

可控制备磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒 及其催化性能研究

李永生, 陈 玲

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘 要: 随着纳米催化剂的不断发展, 基于纳米金的多功能复合材料以其高效的催化性能而受到广泛关注。本研究采用简单可控的原位还原法, 制备了一种粒径均一、分散性良好、可快速磁分离且具有高催化活性与催化稳定性的磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒。首先用有机硅源-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)水解得到的有机硅层来包覆粒径约 100 nm 的亲水四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米颗粒, 再通过有机硅层表面的巯基来锚定原位还原生成的尺寸可控的金纳米颗粒(2 nm 或 6 nm), 得到内核为四氧化三铁、壳层为金纳米颗粒均匀修饰有机硅层的磁性氧化硅复合颗粒。利用透射电子显微镜(TEM)、动态光散射仪(DLS)和振动样品磁强计(VSM)等对所合成材料进行系统表征, 结果表明: 合成的磁性氧化硅复合颗粒核壳结构明显, 分散性良好, 粒径约为 150 nm; 饱和磁强度为 $32.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 具有良好的超顺磁特性。将其应用于 4-硝基苯酚的催化还原, 转化频率(TOF)值高达 70 s^{-1} , 远高于文献报道值, 五次循环反应后的转化率依然高达 98%, 证实其具备高催化活性及良好的循环催化性能。

关 键 词: 原位还原; 磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒; 超顺磁性; 高催化活性; 循环性能

中图分类号: 0000 文献标识码: A

Controlled Synthesis of Gold-based Magnetic Nanocomposites and Their Catalytic Performance

LI Yong-Sheng, CHEN Ling

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: With the rapid development of nanocatalysts, gold-based nanocomposites have attracted more and more attention due to their excellent catalytic capability. In this study, a novel kind of gold-based magnetic nanocomposite with uniform size, high dispersity, magnetic separability, highly catalytic efficiency, and stability was facilely fabricated via a controllable *in-situ* reducing approach. Firstly, magnetic nanocomposites were synthesized through coating 100 nm-sized hydrophobic Fe_3O_4 nanoparticles with organosilica shell formed by the hydrolysis of mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES). Then, size-controllable gold nanoparticles (2 nm or 6 nm) formed *via in situ* reduction was anchored onto the organosilica shell *via* Au-S covalent bonding, so that gold-based magnetic nanocomposites consisted of Fe_3O_4 nanoparticles as core and gold nanoparticles decorated organosilica as shell were obtained. Various techniques, such as Transmission Electron Microscope (TEM), Dynamic Light Scattering (DLS) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM) were employed to characterize the as-synthesized samples. It is demonstrated that the as-prepared nanocomposite is highly-dispersed, core-shell structured and superparamagnetic with diameter of ~150 nm. The saturation magnetization was measured to be $32.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Furthermore, the turnover frequency (TOF) of MCN-Au (2 nm) is calculated to be 70 s^{-1} towards the catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol

(4-AP). More importantly, the conversion rate maintains 98% after 5 cycling usage, verifying its highly catalytic capability and reusability.

Key words: *in situ* reduction; gold-based nanocomposite; superparamagnetic; highly catalytic capability; reusability

纳米金(Au NPs)在众多催化反应中具有不可替代的地位,常用于低温 CO 氧化^[1-2],含氯/氮的烃类的催化还原^[3-6]以及有机物合成^[7-9]等反应。但是,纳米尺度的金颗粒具有高表面能和易团聚的特点,导致其催化活性的降低及反应成本的增加。因此,纳米金通常被负载于各种载体上,如高分子^[10-12]、金属氧化物^[13-15]、石墨烯^[16-17]、二氧化硅^[18-20]等,其中,具有化学稳定性以及易功能化特性的二氧化硅是较为理想的载体^[21-22]。

与此同时,Au NPs 的回收及重复使用率也是考察纳米金催化剂性能的重要指标。常用的过滤、离心等分离手段存在适用范围窄、易导致材料团聚失活等缺点。近几十年研究者提出了诸多方案将 Fe₃O₄ 的磁分离功能^[23-25]和 Au NPs 的催化性能相结合,用于可控的开关(on-off)反应和便利的催化剂回收^[26-31]。例如,Deng 等^[32]制备了一种以 Fe₃O₄ 为核、介孔二氧化硅为壳的中空核壳结构,进而使 Au NPs 沉积在复合颗粒的空腔中。Cai 等^[33]构建了一种以 SiO₂ 为核,Fe₃O₄ 和碳分别为双壳层的中空结构,用空腔来负载 Au NPs。在上述方法中,大多复合材料的制备步骤复杂,并且通过静电吸附或原位还原得到的 Au NPs 与复合材料无牢固的作用力,在使用过程中易团聚,最终得到的磁性纳米金复合颗粒结构不稳定,催化活性低。为了简化合成步骤,研究者^[16,34]采用吸附 Sn²⁺后再还原 Au³⁺,随即在 SiO₂ 表面直接负载金纳米颗粒,但该材料制备过程中残余的 Sn²⁺可能会对催化反应产生不利的影响。因此,简单可控地合成稳定性好、可循环使用且催化性能优异的纳米金催化剂非常值得关注。

本工作采用一种简单的原位还原方法合成了一类具有核壳结构、单分散、强磁性的多功能纳米复合材料。该材料以 100 nm 左右的 Fe₃O₄ 纳米颗粒为内核,3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)为有机硅源形成一定厚度的有机硅层为外壳,外表面再通过 S-Au 共价键锚定还原得到的金纳米颗粒,并通过控制还原前体系中 MPTES 分子的浓度来调控得到的 Au NPs 的尺寸,从而得到负载不同粒径 Au NPs 的有机-无机杂化的磁性纳米颗粒(MCN-Au),最后利用 4-硝基苯酚的催化还原反应来测试 MCN-Au 的催化活性和催化稳定性。

1 实验方法

1.1 有机硅包覆四氧化三铁纳米颗粒(MCN)的制备

首先根据文献[35],采用溶剂热方法合成亲水的 Fe₃O₄ 纳米颗粒。取 0.5 mL 的 Fe₃O₄ 水溶液(20 mg/mL)分散于超纯水中,加入 50 μ L 的 3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)和 150 μ L 的浓氨水,用 IKA MS3 高速振荡器 2000 r/min 震荡 90 s,溶液混合均匀后,倒入 50 mL 的烧杯静置 18 h,得到结构完整的有机硅包覆的 Fe₃O₄ 纳米颗粒(以下简称 MCN)。用磁铁将 MCN 从溶液中分离出来,分散于 5 mL 的超纯水中,并保留上清液,用于下一步的实验。

1.2 磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒(MCN-Au)的制备

在 75 mL 的超纯水中加入 3 mL 0.01 mol/L HAuCl₄ 水溶液,搅拌 5 min 后,调节 pH 至 9 左右。当 pH 稳定后,加入 5 mL 上述 MCN 水溶液和一定量的上清液,再次调节 pH 至 9 左右。快速搅拌 15 min,滴加 4 mL 0.01 mol/L 还原剂硼氢化钠(NaBH₄),并继续搅拌 2 h。在外加磁场作用下,将生成的负载金纳米粒子的磁性氧化硅材料从溶液中分离出来,并用超纯水清洗三次,每次重复磁分离/分散步骤,最后将材料分散于超纯水中(6 mg/mL),即可得到负载金纳米粒子的磁性复合材料(MCN-Au)。改变上清液的加入量(2 mL 或 0.5 mL)可调节负载 Au NPs 的尺寸(2 nm 或 6 nm)。

1.3 磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒(MCN-Au)的催化性能

在常用的催化反应中,在石英皿中加入 10 μ L 0.02 mol/L 的 4-NP 水溶液,2 mL 的超纯水,1 mL 0.2 mol/L 的 NaBH₄ 水溶液,混合均匀后,加入 10 μ L 的 MCN-Au(原溶液稀释至 20 μ g/mL)后立刻置于紫外可见分光光度计(UV-Vis)中,初始数据作为反应时间为 0 min 时的数据,每隔一定的时间对反应液进行测试。

1.4 磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒(MCN-Au)的重复使用性能

当上述催化反应结束后,在外加磁场作用下对

材料进行磁分离,用超纯水清洗3次,每次催化结束后都重复上一过程,以相同时间下的转化率为参考值来表征此纳米复合颗粒的重复使用性能。

2 结果与讨论

2.1 MCN-Au 复合颗粒的结构及形貌分析

MCN-Au 复合颗粒的制备示意图如图1所示:首先采用溶剂热法合成了表面带有柠檬酸根离子的 Fe_3O_4 纳米颗粒,在碱性条件下,3-巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES)单体先水解,并在 Fe_3O_4 表面的柠檬酸根离子的引导下在 Fe_3O_4 表面生成均匀的有机硅层(第1步);然后基于有机硅层表面丰富的-SH和特定的反应体系,Au NPs可以通过原位还原过程直接均匀地负载到其外表面(第2步)。

图2(a)所示为粒径约100 nm、表面光滑的球型 Fe_3O_4 纳米粒子的透射电镜照片,可见 Fe_3O_4 纳米粒子分散性良好,粒径均一。经过有机硅水解包覆后,得到外层为巯基功能化的硅层、层厚约为23 nm、核壳结构明显的磁性复合颗粒(图2(b),以下简称MCN)。由图2(c)、(d)可以看出大量的Au NPs均匀稳定地负载于有机硅层外表面,并且这一负载过程没有对颗粒的形貌与分散性产生影响。对Au NPs的粒径进行统计,其平均粒径为2 nm,命名为MCN-Au(2 nm)。

根据我们前期研究^[36-39],在制备MCN的上清液中,存在很多由MPTES单体及低聚体所引入的活性巯基基团,且它们是影响Au NPs粒径大小的关键因素。当减少上清液的加入量时,反应液中巯基基团的浓度降低,负载的Au NPs会长大,同时数量变少,如图3所示,MCN表面均匀链接上了粒径明显增大的Au NPs。对Au NPs进行粒径分布统计,发现其平均粒径为6 nm,相应的复合颗粒命名为MCN-Au(6 nm)。

从图4(a)~(d)可以看出,在合成过程中,MCN-Au的分散性良好,未出现团聚现象。利用动态光散射粒径仪(DLS)对嫁接金纳米颗粒后复合材料的水

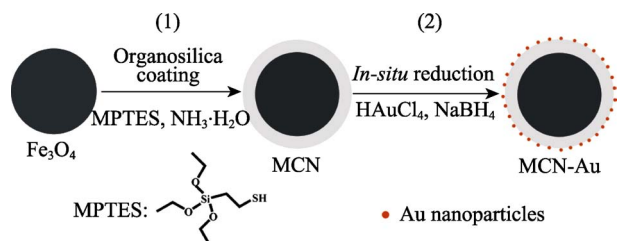


图1 MCN-Au 复合颗粒的制备示意图

Fig. 1 Schematic illustration for preparation of the MCN-Au

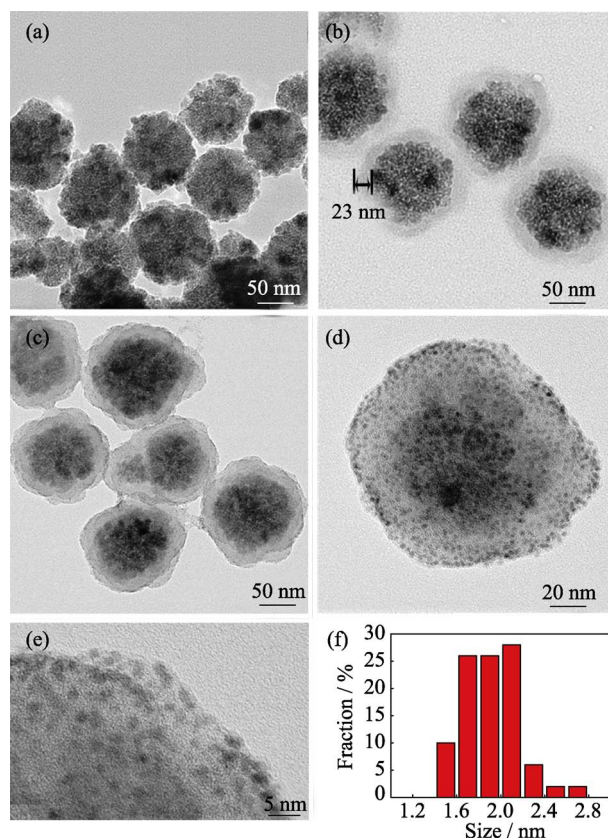


图2 (a) Fe_3O_4 , (b) MCN, (c-e) MCN-Au (2 nm)的透射电镜照片; (f) MCN-Au (2 nm)上负载Au NPs的粒径分布

Fig. 2 TEM images of (a) Fe_3O_4 particles, (b) MCN nanoparticles, (c-e) MCN-Au (2 nm); (f) Size distribution of Au NPs on MCN-Au (2 nm)

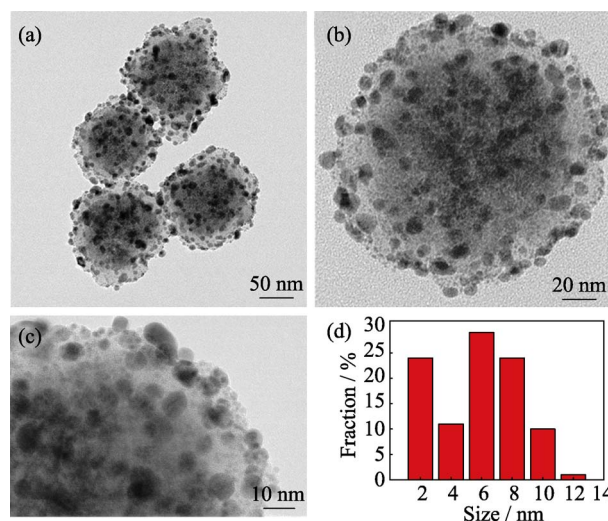


图3 (a~c) MCN-Au (6 nm)的透射电镜照片; (d) MCN-Au (6 nm)上负载的Au NPs的粒径分布

Fig. 3 TEM images of (a-c) MCN-Au (6 nm); (d) Diameter distribution of Au NPs on MCN-Au (6 nm)

合动力学直径进行表征(图4(e)),结果显示, Fe_3O_4 在有机硅包覆以及原位还原 Au^{3+} 等过程中均保持了良好的分散性。材料初始粒径为100 nm,包覆有机硅层和嫁接2 nm Au NPs之后粒径增加至150 nm。

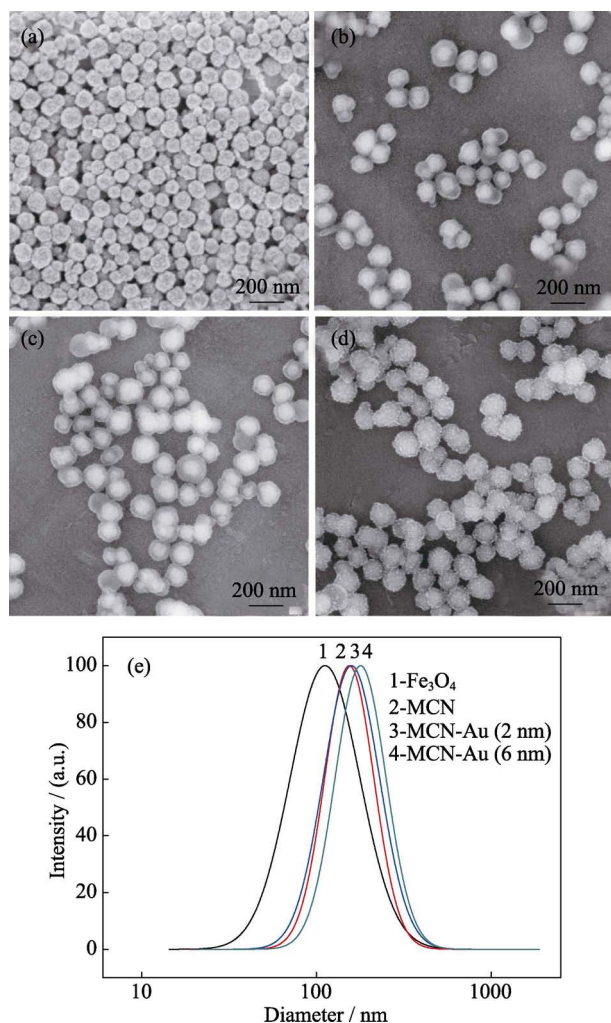


图 4 (a) Fe_3O_4 , (b) MCN, (c) MCN-Au (2 nm), (d) MCN-Au (6 nm) 的扫描电镜照片; 不同粒子在水相中的动态光散射 (DLS) 粒径分布曲线

Fig. 4 SEM images of (a) Fe_3O_4 nanoparticles, (b) MCN, (c) MCN-Au (2 nm), (d) MCN-Au (6 nm); (e) Diameter distribution curves of different particles

负载 Au NPs 后的 MCN-Au 保持了非常窄的粒径分布, 表明 MCN-Au 依然呈单分散状态。

EDS 能谱及 STEM 分析(图 5(a), (b))对 MCN-Au(2 nm)的核壳结构作了进一步证实。EDS 元素面扫描分析显示, 代表金元素的红色在颗粒周围的分布密度高于中间, 从而确定金元素主要分布于壳层; 代表铁元素的绿色则集中分布在中间, 边缘光滑, 表明 Fe_3O_4 主要分布在核中; 硫元素的黄色高强度信号代表存在巯基功能化有机硅层。图 5(c)的能谱分析结果进一步说明材料中存在 Fe、O、Si、Au 等元素, 表明实验成功得到了一类以 Fe_3O_4 为核, 有机硅层为壳, 负载 Au NPs 的核壳结构复合颗粒。

2.2 MCN-Au 复合颗粒的磁性质

图 6 是不同纳米颗粒的 XRD 图谱。将图 6(a)中 Fe_3O_4 的六个衍射峰与标准 Fe_3O_4 的特征峰比较, 发

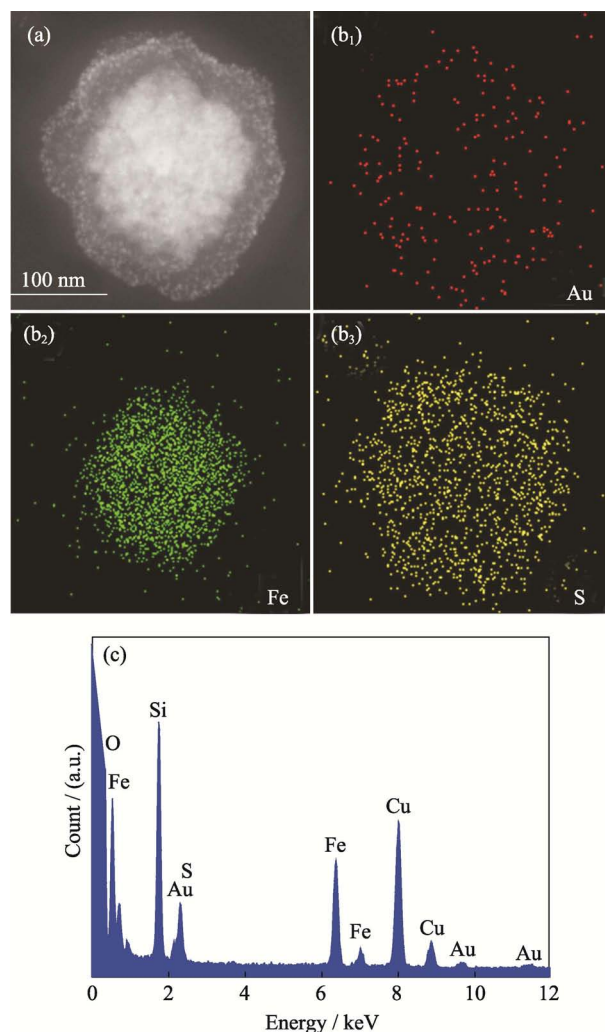


图 5 (a) MCN-Au (2 nm) 的 STEM 照片; (b₁) 金元素、(b₂) 铁元素和 (b₃) 硫元素的 EDS 元素面扫描图谱; (c) MCN-Au (2 nm) 的能谱图

Fig. 5 STEM image of MCN-Au (2 nm) nanocomposites (a); scanning mapping of Au elements (b₁), Fe elements (b₂) and S elements (b₃). Scale bar is 100 nm; (c) EDS pattern of MCN-Au (2 nm)

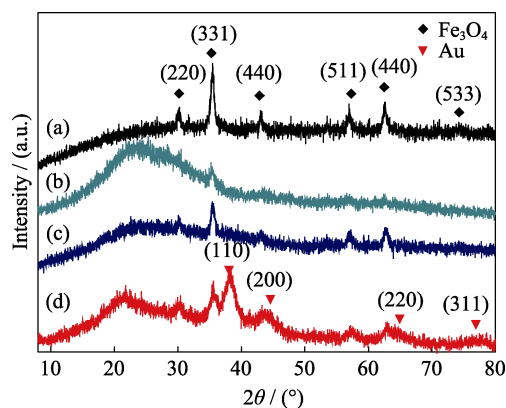


图 6 (a) Fe_3O_4 , (b) MCN, (c) MCN-Au (2 nm) 和 (d) MCN-Au (6 nm) 的 XRD 图谱

Fig. 6 Wide-angle XRD patterns of (a) Fe_3O_4 nanoparticles, (b) MCN, (c) MCN-Au (2 nm) and (d) MCN-Au (6 nm)

现得到的产物为标准的 Fe_3O_4 相。有机硅包覆磁性 Fe_3O_4 纳米粒子后,在 $2\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$ 范围内形成的宽峰表明生成了无定形二氧化硅,进一步证实有机硅层的成功包覆。

负载 2 nm 左右的 Au NPs 后,峰形基本无变化;当负载的 Au NPs 变大后,谱图产生了明显变化, $2\theta = 38.1^\circ, 44.6^\circ, 64.8^\circ$ 和 77.8° 的衍射峰分别对应 Au NPs (110)、(200)、(220) 和 (311) 晶面的布拉格衍射,证实了 Au NPs 的存在。在图 7 中的 UV-Vis 谱图中, MCN-Au(6 nm) 在 550 nm 处有明显的吸收峰,而 MCN-Au(2 nm) 曲线较光滑,在此位置没有明显的吸收峰。这是由于 Au NPs 粒径过小时(约 2 nm),呈现出分子特征,难以作为金属片发挥传导功能。因此,在 XRD 和 UV-Vis 谱图中没有 2 nm 的 Au NPs 的特征峰或者吸收特征峰^[36]。另外,从图 7 的插图也可看出,随着纳米金颗粒粒径的增大,其水溶液的颜色逐渐从黄色转为紫红色。

图 8 中的 MCN-Au 的磁滞回线表明材料具备超顺磁特性。经计算, Fe_3O_4 纳米粒子的饱和磁强度为 $59.7 \text{ Am}^2/\text{kg}$, 经过有机硅包覆以及原位还原嫁接 2 nm Au NPs 之后,降至 $32.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$; 当 Au NPs 长大至 6 nm 左右,又降至 $29.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 。插图显示在外加磁场的作用下, 30 s 后 MCN-Au(2 nm) 就会移动到磁铁的周围, 移除磁场后, 轻轻摇晃, 颗粒又可以重新均匀地分散在水溶液中。由此可以判断 MCN-Au 在催化反应中可很好地实现磁分离功能。

2.3 MCN-Au 复合颗粒的催化性能

金纳米颗粒以其独特的化学活性可以应用于多种催化反应,包括处理重要环境污染含氮烃类(如 4-硝基苯酚)的催化还原反应。因此实验采用 4-硝基

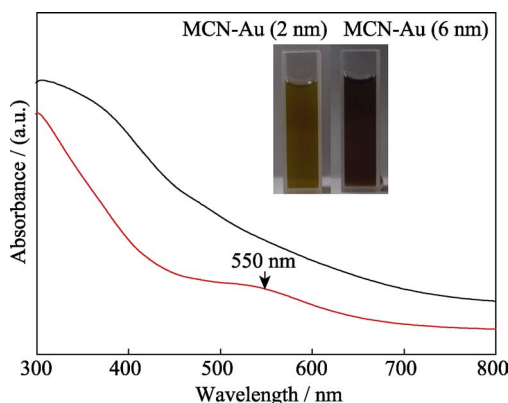


图 7 MCN-Au (2 nm) (黑色曲线)和 MCN-Au (6 nm) (红色曲线)在水溶液中的紫外吸收光谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of (a) MCN-Au (2 nm) (black curve) and (b) MCN-Au (6 nm) (red curve)

The insets are the digital photos of MCN-Au (2 nm) and MCN-Au (6 nm)

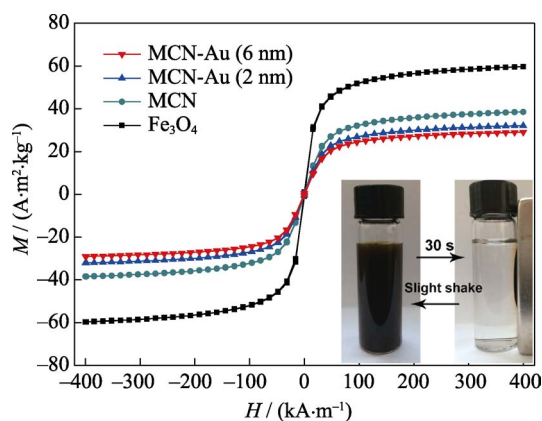


图 8 Fe_3O_4 纳米粒子, MCN, MCN-Au (2 nm) 和 MCN-Au (6 nm) 的室温磁滞回线

Fig. 8 Room-temperature magnetization hysteresis loops of the Fe_3O_4 nanoparticles, MCN, MCN-Au (2 nm), and MCN-Au (6 nm)

The inset is a photograph of the MCN-Au (2 nm) under an external magnetic field

苯酚(4-NP)在 NaBH_4 存在下的催化还原反应为模型来评估材料的催化性能。

在溶液的催化还原过程中,采用 UV-Vis 谱图来追踪其反应进程。图 9 为 MCN-Au(2 nm) 催化 4-NP 的 UV-Vis 谱图,可以看出随着 400 nm 处吸收峰的强度不断减弱, 295 nm 处吸收峰的强度不断增强。在反应未开始时,混合溶液为亮黄色,随着反应的进行溶液变为无色。400 nm 处峰对应的是 4-NP 的特征峰,而 295 nm 处峰对应氨基苯酚(4-AP)的特征峰,这证实 4-NP 已被成功转化为 4-AP。然而当反应进行到 87% 时, 295 nm 处的吸光度降低,这可能是由于在 NaBH_4 的作用下, MCN-Au(2 nm) 发生一定程度的聚集,导致 295 nm 处吸光度减弱。

为了定量地表征 MCN-Au 的催化活性,采用动

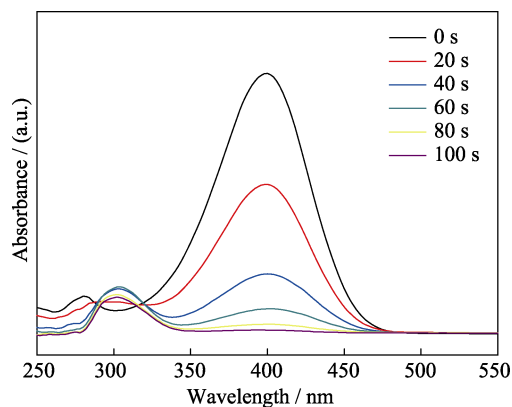


图 9 MCN-Au(2 nm) 催化 4-NP 的 UV-Vis 谱图(每隔 20 s 测试一次)

Fig. 9 UV-Vis spectra of the reduction of 4-NP in aqueous solution recorded every 20 s using MCN-Au (2 nm) as a catalyst

力学比率常数 k 和 TOF 值进行表征。动力学比率 r_t 通常被定义为 $r_t = -dC_t/dt = K_{app}C_t = K_S C_t$ 。在这里, K_{app} 代表速率常数, 而 k 是对 Au NPs 的比表面积标准化后的速率常数^[40-42]。 $\ln(C_t/C_0)$ 与时间 t 之间呈线性关系, 而动力学速率常数可以由直线的斜率得到。在时间 t 时, 4-NP 的浓度表示为 C_t , 初始浓度表示为 C_0 , 而 C_t/C_0 则可由 A_t/A_0 表示。在这里, A_t 表示时间 t 时 4-NP 的吸光值, A_0 表示其初始吸光值。

如图 10(a)和(b)所示, MCN-Au(2 nm)作为催化剂时, $\ln(C_t/C_0)$ 与时间存在较好的线性关系, 而 MCN-Au(6 nm)的线性相关性较差, 原因可能是当 Au NPs 粒径增大时, 4-NP 难以占据其活性位点, 因此导致其吸附过程变慢, 线性相关性变差^[43-44]。通过光谱仪等离子体发射光谱(ICP-AES)定量金纳米复合材料中的金含量, 计算可得: 以 MCN-Au(2 nm)为催化剂的 k 和 TOF 值分别为 1.76 min^{-1} 和 70 s^{-1} , 远远高于文献报道磁性四氧化三铁-金纳米复合颗粒的催化效率^[17,28,45-48]; 而 MCN-Au(6 nm)为催化剂的 k 和 TOF 值分别下降到 0.35 min^{-1} 和 12 s^{-1} , 表明小尺寸的金纳米颗粒可为反应提供更多的活性位点, 其催化还原能力更强。

通过图 10(c)和(d)可以看出, MCN-Au 经 5 次循环催化后仍然保持很高的转化率: MCN-Au(2 nm)保持在 98%, MCN-Au(6 nm)93%。由此证明, 原位生成的 Au NPs 与 MCN 之间有着较强的共价键作用, 在循环过程中不易发生脱落, 催化活性未受影响, 因此材料具备良好的稳定性。

3 结论

采用简便可控的方法制备了锚定 Au NPs 的磁性多功能纳米复合颗粒(MCN-Au)。MCN-Au 以 100 nm 左右的亲水 Fe_3O_4 纳米粒子为核, 由硅烷偶联剂 MPTES 在碱性条件下水解生成外层结构, 再通过原位还原在其表面负载尺寸可控的 Au NPs。该方法表面功能化步骤简单, 生成的 Au NPs 嫁接稳定, 且催化活性位点易与反应物接触, 同时有利于产物的脱附。通过调节溶液中自由巯基的含量可以简便调控 Au NPs 的粒径大小, 得到 MCN-Au(2 nm)和 MCN-Au(6 nm)两种材料。在硝基苯酚的催化还原反应中, 催化剂 MCN-Au(2 nm)的 TOF 值与饱和磁强度明显高于 MCN-Au(6 nm), 从而证明负载的纳米

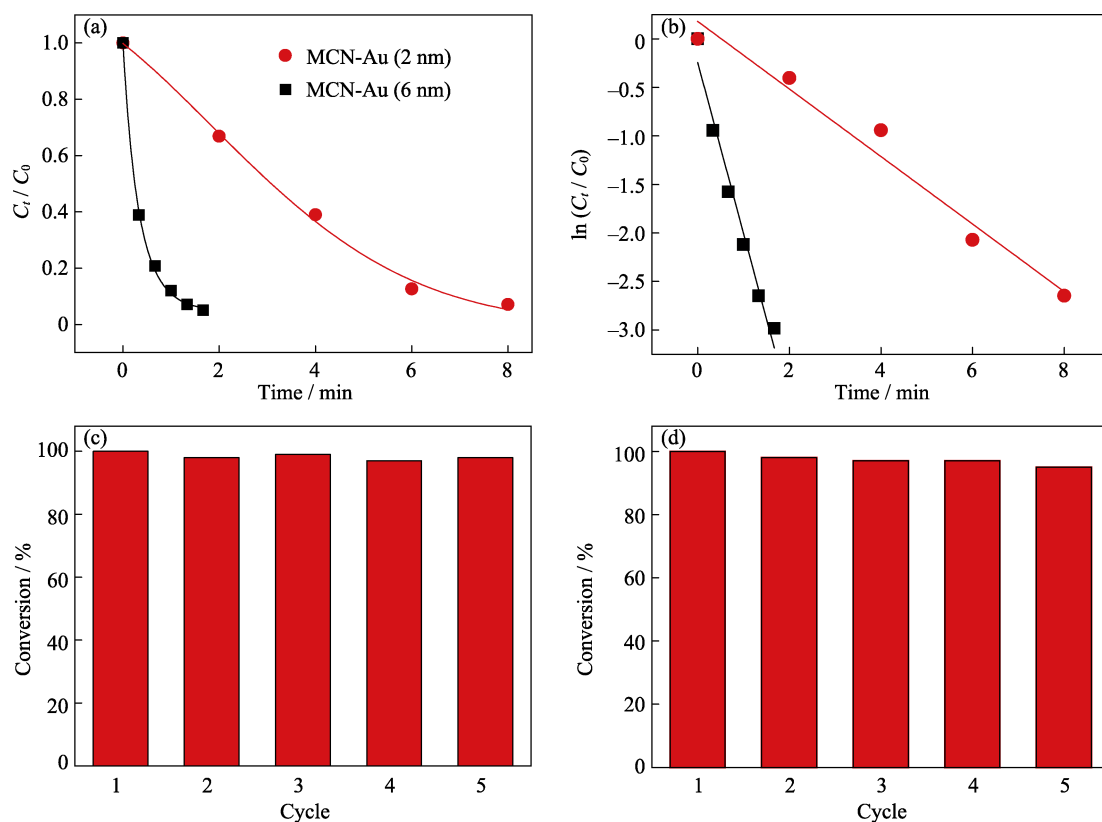


图 10 在 4-NP 催化还原实验中 MCN-Au 的(a) C_t/C_0 和(b) $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间的曲线关系;
(c)MCN-Au(2 nm)和(d)MCN-Au(6 nm)的循环使用性能测试

Fig. 10 Curves of (a) C_t/C_0 and (b) $\ln(C_t/C_0)$ versus the reaction time for the reduction of 4-NP over MCN-Au; the reusability of the (c) MCN-Au(2 nm) and (d) MCN-Au(6 nm)

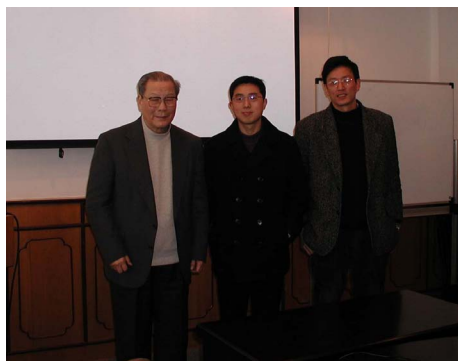
金粒径越小,其催化活性越好。因此,通过简单可控的方法合成稳定性好、可循环使用且催化性能优异的磁性纳米金复合颗粒,在催化剂的快速分离和循环利用方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] MA G, BINDER A, CHI M, *et al.* Stabilizing gold clusters by heterostructured transition-metal oxide-mesoporous silica supports for enhanced catalytic activities for CO oxidation. *Chemical Communications*, 2012, **48**(93): 11413–11415.
- [2] BARAKAT T, ROOKE J C, GENTY E, *et al.* Gold catalysts in environmental remediation and water-gas shift technologies. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(2): 371–391.
- [3] OLIVEIRA R L, KIYOHARAB P K, ROSSI L M. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. *Green Chemistry*, 2010, **12**(1): 144–149.
- [4] LIN F H, DOONG R A. Bifunctional Au-Fe₃O₄ heterostructures for magnetically recyclable catalysis of nitrophenol reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(14): 6591–6598.
- [5] CUI Y L, CHEN H F, TANG D P, *et al.* Au(III)-promoted polyaniline gold nanospheres with electrocatalytic recycling of self-produced reactants for signal amplification. *Chemical Communications*, 2012, **48**(83): 10307–10309.
- [6] NDOKOYE P, LI X Y, ZHAO Q D, *et al.* Gold nanostars: benzyltrimethylammonium chloride-assisted synthesis, plasmon tuning, SERS and catalytic activity. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, **462**: 341–350.
- [7] GATES B C. Supported gold catalysts: new properties offered by nanometer and sub-nanometer structures. *Chemical Communications*, 2013, **49**(72): 7876–7877.
- [8] TAKALE B S, BAO M, YAMAMOTO Y. Gold nanoparticle (AuNPs) and gold nanopore (AuNPore) catalysts in organic synthesis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2014, **12**(13): 2005–2027.
- [9] KULKARNI A, LOBO-LAPIDUS R J, GATES B C. Metal clusters on supports: synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties. *Chemical Communications*, 2010, **46**(33): 5997–6015.
- [10] LIU G Y, JI H F, YANG X L, *et al.* Synthesis of a Au/silica/polymer trilayer composite and the corresponding hollow polymer microsphere with a movable Au core. *Langmuir*, 2008, **24**(3): 1019–1025.
- [11] YUAN C H, LUO W A, ZHONG L N, *et al.* Gold@polymer nanostructures with tunable permeability shells for selective catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**(15): 3515–3519.
- [12] LIU Y C, LI M L, CHEN G F. A new type of raspberry-like polymer composite submicrospheres with tunable gold nanoparticles coverage and their enhanced catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(3): 930–937.
- [13] SONG W, FERRANDEZ D M P, HAANDEL L V, *et al.* Selective propylene oxidation to acrolein by gold dispersed on MgCuCr₂O₄ spinel. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(2): 1100–1111.
- [14] LI Z X, XUE W, GUAN B T, *et al.* A conceptual translation of homogeneous catalysis into heterogeneous catalysis: homogeneous-like heterogeneous gold nanoparticle catalyst induced by ceria supporter. *Nanoscale*, 2013, **5**(3): 1213–1220.
- [15] BEHL M, JAIN P K. Catalytic activation of a solid oxide in electronic contact with gold nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(3): 992–997.
- [16] ZHU C Z, HAN L, HU P, *et al.* Loading of well-dispersed gold nanoparticles on two-dimensional graphene oxide/SiO₂ composite nanosheets and their catalytic properties. *Nanoscale*, 2012, **4**(5): 1641–1646.
- [17] LI J, LIU C Y, LIU Y. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(17): 8426–8430.
- [18] ZHANG Z Y, SHAO C L, ZOU P, *et al.* In situ assembly of well-dispersed gold nanoparticles on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Communications*, 2011, **47**(13): 3906–3908.
- [19] WANG D W, ZHU X M, LEE S F, *et al.* Folate-conjugated Fe₃O₄@SiO₂@gold nanorods@mesoporous SiO₂ hybrid nanomaterial: a theranostic agent for magnetic resonance imaging and photothermal therapy. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, **1**(23): 2934–2942.
- [20] WANG Z H, FU H F, HAN D M, *et al.* The effects of Au species and surfactant on the catalytic reduction of 4-nitrophenol by Au@SiO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(47): 20374–20381.
- [21] MUNNIK P, DE JONGH P E, DE JONG K P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(14): 6687–6718.
- [22] GAWANDE M B, GOSWAMI A, ASEFA T, *et al.* Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(21): 7540–7590.
- [23] SHYLES S, SCHÜNEMANN V, THIEL W R. Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(20): 3428–3459.
- [24] LIU J, QIAO S Z, HU Q H, *et al.* Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications. *Small*, 2011, **7**(4): 425–443.
- [25] WANG D, ASTRUC D. Fast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(14): 6949–6985.
- [26] WANG L Y, LUO J, FAN Q, *et al.* Monodispersed core-shell Fe₃O₄@Au nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(46): 21593.
- [27] RAHMAN Z U, DONG Y L, SU L, *et al.* Mesostructured multifunctional magnetic nanocomposites for potential applications. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**(15): 382–390.
- [28] ZHU Y H, SHEN J H, ZHOU K F, *et al.* Multifunctional magnetic composite microspheres with in situ growth Au nanoparticles: a highly efficient catalyst system. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(5): 1614–1619.
- [29] LIN F H, DOONG R A. Highly efficient reduction of 4-nitrophenol by heterostructured gold-magnetite nanocatalysts. *Applied Catalysis A General*, 2014, **486**: 32–41.
- [30] YAO T J, CUI T Y, WANG H, *et al.* A simple way to prepare Au@polypyrrole/Fe₃O₄ hollow capsules with high stability and their application in catalytic reduction of methylene blue dye. *Nanoscale*, 2014, **6**(13): 7666–7674.
- [31] XUAN S H, WANG Y X, YU J C, *et al.* Preparation, characterization, and catalytic activity of core/shell Fe₃O₄@polyaniline@Au nanocomposites. *Langmuir*, 2009, **25**(19): 11835–11843.
- [32] WANG C, CHEN J, ZHOU X, *et al.* Magnetic yolk-shell mesoporous silica microspheres with supported Au nanoparticles as recyclable high-performance nanocatalysts. *Nano Research*, 2015, **8**(1): 238–245.
- [33] ZENG T, ZHANG X L, WANG S H, *et al.* A double-shelled yolk-like structure as an ideal magnetic support of tiny gold

- nanoparticles for nitrophenol reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(38): 11641–11647.
- [34] ZHENG J M, DONG Y L, WANG W F, *et al.* In situ loading of gold nanoparticles on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ magnetic nanocomposites and their high catalytic activity. *Nanoscale*, 2013, **5**(11): 4894–4901.
- [35] ZHU X Y, GU J L, LI Y S, *et al.* Magnetic core-mesoporous shell nanocarriers with drug anchorages suspended in mesopore interior for cisplatin delivery. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, **196**: 115–121.
- [36] DONG W J, LI Y S, NIU D C, *et al.* Facile synthesis of monodisperse superparamagnetic Fe_3O_4 Core@hybrid@Au shell nanocomposite for bimodal imaging and photothermal therapy. *Advanced Materials*, 2011, **23**(45): 5392–5397.
- [37] DONG W J, LI Y S, NIU D C, *et al.* A simple route to prepare monodisperse Au NP-decorated, dye-doped, superparamagnetic nanocomposites for optical, MR, and CT trimodal imaging. *Small*, 2013, **9**(15): 2500–2508.
- [38] GAO Y P, GU J L, LI L, *et al.* Synthesis of gold nanoshells through improved seed-mediated growth approach: brust-like, in situ seed formation. *Langmuir*, 2016, **32**(9): 2251–2258.
- [39] ZHAI Y G, DONG W J, GAO Y P, *et al.* Preparation of superparamagnetic gold nanocomposites with different diameters and their imaging and therapy applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(9): 951–955.
- [40] LIU G Q, WANG D A, ZHOU F, *et al.* Electrostatic self-assembly of Au nanoparticles onto thermosensitive magnetic core-shell microgels for thermally tunable and magnetically recyclable catalysis. *Small*, 2015, **11**(23): 2807–2816.
- [41] GU S S, WUNDER S, LU Y, *et al.* Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**(32): 18618–18625.
- [42] WUNDER S, LU Y, ALBRECHT M, *et al.* Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidence for substrate-induced surface restructuring. *ACS Catalysis*, 2011, **1**(8): 908–916.
- [43] HVOLBÆK B, JANSSENS T V W, CLAUSEN B S, *et al.* Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2007, **2**(4): 14–18.
- [44] SHIVHARE A, AMBROSE S J, ZHANG H, *et al.* Stable and recyclable Au₂₅ clusters for the reduction of 4-nitrophenol. *Chemical Communications*, 2013, **49**(3): 276–278.
- [45] CAO J, MEI S L, JIA H, *et al.* In situ synthesis of catalytic active Au nanoparticles onto gibbsite-polydopamine core-shell nanoplates. *Langmuir*, 2015, **31**(34): 9483–9491.
- [46] WOO H, KANG H P. Hybrid Au nanoparticles on Fe_3O_4 @polymer as efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Communications*, 2014, **46**(5): 133–137.
- [47] LIN F H, DOONG R A. Catalytic nanoreactors of Au@ Fe_3O_4 yolk-shell nanostructures with various Au sizes for efficient nitroarenes reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(14): 7844–7853.
- [48] WANG Y, LI H, ZHANG J J, *et al.* Fe_3O_4 and Au nanoparticles dispersed on the graphene support as a highly active catalyst toward the reduction of 4-nitrophenol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(1): 615–623.

我与严东生先生



左：严先生；中：施剑林；右：李永生

严东生先生是国家先进无机材料科学与工程科学的奠基人，长期以来，为我国科学事业发展作出的重大贡献自是不言而喻。对于我而言，先生更是博学多识、可亲可敬的良师益友！

依稀记得，与先生的初次见面是在十六年前我申请博士后的面试现场。心中难免的紧张和局促很快就被他慈祥的笑容和充满鼓励的话语所化解。经师易遇，人师难遭！那时先生工作虽忙，但对我工作与生活的关心无微不至，无处不有。我们不时会收到他委托金老师传给我们发表有重要论文的 *Science*、*Nature* 和 *Advanced Materials* 期刊，封面上无一例外地批注着“请 xxx, xxx 同志阅读 P...-P...”。与此同时，先生必定会抽出时间与我们定期进行工作讨论与交流，给予我们更大的动力与勇气，满怀信心投入到接下来的工作中。

后来更是在先生的理解与肯定下，我提前完成博士后研究工作并出站，抓住了在国外开展博士后研究的机会。回国后，虽然没有留在先生的身边工作，但他经常的关心与关注，一直是我努力工作的动力和源泉！先生虽然离开了我们，但他的音容笑貌永远驻留在我心中！先生的教诲永远激励我不断前进！

李永生