

Nghiên cứu tổng hợp BiVO_4 bằng tác nhân khử thiourea và ứng dụng cho phản ứng phân hủy methylene blue sử dụng ánh sáng nhìn thấy

Nguyễn Hữu Vinh¹, Cao Đại Vũ², Nông Xuân Linh², Nguyễn Duy Trinh^{1,*}

¹Viện Kỹ thuật Công nghệ cao, Đại học Nguyễn Tất Thành

²Khoa Công nghệ Sinh học và Môi trường, Đại học Nguyễn Tất Thành

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, BiVO_4 được tổng hợp thành công thông qua phương pháp đồng kết tủa. Vật liệu được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như XRD, SEM, Raman và UV-Vis DRS. Kết quả XRD và Raman cho thấy vật liệu được tạo thành với thành phần pha monoclinic của BiVO_4 cao. Quá trình xử lý nhiệt có ảnh hưởng quan trọng đến hình thái và kích thước tinh thể của BiVO_4 : mẫu được nung ở 400°C và 500°C tinh thể có dạng hạt, kích thước dưới $1\mu\text{m}$; khi nhiệt độ nung là 600°C , vật liệu tạo thành có hình thái tinh thể dạng hạt với biên hạt không rõ ràng và các hạt kết tụ thành mảng có kích thước lớn với các khe hở được tạo thành giữa các hạt. Vật liệu tạo thành có năng lượng vùng cấm hẹp, giá trị E_g của các mẫu BiVO_4 nằm trong khoảng 2.11-2.29eV. Quá trình xử lý nhiệt có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác của mẫu BiVO_4 tổng hợp sử dụng thiourea, hoạt tính quang xúc tác tốt nhất đạt được với mẫu nung ở 600°C , khoảng 98.93% MB được loại bỏ sau 240 phút chiếu sáng. Trong khi mẫu BiVO_4 tổng hợp không sử dụng thiourea và nung ở 600°C , chỉ khoảng 85.54% MB được loại bỏ.

Nhận 30.08.2018
Được duyệt 16.11.2018
Công bố 25.12.2018

Từ khóa
quang xúc tác, ánh sáng
khả kiến, phân hủy
methylene blue, BiVO_4 .

© 2018 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Giới thiệu

Vật liệu Bismuth vanadate (BiVO_4) gần đây đã được nghiên cứu sâu rộng bởi các nhà nghiên cứu trên thế giới. Vật liệu này được sử dụng như chất xúc tác mới trong lĩnh vực quang xúc tác do có các ưu điểm về chi phí tổng hợp vật liệu thấp, không độc, ổn định hóa học tốt và độ rộng vùng cấm hẹp (khoảng 2.4eV so với RHE)[1,2]. Các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra rằng BiVO_4 cho hiệu suất quang xúc tác tuyệt vời trong quá trình phân tách nước và oxy hóa các hợp chất hữu cơ độc hại[3,4]. Mặc dù hiệu quả tạo cặp electron và lỗ trống bởi quang cao do sở hữu năng lượng vùng cấm hẹp, nhưng do đặc tính chuyển điện tích kém và bề mặt hấp phụ kém nên dẫn đến quá trình tái tổ hợp của các electron và lỗ trống dư thừa lớn, do đó dẫn đến kết quả là hoạt tính quang hóa của BiVO_4 bị hạn chế. Để cải thiện hiệu quả phân tách các cặp electron-lỗ trống sinh ra bởi ánh sáng đến bề mặt xúc tác nhằm mang lại hiệu quả phản ứng xúc tác quang hóa cao, các nhà nghiên cứu đã đề xuất nhiều biện pháp như: (1) kiểm soát cấu trúc tinh thể, hình thái tinh thể và mặt tinh thể[5]; (2) hình thành liên kết p-n và thiết lập một vùng tương tác điện bên trong mở rộng từ vật liệu

bán dẫn loại n (BiVO_4) tới vật liệu bán dẫn loại p[6]; (3) hình thành cấu trúc đa pha monoclinic-tetragonal của BiVO_4 [7]. Trong đó, hoạt tính quang hóa của vật liệu được tăng cường theo hướng tổng hợp vật liệu với kiểm soát hình thái tinh thể đã mang lại hiệu quả cao; là hướng nghiên cứu thu hút nhiều quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới, không chỉ đối với vật liệu bán dẫn nói chung, mà còn cho vật liệu xúc tác quang hóa BiVO_4 nói riêng[3].

Theo nghiên cứu của các nhà khoa học đã công bố trước đó, nồng độ chất phản ứng và môi trường dung dịch (như giá trị pH, tác dụng của anions) có ảnh hưởng quan trọng đến hình thái của tinh thể trong dung dịch. Ví dụ, sự thay đổi nhỏ của các yếu tố ảnh hưởng (như giá trị pH, nhiệt độ, chất phản ứng) sẽ ảnh hưởng đến sự tăng trưởng tinh thể BiVO_4 và kết quả là các hình thái tinh thể như sợi nano[8], tấm nano[9], thanh micro, cấu trúc hình elip[10], và nhiều hình thái tinh thể khác nhau được tạo thành[4]. Do đó, nghiên cứu bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt vào dung dịch phản ứng nhằm điều khiển quá trình phát triển tinh thể có thể giúp chúng ta thiết kế chất xúc tác lý tưởng. Với mục đích này, gần đây, các nhà nghiên cứu đã sử dụng urê trong quá trình tổng hợp vật liệu BiVO_4 . Urê có thể kiểm soát sự

kết tủa của cation bằng cách tạo ra các ion hydroxit trong dung dịch một cách từ từ thông qua sự thủy phân. Vì vậy, sự thủy phân chậm của urê làm tăng từ từ giá trị pH của dung dịch phản ứng và cung cấp một giải pháp đặc biệt cho kiểm soát quá trình phát triển tinh thể [11,12]. Bên cạnh urê, thioure (CS(NH₂)₂) cũng cho phản ứng thủy phân tạo thành NH₃ [13]. NH₃ sẽ tham gia vào quá trình điều chỉnh pH của dung dịch phản ứng, vì vậy sẽ góp phần vào việc kiểm soát quá trình phát triển tinh thể của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, thioure sẽ được sử dụng như chất phản ứng và đóng vai trò hoạt động như urê trong kiểm soát quá trình phát triển tinh thể của BiVO₄ và ứng dụng vật liệu làm xúc tác cho phản ứng phân hủy methylene blue dưới tác nhân ánh sáng đèn LED.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: ammonium metavanadate (NH₄VO₃, ≥ 98%) và bismuth(III) nitrate pentahydrate (Bi(NO₃)₃·5H₂O, ≥ 98.0%) được đặt từ Sigma-Aldrich. Nitric acid (HNO₃, 65-68%, hóa chất cho phân tích (analytical reagent, AR)), ethanol (CH₃CH₂OH, 99.7%, AR) và methylene blue được đặt từ Xilong Chemical, Trung Quốc. Thiourea (CH₄N₂S, 99.8%, Prolabo, Pháp) và 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 đồng kết tủa. Cụ thể như sau: 20mmol Bi(NO₃)₃·5H₂O được hòa tan trong 200ml dung dịch HNO₃ (2M), thu được dung dịch A. Cùng lúc đó, 20mmol NH₄VO₃ vào 200ml dung dịch nước nóng, thu được dung dịch B. Trộn hai dung dịch ở trên với nhau và khuấy liên tục bằng máy khuấy từ để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Tiếp theo, thiourea (62.5mmol) được thêm vào hỗn hợp trên và được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt lên 85°C trong 15 giờ. Cuối cùng, chất bột màu vàng thu được sau gia nhiệt được nung ở nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ. Các điều kiện nung khác nhau bao gồm: không nung, 400°C, 500°C, 600°C và 700°C (nung trong môi trường khí O₂, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút) và được kí hiệu tương ứng T-BVO-85 (không nung), T-BVO-400, T-BVO-500, T-BVO-600, và T-BVO-700.

Để đánh giá ảnh hưởng của thioure đến hoạt tính quang xúc tác của BiVO₄, chúng tôi tiến hành tổng hợp BiVO₄ bằng phương pháp đồng kết tủa không sử dụng thioure với các điều kiện tổng hợp tương tự đối với mẫu có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất (mẫu được nung ở 600°C trong 3 giờ) và được ký hiệu: BVO-600.

2.3 Phương pháp đánh giá cấu trúc vật liệu

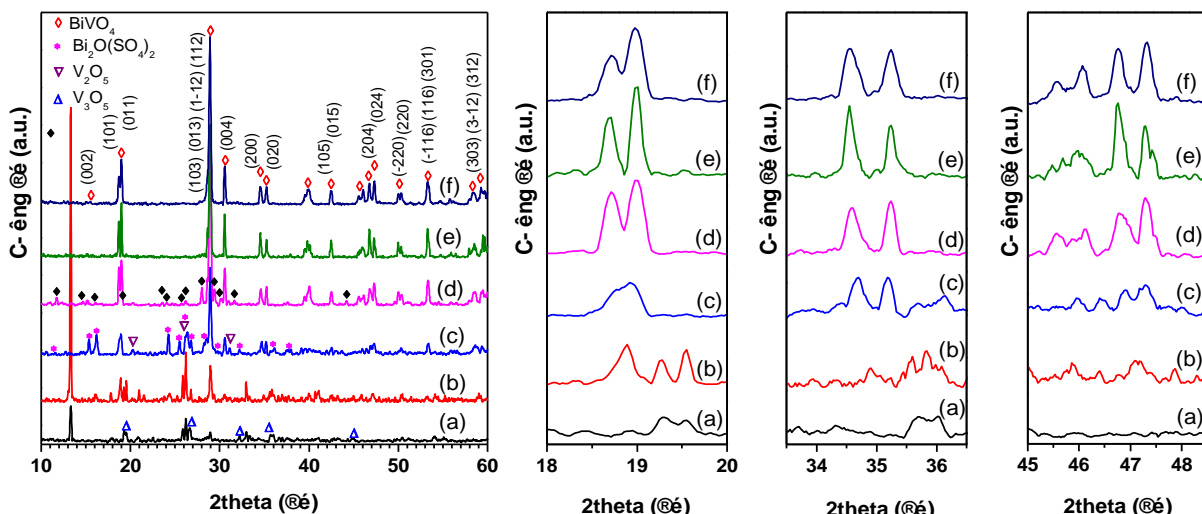
Cấu trúc tinh thể được đánh giá thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction, XRD) trên máy D8 Advance Bruker, sử dụng nguồn kích thích Cu K_α với tốc độ quét 0.030°/s trong vùng 2θ từ 5-80°. Hình thái tinh thể và phân bố hạt được phân tích sử dụng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) trên thiết bị JSM 7401F (Jeol). Sự hiện diện của các nhóm chức và pha được phân tích trên phổ kế Raman của hãng HORIBA Jobin Yvon với bước sóng kích thích 633nm. Tính chất hấp thụ ánh sáng của vật liệu được nghiên cứu thông qua phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-Vis-DRS) trên máy Shimadzu UV-2450.

2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính quang hóa

Quá trình đánh giá hoạt tính xúc tác quang hóa của BiVO₄ cụ thể như sau: Các mẫu xúc tác (100mg) được phân tán trong methylene blue (15ppm) với nồng độ xúc tác là 1g/l khuấy trong bóng tối 60 phút, lấy mẫu 0 phút. Tiếp theo, dung dịch được chiếu đèn và lấy mẫu ra theo thời gian (30 phút lấy mẫu một lần). Các mẫu sau khi lấy ra được li tâm 7000 vòng/phút trong 5 phút để loại bỏ các chất rắn. Nồng độ của chất màu được xác định trên máy UV-vis (Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer) tại bước sóng 664nm.

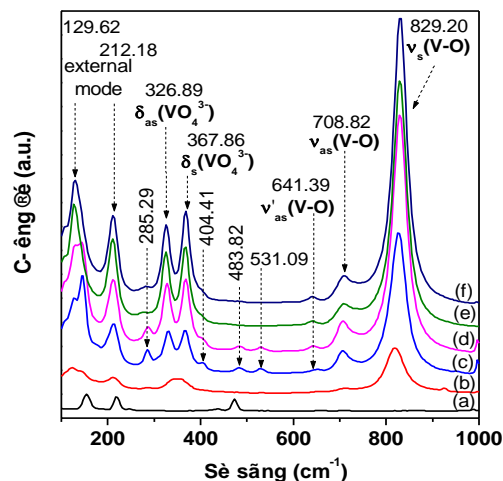
3 Kết quả và thảo luận

Hình 3.1 cho thấy giản đồ XRD của các mẫu BiVO₄ tổng hợp ở điều kiện khác nhau. Khi BiVO₄ được tổng hợp không sử dụng thiourea, các peak nhiễu xạ trên giản đồ XRD điều phù hợp với pha monoclinic của BiVO₄ (JCPDS no. 01-075-1867) với các peak nhiễu xạ mạnh tại góc 2θ = 28.9° cùng với các peak nhiễu xạ yếu bị phân tách tại 2θ = 18.5°, 35° và 47°. Khi BiVO₄ được tổng hợp sử dụng thiourea và nhiệt độ nung tăng từ 400°C lên 700°C (tương ứng với các mẫu T-BVO-85, T-BVO-400, T-BVO-500, T-BVO-600 và T-BVO-700) quan sát thấy có sự thay đổi trong cấu trúc tinh thể và pha của vật liệu. Các mẫu được nung ở nhiệt độ dưới 700°C, trên giản đồ XRD của vật liệu, ngoài các peak nhiễu xạ đặc trưng trong cấu trúc monoclinic còn xuất hiện peak nhiễu xạ yếu tại góc 2θ = 24.4° đặc trưng cho pha tetragonal, bismuth oxide sulfate (Bi₂O(SO₄)₂, JCPDS no. 01-078-2087), shcherbinaite (V₂O₅, JCPDS no. 00-041-1426) và vanadium oxide (V₃O₅, JCPDS no. 01-071-0039). Kết quả này chỉ ra rằng, BiVO₄ được nung ở nhiệt độ dưới 700°C tạo thành vật liệu composite gồm BiVO₄ với cấu trúc hỗn hợp của 2 pha gồm monoclinic và tetragonal và các oxide của bismuth và vanadium. Theo kết quả XRD, BiVO₄ tinh khiết với cấu trúc đơn pha monoclinic được tạo thành ở nhiệt độ nung 700°C.



Hình 3.1 Giản đồ XRD của các mẫu BiVO_4 với điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) T-BVO-85, (b) T-BVO-400, (c) T-BVO-500, (d) T-BVO-600, (e) T-BVO-700, (f) BVO-600.

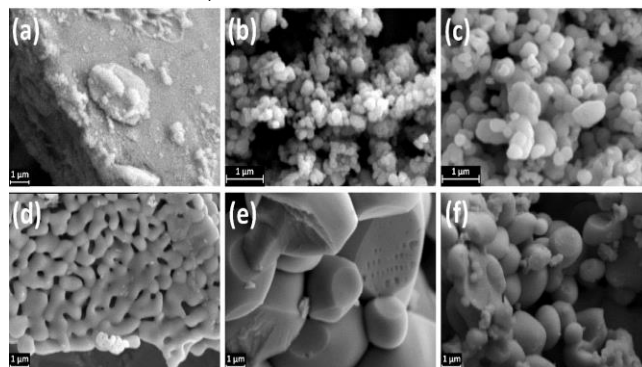
Để nghiên cứu thành phần hóa học và các liên kết có trong cấu trúc vật liệu, vật liệu được tiến hành phân tích bằng phương pháp phổ Raman. Kết quả Raman (Hình 3.2) cho thấy rằng các mẫu BiVO_4 (ngoại trừ T-BVO-85) có các dao động đặc trưng trong cấu trúc tinh thể monoclinic [14]. Ngoài ra, từ phổ Raman của các mẫu BiVO_4 được nung ở 500 và 600°C, quan sát thấy xuất hiện các peak dao động đặc trưng của các liên kết trong cấu trúc V_2O_5 như: dao động kéo giãn (δ) của liên kết V=O tại 285 và 404 cm^{-1} , dao động kéo giãn của cầu nối V-O-V (oxy phối trí 2) tại 484 cm^{-1} và dao động biến dạng (ν) của liên kết V-O (oxy phối trí 3) tại 531 cm^{-1} . [15] Kết quả này cho thấy, các mẫu được nung ở 500 và 600°C tạo thành vật liệu composite gồm BiVO_4 và V_2O_5 và phù hợp với kết quả XRD.



Hình 3.2 Phổ Raman của các mẫu BiVO_4 với điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) T-BVO-85, (b) T-BVO-400, (c) T-BVO-500, (d) T-BVO-600, (e) T-BVO-700, (f) BVO-600.

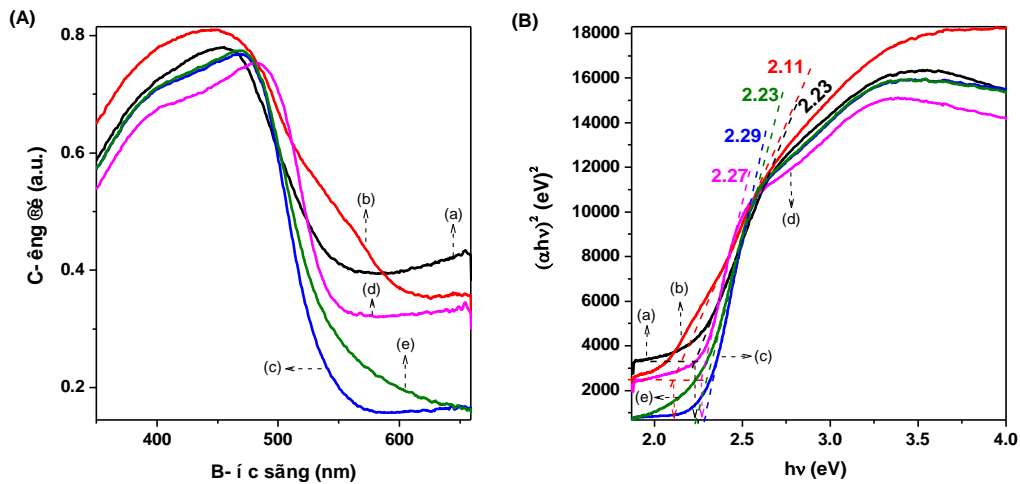
BiVO_4 tổng hợp không sử dụng thiourea và nung ở 600°C tinh thể có dạng hạt và kích thước khoảng 1 μm . Đối với

BiVO_4 tổng hợp sử dụng thiourea, mẫu không nung không có hình dạng xác định. Sau khi được nung ở 400°C và 500°C, tinh thể có dạng hạt, kích thước dưới 1 μm và kích thước hạt trở nên lớn hơn với sự gia tăng nhiệt độ nung (Hình 3.3c). Khi nhiệt độ nung tăng lên 600°C, vật liệu tạo thành có hình thái tinh thể dạng hạt với biên hạt không rõ ràng và các hạt kết tụ thành mảng có kích thước lớn với các khe hở được tạo thành giữa các hạt. Khi được nung ở 700°C, vật liệu tạo thành với tinh thể chủ yếu là các hạt không đều, kích thước khoảng 2 μm . Rõ ràng, việc xử lý nhiệt có ảnh hưởng quan trọng đến hình thái và kích thước tinh thể của BiVO_4 .



Hình 3.3 Ảnh SEM của các mẫu BiVO_4 với điều kiện tổng hợp khác nhau: (a) T-BVO-85, (b) T-BVO-400, (c) T-BVO-500, (d) T-BVO-600, (e) T-BVO-700, (f) BVO-600.

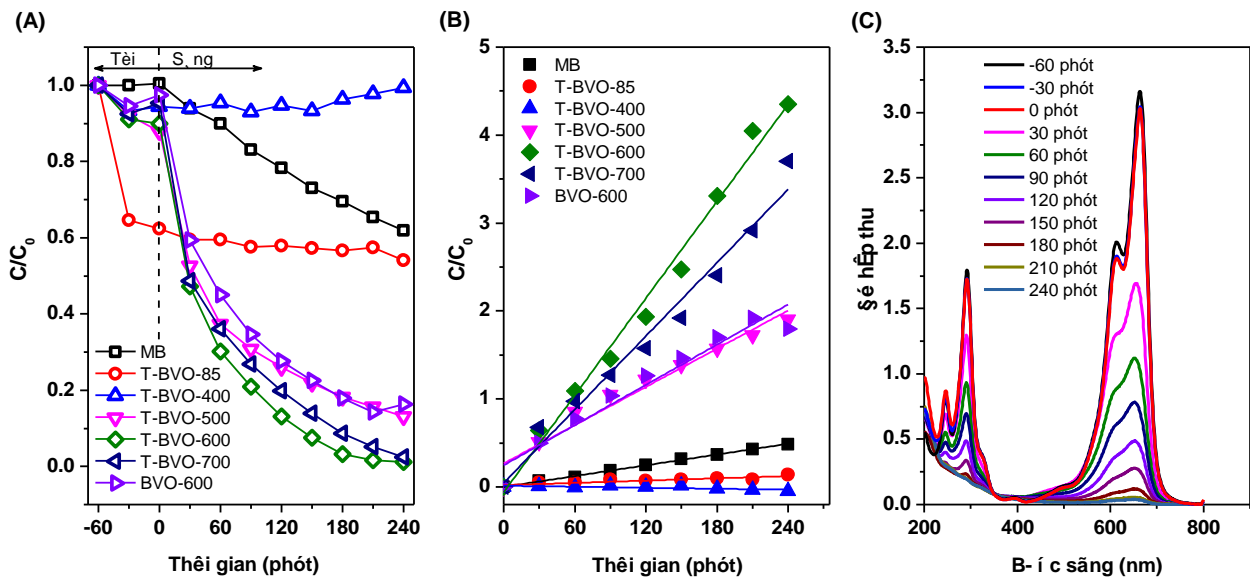
Tất cả các mẫu BiVO_4 đều cho thấy độ hấp thụ hẹp trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Năng lượng vùng cấm của các mẫu BiVO_4 có thể được ước tính từ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo năng lượng photon ($h\nu$) (Hình 3.4b). Giá trị E_g của các mẫu BiVO_4 được xác định là 2.23eV (T-BVO-400), 2.11eV (T-BVO-500), 2.29eV (T-BVO-600), 2.27eV (T-BVO-700), 2.23eV (BVO-600).



Hình 3.4 Phổ UV-Vis DRS của BiVO_4 và đồ thị $(\alpha hv)^2$ theo $h\nu$ (B): (a) T-BVO-400, (b) T-BVO-500, (c) T-BVO-600, (d) T-BVO-700, (e) BVO-600.

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu BiVO_4 với điều kiện tổng hợp khác nhau được đánh giá thông qua phản ứng quang xúc tác phân hủy của methylene blue trong dung dịch 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 3.5, trên các mẫu BiVO_4 tổng hợp sử dụng thiourea, các mẫu được nung cho thấy hiệu suất quang xúc tác tốt hơn so với mẫu BiVO_4 không nung (ngoại trừ mẫu được nung ở 400°C). Sau 240 phút chiếu sáng, khoảng 46.02% methylene blue được loại bỏ đối với mẫu BiVO_4 ban đầu không nung; tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ methylene blue có thể đạt tới 87.13%, 98.93%, và 97.57% sau khi mẫu được nung ở 500, 600, và 700°C , tương ứng. Kết quả cho thấy rằng, quá trình nung có thể tăng cường hoạt tính quang

xúc tác của mẫu BiVO_4 tổng hợp sử dụng thiourea, và mẫu nung ở 600°C có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Đối với mẫu BiVO_4 tổng hợp không sử dụng thiourea và nung ở 600°C , chỉ khoảng 85.54% methylene blue được loại bỏ. Sự quang xúc tác phân hủy methylene blue theo thời gian tuân theo động học bậc nhất, như được xác nhận bởi đường tuyến tính của $\ln(C_0/C)$ theo t được biểu diễn trong Hình 3.5B. Hoạt tính quang xúc tác trên các mẫu T-BVO-X (X là nhiệt độ nung) tăng theo thứ tự sau: T-BVO-400, T-BVO-500, T-BVO-700, T-BVO-600 với hằng số tốc độ (k) tương ứng là $1.881 \times 10^{-7} \text{ phút}^{-1}$, $7.240 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, $13.90 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$, $18.37 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$. Hằng số tốc độ (k) của BVO-600 là $7.620 \times 10^{-3} \text{ phút}^{-1}$ nhỏ hơn so với hằng số tốc độ phản ứng của T-BVO-600.



Hình 3.5 Hiệu quả loại bỏ MB trên các mẫu xúc tác T-BVO-X.

Hình 3.5C cho thấy sự thay đổi trong phổ hấp thụ UV-vis của methylene blue theo thời gian chiếu sáng khi có sự hiện diện của T-BVO-600. Khi tăng thời gian chiếu sáng, peak hấp thụ cực đại của methylene blue ở bước sóng 664nm giảm dần. Ngoài ra, không có sự tăng đỉnh hấp thụ 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

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu m-BiVO₄ bằng phương pháp đồng kết tủa dưới sự hiện diện của thiourea. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của nhiệt nung đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của vật liệu cũng được chúng tôi nghiên

cứu. Kết quả chỉ ra rằng, mẫu được nung ở 400°C và 500°C tinh thể có dạng hạt, kích thước dưới 1µm; khi nhiệt độ nung là 600°C, vật liệu tạo thành có hình thái tinh thể dạng hạt với biên hạt không rõ ràng và các hạt kết tụ thành mảng có kích thước lớn với các khe hở được tạo thành giữa các hạt. Vật liệu được nung ở 600°C cho hoạt tính quang xúc tác cao nhất, khoảng 98.93% MB được loại bỏ sau 240 phút chiếu sáng, mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực xử lý chất màu gây ô nhiễm môi trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Nguyễn Tất Thành trong đề tài mã số 2018.01.07.

Tài liệu tham khảo

1. Saimi Tokunaga, Hideki Kato, Akihiko Kudo (2001), Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties, *Chemistry of Materials*, 13, 4624-4628.
2. A. Malathi, J. Madhavan, Muthupandian Ashokkumar, Prabhakarn Arunachalam (2018), A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, *Applied Catalysis A: General*, 555, 47-74.
3. Akihiko Kudo, Keiko Omori, Hideki Kato (1999), 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, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 11459-11467.
4. Huu Vinh Nguyen, Tran Van Thuan, Sy Trung Do, Duy Trinh Nguyen, Dai-Viet N. Vo, Long Giang Bach (2018), High Photocatalytic Activity of Oliver-Like BiVO₄ for Rhodamine B Degradation under Visible Light Irradiation, *Applied Mechanics and Materials*, 876, 52-56.
5. Rengui Li, Fuxiang Zhang, Donge Wang, Jingxiu Yang, Mingrun Li, Jian Zhu, Xin Zhou, Hongxian Han, Can Li (2013), Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄, *Nature communications*, 4, 1432.
6. Jing Cao, Chunchun Zhou, Haili Lina, Benyan Xua, Shifu Chen (2013), Surface modification of m-BiVO₄ with wide band-gap semiconductor BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 284, 263-269.
7. Osmando F. Lopes, Kele T. G. Carvalho, André E. Nogueira, Waldir Avansi, Caue Ribeiro (2016), Controlled synthesis of BiVO₄ photocatalysts: Evidence of the role of heterojunctions in their catalytic performance driven by visible-light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 87-97.
8. Jianqiang Yu, Akihiko Kudo (2005), Hydrothermal Synthesis of Nanofibrous Bismuth Vanadate, *Chemistry Letters*, 34, 850-851.
9. Li Zhang, Dairong Chen, Xiuling Jiao (2006), Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2668-2673.
10. Yongfu Sun, Changzheng Wu, Ran Long, Yang Cui, Shudong Zhang, Yi Xie (2009), Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature, *Chemical Communications*, 4542-4544.
11. Jianqiang Yu, Akihiko Kudo (2006), Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO₄, *Advanced Functional Materials*, 16, 2163-2169.

Research on synthesis of BiVO_4 using thiourea as reducing agent, and their application for the photocatalytic degradation of Methylene blue under visible light irradiation

Nguyen Huu Vinh¹, Cao Dai Vu², Nong Xuan Linh², Nguyen Duy Trinh^{1,*}

¹NTT Institute of Hi-Technology, Nguyen Tat Thanh University

²Faculty of Biotechnology and Environment, Nguyen Tat Thanh University

*ndtrinh@ntt.edu.vn

Abstract In this study, BiVO_4 was synthesized successfully through co-precipitation method. Materials were characterized by advanced physical analysis methods, such as XRD, SEM, Raman and UV-Vis DRS. The XRD and Raman results shown that the material was made up of the high monoclinic phase of BiVO_4 . Thermal processing had an important influence on the morphology and crystallinity of BiVO_4 : samples were calcined at 400°C and 500°C granular crystals, less than 1 μm in size; when the calcined temperature was 600°C, the forming material had granular crystalline form with insignificant granular boundaries and particles were deposited into large plates with openings formed between the particles. The E_g value of BiVO_4 samples was in the range of 2.11-2.29eV. The heat treatment can enhance the photocatalytic activity of the BiVO_4 , the best photocatalytic activity obtained with the calcined at 600°C (about 98.93% MB removed after 240 minutes of lighting). While the BiVO_4 sample was synthesised without thiourea and calcined at 600°C, only 85.54% MB was removed.

Keywords photocatalysis, visible light, methylene blue degradation, BiVO_4 .