



Ảnh hưởng về thành phần mol các halide đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$

Effect of halides mol component on photocatalytic activity of $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ materials

Nguyễn Tấn Lâm, Phan Thị Thùy Trang, Huỳnh Văn Nam, Nguyễn Đình Dốc, Trương Công Đức, Nguyễn Thị Lan

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn
 Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/01/2023

Accepted: 10/4/2023

Published: 30/9/2023

Keywords:

Bismuth oxyhalide, BiOX ,
 Photocatalyst, Rhodamine B

ABSTRACT

A solid-state reaction in moisture was used for the synthesis of BiOX ($X=\text{Cl}$, Br , and I) and their $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ ($x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) solid solutions. Using various modern physicochemical techniques, the structural and optical properties of as-prepared samples. Herein, the X-ray diffraction patterns indicate the variation in lattice parameters via the observable peak shifts. The signals from Raman spectroscopy demonstrate the chemical bonds in the obtained samples. The absorption spectra exhibit an apparent shift toward the visible region with a noticeable reduction in bandgap with the increase of I-content. Among as-prepared samples, the solid solution at $x = 0.5$ performs the lowest photoluminescence intensity with the highest photocatalytic rhodamine B degradation efficiency under the excitation light source of LED 220V-30W.

Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, các hợp chất bismuth oxyhalides đã thu hút được nhiều sự chú ý về ứng dụng xúc tác quang để tách nước tinh khiết và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng khả kiến. Trong số các BiOX tinh khiết thì, BiOCl có năng lượng vùng cấm cao ($E_{bg} \sim 3,3$ eV) nên hạn chế ứng dụng của nó ở vùng bức xạ nhìn thấy khi sử dụng ánh sáng mặt trời làm nguồn sáng kích thích. Trong khi đó, BiOBr và BiOI có năng lượng vùng cấm bé hơn ($E_{bg} < 2,7$ eV) nên có thể hấp thụ một phần ánh sáng khả kiến, tuy nhiên khả năng oxy hóa khử của nó bị hạn chế do vị trí thấp của vùng dẫn (CB) khả năng phân tách H_2O bị hạn chế. Do vậy, khi tạo ra được vật liệu $\text{BiOCl}_x\text{Br}_{1-x}$ thì một phần Cl^- bị thay thế bởi Br^- sẽ giúp

cải thiện hạn chế này so với BiOBr tinh khiết. Đồng thời sự có mặt của Br^- nằm xen kẽ giữa các lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sẽ tạo thành các bẫy điện tích và từ đó nâng cao được hoạt tính xúc tác quang [1-3].

Cho đến nay, nhiều phương thức tổng hợp đã được sử dụng để tạo ra vật liệu BiOX có hoạt tính xúc tác quang cao, chẳng hạn như kiểm soát hình thái bề mặt, pha tạp nguyên tố và lai hóa dị thể [4-6]. Trong số các phương thức trên thì chế tạo các hợp phần tổ hợp, chứa đồng thời các halide dạng $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang trong vùng ánh sáng khả kiến là hướng nghiên cứu có tính khả thi cao. Bên cạnh đó, đa số vật liệu bán dẫn dùng làm chất xúc tác quang được tổng hợp theo phương pháp phản ứng pha rắn thông thường hoặc phản ứng pha lỏng. Các

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.042>

phương thức tổng hợp này đều có hạn chế nhất định, chẳng hạn ở nhiệt độ thấp thì phản ứng pha rắn không xảy ra hoặc có tốc độ phản ứng chậm; phản ứng pha lỏng yêu cầu các quy trình nghiêm ngặt như kiểm soát pH, sử dụng dung môi hữu cơ, ... Để khắc phục các nhược điểm trong quá trình tổng hợp, phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm (*water-assisted solid state reaction*) đã được áp dụng. Đây là quá trình tổng hợp vật liệu bằng cách trộn hoặc lưu trữ hỗn hợp các chất ở nhiệt độ thấp (<100 °C) có hỗ trợ thêm một lượng nhỏ nước. Phương pháp này được thực hiện rất đơn giản, chi phí thấp, đặc biệt không sử dụng axit/bazơ mạnh làm dung môi, không qua nhiều bước xử lý chất thải lỏng so với các phương pháp khác. [7-9].

Trong nghiên cứu này, phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm tổng hợp vật liệu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}x$ dùng làm chất xúc tác quang phân hủy RhB trong vùng ánh sáng khả kiến được lựa chọn và sử dụng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và hóa chất

Các hóa chất được sử dụng có xuất xứ từ hãng Sigma Aldrich bao gồm: Rhodamine B; KBr (99%); KCl (99%); KI (99%) và $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%) có xuất xứ từ hãng Merck.

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}x$ (với $x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$) được tổng hợp theo quy trình sau: trước tiên các tiền chất gồm $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; KCl; KBr và KI được lấy theo tỉ lệ đã mol xác định trước và cho vào cối mã nã trộn, nghiền mịn; tiếp đó cho cả hỗn hợp đã nghiền vào bình thủy tinh có nắp (*bên trong bình thủy tinh có sẵn ống nghiệm chứa 1 mL nước cất*) và đặt vào tủ sấy ở nhiệt độ 75 °C trong 24 giờ để thực hiện phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Kết thúc phản ứng, các mẫu vật liệu được rửa sạch bằng nước cất 2 lần và sấy khô, sau đó nghiền mịn và lưu giữ để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo. Các mẫu vật liệu dạng BiOX (với $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) riêng lẻ được tổng hợp tương tự như trên với tỉ lệ mol ban đầu của các chất được lấy theo đúng tỉ lệ hợp thức để tạo ra BiOCl, BiOBr và BiOI.

Đặc trưng vật liệu

Vật liệu sau khi tổng hợp được nghiên cứu đặc trưng hóa lí theo các phương pháp gồm: giản đồ nhiễu xạ tia

X (XRD) được ghi trên máy D8 Advance Bruker; phổ raman của các mẫu vật liệu được đo trên thiết bị XPLORE-Plus Horiba; phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến (UV-Vis-DRS) được đo trên máy U4100 UV-Vis-NIR Hitachi; phổ quang phát quang (PL) được đo trên thiết bị Hitachi F-7000, bước sóng kích thích là 360 nm; nồng độ rhodamine B được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) trên thiết bị UV-1800 (Shimadzu, Nhật Bản) tại bước sóng 553 nm. Ánh sáng đèn LED được đo trên máy LX-1010B.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy RhB trong dung dịch nước như sau: lấy 50 mg mẫu vật liệu cho vào cốc 250 mL; sau đó cho tiếp 100 mL dung dịch rhodamine B (10 mg/L) đặt trong bóng tối và khuấy đều trên máy khuấy từ cho đến khi quá trình hấp phụ - giải hấp phụ đạt cân bằng. Tiếp đó, tiến hành chiếu sáng bằng đèn LED 220V-30W với cường độ 41200 Lux để bắt đầu quá trình phản ứng xúc tác quang. Khoảng cách chiếu sáng từ đèn đến hệ phản ứng là 10 cm.

Ứng với các mốc thời gian chiếu sáng là 20; 40; 60; 80; và 100 phút sẽ lấy 2 mL mẫu đem loại bỏ xúc tác trên thiết bị li tâm EBA 20, lấy phần dung dịch và tiến hành định lượng RhB còn lại bằng phương pháp UV-Vis.

Hiệu suất chuyển hóa RhB (%H) được xác định theo công thức: $H(\%) = 100 \times [(C_0 - C_t) / C_0]$. Với C_0 là nồng độ của RhB tại thời điểm t_0 (sau khi đạt cân bằng hấp phụ) và C_t là nồng độ còn lại của RhB sau thời gian chiếu xạ t .

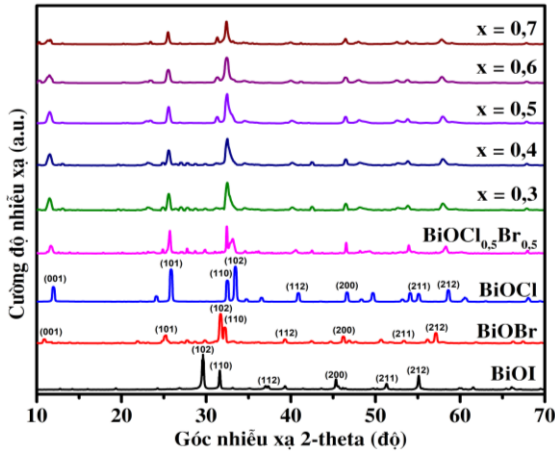
Kết quả và thảo luận

Thành phần cấu trúc pha tinh thể của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}x$ được nghiên cứu đặc trưng theo phương pháp XRD.

Kết quả nghiên cứu đặc trưng theo phương pháp XRD được trình bày ở Hình 1 cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ trong mẫu BiOCl, BiOBr và BiOI tương ứng với cấu trúc tứ giác thuần túy (*nhóm không gian P4/nmm*). Đồng thời, các hằng số mạng phù hợp với BiOCl (*theo thẻ chuẩn JCPDS No. 06-0249*); BiOBr (*theo thẻ chuẩn JCPDS No.09-0393*) và BiOI (*theo thẻ chuẩn JCPDS No.73-2062*). Trong khi đó, giản đồ XRD của các mẫu vật liệu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}x$ (với $x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$) cho thấy, vị trí góc nhiễu xạ 2θ tương ứng

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.042>

với các đỉnh nhiễu xạ hầu như bị lệch so với BiOCl; BiOBr và BiOI tinh khiết. Điều này có thể được giải thích là do sự tăng dần bán kính ion, chloride (1,81 Å) < bromide (1,96 Å) < iodide (2,06 Å) nên khi có mặt đồng thời từ hai ion halide trở lên trong lớp cấu trúc $[Bi_2O_2]^{2+}2X^-$ đã làm cho khoảng cách giữa các lớp $[Bi_2O_2]^{2+}$ tăng lên theo chiều tăng dần bán kính ion X^- [10].



Hình 1: Giản đồ XRD các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ ($x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$)

Áp dụng phương trình Debye – Scherrer để xác định kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu

$$r = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

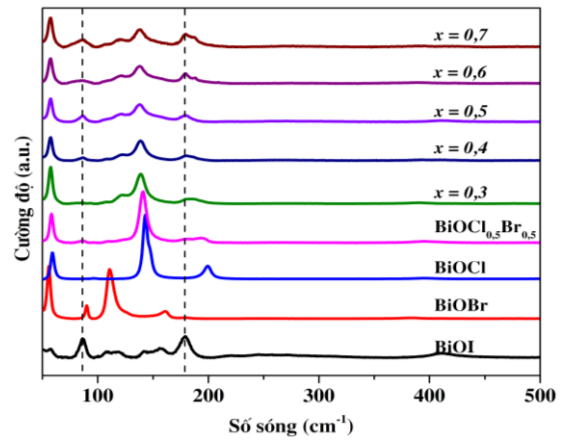
(với λ là bước sóng tia

X; β và θ lần lượt là độ rộng bán phổ và góc nhiễu xạ ứng với vạch nhiễu xạ cực đại. Theo đó, kết quả xác định kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI lần lượt là 12,51; 13,01; 27;67 nm và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ (với $x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$) lần lượt là 12,87; 12,52; 12,57; 12,85; 12,88 và 13,09 nm. Kết quả này cho thấy, có sự khác nhau rõ rệt giữa các vật liệu BiOX tinh khiết và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$. Sự thay đổi về kích thước trung bình của tinh thể có thể là do mặt tinh thể (110) ứng với đỉnh có cường độ cao nhất được lựa chọn để tính toán, đồng thời mặt tinh thể (110) được cho là mặt mạng có định hướng ưu tiên của các halide trong cấu trúc lớp $[Bi_2O_2]^{2+}2X^-$. Do đó, khi có mặt của iodide thì tinh thể sẽ có xu hướng giãn nở và hàm lượng iodide tăng dần thì sự gia tăng kích thước trung bình của tinh thể cũng tăng tương ứng [11-13].

Thành phần liên kết trong mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ sau khi tổng hợp được đặc trưng về thành phần liên kết theo phương pháp phổ Raman, kết quả được trình bày ở Hình 2.

Kết quả từ phổ raman của các mẫu vật liệu đã thể hiện đầy đủ các mode dao động đặc trưng của các liên kết

Bi-Bi và Bi-X có trong mẫu vật liệu [14-17]. Ngoài ra, tín hiệu Raman xuất hiện với cường độ dao động rất yếu ở vị trí khoảng $400 \div 418 \text{ cm}^{-1}$ được cho dao động kéo giãn A_{1g} của liên kết Bi-O có trong các mẫu vật liệu.



Hình 2: Phổ raman các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ ($x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$)

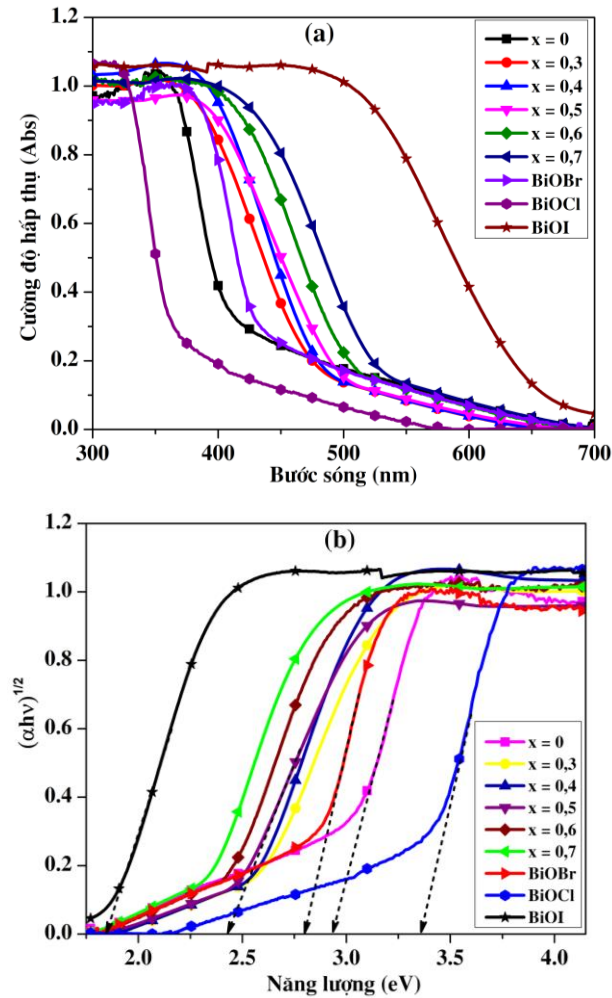
Bảng 1: Dao động raman của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ ($x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$)

Mẫu vật liệu	Số sóng (cm^{-1})	Mode dao động	Liên kết
BiOCl	62	E_g	Bi-Bi
	143	A_{1g}	Bi-Cl
	203	E_g	Bi-Cl
BiOBr	57	E_g	Bi-Bi
	89	A_{1g}	Bi-Br
	113	E_g	Bi-Br
BiOI	63	E_g	Bi-Bi
	87	A_{1g}	Bi-I
	180	E_g	Bi-I
$BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ ($x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$)	56÷58	E_g	Bi-Bi
	87	A_{1g}	Bi-Bi
	139	A_{1g}	Bi-X
	187÷200	E_g	($X = Cl; Br; I$)

Tính chất quang học của các mẫu vật liệu được nghiên cứu theo phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại-khả kiến và kết quả đặc trưng UV-Vis-DRS được trình bày ở Hình 3a. Đồng thời, hàm Kubelka-Munk đã được áp dụng để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu và kết quả được trình bày ở Hình 3b.

Kết quả từ Hình 3a cho thấy, mẫu vật liệu BiOCl có bờ hấp thụ ánh sáng chủ yếu trong vùng tử ngoại tương ứng với bước sóng dưới 400 nm và một phần dịch

chuyển sang vùng khả kiến với cường độ hấp thụ bé; trong khi đó, mẫu vật liệu BiOI có vùng hấp thụ sáng chủ yếu trong vùng khả kiến (400 -700 nm); BiOBr và các mẫu vật liệu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ có bờ hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng ánh sáng ở dải bước sóng từ 400 đến 600 nm.

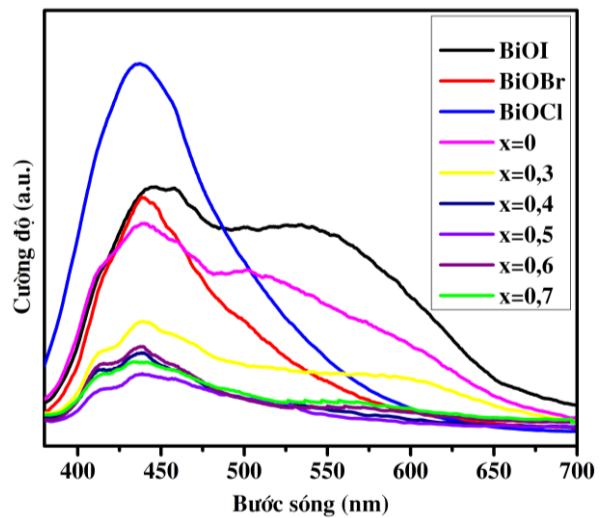


Hình 3: (a) Phổ UV-Vis-DRS và (b) Xác định năng lượng vùng cấm E_g của các mẫu vật liệu theo hàm Kubelka- Munk

Kết quả xác định năng lượng vùng cấm (Hình 3b) cho thấy, giá trị E_{bg} của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr và BiOI lần lượt là 3,37; 2,81 và 1,82 eV.

Trong khi đó, đối với mẫu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ thì sự có mặt của iodide trong cấu trúc tinh thể đã làm giảm dần giá trị E_g khi hàm lượng mol iodide tăng dần, cụ thể khi tăng lượng mol iodide tương ứng với giá trị x lần lượt là 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 và 0,7 thì năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu giảm dần tương ứng là 2,92; 2,51; 2,49; 2,45; 2,37 và 2,32 eV. Sự thay đổi về năng lượng vùng cấm của các mẫu vật liệu được cho là có khả năng hình thành các bẫy điện tử và từ đó làm tăng hiệu suất xúc tác quang [5, 18].

Khả năng tái kết hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh của các mẫu vật liệu đã tổng hợp được đánh giá thông qua phương pháp đo phổ PL. Kết quả được trình bày ở Hình 4 cho thấy, ở bước sóng kích thích 380 nm thì cường độ phát quang của các mẫu BiOCl tinh khiết là mạnh nhất, tiếp đến là BiOI và BiOBr tinh khiết. Trong khi đó, các mẫu $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ có cường độ phát quang thấp hơn rõ rệt so với các BiOX tinh khiết và thấp nhất trong số các mẫu vật liệu có chứa đồng thời cả chloride, bromide và iodide là mẫu tương ứng với giá trị mol ban đầu của iodide là $x = 0,5$ (ứng với công thức biểu kiến $\text{BiO}(\text{ClBr})_{0,25}\text{I}_{0,5}$).



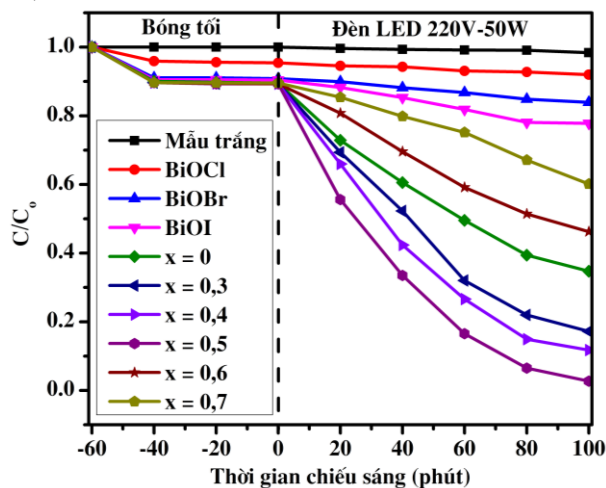
Hình 4: Phổ PL của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ ($x = 0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ và $0,7$)

Như vậy, kết quả từ Hình 4 có thể cho thấy khả năng tái hợp cặp electron và lỗ trống quang sinh của vật liệu $\text{BiOCl}_{0,25}\text{Br}_{0,25}\text{I}_{0,5}$ khi được kích thích là thấp nhất. Điều này có thể do sự thay đổi dải cấu trúc năng lượng vùng cấm khi có mặt iodide đã làm gia tăng điện trường tĩnh bên trong cấu trúc lớp $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}2\text{X}^-$, thúc đẩy mạnh mẽ sự phân tách và chuyển các electron khi được kích thích bởi nguồn ánh sáng thích hợp và từ đó ngăn cản sự tái tổ hợp của electron và lỗ trống quang sinh [16, 18].

Hoạt tính xúc tác quang của các mẫu vật liệu BiOCl; BiOBr; BiOI và $\text{BiO}(\text{ClBr})_{(1-x)/2}\text{I}_x$ đã được khảo sát thông qua quá trình phân hủy RhB trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả xác định sự phụ thuộc C/C_0 của dung dịch RhB theo thời gian chiếu xạ ánh sáng khả kiến được trình bày ở Hình 5 cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều đạt cân bằng hấp phụ sau khoảng thời gian 60 phút, với lượng RhB bị hấp phụ khoảng 11%.

Kết quả từ Hình 5 cũng cho thấy, (i) quá trình phân hủy RhB chỉ xảy ra khi có chiếu xạ ánh sáng và (ii) khi tiến hành chiếu xạ ánh sáng từ đèn LED 220V-50W

thì tất cả các mẫu vật liệu đều thể hiện hoạt tính xúc tác quang, cụ thể: tỉ lệ C/C_0 đều giảm dần khi tăng dần thời gian chiếu xạ. Đồng thời, kết quả cũng chỉ ra việc đưa đồng thời các halide vào cấu trúc lớp $[Bi_2O_2]^{2+}2X^-$ đã làm tăng mạnh hoạt tính xúc tác quang so với của các vật liệu BiOX tinh khiết và mẫu có tỉ lệ mol iodide tương ứng với công thức biểu kiến $BiOCl_{0,25}Br_{0,25}I_{0,5}$ có hiệu quả xử lí RhB tốt nhất, đạt 97,31% cao hơn so với các mẫu khác.



Hình 5: Sự phụ thuộc C/C_0 của dung dịch RhB theo thời gian chiếu xạ

Hoạt tính xúc tác quang cao của mẫu vật liệu $BiOCl_{0,25}Br_{0,25}I_{0,5}$ có thể được giải thích là khi có mặt đồng thời của chloride, bromide và iodide với tỉ lệ thích hợp trong mạng tinh thể thì khoảng cách của cấu trúc lớp $[Bi_2O_2]^{2+}2X^-$ sẽ thay đổi, từ đó (i) làm xuất hiện các bẫy điện tử và (ii) hạn chế được sự tái hợp của cặp electron-lỗ trống quang sinh [5, 13, 18].

Kết luận

Vật liệu xúc tác quang $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ đã được điều chế thành công theo phương pháp phản ứng pha rắn trong môi trường ẩm. Các mẫu vật liệu được nghiền cấu đặc trưng hóa lí bằng các phương pháp hiện đại và khảo sát hoạt tính xúc tác quang thông qua phản ứng phân hủy RhB trong vùng ánh sáng khả kiến, kết quả cho thấy thành phần mol của iodide có ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính xúc tác quang của vật liệu $BiO(ClBr)_{(1-x)/2}I_x$ và mẫu vật liệu $BiOCl_{0,25}Br_{0,25}I_{0,5}$ có hoạt tính xúc tác quang tốt nhất khi được kích thích bằng nguồn sáng từ đèn LED 220V-30W.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được Bộ Giáo dục và Đào tạo Việt Nam tài trợ theo đề tài khoa học công nghệ với mã số B2022-DQN-06.

Tài liệu tham khảo

1. H. Cheng, B. Huang, and Y. Dai, *Nanoscale*, 4, (2014) 2009-2026. <https://doi.org/10.1039/c3nr05529a>
2. K. S. V. Duttaa, S. Sharmaa, P. Raizadaa, A. Hosseini-Bandegharaeic, P. Thakura, and P. Singh, 78 (2019) 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.022>
3. Y. Xu, Z. Shi, E. M. B. Brown, and A. Wu, *Nanoscale*, 25, (2016) 12715-12722, <https://doi.org/10.1039/C5NR04540A>.
4. L. Ding et al, 52 (2016) 994-997. <https://doi.org/10.1039/C5CC08146G>
5. T. Jiang, J. Li, Y. Gao, L. Li, T. Lu, and L. Pan, *Journal of colloid and interface science*, 490 (2017) 812-818. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.007>
6. Z. Feng et al., *Journal of Environmental Sciences*, 87 (2020) 149-162. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.05.032>.
7. J. Xie, Y. Cao, D. Jia, H. Qin, Z. Liang, *Catalysis Communications*, 69 (2015) 34-38. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.05.007>
8. M. Watanabe, J. Inoi, S. W. Kim, T. Kaneko, A. Toda, M. Sato, K. Uematsu, K. Toda, T. Koide, M. Toda, E. Kawakami, Y. Kudo, T. Masaki, D. H. Yoon, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125 (2017) 472-475. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16325>
9. T. Hasegawa, S. W.Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, *RSC Advances*, 7, (2017) 25089-25094. <https://doi.org/10.1039/C7RA01832K>
10. K. Sharma et al., *Oct., J. Ind. Eng. Chem.* 78 (2019) 1-20, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.022>
11. G. Liu, T. Wang, S. Ouyang, L. Liu, H. Jiang, Q. Yu, T. Kako, J. Ye, *J. Mater. Chem.y A*, 3 (2015) 8123-8132, <https://doi.org/10.1039/C4TA07128J>
12. D. Contreras, V. Melin, G. Pérez-González, A. Henríquez, and L. González, 34 (2020) 235-282. https://doi.org/10.1007/978-3-030-15608-4_10
13. J. Di, J. Xia, H. Li, S. Guo, and S. Dai, *Nano Energy*, 41 (2017)172-192. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.008>
14. Y. Gao, W. Yang, X. Shan, Y. Chen, *Inter. J. Energy Res.*, 44 (2020) 2226-2242. <https://doi.org/10.1002/er.5084>
15. H. Gnyayem, Y. Sasson, *ACS Catal.*, 3 (2013) 186-191. <https://doi.org/10.1021/cs3005133>
16. S. Wu et al., *Chemistry of Materials*, 30 (2018) 5128-5136.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01629>
17. W. Zeng et al., *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1900129.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201900129>
18. X. Jin, L. Ye, H. Xie, and G. Chen, *Coordination Chemistry Reviews*, 349 (2017) 84-101.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.010>