

Pd/Zr-MOFs 催化剂中 Pd 电子密度与粒径对糠醛低温加氢反应路径的影响

王春花¹, 侯海洋¹, 刘颖雅², 丁海¹, 刘涛¹, 和淑文¹

(1. 河南工学院材料科学与工程学院, 新乡 453003; 2. 大连理工大学化工学院, 大连 116024)

摘要 以一系列相同拓扑结构的 Zr 基金属有机框架(MOFs)材料为载体, 采用过量浸渍法制备了 Pd/Uio-66, Pd/Uio-66-NH₂ 及 Pd/Uio-67-bpydc 催化剂. 研究了载体中不同含氮配体对 Pd 颗粒尺寸、电子密度以及糠醛加氢路径的影响. X 射线光电子能谱(XPS)、CO 探针红外光谱(CO-FTIR)及透射电子显微镜(TEM)等表征结果表明, 不同含氮配体与 Pd 颗粒间存在强度各异的相互作用, 这种相互作用不仅调控了 Pd 颗粒的尺寸, 还对 Pd 电子密度产生了显著的影响. 催化反应结果表明, 不同的含氮配体导致催化剂的活性及产物选择性呈现明显差异, 从活性角度看, 金属与不同载体间适度的键合作用有利于提升 Pd/Zr-MOFs 催化剂的活性, 而过强的相互作用则会抑制其催化活性. 在选择性方面, Pd 电子密度是影响糠醛加氢路径选择性的关键因素. 具体而言, Uio-66-NH₂ 中的氨基氮及 Uio-67-bpydc 中的联吡啶氮促进了 Pd 颗粒的分散, 还促进了 Uio-66-NH₂ 及 Uio-67-bpydc 与 Pd 颗粒之间的电子转移. 对于电子密度较大的 Pd/Uio-67-bpydc 及 Pd/Uio-66-NH₂ 催化剂, 糠醛优先通过侧链醛基(C=O)进行加氢; 而对于电子密度较小的 Pd/Uio-66 催化剂, 糠醛则优先通过呋喃环 C=C 双键加氢.

关键词 Pd/Zr-MOF 催化剂; 糠醛加氢; 反应路径; Pd 电子密度

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250138

Effects of Pd Electronic Density and Particle Size on the Low-temperature Hydrogenation Pathway of Furfural in Pd/Zr-MOFs Catalysts

WANG Chunhua¹, HOU Haiyang¹, LIU Yingya^{2*}, DING Hai^{1*}, LIU Tao¹, HE Shuwen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract Pd/Uio-66, Pd/Uio-66-NH₂ and Pd/Uio-67-bpydc catalysts were prepared by the impregnation method using a series of Zr-based MOFs materials with the same topological structure as supports. The primary focus was to investigate the influence of different nitrogen-containing ligands in the supports on the size of Pd particles, the electron density, and the hydrogenation pathway of furfural. The characterization results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), carbon monoxide probe *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy (CO-FTIR), and

收稿日期: 2025-05-12. 网络首发日期: 2025-08-29.

联系人简介: 刘颖雅, 女, 博士, 副教授, 主要从事金属有机框架制备及均相催化、多相催化加氢方面的研究.

E-mail: yingya.liu@dlut.edu.cn

丁海, 男, 硕士, 副教授, 主要从事高分子材料制备方面的研究. E-mail: dinghai8@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22271038)、河南省科技攻关项目(批准号: 242102311241)和国家级大学生创新创业训练计划项目(批准号: 202411329011)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22271038), the Scientific and Technological Research Project in Henan Province, China(No.242102311241) and the National University Student Innovation & Entrepreneurship Development Program of China (No.202411329011).

transmission electron microscope (TEM) indicate that there are interactions of varying strengths between different N-containing ligands and Pd particles, and this interaction not only regulates the size of Pd particles but also has a significant impact on the electron density of Pd. Catalytic reaction results show that different N-containing ligands result in significant differences in both the activity of the catalyst and the selectivity of the products. From the perspective of activity, an appropriate metal-support interaction between Pd and the different supports enhances the activity of the Pd/Zr-MOFs catalysts, while excessively strong interactions suppress catalytic activity. Regarding selectivity, the electron density of Pd is a key factor affecting the selectivity of the furfural hydrogenation pathway. Specifically, the amino nitrogen in UiO-66-NH₂ and the bipyridine nitrogen in UiO-67-bpydc not only promote the dispersion of Pd particles, but also facilitate the electron transfer between UiO-66-NH₂, UiO-67-bpydc and Pd particles. For the Pd/UiO-67-bpydc and Pd/UiO-66-NH₂ catalysts with higher electron density, the furfural preferentially undergoes hydrogenation through the aldehyde group (C=O) in the side chain, for the Pd/UiO-66 catalyst with lower electron density, the furfural preferentially undergoes hydrogenation through the furan ring C=C double bond.

Keywords Pd/Zr-MOF catalyst; Furfural hydrogenation; Reaction pathway; Pd electron density

近年来,在传统化石能源日益枯竭且环境污染愈发严峻的情况下,可再生的生物质能源成为了满足能源消耗和化工生产需求的理想选择.糠醛作为一种由生物质衍生的平台化合物,以糠醛为原料制备附加值更高的产品对生物质的利用至关重要^[1-3].如,糠醇作为糠醛的侧链醛基加氢产物,已广泛应用于树脂、橡胶、农药和染料的生产中^[4,5].糠醛呋喃环C=C双键的加氢产物四氢糠醛,作为生产呋喃类药物的关键中间体,在制药行业具有广泛的应用^[6,7].四氢糠醇是糠醛的侧链醛基和呋喃环的全加氢产物,是一种重要的绿色溶剂,广泛应用于农业和印刷行业^[8,9].糠醛性质活泼(含呋喃环和醛基),加氢产物种类繁多,加氢反应路径复杂,如何精准调控糠醛加氢路径、高选择性地获得单一目标产物仍然是一个挑战.在糠醛加氢反应体系中,Pd基催化剂因具有良好的低温加氢性能而备受关注.然而关于Pd基催化剂的研究工作大多集中在通过调变载体性质、活性组分粒径、形貌、溶剂、反应条件及糠醛在催化剂表面的吸附构型等方法来调控催化剂的活性和产物的选择性^[2,10-12].当前针对糠醛在Pd催化剂表面吸附构型的研究,主要通过调控载体性质来实现^[13,14].尽管Pd电子密度对吸附构型的影响已有报道,但现有策略多聚焦于引入还原性金属形成合金以实现电子结构的优化^[15],而对于通过载体与单金属相互作用精准调控Pd电子密度,以及该电子密度对糠醛加氢反应路径的定向影响规律和机制仍亟待深入研究.

在多相催化体系中,金属-载体相互作用不仅可以调控Pd颗粒的粒径,避免其扩散迁移而导致的团聚,同时还能诱发Pd颗粒与载体间的定向电子转移,显著改变Pd的电子密度^[16].这种电子结构的改变可差异化地调控Pd对呋喃环C=C键或醛基C=O键的活化能力,并驱动反应物以特定的吸附构型(垂直吸附或平行吸附)吸附于催化剂表面,最终实现对目标产物选择性的精准调控.若构建金属-载体间相互作用,则载体的选择至关重要.Li等^[17]研究表明,以表面富含羟基的羟基磷灰(HAP)为载体时,其结构中的羟基可与Pd形成键合作用,增强对Pd颗粒的锚定效果,从而更有效地控制其粒径.而具有特殊电子结构的镧基金属有机框架(La-MOF, LaQS)载体则展现出不同的调控机制,其结构中的C=N和S=O官能团通过与Pd的配位作用,可显著改变Pd的电子密度,进而调控了目标产物的选择性^[18].因此,选择合适的载体是精准调控Pd电子密度的一个关键因素.

Zr基金属有机骨架材料(Zr-MOFs)易于功能化,选用胺类、氮类及含氧羧基类等功能化基团的有机配体对其改性,可调控金属纳米粒子与MOFs之间的相互作用,这不仅有助于金属纳米粒子均匀分散,还可精准调控金属有机骨架内的微环境,进而影响活性组分表面的电子结构,最终调控其性能^[19-23].Wang等^[24]将Au纳米团簇封装于UiO-66-X(X=—H, —NH₂, —OH和—NO₂)的孔笼中,研究发现,Au₂₅@UiO-66-X在糠醛氧化酯化反应中表现出了不同的催化活性,其中Au₂₅@UiO-66-NH₂的活性最佳.结果表明,UiO-66-X上的不同官能团调控了Au₂₅周围的微环境,导致Au₂₅具有不同的电子态,从而使Au₂₅@UiO-66-X具有不同的底物吸附能和催化活性.Liu等^[25]分别以联苯二甲酸(H₂bpd)和

2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸(H₂bpydc)为配体,合成了UiO-67和UiO-67-bpydc,采用双溶剂法制备了相应的Pd催化剂,并将其用于双环戊二烯的低温加氢反应.结果表明,Pd/UiO-67-bpydc展现出最优的催化活性和产物选择性,在50 °C和1×10⁶ Pa H₂气氛下,双环戊二烯转化率和四氢双环戊二烯选择性均达99%.该催化剂优异的催化性能主要归因于该材料中引入的H₂bpydc配体,其结构中的联吡啶氮不仅能与Pd形成配位键,促进Pd颗粒在载体表面的均匀分散,并有效抑制其团聚,从而提升催化剂的稳定性,同时还增强了载体与Pd颗粒之间的电子转移,有效地调控了Pd的电子结构.Wang等^[26]采用浸渍法将Pd纳米粒子引入到UiO-66与UiO-66-NH₂中,通过氨基官能团调控Pd微环境的电子性质,使Pd/UiO-66和Pd/UiO-66-NH₂对底物表现出不同的吸附构型和催化活性.目前,Pd基MOFs催化剂在糠醛定向加氢转化领域已取得了一定的研究进展.然而,通过调控MOFs的配体结构实现金属颗粒尺寸与电子密度的精确调控,从而控制糠醛反应路径的相关研究仍相对有限.

本文以Zr₆为金属节点,分别以对苯二甲酸、2-氨基对苯二甲酸及2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸为配体,合成了一系列相同拓扑结构的Zr-MOFs,并通过浸渍法负载了Pd纳米粒子,制备了Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂和Pd/UiO-67-bpydc催化剂.以糠醛低温液相选择性加氢为模型反应,结合催化剂的结构表征,研究了不同含氮配体对催化性能及反应路径的影响规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氯化锆(ZrCl₄, 纯度98%)和氯化钯(PdCl₂),分析纯,北京百灵威科技有限公司;2,2'-联吡啶-5,5'-二甲酸(纯度98%,分析纯),上海楷树化学科技有限公司;对苯二甲酸(纯度98%)、2-氨基对苯二甲酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氟酸(HF)、乙酸、无水乙醇和糠醛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司.

Rigaku D/Max-2400型X射线粉末衍射仪(XRD),日本理学公司;Tristar II 3020型N₂气物理吸附仪, Micromeritics Instrument公司;Tecnai F30型透射电子显微镜(TEM), Thermo Scientific公司;NOVA NanoSEM 450型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;Equinox55型红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司;VARIO EL型元素分析仪,德国Elementar公司;ESCALAB XI+型X射线光电子能谱仪(XPS),英国赛默飞世尔公司;7890B型气相色谱仪,美国Agilent公司;Equinox55型红外光谱仪(CO-FTIR),德国布鲁克公司.

1.2 实验过程

1.2.1 UiO-66, UiO-66-NH₂和UiO-67-bpydc的合成 UiO-66的合成^[27]:首先将0.212 g ZrCl₄和0.151 g的对苯二甲酸(H₂BDC)分散在50 mL DMF中,通过超声使其完全溶解,再加入39 μL HF,于室温下搅拌10 min.然后将其转移至150 mL带聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中,于120 °C下反应24 h.自然冷却至室温后,离心收集固体产物.然后将固体产物分散于50 mL新鲜的DMF溶剂中,于80 °C下搅拌3 h,自然冷却至室温后,离心收集固体产物,于120 °C干燥过夜.随后,采用索氏提取的方法,去除UiO-66孔道内残留的DMF溶剂.UiO-66-NH₂的合成方法与UiO-66的合成方法相同,只需将原料中的H₂BDC配体替换成2-氨基对苯二甲酸即可,同时保持它们的总量(以摩尔数计)恒定,其它处理条件不变.

UiO-67-bpydc的合成^[28]:将0.244 g ZrCl₄、0.251 g H₂bpydc和1.8 mL乙酸溶解于50 mL DMF中,经超声30 min后使固体物质完全溶解.然后将其转移至150 mL带聚四氟乙烯衬套的不锈钢反应釜中,于120 °C下反应24 h.自然冷却至室温后,离心收集固体产物,于120 °C下干燥过夜.后续处理步骤与UiO-66相同.

1.2.2 Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂和Pd/UiO-67-bpydc的制备 以PdCl₂(1.5%,质量分数)稀盐酸溶液为前驱体,分别以UiO-66, UiO-66-NH₂和UiO-67-bpydc为载体,采用过量浸渍法^[29]制备3种Pd基催化剂,且Pd的负载量均为1.2%(质量分数).以Pd/UiO-66为例,制备步骤如下:将0.2 g UiO-66分散在

5 mL 乙醇中, 超声 30 min. 再量取 200 μL PdCl_2 溶液在剧烈搅拌下逐滴加到 UiO-66 分散液中, 于 50 $^\circ\text{C}$ 下搅拌 24 h, 经离心分离收集固体产物, 再用乙醇洗涤 3 次, 于 120 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 得到 $\text{Pd}^{2+}/\text{UiO}-66$. 将烘干后的 $\text{Pd}^{2+}/\text{UiO}-66$ 在氢气气氛下以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200 $^\circ\text{C}$, 还原 4 h 后, 待降至室温后通入 O_2/Ar (0.5%, 体积分数) 钝化 2 h, 得到 $\text{Pd}/\text{UiO}-66$. $\text{Pd}/\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ 和 $\text{Pd}/\text{UiO}-67\text{-bpydc}$ 的制备步骤与 $\text{Pd}/\text{UiO}-66$ 相同.

1.2.3 糠醛选择性加氢反应 糠醛加氢反应在 100 mL 不锈钢高压间歇反应釜中进行. 反应前先将一定量的糠醛、去离子水及钝化好的催化剂加至反应釜内衬中, 将反应釜密封并用 H_2 气置换釜内残留的空气 5 次, 然后向反应釜内充入 H_2 气至反应所需的压力, 调节转速. 反应后自然冷却至室温, 再缓慢释放出反应釜内的 H_2 气, 通过离心收集反应液, 采用气相色谱对产物进行定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-67-bpydc 以及负载 Pd 后的 XRD 谱图. 可以看出, 3 种 Zr-MOFs 的特征衍射峰和通过单晶结构模拟得到的标准特征衍射峰完全对应^[30, 31], 且无杂峰, 说明成功制备了 Zr-MOFs 材料. $\text{Pd}/\text{UiO}-66$, $\text{Pd}/\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ 及 $\text{Pd}/\text{UiO}-67\text{-bpydc}$ 特征衍射峰的位置及强度与相应 MOFs 骨架基本保持一致, 说明负载 Pd 没有破坏载体结构. 另外, 在负载 Pd 后的 XRD 谱图中均没有检测到归属于 Pd 的特征衍射峰, 这主要是因为 Pd 负载量偏低的缘故.

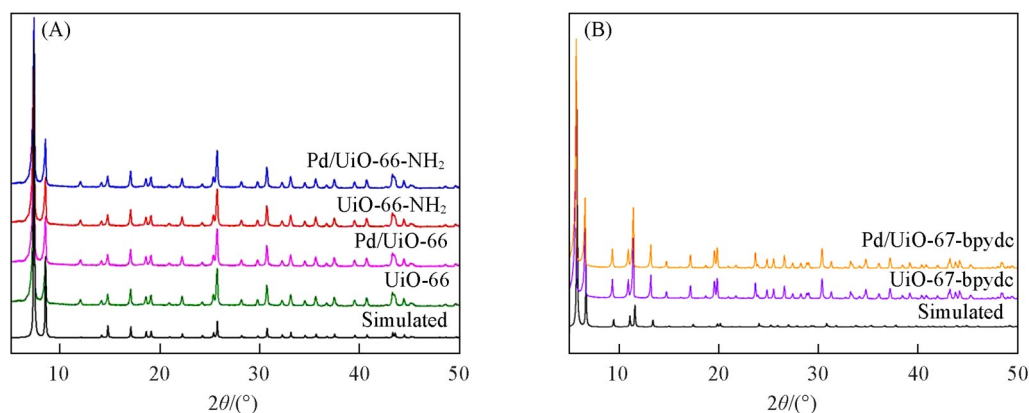


Fig. 1 XRD patterns of the materials

UiO-66, UiO-66- NH_2 及 UiO-67-bpydc 的 FTIR 谱图如图 2(A) 所示. 位于 1665 和 1378 cm^{-1} 处的振动峰分别归属于对称和不对称的 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 位于 1583 和 1491 cm^{-1} 处的振动峰归属于苯环骨架 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动, 而位于 775 和 656 cm^{-1} 处的振动峰归属于 MOFs 骨架中金属氧团簇中的 $\text{Zr}-\text{O}$ 键的伸

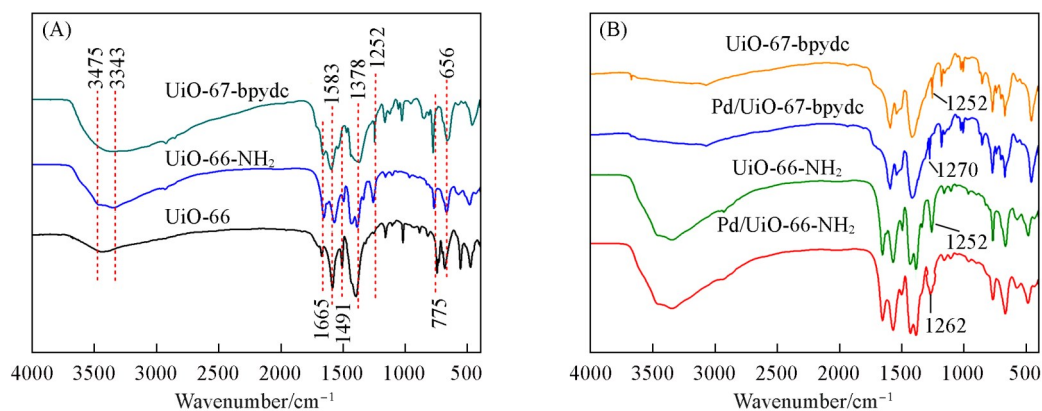


Fig. 2 FTIR spectra of the materials

伸缩振动^[32,33]. 与 UiO-66 的 FTIR 谱图相比较, 在 UiO-66-NH₂ 和 UiO-67-bpydc 的指纹区, 均观察到了位于 1252 cm⁻¹ 处的 C—N 的吸收振动峰^[34]. 此外, 在 UiO-66-NH₂ 中还观察到了位于 3475 和 3343 cm⁻¹ 处的 N—H 的吸收振动峰^[35], 这证实了 UiO-66-NH₂ 样品中存在氨基. 在 Pd/UiO-66-NH₂ 和 Pd/UiO-67-bpydc 的 FTIR 谱图中也观察到 UiO-66-NH₂ 和 UiO-67-bpydc 的特征峰, 但从图 2(B) 中可看到, 负载 Pd 后, 位于 1252 cm⁻¹ 处归属于 C—N 键的伸缩振动峰向高波数方向位移, 且强度有所减弱, 这一现象表明 Pd 与配体中的氨基氮及联吡啶氮原子之间可能发生了相互作用^[36]. 由于 C—N 键的振动频率与其键的力常数直接相关, 而电子密度的变化会影响键的强度(即力常数)^[37]. 当含有孤对电子的氮原子接近具有空轨道的钯中心时, 其孤对电子与钯金属中心的空轨道可形成配位键, 部分电子从氮原子转移至 Pd, 进而导致氮原子周围的电子密度降低, 削弱了 C—N 键, 从而改变了其力常数, 因此导致了 C—N 伸缩振动峰的位移.

采用 XPS 对 Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂ 及 Pd/UiO-67-bpydc 催化剂的表面进行分析, 表征催化剂表面 Pd 的电子状态. 图 3(A) 为 3 种 Pd 催化剂的全谱图, 可以看出, Pd/UiO-66-NH₂ 和 Pd/UiO-67-bpydc 中主要元素有 C, Zr, O 和 N, 而 Pd/UiO-66 中主要的元素有 C, Zr 和 O, 谱图中没有明显的 Pd 元素谱峰, 这主要归因于 Pd 含量相对较低. 图 3(B)~(D) 分别为 Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂ 和 Pd/UiO-67-bpydc 的 Pd_{3d} 轨道的精细谱, 每种催化剂中均包含两组峰, 分别归属于 Pd_{3d} 和 Zr_{3p}. 对于 Pd/UiO-66, 结合能为 330.8 和 343.7 eV 处的双峰是金属 Zr 的特征峰, 而位于 335.4 和 340.3 eV 两处的特征峰分别归属 Pd⁰ 的 Pd_{3d_{5/2}} 以及 Pd_{3d_{3/2}}^[38,39] [图 3(B)]. 与 Pd/UiO-66 相比, Pd/UiO-66-NH₂ 的 Pd_{3d} 特征峰向结合能低的方向移动了 0.3 eV [图 3(C)], 说明 Pd 电子密度有所增高. 结合 N_{1s} 的特征谱可知, 当 Pd 负载到 UiO-66-NH₂ 后, N_{1s} 的特征峰向结合能高的方向移动了 0.3 eV [图 3(E)], 这是因为 UiO-66-NH₂ 骨架中的氨基氮与 Pd 配位, 使得氮原子提供部分电子到 Pd. 与 Pd/UiO-66 相比, Pd/UiO-67-bpydc 催化剂的 Pd_{3d} 结合能明显向结合能低的方向移动了 0.5 eV [图 3(D)], 表明金属 Pd 与 UiO-67-bpydc 载体之间存在电子转移. 从 N_{1s} 的特征谱可看出, 当 Pd 负载到 UiO-67-bpydc 后, N_{1s} 特征峰的结合能向更高的方向移动 [图 3(F)], 由 398.7 eV 偏移至 399.2 eV, 说明电子从联吡啶环中的氮原子转移至 Pd 颗粒表面, 表明催化剂中存在金属-载体相互作用^[36,40,41]. 另外, 结合 FTIR 表征结果可知, 负载 Pd 颗粒后, C—N 特征峰不同程度地向高波数方向位移 [图 2(B)], 说明 Pd 与 UiO-66-NH₂ 及 Pd/UiO-67-bpydc 间存在一定的相互

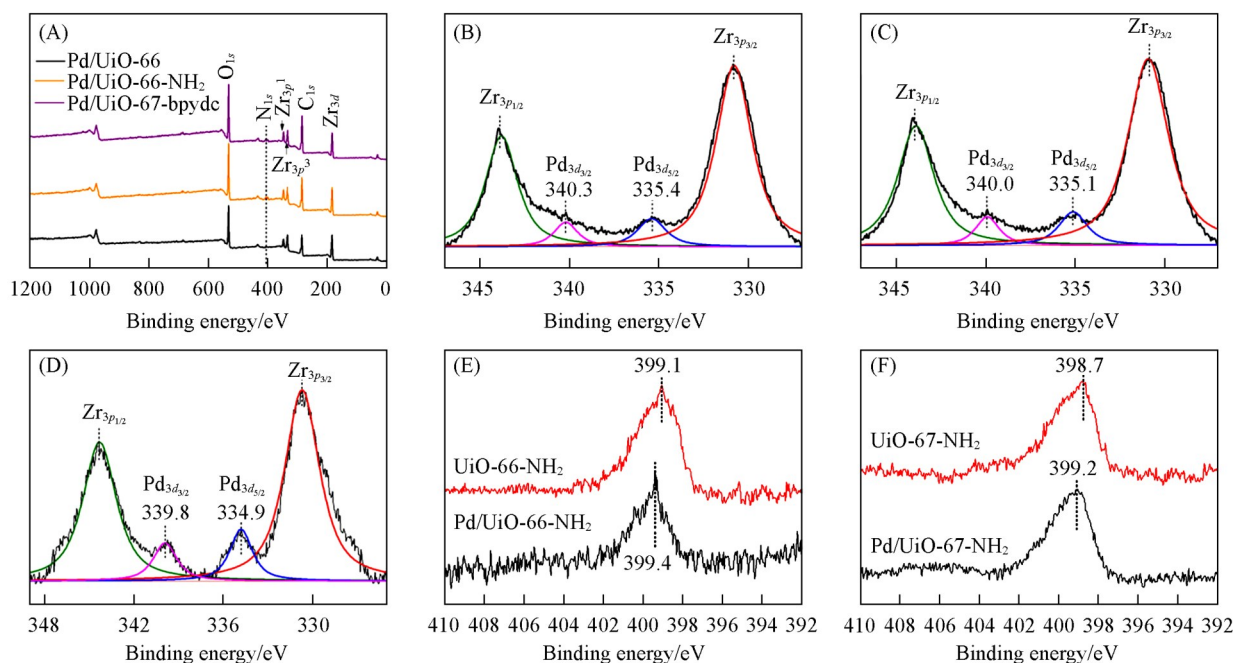


Fig. 3 XPS spectra of the materials

(A) Full spectra; (B—D) fine spectra of Pd_{3d} of Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂ and Pd/UiO-67-bpydc, respectively; (E, F) fine spectra of N_{1s}.

作用力。

根据不同材料的 N_2 气吸附等温线计算所得的BET比表面积列于表1。由表1可看出,相比于UiO-66,引入 $-NH_2$ 后,UiO-66- NH_2 的比表面积有所降低,这主要归因于引入的 $-NH_2$ 占据了UiO-66结构中孔笼的自由空间。而UiO-67-bpydc的比表面积则有所升高,这主要是因为配体延长,造成与金属簇之间的距离增加,形成了更大的孔道,进而增加了比表面积^[30]。负载Pd纳米粒子后,3种Zr-MOFs材料的比表面积均有一定程度的降低,只有Pd/UiO-67-bpydc的比表面积显著减小,这可能是由于Pd颗粒与联吡啶氮螯合生成的某些配合物进入孔道或堵塞了部分孔窗。

Table 1 Pore structure parameters of the material

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{total\ pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
UiO-66	1012	0.32	0.41
UiO-66- NH_2	900	0.30	0.40
UiO-67-bpydc	1814	0.39	0.58
Pd/UiO-66	885	0.29	0.38
Pd/UiO-66- NH_2	776	0.26	0.36
Pd/UiO-67-bpydc	1407	0.31	0.52

UiO-66, UiO-66- NH_2 和UiO-67-bpydc及相应的Pd基催化剂的SEM和TEM照片如图4(A)~(F)所示,图4(G)~(I)为对应的Pd粒径分布图。由图4(A)~(C)可以看出,3种Zr-MOFs材料均为立方体形状,晶体大小较为均匀,尺寸约为400 nm。从图4(G)可以看出,Pd/UiO-66中Pd纳米粒子的平均尺寸为7.1 nm,而对于Pd/UiO-66- NH_2 ,其氨基官能团能有效稳定Pd颗粒,其平均粒径为5.2 nm

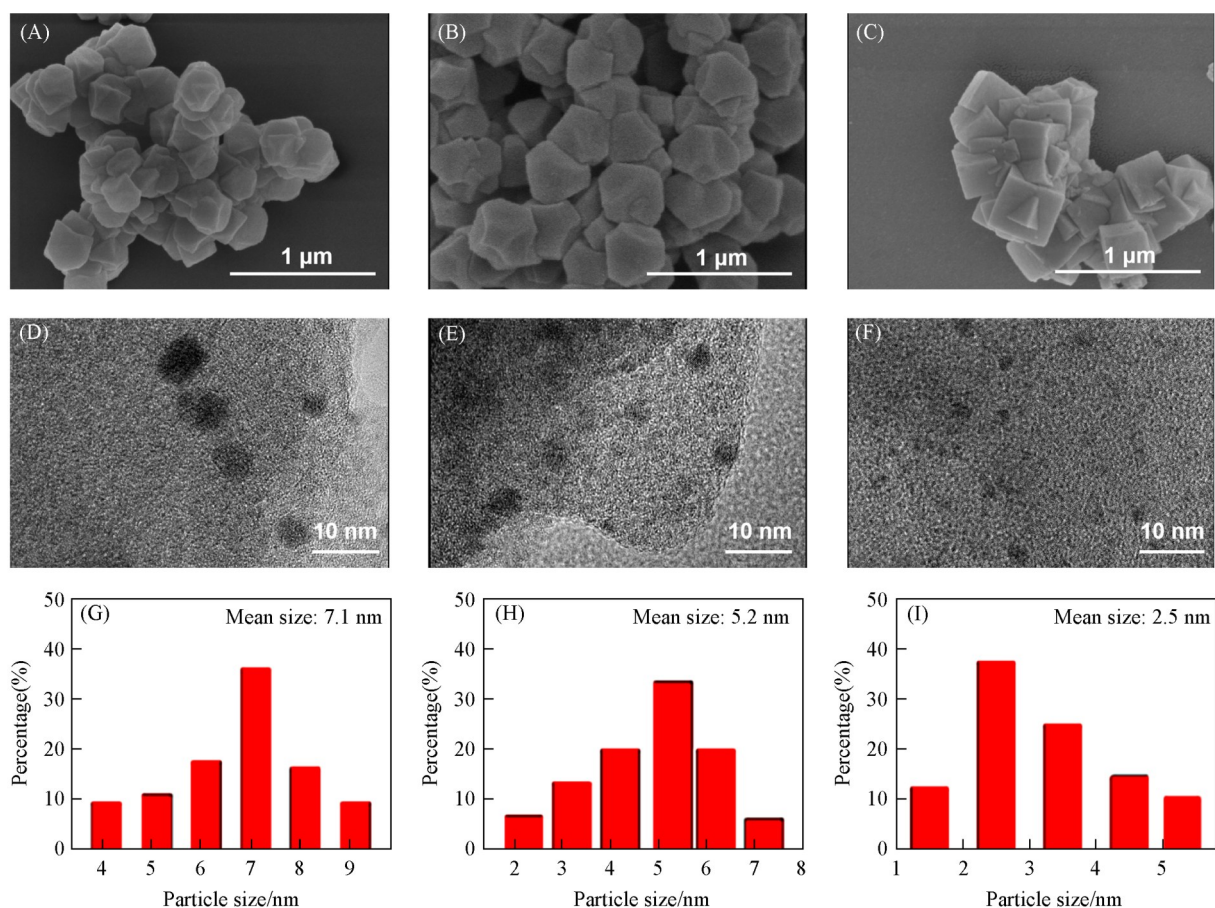


Fig. 4 SEM images of UiO-66(A), UiO-66- NH_2 (B), UiO-67-bpydc(C) and TEM images of Pd/UiO-66(D), Pd/UiO-66- NH_2 (E), Pd/UiO-67-bpydc(F) and particle size of Pd/UiO-66(G), Pd/UiO-66- NH_2 (H), and Pd/UiO-67-bpydc(I)

[图4(H)], 这与文献[22]报道的结果一致. 然而由于联吡啶结构中含有的螯合氮位点与Pd可形成更强的键合作用, 因此在Pd/Uio-67-bpydc中Pd颗粒粒径更小, 其平均粒径为2.5 nm[图4(I)].

通过原位CO-FTIR技术对负载型催化剂Pd颗粒的表面性质进行表征, 能够获得金属Pd的电子性质. 图5是Pd/Uio-66, Pd/Uio-66-NH₂及Pd/Uio-67-bpydc的原位CO-FTIR谱图. 在Pd/Uio-66的CO-FTIR谱图中, 可以观察到两种类型的CO吸附峰, 在2072 cm⁻¹处的窄峰可归属为CO在Pd颗粒上的线式吸附, 而在1770~1966 cm⁻¹范围内的宽峰可归属为CO在Pd颗粒上的桥式吸附^[42,43]. 由2个峰的高度可以看出, CO主要以桥式吸附在Pd金属中心上. 与Pd/Uio-66相比, 引入含氮配体后(Pd/Uio-66-NH₂和Pd/Uio-67-bpydc), CO在Pd上线式吸附和桥式吸附特征峰都发生了红移. 其中, 在Pd/Uio-66-NH₂和Pd/Uio-67-bpydc上线式吸附峰从2072 cm⁻¹处分别移至2066和2058 cm⁻¹处, 而桥式吸附峰从1921 cm⁻¹处分别移至1913和1855 cm⁻¹处. 特征峰伸缩振动频率的降低可归因于Pd纳米颗粒的 π 电子反馈导致的C—O键弱化, 带有孤对电子的氨基以及吡啶氮基团有助于向Pd纳米颗粒表面转移电子, 从而影响了CO的振动^[42]. 线式吸附特征峰的振动频率红移越明显, 说明Pd向CO的 π^* 反键轨道反馈的电子较多, 这就意味着Pd原子周围电子密度越大, 这与XPS的表征结果(图3)一致. 另外, 与Pd/Uio-66相比, Pd/Uio-66-NH₂和Pd/Uio-67-bpydc的线式吸附特征峰的积分面积更大, 这表明含氮配体的引入促进了Pd颗粒的分散, 从而增加了Pd位点的暴露量, 这与TEM表征结果(图4)一致.

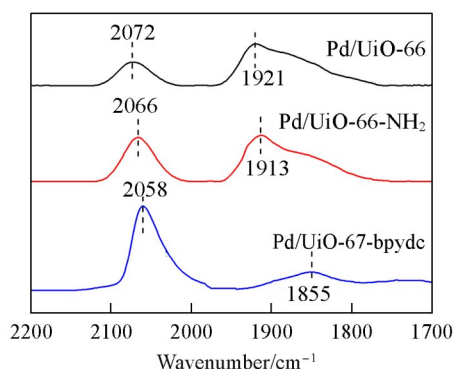
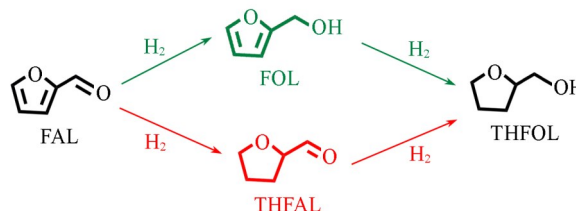


Fig. 5 *In situ* CO-FTIR results of the Pd/Uio-66, Pd/Uio-66-NH₂ and Pd/Uio-67-bpydc

2.2 糠醛选择加氢反应性能

以糠醛低温液相选择性加氢为模型反应, 考察了Pd/Uio-66, Pd/Uio-66-NH₂和Pd/Uio-67-bpydc催化剂的催化性能. 如Scheme 1所示, 糠醛(FAL)低温加氢主要生成3种加氢产物, 分别为通过C=O键加氢生成糠醇(FOL), 呋喃环C=C键加氢生成四氢糠醛(THFAL)以及C=O键和呋喃环同时加氢生成四氢糠醇(THFOL). 此外, 若以醇类溶剂为反应溶剂时, 醇类溶剂还可与糠醛发生缩醛反应, 形成半缩醛或缩醛类副产物^[44,45]. 根据实验结果加氢产物的分布情况, 以及结合表征技术研究了Pd/Zr-MOFs催化剂的催化加氢性能以及不同含氮配体对反应路径的影响.



Scheme 1 Reaction pathway for the selective hydrogenation of FAL

2.2.1 含氮配体对糠醛选择加氢的影响 在相同条件下, 评价了3组不同含氮配体的Zr-MOFs材料对FAL选择加氢性能的影响, 结果列于表2. 以Pd/Uio-66和Pd/Uio-66-NH₂为催化剂时, FAL的转化率分别为84%和82%, 差异不明显, 而Pd/Uio-67-bpydc则表现出最低的催化活性. 从TEM结果可知, 尽管Pd/Uio-67-bpydc催化剂的Pd粒径更小, 却表现出最低的初始催化活性, 这可能是由于Pd与联吡啶结构中含有的螯合氮位点形成的化学键合作用减小了Pd的粒径, 但该强相互作用同时显著提高了Pd的

Table 2 Influence of nitrogen-containing ligands on the selective hydrogenation of FAL*

Catalyst	Conv. (%)	Sel. (%)		
		THFOL	FOL	THFAL
Pd/Uio-66	84	76	0	24
Pd/Uio-66-NH ₂	82	41	57	2
Pd/Uio-67-bpydc	67	28	70	2

* Reaction conditions: catalyst: 0.03 g; FAL: 0.1 g; H₂O: 9.9 g; 30 °C; 1.0 MPa H₂, 0.5 h.

电子密度, 这种Pd的高度富电子状态可能抑制了其对糠醛的吸附活化能力^[14,46], 进而降低了Pd/UiO-67-bpydc的加氢活性. 从反应产物上看, 3组Pd催化剂展示出不同的产物分布, 主产物THFOL的选择性因含氮配体的不同而不同. 以UiO-66作为载体时, 主要产物为THFOL, 选择性为76%, 中间体主要为THFAL, 选择性为24%. 而以UiO-66-NH₂和UiO-67-bpydc为载体时, THFOL的选择性均有所降低, FOL则成为主要的中间产物, 选择性分别为57%和70%, 而THFAL选择性仅为2%. 根据文献[8,47]可知, 由于金属Pd的d带宽度较小, Pd有利于糠醛的呋喃环和C=O双键的加氢, 但是从以上结果可看出, Pd在不同的载体上, 加氢的路径明显不同. Pd/UiO-66催化剂对糠醛呋喃环C=C双键具有较高的加氢活性, 而Pd/UiO-66-NH₂和Pd/UiO-67-bpydc则对侧链醛基C=O键的加氢活性较高.

2.2.2 反应时间对糠醛选择加氢的影响 通过系统考察反应时间对FAL选择加氢反应进程的影响, 以研究不同金属有机骨架对反应路径的影响. 由图6可知, 在3种Pd催化剂中, Pd/UiO-66表现出了最优异的加氢活性, 反应60 min时, FAL转化率高达到91%. 相比之下, Pd/UiO-66-NH₂的加氢活性次之, 而Pd/UiO-67-bpydc则表现出最低的加氢活性, 其转化率较Pd/UiO-66降低了约15%, 这主要源于各金属有机骨架不同配体结构对Pd颗粒尺寸及电子性质的影响.

3种催化剂的反应历程存在显著差异. 如图6(A)所示, 对于Pd/UiO-66催化剂, 反应10 min时, 选择加氢产物以THFAL为主(31%), FOL仅有12%, 而全加氢产物THFOL选择性为57%. 这表明在Pd/UiO-66催化剂上, 优先活化呋喃环C=C键生成THFAL, 之后再行C=O键加氢生成THFOL. 而对于Pd/UiO-66-NH₂, 其与Pd/UiO-66的产物分布有很大不相同, 反应10 min时, 主产物为FOL, 选择性为63%, 此外还有28%的THFOL, 9%的THFAL[图6(B)], 随着反应时间的延长, THFOL的选择性逐渐升高(60%@60 min). Pd/UiO-67-bpydc产物分布与Pd/UiO-66-NH₂类似, 均以醛基加氢作为主要的途径, 所不同的是, FOL的选择性相对较高, 反应10 min即达到80%的选择性[图6(C)]. 由此可知, 对于Pd/UiO-66-NH₂和Pd/UiO-67-bpydc, FAL优先活化侧链C=O键生成FOL, 之后再行呋喃环加氢生成THFOL.

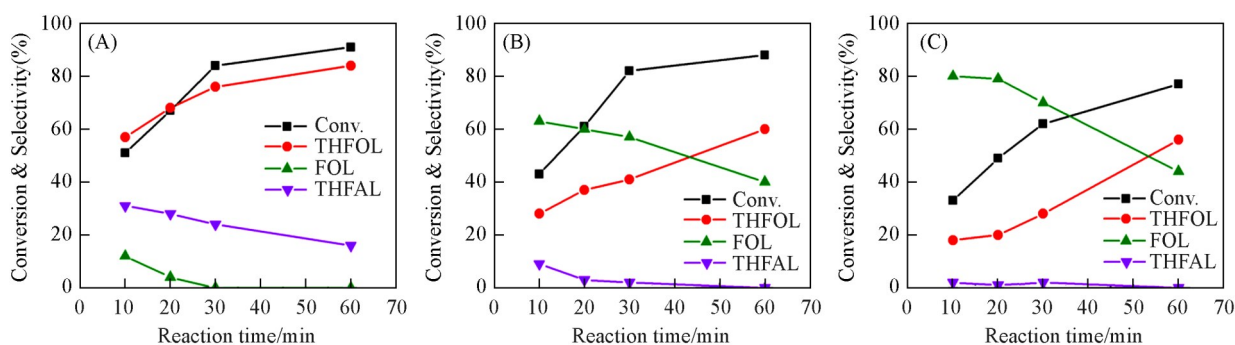
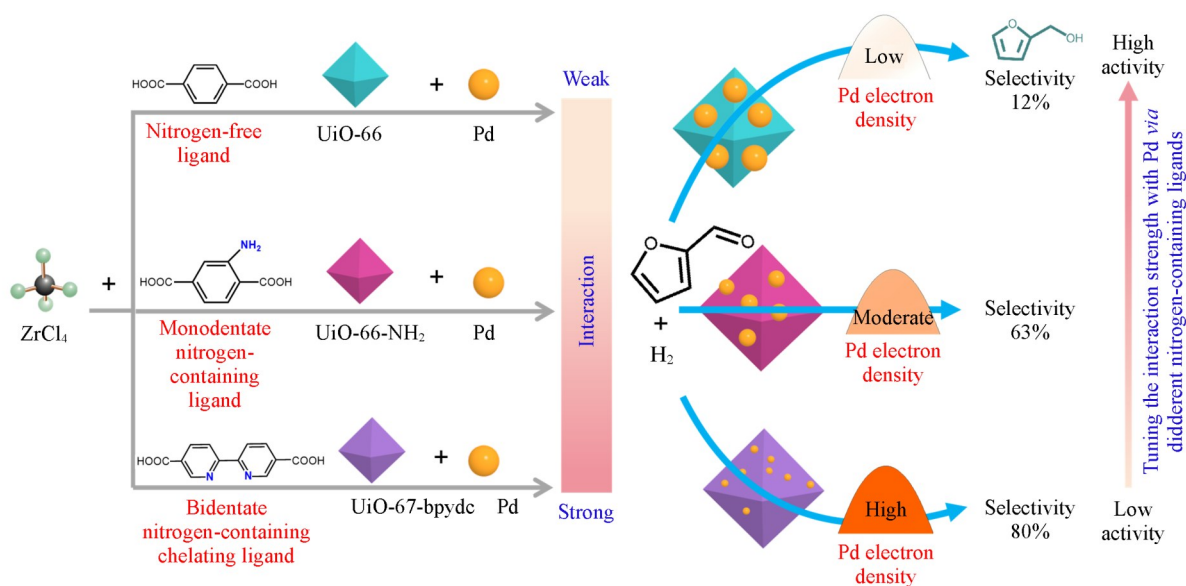


Fig. 6 Influence of reaction time on the performance of Pd/UiO-66(A), Pd/UiO-66-NH₂(B) and Pd/UiO-66-bpydc(C) in the selective hydrogenation of FAL

Reaction conditions: catalyst: 0.03 g; FAL: 0.1 g; H₂O: 9.9 g; 30 °C; 1.0 MPa H₂.

Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂, Pd/UiO-67-bpydc 催化剂与糠醛反应结果的构效关系如 Scheme 2 所示. 考虑到这3种Zr基金属有机骨架具有相同的拓扑结构, 有机配体的官能团是它们的主要差异, 从Pd_{3d}结合能的数值(图3)及CO-FTIR结果(图5)可以看出, UiO-66-NH₂和UiO-67-bpydc中含氮配体的存在促进了金属Pd与载体相互作用的形成, 且与UiO-67-bpydc的作用最强, 因此, Pd/UiO-67-bpydc中的Pd电子密度最高. 电子密度较高的金属Pd会排斥富电子的呋喃环, 但有利于将电子转移到糠醛羰基的π*反键轨道上, 使羰基键被削弱, 使其更容易发生加氢反应生成糠醇^[26,48]. 相反, 对于Pd/UiO-66, 由于缺乏含氮配体提供的额外电子, 富电子的呋喃环更容易被Pd吸附活化, 从而促进呋喃环C=C键的加氢. 这种选择性吸附行为导致了FAL特定官能团(C=O vs. C=C)的不同活化能力, 进而造成了不同的加氢路径^[26]. 因此, 相比于Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂和Pd/UiO-67-bpydc均更利于C=O键的吸附和活化, 从而提高了FOL的选择性. 从TEM表征结果可知, Pd/UiO-67-bpydc中的Pd颗粒尺寸远小

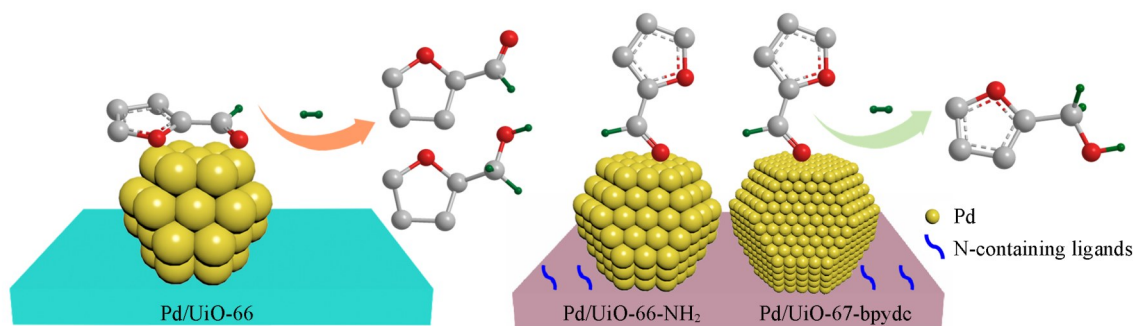


Scheme 2 Correlation diagram between Pd/UiO-66, Pd/UiO-66-NH₂, Pd/UiO-67-bpydc catalysts and catalytic reaction results

于Pd/UiO-66-NH₂(图4),但两者的产物(FOL)选择性趋势是一致的,即均优先对C=O键进行加氢,这一实验现象有效地证明了在该反应体系中,决定产物选择性(即加氢路径)的关键因素是Pd的电子密度,而非Pd颗粒尺寸。

2.3 Pd/Zr-MOFs 催化糠醛选择加氢机理

根据文献[2]报道,在FAL低温选择加氢反应中,底物的吸附方式对产物的选择性有显著的影响。通常FAL在Pd催化剂表面主要存在两种吸附构型:水平吸附(通过C=C或C=O键)和垂直吸附(通过C=O键),其中水平吸附构型能有效促进呋喃环中C=C键和C=O键的活化,该构型更有利于THFAL和THFOL产物的生成,而垂直模式吸附则对C=O键表现出优异的催化活性和选择性,更容易生成FOL产物。FAL在催化剂上的吸附构型主要取决于金属的种类、载体的性质、金属粒径、电子性质以及反应底物的覆盖度等^[2,49-51]。在负载型催化剂中,金属与载体间的相互作用常伴随着电子的转移,各组间的电子转移会对FAL在催化剂表面的吸附产生一定的影响,进而影响产物选择性。由表2的反应结果及XPS和CO-FTIR表征结果可推测,金属Pd与含氮配体之间不同强度的相互作用是影响FAL吸附方式及反应路径选择性的主要因素。其中,金属Pd与不同含氮配体间的相互作用主要是指UiO-66-NH₂和UiO-67-bpydc中氮原子中的电子转移至Pd颗粒表面,形成了电子密度不同的Pd催化剂,Pd颗粒表面的电子密度按Pd/UiO-66 < Pd/UiO-66-NH₂ < Pd/UiO-67-bpydc的顺序递增。在Pd/UiO-66催化剂上,FAL主要通过水平模式(通过C=C键和C=O键)随机吸附在Pd表面上(Scheme 3),这种吸附模式使FAL优先通过呋喃环加氢,故导致FOL的选择性比较低。然而,FAL在Pd/UiO-66-NH₂和



Scheme 3 Adsorption, activation and hydrogenation model of FAL over Pd/Zr-MOFs catalyst

Pd/UiO-67-bpydc 催化剂上的吸附模式完全不同, FAL 主要通过垂直模式(C=O 键)吸附于富电子 Pd 表面(Scheme 3), 所以 FOL 的选择性较高. 此外, 电子密度的增大会进一步促进 FAL 分子的垂直吸附, 而对于电子密度最大的 Pd/UiO-67-bpydc 催化剂, 更有利于 C=O 键的催化加氢, FOL 的选择性最高.

3 结 论

通过溶剂热法合成了具有相同拓扑结构的 Zr 基 MOFs 载体(UiO-66, UiO-66-NH₂及 UiO-67-bpydc), 采用浸渍法制备了 Pd 基催化剂, 并将其应用于糠醛选择性加氢反应. 结果表明, 不同的含氮配体对 Pd 与 Zr-MOFs 间相互作用强度产生了显著影响, Pd 与双齿螯合型联吡啶配体之间的相互作用最强, 其次是氨基对苯二甲酸配体, 与非含氮配体对苯二甲酸之间的相互作用较弱, 这种相互作用梯度有效地调控了 Pd 颗粒的粒径和电子性质, 进而影响了催化剂的加氢活性及糠醛加氢反应路径. 反应结果表明, Pd/UiO-67-bpydc 的催化活性明显低于 Pd/UiO-66, 这主要归因于 Pd 与 UiO-67-bpydc 中的联吡啶氮键合作用过强, 导致 Pd 粒径减小的同时改变了 Pd 的电子状态, 影响了反应底物的吸附, 进而降低了 Pd 的加氢活性. XPS 表征结果表明, Pd 颗粒表面的电子密度按 Pd/UiO-66 < Pd/UiO-66-NH₂ < Pd/UiO-67-bpydc 的顺序递增, 这与对应催化剂体系中糠醇选择性的递增顺序相一致, 由此证明 Pd 电子密度是影响糠醛加氢路径选择性的重要因素.

参 考 文 献

- [1] Zhao K., Wen B., Tang Q., Wang F., Liu X., Xu Q., Yin D., *Green Chem.*, **2024**, 26(19), 9957—9992
- [2] Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S., *Chem. Rev.*, **2018**, 118(22), 11023—11117
- [3] Fang R., Dhakshinamoorthy A., Li Y., Garcia H., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 3638
- [4] Cheng S., Lei Q., Deng C., Liang L., Chen Y., Meng H., Lei W., Chen H., *Green Chem.*, **2024**, 26(12), 7132—7139
- [5] Qian M. D., Luo W., Ni Z. M., Xia S. J., Xue J. L., Jiang J. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(9), 1611—1618(钱梦丹, 罗伟, 倪哲明, 夏盛杰 薛继龙, 蒋军辉. 高等学校化学学报, **2017**, 38(9), 1611—1618)
- [6] Yang Y., Wang Y., Li S., Shen X., Chen B., Liu H., Han B., *Green Chem.*, **2020**, 22(15), 4937—4942
- [7] Li D. H., An M. J., Zhao L. L., Ma J. J., *Spec. Petrochem.*, **2022**, 39(5), 65—69(李丹辉, 安梦洁, 赵丽丽, 马晶军. 精细石油化工, **2022**, 39(5), 65—69)
- [8] Gu J., Zhang H., Guo M., Hu Y., *J. Catal.*, **2025**, 446, 116083
- [9] Zhang Z., Liu R., Huang L., Liu P., *J. Catal.*, **2024**, 440, 115824
- [10] Shanmugaraj K., Bedoya S., González-Vera D., Mangalaraja R. V., Vigneshwaran S., Noé Díaz de León J., Herrera C., Al-Sehemi A. G., Campos C. H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, 12(5), 113442
- [11] Alsharif H., Conway M. B., Morgan D. J., Davies T. H., Taylor S. H., Sankar M., *RSC Sustainability*, **2024**, 2, 3888
- [12] Gao R., Li X., Guo L., Tong Z., Deng Q., Wang J., Zeng Z., Zou J. J., Deng S., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2021**, 612, 117985
- [13] Deng Q., Gao R., Li X., Wang J., Zeng Z., Zou J. J., Deng S., *ACS Catal.*, **2020**, 10(13), 7355—7366
- [14] Deng Y., Wang S., Feng H. S., Zhang X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(2), 20220486(邓园, 王思, 丰海松, 张欣. 高等学校化学学报, **2023**, 44(2), 20220486)
- [15] Campisi S., Chan-Thaw C. E., Chinchilla L. E., Chutia A., Botton G. A., Mohammed K. M. H., Dimitratos N., Wells P., Villa A., *ACS Catal.*, **2020**, 10(10), 5483—5492
- [16] Kosydar R., Kolodziej M., Lalik E., Gurgul J., Mordarski G., Drelinkiewicz A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47(4), 2347—2365
- [17] Li C., Xu G., Liu X., Zhang Y., Fu Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(31), 8843—8849
- [18] Zhao X., Wang Y., Zhai Z., Zhuang C., Tian D., Guo H., Zou X., Liu T. X., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(10), 8315—8324
- [19] Zhu L., Xia X., Yu H., Wang Y., Song H., Li C., Li F., *ChemistrySelect*, **2023**, 8(30), 202301155
- [20] Morilov D. P., Timofeev K. L., Golubovskaya A. G., Stonkus A., Kharlamova T. S., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2025**, 384, 113432
- [21] Chen J., Liu R., Guo Y., Chen L., Gao H., *ACS Catal.*, **2015**, 5(2), 722—733
- [22] Chen D., Yang W., Jiao L., Li L., Yu S. H., Jiang H. L., *Adv. Mater.*, **2020**, 32(30), 2000041
- [23] Sheng B. S., Li C., Liu Y. Y., Wang A. J., Wang Y., Zhang J., Liu W. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(7), 1365—1373(盛炳琛, 李从, 刘颖雅, 王安杰, 王瑶, 张箭, 刘伟旭. 高等学校化学学报, **2019**, 40(7), 1365—1373)
- [24] Wang H., Liu X., Yang W., Mao G., Meng Z., Wu Z., Jiang H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(48), 22008—22017
- [25] Liu Z., Wang C., Yang P., Wang W., Gao H., An G., Liu S., Chen J., Guo T., Xu X., Wang G., *Chin. J. Catal.*, **2024**, 64, 112—122
- [26] Wang W., Zeng D., Cui B., Zhang C., Zhang L., Wang W., *Fuel*, **2025**, 390, 134760
- [27] Han Y., Liu M., Li K., Zuo Y., Wei Y., Xu S., Zhang G., Song C., Zhang Z., Guo X., *CrystEngComm*, **2015**, 17, 6434—6440
- [28] Fei H., Cohen S. M., *Chem. Commun.*, **2014**, 50(37), 4810—4812

- [29] Zhang F., Zheng S., Xiao Q., Zhong Y., Zhu W., Lin A., El-Shall M. S., *Green Chem.*, **2016**, 18(9), 2900—2908
- [30] Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(42), 13850—13851
- [31] Wang H., Qin B., Cai J., Wu Y., Zhao C., Bai X., Chen L., Fan Y. Z., Zhang M., Liu J., *ACS Catal.*, **2024**, 14(24), 18542—18549
- [32] Wang J., Liu X., Li C., Yuan M., Zhang B., Zhu J., Ma Y., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2020**, 401, 112795
- [33] Zhang K., Xi Z., Wu Z., Lu J., Huang X., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9(37), 12623—12633
- [34] He H., Liu X., Zhao B., Zhou L., Zhou X., Wang C., Zhang J., Zhang Y., Wang L., *CrystEngComm*, **2024**, 26(41), 5916—5932
- [35] Zhao M., Deng K., He L., Liu Y., Li G., Zhao H., Tang Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(5), 1738—1741
- [36] Guo D., Jiang K., Gan H., Ren Y., Long J., Li Y., Yin B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(39), e202304662
- [37] Wang B., Gao M., Uosaki K., Taketsugu T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, 22(21), 12200—12208
- [38] Wang C., Yu Z., Yang Y., Sun Z., Wang Y., Shi C., Liu Y. Y., Wang A., Leus K., Voort P. V. D., *Molecules*, **2021**, 26(19), 5736
- [39] Wu Y. X., Liu C. B., Zan X. Y., Zhang C. Y., Tao S. Q., Li Z. W., Wang K. J., Liu Y. J., Huang W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(9), 20240125(吴怡泉, 刘超波, 咎雪玉, 张超宇, 陶诗琪, 李智雯, 王柯静, 刘勇军, 黄伟. 高等学校化学学报, **2024**, 45(9), 20240125)
- [40] Hu B., Warczynski L., Li X., Lu M., Bitzer J., Heidelmann M., Eckhard T., Fu Q., Schulwitz J., Merko M., Li M., Kleist W., Hättig C., Muhler M., Peng B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(12), 6807—6815
- [41] Mou D., Wu H. Y., Zhang N. Q., An Z. K., He X., Zhang F. Q., Zhao L., Chen H., Fang W., Du X., Wang D. H., Li W. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(3), 20230468(牟迪, 吴海洋, 张楠琦, 安兆坤, 何漩, 张富青, 赵雷, 陈辉, 方伟, 杜星, 王大珩, 李薇馨. 高等学校化学学报, **2024**, 45(3), 20230468)
- [42] Dong C., Li X., Wang A., Chen Y., *Catal. Today*, **2017**, 297, 124—130
- [43] Liu R., Wang C., Yan Y., Wang R., Chen G., *ACS Catal.*, **2024**, 14(6), 3955—3965
- [44] Kosydar R., Lalik E., Gurgul J., Szumelda T., Drelinkiewicz A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, 60, 293—307
- [45] Yang K., Wang R., Xu D., Ma X., Ding D., Zhang M., Zhang L., Bai Z., Zhu Z., Lü H., *J. Catal.*, **2023**, 425, 170—180
- [46] Stakheev A. Y., Kustov L. M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 188(1), 3—35
- [47] Rogers S. M., Catlow C. R. A., Chan-Thaw C. E., Chutia A., Jian N., Palmer R. E., Perdjon M., Thetford A., Dimitratos N., Villa A., Wells P. P., *ACS Catal.*, **2017**, 7(4), 2266—2274
- [48] Bhogeswararao S., Srinivas D., *J. Catal.*, **2012**, 285(1), 31—40
- [49] Šivec R., Huš M., Likožar B., Grilc M., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 436, 135070
- [50] Gao Y., Zhao H., Liang J., Liu C., Yuan H., Zheng Y., Li H., Wang F., Dong Z., *Chem. Eng. J.*, **2025**, 503, 158045
- [51] Wang T., Wang J., Xi Y., Hu B., Li F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(1), 55—63

(Ed.: F, K, S)