Applied Chemistry Today (2025) 17-33



Research Article

Applied Chemistry Today

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

ISSN: 2981-2437



Synthesis and investigation of properties and applications of 2D

copper oxide (CuO) nanosheets

Mohammad Reza Jabbari^a, Mohammad Hossein Rasoulifard^{a,b,*}⁽⁰⁾, Seyyedeh Fatemeh Hosseini^a

^aApplied Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

^bDepartment 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.

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.

ABSTRACT

.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/)

مقاله علمی پژوهشی

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

محمدرضا جباری'، محمدحسین رسولیفرد*،۱٬۲٬۰ سیده فاطمه حسینی'

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران آدانشکده شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

| چکیدہ | اطلاعات مقاله |
|--|---------------------------|
| در پژوهش حاضر، نانو صفحات اکسیدمس (CuO) به روش پایین به بالا (هیدروترمال) سنتز شد. خواص | دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰ |
| ساختاری، مورفولوژی و اندازه ذرات نانو صفحات سنتز شده با ا ستفاده از آنالیزهای الگوی پراش ایکس | بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۸/۲۵ |
| (XRD)، ترصاوير ميكرو سكوب الكتروني گرسيل ميداني (FE-SEM) و ميكرو سكوب الكتروني عبوري | پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰ |
| (TEM) مورد بررســ قرارگرفت. علاوه براین، خواص فتو کاتالیسـتی نانوصـفحات سـنتنز شــده به روش | کلمات کلیدی: |
| هیدروترمال در حذف ماده رنگزای آلی راکتیوسیاه ۵ مطالعه و از ســوی دیگر، فعالیت فتوکاتالیســتی این | مواد دوبعدی، |
| نانو صفحات با نانوذرات کروی اکر سیدمیں مقار سه شد. انتقال بار در طی فرآیند فتوکاتالد ستی و خواص | نانوصفحه، |
| الکتره شیمیایه. نازه صفحات در مقارسه با نازه درات به ترتیب تو سط آنالیزهای چریان زوری (فته کارنت) ، | اکسیدمس، |
| فتدارد سیمی یکی جو جنب و جنب می در منی سب به جو تو به جو تر بیخ جو سب می جری جری جری جری جری در ایا می در ا | فتوكاتاليست، |
| خونومینسانس و امپدانس مورد برزشی فرار کرفت. نایج نسان ۱٫۵ ته کانوطفات (کسیدمس ۱٫۵ می میران حذف بالاتری (۲۹/۴۲) نسبت به نانوذات اکسیدمس (۳۲/۲۳) میباشـند. از طرف دیگر، افزایش چگالی | راكتيوسياه ۵. |
| جریان نوری و کاهش مقدار مقاومت امپدانس الکتروشـ یمیایی، کاهش میزان سـرعت ترکیب مجدد جفت | |
| الکترون– حفره تولید شده تو سط نور را در نانو صفحات ناسبت به انانوذرات اکاسیدمس پاشتیبانی میکند. | |
| همچنین، افزایش مساحت سطح نانو صفحات در مقایسه با نانوذرات اکسیدمس منجر به ایجاد سایتهای | |
| فعال برای تولید رادیکال.های هیدروکســیل توسـط حفرههای ایجاد شــده در نوار ظرفیت شــد تا کارایی | |
| فتوکاتالیا ستی را افزایش دهد. در نهایت نانو صفحات اکا سیدمس میتوانند به عنوان فتوکاتالیا ستهایی 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/)

ا-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 MoO₃، MOO₃ و Ga₂O₅ و V₂O₅ 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 می یابند. بسته به ساختار سلول واحد، می توان ضخامت آنها را به حداقل رساند [۱-۶]. 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 [۷-۹]. 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 می شود، معمولاً به رنگ مشکی یا خاکستری است. از ویژگیهای برجسته آن، توانایی تنظیم خواص با تغییر ریز ساختار است. در مقیاس نانو، اکسیدمس به اشکال مختلفی از جمله نانو سیم، نانورینگ، نانومیله 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 می گیرند [۱۰].

علاوه براین، یکی از متداول ترین 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 خور شیدی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در نتیجه، مطالعات گسترده ای بر روی کاربرد اکسیدمس در زمینه فتوکاتالیستی انجام شده است. با این حال، در بیشتر گزارش ها، اکسیدمس تنها به عنوان حساس کننده فتوکاتالیست کامپوزیتی مانند 2007، 2007، 2002، 2002، 2002، 2002، گزارش ها، اکسیدمس تنها به عنوان حساس کننده فتوکاتالیست کامپوزیتی مانند 2002، 2003، 2002،

میشود؛ در نتیجه، جذب بیشتر مولکولهای رنگی بر سطح فتوکاتالیست و تخریب رنگی بیشتری اتفاق خواهد افتاد [۱۱]. کارهای متعددی در زمینه سنتز نانو صفحات اکسیدمس و برر سی فرآیند فتوکاتالیستی جهت حذف آلایندههای آلی صورت گرفته است. برای مثال، دار و همکاران (۲۰۰۹) نانوساختارهای مستطیلیشکل 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 [۲۱–۱۳]. رامش (۲۰۲۱) از نانوذرات اکسیدمس برای رنگزدایی رنگهای صنعتی استفاده کرده و سادیا آروب و گرین (MG) و متیل اورانژ (MO) به ترتیب ۲۵/۲۳ و ۲۵/۲۸ 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 ۲۷/۵۷ و و نانوصفحه را سنتز کرده و فعالیتهای کاتالیستی آنها را

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 ppm ۲۰ درمدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد برر سی قرار گرفت. ساختار کریستالی، مورفولوژی و اندازه ذرات نانو صفحات سنتز شده به ترتیب تو سط آنالیزهای FE-SEM ،XRD و TEM مورد مطالعه و برر سی قرار گرفت. در مرحله دوم فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات سنتزشده با نانوذرات اکسیدمس مقایسه گردید. آنالیزهای فتوالکتروشیمیایی شامل جریان نوری و امپدانس برای تایید بهبود انتقال بارهای الکترونی در حذف فرآیند فتوکاتالیستی مورد استفاده قرارگرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱-تهیهی نانوصفحات اکسید مس

ابتدا ۳/۳ گرم کلریدمس (II) را درون ۳۰ میلیلیتر آب مقطر حل کرده و محلول را همزده 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 حا صل را به داخل اتوکلاو منتقل کرده و اتوکلاو نیز در داخل آون در دمای ۱۸۰ سل سیوس 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 درآخر توسط آون در دمای ۸۰ سلسیوس به مدت ۳ ساعت خشک می شود. در مرحلهی آخر رسوب حاصل در دمای ۵۵۰

۲-۲-روش اندازه گیری غلظت ماده رنگزای راکتیوسیاه ۵

مطالعات تخریب فتوکاتالیستی راکتیوسیاه ۵ با استفاده از نانوصفحات و نانوذرات اکسید مس تحت تابش نور مرئی در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد. ابتدا۶۰ 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 سوپرناتانتهای جمع آوری شده استفاده شد (حداکثر جذب راکتیوسیاه ۵ ما۵ نانومتر بود). درصد حذف را میتوان با توجه به رابطه مقابل محاسبه کرد:

در رابطه فوق، C0 و Ct به ترتیب غلظت اولیه رنگزا و غلظت درهر لحظه نمونهبرداری است [۱۹–۱۹] همچنین با استناد بر قانون بیر-لامبرت میتوان درصد حذف رنگ را با استفاده از رابطه زیرمحاسبه کرد:

۲-۳-مشخصهیابی

در جریان (Bruker D8 advance در جریان) در این پژوهش، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD، مدل Bruker D8 advance) با تابش ۱۵ میلی آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلوولت برای بررسی ساختار بلوری فتوکاتالیستهای درصد رنگ زدایی = $\frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$ تولید شده استفاده شد. مورفولوژی و ترکیب عنصری نمونههای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشیر میدانی (FE-SEM، مدل ZEISS Sigma 300، آلمان) بررسی گردید. همچنین، برای برر سی دقیقتر پیکربندی نانو ساختارها، از میکرو سکوپ الکترونی عبوری (TEM، مدل Philips EM 208s) ا ستفاده شد. برای تعیین توزیع اندازه منافذ و سطوح دقیق، آنالیز برونائر-امت-تلر (BET) با ا ستفاده از د ستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت Microtrac Bel Corp ژاپن انجام شد. طیف جذبی هتروساختارهای تهیه شده با استفاده از دستگاه اسیکتروفتومتر انعکاس پراکنده UV-Vis (مدل Analytikjena ،Specord 210 plus، آلمان) ثبت شد. علاوه بر این، غلظت RB5 با اســـتفاده از دســتگاه اســيکتروفتومتر UV-Vis (مدل Shimaszu UV- DR 2800) اندازه گیری شــد. آنالیز الكترو شيميايي با استفاده از يك سيستم ايستگاه كاري OrigaLys، فرانسه، و با استفاده از روش الكترود سه الكترودي استاندارد انجام شد. براي اين منظور، از الكترود پلاتين (Pt) به عنوان الكترود كمكي، الكترود نقره/كلريد نقره (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع و الکترود کار استفاده شد. علاوه بر این، تمام آزمایشها در محلول ۱۵/۵ مولار سولفات سدیم (Na₂SO₄) به عنوان محلول الكتروليت انجام شد. برای ساخت الكترودهای كار، ۱۰ ميلی گرم 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 فلوئور (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 میلی هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز با دامنه سیگنال جریان متناوب ۱۰ میلی ولت اندازه گیری شدند. مطالعات جریان نوری در ولتاژ ۵۰۰ میلی ولت و در شرایط رو شن و خاموش بودن نور انجام شد. علاوه بر این، آزمای شات مات- شاتکی در غیاب نور و در محدوده پتانسیل ۸۰۰- میلی ولت تا ۱۰۰۰- میلی ولت نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl انجام شد.

۳-بحث و نتیجه گیری

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

که در آن D میانگین اندازه کریستالیتها، β پهنای نصف حداکثر ارتفاع پیک ، k ثابت شرر که برابر با ۰/۹ بسته به شکل کریستالیت و λ طول موج پرتو ایکس (برابر با ۱/۵۴۰۶۰ آنگستروم برای منبع تابش CuKα) به کار رفته برای برر سی الگوی

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

پراش بلورها هستند. الگو XRD نانو صفحات اکسیدمس دوبعدی سنتز شده به روش هیدروترمال در شکل ۳-۱ (الف) نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳-۱ (الف) مشاهده می کنید؛ پیکها با زوایای پراش ° ۲۸/۵، ۳٬۵٬۵٬۰ ۲/۸۰، ۲۰/۷، ۲۰/۰، ۲/۸۰، ۲۰/۷، ۲/۸۰، ۲۰/۷، ۲/۸۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰، ۲/۸۰، ۲/۸۰، ۲/۸۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰، ۲/۱۰



شكل ٣-١. الكوهاي XRD : الف) نانوصفحات اكسيدمس و ب) نانوذرات اكسيدمس

۲-۳-بررسی مورفولوژی سطح نانومواد

در این پژوهش، مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری اکا سیدمس دوبعدی سنتز شده به وسیله میکرو سکوپ الکترونی ۶ سیل میدانی مورد بحث و بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳–۲ (الف) مشاهده می شود، این نمونه دارای نانوصفحات برروی 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 بهوضوح قابل مشاهده است [۱۶]. در بررسی تصاویر FE-SEM مربوط به نانوذرات اکسیدمس صفربعدی (شکل ۳–۲ ب)، همان طور که در شکل مشاهده میشود این نانوذرات به صورت کرویهای به مانوذرات اکسیدمس صفربعدی (شکل ۳–۲ ب)، همان طور که در شکل مشاهده میشود این نانوذرات به صورت کرویهای به مربود می چسبیده قرار گرفتهاند. برای برای برای رفتار فتوکاتالیستی هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم چسبیده قرار گرفته اند. برای بررسی دقیق تر مورفولوژی و ویژگیهای ساختاری نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هم در تصویه ای تصویم این تصاویر می توان گفت، نمونه سنتز شده دارای صفحاتی با ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر و به صورت تک صفحه ای 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 میتوانند بر روی خواص الکتریکی نمونههای سنتز شده مؤثر با شد، لذا شکاف انرژی نانوذرات با استفاده از روش طیفسنجی بازتابی پخشی (DRS) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار شکاف انرژی فتوکاتالیستها با استفاده از رابطه:

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

محاسبه شد که در این رابطه α ضریب جذب می باشد که می توان از طریق معادله کوبلکا – مونک برای هر طول موج بدست آورد، دراین رابطه h ثابت پلانک، υ فرکانس نور، n نوع انتقال الکترونی (۱/۲، ۳/۲، ۲ و ۳ به ترتیب برای انتقالات مستقیم مجاز، مستقیم ممنوع، غیرمستقیم مجاز و غیرمستقیم ممنوع) و Eg شکاف انرژی می باشد. با رسم منحنی ^{n/۱}(αhv) دربرابر hv و برون یابی قسمت خطی ^{n/۱}(αhv) تا صفر (محور X)، شکاف انرژی به د ست می آید. این منحنی به نمودار تاک معروف می باشد. همچنین شکاف انرژی با رابطه:

$\lambda g=1240 / Eg$

نيز قابل محاسبه مىباشد. در اين رابطه λg طول موج پيک مربوط به شکاف انرژى است [۲۲-۲۱].

با ا ستفاده از این روش و انتقال غیرم ستقیم مجاز (n=2) ، شکاف انرژی نانوذرات اک سیدمس ۱/۳۸ 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 حا صل از نمودار طیف جذبی می با شد. این نتایج بیانگر در ستی تخمین انرژی شکاف برای نانوذرات اکسیدمس می باشد. شکل ۳-۳ الف و ج طیف جذبی DRS و نمودار تاک رسم شده برای نانوصفحات اکسیدمس را نشان می دهد. با توجه به شکل، جذب در ناحیه مرئی برای نانوصفحات در مقایسه با نانوذرات افزایش یافته است که این امر می تواند سبب بهبود خواص فتوکاتالیا ستی نانو صفحات شود. مطابق با انرژی شکاف به د ست آمده از نمودار تاک و طول موج مربوط به آن در مقادیر ۲۳ /۱ الکترون ولت و ۸۸۰ نانومتر، افزایش ۲۰/۶ الکترونولتی در انرژی شکاف و جابجایی ۱۰ نانومتری به سمت طول موجهای کوتاهتر نسبت به نانوذرات مشاهده می شود.



شکل ۳–۳. طیفهای جذبی DRS (الف) نانوصفحات و (ب) نانوذرات CuO، نمودار های تاک (ج) نانو صفحات و (د) نانوذرات CuO فرآیند جداسازی جفتهای الکترون-حفره و حرکت بارهای الکترونی تولید شده توسط تابش نور، تا حد زیادی تحت تاثیر پتاذ سیل نوار هدایت (V_{CB}) و پتاذ سیل نوار ظرفیت (V_{VB}) قرار دارد. همان طور که در شکل ۳–۴ نشان داده شده است، نمودارهای مات- شاتکی برای برر سی پتاذ سیل نوارم سطح (V_{FB}، برابر با سطح فرمی) و مکانهای نوار هدایت و نوار ظرفیت برای نانوصفحات و نانوذرات اکسیدمس رسم شدند.





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 نیمهر سانای 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 استفاده میشود.

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

که در آن VV=0.21 V ، پتانسیل مرجع Ag/AgCl در مقابل NHE است و Vv_B نیز با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود.

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

جدول ۳–۱ شـامل مقادیر V_{CB} ، V_{EB} و V_{VB} برای هر نمونه است. همان طور که در جدول مشـاهده میشـود، پتانسـیل نوارهدایت برای نانوصـفحات اکسـیدمس دوبعدی (۱/۸ ولت در مقابل(NHE)) منفی تر از پتانسـیل 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 سـطحی را افزایش میدهد. تغییر منفی مکان پتانسـیل نوار ظرفیت برای نانوصـفحات (۳/۱۲ ولت در مقابل NHE) در مقایسـه با نانوذرات (۳/۲۹ ولت در مقابل NHE)، پتانسـیل کاهش الکترونهای برانگیخته و پاسـخ به نور مرئی را افزایش میدهد. این تغییر در انرژی شـکاف، نوار هدایت و نوار ظرفیت برای نانوصـفحات می تواند حفرههایی با پتانسـیل اکسیدکنندگی بیشتر تولید کند که منجر به تخریب مؤثر رنگزا شود.

| نوع نیمه هادی | نوارظرفیت V _{VB} (V vs NHE) | نوارهدایت V _{CB} (V vs NHE) | نوار مسطح V _{FB} (V vs NHE) | شکاف انرژی Eg (eV) | نمونه |
|---------------|---|---|---|-----------------------|--------------|
| p-type | 31/17 | ١/٨ | ١/٨ | 1/37 | نانوصفحه CuO |
| p-type | m/r q | ١/٩١ | ١/٩١ | ۱/۳۸ | نانوذره CuO |

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

برای برر سی بی شتر مکانی سم جدا سازی و انتقال حاملهای بارالکترونی تولید شده تو سط نور در فرآیندهای فتوکاتالی ستی، واکنشهای جریان نوری گذرا برای نانو صفحات و نانوذرات اکسیدمس تحت نور منقطع ارزیابی شدند. طبق شکل ۳–۵ (الف)، در صورت خامو شی منبع نوری، هیچ گونه جریانی وجود ندارد در حالی که جریان نوری بلافا صله با رو شن شدن منبع نوری تولید می شود و به یک حالت ثابت می رسد. ثابت بودن جریان نشان می دهد که نیمه هادی ها می توانند 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 بر سد. علاوه براین، تولید جریان نوری پس از چهار چرخه خاموش/ رو شن نشان می دهد که هر دو نمونه پایداری زیادی مقابل خوردگی نوری و قابلیت ا ستفاده مجدد دارند. افزون بر این، شدت جریان نوری نانو صفحات اک سیدمس در مقای سه با نانوذرات تحت چهار چرخه نور منقطع، افزایش یافت که می تواند به علت افزایش سطح نا شی از دوبعدی شدن نانوذرات با شد، از این رو، این عامل می تواند تاییدی بر افزایش انتقال و جداسازی بارهای الکترونی نور باشی از دوبعدی شدن نانوذرات با شد،

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 با شیم. 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 شـدن نانوذرات تاثیر مستقیمی در بهبود انتقال و جداسازی حاملهای بارالکترونی و در نتیجه افزایش عملکرد فتوکاتالیستی دارد.



سین ۲ میں مرکز ۲ سارت میں میں جرین نوری و (ب) میودر دیروست دلوطنانات و ۲-۴-۳-بررسی عملکرد فتوکاتالیستی

۳-۴-۲- تخریب راکتیوسیاه ۵

نمودار طیف جذبی و مقدار غلظت محلول رنگزا در طی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی تو سط نانو صفحات اکسیدمس در شکل ۶–۳ 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 راکتیوسیاه 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 ۲۷/۰۷ درصد میباشد.



شکل ۳–۶ نمودار طیف جذبی و میزان حذف راکتیوسیاه ۵ (۲۰ppm) تحت تابش نور مرئی توسط نانوصفحات اکسیدمس (۶۰۰ ppm) در PH خنثی در حالی که میزان حذف رنگزا راکتیوسیاه 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 (۲۰ppm) تحت تابش نور مرئی توسط نانوذرات اکسیدمس (۶۰۰ppm) در PH خنثی

نتایج حا صل از مقایسه فعالیت فتوکاتالیستی نانو صفحات با نانوذرات اکسیدمس بر میزان حذف راکتیو سیاه 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 (۲۹/۴۲) است. این امر نشان میدهد که مورفولوژی برروی فعالیت فتوکاتالیستی تاثیر بسیار دارد، این مو ضوع میتواند به کاهش شکاف انرژی در اثر تغییر مورفولوژی از نانوذرات (Eg =1.38 eV) به نانوصفحات (Eg =1.32 eV) به نانوصفحات (Eg =1.32 eV) است.



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

۲-۴-۲ مکانیسم عملکرد فتوکاتالیستی

به منظور بررسی مکانیسم عملکرد فتوکاتالیستها در طی فرآیند حذف فتوکاتالیستی تحت تابش نورمرئی از تست بازدارندهها ا ستفاده شد. به همین منظور، یک سری آزمایش برای به دام انداختن گونههای واکذ شی برای دنبال کردن مکانیسم تخریب راکتیوسیاه ۵ توسط فتوکاتالیست نانوصفحات اکسیدمس انجام گرفت. در ابتدا گونههای واکنشی حفره (⁺h)، رادیکال هیدروکسیل (^{*}OD) و یون سوپر اکسید (^{*}O2) به عنوان گونههای فعال و بازدارندههای آنها به ترتیب آمونیوم اگزالات (AO)، تر شیو بوتیل الکل (H-b) و آ سکوربیک ا سید (AA) انتخاب شدند. هر یک از این بازدارندهها به صورت جداگانه و درغلظت ۱۰ میلیمولار در زمان شروع فرآیند فتوکاتالیستی به هر یک از محلولهای حاوی آلاینده رنگزا اضافه شدند. با برر سی تأثیر هر یک از این بازدارندهها بر روی راندمان حذف فتوکاتالیستی می توان 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 [۴۲]. در شکل ۳–۹ تأثیر افزودن این بازدارندها بر فرآیند فتوکاتالیستی نانوصفحات 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 [۴۲]. در شکل ۳–۹ تأثیر افزودن این بازدارنده ما بر فرآیند فتوکاتالیستی نانوصفحات کاهش میزان راندمان حذف دارد که در صد حذف رنگزا را از ۲۹/۴۷ در صد به مقدار حدوز آباز بازدارندگی بیشترین تأثیر را در کاهش میزان راندمان حذف دارد که در صد حذف رنگزا را از ۲۹/۴۷ در صد به مقدار حدوز آباز بازدارنده این میروزن بازدر داور داین بازدارنده می بازدارنده می بازم در در این را در ناوسید میزان راندمان حذف دارد که در صد حذف رنگزا را از ۲۹/۴۷ در صد به مقدار حدوز آباز بازداردی بیشم میده می این را در نازدرانده به عنوان مهارکنده حفره عمل میکند؛ در نتیجه مهار شدن حفره دلیل اصلی کاهش راندمان حذف میبا شد که این ناوت بیانگر این است که عامل اصلی تخریب رنگزا، حفره ایجاد شده در فرآیند فتوکاتالیستی می این مان مان می و اکترون به 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 میباش و رادیکال سوپر اکسید توسط کاهش راس

 $e^{-}+O_2 \rightarrow O_2^{-}$

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

 $h^{\scriptscriptstyle +} + H_2 O \twoheadrightarrow OH^{{\scriptscriptstyle \cdot}} + H^{\scriptscriptstyle +}$

 $O_2 + H^+ \rightarrow HOO^{\bullet}$

 $HOO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$

 $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^-$

با توجه به دادههای DRS و شـکاف انرژی محاسـبه شـده، حفره ایجادشـده در نانوصـفحات اکسـیدمس دارای پتانسـیل اکسـیدکنندگی بالاتری نسـبت به نانوذرات اکسـیدمس میباشـد، که این موضـوع می تواند به منفی شـدن نوار ظرفیت در نانوصفحات نسبت به نانوذرات نسبت داده شود.



شکل ۳–۹. تأثیر بازدارندههای آمونیوم اگزالات (AA)، ترشیو بوتیل الکل (t-BA) و آسکوربیک اسید (AA) به ترتیب برای گونههای فعال حفره، رادیکال هیدروکسیل و رادیکال آنیون سوپراکسید

طرحواره مکانی سم انتقال بار برروی نانو صفحات اک سیدمس برای تخریب آلاینده رنگزای راکتیو سیاه ۵ در شکل ۳-۱۰ آورده شده است. با توجه به شکل، نانوصفحات اکسیدمس میتوانند توسط نور مرئی برای تولید جفت الکترون و حفره تحریک شوند؛ به این صورت که الکترونها از نوار ظرفیت به نوار هدایت در نانوصفحات اکسیدمس منتقل و حفرهها در نوار ظرفیت ایجاد می شوند. پتانسیل نوار هدایت (NHE V vs الا ۸/۱) ، مثبت تر از پتانسیل واکنش ردوکس اکسیژن (O² / O² / Vs NHE،O²) می شوند. پتانسیل نوار هدایت (SNHE،O²) ، مثبت تر از پتانسیل واکنش ردوکس اکسیژن (O² / O²) سوپراکسید می شوند. پتانسیل نوار هدایت (NHE V vs الا ۷ vs الا ۷ vs الا ۵ میژن ردوکس اکسیژن (SNHE،O²) ، مثبت تر از پتانسیل واکنش ردوکس اکسیژن (NHE V vs الا می شوند. پتانسیل نوار هدایت (NHE V vs الوپراکسید در طی فرآیند فتوکاتالیستی تولید نمی شود و درنتیجه رادیکال سوپراکسید هیچ نقش موثری در تخریب آلاینده رنگزا ندارد. از سوی دیگر، لبه پتانسیل نوارظرفیت (OH/۲۷ vs NHE) مثبت تراز پتانسیل هر دو واکنش ردوکس (NHE V vs NHE) و (OH/H₂O (2.72 V, vs NHE)) منجر به تولید مستقیم رادیکال هیدروکسیل (O⁰) از طریق اکسیداسیون OH/OH² و H₂O vs NHE و محفرها در نانوصفحات اکسیدمس می شوند. در نتیجه حفره به طور مستقیم طبق رابطه زیر منجر به تخریب آلاینده می شود. این نتایج با نتایج به دست آمده از تستهای بازدارنده و مات-شانکی مطابقت دارد.

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

٤-نتيجه گيري

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 FE-SEM ،XRD و TEM تایید شد. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی نانوصفحات اکسیدمس سنتز شده به روش هیدروترمال با غلظت ۶۰۰ ppm برای حذف رنگزای راکتیوسیاه ۵ با غلظت ۲۰ ppm درمدت زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.



شكل ۳-۱۰. مكانيسم پيشنهادى تخريب فتوكاتاليستى رنگزاى راكتيوسياه ۵ توسط نانوصفحات اكسيدمس

زمانی که محلول رنگزا بدون حضور فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی (فرآیند فتولیز) قرار گرفت، پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان حذف برابر با ۱/۱۷ 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 در صد، میزان حذف فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نانوذرات اکسیدمس با مقدار ۳۲/۲۳ دارد. نتایج چرخه پایداری در فعالیت فتوکاتالیستی نانو صفحات اکسیدمس، پایداری بالاو قابلیت بازیافت نمونه فتوکاتالیستی سنتز شده را بعد از سه چرخه تایید فتوکاتالیستی نانو صفحات اکسیدمس، پایداری بالاو قابلیت بازیافت نمونه فتوکاتالیستی سنتز شده را بعد از سه چرخه تایید الکترون حفره تولید شده توسط نور را در نانوصفحات امپدانس الکترو شیمیایی، کاهش میزان سرعت ترکیب مجدد جفت الکترون – حفره تولید شده توسط نور را در نانوصفحات نسبت به نانوذرات اکسیدمس پشتیبانی می کند. آنالیزهای بازدارنده و مات – شاتکی نشان داد که گونه های حفره در نانوصفحات، گونه های فعال در حذف فرآیند فتوکاتالیستی می باشند.

٥- تقدير و تشكر

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.

٦- فهرست منابع و ماخذ

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 cupper foil as the catalyst for H2O2 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 nanobat-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 it's 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 Tidoped 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.