Nghiên cứu tổng hợp BiVO₄ bằng phương pháp dung nhiệt và đánh giá khả năng quang xúc tác sử dụng ánh sáng nhìn thấy

Nguyễn Hữu Vinh, Nông Xuân Linh, Cao Đại Vủ, Nguyễn Duy Trinh*

Viện Kĩ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành *ndtrinh@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, BiVO₄ được tổng hợp thành công thông qua phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung môi glycerol. Vật liệu được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại như XRD, SEM và UV-Vis DRS. Kết quả XRD cho thấy vật liệu được tạo thành với thành phần pha monoclinic của BiVO₄ cao. Bên cạnh đó, ảnh SEM cho thấy thời gian thủy nhiệt có ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành tinh thể, hình thái tinh thể của vật liệu, khi thời gian tổng hợp tăng từ 8h đến 36h, hình dạng tinh thể thay đổi từ hình cầu sang hình sao 4 cánh. Ở thời gian thủy nhiệt là 24h và được nung ở 300°C, vật liệu tạo thành có biên hạt không rõ ràng, các hạt kết tụ thành khối, có năng lượng vùng cấm hẹp ($E_g = 2.34$ eV), và có hoạt tính quang xúc tác tốt, khoảng 83.0% MB được loại bỏ sau 180 phút chiếu sáng.

| Nhận | 30.08.2018 |
|------------------------------|------------|
| Được duyệt | 15.02.2019 |
| Công bố | 26.03.2019 |
| | |
| Từ khóa | |
| vật liệu BiVO ₄ , | |
| quang xúc tác phân hủy | |

methylene blue, chiếu xa

ánh sáng khả kiến

® 2019 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Ngày nay, với sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp và gia tăng dân số, ô nhiễm môi trường do các chất hữu cơ gây ra là một trong những vấn đề nghiêm trọng đối với toàn thể nhân loại. Do đó, để đảm bảo cho quá trình phát triển bền vững và hạn chế phát thải các chất gây ô nhiễm môi trường, các giải pháp xử lí chất thải hữu cơ độc hai đang được quan tâm nghiên cứu sâu rộng. Với tình trang thiếu hut năng lượng hiện nay, ánh sáng mặt trời nguồn tài nguyên dồi dào nhất - đáng được mong đợi trong việc xử lí môi trường[1]. Về hướng nghiên cứu này, kĩ thuật quang xúc tác sử dụng vật liệu bán dẫn cung cấp một giải pháp lí tưởng trong khía cạnh chuyển đổi năng lượng mặt trời và loại bỏ chất gây ô nhiễm. Ưu điểm chính của kĩ thuật này là các chất ô nhiễm hữu cơ có thể được chuyển đổi thành CO₂, nước, hoặc các hợp chất vô cơ không nguy hai khác và không gây ô nhiễm thứ cấp[2]. Các nghiên cứu trước đây đã sử dụng Ti O_2 để xử lí các chất gây ô nhiễm môi trường do tính quang xúc tác cao, ôn định hóa học, không độc tính và chi phí thấp. Tuy nhiên, năng lượng vùng cầm của TiO₂ lớn (khoảng 3.2 eV) đã giới hạn ứng dụng thực tế của nó, bởi vì nó chỉ có thể bị kích thích bởi ánh sáng tia cực tím (UV), chỉ chiếm 4% quang phổ mặt trời[3]. Để tân dụng tối đa năng lượng mặt trời, việc phát triển các chất quang xúc tác có thể hoạt động hiệu quả trong vùng ánh sáng nhìn thấy đã trở thành một trong những chủ đề được quan tâm. Gần đây, chất xúc tác quang bán dẫn monoclinic bismuth vanadate (m-BiVO₄) đã thu hút được nhiều quan tâm của các nhà nghiên cứu do không độc hai, chi phí thấp và hoat tính quang xúc tác cao. Với năng lượng vùng cấp hẹp, khoảng 2.4 eV, cho phép hoat động quang xúc tác được hóa trực tiếp dưới ánh sáng nhìn thấy (vùng ánh sáng chiếm 45% quang phổ mặt trời), và nó đã cho thấy hiệu quả quang xúc tác cao trong phân tách nước và phân hủy các chất ô nhiễm[4,5]. Tuy nhiên, do một số đặc tính nội tại bên trong cấu trúc của m-BiVO₄, làm cho vật liệu này có một số hạn chế như khả năng hấp phụ kém, khó di chuyển điện tích đến bề mặt xúc tác và tái tổ hợp các cặp electron-lỗ trống diễn ra lớn, làm giảm hiệu quả quang xúc tác của vật liệu. Với mục đích cải thiện hoạt tính quang xúc tác, các nghiên cứu gần đây đã cho thấy rằng cấu trúc bề mặt của vật liệu đóng một vai trò quan trọng đối với các hoạt động quang xúc tác của chúng bởi vì phản ứng quang xúc tác hoặc chuyển đổi quang điện chỉ diễn ra khi các electron và lỗ trống được tạo ra trên bề mặt[6,7,8].

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, phương pháp tổng hợp vật liệu có mức ảnh hưởng đáng kể đến hình thái, kích thước hạt, bề mặt riêng và cấu trúc tinh thể của vật liệu xúc tác quang hóa dị thể, nó quyết định đến tính hấp phụ và hoạt tính quang hóa của vật liệu[6-9]. Hiện nay, m-BiVO₄ có thể được tổng hợp bằng rất nhiều phương pháp như phương pháp thủy nhiệt[10], phương pháp đồng kết tủa[11],



phương pháp sử dụng vi sóng[12] và phương pháp đốt cháy[13]. Trong trường hợp tổng hợp vật liệu xúc tác bằng phương pháp dung nhiệt, dung môi là yếu tố rất quan trọng liên quan đến quá trình hình thành và phát triển của tinh thể. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp tổng hợp mới trên cơ sở phương pháp dung nhiệt cho việc kiểm soát quá trình tổng hợp BiVO₄. Dung môi như glycerol (GL) có nhiệt độ sôi, độ nhớt, độ phân cực và áp suất hơi bão hòa lớn được lựa chọn để tổng hợp BiVO₄ với mục đích điều khiển cấu trúc và kích thước tinh thể BiVO₄, từ đó nâng cao hoạt tính quang hóa của BiVO₄. Vật liệu sau khi tổng hợp sẽ được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng phân hủy hợp chất hữu cơ độc hại như methylene blue dưới chiếu xạ của đèn LED.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: ammonium metavanadate (NH₄VO₃, \geq 98%) và bismuth(III) nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃.5H₂O, \geq 98.0%) được đặt từ Sigma-Aldrich. Ethanol (CH₃CH₂OH, 99.7%, hóa chất cho phân tích - analytical reagent - AR), glycerol (C₃H₈O₃, 99.0%, AR) 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

BiVO₄ được tổng hợp thông qua phương pháp thủy nhiệt sử dụng glycerol làm dung môi. Qui trình cụ thể như sau: 4mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O được hòa tan trong 40ml dung dịch glycerol, thu được dung dịch 1. Cùng lúc đó, dung dịch thứ 2 được chuẩn bị bằng cách hòa tan 4mmol NH₄VO₃ vào 40ml dung dịch nước nóng. Nhỏ từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1 và khuấy liên tục bằng máy khuấy từ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, độ pH dung dịch NH₄OH và hỗn hợp được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt và gia nhiệt lên 180°C trong các khoảng thời gian khác nhau (t=8, 24 và 36 giờ). Cuối cùng, chất bột màu vàng thu được sau gia nhiệt được nung ở 300°C trong 3 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 Cu K_{α} với tốc độ quét 0.030°/s trong vùng 20 từ 5-80°. Hình thái tinh thể của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM 7401F, Jeol). Tính chất hấp thu ánh sáng của vật liệu được phân tích thông qua phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis-DRS, Shimazu UV-2450) trong vùng số sóng từ 300-900cm⁻¹. 2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa Tạp chí Khoa học & Công nghệ Số 5

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). Quá trình thí nghiệm cụ thể như sau: Xúc tác (100mg) được phân tán trong dung dịch methylene blue (15ppm) với nồng độ xúc tác là 1g/l và khuấy trong bóng tối 60 phút, lấy mẫu 0 phút. Sau đó, chiếu đèn và mẫu được lấy ra theo các khoảng thời gian bằng nhau (30 phút). Dung dịch mẫu sau khi lấy ra được li tâm 7000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ xúc tác. 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 BiVO₄

Cấu trúc tinh thể của BiVO₄ được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X. Khi BiVO₄ được thủy nhiệt ở thời gian khác nhau, các peak nhiễu xạ trên giản đồ XRD của các mẫu đều phù hợp với pha monoclinic scheelite của BiVO₄ (JCPDS no. 01-075-1867) với các peak nhiễu xạ mạnh tại góc $2\theta = 28.9^{\circ}$ cùng với các peak nhiễu xạ yếu bị phân tách tại $2\theta = 18.5^{\circ}$, 35° và 47° . Khi vật liệu được nung ở 300°C trong 3 giờ (tương ứng với các mẫu G-BVO-6-8-180(300), G-BVO-6-24-180(300), G-BVO-6-36-180(300)) vẫn thu được vật liệu với cấu trúc monoclinic scheelite. Tuy nhiên, quan sát thấy có sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể của BiVO₄. Các mẫu sau khi được nung ở nhiệt độ 300°C trong 3 giờ, các peak nhiễu xạ đặc trưng trong cấu trúc monoclinic xuất hiện với cường độ cao. Kết quả này chỉ ra rằng sau khi nung, vật liệu tạo thành với độ tinh thể cao.



Hình 1 Giản đồ XRD của các mẫu $BiVO_4$ được tổng hợp ở thời gian khác nhau: GBVO-6-8-180 (a), GBVO-6-24-180 (b), GBVO-6-36-180 (c), GBVO-6-8-180(300) (d), GBVO-6-24-180(300) (e), GBVO-6-36-180(300) (f).

Hình dạng tinh thể, kích thước hạt và phân bổ hạt của vật liệu được quan sát thông qua ảnh SEM. Hình dạng tinh thể

của vật liệu thu được rất khác nhau khi được thủy nhiệt ở thời gian khác nhau (Hình 2(a,b,c)). Ảnh SEM cho thấy thời gian tổng hợp có ảnh hưởng lớn đến quá trình phát triển tinh thể của vật liệu. Khi thời gian tổng hợp tăng từ 8 giờ đến 36 giờ, hình dạng tinh thể thay đổi từ hình cầu sang hình sao 4 cánh. Ở thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, hình thái bề mặt vật liệu không đồng đều, biên hạt không rõ ràng và các hạt kết tụ thành đám. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây khi sử dụng dung môi hữu cơ tổng hợp $BiVO_4$ [14-16].

Quá trình nung vật liệu ở 300°C trong 3 giờ không làm thay đổi đáng kể hình dạng tinh thể của vật liệu (Hình 2(d,e,f)), ngoại trừ đối với vật liệu được thủy nhiệt ở 180°C trong 24 giờ - Hình 2e, mẫu GBVO-6-24-180(300). Tinh thể GBVO-6-24-180 có dạng khối có kích thước lớn sau khi được nung ở 300°C (GBVO-6-24-180(300)).



Hình 2 Ảnh SEM của các mẫu BiVO₄ được tổng hợp ở thời gian khác nhau: GBVO-6-8-180 (a), GBVO-6-24-180 (b), GBVO-6-36-180 (c), GBVO-6-8-180(300) (d), GBVO-6-24-180(300) (e), GBVO-6-36-180(300) (f).

Khả năng hấp thụ ánh sáng của $BiVO_4$ được nghiên cứu thông qua phương pháp UV-Vis pha rắn. Mẫu $BiVO_4$ trước khi nung (G-BVO-6-24-180) cho dãy hấp thu mạnh trong vùng ánh sáng khả kiến, tuy nhiên bờ hấp thu không rõ ràng. Mẫu $BiVO_4$ sau khi nung (G-BVO-6-24-180(300)) cho thấy độ hấp thu hẹp trong vùng ánh sáng UV và bờ hấp thu nằm trong vùng ánh sáng khả kiến, do đó tính chất quang xúc tác của vật liệu sẽ được tăng cường trong vùng ánh sáng khả kiến (Hình 3A). Năng lượng vùng cấm của BVO-6-24-180(300) (E_g) được xác định bằng đường thẳng tiếp tuyến với đồ thị của hàm Kubelka–Munk $[F(R'_{\infty})hv]^{1/2}$ với năng lượng photon hv tương ứng (Hình 3B). Giá trị năng lượng vùng cấm thu được khoảng 2.34 eV.



Hình 3 (A) Phổ hấp thu UV-Vis và (B) đồ thị biểu diễn $(\alpha hv)^2$ theo năng lượng photon (hv) của G-BVO-6-24-180 (a) và G-BVO-6-24-180(300) (b)



Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu BiVO₄ được thủy nhiệt ở 180°C với thời gian thủy nhiệt khác nhau được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy của methylene blue trong môi trường nước dưới ánh sáng đèn LED (LED color temperature: 6000-6500K; power: 60W; lumens flux: 4800LM). Theo kết quả đánh giá hoạt tính quang xúc tác được thể hiện trong Hình 4A, có thể thấy quá trình nung có ảnh hưởng quan trọng đến hoạt tính quang xúc tác của các mẫu BiVO₄ tổng hợp ở 180°C trong 8 và 24 giờ. Các mẫu được nung cho hiệu quả quang xúc tác tốt hơn so với mẫu BiVO₄ không nung (ngoại trừ mẫu được thủy nhiệt ở 36 giờ). Đối với mẫu thủy nhiệt ở 8 giờ, sau khi nung hiệu quả loại bỏ MB tăng từ 42.2 lên 66.1% sau 3 giờ chiếu sáng. Ảnh hưởng của quá trình nung có thể quan sát rõ hơn ở mẫu sau 24 giờ thủy nhiệt, trước khi nung khoảng 83.9% được loại bỏ thông qua hấp phụ, khả năng hấp phụ của vật liệu giảm đáng kể sau khi nung (khoảng 21.8% MB được hấp phụ sau 1 giờ khuấy trong tối) và khoảng 83.0% được loại bỏ sau 3 giờ chiếu sáng. Đối với mẫu với thời gian thủy nhiệt là 6 giờ, quá trình nung không ảnh hưởng đáng kể đến hoạt tính quang xúc tác của vật liệu và khoảng 68.6% MB được loại bỏ sau sau 3 giờ chiếu sáng.

Sự quang xúc tác phân hủy methylene blue theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận thông qua đường tuyến tính của $\ln(C_0/C_t)$ theo t được biểu diễn trong Hình 4B. Hoạt tính quang xúc tác tăng theo thứ tự sau: G-BVO-6-8-180, G-BVO-6-36-180, G-BVO-6-8-180(300), G-BVO-6-24-180(300) với hằng số tốc độ (k) tương ứng là 2.5×10^{-3} phút⁻¹, 4.9×10^{-3} phút⁻¹, 5.3×10^{-3} phút⁻¹, 5.4×10^{-3} phút⁻¹, 7.7×10^{-3} phút⁻¹.



Hình 4 Hiệu quả phân hủy MB trên mẫu BiVO₄ được tổng hợp ở thời gian khác nhau: GBVO-6-8-180 (a), GBVO-6-24-180 (b), GBVO-6-36-180 (c), GBVO-6-8-180(300) (d), GBVO-6-24-180(300) (e), GBVO-6-36-180(300) (f).

Hình 4C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thu UV-vis của methylene blue theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của mẫu GBVO-6-24-180(300). Khi tăng thời gian chiếu sáng, peak hấp thu cực đại của methylene blue ở bước sóng 664nm giảm dần. Ngoài ra, không có sự tăng đỉnh hấp thu trong vùng UV của methylene blue trong quá trình chiếu xạ, cho thấy phần lớn methylene blue đã bị phân hủy hoàn toàn mà không sinh ra hợp chất trung gian.

4 Kết luận

Công trình nghiên cứu đã chứng minh sự thành công trong việc tổng hợp vật liệu BiVO₄ bằng phương pháp thủy nhiệt

sử dụng glycerol làm dung môi. Kết quả XRD chỉ ra rằng, vật liệu thu được với pha monoclinic scheelite. Hình dạng tinh thể của vật liệu thu được rất khác nhau khi được thủy nhiệt ở thời gian khác nhau. Khi thời gian tổng hợp tăng từ 8 giờ đến 36 giờ, hình dạng tinh thể thay đổi từ hình cầu sang hình sao 4 cánh. Ở thời gian thủy nhiệt là 24 giờ, hình thái bề mặt vật liệu không đồng đều, biên hạt không rõ ràng và các hạt kết tụ thành đám. Vật liệu được tổng hợp ở 24 giờ và nung ở 300°C cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất, khoảng 83.0% MB được loại bỏ sau 3 giờ chiếu sáng, mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực xử lí chất màu gây ô nhiễm môi trường.

Tài liệu tham khảo

1. Xiaobo Chen, Samuel S. Mao (2006), Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, Chemical Reviews, 107, 2891-2959.

2. Rakshit Ameta, Suresh C Ameta, Photocatalysis: principles and applications, CRC Press, 2017,

3. Kazuhito Hashimoto, Hiroshi Irie, Akira Fujishima (2005), TiO2Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44, 8269-8285.

4. Shigeru Kohtani, Masaya Koshiko, Akihiko Kudo, Kunihiro Tokumura, Yasuhito Ishigaki, Akira Toriba, Kazuichi



Hayakawa, Ryoichi Nakagakia (2003), Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO4 photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator, Applied Catalysis B: Environmental, 46, 573-586.

5. Debora Ressnig, Roman Kontic, Greta R. Patzke (2012), Morphology control of BiVO4 photocatalysts: pH optimization vs. self-organization, Materials Chemistry and Physics, 135, 457-466.

6. Yongfu Sun, Changzheng Wu, Ran Long, Yang Cui, Shudong Zhang, Yi Xie (2009), Synthetic loosely packed monoclinic BiVO(4) nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature, Chemical Communications, 30, 4542-4454.

7. Ae Ran Limt, Sung Ho Choht, Min Su Jang (1995), Prominent ferroelastic domain walls in BiV04 crystal, Journal of Physics: Condensed Matter, 7, 7309-7323.

8. Akihiko Kudo, Keiko Omori, Hideki Kato (1999), A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlledand Highly Crystalline BiVO4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties, Journal of the American Chemical Society, 121, 11459-11467.

9. Guangcheng Xi, Jinhua Ye (2010), Synthesis of bismuth vanadate nanoplates with exposed {001} facets and enhanced visible-light photocatalytic properties, Chemical Communications, 46, 1893-1895.

10. Zhenxuan Zhao, Hongxing Dai, Jiguang Deng, Yuxi Liu, Chak Tong Au (2013), Effect of sulfur doping on the photocatalytic performance of BiVO4 under visible light illumination, Chinese Journal of Catalysis, 34, 1617-1626.

11. A. Martínez-de la Cruz,U. M. García Pérez (2010), 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, 135-141.

12. Wei Liu, Lixin Cao, Ge Su, Haisong Liu, Xiangfei Wang, Lan Zhang (2010), Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO4 particles with hollow structure and its photocatalytic property, Ultrasonics sonochemistry, 17, 669-674.

13. Long Chen, Xiaohong Yu, Junxia Wang, Kun Xu, Dawei Meng, Xiuling Wu (2015), Effects of citric acid and urea on the structural and morphological characteristics of BiVO4 synthesized by the sol–gel combustion method, J Sol-Gel Sci Technol, 76, 562-571.

14. Mandi Han, Ting Sun, Pei Yun Tan, Xiaofeng Chen, Ooi Kiang Tan, Man Siu Tse (2013), m-BiVO4@γ-Bi2O3 coreshell p-n heterogeneous nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic performance, RSC Advances, 3, 24964.

15. Weirong Zhao, Yan Wang, Yong Yang, Jing Tang, Yanan Yang (2012), Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO4 heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties, Applied Catalysis B: Environmental, 115-116, 90-99.

16. Lang Chen, Qiang Zhang, Rui Huang, Shuang-Feng Yin, Sheng-Lian Luo, Chak-Tong Au (2012), Porous peanut-like Bi2O3-BiVO4 composites with heterojunctions: one-step synthesis and their photocatalytic properties, Dalton Transactions, 41, 9513-9518.

Synthesis of BiVO4 by solvothermal method using glycerol solvent and its photocatalytic activity under visible light irradiation

Nguyen Huu Vinh, Nong Xuan Linh, Cao Dai Vu, Duy Trinh Nguyen*

Nguyen Tat Thanh Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University, $^{*} \rm ndtrinh@ntt.edu.vn$

Abstract In this study, BiVO₄ was successfully synthesized by solvothermal method using glycerol solvent. The materials were characterized by modern analytical methods such as XRD, SEM and UV-Vis DRS. XRD results show that the material is made up of high monoclinic phase composition of BiVO₄. In addition, SEM images show that solvothermal time has a significant effect on crystal formation and crystal morphology of the material. When the synthesis time increases from 8h to 36h, the crystal shape changes from a sphere to a 4-pointed star shape. At solvothermal time of 24 hours and calcined at 300°C, the resulting material has an unclear grain boundary, the particles agglomerate into blocks with a narrow band gap energy ($E_g = 2.34 \text{ eV}$), and have good photocatalytic activity, with about 83.0% MB removed after 180 minutes of irradiation.

Keywords BiVO₄ material, photocatalysis, methylene blue degradation, visible light irradiation

