

ایجاد آرایه‌های نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی

ایمان صفائی^{۱*}، محمود کاظم‌زاد^۲، مهدی علی‌زاده^۳، محمدرضا رحیمی‌پور^۴، حمید رحمانی سراجی^۵

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، مشکین دشت، کرج، ایران

۲- استادیار، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، مشکین دشت، کرج، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، مشکین دشت، کرج، ایران

۴- استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج، مشکین دشت، کرج، ایران

۵- کارشناس ارشد، مدیر امور مهندسی و تحقیقات مواد شرکت سایکو، تهران، ایران

*safayi.gh@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۹/۱۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۱)

چکیده

در این پژوهش آرایه‌های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی توسط روش ساده و مقرون به صرفه هیدروترمال سنتز شد. بدین منظور جوانه‌های اولیه اکسید روی با جهت‌گیری ترجیحی در راستای جهت (۰۰۲) درون کانال‌های مونولیت با روش غوطه‌وری و پخت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شد. متوسط اندازه این ذرات توسط نرم افزار Digimizer از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حدوداً ۶۰ نانومتر تخمین زده شد. نانوآرایه‌های اکسید روی با هم‌ترازی، فشردگی و یکنواختی بالا با قطر حدود ۲۰۰ نانومتر با استفاده از روش نوین سنتز هیدروترمال دومرحله‌ای در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی سنتز شد. از نانوآرایه‌های اکسید روی به عنوان هسته برای پوشش سریا استفاده شد. پوشش نانومتری سریا بر روی نانومیله‌های اکسید روی در حین مرحله دوم سنتز هیدروترمال ایجاد شد. نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل فازهای اکسید روی و سریا را اثبات می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

آرایه‌های نانوکامپوزیتی، اکسید سریم، اکسید روی، مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی.

۱- مقدمه

صورت پذیرفته است. نانوساختارهای تک بعدی به واسطه خواص منحصر به فردشان در زمینه‌های مختلفی مانند بیوسگرها [۸]، حسگرهای گاز [۹]، پنجره‌های هوشمند [۱۰]، سلول‌های خورشیدی [۱۱] و ابرخازن‌ها [۱۲] مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در دهه اخیر تلاش‌های جدی و فراوانی در رابطه با سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختارهای تک بعدی [۱] بویژه اکسیدهای فلزی، از قبیل نانومیله‌ها [۲]، نانوسیم‌ها [۳]، نانوسوزنها [۴]، نانولوله‌ها [۵]، نانونوارها [۶]، نانوفیبرها [۷-۹] توسط محققان

نانوآرایه‌های ZnO با هم‌ترازی بالا (high alignment) به صورت هیدروترمال دومرحله‌ای سنتز شد و پوشش سریا در مرحله دوم سنتز به صورت همزمان بر روی ساختار اعمال شد.

۲- مواد و روش تحقیق

مونولیت‌های لانه‌زنبوری از جنس کوردیریت (با مشخصات: طول و عرض کانال‌ها ۱ میلی‌متر در ۱ میلی‌متر و ضخامت دیواره‌ها حدوداً ۱۸۰ میکرومتر) از شرکت ایران دلکو خریداری شد. مونولیت‌های مذکور به سایزهای ۱ سانتی‌متر × ۱ سانتی‌متر × ۱ سانتی‌متر برش داده شده (در شکل ۱- الف نمایش داده شده است) و به منظور زدودن آنها از آلودگی با استون، اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شدند. هسته‌های اکسید روی در درون کانال‌های مونولیت به روش غوطه‌وری در محلول استات روی دوآبه و اتانول ایجاد و سپس پخت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه انجام شد. به منظور ایجاد لایه-ای از هسته‌های اکسید روی بر سطح کانال‌های مونولیت عملیات مذکور برای چندین بار تکرار شد. سپس برای ایجاد جوانه-هایی با جهت ترجیحی (۲۰۰) مونولیت‌های هسته‌گذاری شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت حرارت‌دهی شدند. برای سنتز هیدروترمال دومرحله‌ای نانوآرایه‌های اکسید روی، مونولیت‌های هسته‌گذاری شده ابتدا در محلولی با غلظت بالاتر (۵۰ میلی مولار) از پیش ماده‌های نیترات روی ($(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) و هگزامتیلن تترامین (HMT: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در اتوکلاوهای ۱۲۰ میلی‌لیتری قرار گرفته و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۱ ساعت در شرایط هیدروترمال قرار داده شدند. سپس در محلولی با غلظت پائین‌تر (۲۵ میلی مولار) در مدت زمان بیشتر ۲ ساعت قرار داده شدند. برای ایجاد پوشش سریا بر روی نانوآرایه‌های اکسید روی، محلول آبی حاوی نیترات سریم ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) به اتوکلاو اضافه شده و به مدت ۲ ساعت تحت شرایط قبلی قرار گرفت. سپس مونولیت‌ها چندین بار با آب شستشو داده شده و به منظور پاکسازی سطح در محیط اتانول به مدت ۱۵

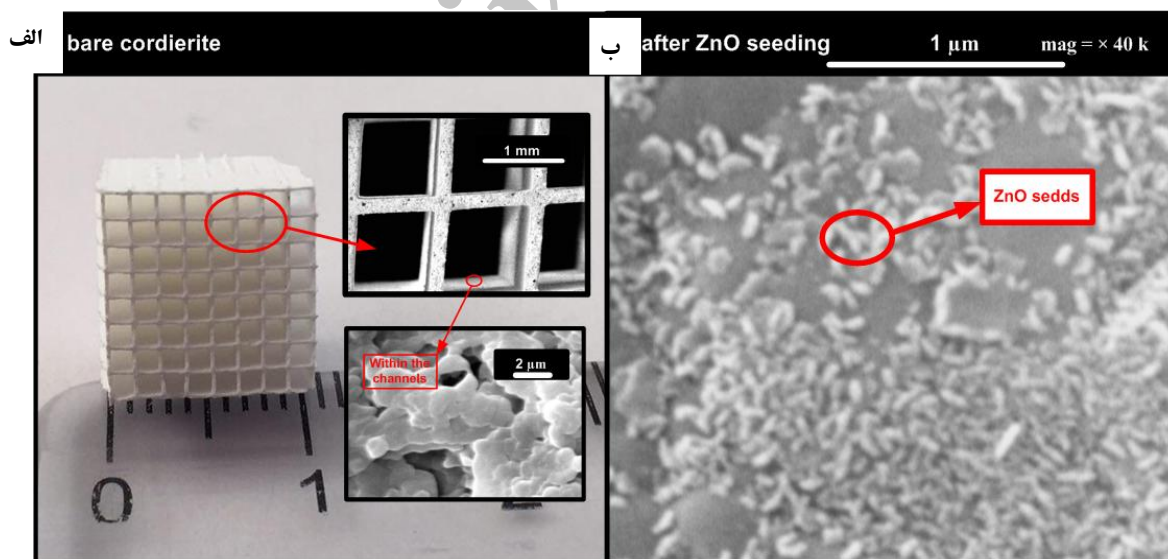
روش‌های متعدد فیزیکی و شیمیایی برای سنتز نانو ساختارهای تک‌بعدی با هدف رسیدن به شکل یکسان، اندازه یکنواخت و کنترل دیگر مشخصه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به نوع محیط سنتز، این تکنیک‌ها را می‌توان به دو گروه: فاز بخار و فاز محلول، تقسیم‌بندی نمود. روش‌های سنتز فاز محلول، به دلیل مقرون به صرفه بودن و همچنین امکان تولید انبوه مناسب‌ترین روش‌ها برای تهیه نانو ساختارهای تک بعدی اکسید فلزی می‌باشند [۱۳]. در میان روش‌های سنتز فاز محلول، آسان‌ترین فرآیند ایجاد نانو ساختارهای تک‌بعدی، استفاده از روش شابلون می‌باشد. شابلون به عنوان یک الگو یا به عبارت دیگر به عنوان یک قالب، به منظور محدود کردن جهت رشد نانو ساختار درون یا اطراف خود عمل می‌کند. اکسیدروی (ZnO)، به واسطه خواص کم نظیر فیزیکی و شیمیایی، قیمت پایین، فراوانی زیاد و انعطاف پذیری مورفولوژی و شیمیایی همچنین به دلیل کاربردهای علمی و تکنولوژیکی، یک کاندیدای مهم به عنوان الگو یا شابلون برای ایجاد نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته (core/shell) محسوب می‌شود. تاکنون از نانومیله‌های اکسید روی برای سنتز نانو کامپوزیت‌های هسته/پوسته زیر ZnO/CdS ، $\text{ZnO}/\text{Zn}_0.8\text{Mg}_0.2\text{O}$ و $\text{ZnO}/\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ به منظور بهبود و افزایش خواص اپتیکی، الکتریکی، مکانیکی و مغناطیسی نسبت به حالت اولیه استفاده شده است [۱۴-۱۶]. مواد نادر خاکی یویژه سریا (CeO_2) به دلیل ظرفیت بالا در ذخیره‌سازی و آزادسازی اکسیژن در زمینه-های مختلفی از قبیل کاتالیست‌های غیرهمگن، فوتوکاتالیست [۱۷-۱۹]، پیل‌های سوختی، نمایشگرها و حتی در زمینه‌های پزشکی کاربرد دارند [۲۰-۲۲]. با ایجاد پوشش سریا بر روی اکسید روی به واسطه افزایش سطح ویژه، فصل مشترک و همچنین مسیرهای انتقال الکترون می‌توان عملکرد این نانو کامپوزیت‌ها را در حوزه‌های کاربردی مذکور نسبت به حالت مجزا افزایش داد [۲۳]. از آنجائیکه سنتز آرایه‌های نانو کامپوزیتی ZnO/CeO_2 بر روی مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی به ندرت انجام گرفته است، لذا در این تحقیق

نانوکامپوزیت، نرم افزار آنالیز تصویر Digimizer مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ایجاد هسته های اکسید روی بر روی سطح مونولیت شکل ۱ سطح مونولیت لانه زنبوری کوردیریت را قبل و بعد از هسته گذاری اکسید روی نشان می دهد. شکل ۱- الف قطعه مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی برش داده شده و همچنین سطح کانال های آنرا بدون پوشش نشان می دهد. همانطوری که در بخش مواد و روش تحقیق هم گفته شد، ضخامت دیواره های مونولیت لانه زنبوری در حدود ۱۸۰ میکرومتر و فاصله آنها از یکدیگر حدود ۱ میلی متر می باشد. همانطوری که از شکل مشاهده می شود سطح مونولیت غیر یکنواخت و دارای خلل و فرج بوده که این مربوط به فرآیند ساخت می باشد. این قطعات معمولاً توسط فرآیند اکستروژن تولید می شوند.

دقیقه تحت شرایط آلتراسونیک قرار گرفت. در نهایت برای انجام آزمون های بعدی نمونه ها در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. برای حرارت دهی اتوکلاوها از یک هیتر-استیرر مدل MR Hei-standard heidolph، با محدوده حرارت دهی بین ۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی گراد و دور همزن در محدوده ۰ تا ۱۴۰۰ دور بر دقیقه (rpm) استفاده شد. آزمون پراش اشعه ایکس توسط دستگاه Philips Xpert (3710) diffractometer با طول موج اشعه Cu ka، ولتاژ کاری ۴۰ کیلو ولت و آمپراژ ۳۰ میلی-آمپر استفاده شد. از اندازه گام (step size) ۰/۰۲ درجه و زمان ماند بر هر گام (time per step) ۲ ثانیه جهت تعیین فاز استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل، Cambridge S 360 به منظور تهیه تصاویر نانوآرایه های اکسید روی ایجاد شده درون کانال های مونولیت لانه زنبوری کوردیریت استفاده شد. برای اندازه گیری سطح ویژه از دستگاه BET شرکت Belsorp مدل Bel miniII استفاده شد. به منظور تعیین اندازه هسته ها و قطر نانوآرایه های اکسید روی و همچنین آرایه های



شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف): مونولیت لانه زنبوری کوردیریت بدون پوشش، (ب): سطح مونولیت لانه زنبوری کوردیریت پس از عملیات هسته گذاری اکسید روی

اکسید روی در این مرحله توسط غوطه ور ساختن مونولیت ها در محلول حاوی یون های روی صورت گرفت. در حالیکه محلول

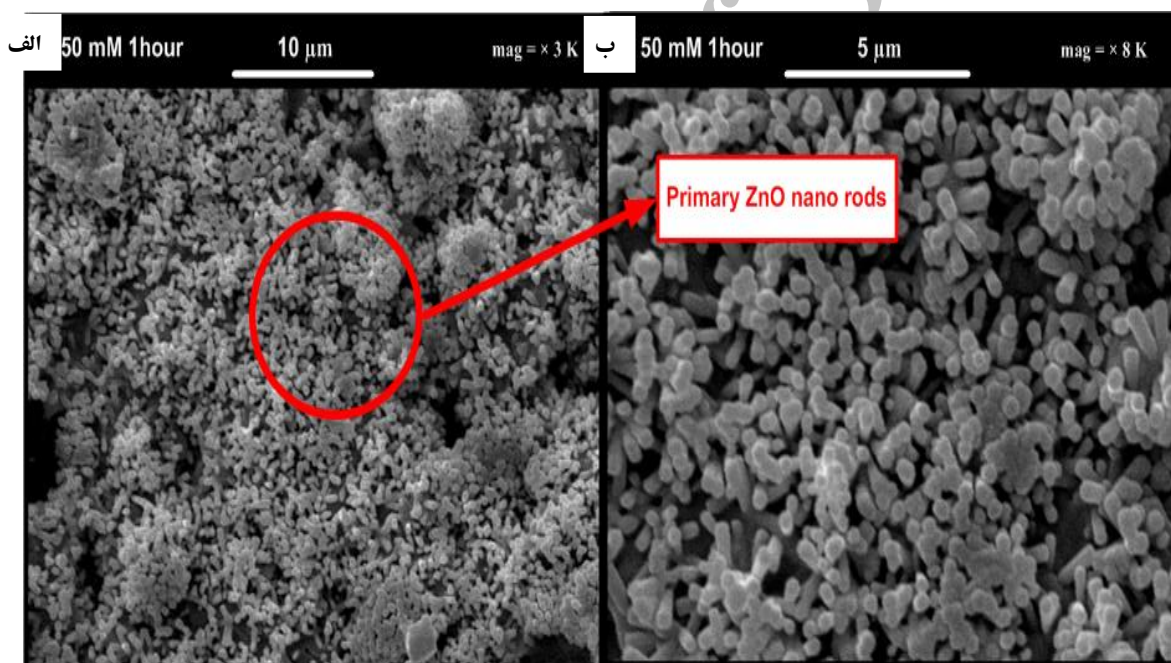
شکل ۱- ب سطح مونولیت لانه زنبوری کوردیریت پس از عملیات هسته گذاری اکسید روی را نشان می دهد. هسته های

ترازی نانوآرایه‌های اکسید روی روش استفاده از سنتز هیدروترمال دومرحله‌ای را پیشنهاد کردند. مراحل سنتز هیدروترمال دومرحله‌ای پس از هسته‌گذاری شامل: ۱- رشد در غلظت بالا در مدت زمان نسبتاً کم و ۲- رشد در غلظت پائین برای مدت زمان زیادتر [۲۴]. لذا در این پژوهش به منظور افزایش هم‌ترازی و فشردگی نانوآرایه‌های اکسید روی سنتز هیدروترمال این نانوآرایه‌ها در دو مرحله صورت گرفت. بدین منظور رشد نانوآرایه‌ها ابتدا در محلولی با غلظت بالاتر (۵۰ میلی مولار) پیش ماده‌های اولیه یعنی نیترات روی و HMT انجام شد. که در شکل ۲- مرحله اول سنتز به خوبی نمایان است.

مورد نظر و مونولیت‌ها به منظور تشکیل جوانه‌های اکسید روی همچنین یکنواختی آنها در سطح کانال‌های مونولیت به صورت همزمان تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفتند. همانطوری که از شکل مشاهده می‌گردد جوانه‌های اکسید روی به خوبی در سطح کانال‌های مونولیت پخش شده‌اند. اندازه این جوانه‌ها حدود ۶۰ نانومتر است که مناسب برای ایجاد نانوآرایه‌های اکسید روی در مرحله بعد می‌باشد.

۲-۳- ایجاد نانوآرایه‌های اکسید روی با هم‌ترازی بالا درون کانال‌های مونولیت کوردیریتی

در پژوهشی آقای Xiao و همکارانش در راستای افزایش هم-

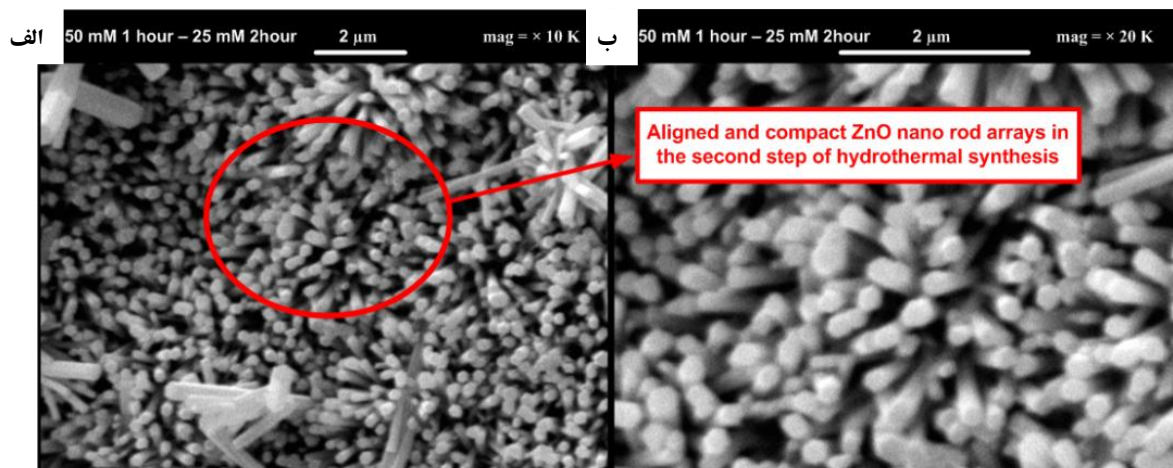


شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانومیله‌های اکسید روی اولیه درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریت بدست آمده از مرحله اول سنتز هیدروترمال در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در دو بزرگنمایی مختلف

اکسید روی تایید می‌کند. شکل ۳- مرحله دوم سنتز هیدروترمال نانومیله‌های اکسید روی را نشان می‌دهد. از آنجائیکه رشد نانوآرایه‌های اکسید روی در مرحله اول سنتز هیدروترمال در غلظت ۵۰ میلی مولار به مدت ۱ ساعت انجام شد، لذا رشد هیدروترمال در مرحله دوم در غلظت

همانگونه‌ای که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، نانومیله‌های اکسید روی با قطر حدود ۱۷۰ نانومتر درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریت تشکیل شده است. فشردگی بالا و هم-ترازی مناسب این نانومیله‌ها غلظت ۵۰ میلی مولار پیش ماده-های نیترات روی و HMT را برای مرحله اول سنتز نانوآرایه‌های

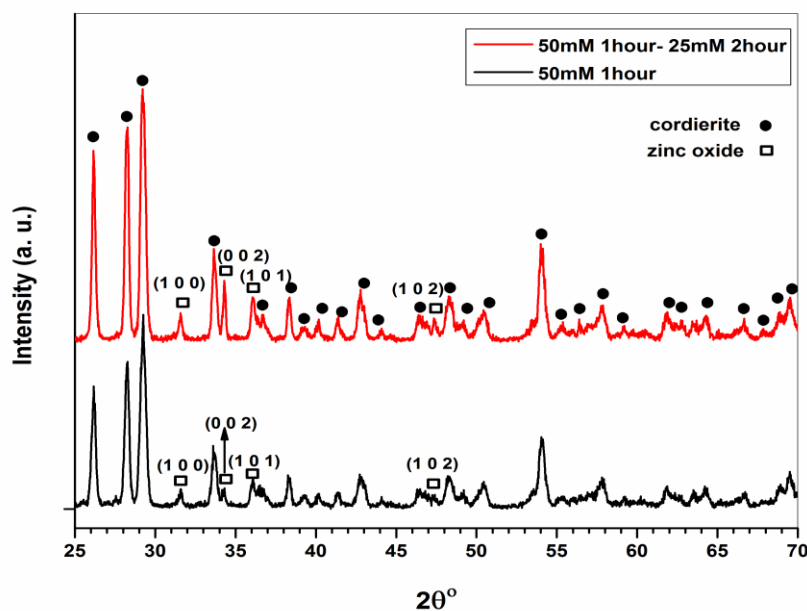
پایینتر پیش ماده ها (۲۵ میلی مولار) صورت پذیرفت.



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوآرایه های اکسید روی درون کانال های مونولیت لانه زنبوری کوردیریت بدست آمده از مرحله دوم سنتز هیدروترمال

افزایش تعداد نانومیله های اکسید روی در مرحله اول سنتز هیدروترمال شد و در غلظت های پائین تر مکانیزم رشد بر جوانه-زنی غالب است در نتیجه منجر به افزایش هم ترازی در این سیستم شد. نتایج پراش اشعه ایکس برای دو مرحله سنتز هیدروترمال در شکل ۴ نشان داده شده است.

نانوآرایه های اکسید روی درون کانال های مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی با فشردگی بالا و هم ترازی مناسب با قطر حدود ۲۰۰ نانومتر که در شکل ۳ به خوبی مشهود است، سنتز شدند. نتایج بدست آمده با مکانیزم تبلور کلاسیک هم خوانی دارند. به عبارت دیگر در غلظت های فوق اشباع بالاتر، جوانه زنی بر رشد کریستال ارجحیت دارد [۲۵]، لذا در این سیستم منجر به

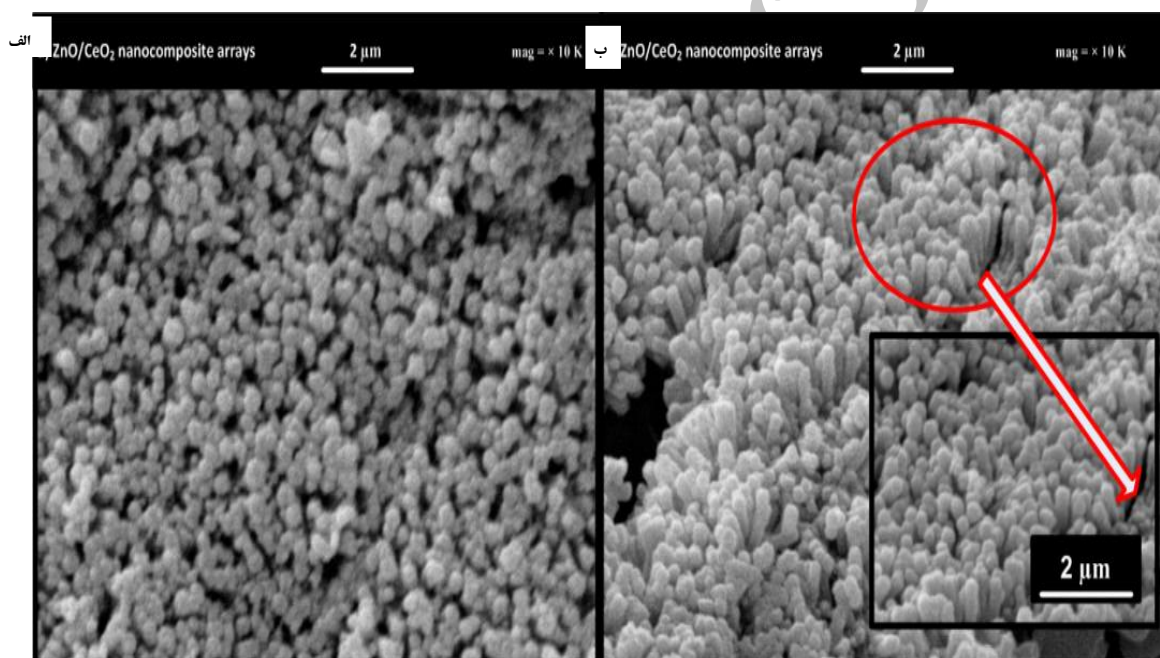


شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های مرحله اول و دوم سنتز شده هیدروترمال دو مرحله ای

برای تشکیل پوشش نانومتری سریا از نانوآرایه‌های اکسید روی به عنوان هسته استفاده شد. بدین منظور همانطوری که در بخش فعالیت‌های تجربی به اختصار بیان شد، پس از گذشت ۲ ساعت از زمان رشد مرحله دوم هیدروترمال نانوآرایه‌های اکسید روی، مقدار مورد نظر از محلول حاوی سریم نیترات به اتوکلاو اضافه شده و عملیات هیدروترمال به مدت ۲ ساعت دیگر تحت شرایط قبلی ادامه داده شد. در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی با بزرگنمایی و زاویه‌های دید متفاوت از آرایه‌های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ نشان داده شده است.

در الگوهای پراش اشعه ایکس در شکل ۴ فقط فازهای کوردیریت و اکسید روی قابل مشاهده می‌باشد که در شکل با علامت مشخص شده است. همانطوری که از شکل مشاهده می‌گردد مقدار فاز اکسید روی در مرحله دوم سنتز نسبت به مرحله اول بیشتر شده است. البته باید این نکته را ذکر نمود، چون رشد در جهت (۰۰۲) بیشتر از بقیه جهات می‌باشد، در نمونه سنتز شده در مرحله دوم نسبت به مرحله اول شدت پیک در جهت (۰۰۲) نسبت به بقیه جهات بیشتر شده است.

۳-۳- ایجاد آرایه‌های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ بر روی مونولیت کوردیریتی



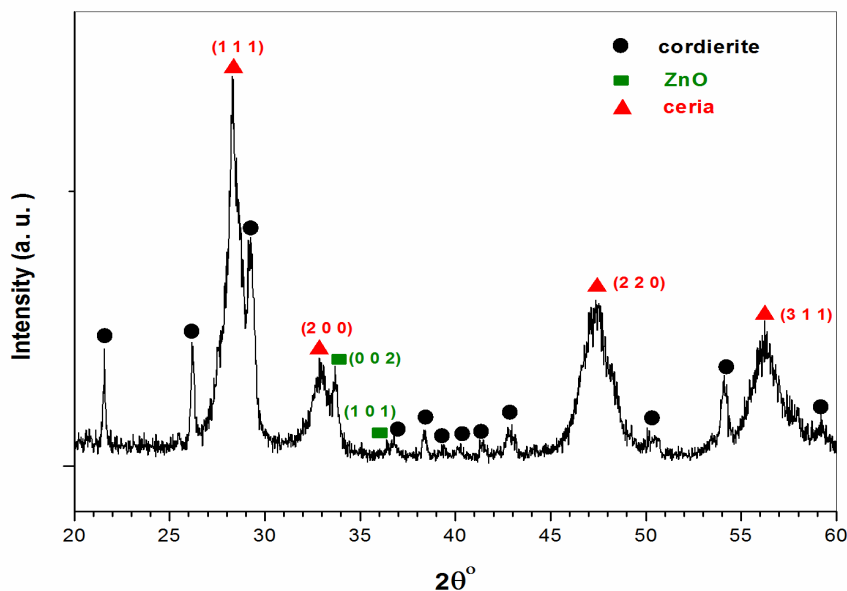
شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی و زاویه‌های دید متفاوت از آرایه‌های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ درون کانال‌های مونولیت لانه‌زنبوری کوردیریتی

مکانیزم تشکیل لایه سریا بر روی نانوآرایه‌های اکسید روی مطابق با مکانیزم جوانه‌زنی هتروژن و متعاقباً رشد این جوانه‌ها در شرایط سنتز هیدروترمال می‌باشد. طبق تئوری جوانه‌زنی کلاسیک، جوانه‌زنی هتروژن خیلی سریعتر از جوانه‌زنی هموزن انجام می‌شود و همچنین به انرژی کمتری نیاز دارد [۲۶]. در این

به منظور اثبات تشکیل آرایه‌های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ از نمونه مذکور طیف پراش اشعه ایکس گرفته شد و نتایج حاصله در شکل ۶ موجود می‌باشد. نتایج پراش اشعه ایکس نمونه فوق‌الذکر به خوبی نشان‌دهنده تشکیل فازهای سریا، اکسید روی و همچنین کوردیریت می‌باشد.

یکنواخت از سریا با ضخامت تقریبی حدود ۵۰ نانومتر بر روی این نانو ساختارها شد.

سیستم با ایجاد نانوآرایه های اکسید روی با سطح ویژه بالا مکان-های مناسبی جهت جوانه زنی هتروژن مهیا شد. لذا جوانه های هیدروکسید سریم (Ce(OH)₃) بر روی سطح نانومیله های اکسید روی جوانه زنی کرده و در طی واکنش رشد، تبدیل به پوششی



شکل (۶): پراش اشعه ایکس آرایه های منظم نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ بر روی مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی

نانوکامپوزیتی ZnO/CeO₂ درون کانال های مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی سنتز شد. بدین منظور ابتدا جوانه های اکسید روی با جهت گیری ترجیحی (۰ ۰ ۲) به منظور رشد نانومیله های اکسیدروی در این جهت با روش غوطه وری و پخت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد درون کانال های مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی ایجاد شد. در مرحله بعدی نانوآرایه های اکسید روی با هم تراز و فشرده گی بالا درون کانال های مونولیت توسط روش نوین سنتز هیدروترمال دومرحله ای ایجاد شد. سپس تشکیل پوشش نانومتری سریا بر روی این نانوآرایه ها طی ادامه واکنش هیدروترمال صورت پذیرفت. تشکیل نانوآرایه های اکسید روی و همچنین نانوکامپوزیت ZnO/CeO₂ توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شد که نتایج آزمون پراش اشعه ایکس موید این مطلب است.

سطح ویژه نمونه های مونولیت لانه زنبوری کوردیریتی قبل از پوشش دهی (خام) و همچنین بعد از عملیات پوشش دهی سریا توسط روش BET محاسبه شد. مقادیر سطح ویژه برای نمونه مونولیت خام، ۱/۵۹ m²/gr و نمونه مونولیت بعد از پوشش دهی، ۷/۰۵ m²/gr بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده می توان ذکر کرد، اگرچه مقدار سطح ویژه پس از پوشش دهی افزایش چشمگیری نداشته ولی با توجه به میزان کم پوشش نسبت به کل نمونه این تغییر قابل ملاحظه بوده و با نتایج بدست آمده توسط آقای Wange و همکاران در مورد پوشش دادن پروسکایت بر روی نانوآرایه های اکسید روی همخوانی دارد [۲۷].

۴- نتیجه گیری

به عنوان نتیجه گیری می توان ذکر نمود، آرایه های منظم

- ۵- مراجع**
- [10] M. A. Kumar, S. Jung & T. Ji, "Protein Biosensors Based on Polymer Nanowires, Carbon Nanotubes and Zinc Oxide Nanorods", *Sensors*, Vol. 11, pp. 5087-5111, 2011.
- [11] V. T. Le, T. N. L. Le & V. H. Nguyen, "Comparative study of gas sensor performance of SnO₂ nanowires and their hierarchical nanostructures", *Sens. Actuators B*, Vol. 150, pp. 112-119, 2010.
- [12] R. S. Devan, S. Y. Gao, W. D. Ho, J. H. Lin, Y. R. Ma, P. S. Patil & Y. Liou, "Electrochromic properties of large-area and high-density arrays of transparent one-dimensional β -Ta₂O₅ Nano rods on indium-tin-oxide thin-films", *Appl. Phys. Lett*, Vol. 98, 133117.
- [13] D. K. Roh, R. Patel, S. H. Ahn, D. J. Kim & J. H. Kim, "Preparation of TiO₂ nanowires/nanotubes using polycarbonate membranes and their uses in dye-sensitized solar cells", *Nanoscale*, Vol. 3, pp. 4162-4169, 2011.
- [14] Y. B. He, G. R. Li, Z. L. Wang, C. Y. Su & Y. X. Tong, "Single-crystal ZnO nanorod/amorphous and nanoporous metal oxide shell composites: Controllable electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances", *Energy Environ. Sci*, Vol. 4, pp. 1288-1292, 2011.
- [15] Q. Zhang, H. Y. Wang, X. Jia, B. Liu & Y. Yang, "One-dimensional metal oxide nanostructures for heterogeneous catalysis", *Nanoscale*, Vol. 5, pp. 7175-7183, 2013.
- [16] T. Gao, Q. Li & T. Wang, "Sonochemical Synthesis, Optical Properties, and Electrical Properties of Core/Shell-Type ZnO Nanorod/CdS Nanoparticle Composites", *Chem. Mater*, Vol. 17, pp. 887-892, 2005.
- [17] W. I. Park, J. Yoo, D. W. Kim, G. C. Yi & M. Kim, "Fabrication and Photoluminescent Properties of Heteroepitaxial ZnO/Zn_{0.8}Mg_{0.2}O Coaxial Nanorod Heterostructures", *J. Phys. Chem*, Vol. 110B, pp. 1516-1519, 2006.
- [18] Y. J. Li, M. Y. Lu, C. W. Wang, K. M. Li & L. J. Chen, "ZnGa₂O₄ nanotubes with sharp cathodoluminescence peak", *Appl. Phys. Lett*, Vol. 88, 143102, 2006.
- [19] N. Chouhan, C. L. Yeh, S. F. Hu, R. S. Liu, W. S. Chang & K. H. Chene, "Photocatalytic CdSe QDs-decorated ZnO nanotubes: an effective
- [1] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim & H. Yan, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Adv. Mater*, Vol. 15, pp. 353-389, 2003.
- [2] R. S. Devan, W. D. Ho, J. H. Lin, S. Y. Wu, Y. R. Ma, P. C. Lee & Y. Liou, "X-ray Diffraction Study of a Large-Scale and High-Density Array of One-Dimensional Crystalline Tantalum Pentoxide Nanorods", *Cryst. Growth Des*, Vol. 8, pp. 4465-4468, 2008.
- [3] Z. L. Wang & J. Song, "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays", *science*, Vol. 312, pp. 242-246, 2006.
- [4] C. J. Park, D. K. Choi, J. Yoo, G. C. Yi & C. J. Lee, "Enhanced field emission properties from well-aligned zinc oxide nanoneedles grown on the substrate", *Appl. Phys. Lett*, Vol. 90, 083107, 2007.
- [5] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese & C. A. Grimes, "A New Benchmark for TiO₂ Nanotube Array Growth by Anodization", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, pp. 7235-7241, 2007.
- [6] W. Wang, B. Zeng, J. Yang, B. Poudel, J. Huang, M. J. Naughton & Z. Ren, "Aligned Ultralong ZnO Nanobelts and Their Enhanced Field Emission", *Adv. Mater*, Vol. 18, pp. 3275-3278, 2006.
- [7] D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo & H. L. Tuller, "Ultrasensitive Chemiresistors Based on Electrospun TiO₂ Nanofibers", *Nano Lett*, Vol. 6, pp. 2009-2013, 2006.
- [۸] ح. رفیعی پور، م. ر. واعظی و ا. کاظم زاده " ساخت نانوالیاف هسته- پوسته اکسیدی به روش الکتروریسی یک مرحله ای " فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، بهار ۱۳۹۵.
- [۹] ا. ظهور وحید کریمی، ج. وحدتی خاکی، س. م. زبرجد و ج. میرعباسی " بررسی امکان تولید نانولوله و نانوالیاف کربنی از طریق واکنش سنتز احتراقی در سیستم " C-Al-Fe₂O₃ " فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال هشتم، زمستان ۱۳۹۳.

- Damage”, *Nano Letters*, Vol. 5, pp. 2573-2577, 2005.
- [25] C. H. Zeng, S. Xie, M. Yu, Y. Yang, X. Lu & Y. Tong, “Facile synthesis of large-area CeO₂/ZnO nanotube arrays for enhanced photocatalytic hydrogen evolution”, *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 545-550, 2014.
- [26] W. Xiao, Y. Guo, Z. Ren, G. Wrobel, Z. Ren, T. Lu & P. X. Gao, “Mechanical-Agitation-Assisted Growth of Large-Scale and Uniform ZnO Nanorod Arrays within 3D Multichannel Monolithic Substrates”, *Crystal Growth and Design*, Vol. 13, pp. 3657-3664, 2013.
- [27] J. W. Mullin, “Crystallization”, fourth ed, Butterworths: Heinemann, pp. 181-214, 2001.
- [28] D. A. Porter & K. E. Esterling, “Phase Transformation in Metals and Alloys”, second edition, pp. 185- 197, 1992.
- [29] S. Wang, Z. Ren, W. Song, Y. Guo, M. Zhang, S. L. Suib & P. X. Gao, “ZnO/perovskite core-shell nanorod array based monolithic catalysts with enhanced propane oxidation and material utilization efficiency at low temperature”, *Catalysis Today*, Vol. 258, pp. 549-555, 2015.
- [20] Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, H. García, “Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method”, *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 133, pp. 6930-6933, 2011.
- [21] X. H. Lu, S. L. Xie, T. Zhai, Y. F. Zhao, P. Zhang, Y. L. Zhang & Y. X. Tong, “Monodisperse CeO₂/CdS heterostructured spheres: one-pot synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen activity”, *RSC Adv*. Vol. 1, pp. 1207-1210, 2011.
- [22] L. Vivier & D. Duprez, “You have free access to this content Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry”, *Chem Sus Chem*, Vol. 3, pp. 654-678, 2010.
- [23] P. X. Huang, F. Wu, B. L. Zhu, X. P. Gao, H. Y. Zhu, T. Y. Yan, W. P. Huang, S. H. Wu & D. Y. Song, “CeO₂ Nanorods and Gold Nanocrystals Supported on CeO₂ Nanorods as Catalyst”, *J. Phys. Chem*, Vol. 109B, pp. 19169-19174, 2005.
- [24] R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil & S. Seal, “Vacancy Engineered Ceria Nanostructures for Protection from Radiation-Induced Cellular