کنترل ریزساختار و بهینه سازی عملکرد فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ با تنظیم زمان هیدروترمال: یک ارزیابی کمی مبتنی بر تحلیل پیشرفته پراش پرتو ایکس

آزاده حقیقت زاده[۱*]، مهدی بروجردنیا[۲] ، مرضیه عطایی دیل[۳]

[۱]مرکز تحقیقات مهندسی سطح پیشرفته و نانو مواد، گروه فیزیک، واحد اهواز ، دانشگاه آزاد اسلامی ، اهواز، ایران.

[۲]مرکز تحقیقات مهندسی سطح پیشرفته و نانومواد، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

[۳]گروه فیزیک، واحد اهواز ، دانشگاه آزاد اسلامی ، اهواز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، کنترل ریزساختار و بهینه‌سازی عملکرد فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت ($BiVO_4$) از طریق تنظیم پارامتر زمان واکنش هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت. نانوساختارهای $BiVO_4$ به روش هیدروترمال در دمای $200\ ^{o}C$ و در زمان‌های $4\ h$، $6\ h$ و $8\ h$ سنتز شدند و تأثیر زمان سنتز بر ویژگی‌های ریزساختاری، خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها ارزیابی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز خالص شئلیت مونوکلینیک $BiVO_4$ را در تمامی نمونه‌ها تأیید کرد. تحلیل الگوهای XRD با استفاده از روش‌های دبای–شرر، ویلیامسون–هال و شرر اصلاح‌شده نشان داد که با افزایش زمان هیدروترمال، اندازه ریزبلورک‌ها به طور تدریجی افزایش یافته و هم‌زمان کرنش شبکه، چگالی نابجایی و نقص‌های چیدمانی کاهش می‌یابد که بیانگر بهبود بلورینگی و تکامل ساختار کریستالی است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) تشکیل نانوساختارهای تجمع‌یافته با رشد تدریجی اندازه ذرات و بهبود یکنواختی ریخت‌شناسی را در زمان‌های طولانی‌تر تأیید نمود. بررسی خواص نوری با استفاده از طیف‌سنجی بازتاب پخشی فرابنفش–مرئی (UV–Vis DRS)نشان داد که افزایش زمان سنتز منجر به افزایش جذب نور مرئی و کاهش انرژی شکاف نوار از ۲٫۸۳eV به ۲٫۳۸eV می‌شود. عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت و نمونه سنتزشده در زمان $8\ h$ بالاترین بازده تخریب (حدود ۸۴٪ در ۱۲۰min) و بیشترین ثابت سرعت واکنش شبه‌مرتبه اول را از خود نشان داد. این بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی به هم‌افزایی میان بهبود ریزساختار، کاهش عیوب بلوری و افزایش جذب نور مرئی نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: *وانادات بیسموت، فوتوکاتالیستی نور مرئی، سنتز هیدروترمال، زمان واکنش، ریزساختار*

نویسندهٔ مسئول : haghighatzadeh@iau.ac.ir

تاریخ دریافت : ۱۴۰۵/۰۳/۲۰ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۱۷

۱-مقدمه

آلودگی منابع آبی به وسیله آلاینده‌های آلی پایدار، رنگ‌ها و ترکیبات صنعتی خطرناک، به یکی از چالش‌های جدی زیست محیطی در سراسر جهان تبدیل شده است. در این راستا، فرآیندهای فوتوکاتالیستی مبتنی بر نیمه‌هادی‌ها به‌عنوان رویکردهایی کارآمد، سبز و پایدار برای حذف این آلاینده‌ها، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. در میان فوتوکاتالیست‌های فعال تحت نور مرئی، وانادات بیسموت ($BiVO_4$) به دلیل گاف نواری مناسب، پایداری شیمیایی بالا، سمیت پایین و قابلیت فعال‌سازی با نور مرئی، به عنوان یکی از مواد امیدوارکننده مطرح شده است. مرورهای اخیر نشان می‌دهند که $BiVO_4$ یکی از پرکاربردترین فوتوکاتالیست‌ها برای تخریب رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی بوده و پیشرفت‌های قابل‌توجهی در زمینه سنتز، کنترل مورفولوژی و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن حاصل شده است [۱]. با وجود این مزایا، عملکرد فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ همچنان به‌واسطه عواملی نظیر بازترکیب سریع حامل‌های بار، محدودیت در انتقال الکترون–حفره و وجود عیوب ریزساختاری کنترل‌نشده، محدود می‌شود. به منظور غلبه بر این چالش‌ها، راهبردهای متنوعی از جمله طراحی هتروجانکشن‌ها، سیستم‌های Z-scheme، دوپینگ فلزی، مهندسی وجوه بلوری و اصلاح سطح پیشنهاد شده‌اند[۲–۶]. برای مثال، توسعه هتروجانکشن‌های مبتنی بر $BiVO_4$، به‌ویژه سامانه‌های Z-scheme همراه با هم‌کاتالیست‌ها، به‌عنوان یکی از مؤثرترین راهکارها برای افزایش جدایش حامل‌های بار، گسترش جذب نور مرئی و ارتقای بازده فوتوکاتالیستی معرفی شده است[۷]. اگرچه این رویکردها در بسیاری از موارد منجر به بهبود چشمگیر فعالیت فوتوکاتالیستی شده‌اند، اما اغلب مستلزم فرایندهای سنتزی پیچیده، استفاده ازافزودنی‌های شیمیایی یا ساختارهای چندجزئی هستند که می‌توانند هزینه، پیچیدگی و مقیاس پذیری سیستم را محدود کنند. مطالعات اخیر نیز نشان داده‌اند که مهندسی ریزساختار، تخلخل و ویژگی‌های سطحی در سامانه‌های مبتنی بر $BiVO_4$ نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود جذب نور، انتقال حامل‌های بار و افزایش بازده فوتوکاتالیستی ایفا می‌کند[۸].

در مقابل، کنترل ریزساختار $BiVO_4$ از طریق تنظیم پارامترهای سنتز، به‌ویژه در روش هیدروترمال، به‌عنوان راهکاری ساده، مؤثر و قابل‌توسعه مطرح شده است. روش هیدروترمال امکان کنترل دقیق پارامترهایی نظیر فاز بلوری، اندازه ریز بلورک، ریخت ذرات، تخلخل و جهت‌گیری بلوری را فراهم می‌کند و به‌طور گسترده برای سنتز $BiVO_4$ و سامانه‌های مبتنی بر آن به‌کار رفته است[۹–۱۲]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که تغییر شرایط هیدروترمال می‌تواند موجب بهبود خواص نوری، افزایش سطح فعال و ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی در فرآیندهای تخریب آلاینده‌ها و واکنش‌های اکسایش–کاهش شود. در میان پارامترهای مؤثر در سنتز هیدروترمال، زمان واکنش نقش کلیدی و در عین حال کمتر بررسی‌شده‌ای در تکامل ریزساختار $BiVO_4$ ایفا می‌کند. زمان سنتز به طور مستقیم بر فرآیندهای هسته‌زایی، رشد بلوری، کاهش نقص‌های ساختاری و تکامل مورفولوژی اثر می‌گذارد. گزارش شده است که تغییر زمان هیدروترمال می‌تواند بدون تغییر ترکیب شیمیایی یا افزودن فاز ثانویه، منجر به افزایش بلورینگی، تحول مورفولوژی به ساختارهای منظم‌تر و بهبود انتقال حامل‌های بار شود[۱۱, ۱۳]. با این حال، در بسیاری از مطالعات پیشین، اثر زمان سنتز عمدتاً به‌صورت کیفی و بر اساس مشاهدات مورفولوژیکی یا تغییرات کلی عملکرد فوتوکاتالیستی گزارش شده است. برای دستیابی به درک عمیق‌تر از ارتباط میان زمان هیدروترمال، تکامل ریزساختار و عملکرد فوتوکاتالیستی، استفاده از ابزارهای تحلیل کمی پیشرفته ضروری است. پراش پرتو ایکس (XRD) علاوه بر شناسایی فاز بلوری، از طریق تحلیل دقیق پروفایل پیک‌ها، امکان استخراج پارامترهای ریز ساختاری مهمی نظیر اندازه ریزبلورک، کرنش شبکه و میزان عیوب بلوری را فراهم می‌کند. این پارامترها نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص الکترونیکی، جدایش و انتقال حامل های بار و در نهایت بازده فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ دارند، به‌گونه‌ای که حتی تغییرات جزئی در ساختار بلوری می‌تواند منجر به تغییرات قابل‌توجه در سینتیک واکنش‌های فوتوکاتالیستی شود [۶, ۱۴].

با وجود گزارش‌های متعدد درباره بهبود عملکرد $BiVO_4$ از طریق مهندسی ترکیب و ساختار، ارزیابی کمی، نظام‌مند و مبتنی بر تحلیل پیشرفته XRD از اثر زمان هیدروترمال بر ریزساختار $BiVO_4$ و ارتباط مستقیم آن با عملکرد فوتوکاتالیستی، هنوز به‌طور جامع گزارش نشده است. این خلأ پژوهشی، به‌ویژه در راستای طراحی فوتوکاتالیست‌های ساده، کم‌هزینه و مقیاس پذیر برای کاربردهای زیست محیطی، اهمیت ویژه‌ای دارد. بر این اساس، هدف پژوهش حاضر کنترل ریزساختار و بهینه‌سازی عملکرد فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ از طریق تنظیم پارامتر زمان هیدروترمال است. در این مطالعه، با بهره‌گیری از تحلیل کمی مبتنی بر پراش پرتو ایکس پیشرفته، تغییرات ریزساختاری ناشی از زمان سنتز به‌صورت دقیق بررسی شده و ارتباط آن‌ها با خواص

نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده تحت تابش نور مرئی تحلیل می‌شود. نتایج این پژوهش می‌تواند چارچوبی روشن برای درک نقش زمان هیدروترمال در مهندسی ریزساختار $BiVO_4$و طراحی فوتوکاتالیست‌های کارآمد مبتنی بر این ماده ارائه دهد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱ -*مواد اولیه*

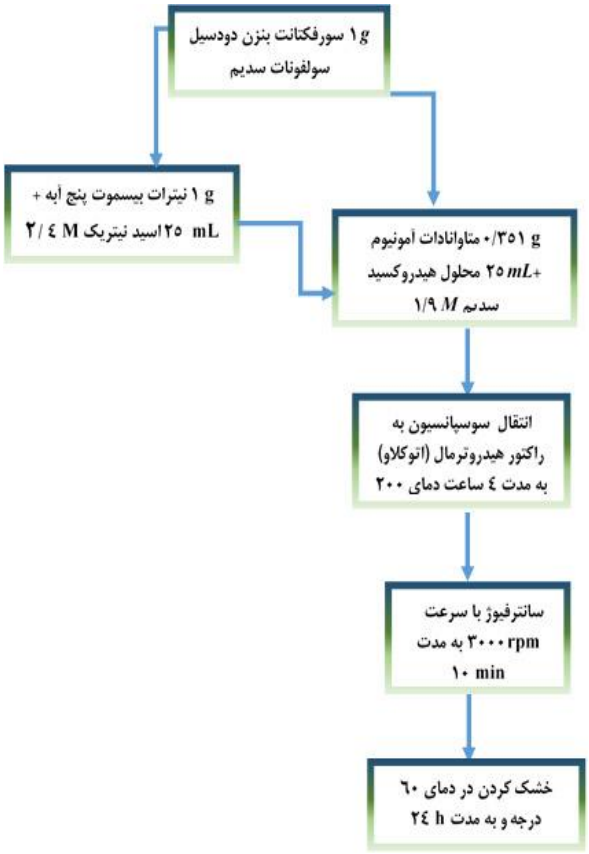
در پژوهش حاضر، نیترات بیسموت پنج آبه ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$)، متاوانادات آمونیوم (NH_4VO_3)، اسید نیتریک (HNO_3)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و بنزن دودسیل سولفونات سدیم (SDBS) همگی با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه شدند و بدون انجام هر گونه خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. برای ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی، رنگ متیلن بلو (MB) تهیه شده از شرکت سامچون کیمیکالز به عنوان آلاینده مدل انتخاب شد. در تمامی مراحل آزمایشگاهی از آب یون‌زدایی‌شده استفاده گردید.

۲-۲ *ساخت نانو فوتوکاتالیست‌های* $BiVO_4$

نانو ساختارهای فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت ($BiVO_4$) به روش هیدروترمال تهیه شدند[۱۵]. در یک رویه سنتز معمول، ابتدا مقدار g ۱ از نیترات بیسموت پنج آبه درmL ۲۵ محلول اسید نیتریک M ۲/۴ حل شد. به طور هم زمان، مقدار g ۰/۳۵۱ از متاوانادات آمونیوم درmL ۲۵ محلول هیدروکسید سدیم M ۱/۹ حل گردید. سپس، به هر دو محلول، سورفکتانت بنزن دودسیل سولفونات سدیم به مقدار g ۱ افزوده شد و مخلوط ها به مدت min ۳۰ تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفتند تا همگن سازی کامل حاصل شود. در مرحله بعد، محلول حاوی پیش ماده بیسموت به آرامی و تحت همزدن پیوسته به محلول حاوی وانادیوم افزوده شد که منجر به تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی زردرنگ پایدار گردید. سوسپانسیون حاصل به یک راکتور هیدروترمال (اتوکلاو) فولاد ضد زنگ با پوشش داخلی تفلون و ظرفیت mL ۱۰۰ منتقل شد و واکنش هیدروترمال در دمای $^{\circ}C$ ۲۰۰ و به مدت h ۴ انجام گرفت. پس از اتمام واکنش و سردشدن خودبه خودی سیستم تا دمای محیط، محصول جامد زردرنگ به وسیله سانتریفیوژ با سرعت rpm ۳۰۰۰ به مدت min ۱۰ جداسازی شد و به منظور حذف یون های باقیمانده، چندین بار با آب یون‌زدایی‌شده شست شو داده شد. در نهایت، نمونه در خشک کن خلا در دمای $^{\circ}C$ ۶۰ و به مدت h ۲۴ خشک گردید. به منظور بررسی سیستماتیک اثر زمان واکنش هیدروترمال بر ریخت شناسی، بلورینگی و درنتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی، فرایند سنتز تحت شرایط کاملا یکسان با زمان های h ۶ و h ۸ نیز تکرار شد. نمونه های حاصل بر اساس زمان واکنش به ترتیب با عناوین $BiVO_4$-4h، $BiVO_4$-6h و $BiVO_4$-8h نام گذاری شدند. شکل ۱ نمای شماتیکی از فرایند سنتز نانوفوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ را نشان می‌دهد.

۲-۳ *مشخصه‌یابی نمونه‌ها*

الگوهای پراش پرتو ایکس پودری (XRD) نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش سنج مدل D8Advance ساخت شرکت BRUKER با ولتاژ KV۴۰و جریان mA ۳۰، به کمک تابش Cu Ka با طول موج A° ۱/۵۴۰۵۶ ثبت شد. بررسی ریخت شناسایی سطح و آنالیز عنصری نقطه‌ای به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، مدل ZEISS SIGMA VP-500) و سامانه طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) متصل به آن انجام گرفت. طیف های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) جهت شناسایی گروه های عاملی با دستگاه Perkin Elmer RXII تهیه شدند. ویژگی‌های جذب نوری نمونه ها نیز با استفاده از طیف سنج بازتاب پخشی فرابنفش – مرئی (UV-Vis DRS مدل Shimadzu UV-2550) مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۱ – طرح شماتیکی فرایند سنتز نانو فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$

۴-۲ ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی

عملکرد فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $BiVO_4$ از طریق تخریب رنگ متیلن بلو در فاز آبی تحت تابش نور مرئی مورد بررسی شد. بدین منظور، مقدار g ۰/۲ از فوتوکاتالیست در mL ۲۰۰ محلول آبی متیلن بلو با غلظت اولیه mg/L ۵ (ppm ۵) پراکنده گردید و pH محلول پیش از شروع واکنش روی مقدار ۶ تنظیم شد. در ابتدا، سوسپانسیون به مدت min ۲۰ در تاریکی و تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفت تا تعادل جذب–واجذب میان رنگ و سطح کاتالیست برقرار شود. پس از دستیابی به تعادل، راکتور در معرض تابش یک منبع نور مرئی (لامپ متال هالید W ۱۵۰ ساخت Philips) که در فاصله cm ۲۰ از سطح محلول قرار داشت، قرار گرفت و هم زدن در طول فرایند تابش به طور پیوسته ادامه یافت. در فواصل زمانی min ۲۰، مقدار mL ۲ از سوسپانسیون برداشت و به منظور حذف کامل ذرات کاتالیست، به مدت min ۱۰ با سرعت rpm ۳۰۰۰ سانتریفیوژ شد. غلظت باقی مانده متیلن بلو در محلول شفاف حاصل، از طریق اندازه گیری شدت جذب پیک مشخصه در طول موج nm ۶۶۳ به وسیله طیف سنج مرئی – فرابنفش (مدل Hach DR 5000) تعیین گردید. بازده تخریب فوتوکاتالیستی (D) و سینتیک واکنش براساس مدل شبه مرتبه اول مطابق روابط زیر محاسبه شد[۱۶]:

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$-Ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (۲)$$

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- تحلیل فازی و ارزیابی ریزساختار

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوفوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ سنتزشده در دمای $200^{\circ}C$ و زمان‌های مختلف هیدروترمال (h ۴، h ۶ و h ۸) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تمامی پیک‌های پراش به‌خوبی با ساختار مونوکلینیک از نوع شئلیت $BiVO_4$ منطبق بوده و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۶۸۸-۱۴ تطابق دارند. پیک‌های مشخصه در زوایای 2θ برابر با ۱۸/۸°، ۲۸/۸°، ۳۰/۵°، ۳۴/۹°، ۳۹/۹°، ۴۲/۴°، ۴۵/۸°، ۴۷/۱°، ۵۰/۱°، ۵۳/۲°، ۵۶/۱°، ۵۹/۰° و ۵۹/۸° که به ترتیب به صفحات بلوری (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۱۰۵)، (۳۲۱)، (۲۰۴)، (۲۲۰)، (۳۰۱)، (۱۰۷)، (۱۳۲) و (۲۲۴) نسبت داده می‌شوند، در تمامی نمونه‌ها قابل مشاهده هستند[۱۵, ۱۷]. عدم مشاهده پیک‌های اضافی یا ناخالصی، بیانگر خلوص فازی بالای نمونه‌های سنتز شده‌است. نتایج XRD نشان می‌دهد که تغییر زمان واکنش هیدروترمال تأثیری بر فاز بلوری نهایی $BiVO_4$ نداشته و تنها منجر به تغییر در ویژگی‌های ریزساختاری نمونه‌ها می‌شود. با افزایش زمان هیدروترمال، کاهش تدریجی پهنای نیمه بیشینه (FWHM) پیک غالب (۱۱۲) در حدود 2θ=۲۸/۸ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بهبود بلورینگی و رشد تدریجی ریزبلورک‌ها است. از آنجا که پهن‌شدگی پیک‌های پراش در نانوساختارها معمولاً ناشی از اندازه محدود ریزبلورک‌ها و وجود کرنش‌های شبکه‌ای است، تحلیل کمی این پهن‌شدگی برای استخراج پارامترهای ریزساختاری ضروری به نظر می‌رسد. در گام نخست، اندازه متوسط ریزبلورک‌ها (D) با استفاده از معادله دبای–شرر مطابق رابطه زیر محاسبه شد[۱۸].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \quad (۳)$$

در این رابطه، k =۰/۹۹ ثابت شرر، λ طول موج تابش پرتو ایکس، θ موقعیت زاویه ای پیک پراش و β پهن‌شدگی پیک در نیمه بیشینه شدت (FWHM) است که از رابطه $\beta = (\pi \times FWHM)/180$ محاسبه می‌شود[۱۹]. مقادیر به‌دست‌آمده

(جدول ۱) نشـــان می دهد که اندازه ریزبلورک ها از حدود nm ۲۱/۶ برای نمونه $BiVO_4$-4h به حدود nm ۲۶/۵ و nm ۳۰/۴ برای نمونه‌های $BiVO_4$-6h و $BiVO_4$-8h افزایش یافته اســت. این روند بیانگر آن اســت که افزایش زمان واکنش هیدروترمال موجب تسـهیل رشـد بلورها و تکامل سـاختار کریستالی در دمای $200^{\circ}C$ می‌شـود. به‌منظور بررسـی میزان اعوجاج‌های شبکه‌ای، مقدار میکروکرنش (ε) از رابطه زیر برآورده شد [۲۰]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4Tan\theta} \qquad (۴)$$

نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهند که مقدار میکروکرنش بـا افزایش زمان هیدروترمال کاهش می‌یابد که این امر حاکی از کاهش تنش‌های درون‌شبکه‌ای و بهبود نظم بلوری در نمونه‌های سـنتزشـده در زمان‌های طولانی‌تر اسـت. برای ارزیابی عیوب ساختار بلور، چگالی نابجایی (δ) و احتمال نقص چیدمان (SF) به ترتیب براساس روابط زیر محاسبه شدند[۲۱-۲۳]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (۵)$$

$$SF = \left[\frac{2\pi^2}{45(3tan\theta)^{\frac{1}{2}}}\right]\beta \qquad (۶)$$

همانگونه که در جدول ۱ مشـاهده می شـود، چگالی نابجایی که معیاری از میزان عیوب خطی در سـاختار بلوری اسـت، با افزایش انـدازه ریزبلورک هـا کاهش یافته و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه $BiVO_4$-8h اســت. کاهش چگالی نابجایی بیانگر کاهش تعداد مراکز نقص و بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها اسـت. افزون بر این، کـاهش تـدریجی مقـدار نقص چیـدمـان بـا افزایش زمـان هیدروترمال منجر به آرایش منظم‌تر صـــفحات بلوری و کاهش ناپیوسـتگی‌های ساختاری می‌شود. به منظور تفکیک سهم اندازه ریزبلورک و کرنش شـــبکه‌ای در پهن‌شـــدگی پیک‌های پراش، تحلیل ویلیامسون–هال مطابق رابطه زیر انجام شد[۲۴]:

$$\beta cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon sin\theta \qquad (۷)$$

در این روش، نمودار $\beta cos\theta$ برحسب $4sin\theta$ برای نمونه‌های مختلف رسـم شـد (شـکل ۳). برازش خطی این نمودارها امکان استخراج هم‌زمان اندازه ریزبلورک از عرض از مبدأ و مقدار کرنش شبکه‌ای از شیب خط را فراهم می‌کند. نتایج تحلیل ویلیامسون–هال افزایش اندازه ریزبلورک با افزایش زمان هیدروترمال را تأیید می‌کند. با این حال، مقادیر کرنش اسـتخراج‌شـده از این روش روندی متفاوت نسـبت به مقادیر حاصل از رابطه ساده شرر نشان می‌دهند؛ به‌طوری‌که مقدار کرنش در تحلیل ویلیامســون–هال افزایش جزئی داشـته، در حالی که در روش شـرر روندی کاهشی مشـاهده می‌شـود. این اختلاف را می‌توان به تفاوت مبانی نظری دو روش و نحوه تفکیـک ســـهم انـدازه ریزبلورک و کرنش در پهن‌شـدگی پیک‌های پراش نسبت داد. با وجود این اختلاف، هر دو روش افزایش انـدازه ریزبلورک و بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها را تأیید می‌کنند (جدول ۱).

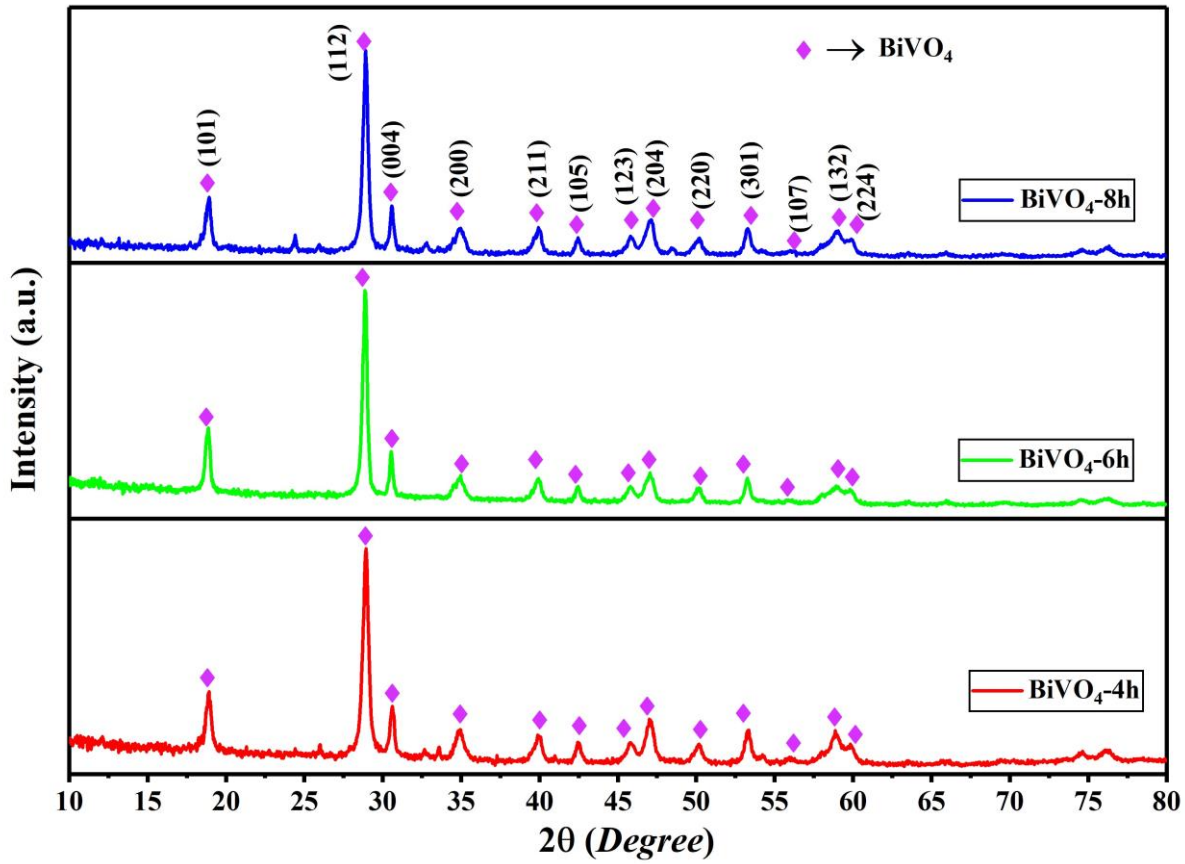
در ادامـه، بـه منظور افزایش دقت محاســـبه اندازه ریزبلورک، از معادله شـرر اصلاح‌شده توسط منشی و همکاران مطابق با معادله زیر استفاده شد[۲۵]:

$$ln\beta = ln\frac{k\lambda}{D} + ln\frac{1}{cos\theta} \qquad (۸)$$

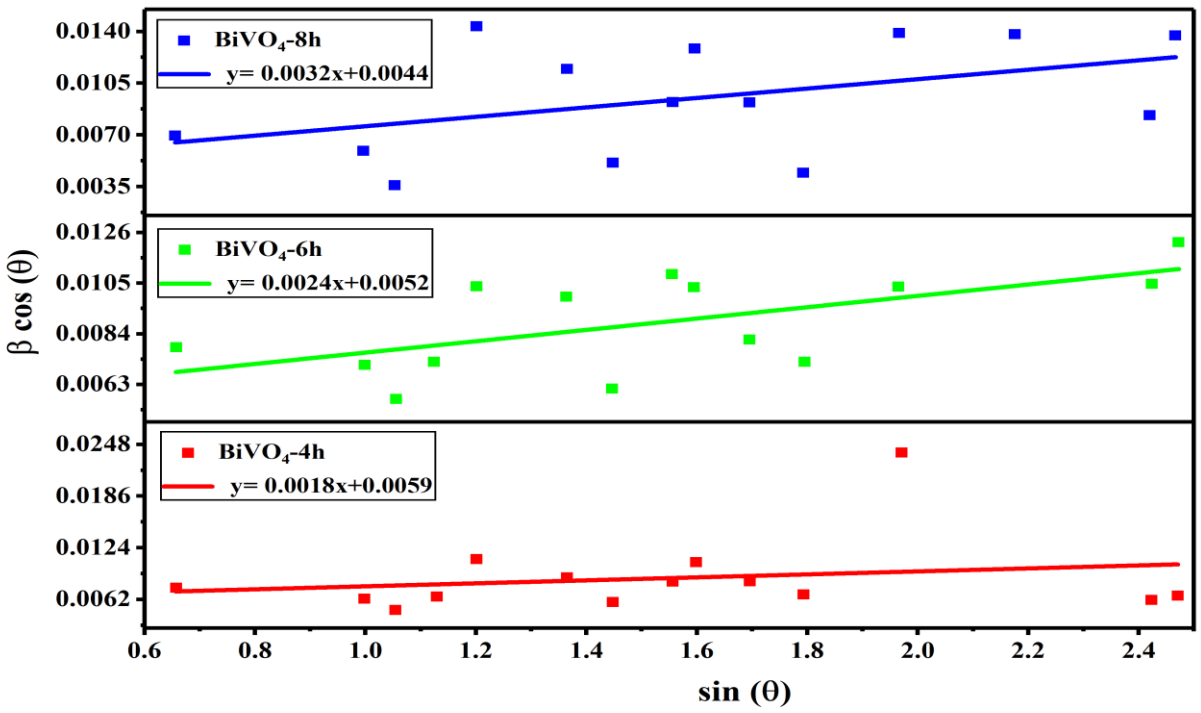
در این روش، نمودار $ln\beta$ برحسب $ln\frac{1}{cos\theta}$ رسم شده و اندازه ریزبلورک از عرض از مبدأ نمودار خطی استخراج می شود (شکل ۴). مقادیر محاسـبه‌شـده با این روش همانطور (جدول ۱) اگرچه اندکی کمتر از مقادیر حاصـل از معادله شرر کلاسیک هستند، اما همان روند افزایشی اندازه ریزبلورک با افزایش زمان هیدروترمال را نشـان می‌دهند که بیانگر اعتبار و پایداری نتایج تحلیلی است. به‌طور کلی، نتایج تحلیل XRD نشـان می‌دهد که افزایش زمان واکنش هیـدروترمال منجر به رشـــد ریزبلورک‌ها، کاهش کرنش شبکه‌ای، کاهش چگالی نابجایی و کاهش نقص‌های چیدمانی در سـاختار $BiVO_4$ می‌شـود، در حالی که فاز بلوری مونوکلینیک از نوع شـئلیت به طور کامل حفظ می‌گردد. این بهبود ریزسـاختاری نقش مهمی در بهینـه‌ســـازی انتقـال حـامـل‌هـای بار و کاهش بازترکیب الکترون–حفره ایفا کرده و انتظار می‌رود تأثیر مستقیمی بر افزایش عملکرد فوتوکاتالیســتی نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی داشته باشد.

جدول ۱- تحلیل کمی الگوهای پراش پرتو ایکس نانو فوتوکاتالیست های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

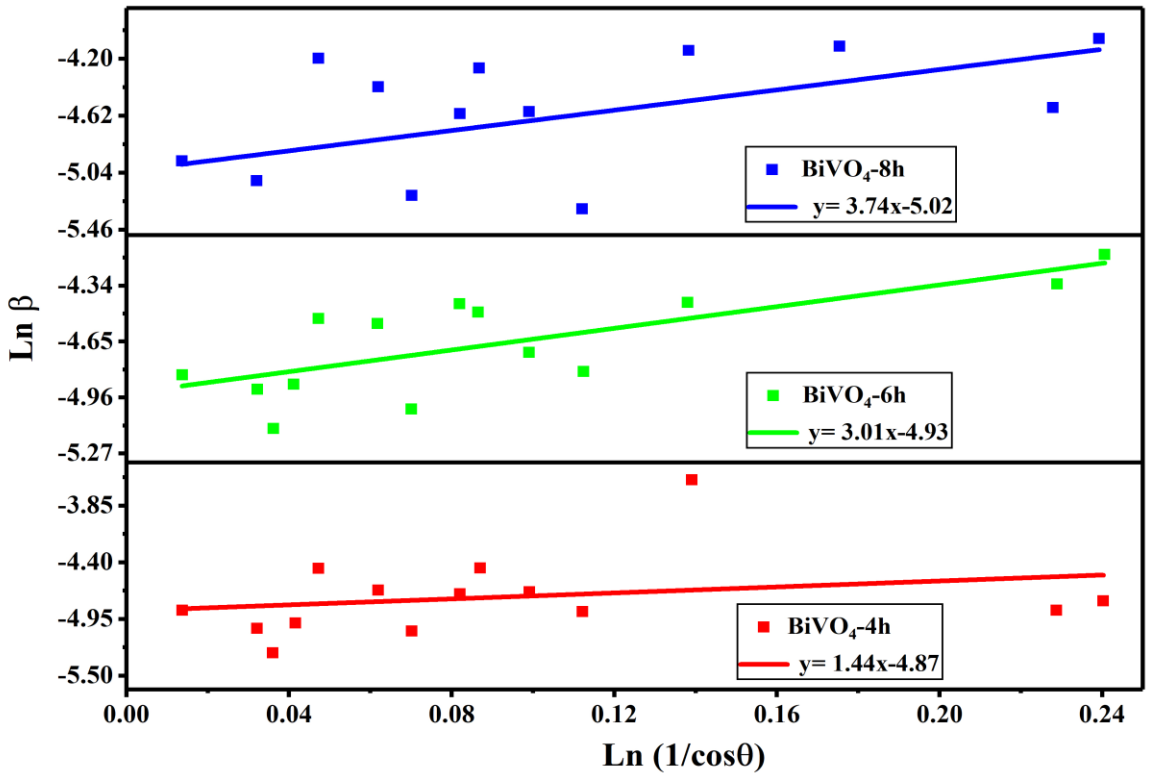
نمونه	2θ (degree)	FWHM (degree)	$D_{Scherrer}$ (nm)	ε	δ $(nm)^{-2}$	SF	ویلیامسون–هال		$D_{Modified-Scherrer}$ (nm)
							D_{W-H} (nm)	ε_{W-H}	
$BiVO_4$-4h	۲۸/۹۲	۰/۴۷۲	۲۱/۶	۰/۰۰۷۱	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۳۶	۲۳/۱	۰/۰۰۱۸	۱۶/۹
$BiVO_4$-6h	۲۸/۸۹	۰/۴۰۰	۲۶/۵	۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۱۴	۰/۰۰۳۲	۲۶/۱	۰/۰۰۲۴	۱۸/۷
$BiVO_4$-8h	۲۸/۸۶	۰/۳۶۰	۳۰/۴	۰/۰۰۵۹	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۳۰	۳۱/۵	۰/۰۰۳۲	۲۱/۰



شکل ۲ - الگوهای پراش پرتو ایکس نانو فوتوکاتالیست های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال



شکل ۳ – نمودارهای ویلیامسون–هال نانو فوتوکاتالیست های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

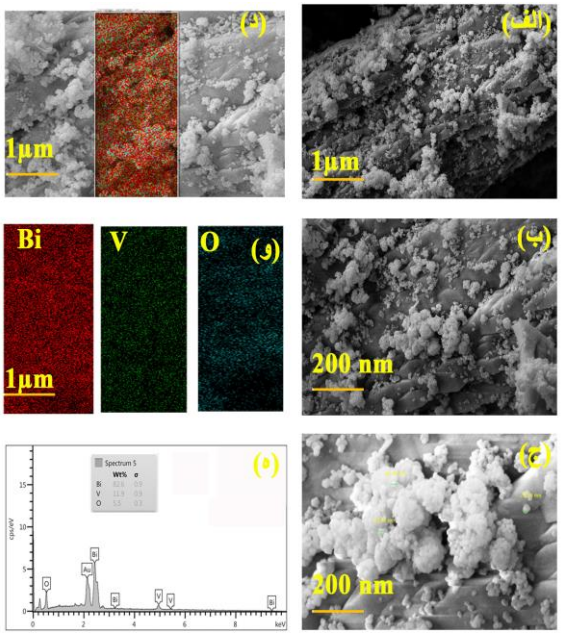


شکل ٤ – نمودارهای شرر اصلاح شده نانو فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

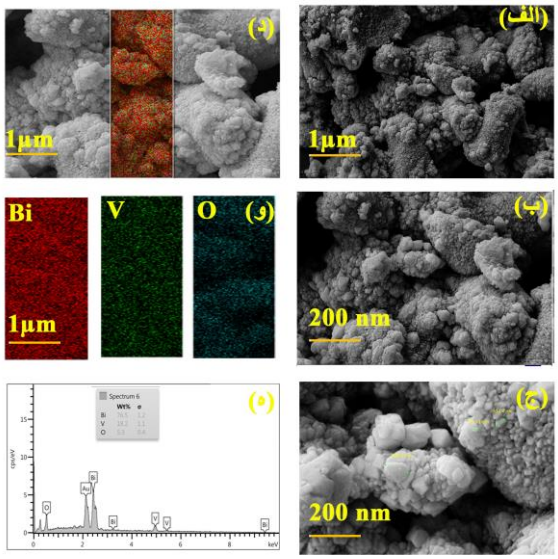
۲-۳ *تحلیل ریخت شناسی و ترکیب عنصری*

شکل‌های ۵، ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و تحلیل پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نانوفوتوکاتالیست های $BiVO_4$ سنتزشده به روش هیدروترمال در دمای $200\,^{\circ}C$ و زمان‌های h ۴، h ۶ و h ۸ را نشان می‌دهند. تصاویر FE-SEM در بزرگ‌نمایی‌های مختلف (شکل‌های الف و ب) بیانگر تشکیل نانوساختارهایی با مورفولوژی تجمع‌یافته هستند که از ذرات تقریباً شبه‌کروی با توزیع اندازه نسبتا یکنواخت تشکیل شده‌اند .در نمونه سنتزشده به مدت h ۴ ($BiVO_4$-4h، شکل ۵)، ذرات نانومتری با اندازه کوچک‌تر و سطح تسبتا زبر مشاهده می‌شوند که نشان‌دهنده مراحل اولیه هسته‌زایی و رشد ناقص بلورها است. در این نمونه، ذرات تمایل بالایی به تجمع داشته و مرزهای بین ذرات به‌طور کامل تکامل نیافته‌اند. اندازه‌گیری مستقیم اندازه ذرات از تصویر (ج) نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات در این نمونه حدود ۵۷/۷ nm است. با افزایش زمان هیدروترمال به h ۶ ($BiVO_4$-6h، شکل ۶)، رشد قابل‌توجه ذرات و بهبود یکنواختی مورفولوژی مشاهده می‌شود. ذرات بزرگ‌تر شده و سطح آن‌ها صاف‌تر به نظر می‌رسد که این موضوع بیانگر افزایش تحرک اتمی و تسهیل فرآیند رشد بلوری در شرایط دمایی و فشار بالا است. در این نمونه، میانگین اندازه ذرات به حدود ۱۲۴/۳ nm افزایش یافته که نشان دهنده ادغام تدریجی هسته‌های اولیه و رشد ترجیحی بلورها در طول زمان واکنش است. در نمونه سنتزشده به مدت h۸ ($BiVO_4$-8h، شکل ۷)، ساختارهای تجمع‌یافته متراکم‌تری مشاهده می‌شود و اندازه ذرات نسبت به نمونه ۶ ساعته افزایش اندکی را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات در این نمونه حدود ۱۲۹/۸ nm به‌دست آمده است. این افزایش جزئی اندازه ذرات نسبت به نمونه ۶ ساعته حاکی از نزدیک شدن سیستم به حالت تعادلی رشد است، به‌طوری‌که با افزایش بیشتر زمان واکنش، فرآیند رشد ذرات به‌تدریج اشباع شده و نرخ افزایش اندازه کاهش می‌یابد.

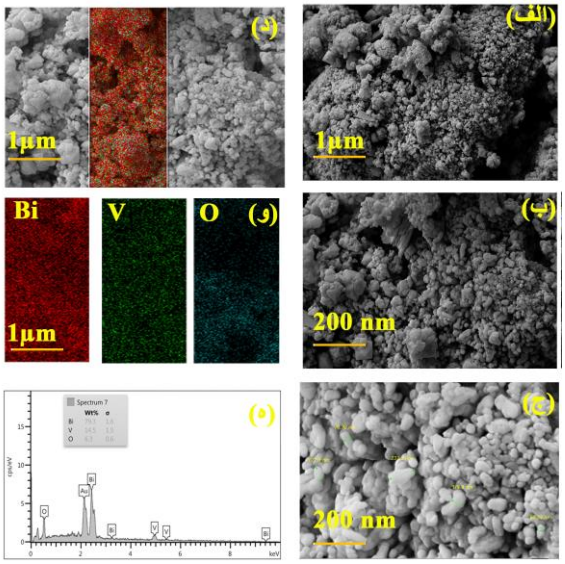
تصویر د در هر یک از شکل ها مربوط به تصویر FE-SEM همراه با نقشه‌برداری عنصری (EDS mapping) است. نقشه‌های عنصری مربوط به بیسموت (Bi)، وانادیم (V) و اکسیژن (O) (تصویر و) توزیع یکنواخت این عناصر را در سراسر ناحیه مورد بررسی نشان می‌دهند که بیانگر تشکیل موفق فاز $BiVO_4$ با ترکیب شیمیایی همگن است. عدم مشاهده نواحی غنی یا فقیر از عناصر خاص، نشان دهنده نبود جدایش فازی یا تجمع موضعی عناصر در مقیاس میکرونی می باشد. طیف‌های EDS مربوط به هر نمونه (شکل هـ) حضور عناصر Bi، Vو O را به طور واضح تأیید می‌کنند و عدم مشاهده پیک‌های اضافی مربوط به عناصر ناخالص، بیانگر خلوص شیمیایی مناسب نمونه‌های سنتزشده است. نسبت های نسبی عناصر نیز همخوانی قابل قبولی با ترکیب استوکیومتری $BiVO_4$ دارند که این موضوع با نتایج XRDو عدم حضور فازهای ثانویه سازگار است. روند افزایشی اندازه ذرات مشاهده‌شده در تصاویر FE-SEM با افزایش زمان هیدروترمال، با نتایج حاصل از تحلیل XRD هم‌راستا است. همان‌گونه که در بخش تحلیل XRD نشان داده شد، افزایش زمان واکنش منجر به افزایش اندازه ریزبلورک ها و کاهش کرنش شبکه‌ای و چگالی نابجایی می‌شود. این افزایش اندازه ریزبلورک ها به‌طور طبیعی در مقیاس مورفولوژیکی به‌صورت رشد ذرات و تشکیل تجمع های بزرگ‌تر در تصاویر FE-SEM ظاهر می‌شود. با این حال، اندازه ذرات مشاهده‌شده در FE-SEM بزرگ‌تر از اندازه ریزبلورک های محاسبه‌شده از XRD است که این اختلاف به ماهیت متفاوت این دو پارامتر مربوط می شود؛ به‌طوری‌که هر ذره مشاهده شده در FE-SEM می‌تواند از چندین ریزبلورک کوچکتر تشکیل شده باشد. این رفتار در نانوساختارهای تجمع‌یافته $BiVO_4$ پدیده ای متداول به شمار می رود. در مجموع، نتایج FE-SEM و EDS نشان می‌دهند که افزایش زمان هیدروترمال از h ۴ به h ۸ منجر به: (۱) رشد تدریجی ذرات و افزایش اندازه میانگین آن‌ها، (۲) بهبود یکنواختی ریخت شناسی و کاهش ناپیوستگی‌های سطحی و (۳) توزیع یکنواخت عناصر Bi، V و O همراه با حفظ خلوص فازی و شیمیایی نمونه‌ها می‌شود. این تغییرات ریخت‌شناسی و ریزساختاری، در کنار نتایج حاصل از XRD، انتظار می‌رود نقش موثری در بهبود انتقال حامل‌های بار، کاهش بازترکیب الکترون–حفره و در نهایت ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ تحت تابش نور مرئی ایفا کنند.



شکل ۵ – (الف – ج) تصویرهای FE-SEM، (د) تصویر FE-SEM مربوط به نقشه برداری عنصری، (و) نقشه توزیع عناصر و (ه) طیف EDS نمونه $BiVO_4$-4h



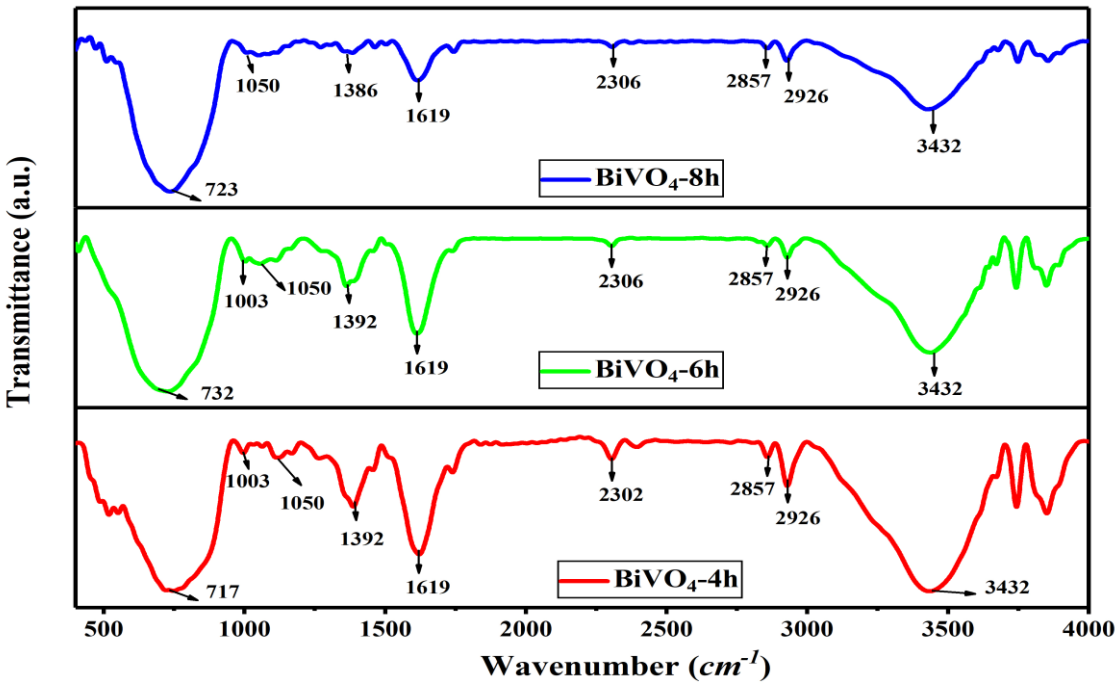
شکل ۷ – (الف – ج) تصویرهای FE-SEM، (د) تصویر FE-SEM مربوط به نقشه برداری عنصری، (و) نقشه توزیع عناصر و (ه) طیف EDS نمونه $BiVO_4$-8h *تحلیل شیمیایی*



شکل ٦ – (الف – ج) تصویرهای FE-SEM، (د) تصویر FE-SEM مربوط به نقشه برداری عنصری، (و) نقشه توزیع عناصر و (ه) طیف EDS نمونه $BiVO_4$-6h

شکل ۸ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نانو فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان‌های مختلف واکنش هیدروترمال را نشان می‌دهد. بررسی طیف‌ها حضور پیوندهای شیمیایی مشخصه $BiVO_4$ را تأیید کرده و اطلاعات ارزشمندی در خصوص ساختار شیمیایی و ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها ارائه می‌دهد. باندهای جذبی ظاهر شده در نواحی حدود ۷۱۷ cm^{-1}، ۷۲۳ cm^{-1}و ۷۳۲ cm^{-1} به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای V-O نسبت داده می‌شوند که بیانگر تشکیل شبکه وانادات در ساختار $BiVO_4$ است[۲۶]. همچنین، باندهای مشاهده‌شده در حدود ۱۰۰۳ cm^{-1} و ۱۰۵۰ cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند V=O مربوط بوده و تشکیل واحدهای ساختاری VO_4را تأیید می‌کنند[۲۶]. افزون بر این، باندهای جذبی مشاهده شده در نواحی ۱۳۸۶ cm^{-1} و ۱۳۹۲ cm^{-1} به ارتعاشات گروه نیترات (NO_3^-) نسبت داده می‌شوند. حضور این باندها احتمالاً ناشی از باقی‌ماندن مقدار اندکی از یون‌های نیترات در نمونه‌ها در اثر شست‌وشوی ناکامل در فرآیند سنتز است [۲۷, ۲۸]. باند ظاهر شده در حدود ۱۶۱۹cm^{-1} به مد خمشی گروه O-H مربوط بوده و نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل یا مولکول‌های آب جذب‌شده بر سطح نمونه‌ها می باشد[۲۸]. در ناحیه فرکانسی ۲۳۰۰cm^{-1} تا ۲۸۷۰cm^{-1} باندهایی مشاهده می شود که به مدهای کششی گروه‌های C=O نسبت داده می‌شوند و ناشی از جذب مولکول‌های CO_2 از محیط بر سطح $BiVO_4$ هستند[۲۹, ۳۰]. همچنین، باند جذبی با شدت متوسط در حدود۲۹۲۶ cm^{-1}

به ارتعاش نامتقارن گروه CH_2 نسبت داده می‌شود[۳۱]. در ناحیه فرکانسی بالاتر، باند پهن و قوی مشاهده‌شده در حدود $3432cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند O-H آب جذب‌شده بر سطح نمونه‌ها مربوط است که بیانگر ماهیت آب‌دوست سطح نانو فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ می‌باشد[۲۷] . به‌طور کلی، نتایج FT-IR تشکیل موفق ساختار $BiVO_4$ را از طریق حضور ارتعاشات مشخصه پیوندهای V-O و V=O تأیید می‌کند. وجود گروه‌های هیدروکسیل و آب جذب‌شده بر سطح نمونه‌ها می‌تواند نقش مهمی در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ایفا کند؛ زیرا این گروه‌ها به‌عنوان مراکز فعال سطحی برای جذب مولکول‌های آب و تسهیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH) در فرآیند فوتوکاتالیسیس عمل می‌کنند. افزون بر این، حضور گونه‌های جذب‌شده سطحی نظیر CO_2 و NO_3^- بیانگر وجود مراکز فعال و ظرفیت مناسب جذب مولکولی در نانوساختارهای $BiVO_4$ است. این ویژگی‌ها، در کنار بهبود ریزساختار و بلورینگی مشاهده‌شده در نتایج XRD وFE-SEM نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتزشده از ساختار شیمیایی پایدار و سطح فعالی مناسب برای کاربردهای فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی برخوردار هستند.



شکل ۸ – طیف های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نانو فوتوکاتالیست های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

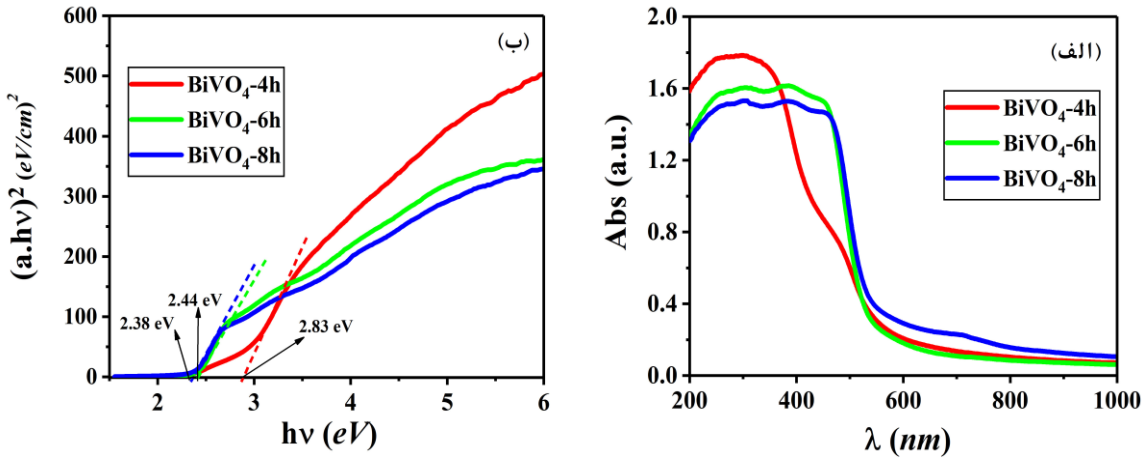
۳-۳ تحلیل خواص نوری و تعیین انرژی شکاف نوار

به منظور بررسی خواص نوری و تعیین انرژی شکاف نوار (Eg) نانوساختارهای $BiVO_4$، از طیف‌سنجی بازتاب پخشی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) استفاده شد. نتایج این آنالیز به صورت طیف‌های جذب نوری (شکل ۹-الف) و نمودارهای تبدیل کوبلکا-مانک (Tauc Plots) متناظر (شکل ۹-ب) ارائه شده‌اند. مطابق شکل ۹-الف، تمامی نمونه‌ها جذب نوری قابل توجهی در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی (کمتر از حدود nm ۵۲۰) از خود نشان می‌دهند که با رنگ زرد مشخصه فاز مونوکلینیک شئلیت $BiVO_4$ مطابقت دارد. لبه جذب نمونه‌ها که نشان‌دهنده گذار الکترونی بنیادی است، با افزایش زمان واکنش هیدروترمال به سمت طول‌موج‌های بلندتر جابجا شده و یک انتقال به قرمز را نشان می‌دهد. این رفتار بیانگر کاهش تدریجی انرژی شکاف نوار با افزایش زمان سنتز است. انرژی شکاف نوار با استفاده از رابطه کوبلکا-مانک مطابق معادله زیر محاسبه شد[۳۰]:

$$(\alpha . h\nu) = A(h\nu - E_g)^2 \qquad (۹)$$

در این رابطه α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون، A ثابت تناسب و E_g انرژی شکاف نوار است. مقدار E_g از طریق رسم منحنی $(\alpha h\nu)^{1/2}$ برحسب $h\nu$ و برون یابی بخش خطی منحنی به محور انرژی تعیین گردید (شکل ۹-ب). مقادیر انرژی شکاف نوار محاسبه‌شده برای نمونه‌های BiVO4-4h، BiVO4-

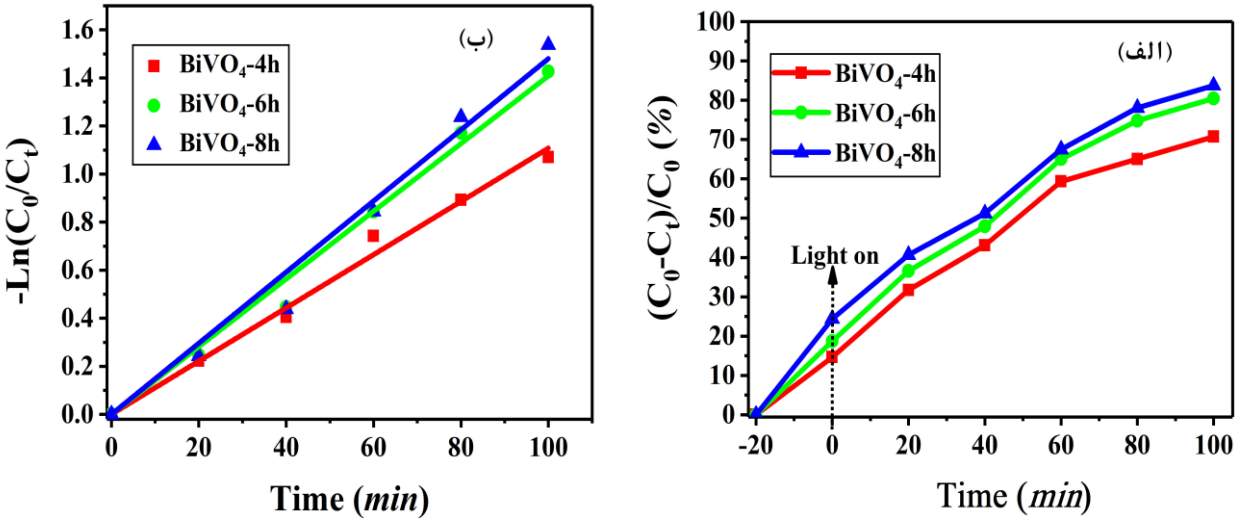
6h و $BiVO_4$-8h به ترتیب برابر ۲,۸۳ eV ، ۲,۴۴ eV و ۲,۳۸ بدست آمد. این نتایج به وضوح نشان می‌دهند که افزایش زمان واکنش هیدروترمال منجر به کاهش سیستماتیک و قابل‌توجه انرژی شکاف نوار می‌شود. این کاهش می‌تواند به عوامل متعددی از جمله افزایش اندازه ریزبلورک‌ها و درنتیجه کاهش اثر محدودیت کوانتومی)، کاهش تنش شبکه بلوری و افزایش چگالی عیوب نقطه ای نظیر جای خالی‌های اکسیژن نسبت داده شود که همگی قادر به تغییر ساختار نواری نیمه هادی ها هستند. کاهش E_g موجب افزایش توانایی جذب نور مرئی در بازه وسیع‌تری از طیف شده و به طور بالقوه منجر به افزایش تولید زوج های الکترون–حفره و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی می شود.



شکل ۹ – (الف) طیف های بازتاب پخشی فرابنفش- مرئی و (ب) نمودار Tauc برحسب انرژی فوتون برای نانو فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف واکنش هیدروترمال

۳-۴ ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی

عملکرد فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $BiVO_4$ سنتز شده در تخریب آلاینده مدل متیلن بلو (MB) تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۱۰-الف مشاهده می‌شود، بازده تخریب پس از ۱۲۰ min تابش برای نمونه‌های $BiVO_4$-4h، $BiVO_4$-6h و $BiVO_4$-8h به ترتیب برابر ٪۷۰/۷۳، ٪۸۰/۴۹ و٪۸۳/۷۴ به دست آمد. این افزایش تدریجی در بازده تخریب با افزایش زمان هیدروترمال، به وضوح بیانگر نقش موثر این پارامتر در بهینه‌سازی خواص فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ است. به منظور تحلیل کمی عملکرد و بررسی سینتیک واکنش، داده های تجربی با استفاده از مدل شبه مرتبه اول مورد ارزیابی قرار گرفتند. نمودارهای سینتیکی متناظر در شکل۱۰–ب ارائه شده اند. خطی بودن مناسب این نمودارها با ضرایب تعیین بالا (R^2> ۰/۹۹) تبعیت فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو از مدل شبه مرتبه اول را تأیید می‌کند. ثابت سرعت ظاهری واکنش (k) از شیب خطوط مستقیم محاسبه شد که مقادیر آن برای ارائه می‌دهد . مقادیر ثابت سرعت برای نمونه‌های $BiVO_4$-4h، $BiVO_4$-6h و $BiVO_4$-8h به ترتیب ۰/۰۱۱۰ min^{-1}، ۰/۰۱۴۰ min^{-1} و ۰/۰۱۴۸ min^{-1} بدست آمد. این روند افزایشی نشان‌دهنده افزایش حدود ٪۳۵ در نرخ واکنش از نمونه ۴ h به نمونه ۸ h بوده و برتری عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده در زمان طولانی‌تر را به صورت کمی تأیید می‌کند.



شکل ۱۰ – نمودار مقایسه ای (الف) فعالیت فوتوکاتالیستی و (ب) سینتیک تخریب نوری متیلن بلو بر روی فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ سنتزشده در زمان های مختلف واکنش هیدروترمال

نتایج آنالیز کمی XRD (جدول ۱) نشـــان می‌دهند که با افزایش زمـان واکنش هیـدروترمـال از h ۴ بـه h ۸، اندازه ریزبلورک ها افزایش یافته و هم زمان کرنش شـــبکه (ε) و چگالی نابجایی (δ)کاهش پیدا کرده اسـت. این تغییرات حاکی از بلوغ کریستالی و کاهش عیوب سـاختاری در نمونه های سنتز شده در زمان‌های طولانی‌تر اســت. یک شـــبکه بلوری منظم‌تر با نقص‌های کمتر می‌تواند مسـیرهای انتقال حامل بار را بهبود بخشـیده و احتمال بازترکیب الکترون – حفره را کاهش دهد. از ســـوی دیگر، نتایج UV-Vis DRS کاهش قابل توجه انرژی شـــکاف نوار (حدود eV ۰/۴۵) را با افزایش زمان سنتز نشان می دهد که عمدتا به کاهش محدودیت کوانتومی ناشـــی از افزایش اندازه ریزبلورک‌ها نسـبت داده می شـود. شـکاف نوار باریک‌تر منجر به جذب کارآمدتر نور مرئی و تولید تعداد بیشـــتری حامل بار در واحد زمان می شـــود. براین اسـاس، بهبود عملکرد فوتوکاتالیسـتی نمونه های با زمان ســـنتز طولانی‌تر را می‌توان حاصـــل هم‌افزایی دو عامل کلیدی دانسـت: (۱) بهبود انتقال بار ناشـی از افزایش بلورینگی و کاهش عیوب شبکه، که منجر به کاهش بازترکیب حامل‌ها می‌شود.؛ (۲) افزایش جذب نوری در ناحیه مرئی به دلیل کاهش انرژی شکاف نوار. در این میان، نمونه $BiVO_4$-8h با برخورداری از تعادل بهینه میان اندازه ریزبلورک و کیفیت بلوری، بالاترین ثابت ســـرعت و بیشـــترین بـازده تخریـب را از خود نشـــان می دهنـد که زمان هیـدروترمـال نـه تنهـا یـک پـارامتر کمی، بلکه ابزاری کیفی و قـدرتمنـد برای تنظیم هم زمـان خواص نوری و انتقـال بـار در فوتوکاتالیست $BiVO_4$ محسوب می شود.

در راسـتای ارزیابی جایگاه عملکرد فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $BiVO_4$ سـنتز شـده در این پژوهش، مقـایسـه‌ای بـا برخی گزارش‌های پیشـین انجام شـد. نمونه $BiVO_4$-8h با دسـتیابی به بـازده تخریب ٪۸۴ متیلن بلو طی ۱۲۰ min تحت تابش لامپ متال هالید ۱۵۰ واتی، عملکردی قابل‌توجه از خود نشان داد. این مقدار در مقایسه با نانوذرات $BiVO_4$ گزارش شده توسط وانگ[1] و همکـاران بـا بـازده ٪۷۸/۲ پس از ۲۴۰ min تـابش[۳۲] و نیز نانوساختارهای $BiVO_4$ گزارش شده توسط ژائو[2] و همکاران[۳۳] برای تخریـب یون Cr^{6+} بـا بـازده ٪۱۲/۱ پس از ۹۰ min [۳۳] برتری محســـوب می شـــود. همچنین، نمونه میکرو حفره های $BiVO_4$ گزارش شـــده توســـط زولکیفیلی[3] و همکـاران بازده بالاتری (٪۹۴) نشـــان داده‌اند[۳۴] ، این مقدار پس از ۲۱۰ min تابش حاصـل شده است. عملکرد کاتالیست حاضر به وضوح برتر از نانوذرات $BiVO_4$ گزارش شـده توسط گائو (GaO) در تخریب فنول (٪۱۵/۱۲ پس از ۲۱۰ min) می‌بـاشـــد[۳۰] . این بهبود عملکرد را می‌توان به بهینه‌سازی هم زمان ریزسـاختار و خواص نوری از طریق کنترل زمان هیدروترمال نســـبت داد که منجر به جذب نور مرئی کارآمدتر و انتقال بار مؤثرتر شده است.

[1] Wang
[2] Zhao
[3] Zulkifili

۳-۵ مکانیزم پیشنهادی تخریب فوتوکاتالیستی MB

مکانیزم احتمالی تخریب متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست‌های $BiVO_4$ تحت تابش نور مرئی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با جذب فوتون‌های نور مرئی، الکترون‌ها از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) منتقل شده و زوج های الکترون – حفره تولید می‌شوند. حفره‌های فوتوبرانگیخته با اکسید کردن آب یا یون های هیدروکسیل، رادیکال‌های $OH\cdot$ تولید می کنند، در حالی که الکترون‌های موجود در نوار هدایت احیای اکسیژن مولکولی، رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{-}\cdot$) را ایجاد می-نمایند. این گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) نقش اصلی را در تخریب MB ایفا می‌کنند، همان‌طور که در واکنش‌های (۱) تا (۶) نشان داده شده است[۳۵-۳۸]:

$$BiVO_4 + h\nu \longrightarrow BiVO_4(e^- + h^+) \quad (۱)$$

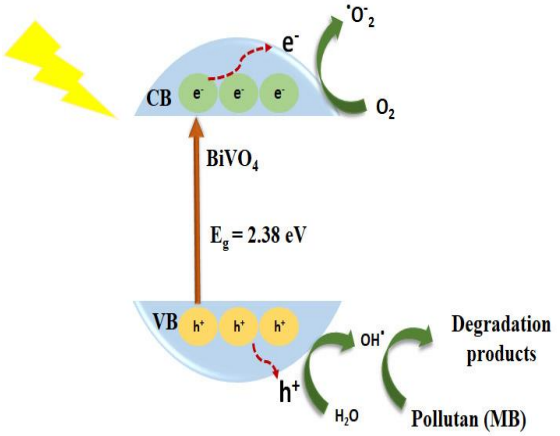
$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{-}\cdot \quad (۲)$$

$$O_2^{-}\cdot + h^+ \longrightarrow HO_2\cdot \quad (۳)$$

$$HO_2\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (۴)$$

$$H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH\cdot + OH^- \quad (۵)$$

$$ROS + MB \longrightarrow CO_2 + H_2O \quad (۶)$$



شکل ۱۱ –شماتیک مکانیزم فوتوکاتالیستی تخریب متیلن بلو بر روی نانو ساختارهای BiVO4 تحت تابش نور مرئی

٤. نتیجه گیری

در این مطالعه، اثر زمان واکنش هیدروترمال بر ریزساختار، خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی نانوساختارهای $BiVO_4$ به‌صورت نظام‌مند بررسی شد .تحلیل کمی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش زمان سنتز از h ۴ به h ۸، اندازه ریزبلورک‌ها به‌طور تدریجی افزایش یافته و هم‌زمان کرنش شبکه و چگالی نابجایی کاهش یافته است، که بیانگر بهبود بلورینگی و تکامل ساختار کریستالی است. تصاویر FE-SEM نیز رشد ذرات و تکامل مورفولوژی تجمع‌یافته با سطح صاف‌تر و یکنواخت‌تر را تأیید کرد، که موجب افزایش سطح فعال برای تعامل با نور و آلاینده‌ها می‌شود. نتایج FT-IR نشان‌دهنده حضور پایدار گروه‌های V–O و V=Oو همچنین گروه‌های هیدروکسیل و آب جذب‌شده بر سطح نمونه‌ها بود، که نقش مهمی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فعال و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ایفا می‌کنند. طیف‌سنجی بازتاب پخشی UV–Vis نیز کاهش انرژی شکاف نوار از ۲/۸۳eV به ۲/۳۸eV را نشان داد، که موجب جذب کارآمدتر نور مرئی و تولید زوج‌های الکترون–حفره بیشتر شد. در ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی، بازده تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی به‌طور سیستماتیک با افزایش زمان هیدروترمال افزایش یافت. بازده تخریب نمونه‌ها از ٪۷۰/۷۳ ($BiVO_4$-4h) به ٪۸۳,۷۴ ($BiVO_4$-8h) و ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول از min^{-1} ۰/۰۱۱۰ به min^{-1} ۰/۰۱۴۸ رسید. این بهبود عملکرد نشان‌دهنده هم‌افزایی سه عامل کلیدی (۱) بهبود ریزساختار و بلورینگی برای کاهش بازترکیب بار، (۲) تکامل مورفولوژی ذرات برای افزایش سطح فعال، و (۳) کاهش انرژی شکاف نوار برای جذب گسترده‌تر نور مرئی است. این مطالعه نشان داد که زمان هیدروترمال، فراتر از یک پارامتر فرایندی ساده، به‌عنوان یک ابزار قدرتمند برای مهندسی ریزساختار و ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی $BiVO_4$ عمل می‌کند، بدون آن‌که نیازی به دوپینگ یا طراحی سامانه‌های پیچیده باشد. نتایج ارائه‌شده، پایه‌ای علمی و کاربردی برای طراحی فوتوکاتالیست‌های پایدار، کارآمد و قابل‌توسعه برای حذف آلاینده‌های آلی در محیط‌های آبی فراهم می‌آورد.

۵. تعارض در منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض در منافعی را اعلام نکرده‌اند.

٦. سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه حمایت از این پژوهش اعلام می کنند.

۷. منابع

[۱] Lotfi S, Ouardi ME, Ahsaine HA, Assani A. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of $BiVO_4$ photocatalysts: A

[۸] Leng W, Tao W, Jiang X, De La Victoire Magni DC, He S, Wang J, et al. Modulating hierarchical porosity and surface chemistry in wood-derived $BiVO_4$ composites for enhanced photocatalysis. Wood Science Technology. 2026;60(3):46.

[۹] Akbari N, Mousschavi-Kamazani M. Efficient desulfurization of petroleum derivatives using a hydrothermal synthesized $Bi_2S_3/BiVO_4$ photocatalyst. J Mater Sci Mater Electron. 2025;36(17):1029.

[۱۰] Yadav D, Sharma A, Ohlan A, Dahiya S, Punia R, Maan A. Study of crystal structure, morphological, optical and photocatalytic dye degradation properties of $BiVO_4$-Bi_2S_3 nanocomposites synthesised in-situ using facile and cost-effective hydrothermal method. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2025;174:106199.

[۱۱] Praxmair J, Creazzo F, Tang D, Zalesak J, Hörndl J, Luber S, et al. Hydrothermally Synthesized $BiVO_4$: The Role of KCl as Additive for Improved Photoelectrochemical and Photocatalytic Oxygen Evolution Activity. ChemElectroChem. 2025;12(22):e202500280.

[۱۲] Vargas-Rueda JA, Alonso AR, Luna-Sánchez RM, Lartundo-Rojas L, Cabrera-Sierra R. Enhanced Cyanide Oxidation to Cyanate via Photocatalytic Ozonation: Comparing Sol–Gel and Hydrothermal Synthesis of $BiVO_4$ Catalysts. Water, Air, Soil Pollution. 2024;235(12):818.

[۱۳] Jiahui Y, Jixian D, Yutong Z, Fuping Z, Bo G, Xipeng P. The morphology control and full-spectrum photodegradation tetracycline performance of microwave-hydrothermal synthesized $BiVO_4$: Yb3+, Er3+ review. Catalysis Reviews. 2024;66(1):214-58.

[۲] Duan X, Jia H, Cao T, Yu H, Zhang Y, Lu Y, et al. Nitrate promoted ATZ degradation in Z-scheme $Cs_3Bi_2I_9/BiVO_4$ photocatalytic system: Coupling· OH and RNS mediated reduction and oxidation. Applied Catalysis B: Environment Energy. 2024;352:124016.

[۳] Zhang H, Cao Y, Han J, Wang S, Zhang Z, Wei Z, et al. An investigation of Z-scheme homojunction $BiVO_4$ photocatalysts for efficient green removal of ammonia nitrogen. J Alloys Compd. 2024;1008:176640.

[۴] Zhong Y, Chen S, Xiao T, Zhu X, Feng W, Qi Z. Interfacial modification of $BiVO_4$ photocatalyst: Construction of heterojunction with AgI. Journal of Physics Chemistry of Solids. 2025;202:112691.

[۵] Kausar S, Munir RM, Iqbal T, Afsheen S, Mansha MS, Elgorban AM, et al. Improving photocatalytic, antimicrobial properties, and enzymatic activity via ag doping in $BiVO_4$ Photocatalysts using a simple co-precipitation technique and verified by theoretical analysis. Journal of Inorganic Organometallic Polymers Materials. 2024;34(12):6071-87.

[۶] He T, Zhao Y, Benetti D, Moss B, Tian L, Selim S, et al. Facet-engineered $BiVO_4$ photocatalysts for water oxidation: lifetime gain versus energetic loss. Journal of the American Chemical Society. 2024;146(39):27080-9.

[۷] Gunawan G, Suseno A, Prasetya NBA, Nisa FI, Maharani R, Jiang F, et al. Engineered $BiVO_4/CdS/Fe_2O_3$ Z-scheme heterojunction thin films with cocatalyst integration via spin-coating for efficient visible-light photocatalysis. Materials Science Engineering: B. 2026;332:119640.

nanoparticles. Solid State Commun. 2009;149(43-44):1919-23.

[۲۲] Ramasamy V, Vijayalakshmi G. Effect of Zn doping on structural, optical and thermal properties of CeO2 nanoparticles. Superlattices Microstruct. 2015;85:510-21.

[۲۳] Bindu P, Thomas S. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. Journal of Theoretical Applied Physics. 2014;8(4):123-34.

[۲۴] Prabhu YT, Rao KV, Kumar VSS, Kumari BS. X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. World Journal of Nano Science Engineering. 2014;2014.

[۲۵] Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. World journal of nano science engineering. 2012;2(3):154-60.

[۲۶] Feng Y, Cheng H, Han J, Zheng X, Liu Y, Yang Y, et al. Chlorophyll sensitized BiVO4 as photoanode for solar water splitting and CO2 conversion. Chinese Chemical Letters. 2017;28(12):2254-8.

[۲۷] Deilami N, Haghighatzadeh A. Investigating the effects of hydrothermal temperature on morphology-controlled synthesis of flower-shaped ZnO microstructures. J Aust Ceram Soc. 2021;57(2):409-18.

[۲۸] Haghighatzadeh A, Hosseini M, Haghighi S, Ataie Dil M. The effect of annealing temperature on hydrothermally grown sisal-like ZnO microstructures. Journal of the Australian Ceramic Society. 2021;57(3):993-1002.

[۲۹] Haghighatzadeh A, Mazinani B. Synthesis, characterization and investigation of linear and infra-red nonlinear optical properties of TiO_2/ZnO photocatalyst. Journal of Fuel Chemistry Technology. 2025;53(3):348-59.

[۱۴] Wang S, Li C, Qi Y, Zhang J, Wang N, Liu M, et al. Etched $BiVO_4$ photocatalyst with charge separation efficiency exceeding 90%. Nat Commun. 2025;16(1):3776.

[۱۵] Sharma R, Singh S, Verma A, Khanuja M. Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized $BiVO_4$ nano-octahedrals. Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology. 2016;162:266-72.

[۱۶] Haghighatzadeh A, Mazinani B, Abdolahpour Salari M. Coating of Ordered Large-Pore Mesoporous Silica with TiO_2 Nanoparticles and Evaluation of Its Photocatalytic Activity. Acta Phys Pol ,A. 2017;132(3):420-2.

[۱۷] Gao X, Wang Z, Zhai X, Fu F, Li W. The synthesize of lanthanide doped $BiVO_4$ and its enhanced photocatalytic activity. J Mol Liq. 2015;211:25-30.

[۱۸] Mote VD, Purushotham Y, Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. Journal of theoretical applied physics. 2012;6(1):6.

[۱۹] Atai Dil M, Haghighatzadeh A, Mazinani B. Photosensitization effect on visible-light-induced photocatalytic performance of TiO_2/chlorophyll and flavonoid nanostructures: Kinetic and isotherm studies. Bulletin of Materials Science. 2019;42(5):248.

[۲۰] Chittan MV, Kumar CM, Sowjanya K, Kumar BR. Estimation of lattice strain in nanometer-sized alumina doped ZnO ceramics by X-ray peak profile analysis. Materials Today: Proceedings. 2017;4(8):9237-45.

[۲۱] Yogamalar R, Srinivasan R, Vinu A, Ariga K, Bose AC. X-ray peak broadening analysis in ZnO

core/shell nanospheres. Appl Phys B. 2020;126(11):177.

[۳۰] Rozali MLH, Ahmad Z, Isa M. Interaction between carboxy methylcellulose and salicylic acid solid biopolymer electrolytes. Adv Mater Res. 2015;1107:223-9.

[۳۱] Ebrahimzadeh M, Haghighatzadeh A, Dutta J. Improved third-order optical nonlinearities in Ag/MoS_2 Schottky-type nano/hetero-junctions. Opt Laser Technol. 2021;140:107092.

[۳۲] Wang W, Meng S, Tan M, Jia L, Zhou Y, Wu S, et al. Synthesis and the enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of BiVO4 nanocrystals coupled with Ag nanoparticles. Applied Physics A. 2015;118(4):1347-55.

[۳۳] Zhao W, Liu Y, Wei Z, Yang S, He H, Sun C. Fabrication of a novel p–n heterojunction photocatalyst n-$BiVO_4$@ p-MoS2 with core–shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities. Applied Catalysis B: Environmental. 2016;185:242-52.

[۳۴] Zulkifili AN, Fujiki A, Kimijima S. Flower-like BiVO4 microspheres and their visible light-driven photocatalytic activity. Applied Sciences. 2018;8(2):216.

[۳۵] Venci X, George A, Rahul S, Raj AD, Irudayaraj AA, Josephine R, et al. Investigation on the formation of self-assembled CdSe dendrite structures and their photocatalytic efficiency. Inorganic Chemistry Communications. 2023;148:110309.

[۳۶] George A, Rahul S, Raj AD, Irudayaraj AA, Senthilkumar M, Natarajan B, et al. Surfactant assisted synthesis of nickel vanadium oxide nanostructures with strong visible-light-induced photocatalytic activity. 2023;12:100129.

[۳۷] George A, Rahul S, Raj AD, Yang Q. Gas sensing response and photocatalytic efficiency of pH tuned NiV_2O_6 nanorods. Sensors Actuators B Chem. 2024;413:135809.

[۳۸] George A, Rahul S, Raj AD, Yang Q, Jayakumar G, Sundaram SJ, et al. Photocatalytic degradation of dyes using Cu3V2O8 nanorods. Inorganic Chemistry Communications. 2024;168:112890.

Microstructure control and photocatalytic performance optimization of BiVO4 via hydrothermal time adjustment: A quantitative assessment based on advanced X-ray diffraction analysis

Azadeh Haghighatzadeh[1*],Mehdi Boroujerdnia[2],Marzeh Ataei Dil[3]

[1]Advanced Surface Engineering and Nano Materials Research Center, Department of Physics, Ahv.C, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

[2]Advanced Surface Engineering and Nano Materials Research Center, Department of Materials, Ahv.C, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

[3]Department of Physics, Ahv.C, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Abstract

In this study, the microstructure control and photocatalytic performance optimization of bismuth vanadate ($BiVO_4$) were investigated by adjusting the hydrothermal reaction time. $BiVO_4$ nanostructures were synthesized via the hydrothermal method at 200 °C for 4 h, 6 h, and 8 h, and the effect of synthesis time on their microstructural features, optical properties, and photocatalytic activity was evaluated. X-ray diffraction (XRD) results confirmed the formation of a pure monoclinic scheelite $BiVO_4$ phase in all samples. XRD Analysis using the Debye–Scherrer, Williamson–Hall, and modified Scherrer methods indicated that with increasing hydrothermal time, the crystallite size gradually increased while lattice strain, defect density, and structural disorders decreased, reflecting enhanced crystallinity and structural evolution. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images confirmed the formation of aggregated nanostructures with gradual particle growth and improved morphological uniformity at longer reaction times. Optical property analysis using UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) showed that increasing the synthesis time led to enhanced visible light absorption and a reduction in the band gap energy from 2.83 eV to 2.38 eV. The photocatalytic performance of the samples was evaluated in methylene blue degradation under visible light irradiation, and the sample synthesized for 8 h exhibited the highest degradation efficiency (approximately 84 % in 120 min) and the maximum apparent rate constant according to the pseudo-first-order kinetic model. This enhancement in photocatalytic performance was attributed to the synergistic effect of improved microstructure, reduced crystal defects, and increased visible light absorption.

Keywords: Bismuth Vanadate, Visible-light Photocatalysis, Hydrothermal Synthesis, Reaction Time, Microstructure

Corresponding Author. Email: haghighatzadeh@iau.ac.ir

Received: 2026-06-10 Revised: 2026-07-07 Accepted: 2026-07-08