

Tổng hợp vật liệu xúc tác quang $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ứng dụng xử lý kháng sinh amoxicillin trong môi trường nước

Trần Thị Thu Phương, Đinh Mỹ Ngọc Trâm, Phạm Thị Yến Nhi, Nguyễn Vũ Ngọc Mai,
Nguyễn Thị Thanh Bình, Lê Thị Cẩm Nhung, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 17/9/2021; ngày nhận phản biện 18/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Vật liệu xúc tác quang $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ (WA-x) được tổng hợp ở các tỷ lệ mol lần lượt là 5, 10, 15 và 20%. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS) cho thấy, vật liệu WA-10 (tỷ lệ mol $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ là 10%) có khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến mạnh hơn so với các vật liệu còn lại. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WA-x đã được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy kháng sinh amoxicillin (AMX) dưới sự chiếu xạ của bức xạ khả kiến. Hiệu suất phân hủy AMX của vật liệu WA-10 đạt 79,86% sau 3 giờ phản ứng. Vật liệu WA-x có hoạt tính quang xúc tác mạnh hơn WO_3 và Ag_3VO_4 nhờ sự phân tách hiệu quả của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh.

Từ khóa: amoxicillin, bức xạ khả kiến, phân hủy, vật liệu xúc tác quang, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Trong phương pháp oxy hóa tiên tiến, xúc tác quang hóa dễ thể sử dụng các vật liệu xúc tác quang thể hệ mới có nhiều triển vọng phát triển trong việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ ô nhiễm khó sinh hủy [1-3]. Trong những năm gần đây, chất bán dẫn WO_3 đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà khoa học trên thế giới trong lĩnh vực xúc tác quang cho quá trình phân tách nước, chuyển hóa CO_2 và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng nhìn thấy nhờ một số ưu điểm như: năng lượng vùng cấm tương đối nhỏ (khoảng 3,0 eV), khả năng sản xuất trong phạm vi rộng, ở quy mô công nghiệp, giá thành rẻ và không độc. Tuy nhiên, WO_3 tinh khiết cũng có tốc độ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh khá cao [4-6]. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều công trình đã nghiên cứu cải thiện hoạt tính xúc tác của WO_3 . Một trong những hướng nghiên cứu biến tính vật liệu WO_3 là lai ghép với các chất bán dẫn khác để tạo thành vật liệu composite, vật liệu lai ghép dị thể hoặc liên hợp dạng Z [7-10]. Bên cạnh đó, vật liệu Ag_3VO_4 cũng có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,5 eV), quá trình tổng hợp đơn giản, có thể sản xuất lượng lớn đang được đánh giá là vật liệu xúc tác quang đầy tiềm năng có thể tận dụng tối đa nguồn năng lượng từ ánh sáng mặt trời [11]. Tuy nhiên, việc sử dụng Ag_3VO_4 đơn lẻ để làm vật liệu xúc tác quang cho phản ứng phân hủy chất kháng sinh vẫn gặp nhiều khó khăn do sự tái tổ hợp nhanh của các electron - lỗ trống quang sinh và thường chỉ sử dụng được phản ứng giữa điện tử ở vùng dẫn của Ag_3VO_4 với O_2 tạo ra H_2O_2 (tác nhân trung gian tạo $\text{HO}^\bullet$ để oxy hóa phân hủy các chất hữu cơ độc hại khó sinh hủy) [12-15].

Trong nghiên cứu này, vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 được lai ghép với nhau nhằm tạo ra vật liệu lai ghép liên hợp dạng Z khắc phục được hai nhược điểm chính so với từng hợp phần

WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ là: i) Hạn chế sự tái tổ hợp nhanh giữa các electron - lỗ trống quang sinh trong vật liệu; ii) Đồng thời sử dụng được cả quá trình quang oxy hóa ở vùng hóa trị của WO_3 , nhờ thế oxy hóa của lỗ trống ở vùng hóa trị (+3,34 eV) dương hơn $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$ (+2,72 eV) và quá trình quang khử ở vùng dẫn của vật liệu Ag_3VO_4 nhờ thế khử của electron ở vùng dẫn (+0,145 eV) ít dương hơn H_2O_2 (+0,695 eV). Điều này cho phép tận dụng đồng thời phản ứng của electron ở vùng dẫn với oxy hòa tan trong nước và của lỗ trống ở vùng hóa trị với nước, tạo ra các tác nhân trung gian như $\text{HO}^\bullet$ có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ độc hại thành các chất vô cơ như CO_2 , H_2O ...

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu

Tổng hợp WO_3 : 0,5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,5%) và 0,3 g acid citric được hòa tan trong 30 ml nước cất khử ion và khuấy trong 10 phút. Thêm từng giọt dung dịch HCl 6 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị pH=1, thu được kết tủa màu vàng, tiếp tục khuấy mạnh trong 30 phút và chuyển hỗn hợp vào bình Teflon, tiếp theo là xử lý nhiệt ở 120°C trong 12 giờ. Sau khi để nguội tự nhiên, ly tâm tách lấy kết tủa màu vàng và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính. Sản phẩm được làm khô ở 60°C trong 24 giờ rồi đem nung trong không khí ở 500°C trong 2 giờ.

Tổng hợp Ag_3VO_4 : lấy 0,174 g AgNO_3 hòa tan trong 150 ml nước cất có nhỏ 1 giọt acid HNO_3 65% và khuấy liên tục trong 60 phút ở nhiệt độ phòng. Thêm từng giọt dung dịch NaOH 5 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị pH=10. Lấy 0,04 g NH_4VO_3 hòa tan trong 20 ml nước cất đưa từ từ vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Sản phẩm thu được mang ly tâm, tách lấy kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenthidiuam@qnu.edu.vn

Synthesis of $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalyst applying for the treatment of amoxicillin antibiotics under visible light

Thi Thu Phuong Tran, My Ngoc Tram Dinh,
Thi Yen Nhi Pham, Vu Ngoc Mai Nguyen,
Thi Thanh Binh Nguyen, Thi Cam Nhung Le,
Van Hoang Cao, Thi Dieu Cam Nguyen*

Department of Natural Sciences, Quy Nhon University

Received 13 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

In this paper, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalysts were successfully synthesised at various $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ mole ratios of 5, 10, 15, and 20% (WA-x). Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis-DRS) indicated that the adsorption capacity of WA-10 (10% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ mole ratios) under visible light was higher than that of other materials. The photocatalytic properties of obtained materials were investigated by degradation of the antibiotic AMX under visible light irradiation. The degradation conversation of AMX had gotten to about 79.86% in WA-10 after a reaction of three hours. $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ materials were highly active than WO_3 and Ag_3VO_4 with an increase in photocatalytic activity of $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ that can be attributed to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs.

Keywords: amoxicillin, degradation, photocatalytic activity, visible light, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$.

Classification number: 2.7

trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 24 giờ, thu được Ag_3VO_4 .

Tổng hợp vật liệu WA-x [16]: cân một lượng mẫu WO_3 nhất định (2,5, 3,3, 5 và 10 mmol) đem hòa tan trong 50 ml nước cất, thêm vào dung dịch 1,5 mmol AgNO_3 và một giọt HNO_3 , tiếp tục khuấy trong 60 phút. Sau đó thêm từng giọt NaOH 5 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị $\text{pH}=10$. Tiếp theo, thêm từng giọt 50 ml dung dịch NH_4VO_3 0,5 mmol vào dung dịch và tiếp tục khuấy 7 giờ trong bóng tối. Ly tâm thu kết tủa rồi rửa bằng nước cất và cón cho đến pH trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 12 giờ, thu được sản phẩm WA-x với x là tỷ lệ mol $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ tương ứng 5, 10, 15 và 20%.

Đặc trưng vật liệu

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 phương pháp UV-Vis-DRS (thiết bị UV-Vis-NIR Cary-5000 VARIAN bước sóng 200-800 nm). Đặc trưng các liên kết hóa học của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (thiết bị FT/IR-4600-A trong vùng $400\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$). Sự có mặt của các nguyên tố trong

các mẫu vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (thiết bị Jeol 5410).

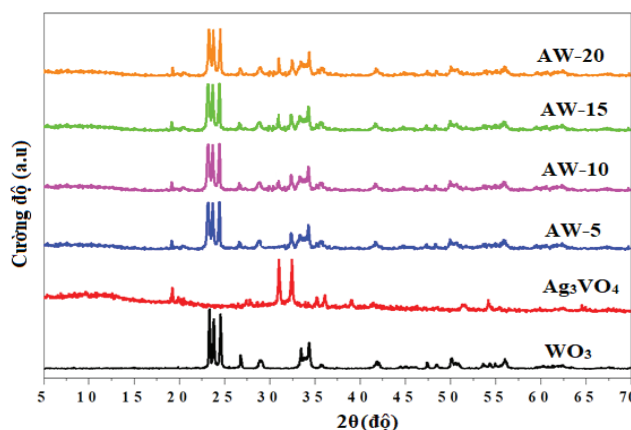
Thí nghiệm phân hủy AMX

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy kháng sinh AMX trong dung dịch nước với khối lượng xúc tác (0,5 g/l). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 150 phút để đạt cân bằng hấp phụ và giải hấp phụ, sau đó được chiếu sáng dưới ánh sáng đèn led 220 V, 30 W trong 180 phút. Nồng độ AMX trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng cách cho AMX tạo phức với dung dịch acid benzoic, acid hydrochloric, sodium nitrite, ammonium hydroxide và đo bằng phương pháp trắc quang sử dụng máy UV-Vis (CE-2011).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

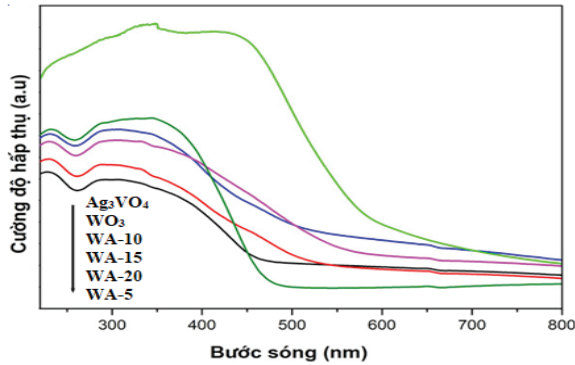
Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp, các vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x.

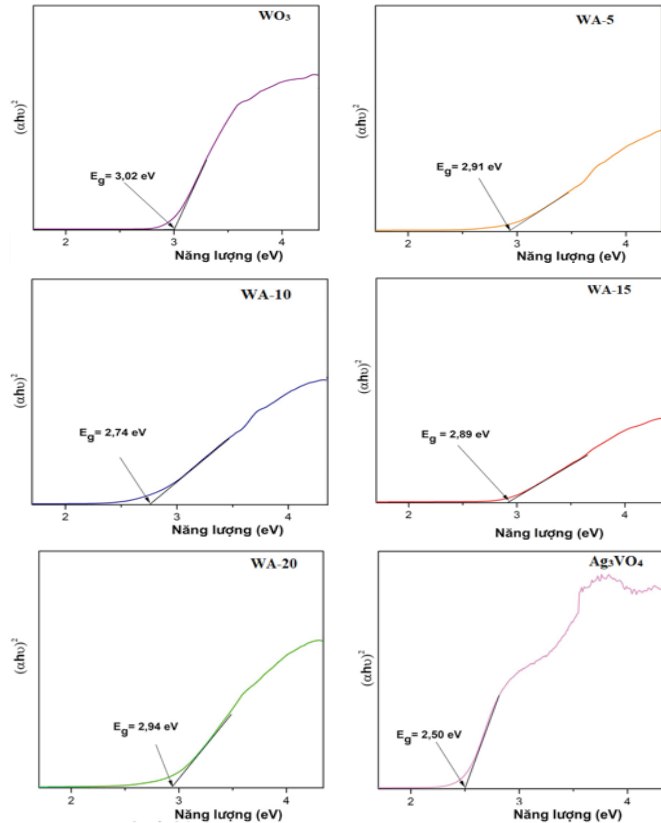
Kết quả giản đồ XRD của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x ở hình 1 cho thấy, đối với vật liệu WO_3 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh, sắc nét ở khoảng $22,1^\circ$, $23,4^\circ$ và $24,6^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (002), (020), (200) và đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp tại góc 2θ bằng $34,1^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể (202) đặc trưng cho pha tinh thể monoclinic của WO_3 (theo tiêu chuẩn JCPDS: 43-1035) [4]; còn vật liệu Ag_3VO_4 xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ bằng $31,05^\circ$ và $32,47^\circ$, tương ứng với mặt tinh thể (-121) và (121) đặc trưng cho sự tồn tại của Ag_3VO_4 (theo tiêu chuẩn JCPDS 45-0543) [12]. Trong khi đó, trên giản đồ XRD vật liệu WA-5 chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hợp phần WO_3 (có thể do hàm lượng Ag_3VO_4 khá nhỏ); còn các vật liệu lai ghép WA-10, WA-15, WA-20 đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 , điều này cho thấy vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công.

Để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được, các vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ UV-Vis-DRS, kết quả được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Phổ UV-Vis-DRS của vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x.

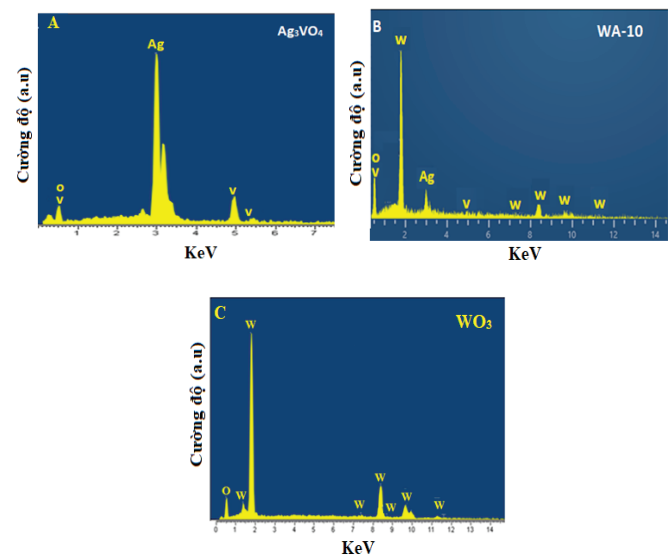
Kết quả hình 2 cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được xác định dựa trên kết quả đo UV-Vis-DRS, sự phụ thuộc của $(\alpha E)^2$ theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của vật liệu được biểu diễn ở hình 3. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu WO_3 , WA-5, WA-10, WA-15, WA-20 và Ag_3VO_4 được xác định lần lượt là 3,02, 2,91, 2,74, 2,89, 2,94 và 2,50 eV.



Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x.

So với Ag_3VO_4 và WO_3 , các vật liệu lai ghép WA-x tổng hợp đều có khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến mạnh hơn các hợp phần WO_3 nhưng yếu hơn Ag_3VO_4 , đồng thời giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu lai ghép tổng hợp được gần như giảm so với giá trị năng lượng vùng cấm của WO_3 . Sự thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm cho phép dự đoán vật liệu lai ghép 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 WO_3 .

Sự có mặt của các nguyên tố, mẫu vật liệu WA-10 được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được thể hiện ở hình 4 và bảng 1.



Hình 4. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu Ag_3VO_4 (A), WA-10 (B) và WO_3 (C).

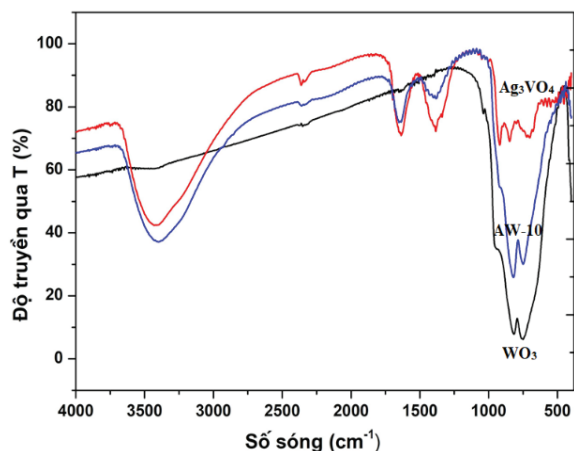
Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu WA-10 (hình 4B) cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho W lần lượt xuất hiện tại các mức năng lượng 7,43, 8,45 và 9,64 keV (tương tự phổ EDX của WO_3 ở hình 4C) [5]. Các đỉnh phổ đặc trưng cho V lần lượt tại các mức năng lượng 0,45 và 5,42 keV; đối với Ag, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại mức năng lượng 3,1 keV (tương tự phổ EDX của Ag_3VO_4 ở hình 4A) [13]. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho O xuất hiện tại mức năng lượng 0,51 keV.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố W, V, Ag và O của mẫu WA-10.

Nguyên tố	% khối lượng (EDX)	% khối lượng (tính toán theo lý thuyết)
W	59,27	66,7
V	4,92	1,85
Ag	13,18	11,75
O	22,63	19,7
Tổng	100	100

Kết quả bảng 1 cho thấy, có sự khác biệt giữa phần trăm khối lượng các nguyên tố khi xác định bằng phương pháp EDX và tính toán theo lý thuyết nhưng không đáng kể. Như vậy, bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X cho thấy, vật liệu WA-10 tổng hợp có mặt đầy đủ các nguyên tố thành phần và không xuất hiện nguyên tố lạ.

Các đặc điểm liên kết trong WO_3 , Ag_3VO_4 và vật liệu WA-10 được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, kết quả được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Phổ hồng ngoại của vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-10.

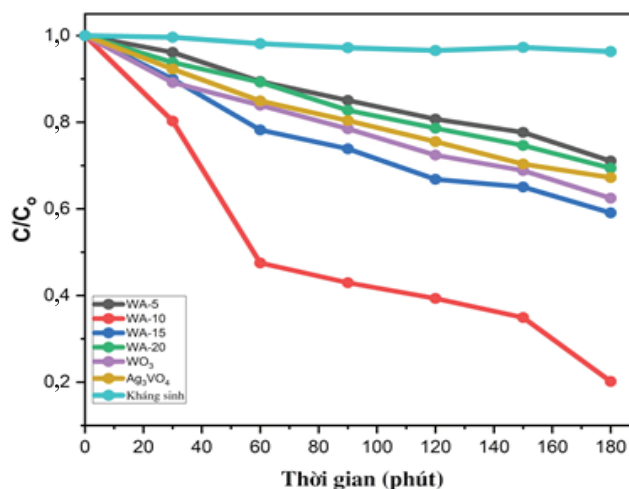
Kết quả phổ hồng ngoại ở hình 5 của vật liệu WA-10 cho thấy, các liên kết đặc trưng WO_3 và Ag_3VO_4 đều xuất hiện đầy đủ trong phổ hồng ngoại của vật liệu WA-10. Cụ thể, kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu Ag_3VO_4 cho thấy, các đỉnh phổ ứng với số sóng 745 và 868 cm^{-1} lần lượt tương ứng đặc trưng cho liên kết Ag-V và V-O của nhóm VO_4^{3-} trong vật liệu Ag_3VO_4 [13]. Trong khi đó, phổ IR của WO_3 xuất hiện đỉnh phổ tại 870 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của liên kết W=O và đỉnh phổ tại 686 cm^{-1} được cho là dao động của liên kết O-W [5]. Kết quả này cho thấy vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công.

Hoạt tính quang xúc tác

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, sự hấp phụ dung dịch AMX của các mẫu vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x tại pH=7,5 đều đạt cân bằng sau 150 phút. Từ kết quả này, chúng tôi xác định thời gian khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút đối với tất cả các mẫu. Sau khi khuấy, hỗn hợp vật liệu xúc tác và dung dịch AMX được để trong bóng tối 150 phút để quá trình hấp phụ - giải hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và vật liệu lai ghép WA-x tổng hợp được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa AMX sau 180 phút được thể hiện ở hình 6.

Kết quả hình 6 cho thấy, khi so sánh 4 mẫu vật liệu WA-x với WO_3 và Ag_3VO_4 , vật liệu WA-10 có hoạt tính cao nhất trong vùng khảo sát. Cụ thể, sau 180 phút xử lý thì hiệu quả phân hủy

AMX trên vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 đạt lần lượt là 34,52 và 32,78%. Trong khi đó, WA-10 đạt hiệu suất 79,86%, WA-5, WA-15, WA-20 có độ chuyển hóa AMX lần lượt đạt 28,95, 40,92 và 30,60%. Kết quả này cho thấy, vật liệu WA-10 thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ. Điều này được giải thích là dưới sự chiếu xạ của bức xạ khả kiến, vật liệu WA-x bị kích thích, khi đó các điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của Ag_3VO_4 , di chuyển đến vùng dẫn của Ag_3VO_4 , tham gia phản ứng với O_2 hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu tạo thành H_2O_2 (tác nhân trung gian tạo $HO^\bullet$). Đồng thời, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của WO_3 bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và sau đó chuyển xuống vùng hóa trị của Ag_3VO_4 ; lỗ trống ở vùng hóa trị của WO_3 phản ứng với H_2O tạo ra gốc $HO^\bullet$ dẫn đến quá trình tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh được hạn chế tối đa do quá trình di chuyển của các điện tử quang sinh giữa hai vật liệu lai ghép Ag_3VO_4 và WO_3 . Các gốc tự do $HO^\bullet$ sinh ra sẽ tham gia vào quá trình oxy hóa phân hủy AMX. Kết quả của quá trình phân hủy AMX có thể là các sản phẩm hữu cơ trung gian, CO_2 , H_2O cũng như các sản phẩm vô cơ khác.



Hình 6. Sự phụ thuộc giá trị C/C_0 vào thời gian chiếu sáng (phút) của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x. C/C_0 là nồng độ AMX ở thời điểm t/nồng độ AMX ở thời điểm ban đầu.

Kết luận

Vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm kết hợp nhiệt pha rắn. Vật liệu này có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ vùng khả kiến so với từng hợp phần WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy AMX trên xúc tác Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x dưới tác dụng của bức xạ khả kiến cho thấy, vật liệu WA-x (với tỷ lệ mol 10%) có hoạt tính quang xúc tác phân hủy AMX cao hơn so với Ag_3VO_4 và WO_3 riêng lẻ. Kết quả này cho thấy triển vọng ứng dụng của WA-x trong việc xử lý các chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Q. Wang, et al. (2019), “Kinetics and mechanism insights into the photodegradation of tetracycline hydrochloride and ofloxacin mixed antibiotics with the flower-like BiOCl/TiO₂ heterojunction”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **378**, pp.114-124.
- [2] L. Ren, et al. (2019), “Defects-engineering of magnetic γ -Fe₂O₃ ultrathin nanosheets/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions for efficient charge separation and the solar-driven photocatalytic mechanism of tetracycline degradation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **240**, pp.319-328.
- [3] H.M. Lwin, W. Zhan, S. Song, F. Jia, J. Zhou (2019), “Visible-light photocatalytic degradation pathway of tetracycline hydrochloride with cubic structured ZnO/SnO₂ heterojunction nanocatalyst”, *Chemical Physics Letters*, **736**, DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136806.
- [4] M.B. Tahir, G. Nabi, M. Rafique, N.R. Khalid (2017), “Nanostructured-based WO₃ photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14**, pp.2519-2542.
- [5] P.S. Kolhe, P.S. Shirke, N. Maiti, M.A. More, K.M. Sonawane (2018), “Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanoconifer thin film: multifunctional behavior for gas sensing and field emission applications”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **29**, pp.41-48.
- [6] X. Liu, et al. (2017), “WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications”, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, pp.539-557.
- [7] M.K. Arfanis, I. Ibrahim, P. Falaras (2019), “Bifunctional g-C₃N₄/WO₃ thin films for photocatalytic water purification maria antoniadou”, *Water*, **11**, pp.2439-2448.
- [8] L. Gao, W. Gan, Z. Qiu, X. Zhan, T. Qiang, J. Li (2017), “Preparation of heterostructured WO₃/TiO₂ catalysts from wood fibers and its versatile photodegradation abilities”, *Scientific Reports*, **7**(1), pp.1-13.
- [9] K. Chaudhary, et al. (2020), “Binary WO₃-ZnO nanostructures supported rGO ternary nanocomposite for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue”, *Synthetic Metals*, **269**, pp.116526-116537.
- [10] Y. Wang, D. Chen, Y. Hu, L. Qin, J. Liang, X. Sun, Y. Huang (2020), “An artificially constructed direct Z-scheme heterojunction: WO₃ nanoparticle decorated ZnIn₂S₄ for efficient photocatalytic hydrogen production”, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, pp.1681-1692.
- [11] X. Hu, C. Hu (2007), “Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag₃VO₄ powders”, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(2), pp.725-732.
- [12] T. Zhu, Y. Song, H. Ji, Y. Xu, Y. Song, J. Xia, H. Li (2015), “Synthesis of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, **271**, pp.96-105.
- [13] K. Polat, M. Yurdakoc (2018), “Solar decolorization of methylene blue by magnetic MgFe₂O₄-MWCNT/Ag₃VO₄ visible active photocatalyst”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **10**, pp.229-331.
- [14] W. Zhao, et al. (2019), “A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **245**, pp.448-458.
- [15] V.G. Deonikar, P.V. Rathod, A.M. Pornea, H. Kim (2020), “Superior decontamination of toxic organic pollutants under solar light by reduced graphene oxide incorporated tetrapods-like Ag₃PO₄/MnFe₂O₄ hierarchical composites”, *Journal of Environmental Management*, **256**, pp.109930-109941.
- [16] M. Yan, Y. Wu, F. Zhu, Y. Hua, W. Shi (2016), “The fabrication of a novel Ag₃VO₄/WO₃ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, pp.3308-3315.