



## Bakır oksit ince filmlere bor katkısının metil mavisi üzerindeki fotokatalitik etkisinin araştırılması

Süleyman Kerli<sup>1\*</sup>, Mustafa Kavgacı<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Enerji Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, 46036, Türkiye  
ORCID [orcid.org/0000-0001-9774-3940](https://orcid.org/0000-0001-9774-3940)

<sup>2</sup>Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Optisyenlik Bölümü, Kahramanmaraş, 46036, Türkiye  
ORCID [orcid.org/0000-0001-8747-0635](https://orcid.org/0000-0001-8747-0635)

<sup>3</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fizik Bölümü, Kahramanmaraş, 46040, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

**Makale Geçmişi:**  
İlk gönderi 21 Eylül 2020  
Kabul 20 Nisan 2021  
Online 30 Haziran 2021

**Araştırma Makalesi**

**DOI: 10.30728/boron.797645**

**Anahtar kelimeler:**

Bakır oksit  
Bor  
Fotokatalitik  
İnce film  
Metil mavisi

### ÖZET

Çalışmamızda, bakır oksit ve bor katkılı bakır oksit ince filmler sprey piroliz yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu ince filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek için XRD ve SEM ölçümleri yapılmıştır. XRD sonuçları incelendiğinde filmlerin monoklinik yapıda olduğu görülmüştür. Elde edilen bu ince filmlerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Fotokatalitik inceleme ksenon lamba altında metil mavisi boyar madde kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda ince filmlerin metil mavisi üzerinde yüksek fotokatalitik bozunma oranlarının olduğunu göstermiştir. Fotokatalitik deney sonuçları, bor katkılama miktarının bozunma verimini ve reaksiyon süresini olumlu etkilediğini göstermiştir. Buradan bor katkılı bakır oksit ince filmlerin metil mavisi için etkili bir fotokatalizör olduğunu gösterdi. Sonuç olarak, bor katkılı bakır oksit ince filmlerin metil mavi boya içeren atık sularda fotokatalitik bozunma için potansiyel aday olduğu kabul edilebilir.

## Investigation of the photocatalytic effect of boron doping to copper oxide thin films on methyl blue

### ARTICLE INFO

**Article History:**  
Received September 21, 2020  
Accepted April 20, 2021  
Available online June 30, 2021

**Research Article**

**DOI: 10.30728/boron.797645**

**Keywords:**

Copper oxide  
Boron  
Photocatalytic  
Thin film  
Methyl blue

### ABSTRACT

In our study, copper oxide and boron doped copper oxide thin films were synthesized by spray pyrolysis method. XRD and SEM measurements were made to determine the physical properties of these thin films. When the XRD results were examined, it was seen that the films were in monoclinic structure. The photocatalytic activities of these thin films were investigated. Photocatalytic analysis was carried out under xenon lamp using methyl blue dye. The results obtained showed that thin films have high photocatalytic degradation rates on methyl blue. Photocatalytic experiment results showed that the amount of boron doping positively affects the degradation efficiency and reaction time. From this, it has shown that boron doped copper oxide thin films are an effective photocatalyst for methyl blue. As a result, it can be accepted that boron doped copper oxide thin films are potential candidate for photocatalytic degradation in wastewaters containing methyl blue dye.

### 1. Giriş (Introduction)

Endüstriyel gelişim, beraberinde hava kirliliği, gürültü kirliliği ve su kirliliğine yol açmıştır [1]. Çevre kirliliğinin en önemlilerinden biri atık suların kirliliğidir. Su dünyada hayati bir ihtiyaçtır [2]. Dünyada hayatın devam edebilmesi için su kirliliği problemi çözümlenmelidir. Tabiatta ki su başta petrokimya, tekstil, ilaç sanayileri olmak üzere birçok endüstrilerin atıkları ile kirletilmek-

tedir [3]. Atık sulardaki boyalar ve ağır metaller, ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır [4]. Tekstil ve diğer endüstrilerde kullanılan boyalar atık sulardaki kirliliğin nedenlerindedir. Tekstil boyaları kendiliğinden kolayca bozunmazlar [5]. Bu boyalar neticede ya çöp sahalarında çamur yığını olarak kalır yada akarsuları kirletir [6]. Bu kirleticiler suyun kalitesini düşürür, ekolojik sistem ve canlı organizmalar için ciddi risk oluşturur [7].

\*Corresponding author: [suleymankerli@yahoo.com](mailto:suleymankerli@yahoo.com)

Geçtiğimiz son on yılda, fotokatalistler; ilaçlar, boyalar ve ağır metaller gibi tehlikeli çevresel kirlenmeleri güneş enerjisi kullanarak ortadan kaldırmadaki uygulamaları sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir [8]. Metal oksit yarıiletken malzemeler metil mavisi giderimi için birçok araştırmada kullanılmıştır [9-11]. Yarıiletken malzeme olan CuO gaz sensörlerinde, güneş pillerinde, elektrokimyasal hücrelerde ve fotokatalizde yaygın olarak kullanılır [12-15].

Bakır oksit fotokatalist malzemeler, çevreye zarar vermeyen yapıları ve düşük maliyetleri sebebiyle dikkat çekicidir [16]. Bazı çalışmada bakır oksit ince filmlerin fotokatalist olarak kullanıldığı görülmektedir [17]. Wang ve arkadaşları CuO nano yapıların Rodamin B (RhB) boyasının bozunmasına yönelik fotokatalitik aktivitelerini araştırdılar. 20 mg CuO fotokatalizörü 50 ml RhB ( $10^{-5}$  mol/l) çözeltisi içerisine uyguladılar. CuO nano yapıların RhB boyasını 9 saat sonunda %96,7 bozduğunu gözlemladiler [18]. Zaman S. ve arkadaşları çiçeksi ve taç yaprak benzeri yapılarda CuO yapılar sentezlediler [19]. Bu yapıların RhB ve Metilen mavisi (MB) boyalarının bozunmasında ki fotokatalitik etkilerini incelediler. Fotokatalitik deneylerde 100 ml RhB ve MB (0,2 g/l) çözeltilerine 20 ml hidrojen peroksit ilave ettiler. Boyar madde çözeltilerinde fotokatalizör olarak 20 mg CuO parçacıkları kullandılar. CuO taç yaprak benzeri ve çiçeksi yapıların varlığında 5 saat sonra RhB'nin %85 ve %81, 24 saat sonra MB'nin %95 ve %72 oranlarında bozduğunu tespit ettiler. Sahu ve arkadaşları termal buharlaştırma yöntemi ile Au-CuO nanohibrit ince filmler ürettiriler. Bu ince filmleri 5 ml hacimde ki 5  $\mu$ M'lık Malahit yeşili (MG) ve MB boyar madde çözeltilerine daldırdılar. Filmlerin fotokatalitik verimliliklerinin yüksek olduğunu gördüler ve boyar maddelerin 90 dakika içinde tamamen bozunmasına yol açtığını belirlediler [15].

Bakır tabanlı ince filmleri üretmek için; sprej piroliz tekniği, spin kaplama, daldırma kaplama, termal buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme, sol-jel, kimyasal banyo yöntemi gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır [1,20-25]. Nano yapıları bakır oksit parçacık üretmek için birçok yöntem bulunmasına rağmen, çoğu zaman alıcıdır ve oldukça maliyetlidir [26].

İnce film kaplama yöntemine ve koşullarına bağlı olarak filmin yapısal ve optik özellikleri önemli ölçüde değişebilir [27]. Sprej piroliz yöntemi, geniş alanlı ince filmlerin üretilmesi için basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem, ince filmlerin kontrol edilebilir bileşim ve mikro yapıya sahip orta sıcaklıklarda (100-500°C) üretilmesini sağlar. Bu yöntem yüksek kaliteli üretim ve vakum gerektirmemesi gibi avantaja sahiptir [28]. Sprej piroliz yöntemi ile geniş yüzeylerin kaplanması mümkündür. Endüstriyel bir üretim için uygulaması kolaydır. Çalışmamızda bakır oksit ince filmler üretmek için, yukarıda belirtilen avantajları sebebiyle sprej piroliz tekniği kullanılmıştır.

Endüstriyel atıklarından kaynaklanan ve tabii yaşamı tehdit eden kirliliklerin bertaraf edilmesi için farklı çözüm yöntemleri geliştirilmiştir. Fotokataliz bu yöntemler arasında ki en etkin metotlardan biridir. Bu çalışmada fotokataliz yöntemi kullanılarak dünya rezervlerinin büyük çoğunluğu ülkemizde bulunan bor elementinin fotokatalist olarak etkinliği incelenmiştir. Üretilen bor katkılı CuO ince filmlerin, metil mavisi boyar madde üzerindeki fotokatalitik performansı araştırılmıştır. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar bor katkılı CuO ince filmler kullanılarak yapılabilecek fotokatalitik su arıtma uygulamaları için bir yol gösterici olacaktır.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Yapılan bu çalışmada, 50 ml 0,05 M'lık  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Copper(II) chloride dihydrate 99%, Merck) çözeltisi için saf su kullanıldı. Çözeltilerdeki bor ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Sigma Aldrich) konsantrasyonları, bakıra göre atomik yüzdesi %0, %10 ve %20 olarak ayarlandı. %0 bor katkılı filmler (CuO), %10 bor katkılı filmler (Cu10B), %20 bor katkılı filmler (Cu20B) olarak adlandırılacaktır. Alkol ve saf su ile temizlenerek, kurutulmuş cam altlıklar basınçlı havayla püskürtme tabancası ile kaplama yapılmıştır. Cam altlıklar püskürtme tabancasından 35 cm uzaklığa yerleştirildi. Homojen film kalınlığını elde etmek için, hava fırçasının yanal hızı 1 cm/s'ye ayarlandı. Hacimsel püskürtme hızı, hava basıncı düzenlenerek yaklaşık 0,3 ml/s'ye ayarlandı. Hazırlanan çözelti cam altlıklara 8 saniye süresince püskürtülmüş ve 30 saniye bekletilerek kaplama yapılmıştır. Kaplama esnasında taban sıcaklığı 400°C'ye ayarlanmıştır. Üretilen filmler daha sonra 450°C'de 2 saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuştur.

Üretilen ince filmlerin kırınım deseni Philips X'Pert PRO marka XRD cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Sentezlenen malzemelerin kristal boyutları aşağıda verilen Debye-Scherrer denklemi (1) kullanılarak hesaplanmıştır.  $D$ ; kristal boyutu,  $\lambda$ : x-ışını dalgaboyu,  $\beta$ : (FWHM) radyan cinsinden değeri,  $\theta$ : Bragg kırınım açısını göstermektedir.

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

Numunelerinin latis parametreleri (monoklinik yapı için;  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta \neq 90^\circ$ ) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.  $d$  düzlemler arası mesafe;  $h$ ,  $k$ ,  $l$  Miller indisleri;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  latis parametreleridir.

$$1/d^2 = h^2/(a\sin^2\beta) + k^2/b^2 + l^2/(c^2\sin^2\beta) - 2hlc\cos\beta/ac\sin^2\beta \quad (2)$$

Malzemelerin morfolojik özellikleri ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu incelenmiştir. İnce filmlerin optik özellikleri Shimadzu 1800 spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Çalışmada üretilen filmlerin fotokatalitik performansı UV-Vis spektroskopisi ile 300 W'lık

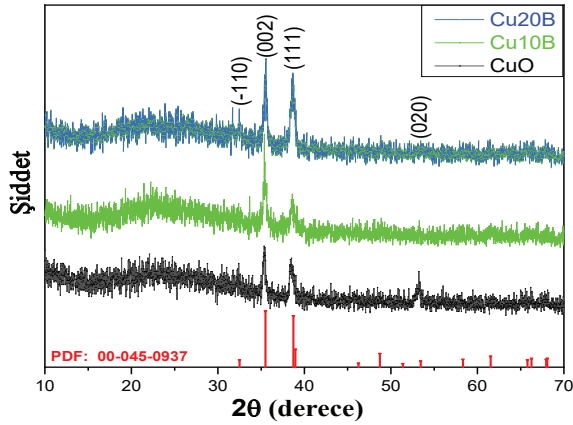
güneş simülatörü altında incelenmiştir. Fotokatalitik özelliklerinin belirlenebilmesi için boyar madde olarak metil mavisi (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Metil mavisi için 425-725 nm arasında absorpsiyon spektrum taraması alınmıştır. Her filmin degradasyon ölçümü için metil mavisi çözeltisi (5 ppm (mg/L)) hazırlandı. 30 mL'lik metil mavisi çözeltilerinin içerisine bırakılan filmler, karanlık ortamda dengeye gelmesi için 30 dk bekletildi. Güneş simülatörü atındaki çözeltiden 2 mL numuneler alınarak ölçümleri gerçekleştirildi. Metil mavisi çözeltisi için maksimum absorpsiyon 598 nm olarak belirlendi.

Numunelerin boyar maddeler üzerindeki bozunma yüzdesi (B) aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.  $C_0$  başlangıç,  $C_t$  örnekleme zamanındaki ölçümü temsil etmektedir.

$$B = (1 - C_t/C_0) \times 100 \quad (3)$$

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

İnce filmlerin kristal yapısı, X-ışını kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bakır oksit ve bor katkılı bakır oksit ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 1'de görülmektedir. İnce filmlerin XRD sonuçları PDF 00-045-0937 referansı ile uyumludur ve monoklinik yapıdadır. İnce filmlerin kırınım modelleri karşılaştırıldığında, aralarında ciddi fark gözlemlenmedi. İnce filmlerde katkılanan element ve bileşikleri ile ilgili herhangi bir pik tespit edilemedi [29-31]. Bu, tüm ince filmlerde aynı kristal fazın mevcut olduğu gösterir [32].



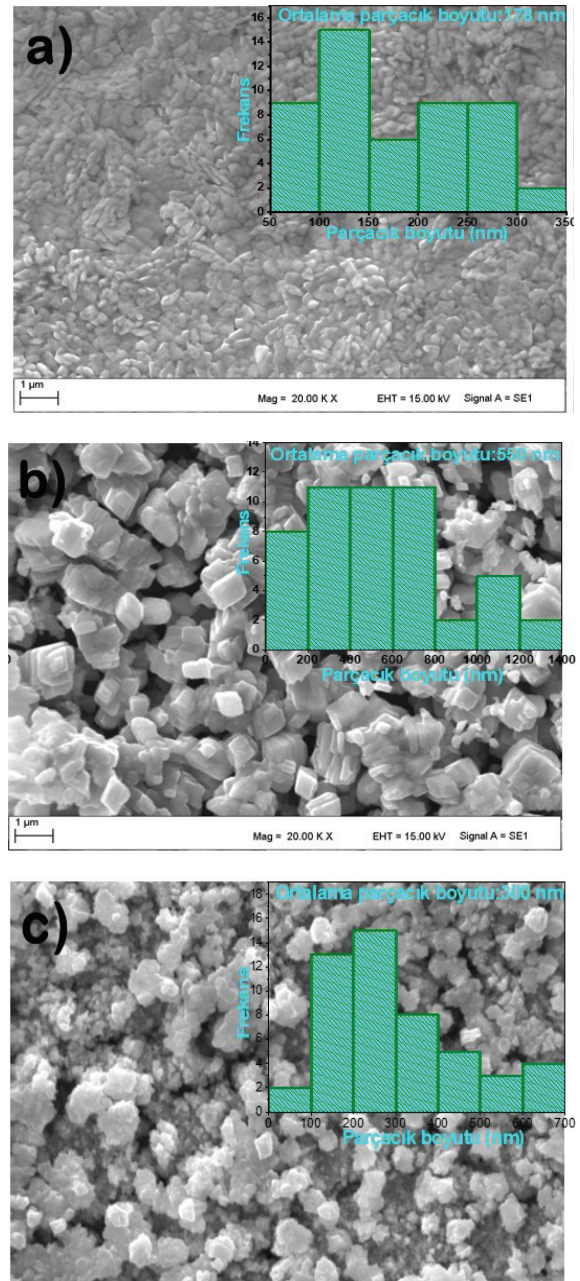
Şekil 1. Bakır oksit ve bor katkılı bakır oksit ince filmlerin XRD desenleri (XRD pattern of copper oxide and boron doped copper oxide thin films).

Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan kristal boyutları Tablo 1'de gösterilmiştir. CuO, Cu10B ve Cu20B ince filmlerin kristal boyutu (002) için yaklaşık olarak sırasıyla 30 nm, 70 nm ve 53 nm bulunmuştur. Genel olarak bor katkısıyla kristal boyutu arttığı görülmektedir. Ayrıca monoklinik yapıya ait latis parametreleri hesaplanmış ve Tablo 1'de gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere referans kodla verilen parametrelerle çok yakın değerler bulunmuştur. Bor katkısı ile bu değerlerdeki değişim de gözlemlenmiştir.

Üretilen bakır oksit ve bor katkılı bakır oksit ince filmlere ait yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntülerinden, bor katkısı ile parçacık boyutlarındaki değişimler açıkça gözlenmektedir. CuO için ortalama parçacık boyutu 178 nm, Cu10B için 550 nm, Cu20B için ise 300 nm hesaplanmıştır.

Tablo 1. Kristal boyutu ve latis parametrelerinin değişimi (Change of crystal size and lattice parameters).

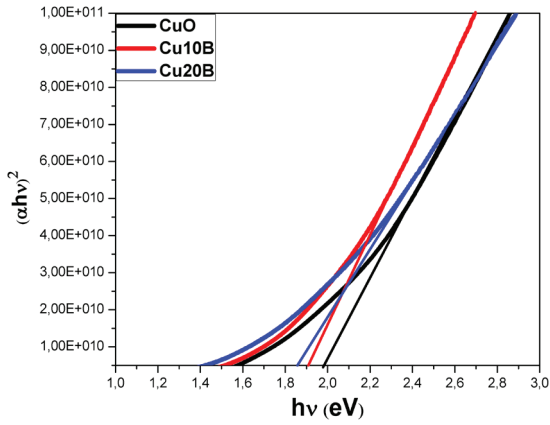
Numuneler (Samples)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Beta (°)	Kristal Boyutu (Crystal size, nm)
CuO	4.6948	3.4443	5.1382	99.1634	30
Cu10B	4.6902	3.4267	5.1397	99.2317	70
Cu20B	4.6955	3.4249	5.1218	99.6119	53
Referans kod (Reference code) 00-045-0937	4,6853	3,4257	5,1303	99,5490	



Şekil 2. SEM görüntüleri; a) CuO, b) Cu10B, c) Cu20B (SEM images; a) CuO, b) Cu10B, c) Cu20B).

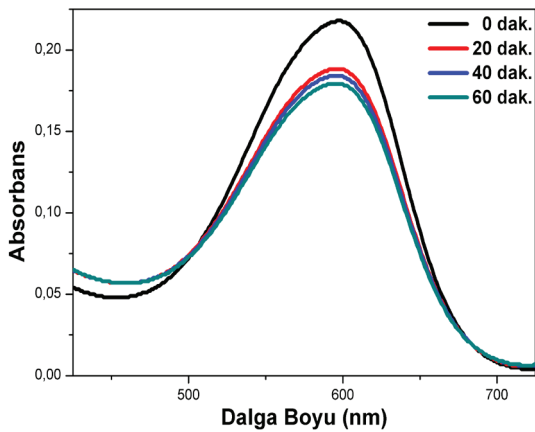


İnce filmlerin UV-VIS Spektrofotometre ile optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen datalar kullanılarak materyallerin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  değişim grafikleri çizilmiş ve bu grafikten yararlanılarak yasak enerji aralıkları bulunmuştur (Şekil 3). CuO için 1,96 eV, Cu10B için 1,9 eV ve Cu20B için 1,85 eV olarak bulunmuştur. CuO için bulunan yasak enerji bant aralığı literatürle uyum göstermektedir [13]. Bor katkısı arttıkça, yasak enerji bant aralığı da azalmıştır. Benzer sonuç M. Yuksel ve arkadaşları tarafından SILAR metodu ile bor katkılanmış bakır oksit ince filmler elde edilmiş, bor katkısı ile yasak enerji aralığının azaldığını bulmuşlardır [33].



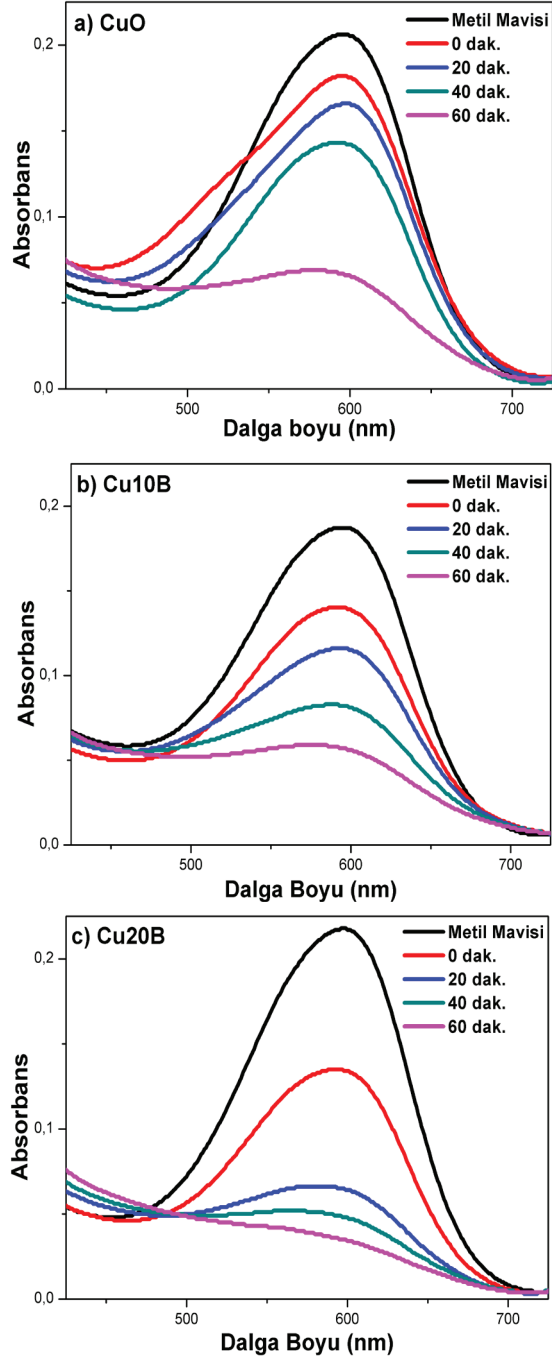
**Şekil 3.** CuO, Cu10B ve Cu20B filmlerine ait yasak enerji bant aralığı değerleri (Band gap values for CuO, Cu10B and Cu20B films).

İnce filmlerin, metil mavisinin zamana bağlı fotokatalitik bozunması oda sıcaklığında güneş simülatörü altında incelenmiştir. Numuneler için her 20 dakikada bir ölçüm alınmış ve 425-725 nm aralığında UV-Vis spektrofotometresinde taranmıştır. Metil mavisinin bozunmaları UV-Vis absorpsiyon spektrumunda maksimum noktası 598 nm'de absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Şekil 4'de metil mavisinin güneş simülatörü altında absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Boyar maddenin güneş simülatörü altında bozunması yaklaşık için %17'dir.



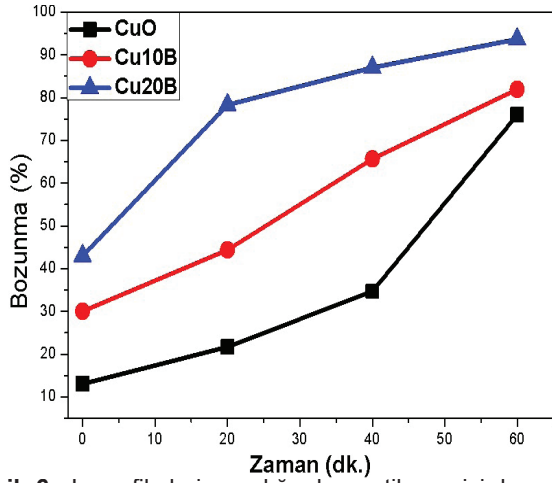
**Şekil 4.** Metil Mavisinin ksenon lamba altında absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir (Absorbance graph of Methyl Blue under xenon lamp).

Katkılı ve katkısız ince filmlerin metil mavisinin için absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5a'da CuO'nun absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Şekil 5b'de Cu10B'un absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Şekil 5c'de Cu20B'un absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir. Metil mavisinin ilk 20 dakikada daha hızlı bozunduğu, 20-60 dk arasında daha düzenli bir bozunmaya sahip olduğu anlaşılmaktadır.



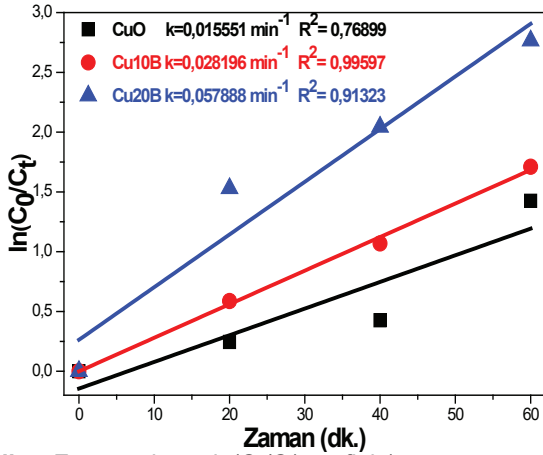
**Şekil 5.** a) CuO, b) Cu10B ve c) Cu20B ince film fotokatalizörlerinin metil mavisinin içerisindeki absorbanstaki düşüşler kaydedilerek belirlenmiştir (Absorbance plots of a) CuO, b) Cu10B and c) Cu20B thin film photocatalysts in methylene blue).

Şekil 6'da 60 dakika sonunda ince filmlerin metil mavisi boyar madde üzerindeki bozunmaları yaklaşık; CuO için %76, Cu10B için %82, Cu20B için %94 olduğu görülmektedir.



Şekil 6. Ince filmlerin varlığında metil mavisi bozunma yüzdesi grafiği (Degradation percentage plot of methylene blue with presence of thin films).

Şekil 7'de zamana karşı  $\ln(C_0/C_t)$  grafiği verilmiştir. Grafikte ince filmlerin metil mavisi bozunma yüzdeleri ile uyumlu reaksiyon hız sabitlerine sahip oldukları görülmektedir. Grafik incelendiğinde; %94 ile en yüksek bozunma oranına sahip Cu20B'un reaksiyon hız sabiti açısından da en yüksek k değerine ( $k=0,057888$ ) sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Zamana karşı  $\ln(C_0/C_t)$  grafiği (Graph of  $\ln(C_0/C_t)$  vs time).

Genel olarak bütün ince filmlerin metil mavisinin bozunmasındaki oranın yüksek olduğu görülmekle birlikte bor katkısının artması ile bozunma oranının arttığı görülmektedir. Araştırmalar, hidroksil radikallerinin boyar madde bozunmasındaki en önemli etkenlerden biri olduğunu bildirmektedir.  $\text{OH}^-$  radikallerinin boya moleküllerini oksitler ve mineralleşmeye sebep olur [9]. Birçok çalışmada bor katkısının hidroksil gruplarını arttırdığı belirtilmiştir [34,35]. Dolayısıyla bu grupların artması ile fotokatalitik etki artmaktadır.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bakır oksit ve bor katkılı bakır oksit ince filmlerin yapısal ve fotokatalitik özellikleri araştırılmıştır. XRD analizinden numunelerin monoklinik yapıda olduğu anlaşılmıştır. Yine XRD sonuçlarından CuO, Cu10B ve Cu20B numunelerine ait kristal boyutları yaklaşık olarak sırasıyla 30 nm, 70 nm ve 53 nm olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin SEM görüntülerinde yapıların yüzeye iyice tutunduğu görülmüştür. İnce filmlerin UV-VIS Spektrofotometre ile optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. UV-vis ölçümlerinden sentezlenen filmlerin yasak enerji aralıklarının: CuO için 1,96 eV, Cu10B için 1,9 eV ve Cu20B için 1,85 eV olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, fotokatalitik bozunma oranlarının yüksek olduğunu göstermiştir. İnce filmlerin 60 dakika sonunda metil mavisi üzerindeki bozunumu sırasıyla CuO için %76, Cu10B için %82, Cu20B için %94 olduğu tespit edilmiştir. Bor katkılamanın fotokatalitik etkiye olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Sahu, K., Choudhary, S., Khan, S. A., Pandey, A., & Mohapatra, S. (2019). Thermal evolution of morphological, structural, optical and photocatalytic properties of CuO thin films. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 17, 92-102.
- [2] Shah, N. S., Rizwan, A. D., Khan, J. A., Sayed, M., Khan, Z. U. H., Murtaza, B., ... & Zaman, G. (2018). Toxicities, kinetics and degradation pathways investigation of ciprofloxacin degradation using iron-mediated  $\text{H}_2\text{O}_2$  based advanced oxidation processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 473-482.
- [3] Helal, A., Harraz, F. A., Ismail, A. A., Sami, T. M., & Ibrahim, I. A. (2017). Hydrothermal synthesis of novel heterostructured  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 18-27.
- [4] Dong, Y., Xing, L., Hu, F., Umar, A., & Wu, X. (2018). Efficient removal of organic dyes molecules by grain-like  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures under visible light irradiation. *Vacuum*, 150, 35-40.
- [5] Hepel, M., & Hazelton, S. (2005). Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured  $\text{WO}_3$  electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(25-26), 5278-5291.
- [6] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabin-doo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and  $\text{TiO}_2$ . *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65-82.
- [7] Heidari, Z., Alizadeh, R., Ebadi, A., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2020). Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods. *Separation and Purification Technology*, 242, 116800.
- [8] Zhang, G., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2019). Fabrication of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnO}$  hierarchical heterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*,

- 250, 313-324.
- [9] Kerli, S., Soğuksu, A. K., & Kavgacı, M. (2020). Production of nickel oxide nanostructure particles and their photocatalytic degradation of different organic dye. *International Journal of Modern Physics B*, 34(09), 2050081.
- [10] Kerli, S., Alver, Ü., Eskalen, H., Uruş, S., & Soğuksu, A. K. (2019). Structural and morphological properties of boron doped V2O5 thin films: highly efficient photocatalytic degradation of methyl blue. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(2), 304-309.
- [11] Roza, L., Fauzia, V., Rahman, M. Y. A., Isnaeni, I., & Putro, P. A. (2020). ZnO nanorods decorated with carbon nanodots and its metal doping as efficient photocatalyst for degradation of methyl blue solution. *Optical Materials*, 109, 110360.
- [12] Yang, L., Li, L., Yang, Y., Zhang, G., Gong, L., Jing, L., ... & Shi, K. (2013). Facile synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O nanoarchitectures with adjustable phase composition for effective NO<sub>x</sub> gas sensor at room temperature. *Materials Research Bulletin*, 48(10), 3657-3665.
- [13] Dahrul, M., Alatas, H., & Irzaman. (2016). Preparation and optical properties study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPB Satellite. *Procedia Environmental Sciences*, 33, 661-667.
- [14] Morales, J., Sanchez, L., Martin, F., Ramos-Barrado, J. R., & Sanchez, M. (2005). Use of low-temperature nanostructured CuO thin films deposited by spray-pyrolysis in lithium cells. *Thin Solid Films*, 474(1-2), 133-140.
- [15] Sahu, K., Choudhary, S., & Mohapatra, S. (2020). Fabrication of Au-CuO hybrid plasmonic nanostructured thin films with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, 123, 110707.
- [16] Nguyen, D. C. T., Cho, K. Y., & Oh, W. C. (2019). Mesoporous CuO-graphene coating of mesoporous TiO<sub>2</sub> for enhanced visible-light photocatalytic activity of organic dyes. *Separation and Purification Technology*, 211, 646-657.
- [17] Dasineh-Khiavi, N., Katal, R., Kholghi-Eshkalak, S., Masudy-Panah, S., Ramakrishna, S., & Jiangyong, H. (2019). Visible light driven heterojunction photocatalyst of CuO-Cu<sub>2</sub>O thin films for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanomaterials*, 9(7), 1011.
- [18] Wang, L. J., Zhou, Q., Liang, Y., Shi, H., Zhang, G., Wang, B., ... & Wang, W. Z. (2013). Size effect and enhanced photocatalytic activity of CuO sheet-like nanostructures prepared by a room temperature solution phase chemical method. *Applied Surface Science*, 271, 136-140.
- [19] Zaman, S., Zainelabdin, A., Amin, G., Nur, O., & Willander, M. (2012). Efficient catalytic effect of CuO nanostructures on the degradation of organic dyes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(11), 1320-1325.
- [20] Saravanan, V., Shankar, P., Mani, G. K., & Rayappan, J. B. B. (2015). Growth and characterization of spray pyrolysis deposited copper oxide thin films: Influence of substrate and annealing temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 272-277.
- [21] Nalbant, A., Ertek, Ö., & Okur, I. (2013). Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses. *Materials Science and Engineering: B*, 178(6), 368-374.
- [22] Zhang, H. L., Zhao, G. Y., & Xu, L. Z. (2013). Preparation of the photosensitive copper complex and CuO film pattern. *Applied Surface Science*, 274, 397-400.
- [23] Koh, T., O'Hara, E., & Gordon, M. J. (2013). Growth of nanostructured CuO thin films via microplasma-assisted, reactive chemical vapor deposition at high pressures. *Journal of Crystal Growth*, 363, 69-75.
- [24] Pugazhendhi, A., Kumar, S. S., Manikandan, M., & Saravanan, M. (2018). Photocatalytic properties and antimicrobial efficacy of Fe doped CuO nanoparticles against the pathogenic bacteria and fungi. *Microbial Pathogenesis*, 122, 84-89.
- [25] Durdu, B. G., Alver, U., Kucukonder, A., Söğüt, Ö., & Kavgacı, M. (2013). Investigation on zinc selenide and copper selenide thin films produced by chemical bath deposition. *Acta Physica Polonica, A.*, 124(1), 41-45.
- [26] Chiang, C. Y., Aroh, K., & Ehrman, S. H. (2012). Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting—Part I. CuO nanoparticle preparation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(6), 4871-4879.
- [27] Cruz, M. A., Sanchez-Martinez, D., & Torres-Martínez, L. M. (2020). CuO thin films deposited by DC sputtering and their photocatalytic performance under simulated sunlight. *Materials Research Bulletin*, 122, 110678.
- [28] Selleswari, D., Meena, P., & Mangalaraj, D. (2019). Design of CuO/SnO<sub>2</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced UV light-driven photocatalytic activity on congo-red and malachite green dyes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(6), 1291-1300.
- [29] Mishra, R. K., Kumar, V. B., Victor, A., Pulidindi, I. N., & Gedanken, A. (2019). Selective production of furfural from the dehydration of xylose using Zn doped CuO catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 56, 55-62.
- [30] Tawfik, W. Z., Khalifa, Z. S., Abdel-Wahab, M. S., & Hammad, A. H. (2019). Sputtered cobalt doped CuO nano-structured thin films for photoconductive sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(2), 1275-1281.
- [31] Molavi, R., & Sheikhi, M. H. (2020). Facile wet chemical synthesis of Al doped CuO nanoleaves for carbon monoxide gas sensor applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 106, 104767.
- [32] Lugo-Ruelas, M., Amézaga-Madrid, P., Esquivel-Pereyra, O., Antúnez-Flores, W., Pizá-Ruiz, P., Ornelas-Gutiérrez, C., & Miki-Yoshida, M. (2015). Synthesis, microstructural characterization and optical properties of CuO nanorods and nanowires obtained by aerosol assisted CVD. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, S46-S50.
- [33] Yuksel, M., Pennings, J. R., Bayansal, F., & Yeow, J. T. (2020). Effect of B-doping on the morphological, structural and optical properties of SILAR deposited CuO films. *Physica B: Condensed Matter*, 599, 412578.
- [34] Liu, Z., Liu, J., Wang, H., Cao, G., & Niu, J. (2016).

Boron-doped bismuth oxybromide microspheres with enhanced surface hydroxyl groups: synthesis, characterization and dramatic photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 324-331.

- [35] Wang, W. K., Chen, J. J., Gao, M., Huang, Y. X., Zhang, X., & Yu, H. Q. (2016). Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO<sub>2</sub> with a tunable rutile/anatase ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*, 195, 69-76.