فصلنامه علمي يژوهشي

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

ارزیابی خواص فتوکاتالیزوری و ضد باکتری نانوکامپوزیت ZnO-CuO تولید شده به روش سل- ژل

سيده زهرا انورى (*، محمد حاجب ، محمود فاضل نجف آبادى ا

۱ - استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. ۲- فارغالتحصيل كارشناسي ارشد، دانشگاه پيام نور، تهران، ايران. ari@pnu.ac.ir *

چکیدہ	اطلاعات مقاله
در این تحقیق نانو ذرات ZnO، CuO و نانو کامپوزیت ZnO-CuO با روش سل ژل سنتز شد. ویژگیهای محصولات سنتز	دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹
شده با استفاده از آزمونهای XRD، DRS-UV و FESEM ارزیابی شد. نتایج تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که نانو	پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹
ذرات ZnO، CuO و کامپوزیت ZnO-CuO کریستالی بوده و آمورف نیست. نتایج تجزیه و تحلیل DRS-UV نشان داد	کلید واژگان:
که به ترتیب ZnO، CuO و نانوکامپوزیت ZnO-CuO دارای متوسط انرژی شکاف باند ۱/۲۷ و ۳/۲۱ و ۲/۴۳ الکترون	سل– ژل فتو کاتالیز ور ی
ولت هستند. محاسبات نشان داد ترکیبات CuO و ZnO و ZnO و کامپوزیت ZnO–CuO در اثر تابش نور می تواند به ترتیب ۴۰،	ZnO-CuO
۱۰ و ۶۸٪ از آلایندهی رنگی رودامین B را تخریب نماید؛ بنابراین کامپوزیت نمودن ZnO با CuO سبب افزایش فعالیت	خاصیت ضد باکتری
فتوكاتاليزوري محصولات شد. همچنين مكانيسم فعاليت فتوكاتاليزوري محصولات سنتز شده و نقش اكسيد مس در افزايش	
بازه فرآیند فتوکاتالیزوری مورد بحث قرار گرفته است. ارزیابی خواص ضد باکتری نشان داد نانو کامپوزیت ZnO-CuO	
دارای توانایی ضد باکتریایی علیه استافیلوکوکوس آرئوس بهعنوان باکتری گرم مثبت و اشریشیاکلی بهعنوان باکتری گرم	
منفی است.	

Evaluation of Photocatalytic and Antibacterial Properties of Zno-Cuo Nanocomposites Synthesized by Sol-**Gel Method**

Seyedeh Zahra Anvari ^{1*}, Mohammad Hajeb ², Mahmoud Fazel Najafabadi¹

1- Department of Mechanical Engineering, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

2- M. Sc Graduated, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

* szanvari@pnu.ac.ir

Abstract

Article Information	Abstract		
Original Research Paper	In this research CuO and ZnO and CuO-ZnO nanocomposites were synthesized		
Doi:	using sol- gel method. The samples were characterized by DRS-UV, X-ray		
10.30495/apme.2021.1922834.2031	diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM).		
Keywords:	The results of XRD showed that the CuO and ZnO and ZnO -CuO composite are		
Sol - Gel	crystalling. The results of the DPS UV analysis showed that the CuO $7nO$ and		
Photocatalyst	crystanne. The results of the DKS-OV analysis showed that the CuO, ZhO, and		
ZnO–CuO	ZnO-CuO composite, respectively, have a mean band gap of 1.27 and 3.21 and		
Antibacterial Property	2.43 eV. According to calculations CuO, ZnO and ZnO-CuO composite show 40,		
	10 and 68% of degradation efficiency against of rhodamine B dye, respectively.		
	Therefore, the addition of CuO to ZnO increased the photocatalytic activity of the		
	products. The mechanism of photocatalytic activity of synthetic products and		
	copper oxide is discussed in the process of increasing the photocatalytic process		
	intervals. ZnO-CuO nanocomposite has an antibacterial ability against		
	Staphylococcus aureus as a positive bacterium and E. coli as a negative		
	bacterium.		

Please cite this article using:

Seyedeh Zahra Anvari, Mohammad Hajeb, Mahmoud Fazel Najafabadi, Evaluation of Photocatalytic and Antibacterial Properties of Zno-Cuo Nanocomposites Synthesized by Sol-Gel Method, New Process in Material Engineering, 2021, 15(3), 65-79.

۱- مقدمه

معضل آلودگی آب یکی از خطرات بالقوه زیستمحیطی ناشی از تمدن انسانی در جهان امروز میباشد. فاضلاب یا پسابهای خانگی یا صنعتی، آب مصرفشدهای است که خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن به حدی تغییر کرده که قابلیت مصرف خود را از دست داده است. با توجه به پرهزینه بودن روشهای قدیمی تصفیه آب، استفاده از روش ارزان فتوكاتاليزوري و ضد ميكروبي مي تواند جايگزين مناسبي براي روش های قدیمی تصفیه آب باشد. این روش مزایای زیادی نظیر تجزیه رنگ به مواد بی ضرر را نسبت به روش های دیگر دارد [۱]. در فرایند فتوکاتالیزوری از نور خورشید برای فعال نمودن فتوكاتاليزورها استفاده می شود. هنگامی كه مواد نیمه رسانا مانند فتوکاتالیزورها در معرض نور خاصی قرار گیرند، واکنش های شیمیایی مانند تجزیه مولکول های آلی را آغاز کرده یا سرعت می بخشند [۲]. نیمه هادی ها ترکیبات شناخته ای بهعنوان فتوكاتاليزور هستند. تقريباً بيشتر نيمههادىها به دليل نوار شکاف کم و بیش زیادشان، در ناحیه فرابنفش فعال هستند. بنابراین بایستی با استفاده از روش های مناسب، این شکاف نوار را کم نمود که بتوان از فتوکاتالیزور در ناحیه نور مرئی استفاده نمود. کاتالیزورهای نیمهرسانا مختلفی نظیر ZnO [۳-۷]، اس [٨] Fe₂O₃ [٨] و TiO₂ و ٩-١٠] بهعنوان فتو كاتاليزور براى تخريب آلاينده هاى آلى استفاده شده اند. اين نيمه رساناها به علت شکاف انرژی پهن و به دلیل مقاومت در برابر فرسایش نوری مناسب ترین ترکیبات برای فرآیندهای فتوکاتالیزوری هستند [11]. اکسید روی (ZnO) یکی از مهمترین نیمههادیها است و به دلیل برخورداری از خواص نوری و الکترونیکی مناسب در کاربردهایی نظیر سلولهای خورشیدی، فوتوکاتالیزورها، حسگرهای گازی و همچنین در صنعت رنگ مورد استفاده قرار می گیرد. شکاف نوار نیمه هادی ZnO ۳/۲۱eV است، بنابراین ترکیب مذکور در ناحیه فرابنفش فعال است [۵ و ۱۲]. نور فرابنفش ۳–۵ درصد از طیف خورشید را تشکیل میدهد، درحالی که این طیف شامل حدوداً ۴۰٪ نور

مرئى است بنابراين بهمنظور استفاده از تمام ظرفيت اكسيد روى لازم است اندازه گاف انرژی ٰ برای تسهیل در جذب نور مرئی کاهش یابد [10]. افزودن نیمهرسانای دیگر با گاف انرژی کم مانند CuO می تواند در تحقق این هدف کمک کننده باشد، بهطوری که آن را برای فعالیت فتو کاتالیتیکی تحت تابش نور مرئی مناسب میسازد. اکسید مس از معدود نیمهرساناهای ذاتی نوع P با شکاف نوار باریک و با شفافیت جزئی در محدوده نور مرئی است. همچنین افزودن اکسید مس به اکسید روی باعث ایجاد یک ناحیه پذیرنده الکترون در یک ناحیه انرژی واقع در زیر نوار هدایت میشود؛ بنابراین، بعد از جذب نور و جدایی بار، الكترون در نوار هدايت مي تواند به طور مؤثر به دام انداخته شود، ضمن این که حفره می تواند ⁻OH را اکسید کند و رادیکال های هیدرو کسیل تشکیل شوند [۱۶]. از کاربردهای CuO می توان به کاربرد در زمینهی حسگرهای گازی [۱۷]، حسگرهای زیستی [۱۸]، حسگرهای نوری [۱۹]، حذف آلاینده های معدنی [۲۰]، فتوکاتالیزوری [۲۱] اشاره کرد. مطالعات نشان داده است که CuO در تهیهی نانو کامپوزیتهای آلی-معدنی با هدایت گرمایی بالا، هدایت الکتریکی بالا و قدرت مکانیکی بالا مورد استفاده قرار گرفته است. در خصوص سنتز كامپوزيت ZnO-CuO تحقيقات محدودي انجام گرفته است [11، ۲۳–۲۲]. فرناندز و همکارانش [1۲] CuO و اکسید مخلوط Cu_{0.05}Zn_{0.95}O را با استفاده از فرایند سل ژل تولید کردند و میکروساختار آن و اندازه دانه کریستالی را تعیین کردند. همچنین در تحقیقی [۲۲] نانو کامپوزیت متخلخل -ZnO CuO به نسبت های ۵۰:۵۰ و ۹۰:۱۰ با روش سل ژل و با اضافه کردن اپوکسید سنتز شده و عنوان شده است که نانوکامپوزیت های تولید شده یتانسیل کاربرد بهعنوان کاتالیست و حسگر را دارا است. گیاهی و همکارانش [۲۳] نانو ذرات ZnO دوپ شده توسط ZnO-CuO را توسط روش سل- ژل تولید کردند و خواص تخريب پذيري آن را مورد بررسي قرار دادند. با توجه به تحقیقات محدود صورت گرفته، هدف اصلی این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت ZnO-CuO است که بتوانند در

فرآیند تخریب آلاینده های آلی آب به عنوان فتو کاتالیزور عمل نمایند. در فرایندهای فتو کاتالیزوری با تابش نورمرئی به فتو کاتالیزور، نیمه رسانای اصلی برانگیخته شده و الکترون نوار ظرفیت به نوار هدایت می رود. الکترون و حفره تولید شده توسط نور، گونه های رادیکالی را تولید می کنند که منجر به تخریب آلاینده ها می شود. همچنین نقش OuD در این بهبود، میزان آن و مکانیسم فرایند فتو کاتالیزوری بحث می شود. در انتها تأثیر نانو کامپوزیت ZnO-CuO به عنوان یک عامل ضد باکتریایی علیه استافیلو کو کوس آرئوس (باکتری گرم مثبت) و اشریشیاکلی (باکتری گرم منفی) مورد مطالعه قرار می گیرد.

۲- روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده شامل استات روی دی هیدرات با فرمول Zn(CH₃COO)₂.2H₂O، سولفات مس ينتاهيدرات با فرمول شیمیایی CuSO₄.5H₂O، اتانول، اتیلن گلیکول، اسید سیتریک و کلرید سدیم از شرکت Merck، رودامین B از شرکت Sigma Aldrich و نوترینت آگار ، استافیلو کو کس آرئوس و اشريشيا كلى ^۴ تهيه شدند. در اين پژوهش، ابتدا نانو ذرات CuO و ZnO به شیوهی سل-ژل سنتز شده و سپس نانو کامپوزیت ZnO-CuO نیز به همین روش سنتز شد [۲۴]. جهت سنتز ZnO ابتدا مقدار ۹/۳۵ گرم استات روی (II) دی هیدرات (Zn (CH₃COO) ₂.2H₂O) در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل شد و سیس با یک همزن مغناطیسی همزده شد. این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت برای تشکیل ژل نگهداری و پس از آن در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس رسوب خشک شده از آون خارج و در کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. برای سنتز نانوذرات CuO، ۴۰ میلیلیتر سولفات مس (II) پنتاهیدرات ۰/۱ مولار (CuSO₄.5H₂O) تهیه شد. سپس ۲۰ میلیلیتر اسید سیتریک ۰/۱ مولار نیز تهیه شد. این دو محلول را با هم ترکیب نموده و با یک همزن مغناطیسی تا زمان همگن شدن هم زده شد و به محلول ۲۰ میلی لیتر هیدرو کسید سدیم ۱ مولار NaOH قطره

قطره اضافه شد. ترکیب با همزن مغناطیسی همزده شد تا به محلول آبی تیره تبدیل شود. سپس، ۴۸ ساعت برای تشکیل ژل نگهداری شد. رسوب ژل در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد و رسوب خشک شده از آون خارج و در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. جهت سنتز نانو کامیوزیت ZnO-CuO حاوی ۲۵ درصد CuO با روش سل-ژل در مرحله اول در یک بشر، ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول با (Zn (CH₃COO) گرم استات روی (II) دی هیدرات (In (CH₃COO) (2.2H₂O) میلی لیتر آب مقطر بدون یون و ۱۲/۶ گرم اسید سیتریک ریخته شد و با هم زن مغناطیسی تا همگن شدن همزده شد. بعد از یک ساعت ۲/۵۴۶۶ گرم مس (II) پنتاهیدرات (CuSO₄.5H₂O) بهصورت تدریجی به محلول اضافه شد و به شدت همزده شد. این محلول به مدت ۴۸ ساعت در تاریکی نگهداری شد. سپس رسوب ژل بهدست آمده در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد و بعد در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتي گراد کلسينه شد.

ارزیابی ریزساختار نمونه های تولید شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FEI ESEM UANTA 200 انجام شد. همچنين آناليز عنصري نمونهها توسط آشكارساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 انجام گرفت. نمونه های سنتز شده توسط دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل دستگاه مورد استفاده Philips X' pert D8ADVANCE بود. با استفاده از دادههای XRD و با کمک رابطه دبای شرر [۲۴] اندازه کریستالیتها محاسبه شد. بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری CuO و ZnO سنتز شده در تخریب نوری آلایندهی رنگی رودامین B انجام شد. منبع تابش مورد استفاده در این یژوهش، لامپ جیوه با نور سفید و توان ۵۰W بوده است. مقدار محلول مورد آزمایش ۲ میلیگرم بر ليتر با غلظت رنگ ppm ۵ رودامين B بود. محدوده زمان تابش در هر مرحله آزمایش بین ۰/۵ تا ۴ ساعت با موقعیت عمودی به راکتور بود. غلظت رودامین B موجود در محلول از طریق بیشینهی جذب آن در ۵۵۰ nm با استفاده از طیف سنجی

UV-Vis تعیین شد. انرژی شکاف باند از دادههای طیفسنجی UV-Vis و با استفاده از نمودار تاک پلات⁶ محاسبه شد. در این روش ابتدا منحنی^{1/2}(αhv) که α ضریب بهدست آمده از طیفسنجی است، بر حسب انرژی فوتون رسم شد. انرژی فوتون از رابطه ۱ محاسبه شد:

 $\mathbf{E} = \mathbf{h}\boldsymbol{v} = 1240/\lambda \tag{1}$

طول موج نور تحریک کننده است. با امتداد دادن بخش خطی منحنی درجایی که ضریب جذب صفر است مقدار انرژی شکاف باند به دست می آید [۲۵].

جهت ارزيابي خاصيت ضد باكترى نمونهها ابتدا محيط سازى کشت با نوترینت آگار انجام شد. بدین روش که محیط کشت آگار با مخلوط ۰/۲۳ گرم نوترینت آگار و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر بدون يون تهيه شد. در يک محيط کشت آگار، سوسپانسیون باکتری با استفاده از یک سوزن تزریق شد. محیط مورب در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت برای رشد یافتن باکتری در انکوباتور گرم خانه گذاری شد. جهت تهيه سوسپانسيون باكترى، باكترىھاي تلقيح شدہ با يك حلقهي سیم گرفته شده و در یک لوله استریل محلول کلرید سدیم معلق شدند. در نهایت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (طولموج ۶۲۶ نانومتر) جذب سوسپانسيون بهمنظور تعيين چگالی صحیح کدورت استاندارد در محدودهی ۰/۱ الی ۰/۱۳ تنظیم گردید. مراحل ذکر شده برای هر دو باکتریهای استافیلو کو کس و اشریشیاکلی انجام شد. سوسپانسیون باکتریایی از کشت تازه این باکتریها تهیه شد. برای تهیهی سوسپانسیون از نانوذرات ZnO، ZnO و کامپوزیت ZnO-CuO مذکور از آب دیونیزه استفاده شد. در این پژوهش غلظت اولیه ۲ میلیگرم بر میلیلیتر در نظر گرفته شد و رقتهای موردنظر (۱/۱ و ۲/۲ و ۳/۲ و ۴/۲ میلی گرم بر میلی لیتر) تهیه شد. بررسی اثر نانوذرات بر باکتریهای اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس در محيط كشت جامد انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز نانو کامیوزیت

به منظور بررسی صحت سنتز ZnO الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده در شکل (۱) آورده شده است. ترکیب سنتز شده، ZnO با فاز هگزاگونال است. فاز هگزاگونال ZnO پیک تیزی در ۳۶° = ۲۵ دارد. همان طوری که در الگوهای XRD ترکیب سنتز شده مشاهده می شود، پیک در ۳۴/۵ = ۲۵ مربوط به فاز هگزاگونال ZnO است. فاز آناتاز ZnO در ناحیهی مرئی فعال است. با توجه به شکل (۱) الگوهای پراش اشعهی ایکس ترکیب سنتز شده با الگوهای پراش ZnO با شماره کارت ZnO(۲۵۱۲۵۱) منطبق است.

الگوهای پراش اشعهی ایکس ترکیب CuO در شکل (۲) نشان داده شده است. ترکیب CuO استفاده شده دارای فاز کریستالی منوکلینیک با شماره کارت (۴۵۰۹۳۷) است. پیک اصلی در الگوهای پراش ترکیب CuO در ۳۸/۹۶° و ۳۵/۷۴° = ۲۵، مربوط به فازمنوکلینیک در این ترکیب است.

به منظور بررسی صحت سنتز ترکیب کامپوزیتی ZnO - CuO الگوهای پراش اشعه ی ایکس این ترکیب در شکل (۳) نشان داده شده است. هردو ترکیب ZnO با فاز کریستالی هگزاگونال و شماره کارت Znoite (۳۶۱۴۵۱) و ترکیب CuO با فاز کریستالی منوکلینیک و شماره کارت Tenorite (۰۵۰۶۹۱) در الگوهای پراش اشعه ی ایکس ترکیب کامپوزیتی دیده می شود. بنابراین هردو گونه ZnO و CuO در این ترکیب کامپوزیتی حضور دارند. در الگوهای پراش اشعه ی ایکس ترکیب کامپوزیتی، پیک اصلی فاز آناتاز ZnO در ^o ۲۵ = ۴۵ مؤید حضور فاز آناتاز ZnO در ترکیب است. بنابراین، طی فرآیند سنتز ZnO در حضور اکسید مس (II)، فاز کریستالی ZnO به هم نخورده است.

جهت محاسبه اندازه کریستالها از رابطه دبای شرر استفاده شد [۲۴]. میانگین اندازه کریستالهای ZnO و CuO و ZnO-CuO به ترتیب ۴۷، ۶۵/۵ و ۳۹/۵ نانومتر محاسبه شد. محاسبه اندازه کریستالها نشان میدهد که CuO با ZnO با موفقیت کامپوزیت

شده است. بعد از سنتز، اندازه کریستالها کاهش مییابد. این نتیجه تقریباً مشابه بهدستآمده توسط محققین دیگر است [۱ و ۵]. اندازه کوچکتر ذرات ممکن است در نتیجهی پوشش

سطح ZnO با CuO باشد؛ بنابراین، اندازه کریستالهای کامپوزیت ZnO-CuO با افزودن CuO روند رو به کاهشی داشته است.



2-Theta - Scale شکل (۱): الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب ZnO سنتز شده با الگوی پراش ZnO با شماره کارت Zincite (۳۶۱۴۵۱).



شکل (۲): الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب CuO سنتز شده با الگوی پراش CuO باشماره کارت Tenorite (۴۵۰۹۳۷).



شکل (۳): الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب ZnO- CuO سنتز شده.

۲-۳-تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونههای تولید شده

مورفولوژی ترکیب ZnO سنتز شده از طریق آنالیز SEM بررسی شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب ZnO در شکل (۴) نشان داده شده است. همان طوری که در شکل دیده می شود، ترکیب ZnO با مورفولوژی کروی شکل سنتز شده است. ذرات ZnO، با توزیع تقریباً یکنواخت با اندازه ذرات کمتر از ۲۰۰۱ طی فر آیند سل – ژل سنتز شدهاند. بنابراین اندازه ترکیب سنتز شده در محدودهی نانو قرار دارد. یکنواختی مورفولوژی و اندازه ریز ذرات از مزایای روش سنتزی فوق به حساب می آید. زیرا اندازه ذرات و مورفولوژی، [۲۶]. ذره های کاتالیزور با ابعاد نانومتری با توجه به سطح بزرگشان در مقایسه با ذره های بزرگتر، به طور قابل توجهی واکنش پذیری بیشتری نشان می دهند [۲۷].

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اکسید مس در شکل (۵) آورده شده است. همانطوری که در شکل دیده میشود، در ترکیب اکسید مس، ذرات با مورفولوژی کروی شکل وجود دارند. ترکیب سنتز شده در این پژوهش، از توزیع یکنواخت

مورفولوژی برخوردار است. همچنین، اندازه ذرات موجود در این ترکیب زیر ۱۰۰nm هستند و توزیع یکنواخت اندازه ذرات در تصویر میکروسکوپی ترکیب اکسید مس مشاهده میشود. توزیع یکنواخت مورفولوژی و اندازه ذرات و همچنین قرار داشتن اندازه ذرات در محدودهی نانو، از مزایای مهم و اثر گذار بر خواص فتو کاتالیزوری نمونه شده است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت -ZnO cuO در شکل (۶) نشان داده شده است. طی فرآیند سنتز در حضور اکسید مس، ذرات ZnO، مورفولوژی کروی خود را حفظ کردهاند. یکنواختی مورفولوژی نیز در کامپوزیت سنتز شده وجود دارد. اندازه ذرات نیز در محدودهی نانو است و توزیع یکنواخت اندازه ذرات تقریباً در کل تصویر مشاهده میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت OuO-CuO و ZnO میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت CuO-CuO و ZnO میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت CuO میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت CuO-cuO و ZnO-CuO تاییز میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت CuO-cuO و ZnO-cuO تاییز میشود. از نمونههای سنتز شده کامپوزیت مید و نتایج تجزیه و تحلیل FESEM نشان داد که هر سه ذرات سنتز شده خلوص بسیار خوبی داشته و تائید شد که نمونهها نانو ذرات اکسید مس و اکسید روی است. نتایج آنالیز EDAX نمونه کامپوزیت در شکل (۷) نشان داده شده است.



شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی ترکیب ZnO.



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب CuO.



شكل (۶): تصوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي كامپوزيت ZnO- CuO.



شكل (٧): نتايج آناليز EDAX نمونه كامپوزيت ZnO-CuO.

۳–۳–آزمایش فتو کاتالیزوری تر کیبات سنتز شده طیفسنجی فرابنفش مربوط به ترکیب CuO، در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طوری که در این شکل دیده می شود بیشینه جذب رودامین B، در ۵۵۰nm است. بررسی روند جذب رودامین B، در این طول موج انجام شده است. در این نمودار اولین طیف که بالاتر از همه قرار گرفته، مربوط به رودامین اولیه با غلظت ۵۹pm است. به منظور کنترل نمودن فر آیند جذب و

واجذب آلاینده رنگی روی سطح فتو کاتالیزور، رودامین B به مدت نیم ساعت در مجاورت فتو کاتالیزور در محیط تاریک هم خورده است. بعد از این مدت دومین نمونه برداشته شده است. دومین طیف از بالا مربوط به نمونه در شرایط تاریک است. سپس لامپ روشن شده و هر نیم ساعت نمونه گیری انجام شده است. با افزایش زمان به تدریج جذب مربوط به رودامین B کاهش یافته است. این پدیده حاکی از کاهش غلظت رودامین

B، با گذشت زمان در حضور فتو کاتالیزور CuO و نور است. بنابراین فتو کاتالیزور CuO توانسته در حضور نور لامپ جیوه، رنگ رودامین B را تخریب نماید. با تخریب رودامین B، غلظت آن در محیط کم شده و بنابراین جذب آن نیز کاهش می یابد. محاسبات نشان داده است که فتو کاتالیزور CuO توانسته، ۶۰٪ از رنگ رودامین B را طی مدتزمان ۴ ساعت تخریب نماید. طیف سنجی فرابنفش ترکیب ZnO در شکل (۹) نشان داده شده است. با توجه به شکل بیشینه جذب رودامین B در این طول موج است. بررسی روند جذب رودامین B، در این طول موج انجام شده است. بالاتر طیف مربوط به رودامین اولیه با غلظت زودامین B کاهش یافته است. محاسبات نشان داده است که رودامین CuO کاهش یافته است. محاسبات نشان داده است که

فتو کاتالیزور ZnO توانسته، ۱۰٪ از رنگ رودامین B را طی مدتزمان ۴ ساعت تخریب نماید. طیف سنجی فرابنفش، در حضور ترکیب ZnO-CuO به عنوان فتو کاتالیزور در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در مقایسه این شکل با نمودار جذبی رودامین B در حضور فتو کاتالیزور CuO (شکل ۸)، روند تخریب با گذشت زمان یکنواخت تر صورت گرفته است. این پدیده نشان دهنده ی فعالیت فتو کاتالیزوری بیشتر ترکیب کامپوزیتی است. روند کاهش جذب رنگ رودامین B نیز در این نمودار دیده می شود، که نشان دهنده ی تخریب رنگ رودامین B در حضور این فتو کاتالیزور است. بازده فتو کاتالیزور Ouc



طول موج ک**ر (nm) کول موج** شکل (۸): طیف سنجی فراینفش در فر آیند فتو کاتالیز وری تر کیب CuO.



ر موج λ(nm) طول موج

شکل (۹): طیفسنجی فرابنفش در فرآیند فتوکاتالیزوری ترکیب ZnO.



λ (nm) طول موج

شکل (۱۰): طیفسنجی فرابنفش در فرآیند فتو کاتالیزوری ترکیب ZnO- CuO.

نتایج حاصل از تخریب ترکیبات سنتز شده، در جدول (۱) جمع آوری شدهاند. با مقایسه ینتایج تخریب فتو کاتالیزوری بیشترین میزان تخریب در ترکیب ZnO-CuO مشاهده شده است. به علاوه اضافه کردن CuO به ZnO باعث کاهش انرژی شکاف باند شده است. با توجه به تحقیقات انجام شده [۸۸] کاهش انرژی شکاف باند در اثر انتقال ترکیبی است که از O_2 کاهش انرژی شکاف باند در اثر انتقال ترکیبی است که از O_2 به دلیل انرژی شکاف باند کوچک تر کامپوزیت ZnO-CuO در مقایسه با ZnO کامپوزیت دارای خواص فتو کاتالیزوری بهتر است [۲۹].

فتوكاتاليزوري	تخريب	فر آ يند	بازده	جدول (۱):
---------------	-------	----------	-------	-----------

بازده فرآيند فتوكاتاليزوري	شكاف باند	نمونه	
٤٠	1/24	CuO	
1.	٣/٢١	ZnO	
٦٨	۲/٤٣	ZnO-CuO	

٤-3- تفسير مكانيسم فرآيند فتوكاتاليزوري

همان طوری که در قسمت های قبل توضیح داده شده است، ترکیب CuO به تنهایی در اثر تابش نور می تواند ۴۰٪ از آلایندهی رنگی رودامین B را تخریب نماید. بر اثر تابش نور به ترکیب CuO، الکترون موجود در نوار ظرفیت آن تحریک شده و به نوار هدایت می رود. الکترون برانگیخته شده موجود در نوار هدایت و حفرهی موجود در نوار ظرفیت، در واکنش های فتو کاتالیزوری شرکت کرده و گونه های رادیکالی 20- و. OH را تولید می نماید [۶۴]. گونه های رادیکالی تولید شده در این فرآیند به آلایندهی رنگی رودامین B حمله کرده و آن را تخریب می کنند. بنابراین با کاهش میزان رودامین B در محلول، جذب آن کاهش یافته و رنگ محلول کمرنگ تر می شود. بازده پایین فرآیند فتو کاتالیزوری در حضور ترکیب مس اکسید،

بهواسطهی شکاف نوار پایین این ترکیب است. همانطوری که در قسمتهای قبل توضیح داده شده است، باز ترکیب الکترون-حفره عامل مهمی در کاهش بازده فرآیند فتوكاتاليزوري است. باز تركيب حفره-الكترون در نيمه هادي هايي با شكاف نوار كم، زياد است. در تركيب اكسيد مس بهواسطهی شکاف نوار پایین، الکترون تحریک شده موجود در نوار هدایت به نوار ظرفیت برگشته و با حفره موجود در آن مجدداً تركيب مي شود. بنابراين ميزان الكترون – حفره تولید شده توسط نور کاهش یافته و درنتیجه، گونههای رادیکالی کمتری حاصل میشود. این امر منجر به کاهش بازده فرآيند فتوكاتاليزوري ميشود. همانطوري كه نتايج فتو کاتالیزوری نشان داده است، با کامپوزیت نمودن ZnO با CuO، بازده فرآيند فتوكاتاليزوري افزايش مي يابد. شكل (١١) تصویر مولکول رودامین B و تصویر شماتیکی از مکانیسم فرآيند فتو کاتاليزوري در ترکيب کامپوزيتي را نشان مي دهد. در ترکیب کامیوزیتی، هماهنگی مناسبی بین نوارهای ظرفیت و هدایت CuO و ZnO وجود دارد. با تابش نور به فتو کاتالیزور الکترونهای موجود در نوارهای ظرفیت ZnO و CuO تحریک شده و به نوار هدایت منتقل می شوند. از طرف دیگر به دلیل هماهنگی مناسب بین ترازهای نوار هدایت ZnO و CuO در این كامپوزيت، الكترون موجود در نوار هدايت ZnO به نوار هدايت CuO منتقل می شود. با این فر آیند، تعداد الکترون های شرکتکننده در واکنشهای فتوکاتالیزوری افزایش یافته و گونه های رادیکالی بیشتری تولید می شود. در نتیجه، بازده فرآیند فتوکاتالیزوری افزایش مییابد. در ترکیبات کامپوزیتی، ترکیب درصد اجزا نقش مهمی را در فعالیت فتوکاتالیزوری تر کیات دارند.



شکل (۱۱): الف) تصویر مولکول رودامین B و ب) تصویر شماتیک از مکانیسم فرآیند فتو کاتالیزوری در ترکیب کامپوزیتی از CuO و ZnO.

هنگامی که ZnO، ZnO و ZnO-CuO در معرض اشعه فرابنفش قرار می گیرند، رادیکالهای آنیون سوپراکسید (•-(O2) تشکیل می شوند و سپس با +H واکنش داده تا •20H را تولید کنند. الکترونها باعث تولید آنیون پراکسید هیدروژن (-HO2) می شوند. سپس، آنیون -20Hبا یونهای هیدروژن واکنش داده تا مولکولهای 2O2H که می تواند برای کشتن باکتریها مفید باشد را تشکیل دهد. دیگر محققان [۲۹] گزارش دادند که ویژگیهای فتوکاتالیتی ZnO - OD نسبت به اکسیدهای مربوطه بالاتر است. این امر می تواند ترکیبهای رادیکال و مولکول 2022 را برای کشتن مؤثر باکتریها افزایش دهد. هر چه غلظت سوسپانسیون ZnO - CN بیشتر شد، فعالیت آنتی باکتری نیز بیشتر شد. فعالیت ضد باکتری نانو کامپوزیت ZnO-CuO در شکل (۱۲) نشان داده شده است. 0-3- بررسی خاصیت ضد باکتری

آزمون ویژگی ضد باکتریایی بر اساس روش دیسک انجام شد. می توان دید که نانو کامپوزیت ZnO-CuO باعث مهار رشد باکتری های گرم مثبت (S. aureus) و باکتری های گرم منفی (E.coli) می شود. آزمایش با استفاده از پاک کننده فوری غلیظ دامستوس به عنوان شاهد مثبت انجام شد، زیرا اثبات شده است که از رشد باکتری S. aureus و E. coli جلو گیری می کند. آب مقطر به عنوان شاهد منفی مورد استفاده قرار گرفت زیرا می توان آن را به عنوان حلال نانو کامپوزیت ZnO CuO- استفاده کرد. جدول (۲) قطر منطقه ضد باکتریایی شفاف را نشان می دهد.

جدول (٢): قطر منطقه ضد باكتريايي شفاف.

قطر هاله شفاف (mm)	قطر هاله شفاف (mm)	غلظت	نمونهها	
E.coli	S. aureus	00		
مقاوم	1/9	-	ZnO	
1/20	1/20	-	CuO	
١	1/20	•/1	ZnO- CuO	
۲	1/20	•/۲	ZnO- CuO	
۲/۱	1/00	۰/٣	ZnO- CuO	
2/20	۲/10	•/٤	ZnO- CuO	



شکل (۱۲)- قطر ناحیه ضد باکتری CuO، ZnO و ZnO-CuO در برابر اشریشیاکلی و E. coli.

خارجی باکتری گرم منفی از جمله اشرشیاکلی به طور عمده از مولکولهای پلی ساکاریدپکیده سخت ساخته شده که مانع محکمی در برابر نفوذ نانو ذرات فراهم می آورد، این باکتری (اشرشیاکلی) در برابر نفوذ نانو ذرات اکسید مس واکسید روی از باکتری استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم تر است. با توجه به خاصیت فتوکاتالیزوری، اثرات ضد میکروبی نانوذرات کامپوزیت CuO - Cn در مقایسه با نانو ذرات اکسید مس و اکسید روی بیشتر است. نانو کامپوزیتهای با غلظت کمتر از ۰/۱ اثرات ضد میکروبی قابل توجهی بر روی باکتری گرم منفی اشرشیا ندارند.

٤- نتیجه گیری

نانو ذرات CuO وZnO و کامپوزیت CuO - CuO با استفاده از روش سل ژل با موفقیت سنتز شدند. نتایج تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که نانو ذرات CuO وZnO و همچنین نانو کامپوزیت ZnO-CuO کریستالی بوده و آمورف نیستند. نتایج فتو کاتالیزوری نشان داد که با تولید کامپوزیت، بازده فرآیند فتو کاتالیزوری افزایش مییابد. که این امر بهواسطهی هماهنگی مناسب بین تراز نوارهای ظرفیت و هدایت ZnO و CuO، انتقال مناسب الکترون، پایین بودن میزان بازترکیب و اثر همافزایی مناسب بین CuO و CuO است. با کامپوزیت نمودن ZnO با CuO، الکترون موجود در نوار هدایت ZnO به نوار هدایت CuO منتقل میشود. با این فرآیند، تعداد الکترونهای شرکت کننده در

مهار رشد باکتری S. aureus بهتر است. مهارکنندگی CuO بین باکتری E. coli و S. aureus خیلی متفاوت نیست؛ بنابراین، نانو کامیوزیت ZnO-CuO می تواند به عنوان مهارکنندهی رشد باکتری E. coli و S. aureus مورد استفاده قرار گیرد. فعالیت ضد باکتریایی با افزایش غلظت ZnO-CuO افزایش یافت که نشان میدهد هرچه سوسپانسیون نانو کامپوزیت غلیظتر باشد ویژگیهای فتوكاتاليتي كامپوزيت جهت جلوگيري از رشد باكترىها افزایش می یابد؛ بنابراین غلظت نقش مهمی در فعالیت ضد باکتریایی دارد. در این آزمایش، غلظت ۴/۰ سوسپانسیون کامپوزیت ZnO - CuO بیشترین اثر ضد باکتریایی را نسبت به S. aureus و E. coli نشان داد که بهتر از CuO و ZnO است. محققان دیگر [۳۰] گزارش دادند که سطح بیشتر ZnO-CuO بهراحتی وارد سلول می شود و باکتری ها را به دلیل افزایش یونهای Zn^{2+} و گونههای اکسیژن واکنشپذیر میکشد. انرژی کمتر بند گپ نیز میتواند فعالیت ضد باکتریایی را افزایش دهد، زیرا الکترونها میتوانند به آسانی از لایه والانس به باند هدایت برانگیخته شوند [۳۱]. بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی می تواند به دلیل وجود گونههای زیادی از رادیکالهای سوپر اکسید بهعنوان مهار کننده رشد باکتری، کار آمدتر باشد. به دلیل اینکه غشا

شکل (۱۲) نشان میدهد که ZnO به عنوان ضد باکتری در

ZnWO₄"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۳، شماره ۴، ۱۳۹۸.

[٧] ح. یوسفی و ب. هاشمی، "سنتز نانوذرات اکسید روی دوپ شده توسط نقره به روش سل-ژل پکینی و مشخصه یابی و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آنها"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ۱۲، شماره ۴، ۱۳۹۷.

[8] W. Buhro & V. Colvin, "Semiconductor nanocrystals: Shape matters", Nat. Mater, vol. 2, pp. 138–139, 2003.

[9] A. A. Dubale, Ch. J. Pan, A. G. Tamirat, H. M. Chen, W. N. Su, Ch. H. Chen, J. Rick, D. W. Ayele, B. A. Aragaw, J. F. Lee, Y. W. Yangand & B. J. Hwang, "Heterostructured Cu₂O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction", J. Mater. Chem. A, vol. 23, pp. 12482-12499, 2015.

[10] S. Ruhle, M. Shalom & A. Zaban, "Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells", Chem. Phys. Chem, vol. 11, pp. 2290–2304, 2010.

[11] A. Lebedev, F. Anariba, J. Ch. Tan, X. Li & P. Wu, "A review of physiochemical and photocatalytic properties of metal oxides against Escherichia coli", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 360, pp. 306-315, 2018.

[12] D. M. Fernandes, R. Silva, A. A. Winkler Hechenleitner, E. Radovanovic, M. A. Custodio Melo & E. A. Gomez Pineda, "Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide", Materials Chemistry and Physics, vol. 115, pp. 110–115, 2009.

[13] H. R. Ebrahimi, F. Kazemipour-Baravati & H. Bagheri, "Synthesize of ZnO/NPs and Investigation of Its Effect in Reduction of Electrochemical Charge Transfer Resistance; Application of It for Photodecomposition of Calcon (C.I.15705) Dye in Various Media", Int. J. Electrochem. Sci, vol. 9, pp. 1738-1746, 2014.

[14] H. R. Ebrahimi & M. Modrek, "Photocatalytic Decomposition of Methyl Red Dye by Using Nanosized Zinc Oxide Deposited on Glass Beads in Various pH and Various Atmosphere", Journal of Chemistry, Hindawi Publishing Corporation, Article ID 151034, pp. 5, 2013. واکنش های فتوکاتالیزوری افزایش یافته و گونه های رادیکالی بیشتری تولید می شود. گونه های رادیکالی تولید شده در این فرآیند به آلایندهی رنگی رودامین B حمله کرده و آن را تخریب میکنند. درنتیجه، بازده فرآیند فتوکاتالیزوری افزایش می یابد. خواص فوتوکاتالیزوری افتوکاتالیزوری افزایش می یابد. خواص فوتوکاتالیزوری انرژی شکاف باند برابر با ۲۲ است. ارزیابی نتایج بهدست آمده از آزمون ضد باکتریایی نانو مواد سنتز شده مارژی شکاف راد برابر با ۲۰ ۲۸ است. ارزیابی نتایج بهدست آمده از آزمون ضد باکتریایی نانو مواد سنتز شده به می و Ou و کامپوزیت Ou - On د نشان داد که غلظت بار کامپوزیت Cu - On میلی متر در برابر استافیلو کو کوس و ۲/۲۵ میلی متر در برابر استافیلو کو کوس و

٥- مراجع

[1] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne & D. D. Dionysiou, "New insights into the mechanism of visible light photocatalysis", J. Phys Chem. Lett. vol. 5, pp. 2543–255, 2014.

[2] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, & T. Majima, "Mechanistic Insight into the TiO_2 Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts", J. Physic. Chem. C, vol. 111, pp. 5259–5275, 2007.

[3] H. R. Ebrahimi, M. Modrek & S. Joohari, "Photodecolorization of direct yellow 86 (2-Solamine) by using zinc oxide nanosized deposited on glass beads", Indian Journal of Science and Technology, vol. 5, pp. 1828-1830, 2012.

[4] H. R. Ebrahimi, M. Modrek & S. Joohari, "Photodegradation of methyl orange dye by using zinc oxide nano-sized catalysts on glass granules at various pH values and different atmosphere", Fresenius Environmental Bulletin, vol. 23, pp. 1155-1158, 2014.

[5] **A.** Muzakki, H. Shabrany & S. Rosari, "Synthesis of ZnO/CuO and TiO₂/CuO nanocomposites for light and ultrasound assisted degradation of a textile dye in aqueous solution", AIP Conference Proceedings, vol. 1725, pp. 020051, 2016.

[۶] م. امساکی، س. ع. حسنزاده تبریزی و ع. صفارتلوری، "سنتز و بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO در اثر افزودن [24] H. P. Klong & L. E. Alexande, "Xray diffraction procedures for crystalline and amorphous materials", Wiley, New York, 1944.

[25] N. Gobadi, "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure", International Nano Letters, vol. 3, pp. 2-4, 2013.

[26] F. B. Firouzabadi, M. Noori, Y. Edalatpanah & M. Mirhosseini, "ZnO nanoparticle suspensions containing citric acid as antimicrobial to control Listeria monocytogenes, Escherichia coli", Staphylococcus aureus and Bacillus cereus in mango juice. Food Control, vol. 42, pp. 310-314, 2014.

[27] M. B. Fisher, D. A. Keane, P. Fernandez-Ibanez, J. Colreavy, S. J. Hinder, K. G. McGuigan & S. C. Pillai, "Nitrogen and copper doped solar light active TiO_2 photocatalysts for water decontamination", Appl. Catal. B, vol. 130–131, pp. 8–13, 2013.

[28] M. T. Qamar, M. Aslam, I. M. I. Ismail, N. Salah & A. Hameed, "Synthesis, Characterization and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO Coated ZnO for the Removal of Nitrophenols", ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, pp. 8757, 2015.

[29] B. Li & Y. Wang, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", Superlattices Microstruc, vol. 47, pp. 615-623, 2010.

[30] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan & D. Mohamad, "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism", Nano-Micro Lett, vol. 7, pp. 219, 2015.

[31] G. Ma, X. Liang, L. Li, R. Qiao, D. Jiang, Y. Ding & H. Chen, "Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties", Chemosphere, vol. 100, pp. 146–151, 2014.

٦- پی نوشت

[1] Band Gap[2] Nutrient Agar

[3] Staphylococcus Aureus

[4] Escherichia Coli

[5] Tauc Plots

[15] D. B. Hamal & K. J. Klabunde, "Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO_2 ", J. Colloid Interface Sci.

[16] T. Ardiansyah, A. Alfred & S. Rosari, "Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. In Press.

[17] F. Wang, H. Li, Zh. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie & H. Li, "A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthetized via a sol-gel method", RSC Adv. vol. 23, pp. 79343-79349, 2016.

[18] P. N. Asrami, S. A. Mozaffari, M. S. Tehrani & P. A. Azar, "A novel impedimetric glucose biosensor based on immobilized glucose oxidase on a CuO-Chitosan nanobiocomposite modified FTO electrode", Int. J. Biol. Macromolecules, vol. 118, pp. 649-660, 2018.

[19] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang & Sh. Yang, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", Prog. Mater. Sci, vol. 60, pp. 208-337, 2014.

[20] S. Rangabhashiyam & P. Balasubramanian, "Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae", Bioresour. Technol. Rep. vol. 5, pp. 261-279, 2019.

[21] N. Yahya, F. Aziz, N. A. Jamaludin, M. A. Mutalib, A. F. Ismail, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, N. Yusof & N. A. Ludin, "A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment", Journal of environmental chemical engineering, vol. 6, no. 6, pp. 7411-7425, 2018.

[22] R. M. Allaf & L. J. Hope-Weeks, "Synthesis of Nancomposite Aerogels by the Sol-Gel Route", Journal of Nanomaterials, vol. 49, 2014.

[23] M. Giahi, N. Badalpoor, Habii & H. Taghavi, "Synthesis of CuO/ZnO Nanoparticles and Their Application for Photocatalytic Degradation of Lidocaine HCl by the Trial-and-error and Taguchi Methods Bull", Korean Chem. Soc, vol. 34, pp. 2176, 2013.