

# استفاده از فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS حاوی مس جهت تخریب رنگدانه‌های سمی متیلن بلو

مسعود مهربان

دانشکده علوم پایه، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

سعید بیگزاده

گروه اپتیک و لیزر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۹/۲۵ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۵/۱۵)

## چکیده

فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS خالص و ZnS:Cu آلاییده به Cu با استفاده از روش جذب و واکنش متوالی لایه‌ی یونی (SILAR) تهیه شد. فیلم‌های نازک به دست آمده با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف جذب مورد بررسی قرار گرفتند. تخریب فوتوکاتالیستی مولکول‌های رنگی متیلن بلو (MB) با کنترل میزان غلظت محلول MB با استفاده از اسپکتروفوتومتر جذب UV-vis ارزیابی شد. تغییرات غلظت Cu در فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS نشان داد که نمونه حاوی ۲ درصد وزنی Cu برای تخریب مولکول‌های رنگی بسیار موثرتر می‌باشد. نتایج تجربی نشان دادند که بازده تخریب فیلم‌های نازک فوتوکاتالیست پس از ۳۰ دقیقه زمان تابش UV حدود ۳۶٪ بود و بیشترین بازده تخریب (۵۶٪) با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض تابش به مدت ۳۶۰ دقیقه حاصل شد. واژه‌های کلیدی: سولفید روی، سولفید روی حاوی ناخالصی  $Cu^{2+}$ ، جذب UV-Vis، فوتوکاتالیست، تخریب، متیلن بلو.

## The Use of Thin Films of Zns Nanoparticles Containing Copper to Destroy Toxic Methylene Blue Pigments

Masood Mehrabian

Department of Basic Science, University of Maragheh, P.O. Box 55136-553, Maragheh, Iran

Saeid Beygzadeh

Department of optics and laser, Faculty of Engineering, University of Bonab, Iran

(Received 16 December 2017, accepted 16 August 2018)

### Abstract

Pure and Cu doped ZnS (ZnS:Cu) nanoparticle thin films were synthesized by Successive Ion Layer Absorption and Reaction (SILAR) method. The obtained thin films were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), FESEM and absorption spectra. The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) dye molecules was evaluated by controlling the concentration of MB solution using a UV-vis absorption spectrophotometer. Changes in Cu concentration in thin films of ZnS nanoparticles showed that a sample containing 2 wt% Cu is much more effective in degradation dye molecules. Experimental results showed that the degradation efficiency of photocatalytic thin films was 36% after 30 minutes of UV radiation and the highest degradation efficiency (56%) was obtained by increasing exposure time for 360 minutes.

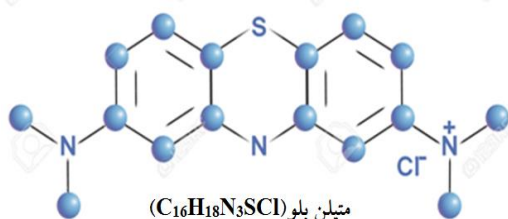
**Keywords:** ZnS,  $Cu^{2+}$  doped ZnS, UV-vis absorption, Photo-catalyst, Degradation, Methylene blue.

**E-mail of Corresponding author:** sbeygzadeh91@gmail.com.

## مقدمه

سولفید روی یک ساختار شش ضلعی دارد و نانومیله یا نانوصفحه با سطح ویژه بالا تشکیل می‌دهد [۷-۱۰]. با این حال، ZnS به طور وسیعی در زمینه حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی به کار نرفته است، زیرا ZnS نوعی از مواد نیمه‌هادی ترکیب شده II-VI با شکاف باند مستقیم و بزرگ ۳.۶۶ eV است [۱۱] که فقط می‌تواند نور با طول موج‌های زیر ۳۸۰ نانومتر را جذب کند.

فعال‌سازی فوتوکاتالیستی فرآیندی است که از طریق آن یک ماده نیمه‌هادی نور با انرژی بیشتر از (یا برابر) شکاف باند خود را جذب می‌کند. اکسیتون‌ها (جفت‌های الکترون-حفره) بوسیله تحریک الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هدایت ایجاد می‌شوند. این شکل‌گیری اکسیتون‌ها رادیکال‌های آزادی مانند گروه‌های هیدروکسیل ( $OH^*$ ) را در سیستم تولید می‌کند که اکسیدکننده‌های بسیار مؤثر و فعال و با قدرت اکسیداسیون بالا بوده و می‌توانند آلاینده‌ها را تخریب کنند و بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند [۱۲].

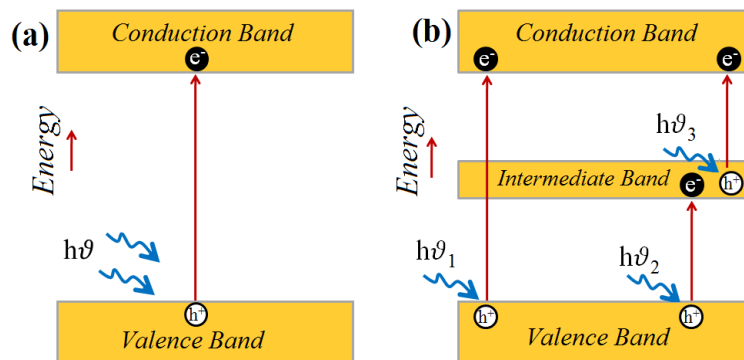


شکل ۱. ساختار متیلن بلو.

برای افزایش بازده تخریب مولکول‌های رنگی، یک ماده فوتوکاتالیست که در ناحیه مرئی جذب خوبی دارد، مورد نیاز است. از این بابت، ZnS با گاف باند پهن ( $\sim 3.66\text{eV}$ ) ماده نویدبخشی است که فعالیت‌های فوتوکاتالیستی آن می‌تواند با ایجاد یک تراز پذیرنده در داخل باند ممنوعه (گاف باند) برای گیر انداختن حفره‌ها بهبود یابد. در شکل ۲ شماتیک نمایشی از یک ساختار نیمه‌هادی با باند معمولی ۲(a) و ساختار نیمه‌هادی دارای تراز لایه میانی ۲(b) رسم شده است. مطابق شکل ۲(b) مشاهده می‌شود که علاوه بر جذب متداول حامل‌های نوری تولید شده در طول شکاف باند نیمه‌هادی ( $h\nu_1$ ),

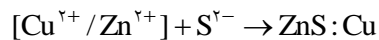
متیلن بلو (Methylene blue) با فرمول شیمیایی  $C_{16}H_{18}N_3S$  یک ترکیب آروماتیک چندحلقه‌ای (شکل ۱) با وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول است. این ماده یک رنگ کاتیونی محلول در آب بوده و بعد از حل شدن در آب به رنگ آبی در می‌آید [۱] و با علامت اختصاری MB مشخص می‌گردد و به‌طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. تماس با متیلن بلو سبب سوزش چشم می‌گردد که باعث ایجاد آسیب جبران‌ناپذیر و دائمی در چشم انسان‌ها و حیوانات در تماس طولانی مدت می‌شود. ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، دردهای عضلانی و... از علائم مسمومیت با این رنگ است [۲-۳]. متیلن بلو در فاضلاب‌های رنگی صنایع نساجی نیز یکی از منابع مهم آلودگی می‌باشد [۴]، از این رو حذف متیلن بلو از پساب‌های صنایع و فاضلاب‌های رنگی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. فرآیندهای اکسیداسیون فوتوکاتالیستی توسط اشعه UV در حضور کاتالیزورهایی مانند  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  و... در حذف آلاینده‌های آلی، نوعی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشند که بر پایه تولید اجزای بسیار فعال و واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل عمل می‌کنند و به دلیل بالا بودن کارایی نسبت به سایر فرآیندها، مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند [۵]. کاتالیزور در فرآیند فوتوکاتالیستی ممکن است به شکل تثبیت شده یا سوسپانسیونی به کار رود که استفاده از کاتالیست‌های تثبیت شده در فرآیند فوتوکاتالیستی به علت عدم نیاز به جداسازی کاتالیست بعد از انجام فرآیند، در مقیاس وسیع، اقتصادی و کاربردی‌تر است [۶]. سولفید روی (ZnS) ماده‌ای غیرسمی است که به‌عنوان فوتوکاتالیست، برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی به‌ویژه برای تخریب آلاینده‌های آلی از آب قابل استفاده است، زیرا تحت تحریک نوری سریعاً «الکترون-حفره» تولید کرده و پایداری فیزیکی بالایی تحت نور UV نشان می‌دهد.

Cu بر فیلم‌های نازک ZnS آلاینده به Cu برای تخریب متیلن بلو بررسی شده است.



شکل ۲. گذارهای محتمل در (الف) ساختارهای نیم‌رسانای معمولی، (ب) ساختارهای نیم‌رسانای دارای باند میانی.

درصدهای وزنی ۱۰٪ و ۵٪، ۲٪، ۱٪، ۰.۵٪ (Cu) به محلول کاتیونی پیش‌ساخته اضافه شد و محلول آنیونی همان‌طور که در پاراگراف بالا ذکر شد، مورد استفاده قرار گرفت. ساخت ZnS آلاینده به Cu طبق واکنش زیر انجام می‌گیرد:



برای اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی، یک لامپ UV ۱۲ وات ساخت شرکت فیلیپس، (دستی - فلزی، UV-A) که در بالای نمونه‌ها قرار می‌گیرد، به‌عنوان منبع نور برای شروع واکنش فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۳).



شکل ۳. دستگاه راکتور نوری.

### نتایج و بحث

مورفولوژی سطحی و الگوهای پراش اشعه X فیلم‌های نازک ZnS حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات مس به ترتیب با استفاده از روش‌های FESEM و XRD

امکان جذب اضافی از طریق گذار بین باند ظرفیت و تراز میانی ( $h\nu_2$ ) و از تراز میانی به باند رسانش ( $h\nu_3$ ) نیز امکان‌پذیر است [۱۲]. در این مطالعه، تاثیر تغییر غلظت

### مواد و روش‌ها

فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS خالص و آلاینده با Cu توسط تکنیک جذب سطحی و واکنش متوالی لایه‌های یونی (SILAR) به کمک چرخش ساخته می‌شوند. برای این منظور، یک محلول ۰/۱M دی‌هیدرات استات روی  $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  در اتانول و یک محلول ۰/۱M سولفید سدیم  $Na_2S \cdot 9H_2O$  در آب دی‌یونیزه متانول (با نسبت حجمی ۵:۹۵) به ترتیب به‌عنوان منبع یونهای  $Zn^{2+}$  (محلول کاتیونی) و منبع  $S^{2-}$  (محلول آنیونی) به کار می‌رود.

برای پوشش‌دهی زیرلایه‌های شیشه با نقاط کوانتومی ZnS، مقادیر مناسبی از محلول‌های کاتیونی و آنیونی بر روی زیرلایه شیشه ریخته شده و لایه‌نشانی چرخشی در  $3500 \text{ rpm}$  به مدت ۳۰s انجام گرفت. برای حذف پسماندهای آلی، فیلم‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌گرم شده و سپس در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در محیط هوا به جهت تبلور ساختارها و تبخیر بقایای مواد آلی حرارت‌دهی (آنیلینگ) صورت گرفت.

برای تهیه فیلم‌های نازک ZnS آلاینده با Cu، استات مس  $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$  با غلظت‌های مختلف (در

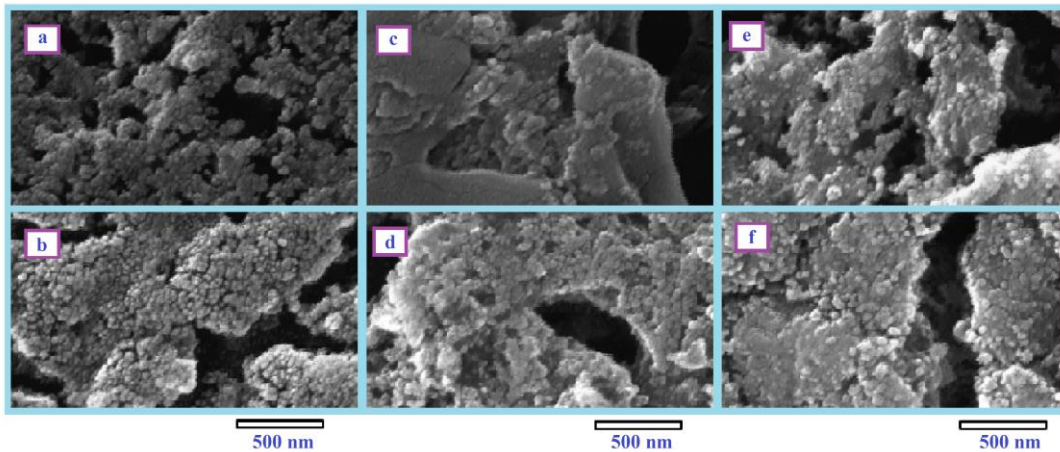
قله‌ها به علت فشار بالای غلظت یون‌های مس به سمت زوایای پراش ( $2\theta$ ) بزرگتری جابجا می‌شوند.

برای آزمایش‌های تخریب، در ابتدا ۵ppm محلول رنگی با حل کردن ۵ میلی‌گرم متیلن بلو در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. سپس، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول آماده شده در رآکتور نوری قرار گرفت و فیلم‌های نازک (فوتوکاتالیستها) با مساحت فعال  $1.5 \times 1.5$  سانتی‌متر مربع در این محل قرار گرفتند. در نهایت، این محلول‌ها تحت تابش اشعه UV لامپ ۸ وات مورد آزمایش قرار گرفتند.

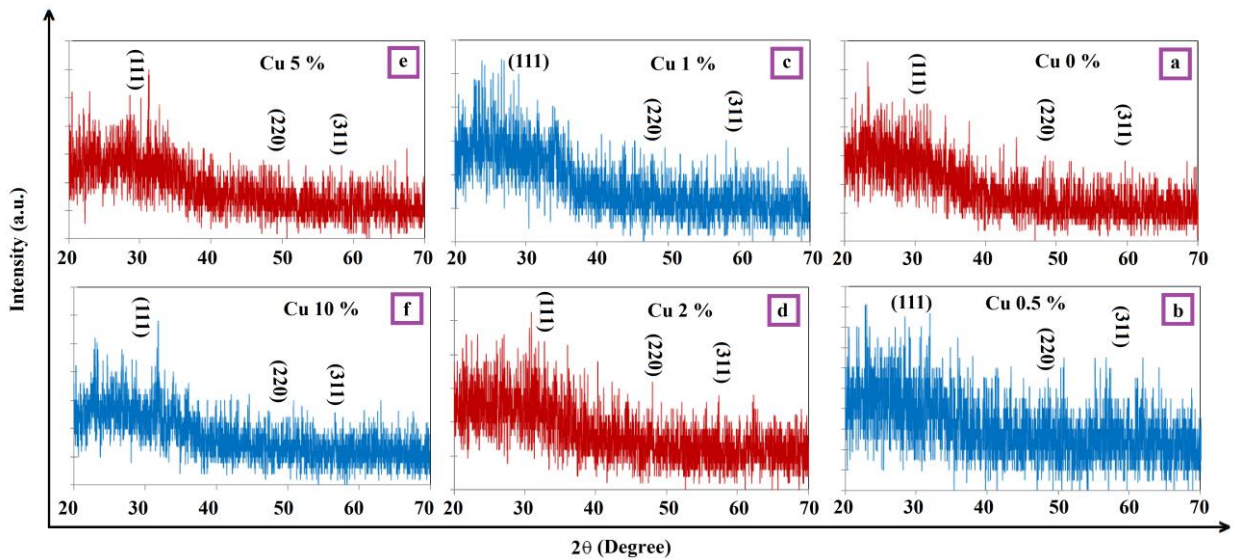
مجموعه آزمایشی در شکل ۳ ارائه شده است. این روش رنگ‌زدایی محلول، برای اندازه‌گیری طیف‌ها مورد استفاده قرار گرفت. طیف جذب برای بدست آوردن حداکثر شدت جذب در  $\lambda = 665 \text{ nm}$  ثبت شد. تخریب نوری متیلن بلو برحسب طیف جذبی به صورت تابعی از زمان تابش برای مقایسه تجزیه و تحلیل شد. شکل ۶ طیف جذبی UV-vis محلول‌های متیلن بلو پس از تخریب نوری با نور UV را نشان می‌دهد.

مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

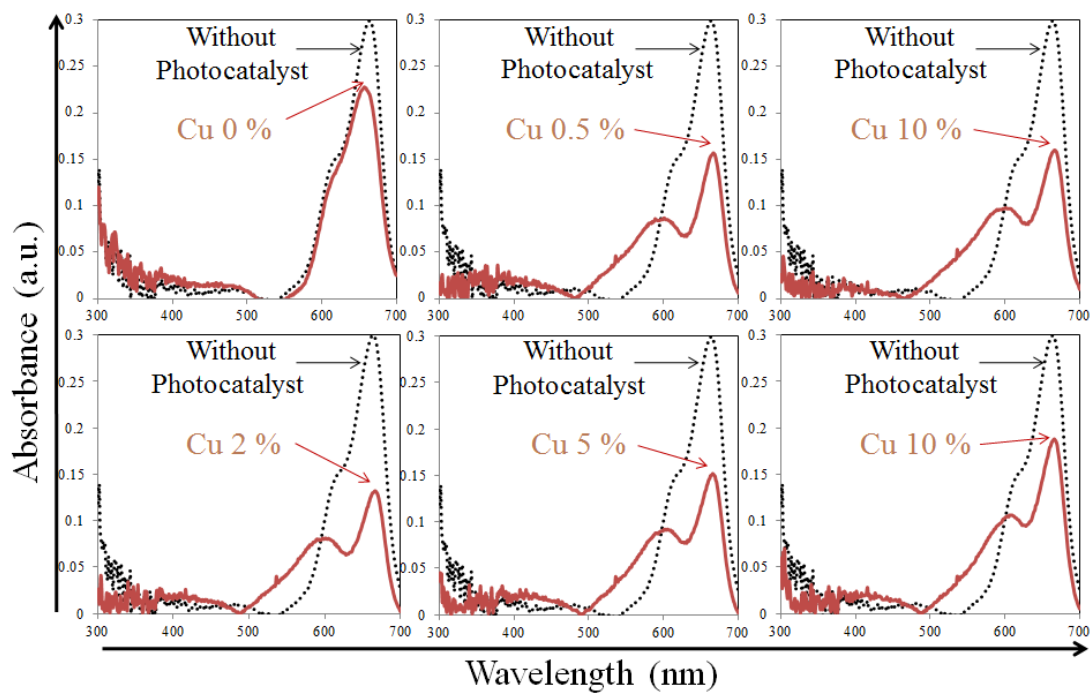
به‌وضوح دیده می‌شود که فیلم ZnS یکنواخت و متشکل از ساختار لانه زنبوری یکنواخت است. در حالی‌که فیلم‌های نازک مخلوط با مس شدیداً متراکم شده و مورفولوژی فشرده را تشکیل می‌دهند. متوسط اندازه ذرات فیلم‌های نازک نشان می‌دهد که در اثر ترکیب شدن اتم‌های Cu، تغییر چشمگیری در اندازه نانوذرات ایجاد نشده است. الگوهای XRD نشان می‌دهد که سه پیک پراکندگی اصلی (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱)، برای هر نمونه در زوایای  $2\theta$  برابر با  $28.6^\circ$ ،  $48.5^\circ$  و  $56.8^\circ$  ظاهر شده است که تطابق بسیار خوبی با ساختار بلوری مکعبی ZnS دارد (JCPDS ۰۵-۰۵۶۶،  $a = 0.5406 \text{ nm}$ ) [۱۴]. با افزایش غلظت ناخالصی ( $\text{Cu}^{2+}$ ) از صفر تا ۵ درصد، هیچ پیک پراشی (از ناخالصی‌های Cu) دیده نمی‌شود. این نشان می‌دهد که یونهای  $\text{Cu}^{2+}$  به صورت یکنواخت در شبکه ZnS پراکنده شده‌اند. اما در (ZnS:Cu(۱۰) همه



شکل ۴. تصاویر FESEM (a، ZnS بدون آلاینش مس، (b) ZnS با ۰.۵٪ ناخالصی مس، (c) ZnS با ۱٪ ناخالصی مس، (d) ZnS با ۲٪ ناخالصی مس، (e) ZnS با ۵٪ ناخالصی مس، (f) ZnS با ۱۰٪ ناخالصی مس.

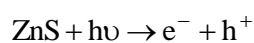


شکل ۵. الگوهای XRD. (a) ZnS بدون آلیاژ مس، (b) ZnS با ۰.۵٪ ناخالصی مس، (c) ZnS با ۱٪ ناخالصی مس، (d) ZnS با ۲٪ ناخالصی مس، (e) ZnS با ۵٪ ناخالصی مس، (f) ZnS با ۱۰٪ ناخالصی مس.



شکل ۶. مقایسه تخریب MB توسط فوتوکاتالیست‌های ZnS حاوی غلظت‌های مختلفی از Cu.

الکترون-حفره) می‌شود که به ترتیب عامل‌های اکساینده و کاهنده قوی‌تری هستند:



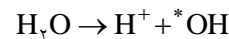
فرآیند تخریب نوری می‌تواند به صورت زیر توصیف شود: در حضور اکسیژن ( $O_2$ )، فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS تحت تاثیر تابش تخریب می‌شوند. فعال‌سازی ZnS توسط نور فرودی ( $h\nu$ ) باعث تولید اکسیژن‌ها (جفت‌های

می‌توان مشاهده کرد که کارایی تخریب MB با افزایش غلظت Cu، افزایش می‌یابد و در ۲ درصد وزنی Cu به یک مقدار بیشینه می‌رسد. این مقدار بهینه‌ی Cu در شبکه ZnS در ۲ درصد وزنی به دست آمد.

ممکن است نتیجه‌گیری شود که در سطح پایین آلیس Cu اکسیتون‌های نوری تولید شده به‌خوبی از هم جدا می‌شوند و در نتیجه موجب افزایش کارایی کاتالیست می‌شوند. به هر حال با افزایش بیشتر غلظت Cu (۵ درصد وزنی)، مردانه‌ها تمایل به اشباع شدن داشته و در نتیجه این اتم‌های ناخالصی، تشکیل نواقصی مانند اتم‌های درون شبکه‌ای را می‌دهند. در این حالت، غلظت Cu بیشتر از ۲ درصد وزنی است که منجر به پراکندگی ناخالصی یونیزه شده از پذیرنده‌های جایگزیده شده و نیز به پراکندگی از اتم‌های درون شبکه‌ای منجر خواهد شد، در نتیجه غلظت حامل‌ها کاهش می‌یابد [۱۵].

تغییر درصد تخریب MB بر حسب زمان تابش برای غلظت‌های مختلفی از Cu در شکل ۹ نشان داده شده است که با جدول (۱) و شکل ۸ همخوانی دارد. نتایج این تحقیق مکمل سایر تحقیقات مشابه بوده (البته با درصد تخریب نسبتاً کمتر) [۱۱] و ضرورت این کار، حذف فوتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از پرتو UVA تحت تابش‌های مختلف است. تغییر در راندمان تخریب با تغییر رنگ محلول MB پس از زمان واکنش ۳۶۰ دقیقه با تغییر غلظت Cu، همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده، دیده شد. کاهش کارایی تخریب MB در غلظت‌های بالاتر Cu می‌تواند؛ به صورت زیر شرح داده شود. افزایش غلظت مس (از ۲ تا ۱۰ درصد) منجر به کاهش شفافیت فیلم‌های نازک می‌شود. اگرچه امکان تأثیر عوامل مختلفی بر شفافیت فیلم‌های نازک وجود دارد، اما عامل اصلی مراکز پراکندگی سطحی ایجاد شده از سازوکار پخش Cu در شبکه ZnS است. که تأثیر شفافیت فیلم‌های نازک را دارد.

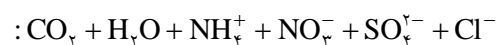
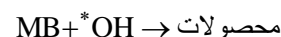
اکسیداسیون آب جذب شده روی سطح فیلم ZnS : Cu منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل بر اساس واکنش زیر می‌شود:



سپس واکنش‌های اکسایش و کاهش به صورت زیر اتفاق می‌افتد:



در نهایت، در تخریب ترکیب آلی (MB):



فرایند تخریب به صورت شماتیک در شکل ۷ نشان داده شده است.

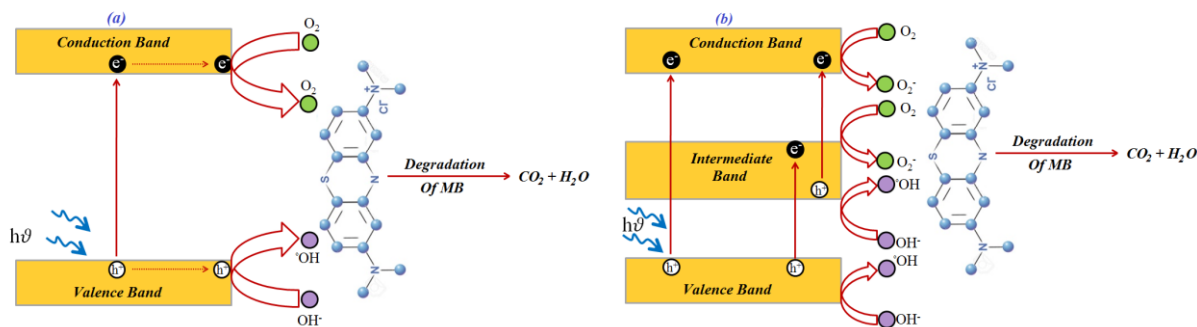
کارایی تخریب نوری MB از معادله زیر محاسبه شد:

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

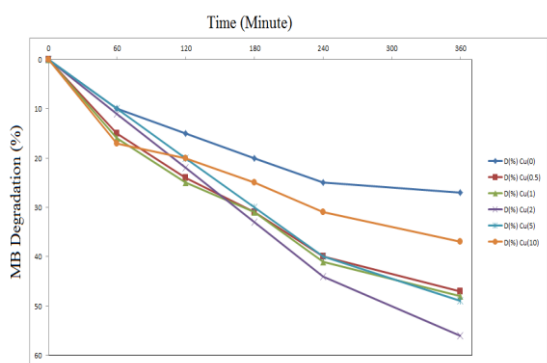
که D درصد تخریب،  $A_0$  جذب اولیه MB و  $A_t$  جذب محلول پس از تابش (برای مدت t دقیقه) می‌باشد.

اندازه‌گیری‌ها برای سه زمان (۳۰، ۱۲۰، ۳۶۰ دقیقه) برای هر فوتوکاتالیست تکرار و نتایج مقایسه شد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است. این شکل به وضوح نشان می‌دهد که ZnS:Cu فوتوکاتالیست بهتری از ZnS خالص است. بنابراین؛ ZnS خالص به عنوان یک فوتوکاتالیست برای زمان واکنش کمتر از ۳۶۰ دقیقه عمل نمی‌کند (جدول ۱).

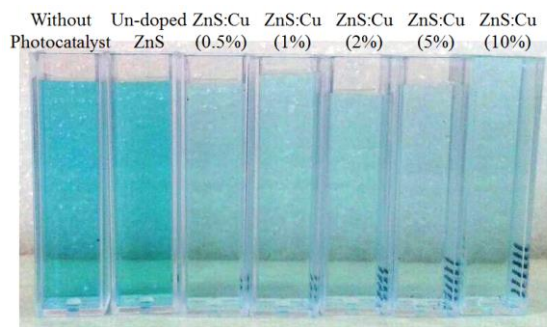
مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی ZnS خالص و ZnS:Cu نشان می‌دهد که لایه‌های نازک ZnS با ناخالصی Cu فعالیت کاتالیزوری بهتری نسبت به فیلم‌های ZnS خالص دارند. در حالات آلائیده شده، اتم‌های Cu به عنوان پذیرنده در شبکه ZnS عمل می‌کنند. در نتیجه، اکثر حفره‌های آزاد ایجاد شده می‌توانند در فرایند تخریب MB شرکت کنند.



شکل ۷. نمایش شماتیکی تخریب MB در ZnS (الف) خالص، ZnS: Cu با باند میانی.



شکل ۹. تغییر درصد تخریب MB بر حسب زمان تابش برای غلظت‌های مختلف Cu.



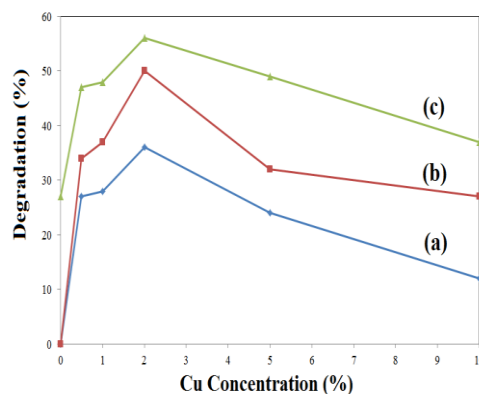
شکل ۱۰. تغییر رنگ محلول MB با تغییر غلظت Cu. Reaction Time = 360 minute

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، روش ساده‌ای برای سنتز فیلم‌های نازک فوتوکاتالیستی کارآمد، یعنی ZnS خالص و ZnS آلاینده به Cu، با استفاده از تکنیک SILAR مورد استفاده قرار گرفت. تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو (MB) با استفاده از فیلم‌های نازک نانوذرات ZnS خالص و آلاینده به Cu در درصدهای وزنی متفاوتی از Cu تحت تابش اشعه UV انجام شد.

جدول ۱. کارایی فوتوکاتالیستی فیلم‌های نازک ZnS با غلظت‌های مختلف Cu نسبت به زمان واکنش

غلظت مس (%)	کارایی تخریب (%)	کارایی تخریب (%)	کارایی تخریب (%)
	زمان واکنش = ۳۰ دقیقه	زمان واکنش = ۱۲۰ دقیقه	زمان واکنش = ۳۶۰ دقیقه
۰	۰	۰	۲۷
۰.۵	۲۷	۳۴	۴۷
۱	۲۸	۳۷	۴۸
۲	۳۶	۵۰	۵۶
۵	۲۴	۳۲	۴۹
۱۰	۱۲	۲۷	۳۷



شکل ۸. تخریب MB با فیلم‌های نازک ZnS حاوی غلظت‌های مختلف Cu برای زمان‌های واکنش مختلف، (الف) ۳۰ دقیقه، (ب) ۱۲۰ دقیقه، (ج) ۳۶۰ دقیقه.

8. J. Zhang, J. Yu, Y. Zhang, Q. Li, J.R. Gong, *Visible light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer*, Nano Lett. 11 (2011) 4774–4779.
9. X. Chen, H. Xu, N. Xu, F. Zhao, W. Lin, G. Lin, Y. Fu, Z. Huang, H. Wang, M. Wu, *Kinetically controlled synthesis of wurtzite ZnS nanorods through mild thermolysis of a covalent organic-inorganic network*, Inorg. Chem. 42 (2003) 3100–3106.
10. Y. Wang, J. Zhang, Y. Yang, F. Huang, J. Zheng, D. Chen, F. Yan, Z. Lin, C. Wang, *NaOH concentration effect on the oriented attachment growth kinetics of ZnS*, J. Phys. Chem. B 111 (2007) 5290–5294.
11. S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan, S. Ponnusamy, Ajay Singh, Vinay Gupta, D. K. Aswal, H. Ikeda and Y. Hayakawa, *Synergetic effect of CuS@ZnS nanostructures on photocatalytic degradation of organic pollutant under visible light irradiation*, The Royal Society of Chemistry, 7 (2017) 34366–34375.
12. H.R. Pouretdal, A. Norozi, M.H. Keshavarz, A. Semnani, *Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes*, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 674–681.
13. P. Periyat, E. Declan, M. Cormack, S.J. Hinder, S.C. Pillai, *One-pot synthesis of anionic (Nitrogen) and cationic (Sulfur) Co-doped high temperature stable visible light active anatase photocatalysts*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 3246–3253.
14. R.K. Srivastava, N. Pandey, S.K. Mishra, *Effect of Cu concentration on the photoconductivity properties of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method*, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1659–1664.
15. M. Mehrabian, S. Aslyousefzadeh, *Synthesis and evaluation of Al:ZnO nanoparticles as electron transporter layer in hybrid solar cells*, Adv. Sci. Eng. Med. 7 (2015) 195–199.

مشخص شد که ZnS:Cu فوتوکاتالیست بهتری از ZnS خالص است. سه زمان واکنش (۳۰، ۱۲۰ و ۳۶۰ دقیقه) مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج نشان داد که فعالیت فوتوکاتالیستی فیلم‌های نازک برای تمام زمانهای واکنش بستگی به درصد وزنی Cu در شبکه ZnS دارد. بالاترین بازده تخریب نوری که ۵۶٪ بود برای ZnS:Cu با ۲ درصد وزنی Cu پس از ۳۶۰ دقیقه تابش بدست آمد. نتایج تجربی نشان داد که افزایش غلظت Cu به بالاتر از ۲ درصد وزنی، به تشکیل مراکز پراکندگی سطحی منجر شده و در نتیجه جذب نور را در فیلم‌های نازک ZnS:Cu کاهش می‌دهد.

#### مراجع

1. Lachheb, H, Puzenat, E, Houas, A, et al. *Photocatalytic degradation of various types of dyes in water by UV-irradiated titania*, Applied Catalysis B: Environmental 2002; 39: 75–90.
2. Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A., *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review*, J hazard mater 2010; 177(1) 70-80.
3. Wang J, Li C, Zhuang H, Zhang J. *Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous suspension*, Food Control, 34(2)(2013) 372-7.
4. Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using ZnO Nano-Particles*, Iran. J. Health & Environ, 2(2009) 3.
5. Kamat PS, Huehn R, R. N. *Semiconductor nanostructures for simultaneous detection and degradation of organic contaminants in water*, Photochem Photobiol Chem, 42(2008)37-57.
6. Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee A, SJ. H., *Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using immobilized ZnO nanoparticles*, Trauma Mon. Kowsar medical Journal, (2009) 14(3):149-156.
7. J.S. Hu, L.L. Ren, Y.G. Guo, H.P. Liang, A.M. Cao, L.J. Wan, C.L. Bai, *Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles*, Angew, Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1269–1273.