

# Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的制备及其催化性能研究

王亚<sup>1</sup>, 李鹿<sup>2</sup>, 王春刚<sup>2</sup>, 王婷婷<sup>1</sup>

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;

2. 东北师范大学化学学院, 长春 130024)

**摘要:** 本文通过一种简便的方法制备出均一单分散的 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子, 该纳米粒子由可自由移动的“蛋黄”——Au 核和“蛋壳”——介孔 SnO<sub>2</sub> 壳组成。其外部的介孔 SnO<sub>2</sub> 壳不仅可以阻止 Au 核的聚集和被反应溶液腐蚀, 另一方面可使反应物分子很容易通过介孔孔道与 Au 核更好的接触。实验结果表明, 制备出的 Au@SnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子在催化对硝基苯酚的反应中表现出较好的催化性能及良好的循环稳定性。这很大程度上归因于其具有较大的比表面积和独特的介孔结构。更重要的是, 本文中的合成方法为制备一系列多功能贵金属@金属氧化物蛋黄-蛋壳结构纳米粒子提供了一个新的思路。

**关键词:** 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子; 介孔; 对硝基苯酚

**中图分类号:** TB34

## Facile approach to synthesize uniform Au@mesoporous SnO<sub>2</sub> yolk-shell nanoparticles and their excellent catalytic activity in 4-nitrophenol reduction

Wang Ya<sup>1</sup>, Li Lu<sup>2</sup>, Wang Chungang<sup>2</sup>, Wang Tingting<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Environmental Engineering, Changchun University of Science & Technology, Changchun, 130022;

2. College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun, 130024)

**Abstract:** Uniform and monodispersed Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs composed the moveable Au NP cores and mSnO<sub>2</sub> shells have been successfully fabricated via a facile approach. The outside mSnO<sub>2</sub> shells of Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs not only prevent Au NPs from aggregating and corroding by the reaction solution, but also allow the Au NPs to contact with reactant molecules easily through the mesoporous channels. The synthesized materials exhibit excellent catalytic performance and stability towards the reduction of 4-nitrophenol with NaBH<sub>4</sub> as a reducing agent, which may be ascribed to their high specific surface area and unique mesoporous structure. Moreover, the synthetic strategy reported in this paper can be extended to fabricate a series of multifunctional noble metal@metal oxide yolk-shell nanocomposite materials with unique properties for various applications.

**Key words:** yolk-shell nanoparticles; mesoporous; p-nitrophenol

## 0 引言

Au 纳米粒子由于其具有独特的物理和化学性质, 在许多领域都有着广泛的应用, 如催化剂<sup>[1,2]</sup>, 传感<sup>[3,4]</sup>, 癌症治疗<sup>[5]</sup>, 药物递送<sup>[6]</sup>以及光学设备<sup>[7,8]</sup>等, 然而遗憾的是, 在实际的应用中, 由于 Au 纳米颗粒具有较大的比表面能和粒子之间的范德华力, Au 纳米粒子会很容易聚集成较大的颗粒, 这将显著地降低其原

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20132216120002); 国家自然科学基金(21401013)

作者简介: 王亚(1987-), 女, 硕士, 主要研究方向: 多功能纳米材料的制备与应用研究

通信联系人: 王婷婷(1982-), 女, 副教授, 主要研究方向: 多功能纳米材料的制备与应用研究. E-mail: wangtt@cust.edu.cn

有的催化性能<sup>[9]</sup>。此外, 由于 Au 纳米颗粒的尺寸很小, 使得其很难完全从混合溶液中分离出来。考虑到 Au 的高昂的成本和有限的供应, 如何对其进行回收, 许多研究者进行了很多的研究来解决这些问题, 例如将 Au 颗粒负载在介孔材料上、将 Au 包覆在一些氧化物里形成蛋黄-蛋壳结构等等<sup>[9-12]</sup>。在众多的方法中, 构建蛋黄-蛋壳结构受到较多的关注, 并且已经成为解决以上问题的较为有效的办法<sup>[12-14]</sup>。

蛋黄-蛋壳结构亦或称为哑铃型结构, 由于其独特的结构, 在众多领域中有着广泛的应用, 如药物递送, 锂离子电池, 纳米反应器和催化<sup>[15,16]</sup>, 蛋黄-蛋壳结构是核壳结构中一类特殊的结构, 它具有可移动的功能化的内核, 外面包覆着功能化的外壳。与核壳结构纳米粒子相比, 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子密度更低, 空间更大, 比表面积更大, 装载能力更强<sup>[15]</sup>。更重要的是, 一方面其独特的和可移动的内核能够提供更多的活性位置, 进而能够与反应物分子充分地接触<sup>[17]</sup>。另一方面, 外部的介孔壳不仅可以防止内壳中的 Au 属粒子聚集和被反应液腐蚀, 而且还可以阻止临近分子的聚集<sup>[18]</sup>。并且其中的空腔更有利于小分子的负载, 例如负载药物分子<sup>[19]</sup>。在过去的十年中, 在合成以 Au 为核的蛋黄-蛋壳结构纳米粒子上取得了巨大的进步, 如 Au@SiO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>, Au@NiO<sup>[21]</sup>, Au@polymer<sup>[22]</sup>, Au@C<sup>[23]</sup>。在众多的蛋黄-蛋壳结构纳米粒子中, Au@SiO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子<sup>[20,24]</sup>由于介孔 SiO<sub>2</sub> 外壳表面易于功能化, 较高的生物相容性以及可控孔隙度一直以来都受到广泛的关注, 然而, 以 SiO<sub>2</sub> 为外壳包覆的蛋黄-蛋壳结构纳米粒子, 由于其在水中的长期稳定性差, 微碱性环境中易于聚集等缺点而成为了其应用上的一大的障碍<sup>[25]</sup>。因此, 现在急需寻找新的介孔包覆材料来研发具有高稳定性和持久性的纳米粒子。最近, Lee<sup>[26]</sup>等人发现 Au@mesoporous SnO<sub>2</sub> (mSnO<sub>2</sub>) 核壳结构纳米粒子在微碱性条件下比 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳结构纳米粒子的稳定性更好。而且 SnO<sub>2</sub> 的成本较低, 以及较强的抗酸碱碱性, 这些特点使其成为理想的介孔包覆材料。近年来关于 Au@mSnO<sub>2</sub> 核壳结构纳米粒子以及 Au 掺杂介孔 SnO<sub>2</sub> 纳米球<sup>[26-28]</sup>的研究层出不穷, 然而, 关于 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的研究鲜有报道。

在本文中, 我们通过一种简便的, 环保的溶剂热法合成了 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子。这种结构不仅有效地避免了 Au 颗粒之间团聚现象, 而且通过介孔通道, 反应物分子很容易到达 Au 颗粒表面, 从而能够与 Au 颗粒充分地接触。值得一提的是, Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳纳米粒子在对硝基苯酚的还原反应中表现出较好的催化性能。这归因其具有较大的比表面积和独特的介孔结构。更重要的是, Au 与 SnO<sub>2</sub> 的组合赋予 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子更广泛的应用, 如气体传感器、低温下 CO 的氧化、锂离子电池、光催化、污水处理等等。

## 1 实验部分

### 1.1 主要化学试剂

表 1 实验中使用的化学试剂  
Table 1 Experiment reagent

试剂名称	纯度	产地
锡酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	分析纯	北京国药化学试剂
十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)	99%	北京国药化学试剂
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	北京国药化学试剂
正硅酸乙酯 (TEOS)	98%	美国 Sigma 公司
尿素	分析纯	北京国药化学试剂
乙醇	分析纯	北京国药化学试剂
氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )	99%	美国 Sigma 公司

80 注：实验中用到的玻璃仪器使用前用铬酸洗液浸泡过夜。实验过程中所用的水为电阻率为  $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  的超纯水。

### 1.2 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 核壳纳米粒子的制备

根据先前的文献报道来合成  $\text{Au}@\text{SiO}_2$  核壳结构纳米粒子<sup>[29]</sup>。首先，将 0.025 g 的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶解于含有 0.3 mL 0.5 M 的 NaOH 溶液和 12 mL 水的混合溶液中，然后，将此溶液在 80 ℃ 的油浴条件下回流搅拌 15 min，随后分别加入 0.5 mL 3.7% HCHO 溶液和 0.67 mL 0.03 M  $\text{HAuCl}_4$  溶液，磁力搅拌并回流 10 min 后，加入 0.13 mL TEOS 和 0.32 mL 乙醇组成的混合溶液，将此反应液在 80 ℃ 的油浴条件下再回流搅拌 1 h，然后将产物用去离子水洗涤 4 次，乙醇洗涤 1 次，最后将产物分散于乙醇中备用。

### 1.3 $\text{Au}@\text{mSnO}_2$ 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的制备

90  $\text{Au}@\text{mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子是根据参考文献的报道并加以改进后制备的<sup>[30]</sup>。将事先合成好的  $\text{Au}@\text{SiO}_2$  核壳结构纳米粒子分散于含有 3 mL 水和 3 mL 乙醇的混合溶液中。然后分别加入 0.24 mL 0.2 M 尿素和 0.35 mL 0.08 M  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，搅拌 30 min 后，将混合溶液转入 15 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，并在 170 ℃ 保持 1 h。待反应液冷却到室温后，将红色沉淀通过离心处理与反应液分离，并且分别用去离子水和乙醇离心洗涤产物数次，最后在 50 ℃ 条件下在空气中干燥 4 h 得到产物。

### 1.4 $\text{Au}@\text{mSnO}_2$ 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子催化性能的研究

100  $\text{Au}@\text{mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的催化性能是通过在室温下催化还原对硝基苯酚(4-NP)的反应为例来研究的。催化 4-NP 的过程如下：将 2 mL 0.12 mM 4-NP 溶液和 1 mL 2.12 mM 现配的  $\text{NaBH}_4$  溶液分别加入比色皿中，随后加入 0.1

mg 制备好的催化剂，加入催化剂后，溶液颜色逐渐由浅黄色变成无色，催化反应过程可以通过紫外分光光度计来测量。

## 1.5 样品表征

使用 XL30 ESEM-FEG 场发射扫描电子显微镜 (SEM) H-800、JEOL -2100F 200 kV 高分辨率透射电子显微镜 (HR-TEM)、Al K $\alpha$  辐射的 X 射线光电子能谱 (XPS)、D8 Focuss 粉末 X 射线衍射仪 (XRD)、紫外-可见吸收光谱 (U-3010 分光光度计 (Hitachi, Japan)) (UV-Vis) 和氮气吸脱附等测试手段进行样品相关表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子形成过程

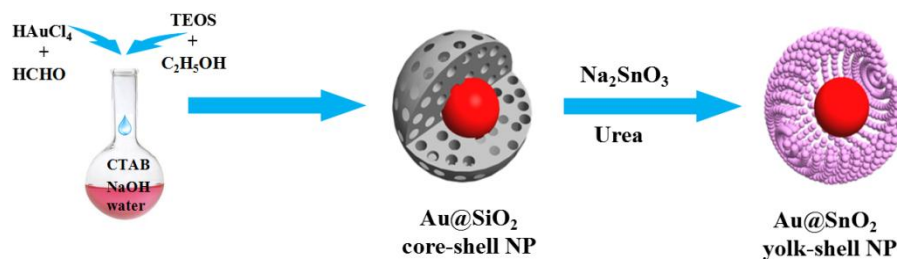


图 1 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子形成过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs

Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子形成过程如图 1 所示。这个过程涉及：  
(1) 通过改进后的一步法快速制备 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒；(2) SnO<sub>2</sub> 在 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米颗粒表面沉积形成 SnO<sub>2</sub> 介孔壳层，同时由于尿素水解使反应体系呈碱性，在碱性条件下，SiO<sub>2</sub> 壳溶解，最终得到 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子。

### 2.2 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的表征

图 1 中所对应的纳米粒子的形貌可通过高倍透射电镜(HR-TEM)图片来展示，如图 2 所示，图 2A 所示的即为平均尺寸为 100 nm 的 Au@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 HR-TEM 照片，其中 Au 核的大小大约为 30 nm，并且 Au 颗粒处于的 Au@SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的中间部分，这是典型的核壳结构。随后，以 Au@SiO<sub>2</sub> 核壳结构纳米粒子为模板，将 Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> 3H<sub>2</sub>O 与尿素混合在由乙醇-水组成的体系中，通过溶剂热法进一步获得 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子 (图 2B)。从图 2B 中可以看出，产物形貌较均一，直径约为 120 nm，值得一提的是，作为内核的 Au 颗粒不是处于介孔 SnO<sub>2</sub> 壳的中心部分，而是靠近壳层的内壁部分，Au 核可以自由移



动,这是典型的蛋黄-蛋壳结构。此外,约为 20 nm 的  $\text{SnO}_2$  壳层也不是十分平整。  
为了更好地观察  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的结构,我们进行了 SEM  
测试,如图 2C 所示,从图中可以看出,产物保持着球形结构,且分散性较好。  
此外,从图 2C 中的插图可以看出,  $\text{SnO}_2$  壳层是由许多聚集的  $\text{SnO}_2$  纳米粒子组  
成的,而不是连续的  $\text{SnO}_2$  壳。图 2E 中的 HR-TEM 图片显示的晶面间距为 0.24 nm  
的晶格条纹与 Au 的面心立方 (111) 晶面相匹配,晶面间距为 0.33 nm 的晶格条  
纹归属于  $\text{SnO}_2$  的四方 (110) 晶面相。从图 2F 能谱图中可以看出制备的物质无  
其他杂质的峰,这表明最终合成的产物具有较高的纯度。值得一提的是,图 2F  
能谱图中可以看到有 Si 和 Cr 的信号,这来源于未完全刻蚀的  $\text{SiO}_2$  模板,硅片  
以及喷覆的导电性材料。

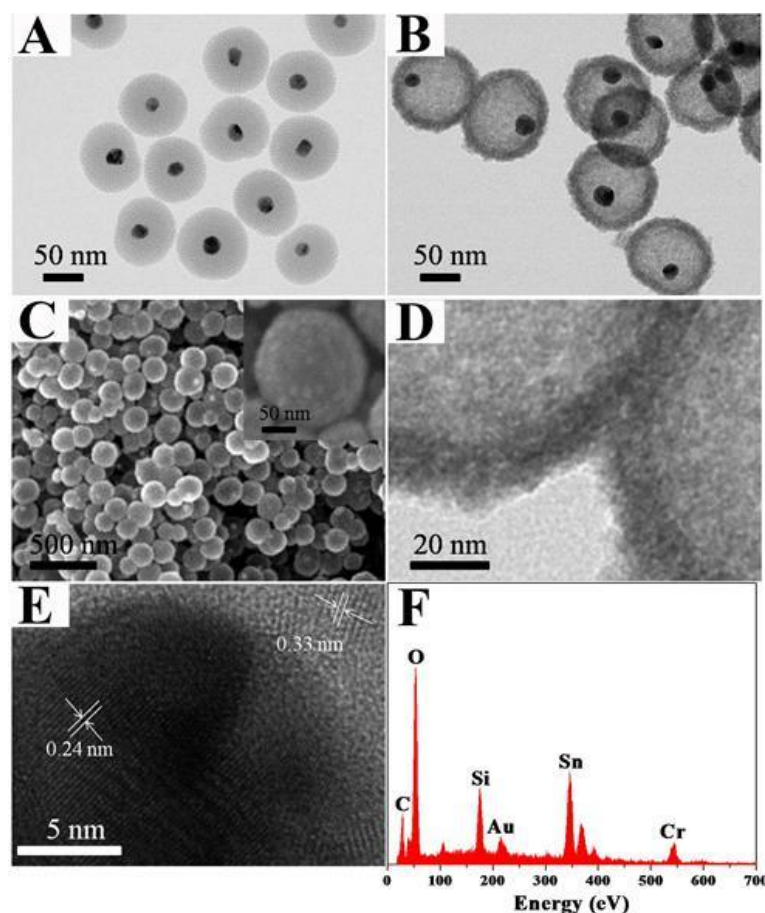


图 2 (A)  $\text{Au@SiO}_2$  核壳纳米粒子的 HR-TEM 照片; (B)  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子; (C)  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子 SEM 照片; 插图为放大的单个  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子 SEM 照片, (D) 和 (E)  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子 HR-TEM 照片; (F)  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子能谱图

Fig. 2 TEM images of (A)  $\text{Au@SiO}_2$  core-shell NPs; (B)  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NPs; (C) SEM images of  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NPs, inset in (C) shows a high-magnification SEM image of a single  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NP; (D and E) HR-TEM images and (F) EDX spectrum of  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NPs

图 3A 为 Au,  $\text{Au@SiO}_2$  核壳结构纳米粒子,  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子和中空  $\text{SnO}_2$  纳米球的紫外-可见吸收光谱, 从图 3A 中可以看出, 与以

SiO<sub>2</sub> 为模板制备的中空 SnO<sub>2</sub> 纳米球相比, Au@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米粒子和 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子在 520 nm 处有一个吸收峰, 这个吸收峰属于 Au 在 520 nm 处的特征吸收峰。同时还可以看出 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的吸收峰出现了红移的现象, 这是由于在 Au 表面包覆上 SnO<sub>2</sub> 后 Au 的折射率增加的缘故 (SnO<sub>2</sub> 的折射率为 2.0 且比水的大) [31,32]。图 3B 是 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的紫外可见漫反射的吸收光谱图, 从图中可以看出, Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子在紫外区域中有较强的吸光率, 这表明该纳米粒子在紫外光的照射下表现出光催化活性。值得一提的是, 图 3B 中 520 nm 左右的吸收峰是 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子中 Au 的特征吸收峰。此外, 通过 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的  $(F(R)hv)^2$  对光子能量作图 (图 3B 插图), 可以估计带隙能为 2.21 eV, 这个数值比 SnO<sub>2</sub> 的理论值小, 这很有可能是溶剂热过程中 SnO<sub>2</sub> 的结晶度不好的原因 [33]。

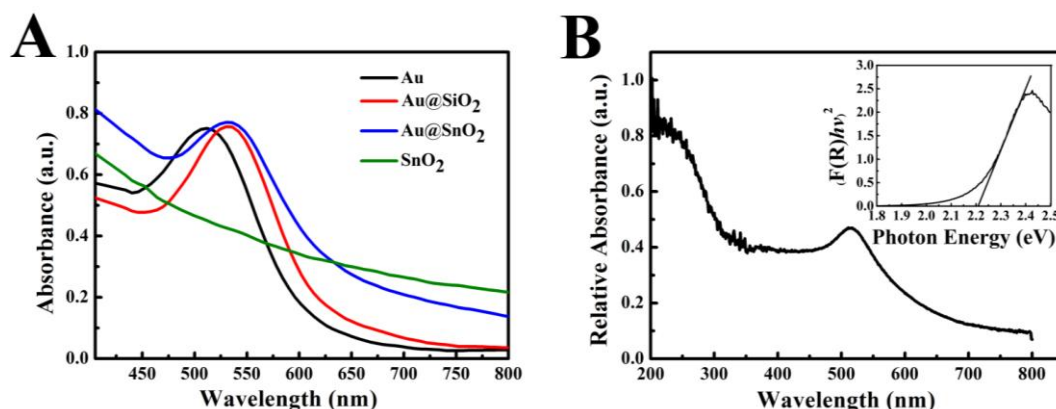


图 3 (A) Au, Au@SiO<sub>2</sub> 核壳纳米粒子, Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子, 中空 SnO<sub>2</sub> 纳米球的紫外-可见吸收光谱; (B) Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子紫外可见漫反射吸收光谱, 插图为 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的  $(F(R)hv)^2$  与光子能量图

Fig. 3.3 (A) UV-vis absorption spectra of the colloid Au, Au@SiO<sub>2</sub> core-shell, Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell and hollow SnO<sub>2</sub> NPs. (B) UV-vis diffuse reflection spectrum of Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs, inset in (B) is the corresponding plot of  $(F(R)hv)^2$  vs. photon energy for the NPs

为了探究 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的相和结晶状态, 我们进行了 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试, 如图 4 所示。从图中可以看出, 产物的 XRD 谱图中存在着两种不同的衍射类型。在 38°, 44°, 64°, 77°, 81° 的特征峰分别与 Au 的面心立方晶面 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 相对应 (JCPDS65-8601), 在 26°, 33°, 51° 的特征峰则分别与 SnO<sub>2</sub> 四方晶面 (110)、(101) 和 (211) 相一致 (JCPDS41-1445)。从图中可以看到 Au 的信号较强, 这表明 Au 已被包覆在 SnO<sub>2</sub> 壳层中。然而, SnO<sub>2</sub> 的峰信号相对较弱较宽, 这主要归因于溶剂热过程中 SnO<sub>2</sub> 的结晶度不够好的缘故, 这也可以从图 3 B 中得到证明。此外, 从图 4 中可以看到没有其他杂质的峰, 这表明最终合成出的 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子具有较高的纯度。

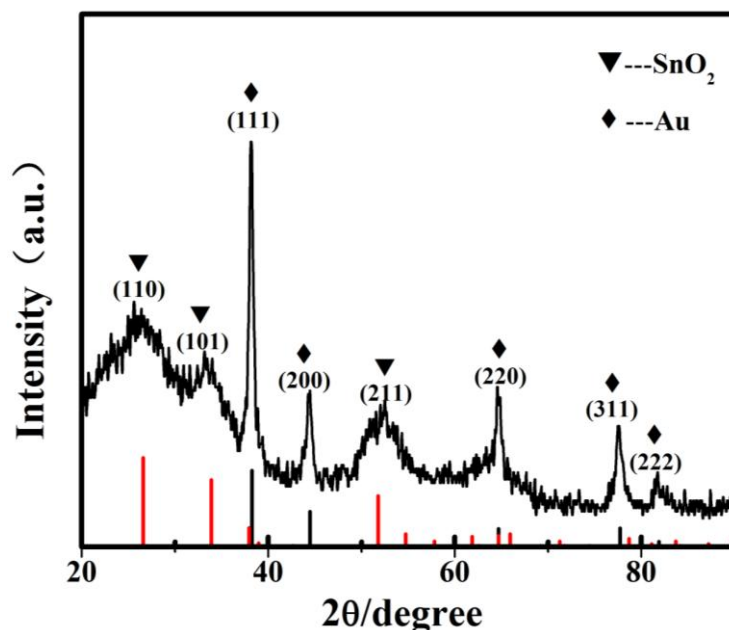


图 4 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的 XRD 谱图，并与 SnO<sub>2</sub> 和 Au 的标准卡片相比较

Fig. 4 XRD patterns of as-synthesized Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs with the standard data of SnO<sub>2</sub> (JCPDS Card no. 41-1445) and Au (JCPDS Card no.65-8601) as the references

为了研究 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的表面组成和化学状态，我们进行了 X 射线光电谱 (XPS) 检测。如图 5 A, B, C 所示，从图 5A Sn 3d 的 XPS 谱图中可以看出，在 486.5 和 494.85 eV 位置处出现规则的自旋双螺旋峰，这与关于 SnO<sub>2</sub> 的文献数据一致<sup>[34]</sup>。图 5B 中，集中在 531.55 eV 处的峰对应于 O 1s，这表明氧在该化合物中呈 O<sup>2-</sup>。从图 5C 中可以看出 Au 4f 的峰信号，但是峰信号较弱，这是因为产物是蛋黄-蛋壳结构，而 XPS 检测主要是测固体材料的表面 (2~3 nm 深度)，以上结果证明在所制备的产物中含有 Au, Sn 和 O 元素。这与图 2F 的能谱图相符合。为了进一步探究 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的表面结构，我们行了 N<sub>2</sub> 吸附脱附测试，如图 5D 所示，在相对压力 (P/P<sub>0</sub>) 为 0.4 至 1.0 之间，存在一个滞后回环，属于第四类等温线，这表明制备的物质具有较高的孔隙率，为介孔材料，这有利于形成较大的 BET 比表面积，经过计算，Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的比表面积为 82.756 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>，总孔体积约为 0.434 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>。较高的比表面积不仅能增大与其他物质的接触面积，也能够提供更多的活性位点，从而使其具有更好的性能。图 5D 中的插图为 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的孔径分布图，从图中可以看出，该纳米粒子的孔径分布较窄，由 BJH 方法计算出孔径约为 2.5 nm。介孔壳层和中间空腔有利于反应物和产物扩散，从而赋予其更广泛的潜在应用，如纳米反应器，药物递送等等。

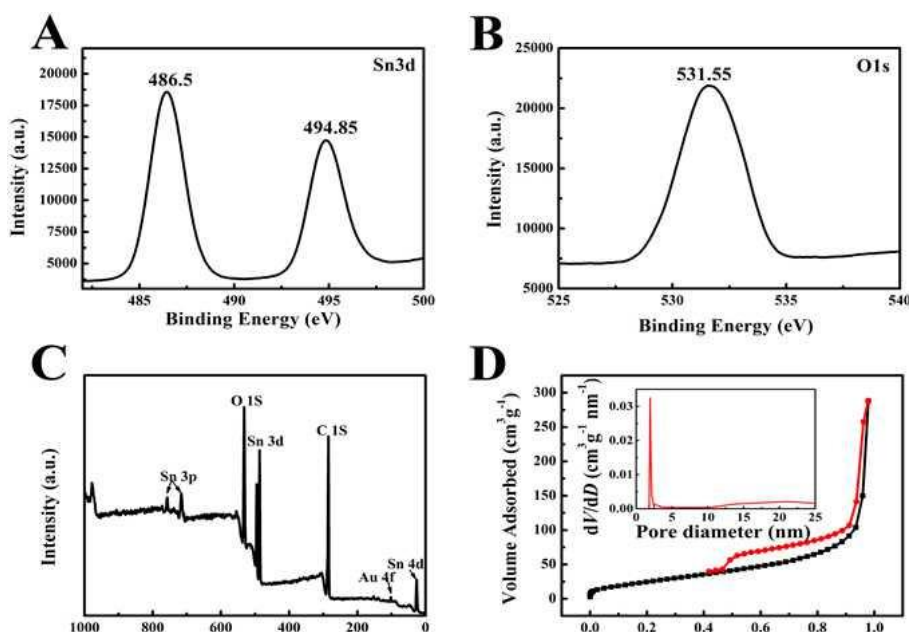


图 5 XPS 谱图 (A) Sn 3d, (B) O 1s 和 (C) 总的 XPS 谱图; (D) 氮气吸附脱附曲线, 插图为孔径分布曲线  
Fig. 5 XPS spectra of (A) Sn 3d, (B) O 1s and (C) fully scanned XPS spectra of the as-synthesized Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs; (D) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curve (inset) of Au@mSnO<sub>2</sub> yolk-shell NPs

为了更好地了解 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳纳米粒子的形成过程, 我们分别收集了不同反应时间的产物, 并对产物进行 TEM 表征, 如图 6 所示。图 6A 为所制备的 Au@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构纳米粒子的 TEM 图片, 图 6B-D 分别为不同反应时间 (15, 30 至 60 min) Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳纳米粒子的 TEM 图片。比较图 6A 与图 6B, 可以清楚地看出, 图 6B 中的粒子明显比图 6A 中的粒子大, 这是因为小的 SnO<sub>2</sub> 纳米粒子聚集在 Au@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构纳米粒子的表面并形成了核-壳-壳结构。此外, 反应 15 min 时, SiO<sub>2</sub> 壳层开始破裂并且有小孔开始形成, 但 Au 颗粒还处于该纳米粒子的中心位置, 这表明 SiO<sub>2</sub> 结构已经发生破裂, 初步形成了环形空穴。当反应时间从 35 min 延长至 60 min 时, 形成的环形空穴使空心结构更加明显 (图 6C), 并最终形成了 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子 (图 6D), 这可以由图 6D 中的 Au 颗粒不在介孔 SnO<sub>2</sub> 壳的中心部分, 而是靠近壳层的内壁来证明。值得注意的是, 尿素在形成 Au@mSnO<sub>2</sub> 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的过程中起到两个至关重要的作用。一方面, 在反应开始时, 由于 SiO<sub>2</sub> 外壳与 Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> 之间的氢键作用, Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> 趋向于聚集在 Au@SiO<sub>2</sub> 核-壳结构纳米粒子的表面并形成了核-壳-壳结构。随着反应温度的升高, 尿素开始分解并释放出 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>)。当溶液中的 Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> 离子的浓度增加达到过饱和, Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> 会与 CO<sub>2</sub> 反应并产生一些细小的 SnO<sub>2</sub> 晶粒 (Na<sub>2</sub>Sn(OH)<sub>6</sub> + CO<sub>2</sub> → SnO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [30], 由于这些细小的 SnO<sub>2</sub> 晶粒有着较高的比表面能, 因此细小的 SnO<sub>2</sub> 晶粒趋向于聚集在一起形成了 SnO<sub>2</sub> 外壳, 这可以从电镜图片 (图 2B, C, D) 中纳米粒子粗糙和不平整的表面得到证明。另一



225 方面,在溶剂热条件下,尿素的分解产物可以释放  $\text{OH}^-$ ,并形成较为均匀的碱性环境,最终溶液的 pH 值约为 8~9 之间。该 pH 值能够刻蚀  $\text{SiO}_2$  模板并最终形成  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子。

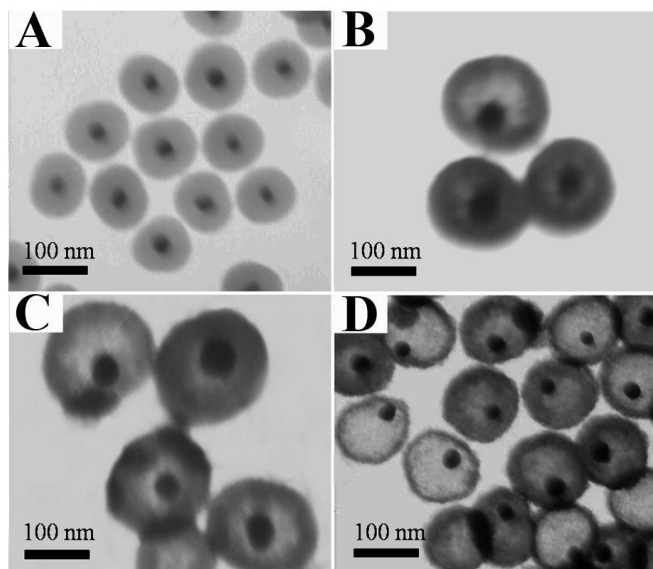


图 6 透射电镜图 (A)  $\text{Au@SiO}_2$  核壳结构纳米粒子, (B) 15 分钟 (C) 35 分钟和 (D) 60 分钟得到的  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子

Fig. 6 TEM images of (A)  $\text{Au@SiO}_2$  core-shell NPs,  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NPs obtained at (B) 15, (C) 35 and (D) 60 min

对硝基苯酚 (4-NP) 是工业和农业污水中最常见的有机污染物<sup>[35]</sup>,而对氨基苯酚 (4-AP)<sup>[36,37]</sup>主要是用于制备止痛药和退烧药物等药物,也是目前我国应用较广泛的一种精细有机化工中间体。近年来,在  $\text{NaBH}_4$  的存在下,利用贵金属纳米粒子将 4-NP 催化还原成 4-AP 的研究一直以来备受关注<sup>[38,39]</sup>。因此,我们选择在室温下将 4-NP 催化成 4-AP 为例来探究所制备的  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子的催化性能。因为只生成一种产物,所以该反应很容易操作,且反应进程可以通过紫外可见分光光度计来检测。当不加入  $\text{Au@mSnO}_2$  催化剂时,4-NP 的紫外可见吸收峰几乎没有变化,这表明,当不加入  $\text{Au@mSnO}_2$  催化剂时反应不进行。同样地,当 4-NP 溶液中仅加入大量的  $\text{NaBH}_4$  时,溶液的颜色始终保持不变,这表明反应没有进行。当加入一定量的  $\text{Au@mSnO}_2$  做催化剂时,溶液的颜色逐渐变浅,催化反应的进程可以通过 4-NP 的紫外可见吸收峰的改变来检测。结果如图 7 所示。从图 7A 中可以看出,随着反应的进行,400 nm 处 4-NP 的特征吸收峰的吸收强度逐渐降低,而在约 300 nm 处出现一个新的吸收峰且强度逐渐增加,这是因为产生了 4-AP 的缘故。这进一步证明了 4-NP 被催化还原成了 4-AP。值得一提的是,当向 4-NP 溶液中加入一定量的  $\text{Au@mSnO}_2$  催化剂,此催化还原反应在 24 分钟内就能完成,伴随着溶液的颜色由淡黄色变成无色。由于大量的  $\text{NaBH}_4$  的存在,  $\text{NaBH}_4$  的浓度在反应过程

250 中可以认为始终保持不变,因此这个反应过程可以认为与  $\text{NaBH}_4$  的浓度无关,并且可以认为是只与 4-NP 的浓度有关的准一级反应。 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间之间的关系如图 7B 所示, ( $C_t$ 与  $C_0$  分别表示  $t$  与 0 时刻 4-NP 的浓度,其值可由  $t$  与 0 时刻 4-NP 的吸光度得到)。从图中可以看出,曲线与准一级反应相符合,通过计算,反应速率常数为  $0.094 \text{ min}^{-1}$ 。这表明  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳

255 米粒子表现出较好的催化性能,这归因于  $\text{Au@mSnO}_2$  蛋黄-蛋壳结构纳米粒子有着较大的比表面积和独特的孔结构。此外介孔  $\text{SnO}_2$  外壳提供了更方便的传输通道,让更多的反应分子更好地与催化活性的 Au 核相接触。

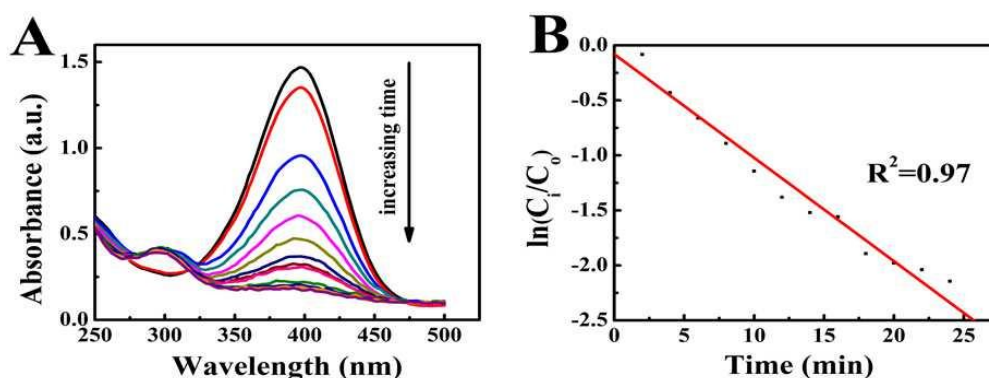


图 7 (A) 降解 4-NP 图; (B) 降解效率图

260 Fig. 7 (A) The successive UV-vis spectra of the 4-NP reaction solution in the presence of  $\text{Au@mSnO}_2$  yolk-shell NPs as catalyst. (B) Plot of  $\ln(C_t/C_0)$  versus the reaction time for the reduction of 4-NP over  $\text{Au@mSnO}_2$ , where  $R_2$  is the coefficient of the determination obtained from the linear fitting.

### 3 结论

总体而言,我们通过一种简便的溶剂热法,成功地合成了形貌尺寸均一的

265  $\text{Au@mSnO}_2$ 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子。该纳米粒子具有可移动的Au核和独特的介孔 $\text{SnO}_2$ 壳,这种结构不仅有利于反应物能够充分地催化活性中心相接触,更有利于产物的扩散,从而使 $\text{Au@mSnO}_2$ 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子成为一个理想的纳米反应器。另外,本文制备出的 $\text{Au@mSnO}_2$ 蛋黄-蛋壳结构纳米粒子在催化还原4-NP的反应中表现出较好的催化性能,这在很大程度上归因于其具有较大的比表面积和独特的介孔结构。更重要的是,Au与 $\text{SnO}_2$ 的组合也许赋予其更多的潜在应用,如气体传感器、低温下CO的氧化、锂离子电池、光催化、

270 污水处理等等。

### 275 [参考文献] (References)

- [1] Choi Y, Bae H S, Seo E, Jang S, Park K H, Kim B S. Hybrid gold nanoparticle-reduced graphene oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes[J]. J Mater Chem, 2011, 21:15431-15436.
- [2] Fang C M, Zhang L F, Wang S S, Wang D H, Lu L Q, Xu A W. Novel  $\text{CeO}_2$  yolk-shell structures loaded with

- 280 tiny Au nanoparticles for superior catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. *Nanoscale*, 2012, 4:6835-6840.
- [3] Saha K, Agasti S S, Kim C, Li X N, Rotello V M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing[J]. *Chem Rev*, 2012, 112:2739-2779.
- [4] Hu X G, Dong S J. Metal nanomaterials and carbon nanotubes-synthesis, functionalization and potential applications towards electrochemistry[J]. *J Mater Chem*, 2008, 18:1279-1295
- 285 [5] Llevot A, Astruc D. Applications of vectorized gold nanoparticles to the diagnosis and therapy of cancer[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41:242-257.
- [6] Niikura K, Iyo N, Matsuo Y, Mitomo H, Ijio K. Sub-100 nm gold nanoparticles vesicles as a drug delivery carrier enabling rapid drug release upon light irradiation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5:3900-3907.
- [7] Liu S, Chen G Y, Prasad P N, Swihart M T. Synthesis of monodisperse Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles with tunable size and surface plasmon resonance frequency[J]. *Chem Mater*, 2011, 23:4098-4101.
- 290 [8] Sau T K, Rogach A L, Jackel F, Klar T A, Feldmann J. Properties and application of colloidal nanospherical noble metal nanoparticles[J]. *Adv Mater*, 2010, 22:1805-1825.
- [9] Zhu C Z, Han L, Hu P, Dong S J. In situ loading of well-dispersed gold nanoparticles on two-dimensional graphene oxide/SiO<sub>2</sub> composite nanosheets and their catalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2012, 4:1641-1646.
- 295 [10] Lee I, Joo J B, Yin Y D, Zaera F. A yolk@shell nanoarchitecture fo Au@TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50:10208-10211.
- [11] Qi J, Chen J, Li G D, Li S X, Gao Y, Tang Z Y. Facile synthesis of core-shell Au@CeO<sub>2</sub> nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5:8937-8941.
- [12] Li G D, Tang Z Y. Noble metal nanoparticle@metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts:recent progress and perspective[J]. *Nanoscale*, 2014, 6:3995-4011.
- 300 [13] Lan G J, Zhang X M, Zhang X M, Li M R, Li Y, Yang Q H. Yolk-shell nanospheres with soluble amino-polystyrene as a reservoir for Pd NPs[J]. *RSC Adv*, 2015, 5:35730-35736.
- [14] Liu C, Li J S, Wang J, et al. Synthesis of Ag@SiO<sub>2</sub> yolk-shell nanoparticles for hydrogen peroxide detection[J]. *RSC Adv*, 2015, 5:17372-17378.
- 305 [15] Liu J, Qiao S Z, Chen J S, Lou X W, Xing X R, Lu G D. Yolk-shell nanoparticles:new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2011, 47:12578-12591.
- [16] Yao T J, Cui T Y, Fang X, Cui F, Wu J. Preparation of yolk-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Pd@mesoporous SiO<sub>2</sub> composites with high stability and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Nanoscale*, 2013, 5:5896-5904.
- [17] Lee J, Park J C, Bang J U, Song H. Precise tuning of porosity and surface functionality in Au@SiO<sub>2</sub>
- 310 nanoreactors for high catalytic efficiency[J]. *Chem Mater*, 2008, 20:5839-5844.
- [18] Guttel R, Paul M, Schuth F. Ex-post size control of high-temperature-stable yolk-shell Au, @ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Chem Commun*, 2010, 46:895-897.
- [19] Liu J, Qiao S Z, Hartono S B, Lu G D. Monodisperse yolk-shell nanoparticles with a hierarchical porous structure for delivery vehicles and nanoreactors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49:4981-4985.
- 315 [20] Lee J, Park J C, Song H. A nanoreactor framework of a Au@SiO<sub>2</sub> yolk/shell structure for catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. *Adv Mater*, 2008, 20:1523-1528.
- [21] Rai P, Yoon J W, Jeong H M, Hwang S J, Kwak C H, Lee J H. Design of highly sensitive and selective Au@NiO yolk-shell nanoreactors for gas sensor applications[J]. *Nanoscale*, 2014, 6:8292-8299.
- [22] Han J, Wang M G, Chen R, Han N, Guo R. Beyond yolk-shell nanostructure:a single Au nanoparticle encapsulated in the porous shell of polymer hollow spheres with remarkably improved catalytic efficiency and recyclability[J]. *Chem Commun*, 2014, 50:8295-8298
- 320 [23] Liu R, Qu F L, Guo Y L, Yao N, Priestley R D. Au@carbon yolk-shell nanostructures via one-step core-shell-shell template[J]. *Chem Commun*, 2014, 50:478-480.
- [24] Wang S N, Zhang M C, Zhang W Q. Yolk-shell catalyst of single Au nanoparticle encapsulated within hollow mesoporous silica microspheres[J]. *ACS Catal*, 2011, 1:207-211.
- 325 [25] Wang D W, Tejerina B, Lagzi I, Kowalczyk B, Grzybowski B A. Bridging interactions and selective nanoparticle aggregation mediated by monovalent cations[J]. *ACS Nano*, 2010, 5:530-536.
- [26] Lee S H, Rusakova I, Hoffman D M, Jacobson A J, Lee T R. Monodisperse SnO<sub>2</sub>-coated gold nanoparticles are markedly more stable than analogou SiO<sub>2</sub>-coated gold nanoparticles[J]. *ACS Apply Mater Interfaces*, 2013, 5:2479-2484.
- 330 [27] Tripathy S K, Mishra A, Jha S K, Wahab R, Al-Khedhairi A A. Synthesis of thermally stable monodispersed Au@SnO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticles by a sonochemical technique for detection and degradation of acetaldehyde[J]. *Anal Methods*, 2013, 3:1456-1462.
- [28] Wang X Z, Qiu S, He C Z, Lu G X, Liu W, Liu J R. Synthesis of Au decorated SnO<sub>2</sub> mesoporous spheres with enhanced gas sensing performance[J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 19002-19008.
- 335 [29] Chen J C, Zhang R Y, Han L, Tu B, Zhao D Y. One-pot synthesis of thermally stable gold@mesoporous silica core-shell nanospheres with catalytic activity[J]. *Nano Res*, 2013, 6:871-879.
- [30] Zhang X Q, Ren H, Wang T T, et al. Controlled synthesis and magnetically separable photocatalytic properties of magnetic iron oxides@SnO<sub>2</sub> yolk-shell nanocapsules[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22:13380-13385.
- 340 [31] Tripathy S K, Jo J N, Kwang-Joong O, Han S D, Lee I H, Yu Y T. Optical studies of Au@SnO<sub>2</sub>/poly-(vinyl) alcohol core-shell nanoparticle thin films[J]. *J MaterSci:Mater Electron*, 2010, 21:758-764.
- [32] Tripathy S K, Jo J N, Song H M, Yu Y T. Fabrication and optical study of Ag@SnO<sub>2</sub> core-shell structure nanoparticle thin films[J]. *Appl Phys A*, 2011, 104:601-607.
- [33] Wang H J, Sun F Q, Zhang Y, et al. Photochemical growth of nanoporous SnO<sub>2</sub> at the air-water interface and its high photocatalytic activity[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20:5641-5645.
- 345 [34] Ansari S A, Khan M M, Ansari M O, Lee J, Cho M H. Highly photoactive SnO<sub>2</sub> nanostructures engineered

by electrochemically active biofilm[J]. New J Chem, 2014, 38:2462-2469.

[35] Chang Y C, Chen D H. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst[J]. J Hazard Mater, 2009, 165:664-669.

350 [36] Tang S C, Vongehr S, Meng X K. Carbon spheres with controllable silver nanoparticle doping[J]. J Phy Chem C, 2010, 114:977-982.

[37] Saha S, Pal A, Kundu S, Basu S, Pal T. Photochemical green synthesis of Calciun-Alginate-Stabilized Ag and Au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction[J]. Langmuir, 2010, 26:2885-2893.

355 [38] Zheng J M, Dong Y L, Wang W F, et al. In situ loading of gold nanoparticles on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposites and their high catalytic activity[J]. Nanoscale, 2013, 5:4894-4901.

[39] Xiong R, Wang Y R, Zhang X X, Lu C H, Lan L D. In situ growth of gold nanoparticles on magnetic r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@cellulose nanocomposites:a highly active and recyclable catalyst for reduction of 4- nitrophenol[J]. RSC Adv, 2014, 4:6454-6462.