

ساخت لایه‌های نازک وانادات بیسموت و بررسی خصوصیات ساختاری، نوری و فوتوکاتالیستی آنها

نسربین قزکوب^۱ * و معصومه نادری^۲

۱- گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۲- گروه فیزیک، واحد رامهرمز، دانشگاه آزاد اسلامی، رامهرمز، ایران.

چکیده

در این پژوهش، لایه‌های نازک وانادات بیسموت (BiVO_4) به روش حرارتی ساخته شدند. از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS)، طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای مطالعه ساختار بلوری، ریخت شناسی، خواص نوری و فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک استفاده شد. از داده‌های الگوی پراش پرتوی ایکس مشخص شد که لایه‌های نازک با فاز خالص تک‌میل ساخته شده‌اند. آنالیزهای EDS و FTIR نشان دادند که لایه‌های نازک حاوی هیچ عنصر ناخالصی نیستند. از بررسی تصویر FESEM معلوم شد که متوسط اندازه طول لایه‌های نازک برابر ۱/۴۲ میکرومتر است. با استفاده از آنالیز UV-Vis شکاف نوری ۲/۲۱ الکترون ولت حاصل شد که در محدوده نور مرئی قرار دارد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک وانادات بیسموت در تجزیه رنگ قرمز کنگو نشان داد که این نوع نانوساختار وانادات بیسموت با فاز تک‌میل، برای استفاده فوتوکاتالیستی و تجزیه مواد آلی به کمک نور خورشید مناسب است.

واژه‌های کلیدی: وانادات بیسموت، لایه‌های نازک، تک میل، فوتوکاتالیستی، قرمز کنگو.

ایمیل نویسنده مسئول: nghazkoob@yahoo.com

۱- مقدمه

گسترش صنعتی شدن و تولید زباله‌های خطرناک صنعتی مانند آلاینده‌های آلی به طور عمده موجب آلودگی محیط زیست شده است. تخلیه مداوم آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها در منابع آب منجر به آلودگی آب شده که نه تنها بر سلامت انسان، بلکه بر زندگی آبزیان تأثیرات مخرب می‌گذارد [۱]. مواد فوتوکاتالیست به دلیل پایداری بالا، غیر سمی بودن، مقاومت در برابر خوردگی و عدم ایجاد آلودگی ثانویه گزینه مناسبی جهت تخریب ترکیب‌های آلی برای تصفیه هوا و تجزیه رنگ‌های صنعتی هستند. به دلیل مزایای اقتصادی و زیست محیطی، تحقیقات روی فوتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی و نور خورشید اهمیت فراوانی یافته است [۲]. وانادات بیسموت (BiVO_4) ماده‌ای نیم‌رسانا با شکاف انرژی مستقیم است که به دلیل ویژگی‌هایی مانند غیر سمی بودن، شکاف انرژی کوچک، مقاومت در برابر خوردگی و قطبش ذاتی حاصل از زوج الکترون‌های تراز انرژی $6s^2$ جهت حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی در زیر نور مرئی بسیار مورد

توجه قرار گرفته است [۳]. اولین بار کودو و همکاران تحقیقاتی پیرامون تولید اکسیژن با استفاده از فوتوکاتالیست وانادات بیسموت در حضور نیترات نقره و تحت تابش نور مرئی انجام دادند [۴].

وانادات بیسموت یک اکسید فلزی سه‌تایی است که دارای سه فاز بلوری شیلایت چهارگوشی، شیلایت تک‌میل و زیرکون چهارگوشی است [۵]. فاز چهارگوش دارای شکاف انرژی حدود ۲/۹ الکترون‌ولت است که در ناحیه فرابنفش، نوار جذب دارد؛ ولی فاز تک‌میل با شکاف حدود ۲/۳ الکترون‌ولت دارای جذب در ناحیه مرئی و فرابنفش است [۶]. معمولاً فاز تک‌میل در دماهای بالا و فاز چهارگوشی در محیط آبی و در دماهای پایین به دست می‌آیند [۵]. بررسی‌ها نشان داده که حرارت دادن فاز زیرکون چهارگوشی تا دمای حدود ۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد باعث تولید شیلایت تک‌میل می‌شود. هم‌چنین در دمای حدود ۲۲۵ درجه سانتی‌گراد، فاز

¹ Kudo

² tetragonal sheelite

³ monoclinic sheelite

⁴ tetragonal zircon

نشده است. سطح فعال لایه‌های نازک از نانوذره‌ها بیشتر است و چون افزایش سطح فعال باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود پس انتظار می‌رود که با استفاده از لایه‌های نازک وانادات بیسموت با فاز تک‌میل، فعالیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه رنگ قرمز کنگو افزایش یابد. پس بررسی این موضوع، هدف این پژوهش قرار گرفت. در این مقاله لایه‌های نازک وانادات بیسموت با فاز تک میل به روش حرارتی ساخته شدند. خصوصیات ساختاری، ریخت‌شناسی، نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک تحت تابش نور مرئی برای تجزیه رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش ساخت

مواد اولیه مورد نیاز برای ساخت لایه‌های نازک وانادات بیسموت، از شرکت مرک و با خلوص بالا تهیه شدند. ۲٫۲۱ گرم کلرید بیسموت (BiCl_3) و ۱٫۰۵ گرم ستیل تری متیل آمونیوم برومید ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) با نام اختصاری CTAB به ۶۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) افزوده شد و به مدت ۵۰ دقیقه هم زده شد. ۲٫۸۰ گرم سدیم اورتو وانادات (Na_3VO_4) به آرامی به محلول افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد تا محلولی زرد رنگ حاصل شد [۲۸]. محلول به یک اتوکلاو با ظرفیت ۱۴۰ میلی لیتر منتقل شده و در دمای ۱۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت حرارت داده شد. در ادامه اتوکلاو تا دمای اتاق خنک شد و محصول نهایی با سانتریفیوژ جمع آوری شد. رسوب به دست آمده چندین بار با اتانول و آب یون‌زدایی شده شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد [۲۸].

۲-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک وانادات بیسموت تحت تابش نور مرئی جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفت. لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات، برای منبع تابش استفاده شد. فاصله بین لامپ و سطح محلول حدود ۵ سانتی‌متر تنظیم شد. جهت جلوگیری از افزایش دمای محلول، تهویه‌ای درون راکتور فوتوکاتالیست قرار داده شد. مقدار ۳۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد. ابتدا در وضعیت تاریکی، محلول به مدت یک ساعت هم زده شد تا بین جذب و واجذب آلاینده و فوتوکاتالیست تعادل برقرار شود. سپس در وضعیت تابش، در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه‌ای، ۵ میلی‌لیتر از محلول برداشته شده و برای جداسازی لایه‌های نازک از محلول، از سانتریفیوژ استفاده کرده و در ادامه از نمونه‌ها طیف جذبی UV-Vis گرفته شد.

شیلایت چهارگوشی به شیلایت تک‌میل تبدیل می‌شود [۶،۵]. طبق نتایج پژوهش‌های متعدد، فاز تک‌میل به دلیل کوچکتر بودن اندازه شکاف انرژی و بیشینه جذب در طول موج حدود ۵۱۵ نانومتر، بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی را در میان سه فاز وانادات بیسموت دارد [۸،۷]. چون هدف این پژوهش بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت است لذا از جمله اهداف این پژوهش، ساخت نانوساختاری از وانادات بیسموت با فاز خالص تک‌میل است.

از روش‌های مختلفی مانند واکنش حالت جامد [۹]، احتراقی [۱۰]، سل‌ژل [۱۱]، هم‌رسوبی [۱۲] و حرارتی [۱۳] برای ساختن وانادات بیسموت با فاز تک‌میل استفاده شده است. جهت افزایش سطح فعال این فوتوکاتالیست و بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی آن، ریخت‌های مختلف آن مثل نانویاف [۱۴]، نانومیله [۱۴]، نانوکفچه [۱۵]، گل-مانند [۱۶]، صفحه-مانند و مکعب-مانند [۱۷] با محققان ساخته شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در زمینه فوتوکاتالیستی، از نانوساختارهای وانادات بیسموت جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ‌هایی مانند رودامین بی [۱۸]، متیلن بلو [۱۸]، متیل اورانژ [۱۹] و اسید اورانژ ۱۰ [۲۰] استفاده شده است.

رنگ قرمز کنگو ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) یک آلاینده آلی است که در صنایعی مانند پلاستیک، نساجی، چاپ و کاغذ سازی کاربرد فراوان دارد. یک مولکول آن، شامل دو مولکول بنزیدین و نفتیونیک اسید است که بوسیله دو گروه آزو ($-\text{N}=\text{N}-$) به هم متصل شده‌اند. بخش سمی این رنگ، بنزیدین است که باعث سرطان‌زایی و سمیت‌های مختلف برای گیاهان، جانوران و انسان‌ها می‌شود [۲۱]. از روش‌های مختلفی جهت حذف رنگ قرمز کنگو استفاده شده است ولی برخی از روش‌ها دارای مشکلاتی هستند. به عنوان مثال، حذف این رنگ با فناوری فیلتراسیون غشایی اغلب با رسوب غشاء و تولید لجن همراه است. در حالی که تجزیه فوتوکاتالیستی، روشی غیر سمی است که آلودگی ثانویه ایجاد نمی‌کند [۲۲]. نانوکامپوزیت‌های وانادات بیسموت مانند Co@Na-BiVO_4 [۲۳]، $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [۲۴]، $\text{MIL-125-NH}_2/\text{BiVO}_4$ [۲۵] و $\text{MoS}_2/\text{Mg(OH)}_2/\text{BiVO}_4$ [۲۶] جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در گزارش قبلی ما، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل، که به روش هم‌رسوبی ساخته شدند، جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفته است [۲۷]. اما از بررسی بیشتر پژوهش‌های انجام شده، معلوم شد که گزارشی در مورد تجزیه این رنگ تحت تابش نور مرئی با لایه‌های نازک وانادات بیسموت با فاز بلوری تک میل انجام

1 nanofiber

2 nanorod

3 flower-like

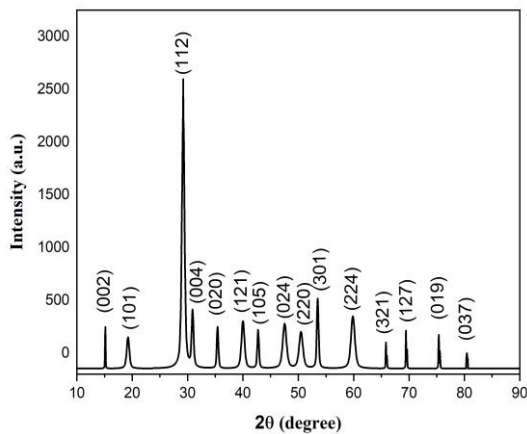
4 plate-like

5 cuboid-like

$$\frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab}}{\sin^2\gamma} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad (2)$$

$$(3) \quad V_m = abc \sin \gamma$$

لازم به ذکر است که طول موج پرتوی ایکس با لامپ آند مس برابر $\lambda = 0.054181 \text{ nm}$ است. β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است. برای لایه‌های نازک و انادات بیسموت، مقادیر متوسط اندازه بلورکها، ثابت‌های شبکه (a, b, c)، زاویه γ و حجم سلول واحد به ترتیب برابر 31.24 nm ، 5.20 nm ، 5.13 nm ، 11.52° و 90.43° و 307.27 \AA^3 حاصل شد که با مرجع شماره [۳۱] هم‌خوانی دارد.



شکل ۱: الگوی پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک و انادات بیسموت.

۳-۲- بررسی تصویر FESEM

تصویر FESEM لایه‌های نازک و انادات بیسموت و نمودار توزیع اندازه طول لایه‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است. تصویر نشان می‌دهد که نمونه‌ها دارای ساختار لایه‌ای نازک منحنی مانند با طول متوسط $1.42 \text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر هستند و خطای اندازه‌گیری حدود $\pm 8 \text{ nm}$ نانومتر است.

در فرایند فوتولیز، رنگ‌ها بدون حضور فوتوکاتالیست و در مدت زمان طولانی نیز در مقابل تابش نور تجزیه می‌گردند. اما مشکل آن است که گاهی در این فرایند رنگ آلی کاملاً به مواد بی‌ضرر تبدیل نشده و به مواد سمی‌تر تجزیه می‌شود [۲۹]. جهت حذف اثر فوتولیز از فرایند فوتوکاتالیستی، آزمایش فوتولیز مربوط به رنگ قرمز کنگو هم انجام شد. در این آزمایش، محلول حاوی 35 mg میلی‌گرم از فوتوکاتالیست و رنگ قرمز کنگو با غلظت 20 mg میلی‌گرم بر لیتر به مدت زمان 105 min دقیقه در معرض تابش نور مرئی قرار گرفت. در فواصل زمانی 15 min دقیقه‌ای، 5 mL میلی‌لیتر از محلول را برداشته و با استفاده از سانتریفیوژ، جداسازی لایه‌های نازک از محلول انجام شده و در ادامه از نمونه‌ها طیف جذبی UV-Vis گرفته شد.

۳-۲- دستگاه‌های آنالیز

ساختار بلوری نمونه‌ها با آنالیز پراش پرتوی ایکس (XRD) دستگاه پرتو ایکس مدل PW 1840 ساخت شرکت فیلیپس با تابش $\text{CuK}\alpha$ به طول موج 1.5418 \AA آنگستروم و در گستره زاویه‌ای 10° تا 90° درجه بررسی شد. برای ریخت‌شناسی و شناسایی عنصری نمونه‌ها به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل SIGMA VP ساخت شرکت ZEISS کشور آلمان و طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS) ساخت شرکت Oxford Instrument کشور انگلستان استفاده شد. پیوندهای شیمیایی با طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل VERTEX 70 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان مشخص شد. شکاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Photonix Ar (P. P. CO. Ltd) ساخت کشور ایران اندازه‌گیری شد.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- بررسی پراش پرتوی ایکس

شکل (۱) الگوی پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک و انادات بیسموت را نشان می‌دهد. الگوی پراش با کارت JCPDS به شماره $01-075-1867$ که مربوط به و انادات بیسموت با فاز بلوری تک میل است، تطابق کامل دارد. قله اضافی مربوط به حضور ناخالصی در الگوی پراش مشاهده نشد. اندازه بلورکها (D) از طریق رابطه شرر (۱) تعیین شد. مشخصات ساختاری نمونه‌ها با فاز تک میل یعنی ثابت‌های شبکه (a, b, c)، زاویه γ و حجم سلول واحد (V_m) با استفاده از روابط (۲) و (۳) به دست آمدند [۳۰].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

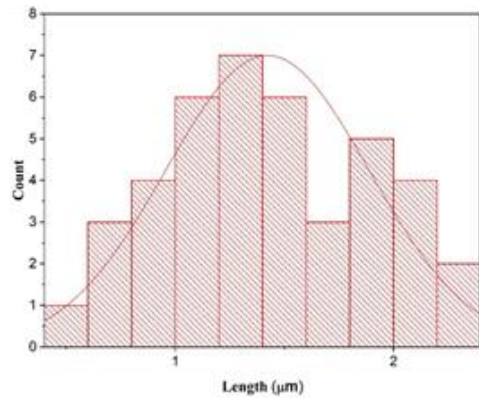
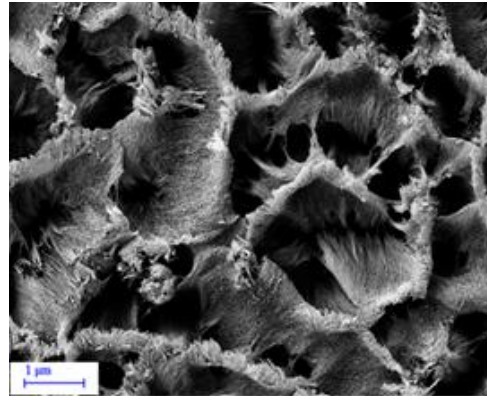
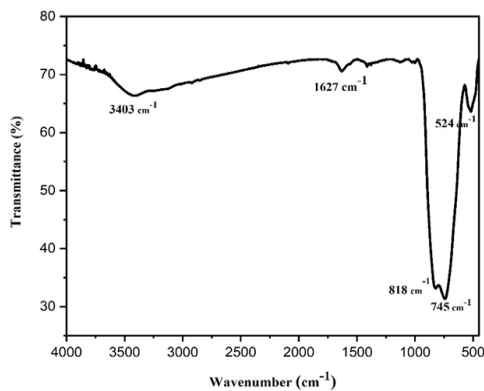
¹ Photolysis

² full width at half maximum

۳-۴- طیف سنجی FTIR

طیف FTIR لایه‌های نازک وانادات بیسموت در محدوده cm^{-1} ۴۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ در شکل (۴) آورده شده است. قله جذبی در حدود cm^{-1} ۱۶۲۷ و cm^{-1} ۳۰۴۳ به دلیل ارتعاشات کششی و خمشی مولکول‌های H_2O جذب شده روی سطح ماده است. در محدوده cm^{-1} ۶۴۵ تا cm^{-1} ۸۶۰ و در حدود cm^{-1} ۵۲۴، قله‌های جذبی اصلی ماده مشاهده می‌شوند که این قله‌ها مربوط به ارتعاشات کششی V-O-V و Bi-O و وانادات بیسموت با فاز بلوری تک میل است [۳۲،۳۰].

شکل ۴: آنالیز FTIR لایه‌های نازک وانادات بیسموت.



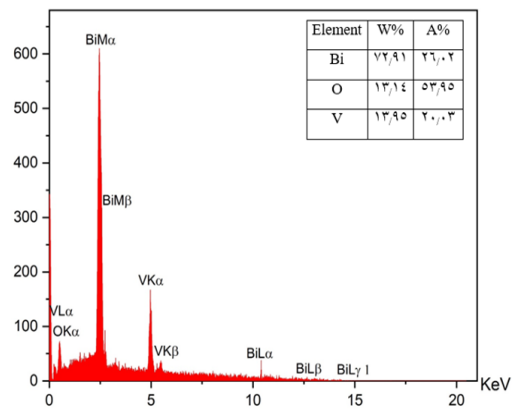
شکل ۲: تصویر FESEM از لایه‌های نازک وانادات بیسموت و نمودار توزیع اندازه طول لایه‌ها.

۳-۵- طیف سنجی UV-Vis

با استفاده از طیف سنج UV-Vis، طیف جذبی لایه‌های نازک وانادات بیسموت به دست آمد. وانادات بیسموت جزء مواد نیم‌رسانا است که شکاف انرژی مستقیم دارد [۳۳]. یکی از روش‌های اندازه‌گیری شکاف انرژی نوری استفاده از رابطه تاک ($\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2}$) است [۳۴]. که در این رابطه، $h\nu$ انرژی فوتون‌های فرودی، A مقدار ثابت، α ضریب جذب نوری و E_g اندازه شکاف انرژی نوری است. مقدار n به نوع انتقال نوری بستگی دارد که برای شکاف مستقیم برابر ۱ است. در روش تاک، رسم خط قابل انعطاف بوده و با خط همراه است؛ لذا جهت بالا بردن دقت اندازه‌گیری شکاف انرژی نوری نمونه‌ها از روش مشتق اول جذب (dA/dE) استفاده شد [۳۵]. طیف جذب و مشتق اول جذب انرژی در شکل (۵) آورده شده است. شکاف نوری وانادات بیسموت ۲٫۲۱ الکترون ولت به دست آمد و با استفاده از رابطه $E=hc/\lambda$ ، طول موج جذب بیشینه حدود ۵۶۱ nm حاصل شد که در محدوده نور مرئی قرار داشته و با نتایج مرجع شماره [۳۶] هم‌خوانی دارد.

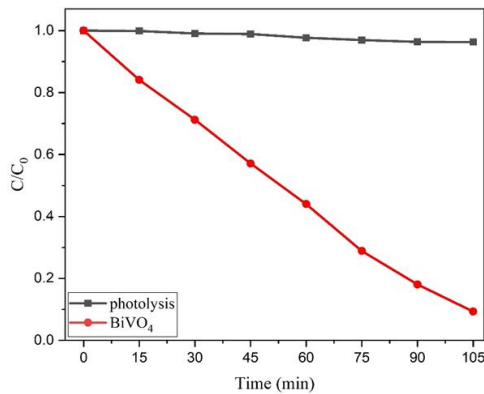
۳-۳- آنالیز EDS

تصویر EDS لایه‌های نازک وانادات بیسموت در شکل (۳) آورده شده است. این آنالیز جهت تحلیل عناصر موجود در لایه‌های نازک انجام شد. در تصویر عناصر Bi، O و V مربوط به وانادات بیسموت ($BiVO_4$) است و عنصر ناخالصی مشاهده نشد. مقادیر درصد اتمی و وزنی عناصر Bi، O و V در جدول درون شکل آورده شده است.



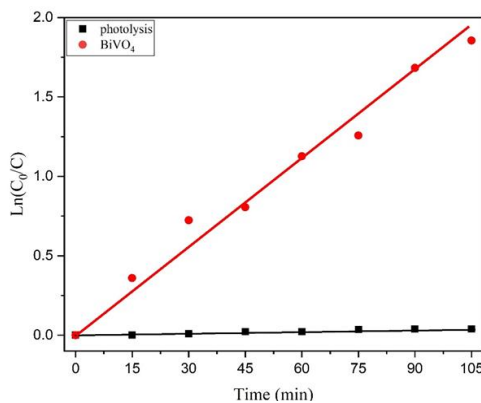
شکل ۳: آنالیز EDS لایه‌های نازک وانادات بیسموت.

میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک و انادات بیسموت در شکل (۷) آمده است. در این نمودار C_0 و C غلظت اولیه آلاینده و غلظت آلاینده در زمان t را نشان می‌دهد. به دلیل اثر ناچیز آزمایش فوتولیز، از تأثیر آن در فرایند فوتوکاتالیستی صرف نظر شد.

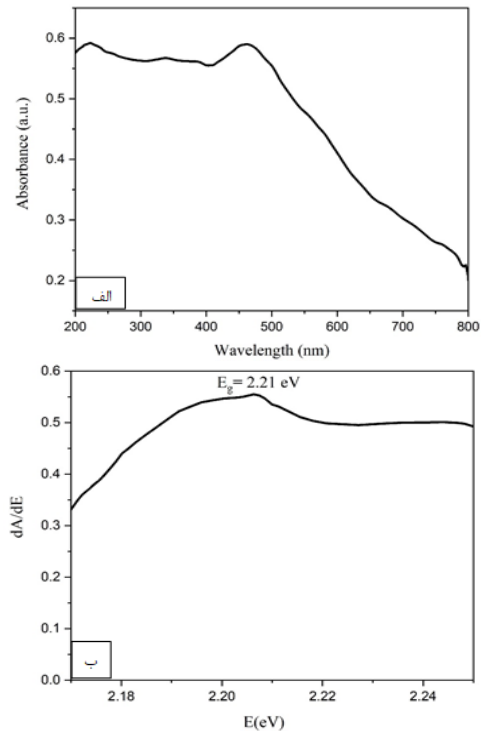


شکل ۷: میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک و انادات بیسموت.

برای سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده، از مدل سینتیکی مرتبه اول ($-\ln \frac{C}{C_0} = kt$) استفاده شد [۳۰] که k ثابت سرعت تجزیه رنگ است. در شکل (۸) نمودار سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک و انادات بیسموت آمده است. فرم خطی نمودار نشانه آن است که تجزیه رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک و انادات بیسموت به خوبی از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌نماید و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر 0.0186 min^{-1} حاصل شد.

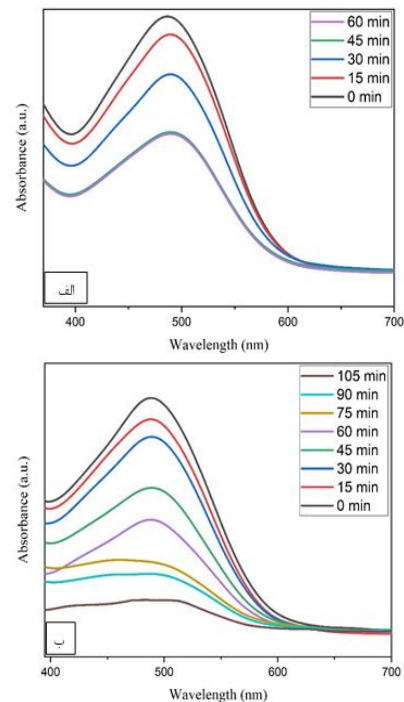


شکل ۸: نمودار $\ln(C_0/C)-t$ برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک و انادات بیسموت.



شکل ۵: طیف جذب (الف) و نمودار مشتق اول جذب (ب) برای محاسبه شکاف نوری لایه‌های نازک و انادات بیسموت.

۳-۶- بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی
شکل (۶)، طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به عملکرد فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک و انادات بیسموت در مرحله تاریکی و روشنایی را نشان می‌دهد.



شکل ۶: فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک و انادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو در مرحله تاریکی (الف) و روشنایی (ب).

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، لایه‌های نازک وانادات بیسموت (BiVO_4) با فاز تک‌میل، به روش حرارتی ساخته شدند. الگوی پراش پرتوی ایکس نشانگر تشکیل فاز خالص تک‌میل برای لایه‌های نازک است. آنالیزهای EDS و FTIR نشان دادند که لایه‌های نازک حاوی عنصر ناخالصی نیستند. از بررسی تصویر FESEM مشخص شد که متوسط اندازه طول لایه‌های نازک برابر $1.42 \mu\text{m}$ میکرومتر است. آنالیز UV-Vis شکاف نوری 2.21 eV الکترون ولت را نشان داد که در محدوده نور مرئی قرار داد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی لایه‌های نازک وانادات بیسموت در تجزیه رنگ قرمز کنگو نشان داد که این نوع نانو ساختار وانادات بیسموت با فاز تک‌میل، گزینه مناسبی جهت استفاده فوتوکاتالیستی و تجزیه مواد آلی به کمک نور خورشید است.

سپاسگزاری

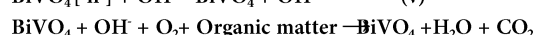
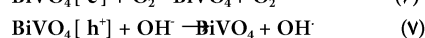
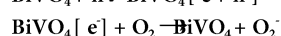
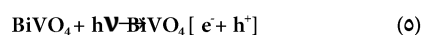
نویسندگان این مقاله بدینوسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

۵. منابع

- [1] Rokesh K, Sakar M, Trong-On D. Integration of aminosilicate functionalized-fullerene (C_{60}) QDs on bismuth vanadate (BiVO_4) nanolayers for the photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant. *Catalysis Today*. 2023;407: 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.006>.
- [2] Gomes LE, Plaça LF, Rosa WS, Gonçalves RV, Ullah S, Wender H. Increasing the Photocatalytic Activity of BiVO_4 by Naked $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nanoparticle. *Cocatalysts Photochem*. 2022;2(4):866-879. <https://doi.org/10.3390/photochem2040055>.
- [3] Arunachalam P, Nagai K, Amer MS, Ghanem MA, Ramalingam RJ, Al-Mayouf AM. Recent developments in the use of heterogeneous semiconductor photocatalyst based materials for a visible-light-induced water-splitting system-a brief review. *Catalysts*. 2021; 11(2): 1-27. <https://doi.org/10.3390/catal11020160>.
- [4] Kudo A, Omori K, Kato H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO_4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*. 1999;121(49): 11459-11467. <https://doi.org/10.1021/ja992541y>.
- [5] Rodrigues MHM, Borges KCM, Tello ACM, Roca RA, Gonçalves RF, Silva ABF, Longo E, Godinho MJ. Effect of pH on the synthesis of BiVO_4 to improve photocatalysis and antimicrobial properties. *Materials*

استفاده شده است. البته در سایر پژوهش‌ها از نانو ساختارهای متفاوت این ترکیب برای تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده است. در پژوهش‌های پیشین ما، از نانوذرات وانادات بیسموت و نانوسیم‌های وانادات بیسموت جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شد. در هر دو پژوهش از لامپ زنون با توان 100 W وات استفاده شد. فوتوکاتالیست به 100 mL میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت 20 mg/L میلی گرم بر لیتر افزوده شد و فرآیند تجزیه رنگ به مدت زمان 105 دقیقه بررسی شد. برای نانوذرات وانادات بیسموت، مقدار 60 mg میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به رنگ افزوده شد و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر 0.110 min^{-1} [27] حاصل شد ولی برای نانوسیم‌های وانادات بیسموت، 35 mg میلی‌گرم از فوتوکاتالیست افزوده شده و ثابت تجزیه رنگ 0.186 min^{-1} [30] به دست آمد. در پژوهش دیگری، از روش افزایش رادیکال هیدروکسیل برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده و فعالیت فوتوکاتالیستی در حضور H_2O_2 بررسی شد و با استفاده از لامپ 400 W وات و افزودن مقدار 100 mg میلی‌گرم فوتوکاتالیست به 100 mL میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت 5 mg/L میلی گرم بر لیتر، در مدت زمان 90 دقیقه، ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو برابر 0.0022 min^{-1} حاصل شد [40]. ولی در پژوهش حاضر، با استفاده از لامپ زنون 100 W وات و افزودن 35 mg میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به 100 mL میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت 20 mg/L میلی گرم بر لیتر و در مدت زمان 105 دقیقه، ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو با لایه‌های نازک وانادات بیسموت برابر 0.186 min^{-1} به دست آمد و نشانگر آن است که در مقایسه با سایر پژوهش‌ها، استفاده از لایه‌های نازک وانادات بیسموت با فاز تک‌میل موجب بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو شده است.

زمانی که لایه‌های نازک وانادات بیسموت با فاز تک میل به آلاینده‌های آلی افزوده شده و تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرند، در اثر جذب تابش با لایه‌های نازک، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌روند و در سطح کاتالیست، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود. در ادامه، الکترون‌های نوار رسانش با مولکول‌های اکسیژن اندرکنش می‌دهند و رادیکال سوپراکسید حاصل می‌شود و حفره‌های موجود در نوار ظرفیت، OH^- را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌کنند. در بیان کلی، معادلات زیر بیانگر فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت با مواد آلی هستند [34].



(A)



- anchored on BiVO₄ nanorods. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(13): 8327-8337. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.193>.
- [15] Dong Q, Yang F, Liang F, Zhang Y, Xia D, Zhao W, Wu L, Liu X, Jiang Z, Sun C. Silver particle on BiVO₄ nanosheet plasmonic photocatalyst with enhanced photocatalytic oxidation activity of sulfadiazine. *Journal of Molecular Liquids*. 2021; 331: 115751. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115751>.
- [16] Wei Z, Xinyue T, Xiaomeng W, Benlin D, Lili Z, Jiming X, Yue F, Ni S, Fengxia Z. Novel p-n heterojunction photocatalyst fabricated by flower-like BiVO₄ and Ag₂S nanoparticles: Simple synthesis and excellent photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2019;361: 1173-1181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.120>.
- [17] Li W, Kong D, Yan T, Shi M, Kong D, Feng Y, Jing Z, You J. Alkali-treatment synthesis of bismuth vanadium oxide photocatalysts with different morphologies. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;286: 121296. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121296>.
- [18] Mohamed HEA, Sone BT, Khamlich S, Coetsee-Hugo E, Swart HC, Thema T, Sbiaa R, Dhlamini MS. Biosynthesis of BiVO₄ nanorods using *Callistemon viminalis* extracts: Photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Today*. 2021; 36(2): 328-335. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.119>
- [19] Van ND, Thuy NP, Hanh VN, Loan DT, Vuong DB, Thao TT, Khuyen HT. Low-temperature designing of BiVO₄ nanocubes with coexposed {0 1 0}/{1 1 0} facets for solar light photocatalytic degradation of methyl orange and diazinon. *Proceedings*. 2022;136: 109136. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109136>.
- [20] Rahimi B, Ebrahimi A, Mansouri N, Hosseini N. Photodegradation process for the removal of acid orange 10 using titanium dioxide and bismuth vanadate from aqueous solution. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2019;5(1): 43-60. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2019.01.04>.
- [21] Harja M, Buema G, Bucur D. Recent advances in removal of Congo Red dye by adsorption using an industrial waste. *Scientific Reports*. 2022;12: 6087. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10093-3>.
- [22] Oladoye PO, Bamigboye MO, Ogunbiyi OD, Akano MT. Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. *Groundwater for Sustainable Development*. 2022;19: 100844. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100844>.
- [23] Abid MZ, Rafiq K, Rauf A, Ahmad Shah SS, Jin R, Hussain E. Synergism of Co/Na in BiVO₄ Chemistry and Physics. 2023;296: 127198. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127198>.
- [6] Wang L, Shi X, Jia Y, Cheng H, Wang L, Wang Q. Recent advances in bismuth vanadate-based photocatalysts for photoelectrochemical water splitting. *Chinese Chemical Letters*. 2021;32(6): 1869-1878. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.11.065>.
- [7] Pedanekar RS, Shaikh SK, Rajpure KY. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*. 2020;20(8): 931-952. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>.
- [8] Pham VT, Dao BTT, Nguyen HTT, Tran NQ, Le Hang DT, Trung ND, Lee T, Bach LG, Nguyen TD. Substitution of V₅₊ in BiVO₄ with Ni₂₊ and the Improved Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Under White LED Light Irradiation. *Topics in Catalysis*. 2023;66: 2-11. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01615-4>.
- [9] Liang Z, Cao Y, Qin H, Jia D. Low-heating solid-state chemical synthesis of monoclinic scheelite BiVO₄ with different morphologies and their enhanced photocatalytic property under visible light. *Materials Research Bulletin*. 2016;84: 397-402. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.038>.
- [10] Zhang X, Li W, Jiang W, Xu Y, Liang J, Wu Q, Miao L. Facile synthesis of high colour rendering BiVO₄ yellow pigment via self-propagating combustion method. *Processing and Application of Ceramics*. 2022; 16(4): 335-340. <https://doi.org/10.2298/PAC2204335Z>.
- [11] Vignesh R, Mathy VPB, Geetha GV, Sivakumar R, Sanjeeviraja C. Temperature induced thermochromism of m-BiVO₄ thin films prepared by sol-gel spin coating technique. *Materials Letters*. 2021;285: 129200. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129200>.
- [12] Sharifi T, Crmaric D, Kovacic M, Popovic M, Rokovic MK, Kusic H, Jozić D, Ambrožić G, Kralj D, Kontrec J, Zener B, Stangar UL, Dionysiou DD, Bozic AL. Tailored BiVO₄ for enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(5): 106025. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106025>.
- [13] Hunge YM, Uchida A, Tominaga Y, Fujii Y, Yadav AA, Kang SW, Suzuki N, Shitanda I, Kondo T, Itagaki M, Yuasa M, Gosavi S, Fujishima A, Terashima C. Visible Light-Assisted Photocatalysis Using Spherical-Shaped BiVO₄ Photocatalyst. *Catalysts*. 2021; 11(4): 460. <https://doi.org/10.3390/catal11040460>.
- [14] Imran M, Yousaf AB, Farooq M, Kasak P. Enhancement of visible light-driven hydrogen production over zinc cadmium sulfide nanoparticles



- [32] Obregon S, Colon G. On the different photocatalytic performance of BiVO_4 catalysts for methylene blue and rhodamine B degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013;376: 40-47. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.04.012>.
- [33] Jayaraman V, Ayappan C, Mani A. Facile preparation of bismuth vanadate-sheet/carbon nitride rod-like interface photocatalyst for efficient degradation of model organic pollutant under direct sunlight irradiation. *Chemosphere*. 2022;287(2): 132055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132055>.
- [34] Liu S, Zhou H, Dai G, Wang W. Photocatalytic performance of sandwich-like BiVO_4 sheets by microwave assisted synthesis. *Applied Surface Science*. 2017;391(8): 542-547. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.184>.
- [35] Ji R, Zhao Z, Yu X, Chen M. Determination of rhodamine B in capsicol using the first derivative absorption spectrum. *Optik*. 2019;181:796-801. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.141>.
- [36] Nguyen VH, Bui QTP, Vo DVN, Lim KT, Bach LG, Do ST, Nguyen TV, Doan VD, Nguyen TD, Nguyen TD. Effective Photocatalytic Activity of Sulfate-Modified BiVO_4 for the Decomposition of Methylene Blue Under LED Visible Light. *Materials*. 2019;12(17): 2681. <https://doi.org/10.3390/ma12172681>.
- [37] Yang Y, Wan S, Li S, Wang R, Ou M, Liud B, Zhong Q. A large size BiVO_4 photoanode with high stability for efficient water oxidation and wastewater treatment coupled with H_2 evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023;11:1756-1765. <https://doi.org/10.1039/D2TA08347G>.
- [38] Bakhtiarnia S, Sheibani S, Billard A, Aubry E, Arab pour yazdi M. Deposition of nanoporous BiVO_4 thin-film photocatalyst by reactive magnetron sputtering: Effect of total pressure and substrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2022;32(3): 957-971. [https://doi.org/10.1016/S10036326\(22\)65846-1](https://doi.org/10.1016/S10036326(22)65846-1).
- [39] Bielinski AR, Gayle AJ, Lee S, Dasgupta NP. Geometric optimization of bismuth vanadate core-shell nanowire photoanodes using atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(44): 52063-52072. <https://doi.org/10.1021/acsmi.1c09236>.
- [40] Umabala AM, Suresh P, Prasada Rao AV. Effective visible light photocatalytic degradation of congo red and fast sulphon black F using H_2O_2 sensitized BiVO_4 . *Journal of Applicable Chemistry*. 2016;5(1): 248-254.
- microstructures for visible-light driven degradation of toxic dyes in water. *Nanoscale Advances*. 2023;5: 3247-3259. [10.1039/D3NA00048F](https://doi.org/10.1039/D3NA00048F).
- [24] Sajid MM, Bashir Khan S, Javed Y, Amin N, Zhang Z, Akhtar Shad N, Zhai H. Bismuth vanadate/MXene ($\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$) heterojunction composite: enhanced interfacial control charge transfer for highly efficient visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;28: 35911-35923. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13315-9>.
- [25] Fu B, Sun H, Liu J, Zhou T, Chen M, Cai Z, Hao D, Zhu X. Construction of MIL-125- $\text{NH}_2/\text{BiVO}_4$ Composites for Efficient Photocatalytic Dye Degradation. *ACS Omega*. 2022;7(30):26201-26210. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01862>.
- [26] Karthigaimuthu D, Ramasundaram S, Nisha P, Arjun Kumar B, Sriram J, Ramalingam G, Vijaibharathy P, Hwan Oh T, Elangovan T. Synthesis of $\text{MoS}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{BiVO}_4$ hybrid photocatalyst by ultrasonic homogenization assisted hydrothermal methods and its application as sunlight active photocatalyst for water decontamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2022;308(3): 136406. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136406>.
- [27] Ghazkoob N, Zargar Shoushtari M, Kazeminezhad I, Lari Baghal SM. Synthesis of BiVO_4 nanoparticles by the co-precipitation method and study the crystal structure, optical and photocatalytic properties of them. *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy (IJCM)*. 2020;28: 797-806. [10.29252/ijcm.28.3.797](https://doi.org/10.29252/ijcm.28.3.797).
- [28] Rokesh K, Sakar M, Do TO. Integration of aminosilicate functionalized-fullerene (C_{60}) QDs on bismuth vanadate (BiVO_4) nanolayers for the photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant. *Catalysis Today*. 2023;407: 252-259. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.006>.
- [29] Anisuzzaman SM, Joseph CG, Pang CK, Affandi NA, Maruja SN, Vijayan V. Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review. *ChemEngineering*. 2022;6(4):58. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6040058>.
- [30] Ghazkoob N, Naderi M. Synthesize and study of structural, optical and photocatalytic properties of bismuth vanadate nanowires. *Donyaye Nano*. 2023;18(69): 48-55. [20.1001.1.24765945.1401.18.69.5.9](https://doi.org/10.1001.1.24765945.1401.18.69.5.9).
- [31] Dong F, Wu Q, Ma J, Chen Y. Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO_4 nanorods tuned by temperature. *physica status solidi (a)*. 2009;206(1): 59-63. <https://doi.org/10.1002/pssa.200723519>.

Synthesize and investigation of structural, optical and photocatalytic properties of bismuth vanadate thin layers

N.Ghazkob^{*,1} and M.Naderi²

1.Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Ahvaz Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

2.Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University of Ramhormoz.,
Ramhormoz., Iran

Abstract:

In this research, hydrothermal method was used to made bismuth vanadate (BiVO_4) thin layers. The X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and visible-ultraviolet absorption spectroscopy (UV-Vis) to study the structure Crystal, morphology, optical and photocatalytic properties of thin layers were used. The XRD pattern confirmed the formation of monoclinic pure phase for thin layers. EDS and FTIR analyzes showed that the thin layers do not contain any impurity elements. From FESEM image analysis, it was found that the average length of thin layers is 1.42 micrometers. Using UV-Vis analysis, an optical gap of 2.21 eV was obtained, which is in the visible light range. Investigating the photocatalytic activity of bismuth vanadate thin layers in the photodegradation of Congo red dye showed that this type of bismuth vanadate nanostructure with a monoclinic phase is a suitable choice for photocatalytic use and decomposition of organic matter with the help of sunlight.

Keywords: "Bismuth vanadate", "thin layers", "Monoclinic", "Photocatalytic", "Congo red."