



Imam Khomeini International University
Vol. 9, No. 4, Winter 2024



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

Research Paper

Evaluation of Structural-Optical Properties and Catalytic Performance of BiOI-CuO Heterojunction Photocomposite Embedded in Zeolitic Matrix

Zandi A.¹, Akbari Sene R.^{2*}, Rahmani F.²

1- M.Sc, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran
2- Assistant Professor, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Received: 05 May 2023

Accepted: 14 Jun. 2024

Abstract: In the present study, the impact of immobilizing a BiOI-CuO heterojunction on clinoptilolite zeolite as a support for photocatalytic degradation of the organic pollutant methyl orange (MO) was investigated. To this aim, BiOI-CuO heterojunction photocatalysts with varying weight ratios of BiOI:CuO (2, 3, and 4) were synthesized and embedded in clinoptilolite matrix. Characterization techniques confirmed the successful synthesis of the photocatalysts. FESEM analysis revealed that immobilization of the heterojunction structure on the zeolite support reduced the number of agglomerations. This immobilization not only preserved the morphology of the semiconductors but also led to the formation of a more homogeneous and uniform structure. The results demonstrated enhanced photocatalytic performance for MO degradation due to the formation of a heterojunction between BiOI and CuO semiconductors and their immobilization on clinoptilolite. The combination of 20 wt.% BiOI and 10 wt.% CuO immobilized on clinoptilolite exhibited the highest removal efficiency for MO. This superior performance was attributed to the favorable dispersion and distribution of the active-phase semiconductors on the zeolite support, lower charge carrier recombination and an appropriate bandgap, as confirmed by characterization analyses. Under 2 h of UV light irradiation with a MO concentration of 20 ppm and a photocatalyst dosage of 0.5 g/L, a maximum MO removal efficiency of 85% was achieved under UV light irradiation.

Keywords: Clinoptilolite, Semiconductor CuO, Semiconductor BiOI, Photodegradation, Methyl orange pollutant.

How to cite this article

Zandi, A., Akbari Sene, R., and Rahmani, F. (2024). "Evaluation of structural-optical properties and catalytic performance of BiOI-CuO heterojunction photocomposite embedded in zeolitic matrix". Journal of Mineral Resources Engineering, 9(4): 95-113.
DOI: 10.30479/jmre.2024.18720.1642

*Corresponding Author Email: r.akbari@uok.ac.ir

COPYRIGHTS



©2024 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

INTRODUCTION

Wastewater may originate from various sources, such as industrial, agricultural, or residential activities. Organic pollutants are one of the most abundant compounds in the body of wastewater [1]. One type of organic pollutants that should be noted is colored pollutants, which are introduced into the environment each year over 280,000 tons [2]. Methyl orange is a commonly utilized anionic dye in various industrial applications. This dye contains azo groups and can have the potential to cause adverse effects on the health of humans, animals, and plants. Hence, the removal of this substance from aquatic ecosystems holds significant importance [3]. Among the different methods that exist to remove this color, the photocatalytic process has garnered interest from researchers owing to the lack of secondary pollutant production, feasibility for implementation under environmental conditions, and cost-effectiveness. BiOI is a p-type semiconductor that has a band gap of 1.6-1.9 eV and is widely used due to its chemical stability, non-toxicity, unique layered structure, and activity in visible light [4]. Despite the appropriate activity, challenges such as the rapid recombination of charge carriers and the complex separation of nanoparticles from the reaction solution hinder the effective use of this semiconductor. To mitigate recombination rates, enhance the adsorption capacity, and facilitate the separation from the solution, effective strategies include establishing a heterojunction structure between two semiconductors and immobilizing onto the support. CuO has been used for the degradation of pollutants because of its narrow band gap, easy synthesis, widespread availability, and cost-effectiveness, making it a popular choice among various semiconductors. CuO nanoparticles can adsorb oxygen molecules, resulting in the creation of oxygen vacancies, which can improve the photocatalytic performance [5]. Conversely, immobilizing semiconductors on zeolite support is expected to result in decreased aggregation, improved dispersion of photosites, and enhanced recoverability of the catalyst from the reaction solution. The clinoptilolite mineral support stands out as a superior choice compared to other supports, owing to its diverse pores and channels, cost-effectiveness, high mechanical and chemical resistance, proper absorption capacity, and the widespread availability of its mines [6]. In the present study, for the first time, the immobilization effect of CuO-BiOI heterostructures over clinoptilolite as an economical and accessible support, along with the composition impact of the integrated heterostructure, were assessed in the photodegradation of methyl orange pollutant.

METHODS

Initially, the precursors' solutions were prepared by dissolving the desired amount of bismuth nitrate, potassium iodide, and copper acetate in ethanol and distilled water. Next, the required amount of mineral support was dispersed in the bismuth nitrate solution (mixture 1). Potassium nitrate solution was added dropwise to mixture 1 under mixing (mixture 2). Subsequently, copper acetate solution was added to mixture 2, and the resulting mixture underwent mixing (mixture 3). To create precipitation, ammonia solution is added to mixture 3 until pH = 9 is achieved. In the next step, the obtained precipitation was aged under reflux conditions at 80-85 °C for 4 h. Ultimately, the filtrated precipitates were dried and calcined at 350 °C for 3 hours.

To evaluate the photocatalytic performance, a batch system including a 600 ml Pyrex reactor, magnetic stirrer for proper mixing, cooling system to keep the solution temperature at 20 °C, a 125 W medium pressure Hg lamp as a UV light source, and the aluminium foil-covered frame was used. During each experiment, the photocatalyst was uniformly distributed in the reaction solution at a concentration of 20 ppm with a dosage of 0.5 g/L. The solution undergoes a two-hour testing period in the absence of light to determine the equilibrium between absorption-desorption. Then, the light source is turned on, and the photocatalytic process begins. During designated intervals, sampling is done from the reaction solution, and the concentration of colored pollutants in the samples is determined using a spectrophotometer at 480 nm.

FINDINGS AND ARGUMENT

Photocatalyst Characterization

To investigate the physical and chemical properties of photocatalysts, analyses such as XRD, FESEM, FTIR, DRS, and PL were used. An overview of the XRD results confirmed the presence of BiOI, CuO, and clinoptilolite. Analysis of FESEM findings indicated a reduction in the embedded particle size and an enhancement in the uniformity of the structure as a result of embedding the photophases in the zeolitic

matrix. DRS analysis also verified the activity of all photocatalysts in the visible light region and also a blue shift in the absorbance edge of the embedded heterojunction photocatalysts. On the basis of PL analysis (Figure 1), it can be found that the lifetime of electron-hole pairs decreases with an increase in the BiOI:CuO weight ratio.

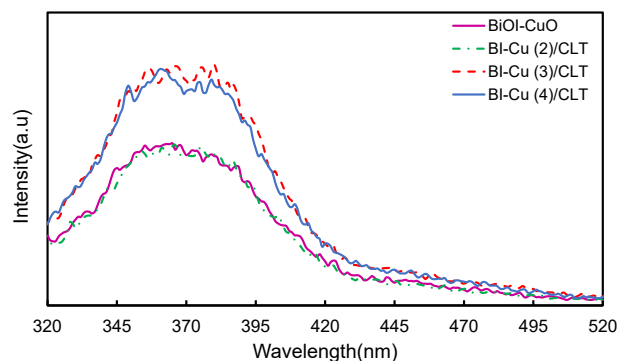


Figure 1. PL analysis of the synthesized samples

Photocatalytic performance

The methyl orange removal efficiency of bare clinoptilolite, BiOI, BiOI-CuO, BI-Cu (2)/CLT, BI-Cu (3)/CLT, BI-Cu (4)/CLT photocatalysts was investigated, and the results are shown in Figure 2. The findings demonstrate the effectiveness of the presence of clinoptilolite and a heterostructure formation between BiOI and CuO. The enhanced efficiency may be due to the improved availability of pollutant molecules to the photosites, facilitated by the more uniform dispersion of active phases across the zeolite matrix and enhanced adsorption capacity. Among the nanostructured composites with different loadings of heterogeneous, the BI-Cu (2)/CLT photocatalyst shows the best result by removing 85% of the pollutant under 2 h of irradiation. The improved efficiency in this sample can be attributed to the lower recombination rate, reduction aggregations, and proper distribution of active sites on the zeolite surface. The kinetics of the photocatalytic treatment of wastewater contaminated with methyl orange were studied by zero-order, first-order and second-order models. The results of the correlation coefficients (R^2) showed that the first-order model has a better fit with the data compared to other models.

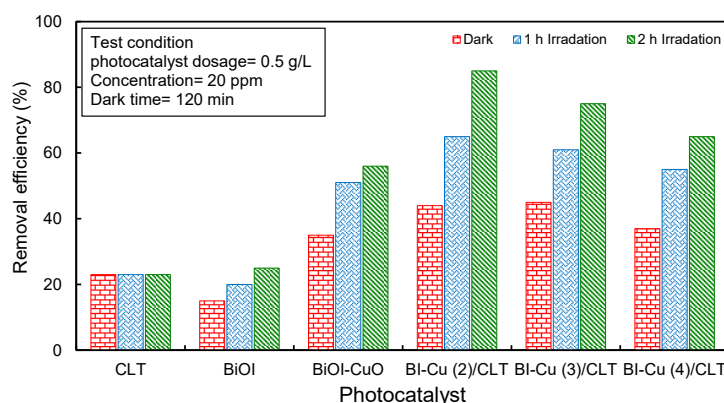


Figure 2. Adsorption and UV-photodegradation of methyl orange over the synthesized samples

CONCLUSIONS

According to the obtained results, it can be stated that the hetero-structure formation between BiOI and CuO and the employ of clinoptilolite as a support, as well as the utilization of the appropriate combination of photophases, improve the performance of BiOI in the photodegradation process of methyl orange pollutant. The photodegradation efficiency for the optimized photocatalyst is approximately 3.4 times that of pure BiOI. The highest amount of colored pollutant removal has been achieved with the BiOI/CuO weight ratio

equal to 2. This could be due to the better distribution of the photophase semiconductors on the mineral support, more uniform morphology, and lower rate of charge carrier recombination in this photocomposite. Examining different kinetic models on the optimal photocatalyst efficiency confirms that the data follow the first-order model.

REFERENCES

- [1] Hir, Z. A. M., Moradihamedani, P., Abdullah, A. H., and Mohamed, M. A. (2017). "Immobilization of TiO_2 into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57: 157-165.
- [2] Chiam, S.-L., Pung, S.-Y., and Yeoh, F.-Y. (2020). "Recent developments in MnO_2 -based photocatalysts for organic dye removal: A review". *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 5759-5778.
- [3] Bi, T., Du, Z., Chen, S., He, H., Shen, X., and Fu, Y. (2023). "Preparation of flower-like ZnO photocatalyst with oxygen vacancy to enhance the photocatalytic degradation of methyl orange". *Applied Surface Science*, 614: 156240.
- [4] Song, Z., Wang, C., Shu, S., Liu, J., Liu, J., Li, Y., Huang, L., and Huang, L. (2022). "Facile synthesis CQDs/ SnO_{2-x} /BiOI heterojunction photocatalyst to effectively degrade pollutants and antibacterial under LED light". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 236: 112566.
- [5] Sharma, S., Kumar, N., Mari, B., Chauhan, N. S., Mittal, A., Maken, S., and Kumari, K. (2021). "Solution combustion synthesized $TiO_2/Bi_2O_3/CuO$ nano-composites and their photocatalytic activity using visible LEDs assisted photoreactor". *Inorganic Chemistry Communications*, 125: 108418.
- [6] Mehrabanpour, N., Nezamzadeh-Ejhieh, A., Ghattavi, S., and Ershadi, A. (2023). "A magnetically separable clinoptilolite supported CdS-PbS photocatalyst: Characterization and photocatalytic activity toward cefotaxime". *Applied Surface Science*, 614: 156252.



دوره نهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳، صفحه ۹۹ تا ۱۱۳
Vol. 9, No. 4, Winter 2024, pp. 99-113



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

علمی-پژوهشی

ارزیابی خواص ساختاری-نوری و عملکرد کاتالیستی فتوکامپوزیت اتصال ناهمگون BiOI-CuO تعبیه شده در خمیره زئولیتی

اوین زندی^۱، روجیار اکبری سنه^۲، فرهاد رحمانی^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۵

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۵

چکیده

در تحقیق حاضر، اثر وجود خمیره معدنی زئولیتی کلینوپتیلولیت به عنوان پایه فتوکاتالیست اتصال ناهمگون BiOI-CuO در فرآیند تجزیه نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ مطالعه شد. بدین منظور فتوکاتالیست اتصال ناهمگون BiOI-CuO سنتز و مقادیر متفاوتی از آن‌ها بر روی پایه معدنی کلینوپتیلولیت تثبیت شدند. نتایج آنالیزهای شناسایی تاییدکننده سنتز موفق فتوکاتالیست‌های مورد ادعا بود. تصاویر FESEM نشان داد که در اثر بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی پایه زئولیتی تعداد انباشتگی‌ها کاهش یافته است. در نتیجه تثبیت ساختار BiOI-CuO روی کلینوپتیلولیت، نه تنها مورفولوژی نیمه‌رساناها تغییر نمی‌کند، بلکه به تشکیل ساختاری همگن‌تر و یکنواخت‌تر نیز منجر می‌شود. نتایج عملکردی گویای بهبود کارایی نیمه‌رسانای BiOI در فرآیند تجزیه نوری آلاینده متیل اورانژ در اثر تشکیل اتصال ناهمگون این ماده با نیمه‌رسانای CuO و تثبیت آن‌ها روی پایه کلینوپتیلولیت است. استفاده از ۱۰ wt.% نیمه‌رسانای CuO در کنار ۲۰ wt.% از نیمه‌رسانای BiOI و تثبیت بر روی پایه معدنی، بیشترین بازده را به جهت حذف آلاینده متیل اورانژ از خود نشان داد که این امر به سبب پراکندگی و توزیع مناسب نیمه‌رساناهای فاز فعال روی پایه زئولیتی، میزان باز ترکیبی پایین‌تر حامل‌های بار و شکاف باند مناسب در این نمونه نسبت به سایر کامپوزیت‌ها است که به واسطه آنالیزهای شناسایی نیز به اثبات رسید. حداکثر میزان حذف آلاینده متیل اورانژ (۸۵٪) تحت شرایط زمان واکنش ۲ ساعت، غلظت آلاینده ۲۰ ppm و دوز فتوکاتالیست ۰/۵ g/L تحت تابش نور UV به دست آمد.

کلمات کلیدی

کلینوپتیلولیت، نیمه‌رسانا CuO، نیمه‌رسانا BiOI، تجزیه نوری، آلاینده متیل اورانژ.

استناد به این مقاله

زندی، ا.، اکبری سنه، ر.، رحمانی چیا، ف.؛ ۱۴۰۳؛ "ارزیابی خواص ساختاری-نوری و عملکرد کاتالیستی فتوکامپوزیت اتصال ناهمگون BiOI-CuO تعبیه شده در خمیره زئولیتی". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره نهم، شماره ۴، ص ۹۵-۱۱۳.

DOI: 10.30479/jmre.2024.18720.1642



حق مؤلف © نویسندگان

ناشر: دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

*نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email: rakbari@uok.ac.ir

۱- مقدمه

آب خالص برای اهداف شرب و آبیاری یک نیاز جهانی است. بر اساس سناریوی کنونی، یکی از علل جهانی تخریب منابع آب شیرین، افزایش گسترده جمعیت و افزایش شهرنشینی است. پساب‌ها یک محصول مایع استفاده نشده و آلوده به میکروارگانیسم‌ها، ترکیبات غیرآلی و آلی و فلزات سنگین سمی هستند [۱]. منابع پساب ممکن است صنعتی، کشاورزی یا خانگی باشد. مواد شوینده، آفت‌کش‌ها، یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌ها، ترکیبات فعال دارویی، نرم‌کننده‌ها، ترکیبات فنلی، حلال‌های صنعتی و سایر مواد سمی و خطرناک به عنوان آلاینده‌های آلی در نظر گرفته می‌شوند [۲]. در میان این آلاینده‌ها، رنگ‌های مصنوعی توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. با توجه به مقالات در سراسر جهان، ۲۸۰۰۰۰ تن در سال رنگ مصنوعی از طریق تخلیه صنعتی به محیط زیست وارد می‌شود [۳]. این رنگ‌ها کاملاً پایدار هستند و معمولاً در برابر تجزیه زیستی مقاومت می‌کنند و به سختی در آب تجزیه می‌شوند [۴]. این رنگ‌ها ضایعات صنایع پوشاک [۵]، نساجی [۶]، داروسازی [۷]، پلاستیک [۸]، چرم، جوهر و صنایع کاغذ [۹] هستند. این رنگ‌های خطرناک برای سلامتی انسان به ایجاد اختلالات سرطان‌زا، جهش‌زا و ژنوتوکسیک^۱ منجر می‌شوند و همچنین بر زندگی آبزیان تاثیر می‌گذارند [۱۰]. رنگ‌های مصنوعی همچون متیلن بلو^۲ (MB) و رودامین^۳ B (RhB) که جزو رنگ‌های کاتیونی و متیل اورانژ^۴ (MO) و Eriochrome Black T (EBT) که جزو رنگ‌های آنیونی هستند، باعث بیماری‌های متعددی مانند بیماری‌های پوستی، عفونت‌های مجاری تنفسی و سوزش چشم می‌شوند [۱۴-۱۱].

متیل اورانژ یک ترکیب رنگ مونوازو با نام IUPAC سدیم ۴-[(۴-دی متیل آمینو) فنیل دیازنیل] بنزن سولفونات^۵ و فرمول شیمیایی $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ و وزن مولکولی 327.34 mol/g است. این رنگ آنیونی به دلیل طیف وسیع کاربردهای آن در پارچه، رنگ و صنایع شیمیایی در رشته‌های مختلفی استفاده می‌شود. این آلاینده آلی که حاوی گروه آزو است و در منابع آبی وجود دارد، اثرات مضر بر روی انسان و سایر موجودات زنده به همراه دارد [۱۵، ۱۶]. از این رو تخریب و رنگ‌زدایی آن‌ها از منابع آبی بسیار مهم است. چرا که ورود آن‌ها به منابع آبی بر روی گیاهان و جانوران آبی تاثیر می‌گذارد و در نتیجه اکوسیستم را مختل می‌کند. عمدتاً سه نوع روش حذف رنگ شامل

فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی وجود دارد. روش‌های ته‌نشینی، فیلتراسیون و جذب سطحی از جمله روش‌های فیزیکی برای حذف رنگ‌ها هستند. روش‌های بیولوژیکی به دو دسته تصفیه بیولوژیکی هوازی و غیرهوازی تقسیم‌بندی می‌شوند. در حالی که روش‌های شیمیایی شامل تبادل یونی، انعقاد، الکتروشیمیایی و اکسیداسیون شیمیایی است. اگرچه تصفیه بیولوژیکی به عنوان یک روش رایج برای تصفیه پساب حاوی رنگ‌های آلی در نظر گرفته می‌شود، اما به طور موثر آلاینده‌ها را از منابع حذف نمی‌کند. در نتیجه، مواد خطرناک و مشتقات آن‌ها اغلب با وجود تصفیه بیولوژیکی به محیط زیست راه پیدا می‌کنند. سایر تکنیک‌های مرسوم نیز به دلیل معایبی مانند تولید محصولات جانبی سمی، حذف جزئی آلاینده‌های آلی و نظایر آن ناکارآمد در نظر گرفته می‌شوند [۱۷، ۱۸]. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته^۶ (AOPs) یک تکنیک اکسیداسیون شیمیایی است که امروزه معمولاً برای تصفیه پساب حاوی رنگ استفاده می‌شود، چرا که این فناوری‌ها راه‌حل بسیار کارآمدی برای تصفیه بسیاری از انواع پساب‌ها هستند [۱۹]. رایج‌ترین AOP‌های مورد استفاده برای تخریب پساب رنگی شامل اکسیداسیون فتوکاتالیستی، ازن‌زنی، فنتون و واکنش‌های فتوفنتون و همچنین اکسیداسیون الکتروشیمیایی است، اما روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی در میان سایر روش‌ها، در تصفیه پساب متیل اورانژ بسیار موثر است. از جمله مزیت‌های این روش در مقایسه با سایر روش‌ها می‌توان به عدم وجود آلودگی ثانویه ناشی از مواد آلی تجزیه شده، قابلیت انجام در شرایط دمایی و فشاری محیط، هزینه عملیاتی پایین و امکان استفاده از انرژی رایگان و پاک و تجدیدپذیر خورشید اشاره کرد [۲۰، ۲۱]. فرآیند فتوکاتالیستی شامل حداقل دو واکنش فتوشیمیایی است که به طور همزمان در سطح نیمه‌رسانا انجام می‌شود. اولین واکنش نشان‌دهنده اکسیداسیون است که به وسیله حفره‌ها با بار مثبت ایجاد شده توسط نور آغاز می‌شود و واکنش دوم نشان‌دهنده کاهش آغاز شده به وسیله الکترون‌ها با بار منفی ایجاد شده توسط نور است [۲۲].

طیف گسترده‌ای از فتوکاتالیست‌ها همچون اکسید آهن (III) (Fe_2O_3) [۲۳]، اکسید وانادیم (V) (V_2O_5) [۲۴]، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) [۲۵]، اکسید روی (ZnO) [۲۶] و فتوکاتالیست‌های مختلف مبتنی بر بیسموت به طور موثر در تصفیه پساب رنگی برای اصلاح محیط زیست به کار گرفته شده است. بیسموت اکسی هالید ($BiOX$ X=I, Br, Cl) نوع

بارگذاری و تثبیت نیمه‌رسانا روی پایه به کاهش تجمع و توزیع مناسب فاز فعال منجر می‌شود و مسیری را که حامل‌های بار باید طی کنند تا به سطح نیمه‌رسانا برسند، کاهش می‌دهد. زمانی که پایه، همچون زئولیت، میدان الکتریکی داخلی دائمی داشته باشد، به توزیع حامل‌های بار در نیمه‌رسانا تثبیت شده در شبکه زئولیت کمک می‌کند و در نتیجه جفت‌های الکترون-حفره به طور موثری از هم جدا می‌شوند. استفاده از پایه ممکن است به عنوان یک جاذب برای غنی‌سازی آلاینده برای تسریع سرعت فرآیند فتوکاتالیستی عمل کند و همچنین به جداسازی آسان نیمه‌رسانا از محلول کمک کند. در میان کانی‌های طبیعی مختلف کلینوپتیلولیت^۹ به دلیل منافذ و کانال‌های فراوان، هزینه پایین، توانایی جذب فوق‌العاده، مقاومت مکانیکی و شیمیایی بالا، پایداری حرارتی و نیز در دسترس بودن معادن آن بهترین گزینه به عنوان پایه برای نیمه‌رساناهای BiOI و CuO به نظر می‌رسد [۳۱-۳۳].

در این مقاله، برای اولین بار فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO/Clinoptilolite حاوی مقادیر متفاوت نیمه‌رساناهای BiOI و CuO و نیز فتوکاتالیست BiOI-CuO به روش رسوبی سنتز شدند و فعالیت فتوکاتالیستی آن‌ها تحت تابش نور ماوراءبنفش جهت تخریب رنگ متیل اورانژ به عنوان آلاینده هدف مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. ساختارهای کریستالی، مورفولوژی، ویژگی‌های عملکردی، خواص نوری و ترکیبات شیمیایی نمونه‌های سنتزی با تکنیک‌های مختلفی همچون XRD، FESEM، FTIR، PL و UV مشخص شدند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در پژوهش حاضر، پایه معدنی کلینوپتیلولیت از معدن میانه واقع در استان آذربایجان شرقی تهیه گردید که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ ارایه شده و دارای مساحت سطح ویژه m^2/g $15,73$ است. نیترات بیسموت پنج آبه ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)، پتاسیم یدید (Sigma-Aldrich, 98% KI, Merck)، استات مس (99% $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, Merck)، اتانول و آب دی‌یونیزه (99%) به عنوان پیش ماده‌های فاز فعال، آمونیاک (25% NH_4OH , Merck) به عنوان حلال و آمونیاک به عنوان ماده راسب مورد استفاده قرار گرفتند. در پژوهش حاضر نیز از متیل اورانژ ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, Merck) به عنوان

جدیدی از نیمه‌رسانا است و متعلق به اکسی هالید سه‌تایی است که از عناصر گروه اصلی (V و VI و VII) تشکیل شده است. ساختار کریستالی BiOX از نوع ماتلوکیت چهارضلعی است. BiOX دارای ساختار لایه‌ای ویژه‌ای است که از یک لایه Bi-O و دو ورقه اتمی هالوژن به هم پیوسته تشکیل شده است. در این صفحات [X-Bi-O-Bi-X]، هر اتم Bi به وسیله ۴ اتم اکسیژن و ۴ اتم هالوژن احاطه شده است، بنابراین یک ساختار نامتقارن ده‌وجهی را تشکیل می‌دهد. پیوندهای کووالانسی قوی با نیروهای ضعیف واندوالس هم‌افزایی می‌کنند و خواص نوری، ساختاری، مکانیکی و الکتریکی عالی مواد BiOX را ایجاد می‌کنند. در میان بیسموت اکسی هالیدها، BiOI یک نیمه‌رسانا نوع p دارای شکاف باند باریک در حدود $1,8 - 1,6$ eV است و با توجه به پایداری شیمیایی بالا، غیرسمی بودن، ساختار لایه‌ای منحصر به فرد، مقاومت در برابر خوردگی و فعالیت در نور مرئی توجه گسترده‌ای به خود جلب کرده است [۲۸،۲۷]. با این حال، نوترکیبی سریع الکترون‌ها و حفره‌های برانگیخته شده و نیز جداسازی دشوار نانوذرات از محلول و توزیع نامناسب آن از جمله چالش‌ها و مشکلات رایج این نیمه‌رسانا است. برای جلوگیری از ترکیب مجدد حامل‌های بار و افزایش طول عمر الکترون‌ها و حفره‌ها و نیز برای آسان‌سازی جداسازی فتوکاتالیست از محلول، ترکیب دو نیمه‌رسانا برای تشکیل ساختار اتصال ناهمگون^۷ و همچنین بارگذاری و تثبیت نیمه‌رسانا روی پایه، از جمله استراتژی‌های موثر است.

فعالیت فتوکاتالیستی یک نیمه‌رسانا می‌تواند از طریق ایجاد اتصال ناهمگون افزایش یابد. کامپوزیت‌های مختلفی برای ایجاد ساختار اتصال ناهمگون p-p، p-n یا n-n با BiOI برای بهبود عملکرد نیمه‌رسانا BiOI به کار گرفته شده است. تحقیقات نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت‌ها با اتصال ناهمگون همتایی^۸ n-n یا p-p در مقایسه با اتصال ناهمگون p-n بیشتر است که به دلیل جداسازی موثر حامل‌های بار است. در میان اکسیدهای فلزی، CuO یک نیمه‌رسانا نوع p با شکاف باند باریک، غیرسمی، سنتز آسان، در دسترس و ارزان قیمت است و به طور گسترده‌ای برای تخریب آلاینده‌ها و سایر کاربردها استفاده شده است. نانوذرات CuO طیف گسترده‌ای از نور مرئی را جذب می‌کند که به کاهش نوترکیبی حامل‌های بار منجر می‌شود. CuO مولکول‌های اکسیژن را جذب و فضای خالی اکسیژن تولید می‌کند و فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد [۳۰،۲۹،۲۰،۹].

آلاینده هدف استفاده گردیده است.

و پتاسیم یدید اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. در مرحله بعد و به منظور تشکیل رسوب، محلول آمونیاک ۲ M به تدریج (قطره قطره) و تحت اختلاط شدید به سوسپانسیون حاصل اضافه شد تا pH آن به ۹ برسد. مخلوط حاوی رسوب حاصل شده به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت و در نهایت به سیستم رفلکس منتقل و در دمای °C ۸۰-۸۵ به مدت ۴ ساعت اختلاط گردید. پس از اتمام زمان پیرسازی، رسوبات حاصل شده چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد، سپس در دمای °C ۸۰ به مدت ۱۲ ساعت خشک و در نهایت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تکلیس گردید. نمونه‌های سنتزی به صورت Bi-Cu در CLT/ (x) نامگذاری شدند که در آن x نسبت وزنی BiOI به CuO در ترکیب نهایی می‌باشد (x=۲، ۳ و ۴). برای مقایسه و ارزیابی بهتر فتوکاتالیست‌های سه تایی تثبیت شده روی پایه، ترکیب دوتایی BiOI-CuO سنتز گردید که تمامی مراحل سنتز آن مطابق توضیحات ذکر شده در این بخش انجام گرفته و فقط پایه معدنی کلینوپتیلولیت به محلول حاوی نیترات بیسموت اضافه نمی‌گردد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی زئولیت معدنی کلینوپتیلولیت

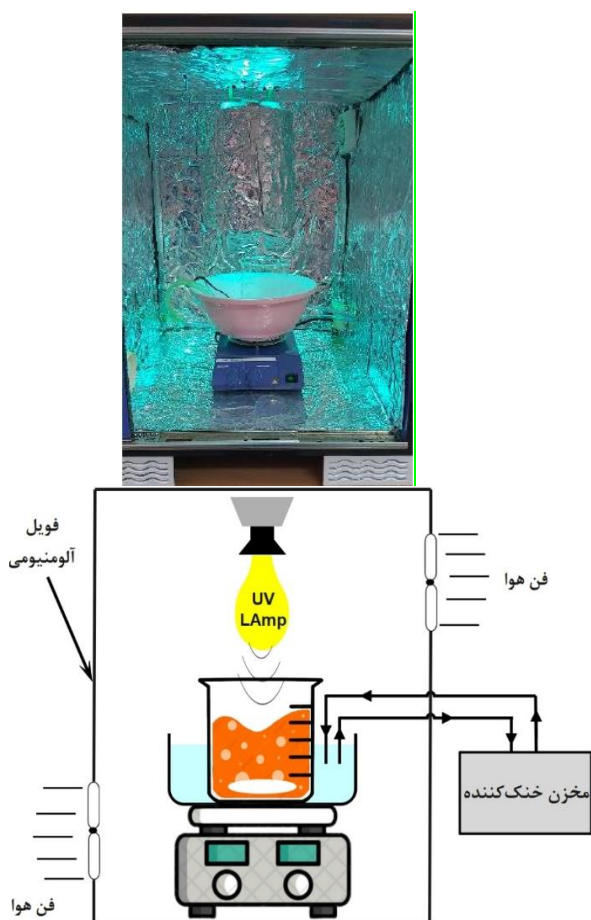
اکسیدها	درصد وزنی
SiO ₂	۷۰٫۶۷
Al ₂ O ₃	۱۱٫۷۸
Na ₂ O	۲٫۷۴
K ₂ O	۱٫۸
CaO	۱٫۷۳
MgO	۱٫۱۴
Fe ₂ O ₃	۰٫۹۵
TiO ₂	۰٫۱۸۵
SO ₃	۰٫۰۵۵
P ₂ O ₅	۰٫۰۱۰
MnO	۰٫۰۰۳
L.O.I	۸٫۹۳۷

۲-۲- سنتز فتوکاتالیست‌ها

در ابتدا برای استفاده از پایه کلینوپتیلولیت، سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراج شده طی مراحل آماده‌سازی اولیه آسیا و الک گردید. پودر کلینوپتیلولیت حاصل شده با اندازه ذرات ۴۴-۵۳ μm، به جهت حذف مواد محلول در آب و سایر ناخالصی‌ها چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و قبل از استفاده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. در ادامه فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO/ Clinoptilolite به روش رسوبی سنتز شدند. بدین منظور، مقدار مد نظر از نیترات بیسموت پنج آبه (Bi(NO₃)₃·5H₂O) به اتانول اضافه و تا زمان تشکیل محلول همگن تحت اختلاط قرار گرفت. در مرحله بعد، مقدار مد نظر از پایه زئولیتی به محلول حاوی نیترات بیسموت اضافه گردید (محلول ۱). به طور همزمان، مقدار معین از پتاسیم یدید (KI) در آب دی‌یونیزه تا زمان تشکیل محلول همگن روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد و به عنوان محلول ۲ نامگذاری گردید. سپس محلول ۲ به صورت قطره قطره به محلول شماره ۱ اضافه و در اثر اضافه کردن پتاسیم یدید (محلول ۲) رنگ محلول از شیری به زرد متمایل شد. در ادامه، میزان مورد نظر از استات مس محلول شماره ۳ نامگذاری شد. سپس محلول استات مس (محلول ۳) به محلول حاوی نیترات بیسموت، کلینوپتیلولیت

۲-۳- روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

آنالیز پراش اشعه ایکس^{۱۰} (XRD) برای شناسایی ترکیبات و تعیین ساختار کریستالی فتوکاتالیست‌ها بهره گرفته شد. الگوی پراش اشعه ایکس با استفاده از تابش Cu-Kα و ولتاژ کاری ۳۰ kV و جریان انتشار ۴۰ mA ثبت شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه Ultima iv محصول شرکت Rigaku کشور ژاپن و در محدوده ۲θ از ۵° تا ۸۰° انجام گرفت. شناسایی فازهای فتوکاتالیست‌های سنتزی با مقایسه با کمیته مشترک استانداردهای پراش پودر (JCPDSs) انجام شد. مورفولوژی و ریزساختار فتوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی^{۱۱} (FESEM) با استفاده از دستگاه MIRA3 ساخت کشور چک و کمپانی TSCAN مورد بررسی قرار گرفت. طیف بازتابی UV-Vis فتوکاتالیست‌ها (UV-Vis-DRS) با استفاده از یک اسپکتروفوتومتر UV-VES (مدل ۶۷۰-V) اندازه‌گیری شد. آنالیز^{۱۲} DRS یا روش طیف‌سنجی بازتابی روشی برای مطالعه خواص نوری نمونه‌های جامد است. این روش امروزه به صورت گسترده برای آنالیز نمونه‌های جامد و سطوح مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک مزیت مهم این روش نیاز به نمونه بسیار اندک است. پرتو منعکس شده تابع خواص فیزیکی و شیمیایی و رنگ



شکل ۱: تصویر و شماتیک سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده برای بررسی عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی در فرآیند تجزیه نوری متیل اورانژ

دفع قبل از شروع فرآیند نوردی، محلول به مدت ۲ ساعت در تاریکی مورد آزمایش قرار گرفت، سپس منبع نور روشن شده و مخلوط به مدت ۲ ساعت تحت تابش قرار گرفت. در فواصل زمانی معین، از مخلوط نمونه برداری صورت گرفت و به منظور جداسازی فتوکاتالیست از آن به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. در نهایت برای اندازه‌گیری غلظت آلایند متیل اورانژ در نمونه اولیه و سایر نمونه‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۴۸۰ nm بهره گرفته شد. راندمان حذف متیل اورانژ با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$Removal\ Efficiency = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه آلایند متیل اورانژ در محلول

سطح است. به دلیل عدم استفاده از مایعات به عنوان حلال یا توزیع کننده، روش DRS برای بررسی خواص نوری فلزات و نیمه‌رسانا مانند محاسبه باندگپ ارجحیت دارد. انرژی‌های باند شکاف (E_g) بر اساس اندازه‌گیری‌های بازتابی منتشر با استفاده از تابع Kulbeka-Munk و تئوری Tauc تعیین می‌شوند. میزان شکاف باند با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود:

$$[F(R).hv]^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

که در آن:

h: ثابت پلانک

v: فرکانس ارتعاش

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{4R}$$

R: درصد بازتاب

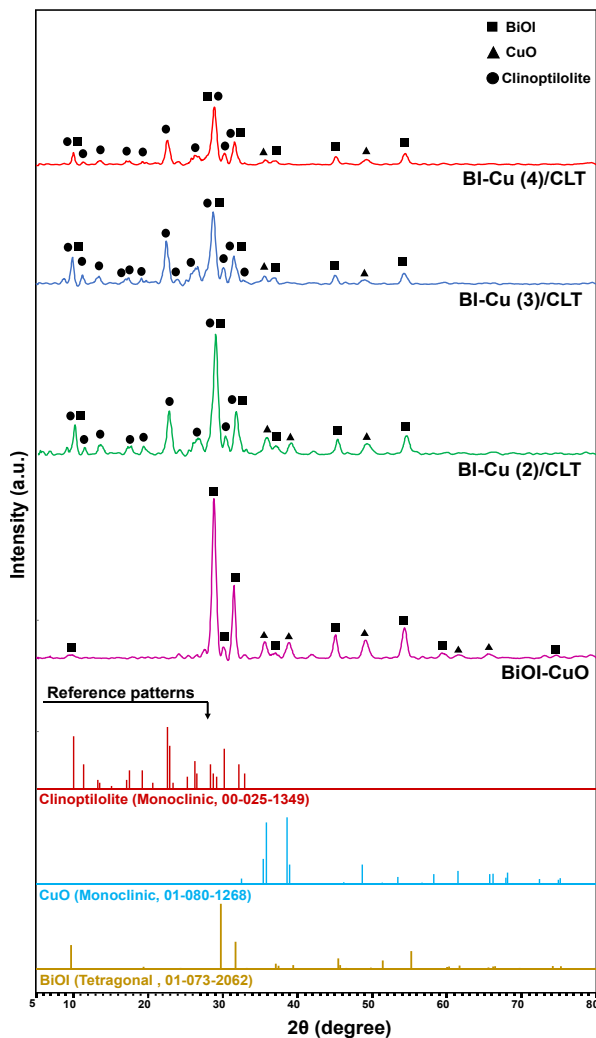
E_g : شکاف انرژی

A: ثابت تناسب است.

انرژی‌های شکاف باند با رسم $[F(R).hv]^{1/n}$ در مقابل $h.v(eV)$ محاسبه می‌شود. خط مماس بر نقطه عطف منحنی رسم شده در $[F(R).hv]^{1/n} = 0$ برون‌یابی می‌شود تا شکاف انرژی به دست آید. اندازه‌گیری‌های فتولومینسانس^{۱۳} (PL) برای فتوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از اسپکتروفتومتر فلورسانس Avaspec 2048 TEC (ساخت شرکت Avantes کشور هلند) و یک لامپ زنون به عنوان منبع تحریک با طول موج تحریک ۳۰۰ nm استفاده شد.

۲-۴- تست فتوکاتالیستی

شماتیک و تصویر اصلی سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده به منظور تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ که در شکل ۱ ارائه شده است، شامل یک راکتور پیرکس ۶۰۰ mL، همزن مغناطیسی جهت اختلاط محلول آلایند حاوی فتوکاتالیست، حمام آب یخ و فن هوا به منظور ثابت نگه داشتن دمای محلول داخل راکتور (۲۰-۱۵ °C) و یک لامپ بخار جیوه‌ای ۱۲۵ W به عنوان منبع نور فرابنفش می‌باشد. در هر تست تلاش گردید تا با ثابت نگه داشتن شرایط عملیاتی، عملکرد فتوکاتالیست‌های حاوی مقادیر متفاوت ساختار اتصال ناهمگون و نیز تاثیر بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی پایه ژئولیتی مورد مقایسه قرار گیرد. بدین جهت، در هر تست مقدار ۰٫۱ g فتوکاتالیست در ۲۰۰ ml محلول آلایند متیل اورانژ با غلظت ۲۰ ppm، تحت اختلاط قرار گرفت. برای ایجاد تعادل جذب-



شکل ۲: الگوی XRD فتوکاتالیست‌های سنتزی

نمونه BiOI-CuO، پیک مربوط به صفحه (۰۱۲) از شدت آن کاسته می‌شود که نشان می‌دهد بارگذاری فاز فعال BiOI روی پایه زئولیتی ممکن است بر رشد کریستالی BiOI تاثیر بگذارد.

۲-۳- FESEM آنالیز

مورفولوژی سطح فتوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از آنالیز FESEM مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاصل از آن در شکل ۳ ارایه شده است. با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز می‌توان متوجه شد که تمامی نمونه‌ها ذراتی در مقیاس نانو دارند. وجود این نانوذرات به افزایش سایت‌های فعال در دسترس منجر خواهد شد که در نهایت فعالیت فتوکاتالیست برای تجزیه نوری آلاینده متیل اورانژ افزایش می‌یابد. تصاویر

C_i : غلظت نهایی آلاینده متیل اورانژ در محلول است. شایان ذکر است تمامی تست‌های انجام گرفته با دو مرتبه تکرار صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث‌ها

۳-۱- آنالیز XRD

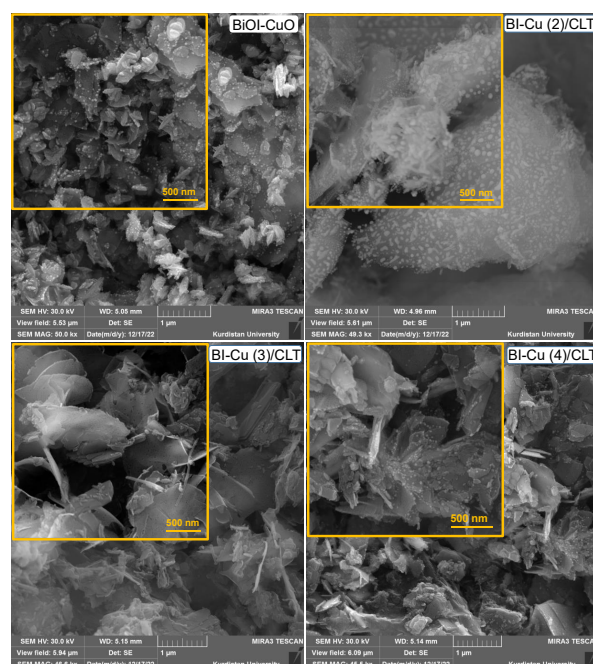
ساختار و فاز کریستالی کامپوزیت‌های نانوساختار سنتز شده با نسبت‌های وزنی متفاوت فازهای فعال و نیز نمونه BiOI-CuO با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل ۲ نشان داده شده است. بررسی اجمالی نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد تمامی پیک‌های مرتبط با BiOI، CuO و کلینوپتیلولیت در نمونه‌های حاوی این ترکیبات رویت می‌شود که نشان از سنتز و بارگذاری درست فازهای فعال روی پایه زئولیتی و نیز ایجاد ساختار اتصال ناهمگون میان نیمه‌رساناهای فاز فعال بوده و هیچ پیک دیگری به جز نشان‌دهنده خلوص بسیار مناسب فتوکاتالیست‌های سنتزی است. با دقت در نتایج آنالیز XRD برای نمونه BiOI-CuO رویت می‌شود که پیک‌ها در 31.8° ، 29.8° ، $9.8^\circ=2\theta$ به ترتیب با صفحات (۱۲۳)، (۱۲۲)، (۰۲۰)، (۰۱۳)، (۱۱۰)، (۰۱۲)، (۰۰۱) و با ساختار چهارضلعی BiOI (JCPDS: 01-073-2062) مطابقت دارند [۳۴-۳۷]. پیک مرتبط با صفحه (۰۱۲) در مقایسه با سایر پیک‌ها، شدت و تیزی بیشتری دارد که نشان می‌دهد این صفحه برای رشد مورفولوژیکی بسیار مطلوب است [۳۸]. به علاوه، پیک‌های مشاهده شده در زوایای 38.8° ، 48.9° ، 61.5° ، 66° ، 38.8° مربوط به $35.6^\circ=2\theta$ مربوط به CuO (JCPDS: 01-080-1268) در فاز مونوکلینیک هستند [۴۰، ۳۹، ۳۰]. در فتوکاتالیست‌های سه‌تایی پیک‌های مشاهده شده در زوایای 38.9° ، $35.6^\circ=2\theta$ بیانگر فاز مونوکلینیک CuO می‌باشند. به علاوه، پیک‌های تعیین شده در 55.1° ، 45.4° ، 37° ، 31.8° ، 29.8° ، $9.8^\circ=2\theta$ منوط به فاز چهارضلعی BiOI است. همچنین، پیک‌ها در 30.2° ، 29.8° ، 26° ، 22.3° ، 19° ، 17.3° ، 13° ، 11.1° ، $9.8^\circ=2\theta$ با کلینوپتیلولیت در فاز مونوکلینیک (JCPDS: 00-025-1349) مطابقت دارند. با افزایش بارگذاری فاز فعال CuO در نمونه BI-Cu (2)/CLT علاوه بر پیک‌های یاد شده پیک جدیدی در زوایه 38.8° مشاهده می‌شود. با توجه به بارگذاری فاز فعال BiOI روی پایه و کاهش مقدار بارگذاری نسبت به

وزنی متفاوت فاز فعال و نیز نمونه اتصال ناهمگون BiOI-CuO که در محدوده طول موج $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ و برای بررسی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نمونه‌ها استفاده شده است در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی اجزای طیف‌های IR برای نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت فاز فعال نشان می‌دهد که با توجه به ماهیت یکسان گروه‌های عاملی، تقریباً نوارهای جذب مشابهی دارند. پیک‌های مشخص شده در طول موج‌های $1383, 1634, 2924, 3446 \text{ cm}^{-1}$ ، $1060, 795, 606, 463$ برای تمامی فتوکاتالیست‌ها نمایان است. تحقیقات قبلی نشان می‌دهند که پیک‌های جذب در محدوده طول موج $1060, 795, 605, 463 \text{ cm}^{-1}$ با پیک‌های ارتعاشی آلومیناسیلیکات مرتبط هستند [۴۲، ۴۱]. نوارهای جذب در پیرامون طول موج‌های $605-463 \text{ cm}^{-1}$ با پیوندهای داخلی Si-O یا Al-O مربوط است. افزون بر این، پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های 1060 cm^{-1} و 795 با کشش متقارن، کشش نامتقارن و تغییر شکل O-(Si, Al)-O مرتبط است. پیک‌های ارتعاشی BiOI در حوالی فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شوند. بدین جهت، نوار جذب مشاهده شده در طول موج‌های $605-463 \text{ cm}^{-1}$ با ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Bi-O مرتبط است [۴۳]. به علاوه، باندهای جذبی مشاهده شده در حوالی طول موج‌های 1383 و 795 به ترتیب نشان‌دهنده وجود پیوندهای Bi-I و I-O است [۴۵، ۴۴]. می‌توان مشاهده کرد که در نمونه BiOI-CuO با توجه به اینکه مقدار BiOI در این نمونه نسبت به نمونه‌های تثبیت شده روی پایه بیشتر بوده، شدت پیک در طول موج 1383 cm^{-1} بیشتر است که به نوعی موید سنتز درست فتوکاتالیست‌ها است. نوارهای جذبی در حوالی طول موج‌های $541-795 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Cu-O است [۴۶]. نوار جذب ارتعاش کششی پیوند Cu-O در 541 cm^{-1} برای نمونه‌های سه‌تایی با توجه به مقدار بارگذاری کم اکسید مس مشاهده نمی‌شود، اما در نمونه دوتایی BiOI-CuO به وضوح می‌توان این پیک را رویت کرد. پیک‌های ارتعاشی مربوط به BiOI و CuO در نمونه‌های سه‌تایی با نوارهای جذب کلینوپتیلولیت همپوشانی دارند. در نهایت، برای تمامی نمونه‌های سنتزی، پیک IR که در 2361 cm^{-1} آشکار می‌شود را می‌توان به ارتعاشات پیوند $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ناشی از مولکول‌های دی‌اکسید کربن اتمسفر نسبت داد. علاوه بر این، نوار جذبی که در نزدیکی طول موج 2924 cm^{-1} تشخیص داده می‌شود، به حالت کششی

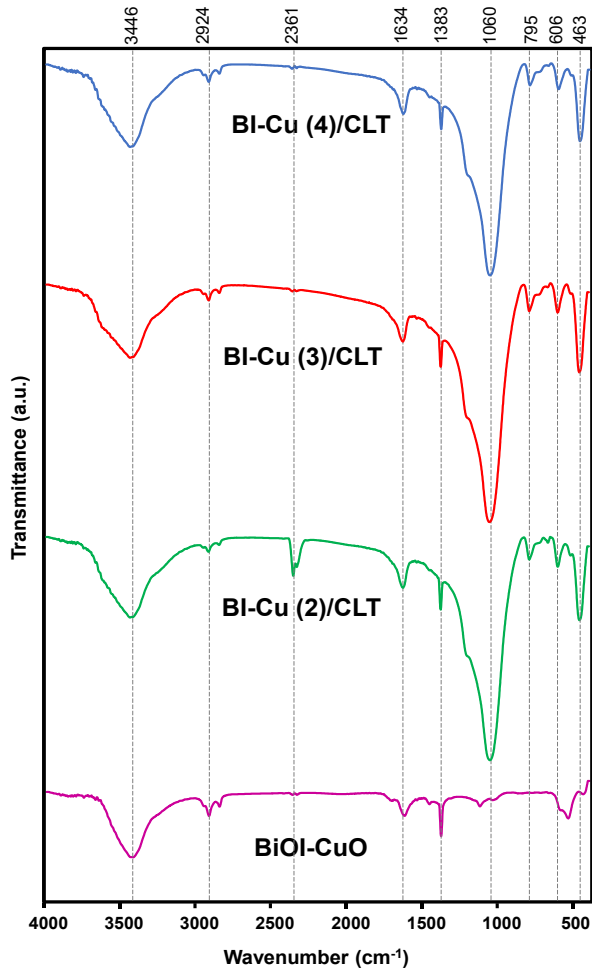
حاصل از این آنالیز نشان می‌دهد که در اثر بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی پایه اندازه ذرات نیمه‌رساناها کاهش یافته و از طرفی دیگر، مورفولوژی فتوکاتالیست‌های سه‌تایی یکنواخت‌تر و همگن‌تر است و درصد کلوخه‌ها در این نمونه‌ها نسبت به نمونه BiOI-CuO کاهش یافته است. بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی میکروذرات پایه زئولیتی به آسان‌سازی فرآیند جداسازی فتوکاتالیست منجر خواهد شد. در اثر بارگذاری نیمه‌رساناهای فاز فعال روی پایه، ساختار تیغه‌ای شکل پایه قابل مشاهده نیست که ممکن است به سبب پوشش سطحی باشد که نیمه‌رساناها روی پایه کلینوپتیلولیت ایجاد می‌کنند. با افزایش محتوای CuO، تعداد نانوذرات کروی در تصاویر افزایش می‌یابد که واضحاً در نمونه BI-Cu (2)/CLT قابل مشاهده است. ظاهراً سطح نمونه با مقدار زیادی از نانوذرات کروی شکل پوشیده شده است که دیدن میکروذرات تیغه‌ای پایه زئولیتی و نیز ذرات گل‌مانند BiOI را غیرممکن می‌کند. بررسی دقیق تصاویر نشان می‌دهد در میان نمونه‌های سه‌تایی، فتوکاتالیست BI-Cu (2)/CLT دارای مورفولوژی یکنواخت‌تر، همگن‌تر و درصد بسیار کمتری از کلوخه‌ها است.

۳-۳- آنالیز FTIR

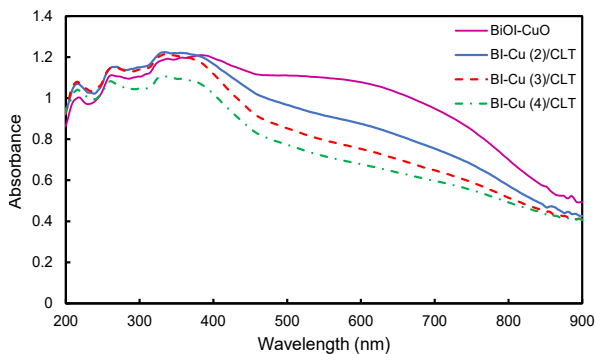
نتایج حاصل از آنالیز FTIR نمونه‌های حاوی نسبت‌های



شکل ۳: آنالیز FESEM فتوکاتالیست‌های سنتزی



شکل ۴: آنالیز FTIR فتوکاتالیست‌های سنتزی

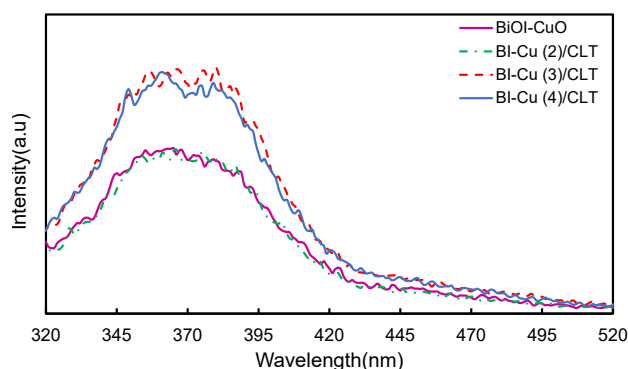


شکل ۵: آنالیز DRS فتوکاتالیست‌های سنتزی

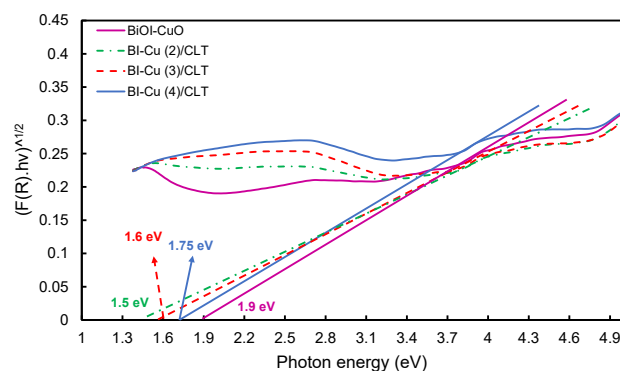
پیوند C-H نسبت داده می‌شود. پیک‌های رویت شده در طول موج‌های 3446 و 2924 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند O-H است که از آب جذب شده به صورت فیزیکی ناشی می‌شود. این پیک‌ها همچنین ممکن است وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی را در سطح فتوکاتالیست‌ها نشان دهد [۴۸،۴۷].

۳-۴- آنالیز UV-Vis

طیف‌سنجی بازتابی (DRS) فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO/CLT حاوی نسبت‌های وزنی متفاوت فاز فعال و نمونه BiOI-CuO در شکل ۵ ارائه شده است. از نتایج DRS می‌توان مشاهده کرد کامپوزیت‌های نانوساختار و نمونه ساختار اتصال ناهمگون لبه جذب نور مرئی قوی را نشان می‌دهد که اثبات‌کننده اثر مثبت ایجاد ساختار اتصال ناهمگون و نیز بارگذاری و تثبیت نیمه‌رساناها روی پایه زئولیتی کلینوپتیلولیت است. لبه‌های جذب برای نمونه‌های BiOI-CuO، BiOI-Cu (2)/CLT، BiOI-Cu (3)/CLT، BiOI-Cu (4)/CLT به ترتیب برابر با 1000 ، 725 ، 720 و 800 نانومتر است. در مقایسه با نمونه ساختار اتصال ناهمگون BiOI-CuO، سایر کامپوزیت‌های نانوساختار با یک جابه‌جایی آبی به سمت طول موج‌های کمتر منتقل می‌شوند. این جابه‌جایی را می‌توان به اثر تدریجی که به سبب کاهش اندازه ذرات نیمه‌رساناهای فاز فعال و نیز کاهش تعداد کلوخه‌ها و انباشتگی‌ها که در نتیجه پراکندگی و توزیع نیمه‌رساناهای BiOI و CuO روی سطح زئولیت اتفاق می‌افتد، مرتبط دانست. نمودار تاوک برای محاسبه شکاف باند فتوکاتالیست‌های سنتزی بر اساس نتایج DRS، همان‌طور که در شکل ۶ ارائه شده است، به دست آمد. نمودار تاوک نشان می‌دهد که مقادیر شکاف انرژی برای فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO، BiOI-Cu (3)/CLT، BiOI-Cu (4)/CLT و BiOI-Cu (2)/CLT به ترتیب برابر با 1.9 ، 1.6 ، 1.7 و 1.5 eV است. زمانی که ساختار اتصال ناهمگون روی پایه زئولیتی کلینوپتیلولیت بارگذاری می‌شود، کاهش در میزان شکاف باند نمونه‌ها ملاحظه می‌شود که ممکن است به سبب کاهش اندازه ذرات فازهای فعال و تعداد کلوخه‌ها اتفاق افتاده باشد.



شکل ۷: آنالیز PL فتوکاتالیست‌های سنتزی



شکل ۸: نمودار تاوک فتوکاتالیست‌های سنتزی

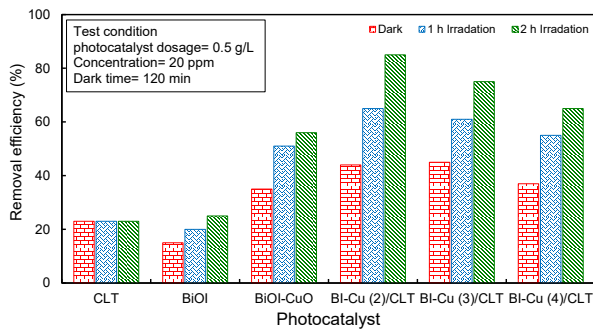
۳-۵- آنالیز PL

آنالیز فتولومینسانس (PL) برای تعیین میزان سرعت بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره مورد مطالعه قرار گرفته است. اندازه‌گیری‌های PL اطلاعات قابل توجهی در مورد انتقال و راندمان انتقال حامل‌های بار ارائه می‌کند. شدت کم پیک انتشار PL به معنای سرعت کم بازترکیبی حامل‌های بار و انتقال سریع‌تر جفت‌های الکترون-حفره تولید شده تحت تابش نور است. مقایسه طیف انتشار PL برای نمونه‌های سنتزی با طول موج تحریک ۳۰۰ nm در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک گسترده نزدیک به ۳۷۰ nm را می‌توان به وضوح مشاهده کرد که از حامل‌های بار برانگیخته نشأت می‌گیرد. علاوه بر این، ممکن است این پیک به دلیل انتقال شکاف باند بین کامپوزیت‌ها ایجاد شود. به وضوح می‌توان مشاهده کرد که حداقل شدت پیک متعلق به نمونه‌های BiOI-CuO و BiOI-Cu (2)/CLT است که میزان بازترکیبی کم و جداسازی و انتقال سریع‌تر حامل‌های بار را تایید می‌کند. در میان فتوکاتالیست‌های سه‌تایی نمونه BiOI-Cu (2)/CLT با توجه به این نکته که ترکیب درصد ساختار اتصال ناهمگون در این نمونه به ترکیب درصد بهینه ساختار اتصال ناهمگون (۷۰٪ BiOI به ۳۰٪ CuO) نسبت به دیگر کامپوزیت‌ها نزدیک‌تر است، کمترین سیگنال PL را دارد. در مقابل با افزایش نسبت ساختار اتصال ناهمگون از ۲ به ۳ و ۴ شدت سیگنال PL به وضوح افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد با افزایش نسبت نیمه‌رساناهای فاز فعال، میزان نوترکیبی حامل‌های بار افزایش می‌یابد. شدت پایین سیگنال PL در نمونه BiOI-Cu (2)/CLT علاوه بر نزدیک بودن به نسبت بهینه، ممکن است به سبب توزیع مناسب نیمه‌رساناها روی پایه ژئولیتی و کاهش تعداد

کلوخه‌ها و انباشتگی‌ها در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد که در آنالیز FESEM نیز این مطلب تایید شده است.

۳-۶- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیست‌ها در تجزیه نوری متیل اورانژ

پس از بررسی ویژگی‌های نوری و ساختاری فتوکاتالیست‌های سنتزی، راندمان و کارایی آن‌ها در فرآیند فتوکاتالیستی تصفیه پساب رنگی متیل اورانژ تحت تابش نور UV مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. عملکرد فتوکاتالیست BiOI-CuO و کامپوزیت‌های سه‌تایی در تجزیه نوری متیل اورانژ تحت تابش نور ماوراءبنفش در شکل ۸ نشان داده شده است. تمامی تست‌های راکتوری برای مقایسه دقیق عملکرد فتوکاتالیست‌ها در شرایط یکسانی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه کلینوپتیلولیت مقدار محدودی آلاینده متیل اورانژ را از طریق فرآیند جذب سطحی حذف می‌کند و هیچ فعالیت فتوکاتالیستی تحت تابش نور از خود نشان نمی‌دهد، بنابراین می‌توان دریافت که BiOI و CuO فازهای فعال فتوکاتالیست هستند. BiOI خالص نیز فعالیت فتوکاتالیستی کمتری به دلیل نوترکیبی سریع حامل‌های بار از خود نشان می‌دهد. همچنین، نتایج بیانگر این است که در اثر ایجاد ساختار اتصال ناهمگون میان نیمه‌رساناهای BiOI و CuO فعالیت فتوکاتالیست به سبب حذف نوری آلاینده متیل اورانژ به صورت موثری افزایش یافته است. الکترون‌های برانگیخته شده در CuO می‌توانند با جذب O_2 به سطح منتقل شوند و رادیکال‌های $O_2^{\cdot-}$ تولید کنند. از طرفی با توجه به نتایج حاصل از تست‌های راکتوری می‌توان دریافت که در اثر بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی پایه ژئولیتی کلینوپتیلولیت، راندمان حذف پساب رنگی به صورت



شکل ۸: تجزیه نوری پساب حاوی متیل اورانژ تحت تابش نور ماوراءبنفش

است، بهترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد.

۳-۸- مکانیسم تخریب متیل اورانژ

بر اساس نتایج تجربی به دست آمده، مکانیسم فتوکاتالیستی پیشنهادی برای کامپوزیت‌های نانوساختار BiOI-CuO/CLT برای تخریب آلاینده متیل اورانژ در شکل ۱۰ ارایه شده است. زمانی که کامپوزیت‌های نانوساختار BiOI-CuO/CLT در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، هر دو نیمه‌رسانای BiOI و CuO می‌توانند برای تولید الکترون‌ها و حفره‌ها برانگیخته شوند. در مرحله اول، منبع نوری که فوتون‌های پر انرژی را با خود حمل می‌کند، الکترون‌ها را در نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانایی (CB) نیمه‌رساناها برانگیخته می‌کنند و حفره‌هایی با بار مثبت در نوار ظرفیت ایجاد می‌کنند. با استفاده از میدان الکتریکی داخلی، الکترون‌های موجود در نوار رسانایی CuO به راحتی می‌توانند به نوار رسانایی BiOI منتقل شوند. به طور همزمان، حفره‌های نوار ظرفیت نیمه‌رسانای BiOI به نوار ظرفیت نیمه‌رسانای CuO حرکت می‌کنند. در مرحله بعد، الکترون‌های تولید شده به وسیله نور به سطح نیمه‌رساناها منتقل شده و با مولکول‌های O_2 واکنش می‌دهند و رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) تولید می‌کنند. به طور همزمان، حفره‌های تولید شده با واکنش با مولکول‌های یون هیدروکسیل جذب شده (OH^-)، رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH\bullet$) را ایجاد می‌کنند. از آنجایی که توانایی جذب پایه زئولیتی کینوپتیلولیت بیشتر از نانوذرات BiOI است، رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) تمایل به انتقال به سطح کینوپتیلولیت دارند. به علاوه، مولکول‌های متیل اورانژ جذب شده بر روی سطح کینوپتیلولیت به دلیل وجود رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) به راحتی تخریب می‌شوند.

محسوسی افزایش می‌یابد. این افزایش عملکرد ممکن است به علت افزایش دسترسی مولکول‌های آلاینده به سایت‌های فعال در نتیجه توزیع و پراکندگی مناسب نیمه‌رساناهای فاز فعال روی پایه زئولیتی کینوپتیلولیت باشد. در میان کامپوزیت‌های نانوساختار سه‌تایی، با توجه به آنچه که در آنالیز PL نیز به آن اشاره شد، فتوکاتالیست BI-Cu (2)/CLT بهترین عملکرد را برای حذف پساب رنگی متیل اورانژ از خود نشان می‌دهد. به گونه‌ای که تحت ۲ ساعت تابش نور UV، ۸۵٪ از آلاینده متیل اورانژ حذف می‌شود. بهبود راندمان حذف متیل اورانژ در این نمونه می‌تواند به کاهش میزان بازترکیبی حامل‌های بار، افزایش بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره، کاهش تعداد کلوخه‌ها و انباشتگی‌ها و توزیع و پراکندگی مناسب نیمه‌رساناها روی پایه نسبت داده شود.

۳-۷- مطالعات سینتیکی

سینتیک فرآیند تجزیه نوری پساب حاوی متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست BI-Cu (2)/CLT به وسیله مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. فرم خطی معادلات سینتیکی درجه صفر، درجه اول و دوم در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: مدل‌های سینتیکی خطی تجزیه نوری متیل اورانژ

مدل	معادله
درجه صفر	$C_t = C_0 - Kt$
درجه اول	$LnC_t = LnC_0 - Kt$
درجه دوم	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + Kt$

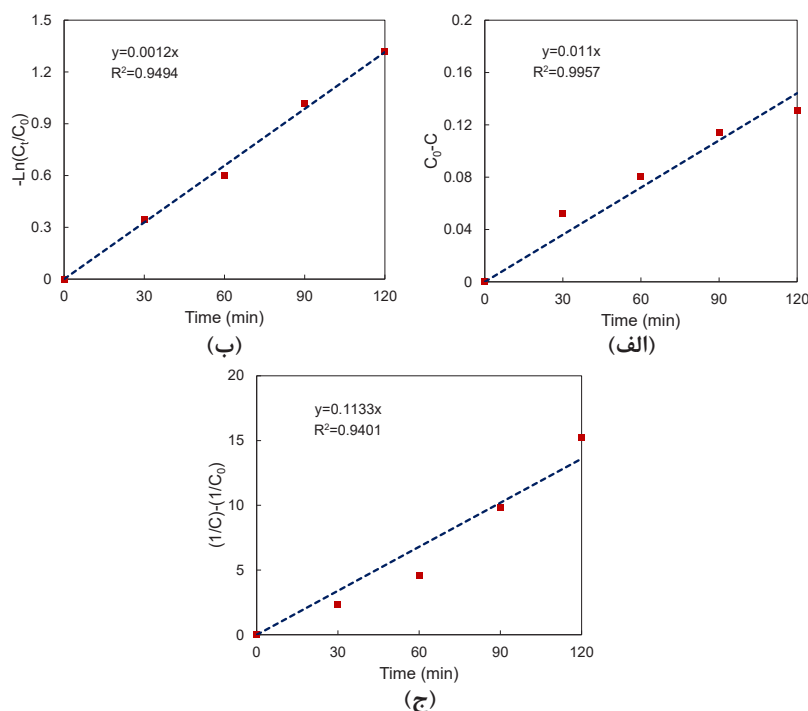
که در آن:

C_0 : غلظت اولیه آلاینده متیل اورانژ

C_t : غلظت آلاینده رنگی در زمان t

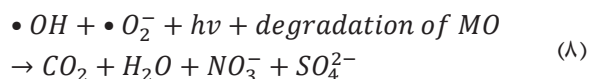
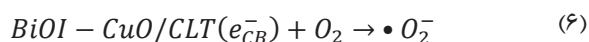
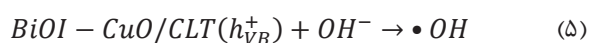
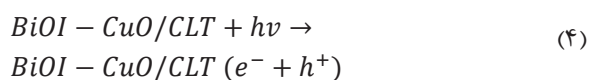
K: ثابت سرعت واکنش است.

نتایج حاصل از بررسی ضرایب همبستگی (R^2) و ثابت سرعت واکنش مدل‌های سینتیکی مختلف مورد ارزیابی برای فتوکاتالیست منتخب (BI-Cu (2)/CLT) در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی متفاوت نشان می‌دهد که سینتیک درجه اول با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آن ($R^2 > 0.99$) که بسیار نزدیک به یک



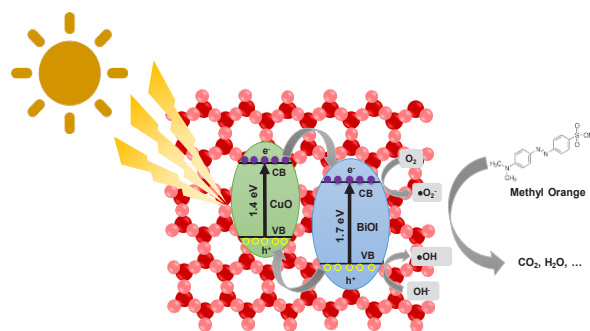
شکل ۹: بررسی سینتیک تخریب فتوکاتالیستی متیل اورانژ الف (درجه صفر، ب) درجه اول و ج) درجه دوم

عمل می‌کند تا روند تخریب سریع شود. ثانیاً، استفاده از کینوپتیلولیت به جداسازی سریع و بازیافت فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO کمک می‌کند. مکانیسم را می‌توان بر اساس واکنش‌های ۳-۸ توصیف کرد [۳۸]:



۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO تثبیت شده روی پایه زئولیتی کینوپتیلولیت حاوی نسبت‌های وزنی



شکل ۱۰: مکانیسم پیشنهادی برای تجزیه نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ در حضور فتوکاتالیست‌های BiOI-CuO/CLT

که به بهبود قابل توجه میزان تخریب آلاینده منجر می‌شود. به طور همزمان، رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل ($\bullet OH$ و $\bullet O_2^-$) قوی هستند، مستقیماً مولکول‌های متیل اورانژ را به محصولات اکسیداسیون تبدیل می‌کنند. بر اساس نتایج به دست آمده، فعالیت فتوکاتالیستی کینوپتیلولیت در زیر نور UV بسیار ضعیف است. با این حال، وجود کینوپتیلولیت در کامپوزیت‌ها بسیار موثر است. در مرحله اول، کینوپتیلولیت به عنوان یک جاذب برای غنی‌سازی آلاینده‌های اطراف فتوکاتالیست

- "Recent developments in MnO_2 -based photocatalysts for organic dye removal: A review". *Environmental Science and Pollution Research*, 27: 5759-5778.
- [4] Fathima, J. B., Pugazhendhi, A., Oves, M., and Venis, R. (2018). "Synthesis of eco-friendly copper nanoparticles for augmentation of catalytic degradation of organic dyes". *Journal of Molecular Liquids*, 260: 1-8.
- [5] Alharthi, F. A., Al-Zaqri, N., El Marghany, A., Alghamdi, A. A., Alorabi, A. Q., Baghdadi, N., Al-Shehri, H., Wahab, R., and Ahmad, N. (2020). "Synthesis of nanocauliflower ZnO photocatalyst by potato waste and its photocatalytic efficiency against dye". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31: 11538-11547.
- [6] Navada, K. M., G. K. N., D'Souza, J. N., Kouser, S., and D. J. M. (2021). "Synthesis, characterization of phyto-functionalized CuO nano photocatalysts for mitigation of textile dyes in waste water purification, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer evaluation". *Applied Nanoscience*, 11: 1313-1338.
- [7] Nyankson, E., and Kumar, R. (2019). "Removal of water-soluble dyes and pharmaceutical wastes by combining the photocatalytic properties of Ag_3PO_4 with the adsorption properties of halloysite nanotubes". *Materials Today Advances*, 4: 100025.
- [8] Hasanpour, M., and Hatami, M. (2020). "Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study". *Journal of Molecular Liquids*, 309: 113094.
- [9] Kumar, S., Kaushik, R., and Purohit, L. (2021). "Novel ZnO tetrapod-reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of phenolic compounds and MB dye". *Journal of Molecular Liquids*, 327: 114814.
- [10] Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Chandra, R., and Bharagava, R. N. (2021). "Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2): 105012.
- [11] Patil, M. R., and Shrivastava, V. (2016). "Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution by polyaniline-nickel ferrite nanocomposite: a kinetic approach". *Desalination and Water Treatment*, 57(13): 5879-5887.
- [12] Alakhras, F., Alhajri, E., Haounati, R., Ouachtak, H., Addi, A. A., and Saleh, T. A. (2020). "A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites". *Surfaces and*
- متفاوت از فازهای فعال و نیز فتوکاتالیست ساختار اتصال ناهمگون $BiOI-CuO$ به روش رسوبی سنتز و به جهت بررسی راندمان فتوکاتالیستی آن‌ها در فرآیند تجزیه نوری آلاینده رنگی متیل اورانژ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل شده، می‌توان گفت که بهره‌گیری از نانوذرات CuO برای ایجاد ساختار اتصال ناهمگون p-p با $BiOI$ ، استفاده از کلینوپتیلولیت تحت عنوان پایه و نیز به کارگیری نسبت وزنی مناسب از نیمه‌رساناهای فاز فعال، در نهایت سبب بهبود عملکرد $BiOI$ در فرآیند فتوکاتالیستی تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ می‌شود. به گونه‌ای که راندمان تخریب برای فتوکاتالیست با ترکیب درصد بهینه تثبیت شده روی پایه معدنی تقریباً ۳/۴ برابر راندمان تخریب با استفاده از $BiOI$ خالص است. این مساله به سبب کاهش میزان بازترکیبی حامل‌های بار ناشی از به دام افتادن الکترون‌های برانگیخته در خمیره کلینوپتیلولیت و نیز دسترسی بیشتر واکنش‌دهنده‌ها به سایت‌های فعال نیمه‌رساناهای $BiOI$ و CuO و در نتیجه آن دریافت و جذب نور بیشتر به وسیله این سایت‌ها به سبب بارگذاری آن‌ها روی پایه کلینوپتیلولیت است که به افزایش راندمان حذف متیل اورانژ منجر می‌شود. از سوی دیگر، در اثر بارگذاری ساختار اتصال ناهمگون روی پایه زئولیتی، تعداد کلوخه‌ها و انباشتگی‌ها کاهش یافته و نیز توزیع و پراکندگی نیمه‌رساناها بهتر اتفاق افتاده است. بیشترین میزان حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ که ۸۵٪ است با استفاده از فتوکاتالیستی به دست آمد که حاوی ۲۰ درصد وزنی از $BiOI$ و ۱۰ wt.% نیمه‌رسانا CuO است. این امر ممکن است به علت پراکندگی و توزیع بهتر نیمه‌رساناهای فاز فعال روی پایه کلینوپتیلولیت، مورفولوژی یکنواخت‌تر و میزان بازترکیبی کمتر جفت‌های الکترون-حفره در این فتوکامپوزیت نسبت به سایر کامپوزیت‌ها باشد.

۵- مراجع

- [1] Li, C., Sun, L., Niu, J., Reka, A. A., Feng, P., and Garcia, H. (2023). "Core-shell Bi-containing spheres and TiO_2 nanoparticles co-loaded on kaolinite as an efficient photocatalyst for methyl orange degradation". *Catalysis Communications*, 175: 106609.
- [2] Hir, Z. A. M., Moradihamedani, P., Abdullah, A. H., and Mohamed, M. A. (2017). "Immobilization of TiO_2 into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57: 157-165.
- [3] Chiam, S.-L., Pung, S.-Y., and Yeoh, F.-Y. (2020).

- [23] Kusior, A., Michalec, K., Jelen, P., and Radecka, M. (2019). "Shaped Fe_2O_3 nanoparticles-synthesis and enhanced photocatalytic degradation towards RhB". *Applied Surface Science*, 476: 342-352.
- [24] Rafique, M., Hamza, M., Shakil, M., Irshad, M., Tahir, M. B., and Kabli, M. R. (2020). "Highly efficient and visible light-driven nickel-doped vanadium oxide photocatalyst for degradation of Rhodamine B Dye". *Applied Nanoscience*, 10: 2365-2374.
- [25] Upadhyay, G. K., Rajput, J. K., Pathak, T. K., Pal, P. K., and Purohit, L. (2020). "Tailoring and optimization of hybrid ZnO: TiO_2 : CdO nanomaterials for advance oxidation process under visible light". *Applied Surface Science*, 509: 145326.
- [26] Mohamed Isa, E. D., Che Jusoh, N. W., Hazan, R., and Shameli, K. (2021). "Photocatalytic degradation of methyl orange using pullulan-mediated porous zinc oxide microflowers". *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 5774-5785.
- [27] Song, Z., Wang, C., Shu, S., Liu, J., Liu, J., Li, Y., Huang, L., and Huang, L. (2022). "Facile synthesis CQDs/ $SnO_{2-x}/BiOI$ heterojunction photocatalyst to effectively degrade pollutants and antibacterial under LED light". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 236: 112566.
- [28] Subhiksha, V., Kokilavani, S., and Khan, S. S. (2022). "Recent advances in degradation of organic pollutant in aqueous solutions using bismuth based photocatalysts: A review". *Chemosphere*, 290: 133228.
- [29] Acedo-Mendoza, A. G., Infantes-Molina, A., Vargas-Hernández, D., Chávez-Sánchez, C. A., Rodríguez-Castellón, E., and Tánori-Córdova, J. C. (2020). "Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 119: 105257.
- [30] Sharma, S., Kumar, N., Mari, B., Chauhan, N. S., Mittal, A., Maken, S., and Kumari, K. (2021). "Solution combustion synthesized $TiO_2/Bi_2O_3/CuO$ nanocomposites and their photocatalytic activity using visible LEDs assisted photoreactor". *Inorganic Chemistry Communications*, 125: 108418.
- [31] Heidarian, M. H., Nakhaei, M., Vatanpour, V., and Rezaei, K. (2023). "Evaluation of using clinoptilolite as a filter in drinking water wells for removal of lead (small-scale physical sand box model)". *Journal of Water Process Engineering*, 52: 103558.
- [32] Mehrabanpour, N., Nezamzadeh-Ejchieh, A., Ghattavi, S., and Ershadi, A. (2023). "A magnetically separable clinoptilolite supported CdS-PbS photocatalyst: Characterization and photocatalytic activity toward Interfaces, 20: 100611.
- [13] Mondal, A., Adhikary, B., and Mukherjee, D. (2015). "Room-temperature synthesis of air stable cobalt nanoparticles and their use as catalyst for methyl orange dye degradation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482: 248-257.
- [14] Kaur, J., and Singhal, S. (2015). "Highly robust light driven ZnO catalyst for the degradation of eriochrome black T at room temperature". *Superlattices and Microstructures*, 83: 9-21.
- [15] Shah, A. A., Bhatti, M. A., Tahira, A., Chandio, A. D., Channa, I. A., Sahito, A. G., Chalanger, E., Willander, M., Nur, O., and Ibupoto, Z. H. (2020). "Facile synthesis of copper doped ZnO nanorods for the efficient photo degradation of methylene blue and methyl orange". *Ceramics International*, 46(8): 9997-10005.
- [16] Bi, T., Du, Z., Chen, S., He, H., Shen, X., and Fu, Y. (2023). "Preparation of flower-like ZnO photocatalyst with oxygen vacancy to enhance the photocatalytic degradation of methyl orange". *Applied Surface Science*, 614: 156240.
- [17] Kaykhahi, M., Sasani, M., and Marghzari, S. (2018). "Removal of dyes from the environment by adsorption process". *Chemistry of Materials Journal*, 6(2): 31-35.
- [18] Ruan, W., Hu, J., Qi, J., Hou, Y., Zhou, C., and Wei, X. (2019). "Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: a review". *Advanced Materials Letters*, 10(1): 9-20.
- [19] Molinari, R., Lavorato, C., and Argurio, P. (2017). "Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review". *Catalysis Today*, 281: 144-164.
- [20] Pattnaik, A., Sahu, J., Poonia, A. K., and Ghosh, P. (2023). "Current perspective of nano-engineered metal oxide based photocatalysts in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants in wastewater". *Chemical Engineering Research and Design*, 190: 667-686.
- [21] Pourshirband, N., Nezamzadeh-Ejchieh, A., and Mirsattari, S. N. (2021). "The CdS/g- C_3N_4 nano-photocatalyst: brief characterization and kinetic study of photodegradation and mineralization of methyl orange". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 248: 119110.
- [22] Sabir, A., Sherazi, T. A., and Xu, Q. (2021). "Porous polymer supported Ag- TiO_2 as green photocatalyst for degradation of methyl orange". *Surfaces and Interfaces*, 26: 101318.

- [42] Farias, T., Ruiz-Salvador, A. R., and Rivera, A. (2003). "Interaction studies between drugs and a purified natural clinoptilolite". *Microporous and Mesoporous Materials*, 61(1-3): 117-125.
- [43] Li, T., Wang, C., Wang, T., and Zhu, L. (2020). "Highly efficient photocatalytic degradation toward perfluorooctanoic acid by bromine doped BiOI with high exposure of (001) facet". *Applied Catalysis B: Environmental*, 268: 118442.
- [44] Vahabirad, S., Nezamzadeh-Ejchieh, A., and Mirmohammadi, M. (2022). "The coupled BiOI/(BiO)₂CO₃ catalyst: brief characterization, and study of its photocatalytic kinetics". *Journal of Solid State Chemistry*, 314: 123405.
- [45] Narenuch, T., Senasu, T., Chankhanittha, T., and Nanan, S. (2021). "Sunlight-active bioi photocatalyst as an efficient adsorbent for the removal of organic dyes and antibiotics from aqueous solutions". *Molecules*, 26(18): 5624.
- [46] El-Trass, A., ElShamy, H., El-Mehasseb, I., and El-Kemary, M. (2012). "CuO nanoparticles: synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids". *Applied Surface Science*, 258(7): 2997-3001.
- [47] Rahmani, F., Haghghi, M., Vafaeian, Y., and Estifae, P. (2014). "Hydrogen production via CO₂ reforming of methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method". *Journal of Power Sources*, 272: 816-827.
- [48] Zhang, L., Menkhaus, T. J., and Fong, H. (2008). "Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers". *Journal of membrane science*, 319(1-2): 176-184.
- [49] cefotaxime". *Applied Surface Science*, 614: 156252.
- [33] Hosseinzadeh, G., Ghasemian, N., and Zinatloo-Ajabshir, S. (2022). "TiO₂/graphene nanocomposite supported on clinoptilolite nanoplate and its enhanced visible light photocatalytic activity". *Inorganic Chemistry Communications*, 136: 109144.
- [34] Choi, Y. I., Jeon, K. H., Kim, H. S., Lee, J. H., Park, S. J., Roh, J. E., and Sohn, Y. (2016). "TiO₂/BiOX (X= Cl, Br, I) hybrid microspheres for artificial waste water and real sample treatment under visible light irradiation". *Separation and Purification Technology*, 160: 28-42.
- [35] Yosefi, L., Haghghi, M., and Maleki, M. (2022). "Influence of solvent on solvothermal fabrication of Bi_xO_yI_z nanophotocatalyst over Zn-Fe spinel for comparative demineralization of orange II and methylene blue under simulated solar light illumination". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3): 107613.
- [36] Abuelwafa, A. A., Matiur, R. M., Putri, A. A., and Soga, T. (2020). "Synthesis, structure, and optical properties of the nanocrystalline bismuth oxyiodide (BiOI) for optoelectronic application". *Optical Materials*, 109: 110413.
- [37] Najafidoust, A., Haghghi, M., Asl, E. A., and Bananifard, H. (2019). "Sono-solvothermal design of nanostructured flowerlike BiOI photocatalyst over silica-aerogel with enhanced solar-light-driven property for degradation of organic dyes". *Separation and Purification Technology*, 221: 101-113.
- [38] Sudharani, A., Kumar, K. S., Mangiri, R., Ratnakaram, Y. C., and Vijayalakshmi, R. P. (2021). "Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI nanocomposites". *Materials Chemistry and Physics*, 258: 123891.
- [39] Banas-Gac, J., Radecka, M., Czapla, A., Kusior, E., and Zakrzewska, K. (2023). "Surface and interface properties of TiO₂/CuO thin film bilayers deposited by rf reactive magnetron sputtering". *Applied Surface Science*, 616: 156394.
- [40] Abbasi, E., Haghghi, M., Shokrani, R., and Shabani, M. (2020). "Copper plasmon-induced Cu-doped ZnO-CuO double-nanoheterojunction: in-situ combustion synthesis and photo-decontamination of textile effluents". *Materials Research Bulletin*, 129: 110880.
- [41] Nizet, S., Muñoz, E., Fiebich, B. L., Abuja, P. M., Kashofer, K., Zatloukal, K., Tangermann, S., Kenner, L., Tschegg, C., Nagl, D., and Scheichl, L. (2018). "Clinoptilolite in dextran sulphate sodium-induced murine colitis: Efficacy and safety of a microparticulate preparation". *Inflammatory Bowel Diseases*, 24(1): 54-66.

¹ Genotoxic² Methylene blue³ Rhodamine B⁴ Methyl orange⁵ Sodium 4-[(4-dimethylamino) phenyldiazenyl] benzenesulfonate⁶ Advanced Oxidation Process⁷ Heterojunction structure⁸ Homotypic heterojunctions⁹ Clinoptilolite

¹⁰ X-Ray Diffraction

¹¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹² Diffuse Reflectance Spectroscopy

¹³ Photoluminescence