

宏观尺度纳米线组装体及功能

刘建伟, 梁海伟, 俞书宏

(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, 安徽合肥 230026)

摘要: 高质量纳米线的可控及宏量制备技术是构筑具有多重功能纳米线器件和促进纳米线应用技术进一步发展的基础, 而发展简便、可靠、有效的纳米线组装技术是实现纳米线材料未来应用的关键。构筑宏观尺度纳米线组装体及其功能化不仅可以改进一维纳米材料的本征性能, 而且可以创造出新的纳米特性和功能。本文重点回顾本实验室在高质量纳米线制备、组装技术及组装体制备方面取得的最新进展, 并展望该领域未来发展的重点和方向。

关键词: 纳米线; 宏观尺度; 自组装; 组装体; 功能纳米器件

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2013.11.002

引用格式: Liu Jianwei, Liang Haiwei, Yu Shuhong. Macroscopic-scale nanowire assemblies and their functionalities[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(11): 870-876.

刘建伟, 梁海伟, 俞书宏. 宏观尺度纳米线组装体及功能[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(11): 870-876.

Macroscopic-scale nanowire assemblies and their functionalities

LIU Jianwei, LIANG Haiwei, YU Shuhong

(Department of Chemistry, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Up-scale and controlled syntheses of high-quality nanowires are the basis of the fabrication of nanowire based devices and their applications. The development of facile, reliable and effective nanowire

收稿日期: 2013-10-28; 修回日期: 2013-11-11

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2010CB934700, 2013CB931800, 2014CB931800), 国家自然科学基金委重点项目和重大研究计划项目(91022032, 91227103, 21061160492), 中国科学院重点部署项目(KJZD-EW-M01-1)资助。

作者简介: 刘建伟, 男, 1982年生, 博士/特聘副研究员。研究方向: 一维纳米材料的组装及组装体功能研究。

E-mail: liujw@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 俞书宏, 1967年生, 中国科学技术大学化学系教授、博士生导师, 教育部“长江学者奖励计划”长江特聘教授、国家杰出青年基金获得者、中国科学院“引进国外杰出人才”、中央七部委“新世纪百千万人才工程”国家级人选、国家重大科学研究计划项目首席科学家(2010~2014)、英国皇家化学会会士(2013~)。1998年10月获中国科学技术大学化学系无机化学专业博士学位, 1999~2001年在日本东京工业大学从事博士后研究, 2001~2002年获德国洪堡基金会资助任洪堡外国科学家研究员, 2002年入选中国科学院“引进国外杰出人才计划”。曾获2010年度国家自然科学基金二等奖(第一完成人)、国际水热-溶剂热联合会 Roy-Somiya 奖章、英国皇家化学会《化学会评论》新科学家奖、第十届中国青年科技奖、第四届中国化学会-德国BASF公司青年知识创新奖、首届中国科学技术大学海外校友基金会杰出青年科学家成就奖等荣誉。在国际期刊 Nat Mater, Chem Rev, Acc Chem Res, Chem Soc Rev, Angew Chem Int Ed, J Am Chem Soc, Adv Mater 等发表SCI检索论文350余篇, 撰写英文专著16章, 被SCI论文引用11730余次, H因子59。担任 Chem Sci, Mater Horiz, Nano Research, CrystEngComm, Current Nanoscience, Chinese Chemical Letters, 《科学通报》(特邀编辑), 《无机化学学报》, 《化学通报》, 《中国化学》等期刊的顾问编委、执行编委或编委, 曾担任 CrystEngComm 副主编(2011~2013), 现任国际期刊 Mater Res Bull 副编辑。E-mail: shyu@ustc.edu.cn



assembly techniques plays a crucial role in the applications of nanowire technology. Macroscopic-scale assemblies and their functionalization can not only improve their intrinsic properties but also create new functionalities. This paper aims at providing an overview and summary on the recent advances achieved by this lab and also our opinions on this emerging field.

Key words: nanowire; macroscopic scale; self-assembly; assemblies; nanodevice

0 引言

20 世纪碳纳米管的发现引起了科学家们对其他一维纳米材料的广泛兴趣, 论文产出逐年上升(图 1). 从形貌上, 一维纳米材料包括纳米线、纳米带、纳米管、纳米棒等. 所谓纳米线是一种直径为纳米量级的一维纳米材料. 当材料的尺寸等于或小于其特征长度, 如波尔半径、光波波长、声子自由程等, 量子效应将变得非常显著^[1-2]. 同时, 由于有很大的长径比及二维度受限、一维导通的特性, 纳米线具有很多独特光学及电磁性质^[3-14]. 另外, 作为一种理想的能量传输材料, 纳米线的高长径比使其可以传输电子、光子、声子等量子化粒子, 因此其在高技术领域具有十分重要的应用. 近 20 年来, 随着纳米科技的飞速发展, 如今人们已能够制备很多种具有优异性质的低维纳米结构材料^[15-26]. 目前, 其研究重点已经逐渐转移到创造和合成高度有序的功能性超结构或为具有特定功能设计的复杂纳米结构^[27-30].

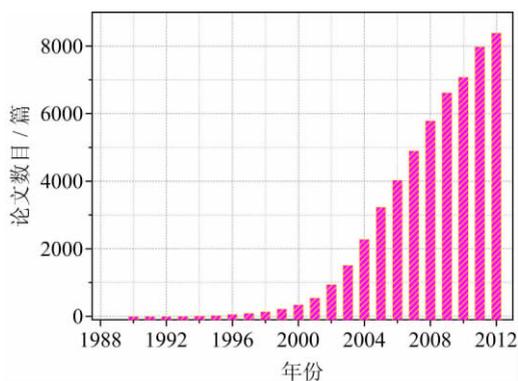


图 1 1991~2012 年以“纳米线”为主题的研究论文数目与年份的关系图
(数据来源: ISI; 关键词: 纳米线)

Fig. 1 Increase in the number of publications on nanowire related topics during 1991~2012
(Source: ISI; keyword: nanowires)

目前, 探索如何将纳米线进行有序组装已成为交叉学科中最活跃的研究领域之一^[31-33]. 灵活的纳米线可控合成技术使得很多组装过程及组装体功能

的研究具备了可行性. 为了实现在宏观尺度上将这些纳米线作为组装基元进行组装集成, 迫切需要发展合适的组装方法对其进行有效的组装. 这一层次的控制也使得人们对纳米组装现象有了更深入的理解. 同时, 这些技术也可提供更多简便的纳米基元构筑方法.

在过去的 20 年中, 在化学、物理以及生物领域的自组装模式已经变得非常成熟, 以至于可以开始探索其在纳米加工中的诸多特性. 纳米技术中的自组装(SA)指的是由已有的纳米材料自发变为有序、有组织或功能性的特定系统的过程. 纳米结构单元自组装的驱动力是纳米结构单元与其环境直接或间接的相互作用^[34-35]. 对于这些系统的深入理解, 将可以为如何利用这些纳米线独特的光、电、磁及光谱性质来开发其潜在应用提供许多新思路. 作为一种重要的将无序结构变为有序结构的过程, 自组装现象可由系统的最小自由能来表征. 同时, 自组装也与热力学平衡有着直接或间接的关联. 纳米线与纳米线组装体具有独特的光、电、磁及催化性质, 这不仅是由于表面积-体积比的显著增加, 也因为由交叉纳米线的排列引起的集体的纳米尺寸特性的出现. 无论如何, 制备纳米线网格、阵列及合成物的能力取决于我们对于这些材料组装过程的理解和控制程度. 由于大长径比的纳米线经常弯曲、扭结, 因而阻碍了它们变为有序纳米结构的自组装过程^[19,36].

目前, 发展高效可靠的纳米线制备及组装技术及其组装体制备已经成为纳米线技术领域的研究重点之一. 本文将着重讨论我们近 10 年来在以纳米线作为组装基元的模板法合成技术、规模化可控制备及组装、纳米线组装体的功能化研究等方面取得的进展.

1 超细纳米线的宏量制备

近 10 年, 一维纳米材料的可控合成取得了巨大的成就. 截至目前, 已经有非常多关于一维纳米结构合成方法的报道, 如化学气相沉积法(包括气-液固及气-液法)、溶液-液相-固相过程、水热/溶剂热、自

组装过程、模板诱导法等。其中,模板诱导法是合成一维纳米材料应用最为广泛的方法。相比其他方法,模板诱导法具有许多明显优势,比如,容易合成(低温下空气中操作)、低成本、高产量和组分可调等。目前所用模板大致分为 3 种,即有机模板、多孔薄膜模板和现有一维纳米材料模板^[34]。在本节中,我们主要侧重介绍基于一维纳米结构的模板诱导法,并强调模板活性在反应中的重要性。模板诱导法主要包括 3 个步骤:①模板材料的准备;②合成所需一维纳米结构;③用适当方法移除模板,如化学腐蚀和煅烧等。近年来,我们课题组在国际上率先发展了高活性超细碲纳米线的模板合成法,成功制备出了一系列新型高品质纳米线,并且成功实现了宏观尺度纳米线组装体的规模化制备,充分展现了模板指引合成法的独特优势和广泛适用性。

早在 2006 年,我们课题组就发明了一种简单高效的水热合成法^[18],使用普通的化学原料,成功制备了高质量超细碲纳米线(TeNWs),制得的 TeNWs 直径仅为 7 nm(图 2)。通过深入的研究,我们发现这种高品质 TeNWs 非常适合作为模板材料来合成其他的一维纳米结构。TeNWs 不仅在各种溶剂中能够良好分散,具有高度可加工性,易于进行模板法合成,并且由于它的直径超细使其具有卓越的化学反应活性,便于通过化学过程转化制得其他功能性一维材料。更为重要的是,我们最近在 TeNWs 的宏量制备方面取得了突破性进展,掌握了 TeNWs 的宏量制备技术,单个反应即可制得大于 10 L 的 TeNWs 溶液,这为通过模板过程大量制备其他一维纳米材料奠定了基础。

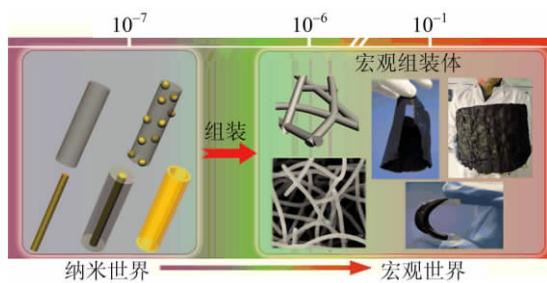


图 2 纳米线多重模板法制备及宏观尺度纳米线组装体的构筑示意图^[34]

Fig. 2 Schematic illustration of multiplex templating process in one-dimensional nanoscale and preparation of macroscopic nanowire assemblies^[34]

首先,我们利用超细 TeNWs 的高化学反应活性,合成了高品质贵金属和碲化物的一维纳米线

(管)结构。体相碲可以在环境条件下长期稳定存在,然而我们的研究表明,超细 TeNWs 与空气、乙醇和水接触时很容易氧化^[20],这表明 TeNWs 具有较高的还原特性。这一发现促使我们将其作为牺牲模板,进行纳米尺度的化学转化过程。我们研究了在 TeNWs 和贵金属盐前驱体之间的取代反应^[35]。超细 TeNWs 较强的反应活性,使高品质贵金属一维纳米结构的合成反应可在温和条件下发生。制备的铂和钯一维纳米结构保持了原始 TeNWs 的尺寸,具有均一的直径和高的高径比。并且,我们可以通过调节所使用的前驱物中金属的价态来选择性合成贵金属纳米线和纳米管等一维结构。在此工作基础上,我们还探讨了从 TeNWs 向一维碲化物纳米结构的化学转化^[35]。一系列碲化物纳米线,包括碲化镉、碲化铅、碲化银、碲化铜和碲化铋被相继成功地合成出来^[19,36-37]。与贵金属形成过程不同,碲化物的合成一般需要添加额外的还原剂。这些功能性的贵金属和碲化物一维纳米结构在催化、光伏、热电转换和纳米集成电子学等领域具有潜在的应用价值^[36-39]。

此外,我们经过长期的实验探索,以碲纳米线为模板,在葡萄糖溶液中发展了水热碳化制备碳纳米线水凝胶和气凝胶技术,首次在 12 L 的反应器中成功实现了碳纳米纤维的宏量制备,制备了体积达 10 L 以上大小的由碳纳米线构筑的水凝胶和气凝胶(图 2)。该海绵状三维网络材料因其多孔性、高比表面、轻质、良好的机械强度和可加工性,表现出良好的可压缩性和对环境污染物的高效处理能力^[40]。

2 超细纳米线的可控组装及其宏观组装体制备

为实现一维纳米材料的应用,需发展合适的组装方法实现纳米线的有序化组装。复杂纳米线有序结构的组装不仅要求对单独纳米线的操纵,还需对纳米线之间进行配置和控制。总的来说,纳米线的组装有两种方法,一种是主要基于光刻蚀技术的“自上而下”方法,另一种是典型的自组装方法——“自下而上”法。与以往的技术相比,自组装方法有着较低的制作成本以及较高的生产效率,也为选择功能性材料和合成过程提供了更多的灵活性。最近,我们系统总结了宏观尺度纳米线薄膜的组装及功能的研究进展并综述了一维纳米线薄膜的宏观制备方法、性能研究进展及潜在的应用前景^[41]。现有的有序一维纳米构筑单元的组装策略包括蒸发诱导法、朗格穆

尔-布吉特技术(Langmuir-Blodgett, LB)、复杂界面诱导法、外场诱导法(磁场、电场)、鼓泡法、微流法、高压电纺丝法等。我们分析和对比了不同组装方法之间的优劣,还评述了一维纳米材料结构有序化和相关纳米器件功能的关系^[41],指出了今后有关纳米线制备、组装技术及应用等相关研究领域的发展方向 and 趋势。我们认为有序纳米线薄膜是电子、光电器件、微型处理器等高新技术中不可或缺的物质基础,而液液界面组装方法为我们提供了一个经济、有效的自组装技术,加强对重要功能纳米线的可控制备、组装技术及其组装体功能的研究将为我们带来新的应用曙光^[41]。

近年来,我们利用气液界面技术,包括改进的朗格缪尔-布吉特、液液界面诱导、毛细管诱导、电子束诱导等方法组装纳米线,成功制备了多种有序的纳米线薄膜,并发展了纳米线的集成和组装技术(图 3)。

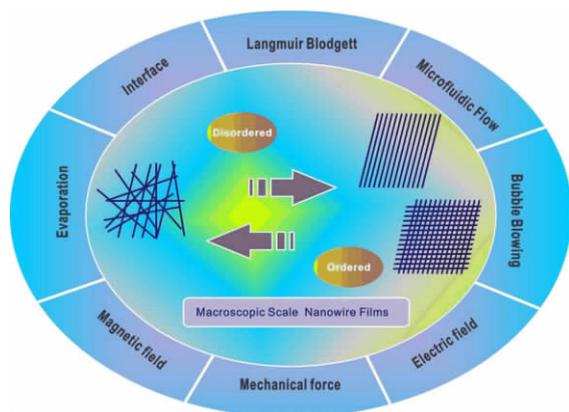


图 3 从微观的纳米线组装基元到宏观纳米线组装体的构筑示意图^[41]

Fig. 3 Schematic illustration of macroscopic-scale nanowire assembling methods that make disordered nanowires ordered^[41]

具体而言,我们提出无需提前疏水化或功能化处理,通过运用双亲性溶剂和非极性溶剂的混合溶剂为分散剂,节省了亲水性纳米线组装前需要的烦琐的疏水化步骤,利用改进的 LB 组装技术成功制得一维纳米线组装的周期性结构的功能性纳米线薄膜^[39]。这种纳米线组装方法可以组装超长、超细纳米线,例如可以组装直径为 7 nm、长径比大于 10 000 的亲水碲纳米线,得到高度有序的周期性纳米线薄膜。小角 X 光衍射图谱上的小角衍射峰表明纳米线薄膜的周期性和长程有序性。这些纳米线介观结构薄膜既可以组装在刚性基底上,也可以组装在柔性基底上。研究表明,该方法是一种通用的

纳米线组装方法,同时适用于其他超长、超细纳米线的组装,例如可用以组装 Ag_2Te 纳米线、Pt 纳米管、Pd 纳米管等^[39]。此外,以有序的 Te 纳米线单层薄膜也可以构筑具有不同交叉角度的网格状双层交错纳米线图案。首先,利用 LB 技术在空气/水表面组装得到单层有序纳米线薄膜,后直接转移到一个基质上,得到单层 Te 纳米线。转移后等待 300 s,之后可以再次以不同的交叉角来制备两层交错的纳米线组装结构,也可形成与轴向方向平行的纳米线双层结构。

我们利用有序一维碲纳米线薄膜的反应活性,简单高效地宏量制备了有序的碲化物纳米线薄膜。同时通过简单的化学转化反应调控,首次成功制备了碲-碲化物、碲化物-碲化物纳米线异质薄膜。这些有序的功能纳米线薄膜的性能取决于薄膜的组分^[37]。这一研究结果克服了原有方法的弊端,无需疏水化处理,简单快速地将超细、超长的纳米线组装成有一定结构的功能器件。

液液界面是一个经济有效的自组装平台,我们还提出了一种在液液界面加入第三种溶剂的组装方法,制备了银纳米线有序薄膜。做为一种通用的纳米材料组装方法,该方法可以利用液液界面组装包括零维纳米颗粒、纳米方块、一维纳米线、二维纳米片等各种纳米材料^[42-43]。由于第三种溶剂的加入,纳米构筑单元所存在的环境发生了改变,液液界面的极性也随之改变,这些都导致了纳米材料在界面上的富集和组装。需要指出的是,所制备的有序纳米线薄膜可以转移到多种衬底上,包括平整的玻璃、硅片、云母,而且还可以转移到非平整衬底上。

同时,我们还成功地于空气-水-油三相界面上实现了超长银纳米线的组装,制备了有序的大面积银纳米线薄膜,提出了该方法可能的组装原理。该组装技术可在无需 LB 膜仪器的条件下于油-水-气界面上自发形成高度取向排列的超长纳米线薄膜,实现将无序纳米线组装成有序纳米线结构。进一步的研究表明,该技术可推广到其他无机功能纳米线(管)等的组装^[44]。

我们还发展了以玻璃毛细管内流体的剪切力诱导纳米线的组装技术^[45]。将银纳米线均匀分散在酒精中,并使该溶液在一定的速率下通过毛细管,在毛细管内壁即可形成有序的纳米线薄膜。我们研究了各种参数,如流速、流量、浓度等,对纳米线组装效果的影响。偏振光谱证实了银纳米线薄膜的高度有序

性. 这是一种简单高效的利用普通毛细管组装亲水性纳米线的新方法, 便于把各种功能性的纳米结构载于一个普通廉价的玻璃毛细管道内^[45].

3 超细纳米线组装体的器件化及应用

一维纳米材料的物理化学性质不仅取决于自身的形状和尺寸, 也取决于组装体的协同作用. 一维纳米材料结构表面或界面的功能化和通过纳米基元组装实现不同功能的集成是解决纳米材料未来应用的关键, 对一维纳米材料的表面与界面进行可控的功能化从而改变一维纳米材料表面和界面性质, 不但可以改进一维纳米材料的本征性能, 而且可以创造出新的纳米特性和功能. 因此, 开展一维纳米材料的组装和功能集成的基础研究具有重要的理论和实际意义. 纳米线在应用上非常有趣, 但它们无序的结构使得在器件制作(例如微电子、光电子领域)上的使用产生很大问题, 这是因为这些器件通常要求排列高度有序的结构. 合理的组装策略对于构建拥有新颖集成特性的复杂结构, 以及在宏观尺寸下利用纳米构筑单元进行器件制备来说都是迫切需要的. 以“线”为基础组装基元来进行器件体组装引起了众多学者的关注. 为实现在这些或其他纳米技术领域中对纳米线(NWs)的基本应用, 我们需要对高度有序的结构进行可控、可预测地组装.

我们利用改进的 LB 技术组装超细的碲纳米线. 这种高度有序的纳米线功能薄膜可以用来作为印章, 把这种超细的纳米线周期结构转移到其他高分子薄膜上; 同时以这样的有序的功能碲纳米线薄膜为基础, 可构筑纳米光电器件, 使其具有可控的光开关特性^[39].

通过 LB 技术、液液界面技术、毛细管诱导技术、复杂三相界面诱导技术等可制备有序的银纳米线薄膜. 该银纳米线薄膜首先表现出对光的选择性透过特性, 即其透光率随偏振光的角度变化而变化, 而无序银纳米线膜没有呈现这种变化关系. 另外, 将有序银纳米线薄膜用于若丹明荧光染料的检测, 背散射拉曼光谱研究表明, 若丹明荧光染料分子位于 $1\ 362\ \text{cm}^{-1}$ 的 SERS 信号强度随偏振光的角度呈余弦变化关系. 此外, 有序的银纳米线组装薄膜表现出了优异的表面增强拉曼的特性. 研究表明, 内壁附有有序银纳米线薄膜的毛细管可以被用做拉曼增强衬底. 因其本身的结构特点, 这种新颖的拉曼增强衬底展示了重复使用、耐用和可携带等优点^[45].

同时, 异质和复合纳米材料的物理化学性质不仅是各种组分性质的叠加, 更重要的是在一定程度上可获得新的性能^[44-45]. 基于碲化银纳米线薄膜, 我们构筑了具有记忆存储特性的纳米器件, 相关器件展现了优良的稳定性, 在几千次循环过后, 没有表现出任何性能的降低. 基于碲化铅、碲化亚铜以及碲有序纳米线薄膜构筑了光电纳米器件, 特别是碲化亚铜纳米线器件, 响应时间小于 $1\ \text{s}$ ^[38].

氧化钨材料是一种典型 n 型半导体, 由于其具有光伏效应、电致变色、气体传感等性能, 受到了学者广泛的研究关注. 我们利用 LB 技术大面积组装了直径小于 $5\ \text{nm}$ 的超细 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线, 得到了有序排列的纳米线功能薄膜, 展现了优良的电致变色特性^[46]. 研究发现, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线薄膜电致变色特性的可逆性、开关重复性与纳米线膜厚相关. 当纳米线薄膜为单层、薄膜厚度为 $5\ \text{nm}$ 左右时, 此薄膜器件的可逆开关变色时间为 $2\ \text{s}$, 与传统的钨氧化物材料相比更加灵敏. 这种功能纳米线薄膜具有很好的稳定性, 在智能窗口、电致变色器件方面具有良好的应用前景^[46].

在上述工作的基础上, 我们还开展了由可宏量制备的高质量纳米线构筑各种新颖结构的纳米线组装体的工作, 期望通过纳米线组装获得新结构和产生新功能, 研究了纳米线组装体结构和性能的相互关系, 并实现了有序纳米线组装体在刚性的衬底和柔性的高分子衬底上的有效复合与集成, 探索了其在研制具有优越的光磁、光导、存储器件、生物传感等多重功能的纳米功能器件中的应用. 最近, 我们的初步研究结果表明, 利用超细碲纳米线的反应活性, 可以实现从典型的窄带半导体碲纳米线有序薄膜到半导体-金属异质纳米线薄膜的转化, 最后可制备厚度只有 $10\ \text{nm}$ 以下的金纳米片薄膜, 相应的薄膜电阻从几兆欧姆变为十几欧姆, 从而实现对一维纳米线有序薄膜的功能调控^[36].

4 结论与展望

综上所述, 纳米线的宏量制备、纳米线的宏观尺度可控组装及组装体制备技术已取得了显著进展. 目前的研究进展表明, 高质量纳米线的可控及宏量制备技术已为实现其组装体构筑及其应用技术的进一步发展奠定了坚实的基础, 而发展简便、可靠、有效的纳米线组装技术是实现纳米线材料未来应用的关键. 构筑宏观尺度纳米线组装体及其功能化不仅

可以改善一维纳米材料的本征性能,而且可以创造出新的纳米特性和功能。

目前所发展的气液和固液界面组装技术,包括改进的朗格缪尔-布吉特、液液界面诱导、毛细管诱导等方法可实现纳米线的有序组装和组装体的制备.对纳米线进行组装获得有序纳米线组装体不仅要求对单独纳米线的操纵,还需对纳米线之间的相互作用和配置实现有效的控制,寻求更加高效可靠的纳米线组装方法将既是今后的挑战亦是新的机遇.通过结合不同功能纳米线来设计和构筑全新的宏观尺度复合纳米线组装体在不久的将来将成为可能。

参考文献 (References)

- [1] Law M, Goldberger J, Yang P D. Semiconductor nanowires and nanotubes [J]. Annual Review of Materials Research, 2004, 34: 83-122.
- [2] Pan H, Feng Y P. Semiconductor nanowires and nanotubes; Effects of size and surface-to-volume ratio [J]. ACS Nano, 2008, 2: 2 410-2 414.
- [3] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. One-dimensional nanostructures; Synthesis, characterization, and applications [J]. Advanced Materials, 2003, 15: 353-389.
- [4] Hochbaum A I, Yang P D. Semiconductor nanowires for energy conversion[J]. Chemical Reviews, 2010, 110: 527-546.
- [5] Yang P D, Yan R X, Fardy M. Semiconductor nanowire: What's next? [J]. Nano Letters, 2010, 10: 1 529-1 536.
- [6] Tang J Y, Huo Z Y, Brittman S, et al. Solution-processed core-shell nanowires for efficient photovoltaic cells[J]. Nature Nanotechnology, 2011, 6: 568-572.
- [7] Qin Y, Wang X D, Wang Z L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging [J]. Nature, 2008, 451: 809-813.
- [8] Pauzauskis P J, Radenovic A, Trepagnier E, et al. Optical trapping and integration of semiconductor nanowire assemblies in water[J]. Nature Materials, 2006, 5: 97-101.
- [9] Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices [J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5: 366-373.
- [10] Qing Q, Pal S K, Tian B Z, et al. Nanowire transistor arrays for mapping neural circuits in acute brain slices [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107: 1 882-1 887.
- [11] Xie C, Cui Y. Nanowire platform for mapping neural circuits[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107: 4 489-4 490.
- [12] Yan H, Park S H, Finkelstein G, et al. DNA-templated self-assembly of protein arrays and highly conductive nanowires[J]. Science, 2003, 301: 1 882-1 884.
- [13] Xu W H, Zhang Y X, Guo Z, et al. Conduction performance of individual Cu @ C coaxial nanocable connectors[J]. Small, 2012, 8: 53-58.
- [14] Yan R X, Gargas D, Yang P D. Nanowire photonics [J]. Nature Photonics, 2009, 3: 569-576.
- [15] Feng M, Zhang M, Song J M, et al. Ultralong silver trimolybdate nanowires: Synthesis, phase transformation, stability, and their photocatalytic, optical, and electrical properties[J]. ACS Nano, 2011, 5: 6 726-6 735.
- [16] Cui X J, Yu S H, Li L L, et al. Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process [J]. Chemistry-a European Journal, 2004, 10: 218-223.
- [17] Qian H S, Yu S H, Luo L B, et al. Synthesis of uniform Te @ Carbon-rich composite nanocables with photoluminescence properties and carbonaceous nanofibers by the hydrothermal carbonization of glucose [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18: 2 102-2 108.
- [18] Qian H S, Yu S H, Gong J Y, et al. High-quality luminescent tellurium nanowires of several nanometers in diameter and high aspect ratio synthesized by a poly (vinyl pyrrolidone)-assisted hydrothermal process[J]. Langmuir, 2006, 22: 3 830-3 835.
- [19] Wang K, Liang H W, Yao W T, et al. Templating synthesis of uniform Bi₂Te₃ nanowires with high aspect ratio in triethylene glycol (TEG) and their thermoelectric performance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 15 057-15 062.
- [20] Liu J W, Chen F, Zhang M, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of uniform ultra long Te nanowires, optical property, and chemical stability[J]. Langmuir, 2010, 26: 11 372-11 377.
- [21] Pauzauskis P J, Yang P. Nanowire photonics [J]. Materials Today, 2006, 9: 36-45.
- [22] Trentler T J, Hickman K M, Goel S C, et al. Solution-Liquid-Solid growth of crystalline III-V semiconductors: An analogy to vapor-liquid-solid growth[J]. Science, 1995, 270: 1 791-1 794.
- [23] Dai H J, Wong E W, Lu Y Z, et al. Synthesis and characterization of carbide nanorods[J]. Nature, 1995, 375: 769-772.

- [24] Yang P D, Lieber C M. Nanorod-superconductor composites: A pathway to materials with high critical current densities[J]. *Science*, 1996, 273: 1 836-1 840.
- [25] Lieber C M, Wang Z L. Functional nanowires[J]. *Mrs Bulletin*, 2007, 32: 99-108.
- [26] Kolmakov A, Moskovits M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2004, 34: 151-180.
- [27] Zhang S, Pelligra C I, Keskar G, et al. Directed self-assembly of hybrid oxide/polymer core/shell nanowires with transport optimized morphology for photovoltaics [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 82-87.
- [28] Yao H B, Fang H Y, Wang X H, et al. Hierarchical assembly of micro-/nano-building blocks: Bio-inspired rigid structural functional materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40: 3 764-3 785.
- [29] Li Y, Tokizono T, Liao M, et al. Efficient assembly of bridged β - Ga_2O_3 nanowires for solar-blind photodetection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 3 972-3 978.
- [30] Liao L, Lin Y C, Bao M Q, et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate [J]. *Nature*, 2010, 467: 305-308.
- [31] Goldberger J, Hochbaum A I, Fan R, et al. Silicon vertically integrated nanowire field effect transistors [J]. *Nano Letters*, 2006, 6: 973-977.
- [32] Law M, Greene L E, Johnson J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells[J]. *Nature Materials*, 2005, 4: 455-459.
- [33] Yuan J K, Liu X G, Akbulut O, et al. Superwetting nanowire membranes for selective absorption [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 332-336.
- [34] Liang H W, Liu J W, Qian H S, et al. Multiplex templating process in one-dimensional nanoscale: Controllable synthesis, macroscopic assemblies, and applications[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1 450-1 461.
- [35] Liang H W, Liu S, Gong J Y, et al. Ultrathin Te nanowires: An excellent platform for controlled synthesis of ultrathin platinum and palladium nanowires/nanotubes with very high aspect ratio[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 1 850-1 854.
- [36] Liu J W, Huang W R, Gong M, et al. Ultrathin hetero-nanowire-based flexible electronics with tunable conductivity[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(41): 5 910-5 915.
- [37] Liu J W, Xu J, Liang H W, et al. Macroscale ordered ultrathin telluride nanowire films, and tellurium/telluride hetero-nanowire films [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 7 420-7 425.
- [38] Liang H W, Cao X, Zhang W J, et al. Robust and highly efficient free-standing carbonaceous nanofiber membranes for water purification [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21: 3 851-3 858.
- [39] Liu J W, Zhu J H, Zhang C L, et al. Mesostructured assemblies of ultrathin superlong tellurium nanowires and their photoconductivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 8 945-8 952.
- [40] Liang H W, Guan Q F, Chen L F, et al. Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51: 5 101-5 105.
- [41] Liu J W, Liang H W, Yu S H. Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112: 4 770-4 799.
- [42] Liu J W, Zhang S Y, Qi H, et al. A general strategy for self-assembly of nanosized building blocks on liquid/liquid interfaces [J]. *Small*, 2012, 8: 2 412-2 420.
- [43] Zhang S Y, Liu J W, Zhang C L, et al. Co-assembled thin films of Ag nanowires and functional nanoparticles at the liquid-liquid interface by shaking[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 4 223-4 229.
- [44] Shi H Y, Hu B, Yu X C, et al. Ordering of disordered nanowires: Spontaneous formation of highly aligned, ultralong Ag nanowire films at oil-water-air interface [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 958-964.
- [45] Liu J W, Wang J L, Huang W R, et al. Ordering Ag nanowire arrays by a glass capillary: A portable, reusable and durable SERS substrate [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 987; doi:10.1038/srep00987.
- [46] Liu J W, Zheng J, Wang J L, et al. Ultrathin $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ nanowire assemblies for electrochromic devices [J]. *Nano Lett*, 2013, 13: 3 589-3 593.