

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201604182

www.whxb.pku.edu.cn

铜纳米线的液相制备及其表面修饰研究进展

高 琪 阚彩侠* 李俊龙 楼叶珂 魏菁菁

(南京航空航天大学理学院应用物理系, 南京 211106)

摘要: 在现代纳米科学技术领域中, 铜纳米线由于具有独特的光学、电学、力学和热学性质而成为制备透明柔性导电电极的优良材料。铜价格低廉, 自然储量较大, 是实际应用中替代贵金属的理想材料。然而, 将铜离子还原为单质铜比较困难, 且单质铜非常容易被氧化, 这成为应用中亟需解决的关键问题。如何制备单分散、稳定且具有抗氧化性的铜纳米线也成为该领域的研究热点。在各种制备铜纳米线的方法中, 液相还原法不仅可以解决以上问题, 且该方法具有制备条件限制少、成本低、简单易行等优点而被广泛应用于铜纳米线的大量合成。本文从铜纳米线的研究背景和研究价值入手, 首先综述了不同(光滑或粗糙、单晶或孪晶)铜纳米线的液相制备方法及其生长机制。讨论了铜纳米线的氧化及其抗氧化表面包覆问题。最后对铜纳米线的研究意义和应用前景做出展望。

关键词: 铜纳米线; 液相还原法; 单晶; 孪晶; 表面氧化; 表面修饰

中图分类号: O648

Research Progress on the Liquid-Phase Preparation and Surface Modification of Copper Nanowires

GAO Qi KAN Cai-Xia* LI Jun-Long LOU Ye-Ke WEI Jing-Jing

(Department of Applied Physics, College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China)

Abstract: Copper nanowires are excellent materials for transparent and flexible conducting electrodes in modern nanoscience and nanotechnology because of their unique optical, electrical, mechanical, and thermal properties. With the distinguishing features of relatively low price and natural abundance, copper is an ideal candidate to substitute for noble metals in technical applications. However, the main hindrances to their practical application are the susceptibility of Cu nanowires to oxidation upon exposure to air or water and the difficulty in reducing Cu ions to metallic Cu. The synthesis of copper nanowires with high monodispersity, stability, and oxidation resistance has become a major research goal. Among the wide variety of methods available to generate copper nanowires, liquid-phase reduction has been widely adopted for the advantages of high yield, simple and straightforward operation, relatively low cost, and fewer constraints on reaction conditions, in addition to solving the above problems. This review begins with an introduction to the research background and significance of copper nanowires. First, we present a brief overview of the research advances, including the synthesis and growth mechanisms, of smooth or rough, single-crystal or twinned copper nanowires. Oxidation and surface modification for oxygen-resistance are then discussed, followed by a brief summary and outlook for research in the field.

Received: February 15, 2016; Revised: April 18, 2016; Published on Web: April 18, 2016.

*Corresponding author. Email: cxkan@nuaa.edu.cn; Tel: +86-25-52113852.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11274173, 11374159), Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (INMD-2016M05), Qing Lan Project of Jiangsu Province, China, and Graduate Innovation Base (Laboratory) Open Fund of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, China (kfjj20150801).

国家自然科学基金(11274173, 11374159), 中央高校基本科研业务费(INMD-2016M05), 江苏省“青蓝工程”及南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfjj20150801)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: Copper nanowire; Liquid-phase reduction method; Single-crystal; Twinned-crystal; Surface oxidation; Surface modification

1 引言

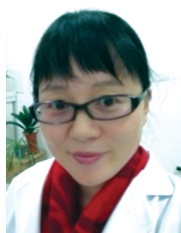
近些年来, 贵金属纳米材料由于具有优异的光学、电学、力学、热学及催化性质¹而在纳米科学领域受到广泛关注。微观结构上, 这些独特的性质在很大程度上依赖于电子的运动形式; 在纳米尺度范围内, 电子的运动形式又直接决定于金属的种类及其具体结构和形貌。由此可见, 想要实现功能化纳米器件在微电子等领域的应用, 就需要有效控制纳米晶体的尺寸、形貌和晶态。目前, 贵金属纳米晶体的可控合成主要是关于金(Au)、银(Ag)、铂(Pt)等元素的纳米结构, 其中, Ag纳米线(NWs)合成技术成熟, 已被广泛应用于

纳米光子学、电子学、催化和传感等诸多领域²⁻¹²。例如, 在制备各种柔性或可伸缩透明电极中, Ag NWs沉积在弹性体上, 展现出优异的透光性、导电性、柔韧性等优点, 并已取得了重大的研究进展¹³⁻²⁷。一维结构的超细(直径< 10 nm) Au NWs研究已有报道, 但其稳定性和导电性较差²⁸。从应用的角度, Au、Ag等贵金属原料由于价格昂贵、自然界存储量小等特点严重限制了其在工业领域的应用²⁹⁻³³。

一维铜(Cu)纳米结构具有与Au、Ag纳米结构类似的导电、导热和延展性, 且Cu价格低廉、储量丰富, 逐渐成为替代Au、Ag纳米材料的最佳选



高琪, 1992年生。2014年本科毕业于沧州师范学院物理学专业, 2014年至今就读于南京航空航天大学理学院凝聚态物理专业硕士研究生。主要研究方向为铜纳米结构的制备及性质研究。主持研究生创新基地(实验室)开放基金项目1项, 参与国家自然科学基金项目1项。



阚彩侠, 1975年生。2004年博士毕业于中国科学院固体物理研究所, 2002.8-2002.11在德国马普学会微结构物理研究所从事科研合作, 2004-2006年在南京大学物理学博士后流动站工作, 2006年在南京航空航天大学理学院从事教学和科研工作, 2007年晋升为副教授, 2009年破格晋升为教授。主要从事介孔材料、贵金属纳米结构、有序纳米结构、发光材料等方面的研究。主持国家自然科学基金2项, 2008年被评为江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师。2014年被评为江苏省高校“青蓝工程”中青年学术带头人。



李俊龙, 1991年生。2015年本科毕业于南京航空航天大学应用物理专业, 2015年至今就读于南京航空航天大学理学院凝聚态物理专业硕士研究生。主要研究方向为铜纳米结构的制备及性质研究。参与国家自然科学基金项目1项。



楼叶珂, 1993年生。2015年本科毕业于南京航空航天大学应用物理专业, 2015年至今就读于南京航空航天大学理学院凝聚态物理专业硕士研究生。主要研究方向为金纳米结构的制备及性质研究。参与国家自然科学基金项目1项。



魏菁菁, 1991年生。2014年本科毕业于淮北师范大学物理学专业, 2014年至今就读于南京航空航天大学理学院凝聚态物理专业硕士研究生。主要研究方向为银纳米结构的制备及性质研究。参与国家自然科学基金项目1项, 研究生创新基地(实验室)开放基金项目1项。

择³⁴。随着对一维Cu纳米结构研究的不断深入,许多研究证明Cu NWs在光学、电学、热学、催化等诸多领域也具有重要的应用潜能。研究表明,高纵横比的Cu NWs具有很好的延展性和导电性,即使在NWs浓度很低时也能够有效形成完好的内部网络和高导电路径,在机械拉伸和弯曲时能够有效缓解拉力³⁵。将高透过率、高导电性的柔性Cu NWs弹性体做成透明电极,可以在功能化光电子器件中替代价格昂贵的导电材料铟锡氧化物(ITO)^{36,37},应用于触摸屏^{29,38}、有机发光二极管³⁹、有机太阳能光⁴⁰⁻⁴²、锂离子电池⁴³、智能窗、机器人系统、可植入式医疗器械^{44,45}等诸多领域。例如Rathmell和Wiley⁴⁶将Cu NWs制成柔性透明电极在透过率为85%时,方块电阻为 $30\ \Omega\cdot\Box^{-1}$,可以与商业化柔性ITO导电薄膜相媲美。高纵横比的Cu NWs还可以作为热导材料的填充物,在低负荷条件下仍具有很高的热导率⁴⁷。此外,Cu NWs表面具有更多的活性中心,可以大大提高反应速率,在催化领域具有重要的应用⁴⁸⁻⁵⁰。

为实现形貌均一、尺寸可控、单分散良好的Cu NWs的高效制备,研究人员探索了不同的制备方法,主要有液相还原法^{44,51-53}、气相合成法^{54,55}和模板法⁵⁶⁻⁵⁹等。其中,液相还原法由于合成成本低、产率高、方法便捷、实验过程容易控制等优势成为诸多研究小组的首选方法。但是,该方法制备的Cu NWs更容易受到外界环境(如空气中的氧气、水汽)的影响,表现出不稳定性⁶⁰。目前,研究人员已经开展了诸多表面处理工作,如利用表面酸处理⁶¹、表面包覆剂钝化⁴⁵、表面无机物包覆⁴⁰等方法来改善Cu NWs的稳定性。

本文综述了液相还原法制备Cu NWs,详细讨论了溶剂热法和油浴法中参数变化对晶体最终形貌产生的影响,分别说明了光滑与粗糙表面Cu NWs和单晶与多晶Cu NWs的不同制备方法及形成机理。此外,本文还介绍了Cu NWs的氧化及其抗氧化表面包覆(如,表面修饰剂、碳、石墨烯及其他金属对Cu NWs进行包覆)问题。

2 铜纳米线的制备及生长机制

Cu NWs的制备方法有很多,如化学气相沉积法^{54,55}、电化学沉积⁶²和模板法⁵⁶⁻⁵⁹等。化学气相沉积法在真空环境中制备Cu NWs,可有效防止NWs表面氧化,实验过程容易控制,合成纯度较高,

但设备昂贵,所制备的纳米结构尺寸不均一。电化学沉积法操作简单,Cu NWs的形貌和结晶度很好控制,但实验步骤复杂,而且制备的NWs的产量较少,模板需去除。液相还原法由于对反应条件限制较少,且适合大量制备Cu NWs而逐渐成为当前广泛使用的制备Cu NWs的有效方法。本文主要综述了制备Cu NWs的液相还原法,包括:溶剂热法和油浴法。

2.1 溶剂热法

溶剂热法是指在高压封闭的环境中利用还原剂将金属盐还原为金属原子,经过成核、生长和老化过程,逐步形成纳米晶体^{63,64}。一般情况下,溶剂热法制备Cu NWs时,还原的Cu原子在溶液中均匀成核,晶核作为纳米晶体生长的种子,在高温高压条件下逐步生长成为一维Cu纳米晶体。在Cu纳米晶体的成核及生长过程中均经历热力学允许的老化过程,使得较小的Cu纳米颗粒逐步溶解,再与稳定的纳米晶一起形成较大的纳米颗粒。因此,反应过程中的各参数,如包覆剂种类、反应温度、反应时间、反应物的比例,均对最终产物的形貌起到重要作用。

利用溶剂热法,研究人员分别制备出光滑和粗糙表面的Cu NWs,下面分别对这两种纳米晶体结构的制备方法及其生长机制作简单讨论。

2.1.1 表面光滑铜纳米线的制备

表面光滑的Cu NWs的制备方法发展较为成熟,反应试剂选择多样。合成过程中常用的还原剂主要包括:抗坏血酸(AA)、葡萄糖、水合肼等。实验发现,采用同一还原剂,通过添加不同种类的表面活性剂可实现不同纵横比的Cu NWs的制备。Wang等⁶⁵在无模板、无表面活性剂的情况下,将CuSO₄和AA溶解在去离子水中,160 °C高压反应釜反应6 h,得到直径800–1000 nm,长度为几十微米的表面光滑、无杂质颗粒的单晶Cu NWs。研究表明:AA不仅可以还原Cu离子,而且和其水热衍生物能够选择性的吸附在Cu纳米晶体的某一特定晶面上,使得纳米晶的各个晶面的生长速率不同,从而导致晶体的各向异性生长。此合成方法过程简单、可重复性高且不用调节溶液的pH值。

同样以AA为还原剂,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为结构导向剂可制备出直径约50 nm,长度大于10 μm矩形横截面的单晶Cu NWs⁶⁶。实验

也发现, AA是唯一能够还原Cu的前驱体制备出矩形横截面Cu NWs的还原剂, 其他还原剂如水合肼、硼氢化钠、葡萄糖等, 均得不到该实验结果。此外, Xu等⁶⁷发现在碱性环境中, 十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为表面活性剂, 利用AA还原CuCl可制备出单晶Cu NWs, 且NWs沿着<110>晶向生长。若试剂比例及反应条件不变, 将表面活性剂改为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)则得到单晶Cu纳米片。

除了AA, 葡萄糖也是常用的制备光滑表面Cu NWs的还原剂。Mohl等⁶⁸以十六胺(HDA)为表面活性剂, 用葡萄糖还原CuCl₂制备直径约64 nm, 长度约几微米的形貌均一的Cu NWs。实验发现: 随着葡萄糖与CuCl₂摩尔比率提高(如由1:1变为4:1), 大量Cu纳米种子迅速形成, 很快团聚为较大的纳米颗粒, 使得合成产物中Cu纳米颗粒逐渐增多, 而Cu NWs含量逐渐下降, 如图1所示。该方法合成的Cu NWs在做电镜样品时, 随着溶剂的挥发, Cu NWs易形成网络结构而不是自组装的并排结构, 即出现多重接触点, 这样形成的Cu NWs薄膜导电性能也会有所下降。随后Kumar等⁶⁹改进Mohl等⁶⁸的方法制备出直径约24 nm、长度可达几百微米的单晶Cu NWs, 并指出HDA在NWs的形成过程中具有双重作用: 在反应初期, HDA作为络合剂与Cu²⁺形成金属络合物; 之后, 金属络合物缓慢释放离子并被还原, 逐渐形成孪晶种子; 种子形成后, HDA作为表面包覆剂选择性的吸附在孪晶种子的特定晶面上使孪晶种子各向异性生长为Cu NWs。

同样采用葡萄糖还原CuCl₂, 更换表面包覆剂可制备纵横比更大、产率更高的光滑表面Cu NWs。Li等⁷⁰首先以油胺(OLA)作为单一表面包覆剂合成Cu NWs, 所制备的Cu NWs极易聚集为束

状(图2(a)), 在水和有机溶剂中的单分散性较差, 不利于实际应用。为了提高NWs的单分散性, Li等⁷⁰以OLA和油酸(OA)作为双重表面包覆剂, 采用商用电压力锅在116 °C条件下反应12 h制备出直径约45 nm, 长度为60–90 μm的Cu NWs, 该方法产量高, 且纯度较高, 如图2(b, c)。但是, 过长的Cu NWs也会影响其单分散性。因而, 通过缩短反应时间(6 h)使NWs的纵横比变小, 进一步提高了Cu NWs的单分散性, 如图2(d)所示。此外, 将表面包覆剂OLA和OA与PVP进行配体交换, 得到在极性溶剂中也具有良好分散性的亲水性Cu NWs。

Shi等⁷¹首次发现十八胺(ODA)也可以同时作为还原剂和表面包覆剂制备Cu NWs, 且制备的Cu NWs直径更小、长度更长。实验中ODA在120–180 °C水热反应条件下还原CuCl₂制备出直径为30–100 nm, 纵横比达到10⁵的光滑、单分散Cu NWs。实验发现: 当温度为180 °C时形成单晶Cu NWs, 如图3(a, b)所示; 温度为160 °C时, 晶体中出现一些明显的缺陷; 当反应温度为120 °C时可得到多晶Cu NWs, 如图3(c, d)所示。并且, 随着反应温度的降低, 还原速率减慢, NWs的直径逐渐变小。此外, 除了合成温度, 反应体系中ODA的浓度也会对Cu NWs的直径产生影响。该制备方法在后续以Cu NWs为模板制备异质结构的实验^{72,73}中得到广泛应用。

2.1.2 表面粗糙铜纳米线的制备

表面光滑的Cu NWs在纳米电子传导中具有潜在应用, 而粗糙表面Cu NWs因为具有更大的比表面积、丰富的表面缺陷和更多的突起而易与其他金属或非金属形成异质结构, 从而改善NWs表面性能, 使其在能量相关的应用中呈现明显优势。

Shin等⁷⁴最先利用电沉积技术制备出各种形貌

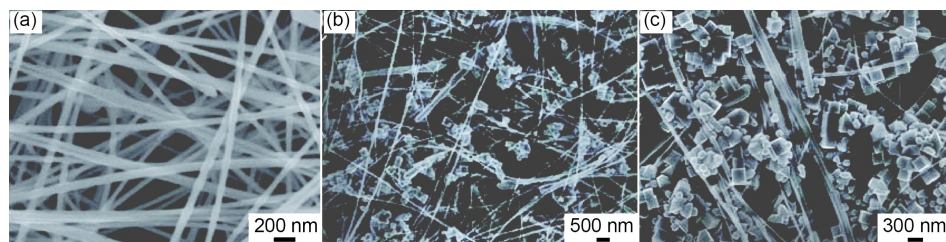


图1 十六胺(HDA)为包覆剂制备铜纳米线(Cu NWs)的扫描电子显微镜(SEM)图⁶⁸

Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) images of Cu nanowires (Cu NWs) synthesized with hexadecylamine (HDA) as capping agent⁶⁸

SEM images of Cu NWs synthesized with the following glucose/copper salt molar ratios: (a) 1 : 1, (b) 3 : 1, (c) 4 : 1

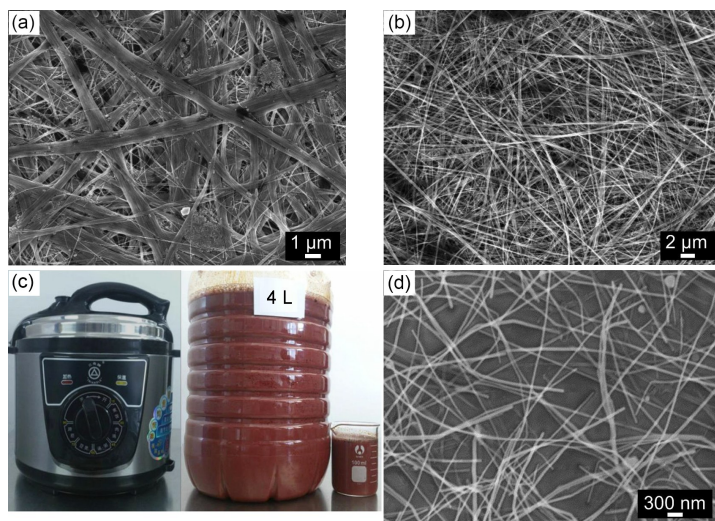


图2 油胺(OLA)、油酸(OA)作为包覆剂制备 Cu NWs 粗溶液照片及对应的SEM图⁷⁰

Fig.2 SEM images of Cu NWs synthesized with oleylamine (OLA) and oleic acid (OA) as capping agents and a photograph of crude solution of Cu NWs⁷⁰

(a) SEM image of Cu NWs using OLA as the sole ligand for 12 h; (b) using OLA and OA as the dual ligands for 12 h;
(c) photographs of the commercial electric pressure cooker used for the synthesis of Cu NWs and the crude solution of as-prepared Cu NWs;
(d) using OLA and OA as the dual ligands for 6 h

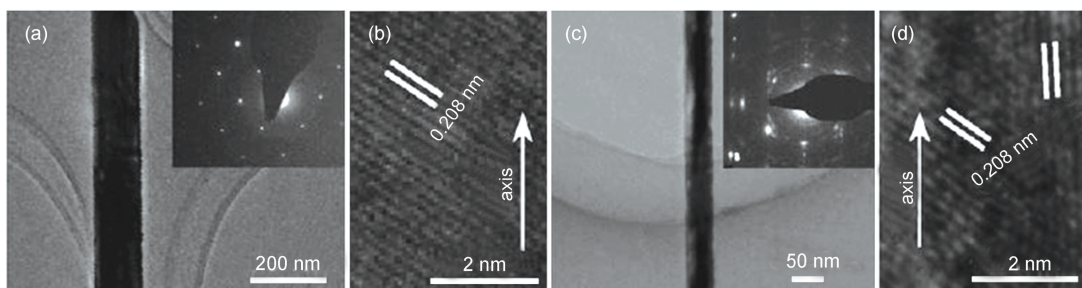


图3 十八胺(ODA)为包覆剂制备 Cu NWs 的透射电子显微镜(TEM)、高分辨率透射电镜(HRTEM)和对应的选区电子衍射(SAED)图⁷¹

Fig.3 Transmission electron microscope (TEM), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and selected area electron diffraction (SAED) images of Cu NWs synthesized with octadecylamine (ODA) as capping agent⁷¹

TEM and HRTEM images of the Cu NWs obtained at (a, b) 180 °C; (c, d) 120 °C. Insets in A and C are the corresponding SAED patterns.

的粗糙表面 Cu NWs。随后, Periasamy 等⁷⁵首次在碱性条件下, 以乙二胺(EDA)为包覆剂, 利用无毒环保的儿茶素还原 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 制备出如玫瑰花茎般有纳米刺的分层粗糙 Cu NWs。NWs 的平均直径约 100 nm, 长度约 6 μm , 其尺寸依赖于儿茶素、EDA 的浓度和反应时间长短等因素。同时实验发现, 儿茶素的浓度可以控制 Cu NWs 的粗糙程度: 较低浓度($3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的儿茶素制备的 Cu NWs 表面光滑; 而较高浓度的儿茶素($6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)合成的 Cu NWs 表面粗糙并带有纳米刺, 如图 4(a)所示。纳米刺的形成主要是由于反应溶液中未参加反应的 Cu^{2+} 吸附在 NWs 的侧面上, 进而被还原为 Cu 原子, 形成纳米刺。

除了通过调节还原剂浓度, Sun 等⁷⁶发现改变前驱物 Cu^{2+} 与 Cu^+ 的比例也可以实现 Cu NWs 表面粗糙程度的有效调控。实验发现, 若仅以 Cu^+ 为 Cu 源, AA 为还原剂, CTAC 为结构导向剂, 只能够制备出光滑表面的 Cu NWs; 随着 Cu^{2+} 与 Cu^+ 比例的提高, 光滑表面上的突起逐渐增多; 当两种 Cu 盐的比例为 1 时可得到表面粗糙程度均一的 Cu NWs, 如图 4(b)所示, NWs 的平均直径约 100 nm, 长度为 20–30 μm 。其反应机理为: 由于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ 的还原电势(0.34 V)比 Cu^+/Cu^0 的还原电势(0.52 V)低, 因此, 溶液中 Cu^+ 首先被还原成 Cu 原子, 并聚集生长为 Cu 纳米晶体, 同时, 表面活性剂 CTAC 选择性的吸附在晶体的(111)和(200)晶面

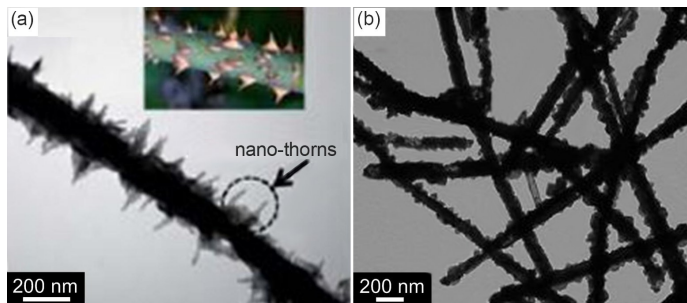


图4 溶剂热法制备的粗糙表面 Cu NWs 的 TEM 图

Fig.4 TEM images of rough Cu NWs synthesized by solvothermal method

(a) TEM image of Cu NWs with many nano-thorns prepared at 80 °C for 1 h using concentration of catechin $6.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, and photograph of an individual rose-stem (inset of (a))⁷⁵. (b) TEM images of roughness-controlled Cu NWs obtained at 1 : 1 reactant ratio between Cu^{2+} and Cu^+ ⁷⁶

上, 使得晶体沿着 $\langle 110 \rangle$ 晶向生长为光滑的 Cu NWs。随后, Cu^{2+} 也被还原为 Cu 原子, 这些 Cu 原子在 NWs 表面不断生长, 并逐渐形成具有粗糙表面的 Cu NWs。

2.2 油浴法

Cu NWs 除了可以在高温高压条件下利用溶剂热法合成以外, 利用油浴法也能够实现 Cu NWs 的高效制备。以硅油为加热介质, 恒温常压下加热反应物, 反应温度可控, 反应物受热均匀, 是使用最广泛的化学还原法之一。油浴法制备的 Cu NWs 可以是单晶、孪晶或多晶结构, 也可以是 Cu 与其他金属或非金属的核壳、异质或合金结构。

2.2.1 单晶铜纳米线的制备

单晶结构具有较好的导电性⁷⁷, 且比五重孪晶结构具有更强的抗氧化性能⁷⁸。Zeng 等⁷⁹首次提出在高浓度的 NaOH 溶液中 ($\text{pH} = 13-14$), EDA 为表面包覆剂, 60 °C 水浴条件下, 利用水合肼还原 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 制备出直径 90–120 nm, 长度大于 40 μm 的单晶 Cu NWs。尽管水合肼有毒性, 但与其他还原剂相比, 水合肼可在更短的时间 ($< 1 \text{ h}$) 更

低的温度 ($< 80 \text{ }^\circ\text{C}$) 下还原 Cu 盐制备 Cu NWs。强碱环境也可有效避免 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀的产生。实验也发现, EDA 的浓度直接影响产物的形貌: 当 EDA 浓度较低时, 合成产物主要是 Cu NWs; 随着 EDA 浓度升高, 产物中出现盘状 Cu 纳米晶体; 当 EDA 浓度过高时, Cu NWs 完全转化为二维的 Cu 纳米盘。在此基础上, Wiley 等³⁴进一步改进 Zeng 等⁷⁹的实验方法, 将实验参数扩大 100 倍, 可合成长度约 10 μm 、直径约 90 nm 的克量级单晶 Cu NWs, 如图 5(a) 所示, 从而证明该方法可实现 Cu NWs 的大量制备。但是, 所制备的 Cu NWs 极易发生团聚且 NWs 直径较大、长度较短, 严重影响其在透明导电薄膜中的应用。因此, 将反应物在 80 °C 水浴条件下反应 3 min 后放入冰水浴中, 并加入 PVP 使 NWs 继续生长, 从而得到直径较小 (60 nm) 且长度增加一倍的单分散性良好的 Cu NWs⁸⁰。同时, Wiley 等³⁴发现, NWs 不断生长过程中其末端均带有球形纳米颗粒, 如图 5(b) 所示, 并由此提出 Cu NWs 的生长机制: Cu 原子首先团聚形成单晶球形纳米种子, 随后, 原子不断地添加到面心立方晶

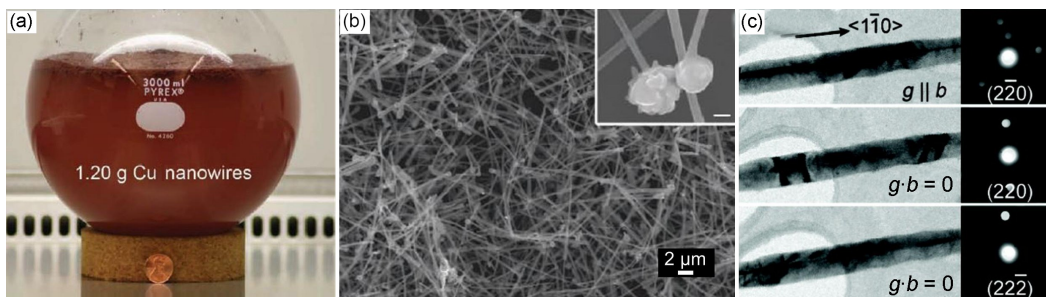


图5 乙二胺(EDA)为包覆剂制备的 Cu NWs 溶液照片、SEM 和 TEM 图

Fig.5 Photograph of crude solution, SEM and TEM images of Cu NWs synthesized with ethylenediamine (EDA) as capping agent

(a) photograph of the reaction flask after growth of Cu NWs at 80 °C for 1 h³⁴; (b) SEM image of Cu NWs with a spherical copper particles attached at one end (inset scale bar = 200 nm)³⁴; (c) TEM images with corresponding SAED patterns under strong two-beam conditions⁸¹

种中具有最高表面能的(110)面,使得晶体沿着<110>晶向不断生长,从而形成单晶Cu NWs。此外, Meng 和 Jin⁸¹调整实验参数制备出直径约100 nm,长度更短的单晶Cu NWs,并提出了单晶Cu NWs的轴向螺旋位错生长机理:OH⁻具有双重作用,不仅为还原反应提供合适的pH值,还能够与Cu²⁺形成[Cu(OH)₄]²⁻络合物,从而降低Cu²⁺的活性,形成高度缺陷的球形多晶Cu纳米种子,种子中包含的轴向位错源使得纳米晶体沿着<110>方向各向异性生长为单晶Cu NWs。

在封闭反应体系中,水合肼还原Cu盐制备Cu NWs时,还原产物会改变溶液的pH值,降低溶液的过饱和度,直接影响合成的纳米晶体的形貌。科研人员利用连续流动反应器(CFR)将反应产物及时排出反应系统,有效避免产物的积累,有利于高产量合形成貌一致的超长单晶Cu NWs^{38,81,82}。具体制备过程如图6所示。

在单晶Cu NWs的研究中, Zhang等⁸²首次制备出单分六边形横截面Cu NWs。以乙酰丙酮铜(Cu(acac)₃)为前驱物,铂(Pt)(溅射有Pt的硅片)为催化剂,在油相的HDA和CTAB的熔融晶体中反应

10 h实现Cu NWs的催化生长,制备的Cu NWs具有良好单分散性,平均直径为80 nm,长度可达几十到几百微米,如图7(a)所示。Zhang等认为:HDA和CTAB的混合物在180 °C条件下可形成管状胶束结构,Cu²⁺与HDA和Br⁻配对后,Cu²⁺大量聚集在管状结构中,在Pt催化作用下,HDA将Cu²⁺还原形成Cu纳米团簇。在Cu纳米晶体的面心立方结构中,低表面能的(111)面更容易被暴露;而HDA和Br⁻能够选择性的吸附在(200)面,使种子的(200)面发生钝化。因此,只有纳米晶的活性(110)面上不断吸Cu附原子,使晶体沿着<110>方向生长成为侧面为(200)和(111)交替的六边形横截面Cu NWs,反应机理示意图如图7(b)所示。为了提高Cu NWs产率, Cheng等⁴⁵将上述反应中溅射有Pt的硅片替换为直径约5 nm的Pt纳米球,该纳球不仅能促进还原过程中电子的转移,还能作为Cu原子均匀成核的种子,更有利于尺寸均一的Cu纳米晶体的形成。

2.2.2 五重孪晶铜纳米线的制备

对于五重孪晶Cu NWs的制备,最典型的实验是由Ye等⁸³提出的:以OLA为溶剂、还原剂和表

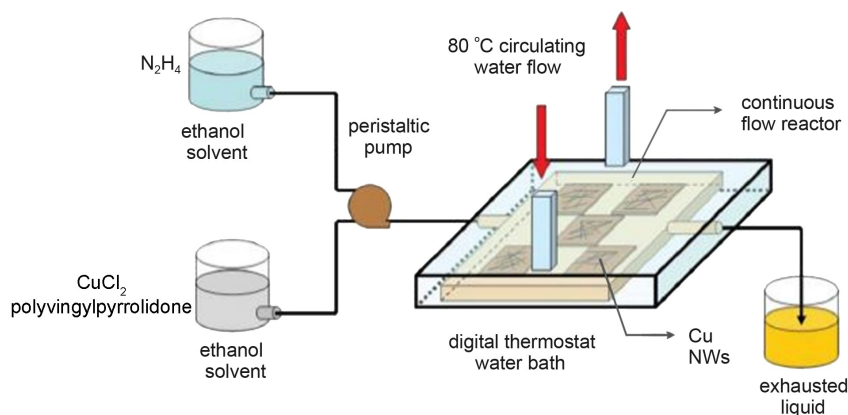


图6 Cu NWs的连续流动反应器(CFR)生长法示意图³⁸

Fig.6 Schematic of the continuous flow reactor (CFR) for Cu NWs growth³⁸

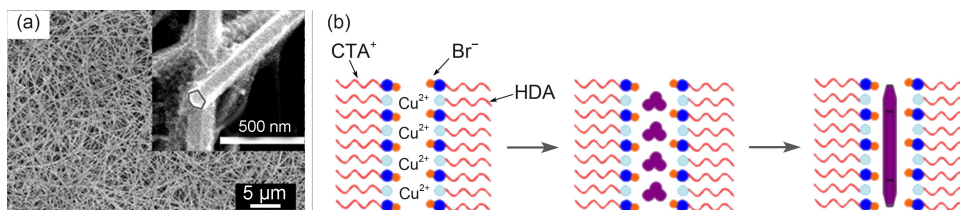


图7 六边形横截面Cu NWs的SEM图与反应机理示意图⁸²

Fig.7 SEM image of hexagonal cross section Cu NWs and schematic of the formation of Cu NWs⁸²

(a) SEM image of well-dispersed hexagonal cross section Cu NWs; (b) formation of Cu NWs directed by the liquid-crystalline structure of the medium

面修饰剂, 利用 CuCl 歧化反应制备出形貌一致、表面光滑且具有稳定性的五重孪晶 Cu NWs 。该方法制备的 Cu NWs 具有五角形横截面, 直径约 50 nm, 长度大于 10 μm , 如图 8(a, b) 所示。为了解释该实验中 Cu NWs 的生长机制, Yang 等⁸⁴进行了大量理论研究, 提出了 Cu NWs 的“自种子生长法”理论, 即在反应过程中, CuCl 首先与 OLA 在较低温度下配位形成亚稳态复合物, 随后, 由于温度升高 Cu^+ 发生歧化反应, 还原的 Cu^0 均匀成核形成五重孪晶 Cu 纳米种子。由于孪晶界面具有最高的表面能, 致使孪晶种子不断生长, 并且, 为了防止应变能提高, 五重孪晶种子优先沿着平行轴向生长, 形成新的含有 (100) 侧面的铜纳米棒 (Cu NRs)。OLA 优先选择性的吸附在 Cu NRs 的 (100) 侧面上, 使得经过还原或奥斯特瓦尔德老化过程得到的 Cu 原子不断沉积在 Cu NRs 的 (111) 面上而逐渐生长为 NWs 。此外, Han 等⁸⁵改进该实验方法, 在氩气环境中, 另外添加十八烯 (ODE) 和十二胺 (DDA), 得到直径更小的约 16–32 nm 的 Cu NWs 。

Xia 等⁸⁶以 HDA 为表面修饰剂, 利用葡萄糖还原 CuCl_2 , 试剂比例与 Mohl 等⁶⁸实验一致, 但将反应条件由溶剂热法 (120 $^{\circ}\text{C}$) 改为油浴法 (100 $^{\circ}\text{C}$),

制备出直径约 24 nm, 长度约几十到几百微米的五重孪晶 Cu NWs , 而非单晶线。油浴法实现了 Cu NWs 高产量、高纯度制备, 合成效率达到 95%。更重要的是, 该方法制备的 Cu NWs 的直径更小, 使得 Cu NWs 在可见光区有很好的透过率。SEM 和 HRTEM 分析可知该五重孪晶 Cu NWs 由五个 (200) 侧面和十个 (111) 端面组成。进一步实验发现: HDA 浓度较低时, 十面体多晶种子被 Cl-O_2 对氧化刻蚀, 保留下来的单晶种子生长为 Cu 纳米立方体, 如图 9(a) 所示; HDA 浓度较高时, 十面体种子不容易被氧化刻蚀, 此时, 若反应初始时葡萄糖的浓度较高, 反应速率较快, 十面体种子各向同性生长, 随着反应中葡萄糖不断消耗, 反应速率变慢, 晶体生长呈现各向异性趋势, 形成五角形双锥体, 最终生长成为五重孪晶蝌蚪状 Cu NWs , 如图 9(b); 若初始时还原剂浓度较低, 十面体种子可直接各向异性生长成为五重孪晶 Cu NWs , 如图 9(c) 所示。由此可见, 葡萄糖和 HDA 的浓度对最终 Cu 纳米晶体的形貌形成具有重要作用。

同样, Peng 等⁸⁷利用油相法选择性合成单晶 Cu 纳米立方体和五重孪晶 Cu NWs 结构。在 OLA 溶液中, 以 CuCl_2 和乙酰丙酮镍 ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) 为前驱

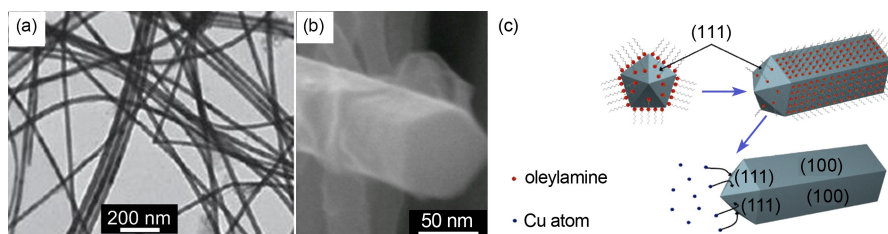


图 8 OLA 为表面包覆剂制备 Cu NWs 的 TEM, SEM 图及“自种子生长法”示意图
Fig.8 TEM, SEM images of Cu NWs synthesized with OLA as capping agent and schematic of the self-seeded growth of Cu NWs

(a) TEM image of anisotropic growth of OLA-coated Cu NWs by the disproportionation reaction of CuCl in OLA⁸³; (b) SEM image of one end of Cu NW that confirms that the nanowire has a pentagonal cross section⁸⁴; (c) proposed growth mechanism for Cu NWs via a seed-mediated method⁸⁴

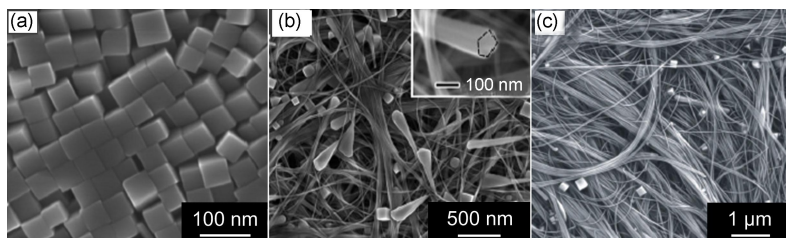


图 9 Cu 纳米立方体、蝌蚪状 Cu NWs 及 Cu NWs 的 SEM 图⁸⁶

Fig.9 SEM images of Cu nanocubes, tadpole-like Cu NWs , and Cu NWs ⁸⁶

SEM images of (a) Cu nanocubes prepared using the standard procedure except that the HDA concentration was reduced from 18 to 9 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; (b) tadpole-like Cu NWs prepared using the standard procedure except that the glucose concentration was increased from 5 to 10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; (c) Cu NWs prepared using the standard procedure

物, 氩气保护 170 °C 油浴条件下反应 4 h 得到直径为 16 nm, 长度约 10 μm 的 Cu NWs; 若将 OLA 量减少 3 mL, 并将反应温度提高 10 °C, 其他参数保持不变, 可以制备出直径为 22 nm 的 Cu NWs。此外, 若在合成直径 22 nm 的 Cu NWs 的实验参数基础上再另外添加表面包覆剂三辛基磷(TOP)则可以成功制备出边长约为 60 nm 的单晶 Cu 纳米立方体结构。Peng 等⁸⁷认为 Cu^{2+} 可首先与 OLA 和 Cl^- 形成络合物 CuCl_2^- 或 $\text{Cu}(\text{OLA})_2\text{Cl}_2$, 而 Ni^{2+} 被 OLA 还原成 Ni^0 单体, 但是, 在较低温度下 ($\leq 170\text{ }^\circ\text{C}$) Ni^0 无法成核。随后, 在 OLA 的协同作用下, Cu^{2+} 与 Ni^0 之间发生置换反应形成 Cu^0 , Cu^0 逐渐积累成核形成 Cu 纳米种子。进一步实验表明: TOP 能够强烈的与 Ni^{2+} 络合, 从而大大降低了 Ni^{2+} 的还原速率, 进而降低 Cu^{2+} 与 Ni^0 之间的置换反应速率, 使得晶种的成核、生长速率降低, 保证最初阶段单晶种子的形成, 并不断长成为单晶 Cu 纳米立方体。若无 TOP, Ni^{2+} 被快速还原, 大量 Cu^0 快速聚集成核形成多晶种子, 进而形成五重孪晶 Cu NWs。在 NWs 生长过程中, Cl^- 作为表面包覆剂吸附在纳米

晶种表面上, 促进了晶体的各向异性生长。晶体的选择性生长示意图如图 10 所示。

除了表面修饰剂, 添加不同的添加剂, 采用刻蚀保护的方法也能够合成具有一定形貌和结晶性质的 Cu 纳米晶体。Huang 等⁸⁸将包含 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、 ReCl_3 、AA 和 OLA 的混合液体放入烧瓶, 油浴 170 °C 反应 3 h, 得到产量高于 95%、直径约 22 nm、长度可达 20 μm 的五重孪晶 Cu NWs, 由于该 NWs 的直径一致使得其在铜网上平行分布呈束状, 如图 11(a)所示。此外, 若将添加剂 ReCl_3 更换为 NH_4Cl 或 CTAC, 通过形成 Cl-O_2 对, 氧化刻蚀孪晶核, 保护单晶种子, 进而形成单晶立方体结构, 如图 11(b)所示。而 ReCl_3 、 FeCl_3 或 FeCl_2 能够直接或间接的消耗 O_2 并加速还原反应的进行, 防止多重孪晶种子被氧化刻蚀, 从而形成五重孪晶 Cu NWs。

3 铜纳米线的表面氧化

金属 Cu 可在有氧环境或者某些特殊的化学环境中氧化为 Cu_2O 和 CuO 。而对于具有更大比表面

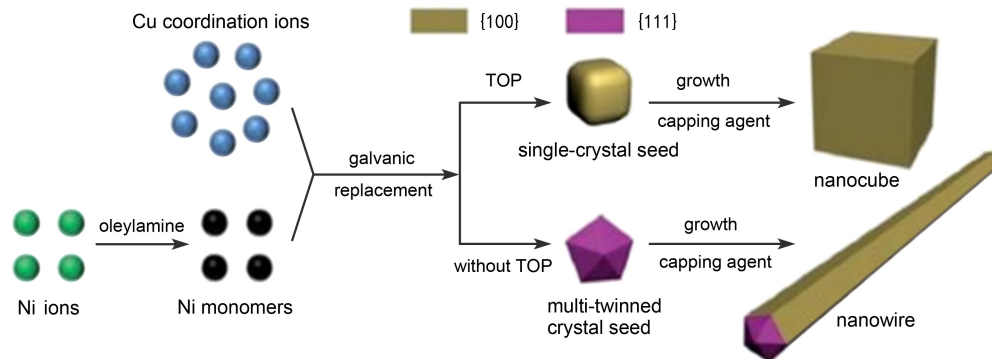


图 10 Cu 纳米立方体和五重孪晶 Cu NWs 的选择性制备示意图⁸⁷

Fig.10 Schematic illustration for the shape-selective formation of Cu nanocubes and five-fold twinned pentagonal Cu NWs⁸⁷
TOP: trioctylphosphine

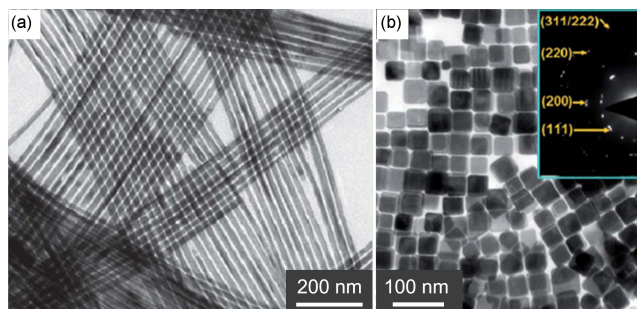


图 11 添加不同的添加剂制备 Cu NWs 和 Cu 纳米立方体的 TEM 图⁸⁸

Fig.11 TEM images of Cu NWs and Cu nanocubes synthesized with selective use of different additives⁸⁸
(a) TEM image of Cu NWs synthesized with ReCl_3 as additive; (b) TEM image of Cu nanocubes synthesized with NH_4Cl as additive

积、更强表面活性的Cu纳米晶体来说,氧化现象就更为常见^{60,89,90},其原因主要是Cu纳米晶体的(110)和(100)晶面很容易吸附氧元素而发生重构,从而在(110)和(100)晶面形成Cu₂O纳米颗粒,进而形成致密的Cu₂O氧化层,该氧化层虽然能降低氧化速率,但不能完全阻止纳米结构进一步氧化。实验证明,一维Cu NWs的抗氧化性能非常差,室温下暴露在空气中几个小时后,其表面就开始形成一些缺口⁹¹,这些缺口在进一步氧化的过程中将导致直径较小的Cu NWs断裂,或者使直径较大的Cu NWs表面形成蜂窝状结构⁹²。也有实验表明,在直径较大的Cu NWs表面可能直接形成直径很小的Cu₂O纳米颗粒⁹³。此外,Ye等⁸³发现Cu NWs在潮湿空气中放置7天,NWs表面出现非一致的氧化斑点;而在干燥环境中放置7天后,NWs表面出现均匀的约3 nm厚的氧化层。

由于Cu NWs被氧化,其可见光区的等离子体共振吸收峰逐渐消失,光学性质发生明显改变,导电性能也随之下降,同时,Cu和Cu₂O晶体的叠加也会导致莫尔条纹的出现。为此,科研人员将制备好的Cu NWs保存在稀释的强还原剂如水合肼溶液中,抑制Cu NWs表面氧化⁷⁹。还有研究者利用冰醋酸(HAc)多次清洗Cu NWs^{73,81,94,95},在不破坏NWs的情况下有效消除Cu₂O层对NWs的影响,并且,实验证明,HAc清洗与氢气中煅烧Cu NWs对消除氧化层来讲效果基本一致。此外,Won等^{96,97}还利用乳酸清洗制备好的Cu NWs,可有效除去NWs表面的氧化物、氢氧化物及有机物分子,并指出清洗时间仅需10 s,若时间过长将会因为过度刻蚀而导致NWs形貌发生改变。尽管如此,Cu NWs的氧化问题仍亟待解决,科研人员试图通过掺杂的方式改善Cu NWs的抗氧化性,但是改变抗氧化性的同时又会改变Cu NWs的光学、电学等性能⁹⁸。之后,研究人员发现可以对Cu NWs的表面加以修饰,在Cu NWs的表面包裹一层抗氧化膜从而形成纳米电缆结构,该方法可能成为最终解决Cu NWs抗氧化性的最佳途径。

4 铜纳米线的表面修饰

由于一维Cu纳米结构极易发生团聚,且在有氧环境中容易被氧化,遇酸易溶解,严重影响其实际应用。实验研究发现,通过在Cu纳米结构的表面进行不同的改性处理,不仅可以提高Cu纳米

晶体的分散性、抗氧化性和热稳定性,而且,还能够调控晶体的表面性质,改善异质结构的物理化学性质,实现Cu纳米结构的功能化,对于实际应用具有重要意义。一些小组利用电沉积技术在Cu NWs表面包覆一薄层锡、锌、钢等易氧化金属⁹⁹,之后在空气中将壳层氧化,或利用原子层沉积技术,直接在Cu纳米纤维表面包覆了一层ZnO/Al₂O₃材料^{97,100},在不降低Cu NWs的透明度和导电率的条件下可有效防止NWs表面氧化。但是上述抗氧化方法设备要求高、制备过程成本大,因此,许多小组纷纷利用液相还原法实现表面修饰剂、碳、石墨烯及其他金属对一维Cu纳米结构的表面包覆。

4.1 表面修饰剂包覆

表面包覆剂在液相还原法制备一维Cu纳米结构时起到重要作用。在纳米结构形成过程中,包覆剂选择性的吸附在晶体的某些晶面上,促使晶体各向异性生长;在晶体形成后,包覆剂可吸附在晶体表面上阻止晶体团聚,决定纳米晶体在有机溶剂中的单分散性,并起到一定的抗氧化作用。

以PVP为表面包覆剂,将Cu(acac)₃、FeCl₃、甲醛加入到苯甲醇溶液中,高压反应釜200 °C反应5 h,得到PVP包覆的亲水性Cu NWs⁸⁸。该NWs在有机溶剂中有很好的分散性,但是PVP与Cu NWs的连接能力较差,不能有效防止Cu NWs表面氧化。利用OLA为表面包覆剂制备的Cu NWs具有疏水性⁷⁰,不能很好的分散在水、乙醇和丙酮等极性溶剂中,且OLA包覆的Cu NWs表面在一周内发生明显氧化⁸³。采用配体交换的方法制备PVP包覆的亲水性Cu NWs,但如上所述,PVP包覆的Cu NWs表面易氧化,此方法仍存在缺陷。Ye小组⁸³发现,若将OLA包覆的Cu NWs与TOP进行配体交换,由于TOP与Cu NWs之间具有超强的连接作用使得辛基链不容易与Cu NWs分离,密集的包覆在Cu NWs表面,TOP包覆的Cu NWs在空气中可保存两年也不会发生明显的氧化。

同为胺类化合物,HDA包覆的Cu NWs具有亲水性,并且包覆层能够有效促进Cu NWs中的电子跃迁⁸⁶。通常情况下,HDA包覆的Cu NWs具有抗氧化性,但用60 °C的热水多次清洗制备好的Cu NWs会破坏HDA保护层,导致NWs表面氧化、形貌发生改变。ODA与HDA具有类似的性质,但实验发现,ODA的胺基基团与Cu NWs之

间连接紧密,使得ODA包覆的Cu NWs具有更强的抗氧化性⁷³。

除此之外,Liu等¹⁰¹在碱性条件下将前驱物CuCl₂与吡咯单体均匀混合,加入还原剂水合肼,60℃水热条件下一步法合成导电的聚吡咯(PPy)包覆的Cu NWs。NWs直径约350 nm,长度约20 μm,表面包覆的无定型PPy层厚约5–6 nm。PPy包覆的Cu NWs具有很高的抗氧化、抗腐蚀性,并且,PPy层能够促进接触面间电荷转移,应用于电位式传感器或高活性催化基底将大大提高基底的电学性能。

4.2 碳包覆

在金属纳米结构表面包覆一层碳材料可制备新型碳-金属复合纳米材料。该复合纳米材料由于具有碳包覆层的保护,可有效防止金属纳米晶体团聚和长大,保护金属纳米晶体不易发生氧化及环境腐蚀,同时提高了金属活性与生物相容性,具有碳纳米材料和金属纳米材料双重结构性质。目前许多研究主要针对球形Cu纳米颗粒的无定型碳包覆,而一维Cu纳米结构的碳包覆研究成果相对较少,其中,利用液相还原法制备碳包覆Cu NWs结构的实验方法更少。

Deng等¹⁰²首次在水热条件下还原加碳化一步法制备出Cu核/碳鞘的纳米电缆结构。反应中,环六亚甲基四胺为还原剂和碳源,CuSO₄为Cu源和催化剂,CTAB为结构导向剂,所制备的纳米电缆直径为80–400 nm,长度可达40 μm,其中,Cu NWs核是沿着<110>方向生长的单晶线,壳层由无定形碳组成。实验发现,反应温度、反应时间及溶液的pH值均对最终产物的形貌产生重要影响。光谱分析可知,Cu NWs表面包覆的薄碳层几乎不会对NWs的光学性能产生影响。此外,在Haase等¹⁰³的实验中,Cu(acac)₃既为Cu源又是碳源,温度为400℃、压力至少10⁵ Pa的条件下使Cu(acac)₃热分解为内径40–150 nm,外径100–200 nm,长度为0.5–10 μm的无定形碳包覆的单晶Cu NWs核壳结构。这种金属核、绝缘体壳结构能够在减摩擦抗磨、催化和纳米电子器件中作为导电材料得到广泛应用。

4.3 石墨烯包覆

石墨烯具有非常高的导电、导热和化学稳定性^{104–106},采用石墨烯紧密包覆Cu NWs既可有效防止NWs的热氧化和化学腐蚀,同时也能够保证Cu

NWs的光电性能不因包覆层的存在而降低。但是,常温下,由于Cu NWs非常容易被氧化,利用石墨烯包覆Cu NWs比较困难。科研人员采用化学气相沉积法或低温等离子增强化学气相沉积法制备出单层或多层石墨烯包覆的Cu NWs结构^{33,107,108},但是,气相沉积法设备要求高、反应条件苛刻,不利于Cu NWs的实际生产应用。Chang等¹⁰⁹报道了关于溶液中水热法制备还原氧化石墨烯(RGO)包覆的Cu NWs(Cu@RGO NWs)。将Cu(NO₃)₂加入氧化石墨烯溶液中,反应一段时间后,加入EDA、NaOH和儿茶素,80℃条件下反应1 h制备出直径约200 nm,长度为4–6 μm的Cu@RGO NWs。这种复合结构具有更高的热氧化和化学稳定性,并且与传统的ITO相比表现出极好的光学和电学性质。将Cu@RGO NWs制成电极,测定其导电性能发现:由于RGO具有很强的电子输运能力和较高的导电能力,使得Cu@RGO NWs较普通的裸玻碳电极的电荷传导电阻更小。此外,Cu@RGO NWs电极的催化性能测试发现:碱性环境中,Cu@RGO NWs对甲醇的电化学氧化有着极高的催化活性。Cu NWs制作成本低、耐用性好、初始电压值低,在醇类催化领域具有重要的应用潜能。

4.4 其他金属包覆

金属异质结构具有多功能性质,并且,由于不同组分的电子相互耦合使得异质结构表现出许多新奇的特性,例如,贵金属包覆的异质结构可以大大降低贵金属合成成本;较便宜的金属“骨架”不但能够创建多个连接,还能够促进电子转移过程;贵金属与便宜金属之间的电子耦合效应还能够有效提高异质结构的电催化性能等。因此,金属异质结构在等离子体、催化、气体存储和执行器等领域展现出重要应用潜能^{110–114}。以Cu NWs为核,其他金属为壳的异质结构主要包括Cu-Ag、Cu-Ni、Cu-Au、Cu-Pt、Cu-Zn和Cu-Sn等,其制备方法多数是利用电沉积法或电镀法,而单纯利用液相还原法(一步法或种子-介质外延生长法)制备Cu NWs核壳结构的报道相对较少。表1中总结了典型的以Cu NWs为核,以其他金属或非金属为壳的各种NWs的制备方法及应用^{33,40,48,49,76,85,87,99,100,102,103,109,115–125}。而本文则主要针对液相还原法制备Cu-Ag、Cu-Ni核壳纳米结构作简要说明。

表1 基于Cu NWs的核壳纳米线的制备方法及应用汇总表

Table 1 Summary of preparation methods and applications of core-shell nanowires based on Cu NWs

Core	Shell	Method	Application	Reference
Cu NWs	Au	electrodeposition method	DNA detection	115
Cu NWs	Au	one pot method at 210 °C	tunable optic and magnetic properties	116
Cu NWs	Ag	heterogeneous nucleation and growth method	oxygen reduction reaction electrocatalysis	85
Cu NWs	Ag	galvanic replacement reaction at room temperature	reduction reaction catalysis	76
Cu NWs	Ag	galvanic replacement reaction at room temperature	conductive fillers for LDPE	117
Cu NWs	Ag	galvanic replacement reaction at room temperature	not provided	118
Cu NWs	Ag	galvanic replacement reaction at room temperature	flexible electronic skin	119
Cu NWs	Ni	one pot method at 180 °C	self-assembled devices and circuit	120
Cu NWs	Ni	one pot method at 210 °C	microelectronics and magnetic recyclable catalysis	87
Cu NWs	Ni	one pot method at 180 °C	flexible conductor	121
Cu NWs	Ni	two-step approach	transparent conductor	122
Cu NWs	Ni	electroplate	water oxidation catalysts	48
Cu NWs	Ni	electroplate	organic solar cells anodes	40
Cu NWs	Pt	electrodeposition method	transparent electrode	123
Cu NWs	Pt	galvanic replacement reaction	oxygen reduction electrocatalysts	49
Cu NWs	Zn	electrodeposition method	transparent electrode	99
Cu NWs	Sn	electrodeposition method	transparent electrode	99
Cu NWs	graphene	physical vapor deposition at 650 °C	electrical and thermal conductivity	124
Cu NWs	graphene	plasma-enhanced chemical vapor deposition at 400 °C	transparent electrode	33
Cu NWs	RGO	hydrothermal method	methanol oxidation catalysts	109
Cu NWs	C	hydrothermal method	electronic transport and heat conductivity	125
Cu NWs	C	hydrothermal reduction and carbonization	not provided	102
Cu NWs	C	thermal deposition method	nanopipettes and nanocables	103
Cu NWs	ZnO	atomic layer deposition technique	transparent electrode	100
Cu NWs	Al ₂ O ₃	atomic layer deposition technique	transparent electrode	100

RGO: reduced graphene oxide; LDPE: low density polyethylene

4.4.1 银包覆

在所有金属中, Ag具有最高的热、电传导能力, 其NWs制备技术成熟, 可被广泛应用于纳米光子学、电子学、催化和传感等诸多领域。此外, Ag具有较高的抗氧化能力, 若将Ag作为包覆金属, 不仅可以防止Cu NWs氧化, 还能降低Ag NWs的制备成本, 为此, 科研人员在该领域开展了大量研究工作。

Han等⁸⁵采用种子-介质外延生长法将预先制备好的表面光滑的Cu NWs“种子”与ODE混合, 80 °C油浴条件下反应30 min, 再加入由AgNO₃、OA、DDA、ODE组成的生长溶液继续反应6 h, 得到表面多触角的粗糙Cu NWs、Ag纳米颗粒异质结构(Cu NW@Ag NCs)。其中, Cu NWs直径约16–32 nm, 表面包覆的Ag NCs直径约10.6 nm, 如图12(a, b)所示。实验证明: Cu NW@Ag NCs生长机理遵循异质成核生长理论中的“层加岛”生长模式¹²⁶, 即: 由于Ag和Cu之间存在较大的晶格失配度且溶液中Ag⁺具有较高的化学势, 反应初

期, Cu NWs表面首先以“层加层模式”生长一薄层Ag; 当Ag薄层超过一定厚度时, 会因崩塌、合并而形成小的Ag NCs“岛”状结构, 从而得到Cu NW@Ag NCs异质结构。其电催化性能测试(如图12(c))发现, 与纯Cu NWs或纯Ag NCs相比, 由于Cu NW@Ag NCs异质结构具有多个连接点, 且Cu、Ag之间具有强烈的相互协同作用使得异质结构对氧化还原反应具有更好的电催化活性, 可以替代昂贵的Pt电催化材料作为碱性燃料电池的高活性、高电流密度的催化剂, 大大降低了催化成本。

除了种子-介质外延生长法, 许多实验小组均利用置换反应成功制备出了表面粗糙的Ag包覆的Cu NWs异质结构(Cu@Ag NWs)。Sun等⁷⁶在N₂环境中, 将AgNO₃与PVP加入到制备好的粗糙表面的Cu NWs溶液中, 常温搅拌5 min得到Cu@Ag NWs。他们发现, 同样实验条件下, Ag纳米颗粒不能在光滑表面的Cu NWs基底上进行生长, 主要是由于粗糙表面的Cu NWs具有更大的表面区域、更多的表面缺陷, 更利于Ag原子沉积。此外, 所

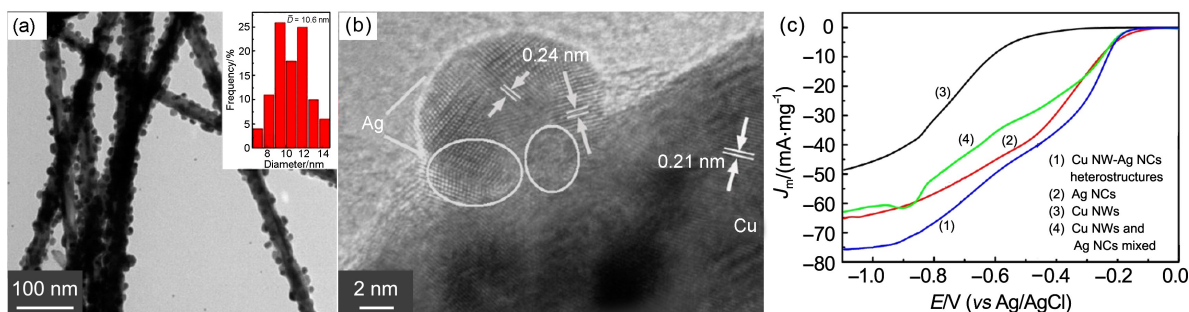


图 12 Cu NW@Ag NCs 的 TEM, HRTEM 与伏安图⁸⁵

Fig.12 TEM, HRTEM images of Cu NW@Ag NCs and its voltammogram⁸⁵

(a) TEM image of the octopus-tentacle-like Cu NW@Ag NCs; (b) HRTEM image of the Cu NW@Ag NCs, the two white circles show the dislocation or stacking fault areas; (c) rotating disk voltammograms obtained on various nanocrystals

制备的 Cu@Ag NWs 不仅实现了对 Cu NWs 的表面功能化, 两种元素之间的协同作用及增大的表面区域还有效地提高了纳米材料的催化活性。在 NaBH₄ 还原 4-对硝基苯酚的实验中, 与其他报道的金属催化剂相比, Cu@Ag NWs 明显地提高了还原反应的催化效率, 并具有很好的重复使用性。

Luo 等¹¹⁷ 将 NH₄OH 加入到 AgNO₃ 溶液中制备出银胺溶液, 并将该溶液逐滴加入到提前制备好的直径约 23–26 nm Cu NWs 水溶液中, 利用常温置换反应制备出 Cu@Ag NWs。所制备的 Cu@Ag NWs 直径约 28–33 nm, Ag 含量为 66.52% (w), 并且, 由于水解作用 Cu NWs 表面会形成氧化物和氢氧化物, 导致 Ag 成核量减少且不均匀分布, 从而形成粗糙表面的 Cu@Ag NWs。X 射线衍射 (XRD) 表明, 常温下, Ag 原子的紧密包覆有效提高了 Cu NWs 的抗氧化能力, 并且, 通过热重分析仪 (TGA) 测试发现: Cu@Ag NWs 因氧化而使重量增加的温度 (230 °C) 远远高于 Cu NWs (85 °C), 且重量增加的最大值从 20.3% 降低到 3.2%。此外, 他们还将 Cu@Ag NWs 作为导电填充材料分散到低密度聚乙烯 (LDPE) 中制备出纳米复合材料, 该复合材料不仅可以大大降低 LDPE 电阻率还能有效提高 LDPE 的结晶度。

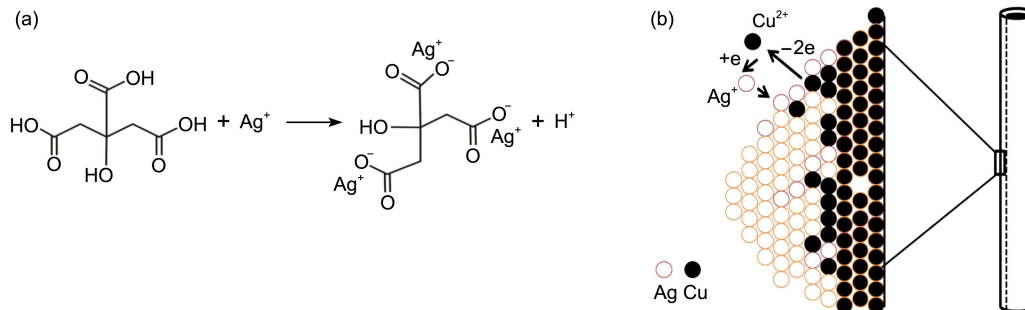
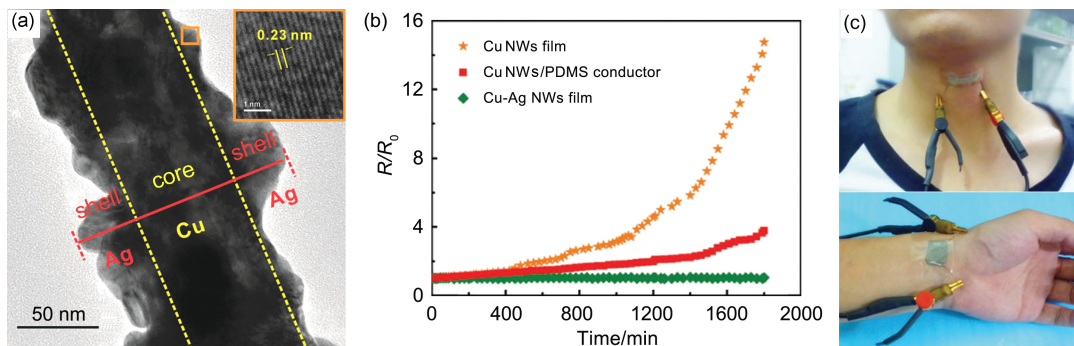
与 Luo 等¹¹⁷ 反应机理类似, Zhao 等¹¹⁸ 通过严格控制 Ag/Cu 的分子比率, 以柠檬酸为络合剂、PVP 为分散剂, 在常温下通过置换反应制备出粗糙表面的 Cu@Ag NWs。实验表明, 均匀的 Ag 包覆层可有效阻止 Cu NWs 氧化。进一步通过 TGA 发现, Cu@Ag NWs 被加热到 230 °C, 甚至更高温度 (如 400 °C) 时, 其重量并没有增加反而略有减少 (可能是由于 Cu@Ag NWs 粉末中的水被蒸发)。由此

可见, 该方法制备的 Cu@Ag NWs 具有很好的抗氧化性。此外, Zhao 等¹¹⁸ 还解释了包覆过程的理论机制, 他们认为: 柠檬酸分子中的羧基在水溶液中很容易失去 H⁺, 而使失去 H⁺ 的部分带有一个多余的电子, 加入 AgNO₃ 溶液后, Ag⁺ 为得到电子而与柠檬酸根离子复合, 这种复合物的产生可以降低反应溶液中 Ag⁺ 浓度, 并减缓 Ag⁺ 与 Cu 原子之间的置换反应速率。当 Cu NWs 加入到反应液中, Cu NWs 表面的 Cu 原子开始置换溶液中自由的 Ag⁺, 置换出的 Ag 原子不断沉积在 Cu NWs 表面, 并逐渐形成紧密包裹 Cu NWs 的 Ag 纳米薄层。该置换反应的理论机理示意图如图 13 所示。

最近, Wei 等¹¹⁹ 在没有加热、搅拌或分散剂的情况下, 将制备好的 Cu NWs 清洗后逐滴加入到新鲜制备的 AgNO₃ 溶液中, 利用置换反应制备出粗糙表面的 Cu@Ag NWs。该核壳 NWs 中, 核直径约 60 nm, 壳层厚度约 20 nm, 如图 14(a) 所示。由于 Cu 和 Ag⁺ 之间的置换反应是自发反应, Wei 等¹¹⁹ 指出获得 Cu-Ag 核壳结构的关键在于控制反应时间及 Ag⁺ 浓度, 若 Ag⁺ 过量, 则反应易形成 Ag 纳米管。该方法制备的 Cu@Ag NWs 具有很好的抗氧化性质, 将其用作柔性电子皮肤的导电薄膜具有高灵敏度 (1.35 kPa⁻¹)、低探测极限 (< 2 Pa)、快速响应时间 (36 ms) 和更短的弛豫时间 (30 ms), 并且具有相当高的稳定性 (> 5000 次循环实验), 在语音识别, 脉搏监测和空间压力分布检测等方面展现出重要的应用潜能。图 14(b, c) 给出了实际测量及应用图示。

4.4.2 镍包覆

Cu NWs 薄膜在实际应用中遇到两个问题: (1) Cu NWs 非常容易被氧化; (2) Cu 呈现红棕色,

图 13 置换反应过程示意图¹¹⁸**Fig.13 Schematic illustration involving in the galvanic replacement reaction¹¹⁸**(a) the model of the complex of citric acid combined with Ag^+ ; (b) schematic of the galvanic replacement reaction图 14 Cu@Ag NWs 的 TEM 图、电阻值随暴露时间关系图与实际应用照片¹¹⁹**Fig.14 TEM image of Cu@Ag NWs, plot of resistance as a function of exposure time and photograph of practical applications¹¹⁹**

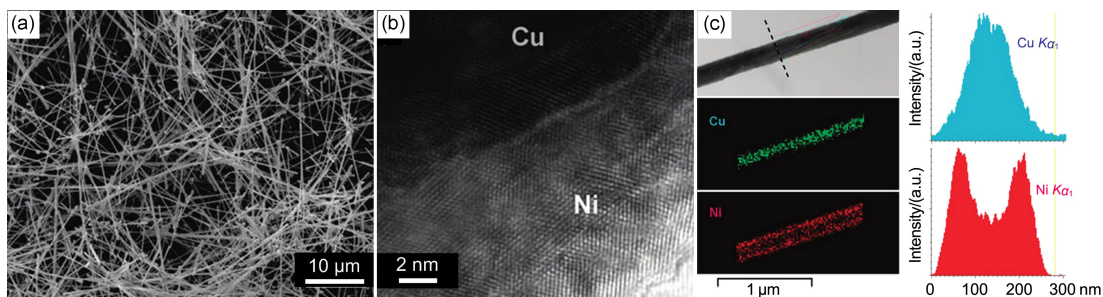
(a) TEM image of as-prepared Cu@Ag NWs; (b) normalized resistance of various NWs electrodes as a function of exposure time; (c) photograph of the e-skin attached to the human neck to monitor the muscle motion during speech and detection of wrist pulses; PDMS: polydimethylsiloxane

不利于图像显示。采用 Ni 包覆 Cu NWs 不仅可以提高 Cu NWs 的抗氧化能力还使红棕色 Cu NWs 呈灰色，从而提高显示的清晰度。

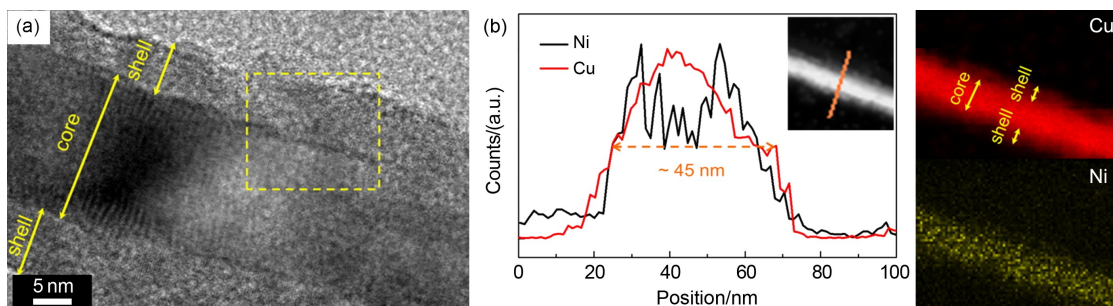
Zhang 和 Zeng¹²⁷最先提出一步法制备 Ni 包覆的 Cu NWs (Cu@Ni NWs)。在强碱环境中，EDA 为表面包覆剂，80 °C 条件下利用水合肼还原 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ，得到直径为 200–300 nm，长几十微米的 Cu@Ni NWs，如图 15(a)所示。进一步通过测定该核壳纳米结构的 HRTEM 和 X 射线能谱(EDX)证明：Cu 和 Ni 均为良好的单晶结构，且 Ni 壳层有效的包裹着 Cu NWs，如图 15(b, c)所示。调整实验参数发现，只有当 Cu、Ni 的摩尔比例为 13 : 7 时可以得到 NWs 结构，其他比例参数条件下只能合成带有纳米刺的线或球形纳米结构。此外，实验发现，室温下，Cu@Ni NWs 中的 Ni 相出现矫顽力增强效应，使得所制备的 NWs 结构具有明显的铁磁性质，在磁场作用下可实现 NWs 的自主装，进而可应用于自组装电路的设计。

Peng 等⁸⁷采用一步法制备出了表面具有合金化 Cu-Ni 壳的 Cu NWs (Cu@Cu-Ni NWs)。该反应首先在 180 °C 条件下合成 Cu NWs，之后直接将反应温度提高到 210 °C 反应 1 h，得到直径约 38 nm，Ni 含量为 28% 的 Cu-Ni 合晶壳层包覆的 Cu NWs。由于前期反应(制备 Cu NWs)中消耗了大量的 Cu^{2+} ，反应体系中 Cu^{2+} 较少，温度升高后，更多的 Ni^{2+} 被 OLA 还原为 Ni^0 ，还原出来的 Ni^0 不能被体系中的 Cu^{2+} 完全消耗掉，部分 Ni^0 沉积在 Cu NWs 表面。同时，溶液中剩余的低浓度的 Cu^{2+} 也通过置换反应被还原为 Cu^0 ，两种原子均沉积在 Cu NWs 表面，最终形成 Cu-Ni 合晶壳。实验证明，磁性壳层对 Cu 核的光学和磁学性质产生重要影响：Cu NWs 的紫外-可见吸收峰减弱至消失，反磁性的 Cu NWs 开始具有明显的磁响应性，从而使 Cu@Cu-Ni NWs 在微电子和磁循环催化领域具有重要的应用潜能。

Song 等¹²¹改进了 Peng 等⁸⁷的实验方法制备出

图 15 Cu@Ni NWs 的 SEM、HRTEM 图与 X 射线能谱(EDX)¹²⁷Fig.15 SEM and HRTEM images of Cu@Ni NWs and its energy dispersive X-ray spectra (EDX)¹²⁷

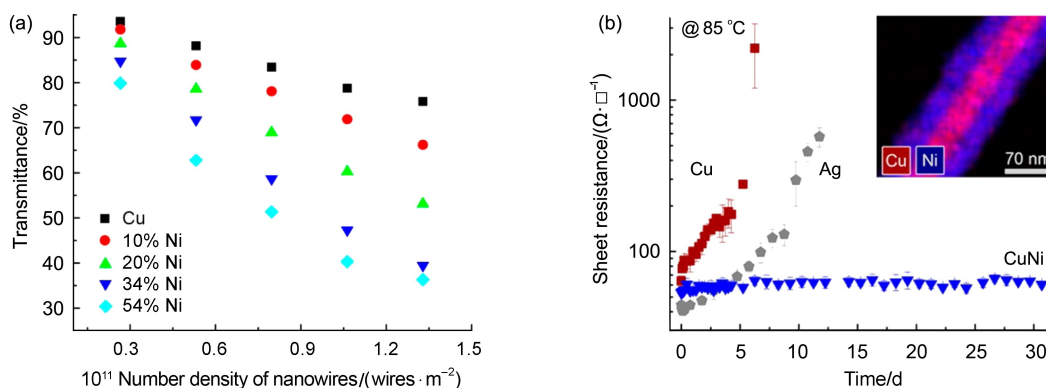
(a) SEM, (b) HRTEM images of as-prepared Cu@Ni NWs; (c) lined EDX profiles and chemical mappings of Cu@Ni NWs

图 16 Cu@Cu-Ni NW 的 TEM、色散谱(EDS)图¹²¹Fig.16 TEM and energy dispersive spectroscopy (EDS) images of single Cu@Cu-Ni NW¹²¹

(a) TEM image of single Cu@Cu-Ni NW; (b) EDS elemental line-scan profiles and elemental mappings of single Cu@Cu-Ni NW with the HAADF image (inset)

直径约 45 nm、长度为 50 μm、Ni 含量为 8.3% 的 Cu@Cu-Ni NWs。该合金化 Cu NWs 具有较高的结晶性、清晰的晶界、光滑的表面等特点,如图 16 (a, b)所示,非常有利于提高 Cu NWs 的稳定性。并且, Song 等¹²¹发现该实验方法操作简单,容易实现产业化,并将反应物和溶剂的量扩大 10 倍,在相同反应条件下生产了大量 Cu@Cu-Ni NWs。将

该 NWs 与聚二甲硅氧烷(PDMS)制备成 Cu@Cu-Ni NWs/PDMS 导电弹性体复合材料,并测定其相关性能发现:该复合材料具有优良的光电性能,在透过率为 80% 时,方块电阻为 62.4 Ω·□⁻¹。电学稳定性研究表明,弹性体复合材料的方块电阻值在 30 天的存储中没有发生明显的变化,波动在 ±2.0 Ω·□⁻¹,其稳定性可达 1200 天。同时,该合金化

图 17 Cu@Cu-Ni NWs 的光学与电学性能测试图¹²²Fig.17 Plots of optical and electrical performance tests of Cu@Cu-Ni NWs¹²²

(a) plots of specular transmittance versus number density of nanowires showing the effect of increasing wire diameter on the film's transmittance;
(b) plots of the sheet resistance versus time for films of Ag NWs, Cu NWs, and Ni-coated Cu NWs stored at 85 °C, and the inset shows EDX images of Cu@Cu-Ni NWs.

Cu NW 复合材料显示出极高的抗弯曲和拉伸性能。由此可见,高性能和稳定性的 Cu@Cu-Ni NWs 在各种溶液工艺、柔性、可伸缩光电器件中具有广泛的应用前景。

与以上实验方法不同, Wiley 等¹²²报道了种子-介质外延生长法制备 Cu@Cu-Ni NWs。将预先制备好的直径约 75 nm 的 Cu NWs⁸⁰ “种子”入到 PVP 的乙二醇溶液中,利用水合肼还原 Ni(NO₃)₂,在 Cu NWs 表面包覆一层约厚 30 nm 的 Cu-Ni 合金壳(Cu、Ni 比例约为 1:1)。由于合金壳的包覆使 Cu NWs 的直径变大,而且 Ni 本身的电阻率较大,从而降低了 Cu NWs 的透光率(如图 17(a))和导电率,但 Ni 的包覆大大提高了 Cu NWs 的抗氧化能力。实验证明:纯 Cu NWs 导电薄膜在 85 °C 干燥环境中保存 24 h 后其方块电阻开始增加,5 天后方块电阻值增加幅度达到一个数量级;相同环境中,Ag NWs 薄膜的方块电阻值在 13 天内增加一个数量级;而 Cu、Ni 比例仅为 9:1 时, Cu@Cu-Ni NWs 薄膜的方块电阻在 30 天内提高了 10 Ω·□⁻¹,如图 17(b)所示;当铜 Ni 的含量为 34% 甚至更多时,薄膜的方块电阻在 30 天内可几乎保持不变。此外, Wiley 等⁹⁵还采用电镀法将合成的 Cu NWs 添加到含有 Ni(NO₃)₂ 的水溶液中,在 NWs 的表面生长 Ni 壳层,成功制备出 Cu@Ni NWs,并将其制成电极用于水氧化催化剂⁴⁸和有机太阳能电池。

5 总结与展望

将 Cu NWs 或其包覆体制成导电薄膜,具有高导电性、高透过率和良好的机械延展性,在众多领域显示出巨大的应用前景。液相还原法制备 Cu NWs 过程中,反应条件(溶剂热法和油浴法)及实验参数(表面包覆剂的种类、还原剂的种类、反应温度、反应试剂浓度、溶液的 pH 值)不同时,会得到光滑或粗糙、单晶或多晶的不同形貌的 Cu 纳米晶体,并由此提出纳米晶体的不同生长机制。此外,通过对 Cu NWs 表面进行不同的改性处理,如利用表面酸处理、表面包覆剂钝化、表面无机物包覆等方法改善了 Cu NWs 的稳定性,扩展了 Cu NWs 在光学、电学、热学、催化等诸多领域的应用。

尽管 Cu NWs 及其包覆体的合成和应用已经取得了很大的进步,但是,高产率合成工业生产所需 Cu NWs 的制备方法仍需要进一步探索。NWs 制备过程中发现:反应时间过长、各种有毒试剂的

使用、包覆剂价格昂贵等问题仍亟待解决。此外, Cu NWs 在生长和后期透明电极的制备过程中非常容易团聚, NWs 表面易于被氧化。更为重要地,在保证 Cu NWs 优异的光电性能的同时,如何有效提高 NWs 的稳定性也是纳米材料界的一大挑战。借鉴研究较为纯熟的金、银纳米结构的合成方法,探索长径比可调的 Cu NWs 的有效制备路径,努力实现 Cu NWs 在太阳能电池、电子显示、可伸缩电子皮肤和传感器等方面实现 NWs 的高效利用,其研究前景还是相当广阔的。

References

- (1) Liang, H. W.; Liu, J. W.; Qian, H. S.; Yu, S. H. *Accounts Chem. Res.* **2013**, *46*, 1450. doi: 10.1021/ar300272m
- (2) Lee, H.; Lee, D.; Ahn, Y.; Lee, E. W.; Park, L. S.; Lee, Y. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8565. doi: 10.1039/C4NR01768D
- (3) van de Groep, J.; Spinelli, P.; Polman, A. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3138. doi: 10.1021/nl301045a
- (4) Leem, D. S.; Edwards, A.; Faist, M.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; de Mello, J. C. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4371. doi: 10.1002/adma.201100871
- (5) Lee, D.; Lee, H.; Ahn, Y.; Lee, Y. *Carbon* **2015**, *81*, 439. doi: 10.1016/j.carbon.2014.09.076
- (6) Jiang, Y. Q.; Xi, J.; Wu, Z. X.; Dong, H.; Zhao, Z. X.; Jiao, B.; Hou, X. *Langmuir* **2015**, *31*, 4950. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b00384
- (7) Qi, N.; Zhao, B.; Wang, S. D.; Al-Deyab, S. S.; Zhang, K. Q. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 50878. doi: 10.1039/C5RA03501E
- (8) Yim, J. H.; Joe, S. Y.; Pang, C.; Lee, K. M.; Jeong, H.; Park, J. Y.; Ahn, Y. H.; de Mello, J. C.; Lee, S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2857. doi: 10.1021/nn406672n
- (9) Pauzauskie, P. J.; Yang, P. *Mater. Today* **2006**, *9*, 36. doi: 10.1016/S1369-7021(06)71652-2
- (10) Yan, R. X.; Gargas, D.; Yang, P. D. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 569. doi: 10.1038/nphoton.2009.184
- (11) Gudixsen, M. S.; Lauhon, L. J.; Wang, J.; Smith, D. C.; Lieber, C. M. *Nature* **2002**, *415*, 617. doi: 10.1038/415617a
- (12) Ferry, D. K. *Science* **2008**, *319*, 579. doi: 10.1126/science.1154446
- (13) Wu, H.; Kong, D. S.; Ruan, Z. C.; Hsu, P. C.; Wang, S.; Yu, Z. F.; Carney, T. J.; Hu, L. B.; Fan, S. H.; Cui, Y. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 421. doi: 10.1038/nnano.2013.84
- (14) Bergin, S. M.; Chen, Y. H.; Rathmell, A. R.; Charbonneau, P.; Li, Z. Y.; Wiley, B. J. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1996. doi: 10.1039/c2nr30126a
- (15) Yao, S. S.; Zhu, Y. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2345. doi: 10.1039/c3nr05496a
- (16) Cheong, H. G.; Triambulo, R. E.; Lee, G. H.; Yi, I. S.; Park, J. W. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 7846. doi: 10.1021/

- am5011354
- (17) Zilberberg, K.; Gasse, F.; Pagui, R.; Polywka, A.; Behrendt, A.; Trost, S.; Heiderhoff, R.; Gorn, P.; Riedl, T. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1650. doi: 10.1002/adfm.201303108
 - (18) Lee, M. S.; Lee, K.; Kim, S. Y.; Lee, H.; Park, J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2814. doi:10.1021/nl401070p
 - (19) Cheng, Y.; Wang, R. R.; Sun, J.; Gao, L. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3887. doi: 10.1021/nn5070937
 - (20) Choi, S.; Park, J.; Hyun W.; Kim, J.; Lee, Y. B.; Song, C.; Hwang, H. J.; Kim, J. H.; Hyeon, T.; Kim, D. H. *ACS Nano* **2015**, *9*, 6626. doi: 10.1021/acsnano.5b02790
 - (21) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H.; Lee, D.; Lee, S. S.; Ko, S. H. *Nanoscale* **2012**, *4*, 6408. doi: 10.1039/C2NR31254A
 - (22) Hong, S.; Lee, H.; Lee, J.; Kwon, J.; Han, S.; Suh, Y. D.; Cho, H.; Shin, J.; Yeo, J.; Ko, S. H. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4744. doi: 10.1002/adma.201500917
 - (23) Hong, S.; Yeo, J.; Lee, J.; Lee, H.; Lee, P.; Lee, S. S.; Ko, S. H. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 2317. doi: 10.1166/jnn.2015.9493
 - (24) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H. B.; Hong, S.; Lee, I.; Yeo, J.; Lee, S. S.; Kim, T. S.; Lee, D.; Ko, S. H. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4171. doi: 10.1002/adfm.201203802
 - (25) Kim, K. K.; Hong, S.; Cho, H. M.; Lee, J.; Suh, Y. D.; Ham, J.; Ko, S. H. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 5240. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01505
 - (26) Chang, I.; Park, T.; Lee, J.; Lee, H. B.; Ji, S.; Lee, M. H.; Ko, S. H.; Cha, S. W. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 7422. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.017
 - (27) Kumar, A.; Zhou, C. W. *ACS Nano* **2010**, *4*, 11. doi: 10.1021/nn901903b
 - (28) Wang, C.; Hu, Y. J.; Lieber, C. M.; Sun, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8902. doi: 10.1021/ja803408f
 - (29) Ye, S. R.; Rathmell, A. R.; Stewart, I. E.; Ha, Y. C.; Wilson, A. R.; Chen, Z. F.; Wiley, B. J. *Chem. Commun.* **2013**, *50*, 2562. doi: 10.1039/c3cc48561g
 - (30) Yin, Z.; Lee, C.; Cho, S.; Yoo, J.; Piao, Y.; Kim, Y. S. *Small* **2014**, *10*, 66. doi: 10.1002/sml.201401276
 - (31) Bhanushali, S.; Ghosh, P.; Ganesh, A.; Cheng, W. *Small* **2015**, *11*, 1232. doi: 10.1002/sml.201402295
 - (32) Hu, W. L.; Wang, R. R.; Lu, Y. F.; Pei, Q. B. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1298. doi: 10.1039/C3TC31647E
 - (33) Ahn, Y.; Jeong, Y.; Lee, D.; Lee, Y. *ACS Nano* **2015**, *9*, 3125. doi: 10.1021/acsnano.5b00053
 - (34) Rathmell, A. R.; Bergin, S. M.; Hua, Y. L.; Li, Z. Y.; Wiley, B. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3558. doi: 10.1002/adma.201000775
 - (35) Wu, J. H.; Zang, J. F.; Rathmell, A. R.; Zhao, X. H.; Wiley, B. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2381. doi: 10.1021/nl4000739
 - (36) Edwards, P. P.; Porch, A.; Jones, M. O.; Morgan, D. V.; Perks, R. M. *Dalton Trans.* **2004**, 2995. doi: 10.1039/b408864f
 - (37) Minami, T. *Semicond Science Tech.* **2005**, *20*, 35. doi: 10.1088/0268-1242/20/4/004
 - (38) Zhao, Y.; Zhang, Y.; Li, Y.; He, Z.; Yan, Z. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11544. doi: 10.1039/C2RA21224B
 - (39) Im, H. G.; Jung, S. H.; Jin, J.; Lee, D.; Lee, J.; Lee, D.; Lee, J. Y.; Kim, I. D.; Bae, B. S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10973. doi: 10.1021/nn504883m
 - (40) Stewart, I. E.; Rathmell, A. R.; Yan, L.; Ye, S.; Flowers, P. F.; You, W.; Wiley, B. J. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5980. doi: 10.1039/c4nr01024h
 - (41) Chen, J.; Zhou, W.; Chen, J.; Fan, Y.; Zhang, Z.; Huang, Z.; Feng, X.; Mi, B.; Ma, Y.; Huang, W. *Nano Res.* **2015**, *8*, 1017. doi: 10.1007/s12274-014-0583-z
 - (42) Wu, H.; Hu, L. B.; Rowell, M. W.; Kong, D. S.; Cha, J. J.; McDonough, J. R.; Zhu, J.; Yang, Y. A.; McGehee, M. D.; Cui, Y. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4242. doi: 10.1021/nl102725k
 - (43) Han, D.; Li, X.; Zhao, X. Y.; Feng, J. K.; Qian, Y. T. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 7177. doi: 10.1166/jnn.2015.10547
 - (44) Tang, Y.; Gong, S.; Chen, Y.; Yap, L. W.; Cheng, W. L. *ACS Nano* **2014**, *8*, 5707. doi: 10.1021/nn502702a
 - (45) Cheng, Y.; Wang, S.; Wang, R.; Sun, J.; Gao, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5309. doi: 10.1039/C4TC00375F
 - (46) Rathmell, A. R.; Wiley, B. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4798. doi: 10.1002/adma.201102284
 - (47) Wang, S. L.; Cheng, Y.; Wang, R. R.; Sun, J.; Gao, L. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 6481. doi: 10.1021/am500009p
 - (48) Chen, Z.; Rathmell, A. R.; Ye, S.; Wilson, A. R.; Wiley, B. J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 13708. doi: 10.1002/ange.201306585
 - (49) Alia, S. M.; Jensen, K.; Contreras, C.; Garzon, F.; Pivovar, B.; Yan, Y. S. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 358. doi: 10.1021/cs300664g
 - (50) Wei, Y. H.; Chen, S.; Kowalczyk, B.; Huda, S.; Gray, T. P.; Grzybowski, B. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15612. doi: 10.1021/jp1055683
 - (51) Kumar, D. V. R.; Woo, K.; Moon, J. *Nanoscale* **2015**, *7*, 17195. doi: 10.1039/c5nr05138j
 - (52) Jung, D.; Ko, Y. H.; Cho, J.; Adhikari, P. D.; Lee, S. I.; Kim, Y.; Song, W.; Jung, M. W.; Jang, S. W.; Lee, S. Y. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 287. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.139
 - (53) Jason, N. N.; Shen, W.; Cheng, W. L. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 16760. doi: 10.1021/acsami.5b04522
 - (54) Choi, H.; Park, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6248. doi: 10.1021/ja049217
 - (55) Kim, C.; Gu, W. H.; Briceno, M.; Robertson, I. M.; Choi, H.; Kim, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1859. doi: 10.1002/adma.200701460
 - (56) Inguanta, R.; Piazza, S.; Sunseri, C. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8816. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.06.062
 - (57) Gelves, G. A.; Murakami, Z. T. M.; Krantz, M. J.; Haber, J. A. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3075. doi: 10.1039/B603442J
 - (58) Pate, J.; Zamora, F.; Watson, S. M. D.; Wright, N. G.; Horrocks, B. R.; Houlton, A. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9265.

- doi: 10.1039/c4tc01632g
- (59) Monson, C. F.; Woolley, A. T. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 359. doi: 10.1021/nl034016+
- (60) Shanid, N. A. M.; Khadar, M. A. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6245. doi: 10.1016/j.tsf.2007.11.119
- (61) Won, Y.; Kim, A.; Yang, W.; Jeong, S.; Moon, J. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, 132. doi: 10.1038/am.2014.88
- (62) Gerein, N. J.; Haber, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17372. doi: 10.1021/jp051320d
- (63) Polte, J.; Erler, R.; Thunemann, A. F.; Sokolov, S.; Ahner, T. T.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Kraehnert, R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1076. doi: 10.1021/nn901499c
- (64) Tsukimura, K.; Suzuki, M.; Suzuki, Y.; Murakami, T. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3596. doi: 10.1021/cg100488t
- (65) Wang, W.; Li, G. C.; Zhang, Z. K. *J. Cryst. Growth* **2007**, *299*, 158. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.221
- (66) Zhang, X. J.; Zhang, D. G.; Ni, X. M.; Zheng, H. G. *Solid State Commun.* **2006**, *139*, 412. doi: 10.1016/j.ssc.2006.06.042
- (67) Xu, S. L.; Sun, X.; Ye, H.; You, T.; Song, X. Y.; Sun, S. X. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120* (1), 1. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.10.049
- (68) Mohl, M.; Pusztai, P.; Kukovec, A.; Konya, Z.; Kukkola, J.; Kordas, K.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Langmuir* **2010**, *26*, 16496. doi: 10.1021/la101385e
- (69) Kumar, D. V. R.; Kim, I.; Zhong, Z. Y.; Kim, K.; Lee, D.; Moon, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22107. doi: 10.1039/c4cp03880k
- (70) Li, S.; Chen, Y.; Huang, L.; Pan, D. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4440. doi: 10.1021/ic500094b
- (71) Shi, Y.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2005**, *6*, 761. doi: 10.1016/j.stam.2005.06.008
- (72) Kevin, M.; Ong, W. L.; Lee, G. H.; Ho, G. W. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 235701. doi: 10.1088/0957-4484/22/23/235701
- (73) Mayousse, C.; Celle, C.; Carella, A.; Simonato, J. P. *Nano Res.* **2014**, *7*, 315. doi: 10.1007/s12274-013-0397-4
- (74) Shin, S.; Kim, B. S.; Kim, K. M.; Kong, B. H.; Cho, H. K.; Cho, H. H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17967. doi: 10.1039/C1JM14403K
- (75) Periasamy, A. P.; Liu, J.; Lin, H. M.; Chang, H. T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5973. doi: 10.1007/s11051-014-2545-5
- (76) Sun, Y.; Zhang, F.; Xu, L.; Yin, Z.; Song, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18583. doi: 10.1039/c4ta03689a
- (77) Ouardi, S.; Fecher, G. H.; Felser, C.; Blum, C. G. F.; Bombor, D.; Hess, C.; Wurmehl, S.; Buchner, B.; Ikenaga, E. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 152112. doi: 10.1063/1.3651484
- (78) Xia, Y. N.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew Chem. Int. Edit.* **2008**, *48*, 60. doi: 10.1002/anie.200802248
- (79) Chang, Y.; Lye, M. L.; Zeng, H. C. *Langmuir* **2005**, *21*, 3746. doi: 10.1021/la050220w
- (80) Rathmell, A. R.; Wiley, B. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4798. doi: 10.1002/adma.201102284
- (81) Meng, F.; Jin, S. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 234. doi: 10.1021/nl203385u
- (82) Zhang, D.; Wang, R.; Wen, M.; Weng, D.; Cui, X.; Sun, J.; Li, H.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14283. doi: 10.1021/ja3050184
- (83) Ye, E.; Zhang, S. Y.; Liu, S.; Han, M. Y. *Chemistry* **2011**, *17*, 3074. doi: 10.1002/chem.201002987
- (84) Yang, H. J.; He, S. Y.; Tuan, H. Y. *Langmuir* **2014**, *30*, 602. doi: 10.1021/la4036198
- (85) Han, M.; Liu, S.; Zhang, L.; Zhang, C.; Tu, W.; Dai, Z.; Bao, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6654. doi: 10.1021/am301814y
- (86) Jin, M.; He, G.; Zhang, H.; Zeng, J.; Xie, Z.; Xia, Y. *Angew Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 10560. doi: 10.1002/anie.201105539
- (87) Guo, H.; Chen, Y.; Ping, H.; Jin, J.; Peng, D. L. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2394. doi: 10.1039/c3nr33142c
- (88) Huang, X.; Chen, Y.; Chiu, C. Y.; Zhang, H.; Xu, Y.; Duan, X.; Huang, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6284. doi: 10.1039/c3nr01290e
- (89) Kaur, M.; Muthe, K. P.; Deshpande, S. K.; Choudhury, S.; Singh, J. B.; Verma, N.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V. *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 670. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.111
- (90) Ozkan, T.; Shaddock, D.; Lipkin, D. M.; Chasiotis, I. *Mater. Res.* **2014**, *28*, 136. doi: 10.1088/2053-1591/1/3/035020
- (91) Liu, Z.; Bando, Y.; Tang, C. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 179. doi: 10.1016/S0009-2614(03)00397-X
- (92) Liu, X.; Zhou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2371. doi: 10.1021/jm050288
- (93) Cho, Y. S.; Huh, Y. D. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 227. doi: 10.1016/j.matlet.2008.09.049
- (94) Chavez, K.; Hess, D. W. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 640. doi: 10.1149/1.1409400
- (95) Stewart, I. E.; Rathmell, A. R.; Yan, L.; Ye, S. R.; Flowers, P. F.; You, W.; Wiley, B. J. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5980. doi: 10.1039/c4nr01024h
- (96) Won, Y.; Kim, A.; Yang, W.; Jeong, S.; Moon, J. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, 132. doi: 10.1038/am.2014.88
- (97) Won, Y.; Kim, A.; Lee, D.; Yang, W.; Woo, K.; Jeong, S.; Moon, J. *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, 105. doi: 10.1038/am.2014.36
- (98) Liu, Z.; Bando, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 85. doi: 10.1016/S0009-2614(03)01253-3
- (99) Chen, Z.; Ye, S.; Stewart, I. E.; Wiley, B. J. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9673. doi: 10.1021/nn504308n
- (100) Hsu, P. C.; Wu, H.; Carney, T. J.; McDowell, M. T.; Yang, Y.; Garnett, E. C.; Li, M.; Hu, L. B.; Cui, Y. *ACS Nano* **2012**, *6*, 5150. doi: 10.1021/nn300844g
- (101) Liu, Y.; Liu, Z.; Lu, N.; Preiss, E.; Poyraz, S.; Kim, M. J.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2621. doi: 10.1039/c2cc16961d
- (102) Deng, B.; Xu, A. W.; Chen, G. Y.; Song, R. Q.; Chen, L. P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11711. doi: 10.1021/jp0603029

- (103) Haase, D.; Hampel, S.; Leonhardt, A.; Thomas, J.; Mattern, N.; Buchner, B. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, *201*, 9184. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.014
- (104) Lee, H.; Ahn, Y.; Jeong, Y.; Lee, D.; Lee, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7750. doi: 10.1039/c3nr02320f
- (105) Luechinger, N. A.; Athanassiou, E. K.; Stark, W. J. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 193. doi: 10.1088/0957-4484/19/44/445201
- (106) Wang, S. L.; Huang, X. L.; He, Y. H.; Huang, H.; Wu, Y. Q.; Hou, L. Z.; Liu, X. L.; Yang, T. M.; Zou, J.; Huang, B. Y. *Carbon* **2012**, *50*, 2119. doi: 10.1016/j.carbon.2011.12.063
- (107) Yang, C.; Bi, H.; Wan, D.; Huang, F.; Xie, X.; Jiang, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 770. doi: 10.1039/c2ta00234e
- (108) Lee, C. S.; Cojocaru, C. S.; Moujahid, W.; Lebental, B.; Chaigneau, M.; Chatlet, M.; Normand, F. L.; Maurice, J. L. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 265603. doi: 10.1088/0957-4484/23/26/265603
- (109) Periasamy, A. P.; Liu, J. F.; Lin, H. M.; Chang, H. T. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5973. doi: 10.1039/c3ta10745k
- (110) Wang, L.; Clavero, C.; Huba, Z.; Carroll, K. J.; Carpenter, E. E.; Gu, D.; Lukaszew, R. A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1237. doi: 10.1021/nl1042243
- (111) Selim, A.; Nilekar, A. U.; Manos, M.; Bryan, E. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 333. doi: 10.1038/nmat2156
- (112) Ferrer, D.; Torres-Castro, A.; Gao, X. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1701. doi: 10.1021/nl070694a
- (113) Vismadeb, M.; Miaofang, C.; More, K. L.; Shouheng, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7848. doi: 10.1021/ja1024436
- (114) Gao, W.; Sattayasamitsathit, S.; Manesh, K. M.; Weihs, D.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14403. doi: 10.1021/ja1072349
- (115) Spain, E.; McCooey, A.; Dolan, C.; Bagshaw, H.; Leddy, N.; Keyes, T. E.; Forster, R. *J. Anal. Chem.* **2014**, *139*, 5504. doi: 10.1039/c4an01222d
- (116) Zeng, D.; Chen, Y.; Lu, A.; Li, M.; Guo, H.; Wang, J.; Peng, D. L. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11545. doi: 10.1039/c3cc45800h
- (117) Luo, X.; Gelves, G. A.; Sundararaj, U.; Luo, J. L.; Can, J. *Chem. Eng.* **2013**, *91*, 630. doi: 10.1002/cjce.21701
- (118) Zhao, J.; Zhang, D.; Zhang, X. *Surf. Interface Anal.* **2015**, *47*, 529. doi: 10.1002/sia.5743
- (119) Wei, Y.; Chen, S.; Lin, Y.; Yang, Z.; Liu, L. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9594. doi: 10.1039/c5tc01723h
- (120) Zhang, S. M.; Zeng, H. C. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1282. doi: 10.1021/cm903105f
- (121) Song, J.; Li, J.; Xu, J.; Zeng, H. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6298. doi: 10.1021/nl502647k
- (122) Rathmell, A. R.; Nguyen, M.; Chi, M.; Wiley, B. J. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3193. doi: 10.1021/nl301168r
- (123) Chen, Z.; Ye, S.; Wilson, A. R.; Haac, Y. C.; Wiley, B. J. *Energy Environ. Science* **2014**, *7*, 1461. doi: 10.1039/c4ee00211c
- (124) Mehta, R.; Chugh, S.; Chen, Z. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2024. doi: 10.1021/nl504889t
- (125) Zhao, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Li, Y.; Yan, Z. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1255. doi: 10.1039/C2NJ40036G
- (126) Markov, I. V. In *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*, 2nd ed.; Markov, I. V. Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, 2003; Vol. 4, pp 353–466.
- (127) Zhang, S.; Zeng, H. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1282. doi: 10.1021/cm903105f