

# НАНОТЕХНОЛОГИЯ NANOTECHNOLOGY

УДК 661.847.22+54.057

## Формирование наностержней оксида цинка методом осаждения

*А.В. Авдеева, С. Цзан, А.Г. Мурадова, Е.В. Юртов*

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева (г. Москва)*

## Formation of Zinc Oxide Nanorods by Precipitation Method

*A.V. Avdeeva, X. Zang, A.G. Muradova, E.V. Yurtov*

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow*

Методом осаждения при гидролизе  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  при наличии гексаметиленetetрамина получены наночастицы оксида цинка (ZnO) в форме стержней. Показано влияние различных параметров на размер и форму наностержней ZnO. Полученные нанопорошки ZnO исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Проведены исследования адгезионных и физико-механических свойств образцов, содержащих в качестве добавки нано- и микрочастицы ZnO.

*Ключевые слова:* наностержни; оксид цинка; химическое осаждение; гидролиз.

The zinc oxide (ZnO) nanoparticles in the form of the nanorods have been produced by the sedimentation method, containing zinc nitrate hexahydrate ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) and hexamethylenetetramine (HMTA) ( $C_6H_{12}N_4$ ). The prepared ZnO nanopowders have been investigated by the methods of scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction. The studies on adhesion and physical-mechanical properties of the samples, containing the ZnO nano- and microparticles additive, have been performed.

*Keywords:* nanorods; zinc oxide; chemical precipitation; hydrolysis.

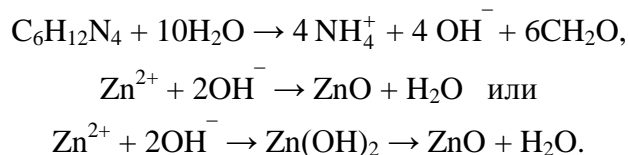
**Введение.** Оксид цинка (ZnO) применяется во многих областях, прежде всего в электронных устройствах, композиционных материалах, катализаторах и т.п., так как имеет широкий спектр уникальных свойств. ZnO является широкозонным полупроводником, проявляет пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства, а также ферромагнитные свойства при комнатной температуре, имеет высокую оптическую прозрачность, характеризуется магнетооптическими и химико-сенсорными эффектами [1–3].

© А.В. Авдеева, С. Цзан, А.Г. Мурадова, Е.В. Юртов, 2016

По методам получения, свойствам и применению нано- и микрочастиц ZnO опубликовано большое количество работ [1–7]. Существует много методов получения наночастиц ZnO различной формы, среди которых жидкофазные методы представляют бóльший интерес из-за простоты технической реализации процесса, низкой энергозатратности и относительной гибкости выбора как исходных компонентов, так и способов проведения синтеза [4–7].

Поиск новых методов создания нанокompозитных материалов с комплексом ценных свойств является актуальной научной задачей. Получение полых наностержней – основа для создания композитных материалов с различными включениями металлов и их соединений. В ряде случаев атомы металлов могут выступать одновременно в роли катализаторов синтеза и наполнителей наностержней ZnO. Наполнение металлами наностержней может осуществляться в процессе их синтеза. Функциональные материалы с наполнителями найдут применение в электронике, энергетике (в том числе водородной), композиционных наноматериалах (в том числе высокоэнергоемких), химической технологии и других отраслях промышленности. На сегодняшний день мало работ по получению полых наностержней ZnO. Это обусловлено тем, что имеются сложности в технологической реализации процесса, в первую очередь связанные с многостадийностью процесса получения. Поэтому задача разработки новых или усовершенствование существующих методов получения полых наностержней ZnO актуальна.

**Методика получения наностержней ZnO.** Наностержни ZnO получены методом осаждения при варьировании различных параметров. В качестве прекурсора использовался  $Zn(NO_3)_2$ , в качестве осадителя – гексаметиленetetрамин  $C_6H_{12}N_4$  (ГМТА). При гидролизе ГМТА образуются ионы  $NH_4^+$  и  $OH^-$ , которые реагируют с ионами цинка, образуя частицы ZnO. Возможные реакции процесса образования наностержней ZnO:



Исследование образцов нанопорошков ZnO в форме стержней проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, приборы JEOL JSM-6510LV и JEOL JSM-6700F) и рентгеновской дифрактометрии (прибор Bruker D8 Advance с излучением Cu-K $\alpha$  и длиной волны  $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ).

**Эксперимент и обсуждение результатов.** При температурах до 75 °C образуются плохо сформированные наностержни ZnO, в интервале температур 75 – 85 °C – полые стержни ZnO, а при температуре выше 85 °C – сплошные стержни ZnO (рис.1).

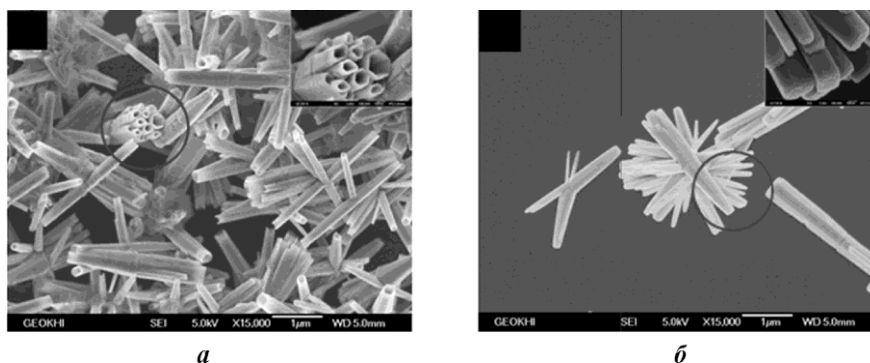


Рис.1. СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при температуре 80 °C (а), 95 °C (б)

Результаты измерений показали, что с повышением температуры среды в процессе осаждения средний диаметр частиц увеличивался от 110 до 210 нм. Увеличилось и соотношение длины к диаметру (рис.2). Это можно объяснить тем, что при образовании кристаллов протекают два последовательных процесса – нуклеация и рост частиц. При низких температурах скорость образования гидроксил-ионов (ОН<sup>-</sup>) при реакции ГМТА с водой низкая, следовательно, концентрация ОН<sup>-</sup> для последующих процессов нуклеации и роста стержней ZnO является невысокой. Дальнейшее увеличение температуры способствует повышению концентрации ОН<sup>-</sup> в растворе, ускоряя процессы нуклеации и роста частиц.

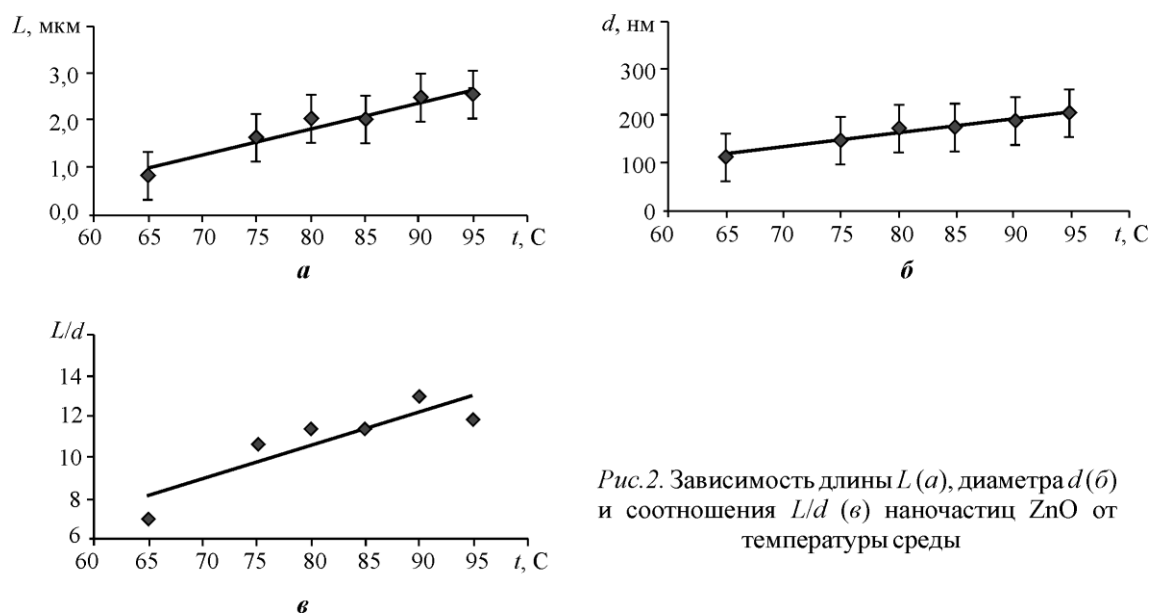


Рис.2. Зависимость длины  $L$  (а), диаметра  $d$  (б) и соотношения  $L/d$  (в) наночастиц ZnO от температуры среды

Результаты рентгеновской дифрактометрии образцов порошков ZnO, полученных при температурах в интервале 65–95 °С, показали, что происходит образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита без наличия каких-либо примесей (рис.3).

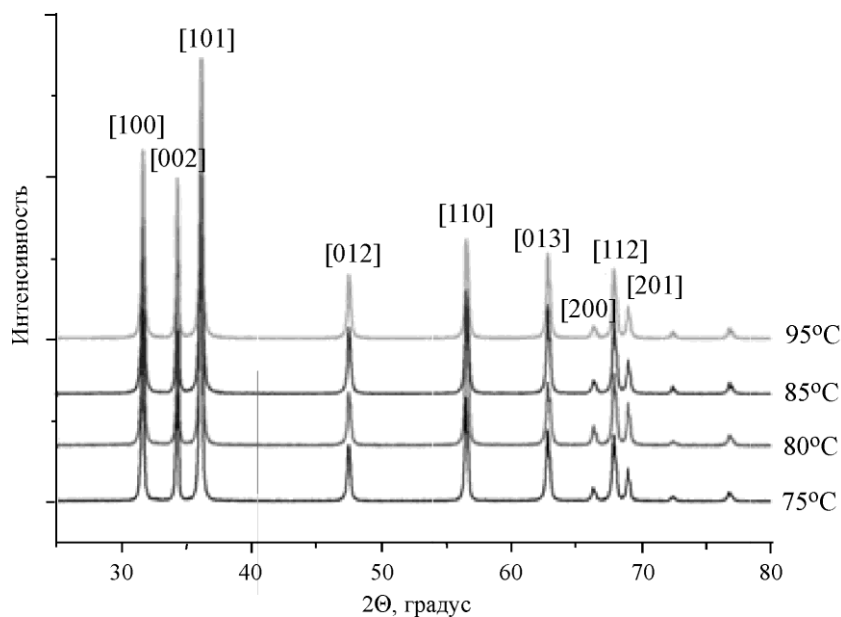


Рис.3. Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при температурах 75–95 °С

Помимо температуры среды в процессе осаждения на размер и форму наночастиц ZnO оказывают влияние и другие условия: продолжительность термостатирования, концентрация исходных веществ, тип прекурсора, pH среды и др. При изменении условий можно получать наночастицы оксида цинка в форме сфер, стержней и цветков (рис.4).

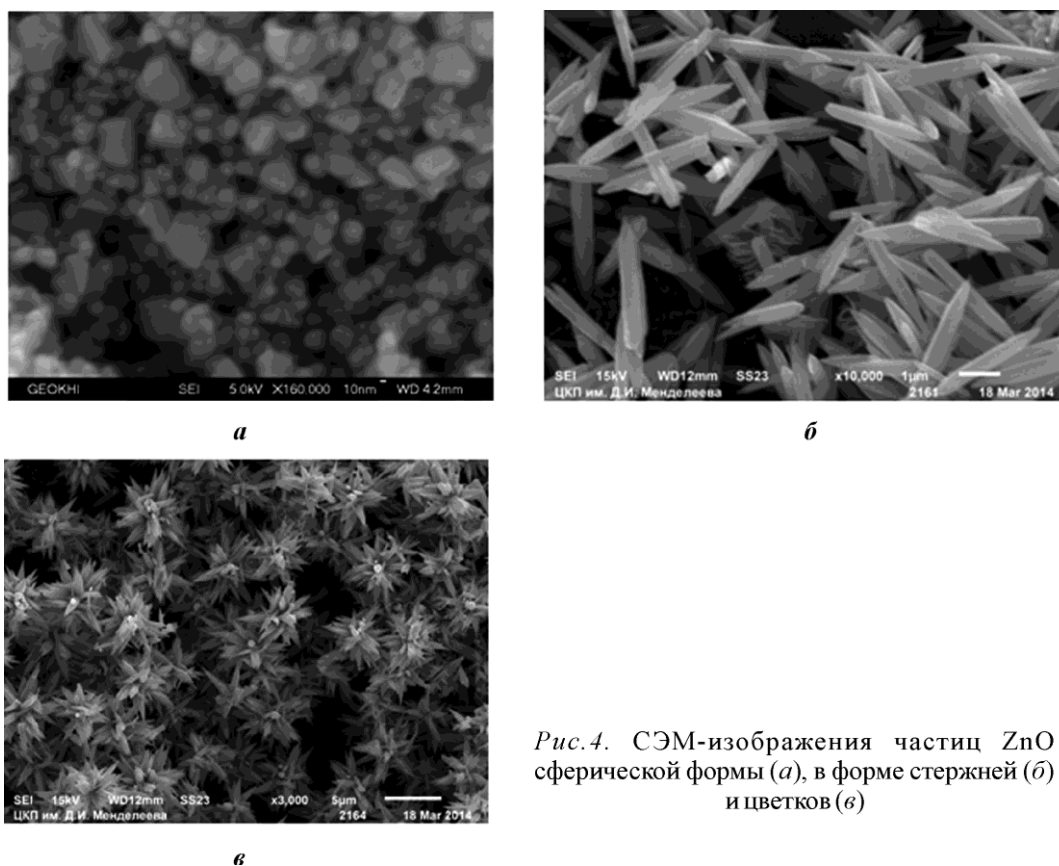


Рис.4. СЭМ-изображения частиц ZnO сферической формы (а), в форме стержней (б) и цветков (в)

В соответствии с кинетикой роста кристалла формирование наноструктур ZnO связано с разницей в скорости роста различных граней кристалла. В работе [8] приведены следующие относительные скорости роста различных плоскостей для ZnO:  $\pm [0001] > [01\bar{1}1] > [01\bar{1}\bar{1}] > [01\bar{1}0]$ . Поэтому темпы роста вдоль кристаллических граней  $\pm (0001)$  являются самыми быстрыми, что приводит к образованию частиц ZnO в форме карандашей. Как показано в работе [9], концентрация осадителя и температура синтеза влияют на относительную скорость роста различных граней. В результате происходит рост частиц ZnO в форме гексагональных стержней, карандашей, лепестков и цветков.

При создании современных технически сложных комплексов необходимо решить задачу защиты полимерных композиций от различных воздействий, например от высокотемпературных газовых потоков. Одно из решений – использование эпоксиуретанового компаунда в качестве термозащитного покрытия, наносимого на изделия из высоконаполненных полимерных композиций. Свойства эпоксидных композиций могут быть улучшены введением различных наполнителей, среди которых особый интерес представляют нано- и микрочастицы оксидов металлов, в данном случае ZnO.

В ФГУП ФЦДТ «Союз» (г. Дзержинск) проведены исследования влияния наностержней ZnO на свойства и характеристики эпоксиуретанового компаунда состава

ЭТАЛ-148ТГ\* -2-1. Эпоксиретановый компаунд используется в качестве термозащитного покрытия, наносимого на изделия из высоконаполненных полимерных композиций, применяемых в современной технике. Определены физико-механические характеристики отвержденных компаундов ЭТАЛ-148ТГ-2-1 разного состава.

Введение наностержней ZnO (0,5 масс. %) в эпоксиретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ\* -2-1 повышает его прочность на отрыв на 18,3 % и деформацию при разрушении на 73,9 %. Для сравнения приготовлены композиции с добавлением наночастиц ZnO форме цветков. Введение наночастиц ZnO в форме цветков (0,5 масс. %) в аналогичный компаунд повышает прочность на отрыв композита на 14,8 % и деформацию при разрушении на 12,5 %.

Также проведены исследования влияния наностержней ZnO на предел прочности на отрыв (адгезию) сополимера акриловой смолы (АС) к алюминиевому сплаву АМг6. Для исследования изготовлены композиции на основе раствора АС, нано- и микрочастиц ZnO в форме стержней (0,2 масс. %), полученных при температуре 95 °С. Композиции подвергались ультразвуковому воздействию в течение 5–10 мин.

Введение наностержней ZnO в количестве 0,2 масс. % в сополимер АС повышает его адгезию покрытия к алюминиевому сплаву АМг6 на 25,5 %. Для сравнения приготовлены композиции с добавлением наночастиц сферической формы и в форме цветков (0,2 масс. %). Для наночастиц ZnO сферической формы адгезия увеличилась на 9,6 %, в форме цветков – на 37,5 %.

**Заключение.** Установлено, что изменение условий синтеза приводит к образованию частиц ZnO различной формы. При температурах до 75 °С образуются плохо сформированные наностержни, в интервале температур 75 – 85 °С – полые стержни ZnO, а при температуре выше 85 °С – сплошные стержни ZnO.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что образцы нанопорошков ZnO в форме стержней соответствуют фазе ZnO со структурой гексагонального вюрцита. Введение наностержней ZnO (0,5 масс. %) в эпоксиретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 повышает прочность на отрыв компаунда на 18,3 % и деформацию при разрушении на 73,9 %. Введение наностержней ZnO (0,2 масс. %) в сополимер АС повышает адгезию сополимера к алюминиевому сплаву АМг6 на 25,5 %.

### Литература

1. A comprehensive review of ZnO materials and devices / *Ü.Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu et al.* // J. of Appl. Phys. – 2005. – N. 98. – P. 041301-1–041301-103.
2. *Schmidt-Mende L., MacManus-Dricoll. J.* ZnO-nanostructures, defects and devices // Materials Today. – 2007. – Vol. 10. – N. 5. – P. 40–48.
3. *Xu Sheng, Wang Zhong Lin.* One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties // Nano Res. – 2011. – N. 4(11). – P. 1013–1098.
4. *Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.* Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – Вып. 12. – С. 715–722.
5. *Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.* Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – Вып. 12. – С. 723–728.
6. *Segovia M., Sotomayor C., Gonza Lez G., Benavente E.* Zinc oxide nanostructures by solvothermal synthesis // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2012. – Vol. 555. – P. 40–50.
7. Controlled growth of zinc oxide nanorods by aqueous-solution method / *Z. Khusaimi, S. Amizam, M. H. Mamat et al.* // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2010. – Vol. 40. – P. 190–194.
8. Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO<sub>2</sub> sensors / *S.L. Bai, X. Liu, D.Q. Li et al.* // Sensors and Actuators B. – 2011. – Vol. 153. – P. 110–116.

9. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission / *J.P. Liu, X.T. Huang, Y.Y. Li et al.* // J. of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – N. 13. – P. 4990–4997.

Статья поступила  
18 декабря 2015 г.

**Авдеева Альбина Валерьевна** – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологий Российского химико-технологического университета (РХТУ) им. Д.И. Менделеева (г. Москва). *Область научных интересов:* коллоидная химия, физико-химия наночастиц оксида цинка, полимерные композиты, содержащие наноразмерные добавки. **E-mail:** [viktorova-albina@mail.ru](mailto:viktorova-albina@mail.ru)

**Цзан Сяовэй** – кандидат химических наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва).

**Мурадова Айтан Галандар-кызы** – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва). *Область научных интересов:* магнитные жидкости с различными дисперсионными средами, получение и исследование свойств наночастиц соединений железа, дифракционные методы исследования наноматериалов.

**Юртов Евгений Васильевич** – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва). *Область научных интересов:* разработка и исследование свойств наноматериалов и наноструктур, физикохимия экстракционных систем, химия и химическая технология неорганических веществ.

**Вниманию читателей журнала  
«Известия высших учебных заведений. Электроника»**

Оформить годовую подписку на электронную  
копию журнала можно на сайтах

- **Научной электронной библиотеки:** [www.elibrary.ru](http://www.elibrary.ru)
- **Национального цифрового ресурса «Руконт»:** [www.rucont.ru](http://www.rucont.ru)
- **Урал-Пресс:** [www.ural-press.ru](http://www.ural-press.ru)