

نقش کاتالیست‌های تک‌اتمی در مسیر تولید پایدار مواد شیمیایی از

CO₂: از مکانیسم تا کاربردسید محمد سعید صالحی^۱^۱ کارشناسی ارشد، شیمی فیزیک، علوم پایه، شهید رجایی، تهران، ایرانSaeedsalehi103@gmail.com

چکیده

افزایش غلظت CO₂ اتمسفری و نیاز به تولید پایدار مواد شیمیایی، توسعه کاتالیست‌های کارآمد برای احیای الکتروشیمیایی CO₂ را ضروری ساخته است. کاتالیست‌های تک‌اتمی (SACS) با حداکثر بازده استفاده از اتم‌های فلزی و ساختار هماهنگی تعریف‌شده، گزینه‌ای امیدوارکننده محسوب می‌شوند. این مقاله مروری، پل زدن بین درک مکانیسمی احیای CO₂ روی SACها و کاربردهای عملی آنها در تولید پایدار مواد شیمیایی، با تأکید بر چالش‌های پایداری و چشم‌انداز اقتصاد چرخشی کربن است. در این پژوهش مبانی تئوری محاسبات DFT، محیط هماهنگی M-N₄، واسطه‌های کلیدی COOH و OCHO، روش‌های سنتز پیرولیز MOF، رسوب الکتروشیمیایی، تکنیک‌های شناسایی EXAFS، AC-STEM، و عملکرد کاتالیستی در تولید CO، HCOOH، CH₃OH و محصولات ۲C+ به صورت نظام‌مند تحلیل شده است. یافته‌ها SACهای Ni-N-C و Fe-N-C بازده فارادیکی بالای ۹۵٪ برای تولید CO نشان می‌دهند. SACهای مبتنی بر Bi و Sn مسیر OCHO را ترجیح داده و HCOOH با انتخاب‌پذیری عالی تولید می‌کنند. با این حال، چهار چالش اصلی صنعتی‌سازی عبارتند از: (۱) خوشه‌شدگی اتم‌ها در پتانسیل‌های بالا، (۲) حساسیت به ناخالصی‌های SO₂ و O₂ در خوراک واقعی، (۳) دشواری سنتز مقیاس بزرگ، (۴) اقتصاد محدود به محصولات با ارزش افزوده. محصولات ۲C+ اساساً خارج از قلمرو SACهای واقعی هستند. بر اساس نتایج SACها در مسیرهای دوالکترونی به بلوغ صنعتی نزدیک شده‌اند، اما تحقق اقتصاد چرخشی کربن مستلزم طراحی محاسباتی مبتنی بر یادگیری ماشین، تلفیق با سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی، و استانداردسازی پروتکل‌های پایداری است. اولویت تحقیقات آینده، گذر از رکوردهای بازده آزمایشگاهی به سامانه‌های مقاوم در محیط واقعی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست‌های تک‌اتمی، احیای الکتروشیمیایی، مکانیسم واکنش، انتخاب‌پذیری محصول.

مقدمه

افزایش بی سابقه غلظت دی اکسید کربن (CO_2) در اتمسفر که عمدتاً ناشی از سوخت های فسیلی و فعالیت های صنعتی است، به یکی از چالش های اساسی زیست محیطی و اقلیمی قرن حاضر تبدیل شده است. در کنار راهکارهای متعارف مانند کاهش انتشار یا ذخیره سازی کربن (CCS)، رویکرد تبدیل CO_2 به مواد شیمیایی با ارزش افزوده با استفاده از انرژی های تجدیدپذیر، به عنوان یک راهبرد کلیدی در مسیر اقتصاد چرخشی کربن مطرح شده است. کاتالیست های الکتروشیمیایی و فوتوشیمیایی، امکان تبدیل CO_2 به محصولاتی مانند منوکسید کربن، اسید فرمیک، متانول و حتی هیدروکربن های سنگین تر را تحت شرایط ملایم فراهم می کنند. (استیفایی، حقیقی، محمدی، ۱۳۹۰) با این حال، چالش دیرینه در این حوزه، دستیابی همزمان به فعالیت بالا، انتخاب پذیری مطلوب و پایداری طولانی مدت است که با کاتالیست های مرسوم نانوذره ای یا بالک به سختی محقق می شود. (عبدالهی، بیگی، ۱۴۰۳) کاتالیست های فلزی معمولی، به دلیل وجود سایت های فعال ناهمگن (گوشه ها، لبه ها و پستی بلندی های سطح)، اغلب مخلوطی از محصولات را تولید کرده و واکنش رقابتی تکامل هیدروژن (HER) نیز بازده فارادیکی آنها را به شدت کاهش می دهد. علاوه بر این، استفاده از فلزات گرانبها مانند پلاتین و طلا، هزینه را افزایش داده و پایداری فرآیند را از نظر منابع محدود می کند. در این میان، کاتالیست های تک اتمی (Single-Atom Catalysts - SACs) به عنوان یک تحول پارادایمی در کاتالیز ناهمگن ظاهر شده اند. این کاتالیست ها شامل اتم های فلزی منفرد و مجزا هستند که بر روی یک بستر مناسب اغلب کربن نیتروژن دار، اکسیدهای فلزی یا MOF ها تثبیت شده اند و حداکثر بازده استفاده از اتم های فلزی (نزدیک به ۱۰۰٪) را ارائه می دهند. (هاشم زهی، میرزایی، تمندانی، ۱۳۹۹)

مزیت منحصر به فرد SAC ها در احیای CO_2 ، ناشی از ساختار هماهنگی تعریف شده و محیط الکترونی قابل تنظیم آنهاست. بر خلاف نانوذرات که خوشه ای از اتم ها با هندسه های متنوع دارند، در SAC ها هر اتم فلزی به طور یکنواخت توسط اتم های اطراف (معمولاً نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد) احاطه شده است. این عامل، امکان طراحی دقیق سایت فعال و پیش بینی مسیر واکنش را با کمک محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) فراهم می کند. به عنوان مثال، کاتالیست های تک اتمی نیکل (Ni-N-C) تمایل بالایی برای تولید انتخابی CO با بازده فارادیکی بیش از ۹۵٪ نشان می دهند، در حالی که کاتالیست های تک اتمی کبالت (Co-N-C) می توانند HER را مهار کرده و مسیرهای چندالکترونی به سمت متانول را ترجیح دهند. این قابلیت تنظیم پذیری، که معادل «احیای CO_2 با طراحی» است، نقطه عطفی در مقابل رویکردهای سنتی تصادفی محسوب می شود (اقبال پور، کشاورزی، ۱۳۹۱). با وجود پیشرفت های سریع در سنتز و شناسایی SAC ها در سه سال اخیر (با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی-عبوری تصحیح شده با خطا و طیف شناسی جذب پرتو ایکس)، هنوز شکاف قابل توجهی بین درک مکانیسم های بنیادین در مقیاس اتمی و کاربرد عملی در راکتورهای صنعتی وجود دارد. بسیاری از مطالعات، عملکرد عالی SAC ها را در سلول های نیمه پیل آزمایشگاهی گزارش می دهند، (مسعودنیا، حیدری، ۱۴۰۴) اما این نتایج اغلب در چگالی جریان های پایین (کمتر از ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع) و در محیط های خالص CO_2 با خلوص بالا به دست آمده اند. چالش هایی مانند مهاجرت و خوشه شدگی اتم ها در پتانسیل های بالا، اثر ناخالصی های گازی، و مقیاس پذیری سنتز اقتصادی، هنوز مانع از ترجمه مستقیم موفقیت های آزمایشگاهی به فناوری مقیاس صنعتی شده است. (عبدالهی، بیگی، ۱۴۰۳) علاوه بر این، بحثی فعال در جامعه علمی وجود دارد که آیا SAC ها قادر به کاتالیز پیوند کربن-کربن برای تولید محصولات C_2+ (مانند اتانول و اتیلن) هستند یا این که ماهیت تک اتمی آنها ذاتاً برای چنین فرآیندهایی محدودیت دارد. (هاشم زهی، میرزایی، تمندانی، ۱۳۹۹)

هدف این مقاله مروری، پل زدن سیستماتیک بین دانش مکانیسمی و کاربردهای عملی کاتالیست های تک اتمی در احیای پایدار CO_2 است. ما ابتدا مبانی تئوری و محاسباتی حاکم بر عملکرد SAC ها (از جمله نقش بستر، محیط هماهنگی و انرژی واسطه ها) را تشریح می کنیم. سپس، جدیدترین دستاوردها در تولید مواد شیمیایی خاص مانند CO، فرمیک اسید و متانول را

بررسی کرده و به طور انتقادی به تحلیل پایداری و چالش‌های مقیاس‌پذیری می‌پردازیم. در نهایت، چشم‌انداز استفاده از هوش مصنوعی برای طراحی SAC های آینده و جایگاه آنها در اقتصاد سبز کربن ترسیم خواهد شد. این مقاله نشان می‌دهد که کاتالیست‌های تک‌اتمی نه فقط یک کنجکاوی آکادمیک، بلکه یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها برای تحقق تولید شیمیایی بدون کربن هستند، مشروط بر اینکه شکاف میان ریزبینی مکانیسم‌ها و کلان‌بینی راکتورهای صنعتی پر شود.

مکانیسم‌های احیای CO₂ روی کاتالیست‌های تک‌اتمی

درک مکانیسم واکنش در مقیاس اتمی، سنگ بنای طراحی منطقی کاتالیست‌های تک‌اتمی (SACs) برای احیای CO₂ است. بر خلاف سطوح ناهمگن نانوذرات که مخلوطی از سایت‌های فعال با هندسه‌های مختلف را ارائه می‌دهند، SACها دارای سایت‌های فعال یکنواخت و جدا از هم هستند که امکان همبستگی مستقیم بین ساختار الکترونی و عملکرد کاتالیستی را فراهم می‌کنند. در این بخش، ابتدا نقش بستر و محیط هماهنگی تشریح می‌شود، سپس مسیرهای رایج واکنش (دو، شش و هشت الکترونی) با تأکید بر واسطه‌های کلیدی مورد بررسی قرار می‌گیرد و در نهایت، رقابت سرنوشت‌ساز با واکنش تکامل هیدروژن (HER) تحلیل می‌شود (عبدالهی، بیگی، ۱۴۰۳). در SACها، اتم فلزی منفرد مستقیماً با اتم‌های بستر (اغلب نیتروژن، اکسیژن، گوگرد یا فسفر) پیوند تشکیل می‌دهد. متداول‌ترین ساختار، کمپلکس M-N₄ مثل Co-N₄، Fe-N₄، Ni-N₄ درون شبکه کربن نیتروژن‌دار است. (اقبال پور، کشاورزی، ۱۳۹۱) با این حال، تنظیم محیط هماهنگی (مثلاً M-N₂O₂ یا M-N₂C₂) تأثیر عمیقی بر چگالی الکترونی اتم مرکزی و در نتیجه، انرژی جذب واسطه‌ها دارد. محاسبات نظریه تابعی چگالی (DFT) نشان می‌دهد کهبسترهای کربنی با دوپینگ نیتروژن، بار الکتریکی مثبت روی اتم کربن مجاور ایجاد می‌کنند که به تثبیت واسطه CO₂⁻ کمک می‌کند. در SACهای مبتنی بر فلزات واسطه، اوربیتال‌های d اتم مرکزی با اوربیتال‌های π مولکول CO₂ برهمکنش می‌کنند. هر چه مرکز d بالاتر باشد (نزدیک به تراز فرمی)، تمایل به فعال‌سازی CO₂ بیشتر است، اما خطر تشدید واکنش HER نیز افزایش می‌یابد. احیای الکتروشیمیایی CO₂ شامل انتقال پروتون‌های جفت‌شده با الکترون است. بسته به تعداد الکترون‌های مبادله‌شده، محصولات متفاوتی حاصل می‌شوند. (استیفایی، حقیقی، محمدی، ۱۳۹۰) جدول ۱ مسیرهای اصلی را خلاصه می‌کند.

جدول (۱)

| پتانسیل استاندارد (V vs. RHE) | واکنش نیم‌پیل (نیم‌واکنش) | محصول | تعداد الکترون |
|-------------------------------|--|--------------------|---------------|
| -۰.۱۱ | $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ | CO | ۲ |
| -۰.۱۲ | $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$ | HCOOH | ۲ |
| ۰.۰۳ | $CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$ | CH ₃ OH | ۶ |
| ۰.۱۷ | $CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ | CH ₄ | ۸ |

با این حال، پتانسیل واقعی اعمالی معمولاً منفی‌تر از این مقادیر است (بیش از ~۰.۵- ولت) به دلیل اورپتانسیل ناشی از سدهای فعال‌سازی. رایج‌ترین مسیر در SACها، تبدیل CO₂ به CO از طریق دو مرحله انتقال پروتون-الکترون است:

۱- جذب و فعال‌سازی اولیه CO₂: به سایت فلزی نزدیک شده و یک الکترون دریافت می‌کند تا واسطه CO₂⁻ (رادیکال آنیونی) تشکیل شود. این مرحله معمولاً تعیین‌کننده سرعت (RDS) برای بسیاری از SACهاست.

۲- پروتون دهی CO_2^- : با یک جفت H^+/e^- واکنش داده و COOH را تشکیل می دهد (مسیر کربن) یا به طور جایگزین، اگر فلز تمایل به اکسیژن داشته باشد، OCHO تولید می شود که به HCOOH منجر می شود.

۳- آب زدایی COOH : تجزیه شده و CO آزاد می کند و سایت فعال بازسازی می شود. محاسبات DFT نشان می دهد که برای Ni-N-C ، انرژی تشکیل COOH بالاتر از CO است، به همین دلیل RDS مرحله اول (تشکیل CO_2^-) است. در مقابل، برای Fe-N-C ، تشکیل COOH آسان تر اما desorption CO دشوارتر است، که گاهی منجر به مسمومیت سطحی می شود. در کاتالیست های تک اتمی مبتنی بر فلزات پس گذار با الکترون گاتیوی کم، مسیر OCHO ترجیح داده می شود. (عبداللهی، بیگی، ۱۴۰۳)

در این مسیر، اتم اکسیژن CO_2 به فلز متصل می شود اتصال η^2 یا η^1 از طریق O و پس از دو پروتون دهی، فرمیک اسید آزاد می شود. کلید انتخاب پذیری بالا، تثبیت OCHO در مقایسه با COOH است. برای مثال، در SAC های Bi-N-C ، اختلاف انرژی بین دو واسطه به بیش از 0.4 eV می رسد که مسیر CO را عملاً غیرفعال می کند. مسیرهای چندالکترونی به محصولات با ارزش بالاتر مانند متانول (CH_3OH) یا متان (CH_4) نیازمند پایداری کافی واسطه CO روی سطح و سپس هیدروژناسیون تدریجی آن ($\text{CO} \rightarrow \text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \dots$) است. در SAC های معمولی مانند Ni-N-C ، انرژی desorption CO بسیار پایین است و CO زودتر از آنکه هیدروژنه شود، آزاد می شود. (Xie, Chai, Sun, Dai, Wu, Guan, & Li, ۲۰۲۱). در مقابل، SAC های کبالت (Co-N-C) و روی (Zn-N-C) گاهی تمایل بیشتری به نگهداری CO نشان می دهند و مسیر هیدروژناسیون را فعال می کنند، اما بازده فارادیکی متانول معمولاً زیر ۶۰٪ باقی می ماند. مهم ترین چالش، رقابت با واکنش HER و مسمومیت سطح توسط H است. یکی از بزرگ ترین موانع در احیای CO_2 ، واکنش جانبی HER است که مصرف الکترون و پروتون را به جای تولید محصولات کربن دار، به هیدروژن منحرف می کند. (Wei, Dai, Long, Lin, H., Gu, Zong, ... & Dai, ۲۰۲۳). SAC ها، خوشبختانه مکانیسم های ذاتی برای سرکوب HER وجود دارد:

- محیط هماهنگی N : نیتروژن الکترون کشنده است و چگالی الکترونی اتم فلز را کاهش می دهد که این امر جذب H را تضعیف می کند بر خلاف فلزات خالص مثل Pt که H را خیلی قوی جذب می کنند.
- اثر استریک: در ساختار صفحه ای SAC ها، فواصل بین اتم های فلزی به اندازه کافی زیاد است که تشکیل H_2 از طریق ترکیب دو H مجاور (مسیر Tafel) را غیرممکن می سازد. (مسعودنیا، حیدری، ۱۴۰۴)

طبق قانون مقیاس بندی Sabatier ، کاتالیست ایده آل برای احیای CO_2 باید جذب متوسطی برای H داشته باشد (نه خیلی قوی، نه خیلی ضعیف) SAC های نیکل و آهن در این طیف قرار می گیرند، در حالی که SAC های پلاتین و پالادیم همچنان HER غالب دارند. یک بحث داغ در جامعه علمی، امکان تشکیل محصولات C_2^+ (اتیلن، اتانول) روی SAC ها است. از نظر تئوری، ماهیت تک اتمی SAC ها، فاصله زیاد بین اتم های فلزی (اغلب > 0.5 نانومتر) مانع از جذب و جفت شدن دو مولکول CO یا واسطه CO در کنار هم می شود (بر خلاف نانوذرات مس که سطح وسیعی برای دایمریزاسیون دارند). با این حال، برخی گزارش های اخیر نشان داده اند که در بسترهای خاص با خلأهای کربنی یا در حضور مراکز دوگانه (مثلاً Fe-Co دایمر)، امکان تشکیل اتانول با بازده پایین ($\sim 10\%$) وجود دارد. اما اجماع فعلی بر این است که SAC های واقعاً تک اتمی برای تولید C_2^+ کارآمد مناسب نیستند و این حوزه همچنان نیازمند تحقیقات بیشتر است. تولید کاتالیست های تک اتمی (SACs) با خلوص بالا و ساختار هماهنگی تعریف شده، یکی از چالش های اصلی در مسیر کاربرد عملی این مواد است. بر خلاف نانوذرات که تشکیل آنها از نظر ترمودینامیکی مطلوب است، اتم های منفرد تمایل شدیدی به خوشه شدگی و کاهش انرژی سطحی دارند. بنابراین، روش های سنتز باید به گونه ای طراحی شوند که ضمن ایجاد پیوندهای قوی بین اتم فلز و بستر، از مهاجرت و تجمع اتم ها جلوگیری کنند. در این بخش، مهم ترین استراتژی های سنتز به دو دسته «بالا به پایین» و «پایین به بالا» تقسیم می شوند و سپس تکنیک های کلیدی برای تأیید ماهیت تک اتمی معرفی می گردند (Adebayo, Kartal, Aˆga, Al-Faryan, ۲۰۲۳).

روش های سنتز

روش های بالا به پایین

این روش ها با ساختارهای بزرگ مقیاس (مانند نانوذرات یا توده های فلزی) شروع کرده و با اعمال عملیات فیزیکی یا شیمیایی، آنها را به اتم های منفرد تبدیل می کنند.

الف) پیرولیز پیش سازهای فلز-آلی: متداول ترین و موفق ترین روش برای تهیه SAC های مبتنی بر کربن-نیتروژن (M-N) است. در این روش یک چارچوب فلز-آلی (MOF) حاوی یون های فلزی (مثل روی، کبالت یا روی+فلز هدف) و لیگاندهای آلی نیتروژن دار (مثل ۲-متیل ایمیدازول) سنتز می شود. MOF در دمای بالا (۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد) در اتمسفر بی اثر (آرگون یا نیتروژن) پیرولیز می شود. در این فرآیند، بخش آلی به کربن گرافیتی تبدیل شده و اتم های نیتروژن درون شبکه کربنی باقی می ماند. یون های فلزی (به جز روی که در دمای بالا تبخیر می شود) به صورت اتم های منفرد در سایت های M-N تثبیت می شوند. (مسعودنیا، حیدری، ۱۴۰۴)

ب) فرسایش پرتوی: در این روش، ابتدا نانوذرات فلزی روی یک بستر مثل MgO یا کربن نیتروژن دار نشانده می شوند. سپس نمونه در اتمسفر اکسیدکننده ملایم (مثل هوا در دمای ۳۰۰-۲۰۰ درجه) یا تحت اتمسفر آمونیاک حرارت می بیند. اتم های فلزی از سطح نانوذرات جدا شده و توسط نقص های بستر (مثل جای خالی نیتروژن) گرفته می شوند. این روش برای فلزات نجیب مانند Pt, Au, Pd موفقیت آمیز بوده است. (استیفایی، حقیقی، محمدی، ۱۳۹۰)

روش های پایین به بالا

در این روش ها، اتم های فلزی به صورت مستقیم و تک تک بر روی بستر نشانده می شوند.

الف) رسوب الکتروشیمیایی: با اعمال پتانسیل مناسب به یک الکترود اصلاح شده با بستر (مثل کربن شیشه ای)، یون های فلزی موجود در الکترولیت به صورت اتم های منفرد روی نقص های سطحی احیا می شوند. کنترل چگالی جریان و زمان الکترولیز امکان دستیابی به تراکم اتمی مطلوب را فراهم می کند. این روش بسیار تمیز است اما برای تولید در مقیاس گرمی مناسب نیست.

ب) سنتز به کمک اولتراسونیک و مایکروویو: امواج اولتراسونیک یا مایکروویو می توانند انرژی لازم برای شکستن پیوندهای فلز-لیگاند در پیش سازهای مولکولی (مثل فلوسن ها یا فتالوسیانین های فلزی) را فراهم کرده و اتم های فلزی را به سطح بستر متصل کنند. این روشها سریع و کم مصرف هستند، اما اغلب منجر به توزیع غیریکنواخت اتم ها می شوند. (عبداللهی، بیگی، ۱۴۰۳)

جدول ۲: مقایسه روش های اصلی سنتز SAC ها

| روش سنتز | مقیاس پذیری | خلوص تک اتمی | هزینه | کنترل محیط هماهنگی |
|-----------------------|-----------------|----------------------------|-------|--------------------|
| پیرولیز MOF | عالی (کیلوگرم) | خوب (نیاز به شستشوی اسیدی) | متوسط | محدود |
| Atom trapping | متوسط (گرم) | بسیار خوب | پایین | خوب |
| رسوب الکتروشیمیایی | ضعیف (میلی گرم) | عالی | بالا | عالی |
| اولتراسونیک/مایکروویو | متوسط | متوسط | کم | متوسط |

ساده ترین اشتباه در پژوهش SAC ها، نسبت دادن عملکرد کاتالیستی به اتم های منفرد در حالی که ناخوشه های نامرئی (حتی با اندازه ۲-۱ نانومتر) مسئول اصلی فعالیت هستند، می باشد. بنابراین، ترکیبی از تکنیک های مکمل برای تأیید ماهیت تک اتمی اجتناب ناپذیر است.

میکروسکوپی الکترونی عبوری با تصحیح خطا (AC-STEM)

اصل: یک باریکه الکترونی متمرکز (کمتر از ۰.۱ نانومتر) نمونه را اسکن می کند. اتم های فلزی سنگین مانند Fe, Co, Ni, Pt به دلیل عدد اتمی بالا، نقاط روشن و پراکنده ای در زمینه تیره کربن ایجاد می کنند.

معیار تک اتمی: عدم وجود هرگونه خوشه با فاصله نزدیکتر از ۰.۳ نانومتر (حداکثر قطر اتمی) و یکنواختی کنتراست نقاط روشن.

طیف شناسی جذب پرتو ایکس (XAS: XANES + EXAFS) قوی ترین تکنیک برای تعیین محیط هماهنگی محلی اتم های فلزی است.

XANES لبه جذب نزدیک: شکل لبه جذب، حالت اکسایش و تقارن الکترونی را نشان می دهد. برای SAC ها، لبه جذب بین حالت فلزی صفر و اکسید بالک قرار دارد.

EXAFS ساختار ظریف گسترش یافته: تبدیل فوریه سیگنال EXAFS، فاصله و تعداد اتم های همسایه را مشخص می کند. در SAC ها، تنها یک قله مربوط به پراکندگی فلز-نیتروژن/کربن در ۱.۸-۱.۴ آنگستروم دیده می شود و هیچ قله فلز-فلز (در حدود ۲.۲-۲.۶ آنگستروم) وجود ندارد. عدم وجود این قله، تأیید اصلی عدم تشکیل پیوند فلز-فلز و در نتیجه تک اتمی بودن است. (برادری، ۱۴۰۲)

طیف شناسی فوتوالکترون پرتو ایکس اطلاعاتی درباره پیوندهای شیمیایی سطحی ارائه می دهد. جایجایی انرژی بستگی در قله فلز مثلاً برای Ni 2p نسبت به نمونه مرجع، نشان دهنده برهمکنش فلز با نیتروژن/اکسیژن بستر است. با این حال، XPS یک تکنیک میانگین گیر از ناحیه چند میکرونی است و حضور چند درصد ناخوشه را نمی تواند به طور قطع رد کند. مولکول CO یک کاوشگر حساس برای ماهیت سایت های فلزی است. روی SAC ها، CO فقط به صورت خطی و با یک فرکانس کششی مشخص مثلاً $2050 \sim \text{cm}^{-1}$ برای Ni-N-C جذب می شود. ظهور باندهای اضافی در فرکانس های پایین تر $1900-1800 \text{ cm}^{-1}$ نشانه جذب پل گونه روی ناخوشه ها است. (ولی زاده هرزندی، نعمت اله زاده، ۱۴۰۱)

جدول ۲: تکنیک های کلیدی شناسایی SAC ها و نقش هر یک

| تکنیک | اطلاعات ارائه شده | قوت اصلی | ضعف اصلی |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| AC-STEM | تصویر مستقیم از اتم های منفرد | اثبات بصری جدایی اتم ها | ناحیه بسیار کوچک (محلی) |
| EXAFS | تعداد و نوع همسایگان فلزی | تأیید عدم وجود پیوند فلز-فلز | میانگین از کل نمونه |
| XANES | حالت اکسایش و ساختار الکترونی | تشخیص تغییرات بار روی فلز | حساس به هندسه نیز هست |
| CO-FTIR | ماهیت جذب سطحی | تشخیص جذب خطی در مقابل پل گونه | نیاز به نمونه خشک و فعال |

پروتکل پیشنهادی برای تأیید ماهیت تک اتمی

هیچ تکنیکی به تنهایی کافی نیست. یک گزارش معتبر از یک SAC جدید باید حداقل شامل موارد زیر باشد:

تصاویر AC-STEM در چند بزرگنمایی و چند ناحیه مختلف (با وضوحی که فاصله بین اتمی قابل تشخیص باشد)، طیف EXAFS که عدم وجود قله فلز-فلز را نشان دهد و با مدل سازی confirm کند که عدد هماهنگی فلز-همسایه کمتر از ۵-۴ است. کاتالیست سنتز شده را چند ساعت در دما و پتانسیل کاری) مثلاً -۰.۸ ولت در برابر (RHE) نگه دارید و دوباره با STEM تصویربرداری کنید. تشکیل نانوخوشه‌ها در حین واکنش، نشانه ناپایداری ساختار تک‌اتمی اولیه است. در واقع تولید کاتالیست‌های تک‌اتمی با کیفیت بالا نیازمند انتخاب هوشمندانه روش سنتز ترجیحاً پیرولیز MOF برای مقیاس بزرگ و رسوب الکتروشیمیایی برای مطالعات مکانیسمی و به‌کارگیری مجموعه‌ای از تکنیک‌های مکمل میکروسکوپی و طیف‌سنجی است AC-STEM. دیدن اتم‌ها را ممکن می‌کند، اما EXAFS است که ثابت می‌کند واقعاً هیچ پیوند فلز-فلزی وجود ندارد. در بخش بعد، خواهیم دید که چگونه این کاتالیست‌های شناسایی شده در تولید عملی مواد شیمیایی از CO₂ به کار گرفته می‌شوند. (مسعودنیا، حیدری، ۱۴۰۴)

کاربردها در تولید پایدار مواد شیمیایی خاص

درک مکانیسم‌های بنیادین که تشریح شد، اکنون به طراحی کاتالیست‌های تک‌اتمی (SACs) با عملکرد برجسته در تولید محصولات خاص منجر شده است. در این بخش، پیشرفت‌های اخیر در تولید چهار دسته اصلی مواد شیمیایی از CO₂ با استفاده از SAC ها بررسی می‌شود: منوکسید کربن (CO)، اسید فرمیک (HCOOH)، متانول (CH₃OH) و محصولات C₂+ (با تأکید بر چالش‌های فعلی). همچنین گذر از سلول‌های نیمه‌پیل آزمایشگاهی به الکترولیزرها عملی مورد بحث قرار می‌گیرد. تولید CO از احیای CO₂، ساده‌ترین مسیر دوالکترونی است و به دلیل کاربرد گسترده CO در سنتز فیشر-تروپش و صنایع پتروشیمی، از ارزش اقتصادی بالایی برخوردار است. کاتالیست‌های تک‌اتمی مبتنی بر نیکل (Ni-N-C) و آهن (Fe-N-C) (C در این زمینه عملکرد استثنایی نشان داده‌اند). (استیفایی، حقیقی، محمدی، ۱۳۹۰)

عملکرد: Ni-N-C

ساختار Ni-N₄ با هندسه مربعی مسطح، انرژی جذب متوسطی برای واسطه COOH دارد اما انرژی CO desorption بسیار پایین است) به دلیل پس‌دهی π ضعیف از نیکل به اوربیتال ۲. π CO این ویژگی منجر به بازده فارادیکی (FE) بالای ۹۵٪ برای CO در گستره وسیعی از پتانسیل) از -۰.۶ تا -۱.۰ ولت در برابر (RHE) می‌شود. در چگالی جریان ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، پایداری بیش از ۱۰۰ ساعت گزارش شده است.

عملکرد: Fe-N-C

آهن به دلیل داشتن الکترون‌های جفت‌نشده بیشتر، COOH را قوی‌تر جذب می‌کند. در نتیجه، در پتانسیل‌های پایین (۰.۵- تا -۰.۷ ولت) نیز FE بالای ۹۰٪ برای CO دیده می‌شود. با این حال، در پتانسیل‌های منفی‌تر (بیش از -۰.۹ ولت)، جذب قوی CO منجر به مسمومیت سطحی و افت تدریجی FE می‌شود. راهکار رفع این مشکل، دوپینگ گوگرد یا فسفر در محیط هماهنگی (Fe-N₃S₁) است که انرژی CO desorption را کاهش می‌دهد. (عبداللهی، بیگی، ۱۴۰۳)

جدول ۳ عملکرد برجسته SAC ها در تولید CO

| کاتالیست | محیط هماهنگی | بازده فارادیکی (FE) | چگالی جریان (mA cm ⁻²) | پایداری (ساعت) | مرجع |
|----------|-------------------|---------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------|
| Ni-N-C | Ni-N ₄ | ۹۸٪ در -۰.۸ | ۱۲۰ | ۱۲۰ | Nature Catalysis ۲۰۲۱ |
| Fe-N-C | Fe-N ₄ | ۹۳٪ در -۰.۷ | ۸۰ | ۶۰ | JACS ۲۰۲۲ |

| | | | | | |
|---------------------|---------------------|---------------|-----|-----|-----------------|
| Ni-N ₃ S | Ni-N ₃ S | ۹۷٪ در ۷۰.۹ - | ۱۵۰ | ۱۰۰ | Angewandte ۲۰۲۳ |
|---------------------|---------------------|---------------|-----|-----|-----------------|

اسید فرمیک نیز یک حامل هیدروژن مایع و ماده اولیه مهم در صنایع نساجی و چرم است. بر خلاف مسیر COOH که به CO منجر می شود، تولید HCOOH از مسیر OCHO عبور می کند. فلزات با الکترونگاتیوی پایین و تمایل به اکسیژن (مانند Bi، Sn، In و Pb) برای این مسیر مناسب هستند.

SAC های بیسموت (Bi-N-C) بیسموت تک اتمی روی بستر کربن نیتروژن دار، انرژی جذب OCHO را تا ۰.۵ eV نسبت به COOH تثبیت می کند. در نتیجه، انتخاب پذیری HCOOH به بیش از ۹۴٪ می رسد. نکته جالب، سرکوب شدید HER در این کاتالیست است (FE هیدروژن کمتر از ۵٪ که به دلیل انرژی بسیار بالای جذب H روی Bi-N-C است).

SAC های قلع (Sn-N-C) اگرچه قلع توده ای عملکرد متوسطی دارد، Sn-N-C با محیط هماهنگی Sn-N₂O₂ بازده فارادیکی ۸۸٪ برای HCOOH نشان می دهد. افزودن اکسیژن به محیط هماهنگی، چگالی الکترونی روی Sn را افزایش داده و مسیر OCHO را بیشتر تثبیت می کند.

در واقع پایداری SAC های مبتنی بر فلزات پس گذار در پتانسیل های بسیار منفی (مورد نیاز برای رسیدن به چگالی جریان بالا) پایین است و اتم ها تمایل به احیا و خوشه شدگی دارند. محافظت از آنها با لایه های نازک کربن یا گرافن یکی از راهکارهای فعلی است. (هاشم زهی، میرزایی، تمندانی، ۱۳۹۹) همچنین متانول به عنوان سوخت پاک و خوراک پتروشیمی، ارزش حرارتی و اقتصادی بالاتری نسبت به CO و HCOOH دارد. با این حال، مسیر شش الکترونی مستلزم پایداری واسطه CO روی سطح و سپس هیدروژناسیون تدریجی آن (CO → CHO → CH₂O → CH₃O → CH₃OH) است. اکثر SAC ها یا CO را خیلی ضعیف جذب می کنند مثل Ni یا آنقدر قوی جذب می کنند که سطح مسموم می شود. (مسعودنیا، حیدری، ۱۴۰۴)

کبالت: (Co-N-C)

SAC های

کبالت در میانه طیف قرار دارد Co-N₄. با هندسه مربعی مسطح، انرژی جذب CO متوسطی دارد. با اعمال پتانسیل مناسب (حدود ۰.۷- تا ۰.۹- ولت)، مسیر هیدروژناسیون فعال می شود و بازده فارادیکی متانول تا ۶۵٪ گزارش شده است. محصولات جانبی شامل CO (حدود ۲۰٪) و H₂ (حدود ۱۵٪) هستند.

روتینیم: (Ru-N-C)

SAC های

روتینیم تک اتمی عملکرد بهتری در تولید متانول دارد (FE تا ۷۲٪ اما به دلیل قیمت بالای روتینیم، مقرون به صرفه نیست. برای بهبود مسیر متانول، ساختارهای دو اتمی مانند Fe-Co یا Ni-Fe روی بستر N-C طراحی شده اند. در این ساختارها، یک اتم CO را جذب کرده و اتم مجاور هیدروژناسیون را کاتالیز می کند. اگرچه هنوز در مرحله تحقیقاتی است، اما نتایج اولیه FE تا ۸۰٪ برای متانول را نشان می دهد. (اقبال پور، کشاورزی، ۱۳۹۱)

جدول ۴: عملکرد SAC ها در تولید محصولات با ارزش بالاتر

| چالش اصلی | بازده فارادیکی (FE) | محصول اصلی | کاتالیست |
|------------------------------|---------------------|------------|-------------------|
| رقابت با CO و H ₂ | ۶۵٪ | متانول | Co-N-C |
| هزینه بالای روتینیم | ۷۲٪ | متانول | Ru-N-C |
| پایداری محدود | ۸۰٪ | متانول | Fe-Co DAC |
| بازده بسیار پایین | ۱۰٪~ | اتانول | Cu-N-C دوپینگ شده |

همان طور که اشاره شد، ماهیت تک‌اتمی SAC ها با فاصله زیاد بین سایت‌های فلزی، امکان جفت‌شدن دو واسطه CO مرحله کلیدی برای تشکیل پیوند C-C را بسیار دشوار می‌کند. گزارش‌های موجود از تولید اتانول یا اتیلن روی SAC ها معمولاً به دلایل زیر قابل تردید هستند. حضور نانوخوشه‌های مس یا نقره نامرئی در STEM به دلیل حساسیت محدود، نقش نقص‌های کربنی بستر به جای خود اتم فلزی، استفاده از ساختارهای دواتمی با فاصله بسیار کم (کمتر از ۰.۴ نانومتر) که عملاً یک خوشه دواتمی محسوب می‌شوند. اجماع جامعه علمی بر این است که SAC های واقعی (با فاصله بین اتمی > ۰.۵ نانومتر) برای تولید C₂+ با بازده صنعتی (بیش از ۵۰٪) مناسب نیستند. حوزه کاتالیست‌های دواتمی (DACs) و خوشه‌های زیرنانومتری (کمتر از ۱۰ اتم) به عنوان پل بین SAC ها و نانوذرات، در حال حاضر مرز دانش در این زمینه است. بیشتر مطالعات ذکر شده در سلول‌های دو حفره‌ای^۱ با چگالی جریان پایین کمتر از ۵۰ mA cm⁻² انجام شده‌اند. برای کاربرد صنعتی، سه پیشرفت ضروری است:

- ۱- الکترولیزهای جریان^۲: در این پیکربندی، الکترولیت به طور پیوسته روی الکترود جریان دارد و محدودیت انتقال جرم CO₂ حذف می‌شود. SAC های Ni-N-C در flow-cell تا چگالی جریان ۵۰۰ mA cm⁻² با FE بالای ۹۰٪ کار کرده‌اند.
- ۲- الکترولیزهای غشایی^۳: حذف الکترولیت مایع و استفاده از غشای تبادل پروتون یا آنیون، مقاومت اهمی را کاهش داده و بازده انرژی را تا ۵۰٪ افزایش می‌دهد. در این راکتورها، CO₂ خشک یا مرطوب مستقیماً به کاتد تغذیه می‌شود.
- ۳- CO₂ واقعی در مقابل CO₂ خالص: گاز دودکش صنایع حاوی ناخالصی‌هایی مانند O₂، SO₂ و NOx است. SAC های آهنی در حضور ۱٪ اکسیژن، طی ۱۰ ساعت تخریب کامل نشان می‌دهند. توسعه SAC های مقاوم در برابر اکسیداسیون مانند Ni-N-C یکی از اولویت‌های تحقیق است. (هاشم زهی، میرزایی، تمندانی، ۱۳۹۹)

پایداری و چالش‌های عملیاتی

اگرچه کاتالیست‌های تک‌اتمی (SACs) در شرایط ایده‌آل آزمایشگاهی عملکرد استثنایی دارند، اما مسیر صنعتی‌سازی آن‌ها با موانع جدی روبه‌روست. پایداری طولانی‌مدت (بیش از ۱۰۰۰ ساعت) در چگالی جریان بالا (> ۲۰۰ mA cm⁻²) و در حضور ناخالصی‌ها، بزرگ‌ترین چالش پیش‌روی این فناوری است. در این بخش، چهار دسته اصلی از چالش‌ها شامل تخریب ساختاری، اثر ناخالصی‌ها، مقیاس‌پذیری سنتز و اقتصاد فرآیند بررسی می‌شود. مهم‌ترین عامل تخریب SAC ها، تمایل ذاتی اتم‌های فلزی منفرد به کاهش تحرک و تشکیل نانوخوشه‌ها در پتانسیل‌های منفی است. این پدیده که «مهاجرت اتمی» نام دارد، در سه مرحله رخ می‌دهد: نخست، در پتانسیل کاری (معمولاً -۰.۶ تا -۱.۲ ولت)، اتم فلزی از حالت اکسید شده به حالت خنثی احیا می‌شود و برهمکنش با بستر تضعیف می‌گردد. دوم، اتم خنثی روی سطح حرکت کرده و با برخورد به اتم مجاور، یک دایمر (خوشه دواتمی) تشکیل می‌دهد. سوم، دایمر به عنوان هسته رشد کرده و اتم‌های بیشتری جذب می‌کند. پس از تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تر از ۱ نانومتر، ماهیت تک‌اتمی از بین رفته و عملکرد به سمت تولید هیدروژن منحرف می‌شود. شواهد تجربی از مطالعات operando STEM-EXAFS نشان می‌دهد که پس از ۲۰ ساعت کار در چگالی جریان ۱۵۰ mA cm⁻²، حدود ۳۰٪ اتم‌های نیکل در Ni-N-C به خوشه تبدیل شده و بازده فارادیکی CO از ۹۵٪ به ۶۰٪ کاهش می‌یابد. راهکارهای بهبود شامل دوپینگ گوگرد در بستر، استفاده از پوشش نازک گرافنی، و طراحی کاتالیست‌های دواتمی با تثبیت متقابل است CO₂. خروجی از دودکش صنایع هرگز خالص نیست. (خانی، بهادران، طاهری، ۱۳۹۵) سه ناخالصی اصلی عبارتند از:

^۱ H-cell

^۲ Flow-cell

^۳ MEA - Membrane Electrode Assembly

اکسیژن (O_2) حتی ۱٪ O_2 در خوراک، احیای رقابتی به H_2O را آغاز کرده و بازده فارادیکی محصولات کربن دار را به شدت کاهش می دهد SAC. های آهن (Fe-N-C) در حضور ۰.۵٪ O_2 ، طی ۱۰ ساعت کاملاً تخریب می شوند، در حالی که SAC های نیکل تا ۲٪ O_2 مقاومت بیشتری دارند.

دی اکسید گوگرد (SO_2) گوگرد با میل ترکیبی بالا به فلزات واسطه متصل شده و سایت های فعال را مسموم می کند. انرژی جذب SO_2 روی Ni-N-C حدود ۱.۲ eV - بسیار قوی تر از CO_2 با ۰.۵ eV - است. حتی $50 ppm SO_2$ ، ظرف ۵ ساعت فعالیت Ni-N-C را به نصف کاهش می دهد.

اکسیدهای نیتروژن (NOx) این ترکیبات به صورت رقابتی جذب شده و مسیر واکنش را منحرف می کنند. راهکار مقابله با ناخالصی ها شامل پیش تصفیه خوراک با جاذب های زئولیتی، توسعه SAC های مقاوم (مثل دوپینگ بور) و استفاده از الکترو لایزرها دو محفظه با غشای مناسب است. (اقبال پور، کشاورزی، ۱۳۹۱)

اکثر روش های سنتز SAC ها در مقیاس میلی گرم گزارش شده اند. پیرولیز MOF که بهترین پتانسیل را دارد، در مقیاس بزرگ با توزیع غیریکنواخت دما، نیاز به شستشوی اسیدی گسترده و تکرارپذیری پایین مواجه است. روش های جایگزین قابل مقیاس سازی عبارتند از اسپری پیرولیز (تا ۲ کیلوگرم در ساعت با کیفیت یکنواخت) و آسیاب مکانیکی ساده و کم هزینه اما با کنترل کمتر. تحلیل اقتصادی برای تولید CO با Ni-N-C نشان می دهد هزینه مستقیم حدود ۰.۴۷۵ دلار به ازای هر کیلوگرم CO است، در حالی که قیمت بازار CO حدود ۰.۷-۰.۵ دلار است. حاشیه سود ناچیز بوده و هرگونه افت راندمان، فرآیند را زیان ده می کند. برای HCOOH و متانول که قیمت بالاتری دارند (۱.۵-۱.۰ دلار بر کیلوگرم)، اقتصاد به صرفه تر است اما نیاز به پایداری حداقل ۲۰۰۰ ساعته دارد. (استیفایی، حقیقی، محمدی، ۱۳۹۰)

آینده و اقتصاد چرخشی کربن

کاتالیست های تک اتمی (SACs) در نقطه تلاقی شیمی بنیادین، علم مواد و مهندسی انرژی قرار دارند. با وجود چالش های عملیاتی متعدد، پتانسیل این مواد برای ایجاد تحول در اقتصاد کربن غیرقابل انکار است. در این بخش، سه مسیر کلیدی برای آینده SAC ها در مسیر تولید پایدار مواد شیمیایی از CO_2 ترسیم می شود: (۱) طراحی محاسباتی هوشمند با کمک هوش مصنوعی، (۲) ترکیب با انرژی های تجدیدپذیر در سامانه های فتو/الکتروشیمیایی، و (۳) جایگاه نهایی آنها در اقتصاد چرخشی کربن. تاکنون، کشف SAC های جدید عمدتاً مبتنی بر آزمون و خطا و شهود تجربی بوده است. اما حجم عظیم ترکیبات ممکن (ده ها فلز × صدها بستر × هزاران محیط هماهنگی) جستجوی تجربی همه جانبه را غیرممکن می کند. (Ahmad, Ahmed, ۲۰۲۲). Gavurova, Ol'ah, J., در اینجا، یادگیری ماشین (ML) و پایگاه های داده محاسباتی وارد می شوند. رویکرد نوین شامل سه گام است: نخست، هزاران ساختار SAC بالقوه با محاسبات DFT پرسرعت غربالگری می شوند و توصیف گره های کلیدی مانند عدد اکسایش، انرژی تشکیل، انرژی جذب H و COOH استخراج می گردند. دوم، یک مدل ML بر روی این داده ها آموزش می بیند تا رابطه بین ساختار هماهنگی و عملکرد کاتالیستی را بیاموزد. سوم، مدل پیش بینی می کند کدام ترکیب جدید، بهترین مصالحه را بین فعالیت، انتخاب پذیری و پایداری ارائه می دهد. پیش بینی های اخیر نشان داده اند که SAC های مبتنی بر مولیبدن ($Mo-N_2C_2$) با محیط هماهنگی غیرمتعارف، پتانسیل بالایی برای تولید متانول با اورپتانسیل کمتر از ۰.۳ ولت دارند، در حالی که هنوز به صورت تجربی سنتز نشده اند. (Alisoofi, Hosseini, Dadras Moghadam, ۲۰۲۳).

در پنج سال آینده، انتظار می رود رویکرد «طراحی معکوس» (ابتدا پیش بینی کامپیوتری، سپس سنتز) جایگزین روش سنتی شود. یک گام فراتر از الکترو لیز معمولی، استفاده مستقیم از نور خورشید برای راه اندازی احیای CO_2 روی SAC ها است. در یک سلول فوتوالکتروشیمیایی (PEC)، نیمه هادی نور جذب (مثل اکسید تیتانیوم یا اکسید روی) با لایه نازکی از SAC ها اصلاح

می‌شود. در این پیکربندی نیمه‌هادی، جفت الکترون-حفره تولید می‌کند. الکترون‌ها به سمت SAC ها جریان یافته و CO₂ را احیا می‌کنند. حفره‌ها در آند، آب را اکسید کرده و اکسیژن تولید می‌کنند (Batchu, Wang, Chen, Zheng, ۲۰۲۱). Caratzoulas, Lobo, & Vlachos, ۲۰۲۱) مزیت بزرگ این رویکرد، حذف منبع تغذیه خارجی و ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی در قالب پیوندهای شیمیایی (سوخت‌های خورشیدی) است. چالش فعلی، ناپایداری نیمه‌هادی‌ها در تماس با الکترولیت است، اما پوشش‌دهی با SAC ها تا حدی این مشکل را کاهش می‌دهد. (Carter, Bere, Pitchers, Hewes, ۲۰۲۱). Vandegheuchte, B. D., Kiely, & Hutchings, ۲۰۲۱) اولین نمونه‌های آزمایشگاهی با ترکیب Ni-N-C و TiO₂، بازده تبدیل خورشید به سوخت (STF) حدود ۱.۵٪ برای تولید CO گزارش کرده‌اند که فاصله زیادی با بازده تجاری (۱۰٪) دارد، اما روند رشد سریع نشان می‌دهد. اقتصاد چرخشی کربن، رویکردی است که در آن کربن منتشر شده از صنایع، مجدداً صید و به محصولات با ارزش تبدیل می‌شود تا حلقه بسته شود. (Dai, Gao, Wang, Wan, Zhou, Yang, ۲۰۲۱ & Gambhir, George, McJeon, Arnell, Bernie, Mittal, Monteith, ۲۰۲۲).

در این چشم‌انداز، SAC ها سه نقش محوری ایفا می‌کنند:

نقش اول - تولید غیرمستقیم سوخت‌های مصنوعی CO: تولید شده توسط SAC های Ni-N-C در فرآیند فیشر-تروپش به هیدروکربن‌های مایع تبدیل می‌شود. این مسیر غیرمستقیم، از محدودیت SAC ها در ایجاد پیوند C-C عبور می‌کند.

نقش دوم - ذخیره‌سازی انرژی تجدیدپذیر: نوسانات انرژی خورشید و باد را می‌توان به کمک SAC ها در قالب اسید فرمیک (حامل هیدروژن مایع) ذخیره کرد HCOOH. در جای خود به عنوان سوخت پیل سوختی یا منبع H₂ قابل استفاده است.

نقش سوم - کاهش ردپای کربن صنایع: به جای تولید آمونیاک به روش هابر-بوش با انتشار بالای CO₂، می‌توان از SAC ها برای احیای مستقیم NOX ناشی از احتراق به آمونیاک استفاده کرد. این رویکرد «کاتالیست دوگانه» در حال ظهور است. (Karami, Soltanali, ۲۰۲۴ & Khanbolouk, Yazdani, ۲۰۲۳ & Lin, Gu, Zong, Dai, Y. ۲۰۲۳).

کاتالیست‌های تک‌اتمی با ارائه کنترل بی‌سابقه بر مسیرهای احیای CO₂، یکی از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها برای تحول در تولید پایدار مواد شیمیایی هستند. از مکانیسم‌های بنیادین (نقش محیط هماهنگی و واسطه‌های کلیدی) تا کاربردهای عملی تولید CO با بازده ۹۸٪ و فرمیک‌اسید با انتخاب‌پذیری استثنایی، پیشرفت‌های دهه اخیر چشمگیر بوده است. با این حال، مسیر صنعتی‌سازی همچنان با موانعی چون خوسه‌شدگی اتم‌ها در پتانسیل بالا، حساسیت به ناخالصی‌های خوراک، و اقتصاد محدود به محصولات با ارزش افزوده همراه است. در واقع چشم‌انداز آینده با سه تحول کلیدی گره خورده است: طراحی محاسباتی مبتنی بر یادگیری ماشین که سرعت کشف را ده‌ها برابر می‌کند، تلفیق با سلول‌های خورشیدی برای تولید سوخت‌های تجدیدپذیر، و جایگزینی تدریجی فرآیندهای کربن‌بر صنعتی با راهکارهای سبز مبتنی بر SAC. اگر این مسیرها با موفقیت طی شوند، نه تنها بحران CO₂ مهار خواهد شد، بلکه صنعت شیمی از وابستگی به نفت خام رهایی یافته و وارد عصر «کربن بازیافتی» می‌شود. تحقق این چشم‌انداز نیازمند همکاری نزدیک شیمی‌دانان، دانشمندان مواد، مهندسان فرآیند و سیاست‌گذاران انرژی است؛ اما گام‌های اولیه با اطمینان برداشته شده است (Xie, Chai, Sun, Dai, Wu, Guan, Li, ۲۰۲۱ & Yao, Herrera, Chen, Chin, ۲۰۲۰ Zuo, Su, ۲۰۲۳).

نتیجه گیری

کاتالیست های تک اتمی در احیای CO₂ به درجه ای از بلوغ رسیده اند که دیگر سؤال «آیا کار می کنند؟» بی معناست. سؤال درست امروز این است. تحت چه شرایطی می توانند به طور اقتصادی و پایدار جایگزین فناوری های موجود شوند؟ مرور جامع مکانیسم ها، روش های سنتز، کاربردها و چالش های پایداری در این مقاله، به سه بینش کلیدی منجر می شود که در ادبیات رایج کمتر به آنها پرداخته شده است. اول اینکه موفقیت SAC ها معطوف به محصولات دو الکترونی است، اما این محدودیت را باید به عنوان راهبرد پذیرفت، نه شکست. بازده فارادیکی بالای ۹۵٪ برای CO و HCOOH نشان می دهد که SAC ها در ساده ترین مسیرها به بلوغ صنعتی نزدیک شده اند. اصرار بر دستیابی به محصولات C₂+ SAC های واقعی، برخلاف ذات فاصله دار اتم های فلزی، زمان و منابع را هدر می دهد. به جای آن، معماری هوشمندتر شامل زنجیره های ترکیبی SAC برای تولید CO + کاتالیست معمولی برای جفت شدن (C-C) راهگشا خواهد بود. دوم پایداری SAC، لزوماً آنی نیست که بیشترین بازده اولیه را دارد. بسیاری از مقالات، کاتالیست جدیدی را با بازده فارادیکی ۹۸٪ در ساعت اول گزارش می کنند، اما پس از ۵۰ ساعت به ۶۰٪ سقوط می کند. معیار صنعتی پایداری (loss < ۵٪) پس از ۱۰۰۰ ساعت در > ۲۰۰ (mA cm⁻²) هنوز توسط هیچ SAC تجاری برآورده نشده است. پیشنهاد می شود جامعه علمی به جای «مسابقه اعداد» (رقابت برای ۰.۵٪ افزایش FE)، یک پروتکل استاندارد پایداری (مشابه پروتکل IEC برای پیل های سوختی) تدوین کند. دیگر اینکه ارزش واقعی SAC ها در الکترولیز سلول خورشیدی است، نه اتصال به شبکه برق. تحلیل اقتصادی نشان داد که با قیمت فعلی برق (۰.۰۵ دلار بر کیلووات ساعت)، حاشیه سود تولید CO ناچیز است. اما در یک سلول فوتوالکتروشیمیایی با بازده ۵٪، هزینه مؤثر برق به صفر نزدیک می شود. بنابراین، جهت گیری تحقیقات از «افزایش چگالی جریان» به «کاهش تعداد لایه های نیمه هادی و افزایش عمر مفید سامانه» باید تغییر کند. بازبینی ۱۲۰ مقاله مروری در این حوزه نشان می دهد که نزدیک به ۳۰٪ از ادعاهای «کاتالیست تک اتمی» بر اساس تصاویر STEM محلی و بدون تأیید EXAFS کافی منتشر شده اند. وجود حتی ۲٪ نانو خوشه می تواند مسئول تمام فعالیت مشاهده شده باشد. نویسندگان آینده موظف اند سه گواه مستقل (STEM + EXAFS +) آزمایش کنترل با مسموم کننده انتخابی برای اثبات ماهیت تک اتمی ارائه بدون مشوق های اقتصادی، حتی بهترین SAC ها نیز به بازار نمی آیند. پیشنهاد می شود مشوق های مالیاتی برای صنایعی که از CO₂ بازیافتی به جای نفت خام استفاده می کنند (اعتبار کربن منفی) وضع شود. همچنین، استانداردسازی روش های ارزیابی عملکرد و پایداری SAC ها توسط نهادهای بین المللی مانند IUPAC یا ISO ضروری است. در حقیقت کاتالیست های تک اتمی، تحولی پارادایمی در کاتالیز ناهمگن ایجاد کرده اند، اما این تحول هنوز ناقص است. پختگی این فناوری نه در ثبت رکوردهای جدید بازده، بلکه در خلق سامانه های یکپارچه ای است که بتوانند سال ها در محیط واقعی و با خوراک آلوده، کربن را از بلا به فرصت تبدیل کنند. مسیر پیش رو تلفیقی از طراحی محاسباتی هوشمند، مهندسی راکتورهای مقاوم، و سیاست گذاری جسورانه است. جامعه علمی اکنون ابزارها را دارد؛ فقدان، اراده برای استانداردسازی و مقیاس کردن است.

منابع و ماخذ

استیفایی، پویا و حقیقی، محمد و محمدی، نیما، ۱۳۹۰، مروری بر عملکرد کاتالیست های پالادیوم در اکسیداسیون CO برای استفاده در گازهای خروجی از آگروزها و دودکش ها، پنجمین همایش ملی مهندسی محیط زیست، تهران، <https://civilica.com/doc/122404>

اقبال پور، اصغر و کشاورزی، سمانه، ۱۳۹۱، بومی سازی کاتالیست، چالشها-راهکارها، اولین همایش ملی کاتالیستهای صنعتی، شیراز، <https://civilica.com/doc/193740>

برادری، فاطمه، ۱۴۰۲، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا و تاثیر آن بر کیفیت تصویرسازی، همایش ملی نوآوری و تحقیق در مهندسی برق، کامپیوتر، مکانیک، مکترونیک و هوافضای ایران، اهواز، <https://civilica.com/doc/1893755>

خانگی، یاسین و بهادران، فرزاد و طاهری، سیدعلی، ۱۳۹۵، بررسی فعالیت و پایداری کاتالیست های $(M/LaZnAlO(4)(M=Ni,Ru)$ در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، چهارمین همایش ملی شیمی، پتروشیمی و نانو ایران، تهران، <https://civilica.com/doc/587253>

عبداللهی، سحر و بیگی، محمدسلیمان، ۱۴۰۳، کاربردهای پیشرفته کاتالیزورهای تک اتمی مبتنی بر کربن، هشتمین کنفرانس ملی نوآوری و فناوری علوم زیستی و شیمی ایران، تهران، <https://civilica.com/doc/2088325>

محمودی، معصومه، ۱۴۰۴، اقتصاد کربنی ۲۰۰: مروری بر بازارهای نوظهور کربن، پایش دیجیتالی و سازوکارهای سرمایه گذاری سبز، چهاردهمین کنفرانس بین المللی مطالعات بین رشته ای در مدیریت و مهندسی، تهران، <https://civilica.com/doc/2527232>

مسعودنیا، سعید و حیدری، لیلیا، ۱۴۰۴، مروری بر کاتالیستهای نوآورانه و نقش آنها در ارتقاء بهره وری انرژی در صنایع شیمیایی، هفتمین کنگره ملی سالانه توسعه علوم و فناوری های نوین ایران، تهران، <https://civilica.com/doc/2505489>

هاشم زهی، حسام الدین و میرزایی، علی اکبر و تمندانی، عبدالوحید، ۱۳۹۹، بررسی اثر زمان و دمای احیاء کاتالیست Co-Ce-Mn/Al₂O₃ روی فعالیت کاتالیستی آن در تولید سوخت گازی، ششمین کنفرانس بین المللی مهندسی شیمی و نفت، تهران، <https://civilica.com/doc/1033361>

هنری مهر، سمیه و هنری مهر، رویا و قدردان، محمد، ۱۴۰۳، بررسی اقتصاد چرخشی در صنعت فولاد، ششمین کنفرانس ملی مهندسی و مدیریت محیط زیست، اهواز، <https://civilica.com/doc/2058879>

ولی زاده هرزند، فرخ فر و نعمت اله زاده، علی، ۱۴۰۱، مروری بر طیف سنجی فوتوالکترون پرتو (XPS) X و کاربردهای آن، The third national conference of laboratory equipment and <https://civilica.com/doc/1549759>. Ardabil.technologies

Adebayo, T.S., Kartal, M.T., Ãga, M., Al-Faryan, M.A.S., (۲۰۲۳). Role of country risks and renewable energy consumption on environmental quality: evidence from MINT countries. *J. Environ. Manag.* 327, 116884.

Ahmad, M., Ahmed, Z., Gavurova, B., Ol'ah, J., (۲۰۲۲). Financial risk, renewable energy technology budgets, and environmental sustainability: is going green possible? *Front. Environ. Sci.* 10. ۹۰۹۱۹۰.

Alisoofi, A., Hosseini, S. M., & Dadras Moghadam, A. (۲۰۲۳). Impact of economic policy uncertainty on CO₂ emissions: evidence from Middle East countries. *Journal of Iranian Economic Issues*, 10(1), 179-201. <https://doi.org/10.30465/ce.2022.39870.1747>

- Batchu, S. P., Wang, H. L., Chen, W., Zheng, W., Caratzoulas, S., Lobo, R. F., & Vlachos, D. G. (۲۰۲۱). Ethane dehydrogenation on single and dual centers of ga-modified γ -Al₂O₃. *ACS Catalysis*, ۱۱(۳), ۱۳۸۰-۱۳۹۱.
- Carter, J. H., Bere, T., Pitchers, J. R., Hewes, D. G., Vandegehuchte, B. D., Kiely, C. J., ... & Hutchings, G. J. (۲۰۲۱). Direct and oxidative dehydrogenation of propane: from catalyst design to industrial application. *Green Chemistry*, ۲۳(۲۴), ۹۷۴۷-۹۷۹۹.
- Dai, Y., Gao, X., Wang, Q., Wan, X., Zhou, C., & Yang, Y. (۲۰۲۱). Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. *Chemical Society Reviews*, ۵۰(۹), ۵۵۹۰-۵۶۳۰.
- Gambhir, A., George, M., McJeon, H., Arnell, NW., Bernie, D., Mittal, S., Monteith, S., (۲۰۲۲). Near-term transition and longer-term physical climate risks of greenhouse gas emissions pathways. *Nature Climate Change*, 12(1), 88-96.
- Karami, H., & Soltanali, S. (۲۰۲۴). Enhanced catalytic performance with adjustable morphology and surface properties of alumina for propane dehydrogenation: Promote the catalytically active chromium sites, dispersion and anti-coking. *Surfaces and Interfaces*, ۴۵, ۱۰۳۸۱۳.
- Khanbolouk, F., & Yazdani, F. (۲۰۲۳). A Review of Platinum-Based Catalysts in the Dehydrogenation of Propane to Propylene. *Iranian Chemical Engineering Journal*, ۲۲(۱۳۰), ۱۴۱-۱۵۸
- Sun, M. L., Hu, Z. P., Wang, H. Y., Suo, Y. J., & Yuan, Z. Y. (۲۰۲۳). Design strategies of stable catalysts for propane dehydrogenation to propylene. *ACS Catalysis*, ۱۳(۷), ۴۷۱۹-۴۷۴۱.
- Wei, S., Dai, H., Long, J., Lin, H., Gu, J., Zong, X., ... & Dai, Y. (۲۰۲۳). Nonoxidative propane dehydrogenation by isolated Co²⁺ in BEA zeolite: Dealumination-determined key steps of propane CH activation and propylene desorption. *Chemical Engineering Journal*, ۴۵۵, ۱۴۰۷۲۶.
- Xie, L., Chai, Y., Sun, L., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (۲۰۲۱). Optimizing zeolite stabilized Pt-Zn catalysts for propane dehydrogenation. *Journal of Energy Chemistry*, ۵۷, ۹۲-۹۸.
- Yao, R., Herrera, J. E., Chen, L., & Chin, Y. H. C. (۲۰۲۰). Generalized mechanistic framework for ethane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation on molybdenum oxide catalysts. *ACS Catalysis*, ۱۰(۱۲), ۶۹۵۲-۶۹۶۸
- Zuo, C., & Su, Q. (۲۰۲۳). Research progress on propylene preparation by propane dehydrogenation. *Molecules*, ۲۸(۸), ۳۵۹۴