

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Catalizzatori a singolo atomo: caratteristiche, preparazione e applicazioni

Relatore: Prof. Andrea Biffis

Laureando: Giorgio Boldrin

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Sommario

1. INTRODUZIONE	4
2. STORIA DEI CATALIZZATORI A SINGOLO ATOMO	5
3. CARATTERISTICHE DETERMINANTI	6
4. METODI DI SINTESI	8
4.1 – Metodi Bottom Up	8
4.1.1 – Impregnazione	9
4.1.2 – Co-precipitazione	9
4.1.3 – Atom Layer Deposition (ALD)	9
4.2 – Metodi Top Down	10
4.2.1 – Pirolisi	10
5. APPLICAZIONI DEI SACs	11
6.1 – WGS e ossidazione di CO	12
6.2 – Reazioni di idrogenazione	13
6.3 – Reazioni di ossidazione	14
6.4 – Terapie oncologiche	15
7. CONCLUSIONI	16
8. BIBLIOGRAFIA	18

1.INTRODUZIONE

Le reazioni chimiche sono alla base di tutti i processi naturali e artificiali, dalla fotosintesi nelle piante alla produzione di farmaci e materiali di uso quotidiano.

Tuttavia, molte reazioni che potrebbero avvenire spontaneamente in condizioni termodinamiche favorevoli sono spesso lente o inefficienti, a causa di elevate barriere energetiche che ne impediscono un rapido progresso.

Per ovviare a questo problema si fa uso di catalizzatori, sostanze il cui scopo è quello di velocizzare la reazione e quindi abbassare il requisito energetico associato ad essa, rendendo possibile la trasformazione in prodotti.

Questa caratteristica chiave dei catalizzatori li rende strumenti indispensabili non solo in laboratorio, ma anche nei processi industriali su larga scala, rendendoli economicamente e ambientalmente sostenibili.

La catalisi, infatti, viene applicata in numerosi settori dell'industria chimica, come per la produzione di ammoniaca o nella raffinazione del petrolio, oppure in ambiti farmaceutici e biologici.

I catalizzatori possono essere distinti in due categorie diverse in base alle loro proprietà fisiche: catalizzatori omogenei, nel caso in cui catalizzatore e reagenti si presentino nella stessa fase all'interno della reazione; e catalizzatori eterogenei nel caso siano in fasi differenti, per esempio un catalizzatore solido immerso in un ambiente di reazione liquido.

Oltre a queste due categorie principali, vi è un interesse crescente nei confronti dei biocatalizzatori, in particolare degli enzimi, che offrono un livello di selettività e specificità difficilmente raggiungibile con catalizzatori sintetici.

Lo sviluppo di nuovi catalizzatori sempre più performanti è uno dei temi di ricerca di spicco della comunità scientifica e una delle ultime frontiere raggiunte sono una classe di materiali catalitici definiti "*Single Atom Catalysts*" o SACs.

Come intuibile dal nome, questi catalizzatori presentano la particolarità di contribuire alla velocizzazione della reazione attraverso siti attivi costituiti da singoli centri metallici dispersi sulla superficie di un supporto, normalmente composto da ossidi metallici.

Questa nuova tecnologia presenta numerosi vantaggi rispetto ad un catalizzatore tradizionale, quali la possibilità di essere ottimizzato al meglio per una specifica reazione o

ambiente di reazione e avere attività comparabili a catalizzatori omogenei ma con proprietà fisiche caratteristiche di catalizzatori eterogenei.

Nel corso di questo lavoro verranno esposte le caratteristiche principali dei SACs, esplorando le principali metodiche di sintesi e alcune delle applicazioni dove questi composti vengono utilizzati.

2. STORIA DEI CATALIZZATORI A SINGOLO ATOMO

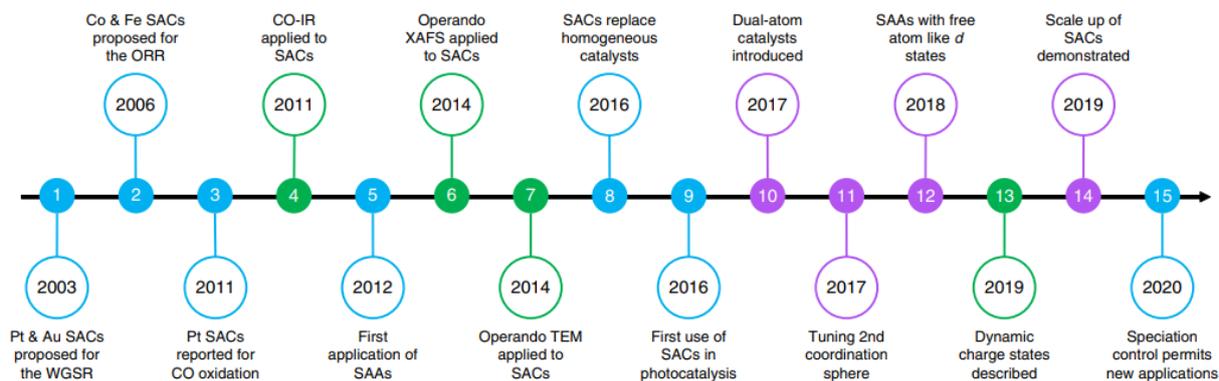


Figura 1 Linea temporale contenente alcune delle scoperte più rilevanti sull'applicazione, sintesi e caratterizzazione dei SACs.¹

All'origine della scoperta della presenza di singoli atomi cataliticamente attivi su superfici di catalizzatori si trova uno studio condotto nel 1999, dove si riporta la presenza di cationi di Pt dispersi su una superficie di MgO con un'attività comparabile a quella di nanoparticelle dello stesso metallo per la reazione di combustione del propano.²

Le prospettive di ottenere buoni risultati catalitici riducendo la quantità di fase attiva necessaria nel catalizzatore scatenò un'esplosione della ricerca nel settore, ma non fu possibile ottenere singoli centri attivi con un'alta riproducibilità.

Nel 2003 ci fu una svolta grazie al lavoro condotto da Flytzani-Stephanopoulos e i suoi collaboratori, che descrissero la presenza di specie cationiche di Au e Pt supportate da CeO₂, in catalizzatori utilizzati per la water-gas shift reaction (WGS, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$).²

Trattando CeO₂ con due precursori, H[AuCl₄] o H₂[PtCl₆], è possibile depositare sulla superficie gli atomi di Au e Pt con un alto grado di dispersione, creando specie cationiche di singoli atomi e piccoli aggregati di nanoparticelle.

Le singole specie cationiche presentano caratteristiche non metalliche e di elevata reattività a differenza degli atomi formanti le nanoparticelle, le quali rimangono inerti.

Ulteriore progresso venne raggiunto nel 2011 grazie al report di Zhang, Li, Liu e collaboratori dove venne descritto il legame instaurato tra singoli atomi di Pt e il supporto formato da FeO_x e il meccanismo di reazione coinvolgente i centri metallici.²

L'importanza di questo articolo è duplice: rappresenta uno dei primi esempi di caratterizzazione mediante tecniche spettroscopiche e computazionali e fu il primo articolo a suggerire il termine "Single Atom Catalyst", definendolo come un catalizzatore metallico supportato contenente esclusivamente siti attivi monometallici isolati sulla superficie.^{1,2}

3. CARATTERISTICHE DETERMINANTI

Come introdotto precedentemente i catalizzatori a singolo atomo sono una delle ultime frontiere nell'ambito della catalisi non solo per i vantaggi che portano nell'ambito applicativo, ma anche per lo studio delle relazioni attività-struttura che conferiscono a questi composti le loro caratteristiche.

Infatti, è grazie alla particolare struttura e morfologia che i SACs possono essere considerati un punto di incontro tra la catalisi eterogenea ed omogenea, in quanto possono dimostrare un'attività pari o superiore a quella di catalizzatori omogenei, mantenendo le proprietà fisiche di catalizzatori eterogenei.

L'alta attività viene razionalizzata prendendo in considerazione che al diminuire delle dimensioni si ha un aumento dell'insaturazione coordinativa associata agli atomi di superficie delle specie metalliche, al quale si correla un aumento dell'energia libera di superficie, giustificando l'elevata reattività degli atomi.

Queste considerazioni sono applicabili anche a sistemi composti da nanoparticelle, ma vengono portati all'estremo nel caso dei SACs poiché sono presenti anche interazioni quanto-meccaniche date dagli elettroni di valenza dell'atomo, dal confinamento di tali elettroni e dalla separazione degli stati quantici degli atomi che portano ad un massimo l'energia libera di superficie, la quale funge da driving force delle interazioni dei SACs.³

Andando, invece, ad analizzare le loro proprietà fisiche è possibile stabilire una similitudine con i catalizzatori eterogenei in quanto, essendo generalmente formati da atomi metallici legati a supporti di ossidi metallici, si presentano in fase solida all'interno dell'ambiente di reazione rendendo semplice la separazione del catalizzatore dal prodotto desiderato.

Ulteriore vantaggio della sostituzione di nanoparticelle metalliche con singoli atomi è la minore richiesta di materiale necessario per la produzione del catalizzatore.

Le specie metalliche impiegate, come Rh, Ru, Pd e Pt, sono presenti in piccole quantità all'interno della crosta terrestre, portando i costi associati all'impiego di tali metalli a cifre elevate.

Nei catalizzatori a singolo atomo si ha una dispersione di centri metallici sulla superficie del supporto, il che significa particelle dimensionalmente ridotte e che coprono una maggiore superficie rispetto alle controparti nanostrutturate, portando dunque ad una riduzione dei costi di produzione.

Altra caratteristica influenzata dalla dimensione delle particelle e dalla loro distribuzione sulla superficie è la selettività che si presenta sull'ottenimento del prodotto.

Prendendo, per esempio, un generico catalizzatore con una fase attiva di aggregati nanometrici, risulta che le nanoparticelle presentano dimensioni e morfologie non uniformi, il che comporta la presenza di molteplici siti attivi per nanoparticella con reattività differenti.

Nel caso dei SACs questo effetto viene ridotto poiché con la presenza di singoli atomi dispersi sulla superficie del supporto l'omogeneità dei siti attivi è elevata, portando a condizioni di reazione uniformi e favorendo la formazione di uno specifico composto rispetto ad altri.³

Aspetto di estrema importanza per i catalizzatori a singolo atomo è la stabilità, la quale si basa principalmente sull'interazione tra il centro metallico e il supporto, ovvero sulla forza del legame instaurato tra i due componenti.

Infatti, per mantenere un'alta dispersione di atomi è necessario resistere a processi di aggregazione come cristallizzazione per sinterizzazione, migrazione atomica con formazione di nanoparticelle e perdita di materiale a causa dell'ambiente di reazione.

Questi processi si possono presentare sia in fase di attivazione del catalizzatore che nel decorrere della reazione, portando ad una graduale diminuzione della resa.

I supporti più impiegati per la sintesi di SACs sono ossidi metallici, generalmente FeO_x , CeO_2 e TiO_2 , ma esiste un interesse crescente anche per l'utilizzo di supporti a base di carbonio come grafene e grafene sostituito con atomi di azoto.^{4,5}

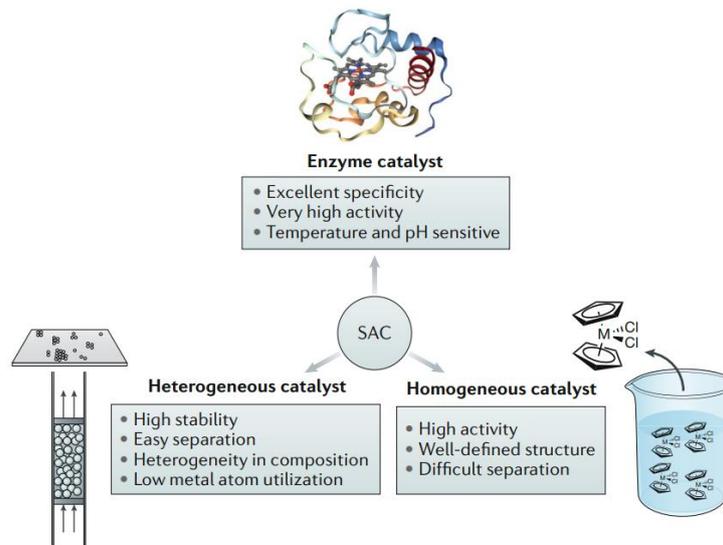


Figura 2 Schema riassuntivo contenente alcune delle caratteristiche in comune tra i catalizzatori tradizionali e i catalizzatori a singolo atomo.²

4. METODI DI SINTESI

A causa della particolare struttura e morfologia di questi materiali, le metodologie di sintesi risultano complicate poiché devono mantenere la separazione tra le singole specie metalliche, opponendosi a processi di aggregazione energeticamente favoriti, soprattutto in condizioni di elevata escursione termica dove è possibile incorrere in reazioni di sinterizzazione.⁵

4.1 – Metodi Bottom Up

Nelle sintesi denominate “Bottom Up” si utilizzano precursori contenenti i centri metallici desiderati, i quali vengono sottoposti a processi di adsorbimento, riduzione e confinamento grazie alla presenza di difetti nella morfologia del supporto.⁶

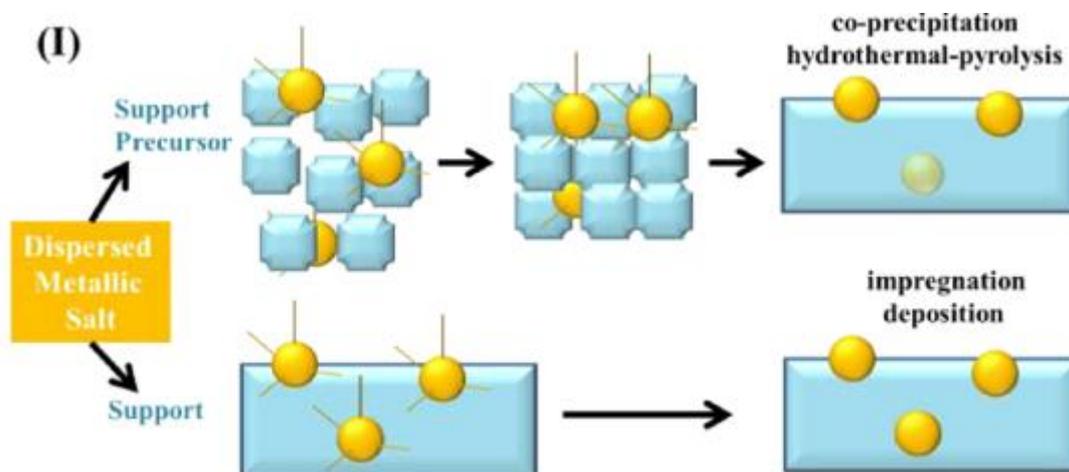


Figura 3 Immagine raffigurante schematicamente i metodi di sintesi della tipologia “Bottom Up”.⁴

4.1.1 – Impregnazione

Nel metodo di impregnazione viene utilizzata una miscela contenente il precursore metallico nella quale viene immerso il supporto desiderato, dove avverrà l'adsorbimento e l'attivazione del catalizzatore.

Questa metodica è applicabile ad una vasta gamma di metalli e supporti ma, essendo basata sulla formazione di un legame forte tra i componenti, la dispersione degli atomi sulla superficie è limitata.^{4,5}

4.1.2 – Co-precipitazione

La co-precipitazione è uno dei metodi più utilizzati per la sintesi di SACs basati su supporti di ossidi metallici e consiste della precipitazione simultanea del precursore metallico con il precursore del supporto in soluzioni alcaline, portando alla formazione di solidi aventi un'alta omogeneità nella distribuzione.

Fu attraverso questo metodo che si ottenne il SAC Pt₁/FeOx studiato da Zhang partendo da una miscela di H₂PtCl₆ e Fe(NO₃)₃ aggiunta a gocce in una soluzione di Na₂CO₃ con successivi trattamenti redox per l'attivazione.

Ci sono molteplici fattori da prendere in considerazione nella produzione di un catalizzatore tramite questo metodo: la velocità di addizione dei reagenti, la velocità di miscelazione della soluzione e il pH a cui viene condotta la reazione.^{4,6}

4.1.3 – Atom Layer Deposition (ALD)

L' *Atom Layer Deposition* è una metodica tecnologicamente interessante per la produzione di SACs con una riproducibilità elevata in modo da studiarne le proprietà e la struttura.

In una prima fase avviene l'esposizione del substrato desiderato al precursore metallico in forma volatile, i cui leganti reagiranno con i gruppi funzionali superficiali del substrato portando alla creazione di legami stabili.

Nella seconda fase vengono rimosse le specie non reagite dalla camera di reazione attraverso un flusso di gas inerte o mediante l'utilizzo di un sistema di aspirazione.

In base al numero di cicli che si effettuano nella sintesi di un catalizzatore tramite *ALD* si osserverà un cambiamento in morfologia, dimensioni, densità e quantità di fase attiva depositata sul supporto.

Gli svantaggi associati alla sintesi *ALD* risiedono nell'alto costo della strumentazione necessaria e nella bassa resa ottenuta dei prodotti.^{4,5,7}

4.2 – Metodi Top Down

Concettualmente opposti ai metodi “*Bottom Up*” esistono i metodi “*Top Down*”, denominati in questo modo in quanto la sintesi inizia da un materiale massivo o “*bulk*” che viene lavorato secondo metodiche differenti per ottenere particelle di dimensioni nanometriche o, come nel caso dei *SACs*, sub-nanometriche.

4.2.1 – Pirolisi

Una delle strategie di sintesi impiegate per l'ottenimento di *SACs* comprende l'utilizzo di *metal-organic framework (MOF)* che vengono sottoposte a degradazione termica in ambienti di reazione controllati.

L'utilizzo dei *MOF* come precursore risulta efficace grazie a proprietà strutturali che permettono un controllo maggiore sulla sintesi di *SACs*, quali avere una struttura porosa ordinata, dimensioni dei pori uniformi e un'alta area superficiale.^{5,6}

Per esempio, prendendo in considerazione i risultati di un report (*Figura 4*) riguardante l'utilizzo di *MOF* bimetallici di Zn e Co come precursori, è possibile limitare i processi di aggregazione degli atomi di Co.

L'introduzione di Zn ha un duplice effetto: funge da spaziatore tra gli atomi di Co aumentando la distanza tra essi e migliorando il controllo sulla dispersione e, una volta evaporato alla temperatura di 800 °C, libera dei siti di azoto responsabili della stabilizzazione del Co.⁸

Altro esempio del maggiore controllo ottenuto dalla sintesi tramite pirolisi di *MOF* si può osservare nella *Figura 5*.

Nel report si descrive come la funzionalizzazione dei leganti organici utilizzati nella formazione del *MOF*, ovvero l'introduzione di gruppi amminici, impedisca la formazione di nanoparticelle di Ru e favorisca la dispersione di singoli atomi.⁹

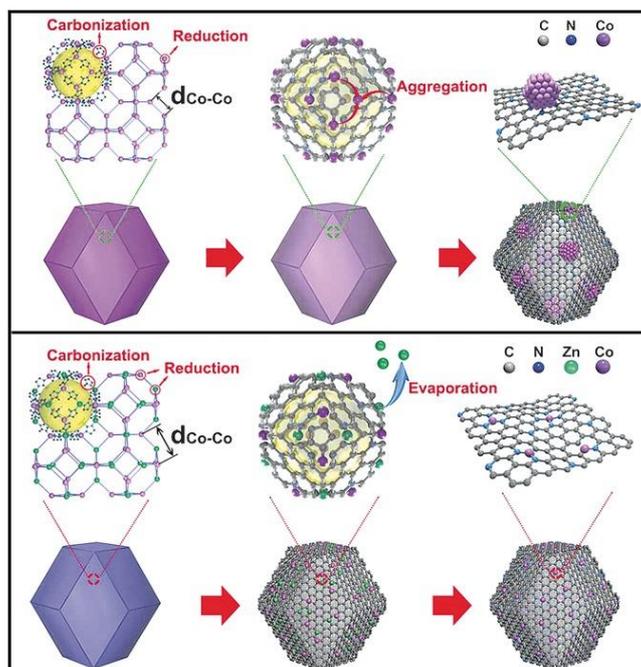


Figura 4 Grazie all'introduzione di Zn all'interno di MOF di Co è possibile ridurre i processi di aggregazione favorendo la formazione di singoli atomi su una superficie di carbonio drogato con atomi di azoto.⁸

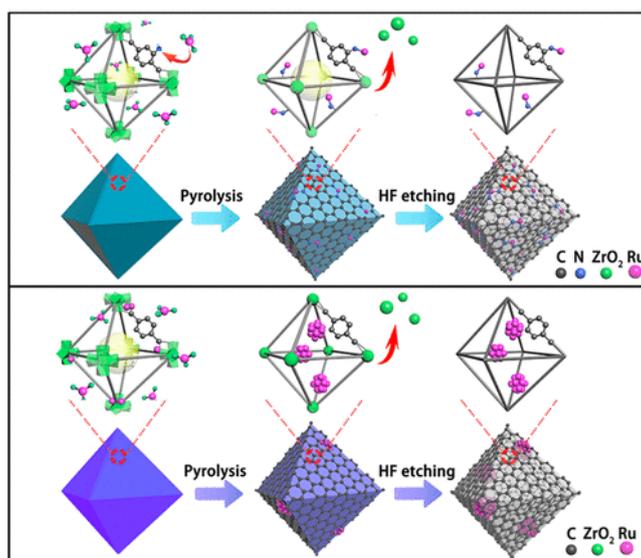


Figura 5 La funzionalizzazione del supporto di carbonio con l'introduzione di gruppi -NH₂ favorisce notevolmente la formazione di singoli centri metallici di Ru.⁹

5. APPLICAZIONI DEI SACs

Dalla loro scoperta i catalizzatori a singolo atomo sono stati applicati ad una moltitudine di settori e tipi di reazione, partendo da semplici reazioni termochimiche e passando a reazioni fotochimiche o elettrochimiche più complicate.

Di seguito verranno elencati alcuni dei processi dove l'utilizzo dei SACs ha già portato risultati sufficienti, così da giustificare l'ipotesi di un impiego anche nell'ambito industriale.

6.1 – WGSR e ossidazione di CO

Per la WGSR è stata accertata la presenza di specie atomiche di Au disperse su superfici di CeO₂ e TiO₂ con la conseguente formazione di siti attivi di formula [Au-(OH)_x] che si sono rivelati efficaci per velocizzare la reazione.

Un miglioramento delle prestazioni di circa un ordine di grandezza è stato rilevato anche per singoli atomi di Pt o Ir supportati da FeO_x in quanto l'ossigeno di reticolo presente nel supporto prende parte alla reazione facilitando l'ossidazione del CO adsorbito sul centro metallico.

Si è riscontrato, inoltre, che la presenza di atomi singoli di Ir aumenta notevolmente la riducibilità del supporto, favorendo lo sviluppo di vacanze di ossigeno e di conseguenza migliorando le performance.^{2,5}

Nella *Figura 6* viene presentato un possibile meccanismo attraverso il quale avviene l'ossidazione di CO mediante un SAC di Pt/FeO_x.

Come descritto precedentemente, la reazione è favorita dalla presenza di vacanze di atomi di ossigeno interstiziali (a), le quali vengono colmate attraverso l'adsorbimento di O₂ (b) per reagire con le molecole di CO adsorbite sul sito attivo di Pt (c), liberando una molecola di CO₂ (TS-1).

In quanto l'ossidazione di una molecola CO utilizza solo un atomo di ossigeno, la vacanza iniziale di ossigeno reticolare non è presente (d), ma con l'adsorbimento di un'altra molecola di CO sull'atomo di Pt (e) e la migrazione di essa sull'atomo di ossigeno (f), si ha la liberazione di una seconda molecola di CO₂ (TS-2) e la rigenerazione del catalizzatore.³

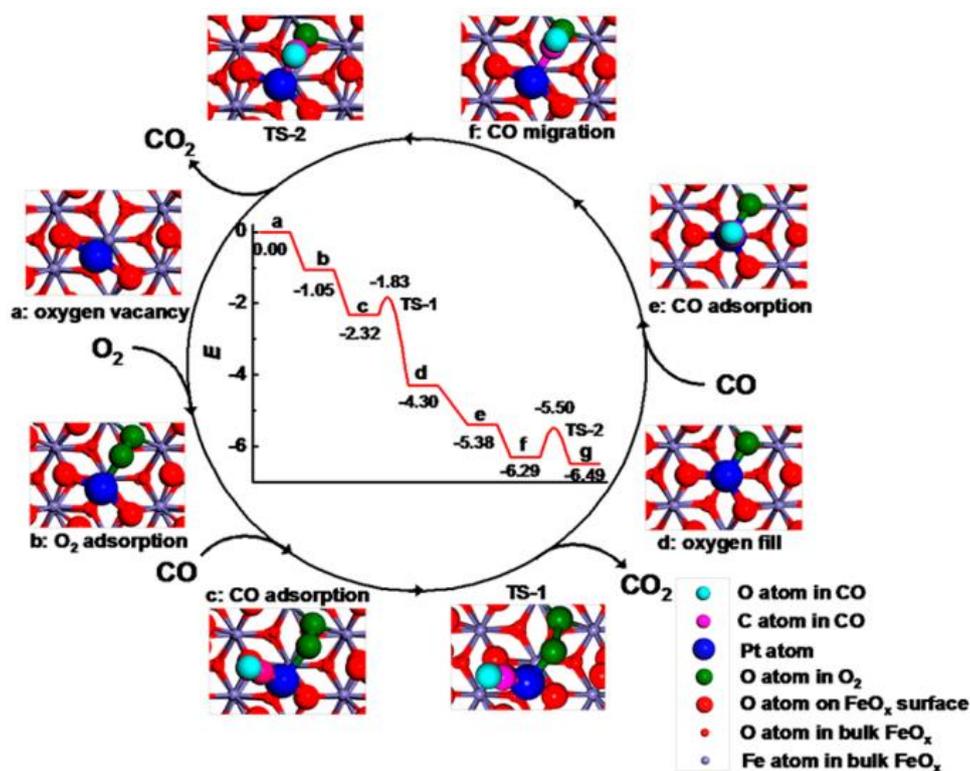


Figura 6 Proposta di cammino di reazione e profilo elettronico della reazione di ossidazione di CO con l'impiego di catalizzatore a singolo atomo Pt/FeO_x.³

6.2 – Reazioni di idrogenazione

Le reazioni di idrogenazione di substrati insaturi come alcheni, alchini e composti carbonilici hanno visto l'impiego di SACs per l'ottenimento di materie prime da utilizzare in seguito per la sintesi di *fine chemicals*.

In particolare è per l'idrogenazione di nitroareni sostituiti che i SACs sono stati impiegati maggiormente raggiungendo valori di selettività del 98,4% nel caso di atomi positivamente carichi di Pt su FeO_x, al quale sono state aggiunte delle specie alcaline per ottimizzare la struttura elettronica dei centri metallici, portando alla formazione di siti attivi Pt-O-Na-O-Fe, riducendo la selettività ma aumentando la frazione del metallo fino al 2,16% in peso.⁶

Si attribuisce l'alta selettività del catalizzatore alla parziale carica positiva degli atomi di Pt, capaci di creare un legame più forte con gli ossigeni parzialmente negativi del gruppo nitro, a differenza di altri gruppi funzionali meno polari.

Anche il supporto è responsabile dell'elevata selettività associata alla reazione.

Infatti, studiando il comportamento del 4-nitrofenolo in presenza di aggregati di Pd su nanostrutture di CeO₂, si è notato come la presenza di vacanze di ossigeno reticolare

promuovessero la coordinazione dei gruppi -NO₂ ai tre atomi di cerio adiacenti al difetto strutturale.²

Catalizzatori a singolo atomo con proprietà elettroniche uniche vengono utilizzati intensivamente anche nelle reazioni di idrogenazione di alcheni e alchini, presentando selettività e percentuali di conversione notevoli, come per la reazione di idrogenazione del 1,3-butadiene assistita da SAC di Pd/grafene, la quale risulta in una selettività del 100% verso il butene con una conversione del 95%.

Reazione di idrogenazione interessante è quella di idrogenazione del 1-esino a 1-esene con l'impegno di singoli atomi di Pd ancorati ad un supporto di nitruro di carbonio polimerico mesoporoso ([Pd]mpg-C₃N₄), il quale ha raggiunto selettività prossime al 100%.

Particolarità di questa reazione è il meccanismo attraverso la quale avviene, in quanto attraverso tecniche computazionali fu rivelato che le molecole di H₂ interagiscono con il catalizzatore attraverso la rottura eterolitica del legame H-H, portando un atomo a legarsi al centro metallico di Pd e l'altro a legarsi ad un atomo di azoto del supporto.⁶

6.3 – Reazioni di ossidazione

Analogamente alle reazioni di idrogenazione, anche le reazioni di ossidazione vengono impiegate per la funzionalizzazione di substrati organici attraverso l'aggiunta di un eteroatomo, solitamente ossigeno.

Una delle reazioni di ossidazione più ricercate prevede la conversione di alcani in alcoli, aldeidi o chetoni andando a scindere selettivamente il legame C-H, operazione complicata ma rivelatasi possibile grazie allo studio di Liu e collaboratori condotto nel 2017.¹⁰

Nel report si descrive come, attraverso la sintesi di un catalizzatore formato da un supporto di carbonio drogato con atomi di azoto sul quale sono stati dispersi dei centri metallici di Fe provenienti da un complesso, fosse possibile l'ossidazione di alcani a chetoni con l'utilizzo di tert-butil idroperossido (TBHP) come reagente anche a temperatura ambiente.

Secondo il meccanismo di reazione proposto nel primo stadio della reazione il reagente, un etilbenzene, e l'agente ossidante (TBHP) si adsorbono sul catalizzatore, attivandosi.

Successivamente si ha l'estrazione di un H in alfa dell'etilbenzene a carico di un radicale tBuO•, formatosi dalla decomposizione del perossido, generando un α-etilbenzene che reagirà rapidamente con il radicale OH• per ottenere un alcool.

L'intermedio reagirà nuovamente con i radicali perossidici in sequenza, prima con la deprotonazione del gruppo OH da parte di $t\text{BuO}\cdot$ e poi nella ricombinazione con $\text{OH}\cdot$, arrivando alla formazione di una molecola di H_2O che verrà eliminata con l'ottenimento del chetone corrispondente.¹⁰

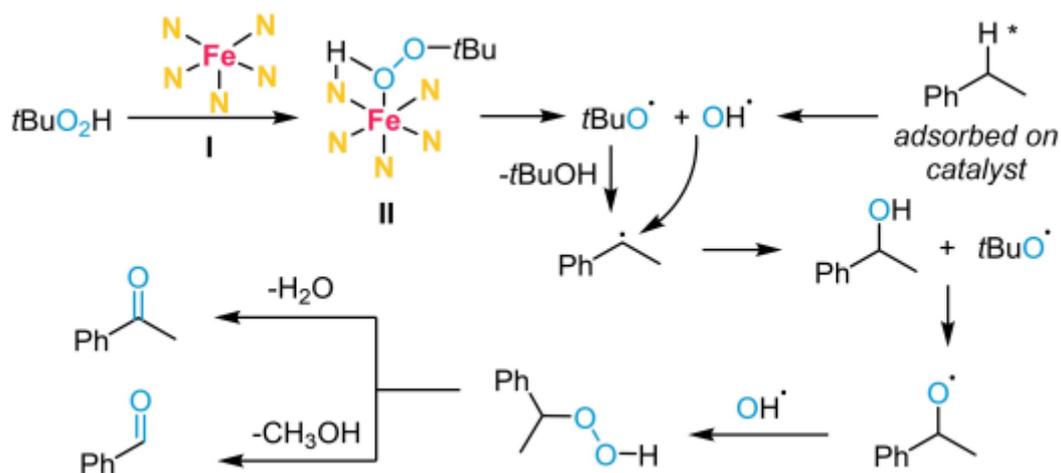


Figura 7 Schema di reazione per l'ossidazione di etilbenzene tramite l'utilizzo di Fe1@N -doped carbon.¹⁰

6.4 – Terapie oncologiche

Grazie alla ricerca avanzata, i *Single-Atom Catalysts* hanno trovato impieghi promettenti nel settore biomedico, specialmente in oncologia.

Le caratteristiche intermedie di questi composti conferiscono l'abilità di agire come mimetici enzimatici, replicando la funzione di enzimi naturali che in trattamenti di questa natura interagiscono con reagenti come O_2 , H_2O_2 , o H_2O per produrre specie altamente reattive, tra cui il radicale $\text{OH}\cdot$.

Questo radicale è noto per la sua elevata reattività, che in questo caso viene sfruttata per indurre apoptosi o necrosi delle cellule tumorali, riducendo i danni sull'organismo.⁶

Alla base dei trattamenti oncologici si trova un catalizzatore formato da singoli atomi di Fe isolati su un supporto di carbonio drogato con atomi di azoto, capace di rompere il legame perossidico in H_2O_2 formando due gruppi ossidrilici: uno legato al centro metallico, indicato con la simbologia di OH^* , e l'altro libero nell'ambiente sotto forma di radicale $\text{OH}\cdot$.

La stabilità della specie OH^* è dettata dal pH della soluzione poiché con una maggiore concentrazione di protoni in soluzione, ovvero in condizioni di pH acide, la reazione di ricombinazione con la formazione di una molecola di H_2O è nettamente favorita, permettendo la liberazione di un sito attivo e quindi la rigenerazione del catalizzatore.¹¹

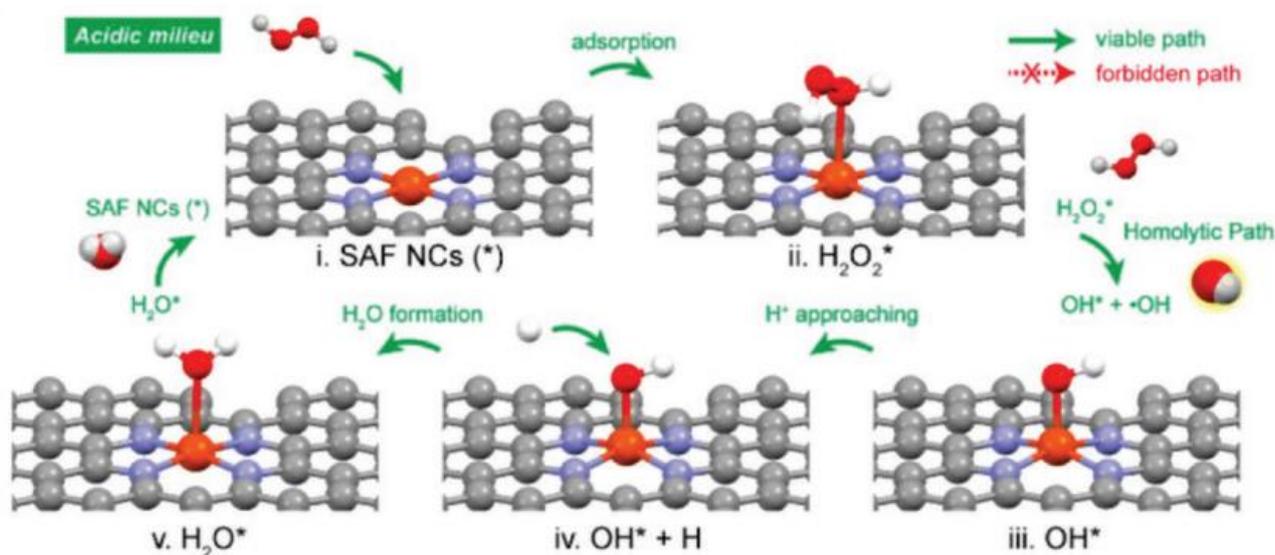


Figura 8 Meccanismo di reazione proposto della reazione tra Fe-N-C SAC e H₂O₂.¹¹

7. CONCLUSIONI

Lo scopo di questo elaborato è quello di descrivere e approfondire le caratteristiche, i metodi di sintesi e le applicazioni dei “*Single Atom Catalysts*”, una delle ultime frontiere nell’ambito della catalisi.

Concettualmente questo tipo di catalizzatori non si differenzia da catalizzatori tradizionali: entrambi sono composti da siti attivi metallici generalmente depositati su supporti di ossidi metallici.

Ciò che conferisce la diversa reattività dei SACs è la dimensione di questi siti attivi, che si riducono da nanoparticelle o aggregati di dimensioni nanometriche a singoli centri metallici dispersi sulla superficie.

Questa piccola differenza è sufficiente per alterare le proprietà del catalizzatore conferendogli caratteristiche associate a catalizzatori omogenei, come elevata attività e selettività, mantenendo una struttura simile a catalizzatori eterogenei.

Risulta necessario menzionare che, per quanto questi catalizzatori siano vantaggiosi, essi non possono essere impiegati universalmente senza un corretto studio delle interazioni tra centro metallico e supporto.

Infatti, se il legame presente tra questi non risulta sufficientemente forte, si può incorrere in processi di aggregazione degli atomi che portano alla disattivazione dei siti attivi a causa della formazione di *cluster* nanometrici inerti.

La sintesi di catalizzatori a singolo atomo avviene secondo una moltitudine di metodiche raggruppabili in due categorie in base al metodo utilizzato per la deposizione sul supporto: i metodi *Bottom Up* e i metodi *Top Down*.

I metodi principali del tipo *Bottom Up* utilizzati per la sintesi di SACs sono impregnazione, co-precipitazione e *ALD*; mentre tra i metodi *Top Down* abbiamo la pirolisi di MOF.

Sono state discusse alcune delle applicazioni dei SACs in diverse reazioni: partendo da situazioni industrialmente rilevanti come nella *WGSR* e per l'ossidazione selettiva di CO, in sintesi organiche comprendenti reazioni di idrogenazione, di cui il caso esemplare è l'idrogenazione di nitroareni, oppure reazioni di ossidazione dove si è discusso il meccanismo di reazione nell'ossidazione di etilbenzene.

L'ultima sezione delle applicazioni è stata riservata ad un ambito particolare rispetto ai precedenti, ovvero l'utilizzo di catalizzatori a singolo atomo capaci di riprodurre le funzioni di enzimi naturali in trattamenti oncologici.

L'incremento nell'impiego di SACs offre grandi potenzialità, ma per sfruttarle appieno è necessario per affrontare alcune sfide specifiche:

1. Ottimizzazione delle interazioni metallo-supporto: È cruciale sviluppare una comprensione più approfondita delle interazioni che si instaurano tra il singolo atomo metallico e il supporto poiché migliorare questo controllo potrebbe ampliare l'efficacia dei SACs in reazioni catalitiche specifiche, portando a un uso più efficiente delle risorse metalliche.
2. Metodi di sintesi semplificati e più economici: I metodi attuali per la sintesi di SACs possono risultare complessi e costosi, limitando l'accesso a queste tecnologie. La ricerca di processi di sintesi più pratici e sostenibili è un passo necessario per rendere i SACs più accessibili a livello industriale.
3. Studio del meccanismo di reazione: Comprendere in profondità come i SACs influenzino le reazioni catalitiche e i meccanismi sottostanti è fondamentale. Approfondire questi meccanismi consentirebbe di progettare catalizzatori su misura per applicazioni specifiche.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 4302.
- (2) Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, *2* (6), 65–81.
- (3) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46* (8), 1740–1748.
- (4) Lang, R.; Du, X.; Huang, Y.; Jiang, X.; Zhang, Q.; Guo, Y.; Liu, K.; Qiao, B.; Wang, A.; Zhang, T. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (21), 11986–12043.
- (5) Cheng, N.; Zhang, L.; Doyle-Davis, K.; Sun, X. *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2* (4), 539–573.
- (6) Zhang, Q.; Guan, J. *Nano Research* **2022**, *15* (1), 38–70.
- (7) Guo, J.; Liu, H.; Li, D.; Wang, J.; Djitcheu, X.; He, D.; Zhang, Q. *Royal Society of Chemistry Advances* **2022**, *12* (15), 9373–9394.
- (8) Yin, P.; Yao, T.; Wu, Y.; Zheng, L.; Lin, Y.; Liu, W.; Ju, H.; Zhu, J.; Hong, X.; Deng, Z.; Zhou, G.; Wei, S.; Li, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (36), 10800–10805.
- (9) Wang, X.; Chen, W.; Zhang, L.; Yao, T.; Liu, W.; Lin, Y.; Ju, H.; Dong, J.; Zheng, L.; Yan, W.; Zheng, X.; Li, Z.; Wang, X.; Yang, J.; He, D.; Wang, Y.; Deng, Z.; Wu, Y.; Li, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (28), 9419–9422.
- (10) Saptal, V. B.; Ruta, V.; Bajada, M. A.; Vilé, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, *62* (34), e202219306.
- (11) Xiang, H.; Feng, W.; Chen, Y. *Advanced Materials* **2020**, *32* (8), 1905994.