

A Review of Theoretical Studies on Metal Nanoparticle Confined MOFs

Ting He*, Yunyi Zhang, Jie Cen, Deli Chen*

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *1956489188@qq.com, *chendl@zjnu.cn

Received: Mar. 7th, 2019; accepted: Mar. 22nd, 2019; published: Mar. 29th, 2019

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) are highly ordered crystalline porous material composed of metal ions and organic connectors. Because of its high porosity, large specific surface area, adjustable pore size and shape, it has a broad application prospect in many fields including catalysis. One of the most promising methods for the catalysis of MOFs materials is to coat metal nanoparticles in the pores, which makes the metal clusters supported by MOFs as a potential catalyst. Great progress has been made in the synthesis and application of metal nanoparticles (MNPs) confined MOFs. However, the formation mechanism, electronic properties, and geometric structures of the metal clusters in the MOFs are still unclear. Moreover, comprehensive understanding of the micro-properties of the catalytic reactions is lacking. Therefore, the theoretical methods, catalyst models, and reaction mechanisms for the MNPs@MOFs materials are reviewed in this paper, which provides us with important information in structures and properties, thus providing reference and guidance for the design of catalysts with better performance.

Keywords

MOFs, Metal Nanoparticle, Reaction Mechanism, Density Functional Theory

内嵌金属纳米颗粒的MOFs材料理论研究综述

贺 亭*, 张云奕, 岑 洁, 陈德利*

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华
Email: *1956489188@qq.com, *chendl@zjnu.cn

收稿日期: 2019年3月7日; 录用日期: 2019年3月22日; 发布日期: 2019年3月29日

*通讯作者。

文章引用: 贺亭, 张云奕, 岑洁, 陈德利. 内嵌金属纳米颗粒的 MOFs 材料理论研究综述[J]. 材料化学前沿, 2019, 7(2): 9-18. DOI: 10.12677/amc.2019.72002

摘要

金属-有机骨架(Metal-organic frameworks)是由金属离子和有机连接体自组装而成的高度有序的晶体多孔材料。极高的孔隙率、超大的比表面积、可调节的孔径和形状等特点使其在包括催化在内的多个领域都有潜在应用。MOFs材料包覆金属纳米颗粒MNP (metal nanoparticles)是当前一个研究热点,负载的金属团簇作为可能的催化活性位点受到了广泛的关注。最近几年在合成和应用MNP@MOFs材料方面已经取得了很大进展,然而对材料中金属纳米颗粒的几何结构、电子性质及其形成机理仍不清楚,此外对催化反应的微观机理缺乏深入的认识。本文综述了研究MNP@MOFs材料的理论方法、理论模型和反应机理,为我们提供了结构和性能等方面的重要信息,从而为设计出性能更好的催化剂提供借鉴与指导意义。

关键词

金属有机骨架, 金属纳米颗粒, 反应机理, 密度泛函理论

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

一些贵金属由于其独特的物理化学性能,常在催化反应中被看作有效的活性中心。在理想的情况下,它们可以在载体上相互分离,以减少金属团簇之间的相互作用、烧结和聚集,从而提高催化活性。载体的电子性质和结构性能对贵金属纳米粒子MNP的分散性、稳定性和吸附扩散等有着重要的影响。一般来说,理想的载体能够很好地包覆和分散金属纳米粒子,促进反应物的吸附,加速产物的扩散。因此,在过去的几十年中,包括活性炭、硅胶、沸石分子筛和介孔二氧化硅等多孔材料被广泛地用作贵金属载体。金属-有机骨架(MOFs)材料是通过金属阳离子或团簇与有机连接体通过配位而自组装形成的一种新型的多孔材料。文献报道中,金属-有机骨架(MOFs)材料已成为过渡金属的重要载体,MNP的引入引起了人们的极大研究兴趣[1]。探究MOFs对金属纳米粒子的形成、生长和迁移以及电子性质的影响,对于了解MOFs的催化活性和优化催化性能至关重要。

近年来,MNP@MOFs材料作为一种多相催化剂受到了广泛的关注,该类催化剂既保留了MOFs较高的比表面积、孔容和孔隙度,又能使金属纳米颗粒均匀分散、提高稳定性和使用寿命,还有可能提高其催化活性,因此它已被广泛应用于各种重要化学反应,包括碳化、氧化、还原反应等[2]。MNP@MOFs材料在催化方面主要有三个潜在的优点:1)与大块金属相比,金属纳米粒子表面原子不饱和程度高,具有较高的催化活性和选择性;2)被包覆的金属纳米粒子由于孔径受限,具有尺寸可控和稳定性好的特点,但是由于MOFs的高孔隙率,反应物仍然可以接触到;3)金属纳米粒子与骨架相互作用,特别是通过配位、 π - π 键力和范德华力,这些相互作用可以提高催化活性[3]。MOFs材料的限域效应是高活性MNP嵌入孔内的主要驱动力。在MNP@MOFs系统中,对金属纳米颗粒的结合位置和几何结构的精确控制是提高设计催化剂效率的关键。

2005年,自从Fischer等人[4]首次提出将Pd负载到MOF-5以来,已经有大量关于MOFs负载单金属纳米颗粒的例子,表1列出了一小部分近几年的研究成果。随后研究人员分别选用不同的MOFs材料

(MIL-101, ZIF-8 和 MOF-5 等)及金属纳米颗粒(Au、Ag、Ru 和 Pd 等)在该领域开展了大量的研究[5]。2013 年, Wu 等研究人员[6]把 Au 纳米粒子通过 HAuCl_4 前驱体的形式封装进 UiO-66 的孔道中, 使 Au 纳米粒子高度分散在 UiO-66 的孔道中(尺寸在 1~3 nm)用于 CO 氧化, 获得了很高的催化活性和稳定性。Jiang 等人[7]证明了 Au 在 ZIF-8 中催化共氧化反应机理。

Table 1. Review of representative MNPs@MOFs composites
表 1. 具有代表性的 MNPs@MOFs 复合材料

MNPs@MOF	MOF 孔径(nm)	MNP 直径(nm)	金属前驱体	方法	参考文献
Pt@MIL-101	3.4, 2.9	1.8 ± 0.2	H_2PtCl_6	双溶剂溶液浸渍	[13]
Pt@MIL-101	3.4, 2.9	4.3	H_2PtCl_6	超声后溶液浸渍	[15]
Pt@MOF-177	2.3~2.5	2~5	$\text{Me}_3\text{PtCp}'$	沉积法	[16]
Pd@MIL-101	3.4, 2.9	2~6	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	微波辐照后溶液浸渍	[17]
Pd@MIL-101	3.4, 2.9	3.2	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	溶液浸渍	[18]
Pd@ED-MIL-101	3.4, 2.9	1.9 ± 0.7	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	溶液浸渍	[19]
Pd@MIL-101	3.4, 2.9	2~4	PdCl_2	溶液浸渍	[20]
Pd@MIL-101	3.4, 2.9	1~2.5	$\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$	沉积法	[21]
Pd@MIL-101	3.4, 2.9	1~4	$\text{CpPd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$	沉积法	[21]
Pd@SNU-3	0.77	3 ± 0.4	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	自还原	[22]
Au@ZIF-8	1.2	1~5	$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	沉积法	[14]
Au@ZIF-90	1.2	1~2	$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$	沉积法	[14]
Au@ZIF-8	1.2	3.4 ± 1.4	$\text{Au}(\text{acac})(\text{CH}_3)_2$	固体研磨	[7]

自从 2002 年 Hutchings 课题组发现 Au-Pd 合金负载于金属氧化物对氢氧直接合成过氧化氢具有良好的活性以来, 学术界就掀起了对双金属体系的研究热潮。Gu 等人[8]表明, 在 MIL-101 中吸附 Au-Pd 团簇对甲酸脱氢有显著的催化活性。Jiang 等人[9]采用连续沉积法合成 Au@Ag/ZIF-8 (Au 为核, Ag 为壳)材料, 其催化活性明显高于相应的单金属催化剂。Duan 等人[10]研究将 Au-Pd 合金负载到 MOF-253 材料形成的双金属催化剂, 通过调整骨架内金和钯的摩尔比, 在胺的羰基化反应中具有较高的催化活性。

据我们所知, 目前围绕 MOFs 中金属团簇的负载及其催化性能的研究较少。其中一个原因是 MOFs 的表面结构复杂, 因此很难令人信服地预测负载金属团簇的稳定几何构型。David S. Sholl 等人[5]首次对 MOF 中的 Au, Pd 和 Au-Pd 团簇进行了理论研究, 将密度泛函理论(DFT)计算与遗传算法(GA)相结合, 可靠地预测了负载金属团簇的稳定结构。Chen 等[11]利用从头算分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)结合退火模拟技术, 采用 DFT 方法进行了优化, 寻找到 Pd_m 纳米团簇($m = 1\sim 32$)在 UiO-66- NH_2 孔内热力学稳定结构。计算结果表明, Pd_{28} @UiO-66- NH_2 的平均结合能最大。采用同样的方法计算了 Au_n @ZIF-8 和 Au_n @ZIF-90 ($n \leq 20$)的稳定结构, 并对骨架中的甲基和醛官能团对结构和电子性质的影响进行了探索[12]。本文主要综述了研究 MNPs@MOFs 材料的理论研究方法、两种主要的理论模型和相应的反应机理。

2. 理论方法、模型及研究进展

2.1. 理论方法

为了使反应过程和机制合理化, 在考虑到材料的全拓扑结构的情况下, 采用第一性原理密度泛函理论(DFT)结合从头算分子动力学(AIMD)的理论方法计算预测了团簇模型和周期模型的稳定结构。团簇模

型一般采用 Gaussian 09 软件包进行计算, 以 B3LYP/6-31G(d)理论进行几何优化。在这种计算中, 只考虑了结构的一个片段。与团簇模型计算不同的是, 周期性模型计算考虑整个晶胞, 用维也纳模拟软件包 (VASP)进行了周期性计算。所有的结构都是用 DFT 方法进行优化, ENCUT 值采用 400 eV, 其中电子自洽场收敛标准设定为 10^{-5} eV [23]。

为确定骨架对反应机理的影响, 分别对团簇模型和周期模型进行了比较, 利用密度泛函理论方法和过渡态理论预测了反应物吸附结构方式和反应所需的反应势垒, 寻找最佳的反应路径, 以揭示反应原理。Wu 等人[12]采用 NEB 方法和 Dimer 方法探索反应过渡态。Ye 等人[3]使用在 Gaussian 09 中使用的 M06-L 密度泛函进行非限制性密度泛函计算气相中超临界原子的结合与原子团簇的生长。Planas 等人[24]用 Kohn-Sham DFT 对 NU-1000 的 Zr₆ 节点分别采用了团簇和周期模型进行计算。利用密度泛函理论计算各种 MOF 的结构参数、力学性能和部分电荷分布等信息。David S. Sholl 研究小组[25]以 UiO-66 作为载体模型, 运用遗传算法对 Pd 团簇在 UiO-66 中的稳定性进行了研究, 并对不同大小团簇的稳定性进行了讨论, 确定了 Pd₂₈ 是限制在四面体孔笼内的最大团簇。

2.2. 理论模型

金属有机骨架材料(MOFs)是一类由金属离子和有机配体通过配位键连接形成二维或三维网状晶体结构的多孔或微孔(有时是介孔的)化合物, 它们为合理的材料设计提供了巨大的潜力。金属纳米粒子负载于 MOFs 材料中被关注的一个原因是骨架对金属颗粒的大小和形状的限域作用, 可能会产生更好的催化活性。因此, 理解金属纳米粒子的形成、生长和扩散过程中的骨架效应及其内部的电子性质, 对于进一步了解金属纳米粒子的催化活性和稳定性, 以及优化其催化性能至关重要。在这里, 我们对两种理论模型进行研究: 团簇模型和周期模型。

在探究金属团簇在骨架中是如何动态生长、扩散以及与骨架作用时, 此时我们选择团簇模型即可符合要求。然而, 当研究骨架对金属团簇的相关性质和催化性能的影响时, 我们更多的时候选择周期性模型来进行模拟。周期性模型描述了具有周期边界条件的无限大晶体的单位胞, 这样的模型可获得更真实的结构和性能信息。当考虑到催化中心在长尺度上的重排时, 周期性模型也很有优势。而团簇模型则适用于金属功能化的 MOFs 节点, 在这种情况下, 化学反应发生在节点上, 反应物通过孔隙的扩散通常不受速率限制。一旦了解了功能化 MOF 节点的结构, 就可以尝试制定设计原则和预测新的催化剂[24]。

2.2.1. 团簇模型

在之前的工作中, 已经报道了一些金属团簇在 MOFs 的扩散过程[5] [11] [25]。而关于金属团簇的生长研究还未见报道。Ye 等人[3]在 Gaussian 09 中利用 M06-L 密度泛函理论, 对 Cu 原子的结合方式和 Cu 团簇在 NU-1000 骨架连接剂上的生长及扩散进行了计算。通过不同密度泛函计算验证了 Cu-Cu 键以及 Cu-Cu 的伸缩振动模式。另外, 计算团簇模型的能量值是在 298.15 K 和 1 atm 下的标准状态气相计算的 Gibbs 自由能, 以此确定了 Cu 原子的最稳定的结合方式。通过选择 Cu 原子在连接剂上运动的三条不同路径, 具体考察了 Cu 原子在有机配体上的吸附方式。计算结果发现, Cu 原子在有机配体边缘位置的吸附比中心位置更加有利, 且边缘的 Cu-C 键距离较短, 中心位置结构的 Cu-C 键键距离较长。Hajek 研究小组[23]使用内部开发的程序 Zeobuilder 剪切扩展的 UiO-66(-NH₂)成团簇模型, 7 个有机配体被甲酸基团取代, 而其余四个有机配体包围活性位点, 由此产生了两个 Zr-活性位点和 7 个配位数, 用于羟醛缩合反应的理论研究。此外, Li 等人[26]报道了一种 Ni(II)修饰的 NU-1000 材料, 采用团簇模型对氢化反应机理进行了初步的研究。它具有催化乙烯加氢和催化还原的活性。这些结果表明从周期系统中提取的团簇模型确实可以捕获这些催化剂的局部的反应活性[24]。

2.2.2. 周期性模型

1) $\text{Cu}_n\text{-NU-1000}$ 模型

Chapman 和同事[3]以 NU-1000 材料为载体,研究了 Cu 团簇在 NU-1000 不同部位的稳定性。NU-1000 的晶胞具有 558 个原子,其中晶格常数 $a = b = 39.97 \text{ \AA}$, $c = 16.63 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 60^\circ$ 。应用从头算分子动力学模拟了 Cu 团簇在 NU-1000 中的成核和扩散动态过程。为了研究 Cu 原子簇在 NU-1000 中结合的稳定位置,他们选择一个周期模型 $\text{Cu}_n\text{-NU-1000}$ ($n = 10, 15, 19$),并比较了 NU-1000 和 Cu_n ($n = 10, 15, 19$)团簇在不同位置结合的相对能量。计算结果表明, $\text{Cu}_n\text{-NU-1000}$ 的相对稳定性顺序为窗口 > 六角孔 > c 孔,表明 Cu_n ($n = 10, 15, 19$)团簇更倾向于在窗口处成核和生长,而不是在 c 孔或六角形孔中成核和生长。

2) $\text{Pd}_n\text{-UiO-66-NH}_2$ 模型

Chen 等人[11]选择 UiO-66-NH₂ 作为包覆 Pd_n 团簇的载体材料,完美的 UiO-66-NH₂ 的材料中有两种笼型:大的八面体笼和小的四面体笼,其比例为 1:2,直径大小分别为 12 Å 和 7.5 Å,如图 1 所示,这两个笼由一个窗口连接,其直径估计为 7.0 Å。

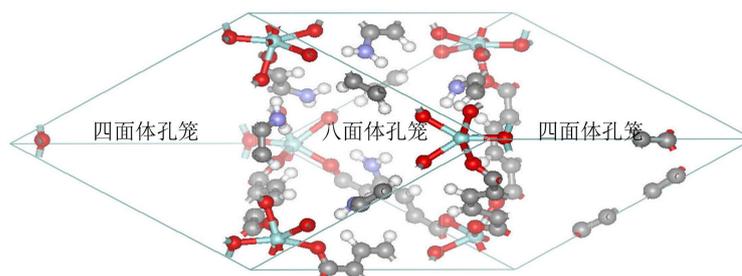


Figure 1. The optimized UiO-66-NH₂ model (octahedral cage: tetrahedron hole cage 1:2)
图 1. 优化得到的 UiO-66-NH₂ 材料模型(八面体孔笼:四面体孔笼比例为 1:2)

采用从头算分子动力学(AIMD)模拟和退火技术相结合的方法模拟了 Pd 金属团簇包覆在 UiO-66-NH₂ 材料的结构,并采用 DFT 方法对其进行优化,得到了热力学稳定的构型。从较小的 $\text{Pd}_{4n}\text{@UiO-66-NH}_2$ ($n = 1\sim 7$)结构出发,AIMD 模拟轨迹表明,在包覆 Pd_n 团簇的四面体笼中,放置在窗口位置的所有单个原子都扩散到四面体笼中,而不是八面体笼,然后聚集成较大的 Pd 团簇,便得到了 $\text{Pd}_n\text{@UiO-66-NH}_2$ ($n = 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32$)的稳定结构。随着团簇尺寸的增加,孔道中逐渐充满 Pd 原子。在 $\text{Pd}_{28}\text{@UiO-66-NH}_2$ 中,每个窗口位点有三个 Pd 原子,在四面体笼尺寸有限的情况下形成小 Pd (111)表面,而这四个 Pd 原子表面有可能是催化活性中心。当 n 值大于 28 时, Pd 原子只能位于相邻的八面体笼中。结果表明, $\text{Pd}_{28}\text{@UiO-66-NH}_2$ 模型是我们所研究的体系中热力学最稳定的结构,如图 2 所示。

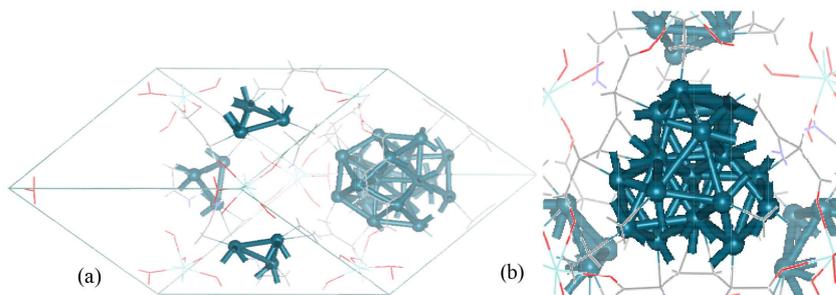


Figure 2. (a) $\text{Pd}_{28}\text{@UiO-66-NH}_2$, with four Pd (111) surfaces at each window point, and the size of the (b) window
图 2. (a) $\text{Pd}_{28}\text{@UiO-66-NH}_2$, 每个窗口点有 4 个 Pd (111)表面, 以及(b)窗口的大小[11]

为了更好地了解 $\text{Pd}_n@ \text{UiO-66-NH}_2$ 复合材料的稳定性,利用 Bader charge 电荷分析方法还计算了金属团簇与骨架之间的电荷转移。结果表明随着 Pd 团簇尺寸的增大,更多的电子从金属团簇转移到骨架上。从 Pd_4 金属团簇转移到骨架的电子只有 0.20 个,热力学最稳定的 $\text{Pd}_{28}@ \text{UiO-66-NH}_2$ 的转移电子数达到 1.33,而 $\text{Pd}_{32}@ \text{UiO-66-NH}_2$ 则下降到 0.89。可见,金属纳米颗粒与骨架之间的电荷转移与复合材料本身的热力学稳定性存在一定的关系,理论数据表明 $\text{Pd}_{28}@ \text{UiO-66-NH}_2$ 复合材料为稳定结构模型。

3) $\text{Au}_n@ \text{ZIF}$ 模型

Wu 等人[12]采用从头算分子动力学模拟和密度泛函理论优化了 ZIF-8 和 ZIF-90 晶体结构,计算了晶格参数,并对 Au 团簇负载于 ZIF-8 和 ZIF-90 的结构进行了系统研究,优化后的晶胞大小为 $a = b = c = 16.48 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。 Au_n 团簇在 ZIF-8 内会与咪唑环上的 C 成键,作用方式为 C-Au-C。当 $n \leq 12$ 时, Au_n 团簇在 ZIF-8 内以平面构型存在, Au 原子个数逐渐增大则以立体构型存在。在 ZIF-90 中, Au_n 团簇与咪唑环上的官能团醛基成键,作用方式为 Au-O。当 $n \leq 12$ 时, Au_n 团簇在 ZIF-90 内以平面构型存在, $n = 16$ 、20 时,形成立体的中空笼状结构。计算能量结果表明,相比 ZIF-90, Au_n 团簇与 ZIF-8 束缚能的绝对值更大,即负载 Au 团簇后的稳定性顺序为: $\text{ZIF-8} > \text{ZIF-90}$, Au 团簇负载结构如图 3 所示。

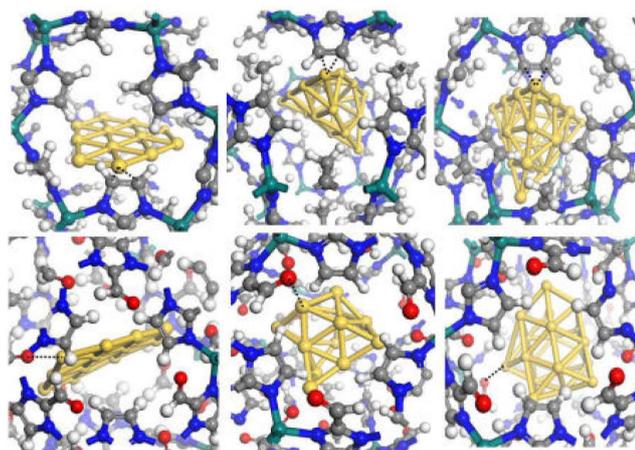


Figure 3. DFT optimized configuration of Au_n ($n = 12, 16, 20$) clusters interacting with ZIF-8, ZIF-90 Skeleton
图 3. Au_n ($n = 12, 16, 20$) 团簇与 ZIF-8、ZIF-90 骨架作用的 DFT 优化构型[12]

3. 化学反应机理研究

3.1. $\text{Au}_n@ \text{ZIF}$ 催化 CO 氧化反应机理

Wu 等人[12]采用密度泛函理论对复合材料 $\text{Au}_n@ \text{ZIF-8}$ 、 $\text{Au}_n@ \text{ZIF-90}$ ($n = 2, 4, 8, 12, 16, 20$) 进行吸附小分子 CO 、 O_2 的研究。并利用 NEB 方法确定 CO 氧化反应的反应路径,其中力收敛的精度为 0.03 eV/\AA 。通过频率的分析对过渡态进行确认。所有的计算均是在基于第一性原理计算的 VASP 模拟软件包下完成的。

为了考察 Au_n 团簇在 ZIFs 中呈现二维、三维构型对反应的影响以及 CO 氧化反应机理,选择 $\text{Au}_8@ \text{ZIF-8}$ 、 $\text{Au}_{16}@ \text{ZIF-8}$ 、 $\text{Au}_8@ \text{ZIF-9}$ 和 $\text{Au}_{16}@ \text{ZIF-90}$ 模型进行反应过程的模拟。如图 4 所示,在该反应过程中, $\text{Au}_8@ \text{ZIF-90}$ 相比 $\text{Au}_8@ \text{ZIF-8}$,反应能垒升高。 $\text{Au}_{16}@ \text{ZIF-90}$ 的第二个能垒要比体系 $\text{Au}_{16}@ \text{ZIF-8}$ 略低。ZIF-8 骨架首先失去电子,然后得到电子,担当蓄电池的角色。我们可以看出,CO 氧化反应分为两个步骤进行。首先,CO 和 O_2 共吸附于 Au 团簇上,穿越第一个过渡态随即形成 OOCO^* 中间体,再跨越第二个反应过渡态,最后生成 CO_2 分子,保留一个自由基 O 原子吸附于 Au 团簇上。此反应机理主要

是遵从 Langmuir-Hinshelwood (L-H)机理。

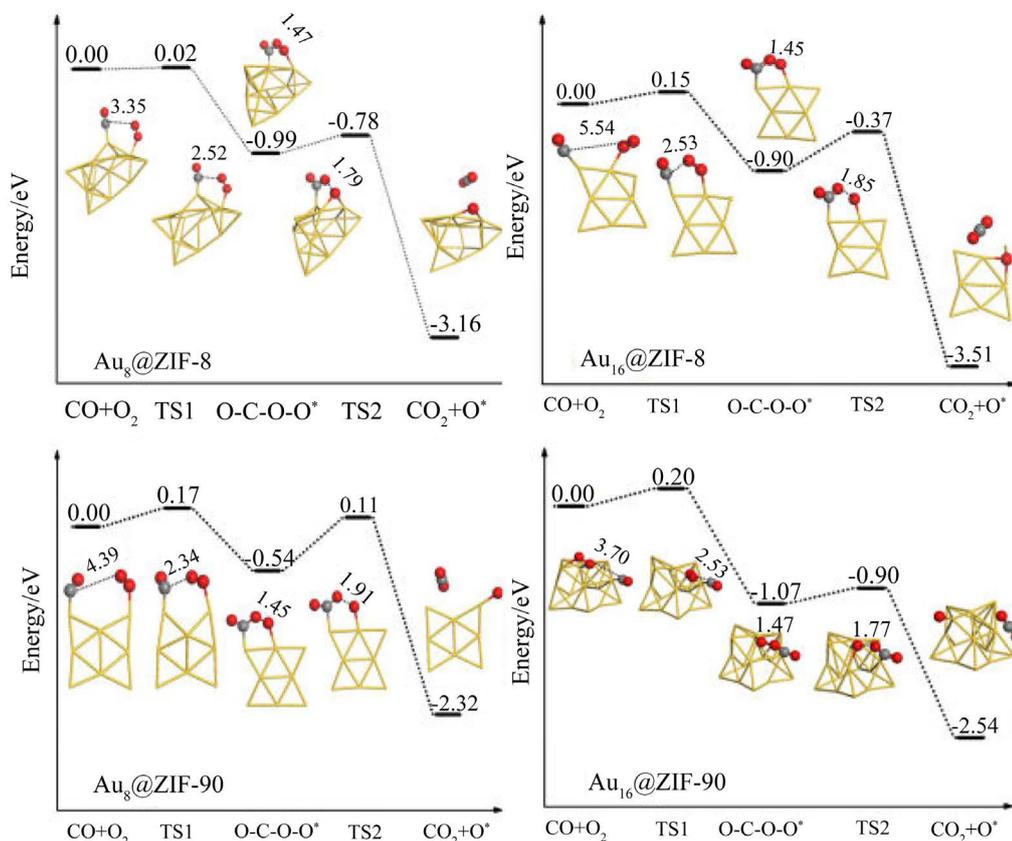


Figure 4. Energy diagram of CO Oxidation catalyzed by Au₈@ZIF-8, Au₁₆@ZIF-8, Au₈@ZIF-90, and Au₁₆@ZIF-90
图 4. Au₈@ZIF-8、Au₁₆@ZIF-8、Au₈@ZIF-90、Au₁₆@ZIF-90 催化 CO 氧化反应能量示意图[12]

3.2. Pd_n-UiO-66-NH₂ 催化加氢反应机理

在上述理论模型的文献综述中, Pd 金属团簇负载于 UiO-66-NH₂ 材料中, 通过一系列的计算模拟, 预测出其稳定模型, 即 Pd₂₈@UiO-66-NH₂ 的平均结合能最大。在此稳定的模型基础上, 结合实验和计算模拟的方法, 进一步探索在加氢反应的活性中心和反应机理。Zheng 等人[1]通过实验一锅法合成制备了 Pd@UiO-66-NH₂ 材料, 并用于 2, 3, 5-三甲基苯醌加氢实验中, 结果表明该催化剂具有良好的催化性能。用周期晶体结构代替团簇模型, 再现了纳米笼对反应物吸附的限域效应。在加氢反应过程中, 用 NEB 方法搜索过渡态, 完成反应路径的计算。

为了阐明 TMBQ 加氢反应的机理, 计算结果表明其加氢反应由两部组成。NEB 计算结果表明, 其两步反应所对应的能垒分别为 80.7 和 34.5 kJ/mol, 其中第二步反应的势垒要小得多, 为决速步骤, 如图 5 所示。理论计算结果很好地解释了实验现象。

4. 总结和展望

本文综述了 MNPs@MOFs 体系的理论模型, 包括团簇和周期性模型。选择合适的理论计算方法可探究金属原子或团簇与骨架结合的方式以及在孔道内的生长、迁移的动态过程, 骨架的限域作用对金属团簇的尺寸大小结构以及分布的影响, 利用电荷分析可以进一步理解电荷转移对于结构稳定性和催化性能的影响。最后对一些具体反应的反应机理的进行探讨。利用计算建模的手段可以将催化活性与反应过程

中发生变化的性质等联系起来，使我们更加清晰地认识催化剂的结构与性能之间的关系，从而揭示催化活性的本质，为我们能够有效地调控和优化催化剂性能提供了理论指导和借鉴意义。

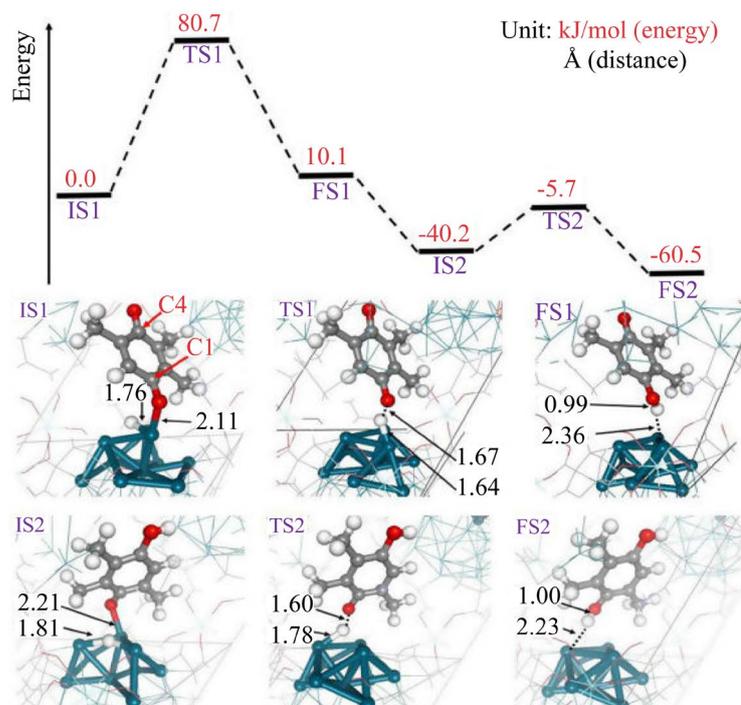


Figure 5. The calculated potential energy profiles of TMBQ hydrogenation using $\text{Pd}_{28}@UiO-66\text{NH}_2$, and the configurations of the reactants, transition states, and final states of the two reaction steps, respectively. (The grey, white, red, and green balls represent C, H, O, and Pd atoms, respectively)

图 5. 用 $\text{Pd}_{28}@UiO-66-\text{NH}_2$ 计算了加氢反应的势能分布，并分别给出了两个反应步骤的初始态、过渡态和终态[1]。(灰色、白色、红色和绿色的球分别代表 C、H、O 和 Pd 原子)

优良的催化剂的发现和设计是现代化学领域面临的一个巨大的挑战，利用量子力学计算方法进行催化剂设计对于理解催化剂在具体反应中的构效关系具有重要的意义，是对实验的重要补充甚至具有指导意义，是开拓催化材料应用的一种新途径。

基金项目

浙江省自然科学基金 LY17B060001。

参考文献

- [1] Zheng, S., Yang, P., Zhang, F., *et al.* (2017) Pd Nanoparticles Encaged within Amine-Functionalized Metal-Organic Frameworks: Catalytic Activity and Reaction Mechanism in the Hydrogenation of 2, 3, 5-trimethylbenzoquinone. *Chemical Engineering Journal*, **328**, 977-987. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.099>
- [2] Aijaz, A. and Xu, Q. (2014) Catalysis with Metal Nanoparticles Immobilized within the Pores of Metal-Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 1400-1411. <https://doi.org/10.1021/jz5004044>
- [3] Ye, J., Cramer, C.J. and Truhlar, D.G. (2018) Organic Linker Effect on the Growth and Diffusion of Cu Clusters in a Metal-Organic Framework. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 26987-26997. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09178>
- [4] Hermes, S., Schröter, M.K., Schmid, R., *et al.* (2005) Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 6237-6241. <https://doi.org/10.1002/anie.200462515>

- [5] Vilhelmsen, L.B., Walton, K.S. and Sholl, D.S. (2012) Structure and Mobility of Metal Clusters in MOFs: Au, Pd, and Au-Pd Clusters in MOF-74. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 12807-12816. <https://doi.org/10.1021/ja305004a>
- [6] Wu, R., Qian, X., Zhou, K., *et al.* (2013) Highly Dispersed Au Nanoparticles Immobilized on Zr-Based Metal-Organic Frameworks as Heterostructured Catalyst for CO Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 14294-14299. <https://doi.org/10.1039/c3ta13114a>
- [7] Jiang, H.L., Liu, B., Akita, T., *et al.* (2009) Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 11302-11303. <https://doi.org/10.1021/ja9047653>
- [8] Gu, X., Lu, Z.H., Jiang, H.L., *et al.* (2011) Synergistic Catalysis of Metal-Organic Framework-Immobilized Au-Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 11822-11825. <https://doi.org/10.1021/ja200122f>
- [9] Jiang, H.L., Akita, T., Ishida, T., *et al.* (2011) Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 1304-1306. <https://doi.org/10.1021/ja1099006>
- [10] Duan, H., Zeng, Y., Yao, X., *et al.* (2017) Tuning Synergistic Effect of Au-Pd Bimetallic Nanocatalyst for Aerobic Oxidative Carbonylation of Amines. *Chemistry of Materials*, **29**, 3671-3677. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00544>
- [11] Chen, D.L., Wu, S., Yang, P., *et al.* (2017) *Ab Initio* Molecular Dynamic Simulations on Pdclusters Confined in UiO-66-NH₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 8857-8863. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00957>
- [12] Dou, L., Wu, S., Chen, D.L., *et al.* (2018) Structures and Electronic Properties of Au Clusters Encapsulated ZIF-8 and ZIF-90. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 8901-8909. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12480>
- [13] Aijaz, A., Karkamkar, A., Choi, Y.J., *et al.* (2012) Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal-Organic Framework: A Double Solvents Approach. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 13926-13929. <https://doi.org/10.1021/ja3043905>
- [14] Esken, D., Turner, S., Lebedev, O.I., *et al.* (2010) Au@ZIFs: Stabilization and Encapsulation of Cavity-Size Matching Gold Clusters inside Functionalized Zeolite Imidazolate Frameworks, ZIFs. *Chemistry of Materials*, **22**, 6393-6401. <https://doi.org/10.1021/cm102529c>
- [15] Khajavi, H., Stil, H.A., Kuipers, H.P., *et al.* (2013) Shape and Transition State Selective Hydrogenations Using Egg-Shell Pt-MIL-101 (Cr) Catalyst. *ACS Catalysis*, **3**, 2617-2626. <https://doi.org/10.1021/cs400681s>
- [16] Proch, S., Herrmannsdörfer, J., Kempe, R., *et al.* (2008) Pt@MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage and Oxidation Catalysis. *Chemistry: A European Journal*, **14**, 8204-8212. <https://doi.org/10.1002/chem.200801043>
- [17] El-Shall, M.S., Abdelsayed, V., Abd El Rahman, S.K., *et al.* (2009) Metallic and Bimetallic Nanocatalysts Incorporated into Highly Porous Coordination Polymer MIL-101. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 7625-7631. <https://doi.org/10.1039/b912012b>
- [18] Li, H., Zhu, Z., Zhang, F., *et al.* (2011) Palladium Nanoparticles Confined in the Cages of MIL-101: An Efficient Catalyst for the One-Pot Indole Synthesis in Water. *ACS Catalysis*, **1**, 1604-1612. <https://doi.org/10.1021/cs200351p>
- [19] Yuan, B., Pan, Y., Li, Y., *et al.* (2010) A Highly Active Heterogeneous Palladium Catalyst for the Suzuki-Miyaura and Ullmann Coupling Reactions of Aryl Chlorides in Aqueous Media. *Angewandte Chemie International Edition*, **49**, 4054-4058. <https://doi.org/10.1002/anie.201000576>
- [20] Hwang, Y.K., Hong, D.Y., Chang, J.S., *et al.* (2008) Titelbild: Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation. *Angewandte Chemie*, **120**, 4093-4093. <https://doi.org/10.1002/ange.200890100>
- [21] Herrmannsdörfer, J. and Kempe, R. (2011) Selective Palladium-Loaded MIL-101 Catalysts. *Chemistry: A European Journal*, **17**, 8071-8077. <https://doi.org/10.1002/chem.201101004>
- [22] Cheon, Y.E. and Suh, M.P. (2009) Enhanced Hydrogen Storage by Palladium Nanoparticles Fabricated in a Redox-Active Metal-Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 2899-2903. <https://doi.org/10.1002/anie.200805494>
- [23] Hajek, J., Vandichel, M., Van de Voorde, B., *et al.* (2015) Mechanistic Studies of Aldol Condensations in UiO-66 and UiO-66-NH₂ Metal Organic Frameworks. *Journal of Catalysis*, **331**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.08.015>
- [24] Bernales, V., Ortuño, M.A., Truhlar, D.G., *et al.* (2017) Computational Design of Functionalized Metal-Organic Framework Nodes for Catalysis. *ACS Central Science*, **4**, 5-19. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00500>
- [25] Vilhelmsen, L.B. and Sholl, D.S. (2012) Thermodynamics of Pore Filling Metal Clusters in Metal Organic Frame-

-
- works: Pd in UiO-66. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 3702-3706. <https://doi.org/10.1021/jz301806b>
- [26] Li, Z., Schweitzer, N.M., League, A.B., *et al.* (2016) Sintering-Resistant Single-Site Nickel Catalyst Supported by Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 1977-1982. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12515>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: amc@hanspub.org