

介孔 SiO₂ 包覆 Ag/ZIF-8 核壳型 催化材料的合成

肖珊珊², 欧阳逸挺², 李小云¹, 王朝², 吴攀²,
邓兆², 陈丽华², 苏宝连²

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,
2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 通过液相自组装制备了 Ag/ZIF-8; 进一步以十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为结构导向剂, 在疏水 Ag/ZIF-8 颗粒表面包覆一层介孔二氧化硅 (MS) 壳, 合成了具有核壳结构的 Ag/ZIF-8@MS 催化剂, 并对其进行了结构和性能表征. 结果表明, Ag/ZIF-8@MS 具有均一的颗粒尺寸 (Ag/ZIF-8@MS 粒径约为 100 nm, Ag 粒径约为 15 nm)、较高的比表面积 (539 m²/g) 及较大的孔体积 (0.64 m³/g); 透射电子显微镜表征结果表明, 介孔二氧化硅表层厚度约为 20 nm. 于 550 °C 煅烧后, 催化剂结构转变成 Ag/ZnO@MS 核壳结构. 以催化对硝基苯酚生成对氨基苯酚为模型反应, 对 2 种结构的 Ag 催化剂的催化性能进行了测试. 催化反应结果表明, 核壳型结构 Ag/ZIF-8@MS 材料催化对硝基苯酚反应的转化率超过 95%, 证明了这种以 ZIF-8 为载体的核壳型材料的优势.

关键词 ZIF-8; 介孔二氧化硅; Ag 纳米颗粒; 核壳型结构; 催化性能

中图分类号 O643; O611 **文献标志码** A

金属有机框架材料 (MOFs) 是一类由金属离子或者金属离子簇与有机配体由配位作用连接而成的多孔晶体材料^[1,2]. 由于其超高的比表面积、丰富的孔道结构、可功能化的表面修饰及可设计的多孔结构等特性, MOFs 在气体储存与分离^[3,4], 电化学^[5] 和电化学传感器^[6] 等领域已有大量的研究报道. 然而, MOFs 材料因具有较差的水热稳定性和化学稳定性, 而在催化材料应用方面的报道较少^[7-10]. 随着高稳定性 MOFs 材料的发展, MOFs 作为催化剂及催化剂载体的研究得到了快速发展. 沸石咪唑啉骨架结构材料 (Zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs) 是 MOFs 材料的一个分支, 其中 ZIF-8 具有高的水热稳定性、大的比表面积以及均一可调的孔道结构, 使其成为理想的高效催化剂载体^[11-13]. 负载型金属纳米颗粒具有较高的表面活性, 在适当条件下可以催化多种反应^[14,15]. 为优化金属纳米颗粒在载体表面的分散性, 提高金属载量且控制颗粒粒径等, 从而获得较好的催化性能, 多孔材料通常被用作载体材料. 如, 以有序介孔硅碳复合材料负载 Cu 纳米颗粒催化碳酸二甲酯的合成, 在甲醇转化率为 1.5% 时, 碳酸二甲酯的选择性高达 90%^[16]; 在介孔碳上沉积 Au 纳米颗粒作为固相吸附剂, 可有效提高苯胺类物质的萃取性能和选择性^[17]. 目前, 尽管关于 ZIF-8 负载金属纳米颗粒催化剂的研究取得了许多进展^[18-20], 但关于这方面的实际应用报道却很少, 其主要原因在于 ZIF-8 载体表面与金属颗粒间较弱的相互作用使催化剂在反应过程中容易出现金属纳米颗粒的剥落、团聚, 从而导致催化剂反应活性及稳定性大幅度降低^[21-24].

为提高 ZIF-8 负载金属催化剂的活性及稳定性, 本文设计合成了具有核壳型结构的介孔二氧化硅包覆 Ag/ZIF-8 催化材料 (Ag/ZIF-8@MS), 并以银催化对硝基苯酚生成对氨基苯酚为模型反应, 研究

收稿日期: 2017-12-12. 网络出版日期: 2018-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21301133) 资助.

联系人简介: 李小云, 女, 实验师, 主要从事多孔功能材料方面的研究. E-mail: xiaoyunli2015@whut.edu.cn

邓兆, 男, 高级实验师, 主要从事无机功能材料结构分析方面的研究. E-mail: dengzhao@whut.edu.cn

了其独特的核壳型结构对催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-甲基咪唑(分析纯, Aldrich 公司); 正硅酸四乙酯(TEOS, 分析纯, Aldrich 公司); 对硝基苯酚(A.R.级, 阿拉丁试剂有限公司); 六水合硝酸锌、甲醇和乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硼氢化钠(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 硝酸银(分析纯, Sigma-Aldrich 公司).

Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪(德国 Bruker 公司); Hitach S-4800 型扫描电镜仪(日本日立公司); JEM 2100F 型透射电子显微镜(日本电子株式会社); 麦克 N2 TRISTAR 3020 型吸附仪(美国麦克默瑞提克责任公司); Lambda 750 S 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司).

1.2 实验过程

1.2.1 ZIF-8 纳米颗粒的合成 称取 11.35 g 2-甲基咪唑溶于 40 mL 去离子水中, 室温下搅拌 15 min, 形成均一稳定的溶液. 称取 0.585 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 4 mL 去离子水中, 室温下搅拌 15 min 使其溶解均匀. 将硝酸锌溶液缓慢滴入 2-甲基咪唑溶液中形成白色沉淀, 将混合液在室温下搅拌 5 min, 所得白色液体在 10000 r/min 转速下离心, 倒去上层清液, 用无水乙醇将下层沉淀重新超声分散. 重复上述离心、洗涤步骤 3 次, 将沉淀物置于 60 °C 烘箱中干燥 24 h 后, 得到白色粉末 ZIF-8.

1.2.2 Ag/ZIF-8 催化材料的合成 取 0.8 g ZIF-8 分散于甲醇中, 另取适量硝酸银(0.02 mL, 0.01 mol/L)溶于甲醇中; 将含硝酸银的甲醇溶液滴加至 ZIF-8/甲醇混合体系中, 所得混合溶液在 60 °C 下旋转蒸发, 使体系总体积保持在约 7 mL. 取硼氢化钠(0.05 mL, 0.1 mol/L)溶于甲醇中, 并将该溶液逐滴加入上述反应体系中, 搅拌 30 min, 离心并用甲醇洗涤 3 次, 于 60 °C 干燥 24 h 后, 得到黄色粉末状样品 Ag/ZIF-8.

1.2.3 Ag/ZIF-8@MS 的合成 将 1 g Ag/ZIF-8 均匀分散在 124 g 去离子水中, 加入 0.25 g CTAB, 将混合溶液低速搅拌 20 min, 搅拌速度过快会导致表面活性剂 CTAB 在溶液中起泡. 向反应体系中加入 0.9 mL 氢氧化钠溶液(2 mol/L), 使溶液呈碱性. 将混合溶液置于 80 °C 油浴中充分搅拌后, 加入 1.25 mL TEOS 反应 8 h. 将混合溶液抽滤, 洗涤后收集样品, 得到未除去 CTAB 的 Ag/ZIF-8@MS 材料. 用索式提取器继续洗涤样品: 在提取瓶中加入 200 mL 无水乙醇, 油浴加热升温至 110 °C, 萃取 24 h 除去材料中的 CTAB, 将所得粉末烘干, 得到 Ag/ZIF-8@MS 催化材料.

1.2.4 Ag/ZnO@MS 的合成 取 1 g Ag/ZIF-8@MS 加入坩埚中, 置于马弗炉中煅烧, 在室温下以 3 °C/min 的速率升温至 550 °C, 保温 3 h, 自然冷却至室温. 经煅烧后样品从浅黄色变为灰色, 所得灰色粉末样品记为 Ag/ZnO@MS.

1.2.5 催化性能评价 称取 0.025 g 对硝基苯酚, 配制成 1 L 水溶液(0.18 mmol/L). 取 150 mL 对硝基苯酚溶液加入到 500 mL 烧杯中, 加入 113 mL 去离子水, 再快速称取 1.623 g 硼氢化钠加入烧杯中, 溶液由浅黄色变为亮黄色. 反应 2 min 后, 向搅拌下的溶液中加入 34.6 mg 催化剂(Ag/ZIF-8@MS 或 Ag/ZnO@MS). 由于对硝基苯酚和对氨基苯酚具有不同的分子空间结构, 吸收光能量的情况也不同, 从而产生不同的吸收光谱曲线, 故可根据吸收光谱特征波长处的吸光度值高低来检测对应物质的含量, 本文采取紫外分光光度法分析对硝基苯酚还原反应中催化剂的性能^[25-27]. 以催化剂加入时为反应起点计时, 前 20 min 反应时间内, 每 2 min 对反应液进行一次紫外分光光度分析, 后面每间隔 10 min 检测一次产物.

2 结果与讨论

2.1 催化材料的表征

图 1(A)和(B)为合成的 ZIF-8 材料的 SEM 照片, 可见, ZIF-8 具有明显六边棱柱形结构且纳米颗粒分散性较好, 粒子尺寸在 70~100 nm 之间, 并未出现纳米颗粒团聚现象. 由图 1(C)和(D)可知, 负

载 Ag 纳米颗粒后的 Ag/ZIF-8 较好地保持了 ZIF-8 纳米颗粒的尺寸和形貌. 在高放大倍率的 SEM 照片中, 可以清晰地观察到少许亮点颗粒, 为 Ag/ZIF-8 材料中粒径较大的 Ag 纳米颗粒.

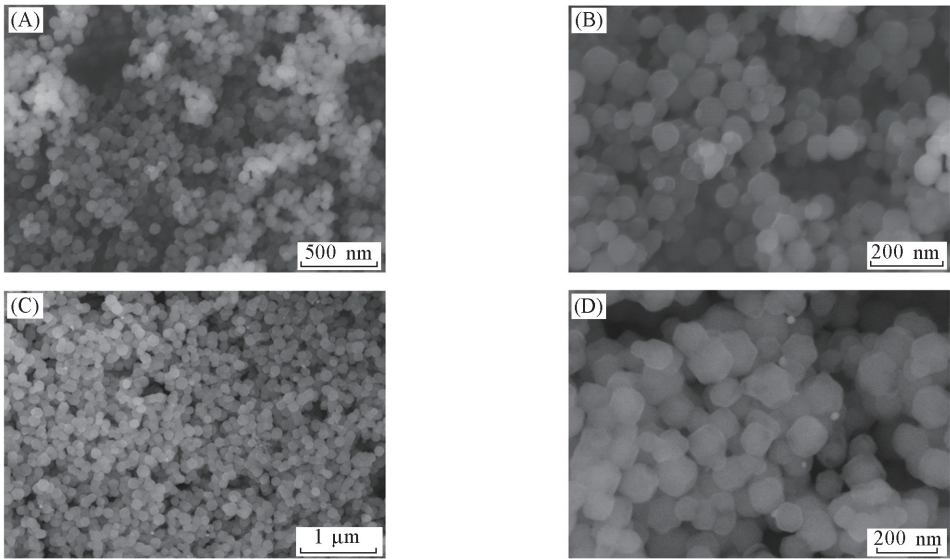


Fig.1 SEM images of ZIF-8(A, B) and Ag/ZIF-8(C, D) with different magnifications

通过 Ag/ZIF-8 催化材料的透射电子显微镜表征进一步研究了 Ag 纳米颗粒的粒径及分布状态. 图 2(A) 显示 ZIF-8 颗粒上负载了大量的 Ag 纳米颗粒, 且 Ag 纳米颗粒的粒径几乎在 15 nm 以下, 但颗粒尺寸分布不均一. 由图 2(B) 高分辨 TEM 照片可见, 负载在 ZIF-8 颗粒表面的纳米颗粒具有明显的晶格条纹, 测量得到晶面间距为 0.26 nm, 与银的(111)晶面间距 0.235 nm 基本一致^[28], 由此进一步确认 ZIF-8 颗粒表面负载了 Ag 纳米颗粒.

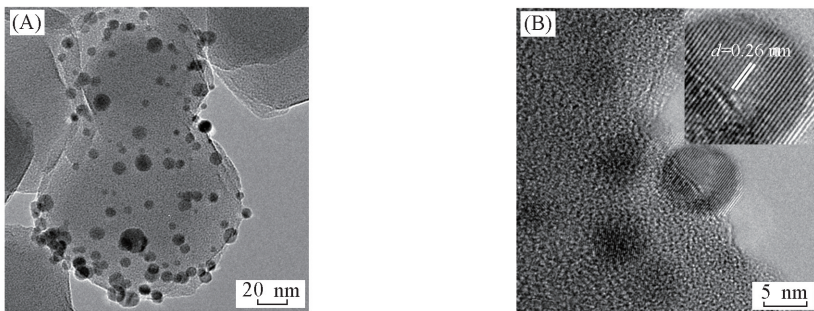


Fig.2 TEM(A) and HRTEM(B) images of the Ag/ZIF-8

图 3 为样品 Ag/ZIF-8@MS 和 Ag/ZnO@MS 的 SEM 照片. 由图 3(A) 和(B) 可见, Ag/ZIF-8@MS 材料为球形颗粒, 且呈现出均匀分散状态, 并未发生团聚现象, 球形颗粒的尺寸在 100~200 nm 之间, 与 Ag/ZIF-8 纳米颗粒相比, 由于介孔二氧化硅壳层的包覆导致球形颗粒尺寸变大. ZIF-8 是由 Zn²⁺ 和 2-甲基咪唑配位形成的金属有机骨架材料, 将 Ag/ZIF-8@MS 煅烧过后, 有机配体部分在高温下分解, 而锌保留下来形成 ZnO, 最后得到 Ag/ZnO@MS, 如图 1(C) 和(D) 所示, 焙烧过程并未破坏材料的球形形貌, 颗粒呈现明显的空心球结构.

图 4 为 Ag/ZIF-8@MS 和 Ag/ZnO@MS 的 TEM 照片. 从图 4(A) 可见, Ag/ZIF-8@MS 具有核壳型结构, 介孔二氧化硅壳层的厚度约为 20 nm, 高分辨 TEM 照片[图 4(B)] 显示 Ag 纳米颗粒被包覆在核壳型结构中. 在 Ag/ZnO@MS 的 TEM 照片[图 4(C) 和(D)] 中, 可以观察到每个空心球里面均含有 1 个纳米颗粒或 2, 3 个纳米颗粒, 这可归因于每个球形颗粒中 ZIF-8 负载的 Ag 纳米粒子的数量不同. 高分辨 TEM 照片显示, 空心球具有一定的棱角, 这是由于介孔二氧化硅壳层包覆 ZIF-8 纳米颗粒时, ZIF-8 纳米颗粒具有的特定形貌所致. 此外, 焙烧处理过程并未破坏介孔二氧化硅的壳层结构.

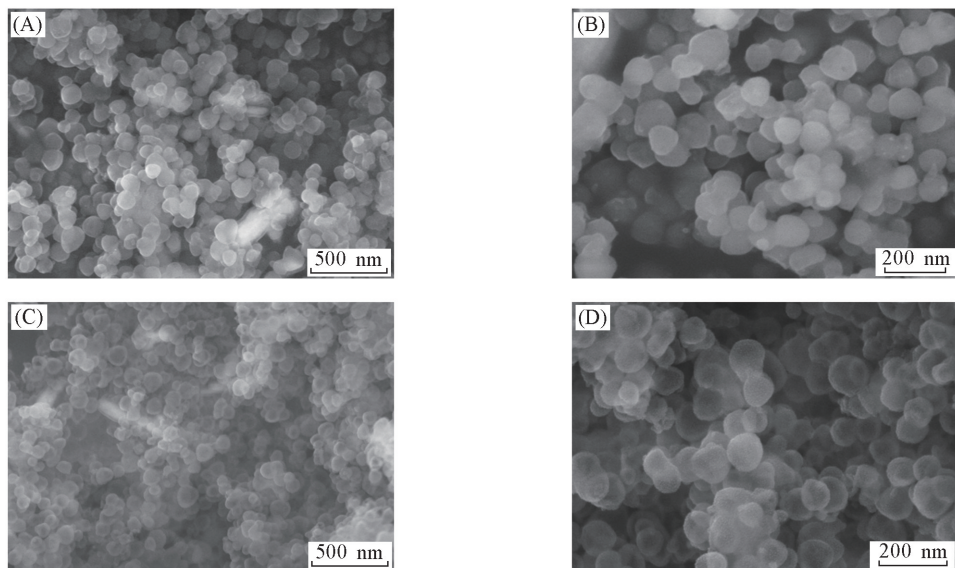


Fig.3 SEM images of Ag/ZIF-8@MS(A, B) and Ag/ZnO@MS(C, D) with different magnifications

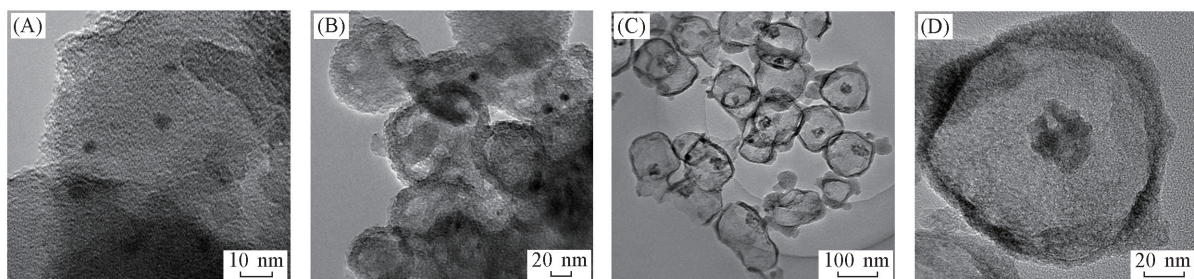


Fig.4 TEM images of Ag/ZIF-8@MS(A, B) and Ag/ZnO@MS(C, D) with different magnifications

图5为4种材料的XRD谱图,可见,水体系下合成的ZIF-8在 $2\theta=5^\circ\sim 20^\circ$ 范围内,存在6个强度很高的X射线衍射峰,可分别对应ZIF-8微孔晶体结构的(011), (002), (112), (022), (013)和(222)晶面^[29],表明所合成的材料为纯相ZIF-8材料.从峰强度可知,所合成的ZIF-8具有非常高的结晶度,负载纳米Ag颗粒后,由于材料中Ag的含量较低且Ag纳米粒子尺寸较小的原因,Ag/ZIF-8衍射峰位置和强度并未发生改变;但包覆介孔二氧化硅材料后,峰强度明显减小,Ag/ZnO@MS材料的XRD谱图中并未出现ZIF-8的特征衍射峰,而在 $2\theta=30^\circ\sim 60^\circ$ 范围内,出现了5个新的特征衍射峰.与标准卡片(PDF No. 00-001-1136)对比可知,5个新的特征峰位置和强度与ZnO的(100), (002), (101), (102)和(110)晶面的特征峰一致^[30,31],表明Ag/ZIF-8@MS材料经过高温煅烧处理后,ZIF-8结构被破坏并转化为ZnO.由于ZIF-8纳米颗粒中Zn元素含量较少,焙烧处理后仅有少量的ZnO生成,因此,在XRD谱图中ZnO的特征峰强度低,主要为无定形结构的宽峰.此外,XRD谱图中并未出现Ag单质的特征峰,这与Ag/ZIF-8@MS材料的表征结果一致.

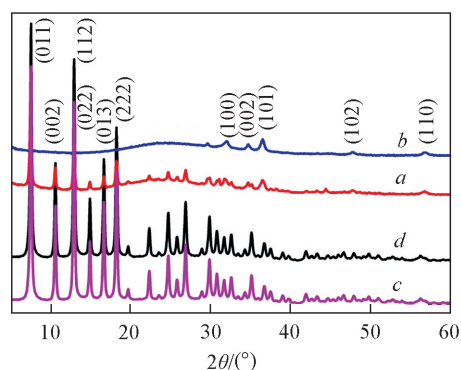


Fig.5 XRD patterns of Ag/ZIF-8@MS(a), Ag/ZnO@MS(b), Ag/ZIF-8(c) and ZIF-8(d)

图6为Ag/ZIF-8@MS和Ag/ZnO@MS材料的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图.结果表明,Ag/ZIF-8@MS材料的 N_2 吸附-脱附等温线为典型的IV型吸附等温线.在 $p/p_0<0.02$ 范围内,吸附量快速增大,这是材料中ZIF-8的微孔孔道结构引起的^[32];在 $0.5<p/p_0<0.9$ 时,有较明显的回滞环,表明

材料中存在相对规则有序的介孔孔道^[33]. 同样, Ag/ZnO@MS 的 N₂ 吸附-脱附等温线在 $p/p_0 = 0.5 \sim 1.0$ 之间有 1 个明显的回滞环, 这是由于 Ag/ZnO@MS 空心球中二氧化硅壳层的介孔孔道所致^[34,35]. 结合表 1 数据可知, Ag/ZIF-8@MS 材料的 S_{BET} 为 539 m²/g, 孔体积为 0.64 m³/g, Ag/ZnO@MS 空心球材料的 S_{BET} 为 350 m²/g, 孔体积为 0.34 m³/g. 煅烧之后, 具有丰富微孔孔道的 ZIF-8 转变为 ZnO, 使得材料的比表面积和孔体积均减小.

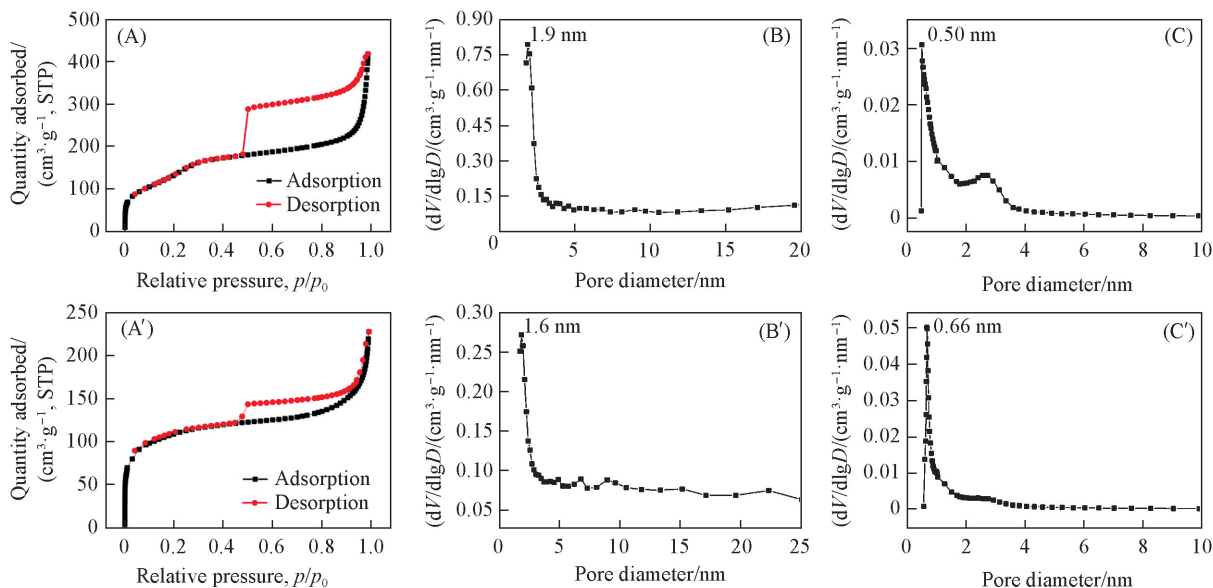


Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms(A, A') and pore size distributions(B, B', C, C') of Ag/ZIF-8@MS(A—C) and Ag/ZnO@MS(A'—C')

Profiles (C) and (C') are the enlarged part of profiles (B) and (B'), respectively.

Table 1 Textual properties of Ag/ZIF-8@MS and Ag/ZnO@MS

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Microporous surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	t -plot microporous volume/ $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Ag/ZIF-8@MS	539	359	0.64	0.08
Ag/ZnO@MS	350	235	0.34	0.02

2.2 催化性能评价

在催化反应测试中, 每隔 2 min 取一次反应液进行紫外分光光度法分析. 水溶液中对硝基苯酚的吸收波长位于 317 nm 处, 加入 NaBH 后, 由于形成了对硝基苯酚钠离子, 吸收波长偏移到 400 nm 处. 因此, 可以通过 400 和 290 nm 处的峰值(对氨基苯酚)变化来观测反应的进行程度^[25,27]. 由图 7(A) 可见, 以 Ag/ZIF-8@MS 为催化剂时, 在前 20 min 内, 对硝基苯酚钠含量明显下降, 说明 Ag/ZIF-8@MS 具有高的催化活性. 结合图 7(D), 当反应进行 10 min 后, 反应体系中已经有 72% 的对硝基苯酚钠被催化还原; 反应进行到 14 min 后, 催化转化率已经达到了 92%; 反应 20 min 后, 反应体系内对硝基苯酚钠的含量维持在一个稳定的含量, 其催化转化率达到最大值, 维持在 95%. 与 Ag/ZIF-8@MS 材料相比, Ag/ZnO@MS 材料表现出较低的反应速率[图 7(B)], 随着反应时间的延长, 反应液中的对硝基苯酚钠的含量逐渐减少, 说明 Ag/ZnO@MS 材料具有一定的催化性能. 但反应 20 min 后, 其催化转化率为 64%, 远低于 Ag/ZIF-8@MS 转化率. 这是由于 ZIF-8 具有高的比表面积, 可使 Ag 颗粒均匀分散在 ZIF-8 载体表面, 能充分暴露出活性位点. 经过焙烧处理后, ZIF-8 载体的消失使 Ag 纳米颗粒发生团聚现象, 从而使 Ag 纳米颗粒的催化性能下降. 二者对比充分证明了 ZIF-8 作为载体材料的优势. 图 7(C) 示出了 Ag/ZIF-8 作为催化剂时的催化性能测试结果, 反应 20 min 后, 对硝基苯酚钠转化率仅为 20%, 随着反应时间的延长, 转化率依旧远低于 Ag/ZnO@MS 和 Ag/ZIF-8@MS, 这说明介孔二氧化硅的包覆能够有效防止 Ag 纳米颗粒的脱落, 从而提高催化性能.

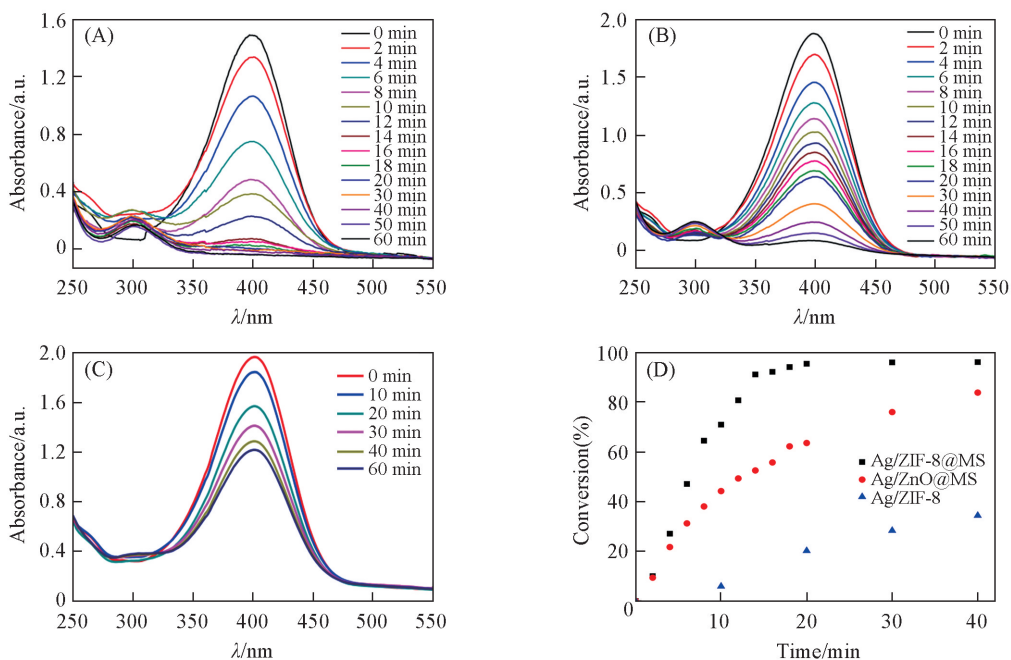


Fig.7 UV spectra (A—C) and conversion rate curves (D) of Ag/ZIF-8@MS (A), Ag/ZnO@MS (B) and Ag/ZIF-8 (C) in the reaction of nitrophenol

3 结 论

针对以往 ZIF-8 作为催化剂载体时,其催化活性中心与载体表面之间结合力较弱,活性中心易脱落,从而导致催化剂易失活的问题.本文以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂和结构导向剂,通过在 Ag/ZIF-8 催化剂表面包覆一层介孔 SiO_2 ,合成了核壳型结构的 Ag/ZIF-8@MS 颗粒催化剂.另外,通过焙烧处理使 ZIF-8 分解为 ZnO 颗粒,将核壳型结构原位转化成核壳结构的 Ag/ZnO@MS 催化剂.对比研究了不同结构载体负载 Ag 纳米粒子的催化性能,结果表明,具有贵金属纳米活性中心和 MOFs 活性中心的双功能核壳型 Ag/ZIF-8@MS 催化材料在催化对硝基苯酚还原反应中表现出优异的性能,并为等级孔材料应用于催化领域提供了一个新思路.

参 考 文 献

- [1] Long J. R., Yaghi O. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38(5), 1213—1214
- [2] Du T., Long Y., Tang Q., Li S. L., Liu L. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(2), 225—230 (杜涛, 龙渊, 汤琦, 李生璐, 刘丽影. 高等学校化学学报, **2017**, 38(2), 225—230)
- [3] Duan C. J., Cao Y. M., Jie X. M., Wang L. N., Yuan Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(7), 1584—1589 (段翠佳, 曹义鸣, 介兴明, 王丽娜, 袁权. 高等学校化学学报, **2014**, 35(7), 1584—1589)
- [4] Wang L., Sun Y. X., Miao Y. L., Sun H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, 32(3), 758—764 (王琳, 孙迎新, 苗延霖, 孙淮. 高等学校化学学报, **2011**, 32(3), 758—764)
- [5] Xu D., Xiao S. S., Wu P., Pan Y., Chen L. H., Su B. L., Xue M., Qiu S. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(1), 19—24 (徐丹, 肖珊珊, 吴攀, 潘莹, 陈丽华, 苏宝连, 薛铭, 裴世纶. 高等学校化学学报, **2018**, 39(1), 19—24)
- [6] Hu Y. P., Shan D. L., Lu X. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(6), 1082—1087 (胡一平, 陕多亮, 卢小泉. 高等学校化学学报, **2016**, 37(6), 1082—1087)
- [7] Zhao X., Yin F., Liu N., Li G., Fan T., Chen B., *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(17), 10175—10185
- [8] Liu Y., Howarth A. J., Vermeulen N. A., Moon S. Y., Hupp J. T., Farha O. K., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 346, 101—111
- [9] Zheng C. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(11), 2574—2579 (郑成成. 高等学校化学学报, **2013**, 34(11), 2574—2579)
- [10] Zhu L., Liu X. Q., Jiang H. L., Sun L. B., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(12), 8129—8176
- [11] Lai Q., Zhao Y., Liang Y., He J., Chen J., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(45), 8334—8344
- [12] Abbasi Z., Shamsaei E., Leong S. K., Ladewig B., Zhang X., Wang, H., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 236, 28—37

- [13] Aijaz A., Fujiwara N., Xu Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*(19), 6790—6793
- [14] Wang Z., Wang G., Louis C., Delannoy L., *J. Catal.*, **2017**, *347*, 185—196
- [15] Wan Y., Wang H., Zhao Q., Klingstedt M., Terasaki O., Zhao D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(12), 4541—4550
- [16] Ren J., Hao P., Sun W., Shi R., Liu S., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *328*, 673—682
- [17] Wen C. Y., Chen J., Li M., Xue Y., Aslam S., Subhan F., Chen X., *Microchimica Acta*, **2017**, *184*(10), 3929—3936
- [18] Ding S., Yan Q., Jiang H., Zhong Z., Chen R., Xing W., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *296*, 146—153
- [19] Tang L., Shi J., Wu H., Zhang S., Liu H., Zou H., Jiang Z., *Nanotechnology*, **2017**, *28*, 365604-1—12
- [20] Mao H., Zhang W., Zhou W., Zou B., Zheng B., Zhao S., Huo F., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2017**, *9*(29), 24649—24654
- [21] Zhu Q. L., Xu Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*(16), 5468—5512
- [22] Gholampour N., Chaemchuen S., Hu Z. Y., Mousavi B., Van Tendeloo G., Verpoort F., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *322*, 702—709
- [23] Chen L., Zhan W., Fang H., Cao Z., Yuan C., Xie Z., Zheng L., *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*(47), 11397—11403
- [24] Yang J., Zhao F., Zeng B., *RSC Adv.*, **2016**, *6*(28), 23403—23410
- [25] Pradhan N., Pal A., Pal T., *Colloids Surf. A*, **2002**, *196*(2), 247—257
- [26] Wu X. Q., Wu X. W., Shen J. S., Zhang H. W., *RSC Adv.*, **2014**, *4*(90), 49287—49294
- [27] Sahiner N., Ozay H., Ozay O., Aktas N., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, *385*(1), 201—207
- [28] Babenko P. Y., Meluzova D. S., Shergin A. P., Zinoviev A. N., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2017**, *406*, 460—464
- [29] Jang E., Kim E., Kim H., Lee T., Yeom H. J., Kim Y. W., Choi J., *J. Membr. Sci.*, **2017**, *540*, 430—439
- [30] Dong S., Tong M., Zhang D., Huang T., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2017**, *251*, 650—657
- [31] Han X. G., Jiang Y. Q., Xie S. F., Kuang Q., Zhou X., Cai D. P., Zheng L. S., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(22), 10114—10118
- [32] Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N. M., Alemzadeh I., *Ultrason. Sonochem.*, **2017**, *39*, 550—564
- [33] Wu P., Sun M. H., Yu Y., Peng Z., Bulbula S. T., Li Y., Chen L. H., Su, B. L., *RSC Adv.*, **2017**, *7*(68), 42627—42633
- [34] Sharma M., Hazra S., Basu S., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2017**, *504*, 669—679
- [35] Tian Y., Li W., Zhao C., Wang Y., Zhang B., Zhang Q., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, *213*, 136—146

Synthesis of a Core-shell Structured Ag/ZIF-8 Catalyst with Mesoporous Silica Shell[†]

XIAO Shanshan², OUYANG Yiting², LI Xiaoyun^{1*}, WANG Zhao², WU Pan²,
DENG Zhao^{2*}, CHEN Lihua², SU Baolian²

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract The self-assembly technique was employed to synthesize the Ag nanoparticles on ZIF-8 (Ag/ZIF-8). Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as the structure-directing agent to facilitate mesoporous silica to coat on the surface of hydrophobic Ag/ZIF-8 (Ag/ZIF-8@MS). The prepared Ag/ZIF-8@MS with a core-shell structure was characterized by a series of measurements. The results show that Ag/ZIF-8@MS has a uniform particle size (Ag/ZIF-8@MS: ca. 100 nm, Ag: ca. 15 nm), high specific surface area (539 m²/g) and large pore volume (0.64 m³/g). The TEM images indicate that the thickness of mesoporous silica shell is ca. 20 nm. The structure of catalyst is transformed into Ag/ZnO@MS core-shell structure after calcination at 550 °C. Meanwhile, both of the Ag-based catalysts were tested for the reaction of 4-nitrophenol to prepare 4-aminophenol. The catalytic results showed that the conversion of 4-nitrophenol catalyzed by Ag/ZIF-8@MS was more than 95%, which proves the advantage of the core-shell structure with ZIF-8 as a carrier.

Keywords ZIF-8; Mesoporous silica; Silver nanoparticles; Core-shell; Catalytic performance

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21301133).