

# Nghiên cứu tổng hợp Co-BiVO<sub>4</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá khả năng quang xúc tác sử dụng ánh sáng nhìn thấy

Lê Bảo Tiến<sup>1</sup>, Cao Đại Vũ<sup>2</sup>, Nông Xuân Linh<sup>2</sup>, Nguyễn Hữu Vinh<sup>2</sup>, Nguyễn Duy Trinh<sup>2</sup>, Bạch Long Giang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ Hóa, Đại học Công nghiệp Thực phẩm, Tp. Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Viện Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành, Tp. Hồ Chí Minh

\*blgiangntt@gmail.com

## Tóm tắt

BiVO<sub>4</sub> pha tạp coban (Co) được tổng hợp thành công thông qua phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu sau khi tổng hợp được xem xét đặc trưng cấu trúc vật liệu bằng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như XRD, Raman, SEM, TEM và UV-Vis DRS. Kết quả phân tích vật lý XRD và Raman đã chỉ ra rằng, đặc trưng cấu trúc của các mẫu vật liệu đều thuộc cấu trúc đơn pha ở dạng tinh thể monoclinic-scheelite. Hàm lượng Co pha tạp có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành và kích thước tinh thể vật liệu. Các hạt Co hoặc oxit của Co bám xung quanh các tinh thể BiVO<sub>4</sub> làm cho khả năng hấp phụ bề mặt của vật liệu tốt hơn. Tất cả các mẫu đều có thể hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến. Mẫu 0,2Co-BiVO<sub>4</sub> là mẫu tốt nhất, có hoạt tính quang xúc tác tốt trong MB (methylene blue) với hiệu suất xử lý 96,78%.

Nhận 30.08.2018

Được duyệt 04.09.2018

Công bố 20.09.2018

## Từ khóa

BiVO<sub>4</sub>, thủy nhiệt, quang xúc tác, phân hủy methylene blue, ánh sáng khả kiến.

© 2018 Journal of Science and Technology - NTTU

## 1 Giới thiệu

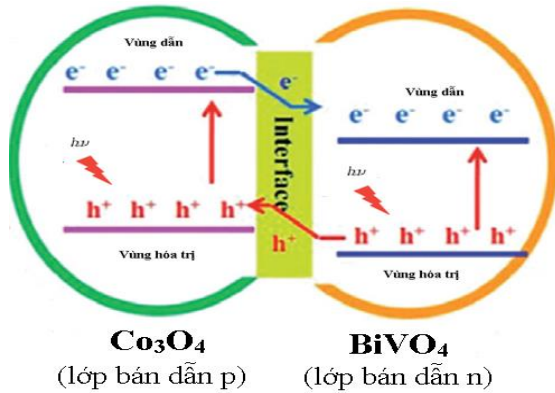
Trong nhiều thập kỷ qua, vật liệu xúc tác quang hóa nhận được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu vì những lợi ích mà nó mang lại. Đối với các vấn đề “môi trường”, vật liệu xúc tác quang hóa có thể phân hủy hoàn toàn lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy: tảo, virus, vi khuẩn và cả tế bào ung thư. Trong các chất bán dẫn, nổi bật nhất là TiO<sub>2</sub> vì nó có một số ưu điểm như: có chi phí chế tạo rẻ, không độc hại, bền nhiệt và còn nhiều ưu điểm khác. Tuy nhiên, vật liệu này lại có nhược điểm rất lớn là sử dụng tia UV trong quá trình phản ứng. Từ nhược điểm này, các nhà khoa học đã nghiên cứu thành công vật liệu sử dụng ánh sáng nhìn thấy như: CdS, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và WO<sub>3</sub>[1-3]. Nhưng hướng này không đạt được nhiều thành công vì, cho tới nay, không có chất bán dẫn nào hội tụ đủ các điều kiện về năng lượng vùng cấm, độ bền hóa học và hoạt tính xúc tác quang hóa cao.

Từ những điều kiện trên, một trong những loại vật liệu xúc tác quang hóa thế hệ mới có thể kể đến là BiVO<sub>4</sub> với tiềm năng đầy hứa hẹn do tính chất quang xúc tác của nó dưới ánh sáng nhìn thấy, có độ bền hóa học và hoạt tính quang hóa tương đối cao[4-5]; phân hủy các chất hữu cơ độc hại

thành sản phẩm cuối cùng là CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O và chất hữu cơ ít độc hơn. Tuy nhiên, hiệu quả thật sự đạt được của loại vật liệu này vẫn còn khá xa so với mong đợi vì hiệu suất phân tích electron-lỗ trống còn kém, đối với BiVO<sub>4</sub> đơn thuần sẽ có bề mặt riêng thấp. Để cải tiến hiệu suất phân tích electron-lỗ trống có các phương án như điều khiển hình thái tinh thể, tối ưu hóa bề mặt, biến tính và kiến tạo các dạng composite.

Một phương pháp được quan tâm nghiên cứu để nâng cao tính chất xúc tác quang hóa là hình thành các liên kết p-n. Gần đây, rất nhiều loại vật liệu xúc tác quang hóa loại chuyển tiếp dị thể trên cơ sở BiVO<sub>4</sub> (BiVO<sub>4</sub>-based heterojunction), như là CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>[6], TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>[7], rGO/BiVO<sub>4</sub>[8], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>[9] và Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>[10] đã được tổng hợp thành công. Trong trường hợp tạp chất Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (bán dẫn loại p) xuất hiện trong BiVO<sub>4</sub> (bán dẫn loại n) có thể tạo thành liên kết p-n trong vật liệu, sau khi sinh ra electron tại vùng dẫn (CB) và lỗ trống tại vùng hóa trị (VB) ở cả lớp bán dẫn p (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) và lớp bán dẫn n (BiVO<sub>4</sub>), nhờ kích thích của bức xạ ánh sáng có năng lượng thích hợp sẽ diễn ra quá trình trao đổi điện tích. Trong quá trình trao đổi điện tích tại lớp tiếp xúc p-n, các electron tại vùng dẫn ở Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sẽ chuyển sang vùng dẫn ở BiVO<sub>4</sub>; các lỗ

trống tại vùng hóa trị ở  $\text{BiVO}_4$  sẽ chuyển sang vùng hóa trị ở  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sau đó, các electron và lỗ trống sẽ di chuyển đến bề mặt vật liệu xúc tác tham gia các phản ứng quang hóa như cơ chế thông thường của vật liệu xúc tác quang[9]. Quá trình trao đổi điện tích tại lớp tiếp xúc p-n của vật liệu  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-BiVO}_4$  được thể hiện qua Hình 1:



**Hình 1** Quá trình trao đổi điện tích tại lớp tiếp xúc p-n.

Theo các nghiên cứu trước đó, các kim loại chuyển tiếp như: Fe, Co, Ni, Cu khi được pha tạp vào  $\text{BiVO}_4$  cũng có thể làm tăng khả năng vận chuyển điện tử của vật liệu và giảm sự tái kết hợp của electron với lỗ trống, qua đó cải thiện hoạt tính quang hóa của  $\text{BiVO}_4$  mà hiệu quả kinh tế lại cao hơn so với việc pha tạp với kim loại quý (Au và Ag)[11-18]. Trong các phương pháp tổng hợp, thì phương pháp thủy nhiệt thường được ứng dụng để tổng hợp các vật liệu kích cỡ nano, vật liệu khung hữu cơ - kim loại, vật liệu composite, vật liệu xúc tác quang[19]. Đã có nhiều nghiên cứu về việc tổng hợp vật liệu  $\text{BiVO}_4$  bằng phương pháp thủy nhiệt được công bố, cho thấy rằng đây là một phương pháp tổng hợp hiệu quả, dễ thực hiện và mang lại kết quả tổng hợp cao[20-25].

Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu  $\text{BiVO}_4$  pha tạp kim loại (Co) nhằm tạo ra vật liệu ở pha monoclinic scheelite, hạn chế được sự tái tổ hợp electron với lỗ trống và hiệu quả quang xúc tác cao hơn so với  $\text{BiVO}_4$  đơn thuần.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\geq 98\%$ ), bismuth(III) nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 98.0\%$ ), Terephthalic acid ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4 \geq 98\%$ ), Tert-Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \geq 99,5\%$ ) và Ammonium oxalate monohydrate ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 99,5\%$ ) được đặt từ Sigma-Aldrich. Cobalt(II) Nitrate Hexahydrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99\%$ ), Nitric acid ( $\text{HNO}_3 \geq 65-68\%$ ), Sodium hydroxide ( $\text{NaOH} \geq 96\%$ ), Potassium dichromate ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \geq 99,8\%$ ) và methylene blue được đặt từ Xilong Chemical, Trung Quốc. Nước cất (từ máy nước cất 2 lần của hãng Lasany, Ấn Độ).

### 2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Quy trình tổng hợp vật liệu quang xúc tác  $\text{BiVO}_4$  không pha tạp và pha tạp với kim loại Coban ở nhiều tỉ lệ khác nhau bằng phương pháp thủy nhiệt gồm 7 bước như sau: 1/ Hòa tan  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4 - 2mmol) và  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0 - 2mmol) vào dung dịch  $\text{HNO}_3$  (20ml - 2M), khuấy đều trong 30 phút để tạo thành dung dịch A; 2/ Hòa tan  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (4mmol) vào dung dịch  $\text{NaOH}$  (40ml - 0,3M), khuấy đều trong 30 phút để tạo thành dung dịch B; 3/ Cho từ từ dung dịch B vào dung dịch A và tiếp tục khuấy đều hỗn hợp trong 30 phút; 4/ Sau đó, sử dụng dung dịch  $\text{NaOH}$  (4M) chỉnh pH=10, khuấy đều cho đến khi pH ổn định; Thêm  $\text{H}_2\text{O}$  vào hỗn hợp để tổng thể tích là 80ml. 5/Hỗn hợp được cho vào ống Teflon có vỏ bảo vệ bằng thép không gỉ và được gia nhiệt lên  $180^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. 6/ Hỗn hợp sau thủy nhiệt được rửa bằng giấy lọc có kích thước  $0,22\mu\text{m}$  với nước cất nhiều lần đến khi pH=7 và sấy khô ở  $110^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. 7/ Vật liệu dạng bột thu được sau sấy khô được nung ở nhiệt độ  $300^\circ\text{C}$  trong 2 giờ.

### 2.3. Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác nhận thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) trên máy D8 Advance Bruker, sử dụng nguồn kích thích  $\text{Cu K}_\alpha$  với tốc độ quét  $0.030^\circ/\text{s}$  trong vùng  $2\theta$  từ  $5-80^\circ$ . Hình thái tinh thể của vật liệu được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM 7401F, Jeol). Xác định cấu trúc, thành phần có mặt trong vật liệu và chuyển pha cấu trúc tinh thể được xác định thông qua phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-1400, Jeol). Tính chất dao động của vật liệu sẽ được nghiên cứu thông qua phổ tán xạ Raman (Raman, HORIBA Jobin Yvon). Tính chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu được phân tích thông qua phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis-DRS, Shimadzu UV-2450) trong vùng số sóng từ  $300-900\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa

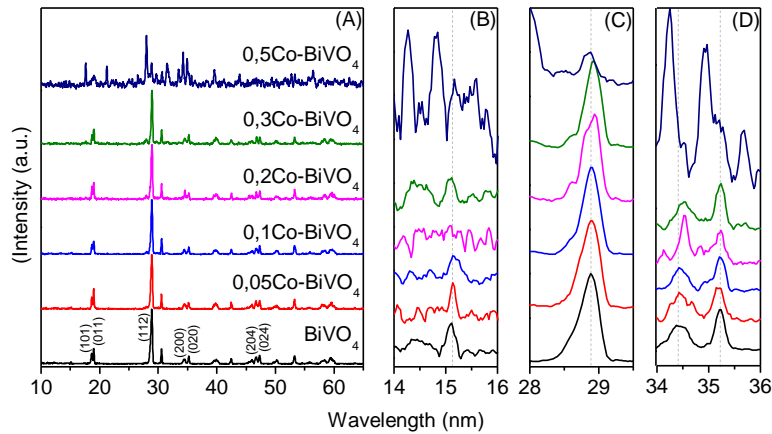
Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên phản ứng quang xúc tác phân hủy methylene blue (MB) trong môi trường nước, dưới nguồn chiếu xạ là đèn LED (60W). Quy trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa trong phản ứng phân hủy màu methylene blue (MB) dưới ánh sáng khả kiến của các mẫu vật liệu được thực hiện như sau: cho mẫu xúc tác (0.05g) và dung dịch MB (100ml - 15ppm) vào cốc thủy tinh hai lớp có dung tích 250ml. Đánh siêu âm hỗn hợp trong cốc đến khi chất xúc tác khuếch tán đều trong dung dịch màu. Dung dịch được khuấy trong tối (100 phút) để đạt được cân bằng hấp phụ, sau đó tiếp tục khuấy và chiếu bằng đèn LED 60W (180 phút) để các phản ứng quang hóa được thực hiện. Mỗi lần lấy 5ml dung dịch mẫu (theo thời gian xác định) và đem ly tâm (7000 vòng/phút trong 10 phút) để tách vật liệu ra khỏi màu. Nồng độ của

chất màu được kiểm tra trên máy UV-vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer).

### 3 Kết quả đặc trưng cấu trúc của $\text{BiVO}_4$

Cấu trúc tinh thể của tất cả các mẫu được xác định qua phương pháp nhiễu xạ tia X thể hiện qua Hình 3.1 bên dưới. Mẫu  $\text{BiVO}_4$  không pha tạp có cấu trúc tinh thể phù hợp với pha monoclinic scheelite  $\text{BiVO}_4$  (JCPDS no. 01-075-1867) với các đặc trưng như có peak nhiễu xạ mạnh tại góc  $2\theta = (28,9^\circ)$  cùng với các peak nhiễu xạ yếu bị phân tách tại góc  $2\theta = (18,8^\circ)$ ;  $(35^\circ)$  và  $(47^\circ)$ . Đối với các mẫu  $\text{BiVO}_4$  có tỉ lệ pha tạp từ 5%mol đến 30%mol Co cũng có các peak nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc tinh thể monoclinic scheelite, sự

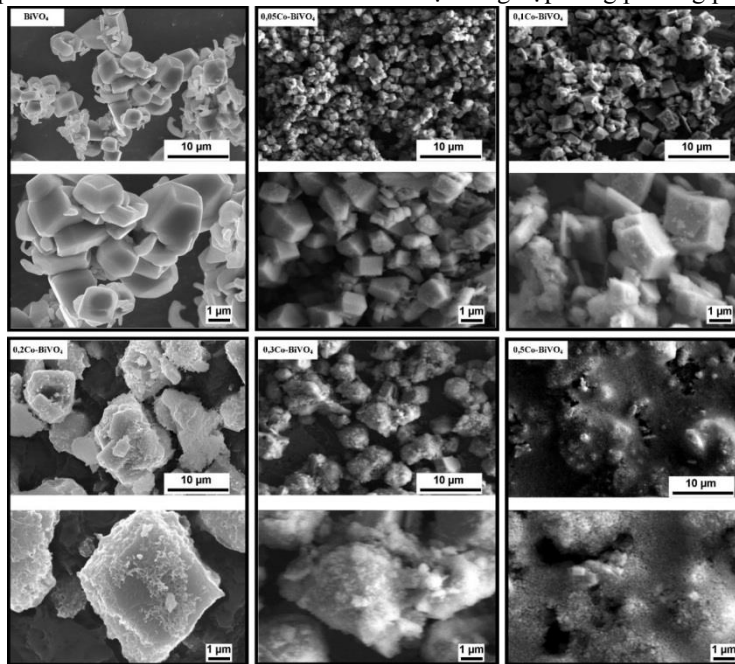
thay đổi về cường độ peak và đỉnh peak bị lệch ở các vị trí  $2\theta = (15,1^\circ)$ ;  $(28,9^\circ)$ ;  $(34,4^\circ)$  và  $(35,2^\circ)$  không đáng kể. Các peak của Co cũng như các oxit đều rất yếu và khó quan sát vì lượng Co pha tạp vào  $\text{BiVO}_4$  thấp. Đối với mẫu  $\text{BiVO}_4$  biến tính 50% mol có các peak nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc monoclinic scheelite yếu và xuất hiện thêm các peak nhiễu xạ khác. Nhìn chung, các mẫu được tổng hợp đều có cấu trúc monoclinic scheelite  $\text{BiVO}_4$  (JCPDS no. 01-075-1867), lượng Co được pha tạp vào vật liệu thấp hơn so với lượng Co dùng để tổng hợp nên ít ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu. Riêng mẫu 0,5  $\text{Co-BiVO}_4$  có lượng pha tạp Co lớn nên rất khó xác định cấu trúc tinh thể.



**Hình 3.1** (A) giản đồ XRD của các mẫu vật liệu đã được tổng hợp; (B,C,D) ảnh phóng to các peak nhiễu xạ ở vị trí  $2\theta = (15,1^\circ)$ ;  $(28,9^\circ)$  và  $(35^\circ)$ .

Hình thái bề mặt, kích thước và cách bố trí các tinh thể của vật liệu được nghiên cứu qua ảnh SEM và TEM. Hình 3.2

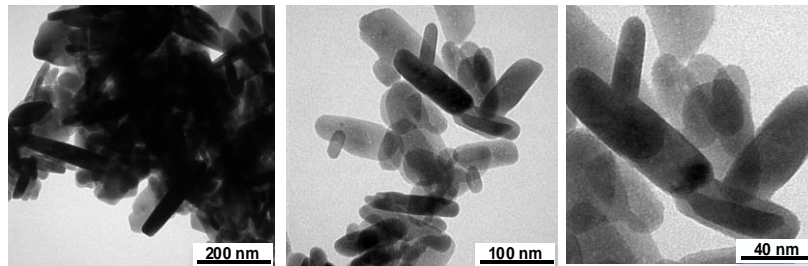
là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu vật liệu đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.



**Hình 3.2** Ảnh SEM của tất cả các mẫu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

Mẫu  $\text{BiVO}_4$  có hình thái bề mặt không đồng nhất. Các tinh thể là các khối với hình dạng và kích thước khác nhau, đa số các tinh thể có bề rộng từ  $1\mu\text{m}$  đến  $2\mu\text{m}$ . Đối với các mẫu có pha tạp Co, trên bề mặt các khối tinh thể xuất hiện các hạt nhỏ bao phủ. Lớp bao phủ này tăng lên dựa vào lượng Co pha tạp vào vật liệu và làm cho kích thước các khối tinh thể lớn hơn. Ở các mẫu  $0,05\text{Co-BiVO}_4$  và mẫu  $0,1\text{Co-BiVO}_4$  có lượng hạt nhỏ bao phủ lên các khối tinh thể ít, nên kích thước và hình dạng tinh thể vẫn giống như mẫu  $\text{BiVO}_4$ . Mẫu  $0,2\text{Co-BiVO}_4$  và mẫu  $0,3\text{Co-BiVO}_4$  có lượng bao phủ nhiều hơn, nên sự thay đổi về kích thước và hình dạng tinh thể rõ ràng hơn, bề rộng tinh thể của các mẫu này khoảng từ  $2\mu\text{m}$  đến  $4\mu\text{m}$ . Mẫu  $0,5\text{Co-BiVO}_4$  không thể quan sát được các tinh thể do lượng hạt bao phủ

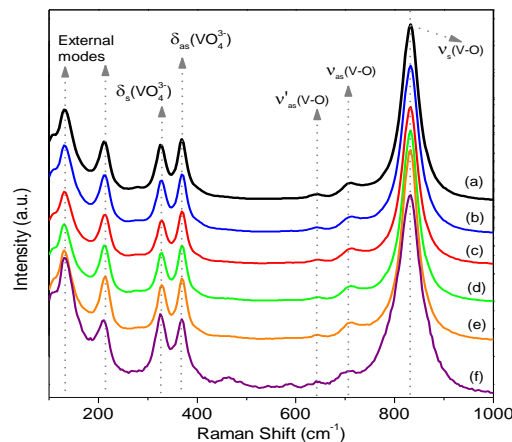
tăng lên quá nhiều và che mất bề mặt tinh thể của vật liệu. Kết quả SEM cho thấy pha tạp Co vào  $\text{BiVO}_4$  có ảnh hưởng đến hình thái bề mặt của tinh thể. Các hạt Co hoặc oxit của Co bám lên các tinh thể  $\text{BiVO}_4$  giúp tăng diện tích bề mặt riêng, qua đó cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu. Hình 3.3 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu  $0,2\text{Co-BiVO}_4$ . Qua hình 3.3, thấy rằng mẫu  $0,2\text{Co-BiVO}_4$  có độ co cụm tinh thể tương đối cao. Hình dạng các hạt tinh thể không đồng nhất với nhiều dạng khác nhau. Đối chiếu kết quả từ ảnh SEM, có thể thấy: những hạt tinh thể to, hình khối trụ dài với kích thước từ  $80\text{nm}$  đến  $100\text{nm}$ , là các tinh thể  $\text{BiVO}_4$ ; các hạt tinh thể nhỏ hơn bám xung quanh với kích thước từ  $15\text{nm}$  đến  $20\text{nm}$  là các tinh thể Co hoặc oxit của Co được pha tạp vào.



Hình 3.3 Ảnh TEM của mẫu  $0,2\text{Co-BiVO}_4$ .

Tính chất dao động của tinh thể  $\text{BiVO}_4$  pha tạp Co được nghiên cứu thông qua phổ tán xạ Raman. Hình 3.4 là phổ tán xạ Raman của các mẫu  $\text{BiVO}_4$  không pha tạp và pha tạp Co được đo ở nhiệt độ phòng. Kết quả chỉ ra rằng, các mẫu đều có các mode dao động đặc trưng cho tinh thể monoclinic scheelite  $\text{BiVO}_4$  rõ nét. Khi tăng dần tỉ lệ pha tạp Co thì cường độ các mode dao động này giảm dần,

nhưng không nhiều. Đó là do hàm lượng Co được pha tạp vào vật liệu ít, nên ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể không đáng kể. Riêng mẫu  $0,5\text{Co-BiVO}_4$  thiếu mode dao động kéo dài bất đối xứng của V-O ( $\nu_{as}$ ) và các mode dao động đặc trưng yếu. Vị trí của các mode dao động và độ dài liên kết của các mẫu được thể hiện trong Bảng 3.1.



Hình 3.4 Phổ Raman của các mẫu vật liệu đã được tổng hợp: (a)  $\text{BiVO}_4$ ; (b)  $0,05\text{Co-BiVO}_4$ ; (c)  $0,1\text{Co-BiVO}_4$ ; (d)  $0,2\text{Co-BiVO}_4$ ; (e)  $0,3\text{Co-BiVO}_4$ ; (f)  $0,5\text{Co-BiVO}_4$ .

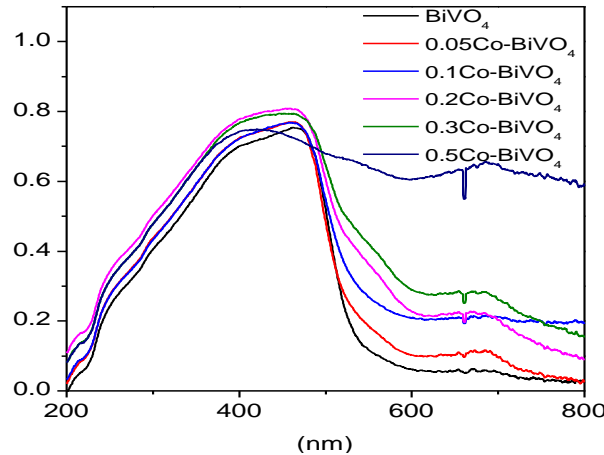
Bảng 3.1 Các đỉnh dao động và độ dài liên kết của các mẫu vật liệu.

Tên mẫu	Dao động của V-O ( $\text{cm}^{-1}$ )			Dao động của $\text{VO}_4^{3-}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Dao động tổ hợp		R (Å)
	$\nu_s$	$\nu_{as}$	$\nu'_{as}$	$\delta_s$	$\delta_{as}$			
$\text{BiVO}_4$	831,8	709,5	641,9	325,9	368,7	131	212,3	1,692

0,05Co- BiVO <sub>4</sub>	832	711,1	642,3	328,4	368,7	130,3	212,8	1,692
0,1Co- BiVO <sub>4</sub>	831,2	711,1	643,9	328,3	368,7	130,5	213,8	1,692
0,2Co- BiVO <sub>4</sub>	831,2	710,1	642,4	328,1	368,7	130,2	212,5	1,692
0,3Co- BiVO <sub>4</sub>	831,5	709,7	642,4	328,4	368,7	130,1	213,9	1,692
0,5Co- BiVO <sub>4</sub>	831,2	-	-	326,1	368,8	131,6	208,7	1,692

Kết quả Raman chỉ ra rằng các vật liệu BiVO<sub>4</sub> không pha tạp và pha tạp Co được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt đều có cấu trúc m-s BiVO<sub>4</sub> (trừ mẫu 0,5Co-BiVO<sub>4</sub>). Kết quả này phù hợp với kết quả XRD đã trình bày ở trên. Khả năng hấp thụ ánh sáng của các mẫu vật liệu được nghiên cứu bằng phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả

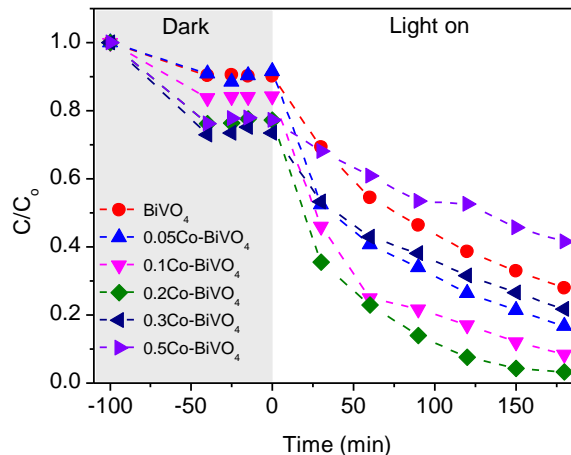
kiến (UV-Vis DRS) thể hiện qua Hình 3.5. Kết quả từ phổ UV-Vis DRS cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều thể hiện sự hấp thụ mạnh ánh sáng vùng khả kiến, do đó tính chất quang xúc tác của vật liệu sẽ được tăng cường trong vùng ánh sáng này.



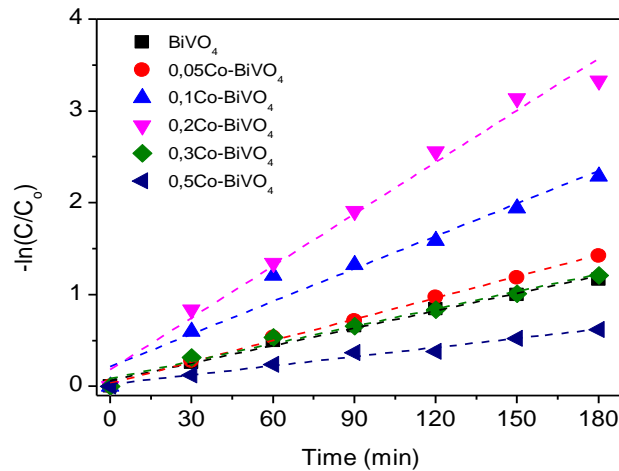
Hình 3.5 Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu.

Sự ảnh hưởng của pha tạp Co lên hoạt tính xúc tác quang của BiVO<sub>4</sub> trong phản ứng phân hủy màu MB được thể hiện rõ qua Hình 3.6. Đối với mẫu BiVO<sub>4</sub> khi ở trong tối 100 phút, lượng MB bị hấp phụ là 9,8%. Sau đó, chiếu đèn trong 3 giờ, hiệu quả xử lý MB đạt 71,98% ( $k=0,633.10^{-3}.M^{-1}$ ). Đối với các mẫu BiVO<sub>4</sub> pha tạp Co, khi tăng hàm lượng Co từ 5% đến 20% thì hiệu quả xử lý MB tăng dần và đạt cao nhất ở mẫu pha tạp 20% Co. Cụ thể, mẫu 0,2Co-

BiVO<sub>4</sub> hấp phụ MB sau 100 phút trong tối là 22% và hiệu quả xử lý MB sau 3 giờ chiếu đèn là 96,78% ( $k=1,882.10^{-3}.M^{-1}$ ). Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng hàm lượng Co từ 30% đến 50% thì hiệu quả xử lý MB giảm mạnh. Cụ thể, mẫu 0,5Co- BiVO<sub>4</sub> có hoạt tính xúc tác quang thấp nhất, sau 3 giờ chiếu đèn chỉ đạt hiệu quả xử lý là 58,36% ( $k=0,333.M^{-1}$ ). Hình 3.7 thể hiện kết quả động học của các mẫu vật liệu được tổng hợp.



Hình 3.6 Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu trong phản ứng phân hủy màu MB.



Hình 3.7 Động học của các mẫu vật liệu.

#### 4 Kết luận

Qua các kết quả nghiên cứu đạt được, ta thấy rằng vật liệu BiVO<sub>4</sub> pha tạp Co thể hiện kết quả tốt hơn so với BiVO<sub>4</sub> đơn thuần. Qua kết quả phân tích vật lý XRD và Raman đã chỉ ra rằng, đặc trưng cấu trúc của các mẫu vật liệu đều thuộc cấu trúc đơn pha ở dạng tinh thể monoclinic-scheelite. Hàm lượng Co quá nhiều sẽ dẫn đến tình trạng không thể xác định được cấu trúc tinh thể, được thể hiện cụ thể qua mẫu 0,5Co-BiVO<sub>4</sub>. Các hạt tinh thể BiVO<sub>4</sub> được

tổng hợp có kích thước bề mặt không đồng nhất từ 1μm đến 2μm, hình dạng tinh thể là các khối trụ dài từ 80nm đến 100nm, các hạt Co hoặc oxit của Co có kích thước từ 15nm đến 20nm bám xung quanh các tinh thể BiVO<sub>4</sub> làm khả năng hấp phụ bề mặt của vật liệu tốt hơn qua ảnh SEM và TEM. Tất cả các mẫu đều có thể hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến. Mẫu 0,2Co-BiVO<sub>4</sub> là mẫu tốt nhất, với hiệu suất xử lý vượt trội lên đến 96,78% với hằng số  $k=1,882 \times 10^{-3}$  phút<sup>-1</sup>.

#### Tài Liệu Tham Khảo

- [1]. Li, L., Chu, Y., Liu, Y. & Dong, L. Template-Free Synthesis and Photocatalytic Properties of Novel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Spheres. *J. Phys. Chem. C* 111, 2123–2127 (2007).
- [2]. Chen, D. & Ye, J. Hierarchical WO<sub>3</sub>hollow shells: Dendrite, sphere, dumbbell, and their photocatalytic properties. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1922–1928 (2008).
- [3]. Li, G. S., Zhang, D. Q. & Yu, J. C. A new visible-light photocatalyst: CdS quantum dots embedded mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7079–7085 (2009).
- [4]. Tokunaga, S., Kato, H. & Kudo, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chem. Mater.* 13, 4624–4628 (2001).
- [5]. Yu, J. & Kudo, A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO<sub>4</sub>. *Adv. Funct. Mater.* 16, 2163–2169 (2006).
- [6]. Kim, E. S. et al. Improved Photoelectrochemical Activity of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Heterojunction Photoanode by Reduced Surface Recombination in Solar Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 17762–17769 (2014).
- [7]. Tong, R. et al. Cobalt-Phosphate modified TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>nanoarrays photoanode for efficient water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 5496–5504 (2017).
- [8]. Patil, S. S. et al. Fern-like rGO/BiVO<sub>4</sub>hybrid nanostructures for high-energy symmetric supercapacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 31602–31610 (2016).
- [9]. X. Zhao et al., “One-step fabrication of carbon decorated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> p-n heterostructure for enhanced visible-light photocatalytic properties,” *Chem. Phys. Lett.*, 2018.
- [10]. Qi, X. et al. Controlled synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub>composites with enhanced visible-light photocatalytic performance for the degradation of RhB and 2, 4-DCP. *Mater. Res. Bull.* 80, 215–222 (2016).
- [11]. C. Regmi, T. H. Kim, S. K. Ray, T. Yamaguchi, and S. W. Lee, “Cobalt-doped BiVO<sub>4</sub> (Co-BiVO<sub>4</sub>) as a visible-light-driven photocatalyst for the degradation of malachite green and inactivation of harmful microorganisms in wastewater,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 43, no. 9, pp. 5203–5216, 2017.

- [12]. X. Chen, L. Li, T. Yi, W. Zhang, X. Zhang, and L. Wang, "Microwave assisted synthesis of sheet-like Cu/BiVO<sub>4</sub> and its activities of various photocatalytic conditions," *J. Solid State Chem.*, vol. 229, pp. 141–149, 2015.
- [13]. S. Chala, K. Wetchakun, S. Phanichphant, B. Inceesungvorn, and N. Wetchakun, "Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation of methylene blue on Fe-loaded BiVO<sub>4</sub> photocatalyst," *J. Alloys Compd.*, vol. 597, pp. 129–135, 2014.
- [14]. C. Regmi, Y. K. Kshetri, T. H. Kim, R. P. Pandey, S. K. Ray, and S. W. Lee, "Fabrication of Ni-doped BiVO<sub>4</sub> semiconductors with enhanced visible-light photocatalytic performances for wastewater treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 413, pp. 253–265, 2017.
- [16]. M. Wang et al., "Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO<sub>4</sub> prepared via ethylene glycol solvothermal method," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 8–14, 2017.
- [16]. Y. Geng, P. Zhang, N. Li, and Z. Sun, "Synthesis of Co doped BiVO<sub>4</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activities," *J. Alloys Compd.*, vol. 651, pp. 744–748, 2015.
- [17]. S. Gu, W. Li, F. Wang, H. Li, and H. Zhou, "Substitution of Ce (III,IV) ions for Bi in BiVO<sub>4</sub> and its enhanced impact on visible light-driven photocatalytic activities," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 6, pp. 1870–1881, 2016.
- [18]. B. Zhou, X. Zhao, H. Liu, J. Qu, and C. P. Huang, "Visible-light sensitive cobalt-doped BiVO<sub>4</sub> (Co-BiVO<sub>4</sub>) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 99, no. 1–2, pp. 214–221, 2010.
- [19]. S. H. Feng and G. H. Li, *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses*. 2017.
- [20]. F. W. P. Ribeiro, F. C. Moraes, E. C. Pereira, F. Marken, and L. H. Mascaro, "New application for the BiVO<sub>4</sub> photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite," *Electrochem. commun.*, vol. 61, pp. 1–4, 2015.
- [21]. B.-X. Lei, P. Zhang, S.-N. Wang, Y. Li, G.-L. Huang, and Z.-F. Sun, "Additive-free hydrothermal synthesis of novel bismuth vanadium oxide dendritic structures as highly efficient visible-light photocatalysts," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 30, pp. 429–434, Feb. 2015.
- [22]. Y. Lu, Y.-S. Luo, H.-M. Xiao, and S.-Y. Fu, "Novel core-shell structured BiVO<sub>4</sub> hollow spheres with an ultra-high surface area as visible-light-driven catalyst," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 27, pp. 6059–6065, Jun. 2014.
- [23]. M. Han, X. Chen, T. Sun, O. K. Tan, and M. S. Tse, "Synthesis of mono-dispersed m-BiVO<sub>4</sub> octahedral nano-crystals with enhanced visible light photocatalytic properties," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 22, p. 6674, Oct. 2011.
- [24]. B. Wang, L. Guo, and T. He, "Fabrication of an olive-like BiVO<sub>4</sub> hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 36, pp. 30115–30124, Mar. 2016.
- [25]. Y. Lu, Y.-S. Luo, D.-Z. Kong, D.-Y. Zhang, Y.-L. Jia, and X.-W. Zhang, "Large-scale controllable synthesis of dumbbell-like BiVO<sub>4</sub> photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity," *J. Solid State Chem.*, vol. 186, pp. 255–260, Feb. 2012.

## Synthesis of Co-doped BiVO<sub>4</sub> via a hydrothermal method for decomposition of methylene blue under visible light

Le Bao Tien<sup>1</sup>, Cao Dai Vu<sup>2</sup>, Nong Xuan Linh<sup>2</sup>, Nguyen Huu Vinh<sup>2</sup>, Nguyen Duy Trinh<sup>2</sup>, Bach Long Giang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Technology, Ho Chi Minh City University of Food Industry

<sup>2</sup>Nguyen Tat Thanh Institute of High Technology, Nguyen Tat Thanh University

\*blgiangntt@gmail.com

**Abstract** In this study, Co-doped BiVO<sub>4</sub> was successfully synthesized via a hydrothermal method. The as-synthesized Co-doped BiVO<sub>4</sub> was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis diffuse reflectance (UV-Vis DRS). The XRD and Raman results shown that the BiVO<sub>4</sub> crystallites show a monoclinic-scheelite structure. Co-doped concentrations had a significant effect on the formation and size of the crystalline material. The adsorption properties of the material with the cobalt or cobalt oxide particles on the BiVO<sub>4</sub> surface was strongly enhanced. All samples can absorb visible light. The 0.2Co-BiVO<sub>4</sub> sample exhibited the best photocatalytic activity, 96.78% MB removal was achieved within 180 min.

**Keyword** BiVO<sub>4</sub>, Hydrothermal method, Photocatalysis, Methylene blue, visible light.

