

رشد بلورهای BiVO_4 با روش هیدروترمال و بدون استفاده از جوانه به منظور کاربرد در صنایع تصفیه آب و تولید هیدروژن

محمدرضا ناظم‌زادگان^۱، رقیه قاسم‌پور^{۲*}، حسین یوسفی^۳

۱. دانشجوی دکتری دانشکده علوم و فنون دانشگاه تهران

۲. استادیار دانشکده علوم و فنون، دانشگاه تهران

۳. دانشیار دانشکده علوم و فنون دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۱۳۹۷/۰۶/۰۱؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۷/۰۸/۱۳)

چکیده

لایه‌های نازک بلورهای بیسموت وانادیت (BiVO_4) با استفاده از روش هیدروترمال روی زیرلایه بدون پوشش FTO به منظور کاربرد در صنایع تصفیه آب و تولید هیدروژن نشانده شده‌اند. نمونه‌ها پس از لایه‌نشانی در بازه دمایی ۴۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند. الگوی بلورشناسی اشعه ایکس (XRD) که برای لایه‌های بیسموت وانادیت آماده شده، تأییدکننده ساختار مونوکلینیک این بلور است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بلور، شکل دوهرم‌های برش داده‌شده را نشان می‌دهد که از نظر فوتوالکتروشیمیایی فعال‌اند. با کنترل و بهینه‌سازی پارامترهایی همچون دما، مدت لایه‌نشانی، غلظت محلول پیش‌ماده و دمای پخت نمونه‌ها، لایه‌ای یکنواخت و با چسبندگی زیاد از BiVO_4 ایجاد شد. لایه بهینه BiVO_4/FTO در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در حداقل زمان (چهار ساعت) با به‌کارگیری محلولی به غلظت ۲۷ میلی‌مولار از پیش‌ماده‌های بیسموت وانادیت که در pH معادل ۱/۲ بود، به دست آمد. به عنوان معیاری از عملکرد کریستال‌های رشد داده‌شده در واکنش‌های تولید هیدروژن و واکنش‌های تجزیه آلاینده‌های آلی آب، اندازه‌گیری ولتامتری روبش خطی نمونه‌ها انجام شده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. نتیجه تست‌های ولتامتری روبش خطی پاسخ نوری نمونه را به میزان ۷۰ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع در ولتاژ ۱ ولت (در مقایسه با الکتروود مرجع Ag/AgCl) برای نمونه‌های پخت‌شده در دماهای بیشتر از ۵۰۰ درجه نشان می‌دهد. همچنین، یک مدل ساده برای درک بهتر رفتار رشد بلورهای BiVO_4 تحت شرایط رشد مختلف پیشنهاد شد.

کلیدواژه‌گان: بیسموت وانادیت، رشد هیدروترمال بدون جوانه، فوتوالکتروشیمی.

مقدمه

اهمیت هیدروژن در عبور از بحران آب و انرژی به حدی است که برخی عصر پیش رو را عصر انرژی هیدروژن نامیده‌اند و این حامل انرژی را عامل انقلاب در آینده انرژی دانسته‌اند [۱] و [۲]. در بین انواع روش‌های تولید هیدروژن، روش تجزیه فوتوالکتروشیمیایی آب از معدود روش‌هایی است که انرژی نامحدود خورشید را به طور مستقیم و بدون واسطه برای ایجاد هیدروژن به کار می‌برد. چنین خصوصیتی موجب افزایش روزافزون توجه محققان حوزه انرژی به فناوری فوتوالکتروشیمی (PEC) شده است [۳]. کارکرد این فناوری در بحران آب و انرژی به تولید هیدروژن ختم نمی‌شود. یکی از کاربردهای درخور توجه این فناوری در رفع آلاینده‌های آب (به خصوص آلاینده‌های آلی و آلاینده‌های صنایع نساجی)، به کمک انرژی خورشید است [۴].

فناوری فوتوالکتروشیمی با به کار بردن نیمه‌هادی‌هایی همچون TiO_2 ، WO_3 و BiVO_4 می‌تواند مستقیم فوتون‌های دریافتی از نور را به منظور تصفیه آب صرف کند [۵]. در این میان، بیسموت وانادیت به واسطه قیمت کم، پایداری زیاد و اکسیدکنندگی قوی آب و همچنین داشتن یک شکاف انرژی کوچک (بین ۱/۲۴ تا ۱/۲۷ الکترون ولت)، به عنوان جاذب مطمئن نور مرئی در نظر گرفته می‌شود [۶]. بیسموت وانادیت سه نوع مختلف بلور دارد که از بین آنها نوع مونوکلینیک با داشتن کوچک‌ترین شکاف انرژی، مناسب‌ترین نوع بلور بیسموت وانادیت برای به کارگیری در فناوری PEC است [۷]. در ادامه، با بررسی روش‌های مرسوم در آماده‌سازی بیسموت وانادیت جایگاه پژوهش حاضر در بین دیگر مطالعات علمی تبیین می‌شود.

پیشینه تحقیق

BiVO_4 در قالب پودر و لایه در مقالات زیادی بررسی شده است. پودر بیسموت وانادیت به روش‌های متعددی از جمله هیدروترمال [۸-۱۰]، سل-ژل [۱۱] و احتراق [۱۲] ساخته شده است. با این حال، فرایند ساخت کاملاً متفاوتی برای دستیابی به لایه BiVO_4 وجود دارد. به طور کلی، لایه BiVO_4 از دو رویکرد رشد مستقیم و غیر مستقیم قابل دستیابی است. رشد مستقیم به روش‌هایی همچون لایه‌نشانی

چرخشی [۱۳-۱۷]، اسپاترینگ [۱۸]، الکتروفورسیک [۱۹] و [۲۰]، اسپری الکتریکی [۲۱ و ۲۲] و الکترونشانی [۲۳] اشاره دارد که در آنها بلور بیسموت وانادیت مستقیم روی زیرلایه رشد می‌کند. در سمت دیگر، روش‌های رشد غیر مستقیم همچون قطره‌نشانی [۸ و ۲۴] و لایه‌نشانی خمیری [۲۵] بر اساس نشان دادن لایه از پیش ساخته‌شده بلورهای بیسموت وانادیت روی زیرلایه بنا شده‌اند.

روش هیدروترمال، به عنوان یک روش ساده، ارزان در دمای کم، به طور گسترده برای ساخت پودر بیسموت وانادیت استفاده شده است [۲۲، ۲۶-۲۹]. با این حال، فقط چند اقدام برای دستیابی به لایه بیسموت وانادیت از روش هیدروترمال دیده شده است. در لایه‌نشانی بیسموت وانادیت به روش هیدروترمال دو مانع وجود دارد:

۱. عدم تناسب ثابت شبکه بین بلورهای بیسموت

وانادیت و زیرلایه؛

۲. حضور دانه‌های بیسموت وانادیت در محلول که

مانع رشد آن روی زیرلایه می‌شود.

در حل مشکل نخست، با استفاده از لایه‌نشانی چرخشی^۱، لایه‌ای از بیسموت وانادیت به عنوان لایه اولیه و در نقش لایه جوانه‌زنی^۲ لایه‌نشانی شده و لایه‌نشانی‌های بعدی روی جوانه‌های این لایه، صورت می‌گیرد. درخور یادآوری است این روش دومرحله‌ای بوده و کنترل شرایط رشد، محیط رشد و نگهداری بسیار ضروری است [۲۲، ۲۶-۲۸]. با این وجود، بدون استفاده از لایه جوانه‌زنی، تلاش‌های علمی به منظور لایه‌نشانی هیدروترمال بیسموت وانادیت چندان موفق نبوده است [۲۶].

در مطالعه حاضر، تلاش شده است تا با روش هیدروترمال تک‌مرحله‌ای و به کارگیری یک محلول پیش‌ماده بیسموت وانادیت که احتمال وجود هر دانه مزاحم در آن حداقل است، یک روش مستقل از جوانه اولیه برای رفع مشکل دوم پیشنهاد شود.

در یک جمع‌بندی، جدول ۱ لیستی از تلاش‌های انجام‌شده به منظور رشد هیدروترمالی بیسموت وانادیت روی FTO ارائه می‌دهد.

2. Spattering
3. Electrophoretic
4. Electro-Spray
5. Electro-deposition
6. Drop Casting
7. Pasting
8. Spin coating
9. Seed Layer

جدول ۱. مقایسه شرایط رشد برای تلاش‌های عملی گذشته و اکنون به منظور رشد هیدروترمال بیسموت وانادیت روی FTO

رشد	شکل ساختار ایجادشده	دما ($^{\circ}\text{C}$)	pH	محلول	مرجع
	دانه غیرکروی	۱۸۰	۷	$\text{HNO}_3, \text{NaOH}$	[۲۲]
با کمک جوانه	هرم	۶۰	۶/۵	HNO_3	[۲۶]
اولیه	میله‌ای	۶۰	۶/۵	HNO_3	[۲۷]
	قرص گوشه‌دار	۱۸۰	<۲	HNO_3	[۲۸]
بدون جوانه	دوهرم بریده‌شده	۱۲۰	۱/۲	HNO_3	کار حاضر

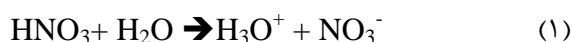
پارامترهای آزموده‌شده شامل دما، مدت فرایند و غلظت پیش‌ماده‌ها بوده‌اند و در نهایت روش بهینه برای دستیابی به لایه بهینه چنین است:

طی یک روش ساده و سریع $1/68$ میلی‌مول بیسموت نیترات پنج‌آبه و $1/68$ میلی‌مول آمونیامتوانادیت در پنج میلی‌لیتر اسید نیتریک حل شده و به مدت سه دقیقه هم زده می‌شود. 55 میلی‌لیتر آب یونیزه به محلول اضافه شده و تا زمانی که محلولی شفاف به رنگ زرد کم‌رنگ به دست آید، هم زده می‌شود. هم‌زمان یک زیرلایه FTO به ترتیب در محلول‌های استون، اتانول و آب یونیزه تحت فراصوت قرار می‌گیرد و شسته می‌شود. FTO در انتهای راکتور تفلون فرایند هیدروترمال قرار می‌گیرد، به طوری که سطح FTO رو به بالا باشد. فرایند هیدروترمال حداقل به مدت چهار ساعت در دمای 120 درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. پس از فرایند رشد هیدروترمالی، FTO با آب دیونیزه شسته می‌شود تا بیسموت وانادیت‌هایی که به روی زیرلایه نچسبیده‌اند، شسته شده و از سطح جدا شوند. در نهایت، لایه در دمای 500 درجه سانتی‌گراد به مدت 30 دقیقه در اتمسفر پخت می‌شود.

مکانیزم واکنش‌های شیمیایی

براساس آزمایش انجام‌شده، واکنش احتمالی که هنگام آماده‌سازی محلول پیش‌ماده رخ می‌دهد، می‌تواند به این شرح باشد:

ابتدا یون نیترات، با حل‌شدن نیتریک‌اسید در آب ایجاد می‌شود (رابطه ۱):



افزودن پیش‌ماده‌های بیسموت و وانادیوم یعنی $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and NH_4VO_3) به محلول نیتریک‌اسید به تولید یون‌های Bi^{3+} و VO_3^- منجر می‌شود (روابط ۲ و ۳). طی یک واکنش میانی در یک محیط اسیدی،

براساس اطلاعات ما، مطالعه حاضر اولین تجربه موفق رشد هیدروترمالی بدون جوانه برای یک لایه یکنواخت بیسموت وانادیت است. در بررسی حاضر، یک روش ساده و ارزان برای رشد یک لایه مقاوم و کامل از بیسموت وانادیت مونوکلینیک روی FTO ارائه شده است.

به علاوه، پژوهش حاضر اثر پارامترهای ضروری مختلف در رشد هیدروترمال لایه بیسموت وانادیت را در نظر گرفته است. این پارامترها شامل دمای هیدروترمال، مدت فرایند هیدروترمال و غلظت پیش‌ماده‌های بیسموت وانادیت در راکتور است. همچنین، خصوصیات ساختاری و مورفولوژیکی لایه‌ها بررسی شده و یک مدل ساده برای فهم بهتر رشد بلورهای بیسموت وانادیت تحت شرایط مختلف پیشنهاد شده است.

در نهایت، به‌عنوان شاخصه عملکرد فوتوالکتروشیمی لایه بیسموت وانادیت ایجادشده در اکسایش آب و رفع آلاینده‌های آب، نتایج اندازه‌گیری چگالی جریان (LSV) ارائه شده است.

روش کار

مواد آزمایشگاهی

تمام مواد شیمیایی درجه خلوص زیادی دارند، از جمله نیتریک‌اسید 65 درصد (مواد شیمیایی مرک^۱، دارمشتات، آلمان)، بیسموت نیترات پنج‌آبه 98 درصد (سیگما آلدريج^۲، سنت لوییز، آمریکا)، آمونیومتوانادیت 99 درصد (مواد شیمیایی سامچون^۳، یونگیدو، کره جنوبی).

ساخت لایه بیسموت وانادیت

در پژوهش حاضر طی آزمایش‌های مقایسه‌ای، لایه‌های باکیفیت از بیسموت وانادیت به دست آمده است.

1. Merck Chemicals
2. Sigma-Aldrich
3. Samchun Chemicals

برای آزمون چسبندگی لایه روی زیرلایه، به عنوان دومین شرط مطرح شده، آزمون نوارچسب اعمال می شود. در این آزمون، ابتدا یک برش به شکل X میان لایه بیسموت وانادیت تا FTO ایجاد می شود. سپس، یک نوارچسب روی برش قرار داده شده و بعد برداشته می شود. چسبندگی بین BiVO₄ و FTO در صورتی مورد قبول است که لایه BiVO₄ پس از آزمون نیز پوشش کامل خود را حفظ کرده و از سطح جدا نشده باشد [۳۰].

با در نظر گرفتن این دو شرط، به امید یافتن مطلوب ترین لایه، اثر سه پارامتر یادشده (دما، زمان و غلظت پیش ماده) بررسی شده است. شرایط بهینه برای آماده سازی لایه بیسموت وانادیت در جدول ۲ نشان داده شده است:

جدول ۲. شرایط ساخت بهینه برای لایه بیسموت وانادیت

دما (°C)	غلظت پیش ماده (mM)	مدت زمان (hr)
۱۲۰	۲۷	>۴

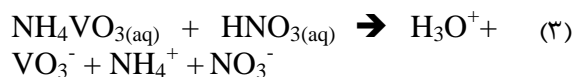
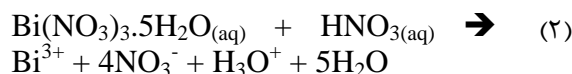
با اعمال این شرایط، یک میکرو لایه یکنواخت از بیسموت وانادیت به دست می آید. در پی آن، نمونه آزمایش شده نوارچسب قرار گرفته و چسبندگی درخور توجهی با زیرلایه از خود نشان داده است. از این به بعد، منظور از لایه بهینه، لایه ای است که در شرایط بهینه تهیه شده باشد.

مشخصه یابی لایه

بیسموت وانادیت در سه فاز بلوری مختلف وجود دارد: ساختار زیرکون با سیستم تتراگونال و ساختار شیلیت با سیستم های تتراگونال و مونوکلینیک. نوع مونوکلینیک به وسیله پیک هایی که در زوایای ۱۵/۱، ۱۸/۵، ۲۸/۹، ۳۰/۵ و ۵۴ وجود دارند از دو نوع دیگر بلور بیسموت وانادیت قابل تمایزند [۲۶ و ۳۱].

از آنجا که الگوی XRD برای نمونه بهینه (شکل ۱) با الگوی بیسموت وانادیت مونوکلینیک همخوانی دارد (JCPDS NO.14-0688, a=5.195 Å, b=11.701 Å, c=5.092 Å) تأیید می شود که لایه بیسموت وانادیت که به روش هیدروترمال رشد داده شده، ساختار مونوکلینیک دارد.

یون VO₃ احتمالاً H₃VO₄ (رابطه ۴) را تشکیل می دهد که خود ایجاد بلور BiVO₄ را تسریع می کند (رابطه ۵).



با در نظر گرفتن شفافیت محلول، فقط یون ها و نمک های محلول در آب وجود دارند. با این حال، با شروع فرایند هیدروترمال، قطبیت سطح FTO و کنترل دما، زمان و غلظت محلول بیسموت وانادیت همه کمک می کنند که یون ها جمع شده و بلور بیسموت وانادیت را تشکیل دهند.

یافته ها

برای به کارگیری لایه بیسموت وانادیت در سل فوتوالکتروشیمی، لایه باید دو خصوصیت فیزیکی داشته باشد:

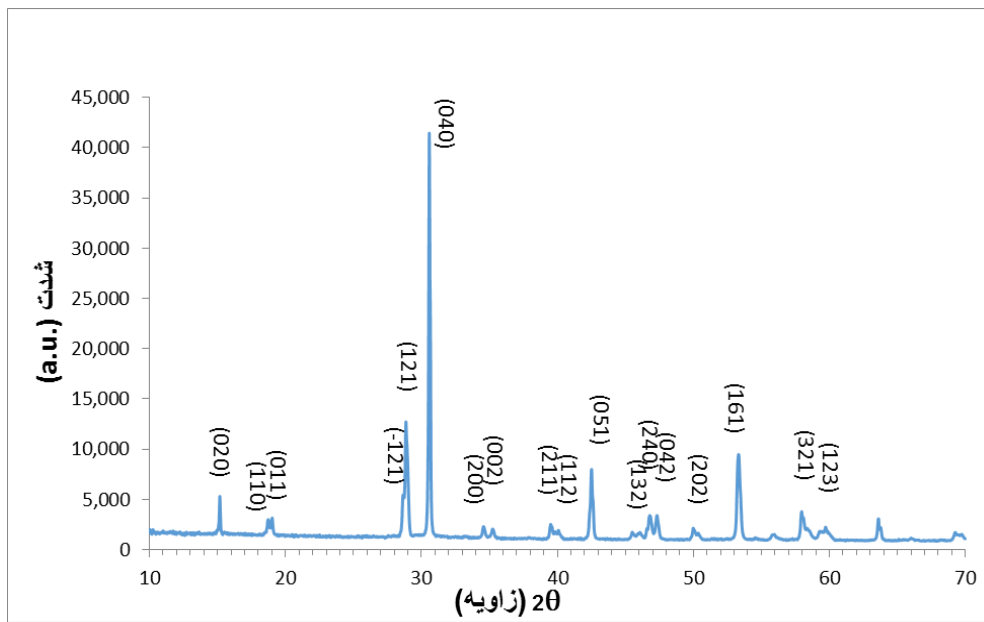
۱. پوشش کامل بیسموت وانادیت روی FTO؛
۲. استحکام لایه بیسموت وانادیت روی زیرلایه.

شرط نخست برای یک لایه فعال به نور در فناوری فوتوالکتروشیمی ضروری است، زیرا لایه باید مانع ترکیب مجدد الکترون و حفره در محل تماس FTO و الکترولیت شود. بنابراین، نباید بین FTO و الکترولیت تماسی برقرار باشد.

برای مطمئن شدن از کامل بودن پوشش لایه، با به کارگیری نرم افزار ImageJ (که از نرم افزارهای اندازه گیری سطح است و بر مبنای تفاوت رنگ لایه های قابل مشاهده در تصویر، میزان پوشش لایه را اندازه گیری می کند)، فاکتوری به نام پوشش سطح (Surface Coverage (SC)) به عنوان معیاری برای میزان پوشش سطح ایجاد شده است. این فاکتور به صورت رابطه ۶ تعریف می شود:

$$\text{SC} = \left(\frac{\text{سطح پوشیده شده از BiVO}_4}{\text{سطح کل FTO}} \right) \quad (6)$$

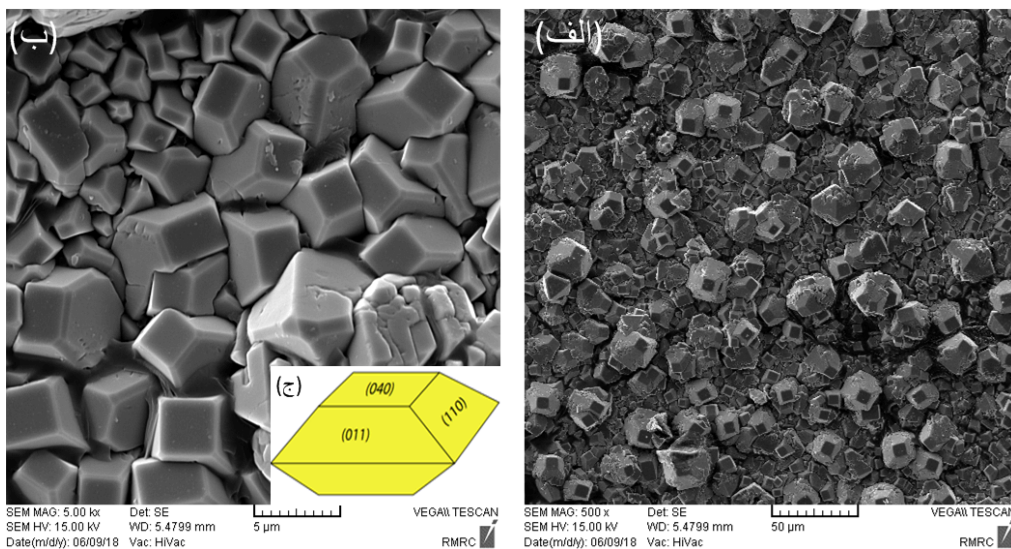
بر اساس تعریف SC، مطلوب ترین لایه SC برابر یک است و مقادیر SC کمتر از یک، فضای خالی روی FTO را نشان می دهد.



شکل ۱. الگوی XRD نمونه بهینه که در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده است

از نظر فعالیت فوتوالکتروشیمی در ساختارهای مونوکلینیک بیسموت وانادیت و مسئول اکسایش آب در سل PEC شناخته می‌شود [۳۲-۳۴]. شکل ۲ تصاویر SEM لایه BiVO_4/FTO (نمونه بهینه) در دو بزرگ‌نمایی مختلف را نشان می‌دهد و به این وسیله تصویر مشخصی از شکل، اندازه و صفحات بلورها را به نمایش می‌گذارد.

آنالیز XRD با استفاده از مس ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) با گام‌های 0.026° درجه انجام شده است. به طور معمول، برای یک نمونه مونوکلینیک بیسموت وانادیت، پیک واقع در زاویه $28/9^\circ$ درجه پیک غالب بوده و متعلق به صفحه بلوری (۱۲۱-) است، در حالی که در نمونه حاضر پیک مربوط به صفحه (۰۴۰) بیشترین شدت را داشته و در زاویه $30/5^\circ$ درجه قرار دارد. این موضوع نشان‌دهنده رشد صفحه (۰۴۰) بلور است که به عنوان یکی از صفحات فعال



شکل ۲. تصاویر SEM لایه بهینه BiVO_4/FTO

(الف) بزرگ‌نمایی کم، (ب) بزرگ‌نمایی زیاد و (ج) توضیح نام‌گذاری صفحات بلوری روی شکل بلور [۳۲]

دمای هیدروترمال

کیفیت لایه بیسموت وانادیت که به روش هیدروترمال لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف بررسی شده است. دامنه دمای مطالعه شده بین ۹۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شده است، زیرا راکتور تفلون استفاده شده برای هیدروترمال در دمای بیش از ۱۸۰ درجه تغییر شکل می‌دهد و برای دماهای زیر ۹۰ درجه، لایه ایجاد شده روی FTO مقادیر ناچیز داشته است.

نمونه‌های 90C، 120C، 150C و 180C در این بخش مطالعه می‌شوند (لطفاً به جدول ۳ مراجعه کنید). بر اساس آنالیز تصویرهای میکروسکوپ نوری، فاکتور SC برای نمونه‌های 90C، 120C، 150C و 180C به ترتیب ۰/۸۴، ۱، ۰/۹۷ و ۰/۸۸ است. دمای فرایند هیدروترمال روی اندازه بلور لایه‌ها نیز تأثیرگذار است [۳۵]. به منظور مقایسه بین دو نمونه که در دماهای مختلف آماده شده‌اند، شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های 120C و 90C را نشان می‌دهد. تصویر ۳-الف متعلق به نمونه 120C است که بلورهایی در محدوده اندازه ۵ تا ۱۵ میکرون دارد. در سمت دیگر، همان گونه که در شکل ۳-ب نشان داده شده است، برای نمونه 90C اندازه بلورها در محدوده‌ای کوچک‌تر، بین ۱۲ تا ۱۷ میکرون است.

شکل ۲-الف لایه بیسموت وانادیت با رشد هیدروترمال را نشان می‌دهد که کاملاً سطح را پوشش داده است و غالب بلورها در شکل دوهرم‌های برش داده شده هستند. رشد بلورهای در جهت ایجاد این دوهرم‌ها در شکل ۲-ب مشخص‌تر است. در این شکل می‌توان مشاهده کرد که تقریباً در تمامی دوهرم‌های کوچک‌تر صفحات (۰۴۰) در معرض هستند و این با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD همخوانی کامل دارد.

اثر پارامترهای رشد

در این بخش، اثر سه پارامتر رشد روی لایه‌نشانی FTO/BiVO₄ بررسی می‌شود. مطالعه پارامترهایی همچون دمای فرایند هیدروترمال، زمان لایه‌نشانی در فرایند، و غلظت محلول منجر به مدل‌های ساده‌ای برای رشد هیدروترمالی بلورهای بیسموت وانادیت شده است. در نهایت، عملکرد فوتوالکتروشیمی لایه بهینه FTO/BiVO₄ با کمک روش LSV اندازه‌گیری شده است.

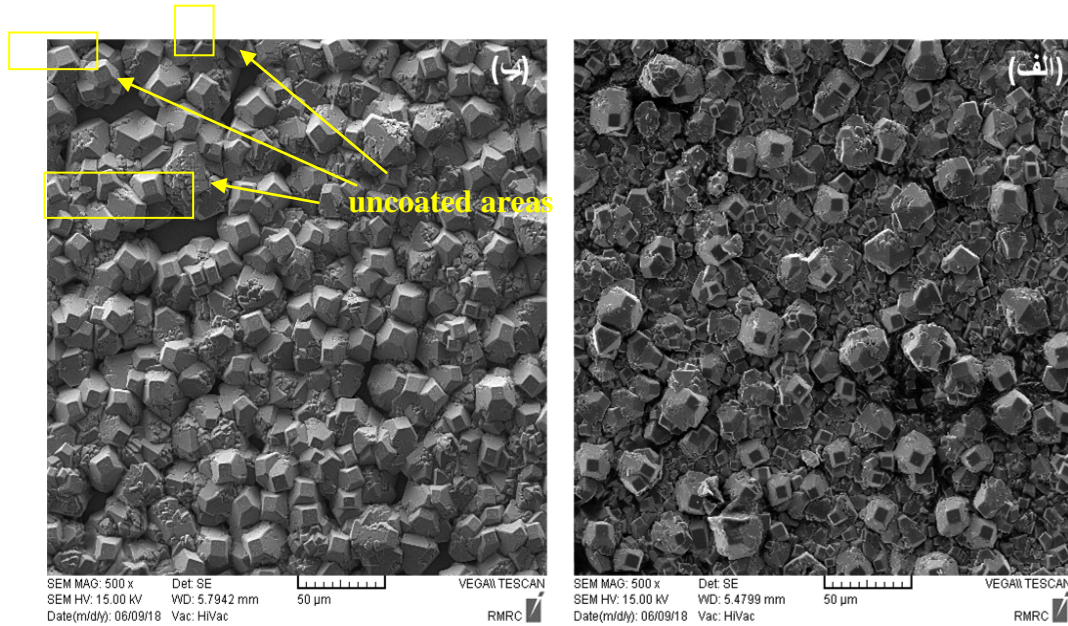
به منظور دوری از پیچیدگی موضوع، در جدول ۳ برای تمامی نمونه‌هایی که در این فصل معرفی شده‌اند، یک نام اختصاص داده شده و شرایط ساخت آنها مشخص شده است.

جدول ۳. نام و شرایط آماده‌سازی نمونه‌هایی که در بخش یافته‌ها معرفی شده‌اند

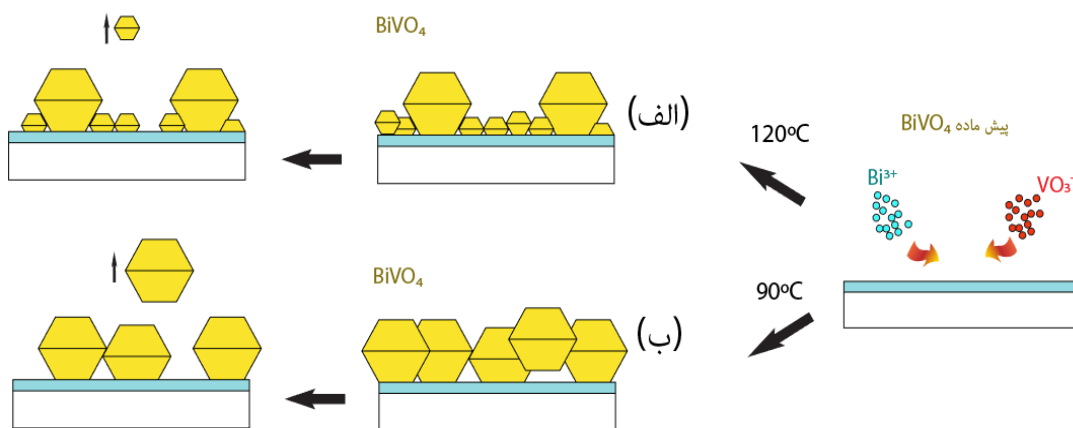
نام نمونه	دما (°C)	غلظت پیش‌ماده (mM)	مدت زمان (hr)
90C	۹۰	۲۷	۱۶
120C	۱۲۰	۲۷	۱۶
150C	۱۵۰	۲۷	۱۶
180C	۱۸۰	۲۷	۱۶
9mM	۱۲۰	۹	۱۲
18mM	۱۲۰	۱۸	۱۲
27mM	۱۲۰	۲۷	۱۲
36mM	۱۲۰	۳۶	۱۲
4h1	۱۲۰	۲۷	۴
12h1	۱۲۰	۲۷	۱۲
16h1	۱۲۰	۲۷	۱۶
4h2	۱۲۰	۹	۴
12h2	۱۲۰	۹	۱۲
22h2	۱۲۰	۹	۲۲
بهینه	۱۲۰	۲۷	>۴

بین بلورها را نشان می‌دهد. این امکان وجود دارد که فضاهای خالی، خود حاصل جداسدن بلورها از لایه و حل شدن آنها در محلول هیدروترمال باشد و این به خوبی توضیح می‌دهد که چرا باید در نمونه‌ای با اندازه بلور بزرگ‌تر، اندازه فضاهای خالی نیز بزرگ‌تر باشد. شکل ۴ شمای ساده‌ای را به تصویر می‌کشد که به وسیله آن مکانیزم ایجاد فضاهای خالی در نمونه‌های 90C و 120C توضیح داده شده است.

همچنین، تعدادی نواحی پوشیده‌نشده در نمونه 90C مشاهده می‌شود که اندازه‌های حدود ۱۵ میکرون دارند (مستطیل‌های زرد در شکل ۳-ب)، این در حالی است که برای نمونه 120C، تعداد و اندازه نقاط پوشش داده‌نشده ناچیز است. چنین نتیجه‌ای قابل برداشت است که کمبود بلورهای کوچک‌تر در نمونه 90C به وجود نقاط خالی بین بلورها ربط دارد و وجود ارتباط بین اندازه بلورها و اندازه فضاهای خالی



شکل ۳. تصاویر SEM از بلورهای بیسموت وانادیت برای دو نمونه مختلف (الف) نمونه 120C و (ب) نمونه 90C

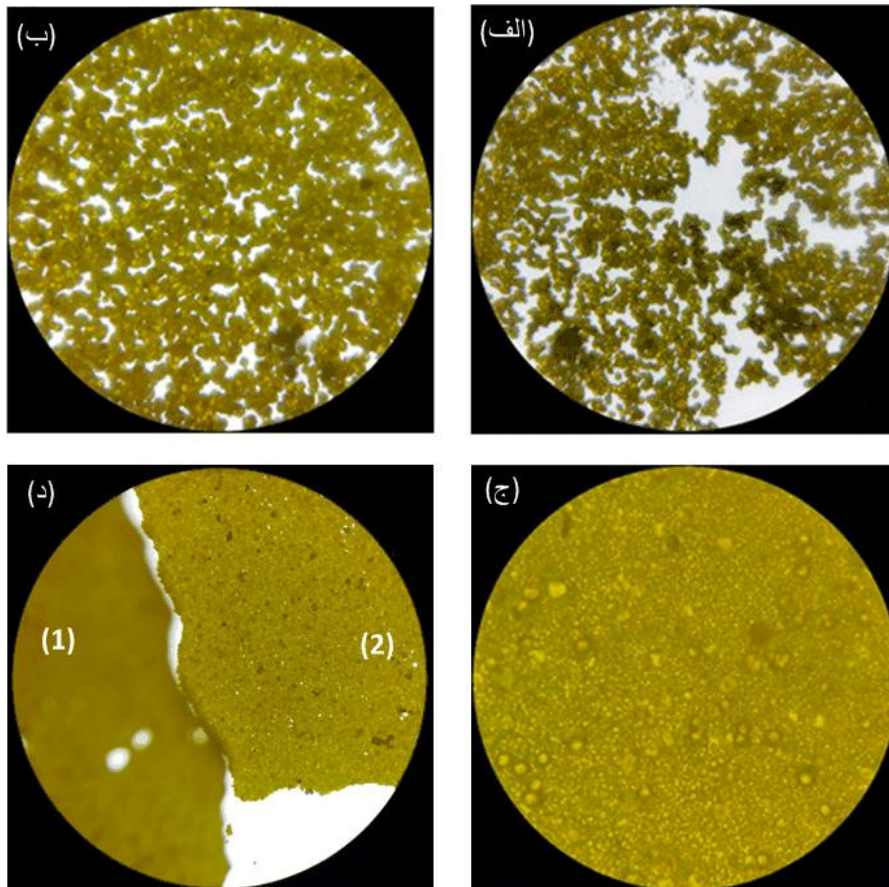


شکل ۴. مقایسه شماتیک رشد بلورهای بیسموت وانادیت برای دو نمونه مختلف (الف) نمونه 120C و (ب) نمونه 90C

غلظت پیش‌ماده

با ۰/۶۶ است. در مورد نمونه 18mM، به‌رغم به‌کارگیری محلولی که دو برابر پیش‌ماده‌ها در نیتریک‌اسید رقیق حل شده است، همچنان سطح زیادی از FTO خالی از پوشش است (شکل ۵-ب) و SC این نمونه برابر ۰/۷۳ است. در مورد این دو نمونه، لایه بیسموت وانادیت نمی‌تواند آزمون چسب‌نوازی موفقی داشته باشد. در مورد نمونه 36mM هرچند لایه کاملی از بیسموت وانادیت به دست آمده است، ولی لایه اتصالی بسیار ضعیفی با FTO دارد به طوری که به‌راحتی در آزمون نوارچسب، لایه جدا می‌شود. شکل ۵-د شکاف ایجادشده در نمونه 36mM طی فرایند نوارچسب را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، برای نمونه 27mM لایه بیسموت وانادیت کامل و بسیار مقاوم است. بلورها اتصال قوی‌ای با FTO دارند تا حدی که حتی تیغ نیز به‌سختی در لایه خراش ایجاد می‌کند.

برای روشی با کنترل کم همچون رشد هیدروترمال، یکی از عوامل مؤثر در کیفیت لایه، غلظت محلول پیش‌ماده است. بررسی غلظت‌های مختلف پیش‌ماده بیسموت وانادیت در محلول نشان می‌دهد که این غلظت، بین مقادیر مشخصی محدودیت دارد. در اینجا، نمونه‌های 9mM، 18mM، 27mM و 36mM مطالعه شده‌اند. این نمونه‌ها در چهار محلول با غلظت‌های متفاوت پیش‌ماده آماده شده‌اند (به‌طور مشخص، غلظت‌های ۹، ۱۸، ۲۷ و ۳۶ میلی‌مولار). شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به لایه‌های بیسموت وانادیت آماده‌شده در چهار محلول پیش‌ماده مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۵-الف (نمونه 9mM)، نشان می‌دهد برای پوشاندن کامل سطح FTO غلظت پیش‌ماده بسیار کمتر از مقدار مورد نیاز است و براساس آنالیز تصویر، فاکتور SC این نمونه برابر



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری برای لایه‌های BiVO_4 آماده‌شده در غلظت‌های مختلف پیش‌ماده

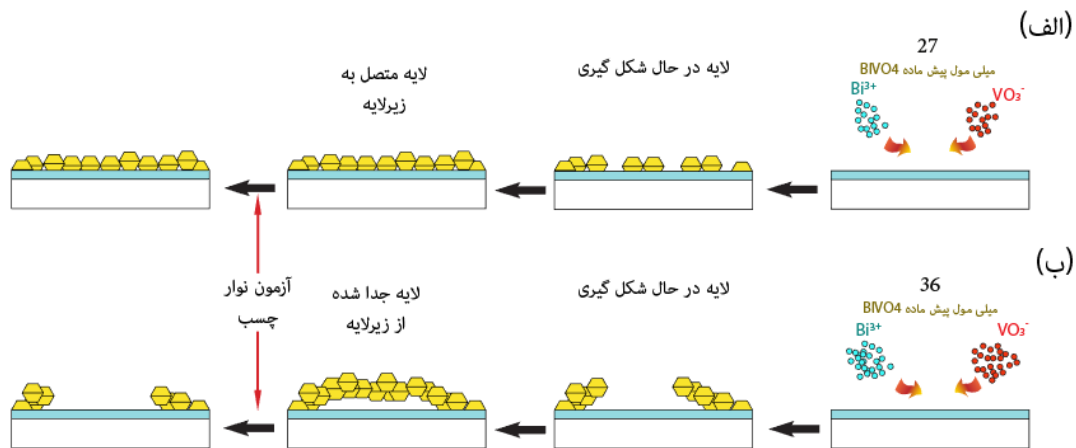
الف) نمونه 9mM ب) نمونه 18mM، ج) نمونه 27mM و د) نمونه 36mM

بخش جداشده از سطح FTO و ۲. بخش متصل به FTO

این اتفاق سبب ایجاد فاصله بین بلورهای بیسموت وانادیت و سطح FTO می‌شود که در نتیجه لایه در آزمون چسب نواری به راحتی کنده می‌شود.

این مکانیزم با آنچه در شکل ۵-د دیده می‌شود، مطابقت دارد. شکل ۵-د مربوط به نمونه 36mM است که دو ناحیه از لایه بیسموت وانادیت آن را نشان می‌دهد: بخش سمت راست (۵-د-۱) مربوط به لایه بیسموت وانادیت جدا شده از FTO و بخش سمت چپ (۵-د-۲) مختص به لایه بیسموت وانادیت متصل به FTO است. همان طور که در شکل ۵-د-۱ دیده می‌شود، بلورهای بیسموت وانادیت در ضمن رشد، پیوستگی بین خود را حفظ کرده‌اند و لایه کاملی تشکیل داده‌اند که در این مدت از سطح FTO جدا بوده‌اند.

در مورد نمونه 36mM دلیل اتصال ضعیف بین بلورهای بیسموت وانادیت و سطح FTO می‌تواند به رشد بلورها روی یکدیگر نسبت داده شود. همان طور که در شکل ۶ ساده‌سازی شده است، در نمونه 27mM بلورها جدا از یکدیگر روی FTO رشد می‌کنند و همان گونه که فرایند هیدروترمال پیش می‌رود، بلورها کنار یکدیگر لایه کاملی شکل می‌دهند. به بیان دیگر، برای این نمونه تشکیل لایه به صورت یک لایه از بلورهای متصل به هم روی سطح زیرلایه است. از طرف دیگر، برای نمونه 36mM ، زیادبودن مقدار پیش‌ماده، سرعت رشد هسته‌های بلوری را زیاد می‌کند و در نتیجه موجب می‌شود در برخی نقاط به جای سطح FTO، بلورها روی یکدیگر رشد کنند.



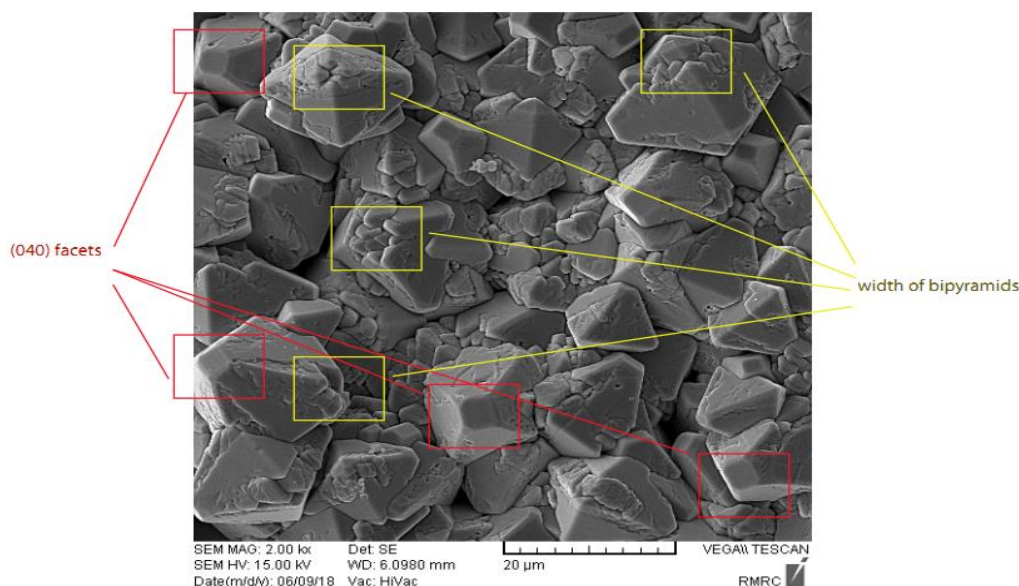
شکل ۶. مقایسه شماتیک از رشد و پایداری دو نمونه آماده‌شده در محلول‌ها با غلظت‌های مختلف 36mM (الف) و 27mM (ب) نمونه 36mM

یک سری از عکس‌های SEM تفاوت اندازه و شکل را برای نمونه‌های $12\text{h}1,4\text{h}1$ و $16\text{h}1$ نشان می‌دهد (شکل‌های ۷ و ۸). تصویر SEM از نمونه $4\text{h}1$ ، دوهرم‌های بریده‌شده‌ای را نشان می‌دهد که اندازه قاعده آنها تقریباً $13\text{ }\mu\text{m}$ میکرون است. برای بیشتر این بلورها، صفحه بریده‌شده، که در واقع صفحه (040) است، به شکل مستطیل و به قطر تقریبی هفت میکرون است. در مورد نمونه $12\text{h}1$ ، صفحه بریده‌شده دوهرم‌ها در مقایسه با نمونه $4\text{h}1$ کوچک‌ترند. هم‌زمان رشد بلورهای جدید کوچک‌تری در صفحات جانبی بلورهای قبلی مشاهده می‌شود، به طوری که گویا بلورهای قدیم از سمت صفحات جانبی خود در حال رشد هستند. اندازه قاعده بلورهای دوهرمی در

مدت زمان رشد

برای بررسی اثر زمان فرایند هیدروترمال در فاکتور SC لایه بیسموت وانادیت، رشد لایه طی زمان در دو محلول مجزا با غلظت‌های متفاوت مطالعه شده است: محلول نخست با غلظت $27\text{ }\mu\text{mol}$ مولار و محلول دوم با غلظت $9\text{ }\mu\text{mol}$ مولار انتخاب شدند.

در مورد محلول نخست، نمونه‌های $12\text{h}1,4\text{h}1$ و $16\text{h}1$ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. تصاویر میکروسکوپ نوری نشان می‌دهد برای این سه نمونه، لایه کاملاً سطح FTO را پوشانده است. نتایج نشان می‌دهند کمترین زمان لازم برای تشکیل یک لایه کامل از لایه‌نشانی هیدروترمالی بیسموت وانادیت، چهار ساعت است.



شکل ۷. تصاویر SEM نمونه 12h که در آن صفحات بلوری نوک هرم (مستطیل‌های قرمز) و صفحات جانبی هرم (مستطیل‌های زرد) در میان رشد نشان داده شده‌اند

همخوانی دارد. پدیده استوالد رایپنینگ بر اساس تمایل فاز مایع حل شده در یک محلول به رسیدن به کمینه انرژی آزاد سطح خود است [۳۶]. از آنجا که ذرات درشت‌تر، انرژی سطحی کمتری نسبت به ذرات کوچک‌تر دارند (زیرا نسبت سطح به حجم کمتری دارند)، تمایل مواد به ایجاد ذرات جامد بزرگ‌تر است. بر همین اساس، چون صفحات (۰۴۰) جزء فعال‌ترین صفحات بلورهای دوهرم بریده شده هستند، تمایلی در این بلورها وجود دارد که تا حد امکان در سمتی رشد کنند که سطح این صفحات (۰۴۰) کمتر باشد (در راستای نوک هرم).

اما در مورد مطالعه زمان برای نمونه‌هایی که در محلول ۹ میلی‌مولار رشد کرده‌اند، این غلظت کمتر از میزان مورد نیاز برای تشکیل یک لایه یکدست از بیسموت وانادیت است. بنابراین، در این مورد با شروع فرایند رشد لایه تا نقطه مشخصی ادامه می‌یابد که از آن نقطه به بعد، با گذشت زمان تغییر خاصی در میزان بیسموت وانادیت نشسته روی FTO به وجود نمی‌آید. چون در کنار نشستن این ماده، همواره مقدار درخور توجهی از پیش‌ماده‌های بیسموت وانادیت صرف تشکیل بیسموت وانادیت روی دیواره‌های تفلون راکتور اتوکلاو می‌شود. بنابراین، در این حالت که غلظت محلول پیش‌ماده کمتر از میزان مورد نیاز است، غلظت پیش‌ماده، محدودکننده روند لایه‌نشانی می‌شود.

نمونه 12h1 تا ۱۷ میکرون می‌رسد. شکل ۷ مربوط به تصویر SEM این نمونه، صفحات جانبی و صفحات پیک بلورهای دوهرمی برش داده شده را به طور متمایز نشان می‌دهد. در مورد نمونه 16h1، قاعده و پیک بلورهای دوهرمی هر دو در مقایسه با نمونه‌های 4h1، 12h1 بزرگ‌ترند و برای بیشتر بلورها رشد بلور در صفحات جانبی نیز کامل شده و بلورها در صفحات جانبی هم یکدست و صاف شده‌اند. شکل ۸- ب تصاویر SEM نمونه‌های 12h1، 4h1 و 16h1 را عرضه می‌کند.

توضیح منطقی برای روند مشاهده شده در رشد بلورها، به جهت رشد بلورها برمی‌گردد. طبق شکل ۸- الف، طی فرایند هیدروترمال، از چهار تا ۱۶ ساعت، بلورها ابتدا به صورت عمودی در راستای ارتفاع هرم و سپس در راستای صفحات جانبی رشد می‌کنند.

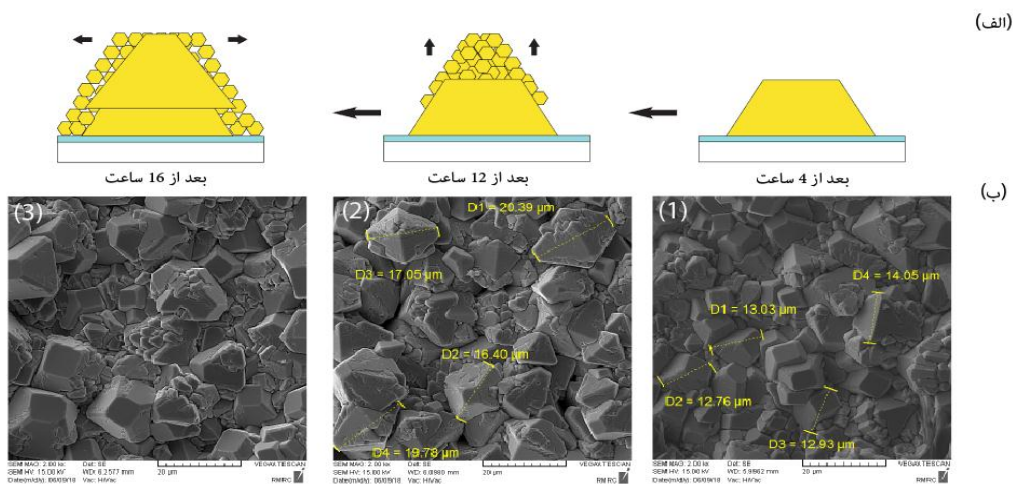
این موضوع به خوبی نشان می‌دهد که چرا صفحات (۰۴۰) دوهرم‌ها در نمونه 12h1 کوچک‌تر از نمونه 4h1 هستند و نیز جوابی است برای علت کامل نبودن رشد صفحات جانبی هرم‌ها در نمونه 12h1 در حالی که در همین نمونه پیک هرم‌ها فرم یکنواخت خود را دارند.

مدل رشد هیدروترمالی ارائه شده برای رشد بلورهای بیسموت وانادیت همچنین با پدیده استوالد رایپنینگ^۱

1. Ostwald Ripening

می‌دهد در آزمایش یادشده رشد لایه در زمانی پیش از ۱۲ ساعت متوقف شده است. در مجموع، بررسی اثر مدت زمان فرایند نشان می‌دهد افزایش زمان فرایند ممکن است سبب افزایش پوشش بیسموت وانادیت روی زیرلایه شود، اما الزاماً به یک لایه کامل منجر نمی‌شود، زیرا غلظت پیش‌ماده‌های بیسموت وانادیت نیز می‌توانند ایجاد محدودیت کنند. جدول ۴ شرایط آماده‌سازی تمامی نمونه‌ها و فاکتور پوشش سطح (SC) آنها را خلاصه می‌کند.

سه نمونه از لایه‌های بیسموت وانادیت در محلول نه میلی‌مولار تهیه شده و در مدت‌های متفاوت تحت فرایند هیدروترمال قرار گرفته‌اند. این نمونه‌ها با اسامی نمونه‌های 4h2، 12h2 و 22h2 نام‌گذاری شده‌اند (جدول ۳) و پس از آنالیز تصاویر لایه‌های آنها فاکتور SC آنها به ترتیب ۰/۵۲، ۰/۷۰ و ۰/۶۸ به دست آمده است. مقایسه بین نمونه‌های 12h2 و 22h2 نشان می‌دهد بعد از ۱۲ ساعت از گذشت فرایند هیدروترمال، دیگر تغییر خاصی در پوشش FTO توسط بیسموت وانادیت دیده نمی‌شود. این موضوع نشان



شکل ۸. الف) شمای روند زمانی برای رشد بلورهای بیسموت وانادیت طی رشد هیدروترمال، ب) تصاویر SEM نمونه‌های بیسموت وانادیت که در مدت زمان‌های مختلف آماده شده‌است: ۱. نمونه 4h1، ۲. نمونه 12h1 و ۳. نمونه 16h1

جدول ۴. اثر پارامترهای بررسی شده در فاکتور SC نمونه‌ها

SC	مدت زمان (hr)	غلظت (mM)	دما (°C)
۰/۸۴	۱۶	۲۷	۹۰
۱	۱۶	۲۷	۱۲۰
۰/۹۷	۱۶	۲۷	۱۵۰
۰/۸۸	۱۶	۲۷	۱۸۰
۰/۶۶	۱۲	۹	۱۲۰
۰/۷۳	۱۲	۱۸	۱۲۰
۱	۱۲	۲۷	۱۲۰
از سطح جدا شده	۱۲	۳۶	۱۲۰
۱	۴	۲۷	۱۲۰
۱	۱۲	۲۷	۱۲۰
۱	۱۶	۲۷	۱۲۰
۰/۵۲	۴	۹	۱۲۰
۰/۷	۱۲	۹	۱۲۰
۰/۶۸	۲۲	۹	۱۲۰

عملکرد لایه در تصفیه آب و تولید هیدروژن

بیسموت وانادیت در واکنش تجزیه آلاینده‌های آب همچون رودامین بی^۱، متیل آبی^۲ و متیلن نارنجی^۳ شرکت می‌کند و به این ترتیب در تصفیه آب تأثیر دارد [۳۷]. از طرف دیگر، بیسموت وانادیت با شرکت در واکنش تجزیه آب می‌تواند به عنوان یک فناوری تولید هیدروژن در نظر گرفته شود. هر دو کارکرد بیسموت وانادیت (تصفیه آب و تولید هیدروژن)، مستقیم به عملکرد این ماده تحت نور ارتباط دارد. خصوصیات جذب نور و البته انتقال بارهای ایجاد شده توسط نور درون بلورهای بیسموت وانادیت، هر دو از خصوصیات هستند که کارایی این ماده در حذف آلاینده‌های آب و یا تولید هیدروژن را تعیین می‌کنند. برای تعیین این خصوصیات در پژوهش حاضر از تست عملکرد فوتوالکتروشیمی استفاده شده است.

اندازه‌گیری‌های فوتوالکتروشیمی لایه بیسموت وانادیت در یک سل PEC سه‌الکتروده که شامل یک الکتروود مرجع $Ag/AgCl$ ، یک الکتروود کانترا پلاتین و فوتوآند FTO پوشیده شده با بیسموت وانادیت است، انجام شد. آزمون در زیر تابش نور مرئی-فرابنفش با شدت نور یک هزار وات بر مترمربع در الکترولیت ۰/۵ مولار سدیم سولفات (pH=۶/۶) انجام شده است.

شکل ۹ نمودارهای LSV برای سه نمونه بهینه (که در دماهای ۴۵۰، ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد پخت شده‌اند) تحت تابش را نشان می‌دهد. همان طور که از یک فوتوآند بیسموت وانادیت انتظار می‌رود، نمودار رفتار الکتروشیمی در تاریکی نمونه، چگالی جریان ناچیزی از خود نشان می‌دهد، در حالی که چگالی نوری نمونه‌ها می‌تواند تا ۴۰ میکروآمپر تحت نور بالا رود. بر اساس شکل ۹، از آنجا که فرایند پخت، بلوری شدن لایه بیسموت وانادیت را بهبود می‌بخشد، این موضوع قابل درک است که نمونه‌های پخت شده در دماهای ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه پخت شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد داشته باشد.

با توجه به نمودار عملکرد فوتوالکتروشیمی کریستال‌های بیسموت وانادیت ایجاد شده، خصوصیت

جذب نور و انتقال بار این لایه را می‌توان تحلیل کرد. از آنجا که در اندازه‌گیری LSV لایه ساخته شده، با اعمال پتانسیل الکتریکی کمکی به لایه، انتقال بار در این ماده را آسان می‌کند، در مرحله نخست مقایسه عرض از مبدأ نمودار عملکرد است که مشخص می‌کند کدام نمونه می‌تواند بدون کمک‌گرفتن از ولتاژ بیرونی، بارهای خود را به مدار برساند. همان طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، نمونه‌های آنیل شده در دمای ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در ولتاژ صفر می‌توانند ایجاد جریان کنند، در حالی که نمونه آنیل شده در دمای ۴۵۰ درجه ظاهراً توانایی لازم برای انتقال بارهای خود به مدار را ندارد. به بیان دیگر، این نمونه بدون کمک‌گرفتن از جریان کمکی عملکردی نخواهد داشت.

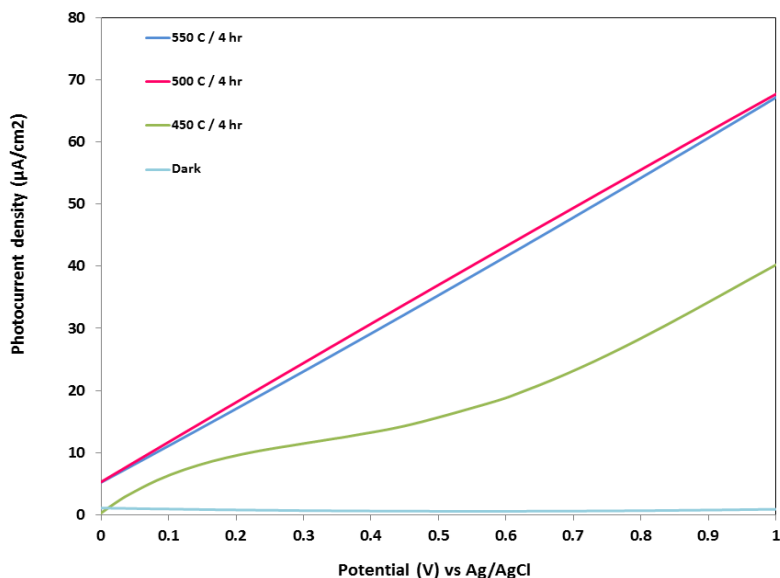
دومین موضوع شایان توجه در نمودار ولتاژ-جریان، توجه به شیب نمودار در ابتدای بازه افزایش ولتاژ است. در این بازه هرچه شیب نمودار بیشتر باشد، نشان‌دهنده دو فاکتور تولید بیشتر بار و رسانایی بهتر بار در لایه بیسموت وانادیت است؛ به طوری که با کمک‌گرفتن از پتانسیل کمکی، با سرعت بیشتری جریان درون مدار افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۹ این شیب ابتدایی برای هر سه نمونه تقریباً به یک اندازه است.

سومین فاکتور نقطه‌ای است که شیب نمودار نسبت به حالت اولیه دچار افت می‌شود. ولتاژی که این تغییر شیب در آن اتفاق می‌افتد، نشان می‌دهد که تا این ولتاژ بیشتر بارهای ایجاد شده در نیمه‌هادی می‌توانند خود را به مدار برسانند و از این ولتاژ به بعد، دیگر افزایش پتانسیل کمکی تأثیر چندانی در افزایش جریان ندارد. جریانی که این تغییر شیب در آن رخ می‌دهد، نشان‌دهنده نهایت توانایی تولید بار در نیمه‌هادی است. بنابراین، با مقایسه سه نمونه بررسی شده در شکل ۹، این نکته مشخص می‌شود که نمونه آنیل شده در ۴۵۰ درجه بسیار سریع‌تر از دو نمونه دیگر به حالتی می‌رسد که بارهای تولید شده در سطح بیسموت وانادیت به اتمام می‌رسد که نشان‌دهنده ضعف در تولید بار در نمونه آنیل شده در دمای ۴۵۰ درجه است. در همین نمونه شاهد افزایش شیب در ولتاژهای بیش از ۰/۷ ولت هستیم که این افزایش ولتاژ به رخ دادن واکنش تجزیه آب نسبت داده می‌شود. در مقایسه با نمونه آنیل شده در ۴۵۰ درجه، دو نمونه دیگر که در دماهای ۵۰۰ و ۵۵۰ درجه آنیل شده‌اند، همچنان به شیب افزایشی

1. Rhodamin B
2. Methyl Blue
3. Methylene Orange

علت افزایش ولتاژ بر دو سر نمونه) قرار گرفته و بنابراین شیب مربوط به واکنش تجزیه آب در نمودار تقریباً قابل مشاهده نیست.

خود در نمودار ادامه می‌دهند و این نکته نشان‌دهنده ظرفیت بیشتر تولید بار در این نمونه‌هاست. اثر واکنش تجزیه آب در شیب نمودار تحت تأثیر اثر شیب حاصل از افزایش جریان (به



شکل ۹. عملکرد فوتوالکتروشیمی نمونه‌های بیسموت وانادیت که در شرایط بهینه آماده‌سازی شده و در سه دمای مختلف آنیل شده‌اند

مرجع (Ag/AgCl) برای نمونه‌های بیسموت وانادیت پخت‌شده در دماهای ۵۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد.

منابع

- [1]. T. Morgan, The hydrogen economy-a non technical review, (2006).
- [2]. C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Hydrogen production technologies: current state and future developments, in: Conf. Pap. Sci., Hindawi, (2013).
- [3]. S. Kohtani, A.S. Makino, A. Kudo, K. Tokumura, Y. Ishigaki, Photocatalytic degradation of 4-n-nonylphenol under irradiation from solar simulator: Comparison between BiVO_4 and TiO_2 photocatalysts, Chem. Lett. 31 (2002) 660–661.
- [4]. M. Shang, W. Wang, J. Ren, S. Sun, L. Zhang, A novel BiVO_4 hierarchical nanostructure: controllable synthesis, growth mechanism, and application in photocatalysis, CrystEngComm. 12 (2010) 1754.
- [5]. A.J. Nozik, Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion, Annu. Rev. Phys. Chem. 29 (1978) 189–222.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، یک روش ساخت آسان برای لایه‌نشانی بیسموت وانادیت به شیوه چالشی برانگیز هیدروترمال فاقد جوانه رشد ارائه شده است. با کنترل پارامترهای ساخت (دما، زمان، غلظت، pH و موقعیت FTO)، مشخص شده است که یک سری شرایط خاص احتیاج است تا لایه بیسموت وانادیت مناسب طی فرایند هیدروترمال مستقیم روی FTO بنشیند. نتیجه نشان می‌دهد شرایط بهینه برای لایه BiVO_4/FTO شرایطی است که دما، pH و غلظت پیش‌ماده به ترتیب ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ۱/۲ و ۲۷ میلی‌مولار باشد. همچنین، طول فرایند بیش از چهار ساعت و FTO در کف راکتور و رو به بالا قرار داشته باشد. لایه به‌وجودآمده، مقاوم و کامل بوده و بیسموت وانادیت تشکیل شده از بلورهایی به شکل دوهرم‌های بریده‌شده با ساختار شیلیت مونوکلینیک باشد. علاوه بر این، یک مدل رشد متناسب با پدیده استوالد رایپنینگ پیشنهاد شده است. بررسی مدل رشد نشان‌دهنده اهمیت پارامترهای مطالعه‌شده در آماده‌سازی لایه یکنواخت بیسموت وانادیت است. در نهایت، اندازه‌گیری LSV نشان داده است پاسخ نوری‌ای تا $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ در ولتاژ یک ولت (نسبت به الکترو

- [6]. A. Kudo, K. Omori, H. Kato, A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 11459–11467 .
- [7]. S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4624–4628 .
- [8]. H. Fan, D. Wang, L. Wang, H. Li, P. Wang, T. Jiang, T. Xie, Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO₄ with different morphologies: An efficient visible-light photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7758–7762 .
- [9]. Y. Hu, W. Chen, J. Fu, M. Ba, F. Sun, P. Zhang, J. Zou, Hydrothermal synthesis of BiVO₄/TiO₂ composites and their application for degradation of gaseous benzene under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 319–326 .
- [10]. T. Soltani, A. Tayyebi, B. Lee, Enhanced photoelectrochemical (PEC) and photocatalytic properties of visible-light reduced graphene-oxide/bismuth vanadate, *Appl. Surf. Sci.* 448 (2018) 465–473 .
- [11]. S. Yousefzadeh, M. Faraji, A.Z. Moshfegh, Constructing BiVO₄/Graphene/TiO₂ nanocomposite photoanode for photoelectrochemical conversion applications, *J. Electroanal. Chem.* 763 (2016) 1–9.
- [12]. R. Afonso, J.A. Serafim, A.C. Lucilha, M.R. Silva, L.F. Lepre, R.A. Ando, L.H. Dall'Antonia, Photoelectroactivity of bismuth vanadate prepared by combustion synthesis: Effect of different fuels and surfactants, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 726–733 .
- [13]. K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara, Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment, *J. Phys. Chem. B.* 3 (2006) 11352–11360 .
- [14]. J. Su, L. Guo, N. Bao, C.A. Grimes, Nanostructured WO₃/BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nano Lett.* 11 (2011) 4–10 .
- [15]. J. Choi, T. Song, J. Kwon, S. Lee, H. Han, N. Roy, C. Terashima, A. Fujishima, U. Paik, S. Pitchaimuthu, WO₃ nanofibrous backbone scaffolds for enhanced optical absorbance and charge transport in metal oxide (Fe₂O₃, BiVO₄) semiconductor photoanodes towards solar fuel generation, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 331–337 .
- [16]. L. Wang, W. Wang, W. Zhang, Y. Chen, W. Cao, H. Shi, M. Cao, Superior photoelectrochemical properties of BiVO₄ nanofilms enhanced by PbS quantum dots decoration, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 553–560 .
- [17]. J. Zhang, H. Cui, B. Wang, C. Li, J. Zhai, Q. Li, Preparation and characterization of fly ash cenospheres supported CuO – BiVO₄ heterojunction composite, *Appl. Surf. Sci.* 300 (2014) 51–57 .
- [18]. Y. Li, Z. Sun, S. Zhu, Y. Liao, Z. Chen, D. Zhang, Fabrication of BiVO₄ nanoplates with active facets on graphene sheets for visible-light photocatalyst, *Carbon.* 94 (2015) 599–606 .
- [19]. W.J. Jo, J. Jang, K. Kong, H.J. Kang, J.Y. Kim, H. Jun, K.P.S. Parmar, J.S. Lee, Phosphate doping into monoclinic BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity, *Angew. Chem.* 124 (2012) 3147–3151.
- [20]. D. Wang, R. Li, J. Zhu, J. Shi, J. Han, X. Zong, C. Li, Photocatalytic water oxidation on BiVO₄ with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: Essential relations between electrocatalyst and photocatalyst, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 5082–5089 .
- [21]. M. Li, L. Zhao, L. Guo, Preparation and photoelectrochemical study of BiVO₄ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7127–7133 .
- [22]. F.F. Abdi, R. van de Krol, Nature and Light Dependence of Bulk Recombination in Co-Pi-Catalyzed BiVO₄ Photoanodes, *Phys. Chem. C.* 116 (2012) 9398–9404.
- [23]. J.A. Seabold, K. Choi, Efficient and stable photo-oxidation of water by a Bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst, *JACS.* 134 (2012) 2186–2192.
- [24]. Y.H. Ng, A. Iwase, A. Kudo, R. Amal, Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2607–2612.
- [25]. L.H. Mascaró, A. Pockett, J.M. Mitchells, L.M. Peter, P.J. Cameron, V. Celorrio, D.J. Fermin, J.S. Sagu, K.G.U. Wijayantha, G. Kociok-köhn, F. Marken, One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 31–35 .

- [26]. J. Su, L. Guo, S. Yoriya, C.A. Grimes, Aqueous growth of pyramidal-shaped BiVO_4 nanowire arrays and structural characterization: Application to photoelectrochemical water splitting, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 856-861.
- [27]. B.-C. Xiao, L.-Y. Lin, J.-Y. Hong, H.-S. Lin, Y.-T. Song, Synthesis of a monoclinic BiVO_4 nanorod array as the photocatalyst for efficient photoelectrochemical water oxidation, *RSC Adv.* 7 (2017) 7547-7554 .
- [28]. S. Wang, P. Chen, J.-H. Yun, Y. Hu, L. Wang, An electrochemically treated BiVO_4 photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 8500-8504 .
- [29]. S.S. Patil, M.A. Hassan, D.R. Patil, S.S. Kolekar, One-pot in situ hydrothermal growth of $\text{BiVO}_4/\text{Ag}/\text{rGO}$ hybrid architectures for solar water splitting and environmental remediation, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1-12 .
- [30]. ASTM committee D-1 on paint and related coatings, Materials, and Applications, Standard test methods for measuring adhesion by tape test, ASTM International. (2009).
- [31]. Y. Xue, X. Wang, The effects of Ag doping on crystalline structure and photocatalytic properties of BiVO_4 , *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 5878-5888 .
- [32]. D. Wang, H. Jiang, X. Zong, Q. Xu, Y. Ma, G. Li, C. Li, Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO_4 sheets under visible light irradiation, *Chem. Eur. J.* (2011) 1275-1282 .
- [33]. C. Li, P. Zhang, R. Lv, J. Lu, T. Wang, S. Wang, H. Wang, J. Gong, Selective Deposition of Ag_3PO_4 on Monoclinic BiVO_4 (040) for Highly Efficient Photocatalysis, *Small.* 9 (2013) 3951-3956 .
- [34]. G. Tan, L. Zhang, H. Ren, J. Huang, W. Yang, A. Xia, Microwave hydrothermal synthesis of N-doped BiVO_4 nanoplates with exposed (040) facets and enhanced visible-light photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9541-9547 .
- [35]. D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO_4 and its photocatalytic O_2 evolution activity under visible light, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 4685-4691 .
- [36]. P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, *J. Stat. Phys.* 38 (1985) 231-252.
- [37]. A. Martinez-de La Cruz, U.M.G. Perez, Photocatalytic properties of BiVO_4 prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 135-141.