

ساخت نانومیله‌های وانادات بیسموت به روش حرارتی و بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

آن‌ها در تجزیه رنگ قرمز کنگو

نسرین قزکوب

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

Synthesis of bismuth vanadate nanorods by hydrothermal method and study of their photocatalytic activity in photodegradation of Congo red

Nasrin Ghazkoob

Department of Physics, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

Abstract

In this paper, Structural, optical and photocatalytic properties of bismuth vanadate nanorods were studied. The bismuth vanadate (BiVO_4) nanorods were made by thermal method in the presence of PEG (Polyethylene glycol) soft template. To study the nanorods, the X-ray diffraction analysis (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) were used. The X-ray diffraction pattern were indicated that the nanorods have a monoclinic structure and the results of XRD and EDS analysis showed that there did not any impurity element in nanorods. From the FESEM image, it was found that the average diameter and length of the nanorods are 37 and 439 nm, respectively. The UV-Vis analysis showed that the optical band gap of bismuth vanadate nanorods is 2.22 eV, which is in the visible light range. The photocatalytic activity of nanorods were evaluated by photodegradation of Congo red under visible light irradiation. According to the results of this research, bismuth vanadate nanorods with monoclinic structure is a good choice for the degradation of organic matter with sunlight.

Keywords: Nanorod, Bismuth vanadate, Crystal structure, Photocatalytic, Congo red.

Received: 2022/02/01

Accepted: 2022/04/21

چکیده

در این مقاله، خواص ساختاری، نوری و فوتوکاتالیستی نانومیله‌های وانادات بیسموت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نانومیله‌های وانادات بیسموت (BiVO_4) به روش حرارتی و در حضور قالب نرم PEG (Polyethylene glycol) ساخته شدند. برای مشخصه یابی نانومیله‌ها از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف نگاری پراکنده‌گی انرژی (EDS) و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) استفاده شد. الگوی XRD تأییدکننده تشکیل ساختار تک‌میل برای نانومیله‌ها است و نتایج آنالیز XRD و EDS نشان دادند که در نانومیله‌ها عنصر ناخالصی وجود ندارد. از تصویر FESEM مشخص شد که متوسط اندازه قطر و طول نانومیله‌ها به ترتیب برابر ۳۷ و ۴۳۹ نانومتر است. آنالیز UV-Vis نشان داد که شکاف نوری نانومیله‌های وانادات بیسموت برابر ۲٫۲۲ eV است که در محدوده نور مرئی قرار دارد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌ها توسط تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی بررسی شد. طبق نتایج این تحقیق، نانومیله‌های وانادات بیسموت با ساختار تک‌میل، گزینه مناسبی جهت تجزیه مواد آلی با نور خورشید می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانومیله، وانادات بیسموت، ساختار بلوری، فوتوکاتالیستی، قرمز کنگو.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۱

نویسنده مسئول: نسرین قزکوب

نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، اهواز، ایران

پست الکترونیکی: nghazkoob@yahoo.com

۱. مقدمه

از جمله روش‌هایی که در تصفیه پساب‌های تولید شده توسط صنایع بسیار مورد توجه قرار گرفته است، روش فوتوکاتالیستی می‌باشد. این روش به دلیل دارا بودن مزایایی همچون هزینه کم، تجزیه کامل مواد آلی آلاینده موجود در پساب‌ها، نداشتن ضایعات و تأثیر بر طیف گسترده‌ای از مواد آلاینده، رشد قابل ملاحظه‌ای داشته است [۱]. فوتوکاتالیست‌ها در زمینه‌های زیست محیطی مانند میکروبی‌کشی، تخریب ترکیبات آلی برای تصفیه آب، رنگ‌زدایی رنگ‌های صنعتی و حذف آلاینده‌های هوا کاربرد دارند [۲]. توسعه فوتوکاتالیست‌هایی که در محدوده نور مرئی فعال هستند، از نظر زیست محیطی و اقتصادی اهمیت فراوانی دارد. در میان فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانای فعال در محدوده نور مرئی، وانادات بیسموت (BiVO_4) به دلیل داشتن قطبش ذاتی مورد توجه می‌باشد. این قطبش توسط زوج الکترون‌های تراز انرژی $6s^2$ ایجاد می‌گردد که موجب عدم ترکیب الکترون-حفره تولید شده توسط تابش و انتقال این حامل‌های بار می‌شود [۳]. وانادات بیسموت در فازهای بلوری شیلایت چهارگوشی^۱، زیرکون چهارگوشی^۲ و شیلایت تک‌میل^۳ رشد می‌کند [۴]. فاز چهارگوش با شکاف انرژی حدود ۳ الکترون‌ولت دارای جذب در ناحیه فرابنفش است؛ اما فاز تک‌میل با شکاف حدود ۲/۳ الکترون‌ولت دارای جذب در ناحیه فرابنفش و ناحیه مرئی است [۵]. پژوهش‌های مختلف نشان داده که از میان سه فاز بلوری وانادات بیسموت، فاز تک‌میل به دلیل اندازه شکاف کوچکتر و بیشینه طول‌موج جذب در حدود ۵۱۵ نانومتر بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارد [۶،۷]. بنابراین ساخت وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است. تاکنون فاز تک‌میل توسط روش‌های مختلفی مانند روش واکنش حالت جامد^۴ [۸]، هم‌رسوبی [۹]، حرارتی^۵ [۱۰]، سل‌ژل [۱۱] و احتراقی [۱۲] ساخته

شده است. بررسی‌ها نشان داده که روش حرارتی برای تهیه وانادات بیسموت با فاز تک‌میل آسان و کارآمدتر است [۱۳]. یکی از راه‌های افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت، افزایش سطح فعال آن می‌باشد. به همین دلیل، ساخت ریخت‌های مختلف وانادات بیسموت، مثل گل-مانند^۶ [۱۴]، پوسته-پوسته‌ای^۷ [۱۵]، مکعب-مانند^۸ و صفحه-مانند^۹ [۱۶] گزارش شده است. همچنین به منظور افزایش مساحت سطح و بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی فاز تک‌میل وانادات بیسموت، از سورفکتانت‌ها و قالب‌هایی مانند EDTA [۱۷]، CTAB [۱۶]، CMC [۱۸] و PEG [۱۹] به عنوان عامل کنترل کننده شکل و اندازه نانو ساختارها استفاده شده است. از نانو ساختارهای وانادات بیسموت جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ‌هایی مانند رودامین بی [۲۰]، اسید اورانژ ۱۰ [۲۱]، متیلن بلو [۲۰] و متیل اورانژ [۲۲] استفاده شده است. با استفاده از نانوکامپوزیت‌های وانادات بیسموت مانند Au/BiVO_4 [۲۳]، $\text{BiVO}_4/\text{N-rGO}$ [۲۴] و $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ [۲۵] تجزیه رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی بررسی شده است. طبق بررسی پژوهش‌های انجام شده مشخص گردید که نانوذرات وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل، ساخته شده به روش هم‌رسوبی، جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو^{۱۰} مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۶]. ولی از نانومیله‌های وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل، جهت تجزیه این رنگ تحت تابش نور مرئی استفاده نشده است. سطح فعال نانومیله بیشتر از نانوذره است و با توجه به اینکه افزایش سطح فعال منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود پس انتظار آن است که استفاده از نانومیله‌ها فعالیت فوتوکاتالیستی جهت تجزیه رنگ قرمز کنگو افزایش یابد. لذا بررسی این مطلب، هدف این پژوهش قرار گرفت. در این مقاله نانومیله‌های وانادات بیسموت با فاز تک‌میل به روش حرارتی و در حضور قالب نرم (PEG (Polyethylene glycol ساخته شده و پس از

^۶ Flower-like

^۷ Flake-Ball

^۸ Cuboid-Like

^۹ Plate-Like

^{۱۰} Congo Red

^۱ Tetragonal Sheelite

^۲ Tetragonal Zircon

^۳ Monoclinic Sheelite

^۴ Solid-state reaction

^۵ Hydrothermal

واجذب آلاینده و فوتوکاتالیست، تعادل برقرار گردد. تحت تابش در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون برداشته شد و به‌منظور جداسازی نانومیله‌ها از محلول، نمونه‌ها با استفاده از سانتریفیوژ با رسوب کردن فوتوکاتالیست، صاف شده و در ادامه از نمونه‌ها طیف جذبی توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis گرفته شد. در فرآیند فوتولیز^۲، رنگ‌ها بدون حضور فوتوکاتالیست نیز در مقابل تابش نور در مدت زمان طولانی تجزیه می‌شوند. البته در این فرآیند ممکن است رنگ آلی کاملاً به مواد بی‌ضرر تبدیل نشود و گاهی ممکن است به مواد سمی‌تر تجزیه گردد. به منظور حذف اثر فوتولیز از فرآیند فوتوکاتالیستی، آزمایش فوتولیز رنگ قرمز کنگو هم انجام شد.

۳.۲. دستگاه‌های آنالیز

برای بررسی ساختار بلوری، ریخت‌شناسی، پیوندهای شیمیایی و شکاف انرژی به ترتیب از آنالیزهای پراش پرتوی ایکس (XRD) دستگاه پرتو ایکس مدل PW ۱۸۴۰ ساخت شرکت فیلیپس در گستره زاویه‌ای ۱۰ تا ۹۰ درجه با تابش $CuK\alpha$ به طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل SIGMA VP ساخت شرکت ZEISS کشور آلمان، طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS) ساخت شرکت Oxford Instrument کشور انگلستان و طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Visible) مدل Photonix Ar (P. P CO. Ltd) ساخت ایران استفاده شد.

۳. نتایج بحث

۳.۱. بررسی پراش پرتوی ایکس

الگوی پراش پرتوی ایکس نانومیله‌های وانادات بیسموت در شکل (۱) نشان داده شده است. پس از بررسی الگوی پراش، مشخص گردید که الگوی پراش با کارت JCPDS با شماره ۱۸۶۶-۰۷۵-۰۱ که مربوط به فاز بلوری تک میل وانادات بیسموت است، مطابقت کامل دارد. در این الگو قله اضافی مبنی بر حضور ناخالصی مشاهده نشد. مشخصات ساختاری

بررسی ریخت‌شناسی، ساختاری و خواص نوری، فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها توسط تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی بررسی شد.

۲. روش آزمایش

۲.۱. مواد و روش ساخت

تمام مواد مورد استفاده برای ساخت، با خلوص بالا از شرکت مرک تهیه گردیدند. ابتدا ۰/۱ مول از وانادیوم پنتوکسید (V_2O_5)، ۱/۰ مول از بیسموت تری اکسید (Bi_2O_3) و ۴ گرم $PEG(H(OCH_2CH_2)_nOH)$ به ۵۰ میلی‌لیتر آب یونزدایی شده اضافه شد و ۴۰ دقیقه هم زده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. محلول حاصل به یک اتوکلاو با ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای $180^\circ C$ قرار گرفت. ابتدا محصول به دست آمده با سانتریفیوژ جداسازی شده و پس از ۳ بار شستشو با آب یونزدایی شده و الکل، به مدت ۲۴ ساعت در دمای $70^\circ C$ در آون خشک شد [۱۹].

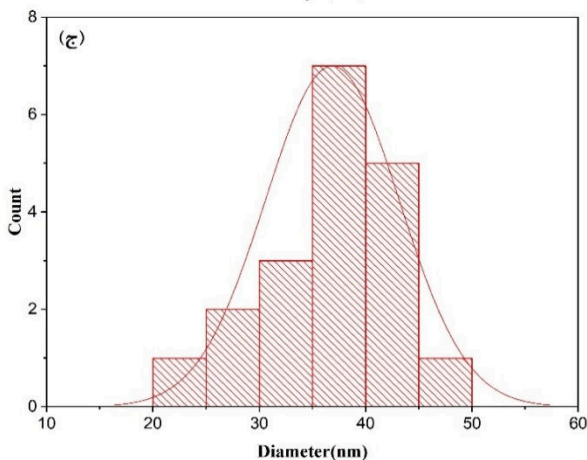
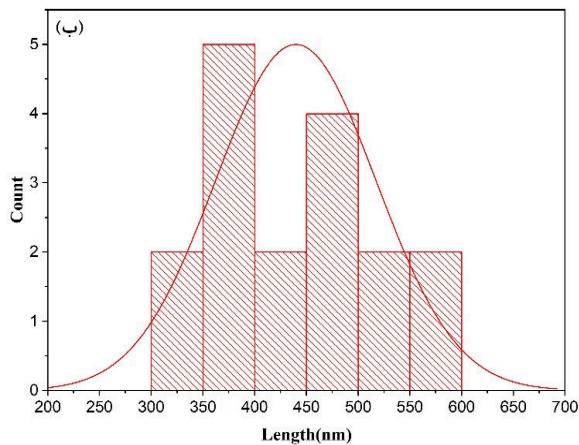
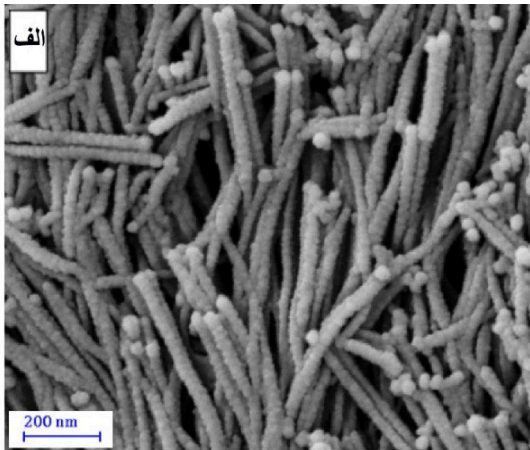
۲.۲. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی^۱

رنگ قرمز کنگو با فرمول مولکولی $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ در دسته ترکیبات مصنوعی قرار دارد. یک مولکول این رنگ شامل دو مولکول بنزیدین و نفتیونیک اسید می‌باشد که از طریق دو گروه آزو ($-N=N-$) به هم متصل شده‌اند. بخش سمی رنگ قرمز کنگو، بنزیدین است که موجب سرطان مثانه در انسان می‌شود. از این رنگ در صنایعی مانند نساجی و کاغذ سازی استفاده می‌شود [۲۷]. فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌های وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای منبع تابش، از لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات استفاده شد. فاصله سطح محلول از لامپ، ۵ سانتی‌متر تنظیم شد. برای جلوگیری از افزایش دمای محلول، تهویه در راکتور فوتوکاتالیست قرار داده شد. مقدار ۴۵ میلی‌گرم از فوتوکاتالیست به ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت 20 mg/L افزوده شد. قبل از تابش، این سوسپانسیون به مدت یک ساعت در تاریکی هم زده شد تا بین جذب و

² Photolysis

¹ Photocatalyst

شکل (۳) تصویر EDS نانومیلها را نشان می‌دهد. این آنالیز جهت بررسی عناصر موجود در نمونه انجام شد. در این طیف عناصر V, Bi, O و مربوط به وانادات بیسموت است و عنصر ناخالصی مشاهده نشد. درصد اتمی حضور عناصر V, Bi, O در نانومیل‌های وانادات بیسموت در جدول درون شکل آورده شده است.



شکل ۲- تصویر FESEM از نانومیل‌های وانادات بیسموت (الف) و نمودار توزیع اندازه طول (ب) و قطر (ج) نانومیل‌ها.

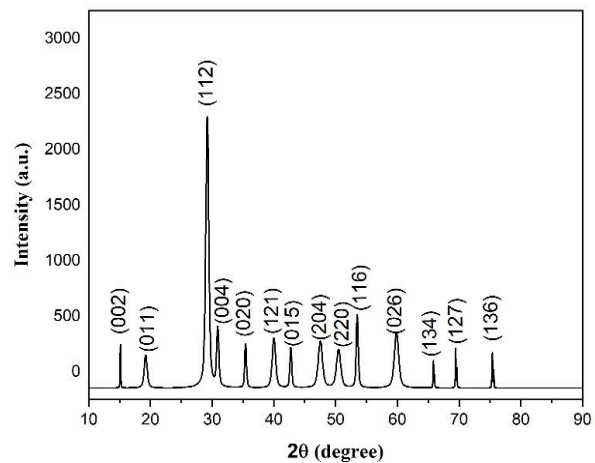
نانوذرات وانادات بیسموت با ساختار تک میل مانند ثابت‌های شبکه (a, b و c)، زاویه γ و حجم سلول واحد (v_m) از طریق روابط (۱) و (۲) تعیین شد. میانگین اندازه بلورکها (D) با استفاده از رابطه شرر (۳) به دست آمده است [۲۸].

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

$$V_m = abc \sin \gamma \quad (2)$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

λ طول موج پرتوی ایکس با لامپ آند مس ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)، θ زاویه پراش و β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) است. برای نانومیل‌های وانادات بیسموت، متوسط اندازه بلورکها، ثابت‌های شبکه (a, b و c)، زاویه γ و حجم سلول واحد به ترتیب برابر 31.4 nm ، 5.18 \AA ، 5.10 \AA ، 11.55° و 90.74° و 302.07 \AA^3 به دست آمد که با مرجع شماره [۱۹] هم‌خوانی دارند.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوی ایکس نانومیل‌های وانادات بیسموت.

۲.۳. بررسی تصویر FESEM

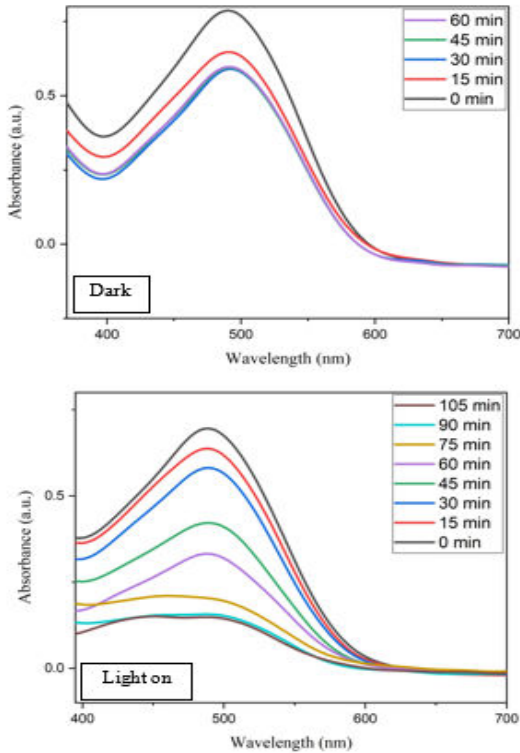
شکل (۲) تصویر FESEM نانومیل‌های وانادات بیسموت و نمودار توزیع اندازه طول و قطر نانومیل‌ها را نشان می‌دهد. متوسط اندازه قطر و طول نانومیل‌ها به ترتیب برابر 37 و 439 نانومتر محاسبه شد. لازم به ذکر است که خطای اندازه‌گیری ± 4 نانومتر است.

۳.۳. آنالیز EDS

با برون یابی ناحیه خطی نمودار $(\alpha hv)^2$ در محور قائم و انرژی فوتون ورودی (hv) در محور افقی، مقدار شکاف نوری (E_g) به دست می‌آید. شکل (۴) نمودار محاسبه شکاف انرژی را نشان می‌دهد. شکاف نوری وانادات بیسموت برابر 2.22 eV به دست آمد. با استفاده از رابطه $E = hc/\lambda$ ، طول موج جذب حداکثر حدود 558 nm به دست آمد که با مرجع شماره [۳۱] هم‌خوانی دارد

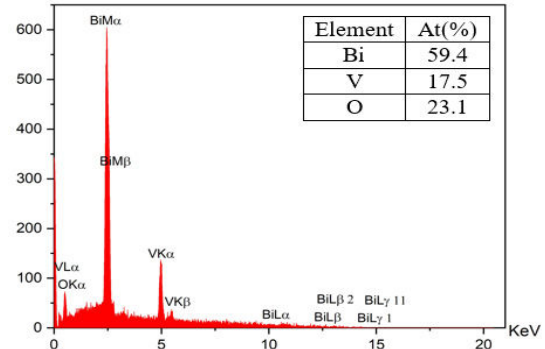
۳.۵. بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی

شکل (۵) طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به عملکرد فوتوکاتالیستی نانوميله‌های وانادات بیسموت را نشان می‌دهد.



شکل ۵- فعالیت فوتوکاتالیستی نانوميله‌های وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو.

شکل (۶) میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوميله‌های وانادات بیسموت را نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار C_0 و نشان‌دهنده غلظت آلاینده در زمان t و غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. به دلیل تأثیر ناچیز آزمایش فوتولیز از به حساب آوردن آن در فرآیند فوتوکاتالیستی صرف نظر شد.

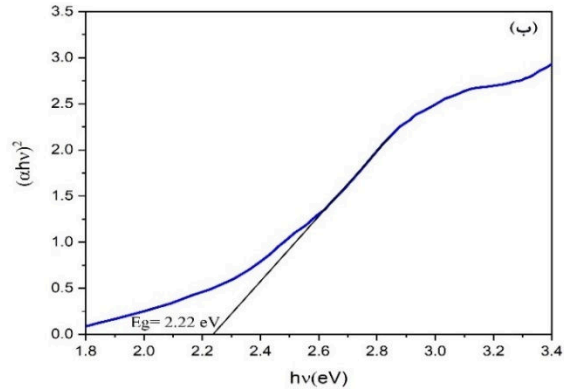
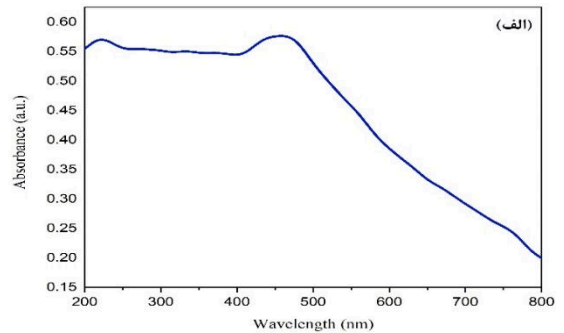


شکل ۳- آنالیز EDS نانوميله‌های وانادات بیسموت.

۳.۴. طیف سنجی UV-Vis

با استفاده از طیف سنج UV-Vis، طیف جذبی وانادات بیسموت به دست آمد. وانادات بیسموت ماده نیم‌رسانا با شکاف مستقیم است [۲۹]. با داده‌های طیف جذبی و بهره‌گیری از رابطه تاک^۱ (۴)، انرژی شکاف نوری به دست می‌آید [۳۰]. در این رابطه α ضریب جذب نوری، hv انرژی فوتون‌های فرودی، A ثابت و E_g مقدار شکاف نوری است. مقدار n بستگی به نوع انتقال نوری دارد و برای شکاف مستقیم برابر ۱ است.

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{n/2} \quad (4)$$

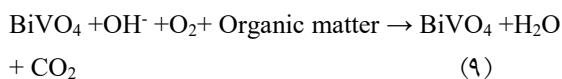
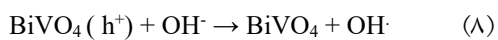
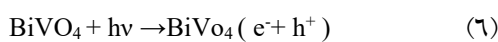


شکل ۴ - (الف) طیف جذب و (ب) نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب انرژی فوتون ورودی (hv) برای محاسبه شکاف نوری وانادات بیسموت

¹ Tauc

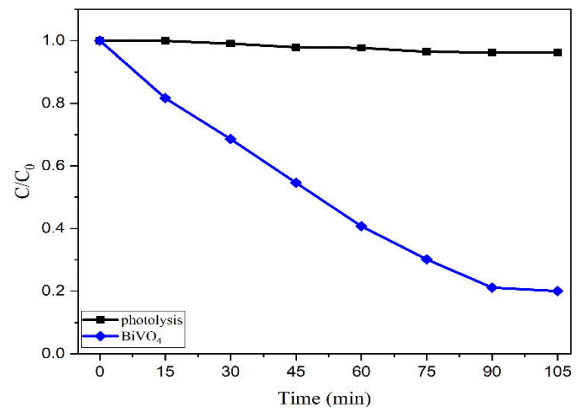
مدت ۴ ساعت و ۵ ساعت به ترتیب بین 0.0004 min^{-1} تا 0.01 min^{-1} و 0.01 min^{-1} به دست آمد [۱۹،۳۳]. همچنین در پژوهشی از نانوذرات وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو استفاده شده است که از لامپ ۱۰۰ وات زنون استفاده شده و مقدار ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو در مدت ۱۰۵ دقیقه برابر 0.011 min^{-1} به دست آمد [۲۶]. در پژوهش حاضر، با استفاده از لامپ زنون ۱۰۰ وات و در مدت زمان ۱۰۵ دقیقه بهترین مقدار ثابت آهنگ تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانومیله‌های وانادات بیسموت برابر 0.014 min^{-1} به دست آمده که نشان می‌دهد با استفاده از نانومیله و افزایش سطح فعال، فعالیت فوتوکاتالیستی برای تجزیه رنگ قرمز کنگو افزایش یافته است.

زمانی که نانومیله‌های وانادات بیسموت با فاز تک میل به همراه رنگ در معرض تابش نور مرئی قرار می‌گیرند، نانومیله‌ها تابش را جذب نموده و در نتیجه آن الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانش می‌روند و جفت الکترون-حفره در سطح کاتالیست ایجاد می‌شود. در اثر اندرکنش الکترون‌های باند رسانش با مولکول‌های اکسیژن، رادیکال سوپراکسید به وجود می‌آید. حفره‌های باند ظرفیت هم OH^- را به رادیکال هیدروکسیل OH^\cdot تبدیل می‌کنند. به طور کلی معادلات زیر فعالیت فوتوکاتالیستی وانادات بیسموت با مواد آلی را نشان می‌دهند [۳۴].



۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانومیله‌های وانادات بیسموت (BiVO_4) به روش حرارتی ساخته شدند. الگوی XRD نشانگر تشکیل ساختار تکمیل برای نانومیله‌ها است و از آنالیز EDS و XRD مشخص گردید که در نانومیله‌ها عنصر ناخالصی وجود ندارد. از تصویر FESEM مشخص شد که متوسط اندازه قطر و طول نانومیله‌ها به ترتیب برابر ۳۷ و ۴۳۹

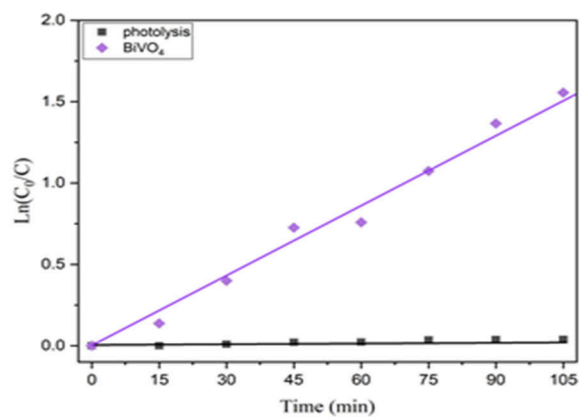


شکل ۶- میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانومیله‌های وانادات بیسموت.

برای آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده از رابطه (۵) استفاده شد که مدل سینتیکی مرتبه اول است [۳۲].

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (5)$$

که در آن k ثابت آهنگ تجزیه رنگ می‌باشد. در شکل (۷) نمودار مربوط به آهنگ تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو آورده شده است. خطی بودن نمودار نشان می‌دهد که تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانومیله‌های وانادات بیسموت با تقریب خوبی از مدل سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر 0.014 min^{-1} به دست آمد.



شکل ۷- نمودار $\ln(C_0/C)-t$ برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو توسط نانومیله‌ها وانادات بیسموت.

در پژوهش‌های دیگر از نانومیله‌های وانادات بیسموت با قطر و طول‌های متفاوت ساخته شده به روش حرارتی و با دماهای ساخت متفاوت برای تجزیه رنگ متیلن بلو استفاده شده است. در این پژوهش‌ها از لامپ زنون ۳۰۰ وات استفاده شده و مقدار ثابت آهنگ تجزیه رنگ متیلن بلو در

- and its photocatalytic O₂ evolution activity under visible light, *Inorganic Chemistry*. **48** (2009) 4685–4691.
- [14] A.S. Manjunatha, N.S. Pavithra, S. Marappa, S.A. Prashanth, G. Nagaraju, Green Synthesis of Flower-Like BiVO₄ Nanoparticles by Solution Combustion Method Using Lemon (Citrus Limon) Juice as a Fuel: Photocatalytic and Electrochemical Study, *Chemistry Select*. **3** (2018) 13456-13463.
- [15] Q. Chen, M. Zhou, D. Ma, D. Jing, Effect of preparation parameters on photoactivity of BiVO₄ by hydrothermal method, *Journal of Nanomaterials*. **2012** (2012) 1-6.
- [16] H. Li, G. Liu, X. Duan, Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties, *Materials Chemistry and Physics*. **115**(2009) 9–13.
- [17] E.C. Severo, G.L. Dotto, A.M. Cruz, E.L. Cuellar, E.L. Foletto, Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ powders synthesized in presence of EDTA for the decolorization of rhodamine B from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*. **25** (2018) 34123-34130.
- [18] R. Ran, J.G. McEvoy, Z. Zhang, Synthesis and Optimization of Visible Light Active BiVO₄ Photocatalysts for the Degradation of RhB, *Research Article*. **2015** (2015) 1-14.
- [19] F. Dong, Q. Wu, J. Ma, Y. Chen, Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO₄ nanorods tuned by temperature, *physica status solidi (a)*. **206** (2009) 59-63.
- [20] K. Pingmuang, J. Chen, W. Kangwansupamonkon, G. G. Wallace, S. Phanichphant, A. Nattestad Composite Photocatalysts Containing BiVO₄ for Degradation of Cationic Dyes, *Scientific reports*. **7** (2017) 8929.
- [21] B. Rahimi, A. Ebrahimi, N. Mansouri, N. Hosseini, 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*. **5** (2019) 43-60.
- [22] S. Aghakhaninejad, R. Rahimi, S. Zargari, Application of BiVO₄ Nanocomposite for Photodegradation of Methyl Orange, *Proceedings*. **9** (2019) 1-6.
- [23] C.N. Van, W.S. Chang, J.W. Chen, K.A Tsai, W.Y.Tzeng, Y.C. Lin, H.H. Kuo, H.J. Liu, K.D. Chang, W.C. Chou, C.L.Wu, Y.C. Chen, C.W. Luo, Y.J. Hsu, Y.H. Chu, Heteroepitaxial approach to explore charge dynamics across Au/BiVO₄ interface for photoactivity enhancement, *NanoEnergy*. **15** (2015) 625-633.
- [24] B. Appavu, S. Thiripuranthagan, S. Ranganathan, E. Erusappan, K. Kannan, BiVO₄ /N-rGO nano composites as highly efficient visible active photocatalyst for the degradation of dyes and antibiotics in eco system, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **151** (2018) 118-126.
- [25] Q. Zeng, J. Li, L. Li, J. Bai, L. Xia, B. Zhou, Synthesis of WO₃/BiVO₄ photoanode using a reaction of bismuth nitrate with peroxovanadate on WO₃ film for efficient photoelectrocatalytic water splitting and organic pollutant degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*. **217** (2017) 21-29.
- [26] N. Ghazkoob, M. Zargar Shoushtari, I. Kazeminezhad, S. M. Lari Baghal, Synthesis of BiVO₄ nanoparticles by the co-precipitation method and study the crystal structure, optical and photocatalytic properties of them, *Iran. J. Crystallogr. Mineral. (IJCM)*. **28** (2020) 797-806.
- [27] H. Lade, S. Govindwar, D. Paul, Mineralization and Detoxification of the Carcinogenic Azo Dye Congo Red and Real Textile Effluent by a Polyurethane Foam Immobilized Microbial Consortium in an Upflow Column Bioreactor, *Environmental Research and Public Health*. **12** (2015) 6894-6918.
- [28] M. Wang, X. Xi, C. Gong, X.L. Zhang, G Fan, Open porous BiVO₄ nanomaterials: Electrons spinning fabrication and enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*. **74** (2016) 258-264.
- [29] P. Brack, J.S. Sagu, T.A.N. Peiris, A. McInnes, M. Senili, K.G.U. Wijayantha, F. Marken, E. Selli, Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties, *Chemical Vapor Deposition*. **21** (2015) 41-45.
- نانومتر است. آنالیز UV-Vis شکاف نوری نانومیله‌های وانادات بیسموت را برابر ۲٫۲۲ eV نشان داد که در محدوده نورمرئی قرار دارد. فعالیت فوتوکاتالیستی نانومیله‌ها جهت تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ قرمز کنگو تحت تابش نور مرئی بررسی گردید و طبق نتایج حاصله، مشخص شد که این ماده گزینه مناسبی جهت تجزیه مواد آلی با نور خورشید می‌باشد.
- ### سپاسگزاری
- نویسنده این مقاله بدینوسیله مراتب قدردانی و تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه پشتیبانی از این کار اعلام می‌دارد.
- ### مرجع‌ها
- [1] A.B. Dos Santos, F.J. Cervantes, J.B. van Lier, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource technology*. **98** (2007) 2369-2385.
- [2] R.V. Goncalves, H. Wender, S. Khan, M.A. Melo, Photocatalytic Water Splitting by Suspended Semiconductor Particles, *Nanoenergy*. (2018) 107-140.
- [3] T. Saison, N. Chemin, C. Chaneac, O. Durupthy, V. Ruaux, L. Mariey, F. Mauge, P. Beaunier, J.P. Jolivet, Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*. **115** (2011) 5657–5666.
- [4] T.S. Dabodiya, P. Selvarasu, A.V. Murugan, Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO₄ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible Light-Driven Photocatalytic Performance, *Inorganic Chemistry*. **58** (2019) 5096-5110.
- [5] P. Pookmanee, S. Kojinok, S. Phanichphant, Bismuth Vanadate (BiVO₄) Powder Prepared by the Sol-gel Method, *Journal of Metals, Materials and Minerals*. **22** (2012) 49-53.
- [6] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam, A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, *Applied Catalysis A*. **555** (2018) 47-74.
- [7] W. Wang, Y. Yu, T. An, G. Li, H.Y. Yip, J.C. Yu, P.K. Wong, Visible-light-driven photocatalytic inactivation of E. coli K-12 by bismuth vanadate nanotubes: Bactericidal performance and mechanism, *Environmental Science & Technology*. **46** (2012) 4599–4606.
- [8] L.R. Hou, C.Z. Yuan, Facile fabrication of taper-like BiVO₄ nanorods with high photocatalytic property under sunlight irradiation, *Advanced Materials Research*. **96** (2010) 87–92.
- [9] R. Huo, X.L. Yang, Y.Q. Liu, Y.H. Xu, Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods, *Materials Research Bulletin*. **88**(2017) 56-61.
- [10] X. Liu, J.K. Li, Effect of pH on the Properties of BiVO₄ by Hydrothermal Synthesis Method, *Solid State Phenomena*. **281** (2018) 813-818.
- [11] J.P. Deebasree, V. Maheskumar, B. Vidhya, Investigation of the visible light photocatalytic activity of BiVO₄ prepared by sol gel method assisted by ultrasonication, *Ultrasonics Sonochemistry*. **45** (2018) 123-132.
- [12] G.P. Nagabhushana, G. Nagaraju, G.T. Chandrappa, Synthesis of bismuth vanadate: its application in H₂ evolution and sunlight-driven photodegradation, *Journal of Materials Chemistry A*. **2** (2013) 388-394.
- [13] D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and K. Dai, Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO₄

- [33] H.E.A. Mohamed, B.T. Sone, S. Khamlich, E. Coetsee-Hugo, H.C. Swart, T. Thema, R. Sbiaa, M.S. Dhlamini, Biosynthesis of BiVO_4 nanorods using *Callistemon viminalis* extracts: Photocatalytic degradation of methylene blue, *Materials Today: Proceedings*. **36** (2021) 328-335.
- [34] S. Liu, H. Zhou, G. Dai, W. Wang, Photocatalytic performance of sandwich-like BiVO_4 sheets by microwave assisted synthesis, *Applied Surface Science*. **391**(2017) 542-547.
- [30] Y. Ma, H. Jiang, X. Zhang, J. Xing, Y. Guan, Synthesis of hierarchical m- BiVO_4 particles via hydro-solvothermal method and their photocatalytic properties, *Ceramics International*. **40** (2014) 16485-16493.
- [31] V.H. Nguyen, Q.T.P. Bui, D.V.N. Vo, K.T. Lim, L.G. Bach, S.T. Do, T.V. Nguyen, V.D. Doan, T.D. Nguyen, T.D. Nguyen, Effective Photocatalytic Activity of Sulfate-Modified BiVO_4 for the Decomposition of Methylene Blue Under LED Visible Light, *Materials*. **12** (2019) 1-19.
- [32] A.N. Kadam, T.G. Kim, D.S. Shin, K.M. Garadkar, J. Park, Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds*. **710** (2017) 102-113.