

Growth Control of CuO-Si Coaxial Nanowire Array

Li Zeng, Yun Gao, Xiaohong Xia*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: xhxia@hubu.edu.cn

Received: May 8th, 2017; accepted: May 28th, 2017; published: May 31st, 2017

Abstract

CuO-silicon core-shell nanowire array is widely used in various types of sensors and lithium-ion batteries and other fields. In this paper, high quality CuO nanowire array was prepared by anodic oxidation method and the influence of annealing on the surface morphology was studied. Amorphous silicon shell structure was formed on the surface of CuO by low-pressure chemical vapor deposition. The effects of deposition time and doping concentrations of carbon and boron on the microstructure of silicon nanowire arrays were investigated by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

Keywords

Anodic Oxidation, PECVD, Si-CuO, Coaxial Nanowires Array, Microstructure

氧化铜 - 硅同轴纳米线阵列结构的生长与控制

曾力, 高云, 夏晓红*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: xhxia@hubu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月8日; 录用日期: 2017年5月28日; 发布日期: 2017年5月31日

摘要

氧化铜 - 硅核 - 壳纳米线阵列结构被广泛应用于各类传感器和锂离子电池等领域。本文通过阳极氧化法制备了高质量的氧化铜纳米线阵列, 系统研究了后退火处理对其表面形貌的影响。通过低压气相沉积, 在氧化铜表面生成非晶硅壳层结构, 通过扫描电镜和拉曼光谱分析, 研究不同沉积时间及在不同浓度的碳和硼掺杂条件下对硅纳米线阵列微观结构的影响。

*通讯作者。

关键词

阳极氧化, 等离子体增强化学气相沉积, 硅-氧化铜, 同轴纳米线阵列, 微观结构

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自锂离子电池商业化以来, 传统的石墨负极材料实际比容量已经接近 372 mAh/g 的理论值, 提升空间有限, 已经成为制约锂离子电池发展的瓶颈。开发高能量密度、高功率密度和循环稳定的负极材料, 替代传统石墨负极, 显得尤为重要。

硅材料是目前已知电极材料中理论容量最高的, 达到 4200 mAh/g, 比起其它负极材料, 硅有着相对较低的脱嵌锂电位($<0.5\text{V VS Li}^+/\text{Li}$), 和正极匹配能够提供较高的输出电压。此外, 硅在地壳中的含量丰富, 价格低廉。因此, 硅材料被认为是第二代锂离子电池的重要候选负极材料。然而, 硅作为锂离子电池负极材料也有其自身缺点。在锂离子的嵌入和脱出过程中, 材料的体积发生严重膨胀和收缩(接近 400%), 造成材料逐渐粉化, 结构坍塌, 活性物质和集流体丧失电接触, 导致材料的循环性能下降。并且因为这种体积效应, 使得硅在电解液中难以形成稳定的固体电解质界面膜(SEI)。在硅的表面不断形成 SEI 膜, 会造成容量衰减[1] [2]。研究发现, 将硅材料纳米化可以有效缓解体积效应[3] [4]。如 Cui Yi 等将硅纳米线[5]和硅纳米管[6]应用于锂离子电池负极, 实现了优异的循环稳定性和倍率性能。Cao 等在铜纳米线上沉积纳米非晶硅用作锂离子电池负极, 有效的抑制了硅材料的体积膨胀[7]。

氧化铜是一种 P 型窄带隙(1.2 eV)的金属氧化物半导体材料[8], 在自然界中含量丰富且合成成本低廉。纳米化的氧化铜材料因为具有不同寻常的光[9]、电、磁和催化[10]等特性, 使其在非均相催化剂、锂离子电池负极材料[11] [12]、光热和光导材料、场发射[13]和气体传感器[14] [15] [16]等方面具有广阔的应用前景。目前合成氧化铜纳米线的方法主要包括热氧化法[17] [18]、溶液反应法[19] [20]、模板法[16]、阳极氧化法[21]等。其中阳极氧化法和高温热氧化法可直接在铜基片上原位生长氧化铜纳米线, 工艺简单、成本低廉、便于实现器件化, 是制备一维氧化铜材料的理想方法。

本文通过阳极氧化制备出氢氧化铜纳米线阵列, 后退火处理将氢氧化铜转化为氧化铜, 研究了不同退火工艺对氧化铜纳米线阵列形貌的影响, 并在氧化铜纳米线上进一步沉积非晶硅形成氧化铜-硅核-壳结构。研究非晶硅中碳和硼的掺杂对硅纳米线微结构的影响, 探索适合做锂离子电池负极材料的最佳制备条件。

2. 实验部分

利用阳极氧化法在导电铜箔表面生长氢氧化铜纳米线阵列。采用三电极体系电化学工作站, 以导电铜箔作为工作电极, 铂丝作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 2 mol/L 的氢氧化钾溶液作为电解质, 进行阳极氧化, 制备时间为 400 s。将沉积得到的样品用去离子水漂洗 4 次并烘干。将干燥后的铜箔样品放到大气气氛管式炉中 200°C 退火处理 4 h 得到氧化铜纳米线阵列。以氧化铜纳米线阵列为基底, 在等离子体增强化学气相沉积(PECVD)腔室(沈阳科仪)中通过气相沉积得到硅/氧化铜同轴纳米线阵列。沉积过

程中采用硅烷(SiH_4)和氢气(H_2)作为反应气体, 甲烷(CH_4)和硼烷(BH_3)作为掺杂气体。沉积时基底温度为 200°C , 沉积气压为 80 Pa , 功率为 80 W 。

采用德国布鲁克公司的 D8 Discover X 射线衍射仪研究纳米阵列薄膜的晶体结构; 采用日本电子公司的场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM7100F)研究薄膜的表面形貌, 并通过 EDX 面扫描获得薄膜中的元素分布图; 采用英国雷尼绍拉曼光谱仪(Renishaw In Via)研究硅壳层的结晶成分, 测试时采用激光波长为 532 nm ; 采用美国珀金埃尔默公司的 TGA-7 热重分析仪研究薄膜的相变过程(温区 $30^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛)。

3.结果与讨论

3.1. CuO 纳米线阵列基底材料

导电铜箔阳极氧化后表面覆盖一层蓝色薄膜, 经 200°C 4 h 退火处理后转化生成一层黑色薄膜, 图 1 是退火前和退火后样品的 X 射线衍射图谱。可以看出, 阳极氧化后生成的蓝色薄膜成分为氢氧化铜, 其 XRD 衍射峰与标准氢氧化铜 PDF(JCPDS 13-0420)卡片中的衍射峰完全一致。退火处理后得到的黑色样品的 XRD 衍射峰与氧化铜标准 PDF (JCPDS 89-2529)卡片中的衍射峰一致, 说明后退火处理生成了氧化铜。

图 2 为退火前和退火后样品的表面扫描电镜照片。可以看出, 退火前铜箔的表面生长出了纳米棒状阵列, 如图 1a 所示。每个纳米棒是由多根纳米线致密排列而成。纳米棒直径大约在 $400\sim 500\text{ nm}$ 之间。图 1b 为退火后形成的黑色薄膜的 SEM 照片, 对比图 1a 发现, 退火处理使得原本组成纳米棒的致密排列的纳米线松散开来, 形成单根纳米线。单根纳米线直径在 $150\sim 220\text{ nm}$ 之间, 比退火前有所增长。这说明在后续退火过程中, 除了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 失水转化成 CuO 之外, 铜箔中的单质铜也可能被氧化生成了 CuO , 促使氧化铜纳米线进一步生长和分离。

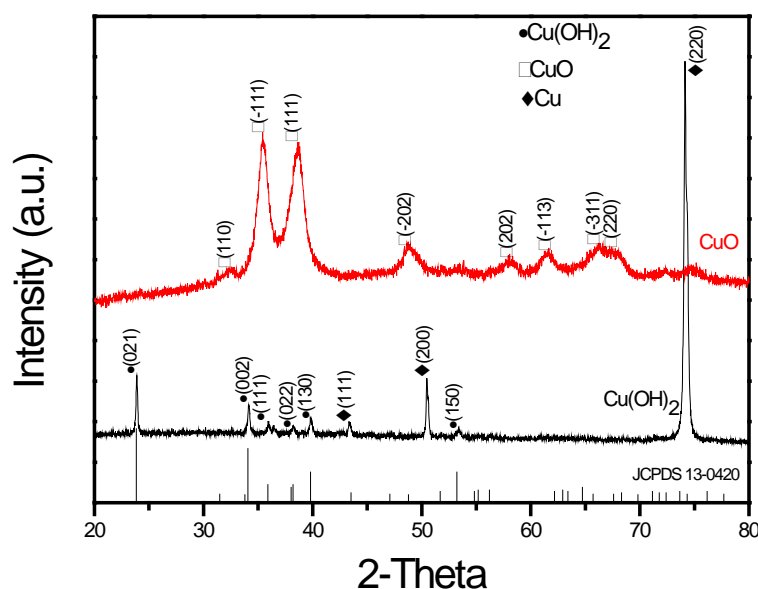


Figure 1. XRD patterns of the anodized $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires array and the CuO annealed from $\text{Cu}(\text{OH})_2$; the black line is the XRD pattern of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sample and the red line is the XRD pattern of CuO sample

图 1. 阳极氧化法制备的氢氧化铜纳米线阵列和经退火处理后生成的氧化铜的 XRD 图谱, 黑线为氢氧化铜的 XRD 图谱, 红线为氧化铜的 XRD 图谱

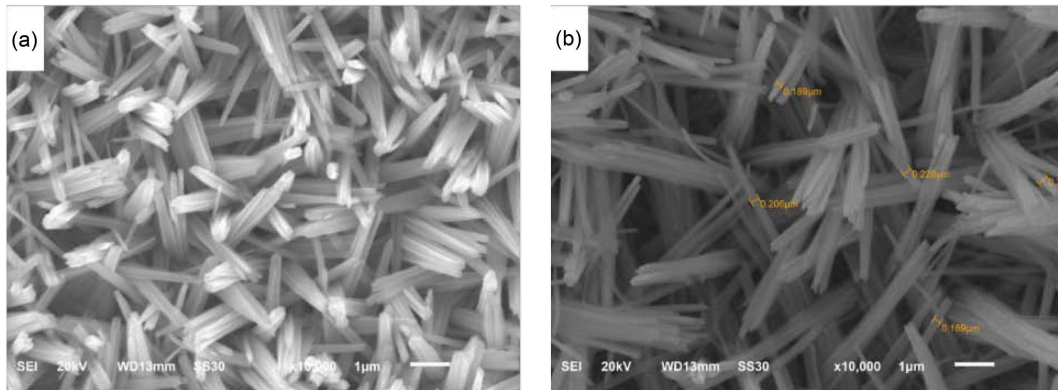


Figure 2. SEM images of the $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires array (a) and the annealed CuO nanowires array (b)
图 2. 退火前氢氧化铜纳米线阵列(a)和退火后氧化铜纳米线阵列(b)的 SEM 图

图 3 为退火后生成的氧化铜薄膜的拉曼光谱图。由于 CuO 是单斜结构，总共有 12 种光 - 声子振动模式， $4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$ ，其中三种 $A_g + 2B_g$ 具有拉曼活性[22]。图谱显示，样品在 299、345、634 处有拉曼峰，分别对应氧化铜 $A_g(296 \text{ cm}^{-1})$ 、 $B_g^{(1)}(346 \text{ cm}^{-1})$ 、 $B_g^{(2)}(636 \text{ cm}^{-1})$ 的振动模式[23] [24]，这再一次证明了退火处理后的样品为是氧化铜。三个拉曼峰都具有较宽的半高宽，说明 CuO 的尺寸较小，与其纳米尺度的形貌信息一致。

我们进一步研究了不同退火温度对氧化铜纳米线形貌的影响，其扫描电镜图如图 4 所示。图 4(a)、(b)、(c)和(d)分别对应退火温度为 200°C 、 300°C 、 350°C 和 450°C 样品的形貌照片，退火时间均为 4 h。图中显示随着退火温度的升高，样品的纳米线形貌发生了极大的变化。当退火温度升高到 300°C 时，纳米线不再是光滑的表面，而是呈现出结节状。当温度继续升高到 350°C 时，纳米线的表面出现了许多球形的凸起。 450°C 的样品较之于 350°C 的，聚合形成的单根纳米线更长了，表面的球形凸起密度更大。当退火温度达到 600°C 时，样品的表面宏观上呈现出黄铜色，微观上已经很难找到纳米线了。

为了进一步说明该变化过程，我们采用热重分析仪(TGA)对样品进行分析。实验结果如图 5 所示，图 5(a)为不同温度条件下的重量变化，图 5(b)是其微分图。可以看到，在退火过程中有两个相变点。第一个相变点发生在 167°C ，对应于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 向 CuO 的相变。第二个相变点发生在 400°C ，对应于表面 CuO 的分解失重的过程。TG 结果进一步说明 200°C 退火温度可以实现完全的相变。

图 6 是不同退火条件下样品的 XRD 图谱。图中的衍射峰与 CuO 的标准卡片 JCPDS 89-2529 PDF 卡片吻合，没有出现氧化亚铜的特征衍射峰，证明不同退火条件下的样品均为氧化铜。

综上所述，我们认为，为了实现更好地载流子运输， 200°C 退火既能使团簇的纳米棒分离成单根纳米线，实现由 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 向 CuO 的完全相变，又能维持良好的运输功能，适合用于锂离子电池的硅阳极的基底材料。

3.2. Si/CuO 同心轴纳米线阵列

将 200°C 退火处理的氧化铜纳米线基片作为衬底，采用 PECVD 方法沉积硅，沉积条件保持 $\text{SiH}_4=4 \text{ sccm}$ ， $\text{H}_2 = 40 \text{ sccm}$ ，沉积温度为 200°C 。图 7 是沉积时间分别为 15 min, 30 min, 45 min 和 60 min 样品的 SEM 图。从图中可以看出，薄膜表面依然保持纳米线形貌。沉积 15 min 样品纳米线的直径大约是 300 nm 左右，对比氧化铜纳米线的直径，可知硅层的厚度大约在 50 nm 左右。随着沉积时间增加，纳米线的直径逐步增加，当沉积时间为 60 min 时，纳米线的直径大约在 700 nm 左右，硅层的厚度大约在 250 nm 左右。图 8 是沉积硅时间为 30 min 样品的元素面扫描图，图中显示出硅元素的分布与纳米线的形貌完全

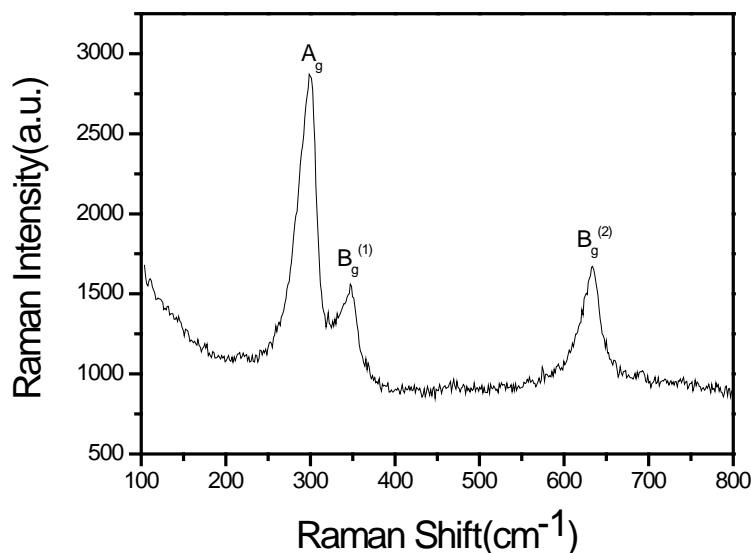


Figure 3. Raman pattern of the annealed CuO sample

图 3. 退火后氧化铜样品的 Raman 图谱

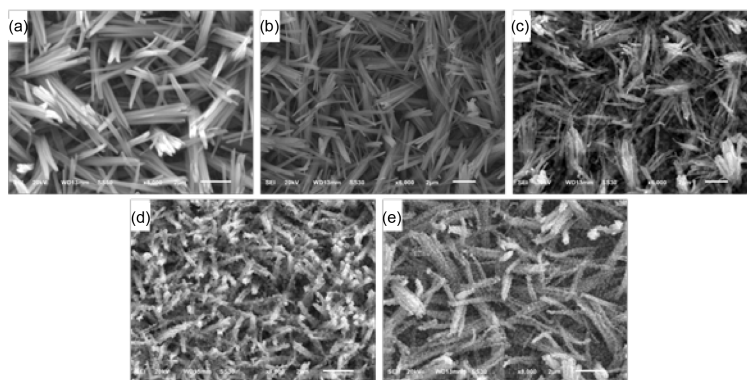


Figure 4. SEM images of CuO sample obtained from different temperature annealing, (a) 150°C; (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 450°C

图 4. 不同温度退火条件下制备的氧化铜样品的 SEM 图: (a) 150°C; (b) 200°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 450°C

一致，而铜元素的分布基本与硅元素重叠，说明硅主要是沉积到了氧化铜纳米线上，形成了硅/氧化铜同心轴结构。

图 9 是沉积时间为 60 min 样品的 Raman 图谱。从图中可以看出在 400~550 cm^{-1} 附近有个非对称的半高宽达到 73 cm^{-1} 的拉曼谱峰，对应最高峰位位置为 500 cm^{-1} 。根据文献报道，标准单晶硅薄膜的 TO 模位于 521 cm^{-1} ，当 TO 模处于 480~500 cm^{-1} 时，表示非晶硅中含有少量的纳米晶硅的成分，而 TO 模处于 500~520 cm^{-1} 时，表明样品中含有微晶硅或大尺寸晶硅成分[25] [26]。因此，本实验制备的硅样品中除了非晶硅的成分外，还含有部分纳米晶的成分。

3.3. C 和 B 掺杂对 Si/CuO 同心轴纳米线阵列形貌的影响

在 PECVD 方法沉积硅过程中通入甲烷和硼烷气体，对硅纳米线进行碳掺杂和硼掺杂。沉积条件保持 $\text{SiH}_4 = 4 \text{ sccm}$, $\text{H}_2 = 40 \text{ sccm}$ ，沉积温度为 200°C，沉积时间 30 min，图 10 是不同甲烷浓度掺杂硅样品的 SEM 图，a、b、c 和 d 分别对应甲烷流量为 2、4、6 和 8 sccm。当甲烷流量为 2 sccm 时，纳米线直

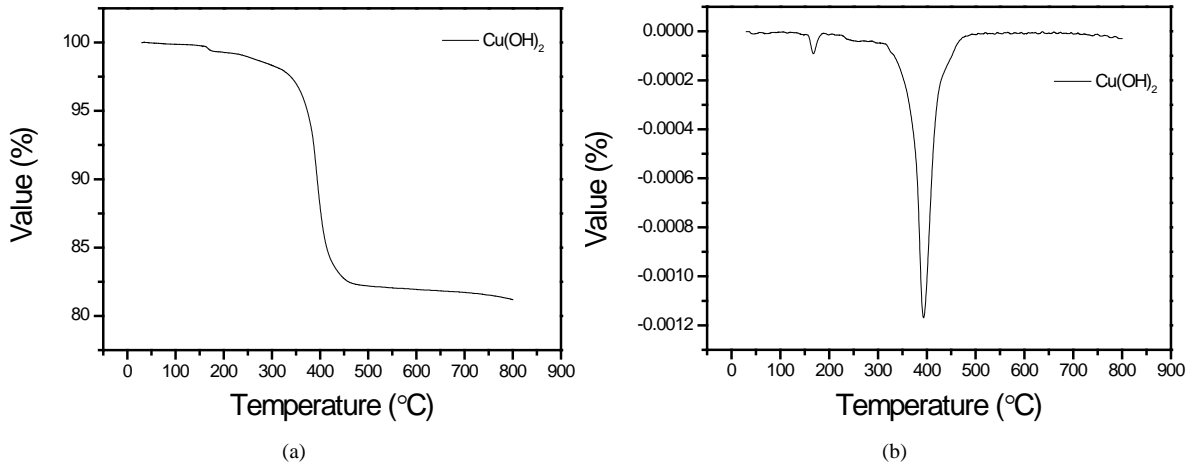


Figure 5. TG pattern of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sample (a); and differential pattern (b)
图 5. 氢氧化铜样品的热重图 (a) 及微分图 (b)

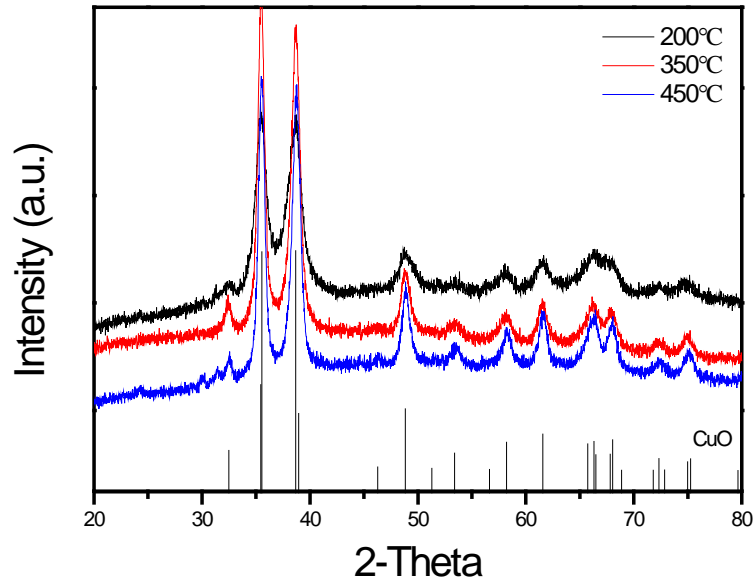


Figure 6. XRD patterns of CuO sample under different annealing temperature
图 6. 不同温度退火的氧化铜样品的 XRD 图

径在 350 nm 左右，与未加入甲烷的样品几乎一样，说明 2 sccm 的甲烷掺杂对硅在 CuO 纳米线表面的沉积速率影响不大。当甲烷浓度从 2 sccm 增加到 6 sccm，硅/氧化铜纳米线的直径逐渐增大，硅烷浓度为 6 sccm 时，纳米线直径达到 500 nm 左右。当甲烷浓度继续增加到 8 sccm 时，纳米线直径减小至 450 nm 左右。这说明适量的 C 掺杂，有利于硅沉积速率的提升，但是过量掺杂会降低硅的沉积速率。图 11 是甲烷浓度为 2 sccm 时样品的面扫描图。图片显示碳元素的分布基本上和硅元素的分布保持一致，说明碳元素成功均匀掺入到了硅层中。

图 12 是不同浓度甲烷掺杂硅样品的 Raman 图谱，从图中可以看出，甲烷为 4 sccm 时，样品基本是非晶硅，纳米晶的信号非常微弱。其它硼烷浓度的硅样品仍然是以非晶硅为主，存在部分纳米晶。

图 13 是 Si 沉积时间 30 min，甲烷浓度为 2 sccm，不同硼烷掺杂浓度的硅样品的 SEM 图，a、b 和 c 分别对应硼烷掺杂浓度为 1%、2% 和 3%。从图中可以看出，当硼烷浓度为 1%、2%、3% 时，纳米线的直

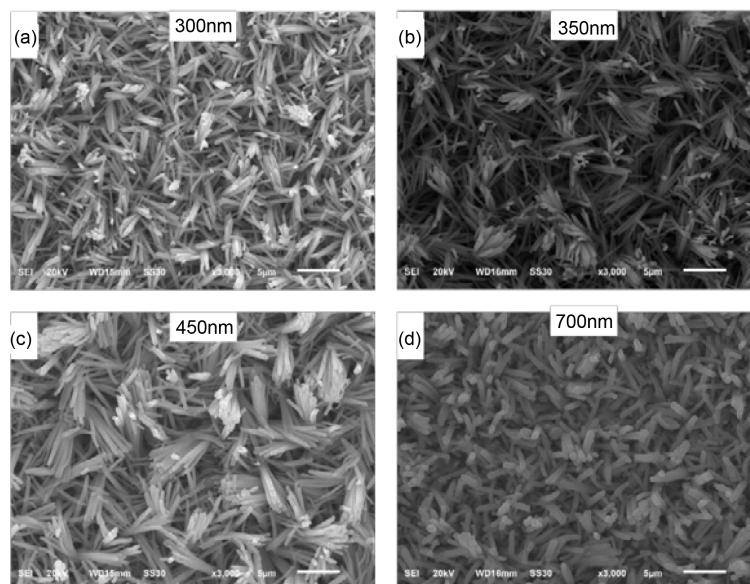


Figure 7. SEM images of Si/CuO samples with different deposition time, (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min

图 7. 不同沉积时间的硅/氧化铜样品的 SEM 图. (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min



Figure 8. EDX area scan of the sample with Si deposition time of 30 min

图 8. 沉积 30 min 硅样品的 EDX 面扫描图

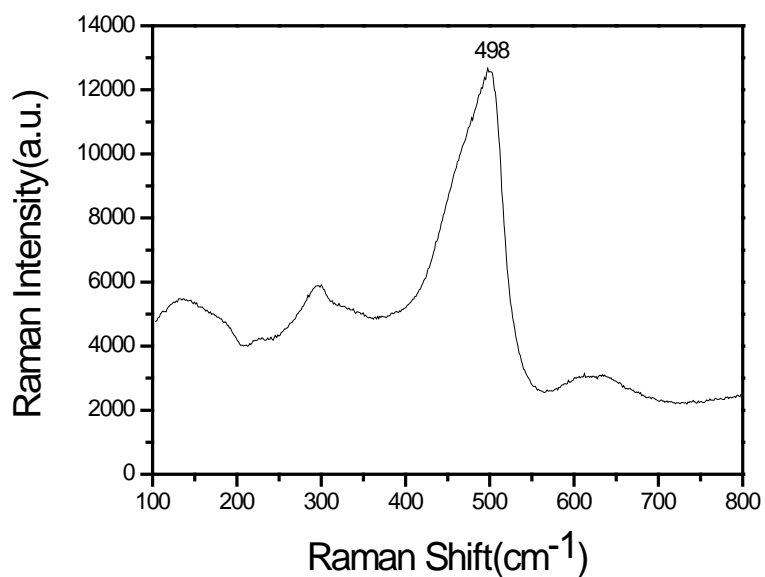


Figure 9. Raman pattern of the sample with Si deposition time 60 min

图 9. 沉积 60 min 硅样品的 Raman 图谱

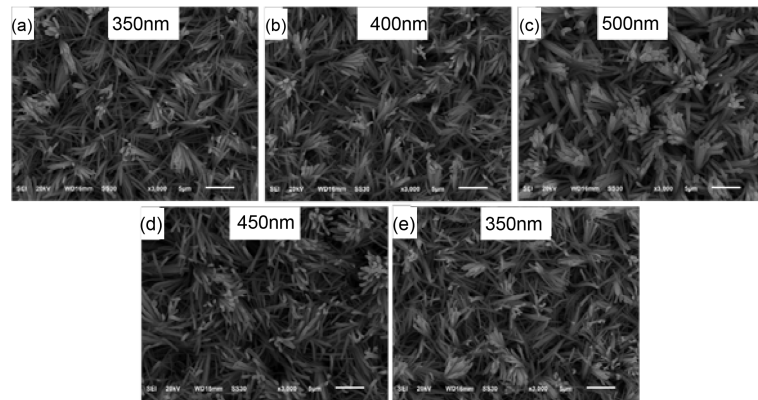


Figure 10. SEM images of CuO/Si samples with different CH₄ concentration doping, the deposition time is 30 min. (a) CH₄ = 2 sccm; (b) CH₄ = 4 sccm; (c) CH₄ = 6 sccm; (d) CH₄ = 8 sccm; (e) CH₄ = 0 sccm

图 10. 沉积时间 30 min, 不同甲烷浓度掺杂的硅样品 SEM 图. (a) CH₄ = 2 sccm, (b) CH₄ = 4 sccm, (c) CH₄ = 6 sccm, (d) CH₄ = 8 sccm, (e) CH₄ = 0 sccm

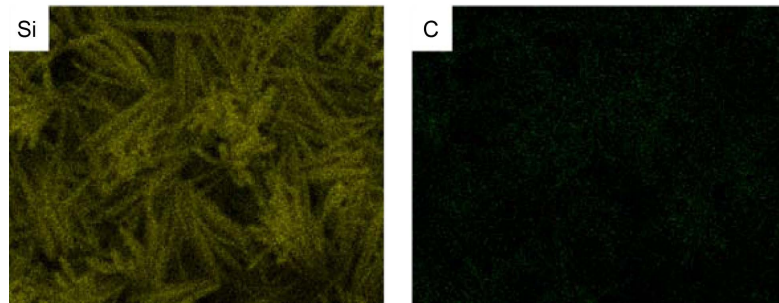


Figure 11. EDX area scan of Si/CuO sample with CH₄ = 2 sccm

图 11. 掺杂 CH₄ = 2 sccm 的 CuO/Si 样品的 EDX 面扫描图

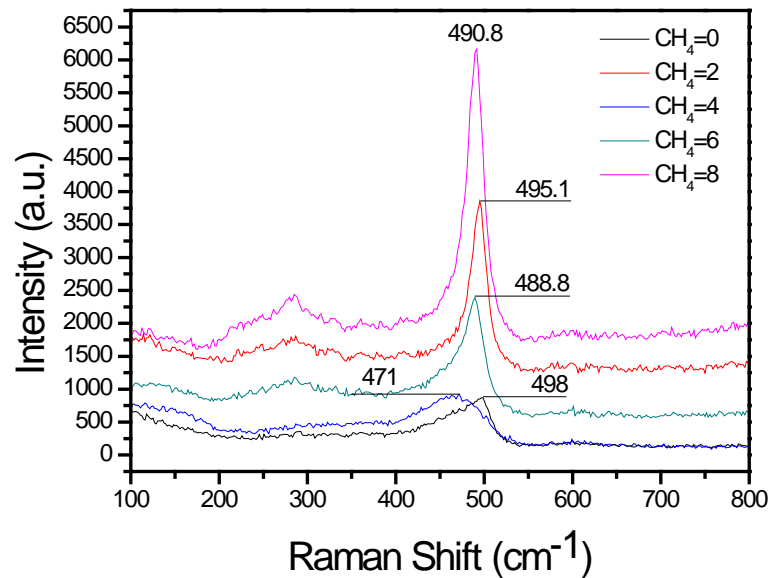


Figure 12. Raman patterns of CuO/Si samples with different CH₄ doping concentrations

图 12. 不同甲烷浓度掺杂硅样品的 Raman 图谱

径分别在 450、550、600 nm 左右，相比于未加入硼烷的硅样品 350 nm 左右的纳米线直径，硼烷的加入对纳米线直径的提升比较显著，且直径的增大幅度较甲烷掺杂明显，说明硼掺杂对硅的沉积速率有更大的促进作用，且掺杂浓度越高，沉积速率越大。图 14 是沉积时间 30 min, $\text{CH}_4 = 2$ sccm, 硼烷掺杂 1% 的硅样品的面扫描图，由于硼烷掺杂量较小，硼元素显示的元素点较少，但依然可以看出和硅元素的分布大体吻合。图 15 是不同硼烷掺杂浓度硅样品的 Raman 图谱，从图中可以看出，硼烷掺杂比例为 2% 时，

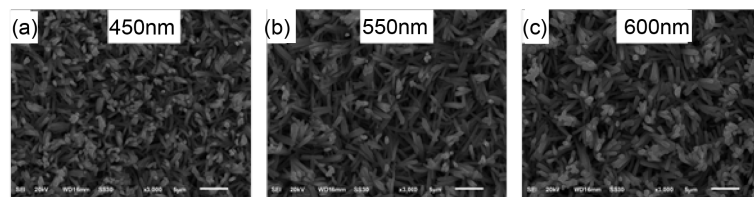


Figure 13. SEM images of CuO/Si sample with different B_2H_6 doping concentration, the deposition time is 30 min, $\text{CH}_4 = 2$ sccm; (a) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 1\%$, (b) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 2\%$, (c) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 3\%$

图 13. 沉积时间 30 min, $\text{CH}_4 = 2$ sccm, 不同硼烷浓度的硅样品 SEM 图: (a) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 1\%$; (b) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 2\%$; (c) $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 3\%$

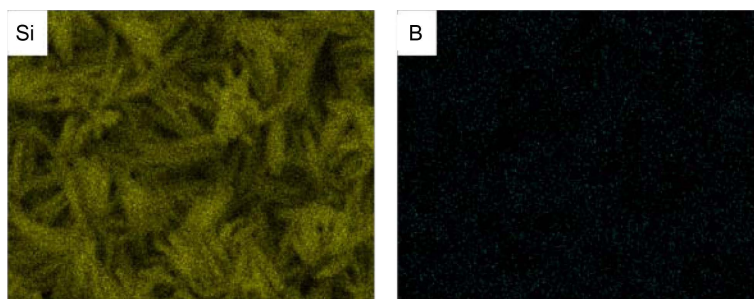


Figure 14. EDX area scan of CuO/Si sample with deposition time of 30 min, $\text{CH}_4 = 2$ sccm, B_2H_6 doping ratio 1%

图 14. 沉积时间 30 min, $\text{CH}_4 = 2$ sccm, 硼烷掺杂 1% 的硅样品的 EDX 面扫描图

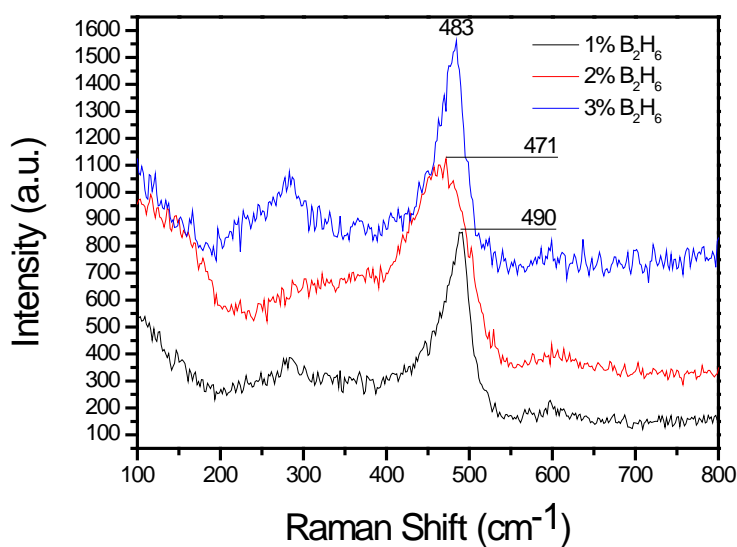


Figure 15. Raman pattern of CuO/Si sample with different B_2H_6 doping ratio

图 15. 不同硼烷掺杂浓度硅样品的 Raman 图谱

硅样品基本是非晶硅，纳米晶的信号非常微弱。其它硼烷掺杂的硅样品仍然是以非晶硅为主，存在部分纳米晶。

4. 结论

采用阳极氧化法在铜箔的表面生长出了纳米棒状 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 阵列， 200°C 后退火处理将其完全转变为氧化铜纳米线阵列。高温 ($>350^\circ\text{C}$) 退火获得的氧化铜纳米线阵列的形貌会发生改变，纳米线聚集，表面出现凸起，纳米线密度减小。采用 C 和 B 对硅进行掺杂，甲烷和硼烷的掺杂浓度对硅纳米线的沉积速率及晶体形态有较大影响。随着甲烷浓度的增大，纳米线的直径有增加趋势；当甲烷的浓度为 4 sccm 时，硅样品基本上是非晶硅，其它硅烷浓度的硅样品仍然是以非晶硅为主，存在部分纳米晶。随着硼烷掺杂浓度的增大，纳米线的直径逐渐增大，且直径的增大幅度较甲烷掺杂明显；当硼烷掺杂浓度为 2% 时，硅样品基本上是非晶硅，纳米晶的信号很微弱，其它硼烷掺杂的硅样品仍然是以非晶硅为主，存在部分纳米晶。负极材料的微观形貌对锂离子电池的容量和循环寿命等物理化学性能有重要的影响，本文所探讨的制备条件对氧化铜/硅核壳结构锂离子电池负极材料的形貌和结构的影响可为硅基锂离子电池的制备和性能调控提供参考作用。

致 谢

感谢国家自然科学基金(11274100)和湖北大学研究生教研项目(430-150008)的支持。

参考文献 (References)

- [1] Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W. and Wu, J. (2014) Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials*, **4**, 1-23.
- [2] Beaulieu, L.Y., Eberman, K.W., Turner, R.L., Krause, L.J. and Dahn, J.R. (2001) Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**, 137-140. <https://doi.org/10.1149/1.1388178>
- [3] Cui, L.F., Yang, Y., Hsu, C.M. and Cui, Y. (2009) Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, **9**, 3370-3374. <https://doi.org/10.1021/nl901670t>
- [4] Wang, C., Wu, H., Chen, Z., McDowell, M. T., Cui, Y. and Bao, Z. (2013) Self-Healing Chemistry Enables the Stable Operation of Silicon Microparticle Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nature chemistry*, **5**, 1042-1048. <https://doi.org/10.1038/nchem.1802>
- [5] Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., McIlwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A. and Cui, Y. (2008) High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nature Nanotechnology*, **3**, 31-35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>
- [6] Wu, H., Chan, G., Choi, J.W., Yao, Y., McDowell, M.T., Lee, S.W. and Cui, Y. (2012) Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes through Solid-Electrolyte Interphase Control. *Nature Nanotechnology*, **7**, 310-315. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35>
- [7] Cao, F.F., Deng, J.W., Xin, S., Ji, H.X., Schmidt, O.G., Wan, L.J. and Guo, Y.G. (2011) Cu-Si Nanocable Arrays as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **23**, 4415-4420. <https://doi.org/10.1002/adma.201102062>
- [8] Rakhshani, A.E. (1986) Preparation, Characteristics and Photovoltaic Properties of Cuprous Oxide—A Review. *Solid-State Electronics*, **29**(1), 7-17.
- [9] Erdođan, İ.Y. and Güllü, Ö. (2010) Optical and Structural Properties of CuO Nanofilm: Its Diode Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **492**, 378-383. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.109>
- [10] Qiu, G., Dharmarathna, S., Zhang, Y., Opembe, N., Huang, H. and Suib, S.L. (2011) Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuO Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 468-477. <https://doi.org/10.1021/jp209911k>
- [11] Xiang, J.Y., Tu, J.P., Zhang, L., et al. (2010) Self-Assembled Synthesis of Hierarchical Nanostructured CuO with Various Morphologies and Their Application as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **195**, 313-319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.07.022>
- [12] Ke, F.S., Huang, L., Wei, G.Z., Xue, L.J., Li, J.T., Zhang, B. and Sun, S.G. (2009) One-Step Fabrication of CuO Na-

- nanoribbons Array Electrode and Its Excellent Lithium Storage Performance. *Electrochimica Acta*, **54**, 5825-5829.
- [13] Hsieh, C.T., Chen, J.M., Lin, H.H. and Shih, H.C. (2003) Field Emission from Various CuO Nanostructures. *Applied Physics Letters*, **83**, 3383-3385. <https://doi.org/10.1063/1.1619229>
- [14] Bedi, R.K. and Singh, I. (2010) Room-Temperature Ammonia Sensor Based on Cationic Surfactant-Assisted Nanocrystalline CuO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 1361-1368. <https://doi.org/10.1021/am900914h>
- [15] Zhang, X., Gu, A., Wang, G., Wei, Y., Wang, W., Wu, H. and Fang, B. (2010) Fabrication of CuO Nanowalls on Cu Substrate for a High Performance Enzyme-Free Glucose Sensor. *CrystEngComm*, **12**, 1120-1126. <https://doi.org/10.1039/B919749D>
- [16] Aslani, A. and Oroojpour, V. (2011) CO Gas Sensing of CuO Nanostructures, Synthesized by an Assisted Solvothermal Wet Chemical Route. *Physical B: Condensed Matter*, **406**, 144-149.
- [17] Chen, J.T., Zhang, F., Wang, J., Zhang, G.A., Miao, B.B., Fan, X.Y. and Yan, P.X. (2008) CuO Nanowires Synthesized by Thermal Oxidation Route. *Journal of Alloys and Compounds*, **454**, 268-273. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.032>
- [18] Liang, J., Kishi, N., Soga, T. and Jimbo, T. (2011) The Synthesis of Highly Aligned Cupric Oxide Nanowires by Heating Copper Foil. *Journal of Nanomaterials*, **15**, 1-18.
- [19] Wang, W., Varghese, O.K., Ruan, C., Paulose, M. and Grimes, C.A. (2003) Synthesis of CuO and Cu₂O Crystalline Nanowires Using Cu(OH)₂ Nanowire Templates. *Journal of Materials Research*, **18**, 2756-2759. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0384>
- [20] Wen, X., Zhang, W. and Yang, S. (2003) Synthesis of Cu (OH)₂ and CuO Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir*, **19**, 5898-5903.
- [21] Wu, X., Bai, H., Zhang, J., *et al.* (2005) Copper Hydroxide Nanoneedle and Nanotube Arrays Fabricated by Anodization of Copper. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 22836-22842.
- [22] Chrzanowski, J. and Irwin, J.C. (1989) Raman Scattering from Cupric Oxide. *Solid State Communications*, **70**, 11-14. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90457-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90457-2)
- [23] Yu, T., Zhao, X., Shen, Z.X., Wu, Y.H. and Su, W.H. (2004) Investigation of Individual CuO Nanorods by Polarized Micro-Raman Scattering. *Journal of Crystal Growth*, **268**, 590-595.
- [24] Chen, X.K., Irwin, J.C. and Franck, J.P. (1995) Evidence for a Strong Spin-Phonon Interaction in Cupric Oxide. *Physical Review B*, **52**, 13130-13133
- [25] Han, D., Lorentzen, J.D., Weinberg-Wolf, J., McNeil, L.E. and Wang, Q. (2003) Raman Study of Thin Films of Amorphous-to-Microcrystalline Silicon Prepared by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*, **94**, 2930-2936.
- [26] Doi, A. (2004) Fabrication of Uniform Poly-Si Thin Film on Glass Substrate by AIC. *Thin Solid Films*, **451**, 485-488. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.131>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网覆盖推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org