

Nitretos de Carbono: O Suporte Perfeito para Catálise Mediada por *Single-Atoms*?

Carbon Nitride Based Materials: The Ultimate Support for Single-Atom Catalysis

Guilherme F. S. R. Rocha,^a Gabriel A. A. Diab,^a Pietra F. R. Martins,^a Ivo F. Teixeira^{a,*}

^aUniversidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Campus São Carlos, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil

*E-mail: ivo@ufscar.br

Recebido em: 10 de Agosto de 2022

Aceito em: 16 de Novembro de 2022

Publicado online: 30 de Janeiro de 2023

The topic of single-atom catalysis has attracted attention in the last few years due to its unique and interesting properties compared to traditional heterogeneous catalysis. The development of the single-atom catalysis (SAC) topic is mainly limited by two reasons: 1) Synthetic routes to stabilize metal single-atoms, maintain a good surface dispersion, and prevent agglomeration; 2) Availability of characterization techniques able to confirm the metal stabilization as single-atoms and its differentiation from a metal cluster and metal nanoparticles, ideally in a quantitative way. In recent years the development and dissemination of highly sensitive techniques, it has become easier to identify catalytic sites of metal single-atom and correctly relate that with the catalytic activity of the system. On the synthetic, it seems that the ideal support for single-atoms catalysis has been found in the form of carbon nitride-based materials, where not only the above-mentioned reasons that hindered the application of single-atoms has been potentially addressed, but moreover, the interaction of the support with the metallic single-atoms enhance their catalytic properties and thus allowing their application in highly desirable chemical reactions, such as water-splitting, carbon coupling, hydrogenation and CO₂ reduction. Here, we aim to discuss the recent field of the single-atom catalysis, especially focused on the potential of the carbon nitride materials in this field.

Keywords: Catálise heterogênea, *single-atoms*, nitretos de carbono,

1. Introdução

Atualmente, catalisadores são empregados em 90% de todos os processos químicos desenvolvidos pela indústria química.¹ Não há dúvida de que para garantir um desenvolvimento econômico sustentável serão necessárias novas e mais eficientes tecnologias catalíticas. Em 1835, Berzelius definiu catalisadores como substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos.² Tipicamente, catalisadores podem ser divididos em duas categorias: catalisadores homogêneos, que atuam na mesma fase dos reagentes (e.g. enzimas, compostos organometálicos solúveis e complexos inorgânicos) e catalisadores heterogêneos, sólidos que atuam em uma fase diferente dos reagentes (e.g., MOFs, COFs, óxidos metálicos, metais suportados e nitretos de carbono).¹

Recentemente, o elo perdido entre a catálise homogênea e a heterogênea parece ter sido encontrado, a catálise mediada por *single-atoms* (SAC – *Single-Atom Catalysis*). A performance de catalisadores metálicos está intimamente relacionada com o número de sítios ativos disponíveis nos centros metálicos. Esforços significativos têm sido realizados na busca de aumentar os números de sítios ativos com o intuito de melhorar a reatividade intrínseca de catalisadores metálicos.³ Já é estabelecido que, de forma geral, o tamanho da partícula metálica em catalisadores metálicos é um fator determinante na sua performance catalítica, e que geralmente a atividade catalítica aumenta consideravelmente à medida que o tamanho de partícula é reduzido. Essas observações têm inspirado a comunidade científica da área da catálise a otimizar as estruturas de catalisadores bem como o ambiente químico de centros metálicos ativos em nível atômico.⁴ Um número extenso de publicações na última década tem mostrado a possibilidade de unir a robustez de sistemas heterogêneos com o ambiente químico bem definido presente na catálise homogênea, na forma da catálise mediada por *single-atoms* (SAC). Sob essa ótica, SAC pode ser considerada como o elo perdido entre as duas maiores áreas da catálise. Porém, a área de SAC tem sido limitada pela resolução dos métodos analíticos, apenas com avanços muito recentes tem se tornado possível a investigação de sítios de *single-atoms* de maneira mais sistemática.^{1,5,6}

No presente trabalho serão apresentados os avanços mais recentes na catálise de *single-atoms* (SACs) suportados em materiais baseados em nitreto de carbono. Serão abordados e discutidos os

métodos de síntese mais utilizados para cada tipo de material baseado em nitreto de carbono. Além disso, também serão discutidas as técnicas de caracterização mais empregadas e quais os principais desafios que os pesquisadores têm enfrentado nessa frente. Em última análise, também serão abordadas as aplicações catalíticas de catalisadores baseados em *single-atoms* (*Single-atom catalysts – SACs*) estabilizados em materiais nitreto de carbono com um enfoque especial em aplicações fotocatalíticas.

2. Catálise Mediada por *Single-Atoms* (SACs)

A catálise mediada por *single-atoms* tem se mostrado uma das fronteiras mais promissoras na área de catálise, demonstrando interessantes performances em diferentes reações químicas devido à sua esfera de coordenação única, alta eficiência atômica, e seletividade.⁴ Surgindo como um tópico novo e inovador, SAC tem o potencial para atuar de forma proeminente no melhoramento de processos sintéticos, por prover uma excelente dispersão atômica e um ambiente de coordenação, muito similares a sistemas de complexos metálicos, no entanto, em suportes imóveis, estáveis e robustos.^{1,7-10} A presença de átomos isolados potencializa a atividade catalítica por sítio de metal, o que é crucial para a redução na quantidade de metais de transição necessários por uma dada reação, sem o ônus da perda de eficiência.^{1,8,9}

Apesar de se tratar de um conceito bem estabelecido há muito tempo, apenas recentemente SACs têm recebido mais atenção. Suportes heterogêneos cumprem um papel na SAC de modo similar aos ligantes em sistemas de catálise homogênea, otimizando o ambiente no qual o átomo está inserido, influenciando sua estabilidade e propriedades eletrônicas. Dessa forma, os suportes provêm alternativas para moldar a atividade catalítica em catalisadores heterogêneos contendo *single-atoms* para aplicações desejadas.¹ Nos últimos anos, tem-se reportado muitos exemplos do impacto da SACs no campo de catálise heterogênea devido a sua reatividade única, enquanto eles também têm ajudado significativamente no entendimento de diversos processos na escala molecular. O termo “SAC”, até o momento, tem sido utilizado majoritariamente para se referir a sistemas utilizando metais de transição, porém, não faltam exemplos onde átomos isolados de outros elementos têm tido um papel chave para a atividade catalítica.¹ O primeiro exemplo reportado de catálise heterogênea utilizando *single-atoms*, o termo SAC foi utilizado se referindo para os casos em que o sítio ativo consistia exclusivamente de átomos metálicos.^{7,8,11} Essa terminologia foi mantida pela comunidade de catálise que ao utilizar o termo SAC se refere particularmente a metais de transição, especificamente Pt, Pd, Fe, Co, Ni e Cu.^{3,12} Porém, recentemente há uma tendência de usar o termo SAC de modo mais abrangente, por exemplo, Pérez-Ramirez e colaboradores, preferiram usar uma definição muito mais ampla em um de seus artigos de revisão. Nele, foi definido

SAC como “um átomo de qualquer elemento (metal, metaloide, não-metal, halogênio) que está espacialmente isolado de outros átomos de mesma identidade química (e.g. adsorvido, imobilizado, implantado ou confinado) e diretamente ligado a um suporte sólido.”¹ Como a definição mais abrangente também incluiria nitretos de carbono dopados, será utilizado nesse trabalho a definição onde SAC se trata de *single-atoms* de metais de transição suportados.

3. Nitretos de Carbono (C₃N₄) o Suporte Ideal para Catálise por *Single-Atoms*

Catalisadores heterogêneos contendo *single-atoms* têm sido reconhecidos pela comunidade de catálise como a classe de catalisadores do tipo heterogêneo mais promissoras na área.⁴ Porém, ao reduzir o tamanho de uma partícula metálica da escala nanométrica para a sub-nanométrica (dispersão atômica) é acompanhado de um aumento abrupto na energia de superfície, por isso partículas super pequenas têm a tendência de aglomerarem em nanoclusters, e dessa forma manter a dispersão a nível atômico de partículas metálicas se torna um grande desafio.⁸ O fator chave para manter a dispersão atômica energeticamente maneável é o controle das interações ou ligações entre o átomo metálico isolado e o suporte.⁴

Como um promissor suporte bidimensional para a estabilização de átomos isolados, nitretos de carbono (C₃N₄) tem emergido como uma classe única de suportes para a preparação de SACs, devido à presença de macro heterociclos ricos em nitrogênio em sua estrutura, que podem ancorar átomos metálicos de forma eficiente.¹³ Quando comparados a suportes comumente usados para a preparação de SACs, por exemplo, carbonos dopados com nitrogênio, que apresentam grande heterogeneidade estrutural, os nitretos de carbono por apresentarem maior uniformidade e estrutura controlada somado ao alto conteúdo de espécies de nitrogênio oferecem uma abundância de sítios de coordenação bem definidos.¹³⁻¹⁷

Materiais de C₃N₄ são semicondutores orgânico-poliméricos ricos em nitrogênio, com uma estrutura lamelar e propriedades intrínsecas espetaculares, por exemplo alta estabilidade térmica e química. Materiais baseados em C₃N₄ já foram sintetizados em diferentes dimensões (0D, 1D, 2D, 3D), com diferentes estruturas moleculares, diferentes cristalinidades e diferentes balanços de carga em suas estruturas (e.g. Li-PTI e K ou Na-PHI e g-C₃N₄).^{4,13} Essa variedade de propriedades elevaram os materiais de C₃N₄ ao patamar de candidato ideal para ancorar *single-atoms* metálicos.

4. Técnicas de Caracterização

Muitas publicações na última década mostram a possibilidade de estabilizar *single-atoms* metálicos em

suportes e explorar a alta atividade dos sítios ativos nestes *single-atoms*. Porém, a área de SACs tem sido muito limitada pela resolução dos métodos analíticos. Graças a avanços recentes tem se tornado possível investigar os sítios de *single-atoms* de maneira mais sistemática.^{1,5} A caracterização de catalisadores *single-atoms* requer uma série de técnicas complementares, incluindo microscopia eletrônica de alta resolução (e.g. MET, MEV e STM) e métodos espectroscópicos (e.g. XAS, EDS e EELS). Neste tópico serão abordadas as técnicas de caracterização mais utilizadas para a caracterização de SACs e suas limitações.

4.1. Microscopia eletrônica

Confirmar a presença de *single-atoms* bem como sua dispersão é o primeiro passo na caracterização de SACs. O método mais comum para demonstrar a obtenção bem-sucedida de sítios de *single-atoms* metálicos é os visualizando com técnicas de microscopia de varredura de tunelamento (STM) e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM), normalmente combinadas com aberração esférica corrigida e detectadas por imageamento de campo escuro de alto ângulo (HDAAF), com o intuito de maximizar o contraste para elementos mais leves.¹

As técnicas de microscopia eletrônica são as metodologias mais empregadas na investigação de SACs, além de serem muito chamativas, por permitirem a visualização dos *single-atoms* metálicos. Contudo, imagens obtidas por microscopia eletrônica devem ser interpretadas com cautela, uma vez que é sabido que *single-atoms* podem ser gerados e estabilizados durante a análise de microscopia eletrônica, devido principalmente a geração de vacâncias e espalhamento dos átomos metálicos de seus contaminantes, nanopartículas ou *clusters*.¹⁸ E apesar de técnicas de imageamento por microscopia eletrônica serem ferramentas muito úteis na investigação de SACs, elas devem ser combinadas com outras técnicas para confirmar a presença de *single-atoms* metálico.

4.2. Espectroscopia de absorção de raios-X

As espectroscopias de absorção de raios-X, XANES (*X-ray absorption near edge structure*) e EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) permitem a determinação direta da esfera de coordenação ao redor de átomos metálicos na estrutura de C_3N_4 e seu estado químico.¹⁹ Essas técnicas têm sido cruciais para a investigação da relação entre o ambiente local dos sítios ativos metálicos e sua atividade catalítica na catálise heterogênea.⁴ Ambos XANES e EXAFS podem fornecer informações acerca da estrutura eletrônica e atômica de *single-atoms* metálicos, incluindo a sua distância inter-atômica, o número de coordenação, sua geometria, estados de oxidação, entre outros. Devido a isso, elas têm sido amplamente empregadas na caracterização de SACs baseados em C_3N_4 . EXAFS é especialmente útil para indicar a

ausência de ligações metal-metal, crucial para confirmar a alta dispersão atômica do metal. Todavia, resultados de EXAFS também necessitam cautela em sua interpretação, pois a técnica é incapaz de diferenciar entre ligações do tipo M-O e M-N. Portanto, clusters e nanopartículas de óxidos ou hidróxidos metálicos podem ser facilmente confundidos como ligações tipo M-N. De todo modo, a importância e o valor de XANES e EXAFS é inegável, especialmente quando se considera o desenvolvimento de experimentos *operando* e *in situ* que permitem um acompanhamento em tempo real da estabilização dos *single-atoms* metálicos.¹ Como outra grande vantagem, essas técnicas nos forçam características gerais da amostra, que complementam os dados obtidos durante a análise de microscopia eletrônica. Por outro lado, sua maior limitação é a escassez de acessibilidade, visto que são técnicas baseadas em luz síncrotron. A inauguração do novo luz síncrotron brasileiro, se devidamente aproveitado pela comunidade de catálise pode deixar os pesquisadores brasileiros muito bem posicionados para aproveitar as oportunidades dentro do campo da catálise mediada por *single-atoms*. De qualquer forma a aceleração do desenvolvimento do tópico da SAC, também dependerá do desenvolvimento de técnicas acessíveis e eficientes que permitam a confirmação da presença de *single-atoms*. Uma técnica que tem se mostrado promissora neste campo é a espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa (DRIFT-FTIR) usando moléculas sonda.

4.3. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho de reflectância difusa (DRIFT-FTIR) utilizando moléculas sonda adequadas, pode se tornar uma poderosa ferramenta para avaliar a existência de *single-atoms* metálicos.¹⁹ A molécula de CO é particularmente útil para avaliar a natureza dos metais suportados, uma vez que sua frequência de vibração no infravermelho é altamente sensível a mudanças no modo de coordenação. Nos últimos anos, a aplicação de FTIR *in situ* se mostrou como uma ferramenta eficiente para avaliar a existência de átomos metálicos altamente dispersos em SACs suportados, sendo especialmente bem-sucedida para platina.^{5,7,20,21} Contudo, poucos exemplos têm sido relatados para SACs baseados em C_3N_4 . Em 2021, o grupo do Prof. Teixeira reportou o uso de CO como sonda molecular para confirmar a presença de *single-atoms* de Ni estabilizados em PHI utilizando DRIFT-FTIR (Figura 1).²² Os autores afirmam que apenas o pico relacionado à adsorção de CO de forma linear (2040 e 2179 cm^{-1}) foi observada, sem indícios de ligações do tipo ponte.²²

Teoricamente, DRIFT-FTIR utilizando sondas moleculares podem não apenas confirmar a dispersão atômica de metais no suporte, mas também a sua quantificação. Isso permitiria avaliar de forma quantitativa o percentual de metais distribuídos atômica e frente a clusters ou nanopartículas metálicas, porém em termos

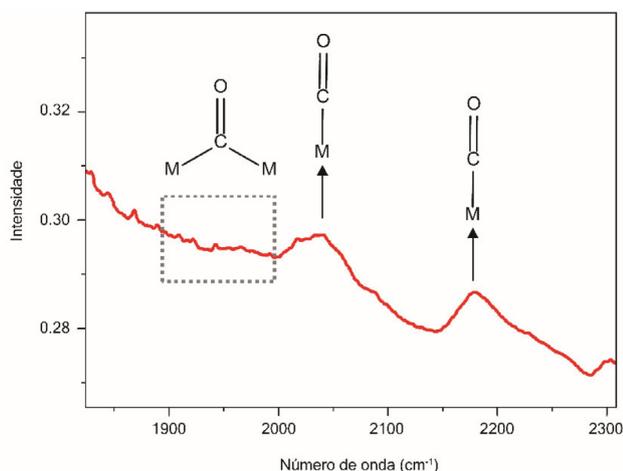


Figura 1. Espectro de DRIFT FT-IR da amostra de Ni-PHI. Adaptado da ref.²² com autorização. Copyright© 2021 Royal Society of Chemistry, Reino Unido

práticos isso ainda não é possível para SACs em C_3N_4 . Apesar de promissora, para que essa técnica seja utilizada de forma satisfatória é essencial a diferenciação das bandas relacionadas à molécula sonda, sendo adsorvida pelo suporte, das bandas onde a molécula sonda é adsorvida pelos sítios metálicos. Mesmo fazendo-se o uso de tratamento térmico e ajustando o experimento de modo a minimizar as contribuições oriundas de ligações com o suporte, ainda é necessária a investigação sistemática do suporte para que suas interações com as sondas moleculares sejam propriamente estabelecidas. Dessa forma, a investigação de suportes baseados em nitreto de carbono polimérico com defeitos torna a aplicação dessa técnica ainda mais desafiadora. Em suma, para que DRIFT-FTIR com moléculas sonda possa ser usado de forma sistemática na investigação de SACs, um desenvolvimento mais metuculoso se faz necessário.

4.4. Análise por difração de raios-X (DRX)

Análises por difração de raios-X normalmente não é muito útil para fornecer informações acerca dos sítios de *single-atoms* a menos que estes estejam incorporados em um retículo cristalino. Nesses casos, análises de DRX de monocristal podem fornecer informações relevantes com relação a ambiente onde os *single-atoms* se encontram e a estrutura geral do material, sendo particularmente útil para caracterização de MOFs (*Metal Organic Frameworks*)²³ e zeólitas.^{1,24} Sob a ótica de matérias a base de C_3N_4 , DRX de pó é relevante para a confirmar a ausência de nanopartículas. Metais dispersados atômica na superfície dificilmente apresentam picos apreciáveis no DRX, porém, não é incomum trabalhos alegarem a presença de metais apenas na forma de *single-atoms* baseado em imagens de microscopia eletrônica, enquanto ao mesmo tempo é possível observar a presença de picos de metais e seus óxidos nos perfis de DRX. Isso é especialmente comum em trabalhos usando elevadas concentrações de metal (maior que 10%).

5. Metodologias de Síntese

Uma gama variada de metais (Ni, Co, Fe, Cu, Pd, Ag, Pt ou Ir) já foram imobilizados como *single-atoms* em materiais à base de C_3N_4 pela utilização de uma série de métodos baseados em abordagens distintas, por exemplo: síntese direta (e.g. copolimerização)²⁵, pós-sintética (e.g. deposição e troca catiônica).²² Na preparação de SACs, é essencial a garantia da dispersão eficiente de *single-atoms* isolados nos suportes. De modo geral, a imobilização e dispersão eficiente de *single-atoms* metálicos depende da formação de ligações fortes entre os centros metálicos e a estrutura do suporte. Porém, ainda há um grande desafio na prevenção de fenômenos de agregação espontânea por parte dos *single-atoms* devido a sua alta energia de superfície.⁴

5.1. Síntese de via úmida

Impregnação química por via úmida consiste na imersão do substrato de C_3N_4 em uma solução contendo o precursor metálico.⁴ Em alguns casos esse método conta apenas com a adsorção do metal em meio aquoso na superfície do substrato, este último é então separado, seco e se necessário calcinado posteriormente.^{26,27} Por exemplo, Kim *et al.* sintetizaram *single-atoms* de cobalto ao misturar C_3N_4 em uma solução de $Co(NO_3)_2$ sob agitação por 18 horas. A amostra foi separada por centrifugação e anelada à 400 °C.²⁸ Em outros casos a deposição/precipitação do metal pode ser acelerada quimicamente (e.g. através de mudanças de pH) ou pela evaporação do solvente.²⁹⁻³¹ Por exemplo, Lee *et al.* preparam catalisadores contendo *single-atoms* de Pt e Pd com loading de 0,5% através de impregnação por via úmida em etanol seguida pela total evaporação do solvente a 60 °C. De maneira similar, Peng e colaboradores obtiveram *single-atoms* de cobre por meio da precipitação induzida de íons cobre pela adição de ácido sulfúrico, seguida pela calcinação a 550 °C.³² Apesar das diferentes estratégias, para que seja garantida a deposição do metal, são necessárias fortes interações entre a estrutura do substrato e as espécies metálicas a fim de evitar agregação.³³

Chai e colaboradores reportaram a preparação de *single-atoms* de Pt ao sonicar uma solução contendo nanoesferas ocas de nitreto de carbono poroso em uma solução de H_2PtCl_6 por 30 minutos. O sólido foi separado por centrifugação e as espécies de Pt adsorvidas foram reduzidas com a adição de $NaBH_4$. Como mostrado na Figura 2a os autores afirmam que houve melhora na dispersão do metal ao utilizar um regulador, (i.e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio).³⁴ A mesma estratégia foi utilizada para Ni e Fe, porém os métodos de caracterização avançados que haviam detectado sítios de *single-atoms* de Pt previamente não foram capazes de identificar espécies de Ni e Fe como *single-atoms*. De forma similar, Vilé *et. al.* reportam em 2015 a estabilização de *single-atoms* de Pt em mpg-CN através da redução *in situ* de sais de paládio com $NaBH_4$.

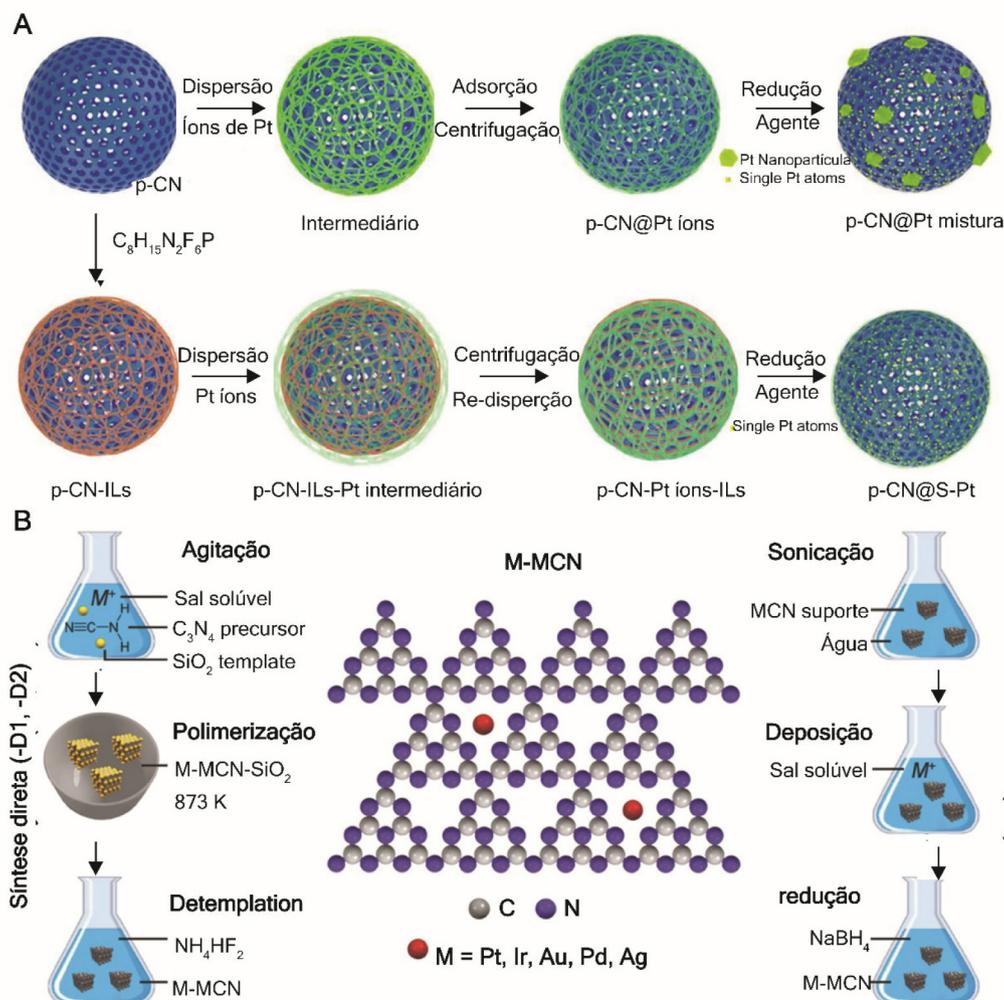


Figura 2. (a) Esquema representando a rota sintética aplicada na formação da mistura de nanopartículas e *single-atoms* de Pt sobre C₃N₄ e o p-CN@S-Pt, preparado na presença do regulador C₈H₁₅N₂F₆P. Adaptado da ref.³⁴ com autorização. Copyright© 2021 American Chemical Society; (b) Metodologias para estabilização de átomos metálicos através de síntese direta ou pós-síntese em g-C₃N₄. Adaptado da ref.³⁵ com autorização. Copyright© 2017 John Wiley e Sons

Shi *et al.* reportaram a impregnação simples de C₃N₄ com uma solução de NiCl₂.6H₂O, resultando na formação de *single-atoms* de Ni após a etapa de ativação a 200 °C por 2 horas em atmosfera de O₂/Ar. O grupo do professor Pérez-Ramírez comparou a redução *in situ* e a síntese direta (i.e. co-polimerização térmica) de *single-atoms* de Pd, Ag, Au e Ir em nitreto de carbono grafítico (Figura 2b). Em suma, foi concluído que ambos os métodos levam a estabilização de *single-atoms* metálicos.³⁵ Porém, baseado nas caracterizações apresentadas, ambos os métodos parecem falhar na formação de apenas *single-atoms*, a presença de *clusters* metálicos é evidente nas imagens de STEM HAADF.

Apesar de metodologias de impregnação por via úmida permitirem controle na dispersão de *single-atoms*, especialmente na presença de inibidores de agregação, sendo uma rota viável e que pode ser escalonada de forma simples, esses métodos tendem a apresentar melhores resultados quando há baixa concentração de metais. A análise dos dados reportados indica que a rota química de

via úmida usualmente está associada a impregnação de baixas concentrações de íons metálico para garantir maior dispersão (<0,05%).⁴

5.2. Troca catiônica

A preparação de *single-atoms* através da troca catiônica é ainda muito recente. Primeiramente esse método requer necessariamente o uso de materiais baseados em nitreto de carbono com cargas em sua estrutura. Exemplos típicos são poli(heptazina imidas) de sódio ou potássio (Na-PHI e K-PHI) e poli(triazina imidas) de lítio (Li-PTI). Materiais baseados em PHI e PTI são de grande interesse devido ao fato de serem cristalinos com estruturas bem definidas, nas quais a carga negativa nas estruturas 2D das poli(heptazinas imidas) ou poli(triazina imidas) é compensada pela presença de cátions como Na⁺, K⁺ ou Li⁺.^{36,37} A possibilidade da troca dos íons alcalinos na matriz da estrutura por outros metais como os de transição (i.e. Mg, Co, Ni, Ru, Pt, Ag) foi investigado por Savateev *et al.*,³⁸ porém, a estabilização

de *single-atoms* não tinha sido investigada. Chen *et al.* usou a troca catiônica com magnésio como intermediário para permitir a subsequente estabilização de Pd em PHI e PTI através da deposição com auxílio de micro-ondas. Em 2021, Teixeira *et al.*²² foi o primeiro a propor a estabilização de metais de transição (i. e Ru, Ni e Pt) usando a troca direta de íons sódio do Na-PHI por cátions de metais de transição. Apesar de alguns indicativos de *single-atoms* terem sido encontrados pelos autores, usando FTIR-DRIFT para CO adsorvido, a falta de técnicas avançadas de caracterização não permitia a confirmação sólida da presença de *single-atoms*. Posteriormente em 2021, Teixeira *et al.* reportou o uso da mesma técnica de troca catiônica para estabilizar cátions de ferro na estrutura do PHI (Figura 3a) desta vez a presença de *single-atoms* de um metal de transição foi propriamente confirmada por EXAFS e STEM-HAADF (Figura 3b e 3c).

Apesar de Teixeira *et al.* confirmar a estabilização de *single-atoms* de ferro no PHI com *loading* baixo (i.e. 0,1%)

e reportar que o método de troca catiônica pode fornecer materiais com concentrações de íons metálicos de até 5%,³⁹ os autores também observaram a presença de *clusters* de hidróxido de ferro quando a concentração de metal suportado era maior que 2%. Enfim, mais investigações sistemáticas se mostram necessárias para se compreender como as maiores concentrações de íons metálicos podem ser atingidas sem sacrificar a dispersão atômica. É importante salientar que os autores propuseram a estabilização dos *single-atoms* de ferro pela formação de sítios onde o metal está tetracoordenado pelas lamelas de PHI, e seus resultados catalíticos na foto oxidação de ligações C-H corroboram essa hipótese. Consequentemente, a troca catiônica em PHI leva a formação de sítios catalíticos no interior das folhas do material ao invés de sua superfície, o que difere do que é reportado majoritariamente para a estabilização de *single-atoms* em C_3N_4 .

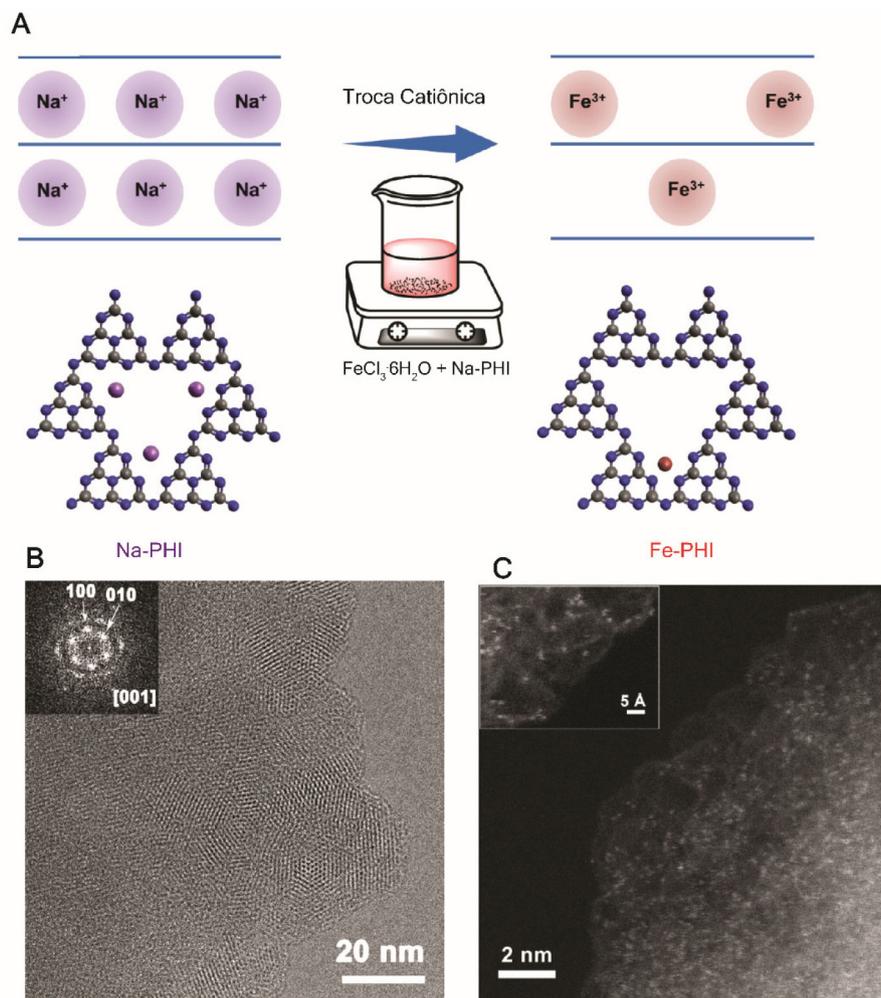


Figura 3. (a) Representação esquemática da metodologia de troca catiônica controlada utilizada para substituir cátions de Na^+ na estrutura do PHI por cátions Fe^{3+} . Adaptado da ref.³⁹ com autorização.

Copyright© 2022 Elsevier; (b) Imagens de HR-TEM do Fe-PHI (0,1%) e a correspondente FFT (canto superior esquerdo) indexado em um retículo hexagonal; (c) Imagens da microscopia de campo escuro de alto ângulo (STEM-HAADF) do Fe-PHI mostram *single-atoms* metálicos. Adaptado da ref.³⁹ com autorização. Copyright© 2022 Elsevier

5.3. Deposição de camada atômica

Deposição de camada atômica (ALD) é uma estratégia de síntese *bottom-up* usualmente aplicada na fabricação de filmes usando uma reação gás-sólido. É considerado um dos métodos mais eficientes para se depositar *single-atoms* de forma precisa. Tipicamente, um ciclo de ALD consiste em quatro passos: 1) um precursor termicamente estável é adsorvido na superfície exposta à fase gasosa até que se atinja a saturação de adsorção; 2) o pulso do precursor é interrompido e um gás inerte é utilizado para remover o excesso de precursor que não reagiu e seus subprodutos voláteis; 3) o segundo precursor é introduzido ao sistema e reage com a camada saturada; 4) o precursor residual e seus subprodutos são removidos novamente da câmara de reação para completar o ciclo.^{4,40,41} Teoricamente, ALD é um método autolimitado que cresce camada por camada, e diferente do CVD, permite o controle preciso da deposição do metal sobre a superfície. Porém, a síntese de SACs depende não só da deposição do metal com dispersão atômica, mas também da estabilização do metal para impedir sua agregação.

Existem poucos exemplos na literatura que reportam o uso bem-sucedido da deposição e estabilização de

single-atoms metálicos em nitretos de carbono por ALD.^{26,42} Um deles foi reportado por Cao *et al.*, onde o método de ALD foi utilizado para depositar Co na superfície de PCN dopado com fósforo, usando bis(ciclopentadienil) cobalto ($\text{Co}(\text{Cp})_2$) como precursor gasoso.⁴² Após a deposição do complexo de cobalto, a amostra foi submetida ao tratamento com O_3 para a remoção do ligante Cp (Figura 4a). Os autores confirmaram a estabilização das espécies de *single-atoms* de Co por STEM-HAADF (Figura 4b) e espectroscopia XANES/EXAFS.⁴²

5.4. Deposição assistida por irradiação de micro-ondas

A técnica de deposição assistida por irradiação de micro-ondas consiste em utilizar ondas eletromagnéticas com o comprimento de onda na região de micro-ondas (i.e. 0,1 a 1000 nm) como fonte de calor para promover a formação de SACs. Este método possui certas vantagens se comparado a abordagens com aquecimento convencional, como o controle preciso da temperatura de reação, assim como a pressão no reator de micro-ondas. O processo de aquecimento dielétrico, em geral, permite um aquecimento uniforme de todo o sistema reacional, consequentemente melhorando a pureza do produto e evitando reações

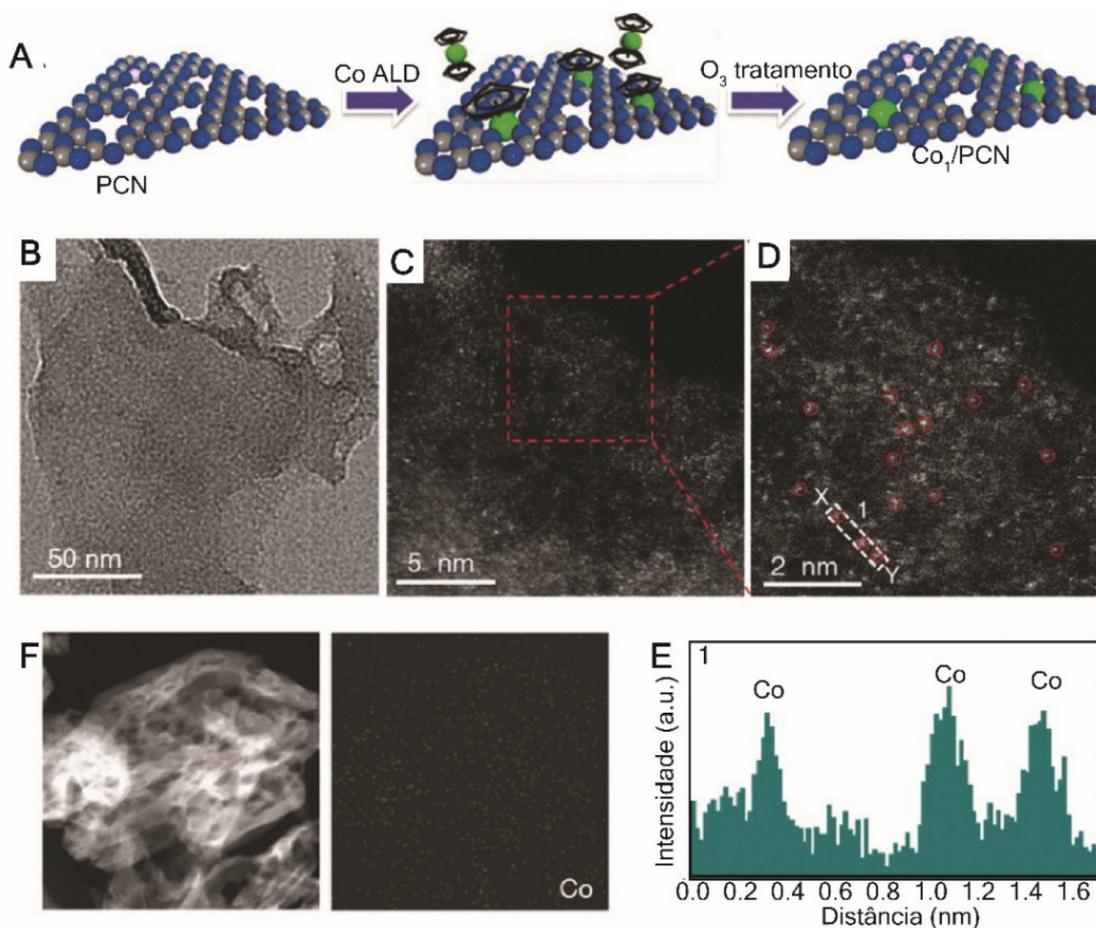


Figura 4. (a) Representação esquemática da síntese do catalisador Co/PCN pelo método de ALD. (b) Imagem de TEM do Co/PCN. (c) e (d) Imagens de STEM- HAADF do Co/PCN em baixas e altas magnificações, respectivamente. Reproduzido da referência,⁴² com permissão de John Wiley e Sons, *copyright* 2017

paralelas.⁴³ Porém, é importante ressaltar que apesar dos métodos assistidos por micro-ondas serem muito úteis em escala laboratorial, eles não são ideias para aplicações em grande escala, uma vez que reatores de micro-ondas são limitados pelos seus tamanhos reduzidos e sua operação requer alto custo.

5.5. Copolimerização Termal

Provavelmente inspirado pelos exemplos de SACs¹ em materiais baseados em carbono dopados com nitrogênio, a copolimerização térmica se tornou o método mais empregado para síntese de SACs em C_3N_4 . Tipicamente, materiais baseados em nitreto de carbono podem ser facilmente sintetizados por condensação térmica de precursores ricos em carbono e nitrogênio (e.g. melamina, ureia e cianamida). Uma abordagem comum para síntese de SACs em C_3N_4 é a adição de um precursor metálico à mistura reacional antes do tratamento térmico. Existem duas estratégias tipicamente usadas para introdução do precursor metálico: 1) montagem molecular e 2) mistura física. Na primeira abordagem os precursores ricos em nitrogênio e os metálicos são misturados previamente, para garantir formação de uma estrutura elaborada, sendo posteriormente calcinada, usualmente a temperaturas de 500 a 600 °C sob atmosfera inerte (i.e. N_2 ou Ar);⁴⁴⁻⁴⁶ A segunda abordagem consiste na mistura física dos precursores ricos em nitrogênio e o sal do metal antes da etapa de calcinação.⁴⁷ Usualmente, a copolimerização térmica é conduzida nas mesmas condições usadas na síntese de materiais de C_3N_4 . Porém, é importante ressaltar que a presença do metal pode catalisar a decomposição térmica dos materiais de nitreto de carbono. Portanto, é de extrema importância considerar esse aspecto antes de selecionar a temperatura que será utilizada na síntese de SACs por copolimerização térmica.

Kumru *et al.* reportaram a formação de *single-atoms* de tungstênio pela preparação de ácido silicotungstico com melamina, seguida do tratamento térmico a 550 °C sob atmosfera de nitrogênio. De forma similar, Wang *et al.* obtiveram *single-atoms* de Cu pela abordagem de montagem molecular, introduzindo nitrato de cobre aos agregados supramoleculares de ácido cianúrico e melamina. Os agregados supramoleculares de ácido cianúrico e melamina contendo Cobre foram filtrados, secos e posteriormente calcinados a 550 °C.⁴⁴ De outra forma, Chen e colaboradores

reportaram *single-atoms* de La estabilizados em C_3N_4 por uma mistura física simples de ureia e $La_2(CO_3)_3$, seguida de calcinação (Figura 5).

Em resumo, várias metodologias estão disponíveis para sintetizar SACs baseados em materiais de C_3N_4 . O tópico da síntese *single-atoms* é ainda muito recente e mais estudos se fazem necessários para garantir que todo metal incorporado no suporte de C_3N_4 esteja atômicamente disperso de forma satisfatória. É de suma importância que os próximos passos no tópico de catálise por *single-atoms* tenham enfoque no controle da distância entre os sítios metálicos, esfera de coordenação e síntese de SACs bimetalicos. Todos esses desafios só poderão ser resolvidos quando mais avanços no desenvolvimento de métodos de caracterização sejam alcançados, não apenas em resolução, mas especialmente em termos de análise de características comuns e acessibilidade.

6. Aplicações

Por possuírem potenciais convenientes entre a banda de condução e valência, *band gap* de $\sim 2,7\text{eV}$ e outras propriedades típicas de semicondutores poliméricos, SACs suportados em C_3N_4 são utilizados prioritariamente em fotocatalise, tema que será abordado nessa seção. Porém outros exemplos também serão apresentados, como hidrogenações e reações de acoplamento C-C. A aplicação de SACs em C_3N_4 para eletrocatalise não será abordada.

6.1. Fotocatálise

Um fotocatalisador de alta performance deve ser capaz de i) absorver luz de maneira eficiente; ii) separar as cargas e transferi-las para as espécies reacionais; iii) agir como catalisador ao reduzir o potencial em sítios ativos e auxiliar a ativação de moléculas reacionais.⁴⁸ Materiais de C_3N_4 tem se provado como um candidato promissor para aplicações de fotocatalise devido a sua habilidade de absorver a luz de maneira eficiente na região do visível e do infravermelho próximo, estabilidade química, não-toxicidade, síntese simples utilizando apenas elementos abundantes, e versáteis como plataforma para construção de materiais híbridos, como SACs. Em termos de estrutura eletrônica, materiais de C_3N_4 possuem um *band gap* apropriado variando desde 2.5 (e.g. K-PHI)⁴⁹ até 3.2 eV (e.g. PTI),⁵⁰ os quais podem ser

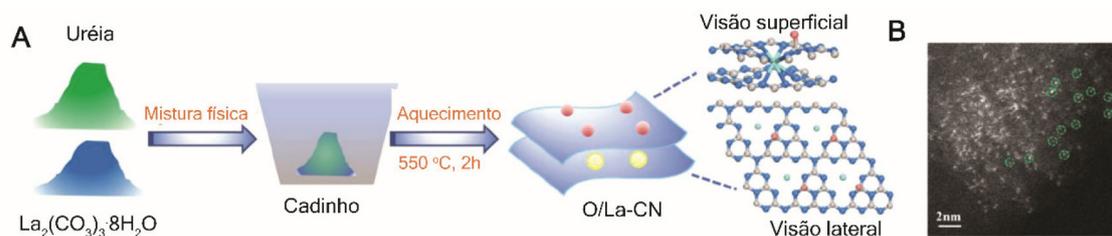


Figura 5. (a) Representação esquemática da síntese do catalisador pela abordagem de mistura física direta. (b) Imagens de STEM-HAADF com aberração esférica corrigida do catalisador O/La-CN. Adaptado da ref.⁴⁷ com autorização.

Copyright© 2020 da American Chemical Society

modificados por diferentes estratégias.⁴⁸ A estabilização de *single-atoms* metálicos em C_3N_4 pode modificar a estrutura eletrônica desses materiais, consequentemente influenciando sua absorção luminosa e eficiência na separação de cargas. Além disso, *single-atoms* metálicos podem agir como sítios ativos eficientes para reações catalíticas que podem incrementar a cinética reacional. Na próxima seção, serão abordados os avanços recentes na aplicação de *single-atoms* metálicos ancorados em nitretos de carbono para quebra de H_2O e redução de CO_2 .

6.2. Fotólise da água, evolução de Hidrogênio e Oxigênio

Em termos de densidade energética, hidrogênio é considerado o combustível limpo de maior eficiência, possuindo uma densidade energética de 140 MJ kg^{-1} . Além disso, o hidrogênio não apresenta risco ao meio ambiente, visto que sua combustão tem como único produto, água.⁵¹⁻⁵³ Porém, para considerar H_2 como o combustível limpo ideal é necessário que ele seja produzido de forma sustentável.^{54,55} A geração de H_2 da água empregando um fotocatalisador e luz solar como *input* energético tem sido considerada uma abordagem promissora. Uma variedade de fotocatalisadores semicondutores reportam a evolução catalítica de H_2 a partir da água. Porém, a aplicação dessa estratégia em larga escala é limitada pelo fator de recombinação do par elétron-buraco foto gerado nos fotocatalisadores, limitações na transferência de carga para o meio e baixa interação entre os semicondutores e o co-catalisador.⁵⁶ Portanto, o uso de *single-atoms* metálicos para ajustar as propriedades

eletrônicas em semicondutores e, ao mesmo tempo gerar sítios ativos, é certamente uma estratégia que pode contribuir enormemente para a melhora atividade e da eficiência quântica nessa reação de interesse.

A Fotólise da água envolve duas semirreações, a reação de evolução de hidrogênio (HER) e a reação de evolução de oxigênio (OER), que são raramente investigadas simultaneamente. De maneira geral, reagentes de sacrifício são usados e apenas uma das semirreações é estudada.⁵⁷ Com respeito a reação a parte redutora da reação (HER), platina tem se mostrado o co-catalisador mais eficiente na geração de H_2 e tem sido amplamente utilizado para aprimorar a performance de materiais de C_3N_4 .^{48,58,59} Li *et al.* reportaram que *single-atoms* de Pt agindo como co-catalisadores para HER em $g-C_3N_4$. Foi mostrado que *single-atoms* de Pt aumentam a longevidade dos elétrons fotogerados e como consequência, melhoram a performance catalítica (Figura 6). O co-catalisador de Pt levou a uma melhora significativa na foto geração de H_2 . O sistema Pt *single-atom*/ $g-C_3N_4$ apresentou atividade 8,6 vezes maior que comparada a nanopartículas de Pt, e por volta de 50 vezes mais que $g-C_3N_4$ puro.⁶⁰

Outro exemplo onde *single-atoms* de platina melhoram a atividade da evolução de H_2 foi reportado por Su e colaboradores. O autor afirma que a melhora da atividade se deve a modificação na estrutura de bandas através “confinamento de *single-atoms* metálicos de alta valência”.⁶¹ Os autores reportaram um aumento de quase 10 vezes para o catalisador com *single-atoms* de Pt comparado a NPs de Pt.⁶¹ Esses resultados foram obtidos na ausência de reagente de

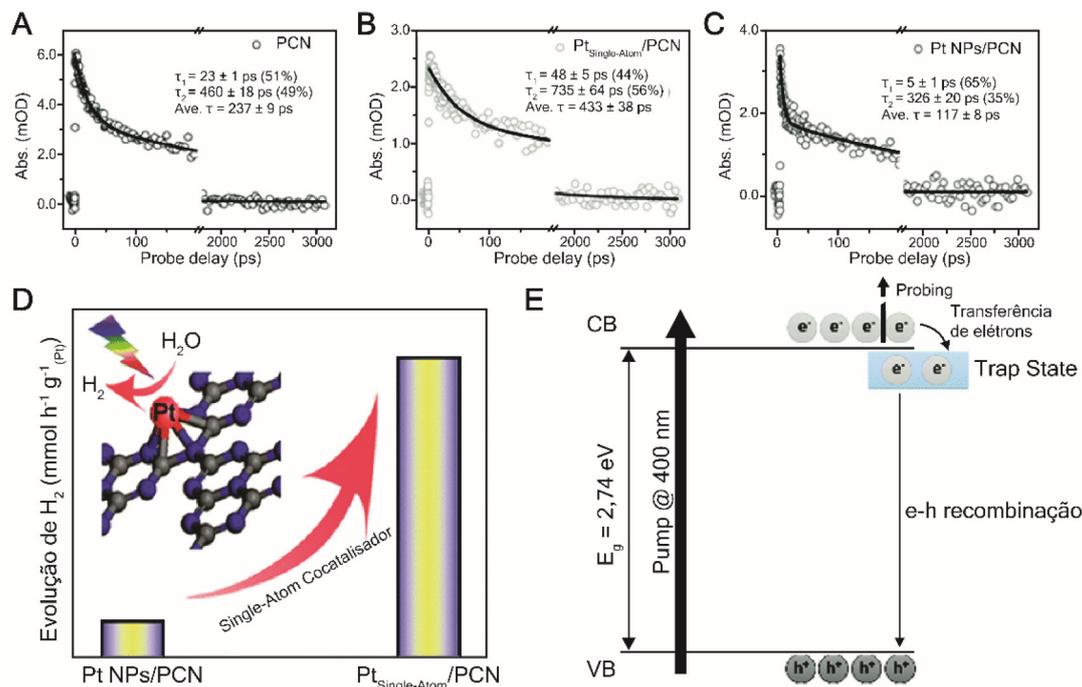


Figura 6. Representação da cinética de absorção transiente ultra-rápida (TA) avaliada a 750 nm (com excitação em 400 nm) para (a) $g-C_3N_4$; (b) $Pt_{\text{Single-atom}}/g-C_3N_4$ (c) $Pt \text{ NPs}/g-C_3N_4$. (d) Esquema modelo do catalisador $Pt_{\text{Single-atom}}/g-C_3N_4$ e comparação fotocatalítica com $Pt \text{ NPs}/g-C_3N_4$; (e) Ilustração esquemática do mecanismo que leva a maior longevidade dos elétrons foto gerados. Adaptado com permissão da ref.⁶⁰ com autorização. Copyright© 2016 John Wiley and Sons

sacrifício. Consequentemente, isso é um exemplo de fotólise da água onde há a geração de H_2 e O_2 simultaneamente. Porém, muito pouca informação é fornecida acerca das condições reacionais. Resultados similares foram reportados por Cao *et al.*, mostrou que *single-atoms* de Pt suportados sobre $g-C_3N_4$ foram 13 vezes mais ativos que seus correspondentes nanocristalino.⁶² Porém, em ambos os trabalhos não havia provas de que os *single-atoms* de Pt se mantiveram atômica e dispersos quando iluminados sob condições redutoras.

Cao *et al.* superou a atividade de *single-atoms* de Pt ao empregar *single-atoms* de Pd em seu lugar. Os autores reportaram a preparação de Pd disperso sobre $g-C_3N_4$, que levou a formação de dois sítios distintos, ligações de átomos de Pd entre as lamelas e átomos de Pd na superfície – os sítios ativos.⁶³ Eles observaram um aumento de 1,8 vezes na atividade entre Pd/ C_3N_4 comparado ao Pt/ C_3N_4 , devido a uma melhor migração vertical de carga mediada pela intercamada composta por sítios de Pd, e a melhor separação de cargas devido à captura de elétrons separados pelos átomos de Pd na superfície.⁶³ *Single-atoms* de níquel também foram bem-sucedidos ao serem empregados para reação de evolução de hidrogênio. Jin *et al.* reportaram que o ancoramento de *single-atoms* de Ni em PCN leva a uma melhora na foto atividade, de modo similar ao Pd, elevando a atividade do catalisador por mais de 30 vezes.⁶⁴

Um bom exemplo onde são usados *single-atoms* de cobalto ancorados em PCN dopados com fosfina na fotólise completa da água foi realizada por Wei *et al.*⁴² Neste trabalho, nenhum reagente de sacrifício ou co-catalisadores de metais nobres foram empregados e ainda assim foram obtidos resultados excelentes, os autores reportaram uma taxa de evolução H_2 de $410 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Eles atribuíram a melhor atividade a uma efetiva supressão da recombinação de cargas foto excitadas, separação de carga e transferência facilitada, e prolongamento de até 20 vezes na meia vida das cargas, quando comparado ao PCN puro que consequentemente incrementou ambas as semirreações da fotólise da água.⁴²

A reação de evolução de oxigênio utilizando materiais baseado em C_3N_4 é normalmente realizada por rotas eletroquímicas.⁴ Porém, simulações de DFT indicam que *single-atoms* ancorados em C_3N_4 são promissores fotocatalisadores para essa reação.^{65,66} Chu *et al.* mostraram que *single-atoms* de Co podem promover a evolução de oxigênio usando $AgNO_3$ como receptores de elétron.²⁸ Um exemplo similar foi reportado por Teng *et al.* usando antimônio disperso em PCN.⁶⁷ Em ambos os casos os autores direcionaram seus esforços para o uso do O_2 gerado para ser posteriormente reduzido a H_2O_2 .

6.3. Redução de CO_2

No último século nossa sociedade se tornou profundamente dependente de fontes de combustíveis fósseis, por exemplo, carvão, gás e petróleo para geração

de energia e matérias-primas para produtos químicos.⁶⁸ O CO_2 produzido por essas fontes não renováveis de carbono tem alterado significativamente o clima na Terra,⁶⁹ e nossa grande dependência nessas fontes tem as tornado mais caras e menos abundantes.⁶⁸ Recentemente, um grande esforço tem sido realizado em busca da redução das emissões de CO_2 . Inspirado pela fotossíntese natural, a conversão fotocatalítica de CO_2 em produtos para armazenamento de energia, tem sido considerada com uma alternativa para enfrentar a redução dos recursos fósseis e, ao mesmo tempo, diminuir as emissões de gás de efeito estufa.^{70,71} Nessa fotossíntese artificial, o fotocatalisador faz uso da energia solar para ativar moléculas de CO_2 e convertê-las em hidrocarbonetos e produtos químicos.

Nitretos de carbono poliméricos puros (sem a presença de co-catalisadores) são capazes de reduzir CO_2 em outros compostos químicos (e.g. CO ,⁷² CH_3CHO ⁷³ e CH_4 ⁷³), porém, com baixíssima eficiência. Esse processo pode ser melhorado pela estabilização de *single-atoms* metálicos em materiais baseados em C_3N_4 . Por exemplo, Gao *et al.* utilizando simulações de DFT investigou a redução fotocatalítica de CO_2 sobre *single-atoms* de Pd e Pt ancorados em $g-C_3N_4$. Comparando as barreiras determinantes de reação de diferentes caminhos reacionais, os autores reportaram que $HCOOH$ tem a menor energia, dentre os produtos da redução de CO_2 sobre Pd/ $g-C_3N_4$, enquanto CH_4 era favorecido sobre Pt/ $g-C_3N_4$. O grupo do Prof. Cao, reportou a síntese de PCN modificado com *single-atoms* de cobre, através da pré-organização supramolecular com subsequente condensação. Neste trabalho, os autores conseguiram produzir metanol, metano e CO usando apenas água como fonte de hidrogênio com uma foto eficiência aparente de 1.32%.⁷⁴ Li *et al.* mostrou que *single-atoms* de Cu em $g-C_3N_4$ demonstraram grande seletividade na redução de CO_2 para CO (quase 100%), na ausência de outros co-catalisadores ou reagentes de sacrifício.⁷⁵ Resultados similares foram reportados por Chen *et al.* utilizando *single-atoms* de La sobre C_3N_4 . O autor apresentou 80,3% de seletividade para CO a partir de CO_2 e alta produtividade $92 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.⁴⁷

Yang *et al.* demonstraram de maneira bem-sucedida que *single-atoms* de ouro pode otimizar a conversão de CO em 1,97 e CH_4 em 4,15 vezes, comparado ao $g-C_3N_4$ puro. Os autores atribuíram a melhora na atividade a diminuição na barreira energética envolvida na redução do CO_2 para o CH_4 , aproximação do *band gap*, e a supressão da recombinação dos transportadores de carga.⁷⁶ Sharma *et al.* utilizou o método de deposição assistida por micro-ondas para estabilizar *single-atoms* de Ru em C_3N_4 mesoporoso ($mpg-C_3N_4$) e testou o material obtido na fotoredução do CO_2 para metanol. Os autores afirmaram que o catalisador $Ru_{\text{single-atoms}}/mpg-C_3N_4$ pode separar cargas, onde os buracos são usados para oxidar a água em O_2 e os elétrons para reduzir H^+/CO_2 para metanol. Eles reportaram uma excelente produção de metanol ($1500 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) sob luz e condições otimizadas.⁷⁷

6.4. Formação de ligação C-C e hidrogenação

A deposição de *single-atoms* metálicos em materiais baseados em C_3N_4 altera não apenas suas propriedades fotocatalíticas, tais materiais também são capazes de mediar reações no escuro como hidrogenações e acoplamento Suzuki.¹ Nestas reações, o principal papel do suporte é a coordenação dos metais como *single-atoms*, fornecendo estabilidade e regulando sua atividade. Por exemplo, Perez-Ramirez e colaboradores estabilizaram com sucesso *single-atoms* de paládio na superfície de um nitreto de carbono exfoliado, obtendo altas eficiências para reações de acoplamento Suzuki, com boa atuação para diferentes substratos. Os autores reportaram que os *single-atoms* de Pd superam a performance de catalisadores homogêneos mais estabelecidos e catalisadores heterogêneos baseados em nanopartículas ou complexos moleculares implantados, sem aparente lixiviação do metal ou agregação após a reação. Eles atribuíram a melhora de atividade e estabilidade a versatilidade do ambiente de coordenação presente nos macroheterociclos do $g-C_3N_4$, que auxilia cada etapa catalítica.⁷⁸

Outra classe interessante de reações que pode ser auxiliada pelo ambiente de coordenação adaptável provido por diferentes materiais de C_3N_4 são hidrogenações.⁷⁹ Nanopartícula de metais nobres, em geral, apresentam uma excelente atividade catalítica em reações de hidrogenação. Porém eles tendem a ter baixa seletividade para hidrogenações parciais, como acetileno para etileno.

Ademais, a troca de partículas metálicas (e.g. Pt e Pd) por sítios de *single-atoms* significam a redução do *loading* e aumento dos sítios ativos, que podem ser muito desejados para catalisadores que dependem de metais caros. Huang *et al.* investigaram *single-atoms* de Pd e Pt suportados em $g-C_3N_4$, Al_2O_3 , SiO_2 e grafeno. Eles reportaram que o catalisador de $Pd_{single-atoms}/g-C_3N_4$ apresentaram maior seletividade em hidrogenações de acetileno para etileno e suprimiram a formação de coque se comparado a NPs de Pd. É válido salientar que essas propriedades não foram observadas para $Pd_{single-atoms}/grafeno$, que obteve a seletividade de apenas 78% para etileno, comparado aos 98% obtidos pelo $Pd_{single-atoms}/g-C_3N_4$. Isso indica que o suporte C_3N_4 pode induzir a transferência de carga para os *single-atoms* metálicos, mudando sua densidade eletrônica e consequentemente alterando a seletividade do catalisador.²⁶

O grupo do Prof. Pérez-Ramirez estabilizou de forma eficiente sítios de *single-atoms* de Pd em $mpg-C_3N_4$, e os aplicaram em hidrogenações de alcinóis. Os autores reportaram uma grande seletividade para alcenol (>90%) comparado a NPs de Pd. Além do mais, o catalisador preparado possuía boa estabilidade, o que em geral não é observado quando uma partícula é estabilizada em outros suportes (e.g. SiO_2 e Al_2O_3). Os autores também investigaram como as mudanças na composição do suporte (i.e. razão C/N) afeta a reação. Eles observaram que um aumento na

razão C/N nos suportes desfavorece a atividade dos sítios de *single-atoms* de Pd. O mesmo grupo, em um estudo similar, investigou a influência da dopagem da estrutura do suporte $g-C_3N_4$ na atividade dos sítios de Pd na mesma reação de hidrogenação. Foi reportada uma otimização da performance catalítica na hidrogenação parcial do 2-metil-3-buten-2-ol para o alcenol, quando o suporte $g-C_3N_4$ foi dopado com 0,25% m/m, levando a uma taxa de reação 5 vezes maior do que a comparada ao $Pd_{single-atoms}/g-C_3N_4$ não modificado.⁸⁰

7. Conclusão

SAC é um tópico muito promissor, mas ainda em um estágio inicial de desenvolvimento. Certamente, materiais baseados em nitreto de carbono terão um papel importante nos avanços deste campo emergente. Nós acreditamos ser válido comparar o campo de *single-atoms* atualmente com os nanomateriais algumas décadas atrás. Com o progresso nas técnicas de caracterização e a melhora de suas resoluções, se tornou possível não apenas entender e controlar as propriedades dos nanomateriais, mas também foi percebido que nanomateriais já estavam presentes em objetos feitos pela humanidade, sendo usados por séculos. Exemplos notórios são nanotubos de cementita encontrados em sabres de aço de Damasco do século dezessete, observados por TEM de alta resolução apenas em 2006. *Single-atoms* é outra fronteira que depende do desenvolvimento de técnicas de caracterização e sua melhora em resolução. O progresso feito nessa área adjacente nos permitirá entender e controlar a síntese de materiais contendo *single-atoms*. Porém, acreditamos que os resultados vão nos levar a conclusões similares – apesar de não serem propriamente entendidos, *single-atoms* provavelmente estão presentes em muitos dos estudos catalíticos reportados no passado. Agora com técnicas de caracterização mais avançadas e métodos sintéticos melhorados, um novo horizonte se abriu para o ramo de controle preciso de *single-atoms* e a investigação de suas reações catalíticas.

Descobertas recentes no ancoramento de *single-atoms* metálicos em materiais de C_3N_4 deixaram claro que os macroheterociclos presentes nas estruturas desses suportes, aliado à sua propriedade eletrônica única, promove a monodispersão do metal, previnem a agregação e melhoram a sua estabilidade. Assim, a estrutura lamelar 2D apresentada por esses suportes se mostra como uma plataforma ideal para maximizar a estabilidade acessibilidade dos *single-atoms*, levando a um sítio metálico fortemente ligado a estrutura do C_3N_4 . Porém, ao mesmo tempo, reagentes são capazes de alcançar facilmente os sítios metálicos isolados durante o processo catalítico. É importante ressaltar que frequentemente o C_3N_4 age como um suporte não-inocente – em muitos exemplos pode-se notar que suas propriedades eletrônicas promovem a atividade catalítica dos sítios de *single-atoms* de metais. O oposto também é verdade, a

coordenação de *single-atoms* metálicos em materiais C_3N_4 pode modular suas propriedades eletrônicas, levando a uma melhor separação de cargas, uma transferência mais efetiva dessas cargas e finalmente aprimorando a atividade catalítica.

Em suma, o campo catálise mediada por *single-atoms* baseados em materiais C_3N_4 possuem um futuro brilhante com muitos desafios a serem enfrentados, mas com oportunidades empolgantes. O entendimento profundo e o ajuste fino de diferentes catalisadores para a obtenção de diferentes compostos químicos de interesse, que outrora era uma exclusividade da catálise homogênea, agora se torna acessível no contexto da catálise heterogênea com a possibilidade do aprimoramento dos sítios ativos com a precisão ao nível atômico. Em contrapartida, melhorias contínuas na precisão da síntese dos materiais, bem como no avanço das técnicas de caracterização, ainda se fazem necessárias para explorar todo o potencial dessa promissora classe de catalisadores.

Agradecimentos

Agradecemos a Fapesp (2020/14741-6, 2021/11162-8, 2021/13271-9, 2021/14792-2, 2021/14006-7, 2022/06136-0 e 2022/04748-9), CNPq (405752/2022-9, 403064/2021-0 e 307043/2022-3) e a CAPES.

Referências Bibliográficas

- Kaiser, S. K.; Chen, Z.; Faust Akl, D.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 11703. [Crossref][PubMed]
- Berzelius, J. J.; Sur un force jusqu'ici peu remarquée qui est probablement active dans la formation des composés organiques, Section on Vegetable Chemistry. *Jahres-Bericht* **1835**, *14*, 237.
- Liu, L.; Corma, A.; Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. *Chemical reviews* **2018**, *118*, 4981. [Crossref] [PubMed]
- Zhao, M.; Feng, J.; Yang, W.; Song, S.; Zhang, H.; Recent Advances in Graphitic Carbon Nitride Supported Single-Atom Catalysts for Energy Conversion. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 1250. [Crossref]
- Li, X.; Yang, X.; Zhang, J.; Huang, Y.; Liu, B.; In Situ/Operando Techniques for Characterization of Single-Atom Catalysts. *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 2521. [Crossref]
- Mitchell, S.; Vorobyeva, E.; Pérez-Ramírez, J.; The multifaceted reactivity of single-atom heterogeneous catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15316. [Crossref] [PubMed]
- Qiao, B.; Wang, A.; Yang, X.; Allard, L. F.; Jiang, Z.; Cui, Y.; Liu, J.; Li, J.; Zhang, T.; Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x . *Nature chemistry* **2011**, *3*, 634. [Crossref] [PubMed]
- Wang, A.; Li, J.; Zhang, T.; Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry* **2018**, *2*, 65. [Crossref]
- Zhang, L.; Ren, Y.; Liu, W.; Wang, A.; Zhang, T.; Single-atom catalyst: a rising star for green synthesis of fine chemicals. *National Science Review* **2018**, *5*, 653. [Crossref]
- Mondelli, C.; Gözaydın, G.; Yan, N.; Pérez-Ramírez, J.; Biomass valorisation over metal-based solid catalysts from nanoparticles to single atoms. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49*, 3764. [Crossref] [PubMed]
- Su, X.; Yang, X.-F.; Huang, Y.; Liu, B.; Zhang, T.; Single-atom catalysis toward efficient CO_2 conversion to CO and formate products. *Accounts of chemical research* **2018**, *52*, 656. [Crossref] [PubMed]
- Li, X.; Yang, X.; Huang, Y.; Zhang, T.; Liu, B.; Supported Noble-Metal Single Atoms for Heterogeneous Catalysis. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1902031. [Crossref] [PubMed]
- Chen, Z.; Vorobyeva, E.; Mitchell, S.; Fako, E.; López, N.; Collins, S. M.; Leary, R. K.; Midgley, P. A.; Hauert, R.; Pérez-Ramírez, J.; Single-atom heterogeneous catalysts based on distinct carbon nitride scaffolds. *National Science Review* **2018**, *5*, 642. [Crossref]
- Zhu, Y.; Zhang, B.; Liu, X.; Wang, D. W.; Su, D. S.; Unravelling the structure of electrocatalytically active Fe–N complexes in carbon for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 10849. [Crossref] [PubMed]
- Sa, Y. J.; Seo, D.-J.; Woo, J.; Lim, J. T.; Cheon, J. Y.; Yang, S. Y.; Lee, J. M.; Kang, D.; Shin, T. J.; Shin, H. S.; A general approach to preferential formation of active Fe–N_x sites in Fe–N/C electrocatalysts for efficient oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 15046. [Crossref] [PubMed]
- Xie, J.; Jin, R.; Li, A.; Bi, Y.; Ruan, Q.; Deng, Y.; Zhang, Y.; Yao, S.; Sankar, G.; Ma, D.; Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 889. [Crossref]
- Wu, Z. Y.; Xu, X. X.; Hu, B. C.; Liang, H. W.; Lin, Y.; Chen, L. F.; Yu, S. H.; Iron carbide nanoparticles encapsulated in mesoporous Fe–N-doped carbon nanofibers for efficient electrocatalysis. *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 8297. [Crossref] [PubMed]
- Dyck, O.; Kim, S.; Kalinin, S. V.; Jesse, S.; Placing single atoms in graphene with a scanning transmission electron microscope. *Applied Physics Letters* **2017**, *111*, 113104. [Crossref]
- Fu, J.; Wang, S.; Wang, Z.; Liu, K.; Li, H.; Liu, H.; Hu, J.; Xu, X.; Li, H.; Liu, M.; Graphitic carbon nitride based single-atom photocatalysts. *Frontiers of Physics* **2020**, *15*, 1. [Crossref] [PubMed]
- Yang, S.; Tak, Y. J.; Kim, J.; Soon, A.; Lee, H.; Support effects in single-atom platinum catalysts for electrochemical oxygen reduction. *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 1301. [Crossref]
- Asokan, C.; DeRita, L.; Christopher, P.; Using probe molecule FTIR spectroscopy to identify and characterize Pt-group metal based single atom catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 1473. [Crossref]
- Colombari, F. M.; da Silva, M. A. R.; Homsí, M. S.; de Souza, B. R. L.; Araujo, M.; Francisco, J. L.; da Silva, G. T. S. T.; Silva, I. F.; de Moura, A. F.; Teixeira, I. F.; Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. *Faraday Discussions* **2021**, *227*, 306. [Crossref] [PubMed]

23. Otake, K.-i.; Cui, Y.; Buru, C. T.; Li, Z.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Single-atom-based vanadium oxide catalysts supported on metal–organic frameworks: Selective alcohol oxidation and structure–activity relationship. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 8652. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
24. Jiao, X.; Wang, Y.; Mu, Y.; Sun, Y.; Li, J.; A new magnesium-containing aluminophosphate with a zeolite-like structure. *RSC advances* **2016**, *6*, 1098. [[Crossref](#)]
25. Liu, J.; Zou, Y.; Cruz, D.; Savateev, A.; Antonietti, M.; Vilé, G.; Ligand–Metal Charge Transfer Induced via Adjustment of Textural Properties Controls the Performance of Single-Atom Catalysts during Photocatalytic Degradation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 25858. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
26. Huang, X.; Yan, H.; Huang, L.; Zhang, X.; Lin, Y.; Li, J.; Xia, Y.; Ma, Y.; Sun, Z.; Wei, S.; Toward understanding of the support effect on Pd, single-atom-catalyzed hydrogenation reactions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *123*, 7922. [[Crossref](#)]
27. Kim, H. E.; Lee, I. H.; Cho, J.; Shin, S.; Ham, H. C.; Kim, J. Y.; Lee, H.; Palladium Single-Atom Catalysts Supported on C@C₃N₄ for Electrochemical Reactions. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4757. [[Crossref](#)]
28. Chu, C.; Zhu, Q.; Pan, Z.; Gupta, S.; Huang, D.; Du, Y.; Weon, S.; Wu, Y.; Muhich, C.; Stavitski, E.; Spatially separating redox centers on 2D carbon nitride with cobalt single atom for photocatalytic H₂O₂ production. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2020**, *117*, 6376. [[Crossref](#)]
29. Rivera-Cárcamo, C.; Serp, P.; Single atom catalysts on carbon-based materials. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 5058. [[Crossref](#)]
30. Yu, W.; Chen, J.; Shang, T.; Chen, L.; Gu, L.; Peng, T.; Direct Z-scheme g-C₃N₄/WO₃ photocatalyst with atomically defined junction for H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *219*, 693. [[Crossref](#)]
31. Tian, S.; Wang, Z.; Gong, W.; Chen, W.; Feng, Q.; Xu, Q.; Chen, C.; Chen, C.; Peng, Q.; Gu, L.; Temperature-controlled selectivity of hydrogenation and hydrodeoxygenation in the conversion of biomass molecule by the Ru₁/mpg-C₃N₄ catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 11161. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
32. Büker, J.; Huang, X.; Bitzer, J.; Kleist, W.; Muhler, M.; Peng, B.; Synthesis of Cu Single Atoms Supported on Mesoporous Graphitic Carbon Nitride and Their Application in Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Cyclohexene. *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 7863. [[Crossref](#)]
33. Bayatsarmadi, B.; Zheng, Y.; Vasileff, A.; Qiao, S. Z.; Recent advances in atomic metal doping of carbon-based nanomaterials for energy conversion. *Small* **2017**, *13*, 1700191. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
34. Zuo, Y.; Li, T.; Zhang, N.; Jing, T.; Rao, D.; Schmuki, P.; Kment, Š.; Zbořil, R.; Chai, Y.; Spatially Confined Formation of Single Atoms in Highly Porous Carbon Nitride Nanoreactors. *ACS Nano* **2021**, *15*, 7790. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
35. Chen, Z.; Mitchell, S.; Vorobyeva, E.; Leary, R. K.; Hauert, R.; Furnival, T.; Ramasse, Q. M.; Thomas, J. M.; Midgley, P. A.; Dontsova, D.; Stabilization of single metal atoms on graphitic carbon nitride. *Advanced Functional Materials* **2017**, *27*, 1605785. [[Crossref](#)]
36. Savateev, A.; Pronkin, S.; Epping, J. D.; Willinger, M. G.; Wolff, C.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D.; Potassium Poly (heptazine imides) from Aminotetrazoles: Shifting Band Gaps of Carbon Nitride-like Materials for More Efficient Solar Hydrogen and Oxygen Evolution. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 167. [[Crossref](#)]
37. Chen, Z.; Savateev, A.; Pronkin, S.; Papaefthimiou, V.; Wolff, C.; Willinger, M. G.; Willinger, E.; Neher, D.; Antonietti, M.; Dontsova, D.; “The Easier the Better” Preparation of Efficient Photocatalysts—Metastable Poly (heptazine imide) Salts. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1700555. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
38. Savateev, A.; Pronkin, S.; Willinger, M. G.; Antonietti, M.; Dontsova, D.; Towards organic zeolites and inclusion catalysts: heptazine imide salts can exchange metal cations in the solid state. *Chemistry—An Asian Journal* **2017**, *12*, 1517. [[Crossref](#)]
39. da Silva, M. A. R.; Silva, I. F.; Xue, Q.; Lo, B. T. W.; Tarakina, N. V.; Nunes, B. N.; Adler, P.; Sahoo, S. K.; Bahnmann, D. W.; López-Salas, N.; Savateev, A.; Ribeiro, C.; Kühne, T. D.; Antonietti, M.; Teixeira, I. F.; Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2022**, *304*, 120965. [[Crossref](#)]
40. Khan, R.; Shong, B.; Ko, B. G.; Lee, J. K.; Lee, H.; Park, J. Y.; Oh, I.-K.; Raya, S. S.; Hong, H. M.; Chung, K.-B.; Area-selective atomic layer deposition using Si precursors as inhibitors. *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 7603. [[Crossref](#)]
41. O’Neill, B. J.; Jackson, D. H. K.; Lee, J.; Canlas, C.; Stair, P. C.; Marshall, C. L.; Elam, J. W.; Kuech, T. F.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W.; Catalyst design with atomic layer deposition. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 1804. [[Crossref](#)]
42. Cao, Y.; Chen, S.; Luo, Q.; Yan, H.; Lin, Y.; Liu, W.; Cao, L.; Lu, J.; Yang, J.; Yao, T.; Atomic-level insight into optimizing the hydrogen evolution pathway over a Co₁-N₄ single-site photocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 12191. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
43. Baghbanzadeh, M.; Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Kappe, C. O.; Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 11312. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
44. Wang, G.; Zhang, T.; Yu, W.; Si, R.; Liu, Y.; Zhao, Z.; Modulating location of single copper atoms in polymeric carbon nitride for enhanced photoredox catalysis. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 5715. [[Crossref](#)]
45. Li, Y.; Gong, F.; Zhou, Q.; Feng, X.; Fan, J.; Xiang, Q.; Crystalline isotype heptazine-/triazine-based carbon nitride heterojunctions for an improved hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *268*, 118381. [[Crossref](#)]
46. Kumru, B.; Cruz, D.; Heil, T.; Antonietti, M.; In Situ Formation of Arrays of Tungsten Single Atoms within Carbon Nitride Frameworks Fabricated by One-Step Synthesis through Monomer Complexation. *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 9435. [[Crossref](#)]
47. Chen, P.; Lei, B.; Dong, X. A.; Wang, H.; Sheng, J.; Cui, W.; Li, J.; Sun, Y.; Wang, Z.; Dong, F.; Rare-Earth Single-Atom La–N Charge-Transfer Bridge on Carbon Nitride for Highly Efficient and Selective Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS nano* **2020**, *14*, 15841. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]

48. Teixeira, I. F.; Barbosa, E. C. M.; Tsang, S. C. E.; Camargo, P. H. C.; Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 7783. [Crossref] [PubMed]
49. Sahoo, S. K.; Teixeira, I. F.; Naik, A.; Heske, J.; Cruz, D.; Antonietti, M.; Savateev, A.; Kühne, T. D.; Photocatalytic Water Splitting Reaction Catalyzed by Ion-Exchanged Salts of Potassium Poly(heptazine imide) 2D Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 13749. [Crossref] [PubMed]
50. Lin, L.; Lin, Z.; Zhang, J.; Cai, X.; Lin, W.; Yu, Z.; Wang, X.; Molecular-level insights on the reactive facet of carbon nitride single crystals photocatalysing overall water splitting. *Nature Catalysis* **2020**, *3*, 649. [Crossref]
51. Lewis, N. S.; Nocera, D. G.; Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 15729. [Crossref] [PubMed]
52. Yu, J.; Wang, S.; Cheng, B.; Lin, Z.; Huang, F.; Noble metal-free Ni(OH)₂-gC₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity. *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 1782. [Crossref]
53. Zhao, Z.; Sun, Y.; Dong, F.; Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15. [Crossref] [PubMed]
54. Li, Y.; Cheng, X.; Ruan, X.; Song, H.; Lou, Z.; Ye, Z.; Zhu, L.; Enhancing photocatalytic activity for visible-light-driven H₂ generation with the surface reconstructed LaTiO₂N nanostructures. *Nano Energy* **2015**, *12*, 775. [Crossref]
55. Mettenböcker, A.; Gönüllü, Y.; Fischer, T.; Heisig, T.; Sasinska, A.; Maccato, C.; Carraro, G.; Sada, C.; Barreca, D.; Mayrhofer, L.; Interfacial insight in multi-junction metal oxide photoanodes for water-splitting applications. *Nano energy* **2016**, *19*, 415. [Crossref]
56. Teixeira, I. F.; Tarakina, N. V.; Silva, I. F.; López-Salas, N.; Savateev, A.; Antonietti, M.; Overcoming Electron Transfer Efficiency Bottlenecks for Hydrogen Production in Highly Crystalline Carbon Nitride-Based Materials. *Advanced Sustainable Systems* **2022**, *6*, 2100429. [Crossref]
57. Fina, F.; Menard, H.; Irvine, J. T. S.; The effect of Pt NPs crystallinity and distribution on the photocatalytic activity of Pt-gC₃N₄. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13929. [Crossref] [PubMed]
58. Zhou, P.; Lv, F.; Li, N.; Zhang, Y.; Mu, Z.; Tang, Y.; Lai, J.; Chao, Y.; Luo, M.; Lin, F.; Zhou, J.; Su, D.; Guo, S.; Strengthening reactive metal-support interaction to stabilize high-density Pt single atoms on electron-deficient g-C₃N₄ for boosting photocatalytic H₂ production. *Nano Energy* **2019**, *56*, 127. [Crossref]
59. Zeng, Z.; Su, Y.; Quan, X.; Choi, W.; Zhang, G.; Liu, N.; Kim, B.; Chen, S.; Yu, H.; Zhang, S.; Single-atom platinum confined by the interlayer nanospace of carbon nitride for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy* **2020**, *69*, 104409. [Crossref]
60. Li, X.; Bi, W.; Zhang, L.; Tao, S.; Chu, W.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Wu, C.; Xie, Y.; Single-Atom Pt as Co-Catalyst for Enhanced Photocatalytic H₂ Evolution. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 2427. [Crossref] [PubMed]
61. Su, H.; Che, W.; Tang, F.; Cheng, W.; Zhao, X.; Zhang, H.; Liu, Q.; Valence Band Engineering via PtII Single-Atom Confinement Realizing Photocatalytic Water Splitting. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 21108. [Crossref]
62. Cao, Y.; Wang, D.; Lin, Y.; Liu, W.; Cao, L.; Liu, X.; Zhang, W.; Mou, X.; Fang, S.; Shen, X.; Yao, T.; Single Pt Atom with Highly Vacant d-Orbital for Accelerating Photocatalytic H₂ Evolution. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *1*, 6082. [Crossref]
63. Cao, S.; Li, H.; Tong, T.; Chen, H.-C.; Yu, A.; Yu, J.; Chen, H. M.; Single-Atom Engineering of Directional Charge Transfer Channels and Active Sites for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1802169. [Crossref]
64. Jin, X.; Wang, R.; Zhang, L.; Si, R.; Shen, M.; Wang, M.; Tian, J.; Shi, J.; Electron configuration modulation of nickel single atoms for elevated photocatalytic hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 6827. [Crossref] [PubMed]
65. Roy, P.; Pramanik, A.; Sarkar, P.; Graphitic Carbon Nitride Sheet Supported Single-Atom Metal-Free Photocatalyst for Oxygen Reduction Reaction: A First-Principles Analysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 2788. [Crossref] [PubMed]
66. Li, X.; Cui, P.; Zhong, W.; Li, J.; Wang, X.; Wang, Z.; Jiang, J.; Graphitic carbon nitride supported single-atom catalysts for efficient oxygen evolution reaction. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 13233. [Crossref]
67. Teng, Z.; Zhang, Q.; Yang, H.; Kato, K.; Yang, W.; Lu, Y.-R.; Liu, S.; Wang, C.; Yamakata, A.; Su, C.; Liu, B.; Ohno, T.; Atomically dispersed antimony on carbon nitride for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide. *Nature Catalysis* **2021**, *4*, 374. [Crossref]
68. Brandt, A.; Graesvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T.; Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 550. [Crossref]
69. Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick Jr, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T.; The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* **2006**, *311*, 484. [Crossref] [PubMed]
70. Tan, L.-L.; Ong, W.-J.; Chai, S.-P.; Mohamed, A. R.; Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO₂ ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *166*, 251. [Crossref]
71. Chang, X.; Wang, T.; Gong, J.; CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy & Environmental Science* **2016**, *9*, 2177. [Crossref]
72. Dong, G.; Zhang, L.; Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1160. [Crossref]
73. Niu, P.; Yang, Y.; Yu, J. C.; Liu, G.; Cheng, H.-M.; Switching the selectivity of the photoreduction reaction of carbon dioxide by controlling the band structure of a g-C₃N₄ photocatalyst. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 10837. [Crossref] [PubMed]

74. Wang, J.; Heil, T.; Zhu, B.; Tung, C.-W.; Yu, J.; Chen, H. M.; Antonietti, M.; Cao, S.; A Single Cu-Center Containing Enzyme-Mimic Enabling Full Photosynthesis under CO₂ Reduction. *ACS Nano* **2020**, *14*, 8584. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
75. Li, Y.; Li, B.; Zhang, D.; Cheng, L.; Xiang, Q.; Crystalline Carbon Nitride Supported Copper Single Atoms for Photocatalytic CO₂ Reduction with Nearly 100% CO Selectivity. *ACS Nano* **2020**, *14*, 10552. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
76. Yang, Y.; Li, F.; Chen, J.; Fan, J.; Xiang, Q.; Single Au Atoms Anchored on Amino-Group-Enriched Graphitic Carbon Nitride for Photocatalytic CO₂ Reduction. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1979. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
77. Sharma, P.; Kumar, S.; Tomanec, O.; Petr, M.; Zhu Chen, J.; Miller, J. T.; Varma, R. S.; Gawande, M. B.; Zbořil, R.; Carbon Nitride-Based Ruthenium Single Atom Photocatalyst for CO₂ Reduction to Methanol. *Small* **2021**, *17*, 2006478. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
78. Chen, Z.; Vorobyeva, E.; Mitchell, S.; Fako, E.; Ortuño, M. A.; López, N.; Collins, S. M.; Midgley, P. A.; Richard, S.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J.; A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for Suzuki coupling. *Nature Nanotechnology* **2018**, *13*, 702. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
79. Vilé, G.; Albani, D.; Nachtegaal, M.; Chen, Z.; Dontsova, D.; Antonietti, M.; López, N.; Pérez-Ramírez, J.; A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 11265. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
80. Chen, Z.; Mitchell, S.; Krumeich, F.; Hauert, R.; Yakunin, S.; Kovalenko, M. V.; Pérez-Ramírez, J.; Tunability and Scalability of Single-Atom Catalysts Based on Carbon Nitride. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7*, 5223. [[Crossref](#)]