

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201703172

www.whxb.pku.edu.cn

MOFs 限域 Cu/ZnO<sub>x</sub> 超小纳米粒子催化 CO<sub>2</sub> 选择加氢制甲醇

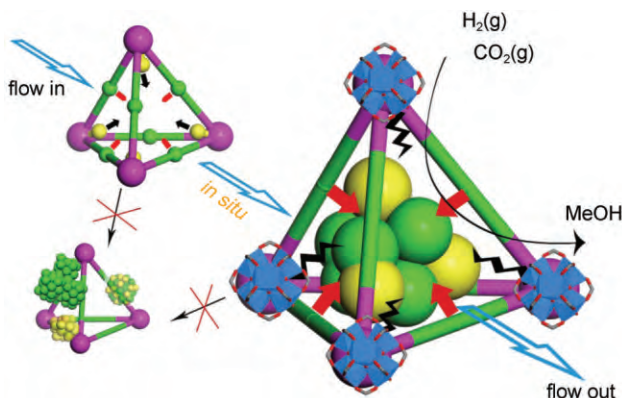
王 野

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol via MOF-Confined Ultrasmall Cu/ZnO<sub>x</sub> Nanoparticles

WANG Ye

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)



随着近年来二氧化碳排放量急剧增加, 有关二氧化碳作为碳资源利用的研究引起人们的广泛关注。将二氧化碳化学转化为高能量密度液体燃料或重要化学品如甲醇, 是 CO<sub>2</sub> 利用的理想方法之一。Cu/ZnO 和 Cu/ZrO<sub>2</sub> 是 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的重要催化剂, 而金属与氧化物载体之间的界面结构在催化中起到了关键作用<sup>1</sup>。在高温高压的反应条件下, 催化剂颗粒生长和表面结构重组, 易减少表面积或改变其结构, 降低催化活性和选择性。如何构筑特定且稳定的表界面结构是目前 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇研究的热点之一。

最近, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室汪骋课题组在 CO<sub>2</sub> 加氢催化剂的设计合成方面取得了重要进展, 相关研究成果近期已在 *Journal of the American Chemical Society* 上在线发表<sup>2</sup>。他们利用 Zr 基金属有机框架(MOFs)后修饰组装技术和 MOFs 限域效应, 原位构筑高混合

度和高分散度的超小 Cu/ZnO<sub>x</sub> 纳米粒子(NPs), 在催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应中展现了高活性和高选择性。

MOFs 具开放的骨架和规整的孔道结构, 可作为可官能化的催化剂载体。该研究团队利用含 Zr<sub>6</sub> 簇金属连接点的 UiO-bpy MOF(bpy 代表 2,2'-联吡啶)作为载体, 利用预先组装在 bpy 上的 Cu<sup>2+</sup> 离子和后修饰在 MOF 的 Zr<sub>6</sub> 簇上的 Zn<sup>2+</sup> 离子, 原位还原得到超小 Cu/ZnO<sub>x</sub> 纳米粒子。UiO-bpy MOF 可以锚定生成的纳米粒子, 有效防止 Cu 纳米粒子团聚, 以及与 ZnO<sub>x</sub> 之间的相分离。该催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢过程中表现出非常高的催化活性, 时空产率达 2.59 g·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 比商业 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂高出 3 倍; 同时该催化剂也具有 100% 的甲醇选择性和良好的稳定性。

经过对催化剂结构的精细表征, 他们发现原位形成的超小 Cu/ZnO<sub>x</sub> 纳米粒子直径小于 2 nm,

且限域于MOF的纳米空腔中,使得处于Cu/ZnO<sub>x</sub>和Cu/Zr<sub>6</sub>簇界面处的Cu/Zn/Zr原子占样品中全部Cu/Zn/Zr原子的50%以上,可用以研究催化活性界面。利用XPS测量反应气体氛围和温度下催化剂中Zn和Zr的价态,证实了催化过程中存在低价态Zn(0)和Zr(III)。结合TPD等表征,研究团队发现催化剂界面的氢溢流在CO<sub>2</sub>加氢中起重要作用。

该研究提出了以官能化的MOFs取代传统金属氧化物作为载体,具催化活性的金属纳米粒子

与有机螯合配体及金属氧簇节点之间具强金属-载体相互作用,为优化催化活性和选择性提供了新思路。

#### References

- (1) Larmier, K.; Liao, W. C.; Tada, S.; Lam, E.; Verel, R.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Comas Vives, A.; Copéret, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, doi: 10.1002/anie.201610166
- (2) An, B.; Zhang, J.; Cheng, K.; Ji, P.; Wang, C.; Lin, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, doi: 10.1021/jacs.7b00058