



Semnan University

## Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



## Research Article

# Synthesis and investigation of properties and applications of 2D copper oxide (CuO) nanosheets

Mohammad Reza Jabbari <sup>a</sup>, Mohammad Hossein Rasoulifard <sup>a,b,\*</sup> , Seyyedeh Fatemeh Hosseini<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Applied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

<sup>b</sup>Department of Applied chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 20/Jul/2024

Revised: 15/Nov/2024

Accepted: 31/May/2025

**Keywords:**

Two- dimensional (2D) materials, nanosheets, copper oxide, photocatalyst, reactive black 5.

## ABSTRACT

In the present study, copper oxide (CuO) nanosheets were synthesized by a bottom-up (hydrothermal) method. The structural properties, morphology and particle size of the synthesized nanosheets were investigated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM) analyses. In addition, the photocatalytic properties of the hydrothermally synthesized nanosheets in the removal of the organic dye reactive black 5 were studied and on the other hand, the photocatalytic activity of these nanosheets was compared with spherical copper oxide nanoparticles. The charge transfer during the photocatalytic process and electrochemical properties of the nanosheets and the nanoparticles were investigated by photocurrent, photoluminescence and impedance analyses, respectively. The results showed that copper oxide nanosheets had a higher removal rate (79.42) than copper oxide nanoparticle (32.23). On the other hand, increasing the photocurrent density and decreasing the electrochemical impedance value support the reduction of the recombination rate of the electron-hole pair generated by the light in the nanosheets compared to the copper oxide nanoparticles. Also, the increase in the surface area of the nanosheets compared to the copper oxide nanoparticles led to the creation of active sites for the generation of hydroxyl radicals by the holes created in the valence band to increase the photocatalytic efficiency. Finally, the copper oxide nanosheets can be introduced as highly active photocatalysts for the removal of dye and pharmaceutical pollutants.

.DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36772.2339>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Full Professor of Applied Chemistry. E-mail address: [m\\_h\\_rasoulifard@znu.ac.ir](mailto:m_h_rasoulifard@znu.ac.ir)

**How to cite this article:** Jabbari, M., Rasoulifard, M. & Hosseini, S. F. (2025). Synthesis and investigation of properties and applications of 2D copper oxide (CuO) nanosheets. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 17-33. (in Persian)

## سنتز و بررسی خواص و کاربردهای نانوصفحه‌های اکسیدمس (CuO) دوبعدی

محمدرضا جباری<sup>۱</sup>، محمدحسین رسولی فرد<sup>۱،۲\*</sup>، سیده فاطمه حسینی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

| اطلاعات مقاله                                                                    | چکیده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰<br>بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۲۵<br>پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰ | در پژوهش حاضر، نانوصفحات اکسیدمس (CuO) به روش پایین به بالا (هیدروترمال) سنتز شد. خواص ساختاری، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوصفحات سنتز شده با استفاده از آنالیزهای الگوی پراش ایکس (XRD)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، خواص فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتز شده به روش هیدروترمال در حذف ماده رنگزای آلی راکتیوسیاه ۵ مطالعه و از سوی دیگر، فعالیت فتوکاتالیستی این نانوصفحات با نانوذرات کروی اکسیدمس مقایسه شد. انتقال بار در طی فرآیند فتوکاتالیستی و خواص الکتروشیمیایی نانوصفحات در مقایسه با نانوذرات به ترتیب توسط آنالیزهای جریان نوری (فتوکارنت)، فتولومینسانس و امپدانس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوصفحات اکسیدمس دارای میزان حذف بالاتری (۷۹/۴۲) نسبت به نانوذرات اکسیدمس (۳۲/۲۳) می‌باشند. از طرف دیگر، افزایش چگالی جریان نوری و کاهش مقدار مقاومت امپدانس الکتروشیمیایی، کاهش میزان سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره تولید شده توسط نور را در نانوصفحات نسبت به نانوذرات اکسیدمس پشتیبانی می‌کند. همچنین، افزایش مساحت سطح نانوصفحات در مقایسه با نانوذرات اکسیدمس منجر به ایجاد سایت‌های فعال برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل توسط حفره‌های ایجاد شده در نوار ظرفیت شد تا کارایی فتوکاتالیستی را افزایش دهد. در نهایت نانوصفحات اکسیدمس می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست‌هایی با فعالیت بالا برای حذف آلاینده‌های رنگزا و دارویی معرفی شوند. |

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.36772.2339>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

### ۱- مقدمه

پیدایش مواد دوبعدی با کشف گرافن، انقلابی در علم و فناوری به وجود آورد. یکی از مهم‌ترین گروه‌های این مواد، اکسیدهای فلزات واسطه (TMO) مانند  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ،  $\text{WO}_3$ ،  $\text{MoO}_3$  و  $\text{V}_2\text{O}_5$  هستند که ساختار بلوری آن‌ها شامل چندوجهی‌هایی با گوشه‌های مشترک است. این مواد به صورت لایه‌های هیدراته و غیرهیدراته یافت شده و با روش‌های لایه‌برداری گاز یا مایع به نانولایه‌هایی با ضخامت یک یا دو لایه و سطح منتهی به اکسیژن دست می‌یابند. بسته به ساختار سلول واحد، می‌توان ضخامت آن‌ها را به حداقل رساند [۶-۱]. از طرف دیگر، اکسید فلزات واسطه از جمله نیمه‌هادی‌های مهم هستند که در این میان، اکسیدمس (CuO) با شکاف انرژی باریک ۱/۲ الکترون‌ولت و ویژگی‌های نیمه‌هادی خاص مورد توجه قرار دارد [۹-۷].

اکسیدمس (II) به عنوان پایدارترین نوع اکسیدمس در طبیعت، به دلیل خاصیت نیمه‌هادی و کاربردهای متنوع، جایگاه ویژه‌ای دارد. این ماده که به نام تنوریت نیز شناخته می‌شود، معمولاً به رنگ مشکی یا خاکستری است. از ویژگی‌های برجسته

آن، توانایی تنظیم خواص با تغییر ریزساختار است. در مقیاس نانو، اکسیدمس به اشکال مختلفی از جمله نانو سیم، نانورینگ، نانومیل و نانوصفحه یافت می‌شود. از میان این مورفولوژی‌ها، نانوصفحات به دلیل نسبت سطح به حجم بالاتر، اهمیت بیشتری دارند و تعداد بیشتری از اتم‌های آن در معرض واکنش قرار می‌گیرند [۱۰].

علاوه بر این، یکی از متداول‌ترین فتوکاتالیست‌های با شکاف انرژی باریک در تجزیه نوری، اکسیدمس است که به دلایل مقرون به صرفه، غیر سمی و در دسترس بودن و جذب قابل توجهی از طیف خورشیدی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در نتیجه، مطالعات گسترده‌ای بر روی کاربرد اکسیدمس در زمینه فتوکاتالیستی انجام شده است. با این حال، در بیشتر گزارش‌ها، اکسیدمس تنها به عنوان حساس کننده فتوکاتالیست کامپوزیتی مانند  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ،  $\text{CuO}/\text{SnO}_2$ ،  $\text{CuO}/\text{ZnO}$ ،  $\text{CuO}/\text{BiVO}_4$ ،  $\text{CuO}/\text{SiO}_2$  و  $\text{CuO}/\text{Zeolite}$  مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعات، زمانی که اکسیدمس به تنهایی به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد، نتایج رضایت بخشی حاصل نشد. بنابراین، از سال ۲۰۰۸، چندین گروه از پژوهشگران تحقیقات گسترده‌ای بر روی سنتز اکسیدمس با مورفولوژی‌های مختلف و افزایش بازدهی حذف فتوکاتالیستی آن انجام داده‌اند. نتایج نشان داد که از میان مورفولوژی‌های گوناگون، نانوصفحات (مواد دوبعدی) در جایگاه ویژه‌ای قرار دارند به این دلیل که دارای نسبت سطح به حجم بالا برای حذف آلاینده‌های آلی در فرآیندهای فتوکاتالیستی هستند. به این صورت که سطح بیشتری از فتوکاتالیست در معرض محیط واکنش قرار می‌گیرد و سبب افزایش مکان‌های فعال سطحی و سرعت انتقال بار می‌شود؛ در نتیجه، جذب بیشتر مولکول‌های رنگی بر سطح فتوکاتالیست و تخریب رنگی بیشتری اتفاق خواهد افتاد [۱۱].

کارهای متعددی در زمینه سنتز نانوصفحات اکسیدمس و بررسی فرآیند فتوکاتالیستی جهت حذف آلاینده‌های آلی صورت گرفته است. برای مثال، دار و همکاران (۲۰۰۹) نانوساختارهای مستطیلی شکل را با روش هیدروترمال و کتال و همکاران (۲۰۲۰) فیلم نازک اکسیدمس را برای تخریب متیلن بلو طراحی کردند که عملیات حرارتی باعث بهبود عملکرد و پایداری آن‌ها شد [۱۲-۱۳]. رامش (۲۰۲۱) از نانوذرات اکسیدمس برای رنگ‌زدایی رنگ‌های صنعتی استفاده کرده و سادیا آروب و همکاران (۲۰۲۳) روشی مکانیکی برای سنتز نانوذرات اکسیدمس با استفاده از عصاره گیاهی ارائه کردند که نرخ تخریب متیل گرین (MG) و متیل اورانژ (MO) به ترتیب ۶۵/۲۳۱ و ۶۵/۰۷۸ درصد گزارش شد [۱۴-۱۵]. مشرام و همکاران (۲۰۱۲) نانوساختارهای اکسیدمس با مورفولوژی‌های مختلف از جمله کروی و نانوصفحه را سنتز کرده و فعالیت‌های کاتالیستی آن‌ها را بررسی کردند که نرخ تخریب متیلن بلو با نور خورشید به ترتیب ۷۲/۵۷ و ۹۵/۷۱ درصد برای مورفولوژی‌های کروی و پلاکتی بود [۱۶]. اباکر و همکاران (۲۰۱۱) دیسک‌های شش ضلعی CuO را با روش هیدروترمال سنتز کرده و خواص ساختاری و شکاف انرژی آن‌ها را ارزیابی کردند [۱۷].

هدف اصلی این پروژه، سنتز نانوصفحات اکسیدمس و بررسی خواص فتوکاتالیستی آن می‌باشد. در این راستا ابتدا نانوصفحات اکسیدمس به روش پایین به بالا سنتز گردید و فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتز شده با غلظت ۶۰۰ ppm برای حذف

رنگزای راکتیو سیاه ۵ با غلظت ۲۰ ppm در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. ساختار کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوصفحات سنتز شده به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM و TEM مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در مرحله دوم فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتز شده با نانوذرات اکسیدمس مقایسه گردید. آنالیزهای فتوالکتروشیمیایی شامل جریان نوری و امپدانس برای تایید بهبود انتقال بارهای الکترونی در حذف فرآیند فتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این، مکانیسم عملکردی نانوصفحات اکسیدمس در حذف فتوکاتالیستی ماده رنگزا بررسی گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- تهیه نانوصفحات اکسید مس

ابتدا ۳/۳ گرم کلریدمس (II) را درون ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و محلول را هم زده تا محلول شفاف بدست آید. سپس به محلول حاصل، ۱/۵ گرم اگزالیک اسید اضافه کرده و با استفاده از سود ۳ مولار (به صورت قطره قطره) pH محلول در عدد ۹ تنظیم می شود. بعد محلول حاصل را به داخل اتوکلاو منتقل کرده و اتوکلاو نیز در داخل آون در دمای ۱۸۰ سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت قرار داده می شود. سپس رسوب سیاه رنگ تشکیل شده را صاف کرده و چند بار با آب مقطر شست و شو داده و در آخر توسط آون در دمای ۸۰ سلسیوس به مدت ۳ ساعت خشک می شود. در مرحله ی آخر رسوب حاصل در دمای ۵۵۰ سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه می شود [۱۶].

### ۲-۲- روش اندازه گیری غلظت ماده رنگزای راکتیو سیاه ۵

مطالعات تخریب فتوکاتالیستی راکتیو سیاه ۵ با استفاده از نانوصفحات و نانوذرات اکسید مس تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد. ابتدا ۶۰ میلی گرم فتوکاتالیست به ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگزا (۲۰ میلی گرم در لیتر) اضافه شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در تاریکی هم زده شد تا به تعادل جذب و دفع برسد. پس از آن، محلول در معرض یک لامپ LED ۵۰ وات به عنوان منبع نور مرئی قرار گرفت. توجه به این نکته مهم است که تمام واکنش های فتوکاتالیستی در دمای اتاق انجام شد و فاصله ۲۰ سانتی متری بین راکتور واکنش و منبع نور وجود داشت. در فواصل ۳۰ دقیقه، ۵ میلی لیتر سوسپانسیون استخراج و سانتریفیوژ شد (۵ دقیقه، ۵۰۰۰ دور در دقیقه). در نهایت، یک اسپکتروفتومتر UV-Vis برای اندازه گیری غلظت سوپرناتانت های جمع آوری شده استفاده شد (حداکثر جذب راکتیو سیاه ۵، ۵۹۵ نانومتر بود). درصد حذف را می توان با توجه به رابطه مقابل محاسبه کرد:

$$\text{درصد رنگ زدایی} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

در رابطه فوق،  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه رنگزا و غلظت در هر لحظه نمونه‌برداری است [۱۸-۱۹] همچنین با استاندارد بر قانون بیر-لامبرت می‌توان درصد حذف رنگ را با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد:

### ۲-۳- مشخصه‌یابی

$$\text{درصد رنگ زدایی} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

در این پژوهش، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD، مدل Bruker D8

advance) با تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) در جریان ۱۵ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت برای بررسی ساختار بلوری فتوکاتالیست‌های تولید شده استفاده شد. مورفولوژی و ترکیب عنصری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، مدل ZEISS Sigma 300، آلمان) بررسی گردید. همچنین، برای بررسی دقیق‌تر پیکربندی نانو ساختارها، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، مدل Philips EM 208s) استفاده شد. برای تعیین توزیع اندازه منافذ و سطوح دقیق، آنالیز برناتر-امت-تلا (BET) با استفاده از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت Microtrac Bel Corp ژاپن انجام شد. طیف جذبی هتروساختارهای تهیه شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاس پراکنده UV-Vis (مدل Specord 210 plus، Analytikjena، آلمان) ثبت شد. علاوه بر این، غلظت RB5 با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل Shimadzu UV-DR 2800) اندازه‌گیری شد. آنالیز الکتروشیمیایی با استفاده از یک سیستم ایستگاه کاری Origalys، فرانسه، و با استفاده از روش الکتروده سه الکترودی استاندارد انجام شد. برای این منظور، از الکتروده پلاتین (Pt) به عنوان الکتروده کمکی، الکتروده نقره/کلرید نقره ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) به عنوان الکتروده مرجع و الکتروده کار استفاده شد. علاوه بر این، تمام آزمایش‌ها در محلول ۰/۵ مولار سولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) به عنوان محلول الکترولیت انجام شد. برای ساخت الکترودهای کار، ۱۰ میلی‌گرم از نمونه‌های سنتز شده در محلولی حاوی ۲ میکرولیتر نافین و ۳۰۰ میکرولیتر اتانول بدون آب با استفاده از سونیکاسیون به مدت ۴ ساعت پراکنده شدند. سپس، دوغاب حاصل به طور یکنواخت بر روی شیشه اکسید قلع دوپ شده با فلئوئر (FTO) اسپری شد و در کوره هوا در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت کلسینه شد. طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانسی ۱۰۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز با دامنه سیگنال جریان متناوب ۱۰ میلی‌ولت اندازه‌گیری شدند. مطالعات جریان نوری در ولتاژ ۵۰۰ میلی‌ولت و در شرایط روشن و خاموش بودن نور انجام شد. علاوه بر این، آزمایشات مات-شاتکی در غیاب نور و در محدوده پتانسیل ۸۰۰- میلی‌ولت تا ۱۰۰۰- میلی‌ولت نسبت به الکتروده مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  انجام شد.

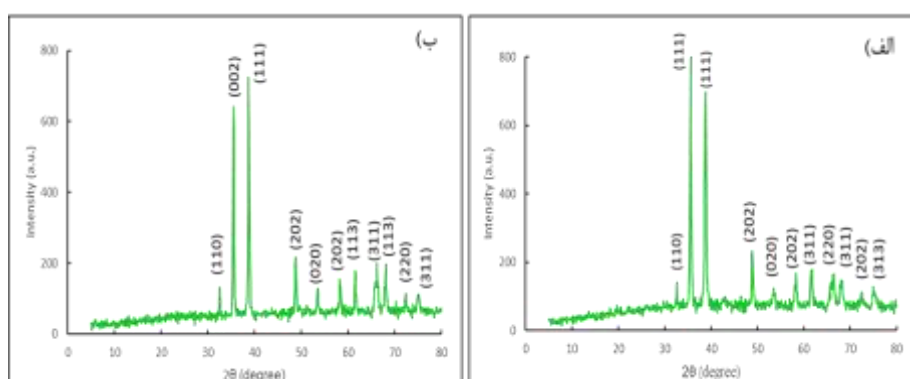
### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

#### ۳-۱- بررسی ساختاری با الگوی پراش اشعه ایکس

جهت بررسی ویژگی ساختار بلوری فتوکاتالیست‌های تهیه شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. سپس طیف بدست آمده از این آنالیز، جهت تعیین فاز کریستال‌ها، ابعاد سلول و همچنین درستی سنتز نانو صفحات از طریق مطابقت با شماره کارت‌های استاندارد مرجع و ارجاع به منابع بررسی شد. علاوه براین، با به‌کارگیری این نتایج، میانگین اندازه کریستالیت‌ها طبق رابطه دبای-شرر محاسبه گردید [۲۰].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

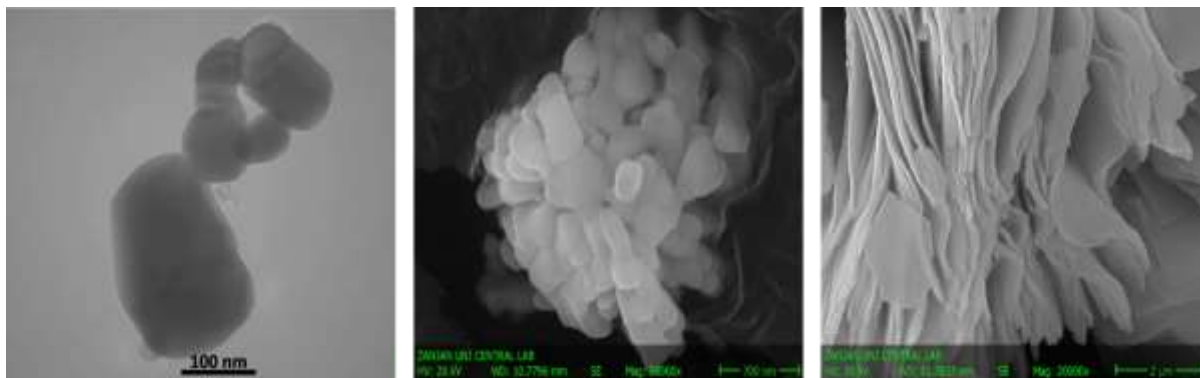
که در آن  $D$  میانگین اندازه کریستالیت‌ها،  $\beta$  پهنای نصف حداکثر ارتفاع پیک،  $k$  ثابت شرر که برابر با  $0.9$  بسته به شکل کریستالیت و  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (برابر با  $1.54060$  آنگستروم برای منبع تابش  $\text{CuK}\alpha$ ) به‌کار رفته برای بررسی الگوی پراش بلورها هستند. الگو XRD نانو صفحات اکسیدمس دوبعدی سنتز شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۱ (الف) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳-۱ (الف) مشاهده می‌کنید؛ پیک‌ها با زوایای پراش  $32.5^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $38.7^\circ$ ،  $48.7^\circ$ ،  $53.4^\circ$ ،  $58.3^\circ$ ،  $61.5^\circ$ ،  $66.2^\circ$ ،  $68.1^\circ$ ،  $72.4^\circ$ ،  $75.2^\circ$  و  $82.3^\circ$  به ترتیب متناظر با صفحات میلر  $(110)$ ،  $(111)$ ،  $(202)$ ،  $(311)$ ،  $(220)$ ،  $(313)$ ،  $(202)$ ،  $(020)$ ،  $(311)$ ،  $(220)$ ،  $(311)$  و  $(202)$  هستند و این الگو با شماره کارت استاندارد  $03-065-0897$  مطابقت دارد. این امر نشان دهنده این است که نانو صفحات اکسیدمس به روش هیدروترمال به خوبی سنتز شده‌اند و در ضمن شارپ شدن پیک‌ها دلالت بر بلورینگی بالای نانو صفحات دارد. طبق معادله دبای-شرر، میانگین اندازه کریستالیت‌ها برابر با  $87.1$  آنگستروم تخمین زده شد. علاوه براین، الگوی XRD نانوذرات اکسیدمس (شکل ۳-۱ (ب)) تطابق کامل را با شماره کارت استاندارد مربوطه  $48-1548$  دارد همچنین پیک‌ها با زوایای پراش  $32.5^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $38.7^\circ$ ،  $48.7^\circ$ ،  $53.4^\circ$ ،  $58.3^\circ$ ،  $61.6^\circ$ ،  $66.2^\circ$ ،  $68.1^\circ$ ،  $72.4^\circ$  و  $75.3^\circ$  متناظر با صفحات میلر  $(110)$ ،  $(111)$ ،  $(202)$ ،  $(311)$ ،  $(220)$ ،  $(313)$ ،  $(202)$ ،  $(020)$ ،  $(311)$ ،  $(220)$ ،  $(311)$  و  $(202)$  هستند. مشخص شده است. طبق معادله دبای-شرر، میانگین اندازه کریستالیت‌ها برابر با  $87.3$  آنگستروم تخمین زده شد.



شکل ۳-۱. الگوهای XRD : (الف) نانو صفحات اکسیدمس و (ب) نانوذرات اکسیدمس

## ۳-۲- بررسی مورفولوژی سطح نانومواد

در این پژوهش، مورفولوژی و ویژگی‌های ساختاری اکسیدمس دوبعدی سنتز شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳-۲ (الف) مشاهده می‌شود، این نمونه دارای نانوصفحات بر روی هم قرار گرفته‌اند که سطح نسبتاً بزرگی را برای فتوکاتالیست فراهم می‌کند. از این رو این ویژگی برای رفتار فتوکاتالیستی بسیار مهم است. اندازه نانوصفحات نیز در این تصویرها به وضوح قابل مشاهده است [۱۶]. در بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات اکسیدمس صفربعدی (شکل ۳-۲ ب)، همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این نانوذرات به صورت کروی‌های به هم چسبیده قرار گرفته‌اند. برای بررسی دقیق‌تر مورفولوژی و ویژگی‌های ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هیدروترمال، تصاویر TEM نیز تهیه شده است که در شکل ۳-۲ (ج) آورده شده که در تفسیر این تصاویر می‌توان گفت، نمونه سنتز شده دارای صفحاتی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر و به صورت تک صفحه‌ای هستند.



شکل ۳-۲. تصاویر SEM (الف) نانوصفحات و (ب) نانوذرات اکسید مس و (ج) تصاویر TEM نانوصفحات اکسید مس

### ۳-۳- فتوالکتروشیمی و آنالیز جذب نوری

با توجه به این که شکاف انرژی نانوذرات سنتز شده می‌تواند بر روی خواص الکتریکی نمونه‌های سنتز شده مؤثر باشد، لذا شکاف انرژی نانوذرات با استفاده از روش طیف‌سنجی بازتابی پخشی (DRS) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار شکاف انرژی فتوکاتالیست‌ها با استفاده از رابطه:

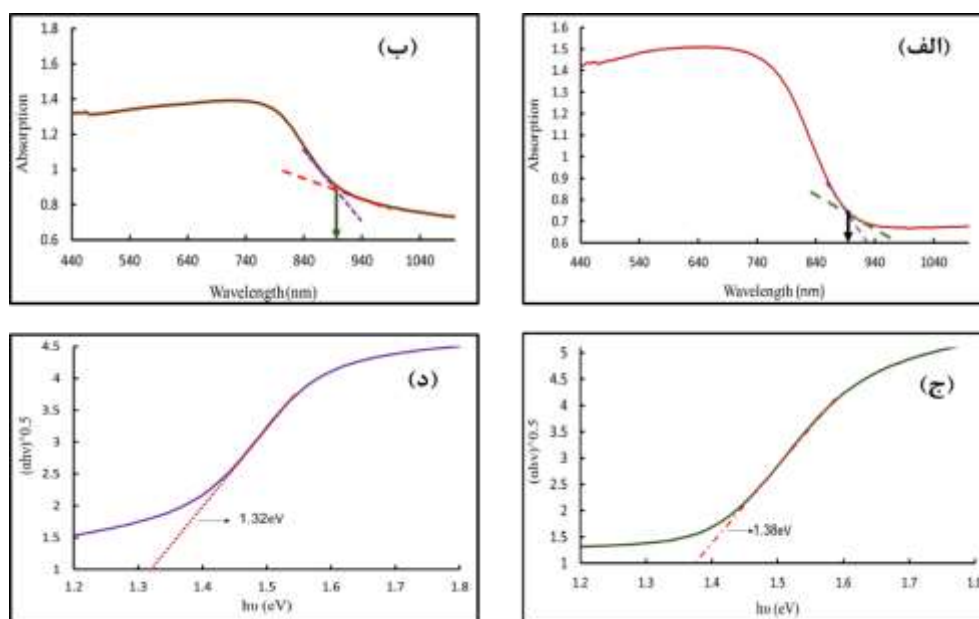
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

محاسبه شد که در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب می‌باشد که می‌توان از طریق معادله کوبلکا - مونک برای هر طول موج بدست آورد، در این رابطه  $h$  ثابت پلانک،  $\nu$  فرکانس نور،  $n$  نوع انتقال الکترونی ( $1/2$ ،  $3/2$ ،  $2$  و  $3$  به ترتیب برای انتقالات مستقیم مجاز، مستقیم ممنوع، غیرمستقیم مجاز و غیرمستقیم ممنوع) و  $E_g$  شکاف انرژی می‌باشد. با رسم منحنی  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  در برابر  $h\nu$  و برون‌یابی قسمت خطی  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  تا صفر (محور  $X$ )، شکاف انرژی به دست می‌آید. این منحنی به نمودار تاک معروف می‌باشد. همچنین شکاف انرژی با رابطه:

$$\lambda_g = 1240 / E_g$$

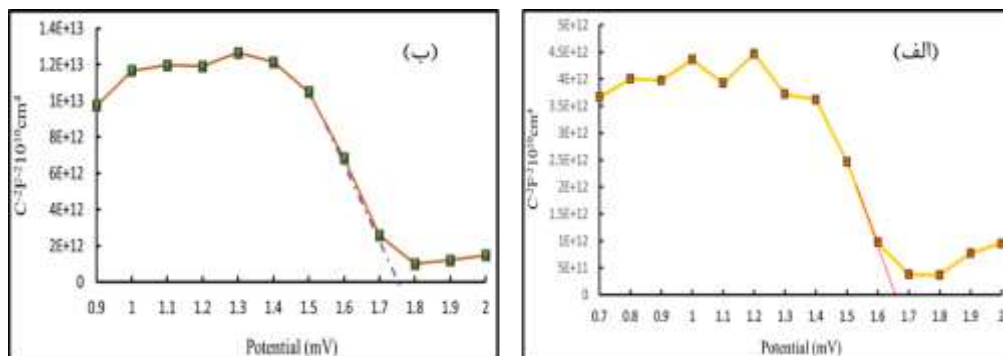
نیز قابل محاسبه می‌باشد. در این رابطه  $\lambda_g$  طول موج پیک مربوط به شکاف انرژی است [۲۱-۲۲].

با استفاده از این روش و انتقال غیرمستقیم مجاز ( $n=2$ )، شکاف انرژی نانوذرات اکسیدمس  $1/38$  الکترون‌ولت تخمین زده شد. طیف جذبی DRS و نمودار تاک برای محاسبه شکاف انرژی نانوذرات اکسیدمس در شکل ۳-۳ ب و د آورده شده است که این مقدار انرژی شکاف متناظر با طول موج ۸۹۰ نانومتر حاصل از نمودار طیف جذبی می‌باشد. این نتایج بیانگر درستی تخمین انرژی شکاف برای نانوذرات اکسیدمس می‌باشد. شکل ۳-۳ الف و ج طیف جذبی DRS و نمودار تاک رسم شده برای نانوصفحات اکسیدمس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، جذب در ناحیه مرئی برای نانوصفحات در مقایسه با نانوذرات افزایش یافته است که این امر می‌تواند سبب بهبود خواص فتوکاتالیستی نانوصفحات شود. مطابق با انرژی شکاف به دست آمده از نمودار تاک و طول موج مربوط به آن در مقادیر  $1/32$  الکترون‌ولت و ۸۸۰ نانومتر، افزایش  $0/06$  الکترون‌ولتی در انرژی شکاف و جابجایی ۱۰ نانومتری به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر نسبت به نانوذرات مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۳. طیف‌های جذبی DRS (الف) نانوصفحات و (ب) نانوذرات CuO، نمودارهای تاک (ج) نانوصفحات و (د) نانوذرات CuO

فرآیند جداسازی جفت‌های الکترون-حفره و حرکت بارهای الکترونی تولید شده توسط تابش نور، تا حد زیادی تحت تاثیر پتانسیل نوار هدایت ( $V_{CB}$ ) و پتانسیل نوار ظرفیت ( $V_{VB}$ ) قرار دارد. همان‌طور که در شکل ۳-۴ نشان داده شده است، نمودارهای مات-شاتکی برای بررسی پتانسیل نوار سطح ( $V_{FB}$ )، برابر با سطح فرمی (و مکان‌های نوار هدایت و نوار ظرفیت برای نانوصفحات و نانوذرات اکسیدمس رسم شدند.



شکل ۳-۴. نمودار مات-شاتکی (الف) نانوصفحات و (ب) نانوذرات اکسیدمس

هردو نمونه‌ی نیمه‌رسانا براساس شیب منفی نمودارمات - شاتکی، نوع p هستند. همچنین، پتانسیل نوار مسطح با رسم مماس بر محور X در نمودار مات-شاتکی نشان داده شده است و لازم به ذکر است که بر اساس گزارشات [۲۳]، پتانسیل نوار مسطح یک نیمه‌رسانای نوع p برابر با پتانسیل نوار هدایت است. از طرف دیگر، رابطه زیر برای محاسبه پتانسیل نوار هدایت در مقابل الکترود هیدروژن نرمال (NHE) در pH ۷ استفاده می‌شود.

$$V_{CB} = V_{FB} + \Delta V - 0.0591 \times \text{pH}$$

که در آن  $\Delta V = 0.21 \text{ V}$ ، پتانسیل مرجع Ag/AgCl در مقابل NHE است و  $V_{VB}$  نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$V_{VB} = V_{CB} + E_g$$

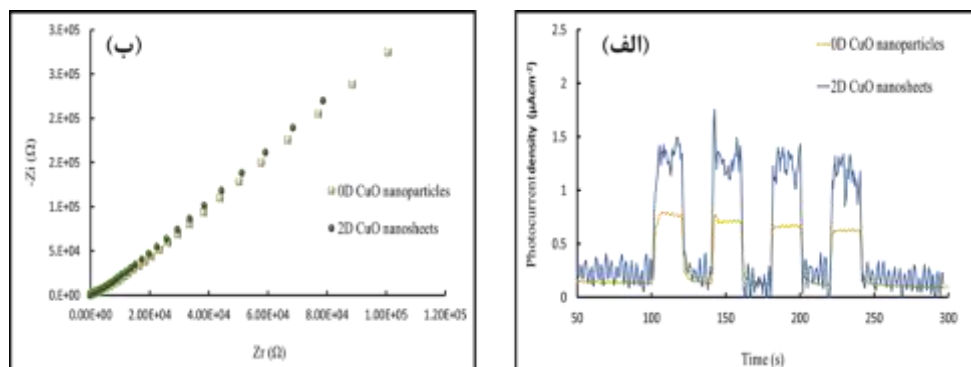
جدول ۱-۳ شامل مقادیر  $V_{VB}$ ،  $V_{CB}$  و  $V_{FB}$  برای هر نمونه است. همان طور که در جدول مشاهده می‌شود، پتانسیل نوار هدایت برای نانوصفحات اکسیدمس دوبعدی (۱/۸ ولت در مقابل NHE) منفی‌تر از پتانسیل نوار هدایت برای نانوذرات اکسیدمس صفربعدی (۱/۹۱ ولت در مقابل NHE) است. این کاهش در پتانسیل نوار هدایت توانایی تولید رادیکال‌های آزاد و انتقال بارهای سطحی را افزایش می‌دهد. تغییر منفی مکان پتانسیل نوار ظرفیت برای نانوصفحات (۳/۱۲ ولت در مقابل NHE) در مقایسه با نانوذرات (۳/۲۹ ولت در مقابل NHE)، پتانسیل کاهش الکترون‌های برانگیخته و پاسخ به نور مرئی را افزایش می‌دهد. این تغییر در انرژی شکاف، نوار هدایت و نوار ظرفیت برای نانوصفحات می‌تواند حفره‌هایی با پتانسیل اکسیدکنندگی بیشتر تولید کند که منجر به تخریب مؤثر رنژا شود.

جدول ۱-۳: ویژگی‌های ساختار نواری نانوصفحات و نانوذرات اکسیدمس

| نمونه        | شکاف انرژی<br>$E_g \text{ (eV)}$ | نوار مسطح<br>$V_{FB} \text{ (V vs NHE)}$ | نوار هدایت<br>$V_{CB} \text{ (V vs NHE)}$ | نوار ظرفیت<br>$V_{VB} \text{ (V vs NHE)}$ | نوع نیمه هادی |
|--------------|----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------|
| نانوصفحه CuO | ۱/۳۲                             | ۱/۸                                      | ۱/۸                                       | ۳/۱۲                                      | p-type        |
| نانوذره CuO  | ۱/۳۸                             | ۱/۹۱                                     | ۱/۹۱                                      | ۳/۲۹                                      | p-type        |

برای بررسی بیشتر مکانیسم جدا سازی و انتقال حامل‌های بارالکترونی تولید شده توسط نور در فرآیندهای فتوکاتالیستی، واکنش‌های جریان نوری گذرا برای نانو صفحات و نانوذرات اکسیدمس تحت نور منقطع ارزیابی شدند. طبق شکل ۳-۵ (الف)، در صورت خاموشی منبع نوری، هیچ گونه جریانی وجود ندارد در حالی که جریان نوری بلافاصله با روشن شدن منبع نوری تولید می‌شود و به یک حالت ثابت می‌رسد. ثابت بودن جریان نشان می‌دهد که نیمه‌هادی‌ها می‌توانند به اندازه کافی جفت الکترون-حفره تولید کنند و همچنین به دلیل سرعت‌های مختلف انتقال بار، تولید جریان ممکن است مدتی طول بکشد تا به تعادل برسد. علاوه بر این، تولید جریان نوری پس از چهار چرخه خاموش/روشن نشان می‌دهد که هر دو نمونه پایداری زیادی مقابل خوردگی نوری و قابلیت استفاده مجدد دارند. افزون بر این، شدت جریان نوری نانو صفحات اکسیدمس در مقایسه با نانوذرات تحت چهار چرخه نور منقطع، افزایش یافت که می‌تواند به علت افزایش سطح ناشی از دوبعدی شدن نانوذرات باشد، از این رو، این عامل می‌تواند تاییدی بر افزایش انتقال و جداسازی بارهای الکترونی نور باشد.

نمودارهای EIS نایکویست (شکل ۳-۵ (ب)) نیز می‌توانند به ما کمک کنند تا درک بهتری از نحوه رفتار سیستم فتوکاتالیستی بر حسب انتقال بار در تاریکی داشته باشیم. با توجه به شکل، نانو صفحات در مقایسه با نانوذرات مقاومت کمتری را در انتقال بارهای الکترونی تولید شده توسط نور در سیستم‌های فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این بدان معناست که افزایش سطح ناشی از دوبعدی شدن نانوذرات تاثیر مستقیمی در بهبود انتقال و جداسازی حامل‌های بارالکترونی و در نتیجه افزایش عملکرد فتوکاتالیستی دارد.



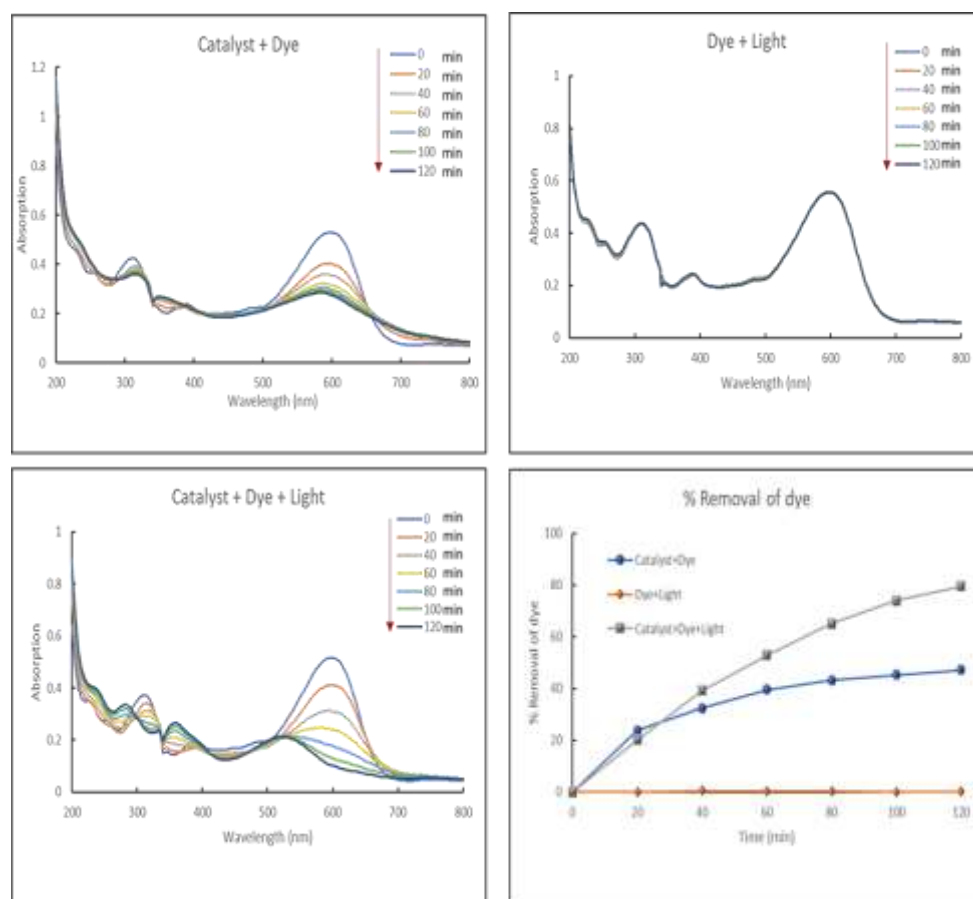
شکل ۳-۵. (الف) نمودار جریان نوری و (ب) نمودار نایکویست نانو صفحات و نانوذرات اکسیدمس

#### ۳-۴- بررسی عملکرد فتوکاتالیستی

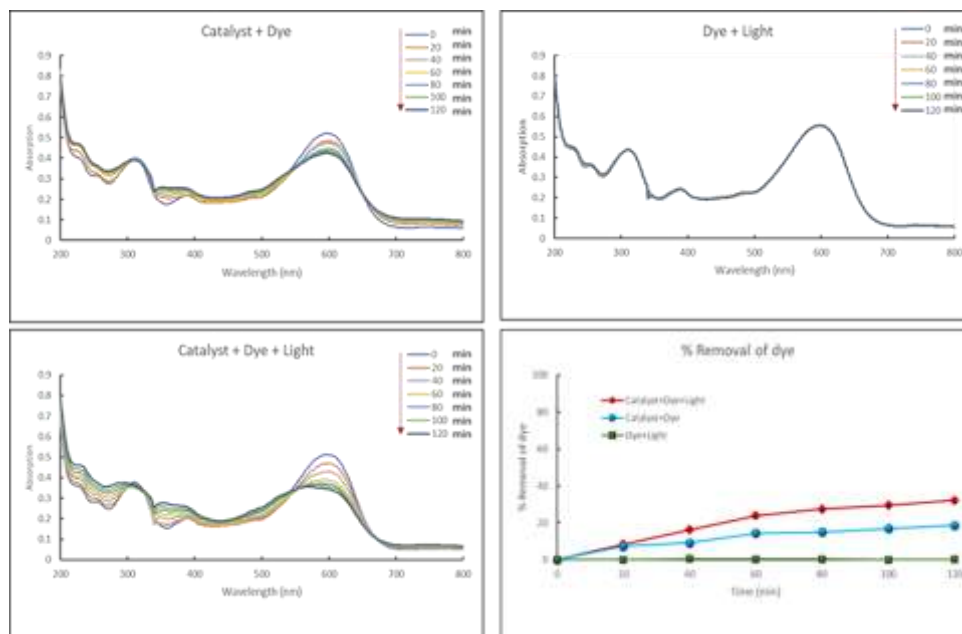
##### ۳-۴-۱- تخریب راکتیوسایه ۵

نمودار طیف جذبی و مقدار غلظت محلول رنگزا در طی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی توسط نانو صفحات اکسیدمس در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، زمانی که محلول رنگزا بدون حضور فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی (فرآیند فتولیز) قرار گرفت، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه درصد حذف برابر با ۰/۱۷ شد. درصد پایین حذف رنگزا طی فرآیند فتولیز نشان می‌دهد که ساختار راکتیوسایه ۵ نسبتاً پایدار بوده و برای حذف بیشتر رنگزا در این بازه زمانی، حضور همزمان

فتوکاتالیست و تابش نور نورمرئی، ضروری می‌باشد. با اضافه شدن نانوصفحات اکسیدمس، میزان حذف رنگ نسبت به فرآیند فتولیز افزایش یافت؛ به این صورت که در حضور فتوکاتالیست با غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به بیشترین میزان حذف یعنی ۷۹/۴۲ درصد رسید. همچنین جذب سطحی فتوکاتالیست سنتز شده در شرایط تاریکی طی مدت ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل میزان جذب سطحی در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در حدود ۴۷/۰۷ درصد می‌باشد.

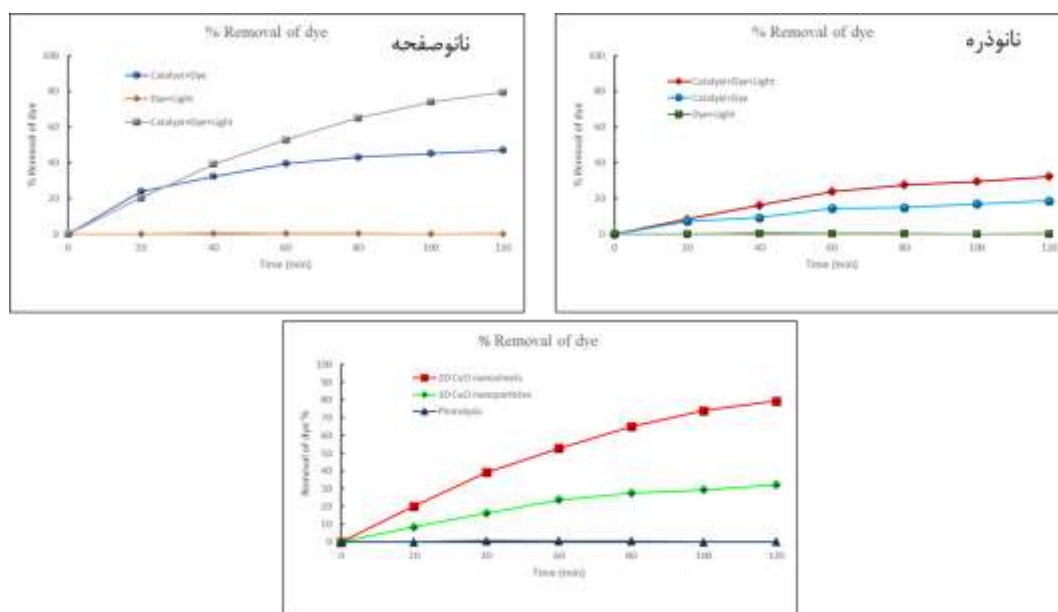


شکل ۳-۶ نمودار طیف جذبی و میزان حذف راکتیوسیه (۲۰ ppm) تحت تابش نور مرئی توسط نانوصفحات اکسیدمس (۶۰۰ ppm) در pH خنثی در حالی که میزان حذف رنگزا راکتیوسیه ۵ با افزودن نانوذرات اکسیدمس در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به ۳۲/۲۳ درصد رسید. (شکل ۳-۷)؛ همچنین جذب سطحی فتوکاتالیست سنتز شده در شرایط تاریکی طی مدت ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل میزان جذب سطحی در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در حدود ۱۸/۶۲ درصد می‌باشد



شکل ۳-۷. نمودار طیف جذبی و میزان حذف راکتیوسیاه ۵ (۲۰ ppm) تحت تابش نور مرئی توسط نانوذرات اکسیدمس (۶۰۰ ppm) در pH خنثی

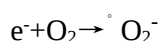
نتایج حاصل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات با نانوذرات اکسیدمس بر میزان حذف راکتیوسیاه ۵ در شرایط یکسان در شکل ۳-۸ آورده شده است. طی بررسی‌های صورت گرفته مشاهده می‌شود که بالاترین میزان حذف رنگزا مربوط به نانو صفحات (۷۹/۴۲) است. این امر نشان می‌دهد که مورفولوژی بر روی فعالیت فتوکاتالیستی تاثیر بسیار دارد، این موضوع می‌تواند به کاهش شکاف انرژی در اثر تغییر مورفولوژی از نانوذرات ( $E_g = 1.38 \text{ eV}$ ) به نانوصفحات ( $E_g = 1.32 \text{ eV}$ ) نسبت داده شود، این نتایج تاییدی بر نتایج حاصل از DRS است.



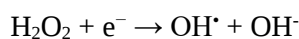
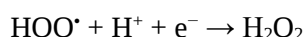
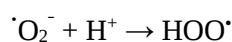
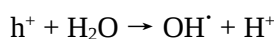
شکل ۳-۸. مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات با نانوذرات اکسیدمس (غلظت رنگزا: ۲۰ ppm، نور: مرئی، غلظت فتوکاتالیست: ۶۰۰ ppm و pH: خنثی)

## ۲-۴-۳- مکانیسم عملکرد فتوکاتالیستی

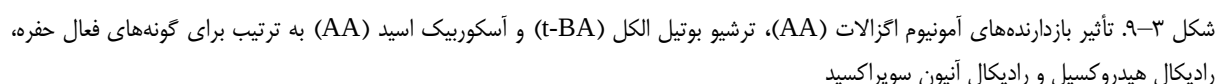
به منظور بررسی مکانیسم عملکرد فتوکاتالیست‌ها در طی فرآیند حذف فتوکاتالیستی تحت تابش نورمرئی از تست بازدارنده‌ها استفاده شد. به همین منظور، یک سری آزمایش برای به دام انداختن گونه‌های واکنشی برای دنبال کردن مکانیسم تخریب راکتیوسپاه ۵ توسط فتوکاتالیست نانوصفحات اکسیدمس انجام گرفت. در ابتدا گونه‌های واکنشی حفره ( $h^+$ )، رادیکال هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) و یون سوپر اکسید ( $O_2^{\bullet-}$ ) به عنوان گونه‌های فعال و بازدارنده‌های آن‌ها به ترتیب آمونیوم اگزالات (AO)، تر شیو بوتیل الکل (t-BA) و آسکوربیک اسید (AA) انتخاب شدند. هر یک از این بازدارنده‌ها به صورت جداگانه و در غلظت ۱۰ میلی‌مولار در زمان شروع فرآیند فتوکاتالیستی به هر یک از محلول‌های حاوی آلاینده رنگزا اضافه شدند. با بررسی تأثیر هر یک از این بازدارنده‌ها بر روی راندمان حذف فتوکاتالیستی می‌توان گونه فعال مؤثر بر فرآیند تخریب را معلوم کرد؛ به این صورت که کاهش راندمان حذف با افزودن بازدارنده مربوط به یک گونه فعال نشان دهنده مؤثر بودن و شرکت آن در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی می‌باشد [۲۴]. در شکل ۳-۹ تأثیر افزودن این بازدارنده‌ها بر فرآیند فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، بازدارنده آمونیوم اگزالات با بیشترین میزان بازدارندگی بیشترین تأثیر را در کاهش میزان راندمان حذف دارد که در صد حذف رنگزا را از ۷۹/۴۲ در صد به مقدار حدوداً ۱۱/۶۹ در صد کاهش می‌دهد. این بازدارنده به عنوان مهارکننده حفره عمل می‌کند؛ در نتیجه مهار شدن حفره دلیل اصلی کاهش راندمان حذف می‌باشد که این نکته بیانگر این است که عامل اصلی تخریب رنگزا، حفره ایجاد شده در فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشد. این حفره و الکترون به وجود آمده مستقیماً حاصل تابش نور به فتوکاتالیست می‌باشند و رادیکال سوپر اکسید توسط کاهش مستقیم اکسیژن محلول توسط الکترون تشکیل می‌شود [۲۵].



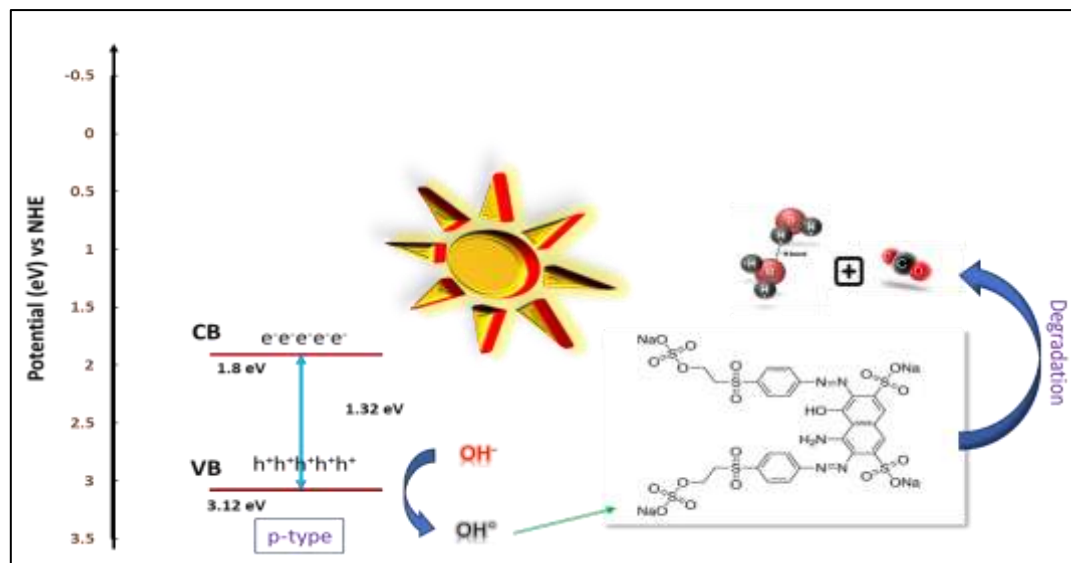
رادیکال هیدروکسیل توسط اکسایش مستقیم حفره و یا از طریق کاهش چند مرحله‌ای رادیکال آنیون سوپراکسید ناشی از الکترون‌های ایجادشده توسط نور حاصل می‌شود. این مراحل شامل موارد زیر می‌باشند.



با توجه به داده‌های DRS و شکاف انرژی محاسبه شده، حفره ایجادشده در نانوصفحات اکسیدمس دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بالاتری نسبت به نانوذرات اکسیدمس می‌باشد، که این موضوع می‌تواند به منفی شدن نوار ظرفیت در نانوصفحات نسبت به نانوذرات نسبت داده شود.


$$h^+ + Rb5 \rightarrow Rb5^{\circ} + CO_2 + H_2O$$

در کار پژوهشی حاضر، نانوصفحات اکسیدمس به روش پایین به بالا (هیدروترمال) سنتز گردید. ساختار کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوصفحات سنتز شده به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FE-SEM و TEM تایید شد. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هیدروترمال با غلظت ۶۰۰ ppm برای حذف رنگزای راکتیو سیاه ۵ با غلظت ۲۰ ppm در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۳-۱۰. مکانیسم پیشنهادی تخریب فتوکاتالیستی رنگزای راکتیوسپاه ۵ توسط نانوصفحات اکسیدمس

زمانی که محلول رنگزا بدون حضور فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی (فرآیند فتولیز) قرار گرفت، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان حذف برابر با ۰/۱۷ شد. همچنین میزان جذب در زمان عدم حضور نور مرئی به ۴۷/۰۷ درصد رسید. علاوه بر این فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات با نانوذرات اکسیدمس در شرایط مشابه مقایسه گردید. نانوصفحات با مقدار ۷۹/۴۲ درصد، میزان حذف فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نانوذرات اکسیدمس با مقدار ۳۲/۲۳ دارد. نتایج چرخه پایداری در فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس، پایداری بالا و قابلیت بازیافت نمونه فتوکاتالیستی سنتز شده را بعد از سه چرخه تایید کرد. افزایش چگالی جریان نوری و کاهش مقدار مقاومت امپدانس الکترو شیمیایی، کاهش میزان سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون-حفره تولید شده توسط نور را در نانوصفحات نسبت به نانوذرات اکسیدمس پشتیبانی می‌کند. آنالیزهای بازدارنده و مات-شاتکی نشان داد که گونه‌های حفره در نانوصفحات، گونه‌های فعال در حذف فرآیند فتوکاتالیستی می‌باشند.

## ۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط دانشگاه زنجان پشتیبانی شده است. مؤلفان هیچ وابستگی یا مشارکت مالی دیگری با هر سازمان یا نهاد با منافع مالی یا درگیر مالی با موضوع یا مطالب مورد بحث در دستنوشته جدا از موارد فاش شده، ندارند.

## ۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Butler, S. Z., Hollen, S. M., Cao, L., Cui, Y., Gupta, J. A., Gutiérrez, H. R., . . . Ismach, A. F. (2013). Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 7(4), 2898- 2926.
- [2] Geim, A. K & Grigorieva, I. V. (2013). Van der Waals heterostructures. *nature*, 499(7459), 419-425.

- [3] Hwang, H. Y., Iwasa, Y., Kawasaki, M., Keimer, B., Nagaosa, N., & Tokura, Y. (2012). Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature materials*, 1(2), 103-113.
- [4] Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20-30.
- [5] Naguib, M., & Gogotsi, Y. (2015). Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction. *Accounts of chemical research*, 48(1), 128-135.
- [6] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S., & Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451-10453.
- [7] Li, Y., Cao, D., Liu, Y., Liu, R., Yang, F., Yin, J., & Wang, G. (2012). CuO nanosheets grown on copper foil as the catalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13611-13615.
- [8] Li, R., Du, J., Luan, Y., Xue, Y., Zou, H., Zhuang, G., & Li, Z. (2012). Ionic liquid precursor-based synthesis of CuO nanoplates for gas sensing and amperometric sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 168, 156-164.
- [9] Kalantar-Zadeh, K., Ou, J. Z., Daeneke, T., Mitchell, A., Sasaki, T., & Fuhrer, M. S. (2016). Two dimensional and layered transition metal oxides. *Applied Materials Today*, 5, 73-89.
- [10] Raadi, Z., Rahimi, A., Ghanbari, H., & Sarpoolaky, H. (2022). 2D materials; Introduction, classifications, properties, and applications. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 10(4), 37-75.
- [11] Rao, M. P., Wu, J. J., Asiri, A. M., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2018). Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution phase method. *Journal of Environmental Sciences*, 69, 115-124.
- [12] Dar, M., Ahsanulhaq, Q., Kim, Y., Sohn, J., Kim, W., & Shin, H. (2009). Versatile synthesis of rectangular shaped nanoball-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism. *Applied Surface Science*, 255(12), 6279-6284.
- [13] Katal, R., Masudy-panah, S., Kong, E. Y.-J., Khiavi, N. D., Farahani, M. H. D. A., & Gong, X. (2020). Nanocrystal-engineered thin CuO film photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solution. *Catalysis Today*, 340, 236-244.
- [14] Ramesh, S., Vinitha, U., Anthony, S. P., & Muthuraman, M. S. (2021). Pods of *Acacia nilotica* mediated synthesis of copper oxide nanoparticles and its in vitro biological applications. *Materials Today: Proceedings*, 47, 751-756.
- [15] Aroob, S., Carabineiro, S. A., Taj, M. B., Bibi, I., Raheel, A., Javed, T., . . . Kamwilaisak, K. (2023). Green synthesis and photocatalytic dye degradation activity of CuO nanoparticles. *Catalysts*, 13(3), 50.

- [16] Meshram, S., Adhyapak, P., Mulik, U., & Amalnerkar, D. (2012). Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*, 204, 158-168.
- [17] Abaker, M., Umar, A., Baskoutas, S., Kim, S., & Hwang, S. (2011). Structural and optical properties of CuO layered hexagonal discs synthesized by a low-temperature hydrothermal process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(15), 155405.
- [18] Prathibha, C., Srinivas, M., & Kumar, S. G. (2025). Review on Ti3C2 MXene based binary and ternary composites for photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*.
- [19] Hosseini, S. F., Dorraji, M. S. S., & Rasoulifard, M. H. (2023). Boosting photo-charge transfer in 3D/2D TiO2@ Ti3C2 MXene/Bi2S3 Schottky/Z-scheme heterojunction for photocatalytic antibiotic degradation and H2 evolution. *Composites Part B: Engineering*, 262, 110820.
- [20] Latifian, P., Hosseini, S. F., Dorraji, M. S. S., & Rasoulifard, M. H. (2023). Fabrication of Ti-doped Bi2S3/NiO pn heterojunction with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121445.
- [21] Kang, S., Qin, H., Zhang, L., Huang, Y., Bai, X., Li, X., . . . Cui, L. (2017). Efficient photocatalytic bilirubin removal over the biocompatible core/shell P25/g-C3N4 heterojunctions with metal-free exposed surfaces under moderate green light irradiation. *Scientific reports*, 7(1), 44338.
- [22] Singh, R., Kumar, M., Khajuria, H., Ladol, J & ., Sheikh, H. N. (2018). Hydrothermal synthesis of magnetic Fe 3 O 4–nitrogen-doped graphene hybrid composite and its application as photocatalyst in degradation of methyl orange and methylene blue dyes in presence of copper (II) ions. *Chemical Papers*, 72, 1181-1192.
- [23] Amani-Ghadim, A. R., Khodam, F., & Dorraji, M. S. S. (2019). ZnS quantum dot intercalated layered double hydroxide semiconductors for solar water splitting and organic pollutant degradation. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(18), 11408-11422.
- [24] Puga, F., Navío, J., & Hidalgo, M. (2024). A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 119879.
- [25] Ahmadi, M., & Dorraji, S. (2021). MS; Hajimiri, I.; Rasoulifard, MH The Main Role of CuO Loading against Electron-Hole Recombination of SrTiO3: Improvement and Investigation of Photocatalytic Activity, Modeling and Optimization by Response Surface Methodology. *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 404, 112886.