



The Removal of Ciprofloxacin from Water Using the Schottky Junction between Bi Nanoparticles and CuO

A. H. Cheshme Khavar^{1*}, Z. Khazae²

1- Assistant Professor of Inorganic Chemistry, Farhangian University

2- Ph. D. of Inorganic Chemistry, Tarbiat Modares University

Email: a.cheshmekhavar@cfu.ac.ir

Abstract

In this study, the synthesis and characterization of copper oxide modified with bismuth nanoparticles in order to achieve a suitable photocatalytic performance for the degradation of the ciprofloxacin under visible light is reported for the first time. The results showed that the optimization process was very efficient and led to about four times improvement in photocatalytic performance compared to bare CuO. This is due to the synergistic effect between light absorption through the surface plasmon resonance of bismuth nanoparticles and the creation of an electron transfer channel at the copper oxide/bismuth interface, which results in an enhance the absorption of visible photons and decrease the rate of recombination of charge carriers. The results indicated the superoxide radical is the main active species in the oxidation reaction of ciprofloxacin. Developing of novel photocatalysts based on nanoparticles with surface plasmon resonance effect will present new insights to replace expensive noble metals such as gold and silver for the removal of water contaminants.

Received: 14 September 2024

Accepted: 3 December 2024

Page Number: 89-100

Keywords:

Photocatalyst,
Ciprofloxacin,
CuO,
Bi Nanoparticles

Please Cite this Article Using:

Cheshme Khavar, A. H., & Khazae, Z. (2025). The Removal of Ciprofloxacin from Water Using the Schottky Junction between Bi Nanoparticles and CuO. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(141), 89-100, [In Persian].



حذف سیپروفلوکساسین از آب با استفاده از ایجاد اتصال شاتکی بین نانوذرات بیسموت و مس اکسید

امیرحسین چشمه خاور^{۱*}، زینب خزایی^۲

۱- استادیار شیمی معدنی، دانشگاه فرهنگیان

۲- دکتری شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس

پیام نگار: a.cheshmekhavar@cfu.ac.ir

چکیده

در این مطالعه، برای اولین بار سنتز و شناسایی مس اکسید بهینه شده با نانوذرات فلزی بیسموت به منظور دستیابی به عملکرد مناسب فوتوکاتالیستی برای تخریب آلاینده دارویی سیپروفلوکساسین تحت نور مرئی گزارش می شود. نتایج نشان داد که طراحی به کاررفته در فرایند بهینه سازی بسیار مؤثر بوده و منجر به بیش از چهار برابر بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نسبت به مس اکسید خالص شده است. علت این امر اثر هم افزایی بین جذب نور از راه رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات بیسموت و ایجاد کانال انتقال الکترون در سطح مشترک مس اکسید/ بیسموت است، که نتیجه آن، افزایش جذب فوتون های مرئی و کاهش میزان باز ترکیب حامل های بار است. نتایج نشان داد که رادیکال سوپر اکسید اصلی ترین عامل انجام واکنش اکسایش سیپروفلوکساسین است. توسعه فوتوکاتالیست های جدید مبتنی بر نانوذرات دارای اثر رزونانس پلاسمون سطحی چشم انداز جدیدی را برای جایگزینی فلزات نجیب گران قیمت مثل طلا و نقره به منظور از بین بردن آلودگی های آب ارائه خواهد داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۳

شماره صفحات: ۸۹ تا ۱۰۰

کلیدواژه ها:

فوتوکاتالیست،

سیپروفلوکساسین،

مس اکسید،

نانوذرات بیسموت

* تهران، دانشگاه فرهنگیان، گروه آموزش شیمی

استناد به مقاله:

چشمه خاور، امیرحسین، و خزایی، زینب. (۱۴۰۴). حذف سیپروفلوکساسین از آب با استفاده از ایجاد اتصال شاتکی بین نانوذرات بیسموت و مس اکسید، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴ (۱۴۱): ۸۹-۱۰۰.

توسعه و پیشرفت صنعت و فناوری، باعث ورود ترکیباتی جدید- تحت عنوان آلاینده‌های نوظهور- به محیط زیست شده‌است. یکی از این مهم‌ترین ترکیبات، داروها و محصولات آرایشی و بهداشتی است. براساس مطالعات داروشناسی^۱، بخش چشم‌گیری از داروهای مصرفی از راه ادرار و مدفوع دفع می‌شود و در نتیجه، به فاضلاب خانگی وارد می‌شود [۱]. هم‌چنین، تخلیه داروهای تاریخ مصرف گذشته به فاضلاب‌های خانگی و پساب صنایع داروسازی از دیگر منابع آلاینده‌های دارویی است [۲]. فلوروکینولون‌ها^۲ طیف گسترده‌ای از آنتی‌بیوتیک‌ها را تشکیل می‌دهد که به‌طور گسترده برای درمان اکثریت قریب به اتفاق عفونت‌های باکتریایی در انسان و حیوانات استفاده می‌شود. سیپروفلوکسازین^۳ یکی از مهم‌ترین اعضای خانواده آنتی‌بیوتیک‌های فلوروکینولون است که به‌طور گسترده برای درمان بسیاری از عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود. از آنجایی که سیپروفلوکسازین به‌طور کامل در بدن انسان و حیوان متابولیزه نمی‌شود، مقدار زیادی از بقایای آن از راه فاضلاب شهری و پساب‌ها وارد محیط می‌شود که مشکلات جدی از جمله مقاومت باکتریایی را در پی می‌آورد [۳]. با توجه به مطالعات و گزارش‌های بسیار، تصفیه‌خانه‌های متداول آب و فاضلاب کارایی چندانی در حذف آلاینده‌های دارویی ندارد و این ترکیبات یا متابولیت‌های حاصل از آن‌ها به محیط راه می‌یابند [۴]. حذف‌نشدن کامل این ترکیبات را می‌توان به خاصیت آب‌گریزی، ساختار پیچیده، غلظت بسیار کم، تأثیر بر ریزاندامگان و تعامل آن‌ها با برخی از مواد موجود در فاضلاب نسبت داد. با توجه به مصرف زیاد داروهای آنتی‌بیوتیک و به دلیل سمیت، زیست‌تخریب‌ناپذیری و ایجاد مقاومت دارویی میکروب‌ها در برابر این گروه از داروها، لازم است تا حذف این آلاینده‌های نوظهور با روشی مناسب بررسی شود. روش‌های اکسایش پیشرفته^۴ (AOPs)، گزینه‌هایی مناسب و کارآمد برای تجزیه ترکیبات دارویی به‌شمار می‌رود. در میان روش‌های اکسایش پیشرفته، یکی از فرایندهای بسیار مورد توجه، فرایند فتوکاتالیز است که در آن با استفاده از نیمه‌رساناهای نانوساختار تحت تابش نور فرابنفش و یا مرئی، می‌توان بدون اثرات جانبی زیست‌محیطی به حذف شیمیایی

مولکول‌های دارویی دست‌یافت. با این حال، نیمه‌رساناهای خالص متداول، مانند تیتانیوم اکسید، روی اکسید و غیره به دلیل محدودیت‌هایی مانند گستره باریک جذب نور خورشید، نرخ بالای باز ترکیب حامل‌های بار و بازده کوانتومی ضعیف، هنوز نمی‌توانند الزامات کاربرد عملی را به‌طور کامل برآورده کنند. اشکال عمده این مواد که معمولاً نیمه‌هادی‌های با شکاف نواری^۵ بزرگ هستند، نیاز به تابش فرابنفش برای تحریک الکترون‌ها در فعالیت فوتوکاتالیستی و نرخ بالای باز ترکیب حامل‌های بار است. تابش فرابنفش تنها ۴/۵ درصد طیف خورشیدی را شامل می‌شود و استفاده از این پرتو جدا از خطرات آن، هزینه فرایند را افزایش می‌دهد و از استفاده بهینه از تابش خورشید جلوگیری می‌کند. بنابراین، توسعه فوتوکاتالیست‌های جدید با توانایی جذب بهینه طیف خورشیدی و سرعت بالای انتقال الکترون از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. یکی از نیمه‌رساناهایی که در چند سال اخیر بسیار برجسته شده‌است، مس (II) اکسید (CuO) است. این ماده به دلیل قیمت مناسب و خواص منحصر به فرد شیمیایی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی خود در زمینه‌های مختلفی به کار رفته‌است. مس اکسید یک نیمه‌هادی نوع p است و دارای شکاف نواری باریک است و در ساختار بلوری مونوکلینیک متبلور می‌شود [۵]. یکی از مؤثرترین روش‌هایی که در سال‌های اخیر برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی اکسیدهای فلزی استفاده شده‌است، ایجاد ساختارهای ناهمگن^۶ با استفاده از نانوذرات فلزات نجیب پلاسمونیک (Pt, Ag, Au, Pd) است [۶ و ۷]. تشکیل اتصالات نیمه‌هادی (اتصالات از نوع شاتکی^۷) می‌تواند انتقال بار را در مرز مشترک^۸ اکسید فلزی/نانوبلور فلزی به دلیل اثر رزونانس پلاسمون سطحی^۹ (SPR) تسهیل کند [۶]. نانوذرات پلاسمونیک می‌تواند به‌عنوان مخزن الکترون عمل کند و با به دام انداختن الکترون‌ها مانع از باز ترکیب الکترون-حفره شود و فرایند انتقال الکترون‌ها^{۱۰} را بهبود بخشد. علاوه بر این، نانوذرات فلزات نجیب به‌عنوان جاذب‌های قوی نور، همانند رنگدانه‌های حساس به نور می‌تواند جذب نور را در طول موج‌های مرئی افزایش دهد. کاتال^{۱۱} و همکاران سنتز مس اکسید آلاینده‌شده با نانوذرات فلزی پالادیوم را

5. Band gap
6. Heterostructures
7. Schottky-Type Junctions
8. Interface
9. Surface Plasmon Resonances
10. Electron Transportation
11. Katal

1. Pharmacology
2. Fluoroquinolones
3. Ciprofloxacin
4. Advanced Oxidation Process

برای تجزیه نوری استامینوفن تحت تابش نور مرئی گزارش کردند. نتایج نشان داد که حضور فلز پالادیوم به طور قابل ملاحظه‌ای می‌تواند تولید حامل‌های بار، راندمان جداسازی الکترون - حفره و جذب نوری را افزایش دهد، و عملکرد فوتوکاتالیستی را با افزایش رزونانس پلاسمون سطحی بهبود بخشد [۸]. ساهو و همکاران^۱ نیز فیلم‌های لایه نازک نانوهیبریدهای پلاسمونیک Au-CuO را با استفاده از روش تبخیر حرارتی^۲ ساختند. نانوساختار Au-CuO کارایی فوتوکاتالیستی بهبود یافته‌ای را برای تجزیه متیلن آبی^۳ نسبت به مس اکسید خالص نشان داد. افزایش راندمان فوتوکاتالیستی ناشی از کاهش باز ترکیب حامل‌های بار و بهبود قابلیت جذب نور به دلیل اتصال نانوذرات طلا به لایه نازک مس اکسید نسبت داده شد [۹]. پرواتیراجا و شیلاجه^۴ با استفاده از آنالیز جذب UV-vis نشان دادند که اتصال نانوذرات نقره به اکسید مس باعث کاهش گاف انرژی به میزان ۰/۵۵ الکترون ولت می‌شود. این امر در کنار افزایش تولید رادیکال‌های فعال، باعث افزایش تخریب فوتوکاتالیستی رودآمین بی^۵ شد [۱۰]. باین حال، اگرچه نانوذرات فلزات نجیب می‌تواند به عنوان عوامل بهبود دهنده بازده فوتوکاتالیست‌ها عمل کند، اما به دلیل قیمت بسیار بالا و کمیاب بودن، ارائه جایگزین‌های کارآمد و مقرون به صرفه برای توسعه کاتالیست‌های مبتنی بر اثر SPR ضروری به نظر می‌رسد [۷]. اخیراً، نانوبلورهای بیسموت در این زمینه بسیار محل توجه قرار گرفته است، زیرا غیرسمی و قادر به جذب نور مرئی است و باعث بهبود راندمان انتقال بار در کاتالیزورها می‌شود [۱۱ و ۱۲]. بیسموت به دلیل خواص یگانه‌ای که دارد، می‌تواند یک گزینه امیدوارکننده برای کاربردهای فوتوکاتالیستی باشد و به عنوان یک جایگزین کارآمد برای فلزات نجیب گران قیمت، مانند طلا، نقره، پلاتین و پالادیم مطرح شود؛ خواص نظیر: قیمت پایین، سطح فرمی مناسب، تحرک بالای حامل‌های بار و اثر SPR [۱۱ و ۱۲]. به علاوه، زمانی که نانوذرات بیسموت در کاتالیست‌های دو یا چند جزئی استفاده می‌شود، به دلیل تفاوت مقدار تابع کار بیسموت و نیمه‌هادی، یک سد شاتکی تشکیل می‌شود. سد شاتکی ایجاد شده تنها اجازه می‌دهد تا انتقال الکترون‌ها فقط از راه اتصال بین نانوبلورهای بیسموت و نیمه‌هادی رخ دهد که نتیجه آن جداسازی مؤثر حامل‌های بار است [۱۳].

1. Sahu
2. Thermal Evaporation
3. Methylene Blue
4. Parvathiraja and Shailajha
5. Rhodamine B

با الهام گرفتن از مطالب فوق، در این مطالعه، سنتز نانوساختارهای مس اکسید بهینه شده با نانوذرات پلاسمونیک (0) Bi را با استفاده از روش کاهش شیمیایی گزارش می‌کنیم. یک راه برد ساده برای ساخت این نانوساختار دارای اتصال ناهمگن در محلول آبی استفاده شد. نانوساختارهای تهیه شده برای تخریب فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین به عنوان مدلی از آلاینده‌های نوظهور آب استفاده شد. هدف اصلی این مطالعه افزایش گستره جذب کاتالیست و همین‌طور، افزایش بازده کوانتومی آن از راه بهبود جداسازی حامل‌های بار است. نانوساختارهای CuO/Bi فعالیت فوتوکاتالیستی قابل توجهی را تحت نور مرئی برای تخریب سیپروفلوکساسین نشان دادند. براساس نتایج آنالیزهای طیف‌سنجی و الکتروشیمیایی، و عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها، مسیر انتقال الکترون و تولید رادیکال‌های اکسنده بررسی شد. ایجاد هم‌افزایی بین اثر SPR نانوبلورهای Bi، و ویژگی‌های نوری و الکترونیکی CuO به خواص نوری و الکترونیکی توسعه یافته آن‌ها و در نتیجه، فعالیت فوتوکاتالیستی قابل توجه منجر شد. براساس اطلاعات ما تاکنون گزارشی مبنی بر سنتز و استفاده از نانوساختارهای غیر همگن مس اکسید/بیسموت در واکنش‌های فوتوکاتالیستی منتشر نشده است.

۲. بخش تجربی

روش سنتز ذکر شده برای این ترکیبات در شکل (۱) به نمایش درآمده است. نانوساختارهای حاوی X% از بیسموت CB-X نامگذاری شدند. در این پژوهش از یک آنتی‌بیوتیک خانواده فلونئوروکینولون به نام سیپروفلوکساسین به عنوان مدلی از آلاینده‌های دارویی به منظور ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی ترکیبات تحت نور مرئی استفاده شده است. در تمام آزمایش‌ها حجم محلول‌های آلاینده ۵۰ میلی‌لیتر با غلظت‌های ۱۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست به کاررفته ۰/۵ گرم برلیتر بود. جزئیات روش سنتز و سامانه اندازه‌گیری تعیین خواص فوتوکاتالیستی در فایل تکمیلی آورده شده است.

۳. نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو X^۶ برای مس اکسید CuO و نمونه بهینه شده با Bi در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در الگوی a

6. X-Ray Diffraction (XRD)

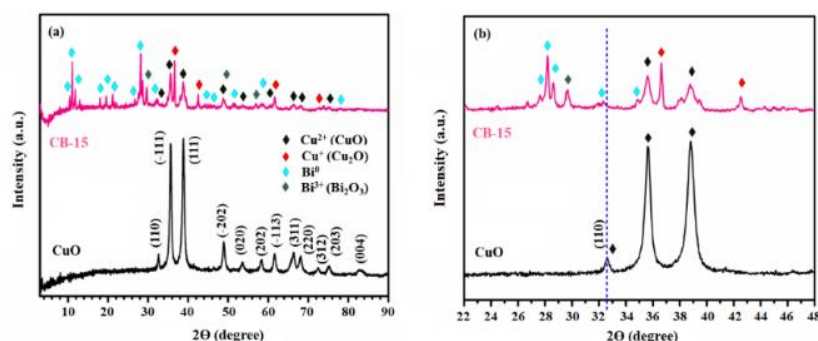


شکل ۱. روش تهیه نانوساختارهای CB-X.

Figure 1. The synthesis method of CB-X nanostructures.

ریختمان (مورفولوژی) CuO و نانوساختار بهینه شده با Bi^0 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ SEM بررسی شد. تصاویر SEM تهیه شده در شکل (۳) پیدا است. شکل های (۲-c-a) نشان می دهند که نمونه CuO خالص حاوی نانوپوسته هایی^۲ با طول ۱-۰/۵ میکرومتر و ضخامت ۹۰-۳۰ nm است. با اضافه شدن نانوذرات فلزی Bi^0 به ساختار، شکل (۲-d-f) مشاهده می شود که نانوذرات بیسموت با شکل شش ضلعی به صورت پراکنده بر روی سطح نانوصفات CuO قرار گرفته است. به دلیل فرایند احیای یون های بیسموت در مجاورت سطح مس، این اتصال سطحی بین دو عنصر، قوی و پایدار است که می تواند منجر به تسریع انتقال بارهای الکتریکی در مرز مشترک این دو جزء شود. در مجاورت محیط شدیداً احیاء کننده، صفحات مس اکسید به صورت تجمع یافته درآمده اند. هم چنین، پراکندگی و درصد عناصر موجود در این ترکیب با آنالیز^۳ EDS-Mapping مطالعه شد. تصاویر به دست آمده از EDS-Mapping در شکل (۱) فایل تکمیلی به نمایش درآمده است که حضور عناصر به کاررفته در نانوساختار تهیه شده را تأیید می کند.

مشاهده می شود، مس اکسید تهیه شده دارای بلورینگی مناسب است و هیچ گونه پیک مشخصی مبنی بر وجود ناخالصی در این ترکیب شناسایی نشده است. پیک های مشاهده شده در 2θ های $32/66^\circ$ ، $35/55^\circ$ ، $38/60^\circ$ ، $48/70^\circ$ ، $53/42^\circ$ ، $58/30^\circ$ ، $61/55^\circ$ ، $66/32^\circ$ و $68/06^\circ$ به صفحات بلوری فاز مونوکلینیک مس اکسید (JCPDS no. 00-05-0661 مربوط می شوند [۱۱-۱۲]. پس از افزودن نانوذرات بیسموت فلزی Bi^0 بر روی سطح نانوساختارهای CuO در الگوی XRD مربوط به ترکیب CB-15 پیک های جدیدی در 2θ های $10/24^\circ$ ، $11/21^\circ$ ، $18/19^\circ$ ، $19/80^\circ$ ، $21/29^\circ$ ، $28/14^\circ$ و $32/23^\circ$ ظاهر شده است که مربوط به حضور نانوذرات فلزی بیسموت است. هم چنین، پیک های مشاهده شده در نواحی $29/79^\circ$ ، $49/53^\circ$ و $57/11^\circ$ ناشی از اکسایش سطحی و جزئی بیسموت در مجاورت هوا است. بر اساس شکل (۲-b) (بزرگنمایی شده ناحیه $22-48^\circ$)، جابه جایی به سمت زوایای کوچک تر در موقعیت پیک های مس اکسید دیده می شود، که می تواند به علت احیای لایه های سطحی مس در مجاورت احیاء کننده قوی NaBH_4 و ایجاد آلیاژ سطحی Cu-Bi باشد [۱۴].



شکل ۲. (a) الگوی پراش پرتو X (XRD) ترکیبات تهیه شده، (b) الگوی بزرگنمایی شده مس اکسید و CB-15.

Figure 2. (a) XRD patterns of prepared samples, (b) The magnified XRD patterns of CuO and CB-15.

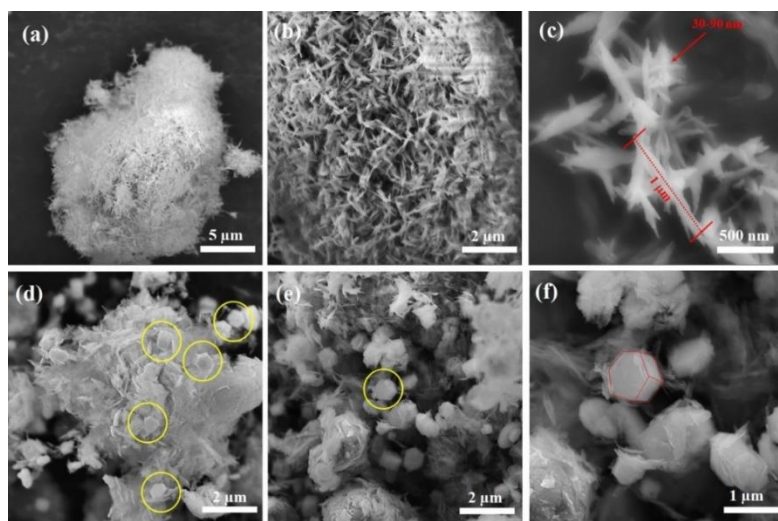
1. Scanning Electron Microscope

2. Nanoflakes

3. Energy Dispersive X Ray

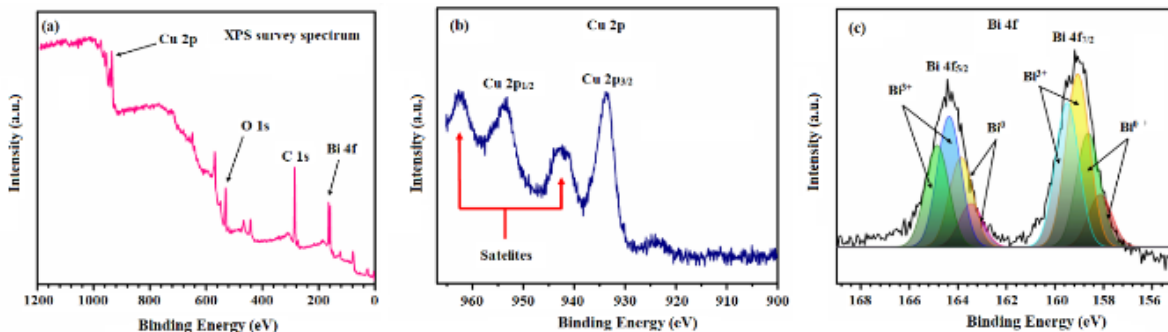
به منظور بررسی ترکیب عناصر تشکیل دهنده نانوساختار CuO/Bi و حالت اکسایش آن‌ها، طیف‌های XPS مربوط به این عناصر با استفاده از اسپکتروسکوپی فوتوالکترونی X-ray به دست آمد. نتایج در شکل (۴) به نمایش درآمده است. طیف کامل XPS این ترکیب در شکل (۴-a) خطوط فوتوالکترون مرتبط با عناصر Cu، Bi و O را به وضوح نشان می‌دهد. همچنین، این طیف حضور کربن ناخواسته ناشی از آلودگی سطحی را نشان می‌دهد. شکل‌های (۴-b, c) طیف‌های XPS با وضوح بالاتر عناصر مس و بیسموت را به صورت جزئی نشان می‌دهد و بیانگر انتقال الکترونی مربوط به ترازهای مشاهده می‌شود انرژی اتصال دو پیک اصلی مس $934/05 \text{ eV}$ و

$953/90 \text{ eV}$ است که مربوط به $\text{Cu } 2p_{1/2}$ و $\text{Cu } 2p_{3/2}$ است. علاوه بر این، دو پیک ماهواره‌ای^۱ در حدود 10 الکترون ولت بالاتر (944 و 963) نسبت به $\text{Cu } 2p_{3/2}$ و $\text{Cu } 2p_{1/2}$ قرار دارد. براساس مطالعات قبلی [۱۶ و ۱۵]، این طیف مشخصه Cu^{2+} است که تشکیل CuO را تأیید می‌کند، که مطابق با نتایج XRD است. براساس شکل (۴-c)، نوارهای ظاهر شده در انرژی پیوند $158/4 \text{ eV}$ و $164/4 \text{ eV}$ به ترتیب متعلق به زیرلایه‌های $\text{Bi } 4f_{5/2}$ و $\text{Bi } 4f_{7/2}$ در حالت اکسایش Bi^0 در نانوذرات بیسموت تشکیل شده هستند. همچنین، دو پیک در نواحی $159/5 \text{ eV}$ و $164/8 \text{ eV}$ متعلق به حالت اکسایش Bi^{3+} است که معمولاً در مجاورت هوا بر روی سطح نانوذرات فلزی بیسموت تشکیل می‌شود [۱۷].



شکل ۳. تصاویر SEM فوتوکاتالیست‌های تهیه شده. (a-c) نانوپوسته‌های مس اکسید خالص، (d-f) نانوساختارهای بهینه شده با ذرات بیسموت فلزی.

Figure 3. SEM images of prepared photocatalysts, (a-c) CuO nanoflakes, (d-f) The Bi-modified nanostructures.



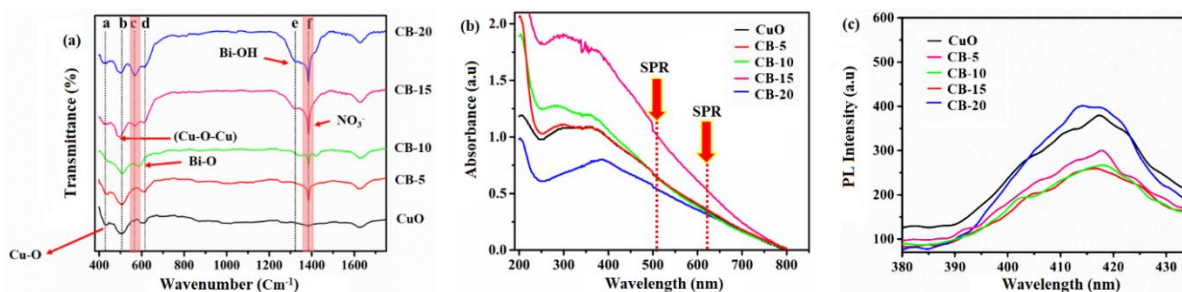
شکل ۴. طیف‌های XPS مربوط به نمونه CB-15 و عناصر مس و بیسموت.

Figure 4. XPS survey spectrum of CB-15 and XPS core level spectrum of (b) Cu and (c) Bi.

فوتولومینسانس^۲ PL نمونه‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. نمونه مس اکسید یک پیک نشری شدید را در ناحیه ۳۹۰-۴۳۰ نانومتر نشان می‌دهد. در این شکل، مشاهده می‌شود که پس از بهینه‌سازی ساختار با نانوذرات بیسموت فلزی با درصدهای ۵٪ تا ۱۵٪ شدت نشر پیک‌ها در تمام نواحی نشری به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می‌کند. در عین حال، با افزایش درصد بیسموت به ۲۰٪ شدت نشر به دلیل نشر لومینسانس ذاتی اتم‌های بیسموت افزایش می‌یابد. کاهش شدت نشر مشاهده‌شده در نمونه‌های بهینه‌شده با نانوذرات بیسموت نشان می‌دهد که انتقال بار در سطح بینابینی دو جزء نانوساختار تهیه‌شده می‌تواند منجر به کاهش سرعت باز ترکیبی زوج الکترون-حفره و در نتیجه، بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی شود.

به منظور بررسی بیشتر میزان جدایی بار در فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای مس اکسید خالص و نمونه بهینه‌شده با نانوذرات بیسموت انجام شد. نتایج به دست آمده در شکل (۶-ا) به نمایش درآمده است. مشاهده می‌شود که شعاع دایره Nyquist برای نمونه‌های بهینه‌شده بسیار کمتر از مس اکسید خالص است که بیانگر مقاومت الکتریکی کمتر و در نتیجه، سهولت و سرعت انتقال بار بیشتر بین سطح نمونه بهینه‌شده با بیسموت و محلول الکترولیت است [۶]. ولتاژهای چرخه‌ای^۳ (CV) برای بررسی توانایی اکسایش و احیای ترکیبات تهیه‌شده، انجام شد. منحنی‌های CV با سرعت اسکن ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در یک پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۱/۵+ ولت در الکترولیت ۰/۲ مولار Na_2SO_4 به دست آمد. شکل (۶-ب) پیک

شکل (۵-ا) طیف‌های FT-IR مربوط به CuO و نمونه‌های CB-X را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه 400 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Cu-O-Cu و Cu-O, Bi-O است [۱۸]. نوارهای مشاهده‌شده در 1319 cm^{-1} و 1387 cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات Bi-OH و یون NO_3^- را نشان می‌دهد. علاوه بر این، پیک 1630 cm^{-1} به گروه‌های هیدروکسیل موجود در آب که روی سطح نمونه‌ها جذب شده است مربوط است. طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به نمونه‌های تهیه‌شده در شکل (۵-ب) قابل مشاهده است. شکاف نواری این فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از نمودار $(ah\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (انرژی فوتونی) به دست آمد، که در آن α ضریب جذب نوری است (شکل (۲)، فایل تکمیلی). همان‌طور که این شکل‌ها نشان می‌دهند با اضافه شدن نانوذرات بیسموت بر روی سطح CuO یک جابه‌جایی قرمز^۱ در انرژی شکاف نواری رخ می‌دهد و باعث انتقال لبه جذبی CuO به سمت طول موج‌های بلندتر می‌شود. میزان جابه‌جایی در شکاف نواری با افزایش درصد نانوذرات بیسموت افزایش می‌یابد. این نتایج به خوبی تأیید می‌کند که فرایند بهینه‌سازی نشان دادن نانوذرات بیسموت تأثیر مثبتی بر خواص جذب نور مس اکسید داشته است. علاوه بر این، مشخصه خلصت رزونانس پلاسمونی سطحی در نواحی ۵۱۰ nm و ۶۱۹ nm است که در نمونه‌های حاوی ذرات بیسموت قابل مشاهده است. به منظور بررسی بهتر فرایند باز ترکیبی حامل‌های بار در فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده، خواص فوتولومینسانس این ترکیبات مطالعه شد. مطالعات متعددی نشان داده‌اند که شدت نشر فوتولومینسانس با میزان باز ترکیب الکترون-حفره متناسب است [۱۷ و ۱۲]. شکل (۵-ج) طیف‌های



شکل ۵. (a) طیف‌های FT-IR فوتوکاتالیست‌های تهیه‌شده، (b) طیف‌های جذبی UV-Vis و (c) طیف‌های فوتولومینسانس ترکیبات تهیه‌شده، مقایسه نمونه‌های بهینه‌شده با نانوذرات بیسموت با نمونه CuO خالص.

Figure 5. (a) FT-IR spectra of prepared photocatalysts, (b) UV-Vis absorbance spectra, (c) Photoluminescence spectra of prepared samples, comparison of optimized samples with bare CuO.

1. Red shift

2. Photoluminescence

3. Cyclic Voltammetry

بولتسمان^۲ است [۲۰]. با توجه به رابطه^۲ مقدار این مقادیر بر حسب الکترون ولت به ترتیب ۰/۹۵ و ۱/۳۸ خواهد بود. با در نظر گرفتن مقادیر گاف انرژی (۲/۳۱) الکترون ولت برای CuO و ۲/۱۱ الکترون ولت برای CB-15) پتانسیل تراز هدایت برای CuO و CB-15 به ترتیب ۱/۳۶- و ۰/۷۳- الکترون ولت به دست می‌آید.

$$E_{VB} = E_{FB} - kT \ln(N_A/N_V) \quad (1)$$

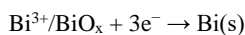
$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197 \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

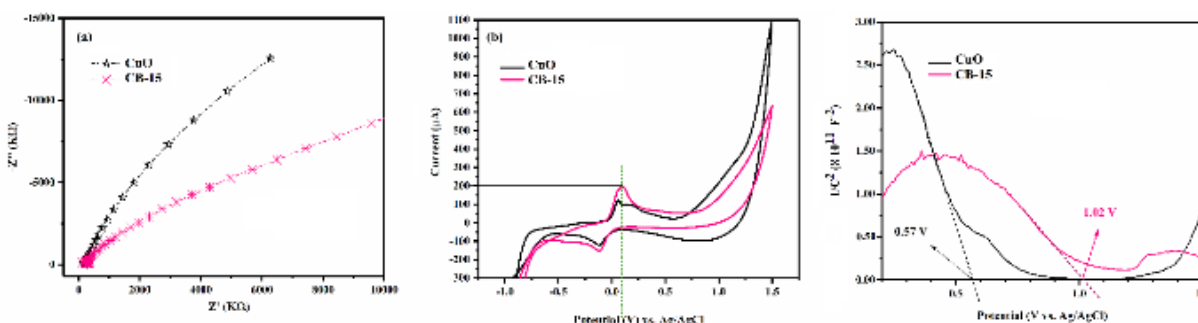
۳-۱ بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی ترکیبات تهیه شده

به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده، نانوساختارهای مس اکسید بهینه شده با بیسموت برای تخریب آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین (CFX) با غلظت ۱۰ mg.L⁻¹ در حجم ۵۰ mL، تحت تابش نور مرئی (با طول موج $\lambda \geq 420$ nm) استفاده شد. در هر آزمایش فوتوکاتالیست به محلول آبی حاوی آلاینده اضافه و با استفاده از همزن مغناطیسی به خوبی در محیط پراکنده شد. پس از نمونه برداری و آماده سازی محلول‌ها، تغییرات طیف جذبی آلاینده‌ها با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis بررسی شد. شکل (۷) فعالیت فوتوکاتالیستی CuO خالص و نمونه‌های بهینه شده

اکسایش فاز خالص CuO را در پتانسیل ۰/۱ ولت با چگالی جریان ۱۲۰ میکروآمپر نشان می‌دهد. در نمونه CB-15 مشاهده می‌شود که چگالی جریان افزایش یافته است و در حضور الکتروود Ag/AgCl حدود ۲۰۰ میکروآمپر را نشان می‌دهد. این بیشینه اکسایش قوی پس از نشان دادن نانوذرات Bi می‌تواند به دلیل واکنش فارادایی زیر باشد [۱۹]:



این عملکرد بهبود یافته نانوساختار تهیه شده منجر به انتقال مؤثر حامل‌های بار بین دو جزء سازنده می‌شود. نتایج بدست آمده از ولتامتری چرخه‌ای توانایی اکسایش بالا و سرعت انتقال بار را در نمونه اصلاح شده با نانوذرات بیسموت تأیید می‌کند. برای تخمین پتانسیل نوار هدایت^۱ (CB) و نوار ظرفیت^۲ (VB) فوتوکاتالیست‌های تهیه شده، نمودارهای مات-شاتکی^۳ در فرکانس ۱۰۰ هرتز به دست آمد. همان‌طور که در شکل (۶-۱) نشان داده شده است، شیب‌های منفی برای CuO و CB-15 خصلت نیمه‌هادی نوع p را برای هر دو ترکیب نشان می‌دهد [۲۰]. پتانسیل نوار مسطح^۴ (E_{FB}) برای نمونه‌ها را می‌توان با برون‌یابی خطوط مستقیم روی محور پتانسیل نشان داد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای فاز خالص CuO و CB-15 به ترتیب ۰/۵۷ ولت و ۱/۰۲ ولت به دست می‌آید. بر اساس رابطه^۱ پتانسیل تراز ظرفیت برای CuO و CB-15 به ترتیب ۰/۷۵ و ۱/۱۸ ولت به دست می‌آید. در این رابطه N_A و N_V به ترتیب غلظت پذیرنده^۵ و چگالی حالت^۶ در تراز هدایت و k ثابت



شکل ۶. (a) امپدانس نمونه مس اکسید خالص و نمونه CB-15، (b) نتایج ولتامتری چرخه‌ای نمونه CuO خالص و CB-15، (c) نمودار مات-شاتکی نمونه CuO و CB-15.

Figure 6. (a) EIS Nyquist plots of bare CuO and CB-15, (b) Cyclic voltammograms of CuO and CB-15, (c) Mott - Schottky plots of CuO and CB-15.

1. Conduction Band
4. Flat Band Potential
7. Boltzmann Constant

2. Valance Band
5. Acceptor Concentration

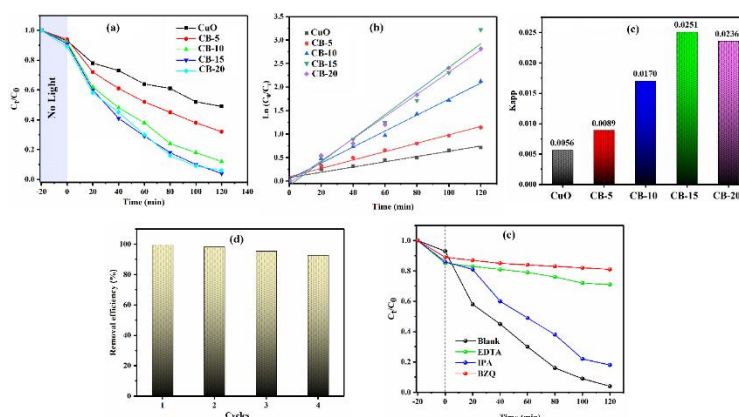
3. Mott-Schottky Plots
6. Density of States

۱۵٪ مولی از نانوذرات بیسموت فلزی (Bi^0) به ساختار CuO باعث بهبود جذب نور مرئی، انتقال بار بسیار سریع‌تر در کامپوزیت و در نتیجه، افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌است. برای بررسی پایداری فوتوکاتالیست بهینه CB-15 و سنجش تعداد دفعات عملکرد مؤثر آن در واکنش فوتوکاتالیستی، آزمون تخریب آنتی‌بیوتیک چهار مرتبه طی بازه‌های زمانی ۱۲۰ دقیقه‌ای انجام شد. پس از هر آزمایش، پودر کاتالیست با سانتریفیوژ از محلول جدا شد، سپس، با آب و اتانول شست‌وشو داده و در نهایت، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. شکل ((۷-d) تغییرات غلظت CFX را طی چهار مرحله متوالی استفاده از فوتوکاتالیست نهایی نشان می‌دهد. چنان‌که مشاهده می‌شود تغییر بازده واکنش فوتوکاتالیستی در چهار آزمایش کمتر از ۸٪ بوده و بیانگر پایداری مناسب نانوکامپوزیت بهینه شده است. طی واکنش تخریب نوری آلاینده CFX بر روی سطح نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، گونه‌های فعال رادیکالی که در اثر تابش نور به کاتالیست تولید شده‌اند، از جمله رادیکال هیدروکسیل ($\bullet OH$)، رادیکال سوپر اکسید ($O_2^{\bullet -}$) و هم‌چنین، حفره‌های تولید شده حین تابش نور (h^+) می‌تواند آغازگر واکنش اکسایش باشند. به منظور بررسی سازوکار فرایندهای اکسایش و احیاء، مقدار ۱ میلی‌مولار از سه تله‌انداز^۲ شیمیایی مختلف، شامل پارا بنزو کینون، ایزو پروپانول و EDTA-2Na به ترتیب به عنوان تله‌انداز گونه‌های $\bullet OH$ ، $O_2^{\bullet -}$ و h^+

را در تخریب آنتی‌بیوتیک CFX نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۳۰ دقیقه در تاریکی، حداکثر جذب سطحی مولکول‌های دارو بر روی سطح کاتالیست‌ها حدود ۱۱٪ است. پس از آغاز تابش نور مرئی، میزان حذف دارو با CuO خالص طی زمان ۱۲۰ دقیقه واکنش فوتوکاتالیستی به ۵۱٪ رسید، در حالی که حذف آلاینده در حضور نمونه‌های بهینه شده به میزان قابل توجهی افزایش یافت. بازده حذف CFX با افزایش میزان بیسموت افزایش یافت و به حداکثر مقدار ۹۹/۶٪ برای نمونه CB-15 رسید. به منظور مطالعه سینتیک واکنش تخریب نوری آنتی‌بیوتیک CFX، بر اساس مدل سینتیک لانگمویر-هینشلوود^۱، ثابت سرعت مرتبه اول با استفاده از معادله زیر به دست آمد (شکل (۷-b)):

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app} t \quad (4)$$

مقادیر ثابت سرعت حساب شده برای فوتوکاتالیست‌های به کاررفته در ۱۲۰ دقیقه تابش نور مرئی در شکل ((۷-c) به نمایش درآمده‌است. مقادیر K_{app} نشان می‌دهد که سرعت واکنش تخریب آنتی‌بیوتیک CFX در حضور نانوکامپوزیت بهینه شده نهایی (CB-15)، حدود ۴/۵ برابر بیشتر از CuO خالص است. نتایج تخریب به وسیله فوتوکاتالیست‌های تهیه شده به خوبی بیان می‌کند که افزودن مقدار



شکل ۷. مقایسه سرعت تخریب CFX در حضور مس اکسید خالص و فوتوکاتالیست‌های بهینه شده. (a) تخریب فوتوکاتالیستی CFX با غلظت اولیه ۱۰ mg/L و در حضور فوتوکاتالیست‌های تهیه شده با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر تحت نور مرئی، (b) نمودارهای سینتیک، (c) نمودار مقادیر ثابت سرعت K_{app} ، (d) آزمون پایداری کاتالیست تهیه شده، (e) بازده حذف CFX با CB-15 در حضور تله‌اندازهای مختلف.

Figure 7. Comparison of the CFX degradation rate of the bare CuO and the modified photocatalysts. (a) Photocatalytic degradation of CFX by 0.5 g/L of the photocatalysts (initial [CFX] = 10 mg/L) under visible light, (b) Kinetics plots, (c) Reaction rate constants (K_{app}), (d) Cycling tests of catalytic degradation, (e) Removal efficiency of CFX over the CB-15 catalyst in the presence of different radical scavengers.

1. Langmuir Hinshelwood

2. Scavenger

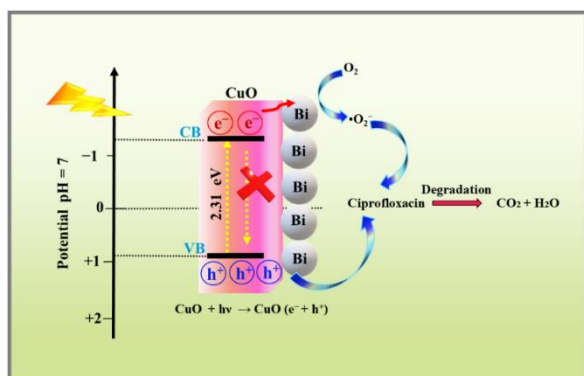
به محیط واکنش فوتوکاتالیستی، اضافه و درصد حذف آنتی‌بیوتیک در این شرایط مطالعه شد. نتایج این سه آزمایش در حضور نانوکامپوزیت CB-15 در شکل (۷) (e-) به نمایش درآمده است. مشاهده می‌شود که در فرایند اکسایش دارو در حضور EDTA-2Na و پارابنزوکینون بازده حذف با فوتوکاتالیست برای آنتی‌بیوتیک CFX به ترتیب از ۱۰٪ به ۲۹٪ و ۱۹٪ کاهش یافته است. این در حالی است که در حضور ایزوپروپانول، بازده به میزان اندکی کاهش می‌یابد و به ۸۲ درصد می‌رسد. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که رادیکال‌های سوپر اکسید تولید شده روی سطح کاتالیست طی تابش نور، اصلی‌ترین عامل انجام واکنش اکسایش داروی CFX است و رادیکال‌های هیدروکسیل نقش ناچیزی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند.

باتوجه به نتایج بخش‌های قبل، شامل نتایج حاصل از آنالیزهای تجربی و آزمون‌های فوتوکاتالیستی، سازوکار پیشنهادی برای واکنش فوتوکاتالیستی تخریب داروی CFX به صورت طرحواره در شکل (۸) ارائه شده است. برهم‌کنش بین فوتون‌های نور مرئی و سطح کاتالیست، تولید گونه‌های اکسیدکننده فعال را تسهیل می‌کند. مس اکسید باتوجه به شکاف نواری باریکی که دارد (شکل (۶) a-، به راحتی تحت تابش نور مرئی فعال می‌شود و زوج‌های الکترون-حفره را تولید می‌کند؛ اما الکترون‌های تحریر شده به سرعت می‌توانند با حفره‌ها بازترکیب شوند و عملاً امکان تشکیل گونه‌های اکسیدکننده فعال را از بین ببرند؛ در نتیجه، بازده فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. اضافه شدن نانوذرات فلزی Bi به دو روش می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیستی سامانه را بهبود بخشد:

(۱) تشدید رزونانس پلاسمونی سطحی Bi، توانایی جذب نور مرئی را افزایش می‌دهد که منجر به تولید گونه‌های فعال در واکنش کاتالیستی می‌شود، همان‌طور که در بخش بررسی خواص نوری ترکیبات (شکل (۶)) نشان داده شده است. (۲) برهم‌کنش بین نانوذرات فلزی Bi و CuO به طور مؤثر بر توانایی انتقال بار و کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره تأثیری گذارد. به دلیل بالاتر بودن تراز هدایت CuO (eV) $-1/36$ نسبت به تراز فرمی Bi (eV) $[-21, -0/25]$ ، یک اتصال اهمی (اتصال شاتکی) بین Bi و CuO ایجاد می‌شود و الکترون‌های تحریر شده در تراز هدایت CuO به راحتی به سمت بیسموت جریان می‌یابد، در حالی که حفره‌ها در تراز

ظرفیت CuO باقی می‌ماند. سد شاتکی ایجاد شده مانع از جریان الکترونی برگشتی به سمت مس اکسید می‌شود و در نتیجه این فرایند، سرعت انتقال بار افزایش می‌یابد و الکترون‌ها به طور مؤثری از حفره‌ها جدامی‌شود و میزان بازترکیب کاهش می‌یابد. الکترون‌های تحریر شده می‌توانند مولکول‌های CFX را با احیای اکسیژن محلول O_2 به رادیکال‌های اکسیدکننده پر قدرت سوپر اکسید $O_2^{\cdot-}$ تجزیه کنند.

همان‌طور که در سازوکار پیشنهادی در شکل (۸) نشان داده شده است، پتانسیل نوار ظرفیت کاتالیست CB-15 (eV) $1/38 +$ به اندازه کافی مثبت نیست و حفره‌های انباشته شده نمی‌توانند OH^- را به $\cdot OH$ اکسید کنند (eV) $E_{OH/H_2O} = 2.38$). ولی با این وجود، حفره‌ها به عنوان گونه‌های اکسیدکننده بسیار فعال می‌توانند مستقیماً مولکول‌های CFX را تخریب کنند. اثر هم‌افزایی بین جذب نور از راه رزونانس پلاسمونی سطحی نانوذرات بیسموت و سد شاتکی ایجاد شده در سطح مشترک نیمه‌رسانا-نانوذره فلزی برای انتقال مؤثر بار، یک بستر مناسب برای انجام واکنش‌های فوتوشیمیایی ایجاد می‌کند. با بهره‌مندی از جداسازی بار تسهیل شده از راه پل انتقال بار ایجاد شده و نرخ بازترکیب پایین حامل‌های بار، نانوکامپوزیت CuO/Bi به طور قابل توجهی فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته‌ای را برای تخریب CFX نشان می‌دهد. نتایج طیف‌سنجی فوتولومینسانس، طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی EIS و ولتامتری چرخه‌ای CV به دست آمده در این مطالعه، به خوبی کاهش سرعت بازترکیبی و انتقال سریع بار به وسیله سازوکار پیشنهادی را تأیید می‌کند.



شکل ۸. طرحواره سازوکار تخریب فوتوکاتالیستی CFX با استفاده از کاتالیست CB-15.

Figure 8. Schematic illustration of the photocatalytic degradation mechanism of CFX over CB-15.

۴. نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، ما در این پژوهش، نانوذرات بیسموت را بر روی سطح مس اکسید از راه یک فرایند کاهش شیمیایی در حضور سدیم بوروهیدرید سنتز کردیم. نتایج حاصل از آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM، XPS و TEM به خوبی ثابت کرد که نانوپوسته‌های مس اکسید در فاز بلوری مونوکلینیک سنتز شده‌است و نانوذرات بیسموت فلزی با روش کاهش شیمیایی روی آن‌ها رشد کرده‌اند. بهبود جذب نور در ناحیه مرئی و جابه‌جایی قرمز در شکاف نواری برای نمونه‌های بهینه‌شده با بیسموت در طیف‌های جذبی UV-vis مشاهده شد. همچنین، طیف‌های PL و نتایج EIS بهبود انتقال بار و کاهش میزان باز ترکیب الکترون-حفره را در نمونه‌های حاوی بیسموت تأیید کردند. نتایج فوتوکاتالیستی برای تخریب آنتی‌بیوتیک CFX نشان داد که کامپوزیت CuO/Bi دارای فعالیت فوتوکاتالیستی بسیار بالاتری نسبت به CuO خالص است. سرعت واکنش تخریب آنتی‌بیوتیک CFX در حضور نانوکامپوزیت بهینه‌شده نهایی (CB-15)، حدود ۴/۵ برابر بیشتر از CuO خالص بود. بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه بهینه‌شده ناشی از اثر هم‌افزایی بین جذب نور از راه اثر SPR نانوذرات بیسموت و کانال انتقال بار ایجاد شده در سطح مشترک بیسموت/مس اکسید است. محاسبات اندازه‌گیری موقعیت نوارهای ظرفیت و هدایت با استفاده از آنالیز Mott-Schottky نشان می‌دهد که موقعیت مناسب نوار هدایت مس اکسید نسبت به تراز فرمی بیسموت باعث سهولت در جابه‌جایی الکترون‌ها تحت نور مرئی می‌شود. ایجاد اتصال شاتکی و تماس نزدیک بین نانوذرات Bi نانوپوسته‌های CuO سد انرژی اتصال را کاهش می‌دهد و پاسخ نوری و جداسازی حامل‌های بار را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. در نتیجه، میزان باز ترکیب الکترون‌های تحریک‌شده و حفره‌ها کاهش می‌یابد و این امر منجر به تولید بیشتر رادیکال‌های فعال می‌شود و بازده فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد. آزمایش استفاده از تله‌اندازه‌های شیمیایی مختلف، نشان داد که گونه‌های فعال اصلی در تخریب آنتی‌بیوتیک CFX، رادیکال‌های سوپر اکسید و حفره‌ها هستند. بر اساس اطلاعات ما تاکنون گزارشی مبنی بر سنتز و استفاده از نانوساختارهای غیرهمگن مس اکسید/بیسموت در واکنش‌های فوتوکاتالیستی منتشر نشده‌است. نتایج این مطالعه می‌تواند یک مسیر مناسب برای توسعه فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر

نانوذرات بیسموت را برای جایگزینی نانوذرات فلزی گران‌بهای چون طلا، پلاتین و نقره فراهم کند. مطالعات انجام‌شده در این پژوهش به خوبی نشان می‌دهد که روش بهینه‌سازی به کار رفته برای افزایش بازده حذف آلاینده‌های آلی از آب بسیار مفید واقع شده‌است. ما معتقدیم که مطالعه حاضر می‌تواند پنجره جدیدی را برای طراحی نانوساختارهای مبتنی بر اثر SPR به‌عنوان کاتالیزورهای دارای راندمان بالا برای کاربردهای مختلف، به‌ویژه در سامانه‌های فوتوکاتالیستی، بگشاید.

مراجع

- [1] Hojamberdiev, M., Czech, B., Göktaş, A. C., Yubuta, K., & Kadirova, Z. C. (2020). SnO₂@ZnS photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of selected pharmaceuticals and personal care products in model wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154339>
- [2] Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- [3] Beigi, F., Mahjoub, A. R., & Khavar, A. H. C. (2023). Design and synthesis of Bi-doped NiAl-LDH/g-C₃N₄ heterostructure; a novel 2D/2D system for simultaneous enhanced photocatalytic degradation and fluorescence sensing of ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, 637, 157972. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157972>
- [4] Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W. J., & Song, W. (2013). Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. *Water Research*, 47(5), 1909–1918. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.016>
- [5] Abedi, F., Allahyari, S., & Rahemi, N. (2023). Treatment of pharmaceutical wastewater using inexpensive photocatalyst of copper oxide-ion exchanged clinoptilolite under visible light. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(128), 135-144, [In Persian].
- [6] Teymoori, Z., Naji, L., Kazemi Fard, S. (2017). An overview of plasmonic metal nanostructures and their fabrication method. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 16(90), 49-63, [In Persian].

- [7] Khavar, A. H. C., Khazaei, Z., & Mahjoub, A. (2023). Electron flux at the Schottky junction of Bi NPs and WO₃-supported g-C₃N₄: an efficient ternary S-scheme catalyst for removal of fluoroquinolone-type antibiotics from water. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(7), 18461–18479. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23370-5>
- [8] Katal, R., Panah, S. M., Saeedikhani, M., Kosari, M., Sheng, C. C., Leong, O. S., Xiao, G., & Jiangyong, H. (2018). Pd-Decorated CuO Thin Film for Photodegradation of Acetaminophen and Triclosan under Visible Light Irradiation. *Advanced Materials Interfaces*, 5(24), 1801440. <https://doi.org/10.1002/admi.201801440>
- [9] 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. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110707>
- [10] Parvathiraja, C., & Shailajha, S. (2021). Bioproduction of CuO and Ag/CuO heterogeneous photocatalysis-photocatalytic dye degradation and biological activities. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 11(4), 1411–1425. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01743-5>
- [11] Veedu, S. N., Jose, S., Narendranath, S. B., Prathapachandra Kurup, M. R., & Periyat, P. (2021). Visible light-driven photocatalytic degradation of methylene blue dye over bismuth-doped cerium oxide mesoporous nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4), 4147–4155. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10750-y>
- [12] Song, S., Xing, Z., Zhao, H., Li, Z., & Wei Zhou. (2023). Recent advances in bismuth-based photocatalysts: Environment and energy applications. In *Green Energy and Environment*, 5, 1232–1264. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.04.004>
- [13] Hu, G., Huang, Z. P., Hu, C. X., Zhang, Z. Q., Liu, R. T., Li, X. Y., Zhang, L., Wang, Q., & Zhang, H. L. (2020). Selective Photocatalytic Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes on Au/CuCo₂O₄ Nanotubes under Visible-Light Irradiation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(22), 8288–8294. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01852>
- [14] Zhang, X., Fu, J., Liu, Y., Zhou, X. D., & Qiao, J. (2020). Bismuth Anchored on MWCNTs with Controlled Ultrafine Nanosize Enables High-Efficient Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate Fuel. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(12), 4871–4876. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00099>
- [15] Artioli, G. A., Mancini, A., Barbieri, V. R., Quattrini, M. C., Quartarone, E., Mozzati, M. C., Drera, G., Sangaletti, L., Gombac, V., Fornasiero, P., & Malavasi, L. (2016). Correlation between Deposition Parameters and Hydrogen Production in CuO Nanostructured Thin Films. *Langmuir*, 32(6), 1510–1520. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03917>
- [16] Khan, M. A., Nayan, N., Shadiullah, Ahmad, M. K., & Soon, C. F. (2020). Surface study of cuo nanopetals by advanced nanocharacterization techniques with enhanced optical and catalytic properties. *Nanomaterials*, 10(7), 1–18. <https://doi.org/10.3390/nano10071298>
- [17] Bagwasi, S., Tian, B., Zhang, J., & Nasir, M. (2013). Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: A visible light active photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.080>
- [18] Elango, M., Deepa, M., Subramanian, R., & Mohamed Musthafa, A. (2018). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Polyindole/Ag–CuO Nanocomposites by Reflux Condensation Method. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57(14), 1440–1451. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1410832>
- [19] Senthilkumar, S. T., Kalai Selvan, R., Ulaganathan, M., & Melo, J. S. (2014). Fabrication of Bi₂O₃||AC asymmetric supercapacitor with redox additive aqueous electrolyte and its improved electrochemical performances. *Electrochimica Acta*, 115, 518–524. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.199>
- [20] Song, A., Berglund, S. P., Chemseddine, A., Friedrich, D., Abdi, F. F., & Van De Krol, R. (2020). Elucidating the optical, electronic, and photoelectrochemical properties of p-type copper vanadate (p-Cu₅V₂O₁₀) photocathodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(25), 12538–12547. <https://doi.org/10.1039/d0ta04250a>
- [21] Wang, X. F., Jones, T. E., Wu, Y., Lu, Z. P., Halas, S., Durakiewicz, T., & Eberhart, M. E. (2014). An electronic criterion for assessing intrinsic brittleness of metallic glasses. *Journal of Chemical Physics*, 141(2). <https://doi.org/10.1063/1.4884783>