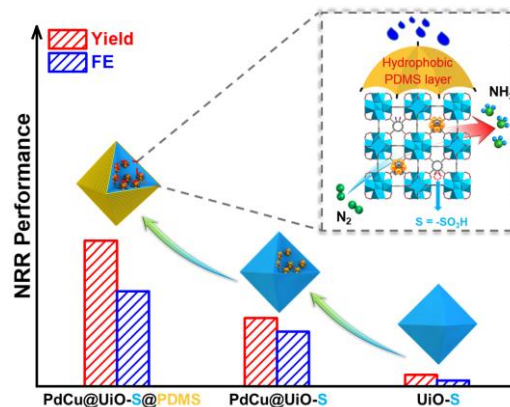




## MOF 中金属纳米颗粒电子态和微环境调控促进电催化 N<sub>2</sub> 还原

温和条件下以可再生的电能驱动 N<sub>2</sub> 还原反应 (NRR) 合成氨, 近年来引起研究者极大的关注, 这种技术对于缓解能源短缺和大气污染以及实现经济的可持续发展具有重要前景, 但 N<sub>2</sub> 分子很难活化, 且还原过程中极易产生 H<sub>2</sub> 等副产物, 降低反应的选择性。金属纳米颗粒 (MNPs) 被认为是一种有前景的 NRR 催化剂。其中, 金属纳米颗粒的电子态和其所处的微环境对于促进 N<sub>2</sub> 活化, 同时提高 N<sub>2</sub> 还原的选择性很重要。但实现二者的同时调控仍然是一项很大的挑战。

近日, 中国科学技术大学的江海龙教授课题组提出了将具有富电子态的 PdCu 纳米颗粒封装到磺酸基功能化金属有机框架 UiO-66-SO<sub>3</sub>H (简称 UiO-S) 中, 并通过包覆疏水聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 层进一步调控 PdCu 所处的微环境, 从而得到 PdCu@UiO-S@PDMS 复合催化剂。实验和理论计算共同表明, Pd 作为 N<sub>2</sub> 活化中心, Cu 的引入可以有效调控 Pd 的电子态, 促进 N<sub>2</sub> 的活化过程, 降低了 NRR 的能垒; PDMS 创造的疏水性微环境可以有效抑制了竞争性的析氢反应 (HER), 而 -SO<sub>3</sub>H 可以从溶液中抓取质子, 保证 N<sub>2</sub> 还原过程中的质子供给。最终, 在电催化 NRR 实验中, 该催化剂的法拉第效率达 13.16%, NH<sub>3</sub> 产率为 20.24 μg h<sup>-1</sup>mg<sub>cat.</sub><sup>-1</sup>, 远优于相应的对比催化剂。



该工作基于 MOF 的结构优势, 同时实现了对催化中心的电子态及所处环境的亲疏水性进行协同调控, 同时优化了电催化 NRR 还原的活性与选择性。该研究为调控催化中心所处的微环境来促进电催化提供了指导。

相关工作以“Electronic State and Microenvironment Modulation of Metal Nanoparticles Stabilized by MOFs for Boosting Electrocatalytic Nitrogen Reduction”为题发表在 *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2210669 上 (DOI: 10.1002/adma.202210669)。