



## ساخت نانوذرات $\text{BiVO}_4$ به روش هم‌رسوبی و بررسی ویژگی‌های ساختار بلوری، اپتیکی و فوتوکاتالیزوری آنها

نسرین قزکوب<sup>۱</sup>، مرتضی زرگرشوشتری<sup>۱\*</sup>، ایرج کاظمی‌نژاد<sup>۱</sup>، سید محمد لاری بقال<sup>۲</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۸/۹/۴، نسخه نهایی: ۹۸/۱۱/۳۰)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات وانادات بیسموت ( $\text{BiVO}_4$ ) به روش هم‌رسوبی در دمای تکلیس ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شدند. برای مشخصه‌یابی نانوذرات از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌نگاری پراکندگی انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فرسرخ و طیف‌سنجی جذبی مرئی - فرابنفش استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس تأییدکننده ساختار تک‌میل این نانوذرات است. بررسی جذب مرئی - فرابنفش ماده نشان داد که گاف نواری اپتیکی آن در گستره نور مرئی قرار دارد. فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات توسط تجزیه فوتوکاتالیزوری رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی بررسی شد. بر پایه نتایج به دست آمده، این ماده گزینه مناسبی برای تجزیه مواد آلی با نور خورشید است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات وانادات بیسموت؛  $\text{BiVO}_4$  هم‌رسوبی؛ ساختار بلوری؛ فوتوکاتالیزوری.

### مقدمه

فعالیت این ماده در نور مرئی منتشر شد [۴]. فاز چارگوشی با گاف انرژی حدود ۲٫۹ الکترون ولت دارای یک نوار جذب در ناحیه فرابنفش است، در حالی که فاز تک‌میل با گاف حدود ۲٫۳ الکترون ولت افزون بر جذب در ناحیه فرابنفش، در ناحیه مرئی نیز جذب دارد [۵]. بر اساس گزارش‌ها، از میان سه فاز بلوری وانادات بیسموت، فاز تک‌میل به دلیل اندازه گاف کوچک‌تر و بیشینه طول‌موج جذب در ۵۱۵ نانومتر، بهترین فعالیت فوتوکاتالیزوری را داراست [۶، ۷].

$\text{BiVO}_4$  به روش‌های مختلفی ساخته شده است. اغلب، فاز تک‌میل در دماهای بالا و فاز چارگوشی در محیط آبی و در دماهای پایین به دست می‌آید [۵]. فاز تک‌میل با روش‌هایی مانند سل‌ژل [۸]، گرمایی [۹]، هم‌رسوبی [۱۰] و احتراقی [۱۱] ساخته شده است. به منظور افزایش سطح فعال این فوتوکاتالیزور و بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری، ساخت ریخت‌های

در دهه‌های گذشته، پژوهش‌های مهمی پیرامون فوتوکاتالیزورها انجام شده است. این مواد در زمینه‌های زیست محیطی مانند تخریب ترکیب‌های آلی برای تصفیه آب، میکروبوکشی، تجزیه رنگ‌های صنعتی و حذف آلاینده‌های هوا کاربرد دارند [۱]. گسترش فوتوکاتالیزورهای فعال در نور مرئی و نور خورشید از نظر اقتصادی و زیست محیطی اهمیت فراوانی دارد. در میان فوتوکاتالیزورهای فعال در گستره نور مرئی، وانادات بیسموت ( $\text{BiVO}_4$ ) به دلیل ویژگی قطبش ذاتی مطرح است. این قطبش از زوج الکترون‌های تراز انرژی  $6s^2$  عنصر بیسموت ایجاد شده که باعث عدم ترکیب جفت الکترون-حفره تولید شده توسط تابش می‌شود [۲].

$\text{BiVO}_4$  در سه فاز بلوری شیلیت (scheelite) تک‌میل، شیلیت چارگوشی و زیرکن (zircon) چارگوشی رشد می‌کند [۳]. نخستین بار در سال ۱۹۹۹ میلادی، گزارشی در مورد

به این ترتیب، ۰/۲۱ گرم بیسموت نیترات ۵ آبه، ۰/۱۵۶ گرم وانادیوم پنتوکسید و ۰/۲۱ گرم EDTA به ۳ میلی‌لیتر اسید سولفوریک و اسید نیتریک و ۴۰ میلی‌لیتر پراکسید هیدروژن اضافه شده و هم زده شدند تا محلولی یک‌دست با رنگ قهوه‌ای بسیار تیره به دست آید [۲۹]. سپس، pH محلول با آمونیاک به حدود ۹/۵ رسانده شد و محلول از قهوه‌ای بسیار تیره به زرد روشن و از حالت شفاف به حالت کلوییدی تغییر کرد. کلویید به دست آمده به مدت ۲ ساعت دیگر هم زده شد و پس از جداسازی با سانتریفیوژ و ۳ بار شستشو با آب یون‌زدایی‌شده و ۲ بار شستشو با الکل، در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت خشک شد. سپس، این ماده به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردید. مشخصه‌یابی ساختاری ذرات با پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل PW ۱۸۴۰ ساخت شرکت فیلیپس با تابش  $\text{CuK}\alpha$  به طول موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم در گستره زاویه‌ای ۱۰ تا ۹۰ درجه انجام شد. ریختار آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل SIGMA VP ساخت شرکت زیس کشور آلمان بررسی شد. ترکیب و پیوندهای شیمیایی ماده به ترتیب با طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) مدل MTRA III ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک و طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل VERTEX 70 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان شناسایی گردید. سرانجام، ویژگی‌های اپتیکی ماده تهیه شده با طیف‌سنج جذبی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل Photonix Ar (P. P CO. Ltd) ساخت ایران بررسی شدند.

### نتایج و بحث

#### پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس ماده به کمک نرم‌افزار High Score X-pert Plus بررسی شد (شکل ۱). الگوی پراش با کارت JCPDS به شماره ۰۱-۰۷۵-۱۸۶۶ مربوط به وانادات بیسموت با فاز بلوری تک‌میل همخوانی کامل داشت. در این الگو، هیچ قله اضافی نشانگر فاز ناخالصی دیده نشد. اندازه بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه شرر به دست آمد:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

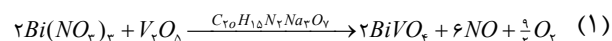
در اینجا،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (۱/۵۴۱۸ Å)،  $\theta$  زاویه پراش و  $\beta$  پهناي قله در نیم‌ارتفاع بیشینه (FWHM) است. اندازه بلورک‌های برآورد شده به همراه ثابت‌های شبکه (a، b و c)، زاویه  $\gamma$  و حجم یاخته یکه در جدول ۱ آورده شده است.

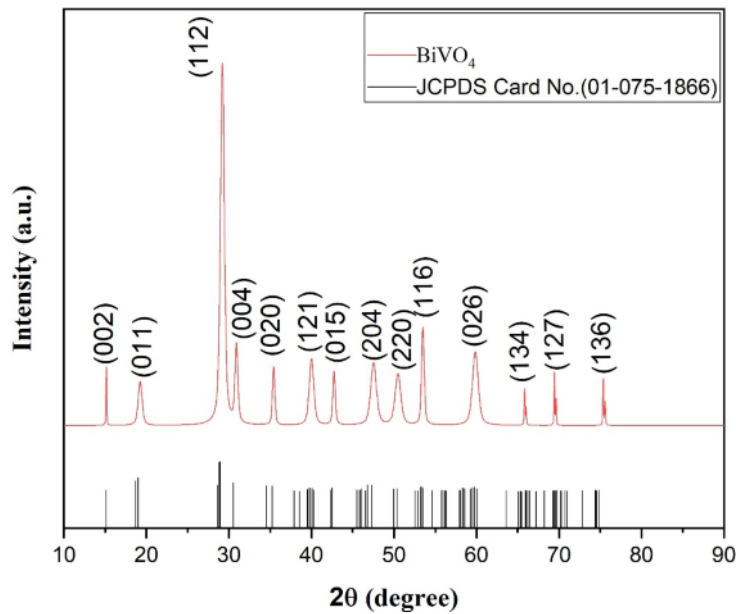
مختلف آن مثل گل-مانند [۱۲]، پوسته-پوسته‌ای (flake-ball) [۱۳]، مکعب-مانند و صفحه-مانند [۱۴] گزارش شده است، ولی بسیاری از این روش‌ها منجر به وانادات بیسموت با بلورینگی بالا و سطح بزرگ مناسب برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نمی‌شود [۱۵، ۱۶]. از این رو، به منظور افزایش مساحت سطح و بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری فاز تک میل وانادات بیسموت، از قالب‌ها و روکشگرهایی چون سیلیکا (KIT-6) [۱۷]، ستیل تری‌متیل آمونیم برمید (CTAB) [۱۴]، کربوکسی متیل سلولز (CMC) [۱۸] و اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA) [۱۹] به عنوان عامل جهت‌دهنده ساختاری، کنترل کننده شکل و اندازه نانوذرات استفاده شده است. همچنین پژوهش‌هایی از قبیل استفاده از بلورهای وانادات بیسموت در تصفیه آب و تولید هیدروژن [۲۰]، استفاده از لایه‌های وانادات بیسموت در تجزیه آب توسط نور خورشید [۲۱] و بهره‌گیری از فعالیت فوتوکاتالیزوری وانادات بیسموت در حذف اسید نارنجی ۱۰ از محلول‌های آبی [۲۲] داخل کشور انجام شده است.

پژوهش‌هایی پیرامون بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری وانادات بیسموت برای تجزیه رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی انجام شده است. برخی از آنها به ساخت نانوکامپوزیت‌هایی از وانادات بیسموت چون  $\text{Au/BiVO}_4$  [۲۳]،  $\text{BiVO}_4/\text{N-rGO}$  [۲۴] و  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  [۲۵] پرداخته‌اند. در پژوهش‌های دیگر، ریخت‌های مختلفی از وانادات بیسموت مانند لایه نازک [۲۶]، ذرات با ساختار مزو/ماکرو متخلخل [۲۷] و نانوذرات (با استفاده از  $\text{H}_2\text{O}_2$  برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری) [۲۸] ساخته شده‌اند. با توجه به فعالیت فوتوکاتالیزوری بسیار خوب فاز تک‌میل وانادات بیسموت، در این پژوهش نانوذرات فاز خالص تک‌میل وانادات بیسموت به‌روش هم‌رسوبی و در حضور روکشگر EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_7$ ) ساخته شد؛ EDTA مانع از کلوخه‌ای شدن نانوذرات می‌شود. پس از مشخصه-یابی‌های ریخت‌شناسی، ساختاری و اپتیکی، فعالیت فوتوکاتالیزوری آنها توسط تجزیه رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی بررسی شد.

#### روش آزمایش

برای ساخت وانادات بیسموت، مواد اولیه با عنصرسنجی مناسب بر اساس واکنش زیر انتخاب شدند:





شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس وانادات بیسموت.

جدول ۱ اندازه متوسط بلورک‌ها، ثابت‌های شبکه، زاویه  $\gamma$  و حجم یاخته یکه.

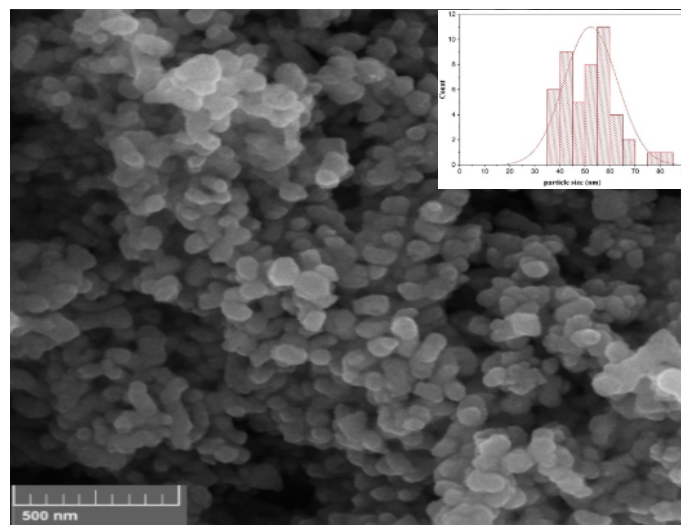
$V (\text{\AA}^3)$	$\gamma (^{\circ})$	$c (\text{\AA})$	$b (\text{\AA})$	$a (\text{\AA})$	اندازه بلورک (nm)
۳۰۳/۱۷	۹۰/۷۳	۱۱/۵۷	۵/۰۹	۵/۲۰	۳۱/۱۶

نانومتر به دست آمد.

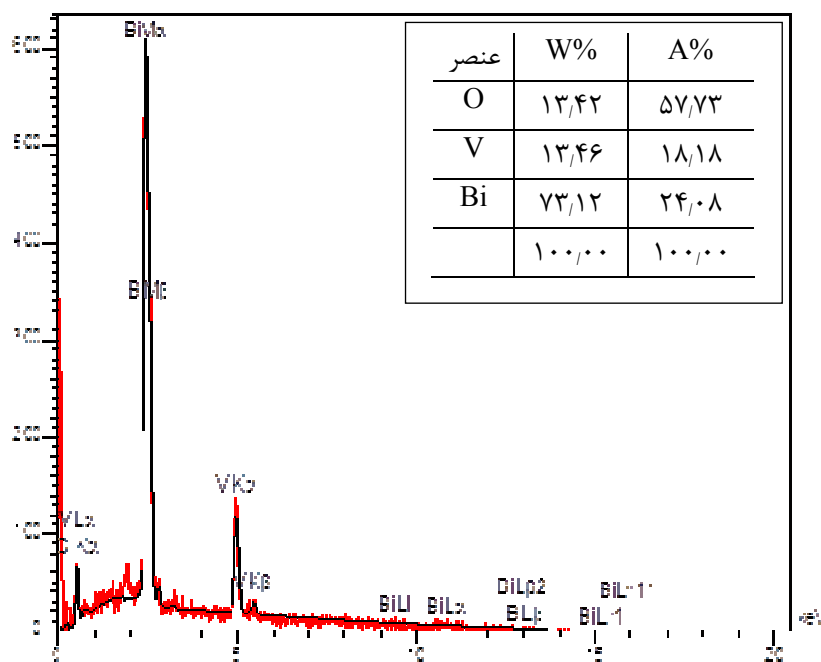
برای بررسی عناصر موجود در نمونه، تجزیه به روش EDS انجام شد (شکل ۳). با این طیف، حضور عناصر  $\text{Bi}$ ،  $\text{V}$  و  $\text{O}$  مربوط به  $\text{BiVO}_4$  تأیید شد و عنصر ناخالصی دیده نشد. بنابراین می‌توان گفت که نانوذرات تهیه شده تقریباً خالص هستند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از ماده نشان داده شده است. دیده می‌شود که نانوذرات وانادات بیسموت دارای شکل تقریباً کروی هستند و تمایل به تشکیل توده دارند. بر اساس این تصویر و با استفاده از نرم افزار دیجیمایزر (Digimizer)، متوسط اندازه نانوذرات  $52 \pm 4$



شکل ۲ تصویر FESEM وانادات بیسموت و توزیع اندازه ذرات درون آن.

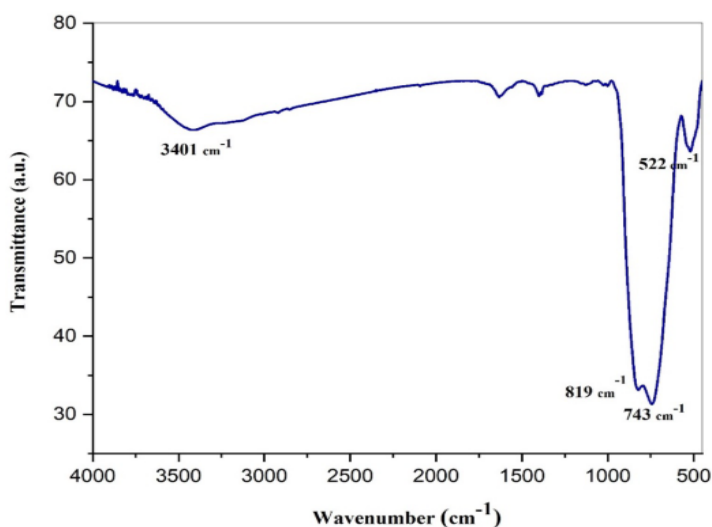


شکل ۳ طیف EDS وانادات بیسموت و نتایج به دست آمده از آن.

به ارتعاش‌های کششی  $V-O$ ،  $V-O-V$  و  $Bi-O$  در ساختار تکمیل وانادات بیسموت هستند [۳۱،۳۰]. قله جذبی در حدود  $1300\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی  $C-O$  و خمشی  $-CH_2-$  نسبت داده می‌شوند. این ارتعاش‌های کربن مربوط به استفاده از روکشگر EDTA هستند [۲۹]. البته، مقدار کربن کم است و قله مربوط به آن در الگوی XRD و طیف EDS دیده نمی‌شود.

#### طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

شکل ۴ طیف تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات وانادات بیسموت را در گستره  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. قله جذبی در  $3401\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $O-H$  است. همچنین، در حدود  $1630\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های  $H_2O$  جذب شده بر سطح ماده دیده می‌شود. قله‌های جذبی اصلی ماده در گستره  $650\text{ cm}^{-1}$  تا  $850\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند و یک قله نیز در  $520\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که همه مربوط



شکل ۴ طیف FTIR وانادات بیسموت.

## طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش

طیف جذبی UV-Vis و انادات بیسموت در شکل ۵ الف نشان داده شده است. این ماده یک نیم‌رسانا با گاف مستقیم است [۳۲]. بر اساس ضریب جذب نوری ( $\alpha$ ) و بهره‌گیری از رابطه تاوک، انرژی گاف اپتیکی ( $E_g$ ) به دست می‌آید:

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^{n/2} \quad (3)$$

در این رابطه،  $hv$  انرژی فوتون‌های فرودی و  $A$  یک ثابت است. مقدار  $n$  بستگی به نوع گذار اپتیکی دارد و برای گاف مستقیم برابر با ۱ است. با برون‌یابی ناحیه خطی نمودار  $(\alpha hv)^2$  نسبت به انرژی فوتون فرودی ( $hv$ )، مقدار گاف اپتیکی به دست می‌آید [۳۳] (شکل ۵ ب). بر این اساس، گاف اپتیکی و انادات بیسموت ۲/۲ الکترون ولت برآورد شد. همچنین با استفاده از رابطه  $E = hc/\lambda$ ، طول موج جذب بیشینه حدود ۵۶۳ nm به دست آمد که با نتایج مرجع [۳۴] همخوانی دارد.

## بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری

رنگ قرمز کنگو با فرمول مولکولی  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$  یک ترکیب مصنوعی است. یک مولکول این رنگ شامل دو مولکول اسید نفتیونیک و بنزیدین است که با دو گروه آزو ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) به هم متصل شده‌اند. بنزیدین بخش سمی رنگ قرمز کنگو است که باعث سرطان‌مانند در انسان می‌شود. از این رنگ در صنایع نساجی (پارچه‌های کتان) و کاغذ سازی (خمیر چوب و کاغذ) استفاده می‌شود [۳۵].

فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات و انادات بیسموت در تجزیه رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی بررسی شد. لامپ زنون با توان ۱۰۰ وات به عنوان منبع تابش استفاده گردید. سطح

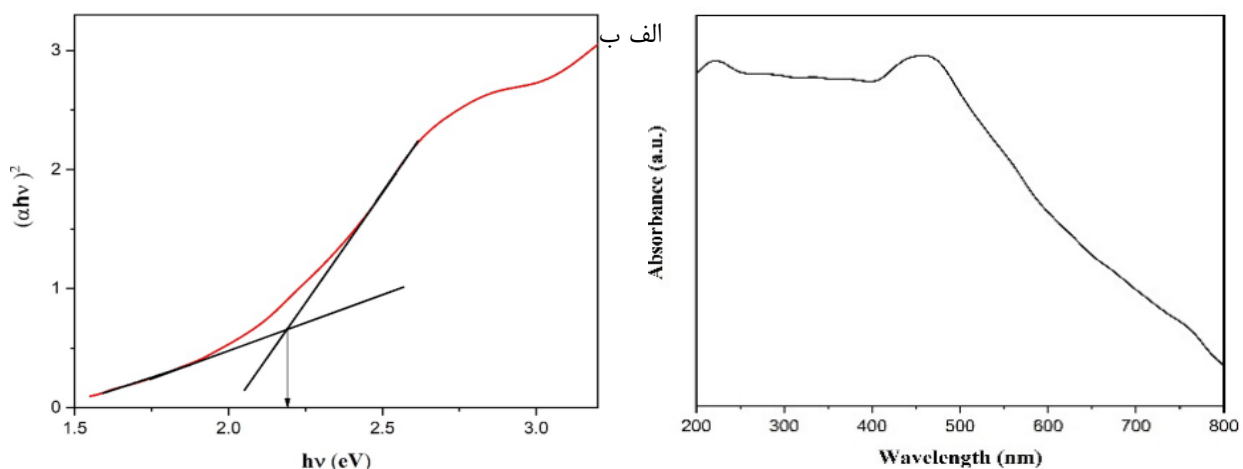
محلول در فاصله ۵ سانتی‌متری از لامپ تنظیم شد و وجود یک تهویه در راکتور فوتوکاتالیزور مانع از افزایش دمای محلول گردید. مقدار ۶۰ میلی‌گرم از فوتوکاتالیزور به ۱۰۰ میلی‌لیتر رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰ mg/L اضافه شد. پیش از پرتودهی، این سوسپانسیون برای یک ساعت در تاریکی هم زده شد تا تعادل جذب و واجذب بین آلاینده و فوتوکاتالیزور برقرار شود. طی پرتودهی هر ۱۵ دقیقه، ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون برداشته شد و با استفاده از سانتریفیوژ نانوذرات از محلول جدا شده و طیف جذبی UV-Vis آنها گرفته شد.

رنگ‌ها بدون حضور فوتوکاتالیزور نیز در اثر تابش طولانی نور تجزیه می‌شوند؛ این فرآیند فوتولیز نامیده می‌شود. طی این فرآیند، ممکن است رنگ آلی به طور کامل به مواد بی‌ضرر تبدیل نشده و گاهی به مواد سمی‌تر تجزیه گردد. به منظور حذف اثر فوتولیز از فرآیند فوتوکاتالیزوری، آزمایش فوتولیز رنگ قرمز کنگو نیز انجام شد. طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به عملکرد فوتوکاتالیزوری و انادات بیسموت در شکل ۶ آورده شده‌اند.

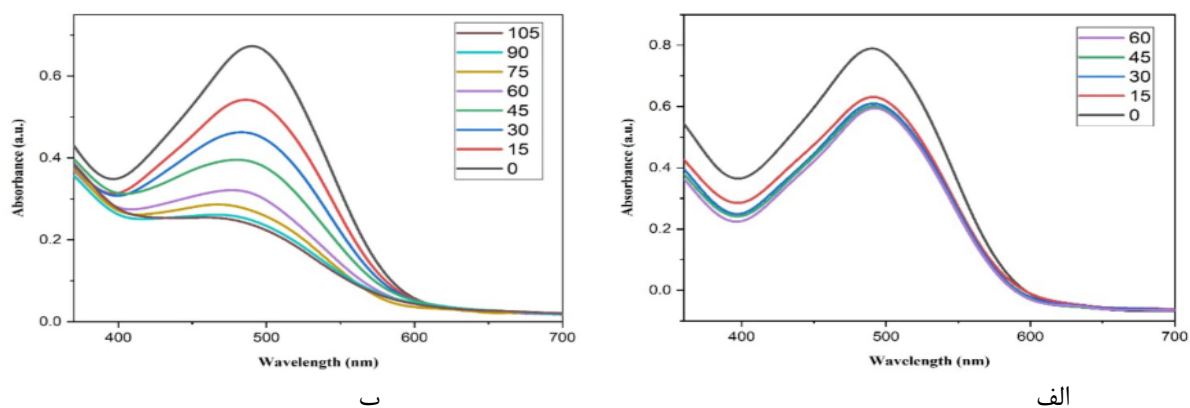
شکل ۷ میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوذرات و انادات بیسموت را نشان می‌دهد. در این نمودار،  $C_0$  و  $C$  به ترتیب نشان‌دهنده غلظت آلاینده در زمان  $t$  و غلظت اولیه آلاینده هستند. به دلیل ناچیز بودن اثر فوتولیز، این فرآیند در بررسی فوتوکاتالیزوری در نظر گرفته نشد.

آهنگ تجزیه فوتوکاتالیزوری آلاینده ( $k$ ) از رابطه زیر که مدل سینتیکی مرتبه اول است، تعیین شد:

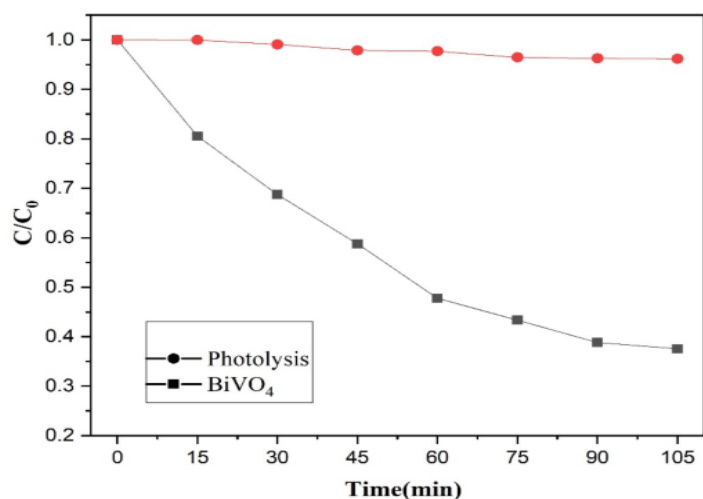
$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (4)$$



شکل ۵ (الف) طیف جذب و (ب) نمودار  $(\alpha hv)^2$  نسبت به انرژی فوتون فرودی ( $hv$ ) برای محاسبه گاف اپتیکی و انادات بیسموت

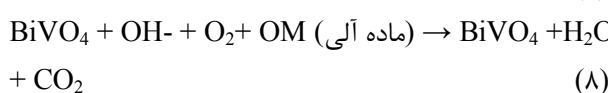
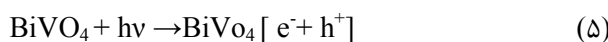


شکل ۶ (الف) کاهش غلظت رنگ قرمز کنگو طی آزمایش تاریکی و (ب) کاهش غلظت رنگ قرمز کنگو به صورت تابعی از زمان تابش نور مرئی به محلول رنگی دربردارنده نانوذرات وانادات بیسموت.



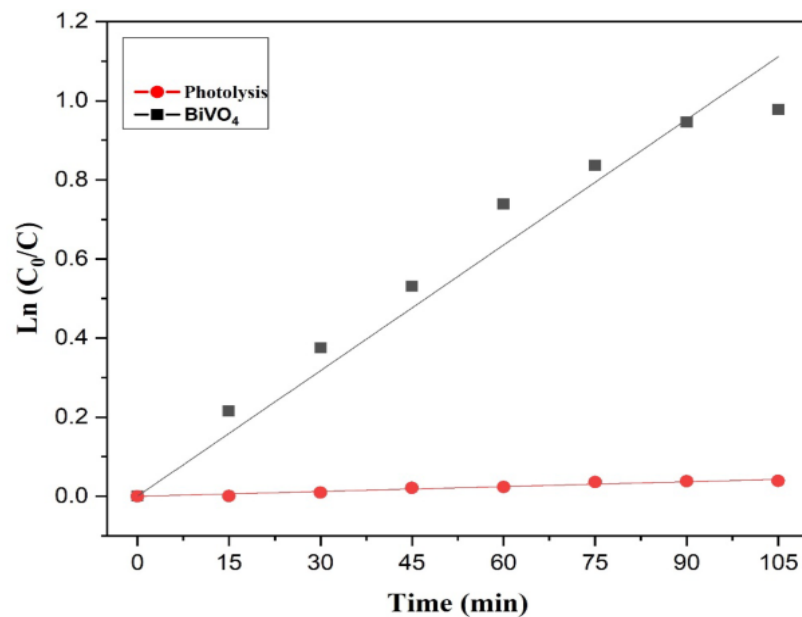
شکل ۷ میزان تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوذرات وانادات بیسموت.

نانوذرات وانادات بیسموت با فاز تک‌میل وقتی به همراه آلاینده‌های آلی (رنگ) در معرض تابش نور مرئی قرار می‌گیرند، تابش را جذب کرده و در نتیجه گذار الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش، جفت الکترون-حفره در سطح کاتالیزور ایجاد می‌شود. الکترون‌های نوار رسانش با مولکول‌های اکسیژن اندرکنش کرده و رادیکال سوپراکسید ایجاد می‌شود. حفره‌ها نیز در نوار ظرفیت،  $\text{OH}^-$  را به رادیکال هیدروکسیل  $\text{OH}^\cdot$  تبدیل می‌کنند. به‌طور کلی، معادلات زیر بیانگر فعالیت فوتوکاتالیزوری وانادات بیسموت با مواد آلی است [۳۶]:



تغییرات آهنگ تجزیه فوتوکاتالیزوری رنگ قرمز کنگو در شکل ۸ نشان داده شده است. خطی بودن نمودار بیانگر آن است که تجزیه رنگ قرمز کنگو توسط نانوذرات وانادات بیسموت با تقریب خوبی از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند و ثابت آهنگ تجزیه رنگ برابر با  $0.011 \text{ min}^{-1}$  به دست آمد. در جدول ۲، نتایج فوتوکاتالیزوری این پژوهش با نتایج دیگران مقایسه شده است.

استفاده از  $\text{H}_2\text{O}_2$  باعث افزایش رادیکال‌های آزاد  $\text{OH}^\cdot$  و بهبود فعالیت فوتوکاتالیزوری می‌شود. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که با وجود غلظت بالاتر رنگ، کم‌تر بودن توان لامپ، مقدار ماده کاتالیزور کم‌تر و استفاده نکردن از  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، ثابت آهنگ تجزیه رنگ در این پژوهش نسبت به دو مورد با و بدون  $\text{H}_2\text{O}_2$  از مرجع [۲۸] بهبود یافته است و با نتیجه مرجع [۲۷] تفاوت چندانی ندارد.



شکل ۸ تغییرات زمانی  $\text{Ln}(C_0/C)$  برای تجزیه فوتوکاتالیزوری رنگ قرمز کنگو.

جدول ۲ مقایسه نتایج فوتوکاتالیزوری این پژوهش با پژوهش‌های دیگران در مورد تجزیه رنگ قرمز کنگو زیر تابش نور مرئی.

پژوهش	مقدار ماده کاتالیزور (mg)	حجم محلول (mL)	غلظت رنگ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	مدت زمان تابش نور مرئی (min)	توان لامپ (W)	ثابت آهنگ تجزیه رنگ ( $\text{min}^{-1}$ )
[۲۸]	۱۰۰	۱۰۰	۵	۹۰ (با $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ۱۲۰ (بدون $\text{H}_2\text{O}_2$ )	۴۰۰	$2.2 \times 10^{-4}$ (با $\text{H}_2\text{O}_2$ ) $3 \times 10^{-4}$ (بدون $\text{H}_2\text{O}_2$ )
[۲۷]	۱۰۰	۲۰	۷	۶۰	۳۰۰	$1.4 \times 10^{-3}$
این پژوهش	۶۰	۱۰۰	۲۰	۱۰۵	۱۰۰	$1.1 \times 10^{-3}$

## برداشت

در این پژوهش، نانوذرات وانادات بیسموت ( $\text{BiVO}_4$ ) به روش هم‌رسوبی در دمای تکلیس ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شدند. نتایج XRD و FTIR نشانگر فاز تک‌میل وانادات بیسموت بودند. بررسی طیف UV-Vis، گاف اپتیکی ۲٫۲ الکترون‌ولت را در گستره نور مرئی نشان داد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات وانادات بیسموت در تجزیه رنگ قرمز کنگو نشان داد که این ماده گزینه مناسبی برای استفاده فوتوکاتالیزوری و تجزیه مواد آلی با استفاده از نور خورشید است.

## قدردانی

پژوهندگان از دانشگاه شهیدچمران اهواز برای حمایت از این پژوهش قدردانی می‌کنند.

## مرجع‌ها

- [1] Gonçalves R.V., Wender H., Khan S., Melo M.A., "Photocatalytic Water Splitting by Suspended Semiconductor Particles", *Nanoenergy* (2018) 107-140.
- [2] Saison T., Chemin N., Chaneac C., Durupthy O., Ruaux V., Mariey L., Mauge F., Beaunier P., Jolivet JP., "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light", *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 5657-5666.
- [3] Dabodiya T.S., Selvarasu P., Murugan A.V., "Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO<sub>4</sub> via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible Light-Driven Photocatalytic Performance", *Inorganic Chemistry* 58 (2019) 5096-5110.



- Electrochemical Study*", Chemistry Select 3 (2018) 13456-13463.
- [13] Chen Q., Zhou M., Ma D., Jing D., "Effect of preparation parameters on photoactivity of  $\text{BiVO}_4$  by hydrothermal method", Journal of Nanomaterials 2012 (2012) 1-6.
- [14] Li H., Liu G., Duan X., *Monoclinic  $\text{BiVO}_4$  with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties* , Materials Chemistry and Physics 115(2009) 9–13.
- [15] Hu Y., Fan J., Pu C., Li H., Liu E., Hu X., "Facile synthesis of double cone-shaped  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7/\text{BiVO}_4$  nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity for environmental purification", Journal of Photochemistry and Photobiology A 337 (2017) 172-183.
- [16] Jiang H.Q., Endo H., Natori H., Nagai M., Kobayashi K., *Fabrication and photoactivities of spherical-shaped  $\text{BiVO}_4$  photocatalysts through solution combustion synthesis method*, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2955–2962.
- [17] He W., Zhang X., Dong X., Zhang X., Ma C., Ma H., "Preparation of Mesoporous  $\text{BiVO}_4$  for Efficient Photocatalytic Degradation of RhB under Illuminated Visible Light", Journal of Advanced Oxidation Technologies 17 (2014) 33-38.
- [18] Ran R., McEvoy J.G., Zhang Z., "Synthesis and Optimization of Visible Light Active  $\text{BiVO}_4$  Photocatalysts for the Degradation of RhB", Research Article 2015 (2015) 1-14.
- [19] Severo E.C., Dotto G.L., Cruz A.M., Cuellar E.L., Foletto E.L., "Enhanced photocatalytic activity of  $\text{BiVO}_4$  powders synthesized in presence of EDTA for the decolorization of rhodamine B from aqueous solution", Environmental Science and Pollution Research 25 (2018) 34123-34130.
- [20] Nazemzadegan M.R., Ghasempour R., Yousefi H., "Hydrothermally in-situ Deposited  $\text{BiVO}_4$  Crystals Via a Seed-free Approach and its Application in Water Treatment and Hydrogen
- [4] Kudo A., Omori K., Kato H., "A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline  $\text{BiVO}_4$  powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties" , Journal of the American Chemical Society 121(1999) 11459-11467.
- [5] Pookmanee P., Kojinok S., Phanichphant S., "Bismuth Vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) Powder Prepared by the Sol-gel Method", Journal of Metals, Materials and Minerals 22 (2012) 49-53.
- [6] Malathi A., Madhavan J., Ashokkumar M., Arunachalam P., "A review on  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications", Applied Catalysis A 555 (2018) 47-74.
- [7] Wang W., Yu Y., An T., Li G., Yip H.Y., Yu J.C., Wong P.K., "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] Deebasree J.P., Maheskumar V., Vidhya B., "Investigation of the visible light photocatalytic activity of  $\text{BiVO}_4$  prepared by sol gel method assisted by ultrasonication", Ultrasonics Sonochemistry 45 (2018) 123-132.
- [9] Liu X., Li j.k., "Effect of pH on the Properties of  $\text{BiVO}_4$  by Hydrothermal Synthesis Method" Solid State Phenomena 281 (2018) 813-818.
- [10] Huo R., Yang X.L., Liu Y.Q., Xu Y.H., "Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over  $\text{BiVO}_4$  prepared by different co-precipitation methods", Materials Research Bulletin 88(2017) 56-61.
- [11] Nagabhushana G.P., Nagaraju G., Chandrappa G.T., "Synthesis of bismuth vanadate: its application in  $\text{H}_2$  evolution and sunlight-driven photodegradation", Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 388-394.
- [12] Manjunatha A.S., Pavithra N.S., Marappa S., Prashanth S.A., Nagaraju G., "Green Synthesis of Flower-Like  $\text{BiVO}_4$  Nanoparticles by Solution Combustion Method Using Lemon (*Citrus Limon*) Juice as a Fuel: Photocatalytic and



- Environmental Science and Pollution Research 20 (2013) 6638-6645.
- [28] Umabala A.M., Suresh P., Prasada Rao A.V., "Effective Visible Light Photocatalytic Degradation of Congo Red and Fast Sulphon Black F Using  $\text{H}_2\text{O}_2$  Sensitized  $\text{BiVO}_4$ ", Journal of Applicable Chemistry 5 (2016) 248-254.
- [29] Golmojdeh H., Zanjanchi M.A., "A facile approach for synthesis of  $\text{BiVO}_4$  nano-particles possessing high surface area and various morphologies", Crystal Research and Technology 47 (2012) 1014-1025.
- [30] Venkatesan R., Velumani S., Kassiba A., "Mechanochemical synthesis of nanostructured  $\text{BiVO}_4$  and investigations of related features", Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 842-848.
- [31] Obregon S., Colon G., "On the different photocatalytic performance of  $\text{BiVO}_4$  catalysts for methylene blue and rhodamine B degradation", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 376 (2013) 40-47.
- [32] Brack P., Sagu J.S., Peiris T.A.N., McInnes A., Senili M., Wijayantha K.G.U., Marken F., Selli E., "Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties", Chemical Vapor Deposition 21 (2015) 41-45.
- [33] Pham P.T.D., Bui P.Q.T., Nong L.X., Nguyen V.H., Bach L.G., Vu H.T., Nguyen H.T., Nguyen T.D., "Synthesis of the  $\text{BiVO}_4$  nanoparticle as an efficient photocatalyst to activate hydrogen peroxide for the degradation of methylene blue under visible light irradiation", IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 479 (2019) 012036.
- [34] Nguyen V.H., Bui Q.T.P., Vo D.V.N., Lim K.T., Bach L.G., Do S.T., Nguyen T.V., Doan V.D., Nguyen T.D., Nguyen T.D., "Effective Photocatalytic Activity of Sulfate-Modified  $\text{BiVO}_4$  for the Decomposition of Methylene Blue Under LED Visible Light", Materials 12 (2019) 1-19.
- [35] Lade H., Govindwar S., Paul D., "Mineralization and Detoxification of the Generation", Iranian Journal of Eco Hydrology 5 (2018) 1355-1369.
- [21] Azemayesh R., Naghshara H., Ghafouri M., "The effect of calcination time on the morphology and efficiency of  $\text{BiVO}_4$  films in order to use as solar decomposition of water", Journal of Research on Many - body Systems 9 (2019) 143-150.
- [22] 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 5 (2019) 43-60.
- [23] Van C.N., Chang W.S., Chen J.W., Tsai K.A., Tzeng W.Y., Lin Y.C., Kuo H.H., Liu H.J., Chang K.D., Chou W.C., Wu C.L., Chen Y.C., Luo C.W., Hsu Y.J., Chu Y.H., "Heteroepitaxial approach to explore charge dynamics across  $\text{Au/BiVO}_4$  interface for photoactivity enhancement", Nano Energy 15 (2015) 625-633.
- [24] Appavu B., Thiripuranthagan S., Ranganathan S., Erusappan E., Kannan K., "BiVO<sub>4</sub>/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] Zeng Q., Li J., Li L., Bai J., Xia L., Zhou B., "Synthesis of  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  photoanode using a reaction of bismuth nitrate with peroxovanadate on  $\text{WO}_3$  film for efficient photoelectrocatalytic water splitting and organic pollutant degradation", Applied Catalysis B: Environmental 217 (2017) 21-29.
- [26] Deshpande N.G., Ahn C.H., Koli R.R., Jamadar A.S., Kim D.S., Kim Y.B., Jung S.H., Cho H.K., "Controlled nanostructured morphology of  $\text{BiVO}_4$  photoanodes for efficient on-demand catalysis in solar water-splitting and sustainable water-treatment", Applied Surface Science 514 (2020) 146075.
- [27] Madhusudan P., Kumar M.V., Ishigaki T., Toda K., Uematsu K., Sato M., "Hydrothermal synthesis of meso/macroporous  $\text{BiVO}_4$  hierarchical particles and their photocatalytic degradation properties under visible light irradiation",

[36] Liu S., Zhou H., Dai G., Wang W., *Photocatalytic performance of sandwich-like BiVO<sub>4</sub> sheets by microwave assisted synthesis*, Applied Surface Science 391(2017) 542-547.

*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.