

## تأثیر نسبت Cu/Zn بر روی ریخت شناسی و فعالیت کاتالیستی نوری نانوکامپوزیت Cu<sub>2</sub>O/ZnO

عباس عبدالحسین زاده، سعید شیبانی\*

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، نخست پودر نانوساختار Cu<sub>2</sub>O با آسیاکاری مکانیکی پودر میکرونی Cu<sub>2</sub>O تولید شد و سپس نانوکامپوزیت Cu<sub>2</sub>O/ZnO با نسبت‌های گوناگون Cu/Zn با روش شیمیایی تهیه شد. تأثیر نسبت‌های گوناگون Cu/Zn برابر ۵، ۱۰ و ۲۰ بر روی ساختار، ریخت شناسی، ویژگی‌های نوری و عملکرد کاتالیستی نوری در تخریب آلاینده متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های پراش پرتو ایکس نشان داد که فراورده پایانی دارای ساختاری بلوری و پیک‌هایی به نسبت پهن می‌باشد که بیانگر ریزدانه‌گی ساختار پایانی است. نتیجه‌های تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در نانوکامپوزیت تهیه شده با نسبت Cu/Zn برابر ۵ نانوذره‌های ZnO تا حد زیادی کل سطح ذره‌های Cu<sub>2</sub>O را پوشش داده است. ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌ها با روش طیف‌سنجی انعکاسی نفوذی مورد مطالعه قرار گرفت و انرژی شکاف باند نانوکامپوزیت با نسبت Cu/Zn برابر ۵، کمینه مقدار ۱/۹ الکترون ولت را نشان داد که در بازه نور مرئی قرار می‌گیرد. این نمونه بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی نوری را در تخریب آلاینده تحت نور مرئی از خود نشان داده و قابلیت تخریب ۹۸ درصد آلاینده متیلن بلو در محلول آبی خنثی با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر پس از گذشت مدت زمان ۲۴۰ دقیقه زیر تابش نور مرئی را از خود نشان می‌دهد.

**واژگان کلیدی:** کاتالیست نوری، نانوکامپوزیت، ZnO، Cu<sub>2</sub>O

**KEYWORDS:** Photocatalyst, Composite Nanopowder, Cu<sub>2</sub>O, ZnO

### مقدمه

سبب اختلال تنفسی شده و تماس مستقیم با آن می‌تواند سبب آسیب‌های همیشگی چشم، احساس سوزش پوست، تهوع و اختلالات ذهنی شود [۱،۲]. تصفیه نامناسب و دفع غیراصولی پساب‌های رنگی به دست آمده از صنایع نساجی، رنگرزی، چاپ و صنایع مرتبط زمینه‌ساز بروز مشکل‌ها و معضل‌های زیست‌محیطی فراوانی می‌شود [۳،۴]. روش‌های بسیاری مانند روش‌های فیزیکی، شیمیایی، زیستی و اکسایش پیشرفته برای حذف آلاینده‌ها از آب وجود دارد. در این میان

امروزه موضوع آلودگی آب طی فعالیت‌های صنعتی به چالشی مهم تبدیل شده است. در نتیجه بازیافت آب‌های آلوده از جنبه زیست محیطی موضوعی دارای اهمیت است. رنگ‌دانه‌ها از جمله خطرناک‌ترین گروه‌های ترکیب‌های شیمیایی در پساب‌های صنعتی است که باعث اختلال در انجام فرایند فتوسنتز در منابع آبی می‌شود. در میان این آلاینده‌ها، متیلن بلو رایج‌ترین ماده رنگی برای رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است. استنشاق این ماده می‌تواند

\*E-mail: ssheibani@ut.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

در بازه نور مرئی داشته و کارایی آن محدود به ناحیه فرابنفش می‌شود. محدودیت دیگر کاتالیست نوری ZnO سرعت زیاد بازترکیب الکترون-حفره تولید شده است. راه کارهای بسیاری مانند آلاییدن با فلزهای واسطه و غیرفلزهای یونی، اصلاح شیمیایی سطح و تشکیل کامپوزیت با سایر نیمه‌رساناها برای رفع این محدودیت‌های ZnO پیشنهاد شده است [۱۸، ۱۹]. برای رفع محدودیت‌های یاد شده برای دو ماده کاتالیست نوری ZnO و Cu<sub>2</sub>O تهیه کامپوزیت Cu<sub>2</sub>O/ZnO پیشنهاد شده است [۲۰، ۲۱]. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که تشکیل کامپوزیت از دو ماده ZnO و Cu<sub>2</sub>O با تشکیل اتصال ناهمگون n-p منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی نوری می‌شود. تاکنون، روش‌های گوناگونی مانند مگنترون اسپاترینگ<sup>۱</sup> [۲۲]، هیدروترمال<sup>۲</sup> [۲۳]، روش آبی<sup>۳</sup> [۱۵]، سل-ژل<sup>۴</sup> [۲۴] برای تهیه این نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال سنتز با اغلب این روش‌ها نیازمند دما و فشار بالا بوده و همچنین روش‌های نسبتاً گران و پیچیده محسوب می‌شوند. در نتیجه ارایه روش‌های کم هزینه و ساده‌تر برای سنتز این کاتالیست نوری دارای اهمیت فراوان است. در این میان روش آسیاکاری مکانیکی، روشی به نسبت ساده و ارزان برای سنتز نانومواد محسوب می‌شود که مورد توجه گسترده قرار گرفته است [۲۵]. مطابق مطالعه‌های انجام شده، سنتز کاتالیست نوری نانوکامپوزیتی Cu<sub>2</sub>O/ZnO با روش آسیاکاری کم‌تر مورد بررسی قرار گرفته است. در نتیجه در این پژوهش، سنتز ZnO به روش شیمیایی دما پایین بر روی پودر نانوساختار Cu<sub>2</sub>O تهیه شده به روش آسیاکاری مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر نسبت‌های گوناگون Cu/Zn بر روی ریخت شناسی و فعالیت کاتالیست نوری نانوکامپوزیتی Cu<sub>2</sub>O/ZnO در حذف آلاینده آبی متیلن بلو مطالعه شده است.

### بخش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل پودر Cu<sub>2</sub>O (خلوص ۹۹/۹ درصد، ۵-۱۰ میکرون)، استات روی (NaOH, Merck KGaA)، سدیم هیدروکسید (Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Merck KGaA) (96%, Merck KGaA) و اتانول (EtOH, Merck KGaA) بود. در مرحله اول به منظور تولید پودر نانوساختار Cu<sub>2</sub>O، نخست پودر Cu<sub>2</sub>O با اندازه میکرونی با استفاده از دستگاه آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای پراثرژی به مدت سه ساعت آسیاکاری شد. جنس گلوله‌ها

یکی از تازه‌ترین و کارآمدترین آن‌ها روش اکسایش پیشرفته است. در بین روش‌های اکسایش پیشرفته، روش تخریب کاتالیستی نوری روی سطح مواد نیمه‌رسانا روشی مؤثر در حذف رنگدانه‌ها از پساب‌های رنگی به شمار می‌رود. مواد فتوکاتالیستی موادی هستند که در اثر تابش نور بتوانند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شوند، در حالی که خود ماده دست خوش هیچ تغییری نشود. فتوکاتالیست‌ها به طور مستقیم در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و تنها شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند و به این صورت باعث تخریب برخی از آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به مواد بی‌خطر مانند آب و کربن دی‌اکسید می‌شوند [۵۶]. نیمه‌رساناها دسته‌ای از مواد هستند که به دلیل ساختار الکترونی یگانه دارای جایگاه ویژه‌ای در صنایع گوناگون شده‌اند. ساختار الکترونی متمایز نیمه‌رساناها شامل لایه هدایت خالی و لایه ظرفیت پر می‌شود که این ساختار یگانه منجر به تشکیل زوج الکترون-حفره در اثر تابش نور (با انرژی بالاتر از شکاف انرژی) و سرانجام تولید رادیکال‌های آزاد را کرده که مخرب رنگدانه‌ها هستند. نیمه‌رساناهای کاتالیست نوری انواع گوناگونی دارند. از این مواد می‌توان به دو دسته سولفیدی و اکسیدی اشاره کرد [۷-۹]. با وجود پژوهش‌های گسترده روی این مواد، هنوز هم چالش‌های زیادی در این زمینه وجود دارد. به عنوان نمونه می‌توان به بهبود کارایی آن‌ها در بازه نور مرئی، بهبود قابلیت بازیابی آن‌ها از آب پس از واکنش کاتالیستی نوری و اصلاحات ساختاری در راستای بهبود عملکرد آن‌ها اشاره کرد. در ضمن نانومتری کردن اندازه‌های کاتالیست نوری به سبب افزایش نسبت سطح به حجم و همچنین کامپوزیتی کردن آن‌ها می‌تواند کارایی آن را تا حد زیادی بهبود دهد [۱۰-۱۳].

در این میان Cu<sub>2</sub>O یکی از نیمه‌هادی‌های نوع مثبت (p) است که دارای شکاف انرژی ۲/۲ الکترون‌ولت است که در بازه نور مرئی قرار می‌گیرد. ولی میل به بازترکیب الکترون-حفره ایجاد شده، فعالیت کاتالیستی نوری را کاهش می‌دهد [۱۴]. بنابراین در تعدادی از پژوهش‌ها، کامپوزیتی کردن Cu<sub>2</sub>O با سایر ترکیب‌ها در راستای بهبود کارایی کاتالیستی نوری آن بررسی شده است [۵، ۱۵]. از سوی دیگر ZnO نیمه‌رسانایی از نوع منفی (n)، با شکاف انرژی ۳/۳۷ الکترون‌ولت است که غیرسمی، دارای پایداری شیمیایی بالا، کم هزینه و سازگار با محیط زیست است [۱۷ و ۱۶]. با این حال ZnO به عنوان کاتالیست نوری به دلیل داشتن شکاف انرژی پهن، جذب محدودی

(۱) Magnetron sputtering

(۳) Solution method

(۲) Hydrothermal

(۴) Sol-gel

$$\alpha = \frac{-1}{d} \ln T \quad (1)$$

در این معادله  $d$  ضخامت لایه پودری بر روی سطح و  $T$  میزان عبور است. شکاف انرژی مربوط به نمونه‌های گوناگون نیز از معادله (۲) به دست می‌آید [۲۸].

$$(ahv)^2 = (hv - E_g) \quad (2)$$

عملکرد کاتالیستی نوری نمونه‌ها برای تخریب محلول آبی دارای آلاینده متیلن بلو<sup>۱</sup> (MB) زیر تابش نور مرئی ارزیابی شد. pH محلول رنگدانه در بازه خنثی بود. یک ظرف ۱۰۰ میلی‌لیتری با سامانه آبگرد به منظور حفظ دما در حدود ۱۸ درجه سلسیوس به عنوان راکتور تکباری<sup>۱</sup> مورد استفاده قرار گرفت. تابش نور توسط لامپ با نور مرئی (Osram، توان ۱۵۰ وات) دارای صافی نور فرابنفش با طول موج بیش از ۴۲۰ نانومتر انجام می‌گیرد. فاصله قرارگیری لامپ تا محلول ۱۵ سانتی‌متر تنظیم بوده و برای جلوگیری از تبخیر محلول در اثر گرمای لامپ، فن‌های خنک‌کننده درون محفظه تعبیه شد. افزون بر این، هنگام آزمایش محلول توسط یک همزن مغناطیسی به هم زده شد تا به صورت یکواخت، پودر در محلول پخش شود. تصویر شمایی و واقعی دستگاه آزمایش خاصیت کاتالیستی نوری در شکل ۱ نشان داده شده است. در هر آزمایش مقدار مناسب از ماده کاتالیست نوری در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول MB با غلظت مناسب به صورت سوسپانسیون در می‌آید. همچنین تأثیرگذاری عامل‌های گوناگون غلظت آلاینده (۲، ۵ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار کاتالیست نوری (۱/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم بر لیتر) و pH محلول (۳، ۵ و ۷) بر فرایند تخریب بررسی شد. pH محلول با افزودن مقدار مناسب سولفوریک اسید (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck KGaA) و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. پیش از تابش، محلول به مدت ۱۰ دقیقه در یک حمام فراصوت قرار داده شد و سپس به مدت ۵۰ دقیقه دیگر برای رسیدن به تعادل جذب - و جذب در تاریکی قرار داده شد. سپس محلول توسط نور مرئی زیر تابش قرار گرفت. در فاصله‌های زمانی مشخص ۳ میلی‌لیتر از محلول برای آنالیز غلظت MB نمونه‌برداری شد که پیش از آنالیز ماده کاتالیستی توسط سانتریفیوژ جدا شد. فرایند تخریب کاتالیستی نوری بر اساس اندازه‌گیری غلظت MB باقیمانده در محلول (C) نسبت به غلظت

و محفظه از فولاد سخت شده بودند. سرعت چرخش آسیا ۲۵۰ دور بر دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ بود. در این پژوهش، نمونه تهیه شده پس از آسیاکاری مکانیکی NP-Cu<sub>2</sub>O نامگذاری شد. در مرحله دوم، سنتز ZnO بر روی پودر نانوساختار Cu<sub>2</sub>O به دست آمده از مرحله پیش با استفاده از روش شیمیایی انجام شد. بدین منظور پودر نانوساختار NP-Cu<sub>2</sub>O به محلول ۳۶۰ میلی‌مولار Zn(Ac)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O در اتانول با نسبت‌های گوناگون Cu/Zn برابر با ۵، ۱۰ و ۲۰ بر اساس کنترل میزان استات روی در محلول افزوده شد. این مخلوط در ۶۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت هم‌زده شد و سپس یک محلول ۲۰۰ میلی‌مولار NaOH در اتانول با نسبت ۱:۱ به مخلوط پیشین اضافه شد و به مدت یک ساعت دیگر در ۶۰ درجه سلسیوس هم‌زدن ادامه یافت. سپس با کمک دستگاه سانتریفیوژ رسوب به دست آمده از محلول جدا و به مدت ۱۲ ساعت در آن در ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. این نمونه‌ها برای نسبت‌های Cu/Zn برابر با ۵، ۱۰ و ۲۰ به ترتیب به عنوان 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO، 10NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و 20NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO نامگذاری شدند. همچنین یک نمونه خالص ZnO به روش همانند سنتز شد. برای مشخصه‌یابی پودرهای سنتز شده از آنالیزهای پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) مدل PW3040/60 با لامپ مس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۲</sup> (FESEM) مدل S4160 و مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (EDS) مدل Samx و به منظور بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها از روش طیف‌سنجی بازتاب نفوذی<sup>۴</sup> (DRS) مدل MPC-2200 استفاده شد. شایان ذکر است اندازه متوسط کریستالیت‌ها برای نمونه ZnO تهیه شده به روش شیمیایی از روی پهن‌شدگی پیک‌های XRD با معادله شرر<sup>۵</sup> محاسبه شد [۲۶]. همچنین با توجه به وجود کرنش در نمونه Cu<sub>2</sub>O آسیا شده، اندازه کریستالیت‌ها با روش ویلیامسون - هال<sup>۶</sup> محاسبه شد [۲۷]. طیف جذب شده در بازه طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای محاسبه انرژی شکاف باند<sup>۷</sup> (E<sub>g</sub>) از نمودار تاک<sup>۸</sup> استفاده می‌شود. در این نمودار مقدار  $(ahv)^{1/n}$  بر حسب  $hv$  رسم می‌شود که  $h$  ثابت پلانک و معادل  $4/136 \times 10^{-15}$  الکترون‌ولت،  $v$  فرکانس ارتعاش و  $n$  برای مواد نیمه‌رسانا با شکاف انرژی مستقیم برابر با ۰/۵ می‌باشد.  $\alpha$  نیز مقدار ضریب جذب را نشان می‌دهد و از معادله (۱) به دست می‌آید [۲۸].

(۱) X-Ray Diffraction

(۳) Energy Dispersive Spectrometer

(۵) Scherrer

(۷) Band gap energy

(۹) Methylene blue

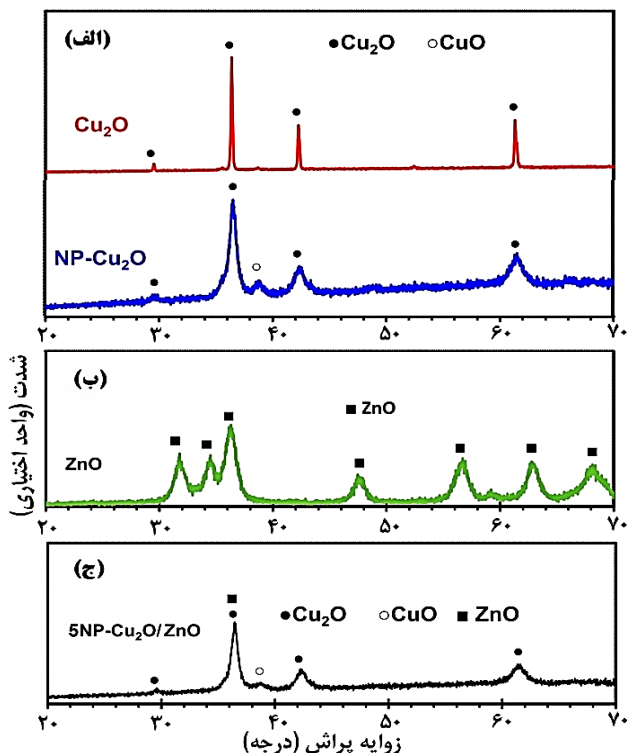
(۲) Field Emission Electron Microscopy

(۴) Diffuse Reflectance Spectroscopy

(۶) Williamson-Hall

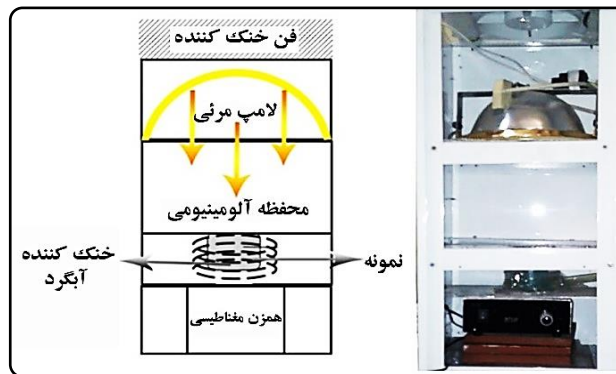
(۸) Tauc plot

(۱۰) Batch



شکل ۲ - الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های الف-Cu<sub>2</sub>O و NP-Cu<sub>2</sub>O، ب-ZnO، ج- 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO

و همچنین افزایش عیوب ساختاری و ایجاد کرنش در نمونه مربوط می‌شود. بر همین اساس اندازه کریستالیت‌ها در این نمونه از روش ویلیامسون - هال محاسبه و حدود ۲۶ نانومتر به دست آمد. به منظور تأیید تشکیل ZnO طی فرایند سنتز و با توجه به دیده نشدن پیک‌های این فاز در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، الگوی XRD مربوط به نمونه ZnO خالص در شکل ۲-ب دیده می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود کلیه پیک‌های موجود به ساختار ZnO (JCPDS Card No. 36-1451) مربوط است و نمونه بلوری ZnO با این فرایند قابل سنتز است و همچنین پیک‌های پهن این نمونه به احتمال زیاد به ریزساختاری این نمونه مربوط می‌شود. اندازه کریستالیت به دست آمده برای این نمونه حدود ۱۷ نانومتر است. شکل ۲-ج هم الگوی XRD مربوط به نمونه کامپوزیت 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO را نشان می‌دهد. شایان ذکر است با توجه به یکسان بودن الگوهای XRD مربوط به سایر نمونه‌های کامپوزیتی 10NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و 20NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO، از آوردن آن‌ها صرف نظر شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود همه پیک‌های پراش موجود در این نمونه با داده‌های استاندارد برای Cu<sub>2</sub>O همخوانی دارد.



شکل ۱ - تصویر شماتیک و واقعی دستگاه آزمایش ویژگی کاتالیستی نوری

اولیه آن (C<sub>0</sub>) با دستگاه طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش<sup>۱</sup> مدل PG Instruments Ltd., T80 انجام شده و میزان تخریب با استفاده از معادله (۳) محاسبه می‌شود.

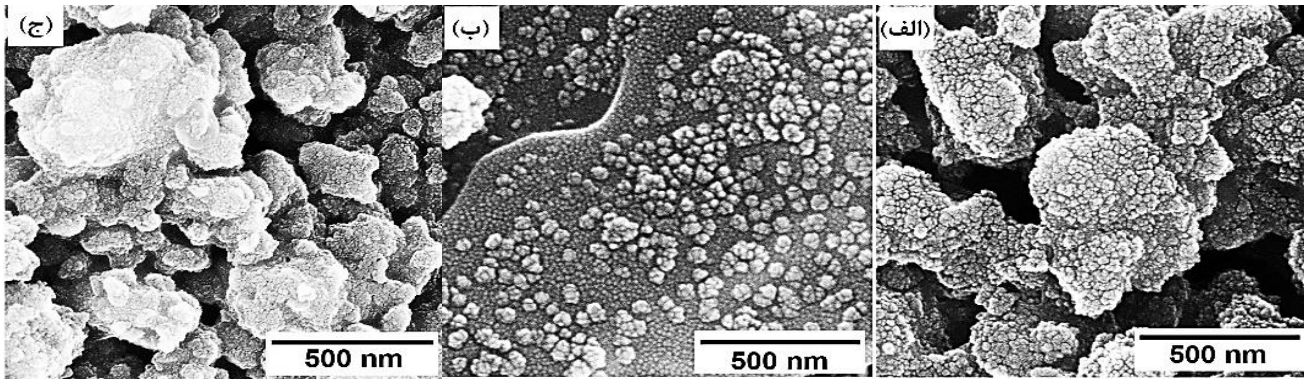
$$\text{Degredation (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

که A<sub>0</sub> جذب اولیه محلول و A<sub>t</sub> جذب در t دقیقه پس از تخریب است. به منظور بررسی قابلیت استفاده دوباره کاتالیست نوری، تخریب MB برای سه سیکل در شرایط یکسان تکرار شد. بدین منظور پس از هر سیکل، کاتالیست نوری با سانتریفیوژ جدا شده و پس از شستشو با آب مقطر دوباره برای سیکل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

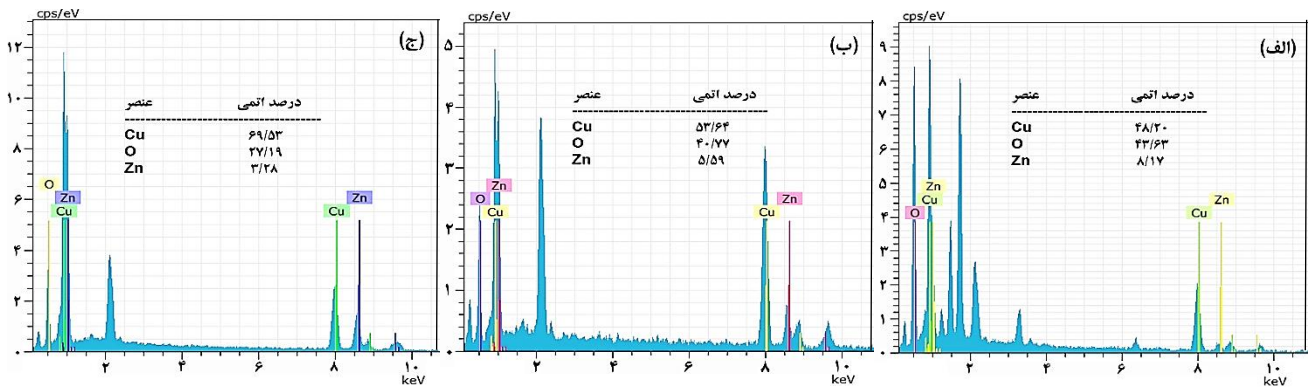
## نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های گوناگون را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های Cu<sub>2</sub>O و NP-Cu<sub>2</sub>O مقایسه شده‌اند. کلیه پیک‌های الگوی پراش Cu<sub>2</sub>O میکرونی اولیه مربوط به فاز Cu<sub>2</sub>O (JCPDS Card No. 05-0667) است. همچنین الگوی XRD نمونه NP-Cu<sub>2</sub>O آسیاکاری شده به مدت ۳ ساعت تا حد زیادی همانند نمونه Cu<sub>2</sub>O است. با این حال دو تفاوت دیده می‌شود. تفاوت اول ظهور پیک ضعیفی در زاویه حدود ۳۸ درجه در نمونه NP-Cu<sub>2</sub>O است که مربوط به مس اکسید با ترکیب CuO (JCPDS Card No. 05-0661) است. علت این پدیده هم به اکسایش جزئی Cu<sub>2</sub>O حین فرایند آسیاکاری مکانیکی مربوط می‌شود. با این حال، فاز اصلی تشکیل‌دهنده این نمونه همان Cu<sub>2</sub>O است. تفاوت دوم هم افزایش پهنای پیک‌ها در نمونه NP-Cu<sub>2</sub>O است. علت این موضوع هم به ریزشدن ساختار در زمان آسیاکاری پراثری

(۱) UV-Vis spectrophotometer



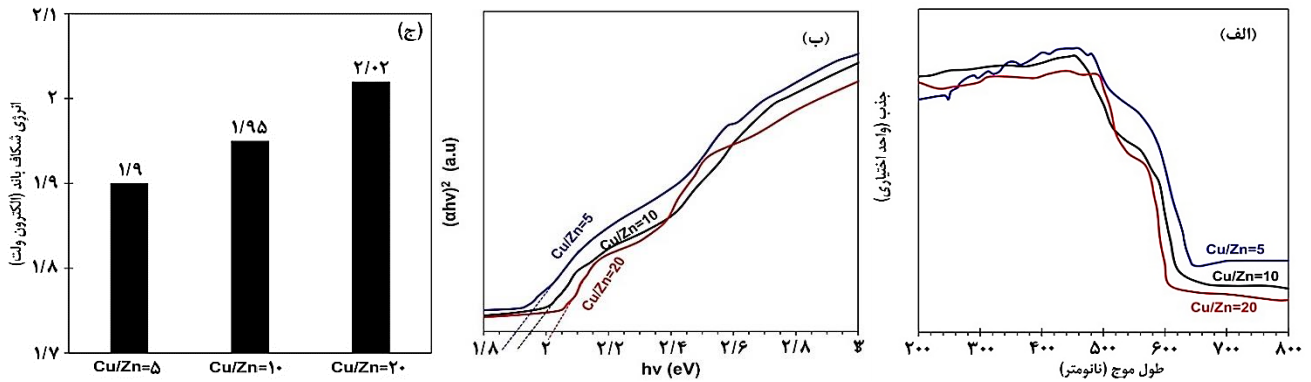
شکل ۳ - تصویرهای FESEM مربوط به نمونه‌های الف- 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و ب- 10NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و ج- 20NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO



شکل ۴ - الگوهای EDS مربوط به نمونه‌های الف- 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و ب- 10NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO و ج- 20NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO

با افزایش نسبت Cu/Zn تا مقدار ۲۰ در نمونه 20NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO با این نسبت نانوذره‌های ZnO به روشنی دیده نمی‌شوند. به منظور ارزیابی عناصر و مقدار آن‌ها در نمونه‌های سنتز شده، آنالیز EDS روی سه نمونه انجام شد و نتیجه‌های مربوط به آن در الگوهای نشان داده شده در شکل ۴ آمده است. همچنین مقادیر کمی آنالیز انجام شده هم در جدول‌های پیوست هر شکل آورده شده است. حضور پیک‌های مشخصه عناصر Cu و Zn و O تأییدی بر حضور این عناصر در فراورده پایانی است. همچنین نسبت Cu/Zn در سه شکل ۴-الف، ب و ج به ترتیب برابر ۵/۹، ۹/۶ و ۲۱/۲ است. این مقادیرهای تجربی به مقادیرهای تنظیم شده در محلول اولیه بسیار نزدیک است که حاکی از تولید موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت پایانی است. مقادیرهای اختلاف جزیی هم به دقت آنالیز EDS و تا حدی سطحی بودن این آنالیز مربوط می‌شود. برای مطالعه ویژگی‌های نوری نمونه‌های کامپوزیتی با نسبت‌های Cu/Zn گوناگون، همگی نمونه‌ها با روش DRS آنالیز شد و طیف‌های DRS مربوط به آن‌ها در شکل ۵-الف نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود همه نمونه‌ها جذب در بازه نور مرئی را

شایان ذکر است که پیکی مطابق با فاز ZnO در این نمونه دیده نشد. علت این موضوع به احتمال زیاد به اندازه ذره‌های ریز و کسر حجمی کم ZnO در کامپوزیت مربوط می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که با توجه به همپوشانی پیک‌های اصلی Cu<sub>2</sub>O با ZnO در زاویه تقریبی ۳۶ درجه، ممکن است پیک اصلی ZnO به همین دلیل قابل دیدن نباشد. به منظور ارزیابی میکروساختاری نمونه‌های کامپوزیتی سنتز شده، تصویرهای FESEM آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-الف که مربوط به نمونه 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO است، تا حد زیادی همه سطح Cu<sub>2</sub>O آسیا شده توسط نانوذره‌های ZnO پوشش داده شده است. علت این امر این است که نانوذره‌های ZnO به اندازه کافی در نانوکامپوزیتی سنتز شده حضور دارند. در صورتی که در شکل ۳-ب که مربوط به نمونه 10NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO با نسبت Cu/Zn برابر با ۱۰ است، کل سطح Cu<sub>2</sub>O آسیا شده با نانوذره‌های ZnO با اندازه‌های متوسط حدود ۳۰ نانومتر پوشش داده نشده است و نانوذره‌های ZnO تنها روی بخش‌هایی از سطح Cu<sub>2</sub>O آسیا شده توزیع می‌شوند. همچنین با توجه به شکل ۳-ج دیده می‌شود که



شکل ۵ - الف- طیف‌های DRS، ب- نمودارهای Tauc برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با نسبت‌های گوناگون Cu/Zn و ج- مقدارهای Eg برای نمونه‌های کامپوزیتی با نسبت‌های گوناگون Cu/Zn برابر با ۵، ۱۰ و ۲۰

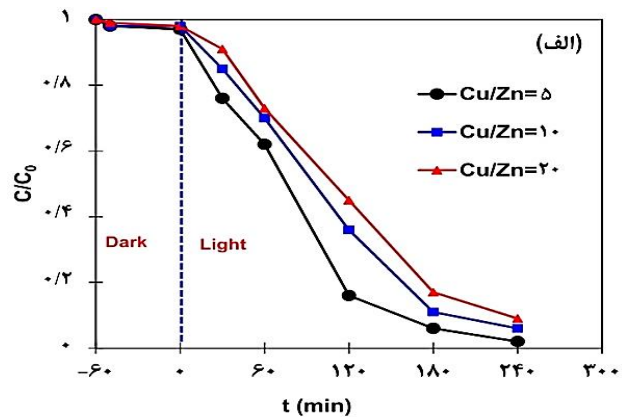
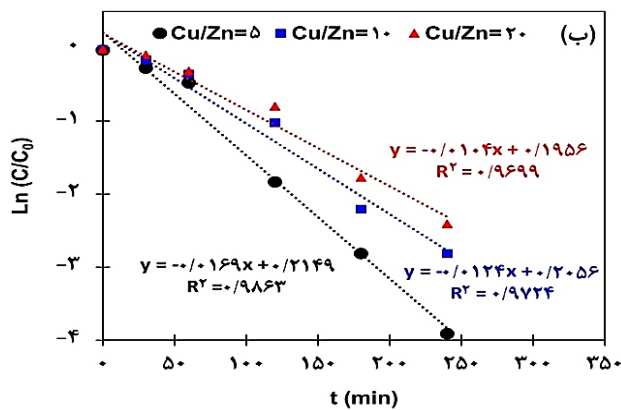
در بازه تاریک به جذب سطحی آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست مربوط می‌شود. سرانجام دیده می‌شود میزان تخریب پس از ۲۴۰ دقیقه برای سه نمونه با نسب Cu/Zn برابر ۵، ۱۰ و ۲۰ به ترتیب به حدود ۹۸، ۹۴ و ۹۱ درصد می‌رسد. این موضوع نشان‌دهنده کارایی دلخواه فوتوکاتالیست تولید شده با نسبت برابر ۵ برای تخریب آلاینده MB زیر نور مرئی است. سینتیک تخریب آلاینده با این نمونه‌ها برای مدت زمان ۲۴۰ دقیقه مورد ارزیابی دقیق‌تر قرار گرفت. بنابراین تغییرهای  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان در شکل ۶-ب رسم شده است که با دقت بالایی ( $R^2$  بیش از ۰/۹۶) از شکل خطی تبعیت می‌کند. در نتیجه مقدار ثابت سرعت (k) با توجه به معادله سینتیکی درجه اول (معادله (۴)) و از روی شیب معادله خطی منطبق بر نتیجه‌های تجربی در شکل ۶-ب قابل محاسبه خواهد بود که مقدار آن برای نسب‌های Cu/Zn برابر ۵، ۱۰ و ۲۰ به ترتیب برابر ۰/۰۱۶۹، ۰/۰۱۲۴ و ۰/۰۱۰۴  $1/\text{min}$  به دست آمد. بنابراین با توجه به این نتیجه‌ها، عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO در تخریب آلاینده MB بهتر است. دلیل این امر می‌تواند به علت افزایش شکاف انرژی و در نتیجه تهییج کم‌تر و تشکیل کم‌تر الکترون حفره زیر تابش نور مرئی باشد. از سوی دیگر افزایش سرعت بازترکیب جفت الکترون-روزنه که به علت کاهش مقدار نانوذره‌های ZnO روی سطح Cu<sub>2</sub>O است، می‌تواند دلیل دیگری برای این موضوع باشد. به عبارت دیگر سرعت کم‌تر بازترکیب الکترون حفره به علت ساختار و سازوکار کوپل شدن این ساختار فعال ناهمگون می‌تواند فعالیت نوری بیش‌تر را به دنبال داشته باشد [۸،۹،۱۲]. بنابراین با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای گوناگون نانوکامپوزیت NPCu<sub>2</sub>O/ZnO با نسبت Cu/Zn برابر ۵ به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

دارند که به حضور فاز Cu<sub>2</sub>O در نانوکامپوزیت‌ها مربوط می‌شود. ولی لبه جذب آن‌ها تا حدی متفاوت است. مقدارهای Eg مربوط به نمونه‌ها با استفاده از منحنی‌های Tauc ارزیابی شدند که در شکل ۵-ب نشان داده شده است. همچنین میزان Eg برای نسبت‌های گوناگون Cu/Zn در شکل ۵-ج مقایسه شده‌اند. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش نسبت Cu/Zn از ۵ به ۲۰ و در نتیجه کاهش مقدار ZnO تشکیل شده روی سطح Cu<sub>2</sub>O، مقدار Eg از ۱/۹ به ۲/۰۲ الکترون ولت افزایش پیدا می‌کند. در حقیقت آن چه در این ماده کامپوزیتی انتظار می‌رود آن است که با افزایش مقدار Cu<sub>2</sub>O شکاف انرژی کاهش یابد، ولی چنین روندی در عمل دیده نشده است. البته برای تأیید این موضوع آزمون DRS روی نمونه‌ها تکرار شد که تفاوتی دیده نشد. با این حال با توجه به میکروساختار نانوکامپوزیت که ذره‌های ZnO روی سطح Cu<sub>2</sub>O توزیع شده‌اند، به نظر می‌رسد این تفاوت رفتار به ریخت شناسی فرآورده یعنی تشکیل نامطلوب و ناکافی اتصال ناهمگون با کاهش مقدار ZnO در نانوکامپوزیت مربوط شود. بنابراین با افزایش نسبت Cu/Zn میزان جذب نور در بازه نور مرئی کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند عاملی مؤثر بر کاهش فعالیت کاتالیستی نوری نانوکامپوزیت در تخریب آلاینده زیر نور مرئی باشد.

برای بررسی تأثیر نسبت Cu/Zn بر روی فعالیت کاتالیستی نوری نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، آزمایش تخریب کاتالیستی نوری آلاینده MB در محلول آبی خنثی با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر، با استفاده از سه نمونه با نسبت‌های گوناگون Cu/Zn در شرایط یکسان به مدت ۲۴۰ دقیقه انجام شد. در شکل ۶-الف نمودار تغییرهای  $C/C_0$  با گذشت زمان نشان داده شده است. کاهش جزئی

جدول ۱ - خلاصه اطلاعات مربوط به فعالیت کاتالیستی نوری ترکیب کامپوزیتی ZnO و Cu<sub>2</sub>O در تخریب آلاینده‌های آبی گوناگون

ترکیب شیمیایی	روش تهیه	نوع آلاینده	درصد تخریب و مدت زمان	مرجع
Cu <sub>2</sub> O-ZnO	روش شیمیایی	رودامین B	۷۰ درصد در ۱۸۰ دقیقه	[۲۹]
Cu <sub>2</sub> O-ZnO	روش شیمیایی	متیل اورانژ	۹۰ درصد در ۳۰۰ دقیقه	[۳۰]
Cu <sub>2</sub> O-ZnO	روش شیمیایی	متیل اورانژ	۸۰ درصد در ۱۲۰ دقیقه	[۳۱]
Cu <sub>2</sub> O-ZnO	روش شیمیایی	متیل اورانژ	۹۲ درصد در ۱۵۰ دقیقه	[۳۲]
ZnO-Cu <sub>2</sub> O	روش شیمیایی	متیلن بلو	۹۸ درصد در ۶۰ دقیقه	[۱۵]
ZnO-Cu <sub>2</sub> O	روش شیمیایی	متیل اورانژ	۷۰ درصد در ۱۸۰ دقیقه	[۳۳]
ZnO-Cu <sub>2</sub> O	روش شیمیایی	متیلن بلو	۹۵ درصد در ۴۰ دقیقه	[۳۴]
ZnO-Cu <sub>2</sub> O	روش شیمیایی	رودامین B	۲۵ درصد در ۱۵۰ دقیقه	[۳۵]



شکل ۶ - الف - تغییرات نسبت  $C/C_0$  با گذشت زمان تخریب و ب - سینتیک تخریب به صورت  $\ln(C/C_0)$  بر حسب زمان برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با نسبت‌های Cu/Zn گوناگون برای تخریب محلول MB خنثی با غلظت ۲ میلی گرم تحت تابش نور مرئی

مشاهده می‌شود، ولی در این موارد توان لامپ مورد استفاده بیش تر بوده است و همچنین طراحی راکتور چنان بوده که فاصله منبع نور با محلول کم تر بوده است.

قابلیت استفاده دوباره کاتالیست نوری ویژگی مهم از نظر کاربردی محسوب می‌شود. در نتیجه قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست نوری برای سه سیکل متوالی یکسان مورد ارزیابی قرار گرفت و روند تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده MB در محلول با غلظت ۲ میلی گرم بر لیتر در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می‌شود، میزان تخریب در سیکل دوم و سوم تا حدی کاهش می‌یابد، به طوری که پس از ۲۴۰ دقیقه برای سیکل اول، دوم و سوم به ترتیب ۹۸ درصد، ۹۵ و ۹۲/۵ درصد است. یعنی پس از سه سیکل تنها ۵/۵ درصد کاهش در تخریب مشاهده می‌شود. خاطر نشان می‌شود این کاهش به احتمال زیاد به اتلاف جزیی ماده طی عملیات بازیابی و استفاده دوباره مربوط می‌شود. در نتیجه فرآورده تولید شده پایداری کافی برای استفاده دوباره در سیکل‌های متوالی را دارد.

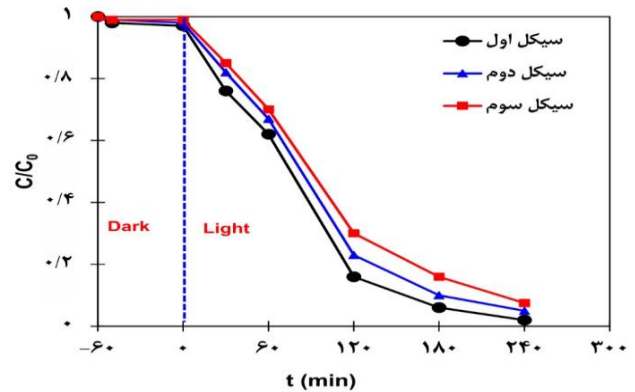
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (4)$$

به منظور مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش با پژوهش‌های پیشین، نتیجه‌های مربوط به فعالیت کاتالیستی نوری ترکیب کامپوزیتی ZnO و Cu<sub>2</sub>O در تخریب آلاینده‌های آبی گوناگون در جدول ۱ آورده شده است. لازم به تاکید است که تفاوت‌های موجود به تفاوت نوع آلاینده، شرایط تخریب کاتالیستی نوری، نوع و توان منبع نور، طراحی متفاوت راکتور، روش تهیه نمونه‌ها و در نتیجه تفاوت در ترکیب و ویژگی‌های گوناگون فرآورده تولیدی بر می‌شود. در جدول مواردی که با ترکیب شیمیایی Cu<sub>2</sub>O-ZnO نشان داده شده‌اند در واقع فاز اصلی آن‌ها است و مواردی که با ترکیب شیمیایی ZnO-Cu<sub>2</sub>O نشان داده شده‌اند ZnO فاز اصلی آن است. با بررسی‌های انجام شده، موردی که با روش همانند در پژوهش حاضر تهیه شده باشد، یافت نشد که نتیجه‌های آن قابل مقایسه باشد. در کل و به هرحال ۹۸ درصد تخریب در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه بیانگر کارایی دلخواه فرآورده تولیدی در این پژوهش است. هرچند در جدول مواردی با همین حدود تخریب در مدت زمان کوتاه‌تر

قلیایی روی سطح کاتالیست شارژ منفی ایجاد شده که باعث بهبود جذب کاتیون‌های MB می‌شود [۳۶]. با این حال با توجه به اختلاف نه چندان زیاد تخریب تحت شرایط خنثی و بازی، با توجه به جنبه‌های کاربردی آسان‌تر، شرایط خنثی به عنوان شرایط بهینه انتخاب می‌شود. بنابراین و به طور کلی شرایط مناسب با بیش‌ترین درصد تخریب غلظت آلاینده ۲ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر و pH برابر خنثی انتخاب می‌شود.

### نتیجه‌گیری

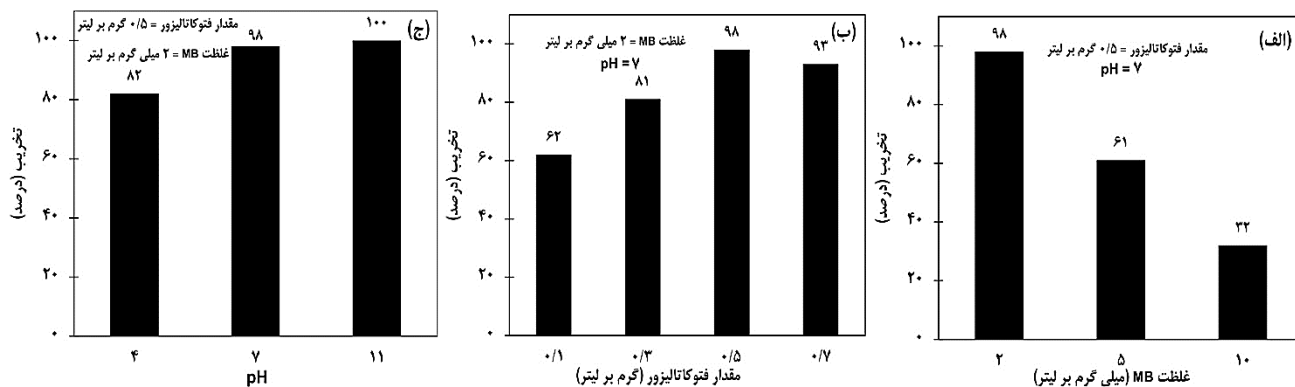
در این پژوهش، عملکرد کاتالیستی نوری پودرهای نانوکامپوزیتی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  با نسبت‌های گوناگون  $\text{Cu}/\text{Zn}$  مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول برای تولید پودر نانوساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  از روش آسیاکاری مکانیکی پودر میکرونی  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مدت سه ساعت استفاده شد. سپس نانوذره‌های  $\text{ZnO}$  به روش شیمیایی روی آن سنتز شد. نتیجه‌ها نشان داد که با آسیاکاری  $\text{Cu}_2\text{O}$  پهنای پیک‌های XRD افزایش یافته که به سبب کاهش اندازه ذره‌ها، افزایش عیوب و کرنش شبکه است. در الگوی XRD مربوط به نمونه کامپوزیتی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ ، پیک‌های  $\text{ZnO}$  دیده نشده که به اندازه ریز ذره‌ها و کسر حجمی کم آن مربوط می‌شود. نتیجه‌های FESEM نشان داد که در نانوکامپوزیت  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  با نسبت  $\text{Cu}/\text{Zn}$  برابر ۵، تا حد زیادی تمام سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  آسیا شده توسط نانوذره‌های  $\text{ZnO}$  پوشش داده شده است. ولی با افزایش نسبت  $\text{Cu}/\text{Zn}$  به ۲۰، نانوذره‌های  $\text{ZnO}$  به روشنی دیده نمی‌شوند. نتیجه‌های آزمون DRS نشان داد که افزایش نسبت  $\text{Cu}/\text{Zn}$  به علت افزایش در انرژی شکاف باند نانوکامپوزیت  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  می‌تواند عاملی مؤثر بر کاهش فعالیت کاتالیستی نوری نانوکامپوزیت در تخریب آلاینده تحت نور مرئی باشد. با این حال انرژی شکاف باند کلیه نانوکامپوزیت‌ها در بازه نور مرئی قرار می‌گیرد. آزمایش تخریب کاتالیستی نوری آلاینده متیلن بلو با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها با نسبت‌های گوناگون  $\text{Cu}/\text{Zn}$  به مدت یک ساعت انجام شد و دیده شد که با افزایش نسبت  $\text{Cu}/\text{Zn}$  میزان تخریب کاهش می‌یابد. در نتیجه نسبت  $\text{Cu}/\text{Zn}$  برابر ۵ به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد. میزان تخریب آلاینده متیلن بلو با غلظت ۲ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۲۴۰ دقیقه در تابش نور مرئی به ۹۸ درصد رسید که نشان دهنده کارایی دلخواه فوتوکاتالیست تولید شده در این پژوهش است.



شکل ۷ - قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست  $5\text{NP-Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  برای سه سیکل

به منظور بررسی تأثیرگذاری عامل‌های مؤثر بر فرایند تخریب کاتالیستی نوری، اثر عامل‌های مقدار غلظت آلاینده، مقدار کاتالیست نوری و pH پس از گذشت زمان ۲۴۰ دقیقه در شرایط بیان شده در شکل ۸ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۸-الف مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آلاینده MB از ۲ به ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر درصد تخریب از ۹۸ به ۳۲ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده و کدر شدن محلول، پراکندگی نور اتفاق افتاده و در نتیجه فوتون‌های کمتری به سطح ذره‌های کاتالیست نوری می‌رسد. بنابراین میزان تخریب افت پیدا می‌کند. همچنین در شکل ۸-ب مشاهده می‌شود که با تغییر مقدار کاتالیست نوری از ۰/۱ تا ۱/۷ گرم بر لیتر، درصد تخریب تا حدی افزایش و سپس کاهش می‌یابد که بیش‌ترین مقدار برای مقدار کاتالیست نوری ۰/۵ گرم بر لیتر برابر ۹۸ درصد به دست می‌آید. در واقع مقدار بیشتر کاتالیست نوری باعث افزایش سطح در برابر آلاینده برای جذب نور و فرایند تخریب خواهد شد. در حالی که با افزایش بیشتر مقدار کاتالیست نوری به ۰/۷ گرم بر لیتر، کاهش راندمان تخریب به ۹۳ درصد مشاهده می‌شود که به سبب جلوگیری از عبور نور و پراکندگی نور با حضور بیش از حد ذره‌های کاتالیست نوری است. افزون بر این در شکل ۸-ج تأثیر pH محلول بر تخریب کاتالیستی نوری پس از ۲۴۰ دقیقه دیده می‌شود. دیده می‌شود که میزان تخریب در محلول قلیایی با pH برابر ۱۱ بیش‌ترین مقدار و حدود ۱۰۰ درصد است. در حالی که در شرایط اسیدی در pH برابر ۴ درصد تخریب به ۸۲ درصد افت پیدا می‌کند. با توجه به این‌که MB پس از انحلال در آب ماهیت کاتیونی دارد، تحت شرایط قلیایی به احتمال زیاد مقدار بیش‌تری از MB روی سطح کاتالیست نوری جذب می‌شود. زیرا در شرایط





شکل ۸ - تأثیر عامل‌های الف- غلظت MB، ب- مقدار فتوکاتالیست و ج- pH بر تخریب کاتالیستی نوری آلاینده توسط 5NP-Cu<sub>2</sub>O/ZnO پس از ۲۴۰ دقیقه تابش تحت نور مرئی

## قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران به دلیل حمایت از این

پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۱۸

## مراجع

- [1] Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Vaghetti J.C.P., Simon N.M., Calvete T., Veses R.C., Applications of Brazilian-Pine Fruit Shell in Natural and Carbonized Forms as Adsorbents to Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions-Kinetic and Equilibrium Study, *J. Hazard. Mater.*, **164**: 1213-1222 (2009).
- [2] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **177**: 70-78 (2010).
- [3] Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S., Application of Waste Metal Hydroxide Sludge for Adsorption of Azo Reactive Dyes, *Water Res.*, **37**: 763-772 (2003).
- [4] Allegre C., Moulin P., Maiseu M., Charbit F., Treatment and Reuse of Reactive Dyeing Effluents, *J. Membrane Sci.*, **269**: 15-34 (2006).
- [5] Ahmadi M., Padervand M., Vosoughi M., Roosta Azad R., Facile Template-Free Synthesis of the CuO Microflowers with Enhanced Photocatalytic Properties, *Mater. Res. Innov.*, **21**: 1-5 (2016).
- [6] مقدم س.، ظرافت م.م.، صباغی ص.، تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از نانوکامپوزیت C-TiO<sub>2</sub>، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۱)**: ۴۱ تا ۵۰ (۱۳۹۷).
- [7] شافعی ع.ر.، شیبانی س.، تأثیر حضور آب، بنزیل الکل و درصد CNT بر روی ویژگی‌های نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-CNT تولید شده به روش سل-ژل درجا، مجله فرایندهای نوین در مهندسی مواد، **۲**: ۱۴۹ تا ۱۶۰ (۱۳۹۷).
- [8] Padervand M., Fasandouz F.M., Beheshti A., [Cu-Ag<sub>2</sub>]O-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanoframeworks for Efficient Photodegradation of Wastewaters, *Prog. React. Kinet. Mec.*, **44**: 175-186 (2019).

- [9] Heidarpour H., Padervand M., Soltanieh M., Vossoughi M., [Enhanced Decolorization of Rhodamine B Solution through Simultaneous Photocatalysis and Persulfate Activation over Fe/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **153**: 709-720 (2020).
- [۱۰] [صباغی ص.، دوراقي ف.، تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو به کمک نانوکامپوزیت ZnO/SnO<sub>2</sub>، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۴۱ تا ۱۴۹ (۱۳۹۶)].
- [11] Padervand M., Asgarpour F., Lammel G., [Hexagonal Core-Shell SiO<sub>2</sub>\[-MOYI\]Cl\]Ag Nanoframeworks for Efficient Photodegradation of the Environmental Pollutants and Pathogenic Bacteria](#), *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **29**: 1-10 (2019).
- [12] Padervand M., Lammel G., Bargahi A., Mohammad-Shiri H., [Photochemical Degradation of the Environmental Pollutants over the Worm-Like Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures](#), *Nano-Structures & Nano-Objects*, **18**: 100258 (2019).
- [13] Padervand M., Jalilian E., Majdani R., Goshadezahn M., [BiOCl/AgCl-BiOI/AgI Quaternary Nanocomposite for the Efficient Photodegradation of Organic Wastewaters and Pathogenic Bacteria under Visible Light](#), *J. Water Process Eng.*, **29**: 100789 (2019).
- [14] Kumar S., Parlett C.M.A., Isaacs M.A., Jowett D.V., Douthwaite R.E., Cockett M.C.R., Lee A.F., [Facile Synthesis of Hierarchical Cu<sub>2</sub>O Nanocubes as Visible Light Photocatalysts](#), *Appl. Catal. B.*, **189**: 226-232 (2016).
- [15] He Z., Xia Y., Tang B., Jiang X., Su J., [Fabrication and Photocatalytic Property of ZnO/Cu<sub>2</sub>O Core-Shell Nanocomposites](#), *Mat. Let.*, **184**: 48-151 (2016).
- [16] Li W., Wang G., Chen C., Liao J., Li Z., [Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> Ions](#), *Nanomater.*, **7**: 20-24 (2017).
- [17] Deo M., Shinde D., Yengantiwar A., Jog J., Hannover B., Sauvage X., More M., Ogale S., [Cu<sub>2</sub>O/ZnO Hetero-Nanobrush: Hierarchical Assembly, Field Emission and Photocatalytic Properties](#), *Mat. Chem.*, **22**: 17055-17062 (2012).
- [18] Lučić Lavčević M., Penava A., [ZnO Nanostructured Photocatalysts for Water Treatment Application](#), *Croatian J. Food Sci. Tech.*, **9**: 192-197 (2017).
- [19] Jang J.S., Yu C.J., Choi S.H., Ji S.M., Kim E.S., Lee J.S., [Topotactic Synthesis of Mesoporous ZnS and ZnO Nanoplates and their Photocatalytic Activity](#), *Catal.*, **254**: 144-155 (2008).
- [20] Jiang T., Xie T., Zhang Y., Chen L., Peng L., Wang D., [Photoinduced Charge Transfer in ZnO/Cu<sub>2</sub>O Heterostructure Films Studied by Surface Photovoltage Technique](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 15476-15481 (2010).
- [21] Yang M., Zhu L., Li Y., Cao L., Guo Y., [Asymmetric Interface Band Alignments of Cu<sub>2</sub>O/ZnO and ZnO/Cu<sub>2</sub>O Heterojunctions](#), *J. Alloys Compd.*, **578**: 143-147 (2013).
- [22] Chen Y.S., Liao C.H., Chueh Y.L., Lai C.C., Chen L.Y., Chu A.K., Kuo C.T., Wang H.C., [High Performance Cu<sub>2</sub>O/ZnO Core-Shell Nanorod Arrays Synthesized using a Nanoimprint GaN Template by the Hydrothermal Growth Technique](#), *Opt. Mater. Express*, **4**: 1473-1486 (2014).

- [23] Lv J., Xu J., Zhao M., Yan P., Mao S., Shang F., He G., Zhang M., Sun Z., [Effect of Seed Layer on Optical Properties and Visible Photoresponse of ZnO/Cu<sub>2</sub>O Composite Thin Films](#), *Ceram. Int.*, **41**: 13983-13987 (2015).
- [۲۴] عطائی ا.، شیبانی س.، خیاطی غ.ر.، اسدی کوهنجانی س.، "آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانو مواد"، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، (۱۳۸۵).
- [25] Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", Reading: Addison-Wesley Pub., (1978).
- [26] Williamson G., Hall W., [X-ray Line Broadening from fided Aluminium and Wolfram](#), *Acta Metall.*, **1**: 22-31 (1953).
- [27] Tauc J., [Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si](#), *Mater. Res. Bull.*, **3**: 37-46 (1968).
- [28] Esmailzadeh Kandjani A., Mohammad Sabri Y., Periasamy S.R., Zohora N., Amin M.H., Nafady A., Bhargava S. K., [Controlling Core/Shell Formation of Nano-Cubic p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Toward Enhanced Photocatalytic Performance](#), *Langmuir*, **31**: 10922-10930 (2015).
- [29] Zou X., Fan H., Tian Y., Yan S., [Synthesis of Cu<sub>2</sub>O/ZnO Hetero-Nanorod Arrays with Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Activity](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **16**: 1149-1156 (2014).
- [30] Ma J., Wang K., Li L., Zhang T., Kong Y., Komarneni S., [Visible-Light Photocatalytic Decolorization of Orange II on Cu<sub>2</sub>O/ZnO Nanocomposites](#), *Ceram. Int.*, **41**: 2050-2056 (2015).
- [31] Helaili N., Bessekhoud Y., Bouguelia A., Trari M., [p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Heterojunction Applied to Visible Light Orange II Degradation](#), *Sol. Energy*, **84**: 1187-1192 (2010).
- [32] Xu C., Cao L., Su G., Liu W., Liu H., Yu Y., Qu X., [Preparation of ZnO/Cu<sub>2</sub>O Compound Photocatalyst and Application in Treating Organic Dyes](#), *J. Hazard. Mater.*, **176**: 807-813 (2010).
- [33] Cui Y., Wang C., Liu G., Yang H., Wu S., Wang T., [Fabrication and Photocatalytic Property of ZnO Nanorod Arrays on Cu<sub>2</sub>O Thin Film](#), *Mat. Let.*, **65**: 2284-2286 (2011).
- [34] Liu K., Zhang J., Gao H., Xie T., Wang D., [Photocatalytic Property of ZnO Microrods Modified by Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals](#), *J. Alloys Compd.*, **552**: 299-303 (2013).
- [35] Ansari F., Sheibani S., Fernández-García M., [Characterization and Performance of Cu<sub>2</sub>O Nanostructures on Cu Wire Photocatalyst Synthesized In-Situ by Chemical and Thermal Oxidation](#), *J. Mat. Sci.: Mat. Elec.*, **30**: 13675-13689 (2019).