

ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG BiVO_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đến tòa soạn 4-7-2018

Lê Quỳnh Như, Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Trường Đại học Quy Nhơn, Bình Định

Nguyễn Thị Phương Lệ Chi

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESIS OF BiVO_4 PHOTOCATALYST BY HYDROTHERMAL METHOD

The BiVO_4 photocatalyst was fabricated through a facile hydrothermal method by using Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and ammonium metavanadate (NH_4VO_3) as the vanadium and bismuth sources. The bismuth octovanadate photocatalyst was prepared with the ratio between bismuth nitrate pentahydrate mass and ammonium metavanadate was 1:1, in the conditions of 2M nitrite acid aqueous at pH 9. The photocatalytic performance of synthesized BiVO_4 material was evaluated by the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light. Results show that the obtained photocatalysts can significantly enhance photocatalytic activity in comparison with other methods. This work may be useful for a facile way to synthesize the highly efficient photocatalytic systems for application in environmental treatment.

Keywords: Bismuth vanadate, hydrothermal method, photocatalytic activity, rhodamine B, visible light.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những thập kỉ qua, nhiều chất xúc tác như TiO_2 , ZnO , Ta_2O_5 ,... đã được quan tâm nghiên cứu [1 - 4]. Trong đó, TiO_2 là một trong số các chất xúc tác quang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi nhất do tính ổn định, không độc và giá thành thấp. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO_2 là chỉ thể hiện hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của bức xạ UV do có năng lượng vùng cấm khoảng 3,2 eV [2, 5]. Điều này hạn chế khả năng ứng dụng của TiO_2 trong vùng ánh sáng khả kiến hoặc ánh sáng mặt trời. Gần đây, bitmut octovanadate (BiVO_4) được biết đến như một ứng viên tiềm năng do có tính chất quang xúc tác trong vùng ánh sáng nhìn thấy, và được kỳ vọng sẽ là một trong những chất có thể thay thế TiO_2 [6 -8]. BiVO_4 có hoạt tính quang xúc tác cao thường được tổng hợp bằng nhiều phương pháp như: phương pháp sol gel,

thủy nhiệt, đốt cháy và phương pháp đồng kết tủa [6, 7]. Một trong những phương pháp được đề xuất sử dụng để tổng hợp BiVO_4 là phương pháp thủy nhiệt [8]. Điều này bắt nguồn từ thực tế, kỹ thuật thủy nhiệt có một số điểm thuận lợi hơn các phương pháp khác, chẳng hạn như tiết kiệm năng lượng, chi phí thấp, tốc độ của phản ứng cao, quy trình đơn giản, thân thiện với môi trường. Đặc biệt, phương pháp này cho phép điều khiển cấu trúc, vi cấu trúc của vật liệu như mong muốn bằng cách kiểm soát các thông số thủy nhiệt. Hoạt tính quang xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào tinh thể, kích thước hạt và hình thái của các mẫu, điều này là một lợi thế đặc trưng quan trọng của phương pháp thủy nhiệt. Tuy nhiên, vấn đề tổng hợp vật liệu xúc tác quang BiVO_4 , chưa có quy trình thủy nhiệt nào được kết luận là tối ưu. Do vậy, trong nghiên cứu này, BiVO_4 được điều

chế từ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ và NH_4VO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhằm ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng tổng hợp vật liệu: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; NH_4VO_3 ; NH_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; HNO_3 lỏng; rhodamin B (Trung Quốc)

Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (3101PC Shimadzu). Thành phần các nguyên tố có mặt trong mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (Hitachi S-4700 High Resolution). Nồng độ rhodamin B được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 553 nm (UV 1800, Shimadzu).

2.2. Tổng hợp vật liệu BiVO_4

Cho 5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tan hoàn toàn trong 10 mL axit nitric. Đồng thời lấy 5 mmol NH_4VO_3 hòa tan trong 60 mL nước nóng (khoảng 80 °C) và khuấy liên tục. Trộn hai dung dịch trên, siêu âm trong 20 phút, khuấy liên tục trong 30 phút thu hỗn hợp nhão màu vàng, sau đó điều chỉnh đến pH 9 bằng dung dịch NH_3 . Hỗn hợp bột nhão tiếp tục được khuấy liên tục trong 2 giờ ở điều kiện phòng, đem thủy nhiệt trong bình Teflon, quá trình thủy nhiệt được duy trì ở 140 °C trong 20 giờ. Mẫu thu được đem ly tâm, rửa bằng etanol và nước khử ion, sấy khô trong không khí ở 60 °C trong 12 giờ, nung ở nhiệt độ 600 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút thu được vật liệu BiVO_4 [8].

2.3. Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

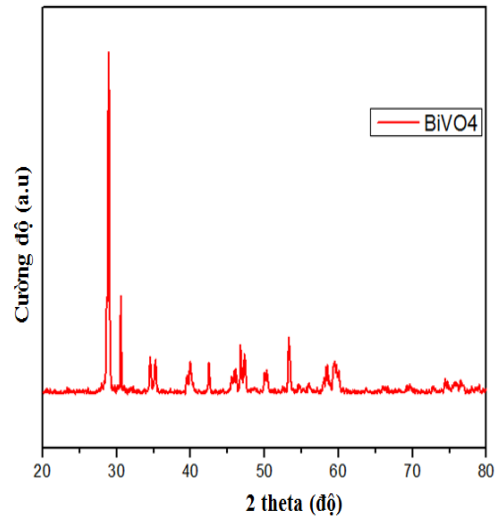
Lấy 0,1 g BiVO_4 và 200 mL dung dịch rhodamin B 10 mg/L vào cốc thủy tinh 500 mL. Dùng giấy bạc bọc kín cốc, khuấy đều trên máy khuấy từ trong 30 phút, sau đó chiếu xạ bằng đèn sợi đốt (220V - 60W). Sau thời gian nhất định, đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ rhodamin B

còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 553 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

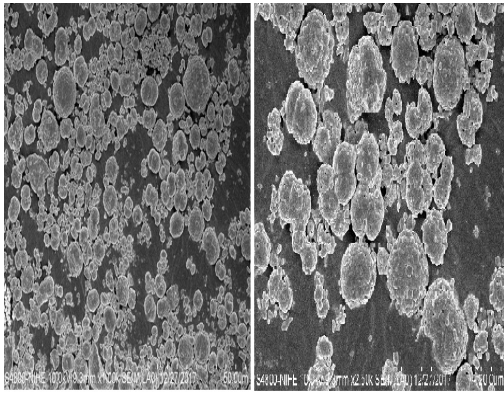
Vật liệu BiVO_4 điều chế, được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu BiVO_4

Giản đồ XRD của vật liệu BiVO_4 ở Hình 1 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với cấu trúc scheelite monoclinic (s-m) của BiVO_4 . Giản đồ nhiễu xạ tia X đặc trưng của vật liệu BiVO_4 có hai pic rõ nét, pic có cường độ mạnh nhất ở vị trí 28,82° tương ứng với mặt tinh thể (112), pic có cường độ thấp hơn ở vị trí 30,60° tương ứng với mặt phẳng (004). Bên cạnh đó còn có sự xuất hiện của các pic có cường độ thấp ở vị trí 34,51°; 48,43°; 54,20° và 60,21° tương ứng với mặt phẳng (200), (024), (116), (026) (theo thẻ chuẩn JCPDS: 75-2480) [6]. Như vậy, phương pháp nhiễu xạ tia X đã xác nhận sự có mặt của các pic đặc trưng ứng với cấu trúc pha tinh thể là monoclinic- scheelite của BiVO_4 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

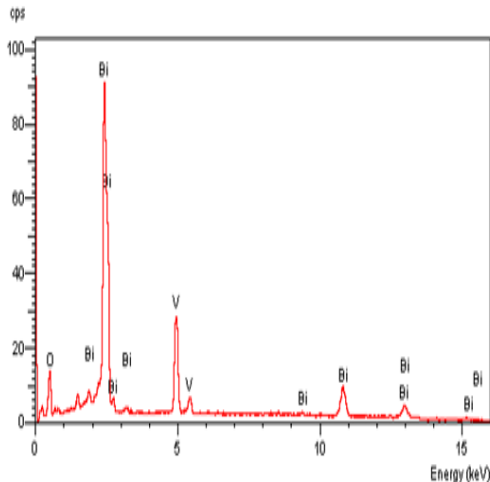
Ảnh vi cấu trúc của BiVO_4 điều chế được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu BiVO₄

Kết quả ảnh SEM của mẫu BiVO₄ ở Hình 2 cho ta thấy vật liệu tổng hợp được gồm các quả cầu nhỏ, kích thước các hạt kém đồng đều và có hiện tượng các hạt co cụm lại với nhau và bề mặt tương đối nhẵn. Điều này cho thấy, cần có sự nghiên cứu về dung môi phân tán các chất trong quá trình điều chế.

Để kiểm tra sự có mặt của các hợp phần có trong mẫu vật liệu BiVO₄, chúng tôi đã đặc trưng vật liệu BiVO₄ bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được trình bày ở Hình 3.



Hình 3. Phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu BiVO₄

Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu BiVO₄ chỉ ra rằng, các pic đặc trưng cho Bi lần lượt xuất hiện tại các mức năng lượng 1,91; 2,50; 2,82; 3,31; 9,70; 11,22; 13,53; 16,31 keV, các pic đặc trưng cho V lần lượt xuất hiện tại các mức năng lượng 4,90; 5,32 keV, pic đặc trưng cho O xuất hiện tại mức năng lượng 0,51

keV. Như vậy, bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X, đã chứng minh sự thành công của phương pháp thủy nhiệt trong việc điều chế BiVO₄. Thành phần nguyên tố của mẫu BiVO₄ được xác định được trình bày ở Bảng 1.

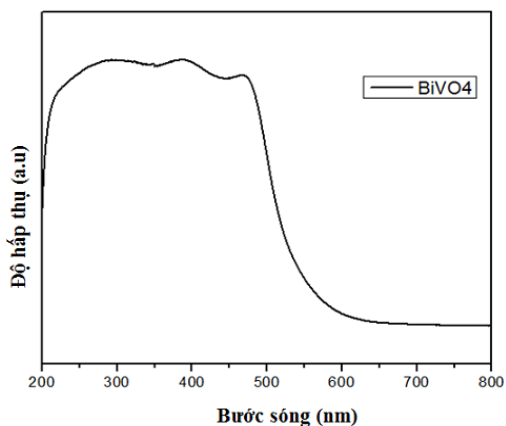
Bảng 1. Thành phần nguyên tố Bi, O và V của mẫu vật liệu BiVO₄ tổng hợp

	Phần trăm khối lượng (%)			Phần trăm nguyên tử (%)		
	Bi	V	O	Bi	V	O
BiVO ₄	55,4	22,07	22,51	12,60	20,58	66,82
Tổng cộng	100			100		

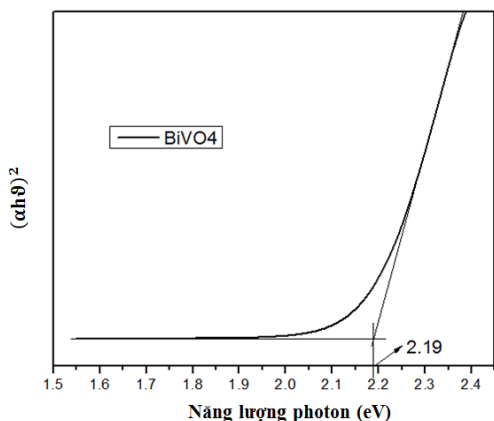
Kết quả dữ liệu ở Bảng 1 cho thấy, phần trăm tỉ lệ nguyên tử giữa Bi : V : O xấp xỉ là 1 : 1,6 : 4,9. Trong khi đó tỉ lệ hợp thức của Bi : V : O trong hợp chất BiVO₄ là 1 : 1 : 4, điều này cho thấy có thể có sự hình thành một số hợp chất của oxit vanadi nhưng với lượng rất nhỏ nên các đỉnh nhiễu xạ không xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Hiện chúng tôi vẫn đang tiếp tục nghiên cứu để làm rõ hơn những nhận định chưa được làm sáng tỏ trong nghiên cứu này.

Để đánh giá khả năng thể hiện hoạt tính của vật liệu quang xúc tác, một yếu tố then chốt thường được sử dụng đó là đặc trưng độ hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của vật liệu. Phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến của mẫu vật liệu BiVO₄ được trình bày ở Hình 4.

Kết quả phổ UV-Vis của BiVO₄ trạng thái rắn cho thấy dải hấp thụ trải dài từ vùng tử ngoại đến vùng ánh sáng nhìn thấy và kết thúc ở bước sóng khoảng 600 nm. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu BiVO₄ được xác định theo hàm Kubelka-Munk khoảng 2,19 eV (Hình 5). Điều này cho thấy, vật liệu BiVO₄ có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng nhìn thấy, hứa hẹn tiềm năng xúc tác phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy hoặc bức xạ mặt trời tự nhiên.



Hình 4. Phổ UV-Vis mẫu rắn BiVO_4



Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của vật liệu BiVO_4

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu BiVO_4

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu BiVO_4 tổng hợp được, chúng tôi tiến hành khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu thông qua phản ứng phân hủy rhodamin B trong dung dịch nước dưới tác dụng của bức xạ đèn sợi đốt 60 W. Kết quả độ chuyển hóa rhodamin B được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Độ chuyển hóa rhodamin B trên vật liệu BiVO_4 .

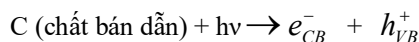
Thời gian (giờ)	1	2	3	4	5	6
Độ chuyển hóa (%)	13,10	32,57	46,40	57,42	66,54	72,70

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, tại thời điểm 1 giờ độ chuyển hóa rhodamin B đạt 13,10%, tiếp tục

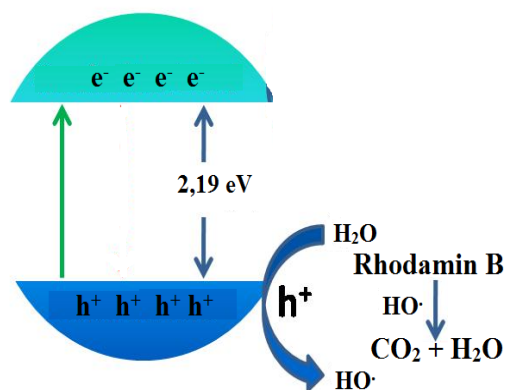
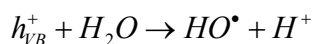
xử lý đến 5 giờ và 6 giờ thì độ chuyển hóa tăng lên lần lượt là 66,54% và 72,70% và sau đó độ chuyển hóa gần như không thay đổi. Điều này cho thấy, vật liệu BiVO_4 có khả năng hoạt động mạnh trong vùng ánh sáng nhìn thấy và có tiềm năng ứng dụng để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm [9, 10]. Tuy nhiên, cần có những nghiên cứu tiếp theo nhằm gia tăng hoạt tính quang xúc tác của BiVO_4 do có sự tái kết hợp nhanh cặp điện tử và lỗ trống quang sinh [3, 4]. Từ kết quả trên cho thấy, hoạt tính quang xúc tác đầy tiềm năng của vật liệu BiVO_4 được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt.

3.3. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên vật liệu BiVO_4

Do vật liệu BiVO_4 có năng lượng vùng cấm là 2,19 eV nên khi chiếu ánh sáng trong vùng nhìn thấy thì có sự kích hoạt làm phân tách cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu BiVO_4 , các điện tử (điện tích âm) từ vùng hóa trị (VB) của BiVO_4 sẽ nhảy lên vùng dẫn (CB) để lại các lỗ trống khuyết điện tử (điện tích dương) ở vùng hóa trị. Cơ chế phản ứng có thể mô tả đơn giản như sau (Hình 6):



Do có sự phù hợp về thế giữa vùng hóa trị của BiVO_4 và thế của cặp $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ nên lỗ trống oxy hóa H_2O thành gốc HO^\bullet – được biết đến là một tác nhân oxy hóa mạnh các chất hữu cơ ô nhiễm thành các chất vô cơ như CO_2 , H_2O ,...



Hình 6. Cơ chế xúc tác quang của vật liệu BiVO_4

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu BiVO₄ từ Bi(NO₃)₃ và NH₄VO₃ bằng phương pháp thủy nhiệt. Giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu BiVO₄ được xác định theo hàm Kubelka-Munk khoảng 2,19 eV, chứng tỏ vật liệu BiVO₄ có khả năng hấp thụ tốt ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Hiệu suất phân hủy rhodamin B trên xúc tác BiVO₄ đạt 72,70% trong vùng ánh sáng khả kiến sau 6 giờ xử lý. Điều này chỉ ra rằng xúc tác BiVO₄ được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt có triển vọng ứng dụng để xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm do có hoạt tính quang xúc tác cao ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Saravanan, V. K. Gupta, E. Mosquera, F. Gracia, "Preparation and characterization of V₂O₅/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application", *Journal of Molecular Liquids*, **198**, 409-412 (2014).
2. M. Isleyen, E. S. Ilkme, G. S. Pozan Soyly, "V₂O₅-TiO₂ heterostructural semiconductors: Synthesis and photocatalytic elimination of organic contaminant", *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 1786-1792 (2017).
3. X. Shi, D. Ma, Y. Ma, A. Hu, "N-doping Ta₂O₅ nanoflowers with strong adsorption and visible light photocatalytic activity for efficient removal of methylene blue", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **332**, 487-496 (2017).
4. J. Li, W. Dai, G. Wu, N. Guan, L. Li, "Fabrication of Ta₂O₅ films on tantalum substrate for efficient photocatalysis", *Catalysis Communications*, **65**, 24-29 (2015).
5. R. Jaiswal, J. Bharambe, N. Patel, A. Dashora, D.C. Kothari, A. Miotello, "Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, **168-169**, 333-341 (2015).
6. R. Sharma, Uma, S. Singh, A. Verma, M. Khanuja, "Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized BiVO₄ nano-octahedrals", *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*, **162**, 266-272 (2016).
7. R. Huo, X. L. Yang, Y. Q. Liu, Y. H. Xu, "Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods", *Materials Research Bulletin*, **88**, 56-61, (2017).
8. F. Chen, Q. Yang, Y. Wang, J. Zhao, D. Wang, X. Li, Z. Guo, H. Wang, Y. Deng, C. Niu, G. Zeng, "Novel ternary heterojunction photocatalyst of Ag nanoparticles and g-C₃N₄ nanosheets co-modified BiVO₄ for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant", *Applied Catalysis B: Environmental*, **205**, 133-147, (2017).
9. A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam "A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications" *Applied Catalysis A: General*, **555**, 47-74 (2018).
10. A. Martínez-de la Cruz, U. M. GarcíaPérez "Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation", *Materials Research Bulletin* **45**(2), 135-141 (2010).
11. H.M. Fan, D.J. Wang, L.L. Wang, H.Y. Li, P. Wang, T.F. Jiang, T.F. Xie, "Hydrothermal synthesis and photoelectric properties of BiVO₄ with different morphologies: an efficient visible-light photocatalyst", *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7758-7762 (2011).
12. D.N. Ke, T.Y. Peng, L. Ma, P. Cai, K. Dai, "Effects of hydrothermal temperature on the microstructures of BiVO₄ and its photocatalytic O₂ evolution activity under visible light", *Inorg. Chem.*, **48**, 4685-4691 (2009).
13. S.S. Dunkle, R.J. Helmich, K.S. Suslick, "BiVO₄ as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11980-11983 (2009).
14. K. Sayama, et al, "Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO₄ film electrodes under visible light", *Chem Commun*, 2908-2909, (2003).
15. H. Fan, T. Jiang, H. Li, D. Wang, L. Wang, J. Zhai, et al, "Effect of BiVO₄ crystalline phases on the photoinduced carriers behavior and photocatalytic activity", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2425-2430 (2012).