

Pd⁰@UIO-66-NH₂ 催化剂的制备及其 高效催化 Suzuki 偶联反应研究

孙静雯^{1,2} 刘阳庆^{2*} 于凉云² 姚康² 许琦^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院,常州 213100;2.盐城工学院,盐城 224001)

摘 要 以原位合成的氨基功能化的高比表面积金属有机框架材料(UIO-66-NH₂)为载体,制得了亚纳米分散的钯催化剂(Pd⁰@UIO-66-NH₂, $d_{Pd}=1.7\text{nm}$)。Pd⁰@UIO-66-NH₂ 在卤代苯与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应中表现出优异的催化性能,联苯化合物收率高达 99%,而且具有良好的底物适用性。另外,催化剂可以通过简单回收稳定重复使用 5 次以上。研究表明,Pd⁰@UIO-66-NH₂ 的高催化性能和高稳定性主要归因于载体 UIO-66-NH₂ 的空腔限域效应和高比表面积,以及载体表面氨基官能团的电子作用。

关键词 金属有机框架,钯纳米颗粒,Suzuki 偶联反应,多相催化

中图分类号 TQ032.4

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0180-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.041

Pd nanoparticle supported on UIO-66-NH₂ for efficient catalytic Suzuki coupling reaction

Sun Jingwen^{1,2} Liu Yangqing² Yu Liangyun² Yao Kang² Xu Qi^{1,2}

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213100;2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Yancheng Institute of Technology,Yancheng 224001)

Abstract Sub-2nm palladium nanoparticles were successfully constructed by anchoring Pd(OAc)₂ into an amine-functionalized and highly porous metal organic framework (UIO-66-NH₂) and successive reduction by H₂ (Pd⁰@UIO-66-NH₂). The catalyst Pd⁰@UIO-66-NH₂ exhibited excellent performance (up to 99% yield for biphenyl compounds) in the Suzuki coupling reaction of halogenated benzene with phenylboronic acid. Moreover, the catalyst behaved well substrate compatibility. In addition, the catalyst can be recycled by simple filtration and performed stable reusability for at least 5 times. It was found that the efficient catalytic performance and high stability of Pd⁰@UIO-66-NH₂ were mainly attributed to the cavity confinement effect, high porous and the free amino groups of the supporter UIO-66-NH₂.

Key words metal-organic frameworks, palladium nanoparticle, Suzuki coupling reaction, heterogeneous catalysis

联芳基类化合物是重要的化学品,广泛应用于医药化工、有机合成中间体等领域。利用交叉偶联方法构筑 C—C 键,合成以联芳基为基本骨架的复杂有机分子是现代有机化学的重要组成部分^[1-4]。其中,Pd 催化剂催化的 Suzuki 偶联反应是合成联芳基类化合物的重要方法之一^[5]。但是,由于 Pd 纳米颗粒(PdNPs)表面能高,热力学不稳定,易于团

聚,使得 Pd 催化活性易丧失^[6]。因此,开发合适的载体既能有效稳定 PdNPs,又不影响 Pd 催化活性,是 Pd 多相催化研究的核心。

作为一种微孔材料,金属有机框架(MOFs)在气体吸附^[7]、存储^[8]与分离^[9]、药物释放^[10]、多相催化^[11-14]等方面应用广泛。而且,MOFs 也是一类性能优异的催化剂载体材料,尤其在负载贵金属(Pd、

收稿日期:2020-02-05;修回日期:2021-03-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21802119);国家自然科学基金项目(21906140)

作者简介:孙静雯(1994-),女,硕士研究生,主要从事催化材料合成研究。

通讯作者:刘阳庆(1990-),女,博士,讲师,E-mail:liuyangqing1991@163.com。

许琦(1965-),男,博士,教授,E-mail:ycxqsteve@163.com。

Ru、Au 等)纳米颗粒方面^[15-19],利用其微孔结构的限域效应,可将金属纳米颗粒有效稳定在其空腔内,引起了科研工作者的极大兴趣。Pourkhosravani 等^[20]以 UIO-66 作为载体,通过简单浸渍法负载 PdNPs(粒径 3~15 nm, $d_{\text{pd}}=8.56\text{ nm}$),得到一种催化剂。该催化剂在 Suzuki 偶联反应中可获得较高的联苯收率,但仅循环使用了四次。由此可见,构建封装于 MOFs 空腔内,且分散良好、粒径超小的纳米贵金属催化剂存在着挑战^[21-22]。Martis 等^[23]将 PdNPs 分别固定于载体 MIL-125 和氨基官能化的载体 MIL-125-NH₂ 中。结果显示,以氨基功能化的 MIL-125-NH₂ 为载体的 PdNPs 粒径分布更加均匀,且粒径明显减小($d_{\text{Pd}}=3.1\text{ nm}$),催化性能更高。因此,设计氨基功能化的 MOFs 材料为载体,有希望构建高分散、超小粒径的纳米贵金属催化剂,并表现出优异的催化性能。

本研究原位合成了氨基功能化的 Zr 基 MOFs 材料 UIO-66-NH₂,以其作为载体负载纳米 Pd,制得催化剂 Pd⁰@UIO-66-NH₂。探究了其在溴苯与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应中的催化性能,考察了反应底物适用性,以及催化剂的回收复用性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

四氯化锆(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;2-氨基对苯二甲酸(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;乙酸钯(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;溴苯(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;苯硼酸(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;碳酸氢钠(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;丙酮(分析纯)国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制。

X 射线衍射仪(XRD, X'Pert³ Powder),荷兰 PANalytical 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, iS10 型),Thermo Nicolet 公司;扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano 型),日本 HITACHI 公司;透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F),日立 JEOL;N₂ 吸附-脱附仪(BELSORP-MIN);气相色谱仪(GC-6890N 型),美国安捷伦公司;X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB250Xi 型),美国热电公司。

1.2 催化剂的制备

制备 UIO-66-NH₂^[24]:将 0.24 g ZrCl₄ 粉末溶

于 60 mL DMF 溶液中,再将 0.186 g H₂BDC-NH₂ 和 0.15 mL 去离子水加入到上述混合溶液中;随后将混合溶液装入 100 mL 水热釜中,于 120℃ 烘箱中保持 24 h;然后通过离心分离出固体,分别用 DMF 和无水甲醇洗涤三次,最后经冷冻干燥,得到黄色固体 UIO-66-NH₂。

制备 Pd⁰@UIO-66-NH₂:将 0.10 g UIO-66-NH₂ 置于 10 mL 丙酮中,加入一定量 Pd(OAc)₂,室温搅拌 24 h;离心分离出固体,丙酮洗涤三次,再经冷冻干燥后得到 Pd²⁺@UIO-66-NH₂;随后,将 Pd²⁺@UIO-66-NH₂ 在 H₂ 气氛中 200℃ 下还原 4 h,即得到 Pd⁰@UIO-66-NH₂;通过改变 Pd(OAc)₂ 加入量,调节样品担载量,样品标记为 Pd_{*x*}⁰@UIO-66-NH₂,其中 *x* 表示 Pd 的负载量,当 Pd(OAc)₂ 的投入量分别为 0.01 g、0.02 g、0.027 g 时,*x* 分别为 5、8、10。

1.3 材料性能表征

采用 X 射线衍射仪测定样品的结构;采用红外光谱仪测定样品的特征峰;采用扫描电子显微镜测定样品的表面形貌;采用透射电子显微镜测定样品的粒径分布;采用 N₂ 吸附-脱附仪在液氮温度 77 K 下测量 N₂ 吸附-脱附等温线;采用 X 射线光电子能谱仪测量样品的结合能,分析样品结构和载体之间的相互作用。

1.4 Pd⁰@UIO-66-NH₂ 催化 Suzuki 偶联反应

在 25 mL Schlenk 试管中,依次加入 0.32 g 溴苯、0.37 g 苯硼酸,以及添加剂、催化剂和 5 mL 溶剂,充入 N₂ 后密封,在油浴中以一定的温度反应一定的时间;反应结束后,通过萃取分离出有机相,以 1,4-二氧六环作为内标物,采用气相色谱(GC-6890N, FID 检测器)分析产物。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 谱图,由图可见,UIO-66-NH₂ 在 7.36°、8.48°、14.15°、14.64°、17.03°、18.47°、19.08°、22.18°、25.66°、30.71°、33.04°、35.52° 和 39.45° 处有明显的特征峰,分别对应(111)、(002)、(113)、(222)、(004)、(133)、(024)、(115)、(006)、(046)、(137)、(028)和(266)晶面^[25],表明 UIO-66-NH₂ 已成功合成。负载 Pd 后, Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 和 Pd₈⁰@UIO-66-NH₂ 的衍射峰的位置都保持一致,但强度相对有所降低,这可能是 Pd 占据了 MOFs 孔道所致。

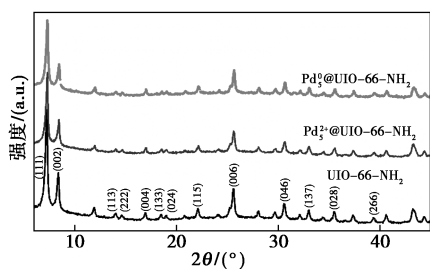


图 1 样品的 XRD 谱图

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 为样品的 SEM 和 TEM 图,由图可见,UIO-66-NH₂[图 2(a)]由 100nm 左右的初级纳米颗粒堆积而成,而且堆积蓬松,有明显的孔结构。负载 Pd 后,Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 和 Pd₀⁰@UIO-66-NH₂ 的形貌没有发生明显变化[图 2(b)、(c)],说明 Pd 的引入没有改变载体 UIO-66-NH₂ 的形貌。图 2(d)为 Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 的 SEM mapping 图,可以确认样品存在 Zr、N、Pd 元素,且分布均匀,表明 Pd 成功负载于载体上。图 2(e)为 Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 的 TEM 图,图中没有看到明显的 Pd 颗粒。还原后,可以看出 Pd 颗粒均匀分布于载体上,晶格条纹间距为 0.224nm,对应 Pd(111)晶面^[24]。另外,由图 2(f)可知,Pd 平均粒径为 1.7nm,属于亚纳米尺度。

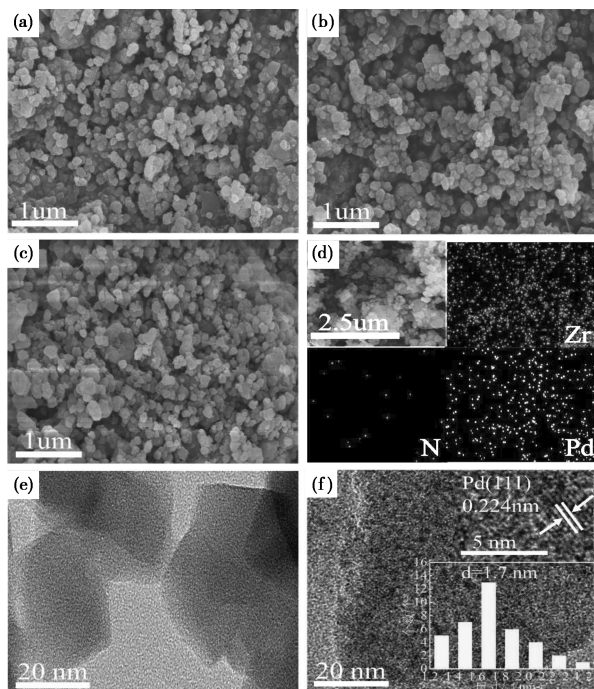


图 2 样品的 SEM(a—c)、SEM mapping(d)和 TEM 图

[e—f(插图为粒径分布图)]

[(a)UIO-66-NH₂; (b)Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂;(c)、(f),Pd₀⁰@UIO-66-NH₂; (d)、(e)Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂]

2.3 N₂ 吸附-脱附等温线分析

图 3 为样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及 DFT 孔径分布曲线,由图可见,UIO-66-NH₂ 表现为典型的 II 型 N₂ 吸附-脱附等温线,在相对压力低的区域 ($P/P_0 < 0.001$) N₂ 吸附量大幅上升,表明材料中具有大量的微孔孔隙,表现为微孔型材料。负载 Pd 后,Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 和 Pd₀⁰@UIO-66-NH₂ 的等温线没有明显变化,说明 Pd 的引入没有改变载体材料的孔性质。表 1 总结了三个样品的 BET 比表面积(S_{BET})、孔体积(V_p)和平均孔径(D_v)。由表可以看出,负载 Pd 前驱体 Pd(OAc)₂ 后,样品 Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 的比表面积由 709m²/g¹ 下降至 557m²/g、孔体积由 0.4cm³/g 下降至 0.31cm³/g,这主要是由于 Pd²⁺ 化合物的占据^[26]。经 H₂ 处理后,样品 Pd₀⁰@UIO-66-NH₂ 的平均孔径提高至 2.25nm,这主要是因为还原过程中原有 Pd²⁺ 化合物上的 OAc⁻ 被脱去^[27]。

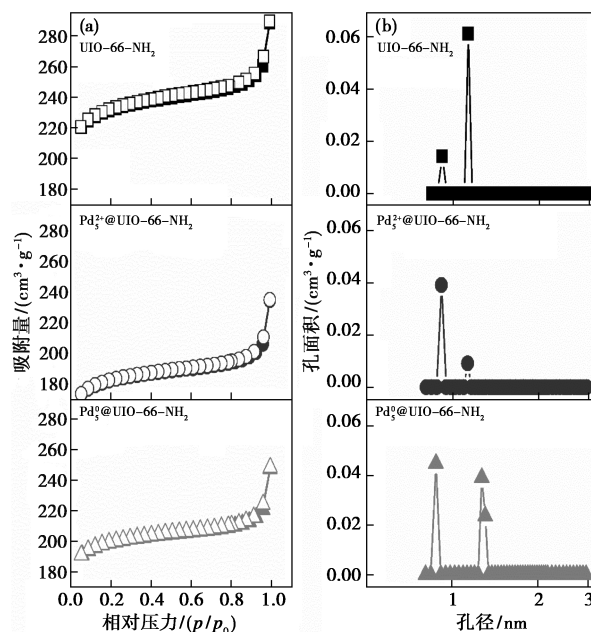
图 3 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线及 DFT 孔径分布曲线

表 1 催化剂的结构性质

样品	$S_{BET}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_v/nm
UIO-66-NH ₂	709	0.40	2.27
Pd ₅ ²⁺ @UIO-66-NH ₂	557	0.31	2.23
Pd ₀ ⁰ @UIO-66-NH ₂	605	0.34	2.25

2.4 FT-IR 分析

图 4 为不同样品的 FT-IR 谱图,由图可见,对比于单体化合物 H₂BDC-NH₂ 的特征峰,材料 UIO-66-NH₂ 中原归属于 O—H 的伸缩振动峰

2970 cm⁻¹ 左右处的宽波段消失, 表明材料上羧基的 O—H 基团消失, 验证了 MOFs 材料合成成功。负载 Pd 后, 样品 Pd₅²⁺@UIO-66-NH₂ 和 Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 的 FT-IR 谱图显示, 归属于 N—H 的伸缩振动峰 3392 cm⁻¹ 和 3505 cm⁻¹ 处的峰分别红移至 3374 cm⁻¹ 和 3459 cm⁻¹, 表明 UIO-66-NH₂ 上的 —NH₂ 与 Pd 存在一定作用力^[24]。

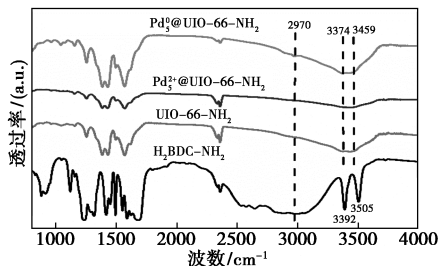


图4 不同样品的 FT-IR 谱图

2.5 XPS 分析

为进一步分析材料的结构和 Pd 与载体之间的相互关系, 对不同样品进行了 XPS 分析, 结果如图 5 所示。由图 5(a) 可见, UIO-66-NH₂ 在 182.9、284.8 和 399.4 eV 出现了信号峰, 分别对应 Zr 3d、C 1s 和 N 1s^[28], 进一步说明载体中存在氨基基团。负载 Pd 后, 样品都在 335.5 eV 出现了 Pd 3d 峰, 进一步证明 Pd 成功引入载体中。UIO-66-NH₂ 的 Zr 3d 高分辨谱图[图 5(b)]被分为 182.9 和 185.2 eV 两个子峰, 分别对应 Zr⁴⁺ 3d_{5/2} 和 Zr⁴⁺ 3d_{3/2}^[29]。负载 Pd 后, Zr⁴⁺ 3d 峰都向低结合能方向偏移 0.4~0.6 eV, 说明载体中 Zr⁴⁺ 的氧化态降低, 很可能是由负载的 Pd 向载体上 Zr 传递电子所致^[28,30]。由 N 1s 的高分辨 XPS 谱图[图 5(c)]可见, 负载 Pd⁰ 后, N 1s 峰都向高结合能方向偏移 0.2 eV, 表明载体上氨基与 Pd 之间存在电子作用^[28], 从而可以使 Pd 更稳定, 避免了 Pd 更深程度团聚。图 5(d) 为 Pd 3d 的高分辨 XPS 谱图, 由图可见, 对于不同 Pd 负载量的样品, Pd 元素特征峰都仅出现在 341.0 和 335.4 eV 处, 分别对应于 Pd⁰ 3d_{5/2} 和 Pd⁰ 3d_{3/2}, 说明这些样品表面上的 Pd 全部为 Pd⁰ 状态。而且, 发现随着 Pd 负载量的增加, Pd⁰ 的峰面积不断增大, 说明样品表面的 Pd 含量不断增加。

2.6 Suzuki 偶联反应分析

研究了 Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 在 Suzuki 偶联反应中的催化性能, 结果如表 2 所示。由表可见, 当不使用催化剂或使用载体 UIO-66-NH₂ 作为催化剂时, 没有联苯生成。当使用 Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 作

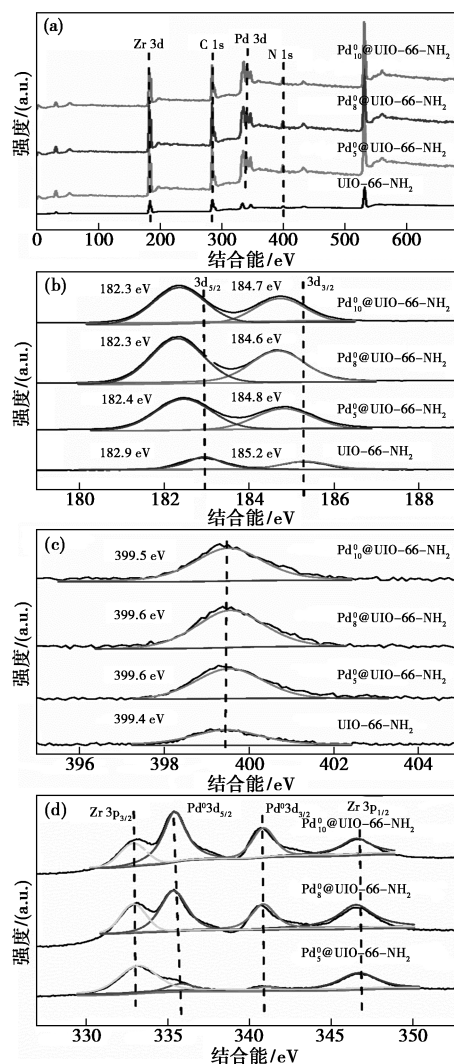


图5 不同样品的 XPS 谱图

[(a) 全谱图; (b) Zr 3d; (c) N 1s; (d) Pd 3d]

表2 催化剂在 Suzuki 偶联反应中的催化性能

催化剂	联苯收率/%
none	0
UIO-66-NH ₂	0
Pd ₅ ⁰ @UIO-66-NH ₂	93.4
Pd ₈ ⁰ @UIO-66-NH ₂	84.1
Pd ₁₀ ⁰ @UIO-66-NH ₂	75.9

为催化剂时, 联苯收率为 93.4%, 说明 Pd⁰ 是该反应的催化活性中心。提高 Pd 负载量, Pd₈⁰@UIO-66-NH₂ 和 Pd₁₀⁰@UIO-66-NH₂ 分别获得 84.1% 和 75.9% 的联苯收率。由此得出, Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 的催化活性最高, 是最佳催化剂。

以 Pd₅⁰@UIO-66-NH₂ 作为催化剂, 系统考察了催化剂用量、碱用量、反应时间和反应温度等对

Suzuki 偶联制联苯反应的影响,结果如图 6 所示。由图可以看出,随着催化剂用量的增加、碱用量的增加、反应时间的延长、反应温度的升高,联苯收率均呈现先上升后下降的趋势。在最优条件下(催化剂用量 0.09mol%、溴苯 2mmol、苯硼酸 3mmol、碱 1.5mmol、溶剂 5mL、反应温度 50℃、反应时间 2h),联苯的收率高达 99%

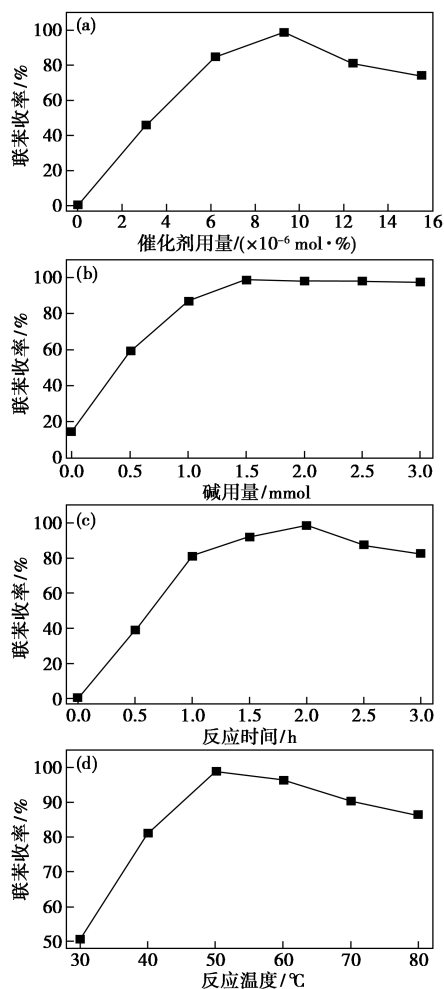


图 6 $\text{Pd}_5^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 催化 Suzuki 偶联反应体系条件的优化

[(a) 催化剂用量; (b) 碱用量; (c) 反应时间; (d) 反应温度]

为探究 $\text{Pd}_5^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 在 Suzuki 偶联反应中的底物适用性,考察了催化剂在各种卤代苯化合物和苯硼酸偶联的催化性能,详见表 3。由表可见,当溴苯化合物苯环上连有给电子基团[$-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$]时,偶联产物收率下降;当溴苯化合物苯环上连有吸电子基团[$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$]时,偶联产物收率上升。说明底物溴苯化合物苯环上连有给电子基团不利于偶联反应的进行,而连有吸电子基团则有利于偶联反应的进行。

表 3 Suzuki 偶联反应的底物拓展

反应底物	产物	联苯收率/%
		90.4
		83.7
		86.6
		95.3
		93.5

为研究 $\text{Pd}_5^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 的稳定性,对催化剂进行了回收复用实验,结果如图 7 所示。由图可见,回收催化剂在第 2、第 3、第 4 和第 5 次的复用实验中分别获得 96.3%、95.7%、93.4% 和 92.5% 的联苯收率。催化剂循环使用 5 次后仍保持高活性,表明 $\text{Pd}_5^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 具有高稳定性。

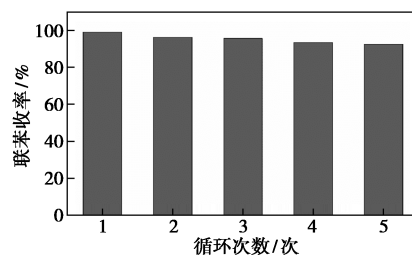


图 7 $\text{Pd}_5^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 用于 Suzuki 偶联反应的再循环实验

3 结论

本实验设计制备了亚纳米分散的纳米 Pd 催化剂(平均粒径为 1.7nm)。通过系列表征表明,氨基功能化的载体 UIO-66-NH₂ 通过空腔限域效应,以及表面自由的氨基官能团的电子作用,高度稳定了亚纳米 Pd 并使其保持高分散。催化剂 $\text{Pd}^0 @ \text{UIO-66-NH}_2$ 在卤代苯和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应表现出优异的催化性能(联苯化合物收率高达 99.0%),同时具有良好的底物适用性。而且催化剂在循环使用 5 次后仍保持高催化活性,具有高反应稳定性。

参考文献

- [1] Yi H, Zhang G T, Wang H M, et al. Recent advances in radical C—H activation/radical cross-coupling [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(13): 9016-9085.
- [2] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal-organic frameworks catalyzed C—C and C-heteroatom coupling reac-

- tions[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(7): 1922-1947.
- [3] He J, Wasa M, Chan K S L, et al. Palladium-catalyzed trans-formations of alkyl C—H bonds[J]. Chemical Reviews, 2016, 117(13): 8754-8786.
- [4] Li Z, Liu L. Recent advances in mechanistic studies on Ni catalyzed cross-coupling reactions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(1): 3-14.
- [5] DelZotto A, Zuccaccia D. Metallic palladium, PdO, and palladium supported on metal oxides for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction; a unified view of the process of formation of the catalytically active species in solution[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(18): 3934-3951.
- [6] Yang Q H, Xu Q, Jiang H L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles; synergistic effect for enhanced catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(15): 4774-4808.
- [7] 张伊, 顾奕奕, 陈云琳, 等. 掺杂金属离子对 MOF-5 吸附甲烷分子的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2): 93-96.
- [8] Yu J, Mu C, Yan B, et al. Nanoparticle/MOF composites: preparations and applications[J]. Materials Horizons, 2017, 4(4): 557-569.
- [9] Li X Y, Li Y Z, Yang Y, et al. Efficient light hydrocarbon separation and CO₂ capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes[J]. Chemical Communications, 2017, 53(96): 12970-12973.
- [10] Zheng H Q, Zhang Y N, Liu L F, et al. One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(3): 962-968.
- [11] Zhao S N, Song X Z, Song S Y, et al. Highly efficient heterogeneous catalytic materials derived from metal-organic framework supports/precursors[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 337: 80-96.
- [12] Wu C D, Zhao M. Incorporation of molecular catalysts in metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous catalysis[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605446.
- [13] 牛照栋, 周玲玲, 关清卿, 等. 双金属类 MOF 材料的制备及应用[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 5-8.
- [14] 樊荣, 薛建军, 赵媛, 等. MOF(Co)/功能化石墨烯制备高效 Co-N-C 型氧还原催化剂研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(3): 165-171.
- [15] Dhakshinamoorthy A, Asiri A M, Garcia H. Metal organic frameworks as versatile hosts of Au nanoparticles in heterogeneous catalysis[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2896-2919.
- [16] Han Y Q, Xu H T, Su Y Q, et al. Noble metal (Pt, Au@Pd) nanoparticles supported on metal organic framework (MOF-74) nanoshuttles as high-selectivity CO₂ conversion catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2019, 370: 70-78.
- [17] Wang D K, Pan Y T, Xu L Z, et al. PdAu@MIL-100(Fe) cooperatively catalyze tandem reactions between amines and alcohols for efficient N-alkyl amines syntheses under visible light[J]. Journal of Catalysis, 2018, 361: 248-254.
- [18] Xu B, Li X J, Chen Z M, et al. Pd@MIL-100(Fe) composite nanoparticles as efficient catalyst for reduction of 2/3/4-nitrophenol; synergistic effect between Pd and MIL-100(Fe)[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 255: 1-6.
- [19] Ding Z Q, Wang K, Mai Z Q, et al. RhRu alloyed nanoparticles confined within metal organic frameworks for electrochemical hydrogen evolution at all pH values[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(45): 24680-24689.
- [20] Pourkhosravani M, Dehghanpour S, Farzaneh F. Palladium nanoparticles supported on zirconium metal organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for the Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(2): 499-508.
- [21] Zhang Y Y, Li J X, Ding L L, et al. Palladium nanoparticles encapsulated in the MIL-101-catalyzed one-pot reaction of alcohol oxidation and aldimine condensation[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(21): 13586-13593.
- [22] Choi S, Oh M. Well-arranged and confined incorporation of PdCo nanoparticles within a hollow and porous metal-organic framework for superior catalytic activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(3): 866-871.
- [23] Martis M, Mori K, Fujiwara K, et al. Amine-functionalized MIL-125 with imbedded palladium nanoparticles as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at ambient temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(44): 22805-22810.
- [24] Zhang F M, Zheng S, Xiao Q, et al. Synergetic catalysis of palladium nanoparticles encaged within amine-functionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water[J]. Green Chemistry, 2016, 18(9): 2900-2908.
- [25] Xu X Y, Yan B. Eu(III) functionalized Zr-based metal-organic framework as excellent fluorescent probe for Cd²⁺ detection in aqueous environment[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 347-353.
- [26] Augustyniak A W, Sadakiyo M, Navarro J A R, et al. Design of shape-palladium nanoparticles anchored on titanium(IV) metal-organic framework; highly active catalysts for reduction of p-nitrophenol in water[J]. ChemistrySelect, 2018, 3(27): 7934-7939.
- [27] Liu Y Q, Zhou Y, Li J, et al. Direct aerobic oxidative homocoupling of benzene to biphenyl over functional porous organic polymer supported atomically dispersed palladium catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 679-688.
- [28] Guan Q Q, Wang B, Chai X S, et al. Comparison of Pd-UiO-66 and Pd-UiO-66-NH₂ catalysts performance for phenol hydrodeoxygenation in aqueous medium[J]. Fuel, 2017, 205: 130-141.
- [29] Neeli C K P, Puthiaraj P, Lee Y R, et al. Transfer hydrogenation of nitrobenzene to aniline in water using Pd nanoparticles immobilized on amine-functionalized UiO-66[J]. Catalysis Today, 2018, 303: 227-234.
- [30] Liu X, Ning P, Xu L S, et al. Low-temperature catalytic oxidation of CO over highly active mesoporous Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. RSC Advances, 2016, 6(47): 41181-41188.