

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 بروگردنیا^۲، مرضیه عطایی دیل^۳

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

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

^۳گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، کنترل ریزساختار و بهینه سازی 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°C و در زمان های $4h$ و $6h$ و $8h$ سنتز شدند و تأثیر زمان سنتز بر ویژگی های ریزساختاری، خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها ارزیابی شد. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) تشکیل فاز خالص شللیت مونوکلینیک BiVO_4 را در تمامی نمونه ها تأیید کرد. تحلیل الگوهای XRD با استفاده از روش های دبی-شرر، ویلیامسون-هال و شرر اصلاح شده نشان داد که با افزایش زمان هیدروترمال، اندازه ریزبلورک ها به طور تدریجی افزایش یافته و هم زمان کرنش شبکه، چگالی نابجایی و نقص های چیدمانی کاهش می یابد که بیانگر بهبود بلورینگی و تکامل ساختار کریستالی است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) تشکیل نانوساختارهای تجمع یافته با رشد تدریجی اندازه ذرات و بهبود یکنواختی ریخت شناسی را در زمان های طولانی تر 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 2.08eV به 2.38eV می شود. عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه ها در تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت و نمونه سنتز شده در زمان $8h$ بالاترین بازده تخریب (حدود 84% در 120min) و بیشترین ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول را از خود نشان داد. این بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی به هم افزایی میان بهبود ریزساختار، کاهش عیوب بلوری و افزایش جذب نور مرئی نسبت داده شد.

واژه های کلیدی: وانادات بیسموت، فوتوکاتالیستی نور مرئی، سنتز هیدروترمال، زمان واکنش، ریزساختار

نویسنده مسئول: haghighatzadeh@iau.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۱۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۴/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۲۰

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 به عنوان 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 قابل توجهی در زمینه سنتز، کنترل مورفولوژی و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی آن حاصل شده است [۱]. با وجود این مزایا، عملکرد فوتوکاتالیستی BiVO_4 همچنان به واسطه عواملی نظیر بازترکیب سریع حامل‌های بار، محدودیت در انتقال الکترون-حفره و وجود عیوب ریزساختاری کنترل نشده، 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، به عنوان 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 از افزودنی‌های 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، به عنوان راهکاری ساده، مؤثر و قابل توسعه 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 به کار 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 به صورت 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 ریز بلورک، کرنش شبکه و میزان عیوب بلوری را فراهم می‌کند. این پارامترها نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص الکترونیکی، جدایش و انتقال حامل‌های بار و در نهایت بازده فوتوکاتالیستی BiVO_4 دارند، به گونه‌ای که حتی تغییرات جزئی در ساختار بلوری می‌تواند منجر به تغییرات قابل توجه 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 به صورت دقیق بررسی شده و ارتباط آن‌ها با خواص

ریخت شناسی، بلورینگی و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی، فرایند سنتز تحت شرایط کاملاً یکسان با زمان های h و $8h$ نیز تکرار شد. نمونه های حاصل بر اساس زمان واکنش به ترتیب با عناوین $\text{BiVO}_4\text{-}4h$ ، $\text{BiVO}_4\text{-}6h$ و $\text{BiVO}_4\text{-}8h$ نام گذاری شدند. شکل ۱ نمای شماتیکی از فرایند سنتز نانوفوتوکاتالیست های BiVO_4 را نشان می دهد.

۳-۲ مشخصه یابی نمونه ها

الگوهای پراش پرتو ایکس پودری (XRD) نمونه ها با استفاده از دستگاه پراش سنج مدل D8Advance ساخت شرکت BRUKER با ولتاژ 40KV و جریان 30mA ، به کمک تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1.54056\text{\AA}$ ثبت شد. بررسی ریخت شناسایی سطح و آنالیز عنصری نقطه ای به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM، مدل ZEISS SIGMA VP-500) و سامانه طیف 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. ویژگی های 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.

نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی در تخریب آلاینده تحت تابش نور مرئی تحلیل می شود. نتایج این پژوهش می تواند چارچوبی روشن برای درک نقش زمان هیدروترمال در مهندسی ریزساختار BiVO_4 و طراحی فوتوکاتالیست های کارآمد مبتنی بر این ماده ارائه دهد.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱ مواد اولیه

در پژوهش حاضر، نیترات بیسموت پنج آبه ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، 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 یون زدایی شده استفاده گردید.

۲-۲ ساخت نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4

نانو ساختارهای فوتوکاتالیستی و انادات بیسموت (BiVO_4) به روش هیدروترمال تهیه شدند [۱۵]. در یک رویه سنتز معمول، ابتدا مقدار 1g از نیترات بیسموت پنج آبه در 25mL محلول اسید نیتریک 2M حل شد. به طور هم زمان، مقدار 0.351g از متاوانادات آمونیوم در 25mL محلول هیدروکسید سدیم $1/9\text{M}$ حل گردید. سپس، به هر دو محلول، سورفکتانت بنزن دودسیل سولفونات سدیم به مقدار 1g افزوده شد و مخلوط ها به مدت 30min تحت هم زدن مغناطیسی فرار 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 100mL منتقل شد و واکنش هیدروترمال در دمای 200°C و به مدت 4h انجام گرفت. پس از اتمام واکنش و سرد شدن خودبه خودی سیستم تا دمای محیط، محصول جامد زردرنگ به وسیله سانترفیوژ با سرعت 3000rpm به مدت 10min جداسازی شد و به منظور حذف یون های باقیمانده، چندین بار با آب یون زدایی شده شست شو داده شد. در نهایت، نمونه در خشک کن خلا در دمای 60°C و به مدت 24h خشک گردید. به منظور بررسی سیستماتیک اثر زمان واکنش هیدروترمال بر

فوتوکاتالیستی (D) و سینتیک واکنش براساس مدل شبه مرتبه اول مطابق روابط زیر محاسبه شد [۱۶]:

$$D\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$-Ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = kt \quad (2)$$

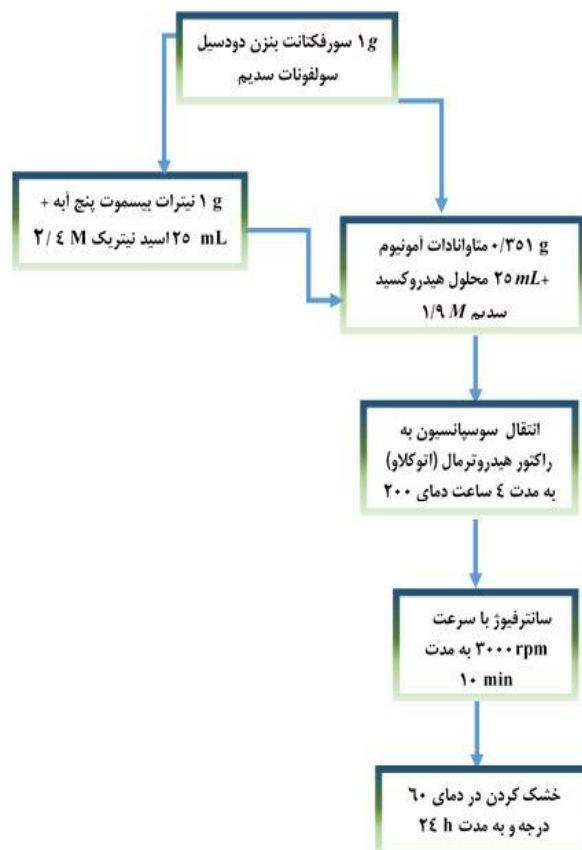
۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- تحلیل فازی و ارزیابی ریزساختار

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوفوتوکاتالیست-های BiVO_4 سنتز شده در دمای 200°C و زمان‌های مختلف هیدروترمال (4 h ، 6 h و 8 h) را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تمامی پیک‌های پراش به‌خوبی با ساختار مونوکلینیک از نوع شتلیت BiVO_4 منطبق بوده و با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۶۸۸-۱۴ تطابق دارند. پیک‌های مشخصه در زوایای 2θ برابر با 18.8° ، 28.8° ، 30.5° ، 34.9° ، 39.9° ، 42.4° ، 45.8° ، 47.1° ، 50.1° ، 53.2° ، 56.1° ، 59.0° و 59.8° که به ترتیب به صفحات بلوری (101) ، (112) ، (004) ، (200) ، (211) ، (105) ، (321) ، (204) ، (220) ، (301) ، (107) ، (132) و (224) نسبت داده می‌شوند، در تمامی نمونه‌ها قابل مشاهده هستند [۱۵، ۱۷]. عدم مشاهده پیک‌های اضافی یا ناخالصی، بیانگر خلوص فازی بالای نمونه‌های سنتز شده است. 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 (112) در حدود $2\theta = 28.8^\circ$ 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 دبی-شرر مطابق رابطه زیر محاسبه شد [۱۸].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

در این رابطه، $k = 0.99$ 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 $\beta = (FWHM)/180$ محاسبه می‌شود [۱۹]. مقادیر به‌دست‌آمده



شکل ۱ - طرح شماتیک فرایند سنتز نانو فوتوکاتالیست‌های BiVO_4

۳-۲- 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 0.2 g از فوتوکاتالیست در 200 mL محلول آبی متیلن بلو با غلظت اولیه 5 mg/L (5 ppm) پراکنده گردید و pH محلول پیش از شروع واکنش روی مقدار ۶ تنظیم شد. در ابتدا، سوسپانسیون به مدت 20 min در تاریکی و تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت تا تعادل جذب-وا جذب میان رنگ و سطح کاتالیست برقرار شود. پس از دستیابی به تعادل، راکتور در معرض تابش یک منبع نور مرئی (لامپ متال هالید 150 W ساخت Philips) که در فاصله 20 cm از سطح محلول قرار داشت، قرار گرفت و هم‌زدن در طول فرایند تابش به طور پیوسته ادامه یافت. در فواصل زمانی 20 min ، مقدار 2 mL از سوسپانسیون برداشت و به منظور حذف ذرات کاتالیست، به مدت 10 min با سرعت 3000 rpm سانتریفیوژ شد. غلظت باقی‌مانده متیلن بلو در محلول شفاف حاصل، از طریق اندازه‌گیری شدت جذب پیک مشخصه در طول موج 663 nm به وسیله طیف سنج مرئی -فرابنفش (مدل Hach DR 5000) تعیین گردید. بازده تخریب

افزایش جزئی داشته، در حالی که در روش شرر روندی کاهشی مشاهده می‌شود. این اختلاف را می‌توان به تفاوت مبانی نظری دو روش و نحوه تفکیک سهم اندازه ریزبلورک و کرنش در پهن‌شدگی پیک‌های پراش نسبت داد. با وجود این اختلاف، هر دو روش افزایش اندازه ریزبلورک و بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها را تأیید می‌کنند (جدول ۱).

در ادامه، به منظور افزایش دقت محاسبه اندازه ریزبلورک، از معادله شرر اصلاح‌شده توسط منشی و همکاران مطابق با معادله زیر استفاده شد [۲۵]:

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

در این روش، نمودار $\ln \beta$ برحسب $\ln \frac{1}{\cos \theta}$ رسم شده و اندازه ریزبلورک از عرض از مبدأ نمودار خطی استخراج می‌شود (شکل ۴). مقادیر محاسبه‌شده با این روش همانطور (جدول ۱) اگرچه اندکی کمتر از مقادیر حاصل از معادله شرر کلاسیک هستند، اما همان روند افزایشی اندازه ریزبلورک با افزایش زمان هیدروترمال را نشان می‌دهند که بیانگر اعتبار و پایداری نتایج تحلیلی است. به‌طور کلی، نتایج تحلیل XRD نشان می‌دهد که افزایش زمان واکنش هیدروترمال منجر به رشد ریزبلورک‌ها، کاهش کرنش شبکه‌ای، کاهش چگالی نابجایی و کاهش نقص‌های چیدمانی در ساختار BiVO_4 می‌شود، در حالی که فاز بلوری مونوکلینیک از نوع شثلیت به طور کامل حفظ می‌گردد. این بهبود ریزساختاری نقش مهمی در بهینه‌سازی انتقال حامل‌های بار و کاهش بازترکیب الکترون-حفره ایفا کرده و انتظار می‌رود تأثیر مستقیمی بر افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی داشته باشد.

(جدول ۱) نشان می‌دهد که اندازه ریزبلورک‌ها از حدود $30/4 \text{ nm}$ برای نمونه $\text{BiVO}_4\text{-4h}$ به حدود $26/5 \text{ nm}$ و $30/4 \text{ nm}$ برای نمونه‌های $\text{BiVO}_4\text{-6h}$ و $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ افزایش یافته است. این روند بیانگر آن است که افزایش زمان واکنش هیدروترمال موجب تسهیل رشد بلورها و تکامل ساختار کریستالی در دمای 200°C می‌شود. به‌منظور بررسی میزان اعوجاج‌های شبکه‌ای، مقدار میکروکرنش (ε) از رابطه زیر برآورده شد [۲۰]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (۴)$$

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

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (۵)$$

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

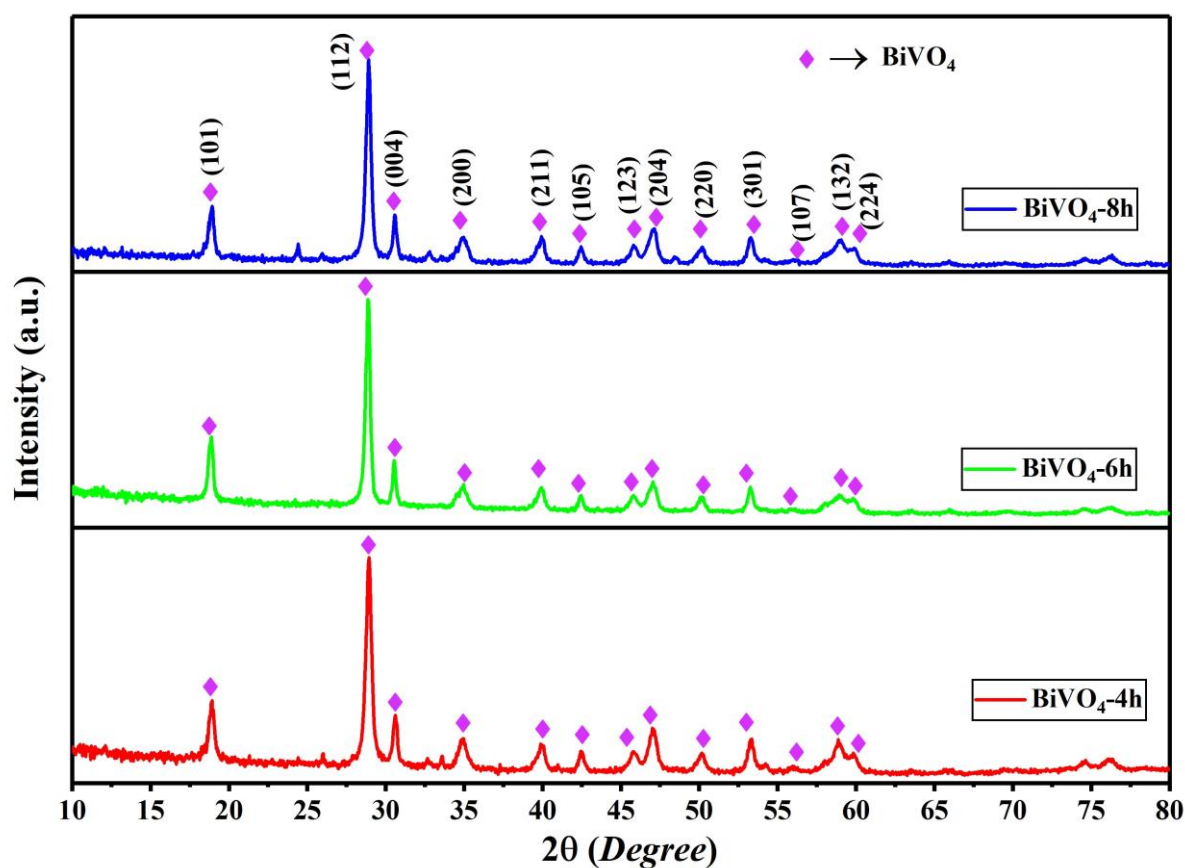
همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، چگالی نابجایی که معیاری از میزان عیوب خطی در ساختار بلوری است، با افزایش اندازه ریزبلورک‌ها کاهش یافته و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ است. کاهش چگالی نابجایی بیانگر کاهش تعداد مراکز نقص و بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها است. افزون بر این، کاهش تدریجی مقدار نقص چیدمان با افزایش زمان هیدروترمال منجر به آرایش منظم‌تر صفحات بلوری و کاهش ناپیوستگی‌های ساختاری می‌شود. به منظور تفکیک سهم اندازه ریزبلورک و کرنش شبکه‌ای در پهن‌شدگی پیک‌های پراش، تحلیل ویلیامسون-هال مطابق رابطه زیر انجام شد [۲۴]:

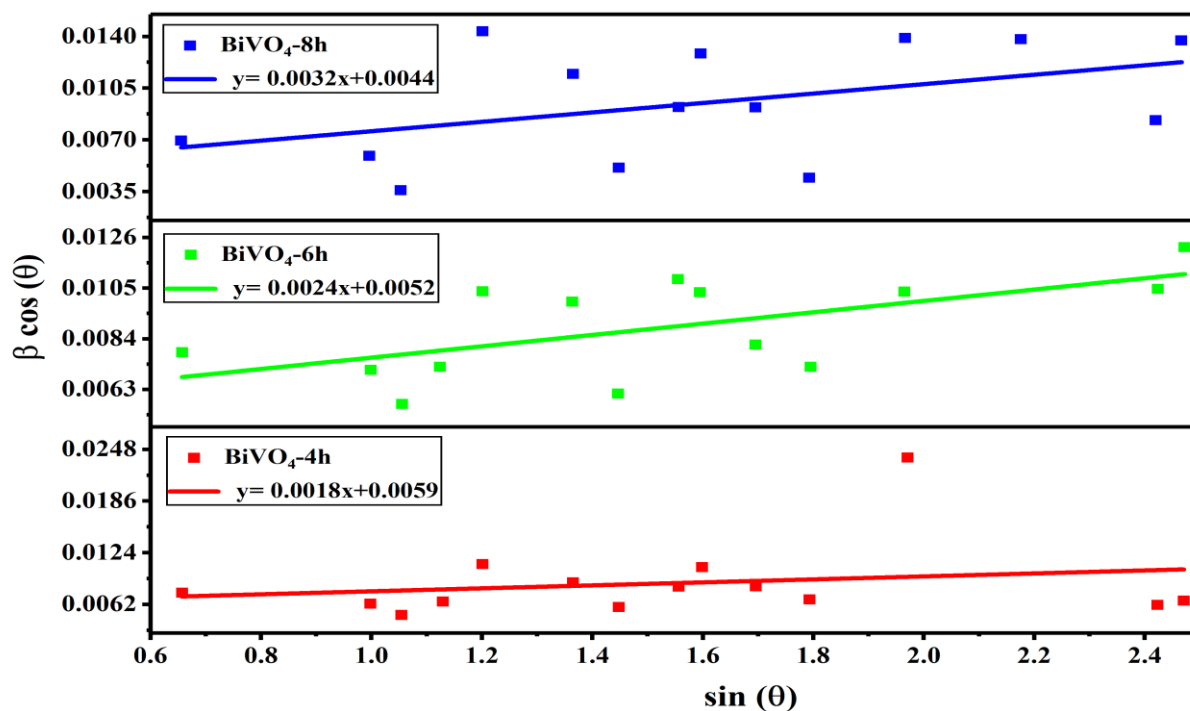
$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (۷)$$

در این روش، نمودار $\beta \cos \theta$ برحسب $4\varepsilon \sin \theta$ برای نمونه‌های مختلف رسم شد (شکل 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 استخراج‌شده از این روش روندی متفاوت نسبت به مقادیر حاصل از رابطه ساده شرر نشان می‌دهند؛ به‌طوری که مقدار کرنش در تحلیل ویلیامسون-هال

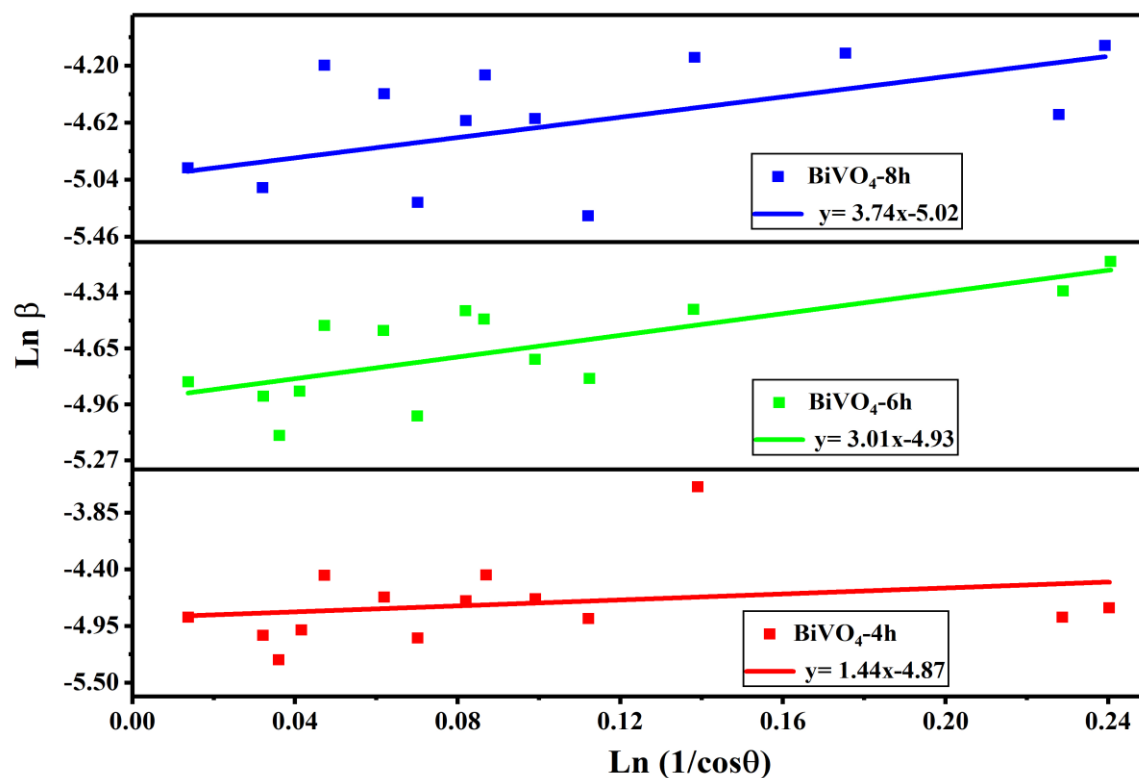
جدول ۱- تحلیل کمی الگوهای پراش پرتو ایکس نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4 سنتز شده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

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


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



شکل ۳ - نمودارهای ویلیامسون-هال نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4 سنتز شده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال



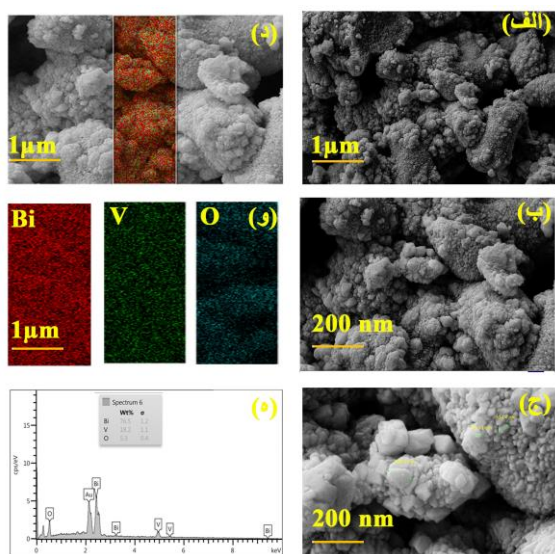
شکل ۴ - نمودارهای شرر اصلاح شده نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4 سنتز شده در زمان های مختلف فرایند هیدروترمال

۲-۳ تحلیل ریخت شناسی و ترکیب عنصری

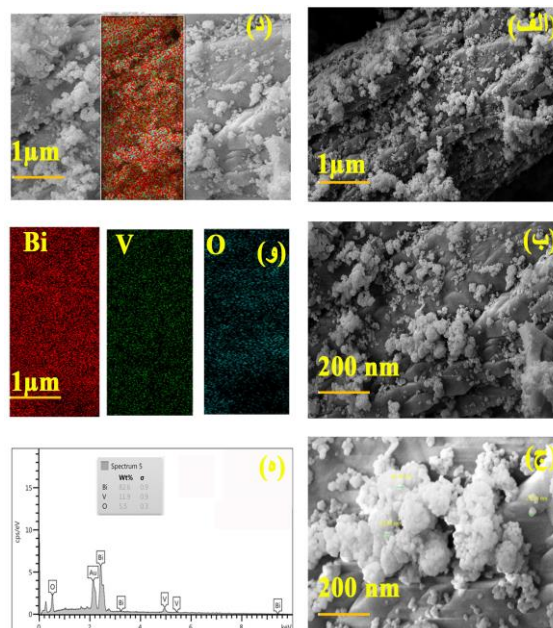
شکل های ۵، ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و تحلیل پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نانوفوتوکاتالیست های BiVO_4 سنتز شده به روش هیدروترمال در دمای 200°C و زمان های 4 h ، 6 h و 8 h را نشان می دهند. تصاویر FE-SEM در بزرگنمایی های مختلف (شکل های الف و ب) بیانگر تشکیل نانوساختارهایی با مورفولوژی تجمع یافته هستند که از ذرات تقریباً شبه کروی با توزیع اندازه نسبتاً یکنواخت تشکیل شده اند. در نمونه سنتز شده به مدت 4 h ($\text{BiVO}_4\text{-}4\text{h}$)، ذرات نانومتری با اندازه کوچک تر و سطح نسبتاً زیر مشاهده می شوند که نشان دهنده مراحل اولیه هسته زایی و رشد ناقص بلورها است. در این نمونه، ذرات تمایل بالایی به تجمع داشته و مرزهای بین ذرات به طور کامل تکامل نیافته اند. اندازه گیری مستقیم اندازه ذرات از تصویر (ج) نشان می دهد که میانگین اندازه ذرات در این نمونه حدود $57/7\text{ nm}$ است. با افزایش زمان هیدروترمال به 6 h ($\text{BiVO}_4\text{-}6\text{h}$)، شکل ۶، رشد قابل توجه ذرات و بهبود یکنواختی مورفولوژی مشاهده می شود. ذرات بزرگ تر شده و سطح آن ها صاف تر به نظر می رسد 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 $124/3\text{ nm}$ افزایش یافته که نشان دهنده ادغام تدریجی هسته های اولیه و رشد تدریجی بلورها در طول زمان واکنش است. در نمونه سنتز شده به مدت 8 h ($\text{BiVO}_4\text{-}8\text{h}$)، شکل ۷، ساختارهای تجمع یافته متراکم تری مشاهده می شود و اندازه ذرات نسبت به نمونه ۶ ساعته افزایش اندکی را نشان می دهد. میانگین اندازه ذرات در این نمونه حدود $129/8\text{ nm}$ به دست آمده است. این افزایش جزئی اندازه ذرات نسبت به نمونه ۶ ساعته حاکی از نزدیک شدن سیستم به حالت تعادلی رشد است، به طوری که با افزایش بیشتر زمان واکنش، فرآیند رشد ذرات به تدریج اشباع شده و نرخ افزایش اندازه کاهش می یابد.

تصویر د در هر یک از شکل ها مربوط به تصویر FE-SEM همراه با نقشه برداری عنصری (EDS mapping) است. نقشه های عنصری مربوط به بیسموت (Bi)، وانادیم (V) و اکسیژن (O) (تصویر و) توزیع یکنواخت این عناصر را در سراسر ناحیه مورد بررسی نشان می دهند 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. طیف های EDS مربوط به هر نمونه (شکل هـ) حضور عناصر Bi، V و O را به طور واضح

تأیید می کنند و عدم مشاهده پیک های اضافی مربوط به عناصر ناخالص، بیانگر خلوص شیمیایی مناسب نمونه های سنتز شده است. نسبت های نسبی عناصر نیز همخوانی قابل قبولی با ترکیب استوکیومتری BiVO_4 دارند که این موضوع با نتایج XRD و عدم حضور فازهای ثانویه سازگار است. روند افزایشی اندازه ذرات مشاهده شده در تصاویر FE-SEM با افزایش زمان هیدروترمال، با نتایج حاصل از تحلیل XRD هم راستا است. همان گونه که در بخش تحلیل XRD نشان داده شد، افزایش زمان واکنش منجر به افزایش اندازه ریزبلورک ها و کاهش کرنش شبکه ای و چگالی نابجایی می شود. این افزایش اندازه ریزبلورک ها به طور طبیعی در مقیاس مورفولوژیکی به صورت رشد ذرات و تشکیل تجمع های بزرگ تر در تصاویر FE-SEM ظاهر می شود. با این حال، اندازه ذرات مشاهده شده در FE-SEM بزرگ تر از اندازه ریزبلورک های محاسبه شده از XRD است که این اختلاف به ماهیت متفاوت این دو پارامتر مربوط می شود؛ به طوری که هر ذره مشاهده شده در FE-SEM می تواند از چندین ریزبلورک کوچک تر تشکیل شده باشد. این رفتار در نانوساختارهای تجمع یافته BiVO_4 پدیده ای متداول به شمار می رود. در مجموع، نتایج FE-SEM و EDS نشان می دهند که افزایش زمان هیدروترمال از 4 h به 8 h منجر به: (۱) رشد تدریجی ذرات و افزایش اندازه میانگین آن ها، (۲) بهبود یکنواختی ریخت شناسی و کاهش ناپیوستگی های سطحی و (۳) توزیع یکنواخت عناصر Bi، V و O همراه با حفظ خلوص فازی و شیمیایی نمونه ها می شود. این تغییرات ریخت شناسی و ریزساختاری، در کنار نتایج حاصل از XRD، انتظار می رود نقش موثری در بهبود انتقال حامل های بار، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و در نهایت ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی BiVO_4 تحت تابش نور مرئی ایفا کنند.

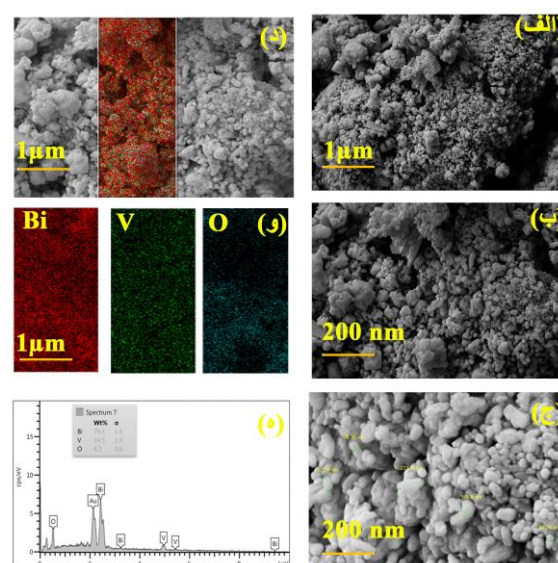


شکل ۷ - (الف - ج) تصویرهای FE-SEM، (د) تصویر FE-SEM مربوط به نقشه برداری عنصری، (و) نقشه توزیع عناصر و (ه) طیف EDS نمونه $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ تحلیل شیمیایی



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 $\text{BiVO}_4\text{-4h}$

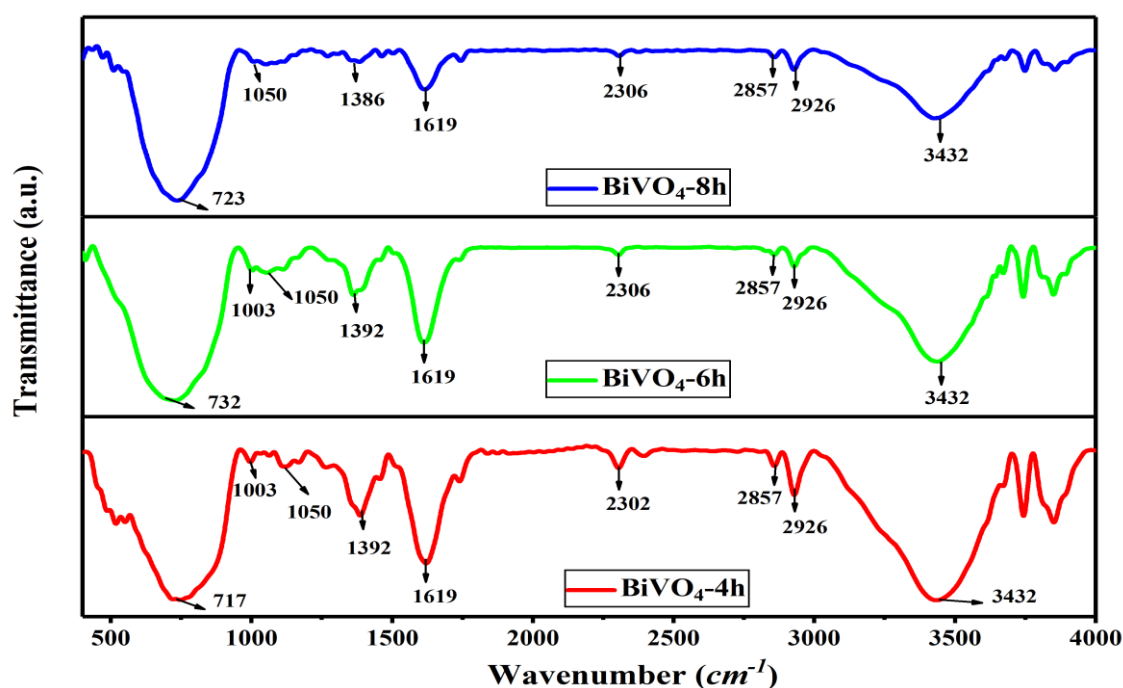
شکل ۸ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نانو فوتوکاتالیست‌های BiVO_4 سنتز شده در زمان‌های مختلف واکنش هیدروترمال را نشان می‌دهد. بررسی طیف‌ها حضور پیوندهای شیمیایی مشخصه BiVO_4 را تأیید کرده و اطلاعات ارزشمندی در خصوص ساختار شیمیایی و ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها ارائه می‌دهد. باندهای جذبی ظاهر شده در نواحی حدود 717 cm^{-1} ، 723 cm^{-1} و 732 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 مشاهده شده در حدود 1003 cm^{-1} و 1050 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند V=O مربوط بوده و تشکیل واحدهای ساختاری VO_4 را تأیید می‌کنند [۲۶]. افزون بر این، باندهای جذبی مشاهده شده در نواحی 1386 cm^{-1} و 1392 cm^{-1} به ارتعاشات گروه نیترات (NO_3^-) نسبت داده می‌شوند. حضور این باندها احتمالاً ناشی از باقی ماندن مقدار اندکی از یون‌های نیترات در نمونه‌ها در اثر شست‌وشوی ناکامل در فرآیند سنتز است [۲۷، ۲۸]. باند ظاهر شده در حدود 1619 cm^{-1} به مد خمشی گروه O-H مربوط بوده و نشان‌دهنده حضور گروه‌های هیدروکسیل یا مولکول‌های آب جذب شده بر سطح نمونه‌ها می‌باشد [۲۸]. در ناحیه فرکانسی 2300 cm^{-1} تا 2870 cm^{-1} باندهایی مشاهده می‌شود 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 حدود 2926 cm^{-1}



شکل ۶ - (الف - ج) تصویرهای FE-SEM، (د) تصویر FE-SEM مربوط به نقشه برداری عنصری، (و) نقشه توزیع عناصر و (ه) طیف EDS نمونه $\text{BiVO}_4\text{-6h}$

به عنوان مراکز فعال سطحی برای جذب مولکول های آب و تسهیل تولید رادیکال های هیدروکسیل ($\bullet\text{OH}$) در فرآیند فوتوکاتالیسیس عمل می کنند. افزون بر این، حضور گونه های جذب شده سطحی نظیر CO_2 و NO_3^- بیانگر وجود مراکز فعال و ظرفیت مناسب جذب مولکولی در نانوساختارهای BiVO_4 است. این ویژگی ها، در کنار بهبود ریزساختار و بلورینگی مشاهده شده در نتایج XRD و FE-SEM نشان می دهد که نمونه های سنتز شده از ساختار شیمیایی پایدار و سطح فعالی مناسب برای کاربردهای فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی برخوردار هستند.

به ارتعاش نامتقارن گروه CH_2 نسبت داده می شود [۳۱]. در ناحیه فرکانسی بالاتر، باند پهن و قوی مشاهده شده در حدود 3432 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند O-H آب جذب شده بر سطح نمونه ها مربوط است که بیانگر ماهیت آب دوست سطح نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4 می باشد [۲۷]. به طور کلی، نتایج FT-IR تشکیل موفق ساختار BiVO_4 را از طریق حضور ارتعاشات مشخصه پیوندهای V=O و V-O تأیید می کند. وجود گروه های هیدروکسیل و آب جذب شده بر سطح نمونه ها می تواند نقش مهمی در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ایفا کند؛ زیرا این گروه ها



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

به سمت طول موج های بلندتر جابجا شده و یک انتقال به قرمز را نشان می دهد. 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]:

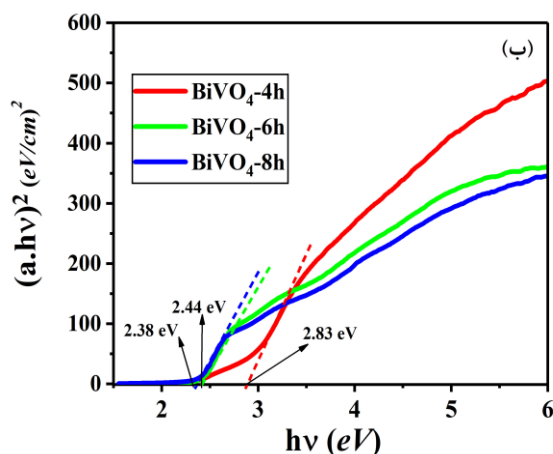
$$(\alpha \cdot hv) = A(hv - E_g)^2 \quad (9)$$

در این رابطه α ضریب جذب، hv انرژی فوتون، A ثابت تناسب و E_g انرژی شکاف نوار است. مقدار E_g از طریق رسم منحنی $(\alpha hv)^{1/2}$ بر حسب hv و برون یابی بخش خطی منحنی به محور انرژی تعیین گردید (شکل ۹-ب). مقادیر انرژی شکاف نوار محاسبه شده برای نمونه های BiVO_4 ، $\text{BiVO}_4\text{-4h}$ ،

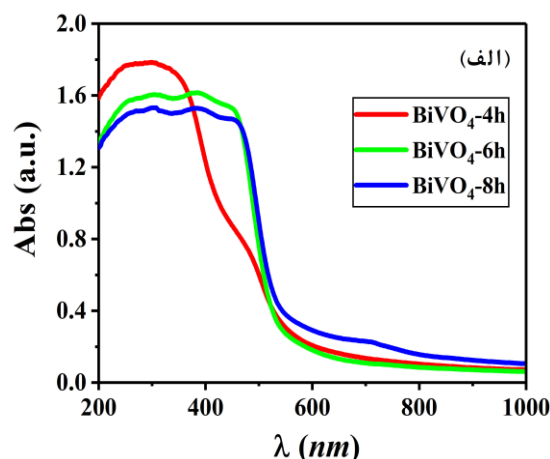
۳-۳ تحلیل خواص نوری و تعیین انرژی شکاف نوار

به منظور بررسی خواص نوری و تعیین انرژی شکاف نوار (E_g) نانوساختارهای BiVO_4 ، از طیف سنجی بازتاب پخشی فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS) استفاده شد. نتایج این آنالیز به صورت طیف های جذب نوری (شکل ۹-الف) و نمودارهای تبدیل کوبلکا-مانک (Tauc Plots) متناظر (شکل ۹-ب) ارائه شده اند. مطابق شکل ۹-الف، تمامی نمونه ها جذب نوری قابل توجهی در ناحیه مرئی طیف الکترومغناطیسی (کمتر از حدود 520 nm) از خود نشان می دهند که با رنگ زرد مشخصه فاز مونوکلینیک BiVO_4 مطابقت دارد. لبه جذب نمونه ها که نشان دهنده گذار الکترونی بنیادی است، با افزایش زمان واکنش هیدروترمال

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.



6h و $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ به ترتیب برابر 2.83 eV ، 2.44 eV و 2.38 eV بدست آمد. این نتایج به وضوح نشان می‌دهند که افزایش زمان واکنش هیدروترمال منجر به کاهش سیستماتیک و قابل توجه انرژی شکاف نوار می‌شود. این کاهش می‌تواند به عوامل متعددی از جمله افزایش اندازه ریزبلورک‌ها و در نتیجه کاهش اثر محدودیت کوانتومی، کاهش تنش شبکه بلوری و

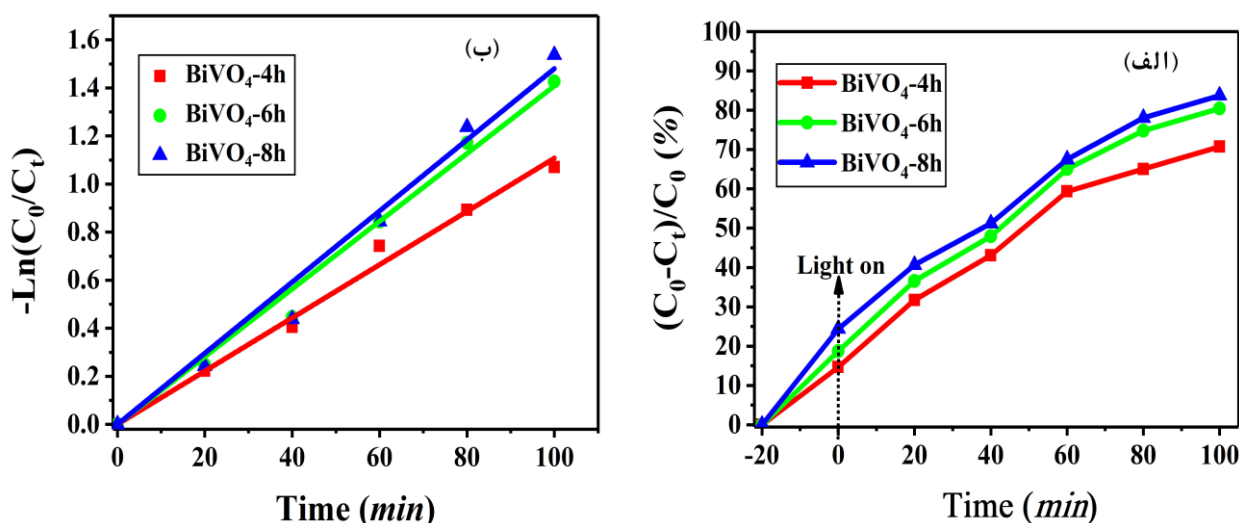


شکل ۹ - (الف) طیف های بازتاب پخش فرابنفش- مرئی و (ب) نمودار Tauc برحسب انرژی فوتون برای نانو فوتوکاتالیست های BiVO_4 سنتز شده در زمان های مختلف واکنش هیدروترمال

نمودارهای سینتیکی متناظر در شکل ۱۰-ب ارائه شده اند. خطی بودن مناسب این نمودارها با ضرایب تعیین بالا ($R^2 > 0.99$) 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 $\text{BiVO}_4\text{-4h}$ ، $\text{BiVO}_4\text{-6h}$ و $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ به ترتیب 0.110 min^{-1} ، 0.140 min^{-1} و 0.148 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.

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 $\text{BiVO}_4\text{-4h}$ ، $\text{BiVO}_4\text{-6h}$ و $\text{BiVO}_4\text{-8h}$ 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.



شکل ۱۰ - نمودار مقایسه ای (الف) فعالیت فوتوکاتالیستی و (ب) سینتیک تخریب نوری متیلن بلو بر روی فوتوکاتالیست‌های BiVO₄ سنتز شده در زمان‌های مختلف واکنش هیدروترمال

هیدروترمال نه تنها یک پارامتر کمی، بلکه ابزاری کیفی و قدرتمند برای تنظیم هم زمان خواص نوری و انتقال بار در فوتوکاتالیست BiVO₄ محسوب می‌شود.

در راستای ارزیابی جایگاه عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای BiVO₄ سنتز شده در این پژوهش، مقایسه‌ای با برخی گزارش‌های پیشین انجام شد. نمونه BiVO₄-8h با دستیابی به بازده تخریب ۸۴٪ متیلن بلو طی ۱۲۰ min تحت تابش لامپ متال هالید ۱۵۰ وات، عملکردی قابل توجه از خود نشان داد. این مقدار در مقایسه با نانوذرات BiVO₄ گزارش شده توسط وانگ^۱ و همکاران با بازده ۷۸٪ پس از ۲۴۰ min تابش [۳۲] و نیز نانو ساختارهای BiVO₄ گزارش شده توسط ژائو^۲ و همکاران [۳۳] برای تخریب یون Cr⁶⁺ با بازده ۱۲٪ پس از ۹۰ min [۳۳] برتری محسوب می‌شود. همچنین، نمونه میکرو حفره‌های BiVO₄ گزارش شده توسط زولکیفیلی^۳ و همکاران بازده بالاتری (۹۴٪) نشان داده‌اند [۳۴]، این مقدار پس از ۲۱۰ min تابش حاصل شده است. عملکرد کاتالیست حاضر به وضوح برتر از نانوذرات BiVO₄ گزارش شده توسط گائو (GaO) در تخریب فنول (۱۵/۱۲٪ پس از ۲۱۰ min) می‌باشد [۳۰]. این بهبود عملکرد را می‌توان به بهینه‌سازی هم زمان ریز ساختار و خواص نوری از طریق کنترل زمان هیدروترمال نسبت داد که منجر به جذب نور مرئی کارآمدتر و انتقال بار مؤثرتر شده است.

نتایج آنالیز کمی XRD (جدول ۱) نشان می‌دهند که با افزایش زمان واکنش هیدروترمال از ۴ h به ۸ h، اندازه ریز بلورک‌ها افزایش یافته و هم زمان کرنش شبکه (ε) و چگالی نابجایی (δ) کاهش پیدا کرده است. این تغییرات حاکی از بلوغ کریستالی و کاهش عیوب ساختاری در نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های طولانی‌تر است. یک شبکه بلوری منظم‌تر با نقص‌های کمتر می‌تواند مسیرهای انتقال حامل بار را بهبود بخشیده و احتمال باز ترکیب الکترون - حفره را کاهش دهد. از سوی دیگر، نتایج UV-Vis DRS کاهش قابل توجه انرژی شکاف نوار (حدود eV ۰/۴۵) را با افزایش زمان سنتز نشان می‌دهد که عمدتاً به کاهش محدودیت کوانتومی ناشی از افزایش اندازه ریز بلورک‌ها نسبت داده می‌شود. شکاف نوار باریک‌تر منجر به جذب کارآمدتر نور مرئی و تولید تعداد بیشتری حامل بار در واحد زمان می‌شود. براین اساس، بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه‌های با زمان سنتز طولانی‌تر را می‌توان حاصل هم‌افزایی دو عامل کلیدی دانست: (۱) بهبود انتقال بار ناشی از افزایش بلورینگی و کاهش عیوب شبکه، که منجر به کاهش باز ترکیب حامل‌ها می‌شود؛ (۲) افزایش جذب نوری در ناحیه مرئی به دلیل کاهش انرژی شکاف نوار. در این میان، نمونه BiVO₄-8h با برخورداری از تعادل بهینه میان اندازه ریز بلورک و کیفیت بلوری، بالاترین ثابت سرعت و بیشترین بازده تخریب را از خود نشان می‌دهند که زمان

کاهش یافته است، که بیانگر بهبود بلورینگی و تکامل ساختار کریستالی است. تصاویر FE-SEM نیز رشد ذرات و تکامل مورفولوژی تجمع یافته با سطح صاف تر و یکنواخت تر را تأیید کرد، که موجب افزایش سطح فعال برای تعامل با نور و آلاینده ها می شود. نتایج FT-IR نشان دهنده حضور پایدار گروه های V-O و V=O و همچنین گروه های هیدروکسیل و آب جذب شده بر سطح نمونه ها بود، که نقش مهمی در تولید رادیکال های هیدروکسیل فعال و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی ایفا می کنند. طیف سنجی بازتاب پخشی UV-Vis نیز کاهش انرژی شکاف نوار از ۲/۸۳ eV به ۲/۳۸ eV را نشان داد، که موجب جذب کارآمدتر نور مرئی و تولید زوج های الکترون-حفره بیشتر شد. در ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیستی، بازده تخریب متیلن بلو تحت نور مرئی به طور سیستماتیک با افزایش زمان هیدروترمال افزایش یافت. بازده تخریب نمونه ها از ۷۰/۷۳٪ (BiVO₄-4h) به ۸۳/۷۴٪ (BiVO₄-8h) و ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول از ۰/۱۱۰ min⁻¹ به ۰/۱۴۸ min⁻¹ رسید. این بهبود عملکرد نشان دهنده هم افزایی 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 گسترده تر نور مرئی است. این مطالعه نشان داد که زمان هیدروترمال، فراتر از یک پارامتر فرایندی ساده، به عنوان یک ابزار قدرتمند برای مهندسی ریزساختار و ارتقای عملکرد فوتوکاتالیستی BiVO₄ عمل می کند، بدون آن که نیازی به دوپینگ یا طراحی سامانه های پیچیده باشد. نتایج ارائه شده، پایه ای علمی و کاربردی برای طراحی فوتوکاتالیست های پایدار، کارآمد و قابل توسعه برای حذف آلاینده های آلی در محیط های آبی فراهم می آورد.

۵. تعارض در منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض در منافی را اعلام نکرده اند.

۶. سپاسگزاری

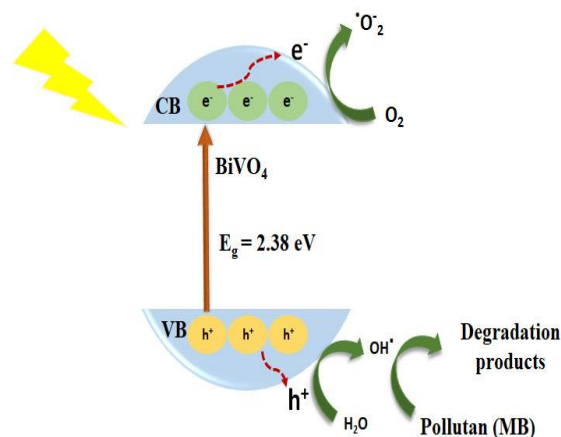
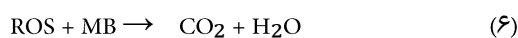
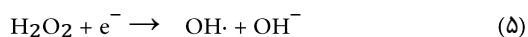
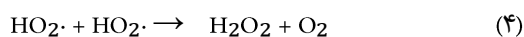
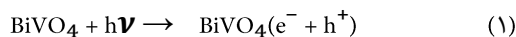
نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه حمایت از این پژوهش اعلام می کنند.

۷. منابع

- [۱] Lotfi S, Ouardi ME, Ahsaine HA, Assani A. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A

۳-۵ مکانیزم پیشنهادی تخریب فوتوکاتالیستی MB

مکانیزم احتمالی تخریب متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست های BiVO₄ تحت تابش نور مرئی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با جذب فوتون های نور مرئی، الکترون ها از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) منتقل شده و زوج های الکترون - حفره تولید می شوند. حفره های فوتوبرانگیخته با اکسید کردن آب یا یون های هیدروکسیل، رادیکال های OH· تولید می کنند، در حالی که الکترون های موجود در نوار هدایت احیای اکسیژن مولکولی، رادیکال های سوپراکسید (O₂⁻) را ایجاد می - نمایند. این گونه های فعال اکسیژن (ROS) نقش اصلی را در تخریب MB ایفا می کنند، همان طور که در واکنش های (۱) تا (۶) نشان داده شده است [۳۵-۳۸]:



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

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، اثر زمان واکنش هیدروترمال بر ریزساختار، خواص نوری و عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ساختارهای BiVO₄ به صورت نظام مند بررسی شد. تحلیل کمی پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش زمان سنتز از ۴ h به ۸ h، اندازه ریزبلورکها به طور تدریجی افزایش یافته و هم زمان کرنش شبکه و چگالی نابجایی

- [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 BiVO₄ 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 Bi₂S₃/BiVO₄ 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 BiVO₄-Bi₂S₃ 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, Lubner S, et al. Hydrothermally Synthesized BiVO₄: 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 BiVO₄ 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 BiVO₄: 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 Cs₃Bi₂I₉/BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 BiVO₄ 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 BiVO₄/CdS/Fe₂O₃ 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 TiO₂/ZnO photocatalyst. *Journal of Fuel Chemistry Technology.* 2025;53(3):348-59.
- [۳۰] Wang S, Li C, Qi Y, Zhang J, Wang N, Liu M, et al. Etched BiVO₄ photocatalyst with charge separation efficiency exceeding 90%. *Nat Commun.* 2025;16(1):3776.
- [۳۱] Sharma R, Singh S, Verma A, Khanuja M. Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedra. *Journal of Photochemistry Photobiology B: Biology.* 2016;162:266-72.
- [۳۲] Haghighatzadeh A, Mazinani B, Abdolapour Salari M. Coating of Ordered Large-Pore Mesoporous Silica with TiO₂ Nanoparticles and Evaluation of Its Photocatalytic Activity. *Acta Phys Pol A.* 2017;132(3):420-2.
- [۳۳] Gao X, Wang Z, Zhai X, Fu F, Li W. The synthesize of lanthanide doped BiVO₄ and its enhanced photocatalytic activity. *J Mol Liq.* 2015;211:25-30.
- [۳۴] 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.
- [۳۵] Atai Dil M, Haghighatzadeh A, Mazinani B. Photosensitization effect on visible-light-induced photocatalytic performance of TiO₂/chlorophyll and flavonoid nanostructures: Kinetic and isotherm studies. *Bulletin of Materials Science.* 2019;42(5):248.
- [۳۶] 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.
- [۳۷] Yogamalar R, Srinivasan R, Vinu A, Ariga K, Bose AC. X-ray peak broadening analysis in ZnO



- 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 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanorods. *Inorganic Chemistry Communications.* 2024;168:112890.
- 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 BiVO_4 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 $\text{n-BiVO}_4/\text{p-MoS}_2$ 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 BiVO_4 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-



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 Boroujerdnia², Marzeh Ataei Dil³

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

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

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

Abstract

In this study, the microstructure control and photocatalytic performance optimization of bismuth vanadate (BiVO₄) were investigated by adjusting the hydrothermal reaction time. BiVO₄ 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 BiVO₄ 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