

## بررسی رفتار ترشوندگی نانو کامپوزیت فوتوکاتالیست $\text{Cu}_x\text{O}/\text{blackTiO}_2$ 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

### 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  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{blackTiO}_2$  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  $\text{Cu}_x\text{O}$  روی فوم مسی ایجاد گردید. سپس به منظور تهیه  $\text{blackTiO}_2$  از پاشش چرخشی سل  $\text{TiO}_2$  استفاده شد و نمونه‌ها در محیط آرگون کلسینه شدند. نتایج نشان دادند که استفاده از جریان پالسی منجر به تشکیل  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ریزساختار اکناهدرال شده و زاویه تماس این اکسید آگریز  $121/90^\circ$  تعیین شد. در شرایطی که جریان مستقیم به ماده اعمال گردید، حفره‌های سطحی متشکل از اکسیدهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$  با زاویه تماس  $127/90^\circ$  به وجود آمدند. پس از مرحله پوشش‌دهی اکسیدهای مس توسط  $\text{blackTiO}_2$ ، فوتوکاتالیست‌های تولید شده از قابلیت آبدوستی بالایی برخوردار شده و به سرعت آب را از خود عبور دادند. در این شرایط شکاف انرژی برای نمونه تهیه شده توسط جریان مستقیم  $1/95 \text{ eV}$  و برای نمونه تهیه شده توسط جریان پالسی  $2 \text{ eV}$  تعیین گردید. بدیهی است که با توجه به نتایج به دست آمده، نیمه‌رسانای فوتوکاتالیست ساخته شده، گزینه مناسبی برای استفاده در سیستم‌های تجزیه مواد رنگی و پساب‌ها با استفاده از نور مرئی خواهد بود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۲ آبان ۱۴۰۰

پذیرش: ۱۷ آبان ۱۴۰۰

صفحه ۷۶ تا صفحه ۸۸

در دسترس در نشانی:

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

### کلیدواژه:

فوتوکاتالیست، نانو کامپوزیت،

فوم مسی، ترشوندگی.

20.1001.1.23222352.1400.10.0.18.1

:DOR کد

### 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].  $\text{TiO}_2$  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  $3/2 \text{ eV}$ ، تنها قادر به جذب اشعه فرابنفش بوده که کم‌تر از ۴٪ از انرژی نور خورشید را شامل



می‌شود [۳]. از طرف دیگر قابلیت تلفیق مجدد الکترون-حفره در آن زیاد بوده که این مسئله به شدت از قابلیت فوتوکاتالیستی آن می‌کاهد.  $\text{TiO}_2$  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 نیمه‌هادی 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  $\text{TiO}_2$  مورد توجه بوده‌اند [۶].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای تهیه نانو ساختارهایی از اکسیدها و هیدروکسیدهای مس و تلفیق آن‌ها با  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  تغییری از حالت آب‌گریز به فوق‌آب‌دوست از خود نشان می‌دهند. ولی میوسکایا<sup>۱</sup> با نشان دادن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  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 فوق‌آب‌دوست است [۹]. نانوکامپوزیت‌هایی که با تغییر در مورفولوژی  $\text{TiO}_2$  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 نانوکامپوزیت‌های 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 آلاینده‌ها در سطح فوتوکاتالیست جلوگیری خواهد کرد [۱۱]. ونگ<sup>۲</sup> با بهینه‌سازی سطح نانوکامپوزیت  $\text{AgI/BiVO}_4$  نشان داد که قابلیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه مواد رنگی کاملاً وابسته به زاویه ترشوندگی داشته و به ازای زاویه  $48^\circ$  بیش‌ترین میزان تجزیه فوتوکاتالیستی ماده رنگی در آن رخ می‌دهد [۱۲].

علیرغم تحقیقات زیادی که در خصوص تغییر ریزساختار فوتوکاتالیست‌های تلفیقی به منظور افزایش سطح مفید آن‌ها 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

<sup>۲</sup> Wang

<sup>۱</sup> Maevskaya



را در بهبود کارایی 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 متخلخل 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  $\text{black TiO}_2$  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  $2 \times 2$  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  $\text{Cu}_2\text{O-blackTiO}_2$ ، یک لایه یکنواخت از سل آماده  $\text{TiO}_2$  به روش پوشش‌دهی چرخشی<sup>۱</sup> 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  $\text{TiO}_2$  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 اتمسفر گاز آرگون انجام شد. جریان گاز آرگون با شدت ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه باعث روبش محصولات حاصل از کلسینه شدن سل  $\text{TiO}_2$  از محیط کوره و جلوگیری از انجام واکنش‌های ناخواسته گردید. فرآیند کلسینه کردن به مدت ۲ ساعت در دمای  $550^\circ\text{C}$  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  $\text{CuK}\alpha$  با جریان ۲۰ mA و ولتاژ ۳۰ KV قرار گرفتند.

<sup>۱</sup> Spin coating

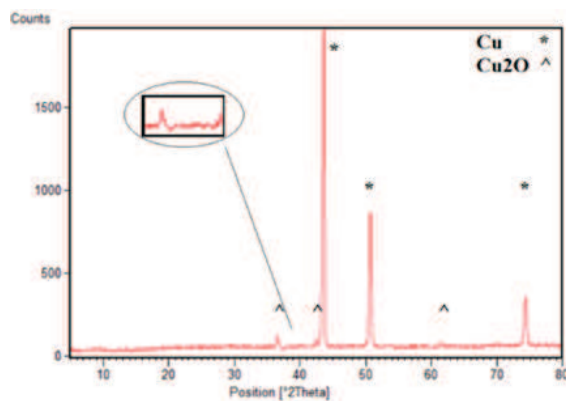


جدول ۱- مشخصات نمونه‌ها

عنوان نمونه	فرآیند انجام‌شده
Cu-TiO <sub>2</sub>	نمونه فوم مسی ساده که توسط روش سل-ژل با TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده است.
Cu	نمونه فوم مسی خالص
PC-Cu-TiO <sub>2</sub>	نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان پالسی بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده است.
PC-Cu	نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان پالسی تشکیل شده است.
DC-Cu-TiO <sub>2</sub>	نمونه فوم مسی که ابتدا یک لایه اکسید مس توسط جریان مستقیم بر روی آن تشکیل و سپس توسط سل TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده است.
DC-Cu	نمونه فوم مسی با پوششی از اکسید مس که توسط جریان مستقیم تشکیل شده است.

### آندایزینگ توسط جریان پالسی

شکل ۱، 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  $43/43^\circ$ ،  $50/647^\circ$  و  $74/679^\circ$  قرار گرفته اند. تمایز این پیک‌ها نسبت به سه پیک کوچک‌تر، نشان

رفتار ترشوندگی نمونه‌های فوم از روش آزمون قطره غیرمتحرک<sup>۱</sup> در دمای اتاق و با قطر سوزن  $0.793\text{ mm}$  و قطره آب مقطر اندازه‌گیری شد. برای تشخیص بافت سطحی و نوع زبری از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> 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 فیلپس مدل XL30 مجهز به سیستم تشخیص عناصر EDS انجام شد.

همچنین برای تعیین قابلیت فوتوکاتالیستی مواد از آزمون طیف‌سنجی بازتاب نفوذی ماوراء بنفش/مرئی<sup>۳</sup> استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساختار فوم مسی پس از فرآیند

<sup>۱</sup> Sesile

<sup>۲</sup> AFM

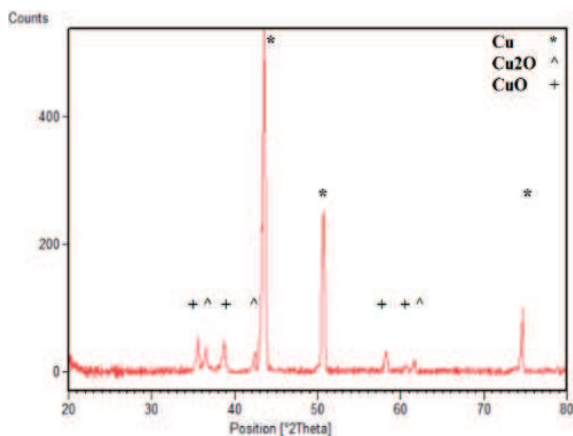
<sup>۳</sup> UV-Vis diffuse reflection spectroscopy (DRS)



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 دو ظرفیتی 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  $43/43^\circ$ ،  $50/647^\circ$  و  $74/679^\circ$  و پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) مربوط به کوپریت به ازای زوایای  $36/575^\circ$ ،  $42/486^\circ$  و  $61/648^\circ$  به وضوح قابل تفکیک و تشخیص هستند.



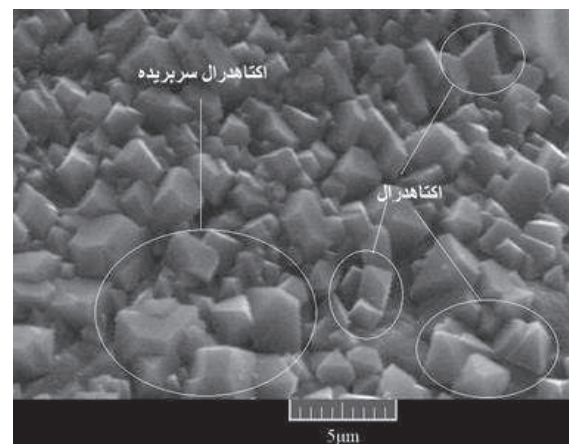
شکل ۳- پراش اشعه ایکس نمونه آندایز شده توسط جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه

شکل ۴، تصویر میکروسکوپ الکترونی از این نمونه را نشان

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  $29/69^\circ$ ،  $36/575^\circ$ ،  $42/486^\circ$  و  $61/648^\circ$  مطابقت دارند. (بر اساس استاندارد (JCPDS: No:01-074-1230) این ترکیب بیانگر اکسید یک ظرفیتی مس  $\text{Cu}_2\text{O}$  (کوپریت) است.

شکل ۲، نشان می‌دهد که ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجح {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.

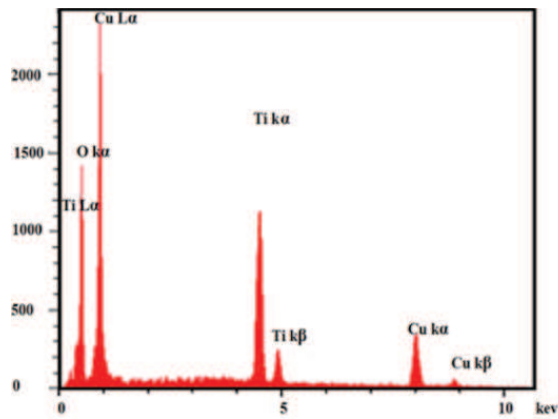


شکل ۲- ذرات کوپریت به صورت پراکنده و به شکل اکتاهدرال با صفحات مرجح {۱۱۱} در زمینه فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی

شواهد نشان می‌دهند که مکانیزم تشکیل ذرات کوپریت در

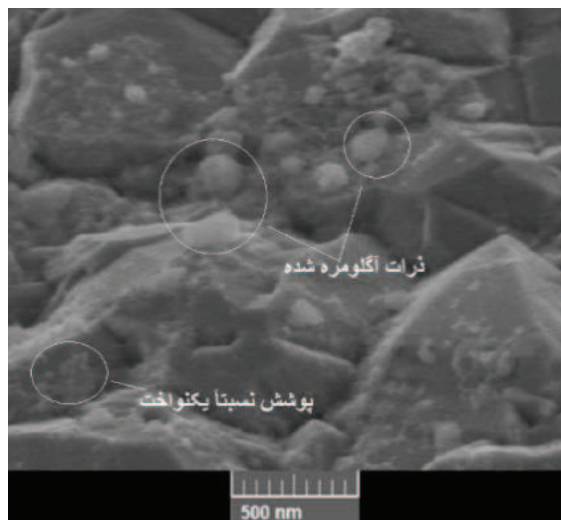


دهی است. جزئیات ساختاری پوشش  $TiO_2$  در مقیاس نانومتری توسط شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۵- نمودار طیف سنجی EDS فوم مسی آندایز شده توسط

جریان پالسی

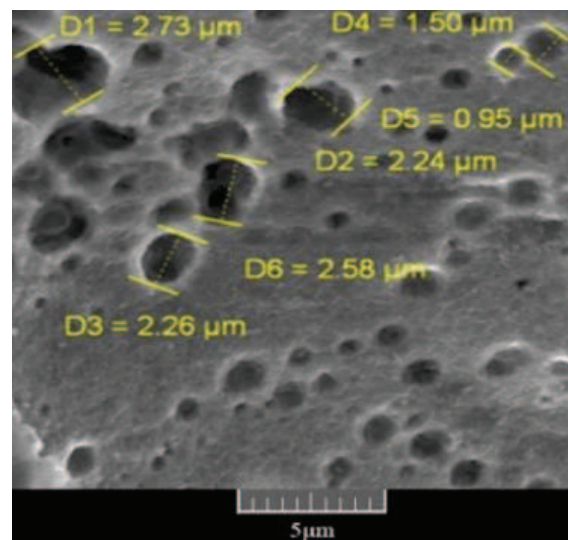


شکل ۶- پوشش  $TiO_2$  black روی فوم مسی آندایز شده

توسط جریان پالسی

چنانچه در تصویر مشاهده می شود، ذرات  $TiO_2$  در مقیاس نانومتری با ابعادی در محدوده ۳۰ تا ۱۵۰ نانومتر در همه قسمت های سطح قابل مشاهده اند. ناصافی سطح لایه کوپریت با ساختار اکتاهدرال موجب ریزش و انباشتگی سل

می دهد. چنانچه در تصویر مشاهده می شود انجام فرآیند، منجر به تشکیل حفره های پراکنده در سرتاسر نمونه فوم شده است. استفاده از فرآیند حک کاری در محلول های شیمیایی، یکی از روش های ساخت قطعاتی است که بنا به مورد استفاده، نیاز به سطح موثر زیادی دارند [۱۵]. میانگین اندازه گیری از حفره های ایجاد شده روی سطح، نشان می دهد که اندازه متوسط این حفره ها معادل  $0.83 \mu m$  است. وجود ترکیبات اکسیدی در داخل حفره ها می تواند به عنوان یک لایه محافظ عمل نموده و از ادامه خوردگی در جهت عمقی حفره ها جلوگیری نماید [۱۶].



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه آندایز شده توسط

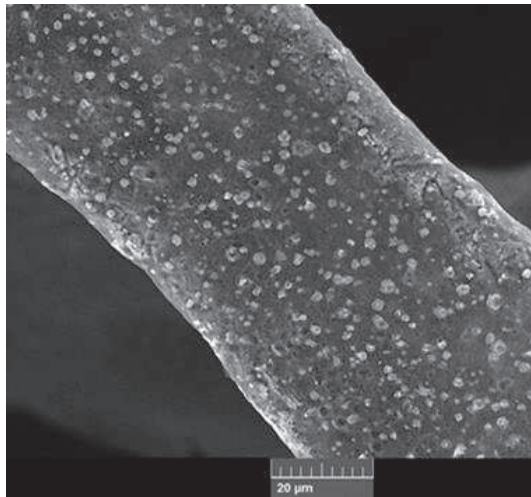
جریان مستقیم پس از ۱۵ دقیقه

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

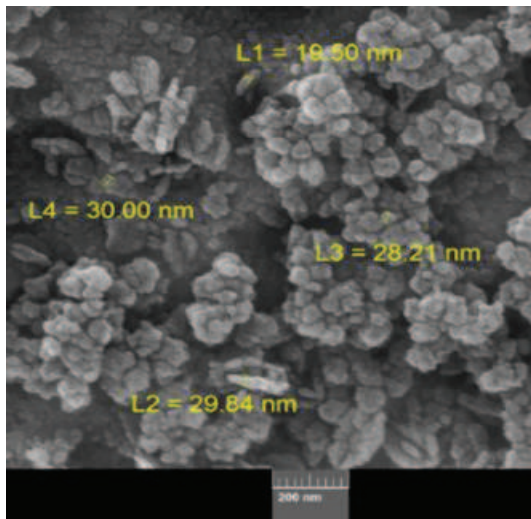
با توجه به پیک های موجود در شکل ۵، حضور ذرات اکسید مس در پوشش فوم مسی به وضوح قابل تأیید است. وجود پیک تیتانیم در این شکل بیانگر موفقیت در فرآیند پوشش



پوشش  $\text{TiO}_2$  در این نمونه بیش از نمونه دیگر است. علت این پدیده احتمالاً مرتبط با حضور حفره‌ها در سطح فوم و نفوذ بیش‌تر سل  $\text{TiO}_2$  به داخل حفره‌های سطحی است.



شکل ۷- تمرکز ذرات  $\text{TiO}_2$  در حفره‌های سطحی فوم مسی  
آندایز شده توسط جریان مستقیم



شکل ۸- ذرات  $\text{TiO}_2$  روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم

در اثر نیروهایی از قبیل جاذبه و موئینگی در مناطق مختلف سطح شده است. به منظور بررسی ماهیت پوشش سل  $\text{TiO}_2$  طیف‌سنجی EDS انجام شد.

### ۳-۴- ساختار و خواص پوشش $\text{TiO}_2$ بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم

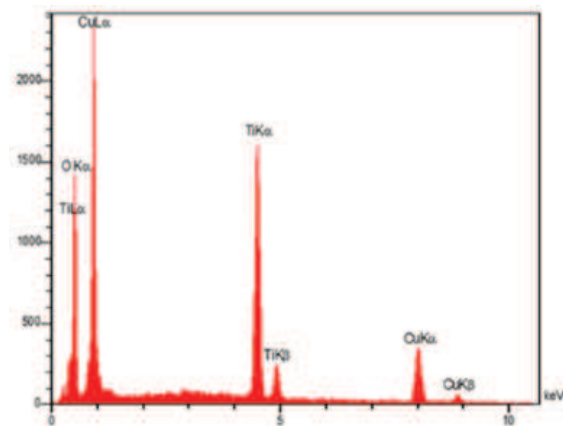
شکل ۷، تصویری از پوشش  $\text{TiO}_2$  بر روی فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم را نشان می‌دهد. به وضوح می‌توان مشاهده نمود که ذرات  $\text{TiO}_2$  به داخل حفره‌هایی که در اثر حک‌کاری توسط الکترولیت قلیایی روی سطح فوم ایجاد شده است نفوذ کرده و موجب پر شدن این حفره‌ها شده‌اند. پوشش‌دهی چرخشی سل  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  به داخل حفره‌های سطحی را از نمای نزدیک نشان می‌دهد. در این تصویر ذرات  $\text{TiO}_2$  با ابعاد نانومتری و ساختار گل‌کلمی به خوبی مشخص شده‌اند. میانگین حاصل از اندازه‌گیری ده ذره  $\text{TiO}_2$ ، معادل  $26/25\text{nm}$  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 تیتانیوم به خوبی در شکل مشخص شده‌اند. شدت پیک مربوط به عنصر تیتانیوم و مقایسه آن با نمودار مربوط به نمونه مس آندایز شده توسط جریان پالسی، نشان می‌دهد که کمیت



آب‌گریز و نمونه PC-Cu ماهیت آب‌دوست دارد. نتایج پس از سه هفته نشان می‌دهد که برای نمونه مس خالص زاویه تماس به  $86^\circ$ ، برای نمونه DC-Cu که تحت جریان مستقیم آندایز شده است، زاویه تماس به  $127/9^\circ$  و در نمونه PC-Cu که توسط جریان پالسی آندایز شده است، به  $121/9^\circ$  رسیده است. احتمالاً افزایش زاویه تماس در این نمونه‌ها را می‌توان مربوط به تغییرات انرژی سطحی نمونه‌ها پس از جذب هیدروکربن‌های محیطی دانست. به عبارت دیگر، جذب هیدروکربن‌های موجود در محیط موجب اصلاح سطوح فلزی و کاهش کشش سطحی در آن‌ها 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.



شکل ۹- نمودار EDS فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم با پوشش  $TiO_2$

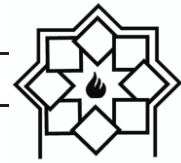
### ۳-۵- بررسی رفتار ترشوندگی

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  $94/3^\circ$  و در نمونه PC-Cu،  $64/5^\circ$  است. لازم به ذکر است که این مقادیر دقیقاً پس از آماده‌سازی نمونه‌ها به دست آمده‌اند. بدین ترتیب نمونه DC-Cu ماهیت

جدول ۲- نتایج مربوط به زاویه ترشوندگی

عنوان نمونه	زاویه ترشوندگی بلافاصله پس از آماده‌سازی	زاویه ترشوندگی پس از سه هفته
Cu	-	$1 \pm 86^\circ$
DC-Cu	$94/1 \pm 3^\circ$	$127/1 \pm 1^\circ$
PC-Cu	$64/1 \pm 5^\circ$	$121/1 \pm 9^\circ$
Cu-TiO <sub>2</sub>	$1 \pm 10.5^\circ$	-
DC-Cu-TiO <sub>2</sub>	-	-
PC-Cu-TiO <sub>2</sub>	-	-

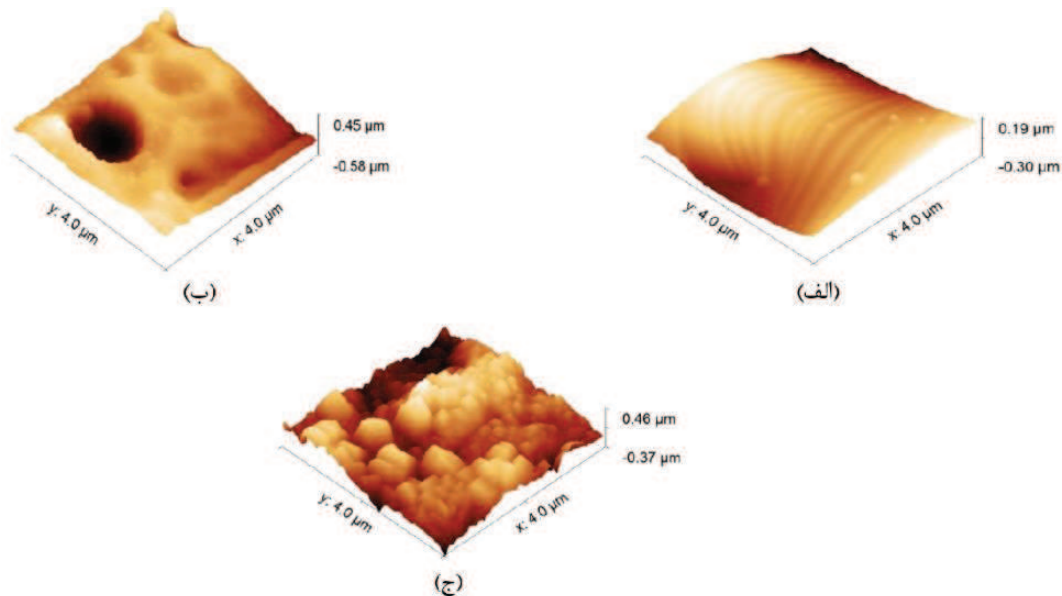
\*توضیح: در مواردی که قطره در کمتر از سه ثانیه از فوم عبور نموده، عددی برای زاویه لغزش ذکر نشده است.



شکل ۱۰ (ج)، نشان دهنده تصویر متعلق به نمونه فومی است که توسط جریان متناوب آندایز شده است. مقدار زبری متوسط این نمونه معادل  $361\text{ nm}$  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 می‌دهد. مقایسه‌ها نشان می‌دهد که افزایش سطح مؤثر و همچنین انحنای 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  $105 \pm 1^\circ$  رسیده است. یعنی ماده ماهیت آب‌گریز دارد.

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 شکل ۱۰، 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  $106/5\text{ nm}$  است. در شکل ۱۰ (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  $588/4\text{ nm}$  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.

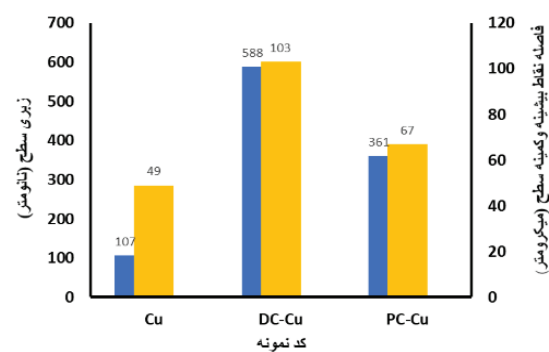


شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف) فوم مسی خالص، (ب) فوم مسی آندایز شده توسط جریان مستقیم و (ج) فوم مسی آندایز شده توسط جریان پالسی.



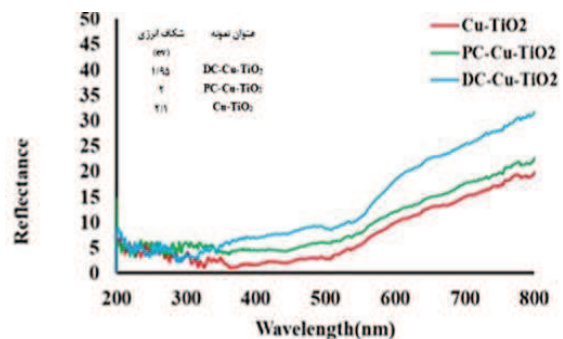
برعکس برای نمونه‌های DC-Cu-TiO<sub>2</sub> و PC-Cu-TiO<sub>2</sub> در هر دو حالت هم بلافاصله پس از ساخت و هم پس از گذشت سه هفته، در کم‌تر از ۳ ثانیه، قطره آب از آن‌ها عبور می‌کند. به عبارت دیگر پوشش black TiO<sub>2</sub> موجب شده است که این نمونه‌ها همواره آب‌دوست باشند. بررسی اجزای تشکیل‌دهنده این دو نمونه نشان می‌دهد که به احتمال زیاد ایجاد فوتوکاتالیست نامتجانس Cu<sub>2</sub>O-black TiO<sub>2</sub> در نمونه PC-Cu-TiO<sub>2</sub> و همچنین فوتوکاتالیست نامتجانس سه‌گانه CuO-Cu<sub>2</sub>O-blackTiO<sub>2</sub> در نمونه DC-Cu-TiO<sub>2</sub>، موجب افزایش قابلیت جذب نور شده است. وجود یون‌ها و اختلال های سطحی black TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 آن‌ها به وجود 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-TiO<sub>2</sub> بخصوص در طول موج‌های مربوط به نور مرئی کم‌تر از نمونه‌های DC-Cu-TiO<sub>2</sub> و PC-Cu-TiO<sub>2</sub>

مقایسه این نتیجه با تحقیقاتی که روی ترشوندگی TiO<sub>2</sub> معمولی انجام شده است نشان می‌دهد که شدت قابلیت فوتوکاتالیستی و جذب نور پوشش black TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> در مقایسه با TiO<sub>2</sub> 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<sup>3+</sup> در توده بلوری این ماده دانست که به عنوان مراکز جذب نور عمل می‌کنند.



شکل ۱۲- نمودار جذب و تعیین شکاف انرژی



است. شکاف انرژی این نمونه معادل  $2.1 \text{ eV}$ ، نمونه  $\text{PC-Cu-TiO}_2$  معادل  $2 \text{ eV}$  و شکاف انرژی نمونه  $\text{DC-Cu-TiO}_2$  معادل  $1.95 \text{ eV}$  است.

**۴- نتیجه گیری**

۱- اعمال جریان پالسی بر فوم مسی منجر به تولید اکسید یک ظرفیتی  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ساختار کریستالی اکتاهدرال گردید. این ساختار در ابتدا آب دوست بود ولی پس از سه هفته با جذب هیدروکربن های محیط، ماهیت آب گریز پیدا کرد و زاویه تماس از  $64/3^\circ$  به  $121/9^\circ$  رسید.

۲- اعمال جریان مستقیم منجر به تولید ریزساختاری متشکل از اکسیدهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$  در بستری از حفره های ریز سطحی روی فوم مسی شد. حبس شدن بیش تر هوا در ساختار حاصل از ایجاد حفره های سطحی بر آب گریزی این ساختار افزود و زاویه تماس این نمونه از  $94/3^\circ$  به  $127/9^\circ$  رسید.

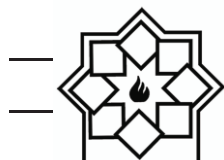
۳- کاهش شکاف انرژی در اثر هم افزایی اختلال سطحی و مکان های خالی از اکسیژن در  $\text{black TiO}_2$  موجب گردید که در پوشش ایجاد شده روی نمونه ای که توسط جریان مستقیم در آن اکسیدهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$  تشکیل شده است، یک فوتوکاتالیست نامتجانس آب دوست با شکاف انرژی معادل  $1.95 \text{ eV}$  تشکیل گردد.

۴- پوشش  $\text{black TiO}_2$  روی کوپریت حاصل از اعمال جریان پالسی بر فوم مسی، منجر به تولید فوتوکاتالیست نامتجانس آب دوست با شکاف انرژی  $2 \text{ eV}$  شده است.

۵- با مقایسه نمونه  $\text{Cu-TiO}_2$  با نمونه های  $\text{DC-Cu-TiO}_2$  و  $\text{PC-Cu-TiO}_2$  می توان نتیجه گیری نمود که اگر چه

## مراجع

- [1] J. Chen, M. Liu, S. Xie, L. Yue, F. Gong, K. Chai, Y. Zhang, "Cu<sub>2</sub>O-loaded TiO<sub>2</sub> heterojunction composites for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production", J. Mol. Struct, 2022, 1247, 131294-131301.
- [2] S. Varnagir, M. Urbonavicius, S. Sakalauskaite, R. Daugelavicius, L. Pranevicius, M. Lelis, D. Milcius, "Floating TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>: From Black TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> coated CuO nanowire array: Ultrathin p-n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water", Applied Surface Science., 2017, 416, 885-890.



- L. Lia, Z.Zhenga, Y. Heia, L.Zhoua, L. Luob, F. Jiang, "Controlling wettability of AgI/BiVO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> Nanomaterials: A Review of Recent Advances", *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343, 708-736.
- [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<sub>2</sub> and CuMnO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>-Cu<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>/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<sub>2</sub>O substrate on photoinduced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanocoatings", *Nanomaterials.*, 2021, 11, 1526-1538.
- [10] H.Yoo, J. Kim, "Photoactive TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O 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-shrunk Cu<sub>2</sub>O 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,

## **Investigation on the Wettability Behavior of Cu<sub>x</sub>O/BlackTiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>O/blackTiO<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>O layer was formed on the copper foam. Then, in order to prepare black TiO<sub>2</sub>, spin coating of TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O with octahedral microstructure and the contact angle of this hydrophobic oxide was determined to be 121.85°. While, surface pits consisting of Cu<sub>2</sub>O and CuO oxides were formed with a contact angle of 127.85° under direct current. After the copper oxides were coated by black TiO<sub>2</sub>, 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.