

具有三维阵列结构的树枝晶 CdS 的制备及生长机理研究

申倩倩¹ 田 赞³ 薛晋波^{1,2} 米阿敏¹ 贾虎生^{*,1,2} 许并社^{1,2}

(¹ 太原理工大学教育部新材料界面科学与工程重点实验室, 太原 030024)

(² 太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(³ 国网山西电科院, 太原 030001)

摘要: 采用电沉积和溶剂热相结合的方法, 以树枝状金属 Cd 颗粒为模板和前驱体, 在乙二胺溶剂中以六亚甲基四胺(HMTA)为表面修饰剂, 制备出具有三维阵列结构的树枝晶 CdS。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)结合 X 射线能谱仪(EDS)等对样品的物相、形貌、元素组分和结构进行了分析。结果表明: 在溶剂热反应过程中, 当不加入 HMTA 时, 得到的产物是无序的 CdS 纳米线; 而在 HMTA 的作用下, 则生成的是具有三维阵列结构的树枝晶 CdS; 通过分析溶剂热反应过程中的化学反应, 并结合产物形貌演变规律, 提出了具有三维阵列结构的树枝晶 CdS 的形成机理。光催化性能测试表明具有三维树枝晶 CdS 纳米阵列在可见光照射下表现出良好的光催化活性。

关键词: 树枝晶 CdS; 三维阵列结构; 六亚甲基四胺; 电沉积; 溶剂热

中图分类号: TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1839-06

DOI: 10.11862/CJIC.2014.262

Fabrication of Three-Dimensional Arrayed CdS Dendrites and Its Growth Mechanism

SHEN Qian-Qian¹ TIAN Yun³ XUE Jin-Bo^{1,2} MI A-Min¹ JIA Hu-Sheng^{*,1,2} XU Bing-She^{1,2}

(¹College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(²Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(³State Grid Electric Power Research Institute of SEPC, Taiyuan 030001)

Abstract: Through a combination of electrodeposition and subsequent solvothermal reaction, three-dimensional (3D) arrayed CdS dendrites were fabricated in ethanediamine solvent using branched Cd as the template and precursor, and hexamethylenetetramine (HMTA) as a surface modifier. The obtained product was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron microscopy transmission (TEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The results indicate that the morphology has been changed from disordered nanowires to 3D arrayed dendrites with addition of HMTA in solvothermal process. Finally, by analyzing of the chemical reaction during the whole reaction process and combining with the morphology evolution of products, a possible formation mechanism for 3D arrayed CdS dendrites were proposed. Photocatalysis test results show that the 3D arrayed CdS dendrites exhibit good photocatalytic activity under visible light illumination.

Key words: CdS Dendrites; tree-dimensional arrays; hexamethylenetetramine; electrodeposition; solvothermal

收稿日期: 2013-12-30。收修改稿日期: 2014-04-04。

山西省科技创新重点团队(No.2012041011)、国家国际科技合作专项项目(No.2011DFA52290)、国家自然科学基金(No.21176169)、山西省研究生优秀创新项目(No.20133033)、校青年基金(No.2013Z033)及校研究生创新基金(No.2013A020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: jia_husheng@126.com

0 引言

近年来无机半导体纳米材料的形貌对其物理性质的影响引起了纳米材料领域科学家的极大关注^[1-2]。硫化镉(CdS)是Ⅱ-VI族中一种典型的直接带隙宽禁带半导体材料,室温下体相 CdS 的带隙宽度为 2.42 eV。因其具有特殊的光学、电学性质,已经被广泛的应用于光致发光、光催化、光电转换、传感器、磁性材料、生物检测等方面^[3-6]。

在纳米材料的制备过程中,零维的纳米颗粒、一维的纳米线(棒、管和带)、二维纳米薄膜等都取得了显著的进步^[7-11]。而制备形状、尺寸可控的等级状无机纳米材料正在成为研究的热点,特别是具有特殊结构的三维纳米结构材料,因其具有特殊的光学、电学性质,越来越得到人们的重视。与低维纳米结构相比,复杂的三维结构,如枝状的 Cu₂O 颗粒^[12],四角形的 PbWO₄ 微米颗粒^[13],超支化的 CdTe 和 CdSe^[14-15],具有更为特殊的物理、化学及光电性能。但是大规模地制备形貌、尺寸可控的三维纳米结构材料,到目前为止还是一个比较大的挑战。

一般而言,实现对纳米材料微观结构的控制主要有两种方法,一种就是从热力学和动力学的角度控制化学反应过程^[16-18],这需要对合成系统的物理化学过程有深刻的理解。另外一种方法是通过改变衬底的微观结构,比如改变衬底的晶体结构、取向和形貌,来实现对纳米材料微观结构的控制;相对而言,这种方法容易实现,可行性强,且这一方法也被用于制备一系列Ⅲ-V 和Ⅱ-VI族半导体^[19-20]。

因而,可以通过控制前驱体的三维模板作用,结合后续的纳米化工艺可以实现三维纳米结构材料的可控制备。电沉积法作为一种传统制备金属薄膜的方法,可以用来制备不同三维结构的金属颗粒^[21-23],而水热/溶剂热法是制备纳米材料最常用的方法^[24-26]。

本论文采用电沉积和溶剂热相结合的方法,以树枝状金属 Cd 颗粒为模板和前驱体,在乙二胺溶剂中,以六亚甲基四胺(HMTA)为表面修饰剂,制备出具有三维阵列结构的树枝晶 CdS,并研究了树枝状金属 Cd 颗粒的模板作用和 HMTA 对产物形貌的影响,分析了 HMTA 在产物形成过程中所起的作用。同时通过分析溶剂热反应过程中的化学反应,对三维树枝晶 CdS 复杂纳米结构的形成机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 Cd 颗粒的制备

Cd 颗粒的制备是在 CHI-660D 电化学工作站上,利用传统的三电极体系完成的。首先,将铜箔(20×10×0.127 mm)依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗后,在空气中晾干备用。其次,配制 0.2 mol·L⁻¹ 的 CdSO₄ 电解液,并加入适量的浓 H₂SO₄,调 pH=3~4。将清洗干净的铜箔作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作参比电极,利用 CHI660D 型电化学工作站,采用恒压沉积的方法,在铜箔上电沉积 Cd。

1.2 CdS 纳米结构的制备

将表面沉积有 Cd 颗粒的铜箔放入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜内,并依次加入 20 mL 的乙二胺,0.1 mol·L⁻¹ 的硫脲和不同浓度的六亚甲基四胺(0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 和 0.12 mol·L⁻¹)。然后,将高压釜密封加热至 180 °C 保温 12 h,反应完成后,高压釜随空气冷却,将表面有黄色产物的铜箔从溶液中取出,用去离子水冲洗干净,在 60 °C 的干燥箱中干燥备用。

1.3 试样表征

采用 Rigaku D/max-rA(Cu K α λ =0.154 2 nm)型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 20°~70°,速度为 2°·min⁻¹。采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)来观察样品的微观形貌,附带的 X 射线能谱仪(EDS)测定产物的成分。用 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对试样进行形貌观察和微观结构的表征。

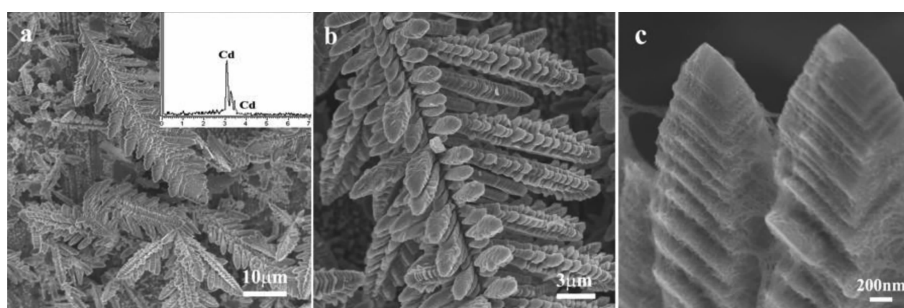
1.4 光催化测试

CdS 样品的光催化活性用在可见光照射下降解甲基蓝溶液来评价。在培养皿中 10 mg·L⁻¹ 的亚甲基蓝溶液,将制备好的 CdS 样品放入培养皿中,在暗室中放置 1 h,使亚甲基蓝在 CdS 表面达到吸附-脱附平衡。然后,用 100 W 的白炽灯照射亚甲基蓝溶液,灯打开后开始计时,每 30 min 取样 1 次,用 756 型紫外可见分光计对亚甲基蓝在 664 nm 处测吸光度。

2 结果与讨论

2.1 Cd 颗粒的形貌及结构分析

图 1 是在沉积电压为-2.5 V(vs SCE),沉积时间



Inset is the corresponding EDS spectrum

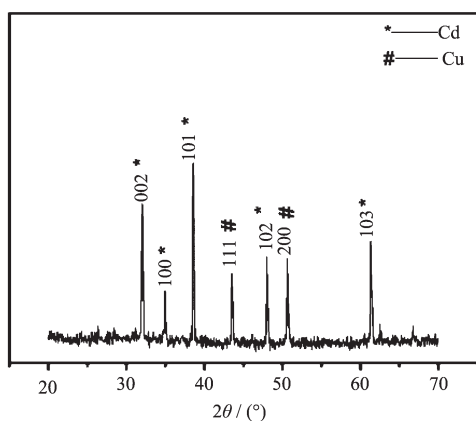
图 1 沉积电压为 -2.5 V,沉积时间为 90 s 时树枝状 Cd 的 SEM 图谱(a), (a)的放大图(b)和(b)的尖端部分的放大图(c)Fig.1 SEM image of Cd crystals with dendrites structure under a constant cathode potential of -2.5 V for 90 s (a), its high-magnification SEM image(b), and SEM image of tip portion(c)

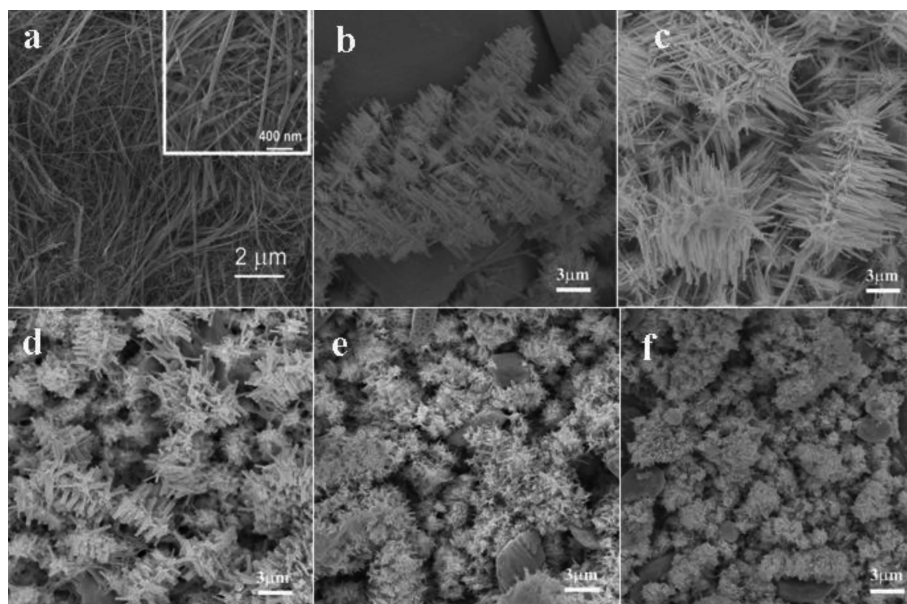
为 90 s 时,得到的树枝状 Cd 颗粒的低倍 SEM 照片和个别枝状 Cd 颗粒的局部放大照片。从图 1(a)可以看出,Cd 颗粒主要以树枝状形式存在,尺寸在 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间。插图是对应的 EDS 图谱,从图谱中可以看出所得产物为单质 Cd。从图 1(b)中可以看到 Cd 树枝晶的主枝晶、二次枝晶和三次枝晶,二次枝晶在主枝晶上沿着特定的方向生长,在空间中形成了具有三维结构的树枝状晶。图 1(c)是树枝状 Cd 颗粒尖端部分的放大图,从图可以看出,在沉积过程中,Cd 颗粒的枝晶呈层状堆垛,且枝晶的表面较为粗糙呈现絮状结构。图 2 是在沉积电压为 -2.5 V(vs. SCE),沉积时间为 90 s 时,得到的树枝状 Cd 颗粒的 XRD 图,从图可以看出,除了 Cu 基底外,其他各个衍射峰都是密排六方结构的 Cd,据此我们可以认为,通过电沉积制备出来的样品为纯的

Cd 颗粒。

2.2 树枝状 CdS 纳米结构的形貌及结构分析

图 3(a~f)是 HMTA 添加量分别为 0,0.01,0.02,0.04,0.08 及 $0.12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时采用溶剂热法合成的 CdS 晶体的 SEM 照片(在该实验中所采用的溶剂为乙二胺,硫脲浓度为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,烧结温度为 $180\ ^\circ\text{C}$,保温时间为 12 h)。从图可以看出,当没有加入 HMTA 时(图 3(a)),反应得到了尺寸比较均匀的无序的 CdS 纳米线,其长度能达到几十微米。插图是局部的放大照片,从图可以看到,单根纳米线的直径在 $100\ \text{nm}$ 左右且表面非常光滑。随着 HMTA 的加入(图 3(b)-(c)),产物呈现出具有三维结构、形貌规整的树枝晶,侧枝生长得也比较整齐,并且位于同一侧的每一排侧枝是互相平行的。同时能够看到,每个侧枝都是由成百上千个沿着 $[0001]$ 方向择优生长的纳米棒构成(这在图 4(a)的 TEM 测试中将进一步被证实)。当 HMTA 的浓度增加到 $0.04\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(如图 3(d)所示),侧枝的尺寸明显比主干小得多,枝状结构规整度下降,并且组成侧枝的纳米棒长度也随着 HMTA 加入量的增多而变短。随着 HMTA 浓度的进一步增加(如图 3(e)~(f)所示),CdS 不再具有树枝状结构,纳米棒的长径比也明显减小。由此可知,HMTA 有效地限制了 CdS 树枝晶侧枝的生长,具体表现为随着 HMTA 添加量的增加,组成侧枝的纳米棒的长径比明显的减小。为了对 CdS 树枝晶做更进一步的分析,我们对样品进行了 TEM 测试,结果如图 4 所示。图 4(a)显示的是侧枝中单根 CdS 纳米棒的 TEM 图,从图可以看出纳米棒的直径大约为 $100\ \text{nm}$ 。插图是单根纳米棒沿着晶带轴为 $[2\bar{1}10]$ 方向的选区电子衍射。结合 TEM 明场像和选区电子衍射可

图 2 在沉积电压为 -2.5 V,沉积时间为 90 s 树枝状 Cd 的 XRD 图Fig.2 (a) XRD pattern of Cd crystals with dendrites structure under a constant cathode potential of -2.5 V for 90 s

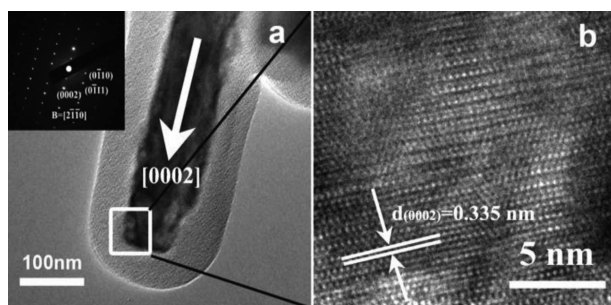


(a) 0 mol·L⁻¹; (b) 0.01 mol·L⁻¹; (c) 0.02 mol·L⁻¹; (d) 0.04 mol·L⁻¹; (e) 0.08 mol·L⁻¹; (f) 0.12 mol·L⁻¹

图 3 改变 HMTA 浓度时所得产物的 FESEM 图谱

Fig.3 FESEM images of HMTA concentration-dependant morphologies of products:

以发现 CdS 纳米棒是单晶结构,并沿着[0001]方向生长。图 4(b)是取图 4(a)白框部分的 HRTEM 图,从图中测量可以得到样品的晶面间距为 0.335 nm,这与纤锌矿结构 CdS 的(0002)晶面间距相吻合,表明纳米棒沿着[0001]方向择优生长。



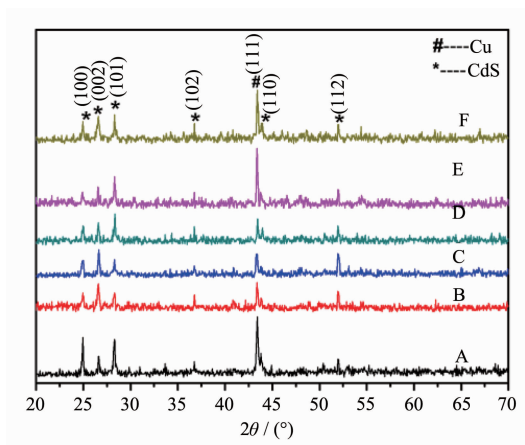
Inset is the corresponding SAED pattern

图 4 侧枝中单根 CdS 纳米棒的TEM 图(a)和(a)中所选区域的高分辨电子显微像(b)

Fig.4 (a) TEM image of a CdS nanorod in lateral branch and (b) HRTEM image of the with square area in (a)

图 5 是 HMTA 添加量不同时所得样品的 XRD 图。从图可以看出,除了 Cu 基底外,所得样品均为六方晶系 CdS(纤锌矿结构,其晶格常数为 $a=0.414$ nm, $c=0.672$ nm),与标准图谱(JCPDS NO. 41-1049)相吻合。这些峰分别对应于六方纤锌矿 CdS 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(112)晶面,没有发现

其它峰的出现,说明生成的样品为纯 CdS,且结晶度较高。值得指出的是,随着 HMTA 添加量的不同,各谱线的(002)峰与(101)峰的相对强度略有不同。通过计算发现,图谱中(002)峰与(101)峰的比值分别是 0.511(a)、1.497(b)、1.482(c)、0.722(d)、0.691(e)及 0.610(f),说明对于树枝状形貌较为规整的样品(b)和(c)来说,有明显的生长取向,其生长方向是沿着[002]方向择优生长的,这一结果与前面 HRTEM 的分析结



(a) 0 mol·L⁻¹; (b) 0.01 mol·L⁻¹; (c) 0.02 mol·L⁻¹; (d) 0.04 mol·L⁻¹; (e) 0.08 mol·L⁻¹; (f) 0.12 mol·L⁻¹

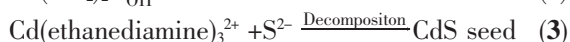
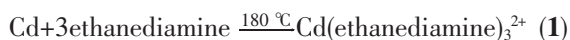
图 5 改变 HMTA 浓度时所得产物的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of HMTA concentration-dependant morphologies of products

果也一致。

2.3 树枝状 CdS 的形成机制

本实验中,我们通过电沉积和溶剂热相结合的方法,制备了具有三维阵列结构的树枝晶 CdS。根据上述实验结果,我们对三维树枝晶 CdS 纳米结构的生长机理进行了探讨。其形成过程可分为以下 4 个阶段:



首先, Cd 颗粒溶于乙二胺并与乙二胺形成 $[\text{Cd}(\text{ethanediamine})_3]^{2+}$ 配离子^[27](1)。同时, 硫脲 $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 作为一种常用的有机硫源, 在碱性环境中加热使得硫脲分子中的 $\text{C}=\text{S}$ 双键弱化而缓慢打开, 释放出反应所需要的硫离子^[28](2)。随着反应过程中温度的逐渐增加, $[\text{Cd}(\text{ethanediamine})_3]^{2+}$ 配离子与活性 S^{2-} 离子发生反应并在树枝状 Cd 颗粒表面形成 CdS 晶核。因此, 树枝状的 Cd 颗粒在形成 CdS 纳米结构的过程中起到一定的模板作用。随着反应的进行, 体系以这层 CdS 晶核作为晶种, 继续生长(3)。一方面, CdS 作为纤锌矿结构的晶体, (0001) 面是其极性面, 在溶剂热制备 CdS 时, S^{2-} 离子和 Cd^{2+} 离子会优先吸附在极性面上。因而, 当在乙二胺溶液中生长时, CdS 晶体沿着 [0001] 方向生长速度要远大于其他方向的生长速度; 另一方面, 乙二胺(EDA) 会吸附在 CdS 的非 (0001) 面上, 并在 CdS 生长的过程中起到模板作用, 促使 CdS 晶体沿着 [0001] 方向生长形成线状结构^[29]; 在我们的实验体系中, 当不加 HMTA 修饰剂时, CdS 会沿着 [0001] 方向快速生长形成纳米线。对于晶体材料来说, 不同的晶面具有不同的吸附性能。当乙二胺溶液中加入 HMTA 时, HMTA 分子中有 4 个 N 原子, 每个 N 原子带有一对孤对电子, 这些含有孤

对电子的 N 原子可以选择性的吸附在 CdS 晶种的特定晶面上, 降低这些晶面的表面能, 从而阻止晶体向这些晶面的继续生长^[30]。根据实验结果推测, HMTA 可能更容易吸附在 CdS 纳米线的 (0001) 晶面上, 从而减缓了 CdS 纳米线沿着 [0001] 方向的生长速度, 形成了纳米棒(4)。此外, 为了降低 CdS 纳米结构的表面能, CdS 纳米线具有相同晶面指数的侧面会合并生长^[31], 从而形成了 CdS 纳米棒结构; 而 CdS 纳米棒结构是在树枝状的 Cd 颗粒表面生长的, 树枝状 Cd 颗粒的每个枝晶又作为 CdS 纳米棒阵列生长的模板, 从而形成了具有三维阵列结构的树枝晶 CdS。然而, 随着 HMTA 量的增加, 组成侧枝的纳米棒的长径比明显的减小。当体系中加入过多的 HMTA 时, 修饰剂对 CdS 表面的作用方式发生变化, 强烈的空间位阻作用, 限制了反应物离子的扩散速度, 进而限制了 CdS 晶粒的成核与生长速率, 相比而言各个晶面的生长不再具有明显的差别, 使得 CdS 晶体不能再生长出阵列结构。总之, 在整个反应体系中, HMTA 对具有三维阵列结构的树枝状 CdS 纳米结构的形成起着决定性的作用, 与此同时, 树枝状的 Cd 颗粒为具有三维阵列结构的树枝晶 CdS 纳米结构的形成起到一定的模板作用。图 6 是具有三维阵列结构的树枝晶 CdS 纳米结构的生长机理示意图。

2.4 光催化性能测试

图 7 是 HMTA 添加量不同时制得的样品在可见光照射下对亚甲基蓝溶液的降解曲线。从图可以看出, 随着 HMTA 添加量的逐渐增加(a→b→c), 样品在可见光照射下对亚甲基蓝溶液的降解程度逐渐增加, 当 HMTA 的添加量为 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解率最快和降解程度最高。随着 HMTA 添加量的继续增加(d→e→f), 光催化作用下降。

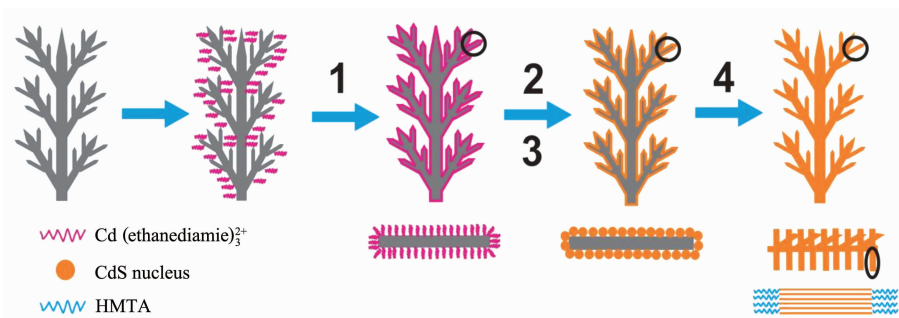
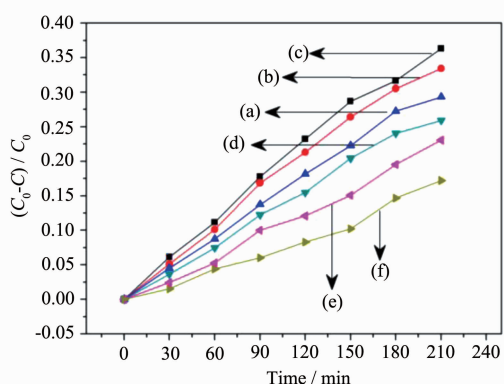


图 6 具有三维阵列结构的树枝晶 CdS 生长机理示意图

Fig.6 Scheme of the growth mechanism of 3D arrayed CdS Dendrite



(a) 0 mol·L⁻¹; (b) 0.01 mol·L⁻¹; (c) 0.02 mol·L⁻¹; (d) 0.04 mol·L⁻¹; (e) 0.08 mol·L⁻¹; (f) 0.12 mol·L⁻¹

图 7 不同 HMTA 含量制备的样品在可见光下降解甲基蓝溶液的降解程度

Fig.7 Photodegradation of MB in presence of CdS nanostructures under different HMTA concentrations

3 结 论

本文采用电沉积和溶剂热相结合的方法,成功的制备出了具有三维阵列结构的树枝晶 CdS。在整个反应体系中,HMTA 对三维树枝晶 CdS 纳米阵列的形成起着决定性的作用。当不加入 HMTA 时,得到的是无序的 CdS 线。随着 HMTA 的加入,产物逐渐呈现出三维树枝状结构,且每个侧枝都是由成百上千个沿着[0001]方向择优生长的纳米棒构成;随着 HMTA 的加入量的增多,树枝状结构逐渐消失。以此为根据对三维树枝晶 CdS 纳米阵列的生长机理进行了分析,阐明了 CdS 纳米材料三维化和有序化的过程,并对整个反应过程中发生的化学反应做了简单的探讨。光催化性能测试表明具有三维树枝晶 CdS 纳米阵列在可见光照射下表现出良好的光催化活性。

参考文献:

- [1] Mann S, Ozin G A. *Nature*, **1996**,**382**:313-318
- [2] Yang J P, Meldrum F C, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**(15):5500-5509
- [3] Hirai T, Bando Y, Kamasawa I. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**: 8967-8970
- [4] Gao N, Guo F. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:3697-3699
- [5] PENG Ze-Ping(彭泽平), DENG Rui-Ping(邓瑞平), LI Zhe-Feng(李哲峰), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学
- 校化学学报), **2008**,**29**(10):1917-1920
- [6] MA Hua(马华), SU De-Yong(苏德泳), XU Wei(许伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2006**,**22**(1):83-86
- [7] Alivisatos A P. *Science*, **1996**,**271**:933-937
- [8] Hu J T, Odom T W, Lieber C M. *Acc. Chem. Res.*, **1999**,**32**: 435-445
- [9] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. *Nature*, **2005**,**437**:121-124
- [10] Yu J C, Li G S, Wang X C, et al. *Chem. Commun.*, **2006**, **25**:2717-2719
- [11] Lei Z B, Li J M, Ke Y X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**7**: 1778-1780
- [12] Xue J B, Liang W, Liu X G, et al. *CrystEngComm*, **2012**, **14**:8017-8022
- [13] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, **43**:4745-4750
- [14] Kanaras A G, Sonnichsen C, Liu H T, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**:2164-2167
- [15] Milliron D J, Hughes S M, Cui Y, et al. *Nature*, **2004**,**430**: 190-195
- [16] Bhatt A, Mechler A, Martin L, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:2241-2250
- [17] Peng Z A, Peng X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:1389-1395
- [18] Carvajal J J, Rojo J C. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(1):320-326
- [19] Hersee S D, Sun X, Wang X. *Nano Lett.*, **2006**,**6**(8):1808-1811
- [20] Gu Z, Paranthaman M P, Xu J, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(2): 273-278
- [21] Yang C J, Lu F H. *Langmuir*, **2013**,**29**(51):16025-16033
- [22] KANG Ya-Rong(康亚荣) CHEN Fu-Yi(陈福义). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), **2013**,**29**(8):1712-1718
- [23] Taleb A, Xue Y P. *Electrochim. Acta*, **2013**,**112**:838-844
- [24] Chu H B, Li X M, Chen G D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005**,**5**(5):1801-1806
- [25] Datta A, Chavan P G, Sheini F J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**(9):4157-4162
- [26] Jang J S, Joshi U A, Lee J S. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:13280-13287
- [27] Krishnan K, Plane R A. *Inorg. Chem.*, **1966**,**5**(5):852-857
- [28] Engelken R D, Ali S, Chang L N, et al. *Mater. Lett.*, **1990**, **10**(6):264-274
- [29] Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. *Chem. Mater.*, **1998**,**10**(9): 2301-2303
- [30] Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. *Nature*, **2000**,**404** (6773):59-61
- [31] Lan X Z, Jiang Y, Su H M, et al. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:145-152