

基于金属有机框架的催化应用研究进展

赵建波 袁海丰 谢 冰 葛黎明 廖小伟 王 馨 李晓蒙

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 郑州 450002)

摘 要 金属有机框架(MOFs)是一类由金属离子或离子簇与有机配体自组装形成的多孔晶态固体材料,是当前化学和材料领域的研究前沿。由于具有高比表面积、结构可剪裁和丰富的催化活性位点,金属有机框架材料在催化领域有着广泛的应用。着重介绍了其在光催化分解水制氢、电催化 CO₂ 还原和选择性加氢反应中的最新研究进展,并对金属有机框架基催化的发展方向进行了展望。

关键词 金属有机框架,光催化分解水制氢,电催化 CO₂ 还原,选择性加氢

Progress in catalytic application of metal-organic framework

Zhao Jianbo Yuan Haifeng Xie Bing Ge Liming Liao Xiaowei Wang Xin Li Xiaomeng

(School of Material & Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry,
Zhengzhou 450002)

Abstract As a class of crystalline porous materials constructed from metal ions or clusters and organic linkers through self-assembly, metal-organic frameworks (MOFs) have become the research hotspot in the fields of both chemistry and material. Due to high surface area, structural tailorability and rich active sites, MOFs hold important applications in the field of catalysis. The progress of MOFs-based catalysts for photocatalytic hydrogen production by water splitting, carbon dioxide electrocatalytic reduction and selective hydrogenation in the last five years was reviewed. Finally, Some future perspectives about MOFs catalysis were provided.

Key words metal-organic framework, photocatalytic hydrogen production by water splitting, CO₂ electrocatalytic reduction, selective hydrogenation

催化是现代化学工业的支柱,90%以上的化工过程、60%以上的产品与催化技术相关,国民生产总值中高于20%的份额是由催化过程贡献的^[1]。随着石油等化石能源的不断消耗,能源短缺和环境污染已成为阻碍人类社会可持续发展的两大难题,而这两大问题的解决更离不开催化过程。催化剂是催化技术的核心与灵魂,而新材料则是创制新催化剂和新工艺的根本和源泉^[2]。

金属有机框架材料(MOFs)是一类由金属离子或离子簇与有机配体通过弱的配位键自组装形成的多孔晶态固体材料^[3],又称为多孔配位聚合物(PCPs)。上世纪90年代,Hoskins等^[4]首先报道了由金属离子与有机配体作用形成的三维结构MOFs,此后MOFs成为化学和材料领域的研究前沿和热点。MOFs具有独特的结构特性,比如极大的比表面积,可获得高分散度的金属催化剂;规整的

孔道尺寸和高孔隙率,有利于底物和产物分子的传质;丰富的催化活性位点,自身可作为催化剂或可作为多功能催化剂的载体;分子结构的可剪裁性,可根据反应需要设计相应的材料等,这些使其在催化领域展现出重要的应用前景^[5-8]。因篇幅所限,笔者综述了近年来MOFs及其复合材料在光催化分解水制氢、电催化CO₂还原和选择性加氢等领域的应用进展,并对其在催化领域的应用研究进行了简要的展望。

1 催化应用

1.1 光催化分解水制氢

H₂被认为是21世纪最具发展潜力的绿色能源。其燃烧产物为水,无污染,热值高,且地球表面的水资源丰富,因此通过太阳能催化分解水制氢,将无穷无尽和分散的太阳能转化为高度集中的氢能是

基金项目:国家自然科学基金(21576248);河南省科技攻关项目(152102210355);郑州轻工业大学博士基金项目(2014BSJJ007);郑州轻工业大学科研基金项目(2015XJJY007)

作者简介:赵建波(1975-),男,博士,副教授,主要从事新催化材料及其应用方面的研究。

最佳的能量转化途径。自从日本科学家 Fujishima 等^[9]首次发现 TiO_2 光催化分解水产氢的实验现象以来,光催化分解水制氢立即成为化学和材料等领域研究热点,而开发高催化性能的光催化剂一直是该领域的关键问题。

相比 TiO_2 等传统半导体光催化材料,MOFs 作为光催化剂有明显的优势^[10],比如 MOFs 的结构可设计性能够实现其光响应范围可调,尤其可选用长吸收波长基团(如卟啉等)作有机配体,进而得到光谱响应范围宽的 MOFs;MOFs 可与金属配合物、金属纳米颗粒、半导体材料、导电性能良好的材料(如石墨烯)等杂化得到 MOFs 复合结构,促进电子的转移,提高电荷-载流子利用率等,这些使 MOFs 有望成为一种理想的光催化材料。

纯 MOFs 中光生电子和空穴容易复合,光催化活性有限,因而利用纯 MOFs 作为光催化剂分解水制氢的报道很少。近期的研究发现以 2,5-二羟基对苯二甲酸(2,5-dihydroxyterephthalic acid)为有机配体得到的 Ti-MOFs 材料如 MIL-167 具有显著增强的可见光吸收,并表现出较好的光解水制氢活性^[11]。为了进一步提高 MOFs 的光催化活性,需要在光催化体系中引入光敏剂(如金属配合物、染料分子等)^[12-13]。Kataoka 等^[13]首次将 MOFs($[\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2]_n$)应用于光催化分解水制氢,但需要使用金属配合物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 作为光敏剂、 MV^{2+} 为电子转移剂和乙二胺四乙酸(EDTA)为电子牺牲剂,转化数和表观量子产量分别达 8.16 和 4.82%。为了提高光敏剂的重复使用性能,通常采用在合成中引入或者对有机配体后修饰的方式实现金属配合物与 MOFs 的复合。例如, Yang 等^[14]将 Ru 配合物和 Pt 催化剂接枝到 UiO-67 上得到 Ru-Pt-UiO-67,其在光分解水制氢反应中具有很高的催化活性,可见光照射 30h,产氢率高达 $34000\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ 。光瞬态吸收谱的结果表明,其催化性能与光生电子由 Ru 光敏剂到 Pt 催化剂的转移有关。利用 MOFs 的孔径尺寸效应,将体积较小的金属配合物封装在 MOFs 内,也可得到相应的复合结构^[15]。

将金属纳米颗粒引入 MOFs,抑制光生电子和空穴的复合,也是提高 MOFs 光催化效率的重要方式。例如,在 Ti-MOF- NH_2 上沉积 Pt 纳米颗粒所得的材料显示出优异的分解水制氢性能。来自激发态氨基对苯二甲酸配体的电荷转移到 Ti-O 簇的导带并被 Pt 捕获从而发生析氢反应^[16]。Xiao 等^[17]还发现 Pt 纳米颗粒在 MOFs 中的不同位置对所得材

料的光催化性能影响很大。他们合成了 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ (Pt 在 UiO-66 颗粒内)和 $\text{Pt}/\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ (Pt 在 UiO-66 外表面),所得催化剂的唯一区别在于 Pt 纳米粒子位置的不同。相比 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$,这两种材料的光催化分解水产氢活性都显著提升,并且 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的活性是 $\text{Pt}/\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的 5 倍。 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 中电子传输距离更短,更有利于电子和空穴的分离,同时由于 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的高孔隙率,质子也容易接触被内部 Pt NPs 捕获的电子并发生还原,这是 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 具有更高光催化活性的原因。进一步,在金属颗粒-MOFs 复合材料中引入具有表面等离子体共振效应的元素如 Au 等,可增强光的吸收能力并促进电子-空穴的分离,提高光催化活性。例如, Xiao 等^[18]报道了在 $\text{Pt}@ \text{MIL}-125$ 中沉积 Au 得到 $\text{Pt}@ \text{MIL}-125/\text{Au}$,可将 MOFs 材料的光吸收范围从紫外光区扩展到可见光区域,并显著促进了电子-空穴分离,从而得到极高的光催化水产氢效率。引入半导体材料,构筑半导体-MOFs 异质结构是获取高性能 MOFs 基光催化剂的又一重要方法^[19]。

最近, Jiang 等^[20]改变合成过程中调节剂乙酸的用量,调控结构中配体缺陷的程度,得到具有不同缺陷程度的 $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$,引入 Pt 纳米颗粒后得到复合结构 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2-\text{X}$ (X 为调节剂与配体的用量)。有趣的是, $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2-\text{X}$ 的光催化分解水产氢性能与其结构缺陷之间存在火山型变化关系。具有完美结构的 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2-0$ 的光催化活性最低,随着缺陷程度增加,光催化活性逐渐升高,而具有适量结构缺陷的 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2-100$ 的活性最高,进一步增加缺陷程度,所得材料的光催化活性却下降。超快瞬态光谱等表征技术显示,具有适量结构缺陷的 $\text{Pt}@ \text{UiO}-66-\text{NH}_2-100$ 具有最快的弛豫动力学和最高的电荷分离效率,这是其具有最好光催化活性的原因。因此,调控结构缺陷程度为提高 MOFs 的光催化活性开辟了一条新的途径。

1.2 电催化 CO_2 还原

CO_2 是最主要的温室气体,其排放量的逐年增加对环境造成了极大的危害,被公认为是气候变暖的主要原因之一。 CO_2 也是一种宝贵的资源,因此其捕获、储存与转化技术受到人们的广泛关注^[8,21-22]。 CO_2 的电催化还原被认为是最具有应用前景的 CO_2 转化技术之一。该工艺过程简单、无污染,还可得到一些重要的基础化学品,比如甲烷、甲酸、乙二酸、乙烯和一氧化碳等^[8]。但现有催化反应

体系仍面临反应过电压高、转化效率低、产物选择性不理想等一系列问题,设计高效的催化材料是解决上述问题的有效途径之一。

研究发现,通过设计并选用合适的 MOFs 作电催化剂,CO₂ 可还原为乙二酸、甲酸和甲烷等不同产物^[23-25]。Nam 等^[26] 则通过简便的热处理方法,利用变形的 HKUST-1 中 Cu 二聚体的桨轮结构来调控 Cu 簇的表面结构,发现形成的 Cu 簇能够将乙烯的法拉第效率从 10% 提高到 45%,而将 H₂ 产量降低至 7% 以下。此外,CO₂ 还可电催化为 CO(并伴随产生 H₂),而后者是费托合成的重要原料。Kornienko 等^[27] 在导电基质上制备了 Co-卟啉 MOFs 薄膜,并用于 CO₂ 的电催化还原反应。该催化剂表现出优异的电催化性能,CO 选择性达到 76%,转换数为 1400。原位光电测试结果表明,位于卟啉环中心的 Co(II) 转化为 Co(I),接着 CO₂ 在 Co(I) 上吸附和还原得到 CO。

如上所述,通常将 MOFs 薄膜锚定于导电基质表面以提高其导电性和稳定性。此外,通过热处理 MOFs 衍生得到的碳基复合材料,不仅可(部分)继承 MOFs 的高比表面积和多孔性等结构,还可克服 MOFs 的导电性弱和稳定性差等缺点,因此基于 MOFs 衍生的纳米结构材料在电催化领域得到了研究人员的青睐。Wang 等^[28] 通过热处理 ZIF-8 并经酸洗得到氮掺杂的多孔碳材料,并将后者用于 CO₂ 电催化还原反应,可获得 78% 的 CO 法拉第效率。富电子的吡啶氮和缺电子的季氮被认为协同锚定反应中间体 COOH*,从而赋予多孔碳材料良好的电催化活性。若以双金属有机框架为前驱体,通过高温处理还有望获得金属单原子催化剂^[29-30]。例如,Gu 等^[30] 通过在氮气氛围下 900℃ 热解 Fe-doped-ZIF-8,得到超高活性的单原子催化剂 Fe³⁺-N-C。该催化剂在低至 80mV 的过电位下即可还原 CO₂,而在 340mV 过电位下,CO 的电流密度达到 94mA/cm,转化频率(TOF)与 Au 催化剂相当。与吡啶型氮相结合的 Fe³⁺ 是催化活性中心,它具有更强的 CO₂ 吸附和更弱的 CO 脱附能力,这使得 Fe³⁺-N-C 具有极高的电催化活性和选择性。

1.3 选择性加氢

1.3.1 苯乙炔选择性加氢

苯乙烯是化学工业中一类重要的原料,主要用于聚合生产聚苯乙烯。在聚合反应前,需要通过苯乙炔选择性加氢反应,将其中含有的少量苯乙炔转化为苯乙烯,进一步提高苯乙烯单体的纯度(苯乙炔

会使苯乙烯聚合反应的催化剂中毒)。工业上,烯烃选择性加氢最常用的是 Lindlar 催化剂,即碳酸钙负载钯并添加少量的抑制剂而成^[31]。由于苯乙烯非常容易加氢生成乙苯,研制高选择性和高活性的新型催化剂尤为迫切。

由于具有高的比表面积和可调的孔道尺寸,MOFs 作为载体不仅可以提高贵金属的分散度,还因孔道的尺寸效应有望获得高选择性的金属催化剂。Zahmakiran^[32] 报道了铈纳米粒子锚定于 ZIF-8 孔道内的 IrNPs@ZIF-8 催化剂在苯乙炔选择性反应具有良好的活性、选择性和重复使用性。Chen 等^[33] 在 UiO-67 MOFs 孔道内利用晶种诱导生长策略设计了 Pd@Ag 核/壳纳米粒子,该核/壳结构的尺寸约为 3.0nm,Ag 能够分隔 Pd 纳米颗粒的活性位和调变 Pd 的电子结构,进而显著提升所得催化剂在苯乙炔选择性加氢反应中的选择性。Chen 等^[34] 以纳米花状 Rh-Ni 合金为自牺牲模板,在有机配体 2,5-二羟基对苯二甲酸辅助下,借助溶剂热法得到了核-壳结构催化剂 Rh-Ni@MOF-74(Ni)。由于 MOF-74(Ni) 的孔道尺寸效应,Rh-Ni@MOF-74(Ni) 在二苯乙炔选择性加氢反应中表现出更好的顺式二苯乙烯选择性。Peng 等^[35] 通过离子液体功能化的 MOFs 提高了 Pd 纳米颗粒的分散度,从而获得极佳的催化活性与优异选择性的 Pd 纳米催化剂。

1.3.2 α,β -不饱和醛(酮)选择性加氢

α,β -不饱和醇是生产香精、香料和药品过程中一种重要的反应中间体,其主要由 α,β -不饱和醛(酮)的选择加氢得到。目前,工业上主要采用氢化铝锂等还原 α,β -不饱和醛(酮)制得,但其并非催化反应过程,且产物分离步骤繁琐,不符合绿色经济发展的需要。金催化剂对 α,β -不饱和醛(酮)中 C=O 双键的加氢性能好,但催化活性较差^[36];铂族催化剂如 Pd、Pt 等催化活性好,但对 C=O 双键的加氢性能较差^[37]。如何实现 α,β -不饱和醛(酮)中 C=O 双键的定向活化和高效转化仍然具有相当的挑战性。

如前所述,MOFs 的独特结构有望为构筑高性能的 Pt 族催化剂提供一种新途径。Guo 等^[38] 以 UiO-66-NH₂ 为载体,使用浸渍法得到了 Pt 纳米催化剂 Pt@UiO-66-NH₂。系列表征和控制实验结果表明,超小的 Pt 团簇(尺寸约 1.2nm)封装在 UiO-66-NH₂ 的空腔内。由于限域效应,肉桂醛中仅 C=O 双键能够与 Pt 团簇的表面作用,因此 Pt@

UiO-66-NH₂ 显示出 91.7% 的肉桂醇选择性和 98.7% 的肉桂醛转化率。锚定于 MIL-101-NH₂ (Cr) 孔道内的 Pd 纳米催化剂也表现出优异的肉桂醇选择性和催化活性^[39]。Chen 等^[40] 分别采用刚性配体 2-甲基咪唑和柔性配体 4,5-二氯咪唑为有机配体,硝酸锌为金属盐,合成了 ZIF-8 和 ZIF-71 封装的 Pt 纳米催化剂 Pt@ZIF-8 和 Pt@ZIF-71。它们在肉桂醛选择性加氢反应中都显示出良好的肉桂醇选择性(均大于 88%)。但相比于 Pt@ZIF-71, Pt@ZIF-8 表现出了更高的转化率和更低的选择性。这项研究首次揭示了配体的柔韧程度对 MOFs 封装金属催化剂性能的影响,因此选择不同柔韧程度的配体可获得不同催化性能的金属纳米催化剂。

Zhao 等^[41] 提出用 MOFs 作为选择性加氢反应的调控器,采用自组装策略构筑了三明治结构 MIL-101@Pt@MIL-101 催化剂。外壳厚度和金属位点的种类对该三明治结构的催化性能有着重要影响。当外壳厚度为 2.9 nm 时, MIL-101(Cr)@Pt@MIL-101(Fe) 可实现肉桂醛的高效定向转化,肉桂醛的转化率约 95.6%,肉桂醇的选择性约 99.8%,且具有很好的稳定性。理论计算表明, MIL-101 中配位不饱和金属位点 Fe 和 Cr 与 C=O 双键优先作用,弱化 C=O 的键能; Pt 纳米粒子活化 H₂, 促进不饱和醇的生成,并与不饱和 Fe 位点协同作用更易于实现 C=O 双键的定向催化。该研究成果再次证实了 MOFs 作为新一代多相催化剂载体的巨大潜力,还为负载型催化剂的结构和制备提供了新思路。

2 结语

综述了近年来 MOFs 及其复合材料在光催化分解水制氢、电催化 CO₂ 还原和选择性加氢等方面的研究进展。作为一种新颖的催化剂或催化剂载体, MOFs 受到越来越多的关注,在很多重要的催化转化中已经显示出巨大的应用潜力,但目前该领域的研究还处于起步阶段,仍有许多问题亟待解决。例如, (1) 作为催化剂或催化剂载体, MOFs 需具有高稳定性,至少在反应状态下保持稳定。然而 MOFs 中金属离子和有机配体是通过弱的配位键自组装而成的, MOFs 稳定性通常较差(尤其在水溶液中可能更差),因此今后要着力于高稳定性 MOFs 的设计合成。(2) 对 MOFs 包裹的金属纳米颗粒催化剂而言,当前的研究多集中于 MOFs 的限域效应和孔道的尺寸效应,应该加强 MOFs 与金属纳米颗粒的相互作用研究,这有望为高活性和高选择性的

催化剂研制带来新的机遇^[41-42]。(3) 加强 MOFs 的催化机理研究。尽管 MOFs 基材料在一些反应中显示出优异的催化性能,但其催化机理还不清楚。今后需运用同步辐射和原位表征技术等手段对反应状况下 MOFs 进行详细表征和实时监控,以获得明确的催化反应机理,指导 MOFs 的选择设计合成。总之, MOFs 应用于催化领域有着独特的结构优势,随着研究人员的日益关注,这一领域将会迎来更蓬勃的发展。

参考文献

- [1] 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 等. 催化化学基础(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 2005, 1.
- [2] 闵恩泽. 工业催化剂的创制与研发: 我的实践与探索(第二版)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2013, 145-148.
- [3] Kitagawa S, Matsuda R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers[J]. Coord Chem Rev, 2007, 251(21): 2490-2509.
- [4] Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods: a reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][Cu_IZn_{II}(CN)₄] and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyano-tetraphen-ylmethane]BF₄·x C₆H₅NO₂[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(4): 1546-1554.
- [5] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [6] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [7] Yang Q, Xu Q, Jiang H L. Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(15): 4774.
- [8] Jiao L, Wang Y, Jiang H L, et al. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. Adv Mater, 2018, 30(37): 1703663.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [10] Xiao J D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. Acc Chem Res, 2019, 52(2): 356-366.
- [11] Assi H, Pardo Pérez L C, Mouchaham G, et al. Investigating the case of titanium(IV) carboxyphenolate photoactive coordination polymers[J]. Inorg Chem, 2016, 55: 7192-7199.
- [12] Zhao J, Wang Y, Zhou J, et al. A copper(II)-based MOF film for highly efficient visible-light-driven hydrogen production[J]. J Mater Chem A, 2016, 4: 7174-7177.
- [13] Kataoka Y, Sato K, Miyazaki Y, et al. Photocatalytic hydrogen production from water using porous material [Ru₂(p-BDC)₂]_n[J]. Energy Environ Sci, 2009, 2: 397-400.
- [14] Yang S, Fan D, Hu W, et al. Elucidating charge separation dy-

- namics in a hybrid metal-organic framework photocatalyst for light-driven H_2 evolution[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(6): 3305-3311.
- [15] Li Z, Xiao J D, Jiang H L. Encapsulating a Co(II) molecular photocatalyst in metal-organic framework for visible-light-driven H_2 production; boosting catalytic efficiency via spatial charge separation[J]. *ACS Catal*, 2016, 6(8): 5359-5365.
- [16] Horiuchi Y, Toyao T, Saito M, et al. Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework[J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(39): 20848-20853.
- [17] Xiao J D, Shang Q, Xiong Y, et al. Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles; the platinum location matters [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(32): 9389-9393.
- [18] Xiao J D, Han L, Luo J, et al. Integration of plasmonic effects and schottky junctions into metal-organic framework composites; steering charge flow for enhanced visible-light photocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57(4): 1103-1107.
- [19] He J, Yan Z, Wang J, et al. Significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over CdS embedded on metal-organic frameworks[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(60): 6761.
- [20] Jiang H L, Ma X, Wang L, et al. Switching on photocatalysis of metal-organic frameworks by engineering structural defects [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, DOI: 10. 1002/anie. 201907074.
- [21] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [22] Alezi D, Belmabkhout Y, Suyetin M, et al. MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs; aluminum-based soc-MOF for CH_4 , O_2 , and CO_2 storage[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(41): 13308-13318.
- [23] Kumar R S, Kumar S S, Kulandainathan M A. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework as an electrocatalyst[J]. *Electrochem Commun*, 2012, 25: 70-73.
- [24] Hinogami R, Yotsuhashi S, Deguchi M, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide using a copper rubeanate metal organic framework[J]. *ECS Electrochem Lett*, 2012, 1(4): H17-H19.
- [25] Kang X, Zhu Q, Sun X, et al. Highly efficient electrochemical reduction of CO_2 to CH_4 in an ionic liquid using a metal-organic framework cathode[J]. *Chem Sci*, 2016, 7: 266-273.
- [26] Nam D H, Bushuyev O S, Li J, et al. Metal-organic frameworks mediate Cu coordination for selective CO_2 electroreduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(36): 11378-1138.
- [27] Kornienko N, Zhao Y B, Kley C S, et al. Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(44): 14129-14135.
- [28] Wang R, Sun X, Ould-Chikh S, et al. Metal-organic-framework-mediated nitrogen-doped carbon for CO_2 electrochemical reduction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(17): 14751.
- [29] Zhao C, Dai X, Yao T, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO_2 [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(24): 8078-8081.
- [30] Gu J, Hsu C S, Bai L, et al. Atomically dispersed Fe^{3+} sites catalyze efficient CO_2 electroreduction to CO [J]. *Science*, 2019, 364(6645): 1091-1094.
- [31] Ulan J G, Kuo E, Maier W F, et al. Effect of lead acetate in the preparation of the Lindlar catalyst[J]. *J Org Chem*, 1987, 52(14): 3126-3132.
- [32] Zahmakiran M. Iridium nanoparticles stabilized by metal organic frameworks (IrNPs @ ZIF-8): synthesis, structural properties and catalytic performance[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41: 12690.
- [33] Chen L, Huang B, Qiu X, et al. Seed-mediated growth of MOF-encapsulated Pd@Ag core-shell nanoparticles; toward advanced room temperature nanocatalysts [J]. *Chem Sci*, 2016, 7: 228-233.
- [34] Chen L, Li H, Zhan W, et al. Controlled encapsulation of flower-like Rh-Ni alloys with MOFs via tunable template dealloying for enhanced selective hydrogenation of alkyne [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 31059-31066.
- [35] Peng L, Zhang J L, Yang S L, et al. The ionic liquid microphase enhances the catalytic activity of Pd nanoparticles supported by a metal-organic framework [J]. *Green Chem*, 2015, 17: 4178-4182.
- [36] Zhao J B, Ge L, Yuan H, et al. Heterogeneous gold catalysts for selective hydrogenation; from nanoparticles to atomically precise nanoclusters[J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 11429-11436.
- [37] Nagpure A S, Gurrall L, Gogoi P, et al. Hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde over Pd nanoparticles deposited on nitrogen-doped mesoporous carbon [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(50): 44333-44340.
- [38] Guo Z, Xiao C X, Maligal-Ganesh R V, et al. Pt nanoclusters confined within metal-organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2014, 4: 1340-1348.
- [39] Nagendiran A, Pascanu V, Bermejo Gómez A, et al. Mild and selective catalytic hydrogenation of the C=C bond in α, β -unsaturated carbonyl compounds using supported palladium nanoparticles[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22: 7184-7189.
- [40] Chen L, Zhan W, Fang H, et al. Selective catalytic performances of Noble metal nanoparticle @ MOF composites; the concomitant effect of aperture size and structural flexibility of MOF matrices[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(47): 11397-11403.
- [41] Zhao M, Yuan K, Wang Y, et al. Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions[J]. *Nature*, 2016, 539: 76-80.
- [42] Chen Y Z, Wang Z, Wang H, et al. Singlet oxygen-engaged selective photo-oxidation over Pt nanocrystals/porphyrinic MOF; the roles of photothermal effect and Pt electronic state [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(5): 2035-2044.