

# 一维 Cu-Au 纳米异质结构制备及催化性能研究

陆 标,居乐乐,沈秋平,刘爱萍

(浙江理工大学,光电材料与器件中心,杭州 310018)

**摘 要:**以铜纳米线(CuNWs)为牺牲模板,通过改进的置换反应并结合柯肯达尔效应制备一系列一维 Cu-Au 纳米异质结构,借助扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射等技术探究产物的表面形貌、微观结构及组成。与采用硬模板法制备的一维金属纳米异质结构相比,该方法仅仅通过改变反应物中铜与金的摩尔比就能获得不同形貌的一维铜基纳米异质结构。此外,将这些纳米异质结构材料作为催化剂催化还原对硝基苯酚,其催化性能优于单纯的 Cu NWs 催化剂。其中多孔 Cu-Au 纳米管由于其特殊的空心多孔结构与组分协同作用,表现出最优异的催化活性。

**关键词:**铜纳米线;一维纳米异质结构;牺牲模板;催化性能

**中图分类号:** O69, TB31

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 01-0146-06

## 0 引 言

一维金属纳米材料由于其优异的物理化学性能被广泛应用于催化<sup>[1-2]</sup>、电子器件<sup>[3]</sup>和表面增强拉曼散射等领域<sup>[4]</sup>。相对于零维金属纳米材料,一维纳米结构材料不仅可作为自支撑催化剂,减少纳米颗粒催化剂发生聚集、迁移和奥斯瓦尔德熟化的机率,还能提供一维方向上卓越的电子传输能力<sup>[5-6]</sup>,改善催化剂的催化性能,并且易构筑宏观的二维薄膜或三维多孔的块体材料,因而更贴近实际应用。金属纳米管作为一种特殊的一维纳米材料,其中空及多孔结构有利于反应物吸附、传输和释放,在催化、药物传输和表面增强拉曼散射等方面展现出良好的应用前景,近年来倍受科研工作者的关注。

通常来说,金属纳米管可以借助氧化铝模板或者其它一维纳米硬模板,通过电化学沉积技术获得。但这种方法制备工艺复杂,模板在后续处理过程中难以去除<sup>[7-9]</sup>。牺牲模板法是近些年来快速发展的制备中空、多孔结构的新方法,不仅解决了去除模板的繁琐工艺,并且能方便地控制反应条件获得形态各异的纳米异质结构。例如,Xia 课题组以不同形

貌的 Ag 纳米结构为模板,以氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )、 $\text{NaPdCl}_4$  和  $\text{NaPtCl}_4$  为氧化剂,结合置换反应与柯肯达尔效应制备了空心多孔的 Au-Ag、Pd-Ag 和 Pt-Ag 纳米结构材料<sup>[10]</sup>。但是 Ag 牺牲模板比较昂贵,且反应过程中产生的副产物 AgCl 会覆盖在纳米结构表面,阻碍反应继续进行<sup>[11]</sup>。相比之下,以储量丰富、价格低廉的 Cu 为牺牲模板可以大大降低制备成本,并且  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  还原电势(0.34 V vs 标准氢电极, standard hydrogen electrode (SHE))小于  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  还原电势(0.8 V vs SHE),可为置换反应提供更强大的动力,因而更适合作为模板制备空心多孔纳米材料<sup>[12-13]</sup>。此外,铜作为牺牲模板不会产生难溶的副产物,被氧化的铜以铜离子的形式溶解在溶液里,为反应提供更大的便利<sup>[14]</sup>。

本文以铜纳米线(CuNWs)作为牺牲模板,以  $\text{HAuCl}_4$  为氧化剂,在室温条件下通过改进的置换反应并结合柯肯达尔效应制备了一系列一维纳米异质结构,包括 Cu-Au 纳米线和 Cu-Au 纳米管等。最后将不同一维纳米异质结构作为催化剂,催化还原对硝基苯酚,并探讨不同结构催化剂的催化性能。

收稿日期:2016-01-16 网络出版日期:2016-12-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51272237, 51572242);浙江省自然科学基金项目(LY16E020011);浙江理工大学 521 人才培养计划  
作者简介:陆 标(1991-),男,湖南汨罗人,硕士研究生,主要从事无机纳米催化剂材料合成方面的研究。

通信作者:刘爱萍,E-mail:aipingwz@163.com

## 1 实 验

### 1.1 试剂与材料

氢氧化钠(NaOH)、三水硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、乙二胺( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )、80%水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{HAuCl}_4$ 、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、对硝基苯酚( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ )和硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产。实验中用的去离子水电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

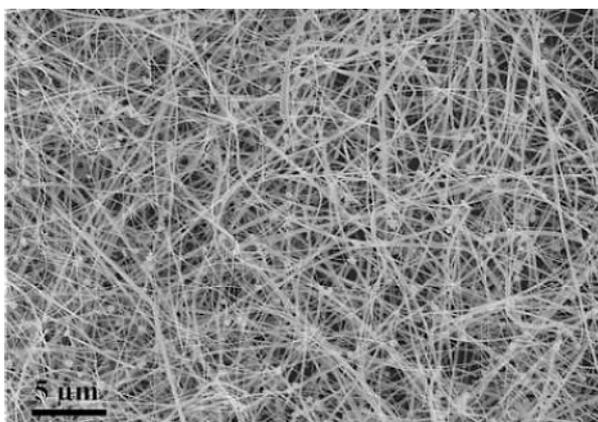
### 1.2 一维 Cu-Au 纳米异质结构制备

**CuNWs 制备:**将 20 mL 15 mol/L 的 NaOH 溶液加入烧瓶,取 1 mL 0.1 mol/L 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液缓慢滴加至烧瓶中,混合均匀并升温至 60 °C。再依次加入 0.17 mL  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  和 30  $\mu\text{L}$  质量分数为 35% 的  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,搅拌均匀后静置反应 90 min。反应结束后将烧瓶移至冰水浴中降温至 10 °C 以下,再用大量冰冻去离子水抽滤洗涤,直至洗涤溶液的 pH 为中性,最后置于真空干燥箱中 50 °C 干燥备用。

**一维 Cu-Au 纳米异质结构制备:**取 4 mg 干燥后的 CuNWs 和 0.3 g PVP 加入至 40 mL 无水乙醇溶液中,超声分散 Cu NWs。取适量 0.4 mmol/L 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液缓慢滴加至上述的乙醇溶液中(滴加速率控制在 0.2 mL/min),混合溶液逐渐由红棕色变为浅紫色,再将混合溶液室温静置反应 1h。最后依次用去离子水和乙醇离心洗涤各 2 次,置于真空干燥箱中干燥待用。反应物具体配比见表 1。

表 1 反应物配比

样品名称	Cu 纳米线/ mg	0.4 mmol/L $\text{HAuCl}_4$ /mL	Cu/Au 摩尔质量比 ( $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Au}}$ )
S <sub>1</sub>	4	10.5	15 : 1
S <sub>2</sub>	4	21.0	7.5 : 1
S <sub>3</sub>	4	42.0	3.75 : 1



(a) CuNWs SEM 图片

### 1.3 性能测试

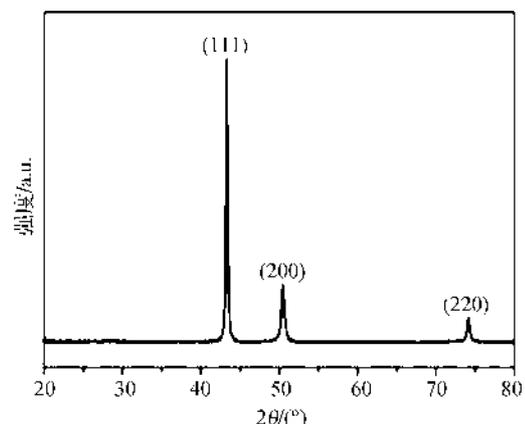
采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、英国牛津仪器公司生产的 INCA 型电子衍射能谱仪(energy diffraction spectrum, EDS)、日本 JEOL 公司生产的 JEOL-2100 型透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)测定材料的表面形貌和成分。采用德国布鲁克公司的 D8 Discover 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析材料的晶体结构。采用 Hitachi U-3900 型紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱测试催化溶液的吸收特性。

以  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  为检测剂,研究不同结构催化剂的催化性能。首先称取一定量的催化剂并加入去离子水超声搅拌均匀,配制浓度为 0.55 mg/mL 的催化剂悬浊液。取 2 mL 0.33 mmol/L 的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  水溶液和新鲜配置的 1.5 mL 30 mmol/L 的  $\text{NaBH}_4$  溶液,加入石英比色皿中混合,溶液迅速变为黄色。然后取 100  $\mu\text{L}$  的催化剂溶液加入上述的黄色混合液中,每隔一定的时间测试其 UV-Vis 吸收光谱。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Cu-Au 纳米异质结构的形貌和微观结构

图 1 为 CuNWs 的 SEM 图片及 XRD 图谱, CuNWs 尺寸分布较为均一,直径为  $120 \pm 20 \text{ nm}$ ,长度为 30~40  $\mu\text{m}$ ,且产物中几乎无杂质粒子出现,纳米线表面光滑。XRD 图谱中出现的三个衍射峰分别对应面心立方铜的(111)、(200)和(220)三强衍射峰(JCPDS 04-0836),且不存在其它杂峰,说明该产物中不存在其它杂质。此外,(200)衍射峰强度低于标准 JCPDS 卡片中衍射峰强度,表明 CuNWs 生长具有择优取向<sup>[15]</sup>。



(b) CuNWs XRD 图谱

图 1 CuNWs 的 SEM 图片和 XRD 图谱

根据标准电极电势表,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  的还原电势低于  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  的还原电势(1.52 V vs SHE), 因此  $\text{Au}^{3+}$  与 Cu 之间能发生置换反应。以 Cu NWs 作为牺牲模板, 缓慢滴加不同量的  $\text{HAuCl}_4$  溶液并发生置换反应, 其中加入表面活性剂 PVP 是为了提高 Cu NWs 的分散性并降低置换反应速率, 缓慢滴加低浓度  $\text{HAuCl}_4$  溶液也是为了降低反应速率, 使得产物能够全部沉积在 Cu NWs 表面。图 2 显示了不同 Cu/Au 摩尔质量比下得到的 Cu-Au 纳米异质结构的形貌。当 Cu/Au 摩尔质量比为 15:1 时, 产物为表面附着有大量 Au 纳米粒子的实心 Cu NWs, 如图 2(a); 当 Cu/Au 摩尔质量比为 7.5:1 时, 产物为表面覆盖有大量 Au 纳米粒子的部分中空 Cu NWs, 如图 2(b); 当 Cu/Au 摩尔质量比降低至 3.75:1 时, 产物转变为表面覆盖有大量 Au 纳米粒子的多孔纳米管, 如图 2(c)。该多孔纳米管尺寸分布较均一, 直径比单纯的 CuNWs 直径略大。实验结果表明, 仅仅通过增加反应物中  $\text{HAuCl}_4$  的量, 产物的微观结构就可以由纳米线转变为多孔纳米管, 这是置换反应和柯肯达尔效应共同作用的结果<sup>[16-17]</sup>。反应初期, 当反应溶液中加入少量的  $\text{HAuCl}_4$  溶液时, 由于  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  与  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  存在较大还原电势差,  $\text{Au}^{3+}$  会迅速与 Cu NWs 表面的 Cu 原子发生置换反应,  $\text{Au}^{3+}$  被还原为 Au 原子并通过异质形核过程吸附在 Cu NWs 表面。随着被还原的 Au 原子增多, Au 纳米粒子逐渐长大至尺寸为 3~5 nm。由于人为降低了反应速率, 使得 Au 纳米粒子几乎全部生长在 Cu NWs 表面且粒径均一(图 2a), 此阶段主要是置换反应起主导作用。随着反应溶液中  $\text{HAuCl}_4$  含量增多, 由于 Cu 原子尺寸小于 Au 原子尺寸, 使得 Cu 原子向外扩散溶解的速率大于 Au 原子向内扩散沉积的速率, 产生柯肯达尔效应, 导致 Cu NWs 内部出现空洞(图 2b)。当反应溶液中  $\text{HAuCl}_4$  含量进一步增大, 纳米线完全转变为表面粗糙的纳米管, 且存在不规则的孔洞(图 2c 和 d), 此阶段主要是置换反应和柯肯达尔效应共同作用的结果(图 3)。通过 EDS 表征样品的成分, 得出样品  $\text{S}_2$  中 Cu 与 Au 的原子百分比为 6.2:1, 样品  $\text{S}_3$  中 Cu 与 Au 的原子百分比为 2.6:1, 该结果与按理论反应方程式( $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Cu}^{2+}$ )计算的结果( $\text{S}_2 = 6.0, \text{S}_3 = 2.3$ )接近, 说明  $\text{Au}^{3+}$  仅仅被 Cu 还原, 且生成的 Au 几乎都沉积在纳米线表面。

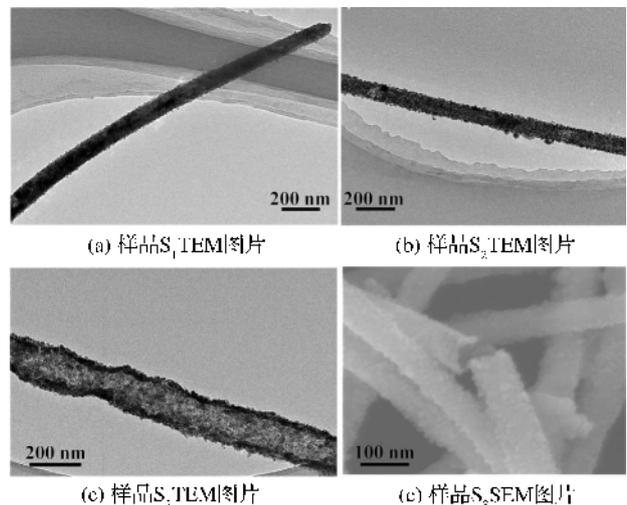


图 2 不同样品的 TEM 和 SEM 图片

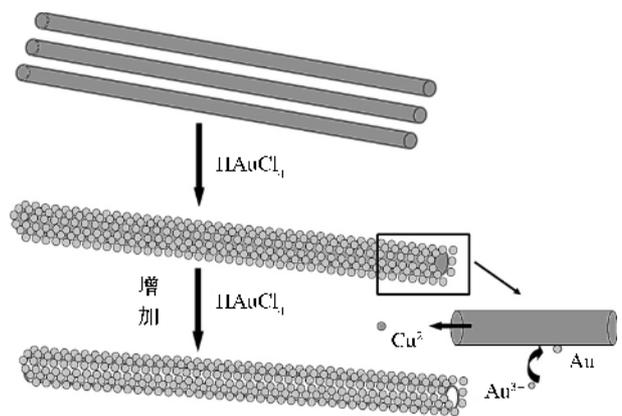


图 3 反应过程示意图

图 4(a)为不同样品的 XRD 图谱, 样品  $\text{S}_1$  呈现出 Au 的(111)、(200)、(220)、(311)衍射峰(PDF Card No. 04-0784)和 Cu 的(111)、(200)、(220)衍射峰(PDF Card No. 04-0836), 未出现其它杂质衍射峰, 如  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{AuCu}$  合金等。由于生长在 Cu NWs 表面的 Au 纳米粒子尺寸小于 10 nm, 使得 Au 的衍射峰半峰宽变宽。随着反应溶液中  $\text{HAuCl}_4$  量增加, Cu 的衍射峰逐渐减弱, 直至 XRD 图谱中消失。样品  $\text{S}_2$  XRD 图谱中出现了微弱  $\text{Cu}_2\text{O}$  衍射峰, 是由于加入的  $\text{Au}^{3+}$  不能完全氧化 Cu NWs, 剩余的部分 Cu 单质可能会在反应过程中或者洗涤过程中被氧气氧化形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。图 4(b)显示了 Cu-Au 纳米管(样品  $\text{S}_3$ )的选区电子衍射图谱, 同心圆环分别对应于 Au (111)、(200)、(220)和 (311)晶面, 表明单晶 Cu NWs 通过置换反应转变为多晶的纳米管, 高分辨的 TEM 图片中 0.237 nm 和 0.236 nm 对应了 Au 的(111)晶面间距, 0.213 nm 对应了 Cu 的(111)晶面间距(图 4c)。

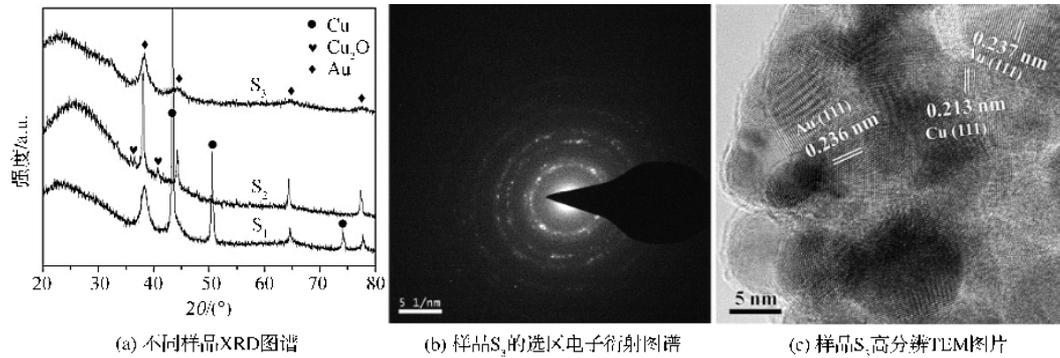


图 4 不同样品的 XRD 图谱, 样品  $S_3$  的选区电子衍射与高分辨 TEM 图片

### 2.2 Cu-Au 纳米异质结构的催化性能

对氨基苯酚( $C_6H_5NH_2$ )又名对氨基苯胺或者 4-氨基苯酚,是一种有机合成中间体,广泛应用于制药工业、染料工业和油品添加剂等领域<sup>[18]</sup>。 $C_6H_5NH_2$  主要是由  $C_6H_5NO_3$  催化加氢还原制得,此反应经常用来测试催化剂催化还原的能力。在过量的  $NaBH_4$  存在条件下,金属纳米材料能够大大促进  $BH_4^-$  还原  $C_6H_5NO_3$  为  $C_6H_5NH_2$ ,催化活性可以通过  $C_6H_5NO_3$  还原速率反映,并通过 UV-vis 吸收光谱的特征吸收峰强度进行观测。 $C_6H_5NO_3$  水溶液的特征吸收峰位于 320 nm 附近,当加入  $NaBH_4$  后, $C_6H_5NO_3$  在碱性溶液中转变为离子态,溶液颜色迅速由淡黄色变为黄色,此时 320 nm 吸收峰消失,在 400 nm 处出现更强的  $C_6H_5NO_3$  的离子态的特征吸收峰<sup>[19]</sup>。在不加催化剂条件下,400

nm 处特征吸收峰经过很长时间几乎没有变化,如图 5(a)。这是由于负离子  $BH_4^-$  与  $C_6H_5NO_3$  的离子相互排斥,存在能量势垒障碍,说明在不加入催化剂条件下该还原反应难以进行<sup>[20]</sup>。当加入 0.055 mg Cu NWs 后,溶液由黄色缓慢变为无色,UV-vis 吸收光谱中 400 nm 处的吸收峰强度逐渐下降,316 nm 处出现新的吸收峰且强度缓慢增强,表明  $C_6H_5NO_3$  逐渐被还原为  $C_6H_5NH_2$ ,如图 5(b)。反应方程式如方程 1 所示。分别加入相同质量(0.055 mg)催化剂  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  和 Au 纳米粒子(AuNPS,粒径约为 25 nm),并测试反应过程中溶液 UV-vis 吸收光谱的变化,如图 5(c)–(f)所示。与 Cu NWs 相比,这四种催化剂能在更短的时间内催化还原  $C_6H_5NO_3$ ,且加入样品  $S_3$  时,400 nm 处特征吸收峰消失最快,表明对  $C_6H_5NO_3$  的催化还原速度最快(图 5(f))。

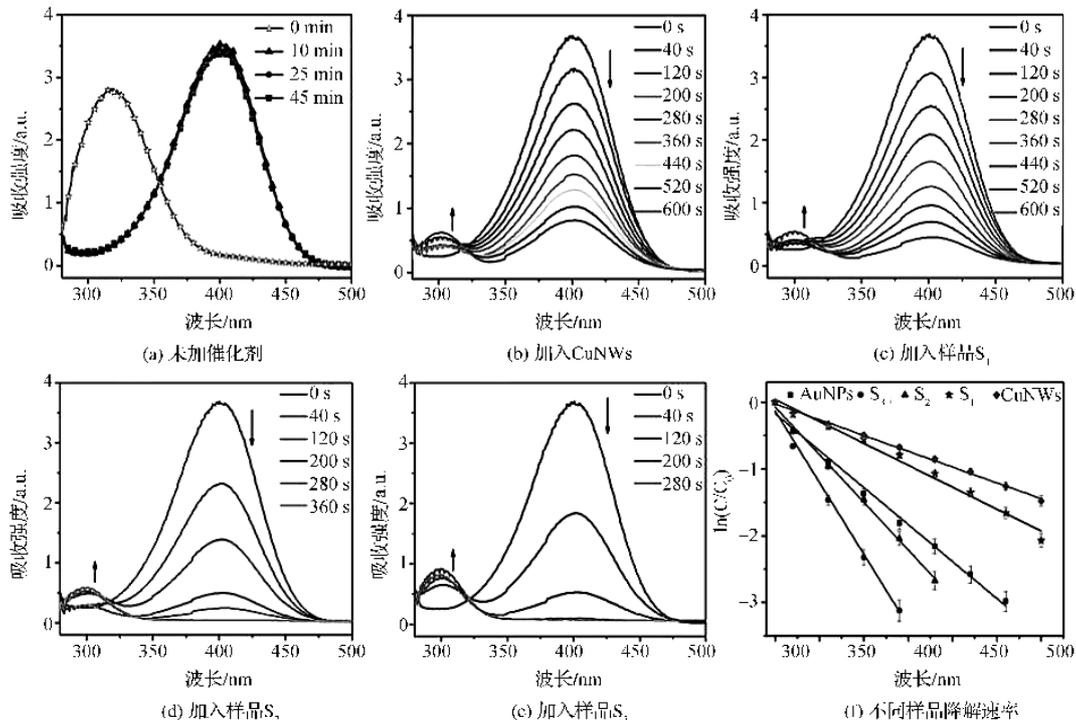
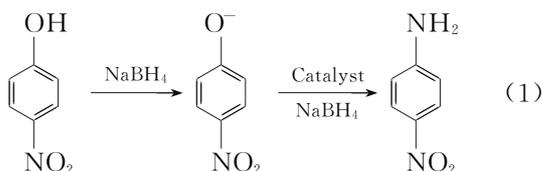


图 5 不同催化剂的 UV-vis 吸收光谱及降解速率



根据文献报道,反应式(1)中的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  浓度变化可以用其 400 nm 处特征吸收峰的强度变化替代,因此绘制了反应物相对浓度变化与反应时间的关系曲线,如图 5(f)所示。通过拟合得出反应物相对浓度变化与反应时间呈线性关系,说明在加入过量  $\text{NaBH}_4$  条件下该反应是准一级动力学反应,计算分析得到不同催化剂反应速率常数和活性因子,如表 2 所示,误差棒为测定 6 次计算得到的标准偏差 ( $< 5\%$ )。其中 CuNWs、样品  $S_1$ 、样品  $S_2$ 、样品  $S_3$  和 Au 纳米粒子的反应速率常数分别为  $0.0024 \text{ S}^{-1}$ 、 $0.0033 \text{ S}^{-1}$ 、 $0.0066 \text{ S}^{-1}$ 、 $0.0110 \text{ S}^{-1}$  和  $0.0057 \text{ S}^{-1}$ ,样品  $S_3$  速率常数最大,具有最大的催化活性。我们推测造成催化性能差异的主要原因是:a) 采用牺牲模板法制备的一维金属纳米结构材料在一维方向上有利于电子传输;b) 一维纳米结构材料可作为自支撑催化剂,减少纳米颗粒催化剂发生聚集、迁移和奥斯瓦尔德熟化的机率,改善催化剂的催化性能;c) 一维纳米结构表面粗糙并附着粒径约为 5 nm 的催化剂粒子,相对于光滑表面的一维纳米结构材料具有更大的比表面积,并且粗糙表面具有更多的棱角和凸凹隆起,提供了更多的催化活性位点;d) 样品  $S_3$  形成的一维纳米多孔管状结构,相对于实心纳米线具有更大的比表面积,反应分子能够接触到管内壁的原子,内部中空结构可以作为传质通道,利用反应分子进出纳米管内部;e) 由于 Au 与 Cu 的电子亲和势不同,当二种金属接触时,其界面处会发生电子传输,从而引起两种金属局域电子结构发生变化,使得 Cu-Au 纳米异质结构的催化活性优于单独金属催化剂的催化活性<sup>[21-22]</sup>。综上所述,以 Cu NWs 为牺牲模板,通过简单的调控反应物中 Cu 与 Au 的合适比例,能够制备出催化性能优良的中空管状 Cu-Au 催化剂。

表 2 不同催化剂还原  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$  的速率常数和活性因子

催化剂	质量/mg	速率常数/ $\text{S}^{-1}$	活性因子/ $(\text{S}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1})$
Cu NWs	0.055	0.0024	0.043
$S_1$	0.055	0.0033	0.060
$S_2$	0.055	0.0066	0.120
$S_3$	0.055	0.0110	0.200
AuNPs	0.055	0.0057	0.104

### 3 结论

采用一维 CuNWs 作为模板,通过牺牲模板法在置换反应和柯肯达尔效应共同作用下制备了一系列一维纳米异质结构,包括 Cu-Au 纳米线和 Cu-Au 多孔纳米管,能够在室温条件下通过简单的调控反应物比例,控制产物的组分、形貌、内部结构和表面结构。将不同产物应用于催化对硝基苯酚还原反应,比较不同催化剂的催化性能。其中,Cu-Au 多孔纳米管由于其空心多孔结构,并且粗糙表面附着粒径为 5 nm 左右的 Au 纳米粒子,具有高比表面积和大量活性位点,表现出最优的催化性能。本方法可以为制备其他一维多金属纳米异质结构催化剂提供实验参考。

### 参考文献:

- [1] SU L, SHRESTHA S, ZHANG Z, et al. Platinum-copper nanotube electrocatalyst with enhanced activity and durability for oxygen reduction reactions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(39):12293-12301.
- [2] CUI C, LI H, LIU X, et al. Surface composition and lattice ordering-controlled activity and durability of CuPt electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(6):916-924.
- [3] JASON N N, SHEN W, CHENG W. Copper nanowires as conductive ink for low-cost draw-on electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30):16760-16766.
- [4] JIANG Z, ZHANG Q, ZONG C, et al. Cu-Au alloy nanotubes with five-fold twinned structure and their application in surface-enhanced Raman scattering [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(35):18192-18197.
- [5] LIANG H W, CAO X, ZHOU F, et al. A free-standing Pt-nanowire membrane as a highly stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12):1467-1471.
- [6] CHEN Z, WAJE M, LI W, et al. Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(22):4060-4063.
- [7] ZHANG X, DONG D, LI D, et al. Direct electrodeposition of Pt nanotube arrays and their enhanced electrocatalytic activities [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1):190-193.
- [8] GE Y, FA W, ZHOU J, et al. Single-walled gold nanotubes grown in carbon nanotubes: molecular dynamics simulations [J]. *Physics Letters A*, 2010, 374(31):3258-3262.
- [9] GAO P, ZHAN C, LIU M. Controlled synthesis of double-and multiwall silver nanotubes with template

- organogel from a bolaamphiphile[J]. *Langmuir*, 2006, 22(2):775-779.
- [10] XIA X, ZENG J, ZHANG Q, et al. Recent developments in shape-controlled synthesis of silver nanocrystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(41):21647-21656.
- [11] SUN Y, XIA Y. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(11):1569-1572.
- [12] RATHMELL A R, BERGIN S M, HUA Y L, et al. The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(32):3558-3563.
- [13] LU X, MCKIERNAN M, PENG Z, et al. Noble-metal nanotubes prepared via a galvanic replacement reaction between Cu nanowires and aqueous  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , or  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  [J]. *Science of Advanced Materials*, 2010, 2(3):413-420.
- [14] XIE S, JIN M, TAO J, et al. Synthesis and characterization of  $\text{Pd}@M_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $M = \text{Au}, \text{Pd}, \text{and Pt}$ ) nanocages with porous walls and a yolk-shell structure through galvanic replacement reactions[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(47):14974-14980.
- [15] WANG L, CHEN H, CHEN M. Facile synthesis and characterization of Au-Cu, Pt-Cu nanotubes by sacrificial template method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 53:185-189.
- [16] YIN Y, RIOUX R M, ERDONMEZ C K, et al. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect [J]. *Science*, 2004, 304(5671):711-714.
- [17] WANG J X, MA C, CHOI Y, et al. Kirkendall effect and lattice contraction in nanocatalysts: a new strategy to enhance sustainable activity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(34):13551-13557.
- [18] SUN Y, ZHANG F, XU L, et al. Roughness-controlled copper nanowires and Cu nanowires-Ag heterostructures: synthesis and their enhanced catalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(43):18583-18592.
- [19] ZHANG P, SUI Y, XIAO G, et al. Facile fabrication of faceted copper nanocrystals with high catalytic activity for p-nitrophenol reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(5):1632-1638.
- [20] ZHANG Z, SHAO C, SUN Y, et al. Tubular nanocomposite catalysts based on size-controlled and highly dispersed silver nanoparticles assembled on electrospun silica nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(4):1387-1395.
- [21] ZHANG J, VUKMIROVIC M B, SASAKI K, et al. Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(36):12480-12481.
- [22] HUANG X, LI Y, ZHOU H, et al. Simplifying the creation of dumbbell-like Cu-Ag nanostructures and their enhanced catalytic activity [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(31):9505-9510.

## Preparation and Catalytic Performance of One-Dimensional Cu-Au Nano-heterostructure

LU Biao, JU Lele, SHEN Qiuping, LIU Aiping

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** A series of one-dimensional Cu-Au nano-heterostructures were synthesized through combining modified galvanic replacement reactions with the Kirkendall effect and using Cu nanowires (Cu NWs) as the sacrificial template. The surface morphology, microstructure and components of these nano-heterostructures were investigated by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction technology. Compared with one-dimensional metal nano-heterostructures prepared with hard template method, our method could gain one-dimensional Cu-based nano-heterostructures with different morphologies just by changing the reactant molar ratio of Cu and Au in the reaction system. Furthermore, these one-dimensional Cu-Au nano-heterostructures could be used as chemocatalysts for the catalytic reduction of 4-nitrophenol, and the catalytic performance was superior to Cu NWs catalyst. Especially, the porous Cu-Au nanotubes show the most outstanding catalytic performance due to the specific porous nanostructure and synergistic effect of their constituents.

**Key words:** Cu nanowires; one-dimensional heterostructures; sacrificial template; catalytic performance  
(责任编辑: 许惠儿)