

## تخریب فتوکاتالیزگری آلاینده زیست محیطی توسط میکروکره های قاصدکی شکل

### CuO سنتز شده به روش هم رسوبی

روح اله رحمانی فرد<sup>۱</sup>، احسان عباسی<sup>۱</sup>، محبوبه ربانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشکده فناوری های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* ایمیل نویسنده مسئول: [m\\_rabani@iust.ac.ir](mailto:m_rabani@iust.ac.ir)

تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۲۰

#### چکیده

میکروکره های قاصدکی شکل مس اکسید توسط یک روش ساده، ارزان قیمت و سبز هم رسوبی سنتز شدند و با ابزارهای پراش سنجی اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی بازتابی نفوذی (DRS) مورد شناسایی قرار گرفتند. کارایی فتوکاتالیزگری این نانو ساختار در تخریب آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو با غلظت های مختلف بین ۱۰-۵۰ mg/L در حضور آب اکسیژنه تحت لامپ LED با توان ۷ وات مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نتایج مشخص شد که میزان تخریب متیلن بلو در حضور نانوساختار مس اکسید بدون حضور آب اکسیژنه اندک است و با افزودن آب اکسیژنه میزان تخریب به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. هم چنین مقدار آب اکسیژنه مورد نیاز بررسی شد. مشخص گردید که نانوکاتالیزگر سنتز شده در حضور مقدار بسیار اندکی از آب اکسیژنه (۵۰ میکرولیتر)، توانایی دارد متیلن بلو با غلظت ۲۰ mg/L را تا میزان ۱۰۰٪ تخریب کند.

#### کلمات کلیدی

"فتوکاتالیزگر"، "مس اکسید"، "متیلن بلو"، "میکرو گوی های قاصدکی شکل"، "لامپ LED"

## Photodegradation of pollution by dandelion-like of CuO microspheres synthesized by coprecipitation

Roohollah Rahmanifard<sup>1</sup>, Ehsan Abbasi<sup>1</sup>, Mahboubeh Rabbani<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of New Technologies, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

\*Email: [m\\_rabani@iust.ac.ir](mailto:m_rabani@iust.ac.ir)

#### Abstract

CuO dandelion-like microspheres were synthesized using a simple and green coprecipitation method. As-prepared CuO microspheres were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The photocatalytic activity of this nanostructure on the degradation of dye pollution of methylene blue with different concentrations between 10-50 mg/L in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was investigated under 7 W LED lamp. The study of results shows that the amount of degradation of methylene blue is low in the absence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and after adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, it significantly increased. The amount of required H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was studied. It was found that synthesized nanocatalyst in the presence of a very small amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 μL), has the ability to destroy 100% of methylene blue with 20 mg/L concentration.

**Keywords:** "Photocatalyst", "Copper oxide", "Methylene blue", "Dandelion-like microspheres", "LED lamp"

## ۱- مقدمه

آن در واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء به کار رفته است (Gawande, 2016).

کاتالیزگرهای بر پایه CuO فعالیت بالایی در کاهش آلودگی‌های NO<sub>x</sub> دارند. نانو ساختارهای CuO به روش‌های مختلفی از جمله انباشت شیمیایی بخار، بخار لیزری، روش‌های الکتروشیمیایی، هیدروترمال، آسیاب کاری مکانیکی، تخریب حرارتی و روش‌های محلولی سنتز شده اند (Singh, 2016 and Zhu, 2004). نانو ساختارهای CuO به شکل‌های مختلفی سنتز شده اند، اخیراً نانو ساختارهایی به شکل جمله نانو سیم، نانو نوار، نانو لوله و نانو کره تولید شده است (Manna, 2010 and Bhattacharjee, 2016).

در این مقاله، میکرو کره‌های مس اکسید با ساختاری قاصدی شکل متشکل از نانومیله‌های مس اکسید به روش ساده‌ی محلولی سنتز و شناسایی شدند و در ادامه خاصیت فتوکاتالیزگری این نانو ساختار در حذف آلاینده‌ی رنگی متیلن بلو با غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای تخریب آلاینده از دو مقدار مختلف آب اکسیژنه ۳۰٪ وزنی (۲۰۰-۵۰ μL) استفاده شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده شامل مس نیترات ۳ آب‌به (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O)، اتیلن گلیکول (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) (EG)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، آمونیاک (NH<sub>4</sub>OH, 25%) و اتانول از شرکت مرک خریداری شدند. محلول‌های آبی با استفاده از آب دو بار تقطیر ساخته شدند.

از ۷۰-۱۰۰ درجه با  $\theta$  نانو کاتالیزگر در محدوده‌ی XRD<sub>2</sub> طیف ساخت شرکت AXS D8 استفاده از پراش سنج اشعه ایکس FT-IR گرفته شد. آنالیز  $\text{Cu } \alpha \text{ } (\lambda=1.54 \text{ \AA})$  پروکر با تابش و با قرص Shimadzu FTIR-8400S با دستگاه طیف سنج انجام شد. همچنین مورفولوژی و ساختار نمونه‌ها با KBr MIRA3 (FESEM) میکروسکپ الکترون عبوری نشر میدان DRS UV-visible ساخت شرکت تسکن بررسی شد. طیف و در Shimadzu (MPC-2200) برای تعیین باند گپ با دستگاه محدوده‌ی ۲۰۰-۸۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

## ۲-۲- سنتز مس اکسید

۷ گرم نیترات مس ۳ آب در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در یک بشر حل شد. پس از حل شدن کامل، ۴۰ میلی لیتر اتیلن

رنگ‌های ارگانیک که در فرآیندهای صنعتی بسیار پرکاربرد هستند، بخش عمده‌ای از فاضلاب‌های صنعتی را در بر می‌گیرند. حذف این آلاینده‌ها و تجزیه‌ی آن‌ها، یک موضوع مورد بحث جهانی است چرا که این مواد بسیار سمی هستند و در آب‌های سطحی زمین مشاهده شده اند. فرآیندهای بسیاری برای حذف اینگونه آلودگی‌ها به کار برده می‌شود از جمله: لخته سازی، اکسیداسیون شیمیایی، جداسازی با غشاء، جدایش الکتروشیمیایی و میکروبی (Yagub, 2014). از میان روش‌های حذف، استفاده از کاتالیزگرهای نیمه رسانا که تحت نور UV خورشید و نور مرئی فعال شوند بسیار مورد توجه بوده است، چون با این روش، به راحتی و بدون استفاده از فن‌آوری‌های پیچیده می‌توان این آلاینده‌ها را تجزیه و حذف کرد و در پایان می‌توان کاتالیزگرها را جدا کرد و به طور مجدد مورد استفاده قرار داد. اغلب کاتالیزگرها برای فرآیندهای فتوکاتالیزگری بر پایه‌ی فلزات (از جمله: اکسیدهای فلزی، سولفیدهای فلزی و نمک‌های فلزی) هستند که فعالیت بسیار خوبی زیر نور مرئی و UV از خود نشان داده اند. از جمله کاتالیزگرهای نیمه رسانایی که به عنوان فتوکاتالیزگر استفاده می‌شوند می‌توان به CuO، ZnO، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و TiO<sub>2</sub> اشاره کرد. از بین اکسیدهای فلزی اشاره شده، خواصی از جمله سهولت در سنتز، فراوان بودن منابع مس و ارزان بودن؛ توجیه مناسبی برای استفاده از CuO به عنوان یک ماده‌ی فتوکاتالیزگر و یا بستری برای کاتالیزگر می‌باشد (Zhang, 2014 and Li, 2014). مس اکسید، CuO یک اکسید نیمه رسانای  $\text{p}$  نوع است که دارای باند گپ کوچک  $1/2$  تا  $1/5$  الکترون ولت می‌باشد. در یک کریستال مس اکسید، یون‌های مس توسط ۴ یون اکسیژن احاطه شده اند (Singh, 2016).

مس اکسید نانوساختار به دلیل کاربردهایش در زمینه‌ی الکتروند باتری‌ها، سیستم‌های فتوولتائیک، ابرخازن‌ها، ابررساناهای دمای بالا، سوئیچ‌های نوری، مواد دی‌الکتریک میکروموج، ذخیره سازهای انرژی مغناطیسی، میدل‌های انرژی خورشیدی، سنسورهای گازی، بیوسنسورها، نانوسیال‌ها، آشکارگرهای نوری، مواد پراانرژی، نشر میدان، سطوح آبدوست و حذف آرسنیک و آلودگی‌های آلی از آب، سیستم‌های نوری-الکترونیکی و کارآبی‌های آنتی باکتریال آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Zhang, 2014 and Li, 2014). همچنین به عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن به خاطر فعالیت و انتخاب پذیری بالای

Vis توسط دستگاه طیف سنج Shimadzu UV-1700 به دست آمد. میزان درصد تخریب با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

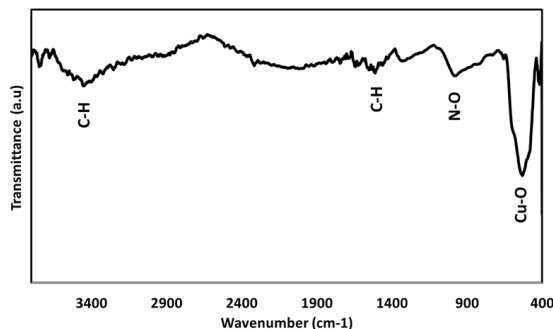
که در آن  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی متیلن بلو هستند. نتایج تخریب فتوکاتالیزگری گزارش شده میانگین ۳ بار آزمایش می‌باشند.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی مس اکسید

طیف های FT-IR و UV vis - DRS، الگوی XRD و تصاویر SEM ذرات مس اکسید سنتز شده با دستگاه های مربوطه گرفته شد که در ادامه مورد بررسی قرار گرفته اند.

در شکل ۱ طیف مادون قرمز نمونه‌ی مس اکسید سنتز شده نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، یک پیک جذبی در ناحیه‌ی ناحیه‌ی  $524 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که مربوط به پیوند ارتعاشی Cu-O می‌باشد که این امر می‌تواند دلیلی بر سنتز نمونه‌ی مس اکسید باشد. همچنین، پیک در  $968 \text{ cm}^{-1}$  به کشش N-O مربوط است. حضور این گروه می‌تواند به استفاده از پیش ماده‌ی مس نترات مربوط باشد که احتمالاً بخش بسیار ناچیزی از پیش ماده‌ی نترات در نمونه باقی مانده است. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه  $1512 \text{ cm}^{-1}$  و  $3433$  به علت حضور پیوندهای C-H کششی است که مربوط به باقی ماندن مقدار کم اتیلن گلیکول می‌باشد.



شکل ۱- طیف مادون قرمز مس اکسید سنتز شده.

نتایج حاصل از آزمون پراش اشعه ایکس مس در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مشاهده می‌شود، پیک‌های اصلی در  $2\theta$  های  $35.4^\circ$ ،  $32.6^\circ$ ،  $38.9^\circ$ ،  $48.7^\circ$ ،  $53.4^\circ$ ،  $58.2^\circ$ ،  $61.5^\circ$ ،  $66.2^\circ$  مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۲۰۰)، (۲۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲) و (۱۱۳) و

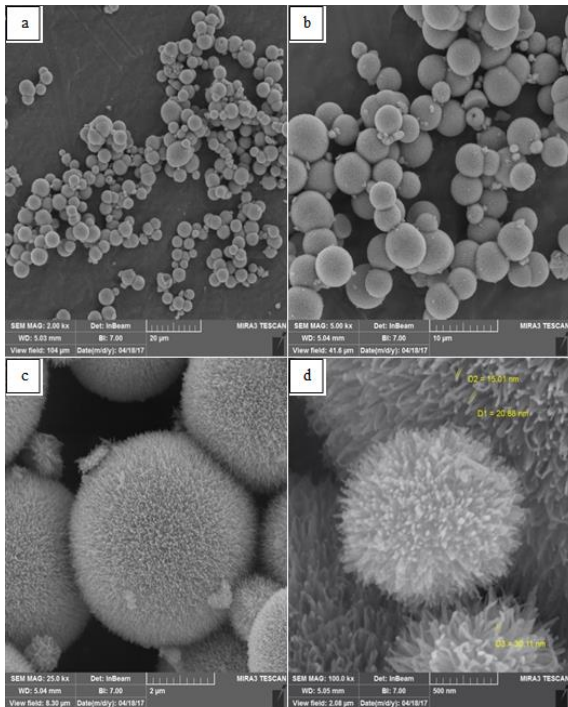
گلیکول در دمای اتاق به آن اضافه شد. در ظرفی دیگر،  $1/6$  گرم در  $40$  میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل و به محتویات سود سوز آور بشر اول اضافه شد. سپس  $120$  میلی لیتر آمونیاک به آن اضافه شد و به مدت  $10$  دقیقه در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محتوای بشر به یک بالن ته گرد منتقل شد و به مدت  $2$  الی  $3$  ساعت رفلکس شد. در این مرحله تشکیل رسوب سیاه رنگ نشان دهنده تشکیل مس اکسید است. پس از اتمام رفلکس، رسوب حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جدا گردید و با آب دوبار تقطیر و الکل شستشو داده شد تا ناخالصی‌های موجود تا حد امکان حذف شوند. محصول به مدت  $8$  ساعت در آون و در دمای  $150$  درجه سانتی گراد قرار گرفت. در انتها، پودر سیاه رنگ به مدت  $4$  ساعت در کوره مقاومت الکتریکی در دمای  $400$  درجه‌ی سانتی گراد کلسینه شد. مقدار  $1/515$  گرم مس اکسید حاصل در این فرایند به دست آمد.

#### ۳-۲- بررسی فعالیت فتوکاتالیزگری و جذب مس

##### اکسید سنتز شده

برای بررسی توانایی این نانوساختار در جذب آلاینده‌ی متیلن بلو، مقدار  $10$  میلی لیتر از محلول متیلن بلو با غلظت‌های مختلف ( $50-10 \text{ mg/L}$ ) را به همراه  $10$  میلی گرم کاتالیزگر به همراه  $50$  یا  $200$  میکرولیتر آب اکسیژنه درون بشر ریخته شد. به منظور بررسی واکنش فتوکاتالیزگری تنها با نور لامپ و بدون دخالت نور خارجی، اطراف بشر به طور کامل با فویل آلومینیومی پوشانده شد. سپس برای توزیع کامل و یکسان کاتالیزگر، مخلوط حاصل به مدت  $2$  الی  $3$  دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار گرفت. پس از آن، برای انجام فرایند فتوکاتالیزگری و عملیات تخریب، بشر را روی همزن مغناطیسی گذاشته شد و یک لامپ LED با توان  $7$  واتبه منظور تامین نور مریبی استفاده شد. تابش به مدت  $3$  ساعت تحت همزدن با سرعت  $600$  دور بر دقیقه انجام گرفت. برای بررسی میزان جذب آلاینده بر سطح مس اکسید سنتز شده، مراحل بالا به طور مشابه انجام گرفت، با این تفاوت که تابش لامپ وجود نداشت و کل فرایند در تاریکی انجام گرفت. به همین منظور، روی بشر نیز با فویل آلومینیوم پوشانده شد. بنابراین متیلن بلو و کاتالیزگر به مدت  $3$  ساعت تحت همزدن با سرعت  $600$  دور بر دقیقه با هم در تماس قرار گرفتند.

پس از گذشت زمان مشخص شده، فتوکاتالیزگر با استفاده از سانتریفیوژ دور بالا از محلول جدا شد. سپس غلظت نهایی متیلن بلو با اندازه گیری پیک ماکزیمم آن ( $664$  نانومتر) در طیف UV-



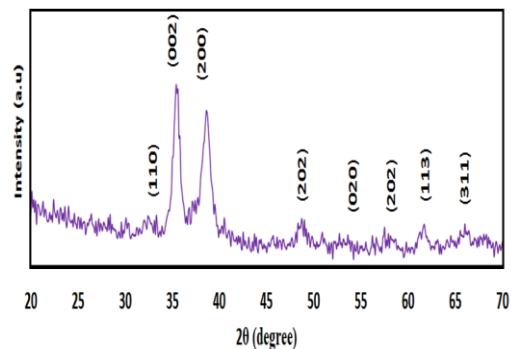
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مس اکسید سنتز شده در بزرگ نمایی‌های (a) ۲۰ میکرومتر، (b) ۱۰ میکرومتر، (c) ۲ میکرومتر و (d) ۵۰۰ نانومتر.

علت پیدایش چنین ساختاری را لیو و همکاران (Liu, 2004) به طور کامل بررسی کرده اند. بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات آن‌ها، ابتدا نانو نوارهای مس اکسید در جهت طولی کنار هم قرار می‌گیرند و نانوبلورک‌هایی لوزی شکل به وجود می‌آورند. سپس این نانوبلورک‌ها مثل چترک‌های قاصدک به صورت متحد المركز در کنار هم قرار می‌گیرند و چنین ساختار قاصدکی شکلی را به وجود می‌آورند. این ساختار به صورت حفره تو خالی با ضخامت دیواره یک سوم یا یک چهارم قطر کره هست. اصلی ترین دلیلی که چنین ساختاری در تمام ذرات تکرار شده است، نبود بستر (سورفکتانت) برای جوانه زنی و رشد نانو نوارها می‌باشد. در این حالت نانو نوارها و پس از آن نانوبلورک‌ها تمایل دارند تا به منظور کاهش انرژی کنار یکدیگر قرار گیرند. قرارگیری نانوبلورک‌های لوزی شکل از سطح جانبی آن‌ها، سبب پیدایش میکرو کره‌ها می‌شود. در شکل ۴ این روند به صورت شماتیک نشان داده شده است.

(۳۱۱) است که با کارت استاندارد CuO با ساختار منوکلینیک (کد استاندارد شماره ۰۶۰۱-۰۵) مطابقت دارد (Cheng, 2015). اندازه بلورک‌های مس اکسیدهای سنتز شده توسط معادله شرر محاسبه گردید.

$$d = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

که در آن  $\lambda$  طول موج لامپ به کار رفته در دستگاه XRD،  $\beta$  پهنای شدیدترین پیک در نصف ارتفاع پیک (FWHM) برحسب رادیان و  $\theta$  زاویه پراش پرتو ایکس است. میانگین اندازه بلورک‌ها برای مس اکسید سنتز شده ۱۴/۰۲ نانومتر بدست آمد.



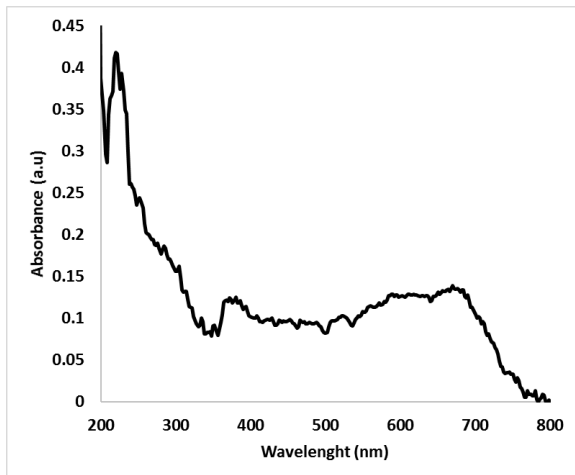
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس مس اکسید سنتز شده.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مس اکسید در شکل ۳ مورفولوژی، ساختار و اندازه ذرات پودر مس اکسید سنتز شده را نشان می‌دهد. همانطور که در این تصاویر دیده می‌شود، میکرو کره‌های مس اکسید با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر و با ساختاری قاصدکی شکل که اندازه بلورک‌های آن دارای قطر ۱۵ تا ۳۰ نانومتر و طولی در حدود ۲۰۰ نانومتر می‌باشند، به خوبی سنتز شده است. این ساختارهای قاصدکی به صورت خود به خود چپش یافته اند. ۱۰٪ محصول مس اکسید تشکیل شده دارای چنین ساختاری است.

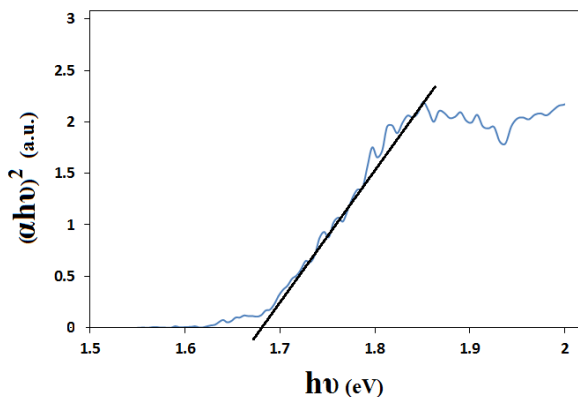
گاف انرژی ( $E_g$ ) به کار برده شود. گاف انرژی مستقیم و غیرمستقیم با استفاده از طیف جذبی UV-Vis و با بهره گیری از معادله‌ی تاوک محاسبه می‌شود:

$$(ahv)^n = B(hv - E_g)$$

با استفاده از داده‌های طیف UV-Vis DRS و رسم منحنی  $(ahv)^2$  براساس  $hv$  و تعیین نقطه‌ی برون‌یابی برای این منحنی، گاف انرژی برای مس اکسید با پیش ماده‌ی نیترات به دست آمد. این منحنی در شکل ۶ آورده شده است و میزان گاف انرژی تخمین زده شده تقریباً  $1/68$  الکترون ولت بدست آمد.



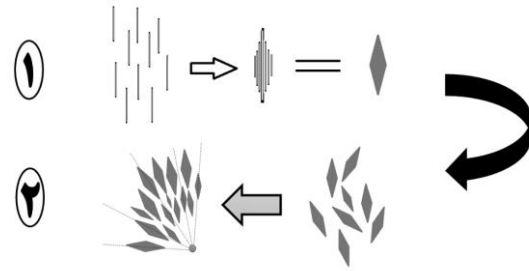
شکل ۵- طیف DRS مس اکسید سنتز شده.



شکل ۶- نمودار باند گپ مربوط به مس اکسید سنتز شده

### ۳-۲- بررسی عملکرد نانو ساختار در حذف متیلن بلو

فعالیت کاتالیزگری میکرو کره های قاصدکی شکل مس اکسید سنتز شده در تخریب آلاینده‌ی متیلن بلو در دمای اتاق با استفاده از طیف سنج UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود، متیلن بلو به تنهایی میزان بسیار کمی از آلاینده را تخریب کرده است.



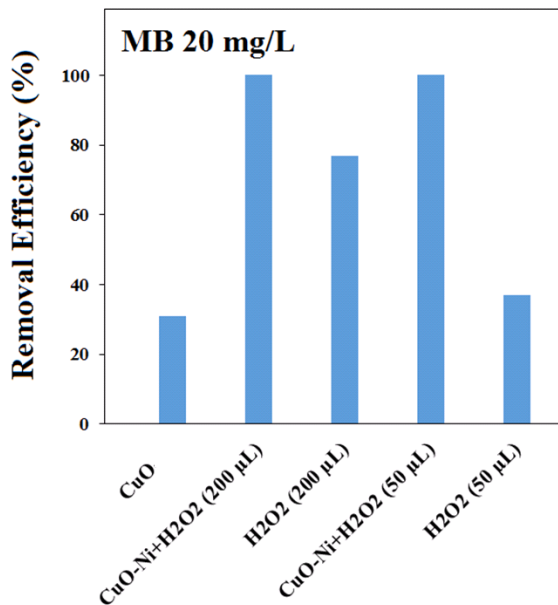
شکل ۴- شماتیک تشکیل ساختار قاصدکی مس اکسید.

طبق بررسی‌ها دماهای پایین تر موجب تشکیل نوارهای کوچکتر می‌شود. همچنین پارامترهای دیگری هم بررسی شده است. مثلاً حضور  $NaNO_3$  تاثیر چندانی روی مورفولوژی ندارد. از آنجایی که هیچ سورفکتانتی استفاده نشده پس شکل بلورکهای لوزی شکل نقش کلیدی در تشکیل مورفولوژی قاصدک شکل دارند. یک نظم گیری ساده لوزی های مس اکسید می‌تواند منجر به تولید انحنای شود و طبیعتاً کنار هم گرفتن آنها ساختار لایه‌ای را به وجود می‌آورد. همگام با این مدل مشخص شده است که سطح داخلی کره چگالترا از سطح خارجی آن است. بررسیهایی که بر اساس زمان انجام شده این مکانیسم را تایید میکنند. در زمان یک ساعت نوارهای لوزی شکل تشکیل می‌شود و در ادامه در مدت زمان بیشتر میکروگوبها تشکیل می‌شوند. ساختار نهایی کروی از یک حد واسط دوناتی شکل میگذرد که توسط انباشتگی استوادی نوارهای مس اکسید تکمیل می‌شود.

پیوند بین بلورکها بسیار قوی است. پس از قرار دادن این ساختار در معرض امواج التراسونیک در مدت طولانی تنها پاشیدگی سطحی بسیار کمی مشاهده شده است. علت این اتصال قوی این هست که چون ابعاد این بلورکها کوچک است بنابراین تعداد اتمهای سطحی بالایی دارد که داری انرژی زیادی هستند. بنابراین برای اینکه پایدار شوند و سطح انرژی ایشان کاهش یابد به هم متصل می‌شوند. در مورد اتصال نانو نوارها نیز همین دلیل به هم پیوستن آنها برای تشکیل بلورکهای لوزی شکل است. زمانی که اتصال از سطح نوار انجام شود سطح انرژی آن به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد (Liu, 2004).

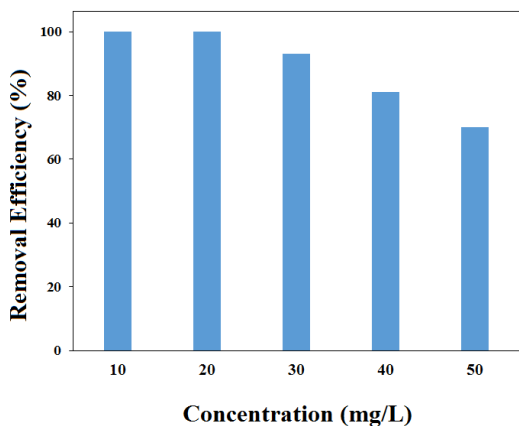
طیف UV-Vis DRS برای مس اکسید سنتز شده با پیش ماده نیترات به دست آمد و براساس جذب نسبت طول موج در گستره ۸۰۰-۱۹۰ نانومتر رسم شد که در شکل ۵ نمایش داده شده است. این جذب از برانگیختگی شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت ناشی می‌شود و می‌تواند برای محاسبه

شکل ۹ نمودار به طور خلاصه میزان تخریب متیلن بلو با غلظت ۲۰ mg/L را تحت شرایط مختلفی که در بالا ذکر شده است را نشان می‌دهد.



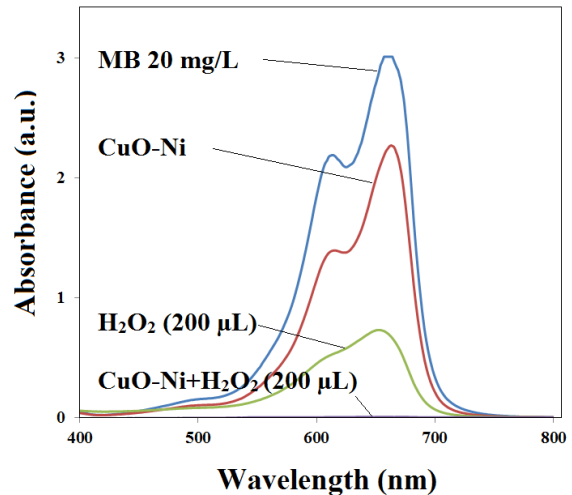
شکل ۹- درصد حذف آلاینده‌ی متیلن بلو در حضور ۵ میلی گرم مس اکسید و مقادیر ۲۰۰ و ۵۰ میکرولیتر آب اکسیژنه.

در ادامه سایر غلظت‌های متیلن بلو در حضور ۵۰ میکرولیتر آب اکسیژنه در شرایط ذکر شده نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۰ آورده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود، این نانوکاتالیزگر توانست متیلن آبی با غلظت ۵۰ mg/L را در حضور آب اکسیژنه تا میزان ۷۰ درصد تخریب کند.



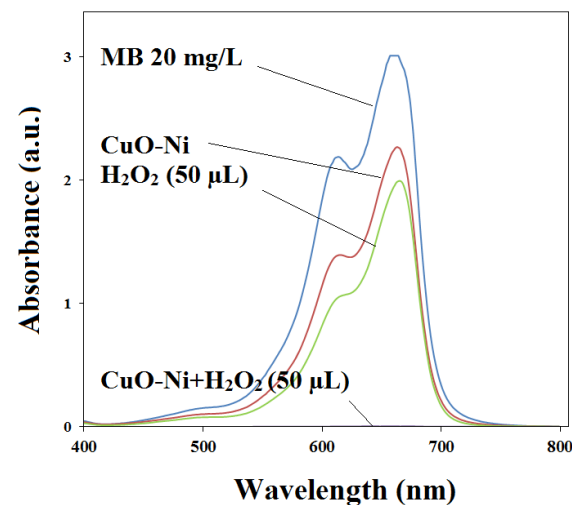
شکل ۱۰- درصد حذف متیلن بلو در حضور ۵۰ میکرولیتر آب اکسیژنه و غلظت‌های ۱۰-۵۰ mg/L از آلاینده‌ی متیلن بلو.

مکانیزم پیشنهادی برای تخریب در شکل ۱۱ آورده شده است. نور مری تابیده شده موجب انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند



شکل ۷- منحنی جذب آلاینده‌ی متیلن بلو در حضور ۵ میلی گرم مس اکسید و ۲۰۰ میکرولیتر آب اکسیژنه.

بنابراین میزان کمی آب اکسیژنه (۲۰۰ و ۵۰ میکرولیتر) به آن اضافه گردید. زمانی که ۲۰۰ میکرولیتر استفاده شد (شکل ۷) میزان تخریب به ۱۰۰٪ رسید اما نزدیک به ۷۰٪ تخریب در حضور آب اکسیژنه تنها حاصل شد، بدین معنا که عمده‌ی کار تخریب را آب اکسیژنه انجام داده است. بنابراین میزان آب اکسیژنه به ۵۰ میکرولیتر در آزمایش بعدی کاهش داده شد (شکل ۸). میزان تخریب متیلن بلو در حضور مس اکسید و ۵۰ میکرولیتر آب اکسیژنه نیز ۱۰۰٪ به دست آمد با این تفاوت که میزان تخریب بدون نانوکاتالیزگر و با آب اکسیژنه تنها، فقط ۳۰٪ بود که این نشان می‌دهد که تنها این میزان برای تخریب آلاینده در کنار نانوکاتالیزگر کافی است.



شکل ۸- منحنی جذب آلاینده‌ی متیلن بلو در حضور ۵ میلی گرم مس اکسید و ۵۰ میکرولیتر آب اکسیژنه.

اکسیژنه مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج زیر را می توان ذکر نمود:

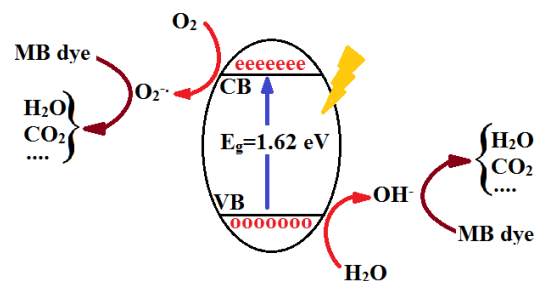
۱- میکرو کره های قاصدکی شکل با روش ساده ی هم رسوبی سنتز و شناسایی شدند.

۲- بررسی فرایند جذب آلاینده متیلن بلو در تاریکی نشان داد که این کاتالیزگر متیلن بلو را به مقدار ناچیزی جذب می کند، که قابل صرف نظر است.

۳- تخریب آلاینده ی متیلن بلو با غلظت های ۱۰ تا ۵۰ mg/L در حضور ۵۰ میکرو لیتر آب اکسیژنه انجام گرفت و مشخص گردید که تحت این شرایط، کاتالیزگر می تواند غلظت ۲۰ mg/L را حدود ۱۰۰ درصد تخریب کند.

۴- مشخص شد که برای انجام فرآیند فتوکاتالیزگری مقدار بسیار کم آب اکسیژنه یعنی ۵۰ میکرو لیتر کافی است.

هدایت شده و الکترون و حفره ایجاد شده منجر به تولید رادیکال های فعال می شود. رادیکال های فعال به رنگ متیلن بلو حمله کرده و موجب تجزیه آن به آب، کربن دی اکسید و غیره می شود.



شکل ۱۱- مکانیزم تخریب آلاینده ی متیلن بلو توسط فتوکاتالیزگر مس اکسید.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوکره های قاصدکی شکل مس اکسید سنتز شدند و کارایی فتوکاتالیزگری این نانوساختار در حضور ۵۰ و ۱۰۰ میکرو لیتر آب

منابع

- Bhattacharjee, A., & Ahmaruzzaman, M., "CuO nanostructures: facile synthesis and applications for enhanced photodegradation of organic compounds and reduction of p-nitrophenol from aqueous phase". *RSC Advances*, 6(47), 41348-41363, 2016.
- Cheng, Y., Wang, D., Huang, T., Nguyen, Y., Jiang, H., Yu, N., Ding, G., Ding, G., and Z. Jiao, "Facile synthesis of size-tunable CuO/graphene composites and their high photocatalytic performance," *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 409–414, 2015.
- Gawande M., Goswami B., A., Felpin F. X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., and Varma R. S., "Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016.
- Li, X., Guo, W., Huang, H., Chen, T., Zhang, M. and Wang, Y., "Synthesis and Photocatalytic Properties of CuO Nanostructures," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 5, pp. 3428–3432, 2014.
- Liu B. and Zeng H. C., "Mesoscale organization of CuO nanoribbons: Formation of 'dandelions,'" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 26, pp. 8124–8125, 2004.
- Manna, S., Das, K., & De, S. K., "Template-free synthesis of mesoporous CuO dandelion structures for optoelectronic applications". *ACS applied materials & interfaces*, 2(5), 1536-1542, 2010.
- Singh, J., G. Kaur, and M. Rawat, "A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications," vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- Yagub M. T., Sen T. K., Afroze S., and Ang H. M., "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.
- Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., and Huang H., "Progress in Materials Science CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, no. October 2013, pp. 208–337, 2014.
- Zhu J., D. Li, Chen H., Yang X., Lu L., and Wang X., "Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 26, pp. 3324–3327, 2004.