

单原子催化剂设计全新理论模型提出

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/32541.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

单原子催化剂设计全新理论模型提出

单原子催化剂（SACs）凭借最大化的金属原子利用率、量子化的电子结构与独特的物理化学性质，在多相催化、能源转化、环境治理和生物医学等领域展现出应用前景。自中国科学家率先提出单原子催化概念以来，该领域已成为国际催化研究的前沿。从本质上看，单原子催化剂的活性和稳定性分别由金属-底物分子和金属-载体相互作用决定。然而，现有研究较少在电子轨道层面对这两组相互作用进行解析和设计催化剂，而是习惯性将催化剂的活性和稳定性与实验上测得的金属原子价态进行关联，导致互为矛盾的价态-活性关系出现。目前，缺乏能够描述单原子催化剂活性和稳定性的统一理论模型。

中国科学技术大学教授路军岭团队和教授武晓君，联合中国科学院大连化学物理研究所副研究员杨冰，创新性地将前线分子轨道理论引入单原子催化剂设计中，将整个载体视为金属原子的“配体”，通过调控载体种类与尺寸，优化金属-载体轨道耦合，研发出兼具高活性和高稳定性的单原子加氢催化剂。同时，该研究首次在电子轨道层面揭示了金属-载体及金属-分子间的前线轨道耦合机制，实现了前线分子轨道理论在多相催化中的实验佐证与突破性应用。

该研究中，路军岭团队在14种半导体载体表面构建了34种钯（Pd）单原子催化剂，通过调控载体种类与尺寸，实现了对载体最低未占分子轨道（LUMO）和最高占据分子轨道（HOMO）能级位置的精准调控。具体而言，团队利用原子层沉积（ALD）技术在SiO₂基底上制备了不同尺寸的MO_x（M=Zn、Co、Ni、Ga、Ti）氧化物颗粒。紫外可见吸收谱和Mott-Schottky测试确定上述氧化物的载体LUMO与HOMO能级位置随颗粒尺寸的演化。进一步，团队通过Pd ALD技术将Pd单原子选择性沉积于MO_x颗粒表面，获得系列Pd₁/MO_x SACs。杨冰利用球差校正扫描电镜确认Pd单原子在MO_x氧化物颗粒表面上的成核。原位漫反射红外CO吸附与原位X射线光电子能谱分析表明，随着氧化物尺寸减小，CO吸附峰发生蓝移，Pd单原子价态逐渐升高，证实Pd与MO_x间电子相互作用的增强。

研究发现，在乙炔选择性加氢反应中，当ZnO、CoO_x等载体尺寸降至纳米级时，Pd SACs在保持高选择性的同时，其活性较传统块体氧化物负载的Pd SACs提升20倍以上，打破了活性与选择性间的“跷跷板”效应。其中，1.9 nm ZnO负载的Pd SACs在80 °C下表现出25.6 min⁻¹的优异活性，远超文献报道的其他Pd SACs，且为Pd₁Ag/SiO₂单原子合金催化剂活性的46倍。该催化剂在100 h稳定性测试中未出现积碳或金属团聚现象，展现出优异的稳定性。相反，传统的体相ZnO负载的Pd

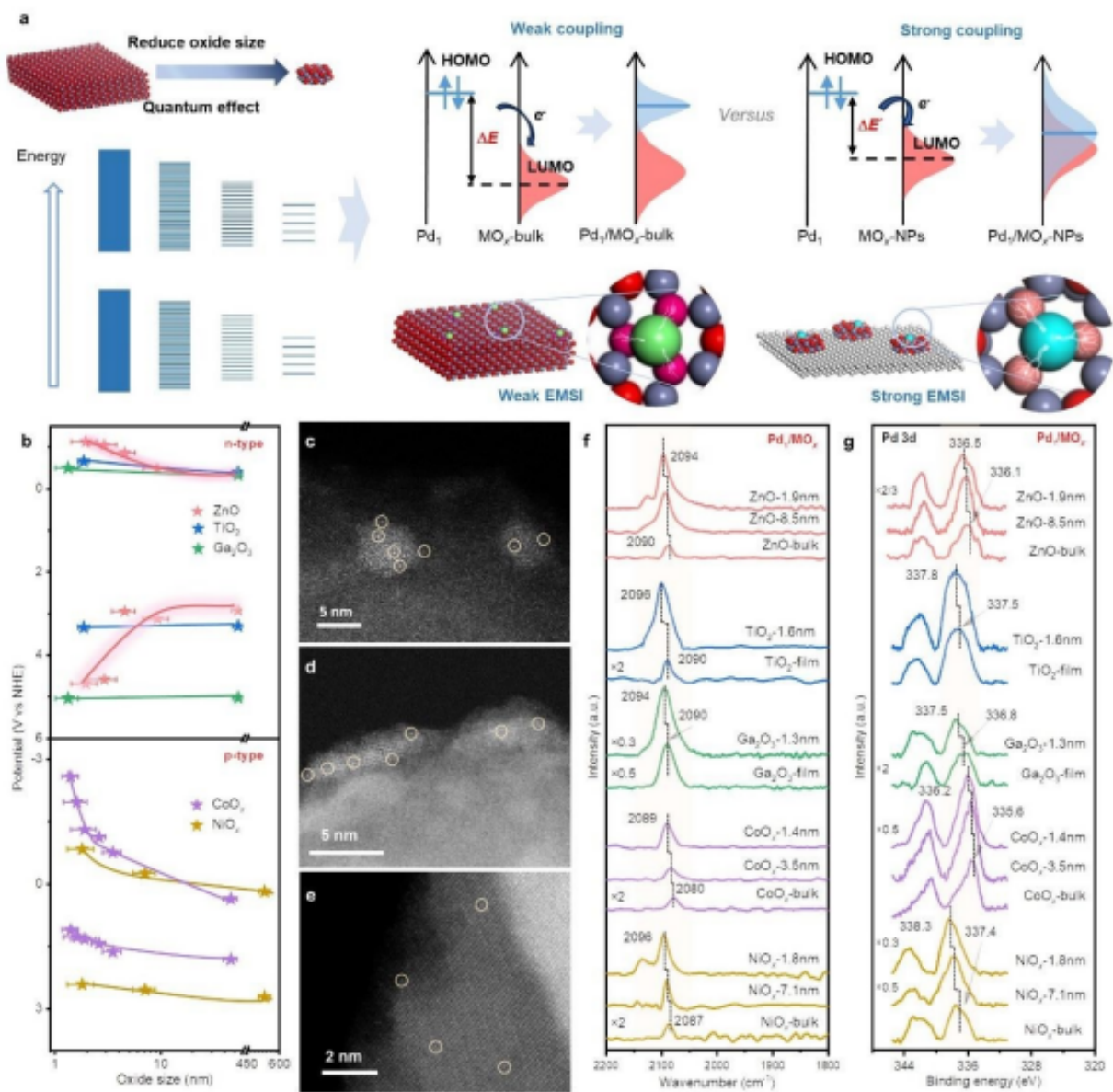
SACs，则出现催化选择性降低和金属严重聚集现象。进一步，研究发现，同类型载体的Pd SACs活性与Pd价态呈线性相关，但不同种类载体的Pd SACs的活性与价态无直接关联。相反，研究测试的全部Pd SACs的催化活性与实验上测得的载体LUMO能级位置呈线性关系。

武晓君团队通过理论计算揭示了随着ZnO尺寸减小，其LUMO能级升高，禁带宽度变大，与实验结果一致的内在机制。一方面，升高的ZnO LUMO缩小了与Pd HOMO的能隙，继而增强Pd-载体轨道杂化，提升了稳定性；另一方面，Pd原子在ZnO表面成核后，负载Pd原子的LUMO能级随ZnO尺寸减小而诱发的增强的Pd-载体轨道杂化而逐步降低。这使其与乙炔和氢分子HOMO能级更加匹配，从而增强其吸附并提高活性。该理论结果与实验结果高度吻合，同时与前线分子轨道理论图像一致，展现了前线分子轨道理论在单原子催化中的可行性。同时，该研究提出，半导体型载体的LUMO位置可作为一个统一描述符，以预测高活性、高稳定性SACs。

该研究提出了基于前线分子轨道理论的催化剂设计新范式，在电子轨道层面揭示了金属-载体及金属-分子间的前线轨道耦合机制，明确了“理论可预测、实验可度量”的关键描述符——半导体型载体的LUMO位置，为催化科学从经验驱动向理论驱动转型提供了重要支撑。这一成果有望为人工智能高通量筛选催化剂奠定理论基础，从而加快高活性、高稳定性催化剂的开发。

4月2日，相关研究成果以Metal – support frontier orbital interactions in single-atom catalysis为题，在线发表在《自然》（Nature）上。研究工作得到国家重点研发计划和国家自然科学基金等的支持。

[论文链接](#)



Pd SACs设计与结构表征

催化加氢性能图

Pd₁/ZnO催化加氢反应中的前线分子轨道理论催化机制

研究团队单位：中国科学技术大学

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发