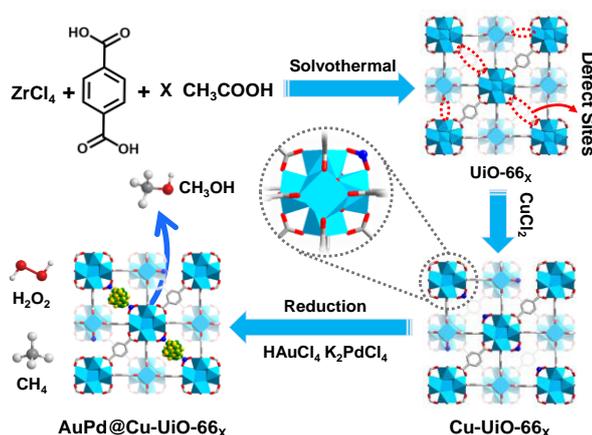




MOF 调控 AuPd 微环境，提高甲烷氧化反应中甲醇选择性

甲醇不仅可以作为精细化学品的平台分子，也可以直接用于燃料电池，因此在各种可能的甲烷转化过程中，甲烷直接氧化制甲醇是一个非常重要的反应，被认为是化学和催化科学中的“圣杯”反应。利用环境有好的氧化剂 H_2O_2 可以实现将甲烷选择性氧化到甲醇，但是在反应过程中 $\cdot\text{CH}_3$ 会与 H_2O_2 分解产生的 O_2 发生反应生成主要产物 CH_3OOH ，并且 H_2O_2 均裂产生的 $\cdot\text{OH}$ 会导致甲醇过氧化生成 CO_2 。然而 H_2O_2 参与的甲烷氧化反应十分复杂，涉及多种反应过程，因此需要找到一个平台载体来理性调节反应位点周围的微环境来优化反应的选择性。金属有机框架材料(MOFs)作为一类具有永久性孔道的高比表面积晶态多孔材料，不仅可以抑制纳米颗粒在反应过程中发生团聚，而且其易修饰的特点可以很方便地引入并调控辅助成分来从而理性地调控催化活性位点的微环境。

近日，中国科学技术大学江海龙教授课题组将 AuPd NPs 封装到 UiO-66 中，同时将 Cu 物种引入到了 Zr-oxo 团簇上，制备了 AuPd@UiO-66_x 复合材料。通过调节 UiO-66 结构缺陷的程度，我们可以调节 Cu 物种的数量，实现了对 AuPd NPs 微环境的系统调控，进而提高了甲烷选择性氧化反应中甲醇的选择性。机理研究表明，Cu 对反应的影响主要有两个方面：首先，Cu 的引入可以调节催化活性位点 AuPd NPs 的电子态，从而增强了催化剂对 CH_4 的吸附。第二，Cu 的存在可以调节 H_2O_2 的反应路径，随着 Cu 负载量的增加，反应物种 $\cdot\text{OH}$ 的浓度会降低，从而减弱 CH_3OH 的生成和过氧化过程。



这项工作发现了调节活性位点的微环境可以调控甲烷部分氧化中甲醇的选择性，不仅为甲烷氧化过程中复杂的甲醇选择性优化过程提供了重要的见解，而且展示了调控催化活性位点的微环境在优化催化活性中的重要作用。

相关工作以“Modulating Microenvironment of AuPd Nanoparticles by Metal-Organic Frameworks for Selective Methane Oxidation”为题发表在 *J. Mater. Chem. A* 上 (DOI: 10.1039/d3ta03712f)。