



Effect of Synthesis pH on the Morphology and Photocatalytic Performance of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Acid Blue 92 Degradation

Mohammaderfan Agahalam¹, Tayebah Hamzehlouyan^{2*}, Shahnaz Ghasemi^{3*}

1. M.Sc. Student, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

2. Assist. Prof., Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran (Corresponding Author) thamzehlouyan@sharif.edu

3. Assist. Prof., Sharif Energy, Water and Environment Institute, Sharif University of Technology, Tehran, Iran (Co-Corresponding Author) sh.ghasemi@sharif.edu



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.540493.3507>

Original Paper

Abstract

Textile dyes and heavy metals cannot be completely removed from wastewater using traditional wastewater treatment methods. Meanwhile, advanced oxidation processes produce active radicals that facilitate the decomposition of these compounds. Among these, semiconductor photocatalysts offer high removal efficiency and chemical stability. In this study, $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites were synthesized hydrothermally under acidic, neutral, and basic pH conditions; the prepared samples were then characterized, and their photocatalytic activity was evaluated. The XRD results showed that all three samples formed the monoclinic phase of BiVO_4 . The FESEM images revealed the effect of pH on particle morphology, showing cubic, polygonal, and three-dimensional trapezoidal structures with a uniform distribution in the basic environment. The sample synthesized at pH=10 has the highest efficiency (approximately 75% in 120 minutes) when decomposing the Acid Blue 92 dye under visible light irradiation, in the presence of 200 ppm of the photocatalyst and 20 ppm of the pollutant. In addition, DRS and PL spectra indicate a decrease in electron-hole recombination in the composite sample versus pure photocatalysts. A three-dimensional structure, a high specific surface area, and a more efficient charge carrier transport are among the reasons for the enhanced photocatalytic performance of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ in the basic medium.

Keywords:
Graphite Carbon Nitride/Bismuth Vanadate Composite Photocatalyst, Acidity of Synthesis Medium, Acid Blue 92, Photocatalyst Morphology, Visible-Light-Active Semiconductor, Wastewater Treatment.



Received: Feb. 20, 2025

Revised: Apr. 9, 2025

Accepted: May 13, 2025

To cite this article:

Agahalam, M., Hamzehlouyan, T., Ghasemi, Sh., 2025. Effect of synthesis pH on the morphology and photocatalytic performance of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for Acid Blue 92 degradation. *Water and Wastewater*, 36(2), 63-81.
<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.540493.3507>.

© 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

In recent years, the discharge of large volumes of wastewater containing persistent organic pollutants-such as antibiotics, pharmaceuticals, synthetic dyes, phenolic compounds, and pesticides-has become a serious environmental challenge (Bharagav et al., 2023). Some of these pollutants, including methylene blue¹ and rhodamine B², can cause adverse health effects such as hypertension and anemia (Rehman et al., 2022). Advanced oxidation processes³ offer effective treatment for resistant organic and inorganic contaminants by generating highly reactive hydroxyl radicals (OH•) that mineralize pollutants to simple, harmless products (Manna and Sen, 2022). Among these, semiconductor photocatalysis is recognized as a green, efficient, and chemically stable method for decomposing toxic organic compounds (Naushad et al., 2019). When irradiated with UV or visible light, semiconductor photocatalysts generate electron-hole pairs that produce hydroxyl radicals and superoxide species ($\bullet\text{O}_2^-$), which drive pollutant degradation. These systems are particularly valuable in post-treatment to remove residual or partially degraded contaminants, including micro-pollutants and microplastics, without adding chemicals and with high stability (Ahmad et al., 2023).

Bismuth vanadate (BiVO_4) has emerged as a promising visible-light-active semiconductor due to its suitable bandgap, good chemical and photochemical stability, and environmental compatibility (Ling Tan et al., 2017; Fakhru Ridhwan Samsudin et al., 2018). However, its photocatalytic performance is limited by rapid electron-hole recombination, which lowers quantum efficiency. Strategies to overcome this limitation include constructing heterojunctions with other semiconductors, defect engineering, nanostructuring, and surface modification (Wu et al., 2020). Forming heterostructures is particularly effective in enhancing charge separation and transfer (Fakhru Ridhwan Samsudin et al., 2020; Ren et al., 2019). Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), a metal-free layered semiconductor with an appropriate bandgap, high thermal stability, and favorable electronic properties, is an attractive partner for coupling with BiVO_4 (Wang et al., 2020; Ahmad Rather and Lo, 2020). Its suitable band positions enable heterojunction formation with BiVO_4 , improving photocatalytic efficiency (Ong et al., 2016).

Previous studies have shown that $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites can significantly enhance light absorption, charge separation, and photocatalytic activity for processes such as gas-phase NO oxidation and dye degradation (Ou et al., 2015; Cheng et al., 2017).

Despite these advances, the effect of synthesis pH on the structural, morphological, and photocatalytic properties of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites-particularly for degrading Acid Blue 92-has not been investigated. In the present work, heterostructured $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites were synthesized hydrothermally under acidic, neutral, and basic pH, and their characteristics and photocatalytic activity were evaluated. The aim was to systematically investigate the effect of synthesis pH on the structural, morphological, and photocatalytic properties of the composite for degradation of the textile dye Acid Blue 92 (AB92) under visible light irradiation.

2. Methodology

$\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites were synthesized hydrothermally under acidic (pH=2), neutral (pH=6), and basic (pH=10) conditions. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nanoparticles were prepared by thermal polymerization of melamine at 550 °C for 4 h, followed by grinding. For composite synthesis, bismuth nitrate was dissolved in nitric acid (solution 1) and ammonium metavanadate was dissolved in deionized water (solution 2). Specific masses of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ were added to solution 1, stirred for 30 min, then solution 2 was added slowly with continued stirring. pH adjustment was performed using NH_4OH or HNO_3 , after which the suspensions were stirred for 40 min and hydrothermally treated at 180 °C for 12 h. Products were washed with ultrapure water and ethanol, then dried at 80 °C for 12 h.

Characterization involved field emission scanning electron microscopy⁴ for morphology and particle size, and X-ray diffraction⁵ for crystal structure ($2\theta=10^\circ-80^\circ$). Diffuse reflectance spectroscopy⁶ and photoluminescence⁷ analyses were additionally conducted for the basic-pH sample with the highest photocatalytic performance, comparing it with pure BiVO_4 and pure $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prepared under neutral conditions.

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁵ X-Ray Diffraction (XRD)

⁶ Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

⁷ Photoluminescence (PL)

¹ Methylene Blue (MB)

² Rhodamine B (RhB)

³ Advanced Oxidation Processes (AOPs)



Photocatalytic performance was evaluated using 200 mL of 20 ppm Acid Blue 92 dye solution with 200 ppm photocatalyst in a cooled, stirred reactor under visible light from a 400 W Orsam lamp. Before irradiation, suspensions were stirred in the dark for 20 min to establish adsorption–desorption equilibrium. Samples were collected at 20–140 min intervals during illumination, and dye concentration was measured by UV–Vis spectrophotometry to determine degradation efficiency.

3. Discussion and results

The morphology of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites synthesized under acidic (pH=2), neutral (pH=6) and basic (pH=10) conditions was examined using FESEM (Fig. 1). Acidic synthesis produced uniform hollow microspheres (2–3 μm) composed of aggregated BiVO_4 nanoparticles (100–300 nm). Neutral synthesis yielded smaller (< 1 μm) irregular and polygonal particles with partial agglomeration. Basic synthesis resulted in cubic, trapezoidal, and polyhedral microstructures (1–2 μm), indicating pH strongly influences nucleation and growth, with acidic conditions promoting rapid nucleation and basic conditions favoring oriented crystal growth.

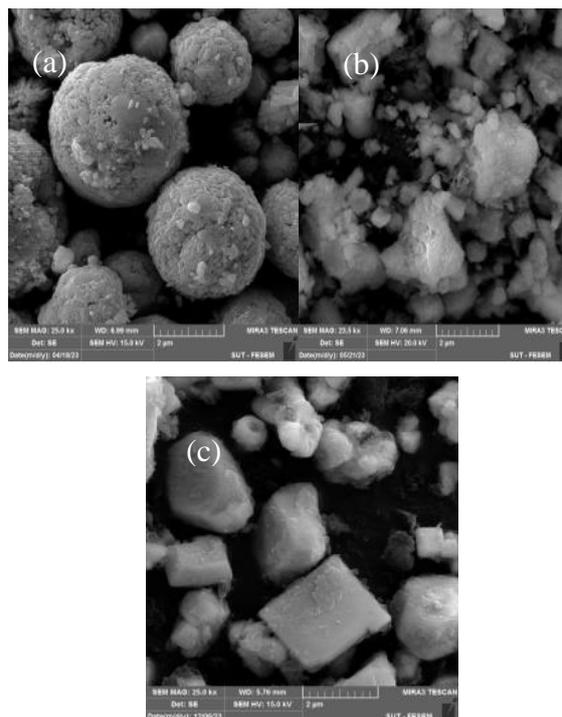


Fig. 1. FESEM images of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples synthesized at different pHs, (a) pH=2, (b) pH=6, (c) pH=10

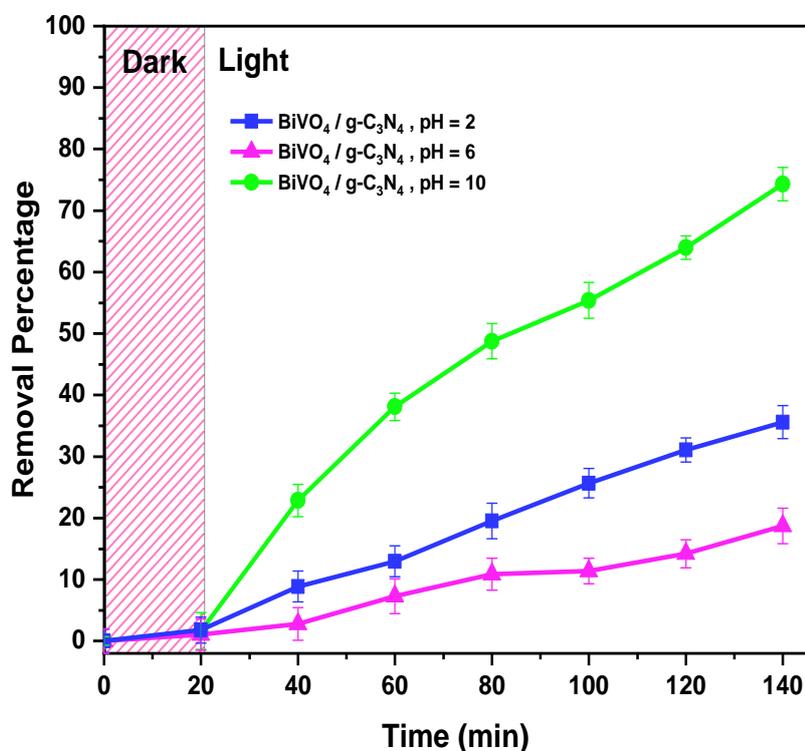


Fig. 2. Acid Blue 92 dye removal efficiency for $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples fabricated at pHs 10, 6 and 2



Photocatalytic test results for Acid Blue 92 (AB92) degradation under visible light irradiation are shown in Fig. 2. According to these results, the basic pH composite achieved the highest efficiency (~75% removal in 120 min), outperforming acidic (30.6%) and neutral (17.2%) samples. The superior performance at pH=10 is attributed to favorable morphology and reduced electron-hole recombination. DRS spectra showed the basic composite's light absorption between that of pure BiVO₄ and g-C₃N₄, while PL spectra indicated significantly lower emission, confirming improved charge separation. Enhanced performance is ascribed to (1) favorable polyhedral/trapezoidal morphology improving light harvesting, (2) stable heterojunction formation reducing recombination, and (3) nanoscale g-C₃N₄ layers increasing active sites.

DRS analysis revealed that the BiVO₄/g-C₃N₄ composite exhibited optical absorption between its individual components (i.e., BiVO₄ and g-C₃N₄). More significantly, PL spectra showed a substantial quenching of the emission intensity in the composite, indicating a drastic reduction in electron-hole recombination. This efficient charge

separation is attributed to the formation of a stable heterojunction. The synergy between the two components, likely following a Z-scheme mechanism, is the primary reason for the enhanced photocatalytic activity.

Kinetic study revealed first-order kinetics best fit the degradation data (R^2 up to 0.99), with the basic pH composite showing the highest reaction rate.

4. Conclusions

This work demonstrates that synthesis pH plays a crucial role in tuning the morphological and crystallographic features of BiVO₄/g-C₃N₄ composites, which in turn significantly impacts their photocatalytic performance. The composite synthesized under basic conditions (pH=10) shows the most promising characteristics for application in advanced wastewater treatment due to its medium-size (~1–2 μm) cubic and trapezoidal morphologies with favorable light absorption properties and reduced rate of electron-hole recombination. These findings provide valuable insights into optimizing photocatalyst design through controlled synthesis parameters.





بررسی تأثیر pH محیط سنتز بر مورفولوژی و عملکرد فتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در حذف آلاینده نساجی اسید بلو ۹۲

محمدعرفان آگاه عالم^۱، طیبه حمزه لویان^{۲*}، شهناز قاسمی^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۲- استادیار، گروه ترموسینتیک و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) thamzehlouyan@sharif.edu
۳- استادیار، پژوهشکده علوم و فناوری‌های انرژی، آب و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
(نویسنده مسئول همکار) sh.ghasemi@sharif.edu



<https://doi.org/10.22093/wwj.540493.3507>

مقاله پژوهشی

چکیده

روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب، توانایی حذف کامل آلاینده‌های مقاومی مانند رنگ‌های نساجی و فلزات سنگین را ندارند. در این میان، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال‌های فعال، امکان تجزیه مؤثر این ترکیبات را فراهم می‌کنند. یکی از راهکارهای کارآمد، استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا با بازده حذف و پایداری بالا است. در این پژوهش، نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ به روش هیدروترومال در سه محیط با pH مختلف (اسیدی، خنثی و بازی) سنتز و ویژگی‌های ساختاری و عملکرد فتوکاتالیستی آن بررسی شد. نتایج XRD نشان داد که فاز مونوکلینیک BiVO_4 در هر سه نمونه تشکیل شده است. تصاویر FESEM بیانگر تأثیر pH بر مورفولوژی ذرات بوده و در محیط بازی ساختارهای مکعبی و دوزنقه‌ای سه‌بعدی با توزیع یکنواخت مشاهده شد. آزمون فتوکاتالیستی در تجزیه رنگ اسید بلو ۹۲ تحت تابش نور مرئی در حضور ppm ۲۰۰ فتوکاتالیست و غلظت آلاینده ppm ۲۰ نشان داد که نمونه سنتز شده در pH=10 بیشترین کارایی (حدود ۷۵ درصد در ۱۲۰ دقیقه) را دارد. همچنین نتایج طیف‌های DRS و PL نشان‌دهنده کاهش نرخ باز ترکیب الکترون-حفره در نمونه کامپوزیتی نسبت به فتوکاتالیست‌های خالص بود. در مجموع، بهبود عملکرد فتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در محیط بازی به ساختار منظم سه‌بعدی، سطح ویژه بالاتر و انتقال مؤثرتر حامل‌های بار نسبت داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی:
فتوکاتالیست کامپوزیتی
کربن نیتزید
گرافیتی/ایبسموت
وانادات، اسیدبته محیط
سنتز، آلاینده آبی اسید
بلو ۹۲، مورفولوژی
فتوکاتالیست، نیمه‌هادی
فعال در نور مرئی، تصفیه
فاضلاب



دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲

اصلاح: ۱۴۰۴/۱/۲۰

پذیرش: ۱۴۰۴/۲/۲۳

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



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

آگاه عالم، م، حمزه لویان، ط، قاسمی، ش، ۱۴۰۴، بررسی تأثیر pH محیط سنتز بر مورفولوژی و عملکرد فتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در حذف آلاینده نساجی اسید بلو ۹۲. آب و فاضلاب، ۳۶(۲)، ۶۳-۸۱.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.540493.3507>



© 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

در سال‌های اخیر، ورود حجم قابل توجهی از فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های آلی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای شیمیایی، رنگ‌های آلی، ترکیبات فنولی و آفت‌کش‌ها به منابع آبی سبب تشدید آلودگی‌های زیست‌محیطی شده و این پدیده به یکی از چالش‌های جدی و بحرانی در حوزه محیط‌زیست تبدیل شده است (Bharagav et al., 2023). برخی از این آلاینده‌ها، مانند متیلن بلو^۱ و رودامین B^۲، می‌توانند اثرات زیان‌باری بر سلامت انسان، از جمله ایجاد فشار خون بالا و کم‌خونی داشته باشند (Rehman et al., 2022).

روش‌های اکسایش پیشرفته^۳ فرایندهایی نوین برای تصفیه آب و پساب دارای مواد آلی و معدنی مقاوم به تصفیه بیولوژیکی هستند. این فرایندها با تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر هیدروکسیل (•OH)، آلاینده‌های مقاوم آلی را به مواد ساده‌ای مثل آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کنند. این روش‌ها شامل ازن‌زنی، فتوکاتالیست‌ها (مثل TiO₂ تحت UV)، فرایند فنتون، UV/H₂O₂ و پلاسماهای سرد هستند و به دلیل کارایی بالا در حذف ترکیباتی که با روش‌های معمول قابل حذف نیستند، کاربرد گسترده‌ای دارند. هرچند هزینه انرژی بیشتر و نیاز به تجهیزات پیشرفته از محدودیت‌های آن‌ها است، ترکیب این فرایندها با روش‌های بیولوژیکی یا غشایی، بهره‌وری و پایداری سیستم‌های تصفیه را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد (Manna and Sen, 2022).

در میان روش‌های اکسایش پیشرفته تصفیه، استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا (نیمه‌هادی) به‌عنوان روشی کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای تجزیه آلاینده‌های آلی سمی مطرح شده است. این سامانه‌ها علاوه بر سهولت استفاده، بازدهی بالایی داشته و اغلب پایداری شیمیایی مناسبی نیز دارند (Naushad et al., 2019). در این فرایند، فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا با جذب انرژی نور (UV یا نور مرئی) فعال می‌شوند و با ایجاد جفت الکترون-حفره در ساختار خود، رادیکال‌های فعال مانند هیدروکسیل (•OH) و گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال سوپر اکسید (O₂^{-•}) تولید می‌کنند. این رادیکال‌ها نقش کلیدی در

¹ Methylene Blue (MB)

² Rhodamine B (RhB)

³ Advanced Oxidation Process (AOPs)

اکسیداسیون آلاینده‌ها ایفا می‌کنند که تجزیه مؤثر آلاینده‌ها را تسهیل می‌کنند. بنابراین، توسعه کاتالیست‌هایی با پایداری شیمیایی بالا، کارایی نوری مطلوب و توانایی جذب گسترده طیف نور مرئی اهمیت به‌سزایی دارد (Orooji et al., 2021).

کارایی اصلی فتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا، در مرحله پساتصفیه است که آن‌ها می‌توانند آلاینده‌های آلی باقیمانده‌ای را که در مراحل اولیه (فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی) به‌طور کامل حذف نشده‌اند، به‌طور کامل اکسید و به ترکیبات بی‌ضرر تبدیل کنند. در واقع، این مواد با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر می‌توانند حتی ترکیبات مقاوم، میکرو آلاینده‌ها، میکرو پلاستیک‌ها یا ترکیبات دارویی را که در خروجی فرایندهای معمول باقی می‌مانند، تجزیه کنند. همچنین محصولات جانبی آلی نیمه تجزیه‌شده در مراحل قبلی با فتوکاتالیست به H₂O و CO₂ تبدیل می‌شوند و این باعث بهبود کیفیت نهایی آب و کاهش سمیت می‌شود. پایداری بالا، عدم نیاز به مواد شیمیایی اضافه و امکان استفاده در جریان‌های خروجی با غلظت آلاینده کم، از دلایل محبوبیت آن‌ها در پساتصفیه است (Ahmad et al., 2023).

در سال‌های اخیر، استفاده از فتوکاتالیست‌های فعال با نور مرئی، به‌عنوان یک فناوری سبز و پایدار، پتانسیل بالایی برای کاربرد در مرحله پساتصفیه آب و فاضلاب برای حذف آلاینده‌های مقاوم توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با وجود چالش‌های موجود، پژوهش‌های اخیر در زمینه اصلاح این مواد راهی برای توسعه سیستم‌های کارآمدتر در آینده است (Li et al., 2022).

در این راستا، ترکیب بیسموت وانادات (BiVO₄) به‌عنوان یک نیمه‌رسانای نویدبخش به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی همچون شکاف انرژی در محدوده نور مرئی، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی مطلوب و سازگاری زیست‌محیطی، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است (Fakhrul Ridhwan, 2017, Samsudin et al., 2018, Ling Tan et al., 2017). محدودیت‌هایی مانند باز ترکیب سریع حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفره‌ها) به‌طور قابل توجهی بازده کوانتومی و فعالیت فتوکاتالیستی آن را کاهش می‌دهد. برای رفع این چالش، راهکارهایی از جمله ایجاد ساختارهای ناهمگون^۴، القای نقایص بلوری^۵ و

⁴ Heterostructure

⁵ Defect Engineering



با وجود پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت نانو کامپوزیت‌های ناهمگون $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ و کاربرد آن‌ها در فرایندهای فتوکاتالیستی، بررسی جامع و هدفمند تأثیر pH محیط سنتز بر ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و عملکرد فتوکاتالیستی این ترکیب، به ویژه در حذف آلاینده آلی اسید بلو ۹۲، کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ به روش هیدروترمال و در سه محیط با pH اسیدی، خنثی و بازی، ساخته شد و ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و عملکرد فتوکاتالیستی آن بررسی شد. نتایج حاصل از آنالیزهای ساختاری نشان داد که در محیط‌های مختلف، مورفولوژی‌های متنوعی از جمله نانو کره^۴، نانو ذرات^۵ و ساختارهای مکعبی^۶ شکل می‌گیرند. بر اساس آزمون پراش پرتو ایکس^۷، در تمامی نمونه‌ها فاز مونوکلینیک BiVO_4 مشاهده شد که از نظر کریستالوگرافی بهترین فاز برای فعالیت‌های فتوکاتالیستی تحت نور مرئی محسوب می‌شود. همچنین، نمونه ساخته شده در شرایط بازی با داشتن پیک‌های تیزتر و شدت بیشتر در الگوی XRD، بلورینگی بیشتر و نقایص کریستالی کمتری را نشان داد که این ویژگی منجر به کاهش مراکز باز ترکیب حامل‌های بار و در نتیجه بهبود عملکرد فتوکاتالیستی آن شده است. همچنین، شرایط بازی در حین ساخت موجب کنترل بهتر مورفولوژی و اندازه ذرات شده که این عوامل در کنار یکدیگر سبب دستیابی به بیشترین بازده فتوکاتالیستی در این نمونه شده‌اند.

۲- روش پژوهش

۲-۱- روش ساخت کامپوزیت

تمامی مواد شیمیایی از کمپانی مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد تهیه و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند. نانو ذرات کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) طبق روش هیدروترمال گزارش شده در پژوهش (Xie et al., 2020) و از طریق پلیمریزاسیون حرارتی ملامین تهیه شدند. به این منظور، ۵ گرم ملامین در بوتله‌ای پوشانده شده تا دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایش ۲/۵ درجه بر دقیقه حرارت داده شد و پس از ۴ ساعت محصول زرد

نانوساختار سازی^۱، اصلاح سطح با نقاط کوانتومی^۲ و ترکیب با مواد دوبعدی^۳ پیشنهاد شده‌اند (Wu et al., 2020). در میان این راهکارها، طراحی و ساخت ساختارهای ناهمگون، به عنوان یک روش مؤثر برای بهبود جدایش و انتقال حامل‌های بار و کاهش باز ترکیب آن‌ها از طریق ایجاد سطوح تماس بین دو یا چند ماده نیمه‌رسانا شناخته می‌شود (Ren et al., 2019, Fakhru

Ridhwan Samsudin et al., 2020)

از سوی دیگر، کربن نیتريد گرافیتی ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) نیز به عنوان یک فتوکاتالیست دارای ساختار لایه‌ای منحصربه‌فرد، عاری از فلز با شکاف انرژی مناسب، پایداری حرارتی بالا و ویژگی‌های الکترونی قابل توجه، اخیراً توجه ویژه‌ای را به خود معطوف داشته است (Ahmad Rather and Lo, 2020, Wang et al., 2020). این ماده با داشتن پتانسیل باند مناسب برای انجام واکنش‌های نوری و قابلیت تشکیل سیستم فتوکاتالیستی ناهمگون با BiVO_4 ، گزینه‌ای مطلوب برای ترکیب‌های دوگانه فتوکاتالیستی به شمار می‌رود (Ong et al., 2016).

در حال حاضر، روش‌های متعددی برای ساخت نانو کامپوزیت‌های فتوکاتالیستی ناهمگون $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ارائه شده‌اند. به عنوان مثال، اوو و همکاران با استفاده از روش‌های پراکندگی اولتراسونیک و تکلیس ساده، نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ را سنتز کرده و از آن در فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی گاز NO در فاز گازی بهره بردند. نتایج این پژوهش نشان داد که تشکیل ساختار ناهمگون مؤثر میان BiVO_4 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ منجر به بهبود جدایش و انتقال حامل‌های الکترون-حفره‌ای می‌شود که طی واکنش فتوکاتالیستی تولید شده‌اند (Ou et al., 2015).

همچنین، چنگ و همکاران با بهره‌گیری از روش الکتروریسی و سپس کلسیناسیون، نانو کامپوزیتی با فعالیت فتوکاتالیستی ارتقا یافته را ساختند که عملکرد آن در تخریب رنگ متیلن بلو تقریباً ۸ برابر بیشتر از BiVO_4 خالص و ۷ برابر بیشتر از $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص گزارش شد. این بهبود به افزایش جذب نور و انتقال مؤثرتر الکترون‌ها در طول واکنش فتوکاتالیستی نسبت داده شد (Cheng

et al., 2017)

⁴ Nanosphere

⁵ Nanoparticles

⁶ Cubic

⁷ X-Ray Diffraction (XRD)

¹ Nanostructuring

² Quantum Dot Sensitization

³ 2D Materials



تحت تابش نور زنون با طول موج تحریک ۳۲۵ نانومتر به دست آمدند و برای ترکیبات تشکیل دهنده آن (BiVO_4 خالص و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص) در حالت خنثی مقایسه شد. برای دو نمونه BiVO_4 خالص و کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در $\text{pH}=10$ ، آزمون تعیین سطح ویژه بر اساس جذب نیتروژن^۴ انجام شد.

۲-۳- آزمون‌های ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی

به منظور ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های ساخته شده، محلولی حاوی ۲۰ ppm آلاینده اسید بلو ۹۲ در حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. مقدار ۲۰۰ ppm فتوکاتالیست به محلول اضافه شد و مخلوط درون یک راکتور مجهز به پوسته خنک‌کننده و همزن مغناطیسی قرار داده شد. فرایند آزمون تحت تابش نور مرئی حاصل از لامپ مرئی ۴۰۰ وات برند Orsam انجام شد. پیش از آغاز تابش، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط تاریک هم زده شدند تا تعادل جذب و واجذب سطحی آلاینده با فتوکاتالیست برقرار شود. پس از آن، تابش نور آغاز شد و نمونه‌برداری در بازه زمانی ۲۰ تا ۱۴۰ دقیقه انجام شد. در هر مرحله، مقدار غلظت محلول رنگی با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis^۵ بررسی شد تا مقدار تخریب آلاینده و عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌ها ارزیابی شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر FESEM

مورفولوژی نمونه‌های ساخته شده $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در pHهای مختلف با استفاده از تصاویر FESEM بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، مورفولوژی این نمونه‌ها به pH مخلوط واکنش در فرایند ساخت وابسته است. در $\text{pH}=2$ که نماینده شرایط اسیدی است، نمونه‌ای با ذرات دارای هندسه کروی به دست آمد که اندازه ذرات نمونه تقریباً یکنواخت و در بازه ۲ تا ۳ میکرومتر بود (شکل ۱-a و ۱-b). می‌توان مشاهده کرد که پوسته‌های این ذرات کروی میکرونی از تعداد زیادی نانوذره کوچک BiVO_4 با اندازه‌هایی بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین، در

به دست آمده آسیاب و به پودر تبدیل شد. به منظور ساخت ترکیب $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، ابتدا ۵ میلی‌مول از $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در ۱۵ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار HNO_3 حل شد (محلول ۱) و ۵ میلی‌مول از NH_4VO_3 در ۳۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه حل شد (محلول ۲). سپس به محلول حاوی یون بیسموت وانادات (محلول ۱) مقدار ۰/۶۹۴۱ گرم از کربن نیتريد گرافیتی اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن هم زده شد. سپس، محلول NH_4VO_3 (محلول ۲) به آرامی به محلول $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (محلول ۱) اضافه شد و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه به‌طور مداوم هم زده شد. پس از آن، برای ساخت ماده در شرایط بازی و خنثی pH مخلوط به دست آمده به‌گونه‌ای تنظیم شد که با استفاده از محلول ۲۵ درصد NH_4OH به ۱۰ (حالت بازی) و ۶ (حالت خنثی) برسد و برای حالت اسیدی، با استفاده از HNO_3 مقدار pH برابر با ۲ تنظیم شد تا یک سوسپانسیون نارنجی به دست آید. مخلوط به دست آمده در هر یک از شرایط بازی، خنثی و اسیدی به مدت ۴۰ دقیقه به شدت هم زده شد و در اتوکلاو با پوشش تفلون در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. در نهایت، محصولات جمع‌آوری شده با آب فوق خالص و اتانول مطلق شسته شده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. به این ترتیب نمونه کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با ترکیب ۳۰ درصد جرمی از کربن نیتريد گرافیتی در سه شرایط بازی، خنثی و اسیدی ساخته شد.

۲-۲- روش‌های مشخصه‌یابی

میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشر میدانی^۱ به منظور تحلیل مورفولوژی و اندازه ذرات کاتالیزورهای کامپوزیتی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ استفاده شد. آزمون XRD به‌عنوان یک روش تحلیلی برای بررسی ساختار بلوری کاتالیزورها به کار رفت. محدوده زاویه ۲θ بین ۱۰ تا ۸۰ درجه در نظر گرفته شد و سرعت اسکن در بازه صفر تا ۰۶/۰۲ ثانیه بود. برای نمونه ساخته شده در شرایط بازی که بیشترین بازده حذف اسید بلو ۹۲ را نشان داد، آنالیز طیف بازتاب پراکنده^۲ و طیف فتولومینسانس^۳ انجام شد و با طیف‌های متناظر

⁴ Brunauer Emmett Teller (BET)

⁵ Acid Blue 92

⁶ Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

² Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

³ Photoluminescence (PL)



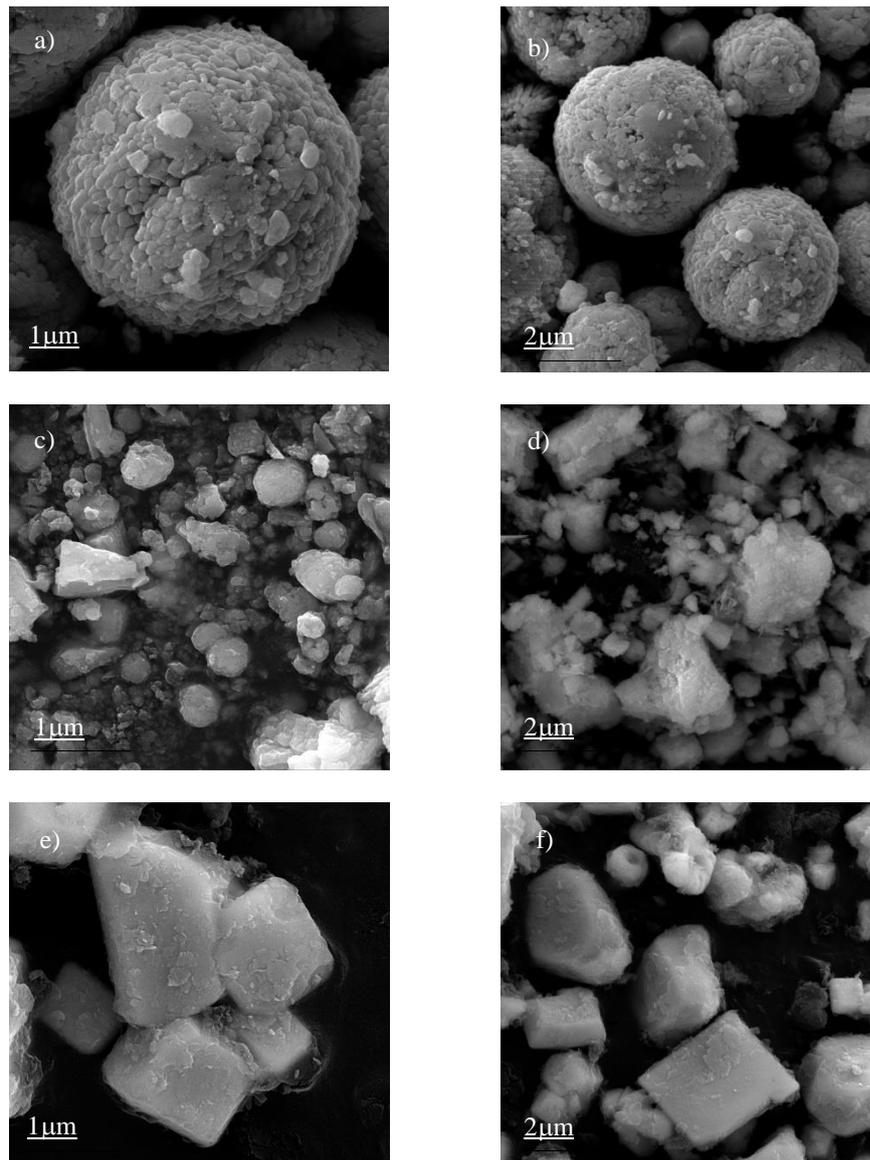


Fig. 1. FESEM images of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ samples at different pHs, (a) and (b) pH=2, (c) and (d) pH=6, (e) and (f) pH=10

شکل ۱- تصاویر FESEM از نمونه‌های $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در pHهای مختلف، (a) و (b) pH=2، (c) و (d) pH=6، (e) و (f) pH=10

یافته‌اند و به یکدیگر چسبیده‌اند و از نظر شکل هندسی ذرات کروی، چندضلعی و شکل‌های نامنظم دیده می‌شوند. همان‌گونه که در شکل ۱- e و ۱- f نشان داده شده است، در نمونه‌های BiVO_4 به صورت ذرات میکروسکوپی با اشکال مکعبی، چندضلعی سه‌بعدی و دوزنقه‌های سه‌بعدی با ابعادی حدود ۱ تا ۲ میکرومتر دیده می‌شوند (شکل ۱- e و ۱- f). این نتایج نشان می‌دهد که pH محلول واکنش در فرایند ساخت تأثیر چشمگیری بر

این pH تقریباً همه کریستال‌ها به صورت ذرات کروی کوچک تجمع یافته‌اند و هیچ مورفولوژی دیگری در نمونه مشاهده نمی‌شود. میانگین قطر کره‌های میکرونی BiVO_4 حدود ۳ میکرومتر است و ساختارهای توخالی به وضوح در شکل ۱- a قابل مشاهده هستند. زمانی که pH هنگام فرایند ساخت روی ۶ تنظیم می‌شود، اندازه ذرات نمونه کاهش می‌یابد و به ابعادی کمتر از ۱ میکرومتر می‌رسد (شکل ۱- c و ۱- d). در این نمونه، برخی از ذرات تجمع



تابش نور مرئی ارائه می‌دهد (Hekmat et al., 2023). فعالیت فتوکاتالیستی $ms-BiVO_4$ به شدت تحت تأثیر اندازه ذرات، مورفولوژی دانه، مساحت سطح ویژه و نسبت صفحه کریستالوگرافی قرار دارد (Zhao et al., 2016).

یکی از راه‌های مفید برای بهبود سطح ویژه $ms-BiVO_4$ ساخت این ترکیب در دمای پایین تر است. طیف XRD به دست آمده از سنتز این ماده به روش هیدروترمال در دمای پایین که در شکل ۲-b نشان داده شده است، نشان می‌دهد که فاز $ms-BiVO_4$ تشکیل شده است. همچنین به نظر می‌رسد که افزودن $g-C_3N_4$ به $BiVO_4$ تأثیر چشمگیری بر ساختار کریستالی ندارد، زیرا الگوهای XRD برای کامپوزیت‌های $BiVO_4/g-C_3N_4$ کاملاً مشابه یکدیگر هستند و پیک‌های مشخصه کربن نیتريد گرافیتی هم در طیف کامپوزیت‌های دوتایی دیده نمی‌شود. غلظت پایین $g-C_3N_4$ (۳۰ درصد جرمی)، خاصیت بلورینگی کم و همپوشانی با قله‌های $BiVO_4$ از جمله دلایل عدم وجود قله‌های منحصربه‌فرد و متمایز $g-C_3N_4$ در طیف XRD فتوکاتالیست‌های دوتایی است. پیک‌های تیز در طیف XRD نشان‌دهنده بلورینگی بالای تمام نانو ذرات ساخته شده است.

بر اساس نتایج به دست آمده، مقدار پهنای نیمه بیشینه^۴ برای نمونه‌های ساخته شده در محیط‌های اسیدی، خنثی و بازی به ترتیب $۰/۲۸۸$ ، $۱/۸۰$ ، $۰/۳۱۲$ درجه محاسبه شدند. از آنجاکه کاهش پهنای نیمه بیشینه بیانگر افزایش اندازه بلوری و بهبود نظم شبکه‌ای است، نمونه ساخته شده در محیط بازی با کمترین پهنای نیمه بیشینه، دارای بزرگترین اندازه بلور است. نمونه اسیدی با پهنای نیمه بیشینه نزدیک به نمونه بازی، اندازه بلور نسبتاً بزرگی را نشان می‌دهد که این پدیده در پژوهش تان و همکاران نیز مشاهده می‌شود (Tan et al., 2013). در حالی که نمونه خنثی با بیشترین پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه کوچکترین اندازه بلور و بیشترین کرنش شبکه‌ای را دارد. این نتایج حاکی از آن است که شرایط سنتز به‌طور قابل توجهی بر فرایند رشد بلور و ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات تأثیر می‌گذارد. بر اساس نتایج SEM و XRD مشخص است که pH محلول می‌تواند نقش مهمی در درجه بلورینگی، شکل هندسی و اندازه بلور داشته باشد، در حالی که نوع ساختار کریستالی با تغییر pH تغییری نکرده است.

مورفولوژی و اندازه ذرات محصولات نهایی دارد. تغییرات مشاهده شده در مورفولوژی نمونه‌ها را می‌توان به نقش pH در فرایند هسته‌زایی و رشد کریستال نسبت داد. در pH‌های پایین، حضور زیاد یون‌های H^+ موجب افزایش سرعت هسته‌زایی اولیه شده و به تشکیل تعداد زیادی ذرات کوچک و یکنواخت منجر می‌شود که در نهایت به صورت ساختارهای کروی توخالی خودآرا تجمع می‌یابند. در مقابل، در شرایط بازی (pH=10)، کاهش غلظت یون‌های H^+ و افزایش OH^- باعث کاهش نرخ هسته‌زایی و در عوض، رشد جهت‌دارتر و بلوری‌تر ذرات می‌شود که منجر به تشکیل ساختارهایی با شکل‌های مکعبی، دوزنقه‌ای و چندضلعی می‌شود (Phiankoh and Munprom, 2018, Zhang et al., 2012). نتایج مورفولوژی به دست آمده در این پژوهش با گزارش‌های پیشین مطابقت دارد (Li et al., 2015).

۳-۲- نتایج آنالیز XRD

طیف XRD نمونه‌های تهیه شده با روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس و در pH‌های مختلف در شکل ۲-a نشان داده شده است. این الگوها با طیف استاندارد $BiVO_4$ مونوکلینیک (JCPDS 14-0688) (Satyavir Dabodiya et al., 2019) کاملاً تطابق دارند و هیچ پیک ناخالصی متعلق به فاز Bi_2O_3 یا فازهای دیگر $BiVO_4$ در الگوی XRD مشاهده نشد. طیف XRD با ساختار مونوکلینیک نانو کریستال‌های $BiVO_4$ مطابقت دارد، از این رو شرایط آزمایشگاهی منجر به تولید این فاز از $BiVO_4$ شده است.

لازم به توضیح است که $BiVO_4$ دارای سه فاز کریستالی تترائگونال-زیرکن^۱، تترائگونال شیت لایت^۲ و مونوکلینیک شیت لایت^۳ است که از نظر ترمودینامیکی، پایداری آن‌ها به ترتیب $ms-BiVO_4 > ts-BiVO_4 > tz-BiVO_4$ است (Kása et al., 2020).

با توجه به پایداری ترمودینامیکی، سنتز در دماهای پایین عموماً منجر به تشکیل $tz-BiVO_4$ می‌شود. در حالی که $ms-BiVO_4$ در دمای سنتز بالا (واکنش‌های حالت جامد و مذاب) تشکیل می‌شود. همچنین $ms-BiVO_4$ با پایداری ترمودینامیکی بالا، فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی را در مقایسه با دوفاز دیگر تحت

¹ Tetragonal zircon (tz)

² Tetragonal scheelite (ts)

³ Mono-clinic scheelite (ms)

⁴ Full Width at Half Maximum (FWHM)



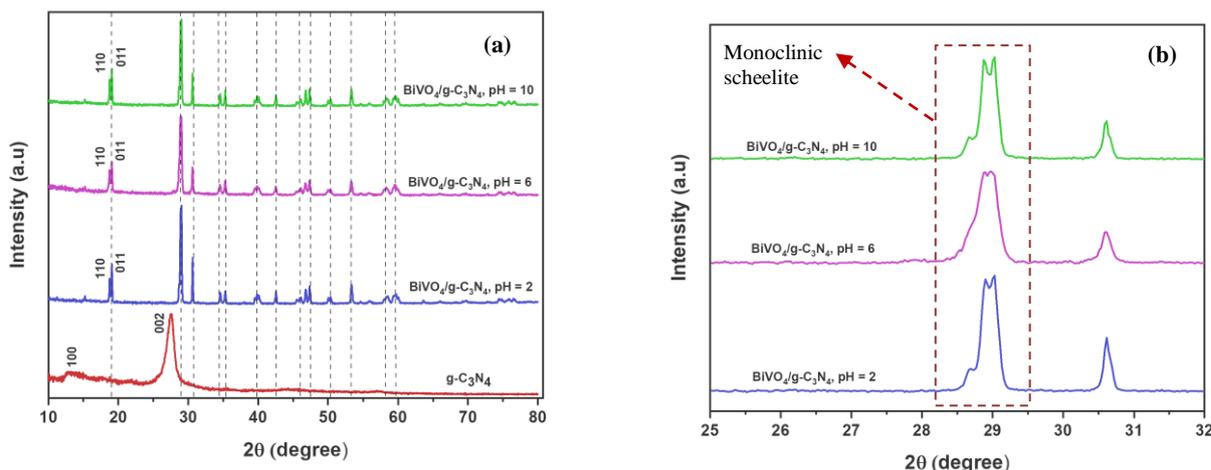


Fig. 2. (a) XRD spectra of $g-C_3N_4$ and $BiVO_4/g-C_3N_4$ samples prepared by hydrothermal method at $180^\circ C$ and at acidic, neutral and basic pHs, (b) magnification of XRD pattern in the $2\theta=25-32$ range

شکل ۲- (a) طیف XRD نمونه $g-C_3N_4$ و نمونه‌های $BiVO_4/g-C_3N_4$ تهیه شده با روش هیدروترمال در دمای $180^\circ C$ در سه سلسیوس و در pHهای اسیدی، خنثی و بازی، (b) بزرگ‌نمایی نمودار XRD در بازه $2\theta=25-32$

طول موج جذبی آلایندة اسید بلو ۹۲ در طیف فرابنفش- مرئی در زمان‌های مختلف بر روی نمونه‌های ساخته شده در شرایط بازی، اسیدی و خنثی به ترتیب در شکل‌های ۴-۱، ۴-۲، ۴-۳ و ۴-۴ نشان داده شده است که حداکثر جذب آن در طول موج ۵۷۳ نانومتر مشاهده می‌شود. در شکل ۴-۱ درصد حذف آلایندة بر حسب زمان برای این سه نمونه رسم شده است. در میان آن‌ها، فتوکاتالیست $BiVO_4/g-C_3N_4$ ساخته شده در $pH=10$ بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی را داشته و پس از ۱۲۰ دقیقه تابش حدود ۷۵ درصد از آلایندة اسید بلو ۹۲ را تجزیه کرد، در حالی که درصد حذف این آلایندة با استفاده از نمونه‌های ساخته شده در $pH=2$ و $pH=6$ به ترتیب ۳۰/۶ و ۱۷/۲ درصد بود. این نتایج با پژوهش‌های پیشین (Tan et al., 2013) که فعالیت فتوکاتالیستی $BiVO_4$ ساخته شده در pHهای مختلف را متفاوت گزارش کرده‌اند، هم‌خوانی دارد.

همچنین، در پژوهش لی و همکاران بیشترین بازدهی حذف آلایندة رودامین B (به‌عنوان یک رنگ کاتیونی) با فتوکاتالیست $BiVO_4$ ساخته شده در $pH=4$ گزارش شد که فعالیت زیاد آن به‌اندازه کوچکتر نانو ذرات، مورفولوژی کروی- توخالی و سطح ویژه بالاتر آن نسبت داده شده است. در این پژوهش که حذف آلایندة آنیونی اسید بلو ۹۲ بررسی شده است، عملکرد بهتر نمونه ساخته شده در $pH=10$ می‌تواند با مورفولوژی مطلوب تشکیل شده در شرایط بازی مرتبط باشد (Li et al., 2015). داده‌های سطح ویژه

۳-۳- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی

در آزمون ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی، تجزیه آلایندة اسید بلو ۹۲ به‌عنوان آلایندة نساجی روی نمونه‌های $BiVO_4/g-C_3N_4$ ساخته شده در شرایط بازی، اسیدی و خنثی با استفاده از اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی UV-Vis و تحت تابش نور مرئی بررسی شد. آلایندة اسید بلو ۹۲ با فرمول مولکولی $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ از سولفونات‌های آنتراکینون است که رفتار مشابه رنگ‌های آزوئی محلول در آب است و به دلیل پایداری زیاد و گستردگی کاربرد در صنایع نساجی انتخاب شده است. ساختار مولکولی آلایندة اسید بلو ۹۲ در شکل ۳ نشان داده شده است. این آلایندة رنگی، با توجه به وجود گروه‌های سولفونات در ساختار حلالیت زیادی در آب دارد و دارای خاصیت آنیونی است، در نتیجه سطوح با بار منفی را دفع می‌کند.

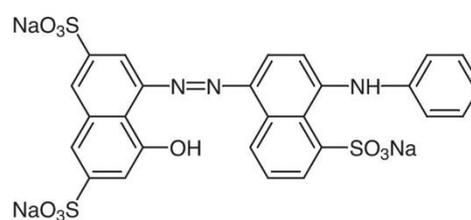


Fig. 3. Molecular structure of the Acid Blue 92 (TCI, 2025)

شکل ۳- ساختار مولکولی آلایندة رنگی اسید بلو ۹۲ (TCI, 2025)



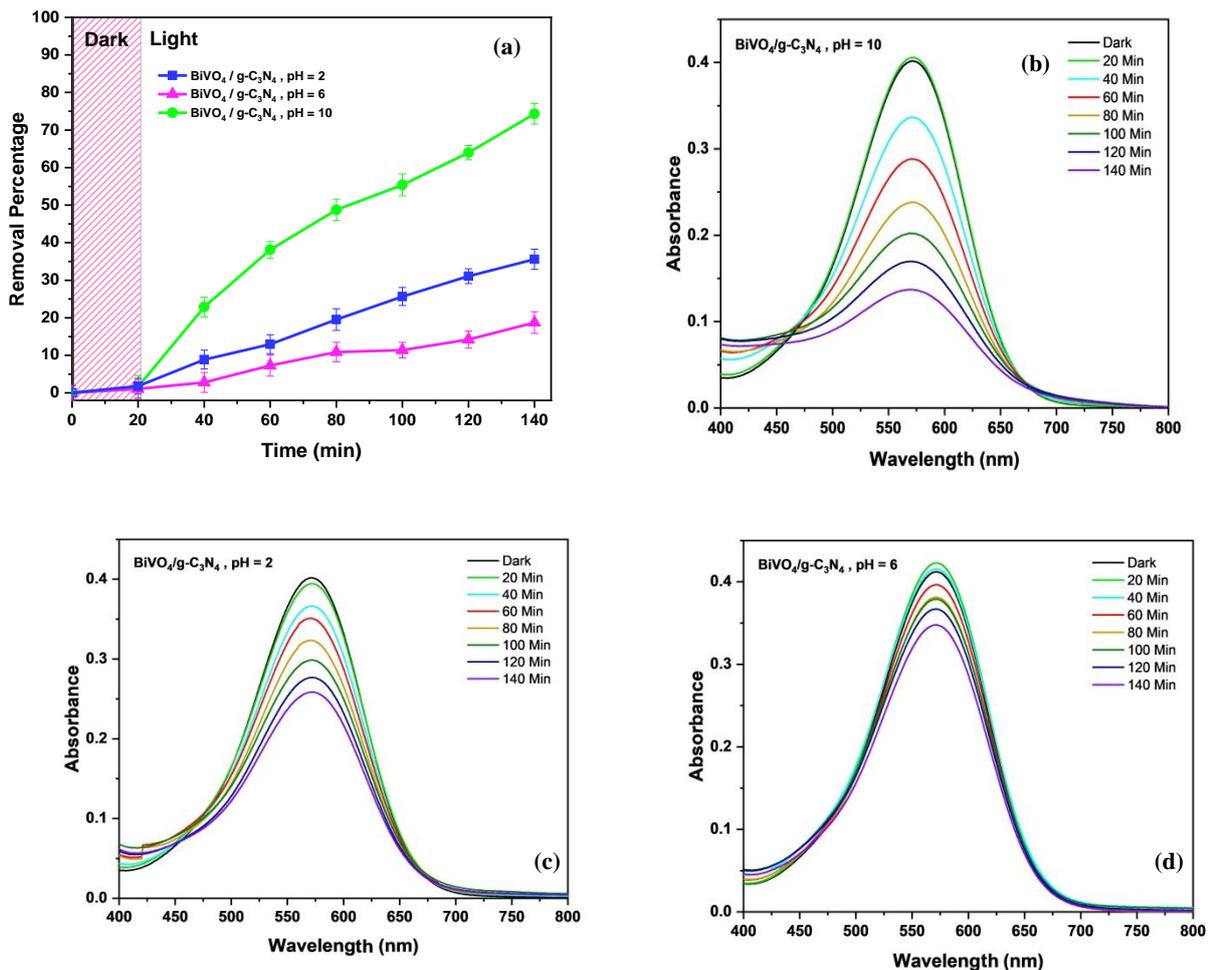


Fig. 4. (a) Acid Blue 92 dye removal efficiency for BiVO₄/g-C₃N₄ samples synthesized at pHs of 10, 6 and 2, changes in UV-visible absorption spectra for samples fabricated under (b) basic, (c) acidic, and (d) neutral conditions

شکل ۴- (a) بازده حذف رنگ اسید بلو ۹۲ برای نمونه‌های BiVO₄/g-C₃N₄ ساخته شده در pH های ۱۰، ۶ و ۲، تغییرات طیف جذبی فرابنفش- مرئی برای نمونه‌های ساخته شده در (b) شرایط بازی، (c) اسیدی، (d) خنثی

درصد حذف رنگ نانو کامپوزیت BiVO₄/g-C₃N₄ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH، مورفولوژی و اندازه ذرات تغییر کرده و عملکرد فتوکاتالیستی بهینه در pH بازی (۱۰) با ساختار مکعبی و دوزنقه‌ای سه‌بعدی و درصد حذف رنگ ۷۵ درصد حاصل شده است، درحالی‌که نمونه‌های اسیدی و خنثی عملکرد ضعیف‌تری داشته‌اند. نتایج XRD نشان داده که ساختار مونوکلینیک BiVO₄ در تمام نمونه‌ها حفظ شده است. در ادامه، به‌منظور تحلیل دقیق‌تر علت فعالیت بالاتر فتوکاتالیست BiVO₄/g-C₃N₄ ساخته شده در شرایط بازی، مقدار جذب نور و بازترکیب بار در این نمونه بررسی می‌شود.

برای BiVO₄ خالص و کامپوزیت دوتایی BiVO₄/g-C₃N₄ ساخته شده در شرایط بازی (با بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی) که به ترتیب برابر با ۱/۵۱ و ۶/۶۹ مترمربع بر گرم به‌دست آمده نشان می‌دهد که اضافه شدن کربن نیتريد گرافیتی باعث افزایش قابل توجه سطح ویژه فتوکاتالیست BiVO₄/g-C₃N₄ شده است. حجم حفره‌ها در این دو نمونه نیز به ترتیب ۰/۰۰۹ و ۰/۰۴۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم است.

افزایش سطح ویژه و حجم حفره‌ها می‌تواند یکی از عوامل بهبود فعالیت فتوکاتالیستی در کامپوزیت دوتایی باشد. جدول ۱ تأثیر pH محیط سنتز بر مورفولوژی، اندازه ذرات، ساختار کریستالی و



جدول ۱- جمع بندی اثر شرایط pH سنتز بر مورفولوژی، اندازه ذرات، ساختار کریستالی و کارایی فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$
Table 1. Summary of the effect of synthesis pH on the morphology, particle size, crystal structure and photocatalytic performance of $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposite

Synthesis pH	Morphology	Particle size	Crystal structure	AB92 removal efficiency (%)
2	Spherical	2-3 micrometers	Monoclinic	30.6
6	Polygonal and irregular	1 micrometer	Monoclinic	17.2
10	Cubic and trapezoidal	1-2 micrometers	Monoclinic	75

می‌شود. (۲) پایداری بیشتر اتصال ناهمگون^۱ ایجاد شده بین BiVO_4 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در محیط بازی، باعث جداسازی کارآمدتر بارهای الکتریکی در کامپوزیت دوتایی می‌شود. (۳) تشکیل لایه‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در ابعاد نانومتری بر روی صفحات (۱۱۰) و (۰۱۰) BiVO_4 موجب افزایش سطح ویژه و ایجاد سایت‌های فعال بیشتر می‌شوند که این ویژگی‌ها به بهبود فعالیت فتوکاتالیستی منجر می‌شود (Miao et al., 2024, Shi et al., 2021).

لازم به ذکر است که با وجود اینکه جذب نور فتوکاتالیست دوتایی نسبت به BiVO_4 خالص کمتر است، اما به دلیل کاهش باز ترکیب الکترون-حفره در این نمونه و سطح ویژه بالاتر آن نسبت به بیسموت وانادات خالص بازده تبدیل فتوکاتالیستی آن افزایش یافته است. به عبارت دیگر، عملکرد بهتر فتوکاتالیست در کامپوزیت دوتایی، تنها تابعی از شدت جذب نور نیست، بلکه به تعداد سایت‌های فعال در دسترس و نرخ باز ترکیب الکترون-حفره نیز بستگی دارد. با توجه به روش سنتز، نتایج پژوهش‌های پیشین و شرایط گاف بانندی مواد (شکل ۶)، مکانیسم فتوکاتالیستی سیستم سنتز شده به صورت یک ساختار Z-Scheme قابل پیشنهاد است که در آن جداسازی کارآمد الکترون-حفره و انتقال بار میان اجزای کامپوزیت موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. باین حال، رادیکال‌های فعال در این فرایند به طور مستقیم شناسایی نشده‌اند و انجام آزمون‌های بازدارنده^۲ برای تحلیل دقیق‌تر مکانیسم در پژوهش‌های آینده ضروری خواهد بود.

۳-۵- سینتیک واکنش تخریب اسید بلو ۹۲

مطالعه سینتیکی باهدف ارزیابی دقت مدل‌های سینتیکی مختلف در توصیف داده‌های تجربی انجام شد. تغییرات غلظت اسید بلو ۹۲

۳-۴- نتایج آنالیز طیف‌های DRS و PL برای نمونه بازی

به منظور بررسی دقیق‌تر خواص کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در محیط بازی که بیشترین بازده حذف را دارد، طیف‌های DRS و PL این نمونه تحلیل شد و با طیف‌های متناظر برای BiVO_4 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص مقایسه شد. لازم به ذکر است، نمونه‌های BiVO_4 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص در شرایط خنثی ساخته شدند. شکل ۵ طیف‌های DRS و شکل ۶ نمودار نشان‌دهنده گاف انرژی را برای سه نمونه BiVO_4 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در شرایط بازی نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۵-a مشاهده می‌شود، طیف DRS نشان می‌دهد که جذب نوری کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ در محیط بازی بین دو ترکیب خالص تشکیل‌دهنده آن قرار دارد؛ به طوری که بازتاب آن نسبت به BiVO_4 بیشتر بوده و از این رو جذب کمتری نشان می‌دهد، اما نسبت به $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص جذب نور بهتری دارد. از سوی دیگر، بررسی PL در شکل ۵-b حاکی از آن است که شدت تابش PL در کامپوزیت دوتایی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در محیط بازی به طور محسوسی پایین‌تر از هر دو فتوکاتالیست خالص است که نشان‌دهنده جداسازی مؤثرتر جفت‌های الکترون-حفره و کاهش باز ترکیب آن‌ها در کامپوزیت است. این نتایج بیانگر هم‌افزایی دو جزء در ساختار کامپوزیت ساخته شده در شرایط بازی و بهبود فعالیت فتوکاتالیستی آن است.

بر اساس نتایج به دست آمده از تحلیل خواص نمونه کامپوزیت دوتایی $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در محیط بازی، می‌توان گفت فعالیت بالای این نمونه به دلایل زیر است: (۱) مورفولوژی مطلوب BiVO_4 به دست آمده در شرایط بازی با ساختارهای چندوجهی و دوزنقه‌ای سه‌بعدی باعث افزایش بازده جذب نور

¹ Heterojunction

² Scavenger



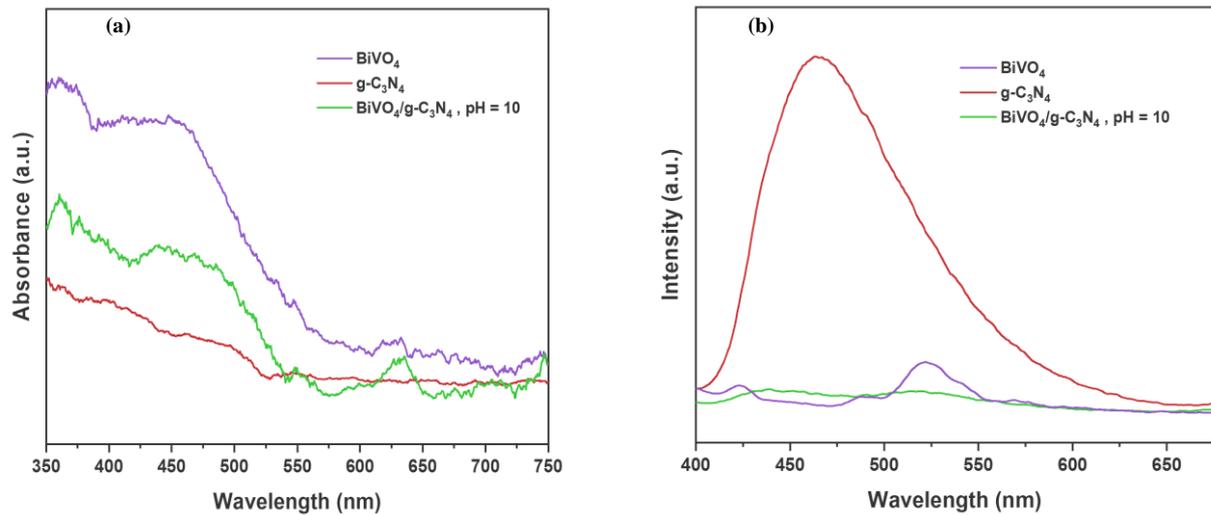


Fig. 5. (a) Comparison of DRS and (b) PL of BiVO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite samples synthesized under basic conditions

شکل ۵- (a) مقایسه طیف‌های DRS و (b) PL نمونه‌های BiVO_4 ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در شرایط بازی

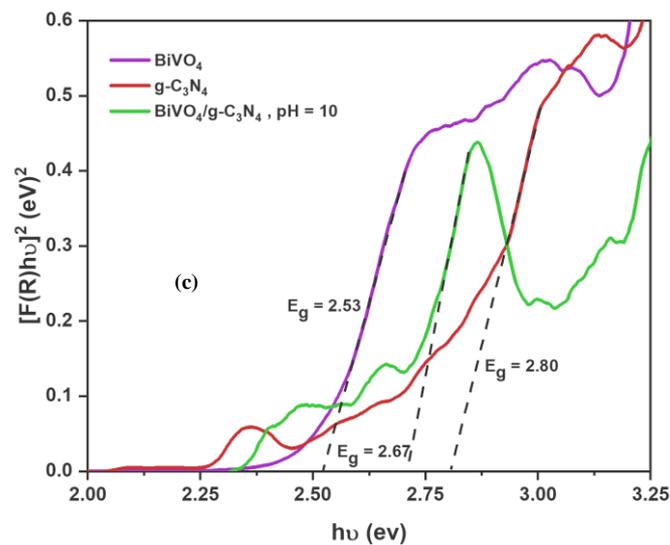


Fig. 6. Tauc plots showing band gap energies for: pristine BiVO_4 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ synthesized under basic conditions

شکل ۶- نمودارهای Tauc نشان‌دهنده گاف انرژی برای BiVO_4 خالص، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ خالص و $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در شرایط بازی

نشان دادند که مدل سینتیک مرتبه یک بهترین انطباق را برای واکنش تخریب در هر سه فتوکاتالیست ارائه می‌دهد. با در نظر گرفتن مدل سینتیک مرتبه یک ضریب سرعت واکنش (k) برای نمونه‌های ساخته شده در شرایط بازی، اسیدی و خنثی به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۴، ۰/۰۲ معکوس ثابته به دست آمد.

به‌عنوان تابعی از زمان در حضور فتوکاتالیست‌های ساخته شده در سه اسیدیته ۲ و ۶ و ۱۰ بر اساس معادلات خطی مربوط به سینتیک‌های مرتبه صفر، یک و دو رسم شد. شکل ۷ نمودارهای خطی مربوط به سینتیک مرتبه صفر، یک و دو برحسب زمان را نشان می‌دهد. ضرایب هم‌بستگی (R^2) حاصل از برازش خطی داده‌های تجربی با سه مدل سینتیک در جدول ۲



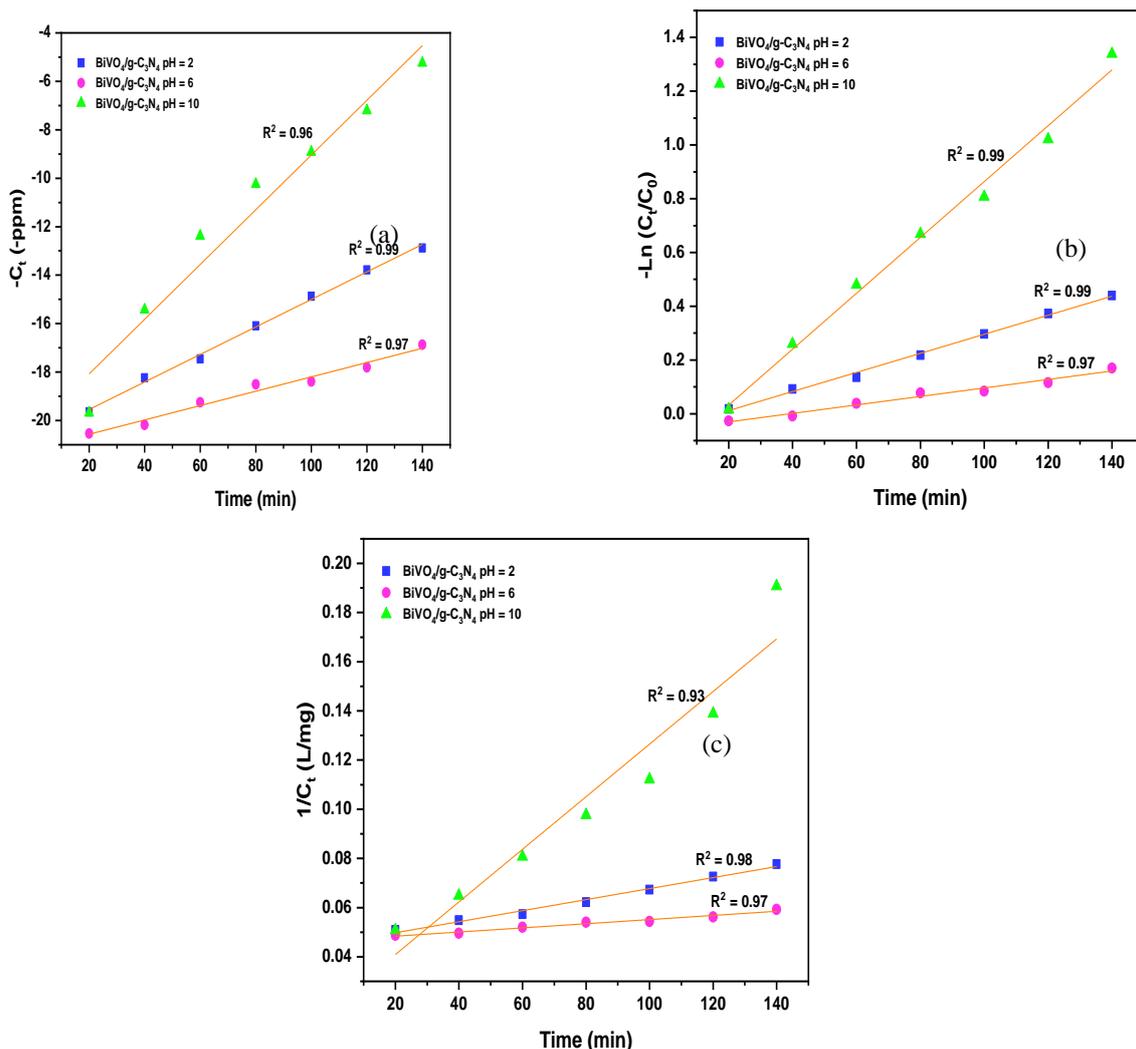


Fig. 7. Kinetic model of the (a) zero-order, (b) first-order, and (c) second-order removal reaction of Acid Blue 92 in the presence of BiVO₄/g-C₃N₄ photocatalyst fabricated at three acidic, basic, and neutral pHs

شکل ۷- مدل برازش سینتیکی واکنش حذف آلاینده اسید بلو ۹۲ مرتبه صفر، (b) مرتبه یک و (c) مرتبه دو در حضور فتوکاتالیست BiVO₄/g-C₃N₄ ساخته شده در سه pH اسیدی، بازی و خنثی

جدول ۲- ضرایب همبستگی (R²) مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر، یک و دو برای تخریب اسید بلو ۹۲ در شرایط اسیدیته مختلف

Table 2. Correlation coefficients (R²) of zero, first and second order kinetic models for the degradation of Acid Blue 92 synthesized under different acidity conditions

Zero order kinetics		First order kinetics		Second order kinetics	
Sample	R ²	Sample	R ²	Sample	R ²
BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=2	0.98	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=2	0.99	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=2	0.99
BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=6	0.97	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=6	0.97	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=6	0.97
BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=10	0.93	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=10	0.99	BiVO ₄ /g-C ₃ N ₄ pH=10	0.96



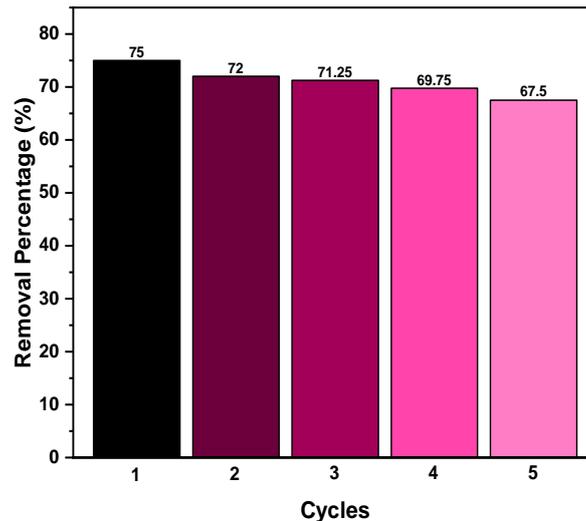


Fig. 8. Stability of the optimal $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ sample synthesized at $\text{pH}=10$ during five consecutive cycles of Acid Blue 92 degradation under visible light irradiation

شکل ۸- بررسی پایداری نمونه $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در $\text{pH}=10$ طی ۵ چرخه متوالی در تخریب رنگ اسید بلو ۹۲ تحت تابش نور مرئی

کوچکتر از ۱ میکرومتر و در محیط بازی ذرات مکعبی و دوزنقه‌ای با بلورینگی بالا و با ابعاد ۱ تا ۲ میکرومتر مشاهده شدند. آزمون XRD نیز تأیید کرد که در تمام نمونه‌ها فاز مونوکلینیک BiVO_4 به‌عنوان ساختار غالب تشکیل شده است که برای جذب نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیستی بسیار مطلوب است.

بررسی عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌ها در تجزیه رنگ اسید بلو ۹۲ تحت تابش نور مرئی نشان داد که نمونه ساخته شده در pH بازی (۱۰) با مورفولوژی مکعبی و دوزنقه‌ای سه‌بعدی بیشترین کارایی را داشته و حدود ۷۵ درصد رنگ را طی ۱۲۰ دقیقه تجزیه کرده است. این افزایش عملکرد به افزایش بازده جذب نور در مورفولوژی به‌دست‌آمده در شرایط بازی، پایداری بیشتر اتصال ناهمگون ایجاد شده بین BiVO_4 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در محیط بازی و تشکیل $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در ابعاد نانومتری نسبت داده می‌شود که موجب افزایش سایت‌های فعال و بهبود انتقال بارهای نوری در فتوکاتالیست شده است. همچنین نتایج نشان داد که واکنش تخریب اسید بلو ۹۲ روی هر سه نمونه کامپوزیت ساخته شده در اسیدیته‌های متفاوت با سینتیک مرتبه اول سازگاری بیشتری دارد. به‌طور کلی، یافته‌های این پژوهش نشان داد که تنظیم شرایط ساخت به‌ویژه pH واکنش، نقشی کلیدی در کنترل ساختار، اندازه و مورفولوژی نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ دارد و می‌تواند

۳-۶- پایداری و قابلیت بازیافت فتوکاتالیست

به‌منظور بررسی پایداری و قابلیت بازیافت نمونه $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ساخته شده در شرایط بازی به‌عنوان نمونه برگزیده، آزمون فتوکاتالیستی برای این نمونه در ۵ چرخه متوالی انجام شد. پس از هر چرخه، فتوکاتالیست توسط سانتریفیوژ جداسازی شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شده و با آب مقطر شستشو داده شد. همان‌گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، پس از ۵ چرخه متوالی، بازدهی فتوکاتالیستی تغییر قابل توجهی نداشته و حدود ۹۰ درصد از بازده حذف اولیه حفظ شده است. این موضوع نشان‌دهنده پایداری مناسب و قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو کامپوزیت $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ با استفاده از روش هیدروترمال در سه شرایط pH مختلف (اسیدی، خنثی و بازی) ساخته شد و تأثیر شرایط ساخت بر ویژگی‌های ساختاری، ریخت‌شناسی و عملکرد فتوکاتالیستی آن بررسی شد. نتایج FESEM نشان داد که مورفولوژی ذرات به‌شدت به pH محیط واکنش وابسته است؛ به‌طوری‌که در محیط اسیدی ذرات کروی با قطر تقریبی ۳ میکرومتر، در محیط خنثی ذراتی دارای ترکیبی از شکل‌های کروی، چندضلعی و شکل‌های هندسی نامنظم با ابعاد



عملکرد بر روی پساب‌های واقعی از جمله پساب‌های غذایی و دارویی انجام شود تا کارایی و پایداری فتوکاتالیست در شرایط عملی بهتر ارزیابی شود.

۵-قدردانی

از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی شریف (گرنه شماره G970133) سپاسگزاری می‌شود.

به‌طور مؤثری عملکرد فتوکاتالیستی را تحت تابش نور بهبود بخشد. این نتایج می‌توانند راهگشای توسعه فتوکاتالیست‌های کارآمدتر برای حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی باشند.

برای پژوهش‌های آینده، پیشنهاد می‌شود بررسی‌هایی همچون تغییر غلظت کاتالیست و آلاینده، دوپینگ یا ترکیب با فلزات واسطه، استفاده از فتوکاتالیست‌های سه‌گانه و همچنین آزمون

References

- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, Sh., Yasin Naz, M. et al., 2023. Semiconductor photocatalysts: a critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>.
- Ahmad Rather, R. and Lo, I. M. C., 2020. Photoelectrochemical sewage treatment by a multifunctional G-C₃N₄/Ag/AgCl/BiVO₄ photoanode for the simultaneous degradation of emerging pollutants and hydrogen production, and the disinfection of *E. Coli*. *Water Research*, 168, 115166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115166>.
- Bharagav, U., Ramesh Reddy, N., Nava Koteswara Rao, V., Ravi, P., Sathish, M., Rangappa, D. et al., 2023. Bifunctional G-C₃N₄/carbon nanotubes/WO₃ ternary nanohybrids for photocatalytic energy and environmental applications. *Chemosphere*, 311, 137030. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137030>.
- Cheng, J., Yan, X., Mo, Q., Liu, B., Wang, J., Yang, X. et al., 2017. Facile synthesis of G-C₃N₄/BiVO₄ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic performance. *Ceramics International*, 43(1), 301-307. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.156>.
- Fakhrul Ridhwan Samsudin, M., Frebillot, Ch., Kaddoury, Y., Sufian, S. and Ong, W. J., 2020. Bifunctional Z-Scheme Ag/AgVO₃/g-C₃N₄ photocatalysts for expired ciprofloxacin degradation and hydrogen production from natural rainwater without using scavengers. *Journal of Environmental Management*, 270, 110803. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110803>.
- Fakhrul Ridhwan Samsudin, M., Sufian, S. and Hameed, B. H., 2018. Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of BiVO₄-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 268, 438-459. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.051>.
- Hekmat, A., Ghasemi, Sh. and Vossoughi, M., 2023. Unveiling the synergistic effect of ionic liquid and metal-organic framework on the efficiency of BiVO₄: BiVO₄-MIL-100(Fe) as a visible light-induced photocatalyst for Basic Red 46 degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110658. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110658>.
- Kása, Z., Eszter Almási, E., Hernádi, K., Gyulavári, T., Baia, L., Veréb, G. et al., 2020. New insights into the photoactivity of shape-tailored BiVO₄ semiconductors via photocatalytic degradation reactions and classical reduction processes. *Molecules*, 25(20), 4842. <https://doi.org/10.3390/molecules25204842>.
- Li, F., Yang, Ch., Li, Q., Cao, W. and Li, T., 2015. The pH-controlled morphology transition of BiVO₄ photocatalysts from microparticles to hollow microspheres. *Materials Letters*, 145, 52-55. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.043>.





- Li, X., Chen, Y., Tao, Y., Shen, L., Xu, Z., Bian, Z. et al., 2022. Challenges of photocatalysis and their coping strategies. *Chem Catalysis*, 2(6), 1315-1345. <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2022.04.007>.
- Ling Tan, H., Amal, R. and Hau Ng, Y., 2017. Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven BiVO₄: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 16498-16521. <https://doi.org/10.1039/C7TA04441K>.
- Manna, M. and Sen, S., 2022. Advanced oxidation process: a sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(10), 25477-25505. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19435-0>.
- Miao, X., Liu, X. Wang, Y. and Chen, P., 2024. Enhanced photocatalytic degradation properties of a G-C₃N₄/BiVO₄ heterostructure system induced by surface and interface heterojunctions. *Journal of Materials Science*, 59(15), 6285-6304. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09548-x>.
- Naushad, M., Abdullah Alqadami, A., Abdullah Allothman, Z., Hotan Alsohaimi, I., Saad Algamdi, M. and Abdullah Mohammed, A., 2019. Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111442. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111442>.
- Ong, W. J., Tan, L. L., Ng, Y. H., Yong, S. T., and Chai, S. P., 2016. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? *Chemical Reviews*, 116(12), 7159-7329. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00075>.
- Orooji, Y., Tanhaei, B., Ayati, A., Hamidi Tabrizi, S., Alizadeh, M., Bamoharram, F. F. et al., 2021. Heterogeneous UV-Switchable Au nanoparticles decorated tungstophosphoric acid/TiO₂ for efficient photocatalytic degradation process. *Chemosphere*, 281, 130795. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130795>.
- Ou, M., Zhong, Q., Zhang, Sh. and Yu, L., 2015. Ultrasound assisted synthesis of heterogeneous G-C₃N₄/BiVO₄ composites and their visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in gas phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 626, 401-409. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.148>.
- Phiankoh, S. and Munprom, R., 2018. Effect of pH on crystal structure and morphology of hydrothermally-synthesized BiVO₄. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9447-9452. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.123>.
- Rehman, A., Jahan, Z., Sher, F., Noor, T., Bilal Khan Niazi, M., Aftab Akram, M. et al., 2022. Cellulose acetate based sustainable nanostructured membranes for environmental remediation. *Chemosphere*, 307, 135736. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135736>.
- Ren, Y., Zeng, D. and Ong, W. J., 2019. Interfacial engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal sulfide heterojunction photocatalysts for energy conversion: a review. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(3), 289-319. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63293-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63293-6).
- Satyavir Dabodiya, T., Selvarasu, P. and Vadivel Murugan. A., 2019. Tetragonal to monoclinic crystalline phases change of BiVO₄ via microwave-hydrothermal reaction: in correlation with visible-light-driven photocatalytic performance. *Inorganic Chemistry*, 58(8), 5096-5110. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00193>.
- Shi, H., Li, Y., Wang, X., Yu, H., and Yu, J., 2021. Selective modification of ultra-thin g-C₃N₄ nanosheets on the (110) facet of Au/BiVO₄ for boosting photocatalytic H₂O₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120414. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120414>.
- Tan, G., Zhang, L., Ren, H., Wei, Sh., Huang, J. and Xia, A., 2013. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method. *ACS Applied*



Materials and Interfaces, 5(11), 5186-5193. <https://doi.org/10.1021/am401019m>.

- Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI), 2025. Acid Blue 92. Product Number: C1027. <https://www.tcichemicals.com/IN/En/p/C1027>.
- Wang, J., Liu, Ch., Yang, Sh., Lin, X. and Shi, W., 2020. Fabrication of a ternary heterostructure BiVO₄ quantum dots/C₆₀/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 136, 109164. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109164>.
- Wu, H., Ling Tan, H., Ying Toe, C., Scott, J., Wang, L., Amal, R. et al., 2020. Photocatalytic and photoelectrochemical systems: similarities and differences. *Advanced Materials*, 32(18). <https://doi.org/10.1002/adma.201904717>.
- Xie, Q., He, W., Liu, Sh., Li, Ch., Zhang, J. and Keung Wong, P., 2020. Bifunctional S-scheme g-C₃N₄/Bi/BiVO₄ hybrid photocatalysts toward artificial carbon cycling. *Chinese Journal of Catalysis*, 41(1), 140-53. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63481-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63481-9).
- Zhang, L., Long, J., Pan, W., Zhou, Sh., Zhu, J., Zhao, Y. et al., 2012. Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 897-902. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.08.016>.
- Zhao, G., Liu, W., Dong, M., Li, W. and Chang, L., 2016. Synthesis of monoclinic sheet-like BiVO₄ with preferentially exposed (040) facets as a new yellow-green pigment. *Dyes and Pigments*, 134, 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.06.049>.

