



One-Step Synthesis of Basic Bismuth Nitrate and Bismuth Metal Composite (Bi/BBN) to Enhance Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye

Soghra Yaghoobi Rahni¹, Habiballah Younesi^{2*}

1. Instructor, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Velayat University, Iranshahr, Sistan and Baluchestan, Iran

2. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (Corresponding Author) hunesi@modares.ac.ir



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.524151.3494>

Original Paper

Abstract

Bismuth basic salts have wide applications due to their low cost and non-toxicity, and are at present being studied as photocatalysts. This research focuses on the one-step synthesis of a basic bismuth nitrate and bismuth metal (Bi) composite using sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent in the hydrothermal synthesis to enhance its photocatalytic efficiency in degrading the Rhodamine B dye. Results showed that adding NaBH_4 leads to the improvement of the three-dimensional meshing-tooth structure composed of 2D sheets and the formation of metallic bismuth on the BBN surface, and the creation of structural defects. These modifications result in enhanced photocatalytic efficiency of BBN. FTIR and UV-Vis DRS analyses revealed the presence of nitrate groups and a reduction in bandgap from 3.33 to 3.09 eV. The sample synthesized with 0.0075 g of NaBH_4 demonstrated the highest photocatalytic activity in Rhodamine B degradation, with more than 95% of the Rhodamine B dye solution removed by UV-C 6W during 30 min. This is attributed to the surface plasmonic effect of metallic bismuth and efficient light harvesting by the layered structure.

Keywords:

Basic Bismuth Nitrate, Hydrothermal Synthesis, Photocatalyst, 3D Structure, Rhodamine B.



Received: Jan. 17, 2025

Revised: Mar. 24, 2025

Accepted: Apr. 18, 2025

To cite this article:

Yaghoobi Rahni, S., Younesi, H., 2025. One-step synthesis of basic Bismuth Nitrate and Bismuth metal composite (Bi/BBN) to enhance photocatalytic degradation of Rhodamine B Dye. *Water and Wastewater*, 36(1), 43-57. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.524151.3494>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Use your device to scan and read the article online



1. Introduction

Among bismuth-based compounds, Basic bismuth nitrates¹ have attracted attention in recent decades due to their low cost, non-toxicity, abundant resources, rich crystal chemistry, and wide range of applications. Certain BBNs can function as adsorbents for azo dyes (Abdullah et al., 2012), iodine (Bernard Ng and Fan, 2016), and reactive blue 19. These compounds also exhibit antibacterial properties (Zhao et al., 2023). Recently, BBNs have emerged as attractive photocatalyst materials (Xie et al., 2012; Yang et al., 2013; Yang et al., 2015). However, BBN only responds to UV light due to its wide bandgap, which significantly limits the practical application (Cui et al., 2015; Yang et al., 2015). Recent studies have investigated BBN composites to address this limitation (Oliveira et al., 2021; Ma et al., 2018; Liu et al., 2010; Hu et al., 2017; Yaghoobi-Rahni et al., 2025).

The prevention of charge carriers recombination and the redox capacity of catalytic materials represent key advantages of heterogeneous structures in enhancing photocatalytic performance (Zeng et al., 2022). Another approach to improve photocatalytic properties involves employing noble metals like silver and gold as co-catalysts on photocatalyst surfaces. However, due to their high cost and scarcity, they are being replaced by more abundant metals with similar properties. Bismuth has recently gained significant attention for this purpose, as its Schottky junction formation facilitates better charge carrier separation (Yao et al., 2020). Limited studies have been reported on Bi-BBN synthesis up to now.

BBN is suitable for constructing heterostructures with other bismuth-containing semiconductors, serving as an effective electron

trap in such heterojunctions (Zeng et al., 2022). This configuration promotes better charge carrier separation and enhances photocatalytic efficiency (Hu et al., 2017). The oxygen vacancies and internal electric field in BBN contribute to its effectiveness as a photocatalyst for pollutant degradation (Shang et al., 2018). In this study, we employed a one-pot hydrothermal synthesis approach using NaBH₄ as a reducing agent. This strategy not only reduces synthesis costs and time but also significantly enhances photocatalytic efficiency through synergistic effects between metallic bismuth nanoparticles and structural defects. Furthermore, this approach enables simultaneous control of the photocatalyst's morphology and chemical composition.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of nanomaterials

Samples were synthesized via a hydrothermal method. First, 0.9701 g of Bi(NO₃)₃·5H₂O was dispersed in 35 mL of distilled water using an ultrasonic bath for 20 min to obtain a uniform suspension. The mixture was then placed on a magnetic stirrer, and while stirring, specific amounts of NaBH₄ dissolved in 5 mL of distilled water were added dropwise. The final mixture was transferred into a 100 mL Teflon-lined autoclave and maintained at 120 °C for 24 hours, then cooled to room temperature. The obtained precipitate was separated by centrifugation at 5000 rpm, washed several times with distilled water and ethanol, and dried in a vacuum oven at 60 °C for 12 hours. Fig. 1 shows the complete synthesis scheme and laboratory setup. The samples were labeled according to the amount of NaBH₄ used in their synthesis. Initial testing was performed with 0 g and 0.0075 g of NaBH₄, followed by scaled-up quantities of 3× (0.0225 g), 6× (0.045 g), and 10× (0.075 g) the original dose.

¹ Basic Bismuth Nitrates (BBN)



Fig. 1. Schematic of synthesis steps for BBN modified by bismuth and the photocatalytic system used for optical activity evaluation



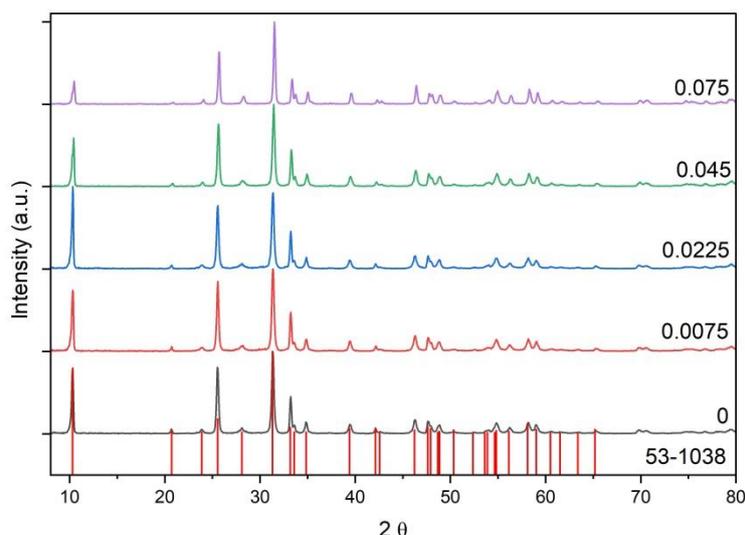


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BBN samples synthesized with different NaBH_4 concentrations at 120°C

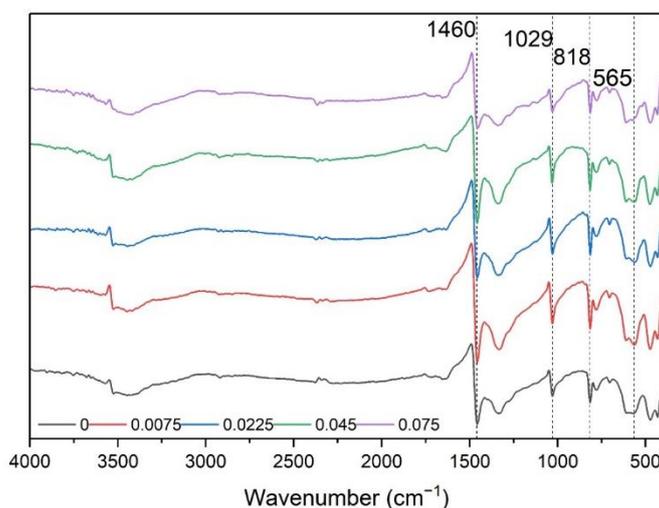


Fig. 3. FTIR spectra of BBN samples synthesized with different NaBH_4 concentrations at 120°C

3. Results and discussion

The crystalline structure of the samples was analyzed by XRD. The sharp peaks indicated good crystallinity of the synthesized materials, with two prominent peaks at 10.3° and 31.3° corresponding to (002) and (006) crystal planes, respectively, perfectly matching the structure of bismuth nitrate basic (JCPDS 53-1038) (Fig. 2). No metallic bismuth peaks were observed in the XRD pattern, likely due to its low concentration and high scattering (Yaghoobi-Rahni et al., 2025; Wang et al., 2019; Jin et al., 2022).

FTIR spectra of synthesized samples are shown in Fig. 3. Peaks at 565 and 477 cm^{-1} correspond to Bi-O bonds (Oliveira et al., 2021). Peaks at 818 and 1029 cm^{-1} (Najdanović et al.,

2019; Najdanović et al., 2020), and N-O bending band at 1460 cm^{-1} (Kan et al., 2022; Gao et al., 2018; Oliveira et al., 2021) confirm nitrate presence in the samples. Peaks at 1460 and 1026 cm^{-1} belong to monodentate nitrate groups (Oliveira et al., 2021). A broad weak peak centered at 3460 cm^{-1} indicates lattice water.

Optical properties of the composite in absorption mode were shown in the $250\text{-}800\text{ nm}$ wavelength range (Fig. 4). Results revealed weak visible light absorption, with absorption edges estimated by linear fitting in Origin software between $360\text{-}390\text{ nm}$ (Fig. 4). With increasing NaBH_4 concentration, the bandgap decreased from 3.33 eV in the control sample to approximately 3.09 eV in the 0.0225 sample and



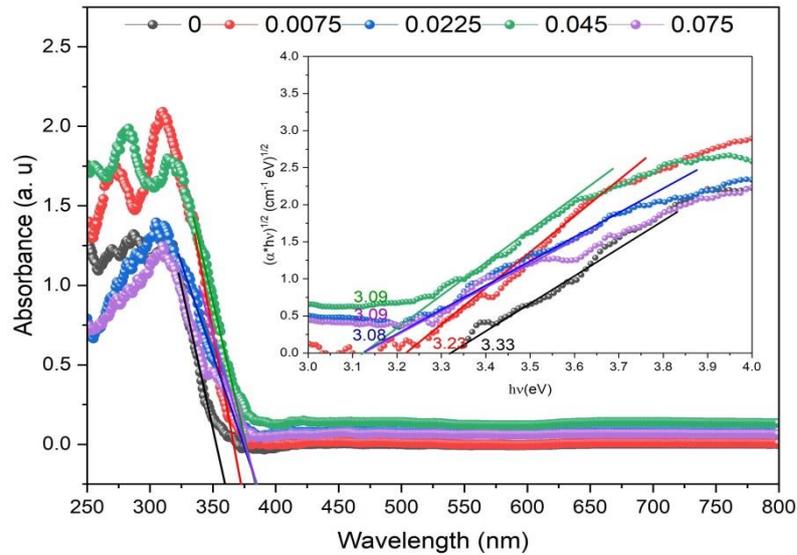


Fig. 4. UV-Vis DRS spectra of samples synthesized with different NaBH_4 concentrations

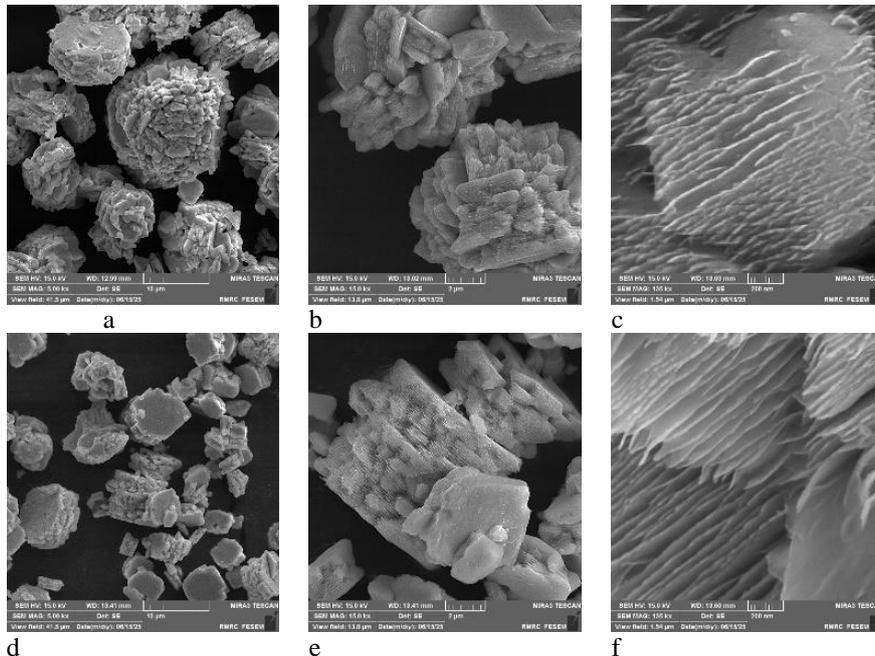


Fig. 5. Comparative SEM morphology of untreated (a-c) and treated with 0.0075 g of NaBH_4 (d-f)

remained stable. At low NaBH_4 concentrations, some metallic bismuth forms on the surface, creating porous structures in which light can be reflected, and the utilization rate of light is improved. However, higher NaBH_4 concentrations lead to more bismuth deposition, altering the surface composition and reducing light transmission, thereby limiting photocatalytic activity (Gao et al., 2019).

The SEM images of samples synthesized (Fig. 5a-c) without NaBH_4 and with 0.0075 g NaBH_4 (Fig. 5d-f) are presented in Fig. 5. Both samples exhibit self-assembled three-dimensional

spherical architectures composed of multilayered meshing-tooth structures. The NaBH_4 -treated sample shows significantly refined 3D structures and the emergence of highly porous sheet-like morphology (Fig. 5f), which has not been reported in similar studies. This structural evolution suggests the crucial role of BBN's dentate lateral surfaces in photocatalytic processes. The dominant {110} facets observed on these dentate structures (confirmed by XRD analysis) align with previous findings (Yang et al., 2015).

Photocatalytic degradation of Rhodamine B by



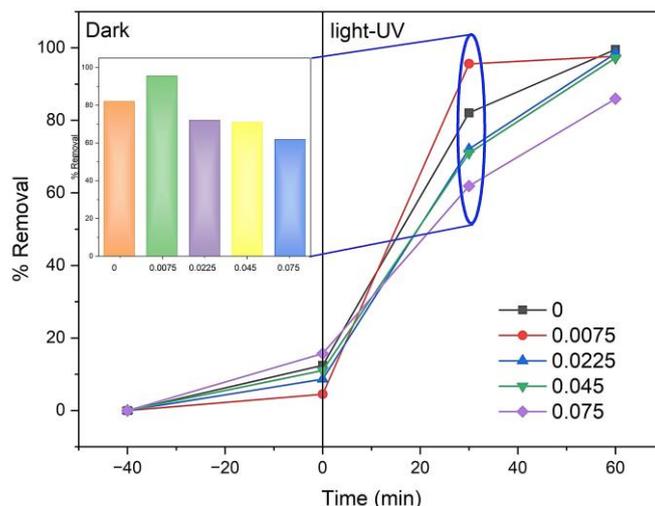


Fig. 6. Photocatalytic degradation of Rhodamine B by synthesized samples with different NaBH₄ concentrations (0.05 g catalyst, 5 ppm, 6 W UV-C lamp)

BBN samples with different NaBH₄ concentrations is shown in Fig. 6. As observed, the 0.0075 sample showed the highest degradation efficiency. It can be attributed to the surface plasmonic effect of metallic bismuth and structural defects in BBN. At higher NaBH₄ concentrations, severe defects occur in the BBN structure, altering surface composition and reducing light transmission, consequently limiting photocatalytic activity (Gao et al., 2019).

4. Conclusion

This study demonstrated a significant improvement in photocatalytic efficiency for Rhodamine B degradation through one-step synthesis of Bi/BBN composite using NaBH₄ as a reducing agent. Results showed that NaBH₄

addition leads to metallic bismuth formation on the BBN surface, creates structural defects, and causes XRD peak shifts to higher angles, while also affecting the bandgap. Combining bismuth's surface plasmonic effect with enhanced light-harvesting, the 0.0075 sample showed optimal degradation efficiency within 30 minutes. The hierarchical 3D spherical morphology meshing tooth, consisting of stacked layers with nano-sheet substructures, creates a unique textural profile in the BBN photocatalyst. Future investigations should focus on optimizing removal conditions, stability, reusability, elucidation of degradation mechanisms, and applying advanced analytical techniques (e.g., TEM, XPS) for in-depth interpretation of the results.





سنتز تک مرحله‌ای کامپوزیت نیترات بیسموت و فلز بیسموت برای افزایش تخریب فتوکاتالیستی رنگزای رودامین B

صغری یعقوبی رهنی^۱، حبیب‌اله یونسی^{۲*}

۱- مری، گروه محیط‌زیست، دانشکده مهندسی، دانشگاه ولایت، ایرانشهر، سیستان و بلوچستان، ایران
۲- استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) hunesi@modares.ac.ir



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.524151.3494>

مقاله پژوهشی

چکیده

نمک‌های بازی بیسموت به دلیل ارزان بودن و بی‌ضرر بودن کاربردهای گسترده‌ای دارند و امروزه به‌عنوان فتوکاتالیست مورد توجه هستند. این پژوهش به سنتز تک مرحله‌ای کامپوزیت نیترات بیسموت بازی (BBN) و عنصر بیسموت (Bi) با استفاده از کاهنده NaBH_4 طی سنتز گرمایی پرداخت تا کارایی فتوکاتالیستی آن در تخریب رنگزای رودامین B بهبود یابد. نتایج نشان داد که افزودن NaBH_4 منجر به بهبود ساختار سه‌بعدی دندانهای متشکل از ورقه‌های دوبعدی و ایجاد بیسموت فلزی روی سطح و نقص‌های ساختاری می‌شود که به بهبود کارایی فتوکاتالیستی BBN منجر می‌شود. آنالیزهای FTIR و DRS، UV-Vis حضور گروه‌های نیترات و کاهش نوار گپ از ۳/۳۳ به ۳/۰۹ eV را نشان دادند. نمونه سنتز شده با مقدار ۰/۰۰۷۵g از NaBH_4 ، بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب رودامین B را داشت و بیش از ۹۵ درصد محلول رنگزای رودامین B طی ۳۰ دقیقه با لامپ UV با توان ۶ وات حذف شد که می‌تواند ناشی از اثر پلاسما سطحی بیسموت فلزی و استحصال مؤثر نور در ساختار لایه‌ای سنتز شده باشد.

واژه‌های کلیدی:
نیترات بیسموت بازی،
سنتز گرمایی،
فتوکاتالیست، ساختار
سه‌بعدی، رودامین B



دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۲۸

اصلاح: ۱۴۰۴/۱/۴

پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۲۹

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

یعقوبی رهنی، ص، یونسی، ح، ۱۴۰۴، سنتز تک مرحله‌ای کامپوزیت نیترات بیسموت و فلز بیسموت برای افزایش

تخریب فتوکاتالیستی رنگزای رودامین B. *آب و فاضلاب*. ۳۶(۱)، ۴۳-۵۷

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.524151.3494>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



۱- مقدمه

روش دیگر برای بهبود خواص فتوکاتالیستی استفاده از عناصر کمیاب مثل نقره و طلا به‌عنوان کاتالیست همراه روی سطح فتوکاتالیست‌ها است که می‌تواند میزان نوترکیبی را کاهش داده و به دلیل اثر پلاسمون سطحی ظرفیت جذب نور افزایش می‌یابد؛ ولی این فلزات گران و کمیاب هستند و با فلزاتی فراوان و با خصوصیات مشابه جایگزین می‌شوند. امروزه بیسموت برای این منظور بسیار مورد توجه است و به دلیل اتصال شائکی به جداسازی بهتر حامل‌های بار کمک می‌کند (Yao et al., 2020).

مطالعات کمی در مورد تهیه Bi-BBN تاکنون گزارش شده است. در پژوهشی ابتدا C-BBN از ترکیب دکستروز مونوهیدرات^۱ با نیترات بیسموت در 180°C سنتز شد و برای تهیه Bi-C-BBN از کاهنده NaBH_4 طی مرحله جداگانه‌ای استفاده شد (Yao et al., 2020). در پژوهش دیگری از اتانول و تابش UV برای بهبود خواص فتوکاتالیستی BBN در روش رسوبی استفاده شد (Shang et al., 2018).

BBN به‌عنوان یک دام الکترونی مؤثر برای ساخت ساختارهای ناهمگن با سایر نیمه‌رساناهای حاوی بیسموت عمل می‌کند (Zeng et al., 2022) و به جداسازی بهتر حامل‌های بار و بهبود کارایی فتوکاتالیستی کمک می‌کند (Hu et al., 2017). نقص اکسیژن و میدان الکتریکی داخلی در نیترات بیسموت بازی، آن را به‌عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر در تخریب آلاینده‌های زیست‌محیطی تبدیل می‌کند (Shang et al., 2018).

سنتز گرمایی به‌عنوان یک روش مؤثر برای بهبود خواص فتوکاتالیستی BBN با خلوص بالا است (Sun et al., 2021). در این پژوهش از سنتز گرمایی تک مرحله‌ای مبتنی بر عامل کاهنده NaBH_4 برای نشان دادن نانوذرات بیسموت و ایجاد نقص در BBN استفاده شد. این استراتژی نه تنها هزینه و زمان سنتز را کاهش می‌دهد، بلکه با ایجاد سینرژی بین نانوذرات بیسموت فلزی و نقص‌های ساختاری، کارایی فتوکاتالیستی را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. علاوه بر این، امکان کنترل هم‌زمان مورفولوژی و ترکیب شیمیایی فتوکاتالیست فراهم می‌شود. نتایج این پژوهش می‌تواند بینش جدیدی برای تهیه فتوکاتالیست‌های لایه‌ای برپایه BBN در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی ارائه دهد.

امروزه استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به‌عنوان یک راهکار امیدوارکننده و سبز در مواجهه با چالش جهانی آلودگی آب مطرح است. فتوکاتالیست‌های مبتنی بر بیسموت به دلیل فراوانی در طبیعت، پایداری شیمیایی، سمیت کم و یا غیرسمی بودن و عملکرد فتوکاتالیستی مطلوب برای جبران کاستی‌های فتوکاتالیست‌های مرسوم (ZnO و TiO_2) مورد توجه هستند. تاکنون ترکیبات مختلفی از بیسموت شامل BiVO_4 (Li et al., 2024)، Bi_2WO_6 (Zeng et al., 2022) و Bi_2MoO_6 (Saison et al., 2011) بررسی شده‌اند.

در میان ترکیبات بر پایه بیسموت، نمک‌های بازی بیسموت به دلیل ارزان بودن، بی‌ضرر بودن، تنوع کریستالی بالا و کاربردهای گسترده در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. BBNs شامل مولکول‌های آب، آنیون نیترات و پلی‌کاتیون $[\text{Bi}_6\text{O}_{4+x}(\text{OH})_{4-x}]^{6-x}$ است و بیش از ۱۵ ترکیب مختلف از BBNs تاکنون گزارش شده است (Hu et al., 2020) که برخی منابع حتی بیش از ۲۰ ترکیب را بیان کرده‌اند (Yukhin et al., 2021).

برخی از ترکیبات BBN به‌عنوان جاذب رنگ azo (Abdullah et al., 2012)، ید (Ng and Fan, 2016)، راکتیو آبی (RB19) (Najdanović et al., 2020) استفاده کرده‌اند. این ترکیبات همچنین خواص آنتی‌باکتریال دارند (Zhao et al., 2023) و اخیراً به‌عنوان فتوکاتالیست مورد توجه قرار گرفته‌اند (Xie et al., 2012, Yang et al., 2015, Yang et al., 2013) اما باند گپ آن گسترده است و به‌عنوان فتوکاتالیست نور UV شناخته می‌شود و این مسئله باعث شده که کاربردهای عملی آن محدود باشد (Cui et al., 2015, Yang et al., 2015).

تاکنون کامپوزیت‌های مختلفی از BBN با Nb_2O_5 (Oliveira et al., 2021)، C_3N_4 (Ma et al., 2018)، BiOBr (Hu et al., 2017) و BiVO_4 (Liu et al., 2010, Wang et al., 2021b) گزارش شده است. Bi_2WO_6 (Yaghoobi-Rahni et al., 2025) گزارش شده است. مهاجرت سریع حفره‌ها و الکترون‌های تولید شده به‌وسیله نور، جلوگیری از نوترکیبی حامل‌های بار و تنظیم ظرفیت ریداکس کاتالیزوری از محاسن ساختارهای ناهمگن در بهبود خواص فتوکاتالیستی است (Zeng et al., 2022).

¹ Dextrose Monohydrate ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)





Fig. 1. Schematic of synthesis steps for BBN modified by bismuth and the photocatalytic system used for optical activity evaluation

شکل ۱- طرح‌واره مراحل سنتز نانو کامپوزیت BBN با بیسموت و سیستم فتوکاتالیستی مورد استفاده در ارزیابی فعالیت نوری

۲- مواد و روش‌ها
۱-۲- مواد استفاده شده
نیترات بیسموت آبدار $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ، NaBH_4 و رودامین B $(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$ با درجه خلوص بالا تولید شرکت مرک آلمان و اتانول شرکت کیمیا الکل زنجان با خلوص ۹۹ درصد برای انجام آزمایش‌ها در این پژوهش استفاده شدند.

۲-۲- سنتز نانو مواد
برای سنتز نیترات بیسموت^۱ از روش گرمایی استفاده شد. ابتدا ۰/۹۷۰۱ گرم $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با ۳۵ mL آب مقطر به کمک حمام اولتراسونیک برای ۲۰ دقیقه پراکنده شد تا سوسپانسیون یکنواختی به دست آید، سپس روی همزن مغناطیسی گذاشته شد و حین هم زدن، مقدار مشخصی از NaBH_4 در ۵ mL آب مقطر حل شد و به صورت قطره‌قطره به آرامی به آن اضافه شد. رنگ محلول از سفید به خاکستری و با افزایش NaBH_4 به سیاه تغییر می‌کرد. سپس محلول نهایی به داخل اتوکلاو تفلونی ۱۰۰ mL ریخته و برای ۲۴ ساعت در دمای 120°C نگهداری شد و تا رسیدن به دمای اتاق ثابت نگه داشته شد. رسوب به دست آمده با کمک سانتریفیوژ با دور 5000 rpm جدا و چندین بار با آب مقطر شسته شد. در نهایت با ۵ mL اتانول شسته و در آن خلأ در دمای 60°C طی ۱۲ ساعت خشک شد. شکل ۱، طرح‌واره کامل مراحل سنتز و سیستم آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. نمونه‌ها بر اساس مقدار NaBH_4 استفاده شده نام‌گذاری شدند. ابتدا مقدار صفر و ۰/۰۷۵ g بررسی و سپس مقدار NaBH_4 ۳، برابر (۰/۰۲۲۵ g)، ۶ برابر

۲-۳- آزمایش‌های فتوکاتالیستی

برای انجام آزمایش‌های فتوکاتالیستی از یک استوانه مدرج ۱۰۰ mL استفاده شد. مقدار ۰/۰۵ g از کاتالیست تهیه شده و به همراه ۵۰ mL محلول رنگ به مدت ۴۰ دقیقه در تاریکی هم زده شد تا به تعادل برسند، سپس مقدار ۳ mL نمونه گرفته شد و لامپ UV مجهز به نگه‌دارنده کوارتز داخل استوانه مدرج گذاشته شد در فواصل زمانی مشخص با کمک پیپت پاستور نمونه برداری انجام شد و نمونه‌های سانتریفیوژ شده برای سنجش غلظت رنگ استفاده شدند. برای سنجش غلظت رنگ از دستگاه اسپکتروفوتومتر OPTIZEN POP شرکت KLAB استفاده شد و مقدار جذب در

² X- Ray Diffraction (XRD)

³ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

⁴ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)

¹ Basic Bismuth Nitrates (BBN)

(Wang et al., 2019, Jin et al., 2022, Yaghoobi-Rahni et al., 2025)

شکل ۳ جابه‌جایی در پیک‌های اصلی نمونه‌های سنتز شده به زوایای بالاتر را نشان می‌دهد که با افزایش NaBH_4 بیشتر می‌شود و بیشترین میزان جابه‌جایی مربوط به نمونه ۰/۰۷۵ است. جابه‌جایی به زوایای بالاتر در BiFeO_3 با افزایش بیسموت نیز مشاهده و گزارش شده است (Gupta et al., 2014). جابه‌جایی به زوایای بالاتر می‌تواند به دلیل تشکیل نقص بیسموت باشد که باعث اعوجاج شبکه می‌شود (Han et al., 2025). برای تعیین اندازه کریستال، از معادله شرر در نرم‌افزار HighScore Plus استفاده شد. نتایج نشان داد که اندازه کریستال تا نسبت ۰/۰۲۲۵ ثابت و در حدود ۴۲/۲nm بود. با افزایش میزان NaBH_4 در نمونه ۰/۰۴۵ و ۰/۰۷۵ اندازه کریستال به ترتیب به ۳۳/۵ و ۲۷/۸nm کاهش یافت که نشان‌دهنده تأثیر NaBH_4 روی مهار رشد کریستال است. BBN با وجه غالب {110}، فعالیت فتوکاتالیستی بهتری دارد (Yang et al., 2015).

طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. ۵۶۵ و 477cm^{-1} مربوط به پیوند Bi-O است (Oliveira et al., 2021). پیک‌های ۸۱۸، 1029cm^{-1} (Najdanović et al., 2019, Najdanović et al., 2020) و باندهای خمشی N-O در

طول موج ۵۵۴ nm برای انجام محاسبات استفاده شد. برای تعیین کارایی حذف از معادله ۱ استفاده شد

$$\% \text{ Removal} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_i جذب نمونه شاهد و C_f جذب نهایی بعد از زمان مشخص t است.

۳- نتایج و بحث

ساختار کریستالی نمونه‌های سنتز شده به وسیله XRD بررسی شد. پیک‌های واضح نشان‌دهنده کریستالیت خوب مواد سنتز شده است و دو پیک بلند و واضح در $10/3$ و $31/3$ مربوط به صفحات کریستالی ۰۰۲ و ۰۰۶ است که کاملاً با ساختار نیترات بیسموت Bi_2O_3 و $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و فرمول ساختار $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (شکل ۲). علی‌رغم این‌که با افزایش NaBH_4 رنگ نمونه به دلیل کاهش بیسموت تیره‌تر و به خاکستری متمایل می‌شود، هیچ پیکی برای بیسموت فلزی در طیف XRD مشاهده نشد که می‌تواند به دلیل مقدار کم و پراکندگی بالای بیسموت باشد که در سایر پژوهش‌ها نیز گزارش شده است

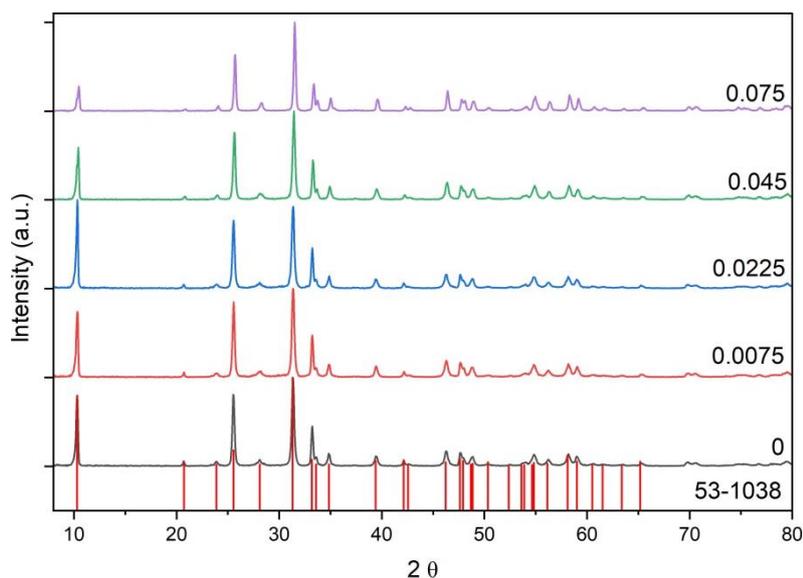


Fig. 2. XRD patterns of BBN samples synthesized with different NaBH_4 concentrations at $120\text{ }^\circ\text{C}$

شکل ۲- الگوی XRD نمونه‌های BBN سنتز شده با مقدار متفاوت NaBH_4 در دمای $120\text{ }^\circ\text{C}$

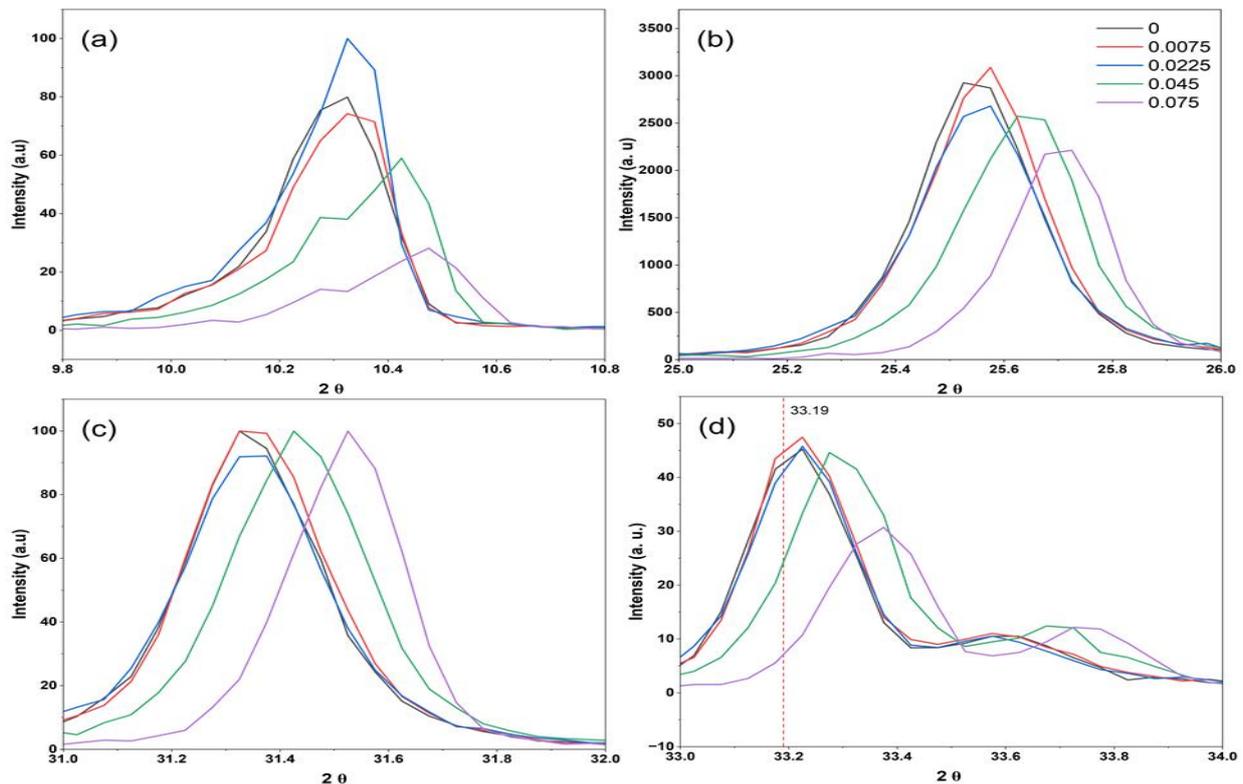


Fig. 3. Shifts in XRD patterns of synthesized samples at main 2θ angles (10.3 , 25.5 , 31.3 , and 33.2°) in the tetrahedral BBN structure under different NaBH_4 concentrations

شکل ۳- جابه‌جایی الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در مقدار 2θ اصلی ($33/2$ و $31/3$ ، $25/5$ ، $10/3$) در

ساختار چهاروجهی BBN تحت تأثیر مقدار NaBH_4 استفاده شده

UV شناخته می‌شود و نوار گپ $3/2$ eV (Yao et al., 2020) و $3/38$ eV (Xie et al., 2012, Qiang et al., 2018) برای آن بیان می‌شود که به نوار گپ در نمونه صفر ($3/33$ eV) در این پژوهش بسیار نزدیک است. با افزایش مقدار NaBH_4 ، نوار گپ از $3/33$ در نمونه صفر به $3/09 \approx$ در نمونه $0/0225$ کاهش یافت و ثابت شد. وضعیت مشابهی در کاهش نوار گپ در کامپوزیت $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BBN}$ با افزایش NaBH_4 مشاهده و گزارش شده است (Yaghoobi-Rahni et al., 2025). در مقدار کم NaBH_4 مقداری بیسموت روی سطح تشکیل می‌شود و ساختار متخلخلی به دست می‌آید که نور در آنها منعکس می‌شود و میزان استحصال نور بهبود می‌یابد. با این حال با افزودن مقدار NaBH_4 ، مقدار عنصر بیسموت بیشتری روی سطح BBN تشکیل می‌شود و ترکیب اصلی سطح تغییر می‌کند و عبور نور کاهش می‌یابد و فعالیت فتوکاتالیستی محدود می‌شود (Gao et al., 2019).

1460 cm^{-1} (Kan et al., 2022, Gao et al., 2018, Oliveira et al., 2021) می‌تواند تأییدکننده حضور نیترات در نمونه‌ها باشد. پیک‌ها در 1460 و 1026 cm^{-1} مربوط به گروه‌های نیترات تک‌دندانه است (Oliveira et al., 2021). پیک پهن و ضعیف به مرکزیت 3460 cm^{-1} نشان‌دهنده آب شبکه است. نتایج FTIR به خوبی با نتایج XRD مطابقت دارد و تأییدکننده سنتز BBN است. توانایی استحصال نور نمونه‌های سنتز شده به وسیله تکنیک UV-Vis DRS بررسی شد. خصوصیات نوری کامپوزیت در دامنه طول موج 250 تا 800 nm در حالت جذبی در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده در ناحیه مرئی جذب ضعیفی دارد و لبه جذب به وسیله برازش خطی در نرم‌افزار Origin حدود 360 تا 390 nm برآورد شد (شکل ۵). مقدار نوار گپ با استفاده از معادله Tauc به دست آمد. BBN به عنوان کاتالیست نور

¹ Mono-Dentate NO_3^- Groups



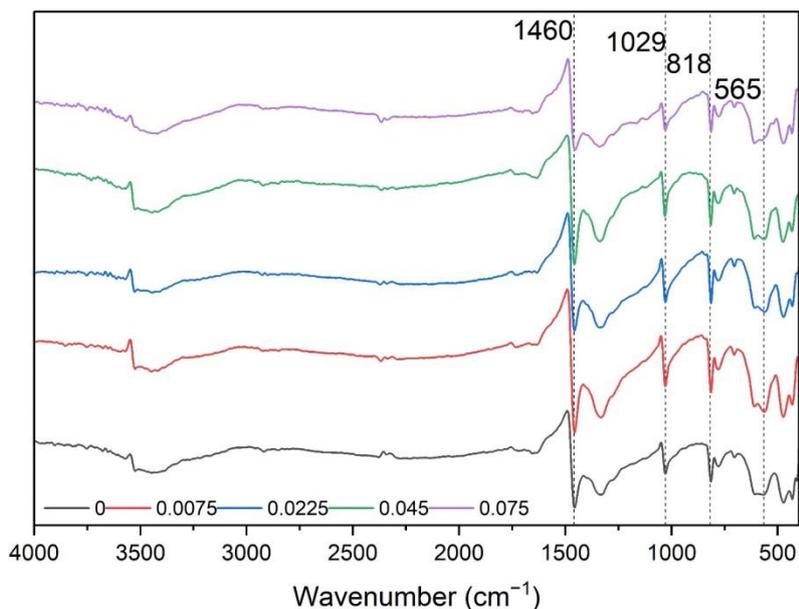


Fig. 4. FTIR spectra of BBN samples synthesized with different NaBH_4 concentrations at 120°C

شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های BBN سنتز شده با مقدار متفاوت NaBH_4 در دمای 120°C

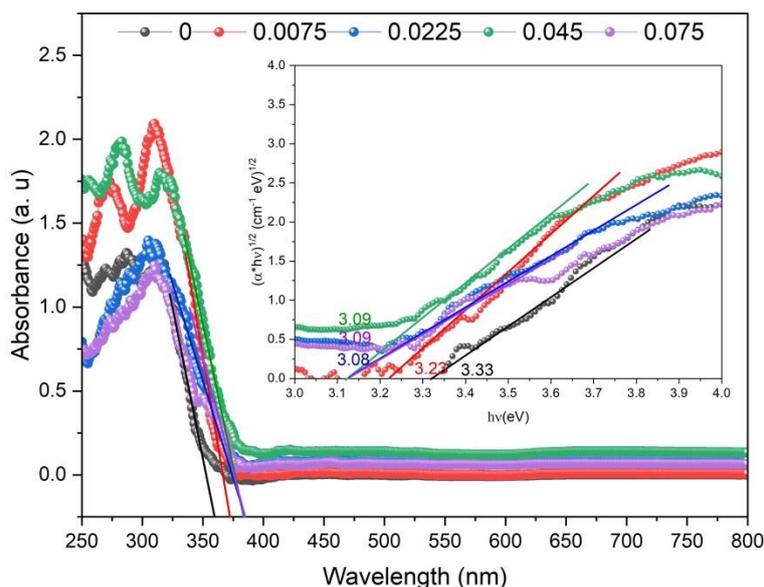


Fig. 5. UV-Vis DRS spectra of samples synthesized with different NaBH_4 concentrations

شکل ۵- طیف UV-Vis DRS نمونه‌های سنتز شده با مقدار متفاوت NaBH_4

(Qiang et al., 2018, Yang et al., 2015, Yao et al., 2020)

نیز گزارش شده است. در حضور NaBH_4 اندازه ساختارهای سه‌بعدی ریزتر شده و ساختار ورقه‌ای کاملاً متخلخلی مشاهده می‌شود (شکل ۶-f) که در پژوهش‌های مشابه گزارش نشده است.

تصاویر SEM نمونه در عدم حضور NaBH_4 و در حضور NaBH_4 (۰/۰۰۷۵ گرم) در شکل ۶ نشان داده شده است. ساختارهای سه‌بعدی کروی مانند که با چندلایه دندانه‌دار^۱ خودآرایی می‌شوند در هر دو نمونه دیده می‌شود که در پژوهش‌های

¹ Meshing-Tooth



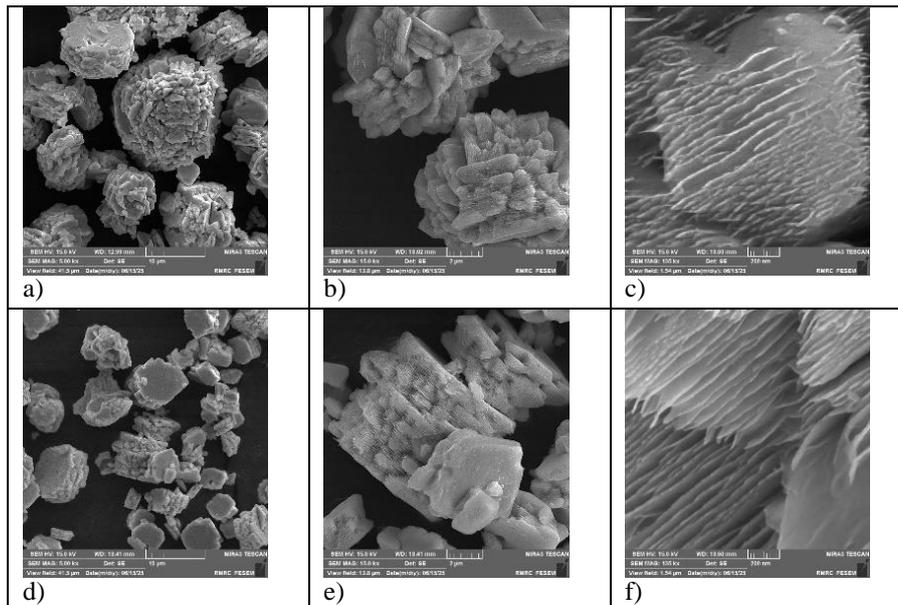


Fig. 6. Comparative SEM morphology of untreated (a-c) and treated with 0.0075 g of NaBH_4 (d-f)

شکل ۶- تصاویر SEM نمونه سنتز شده بدون NaBH_4 (a,b,c) و نمونه سنتز شده با 0.0075 گرم NaBH_4 (d,e,f) با بزرگنمایی‌های مختلف

ترکیب اصلی سطح BBN تغییر می‌کند و عبور نور کاهش و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی محدود می‌شود (Gao et al., 2019).

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با سنتز تک مرحله‌ای BBN/Bi به کمک کاهنده NaBH_4 ، بهبود قابل توجهی در کارایی فتوکاتالیستی برای تخریب رنگ‌زای رودامین B نشان داد.

نتایج نشان داد که افزودن NaBH_4 منجر به تشکیل بیسموت فلزی روی سطح، ایجاد نقص‌های ساختاری و تغییر پیک‌های XRD به زوایای بالاتر می‌شود و روی نوار گپ نیز تأثیر می‌گذارد. با ترکیب اثر پلاسما سطحی بیسموت و استحصال نور، بیشترین کارایی تخریب رودامین B در ۳۰ دقیقه برای نمونه 0.0075 مشاهده شد. ساختار سه بعدی کروی مانند با چند لایه دندانه‌دار که هر لایه خود متشکل از چندین لایه ریز هست، مورفولوژی خاصی به BBN داده است. این پژوهش راهکاری کم‌هزینه و کارآمد برای طراحی فتوکاتالیست‌های مبتنی بر بیسموت در تصفیه پساب‌های صنعتی ارائه داد.

این ساختار می‌تواند نشان‌دهنده نقش مهم سطح جانبی دندانه‌های BBN طی فرایند فتوکاتالیستی باشد. سطح جانبی ساختار دندانی شامل وجوه غالب {110} است که تأییدکننده نتایج XRD است (Yang et al., 2015).

بیسموت فلزی در تصاویر SEM به دلیل مقدار کم و اندازه کوچک قابل مشاهده نیست (Yao et al., 2020). شرایط سنتز روی مورفولوژی BBN تأثیر می‌گذارد و ساختار پولک مانند (Wang et al., 2021a) نانو صفحات نامنظم، استوانه‌های بزرگ و حجیم (Xie et al., 2012) و ساختارهای بلوکی (Zeng et al., 2022) در پژوهش‌های مختلف برای BBN با فرمول ساختاری $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ گزارش شده است.

تخریب فتوکاتالیستی رودامین B به وسیله نمونه‌های BBN سنتز شده با مقدار متفاوت NaBH_4 در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود بیشترین میزان تخریب برای نمونه 0.0075 است که به دلیل اثر پلاسما سطحی عنصر بیسموت و ایجاد نقص ساختاری در BBN است. در مقدار بیشتر NaBH_4 ساختار BBN دچار نقص‌های شدیدی می‌شود و



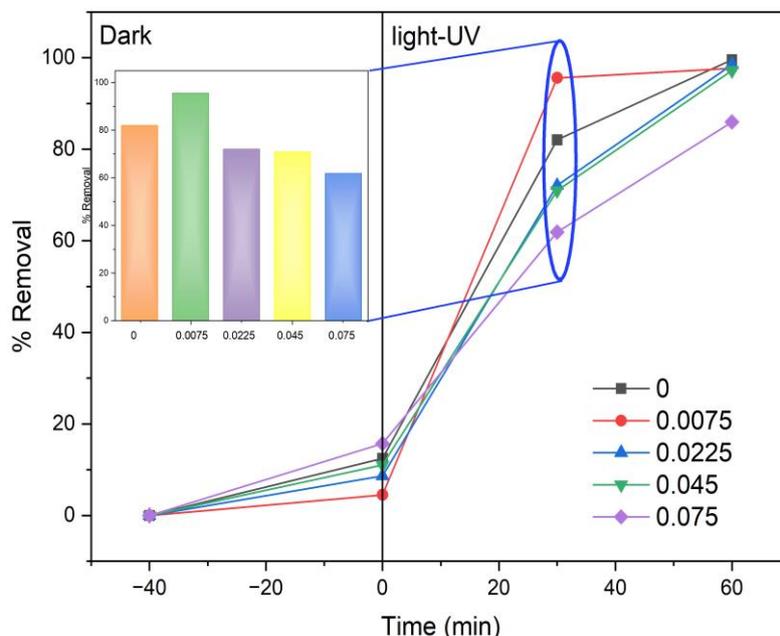


Fig. 7. Photocatalytic degradation of rhodamine B by synthesized samples with different NaBH_4 concentrations (0.05 g catalyst, 5 ppm, 6 W UV-C lamp)

شکل ۷- تخریب فتوکاتالیستی رودامین B به وسیله نمونه‌های سنتز شده با مقدار متفاوت NaBH_4 (UV-C ۶ W، ۵ ppm، ۰/۰۵ g)

۵- قدردانی

نویسندگان از بنیاد ملی علم ایران (INSF) و دانشگاه تربیت مدرس (TMU) به دلیل حمایت مالی از طرح شماره ۴۰۰۵۲۷۹ و تسهیل در انجام آن قدردانی می‌کنند.

پژوهش‌های آینده باید به بررسی پارامترهای مؤثر بر حذف، پایداری، قابلیت استفاده مجدد، تبیین مکانیسم‌های تخریب و بهره‌گیری از روش‌های آنالیز پیشرفته مثل TEM و XPS برای تفسیر دقیق‌تر نتایج اختصاص یابد.

References

- Abdullah, E., Abdullah, A., Zainal, Z., Hussein, M. and Ban, T., 2012. Bismuth basic nitrate as a novel adsorbent for azo dye removal. *Journal of Chemistry*, 9, 1885-1896. <https://doi.org/10.1155/2012/617050>.
- Bernard Ng, C. H. B. and Fan, W. Y., 2016. Shape-controlled preparation of basic bismuth nitrate crystals with high iodide-removal capacities. *ChemNanoMat*, 2, 133-139. <https://doi.org/10.1002/cnma.201500179>.
- Cui, Y., Yang, L. M., Zhang, G. Y. and Feng, Y., 2015. Facile one-pot preparation of $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterostructure with superior photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 59, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.10.001>.
- Gao, X., Fei, J., Dai, Y. and Fu, F., 2018. Hydrothermal synthesis of series Cu-doped Bi_2WO_6 and its application in photo-degradative removal of phenol in wastewater with enhanced efficiency. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 267-276. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.044>.
- Gao, Z., Yao, B., Ji, L. and Xu, T., 2019. Effect of reducing agent NaBH_4 on photocatalytic properties of Bi/BiOBr/ Bi_2WO_6 composites. *Chemistry Select*, 4, 10065-10071. <https://doi.org/10.1002/slct.201902150>.
- Gupta, S., Tomar, M., Gupta, V., James, A., Pal, M., Guo, R. et al., 2014. Optimization of excess Bi doping to enhance ferroic orders of spin casted BiFeO_3 thin film. *Journal of Applied Physics*, 115. <https://doi.org/10.1063/1.4884680>.



- Han, S. H., Cho, S. Y. and Bu, S. D., 2025. Effect of calcination temperature on the microstructure and energy storage performance of bismuth layer-structured relaxor ferroelectric BaBi₂Nb₂O₉ ceramics. *Current Applied Physics*, 71, 9-13. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2024.11.017>.
- Hu, H., Han, Q., Liu, H., Shen, Z. and Bi, H., 2020. Dual roles of basic bismuth nitrates in the composites: morphology regulation and heterojunction effects. *Journal of Materials Science*, 55, 11984-11998. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04924-9>.
- Hu, X., Cheng, L. and Li, G., 2017. One-pot hydrothermal fabrication of basic bismuth nitrate/BiOBr composite with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, 203, 77-80. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.123>.
- Jin, X., Lei, S., Chen, J., Zhong, J., Zhang, S. and Tang, X., 2022. Bi⁰ and oxygen vacancies co-induced enhanced visible-light photocatalytic detoxication of three typical contaminants over Bi₂WO₆ treated by NaBH₄ solution. *Surfaces and Interfaces*, 28, 101648. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101648>.
- Kan, L., Yang, L., Mu, W., Wang, Q., Wang, X. and Chang, C., 2022. Facile one-step strategy for the formation of BiOIO₃/[Bi₆O₆(OH)₃](NO₃)₃•1.5H₂O heterojunction to enhancing photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 612, 401-412. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.12.153>.
- Li, Y., Zhang, H., Zhang, D., Yao, S., Dong, S., Chen, Q. et al., 2024. Construction of Bi₂WO₆/g-C₃N₄ Z-Scheme heterojunction and its enhanced photocatalytic degradation of tetracycline with persulfate under solar light. *Molecules*, 29. <https://doi.org/10.3390/molecules29051169>.
- Liu, Y., Wang, Z., Huang, B., Zhang, X., Qin, X. and Dai, Y., 2010. Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants over basic bismuth (III) nitrate/BiVO₄ composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348, 211-215. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.019>.
- Ma, Y., Han, Q., Wang, X. and Zhu, J., 2018. An in situ annealing route to [Bi₆O₆(OH)₂](NO₃)₄•2H₂O/g-C₃N₄ heterojunction and its visible-light-driven photocatalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 101, 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.046>.
- Najdanović, S. M., Petrović, M. M., Kostić, M. M., Mitrović, J. Z., Bojić, D. V., Antonijević, M. D. et al., 2020. Electrochemical synthesis and characterization of basic bismuth nitrate [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅•2H₂O: a potential highly efficient sorbent for textile reactive dye removal. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 661-680. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03983-1>.
- Najdanović, S. M., Petrović, M. M., Kostić, M. M., Velinov, N. D., Radović Vučić, M. D., Matović, B. Ž. et al., 2019. New way of synthesis of basic bismuth nitrate by electrodeposition from ethanol solution: characterization and application for removal of RB19 from water. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 9939-9950. <https://doi.org/10.1007/s13369-019-04177-y>.
- Oliveira, J. A., Torres, J. A., Gonçalves, R. V., Ribeiro, C., Nogueira, F. G. E. and Ruotolo, L. A. M., 2021. Photocatalytic CO₂ reduction over Nb₂O₅/basic bismuth nitrate nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, 133, 111073. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111073>.
- Qiang, L., Li, G., Hu, X. and Tian, W., 2018. One-pot preparation of Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃•1.5H₂O (BBN)/Bi_{0.5}O_{0.5}Cl_xBr_{0.5-x} heterostructure with improved photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 375-383. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.043>.
- Saison, T., Chemin, N., Chaneac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L. et al., 2011. Bi₂O₃, BiVO₄, and Bi₂WO₆: impact of surface properties on photocatalytic activity under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 5657-5666. <https://doi.org/10.1021/jp109134z>.
- Shang, J., Chen, T., Huang, G., Zhou, F., Wang, X. and Sun, L., 2018. Oxygen vacancy induced bismuth basic nitrate with excellent photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 18067-18073. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9916-0>.



- Sun, S., Xiao, W., You, C., Zhou, W., Garba, Z. N., Wang, L. et al., 2021. Methods for preparing and enhancing photocatalytic activity of basic bismuth nitrate. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126350>.
- Wang, J., Liang, H., Zhang, C., Jin, B. and Men, Y., 2019. Bi₂WO_{6-x} nanosheets with tunable Bi quantum dots and oxygen vacancies for photocatalytic selective oxidation of alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 256, 117874. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117874>.
- Wang, L., Sun, S., Zhong, Z., Gong, Q., Jiang, X., Zhou, W. et al., 2021a. Synthesis of Bi₆O₆ (OH)₃ (NO₃)₃·1.5 H₂O/ZnO composite material with excellent photocatalytic hydrogen production performance. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 12, 185-197. <https://doi.org/10.1080/19475411.2021.1933251>.
- Wang, W., Wang, X., Gan, L., Ji, X., Wu, Z. and Zhang, R., 2021b. All-solid-state Z-scheme BiVO₄-Bi₆O₆ (OH)₃(NO₃)₃ heterostructure with prolonging electron-hole lifetime for enhanced photocatalytic hydrogen and oxygen evolution. *Journal of Materials Science and Technology*, 77, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.051>.
- Xie, L., Wang, J., Hu, Y., Zheng, Z., Weng, S., Liu, P. et al., 2012. Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of Bi₆O₆ (OH)₃ (NO₃)₃·1.5H₂O nanosheets. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 309-312. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.010>.
- Yaghoobi-Rahni, S., Younesi, H., Bahramifar, N., Yang, H. and Karimi-Maleh, H., 2025. One-step hydrothermal process for fabrication of Bi₂WO₆/basic bismuth nitrate heterojunction with improved photocatalytic efficacy under visible light. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100624. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100624>.
- Yang, L. M., Zhang, G. Y., Liu, Y., Xu, Y. Y., Liu, C. M. and Liu, J. W., 2015. A {110} facet predominated Bi₆O₆ (OH)₃(NO₃)₃·1.5H₂O photocatalyst: selective hydrothermal synthesis and its superior photocatalytic activity for degradation of phenol. *RSC Advances*, 5, 79715-79723. <https://doi.org/10.1039/C5RA15629G>.
- Yang, Y., Liang, H., Zhu, N., Zhao, Y., Guo, C. and Liu, L., 2013. New type of [Bi₆O₆ (OH)₃](NO₃)₃·1.5H₂O sheets photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenol. *Chemosphere*, 93, 701-707. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.062>.
- Yao, L., Chen, Z., Lu, Z. and Wang, X., 2020. Plasmonic Bi metal as a co-catalyst deposited on C-doped Bi₆O₆(OH)₃ (NO₃)₃·1.5H₂O for efficient visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389, 112290. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112290>.
- Yukhin, Y. M., Daminov, A., Logutenko, O., Koledova, E. and Mishchenko, K., 2021. Processing of metallic bismuth for the production of bismuth compounds. *Separation Science and Technology*, 56, 1168-1176. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1755692>.
- Zeng, T. Q., Chen, L., Wang, B. H., Tian, S., Bai, Z. J., Wang, X. et al., 2022. One-pot synthesis of bismuth basic nitrate-Bi₂MoO₆ photocatalyst for selective oxidation of toluene. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 41, 2212025-2212032. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2022-0149>.
- Zhao, M., Liu, M., Yao, J., Li, W., Li, C., Zhang, Q. et al., 2023. Preparation of a Bi₆O₅(OH)₃(NO₃)₃·5·2H₂O/AgBr composite and its long-lasting antibacterial efficacy. *RSC Advances*, 13, 1216-1222. <https://doi.org/10.1039/D2RA07447H>.

