金属有机框架催化甲烷直接转化研究进展

张百明¹, 张航^{1*}, 岳晨阳¹, 赵思思¹, 赵震^{1,2*}

1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

2. 中国石油大学(北京), 重质油国家重点实验室, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: zhangh@synu.edu.cn; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com

收稿日期: 2020-08-13; 接受日期: 2020-10-14; 网络版发表日期: 2020-12-28

国家自然科学基金重大研究计划重点项目(编号: 91845201)、辽宁省自然科学基金(编号: 2019-MS-284)、辽宁省科学研究经费项目(编号: LON201911, LON201910)和沈阳师范大学博士科研启动基金(编号: BS201827; BS201806)资助项目

摘要 甲烷作为重要的气态化石能源, 广泛存在于天然气中. 利用非均相催化剂将甲烷转化为液体燃料是天然气全面经济开发的有效策略之一. 目前催化剂普遍存在催化速率较慢、效率不高及催化剂难回收的问题. 作为较新出现的晶态多孔材料, 金属有机框架(MOFs)已被证明在各种功能化纳米材料的设计和合成中是有前途的非均相催化剂或载体/前体. 本文系统地综述了基于MOFs的非均相催化剂将甲烷转化为高附加值化学品的最新进展. 重点主要放在催化剂设计、催化反应性和反应机理上. 此外, 讨论了MOFs催化剂在甲烷转化中的主要挑战和进一步的发展方向.

关键词 金属有机框架, 甲烷, 直接转化, C-H催化活化, 反应机理

1 引言

面对石油资源的日益枯竭, 将甲烷作为一种替代石油的资源进行利用具有重大意义^[1-3]. 甲烷是天然气的主要成分, 在自然界中储量丰富, 特别是近年来发现的页岩气和可燃冰进一步提升了甲烷的潜在储量^[4,5]. 与甲烷的产量相比, 甲烷的转化利用技术尚不成熟, 这与甲烷的独特性质有关^[6]. 由于难以激活甲烷的强C-H键^[7], 使得甲烷的活化非常困难, 因此, 如何将甲烷高效转化为更易于存储和运输同时也较为清洁的液体燃料是目前科学上面临的重大挑战之一^[8], 其关键在于寻找一种既能有效提高甲烷的转化率又能提升目标产物选择性的催化体系^[9].

目前, 用于催化甲烷转化的催化剂主要有以下三种: 生物酶催化剂、分子筛催化剂和MOFs催化剂. 生物酶催化剂中甲烷单加氧酶(MMO)需要辅酶作为反应过程中氢和电子的传递体, 而辅酶价格昂贵且不稳定, 成为工业应用的瓶颈因素^[10]. 此外, 菌种来源不同酶的催化机理可能不同, 而对MMO的催化机理还有待深入研究^[11]. 沸石分子筛由于其可高度分散负载金属组分及其可改性、择形性、可调变性和热稳定性好等特点, 被认为是具有前途的催化剂, 广泛应用于甲烷转化领域中^[12]. 研究表明, Fe修饰分子筛可在室温下催化甲烷部分氧化, 其催化活性可与单加氧酶的催化活性相媲美^[13]. 利用离子交换方法制备的Zn和Cu修饰分子筛也对甲烷部分氧化合成甲醇均有较高催化活性^[14].

引用格式: Zhang B, Zhang H, Yue C, Zhao S, Zhao Z. Research progress on catalytic performance of metal organic frameworks for direct methane conversion. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 165–174, doi: 10.1360/SSC-2020-0153

金属有机框架(MOFs)催化剂是由金属离子或金属簇与含羧酸或含氮的有机配体通过强的配位键或者弱的相互作用形成的一类具有周期性多维网络结构的化合物^[15]。近年来,以MOFs为催化剂催化甲烷选择性氧化已经成为研究热点^[16]。

目前,甲烷的催化转化工艺有很多,通常有两种有效的方法,即直接和间接途径^[17]。尽管当前的工业路线使用的是间接方法,并且主要依靠甲烷重整工艺^[18],例如蒸汽重整甲烷、二氧化碳重整甲烷和部分氧化重整甲烷,但它们通常需要满足以下要求:高温和高压,使甲烷转化为合成气。考虑到MOFs催化剂的热稳定性,无法通过MOFs催化剂将甲烷重整得到合成气,下一步的合成气转化为甲醇或其他烃类当然也无法实现。与重整工艺相比,直接路线更有利、更节能、生产成本更低,但是必须开发更有效的催化剂并提高所需产品的较低收率^[19~22]。将MOFs材料用作甲烷催化转化的非均相催化剂仍处于起步阶段,该领域的研究仅限于甲烷选择性氧化反应以及甲烷的硼化反应。本文对催化甲烷直接转化的MOFs类催化剂及其催化机理进行讨论,希望能对甲烷直接氧化催化剂的深入研究提供参考。

2 催化甲烷转化为甲醇

将甲烷直接氧化为液态甲醇已被认为是将甲烷转化为清洁燃料和增值化学品的有前途的技术之一^[23]。然而,由于甲烷分子中强的C-H键和容易氧化为二氧化碳或甲酸的原因,在催化领域仍然是一个尚未解决的挑战。

2.1 NU-1000

Lercher等^[24]通过实验证明了MOFs催化剂具有在温和条件下选择性地甲烷转化为甲醇的能力。通过原子层沉积法,在NU-1000的锆氧簇合成了包含氧化铜簇的Cu/NU-1000催化剂(图1)。Cu/NU-1000中铜以~15%Cu⁺和~85%Cu²⁺的混合物形式存在。而在Cu/NU-1000上的氧化甲烷可以将催化剂中9%的铜从Cu²⁺还原为Cu⁺。甲醇、二甲醚和二氧化碳等产物在135℃条件下经过10%水/氢气脱附,发现甲烷对甲醇的碳选择性为45%~60%。借助扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)和X射线吸收近边结构(XANES)对Cu的配位环

图1 Cu/NU-1000催化甲烷直接转化的示意图^[24](网络版彩图)

Figure 1 Schematic diagram of Cu/NU-1000 catalytic direct conversion of methane ^[24] (color online).

境以及化学价进行了研究,发现Cu/NU-1000催化甲烷氧化制甲醇的活性位点为线性Cu₃团簇。这项工作是第一代基于MOFs作为甲烷选择性氧化为甲醇的非均相催化剂,为进一步探索甲烷氧化领域的MOFs材料奠定了基础。

随后,Lercher等^[25]又在NU-1000的节点上通过离子交换法,将双核铜与锆氧簇通过配位作用引入MOFs孔道当中,合成的铜交换的NU-1000可以在150~200℃的温度下选择性地甲烷转化为甲醇(图2)。在150℃和1 bar甲烷压力下,约1/3的双核铜参与了甲烷转化为甲醇。通过将甲烷压力从1 bar增加到40 bar,甲醇产率提高了3~4倍,甲烷对甲醇的碳选择性从70%增加到90%,这与已报道的Cu-MOR分子筛催化剂的97%碳选择性接近^[16]。密度泛函理论(DFT)表明,在各种铜位点上的反应路径都能够将甲烷转化为甲醇,而铜氧基的活化自由能低得多。结合化学计量学活性与通过原位X射线吸收光谱和DFT进行表征的研究得出,在200℃活化后形成的脱水双核铜氧基位点是该反应的活性位点。

图2 铜交换的NU-1000催化甲烷直接转化示意图^[25](网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of copper exchanged NU-1000 catalytic methane direct conversion ^[25] (color online).

Gagliardi等^[26]采用计算模型来探究金属官能化 NU-1000节点对C-H键活化的潜在活性. 如图3所示, 他们设计了一系列基于铜的NU-1000节点, 其中包含铜和第二种金属(M): Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} . 选择单一和异金属官能化的NU-1000节点来计算筛选辅助金属对C-H键活化的影响, 过渡态 $\text{C}\cdots\text{H}$ 和 $(\text{O}\cdots\text{H})$ 键长和预测的反应自由能显示出与计算的活化自由能高度相关. 这表明将铜和路易斯酸性金属结合在一起的材料可能会增强C-H键的活化. 这样的计算模型可以指导催化剂设计中MOFs节点的后合成功能化, 从而使活化自由能与化学结构关联起来.

2.2 MIL-53

可溶性甲烷单加氧酶(sMMO)是一种可以将甲烷氧化为甲醇的酶, 具有很高的活性和选择性^[27]. Pidko等^[28]设计并合成了一种在Al氧链中含有Fe孤立节点MOF: MIL-53(Al). 如图4所示, 在所得的催化剂MIL-53八面体 $[\text{AlO}_6]$ 链中包含Fe孤立节点, 与sMMO活性位点结构非常相似. 在60°C, 30 bar甲烷的条件下, 所有催化剂在将甲烷直接转化为甲醇时都显示出高选择性和高活性. 此外, 电化学合成的样品显示出对含氧化合物80%的选择性和90 h^{-1} 的TOF, 明显高于水热合成的催化剂, 但仍然低于已报道的Fe-silicate-1和Cu/Silicate-1分子筛催化剂93%的甲醇选择性^[29]. DFT计算表明, 在MIL-53(Al, Fe)上对甲醇和甲酸产物的氧化反应具有明显的选择性. 这可能是因为MIL-53(Al)基体中

图3 通过双金属物质对异构体1-M (a)和3-M (b)活化甲烷C-H键^[26](网络版彩图)

Figure 3 Methane C-H bond activation via bimetallic species of isomers 1-M (a) and 3-M (b) ^[26] (color online).

图4 (a) sMMO羟化酶的结构; (b)在MIL-53八面体 $[\text{AlO}_6]$ 链中呈位点隔离的Fe离子^[28](网络版彩图)

Figure 4 (a) Structure of MMO hydroxylase enzyme. (b) The MIL-53 (Al, Fe) catalyst representation of a site-isolated Fe within the MIL-53 octahedral $[\text{AlO}_6]$ chain ^[28] (color online).

的铁活性中心是原子分散的. 重要的是, 所需甲烷氧化的活性位点能够更有效地促进过氧化氢的直接催化分解反应.

Pidko等^[30]还通过DFT计算研究了在含铁的MIL-53(Al)金属-有机框架上甲烷与过氧化氢催化氧化的反应路径(图5). 不仅考虑了甲烷的活化, 还考虑了整个反应, 包括活性位点的形成、甲烷过氧化为二氧化碳以及过氧化氢分解为水和氧气. 计算表明, 与过氧化氢反应后, 铁的初始的活化能垒与随后的C-H活化以及不希望的过氧化过程中涉及的反应步骤的能垒相当. 在MIL-53(Al, Fe)上对目标产物的氧化反应具有明显的选择性, 这归因于封装在扩展的八面体 $[\text{AlO}_6]$ 结构形成链中的铁物种的有限配位自由, 这有效地防止了产品从活性位点解吸之前的直接过氧化路径. 计算分析还表明, 所需甲烷氧化的活性位能够更有效地促进直接催化过氧化氢分解反应.

2.3 MOF-808

微粒甲烷单加氧酶(pMMO)是一种以高活性和选择性将甲烷氧化为甲醇的酶^[31]. 而将生物学相关的配体掺入到合成系统中形成活性位点的报道还很少. 最近, Yaghi等^[32]受pMMO的启发, 选择了MOF-808作为框架, 通过在MOFs中引入生物相关的咪唑部分, 随后在双氧存在下与 Cu^+ 进行配位, 来创建酶活性位点双(μ -氧代)双核铜物种(图6). 所得催化剂在150°C下对甲

图5 MIL-53中 Fe_2 位点液相催化甲烷氧化能级图^[30](网络版彩图)

Figure 5 Energy level diagram of liquid phase catalytic methane oxidation at Fe_2 site in MIL-53 ^[30] (color online).

图6 MOF-808-Bzz-Cu催化甲烷直接转化示意图^[32](网络版彩图)

Figure 6 Schematic diagram of MOF-808-Bzz-Cu catalytic methane direct conversion ^[32] (color online).

烷氧化为甲醇具有很高的选择性并显示出高的甲醇产率($71.8 \mu\text{mol g}^{-1}$), 接近于同样具有类似酶结构的CuHMF分子筛催化剂($82 \mu\text{mol g}^{-1}$)的甲醇产率^[33]. 光谱学和DFT计算表明, 双(μ -氧化)双核铜物种可能是催化剂的活性中心. Yaghi等的研究表明, MOFs可以作为模拟酶催化的极好载体, 并为基于MOFs的直接转化甲烷的催化剂的研究提供了新的选择.

2.4 MIL系列

Gagliardi等^[34]通过DFT计算确定了几种MOFs材料, 如MIL-100、MIL-101和MIL-808结构中存在的单个铁离子是有希望的C-H键活化催化剂, 催化剂中铁离子由一氧化二氮作为氧化剂氧化活化后, 乙烷的反应能垒低至 40 kJ mol^{-1} , 甲烷的反应能垒低至

60 kJ mol^{-1} . 这些研究表明基于三核铁氧簇的MOF是在相对温和的条件下进行这些反应的. 虽然MOF中的铁是铁三氧簇, 孤立的铁位点才是催化剂的活性中心, 因此不必像以前进行此类氧化的其他MOF那样, 降低铁离子浓度以保持高催化活性. 其反应包括四个基本步骤(图7): 铁(IV)=O形成(AO→B)、C-H键活化

图7 铁氧簇上甲烷到甲醇转化的催化循环过程^[34](网络版彩图)

Figure 7 Catalytic cycle for methane to methanol on the divalent Fe cluster ^[34] (color online).

(C→D)、甲醇形成(D→E)和甲醇解吸与催化剂的再生(E→A).

2.5 PCN-250

Snurr等^[35]使用DFT对PCN-250(Fe_2M)MOF的混合金属节点进行建模,并预测它们对使用一氧化二氮作为氧化剂的烷烃氧化的反应性(图8).计算表明,对于以PCN-250为代表的一系列 Fe_2M 簇(其中 $\text{M}=\text{Ti}-\text{Zn}$),一氧化二氮和C-H活化能与金属中心和氧的结合能相关.随着氧结合能的变化,一氧化二氮活化能垒降低,C-H活化能反而升高.一氧化二氮活化能垒也与最高占据分子轨道(HOMO)能量相关.随着团簇的HOMO能量增加,团簇更容易提供电子并更牢固地结合氧,从而促进一氧化二氮活化.对于那些PCN-250(Fe_2M)MOF ($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 和 Ni),其一氧化二氮活化能垒高于C-H活化能垒.基于一氧化二氮活化能垒的前提下,计算预测它们的反应性有着 $\text{PCN-250}(\text{Fe}_2\text{Mn}) > \text{PCN-250}(\text{Fe}_2\text{Fe}) > \text{PCN-250}(\text{Fe}_2\text{Co}) > \text{PCN-250}(\text{Fe}_2\text{Ni})$ 的趋势,随后通过实验证实了这一趋势.这项工作证明了MOFs作为可控材料为催化剂的设计提供可能,通过计算方法来指导实验工作,以发现用于烷烃氧化的活性催化剂.

3 催化甲烷转化为乙酸

众所周知,将甲烷直接氧化为乙酸是将丰富的天

然气转化为增值化学品的有效途径^[36].尽管近年来对甲烷到乙酸的转化进行了大量研究,但只有少数报道使用MOF作为该反应的催化剂.

Yaghi等^[37]在2011年进行了开拓性工作.他们所合成含钒的MOF: MIL-47可用于将甲烷转化为乙酸(图9).以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂, MIL-47作为催化剂获得了高产率的乙酸(70%)和选择性(80%).另外,为了研究甲基对该反应的催化性能的影响,甲基官能化的MIL-47在相同条件下进行测试.结果表明, MIL-47孔中的甲基可以增强其催化性能,与此同时在加入CO后,TON从170增加到490,在80℃时选择性地从80%增加到100%.此外,进行了同位素标记实验以确认乙酸中碳原子的来源,实验结果为90%的乙酸中的两个C原子都来自甲烷.

Pombeiro等^[38]发现在过氧化二硫酸盐作为氧化剂的条件下,钒的配合物可以在三氟乙酸中催化甲烷有效转化为乙酸,并报道了各种因素对产量和TONs的影响.最有效的催化剂带有三乙醇胺盐或(羟基亚氨基)二羧酸盐,并使乙酸产率大于50%,TON高达5600.该催化剂可多次回收.羧基化是通过自由基机制进行的,理论计算揭示了一种特别的过程,涉及依次形成 $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ 的过程,然后从三氟乙酸或甲烷中获取氢之后形成乙酸(图10).整个羧基化过程通过自由基机制进行, $\text{CH}_3\cdot$ 可以被 CBrCl_3 捕获. $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ 自由基是通过过氧-钒络合物经由 $\text{V}\{\eta^1\text{-OOC(O)CH}_3\}$ 中间体对 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 氧化而形成的.较不理

图8 (a) M上氧的结合自由能之差; (b) 氧结合能与一氧化二氮激活势垒(蓝色)和C-H激活势垒(红色)之间的相关性^[35](网络版彩图)

Figure 8 (a) The difference between the binding free energies of oxygen on the M site. (b) Correlation between the oxygen-binding energy and the N_2O activation barrier (blue) and the C-H activation barrier (red), respectively ^[35] (color online).

图9 MIL-47的结构示意图^[37](网络版彩图)

Figure 9 Schematic diagram of MIL-47 structure ^[37] (color online).

想的步骤是通过质子化形式的过氧-钒络合物或过二硫酸盐对 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 氧化形成。此外, 计算结果还表明, (1) 作为钒的过氧化物和氧化剂, 以及作为 $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ 的氧化剂和偶联剂, 过二硫酸盐是甲烷H吸收剂的硫酸根的来源。(2) 三氟乙酸的生成与 CH_3COOH 和 $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ 有关。

4 催化甲烷硼化

最近, 研究发现, 铱配合物可在相对温和的条件下用双(频哪醇)二硼烷(B_2pin_2)催化甲烷硼化为 CH_3Bpin

作为活化C1的潜在途径。

Lin等^[39]证明了MOFs为低配位的铱配合物提供了可催化甲烷硼化的平台(图11)。在甲烷硼化中, **Zr-P1-Ir**明显优于其他铱催化剂: 在110℃时, CH_3Bpin 的产率达到38%, 转化率为100%, TON值达到127。DFT计算表明, 限制甲烷氧化加成的速率大大降低了其活化能垒, 使四配位(**P1**) Ir^{II} (Bpin)₃催化剂形成六配位(**P1**) Ir^{V} (Bpin)₃(CH_3)(H)中间体, 从而避免形成像其他Ir催化剂中空间位阻大的七配位 Ir^{V} 中间体的现象。因此, MOFs稳定了均相的低配位铱催化剂, 从而提供了一种独特的载体来降低甲烷硼化的活化能垒。这种基于MOFs的通用策略有望解决高惰性底物的催化反应。

Baik等^[40]提出了双(膦)铱配合物催化剂用于甲烷单硼化的设计和优化策略。通过使用铱配合物可在甲烷中活化C-H键。该研究表明, 柔性配体1,2-双(二甲基膦基)乙烷(dmpe)的使用可降低速率控制步骤的活化能垒, 促进金属中心的极化, 降低氧化加成的能垒, 从而得到七配位的 Ir^{V} 中间体。优化实验表明, 在150℃ (500 psi)的条件下, 使用均相单体催化剂(dmpe)Ir-(COD)Cl的产率达到38%, 转化率为38.2%, TON为170, 且对单硼化产物具有选择性。研究发现, 甲烷的硼化仅通过一个催化循环即可完成, 而甲烷双硼化副产物频哪醇硼烷的形成会抑制催化活性。具体循环过

图10 自由基形成和甲烷转化成乙酸的机理^[38]

Figure 10 Proposed mechanisms for radical formation and carboxylation of methane to acetic acid ^[38].

图 11 含低配位铱MOFs催化甲烷硼化示意图^[39](网络版彩图)

Figure 11 Schematic diagram of methane borylation catalyzed by low-coordination iridium MOFs [39] (color online).

程如下: 向双核 $[(\text{COD})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]_2$ 前体中添加两当量的dmpe后, 形成单核催化剂 $(\text{dmpe})\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}$, 这时在较高温度下与 B_2pin_2 的反应导致COD脱金属、氧化加成和重金属化等步骤, 以形成催化剂1-dmpe的活性状态. 通过理论计算, CH_4 的氧化加成反应, 然后进行还原性消除以生成B-C键, 从而得到 H_3Cbpin . 将 B_2pin_2 氧化加成到 $(\text{dmpe})\text{Ir}(\text{Bpin})_2(\text{H})$ 的Ir(III)中心, 然后进行第二个还原消去步骤, 从而闭合HBpin的循环(图12).

5 可用于催化甲烷直接转化的MOFs

Snurr等^[41]通过使用密度泛函理论筛选了60种具

有多种金属位点和配位环境的MOFs结构(图13), 包括M-BTC、 $\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{BTDD})$ 、 $\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{BBTA})$ 、M-MFU-4l、MBTT、M-BTP、M-MIL-88B、M-MOF-74、 $\text{M}_2(\text{m-DOBDC})$ 、 $\text{M}_2(\text{DOBPDCC})$ 、 $\text{M}_2(\text{DSBDC})$ 、MMOF-5和Co(L-RR)系列, 这些MOF系列之所以被选择, 是因为每个系列至少有一个被证实具有氧化还原的开放金属位点或者可以化学吸收 O_2 . 而Cu-CFA-8、 $\text{Cu}_8\text{I}_4(\text{DMTRZ})_4$ 和 $\text{Cu}_3(\text{DMTRZ})_2(\text{ox})_2$ 是由于它们独特的活性位点结构而被包含在内. 通过对它们进行甲烷的氧化C-H键活化, 发现形成金属-氧活性位点的热力学之间存在明显的关系, 氧亲和力和活性位点对C-H活化的反应性通过氧亲和力和氢亲和力之间的比例关系, 具有可接近的金属-氧位点的MOFs之间一致的甲烷物理吸附能以及普遍的氢亲和力比例关系, 可以预测活性位点的稳定性和甲烷C-H活化的障碍仅从氧亲和力开始, 将计算负担从每个MOF至少四次DFT计算减少到仅需两次. 总体而言, 在这项工作中研究的构效关系将大大加快计算筛选的速度, 并为MOFs提供一组有希望的催化剂设计标准, 使它们可以在合适条件下直接活化甲烷.

6 总结与展望

催化甲烷转化是一种有效的非石油来源生产燃料和化学品的途径. 因此, 寻找有效转化甲烷的新型催化材料是至关重要且迫切需要的. 在这方面, MOFs由于

图 12 铱催化甲烷硼化机理示意图^[40](网络版彩图)

Figure 12 Schematic diagram of proposed mechanism for the iridium-catalyzed borylation of methane [40] (color online).

图 13 所筛选的MOF的结构示意图^[41](网络版彩图)Figure 13 Schematic diagram of the structure of the MOF screened ^[41] (color online).

其较高的表面积、化学多功能性、结构多样性和可控性而作为一类相对较新的多孔材料引起了极大的兴趣。在过去的几年中,用于催化转化甲烷的MOFs材料的开发取得了飞速进展。值得注意的是,许多基于MOFs的催化剂也表现出比传统催化剂更出色的性能。

然而,由于甲烷的低反应性和相对惰性,尽管基于MOFs的催化剂在温和的反应条件下对甲烷氧化为甲醇具有很高的活性,但对所需产物的选择性不是很高。迄今为止,甲烷的转化仍处于早期阶段,仅对甲烷转化中有限数量的MOFs进行了研究,而甲烷脱氢芳构化,

甲烷的氧化偶联或甲烷转化为烯烃、合成气和甲酸等的研究还未见报道. 在这方面, 设计和合成具有合适化学环境的新MOFs来拓宽甲烷转化途径是必不可少的.

对于MOFs催化剂来说, 开放的金属位点在有机催化中起重要作用, 更多的开放性金属位点可以促进反应的进程, 表现出更高的催化活性. 而MOFs框架中的大部分金属与有机配体形成饱和配位结构, 限制了活性位点的形成. 通过等离子体和微波的方法得到具有丰富配体缺陷的缺陷化MOFs可以表现出不同的孔径

分布和物理性能. 因此, 缺陷化MOFs在甲烷催化氧化活化方面具有极大潜力, 是未来研究的重点方向之一.

综上所述, 作为一种新型的有机-无机杂化多孔材料, MOFs材料为开发各类多相催化剂提供了许多机会. 甲烷催化转化由于其独特特性仍然存在许多挑战, 并且本文所综述的对于多孔材料的理解仍然不完善, 但可以相信, 具有特定性能的功能更强的MOFs材料的设计和合成将在不久的将来促进甲烷催化的快速发展.

参考文献

- Wang B, Albarracín-Suazo S, Pagán-Torres Y, Nikolla E. *Catal Today*, 2017, 285: 147–158
- Bao XH. *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1266–1274 (in Chinese) [包信和. 科学通报, 2018, 63: 1266–1274]
- Saha D, Grappe HA, Chakraborty A, Orkoulas G. *Chem Rev*, 2016, 116: 11436–11499
- Ravi M, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16464–16483
- da Silva MJ. *Fuel Processing Tech*, 2016, 145: 42–61
- Olivos-Suarez AI, Szécsényi Á, Hensen EJM, Ruiz-Martínez J, Pidko EA, Gascon J. *ACS Catal*, 2016, 6: 2965–2981
- An D, Zhang Q, Wang Y. *Catal Today*, 2010, 157: 143–148
- Tomkins P, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 418–425
- Nahreen S, Praserttham S, Perez Beltran S, Balbuena PB, Adhikari S, Gupta RB. *Energy Fuels*, 2016, 30: 2584–2593
- Duan CH, Luo MF, Xing XH. *J Catal*, 2011, 102: 7349–7353
- Balasubramanian R, Smith SM, Rawat S, Yatsunyk LA, Stemmler TL, Rosenzweig AC. *Nature*, 2010, 465: 115–119
- Newton MA, Knorpp AJ, Sushkevich VL, Palagin D, van Bokhoven JA. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1449–1486
- Dinh KT, Sullivan MM, Serna P, Meyer RJ, Dincă M, Román-Leshkov Y. *ACS Catal*, 2018, 8: 8306–8313
- Xu J, Wang Q, Deng F. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2179–2189
- Kathalikkattil AC, Babu R, Tharun J, Roshan R, Park DW. *Catal Surv Asia*, 2015, 19: 223–235
- Xiao DJ, Bloch ED, Mason JA, Queen WL, Hudson MR, Planas N, Borycz J, Dzubak AL, Verma P, Lee K, Bonino F, Crocellà V, Yano J, Bordiga S, Truhlar DG, Gagliardi L, Brown CM, Long JR. *Nat Chem*, 2014, 6: 590–595
- Schwach P, Pan X, Bao X. *Chem Rev*, 2017, 117: 8497–8520
- Morejudo SH, Zanón R, Escolástico S, Yuste-Tirados I, Malerød-Fjeld H, Vestre PK, Coors WG, Martínez A, Norby T, Serra JM, Kjølsseth C. *Science*, 2016, 353: 563–566
- Sushkevich VL, Palagin D, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Science*, 2017, 356: 523–527
- Snyder BER, Bols ML, Schoonheydt RA, Sels BF, Solomon EI. *Chem Rev*, 2018, 118: 2718–2768
- Wang C, An B, Lin W. *ACS Catal*, 2019, 9: 130–146
- Roberts CB, Elbashir NO. *Fuel Processing Tech*, 2003, 83: 1–9
- Pappas DK, Borfecchia E, Dyballa M, Pankin IA, Lomachenko KA, Martini A, Signorile M, Teketel S, Arstad B, Berlier G, Lamberti C, Bordiga S, Olsbye U, Lillerud KP, Svelle S, Beato P. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14961–14975
- Ikuno T, Zheng J, Vjunov A, Sanchez-Sanchez M, Ortuño MA, Pahls DR, Fulton JL, Camaioni DM, Li Z, Ray D, Mehdi BL, Browning ND, Farha OK, Hupp JT, Cramer CJ, Gagliardi L, Lercher JA. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10294–10301
- Zheng J, Ye J, Ortuño MA, Fulton JL, Gutiérrez OY, Camaioni DM, Motkuri RK, Li Z, Webber TE, Mehdi BL, Browning ND, Penn RL, Farha OK, Hupp JT, Truhlar DG, Cramer CJ, Lercher JA. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 9292–9304
- Pahls DR, Ortuño MA, Winegar PH, Cramer CJ, Gagliardi L. *Inorg Chem*, 2017, 56: 8739–8743
- Sirajuddin S, Rosenzweig AC. *Biochemistry*, 2015, 54: 2283–2294

- 28 Osadchii DY, Olivos-Suarez AI, Szécsényi Á, Li G, Nasalevich MA, Dugulan IA, Crespo PS, Hensen EJM, Veber SL, Fedin MV, Sankar G, Pidko EA, Gascon J. *ACS Catal*, 2018, 8: 5542–5548
- 29 Hammond C, Forde MM, Ab Rahim MH, Thetford A, He Q, Jenkins RL, Dimitratos N, Lopez-Sanchez JA, Dummer NF, Murphy DM, Carley AF, Taylor SH, Willock DJ, Stangland EE, Kang J, Hagen H, Kiely CJ, Hutchings GJ. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 5129–5133
- 30 Szécsényi Á, Li G, Gascon J, Pidko EA. *Chem Sci*, 2018, 9: 6765–6773
- 31 Cao L, Caldararu O, Rosenzweig AC, Ryde U. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 162–166
- 32 Baek J, Rungtaweeworanit B, Pei X, Park M, Fakra SC, Liu YS, Matheu R, Alshimiri SA, Alshehri S, Trickett CA, Somorjai GA, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 18208–18216
- 33 Narsimhan K, Iyoki K, Dinh K, Román-Leshkov Y. *ACS Cent Sci*, 2016, 2: 424–429
- 34 Vitillo JG, Bhan A, Cramer CJ, Lu CC, Gagliardi L. *ACS Catal*, 2019, 9: 2870–2879
- 35 Barona M, Ahn S, Morris W, Hoover W, Notestein JM, Farha OK, Snurr RQ. *ACS Catal*, 2020, 10: 1460–1469
- 36 Narsimhan K, Michaelis VK, Mathies G, Gunther WR, Griffin RG, Román-Leshkov Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1825–1832
- 37 Phan A, Czaja AU, Gandara F, Knobler CB, Yaghi OM. *Inorg Chem*, 2011, 50: 7388–7390
- 38 Kirillova MV, Kuznetsov ML, Reis PM, da Silva JAL, Fraústo da Silva JJR, Pombeiro AJL. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10531–10545
- 39 Feng X, Song Y, Li Z, Kaufmann M, Pi Y, Chen JS, Xu Z, Li Z, Wang C, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11196–11203
- 40 Ahn S, Sorsche D, Berritt S, Gau MR, Mindiola DJ, Baik MH. *ACS Catal*, 2018, 8: 10021–10031
- 41 Rosen AS, Notestein JM, Snurr RQ. *ACS Catal*, 2019, 9: 3576–3587

Research progress on catalytic performance of metal organic frameworks for direct methane conversion

Baiming Zhang¹, Hang Zhang^{1*}, Chenyang Yue¹, Sisi Zhao¹, Zhen Zhao^{1,2*}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

*Corresponding authors (email: zhangh@synu.edu.cn; zhenzhao@cup.edu.cn, zhaozhen1586@163.com)

Abstract: Methane is one kind of important gaseous fossil fuel that widely exists in the natural gas. Conversion of methane to liquid fuel by heterogeneous catalysts is one of the effective strategies for the comprehensive economic development of natural gas. However, traditional homogeneous catalysts still suffer from low reaction rate, low efficiency and difficult recycling. Metal-organic frameworks (MOFs), as relatively new emerging crystalline porous materials, have shown to be promising heterogeneous catalysts or supports/precursors in the design and synthesis of various functional nanomaterials. In this review, the recent advances in MOFs-based heterogeneous catalysts for transforming methane into high value-added chemicals were reviewed systematically. Emphasis was mainly placed on the catalyst design, catalytic reactivity and reaction mechanism. Additionally, major challenges and further development for MOFs catalysts in the conversion of methane were discussed.

Keywords: metal-organic framework, methane, direct conversion, C–H catalytic activation, reaction mechanism

doi: [10.1360/SSC-2020-0153](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0153)