

## AuCu 双金属纳米颗粒的制备、表征及性能探究

毛远洋, 贾会敏\*, 何伟伟

(河南省微纳米能量储存与转换材料重点实验室, 许昌学院 新材料与能源学院 表面微纳米材料研究所, 河南 许昌 461000)

**摘要:** 采用水热法制备 AuCu 双金属纳米颗粒, 并用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和紫外可见光谱(UV-Vis)进行表征, 初步研究了其对 4-硝基苯酚(4-NP)还原的催化性能和光热效应。结果表明, 制备时不同的  $\text{AuCl}_4^-/\text{Cu}^{2+}$  摩尔比( $r_{\text{Au}}$ )可以调控 AuCu 双金属纳米颗粒的组分和形貌, XRD 和吸收光谱特征随  $r_{\text{Au}}$  的增加表现出更明显的金的特征,  $r_{\text{Au}} > 0.5$  时得到的颗粒具有典型的核-壳结构; 核-壳结构的 AuCu 双金属纳米颗粒对 4-NP 还原表现出更好的催化活性, 受光热效应影响, 532 nm 激光照射能够加强催化活性; 在激光辐射作用下, 不同 AuCu 双金属纳米颗粒具有相似的光热效应。

**关键词:** AuCu 双金属纳米颗粒; 水热法; 核-壳结构; 催化活性; 光热效应

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2020)01-0025-06

### Preparation, Characterization and Property Exploration of AuCu Bimetallic Nanoparticles

MAO Yuan-yang, JIA Hui-min\*, HE Wei-wei

(Key Laboratory of Micro-Nano Materials for Energy Storage and Conversion of Henan Province, College of Advanced Material and Energy, Institute of Surface Micro and Nano Materials, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan, China)

**Abstract:** AuCu bimetallic nanoparticles were prepared by hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The photothermal effect and catalytic activity for 4-nitrophenol (4-NP) reduction were studied. The results show that the composition and morphology of AuCu bimetallic nanoparticles can be tuned by changing  $\text{AuCl}_4^-/\text{Cu}^{2+}$  molar ratios ( $r_{\text{Au}}$ ) during preparation. The XRD and UV-Vis spectra show the evident characteristics of gold component were observed with the increase of  $r_{\text{Au}}$ . When the  $r_{\text{Au}}$  is  $> 0.5$ , the particles have a typical core-shell structure. The core-shell AuCu bimetallic nanoparticles exhibit better catalytic activity for the reduction of 4-NP, and their catalytic activity can be enhanced by 532 nm laser irradiation because of the photothermal effect. In addition, different AuCu bimetallic nanoparticles have similar photothermal effects.

**Key words:** AuCu bimetallic nanoparticles; hydrothermal method; core-shell structure; catalytic activity; photothermal effect

贵金属纳米颗粒因具有独特的物理化学性能, 使其在催化、生物传感、生物医学等领域具有广泛的研究和应用<sup>[1-5]</sup>。例如: 通过制备不同形貌、尺寸的金纳米颗粒, 其相应的局域表面等离子体共振(LSPR)、生物相容性和催化性能都会随之改变, 进

而促进了其在光热疗法、影像学、药物合成和污染控制等方面的综合应用<sup>[6-7]</sup>。由于贵金属稀缺而且价格昂贵, 实现贵金属的替代或部分替代一直是本领域的研究关注点。铜作为一种常见的金属, 形成的纳米颗粒与贵金属纳米颗粒具有相似的物理化学特

收稿日期: 2019-07-08

基金项目: 国家自然科学基金(51722256), 河南省高校科技创新团队支持计划(19IRTSTHN026)

第一作者: 毛远洋, 男, 本科生, 研究方向: 纳米材料的制备及性能表征。E-mail: 13283743272@163.com

\*通讯作者: 贾会敏, 女, 博士, 副教授, 研究方向: 纳米功能材料的研究。E-mail: jhmxcu2015@163.com

性<sup>[8]</sup>,但铜暴露于空气中容易被氧化、污染。将金与铜结合形成 AuCu 双金属纳米颗粒,可以尝试金的替代并缓解铜的氧化污染。

有关 AuCu 双金属纳米颗粒的制备方法<sup>[9-10]</sup>有溶胶-凝胶法和磁控溅射气相等。但它们的制备步骤繁多、实验条件要求苛刻,难以在工业生产中实现大量生产。因此,寻找一种步骤简单、实验条件相对宽松和又能显著提升性能的 AuCu 双金属纳米颗粒的制备方法是一件有意义的事情。水热法<sup>[11-12]</sup>是一种非常简单的制备方法,制备的纳米晶粒较均匀,在科学研究和工业生产中广泛应用。

本文采用水热法制备不同的 AuCu 双金属纳米颗粒,对其结构、形貌、成分及 LSPR 特性进行表征,研究不同 AuCu 双金属纳米颗粒对还原 4-硝基苯酚(4-NP)的催化性能及激光照射下的光热效应。

## 1 实验

### 1.1 试剂和装置

二氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , AR)、六水氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR)、甘氨酸(AR)、4-硝基苯酚(4-NP, AR)、聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP, AR)均购于国药集团化学试剂有限公司;氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AR)、硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ , AR)购于美国 Alfa 试剂有限公司。

实验用反应釜为不锈钢材质,容积 30 mL。离心机为台式高速离心机 H1850(湘仪离心机仪器有限公司 H1850 型)。激光光源为 532 nm 激光器(长春新产业光电技术有限公司, MGL-N-532 nm-5W-17010131 型绿光激光器)。测温装置为磁力加热搅拌器测温探头(德国 IKA C-MAG HS7 型)。

### 1.2 AuCu 双金属纳米颗粒的制备

分别称量 0.18 g 和 0.44 g 的甘氨酸和 PVP 各 5 份,分别装入 5 个 30 mL 试剂瓶中,并分别将 24.28 mmol/L 的  $\text{HAuCl}_4$ 、100 mmol/L  $\text{CuCl}_2$  和 100 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  溶液按表 1 所列条件摩尔比值( $n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ni}}=1:6:6$ 、 $1:3:3$ 、 $1:2:2$ 、 $2:3:3$ 、 $1:1:1$ ,以加入的  $\text{NiCl}_2$  溶液 520  $\mu\text{L}$  为基准)加入,用去离子水定容到 10.6 mL。将 5 个试剂瓶分别搅拌和超声各 5 min,然后将溶液分别转入 5 个反应釜中,放入电热鼓风干燥箱中 200 $^{\circ}\text{C}$  反应 6 h。冷却至室温后,取出样品用去离子水清洗,并在 10000 r/min 的转速下离心 10 min,重复 3 次。最后用去离子水均定容至 4 mL,得到表 1 所列(Au+Cu)浓度均为 13 mmol/L,不同

Au/Cu 摩尔比( $r_{\text{Au}}=n_{\text{Au}}/n_{\text{Cu}}$ )的 5 种(1 $^{\#}$ ~5 $^{\#}$ ) AuCu 双金属纳米颗粒悬浮液,用于后续表征和性能测试。

表 1 AuCu 双金属纳米颗粒样品制备编号

Tab.1 Sample preparation serial number of AuCu bimetallic nanoparticles

No.	$V(\text{HAuCl}_4)/\mu\text{L}$	$V(\text{CuCl}_2)/\mu\text{L}$	$V(\text{NiCl}_2)/\mu\text{L}$	$n_{\text{Au}}:n_{\text{Cu}}:n_{\text{Ni}}$	$r_{\text{Au}}$
1 $^{\#}$	357	520	520	1:6:6	0.17
2 $^{\#}$	714	520	520	1:3:3	0.33
3 $^{\#}$	1071	520	520	1:2:2	0.50
4 $^{\#}$	1428	520	520	2:3:3	0.67
5 $^{\#}$	2142	520	520	1:1:1	1.00

### 1.3 样品表征和测试

采用德国 Germany Bruker 公司 D8-Advance X 射线粉末衍射仪(XRD)进行样品物相分析。采用美国 FEI 公司 TECNAI G2 F20 U-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)对样品的微观形貌、尺寸进行观察与分析,配合美国 FEI 公司牛津电制冷能谱仪(X-Max 50)进行能量色散 X 射线光谱(EDS)元素含量分析。采用美国安捷伦公司 Cary-5000 型紫外-可见-近红外光谱仪(UV-Vis-NIR)测定样品的光吸收性能。

### 1.4 4-NP 的催化还原实验

1) 无光照催化还原。将 9.0 mL 等份  $4 \times 10^{-4}$  mol/L 的 4-NP 水溶液和 1 mL 的 1.2 mol/L  $\text{NaBH}_4$  溶液混合,将其在冰水浴中搅拌 10 min。将 0.5 mL 该混合物与 2.5 mL 的水加入到单独的石英池。然后,分别向每个石英池添加一种 5  $\mu\text{L}$  AuCu 纳米颗粒的悬浮液以启动还原反应,以 1.0 min 间隔记录反应动力学(以 400 nm 处的吸光度表示)。

2) 激光作用下的催化还原。采用与无光照催化还原基本相同的步骤,设置有/无激光作用两组实验进行催化还原反应。分别向每组每个石英池添加一种 5  $\mu\text{L}$  AuCu 纳米颗粒的悬浮液,以 2 min 间隔记录反应动力学。其中光照组每记录一次后立即用 10 W 绿激光(532 nm)照射 1 min,再次记录,如此循环 10 次。

### 1.5 光热实验

向 5 个石英池中分别加入 1 mL 去离子水和一种 2 mL AuCu 纳米颗粒悬浮液,搅拌使其混合均匀。用 10 W 绿激光(532 nm)照射,用感温探头测定溶液温度,每 1 min 记录 1 次。比较不同 AuCu 双金属纳米颗粒的光热效应。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AuCu 双金属纳米颗粒的水热法制备

在制备的过程中,通过固定 PVP、甘氨酸、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的量,调整  $\text{AuCl}_4^-/\text{Cu}^{2+}$  的摩尔比( $r_{\text{Au}}=n_{\text{Au}}/n_{\text{Cu}}$ ),制备出不同金含量的 AuCu 双金属纳米颗粒。在反应过程中<sup>[12-14]</sup>,PVP 充当表面活性剂、还原剂、分散剂、晶形生长控制剂;甘氨酸发挥控制金属离子被还原速率的作用; $\text{Ni}^{2+}$  作为形貌控制剂。

### 2.2 不同 AuCu 纳米颗粒的表征

#### 2.2.1 X 射线衍射(XRD)

为了研究不同  $r_{\text{Au}}$  条件下制备的 AuCu 双金属纳米颗粒的物相结构,将分散在去离子水中的产物分别点滴在单晶硅片上,真空干燥,用 XRD 进行表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,不同 AuCu 双金属纳米颗粒的强衍射峰分别与 Au(PDF: 1-1172)和 Cu(PDF: 3-1018)的标准卡片相对应,表明不同摩尔比制备的 AuCu 双金属纳米颗粒主要由同为面心立方结构的金相和铜相所组成。此外,通过衍射峰的变化可以看出,随着制备时  $r_{\text{Au}}$  的增加,

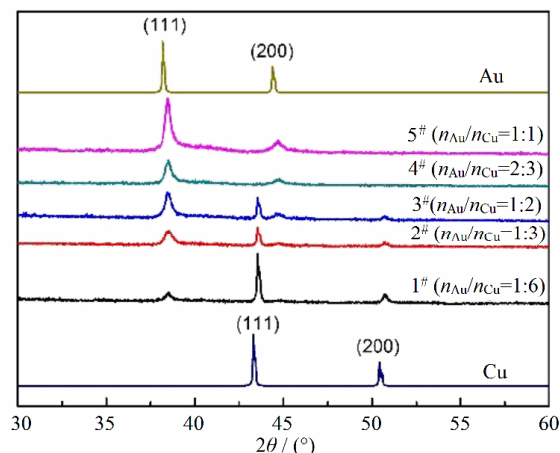


图 1 不同 AuCu 纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of different AuCu nanoparticles

属于铜的  $43^\circ$  和  $50^\circ$  处的衍射峰的强度逐渐减弱,而属于金的  $38^\circ$  和  $44^\circ$  处的衍射峰强度逐渐增强。

#### 2.2.2 透射电子显微镜(TEM)

将分散到去离子水中的样品分别点滴在 Ni 制的 Ni 网上,低温真空干燥,然后利用 TEM 对不同的 AuCu 双金属纳米颗粒进行了微观形貌表征,如图 2 所示。

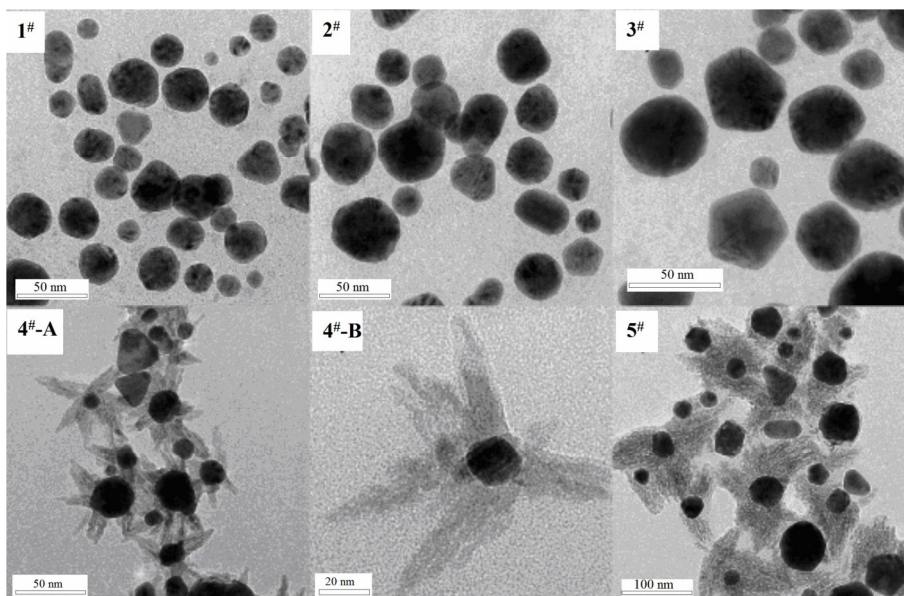


图 2 不同 AuCu 纳米颗粒样品的 TEM 图像

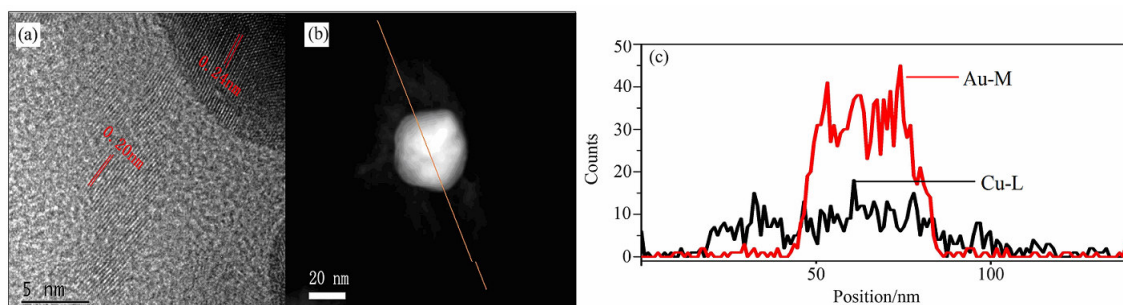
Fig.2 TEM images of different AuCu nanoparticles

图 2 显示当  $r_{\text{Au}}$  小于 0.5 时,制备的 AuCu 纳米颗粒为类球型,且颗粒大小随金含量的增加而增大,如图 2 中 1#~3# 样品的 TEM 图像所示。当  $r_{\text{Au}}$  大于 0.5 时,所制备的 AuCu 双金属纳米颗粒为核-壳结构,核的形貌为类球型,壳的形貌类似于树突形,且随比值的增大突枝逐渐减少,最终成为絮状物,

壳的厚度也逐渐加厚,如图 2 中 4# 和 5# 样品所示。

#### 2.2.3 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)

为了进一步了解样品的内部结构、成分,利用 HRTEM 对  $r_{\text{Au}}=0.67$  的 AuCu 双金属纳米颗粒(4# 样品)进行表征,如图 3 所示。



(a). HRTEM; (b). 高分辨透射电镜-高角环形暗场图(HR transmission mirror-high angle annular dark field map); (c). 元素线扫描(Element line scan)

图 3 AuCu 纳米颗粒(4<sup>#</sup>样品,  $r_{Au}=0.67$ )的 HRTEM 表征

Fig.3 HRTEM characterization of AuCu nanoparticles (Sample 4<sup>#</sup>,  $r_{Au}=0.67$ )

图 3(a)显示所得的 AuCu 双金属纳米颗粒为核壳结构, 壳的晶格条纹间距为 0.20 nm, 与标准 Cu(111)的晶面间距相同, 核的晶格条纹间距为 0.24 nm 与标准 Au(111)的晶面间距相当一致。为了解金和铜元素在单个纳米颗粒中的分布情况, 用 HRTEM-EDS 对单个颗粒作元素线扫描, 扫描线如图 3(b)所示, 元素分布如图 3(c)。对于选定的 AuCu 双金属纳米颗粒, 线扫描结果显示金和铜 2 种元素量分布不相同, 核的主要分布元素为金, 铜元素在壳表面区域与壳外近距离区域含量相当。晶格条纹和线扫描数据证实纳米颗粒为以金为核、以铜为壳的结构。

#### 2.2.4 局域表面等离子体共振效应(LSPR)

金和铜纳米颗粒都具有 LSPR 特性。采用 UV-Vis-NIR 光谱仪测试了不同样品分散在去离子水中的吸收光谱图, 如图 4 所示。

从图 4 可以看出不同比例制备的 AuCu 双金属纳米颗粒在 558 nm 附近处均有一个明显的特征吸收峰。吸收峰位置随金含量增加未发生显著变化, 这主要是由类球型的金核所决定, 而以铜为主的壳

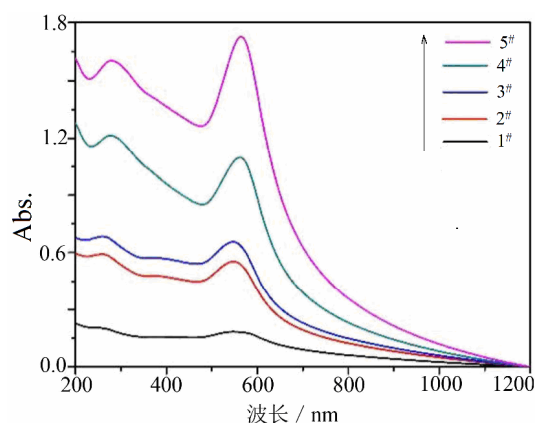


图 4 不同 AuCu 纳米颗粒的吸收光谱图

Fig.4 Absorption spectra of different AuCu nanoparticles

对其吸收峰峰位的影响几乎相同或不起作用。558 nm 处吸收峰的强度与  $r_{Au}$  正相关, 表明 LSPR 效应大小与纳米颗粒中的金含量有关。

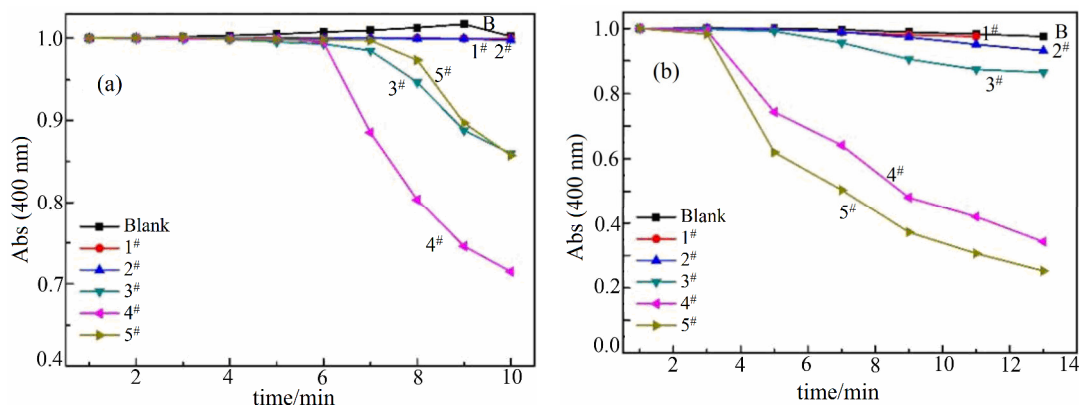
#### 2.3 AuCu 双金属纳米颗粒的催化性能

4-硝基苯酚(4-NP)是一种在工业和环境中常见的毒性高、生物降解性差且在水中溶解度高的污染物<sup>[15]</sup>。而 4-NP 的还原产物 4-氨基苯酚(4-AP)具有低毒性、易降解, 并且在工业上有重要应用, 例如可以作为止痛剂和退热剂的合成中间体<sup>[16-17]</sup>。因此, 4-NP 的还原反应在环保治理和化学合成中具有重要的应用价值。研究<sup>[18]</sup>表明, 没有催化剂(通常是贵金属催化剂)存在时, 4-NP 不能被  $NaBH_4$  还原。当加入催化剂之后 4-NP 被  $NaBH_4$  还原成 4-AP (在 400 nm 处的最大吸收峰值不断减小), 这一反应常被用来进行贵金属催化剂的活性评价<sup>[19-21]</sup>。以 4-NP 的还原反应为目标体系, 对不同 AuCu 双金属纳米颗粒在有无激光照射条件下的催化能力进行了考察, 结果如图 5 所示。

由图 5(a)可见, 无激光照射时, 1<sup>#</sup>( $r_{Au}=0.17$ )和 2<sup>#</sup>( $r_{Au}=0.33$ ) 2 个样品几乎没有催化作用。 $r_{Au}$  为 0.50、0.67 和 1.00 的 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> AuCu 双金属纳米颗粒表现出明显的催化活性。这表明, AuCu 双金属纳米颗粒主要是通过金来实现的, 只有纳米颗粒中的金达到一定的含量才具有催化活性。 $r_{Au}$  为 0.67 时, 所得纳米颗粒催化性能最佳, 这可能与其所形成的壳为多枝状(见图 2)有关: 4<sup>#</sup>样品比表面相对较大, 有利于  $BH_4^-$  和 4-NP 离子的吸附, 进而增大了  $BH_4^-$  和 4-NP 离子之间电子转移的几率。

在激光照射干预下, 由于 LSPR 效应的存在, 由图 5(b)可见, AuCu 双金属纳米颗粒催化性能均有所提高。随  $r_{Au}$  的增大, AuCu 纳米颗粒激光辅助催化 4-NP 降解的速率增大,  $r_{Au}=1.00$  的 AuCu 双金属纳米颗粒的催化性能最好, 该现象主要源于在激





(a). 无激光照射(No laser irradiation); (b). 532 nm 激光照射(532 nm laser irradiation)

图 5 不同 AuCu 纳米颗粒作用下 4-NP 降解的吸光度变化

Fig.5 Absorbance variation of 4-NP degradation affected by different AuCu nanoparticles

光作用下 AuCu 双金属纳米颗粒的 LSPR 效应,使其表面产生强电磁场和高浓度的高能载流子(电子-空穴对),促进  $\text{BH}_4^-$  和 4-NP 离子的吸附及电子的转移,进而促进了其催化速率。

#### 2.4 AuCu 双金属纳米颗粒的光热性能

为了探究基于 AuCu 双金属纳米颗粒 LSPR 效应的光热现象,通过用激光对不同比例的 AuCu 双金属纳米颗粒作用,发现其均具有良好的光热效应,如图 6 所示。不同  $r_{\text{Au}}$  制备得到的 AuCu 双金属纳米颗粒通过激光的照射在一个相对短暂的时间内升温到  $60^\circ\text{C}$  以上。实验发现,不同的纳米颗粒具有基本一致的升温速率(由于曲线重叠,图 6 只列出了空白、1#和 5#样品的升温曲线),其原因有待进一步研究。这一现象显示应用于光热反应时,铜可以替代金从而减少金的用量。

### 3 结论

1) 水热法制备 AuCu 双金属纳米颗粒时,其形貌与制备时  $\text{AuCl}_4^-/\text{Cu}^{2+}$  摩尔比( $r_{\text{Au}}$ )比例有关。当  $r_{\text{Au}} < 0.5$  时形成类球形的纳米颗粒,且颗粒大小随金含量的增加而增大;当  $r_{\text{Au}} > 0.5$  时, AuCu 双金属纳米颗粒为金核-铜壳结构,并观察到核周围有枝状物分布。

2)  $r_{\text{Au}}$  越大, AuCu 双金属纳米颗粒的 XRD 图谱中金的特征越明显, UV-Vis 光谱图 558 nm 附近处的吸收峰强度越大。

3) 部分 AuCu 双金属纳米颗粒对 4-硝基苯酚的还原反应有催化作用。常规条件下,  $r_{\text{Au}} = 0.67$  时得到的具有核-壳结构的 AuCu 双金属纳米颗粒催

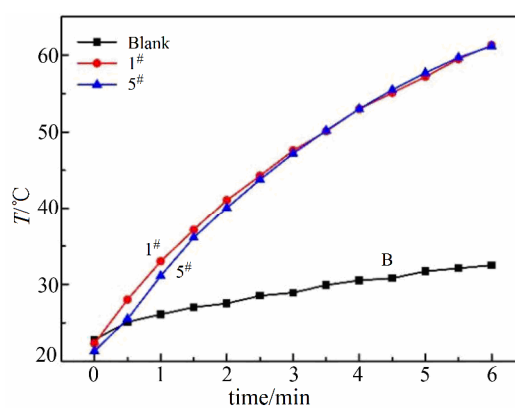


图 6 AuCu 纳米颗粒的光热升温曲线图

Fig.6 Photothermal heating curve of AuCu nanoparticles

化活性最佳;在 532 nm 的激光照射下,催化活性与  $r_{\text{Au}}$  正相关,  $r_{\text{Au}} = 1.00$  时光催化活性最佳。

4) 基于局域表面等离子体共振效应(LSPR),在 532 nm 的激光作用下,不同  $r_{\text{Au}}$  制备的 AuCu 双金属纳米颗粒均具有相似的光热效应。

初步研究表明,采用水热法制备的 AuCu 双金属纳米颗粒可以进行形貌调控,在催化剂制备、光热反应等应用领域具有部分替代贵金属、降低成本的潜力。

#### 参考文献:

- [1] JING P, GAN T, QI H, et al. Synergism of Pt nanoparticles and iron oxide support for chemoselective hydrogenation of nitroarenes under mild conditions[J]. Chinese journal of catalysis, 2019, 40(2): 214-222.
- [2] 谢欣. 贵金属纳米颗粒传感性质研究[J]. 科技风, 2019(8): 240-240.

- XIE X. Study on sensing properties of precious metal nanoparticles[J]. *Technology wind*, 2019(8): 240-240.
- [3] WANG Z, CHEN Z, ZHANG H, et al. Lattice-mismatch-induced twinning for seeded growth of anisotropic nanostructures[J]. *ACS nano*, 2015, 9(3): 3307-3313.
- [4] 冷玉敏, 贺艳婷, 冷玉芹, 等. 金纳米粒子在生物医学领域应用综述[J]. *南阳师范学院学报*, 2015, 14(9): 38-45.
- LENG Y M, HE Y T, LENG Y Q, et al. Application of gold nanoparticles in biomedicine [J]. *Journal of Nanyang Normal University*, 2015, 14(9): 38-45.
- [5] HE W W, WAMER W G, XIA Q, et al. Enzyme-like activity of nanomaterials [J]. *Journal of environmental science & health part C: Environmental carcinogenesis reviews*, 2014, 32(2): 186-211.
- [6] LIU K, HE Z, BYRNE H J, et al. Investigating the role of gold nanoparticle shape and size in their toxicities to fungi[J]. *International journal of environmental research & public health*, 2018, 15(5): 998-1014.
- [7] LI S, LUI K H, TSOI T H, et al. pH-responsive targeted gold nanoparticles for in vivo photoacoustic imaging of tumor microenvironments[J]. *Nanoscale advances*, 2019(1): 554-564.
- [8] 李玖娟, 何为, 王守绪, 等. PEG 液相体系制备纳米铜颗粒的研究[J]. *电子元件与材料*, 2015(12): 27-30.
- LI J J, HE W, WANG S X, et al. Research of copper nanoparticles preparation with PEG as dispersing agent in aqueous system [J]. *Electronic components & materials*, 2015(12): 27-30.
- [9] YIN F, WANG Z W, Palmer R E. Controlled formation of massselected Cu-Au core-shell cluster beams[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(27): 10325-10327.
- [10] HE R, WANG Y C, WANG X, et al. Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties[J]. *Nature communications*, 2014, 5: 4327.
- [11] GAN Y X, JAYATISSA A H, YU Z, et al. Hydrothermal synthesis of nanomaterials[J]. *Journal of nanomaterials*, 2020, 2020: 8917013.
- [12] SHANDILYA M, RAI R, SINGH J. Review: Hydrothermal technology for smart materials[J]. *Advances in applied aeramics structural, functional and bioceramics*, 2016, 115 (6): 354-376.
- [13] HE W W, CAI J H, ZHANG H, et al. Formation of PtCuCo trimetallic nanostructures with enhanced catalytic and enzyme-like activities for biodetection[J]. *ACS applied nano materials*, 2018(1): 222-231.
- [14] KOCZKUR K M, MOURDIKOU DIS S, POLAVARAPU L, et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis[J]. *Dalton trans*, 2015, 41: 17883-17905.
- [15] WANG F, SONG S, LI K, et al. A "Solid dual-ions-transformation" route to S, N Co-doped carbon nanotubes as highly efficient "metal-free" catalysts for organic reactions[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(48): 10679-10683.
- [16] GUO H F, YAN X L, ZHI Y, et al. Nanostructuring gold wires as highly durable nanocatalysts for selective reduction of nitro compounds and azides with organosilanes[J]. *Nano research*, 2015, 8(4): 1365-1372.
- [17] GAO D, ZHANG X, DAI X, et al. Morphology-selective synthesis of active and durable gold catalysts with high catalytic performance in the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Nano research*, 2016, 9(10): 3099-3115.
- [18] GU Y, JIAO Y, ZHOU X, et al. Strongly coupled Ag/TiO<sub>2</sub> heterojunctions for effective and stable photothermal catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Nano research*, 2018, 11(1): 126-141.
- [19] 殷月月, 杨勇, 张良柱, 等. 金/钯哑铃状纳米晶的制备及其催化对硝基苯酚还原研究[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(1): 19-26.
- YIN Y Y, YANG Y, ZHANG L Z, et al. Facile synthesis of Au/Pd nano-dumbbells for catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. *Journal of inorganic materials*, 2018, 33(1): 19-26.
- [20] 郭帅龙, 杨宇雯, 李郁秀, 等. Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备、表征及加氢催化性能研究[J]. *贵金属*, 2018, 39(2): 54-58.
- GUO S L, YANG Y W, LI Y X, et al. Preparation, characterization and catalytic hydrogenation performance of Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Precious metals*, 2018, 39(2): 54-58.
- [21] MENG X W, YANG H W, YUAN X M, et al. Synthesis, characterization, mechanism and catalytic activity of curly silver nanowires[J]. *Precious metals*, 2019, 40(3): 60-65.
- 孟宪伟, 杨宏伟, 原禧敏, 等. 弯曲纳米银线的合成、表征、机理及催化活性研究(英)[J]. *贵金属*, 2019, 40(3): 60-65.