

低温液相合成纳米材料

朱永春, 钱逸泰*

中国科学技术大学化学系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: ytqian@ustc.edu.cn

收稿日期: 2007-12-19; 接受日期: 2008-07-23

国家自然科学基金(批准号: 20431020)和国家重点基础研究规划项目(编号: 2005CB623601)资助

摘要 介绍一些低温液相合成纳米材料的方法: 室温合成、波辅助合成(γ 射线辐照法和超声化学法)、直接加热法、水热/溶剂热法。在各种合成方法中, 结合使用一些辅助手段用于控制纳米材料的形状、尺寸和颗粒的分散: 以乙二胺和正丁胺为溶剂制得了半导体纳米棒; 水热处理可以使非晶晶化, 如水热处理非晶胶体得到了 Bi_2S_3 纳米棒和 Se 纳米线; 在分子聚合物聚丙烯酰胺(PAA)的辅助下得到了 CdS 超长纳米线; 用液晶为模板合成了 ZnS 纳米线; 管状聚合物聚乙烯醋酸酯(PVAc)在 CdSe 纳米线的形成中起到了微反应器和模板的双重作用; 在表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的辅助下得到了 Ni 纳米带。另外, 在不使用任何添加剂和模板的作用下, 也合成了 Ag 纳米线、 Te 纳米管和 ZnO 纳米棒阵列等。

关键词

液相合成
纳米材料
低温
添加剂
模板

纳米材料合成的一个重要目标就是获得单分散、稳定性好、晶体形貌可控的纳米结构。液相合成方法已成为一项合成纳米结构行之有效的合成技术^[1]。在纳米材料的合成中, 控制与许多合成参数相关的晶体成核以及生长过程是控制纳米结构尺寸和形貌的关键^[2~5]。

众所周知, 非晶胶体在适当的条件下有从热力学亚稳的非晶态向稳定的晶态转变的趋势。对于正交、三方和六方等晶体学上高各向异性的晶体而言, 晶体特殊形貌的形成受对称性的影响^[6,7]。

溶剂是控制各种晶体生长的一个重要参数。例如, 夏幼南课题组^[8,9]在不同的溶剂(乙二醇、水和它们的混合溶剂)中通过回流过程合成了各种 t-Te 一维纳米结构(线、棒、管)。

在一些液相合成中, 通过使用多孔氧化铝^[10,11]、多孔二氧化硅^[12]和碳纳米管^[13~15]等硬模板, 液晶^[16]、胶束^[17,18]和微乳液^[19]等软模板, 或者表面活性剂^[20,21]、聚合物^[22]等控制晶体形状的添加剂, 控制了纳米结构的尺寸、形状和分散。另外 Caswell 等人^[23]也报道了在不使用晶种和表面活性剂的情况下液相合成 Ag 纳米线。

本文中, 我们介绍一些室温合成、波辅助合成、直接加热法、水热/溶剂热法等低温液相合成纳米材料的工作. 通过水热处理使非晶晶化得到了 TiO_2 超细粉体、 Bi_2S_3 纳米棒和 Se 纳米线. 在硫化物胶体中加入乙醇使其转化形成纳米晶超晶格. 以乙二醇和正丁胺为溶剂制得了半导体纳米棒; 在表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)或十二烷基硫酸钠(SDS)的辅助下, 相应得到了 Ni 纳米带、 Te 针状纳米结构; 在聚合物聚丙烯酰胺的辅助下得到了 CdS 超长纳米线; 用液晶为模板合成了 ZnS 纳米线; 管状聚合物聚乙烯醋酸酯(PVAc)在 CdSe 纳米线的形成中起到了微反应器和模板的双重作用. 以 Ag/C 或 Ag/聚乙烯醇(PVA) 纳米电缆为模板合成了 $\text{Ag}_2\text{Se/C}$ 或 Au/PVA 纳米电缆. 另外, 在不使用任何添加剂和模板的作用下, 也合成了 Ag 纳米线、 Te 纳米管和 ZnO 纳米棒阵列等.

1 室温合成

设计了各种反应路线, 尽可能地降低反应温度, 以至于室温和近室温控制合成了一系列纳米晶. 使用乙二醇四乙酸(EDTA)作为配位剂, 在水溶液中合成了 Cu_{2-x}Se 纳米晶^[24]. 以乙二醇为溶剂合成了各种形貌的 M_xSe_y ^[25], 乙二醇的螯合作用对 MSe 纳米晶的形成起到了重要作用: 当使用弱的单齿配体吡啶作为溶剂时, 产量低并且结晶差; 当使用苯或四氢呋喃(THF)这种没有螯合作用和碱性的溶剂时, 反应不发生. 在软模板形成的微反应器中氧化晶化非晶胶体^[26], 合成了 SnO_2 纳米晶: 其中在 SDBS 辅助下形成了 SnO_2 纳米空心球, 而在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-SDBS 的辅助下得到了 SnO_2 棒束, 其透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)图像如图 1 所示.

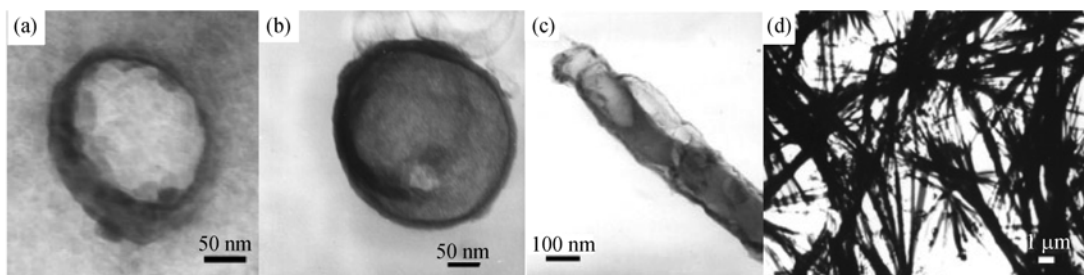


图 1 SDBS 胶束(a)、一个 SnO_2 空心球(b)、SDBS-PVP 胶束(c)和 SnO_2 棒束(d)的 TEM 图像^[26]

2 波辅助合成

1985 年 Marignier 等人^[27]报道了使用 γ 射线辐照法合成金属、非金属和二元金属合金的胶体^[27]. 在 γ 射线辐照下形成的胶体需要进一步处理使之晶化. 我们采用 γ 射线辐照结合水热处理法合成了 Ag 和 Cu 纳米晶, 反应中表面活性剂 SDS 控制了粒子的团聚^[28,29]. 用 γ 射线辐照法不使用还原剂的情况制备了其他方法难以制备的低熔点金属纳米粒子, 如金属 In (熔点很低 156.3°C), 我们以 EDTA 为配位剂、在表面活性剂 SDBS 和聚合物 PVA 的辅助下得到了 In 纳米晶^[30]. γ 射线辐照法也被进一步用于合成非金属纳米材料. 表面活性剂 SDS 辅助下在不同的溶液中得到了非晶和结晶的 Se : 酸性溶液中合成并在室温下干燥得到了非晶的 Se , 在 80°C 干



图2 针状 Te 纳米晶的 TEM 图像^[32]

燥得到了结晶的 Se; 而在碱性溶液中合成室温下干燥得到了结晶的 Se^[31]. 表面活性剂 SDS 辅助下也得到了针状 Te 纳米晶^[32], 图2是针状 Te 纳米晶的 TEM 图像. 以反向六方液晶为软模板合成了 ZnS 纳米线束^[33], 每根纳米线的直径和液晶的空穴直径近似一致.

采用 γ 射线辐照法也合成了一些复合纳米材料. 一般的合成方法中, 高分子的聚合和纳米颗粒的形成是分步进行的, 这使得颗粒的尺寸分布较宽、在聚合物中分布不均. 使用 γ 射线辐照法, 单分子的聚合和无机物的粒子的形成是同步的, 所以无机物在聚合物中的分布均匀. 聚丙烯酰胺(PAA)和 Ag 的聚合物被合成了出来, 由于还原和聚合同时进行, Ag 粒子均匀地分布在 PAA 的基体中, 这也进一步阻止了 Ag 纳米粒子的团聚长大^[34]. CdSe/PVAc 纳米电缆也被合成了出来, 其中核直径 6 nm, 壳直径 80 nm^[35], 具有极性基团的有机单分子自组装形成两性超分子, 这种超分子可以聚合先形成聚合物管, 聚合物管

中心亲水, 壳疏水, 聚合物管为无机半导体纳米线的生长起到了模板和微反应器的作用, 图3是 CdSe/PVAc 纳米电缆的 TEM 图像, 同时在产物中也观察到了 PVAc 空心管的存在.

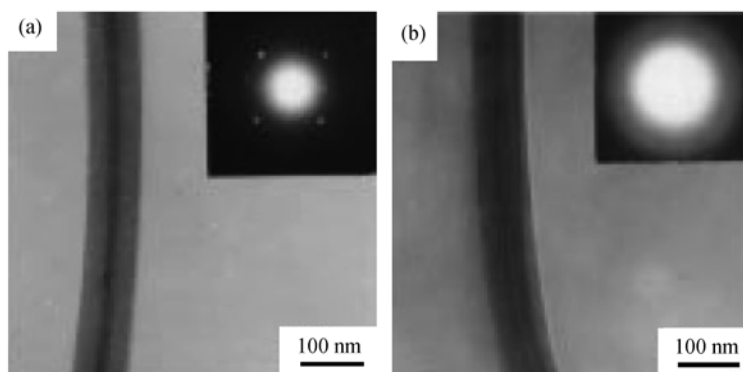


图3 CdSe/PVAc 纳米电缆(a)和 PVAc 空心管(b)的 TEM 图像^[35]

(a) 插图是电子衍射花样; (b) 插图是这一区域的电子衍射花样

在液相中超声可以形成气穴(气泡的破裂), 化学反应主要发生在气泡中, 大多数情况下在超声反应中得到的是非晶材料, 而我们通过此方法制备了一些晶体材料. 在乙二醇中得到了 Cu_4Te_3 纳米晶, 而在乙二醇和水合肼的混合溶液中得到了 Cu_7Te_4 纳米晶^[36]. 以 SDS 的囊泡为模板合成了 CdSe 空心球^[37], 囊泡模板中囊泡的外层吸附无机离子并控制了 CdSe 空心球的生长, 为 CdSe 纳米颗粒的成核和生长起到了微反应器作用.

3 低温直接加热合成

在 CS_2 -水-乙二醇的体系中, CS_2 不溶于水在水中形成液滴, 它是硫源和模板, 通过原位模

板界面反应在 50℃ 合成了 CdS 亚微米空心球^[38]. 使用金属硫醇盐和硫代乙酰胺在十二硫醇中反应制备了各种单分散硫化物(PbS, Cu₂S, Ag₂S)纳米晶, 加乙醇到纳米晶胶体溶液中得到了纳米晶组装成的超晶格^[39], 图 4(a)是单根 PbS 纳米棒的 TEM 图像, 可以看出纳米棒是由尺寸 4.3 nm 的均匀的 PbS 纳米晶有序排列而成, 图 4(b)是 Cu₂S 棒状结构纳米晶超晶格(组装的纳米晶长 4.5 nm, 厚 3 nm), 与 PbS 和 Cu₂S 相比, Ag₂S 是由大小为 3.2 nm 的非晶组成(如图 4(c)所示). 通过在混合溶剂十二硫醇和油酸中 160℃ 热分解 CuS₂CNEt₂ 得到了直径 1.7 nm 长几十微米的 Cu₂S 超细纳米线^[40], 这些纳米线排列成数百纳米的线束. 在 60℃ NH₃·H₂O-CS₂ 体系中得到了层状卷曲的 NiS 结构, 氢键(NH···OH₂)在 NiS 层状结构的形成中起到了重要作用^[41].

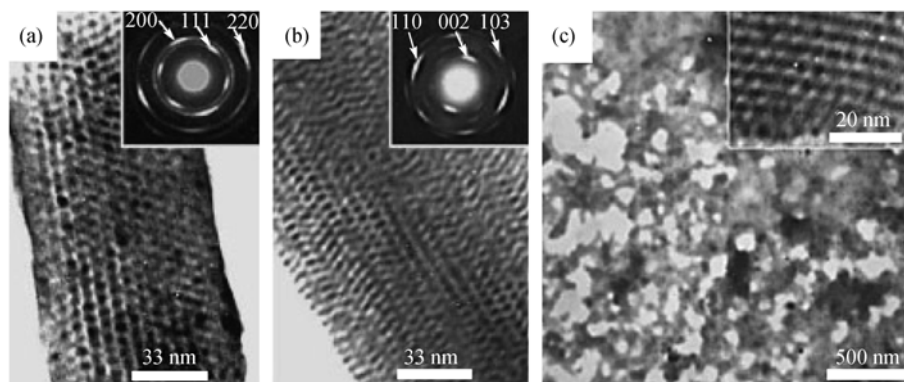


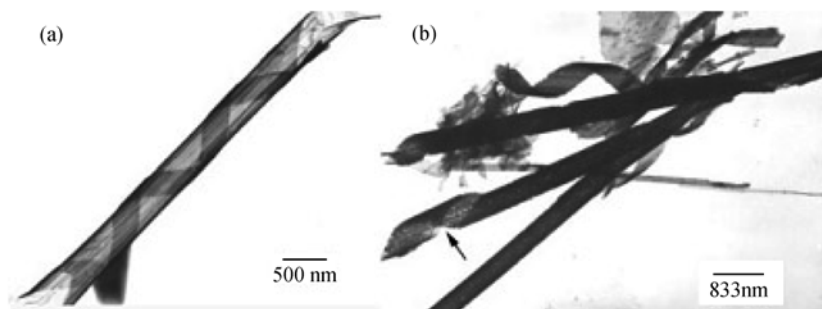
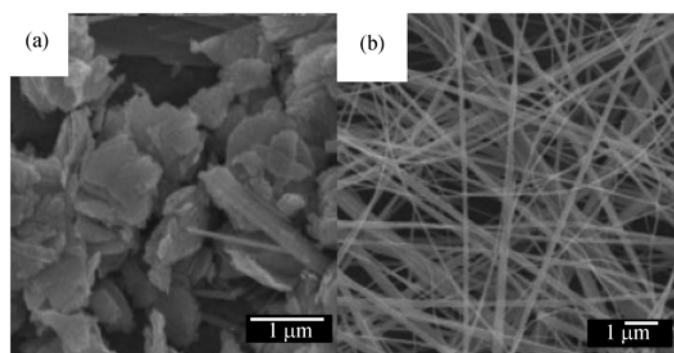
图 4 PbS (a), Cu₂S (b), Ag₂S (c) 的 TEM 图像

图(a)和(b)的插图是相应的电子衍射花样, 图(c)的插图是放大的 Ag₂S 超结构^[39]

4 水热/溶剂热合成

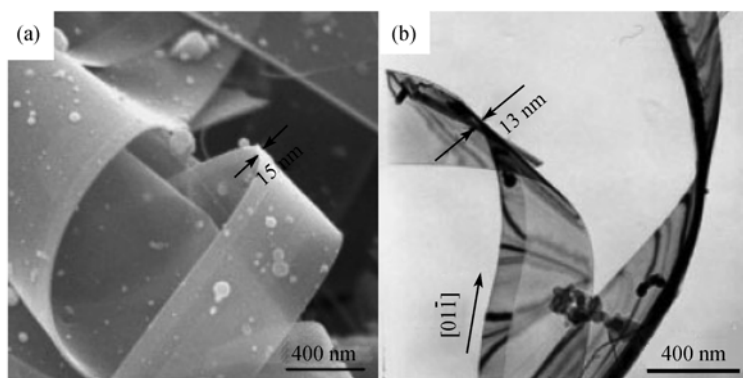
水热处理可以使非晶晶化. 水热处理 Bi₂S₃ 和 Se 非晶胶体得到了一维纳米晶^[42]. 在室温下 H₂O₂ 氧化金属 Ti 形成胶体. 水热处理得到锐钛矿和金红石纳米晶^[43].

在不使用任何表面活性剂和聚合物的情况下, 在 180℃ 葡萄糖还原新鲜制备的氯化银水热合成了 Ag 纳米线, Ag 纳米线的生成是一个固-液-固的过程^[44]. 在酸性或碱性溶液中不加入任何添加剂合成了 Te 纳米管, 而当在碱性溶液中加入 PVP 时得到了 Te 纳米线^[45]. 在氨水中不加任何添加剂合成了单晶 Te 纳米带和纳米管^[46], 带螺旋卷曲模板机理被用于解释 Te 纳米管的形成, 如图 5(a)所示在纳米管上观察到螺旋带的纹理支持了模板卷曲生长机理, 图 5(b)的箭头所示一些纳米管的尾部是纳米带更是模板卷曲生长机理的直接证据. 在不同的溶剂中通过溶剂热反应得到了亚稳相(β和γ)和稳定相(α)MnS 纳米晶^[47]. 在四氢呋喃和苯中, 产物是亚稳相 MnS 纳米晶; 在水、氨水和乙二氨中, 亚稳相转变为稳定相的α-MnS; MnS 的低溶解性可能是高产率亚稳相形成的关键原因. 在 NaOH 水溶液和丙三醇的混合溶液中以 Bi(NO₃)₃ 和 Na₂S₂O₃ 为反应物制备了 Bi₂S₃ 超长纳米带^[48], 纳米带的形成是一个固-液-固的转变过程, 初始阶段形成的 NaBiS₂ 多晶片是 Bi₂S₃ 形成的前驱物, 图 6 是 NaBiS₂ 片和 Bi₂S₃ 纳米带的 FESEM(field emission scanning electron microscopy)图像. H₂O₂ 辅助水热合成了 ZnO 纳米棒阵列^[49], 双氧水促进了一维阵列的性能、有效增强了阵列的激子发光.

图5 Te 纳米管(a)和纳米带(b)的 TEM 图像^[46]图6 NaBiS₂ 片(a)和 Bi₂S₃ 纳米带(b)的 FESEM 图像^[48]

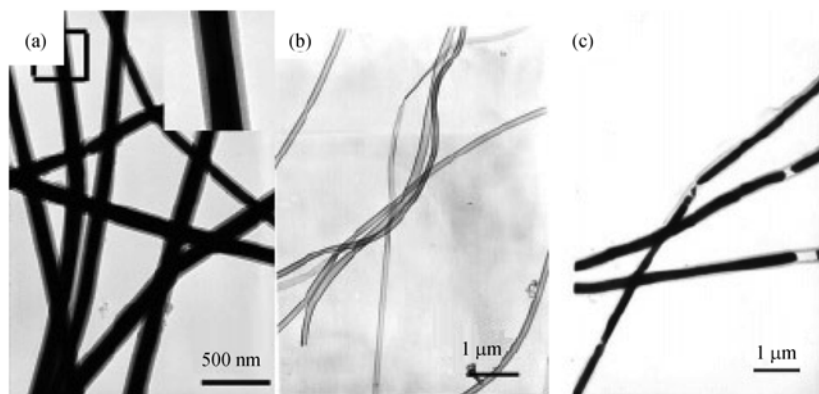
在溶剂热合成中二元氨和一元氨都可以作为形状控制剂。在乙二氨、二乙烯三氨和三乙烯三氨中合成的 CdE(E=S, Se, Te)为棒状,而在吡啶中合成的 CdS 是不规则纳米颗粒^[50]。在正丁氨中合成了 CdS 纳米棒说明用一元氨做溶剂也能得到硫化物棒状结构^[51],这一结果说明配体中有一个配位原子已经足够有助形成一维纳米晶。在乙二胺和水的混合溶液中合成带状前驱体 ZnSe·3en,热处理前驱物得到了 ZnSe 纳米线束^[52]。

在水热/溶剂热合成中一些添加剂和模板也被用来控制纳米晶的生长。通过络合物-表面活性剂-辅助的水热法合成了镍纳米带,其中 SDBS 通过吸附和解吸附与 Ni 的晶面作用控制 Ni 粒子的不同晶面的生长速度^[53],图 7 是 Ni 纳米带的 TEM 图像。在表面活性剂 SDBS 的辅助下,丙三醇和水的混合溶剂中还原 Cu^{II}-丙三醇配合物得到了 Cu 纳米线^[54]。十六烷基三甲基铵离子(CTA⁺)和无机阴离子作用形成无机-表面活性剂的插层结构,这种插层结构作为微反应器和反应物生长纳米线,通过这种方法合成了 GaP, InP, γ-MnO₂, ZnO, SnS₂, ZnS, CdWO₄ 和 ZnWO₄ 纳米线^[55]。在乙二胺为溶剂的体系中,加入 PAA 凝胶合成了超长 CdS 纳米线^[56]。采用乙二胺溶剂热合成在聚乙烯醇(PVA)的辅助下合成了 CdSe 和 CdTe 纳米线, PVA 促进了“导向连接”使得先形成的 CdSe 纳米棒连接起来生成纳米线^[57]。当溶液中乙二胺和水的体积比为 3:1 时,在聚[N-(2-氨基乙基)丙烯酰胺]的辅助下,合成了有规则几何形状的 PbS 纳米线(如椭圆形和平行四边形)^[58],聚合物对闭合 PbS 纳米线的形成起到了稳定剂和软模板的作用,图 8 是椭圆形 PbS 闭合纳米线。

图 7 Ni 纳米带的图像^[53]

(a) FESEM; (b) TEM

通过水热/溶剂热法也合成了复合纳米材料. 水热聚合和同步硫化过程合成了一维 CdS 纳米颗粒/PVAc 纳米棒的复合物^[59]. 使用糖类为前驱体合成了金属/碳纳米杂化物, 同时也得到了一些碳空心结构, 银离子的还原和胶体结构的连接同时发生^[60]. 在水热条件下原位还原银离子以及银离子催化交连 PVA 链合成了 Ag/交连 PVA 纳米电缆^[61]. 这一方法被推广到合成半导体/聚合物同轴纳米电缆^[62]. 通过 AgCl 和 PVA 为前驱物水热合成 Ag/交连 PVA 电缆, 通过将 Ag 核去除得到了交连 PVA 亚微米管, 而以电缆作为牺牲模板, 用氯金酸盐腐蚀 Ag/交连 PVA 亚微米电缆得到了 Au/交连 PVA 亚微米电缆^[63]. 水热条件下通过胺基磺酸银和水杨酸反应合成了超长 Ag/C 纳米电缆, 在室温下化学腐蚀这些 Ag/C 纳米电缆得到了非晶碳纳米管, 而以 Ag/C 纳米电缆为模板又能合成 β -Ag₂Se/C 纳米电缆^[64], 图 9 是 Ag/C 纳米电

图 8 椭圆形 PbS 闭合纳米线的 TEM 图像^[58]图 9 Ag/C 纳米电缆(a)、非晶碳管(b)和 β -Ag₂Se/C 纳米电缆(c)的 TEM 图像^[64]

缆、非晶碳管和 β -Ag₂Se/C 纳米电缆的 TEM 图像。

在各种合成方法中, 结合使用一些辅助手段用于控制纳米材料的形状、尺寸和颗粒的分散。通过 γ 射线辐照和水热处理使得非晶晶化, 得到了一些一维纳米结构。溶剂、添加剂、软模板和硬模板等手段对控制纳米结构的形成也是有效的。另外, 在不使用任何添加剂和模板的作用下, 也合成了 Ag, Te 和 ZnO 一维纳米结构。

参考文献

- 1 Xia Y N, Rogers J A, Paul K E, et al. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chem Rev*, 1999, 99: 1823—1848[[doi](#)]
- 2 Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, et al. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles. *Science*, 1996, 272: 1924—1926[[doi](#)]
- 3 Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt. *Science*, 2001, 291: 2115—2117[[doi](#)]
- 4 Peng Z A, Peng X G. Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 1389—1395[[doi](#)]
- 5 Nikoobakht B, El-Sayed M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem Mater*, 2003, 15: 1957—1962[[doi](#)]
- 6 Gates B, Yin Y D, Xia Y N. A solution-phase approach to the synthesis of uniform nanowires of crystalline selenium with lateral dimensions in the range of 10—30 nm. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12582—12583[[doi](#)]
- 7 Tang Z Y, Kotov N A, Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*, 2002, 297: 237—240[[doi](#)]
- 8 Mayers B, Xia Y N. One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1875—1881[[doi](#)]
- 9 Mayers B, Xia Y N. Formation of tellurium nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds. *Adv Mater*, 2002, 14: 279—282[[doi](#)]
- 10 Bao J C, Tie C Y, Xu Z, et al. Template synthesis of an array of nickel nanotubules and its magnetic behavior. *Adv Mater*, 2001, 13: 1631[[doi](#)]
- 11 Wang H X, Wu Y C, Zhang L D, et al. Fabrication and magnetic properties of Fe/Pt multilayered nanowires. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 232508[[doi](#)]
- 12 Coombs N, Khushalani D, Oliver S, et al. Blueprints for inorganic materials with natural form: Inorganic liquid crystals and a language of inorganic shape. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1997, (21): 3941—3952[[doi](#)]
- 13 Pradhan B K, Kyotani T, Tomita A. Nickel nanowires of 4 nm diameter in the cavity of carbon nanotubes. *Chem Commun*, 1999, (14): 1317—1318[[doi](#)]
- 14 Sloan J, Wright D M, Woo H G, et al. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 1999, (8): 699—700[[doi](#)]
- 15 Govindaraj A, Satishkumar B C, Nath M, et al. Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles. *Chem Mater*, 2000, 12: 202—205[[doi](#)]
- 16 Braun P V, Osenar P, Stupp S I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. *Nature*, 1996, 380: 325—328[[doi](#)]
- 17 Motte L, Billoudet F, Pileni M P. Self-assembled monolayer of nanosized particles differing by their sizes. *J Phys Chem*, 1995, 99: 16425—16429[[doi](#)]
- 18 Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem Commun*, 2001, (7): 617—618[[doi](#)]
- 19 Gao F, Lu Q Y, Zhao D Y. Controllable assembly of ordered semiconductor Ag₂S nanostructures. *Nano Lett*,

- 2003, 3: 85—88[[doi](#)]
- 20 Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt. *Science*, 2001, 291: 2115—2117[[doi](#)]
- 21 Jun Y W, Lee S M, Kang N J, et al. Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using mono-surfactant system. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5150—5151[[doi](#)]
- 22 Platonova O A, Bronstein L M, Solodovnikov S P, et al. Cobalt nanoparticles in block copolymer micelles: Preparation and properties. *Colloid Polym Sci*, 1997, 275: 426—431[[doi](#)]
- 23 Caswell K K, Bender C M, Murphy C J. Seedless, surfactantless wet chemical synthesis of silver nanowires. *Nano Lett*, 2003, 3: 667—669[[doi](#)]
- 24 Zhang W X, Zhang X M, Qian Y T, et al. A redox reaction to synthesize nanocrystalline Cu_{2-x}Se in aqueous solution. *Inorg Chem*, 2000, 39: 1838—1839[[doi](#)]
- 25 Wang W Z, Geng Y, Qian Y T, et al. A novel mild route to nanocrystalline selenides at room temperature. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4062—4063[[doi](#)]
- 26 Zhao Q R, Xie Y, Dong T, et al. Oxidation-crystallization process of colloids: An effective approach for the morphology controllable synthesis of SnO_2 hollow spheres and rod bundles. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11598—11603[[doi](#)]
- 27 Marignier J L, Belloni J, Delcourt M O, et al. Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature*, 1985, 317: 344—345[[doi](#)]
- 28 Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, et al. Preparation of nanocrystalline silver powders by γ -ray radiation combined with hydrothermal treatment. *Mater Lett*, 1993, 17: 314—318[[doi](#)]
- 29 Zhu Y J, Qian Y T, Zhang M W, et al. γ radiation-hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline copper powders. *Mat Sci Eng B*, 1994, 23: 116[[doi](#)]
- 30 Liu Y P, Qian Y T, Zhang M W, et al. Preparation of nanocrystalline indium powders by use of γ -ray radiation. *Mater Lett*, 1996, 26: 81—83[[doi](#)]
- 31 Zhu Y J, Qian Y T, Huang H, et al. Preparation of nanometer-size selenium powders of uniform particle size by γ -irradiation. *Mater Lett*, 1996, 28: 119—122[[doi](#)]
- 32 Zhu Y J, Qian Y T, Huang H, et al. Preparation of ultrafine tellurium powders by the γ -radiation method at room temperature. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15: 1700—1701[[doi](#)]
- 33 Jiang X C, Xie Y, Qian Y T, et al. Simultaneous in situ formation of ZnS nanowires in a liquid crystal template by γ -irradiation. *Chem Mater*, 2001, 13: 1213—1218[[doi](#)]
- 34 Zhu Y J, Qian Y T, Li X J, et al. γ -Radiation synthesis and characterization of polyacrylamide-silver nanocomposites. *Chem Commun*, 1997, (10): 1081—1082
- 35 Xie Y, Qiao Z P, Qian Y T, et al. γ -Irradiation route to semiconductor/polymer nanocable fabrication. *Adv Mater*, 1999, 11: 1512—1514[[doi](#)]
- 36 Li B, Xie Y, Qian Y T, et al. Sonochemical synthesis of nanocrystalline copper tellurides Cu_7Te_4 and Cu_4Te_3 at room temperature. *Chem Mater*, 2000, 12: 2614—2616[[doi](#)]
- 37 Zheng X W, Xie Y, Zhu L Y, et al. Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution. *Ultrason Sonochem*, 2002, 9: 311—316[[doi](#)]
- 38 Huang J X, Xie Y, Qian Y T, et al. *In-situ* source-template-interface reaction route to semiconductor CdS submicrometer hollow spheres. *Adv Mater*, 2000, 12: 808—811[[doi](#)]
- 39 Liu Z P, Liang J B, Qian Y T, et al. A facile chemical route to semiconductor metal sulfide nanocrystal superlattices. *Chem Commun*, 2004, (24): 2724—2725
- 40 Liu Z P, Xu D, Qian Y T, et al. Growth of Cu_2S ultrathin nanowires in a binary surfactant solvent. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10699—10704[[doi](#)]
- 41 Jiang X C, Xie Y, Qian Y T, et al. Synthesis of novel nickel sulfide layer-rolled structures. *Adv Mater*, 2001, 13, 1278—1281
- 42 Cao X B, Xie Y, Li L Y. Development of one-dimensional nanostructures through the crystallization of amor-

- phous colloids. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 273: 175—180[[doi](#)]
- 43 Qian Y T, Chen Q W, Chen Z Y, et al. Preparation of ultrafine powders of TiO_2 by hydrothermal H_2O_2 oxidation starting from metallic Ti. *J Mater Chem*, 1993, 3: 203—205[[doi](#)]
- 44 Wang Z H, Liu J W, Qian Y T, et al. A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires. *Chem Eur J*, 2005, 11: 160—163[[doi](#)]
- 45 Liu Z P, Li S, Qian Y T, et al. Shape-controlled synthesis and growth of one-dimensional nanostructures of trigonal tellurium. *New J Chem*, 2003, 27: 1748—1752[[doi](#)]
- 46 Mo M S, Zeng J H, Qian Y T, et al. Controlled hydrothermal synthesis of thin single-crystal tellurium nanobelts and nanotubes. *Adv Mater*, 2002, 14: 1658—1662[[doi](#)]
- 47 Lu J, Qi P F, Qian Y T, et al. Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis. *Chem Mater*, 2001, 13: 2169—2172[[doi](#)]
- 48 Liu Z P, Peng S, Qian Y T, et al. Large-scale synthesis of ultralong Bi_2S_3 nanoribbons via a solvothermal process. *Adv Mater*, 2003, 15: 936—940[[doi](#)]
- 49 Tang Q, Zhou W J, Qian Y T, et al. A template-free aqueous route to ZnO nanorod arrays with high optical property. *Chem Commun*, 2004, (21): 712—713
- 50 Yu S H, Wu Y S, Qian Y T, et al. A novel solventothermal synthetic route to nanocrystalline CdE (E = S, Se, Te) and morphological control. *Chem Mater*, 1998, 10: 2309—2312[[doi](#)]
- 51 Yang J, Yu S H, Qian Y T, et al. General synthesis of semiconductor chalcogenide nanorods by using the monodentate ligand n-butylamine as a shape controller. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4697—4700[[doi](#)]
- 52 Xiong S L, Shen J M, Qian Y T, et al. A precursor - based route to ZnSe nanowire bundles. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1787—1792[[doi](#)]
- 53 Liu Z P, Li S, Qian Y T, et al. Complex-surfactant-assisted hydrothermal route to ferromagnetic nickel nanobelts. *Adv Mater*, 2003, 15: 1946—1948[[doi](#)]
- 54 Liu Z P, Yang Y, Qian Y T, et al. Synthesis of copper nanowires via a complex-surfactant-assisted hydrothermal reduction process. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12658—12611[[doi](#)]
- 55 Xiong Y J, Xie Y, Li Z Q, et al. Aqueous-solution growth of GaP and InP nanowires: A general route to phosphide, oxide, sulfide, and tungstate nanowires. *Chem Eur J*, 2004, 10: 654—660[[doi](#)]
- 56 Zhan J H, Yang X G, Qian Y T, et al. Polymer-controlled growth of CdS nanowires. *Adv Mater*, 2000, 12: 1348—1351[[doi](#)]
- 57 Yang Q, Qian Y T, Tang K B, et al. PVA-assisted synthesis and characterization of CdSe and CdTe nanowires. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9227—9230[[doi](#)]
- 58 Yu D B, Wang D B, Qian Y T, et al. Synthesis of closed PbS nanowires with regular geometric morphologies. *J Mater Chem*, 2002, 12: 403—405[[doi](#)]
- 59 Zeng J H, Yang J, Qian Y T, et al. Nanocomposite of CdS particles in polymer rods fabricated by a novel hydrothermal polymerization and simultaneous sulfidation technique. *Chem Commun*, 2001, 1332—1333
- 60 Yu S H, Cui X J, Li L L, et al. From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. *Adv Mater*, 2004, 16: 1636—1640[[doi](#)]
- 61 Luo L B, Yu S H, Qian H S, et al. Large-scale fabrication of flexible silver/cross-linked poly(vinyl alcohol) coaxial nanocables by a facile solution approach. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2822—2823[[doi](#)]
- 62 Xiong S L, Fei L F, Qian Y T, et al. Preparation of semiconductor/polymer coaxial nanocables by a facile solution process. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006(1): 207—212[[doi](#)]
- 63 Luo L B, Yu S H, Qian H S, et al. Large-scale synthesis of flexible gold/cross-linked-PVA sub-microcables and cross-linked-PVA tubes/fibers by using templating approaches based on silver/cross-linked-PVA sub-microcables. *Chem Eur J*, 2006, 12: 3320—3324[[doi](#)]
- 64 Ma D K, Zhang M, Qian Y T, et al. Fabrication and characterization of ultralong Ag/C nanocables, carbonaceous nanotubes, and chainlike $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ nanorods inside carbonaceous nanotubes. *Inorg Chem*, 2006, 45: 4845—4849[[doi](#)]