

رشد عمودی و منظم نانومیله‌های ZnO به روشی آسان: مکانیزم رشد و فعالیت فتوکاتالیستی آنها

محمد زیرک^۱ | علیرضا مشفق^{۲،۳*}

۱ دانشکده علوم، گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، خراسان رضوی

۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

۳ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

► moshfegh@sharif.edu

چکیده:

در این تحقیق، به روشی ایمن و بسیار آسان، نانومیله‌های روی اکسید (ZnO) بصورت کاملاً منظم و عمود بر روی زیرلایه شیشه رشد داده شدند. ابتدا به روش سل ژل یک لایه نازک دانه‌ای روی سطح شیشه ایجاد گردید. این دانه‌ها (با قطر متوسط حدود 5 ± 100 nm) هسته‌های رشد را برای نانومیله‌ها ایجاد کردند و باعث گردید نانومیله‌ها در فشار اتاق و دمای پایین ($^{\circ}\text{C}$) به روش هیدروترمال و بدون استفاده از اتوکلاو رشد کنند. تاثیر بازی بودن محلول فرآیند هیدروترمال بر میزان و نحوه رشد نانومیله‌ها، از طریق تغییر غلظت NaOH بصورت کاملاً مدون بررسی گردیده و مکانیزم رشد نانومیله‌ها پیشنهاد گردید. نتایج آنالیزها نشان داد که در غلظت‌های پایین NaOH (کمتر از 0.05 M) نانومیله‌ها رشد چندانی نداشته‌اند. از طرف دیگر در غلظت بالای NaOH (بیشتر از 0.12 M) نه تنها نانومیله‌ها رشد نکرده‌اند، بلکه لایه نازک دانه‌ای نیز خورده شده است. در غلظت بهینه 0.10 M NaOH، نانومیله‌ها کاملاً عمود بر زیرلایه و با آرایشی منظم و یکنواخت رشد کرده‌اند. بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM، قطر متوسط نانومیله‌ها در نمونه‌ی بهینه 5 ± 70 nm و طول متوسط آنها تقریباً 10 ± 360 nm تعیین گردید. همچنین این نمونه بالاترین زبری سطح ($23/1$ nm) را دارد. خاصیت فتوکاتالیستی نانومیله‌های سنتز شده از طریق تجزیه محلول متیلن آبی تحت تابش نور فرابنفش (UV) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ای که با غلظت بهینه NaOH تهیه شده بود، بالاترین نرخ واکنش فتوکاتالیستی (0.055 min^{-1}) را از خود نشان داد. آرایش منظم و عمودی نانومیله‌ها در نمونه بهینه، که مسیر معینی را برای حرکت حامل‌های بار ایجاد کرده و تراپرد الکترون‌ها را افزایش می‌دهد، به همراه سطح مؤثر بالا، که باعث افزایش مکانهای فعال واکنش‌های فتوکاتالیستی و همچنین افزایش جذب نور می‌شود، سبب شده است که این نمونه بالاترین خاصیت فتوکاتالیستی (یک مرتبه بزرگی بیشتر از نمونه‌های دیگر) را داشته باشد. مکانیزم و مطالب ارائه شده در این مقاله اطلاعات بسیار مفیدی را برای رشد عمودی و منظم نانو ساختارهای یک‌بعدی ZnO به روشی کاملاً آسان، ایمن و اقتصادی فراهم آورده است که برای کاربردهایی نظیر سلول‌های خورشیدی و وسایل اپتوالکترونیکی بسیار سودمند خواهد بود.

کلمات کلیدی: نانومیله‌های ZnO، آرایش منظم، سنتز آسان، مکانیزم رشد، فعالیت فتوکاتالیستی

۱ مقدمه

خاص دارای مزایای اقتصادی و کاربردی، نسبت به TiO_2 می‌باشد [۱۱، ۱۲]. تمام این موارد باعث شده است که توجه ویژه‌ای به نانوساختارهای ZnO برای کاربردهای فتوکاتالیستی وجود داشته باشد.

مطالعات زیادی برای افزایش خاصیت فتوکاتالیستی نانوساختارهای روی اکسید انجام شده است. یکی از مهمترین رویکردها استفاده از نانو ساختاری است که نسبت سطح به حجم بالایی داشته و در عین حال از هدایت الکتریکی مناسبی هم برخوردار باشد. نانوساختارهای یک بعدی ZnO مانند نانوسیمها و نانومیلها، هردوی این معیارها را دارا هستند. در این نوع نانو ساختارها نسبت سطح به حجم بسیار بالا بوده و همچنین به دلیل مسیر مشخصی که در راستای طول هر نانومیله وجود دارد، حامل‌های بار با مقاومت کمتری روبرو هستند [۱۵-۱۳]، که این امر برای کاربردهای فتوکاتالیستی بسیار مطلوب می‌باشد.

روش‌های زیادی برای تهیه نانومیله‌های ZnO گزارش شده است. از آن جمله می‌توان به روش کندوپاش [۱۶]، لایه نشانی با لیزر پالسی [۱۷]، تکنیک بخار-مایع-جامد (VLS) [۱۸]، لایه نشانی بخار شیمیایی (CVD) [۱۹]، هیدروترمال [۲۰] و ... اشاره کرد. بسیاری از این روش‌ها مستلزم استفاده از تجهیزات پیچیده و گرانیقیمت بوده و هزینه تولید بالایی دارند. در این میان، روش هیدروترمال هم از نظر اقتصادی و هم از نظر سهولت استفاده مزایای بسیار زیادی نسبت به دیگر روش‌ها دارد. در این روش نمک‌های اولیه مورد نیاز در یک اتوکلاو قرار گرفته و تحت دما و فشار بالا، و البته کنترل شده، نانوساختار مورد نظر رشد می‌کند. با تغییر دادن غلظت و نوع مواد اولیه، دما و فشار و همچنین زمان فرآیند می‌توان گستره‌ی متنوعی از نانوساختارها را بدست آورد [۲۱، ۲۲]. مهمترین چالش استفاده از روش هیدروترمال این است که بکاربردن اتوکلاو در دماهای بالا، بطور بالقوه بسیار خطرناک بوده و مستلزم تمهیدات دقیق است. بنابراین اگر بتوان این فرآیند را در دما و فشار پایین انجام داد، بسیار ایده‌آل و

امروزه جمعیت جهان به طرز فزاینده‌ای در حال افزایش است و همین امر مصرف انرژی بشر را به شدت افزایش داده است. از طرفی منابع انرژی تجدیدناپذیر مانند سوخت‌های فسیلی، رو به اتمام است. بنابراین ضرورت یافتن منابع انرژی جایگزین و پاک بیش از پیش احساس می‌شود. بهترین منبع انرژی پاک و فراوان و ارزان قیمت، استفاده از انرژی خورشید است. امروزه تحقیقات گسترده‌ای در زمینه‌ی یافتن مواد و طراحی سیستم‌های جدیدی که بتوانند با بازدهی بالا انرژی خورشید را به دیگر انرژی‌های مورد نیاز تبدیل کنند، در حال انجام است. ظهور و توسعه‌ی نانوفناوری باعث پیشرفت‌های چشمگیر در این زمینه شده است. استفاده از نانو ساختارهای مواد نیمه‌رسانا در سلول‌های خورشیدی، بازده این سلول‌ها را تا چندین برابر افزایش داده است [۱، ۲]. استفاده از این نانو ساختارها برای تجزیه‌ی آب و تولید هیدروژن و همچنین از بین بردن فتوکاتالیستی آلودگی‌های زیست محیطی با استفاده از نور خورشید، زمینه‌های تحقیقاتی مهمی در علوم و فناوری نانو در چند سال اخیر به وجود آورده است [۳-۵]. فتوکاتالیست‌ها در حالت کلی به نیمه هادی‌هایی اشاره دارد که با تابش نور با انرژی $h\nu \geq E_g$ (که E_g انرژی گاف نیمه‌رسانا است) خاصیت کاتالیستی پیدا می‌کنند. مطالعات دانشمندان و محققان بر روی خواص فتوکاتالیست‌ها از بیش از نیم قرن پیش شروع شده است [۶]. در میان مواد نیمه‌رسانا که به عنوان فتوکاتالیست برای از بین بردن آلاینده‌های زیست محیطی استفاده می‌شوند، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) و روی اکسید (ZnO) بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند [۷-۹]. روی اکسید نیمه‌رسانایی با گاف انرژی حدود $3/3 \text{ eV}$ است و معمولاً با ساختار کریستالی هگزاگونال وورتزیت متبلور می‌شود. سطح این ماده خاصیت واکنش‌پذیری بالایی دارد و به عنوان ماده‌ای حساس به نور شناخته شده است [۱۰]. ZnO در مقایسه با TiO_2 از هدایت الکتریکی بالاتری برخوردار است، و برای تجزیه‌ی برخی مواد

^۴Chemical vapor deposition^۵Hydrothermal^۱Sputtering^۲Pulsed-laser deposition^۳vapour-liquid-solid

تهیه لایه نازک دانه‌ای روی اکسید

۳/۳۳ گرم زینک استات دو آبه به ۳۰ میلی لیتر اتانول اضافه گردید (غلظت ۰/۵ M). برای حل شدن زینک استات در اتانول مقداری DEA اضافه گردید، به گونه ای که نسبت مولی DEA به زینک استات برابر ۶ به ۵ باشد. محلول بدست آمده روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه به طور یکنواخت هم زده شود. پس از هم زدن، محلولی شفاف و همگن به دست آمد که برای رسیدن به ویسکوزیته لازم، محلول به مدت ۲۴ ساعت قبل از لایه نشانی به طور ساکن در محیط اتاق باقی ماند (عمردهی). پس از آماده شدن سل، عملیات لایه نشانی انجام شد. به منظور انجام عمل لایه نشانی، ابتدا زیر لایه‌های تمیز و آماده شده به قطعه‌ی بالابر مکانیکی دستگاه لایه‌نشانی سل-ژل وصل شده و به آهستگی در محلول سل فرو برده شدند، به طوری که تمام سطح زیر لایه بجز قسمت انتهایی آن که به گیره‌ی نگهدارنده متصل است، کاملاً در محلول سل غوطه‌ور شود. مدت زمان غوطه‌وری زیر لایه در سل، ۲ دقیقه انتخاب گردید. سپس لایه با سرعت ۰/۶ میلی‌متر بر ثانیه و بطور یکنواخت بالا کشیده شد. در شکل ۱ (الف) و (ب)، تصویر بالابر مکانیکی و منبع تغذیه‌ی مورد استفاده، نشان داده شده است. لایه‌های بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط اتاق خشک شدند.

برای دست‌یابی به لایه‌ای چگالتر و محکم‌تر و همچنین کریستاله شدن لایه، نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ °C پخت شدند تا آب و الکل موجود در آنها تبخیر شود. به این منظور، لایه‌ها درون کوره و در محیط هوا حرارت داده شدند، به طوری که در مدت ۷۰ دقیقه، دمای کوره از دمای اتاق به ۵۰۰ °C رسید. سپس لایه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۵۰۰ °C باقی مانده و پس از آن کوره خاموش شده و نمونه‌ها بلافاصله از کوره بیرون آورده شده تا به سرعت سرد شوند. در لایه‌های نازک ZnO که در دمای بالاتر از ۳۰۰ °C پخت می‌شوند، ذرات به خوبی کریستاله شده و جهت می‌یابند و نواقص در سطح لایه کاهش می‌یابد. حال اگر این لایه‌ی کریستاله شده

مطلوب خواهد بود. برای سنتز بسیاری از اکسیدهای فلزی به روش هیدروترمال، عمدتاً دما و فشار بالا لازم است. اما با تمهیداتی می‌توان نانوساختارهای روی اکسید را به روش هیدروترمال در فشار محیط و دما پایین سنتز نمود.

در این پژوهش نانومیله‌های ZnO به صورت عمود بر بستر شیشه به روش هیدروترمال رشد داده شده‌اند. برای اینکه فرآیند رشد نانومیله‌ها تسهیل شود و نیازی به استفاده از دما و فشار بالا نباشد، ابتدا به روش سل ژل یک لایه نازک دانه‌ای از ZnO تهیه شد. این دانه‌ها هسته‌های رشد را برای نانومیله‌ها فراهم می‌کنند. در نتیجه فرآیند هیدروترمال در فشار اتاق و دمای پایین (۷۰ °C) انجام گرفت. در ادامه تاثیر میزان یون OH⁻ بر رشد نانومیله‌های ZnO به دقت مورد بررسی قرار گرفت. پس از مشخصه‌یابی دقیق نمونه‌های بدست آمده، مکانیزم رشد نانومیله‌ها پیشنهاد داده شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفت. در انتها خاصیت فتوکاتالیستی نانومیله‌های سنتز شده برای تجزیه متیلن آبی تحت تابش نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. مکانیزم بیان شده در این مقاله اطلاعات بسیار مفیدی را برای رشد عمودی نانوساختارهای یک‌بعدی ZnO به روشی کاملاً آسان و اقتصادی فراهم آورده است که برای کاربردهایی نظیر سلول‌های خورشیدی و وسایل اپتوالکترونیکی بسیار سودمند خواهد بود.

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

تمام مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در آزمایش‌های تجربی این تحقیق، خلوص تجزیه‌ای داشته و عبارتند از: زینک استات دو آبه (Zn(CH₃COO)₂.2H₂O, Merck) با خلوص ۹۹٪، اتانول (۹۹/۹۹٪، Merck، C₂H₅OH) دی-اتانول آمین (DEA, Merck)، زینک نیترات چهار آبه (Zn(NO₃)₂.4H₂O, Merck)، سدیم هیدروکسید (NaOH, Merck) و آب یون‌زدایی شده (DI). این مواد خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش کار

¹DiEthanolAmine

مغناطیسی قرار گرفت. درجه‌ی همزن مغناطیسی به گونه‌ای تنظیم گردید تا محلول به آرامی و بدون تلاطم همزده شود. لایه‌ی نازک دانه‌ای در این سیستم در دمای 70°C به مدت ۹۰ دقیقه باقی ماند. سپس از محلول بیرون آورده و با آب مقطر شسته شد و در محیط اتاق قرار گرفت تا خشک شود. نمونه‌هایی که به ازای مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱۰ و ۰/۱۲ $x =$ بدست آمدند، به ترتیب ZNR5، ZNR8، ZNR10 و ZNR12 نامگذاری شدند. در شکل ۱ (ج)، سیستم مورد استفاده برای رشد نانومیله‌ها به روش هیدروترمال، به صورت طرح‌وار نشان داده شده است.

اندازه‌گیری‌های فتوکاتالیستی

خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های ساخته شده، از طریق تخریب سازی نوری متیلن آبی^۲ (MB) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، حدود ۵۰ میلی لیتر از محلول آبی متیلن آبی ریخته شده و نمونه ساخته شده با ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ در ته ظرف، به عنوان فتوکاتالیست، قرار داده شد. محلول حاوی فتوکاتالیست به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب/واجذب مولکول‌های MB روی سطح فتوکاتالیست‌ها ایجاد شود. سپس این محلول تحت تابش نور فرابنفش (لامپ فلیپس با توان ۲۵ W و طول موج ۳۶۵ nm) قرار گرفت. توان تابشی ایجاد شده بر روی سطح فتوکاتالیست برابر 165 mW/cm^2 اندازه‌گیری شد. بعد از هر بیست دقیقه تابش نور، طیف جذب محلول متیلن آبی ثبت گردید تا از طریق رابطه بیر-لمبرت^۳ غلظت محلول بدست آید. طرح‌واره‌ای از چیدمان اندازه‌گیری‌های فتوکاتالیستی در شکل ۱ (د) نشان داده شده است.

مشخصه‌یابی

ویژگی‌های اپتیکی نمونه‌های ساخته شده و همچنین طیف جذب محلول‌های متیلن آبی، به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر Jasco V530 UV بررسی گردید. به منظور مطالعه توپوگرافی سطح نمونه‌های ساخته شده، از

به سرعت سرد شود، سطح با همان جهت‌گیری بالا و نواقص کم باقی می‌ماند [۲۳]. این امر موجب می‌شود چگالی هسته‌ها بر روی سطح لایه بالا باشد و دانه‌ها بطور یکنواخت توزیع شوند. در نتیجه در مرحله‌ی بعد که نانومیله‌ها بر روی این دانه‌ها رشد داده می‌شوند، چگالی نانومیله‌ها بالاست و کاملاً بر زیرلایه عمود خواهند بود. پس از سرد شدن لایه‌ها، مراحل لایه‌نشانی، خشک شدن و پخت کردن نمونه‌ها دوباره تکرار گردید تا لایه‌ای با ضخامت بیشتر بدست آید.

رشد نانومیله‌های ZnO به روش هیدروترمال

در این مرحله از زینک نیترات چهار آبه ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) به عنوان منبع روی استفاده شد. به منظور تنظیم pH محلول که پارامتری بسیار اساسی در این مرحله است، از سدیم هیدروکسید (NaOH) استفاده گردید. به منظور جلوگیری از خطای توزین، ابتدا محلول‌های آبی غلیظ زیر تهیه گردید تا برای استفاده‌های بعدی رقیق شوند: محلول شماره یک شامل صد میلی لیتر زینک نیترات با غلظت 0.1 M ، و محلول شماره دو شامل صد میلی لیتر سدیم هیدروکسید با غلظت 0.1 M Zn(NO_3)₂ ۵۰ mL محلول 0.001 M NaOH - $x\text{M}$ ، ابتدا در یک بالن ژوژه‌ی ۵۰ میلی لیتری مقداری آب مقطر ریخته شد. سپس از محلول شماره یک مقدار ۵ mL به بالن اضافه گردید. سپس به ازای مقادیر ۰/۰۵، ۰/۰۸، ۰/۱۰ و ۰/۱۲ برای x به ترتیب میزان ۲/۵، ۴، ۵ و ۶ میلی لیتر از محلول شماره دو داخل بالن ریخته شد و در نهایت با آب مقطر به حجم مورد نظر رسید. از محلول به دست آمده برای رشد نانومیله‌ها به روش هیدروترمال استفاده گردید.

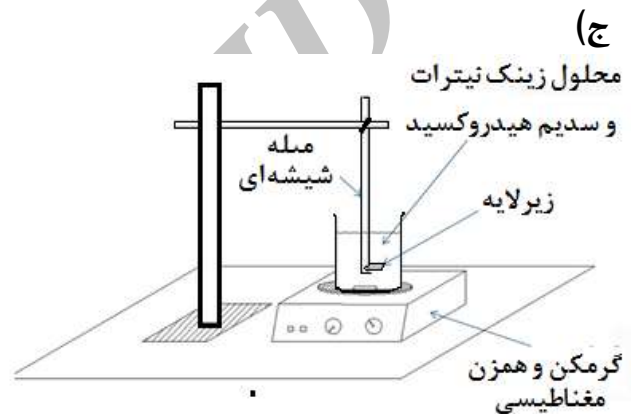
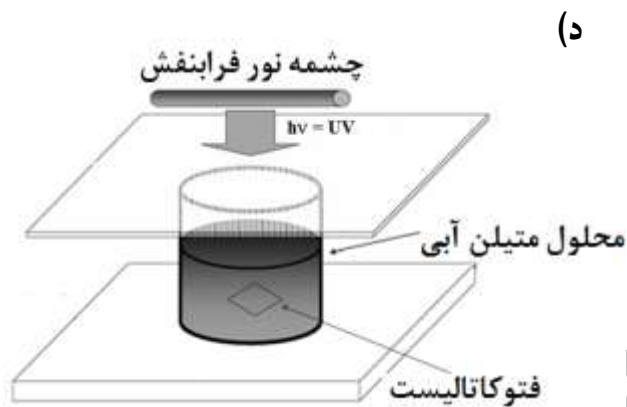
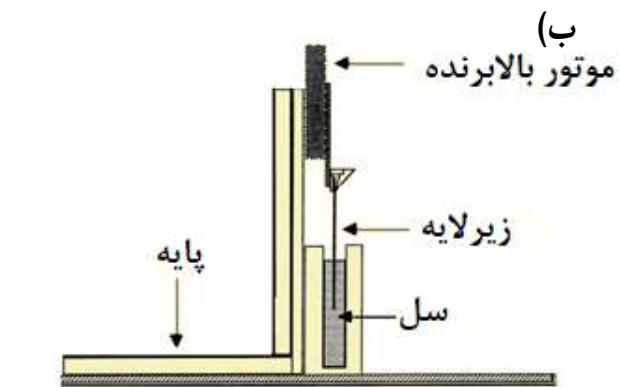
در یک میله‌ی شیشه‌ای به قطر ۲cm شکافی به ضخامت ۱mm (برابر ضخامت زیرلایه‌ی شیشه) ایجاد گردید. نمونه‌های شیشه‌ای که لایه‌ی نازک دانه‌ای ZnO روی آن‌ها رشد داده شده بود، با آب مقطر شسته شده و داخل این شکاف قرار گرفت تا به صورت افقی نگه داشته شود. سپس میله‌ی شیشه‌ای و زیرلایه داخل محلول و بر روی همزن

^۳Beer-Lambert equation

^۱Photo-degradation

^۲Methylene Blue

میکروسکوپ نیروی اتمی (Thermo Microscope)



(AFM, Autoprobe CP-Research) استفاده شد.

شکل ۱: الف) سیستم مورد استفاده در روش غوطه وری سل ژل. ب) طرحواره‌ای از اجزای اساسی دستگاه لایه نشانی غوطه وری. ج) طرحواره‌ای از سیستم مورد استفاده برای رشد نانومیله‌ها به روش هیدروترمال. د) طرحواره‌ای از سیستم آزمایش فتوکاتالیستی.

۳ نتایج و بحث

لایه نازک دانه‌ای ZnO

تصویر دوبعدی AFM لایه نازک ZnO در شکل ۲ (الف) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، دانه‌ای بودن سطح لایه کاملاً واضح است. بر اساس تصاویر AFM، قطر متوسط

برای تحلیل نتایج AFM بدست آمده و بدست آوردن پارامترهای سطح، از نرم افزار (Scanning Probe Image Processor) ویرایش ۴,۲,۰,۰ استفاده گردید. به منظور مطالعه مورفولوژی لایه‌های ساخته شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, JEOL JSM 7001F) بکار گرفته شد. ساختار کریستالی نانوساختارهای روی اکسید سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) (Philips, PW 1800) مطالعه گردید.

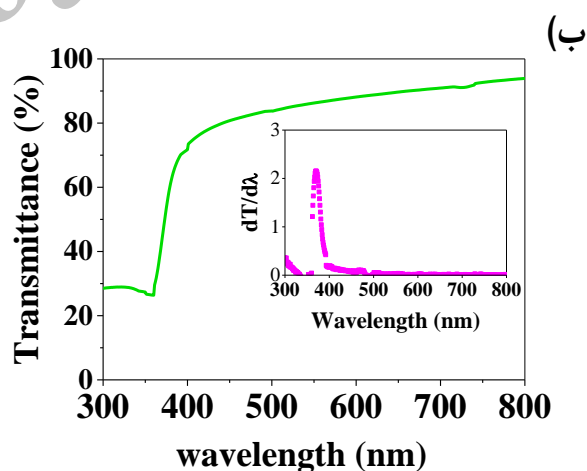
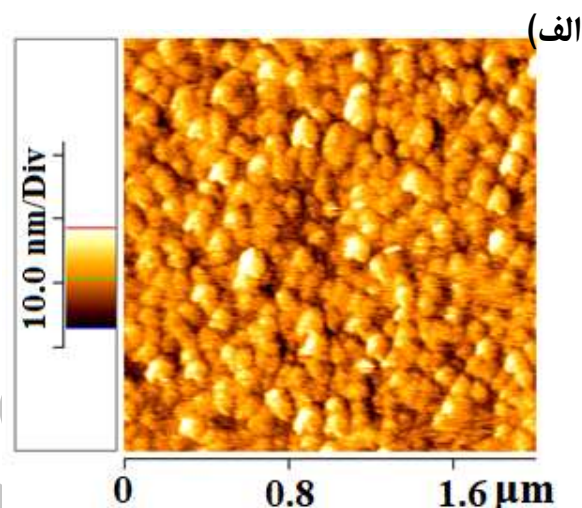
X-ray Diffraction

است. طیف عبور بدست آمده و لبه‌ی جذب آن همانند طیف عبور استاندارد لایه‌های نازک ZnO است [۸، ۲۵]. میزان عبور لایه در محدوده‌ی نور مرئی بین ۸۰ تا ۹۰ درصد است که حکایت از شفافیت نسبتاً بالایی نمونه سنتز شده دارد. شفافیت لایه‌های نازک ZnO با ساختار پیوسته و غیر دانه‌ای در محدوده نور مرئی بالای ۹۰ درصد است. کمتر بودن میزان عبور (و عبارتی میزان شفافیت) لایه نازک دانه‌ای مربوط به پراکندگی بیشتر نور توسط این نوع لایه‌هاست. وجود دانه‌ها بر سطح لایه نازک ZnO پراکندگی نور را افزایش داده و به همین دلیل میزان عبور و شفافیت نمونه کاهش می‌یابد [۲۶]. با استفاده از نمودار مشتق عبور لایه‌ها به طول موج (dT/dλ) بر حسب طول موج، می‌توان انرژی گاف را محاسبه نمود. در این نمودار، در یک طول موج خاص یک بیشینه به وجود می‌آید. این طول موج، همان طول موج لبه جذب است [۲۳، ۲۷]. با استفاده از طول موج بدست آمده و قراردادن آن در رابطه $E_g = \frac{hc}{\lambda}$ ، می‌توان انرژی گاف نمونه‌ی ساخت شده را تعیین نمود. این نمودار برای لایه نازک دانه‌ای ZnO در داخل شکل ۲ (ب) رسم شده است. این نمودار یک بیشینه در طول موج ۳۷۰ نانومتر از خود نشان می‌دهد که متناظر با انرژی گاف ۳/۳۵ eV است، که با گزارش‌های دیگر در مورد سنتز نانوساختارهای ZnO همخوانی دارد [۲۸، ۲۹].

نانومیله‌های ZnO

در شکل ۳ تصاویر AFM مربوط به نانومیله‌های رشدیافته به ازای مقادیر مختلف غلظت NaOH نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، این تصاویر نشان دهنده‌ی تشکیل نانومیله‌ها با توزیع نسبتاً یکنواخت می‌باشد. بجز نمونه ZNR12 که اثری از رشد نانومیله در آن دیده نمی‌شود. واضح‌ترین تصویر از رشد نانومیله‌ها در نمونه ZNR10 دیده می‌شود. پارامترهای کمی مربوط به نمونه‌ها که از تصاویر AFM بدست آمده است در جدول ۱ لیست شده است. در نمونه‌ی ZNR5، مقدار زبری جذر میانگین مربعی برابر ۸/۲۵ nm است، که نسبت به لایه‌ی دانه‌ای (۶/۲nm) اندکی

دانه‌ها حدود 100 ± 5 nm و زبری جذر میانگین مربعی^۱ لایه و نسبت سطحی^۲ آن (S_r) به ترتیب حدود 0.2 ± 0.2 و $6/2$ و ۱/۰۴۵ تعیین گردید. وضوح دانه‌بندی در تصاویر AFM به همراه زبری سطح و قطر متوسط مناسب لایه‌ها، نشان می‌دهند که لایه نازک بدست آمده بستر بسیار مناسبی برای رشد نانومیله‌ها در مرحله‌ی بعدی خواهد بود [۲۴].



شکل ۲: (الف) تصویر دوبعدی AFM از لایه نازک دانه‌ای ZnO. (ب) طیف عبور اپتیکی لایه نازک دانه‌ای ZnO. تصویر داخلی شکل ب عبارت است از نمودار مشتق عبور نسبت به طول موج (dT/dλ) بر حسب طول موج.

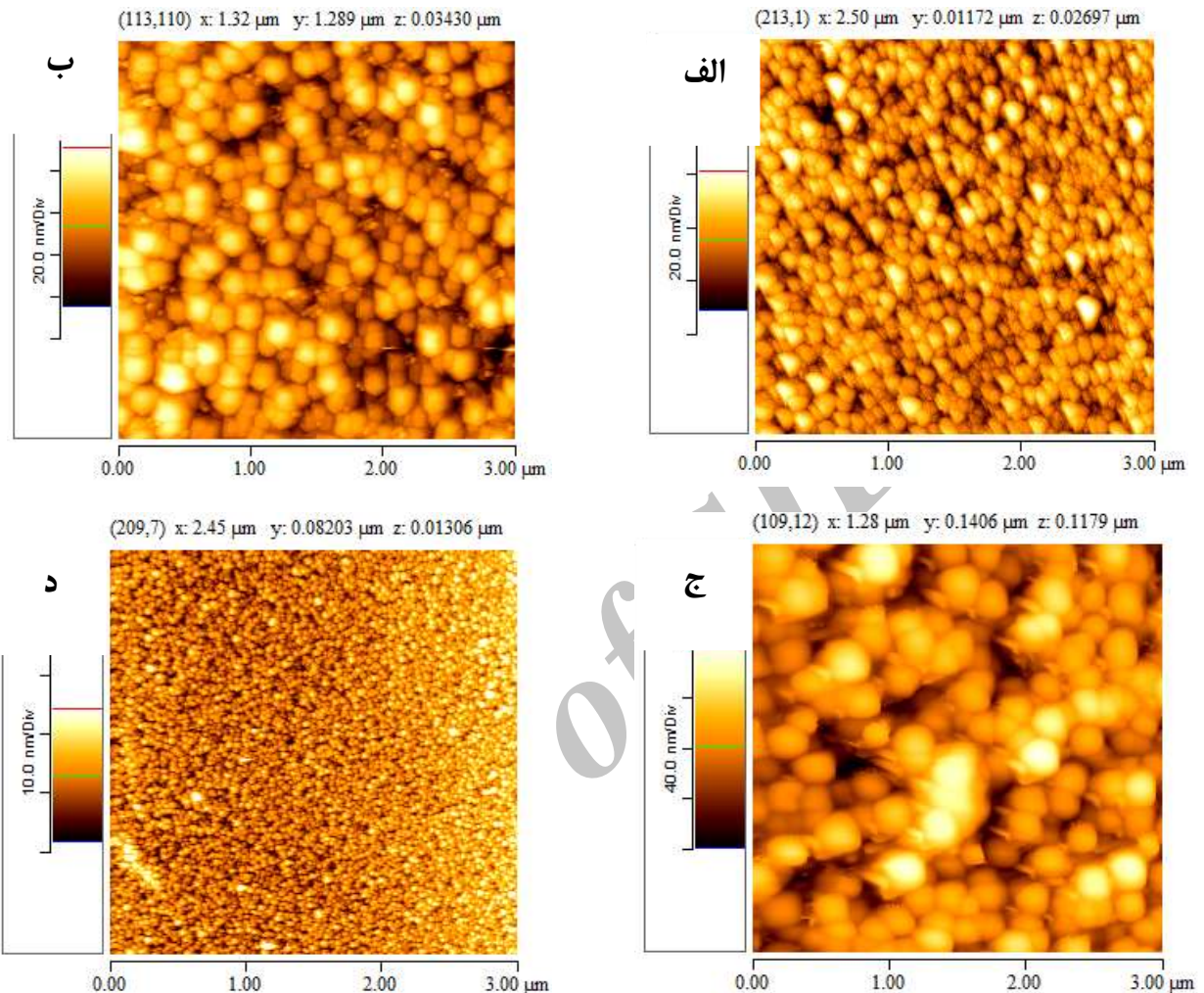
میزان عبور لایه نازک دانه‌ای ZnO در محدوده طول موجی $300 < \lambda < 800$ nm در شکل ۲ (ب) نشان داده شده

^۱Surface ratio

^۲RMS roughness

قابل توجهی افزایش می‌یابد. بی‌شترین زبری یعنی $23/1 \text{ nm}$ برای نمونه‌ی ZNR10 حاصل شده است.

افزایش داشته است. این امر نشان‌دهنده‌ی رشد ناچیز نانومیله‌ها می‌باشد. با افزایش غلظت NaOH در مرحله هیدروترمال، زبری سطح و میانگین قطر نانومیله‌ها به میزان



شکل ۳: تصاویر AFM نانومیله‌های ZnO (الف) ZNR5 (ب) ZNR8 (ج) ZNR10 و (د) ZNR12

نمی‌دهد (جدول ۱). در نمونه‌ی ZNR8 نانومیله‌ها به خوبی رشد کرده‌اند و تقریباً بر زیرلایه عمودند (شکل ۴ ب). اما توزیع نانومیله‌ها یکنواختی مطلوبی ندارد. برخی از نانومیله‌ها

جدول ۱: نتایج حاصل از مشاهدات AFM برای نانومیله‌های ZnO تهیه شده در غلظت‌های مختلف NaOH

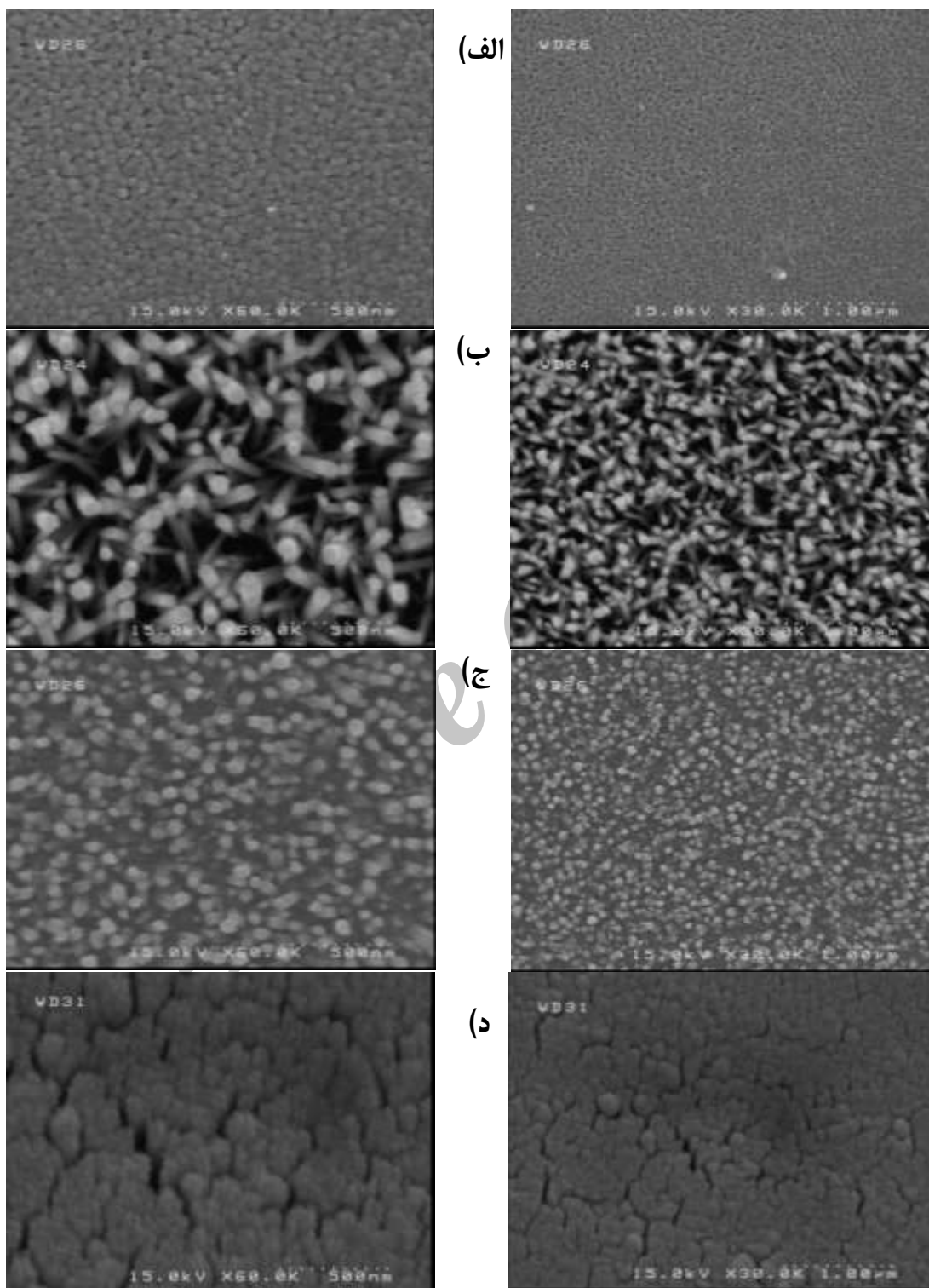
نام نمونه	غلظت NaOH (M)	Rms (nm)	S_r	قطر متوسط میله‌ها (nm)
ZNR5	۰/۰۵	۸/۲۵	۱/۰۷۴	۱۳۰
ZNR8	۰/۰۸	۱۵/۸	۱/۰۸۳	۲۱۵
ZNR10	۰/۱	۲۳/۱	۱/۰۹۴	۲۲۵
ZNR12	۰/۱۲	۲/۹	۱/۰۰۶	---

نازک و دارای قطری در حدود 50 nm و برخی ضخیم و دارای قطری حدود 100 nm می‌باشند. در نمونه‌ی ZNR10 (شکل

با افزایش بیشتر غلظت NaOH یعنی نمونه ZNR12، زبری سطح به شدت کاهش می‌یابد و به مقدار $2/9 \text{ nm}$ می‌رسد. این مقدار حتی از لایه‌ی نازک دانه‌ای ($6/2 \text{ nm}$) کمتر است. با این میزان غلظت NaOH، نه تنها نانومیله‌ها رشد نکرده‌اند بلکه لایه‌ی دانه‌ای نیز خورده شده است.

در شکل ۴ تصاویر SEM از نانومیله‌های ZnO در دو مقیاس $1 \mu\text{m}$ و 500 nm نشان داده شده است. شکل ۴ (الف) نشان می‌دهد که ساختار دانه‌ای چندان تغییری نکرده و نانومیله‌ها بخوبی رشد نکرده‌اند. به همین دلیل زبری سطح این نمونه نسبت به لایه نازک دانه‌ای تفاوت زیادی از خود نشان

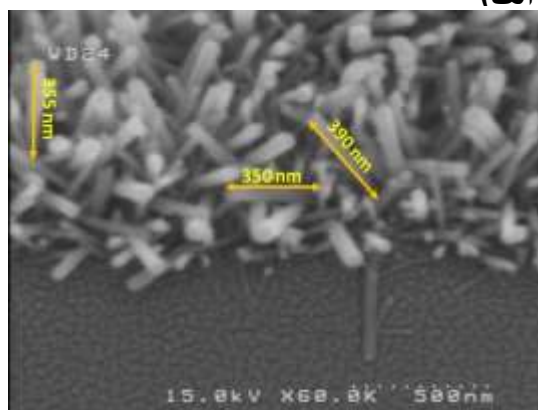
۴ ج)، رشد نانومیله‌ها کاملاً بر زیرلایه عمود بوده و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر از حالت قبلی است. قطر متوسط نانومیله‌ها در این حالت حدود 70 ± 5 nm است، و ساختار شش‌گوشی



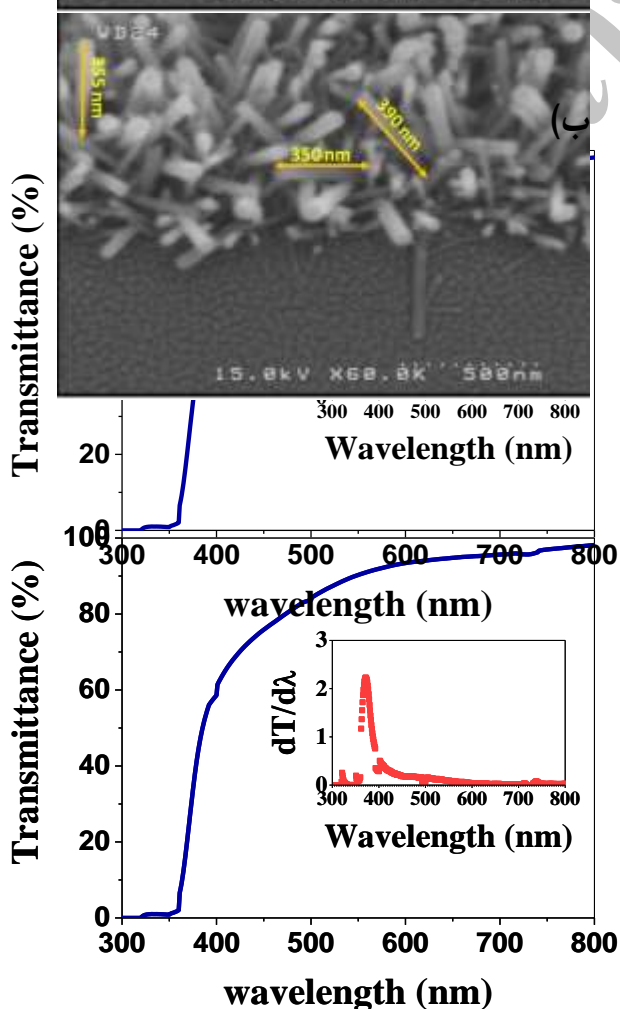
شکل ۴: تصاویر SEM با خط مقیاس $1 \mu\text{m}$ (تصاویر سمت راست) و 500 nm (تصاویر سمت چپ) مربوط به نانومیله‌های ZnO، نمونه‌های الف) ZNR5 (ب) ZNR8 (ج) ZNR10 و د) ZNR12

وورتزیت ZnO می‌باشد و معیاری از رشد عمودی نانومیله‌ها در جهت محور c ساختار وورتزیت، یعنی عمود بر زیرلایه، می‌باشد. ضعیف بودن این قله در نمونه ZNR5 بیانگر این مسئله است که نانومیله‌ها رشد چندانی نداشته‌اند. در نمونه‌ی ZNR8 قله‌ی مربوط به صفحه (۰۰۲) بسیار واضح است و شدت بالایی دارد، که نشان می‌دهد نانومیله‌ها بخوبی در راستای عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند. شدت و وضوح این قله در نمونه ZNR10 از دیگر نمونه‌ها بیشتر است. در نتیجه در این نمونه تقریباً تمام نانومیله‌ها بصورت عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند که تصاویر SEM این نمونه نیز موید همین مطلب است.

(الف)



(ب)



نوک آن‌ها نیز بوضوح قابل مشاهده است. در نمونه‌ی ZNR12 که غلظت NaOH برابر ۰/۱۲ M بوده است، سطحی هموار دیده می‌شود. در این حالت نه تنها نانومیله‌ها رشد نکرده‌اند بلکه لایه‌ی دانه‌ای نیز خورده شده است (شکل ۴ د).

برای بدست آوردن طول نانومیله‌های رشد یافته در حالت بهینه (نمونه ZNR10) از تصویر مقطع عرضی SEM استفاده شد، که نتیجه آن در

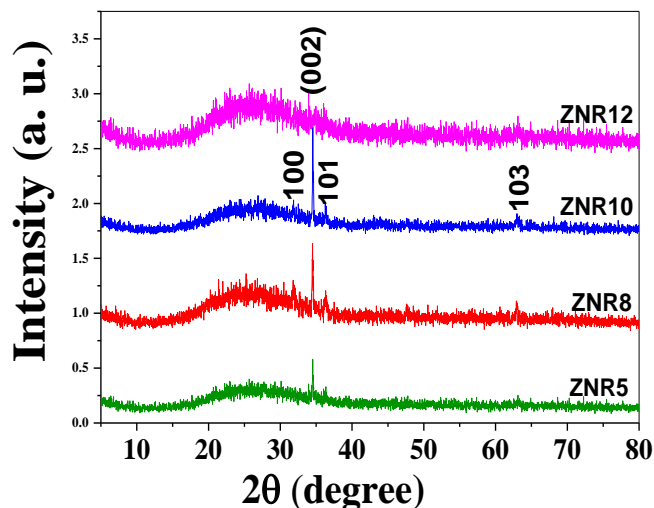
الف نشان داده شده است. طول برخی از نانومیله‌ها روی شکل مشخص شده است. با توجه به این تصویر، طول متوسط نانومیله‌ها تقریباً 360 ± 10 nm تعیین گردید.

منحنی طیف عبور به همراه نمودار مشتق عبور به طول موج برحسب طول موج برای نمونه‌ی بهینه یعنی ZNR10 در

(ب) نشان داده شده است. در مقایسه با میزان عبور لایه نازک (شکل ۲ ب)، نمونه‌ی ZNR10 اندکی شفافیت کمتری دارد که با توجه به ضخامت بیشتر لایه در این نمونه منطقی است. لبه جذب نانولوله‌ها همانند لایه نازک دانه‌ای در طول موج 370 nm (مکان قله بیشینه در نمودار $dT/d\lambda$ بر حسب λ) واقع است. که متناظر با انرژی گاف $3/35$ eV می‌باشد. این لبه‌ی جذب و انرژی گاف متناظر با لبه‌ی جذب ZnO است. که با نتایج گزارشات دیگر سازگاری دارد [۲۸، ۲۹].

برای تایید سنتز نمونه‌ها در فاز کریستالی ZnO از تحلیل الگوهای XRD نمونه‌ها استفاده شد. طیف XRD نانوساختارهای تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار هگزاگونال وورتزیت ZnO هستند. قله‌های اصلی این فاز مطابق با کارت استاندارد مربوط به XRD یعنی شماره ۲۲۰۵-۷۹ در زاویه $2\theta_B$ برابر با $31/8^\circ$ ، $34/4^\circ$ ، $36/3^\circ$ و $62/9^\circ$ درجه، به خوبی دیده می‌شوند.

برای نمونه‌ی ZNR5 قله‌ی ضعیفی در $34/4^\circ = 2\theta_B$ مشاهده می‌شود. این قله مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) فاز



شکل ۶: طیف XRD مربوط به نانومیله‌های ZnO تهیه شده تحت غلظت-های مختلف NaOH.

در این رابطه λ طول موج X شعاع θ_B زاویه براگ مربوط به قله مشاهده شده‌ی مورد نظر می‌باشد [۳۰]. با استفاده از روابط (۲) و (۳) می‌توان پارامترهای شبکه‌ی a و c را محاسبه نمود. با قرار دادن $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ و با استفاده از قله‌ی مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۰۰۲) و همچنین صفحه (۱۰۱)، مقادیر $5/234^\circ \text{A}$ و $3/241^\circ \text{A}$ به ترتیب برای پارامترهای شبکه‌ی c و a محاسبه گردید. که به خوبی با مقادیر مندرج در کارت استاندارد مربوط به XRD یعنی شماره ۲۲۰۵-۷۹ تطابق دارد. نسبت c/a بدست آمده برای نمونه‌ها برابر $1/61$ است که بخوبی با مقدار نظری این نسبت (۱/۶۳) برای ساختار هگزاگونال مطابقت دارد [۳۱].

مکانیزم رشد نانومیله‌های ZnO

لایه‌های نازک دانه‌ای ZnO که در دمای 500°C پخت می‌شوند، به خوبی کریستاله می‌شوند. (عموماً در جهت صفحه‌ی (۰۰۲)). از آنجائیکه این صفحه در ساختار کریستالی وورتزیت ZnO کمترین انرژی آزاد را دارد، کریستاله شدن هسته‌های ZnO و رشد و ضخیم شدن آنها اکثراً در جهت [۰۰۲] یعنی در جهت محور c این ساختار است. لذا زیرلایه‌ی دانه‌ای ZnO جهت c را، که عمود بر

شکل ۵: الف) تصویر SEM مقطع عرضی و ب) منحنی عبور بر حسب طول موج بدست آمده برای نمونه‌ی ZNR10. شکل داخلی (ب) عبارت است از نمودار مشتق عبور به طول موج بر حسب طول موج.

طیف XRD نمونه ZNR12 تقریباً هیچ قله‌ی مشخصه‌ای از خود نشان نمی‌دهد و قله مربوط به صفحه (۰۰۲) نیز کاملاً از رفته است. این مسأله نشان می‌دهد که در این نمونه نانومیله‌ها هیچ رشدی نداشته‌اند و حتی لایه‌ی نازک دانه‌ای نیز خورده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود، تمام نتایج آنالیز XRD با نتایج AFM و SEM بخوبی با یکدیگر همخوانی دارند. با استفاده از پهنای قله‌ی بیشینه، می‌توان اندازه‌ی بزرگترین بلورک در نمونه را تخمین زد. این کار با استفاده از رابطه شرر^۱ به صورت زیر انجام می‌شود:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج X شعاع θ_B زاویه براگ مربوط به قله‌ی مشاهده شده‌ی مورد نظر، β پهنای قله‌ی مربوطه در نصف ارتفاع برحسب رادیان، 0.9 ضریب تصحیحی است که در این رابطه وارد می‌شود و D اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها است [۳۰]. با قرار دادن $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ و با استفاده از قله‌ی مربوط به صفحه‌ی کریستالی (۰۰۲) برای نمونه‌ی ZNR10 که در آن $\theta_B = 34/4^\circ$ و $\beta = 0.035$ رادیان می‌باشد، با استفاده از رابطه‌ی شرر (۱) اندازه‌ی بلورک‌ها، D برابر 48 nm تخمین زده می‌شود. فاصله‌ی بین صفحات کریستالی در ساختار هگزاگونال را می‌توان از رابطه‌ی زیر محاسبه نمود:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2)$$

که d_{hkl} فاصله‌ی صفحات کریستالی با شاخص میلر (hkl) می‌باشد و a و c پارامترهای شبکه در ساختار هگزاگونال هستند [۳۰]. همچنین با توجه به قانون براگ داریم:

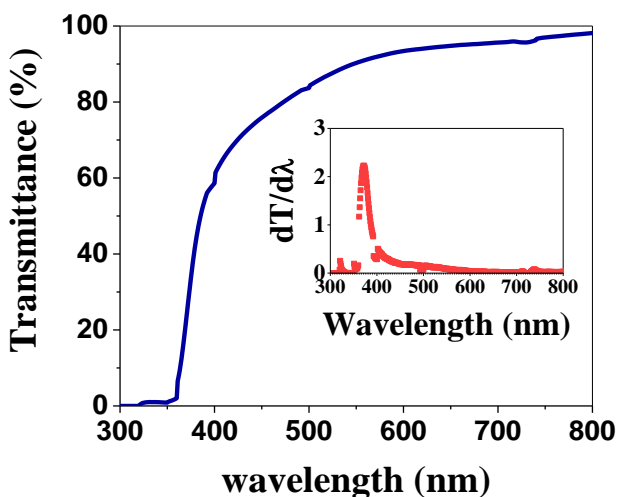
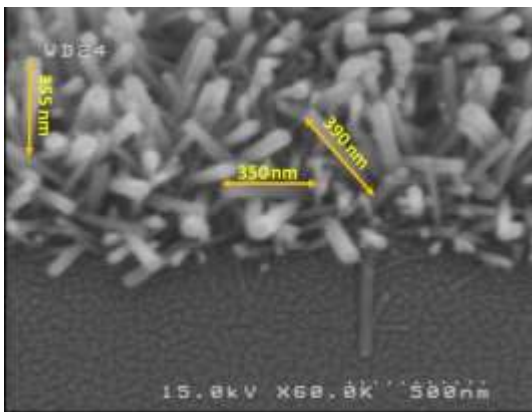
$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (3)$$

^۱Bragg

^۱Scherrer

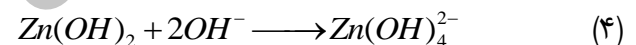
در غلظت‌های پایین NaOH (نمونه ZNR5)، به علت پایین بودن میزان OH^- معادله‌ی ۶ غالباً تا مرحله‌ی تشکیل رسوب سفید رنگ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ پیش می‌رود و تشکیل و لایه‌نشانی ZnO اندک است. لذا نانومیله‌ها رشد کمی دارند و افزایش زبری سطح نسبت به لایه‌ی دانه‌ای قابل توجه نیست (جدول ۱). با افزایش غلظت NaOH (نمونه‌های ZNR8 و ZNR10)، معادله‌ی ۶ تا آخر پیش می‌رود و تشکیل کریستال‌های ZnO بر روی زیرلایه غالب می‌شود. در نتیجه نانومیله‌ها به خوبی رشد می‌کنند (جدول ۱).

ب و ج). زبری سطح در این شرایط بسیار بالا می‌رود (جدول ۱). در نمونه‌ی ZNR12، به دلیل افزایش خاصیت بازی محلول، معادله‌ی ۵ غالب می‌شود. در نتیجه نه تنها نانومیله‌ای رشد نمی‌کند، بلکه لایه‌ی دانه‌ای ZnO نیز خورده می‌شود. تصاویر SEM تهیه شده از ساختارهایی که در این شرایط تهیه شده‌اند (جدول ۱).

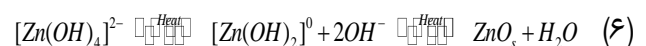
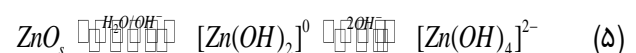


زیرلایه است، برای رشد نانومیله‌ها مرجع می‌کند [۲۴]. انرژی فصل مشترک بین زیرلایه/ ZnO معمولاً کمتر از محلول/ ZnO است. بنابراین هسته‌ها بیشتر تمایل دارند روی زیرلایه تشکیل شوند (هسته‌بندی ناهمگن) تا در محلول (هسته‌بندی همگن). بنابراین هرگونه پدیده‌ی جذب در فصل مشترک، انرژی آزاد را به نفع رشد یک‌بعدی ZnO کاهش می‌دهد [۳۲].

هنگامیکه زینک نیترات در آب حل می‌شود. یون‌های Zn^{2+} به صورت $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ آبیوشی می‌شوند. از طرف دیگر با حل شدن سدیم هیدروکسید در آب، یون هیدروکسید (OH^-) تولید می‌شود. هنگامی که غلظت یون هیدروکسید پایین است، رسوب سفید رنگ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ تشکیل می‌شود. ثابت حاصلضرب حلالیت این رسوب از مرتبه‌ی 10^{-17} M^{-3} می‌باشد [۳۳، ۳۴]. لذا با کمترین میزان OH^- ، در حدود 10^{-7} M رسوب $\text{Zn}(\text{OH})_2$ تشکیل خواهد شد. افزودن OH^- به محلول (افزایش مقدار NaOH) باعث می‌شود رسوب هیدروکسید روی ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) در اثر واکنش با OH^- حل شود.



از آنجا که ZnO یک اکسید آفوتر است، در محیط بازی خورده می‌شود. به این صورت که با مولکول‌های آب و یون‌های OH^- واکنش داده و در نهایت به $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ تبدیل می‌شود. این واکنش برگشت‌پذیر است و $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ می‌تواند به ZnO تبدیل شود، که اینکار با حرارت دادن محلول انجام می‌شود. هنگامی که دما بالا می‌رود، تعادل واکنش به سمت تولید $\text{Zn}(\text{OH})_2$ و سپس تولید و لایه‌نشانی ZnO پیش می‌رود. واکنش‌های خورده شدن ZnO بازنشانی آن به طور خلاصه به صورت زیر است [۳۵]:



K_{sp} : solubility product constant

(د) بخوبی نشان دهندهی این واقعیت هستند.

بررسی خاصیت فتوکاتالیستی نانومیمله‌های ZnO

برای بررسی واکنش تجزیه متیلن آبی توسط لایه‌های نازک سنتز شده، از قانون بیر-لامبرت به شرح زیر استفاده می‌شود. قانون بیر-لامبرت رابطه خطی بین میزان جذب نور و غلظت ماده جذب است که عموماً به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$A = \varepsilon \times b \times c \quad (7)$$

که در آن A میزان جذب نمونه (بدون بعد)، b طول مسیر (فاصله‌ای که نور در ماده می‌پیماید بر حسب سانتی متر)، c غلظت گونه جذب شده در ماده بر حسب (mol.lit^{-1}) و ε ضریب جذب مولی ماده جذب $(\text{lit.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ هستند. از آنجا که ε و b ثابت هستند، پارامتر A رابطه‌ی خطی با پارامتر c دارد [۳۶]. لذا می‌توان نوشت:

$$A = mc \quad (8)$$

که در آن m ضریبی ثابت در نظر گرفته می‌شود. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV/Vis (مدل Jascow - V530) می‌توان میزان عبور نمونه (T) را بدست آورد. با فرض ناچیز بودن بازتاب نور از محلول متیلن آبی، میزان جذب و عبور نمونه به وسیله رابطه زیر با هم در ارتباط هستند:

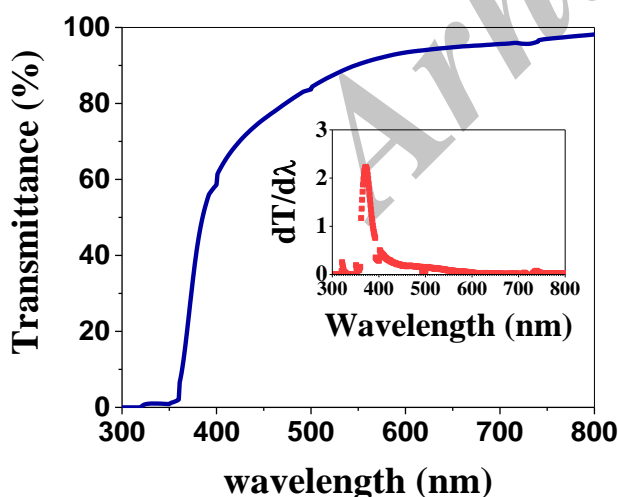
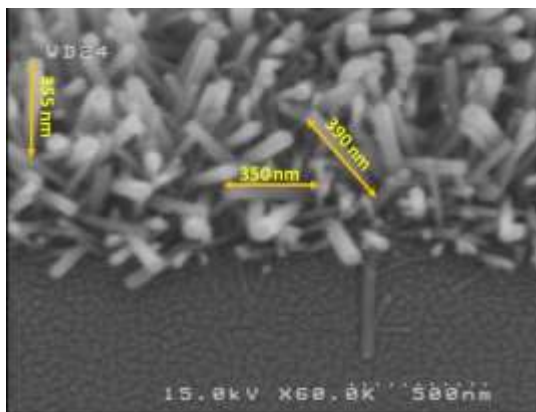
$$A = \text{Log}(T) \quad (9)$$

برای استفاده از این قانون به یک طول موج خاص نیاز داریم. بهتر است از طول موج ماکزیمم که در آن جذب نمونه به بیشترین مقدار خود می‌رسد استفاده شود، زیرا در این طول موج جذب گونه مورد آنالیز بیشترین مقدار خود را دارد که باعث افزایش حساسیت می‌شود. هم‌چنین در این طول موج خطای دستگاه به حداقل مقدار خود می‌رسد. برای متیلن آبی بیشترین جذب در طول موج 664 nm است $(\lambda_{\text{max}}=664)$ [۳۶].

واکنش‌های فتوکاتالیستی که در آن یک آلاینده بر روی سطح یک فتوکاتالیست و در حضور نور تجزیه می‌گردد، معمولاً از مرتبه‌ی اول است. به این معنی که می‌توان رابطه‌ی بین سرعت واکنش تجزیه (R) و غلظت آلاینده ($[C_p]$) را به صورت زیر تعریف کرد:

$$R = k[C_p] \quad (10)$$

در این رابطه k ، که عددی بین صفر و یک است، ثابت سرعت واکنش (نرخ واکنش کاتالیستی) می‌باشد. برای بررسی نرخ واکنش کاتالیستی نمونه‌ها نمودار لگاریتمی غلظت $\text{Ln}(C/C_0)$ بر حسب زمان‌های تابش نور UV استفاده شده

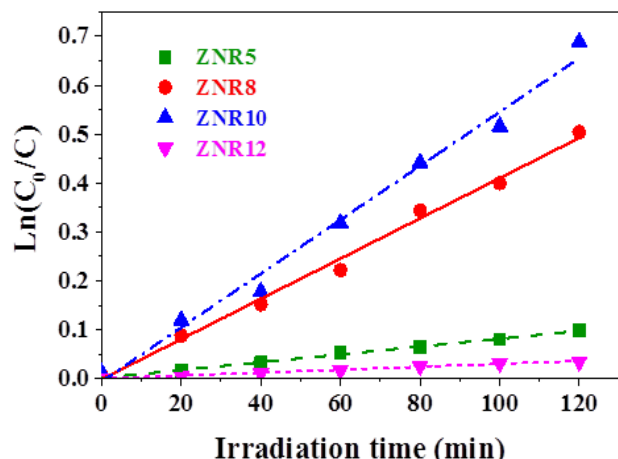


[‡] The molar absorptive

[‡] Beer-Lambert Law

[‡] The Path Length

نمونه باشد. با توجه به داده‌های جدول ۱، بالاترین زبری مربوط به نمونه‌ی ZNR10 می‌باشد. همچنین طبق نتایج تصاویر SEM و طیف‌های XRD، نانومیل‌های ZNO در نمونه‌ی ZNR10 کاملاً بر سطح زیرلایه عمود رشد کرده و نسبت به نمونه‌ی ZNR8 از یکنواختی بیشتری برخوردار هستند.



شکل ۷: نمودار لگاریتم تغییرات نسبی غلظت بر حسب زمان‌های مختلف تابش نور UV در حضور نانومیل‌های ZnO تهیه شده تحت غلظت‌های مختلف NaOH.

طی یک فرآیند فتوکاتالیستی بر روی سطح یک فتوکاتالیست نانوساختار، اگر نانوساختار دارای سطحی ناهمگون و غیرمنظم باشد، فتوالکترون‌های تولید شده وقتی در شبکه‌ی نانوذرات حرکت می‌کنند، در مسیر حرکت تصادفی خود با تله‌های زیادی مواجه می‌شوند و نمی‌توانند خود را به سطح رسانده و واکنش فتوکاتالیستی خود را انجام دهند. اما در هرچه ساختار منظم‌تر بوده و مانند نانوساختارهای کاملاً عمود، مسیر معینی برای حرکت حامل‌های بار وجود داشته باشد، تراورد فتوالکترون‌ها بسیار بالاتر بوده و در نتیجه بازدهی فرآیند فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۱۳، ۱۴]. نمونه‌ی ZNR10 بیشترین سطح مؤثر را داشته و نانومیل‌ها با نظم بیشتری عمود بر زیرلایه رشد کرده‌اند، لذا این نمونه بیشترین خاصیت فتوکاتالیستی را از خود نشان داده است.

۴ نتیجه گیری

است. این نمودار به صورت خطی است و شیب آن بر اساس رابطه‌ی (۱۱) نرخ واکنش کاتالیستی نمونه‌ها را می‌دهد [۳۶].

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (11)$$

در رابطه‌ی فوق t مدت زمان تابش نور UV بر سطح کاتالیست، C غلظت محلول متیلن آبی در زمان t بعد از تابش و C_0 غلظت اولیه‌ی محلول قبل از تابش نور UV هستند. هر چه مقدار k بزرگتر باشد (به سمت یک میل کند)، نمونه خاصیت کاتالیستی بهتری دارد.

در شکل ۷ نمودار لگاریتم تغییرات نسبی غلظت متیلن آبی در محلول در زمان‌های مختلف تابش نور UV در حضور کاتالیست نانو ساختار ZnO نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار غلظت NaOH فرآیند هیدروترمال تا ۰/۱ M، خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌های بدست آمده افزایش یافته و شیب نمودارهای مربوطه در شکل ۷ افزایش یافته است. اما با بیشتر شدن غلظت NaOH در نمونه‌ی ZNR12، شیب نمودار مربوطه به طور چشمگیری کاهش پیدا کرده است. با توجه به شیب نمودارها در شکل ۷، مقادیر نرخ واکنش فتوکاتالیستی (k) برای نمونه‌های ZNR5، ZNR8، ZNR10، ZNR12 به ترتیب ۰/۰۰۰۸، ۰/۰۰۴۱، ۰/۰۰۵۵ و ۰/۰۰۰۲ بر دقیقه بدست آمده است. فعالیت فتوکاتالیستی دو نمونه‌ی ZNR8 و ZNR10 یک مرتبه بزرگی بیشتر از دو نمونه‌ی دیگر است. همانگونه که آنالیزهای SEM و XRD نشان دادند، در نمونه‌ی ZNR5 هنوز نانومیل‌ها بخوبی رشد نکرده‌اند و در نمونه‌ی ZNR12 حتی مقداری از لایه‌ی نازک دانه‌ای نیز خورده شده است. همچنین طبق نتایج آنالیز AFM (جدول ۱) زبری سطح نمونه‌های ZNR5 و ZNR12 بسیار کمتر از نمونه‌های دیگر است. بنابراین این دو نمونه خاصیت فتوکاتالیستی بسیار کمتری نسبت به دو نمونه‌ی دیگر از خود نشان داده‌اند.

بالا بودن نسبت سطح به حجم یکی از پارامترهای بسیار مؤثر در افزایش خاصیت کاتالیستی و فتوکاتالیستی است [۱۵]. بالا بودن زبری سطح می‌تواند معیاری از بالا بودن سطح مؤثر

[2] V. Karthikeyan, S. Maniarasu, V. Manjunath, E. Ramasamy, G. Veerappan, "Hydrothermally tailored anatase TiO₂ nanoplates with exposed {111} facets for highly efficient dye-sensitized solar cells", *Solar Energy*, 147, 202-208, 2017.

[3] U. Alam, A. Khan, W. Raza, A. Khan, D. Bahnemann, M. Muneer, "Highly efficient Y and V co-doped ZnO photocatalyst with enhanced dye sensitized visible light photocatalytic activity", *Catalysis Today*, 284, 169-178, 2017.

[4] J. Wang, R. Chen, Y. Xia, G. Wang, H. Zhao, L. Xiang, S. Komarneni, "Cost-effective large-scale synthesis of oxygen-defective ZnO photocatalyst with superior activities under UV and visible light", *Ceramics International*, 43, 1870-1879, 2017.

[5] N. Wang, M. Liu, H. Tan, J. Liang, Q. Zhang, C. Wei, Y. Zhao, E.H. Sargent, X. Zhang, "Compound homojunction: heterojunction reduces bulk and interface recombination in ZnO photoanodes for water splitting", *Small*, 13, 2017.

[6] A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750-760, 2006.

[7] B. Bhanvase, T. Shende, S. Sonawane, "A review on graphene-TiO₂ and doped graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment", *Environmental Technology Reviews*, 6, 1-14, 2017.

[8] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, "Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis", *Thin Solid Films*, 605, 2-19, 2016.

[9] M. Ebrahimi, M. Samadi, S. Yousefzadeh, M. Soltani, A. Rahimi, T.-c. Chou, L.-C. Chen, K.-H. Chen, A.Z. Moshfegh, "Improved solar-driven photocatalytic activity of hybrid graphene quantum dots/ZnO nanowires: a direct Z-Scheme mechanism", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 367-375, 2017.

با استفاده از ترکیب روش سل-ژل و هیدروترومال، نانومیله‌های ZnO به صورت منظم و عمود بر زیرلایه رشد داده شدند. لایه‌ی نازک دانه‌ای ZnO به روش سل ژل لایه نشانی گردید تا هسته‌های رشد برای نانومیله‌ها در مرحله بعد (فرآیند هیدروترومال) فراهم شود. این امر باعث گردید تا بدون استفاده از اتوکلاو و در فشار اتاق و دمای پایین، نانومیله‌ها رشد کنند. در نتیجه فرآیند معرفی شده کاملاً بی‌خطر و بسیار مقرون به صرفه بوده و به آسانی قابل انجام است. تاثیر pH محلول در فرآیند هیدروترومال بر روی میزان و نحوه‌ی رشد نانومیله‌ها، از طریق تغییر غلظت NaOH به صورت مدون بررسی شده و مکانیزم شکل‌گیری نانومیله‌ها پیشنهاد گردید. در انتها، خاصیت فتوکاتالیستی نانومیله‌ها برای تجزیه متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ای که بالاترین زبری سطح را داشته و رشد نانومیله‌ها با نظم بیشتر و عمود بر زیرلایه بوده است، بالاترین خاصیت فتوکاتالیستی را از خود نشان داد. بالاتر بودن سطح مؤثر در این نمونه، هم میزان جذب نور را افزایش داده و هم مکان‌های فعال بیشتری را برای فعالیت فتوکاتالیستی فراهم می‌کند. آرایش منظم و عمودی نانومیله‌ها نیز باعث بهبود تراپرد فتوالکترون‌ها شده و اتلاف آنها را کاهش می‌دهد. همه این عوامل باعث می‌شوند که این نمونه، بهترین خاصیت فتوکاتالیستی را داشته باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه حکیم سبزواری و دانشگاه صنعتی شریف، تشکر و قدردانی می‌نمایند. همچنین نویسنده مسئول مقاله از پشتیبانی مالی صندوق حمایت از پژوهشگران کشور (کرسی فیزیک سطح و فصل مشترک) سپاسگزاری می‌نماید.

مراجع

[1] M. Grätzel, "The rise of highly efficient and stable perovskite solar cells", *Accounts of Chemical Research*, 50, 487-491, 2017.

light emitting diodes and lasers", *Nanotechnology*, 20, 332001, 2009.

[18] D. Agarwal, R. Chauhan, D. Avasthi, I. Sulania, D. Kabiraj, P. Thakur, K. Chae, A. Chawla, R. Chandra, S. Ogale, "VLS-like growth and characterizations of dense ZnO nanorods grown by e-beam process", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 035310, 2009.

[19] Z. Ye, T. Wang, S. Wu, X. Ji, Q. Zhang, "Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 189-194, 2017.

[20] M. Ebadi, Z. Zarghami, K. Motevalli, "40% Efficiency enhancement in solar cells using ZnO nanorods as shell prepared via novel hydrothermal synthesis", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 87, 199-204, 2017.

[21] S.V. Kurudirek, K.C. Pradel, C.J. Summers, "Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property", *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 700-709, 2017.

[22] S. Ghasaban, M. Atai, M. Imani, "Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis", *Materials Research Express*, 4, 035010, 2017.

[23] S. O'Brien, L.H.K. Koh, G.M. Crean, "ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process", *Thin Solid Films*, 516, 1391-1395, 2008.

[24] S.-H. Hu, Y.-C. Chen, C.-C. Hwang, C.-H. Peng, D.-C. Gong, "Development of a wet chemical method for the synthesis of arrayed ZnO nanorods", *Journal of Alloys and Compounds*, 500, L17-L21, 2010.

[25] L.V. Trandafilovic, D.J. Jovanovic, X. Zhang, S. Ptasinska, M.D. Dramicanin, "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu

[10] S.K. Le, T.S. Jiang, Y.W. Li, Q. Zhao, Y.Y. Li, W.B. Fang, M. Gong, "Highly efficient visible-light-driven mesoporous graphitic carbon nitride/ZnO nanocomposite photocatalysts", *Applied Catalysis B-Environmental*, 200, 601-610, 2017.

[11] A.M. Ali, E.A.C. Emanuelsson, D.A. Patterson, "Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism", *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 168-181, 2010.

[12] H. Li, Y. Zhang, J. Wang, "ZnO nanosheets derived from surfactant-directed process: growth mechanism, and Application in Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 1241-1246, 2012.

[13] Y.F. Zhu, W.Z. Shen, "Synthesis of ZnO compound nanostructures via a chemical route for photovoltaic applications", *Applied Surface Science*, 256, 7472-7477, 2010.

[14] C. Xu, P. Shin, L. Cao, D. Gao, "Preferential growth of long ZnO nanowire array and its application in dye-sensitized solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 125-129, 2010.

[15] A. Moshfegh, "Nanoparticle catalysts", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 233001, 2009.

[16] Y. Liu, W. Gao, "Decoration of ZnO nanorod arrays by Cu nanocrystals via magnetron sputtering", *International Journal of Modern Physics B*, 1744050, 2017.

[17] M. Willander, O. Nur, Q.X. Zhao, L.L. Yang, M. Lorenz, B.Q. Cao, J.Z. Pérez, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, A. Bakin, A. Behrends, M. Al-Suleiman, A. El-Shaer, A.C. Mofor, B. Postels, A. Waag, N. Boukos, A. Travlos, H.S. Kwack, J. Guinard, D.L.S. Dang, "Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth,

deposition", Japanese Journal of Applied Physics, 45, 7860, 2006.

[31] C. Kittel, Introduction to solid state physics, Wiley, 2005.

[32] O. Akhavan, M. Mehrabian, K. Mirabbaszadeh, R. Azimirad, "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod arrays for photocatalytic inactivation of bacteria", Journal of Physics D: Applied Physics, 42, 225305, 2009.

[33] R.A. Reichle, K.G. McCurdy, L.G. Hepler, "Zinc hydroxide: solubility product and hydroxy-complex stability constants from 12.5–75 C", Canadian Journal of Chemistry, 53, 3841-3845, 1975.

[34] W. Feitknecht, P. Schindler, "Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution", Pure and Applied Chemistry, 6, 125-206, 1963.

[35] M. Breedon, C. Rix, K. Kalantar-zadeh, "Seeded growth of ZnO nanorods from NaOH solutions", Materials Letters, 63, 249-251, 2009.

[36] M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, "The effect of growth parameters on photo-catalytic performance of the MAO-synthesized TiO₂ nano-porous layers", Materials Chemistry and Physics, 120, 582-589, 2010.

nanoparticles", Applied Catalysis B-Environmental, 203, 740-752, 2017.

[26] Q. Li, L.P. Zhu, Y.G. Li, X.Y. Zhang, W.Z. Niu, Y.M. Guo, Z.Z. Ye, "Highly conductive thin films of nonmetal F and B co-doped ZnO on flexible substrates: Experiment and first-principles calculations", Journal of Alloys and Compounds, 697, 156-160, 2017.

[27] M. Zirak, O. Moradlou, M. Bayati, Y. Nien, A. Moshfegh, "On the growth and photocatalytic activity of the vertically aligned ZnO nanorods grafted by CdS shells", Applied Surface Science, 273, 2015.

[28] K. Hurde, A. Lad, S. Kavar, B. Pawar, "Synthesis and characterization of nanocrystalline Zinc oxide thin films for optoelectronic applications", International Journal of Materials Science, 12, 9-16, 2017.

[29] F. Otieno, M. Airo, R.M. Erasmus, D.G. Billing, A. Quandt, D. Wamwangi, "Structural and spectroscopic analysis of ex-situ annealed RF sputtered aluminium doped zinc oxide thin films", Journal of Applied Physics, 122, 075303, 2017.

[30] Z. Bai Lin, S. Xiao Hua, G. Shi Shang, Z. Xing Zhong, W. Juan, W. Run, L. Jing, "Effect of thickness on the structure and properties of ZnO Thin Films prepared by pulsed laser