TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE $Ag_3VO_4/BiVO_4$ CÓ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CAO TRONG VÙNG ÁNH SÁNG KHẢ KIẾN

Đến tòa soạn 9-10-2019

Mai Hùng Thanh Tùng
Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TPHCM, Việt Nam
Đinh Thị Hồng Vân, Nguyễn Tấn Lâm, Trương Thanh Tâm, Nguyễn Thị Thu Phương, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Văn Lượng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm
Trường Đại học Quy Nhơn
Nguyễn Thị Phương Lệ Chi, Phạm Thanh Đồng, Nguyễn Minh Phương, Nguyễn Văn Nội
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học quốc gia Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESIS OF $Ag_3VO_4/BiVO_4$ COMPOSITE WITH HIGH VISIBLE LIGHT PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

$Ag_3VO_4/BiVO_4$ composites with different $Ag_3VO_4/BiVO_4$ mass ratios were prepared. The crystal phase, optical properties, element composition and morphology,of the $Ag_3VO_4/BiVO_4$ composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet–visible absorption spectroscopy (UV-vis), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Scanning electron microscope (SEM). The result indicated that these obtained composites were more active than Ag_3VO_4 and $BiVO_4$ in photodegradation of aqueous tetracycline hydrochloride (TC) under visible light irradiation. $Ag_3VO_4/BiVO_4$ with an $Ag_3VO_4/BiVO_4$ mass ratio of 20% showed the highest photocatalytic activity. The improved photocatalytic activity of $Ag_3VO_4/BiVO_4$ can be attributed to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs. A possible photocatalytic mechanism is proposed.

Keywords**:** *Ag_3VO_4, $BiVO_4$, visible light, photodegradation, tetracycline hydrochloride , separation.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhiều chất xúc tác bán dẫn có khả năng hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến như Ag_3VO_4, AgI, g-C_3N_4, $BiVO_4$, MoS_2,… [1-5] đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Trong số đó, Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ được biết đến như là những chất bán dẫn quan trọng, đã thu hút nhiều sự chú ý trong việc ứng dụng làm chất xúc tác quang phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm và phân tách nước trong vùng ánh sáng khả kiến [6-7]. Ag_3VO_4 có nhiều lợi thế như có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,0 eV) khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến và đặc biệt có thế khử ở vùng dẫn phù hợp để khử O_2 thành gốc $O_2^{\bullet-}$ [1]. Bên cạnh đó, $BiVO_4$ với năng lượng vùng cấm khoảng 2,4 eV cũng đã thu hút được sự chú ý lớn và được kỳ vọng sẽ là một trong những chất có thể thay thế TiO_2 do hoạt tính quang xúc tác của nó cao dưới ánh sáng nhìn thấy, quy trình điều chế đơn giản, thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, điểm đáng lưu ý là $BiVO_4$ chỉ có thế oxi hóa ở vùng hóa trị phù hợp để oxi hóa nước thành gốc $HO^{\bullet}$ – là một tác nhân oxi hóa mạnh các chất hữu cơ khó phân hủy [8-10]. Tuy nhiên, Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ đều có nhược điểm cố hữu là tốc độ tái tổ hợp nhanh các cặp điện tử và lỗ trống quang sinh, dẫn đến hiệu suất quang xúc tác không cao. Để khắc phục nhược

điểm này của vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$, nhiều nghiên cứu hiện nay về vật liệu này là tập trung chủ yếu vào việc biến tính chúng nhằm tạo ra các vật liệu composite như tổ hợp chúng với các chất bán dẫn khác: Ag_3VO_4/AgI, Ag_3VO_4/Bi_2WO_6 [2, 6], $BiVO_4/\alpha$-Fe_2O_3, $BiVO_4$/P25, $BiVO_4/V_2O_5$, $Ag/C_3N_4/BiVO_4$,… [11-14]. Kết quả phân hủy các chất hữu cơ ô nhiễm trên các vật liệu composite trên cho thấy, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu composite vượt trội hơn nhiều so với vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ riêng lẻ.

Để khắc phục nhược điểm của từng vật liệu riêng lẻ, trong nghiên cứu này, vật liệu Ag_3VO_4 được lai ghép với $BiVO_4$ để tạo ra một hệ vật liệu composite thế hệ mới có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1. Tổng hợp vật liệu $BiVO_4$

Cho 5 mmol $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ 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 ºC) 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 ºC trong 20 giờ. Mẫu thu được đem ly tâm, rửa bằng etanol và nước khử ion, sấy khô trong không khí ở 60 ºC trong 12 giờ, nung ở nhiệt độ 600 ºC trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 ºC/phút thu được vật liệu $BiVO_4$ [14].

2.1.2. Tổng hợp vật liệu Ag_3VO_4

Cho 0,174 gam $AgNO_3$ tan hoàn toàn trong 150 mL nước cất có nhỏ 1 giọt axít HNO_3 và khuấy liên tục trong 60 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm từ từ dung dịch NaOH 5M vào hỗn hợp trên để điều chỉnh độ pH của dung dịch là 10. Sau đó, lấy 0,04 gam NH_4VO_3 hòa tan trong 20 mL nước cất đưa vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Mẫu thu được đem sản phẩm đi ly tâm và rửa kết tủa bằng nước cất. Sấy khô sản phẩm ở 60 ºC trong 24 giờ, thu được vật liệu Ag_3VO_4.

2.1.3. Tổng hợp vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$

Lấy một lượng $BiVO_4$ cốc chứa 20 mL nước cất, đem siêu âm trong 20 phút. Sau đó cho một lượng Ag_3VO_4 vào hỗn hợp trên theo tỉ lệ khối lượng Ag_3VO_4 : $BiVO_4$ xác định. Hỗn hợp thu được đem siêu âm trong 20 phút để có sự phân tán đồng nhất và khuấy dung dịch trên trong 7 giờ ở điều kiện thiếu ánh sáng. Sản phẩm sau khi khuấy đem li tâm, rửa sạch bằng nước nhiều lần và sấy khô tại nhiệt độ 60 ºC trong 12 giờ, thu được vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$, mẫu vật liệu thu được ký hiệu AB-x, với x là tỉ lệ khối lượng Ag_3VO_4: $BiVO_4$ (x = 5; 10; 20; 30%).

2.2. Đặc trưng vật liệu

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).

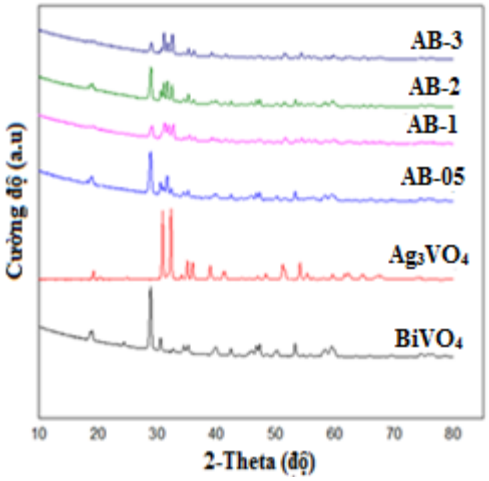
2.3. Thí nghiệm phân hủy TC

Cho 0,04 g xúc tác và 80 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 90 phút để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng. Gỡ giấy bạc và tiếp tục khuấy đều cốc hở dưới điều kiện ánh sáng đèn led (220V - 30W). Sau thời gian tương ứng 15; 30; 45; 60; 75; 90 và 105 phút, mẫu được 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

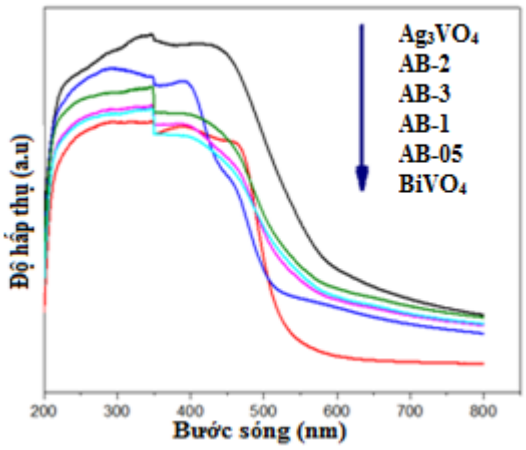
Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp, các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3 được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được trình bày ở Hình 1.



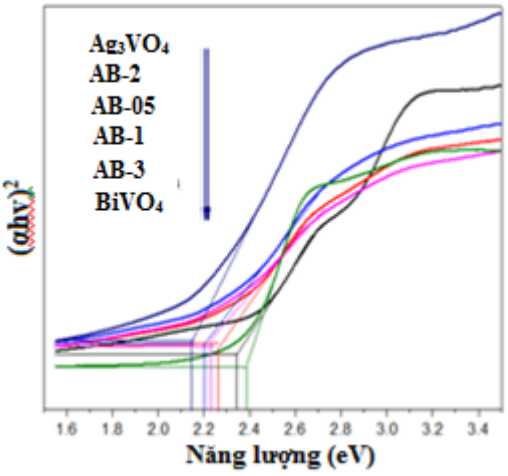
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 1 của các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3 cho thấy, trên giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Ag_3VO_4, xuất hiện đỉnh có cường độ mạnh tại góc nhiễu xạ 31,0°; 32,4° và các đỉnh có cường độ thấp hơn ứng với Ag_3VO_4 ở dạng cấu trúc pha tinh thể monoclinic (theo thẻ chuẩn JCPDS 45-0543) [15]. Đối với giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $BiVO_4$ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ ở khoảng 2θ bằng 28,82° và 30,6° lần lượt tương ứng với mặt tinh thể (112) và (004), một số đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn ở vị trí 34,51°; 48,43°; 54,20° và 60,21° lần lượt tương ứng với mặt tinh thể (002), (024), (116), (026) đặc trưng cho sự tồn tại của $BiVO_4$ (Theo JCPDS: 019-1291) [10]. Trong khi đó, trên giản đồ XRD của các vật liệu composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$, điều này chứng tỏ vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ đã được điều chế thành công.

Để đánh giá khả năng hấp thụ bức xạ của các hợp phần riêng lẻ Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3, các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis mẫu rắn, kết quả được trình bày ở Hình 2.



Hình 2. Phổ hấp thụ UV-Vis của các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các vật liệu composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3



Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các vật liệu composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3

Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis mẫu rắn cho thấy, vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ đều có khả năng hấp thụ bức xạ ánh sáng vùng khả kiến với giá trị năng lượng vùng cấm theo phương pháp Kubelka-Munk lần lượt là 2,12 và 2,37 eV (Hình 3 và Bảng 1).

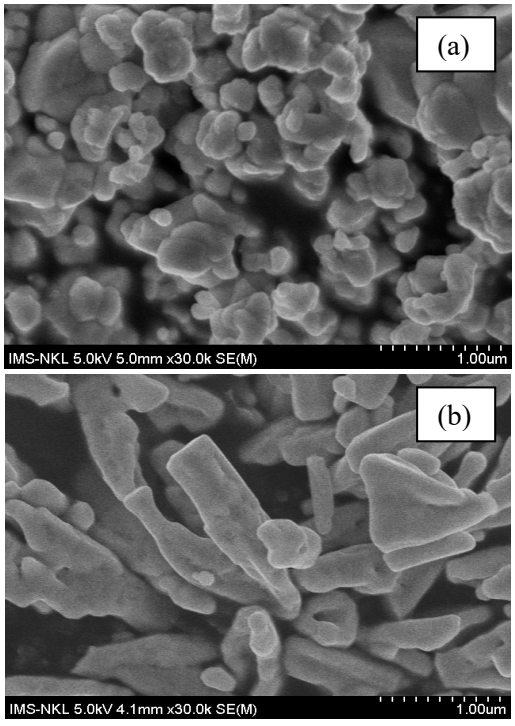
So với vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$, các vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ tổng hợp đều có bờ hấp thụ ánh sáng khả kiến mạnh hơn các hợp phần $BiVO_4$ nhưng yếu hơn Ag_3VO_4, tuy nhiên sự kết hợp hai vật liệu riêng lẻ hứa hẹn sẽ làm giảm sự tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống

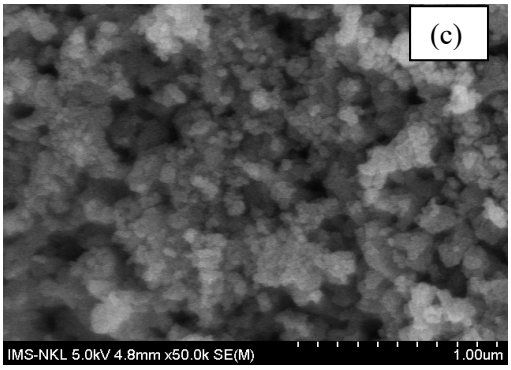
quang sinh. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy, giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu composite tổng hợp được hầu như giảm so với năng lượng vùng cấm của vật liệu $BiVO_4$. Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm, cho phép dự đoán vật liệu composite tổng hợp được có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác hiệp trợ của cả hai hợp phần Ag_3VO_4 và $BiVO_4$.

Bảng 1. Năng lượng vùng cấm của các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các vật liệu composite AB-05, AB-1, AB-2, AB-3

Vật liệu	Năng lượng vùng cấm (eV)
Ag_3VO_4	2,12
$BiVO_4$	2,37
AB-05	2,27
AB-1	2,25
AB-2	2,20
AB-3	2,22

Ảnh vi cấu trúc của vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và composite AB-2 điều chế, được đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét. Kết quả được trình bày ở Hình 4.



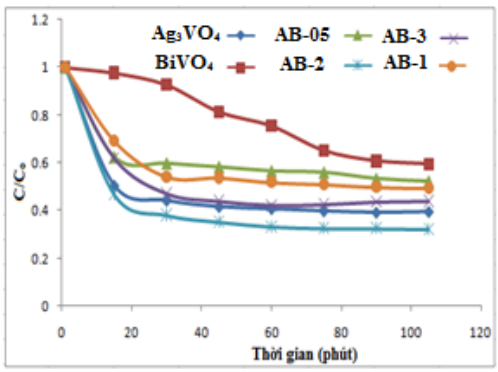


Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu Ag_3VO_4 (a), $BiVO_4$ (b) và composite AB-2 (c)

Từ ảnh SEM của mẫu vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và composite AB-2 tổng hợp cho thấy, các hạt Ag_3VO_4 có dạng hình cầu, không đều, co cụm lại với nhau. Vật liệu $BiVO_4$ có hình trụ dài không đều, nằm rời rạc. Đối với vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ tổng hợp gồm các hạt Ag_3VO_4 đã phủ lên các hạt $BiVO_4$ thành các tấm có dạng hình thoi. Điều này cho thấy, cần có sự nghiên cứu về dung môi phân tán các chất trong quá trình điều chế các hợp chất riêng lẻ cũng như vật liệu composite.

3.2. Hoạt tính quang xúc tác

Để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và các composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ tổng hợp được, 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_o của TC theo thời gian chiếu sáng trên các vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và AB-05, AB-1, AB-2, AB-3

Kết quả ở Hình 5 chỉ ra rằng, khi so sánh hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu composite

$Ag_3VO_4/BiVO_4$ tổng hợp với vật liệu Ag_3VO_4, $BiVO_4$ riêng lẻ thì vật liệu composite tổng hợp ở tỉ lệ khối lượng $Ag_3VO_4/BiVO_4$ 20% (AB-2) có hoạt tính phân hủy TC cao hơn so với vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ riêng lẻ và cao nhất so với các vật liệu composite trong vùng khảo sát. Cụ thể, sau 105 phút xử lý thì hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu vật liệu AB-2 đạt 67,87%, còn các vật liệu $BiVO_4$, Ag_3VO_4, AB-05, AB-1, AB-3 đạt hiệu suất lần lượt là 43,74%; 47,94%; 56,25% và 50,64%. Điều này được giải thích là do tốc độ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu AB-2 thấp hơn so với các vật liệu composite ở các tỉ lệ $Ag_3VO_4/BiVO_4$ khác dẫn đến tăng hoạt tính quang xúc tác. Kết quả thu được cũng chỉ ra rằng, tỉ lệ khối lượng $Ag_3VO_4/BiVO_4$ trong vật liệu composite là một yếu tố quan trọng cần phải khảo sát để tổng hợp được vật liệu xúc tác quang có hoạt tính cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

3.3. Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$

Do cả vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ đều có năng lượng vùng cấm hẹp nên bị kích hoạt bởi ánh sáng trong vùng nhìn thấy. Khi chiếu ánh sáng trong vùng nhìn thấy thì có sự kích hoạt làm phân tách cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$. Các điện tử từ vùng hóa trị Ag_3VO_4 chuyển đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O_2 hòa tan trong nước sinh ra gốc $O_2^{\bullet-}$ ngay tại vùng dẫn của Ag_3VO_4, một phần điện tử từ vùng dẫn của Ag_3VO_4 sẽ di chuyển đến vùng dẫn của $BiVO_4$. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của $BiVO_4$ bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và sau đó chuyển xuống vùng hóa trị Ag_3VO_4. Do đó, 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 giữa hai vật liệu lai ghép Ag_3VO_4 và $BiVO_4$. Lỗ trống ở vùng hóa trị của $BiVO_4$ phản ứng với H_2O tạo ra gốc $HO^{\bullet}$. Cơ chế phản ứng có thể mô tả như sau:

$Ag_3VO_4 + hv \rightarrow e_{CB}^- (Ag_3VO_4) + h_{VB}^+ (Ag_3VO_4)$

$BiVO_4 + hv \rightarrow e_{CB}^- (BiVO_4) + h_{VB}^+ (BiVO_4)$

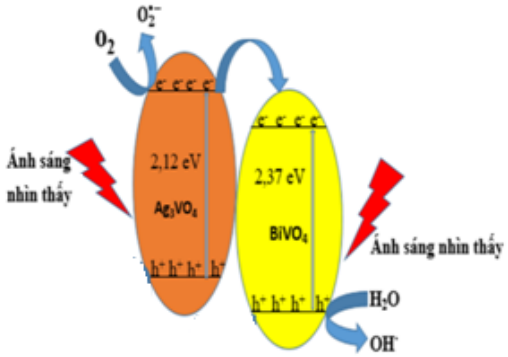
$e_{CB}^- (Ag_3VO_4) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$

$O_2^{\bullet-} + 2\,H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$

$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\bullet} + OH^-$

$h_{VB}^+ (BiVO_4) + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+$

$TC + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H_2O$



Hình 6. Cơ chế xúc tác quang của vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp siêu âm. Vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến so với từng hợp phần Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC trên xúc tác Ag_3VO_4, $BiVO_4$ và $Ag_3VO_4/BiVO_4$ cho thấy, hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu composite $Ag_3VO_4/BiVO_4$ đạt 67,87% sau 105 phút xử lý, giá trị này cao hơn so với hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu Ag_3VO_4 và $BiVO_4$ 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. Konta, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, “Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates”, *Physical Chemistry Chemical Phys*ics, 14 -3061 (2003).

2. J. Zhang and Z. Ma, “Ag_3VO_4/AgI composites for photocatalytic degradation of dyes and tetracycline hydrochloride under visible light”, *Mater. Lett*, 216, 216 – 219 (2018).

3. J. M. Hu, W. D. Cheng, S. P. Huang, D. Wu, Z. Xie, "First-principles modeling of nonlinear optical properties of C_3N_4 polymorphs", *Applied Physics Letters*, 89, 261117 – 261119 (2006).

4. M. Yan, Y. Wu, Y. Yan, X. Yan, F. Zhu, Y. Hua, and W. Shi, "Synthesis and Characterization of Novel $BiVO_4/Ag_3VO_4$ Heterojunction with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Dyes", *ACS Sustain. Chem. Eng,* 4, 757 – 766 (2016).

5. A. S. Goloveshkin, I. S. Bushmarinov, N. D. Lenenko, M. I. Buzin, A. S. Golub and M. Y. Antipin, "Structural Properties and Phase Transition of Exfoliated-Restacked Molybdenum Disulfide", *J. Phys. Chem. C*, 117, 8509 - 8515 (2013).

6. J. Zhang and Z. Ma, "Enhanced visible-light photocatalytic performance of Ag_3VO_4/Bi_2WO_6 heterojunctions in removing aqueous dyes and tetracycline hydrochloride", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng,* 78, 212 – 218 (2017).

7. R. Sharma, U. Ma, S. Singh, A. Verma, M. Khanuja "Visible light induced bactericidal and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized $BiVO_4$ nano-octahedrals", *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology,* 162, 266 - 272 (2016).

8. 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 $BiVO_4$ with different morphologies: an efficient visible-light photocatalyst", *Applied Surface Science*, 257, 7758 – 7762 (2011).

9. N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule, C. Pulgarin "Flame-assisted synthesis of nanoscale amorphous and crystalline, spherical $BiVO_4$ with visible-light photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 335 – 347 (2010).

10. S. Singha, R. Sharma , B. R. Mehta, "Enhanced surface area, high Zn interstitial defects and band gap reduction in N-doped ZnO nanosheets coupled with $BiVO_4$ leads to improved photocatalytic performance", *Applied Surface Science*, 411, 321 – 330 (2017).

11. R. Chen , C. Zhu , J. Lu , J. Xiao , Y. Lei, Z. Yu, "$BiVO_4/\alpha$-Fe_2O_3 catalytic degradation of gaseous benzene: Preparation, characterization and photocatalytic properties", *Applied Surface Science*, 427, 141 - 147 (2017).

12. X. Song, Y. Li, Z. Wei, S. Ye, D. Dionysiou, "Synthesis of $BiVO_4$/P25 composites for the photocatalytic degradation of ethylene under visible light", Chemical Engineering Journal, 314, 443 – 452 (2017**)**.

13. J. Su, X. X. Zou, G. D. Li, X. Wei, C. Yan, Y. N. Wang, J. Zhao, L. J. Zhou, and J. S. Chen, "Macroporous $V_2O_5/BiVO_4$ Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges", *Journal of Physical Chemistry*, 115, 8064 – 8071 (2011).

14. 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 photcocatalyst of Ag nanoparticles and g-C_3N_4 nanosheets co modified $BiVO_4$ for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of refractory pollutant", *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 133 - 147 (2017).

15. L.V. Xiaomeng, J. Wang, Z. Yan, D. Jiang, J. Liu, "Design of 3D h-BN architecture as Ag_3VO_4 enhanced photocatalysis stabilizer and promoter", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 146-153 (2016).