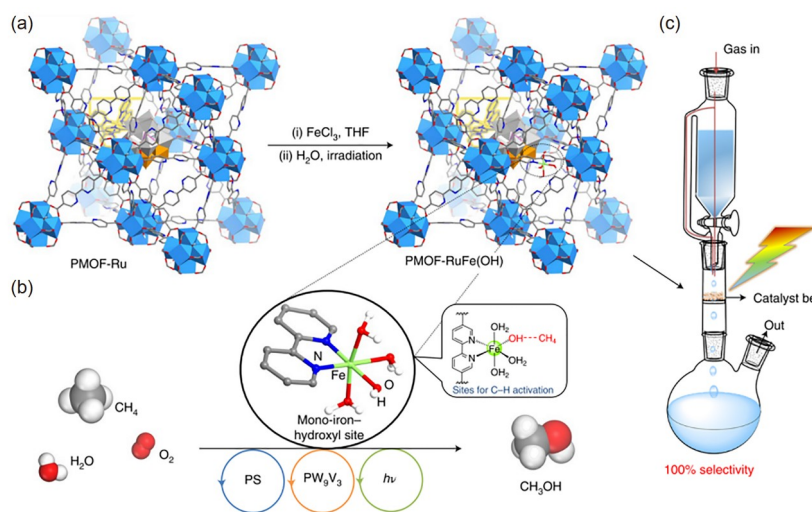


图 16 设计合成PMOF-RuFe(OH)催化剂及CH₄光氧化制CH₃OH流动反应器。(a) 在UiO-67的孔内掺入单铁羟基、[Ru^{II}(bpy)₂(bpydc)]和[PW₉V₃O₄₀]⁶⁻物种。颜色标注: C, 灰色; O, 红色; H, 白色; N, 蓝色; Fe, 绿色; V, 橙色; W, 深灰色; P, 紫色; {Zr₆}簇, 蓝色多面体; [Ru^{II}(bpy)₂(bpydc)] (PS), 金色。(b) PMOF-RuFe(OH)协同催化选择性光活化CH₄-CH₃OH中的C-H键。 $h\nu$, 辐照。(c) 在PMOF-RuFe(OH)上光催化甲烷转化为甲醇的连续流动装置图。所用光的波长为400~780纳米^[57] (网络版彩图)

Figure 16 Design and synthesis of the PMOF-RuFe(OH) catalyst and the flow reactor for photo-oxidation of CH₄ to CH₃OH. (a) View of the structure of PMOF-RuFe(OH) incorporating mono-iron hydroxyl, [Ru^{II}(bpy)₂(bpydc)] and [PW₉V₃O₄₀]⁶⁻ species within the pore of UiO-67. Labelling scheme: C, grey; O, red; H, white; N, blue; Fe, green; V, orange; W, dark grey; P, purple; {Zr₆} cluster, blue polyhedral; [Ru^{II}(bpy)₂(bpydc)] (PS), gold. (b) Schematic showing synergistic catalysis in PMOF-RuFe(OH) for selective photo-activation of the C-H bond in CH₄ to CH₃OH in the presence of oxygen and water. $h\nu$, irradiation. (c) View of the continuous-flow apparatus for photocatalytic conversion of CH₄ to CH₃OH over PMOF-RuFe(OH). The wavelength of light used is 400~780 nm ^[57] (color online).

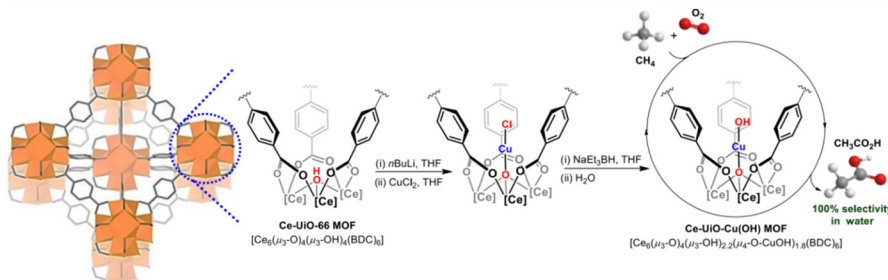


图 17 Ce-MOF节点负载的配位不饱和单羟基铜催化剂, 以氧气为氧化剂, 在水中将甲烷直接转化生成乙酸^[139] (网络版彩图)

Figure 17 Coordinatively unsaturated mono-copper(II) hydroxyl catalyst supported by cerium-MOF nodes for direct conversion of methane to acetic acid in water using molecular oxygen as the oxidant ^[139] (color online).

电能力增强了相邻Fe-O团簇的氧化状态, 促进了甲烷C-H键的活化, 并增加了其选择性转化, 约为AA调节的8倍(图18)。Fe-O团簇与强吸电子基团协同增强的氧化状态使其具有更高的活性以激活甲烷和H₂O₂, 从而大大提高了C1有机氧化物的产率。然而, 即使在CH₄转化率较低的情况下, 仍然存在产物过度氧化的问题, 这主要是由于负载的金属物质过度解离含氧化合物的C-H键所致^[145,146]。最近, Wang等^[44]开发了一种高效的MOF担载单原子Ru催化剂(Ru₁/UiO-66), 用于使用

H₂O₂作为氧化剂的甲烷直接选择氧化反应。通过表征和密度泛函理论计算揭示了Ru₁/UiO-66上的缺电子Ru₁位点和UiO-66的富电子Zr-氧代节点之间具有协同效应。Ru₁位点通过Ru₁-O*物种活化CH₄, 而Zr-氧代节点形成含氧自由基物种以产生含氧化合物。另外, 由Ru₁改造的Zr-氧代节点可以将过量的H₂O₂转化成比·OH数量更多的非活性O₂, 有助于抑制含氧化合物的过度氧化。

对比担载量不同的Ru₁/UiO-66催化活性, 发现性

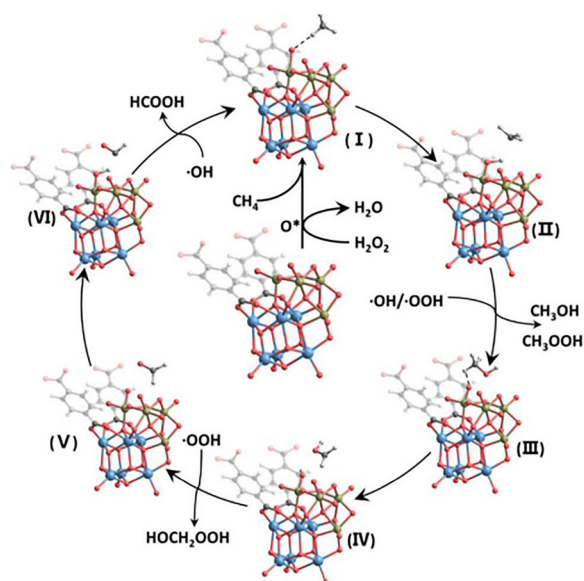


图 18 UiO-66(TFA)-Fe上甲烷直接转化反应路径^[45] (网络版彩图)

Figure 18 Scheme of the reaction pathway for direct methane oxidation catalyzed by UiO-66(TFA)-Fe [45] (color online).

能最佳的为0.72Ru₁/UiO-66, 它具有近100%的选择性, Cl含氧化合物的产率在60℃下达到3.7 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, TOF高达185.4 h⁻¹, 含氧化合物的产率比单独的UiO-66 (368.9 μmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹)高一个数量级(图19a). 并且比负载Ru纳米颗粒或其他常规Ru₁型催化剂高几倍. 相比于以往在常规载体(如ZSM-5、AC(活性炭)、Fe₂O₃)上负载Ru单原子, 该研究中使用UiO-66做为载体同样表现出优异性能, 甚至UiO-66负载的其他贵金属Ru、Ir和Rh单原子也都表现出几乎100%的含氧化

合物选择性, 而Ru₁在这些催化剂中具有最高的产率, Ru NP却会产生CO₂副产物. 除了催化活性之外, 稳定性对于潜在应用也很关键. SEM表征(图19b)显示, 在稳定性测试后, Ru₁/UiO-66的形态保持良好, 晶体结构和BET面积得以保留. 三次循环反应后, 就含氧化合物产率和选择性而言, 0.72Ru₁/UiO-66也存在良好稳定性. 尽管目前大多数金属原子分散的MOFs催化剂未能完全达到100%的选择性, 因为在·OH物种的超强氧化剂存在下仍会形成CO₂. 但研究者们已经进行了相当大的努力来克服过氧化的问题, 包括引入过量氧化剂清除剂(例如, Cu基助催化剂^[55]和光照射^[57]). 这些进展背后的原理在于控制适当的氧化物质以防止含氧化合物的过度氧化. 然而, 利用MOFs负载的SAC催化剂在温和条件下同时实现甲烷转化的高活性和含氧化合物的完全选择性仍然是一个巨大的挑战.

2.5 特殊光活性型SAC

光催化选择氧化甲烷制备液氧化物是一项在温和条件下实现高效率和高选择性的新技术, 它提供了一种在温和条件下驱动热力学非自发反应的有效方法^[147-149]. 自1978年Kaliaguine首次报道了甲烷在紫外光照射下通过空穴中心(O⁺)在TiO₂上对甲烷进行液氧化物的光催化部分氧化以来, 甲烷对液氧化物的光催化作用越来越受到关注^[150]. 随后报道了在一系列金属氧化物上的光辐照CH₄, 主要产物为CH₃OH^[151]、HCHO^[152,153]、HCOOH^[154]. 这些实验结果验证了光催化直接转化甲烷为液氧化合物的可行性.

与甲烷热催化转化相比, 光催化显著降低了C-H

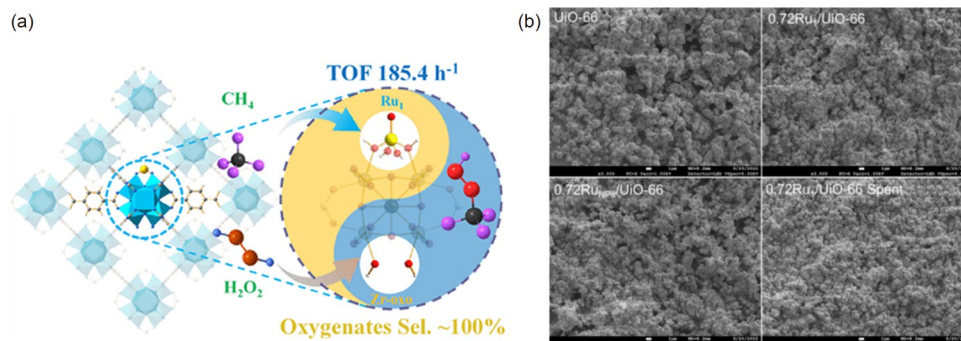


图 19 (a) CH₄在Ru₁/UiO-66催化剂上的TOF值与氧化产物选择性示意图; (b) 不同Ru/UiO-66催化剂的代表性SEM图像^[44] (网络版彩图)

Figure 19 (a) Schematic diagram of TOF value and oxidation product selectivity of CH₄ on Ru₁/UiO-66 catalyst. (b) Representative SEM images of different Ru/UiO-66 catalysts [44] (color online).

键断裂的势垒. 对于甲烷的光催化转化, 第一步是在光子能量激发下产生活性中间体, 然后, 活性中间体可以在较低温度下引发C-H键裂解. 一些具有特殊光活性的材料被应用在甲烷低温转化中, 如 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 ZnO 、 WO_3 、 BiVO_4 、 Bi_2WO_6 和BP. 然而, 裸半导体通常由于光生电荷载体的快速重组而表现出较差的光催化活性, 这可以通过加载适当的助催化剂来改善.

光催化反应发生在半导体光催化剂表面, 其原理如图20a所示^[155-157]. 当半导体光催化剂被能量大于其带隙能量的光照射时, 半导体价带顶部(VBT)的电子被激发, 过渡到传导带底部(CBB), 而价带顶部的电子以空穴的形式保留正电荷. 这些电子和空穴的迁移分别产生了光生电子和光生空穴的载流子. 这些载体的传输有四个关键过程: 一些光生电子和空穴迁移到催化剂表面然后重组(图20a, 过程A); 其中一些电子和空穴直接在半导体内重组(图20, 过程B); 其他光生电子和空穴迁移到半导体表面并被电子或空穴受体吸收, 分别发生还原或氧化(图20, 过程C和D)反应. 光催化反应的效率取决于过程C和D的程度, 而过程A和B与其竞争不利于光催化反应. 图20b显示了部分典型半导体光催化剂的带隙、带位以及各种中间体的相对电势^[147]. 光催化反应的关键在于半导体光催化剂的选择, 影响半导体光催化剂活性的因素很多, 包括半导体的能带位置、光生载体的分离和捕获、晶体结构、晶格缺陷和比表面积等. 晶体结构是影响半导体光催化活性的重要因素. 目前认为 TiO_2 是最好的光催化剂之一. TiO_2 主要有两种晶型: 锐钛矿型和金红石型. 相互连接的 TiO_6 八面体创造了这两种晶体结构, 锐钛矿和金红石的区别在于八面体的不同变形和相互连接. 结构上的差异导致两种晶体的质量密度和电子能带结构不同. 锐钛矿酶的质量密度略小于金红石, 带隙(3.2 eV)略大于金红石(3.0 eV), 因此锐钛矿酶的光催化活性较高^[158].

最近, Ma和Tang^[43]等报道了使用 $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ 催化剂在水相体系中以 H_2O_2 作为氧化剂直接光催化 CH_4 合成 CH_3OH , CH_3OH 选择性高约90%, 但产率相对较低, 约为 $352 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 考虑到成本问题, 使用 O_2 代替 H_2O_2 作为氧化剂更环保经济. 在这种情况下, Song等^[59]使用分子 O_2 对 Au/ZnO 上的 CH_4 进行光氧化, 总的有机化合物选择性为95%, 而 CH_3OH 选择性却小于27%, 产率仅为 $2.0 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 这是由于 CH_3OH 产

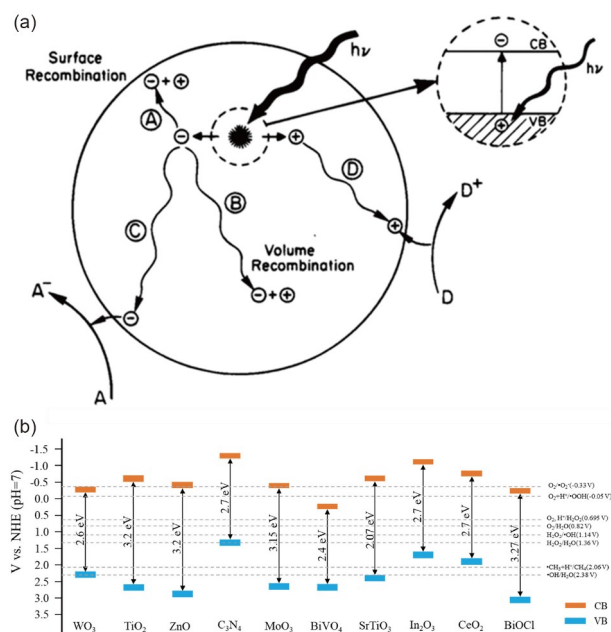


图 20 (A) 半导体粒子上的光催化反应示意图^[153]. (B) 典型半导体光催化剂的带隙和能带位置及甲烷光催化转化的相对氧化还原电位. 缩略语: NHE, 标准氢电极; CB, 导带; VB, 价带^[147] (网络版彩图)

Figure 20 (A) Schematic diagram of a photocatalytic reaction on a semiconductor particle [153]. (B) Band gap and band position of typical semiconductor photocatalysts and relative redox potential of methane photocatalytic conversion. Abbreviations: NHE, standard hydrogen electrode; CB, conduction band; VB, valence band [147] (color online).

物往往被在反应中形成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基过度氧化. Ye及其团队^[159]使用 CrO_x 修饰的 Au/TiO_2 光催化剂来减少反应中的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的形成, 将 CH_3OH 的选择性提高到50%, 产率提高至 $2.5 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. 此外, 对于已报道的催化剂, CH_4 能与光诱导孔反应在表面形成 $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_3$ 能与 O_2 和超氧化物(O_2^-)反应主要形成 CH_3OOH 而不是 CH_3OH ^[81,160], 而 CH_3OOH 很容易分解为 HCHO 和 H_2O_2 . 因此, 只要 CH_4 光催化氧化中存在 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{OH}$, 就很难提高 CH_3OH 的选择性, 除非通过合理的催化剂设计引入新的反应途径来减少 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成.

Feng等^[60]以锐钛矿晶型的 TiO_2 为载体, 加载Ag单原子后进行了 O_2 光催化氧化 CH_4 制备 CH_3OH 的研究. 其中以 $\{001\}$ 晶面为主的 Ag-TiO_2 表现出为 $4.8 \text{ mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 的 CH_3OH 产率和80%的选择性, 比 $\{101\}$ 晶面为主的 Ag-TiO_2 活性更好. 这是因为不同晶面上表面原子的排列和配位会显著影响中间体的光催

化^[161~163], 进而影响反应产物的产率. 通过红外光谱、电子自旋共振和核磁共振等综合研究表明, 光诱导空穴在{001}上产生氧空位, 这些空位可以稳定超氧自由基($\text{Ti-O}_2^\cdot$), Ti-O_2 能捕获光诱导电子形成表面过氧化物(Ti-OO-Ti 和 Ti-(OO)), 表面过氧化物解离成 $\text{Ti-O}^\cdot$ 对, 能够分解 CH_4 直接释放 CH_3OH , 正是这种独特的催化机理有效地避免了甲烷和羟基的形成, 从而显著减少过氧化反应. 而{101}上光生氧空位的缺乏, 导致 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的形成, 这是产物过氧化的主要因素(图21). 该研究通过控制光诱导 TiO_2 表面氧空位的产生, 为避免其他光催化剂中 CH_4 转化为 CH_3OH 时的过氧化提供了一种策略.

石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种值得探索的光催化底物, 带隙在2.7~2.9 eV^[164~166]范围内. 其丰富的氮位点已在许多报道中显示能够锚定原子分散的过渡金属位点^[167]. Xie^[61]等探究活性铜在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上的潜在配位以及它们在甲烷部分氧化中的协同作用就变得很有意义. 该团队制备了以石墨氮化碳为载体的二聚铜中心(表示为 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$)作为甲烷部分氧化的高级催化剂(图22). 用 O_2 光催化氧化 CH_4 的转化率大于10%, 对甲基氧化物的选择性大于98%, 产率能达到1399.3

$\text{mmol g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$. 考虑到裸 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 底物对 CH_4 氧化无活性, 因此确定 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 中的活性位点为二铜氧中心. 先前研究中铜与沸石^[168,169]或金属-有机框架^[170]催化剂中的单体Cu也表现出对 CH_4 氧化有活性, Xie等使用相同的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 底物对单原子对照($\text{Cu}_1@\text{C}_3\text{N}_4$)进行了比较实验. 催化结果表明, $\text{Cu}_1@\text{C}_3\text{N}_4$ 对甲烷氧化确有活性, 在50℃下对甲基氧化物的产率仅为0.03% (相对于 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的0.2%). $\text{Cu}_1@\text{C}_3\text{N}_4$ 的低反应活性表明, 如果仅Cu单体存在于 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂中, 则不会出现高甲烷部分氧化活性, 这也突出了二铜氧化物中心催化甲烷部分氧化的必要性.

在不同条件下进行的对照实验证实了光催化氧化甲烷时 O_2 必不可少. 特别是, 发现 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂在黑暗中是无活性的(而其他条件保持不变), 这排除了 CH_4 和 O_2 之间的热催化反应参与了光催化过程. 机理研究进一步表明, $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的高反应性是由于桥氧、两个铜位和半导体 C_3N_4 衬底之间的共振机制, 这不仅促进了C-H键的异裂断裂, 而且促进了 H_2O_2 和 O_2 在热催化和光催化中的活化. 为了理解 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 对于甲烷部分氧化的增强的反应性, 该团队进行了DFT计算以模拟二铜氧中心上的反应途径(图23a). 该反应始于两

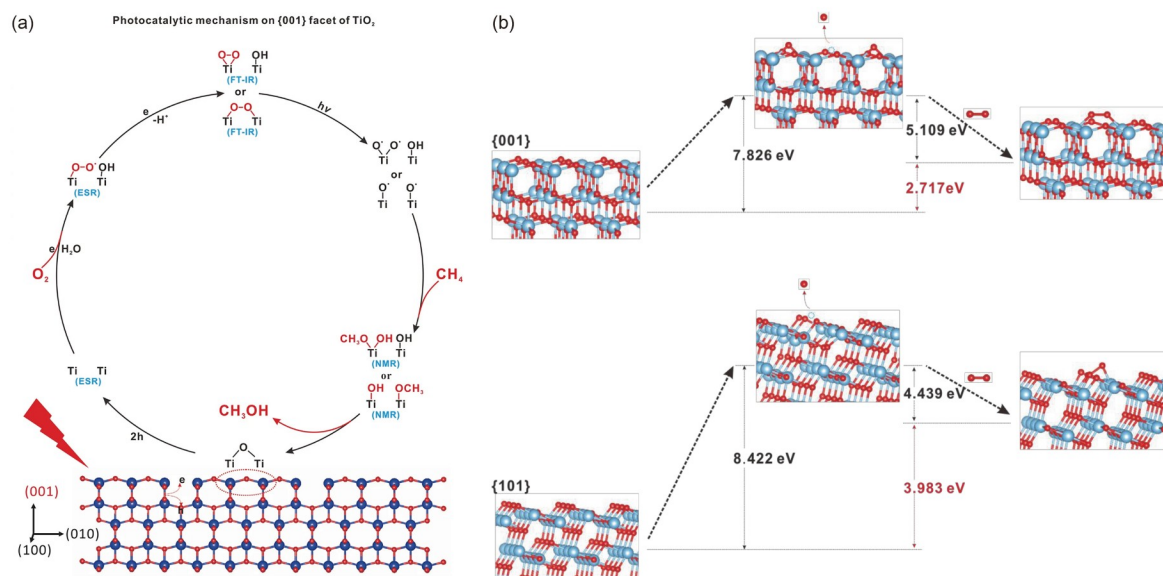


图21 (a) TiO_2 {001}面上 O_2 氧化 CH_4 的光催化机理. (b) TiO_2 {001}和{101}晶面氧空位形成和 O_2 吸附的理论计算. 红色球代表氧原子, 蓝色球代表钛原子^[60] (网络版彩图)

Figure 21 (a) Proposed photocatalytic mechanism for CH_4 oxidation by O_2 on the {001} facets of TiO_2 . (b) Theoretical calculation for the formation of oxygen vacancy and the adsorption of O_2 on {001} and {101} facets of TiO_2 . Red balls represent oxygen atoms, and blue balls represent titanium atoms^[60] (color online).

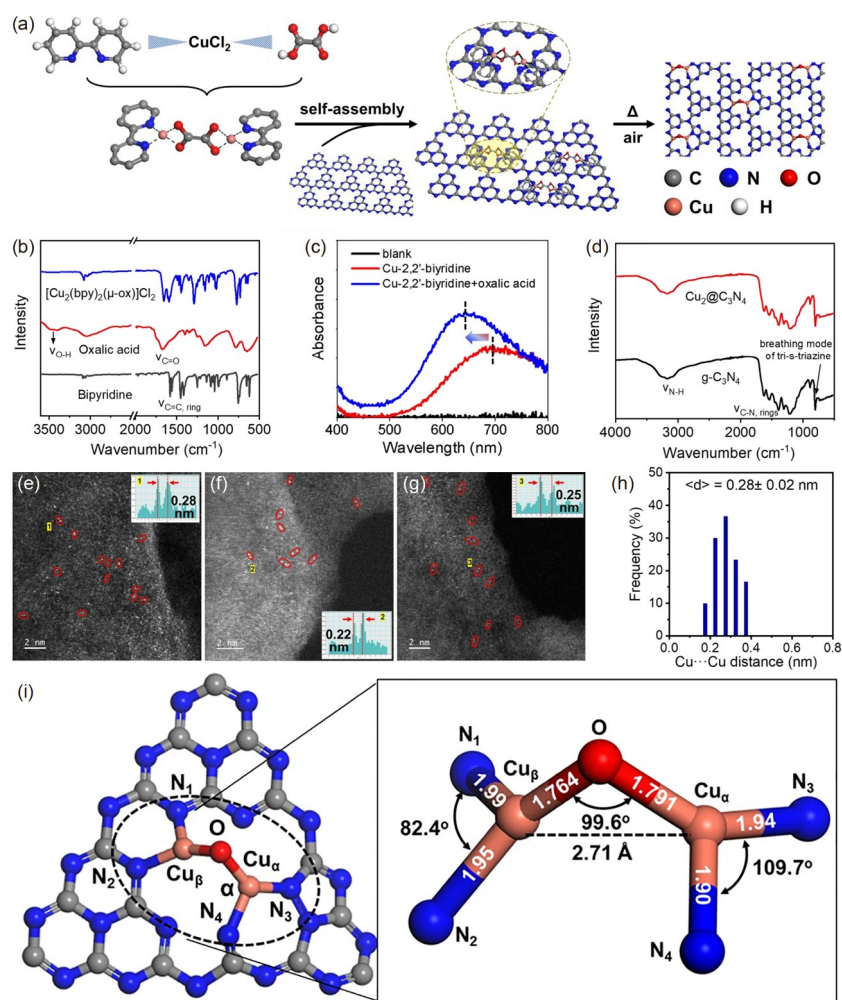


图 22 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂的合成. (a) 合成路线的方案说明. 使用 FT-IR (b) 和 UV-vis DRS (c) 表征 Cu-二聚体前体 $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})]\text{Cl}_2$ 络合物. (d) $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 FT-IR 光谱的比较. (e~g) $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的代表性 HAADF-STEM 图像, 插图显示 Cu 二聚体的线扫描强度分布. (h) 来源于 STEM 图像的 Cu 二聚体中 Cu-Cu 距离的统计分布. (i) 二铜氧中心的模拟结构模型及对于 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 确定的二铜氧中心的几何参数^[61] (网络版彩图)

Figure 22 (a) Scheme illustration of synthetic route. Characterization of the Cu-dimer precursor, $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-ox})]\text{Cl}_2$ complex, using FT-IR (b) and UV-vis DRS (c). (d) Comparison of FTIR spectra for $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ and $\text{g-C}_3\text{N}_4$. (e~g) Representative HAADF-STEM images of $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$, with the insets showing line-scanning intensity profiles of Cu dimers. (h) Statistical distribution of the Cu-Cu distance in the Cu dimers derived from the STEM images. (i) The simulated structure model of dicopper-oxo center and geometric parameters of the dicopper-oxo center determined for $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ ^[61] (color online).

个 H_2O_2 分子通过自由基机制在铜二聚体中心上的连续激活^[171,172]. 第一个过氧化氢分子通过 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH}$ 分解, 氢吸附在桥接氧上, $\cdot\text{OOH}$ 自由基转移到 Cu_α 上, 形成过氧化物 ($\cdot\text{OOH}$) 吸附质. 第二个过氧化氢经历 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$, 羟基吸附在 Cu_β 上, $\cdot\text{OH}$ 自由基与桥接氧位点的 $\cdot\text{H}$ 重组, 形成一个 H_2O 分子. H_2O_2 活性在 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 上显著增强可归因于 π 共轭杂环和 C_3N_4 底物的半导体性质, 这使其能够调节电荷转移并能够向

二铜氧化物中心提供电子以稳定氧化吸附剂^[173~176]. 如图 23 所示的路径, 发现两个 Cu 原子和桥连 O 在催化中涉及多个分子 (例如, $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + 2\text{H}_2\text{O}$), 这是氮化碳负载的二聚铜中心的独特特征. 因此, 相较于之前研究中的沸石二聚体, C_3N_4 负载的铜二聚体在催化氧化还原反应方面更有优势.

黑磷 (BP) 类似于石墨, 是一种二维片状材料, 带隙为 0.3 eV, 在室温下具有高载流子迁移率 (约

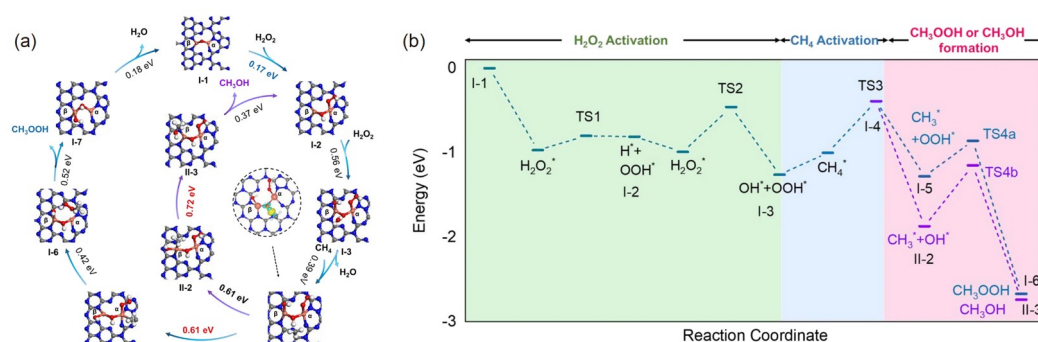


图 23 (a) 在 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂上 CH_4 与 H_2O_2 之间反应的模拟途径, 中间插图说明在桥氧位点上被活化的 CH_4 分子的电子分布. 能量障碍也给出了相关的分子转换. (b) DFT计算的 $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 催化的 CH_4 与 H_2O_2 的部分氧化的自由能图. H_2O_2 活化、 CH_4 活化和甲基含氧化合物形成三个阶段用不同的颜色区分^[61] (网络版彩图)

Figure 23 (a) Simulated pathways for the reaction between CH_4 with H_2O_2 on the $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ catalysts, with the middle inset illustrating the electron distribution of the CH_4 molecule being activated on the bridging oxygen site. Energy barriers are also given for the associated molecular transformations. (b) The DFT-calculated free energy diagram for the $\text{Cu}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ catalyzed partial oxidation of CH_4 with H_2O_2 . Three stages consisting of H_2O_2 activation, CH_4 activation and methyl oxygenates formation are distinguished with different colors ^[61] (color online).

$1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 光催化中能为吸收太阳能提供较大带宽^[177]. Au作为一种优良的电子导体, 可以促进光激发电子的转移, 更重要的是, 由于Au的亲氧性较低, 因此在光催化过程中可以阻止其他耦合金属(如Ag、Ni、Pd和Cu)的氧化^[178]. Luo等^[179]用黑磷(BP)纳米片作为支撑, 制备了黑磷(Au_1/BP)纳米薄片, 对 Au_1/BP 纳米片进行一系列形貌表征, Au质量负载被确定为0.2 wt%, 对图24a所选区域放大如图24b所示, 在Au原子孤立分布时不存在Au纳米颗粒(NP), 除Au-P键外也没有与其他元素结合成键(图24c, d).

利用水作为催化剂, 通过金单原子的作用实现了光催化 CH_4 氧化为 CH_3OH . 90°C 下反应2小时后, CH_3OH 收率达到 $113.5 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, 选择性>99%, TOF为 5.6 h^{-1} . 通过DFT模拟反应流程, 在 Au_1/BP 催化剂上, H_2O 和 O_2 在光照下生成活性羟基和 $\cdot\text{OH}$, 随后羟基与 CH_4 在Au单原子上反应生成 H_2O 和 CH_3 物种, $\cdot\text{OH}$ 进一步氧化 CH_3 生成 CH_3OH (图24e, f). 除了选择性高, 该催化剂也具有稳定的稳定性, 在连续原位反应循环10次(共20小时)后, 总共生成约 $205.2 \mu\text{mol}$ 的 CH_3OH , TOF的波动小于7%, 并且除Au-P键以外, 并没有Au-Au键或Au-O键生成. 为了比较不同金属原子在BP上不同分散方式的活性, Luo在BP纳米片上制备了Pt、Pd和Rh单原子/NPs, 分别表示为 Pt_1/BP , Pd_1/BP , Rh_1/BP , Pt NPs/BP , Pd NPs/BP , Rh NPs/BP 纳米片. 金属单原子和纳米粒子的负载量分别控制在0.2%和1.0%. 实验结果

表明, Au_1/BP 纳米片的TOF数高于 Au NPs/BP , M_1/BP 和 M NPs/BP ($\text{M}=\text{Pt}$, Rh 和 Pd)纳米片, 表现出最佳活性. 当研究人员从标准条件中去除光照时, 产物产量低于检测限无法检出. 因此, 光照射下, 分散在BP中的Au单原子更有助于促进甲醇的形成, 且具有更高的选择性.

光催化研究发现, 关键中间体(CH_3O^*)的化学键选择性断裂可以准确地控制 CH_4 转化的脱氢过程, 能够有效地阻碍过氧化产物的生成. 通过在具有特殊光活性的半导体材料上加载合适的金属原子, 成功地实现了 CH_4 在温和下选择性氧化制备 CH_3OH . 与传统的热催化活化 CH_4 相比, 光催化反应可在温和的条件下进行, 以减少能源消耗, 并可突破反应的热力学平衡限制, 提高产物的收率和选择性, 这是光催化反应的主要优点. 此外, 温和的光反应条件可以避免催化剂的高温结焦和失活, 延长催化装置的使用寿命, 降低成本. 尽管光催化 CH_4 转化的研究已经取得了令人瞩目的进展, 但仍然存在一些有待克服的挑战. 首先, 光催化 CH_4 转化的效率仍然很低. 一种解决方案是开发新的光催化剂, 以更有效地利用阳光. 这种方法包括开发新的半导体光催化剂或用等离子体纳米金属(Au , Ag , Pt 等)修饰半导体, 以扩大半导体对可见光甚至红外光的光响应范围. 因此, 通过适当设计半导体光催化剂, 如调整半导体的能带结构、亚稳相和多组分组成, 可以最大限度地利用太阳光, 提高光催化转化

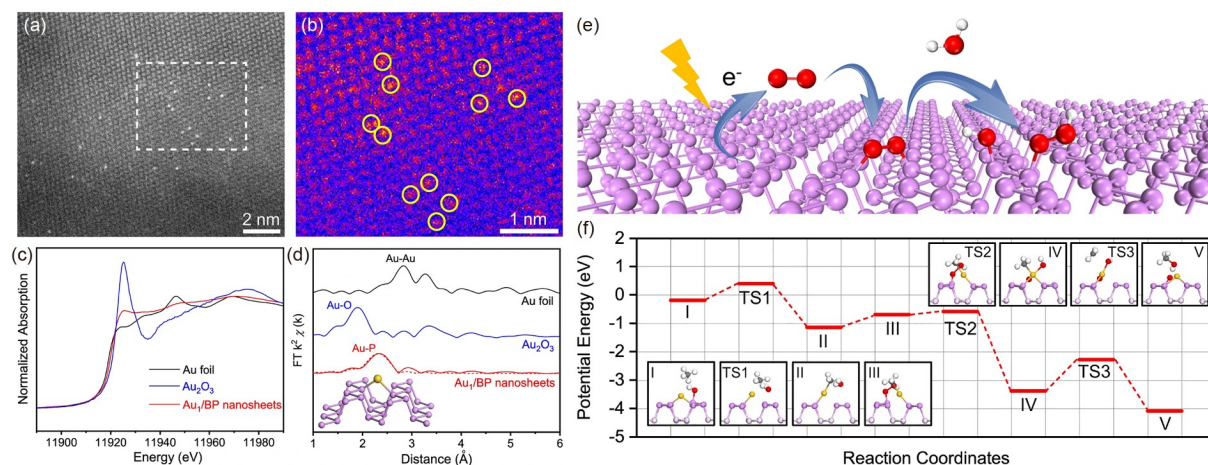


图 24 (a) Au_1/BP 纳米片的 HAADF-STEM 图像. (b) 放大的 HAADF-STEM 图像. 此图像显示了 (a) 中虚线框标记的区域. Au_1/BP 纳米片的 (c) XANES 光谱和 (d) EXAFS 光谱. Au 箔和 Au_2O_3 用作参考. (d) Au_1/BP 纳米片的结构模型. 紫色和黄色球体分别代表 P 和 Au 原子. (e) BP 纳米片上的氧活化示意图. (f) 光照射下甲烷在 Au_1/BP 纳米片上的部分氧化的反应路径. 黄色、紫色、粉红色、红色、灰色和白色球体分别表示 Au 、表面 P 、表面下 P 、 O 、 C 和 H 原子^[179] (网络版彩图)

Figure 24 (a) HAADF-STEM image of Au_1/BP nanosheets. (b) Magnified HAADF-STEM image with color-coded intensity. This image shows the region marked by dash box in (a). (c) XANES spectrum and (d) EXAFS spectrum of Au_1/BP nanosheets. Au foil and Au_2O_3 were used as the references. (d) Structural model of Au_1/BP nanosheets. Violet and yellow spheres represent for P and Au atoms, respectively. (e) Schematic illustration of oxygen activation on BP nanosheets. (f) Reaction path for partial oxidation of methane over Au_1/BP nanosheets under light irradiation. Yellow, violet, pink, red, gray, and white spheres represent Au , surface P , subsurface P , O , C , and H atoms, respectively^[179] (color online).

率^[180~183]. 其次, 调整 CH_4 光催化转化获得的目标产物的选择性是一个重要的挑战. 由于 CH_4 转化过程中 C-H 键的活化难以控制, 会产生复杂的竞争反应, 因此如何控制 CH_4 的选择性催化转化是一个关键问题. 例如, 在 CH_4 部分氧化中使用分子氧作为 CH_3OH 、 HCHO 和其他液相氧化物的氧化剂, 很容易导致 CH_4 过度氧化成 CO_2 , 从而降低目标产物的选择性. 选择 H_2O_2 作为氧化剂, 可以在水溶液系统中通过光催化 CH_4 转化产生所需的氧化物. 水分子不仅可以作为氧化剂与 CH_4 反应生成氧化物, 而且有利于催化剂表面氧化物的解吸, 促进反应, 提高产物的选择性.

3 总结与展望

设计研究能够将甲烷选择性氧化的催化剂一直是重大的科学挑战. 近年来, 原子级分散型催化剂凭借其独特优势在甲烷选择氧化中表现出优异的催化性能.

(1) 合适的载体不仅可以为金属原子的固定提供配位环境, 还具有低扩散阻力和对反应物弱相互作用. 具有缺陷位点的碳基材料和原子级分散的金属之间具有强相互作用, 是一种非常有潜力的催化剂载体. 以金

属氧化物为载体时, 通过控制金属氧化物的颗粒尺寸和比表面积, 负载金属原子后表现出较好的甲烷催化性能. MOFs 具有结构规整、灵活可调、比表面积大、金属位点密度高等特点, 是锚定金属原子的理想平台. 分子筛是模拟甲烷单加氧酶作为活性位点的理想仿生型催化剂载体.

(2) 原子级分散型的单原子催化剂上活性位点高度分散且结构明确, 可以控制适当的氧化物种, 以防止氧化产物的过度氧化. 相较于传统催化剂易深度氧化产生 CO 和 CO_2 , 原子级分散型催化剂将甲烷转化为 C1 含氧化合物的选择性接近 100%.

(3) 原子级分散型的单原子催化剂在稳定性方面也表现突出, 优于相应的纳米催化剂, 这得益于其负载的金属原(离)子能够与载体表面的非金属原子形成较强的化学键.

目前在甲烷直接氧化催化剂的制备、催化性能测试、活性位点结构的分析以及反应机理探索等方面取得了很大的进展. 但对其进行深入、全面的探索还处于初期阶段, 仍有许多问题需要解决.

(1) 虽然大部分的过渡金属原子级分散型催化剂氧化甲烷的能力比较突出, 但依然没有达到工业上的

要求. 加入贵金属能有效提高反应速率和稳定性, 因此对于贵金属原子级分散型催化剂的研究也变成了热点.

(2) 尽管原子级分散型催化剂在一定条件下可以高效活化甲烷. 但与天然甲烷单加氧酶不同, 大多数原子级分散型催化剂在反应过程中仍然需要氧化剂, 例如: N_2O 、 O_2 和 H_2O_2 . 考虑到环境和经济因素, 使用绿色、低廉的分子氧作为氧化剂成为未来甲烷选择氧化的发展趋势.

(3) 目前的研究进展主要集中在对原子级分散型催化剂的合成和活性位点结构的分析. 但对活性位点在反应过程中发生的变化并没有明确的实验表征来证明. 由于低配位环境、量子尺寸效应以及金属-载体相互作用的改善, 催化机理可能发生变化. 因此原位、动态、工况条件(*operando*)下, 建立原位表征信号的精确指认和解析方法, 对催化反应的本质认识具有重要的意义.

参考文献

- Nisbet EG, Dlugokencky EJ, Bousquet P. *Science*, 2014, 343: 493–495
- Schulz H. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 186: 3–12
- Sushkevich VL, Palagin D, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Science*, 2017, 356: 523–527
- Wang B, Albarracín-Suazo S, Pagán-Torres Y, Nikolla E. *Catal Today*, 2017, 285: 147–158
- Fang G, Lin J, Wang X. *Chin J Chem Eng*, 2021, 38: 18–29
- Meng X, Cui X, Rajan NP, Yu L, Deng D, Bao X. *Chem*, 2019, 5: 2296–2325
- Lance D, Elworthy EG. French Patent, 352 687, 1905
- Newitt DM, Haffner AE. *London SerA*, 1932, 134: 591–604
- Boomer EH, Thomas V. *Can J Res*, 1937, 15b: 414–433
- Wiezevich PJ, Frolich PK. *Ind Eng Chem*, 1934, 26: 268–276
- Atroshchenko VI, Shchedrinskaya ZM, Gavrya NA. *J Appl Chem*, 1965, 38: 643–646
- Dowden DA, Walker GT. British Patent, 1 244 001, 1971
- Liu RS, Iwamoto M, Lunsford JH. *J Chem Soc Chem Commun*, 1982, 78–79
- Barboux Y, Elamrani AR, Payen E, Gengembre L, Bonnelle JP, Grzybowska B. *Appl Catal*, 1988, 44: 117–132
- Smith MR, Ozkan US. *J Catal*, 1993, 141: 124–139
- Spencer N. *J Catal*, 1989, 116: 399–406
- Weng T, Wolf EE. *Appl Catal A-Gen*, 1993, 96: 383–396
- Chen SY, Willcox D. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32: 584–587
- Marturano P, Drozdová L, Kogelbauer A, Prins R. *J Catal*, 2000, 192: 236–247
- Battiston A. *J Catal*, 2003, 213: 251–271
- Groothaert MH, van Bokhoven JA, Battiston AA, Weckhuysen BM, Schoonheydt RA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7629–7640
- Vanelderen P, Hadt RG, Smeets PJ, Solomon EI, Schoonheydt RA, Sels BF. *J Catal*, 2011, 284: 157–164
- Rosenzweig AC, Frederick CA, Lippard SJ, Nordlund P. *Nature*, 1993, 366: 537–543
- Pannov GI, Sobolev VI, Kharitonov AS. *J Mol Catal*, 1990, 61: 85–97
- Starokon EV, Parfenov MV, Arzumanov SS, Pirutko LV, Stepanov AG, Panov GI. *J Catal*, 2013, 300: 47–54
- Pantu P, Pabchanda S, Limtrakul J. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 1901–1906
- Michalkiewicz B. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 277: 147–153
- 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
- Hammond C, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, ab Rahim MH, Forde MM, Thetford A, Murphy DM, Hagen H, Stangland EE, Moulijn JM, Taylor SH, Willock DJ, Hutchings GJ. *Chem Eur J*, 2012, 18: 15735–15745
- Sirijaraensre J, Limtrakul J. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 9706–9715
- Wu SY, Lin CH, Ho JJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 26191–26197
- Zhang Q, Guan J. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000768

- 33 Liu JC, Wang YG, Li J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6190–6199
- 34 Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 35 Lin Z, Escudero-Escribano M, Li J. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 5670–5672
- 36 Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
- 37 Yu B, Cheng L, Dai S, Jiang Y, Yang B, Li H, Zhao Y, Xu J, Zhang Y, Pan C, Cao XM, Zhu Y, Lou Y. *Adv Sci*, 2023, 10: 2302143
- 38 Huang W, Zhang S, Tang Y, Li Y, Nguyen L, Li Y, Shan J, Xiao D, Gagne R, Frenkel AI, Tao FF. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13441–13445
- 39 Wang W, Zhou W, Tang Y, Cao W, Docherty SR, Wu F, Cheng K, Zhang Q, Copéret C, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 12928–12934
- 40 Cheng Q, Li G, Yao X, Zheng L, Wang J, Emwas AH, Castaño P, Ruiz-Martínez J, Han Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 5888–5898
- 41 Liu H, Kang L, Wang H, Jiang Q, Liu XY, Wang A. *Chin J Catal*, 2023, 46: 64–71
- 42 Shen Q, Cao C, Huang R, Zhu L, Zhou X, Zhang Q, Gu L, Song W. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1216–1219
- 43 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
- 44 Fang G, Wei F, Lin J, Zhou Y, Sun L, Shang X, Lin S, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 13169–13180
- 45 Zhao W, Shi Y, Jiang Y, Zhang X, Long C, An P, Zhu Y, Shao S, Yan Z, Li G, Tang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5811–5815
- 46 Huang M, Zhang S, Wu B, Wei Y, Yu X, Gan Y, Lin T, Yu F, Sun F, Jiang Z, Zhong L. *ACS Catal*, 2022, 12: 9515–9525
- 47 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
- 48 Wu B, Yang R, Shi L, Lin T, Yu X, Huang M, Gong K, Sun F, Jiang Z, Li S, Zhong L, Sun Y. *Chem Commun*, 2020, 56: 14677–14680
- 49 Yang N, Zhao Y, Wu P, Liu G, Sun F, Ma J, Jiang Z, Sun Y, Zeng G. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 299: 120682
- 50 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
- 51 Bai S, Yao Q, Xu Y, Cao K, Huang X. *Nano Energy*, 2020, 71: 104566
- 52 Shan J, Li M, Allard LF, Lee S, Flytzani-Stephanopoulos M. *Nature*, 2017, 551: 605–608
- 53 Zhu K, Liang S, Cui X, Huang R, Wan N, Hua L, Li H, Chen H, Zhao Z, Hou G, Li M, Jiang Q, Yu L, Deng D. *Nano Energy*, 2021, 82: 105718
- 54 Yu T, Li Z, Jones W, Liu Y, He Q, Song W, Du P, Yang B, An H, Farmer DM, Qiu C, Wang A, Weckhuysen BM, Beale AM, Luo W. *Chem Sci*, 2021, 12: 3152–3160
- 55 Yu T, Li Z, Lin L, Chu S, Su Y, Song W, Wang A, Weckhuysen BM, Luo W. *ACS Catal*, 2021, 11: 6684–6691
- 56 Tang X, Wang L, Yang B, Fei C, Yao T, Liu W, Lou Y, Dai Q, Cai Y, Cao XM, Zhan W, Guo Y, Gong XQ, Guo Y. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 285: 119827
- 57 An B, Li Z, Wang Z, Zeng X, Han X, Cheng Y, Sheveleva AM, Zhang Z, Tuna F, McInnes EJJ, Frogley MD, Ramirez-Cuesta AJ, S. Natrajan L, Wang C, Lin W, Yang S, Schröder M. *Nat Mater*, 2022, 21: 932–938
- 58 Lee H, Kwon C, Keum C, Kim HE, Lee H, Han B, Lee SY. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138472
- 59 Song H, Meng X, Wang S, Zhou W, Wang X, Kako T, Ye J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 20507–20515
- 60 Feng N, Lin H, Song H, Yang L, Tang D, Deng F, Ye J. *Nat Commun*, 2021, 12: 4652
- 61 Xie P, Ding J, Yao Z, Pu T, Zhang P, Huang Z, Wang C, Zhang J, Zecher-Freeman N, Zong H, Yuan D, Deng S, Shahbazian-Yassar R, Wang C. *Nat Commun*, 2022, 13: 1375
- 62 Williams C, Carter JH, Dummer NF, Chow YK, Morgan DJ, Yacob S, Serna P, Willock DJ, Meyer RJ, Taylor SH, Hutchings GJ. *ACS Catal*, 2018, 8: 2567–2576
- 63 Kwon Y, Kim TY, Kwon G, Yi J, Lee H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17694–17699
- 64 Fan J, Liang S, Zhu K, Mao J, Cui X, Ma C, Yu L, Deng D. *Chem Catal*, 2022, 2: 2253–2261
- 65 Feng C, Ren Y, Raziq F, Huang W, Zhang H. *Matter*, 2022, 5: 3099–3101
- 66 Qi K, Chhowalla M, Voiry D. *Mater Today*, 2020, 40: 173–192
- 67 Zhu C, Fu S, Shi Q, Du D, Lin Y. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13944–13960
- 68 Huo M, Wang L, Wang Y, Chen Y, Shi J. *ACS Nano*, 2019, 13: 2643–2653
- 69 Yang H, Shi R, Shang L, Zhang T. *Small Struct*, 2021, 2: 2100007
- 70 Gusmão R, Veselý M, Sofer Z. *ACS Catal*, 2020, 10: 9634–9648
- 71 Krasheninnikov AV, Lehtinen PO, Foster AS, Pyykkö P, Nieminen RM. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 126807
- 72 Rodríguez-Manzo JA, Cretu O, Banhart F. *ACS Nano*, 2010, 4: 3422–3428
- 73 Yang XF, Wang A, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1740–1748

- 74 Pelletier JDA, Basset JM. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 664–677
- 75 Valden M, Lai X, Goodman DW. *Science*, 1998, 281: 1647–1650
- 76 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
- 77 Spivey JJ, Hutchings G. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 792–803
- 78 Chan SI, Lu YJ, Nagababu P, Maji S, Hung MC, Lee MM, Hsu I, Minh PD, Lai JCH, Ng KY, Ramalingam S, Yu SSF, Chan MK. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3731–3735
- 79 Chen X, Peng M, Cai X, Chen Y, Jia Z, Deng Y, Mei B, Jiang Z, Xiao D, Wen X, Wang N, Liu H, Ma D. *Nat Commun*, 2021, 12: 4149
- 80 Chen X, Qin X, Jiao Y, Peng M, Diao J, Ren P, Li C, Xiao D, Wen X, Jiang Z, Wang N, Cai X, Liu H, Ma D. *Nat Commun*, 2023, 14: 2588
- 81 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
- 82 Dubkov KA, Ovanesyan NS, Shteinman AA, Starokon EV, Panov GI. *J Catal*, 2002, 207: 341–352
- 83 Ross MO, Rosenzweig AC. *J Biol Inorg Chem*, 2017, 22: 307–319
- 84 Akinpelu A, Merzougui B, Bukola S, Azad AM, Basheer RA, Swain GM, Chang Q, Shao M. *Electrochim Acta*, 2015, 161: 305–311
- 85 Merzougui B, Hachimi A, Akinpelu A, Bukola S, Shao M. *Electrochim Acta*, 2013, 107: 126–132
- 86 Wu G, More KL, Johnston CM, Zelenay P. *Science*, 2011, 332: 443–447
- 87 Kim MS, Lee J, Kim HS, Cho A, Shim KH, Le TN, An SSA, Han JW, Kim MI, Lee J. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1905410
- 88 Kumar P, Al-Attas TA, Hu J, Kibria MG. *ACS Nano*, 2022, 16: 8557–8618
- 89 Tan X, Tahini HA, Smith SC. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 12628–12635
- 90 Ren Y, Sun X, Jing H, Xie Z, Zhao Z. *Chem An Asian J*, 2023, 18: e202201232
- 91 Zang W, Yang T, Zou H, Xi S, Zhang H, Liu X, Kou Z, Du Y, Feng YP, Shen L, Duan L, Wang J, Pennycook SJ. *ACS Catal*, 2019, 9: 10166–10173
- 92 Yan H, Lin Y, Wu H, Zhang W, Sun Z, Cheng H, Liu W, Wang C, Li J, Huang X, Yao T, Yang J, Wei S, Lu J. *Nat Commun*, 2017, 8: 1070
- 93 Shen A, Zou Y, Wang Q, Dryfe RAW, Huang X, Dou S, Dai L, Wang S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10804–10808
- 94 Jia Y, Zhang L, Du A, Gao G, Chen J, Yan X, Brown CL, Yao X. *Adv Mater*, 2016, 28: 9532–9538
- 95 Li Y, Liu N, Dai C, Xu R, Yu G, Wang N, Zhang J, Chen B. *Catalysts*, 2021, 11: 1444
- 96 Li J, Chen J, Wan H, Xiao J, Tang Y, Liu M, Wang H. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 242: 209–217
- 97 Wu H, Yan J, Xu X, Yuan Q, Wang J, Cui J, Lin A. *Chem Eng J*, 2022, 428: 132611
- 98 Wang L, Jiang Q, Yang K, Sun Y, Zhou T, Huang Z, Yang HJ, Hu J. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 601: 60–69
- 99 Zhang LH, Shi Y, Wang Y, Shiju NR. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902126
- 100 Yermakov YI, Surovikin VF, Plaksin GV, Semikolenov VA, Likholobov VA, Chuvilin LV, Bogdanov SV. *React Kinet Catal Lett*, 1987, 33: 435–440
- 101 Li R, Luo L, Ma X, Wu W, Wang M, Zeng J. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 5717–5742
- 102 Lou Y, Liu J. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 6916–6925
- 103 Zhou J, Xu Z, Xu M, Zhou X, Wu K. *Nanoscale Adv*, 2020, 2: 3624–3631
- 104 Sarno M, Ponticorvo E, Funicello N, De Pasquale S. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 603: 117746
- 105 Xie S, Lin S, Zhang Q, Tian Z, Wang Y. *J Energy Chem*, 2018, 27: 1629–1636
- 106 Humayun M, Israr M, Li Z, Luo W, Wang C. *Coord Chem Rev*, 2023, 488: 215189
- 107 Zhao Q, Liu B, Xu Y, Jiang F, Liu X. *New J Chem*, 2020, 44: 1632–1639
- 108 Qi Q, Wang X, Chen L, Li B. *Appl Surf Sci*, 2013, 284: 784–791
- 109 Gu F, Qin X, Li M, Xu Y, Hong S, Ouyang M, Giannakakis G, Cao S, Peng M, Xie J, Wang M, Han D, Xiao D, Wang X, Wang Z, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202201540
- 110 Liu J. *ACS Catal*, 2017, 7: 34–59
- 111 Li W, Ren Y, Xie Z, Wang Y, Zhang H, Peng D, Shen H, Shi H, Cai J, Wang P, Zhang T, Zhao Z. *Nano Res*, 2023, DOI:10.1007/s12274-023-6356-9
- 112 Zhou J, Gao Z, Xiang G, Zhai T, Liu Z, Zhao W, Liang X, Wang L. *Nat Commun*, 2022, 13: 327

- 113 Koo CW, Tucci FJ, He Y, Rosenzweig AC. *Science*, 2022, 375: 1287–1291
- 114 Ro SY, Ross MO, Deng YW, Batelu S, Lawton TJ, Hurley JD, Stemmler TL, Hoffman BM, Rosenzweig AC. *J Biol Chem*, 2018, 293: 10457–10465
- 115 Smith DDS, Dalton H. *Eur J Biochem*, 1989, 182: 667–671
- 116 Dummer NF, Willock DJ, He Q, Howard MJ, Lewis RJ, Qi G, Taylor SH, Xu J, Bethell D, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Chem Rev*, 2022, 123: 6359–6411
- 117 Starokon EV, Parfenov MV, Pirutko LV, Abornev SI, Panov GI. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2155–2161
- 118 Wulfers MJ, Teketel S, Ipek B, Lobo RF. *Chem Commun*, 2015, 51: 4447–4450
- 119 Smeets PJ, Groothaert MH, Schoonheydt RA. *Catal Today*, 2005, 110: 303–309
- 120 Beznis NV, Weckhuysen BM, Bitter JH. *Catal Lett*, 2010, 138: 14–22
- 121 Sobolev VI, Dubkov KA, Panna OV, Panov GI. *Catal Today*, 1995, 24: 251–252
- 122 Shahami M, Shantz DF. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 2945–2951
- 123 Bordiga S, Buzzoni R, Geobaldo F, Lamberti C, Giamello E, Zecchina A, Leofanti G, Petrini G, Tozzola G, Vlaic G. *J Catal*, 1996, 158: 486–501
- 124 Hammond C, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Jenkins RL, Whiting G, Kondrat SA, ab Rahim MH, Forde MM, Thetford A, Hagen H, Stangland EE, Moulijn JM, Taylor SH, Willock DJ, Hutchings GJ. *ACS Catal*, 2013, 3: 1835–1844
- 125 Hammond C, Dimitratos N, Jenkins RL, Lopez-Sanchez JA, Kondrat SA, ab Rahim MH, Forde MM, Thetford A, Taylor SH, Hagen H, Stangland EE, Kang JH, Moulijn JM, Willock DJ, Hutchings GJ. *ACS Catal*, 2013, 3: 689–699
- 126 Tomkins P, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 418–425
- 127 Ravi M, Sushkevich VL, Knorpp AJ, Newton MA, Palagin D, Pinar AB, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Nat Catal*, 2019, 2: 485–494
- 128 Snyder BER, Bols ML, Schoonheydt RA, Sels BF, Solomon EI. *Chem Rev*, 2017, 118: 2718–2768
- 129 Jørgensen M, Grönbeck H. *ACS Catal*, 2016, 6: 6730–6738
- 130 Xing B, Pang XY, Wang GC. *J Catal*, 2011, 282: 74–82
- 131 Yang F, Koeller J, Ackermann L. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4759–4762
- 132 Wang J, Wang GC. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 17338–17346
- 133 Pu T, Ding J, Zhang F, Wang K, Cao N, Hensen EJM, Xie P. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202305964
- 134 Wang C, Humayun M, Debecker DP, Wu Y. *Coord Chem Rev*, 2022, 478: 214973
- 135 Mahyuddin MH, Shiota Y, Yoshizawa K. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1744–1768
- 136 Harrath K, Yu X, Xiao H, Li J. *ACS Catal*, 2019, 9: 8903–8909
- 137 Zhang Y, Zhang X, Lyu J, Otake K, Wang X, Redfern LR, Malliakas CD, Li Z, Islamoglu T, Wang B, Farha OK. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11179–11183
- 138 Liu J, Li Z, Zhang X, Otake K, Zhang L, Peters AW, Young MJ, Bedford NM, Letourneau SP, Mandia DJ, Elam JW, Farha OK, Hupp JT. *ACS Catal*, 2019, 9: 3198–3207
- 139 Chen D, Yang W, Jiao L, Li L, Yu SH, Jiang HL. *Adv Mater*, 2020, 32: 2000041
- 140 Li X, Zhang B, Tang L, Goh TW, Qi S, Volkov A, Pei Y, Qi Z, Tsung CK, Stanley L, Huang W. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16371–16375
- 141 Li X, Goh TW, Li L, Xiao C, Guo Z, Zeng XC, Huang W. *ACS Catal*, 2016, 6: 3461–3468
- 142 Li W, Li Z, Xie Z, Zhang H, Song W, Liu B, Zhao Z. *J Catal*, 2024, 429: 115243
- 143 Antil N, Chauhan M, Akhtar N, Kalita R, Manna K. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6156–6165
- 144 Li W, Li Z, Zhang H, Liu P, Xie Z, Song W, Liu B, Zhao Z. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2206619120
- 145 Armstrong RD, Peneau V, Ritterskamp N, Kiely CJ, Taylor SH, Hutchings GJ. *ChemPhysChem*, 2018, 19: 469–478
- 146 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
- 147 Yang Z, Zhang Q, Song H, Chen X, Cui J, Sun Y, Liu L, Ye J. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 108418
- 148 Murcia-López S, Bacariza MC, Villa K, Lopes JM, Henriques C, Morante JR, Andreu T. *ACS Catal*, 2017, 7: 2878–2885
- 149 Zhou Y, Zhang L, Wang W. *Nat Commun*, 2019, 10: 506
- 150 Kaliaguine S. *J Catal*, 1978, 55: 384–393

- 151 Ward MD, Brazdil JF, Mehandru SP, Anderson AB. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6515–6521
- 152 Wada K, Yamada H, Watanabe Y, Mitsudo T. *Faraday Trans*, 1998, 94: 1771–1778
- 153 Suzuki T, Wada K, Shima M, Watanabe Y. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990, 1059
- 154 Lien CF, Chen MT, Lin YF, Lin JL. *J Chin Chem Soc*, 2004, 51: 37–42
- 155 Liu B, Wu H, Parkin IP. *ACS Omega*, 2020, 5: 14847–14856
- 156 Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr. JT. *Chem Rev*, 1995, 95: 735–758
- 157 Mills A, Le Hunte S. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 1997, 108: 1–35
- 158 Tanaka K, Capule MFV, Hisanaga T. *Chem Phys Lett*, 1991, 187: 73–76
- 159 Song H, Meng X, Wang S, Zhou W, Song S, Kako T, Ye J. *ACS Catal*, 2020, 10: 14318–14326
- 160 Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. *Chem Rev*, 2002, 102: 3811–3836
- 161 Pan J, Liu G, Lu GQM, Cheng H-. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2133–2137
- 162 Yin Y, Alivisatos AP. *Nature*, 2005, 437: 664–670
- 163 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. *Science*, 2007, 316: 732–735
- 164 Su F, Mathew SC, Lipner G, Fu X, Antonietti M, Blechert S, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16299–16301
- 165 Wen J, Xie J, Chen X, Li X. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72–123
- 166 Xu Y, Gao SP. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 11072–11080
- 167 Shi Z, Yang W, Gu Y, Liao T, Sun Z. *Adv Sci*, 2020, 7: 2001069
- 168 Woertink JS, Smeets PJ, Groothaert MH, Vance MA, Sels BF, Schoonheydt RA, Solomon EI. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 18908–18913
- 169 Kulkarni AR, Zhao ZJ, Siahrostami S, Nørskov JK, Studt F. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 114–123
- 170 Zheng J, Ye J, Ortuño MA, Fulton JL, Gutiérrez OY, Camaioni DM, Motkuri RK, Li Z, Webber TE, Mehdi BL, Browning ND, Penn RL, Farha OK, Hupp JT, Truhlar DG, Cramer CJ, Lercher JA. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9292–9304
- 171 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
- 172 Szécsényi Á, Li G, Gascon J, Pidko EA. *Chem Sci*, 2018, 9: 6765–6773
- 173 Guo Y, Xia M, Zhang M, Zou J, You Y, Cheng W, Dou J. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 6632–6640
- 174 Xiao X, Gao Y, Zhang L, Zhang J, Zhang Q, Li Q, Bao H, Zhou J, Miao S, Chen N, Wang J, Jiang B, Tian C, Fu H. *Adv Mater*, 2020, 32: 2003082
- 175 Tong T, He B, Zhu B, Cheng B, Zhang L. *Appl Surf Sci*, 2018, 459: 385–392
- 176 Zhou P, Lv F, Li N, Zhang Y, Mu Z, Tang Y, Lai J, Chao Y, Luo M, Lin F, Zhou J, Su D, Guo S. *Nano Energy*, 2019, 56: 127–137
- 177 Gusmão R, Sofer Z, Pumera M. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8052–8072
- 178 Malankowska A, Kobylański MP, Mikolajczyk A, Cavdar O, Nowaczyk G, Jarek M, Lisowski W, Michalska M, Kowalska E, Ohtani B, Zaleska-Medynska A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 16665–16682
- 179 Luo L, Luo J, Li H, Ren F, Zhang Y, Liu A, Li WX, Zeng J. *Nat Commun*, 2021, 12: 1218
- 180 Balasubramanian R, Smith SM, Rawat S, Yatsunyk LA, Stemmler TL, Rosenzweig AC. *Nature*, 2010, 465: 115–119
- 181 Chan SI, Chien CYC, Yu CSC, Nagababu P, Maji S, Chen PPY. *J Catal*, 2012, 293: 186–194
- 182 Chan SI, Wang VCC, Lai JCH, Yu SFF, Chen PPY, Chen KHC, Chen CL, Chan M. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 1992–1994
- 183 Chen PPY, Yang RBG, Lee JCM, Chan SI. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 14570–14575

Research progress in single-atom catalysts for the selective oxidation of methane

Hengfang Shen¹, Wencui Li^{1,2*}, Jiaxin Cai¹, Hanying Qin¹, Hang Zhang², Zhen Zhao^{1,2*}

¹State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

²Institute of Catalysis for Energy and Environment, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

*Corresponding authors (email: zhengzhao@cup.edu.cn; zhaozhen1586@163.com; wencuili1993@163.com)

Abstract: Single-atom catalysts exhibit significant advantages in terms of exceptional atomic utilization and tunable coordination environments. The unique atomic structure of the material enhances the reaction rate of methane under mild conditions by inducing electrostatic polarization in C–H bonds, leading to a significant reduction in activation energy. Additionally, it stabilizes intermediates and prevents excessive oxidation of reaction products. In this review, we critically summarize the recent advancements in single-atom catalyst research for the direct selective oxidation of methane to C1–C2 oxygenates under low temperature-liquid-phase conditions. In particular, the design and preparation methods of atomically dispersed active site catalysts on different supports (carbon-based materials, molecular sieves, metal oxides, metal-organic frameworks), the reaction mechanism of activated methane, and the structure-activity relationship between the support and the catalytic performance were discussed. Finally, the advantages and challenges of various atomic-level-dispersed catalysts for the selective oxidation of methane are briefly discussed, and the development of single-atom catalysts is prospected.

Keywords: single-atom catalysts, selective oxidation of methane, carbon-based materials, molecular sieves, metal oxides, metal-organic frameworks

doi: [10.1360/SSC-2023-0230](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0230)