

doi: 10.3969/j.issn.1673-2340.2019.02.007

引文格式: 李忠强, 王森, 姜国民, 等. 甲硫基官能化MIL-101(Cr)负载银纳米粒子复合催化剂的制备及其催化性能[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2019, 18(2): 49-56.

甲硫基官能化MIL-101(Cr)负载银纳米粒子复合催化剂的制备及其催化性能

李忠强, 王森, 姜国民, 李建华, 沈拥军, 朱金丽, 江国庆*

(南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 用3-(甲硫基)苯胺(MA)修饰金属-有机骨架MIL-101(Cr)(简称MIL-101)得到MIL-101-MA; 然后, 通过Ag-S键的作用将Ag纳米粒子固定在MIL-101-MA表面, 得到Ag@MIL-101-MA复合材料。产品经XPS、SEM、EDX、Raman和XRD表征, 结果表明: 获得了分散均匀、稳定而不团聚的Ag@MIL-101-MA复合材料。将其用于催化还原4-硝基苯酚(4-NP)得到4-氨基苯酚(4-AP)的反应, 表现出很高的催化活性, 在室温下反应5 min, 4-NP的转化率接近100%。另外, 5次催化循环后, 该反应的转化率仍高达95%。

关键词: 催化剂; 甲硫基; MIL-101; 银纳米粒子; 复合材料; 4-硝基苯酚

中图分类号: O625.65

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2019)02-0049-08

Synthesis and Catalytic Properties of Methylthio-Functionalized MIL-101(Cr) Supported Silver Nanoparticles as Composite Catalysts

LI Zhongqiang, WANG Miao, JIANG Guomin, LI Jianhua, SHEN Yongjun, ZHU Jingli, JIANG Guoqing*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: With 3-(methylthio) aniline (MA) to modify metal-organic framework MIL-101(Cr) (MIL-101), MIL-101-MA was obtained. Subsequently, Ag nanoparticles on the surface via Ag-S bonds was immobilized, and Ag@MIL-101-MA was synthesized. The as-obtained composites were characterized by XPS, SEM, EDX, Raman and XRD. It is found that the uniform and well-dispersed composites can be obtained, which later can be used to catalyze the reductive reaction from 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP) and exhibit high catalytic activity. The results show that the conversion rate of 4-NP is close to 100% for 5 min at room temperature. Moreover, the conversion rates of this reaction are up to 95% after five cycles of catalysis.

Key words: catalyst; methylthio; MIL-101; silver nanoparticles; composites; 4-nitrophenol

收稿日期: 2019-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21501100, 21776140, 21476117)

第一作者简介: 李忠强(1995—), 男, 硕士研究生。

*通信联系人: 江国庆(1961—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为金属有机框架材料的合成及其催化性能。E-mail: jgq3518@163.com

金属-有机骨架材料(MOFs)因具有巨大的比表面积、高孔隙率和可调节功能化的特点而得到非常广泛的应用,包括用于气体储存与分离、多相催化和药物输送^[1-3]等。而运用各种金属纳米颗粒与MOFs组装得到性能优异的新型复合催化材料成为当今研究的主要热点之一,归因于MOFs的孔结构能够有效地控制金属纳米颗粒的大小和获得高分散稳定的金属纳米颗粒。近年来,许多课题组报道了运用各种途径组装金属纳米颗粒与MOFs的复合催化剂,并且广泛应用于各类有机合成反应,包括氢化反应^[4]、偶联反应^[5]、醇氧化反应^[6]和4-硝基苯酚的还原反应^[7]等。其中,4-硝基苯酚的还原反应在制药领域中具有非常重要的意义,而硼氢化钠法还原4-硝基苯酚是目前研究最普遍采用的方法之一。该类反应的催化剂研究主要包括:1)单纯金属纳米颗粒催化剂;2)金属纳米颗粒负载于传统多孔材料形成的复合催化剂。然而,前者存在金属纳米颗粒团聚的问题,后者具有无法控制孔洞大小的缺点,这些都会影响该反应的转化率。而MOFs材料由于具有可调节孔大小和结构等优异性能,有关金属纳米颗粒负载在MOFs结构中组装的复合催化剂催化还原4-硝基苯酚的反应均表现出很高的催化活性^[8-9]。目前报道的金属纳米颗粒主要是负载在MOFs的孔道中,但是这一方法的缺点是金属粒子形貌相对难以控制或者难以控制尺寸,并且在催化反应中容易引起孔道的堵塞进而影响其循环催化的性能。因此,预先控制金属纳米粒子的尺寸和形貌,并将其均匀稳定地负载在MOFs表面是提升该类复合材料催化性能的有效途径。

法国拉瓦锡研究所Férey课题组^[10]在水热的条件下合成了具有纳米尺度的金属-有机骨架材料MIL-101(Cr),该材料的晶胞体积约为700 000 Å³,比表面积约为6 000 m²/g(这一数据约为最有效的催化分子筛比表面积的7倍),使其成为有机反应催化剂或催化剂载体的理想候选者。关于运用MIL-101(Cr)作为载体形成负载型复合催化剂有多例报道^[11-12],他们的研究思路是:利用MIL-101(Cr)的大孔道,将纳米粒子组装在孔道内,其优点是催化反应主要在孔道内进行,具有良好的选择性。

然而,该类复合催化剂在循环催化反应过程中,很可能会出现因为孔道阻塞而降低催化活性的问题。本文的研究思路是将金属纳米颗粒负载在MIL-101(Cr)表面,以提高催化反应的循环稳定性。

运用3-(甲硫基)苯胺(MA)修饰金属-有机骨架MIL-101(Cr)(简称MIL-101)得到MIL-101-MA,通过Ag-S键的作用将Ag纳米粒子固定在MIL-101-MA表面,合成物理化学性质稳定的Ag@MIL-101-MA复合催化材料。合成示意图如图1所示。

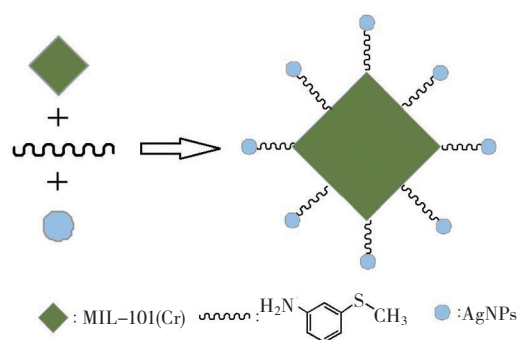


图1 Ag@MIL-101-MA的合成过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of synthesis process of Ag@MIL-101-MA

1 实验部分

1.1 实验材料

九水硝酸铬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) (上海迈瑞尔化学技术有限公司);氟化铵(NH_4F)、硝酸银(AgNO_3) (上海百灵威试剂有限公司);硼氢化钠(NaBH_4)、聚乙二醇($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$)、4-硝基苯酚($\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$) (上海阿拉丁生化科技有限公司);氢氟酸(HF , 质量分数为40%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (南通默克试剂公司),以上试剂均为分析级,无需进一步纯化即可使用;去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂的制备

MIL-101的合成:采用文献[13]的方法合成MIL-101化合物。称量 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (400 mg, 1 mmol)、对苯二甲酸(166 mg, 1 mmol)、 HF (0.2 mL, 1 mmol)和 H_2O (4.8 mL, 265 mmol),混合后获得悬浮液,然后转移到聚四氟乙烯内胆的高温高压反应釜中在220 °C下反应8 h,降到室温得到绿色的粉末,即为MIL-101。MIL-101的纯化过程如下:

把合成得到的绿色粉末先用大量的去离子水洗涤; 然后, 用DMF在80℃下进行溶剂热处理12h, 以除去未反应的对苯二甲酸; 再放在70℃的无水乙醇中浸泡12h; 最后, 将绿色固体放在真空干燥箱中以150℃的条件真空干燥12h, 去除MIL-101骨架结构中的配位水分子, 获得具有配位不饱和的金属中心, 即为去配位水的MIL-101。

甲硫基官能化MIL-101 (MIL-101-MA) 的制备: 称取0.5g去配位水的MIL-101, 立即加入到无水甲苯(30mL)中搅拌形成悬浮液, 再加入3-(甲硫基)苯胺(0.1mL, 0.75mmol), 混合物在回流的条件下反应12h, 得到绿色固体的反应产物。然后, 把合成后的产物依次使用无水乙醇和去离子水各洗涤3次, 室温下干燥并留作下一步催化剂的合成。

AgNPs和Ag@MIL-101-MA催化剂的合成: 按Lee等^[14]人报道的方法制备AgNPs。在冰水浴中剧烈搅拌NaBH₄(0.0227g, 300mL)溶液并慢慢滴加AgNO₃(0.850g, 100mL)溶液, 然后加入聚乙烯醇(PVA)溶液(0.5g, 50mL), 继续搅拌反应0.5h; 将混合物在90℃下反应1h, 以分解过量未反应的NaBH₄, 再使用去离子水调节体积至500mL, 得到深绿色的胶体。Ag@MIL-101-MA催化剂的制备方法如下: 将30mgMIL-101-MA加入乙醇(30mL)中充分搅拌以形成悬浮液, 然后加入AgNPs(310mL)在回流的条件下继续搅拌反应24h, 即得到Ag@MIL-101-MA复合催化材料。

1.3 催化剂的表征

通过德国Bruker-D8 ADVANCE型号的X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 实验条件为: 铜靶, 管流40mA, 管压40kW, 数据采集区间5°~30°, 扫描步长0.01°, 扫描速度0.15°/min; 样品所含元素及其化合态通过配有Al靶K α 射线、束斑为150W的X射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250型)进行检测; 利用JY HR800型拉曼光谱仪测量样品的拉曼光谱, 采谱范围200~1000cm⁻¹, 激发光波长633nm; 样品的形貌和元素分析表征分别通过JEOL-2100F型扫描电镜(SEM)和能量色散X射线探测器(EDX)进行观察和检测, 其中SEM的工作电压为200kV, EDX表征是将样品滴在单晶硅片上, 经干燥后进行测试; 通过紫外分

光光度计(TU-3600)监测4-硝基苯酚的紫外-可见吸收光谱, 测试范围200~550nm。

1.4 催化剂的催化性能测试

在50mL圆底烧瓶中加入NaBH₄(0.1623g, 3.3mL), 4-硝基苯酚(0.018mmol/L, 15mL), 8mL水和10mg催化剂以形成混合物, 并且在室温下搅拌反应5min。在反应期间, 每隔1min取1mL的反应混合物, 再用2mL去离子水稀释, 然后通过紫外-可见光谱仪测量所得混合溶液的紫外吸收光谱。反应完毕, 过滤并分离催化剂, 再用无水乙醇和去离子水洗涤并纯化, 以备下次催化使用。为了研究催化剂的循环催化活性, 重复相同的实验5次, 通过紫外-可见光谱仪进行测量并计算该反应的转化率。

2 结果与讨论

2.1 MIL-101和MIL-101-MA的X射线光电子能谱分析

图2是MIL-101和MIL-101-MA的XPS表征结果。从图2(a)中可以看出, MIL-101和MIL-101-MA都含有Cr、O和C元素^[11], 而在MIL-101-MA中出现了N和S元素。在图2(b)中, 位于577.08和587.08eV的结合能峰分别属于MIL-101的Cr 2p_{3/2}和Cr 2p_{1/2}峰, MIL-101-MA的Cr 2p结合能峰稍有变化, 位于577.08和586.08eV, MIL-101-MA的Cr 2p_{1/2}谱峰移向了较低的能带, 表明MIL-101化合物中的配位键Cr—O(O来自于H₂O)已转化为MIL-101-MA的Cr—N(N来自于MA化合物)配位键^[15]。图2(c)中的MIL-101和MIL-101-MA的C 1s结合能峰基本一致, 在288.53和284.63eV^[16]; 图2(d)是MIL-101和MIL-101-MA的O 1s峰, 两者也基本一致, 分别位于531.83eV和531.68eV^[17]。如图2(e)和图2(f)所示, 从拟合的曲线可知MIL-101-MA有400.08eV处的N 1s峰和163.67eV处的S 2p峰, 而MIL-101却不存在N 1s峰和S 2p峰^[18]。以上结果说明3-(甲硫基)苯胺已与MIL-101的配位不饱和和金属中心相连接。

2.2 MIL-101和Ag@MIL-101-MA的SEM、EDX和Raman分析

图3~图5为MIL-101和Ag@MIL-101-MA的SEM图像以及Ag@MIL-101-MA的EDX图和Raman

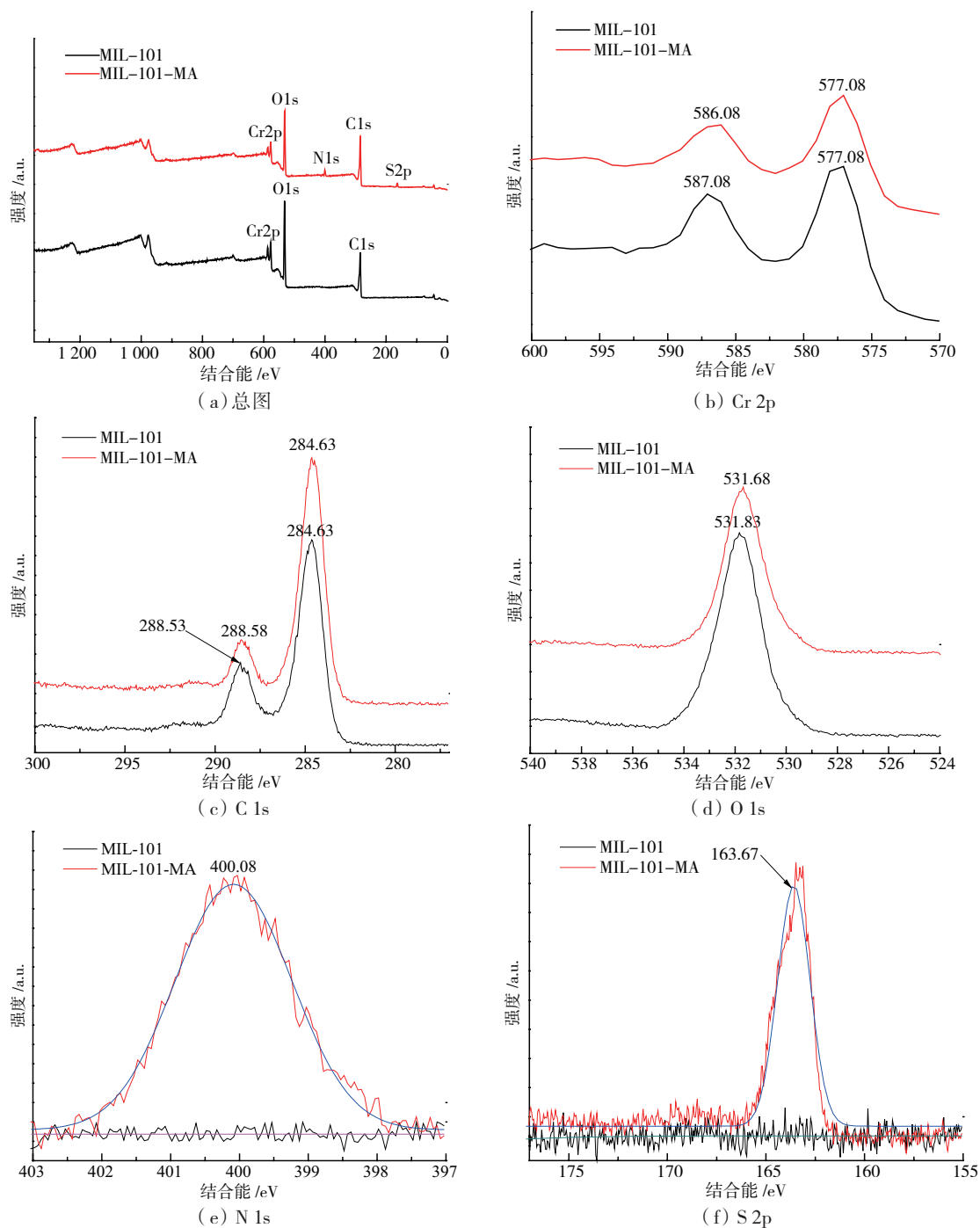


图2 MIL-101和MIL-101-MA的XPS能谱
Fig.2 XPS spectra of MIL-101 and MIL-101-MA

图。如图3(a)所示,可以看出MIL-101是尺寸约为200 nm的规则八面体构型^[13]。图3(b)可观察到尺寸约为10 nm的多面体AgNPs小颗粒均匀地包裹在MIL-101-MA晶体的外表面,且具有良好的单分散性,这主要归因于MIL-101-MA晶体表面的一SCH₃基团与AgNPs形成Ag—S键的作用。另外,

Ag@MIL-101-MA的EDX结果能够说明Ag@MIL-101-MA含有Cr, C, O, N, S和Ag等元素以及在MIL-101-MA外表面负载的AgNPs量比较多(见图4)。上述结果表明AgNPs已成功地修饰在MIL-101-MA上,该结论也可从Ag@MIL-101-MA的拉曼光谱中得到证实,图中位于240 cm⁻¹处的拉曼峰归因于

Ag—S 键的作用^[19] (见图 5)。

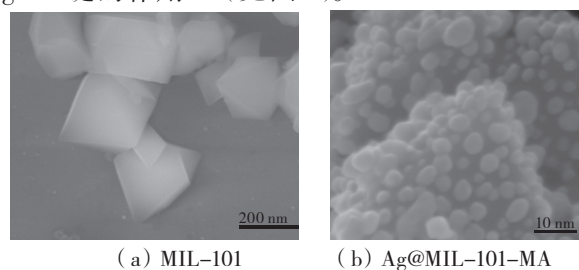


图 3 MIL-101 和 Ag@MIL-101-MA 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of MIL-101 and Ag@MIL-101-MA

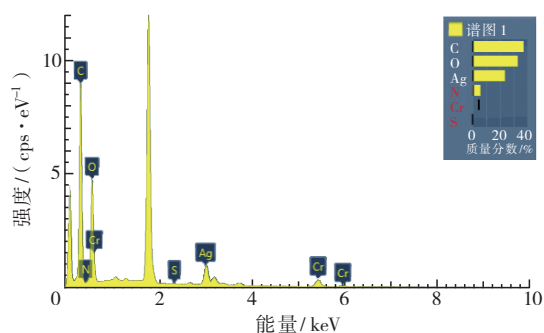


图 4 Ag@MIL-101-MA 的 EDX 图

Fig.4 EDX diagram of Ag@MIL-101-MA

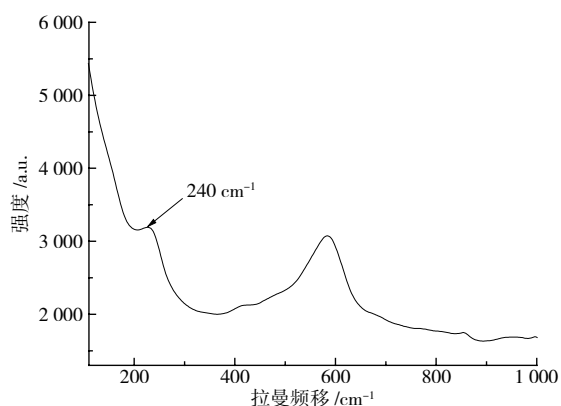


图 5 Ag@MIL-101-MA 的拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectrum of Ag@MIL-101-MA

2.3 MIL-101、MIL-101-MA 和 Ag@MIL-101-MA 的 X 射线粉末衍射分析

图 6 为 MIL-101、MIL-101-MA 和 Ag@MIL-101-MA 的 XRD 图。从图中可以看出, MIL-101 的 XRD 图谱的衍射峰位置与报道的 MIL-101 单晶数据 (cif 文件)^[10] 通过 Diamond 软件模拟得到的图谱衍射峰位置完全匹配, 说明晶体相是 MIL-101; 另外, MIL-101-MA 的 XRD 衍射峰位置和 MIL-101 的 XRD 衍射峰完全一致, 说明用 MA 修饰后得到的 MIL-101-MA, 其晶体相没有被破坏, 骨架结构仍

然保持完整。与 MIL-101-MA 相比, Ag@MIL-101-MA 出现 4 个明显的特征峰 (38.0° , 44.2° , 64.4° , 77.5°), 特征衍射峰与卡片 (JCPDS No. 04-0783) 中银的标准图谱相匹配, 图中 4 个特征衍射峰分别对应于 Ag 的 (111), (200), (220) 和 (330) 平面^[20-22]。上述实验结果表明 AgNPs 已成功地被修饰在 MIL-101-MA 上。

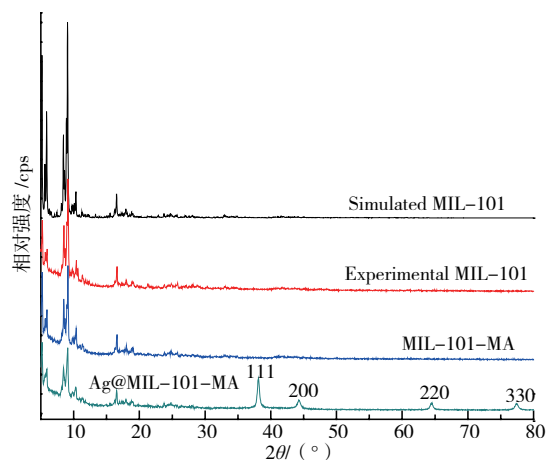


图 6 MIL-101、MIL-101-MA 和 Ag@MIL-101-MA 的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of MIL-101, MIL-101-MA and Ag@MIL-101-MA

2.4 催化性能分析

由 $\varphi(\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq.})/\text{BH}_4^-(\text{aq.})) = -1.33 \text{ V}$ 和 $\varphi(4\text{-NP}(\text{aq.})/4\text{-AP}(\text{aq.})) = 0.76 \text{ V}$ 的电极电势可知^[23], 在热力学上, NaBH_4 还原 4-NP 的反应进行的完成程度极大。然而, 当供体对和受体对的氧化还原电位存在巨大差异时, 氧化还原反应在动力学上往往难以自发进行, 只有在催化剂存在的条件下, 才可以克服从供体 BH_4^- 到受体 4-NP 电子转移的动力学限制, 从而加快反应速率^[23]。本实验以 MIL-101 后修饰 MA 为载体, 然后在其外表面均匀地负载银纳米粒子, 为 NaBH_4 还原 4-NP 提供电子转移的媒介, 显著提高了反应速率。如图 7 所示, 4-NP 水溶液在 317 nm 处显示吸收峰; 当加入 NaBH_4 后, 4-NP 由于在碱性条件下形成 4-硝基苯酚离子, 吸收峰从 317 nm 红移到 400 nm^[24]。因此, 我们通过测量 400 nm 处的吸光度来计算 4-NP 的转化率。

催化剂的量对反应速率会产生很大的影响^[25]。在其他条件不变的情况下, 研究不同催化剂用量下 5 min 内的反应转化率, 以获得 4-NP 还原反应的最佳条件。如图 8 所示, 5 mg 和 7 mg 的催化剂用量下,

反应 5 min 时 4-NP 的转化率分别为 81% 和 91%，当催化剂的量增加至 10 mg 时，反应 5 min 时 4-NP 的转化率为 100%。催化剂继续增加到 12 mg，反应 4 min 时 4-NP 的转化率为 100%，说明增加催化剂量会加快 4-NP 的还原反应速率。综合考虑，本实验选择 10 mg 的催化剂用于催化还原 4-NP 的反应。

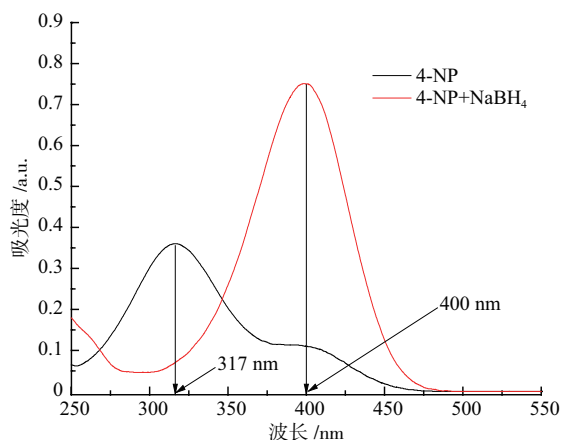


图 7 添加 NaBH₄ 后 4-NP 溶液的紫外-可见光谱图
Fig.7 UV-visible spectrum of 4-NP solution after addition of NaBH₄

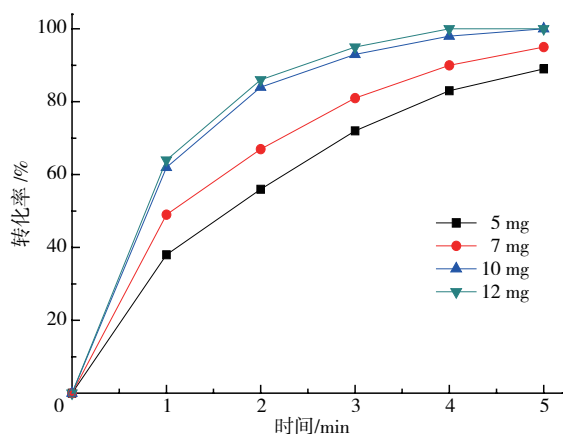


图 8 不同催化剂用量下 4-NP 的转化率
Fig.8 Different amounts of catalyst on 4-NP conversion

2.5 Ag@MIL-101-MA 与其他催化剂催化 4-NP 还原反应的比较

将 Ag@MIL-101-MA 与其他催化剂进行比较(催化剂的量、反应的转化率和反应时间)，以评价还原 4-NP 的催化活性(表 1)。结果表明：Ag@MIL-101-MA 比 Au@[C₄O₁₆Im]Br 催化剂花费更短的时间、更少的催化剂量可以得到更高的转化率；而相同用量下，Ag@MIL-101-MA 具有比 Co@BN 催化剂花费更短的时间得到高转化率的优异性能。另外，

Ag@MIL-101-MA 具有比其他催化剂 (Ag@ZIF-8, Au@ZIF-8 和 2%Ag-2%Au@ZIF-8) 花费时间短的优点，其原因主要有以下几点：1) 利用 Ag-S 键的作用会使 AgNPs 紧紧锚定在 MIL-101 表面，不易出现脱落和团聚的现象；2) MIL-101 的比表面积很大，为反应底物和活性位点之间提供了更多的接触位点来进行反应；3) AgNPs 修饰在 MIL-101 的表面，不会出现反应物堵塞孔道的问题，能够确保优异的反应循环稳定性。进一步研究 Ag@MIL-101-MA 催化剂的循环催化性能，重复做了 5 次相同的催化实验，结果如图 9 所示。由图 9 可见：在 3 次循环催化后，4-NP 的反应转化率有所降低，分别为 98%、96% 和 95%。这可能是因为循环反应后，催化剂 MIL-101-MA 表面部分吸附的底物分子或离子没有及时脱去，导致催化剂部分失活从而使 4-NP 的转化率降低。

表 1 Ag@MIL-101-MA 与其他催化剂催化还原 4-NP 的比较
Tab.1 Comparison of Ag@MIL-101-MA with other catalysts for catalytic reduction of 4-NP

催化剂种类	催化剂的量 / mg	4-NP 的转化率 / %	时间 / min
Ag@MIL-101-MA	10.00	100	5
Au@[C ₄ O ₁₆ Im]Br ^[26]	20.00	>81	90
Co@BN ^[27]	10.00	>96	22
Ag@ZIF-8 ^[28]	5.00	100	8
Au@ZIF-8 ^[28]	5.00	100	15
2%Ag-2%Au@ZIF-8 ^[24]	3.46	100	10

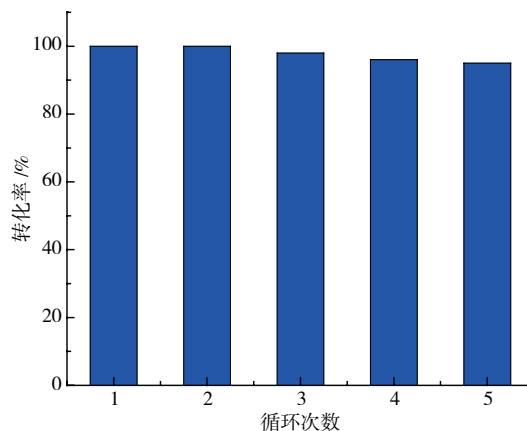


图 9 5 次循环的 4-NP 的转化率
Fig.9 The conversion of 4-NP in five cycle runs

2.6 Ag@MIL-101-MA 催化还原 4-NP 的机理研究
根据实验结果，可以推断该反应的机理(见

图 10) 如下: 第 1 步, BH_4^- 和 4-NP 同时被吸附在 Ag@MIL-101-MA 的表面; 第 2 步, 吸附的 BH_4^- 将电子转移到 Ag@MIL-101-MA 的表面和 Ag 纳米粒子形成 Ag-H 的中间体; 第 3 步, Ag-H 中间体和 4-NP 发生氢化反应获得反应产物 4-AP; 最后, 4-AP 从 Ag@MIL-101-MA 的表面解吸并分散在反应的溶液中^[27]。

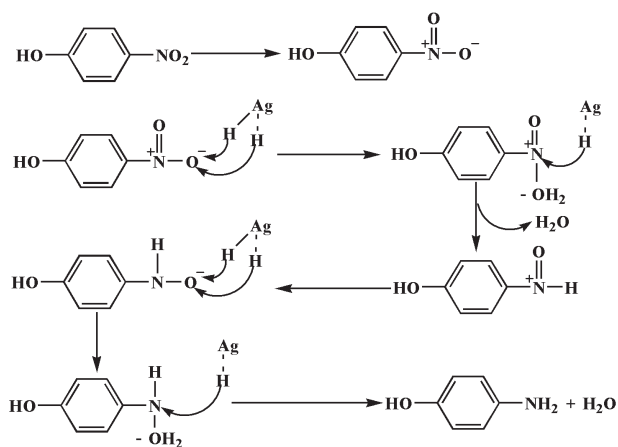
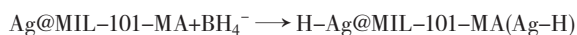


图 10 Ag@MIL-101-MA 催化还原 4-NP 的反应机理
Fig.10 Reaction mechanism diagram of reduction of 4-NP catalyzed by Ag@MIL-101-MA

3 结论

通过 MIL-101 后修饰 3-(甲硫基)苯胺来获得中间体 (MIL-101-MA), 再通过 Ag-S 键将 AgNPs 固定到 MIL-101-MA 的表面制备了 Ag@MIL-101-MA 。运用 XPS、SEM、EDX、Raman 和 XRD 对 Ag@MIL-101-MA 的结构和性质进行表征, 研究了不同催化剂的用量对 4-NP 还原反应转化率的影响, 以获得最合适的反应条件。结果表明: 该反应在室温下 5 min 内 4-NP 转化率接近 100%; 并且通过 5 次催化循环后, 4-NP 的催化反应转化率仍然保持在 95%。与催化 4-NP 还原反应的其他催化剂相比, Ag@MIL-101-MA 催化剂具有催化剂用量少、时间短、转化率高的优点。上述结果表明, Ag@MIL-101-MA 复合材料可作为催化硝基化合物还原成胺基化合物性能良好的催化剂。

参考文献:

[1] GURDAL Y, KESKIN S. Atomically detailed modeling of

metal organic frameworks for adsorption, diffusion, and separation of noble gas mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (21): 7373-7382.

[2] ZHANG H, GAO X W, WANG L, et al. Microwave-assisted synthesis of urea-containing zirconium metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis of Henry reactions[J]. CrystEngComm, 2019, 21 (9): 1358-1362.

[3] LI Z, ZHAO S J, WANG H Z, et al. Functional groups influence and mechanism research of UiO-66-type metal-organic frameworks for ketoprofen delivery[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 178: 1-7.

[4] SABO M, HENSCHER A, FRÖDE H, et al. Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17 (36): 3827-3832.

[5] YUAN B Z, PAN Y Y, LI Y W, et al. A highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki-miyaura and Ullmann coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49 (24): 4054-4058.

[6] ESKEN D, TURNER S, LEBEDEV O I, et al. Au@ZIFs: stabilization and encapsulation of cavity-size matching gold clusters inside functionalized zeolite imidazolate frameworks, ZIFs[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22 (23): 6393-6401.

[7] WU F, QIU L G, KE F, et al. Copper nanoparticles embedded in metal-organic framework MIL-101 (Cr) as a high performance catalyst for reduction of aromatic nitro compounds[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2013, 32: 5-8.

[8] WU X Q, ZHAO J, WU Y P, et al. Ultrafine Pt nanoparticles and amorphous nickel supported on 3D mesoporous carbon derived from Cu-Metal-Organic framework for efficient methanol oxidation and nitrophenol reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (15): 12740-12749.

[9] SHENG J P, WANG L Q, DENG L, et al. MOF-templated fabrication of hollow $\text{Co}_4\text{N@N}$ -doped carbon porous nanocages with superior catalytic activity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (8): 7191-7200.

[10] FERREY G, MELLOTT-DRAZNIIEKS C, SERRE C, et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. Science, 2005, 309 (5743): 2040-2042.

[11] AIJAZ A, KARKAMKAR A, CHOI Y J, et al. Immobilizing

- highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of Metal–Organic framework : a double solvents approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (34) : 13926–13929.
- [12] JIAO L, WANG Y, JIANG H L, et al. Metal–organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (37) : 1703663.
- [13] HWANG Y K, HONG D Y, CHANG J S, et al. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47 (22) : 4144–4148.
- [14] LEE P C, MEISEL D. Adsorption and surface–enhanced Raman of dyes on silver and gold sols[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86 (17) : 3391–3395.
- [15] WANG S B, MURATA K, HAYAKAWA T, et al. Oxidative dehydrogenation of ethane by carbon dioxide over sulfate–modified Cr₂O₃/SiO₂ catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 63 (1/2) : 59–64.
- [16] SIEMELING U, RITTINGHAUS S, WEIDNER T, et al. COOH–terminated SAMs on gold fabricated from an azobenzene derivative with a 1, 2–dithiolane headgroup[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256 (6) : 1832–1836.
- [17] GAO D M, HU J B, YANG M, et al. Determination of daunomycin at a novel COOH/indium tin oxide ion implantation–modified electrode[J]. *Analytical Biochemistry*, 2006, 358 (1) : 70–75.
- [18] WU N M, LI Z K. Synthesis and characterization of poly (HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216 : 894–902.
- [19] KNEIPP J, KNEIPP H, WITTIG B, et al. One– and two–photon excited optical pH probing for cells using surface–enhanced Raman and hyper–Raman nanosensors[J]. *Nano Letters*, 2007, 7 (9) : 2819–2823.
- [20] JIANG Z W, GAO P F, YANG L, et al. Facile in situ synthesis of silver nanoparticles on the surface of Metal–Organic framework for ultrasensitive surface–enhanced Raman scattering detection of dopamine[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87 (24) : 12177–12182.
- [21] YAO R X, CUI X, JIA X X, et al. A luminescent zinc (II) Metal–Organic framework (MOF) with conjugated π –electron ligand for high iodine capture and nitro–explosive detection[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55 (18) : 9270–9275.
- [22] HABIBI B, JAHANBAKHSI M. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on the synthesized mesoporous carbon and silver nanoparticles nanohybrid[J]. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 2014, 203 : 919–925.
- [23] 顾岩, 刘冠廷, 邹铨亨, 等. 超声法制备 Au/Fe₃O₄ 及其催化还原 4–硝基苯酚性能[J]. *无机化学学报*, 2017, 33 (5) : 787–795.
- [24] JIANG H L, AKITA T, ISHIDA T, et al. Synergistic catalysis of Au@Ag Core–Shell nanoparticles stabilized on Metal–Organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (5) : 1304–1306.
- [25] 陈玥竹, 顾学芳, 姜国民, 等. 银纳米粒子的制备及对 4–硝基苯胺的催化还原作用[J]. *南通大学学报(自然科学版)*, 2013, 12 (1) : 45–50.
- [26] THAWARKAR S R, THOMBARE B, MUNDE B S, et al. Kinetic investigation for the catalytic reduction of nitrophenol using ionic liquid stabilized gold nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2018, 8 (67) : 38384–38390.
- [27] DU M, LIU Q W, HUANG C J, et al. One–step synthesis of magnetically recyclable Co@BN core–shell nanocatalysts for catalytic reduction of nitroarenes[J]. *RSC Advances*, 2017, 7 (56) : 35451–35459.
- [28] ZHANG H X, LIU M, BU X H, et al. Zeolitic BIF crystal directly producing noble–metal nanoparticles in its pores for catalysis[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (3932) : 1–6.

(责任编辑 : 张燕)