

多金属 BiFeCo-MOFs 材料活化空气氧 高效催化松油烯氧化脱氢性能

郭昊天, 鲁新环, 严 珊, 黄 佳, 李泽滔, 周 丹, 夏清华

(湖北大学化学化工学院, 有机功能分子合成与应用教育部重点实验室,
小分子原料药精准制造湖北省重点实验室, 武汉 430062)

摘要 多金属 MOFs 材料具备多种金属活性中心, 不同金属间的电子协同效应使其在催化活化分子氧领域表现出广阔的研究前景. 本文通过静态溶剂热法构建了以 Bi^{3+} , Fe^{3+} 和 Co^{2+} 为多金属中心的 BiFeCo-MOFs 材料, 并应用于松油烯的高效空气氧化脱氢反应. 所制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 催化剂经 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和氨气吸附-脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)等系统表征, 证实其结构稳定且存在多金属电子协同效应. 在近室温条件下, 该催化剂可在无外加助剂条件下实现松油烯中 C—C 单键向 C=C 双键的选择性转化, 转化率达 96.1%. 此外, 该材料表现出良好的底物普适性, 对 γ -松油烯和水芹烯的转化率分别为 97.2% 和 93.9%. 循环实验表明, 催化剂在连续使用 5 次后仍保持高活性, 具备优异的循环稳定性与潜在应用价值.

关键词 多金属 BiFeCo-MOFs; 空气氧活化; 松油烯; 氧化脱氢; 协同催化

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260068

Air Oxygen-activated and Efficient Oxidative Dehydrogenation of Terpinene Catalyzed by Multi-metallic BiFeCo-MOFs

GUO Haotian, LU Xinhuan*, YAN Shan, HUANG Jia, LI Zetao,
ZHOU Dan, XIA Qinghua*

(Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals,
Ministry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract Multi-metallic MOFs, characterized by multiple metal active centers, exhibit promising potential in the catalytic activation of molecular oxygen owing to the synergistic electronic effects between different metal species. In this work, a BiFeCo-MOF material with Bi^{3+} , Fe^{3+} and Co^{2+} as multi-metal centers was successfully constructed *via* a static solvothermal method and applied to the efficient aerobic oxidative dehydrogenation of terpinene. The as-prepared $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ catalyst was systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared (IR), scanning electronic microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and NH_3 temperature programmed desorption ($\text{NH}_3\text{-TPD}$), confirming its stable structure and the presence of multi-metal electronic synergy. Under

收稿日期: 2026-02-03. 网络首发日期: 2026-03-31.

联系人简介: 鲁新环, 女, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xinhuan003@aliyun.com

夏清华, 男, 博士, 教授, 主要从事多孔材料开发及有机催化方面的研究. E-mail: xiaqh518@aliyun.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22072038, 22272045), 药物合成与优化湖北省重点实验室开放基金(批准号: ZD202502)和小分子原料药精准制造湖北省重点实验室开放基金项目(批准号: HKLB2414)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22072038, 22272045), the Open Funding Project of Hubei Provincial Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization, China(No. ZD202502) and the Open Funding Project of Hubei Key Laboratory for Precision Synthesis of Small Molecule Pharmaceuticals, China(No. HKLB2414).

near-ambient conditions, the catalyst enabled the selective conversion of the C—C single bond in terpinene to a C=C double bond without any external additives, achieving a conversion of 96.1%. Moreover, the material exhibited good substrate versatility, providing conversions of 97.2% for γ -terpinene and 93.9% for phellandrene. Recycling tests showed that the catalyst maintained high activity after five consecutive runs, demonstrating excellent cycling stability and promising potential applications.

Keywords Multi-metallic BiFeCo-MOFs; Air oxygen activation; Terpinene; Oxidative dehydrogenation; Synergistic catalyst

氧化脱氢(ODH)是现代化工中替代烃类直接脱氢生产高附加值烯烃的一种方法^[1-3]。ODH过程具有显著的热力学优势和较低的能耗要求,有广阔的应用前景,是一个放热反应且低温有利于反应^[4]。目前,用于氧化脱氢过程的氧化剂主要有氧气^[5-7]、过氧化氢^[8-10]及有机过氧化物^[11,12]等,其中过氧化氢和有机过氧化物(如叔丁基过氧化氢)存在成本高、原子利用率低、存储运输不易等问题。氧气作为一种廉价、易获取的资源,参与氧化反应后只会产生水,因此可以作为氧化脱氢反应的绿色氧化剂。然而,氧气分子的活化是较为困难的,这会导致其使用时利用率较低。因此,开发出可以高效活化分子氧的催化材料显得尤为迫切。

金属有机骨架(MOF)^[13-15]材料是一种具有稳定骨架结构的晶体材料,适用于作为分子氧活化可持续催化材料。桥连配体与金属节点的有序排列可促进活性位点均匀分散,从而实现活性金属位点充分利用,因此MOFs材料在分子氧活化方面^[16,17]具有较强吸引力。目前已报道的具有活化分子氧性能的MOFs材料主要集中在单金属材料上,如,Liu等^[18]设计了含有苯并噻二唑基单元的特殊配体并用于合成UiO-68型MOF,能够高效活化分子氧为超氧自由基阴离子($O_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1O_2$)。Zwolinski等^[19]通过将TEMPO自由基共价连接到Zr-MOF上制备了一种高催化活性的稳定催化剂,可在室温下实现醇分子的空气氧化脱氢,但需向催化体系中添加*t*-Bu-ONO作为助催化剂。虽然单金属MOF材料可以活化分子氧,但主要依赖于特殊的有机配体或助催化剂。Sun等^[20]报道了一种双金属ZrCo-MOF材料,与单金属Co-MOF相比,不需要加入其它助剂,利用Zr和Co之间的电子协同作用能够高效活化空气中的分子氧。这说明将多种金属引入MOF材料的骨架结构可能影响配位环境,不同金属中心的电子协同效应能够使材料表现出更好的催化性能。本文以Bi³⁺^[21]为酸性中心,Fe³⁺^[22]和Co²⁺^[23,24]为氧化中心,设计了一种多金属MOFs材料BiFeCo-MOFs,并将其应用于松油烯的空气氧化脱氢反应中。在不添加其它助剂的条件下,以Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC-150-24为催化剂,在温和条件下使松油烯实现高效转化,转化率达到了96.1%。此外,催化剂在循环使用过程中表现出较高的稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂与仪器详见本文支持信息。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 Bi-MOF-BDC-150-24的合成:准确称量3.881 g Bi(NO₃)₃·5H₂O(8.0 mmol),将其溶解在60 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,接着添加0.996 g对苯二甲酸(H₂BDC, 6.0 mmol)。然后将盛有溶液的聚四氟乙烯内衬置于磁力搅拌器上,在室温下搅拌4 h后,将其转移到不锈钢反应釜中,并在150 °C的烘箱中静态晶化24 h。随后取出并冷却至室温,使用DMF和无水乙醇清洗3或4次后于80 °C下干燥过夜,样品记为Bi-MOF-BDC-150-24。

Fe-MOF-BDC-150-24的合成过程与Bi-MOF-BDC-150-24相似,只是用Fe(NO₃)₃·9H₂O代替了Bi(NO₃)₃·5H₂O。Co-MOF-BDC-150-24的合成过程与Bi-MOF-BDC-150-24相似,区别是用Co(OAc)₄·4H₂O代替了Bi(NO₃)₃·5H₂O。

Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC-150-24的合成:准确称量0.970 g Bi(NO₃)₃·5H₂O(2.0 mmol), 0.808 g Fe(NO₃)₃·9H₂O(2.0 mmol)和0.996 g Co(OAc)₄·4H₂O(4.0 mmol),将其溶解在60 mL DMF中,接着添

加 0.996 g H_2BDC (6.0 mmol). 然后将盛有溶液的聚四氟乙烯内衬置于磁力搅拌器上, 在室温下搅拌 4 h 后, 将其转移到不锈钢反应釜中, 并在 150°C 的烘箱中静态晶化 24 h. 随后取出并冷却至室温, 使用 DMF 和无水乙醇清洗 3 或 4 次后于 80°C 下干燥过夜, 样品记为 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$.

其它多金属 MOFs 材料的合成过程与 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 相似, 但金属离子/配体摩尔比、 Bi/Fe 和 $(\text{Bi+Fe})/\text{Co}$ 摩尔比、合成温度和时间等参数不同(表 S1, 见本文支持信息).

1.2.2 氧化脱氢反应过程 在容量为 50 mL 的两颈烧瓶中加入 50 mg 催化剂、10.0 g 环戊酮和 3.0 mmol 松油烯, 置于 30°C 的水浴锅中, 然后以 30 mL/min 的流速向瓶中通入空气. 反应 10 h 后, 将部分反应液转移到离心管中, 离心分离并使用气相色谱仪(GC9720, FID 火焰离子化检测器)进行分析以确定底物转化率和产物选择性. 松油烯的氧化产物展示于 Scheme S1(见本文支持信息), 氧化产物的 GC-MS 表征结果见图 S1(见本文支持信息).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1(A) 示出了单金属 MOF 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 材料的 XRD 谱图. 可见, Fe-MOF-BDC 样品在 $2\theta=12.6^\circ, 17.6^\circ, 25.4^\circ$ 处存在衍射峰, 与文献[25]报道一致. Bi-MOF-BDC 样品在 $2\theta=27.2^\circ, 38.0^\circ, 39.6^\circ, 48.7^\circ, 56.0^\circ$ 处存在衍射峰, 与文献[26]报道一致. Co-MOF-BDC 样品在 $2\theta=8.9^\circ, 14.1^\circ, 15.7^\circ, 17.8^\circ$ 处存在衍射峰, 与文献[27]中的谱图对应. $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 样品在 $2\theta=9.0^\circ, 12.1^\circ, 25.9^\circ, 32.6^\circ, 33.4^\circ, 40.9^\circ, 46.7^\circ, 49.6^\circ, 54.2^\circ, 58.7^\circ$ 处存在衍射峰, 其中 $2\theta=9.0^\circ$ 处的衍射峰与 Co-MOF-BDC 样品对应, $2\theta=12.1^\circ$ 处的衍射峰与 Fe-MOF-BDC 样品对应, $2\theta=25.9^\circ$ 处的衍射峰与 Bi-MOF-BDC 样品对应. 以上结果均表明, 成功制备了多金属 MOF 材料. 图 1(B) 示出了不同金属离子/配体摩尔比合成的 BiFeCo-MOF-BDC 样品的 XRD 谱图. 如图所示, 当金属离子/配体摩尔比较低时, 材料的衍射峰强度整体表现较低, 表明此时材料具有较低的结晶度. 随着摩尔比逐渐升高, 属于

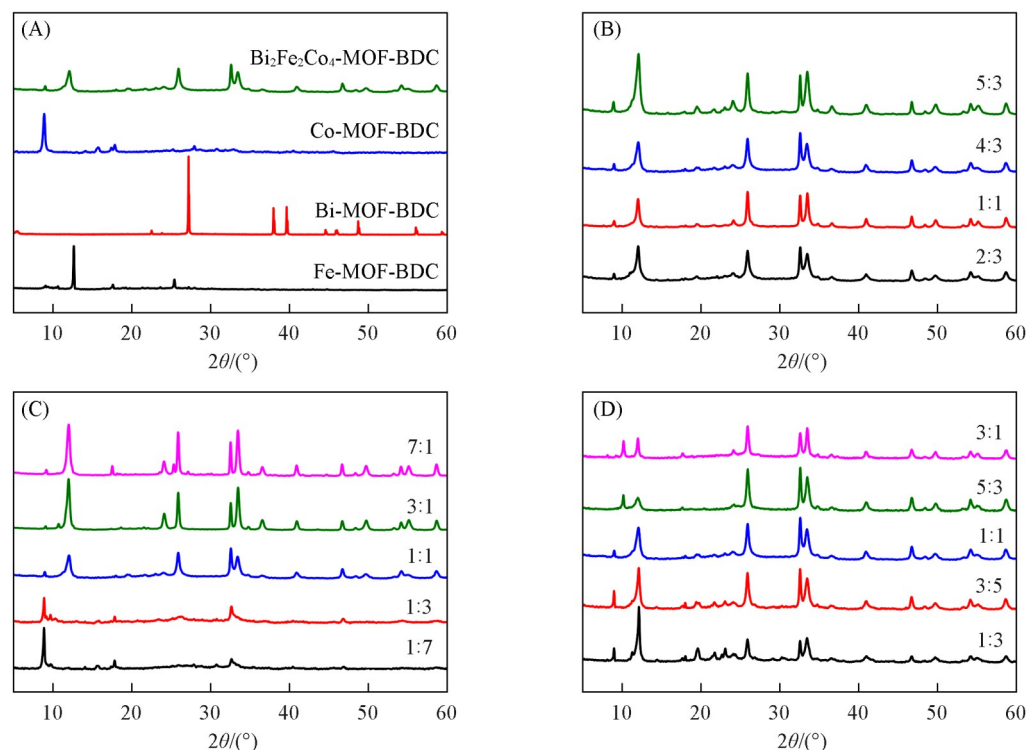


Fig. 1 XRD patterns of BiFeCo-MOFs material

(A) Monometallic MOF and $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$; (B) different molar ratios of metal ions/ligands;
(C) different molar ratios of $(\text{Bi+Fe})/\text{Co}$; (D) different molar ratios of Bi/Fe .

Fe-MOF-BDC 样品的衍射峰强度明显增高, 而归属于 Co-MOF-BDC 和 Bi-MOF-BDC 样品的衍射峰强度略微增高, 这说明金属离子添加量的增大对多金属 MOF 材料中 Fe-BDC 结构的晶化有明显促进作用。

图 1(C) 示出了不同 (Bi+Fe)/Co 摩尔比合成的 BiFeCo-MOF-BDC 的 XRD 谱图。当 (Bi+Fe)/Co 摩尔比较低时, 属于 Bi-BDC 和 Fe-BDC 结构的衍射峰强度较低, 属于 Co-BDC 结构的衍射峰强度明显较高。随着金属含量的增高, 材料中 Bi-BDC 和 Fe-BDC 结构的衍射峰强度逐渐增高而归属于 Co-BDC 结构的衍射峰强度逐渐降低。图 1(D) 示出了不同 Bi/Fe 摩尔比合成的 BiFeCo-MOF-BDC 的 XRD 谱图。当 Bi/Fe 摩尔比小于 1:1 时, BiFeCo-MOF-BDC 样品中属于 Co-BDC 和 Fe-BDC 结构的衍射峰强度较高, 而归属于 Bi-BDC 的衍射峰强度较低。当 Bi/Fe 摩尔比超过 1:1 时, BiFeCo-MOF-BDC 样品中的属于 Co-BDC 和 Fe-BDC 结构的衍射峰强度显著降低, 而属于 Bi-BDC 的衍射峰强度略微增高, 表明引入过量的 Bi^{3+} 会导致材料中 Co-BDC 和 Fe-BDC 结构的结晶度降低。

图 S2(A) (见本文支持信息) 示出了不同温度下合成的 BiFeCo-MOF-BDC 样品的 XRD 谱图。可以看出, 随着温度升高至 150 °C, BiFeCo-MOF-BDC 样品中属于 Co-BDC 结构的衍射峰强度基本不变, 而属于 Fe-BDC 和 Bi-BDC 结构的衍射峰强度逐渐增高。当温度进一步升高时, 属于 Co-BDC 和 Fe-BDC 结构的衍射峰强度明显增高, 属于 Bi-BDC 结构的衍射峰强度则无明显变化。图 S2(B) (见本文支持信息) 示出了不同合成时间的 BiFeCo-MOF-BDC 材料的 XRD 谱图。当合成时间较短时, MOF 材料处于生长和结晶的初始阶段, 结晶度较低, 因此整体衍射峰强度较低。随着合成时间延长, 属于 Fe-BDC 和 Bi-BDC 结构的衍射峰强度逐渐增加, 而属于 Co-BDC 结构的衍射峰强度无明显变化。随着时间进一步延长, 材料中属于 Fe-BDC 和 Bi-BDC 结构的衍射峰强度进一步增高, 而属于 Co-BDC 结构的衍射峰强度则相对减弱。

合成的 MOF 材料的热稳定性通过热重分析 (TGA) 进行了研究。图 S3 与表 S2 (见本文支持信息) 分别为单金属 MOF 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 的 TGA 曲线及不同温区失重数据。30~250 °C 区间失重主要源于吸附水脱除, Bi-MOF-BDC, Fe-MOF-BDC, Co-MOF-BDC 及 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 失重率依次为 2.3%, 8.7%, 8.0% 与 9.4%。250~485 °C 区间失重对应于配位水脱除与游离羧基热解, 失重率分别为 6.4%, 51.8%, 36.4% 和 27.4%。485~800 °C 高温区失重归因于骨架热解与结构坍塌, 其中 Co-MOF-BDC 失重率最高 (22.6%), Fe-MOF-BDC 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 失重率分别为 12.3% 与 13.1%, 而 Bi-MOF-BDC 失重率仅 2.5%, 总失重率 11.2%, 显示其热稳定性最佳, 整体表明, Bi 的引入显著提升了多金属 MOF 材料的热稳定性。对单金属 MOF 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 材料的比表面积和孔径分布进行了分析, 结果分别示于图 S4 和表 S3 (见本文支持信息)。从表中数据可见, 单金属 MOF 和多金属 MOF 材料的比表面积在 10~25 m^2/g 的范围内波动, 表明这些材料的内部几乎不存在孔道, 其比表面积可能是由晶体表面的缺陷和晶体之间堆积产生的缝隙提供。 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 样品的孔体积相对于 Bi-MOF-BDC 和 Fe-MOF-BDC 材料有明显提升, 与 Co-MOF-BDC 材料的孔体积较为接近。相对于单金属 MOF 材料, $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 材料的平均孔径增大, 这可能是由于不同金属离子共同构筑 MOF 材料的骨架结构时晶体的生长过程中产生了较多的缺陷位。孔体积的提升和平均孔径的增大可能有利于分子氧和底物分子在 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 材料表面的吸附, 对分子氧的活化和反应物分子的传质过程有一定的促进作用。

图 2 为单金属 MOF 与 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 材料的 SEM 照片。Bi-MOF-BDC 呈不规则球状晶体 [图 2(A)]、Fe-MOF-BDC 为不规则片状 [图 2(B)]、Co-MOF-BDC 为不规则块状 [图 2(C)]、而 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC}$ 则为细长梭形晶体 [图 2(D)], 形貌明显不同于单金属材料, 表明多金属 MOF 成功合成。EDX 分析 (图 3) 进一步证实 C, O, Bi, Fe 和 Co 元素均匀分布于材料中 [图 3(A)], 能谱 [图 3(B)] 亦显示各元素特征峰, 印证其成功合成与元素均一分布。图 2 还展示了不同 (Bi+Fe)/Co 摩尔比下 BiFeCo-MOF-BDC 的形貌演变: 低摩尔比时呈不规则片状 [图 2(E)], 摩尔比增加出现小尺寸针状晶体 [图 2(F)], 摩尔比为 1:1 时形成较大梭形晶体 [图 2(D)], 摩尔比继续增高则梭形晶体尺寸增

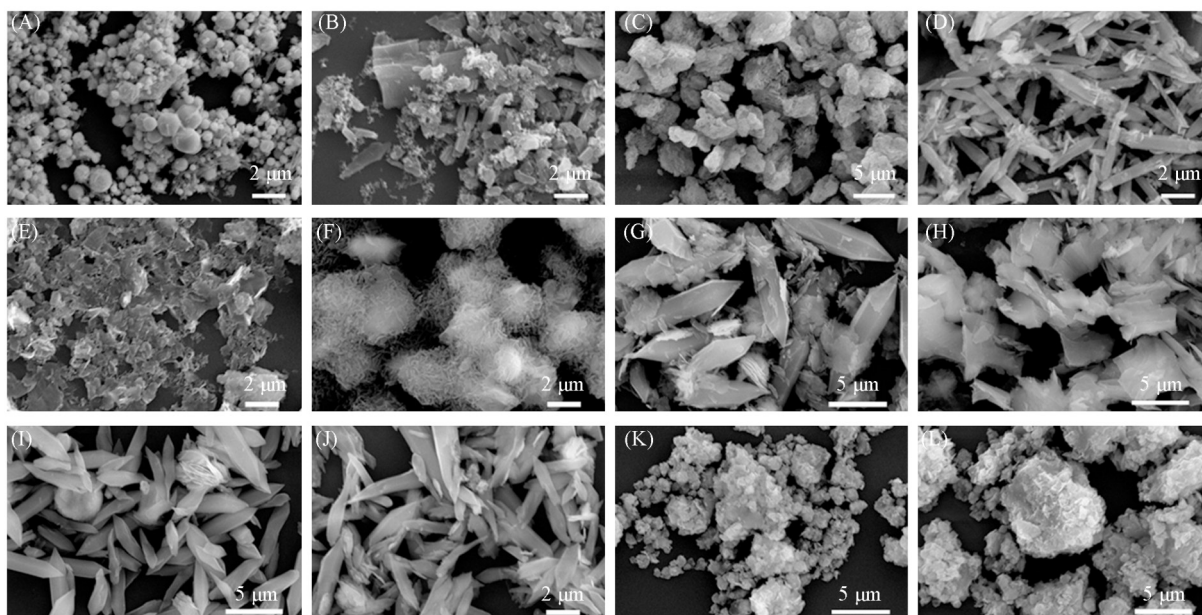


Fig. 2 SEM images of different MOFs

(A) Bi-MOF-BDC; (B) Fe-MOF-BDC; (C) Co-MOF-BDC; different molar ratios of (Bi+Fe)/Co: (D) 1:1, (E) 1:7, (F) 1:3, (G) 3:1, (H) 7:1; different molar ratios of Bi/Fe: (H) 1:1, (I) 1:3, (J) 3:5, (K) 5:3, (L) 3:1.

大[图2(G)], 摩尔比过高则转为大尺寸不规则块状结构[图2(H)], 表明过高Bi, Fe含量不利于形貌规整. 不同Bi/Fe摩尔比对形貌的影响见图2(I)~(L). 摩尔比为1:3时晶体为尺寸不一的梭形[图2(I)], 摩尔比升高至3:5时尺寸减小[图2(J)], 1:1时形成更多尺寸均一的梭形[图2(D)], 摩尔比进一步增高则出现小尺寸不规则块状[图2(K)], 摩尔比为3:1时块状晶体显著增大[图2(L)].

图S5(见本文支持信息)为不同金属离子/配体摩尔比合成BiFeCo-MOF-BDC的SEM照片. 当摩尔比为2:3时[图S5(A)], 材料呈小尺寸针状晶体与不同大小梭形晶体的混合形貌; 摩尔比增至1:1时[图S5(B)], 针状晶体减少, 梭形晶体增多且尺寸不均, 摩尔比为4:3时[图S5(C)], 晶体主要为规整且尺寸相近的梭形结构; 进一步提高摩尔比[图S5(D)]则导致梭形晶体增大并连接成块状聚集体, 说明过高金属离子含量不利于形成规整梭形晶体. 图S6(见本文支持信息)为不同温度下合成材料的SEM照片. 110 °C时[图S6(A)], 晶体以不规则块状为主, 梭形较少, 表明低温下晶化缓慢; 130 °C时[图S6(B)]梭形晶体开始出现, 但仍含块状晶体, 150 °C时[图S6(C)]晶体多为尺寸均一的细长梭形; 温度进一步升高[图S6(D)], 则梭形晶体尺寸分布变宽, 说明温度过高会导致结晶可控性下降. 图S7(见本文支持信息)示出了合成时间对材料形貌的影响. 反应12 h时[图S7(A)], 梭形晶体尺寸差异显著; 延长反应至18 h[图S7(B)], 尺寸差异减小; 反应24 h时[图S7(C)]晶体形貌规整统一; 继续延长

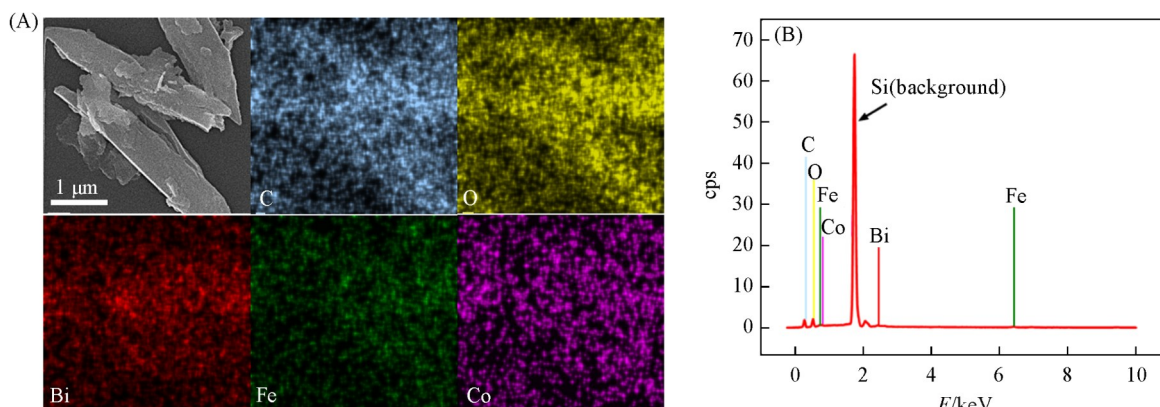


Fig. 3 Element mapping(A) and EDX spectrum(B) of Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC-150-24

反应至 36 h[图S7(D)], 晶体尺寸增大并出现堆积现象, 部分区域形成不规则块状结构。

采用XPS分析了Bi-MOF-BDC, Fe-MOF-BDC, Co-MOF-BDC及Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC中各元素的化学状态(图4)。图4(A)总谱中可见Bi_{4f}, Fe_{2p}与Co_{2p}特征峰, 证明Bi, Fe, Co共存于多金属MOF骨架中。高分辨谱图[图4(B)]显示, Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC中Bi_{4f_{7/2}}结合能(159.6 eV)较Bi-MOF-BDC(159.4 eV)升高0.2 eV, Fe_{2p_{3/2}}结合能(711.6 eV)则较Fe-MOF-BDC(711.8 eV)降低0.2 eV[图4(C)], Co_{2p_{3/2}}结合能(781.3 eV)较Co-MOF-BDC(781.0 eV)升高0.3 eV[图4(D)]。这些结合能位移表明Fe³⁺的引入引起了Bi³⁺与Co²⁺电子云偏移, 其中Co²⁺结合能升高有助于氧分子吸附活化与单线态氧生成, 而Bi³⁺结合能升高则增强其电子吸引能力, 促进底物分子的吸附与活化。

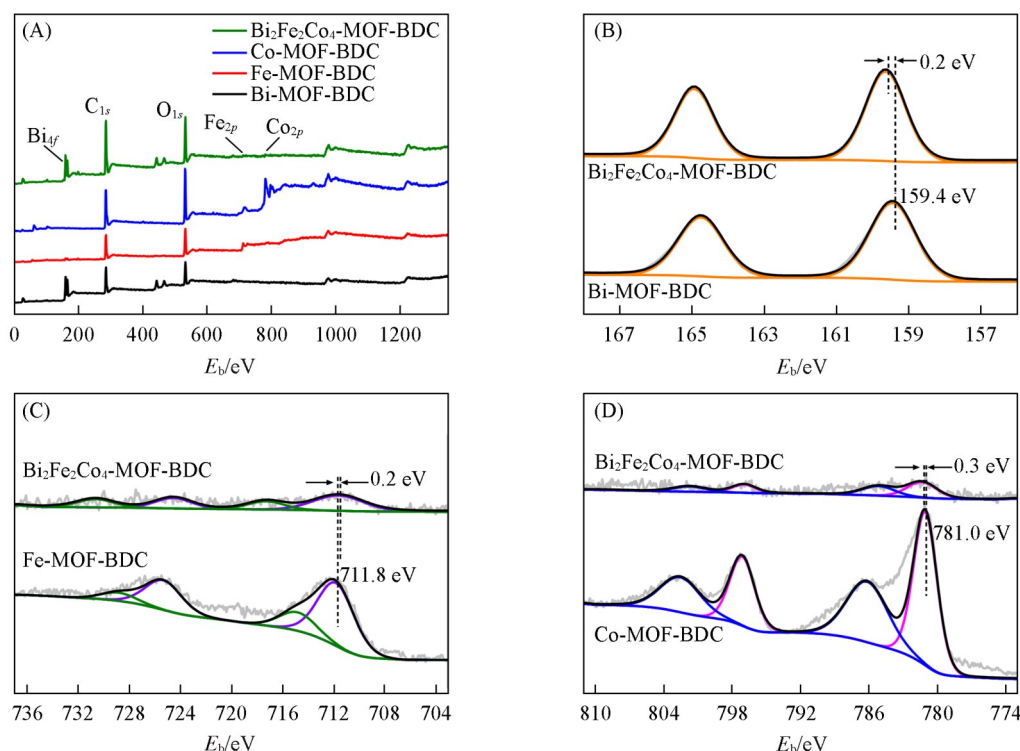


Fig. 4 XPS spectra of monometallic MOF and Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC

(A) Survey spectra; (B) Bi_{4f}; (C) Fe_{2p}; (D) Co_{2p}.

采用NH₃-TPD对不同MOF材料的酸性进行了系统研究。如图5(A)所示, Co-MOF-BDC仅在220 °C附近出现弱脱附峰, 总酸量为0.531 mmol/g, 表明其仅含少量弱酸位点。Fe-MOF-BDC的脱附峰位于250 °C附近, 总酸量为2.837 mmol/g, 酸位强度和数量均有所提高。Bi-MOF-BDC总酸量略低(2.213 mmol/g), 但其脱附峰位于约440 °C, 显示其酸强度显著更高。多金属Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC的总酸量达

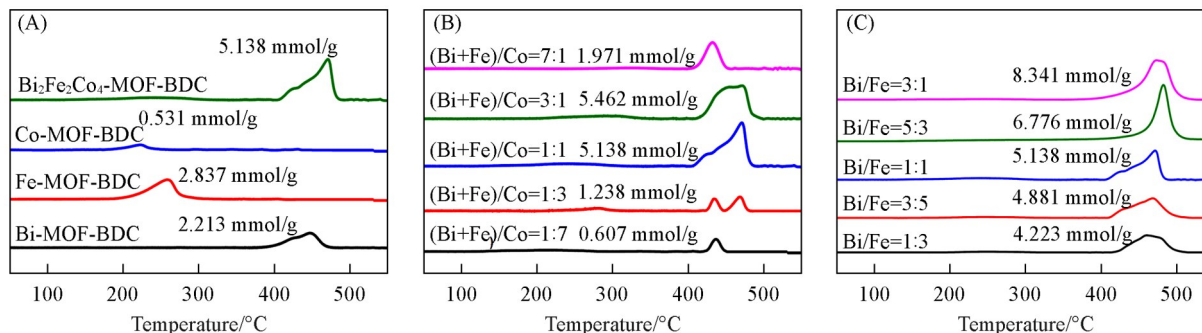


Fig. 5 NH₃-TPD curves of different MOFs

(A) Monometallic MOF and Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC; (B) different molar ratios of (Bi+Fe)/Co; (C) different molar ratios of Bi/Fe.

5. 138 mmol/g, 脱附峰同样位于约 440 °C, 说明多种金属离子的协同作用成功构建了丰富且较强的酸性位点, 有利于催化反应. 图 5(B) 表明, 随 (Bi+Fe)/Co 摩尔比升高, BiFeCo-MOF-BDC 的总酸量先增加后降低. 低比例下 Bi³⁺ 和 Fe³⁺ 含量不足, 强酸位点形成有限, 适量提高比例可增强酸性, 但过高摩尔比反而导致酸量下降. 结合 XRD 与 SEM 分析可知, 过高摩尔比虽然能提高结晶度并构建更多酸位, 但晶体尺寸过大会包埋位点, 降低表观酸性. 图 5(C) 显示, 随着 Bi/Fe 摩尔比升高, 总酸量逐步增加. XRD 结果表明, 随着 Bi/Fe 摩尔比升高, Fe-BDC 结构衍射峰强度减弱, Bi-BDC 结构衍射峰强度先增强后略降, 说明酸性位点主要围绕 Bi³⁺ 中心构建, 因此 Bi³⁺ 摩尔比增加直接增强了材料酸性.

2.2 松油烯的选择性氧化脱氢

表 1 总结了不同 MOF 材料催化松油烯氧化脱氢的反应结果. 不加催化剂时反应几乎不发生 (Entry 1), 使用 Bi-MOF-BDC 或 Fe-MOF-BDC 时亦无活性 (Entries 2 和 3), Co-MOF-BDC 催化活性较低, 转化率仅为 52.8% (Entry 4). Bi₂Co₄-MOF-BDC 与 Fe₂Co₄-MOF-BDC 的转化率分别提升至 70.0% 与 75.9% (Entries 6 和 7), 表明其活性略优于 Co-MOF-BDC. 当采用以 Bi³⁺, Fe³⁺ 和 Co²⁺ 为共同金属中心的多金属 Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC 时 (Entry 8), 转化率达到 96.1%, 显著高于 3 种单金属 MOF 物理混合的催化效果 (Entry 5), 说明三种金属在骨架中以配位形式共存而非简单物理混合. 结合 XPS 分析, Fe³⁺ 引起了 Co²⁺ 电子云偏移, 促进其向 Co³⁺ 转化, 进而使吸附的氧分子获取电子活化为单线态氧物种. 同时, Bi³⁺ 的引入提供了丰富的强 Lewis 酸位, 利于底物吸附并促进 C—H 键断裂. 因此, 多金属 MOF 中 Fe³⁺ 与 Co²⁺ 的协同作用有效提升了氧活化效率, 而 Bi³⁺ 提供的强酸性共同赋予材料优异的催化性能.

Table 1 Oxidative dehydrogenation of terpinene over different materials*

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	—	—	—
2	Bi-MOF-BDC-150-24	2.5	100
3	Fe-MOF-BDC-150-24	1.6	100
4	Co-MOF-BDC-150-24	52.8	77.9
5	Bi-MOF/Fe-MOF/Co-MOF (physical mixture)	42.7	78.3
6	Bi ₂ Co ₄ -MOF-BDC-150-24	70.0	73.6
7	Fe ₂ Co ₄ -MOF-BDC-150-24	75.9	75.3
8	Bi ₂ Fe ₂ Co ₄ -MOF-BDC-150-24	96.1	88.5

* Reaction conditions: 50 mg catalyst, 3 mmol terpinene, 10 g cyclopentanone, 30 °C, 10 h, air flowrate: 30 mL/min.

图 6(A) 示出了金属离子/配体摩尔比对 BiFeCo-MOF-BDC 材料催化活性的影响. 可见, 随着摩尔比的增大, 松油烯的转化率逐渐增高而产物对伞花烃的选择性先增高后降低, 在摩尔比为 4:3 时达到最高. 结合 XRD 和 SEM 表征可以发现, 当金属离子/配体摩尔比较低时材料的结晶度较低, 此时材料呈小尺寸针状晶体与不同大小梭形晶体的混合形貌, 这种情况下材料中形成的催化活性位点数量较少, 因此材料的催化活性较低. 随着金属离子添加量的增高, 材料逐渐生长为规整的梭型晶体结构, 材料中构建的催化活性位点数量逐渐增高, 增强了材料的催化活性. 晶体的进一步生长说明更多的催化活性位点被构建出, 而过多的酸性位点会导致副反应增多, 造成产物选择性的降低. 因此, 最佳的金属离子/配体摩尔比为 4:3. 图 6(B) 示出了 (Bi+Fe)/Co 摩尔比对 BiFeCo-MOF-BDC 材料的催化活性的影响. 从图中可以看到, 随着 (Bi+Fe)/Co 摩尔比的增大, 松油烯的转化率和产物对伞花烃的选择性都先增高后降低. 结合相关的表征可以说明, 当 (Bi+Fe)/Co 摩尔比较低时, 由于材料中 Bi³⁺ 和 Fe³⁺ 的含量较低, 导致 Fe³⁺ 与 Co²⁺ 的相互作用程度较弱, 因此空气氧活化效率较低, 从而导致底物转化较慢. 同时, SEM 表征显示在摩尔比低于 1:1 时, 材料无法形成规整的梭型形貌, 虽然片状结构和针状结构有利于催化剂与底物分子的接触, 但 NH₃-TPD 分析结果说明材料中 Bi³⁺ 提供的强酸性位点数量较低, 从而表现出与底物分子中的 C=C 双键的弱相互作用, 导致底物活化效率较低且产物对伞花烃的选择性不高. 当提高 (Bi+Fe)/Co 摩尔比后, 虽然材料中 Co²⁺ 的含量降低导致分子氧活化效率降低, 但材料的酸性有明显增强, 这使得底物的活化更加容易, 从而使松油烯以较高的选择性快速转化为产物对伞花

炔。然而,当(Bi+Fe)/Co摩尔比过高时,BiFeCo-MOF-BDC材料中Co²⁺的含量显著下降,且材料生长为大尺寸不规则块状结构,导致晶体表面暴露的催化活性位点减少,降低了材料活化分子氧的效率,从而显著降低了材料的催化活性,且材料酸性的减弱也导致产物的选择性降低,因此最佳的(Bi+Fe)/Co摩尔比为1:1。图6(C)示出了Bi/Fe摩尔比对BiFeCo-MOF-BDC催化活性的影响。从图中可见,当摩尔比为1:3或3:5时,底物转化率和产物选择性都较低,这与材料的酸强度较低显著相关。随着Bi³⁺引入量的增高,材料的酸性逐渐增强,且梭型晶体逐渐生长得规整均一,晶体表面的活性位点可以很好的暴露出来,使催化剂吸附和活化底物的效率逐渐增高,因此材料的催化活性也逐渐增高。当Bi/Fe摩尔比超过1:1时,松油烯的转化率和产物对伞花炔的选择性都有明显的降低。材料相关的表征结果说明Bi³⁺的过量引入会导致材料的结晶度有一定程度下降,同时材料的形貌也由梭型转变为不规则块状结构,使材料中形成的较少的金属活性位点无法很好地暴露出来,导致空气氧活化效率降低,而材料的酸强度进一步提高导致选择性的降低说明过强的酸性不利于产物对伞花炔的生成。综合以上结果,确定最合适的Bi/Fe摩尔比为1:1。

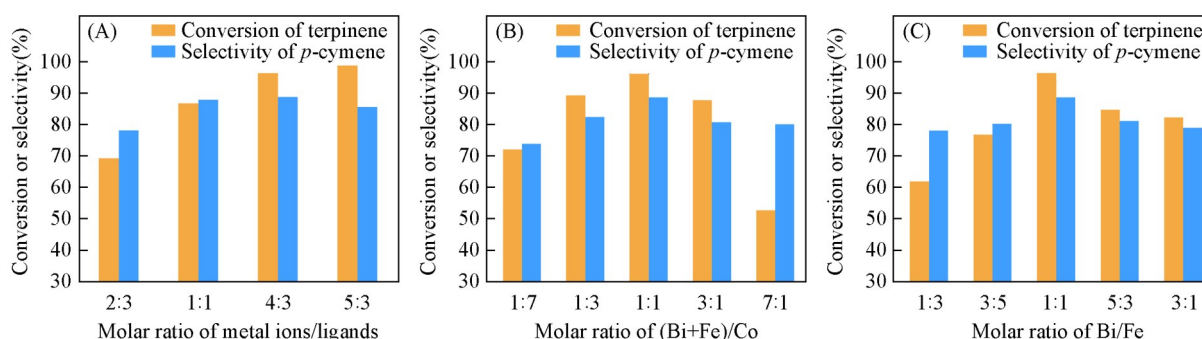


Fig. 6 Effect of synthesis conditions on the catalytic activity of BiFeCo-MOF-BDC

(A) Molar ratios of metal ions/ligands; (B) molar ratios of (Bi+Fe)/Co; (C) molar ratios of Bi/Fe. Reaction conditions: 50 mg catalyst, 3 mmol terpinene, 10 g cyclopentanone, 30 °C, 10 h, air flowrate: 30 mL/min.

图S8(A)(见本文支持信息)表明合成温度对BiFeCo-MOF-BDC催化性能的影响呈先升后降趋势,150 °C时松油烯转化率与对伞花炔选择性均达最高。低温下结晶缓慢,活性位点形成不足,导致氧活化与底物转化效率低,温度过高虽可提高结晶度,但晶体尺寸不均致使部分活性位点被包埋,催化活性下降。综合分析,150 °C为较适宜的合成温度。图S8(B)(见本文支持信息)显示,随合成时间延长,转化率逐步上升,而对伞花炔选择性先增后降,于24 h出现峰值。XRD结果表明,时间较短时结晶度低,活性位点数量有限,反应效率不高,适当延长合成时间可形成更多活性位点,提升催化活性。但时间过长会导致酸性位点过多,虽有利于氧活化,却可能引发副反应,降低产物选择性,因此,24 h为较优合成时间。图S9(A)(见本文支持信息)表明,空气流速增大使转化率逐渐升高,产物选择性则先升高后降低。流速过低时氧气浓度不足,转化受限,流速过高虽然能加速反应,但可能使催化剂表面活性氧过量,引发副反应并降低选择性。因此最佳空气流速为30 mL/min。图S9(B)(见本文支持信息)显示,催化剂用量增加可提升转化率与选择性,但过量后转化率趋于平稳,选择性略有下降。用量少时活性位点不足,反应效率低,用量过多则活性位点冗余,对转化率提升有限,且过多酸位会加剧副反应,故适宜催化剂用量为50 mg。图S9(C)(见本文支持信息)中,反应温度升高使转化率增加,选择性先升后降。温度较低时能量不足,分子活化缓慢;温度过高则促进副反应,综合分析,较优反应温度为30 °C。图S9(D)(见本文支持信息)表明,延长反应时间可以提高转化率,但选择性逐步下降,转化率上升源于底物持续活化与氧气供给,选择性下降则可能与产物积累引发二次反应有关。综合考虑,最佳反应时间为10 h。

催化剂Bi₂Fe₂Co₄-MOF-BDC-150-24的循环稳定性通过滤出实验和循环实验进行测试,实验结果示于图7。从图7(A)中可见,在反应进行到6 h时移除催化剂后,继续延长反应时间底物转化率在略微增加后保持不变,反应无法继续进行,这意味着该催化反应体系为多相催化体系,且催化剂的活性组分

在反应过程中未分离出来. 图7(B)结果表明, 在催化剂回收再利用过程中, 转化率未出现显著降低, 说明 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 材料的催化性能无显著变化. 同时, 对回收的催化剂进行了相关表征, 并与未使用的催化剂进行了比较. 图7(C)结果表明, $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 材料使用5次后的晶体结构与未使用的催化剂相比未发生显著变化. 图7(D)结果则证明催化剂在使用过程中晶体形貌整体无显著变化. 结合反应结果和相关表征, $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 材料具有优异的循环使用性能.

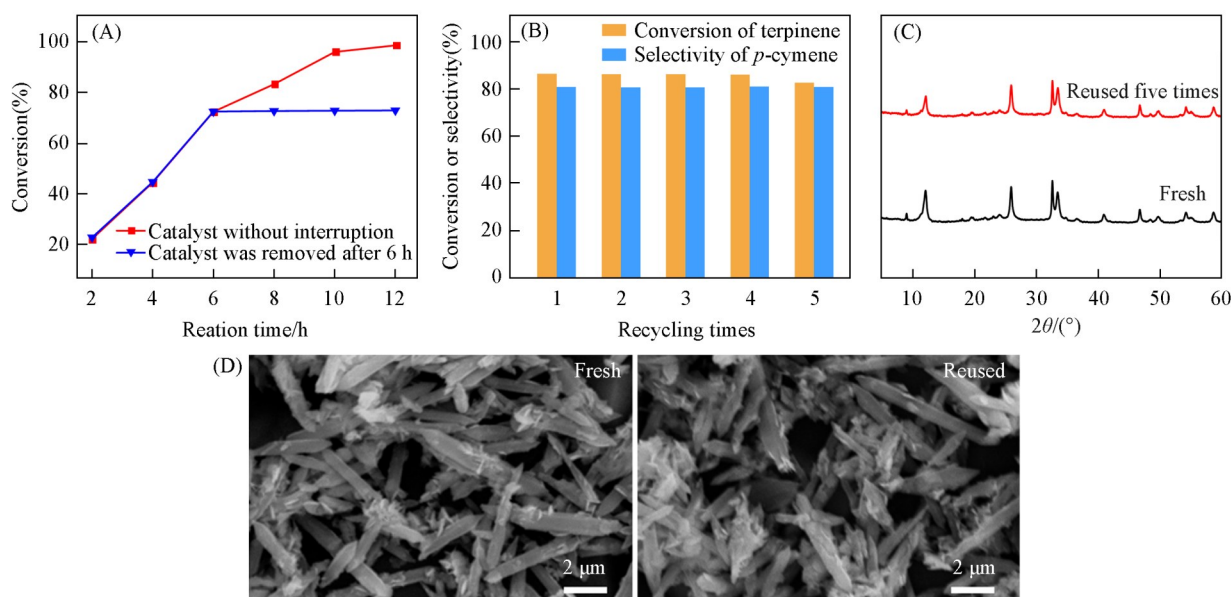


Fig. 7 Recycling stability testing and related characterization of catalyst

(A) Leaching experiment; (B) recycling experiment; (C) XRD; (D) SEM.

为了探讨催化剂的应用潜力, 研究了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 催化剂对不同松油烯类分子的催化氧化脱氢反应, 数据列于表2. 从表中数据可以看出, 当环上2个 $\text{C}=\text{C}$ 键处于共轭状态时(Entries 1, 2), 虽然底物转化率可以达到96%以上, 但所得产物中均存在大量副产物. 通过观察也可以发现共轭双键所处的位置对于产物选择性的影响也较为显著, 松油烯分子中共轭双键的分布导致其具有4个活性 $\alpha\text{-H}$ 位, 而水芹烯分子中只存在3个类似的活性位, 因此水芹烯氧化为对伞花烃的产物选择性较高. 至于 γ -松油烯分子(Entry 3), 虽然其分子内也具有4个活性 $\alpha\text{-H}$ 位, 但其2个 $\text{C}=\text{C}$ 键未处于共轭状态, 因此 $\alpha\text{-H}$ 位的反应活性显著降低, 在氧化为对伞花烃时表现出较高的选择性.

Table 2 Results of oxidative dehydrogenation of other molecules with similar structure^a

Entry	Substrate	Product	Conversion (%)	Selectivity (%)
1			96.1	88.5
2			97.2	94.9
3			93.9	99.9

a. Reaction conditions: 50 mg catalyst, 3 mmol terpinene, 10 g cyclopentanone, 30 °C, 10 h, air flowrate: 30 mL/min; b. terpinene; c. phellandrene; d. γ -terpinene; e. p-cymene.

3 结 论

在静态溶剂热条件下制备了一系列 BiFeCo-MOFs 材料, 并系统性优化了其合成条件和松油烯的氧

化脱氢反应参数, 最终实现了高效的松油烯空气氧化脱氢反应. 利用XRD, IR, FE-SEM和XPS等手段对材料进行了表征, 其中 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 材料在保持较高结晶度的情况下具有规整的梭型晶体形貌特征, 且 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 之间存在电子迁移, 有利于 Co^{2+} 活性位点在氧化脱氢反应中解离和活化空气中的氧分子. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 表征显示, 由于 Bi^{3+} 的引入, 多金属 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 具有较强的酸性, 这有利于底物分子的吸附和活化, 从而实现了松油烯的高效空气氧化脱氢. $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Co}_4\text{-MOF-BDC-150-24}$ 催化剂在松油烯的氧化脱氢反应中表现出优异的催化性能, 同时在其它具有与松油烯分子类似结构的底物中也展现了良好的催化性能和底物适应性. 此外, 循环稳定性测试结果表明该催化剂的稳定性良好.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260068>.

参 考 文 献

- [1] Xiong C., Chen S., Yang P., Zha S., Zhao Z. J., Gong J., *ACS Catalysis*, **2019**, 9(7), 5816—5827
- [2] Fu Z., Li D. Z., Zhou L. D., Li Y. M., Guo J. W., Li Y. Q., Liu H. M., Zhang Q. J., *Petroleum Science*, **2023**, 20(4), 2488—2498
- [3] Han R., Diao J. Y., Kumar S., Lyalin A., Taketsugu T., Casillas G., Richardson C., Liu F., Yoon C. W., Liu H. Y., Sun X. D., Huang Z. G., *J. Energ. Chem.*, **2021**, 57, 477—484
- [4] Wang G. M., Zhang X. F., Yan Y., *Appl. Catal.: Gen.*, **2021**, 628, 118402
- [5] Lv H. P., Laishram R. D., Yang Y., Li J. Y., Xu D. D., Zhan Y., Luo Y., Su Z. M., More S., Fan B. M., *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, 18, 3471—3474
- [6] Guan J. H., Jiang H. X., Yang G. C., Wang L. T., Gong H., *Chem. Eng. J.*, **2026**, 527, 171976
- [7] Hu Y., Li X. M., Liu M. Y., Bartling S., Lund H., Rabeah J., Dyson P. J., Beller M., Jagadeesh R. V., *ChemCatChem*, **2024**, 16(1), e202301027
- [8] Llopis N., Gisbert P., Baeza A., Correa-Campillo J., *Adv. Syn. Catal.*, **2022**, 364(6), 1205—1210
- [9] Ahn S., Alayoglu S., Notestein J. M., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128(34), 14305—14314
- [10] Wang W. L., Hu S. X., Li L. J., Gao W. L., Cong R. H., Yang T., *J. Catal.*, **2017**, 352, 130—141
- [11] Doke D. S., Khomane S. B., Pandhare S. L., Dongare M. K., Dumeignil F., Umbarkar S. B., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2019**, 587, 117246
- [12] Gairola P., Millot Y., Krafft J. M., Averseng F., Launay F., Massiani P., Jolival C., Reboul J., *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, 10, 6935—6947
- [13] Cruz-Navarro J. A., Hernandez-Garcia F., Romero G. A. A., *Coordin. Chem. Rev.*, **2020**, 412, 213263
- [14] Zhao X. X., Li J. Z., Li X., Huo P. W., Shi W. D., *Chin. J. Catal.*, **2021**, 42, 872—903
- [15] Mu Z. X., Xie P. T., Alshammari A. S., El-Bahy S. M., Ren J., Liang G. M., He M. K., El-Bahy Z. M., Zhang P., Liu C. Z., *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2024**, 7, 171
- [16] Jin H. G., Zhao P. C., Qian Y. Y., Xiao J. D., Chao Z. S., Jiang H. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53, 9378—9418
- [17] Dong Y. H., Lu X. H., Yang L., Sun F. Q., Duan J. G., Guo H. T., Zhang Q. J., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, 43(11), 20220458(董妍红, 鲁新环, 杨璐, 孙凡棋, 段金贵, 郭昊天, 张钦峻, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2022**, 43(11), 20220458)
- [18] Liu H., Yi W. W., Li Q. Q., Zhao S. Y., *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, 11, 5973—5978
- [19] Zwolinski K. M., Chmielewski M. J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 33956—33967
- [20] Sun F. Q., Guo H. T., Zhang W., Li T., Lu X. H., Zhao L., Zhou D., Xia Q. H., *Mol. Catal.*, **2024**, 557, 111958
- [21] Xia L., Chen H. P., Wang W. Z., Jia X. G., Zhang D. K., Wang L., Wu P. F., Li L. L., Huang J., *J. Mater. Sci. Technol.*, **2024**, 202, 39—49
- [22] Zeng T. Q., Sun G., Miao C. X., Yan G., Ye Y. C., Yang W. M., Sautet P., *ACS Catal.*, **2020**, 10(21), 12888—12897
- [23] Zhang W., Lu X. H., Dong Y. H., Guo H. T., Yan S., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, 46(4), 20240555(张望, 鲁新环, 董妍红, 郭昊天, 严姗, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2025**, 46(4), 20240555)
- [24] Li T., Lu X. H., Li X. X., Cheng R., Guo H. T., Zhan J. H., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(12), 20240367(李婷, 鲁新环, 李茜茜, 程柔, 郭昊天, 占俊辉, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2024**, 45(12), 20240367)
- [25] Chen Q. Q., Yang X. B., Lv Y. C., Pan J. J., Cheng K. J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2025**, 171, 113617
- [26] Li R. B., Chen Z. M., Cai M. X., Huang J. X., Chen P., Liu G. G., Lv W. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 457, 726—734
- [27] Guo H. T., Lu X. H., He J., Zhang H. X., Zhang H. F., Dong Y. H., Zhou D., Xia Q. H., *Mater. Chem. Phys.*, **2023**, 294, 127001

(Ed.: F, K, V)