

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

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

سیده زهرا انوری^{۱*}، محمد حاجب^۲، محمود فاضل نجفآبادی^۱

۱- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

* ari@pnu.ac.ir

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات ZnO، CuO و نانوکامپوزیت ZnO-CuO با روش سل ژل سنتز شد. ویژگی های محصولات سنتز شده با استفاده از آزمون های XRD، DRS-UV و FESEM ارزیابی شد. نتایج تجزیه و تحلیل XRD نشان داد که نانو ذرات ZnO، CuO و کامپوزیت ZnO-CuO کریستالی بوده و آمورف نیست. نتایج تجزیه و تحلیل DRS-UV نشان داد که به ترتیب ZnO، CuO و نانوکامپوزیت ZnO-CuO دارای متوسط انرژی شکاف باند ۱/۲۷ و ۳/۲۱ و ۲/۴۳ الکترون ولت هستند. محاسبات نشان داد ترکیبات ZnO و CuO و کامپوزیت ZnO-CuO در اثر تابش نور می تواند به ترتیب ۴۰، ۱۰ و ۶۸٪ از آلاینده ی رنگی رودامین B را تخریب نماید؛ بنابراین کامپوزیت نمودن ZnO با CuO سبب افزایش فعالیت فتوکاتالیزوری محصولات شد. همچنین مکانیسم فعالیت فتوکاتالیزوری محصولات سنتز شده و نقش اکسید مس در افزایش بازه فرآیند فتوکاتالیزوری مورد بحث قرار گرفته است. ارزیابی خواص ضد باکتری نشان داد نانو کامپوزیت ZnO-CuO دارای توانایی ضد باکتریایی علیه استافیلوکوکوس آئروس به عنوان باکتری گرم مثبت و اشریشیاکلی به عنوان باکتری گرم منفی است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹

پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۹

کلید واژگان:

سل-ژل

فتوکاتالیزوری

ZnO-CuO

خاصیت ضد باکتری

Evaluation of Photocatalytic and Antibacterial Properties of ZnO-CuO Nanocomposites Synthesized by Sol-Gel Method

Seyedeh Zahra Anvari^{1*}, Mohammad Hajeb², Mahmoud Fazel Najafabadi¹

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

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

* szanvari@pnu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1922834.2031

Keywords:

Sol - Gel

Photocatalyst

ZnO-CuO

Antibacterial Property

Abstract

In this research CuO and ZnO and CuO-ZnO nanocomposites were synthesized using sol-gel method. The samples were characterized by DRS-UV, X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results of XRD showed that the CuO and ZnO and ZnO-CuO composite are crystalline. The results of the DRS-UV analysis showed that the CuO, ZnO, and ZnO-CuO composite, respectively, have a mean band gap of 1.27 and 3.21 and 2.43 eV. According to calculations CuO, ZnO and ZnO-CuO composite show 40, 10 and 68% of degradation efficiency against of rhodamine B dye, respectively. Therefore, the addition of CuO to ZnO increased the photocatalytic activity of the products. The mechanism of photocatalytic activity of synthetic products and copper oxide is discussed in the process of increasing the photocatalytic process intervals. ZnO-CuO nanocomposite has an antibacterial ability against Staphylococcus aureus as a positive bacterium and E. coli as a negative bacterium.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

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

۱- مقدمه

معضل آلودگی آب یکی از خطرات بالقوه زیست محیطی ناشی از تمدن انسانی در جهان امروز می باشد. فاضلاب یا پساب های خانگی یا صنعتی، آب مصرف شده ای است که خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن به حدی تغییر کرده که قابلیت مصرف خود را از دست داده است. با توجه به پرهزینه بودن روش های قدیمی تصفیه آب، استفاده از روش ارزان فتوکاتالیزوری و ضد میکروبی می تواند جایگزین مناسبی برای روش های قدیمی تصفیه آب باشد. این روش مزایای زیادی نظیر تجزیه رنگ به مواد بی ضرر را نسبت به روش های دیگر دارد [۱]. در فرایند فتوکاتالیزوری از نور خورشید برای فعال نمودن فتوکاتالیزورها استفاده می شود. هنگامی که مواد نیمه رسانا مانند فتوکاتالیزورها در معرض نور خاصی قرار گیرند، واکنش های شیمیایی مانند تجزیه مولکول های آلی را آغاز کرده یا سرعت می بخشند [۲]. نیمه هادی ها ترکیبات شناخته ای به عنوان فتوکاتالیزور هستند. تقریباً بیشتر نیمه هادی ها به دلیل نوار شکاف کم و بیش زیادشان، در ناحیه فرابنفش فعال هستند. بنابراین بایستی با استفاده از روش های مناسب، این شکاف نوار را کم نمود که بتوان از فتوکاتالیزور در ناحیه نور مرئی استفاده نمود. کاتالیزورهای نیمه رسانا مختلفی نظیر ZnO [۳-۷]، CuO [۸]، Fe₂O₃ [۹] و TiO₂ [۹-۱۰] به عنوان فتوکاتالیزور برای تخریب آلاینده های آلی استفاده شده اند. این نیمه رساناها به علت شکاف انرژی پهن و به دلیل مقاومت در برابر فرسایش نوری مناسب ترین ترکیبات برای فرآیندهای فتوکاتالیزوری هستند [۱۱]. اکسید روی (ZnO) یکی از مهم ترین نیمه هادی ها است و به دلیل برخورداری از خواص نوری و الکترونیکی مناسب در کاربردهایی نظیر سلول های خورشیدی، فوتوکاتالیزورها، حسگرهای گازی و همچنین در صنعت رنگ مورد استفاده قرار می گیرد. شکاف نوار نیمه هادی ZnO ۳/۲۱eV است، بنابراین ترکیب مذکور در ناحیه فرابنفش فعال است [۵ و ۱۲]. نور فرابنفش ۳-۵ درصد از طیف خورشید را تشکیل می دهد، درحالی که این طیف شامل حدوداً ۴۰٪ نور

مرئی است بنابراین به منظور استفاده از تمام ظرفیت اکسید روی لازم است اندازه گاف انرژی^۱ برای تسهیل در جذب نور مرئی کاهش یابد [۱۵]. افزودن نیمه رسانای دیگر با گاف انرژی کم مانند CuO می تواند در تحقق این هدف کمک کننده باشد، به طوری که آن را برای فعالیت فتوکاتالیتیکی تحت تابش نور مرئی مناسب می سازد. اکسید مس از معدود نیمه رساناهای ذاتی نوع P با شکاف نوار باریک و با شفافیت جزئی در محدوده نور مرئی است. هم چنین افزودن اکسید مس به اکسید روی باعث ایجاد یک ناحیه پذیرنده الکترون در یک ناحیه انرژی واقع در زیر نوار هدایت می شود؛ بنابراین، بعد از جذب نور و جدایی بار، الکترون در نوار هدایت می تواند به طور مؤثر به دام انداخته شود، ضمن این که حفره می تواند OH⁻ را اکسید کند و رادیکال های هیدروکسیل تشکیل شوند [۱۶]. از کاربردهای CuO می توان به کاربرد در زمینه حسگرهای گازی [۱۷]، حسگرهای زیستی [۱۸]، حسگرهای نوری [۱۹]، حذف آلاینده های معدنی [۲۰]، فتوکاتالیزوری [۲۱] اشاره کرد. مطالعات نشان داده است که CuO در تهیه نانوکامپوزیت های آلی-معدنی با هدایت گرمایی بالا، هدایت الکتریکی بالا و قدرت مکانیکی بالا مورد استفاده قرار گرفته است. در خصوص سنتز کامپوزیت ZnO-CuO تحقیقات محدودی انجام گرفته است [۱۲، ۲۳-۲۲]. فرناندز و همکارانش [۱۲] ZnO، CuO و اکسید مخلوط Cu_{0.05}Zn_{0.95}O را با استفاده از فرایند سل ژل تولید کردند و میکروساختار آن و اندازه دانه کریستالی را تعیین کردند. همچنین در تحقیقی [۲۲] نانوکامپوزیت متخلخل ZnO-CuO به نسبت های ۵۰:۵۰ و ۹۰:۱۰ با روش سل ژل و با اضافه کردن اپوکسید سنتز شده و عنوان شده است که نانوکامپوزیت های تولید شده پتانسیل کاربرد به عنوان کاتالیست و حسگر را دارا است. گیاهی و همکارانش [۲۳] نانو ذرات ZnO دوپ شده توسط ZnO-CuO را توسط روش سل-ژل تولید کردند و خواص تخریب پذیری آن را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به تحقیقات محدود صورت گرفته، هدف اصلی این پژوهش سنتز نانوکامپوزیت ZnO-CuO است که بتوانند در

قطره اضافه شد. ترکیب با همزن مغناطیسی همزده شد تا به محلول آبی تیره تبدیل شود. سپس، ۴۸ ساعت برای تشکیل ژل نگهداری شد. رسوب ژل در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد و رسوب خشک شده از آون خارج و در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. جهت سنتز نانوکامپوزیت ZnO-CuO حاوی ۲۵ درصد CuO با روش سل-ژل در مرحله اول در یک بشر، ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول با ۱۰/۶۴۹۴ گرم استات روی (II) دی هیدرات (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)، ۵۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون و ۱۲/۶ گرم اسید سیتریک ریخته شد و با هم زن مغناطیسی تا همگن شدن همزده شد. بعد از یک ساعت ۲/۵۴۶۶ گرم مس (II) پنتاهیدرات (CuSO₄·5H₂O) به صورت تدریجی به محلول اضافه شد و به شدت همزده شد. این محلول به مدت ۴۸ ساعت در تاریکی نگهداری شد. سپس رسوب ژل به دست آمده در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد و بعد در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد.

ارزیابی ریزساختار نمونه‌های تولید شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FEI ESEM UANTA 200 انجام شد. همچنین آنالیز عنصری نمونه‌ها توسط آشکارساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 انجام گرفت. نمونه‌های سنتز شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل دستگاه مورد استفاده Philips X'pert D8ADVANCE بود. با استفاده از داده‌های XRD و با کمک رابطه دبای شرر [۲۴] اندازه کریستالیت‌ها محاسبه شد.

بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری CuO و ZnO سنتز شده در تخریب نوری آلاینده‌ی رنگی رودامین B انجام شد. منبع تابش مورد استفاده در این پژوهش، لامپ جیوه با نور سفید و توان ۵۰W بوده است. مقدار محلول مورد آزمایش ۲ میلی گرم بر لیتر با غلظت رنگ ۵ ppm رودامین B بود. محدوده زمان تابش در هر مرحله آزمایش بین ۰/۵ تا ۴ ساعت با موقعیت عمودی به راکتور بود. غلظت رودامین B موجود در محلول از طریق بیشینه‌ی جذب آن در ۵۵۰ nm با استفاده از طیف‌سنجی

فرآیند تخریب آلاینده‌های آلی آب به عنوان فتوکاتالیزور عمل نمایند. در فرایندهای فتوکاتالیزوری با تابش نور مرئی به فتوکاتالیزور، نیمه‌رسانای اصلی برانگیخته شده و الکترون نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌رود. الکترون و حفره تولید شده توسط نور، گونه‌های رادیکالی را تولید می‌کنند که منجر به تخریب آلاینده‌ها می‌شود. همچنین نقش CuO در این بهبود، میزان آن و مکانیسم فرایند فتوکاتالیزوری بحث می‌شود. در انتها تأثیر نانو کامپوزیت ZnO-CuO به عنوان یک عامل ضد باکتریایی علیه استافیلوکوکوس آرتوس (باکتری گرم مثبت) و اشریشیاکلی (باکتری گرم منفی) مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲- روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده شامل استات روی دی هیدرات با فرمول Zn(CH₃COO)₂·2H₂O، سولفات مس پنتاهیدرات با فرمول شیمیایی CuSO₄·5H₂O، اتانول، اتیلن گلیکول، اسید سیتریک و کلرید سدیم از شرکت Merck، رودامین B از شرکت Sigma Aldrich و نوترینت آگار^۲، استافیلوکوکوس آرتوس^۳ و اشریشیا کلی^۴ تهیه شدند. در این پژوهش، ابتدا نانو ذرات CuO و ZnO به شیوه‌ی سل-ژل سنتز شده و سپس نانوکامپوزیت ZnO-CuO نیز به همین روش سنتز شد [۲۴]. جهت سنتز ZnO ابتدا مقدار ۹/۳۵ گرم استات روی (II) دی هیدرات (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل شد و سپس با یک همزن مغناطیسی همزده شد. این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت برای تشکیل ژل نگهداری و پس از آن در آون در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس رسوب خشک شده از آون خارج و در کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. برای سنتز نانوذرات CuO، ۴۰ میلی لیتر سولفات مس (II) پنتاهیدرات ۰/۱ مولار (CuSO₄·5H₂O) تهیه شد. سپس ۲۰ میلی لیتر اسید سیتریک ۰/۱ مولار نیز تهیه شد. این دو محلول را با هم ترکیب نموده و با یک همزن مغناطیسی تا زمان همگن شدن هم زده شد و به محلول ۲۰ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۱ مولار NaOH قطره

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز نانوکامپوزیت

به منظور بررسی صحت سنتز ZnO الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده در شکل (۱) آورده شده است. ترکیب سنتز شده، ZnO با فاز هگزاگونال است. فاز هگزاگونال ZnO، پیک تیزی در $2\theta = 36^\circ$ دارد. همان طوری که در الگوهای XRD ترکیب سنتز شده مشاهده می شود، پیک در $2\theta = 34/5^\circ$ مربوط به فاز هگزاگونال ZnO است. فاز آاناتاز ZnO در ناحیه مرئی فعال است. با توجه به شکل (۱) الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب سنتز شده با الگوهای پراش ZnO با شماره کارت (Zincite) (۳۶۱۴۵۱) منطبق است.

الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب CuO در شکل (۲) نشان داده شده است. ترکیب CuO استفاده شده دارای فاز کریستالی منوکلینیک با شماره کارت (۴۵۰۹۳۷) است. پیک اصلی در الگوهای پراش ترکیب CuO در $2\theta = 38/96^\circ$ و $2\theta = 35/74^\circ$ ، مربوط به فاز منوکلینیک در این ترکیب است.

به منظور بررسی صحت سنتز ترکیب کامپوزیتی ZnO-CuO، الگوهای پراش اشعه ایکس این ترکیب در شکل (۳) نشان داده شده است. هر دو ترکیب ZnO با فاز کریستالی هگزاگونال و شماره کارت (Zincite) (۳۶۱۴۵۱) و ترکیب CuO با فاز کریستالی منوکلینیک و شماره کارت (Tenorite) (۰۵۰۶۶۱) در الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب کامپوزیتی دیده می شود. بنابراین هر دو گونه ZnO و CuO در این ترکیب کامپوزیتی حضور دارند. در الگوهای پراش اشعه ایکس ترکیب کامپوزیتی، پیک اصلی فاز آاناتاز ZnO در $2\theta = 25^\circ$ مؤید حضور فاز آاناتاز ZnO در ترکیب است. بنابراین، طی فرآیند سنتز ZnO در حضور اکسید مس (II)، فاز کریستالی ZnO به هم نخورده است.

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

UV-Vis تعیین شد. انرژی شکاف باند از داده های طیفسنجی UV-Vis و با استفاده از نمودار تاک پلات^۵ محاسبه شد. در این روش ابتدا منحنی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ که α ضریب به دست آمده از طیفسنجی است، بر حسب انرژی فوتون رسم شد. انرژی فوتون از رابطه ۱ محاسبه شد:

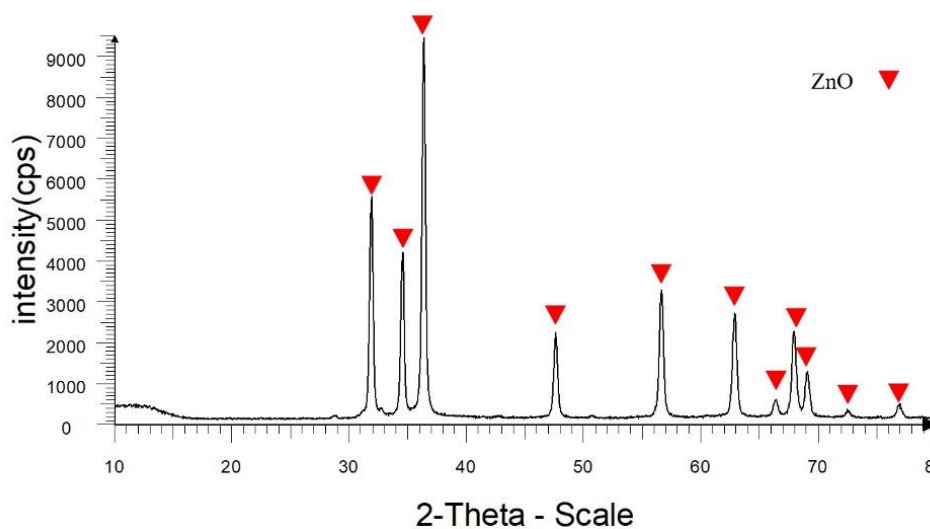
$$E = h\nu = 1240/\lambda \quad (1)$$

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

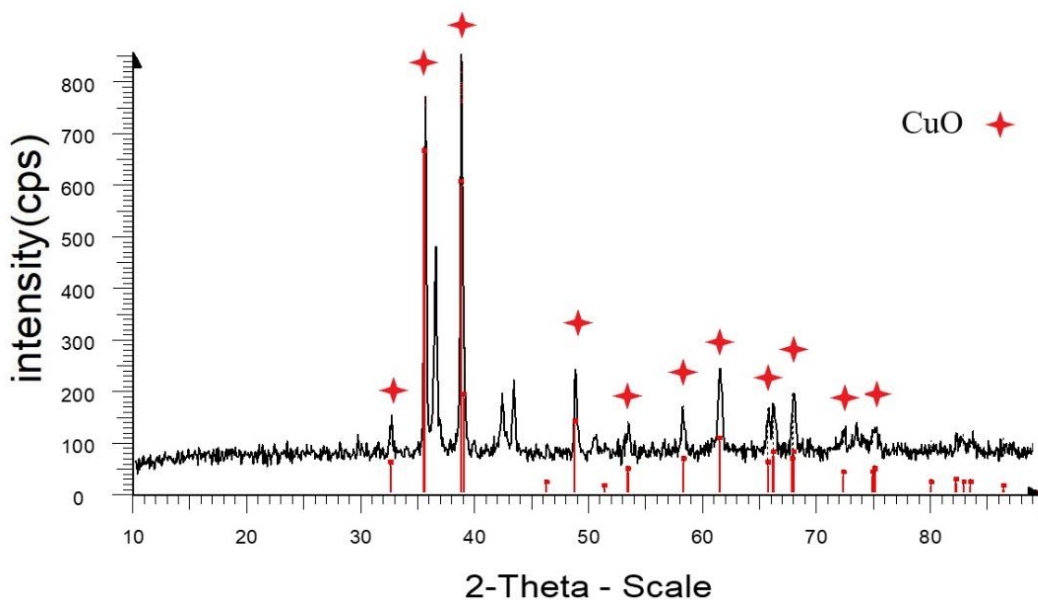
جهت ارزیابی خاصیت ضد باکتری نمونه ها ابتدا محیط سازی کشت با نوترینت آگار انجام شد. بدین روش که محیط کشت آگار با مخلوط ۰/۲۳ گرم نوترینت آگار و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون تهیه شد. در یک محیط کشت آگار، سوسپانسیون باکتری با استفاده از یک سوزن تزریق شد. محیط مورب در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت برای رشد یافتن باکتری در انکوباتور گرم خانه گذاری شد. جهت تهیه سوسپانسیون باکتری، باکتری های تلقیح شده با یک حلقه ی سیم گرفته شده و در یک لوله استریل محلول کلرید سدیم معلق شدند. در نهایت با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (طول موج ۶۲۶ نانومتر) جذب سوسپانسیون به منظور تعیین چگالی صحیح کدورت استاندارد در محدوده ی ۰/۸ الی ۰/۱۳ تنظیم گردید. مراحل ذکر شده برای هر دو باکتری های استافیلوکوکس و اشریشیاکلی انجام شد. سوسپانسیون باکتریایی از کشت تازه این باکتری ها تهیه شد. برای تهیه ی سوسپانسیون از نانوذرات ZnO، CuO و کامپوزیت ZnO-CuO مذکور از آب دیونیزه استفاده شد. در این پژوهش غلظت اولیه ۲ میلی گرم بر میلی لیتر در نظر گرفته شد و رقت های مورد نظر (۰/۱ و ۰/۲ و ۰/۳ و ۰/۴ میلی گرم بر میلی لیتر) تهیه شد. بررسی اثر نانوذرات بر باکتری های اشریشیاکلی و استافیلوکوکس در محیط کشت جامد انجام شد.

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

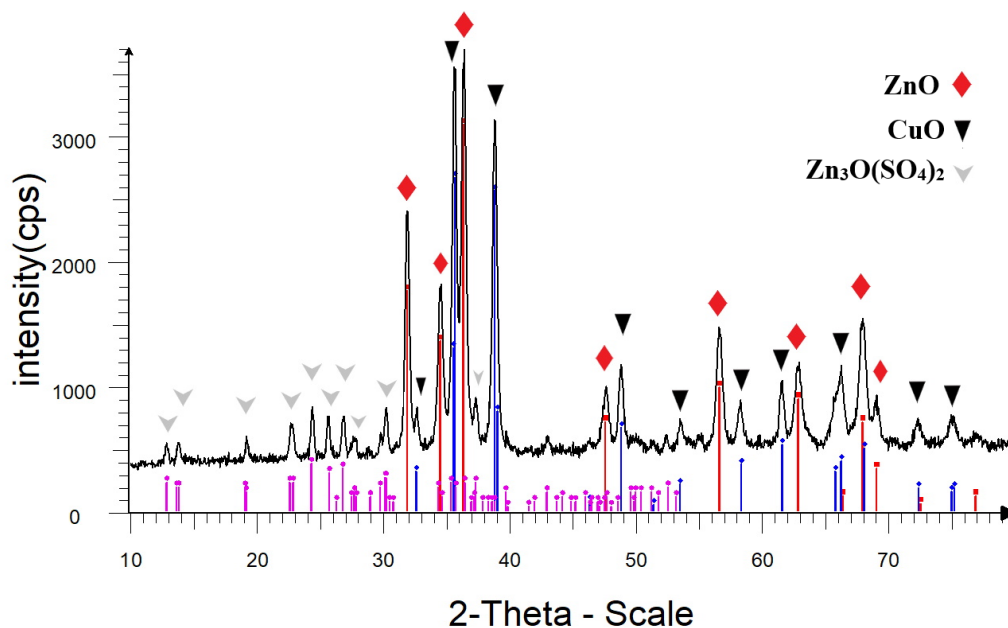
شده است. بعد از سنتز، اندازه کریستال‌ها کاهش می‌یابد. این نتیجه تقریباً مشابه به دست آمده توسط محققین دیگر است [۱ و ۵]. اندازه کوچک‌تر ذرات ممکن است در نتیجه‌ی پوشش



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



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



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

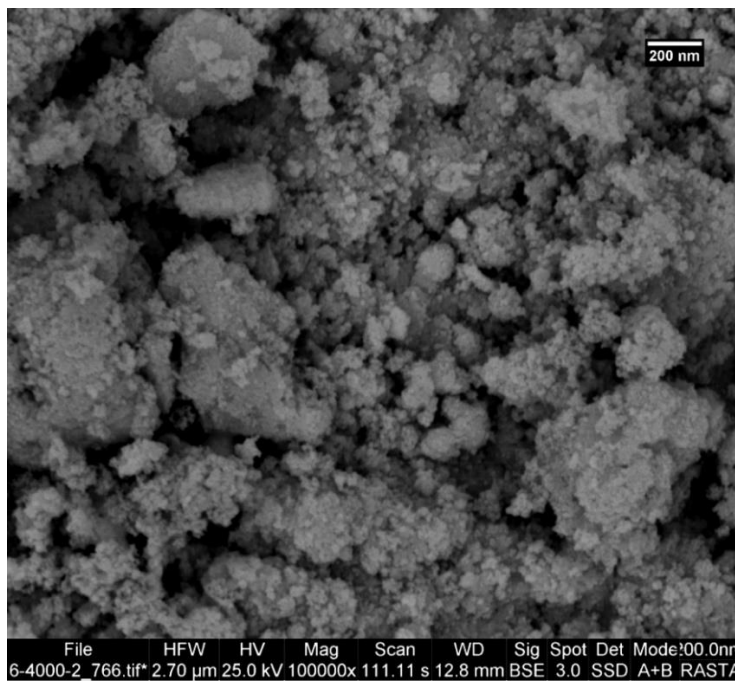
مورفولوژی برخوردار است. همچنین، اندازه ذرات موجود در این ترکیب زیر 100 nm هستند و توزیع یکنواخت اندازه ذرات در تصویر میکروسکوپی ترکیب اکسید مس مشاهده می‌شود. توزیع یکنواخت مورفولوژی و اندازه ذرات و همچنین قرار داشتن اندازه ذرات در محدوده‌ی نانو، از مزایای مهم و اثرگذار بر خواص فتوکاتالیزوری نمونه شده است.

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

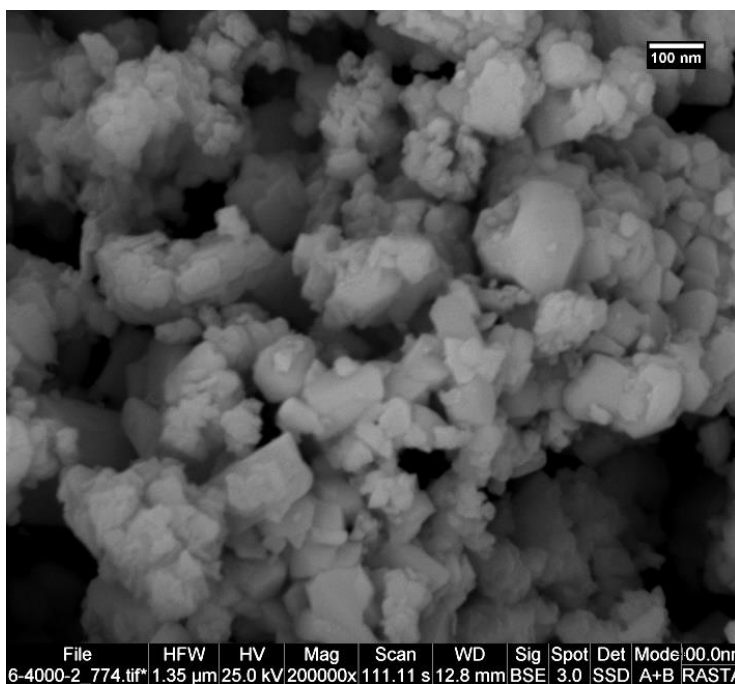
۲-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های تولید شده

مورفولوژی ترکیب ZnO سنتز شده از طریق آنالیز SEM بررسی شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب ZnO در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل دیده می‌شود، ترکیب ZnO با مورفولوژی کروی شکل سنتز شده است. ذرات ZnO، با توزیع تقریباً یکنواخت با اندازه ذرات کمتر از 100 nm طی فرآیند سل-ژل سنتز شده‌اند. بنابراین اندازه ترکیب سنتز شده در محدوده‌ی نانو قرار دارد. یکنواختی مورفولوژی و اندازه ریز ذرات از مزایای روش سنتزی فوق به حساب می‌آید. زیرا اندازه ذرات و مورفولوژی، دو پارامتر مهم تأثیرگذار بر فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیب است [۲۶]. ذره‌های کاتالیزور با ابعاد نانومتری با توجه به سطح بزرگشان در مقایسه با ذره‌های بزرگ‌تر، به‌طور قابل توجهی واکنش‌پذیری بیشتری نشان می‌دهند [۲۷].

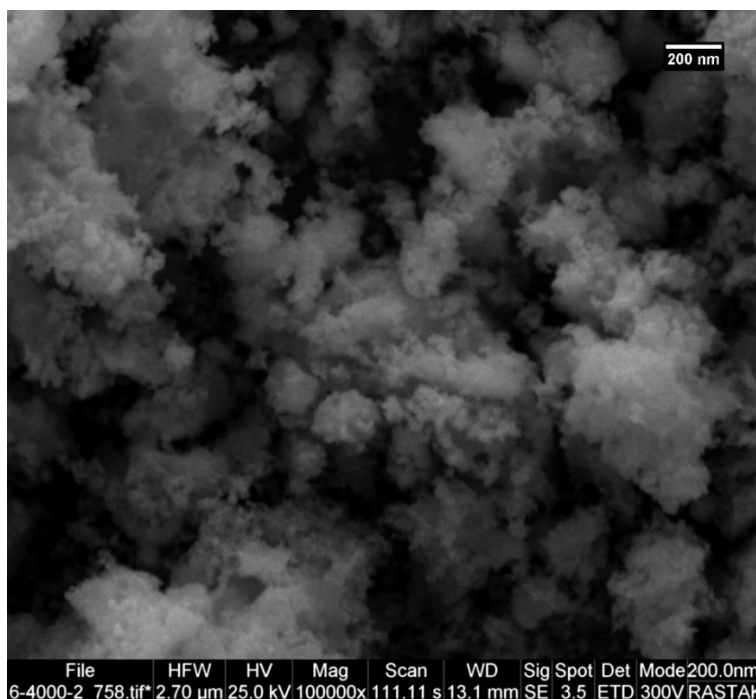
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اکسید مس در شکل (۵) آورده شده است. همان‌طوری که در شکل دیده می‌شود، در ترکیب اکسید مس، ذرات با مورفولوژی کروی شکل وجود دارند. ترکیب سنتز شده در این پژوهش، از توزیع یکنواخت



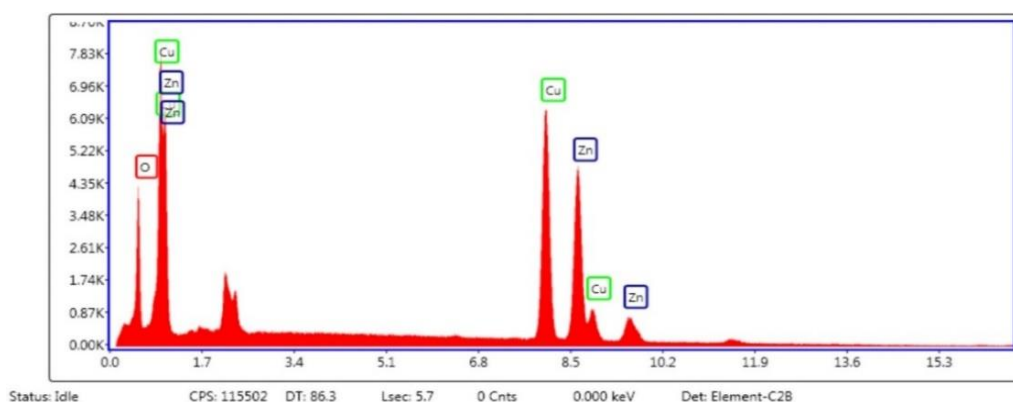
شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی ترکیب ZnO



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی ترکیب CuO



شکل (۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی کامپوزیت ZnO-CuO



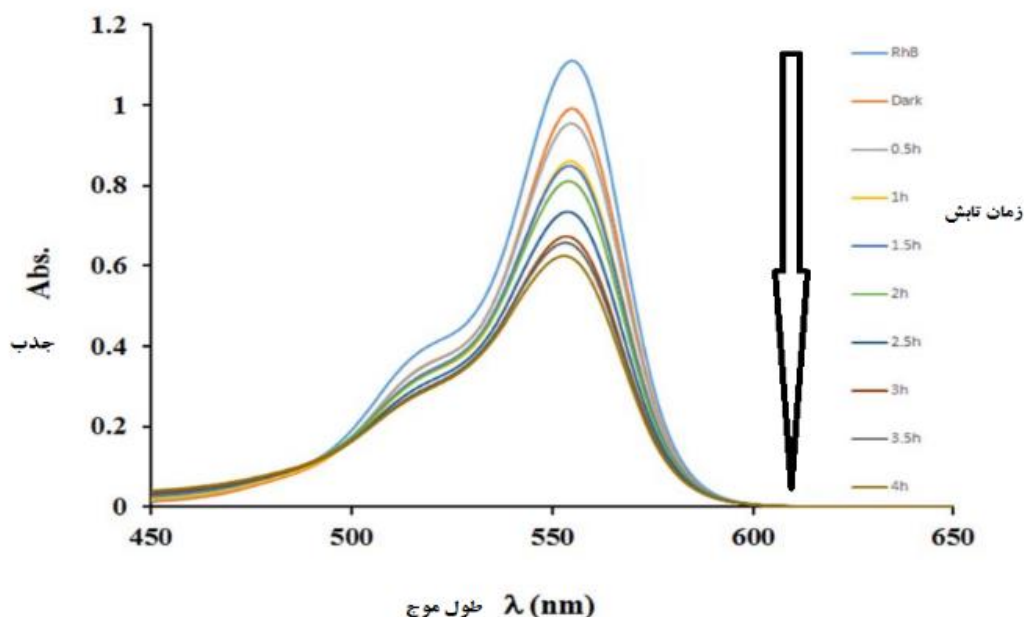
شکل (۷): نتایج آنالیز EDAX نمونه کامپوزیت ZnO-CuO

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

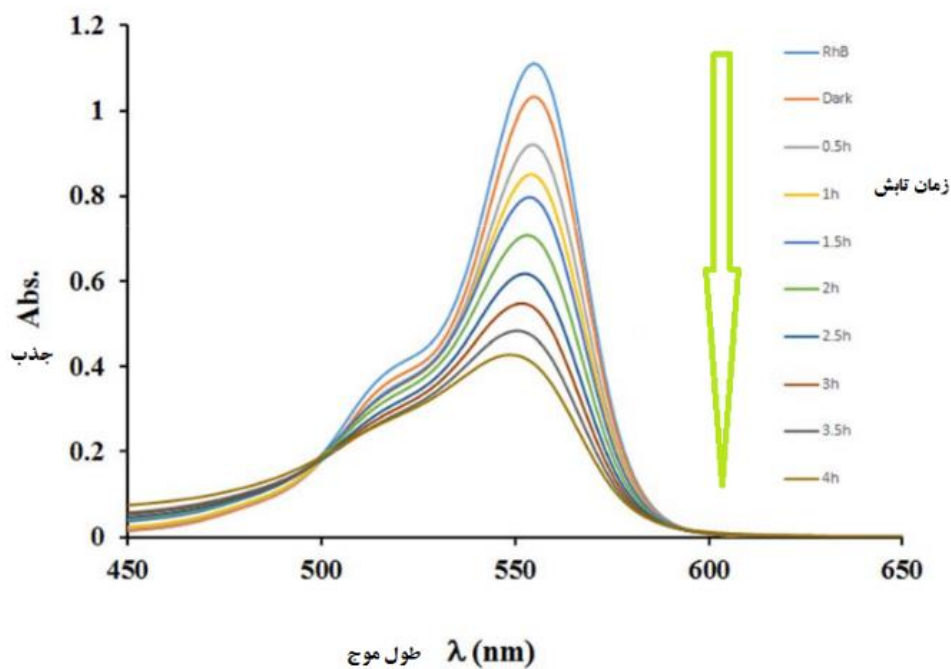
۳-۳-آزمایش فتوکاتالیزوری ترکیبات سنتز شده
طیف سنجی فرابنفش مربوط به ترکیب CuO، در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طوری که در این شکل دیده می شود بیشینه جذب رودامین B، در ۵۵۰nm است. بررسی روند جذب رودامین B، در این طول موج انجام شده است. در این نمودار اولین طیف که بالاتر از همه قرار گرفته، مربوط به رودامین اولیه با غلظت ۵ppm است. به منظور کنترل نمودن فرآیند جذب و

فتوکاتالیزور ZnO توانسته، ۱۰٪ از رنگ رودامین B را طی مدت زمان ۴ ساعت تخریب نماید. طیفسنجی فرابنفش، در حضور ترکیب ZnO-CuO به عنوان فتوکاتالیزور در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در مقایسه این شکل با نمودار جذبی رودامین B در حضور فتوکاتالیزور CuO (شکل ۸)، روند تخریب با گذشت زمان یکنواخت تر صورت گرفته است. این پدیده نشان دهنده فعالیت فتوکاتالیزوری بیشتر ترکیب کامپوزیتی است. روند کاهش جذب رنگ رودامین B نیز در این نمودار دیده می شود، که نشان دهنده تخریب رنگ رودامین B در حضور این فتوکاتالیزور است. بازده فتوکاتالیزور ZnO-CuO در تخریب رنگ رودامین B پس از زمان ۴ ساعت ۶۸٪ بوده است.

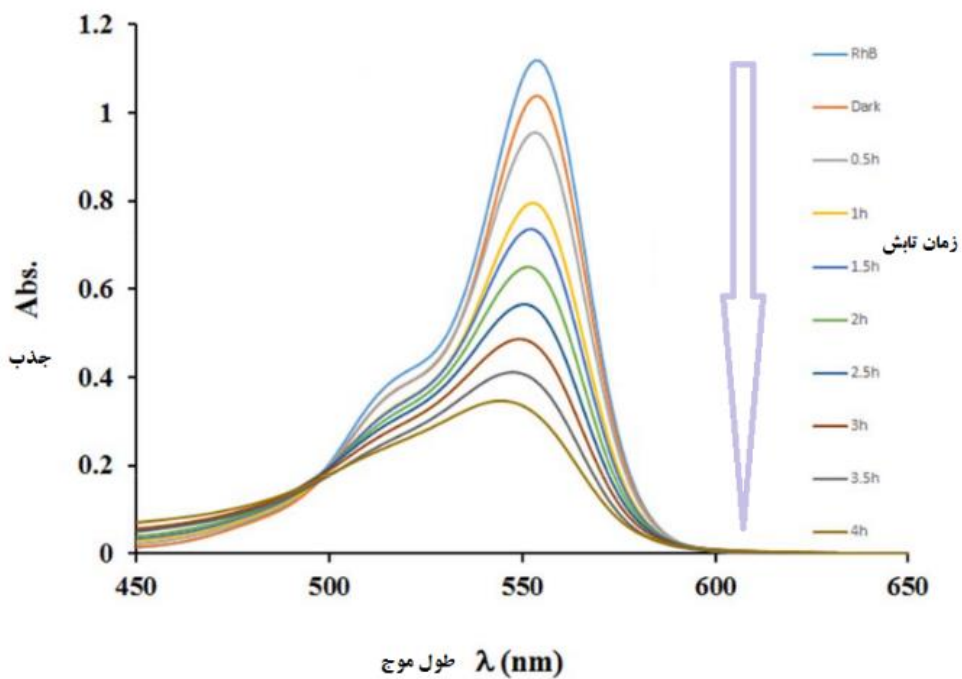
B، با گذشت زمان در حضور فتوکاتالیزور CuO و نور است. بنابراین فتوکاتالیزور CuO توانسته در حضور نور لامپ جیوه، رنگ رودامین B را تخریب نماید. با تخریب رودامین B، غلظت آن در محیط کم شده و بنابراین جذب آن نیز کاهش می یابد. محاسبات نشان داده است که فتوکاتالیزور CuO توانسته، ۴۰٪ از رنگ رودامین B را طی مدت زمان ۴ ساعت تخریب نماید. طیفسنجی فرابنفش ترکیب ZnO در شکل (۹) نشان داده شده است. با توجه به شکل بیشینه جذب رودامین B در ۵۵۰nm است. بررسی روند جذب رودامین B، در این طول موج انجام شده است. بالاتر طیف مربوط به رودامین اولیه با غلظت ۵ppm است و با افزایش زمان به تدریج جذب مربوط به رودامین B کاهش یافته است. محاسبات نشان داده است که



شکل (۸): طیفسنجی فرابنفش در فرآیند فتوکاتالیزوری ترکیب CuO.



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



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

به واسطه‌ی شکاف نوار پایین این ترکیب است. همان‌طوری که در قسمت‌های قبل توضیح داده شده است، باز ترکیب الکترون-حفره عامل مهمی در کاهش بازده فرآیند فتوکاتالیزوری است. باز ترکیب حفره-الکترون در نیمه‌هادی‌هایی با شکاف نوار کم، زیاد است. در ترکیب اکسید مس به واسطه‌ی شکاف نوار پایین، الکترون تحریک شده موجود در نوار هدایت به نوار ظرفیت برگشته و با حفره موجود در آن مجدداً ترکیب می‌شود. بنابراین میزان الکترون-حفره تولید شده توسط نور کاهش یافته و در نتیجه، گونه‌های رادیکالی کمتری حاصل می‌شود. این امر منجر به کاهش بازده فرآیند فتوکاتالیزوری می‌شود. همان‌طوری که نتایج فتوکاتالیزوری نشان داده است، با کامپوزیت نمودن ZnO با CuO، بازده فرآیند فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد. شکل (۱۱) تصویر مولکول رودامین B و تصویر شماتیکی از مکانیسم فرآیند فتوکاتالیزوری در ترکیب کامپوزیتی را نشان می‌دهد. در ترکیب کامپوزیتی، هماهنگی مناسبی بین نوارهای ظرفیت و هدایت CuO و ZnO وجود دارد. با تابش نور به فتوکاتالیزور الکترون‌های موجود در نوارهای ظرفیت ZnO و CuO تحریک شده و به نوار هدایت منتقل می‌شوند. از طرف دیگر به دلیل هماهنگی مناسب بین ترازهای نوار هدایت ZnO و CuO در این کامپوزیت، الکترون موجود در نوار هدایت ZnO به نوار هدایت CuO منتقل می‌شود. با این فرآیند، تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در واکنش‌های فتوکاتالیزوری افزایش یافته و گونه‌های رادیکالی بیشتری تولید می‌شود. در نتیجه، بازده فرآیند فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد. در ترکیبات کامپوزیتی، ترکیب درصد اجزا نقش مهمی را در فعالیت فتوکاتالیزوری ترکیبات دارند.

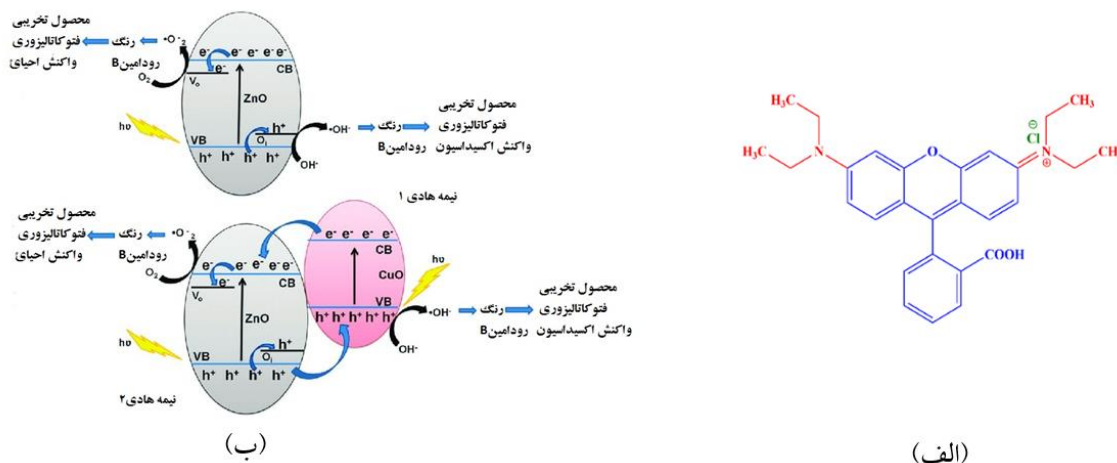
نتایج حاصل از تخریب ترکیبات سنتز شده، در جدول (۱) جمع‌آوری شده‌اند. با مقایسه‌ی نتایج تخریب فتوکاتالیزوری بیشترین میزان تخریب در ترکیب ZnO-CuO مشاهده شده است. به علاوه اضافه کردن CuO به ZnO باعث کاهش انرژی شکاف باند شده است. با توجه به تحقیقات انجام شده [۲۸] کاهش انرژی شکاف باند در اثر انتقال ترکیبی است که از O_2 به $(2p)$ $Zn^{2+} (3d^{10}-4s)$ و به $(3d^9)$ Cu^{2+} افزایش یافته است. به دلیل انرژی شکاف باند کوچک‌تر کامپوزیت ZnO-CuO در مقایسه با ZnO، کامپوزیت دارای خواص فتوکاتالیزوری بهتر است [۲۹].

جدول (۱): بازده فرآیند تخریب فتوکاتالیزوری

نمونه	شکاف باند	بازده فرآیند فتوکاتالیزوری
CuO	۱/۲۲	۴۰
ZnO	۳/۲۱	۱۰
ZnO-CuO	۲/۴۳	۶۸

۴-۳- تفسیر مکانیسم فرآیند فتوکاتالیزوری

همان‌طوری که در قسمت‌های قبل توضیح داده شده است، ترکیب CuO به‌تنهایی در اثر تابش نور می‌تواند ۴۰٪ از آلاینده‌ی رنگی رودامین B را تخریب نماید. بر اثر تابش نور به ترکیب CuO، الکترون موجود در نوار ظرفیت آن تحریک شده و به نوار هدایت می‌رود. الکترون برانگیخته شده موجود در نوار هدایت و حفره‌ی موجود در نوار ظرفیت، در واکنش‌های فتوکاتالیزوری شرکت کرده و گونه‌های رادیکالی O_2^- و OH را تولید می‌نماید [۱۶]. گونه‌های رادیکالی تولید شده در این فرآیند به آلاینده‌ی رنگی رودامین B حمله کرده و آن را تخریب می‌کنند. بنابراین با کاهش میزان رودامین B در محلول، جذب آن کاهش یافته و رنگ محلول کم‌رنگ‌تر می‌شود. بازده پایین فرآیند فتوکاتالیزوری در حضور ترکیب مس اکسید،



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

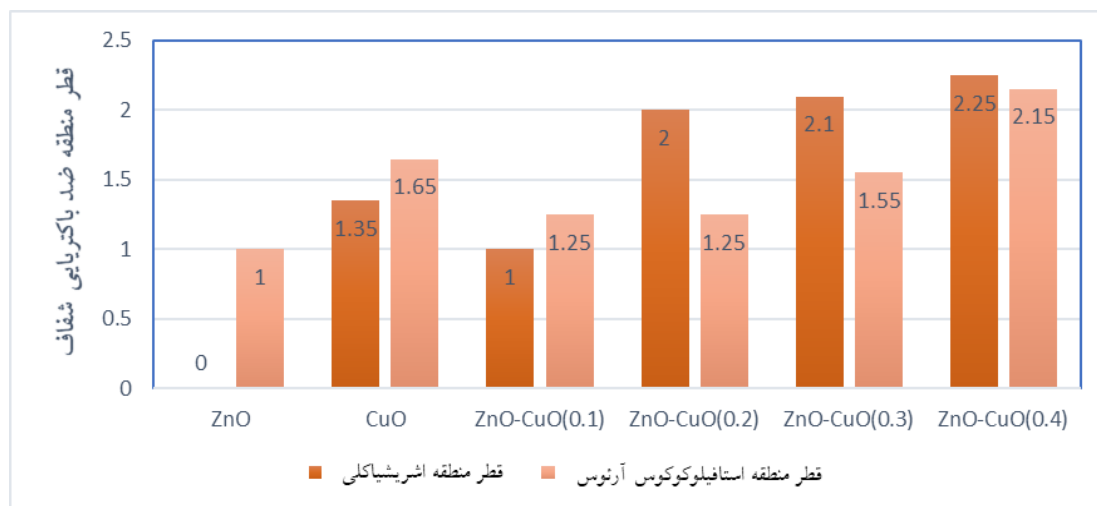
۳-۵- بررسی خاصیت ضد باکتری

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

جدول (۲): قطر منطقه ضد باکتریایی شفاف.

نمونه ها	غلظت	قطر هاله شفاف (mm)	قطر هاله شفاف (mm)
		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
ZnO	-	۱/۹	مقاوم
CuO	-	۱/۶۵	۱/۳۵
ZnO- CuO	۰/۱	۱/۲۵	۱
ZnO- CuO	۰/۲	۱/۲۵	۲
ZnO- CuO	۰/۳	۱/۵۵	۲/۱
ZnO- CuO	۰/۴	۲/۱۵	۲/۲۵

هنگامی که ZnO، CuO و ZnO-CuO در معرض اشعه فرابنفش قرار می گیرند، رادیکال های آنیون سوپراکسید (•O₂) تشکیل می شوند و سپس با H⁺ واکنش داده تا HO₂• را تولید کنند. الکترون ها باعث تولید آنیون پراکسید هیدروژن (HO₂⁻) می شوند. سپس، آنیون HO₂⁻ با یون های هیدروژن واکنش داده تا مولکول های H₂O₂ که می تواند برای کشتن باکتری ها مفید باشد را تشکیل دهد. دیگر محققان [۲۹] گزارش دادند که ویژگی های فتوکاتالیتی ZnO - CuO نسبت به اکسیدهای مربوطه بالاتر است. این امر می تواند ترکیب های رادیکال و مولکول H₂O₂ را برای کشتن مؤثر باکتری ها افزایش دهد. هر چه غلظت سوسپانسیون ZnO-CuO بیشتر شد، فعالیت آنتی باکتری نیز بیشتر شد. فعالیت ضد باکتری نانو کامپوزیت ZnO-CuO در شکل (۱۲) نشان داده شده است.



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

خارجی باکتری گرم منفی از جمله اشريشياکلی به طور عمده از مولکول‌های پلی‌ساکارید پکیده سخت ساخته شده که مانع محکمی در برابر نفوذ نانو ذرات فراهم می‌آورد، این باکتری (اشريشياکلی) در برابر نفوذ نانو ذرات اکسید مس و اکسید روی از باکتری استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم‌تر است. با توجه به خاصیت فتوکاتالیزوری، اثرات ضد میکروبی نانوذرات کامپوزیت ZnO - CuO در مقایسه با نانو ذرات اکسید مس و اکسید روی بیشتر است. نانو کامپوزیت‌های با غلظت کمتر از ۰/۱ اثرات ضد میکروبی قابل توجهی بر روی باکتری گرم منفی اشريشيا ندارند.

۴- نتیجه‌گیری

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

شکل (۱۲) نشان می‌دهد که ZnO به عنوان ضد باکتری در مهار رشد باکتری S. aureus بهتر است. مهارکنندگی CuO بین باکتری E. coli و S. aureus خیلی متفاوت نیست؛ بنابراین، نانوکامپوزیت ZnO-CuO می‌تواند به عنوان مهارکننده‌ی رشد باکتری E. coli و S. aureus مورد استفاده قرار گیرد. فعالیت ضد باکتریایی با افزایش غلظت ZnO-CuO افزایش یافت که نشان می‌دهد هرچه سوسپانسیون نانو کامپوزیت غلیظ‌تر باشد ویژگی‌های فتوکاتالیتی کامپوزیت جهت جلوگیری از رشد باکتری‌ها افزایش می‌یابد؛ بنابراین غلظت نقش مهمی در فعالیت ضد باکتریایی دارد. در این آزمایش، غلظت ۰/۴ سوسپانسیون کامپوزیت ZnO - CuO بیشترین اثر ضد باکتریایی را نسبت به S. aureus و E. coli نشان داد که بهتر از ZnO و CuO است. محققان دیگر [۳۰] گزارش دادند که سطح بیشتر ZnO-CuO به راحتی وارد سلول می‌شود و باکتری‌ها را به دلیل افزایش یون‌های Zn^{2+} و گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر می‌کشد. انرژی کمتر بند گپ نیز می‌تواند فعالیت ضد باکتریایی را افزایش دهد، زیرا الکترون‌ها می‌توانند به آسانی از لایه والانس به باند هدایت برانگیخته شوند [۳۱]. بنابراین فعالیت فتوکاتالستی می‌تواند به دلیل وجود گونه‌های زیادی از رادیکال‌های سوپر اکسید به عنوان مهارکننده رشد باکتری، کارآمدتر باشد. به دلیل اینکه غشا

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

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

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

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

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

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

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

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

[14] H. R. Ebrahimi & M. Modrek, "Photocatalytic Decomposition of Methyl Red Dye by Using Nanosized Zinc Oxide Deposited on Glass Beads in Various pH and Various Atmosphere", Journal of Chemistry, Hindawi Publishing Corporation, Article ID 151034, pp. 5, 2013.

واکنش‌های فتوکاتالیزوری افزایش یافته و گونه‌های رادیکالی بیشتری تولید می‌شود. گونه‌های رادیکالی تولید شده در این فرآیند به آلاینده‌ی رنگی رودامین B حمله کرده و آن را تخریب می‌کنند. در نتیجه، بازده فرآیند فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد. خواص فتوکاتالیزوری ZnO - CuO با انرژی شکاف باند ۲/۴۳ eV بهتر از ZnO با انرژی شکاف باند برابر با ۳/۲۱ eV است. ارزیابی نتایج به‌دست‌آمده از آزمون ضد باکتریایی نانو مواد سنتز شده ZnO و CuO و کامپوزیت ZnO - CuO نشان داد که غلظت ۰/۴ کامپوزیت ZnO - CuO بهترین فعالیت ضد باکتریایی را با منطقه شفاف ۲/۱۵ میلی‌متر در برابر استافیلوکوکوس و ۲/۲۵ میلی‌متر در برابر اشرشیاکلی دارد.

۵- مراجع

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

[2] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, & T. Majima, "Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts", J. Physic. Chem. C, vol. 111, pp. 5259-5275, 2007.

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

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

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

[۶] م. امساکي، س. ع. حسن‌زاده تبریزی و ع. صفارتلوری، "سنتر و بررسی خواص فوتوکاتالستی نانوذرات ZnO در اثر افزودن

- [24] H. P. Klong & L. E. Alexande, "Xray diffraction procedures for crystalline and amorphous materials", Wiley, New York, 1944.
- [25] N. Gobadi, "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure", International Nano Letters, vol. 3, pp. 2-4, 2013.
- [26] F. B. Firouzabadi, M. Noori, Y. Edalatpanah & M. Mirhosseini, "ZnO nanoparticle suspensions containing citric acid as antimicrobial to control *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*", *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in mango juice. Food Control, vol. 42, pp. 310-314, 2014.
- [27] M. B. Fisher, D. A. Keane, P. Fernandez-Ibanez, J. Colreavy, S. J. Hinder, K. G. McGuigan & S. C. Pillai, "Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination", Appl. Catal. B, vol. 130-131, pp. 8-13, 2013.
- [28] M. T. Qamar, M. Aslam, I. M. I. Ismail, N. Salah & A. Hameed, "Synthesis, Characterization and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO Coated ZnO for the Removal of Nitrophenols", ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, pp. 8757, 2015.
- [29] B. Li & Y. Wang, "Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite", Superlattices Microstruc, vol. 47, pp. 615-623, 2010.
- [30] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. H. M. Kaus, L. C. Ann, S. K. M. Bakhori, H. Hasan & D. Mohamad, "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism", Nano-Micro Lett, vol. 7, pp. 219, 2015.
- [31] G. Ma, X. Liang, L. Li, R. Qiao, D. Jiang, Y. Ding & H. Chen, "Cu-doped zinc oxide and its polythiophene composites: Preparation and antibacterial properties", Chemosphere, vol. 100, pp. 146-151, 2014.
- [15] D. B. Hamal & K. J. Klabunde, "Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂", J. Colloid Interface Sci.
- [16] T. Ardiansyah, A. Alfred & S. Rosari, "Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO₂/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. In Press.
- [17] F. Wang, H. Li, Zh. Yuan, Y. Sun, F. Chang, H. Deng, L. Xie & H. Li, "A highly sensitive gas sensor based on CuO nanoparticles synthesized via a sol-gel method", RSC Adv. vol. 23, pp. 79343-79349, 2016.
- [18] P. N. Asrami, S. A. Mozaffari, M. S. Tehrani & P. A. Azar, "A novel impedimetric glucose biosensor based on immobilized glucose oxidase on a CuO-Chitosan nanobiocomposite modified FTO electrode", Int. J. Biol. Macromolecules, vol. 118, pp. 649-660, 2018.
- [19] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang & Sh. Yang, "CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications", Prog. Mater. Sci, vol. 60, pp. 208-337, 2014.
- [20] S. Rangabhashiyam & P. Balasubramanian, "Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae", Bioresour. Technol. Rep. vol. 5, pp. 261-279, 2019.
- [21] N. Yahya, F. Aziz, N. A. Jamaludin, M. A. Mutalib, A. F. Ismail, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, N. Yusof & N. A. Ludin, "A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment", Journal of environmental chemical engineering, vol. 6, no. 6, pp. 7411-7425, 2018.
- [22] R. M. Allaf & L. J. Hope-Weeks, "Synthesis of Nanocomposite Aerogels by the Sol-Gel Route", Journal of Nanomaterials, vol. 49, 2014.
- [23] M. Giahi, N. Badalpoor, Habii & H. Taghavi, "Synthesis of CuO/ZnO Nanoparticles and Their Application for Photocatalytic Degradation of Lidocaine HCl by the Trial-and-error and Taguchi Methods Bull", Korean Chem. Soc, vol. 34, pp. 2176, 2013.

۶- پی نوشت

- [1] Band Gap
[2] Nutrient Agar
[3] *Staphylococcus Aureus*
[4] *Escherichia Coli*
[5] Tauc Plots