单分散 SnO₂ 中空微纳米球的制备和性质

蔡宏敏¹ 任素贞^{1,*} 王 萌¹ 贾翠英²

(¹大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024; ²大连理工大学化学实验中心, 辽宁 大连 116024)

摘要: 模板法是制备无机中空微纳米球的重要方法之一. 本文以苯乙烯为单体, 通过乳液聚合得到粒径约为 620 nm 的单分散聚苯乙烯(PS)微球. 以磺化后的聚苯乙烯(PSS)微球为模板, 利用阴阳离子静电吸附作用, 将 PSS 与前驱体 SnSO₄ 中的 Sn²⁺ 结合. 通过 Sn²⁺ 在乙醇-水介质中的水解作用得到核-壳复合结构, 再经高温煅烧, 得到 SnO₂ 中空微纳米球. 实验对前驱体的浓度、表面活性剂的用量、反应时间及模板选择等方面做了研究, 通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外(IR)光谱、热重分析(TGA)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积等技术深入探究 SnO₂ 中空微纳米球的结构, 并对比中空 SnO₂ 与实心粒子的氧化还原特性. BET 和 H₂-TPR 显示将 SnO₂ 制备成微纳米空心球后其比表面积增大, 表面氧空位明显增多, 氧化活性明显提高. 从 IR 及 XRD 推断核-壳结构形成机理, 进而优化出简单合理的实验方案, 获得表面光滑、结构致密, 包覆厚度可控的 SnO₂ 中空微纳米球.

关键词: SnO₂; 中空微纳米球; 核-壳结构; 模板法; 水解反应

中图分类号: O643; O649

Preparation and Properties of Monodisperse SnO₂ Hollow Micro/Nano Spheres

CAI Hong-Min¹ REN Su-Zhen^{1,*} WANG Meng¹ JIA Cui-Ying²

(¹College of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China;

²The Experiment Center of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China)

Abstract: Templating is one of the most important methods for preparation of inorganic hollow micro/nano spheres. We prepared monodisperse polystyrene (PS) microspheres having a diameter of 620 nm by the emulsion polymerization of styrene. Sulfonated polystyrene (PSS) microspheres were used as a template, through electrostatic adsorption of anions and cations, for modification with Sn²⁺ from SnSO₄ precursor. The core-shell composite structures thereby produced through Sn²⁺ hydrolysis in an ethanol-water medium were calcined at high temperature to remove PSS and to obtain SnO₂ hollow micro/nano spheres. We investigated the effects of precursor concentration, amount of surfactant, reaction time, and templates choice. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) measurement, and other technical probes were used to detect the structure and properties of the prepared SnO₂ hollow micro/nano spheres, and compared them with those of solid SnO₂. BET and H₂-TPR showed that the hollow SnO₂ micro/nano spheres had improved specific surface area, surface oxygen vacancies, and oxidation activity. We inferred the growth mechanism of the core-shell structure from IR spectroscopy and XRD pattern and optimized the simple and reasonable synthesis procedure to obtain SnO₂ hollow micro/nano spheres which had smooth surface, compact structure, and well controlled cladding thickness.

Received: November 26, 2012; Revised: January 30, 2013; Published on Web: February 5, 2013.

*Corresponding author. Email: rensz@dlut.edu.cn; Tel: +86-411-84986074.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21176043).

国家自然科学基金(21176043)资助项目

Key Words: SnO_2 ; Hollow micro/nano sphere; Core-shell structure; Template method; Hydrolysis

1 引言

具有特殊结构的纳米材料一直是人们研究的热点. 纳米复合微球及中空微纳米球具有密度低、比表面积大、催化活性高等特点, 被广泛应用到药物载体封装、电极材料、污水处理、催化等方面.¹⁻⁸ 在生物、化学、材料等领域激发了人们极大的研究热情.

SnO_2 是典型的宽带隙、*n* 型半导体材料($E=3.6$ eV). 不同形貌的 SnO_2 晶体, 具有不同的物理、化学及电化学行为. 其中空材料的高渗透性、高缓冲性能、高可塑性, 使其合成研究备受关注. Xiao 等⁹ 在乙醇酸性介质中, 不添加任何模板直接获得 SnO_2 中空球. Zhao 等¹⁰ 利用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为软模板获得 SnO_2 中空结构. 但究其形貌, 这些中空球的分散性、粒径的均一性及可控性达不到理想效果. 如何获得均一稳定的中空微纳米球将是本文研究的重点.

硬模板法是获得特定形貌和尺寸纳米材料的有效方法. 通过不同模板的控制、剪裁, 可得到理想的纳米应用材料. 如无机物模板: SiO_2 @杂化贵金属、¹¹ SiO_2 @Ag、¹² NaCl @ SnO_2 ¹³ 等. 由模板的特定形貌可分别得到球形、立方中空材料. 高分子聚合物的形貌可控易得, 常用作核-壳结构的模板——PMMA@合金、¹⁴ PS @ SiO_2 、¹⁵ PS @ TiO_2 ¹⁶ 等. 利用有机溶剂溶解或者高温煅烧等手段将模板去除, 便得到中空微纳米结构.

PS 的玻璃化转变温度相对较低, 与 SnO_2 高温成相矛盾, 在室温下合成 PS @ SnO_2 的报道并不多. Li 等¹⁷ 以叔丁氧基锡为前驱体在室温下得到 PS @ SnO_2 复合结构, 但有机锡化物的成本相对较高, 如何利用无机锡盐得到 PS @ SnO_2 复合结构将成为我们研究的出发点.

我们将 PS 表面进行改性, 其表面负电荷与无机盐阳离子结合, 在聚合物表面进行包覆, 得到核-壳微纳米复合结构. 利用高温煅烧, 将有机物模板去除, 得到晶型良好的 SnO_2 中空微纳米球. 本实验分别对模板的作用、反应时间、反应浓度、核-壳结构及中空球的性质予以研究. 优化出简单、可控、条件温和的微纳米复合结构的合成方法. 最终得到均一、稳定、高度分散的中空微纳米球. 通过此合成思路

我们将拓展合金核-壳复合结构的研究.

2 实验部分

2.1 主要原料

苯乙烯(St), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 用去离子水重结晶后使用; 氢氧化钠(NaOH), 分析纯; 无水乙醇(EtOH), 分析纯; 浓硫酸(H_2SO_4 , 98%), 分析纯; SnSO_4 , 分析纯; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=40000$), 分析纯; 所用水均为去离子水.

2.2 单分散聚苯乙烯微球的制备

2.2.1 苯乙烯的预处理

用 200 mL, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 分四次洗涤 St. 可观察到体系上下界面分层, 上层为无色 St, 下层为淡淡的粉红色 NaOH 溶液. 用去离子水分别洗涤 4–5 次, 至体系 pH=7.

2.2.2 单分散 PS 微球的制备

用无皂乳液聚合法制备单分散 PS 模板微球.¹⁸ 并予以适当改进: 分别将 300 mL 去离子水、40 mL 乙醇、40 mL St 注入 500 mL 三口圆底烧瓶中. 水热 70°C , 通入 N_2 , 大约 30 min 后加 20 mL KPS (0.1326 g) 水溶液. 反应时间 24 h. 冷却至室温后, 将所得乳液超声分散 1 h, 在 $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 4 h. 所得产物真空条件下, 60°C 干燥过夜, 得到白色粉末.

2.3 磺化聚苯乙烯微球(PSS)的制备

利用 98% 的浓硫酸直接磺化合成的 PS 微球.¹⁹ 具体方法: 将 1 g 干燥后的 PS 粉末分散至含有 30 mL 的浓硫酸(H_2SO_4 体积分数为 98%) 的圆底烧瓶中. 超声 30 min 后, 在 40°C 水浴中搅拌 4 h. 反应结束后用去离子水将体系稀释, 在 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 20 min, 除去上清液, 用去离子水洗涤多次至中性. 产物真空条件下, 60°C 干燥过夜, 得到白色粉末.

2.4 核壳结构 PSS @ SnO_2 复合微球的制备

将 0.05 g PSS 分散到含有 10 mL 无水乙醇的圆底烧瓶中, 超声 10 min 后, 加入 10 mL PVP (0.025 g) 水溶液, 25°C , 搅拌 10 min, 再缓慢滴加 10 mL SnSO_4 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液, 体系成乳白色, 反应 12 h 后停止. 将产物在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 除去上清液, 用乙醇和去离子水分别洗涤多次至中性. 将离心后产物在真空条件下于 60°C 干燥过夜,

得到白色粉末.

2.5 SnO_2 中空微球的制备

将 2.4 节中所得核-壳结构 $\text{PSS}@\text{SnO}_2$ 复合微球置于马弗炉中, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率, 从室温升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 煅烧 2 h 后得到灰白色粉末.

2.6 表征

扫描电镜(SEM)观察采用美国 FEI 公司 QUANTA 450 高分辨电镜, 观察微球形貌. X 射线衍射(XRD)分析在 XD-3A 型 X 射线衍射仪上进行. 测试采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线源($\lambda=0.15418\text{ nm}$), 工作电压 40 kV , 电流 100 mA , 扫描速率是 $10\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $20^\circ\text{--}80^\circ$. 红外(IR)光谱在德国布鲁克光谱仪器公司的 Bruker-Tenson 27 型红外光谱仪进行分析. 热重分析(TGA)在美国 TA 公司的 Q50 型热重分析仪进行. N_2 条件下由室温升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ (速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 比表面测定(BET)在北京精微高博公司 JW-BK122W 型的比表面及孔径测定仪上进行. H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试在美国康塔公司 CHEMBET TPD/TPR 型的程序升温化学吸附仪上进行. 每个样品(0.1 g)在 He 气($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下吹扫, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 30 min , 冷却到 $150\text{ }^\circ\text{C}$. 在反应气 H_2 ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率由 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3 结果与讨论

3.1 单分散的 PS 及 PSS 微球

无皂乳液聚合法制备的单分散 PS 微球(见图 1(a))大小均一, 数均粒径为 620 nm . 从 SEM 图中可得到 PS 的粒径分布情况. 通过对 PS 进行磺化反应, 得到单分散的 PSS 模板微球(见图 1(b)), 微球大小均一, 粒径尺寸无明显变化.

3.2 核-壳结构 $\text{PSS}@\text{SnO}_2$ 复合微球及 SnO_2 中空球形貌

3.2.1 反应时间对核-壳结构 $\text{PSS}@\text{SnO}_2$ 复合微球及 SnO_2 中空球形貌的影响

表 1 列出了反应时间对核-壳结构形貌的影响,

图 1 PS (a)与 PSS (b)的 SEM 图

Fig.1 SEM images of PS (a) and PSS (b)

PS: polystyrene; PSS: sulfonated polystyrene

图 2 是不同反应时间的样品经煅烧后的 SEM 图. 从表 1 和图 2 可观察到不同反应时间对 $\text{PSS}@\text{SnO}_2$ 核-壳结构形貌的影响. 在相同的配比和介质条件下, 控制滴加后的反应时间, 分别为 10 min 、 30 min 、 2 h 、 12 h 、 14 h (表 1). 其中样品 a、b 反应干燥后为黄色粉末, 样品 c、d、e 反应干燥后为白色粉末. 由样品 a–e 干燥煅烧后的 SEM 图(图 2)可得到如下结论: 反应 10 、 30 min 时, 为不完全包覆, 从图 2(a, b)可猜想, 在反应初始前驱体阳离子迅速与模板上的 SO_3H 结合形成包覆, 但反应时间较短包覆层并不完全, 煅烧后随模板的燃烧薄壳层坍塌, 只剩下坍塌后的碎片. 随反应时间延长, 模板逐渐被包覆. 在图 2(b)中可观察到模板燃烧后的球形趋势. 当反应延长至 2 h 时可观察到球壳完全包覆, 但壳壁较薄, 煅烧后有很多破裂现象. 继续延长反应时间, 当反应时间为 12 h 时, 得到煅烧后的图 2(c). 从图中可得到表面

表 1 反应时间对核-壳结构形貌的影响

Table1 Influence of reaction time on core-shell structure morphology

Sample	Template	$c(\text{SnSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	Reaction time/h	Shell morphology	Shell morphology after calcination
a	PSS	0.05	0.025	1/6	partly	partly shell
b	PSS	0.05	0.025	1/2	partly	partly shell
c	PSS	0.05	0.025	2	whole	hollow
d	PSS	0.05	0.025	12	whole	hollow
e	PSS	0.05	0.025	14	whole	hollow (the second particles)

PVP: polyvinylpyrrolidone

图2 不同反应时间的样品经煅烧后的SEM图

Fig.2 SEM images of samples prepared with different reaction time after calcination

(a) 10 min, (b) 30 min, (c) 12 h, (d) 14 h

光滑、粒径均一、单分散的微球结构. 当反应延长至 14 h 时, 由图 2(d)可观察到在得到单分散的微球结构同时, 出现次级粒子, 相互团聚在一起. 综上, 我们得到前驱体 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PVP 0.025 g 的配比下, 最佳反应时间为 12 h.

图 3 给出了煅烧前后样品的 SEM 图. 通过 SEM(未喷金处理)煅烧前后的对比可进一步证实核壳结构向中空球的转化. 从图中对比可发现, 在相同电压下煅烧后的样品(图 3(b))亮度远大于煅烧前的样品(图 3(a)). 煅烧前样品均粒径为 670 nm, 煅烧后样品均粒径为 650 nm. 煅烧后的样品均粒径减少了 20 nm 左右, 这是由于高温煅烧过程, 随聚合物模板的燃烧, 样品发生萎缩现象. 从图 3(b)的半球壳还有煅烧后的裂痕可证实煅烧后得到中空球结构(右上角图: 相同样品在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 煅

图3 煅烧前(a)后(b)样品的SEM图

Fig.3 SEM images of samples before (a) and after (b) calcination

reaction time: 12 h, $m(\text{PVP})=0.025\text{ g}$; inset in figure (b) shows the hollow spheres of the sample after calcination ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

烧条件下得到的破碎球壳).

3.2.2 表面活性剂对核壳结构 PSS@SnO₂复合微球及 SnO₂中空球形貌的影响

PVP 作为一种化学性质稳定的非离子表面活性剂, 与其他化合物有良好的螯合能力, 被广泛应用到纳米粒子的制备中.²⁰ 表 2 列出了不同量 PVP 对核-壳结构形貌的影响, 图 4 为含不同量 PVP 的样品煅烧后的 SEM 图. 通过表 2 与图 4 分别对不同量的 PVP 参与反应进行对比. 首先, 在相同反应时间, 将添加与不添加 PVP 做对比. 从图 4(a)、4(b)中可以看出, 虽然两个样品煅烧后均无中空球结构, 但添加 PVP(图 4(b))明显有助于球壳结构的形成. 在 f、a 样对比的基础上延长反应时间至 2 h 以上, 我们发现煅烧后均可形成中空球结构, 粒径大小均一程度差别不大. 其次, 我们对煅烧前后的样品进行对比(在相同反应时间 12 h, 将 PVP 的质量增加一倍). 对比图 3(b)和图 4(c)可以看出, 增加 PVP 的量可明显改变球壳的粗糙度, 同时有少量次级粒子生成. 这是由于 PVP 作为双亲分子, 能在模板表面有序排列, 在模板与前驱体之间起到一定的交联作用, 有助于球形包覆的形成. 同时 PVP 在模板表面形成负电荷,²¹ 与 Sn^{2+} 发生静电作用. 但这两种作用力相对较弱, 在一定时间范围内有无 PVP 的添加对实验结果影响不大. 但当 PVP 浓度增大时, 较长的有机链易形成网络结构, 对粒子产生多层包裹作用, 促使次级粒子的大量产生. 所以少量的 PVP 添加有助于壳层结构的包覆, 但过量的 PVP 则导致壳层表面粗

表2 不同量 PVP 对核-壳结构形貌的影响

Table 2 Influence of different amount PVP on core-shell structure morphology

Sample	Template	$c(\text{SnSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	Reaction time/h	Shell morphology	Shell morphology after calcination
f	PSS	0.05	0	1/6	partly	no shell
a	PSS	0.05	0.025	1/6	partly	partly shell
d	PSS	0.05	0.025	12	whole	hollow (smooth surface)
g	PSS	0.05	0.05	12	whole	hollow (coarse surface)

图4 含不同量PVP的样品煅烧后的SEM图

Fig.4 SEM images of samples with different amount of PVP after calcination

(a) 0 g (the reaction time is 10 min), (b) 0.025 g (the reaction time is 10 min), (c) 0.05 g (the reaction time is 12 h)

糙, 次级粒子生成.

3.2.3 不同前驱体浓度对核壳 PSS@SnO_2 复合微球及 SnO_2 中空球形貌的影响

表3介绍了前驱体(SnSO_4)浓度对核-壳结构的影响, 将产物煅烧后得到其SEM图(图5). 在表3和图5中, 分别对0.05、0.1、0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SnSO_4 在12 h的反应条件下进行比较. 随前驱体浓度的增大, 煅烧后中空球的直径随之增大. 随着煅烧模板的去除粒径会相应缩小. 在共同作用下, 均粒径分别为650、680、690 nm. 且随着前驱体浓度的增加反应开始出现次级粒子, 当浓度达到0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 次级粒子为150–200 nm (煅烧前与煅烧后直径对比). 要得到表面均一稳定的中空球结构, 控制反应物的浓度是十分必要的.

3.2.4 模板对核壳结构 PSS@SnO_2 复合微球及 SnO_2 中空球形貌的影响

通过以上实验PSS作为改性的聚合物模板对核壳复合结构和中空球的获得起到了决定性作用. 下面以未改性的聚合物PS为模板与无聚合物模板的样品进行对比实验(表4). 图6(a, b)为以PS为模板, 不经磺化直接进行反应. 从图6(a)可看到煅烧前体系有均一的大球和不均一的次级粒子共同存在. 次级粒子的尺寸不均, 大约在150–200 nm之间. 煅烧后(图6(b))大球全部消失, 只剩下大小不均的次级粒子. 图6(a, b)说明未改性的PS不能作为模板形成核壳结构, 其表面的作用力与前驱体相互作用力不足以达到包覆效果. 图6(c, d)是未添加模板条件下, 将前驱体在PVP存在的介质条件下进行反应, 得到

表3 前驱体(SnSO_4)浓度对核-壳结构的影响Table 3 Influence of the concentration of precursor (SnSO_4) on core-shell structure morphology

Sample	Template	$c(\text{SnSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	Reaction time/h	Shell morphology	Shell morphology after calcination
d	PSS	0.05	0.025	12	whole	hollow (smooth surface)
h	PSS	0.1	0.025	12	whole	hollow (much thick shell, the second particles)
i	PSS	0.2	0.025	12	whole	hollow (coarse surface, the second particles)

图5 不同浓度的前驱体煅烧后的SEM图

Fig.5 SEM images of precursor with different concentrations after calcination

 $c(\text{SnSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.2

表4 不同模板对核-壳结构形貌的影响

Table 4 Influence of the different templates on core-shell structure morphology

Number	Template	$c(\text{SnSO}_4)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$m(\text{PVP})/\text{g}$	Reaction time/h	Shell morphology	Shell morphology after calcination
j	PS	0.05	0.025	12	no	the second particles
k	without PS	0.05	0.025	12	no	nano-particles

图6 有(a, b)无(c, d)模板时样品煅烧前(a, c)后(b, d)的SEM图

Fig.6 SEM images of samples with (a, b) or without (c, d) template before (a, c) and after (b, d) calcination

200–250 nm的纳米粒子. 从实验可知, 将PS模板改性是核壳结构形成的关键因素. 正是改性聚合物表面和前驱体的相互作用使得核壳结构的粒径可控, 煅烧后得到均一稳定的微纳米空心球.

3.3 结构、性质表征及机理推断

3.3.1 结构及机理推断

SnO₂中空球的晶体结构通过XRD谱图(图7)获得, 未煅烧的PSS@SnO₂核壳结构无明显衍射峰(图7(a)), 属无定向状态. 煅烧后的中空球有明显的衍射峰(图7(b, c, d)), 吸收峰与四晶相金红石SnO₂相一致. 从而得到, 煅烧是SnO₂晶型结构形成的决速步骤, 并且随着煅烧温度的提高, 衍射峰逐渐增强, 呈现更好的晶型与更大的晶体尺寸. 但从SEM图观察, 经750 °C高温煅烧后中空球破碎, 得不到表面均一光滑的中空形貌. 煅烧温度要小于750 °C. 由TGA图(图8)可知, 改性后的PSS模板热稳定性提高, 分解温度为360–480 °C. 不考虑水的失重,

PSS@SnO₂在360–480 °C的质量损失约为39%. 为了获得理想的晶型及中空形貌, 我们将煅烧温度控制在550 °C, 煅烧2 h.

图9为PS、PSS@SnO₂、SnO₂红外光谱图比较. 由PS的IR谱图(图9(a))可知, 1450、1470和1590 cm⁻¹三个中等强度的吸收带对应于苯环的C=C伸缩振动. 700 cm⁻¹处的吸收峰对应于芳香骨架面外弯曲振动, 而750 cm⁻¹处的吸收峰对应于苯环=C-H的面外弯曲振动. 这两个区内同时出现强吸收峰说明苯环上有5个相邻氢的苯核(苯环为单取代), 这与2000–1660 cm⁻¹区内四个吸收带一致.²² PSS/SnO₂与PS的IR谱图比较(图9(b)), 在900 cm⁻¹出现苯环=C-H面外弯曲振动峰, 由单取代转为1, 3取代. 同时, 在1050 cm⁻¹处出现磺酸S=O对称伸缩振动峰, 1370–1335 cm⁻¹(双峰)、1170 cm⁻¹处分别出现磺酸酯S=O不对称与对称伸缩振动峰, 表明磺化PS的形成. PSS亲水性增强, 在3400 cm⁻¹处呈现越来越

图7 PSS@SnO₂核-壳微球煅烧前(a)后(b, c, d)的XRD图
Fig.7 XRD patterns of PSS@SnO₂ core-shell microspheres before (a) and after (b, c, d) calcination
calcination temperature: (b) 550 °C, (c) 650 °C, (d) 750 °C

图8 样品热重分析(TGA)谱图
Fig.8 Thermogravimetric analysis (TGA) trace of samples
(a) PS, (b) PSS, (c) PSS@SnO₂ (before calcination),
(d) SnO₂ (after calcination)

图9 样品的IR谱图

Fig.9 IR spectra of samples

(a) PS, (b) PSS@SnO₂, (c) SnO₂

越强的吸收峰. 水分子通过氢键和磺酸基团的氧原子相互作用, 使—OH基团的伸缩振动吸收峰向低频方向位移, 谱带加宽, 吸收强度加大.²³ 与PSS相应的1600–1450 cm⁻¹, 700–750 cm⁻¹区域的吸收峰相对减弱, 说明SnO₂包覆在PSS表面, 形成核壳结构的微球. 在图9(b)中, 400–700 cm⁻¹出现Sn—O及Sn—O—Sn吸收振动峰, 在3100–3700 cm⁻¹出现Sn—OH中O—H的伸缩振动的宽谱带峰, 更进一步说明SnO₂已引入到PSS表面.²⁴ 经高温煅烧, PSS特征峰完全消失, 得到SnO₂的红外谱图(图9(c)), 说明核被完全去除.

从IR与XRD谱图我们推断可能的机理: 复合PSS@SnO₂的形成是由于模板磺酸基负离子与前驱体Sn²⁺的静电作用. 无机前驱体被吸附在模板表面, 在乙醇-水介质中被氧化、水解, 反应如下发生:

但此时并没有生成晶相的SnO₂, 经高温煅烧得到晶相金红石SnO₂.

3.3.2 氧化还原性质

由H₂-TPR谱图(图10)我们分别得到中空SnO₂ (d样品煅烧后)及实心SnO₂ (k样品煅烧后)氧化还原能力的信息. 通过比较两种物质的表面吸附氧、表面晶格氧和体相晶格氧的活动性能及稳定性能, 得到其氧化还原性能.

SnO₂在H₂-TPR中还原反应有两个过程.²⁵ (1) SnO₂的脱附O⁻反应, (2) SnO₂晶格氧的还原反应(分别为表面晶格氧与体相晶格氧). 由TPR图可知, SnO₂纳米空心球和纳米粒子在250–420 °C之间发生脱附O⁻反应, 反应情况几乎完全相同. 420 °C以后, SnO₂物质开始发生晶格氧的还原反应. 在图中

图10 样品H₂-TPR分析谱图Fig.10 H₂-TPR trace of samples(a) hollow SnO₂ micro/nano spheres (sample d),
(b) solid SnO₂ particles (sample k)

可明显观察到: 在表面晶格氧的反应过程中纳米空心球的还原强度明显高于实心纳米粒子. 在475 °C达到最高值(纳米粒子为450 °C), 于510 °C结束. 而实心纳米粒子在480 °C就提前进入体相晶格氧的氧化还原反应中. 由此可见, 将SnO₂制备成微纳米空心球后其表面氧空位明显增多, 氧化活性明显提高. 究其原因, 分别对两种结构进行N₂吸附表征, SnO₂纳米空心球比表面积为34.85 m²·g⁻¹, 平均孔径9.39 nm. 而实心纳米粒子只有14.52 m²·g⁻¹. 将SnO₂制备成纳米空心球结构, 其大比表面积及多孔特性是其氧化活性提高的主要原因.

4 结论

本文利用无机锡前驱体, 在室温条件下, 简单方便地制备得到二氧化锡核-壳复合微球. 通过电镜图可观察到, 对聚合物模板修饰是实现完整包覆的先提条件, 表面活性剂的添加有助于包覆的形成. 前驱体浓度的确定可调节包覆厚度. 煅烧是形成SnO₂金红石晶型的决速步骤. 通过H₂-TPR测试, 中空微纳米结构比表面增加, 孔容增大, 表面氧化还原空位增多, 其氧化活性及催化活性提高, 具有较好的应用前景. 此外, 通过此合成思路, 我们将进一步进行合金核-壳结构的制备, 并拓展新型的有机-无机杂化囊壳结构.

References

- (1) (a) Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Dong, X.; Feng, J.; Ruan, M.; Li, Y. *Angew. Chem.* **2005**, *117* (32), 5213.
(b) Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Dong, X.; Feng, J.; Ruan, M.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, *44*, 5083.
- (2) Zhang, W. M.; Hu, J. S.; Guo, Y. G.; Zheng, S. F.; Zhong, L. S.; Song, W. G.; Wan, L. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (6), 1160. doi:

- 10.1002/adma.v20:6
- (3) Cai, W. Q.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Su, B. L.; Jaroniec, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14739. doi: 10.1021/jp904570z
- (4) Yu, K.; Wu, Z.; Zhao, Q.; Li, B.; Xie, Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (7), 2244. doi: 10.1021/jp711880e
- (5) Wu, P.; Du, N.; Zhang, H.; Zhai, C. X.; Yang, D. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1946. doi: 10.1021/am200168w
- (6) Zheng, L. R.; Zheng, Y. H.; Chen, C. Q.; Zhan, Y. Y.; Lin, X. Y.; Zheng, Q.; Wei, K. M.; Zhu, J. F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1819. doi: 10.1021/ic802293p
- (7) Li, W. B.; Bu, Y. Y.; Yu, J. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (11), 2676. [李卫兵, 补钰煜, 于建强. 物理化学学报, **2012**, *28* (11), 2676.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207101
- (8) Rao, G. S.; Cheng, M. Q.; Zhong, Y.; Deng, X. C.; Yi, F.; Chen, Z. R.; Zhong, Q. L.; Fan, F. R.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (10), 2373. [饶贵仕, 程美琴, 钟艳, 邓小聪, 易飞, 陈治仁, 钟起玲, 范凤茹, 任斌, 田中群. 物理化学学报, **2011**, *27* (10), 2373.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111008
- (9) Xiao, L. F.; Li, J. P.; Li, Q.; Zhang, L. Z. *J. Solid State Electr.* **2010**, *14*, 931.
- (10) Zhao, Q.; Xie, Y.; Dong, T.; Zhang, Z. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (31), 11598. doi: 10.1021/jp072858h
- (11) Liu, J.; Zhang, L.; Shi, S.; Chen, S.; Zhou, N.; Zhang, Z.; Cheng, Z.; Zhu, X. *Langmuir* **2010**, *26* (18), 14806. doi: 10.1021/la102994g
- (12) Kobayashi, Y.; Salgueirino-Maceira, V.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (5), 1630. doi: 10.1021/cm001240g
- (13) Liu, R.; Yang, S.; Wang, F.; Lu, X.; Yang, Z.; Ding, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1537. doi: 10.1021/am201756m
- (14) Tierno, P.; Goedel, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (7), 3043. doi: 10.1021/jp054213s
- (15) Chen, M.; Wu, L.; Zhou, S.; You, B. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 801.
- (16) Jang, I.; Sung, J.; Choi, H.; Chin, I. *Synth. Met.* **2005**, *152* (1–3), 9. doi: 10.1016/j.synthmet.2005.07.087
- (17) Li, M.; Lu, Q.; Nuli, Y.; Qian, X. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10* (8), K33.
- (18) Holland, B. T.; Blandford, C. F.; Do, T.; Stein, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (3), 795. doi: 10.1021/cm980666g
- (19) (a) Yang, Z.; Niu, Z.; Lu, Y.; Hu, Z.; Han, C. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, *42*, 1943. doi: 10.1002/anie.200250443
(b) Yang, Z.; Niu, Z.; Lu, Y.; Hu, Z.; Han, C. C. *Angew. Chem.* **2003**, *115* (17), 1987.
- (20) Cai, J. Y.; Lü, S.; Sun, W. D. *J. Northeast Norm. Univ., Nat. Sci. Ed.* **2009**, *41* (2), 135. [蔡建岩, 吕卅, 孙闻东. 东北师大学报: 自然科学版, **2009**, *41* (2), 135.]
- (21) (a) Yoon, K.; Yang, Y.; Lu, P.; Wan, D. H.; Peng, H. C.; Masias, K. S.; Fanson, P. T.; Campbell, C. T.; Xia, Y. N. *Angew. Chem.* **2012**, *124* (38), 9681. doi: 10.1002/ange.v124.38
(b) Yoon, K.; Yang, Y.; Lu, P.; Wan, D. H.; Peng, H. C.; Masias, K. S.; Fanson, P. T.; Campbell, C. T.; Xia, Y. N. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51*, 9543.
- (22) Huang, Y.; Li, M. *Materials Review* **2006**, *20* (10), 143. [黄怡, 李梅. 材料导报, **2006**, *20* (10), 143.]
- (23) Li, G.; Xi, S. P.; Liu, Z. X.; Huang, Y. E. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **1999**, *19* (3), 289. [李谷, 席世平, 刘振兴, 黄月娥. 光谱学与光谱分析, **1999**, *19* (3), 289.]
- (24) Shi, L.; Lin, H. *Langmuir* **2010**, *26* (24), 18718. doi: 10.1021/la103769d
- (25) Zhao, H. Y.; Zhao, Z. Z.; Zhao, Y. F.; Liu, Q. J. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31* (1), 44. [赵鹤云, 赵忠泽, 赵义芬, 柳清菊. 催化学报, **2010**, *31* (1), 44.]