单原子催化剂在二氧化碳还原转化中的应用及展望

续晶华, 刘清港, 杨小峰, 黄延强*, 张涛*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: yqhuang@dicp.ac.cn; taozhang@dicp.ac.cn

收稿日期: 2017-11-24; 接受日期: 2017-12-20; 网络发表日期: 2018-01-10

国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0202804)和中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDB17020400)资助项目

摘要 CO_2 是一种储量丰富、廉价易得的碳资源,借助可再生能源的 CO_2 资源化利用是实现可持续发展战略的有效途径.近年来,单原子催化剂因其独特的结构特性被广泛应用,已成为连接多相与均相催化的桥梁.本文综述了单原子催化剂在 CO_2 催化还原转化中的应用,基于 CO_2 在多相纳米催化与均相催化体系中的反应特点,对单原子催化剂的设计及不同外场环境下活性中心电子结构的调控机制进行探讨,进而展望了单原子催化剂在 CO_2 资源化利用中的发展前景与挑战.

关键词 单原子催化剂, 二氧化碳转化, 资源化利用

1 引言

目前,大气中 CO_2 的储量高达 2.75×10^{12} t,且全球每年的 CO_2 排放量都超过300亿吨,因此,无论从环境保护还是碳资源的角度考虑, CO_2 的资源化利用都极具研究价值^[1-7]. CO_2 分子中的碳原子处于最高价态且化学性质相对惰性,对其进行有效活化是实现 CO_2 高效转化的关键.由于金属粒子对 CO_2 分子的吸附作用较弱,难以对其进行直接活化,因此多相催化剂主要通过载体的设计来实现 CO_2 的吸附活化.例如,在高温加氢反应条件下,可通过载体表面的氧空位或碱性中心将 CO_2 分子活化,进而加速还原反应的进行^[8,9].然而,高温下的 CO_2 催化转化不利于产物选择性的控制

且不符合节能减排的理念,发展温和条件下的 CO_2 催化还原技术前景广阔但挑战巨大.

不同于负载型纳米催化剂,均相催化剂中的金属离子在配体的作用下可以参与 CO_2 活化,实现温和条件下 CO_2 的直接催化转化.例如, P或N配位的过渡金属原子异裂活化氢气后生成金属-氢(M-H)物种, M-H在配体的促进下可以直接与 CO_2 分子作用,经分子内氢转移生成甲酸盐中间体^[10-12].目前报道的 $\text{RhCl}(\text{tppts})_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $(\text{dcpb})\text{Rh}(\text{acac})$ 等Rh基催化剂均已实现了常温下的 CO_2 催化还原合成甲酸^[13-15].Prakash等^[16]制备的Ru-Macho-BH催化剂在胺助剂的作用下已实现空气中 CO_2 的直接捕获然后加氢合成甲醇,为甲醇的低温、高选择性合成开辟了方向.尽管均

引用格式: Xu J, Liu Q, Yang X, Huang Y, Zhang T. Application of single-atom catalysts in carbon dioxide reduction. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 108–113, doi: 10.1360/N032017-00196

相催化 CO_2 还原工艺具有反应速度快、金属利用率大等优点,但是也存在诸多不足如催化剂结构复杂、合成周期长、反应后难以回收利用等,制约了其在工业领域的应用。

负载型单原子催化剂因活性组分的原子轨道特征,其电子结构不同于金属配位的纳米粒子,因而表现出独特的催化性能^[17-21]。单原子催化剂活性中心结构组成简单,且中心金属电子结构取决于相邻配位原子间的相互作用,表现出与均相催化剂类似的性质。目前,单原子催化剂已在氢甲酰化^[22,23]、乙苯氧化^[24]等反应中表现出与均相催化剂相当的活性,使得单原子催化剂成为连接均相催化与多相催化的桥梁。因此,借助均相催化理论及现代量子计算化学的研究方法,对负载型单原子催化剂进行设计与改性,使其表现出与均相催化剂活化 CO_2 类似的特点,有望成为实现多相催化 CO_2 低温转化的潜在解决方案。金属与载体间的相互作用是影响单原子催化剂性能的关键因素。本文着重综述了不同外场条件下单原子催化剂在 CO_2 还原转化中的催化特性,探讨了配位原子对活性中心电子结构的调控机制,继而展望了单原子催化剂在 CO_2 还原中的应用前景和挑战。

2 单原子催化剂在 CO_2 催化加氢反应中的应用

CO_2 化学性质相对惰性,多相催化 CO_2 加氢一般在高温下才能获得较高的 CO_2 转化率,因此目前报道的多相催化体系多以稳定的氧化物为载体。在高温条件下, CO_2 的定向转化成为其资源化利用进程中亟待解决的关键科学问题。单原子催化剂是金属-载体强相互作用的极端特例,载体能够最大程度地调控金属原子的电子结构,从而影响反应中间体在活性中心的吸附行为,有望实现 CO_2 的高效活化及定向转化。

通过逆水汽变换(RWGS)反应生产CO是 CO_2 资源化利用的重要方向,但是如何避免高温条件下 CH_4 副产物的生成目前仍面临巨大挑战。最近北京大学马丁课题组^[25]研究发现CO产物的选择性与Ir的粒径直接相关:在金属粒径较大的Ir/CeO₂催化剂上, CO_2 加氢主要生成 CH_4 ;随着Ir纳米粒子尺寸的减小,金属与载体之间的相互作用增强,Ir原子呈部分氧化状态,显著降低了CO*物种的吸附能,使得小粒径的Ir纳米团簇可以

催化 CO_2 高选择性地生成CO。Matsubu等^[26]采用原位红外光谱研究了RWGS反应气氛下Rh/TiO₂催化剂的结构变化,发现 CO_2 加氢反应过程诱导了Rh纳米粒子的分解,而单原子Rh位点的出现伴随着CO的生成,表明单原子Rh是生成CO的活性中心(图1)。本课题组^[27]以Ir₅和TiO₂负载的Ir₁为模型催化剂,采用密度泛函理论(DFT)计算从原子层面探究了纳米粒子与单原子催化剂对CO选择性的调控机制。研究发现,Ir纳米粒子上的CO物种(*CO)易于加氢裂解生成 CH_4 ,而在TiO₂负载的Ir单原子上*CO的解离能垒显著升高,更易脱附生成CO,从而避免了副产物甲烷的生成,相关结论从实验上得到了验证(图2)。上述结果表明,单原子催化剂的结构特征决定了其具有较弱的CO解离能力,因此,在 CO_2 加氢反应中有利于生成CO、HCOOH、 CH_3OH 等目标产物,而不利于 CH_4 及涉及碳链增长产物的生成。

尽管氧化物负载的单原子催化剂在高温下表现出较高的催化 CO_2 加氢性能,其在温和条件下的研究还未见报道。模拟均相催化剂,通过对单原子催化剂载体进行设计,使金属活性中心具有与均相催化剂类似的配位环境,有望在温和条件下实现单原子催化剂对 CO_2 的催化转化。目前的报道多以均相络合物固载化的分子催化剂为主,且主要应用于 CO_2 的液相加氢合

图1 Rh/TiO₂催化剂表面 CO_2 加氢反应示意图(网络版彩图)

图2 Ir₅ (黑线)和Ir₁/TiO₂(110)表面(红线)CO甲烷化反应的自由能曲线(网络版彩图)

成甲酸。由于均相催化剂的固载过程不改变中心金属的配位环境, 制备的分子催化剂依然遵循 CO_2 的“插入”机理(CO_2 insertion), 因而表现出较高的低温催化 CO_2 加氢性能。浙江大学郑小明课题组^[28,29]开展了Ru基均相催化剂的固载化研究。例如, 利用原位合成方法将Ru复合物负载在胺基官能团化的 SiO_2 载体上, 表现出了较高的催化活性($\text{TOF} = 1384 \text{ h}^{-1}$)和100%的甲酸选择性^[30]。Yoon等^[31]将 $[\text{Ir Cp}^*(\text{bpy})\text{Cl}]\text{Cl}$ 固载到共价三嗪聚合物材料上(COFs), 在 120°C 下催化甲酸合成的TON达到5000, 进一步将其固载到庚嗪类COFs上时, TON值可提升到6400。理论计算及实验证据表明, 强供电性的配体可显著促进 CO_2 到M-H的插入过程^[32,33], 因此单原子催化剂活性中心的配位环境成为决定其低温催化 CO_2 加氢性能的关键因素。目前, 除了氧配位的单原子催化剂, 具有更强供电子能力的含氮配体过渡金属单原子催化剂的制备也已有报道^[34-37]。随着现代催化理论的发展, 通过对单原子催化剂载体的进一步设计, 如借鉴多孔有机骨架材料(POFs)等的可设计性, 引入所需的基团与活性金属配位, 有望实现温和条件下的多相催化 CO_2 转化。

3 单原子催化剂在 CO_2 电化学还原中的应用

与传统 CO_2 还原技术相比, 电催化利用电势能促进电子的转移从而实现温和条件下的 CO_2 催化转化。然而, 以水溶液作电解质时, 溶液中的氢质子易得到电子生成 H_2 , 成为电催化 CO_2 还原反应中最主要的副反应, 严重制约了该过程的效率。因此, 设计性能优异的催化剂以降低过电势, 提高反应选择性和稳定性成为 CO_2 电催化还原研究的重点。近期的研究表明^[38], 借助单原子催化剂独特的几何和电子特性, 可显著增强 CO_2 还原过程活性中间体(如 $^*\text{COOH}$ 、 $^*\text{OCHO}$ 等)的结合能, 进而促进 CO_2 的选择性还原; 而 $^*\text{H}$ 物种的吸附能被削弱有效抑制了析氢副反应的发生。因此, 单原子催化剂在高效电催化还原 CO_2 反应中展现出巨大潜能。

He等^[39]基于DFT的第一性原理研究了石墨烯稳定的过渡金属单原子(Ag、Co、Cu、Pd、Pt)在 CO_2 电还原中的应用, 发现单原子催化剂显示出与金属晶体和纳米颗粒不同的催化反应途径, 如在金属晶体和纳米颗粒上 CO_2 首先还原为桥式吸附的 COOH^* , 而在单原子催化剂上则生成线式吸附的甲酸盐物种(OCHO^*),

OCHO^* 进一步加氢可选择性地生成 HCOOH 、 HCHO 、 CH_3OH 等低碳化合物, 其中, 不同种类的单原子对最终产物的选择性起决定作用。Jung课题组^[40]借助DFT计算进一步得出单原子 Pt@dv-Gr 催化剂可以实现高效 CO_2 电催化还原的原因在于: (1) 独特的几何结构削弱了对 $^*\text{CO}$ 物种的吸附使其具有更高的自由能, 有助于进一步加氢最终高选择性的生成甲醇(UL为 0.27 V)。如图3所示, $^*\text{CO}$ 以桥式吸附在 $\text{Pt}(211)$ 表面, 而在单原子 Pt@dv-Gr 表面则为线式吸附。(2) 单原子Pt的d轨道受载体p轨道的影响, 其极限电位发生改变。吴宇恩和李亚栋课题组^[35]利用金属框架材料中N与Ni原子之间的相互作用, 将Ni单原子催化剂应用于 CO_2 电还原生成 CO 反应中, 在较低过电势下(0.89 V), CO 的法拉第效率可达71.9%, 优于目前报道的大多数催化剂。Yaghi课题组^[41]将卟啉环引入共价有机骨架材料COFs制得的Co单原子在 CO_2 电还原生成 CO 反应中同样展示了高的催化活性及选择性(90%)。该课题组将催化剂的优异性能归因于Co和COFs间的强相互作用提供了具有更多离域电子结构的Co原子。

4 单原子催化剂在 CO_2 光催化还原中的应用

光催化 CO_2 转化为高附加值的化学品是借助人工光合作用探索太阳能利用的新技术。光催化 CO_2 还原的实质是光诱导下的氧化还原过程, 主要包含两个过程: CO_2 吸附在光催化材料的反应位点; 被吸附的 CO_2 与光生电子-空穴之间的氧化还原过程。因此, 提高光

图3 Pt@dv-Gr (a)和Pt(211) (b)催化剂表面吸附 $^*\text{CO}$ 前后几何结构示意图(网络版彩图)

催化材料的光吸收效率, 增强对 CO_2 的吸附活化能力, 提高光生电子-空穴分离效率等是构建高效光还原催化剂的关键因素. 1978年Halmann^[42]利用p-型GaP材料实现了 CO_2 的光催化转化(产物为 HCOOH 、 HCHO 和 CH_3OH 等). 此后, 光催化还原 CO_2 研究得到了迅速发展. 然而目前开发的催化剂因为电荷分离和能量转移效率较低, 催化材料对 CO_2 吸附活化性能差等因素, 其光催化效率远不能满足实际需要. 近年来, 单原子催化剂在光及光电催化领域已取得初步进展^[43,44], 其独特的电子特性有望为光催化 CO_2 还原带来更多新的契机.

光催化剂载体是连接吸光位点与金属活性中心的桥梁, 理想的单原子光催化剂载体需要具有的特征包括: 高的比表面积以提高活性中心密度; 与金属原子存在强的相互作用以稳定并调变金属的电子结构; 高的载流子迁移率以促进光致电子的转移. 杜爱军等^[45]采用密度泛函理论研究了g- C_3N_4 负载的Pd、Pt单原子光催化还原 CO_2 的性能, 发现金属原子与相邻吡啶N之间的电荷转移可显著提高催化剂对 CO_2 及反应中间物种的捕获能力; 而Pd或Pt单原子的存在可促进g- C_3N_4 对可见光的吸收能力, 进而提升了催化剂的光催化效率. 该研究为单原子催化剂在光催化 CO_2 转化反应中的应用提供了理论依据. 此外, 叶金花课题组^[46]研究发现, 将单原子Co锚定到卟啉基MOF-525中可显著提高卟啉基团电子-空穴的分离效率, 使其具有优异的 CO_2 光催化活性. 熊宇杰课题组^[47]将铜原子嵌入钼晶格中制得了PdCu合金单原子催化剂(图4), 在Pd金属的

配位作用下, Cu原子的d带中心上移, 使催化剂在 CO_2 甲烷化反应中展现了优异的产物选择性和 CO_2 转化活性. 该研究为 CO_2 光催化转化活性位点的设计提供了新的思路.

5 展望

将 CO_2 转化为高附加值的化学品有望缓解人类因过量使用化石能源所造成的能源危机及环境恶化问题, 因此, 这一领域在科学界和产业界越来越受到关注. 现有研究表明, 单原子催化剂独特的几何结构、活性中心配位不饱和及中心金属电子结构可调控等特性, 使其在 CO_2 还原转化中展示出优异的催化性能. 目前, 该研究在新型单原子催化剂的构建及原子尺度上催化作用机制的解析等方面已取得重要进展, 今后单原子催化还原 CO_2 反应的研究将更多集中在以下2个方面. (1) 基础研究方面: 温和条件下 CO_2 的可控转化是未来 CO_2 资源化利用的重要方向. 通过对催化剂载体的合理设计, 构建与均相催化剂化学环境类似的单原子催化剂, 有望成为该项研究的突破口. 同时, 借助现代催化技术全面深化单原子催化理论, 有助于从原子尺度上对催化剂活性中心进行精准构筑, 为解析单原子催化剂的构效关系奠定重要的科学基础. 此外, 针对 CO_2 还原过程反应历程复杂的问题, 以单原子催化剂为模型催化剂, 利用高时空分辨的原位表征技术揭示 CO_2 还原的微观断键机制和能量转移过程. (2) 应用领域方面: 当前单原子催化剂仅可实现 CO_2 高选择性的转化为 CO 、 HCOOH 、 CH_3OH 等目标产物, 拓展单原子催化体系, 借助单原子催化剂对反应中间物种的可调控性, 将单原子催化剂与传统催化剂进行耦合以实现碳链的可控增长将更具研究意义. 此外, 目前报道的单原子催化剂活性中心密度较低, 且单原子金属表面能较高, 实现工业化应用仍有较大挑战. 因此构建高密度、高温稳定的单原子催化剂, 并最终实现单原子催化材料的宏量制备是该领域长期追求且最具挑战的目标之一.

图4 $\text{Pd}_7\text{Cu}_1/\text{TiO}_2$ 催化剂催化 CO_2 选择性转化原理示意图(网络版彩图)

参考文献

- 1 Wang J, Li G, Li Z, Tang C, Feng Z, An H, Liu H, Liu T, Li C. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701290
- 2 Gao P, Li S, Bu X, Dang S, Liu Z, Wang H, Zhong L, Qiu M, Yang C, Cai J, Wei W, Sun Y. *Nat Chem*, 2017, 9: 1019–1024
- 3 Wei J, Ge Q, Yao R, Wen Z, Fang C, Guo L, Xu H, Sun J. *Nat Commun*, 2017, 8: 15174

- 4 Su X, Xu J, Liang B, Duan H, Hou B, Huang Y. *J Energy Chem*, 2016, 25: 553–565
- 5 梁兵连, 段洪敏, 侯宝林, 苏雄, 黄延强, 王爱琴, 王晓东, 张涛. 化工进展, 2015, 34: 3746–3754
- 6 Su X, Yang X, Zhao B, Huang Y. *J Energy Chem*, 2017, 26: 854–867
- 7 巩金龙. 化工学报, 2017, 68: 1282–1285
- 8 Xu J, Su X, Duan H, Hou B, Lin Q, Liu X, Pan X, Pei G, Geng H, Huang Y, Zhang T. *J Catal*, 2016, 333: 227–237
- 9 Yang X, Su X, Chen X, Duan H, Liang B, Liu Q, Liu X, Ren Y, Huang Y, Zhang T. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 216: 95–105
- 10 Musashi Y, Sakaki S. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 7588–7603
- 11 Leitner W, Dinjus E, Gaßner F. *J Organom Chem*, 1994, 475: 257–266
- 12 Hutschka F, Dedieu A, Eichberger M, Fornika R, Leitner W. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 4432–4443
- 13 Gassner F, Leitner W. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 1465–1466
- 14 Ezhova NN, Kolesnichenko NV, Buligin AV, Slivinskii EV, Han S. *Rus Chem Bull*, 2002, 51: 2165–2169
- 15 Angermund K, Baumann W, Dinjus E, Fornika R, Görls H, Kessler M, Krüger C, Leitner W, Lutz F. *Chem Eur J*, 1997, 3: 755–764
- 16 Kothandaraman J, Goeppert A, Czaun M, Olah GA, Prakash GKS. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 778–781
- 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 Liu J. *ACS Catal*, 2017, 7: 34–59
- 20 王丽琼, 黄亮, 梁峰, 刘思敏, 王玉华, 张海军. 催化学报, 2017, 38: 1528–1539
- 21 Flytzani-Stephanopoulos M. 催化学报, 2017, 38: 1432–1442
- 22 Lang R, Li T, Matsumura D, Miao S, Ren Y, Cui YT, Tan Y, Qiao B, Li L, Wang A, Wang X, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16054–16058
- 23 Wang LB, Zhang WB, Wang SP, Gao ZH, Luo ZH, Wang X, Zeng R, Li AW, Li HL, Wang ML, Zheng XS, Zhu JF, Zhang WH, Ma C, Si R, Zeng J. *Nature Commun*, 2016, 14036
- 24 Liu W, Zhang L, Liu X, Liu X, Yang X, Miao S, Wang W, Wang A, Zhang T. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10790–10798
- 25 Li S, Xu Y, Chen Y, Li W, Lin L, Li M, Deng Y, Wang X, Ge B, Yang C, Yao S, Xie J, Li Y, Liu X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10761–10765
- 26 Matsubu JC, Yang VN, Christopher P. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3076–3084
- 27 Chen X, Su X, Su HY, Liu X, Miao S, Zhao Y, Sun K, Huang Y, Zhang T. *ACS Catal*, 2017, 7: 4613–4620
- 28 Yu YM, Fei JH, Zhang YP, Zheng XM. *Chin J Chem*, 2006, 24: 840–844
- 29 Yu YM, Zhang YP, Fei JH, Zheng XM. *Chin J Chem*, 2005, 23: 977–982
- 30 Zhang Y, Fei J, Yu Y, Zheng X. *Catal Commun*, 2004, 5: 643–646
- 31 Park K, Gunasekar GH, Prakash N, Jung KD, Yoon S. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3410–3413
- 32 Ohnishi Y, Matsunaga T, Nakao Y, Sato H, Sakaki S. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4021–4032
- 33 Himeda Y, Onozawa-Komatsuzaki N, Sugihara H, Kasuga K. *Organometallics*, 2007, 26: 702–712
- 34 Liu Q, Yang X, Li L, Miao S, Li Y, Li Y, Wang X, Huang Y, Zhang T. *Nat Commun*, 2017, 8: 1407
- 35 Zhao C, Dai X, Yao T, Chen W, Wang X, Wang J, Yang J, Wei S, Wu Y, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8078–8081
- 36 Zhang L, Wang A, Wang W, Huang Y, Liu X, Miao S, Liu J, Zhang T. *ACS Catal*, 2015, 5: 6563–6572
- 37 Liu W, Zhang L, Yan W, Liu X, Yang X, Miao S, Wang W, Wang A, Zhang T. *Chem Sci*, 2016, 7: 5758–5764
- 38 Cheng MJ, Clark EL, Pham HH, Bell AT, Head-Gordon M. *ACS Catal*, 2016, 6: 7769–7777
- 39 He H, Jagvaral Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 11436–11446
- 40 Back S, Lim J, Kim NY, Kim YH, Jung Y. *Chem Sci*, 2017, 8: 1090–1096
- 41 Lin S, Diercks CS, Zhang YB, Kornienko N, Nichols EM, Zhao Y, Paris AR, Kim D, Yang P, Yaghi OM, Chang CJ. *Science*, 2015, 349: 1208–1213
- 42 Halmann M. *Nature*, 1978, 275: 115–116
- 43 Shi Y, Zhao C, Wei H, Guo J, Liang S, Wang A, Zhang T, Liu J, Ma T. *Adv Mater*, 2014, 26: 8147–8153
- 44 Liang S, Qiao B, Song X, Hao C, Wang A, Zhang T, Shi Y. *Nano Energy*, 2017, 39: 1–8
- 45 Gao G, Jiao Y, Wacławik ER, Du A. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6292–6297

- 46 Zhang H, Wei J, Dong J, Liu G, Shi L, An P, Zhao G, Kong J, Wang X, Meng X, Zhang J, Ye J. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14310–14314
- 47 Long R, Li Y, Liu Y, Chen S, Zheng X, Gao C, He C, Chen N, Qi Z, Song L, Jiang J, Zhu J, Xiong Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4486–4492

Application of single-atom catalysts in carbon dioxide reduction

Jinghua Xu, Qinggang Liu, Xiaofeng Yang, Yanqiang Huang^{*}, Tao Zhang^{*}

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

^{*}Corresponding authors (email: yqhuang@dicp.ac.cn; taozhang@dicp.ac.cn)

Abstract: As an abundant and inexpensive C₁ resource, CO₂ transformation by renewable energy has attracted much interest, and become a most promising strategy for sustainable development. Meanwhile, the single-atom catalyst, with its unique structure and electronic properties, has been widely used and acted as a bridge between hetero- and homogeneous catalysis. In this review, we outlined the recent advances on single-atom catalysts toward the catalytic reduction of CO₂ under different external environment conditions, including the design of single-atom catalysts, the catalytic behavior of single atoms in CO₂ conversion, as well as the challenges and prospect of such novel catalysts in the fields of CO₂ reduction.

Keywords: single-atom catalyst, carbon dioxide conversion, utilization

doi: [10.1360/N032017-00196](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00196)