



بررسی مدون پارامترهای روش افشانه پیرولیز برای بدست آوردن لایه‌های نازک پایدار، یکنواخت و متخلخل BiVO_4

مازیار کاظمی، محمد زیرک*، حسن اله‌داغی

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران. کد پستی: ۹۶۱۷۹۷۶۴۸۷

چکیده

واژگان کلیدی:

در این پژوهش، لایه‌های نازک BiVO_4 به روش افشانه پیرولیز تهیه شدند. به منظور دستیابی به لایه‌های متخلخل یکنواخت، تکرارپذیر در ابعاد مختلف و با چسبندگی زیاد به زیرلایه (لایه‌های پایدار)، پارامترهای مهم روش افشانه پیرولیز یعنی دمای زیرلایه، فاصله نازل تا زیرلایه، قطر دهانه‌ی نازل و فشار گاز حامل به طور مدون بررسی و بهینه گردیدند. در انتها مشخص شد که با انتخاب این مقادیر به ترتیب برابر 200°C ، 40 cm ، 0.1 mm و 3.5 atm لایه‌هایی بسیار یکنواخت بر روی بسترهای شیشه و اکسید قلع آلاینده شده با ایندیوم بدست می‌آیند. اما این لایه‌ها به راحتی از روی زیرلایه کنده شده و چسبندگی ضعیفی به زیرلایه دارند. به منظور بهبود چسبندگی، رویکرد لایه نشانی پالسی مورد بررسی قرار گرفت و با تنظیم زمان لایه‌نشانی هر پالس، تعداد پالس‌ها و زمان بین هر پالس، لایه‌هایی با چسبندگی مناسب بدست آمدند. نتایج آنالیز میکروسکوپ کانفوکال نشان داد که با انتخاب فاصله کوتاه بین پالس‌ها (۳۰ ثانیه) لایه‌هایی با زبری بالا ($473 \pm 25\text{ nm}$) و با انتخاب زمان طولانی بین پالس‌ها (۲ دقیقه) لایه‌هایی با زبری کمتر ($173 \pm 10\text{ nm}$) قابل دستیابی است.

لایه نازک، BiVO_4 ، افشانه پیرولیز پالسی، متخلخل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۳/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۵/۳۱

DOI:10.22034/issst.2024.715215

Systematic investigation of spray pyrolysis deposition parameters to obtain stable, uniform and porous BiVO_4 thin films

Abstract

In this research, BiVO_4 thin films were prepared by spray pyrolysis deposition. The important parameters of the spray pyrolysis deposition method, namely the substrate temperature, the distance between the nozzle and the substrate, the nozzle aperture diameter and the carrier gas pressure were systematically investigated and optimized to achieve uniform and porous thin films in different dimensions with excellent adhesion to the substrate (stable layers). It was found that by selecting these parameters as 200°C , 40 cm , 0.1 mm and 3.5 atm , respectively very uniform layers were deposited on the glass and indium doped tin oxide substrates. But these layers could be easily removed from the substrate and showed weak adhesion to the substrate. In order to improve the adhesion, the pulse deposition approach was investigated and by adjusting the deposition time of each pulse, the number of pulses and the interval time between pulses, BiVO_4 layers with appropriate adhesion were obtained. The results of the confocal microscopy showed that the layers with higher roughness ($473 \pm 25\text{ nm}$) and lower roughness ($173 \pm 10\text{ nm}$) can be achieved by choosing a short (30 seconds) and long (2 minutes) interval time between pulses, respectively.

Keywords: Thin film, BiVO_4 , Pulse spray pyrolysis, Porous.

* Corresponding author E-mail: m.zirak@hsu.ac.ir

۱- مقدمه

پس از آن، محققین نیمه هادی‌های بسیار زیادی را مورد بررسی قرار داده و رویکرد های مختلفی جهت افزایش بازدهی این فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. از جمله این نیمه هادی‌ها می‌توان به اکسید روی، اکسید تنگستن، اکسید آهن، سولفید کادمیم، دی سولفید مولیبدن، دی سولفید تنگستن و اشاره نمود [۱، ۹-۱۳]. عمده فوتوکاتالیست‌ها دارای شکاف انرژی^۳ (Eg) پهن بوده که موجب می‌شود فقط تحت تابش بخش فرابنفش نور خورشید فعال شوند که این بخش تنها ۴٪ طیف خورشید را شامل می‌شود. فوتوکاتالیست‌هایی که تحت تابش نور مرئی فعال هستند عمدتاً از خوردگی نوری و ناپایداری رنج می‌برند. بنابراین دست‌یابی به یک ماده نیمه‌هادی که تحت نور مرئی فعال بوده و همچنین پایداری مطلوبی نیز داشته باشد، همچنان یک چالش است.

یکی از موادی که امید های زیادی را برای رفع این چالش ایجاد کرده است بیسموت وانادیت^۴ (BiVO₄) است. شکاف انرژی این نیمه هادی حدود ۲/۵ eV است و لذا تحت نور مرئی فعال می‌شود. همچنین پایداری مطلوبی از خود در محیط‌های آبی نشان داده است و رسانندگی بالای حفره در این نیمه رسانا، این ماده را به گزینه بسیار مناسبی برای اکسایش آب تبدیل می‌نماید [۱۴، ۱۵]. BiVO₄ بیشترین رشد نسبی عملکرد فوتوکاتالیستی را در میان دیگر فوتوکاتالیست‌های معروف به خود اختصاص داده است [۱۶]، و در حال حاضر توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است [۱۷-۲۰]. یکی از رویکردهای مهم در بحث فوتوکاتالیستی، ایجاد یک لایه نازک از این مواد بر روی یک بستر رسانا و ساخت یک الکتروود از آنهاست. در این حالت می‌توان آن‌ها را در سلول‌های الکتروشیمیایی در معرض تابش نور قرار داد و با اعمال پتانسیل و تنظیم

گاز هیدروژن در اثر سوختن و احتراق به آب تبدیل می‌شود. بنابراین یک سوخت ایده‌آل برای مصارف گوناگون می‌باشد، چرا که در اثر استفاده از آن گازهای آلاینده مانند اکسیدهای کربنی، اکسیدهای نیتروژنی و گوگردی و ... تولید نمی‌شود و تنها خروجی سوخت آن آب است، که این آب نیز قابل استفاده مجدد بوده و با تجزیه آن مجدد هیدروژن و اکسیژن بدست می‌آید [۱-۳]. این چرخه پاک، هیدروژن را به عنوان سوخت جایگزین در آینده به شدت مورد توجه قرار داده است. امروزه عمده هیدروژن مورد استفاده از مواد اولیه کربنی (مانند تبدیل متان به هیدروژن) بدست می‌آید [۴، ۵] که خود این فرآیندها موجب تولید گازهای آلاینده می‌شود و لذا از جنبه‌های زیست محیطی مورد توجه نمی‌باشند.

مطلوب‌ترین راه این است که به کمک منبع رایگان و بی‌پایان نور خورشید، از منبع عظیم آب‌های دریا استفاده نمود و با تجزیه این آب‌ها به اکسیژن و هیدروژن، یک سوخت ارزان قیمت و پاک بدست آورد. برای دستیابی به این هدف، از موادی به نام فوتوکاتالیست استفاده می‌شود. نور خورشید به این مواد می‌تابد و خاصیت کاتالیستی آن‌ها را فعال می‌کند. سپس کاتالیست‌های فعال شده آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه می‌کنند [۶، ۷]. تجزیه فوتوکاتالیستی آب تحت تابش نور خورشید به یک حوزه بسیار مهم در زمینه تامین سوخت پاک تبدیل شده است. این خاصیت اولین بار توسط دانشمندان ژاپنی آقایان فوجیشیما^۱ و هوندا^۲ در سال ۱۹۷۲ معرفی گردید که بر روی بستر فوتوکاتالیست TiO₂ و با تابش نور، آب تجزیه گردید [۸].

^۳ Band gap

^۴ Bismuth Vanadate

^۱ Fujishima

^۲ Honda

انجام شده در پایگاه‌های علمی معتبر مانند Scopus و Web of Science با کلید واژه‌های "BiVO₄" و "thin film" و "Spray pyrolysis" مقالات متعددی در این زمینه یافت می‌شود، اما تا کنون پارامترهای مهم این روش جهت ایجاد لایه‌های نازک BiVO₄ با یکنواختی قابل قبول و چسبندگی مطلوب به زیرلایه، به صورت مدون گزارش نشده است.

در این تحقیق با استفاده از اتیلن گلیکول به عنوان حلال (که هنگام لایه نشانی و حرارت‌دهی به عنوان سوخت عمل کرده و تخلخل و چسبندگی لازم را ایجاد می‌کند)، و بهینه سازی مدون پارامترهای مهم روش SPD مانند دمای زیرلایه^۶ (T_s)، فشار گاز حامل^۷ (P)، قطر دهانه‌ی نازل^۸ (d)، فاصله نازل تا زیرلایه^۹ (D)، لایه‌های نازک مزومتخلخل BiVO₄ بر روی بستر شیشه معمولی و همچنین شیشه رسانای ITO با یکنواختی مطلوب و بدون هیچ گونه ترک بزرگ و ریزمقیاس بدست آمدند. همچنین با معرفی رویکرد SPD پالسی و مدیریت تعداد دفعات لایه نشانی (تعداد پالس ها) و فاصله بین آن‌ها، در نهایت لایه‌هایی با چسبندگی مناسب به زیرلایه بدست آمدند. این لایه‌ها پتانسیل بالایی جهت استفاده در سلول‌های PEC به منظور تجزیه آب و تولید هیدروژن دارند. تهیه چنین لایه‌هایی با یک روش اقتصادی، گام بزرگی در جهت بهبود بازدهی PEC بیسموت وانادیت محسوب می‌گردد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از اتیلن گلیکول (CH₂OH)₂ (Merck) با خلوص ۹۹ درصد بعنوان حلال، آمونیوم متاوانادیت (Merck) NH₄VO₃ با خلوص ۹۹ درصد بعنوان منبع

پارامترهایی مانند نوع و غلظت الکترولیت، بازدهی فوتوکاتالیستی تجزیه آب را افزایش داد. این رویکرد که به تجزیه فوتوالکتروشیمیایی^۱ (PEC) آب معروف است، شاخه‌ای بسیار گسترده در زمینه تجزیه آب و تولید هیدروژن پاک است [۲۱، ۲۲]. به همین منظور، ایجاد یک لایه نازک از BiVO₄ بر روی بسترهای رسانا و شفاف مانند اکسید قلع آلاییده شده با ایندیوم (ITO^۲) و اکسید قلع آلاییده شده با فلئور (FTO^۳) بسیار کلیدی است.

لایه نشانی BiVO₄ و دستیابی به یک لایه نازک یکنواخت در مقیاس بزرگ که چسبندگی خوبی به زیرلایه داشته باشد همچنان یک چالش بزرگ است. بدین منظور روش‌های مختلفی مانند لایه نشانی لیزر پالسی [۲۳]، اسپاترینگ [۲۴]، لایه نشانی آلی-فلزی (MOD) [۲۰، ۲۵] و ... مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند. عمده این روش‌ها گران‌قیمت بوده و استفاده و کاربرد آن‌ها آسان و مقرون به صرفه نیست. روش‌های لایه نشانی آسانی مانند لایه نشانی غوطه‌وری و لایه نشانی چرخشی نیز منجر به تهیه لایه‌ای یکنواخت، همگن و پایدار نمی‌شود [۱۹].

گروه تحقیقاتی ما اخیراً با ابداع روش لایه نشانی چرخشی داغ^۴ (HSC) توانست بر این چالش‌ها فائق آمده و با یک روش آسان و اقتصادی، لایه‌های نازک مزومتخلخل BiVO₄ را بر روی بستر شیشه و همچنین بستر رسانای ITO در مقیاس بزرگ، با پایداری و یکنواختی عالی بدست آورد [۱۷-۱۹]. یکی دیگر از روش‌هایی که به راحتی در دسترس است و پتانسیل بالایی جهت لایه نشانی بزرگ مقیاس دارد، روش افشانه پیرولیز^۵ (SPD) است. با توجه به جستجوهای

^۶ Substrate temperature

^۷ Carrier gas

^۸ Nuzzle aperture diameter

^۹ Layer and substrate distance

^۱ Photo electrocatalysis

^۲ Indium tin oxide

^۳ Fluorine-doped Tin Oxide

^۴ Hot Spin Coating

^۵ Spray pyrolysis deposition

نشانی، از متانول خارج شده با سشوار سرد خشک شده و به دستگاه افشانه پائولیز منتقل شدند.

چیدمان دستگاه لایه نشانی افشانه پائولیز در شکل ۱ نشان داده شده است. محلول پیش ماده تحت فشار (P) بالای گاز حامل (که هوای اتاق می باشد)، در نوک نازل با قطر (d)، افشانه شده و از نازل خارج می شود. افشانه ایجاد شده روی زیرلایه ها که بر روی یک صفحه داغ با دمای T_s و در فاصله معینی از نازل (D) قرار دارند پاشیده شده و به دلیل حرارت زیرلایه، تجزیه و تبخیر شده و یک لایه جامد بر روی بستر ایجاد می گردد. بعد از اتمام لایه نشانی SPD، دمای نمونه های تهیه شده با نرخ $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ به $140\text{ }^\circ\text{C}$ می رسد. این دما توسط یک صفحه داغ که توسط سه المنت فشنگی تغذیه شده با دقت مناسب از طریق ترموستات الکتریکی TC4Y کنترل و اعمال می شود. در این دما محلول پیش ماده به دلیل ترکیب خاصی که دارد دچار احتراق درجا شده که سبب متخلخل شدن سطح و اتصال خوب لایه به زیرلایه می شود [۲۵]. پس از فرآیند احتراق درجا، لایه ها به کوره منتقل شده و در دمای 400 درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت پخت شدند. تاثیر پارامترهای مهم فرآیند SPD یعنی فشار گاز حامل، قطر نازل، فاصله نازل تا زیرلایه و دمای زیرلایه بر خواص و مورفولوژی سطحی لایه های BiVO_4 به صورت مدون در چارچوب تک عامل در آن واحد (OFAT^۱) بررسی گردید.

وانادیوم و بیسموت نترات پنج آبه $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck) با خلوص ۹۸/۵ درصد بعنوان منبع بیسموت استفاده گردید. لایه نشانی ها بر روی زیرلایه شیشه و ITO با مقاومت میانگین $10\ \Omega/\text{sq}$ انجام گرفت. مواد بدون هیچ گونه خلوص سازی اضافه مورد استفاده قرار گرفتند.

برای بدست آوردن محلول نهایی جهت لایه نشانی در دو ظرف جداگانه و در هر کدام ۵ سی سی اتیلن گلیکول ریخته شد. سپس در یکی $0/194$ گرم از بیسموت نترات پنج آبه و در دیگری مقدار $0/466$ گرم از NH_4VO_3 ریخته شد. این محلول ها روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند و تا زمانی که نمک ها کاملا حل شده و یک محلول شفاف بدست آید فرآیند همزنی در دمای اتاق ادامه پیدا کرد (۲۴ ساعت). سپس محتویات این دو ظرف روی همزن مغناطیسی با هم مخلوط شده تا محلولی شفاف، زردرنگ مایل به نارنجی بدست آید. این محلول بلافاصله جهت فرآیند لایه نشانی مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که محلول نهایی در دمای اتاق پایدار است، ولی برای جلوگیری از تبخیر محلول و برخی واکنش های ناخواسته در اثر جذب نور و ...، آن را با ورق آلومینومی پوشانده و در یخچال نگهداری شد. تحت این شرایط نگه داری، محلول حداقل تا یک هفته پس از تهیه قابل استفاده است.

به منظور حذف گردو غبار، چربی ها و سایر آلاینده ها، شیشه های رسانای ITO قبل از لایه نشانی با روش های استاندارد (غوطه وری در آب مقطر، اتانول و متانول هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت) کاملا شستشو داده شدند. زیرلایه های شسته شده درون متانول نگه داری شدند. هنگام استفاده از آنها برای فرآیند لایه

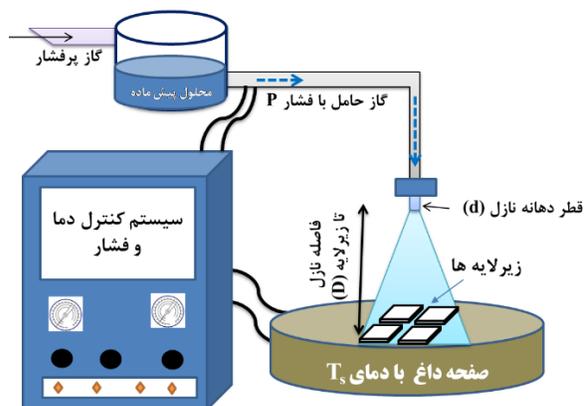
^۱ One factor at a time

مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده گردید. میکروسکوپ نوری کانفو کال (Copyright © 2007 NanoFocus AG) برای بررسی توپوگرافی ماکروسکوپی سطح مورد استفاده قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

ابتدا تأثیر فشار گاز حامل (P) بر یکنواختی لایه‌های BiVO_4 مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور سه مقدار ۱/۵، ۲/۲ و ۳/۵ اتمسفر انتخاب گردید، و نمونه‌های بدست آمده به ترتیب BP1، BP2، BP3 نامگذاری شد. در شکل ۲-الف تصویر گرفته شده از این نمونه‌ها با دوربین عکاسی دیجیتال (به اختصار تصویر دیجیتال) نشان داده شده است. در این بررسی مشخص شد که با افزایش P نرخ لایه‌نشانی افزایش می‌یابد و به عبارتی شدت برخورد ذرات اسپری شده و هوای حامل به سطح زیرلایه افزایش می‌یابد. در این حالت بستر زیرلایه مقداری سرد شده که باعث می‌شود ذرات زمان کافی برای ایجاد یکنواختی لازم روی زیرلایه را نداشته باشد. در نتیجه جزیره‌هایی در سطح لایه پدیدار می‌شوند که سطح لایه را کلوخه کلوخه می‌گرداند.

در شکل ۲-ب تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ کانفوکال (به اختصار تصویر کانفوکال) مربوط به نمونه‌های BP1-BP3 نشان داده شده است. لازم به ذکر است مقادیر زیری ذکر شده در این پژوهش میانگین گیری شده از تمام مساحت $254 \times 254 \mu\text{m}^2$ تصویر کانفوکال می‌باشد. میزان زیری سطح برای نمونه‌های BP1، BP2، BP3 به ترتیب ۲۵، ۵۶۶ و ۱۰۰۰ نانومتر است. به عبارتی با افزایش فشار گاز حامل میزان زیری سطح افزایش می‌یابد. همانگونه که گفته شد، لایه نشانی با فشار بالای گاز حامل باعث ایجاد قطرات درشت و جزیره مانند روی بستر زیرلایه می‌شود. این قطرات پس از خشک شدن، ناهمواری‌هایی روی سطح بستر ایجاد می‌کنند که جمعیت آنها با گذر زمان لایه‌نشانی



شکل ۱. طرح واره‌ای از چیدمان لایه نشانی به روش افشانه پیرولیز به همراه پارامترهای مهم آن.

در این پژوهش پارامترهای مهم و موثر در تنظیم ضخامت، یکنواختی، چسبندگی و تخلخل لایه‌های نازک BiVO_4 مورد بررسی قرار گرفت که عبارت‌اند از: دمای زیرلایه هنگام لایه نشانی، فشار گاز حامل (هوای فشرده شده)، فاصله‌ی نازل تا بستر و قطر دهانه‌ی نازل. همچنین تعداد دفعات لایه نشانی و زمان بین این لایه نشانی‌ها (که از آن به عنوان لایه نشانی پالسی یاد خواهد شد و تعداد پالس‌ها مدت زمان هر پالس و فاصله زمانی بین پالس‌ها قابل تنظیم است) نیز مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۱ مقادیر مختلف این پارامترها و نام نمونه‌های مربوطه قید شده است. در انتخاب پارامترها سعی گردید از مقادیر کم تا مقادیر زیاد هر پارامتر مورد بررسی قرار گیرد. نامناسب بودن بسیاری از این مقادیر در حین انجام آزمایش و با مشاهده ظاهر لایه‌ها مشخص می‌گردید، و بنابراین از ذکر آنها خودداری شده است. همچنین محدودیت‌هایی برای کمینه و بیشینه پارامترها توسط قابلیت‌های دستگاه SPD موجود در آزمایشگاه ایجاد می‌گردید. با توجه به این موارد، پارامترهای ذکر شده در جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفتند.

پس از لایه نشانی لایه‌های نازک BiVO_4 تحت شرایط و پارامترهای مختلف روش SPD، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, TESCAN Mira 3-XMU) برای تعیین

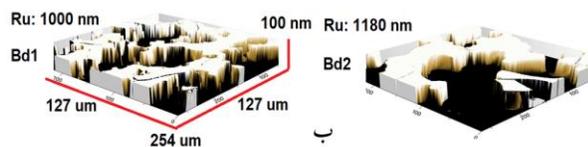
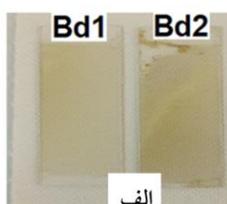
(افزایش زمان) و افزایش تعداد این قطرات در طول مدت لایه نشانی، افزایش پیدا می‌کند. همچنین بالا بودن فشار لایه نشانی، زمان کافی برای جایجایی قطرات روی بستر فراهم نمی‌شود. در نتیجه ناهمواری‌های مجزا از هم روی بستر ایجاد می‌شود. نتیجه‌ی تمام این امور افزایش زبری سطح لایه است.

جدول ۱. مشخصات نمونه‌های تهیه شده به روش افشانه پیرولیز بر روی زیر لایه‌ی شیشه

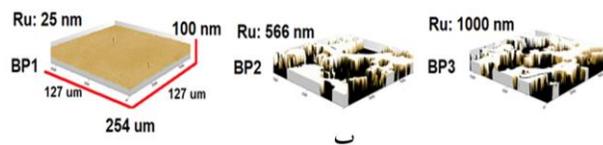
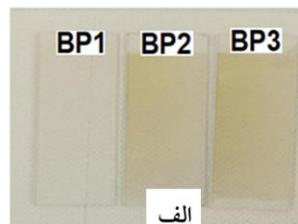
نام نمونه	فشار گاز حامل (P, atm)	قطر دهانه‌ی نازل (d, mm)	فاصله نازل تا زیرلایه (D, cm)	دمای زیرلایه (Ts, °C)	زمان بین پالس‌ها (t _{int} (min)	تعداد پالس‌ها	زمان کل لایه نشانی (min)
BP1	۱/۵	۰/۵	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
BP2	۲/۲	۰/۵	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
BP3	۳/۵	۰/۵	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
Bd1	۳/۵	۰/۱	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
Bd2	۳/۵	۰/۵	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
Bd3	۳/۵	۱	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
BD1	۳/۵	۰/۱	۳۵	۷۰	--	--	۱۵
BD2	۳/۵	۰/۱	۴۰	۷۰	--	--	۱۵
BD3	۳/۵	۰/۱	۴۵	۷۰	--	--	۱۵
BT1	۳/۵	۰/۱	۴۰	۷۰	--	--	۱۵
BT2	۳/۵	۰/۱	۴۰	۱۲۰	--	--	۱۵
BT3	۳/۵	۰/۱	۴۰	۲۰۰	--	--	۱۵
BI1	۳/۵	۰/۱	۴۰	۲۰۰	۲	۱۴	۱۵
BI2	۳/۵	۰/۱	۴۰	۲۰۰	۱	۱۴	۱۵
BI3	۳/۵	۰/۱	۴۰	۲۰۰	۰/۵	۱۴	۱۵

در شکل ۳-الف تصاویر دیجیتال از نمونه‌های Bd1-Bd2 نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که هر چقدر قطر سوزن بیشتر باشد، نرخ لایه‌نشانی افزایش می‌یابد. این افزایش بقدری بالاست که یک لایه کاملاً غیریکنواخت بدست می‌آید. با استفاده از قطر ۰٫۱ میلی متر، یک لایه یکنواخت ولی با نرخ لایه‌نشانی پایین حاصل می‌شود. در قطر ۰٫۵ میلی متر نرخ لایه‌نشانی افزایش می‌یابد و قطرات درشت‌تری از دهانه‌ی سوزن خارج می‌شوند. این قطرات درشت در سطح لایه به یکدیگر چسبیده و به مرور بزرگ و بزرگ‌تر می‌شوند تا در نهایت سطح لایه بشکل مه گرفتگی در می‌آید. در گوشه‌ی سمت چپ بالای نمونه Bd2 می‌توان این پدیده را مشاهده کرد که سبب کلوخه شدن لایه در این ناحیه شده است.

برای بررسی بیشتر این اثر از تصاویر میکروسکوپ کانفوکال کمک گرفته شد و نتایج در شکل ۳-ب نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت نمونه‌هایی که با قطر بزرگتر نازل تهیه شدند، زبری سطح بیشتری دارند. میزان پستی و بلندی‌های سطح آن‌ها بخاطر ایجاد قطراتی میلی‌متری بسیار بالاتر از حالت قبلی است. با توجه به دلایل ذکر شده کمترین قطر سوزن یعنی ۰٫۱ میلی‌متر بهترین گزینه برای بدست آوردن لایه‌ای یکنواخت است.



شکل ۳. الف) تصویر دیجیتال ب) تصویر کانفوکال لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه‌ی پائولیز برای بررسی اثر قطر دهانه نازل.



شکل ۲. الف) تصویر دیجیتال ب) تصویر کانفوکال لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه‌ی پائولیز برای بررسی اثر فشار گاز حامل.

پایین بودن P زمان لایه‌نشانی جهت پوشش یکدست و کامل زیرلایه را به شدت طولانی کرده و اتلاف مواد را تشدید می‌کند. به سبب سبک بودن قطرات افشانه و پایین بودن سرعت آنها کمترین جریان هوا می‌تواند آنها را از مسیر منحرف کند و اتلاف فرآیند را افزایش می‌دهد. مشاهدات نشان داد که با استفاده از مقدار بالای P در مدت زمان کوتاهی می‌توان به یک پوشش کامل روی بستر رسید. بدلیل مناسب بودن نرخ لایه‌نشانی و بدست آوردن لایه‌ی فشرده‌تر در فشارهای بالای گاز حامل، مقدار $\text{atm} = P = 3/5$ به عنوان فشار بهینه انتخاب گردید.

در ادامه‌ی بررسی برای افزایش یکنواختی لایه‌ها پارامتر قطر سوزن نازل (d) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار d در سه مقدار ۰٫۱، ۰٫۵ و ۱ میلی‌متر تنظیم و لایه‌نشانی با آن انجام گرفت. نمونه‌های بدست آمده با این مقادیر به ترتیب Bd1، Bd2 و Bd3 نامگذاری گردید. در نمونه Bd3 که قطر دهانه نازل ۱ میلی‌متر بود، بزرگی قطرات اسپری شده و نرخ لایه‌نشانی به قدری زیاد بود که پس از ایجاد حالت مه گرفتگی در زمان‌های اولیه لایه‌نشانی، سریعاً محلول در روی سطح بستر به حالت روان در می‌آید. در نتیجه یک لایه بسیار ناهمگون و غیریکنواخت ایجاد می‌گردد، لذا مشخصات این لایه دیگر مورد بررسی قرار نگرفت.

لایه‌ها دارند. به همین سبب مقدار $D = 40 \text{ cm}$ بعنوان فاصله‌ی پهنه انتخاب گشت تا از معایب عنوان شده جلوگیری شود.

در ادامه برای بررسی بیشتر اثر D در شکل ۴-ب تصویرهای کانفوکال برای بررسی توپوگرافی ماکروسکوپی آورده شده است. همان‌گونه که مشخص است با افزایش فاصله نازل تا زیرلایه، میزان زبری از ۱۰۰۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر کاهش پیدا می‌کند، که این امر از روی تصاویر دیجیتال نمونه‌ها نیز مشهود است. بعلاوه افزایش فاصله نازل و بستر، ذرات با توزیع یکنواخت‌تری در تمام سطح بستر پخش می‌شوند. این امر باعث می‌شود قطرات ریز حد فاصل بین قطرات بزرگ را پر کرده، زبری و پستی و بلندی لایه را کاهش داده و در نتیجه یک لایه یکنواخت‌تر با زبری کمتر بدست آید.



الف



ب

شکل ۴. الف) تصویر دیجیتال، ب) تصویر کانفوکال لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه‌ی پائولیز برای بررسی اثر فاصله نازل تا زیرلایه بر زبری و یکنواختی لایه‌ها.

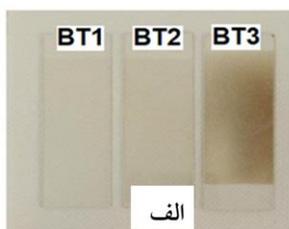
دمای زیرلایه مهم‌ترین عاملی است که در ایجاد تخلخل در لایه‌های BiVO_4 مؤثر است. برای بررسی این پارامتر سه دمای ۷۰، ۱۲۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد، و نمونه‌های بدست آمده با این دماها به ترتیب BT_1 ، BT_2 و BT_3 نامگذاری گردیدند. شکل ۵-الف تصاویر دیجیتال این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. این سه لایه دارای مشخصات یکسان بوده و تنها عامل

پارامتر مهم دیگر که به شدت بر یکنواختی لایه‌ها در روش SPD تأثیرگذار است فاصله نازل تا زیرلایه (D) است. برای بررسی اثر این پارامتر سه مقدار مختلف یعنی ۳۵، ۴۰ و ۴۵ سانتی متر برای D انتخاب شده و نمونه‌های بدست آمده با آن‌ها به ترتیب BD_1 ، BD_2 و BD_3 نامگذاری گردید. در شکل ۴-الف تصویر دیجیتال این نمونه‌ها قرار داده شده است.

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش D از ۳۵ به ۴۵ سانتیمتر، نرخ لایه نشانی کاهش می‌یابد که امری قابل پیش بینی بود. این موضوع یکنواختی لایه‌ها را به نحو چشمگیری بهبود می‌دهد. گستره‌ی افشانه (مساحت فرود ذرات پیش-ماده) در فاصله‌ی ۳۵ سانتی متر باعث می‌شود تا قطرات درشت‌تر روی بستر قرار بگیرند حال آنکه در فاصله‌های بالاتر ۴۰ و ۴۵ سانتی متر به علت افزایش این گستره، قطرات درشت‌تر در محدوده‌ی بزرگتری پخش خواهند شد و مساحت فرود ذرات پیش-ماده افزایش می‌یابد. علاوه بر این در فواصل زیاد، طول پویس آزاد میانگین قطره تا زیرلایه کاهش یافته و قطرات به نسبت کوچکتر به زیرلایه می‌رسد. این قطرات ریزتر، که می‌توانند مسافت طی شده و تحرک بیشتر روی بستر داشته باشند، فاصله‌ی بین قطرات درشت پس از خشک شدن را پر می‌کنند. علاوه بر این موضوع، در فواصل بالاتر قطرات زمان بیشتری برای برهمکنش با سطح و با یکدیگر پیدا می‌کنند. نتیجه نهایی چنین فرآیندهایی بدست آمدن یکنواختی بهتر در مقادیر بیشتر D است.

با این توضیحات هر چند که فاصله‌ی ۴۵ سانتی متر یکنواختی بهتری بدست می‌دهد، اما در فواصل خیلی زیاد نرخ لایه نشانی کاهش یافته و زمان لایه نشانی طولانی شده که در نتیجه میزان مصرف ماده افزایش پیدا می‌کند. علاوه بر این موضوع، هنگامی که زمان لایه نشانی به روش SPD طولانی می‌شود، بویژه وقتی قطر دهانه نازل کوچک است، قطراتی در روی دهانه سوزن تشکیل می‌شود که چکیدن آن‌ها بر روی زیرلایه باعث ایجاد جزیره در سطح بستر می‌شوند و اثرات مخربی بر یکنواختی

فرآیند تخلخل‌های زیادی در لایه ایجاد می‌کند که باعث افزایش زبری سطح می‌شود.



شکل ۵. الف) تصویر دیجیتال ب) تصویر کانفوکال لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه‌ی پاپرولیز برای بررسی اثر دمایی زیرلایه بر زبری و یکنواختی لایه‌ها.

برای تأیید رخ دادن فرآیند فوق و ایجاد تخلخل در لایه‌ها، مورفولوژی میکروسکوپی سطح نمونه BT3 که در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ تهیه شده بود توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر بدست آمده در شکل ۶- الف نشان داده شده است. همانگونه که این تصاویر نشان می‌دهد، تشکیل سطح متخلخل کاملاً واضح است، که تأییدی بر بحث‌های مطرح شده می‌باشد. با بررسی توزیع آماری تخلخل‌ها مشخص گردید ماکروتخلخل‌هایی با میانگین ابعادی حدود $35 \pm 160 \text{ nm}$ بدست آمده است. تصاویر SEM در مقیاس بزرگ در شکل ۶- ب نشان داده شده است. این تصویر یکنواختی سطح لایه را نشان می‌دهد. تشکیل کریستال BiVO_4 به روش SPD توسط آنالیز XRD در کار قبلی اثبات گردید [۲۶]. نتایج این آنالیز حاکی از تشکیل بلور BiVO_4 با فاز کریستالی تتراگونال بود. در اینجا حضور لایه بیسموت وانادیت بر روی بستر به کمک طیف EDX مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن درون شکل ۶- ب نشان داده شده است. این طیف به

دما سبب تغییر در ضخامت لایه‌ها و رنگ آنها می‌باشد. هر چقدر دما بالاتر می‌رود رنگ لایه‌ها بسمت تیره‌تر شدن می‌رود، بنحوی که در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ زرد روشن، در $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰ زرد مایل به نارنجی و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ رنگ سیاه ایجاد می‌شود. مشاهدات بصری نشان می‌دهد که با افزایش دمای بستر، میزان یکنواختی لایه‌ها افزایش می‌یابد در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ به این دلیل که قطرات دیرتر خشک می‌شوند، در سطح بستر به یکدیگر متصل شده و قطرات بزرگتری تشکیل می‌دهند. این قطرات بزرگ روی سطح زیرلایه به حرکت درآمده و ناهمواری‌ها و ناهمگونی‌های زیادی ایجاد می‌کنند و در نتیجه یکنواختی لایه کم می‌شود. در دماهای بالاتر یعنی ۱۲۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس، به دلیل دمای بالا قطرات بصورت ریزتر به سطح لایه می‌رسند، چرا که در مسیر رسیدن به سطح مقداری از حلال قطره به دلیل دمای بالا تبخیر می‌شود و همچنین هنگام رسیدن به سطح لایه بلافاصله خشک می‌شوند. به همین دلیل فرصت تشکیل قطرات بزرگ در روی بستر میسر نمی‌شود و یک لایه یکنواخت تشکیل می‌شود.

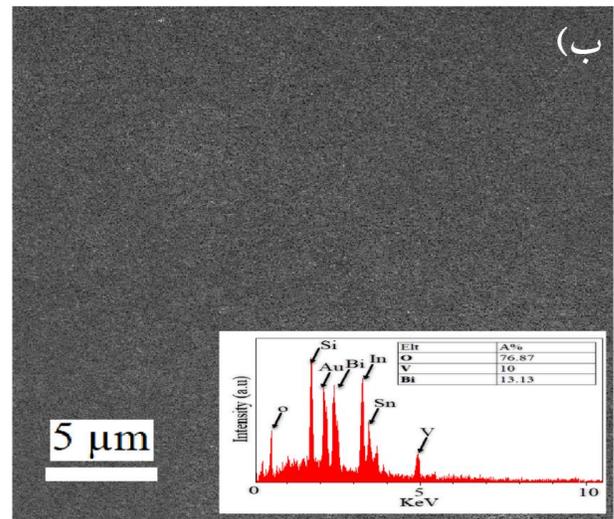
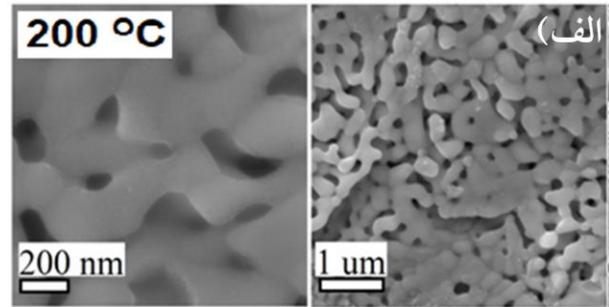
در شکل ۵- ب تصویر کانفوکال نمونه‌های BT1-BT3 نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای بستر از $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ به $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰ میزان زبری سطح از ۱۰۰ به ۷۸ نانومتر کاهش می‌یابد. اما با افزایش T_s به $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ زبری افزایش یافته و به ۱۷۳ نانومتر می‌رسد. کاهش زبری سطح وقتی دمای بستر از $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ به $^{\circ}\text{C}$ ۱۲۰ افزایش می‌یابد به دلیل تشکیل قطرات کوچکتر و توزیع یکنواخت تر آن‌ها روی سطح می‌باشد. اما افزایش زبری سطح هنگامی که $T_s = 200^{\circ}\text{C}$ است دلیل دیگری دارد. اتیلین گلیکول در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۴۰ تبخیر می‌شود. این تبخیر در حضور آمونیوم متوانادیت سبب بروز پدیده ای به نام احتراق درجا در سطح لایه می‌گردد. هنگامی که دمای بستر لایه نشانی $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ است، بدلیل اینکه دما از مقدار دمای تبخیر اتیلین گلیکول بالاتر است، پدیده‌ی احتراق درجا در حین لایه نشانی رخ می‌دهد. فرآیند احتراق و خروج گازهای ناشی از این

مشخص گردید که هرچقدر دمای زیرلایه هنگام لایه نشانی بیشتر باشد، میزان چسبندگی لایه‌ها افزایش یافته است. اما در کل لایه‌ها چسبندگی کمی به بستر داشته و به شکل پودر از روی بستر جدا می‌شوند. تصویرهای دیجیتال نمونه‌ای که در دمای ۲۰۰ °C تهیه شده و مورد ارزیابی با تست چسبندگی قرار گرفت در شکل ۷ الف نشان داده شده است که میزان کم چسبندگی به وضوح قابل رویت است.

به منظور بهبود چسبندگی لایه‌ها، فرآیند SPD به صورت متناوب (لایه نشانی پالسی) پیشنهاد و مورد بررسی قرار گرفت. در این روش، ابتدا به مدت معینی لایه نشانی به روش SPD (با پارامترهای بهینه) انجام شده (که به عنوان زمان هر پالس در نظر گرفته می‌شود، t_p)، سپس به مدت مشخصی لایه نشانی متوقف می‌شود (که بعنوان زمان استراحت از آن یاد می‌شود، t_{int}) و مجدد پالس بعدی لایه نشانی شروع می‌گردد. پارامترهای t_{int} و t_p و تعداد پالس‌ها، پارامترهای مهم و قابل کنترل در روش پالسی هستند. با توجه به تجارب بدست آمده در آزمایشگاه بهترین یکنواختی و همچنین ضخامت مناسب برای لایه‌ها وقتی بدست می‌آید که زمان هر پالس $t_p = 1 \text{ min}$ بوده و تعداد پالس‌ها به گونه‌ای انتخاب شود که زمان کل فرایند لایه نشانی ۱۴ دقیقه باشد. لذا با انتخاب این پارامترها، سه زمان مختلف برای t_{int} انتخاب گردید که عبارتند از ۱، ۲ و ۵ دقیقه و نمونه‌های بدست آمده با این زمان‌ها به ترتیب BI1، BI2 و BI3 نامگذاری شدند.

با تغییر رویکرد از SPD معمولی به SPD پالسی، لایه‌هایی یکدست و یکنواخت ایجاد می‌شود و چسبندگی لایه‌های BiVO_4 به زیر لایه بطور محسوسی افزایش می‌یابد [۲۶]. شکل ۷ ب نتایج تست چسبندگی را برای نمونه تهیه شده به روش پالسی نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، لایه‌های BiVO_4 چسبندگی بسیار عالی از خود نشان داده‌اند، به گونه‌ای که رد چسب روی نمونه‌ها باقی مانده اما از لایه‌های BiVO_4 چیزی به چسب نواری نچسبید. که این موضوع توسط

خوبی حضور عناصر بیسموت، وانادیوم و اکسیژن را در سطح نمونه نشان می‌دهد.



شکل ۶. الف) تصاویر SEM و ب) تصویر SEM در مقیاس بزرگتر به همراه طیف EDX از سطح نمونه BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه پایرولیز هنگامی که دمای زیرلایه در حین فرآیند ۲۰۰ °C بوده است.

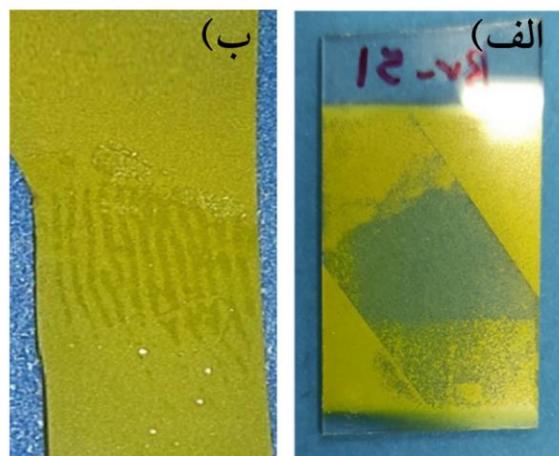
به منظور افزایش بلورینگی، حذف آلاینده‌های باقیمانده از احتراق اتیلن گلیکول و همچنین افزایش چسبندگی لایه‌ها به سطح زیرلایه، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت پخت شدند [۱۹].

در مرحله‌ی بعد نمونه‌ها جهت بررسی تست چسبندگی لایه‌ها به زیرلایه مورد ارزیابی قرار گرفتند. پس از فرآیند پخت، بر روی هر کدام از نمونه‌های بدست آمده یک چسب نواری قرار داده شد و سپس با سرعت چسب جدا گردید تا میزان چسبندگی لایه‌ها به بستر مشخص گردد. با انجام این تست

خالی بین این ساختارها وجود دارد. لذا در نهایت سطح زبری بیشتری به خود می‌گیرد. با انتخاب tint در مقدار میانه (۱ دقیقه) هم فرصت کافی برای تحرک و جابجایی قطرات افشانه شده روی سطح وجود دارد و هم اینکه قطرات افشانه در پالس‌های بعدی امکان پرکردن فضاهای خالی سطح را دارند و در نتیجه یک زبری میانگین بهینه ایجاد می‌گردد. همچنین باید توجه داشت که وقتی زمان استراحت بین پالس‌ها ۲ دقیقه باشد، زمان کل فرآیند لایه نشانی بسیار طولانی می‌شود. با توجه به نوع کاربرد لایه‌ها و اینکه زبری کم یا زیاد مطلوب است می‌توان از tint‌های مختلف استفاده نمود. لازم به ذکر است که ضخامت این لایه‌ها با تغییر تعداد پالسها و زمان هر پالس می‌تواند متغیر باشد. ضخامت لایه‌های BiVO_4 که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند بین ۱ تا $1/5$ میکرومتر اندازه‌گیری شدند.

بعد از دست‌یابی به یکنواختی و چسبندگی مطلوب برای لایه‌های BiVO_4 (با بهینه‌سازی پارامترهای لایه نشانی و انتخاب رویکرد پالسی) تکرار پذیری فرآیند SPD پالسی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور از نمونه BII شش عدد (سه عدد روی بستر شیشه (سودالام) و سه عدد روی زیرلایه ITO) در ابعاد مختلف ($1 \times 1/2$ ، $2/2 \times 1$ و $2/5 \times 7/5$ سانتی‌متر مربع) لایه نشانی گردیدند. این کار برای نمونه‌های BI2 و BI3 نیز انجام شد. تصاویر برخی از این نمونه‌ها که با tint مختلف تهیه شده‌اند در شکل ۸ نشان داده شده است (ابعاد نمونه‌ها $2/2 \times 1$ سانتی‌متر است). همان‌گونه که در این تصاویر دیده می‌شود، فرآیند SPD پالسی با تکرارپذیری بسیار خوبی قادر به سنتز لایه‌های BiVO_4 با یکنواختی و چسبندگی عالی روی بستر شیشه و ITO می‌باشد. بهینه‌سازی‌های ذکر شده در این تحقیق بر روی بستر شیشه انجام گرفت. اما در انتها و با پارامترهای بدست آمده، لایه نشانی روی بستر ITO نیز صورت گرفت. لایه‌های ایجاد شده روی زیرلایه ITO نیز بسیار یکنواخت بوده و چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه از خود نشان دادند. بدیهی است که تعمیم پارامترهای بدست آمده به

میکروسکوب نوری معمولی مشاهده شد. جزئیات تست چسبندگی در کار قبلی ذکر شده است [۱۹].



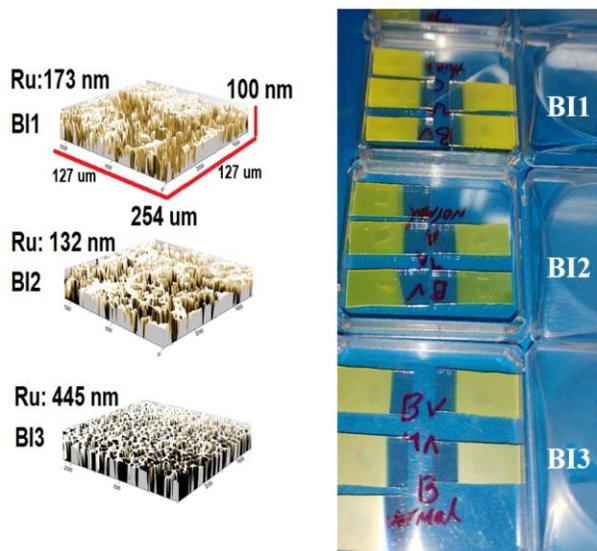
شکل ۷. تصویر دیجیتال لایه‌های BiVO_4 تهیه شده به روش افشانه‌ای پایرولیز بعد از تست چسبندگی مربوط به نمونه‌های الف) تهیه شده به روش SPD معمولی و ب) تهیه شده به روش SPD پالسی.

تغییر زمان بین پالس‌ها تأثیری بر یکنواختی و چسبندگی لایه‌ها نداشت، اما زبری سطح نمونه‌ها را تغییر می‌دهد. اختلاف زیاد بین مقادیر زمان استراحت و زمان‌های مشخصه (مثل زمان پخش) ذرات بخار فرودی روی زیرلایه، می‌تواند علت این عدم تأثیر باشد. تأثیر tint بر زبری سطحی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ کانفوکال بررسی گردید و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. زبری ماکروسکوپی برای نمونه‌های BI1، BI2 و BI3 به ترتیب مقادیر ۱۷۳، ۱۳۲ و ۴۴۵ نانومتر بدست آمد. یعنی با کاهش tint از ۲ به ۱ و سپس به $0/5$ دقیقه، زبری ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. وقتی زمان بین پالس‌ها کم است ($0/5$ دقیقه)، قطرات افشانه فرصت اندکی برای تحرک و جابجایی دارند، لذا روی سطح جزیره‌های مجزا و کلوخه‌ای ایجاد می‌گردد که باعث افزایش زبری سطح می‌شود. اگر زمان استراحت بین پالس‌ها طولانی باشد (۲ دقیقه)، ساختار اولیه ایجاد شده توسط پالس‌های قبلی روی سطح تثبیت می‌شود، و قطرات افشانه در پالس بعدی، بیشتر روی همین ساختار قبلی نشاندگی می‌شوند و امکان کمتری برای پر شدن پله و یا فضای

مراجع

- [1] M. Faraji, M. Yousefi, S. Yousefzadeh, M. Zirak, N. Naseri, T.H. Jeon, W. Choi, A.Z. Moshfegh, Two-dimensional materials in semiconductor photoelectrocatalytic systems for water splitting, *Energy & Environmental Science*, 12 (2019) 59-95.
- [2] Y. Zhang, Y.K. Zhu, Y.H. Peng, X.L. Yang, J. Liu, W. Jiao, J.Q. Yu, Spontaneous polarization enhanced bismuth ferrite photoelectrode: fabrication and boosted photoelectrochemical water splitting property, *Frontiers in Energy*, 15 (2021) 781-790.
- [3] X.J. She, J.J. Wu, H. Xu, J. Zhong, Y. Wang, Y.H. Song, K.Q. Nie, Y. Liu, Y.C. Yang, M.T.F. Rodrigues, R. Vajtai, J. Lou, D.L. Du, H.M. Li, P.M. Ajayan, High Efficiency Photocatalytic Water Splitting Using 2D alpha-Fe₂O₃/g-C₃N₄ Z-Scheme Catalysts, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1700025.
- [4] Y.H. Chan, Z.P. Chan, S.S.M. Lock, C.L. Yiin, S.Y. Foong, M.K. Wong, M.A. Ishak, V.C. Quek, S. Ge, S.S. Lam, Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H₂): A review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis, *Chinese Chemical Letters*, (2023) 109329.
- [5] L. Cai, T. He, Y. Xiang, Y. Guan, Study on the reaction pathways of steam methane reforming for H₂ production, *Energy*, 207 (2020) 118296.
- [6] Z. Yan, K. Yin, M. Xu, N. Fang, W. Yu, Y. Chu, S. Shu, Photocatalysis for synergistic water remediation and H₂ production: A review, *Chemical Engineering Journal*, 472 (2023) 145066.
- [7] S. Tuntithavornwat, C. Saisawang, T. Ratvijitvech, A. Watthanaphanit, M. Hunsom, A.M. Kannan, Recent development of black TiO₂ nanoparticles for photocatalytic H₂ production: An extensive review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 55 (2024) 1559-1593.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [9] M. Zirak, H. Oveisi, J. Lin, Y. Bando, A.A. Alshehri, J. Kim, Y. Ide, M.S.A. Hossain, V. Malgras, Y. Yamauchi, Synthesis of CdS/ZnO hybrid nanoarchitected films with visible photocatalytic activity, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 9 (2018) 1560-1556.
- [10] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A.Z. Moshfegh, Recent progress on doped ZnO

زیرلایه های دیگر غیر از شیشه، نیازمند فرآیندی مفصل تر و جداگانه است.



شکل ۸. تصویر دیجیتال (سمت راست) و کانفوکال نمونه های BiVO₄ لایه نشانی شده به روش افشانه ی پیرولیز پالسی با زمان های متفاوت استراحت بین پالس ها.

۴- نتیجه گیری

- ۱- اثر پارامترهای مهم روش افشانه پیرولیز مانند فشار گاز حامل، قطر سوزن نازل، فاصله دهانه نازل تا زیرلایه و دمای بستر داغ بر یکنواختی و زبری سطح نمونه ها به طور مدون مورد بررسی قرار گرفت.
- ۲- لایه های یکنواخت BiVO₄ بر روی شیشه و ITO با ساختاری متخلخل بدست آمد.
- ۳- با استفاده از رویکرد لایه نشانی پالسی، چسبندگی ضعیف لایه ها به زیرلایه، برطرف گردید.
- ۴- این روش قابلیت تولید لایه های نازک BiVO₄ در ابعاد بزرگ با تکرارپذیری بالا و درصد خطای پایین را دارد.

قدردانی

نویسندگان از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه حکیم سبزواری سپاسگزاری می نمایند.

oxidation: top-performing photoanodes and scale-up challenges, *Catalysts*, 7 (2017) 13.

[21] J. Joy, J. Mathew, S.C. George, Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 4804-4817.

[22] W. Yang, R.R. Prabhakar, J. Tan, S.D. Tilley, J. Moon, Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, *Chemical Society Reviews*, 48 (2019) 4979-5015.

[23] Z. Wang, W. Zhang, Y. Song, N. Liu, L. Chen, N. An, D. Liu, Q. Liu, S. Shen, Y. Kuang, J. Ye, Unraveling the Site-Selective Doping Mechanism in Single-Crystalline BiVO₄ Thin Films for Photoelectrochemical Water Splitting, *The Journal of Physical Chemistry C*, 127 (2023) 5775-5782.

[24] S. Bakhtiarnia, S. Sheibani, A. Nadi, E. Aubry, H. Sun, P. Briois, M.A.P. Yazdi, Preparation of sputter-deposited Cu-doped BiVO₄ nanoporous thin films comprised of amorphous/crystalline heterostructure as enhanced visible-light photocatalyst, *Applied Surface Science*, 608 (2023) 155248.

[25] A. Qayum, M.R. Guo, J. Wei, S. Dong, X.L. Jiao, D.R. Chen, T. Wang, An in situ combustion method for scale-up fabrication of BiVO₄ photoanodes with enhanced long-term photostability for unassisted solar water splitting, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 10989-10997.

[۲۶] ابوالفضل رسولی اردلانی، مازیار کاظمی، محمد زیرک، علیرضا مشفق، ساخت و مشخصه یابی لایه‌های نازک متخلخل BiVO₄: تاثیر نقص‌های ساختاری بر خواص فوتوالکتروشیمیایی، مجله پژوهش فیزیک ایران، دوره: ۲۲، شماره: ۲، ۱۴۰۱.

nanostructures for visible-light photocatalysis, *Thin Solid Films*, 605 (2016) 2-19.

[11] M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.-L. Zhang, A.Z. Moshfegh, Group 6 transition metal dichalcogenide nanomaterials: synthesis, applications and future perspectives, *Nanoscale Horizons*, 3 (2018) 90-204.

[12] O. Moradlou, Z. Rabiei, A. Banazadeh, J. Warzywoda, M. Zirak, Carbon quantum dots as nano-scaffolds for α -Fe₂O₃ growth: Preparation of Ti/CQD@ α -Fe₂O₃ photoanode for water splitting under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 227 (2018) 178-189.

[13] F. Mirjamali, M. Samadi, O. Moradlou, M. Zirak, g-C₃N₄ quantum dots decorated on urchin-like TiO₂ nanostructures for the photoelectrochemical water splitting, *Journal of Materials Science*, 59 (2024) 4483-4497.

[14] F.F. Abdi, N. Firet, R. van de Krol, Efficient BiVO₄ thin film photoanodes modified with Cobalt Phosphate catalyst and W-doping, *ChemCatChem*, 5 (2013) 490-496.

[15] F.F. Abdi, R. van de Krol, Nature and light dependence of bulk recombination in Co-Pi-catalyzed BiVO₄ photoanodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 9398-9404.

[16] J.H. Kim, J.S. Lee, Elaborately modified BiVO₄ photoanodes for solar water splitting, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1806938.

[17] M. Nodehi, M. Zirak, O. Reiser, H. Alehdaghi, M. Kazemi, M.-S. Koshki, N. Rabiee, M. Baghayeri, Pushing Back the Detection Limit for Photoelectrochemical Sensing of Bisphenol A by Using a Readily Available and Ultrastable BiVO₄/ITO Electrode, *ACS Applied Engineering Materials*, 2 (2024) 955-964.

[18] M.-S. Koshki, M. Zirak, M. Kazemi, H. Alehdaghi, M. Baghayeri, M. Nodehi, N. Rabiee, Molybdenum-doped BiVO₄ thin films: Facile preparation via hot-spin coating method and the relationship between surface statistical parameters and photoelectrochemical activity, *Chemosphere*, 346 (2024) 140579.

[19] M. Kazemi, M. Zirak, H. Alehdaghi, M. Baghayeri, M. Nodehi, J. Baedi, N. Rabiee, Toward preparation of large scale and uniform mesoporous BiVO₄ thin films with enhanced photostability for solar water splitting, *Journal of Alloys and Compounds*, 969 (2023) 172409.

[20] K.R. Tolod, S. Hernández, N. Russo, Recent advances in the BiVO₄ photocatalyst for sun-driven water