فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۴۰۰

# بررسی رفتار ترشوندگی نانوکامپوزیت فوتوکاتالیست $Cu_xO/blackTiO_2$ بر روی فوم مسی توسط تلفیق روش‌های آندایزینگ و سل– ژل

نوع مقاله: علمی پژوهشی

**کتایون محمدی، مهدی دیواندری، سعید شبستری***

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*shabestsri@iust.ac.ir

**اطلاعات مقاله:**

**دریافت:** ۱۲ آبان ۱۴۰۰

**پذیرش:** ۱۷ آبان ۱۴۰۰

صفحه ۷۶ تا صفحه ۸۸

**در دسترس در نشانی:**

www.ijcse.ir

**زبان نشریه:** فارسی

**شاپا چاپی:** ۲۳۵۲-۲۳۲۲

**شاپا الکترونیکی:**

۲۷۸۳-۳۰۰۳

**کلیدواژه:**

*فوتوکاتالیست، نانوکامپوزیت، فوم مسی، ترشوندگی.*

**چکیده:**

*احتیاج جوامع به منابع انرژی نوین لزوم استفاده از مواد هوشمند را ضرورت بخشیده است. یکی از مهم‌ترین انواع این مواد، نیمه‌رسانای فوتوکاتالیست نامتجانس $Cu_xO/blackTiO_2$ است. در این تحقیق از فوم مسی به عنوان زیرلایه استفاده شد و با انجام فرآیند آندایزینگ در محلول یک مولار هیدروکسید سدیم تحت جریان‌های پالسی و مستقیم، لایه $Cu_xO$ روی فوم مسی ایجاد گردید. سپس به منظور تهیه $blackTiO_2$ از پاشش چرخشی سل $TiO_2$ استفاده شد و نمونه‌ها در محیط آرگون کلسینه شدند. نتایج نشان دادند که استفاده از جریان پالسی منجر به تشکیل $Cu_2O$ با ریزساختار اکتاهدرال شده و زاویه تماس این اکسید آبگریز ۱۲۱/۹° تعیین شد. در شرایطی که جریان مستقیم به ماده اعمال گردید، حفره‌های سطحی متشکل از اکسیدهای $Cu_2O$ و $CuO$ با زاویه تماس ۱۲۷/۹° به‌وجود آمدند. پس از مرحله پوشش‌دهی اکسیدهای مس توسط $blackTiO_2$، فوتوکاتالیست‌های تولید شده از قابلیت آبدوستی بالایی برخوردارشده و به سرعت آب را از خود عبور دادند. در این شرایط شکاف انرژی برای نمونه تهیه شده توسط جریان مستقیم ۱/۹۵ ev و برای نمونه تهیه شده توسط جریان پالسی ۲ ev تعیین گردید. بدیهی است که با توجه به نتایج به‌دست آمده، نیمه‌رسانای فوتوکاتالیست ساخته شده، گزینه مناسبی برای استفاده درسیستم‌های تجزیه مواد رنگی و پساب‌ها با استفاده از نور مرئی خواهد بود.*

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1

## ۱– مقدمه

رشد سریع علم و فن‌آوری در سال‌های اخیر منجر به استفاده کنترل نشده از منابع انرژی و آلودگی محیط زیست شده است. یکی از اقتصادی‌ترین روش‌های تامین انرژی برای تصفیه پساب‌ها و حذف میکروب‌ها و ویروس‌ها از منابع آبی، استفاده از سرامیک‌های فوتوکاتالیست است [۱، ۲]. $TiO_2$ به عنوان یک نیمه‌هادی به دلیل فراوانی، ارزانی و غیرسمی بودن از اهمیت ویژه‌ای در ساخت انواع سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی برخوردار است. ولی به دلیل پهنای شکاف انرژی معادل ۳/۲ ev، تنها قادر به جذب اشعه فرابنفش بوده که کم‌تر از۴٪ از انرژی نور خورشید را شامل



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

می‌شود [۳]. از طرف دیگر قابلیت تلفیق مجدد الکترون-حفره درآن زیاد بوده که این مسئله به شدت از قابلیت فوتوکاتالیستی آن می‌کاهد. $TiO_2$ یک نیمه‌هادی نوع n است که با تلفیق آن با یکی از نیمه‌هادی‌های نوع p یک فصل مشترک نامتجانس در محل اتصال این دو نوع نیمه هادی تشکیل خواهد شد [۴]. وجود چنین فصل مشترکی با تشکیل یک میدان الکتریکی داخلی موجب ایجاد سد پتانسیل شده و از تلفیق سریع الکترون و حفره جلوگیری نموده و در نتیجه بهبود قابلیت فوتوکاتالیستی در این نوع از سرامیک‌ها را به همراه خواهد داشت [۵]. در این بین، انواع اکسیدهای مس به دلیل فراوانی منابع، داشتن شکاف انرژی کوچک و خصوصیات ضد باکتریایی عالی به عنوان یک نیمه‌هادی مناسب نوع p همواره به عنوان یک گزینه انتخابی مطلوب برای ساخت فوتوکاتالیست‌های نامتجانس با $TiO_2$ مورد توجه بوده‌اند [۶].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تهیه نانو ساختارهایی از اکسیدها و هیدروکسیدهای مس و تلفیق آن ها با $TiO_2$ صورت گرفته است [۷]. تحقیقات نشان می‌دهد وجود ذرات در ابعاد نانومتری اگرچه موجب افزایش شکاف انرژی در یک ماده نیمه‌رسانا می‌شود ولی با افزایش قابل توجه‌ای که در سطح مفید ماده ایجاد می‌کند نقش موثری در افزایش قابلیت فوتوکاتالیستی دارد [۸]. با تغییر در طول موج تابش نور از محدوده فرابنفش به نور مرئی، نانوذرات $TiO_2$تغییری از حالت آب‌گریز به فوق آب‌دوست از خود نشان می‌دهند. ولی میوسکایا[۱] با نشاندن نانوذرات $TiO_2$ بر بستری از کوپریت نشان داد با تلفیق این دو اکسید، فوتوکاتالیست نامتجانسی ایجاد می‌شود که هم در محدوده طول موج فرابنفش و هم در محدوده نور مرئی فوق آب دوست است [۹]. نانوکامپوزیت‌هایی که با تغییر در مورفولوژی $TiO_2$ بر روی اکسیدهای یک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی مس ساخته شده‌اند از قابلیت فوتوکاتالیستی خوبی برای تجزیه مواد رنگی مانند متیلن‌بلو برخوردارند [۱۰]. شواهد نشان می‌دهند که ترشوندگی سطح نانوکامپوزیت های فوتوکاتالیستی می‌تواند بر سرعت انتقال جرم پساب روی سطح فوتوکاتالیست تأثیر گذاشته و عملکرد آن را کاهش دهد. در مقابل، هنگامی که میزان آب‌دوستی سطح فوتوکاتالیست بسیار زیاد باشد، گروه‌های آب‌دوست بیش تری روی سطح آن متمرکز خواهند شد. این پدیده سرعت انتقال مولکول‌های آب را افزوده و از تجمع و تجزیه آلاینده ها در سطح فوتوکاتالیست جلوگیری خواهد کرد [۱۱]. ونگ[۲] با بهینه‌سازی سطح نانوکامپوزیت $AgI/BiVO_4$ نشان داد که قابلیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه مواد رنگی کاملاً وابسته به زاویه ترشوندگی داشته و به ازای زاویه $48^\circ$ بیش ترین میزان تجزیه فوتوکاتالیستی ماده رنگی در آن رخ می دهد [۱۲].

علیرغم تحقیقات زیادی که در خصوص تغییر ریزساختار فوتوکاتالیست‌های تلفیقی به منظور افزایش سطح مفید آن ها صورت گرفته است، مطالعات در خصوص قابلیت ترشوندگی این مواد بسیار محدود است و به نظر می‌رسد که بررسی قابلیت ترشوندگی این مواد میتواند افق‌های جدیدی

[۱] Maevskaya

[۲] Wang



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

را در بهبود کارآیی آن‌ها به وجود آورد. از سوی دیگر، شکنندگی، مقاومت کم در برابر بارهای ضربه‌ای و منحصر بودن واکنش‌های فوتوکاتالیستی در سطح نانوکامپوزیت‌های سرامیکی نامتجانس، ایده استفاده از فوم‌های متخلل مسی به عنوان یک زیرلایه مناسب برای سنتز اکسیدهای مسی را قوت بخشیده است. از این رو هدف در این پژوهش تهیه یک سازه فوتوکاتالیستی نامتجانس متشکل از اکسیدهای مس و black $TiO_2$ است که به واسطه دارا بودن ساختار فومی و افزایش سطح تماس از قابلیت زیاد برای جذب نور مرئی برخوردار بوده و بتواند در سازه‌های مورد استفاده در تصفیه مواد رنگی محلول در پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و فرآیند ساخت

به منظور ایجاد اولین لایه از فوتوکاتالیست، ابتدا نمونه‌های فوم مسی با ابعاد ۲ × ۲ سانتی‌متر برش داده شدند و سپس عملیات چربی‌زدایی نمونه‌ها در الکل با استفاده از دستگاه التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه صورت گرفت. پس از شستشوی نمونه‌ها با آب مقطر از آن‌ها به عنوان آند در یک محفظه الکتروشیمیایی حاوی الکترولیت یک مولار هیدروکسید سدیم استفاده شد.

به منظور ایجاد لایه اکسید مس فرآیند آندایزینگ توسط یک دستگاه رکتی فایر با اعمال جریان‌های مستقیم و متناوب ۶ A تحت ولتاژ ۶ V به مدت ۱۵ دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد. پس از این مرحله نمونه‌ها توسط حمام التراسونیک به مدت ۲ دقیقه توسط آب مقطر شسته و خشک شدند. سپس به منظور ساخت کامپوزیت‌های فوتوکاتالیستی $CuxO-blackTiO_2$، یک لایه یکنواخت از سل آماده $TiO_2$ به روش پوشش‌دهی چرخشی[1] بر روی اکسیدهای مسی که توسط روش آندایزینگ بر روی فوم مسی تشکیل شده بودند پاشیده شد. سپس دستگاه خاموش و نمونه‌ها در آون خلاء به مدت ۶۰ min دقیقه خشک شدند. این روند برای هر یک از نمونه‌ها ۶ بار تکرار گردید تا لایه$TiO_2$ از ضخامت کافی برخوردار گردد [۱۳].

فرآیند کلسینه کردن سل توسط قرار دادن نمونه‌ها در داخل قایق آلومینایی و انتقال آن‌ها به کوره تیوبی با آتمسفر گاز آرگون انجام شد. جریان گاز آرگون با شدت۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه باعث روبش محصولات حاصل از کلسینه شدن سل $TiO_2$ از محیط کوره و جلوگیری از انجام واکنش‌های ناخواسته گردید. فرآیند کلسینه کردن به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۵۰°C انجام شد. سپس کوره خاموش و پس از سرد شدن، نمونه‌ها خارج شدند. نامگذاری نمونه‌ها پس فرآیند تکمیلی پوشش‌دهی توسط سل در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

### ۲-۲- مشخصه‌یابی اکسیدهای مس تشکیل شده روی فوم مسی

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در سطح، نمونه‌ها تحت آنالیز سطحی پراش اشعه ایکس (Grazing) با استفاده از تابش CuKα با جریان ۲۰ mA و ولتاژ ۳۰ KV قرار گرفتند.

[1] Spin coating



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

جدول ۱- مشخصات نمونه‌ها

| عنوان نمونه | فرآیند انجام‌شده |
|---|---|
| $Cu-TiO_2$ | نمونه فوم مسی ساده که توسط روش سل- ژل با $TiO_2$ پوشش داده شده است. |
| Cu | نمونه فوم مسی خالص |
| $PC-Cu-TiO_2$ | نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان پالسی بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل $TiO_2$ پوشش داده شده است. |
| PC-Cu | نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان پالسی تشکیل شده است. |
| $DC-Cu-TiO_2$ | نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان مستقیم بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل $TiO_2$ پوشش داده شده است. |
| DC-Cu | نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان مستقیم تشکیل شده است. |

رفتار ترشوندگی نمونه‌های فوم از روش آزمون قطره غیرمتحرک[1] در دمای اتاق و با قطر سوزن ۰/۷۹۳ mm و قطره آب مقطر اندازه‌گیری شد. برای تشخیص بافت سطحی و نوع زبری از میکروسکوپ نیروی اتمی[2] استفاده شد و ارزیابی نتایج توسط نرم‌افزار Gwyddion انجام گردید.

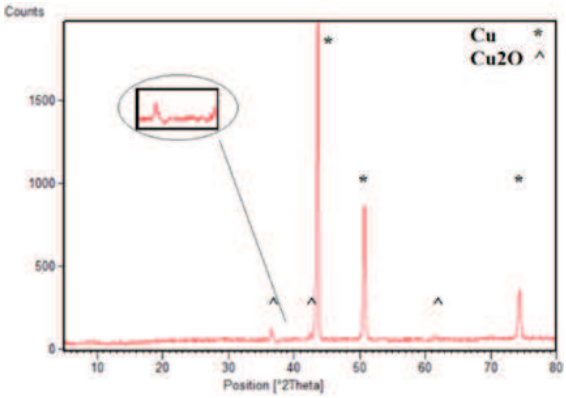
بررسی ریزساختار و همچنین فصل مشترک ساختارهای تشکیل شده با زمینه فوم مسی توسط میکروسکوپ الکترونی فیلیپس مدل XL30 مجهز به سیستم تشخیص عناصر EDS انجام شد.

همچنین برای تعیین قابلیت فوتوکاتالیستی مواد از آزمون طیف‌سنجی بازتاب نفوذی ماوراء بنفش/مرئی[3] استفاده گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ساختار فوم مسی پس از فرآیند آندایزینگ توسط جریان پالسی

شکل۱، نمودار پراش اشعه ایکس که از سطح فوم مسی پس از انجام فرآیند آندایزینگ به مدت پانزده دقیقه تهیه شده است را نشان می‌دهد.




**شکل ۱- نمودار پراش اشعه ایکس از سطح فوم مسی پس از انجام فرایند آندایزینگ با جریان پالسی به مدت ۱۵ دقیقه**

چنانچه از تصویر قابل مشاهده است، سه پیک تیز مربوط به مس خالص و متعلق به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای °۴۳/۴۳، °۵۰/۶۴۷ و °۷۴/۶۷۹ قرار گرفته اند. تمایز این پیک‌ها نسبت به سه پیک کوچک‌تر، نشان

[1] Sesile
[2] AFM
[3] UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS)

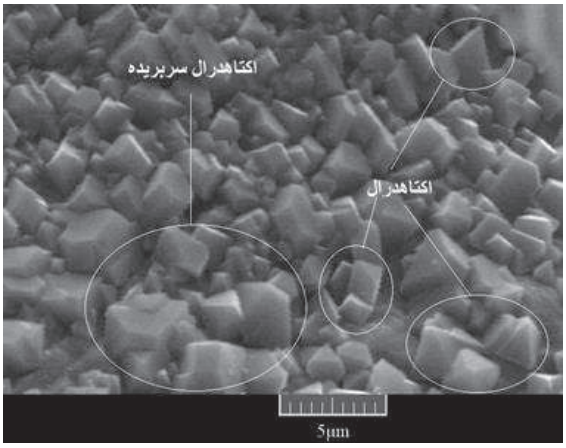


[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

می‌دهد که لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه از ضخامت بسیار کمی برخوردار است. پیک‌های کوچکی که در نمودار مشاهده می‌شوند به خوبی با صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ازای زوایای °۲۹/۶۹، °۳۶/۵۷۵، °۴۲/۴۸۶ و °۶۱/۶۴۸ مطابقت دارند. (بر اساس استاندارد JCPDs: No:01-074-1230) این ترکیب بیانگر اکسید یک ظرفیتی مس $Cu_2O$ (کوپریت) است.

شکل ۲، نشان می‌دهد که ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجع {۱۱۱} در سرتاسر ساختار زمینه فوم مسی تشکیل شده‌اند.

بررسی فرآیند آندایزینگ نمونه تحت جریان پالسی نشان داد که در شروع رشد، رسوبات فقط به صورت اکتاهدرال بوده‌اند ولی در ادامه، رشد صفحات {۱۱۱} متوقف و صفحات {۱۱۰} شروع به رشد می‌نمایند و ساختار کریستالی کوپریت از اکتاهدرال به اکتاهدرال سر بریده تغییر می‌یابد.

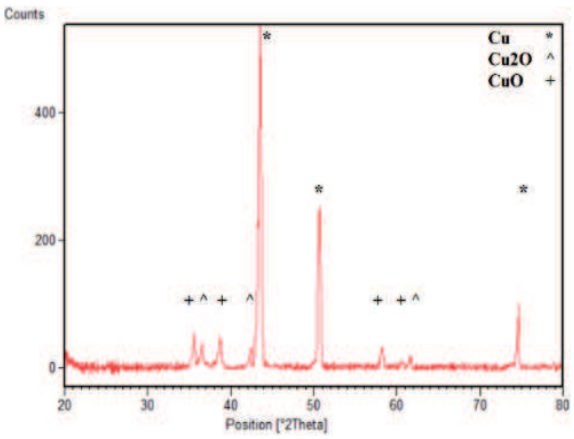



**شکل ۲- ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجع {۱۱۱}در زمینه فوم مسی آندایزشده توسط جریان پالسی**

شواهد نشان می‌دهند که مکانیزم تشکیل ذرات کوپریت در این فرآیند تابع جوانه‌زنی و رشد بوده و تشکیل رسوبات سه بعدی از مکانیزم ولمر- وبر تبعیت می‌کند [۱۴].

## ۳-۲- بررسی ساختار فوم مسی پس از فرآیند آندایزینگ توسط جریان مستقیم

شکل ۳، پراش اشعه ایکس از نمونه‌ای که توسط جریان مستقیم به مدت ۱۵ دقیقه آندایز شده را نشان می‌دهد. چنانچه در تصویر مشاهده می‌شود علاوه بر پیک‌های متعلق به مس و کوپریت می‌توان سه پیک مجزا متعلق به اکسید دوظرفیتی مس را مشاهده نمود. (JCPDS, No:00-005-0661) مطابقت دارند. پیک‌های مربوط به مس خالص و متعلق به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) به ترتیب در زوایای °۴۳/۴۳، °۵۰/۶۴۷ و °۷۴/۶۷۹ و پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به کوپریت به ازای زوایای °۳۶/۵۷۵، °۴۲/۴۸۶ و °۶۱/۶۴۸ به‌وضوح قابل تفکیک و تشخیص هستند.



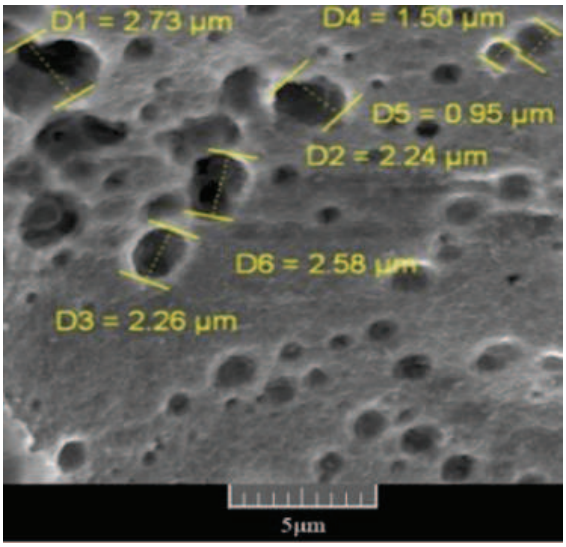

**شکل ۳- پراش اشعه ایکس نمونه آندایزشده توسط جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه**

شکل ۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی از این نمونه را نشان



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

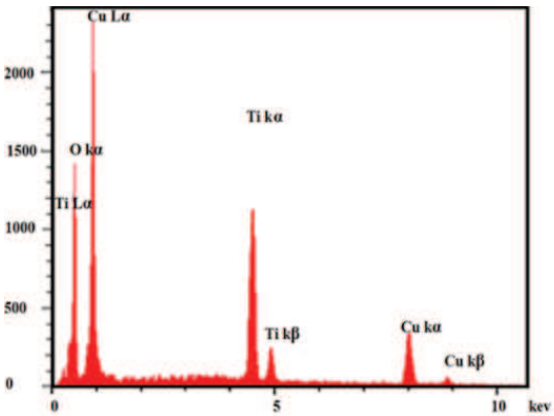
می‌دهد. چنانچه در تصویر مشاهده می‌شود انجام فرآیند، منجر به تشکیل حفره‌های پراکنده در سرتاسر نمونه فوم شده است. استفاده از فرآیند حک‌کاری در محلول‌های شیمیایی، یکی از روش‌های ساخت قطعاتی است که بنا به مورد استفاده، نیاز به سطح موثر زیادی دارند [۱۵]. میانگین اندازه‌گیری از حفره‌های ایجاد شده روی سطح، نشان می دهدکه اندازه متوسط این حفره‌ها معادل ۰/۸۳ μm است. وجود ترکیبات اکسیدی در داخل حفره‌ها می‌تواند به عنوان یک لایه محافظ عمل نموده و از ادامه خوردگی در جهت عمقی حفره‌ها جلوگیری نماید [۱۶].



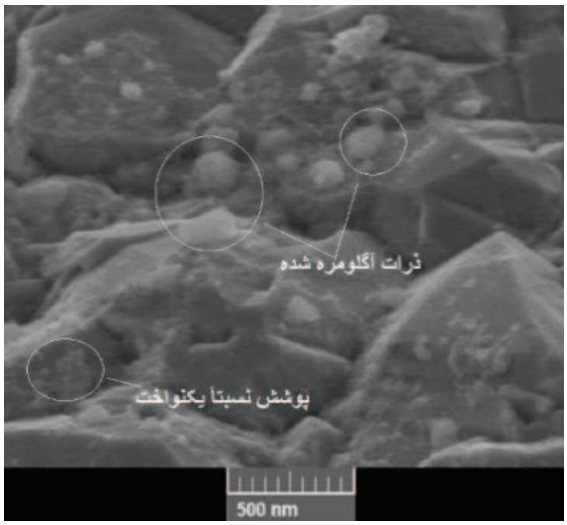

**شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه آندایزشده توسط جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه**

## ۳-۳- ساختار و خواص پوشش $TiO_2$ بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی

با توجه به پیک‌های موجود در شکل ۵، حضور ذرات اکسید مس در پوشش فوم مسی به وضوح قابل تأیید است. وجود پیک تیتانیم در این شکل بیانگر موفقیت در فرآیند پوشش دهی است. جزئیات ساختاری پوشش $TiO_2$ در مقیاس نانومتری توسط شکل ۶، نشان داده شده است.




**شکل ۵- نمودار طیف سنجی EDS فوم مسی آندایزشده توسط جریان پالسی**




**شکل ۶- پوشش black $TiO_2$ روی فوم مسی آندایزشده توسط جریان پالسی**

چنانچه در تصویر مشاهده می‌شود، ذرات $TiO_2$ در مقیاس نانومتری با ابعادی در محدوده ۳۰ تا ۱۵۰ نانومتر در همه قسمت‌های سطح قابل مشاهده‌اند. ناصافی سطح لایه کوپریت با ساختار اکتاهدرال موجب ریزش و انباشتگی سل



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

در اثر نیروهایی از قبیل جاذبه و موئینگی در مناطق مختلف سطح شده است. به منظور بررسی ماهیت پوشش سل $TiO_2$ طیف‌سنجی EDS انجام شد.

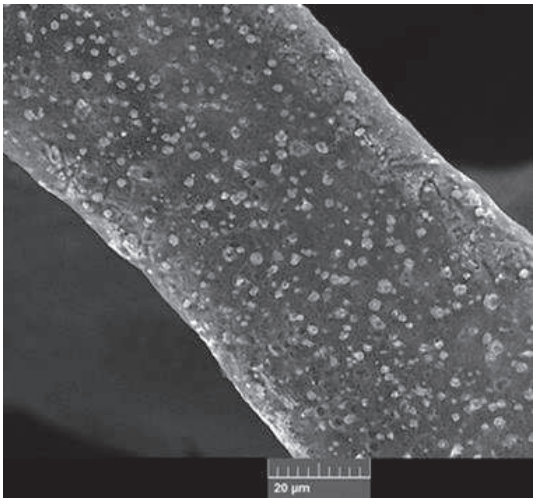
## ۳-۴- ساختار و خواص پوشش $TiO_2$ بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم

شکل ۷، تصویری از پوشش $TiO_2$ بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم را نشان می‌دهد. به وضوح می توان مشاهده نمود که ذرات $TiO_2$ به داخل حفره‌هایی که در اثر حک‌کاری توسط الکترولیت قلیایی روی سطح فوم ایجاد شده است نفوذ کرده و موجب پر شدن این حفره‌ها شده‌اند. پوشش‌دهی چرخشی سل $TiO_2$ موجب شده است که سل سیال در اثر نیروی گریز از مرکز به شدت با سطح نمونه برخورد کرده و به داخل حفره‌های سطحی نفوذ کرده و نهایتاً در اثر فرآیند کلسینه کردن به صورت توده‌هایی در محل حفره‌های فوم نمایان شود.

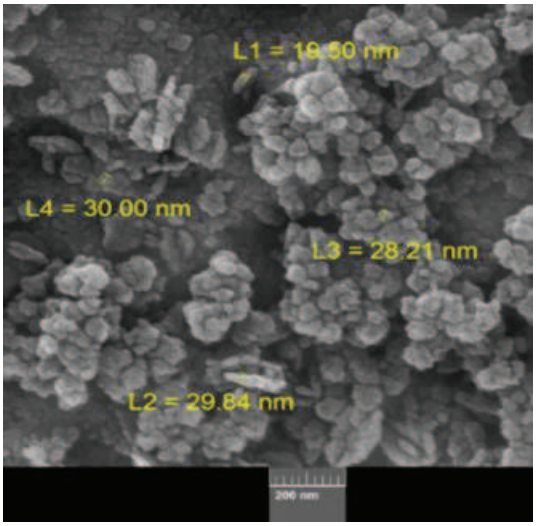
شکل ۸، تصویری از نفوذ ذرات $TiO_2$ به داخل حفره‌های سطحی را از نمای نزدیک نشان می‌دهد. در این تصویر ذرات $TiO_2$ با ابعاد نانومتری و ساختار گل کلمی به خوبی مشخص شده‌اند. میانگین حاصل از اندازه‌گیری ده ذره $TiO_2$، معادل ۲۶/۲۵nm است. به منظور تعیین کیفیت پوشش، مشابه نمونه‌های قبلی از آنالیز (EDS) استفاده شد.

چنانچه در شکل ۹، مشاهده می‌شود سه پیک کاملاً مشخص مربوط به حضور عناصر مس، اکسیژن و تیتانیم به خوبی در شکل مشخص شده‌اند. شدت پیک مربوط به عنصر تیتانیم و مقایسه آن با نمودار مربوط به نمونه مس آندایز شده توسط جریان پالسی، نشان می‌دهد که کمیت پوشش $TiO_2$ در این نمونه بیش از نمونه دیگر است.

علت این پدیده احتمالاً مرتبط به حضور حفره‌ها در سطح فوم و نفوذ بیش‌تر سل $TiO_2$ به داخل حفره‌های سطحی است.




**شکل ۷- تمرکز ذرات $TiO_2$ در حفره‌های سطحی فوم مسی آندایزشده توسط جریان مستقیم**

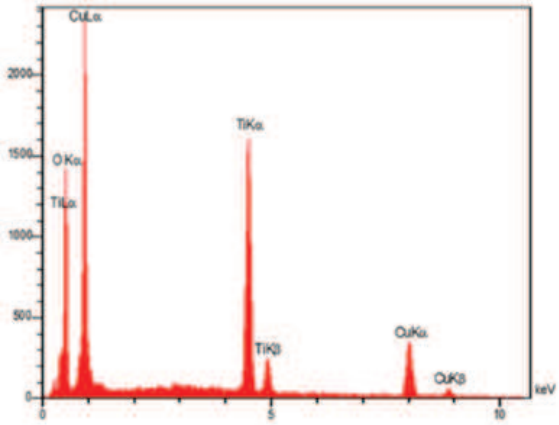



**شکل ۸- ذرات $TiO_2$ روی فوم مسی آندایزشده توسط جریان مستقیم**



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]




**شکل ۹- نمودار EDS فوم مسی آندایزشده توسط جریان مستقیم با پوشش $TiO_2$**

## ۳-۵- بررسی رفتار ترشوندگی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه ترشوندگی در جدول ۲ نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که نمونه مس خالص بلافاصله پس از آماده‌سازی سطح، با سرعت زیاد قطره آب را از خود عبور داده است.

زاویه تماس برای نمونه DC-Cu که تحت جریان مستقیم آندایز شده است ۹۴/۳° و در نمونه PC-Cu، ۶۴/۵° است. لازم به ذکر است که این مقادیر دقیقاً پس از آماده‌سازی نمونه‌ها به‌دست آمده‌اند. بدین ترتیب نمونه DC-Cu ماهیت آب‌گریز و نمونه PC-Cu ماهیت آب‌دوست دارد. نتایج پس از سه‌هفته نشان می‌دهد که برای نمونه مس خالص زاویه تماس به ۸۶°، برای نمونه DC-Cu که تحت جریان مستقیم آندایز شده است، زاویه تماس به ۱۲۷/۹° و در نمونه PC-Cu که توسط جریان پالسی آندایز شده است، به ۱۲۱/۹° رسیده است. احتمالاً افزایش زاویه تماس در این نمونه‌ها را می‌توان مربوط به تغییرات انرژی سطحی نمونه ها پس از جذب هیدروکربن‌های محیطی دانست. به عبارت دیگر، جذب هیدروکربن‌های موجود در محیط موجب اصلاح سطوح فلزی و کاهش کشش سطحی در آن ها می‌شود [۱۷]. البته به نظر می‌رسد تغییرات انرژی سطحی مواد به تنهایی عامل افزایش زاویه تماس نبوده بلکه تغییر در الگوی سطوح نیز بر میزان این تغییرات موثر است. نتایج حاصله نشان می‌دهند که ساختاری که به واسطه حضور حفره‌های نانومتری و میکرومتری در سطح نمونه DC-Cu ایجاد شده است نسبت به ریزساختارهای اکتاهدرال رسوب کوپریت که در سطح نمونه PC-Cu وجود دارد، از قابلیت بیش‌تری برای حبس مولکول‌های هوا برخوردار است.

**جدول ۲- نتایج مربوط به زاویه ترشوندگی**

| عنوان نمونه | زاویه ترشوندگی بلافاصله پس از آماده‌سازی | زاویه ترشوندگی پس از سه هفته |
|---|---|---|
| Cu | - | ۱±۸۶° |
| DC-Cu | ۹۴/۱±۳° | ۱۲۷/۱±۱° |
| PC-Cu | ۶۴/۱±۵° | ۱۲۱/۱±۹° |
| $Cu-TiO_2$ | ۱±۱۰۵° | - |
| $DC-Cu-TiO_2$ | - | - |
| $PC-Cu-TiO_2$ | - | - |

***توضیح: در مواردی که قطره در کمتر از سه ثانیه از فوم عبور نموده، عددی برای زاویه لغزش ذکر نشده است.**



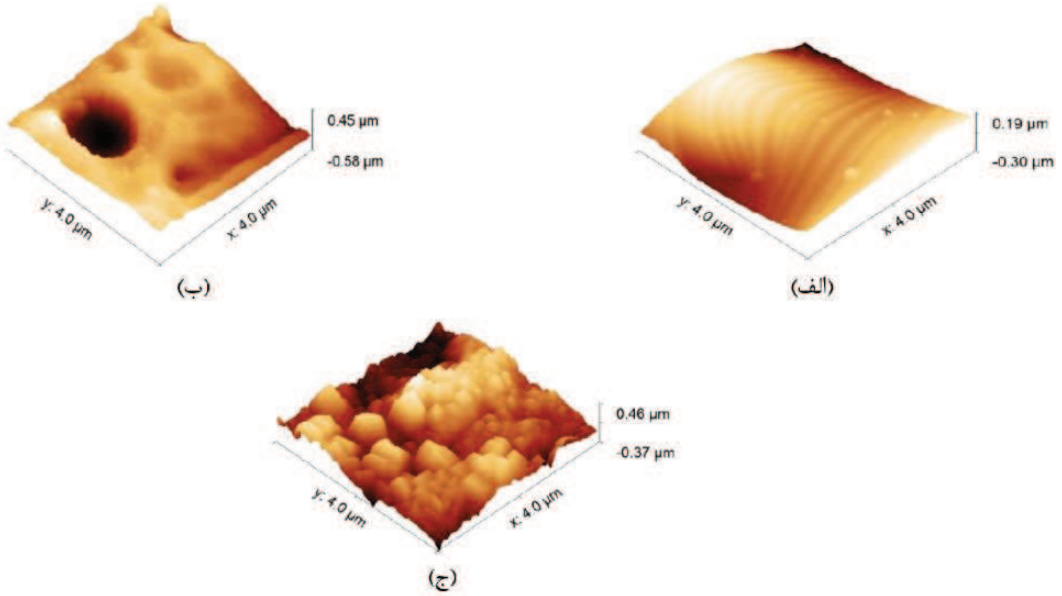
[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

به طوری که این مسئله موجب شده است که میزان زاویه تماس هم بلافاصله پس از فرآیند ساخت و هم پس از سپری شدن زمان، بیش‌تر باشد. برای بررسی تأثیر تغییرات سطحی بر میزان زاویه تماس، از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد که نتایج آن در شکل۱۰، نشان داده شده است. همانگونه که در تصویر ۱۰ (الف)، قابل مشاهده است، سطح نمونه ساده به نسبت نمونه‌های دیگر صاف‌تر بوده و زبری متوسط آن ۱۰۶/۵ nm است. درشکل۱۰ (ب)، تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به نمونه فومی که توسط جریان مستقیم آندایز شده، نشان داده شده است. به روشنی حفره‌های حاصل از خوردگی در این شکل قابل تشخیص است. زبری متوسط این نمونه ۵۸۸/۴ nm و تفاوت حد بالا و پایین سطوح در این نمونه، بیش‌تر از نمونه قبلی است که به خوبی تأثیر حفره‌ها در این مقدار تفاوت را نشان می‌دهد.

شکل۱۰ (ج)، نشان‌دهنده تصویر متعلق به نمونه فومی است که توسط جریان متناوب آندایز شده است. مقدار زبری متوسط این نمونه معادل ۳۶۱ nm است.

نتایج اندازه‌گیری‌های مربوط به میکروسکوپ نیروی اتمی در شکل ۱۱، مقدار زبری سطوح و همچنین تفاوت حد بیشینه و کمینه سطح را در نمونه‌های مختلف نشان می دهد. مقایسه‌ها نشان می‌دهد که افزایش سطح مؤثر و همچنین انحناءهای ساختاری در فوم‌ها، قابلیت جذب مواد هیدروکربنی را می‌افزاید و این موارد می‌توانند باعث افزایش زاویه تماس ماده شوند [۱۸]. اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه ($Cu-TiO_2$) که در آن مس خالص توسط black $TiO_2$، پوشش داده شده است نشان می‌دهد که بلافاصله بعد از پوشش‌دهی، زاویه تماس به ۱° ± ۱۰۵ رسیده است. یعنی ماده ماهیت آب‌گریز دارد.



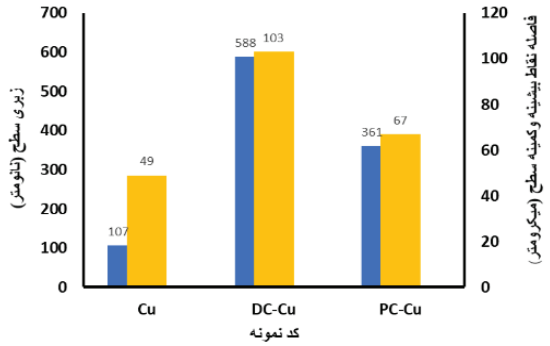

**شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) فوم مسی خالص، (ب) فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم و (ج) فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی.**



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

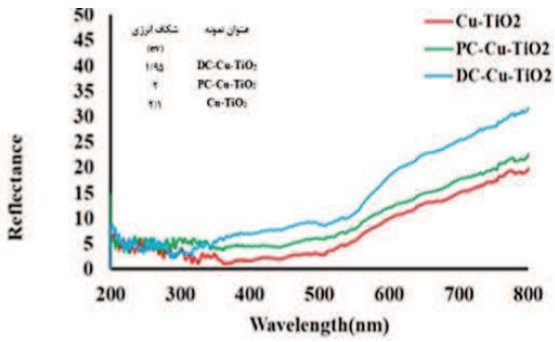
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

مقایسه این نتیجه با تحقیقاتی که روی ترشوندگی $TiO_2$ معمولی انجام شده است نشان می‌دهد که شدت قابلیت فوتوکاتالیستی و جذب نور پوشش black $TiO_2$ در این نمونه در حدی نیست که بتواند بلافاصله موجب تجزیه هیدروکربن‌های سطحی و آب‌دوستی آن گردد.




**شکل ۱۱- نمودار زبری سطح و فاصله نقاط بیشینه و کمینه**

البته چنانچه در شکل ۱۲، قابل مشاهده است میزان جذب نور مرئی توسط $blackTiO_2$ در مقایسه با $TiO_2$ معمولی که فقط قابلیت جذب امواج فرابنفش را دارد، به مراتب بیش‌تر است [۱۹]. علت این پدیده را می‌توان به ساختار نامنظم پوسته سطحی و وجود جاهای خالی اتم اکسیژن و همچنین یون‌های $Ti^{3+}$ در توده بلوری این ماده دانست که به عنوان مراکز جذب نور عمل می‌کنند.




**شکل ۱۲- نمودار جذب و تعیین شکاف انرژی**

برعکس برای نمونه‌های $PC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ و $DC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ در هر دو حالت هم بلافاصله پس از ساخت و هم پس از گذشت سه هفته، در کم‌تر از ۳ ثانیه، قطره آب از آن‌ها عبور می‌کند. به عبارت دیگر پوشش black $TiO_2$ موجب شده است که این نمونه‌ها همواره آب‌دوست باشند. بررسی اجزای تشکیل‌دهنده این دو نمونه نشان می‌دهد که به احتمال زیاد ایجاد فوتوکاتالیست نامتجانس $Cu_2O$-black $TiO_2$ در نمونه $PC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ و همچنین فوتوکاتالیست نامتجانس سه‌گانه $CuO\text{-}Cu_2O\text{-}blackTiO_2$ در نمونه $DC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$، موجب افزایش قابلیت جذب نور شده است. وجود یون‌ها و اختلال های سطحی black $TiO_2$ منجر به تشکیل یک لایه میانی در بین نوار ظرفیت و نوار هدایت فوتوکاتالیست‌ها می‌شود. این لایه میانی به عنوان مرکزی برای به دام انداختن شارژ ایجاد شده از طریق نور عمل کرده و بازترکیب الکترون-حفره را به تعویق می‌اندازد و از این طریق فعالیت فوتوکاتالیستی را به میزان زیادی افزایش می‌دهد. به عبارت دیگر، وجود فصل مشترک نامتجانس بین اکسیدهای مس و black $TiO_2$ و متفاوت بودن سطوح انرژی مربوط به نوارهای ظرفیت و هدایت آن‌ها، موجب شده که آمیزش سریع الکترون و حفره‌هایی که در اثر تابش نور مرئی در آن ها به‌وجود آمده است به تعویق افتاده و احتمال انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی که منجر به تجزیه هیدروکربن های سطحی می‌شوند، بیش‌تر شده و در نتیجه قابلیت آب دوستی ماده افزایش یابد. مقایسه مقدار جذب نور برای نمونه‌های مختلف در شکل ۱۲، نشان می‌دهد میزان جذب نمونه $Cu\text{-}TiO_2$ بخصوص در طول موج‌های مربوط به نور مرئی کم‌تر از نمونه‌های $PC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ و $DC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

است. شکاف انرژی این نمونه معادل ۲/۱ ev، نمونه $PC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ معادل ۲ ev و شکاف انرژی نمونه $DC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ معادل ۱/۹۵ ev است.

## ۴- نتیجه‌گیری

۱- اعمال جریان پالسی بر فوم مسی منجر به تولید اکسید یک ظرفیتی $Cu_2O$ با ساختار کریستالی اکتاهدرال گردید. این ساختار در ابتدا آب‌دوست بود ولی پس از سه هفته با جذب هیدروکربن‌های محیط، ماهیت آب‌گریز پیدا کرد و زاویه تماس از $۶۴/۳^o$ به $۱۲۱/۹^o$ رسید.

۲- اعمال جریان مستقیم منجر به تولید ریزساختاری متشکل از اکسیدهای $Cu_2O$ و CuO در بستری از حفره‌های ریز سطحی روی فوم مسی شد. حبس شدن بیش‌تر هوا در ساختار حاصل از ایجاد حفره‌های سطحی بر آب‌گریزی این ساختار افزود و زاویه تماس این نمونه از $۹۴/۳^o$ به $۱۲۷/۹^o$ رسید.

۳- کاهش شکاف انرژی در اثر هم‌افزایی اختلال سطحی و مکان‌های خالی از اکسیژن در $black\ TiO_2$ موجب گردید که در پوشش ایجاد شده روی نمونه‌ای که توسط جریان مستقیم در آن اکسیدهای $Cu_2O$ و CuOتشکیل شده است، یک فوتوکاتالیست نامتجانس آب‌دوست با شکاف انرژی معادل ۱/۹۵ ev تشکیل گردد.

۴- پوشش $black\ TiO_2$ روی کوپریت حاصل از اعمال جریان پالسی بر فوم مسی، منجر به تولید فوتوکاتالیست نامتجانس آب‌دوست با شکاف انرژی ۲ ev شده است.

۵- با مقایسه نمونه $Cu\text{-}TiO_2$ با نمونه‌های $DC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ و $PC\text{-}Cu\text{-}TiO_2$ می‌توان نتیجه‌گیری نمود که اگر چه $black\ TiO_2$ به دلیل داشتن نقص‌های ساختاری از قابلیت بالایی برای جذب نور مرئی برخوردار است ولی پوشش این ماده روی فوم مسی خالص نسبت به فوتوکاتالیست‌های نامتجانسی که از تلفیق اکسیدهای مس با این ماده حاصل می‌شوند به مراتب از شکاف انرژی بزرگ‌تر و خاصیت فوتوکاتالیستی کم‌تری برخوردار است. به عبارت دیگر تفاوت در تراز انرژی نوار ظرفیت و نوار هدایت اکسیدهای مس و $black\ TiO_2$ تأثیر مضاعفی بر قابلیت تولید و جدایش الکترون- حفره داشته که متعاقباً منجر به ایجاد خاصیت فوتوکاتالیستی بهتر می‌گردد.

## مراجع


[1] J. Chen, M. Liu, S. Xie, L. Yue, F. Gong, K. Chai, Y. Zhang," $Cu_2O$-loaded $TiO_2$ heterojunction composites for enhanced photocatalytic H 2 production", J. Mol. Struct, 2022, 1247, 131294-131301.

[2] S. Varnagiris, M. Urbonavicius, S. Sakalauskaite, R. Daugelavicius, L. Pranevicius, M. Lelis, D. Milcius, "Floating $TiO_2$ photocatalyst for efficient inactivation of E-coli and decomposition of methylene blue solution", Science of the Total Environment, 2020, 720, 1-32.

[3] A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro, N. Liu, S. Tě Pánpán Kment, R. Zboř, P. Schmuki, "Photocatalysis with Reduced $TiO_2$ : From Black $TiO_2$ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production", ACS.Catalysis., 2019, 9 345-364.

[4] V.Scuderi, G. Amiardb, R. Sanz, S. Boninelli, G. Impellizzeri, V.Privitera, "$TiO_2$ coated CuO nanowire array: Ultrathin p–n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water", Applied Surface Science., 2017, 416, 885-890.




[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

[5] C. Lazau, M. Poienar, C. Orha, D. Ursu, M. Nicolaescu, M. Vajda, C. Bandas," Development of a new "n-p" heterojunction based on $TiO_2$ and $CuMnO_2$ synergy materials", Materials Chemistry and Physics, 2021, 272, 124999.

[6] V. Burungale, C. Seong, H. Bae, P. Mane, S. Ryu, S. Kang, J. Ha, "Surface modification of p/n heterojunction based $TiO_2$-$Cu_2O$ photoanode with a cobalt-phosphate (CoPi) co-catalyst for effective oxygen evolution reaction", Applied Surface Science., 2022, 573, 151445.

[7] Sh. Yuan, Ch. Chen, A. Raza, R. Song, T. Zhang, S. Pehkonen, B. Liang, "Nanostructured $TiO_2$/CuO dual-coated copper meshes with superhydrophilic, underwater superoleophobic and self-cleaning properties for highly efficient oil/water separation", Chemical Engineering Journal, 2017, 328, 497-510.

[8] F. Nishino, M. Jeem, L. Zhang, K. Okamoto, S. Okabe, S. Watanabe, "Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity", Sci. Rep., 2017, 7, 1-11.

[9] M. Maevskaya, A. Rudakova, A. Emeline, D. Bahnemann," Effect of $Cu_2O$ substrate on photoinduced hydrophilicity of $TiO_2$ and ZnO nanocoatings", Nanomaterials., 2021, 11, 1526-1538.

[10] H.Yoo, J. Kim, "Photoactive $TiO_2$/CuxO composite films for photocatalytic degradation of methylene blue pollutant molecules", Advanced Powder Technology., 2021, 32, 1287-1293.

[11] X. Niu, J. Pan, F. Qiu, X. Li, Y. Yan, L. Shi, H. Zhao, M. Lan, Anneal-shrinked $Cu_2O$ dendrites grown on porous Cu foam as a robust interface for high-performance nonenzymatic glucose sensing, Talanta., 2016, 161, 615–622.

[12] L. Wanga, S. Zhanga, S. Wua, Y. Longa, L. Lia, Z.Zhenga,Y. Heia, L.Zhoua, L. Luob, F. Jiang, "Controlling wettability of AgI/$BiVO_4$ composite photocatalyst and its effect on photocatalytic performance", Journal of Alloys and Compounds, 2020, 835, 155367.

[13] N.D. Johari, Z.M. Rosli, J.M. Juoi, S.A. Yazid, "Comparison on the $TiO_2$ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route", J. Mater. Res. Technol., 2019, 8, 2350–2358.

[14] C. Gu, Y. E. Su, X. Du, Y.Wang, "Preparation of flower-like $Cu_2O$ nanoparticles by pulse electrodeposition and their electrocatalytic application", Applied Surface Science., 2010, 256, 5862–5866.

[15] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, S. Khorsand, S. Sokhanvar, A. Kaboli, "Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance", Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13, 1763–1802.

[16] D. Kong, C. Dong, Z. Zheng, F. Mao, A. Xu, X. Ni, C. Man, J. Yao, K. Xiao, X. Li, Surface monitoring for pitting evolution into uniform corrosion on Cu-Ni-Zn ternary alloy in alkaline chloride solution: ex-situ LCM and in-situ SECM, Appl. Surf. Sci., 2018, 440, 245–257.

[17] L.G.F. Mahmood, R.S. Shirazy, Capillary and wetting properties of copper metal foams in the presence evaporation and sintered walls, Int. J. Heat Mass Transf., 2013, 58, 282–291.

[18] L.G.F. Mahmood R.S. Shirazy, Sonia Blais, Mechanism of wettability transition in copper metal foams: From superhydrophilic to hydrophobic, Appl. Surf. Sci., 2012, 258, 6416–6424.

[19] S. G. Ullattil, S. Narendranath, S. C. Pillai, P. Periyat," Black $TiO_2$ Nanomaterials: A Review of Recent Advances", Chemical Engineering Journal, 2018, 343, 708-736.



[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]

Iranian Journal of
**Ceramic Science & Engineering**
**Vol. 10, No. 4, 2022**

# Investigation on the Wettability Behavior of $Cu_xo/BlackTiO_2$ Photocatalyst Nanocomposite on Copper Foam by Combining Anodizing and Sol-Gel Methods

**Katayoun Mohammadi, Mehdi Divandari, Saeed. G. Shabestari***

**School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran**

* shabestsri@iust.ac.ir

**Abstract:** Smart materials have been used extensively because of the need for new energy sources. One of the most important types of these materials is the $Cu_xO/blackTiO_2$ heterogeneous photocatalyst semiconductor. In this study, copper foam was used as a substrate and by performing the anodizing process in a solution of one molar of sodium hydroxide under pulsed and direct currents, a $Cu_xO$ layer was formed on the copper foam. Then, in order to prepare black $TiO_2$, spin coating of $TiO_2$ sol was used and the samples were calcined in argon atmosphere. The results showed that the use of pulsed current led to the formation of $Cu_2O$ with octahedral microstructure and the contact angle of this hydrophobic oxide was determined to be 121.85°. While, surface pits consisting of $Cu_2O$ and CuO oxides were formed with a contact angle of 127.85° under direct current. After the copper oxides were coated by black $TiO_2$, the photocatalysts produced had a high hydrophilicity and passed water rapidly. Under these conditions, the energy gap was determined for the sample prepared by direct current 1.95 ev and for the sample prepared by pulse current 2 ev. Obviously, according to the results, the built-in photocatalyst semiconductor will be a suitable option for use in systems for degradation of dyes using visible light.

**Keywords:** Photocatalyst, nanocomposite, copper foam, wettability.

[ Downloaded from ijcse.ir on 2025-07-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1 ]