

# 贵金属纳米颗粒/MOFs复合材料的电催化应用与挑战

杨虎, 郑杰, 李晗, 崔鼎, 姚婧妍, 章钰, 袁小磊\*, 葛明\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月2日; 录用日期: 2023年11月3日; 发布日期: 2023年11月15日

## 摘要

金属有机框架(MOFs)作为一种新颖的多孔纳米晶体材料,具有高比表面积、结构多样性和组分可调性的特点,这使得MOFs材料在电催化领域引起广大学者的研究兴趣。通过在框架内负载金属纳米材料,可以进一步拓展MOFs的潜在应用。MOFs材料一方面能够有效地调控金属纳米颗粒的结构与形貌,另一方面提供限域环境或者界面结构,进而能够抑制金属纳米颗粒在催化反应中的溶解、被毒化等不良影响。得益于此,金属纳米颗粒/MOFs复合材料有望突破当前电化学催化材料稳定性差、成本高、催化活性低的瓶颈,为电化学催化剂的设计、合成、应用注入新的活力。本综述中,我们对金属纳米颗粒/MOFs复合材料的合成策略进行了总结。此外,我们着重分析MOFs与金属纳米颗粒两个组分之间的协同效应,并阐明其结构特性、活性位点及其性能之间的关系。最后,我们展望了金属纳米颗粒/MOFs复合材料在电催化领域面临的挑战与机遇。

## 关键词

贵金属纳米颗粒, 金属有机骨架, 复合材料, 合成方法, 协同效应

# Electrocatalytic Applications and Challenges of Noble Metal Nanoparticles/MOFs Composites

Hu Yang, Jie Zheng, Han Li, Ding Cui, Jingyan Yao, Yu Zhang, Xiaolei Yuan\*, Ming Ge\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 2<sup>nd</sup>, 2023; accepted: Nov. 3<sup>rd</sup>, 2023; published: Nov. 15<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

**Metal-organic framework (MOFs), as a novel porous nanocrystal material, has the characteristics**  
\*通讯作者。

文章引用: 杨虎, 郑杰, 李晗, 崔鼎, 姚婧妍, 章钰, 袁小磊, 葛明. 贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的电催化应用与挑战[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 302-316. DOI: 10.12677/japc.2023.124031

of high specific surface area, structural diversity and component adjustability, which makes MOFs materials attract the research interest of many scholars in the field of electrocatalysis. By loading metal nanomaterials within the frame, the potential applications of MOFs can be further expanded. On the one hand, MOFs materials can effectively regulate the structure and morphology of metal nanoparticles, and on the other hand, provide a limited environment or interface structure, which can inhibit the adverse effects of metal nanoparticles in the catalytic reaction such as dissolution and poisoning. Thanks to this, metal nanoparticles/MOFs composites are expected to break through the bottlenecks of poor stability, high cost and low catalytic activity of current electrochemical catalytic materials, and inject new vitality into the design, synthesis and application of electrochemical catalysts. In this review, we summarized the synthesis strategies of metal nanoparticles/MOFs composites. In addition, we focus on analyzing the synergistic effect between MOFs and the two components of metal nanoparticles, and elucidating the relationship between their structural properties, active sites and their properties. Finally, we look forward to the challenges and opportunities of metal nanoparticles/MOFs composites in electrocatalysis.

## Keywords

Noble Metal Nanoparticles, Metal-Organic Frameworks, Composite Materials, Synthesis Methods, Synergistic Effect

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

1995年 Yaghi 研究团队首次提出“金属有机框架”的概念,金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)主要是指一类由金属簇节点和有机连接剂组成的晶体多孔材料[1] [2] [3]。由于新型合成方法的开发、表征技术的拓展,在过去的几十年里,MOFs 材料的种类和数量也迎来了新的突破。其中 MOFs 材料具有晶体多孔框架、多样的金属配体组合、可调谐的物理和化学结构等特性,使其在电化学催化领域(如小分子氧化[4]、电解水制氢[5]、电解水制氧[6]、二氧化碳还原[7]等)展现出优异的催化性能。与传统的商业催化剂相比,MOFs 材料具有更高的比表面积能够与反应介质更好地结合[8] [9]。当其与金属纳米颗粒结合时,展现出的催化活性以及稳定性相较于传统金属纳米颗粒与碳材料的组合具有成倍的提高。因此,深入分析、应用 MOFs 材料被认为是电催化剂材料发展的新契机。

MOFs 材料在催化方面的优势主要是依赖 MOFs 结构上的金属活性位点,这些活性位点主要有以下两个来源: 1) 不饱和金属中心。MOFs 材料本身的金属节点可以与有机配体发生配位,还可以与合成过程中的溶剂分子进行配位,通过简单的处理方式去除无关溶剂分子,从而在保留 MOFs 材料本身结构特点的情况下产生不饱和配位的金属中心[10] [11]。这些不饱和金属中心表现为具有增强路易斯酸性的路易斯酸位点,进而对各种电化学反应起到催化作用,直接表现为催化活性、稳定性的明显提升。2) MOFs 材料还可以通过接枝的有机配体,将作用官能团在合成 MOFs 前预先修饰在配体上或在合成 MOFs 后通过后修饰的方法进行嫁接。这些接枝的官能团能提供数量更多、种类更丰富的活性位点,例如-OH、-SO<sub>3</sub>H 等官能团能够提供酸性位点,类似的-N、-NH<sub>2</sub>、-NH 基团则能够在 MOFs 结构上添加碱性位点[12] [13]。此外,还可以在 MOFs 材料外部修饰疏水材料等来改善 MOFs 的性质。这些经过修饰、优化过后的 MOFs 材料具有更优越的物理、化学特征,为特定电化学反应选择相适应的 MOFs 材料提供了广大的拓展空间。

无论是饱和金属中心策略,还是接枝有机配体策略都只部分强调 MOFs 材料的结构优势,特别对

于材料本身的孔结构并不是充分利用。因此研究者们尝试进一步利用其独特的孔结构来负载更多具有优异催化性能的客体物质,通过客体催化剂和主体 MOFs 材料之间的协同作用,进一步获得比单组分催化剂更加全面的催化效果[14] [15]。在电化学催化反应中,催化效果较为显著的单个组分是尺寸较小的金属纳米颗粒,这些金属纳米颗粒由于尺寸小,因此具有较高的表面能,从而使得其在热力学上是不稳定,在合成过程中和反应初期容易发生团聚现象,导致表面大量的活性位点被掩盖,从而影响金属纳米颗粒的催化活性和稳定性[16] [17]。广大学者们通常采用种类多样的表面活性剂如聚乙烯吡咯烷酮(PVP) [18] [19]、油胺(OAM) [20] [21]、 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD) [22] [23]等,亦或是采用晶面诱导剂作为辅助,获得特定大小、形状、晶面、分散性好的金属纳米颗粒[24] [25]。但是,在实际的合成过程中由于引入的添加剂具有强相互作用,对催化反应主要起到负面作用,导致实际催化效果并不能满足要求。为了解决添加剂的负面影响,获得表面洁净、分散性更好的催化剂,研究者们尝试将金属纳米颗粒与多孔 MOFs 材料相结合,制备出一系列新型的复合材料。这些复合材料中,多孔 MOFs 材料的固有孔结构提供了空间限域的条件,可以有效控制金属纳米颗粒的团聚、生长,并且 MOFs 孔道可以作为反应物/生成物的转移路径[26] [27]。将金属纳米颗粒与 MOFs 合理整合形成的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料有效地利用两者材料的优势,避免单个 MOFs 组分导电性差,电荷传输能力差的影响,也避免了单个金属纳米颗粒组分结构和催化稳定性差的影响,使新型的复合材料在电催化领域备受关注。

由于化学合成方法与表征技术的飞速发展,金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的制备策略和在电催化反应中的应用取得了很多人瞩目的成果。我们对近几年的工作做了回顾和分析,致力于归纳总结金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在电催化反应中的协同作用。在这篇综述中,我们首先阐述了金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的合成方法。然后,从金属纳米颗粒/MOFs 复合材料各组分之间的协同作用角度出发,总结目前一些学者们发表的研究工作,重点关注金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在电催化活性和稳定性上的提升,为电化学催化反应中高效复合材料各组分的选择和设计,以及其内在活性的提高提供理论依据。最后,讨论该类金属纳米颗粒/MOFs 复合材料面临的挑战、机遇以及未来的发展前景,致力于吸引更多的研究者推动金属纳米颗粒/MOFs 复合材料催化剂的进步和创新。

## 2. 金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的制备方法

由于金属纳米颗粒/MOFs 复合材料由金属纳米颗粒和 MOFs 两组分组成。因此,可以从各组分的合成先后顺序进行分类,大致有可以分为三类。1) 将金属纳米颗粒的前驱体溶液以及 MOFs 材料一起混合,制备出金属纳米粒子分散在 MOFs 材料内部以及表面的复合材料。2) 先制备出金属纳米颗粒,然后将金属纳米颗粒与 MOFs 反应溶液相混合,制备出将金属纳米颗粒封装在 MOFs 材料内部的复合材料。3) “一锅法”制备金属纳米颗粒/MOFs 复合材料,这种合成策略将金属纳米粒子的前驱体与 MOFs 的前驱体直接混合,使得金属纳米粒子和 MOFs 材料的生长同时进行,最后通过各组分之间的自组装形成复合材料。

### 2.1. 先制备 MOFs 晶体再装载金属纳米颗粒

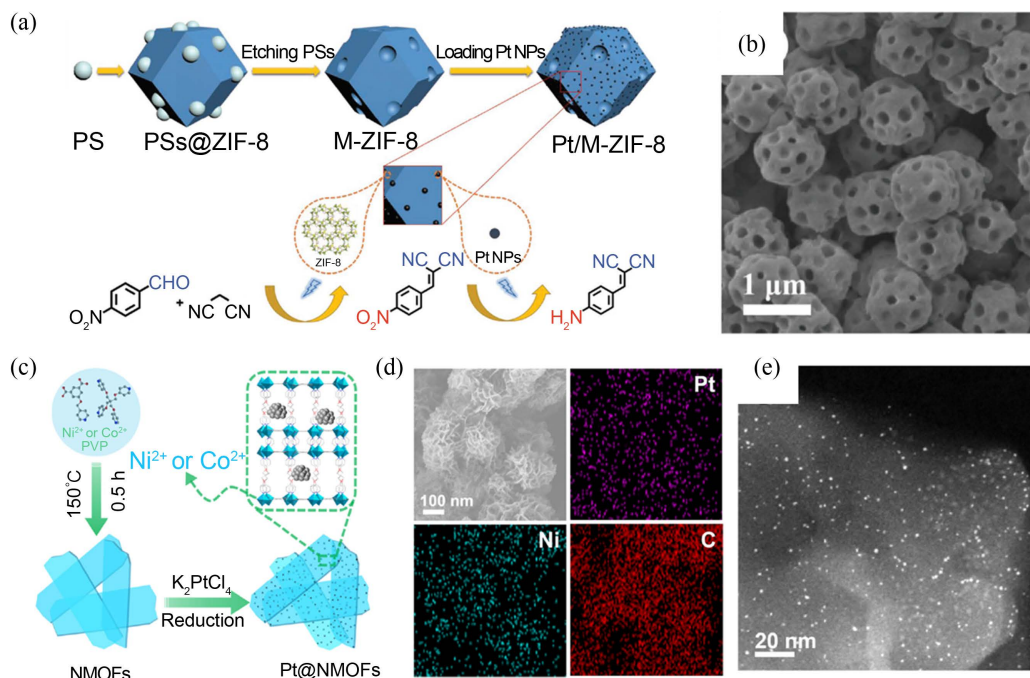
在这种金属纳米颗粒/MOFs 复合材料合成策略中,MOFs 材料作为主体材料,金属纳米颗粒的前驱体通过溶液浸渍[28] [29]、气相沉积[30] [31]和固体研磨[32] [33]等方法,被限制在 MOFs 材料的有限空间中,从而利用 MOFs 材料的结构特性分散金属纳米颗粒,有望实现控制金属纳米颗粒的生长和团聚,然后通过加入还原剂(如硼氢化钠等)、通入还原气体(氢气)等方式实现金属纳米颗粒相对于 MOFs 材料的尺寸和形貌控制[34]。

其中就溶液浸渍而言,研究者将 MOFs 晶体加入到金属前驱体溶液中,前驱体溶解通过孔隙自发的进入 MOFs 晶体的内部,此时,金属纳米颗粒的尺寸由 MOFs 晶体的空腔决定,金属纳米颗粒既可以在

MOFs 晶体表面生长也可以在晶体内部封装, 至此金属纳米颗粒/MOFs 复合材料成功合成。

Hu [35]等人基于溶液浸渍的策略开发了一种简单的策略, 将模板蚀刻和浸泡还原相结合, “两步法”制备出具有宏观微孔结构的 MOFs 晶体和多活性位点的功能纳米颗粒催化剂(图 1(a))。制备的 Pt/ZIF-8 在 Knoevenagel 缩合加氢反应中表现出良好的性能, 这主要是 ZIF-8 中存在大孔, 暴露了更多的活性位点, 此外还原形成的 Pt 纳米颗粒也为催化实验贡献了更多的基础位点(图 1(b))。该合成策略可以扩展到其他系列的 MOFs 材料, 这项工作是优先制备 MOFs 材料, 构建功能性金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的经典案例之一。Wen [36]等研究者报道了类似的合成方法。他们以不同的金属节点作为支撑, 制备了一系列超薄纳米片形貌的正交 MOFs 晶体材料(NMOFs), 并成功地将 Pt 纳米颗粒封装在这些 NMOFs 中, 从而获得 Pt@NMOF-Ni 的纳米复合材料(图 1(c)、图 1(d))。他们首先通过调节前驱体的比例成功合成了超薄纳米片, 然后将这种能够形成纳米片的 NMOFs 晶体作为宿主材料, 用氯铂酸作为金属前驱体进行浸渍处理, 然后进行还原处理将 Pt 纳米颗粒完全封装在 NMOFs 材料上(图 1(e))。这项工作对浸渍处理合成金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的普适性研究提供了有力的证明。

在这种合成方法中, MOFs 晶体被引入到含有金属前驱体的溶液中并有效混合。现有的毛细管压力使金属前驱体自发地渗透到 MOFs 晶体的内部空隙中。随后, 金属前驱体被还原为技术纳米颗粒。这样, 原位形成的金属纳米颗粒的大小和形状将由宿主 MOFs 的空腔决定。颗粒的粒径分布取决于金属前驱体和 MOFs, 部分金属前驱体可能吸附在表面, 容易迁移, 能够有效地调控金属纳米颗粒与 MOFs 晶体之间的结合。溶液浸渍的方法相较于气相沉积和固体研磨而言, 能够有效地将金属前驱体与 MOFs 晶体在溶剂中紧密结合, 从而有效调节最终材料的形貌、尺寸、结构等, 有利于分析催化剂与性能之间的关系。



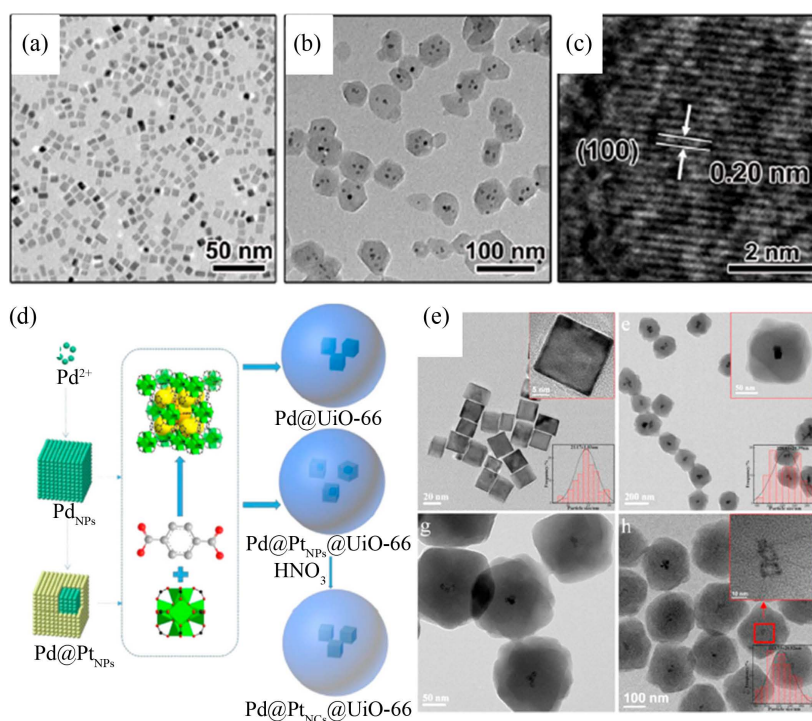
**Figure 1.** (a) Preparation of Pt/M-ZIF-8 catalyst through the encapsulation of polystyrene spheres (PSs) and etching for the two-steps catalytic reaction; (b) SEM images of M-ZIF-8 obtained by etching PSs [35]; (c) Schematic illustration showing the synthetic procedure of Pt@NMOFs; (d) SEM images of Pt@NMOF-Ni and the corresponding Pt, Ni, and C elemental mapping images; (e) HAADF-STEM image of Pt@NMOF-Ni [36]

**图 1.** (a) 采用聚苯乙烯球封装和蚀刻法制备 Pt/M-ZIF-8 催化剂, 用于两步催化反应; (b) 蚀刻 PS 模板得到的 M-ZIF-8 的 SEM 图像[35]; (c) Pt@NMOFs 合成过程示意图; (d) Pt@NMOF-Ni 的 SEM 图像和对应的 Pt、Ni、C 元素映射图像; (e) Pt@NMOF-Ni 的 HAADF-STEM 图像[36]



## 2.2. 先合成金属纳米颗粒再包覆 MOFs 晶体

这项策略的核心是引入金属纳米颗粒作为种子或者成核中心促使 MOFs 晶体在金属纳米颗粒表面生长或者组装, 形成金属纳米颗粒/MOFs 晶体的核壳结构。但是这种合成策略由于金属纳米颗粒的局限性, 需要引入“粘结剂”(如 PVP 等)作为添加剂来诱导表面 MOFs 晶体的形成, 避免 MOFs 晶体的自成核, 均匀得锚定在金属纳米颗粒的表面。金属纳米颗粒由于预先合成可以通过更加容易地调节组分和形貌, 并且可以通过调节金属纳米颗粒表面“粘结剂”的含量来调节最终包覆的 MOFs 晶体的尺寸。但是这种方法也存在着严峻的挑战就是已经形成的金属纳米颗粒对于 MOFs 晶体的形成具有明显的干扰作用, 因此, MOFs 晶体的选择局限于 ZIF-8 以及 UiO 等一系列研究较多的材料。此外, 由于合成纳米颗粒引入了添加剂会对金属纳米颗粒表面的活性位点起到一定的遮蔽作用, 并且在催化反应中很难被清除。



**Figure 2.** TEM images of the as-obtained (a) Pd NCs and (b) PdNCs@ZIF-8-100; (c) HRTEM image of Pd NCs in Pd NCs@ZIF-8-100; [37] (d) Scheme illustration of assembling for Pd@UiO-66, Pd@PtNPs@UiO-66, and hollow Pd@PtNCs@UiO-66; (e) Pd@Pt nanocubes, Pd@PtNPs@UiO-66, Pd@PtNCs@UiO-66 [39]

**图 2.** (a) Pd NC 和 (b) Pd NCs@ZIF-8-100 的透射电镜图像; (c) Pd NCs@ZIF-8-100 中 Pd NC 的 HRTEM 图像; [37] (d) Pd@UiO-66、Pd@PtNPs@UiO-66、Pd@PtNCs@UiO-66 空心装配方案示意图; (e) Pd@Pt 纳米立方体, Pd@PtNPs@UiO-66, Pd@PtNCs@UiO-66 透射电镜图像[39]

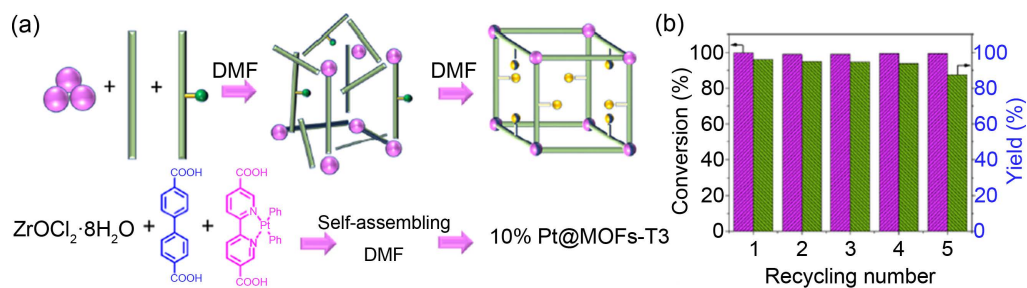
Xu [37]及其同事报道一种简便的策略, 可以将尺寸较小的 Pd 纳米颗粒良好的分散在 ZIF-8 晶体的内部(图 2(a)、图 2(b))。他们首先通过液相合成的方法制备出尺寸大小为~7 nm 的 Pd 立方体金属纳米颗粒, 表面由(100)面包围, 在合成时通过添加 PVP 作为表面覆盖剂, 既能够起到调节 Pd 纳米粒子形貌和尺寸的作用, 也可以诱导 MOFs 晶体的异向生长(图 2(c))。通过电子显微镜观察发现, 用 ZIF-8 包覆 Pd NCs 后, 经过 100℃ 热处理后形貌和尺寸没有明显变化, Pd 金属纳米颗粒被约束在 ZIF-8 晶体的中心区域, 此时 Pd NCs@ZIF-8 复合材料的尺寸为~75 nm。研究者们尝试提高热处理的温度, 发现当温度达到 400℃ 时, 复合材料的尺寸变化不明显, 也没有发现明显的团聚现象, 表明 ZIF-8 的包覆, 可以强烈阻止金属纳米颗粒的团聚。这项工作证明了引入形貌、尺寸可控的金属纳米颗粒随后进行 ZIF-8 的生长这项策略

是切实可行的。

UIO-66 作为“明星” MOFs 晶体之一，也被用来作为包覆金属纳米颗粒的主体材料之一[38]。Liu 及其团队先合成了单分散的 Pd@Pt 双金属纳米颗粒，尺寸大小为 21 nm，其中 Pd@Pt<sub>NPs</sub> 具有 2.6 nm 的 Pt 金属壳层[39]。研究者们采用溶剂热的合成方法，以 PVP 和乙酸作为原料将金属纳米颗粒包埋在 UiO-66 的核心中。通过在纳米立方体表面均匀生长 UiO-66 壳，合成了 Pd@Pt<sub>NPs</sub>@UiO-66 核壳复合材料(图 2(d))。接下来，将 Pd@Pt<sub>NPs</sub>@UiO-66 纳米复合材料浸入浓硝酸中，引起 Pd 的腐蚀，从而将纳米颗粒转化为纳米立方体并获得目标所需的 Pd@Pt<sub>NCS</sub>@UiO-66 复合材料，此外，研究者们还探究了 PVP 对于 Pd@Pt<sub>NCS</sub>@UiO-66 复合材料合成的重要性，因为 PVP 通过极性和非极性基团增强了 UiO-66 在纳米立方体 Pd@Pt 表面的吸附。在没有 PVP 的情况下，由于纳米立方 Pd@Pt 与纳米八面体 UiO-66 的团聚，Pd@Pt 没有被 UiO-66 包封。合成过程中加入 100 mg PVP，得到均匀单分散的 Pd@Pt<sub>NPs</sub>@UiO-66 核壳复合材料(图 2(e))。实验结果分析发现，PVP 显著降低了金属纳米颗粒的表面能以避免团聚。此外，PVP 拥有的基团与金属纳米颗粒表面良好地螯合，而另一端在 UiO-66 前体溶液中与配体连接，促进了异质结构的形成。

### 2.3. “一锅法”制备复合材料

Li [40]及其团队报道了一种新的、通用的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料合成策略，在不添加稳定剂和还原剂的情况下，通过直接混合 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、Pt 金属前驱体(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>)和 MOFs 前驱体，MOFs 晶体可以在原位形成的金属纳米颗粒表面和周围优先自组装。这种原位一步组装方法适用于各种 MOFs 晶体，制备出成分、结构明确的 Pt@MOFs 复合材料，该材料具有高度分散的 Pt 纳米颗粒，直径分布均匀。实验结果表明，这种合成策略制备的 Pt@MOFs 纳米复合材料展现出显著增强的催化活性和选择性。Zhang [41]等研究者在不添加任何保护剂和还原剂的条件下，以二氯八水合二氧化锆(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)、联苯二羧酸酯(bpdc)和 Pt(II)-联吡啶配合物(Pt(II)(Ph)<sub>2</sub>-bpydc)作为起始原料，以苯甲酸为 MOFs 晶体的形成调节剂，在 DMF 为溶剂的条件下一步组装制备出 10% Pt@MOFs-T3 复合材料(图 3(a))。这种无需添加稳定剂即可原位制备出的 10% Pt@MOF-T3 复合材料具有大表面积和高结晶度，MOFs 的空腔内形成了均匀且分散良好的 Pt 纳米颗粒，这主要是因为双吡啶基起到了高效络合和稳定的作用。此外，合成的 10% Pt@MOF-T3 复合材料对 5-羟甲基糠醛(HMF)的加氢反应具有较高的活性和选择性。优异的催化性能可归因于分散良好的 Pt 纳米颗粒和 MOFs 晶体提供的电子转移的协同作用。同时，联吡啶配体在 MOFs 框架中的存在避免了烃类化合物的不可逆吸附，从而提高了催化剂的重复性(图 3(b))。在不添加稳定剂和还原剂的情况下，通过反应溶剂和原料的本身特性作为反应的基础条件，就目标产物选择适合的调节剂，制备出理想的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料，可以避免过多反应添加剂对产物污染，从而干扰试验的最终结果，并且原料中的作用官能团可以就应用电化学反应的差异进行改性，从而起到减弱竞争反应的作用。



**Figure 3.** (a) Illustration of in situ one-step synthesis of 10% Pt@MOFs-T3; (b) Recycling test of the 10% Pt@MOF-T3 catalyst [41]

**图 3.** (a) 10% Pt@MOFs-T3 的原位一步合成示意图; (b) 10% Pt@MOF-T3 催化剂的回收试验[41]

实验证明,“一锅法”的优势在于方便快捷的合成目标产物,能够有效的节约时间成本和经济成本,在某些条件下可以不用添加还原剂和稳定剂,能够暴露更多的金属活性位点。但是,这种方法也存在着它的局限性,即反应过程中如何控制金属纳米粒子和 MOFs 晶体的自成核和生长速率,如何加强反应环境中有机配体和官能团对于金属纳米颗粒前驱体和 MOFs 晶体前驱体的平衡,避免出现 MOFs 晶体与金属纳米颗粒分别成核的现象从而影响金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的成功合成。

总而言之,不同的合成策略各有利弊,选择适合的合成策略直接决定合成复合材料中金属纳米颗粒与 MOFs 材料的相互关系,从而影响复合材料的结构以及界面相互作用等。最终合成的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料不仅能够有效地将金属纳米颗粒限制在 MOFs 材料内部,而且也可以通过在合成的复合材料外部进一步接枝一些目标官能团来优化材料的催化性能、选择性以及稳定性等。

### 3. 金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的催化应用

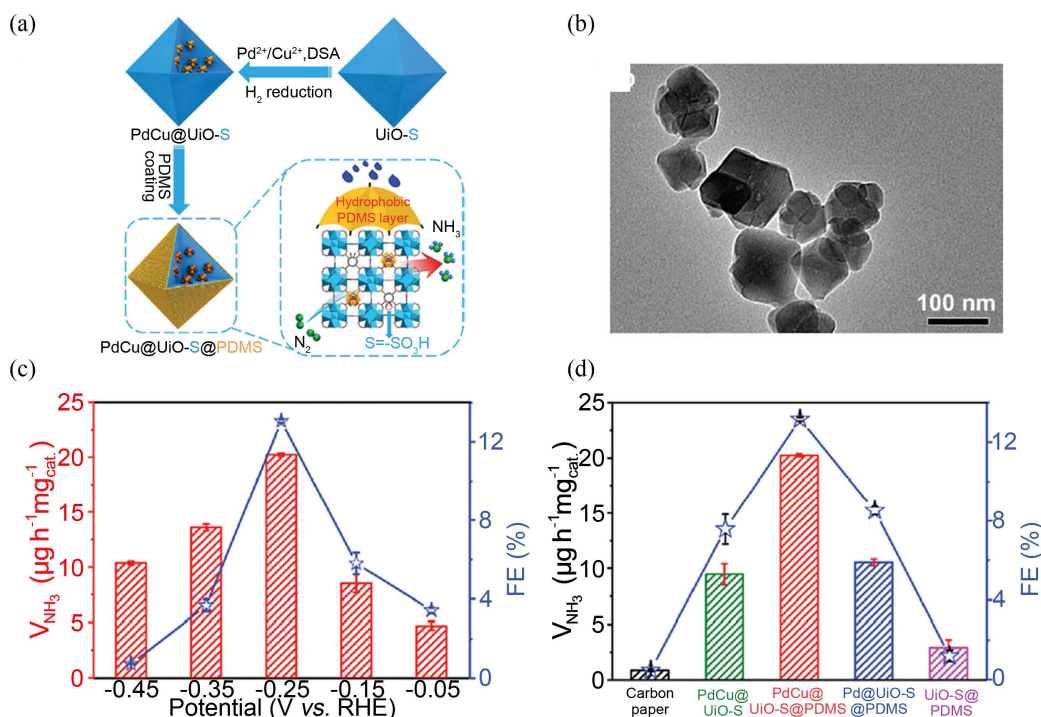
金属纳米颗粒/MOFs 复合材料结合了金属纳米颗粒与 MOFs 材料的优势,弥补各个组分的劣势。金属纳米颗粒的负载能够改善 MOFs 材料导电性能不足的缺陷,MOFs 材料结合金属纳米颗粒则能够有效的抑制颗粒的团聚,有效地控制纳米颗粒的生长[42]。金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的制备不仅可以提高催化剂的活性和稳定性,而且研究者们可以通过调控 MOFs 的结构和金属纳米颗粒的含量,深入了解金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的构效关系,进一步优化催化剂的设计,提升催化剂的协同作用,从而适应各种催化反应的要求。由于金属纳米颗粒、MOFs 材料的种类很多,在本节,我们将重点讨论贵金属(Pt、Pd)基金属纳米颗粒与 MOFs 材料的复合,以及这类金属纳米颗粒/MOFs 复合材料催化剂在电化学催化反应方面的应用的广泛性。

#### 3.1. Pd 基金属纳米颗粒/MOFs 复合材料

Li [42]及其团队报道了一种在 UiO-66 晶体表面沉积功能纳米复合材料外壳的简单方法,这种功能纳米复合材料外壳由纳米颗粒和导电聚合物组成。他们的这种合成方法主要是基于“先合成 MOFs 晶体再负载金属纳米颗粒”的策略,采用“双溶剂”的方法,以正己烷和水分别作为反应体系中的疏水溶剂和亲水溶剂。大量使用在正己烷悬浮的具有亲水性内孔的 UiO-66 颗粒,因为正己烷和水两种溶剂不混溶,水的体积小于 UiO-66 颗粒的孔隙体积,促进含有氯化钯( $\text{PdCl}_2$ )的水溶液前驱体在 UiO-66 颗粒孔隙内的富集。此外,研究者们还考虑到溶剂的选择特性,在正己烷溶剂中引入疏水性的吡咯,成功在 UiO-66 颗粒成功包裹上了一层由 Pd 金属纳米颗粒和聚吡咯(PPy)组成的纳米复合壳层,该壳层特殊性在于 UiO-66 颗粒内部的  $\text{PdCl}_2$  引发的吡咯在 UiO-66 颗粒外表面的界面处聚合形成的。在这种独特的纳米复合壳层的作用下,制备的 UiO-66/Pd@PPy 纳米复合材料在硝基苯酚和硼氢化钠的还原反应中具有高活性和稳定性。这项工作控制了 Pd 金属纳米颗粒和聚合物在 UiO-66 颗粒上的质量负荷,为金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的制备提出了一种简单快捷的合成方法。UiO-66 作为“明星”MOFs 主体材料在催化氮还原反应(NRR)方面也有显著的应用。Jiang [43]及其团队报道了一种新型的 PdCu 纳米颗粒/UiO-66 的复合材料(PdCu@UiO-S@PDMS)。他们将具有富电子态的 PdCu 纳米颗粒封装在磺酸盐功能化的金属有机骨架 UiO-66-SO<sub>3</sub>H (简称 UiO-S)中,并通过涂覆疏水聚二甲基硅氧烷(PDMS)层进一步调节复合催化剂的反应微环境(图 4(a)、图 4(b))。这种新型的催化剂在 NRR 实验中展现出高效的催化性能:法拉第效率可以达到 13.16%,还原产物的产率高达  $20.24 \mu\text{g h}^{-1}\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ ,性能远远领先于其他的 Pd 金属纳米颗粒/MOFs 催化剂(图 4(c)、图 4(d))。研究者进一步分析催化剂的构效关系发现 MOFs 表面接枝的-SO<sub>3</sub>H 有利于催化剂的质子化,为 NRR 催化过程提供更多的质子,PDMS 包覆为催化剂提供了疏水的微环境能够有效地抑制了竞争性析氢反应,并且富电子的 PdCu 位点有利于  $\text{N}_2\text{H}^*$ 中间体的形成,降低了 NRR 的能垒,从而解释了其良好的性



能。这项工作解释了金属纳米颗粒/MOFs 中组分之间的协同作用，即通过调节电子转移和调制 MOFs 材料的微环境来协同提高催化性能。



**Figure 4.** (a) Schematic illustration for the stepwise synthesis of PdCu@UiO-S@PDMS with significant functional components/units for improving NRR being highlighted; (b) low-magnification TEM images for PdCu@UiO-S@PDMS; The NH<sub>3</sub> yield rate and FE of (c) PdCu@UiO-S@PDMS at various potentials, and (d) the control catalysts, including carbon paper, PdCu@UiO-S, PdCu@UiO-S@PDMS, PdCu@UiO@PDMS, and UiO-S@PDMS at -0.25 V vs. RHE [43]

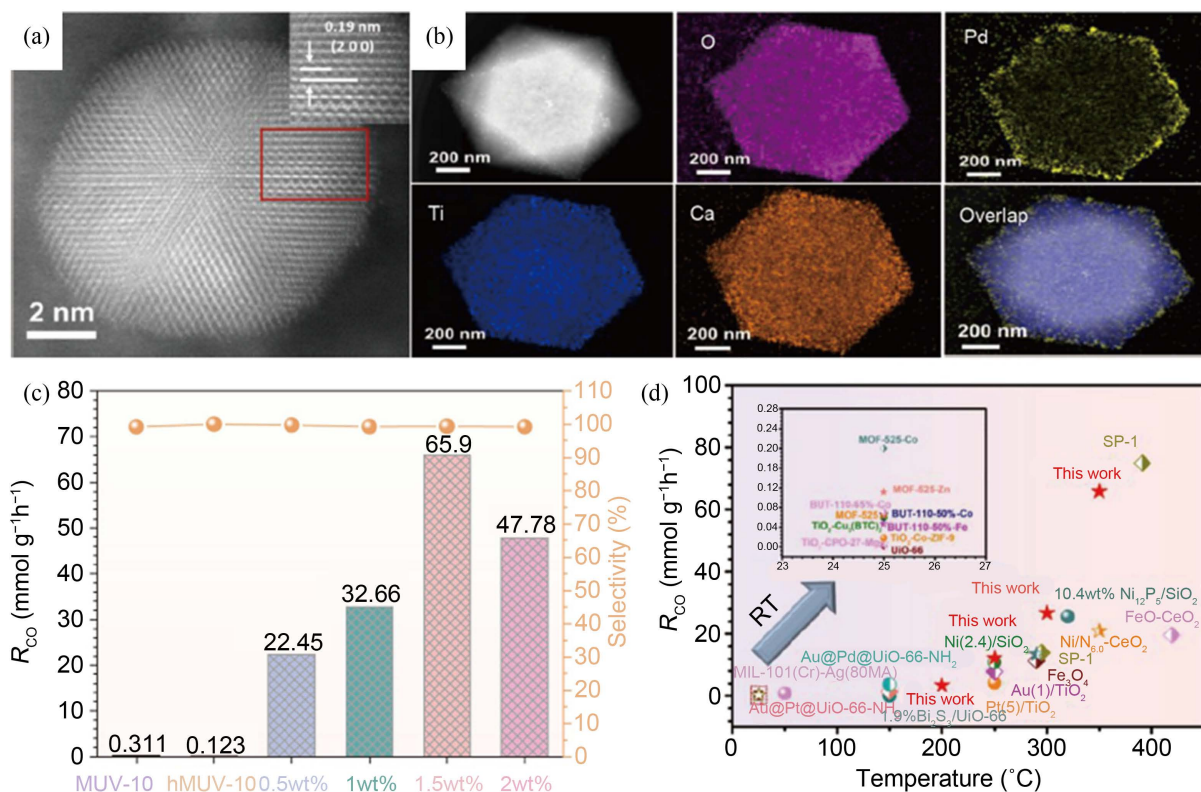
**图 4.** (a) 逐步合成 PdCu@UiO-S@PDMS 的示意图，其中突出显示了改善 NRR 的重要功能成分/单元；(b) PdCu@UiO-S@PDMS 的低倍率 TEM 图像；(c) PdCu@UiO-S@PDMS 在不同电位下的 NH<sub>3</sub> 产率和 FE，以及(d)对照催化剂，包括碳纸、PdCu@UiO-S、PdCu@UiO-S@PDMS、PdCu@UiO@PDMS 和 UiO-S@PDMS 在 -0.25 V vs. RHE 的对比[43]

Gu [44]等人报道了一种不同于“双溶剂”法的合成方法，他们采用“溶剂热”的合成方法将 Pd 金属纳米颗粒固定在铝基 MOFs 孔隙中获得新型金属纳米颗粒/MOFs 复合材料(Pd@MOF-303)。研究者选择 MOF-303 作为主体材料主要是因为吡啶二羧酸盐 MOFs 连接体中相邻的不配位 N 原子对可以锚定和稳定客体 Pd 纳米颗粒，并防止其从 MOFs 孔中聚集和浸出。此外，Pd 与 MOF-303 之间的强相互作用促进了 Pd 纳米颗粒的良好整合和高分散，形成了小的 Pd 纳米颗粒，从而使得 Pd@MOF-303 复合材料具有高的催化活性、选择性和优异的回收性能。HMF 的催化实验结果表明，在 1 MPa H<sub>2</sub> 和 60℃ 的温和反应条件下，Pd@MOF-303 复合材料在 HMF 完全转化为 2,5-二羟甲基四氢吡啶的催化效率高达 95.8%，远高于对比样。这项工作对选择恰当的 MOFs 主体材料，有效地锚定客体金属纳米颗粒，制备高效催化剂具有显著的意义。

Pd 金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在二氧化碳还原领域也有显著的催化作用。Zhai [45]及其同事采用一步原位水蚀刻法，合理地设计合成了超细 Pd 纳米颗粒锚定的分层多孔钛-MOF (hMUV-10)。层次化的 MUV-10 结构为 Pd 纳米颗粒在 MOFs 材料的内部和外表面上提供了丰富的锚定位点(图 5(a)、图 5(b))。研究者们测试发现，优化后的 Pd/hMUV-10 CO 产率高达 65.9 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>，比目前最先进的 MOFs 基催化剂高出约两个数量级，超过了大多数无机半导体基催化剂(图 5(c)，图 5(d))。在相对温和的 200℃ 测试条



件下, Pd/hMUV-10 CO 的产率也高达  $3.36 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。值得注意的是, Pd/hMUV-10 的稳定性也很卓越, 在  $350^\circ\text{C}$  下连续循环测量时, 活性衰减可以忽略不计。为了进一步分析催化剂的构效关系, 研究者们通过理论计算发现 Pd 纳米颗粒增强了  $\text{CO}_2$  吸附能力, 降低了  $\text{CO}_2$  还原的能垒, 从而大大提高了  $\text{CO}_2$  还原的 CO 产率。

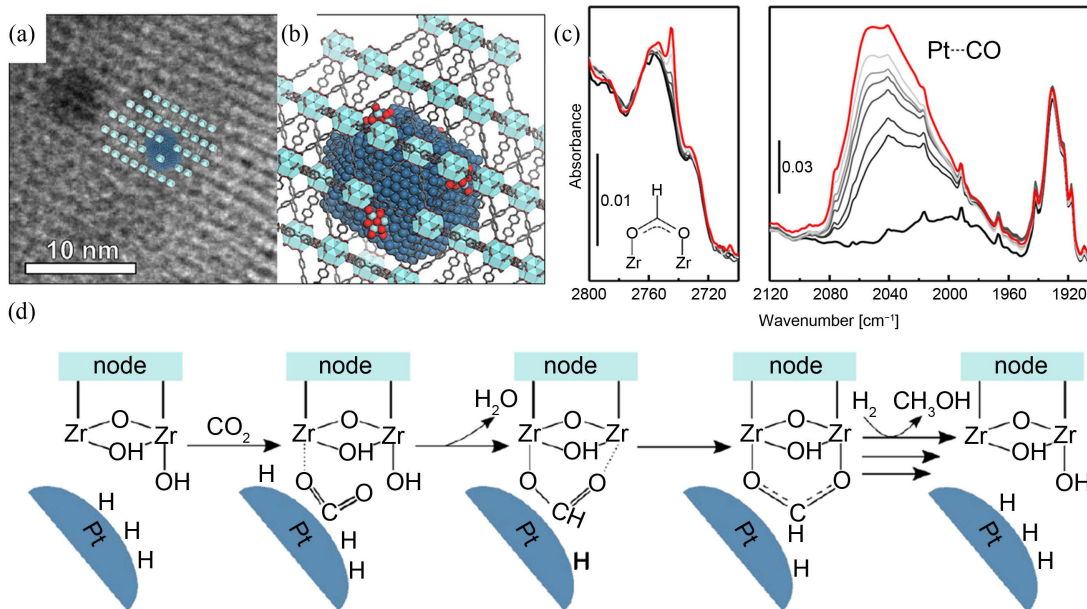


**Figure 5.** (a) Cs-corrected HAADF-STEM image of typical Pd NPs; (b) HAADF image and the EDX elemental mapping of O, Pd, Ca, Ti, and overlap image of 1.5-Pd/hMUV-10; (c) CO yield and selectivity at  $350^\circ\text{C}$  for MUV-10, hMUV-10, and Pd/hMUV-10 with various Pd loading concentrations; (d) CO yield in comparison with the literature [45]

**图 5.** (a) 典型 Pd 纳米颗粒的 Cs 校正 HAADF-STEM 图像; (b) O、Pd、Ca、Ti 的 HAADF 图像和 EDX 元素映射以及 1.5-Pd/hMUV-10 的重叠图像; (c) 不同 Pd 负载浓度下 MUV-10、hMUV-10 和 Pd/hMUV-10 在  $350^\circ\text{C}$  下的 CO 产率和选择性; (d) 与文献比较的 CO 产率[45]

### 3.2. Pt 基金属纳米颗粒/MOFs 复合材料

金属纳米颗粒/MOFs 复合材料作为催化剂显示出巨大的前景, 但是, 对于催化剂在目标反应中的动态、动力学和机械作用的研究尚不明确。为了进一步探究催化剂的构效关系, Unni Olsbye [46] 等人对嵌入锆(Zr)基 UiO-67 MOF 中的 Pt 纳米颗粒组成的极其稳定的复合材料就二氧化碳加氢反应进行了稳态和瞬态动力学研究(图 6(a)、图 6(b))。研究者结合红外光谱表征和密度泛函理论(DFT)建模模拟分析发现, 二氧化碳加氢反应通过附着在 Zr 节点上的甲酸盐物质在 Pt 纳米颗粒和缺陷 Zr 节点之间的界面处形成最终产物甲醇(图 6(c)、图 6(d))。研究者对瞬态数据的仔细分析表明, 反应中间体的数量高于 Pt 纳米颗粒周围 MOF 材料晶格中开放的 Zr 位点的数量。这一现象的出现主要是因为 Pt 纳米颗粒的生长非常有利于在预处理过程中置换接头和创建开放的 Zr 位点。这项工作提供了确凿的证据, 证明了催化反应发生在复合材料表面上的 Pt 纳米颗粒处以及缺乏连接的  $\text{Zr}_6\text{O}_8$  节点的界面上, 体现了 MOFs 材料和金属纳米颗粒的界面对反应的重要性。



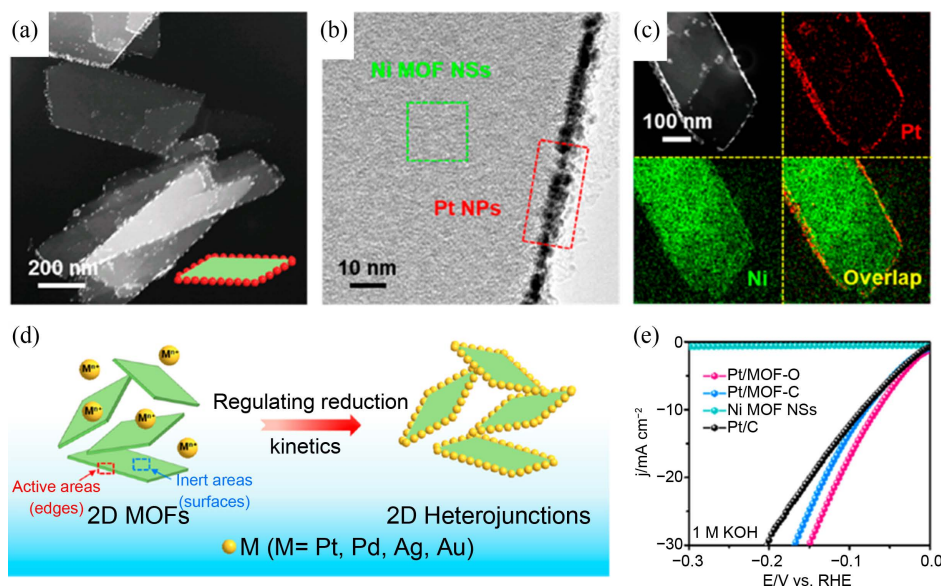
**Figure 6.** (a) TEM micrograph showing the close packed (111) layers of  $Zr_6O_8$  clusters in UiO-67, with a spacing of  $15.5 \text{ \AA}$ , overlaid with a 1600 atom Pt NP in the structure of UiO-67 viewed along (112) which is perpendicular to (111); (b) A 1600 atom Pt NP in UiO-67 viewed in the same direction; (c) FT-IR spectra of UiO-67-Pt collected during  $CO_2$  hydrogenation ( $CO_2/H_2 = 1/6$ , 10 ml/min,  $170^\circ C$ , 1 bar) at different times (thick black curve for  $t = 0$  min, grey scale from darkest to brightest for  $0 < t < 120$  min, thick red curve for  $t = 120$  min); (d) Schematic presentation of the postulated reaction mechanism of  $CO_2$  hydrogenation to the formate intermediate in  $CH_3OH$  formation at the Pt-Zr-node interface [46]

**图 6.** (a) TEM 显微图显示 UiO-67 中紧密排列的(111)层  $Zr_6O_8$  簇, 间距为  $15.5 \text{ \AA}$ , 在 UiO-67 结构中沿(112)垂直于(111)的 1600 原子 Pt 纳米颗粒覆盖; (b) 在 UiO-67 中沿相同方向观察的 1600 原子 Pt 纳米颗粒; (c) 不同时间 UiO-67-Pt 在  $CO_2$  加氢( $CO_2/H_2 = 1/6$ , 10 ml/min,  $170^\circ C$ , 1 bar)过程中采集的 FT-IR 光谱( $t = 0$  min 时粗黑色曲线,  $0 < t < 120$  min 时从最暗到最亮的灰色,  $t = 120$  min 时粗红色曲线); (d) Pt-Zr 节点界面上  $CH_3OH$  生成过程中  $CO_2$  加氢生成甲酸中间体的反应机理示意图[46]

金属纳米颗粒/MOFs 材料的表/界面状态一直是催化领域学者关注的焦点, 分析复合材料的表/界面状态有利于加深对材料的理解, 对催化剂的优化和适用性提供有力的理论支撑。Huo [47] 及其团队制备了三种基质的 Pt 金属纳米颗粒/MOFs 材料, 分别是 Pt@UiO-66、Pt@ZIF-8、Pt@ZIF-67。由于 MOFs 基底材料的选择的差异, 基于孔径的立体效应, 相似孔径的 Pt@ZIF-67 和 Pt@ZIF-8 比大孔径的 Pt@UiO-66 在加氢反应中表现出更好的选择性。此外, ZIF-67 中 Co-N 团簇能够调控 Pt 纳米颗粒的电子状态, 使得 Pt@ZIF-67 复合材料在加氢反应中保持了较高的转化率。这项工作表明了, 通过对金属纳米颗粒/MOFs 的通道环境进行精密设计, 同时调节复合材料的空间效应和电子效应, 可以实现不饱和醛选择性加氢为不饱和和醇, 对于推动催化小分子转化具有深远的意义。

Huang [48] 及其团队首次报道了通过精确调控溶剂对金属离子的还原动力学, 在 MOF 纳米片上实现了超小金属纳米颗粒的定向生长。金属离子的快速还原导致金属纳米颗粒在 MOF 纳米片的表面随机分布, 而金属离子的缓慢还原导致金属纳米颗粒在 MOF 纳米片边缘的定向生长(图 7)。当使用强还原剂(如甲醇和乙醇)时, 金属离子经历快速还原过程, 导致金属纳米颗粒的随机分布。相比之下, 当使用还原能力较弱的乙二醇(EG)和二乙二醇(DEG)时, 金属离子前驱体被缓慢还原, 然后优先在 MOF 纳米片边缘过度生长。令人印象深刻的是, Pt 纳米颗粒和 MOF 纳米片之间的强协同作用显著提高了析氢反应(HER)的性能, 并且在酸性和碱性条件下, 最佳催化剂的析氢反应活性优于 Pt 纳米颗粒和商用 Pt/C 随机生长的复合材料。研究者分析发现复合材料催化性能的提高主要归因于反应过程中电子可能从 Pt 原子转移到 O 原子, 导致 Pt/MOF-O 复合材料中 Pt 的低电子密度和 O 的高电子密度, 从而使得 HER 性能远超商业材料。此外, 这

种定向生长合成策略不局限于 Pt 元素, 这种定向生长的多功能性已经扩展到其他金属纳米颗粒, 如 Pd, Ag 和 Au。这项工作新颖的设计, 对材料的合成以及潜在应用具有相当的指导作用。



**Figure 7.** Morphology and structure characterizations of Pt/MOF-O: (a) HAADF-STEM image; (b) HRTEM images; (c) EDS-elemental mappings; (d) Scheme of the oriented growth of metal nanoparticles (Pt, Pd, Ag, Au) on Ni MOF NSs; (e) Linear sweep voltammetry (LSV) curves of Pt/MOF-O, Pt/MOF-C, Ni MOF NSs and commercial Pt/C at a scan rate of  $5 \text{ mVs}^{-1}$  in  $1 \text{ M KOH}$  [48]

**图 7.** Pt/MOF-O 的形貌和结构表征: (a) HAADF-STEM 图像; (b) HRTEM 图像; (c) EDS 元素映射; (d) 金属纳米颗粒 (Pt、Pd、Ag、Au) 在 Ni MOF NSs 上定向生长的方案; (e) Pt/MOF-O、Pt/MOF-C、Ni MOF NSs 和商用 Pt/C 在  $1 \text{ M KOH}$  中扫描速率为  $5 \text{ mV s}^{-1}$  时的线性扫描伏安曲线[48]

传统烧结处理方法会导致金属纳米颗粒的聚集, 从而降低催化剂上活性位点的暴露, 为了避免这种情况的发生导致催化性能的下降, Shen [49]及其团队报道了一种采用双模板合成金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的方法, 最终热解得到在 Co, N 共掺杂介孔碳(PCN-MC)上制备了高度分散的 PtCo 合金。策略的主体在于锌在双金属分子筛咪唑酸盐骨架(ZIF)和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  模板中的共限作用, 将 Pt 纳米颗粒限制在载体上, 高度分散, 得到了具有 2-3 原子层厚度的 Pt 层超细  $2.7 \text{ nm}$  PtCo 合金纳米颗粒。通过调整双金属 ZIF 中 Co/Zn 的投料比, 优化了合金纳米颗粒的合金化程度和纳米颗粒尺寸, 复合催化剂在  $0.1 \text{ M HClO}_4$  中获得了优异的氧还原反应活性, 质量活性高达  $0.956 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , 约为商品 Pt/C 的 7.5 倍。这些特性也在  $\text{H}_2$ -Air 燃料电池测试中得到了验证, 该催化剂具有高质量活性、高功率密度和长耐用性的优异组合。这种双模板制备策略为大规模合成高分散合金纳米颗粒/MOFs 复合材料提供了一条可行的途径。Yang [50]等人通过 Pt 离子与 ZIF-67 衍生的 Co/NC 之间的部分电偶替换反应, 设计了超低 Pt 负载的 PtCo/NC 双金属催化剂。组装的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在电催化方面有几个优点: 首先, 原位集成有助于 Pt 纳米颗粒与 ZIF-67 基底之间的强粘附。其次, 多孔的碳质结构不仅有利于催化过程中质量和电子的传递, 也使均匀的 PtCo 纳米颗粒暴露出更多的活性位点。更重要的是, 基于 DFT 的理论计算结果, 研究者发现 Pt 与 Co 位点 MOFs 基底之间的金属-载体相互作用(MSI), 包括电子结构、电荷密度重分布和优化自由能的影响, 将导致 PtCo/NC 比 Pt/C 在能量上更有利。所制备的 PtCo/NC 催化剂在  $0.85 \text{ V}$  下对乙醇氧化反应(EOR)具有高电流密度, 并且在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的能量密度下对 HER 具有  $10 \text{ mV}$  的低过电位, 展现了优越的应用前景。

虽然贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的合成方法和催化应用取得了许多瞩目的成果, 但是目前随着



表征技术的发展和更多稳定 MOFs 基体材料的发现, 贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料依然存在着一些急需解决的挑战和困难。在贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料体系中, 贵金属纳米颗粒的尺寸控制显得至关重要, 虽然 MOFs 孔道和内部空间在理论指导下能够有效抑制贵金属纳米颗粒的迁移和转移, 但是控制贵金属纳米颗粒形成的关键参数依旧需要全面的考虑包括: 1) 金属前驱体的类型; 2) 金属前驱体的浓度; 3) 溶剂的性质; 4) 金属前驱体还原剂的选择; 5) MOFs 基体材料的性质; 6) 制备贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的合成条件等, 这些元素对复合材料的形成起到决定性的作用[51] [52]。此外, 除了 MOFs 材料和贵金属纳米颗粒这两个主要组分外, MOFs 外部接枝的特定官能团以及与贵金属纳米颗粒有相互作用的官能团, 抑或 MOFs 孔隙环境显著影响贵金属纳米颗粒的大小[53] [54]。此外, 如何精确控制贵金属纳米颗粒在 MOFs 材料的具体位置、组成、形态依旧需要投入大量的精力去实现; 如何基于贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的组成、结构以及催化活性来剖析催化剂的构效关系和协同效应; 此外, 由于反应体系主要集中在溶液体系, 反应步骤简约, 规模小。因此, 如何将实验室规模的精确合成, 放大到更大规模的工况下依旧充满了未知。

#### 4. 总结与展望

MOFs 材料具有大的比表面积、可调和均匀的孔隙结构以及易功能化等诸多优点, 在催化方面无疑具有巨大的潜力和优势, 因此高效设计、开发、应用 MOFs 材料引起了研究者的广泛关注。然而, 由于 MOFs 材料作为催化剂的限制: 活性位点通常局限于酸、碱位点或有机连接体中的金属中心, 研究者们尝试在 MOFs 材料中引入贵金属纳米颗粒作为客体, 提供更多的活性位点, 以制备出适合特定催化反应的复合材料催化剂, 其中每个组分发挥各自的增强催化功能, 提高催化剂整体催化性能和稳定性。

对于催化反应而言, 贵金属纳米颗粒催化剂是研究者的首要选择之一。因此, 研究者们开发了多种合成策略来实现贵金属纳米颗粒与 MOFs 材料的复合, 主要包含以下三种策略: 1) 将金属纳米颗粒的前驱体溶液以及 MOFs 材料一起混合, 制备出金属纳米粒子分散在 MOFs 材料内部以及表面的复合材料。2) 先制备出金属纳米颗粒, 然后将金属纳米颗粒与 MOFs 反应溶液相混合, 制备出将金属纳米颗粒封装在 MOFs 材料内部的复合材料。3) “一锅法”制备金属纳米颗粒/MOFs 复合材料, 这种合成策略将金属纳米粒子的前驱体与 MOFs 的前驱体直接混合, 使得金属纳米粒子和 MOFs 材料的生长同时进行, 最后通过各组分之间的自组装形成复合材料。第一种合成策略, 为了将金属纳米颗粒引入到预合成的 MOFs 中, 采用了五种典型的方法: 溶液浸渍法、双溶剂法、化学气相沉积法、固体研磨法和热分解法。这五种方法对于获得具有干净表面的小纳米粒子非常有用, 但对所得纳米粒子的大小、形状和组成的控制相对较差。相比之下, 第二种合成策略以贵金属纳米颗粒作为种子并在其周围尝试控制定向生长 MOFs 材料是一种合理的策略, 这种策略可以预先控制金属纳米颗粒的大小、形状和组成。第三种方法是合成贵金属纳米颗粒/MOFs 复合材料最直接的方法。它看起来很简单, 但通常需要在有机连接体的帮助下使用特定的原子或官能团来锚定目标金属前体, 但是如何抑制 MOFs 材料和金属纳米颗粒的自成核依旧是一个难点。此外, 贵金属纳米颗粒, 甚至包括贵金属和贱金属的双金属纳米颗粒, 都需要考虑贵金属的稀缺性和高成本是非常现实的考虑因素。

虽然, 金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在催化领域有开阔的发展前景, 但是结合最近报道的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料来看, 金属纳米颗粒在 MOFs 材料上的分布位置不能精确控制, 只能大致地控制在 MOFs 材料的外表面和内部, 不过这些金属纳米颗粒依旧局限于随机分布, 未来可以通过组分之间的相互作用改善催化剂的制备, 实现金属纳米颗粒的有序/周期阵列, 达到精细控制的效果。此外, 金属纳米颗粒在 MOFs 内部的空间排列, 能够通过 MOFs 的大小、形状和位置得到很好的控制, 从而提供独特的性能。

基于上述论述,我们认为金属纳米颗粒/MOFs 复合材料的研究不应局限于单个组分的研究,应该结合金属纳米颗粒和 MOFs 的协同进步。此外,以特定孔环境的高稳定 MOFs 为基础制备的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料,可以保证催化剂的重复性,降低催化剂的使用成本,孔道的差异可以消除传质限制,孔壁环境的改善对金属纳米颗粒的电子特性也起着积极的作用。此外,现今报道的工作都是简单的、实验室规模的合成,但是催化剂的实用性前景需要研究者们提供低成本的、大规模的合成方法。在未来,研究者们应该尝试结合更多学科知识,尝试结合模拟分析设计更加特色的金属纳米颗粒/MOFs 复合材料,最终实现金属纳米颗粒/MOFs 复合材料在工业上的应用。随着更多研究者的加入,我们坚信金属纳米颗粒/MOFs 复合材料必将迎来更加繁荣的发展,最终实现产业化的应用。

## 基金项目

本研究由江苏省自然科学基金(资助号: BK20200960)、江苏省高等学校自然科学基金(资助号: 20KJB150041)、南通大学博士启动基金(资助号: 135421608033)和南通大学高层次人才自然科学基金(资助号: 03083033)资助。

## 参考文献

- [1] Yaghi, O.M., Richardson, D.A., Li, G., Davis, C.E. and Groy, T.L. (1994) Open-Framework Solids with Diamond-Like Structures Prepared from Clusters and Metal-Organic Building Blocks. *MRS Online Proceedings Library*, **371**, 15-19. <https://doi.org/10.1557/PROC-371-15>
- [2] 郑奉斌, 王琨, 林田, 王英龙, 李国栋, 唐智勇. 金属有机骨架封装金属纳米粒子复合材料的制备及其催化应用研究进展[J]. *化学学报*, 2023, 81(6): 669-680.
- [3] Akiyama, G., Matsuda, R., Sato, H., Takata, M. and Kitagawa, S. (2011) Cellulose Hydrolysis by a New Porous Coordination Polymer Decorated with Sulfonic Acid Functional Groups. *Advanced Materials*, **23**, 3294-3297. <https://doi.org/10.1002/adma.201101356>
- [4] Zhou, Z., Zhang, J., Mukherjee, S., et al. (2022) Porphyrinic MOF Derived Single-Atom Electrocatalyst Enables Methanol Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **449**, Article ID: 137888. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137888>
- [5] Wang, Z., Yu, K., Huang, R. and Zhu, Z.Q. (2021) Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Stabilized VS<sub>2</sub> Nanosheets Obtained with a MOF Template for the Efficient HER. *CrystEngComm*, **23**, 5097-5105. <https://doi.org/10.1039/D1CE00593F>
- [6] Yaqoob, L., Noor, T., Iqbal, N., et al. (2021) Electrochemical Synergies of Fe-Ni Bimetallic MOF CNTs Catalyst for OER in Water Splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, **850**, Article ID: 156583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156583>
- [7] Hai, G., Xue, X., Feng, S., Ma, Y.W. and Huang, X.B. (2022) High-Throughput Computational Screening of Metal-Organic Frameworks as High-Performance Electrocatalysts for CO<sub>2</sub>RR. *ACS Catalysis*, **12**, 15271-15281. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05155>
- [8] Zhu, B., Wen, D., Liang, Z. and Zou, R.Q. (2021) Conductive Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Coordination Chemistry Reviews*, **446**, Article ID: 214119. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214119>
- [9] Xiao, J.D. and Jiang, H.L. (2018) Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis and Photothermal Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, **52**, 356-366. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00521>
- [10] Yang, Q., Xu, Q. and Jiang, H.L. (2017) Metal-Organic Frameworks Meet Metal Nanoparticles: Synergistic Effect for Enhanced Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4774-4808. <https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>
- [11] Wang, Z. and Cohen, S.M. (2009) Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**, 1315-1329. <https://doi.org/10.1039/b802258p>
- [12] Ding, M., Flaig, R.W., Jiang, H.L. and Yaghi, O.M. (2019) Carbon Capture and Conversion Using Metal-Organic Frameworks and MOF-Based Materials. *Chemical Society Reviews*, **48**, 2783-2828. <https://doi.org/10.1039/C8CS00829A>
- [13] Xu, C., Sun, K., Zhou, Y.X., Maa, X. and Jiang, H.L. (2018) Light-Enhanced Acid Catalysis over a Metal-Organic Framework. *Chemical Communications*, **54**, 2498-2501. <https://doi.org/10.1039/C8CC00130H>
- [14] Chen, L. and Xu, Q. (2019) Metal-Organic Framework Composites for Catalysis. *Matter*, **1**, 57-89. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.018>

- [15] Li, S. and Huo, F. (2015) Metal-Organic Framework Composites: From Fundamentals to Applications. *Nanoscale*, **7**, 7482-7501. <https://doi.org/10.1039/C5NR00518C>
- [16] Zhu, Q.L. and Xu, Q. (2016) Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications. *Chem*, **1**, 220-245. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.07.005>
- [17] Li, D., Xu, H.Q., Jiao, L. and Jiang, H.L. (2019) Metal-Organic Frameworks for Catalysis: State of the Art, Challenges, and Opportunities. *EnergyChem*, **1**, Article ID: 100005. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100005>
- [18] Xu, F., Cai, S., Lin, B., *et al.* (2022) Geometric Engineering of Porous PtCu Nanotubes with Ultrahigh Methanol Oxidation and Oxygen Reduction Capability. *Small*, **18**, Article ID: 2107387. <https://doi.org/10.1002/smll.202107387>
- [19] Bao, Y.L., Zheng, J.Y., Zheng, H.P., *et al.* (2022) Cu-MOF@ PVP/PVDF Hybrid Composites as Tunable Proton-Conducting Materials. *Journal of Solid State Chemistry*, **310**, Article ID: 123070. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123070>
- [20] Li, X., Liu, Y., Zhang, J.J., *et al.* (2022) No Annealing Synthesis of Ordered Intermetallic PdCu Nanocatalysts for Boosting Formic Acid Oxidation. *Chemistry of Materials*, **34**, 1385-1391. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04206>
- [21] Lai, W., Wu, C. and Han, X. (2023) Facile Synthesis of Hyperbranched Eu-MOF Structures for the Construction of a CsPbBr<sub>3</sub>/Eu-MOF Composite and Its Application as a Ratiometric Fluorescent Probe. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 2995-3002. <https://doi.org/10.1039/D2TC04879E>
- [22] Yang, H., Zhang, A., Bai, Y., *et al.* (2022) One Stone Two Birds: Unlocking the Synergy between Amorphous Ni(OH)<sub>2</sub> and Pd Nanocrystals toward Ethanol and Formic Acid Oxidation. *Inorganic Chemistry*, **61**, 14419-14427. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02307>
- [23] Xie, Y., Wang, M., Sun, Q., *et al.* (2022) PtBi-β-CD-Ce6 Nanozyme for Combined Trimodal Imaging-Guided Photodynamic Therapy and NIR-II Responsive Photothermal Therapy. *Inorganic Chemistry*, **61**, 6852-6860. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00168>
- [24] Zhou, J., Lou, Z., Wang, Z., *et al.* (2021) Electrocatalytic Dechlorination of 2, 4-DCBA Using CTAB Functionalized Pd/GAC Movable Granular Catalyst: Role of Adsorption in Catalysis. *Chemical Engineering Journal*, **414**, Article ID: 128758. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128758>
- [25] Han, Y., Xu, H., Su, Y., *et al.* (2019) Noble Metal (Pt, Au@Pd) Nanoparticles Supported on Metal Organic Framework (MOF-74) Nanoshuttles as High-Selectivity CO<sub>2</sub> Conversion Catalysts. *Journal of Catalysis*, **370**, 70-78. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.005>
- [26] Bonnefoy, J., Legrand, A., Quadrelli, E.A., Canivet, J. and Farrusseng, D. (2015) Enantiopure Peptide-Functionalized Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 9409-9416. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05327>
- [27] Zou, Y., Liu, C., Zhang, C., Yuan, L., *et al.* (2023). Epitaxial Growth of Metal-Organic Framework Nanosheets into Single-Crystalline Orthogonal Arrays. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5780. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41517-x>
- [28] Yu, J., Mu, C., Yan, B., *et al.* (2017) Nanoparticle/MOF Composites: Preparations and Applications. *Materials Horizons*, **4**, 557-569. <https://doi.org/10.1039/C6MH00586A>
- [29] Jiang, H.L., Akita, T., Ishida, T., Haruta, M. and Xu, Q. (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>
- [30] Rodríguez-Hermida, S., Kravchenko, D.E., Wauteraerts, N., *et al.* (2022) Vapor-Assisted Powder Synthesis and Oriented MOF-CVD Thin Films of the Metal-Organic Framework HKUST-1. *Inorganic Chemistry*, **61**, 17927-17931. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02490>
- [31] Müller, M., Hermes, S., Kähler, K., *et al.* (2008) Loading of MOF-5 with Cu and ZnO Nanoparticles by Gas-Phase Infiltration with Organometallic Precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as Catalyst for Methanol Synthesis. *Chemistry of Materials*, **20**, 4576-4587. <https://doi.org/10.1021/cm703339h>
- [32] Mukoyoshi, M. and Kitagawa, H. (2022) Nanoparticle/Metal-Organic Framework Hybrid Catalysts: Elucidating the Role of the MOF. *Chemical Communications*, **58**, 10757-10767. <https://doi.org/10.1039/D2CC03233C>
- [33] 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>
- [34] Yang, W., Li, X., Li, Y., *et al.* (2019) Applications of Metal-Organic-Framework-Derived Carbon Materials. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1804740. <https://doi.org/10.1002/adma.201804740>
- [35] Hu, Y., Xu, X., Zheng, B., *et al.* (2019) Functional Macro-Microporous Metal-Organic Frameworks for Improving the



- Catalytic Performance. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1800547. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800547>
- [36] Guo, T., Huang, Y., Zhang, N., *et al.* (2022) Modulating the Chemical Microenvironment of Pt Nanoparticles within Ultrathin Nanosheets of Isorecticular MOFs for Enhanced Catalytic Activity. *Inorganic Chemistry*, **61**, 2538-2545. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03425>
- [37] Wu, L., Chu, M., Gong, J., *et al.* (2021) Regulation of Surface Carbides on Palladium Nanocubes with Zeolitic Imidazolate Frameworks for Propyne Selective Hydrogenation. *Nano Research*, **14**, 1559-1564. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3235-5>
- [38] Ahmadijokani, F., Molavi, H., Rezakazemi, M., *et al.* (2022) UiO-66 Metal-Organic Frameworks in Water Treatment: A Critical Review. *Progress in Materials Science*, **125**, Article ID: 100904. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100904>
- [39] Li, L., Pan, X., Lan, D., *et al.* (2021) Etching of Cubic Pd@Pt in UiO-66 to Obtain Nanocages for Enhancing CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Materials Today Energy*, **19**, Article ID: 100585. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100585>
- [40] Liu, H., Chang, L., Chen, L. and Li, Y.W. (2015) *In Situ* One-Step Synthesis of Metal-Organic Framework Encapsulated Naked Pt Nanoparticles without Additional Reductants. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 8028-8033. <https://doi.org/10.1039/C5TA00030K>
- [41] Wang, K., Zhao, W., Zhang, Q., *et al.* (2020) *In Situ* One-Step Synthesis of Platinum Nanoparticles Supported on Metal-Organic Frameworks as an Effective and Stable Catalyst for Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Omega*, **5**, 16183-16188. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01759>
- [42] Zhao, Y., Li, Y., Pang, H., *et al.* (2019) Controlled Synthesis of Metal-Organic Frameworks Coated with Noble Metal Nanoparticles and Conducting Polymer for Enhanced Catalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **537**, 262-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.031>
- [43] Wen, L., Sun, K., Liu, X., *et al.* (2023) Electronic State and Microenvironment Modulation of Metal Nanoparticles Stabilized by MOFs for Boosting Electrocatalytic Nitrogen Reduction. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2210669. <https://doi.org/10.1002/adma.202210669>
- [44] Wu, Y., Tong, Y., Liang, H., *et al.* (2023) Pd Nanoparticles Encapsulated in MOF Boosts Selective Hydrogenation of Biomass Derived Compound under Mild Conditions. *Chemical Engineering Journal*, **460**, Article ID: 141779. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141779>
- [45] Lv, H.J., Ul Hassan, Q., Fan, S.C., *et al.* (2023) Ultrafine Pd Nanoparticles Anchored on Hierarchically Porous Titanium-Based MOFs for Superior Photothermal CO<sub>2</sub> Reduction. *Science China Materials*, **66**, 2317-2328. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2388-0>
- [46] Gutterød, E.S., Lazzarini, A., Fjermestad, T., *et al.* (2019) Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol by Pt Nanoparticles Encapsulated in UiO-67: Deciphering the Role of the Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 999-1009. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10873>
- [47] Zhang, W., Shi, W., Ji, W., *et al.* (2020) Microenvironment of MOF Channel Coordination with Pt NPs for Selective Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes. *ACS Catalysis*, **10**, 5805-5813. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00682>
- [48] Wang, M.J., Xu, Y., Peng, C.K., Chen, S.Y., *et al.* (2021) Site-Specified Two-Dimensional Heterojunction of Pt Nanoparticles/Metal-Organic Frameworks for Enhanced Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 16512-16518. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06006>
- [49] Chen, Z., Hao, C., Yan, B., *et al.* (2022) ZIF-Mg(OH)<sub>2</sub> Dual Template Assisted Self-Confinement of Small PtCo NPs as Promising Oxygen Reduction Reaction in PEM Fuel Cell. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2201600. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201600>
- [50] Zhang, M., Zhou, T., Bukhvalov, D., *et al.* (2023) Metal-Support Interaction Promoted Multifunctional Electrocatalysis on PtCo/NC with Ultralow Pt Loading for Oxygen Reduction Reaction and Zinc-Air Battery. *Applied Catalysis B: Environmental*, **337**, Article ID: 122976. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122976>
- [51] Wang, K., Li, Y., Xie, L.H., Lia, X.Y. and Li, J.R. (2022) Construction and Application of Base-Stable MOFs: A Critical Review. *Chemical Society Reviews*, **51**, 6417-6441. <https://doi.org/10.1039/D1CS00891A>
- [52] Qian, Y., Zhang, F. and Pang, H. (2021) A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2104231. <https://doi.org/10.1039/D1CS00891A>
- [53] Yang, Q., Liu, W., Wang, B., *et al.* (2017) Regulating the Spatial Distribution of Metal Nanoparticles within Metal-Organic Frameworks to Enhance Catalytic Efficiency. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14429. <https://doi.org/10.1038/ncomms14429>
- [54] Kalaj, M. and Cohen, S.M. (2020) Postsynthetic Modification: An Enabling Technology for the Advancement of Metal-Organic Frameworks. *ACS Central Science*, **6**, 1046-1057. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00690>