

Controlled Synthesis and Formation Mechanism of ZnSb Nanostructures

Haoran Zhang¹, Xinwei Wang^{1,2*}, Xinyang Cai¹, Dengkui Wang¹, Jilong Tang¹, Xuan Fang¹, Dan Fang¹, Xiaohui Ma¹, Xiuping Sun¹

¹State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jinlin

²School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jinlin

Email: 187083263@qq.com, *WXW4122@cust.edu.cn

Received: Feb. 21st, 2018; accepted: Mar. 6th, 2018; published: Mar. 13th, 2018

Abstract

In this paper, ZnSb nanomaterial was successfully synthesized via a facile solvothermal method with ethylenediamine (En) solvent as a template. The ZnSb nanomaterial is confirmed to be a pure hexagonal phase and has an excellent crystallinity. By regulating the En concentration ratio with H₂O, ZnSb grows from nano-particles into nanorods and further nanoflower-like structure. We found that structure and crystallinity of ZnSb can be affected by the En concentration. Higher En concentration can prohibit the growth of ZnSb nanostructure. Synthesis mechanism of ZnSb under different concentration ratio between En and H₂O is unveiled by the analysis of variation of morphology and crystallinity, which contributes to the preparation of other nanomaterials and abundant application of ZnSb nanomaterial in electrochemical, thermoelectrical and other fields.

Keywords

ZnSb Nanomaterials, Solvothermal Synthesis, Ethanediamine, Formation Mechanism

可控合成不同ZnSb纳米结构及形成机理研究

张皓然¹, 王新伟^{1,2*}, 蔡欣旸¹, 王登魁¹, 唐吉龙¹, 方 铖¹, 房 丹¹, 马晓辉¹, 孙秀平¹

¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春

²长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春

Email: 187083263@qq.com, *WXW4122@cust.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 张皓然, 王新伟, 蔡欣旸, 王登魁, 唐吉龙, 方铉, 房丹, 马晓辉, 孙秀平. 可控合成不同 ZnSb 纳米结构及形成机理研究[J]. 材料科学, 2018, 8(3): 123-130. DOI: [10.12677/ms.2018.83015](https://doi.org/10.12677/ms.2018.83015)

收稿日期：2018年2月21日；录用日期：2018年3月6日；发布日期：2018年3月13日

摘要

本文以乙二胺(En)为模板，采用溶剂热法一步合成了结晶度较好的六方相ZnSb纳米材料。通过改变En与水的浓度比，成功合成球状、棒状，以及花状的ZnSb纳米材料。实验结果表明，En浓度对ZnSb纳米结构和结晶性具有一定影响，过量的En浓度会抑制晶体生长以及破坏产物结构。基于ZnSb纳米形貌和结晶性的变化，解释了不同En与水的浓度比条件下，ZnSb纳米形貌结构形成的机理。这将为制备特殊纳米形貌结构材料，以及在电化学、热电等领域中得广泛应用提供了研究基础。

关键词

ZnSb纳米结构，溶剂热法，乙二胺，形成机理

Copyright © 2018 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

特殊结构的纳米材料具有较大的比表面积和量子限制效应(QCE)，使其在微纳电子器件[1]，催化[2]，生物技术等领域中得到应用[3]。ZnSb 纳米材料，作为二元锑化物之一，具备较低的热导率[4]、较高的电导率[5]，和较强的热稳定性[6] [7] [8]等物理特性，引起了热电[9]、锂离子电池阳极[10]、相变储存器[11]等领域研究者关注的热点。Park C M 等[12]通过电化学方法合成了零维颗粒状的 ZnSb 纳米材料，作为 Li 离子电池阳极，因其较大的比表面积，增强了锂离子的扩散速率，显著提升了电子的输运能力，以及稳定性。Hicks L D 等[13]通过熔融法制备一维 ZnSb 纳米材料，受量子限制效应的影响增强了其态密度，强化了载流子的收集和轴向电子的高速输运能力，提高了 Seebeck 系数并增强了热电性能，被应用于热电领域中。H B Lee 等[14]通过丝网印刷法制备了二维结构的 ZnSb 薄膜，通过控制薄膜厚度可以调控材料的电学性能，已在热电领域得到应用。S Liao 等[15]通过化学气相沉积法在 C₆₀上沉积三维结构的 ZnSb 纳米线，作为钠离子阳极，因具有较短的钠离子扩散路径，有效的缓解了由钠离子在吸附/脱附过程中因体积膨胀导致循环能力变差的问题，被应用于钠电池领域的研究。然而，对比以上不同 ZnSb 纳米结构的制备方法，都不能简单、有效地调控其不同形貌的纳米结构。因此，选择一个简单、有效地可控合成不同形貌的方法，成为当前 ZnSb 纳米材料研究的重点之一。乙二胺(En)，作为一种有效的分子模板剂，可以使无机金属离子在溶剂分子控制下成核和生长，因此该方法为未来在低成本和潜在的大规模量产合成不同结构 ZnSb 纳米材料提供了可能[16]-[24]，例如：一维的 Cu₃SbS₃、CeO₂、Cu 纳米线[16] [17] [18]，二维 ZnO/石墨烯、MoS₂薄膜[19] [20] [21]，以及三维 Cu₂SnS₃纳米花、Cu₂SnSe₃纳米球、NiSe 纳米球[22] [23] [24]等。因此，本文采用 En 溶剂作为分子模板，在 180℃、10 h 下，调节 En 与水不同混合浓度，成功合成了多种形貌结构的 ZnSb 纳米材料。基于 ZnSb 不同形貌的纳米结构和晶体结构，讨论了不同 En 和水混合比例条件下，产物形成的机理。

2. 实验方法

本实验采用溶剂热法制备不同形貌结构的 ZnSb 纳米材料。实验中使用的锑源为三氯化锑(SbCl₃)，锌

源为锌粉(Zn)、En 作为有机溶剂，实验中药品均为分析纯，购于长春鼎国生物技术有限责任公司。在实验过程中，使用 1 mmol 的 SbCl_3 和 1 mmol 的 Zn 混合，然后加入 70 ml 的 En 与水的混合溶液($\text{En:H}_2\text{O} = 0.5:1-2:1$)。在离心搅拌后转移至反应釜中，其混合溶液在反应釜的填充度为 70%。在 180°C，反应 10 h，获得黑色产物。产物冷却至室温后，经过丙酮、乙醇、去离子水的反复洗涤后干燥收集。

3. 实验仪器

XRD 分析采用德国布鲁克 AXS 有限公司的 AXS D8 设备，测试条件为： $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 X 射线衍射仪($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)，测试区间为 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 。测试过程中电流为 30 mA，加速电压为 40 KV；产物的形貌分析采用的是日本日立公司的 Hitachi-4800 型场致发射扫描电镜(FE-SEM)。使用 FE-SEM 自带的 X 射线能谱仪分析仪(EDS)测定产物的成分及组成。

4. 结果与讨论

图 1 为 En 与 H_2O 混合比例为 0.5:1、1:1、1.5:1、2:1 的样品的 XRD 图。如图 1 所示，所有 ZnSb 产物的衍射峰具有相同的峰位和相似峰型，为六方相结构(PDF#18-1040)，其对应主峰的位置分别为 28.419° 、 28.436° 、 28.530° ， 28.436° ，主峰峰型尖锐，较窄的半高宽，表明产物具有良好的结晶质量和较小尺寸。而在比例为 0.5:1 以及 1:1 时，在 42.2° 位置出现的 Zn 单质(101)的衍射峰，这可能是反应未完全时剩余杂质的体现。当比例为 2:1 时，可以发现主峰的强度变弱，对应(100)、(300)晶面衍射峰强度增大，因此推测 En 浓度的增加可能会影响晶体的各向异性生长特性。

为了量化不同 En 与水浓度比对 ZnSb 结晶质量和平均尺寸的影响，分析了产物对应的 XRD 的半高宽，如图 2(a)所示。图 2(b)为通过谢乐公式计算的三种浓度下对应产物的晶粒尺寸。结合 XRD 谱图，在

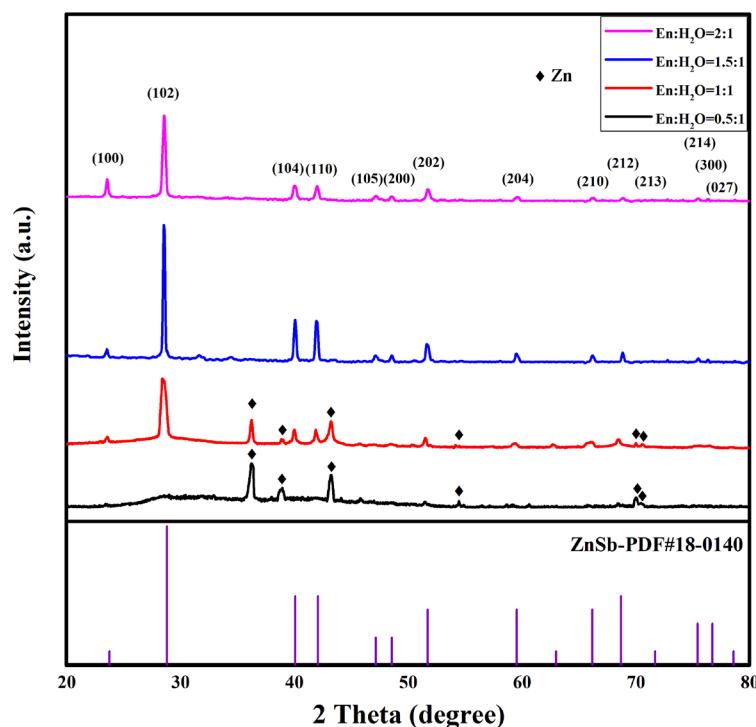


Figure 1. XRD patterns of ZnSb nanomaterials with the different concentration ratio of En and H_2O concentrations

图 1. 不同 En 与水混合比例下合成的 ZnSb 纳米材料的 XRD 图像

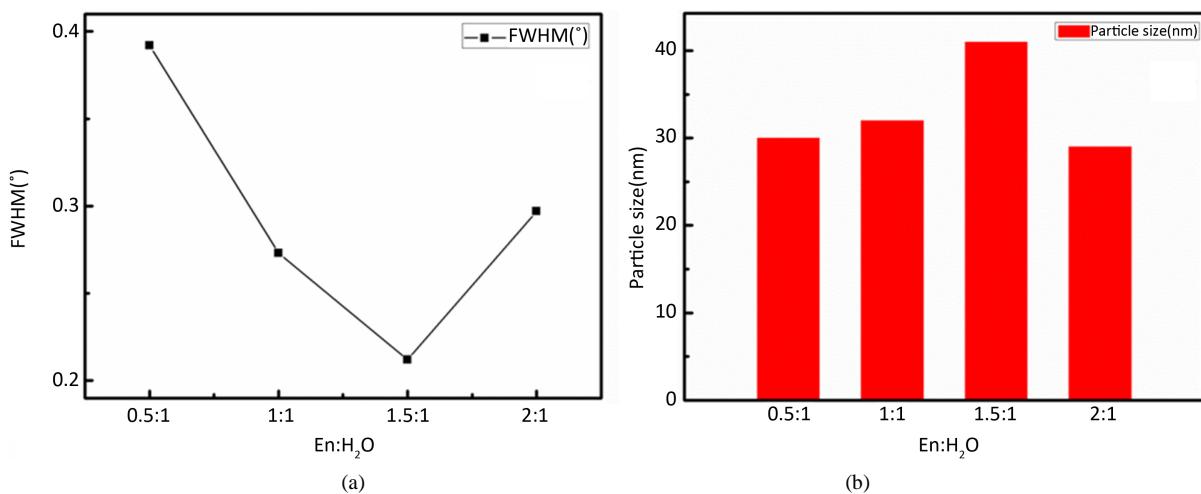


Figure 2. (a) The FWHM and (b) average crystal size of ZnSb nanomaterials with the different concentration ratio of En and H₂O
图 2. 不同 En 与水混合比例的 ZnSb 纳米材料的(a)半高宽、(b)平均晶粒尺寸

图 2(a)中比例为 1.5:1 产物的半高宽为 0.212°，是四个样品中最窄的，说明该产物的结晶质量最好。图 2(b)中通过计算的颗粒尺寸为 41 nm，进一步表明该实验条件 ZnSb 完全反应。由图 1 可知，比例为 0.5:1 以及 1:1 时的主峰强度较低，而此时对应的半高宽分别为 0.392° 和 0.273°，计算的晶粒尺寸为 30 nm 和 32 nm，并结合图 2(a)中斜率的变化，认为此时 ZnSb 晶体可能只有部分成核未完全生长，但随着浓度升高结晶质量和晶粒尺寸得到了提升，表明该浓度区间内的 En 对晶体生长是起增益的作用。而在比例为 2:1 条件下，半高宽数值增大至最高 28.436°，晶粒的尺寸减少至 29 nm，表明过量的 En 对晶体的生长起到抑制的作用，与 XRD 中对应的衍射峰强度变化观察较为一致。

为了观察不同 En 与水混合比例对 ZnSb 纳米材料形貌的影响，对样品进行了 SEM 测试。如图 3 所示，分别展示了在 180°C、10 h 实验条件下，En 与水混合比例分别为 0.5:1, 1:1, 1.5:1 以及 2:1 的 SEM 图像。如图 3(a)所示，当比例为 0.5:1 时，产物颗粒尺寸不均匀，并出现明显的团簇，观察的平均尺寸约为 35 nm，该结果可能归因为 ZnSb 未完全反应导致的尺寸不均一所致。图 3(b)中，随着比例上升至 1:1 时，产物出现了一维的纳米棒的结构，其长度约为 1.4 μm，直径约为 170 nm 左右，纵横比为 1:9。由图 3(c)可知，比例上升至 1.5:1 时产物出现由纳米片组成的花瓣形貌，其中的纳米片约为 10 nm 左右的厚度，颗粒大小为 30~50 nm，与 XRD 中计算的结果较为一致，表明随着 En 浓度的增大，晶粒实现进一步生长。而当比例上升至 2:1 时，在图 3(d)中出现了由纳米片团簇的不规则形貌，其原因可能为高浓度比下的 En 导致纳米花瓣的结构被破坏所致。

为了观察在整个反应过程中的 Zn 与 Sb 原子含量变化，对应图 3 中的样品选区进行了 EDS 测试，其结果如图 4 所示。图 4(a)中的 Zn:Sb = 72.14%:27.86%。表明在 En 浓度较低时，反应不能完全进行，导致溶液中存在大量 Zn 原子所致。而在图 4(b)中，Zn:Sb = 58.62%:41.38%，Zn 原子的含量降低，表明在该实验条件下反应向正向移动。而图 4(c)~图 3(d)中能谱中原子的比例变化较少，其测试结果接近 1:1，认为过量的 En 不能使原子含量发生进一步的变化，因此使用 En 为溶液合成 ZnSb 纳米材料的最适浓度为 1.5:1。

如上所述，有机分子 En 的浓度变化，对 ZnSb 纳米材料的不同形貌结构的调控起着关键作用。图 5 为不同形貌结构的 ZnSb 纳米材料的形成机理示意图。图 5 所示，反应开始时，Zn 单质还原 Sb³⁺离子后与 En 分子生成[Zn(en)₃]²⁺双齿配体，随后与 Sb 单质结合成为有机分子络合物[25] [26] [27]，在长时间处于高温时由于络合物分子的不稳定性会发生分解，削弱了 En 分子与 Zn²⁺的相互作用，这种解离导致一维 ZnSb 纳米棒的形成。当混合比例为 1.5:1 时，ZnSb 为纳米花的形貌，原因为 En 作为结构导向剂可以通

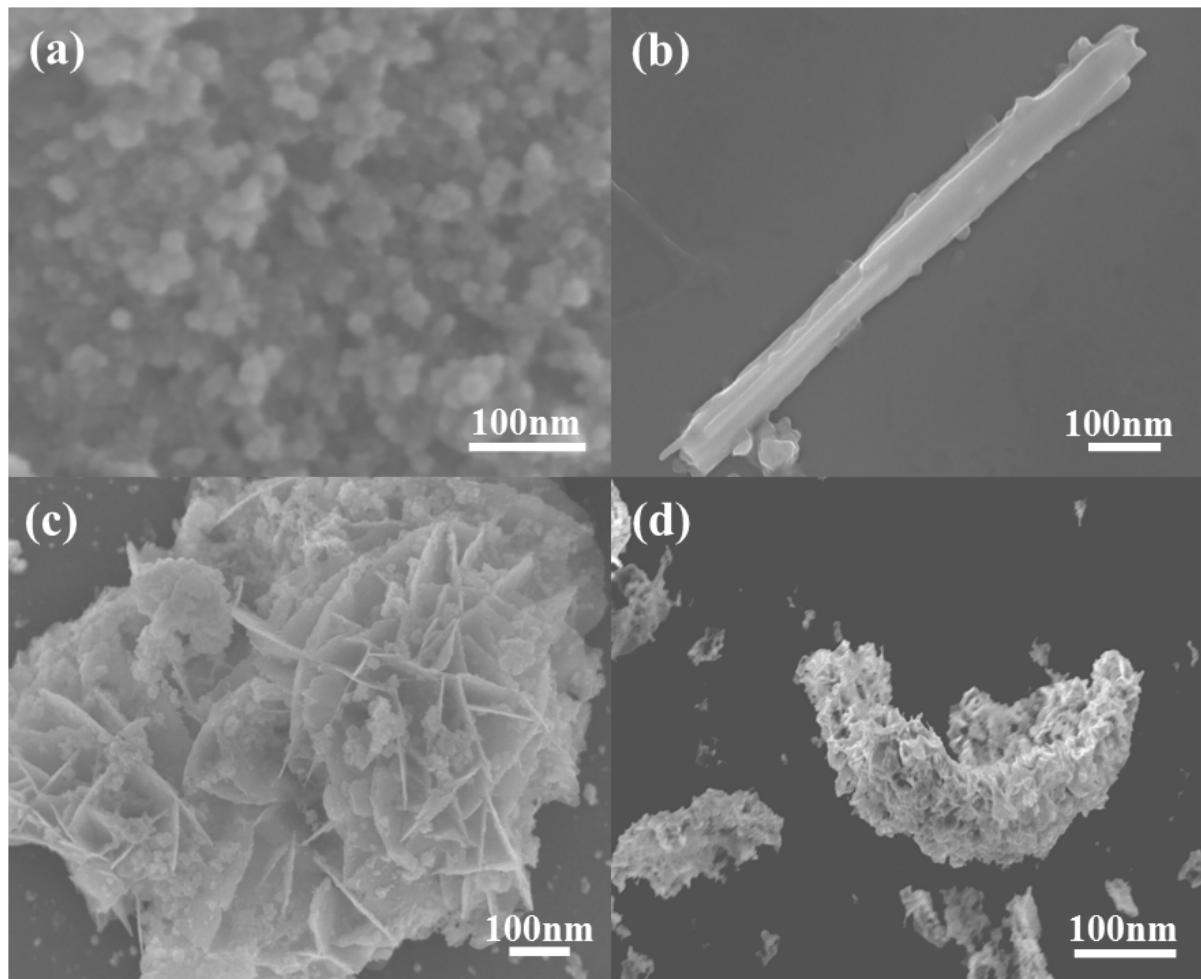


Figure 3. SEM images of ZnSb with the different concentration-ratio of En and H₂O: (a) 0.5:1, (b) 1:1, (c) 1.5:1, and (d) 2:1
图 3. 在 En 与水混合比例为(a) 0.5:1, (b) 1:1, (c) 1.5:1 和(d)2:1 合成的 ZnSb 纳米结构的 SEM 图像

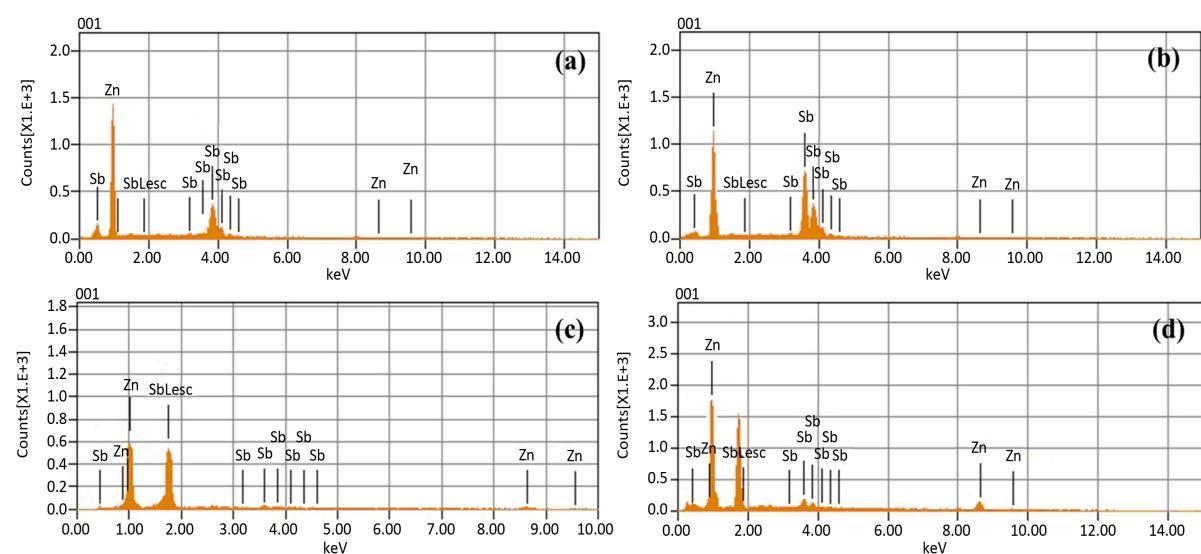


Figure 4. EDS spectra of ZnSb with the different concentration ratio of En and H₂O: (a) 0.5: 1, (b) 1: 1, (c) 1.5: 1, (d) 2:1
图 4. 在 En 与水混合比例为: (a) 0.5:1, (b) 1:1, (c) 1.5:1, (d) 2:1 下合成 ZnSb 纳米结构的 EDS 能谱

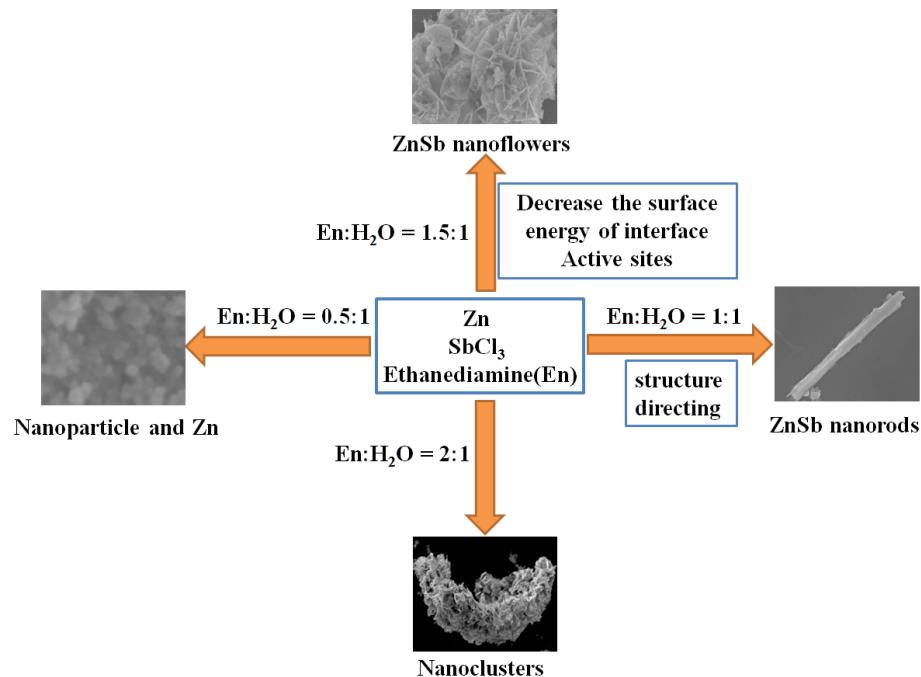


Figure 5. The schematic depiction of proposed formation mechanism for ZnSb with the different morphologies

图 5. 不同形貌结构的 ZnSb 纳米材料的形成机理示意图

过调节不同晶面的生长速率，直接影响不同晶面的生长所致[28] [29] [30]。因此纳米花状 ZnSb 形成过程可能涉及两个阶段[31] [32] [33] [34]：初始成核和随后的生长阶段。第一阶段，由反应源相互作用自发的形成 ZnSb 核。在下一阶段，由 Ostwald 成熟过程形成花状结构。反应中没有使用任何表面活性剂，由于 ZnSb 核的不稳定性所以在表面上存在大量的悬挂键，缺陷或陷阱，ZnSb 核在扩散力和定向力的作用下生长并优先相互累积，然后受 En 影响晶核各向异性生长形成 ZnSb 层状纳米结构。最终，片状花瓣受 Ostwald 影响聚集形成纳米花状的 ZnSb 微结构。当继续增加 En 的浓度时，结构变化较大。因 En 与 ZnSb 纳米颗粒表面原子之间的配位键合强度随颗粒尺寸的减小而增大。因此，表面上较强的配位键将作用于花瓣之间较弱的范德华吸引力，导致花瓣的整体生长已经被大幅抑制。此外，由于过量的 En 产生强烈的位阻效应[35]，因此在过量的 En 中反应将会减缓，这与 XRD 中观察到的结果一致，(100)以及(300)的峰衍射峰强度增强，这表明过量的 En 加速了一维方向生长因此花瓣结构被抑制。

5. 结论

本文通过使用 En 溶剂作为分子模板，调节不同 En 与水的混合比例，合成了不同纳米形貌结构的 ZnSb 材料。实验结果分析表明，En 分子对 ZnSb 纳米结构的形貌调控起着重要的作用。通过调节 En 和水的混合比例从 0.5:1 到 2:1，可以控制 ZnSb 的纳米结构从纳米颗粒，纳米棒，纳米花，以至破坏性的纳米团簇。借助溶剂模板，对纳米材料的形貌结构进行有效调控是个有效而简单的方法，为其他纳米材料的结构控制提供了良好的借鉴。

致 谢

感谢国家自然科学基金(61474010, 61574022, 61504012, 61674021, 11674038, 617104011)；吉林省科技发展计划(20160519007JH, 20160101255JC, 20160204074GX, 20170520117JH)；长春理工大学科技创新基金(XJJLG-2016-11, XJJLG-2016-14)对本研究工作的支持。

参考文献

- [1] Remškar, M. (2004) Inorganic Nanotubes. *Advanced Materials*, **16**, 1497-1504. <https://doi.org/10.1002/adma.200306428>
- [2] Lai, Z., Chen, Y. and Tan, C. (2016) Self-Assembly of Two-Dimensional Nanosheets into One-Dimensional Nanostructures. *Chemistry*, **1**, 59-77. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.06.011>
- [3] Zhai, T., Li, L. and Ma, Y. (2011) One-Dimensional Inorganic Nanostructures: Synthesis, Field-Emission and Photo-detection. *Chemical Society Reviews*, **40**, 2986-3004. <https://doi.org/10.1039/c0cs00126k>
- [4] Bjerg, L., Iversen, B.B. and Madsen, G.K.H. (2014) Modeling the Thermal Conductivities of the Zinc Antimonides ZnSb and Zn₄Sb₃. *Physical Review B*, **89**, 024304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.024304>
- [5] Eklöf, D., Fischer, A. and Wu, Y. (2013) Transport Properties of the II-V Semiconductor ZnSb. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 1407-1414. <https://doi.org/10.1039/C2TA00509C>
- [6] Sun, Y., Christensen, M. and Johnsen, S. (2012) Low-Cost High-Performance Zinc Antimonide Thin Films for Thermoelectric Applications. *Advanced Materials*, **24**, 1693-1696. <https://doi.org/10.1002/adma.201104947>
- [7] Okamura, C., Ueda, T. and Hasezaki, K. (2010) Preparation of Single-Phase ZnSb Thermoelectric Materials Using a Mechanical Grinding Process. *Materials Transactions*, **51**, 860-862. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MH200902>
- [8] Mozharivskyj, Y., Pecharsky, A.O. and Bud'ko, S. (2004) A promising Thermoelectric Material: Zn₄Sb₃ or Zn_{6-δ}Sb₅. Its Composition, Structure, Stability, and Polymorphs. Structure and Stability of Zn_{1-δ}Sb. *Chemistry of Materials*, **16**, 1580-1589. <https://doi.org/10.1021/cm035274a>
- [9] Shaver, P.J. and Blair, J. (1966) Thermal and Electronic Transport Properties of p-Type ZnSb. *Physical Review*, **141**, 649. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.141.649>
- [10] Saadat, S., Zhu, J. and Shahjamali, M.M. (2011) Template Free Electrochemical Deposition of ZnSb Nanotubes for Li Ion Battery Anodes. *Chemical Communications*, **47**, 9849-9851. <https://doi.org/10.1039/c1cc13900b>
- [11] Wang, G., Shen, X. and Lu, Y. (2015) Investigation on Pseudo-Binary ZnSb-Sb₂Te₃ Material for Phase Change Memory Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **622**, 341-346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.052>
- [12] Park, C.M. and Sohn, H.J. (2010) Quasi-Intercalation and Facile Amorphization in Layered ZnSb for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **22**, 47-52. <https://doi.org/10.1002/adma.200901427>
- [13] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. (1993) Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor. *Physical Review B*, **47**, 16631. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631>
- [14] Lee, H.B., We, J.H. and Yang, H.J. (2011) Thermoelectric Properties of Screen-Printed ZnSb Film. *Thin Solid Films*, **519**, 5441-5443. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.031>
- [15] Liao, S., Sun, Y. and Wang, J. (2016) Three Dimensional Self-Assembly ZnSb Nanowire Balls with Good Performance as Sodium Ions Battery Anode. *Electrochimica Acta*, **211**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.018>
- [16] Wang, M.X., Yue, G.H. and Fan, X.Y. (2008) Properties and Characterization of Cu₃SbS₃ Nanowires Synthesized by Solvothermal Route. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 3062-3066. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2008.03.012>
- [17] Ma, X., Lu, P. and Wu, P. (2018) Structural, Optical and Magnetic Properties of CeO₂ Nanowires with Nonmagnetic Mg²⁺ Doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **734**, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.023>
- [18] Tan, M.R. and Balela, M.D.L. (2017) Electrochemical Investigation of the Growth of Copper Nanowires in the Presence of Ethylenediamine through Mixed Potential. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, D386-D393. <https://doi.org/10.1149/2.0491707jes>
- [19] Govender, K., Boyle, D.S. and Kenway, P.B. (2004) Understanding the Factors That Govern the Deposition and Morphology of Thin Films of ZnO from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2575-2591. <https://doi.org/10.1039/B404784B>
- [20] Qureshi, N., Arbujs, S. and Shinde, M. (2017) Swift Tuning from Spherical Molybdenum Microspheres to Hierarchical Molybdenum Disulfide Nanostructures by Switching from Solvothermal to Hydrothermal Synthesis Route. *Nano Convergence*, **4**, 25. <https://doi.org/10.1186/s40580-017-0119-9>
- [21] Lei, Y., Chen, F. and Li, R. (2014) A Facile Solvothermal Method to Produce Graphene-ZnS Composites for Superior Photoelectric Applications. *Applied Surface Science*, **308**, 206-210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.135>
- [22] Liang, X., Cai, Q. and Xiang, W. (2013) Preparation and Characterization of Flower-Like Cu₂SnS₃ Nanostructures by Solvothermal Route. *Journal of Materials Science & Technology*, **29**, 231-236. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.011>
- [23] Wei, Q., Yan, J. and Ren, X. (2015) Synthesis of Hierarchical Structure Cu₂SnSe₃ Microsphere by a Solvothermal Method. *Materials Letters*, **161**, 727-730. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.049>

-
- [24] Guo, K., Yang, F. and Cui, S. (2016) Controlled Synthesis of 3d Hierarchical NiSe Microspheres for High-Performance Supercapacitor Design. *RSC Advances*, **6**, 46523-46530. <https://doi.org/10.1039/C6RA06909F>
 - [25] Li, Y.D., Liao, H.W. and Ding, Y. (1998) Nonaqueous Synthesis of CdS Nanorod Semiconductor. *Chemistry of Materials*, **10**, 2301-2303. <https://doi.org/10.1021/cm9707891>
 - [26] Wang, W., Geng, Y. and Qian, Y. (1998) A Novel Pathway to PbSe Nanowires at Room Temperature. *Advanced Materials*, **10**, 1479-1481. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199812\)10:17<1479::AID-ADMA1479>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199812)10:17<1479::AID-ADMA1479>3.0.CO;2-M)
 - [27] Du, J., Xu, L. and Zou, G. (2006) Solvothermal Synthesis of Single Crystalline ZnTe Nanorod Bundles in a Mixed Solvent of Ethylenediamine and Hydrazine Hydrate. *Journal of Crystal Growth*, **291**, 183-186. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.02.040>
 - [28] Laudise, R.A. and Ballman, A.A. (1960) Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide and Zinc Sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, **64**, 688-691. <https://doi.org/10.1021/j100834a511>
 - [29] Laudise, R., Kolb, E. and Caporaso, A. (1964) Hydrothermal Growth of Large sound Crystals of Zinc Oxide. *American Ceramic Society*, **47**, 9-12. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb14632.x>
 - [30] Chen, M., Xia, Z. and Liu, Q. (2016) Ethylenediamine-Assisted Hydrothermal Synthesis of NaCaSiO₃OH: Controlled Morphology, Mechanism, and Luminescence Properties by Doping Eu³⁺/Tb³⁺. *Inorganic Chemistry*, **55**, 11316-11322. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01871>
 - [31] Chaudhari and Nilima, S. (2011) Ecofriendly Hydrogen Production from Abundant Hydrogen Sulfide using Solar Light-Driven Hierarchical Nanostructured ZnIn₂S₄ Photocatalyst. *Green Chemistry*, **13**, 2500-2506. <https://doi.org/10.1039/c1gc15515f>
 - [32] Kale and Bharat, B. (2006) CdIn₂S₄ Nanotubes and “Marigold” Nanostructures: A Visible-Light Photocatalyst. *Advanced Functional Materials*, **16**, 1349-1354. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500525>
 - [33] Gou, X., Cheng, F. and Shi, Y. (2006) Shape-Controlled Synthesis of Ternary Chalcogenide ZnIn₂S₄ and CuIn(S, Se)₂ Nano-/Microstructures via Facile Solution Route. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 7222-7229. <https://doi.org/10.1021/ja0580845>
 - [34] Wang, X.Q., Xi, G.C., Liu, Y.K. and Qian, Y.T. (2008) Controllable Synthesis of PbSe Nanostructures and Growth Mechanisms. *Crystal Growth and Design*, **8**, 1406-1411. <https://doi.org/10.1021/cg070415x>
 - [35] Lee, S.J., Mhin, B.J., Cho, S.J., Lee, J.Y. and Kim, K.S. (1994) Ab Initio Studies of the Conformations of Methylamine and Ethylenediamine: Interaction Forces Affecting the Structural Stability. *The Journal of Physical Chemistry*, **4**, 1129-1134.

Hans 汉斯

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN: 2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱：ms@hanspub.org