

TỔNG HỢP VẬT LIỆU XÚC TÁC QUANG COMPOSITE AgI/BiVO₄ NHẪM ỨNG DỤNG PHÂN HỦY CÁC CHẤT HỮU CƠ Ô NHIỄM

Đến tòa soạn 9-10-2019

Mai Hùng Thanh Tùng

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TPHCM, Việt Nam

**Trần Hải Yến, Trần Thị Thu Phương, Trương Thanh Tâm, Cao Văn Hoàng,
Đặng Nguyên Thoại, Nguyễn Tấn Lâm, Trương Công Đức, Nguyễn Thị Diệu Cẩm**

Trường Đại học Quy Nhơn

Nguyễn Thị Phương Lệ Chi, Phạm Thanh Đồng

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

SUMMARY

SYNTHESIS OF AgI/BiVO₄ COMPOSITE PHOTOCATALYST APPLYING FOR THE TREATMENT OF POLLUTED ORGANIC COMPOUND

In this paper, AgI/BiVO₄ composites were fabricated by solid-phase synthesis method. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) and Scanning electron microscope (SEM). The photocatalytic properties of obtained materials were investigated by the degradation of tetracycline hydrochloride (TC) under visible light irradiation. The degradation conversation of TC had gotten to about 75,58% in AgI/BiVO₄ mass ratio of 20% (ABV-2) after reaction 2 hours. AgI/BiVO₄ composites were more active than AgI and BiVO₄, the improved photocatalytic activity of AgI/BiVO₄ can be attributed to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs. A possible photocatalytic mechanism is proposed.

Keywords: AgI, BiVO₄, visible light, photocatalytic activity, tetracycline hydrochloride, recombination.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ dựa trên quá trình oxy hóa tiên tiến đang được nghiên cứu rộng rãi hiện nay. Trong đó, quá trình oxy hóa xúc tác quang hóa dị thể đang nhận được nhiều sự quan tâm do sử dụng ánh sáng mặt trời, một nguồn nguyên liệu dồi dào có sẵn trong tự nhiên và có khả năng oxy hóa nhiều hợp chất hữu cơ một cách không chọn lọc [1].

Trong thời gian gần đây, BiVO₄ đã thu hút được sự chú ý rất lớn của nhiều nhà khoa học trên thế giới do tính chất quang xúc tác của nó dưới ánh sáng khả kiến, và được kỳ vọng sẽ là một trong những chất bán dẫn có thể thay thế TiO₂. Vật liệu BiVO₄ có năng lượng vùng cấm

khoảng 2,4 eV và thường được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [2], [3], có thể được dùng riêng lẻ hoặc kết hợp với các hợp chất khác như CdS, g-C₃N₄, ZnO, WO₃, ZnFe₂O₄, FeVO₄, V₂O₅, α-Fe₂O₃, .. để tạo thành hệ vật liệu lai ghép có hoạt tính quang xúc tác cao bằng các phương pháp như thủy nhiệt, siêu âm, ngâm tẩm, kết tủa và nhiệt pha rắn [4-6].

Bên cạnh đó, vật liệu AgI được biết đến là một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm nhỏ (khoảng 2,78 eV) và có khả năng hoạt động tốt trong vùng ánh sáng khả kiến nên có tiềm năng ứng dụng làm chất xúc tác quang trong xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường. Tuy nhiên, nhược điểm cố hữu của các vật liệu AgI, BiVO₄ nói riêng và các vật liệu xúc tác quang

có năng lượng vùng cấm hẹp nói chung là sự tái tổ hợp nhanh của các cặp electron và lỗ trống quang sinh nên hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu này không thực sự cao. Để nâng cao hiệu quả quang xúc tác của các vật liệu AgI, BiVO₄, nhiều nghiên cứu lai ghép chúng với các chất bán dẫn khác như WO₃, TiO₂, ZnO, BiMoO₄,..., đã được thực hiện nhằm tăng hiệu quả dẫn truyền electron và lỗ trống trong hệ vật liệu bán dẫn, điều này làm giảm sự tái tổ hợp của chúng và dẫn đến làm tăng hiệu quả quang xúc tác để xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng nhìn thấy [7-10].

Trong nghiên cứu này, để khắc phục nhược điểm của từng vật liệu riêng lẻ, vật liệu AgI được lai ghép với vật liệu BiVO₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm nhằm thu được vật liệu lai ghép có hoạt tính quang xúc tác cao, ứng dụng phân hủy chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1 Tổng hợp vật liệu BiVO₄

Dung dịch 1 được chuẩn bị với 5 mmol Bi(NO₃)₃.5H₂O, hòa tan hoàn toàn trong 10 mL axit nitric, khuấy liên tục trong 30 phút. Dung dịch 2 được chuẩn bị với 5 mmol NH₄VO₃ đem hòa tan hoàn toàn trong 60 mL nước nóng ở 80 °C. Dung dịch 2 được trộn vào dung dịch 1, đem siêu âm trong 20 phút và khuấy trong 30 phút. Sau khi hình thành dung dịch huyền phù màu vàng, điều chỉnh độ pH đến 9 bằng dung dịch NH₃.

Hỗn hợp bột nhão được khuấy liên tục trong 2 giờ ở điều kiện phòng, đem thủy nhiệt trong bình Teflon 150 mL ở nhiệt độ 140 °C được duy trì trong 20 giờ. Bột nhão thu được đem ly tâm, rửa bằng nước cất hai lần và ethanol, sấy khô trong không khí ở 60 °C trong 12 giờ. Mẫu bột sau khi sấy đem nung ở 600 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút, thu được vật liệu BiVO₄ [11].

2.1.2. Tổng hợp vật liệu AgI

0,25 mmol AgNO₃ và 0,25 mmol KI được cho vào hai cốc chứa 20 mL nước cất. Sau đó, 0,1 g

axit citric và PVP được thêm vào cốc chứa dung dịch AgNO₃. Tiếp tục cho từ từ từng giọt dung dịch KI vào dung dịch AgNO₃ trong điều kiện khuấy liên tục. Hỗn hợp dung dịch được khuấy trong 2 giờ, sau đó ly tâm. Kết tủa thu được đem rửa sạch với nước và ethanol khoảng 5 lần, cuối cùng sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ, thu được vật liệu AgI.

2.1.3. Tổng hợp vật liệu composite AgI/BiVO₄

Cho 0,5 gam bột AgI điều chế ở trên vào cốc chứa 100 mL ethanol, tiến hành siêu âm trong 15 phút để thu được hỗn hợp dung dịch. Tiếp tục thêm 0,5 gam BiVO₄ vừa điều chế được ở trên vào cốc theo tỉ lệ khối lượng AgI:BiVO₄ xác định, tiếp tục siêu âm trong 30 phút để có sự phân tán đồng nhất và tiếp tục khuấy trong 24 giờ. Sau khi cho bay hơi ethanol, sản phẩm đem sấy khô, tiến hành nung ở nhiệt độ 300 °C trong 2 giờ thu được vật liệu composite AgI/BiVO₄. Các sản phẩm composite AgI/BiVO₄ thu được kí hiệu theo tỉ lệ khối lượng là ABV-1x, với x là tỉ lệ khối lượng của AgI/BiVO₄ (x = 5; 10; 20 và 30%).

2.2. Đặc trưng vật liệu

Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán từ ngoại – khả kiến (3101PC Shimadzu). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (JEOL JSM-6500F).

2.3. Thí nghiệm phân hủy TC

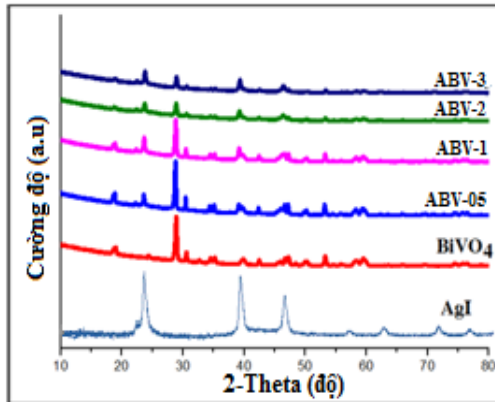
Cho 0,1 g xúc tác và 200 mL dung dịch TC 10 mg/L vào cốc 250 mL, dùng giấy bạc bọc kín cốc sau đó khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 2 giờ để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng. Gỡ giấy bạc và tiếp tục khuấy đều cốc ở dưới điều kiện ánh sáng đèn led (220V - 30W). Sau thời gian nhất định, dung dịch TC được lấy đem ly tâm (tốc độ 6000 vòng/phút trong 15 phút), nồng độ TC còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 355 nm trên máy UV – Vis (CE-2011).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng vật liệu

Để xác định các hợp phần trong vật liệu AgI,

BiVO₄ và các vật liệu composite tổng hợp ABV-05, ABV-1, ABV-2, ABV-3. Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.



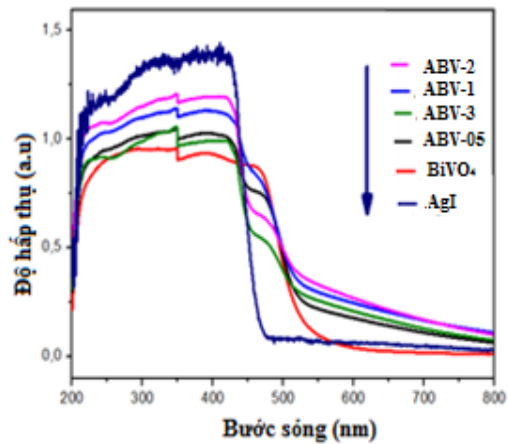
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu BiVO₄; AgI; và các composite ABV-05 ; ABV-1 ; ABV-2 ; ABV-3

Từ kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1 của các mẫu vật liệu cho thấy, đối với giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu AgI xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở 2θ bằng 23,7°; 39,2° và 46,3° tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), ngoài ra còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí lần lượt bằng 56,8° ; 62,3° ; 71,2° và 76,2° tương ứng với các mặt tinh thể (102), (110), (103), (112) đặc trưng cho sự tồn tại của tinh thể AgI (theo thẻ chuẩn: JCPDS: 09-0374) [12].

Đối với giản đồ XRD của mẫu BiVO₄ tổng hợp, xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng có cường độ mạnh nhất ở vị trí 2θ = 28,9° tương ứng với mặt tinh thể (121), hai đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn ở vị trí 18,5° và 30,54° tương ứng với mặt tinh thể (011) và (040). Bên cạnh đó còn có sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp (theo thẻ chuẩn JCPDS: 75-2480) ở các vị trí 34,51°; 48,43°; 54,20°; 60,21° tương ứng với các mặt tinh thể (200); (024); (116); (026) [13], [14]. Trong khi đó,

trên giản đồ XRD của các vật liệu composite ABV-05, ABV-1, ABV-2, ABV-3 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu AgI và BiVO₄, điều này chứng tỏ vật liệu composite AgI/BiVO₄ đã được điều chế thành công.

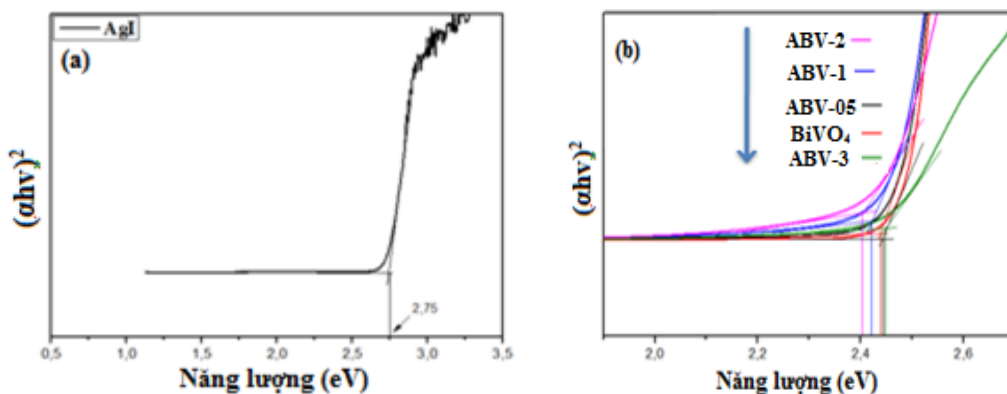
Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của các hợp phần riêng lẻ AgI, BiVO₄ và các vật liệu composite, các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ UV-Vis mẫu rắn, kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Phổ UV-Vis mẫu rắn của vật liệu AgI, BiVO₄ và các composite ABV-05, ABV-1, ABV-2, ABV-3

Kết quả ở Hình 2 cho thấy, phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu BiVO₄ và AgI có đỉnh và bờ hấp thụ đều nằm ở vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả này cũng chỉ ra rằng cực đại và bờ hấp thụ của các mẫu vật liệu composite tổng hợp đều có sự dịch chuyển dài hấp thụ về vùng ánh sáng khả kiến mạnh hơn so với vật liệu BiVO₄ và AgI riêng lẻ. Đặc biệt, mẫu ABV-2 có bờ hấp thụ ở vùng ánh sáng khả kiến mạnh hơn so với vật liệu composite khác (Hình 2).

Năng lượng vùng cấm của các vật liệu AgI, BiVO₄ và các composite ABV-1x được xác định dựa vào đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$, kết quả được trình bày ở Hình 3 và Bảng 1.



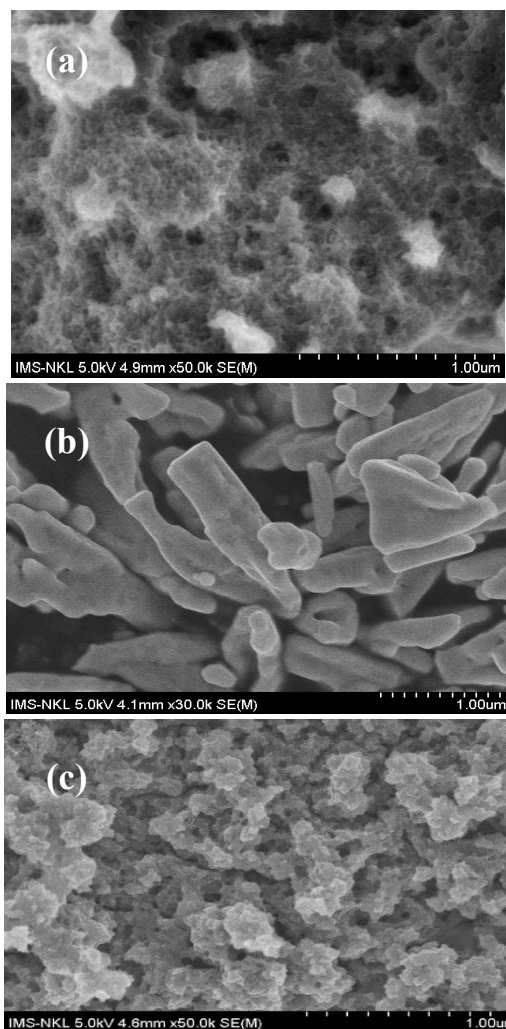
Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của vật liệu AgI (a) BiVO_4 và các composite ABV-05, ABV-1, ABV-2, ABV-3 (b)

Kết quả giá trị năng lượng vùng cấm ở Bảng 1 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu BiVO_4 và AgI theo phương pháp Kubelka-Munk lần lượt là 2,46 và 2,75 eV, mẫu vật liệu composite ABV-2 có năng lượng vùng cấm bằng 2,40 eV, nhỏ hơn so với vật liệu AgI và BiVO_4 riêng lẻ và nhỏ nhất trong số các composite tổng hợp, điều này cho phép dự đoán hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite ABV-2 trong vùng ánh sáng khả kiến là cao hơn so với vật liệu ABV-05, ABV-1 và ABV-3, hứa hẹn tiềm năng xúc tác quang phân hủy tốt các chất hữu cơ ô nhiễm trong môi trường nước dưới nguồn bức xạ mặt trời tự nhiên của vật liệu ABV-2.

Bảng 1. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu AgI, BiVO_4 và các composite ABV-05, ABV-1, ABV-2, ABV-3

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
AgI	2,75
BiVO_4	2,46
ABV-05	2,45
ABV-1	2,45
ABV-2	2,40
ABV-3	2,44

Hình ảnh bề mặt ngoài của mẫu vật liệu AgI, BiVO_4 và composite ABV-2 được quan sát bằng phương pháp SEM, kết quả được trình bày ở Hình 4.



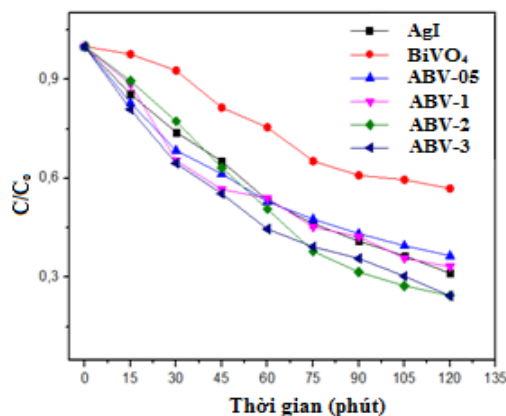
Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu AgI (a), BiVO_4 (b) và composite ABV-2 (c)

Từ kết quả SEM ở Hình 4 cho thấy, vật liệu AgI tổng hợp gồm các hạt ở dạng hình cầu, kích thước ở vào khoảng 30 nm và có xu hướng kết

dính lại với nhau thành từng cụm, vật liệu BiVO₄ tổng hợp thu được ở dạng hình bầu dục, các hạt kém đồng đều. Trong khi đó, vật liệu composite ABV-2 tổng hợp gồm các hạt kết dính lại với nhau thành từng cụm nhỏ, bề mặt khá đồng đều, kích thước hạt trung bình khoảng 50 nm.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu AgI, BiVO₄ và các composite tổng hợp, thí nghiệm phân hủy TC được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa TC được trình bày ở Hình 5.



Hình 5: Sự phụ thuộc C/C_0 của TC theo thời gian phản ứng trên các vật liệu AgI, BiVO₄, composite ABV-1x

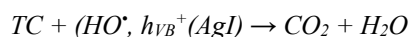
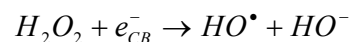
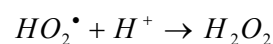
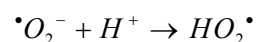
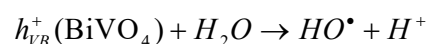
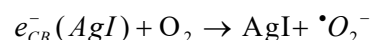
Kết quả ở Hình 5 cho thấy, các vật liệu composite AgI/BiVO₄ tổng hợp đều có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy. Trong đó, vật liệu ABV-2 và ABV-3 thể hiện hoạt tính quang xúc tác phân hủy TC gần như nhau và cao hơn các composite còn lại. Cụ thể, sau 120 phút xử lý, vật liệu ABV-2 và ABV-3 đều có hiệu suất chuyển hóa TC bằng 75,58%, còn vật liệu ABV-05 và ABV-1 đạt hiệu suất lần lượt là 62,47% và 65,83%.

Khi so sánh hiệu suất phân hủy TC của vật liệu composite ABV-2 với vật liệu AgI (68,78%) và vật liệu BiVO₄ (43,74%) cho thấy, hiệu suất phân hủy TC của composite ABV-3 là cao hơn so với vật liệu BiVO₄ và AgI. Điều này có thể được giải thích nhờ sự có mặt của AgI trong composite đã làm giảm sự tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh trên vật liệu BiVO₄, dẫn đến hoạt tính quang xúc tác của composite cao hơn so với vật liệu BiVO₄ và AgI riêng lẻ. Vật liệu ABV-05 có hoạt tính quang xúc tác thấp nhất trong bốn vật liệu composite khảo sát. Điều này được giải thích, do lượng AgI trong hợp phần composite ABV-05 là thấp nhất so với các vật liệu composite

tổng hợp còn lại, nên chỉ làm gia tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu cao hơn so với hợp phần BiVO₄ riêng lẻ. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite tăng khi lượng AgI/BiVO₄ tăng từ 5 đến 20% và có xu hướng giảm nhẹ khi tỉ lệ này lớn hơn 20% (Hình 5).

3.6. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên vật liệu composite AgI/BiVO₄

Vật liệu AgI có năng lượng vùng cấm hẹp, dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy, các electron quang sinh của AgI sẽ nhảy từ vùng dẫn lên vùng hóa trị. Do thế khử ở vùng dẫn của AgI (-0,56 V) [15-16], là âm hơn thế khử của cặp O₂/O₂^{•-} nên các electron quang sinh ở vùng dẫn của AgI sẽ tham gia phản ứng với O₂ hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu tạo ra O₂^{•-}, là tác nhân chính oxy hóa phân tử hữu cơ thông qua các quá trình trung gian. Một phần các e_{CB}⁻ sẽ di chuyển sang vùng dẫn của BiVO₄, làm giảm sự tái tổ hợp của các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh. Mặt khác, BiVO₄ với năng lượng vùng cấm hẹp (2,4 eV) nên dưới ánh sáng thích hợp, các electron cũng sẽ nhảy lên vùng dẫn để lại các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị, các h_{VB}⁺(BiVO₄) có thể oxy hóa trực tiếp H₂O tạo thành HO[•] nhờ sự phù hợp về thế ở vùng hóa trị của BiVO₄ (+2,84 V), là dương hơn thế oxy hóa của cặp H₂O/ HO[•] (+2,38 V) [17], tác nhân HO[•] sẽ oxy hóa các chất hữu cơ ô nhiễm. Quá trình tái tổ hợp của electron quang sinh và lỗ trống quang sinh được hạn chế tối đa do quá trình di chuyển của các electron quang sinh trong vật liệu composite. Các quá trình có thể diễn ra như sau:



4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite AgI/BiVO₄ bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm. Vật liệu composite AgI/BiVO₄ tổng hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh hơn so với từng hợp phần AgI và BiVO₄ riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC trên xúc tác BiVO₄, AgI và AgI/BiVO₄ cho thấy, hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu composite AgI/BiVO₄ đạt 75,58% sau 120

phát xử lý, giá trị này cao hơn so với hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu BiVO₄ trong vùng ánh sáng khả kiến do hạn chế sự tái tổ hợp của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh trong vật liệu composite.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục & Đào tạo dưới đề tài cấp Bộ mã số B2019-DQN-562-04.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Ameta and S. C. Ameta, "Photocatalysis Principles and Applications", *Photocatalysis*, 17–34, (2016).
2. B. Cheng, W. Wang, L. Shi, J. Zhang, J. Ran, and H. Yu, "One-Pot Template-Free Hydrothermal Synthesis of Monoclinic BiVO₄ Hollow Microspheres and Their Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity", *Int. J. of Photoenergy*, 2012, 28–33 (2012).
3. Y. Jing Lia, Xihua Dub, Zhiqiang Zhou, "Hydrothermal Synthesis And Visible-light Photocatalytic Activity Of SnS₂/TiO₂ Composite Nanoflakes", *Environ. Chem. Sci.*, 115–119 (2016).
4. F.Q. Zhou, J.C. Fan, Q.J. Xu, Y.L. Min, "BiVO₄ nanowires decorated with CdS nanoparticles as Z-scheme photocatalyst with enhanced H₂ generation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 77-83 (2017).
5. M.F.R. Samsudin, S. Sufian, B.H. Hameed, "Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of BiVO₄-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology", *A review, Journal of Molecular Liquids*, 268, 438-459 (2018).
6. R. Chen, C. Zhu, J. Lu, J. Xiao, Y. Lei, Z. Yu, "BiVO₄/α-Fe₂O₃ catalytic degradation of gaseous benzene: Preparation, characterization and photocatalytic properties", *Appl. Surf. Sci.*, 427, 141-147 (2017).
7. J. Xie, Y. Cao, D. Jia, Y. Li, K. Wang, and H. Xu, "In situ solid-state fabrication of hybrid AgCl/AgI/AgIO₃ with improved UV-to-visible photocatalytic performance", *Sci. Rep.*, 7 (1), 1–11 (2017).
8. L. Kong, X. Zhang, C. Wang, J. Xu, X. Du, L. Li, "Ti³⁺ defect mediated g-C₃N₄/TiO₂ Z-scheme system for enhanced photocatalytic redox performance", *Applied Surface Science*, 448, 288-296 (2018).
9. Z. Song, Y. He, "Novel AgCl/Ag/AgFeO₂ Z-scheme heterostructure photocatalyst with

enhanced photocatalytic and stability under visible light", *Applied Surface Science*, 420, 911-918 (2017).

10. Z. Wang, X. Xu, Z. Si, L. Liu, Y. Liu, Y. He, R. Ran, D. Weng, "In situ synthesized MoS₂/Ag dots/Ag₃PO₄ Z-scheme photocatalysts with ultrahigh activity for oxygen evolution under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, 450, 441-450 (2018).

11. 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).

12. Z. Jiao, Z. Liu, and Z. Ma, "Rodlike AgI/Ag₂Mo₂O₇ Heterojunctions with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity", *ACS Omega*, 4 (5), 7919–7930 (2019).

13. Gao, Yunxia Huang, Yu Li, Yan Zhang, Qian Cao, Jun ji Ho, Wingkei Lee, Shun Cheng, "Plasmonic Bi/ZnWO₄ Microspheres with Improved Photocatalytic Activity on NO Removal under Visible Light", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4 (12), 6912–6920 (2016).

14. Y. Sun, Y. Xie, C. Wu, S. Zhang, and S. Jiang, "Aqueous Synthesis of Mesostructured BiVO₄ Quantum Tubes with Excellent Dual Response to Visible Light and Temperature", *Nano Res.*, 3 (9), 620–631 (2010).

15. J. Yi, L. Huang, H. Wang, H. Yu, and F. Peng, "AgI/TiO₂ nanobelts monolithic catalyst with enhanced visible light photocatalytic activity", *J. Hazard. Mater.*, 284, 207–214 (2015).

16. L. Yang, M. Gao, B. Dai, X. Guo, Z. Liu, and B. Peng, "Synthesis of spindle-shaped AgI/TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic performance", *Appl. Surf. Sci.*, 386, 337–344 (2016).

17. X. X. Deqiang Zhao, Wenwen Wang, Wenjuan Zong, Shimin Xiong, Qian Zhang, Fangying Ji, "Synthesis of Bi₂S₃/BiVO₄ Heterojunction with a One-Step Hydrothermal Method Based on pH Control and the Evaluation of Visible-Light Photocatalytic Performance", *Materials (Basel)*, 1–15 (2017).