

Çiçek-benzeri ZnO Nanoçubuk ve Nanoplaka Yapıların Fotokatalitik Etkinliği

Memnune Kardeş, Meryem Tuğba İlhan, Beyza Nur Albay, Koray Öztürk

Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 41400 Gebze, Kocaeli

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Memnune Kardeş
memnunedaglar@gtu.edu.tr

Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received : 08/09/2022
Düzeltilme / Revised : 14/10/2022
Kabul / Accepted : 05/12/2022

Anahtar Kelimeler

Nanoçubuk
Nanoplaka
Çiçek-benzeri
ZnO
CBD
Fotokatalitik etki

Keywords

Nanorod
Nanoplate
Flower-like
ZnO
CBD
Photocatalytic effect

ORCID

Memnune Kardeş
<https://orcid.org/0000-0002-5073-6564>
Koray Öztürk
<https://orcid.org/0000-0003-1795-0777>

Özet

Bu çalışmada, düşük sıcaklık (~95°C) kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile tek boyutlu (1B) nanoçubuk ve iki boyutlu (2B) nanoplakaların bir araya gelerek oluşturduğu çiçek-benzeri ZnO nano yapılar sentezlenmiştir. CBD sulu çözelti konsantrasyonundaki değişime bağlı olarak, ZnO morfolojisi nanoçubuklardan nanoplakalara dönüşür. Öncü çözelti içerisinde OH⁻ iyon konsantrasyonu düşük olduğunda moleküller yüksek yüzey enerjili polar (001) düzlemine adsorbe olma eğilimindedir ve bu da c-ekseni boyunca hızlı büyüyen ZnO nanoçubuk yapı ile sonuçlanır. OH⁻ iyon konsantrasyonu arttığında, daha fazla OH⁻ iyonu tercihen ZnO'nun (001) düzleminde adsorbe olur ve ZnO nanokristalinin c-ekseni boyunca büyümesi baskılanır. Bu durumda, yapı [100] ve [101] yönleri boyunca yanlara doğru büyür ve ZnO nanoplaka yapı elde edilir. ZnO nano yapıların X-ışınları kırınımı (XRD) analizi ile hegzagonal "wurtzite" yapısına sahip oldukları teyit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) morfoloji incelemesi sonucunda da, elde edilen yapıların merkezden dışa doğru büyüyen çiçek-benzeri yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tozların fotokatalitik etkinlikleri sulu Asit Kırmızısı 88 (AR88) boyasının renk giderim verimleri cinsinden araştırılmıştır. ZnO nanoplakalardan oluşan çiçek-benzeri yapının renk giderim yüzdeleri, ZnO nanoçubukların neredeyse iki katıdır (~%82).

The Photocatalytic Activity of Flower-like ZnO Nanorod and Nanoplate Structures

Abstract

In this study, flower-like ZnO nanostructures formed by one-dimensional (1D) nanorods and two-dimensional (2D) nanoplates were synthesized by low temperature (~95°C) chemical bath deposition (CBD) method. ZnO morphology transforms from nanorod to nanoplate depending on the CBD solution concentration. When the OH⁻ ion concentration increases, more OH⁻ ions are preferentially adsorbed in the (001) plane of ZnO and the growth of the ZnO nanocrystal along the c-axis is suppressed. In this case, the structures grow lateral along the [100] and [101] directions and the ZnO nanoplate structure is obtained. It was confirmed that ZnO nanostructures have a hexagonal "wurtzite" structure by X-ray diffraction (XRD) analysis. As a result of the morphology examination with scanning electron microscopy (SEM), it was determined that the obtained structures had a flower-like structure growing from the center outward. The photocatalytic activities of the synthesized powders were examined in terms of the color removal efficiency of the aqueous Acid Red 88 (AR88) dye. The color removal percentages of the flower-like structure consisting of ZnO nanoplates were almost twice (~82%) of the ZnO nanorods.



1. GİRİŞ

Çinko oksit (ZnO), oda sıcaklığında 3.37 eV doğrudan bant aralığına ve 60 meV'lik yüksek uyurma bağlanma enerjisine sahip bir yarı iletkenidir. ZnO üstün özellikleri nedeniyle optik, elektriksel, optoelektronik, fotovoltaik ve fotokatalitik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır¹. Özellikle tek boyutlu (1B) nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler veya iki boyutlu (2B) nanoplakalar ve nanolevhalar, nano cihazlar için yapı taşları olarak kabul edilmektedir. 1B ve 2B nanoyapıların bir araya gelmesiyle oluşan üç boyutlu (3B) çiçek-benzeri ZnO yapıları, fotolüminesans ve fotokatalizdeki gelişmiş performanslarından dolayı son yıllarda yoğun ilgi çekmektedir^{2,3}. Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyleri ile organik kirleticiler arasındaki ara yüzde meydana geldiğinden, yüzey atomik düzenlemelerini ve koordinasyonunu etkileyen katalizörün morfolojisi fotokatalitik süreçte önemli rol oynamaktadır. Nanotüp, nanoçubuk, nanoçiçek ve nanotel gibi ZnO nanoyapıların fotokatalizör uygulamalarına ilişkin birçok inceleme mevcuttur^{4,5}. Xu vd., tek fazlı ZnO'nun boyut ve şekilleri üzerindeki kontrolün, fotokatalitik aktivitelerine önemli ölçüde katkıda bulunduğunu göstermişlerdir⁶. Lu vd., plaka ve çiçek-benzeri ZnO'nun sulu rodamin B (RhB) boya çözeltisinin fotokatalitik bozunma verimliliğini karşılaştırmıştır. Üç boyutlu çiçek-benzeri ZnO'nun UV bölgede foto-uyarılmış elektron-boşluk çiftlerinin daha verimli bir şekilde ayrılmasını sağlayarak, yüksek performans sunduğunu tespit edilmişlerdir⁷. Amir vd. ise, küresel ve çiçek-benzeri ZnO nanoyapılar ile UV ışınması altında metilen mavisinin (MB) fotobozunmasını incelemiştir. Küresel morfolojiye sahip ZnO'nun özgül yüzey alanının (98 m²/gr) çiçek benzeri ZnO'ya (22,9 m²/gr) göre oldukça yüksek olmasının fotokatalitik performansı doğrudan etkilediğini vurgulamışlardır⁴.

3B çiçek-benzeri nanoyapılar, hidrotermal, kimyasal banyo biriktirme (CBD), sol-jel ve sprej piroliz gibi birçok farklı yöntemle sentezlenebilmektedir^{8,9}. Bu yöntemler arasında CBD, düşük sıcaklık (<100 °C) ve oldukça sınırlı ekipman gereksinimi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, nanoyapıların boyut, şekil ve oryantasyon açısından kontrollü büyümesi kritik bir öneme sahiptir ve çözelti kimyası, konsantrasyonu, pH'ı ve reaksiyon süresi ve banyo sıcaklığı gibi koşulların kontrolü ile hedeflenen yapılar elde edilebilmektedir^{10,11}.

Bu çalışmada, düşük sıcaklıkta (~95°C) CBD yöntemiyle çok sayıda nanoçubuk ve nanoplakadan oluşan üç boyutlu (3D) çiçek-benzeri ZnO yapıları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. ZnO nanoyapıların morfoloji kontrolünde, Zn²⁺/OH⁻ molar oranı kritik bir öneme sahiptir¹². ZnO çekirdekleri, elektrostatik etkileşim nedeniyle c-ekseni boyunca büyüme eğilimindedir ve büyüme [001] yönünde tercihli yönelmeye sahip tek boyutlu nanoçubuk yapı ile sonuçlanır. Artan OH⁻ iyon konsantrasyonu ile birlikte [001] yönündeki büyüme baskılanarak yanal yönde büyüme ile nanoplaka yapı elde edilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, hegzametilen tetraminin (HMTA), OH⁻ iyon sağlayıcısı (pH düzenleyici) etkisine ilaveten OH⁻ iyonların nanoçubukların yan duvarlarına adsorbe edilmesini ve c-ekseni boyunca anizotropik büyümeyi teşvik eden kapama ajanı olarak da görev yaptığı ortaya konmuştur¹³. Bu nedenle, nanoçubuk esaslı yapı sentezlenirken OH⁻ iyon kaynağı olarak HMTA tercih edilmiştir. Nanoçubuk ve nanoplakaların oluşturduğu 3B hiyerarşik çiçek-benzeri

ZnO yapıların fotokatalitik etkinlikleri, AR88 boya çözeltisinin renk giderim verimleri cinsinden tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın temel amacı;

- Düşük sıcaklıkta (~95 °C) kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemiyle nanoçubuklardan ve nanoplakalardan oluşan 3B çiçek-benzeri ZnO nanoyapıların sentezlenmesi.
- Çiçek-benzeri ZnO nanoyapıların fotokatalitik etkinliklerinin renk giderim verimi cinsinden karşılaştırılması.

2. YÖNTEM

3B çiçek-benzeri nanoyapıların sentezlenmesi için CBD öncü çözeltisinde Zn²⁺ iyon kaynağı olarak çinko nitrat hegzahidrat (Zn(NO₃)₂·6H₂O) (Sigma Aldrich), hidroksil kaynağı olarak hegzametilen tetramin (C₆H₁₂N₄) (HMTA, Merck) ve sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) kullanılmıştır. Nanoçubuklardan oluşan üç boyutlu yapı, 1:1 oranda 0.1M çinko nitrat hegzahidrat ve HMTA içeren 200 mL sulu çözeltinin (pH~10.4) 95 °C'de 12 saat karıştırılması sonucunda elde edilmiştir. Nanoplaka esaslı hiyerarşik üç boyutlu yapı ise, 0,1 M çinko nitrat hegzahidrat içeren sulu çözeltiye 4 gr NaOH'ın yavaş yavaş ilave edilmesiyle (pH~12,6) aynı şekilde 95 °C'de 12 saat reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. CBD işlemlerinin ardından beyaz bir katı olarak çökelen toz, filtrasyon işlemi ile toplanmıştır. Kimyasal sentez sonrasında mevcut bulunabilecek istenmeyen iyonların uzaklaştırılması için sırasıyla aseton ve saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Ardından, 60 °C'de etüvde kurutularak toz formunda nihai yapılar elde edilmiştir. Sentezlenen tozların faz analizleri, 2θ = 10 – 70° tarama aralığında ve λ = 1.54 nm dalga boyunda Cu Kα radyasyonu kullanılarak X-ışını kırınım cihazı (XRD, Rigaku DMax 200) ile belirlenmiştir. Ayrıca, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Philips XL30SFEG) yardımıyla mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir. Nanoçubuk ve nanoplakadan oluşan çiçek-benzeri ZnO yapıların parçacık boyutu dağılımları Mastersizer 2000 (Malvern Instrument) kullanılarak incelenmiştir. Ölçüm sırasında fotokatalitik deney parametreleriyle uyumlu olması açısından ultrasonik titreşim kullanılmamıştır.

Fotokatalitik davranış tayini için laboratuvar ölçekli reaktör tasarlanmıştır ve deney süreci hakkında detaylı bilgi daha önceki çalışmalarda verilmiştir¹⁴. Her bir fotokatalizör numuneden (çiçek-benzeri nanoçubuk ve nanoplaka tozu) 0,5 gr kullanılmıştır. 20 mg/L (pH=4,7) konsantrasyona sahip 500 mL sulu AR88 boya çözeltisine katalizör tozları ilave edilerek, 180 dk. süren deney boyunca ışık ile etkileşimi artırmak amacıyla sürekli karıştırılmıştır. UVA (<365 nm) ışınım altında gerçekleştirilen deney esnasında adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla ilk 30 dk. ışık kapalıdır. Renk giderim verimlerinin değerlendirilmesi için reaktörden 15 dk. aralıklarla periyodik olarak numuneler alınmıştır ve renk absorbans değerleri 506 nm dalga boyunda çalışan UV-vis spektrofotometre (Hach Lange, DR 3800) kullanılarak tespit edilmiştir. Beer-Lambert kanununa göre belirlenen absorbans değerleri ile AR88 azo boya çözeltisinin konsantrasyonu arasında aşağıdaki denklemdeki gibi doğrusal bir ilişki vardır:

$$\text{Absorpsiyon} = 0.0532 \times \text{Konsantrasyon} \quad (1)$$

Boya çözeltisinin belirlenen konsantrasyon değerleri renk giderim verimlerinin yüzde cinsinden belirlenmesi için başlangıç konsantrasyonuna oranlanır:

$$\% \text{Verim} = 1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

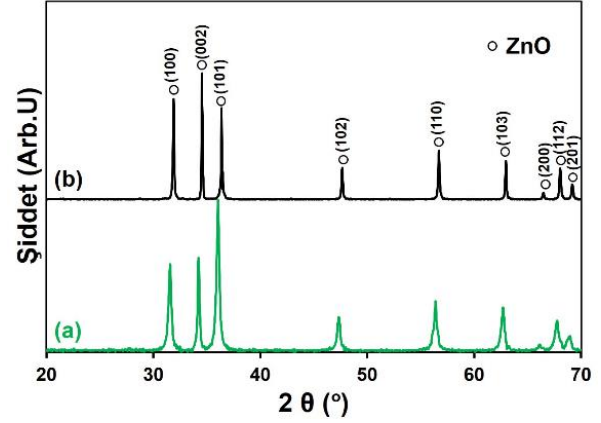
Burada; C_0 başlangıç konsantrasyonunu, C ise t zaman sonra çözeltinin konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bununla birlikte, reaksiyon kinetikleri birinci dereceden kinetik modellemeye göre hesaplanmıştır. Birinci dereceden bir reaksiyon için hız yasası konsantrasyonun zamana bağlı değişimine göre aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (3)$$

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

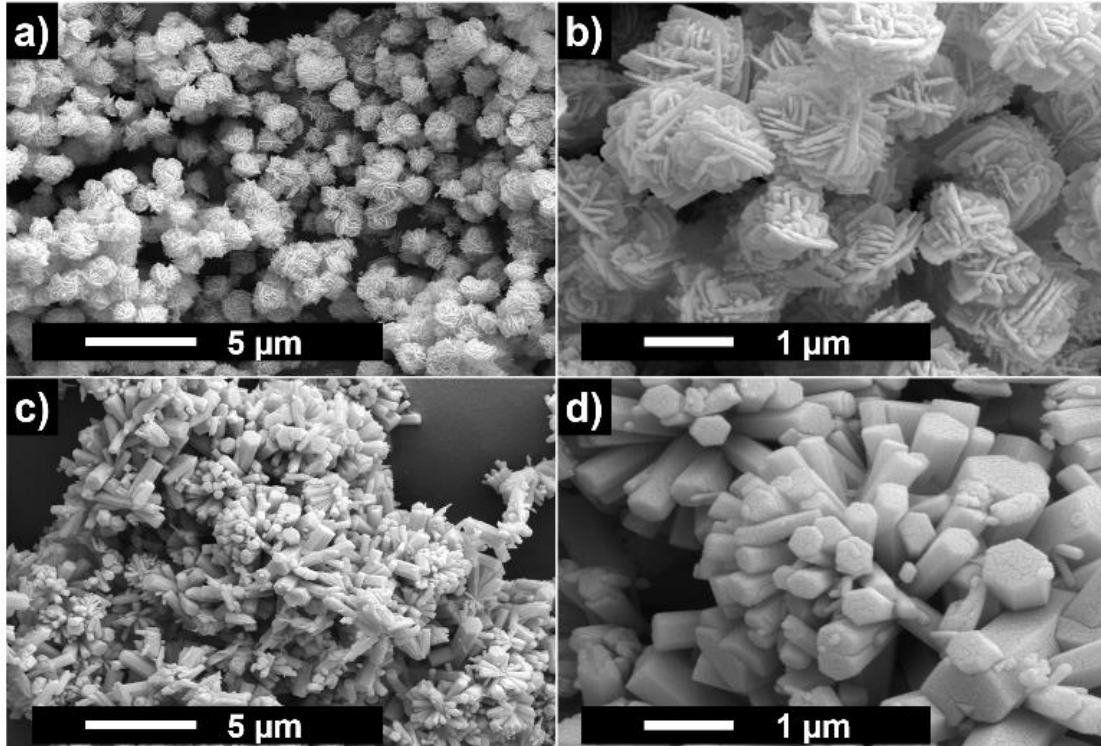
Sentezlenen ZnO nanoyapıların X-ışını kırınımı (XRD- Rigaku DMax 200) ile belirlenen kristalografik yapıları Şekil 1’ de gösterilmiştir. Gözlemlenen tüm kırınım pikleri, ZnO’nun hegzagonal “wurtzite” fazının (JCPDS # 36-1451) standart kırınım zirveleriyle uyumludur. Her iki yapıda da herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır. ZnO nanoyapıların her ikisinde de şiddetli kırınım pikleri $2\theta = 31,7^\circ$, $2\theta = 34,4^\circ$ ve $2\theta = 36,2^\circ$ ’dedir ve ZnO’nun bu piklere karşılık gelen düzlemleri sırasıyla (100), (002) ve (101)’dir¹⁵. ZnO nanoçubuklardan oluşan çiçek-benzeri yapının, (002) düzlemi boyunca c-ekseni yönünde tercihli yönlenmeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın, ZnO nanoplakalardan oluşan yapının en şiddetli kırınım zirvesi (101)

düzlemine karşılık gelmektedir. $[\text{Zn}^{+2}]:[\text{OH}^-]$ molar oranının, ZnO nanoyapıların boyut, şekil ve oryantasyonunda oldukça önemli olduğu elde edilen sonuçlarla doğrulanmıştır. Artan $[\text{OH}^-]$ iyon konsantrasyonu ile birlikte, [001] yönünde büyümenin baskılandığı ve kristallerin yanıl yönde büyüme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir¹⁶. Bununla birlikte, nanoçubukların c-ekseni yönünde tercihli yönlenmesi HMTA’nın kapama ajanı olarak görev yapmasına atfedilmektedir.¹⁷



Şekil 1. Çiçek-benzeri ZnO nanoplaka (a) ve ZnO nanoçubuk (b) yapılarına ait XRD desenleri.

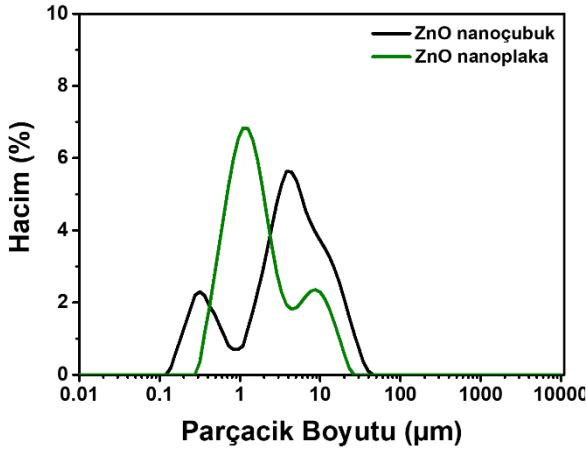
ZnO nanoçubuk ve nanoplakalardan oluşan çiçek-benzeri nanoyapılara ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri Şekil 2’ de gösterilmiştir. Şekil 2a ve 2b’de birbirleriyle etkileşime girerek merkezden dışa doğru büyüyen nanoplakaların oluşturduğu küresel görünümlü çiçek-benzeri yapılar görülmektedir. Nanoplakadan oluşan küresel formdaki yapıların çaplarının yaklaşık 1 ila 2 μm aralığında bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2. Çiçek-benzeri ZnO nanoplaka (a, b) ve ZnO nanoçubuklara (c, d) ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

ZnO nanoçubuklar (Şekil 2b, c) ise kesitten altıgen morfolojisine sahiptir ve benzer şekilde merkezden dışa doğru büyüyen çiçek-benzeri bir yapı sergilerler. Bununla birlikte, nanoçubukların en-boy oran dağılımının geniş bir aralıkta olduğu söylenebilir. Ortalama nanoçubuk çapı 650 nm ve nanoçubuk uzunluğu 1 µm civarındadır ve çiçek-benzeri yapıların birbiri içerisine geçerek homojen dağılmadığı görülmektedir (Şekil 2c).

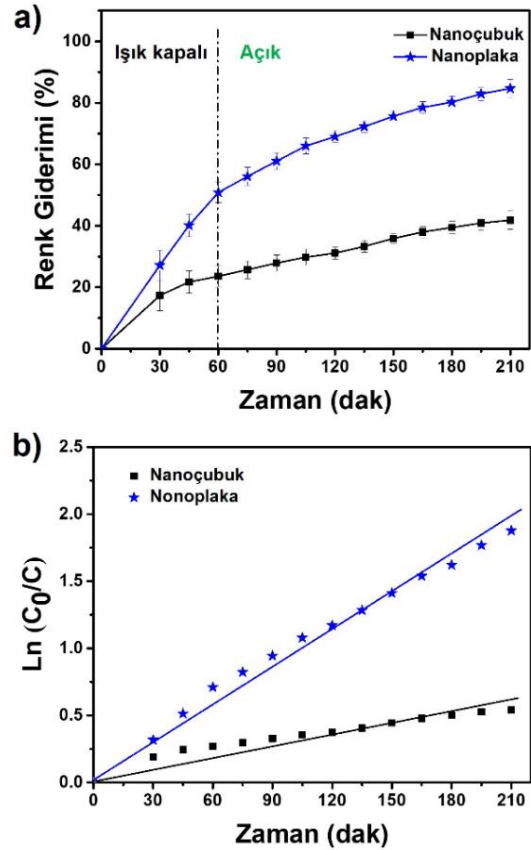
Çiçek-benzeri ZnO nanoplaka ve nanoçubuk tozlarının parçacık boyut dağılımları Şekil 3'te gösterilmiştir. Mevcut araştırmada nanoplakalardan oluşan ZnO tozların mikron altı boyutlara ve nispeten dar bir parçacık boyutu dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Nanoplaka yapının parçacık boyutu (d_{50}) $1\pm 0,5$ µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Çiçek-benzeri ZnO nanoplaka ve ZnO nanoçubukların tane boyut dağılımları.

Nanoçubuk tozlar ise nispeten geniş bir boyut dağılımına sahipken, parçacık boyutu (d_{50}) $3,4\pm 1$ µm ve $0,5\pm 0,1$ µm olan parçacıkların karışımıdır. Nanoplakadan oluşan küresel yapının dar bir parçacık boyutu dağılımı nedeniyle daha az topaklanmaya sahip olduğu söylenebilir.

Çiçek-benzeri ZnO nanoyapıların sularındaki organik kirleticileri parçalayarak zararsız moleküller haline dönüştürebilmesi üzerine fotokatalitik etkinlikleri değerlendirilmiştir. Kirletici boya olarak AR88 kullanılarak, UVA (<365 nm) ışınım altında laboratuvar ölçekli reaktör içerisinde fotokatalitik bozunma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Beer-Lambert eşitliği yardımıyla hesaplanan fotokatalitik renk giderim verimleri Şekil 4a'da gösterilmiştir. Işık kapalı koşullar altında, renk giderim verimlerinin özellikle nanoplaka yapı için neredeyse ~%50'ye ulaştığı görülmektedir. Nanoçubuk yapının ise absorpsiyon kapasitesi %20 civarındadır. Bu sonuç, boya moleküllerinin adsorbe olması için, nanoplaka yapının daha yüksek yüzey alanı sunduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, nanoplakalardan oluşan çiçek-benzeri ZnO nanoyapıların ışık açık koşullarla devam eden deney sonunda renk giderim verimleri ZnO nanoçubukların neredeyse iki katı (~%82) çıkmıştır. Hem absorpsiyon hem de oksidasyon kabiliyeti bakımından nanoplakaların daha etkin çıkması yüksek yüzey alanına atfedilmiştir. Bununla birlikte, çiçek-benzeri nanoçubuk yapının homojen dağılmaması, ZnO nanoçubuk yüzeyleri ile UV ışığının etkileşiminin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. Çiçek-benzeri ZnO nanoplaka ve ZnO nanoçubuk yapılarına ait UVA ışık altında AR88 boyasının fotokatalitik renk giderim verimleri (a) ve birinci dereceden kinetik modellemesi (b).

Şekil 4b'de birinci dereceden kinetik modelleme sonucunda elde edilen grafikler gösterilmektedir. Eğrilerin eğiminden elde edilen kinetik sabitler (k (dk^{-1})) ve bu sabitlere karşılık gelen korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 1'de listelenmiştir. Maksimum $0,0094$ dk^{-1} değeri nanoplakalardan oluşan çiçek-benzeri ZnO nanoyapıya aittir ve bu değere karşılık gelen korelasyon katsayısı $0,997$ 'dir.

Tablo 1. Kinetik sabitler (k) ve korelasyon katsayıları (R^2).

| Numune | Kinetik Sabit, k (dk^{-1}) | Korelasyon Katsayısı (R^2) |
|---------------|----------------------------------|--------------------------------|
| ZnO nanoçubuk | 0,0029 | 0,987 |
| ZnO nanoplaka | 0,0094 | 0,997 |

4. SONUÇ

Nanoplaka ve nanoçubuklardan oluşan çiçek-benzeri ZnO yapılar düşük sıcaklıkta (~95 °C) CBD yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir. Her iki nanoyapının da hegzagonal "wurtzite" ZnO yapıda olduğu faz analizi ile doğrulanmıştır. $[Zn^{+2}]:[OH^-]$ molar oranının azalmasıyla birlikte yapı nanoçubuktan nanoplakaya dönüşmüştür. Çiçek-benzeri yapıları oluşturan nanoplakalar (101) düzlemi boyunca büyüme eğilimi gösterirken, nanoçubuklar (001) düzlemi boyunca c-ekseni yönünde büyümüştür. Nanoplakalardan oluşan çiçek kümelerinin boyut dağılımı açısından yeterince homojen olduğu, buna karşın nanoçubukların

birbiri içerisine geçmiş homojen olmayan bir dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Nanoplakalı yapının AR88 azo boyanın renk giderimi verimleri, nanoçubuk yapıya göre iki kat daha yüksektir.

- CBD çözelti kimyası ve konsantrasyonu nano yapının şekil, boyut ve oryantasyonunda kritik öneme sahiptir.
- Artan $[OH^-]$ konsantrasyonu ile birlikte, yapı nanoçubuktan nanoplakaya dönüşmüştür.
- Yüksek yüzey alanı sunan nanoplakalar ile daha yüksek fotokatalitik verime ulaşılmıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Araştırmacıların Katkı Beyanı

Yazar M. Kardeş deneysel çalışmaları ve karakterizasyonu gerçekleştirdi, sonuçları yorumladı. Yazar M.T. İlhan ve B.N. Albay deneysel çalışmalara katkı yaptı. Yazar K. Öztürk çalışmayı tasarladı, yönetti ve sonuçları değerlendirdi.

Kaynakça

- [1] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar, "A review on ZnO: Fundamental properties and applications", *Materials Today: Proceedings*, **49** (8), 3028-3035 (2020).
- [2] L. Zhu, Y. Li, W. Zeng, "Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties", *Applied Surface Science*, **427** (3), 281–7 (2018).
- [3] R. Shi, P. Yang, X. Dong, Q. Ma, A. Zhang, "Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis", *Applied Surface Science*, **264** 162–170 (2013).
- [4] A. Kajbafvala, H. Ghorbani, A. Paravar, P. Samberg, E. Kajbafvala, S.K. Sadmezhad, "Effects of Morphology on Photocatalytic Performance of Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Rapid Microwave Irradiation Methods", *Superlattices Microstructure*, **51** (4) 512–522 (2013).
- [5] J.P. Cheng, Z.M. Liao, D. Shi, F. Liu, X.B. Zhang, "Oriented ZnO Nanoplates on Al Substrate by Solution Growth Technique", *Journal of Alloys and Compounds*, **480** (2), 741–746 (2009).
- [6] L. Xu, Y.L. Hu, C. Pelligra, C. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, S. Suib, "ZnO with Different Morphologies Synthesized by Solvothermal Methods for Enhanced Photocatalytic Activity", *Chemistry of Materials*, **21** (13), 2875–2885 (2009).
- [7] Y. Lu, L. Wang, D. Wang, T. Xie, L. Chen, Y. Lin, "A Comparative Study on Plate-like and Flower-like ZnO Nanocrystals Surface Photovoltage Property and Photocatalytic Activity", *Materials Chemistry and Physics*, **129** (1-2), 281–287 (2011).
- [8] X. Zhao, F. Lou, M. Li, X. Lou, Z. Li, J. Zhou, "Sol-gel-based hydrothermal method for the synthesis of 3D flower-like ZnO microstructures composed of nanosheets for photocatalytic applications", *Ceramics International*, **40** (4), 5507–5514 (2014).
- [9] Y. Sun, L. Wang, X. Yu, K. Chen, "Facile synthesis of flower-like 3D ZnO superstructures via solution route", *Crystal Engineering Communication*, **14** (9), 3199–204 (2012).
- [10] A.F. Abdulrahman, S.M. Ahmed, N.M. Ahmed, M.A. Almessiere, "Enhancement of ZnO Nanorods Properties Using Modified Chemical Bath Deposition Method: Effect of Precursor Concentration", *Crystals*, **10** (5), 386 (2020).
- [11] M. Poornajar, P. Marashi, D. Haghshenas Fatmehsari, M. Kolahdouz Esfahani, "Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors", *Ceramics International*, **42** (1), 173–84 (2016).
- [12] P. Basnet, S. Chatterjee, "Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review", *Nano-Structures & Nano-Objects*, **22**, 100426 (2020).
- [13] V. Strano, R.G. Urso, M. Scuderi, K.O. Iwu, F. Simone, E. Ciliberto, C. Spinella, S. Mirabella, "Double role of HMTA in ZnO nanorods grown by chemical bath deposition", *Journal of Physical Chemistry C*, **118** (48), 28189–95 (2014).
- [14] M. Kardeş, K. Öztürk, "Photocatalyst ZnO nanorod arrays on glass substrates: the critical role of seed layer in nanorod alignment and photocatalytic efficiencies", *Chemical Engineering Communication*, **207** (11), 1522–35 (2019).
- [15] P.X. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang, "Crystallographic orientation-aligned ZnO nanorods grown by a tin catalyst", *Nano Letters*, **3** (9), 1315–1320 (2003).
- [16] Y. Wang, Q. Ma, H. Jia, Z. Wang, "One-step solution synthesis and formation mechanism of flower-like ZnO and its structural and optical characterization", *Ceramics International*, **42** (9), 10751–10757 (2016).
- [17] A.S. Kamble, B.B. Sinha, K. Chung, M.G. Gil, V. Burungale, C.J. Park, J.H. Kim, P.S. Patil, "Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays", *Electrochimica Acta*, **149**, 386–393 (2014).