

区域选择性原子层沉积调控负载型金属催化剂结构研究进展

王超¹, 隋建才¹, 闫梦霞¹, 徐丹², 吴宝山³, 姜晓枫¹, 谢翔宇¹

(1. 山东能源集团有限公司, 山东 济南 250014; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 能源研究所, 山东 济南 250014; 3. 中科合成油技术股份有限公司 国家能源煤基液体燃料研发中心, 北京 101407)

摘要: 负载型金属催化剂是多相催化领域的重要分支, 其结构的精准设计和调控可显著改善催化性能。与传统原子层沉积(ALD)不同, 区域选择性原子层沉积(AS-ALD)可利用前驱体在基底表面不同区域成核行为的差异, 实现前驱体在目标区域的选择性沉积, 从而为高效稳定的负载型金属催化剂的制备提供新机遇。综述了AS-ALD在负载型金属催化剂微观结构调控方面的研究进展, 主要包括核壳或纳米碗状结构催化剂构筑、金属纳米颗粒空间分布调控和金属纳米颗粒表面修饰等。目前, AS-ALD仍面临载体、抑制剂和沉积设备等方面的挑战, 未来可重点在新型前驱体分子和抑制剂体系开发等方面寻求突破。

关键词: 区域选择性原子层沉积; 负载型金属催化剂; 核壳结构; 纳米碗状结构; 空间分布; 抑制剂

中图分类号: TQ426; O643.36 文献标志码: A 文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-09

Research progress of area-selective atomic layer deposition in structural regulation of supported metal catalysts

WANG Chao¹, SUI Jiancai¹, YAN Mengxia¹, XU Dan², WU Baoshan³, JIANG Xiaofeng¹, XIE Xiangyu¹

(1. Shandong Energy Group Co., Ltd., Jinan 250014, Shandong, China; 2. Energy Research Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, Shandong, China; 3. National Energy Center for Coal to Liquids, Synfuels China Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: Supported metal catalysts are important branches in the field of heterogeneous catalysis, and the reasonable design and regulation of catalyst structure could enhance effectively the catalytic performance. Unlike with traditional atomic layer deposition (ALD), the area-selective atomic layer deposition (AS-ALD) can utilize the difference in the nucleation of precursors in different area of supports, which enables the precise deposition of precursors at specific sites and provides opportunity for obtaining catalyst with outstanding catalytic performance. The research progress of AS-ALD in structural regulation of supported metal catalysts was reviewed, including constructing catalysts with core-shell or nano-bowl structure, regulating the spatial distribution and modifying the surface structure of metal nanoparticles. The supports, inhibitors and deposition equipments all hinder the development of AS-ALD, and therefore the focus of future work can focus on the development of precursor and inhibitors.

Keywords: area-selective atomic layer deposition; supported metal catalyst; core-shell structure; nano-bowl structure; spatial distribution; inhibitors

随着社会经济的快速发展, 催化剂在能源高效转化和环境保护方面发挥的作用越来越重要。其中, 负载型金属催化剂具有较高的机械强度, 并且可通过调节金属-载体相互作用优化其催化性能, 在

工业界和学术界受到了广泛关注。负载型金属催化剂的催化性能与载体表面性质、活性中心微观结构等密切相关, 从原子层面对催化剂结构进行设计和精准调控, 对改善其催化性能、深化催化机理认

收稿日期: 2025-11-23; 修回日期: 2025-12-09。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2024QB373); 济南市“高校20条”项目(202228036)。

第一作者: 王超(1987—), 博士, 高级工程师, 研究方向为多相催化, E-mail: share592@163.com。

通信作者: 闫梦霞(1996—), 博士, 工程师, 研究方向为石脑油催化重整, E-mail: yanmx_a@foxmail.com;

徐丹(1985—), 博士, 副研究员, 研究方向为原子层沉积技术开发与应用, E-mail: xudan07@qilu.edu.cn。

识至关重要^[1-3]。目前,传统的负载型金属催化剂制备方法(如浸渍法、沉淀法和离子交换法)因缺乏对催化剂结构的精准调控,易导致金属颗粒粒径分布较宽、组分不均匀等问题,进而增大催化活性和产物分布的调控难度。

原子层沉积(ALD)作为新兴的催化剂制备技术,利用其自限性反应特点可实现催化剂微观结构的原子级调控^[4-6]。近年来,该技术在催化剂可控制备方面表现出良好的应用潜力。ALD技术可将高分散的Pt、Pd、Rh和Ir团簇负载在氧化物、分子筛和碳材料表面,并可用于单原子或双原子催化剂制备^[7-8]。此外,ALD技术能够实现催化剂组成的精准调控,并可通过在催化剂表面沉积氧化物显著提升其稳定性^[9]。ALD技术为高分散、组成可控的催化剂的制备提供了可能。然而,该技术目前仍难以实现金属物种的选择性沉积,这不仅限制了其对催化性能的提升,也不利于深入理解催化机理。

与传统ALD不同,区域选择性原子层沉积(AS-ALD)能够借助前驱体在基底上的选择性,通过调整沉积条件(如沉积温度、循环次数)或基底表面的功能化修饰等方法,使前驱体与基底不同区域间呈现差异化的成核行为和生长速率,进而诱导前驱体在目标生长区域(GS)成核,并抑制其在非生长区域(NGS)沉积^[10-12]。ALD和AS-ALD过程示意图见图1^[10]。随着市场对小型化半导体器件的需求越来越大,AS-ALD因其可有效避免图形化工艺中存在的边缘放置错误和层间对准误差等问题,受到了广泛关注。值得注意的是,AS-ALD在高性能催化剂制备方面也具有重要价值,其区域选择性沉积特点可为催化剂微观结构的精准调控提供新路径,尤其对于负载型催化剂而言,该特点能够显著提高金属原子的利用率和抗烧结性能。

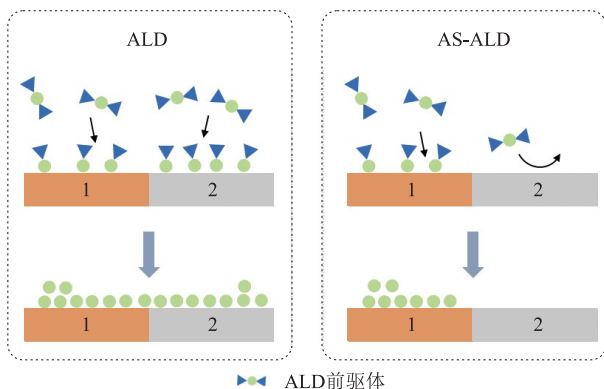


图1 ALD和AS-ALD过程示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagrams of processes of ALD and AS-ALD^[10]

本研究从具有特定纳米结构催化剂制备、金属纳米颗粒空间分布调控和金属纳米颗粒表面选择性修饰3个方面着手,对AS-ALD在负载型金属催化剂制备方面的研究进展进行综述,并对其未来发展方向进行展望(图2),以为应用AS-ALD构筑高效催化剂提供参考。

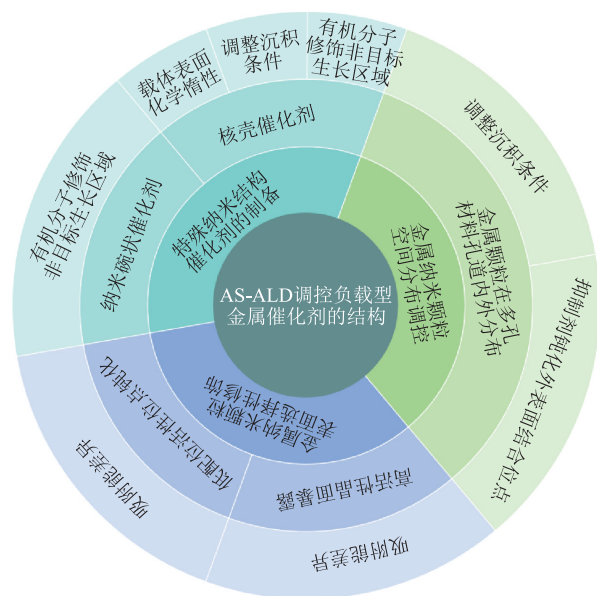


图2 综述概览

Fig. 2 Overview of review

1 具有特定纳米结构催化剂的制备

对于传统负载型金属催化剂,金属颗粒一般沉积在开放的载体表面,这容易造成高温下金属颗粒聚集长大。具有核壳或纳米碗状结构的催化剂因壳层或周围纳米阱的作用可限制金属颗粒迁移,进而提高了催化剂的热稳定性和催化性能^[13-15]。

1.1 核壳催化剂

制备核壳催化剂的关键在于精准将第二金属选择性沉积在目标金属颗粒表面,同时抑制其在载体上成核和生长,进而避免形成单一的金属纳米颗粒。目前,结合AS-ALD实现第二金属选择性沉积的主要策略为:利用载体表面化学惰性、调整沉积条件和对载体表面进行修饰等^[11,16]。

1.1.1 利用载体表面化学惰性

ALD过程中,金属物种的沉积行为与前驱体和结合位点间的相互作用密切相关。利用载体表面化学惰性,抑制第二金属在载体上的成核和生长,是制备核壳催化剂的有效策略。XIE等^[17]基于 C_3N_4 的化学惰性,以 Au/C_3N_4 为基底成功将Pt选择性沉

积在Au颗粒表面,制备了Au@Pt/C₃N₄双金属核壳催化剂。该催化剂的析氢反应催化活性是Pt/C₃N₄催化剂的4.5倍左右。LV等^[18]利用碳载体的化学惰性,诱导Pt在Pt₃Au纳米颗粒表面生长,制备了Pt₃Au@Pt/C催化剂。ZHANG等^[19]制备了Pt₃Cu@Pt/C催化剂,并通过调整Pt的ALD循环次数改变了Pt壳层厚度。结果表明,当循环次数为4次时,Pt壳层与Pt₃Au核之间的电子效应可使催化剂呈现较弱的氧吸附强度,进而改善Pt₃Au@Pt_{ALD-4}/C催化剂的氧气还原反应催化活性。然而,利用载体表面化学惰性受限于载体表面性质,其在核壳催化剂构建方面的研究有待继续深入。

1.1.2 调整沉积条件和载体表面修饰

部分金属物种的生长需要氧等离子体或O₃等强

氧化剂的参与。然而,O₂解离通常需要金属物种参与,进而在金属纳米颗粒表面形成锚定位点,促进第二金属的选择性沉积。研究人员在制备核壳催化剂方面已取得一定进展^[20-23],部分研究结果见图3^[20,22-23]。SINGH等^[20]利用O₂无法在SiO₂表面解离的特点,以O₂作为Fe ALD的第二反应物,使Fe₂O₃在具有催化作用的Pt颗粒表面选择性生长(图3(a))。WEBER等^[21]通过降低O₂压力至7.5 mTorr左右(1 mTorr ≈ 0.133 Pa),使O₂不能在Al₂O₃表面解离成MeCpPtMe₃的锚定位点,进而诱导Pt选择性沉积在Pd纳米颗粒表面,制得了Pd@Pt核壳催化剂。该方法为Pt族金属(Pt、Ir和Pd等)核壳催化剂的制备提供了参考,并为需要强氧化剂(如O₃、氧等离子体)作为第二反应物的金属物种的选择性沉积提供了借鉴。

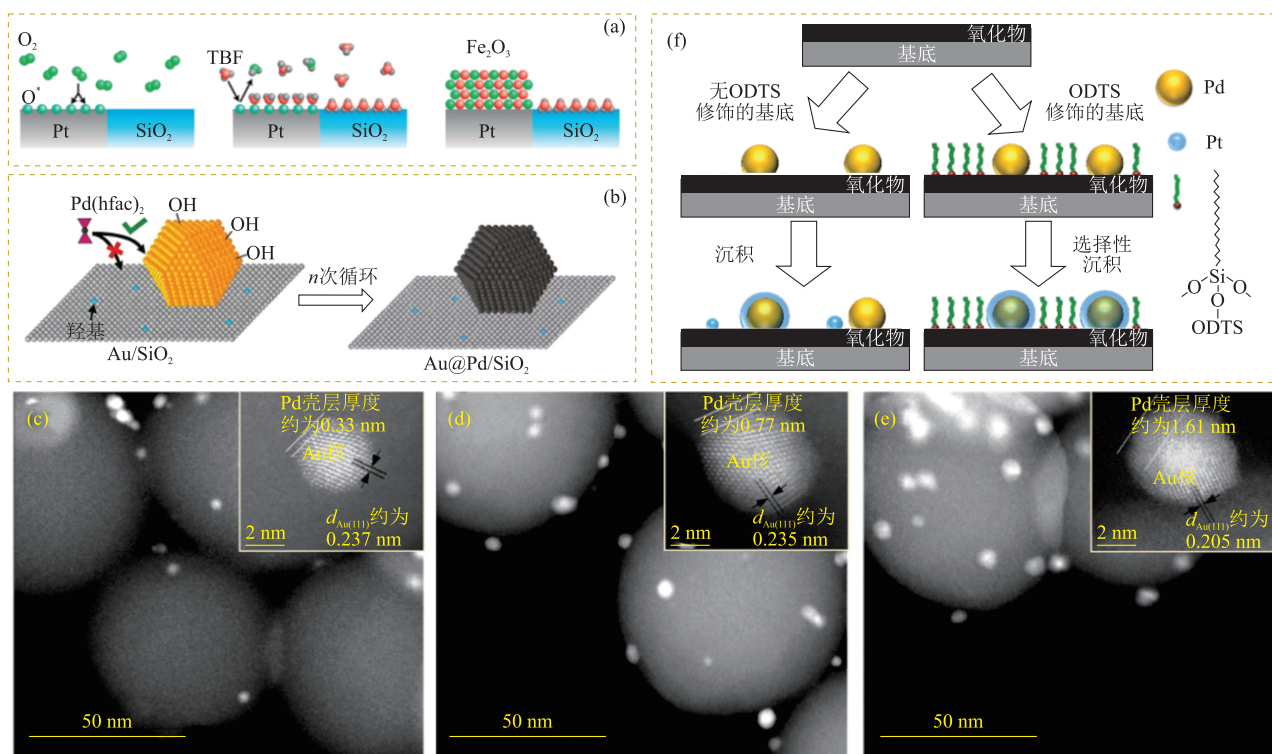


图3(a)中TBF为叔丁基二茂铁;图3(c)~图3(e)中Pd ALD循环次数分别为3次、8次和20次;图3(f)中ODTS为十八烷基三氯硅烷。

图3 Fe₂O₃在Pt/SiO₂表面选择性生长示意图(a)^[20]、Au@Pd/SiO₂双金属核壳催化剂制备过程示意图(b)^[22]、不同Pd ALD循环次数下Au@xPd/SiO₂催化剂的TEM照片((c)~(e))^[22]和抑制剂对Pd@Pt核壳催化剂结构的影响示意图(f)^[23]

Fig. 3 Schematic diagram of selective deposition of Fe₂O₃ on surface of Pt/SiO₂ (a)^[20], schematic diagram of preparation process of Au@Pd/SiO₂ bimetallic core-shell catalyst (b)^[22], TEM images of Au@xPd/SiO₂ catalysts with different Pd ALD cycle numbers ((c)~(e))^[22] and schematic diagram effect of inhibitor on structure of Pd@Pt core-shell catalyst (f)^[23]

通过调整沉积温度也能制备核壳催化剂。WANG等^[22]通过降低Pd ALD温度,避免Pd在SiO₂表面成核,制备了Au@Pd-SiO₂双金属核壳催化剂(图3(b))。作者发现借助该方法可在原子层面实现壳层厚度的精准调控,Pd壳层厚度随ALD循环次

数增大逐渐增大(图3(c)~图3(e))。同时,作者以无溶剂苯甲醛氧化为探针反应,研究了Pd壳层厚度与苯甲醛氧化反应催化性能的关系。结果表明,Pd壳层厚度与苯甲醛氧化活性呈火山型关系。当Pd壳层厚度为0.8 nm左右时,因Pd与Au间协同效应较

为适宜,催化剂的转化频率(TOF)为27600 h⁻¹。

上述核壳催化剂制备方法对载体表面性质、沉积条件等要求较高。近年来,研究人员发现采用有机分子钝化载体表面结合位点的方式,可抑制第二金属在载体表面成核,进而制备出均一的具有核壳结构的催化剂。CAO等^[23]以十八烷基三氯硅烷为抑制剂,将Si基载体表面的羟基活性位点修饰为惰性的甲氧基,使Pd ALD和Pt ALD都只能在目标生长区域发生,进而构建了Pd@Pt核壳催化剂(图3(f))。同时,作者发现通过调整Pt和Pd的沉积顺序,可以制得Pt@Pd核壳催化剂,并且纳米颗粒尺寸和壳层厚度与ALD循环次数相关。以CO选择性氧化为探针反应,研究人员发现当Pt壳层为单层时,Pd@Pt核壳催化剂具有较低的反应活化能垒,可表现出较优异的催化性能^[13]。

1.2 纳米碗状催化剂

纳米碗状催化剂中存在的氧化物纳米阱可通过强金属-氧化物相互作用或直接作为物理屏障限制金属颗粒的迁移和团聚,从而提高催化剂的抗烧结性能。相较于核壳催化剂,纳米碗状催化剂可暴露一定量的内部金属活性中心,有利于反应物吸附和转化。因此,构筑由氧化物为纳米阱的贵金属纳米碗状催化剂成为研究热点^[16,24-25],部分研究成果见图4^[15,26]。

TANG等^[15]首先以正十八烷硫醇为抑制剂钝化了Au/P25催化剂的Au纳米颗粒表面结合位点,使Ti(NMe₂)₄选择性沉积在载体TiO₂表面,随后将所得样品置于O₂中焙烧除去Au颗粒表面吸附的正十八烷硫醇,制备了以TiO₂为纳米阱的TiO₂-Au/P25纳米碗状催化剂(图4(a)~图4(d))。结果表明,该催化剂中Au纳米颗粒的热稳定性显著提升,在700 °C下焙烧后Au纳米颗粒尺寸为(8.4 ± 2.7) nm,仅为Au/P25催化剂中Au纳米颗粒尺寸((21.1 ± 7.1) nm)的三分之一。同时,作者通过调整Ti ALD循环次数改变了TiO₂纳米阱深度,发现TiO₂纳米阱深度为2.2 nm左右时可显著提升Au纳米颗粒抗烧结性能。采用相同制备方法和抑制剂,LIU等^[27]制备了以Co₃O₄为纳米阱的Co₃O₄/Pt/Al₂O₃催化剂,其CO氧化表观活化能(22.17 kJ/mol)仅为Pt/Al₂O₃催化剂的一半,且在高温下表现出良好的抗烧结性能。

CHENG等^[26]采用油胺分子作为抑制剂钝化了Pt纳米颗粒表面的结合位点,从而抑制了Zr(NMe₂)₄在Pt纳米颗粒表面沉积,构建了由ZrO₂限制的

ZrO₂-Pt/NCNT催化剂(图4(e))。作者通过催化性能比较实验证实ALD50ZrO₂-Pt/NCNT催化剂的催化活性较ALD Pt/NCNT催化剂和商业Pt/C催化剂分别提高了1.4倍和6.4倍。此外,在600 °C下焙烧后该催化剂仍可维持较高的催化活性。

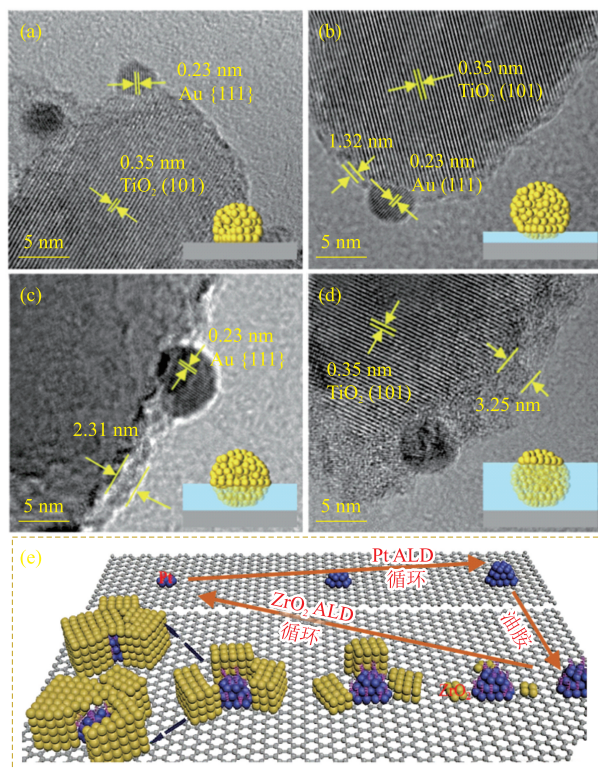


图4(a)~图4(d)中Ti ALD循环次数分别为0次、15次、25次和35次。

图4 不同Ti ALD循环次数下x-TiO₂-Au/P25纳米碗状催化剂的TEM照片((a)~(d))^[15]和以油胺分子为抑制剂制备纳米碗状ZrO₂-Pt/NCNT催化剂过程示意图(e)^[26]

Fig. 4 TEM images of TiO₂-Au/P25 nano-bowl catalysts with different Ti ALD cycle numbers ((a)~(d))^[15] and schematic diagram of process of preparing ZrO₂-Pt/NCNT catalyst with nano-bowl structure via using oleylamine molecular as inhibitor

综上所述,AS-ALD可借助载体表面化学惰性、调整沉积条件或采用有机分子钝化结合位点等方式实现前驱体在目标区域的成核和生长,同时AS-ALD在构建具有核壳结构或纳米碗状结构的催化剂方面具有一定优势。此外,AS-ALD的自限性优势可实现壳层厚度或纳米阱深度的精准调控,这为催化剂的催化性能改善和构效关系解析提供了技术支撑。

2 金属纳米颗粒空间分布调控

金属纳米颗粒在载体表面的分布对催化性能至关重要,但传统方法无法实现金属纳米颗粒在载

体表面落位的精准调控,导致其在孔道内外均有分布,这增大了解析金属纳米颗粒落位与催化活性、产物分布间内在关系的难度^[28-30]。近年来,研究人员结合AS-ALD,通过改变沉积条件(如扩散时间、循环次数)或引入抑制剂以钝化载体表面结合位点,实现了金属颗粒在多孔材料孔道内外的精准分布调控^[31-33]。

2.1 改变沉积条件

ALD过程中前驱体在载体表面的分布主要与前驱体尺寸和载体孔径的匹配性、Knudsen-diffusion原理和前驱体-载体相互作用有关,部分研究成果见图5^[31,33]。ZHAO等^[31]借助四(二甲氨基)锡分子尺寸较 β 分子筛孔径更大且在硅醇巢的吸附能较高的特点,使Sn在 β 分子筛表面发生选择性沉积,进而形成大量活性中心(L酸位点),从而提高了催化剂的环己酮氧化反应催化活性和己内酯选择性(图5(a))。

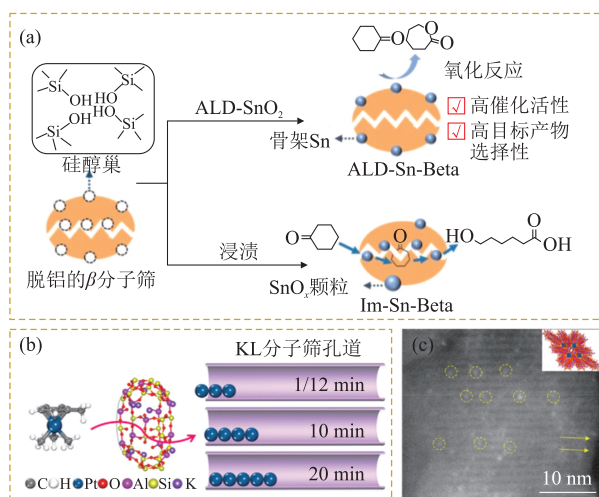


图5 Sn物种选择性沉积过程示意图(a)^[31]、调整Pt源分子扩散时间引导Pt选择性沉积在KL分子筛不同位置过程示意图(b)和Pt落位于KL分子筛孔道内时Pt/KL催化剂的HAADF-STEM照片^[33]

Fig. 5 Schematic diagram of process of selective deposition of Sn species (a)^[31], schematic diagram of process of selective deposition of Pt on different positions of KL zeolite via tailoring diffusion time of Pt source molecular (b) and HAADF-STEM image of Pt/KL catalyst when Pt located in channel of KL zeolite (c)^[33]

在前驱体分子尺寸小于载体孔径的前提下,部分研究人员结合Knudsen-diffusion原理,通过调整扩散时间实现了金属物种在载体表面分布的精确调控。如ZHANG等^[32]结合Ti ALD技术,用TiO₂将活性物种Co(salen)封装在SBA-15孔道内,同时通

过限制Ti ALD过程中Ti源扩散时间为0.5 s左右,使得TiO₂位于SBA-15孔口处,最终制备了220TiO₂-0.5/Co(salen)/SBA-15催化剂。作者发现当TiO₂位于孔口处时不仅能提高Co(salen)活性物种的稳定性,还能避免因TiO₂在孔道内浸入深度过大而覆盖Co(salen)活性物种,从而使催化剂在环氧丙烷水解动力学拆分中表现出较优的催化性能。XU等^[33]基于Knudsen-diffusion原理,通过改变Pt源分子扩散时间实现了Pt在KL分子筛孔道内外的选择性沉积,制备了具有不同Pt落位的Pt/KL催化剂(图5(b)和图5(c))。作者以正庚烷为模型反应物,研究了Pt落位与催化活性及产物选择性的内在联系。结果表明,孔道内Pt团簇具有更高的脱氢环化催化性能。

研究人员通过改变循环次数对前驱体结合位点进行了调整,从而改变了不同状态活性物种的占比。ZHAI等^[34]发现改变循环次数可实现Fe(Cp)₂在ZSM-5表面缺陷位或L酸位点的选择性沉积。在循环次数为10次时制备的10FeO_x/ZSM-5催化剂中,Fe物种落位于ZSM-5表面的缺陷位,并以Fe-O-Si物种形式存在;而在循环次数为40次制备的40FeO_x/ZSM-5催化剂中,Fe物种主要落位于L酸位点,并以FeO_x纳米颗粒形式存在。相较于FeO_x纳米颗粒,Fe-O-Si物种在环己烷选择性氧化反应中具有更高的转化频率和稳定性。然而,上述精准调控金属落位策略仍存在一定局限性,如高度依赖前驱体自驱动选择性及其与目标沉积位点之间的强相互作用。

2.2 抑制剂钝化部分活性位点

近年来,针对金属前驱体与非目标生长区域之间较强的相互作用会影响金属物种选择性沉积的问题,研究人员研究了抑制剂预先钝化策略的可行性。该策略通过使用抑制剂优先占据非目标生长区域的结合位点,再引入目标金属前驱体,从而实现金属物种落位的精准调控。

研究人员发现分子筛孔道结构在长链烷烃芳构化反应中存在较强的扩散限制作用和一定的限域催化作用^[35-36]。为降低小分子烷烃选择性,YAN等以大孔KY分子筛为载体,构建了适用于长链烷烃芳构化的催化体系^[37]。结果表明,KY分子筛外表面含有大量MeCpPtMe₃分子结合位点,可导致Pt活性中心被锚定在分子筛外表面,难以发挥孔道结构的限域效应。针对该问题,作者以甲醇为抑制剂将KY分子筛外表面Si-OH位点钝化成Si-OCH₃位点,

再进行 Pt ALD 处理,进而将 Pt 引入 KY 分子筛笼内落位,实现了对 Pt 团簇空间分布的设计与可控制备(图 6(a))。该催化剂在正辛烷芳构化中表现出较优的芳构化反应催化性能,其总芳烃选择性达 78.9%,并且 C₈ 芳烃在总芳烃中占比高达 97%。这主要归因于笼内 Pt 团簇可有效抑制氢解副反应,并呈现较高的辛烯吸附能,有利于辛烯环化成芳烃。XU 等^[38]以甲醇为抑制剂钝化了 Sn-KL 分子筛表面 Pt 源分子的结合位点,使 Pt 在 Sn-KL 分子筛上精确落位,进而探究了 Pt 和 Sn 空间分布对催化剂烷烃芳构化反应催化性能的影响(图 6(b))。作者发现 Pt 和 Sn 均位于 KL 分子筛孔道内时,催化剂的甲苯时空产率为 0.019 mol/(mol·s)。

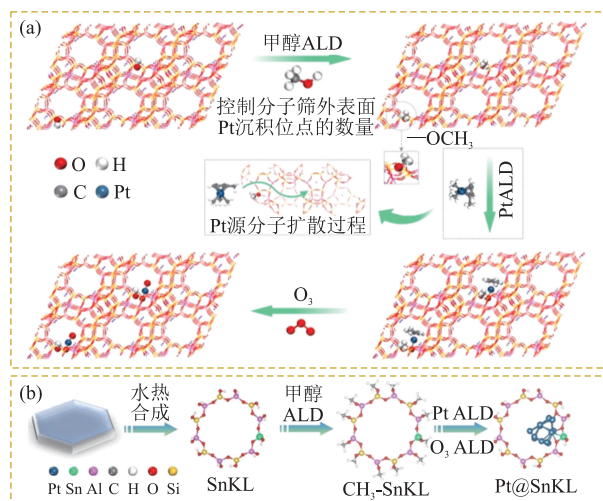


图 6 甲醇作为抑制剂实现 Pt 在 KY 分子筛(a)^[37]和 Sn 修饰 KL 分子筛(b)^[38]表面选择性沉积示意图

Fig. 6 Schematic diagrams of selective deposition of Pt on surfaces of KY zeolites (a)^[37] and Sn modified KL zeolites (b)^[38] with methanol as inhibitor

利用 AS-ALD 可控制备活性中心在多孔材料孔口、孔道内或外表面分布的催化剂,是提高原子利用率、降低副产物选择性的有效方法。同时,金属前驱体的选择性沉积研究可促进研究人员对反应活性物种的认识,为高效催化剂的设计提供理论指导。

3 金属纳米颗粒表面选择性修饰

金属纳米颗粒表面不同的活性位点(如晶面、台阶位和边缘位)因对化学键具有不同的作用方式和活化性能而表现出不同的催化活性、产物选择性和高温稳定性。选择性暴露金属纳米颗粒表面对反应适宜的活性位点是构建具有高催化活性、高产物选择性和高稳定性催化剂的关键^[16,39-42]。目前,借

助前驱体在金属纳米颗粒表面不同位点处吸附能的差异,可以实现颗粒表面低配位活性中心钝化或晶面修饰。

3.1 低配位活性中心钝化

选择性钝化纳米颗粒表面的低配位活性位点是抑制颗粒高温烧结,提升催化性能的有效途径。考虑到 Ni(Cp)₂ 在 Pt 颗粒表面不同活性位点处的吸附能存在差异,CAI 等^[43]结合 Ni ALD 选择性钝化 Pt 颗粒表面低配位活性位点,从而抑制了低配位活性位点处原子迁移,有效改善了 Pt 纳米颗粒的抗烧结性能。

M(Cp)₂ (M = Fe、Co 和 Ni)在 Pt 纳米颗粒表面沉积先后顺序为低配位活性位点、Pt(100)和 Pt(111)^[44]。HU 等^[45]采用 Fe ALD 选择性钝化 Pt 颗粒表面易于发生 C=C 加氢反应的低配位活性位点,并将其修饰成对肉桂醛选择性加氢反应有利的 Pt-FeO_x 活性位点,进而提升了肉桂醇选择性^[45]。同时,作者还发现肉桂醇选择性与 FeO_x 钝化层厚度存在火山型关系,当 Fe ALD 循环次数为 30 次时,由于催化剂低配位活性位点被钝化且形成了适量 Pt-FeO_x 界面活性位点,其肉桂醇选择性达 84%。利用吸附能差异实现金属纳米颗粒表面低配位活性中心的选择性钝化,为高效稳定催化剂的构筑提供了可能。

3.2 选择性暴露高活性晶面

前驱体与金属纳米颗粒低配位活性位点间吸附能较高,因此有利于低配位活性中心的钝化。研究人员发现 ALD 前驱体在金属颗粒不同晶面的吸附能也存在差异,该结果为选择性暴露高活性晶面提供了思路^[46-48]。

CAO 等^[46]发现 Ce(thd)₄ 在 Pt(111)晶面的吸附能(-1.5 eV)高于其 Pt(100)晶面的吸附能(-0.2 eV),因此作者以 Ce(thd)₄ 为 Ce 源,使 CeO_x 在 Pt(111)晶面发生了选择性沉积,并以低温 CO 氧化为探针反应,研究了催化剂催化活性与 Ce ALD 循环次数的关系,部分研究结果见图 7(a)和图 7(b)。结果表明,当 Ce ALD 循环次数为 100 次时,催化剂的低温 CO 氧化活化能低至(71.5 ± 6.2) kJ/mol,这主要归因于 Pt-CeO_x 界面活性中心的形成。HUANG 等^[48]利用 Ga ALD 对 Al₂O₃ 负载 Pd 纳米颗粒催化剂进行了修饰,引导 Ga₂O₃ 选择性钝化了 Pd(111)晶面边缘处活性位点,进而降低了 Pd(111)晶面在乙炔选择性加氢中的碳沉积速率,从而改善了催化剂的乙炔选择性加氢反应催化性能。YANG 等^[47]以三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烯酸)锰为 Mn 源选择性钝化了 Pd(111)晶面并研

究了不同Pd基催化剂的苯甲醇氧化反应催化性能。结果表明,结合ALD技术并由 MnO_x 选择性钝

化Pd(111)晶面制备的催化剂,苯甲醛脱羰副反应明显减少,且苯甲醛产率达76.5%(图7(c))。

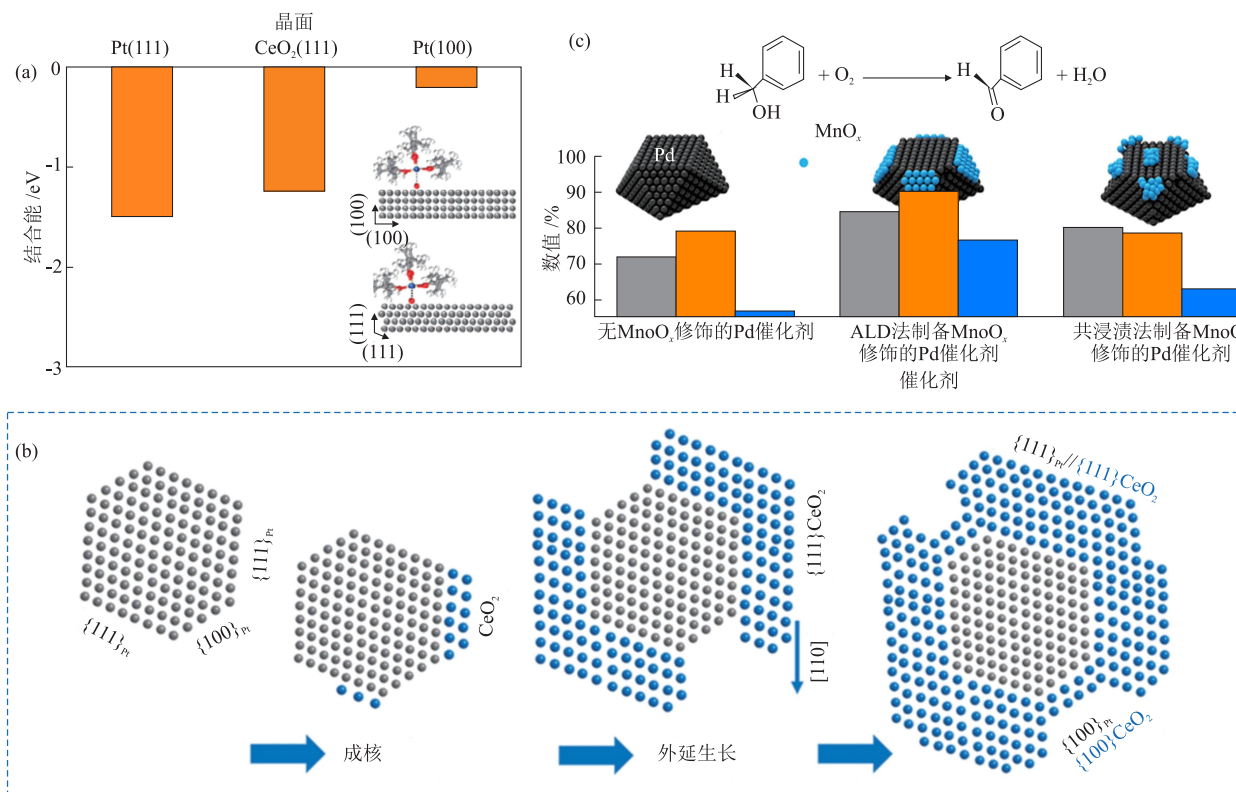


图7(c)中3个柱子从左到右对应苯甲醇转化率、苯甲醛选择性和苯甲醛产率。

图7 Pt颗粒不同晶面上 $Ce(thd)_4$ 的吸附能(a)、具有纳米栅栏结构 CeO_x 修饰Pt基催化剂制备过程示意图(b)^[46]和不同Pd基催化剂的苯甲醇氧化反应催化性能(c)^[47]

Fig. 7 Adsorption energies of $Ce(thd)_4$ on different facets of Pt particle (a), schematic diagram of preparation process of CeO_x -modified Pt-based catalyst with nanofence structure (b)^[46] and catalytic performances of different Pd-based catalysts for benzyl alcohol oxidation (c)^[47]

AS-ALD的发展极大推动了具有特殊纳米结构的负载型金属催化剂的可控制备、金属纳米颗粒空间分布调控

和金属纳米颗粒表面选择性修饰。对AS-ALD调控负载型金属催化剂的主要方法和优势进行了对比,结果见表1。

表1 AS-ALD调控负载型金属催化剂的主要方法和优势

Table 1 Main methods and advantages of ALD for regulation of supported metal catalysts

AS-ALD调控策略		方法	优势	参考文献
具有特殊纳米结构 催化剂的制备	核壳催化剂	借助载体表面化学惰性	提高金属颗粒抗烧结性能,	[17-19]
		调整沉积条件	双金属协同效应改善催化活性和产物分布	[20-22]
		有机分子修饰载体表面		[13,23]
金属纳米颗粒空间 分布调控	纳米碗状催化剂	抑制剂保护金属纳米颗粒	限制金属颗粒高温迁移	[15,26-27]
		金属在多孔材料孔道内外 分布	改变沉积条件(循环次数或扩散时间)	利用孔道限域效应改善催化性能
金属纳米颗粒表面 选择性修饰	低配位活性中心钝化 选择性暴露高活性晶面	抑制剂钝化外表面结合位点		[37-38]
		利用吸附能差异	抑制自由能较高的原子发生迁移,提高金属 颗粒热稳定性,形成界面活性中心	[44-45] [46-48]

4 结语与展望

负载型金属催化剂的应用极大推动了化学工

业的发展,其纳米结构和活性中心金属性质对催化活性、产物分布等具有重要影响。AS-ALD可在原子层面实现前驱体选择性沉积,这对构筑高效稳定

负载型催化剂意义重大,如:(1)借助载体表面化学惰性、通过改变沉积条件(第二反应物种类、沉积温度)或载体表面修饰得到由壳层或纳米阱保护的催化剂,进而改善反应性能,提升金属纳米颗粒的热稳定性;(2)通过调整沉积条件或采用抑制剂钝化的方法调控活性中心在多孔材料表面的落位,从而提高催化活性和目标产物选择性;(3)利用前驱体在不同位点的吸附能差异,修饰金属纳米颗粒表面低配位活性中心或晶面,进而选择性暴露对反应有利的活性位点,提高催化性能。

然而,AS-ALD目前仍处于研究阶段,其在负载型金属催化剂的精准设计和可控制备方面主要面临以下挑战:(1)载体表面性质的复杂性增大了金属物种选择性沉积的难度,不同载体具有差异化的表面性质和孔道结构,当前驱体分子在非目标结合位点处沉积,在热力学和动力学均占优势时,其区域选择性沉积将受到明显制约,虽然引入抑制剂可钝化部分活性位点,在一定程度上缓解上述问题,但抑制剂的去除条件较为苛刻且残留抑制剂会导致载体表面性质发生变化,进而影响催化性能;(2)受限于目前的沉积设备空间,采用AS-ALD制备负载型贵金属催化剂时,所用载体大多局限于粉末形态,且相关研究仍处于实验室阶段。

针对上述问题,未来研究可聚焦于新型前驱体分子的开发,利用其内禀选择性实现在目标区域的沉积。同时,需着力开发对载体表面性质影响较小的抑制剂体系,以提升AS-ALD在活性中心落位精准调控方面的适用性。此外,还应大力推动沉积设备的放大与相应工艺的开发,突破AS-ALD对载体形状的限制。

参考文献

- [1] HAN M X, HE Y N, YU T W, et al. Atomically precise control of silver species encaged in zeolite catalysts with minimal loading for maximal performance [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(11): 8856-8864.
- [2] SAINI S, OLUOUN T, VERMA A, et al. Direct conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Zn and La grafted on defect-induced zeolite beta [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2025, 10(11): 2657-2668.
- [3] WANG B, WANG X N, LI Z F, et al. Boosting hydroisomerization of *n*-hexadecane by designing core-shell bi-functional catalysts with partially blocked micropores [J]. *Molecular Catalysis*, 2025, 570: 114670-114682.
- [4] JIN S M, LIN Y C, KARAUPT B, et al. Controlling acid sites in atomically precise Cu/Al₂O₃ clusters for selective methanol production from CO₂ hydrogenation [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(18): 16026-16038.
- [5] XU D, WEI L, YAN M X, et al. Zinc-assisted nanometric Pt cluster stabilized on KL zeolite via atomic layer deposition for the *n*-heptane aromatization [J]. *Applied Catalysis A—General*, 2023, 663: 119308-119319.
- [6] 魏丽, 王树元, 闫梦霞, 等. 原子层沉积技术调控分子筛基催化剂研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(2): 285-292.
WEI L, WANG S Y, YAN M X, et al. Recent progress in regulating of zeolite-based catalysts by atomic layer deposition technology [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(2): 285-292.
- [7] YAN H, CHENG H, YI H, et al. Single-atom Pd1/graphene catalyst achieved by atomic layer deposition: Remarkable performance in selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10484-10487.
- [8] YI H, DU H Y, HU Y L, et al. Precisely controlled porous alumina overcoating on Pd catalyst by atomic layer deposition: Enhanced selectivity and durability in hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(5): 2735-2739.
- [9] VAN BUI H, KULARNI S S, VAN OMMEN J R. Size-controlled and sintering-resistant sub-3 nm Pt nanoparticles on graphene by temperature-variation atomic layer deposition [J]. *Langmuir*, 2025, 41(37): 25658-25666.
- [10] LIU T L, BENT S F. Nanostructure fabrication by area selective deposition: a brief review [J]. *Materials Horizons*, 2025, 12(6): 1711-1725.
- [11] LEE S, LEE G, OH J, et al. Novel atomic layer processes for semiconductor manufacturing: Area selective deposition, atomic layer annealing, and atomic layer etching [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2025, 26(9): 2551-2571.
- [12] 单斌, 蓝宇啸, 文艳伟, 等. 金属前驱体区域选择性原子层沉积机制[J]. *金属功能材料*, 2021, 28(2): 1-14.
SHAN B, LAN Y X, WEN Y W, et al. Mechanism of area selective atomic layer deposition of metal precursors [J]. *Metallic Functional Materials*, 2021, 28(2): 1-14.
- [13] CAO K, LIU X, ZHU Q Q, et al. Atomically controllable Pd@Pt core-shell nanoparticles towards preferential oxidation of CO in hydrogen reactions modulated by platinum shell thickness [J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(2): 326-330.
- [14] ZUBETS U, ZHAO B L, PARK H, et al. A universal concept for area-selective assembly of metal oxide core-shell nanoparticles, nanorods, and organic molecules via amide coupling reactions [J]. *Nano Select*, 2022, 3(8): 1223-1231.
- [15] TANG Y T, MA X Y, DU X D, et al. Breaking the activity-stability trade-off of Au catalysts by depth-controlled TiO₂ nanotraps [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 423: 145-153.
- [16] CAO K, CAI J, LIU X, et al. Review article: catalysts design and synthesis via selective atomic layer deposition [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2018, 36(1): 1-12.
- [17] XIE H C, LI Z, ZHU J, et al. Charge separation between Pt co-catalysts and plasmonic Au in Pt-Au/C₃N₄ photocatalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(51): 11982-11989.
- [18] LV Y, SONG Y J, LIU H Y, et al. Pd-containing core/Pt-based shell structured electrocatalysts [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(2): 283-294.

- [19] ZHAO X K, MA Z J, LI X R, et al. Optimization of atomic layer deposited Pt-shell thickness of PtCu₃@Pt/C catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2025, 329, 130145-130157.
- [20] SINGH J A, THISSEN N F W, KIM W H, et al. Area-selective atomic layer deposition of metal oxides on noble metals through catalytic oxygen activation [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3): 663-670.
- [21] WEBER M J, MACKUS A J M, VERHEIJEN M A, et al. Supported core/shell bimetallic nanoparticles synthesis by atomic layer deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(15): 2973-2977.
- [22] WANG H W, WANG C L, YAN H, et al. Precisely-controlled synthesis of Au@Pd core-shell bimetallic catalyst via atomic layer deposition for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 324: 59-68.
- [23] CAO K, ZHU Q Q, SHAN B, et al. Controlled synthesis of Pd/Pt core shell nanoparticles using area-selective atomic layer deposition [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 1-7.
- [24] RAY N A, VAN DUYNE R P, STAIR P C. Synthesis strategy for protected metal nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 7748-7756.
- [25] LIANG X H, LI J H, YU M, et al. Stabilization of supported metal nanoparticles using an ultrathin porous shell [J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1(10): 1162-1165.
- [26] CHENG N C, BANIS M N, LIU J, et al. Extremely stable platinum nanoparticles encapsulated in a zirconia nanocage by area-selective atomic layer deposition for the oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2014, 27(2): 277-281.
- [27] LIU X, ZHU Q Q, LANG Y, et al. Oxide nanotrap-anchored platinum nanoparticles with high activity and sintering resistance by area-selective atomic layer deposition [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(6): 1648-1652.
- [28] LI K, YAN M X, WANG H L, et al. Enhanced stability of Pt@S-1 with the aid of potassium ions for *n*-hexane and *n*-heptane aromatization [J]. *Fuel Processing Technology*, 2023, 252: 107982-107992.
- [29] GONG N F, QIN G L, LI P F, et al. Enhanced stability and selectivity in Pt@MFI catalysts for *n*-butane dehydrogenation: The crucial role of Sn promoter [J]. *Catalysts*, 2024, 14(760): 1-17.
- [30] LIU Y W, LI Z, YU Q Y, et al. A general strategy for fabricating isolated single metal atomic site catalysts in Y zeolite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(23): 9305-9311.
- [31] ZHAO K L, ZHANG S C, WU Z W, et al. Tuning Sn location in zeolites by atomic layer deposition to construct efficient Lewis acid catalysts for the Baeyer-Villiger oxidation reaction [J]. *Science China Chemistry*, 2025, 68: 5235-5243.
- [32] ZHANG S F, ZHANG B, LIANG H J, et al. Encapsulation of homogeneous catalysts in mesoporous materials using diffusion-limited atomic layer deposition [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 57(4): 1091-1095.
- [33] XU D, WANG S Y, WU B S, et al. Tailoring Pt locations in KL zeolite by improved atomic layer deposition for excellent performance in *n*-heptane aromatization [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 163-173.
- [34] ZHAI L M, ZHANG B, LIANG H J, et al. The selective deposition of Fe species inside ZSM-5 for the oxidation of cyclohexane to cyclohexanone [J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(7): 1088-1095.
- [35] YAN M X, XU D, WU B S, et al. Insight into the performance of different Pt/KL catalysts for *n*-alkane (C₆~C₈) aromatization: Catalytic role of zeolite channels [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(5): 1610-1618.
- [36] XU D, WU B S, REN P J, et al. Controllable deposition of Pt nanoparticles into a KL zeolite by atomic layer deposition for highly efficient reforming of *n*-heptane to aromatics [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(6): 1342-1350.
- [37] YAN M X, XU D, WANG S Y, et al. Selective regulation of Pt clusters inside KY zeolite using atomic layer deposition for *n*-octane reforming [J]. *Fuel*, 2022, 330: 125671-125682.
- [38] XU D, WEI L, JIAO Y, et al. Modulating the spatial locations of bimetallic sites in KL zeolite via atomic layer deposition for improved *n*-heptane aromatization [J]. *Fuel*, 2025, 384: 134063-134075.
- [39] LI G J, XU Y, YE L X, et al. Active sites discrimination of Pt-catalyzed hydrogenation of 2-methylfuran [J]. *Catalysis Today*, 2025, 443: 114966-114977.
- [40] HUANG B, WANG K, ZHANG F X, et al. Preparation of highly dispersed metallic Pt nanoparticle catalysts for low-temperature propene combustion [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(22): 10735-10743.
- [41] ZHANG Q, LI T B, MIN X T, et al. Size-activity relationship of TiO₂-supported Pt nanoparticles in hydrogenation reactions [J]. *Inorganics*, 2025, 13(6): 186-198.
- [42] JUSTICIA J, BAEZA J A, CALVO L, et al. Valorization to hydrogen of bio-oil aqueous fractions from lignocellulosic biomass pyrolysis by aqueous phase reforming over Pt/C catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146860-146872.
- [43] CAI J M, ZHANG J, CAO K, et al. Selective passivation of Pt nanoparticles with enhanced sintering resistance and activity toward CO oxidation via atomic layer deposition [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(2): 522-530.
- [44] WEN Y W, CAI J M, ZHANG J, et al. Edge-selective growth of MCp₂ (M = Fe, Co, and Ni) precursors on Pt nanoparticles in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 31(1): 101-111.
- [45] HU Q M, WANG S, GAO Z, et al. The precise decoration of Pt nanoparticles with Fe oxide by atomic layer deposition for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 591-599.
- [46] CAO K, SHI L, GONG M, et al. Nanofence stabilized platinum nanoparticles catalyst via facet-selective atomic layer deposition [J]. *Small*, 2017, 13(32): 1-7.
- [47] YANG J F, CAO K, GONG M, et al. Atomically decorating of MnO_x on palladium nanoparticles towards selective oxidation of benzyl alcohol with high yield [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 386: 60-69.
- [48] DING L B, YI H, ZHANG W H, et al. Activating edge sites on Pd catalysts for selective hydrogenation of acetylene via selective Ga₂O₃ decoration [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(6): 3700-3707.