

用 CuCl_2 为铜源高效制备形貌可控 CuGeO_3 的研究

肖昱旻¹, 李彬¹, 覃礼钊¹, 林华¹, 李庆¹, 廖斌²

(1. 西南大学 材料与能源学院, 重庆 400715; 2. 北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875)

摘要: 锗酸铜因具有自旋佩尔斯效应以及优异的储锂性能而受到广泛关注, 普遍采用水热法制备锗酸铜。在制备过程中, 利用 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等弱酸盐促进水的电离来获取 CuGeO_3 生长所需的 OH^- , 这种操作方法虽然简单, 但制备时间长、效率低。本研究采用强酸盐 CuCl_2 取代弱酸盐 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为铜源, 调节前驱体溶液的 pH, 控制各晶面吸附能力及溶液过饱和度, 实现高效制备 CuGeO_3 纳米棒和 CuGeO_3 六边形纳米片, 将制备时间缩短至 8 h。并在此基础上, 添加一维结构导向剂乙二胺, 在加速反应过程的同时限制 CuGeO_3 的二维平面生长, 高效制备了 100 nm、200~300 nm、350~500 nm、400~700 nm、1~2 μm 和 1~3 μm 六种不同尺寸、形貌均一的 CuGeO_3 纳米线。

关键词: CuGeO_3 纳米线; CuCl_2 ; 水热法; 形貌控制

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Efficient Preparation of CuGeO_3 with Controllable Morphology Using CuCl_2 as Copper Source

XIAO Yumin¹, LI Bin¹, QIN Lizhao¹, LIN Hua¹, LI Qing¹, LIAO Bin²

(1. Faculty of Materials & Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Copper germanate has attracted wide attention because of its spin-Peierls transition and excellent lithium storage performance. Typical hydrothermal method uses weak acid salts such as $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ to promote the ionization of water to obtain OH^- required for the growth of CuGeO_3 . Although the operation is facile, the reaction time is long and the efficiency is low. In this work, CuCl_2 was used as the copper source instead of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and the pH of precursor solution was adjusted to control the adsorption capacity of each crystal plane and the supersaturation of the solution, so as to achieve efficient preparation of CuGeO_3 nanorods and CuGeO_3 hexagonal nanosheets, effectively shortening the reaction time to 8 h. Based on this, one-dimensional structure-directing agent ethylenediamine was added to accelerate the reaction process while limiting the two-dimensional planar growth of CuGeO_3 , and six different sizes (100 nm, 200–300 nm, 350–500 nm, 400–700 nm, 1–2 μm and 1–3 μm) of uniform CuGeO_3 nanowires were efficiently prepared.

Key words: CuGeO_3 nanowires; CuCl_2 ; hydrothermal method; morphology control

收稿日期: 2020-04-03; 收到修改稿日期: 2020-05-04; 网络出版日期: 2020-06-09

基金项目: 中央高校基础研究经费(XDJK2019D004); 广东省重点领域研发计划(2019B090909002); 国家自然科学基金联合基金重点项目(U1865206); 国防科技重点实验室基金(614220207011802)
Fundamental Research Funds for the Central Universities (XDJK2019D004); Guangdong Province Key Area R&D Program (2019B090909002); National Natural Science Foundation of China (U1865206); National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund (614220207011802)

作者简介: 肖昱旻(1995-), 女, 硕士研究生. E-mail: x20172504@email.swu.edu.cn

XIAO Yumin(1995-), female, Master candidate. E-mail: x20172504@email.swu.edu.cn

通信作者: 覃礼钊, 副教授. E-mail: qin8394@swu.edu.cn

QIN Lizhao, associate professor. E-mail: qin8394@swu.edu.cn

纳米材料由于体积小、比表面积大、表面的键态和电子态的不同,在性能上有别于大块固体材料,展现出独特的物理化学性能,被应用在光学、电化学和磁学等研究领域。一维纳米材料是研究维度、电化学及磁学等物理性质的理想体系,其特定的几何形态应用在纳米电子、光电学器件等方面。研究发现一维氧化物纳米材料在光电催化^[1-2]、电化学传感器^[3-5]和纳米电子器件^[6-7]等领域都具有广泛的应用前景。通过掺杂稀土元素或改变元素比例调控材料的性能是常用的改性方法,其中三元氧化物纳米材料与二元氧化物纳米材料相比,更具有后期改性研究的优势,因此研究热点集中在三元氧化物的可控合成。

作为一类重要的一维纳米材料三元氧化物锆酸盐,如 Zn_2GeO_4 ^[8-10]、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ^[11-12]、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ^[13-14] 等各个领域得到广泛应用。其中,锆酸铜具有自旋-佩尔斯相变,独特的性能受到广泛关注。研究锆酸铜的自旋-佩尔斯相变^[15],在磁学^[16-18]、锂钠离子电池^[19-21]和电化学传感器^[3]等领域的应用,都离不开制备方法。Li 等^[22]研究了不同纳米尺寸 CuGeO_3 的磁性和自旋-佩尔斯跃迁(简称 SP),在长度小于 600 nm 的 CuGeO_3 纳米棒中无 SP 跃迁,而在大于 600 nm 的纳米线中出现较弱的 SP 跃迁。不同尺寸及结构的锆酸铜对性能产生不同的影响,Pei 等^[23]以 GeO_2 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为原材料,利用水热反应制备出长几十微米的 CuGeO_3 纳米线。但这种制备方法限制了铜源的选择性,大量的研究工作都采用该方法制备 CuGeO_3 纳米线^[3,20,24]。在此基础上,Li 等^[22,25]同样以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为铜源,通过控制反应条件制备出 60~2000 nm 不同长度的 CuGeO_3 纳米线,但制备长于 200 nm 的纳米线需要长达 72 h 的水热反应,这大大延长了实验研究周期,并且耗能大。

本研究以强酸盐 CuCl_2 为铜源,调节前驱体溶液的 pH,在无任何表面活性剂的条件下,采用水热法高效制备 CuGeO_3 纳米棒和六边形纳米片;并在此基础上通过调控乙二醇添加量,在短时间内制备不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线,并进一步阐述其生长机理。

1 实验方法

1.1 CuGeO_3 纳米材料的制备

室温下,称取 0.1255 g GeO_2 和 0.2123 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于 5 mL NaOH 溶液(4 g/L)和 45 mL 的去离子水中,充分搅拌得到溶液 A 和 B。将溶液 B 缓慢滴加到磁力搅拌的溶液 A 中,得到混

合溶液 C(测得溶液 C 的 pH=5)。用 NaOH 溶液调节溶液 C 的 pH 分别为 5、6、7、8 和 9(命名为 CGO-pH5、CGO-pH6、CGO-pH7、CGO-pH8 和 CGO-pH9)得到 CGO-pH 系列样品溶液;向溶液 C 中分别添加 0、25、50、75、100 和 125 μL 乙二醇(命名为 CGO-En0、CGO-En25、CGO-En50、CGO-En75、CGO-En100、CGO-En125)得到 CGO-En 系列样品溶液。将上述溶液放入 100 mL 反应釜中,180 $^\circ\text{C}$ 水热反应 8 h,自然冷却至室温后取出,依次用乙醇和去离子水洗涤离心,于 60 $^\circ\text{C}$ 恒温干燥 12 h,得到 CuGeO_3 纳米材料。

1.2 样品的表征

采用 XRD-6100 X 射线衍射仪对样品进行结构和物相分析。使用 ESCALAB 250Xi 电子能谱仪对样品进行元素价态分析,用 $\text{C}1\text{s}(284.6 \text{ eV})$ 校准。采用 JSM-7800 场发射扫描电镜(FESEM)对样品进行了形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 为 CGO-pH 系列样品的 XRD 图谱,如图所示,所有样品均能对应正交晶型 CuGeO_3 的衍射峰(JCPDS 74-0302),晶胞参数为 $a=0.481 \text{ nm}$, $b=0.347 \text{ nm}$, $c=0.2941 \text{ nm}$,没有出现其他的杂峰,说明实验制备了纯的 CuGeO_3 。

图 2 为 CGO-pH5 对应 $\text{Cu}2\text{p}$ 、 $\text{Ge}2\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 的 XPS 高分辨能谱图。从 $\text{Cu}2\text{p}$ 能谱图中可以看到 935.2、943.0、955.3 和 962.8 eV 处的四个峰,其中在 943.0 和 962.8 eV 处的两个峰分别是 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}(935.2 \text{ eV})$ 和 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}(955.3 \text{ eV})$ 的伴峰^[26],这两个标准伴峰使 Cu^{2+} 区别于 Cu^{1+} 和 $\text{Cu}^{0[27]}$,证明材料中的铜以 Cu^{2+} 的形式存在。 $\text{Ge}2\text{p}$ 能谱中在 1251.7 和 1220.8 eV 处出现的两个强峰分别属于 $\text{Ge}2\text{p}_{1/2}$ 和 $\text{Ge}2\text{p}_{3/2}$,据查阅文献[28],证明材料中的锆以 Ge^{4+}

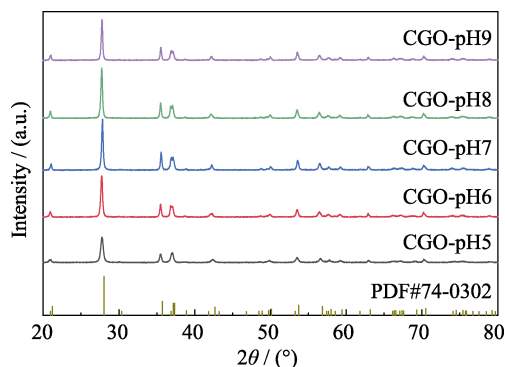


图 1 CGO-pH 系列样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of CGO-pH series samples

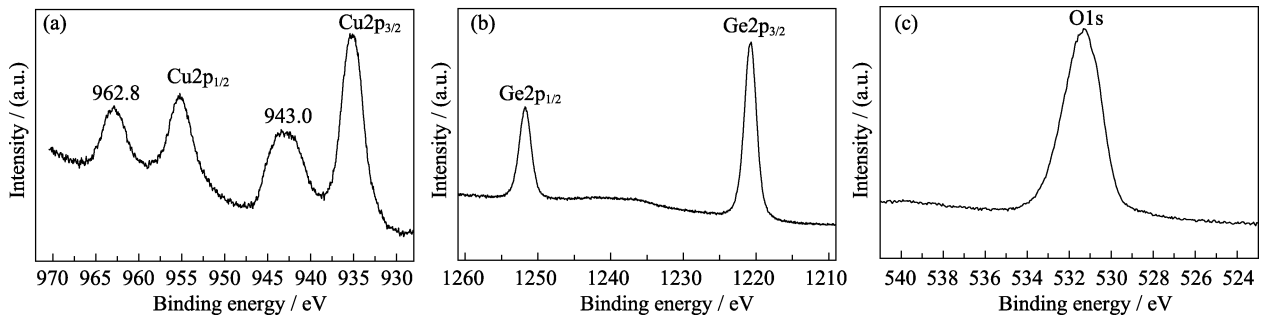


图 2 CGO-pH5 的 XPS 能谱图

Fig. 2 XPS spectra of CGO-pH5

(a) Cu2p; (b) Ge2p; (c) O1s

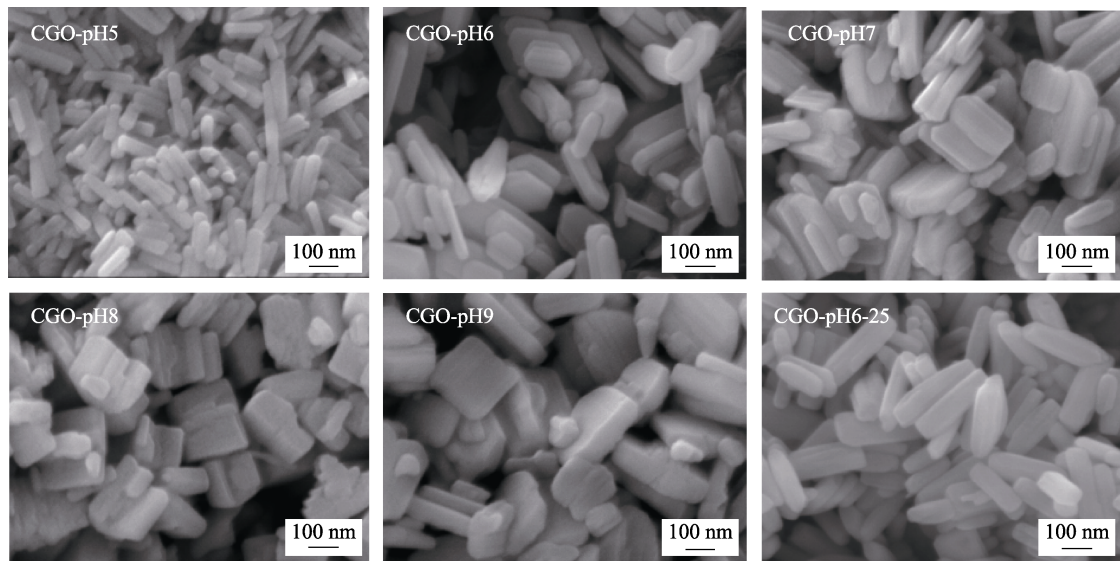


图 3 CGO-pH 系列样品的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM patterns of CGO-pH series samples

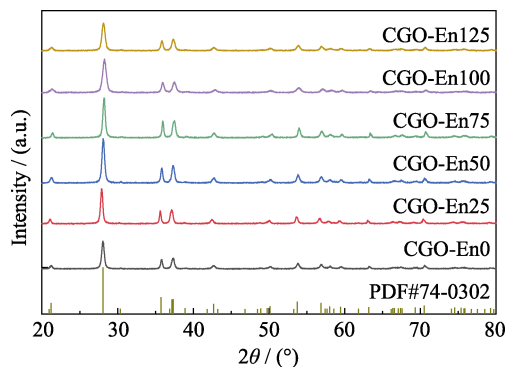


图 4 CGO-En 系列样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CGO-En series samples

的形态存在。而在 O1s 能谱中, 在 531.3 eV 处出现的峰证明氧是以 O^{2-} 的状态存在^[29]。根据 XPS 能谱图再一次验证了所得材料为 CuGeO_3 。

2.2 形貌表征

图 3 为 CGO-pH 系列样品的 FESEM 照片。如图 3 所示, CGO-pH5 为均匀的纳米棒, CGO-pH6 则

为六边形片状结构; 随着 pH 的增大, 六边形片状形貌逐渐消失, 呈现出堆积的短块状结构(图 3 中 CGO-pH7、CGO-pH8 和 CGO-pH9)。通过调节前驱体溶液的 pH, 可以得到不同形貌的锗酸铜。图 3 中 CGO-pH6-25 是在 CGO-pH6 的基础上, 添加 25 μL 乙二胺得到的 CuGeO_3 纳米线。在相同反应条件下, 添加 25 μL 的乙二胺使原本为六边形片状形貌的 CuGeO_3 (CGO-pH6) 呈现出纳米线状结构, 从而证明在 CuGeO_3 形成过程中乙二胺存在一维结构导向作用。

为了高效制备不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线, 在上述实验基础上, 采用乙二胺作为结构导向剂^[30-33], 控制乙二胺的用量, 得到 CGO-En 系列样品。图 4 为 CGO-En 系列样品的 XRD 图谱, 均能对应正交晶型的 CuGeO_3 衍射峰(JCPDS 74-0302), 说明实验得到纯的 CuGeO_3 。

图 5 为 CGO-En 系列样品的 FESEM 照片, 如图所示, CGO-En0 为长度约 100 nm 的纳米棒,

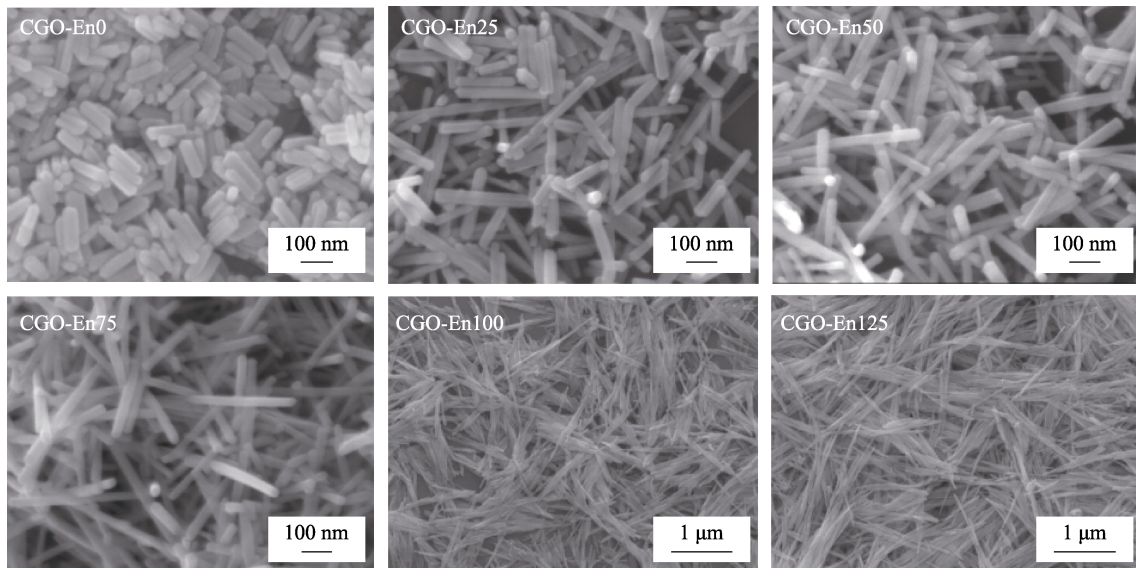


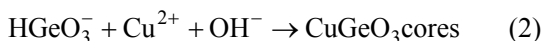
图 5 CGO-En 系列样品的 FESEM 照片
Fig. 5 FESEM images of CGO-En series samples

CGO-En25 为长度 200~300 nm 的纳米棒, 乙二胺的添加使得在相同反应时间下得到更长的 CuGeO_3 纳米棒。随着乙二胺添加量的增加, CuGeO_3 纳米棒的长度逐渐增大, 分别得到长度分别为 350~500 nm、400~700 nm、1~2 μm 和 1~3 μm 的 CuGeO_3 纳米线(图 5 中 CGO-En50、CGO-En75、CGO-En100 和 CGO-En125), 再继续增加乙二胺的添加量则不能得到锗酸铜纳米线。相较于 Li 等^[22]制备的 200~600 nm CuGeO_3 纳米线, 本研究将反应时间从 72 h 缩短到 8 h。从以上结果可以看出, 除了延长反应时间、改变反应温度^[25,34-35]等, 还可以控制乙二胺的添加量来制备不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线。这种方法可以有效缩短反应时间、降低能耗, 为制备 CuGeO_3 提供更多的可选原材料。

2.3 生长机制

通过以上研究结果, 可以合理推测 CuGeO_3 纳米线的生长原理主要分为两种情况:

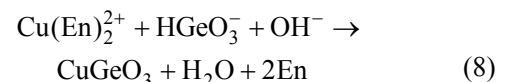
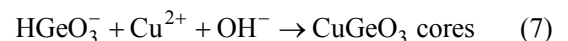
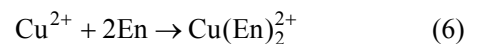
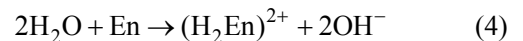
其一, 无乙二胺的情况下得到的 CuGeO_3 纳米棒, 推测其生长机理与 Pei 等^[23]报道的锗酸铜成核生长机理类似, 具体反应过程如下:



随着 pH 升高, 溶液中游离态的 OH^- 增加, 促使上述离子平衡加速向右反应(式(1)和式(2)), 提高了溶液的过饱和度, 同时溶液 pH 的变化也影响了各晶面的相对生长速度和方向^[36], 进而决定了最终生长形貌, 如图 6(a)所示。当 pH=5 时, 有利于其一维

方向生长, 得到长约 100 nm 的 CuGeO_3 纳米棒(图 3 中 CGO-pH5); 当 pH 继续增大, 各晶面的相对生长速度受到过饱和度和晶面吸附能力的改变, 呈现出二维平面生长, 形成六边形纳米片状结构; 当 pH>7 时, 大量成核使得片状结构堆积, 进而表面结构重组形成纳米块状结构。

其二, 在 CGO-pH5 的基础上添加乙二胺得到不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线, 具体反应过程如下:



此时 CuGeO_3 的形成可通过 Cu^{2+} 直接与 HGeO_3^- 反应形成 CuGeO_3 ; 或 Cu^{2+} 先与乙二胺形成较稳定的复合物 $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$ ($\log\beta[\text{Cu}(\text{En})_2]^{2+}=19.6$)^[37], $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$ 进而与 HGeO_3^- 反应生成 CuGeO_3 , 如图 6(b)所示。在相同反应时间下, 随着乙二胺量的增加, 一方面由于其自身的强碱性, 在水溶液中产生更多 OH^- (式(4)), 得到更多的 HGeO_3^- (式(5)), 提高溶液的过饱和度, 加快反应速率, 类似于 pH 变化的影响, 更快产生大量 CuGeO_3 ; 同时由于乙二胺的结构导向作用, 使 CuGeO_3 能继续沿一维方向生长, 而与 CGO-pH6 等形貌不同, 形成更长尺寸的 CuGeO_3 纳米线。

相较于其他报道的制备方法, 采用 CuCl_2 取代 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 作为铜源, 前期改用 NaOH 溶液溶解

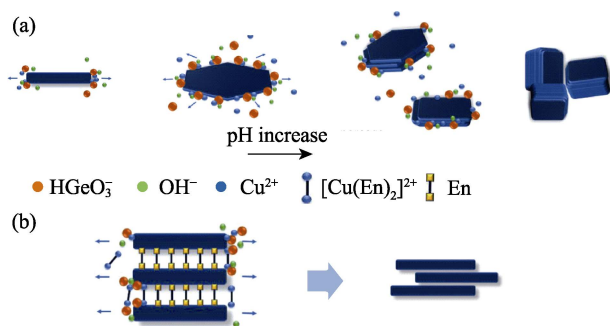


图 6 (a) CGO-pH 系列样品和(b) CGO-En 系列样品的反应机理示意图

Fig. 6 Mechanism illustrations of (a) CGO-pH series samples and (b) CGO-En series samples

GeO_2 , 一方面使 GeO_2 快速溶解; 另一方面直接提供 OH^- 使溶液中离子平衡发生变化, 加速反应平衡向右移动, 增加溶液过饱和度而提高晶体生长速度, 从而大幅缩短生成 CuGeO_3 产物的反应时间。在此基础上, 添加乙二胺作为结构导向剂, 合理控制乙二胺的含量, 即可在短时间内制备不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线。

3 结论

以 CuCl_2 为铜源, 用 NaOH 溶液溶解 GeO_2 , 在无任何表面活性剂的条件下高效制备了 CuGeO_3 纳米棒和 CuGeO_3 六边形片状结构。在此基础上, 以乙二胺作为结构导向剂, 在 8 h 内可控制备了长 100 nm、200~300 nm、350~500 nm、400~700 nm、1~2 μm 和 1~3 μm 六种不同尺寸的 CuGeO_3 纳米线。本研究实现了以强酸盐为 Cu 源, 高效制备出形貌可控 CuGeO_3 纳米材料, 为 CuGeO_3 纳米材料的制备提供了一条新途径。

参考文献:

- [1] CHEN X, ZHANG D, ZHANG X, *et al.* Synthesis and growth mechanism of Mn-doped nanodot embedded silica nanowires. *Physica B: Condensed Matter*, 2019, **571**: 10–17.
- [2] LIU J, WANG P, QU W, *et al.* Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **257**: 117880.
- [3] PEI L Z, WANG J F, YANG L J, *et al.* Preparation of copper germanate nanowires with good electrochemical sensing properties. *Crystal Research and Technology*, 2011, **46**: 103–112.
- [4] TAWALE J S, KUMAR A, DHAKATE S R, *et al.* Facile synthesis of bulk SnO_2 and ZnO tetrapod based graphene nanocomposites for optical and sensing application. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **201**: 372–383.
- [5] RAHMAN M A, THOMAS J P, LEUNG K T A. Delaminated defect-rich ZrO_2 hierarchical nanowire photocathode for efficient photoelectrochemical hydrogen evolution. *Advanced Energy Materials*,

- 2018, **8(4)**: 1701234.
- [6] LIU J, JIANG J, CHENG C, *et al.* Co_3O_4 nanowire@ MnO_2 ultrathin nanosheet core/shell arrays: a new class of high-performance pseudocapacitive materials. *Advanced Materials*, 2011, **23**: 2076–2081.
- [7] HUANG M, CAO J, MENG X, *et al.* Preparation of SiO_2 nanowires from rice husks by hydrothermal method and the RNA purification performance. *Chemical Physics Letters*, 2016, **662**: 42–46.
- [8] YI R, FENG J, LV D, *et al.* Amorphous Zn_2GeO_4 nanoparticles as anodes with high reversible capacity and long cycling life for Li-ion batteries. *Nano Energy*, 2013, **2**: 498–504.
- [9] CONG Y, HE Y, DONG B, *et al.* Long afterglow properties of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$, Cr^{3+} phosphor. *Optical Materials*, 2015, **42**: 506–510.
- [10] JAIME D, PEDRO H, BIANCHI M. Correlative study of vibrational and luminescence properties of Zn_2GeO_4 microrods. *Physica Status Solidi (a)*, 2018, **215(19)**: 1800270.
- [11] CHEN F, JU M, GUTSEV G L, *et al.* Structure and luminescence properties of a Nd^{3+} -doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystal: new insights from a comprehensive study. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(12)**: 3079–3087.
- [12] RODRIGUEZ J R, BELMAN-RODRIGUEZ C, AGUILA S A, *et al.* Bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), a promising high-capacity lithium-ion battery anode. *Chemical Communications*, 2018, **54(81)**: 11483–11486.
- [13] JIA Z, JIANG X, LIN Z, *et al.* PbTeGeO_6 : polar rosiite-type germanate featuring a two dimensional layered structure. *Dalton Transactions*, 2018, **47(46)**: 16388–16392.
- [14] AVALOS C E, WALDER B J, VIGER-GRAVEL J, *et al.* Chemical exchange at the ferroelectric phase transition of lead germanate revealed by solid state (207) Pb nuclear magnetic resonance. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2019, **21(3)**: 1100–1109.
- [15] JAYARAMAN A, WANG S Y, MING L C, *et al.* Pressure-induced intercalation and amorphization in the spin-peierls compound CuGeO_3 . *Physical Review Letters*, 1995, **75**: 2356–2359.
- [16] MONGE M A, GUTIERREZ-PUEBLA E, CASCALES C, *et al.* A copper germanate containing potassium in its two-dimensional channel network. *Chemistry Material*, 2000, **12**: 1926–1930.
- [17] BRADEN M, WILKENDORF G, LORENZANA J, *et al.* Structural analysis of CuGeO_3 relation between nuclear structure and magnetic interaction. *Physical Review B*, 1996, **54**: 1105–1116.
- [18] RUI QI SONG, AN WU XU, YU S H. Layered copper metagermanate nanobelts hydrothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**: 4152–4153.
- [19] CHEN Z, YAN Y, XIN S, *et al.* Copper germanate nanowire/reduced graphene oxide anode materials for high energy lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**: 11404.
- [20] WU S, WANG R, WANG Z, *et al.* CuGeO_3 nanowires covered with graphene as anode materials of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance. *Nanoscale*, 2014, **6(14)**: 8350.
- [21] KWON D, CHOI S, WANG G, *et al.* Germanium-based multiphase material as a high-capacity and cycle-stable anode for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 2016, **6(92)**: 89176–89180.
- [22] LI Z Q, ZHANG L, SONG Y, *et al.* Size-controlled synthesis and magnetic properties of copper germanate nanorods. Observation of size-induced quenching of the spin-Peierls transition. *CrystEngComm*, 2014, **16(5)**: 850–857.
- [23] PEI L Z, YANG L J, YANG Y, *et al.* Large-scale synthesis and growth conditions dependence on the formation of CuGeO_3 nanowires. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **130**: 104–112.
- [24] PEI L Z, PEI Y Q, YANG Y, *et al.* Dependence of growth

- conditions on copper germanate nanowires and their electrochemical characteristics. *Materials Science-Poland*, 2012, **29**: 241–247.
- [25] O'NEAL K R, AL WAHISH A, LI Z, *et al.* Vibronic coupling and band gap trends in CuGeO₃ nanorods. *Physical Review B*, 2017, **96**(7): 075437.
- [26] FARQUHAR M L, CHARNOCK J M, ENGLAND K E R, *et al.* Adsorption of Cu(II) on the (0001) plane of mica: a REFLEXAFS and XPS study. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1996, **177**(2): 561–567.
- [27] WANG F, XING Y, SU Z, *et al.* Single-crystalline CuGeO₃ nanorods: synthesis, characterization and properties. *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**: 2654–2660.
- [28] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. USA: Perkin-Elmer Corporation, 1979: 31–32.
- [29] PEI L Z, ZHAO H S, ZHANG Q F, *et al.* Low temperature growth and characterizations of single crystalline CuGeO₃ nanowires. *CrystEngComm*, 2009, **11**(8): 1696.
- [30] LI Y, LIAO H, DING Y, *et al.* Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanorod. *Inorganic Chemistry*, 1999, **38**: 1382–1387.
- [31] DENG Z X, WANG C. Structure-directing coordination template effect of ethylenediamine. *Inorganic Chemistry*, 2002, **41**: 869–873.
- [32] ZHAO X D, LI L, LI Y. Novel inorganic/organic-layered structures: Crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one-dimensional CdE (E=S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine. *Inorganic Chemistry*, 2003, **42**: 2331–2341.
- [33] BISWAS S, KAR S, SANTRA S, *et al.* Solvothermal synthesis of high-aspect ratio alloy semiconductor nanowires Cd_{1-x}Zn_xS, a case study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**: 3617–3624.
- [34] LEE G H, SUNG M C, KIM J C, *et al.* Synergistic effect of CuGeO₃/graphene composites for efficient oxygen electrode electrocatalysts in Li-O₂ batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(36): 1801930.
- [35] O'NEAL K R, AL-WAHISH A, LI Z Q, *et al.* Charge and bonding in CuGeO₃ nanorods. *Nano Letters*, 2018, **18**(6): 3428–3434.
- [36] YANG Y, CONG Y, ZHU Z M, *et al.* Synthesis and luminescence properties of Zn₂GeO₄ nanorods. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, **33**(10): 1757–1762.
- [37] GRIESSER R, SIGEL H. Ternary complexes in solution. XI. complex formation between the cobalt(ii)-, nickel(ii)-, copper(ii)-, and zinc(ii)-2,2'-Bipyridyl 1 : 1 complexes and ethylenediamine, glycinate, or pyrocatechol. *Inorganic Chemistry*, 1971, **10**: 2229–2232.