

NÂNG CAO ĐỘ BỀN VÀ KHẢ NĂNG TÁI SỬ DỤNG CỦA CHẤT QUANG XÚC TÁC Ag_3PO_4 THÔNG QUA CẤU TRÚC MÀNG COMPOSITE VỚI POLYVINYL ALCOHOL

Đến tòa soạn 29-08-2025

Phạm Đỗ Chung¹, Lê Thị Bích Đào¹, Lâm Thị Hằng^{2,*}

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

²Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Điện lực, 235 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

*E-mail: hanglt@epu.edu.vn

SUMMARY

ENHANCING THE STABILITY AND REUSABILITY OF Ag_3PO_4 PHOTOCATALYST THROUGH A COMPOSITE FILM STRUCTURE WITH POLYVINYL ALCOHOL

In this study, Ag_3PO_4 (APO) was combined with polyvinyl alcohol (PVA) in order to overcome two major limitations of pristine APO: the difficulty of recovery and the susceptibility to photocorrosion. APO/PVA composites were fabricated at different ratios (10:1, 20:1, 30:1, and 40:1) and characterized by XRD, Raman, SEM, and UV-Vis techniques. The results indicated that the PVA coating did not disrupt the crystal lattice structure of APO, while significantly influencing the particle morphology and optical properties. Photocatalytic tests for the degradation of methylene blue (MB) under simulated solar light revealed that APO/PVA-40/1 exhibited the highest activity, whereas APO/PVA-10/1 showed a slower degradation rate but demonstrated superior reusability and durability. After three cycles, APO/PVA-10/1 retained approximately 75% of its MB degradation efficiency, whereas pristine APO, although achieving nearly 100% degradation within 10 minutes in the first cycle, declined sharply to about 45% by the third cycle. Furthermore, the APO/PVA composite in film form could be easily recovered and reused without centrifugation or filtration. These findings confirm that PVA provides a simple yet effective approach to enhance the practical applicability of APO, thereby opening a pathway for the development of “floating sheet” materials for real-world treatment of organic wastewater.

Keywords: Ag_3PO_4 , PVA, photocatalysis, methylene blue degradation, composite materials

1. MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường trong đó có ô nhiễm nguồn nước luôn là vấn đề nghiêm trọng trên thế giới trong những năm gần đây. Tại đất nước đang phát triển như Việt Nam, vấn đề ô nhiễm nguồn nước càng cấp bách hơn, đặc biệt ở các đô thị lớn, làng nghề truyền thống và khu công nghiệp [1, 2]. Hiện nay, tại nhiều làng nghề làm giấy, dệt nhuộm hay tái chế rác thải đều xảy ra tình trạng ô nhiễm nguồn nước do chất hoạt động bề mặt, thuốc

nhuộm, hợp chất hữu cơ khó phân hủy và kim loại nặng khiến nguồn nước đổi màu và vượt xa quy chuẩn cho phép [1-3]. Các công nghệ xử lý truyền thống như hấp phụ, keo tụ hay clo hóa chỉ chuyển pha chất ô nhiễm mà không phân hủy triệt để, khó đáp ứng yêu cầu bảo vệ môi trường [3].

Để xử lý triệt để các chất ô nhiễm này phương pháp được các nhà khoa học quan tâm đó là sử dụng các vật liệu quang xúc tác [4, 5]. Vật liệu quang xúc tác như TiO_2 , ZnO , BiVO_4 , g- C_3N_4 , Ag_3PO_4 có ưu điểm

nổi bật đó là nhờ khả năng sử dụng năng lượng mặt trời để phân hủy các chất màu, các chất hữu cơ bền và có thể tái sử dụng nhiều lần [6-8]. Tuy nhiên công nghệ này còn gặp nhiều khó khăn về qui trình thu hồi để tái sử dụng nên chưa được áp dụng phổ biến trong thực tế [9, 10].

Để giải quyết khó khăn này chúng tôi đề xuất giải pháp phân tán vật liệu quang xúc tác lên màng polymer để có thể tái sử dụng một cách dễ dàng hơn so với quy trình lọc rửa tại phòng thí nghiệm. Chúng tôi lựa chọn vật liệu quang xúc tác có hiệu suất cao hiện nay là Ag_3PO_4 (APO), vì đây là bán dẫn có vùng cấm hẹp ($E_g \approx 2,4 \text{ eV}$), hiệu suất lượng tử cao và khả năng tạo các gốc oxi hóa mạnh ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$), giúp phân hủy hiệu quả nhiều hợp chất hữu cơ bền [6–10]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phân tán APO lên một loại polymer thân thiện với môi trường và phổ biến trong công nghiệp là polyvinyl alcohol (PVA) [11, 12] và khảo sát khả năng quang xúc tác của hệ vật liệu composite APO/PVA thông qua hiệu suất khử chất màu Methylene Blue (MB) [13-15].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4

Vật liệu Ag_3PO_4 được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa: hòa tan 6 mmol AgNO_3 trong 300 mL nước cất để tạo dung dịch A chứa Ag^+ ; hòa tan 3 mmol K_2HPO_4 trong 150 mL nước cất để tạo dung dịch B chứa PO_4^{3-} . Nhỏ giọt 1,5 mL HNO_3 0,5M vào dung dịch B tạo dung dịch C chứa H^+ và PO_4^{3-} . Dung dịch C được thêm từ từ vào dung dịch A bằng cách nhỏ giọt, trong khi dung dịch A được khuấy từ liên tục trong 30 phút. Kết tủa vàng nhạt hình thành sau quy trình phản ứng này được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó sấy khô ở 100°C trong 12 giờ để thu được mẫu bột Ag_3PO_4 tinh khiết.

2.2. Tổng hợp vật liệu $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{PVA}$

Cho 0,1 g PVA vào cốc thủy tinh chứa 30mL nước cất, khuấy từ trong 60 phút ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch PVA đồng nhất. Thêm tiếp Ag_3PO_4 đã chế tạo theo quy trình trên vào cốc theo tỉ lệ mol/mol giữa APO/PVA lần lượt là 10:1, 20:1, 30:1 và 40:1. Tiến hành khuấy với tốc độ 200 đến 250 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 30 phút, sau đó vừa khuấy vừa gia nhiệt cho hỗn hợp lên 90°C . Tăng tốc độ khuấy lên 400 – 500 vòng/phút và tiếp tục duy trì khuấy trộn ở nhiệt độ này trong 30 phút, lúc này sẽ thu được dung dịch trong suốt chứa Ag_3PO_4 . Hạ nhiệt độ dung dịch xuống 50°C (khuấy trộn 10 phút) rồi đúc màng bằng cách đổ ra đĩa petri. Các đĩa được để khô tự nhiên trong 48h. Tách vật liệu ra khỏi đĩa và sấy ở nhiệt độ 50°C thời gian qua đêm. Sau khi sấy, vật liệu được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và được bảo quản trong túi nhựa có đặt silicagel hút ẩm.

2.3. Quy trình thử nghiệm khả năng quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của mẫu APO/PVA được đánh giá thông qua quá trình phân hủy thuốc nhuộm MB dưới chiếu sáng đèn giả lập Mặt Trời SunLite™ 11002 Solar Simulator có cường độ bức xạ khoảng 100 mW/cm^2 ($\approx 1 \text{ SUN}$). Cụ thể, 60 mg vật liệu APO/PVA được phân tán trong 30 mL nước cất, khuấy 30 phút, sau đó bổ sung 30 mL dung dịch MB 20 ppm để tạo hỗn hợp phản ứng (D) có nồng độ MB là 10 ppm. Hỗn hợp được khuấy trong tối 30 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ–giải hấp, đồng thời lấy mẫu dung dịch (4 mL) tại $t = 10$ và 30 phút. Tiếp đó, hệ được chiếu sáng và lấy mẫu định kỳ 4 mL sau mỗi 2 phút. Tất cả mẫu dung dịch được ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 7 phút để tách dung dịch MB với vật liệu xúc tác APO/PVA, phần dung dịch trong được đem đo phổ

UV-Vis. Phép đo phổ hấp thụ của dung dịch MB được thực hiện trên thiết bị UV-Vis Shimadzu UV-2600 trong dải bước sóng 300–800 nm, với bước sóng đặc trưng $\lambda = 664$ nm được sử dụng để xác định nồng độ MB còn lại sau phản ứng quang xúc tác. Đường chuẩn hấp thụ của MB được xây dựng trong khoảng nồng độ 0–10 ppm, cho mỗi tương quan tốt giữa độ hấp thụ (A) và nồng độ (C) theo phương trình:

$$C = 0,3482A^2 + 5,478A - 0,0081 \quad (R^2 = 0,9997)$$

trong đó A là độ hấp thụ và C là nồng độ MB (ppm).

2.4. Phân tích đặc trưng vật liệu

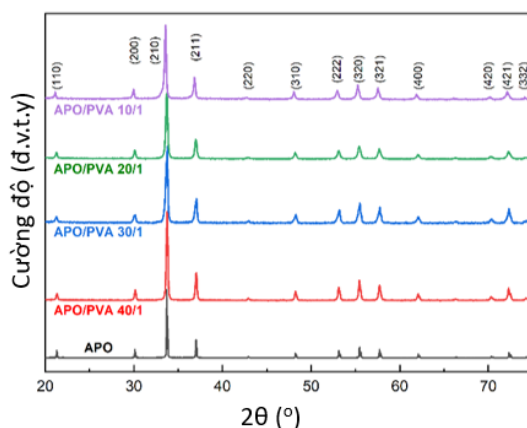
Cấu trúc tinh thể và hình thái của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance, Cu K α , $\lambda = 1,5406$ Å, $2\theta = 10^\circ$ – 80°), phổ tán xạ Raman (Horiba XploRA Plus, $\lambda = 785$ nm) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (FE-SEM Hitachi S-4800). Tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phép đo hấp thụ UV-Vis trên thiết bị UV-Vis DRS, Shimadzu UV-2600, 300–800 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD của mẫu APO tinh khiết và các mẫu tổ hợp APO/PVA (Hình 1) đều xuất hiện đủ 13 đỉnh nhiễu xạ tại các góc $2\theta \approx 20,9^\circ, 29,7^\circ, 33,2^\circ, 36,6^\circ, 42,8^\circ, 47,7^\circ, 53,2^\circ, 55,3^\circ, 57,2^\circ, 61,9^\circ, 70,1^\circ, 72,2^\circ$ và $74,3^\circ$. Các đỉnh này hoàn toàn phù hợp và tương ứng lần lượt với các họ mặt (110), (200), (210), (211), (220), (310), (222), (320), (321), (400), (420), (421) và (332) của tinh thể Ag_3PO_4 có cấu trúc lập phương, thuộc nhóm không gian P-43n, phù hợp với dữ liệu chuẩn JCPDS số 06-0505. Từ vị trí đỉnh (110) tại $2\theta \approx 20,9^\circ$, hằng số mạng a của Ag_3PO_4 được tính là $\sim 5,95$ Å, rất gần với giá trị lý

thuyết (6,00 Å). Kích thước tinh thể trung bình của Ag_3PO_4 được ước lượng bằng công thức Scherrer ($D = K\lambda / \beta \cos\theta$), trong đó $K = 0,9$; $\lambda = 1,5406$ Å (Cu K α), β là độ bán rộng của đỉnh và θ là góc Bragg. Giá trị D được tính từ ba đỉnh đặc trưng (210), (310) và (222), cho kết quả trung bình khoảng 300 nm.

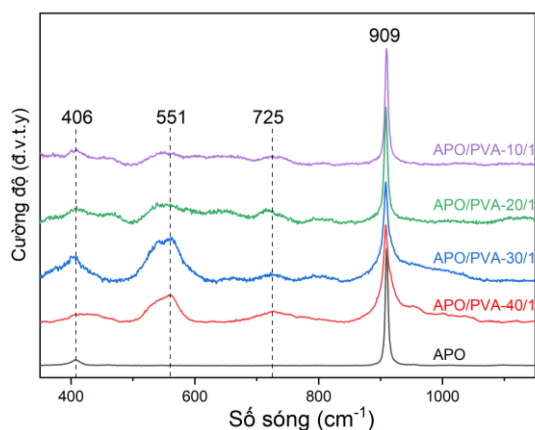
So sánh giản đồ XRD của mẫu APO tinh khiết với các mẫu APO/PVA chúng tôi thấy đỉnh (210) có xu hướng dịch nhẹ sang phía góc 2θ nhỏ khi hàm lượng PVA tăng, mặc dù độ dịch chuyển dưới 1° nhưng thể hiện một xu thế nhất quán trên hệ mẫu tổ hợp. Hiện tượng này có thể được giải thích rằng việc giãn nở nhẹ hằng số mạng có thể liên quan đến ứng suất mạng tinh thể phát sinh trong quá trình bao phủ polymer lên bề mặt APO. Kết quả này cho thấy lớp phủ polymer PVA không phá vỡ cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu APO do tất cả các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc APO đều xuất hiện ở các mẫu tổ hợp APO/PVA nhưng sự tương tác với PVA vẫn có ảnh hưởng nhỏ đến tham số mạng.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ (XRD) của APO và các mẫu tổ hợp APO/PVA

Trên phổ tán xạ Raman của tất cả các mẫu (Hình 2) đều có 1 đỉnh phổ có cường độ lớn và tính đối xứng cao ở vị trí 909 cm^{-1} ; cường độ của đỉnh này được chúng tôi lấy làm chuẩn để so sánh với các đỉnh khác.

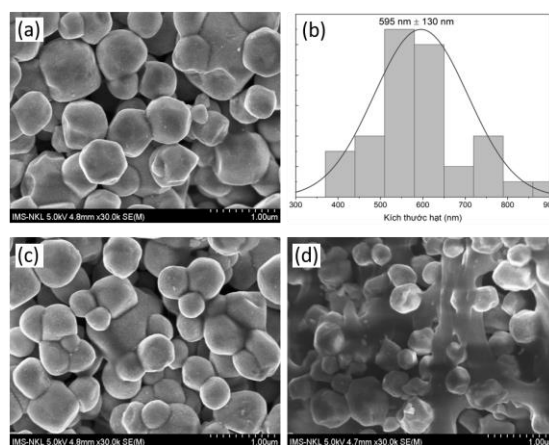
Sự tồn tại của đỉnh 909 cm^{-1} chứng tỏ rằng có sự co giãn đối xứng của các cấu trúc tứ diện hình thành bởi cụm PO_4 .



Hình 2. Phổ tán xạ Raman của hệ mẫu APO/PVA chế tạo với tỉ lệ mol khác nhau

Các đỉnh có cường độ yếu hơn ở vị trí 406 cm^{-1} , 551 cm^{-1} và 725 cm^{-1} được gán cho các dao động ứng với sự uốn cong và kéo dẫn đối xứng của liên kết P-O-P. Cường độ của các đỉnh này có xu hướng giảm dần khi nồng độ PVA tăng, có thể được giải thích là khi lớp PVA dày thêm đã làm cản trở việc kích thích các dao động yếu, dẫn tới các dao động này trở nên khó quan sát hơn (cường độ đỉnh giảm so với đỉnh 909 cm^{-1}) [16-18]. Tuy nhiên trên tất cả các phổ không quan sát thấy sự dịch chuyển vị trí đỉnh Raman chứng tỏ rằng không có thay đổi liên kết trong nhóm phosphate – tức là lớp polymer chỉ ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu mà không gây phá vỡ mạng nội phân tử.

Để quan sát trực tiếp sự ảnh hưởng của PVA lên các hạt APO chúng tôi đã chụp ảnh SEM của các mẫu APO tinh khiết, APO/PVA-40/1 và APO/PVA-10/1 (Hình 3). Kết quả cho thấy vật liệu Ag_3PO_4 mà chúng tôi chế tạo được có kích thước đồng đều khoảng $595 \pm 130\text{ nm}$ (Hình 3b), bề mặt hạt nhẵn và biên hạt rõ ràng, ít có dấu hiệu bị kết đám. Kết quả này phản ánh sự phát triển tinh thể tốt trong điều kiện tổng hợp.

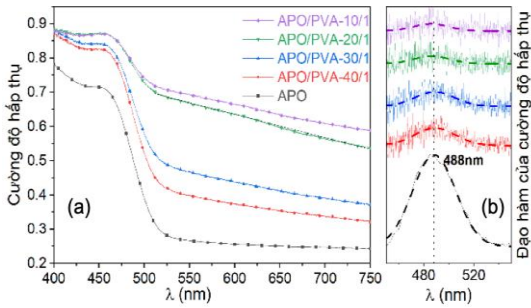


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu APO tinh khiết (a), phổ phân bố kích thước hạt của APO tinh khiết (b), ảnh SEM của mẫu APO/PVA-40/1 (c) và APO/PVA-10/1 (d)

Khi tổ hợp APO với PVA ở tỉ lệ 40:1, hình dạng hạt Ag_3PO_4 về cơ bản vẫn được giữ nguyên. Quan sát thấy lớp phủ polymer mỏng bao quanh hạt, tạo hiện tượng bo tròn nhẹ ở các cạnh nhưng không làm các hạt APO bị kết đám. Điều này cho thấy PVA ở nồng độ thấp có khả năng phủ đều nhưng chưa gây biến đổi đáng kể hình thái bề mặt của vật liệu. Với mẫu APO/PVA-10/1, bề mặt các hạt không còn rõ ràng do có lớp polymer bao quanh khiến cho các hạt kết dính thành khối lớn trên nền polymer. Hình thái bề mặt này cũng giải thích tại sao trên phổ XRD và Raman của APO/PVA đều không thay đổi vị trí đỉnh mà chỉ xảy ra dịch nhẹ hoặc giảm cường độ đỉnh do ứng suất tạo bởi lớp màng PVA. Với các mẫu thử nghiệm có tỉ lệ PVA cao chúng tôi có thể thu được mẫu ở dạng tấm mỏng có chứa APO bên trong.

Phổ hấp thụ UV-Vis của APO tinh khiết (Hình 4a) có bờ hấp thụ rõ rệt ở khoảng bước sóng cỡ 500 nm phù hợp với nhiều công bố trước đây. Phổ hấp thụ của các mẫu APO/PVA (Hình 4a) cho thấy nền hấp thụ có xu hướng tăng dần theo tỉ lệ PVA:APO, mặc dù bờ hấp thụ vẫn nằm ở vùng 500 nm .

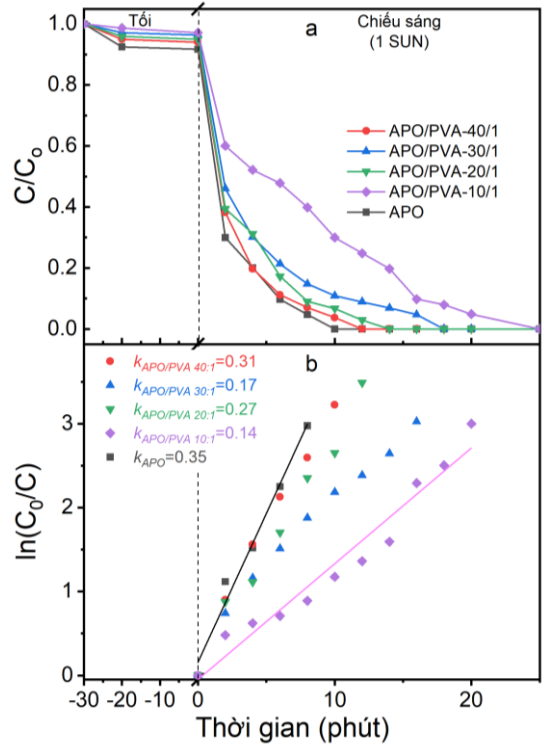
Để xác định bề rộng vùng cấm (E_g) của các mẫu APO/PVA chúng tôi sử dụng phương pháp đạo hàm để xác định vị trí dốc nhất của bờ hấp thụ (Hình 4b), bởi vì trong trường hợp nền hấp thụ tương đối lớn phương pháp Wood–Tauc không còn chính xác. Đỉnh hấp thụ bờ vùng cả hệ mẫu gần như không thay đổi và được xác định tại vị trí 488 nm ứng với bề rộng vùng cấm cỡ 2,54 eV, với giá trị này vật liệu APO/PVA có khả năng hấp thụ hầu hết phổ phát xạ của ánh sáng mặt trời để thúc đẩy quá trình quang xúc tác.



Hình 4. Phổ hấp thụ UV-Vis (a) và đạo hàm của cường độ hấp thụ tại bờ vùng theo bước sóng và đường khớp Gauss để xác định đỉnh hấp thụ bờ vùng (b) của APO tinh khiết và hệ mẫu APO/PVA

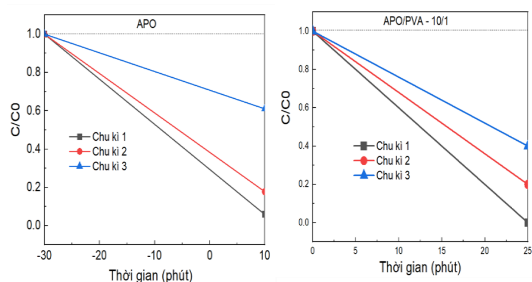
Để đánh giá định lượng hiệu suất quang xúc tác của các mẫu Ag_3PO_4 và APO/PVA chúng tôi đều sử dụng 0,06 g mẫu để phân hủy dung dịch MB 10 ppm dưới điều kiện chiếu sáng của hệ giả lập Mặt Trời. Nồng độ C của dung dịch MB còn lại được xác định bằng phương trình đường chuẩn ở mục 2.3, sau đó chúng tôi sẽ đánh giá khả năng phân hủy MB thông qua tỉ số C/C_0 và hệ số k của phản ứng quang xúc tác. Kết quả tổng hợp được trình bày trên Hình 5 cho thấy: mẫu APO/PVA-40/1 có thời gian phân hủy hoàn toàn dung dịch MB 10 ppm là 12 phút. Hiệu suất quang xúc tác của của các mẫu được sắp xếp theo thứ tự giảm dần: APO/PVA-40/1 > APO/PVA-20/1 > APO/PVA-30/1 > APO/PVA-10/1 (Hình 5b), cho thấy tỉ lệ phủ PVA có ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính xúc tác của hệ vật liệu.

Trong đó, mẫu APO/PVA-10/1, với hàm lượng PVA cao nhất, có hiệu suất quang xúc tác ($k_{APO/PVA-10/1} = 0,14$) chỉ bằng một nửa so với mẫu APO/PVA-40/1 ($k_{APO/PVA-40/1} = 0,31$). Theo chúng tôi, sự suy giảm này là do trong cùng một lượng vật liệu quang xúc tác 0,06 g thì lượng APO trong các mẫu APO/PVA (đặc biệt là các mẫu APO/PVA có tỉ phần PVA cao) sẽ ít hơn nhiều so với mẫu tinh khiết. So với kết quả của Cheng [11] và Sulaeman [12] tập trung vào việc cải thiện thời gian tái hợp của cặp điện tử–lỗ trống để tăng hoạt tính quang xúc tác trong dung dịch, thì chúng tôi ưu tiên việc chế tạo được mẫu có tính ổn định cao nên sử dụng tỷ lệ PVA cao hơn để hình thành màng liên tục giúp thu hồi và tái sử dụng thuận lợi hơn sau mỗi chu kỳ quang xúc tác.



Hình 5. Kết quả thử nghiệm quang xúc tác của APO và các mẫu tổ hợp APO/PVA với các tỉ lệ khác nhau: (a) nồng độ MB suy giảm theo thời gian chiếu sáng; (b) biểu đồ động học phản ứng $\ln(C_0/C)$ theo thời gian và hệ số tốc độ phản ứng quang xúc tác của các mẫu

Tuy vậy mẫu APO/PVA-10/1 vẫn có khả năng làm mất màu hoàn toàn dung dịch MB trong vòng 25 phút. Đồng thời mẫu này cũng tạo được lớp màng đủ dày và liên tục để có thể giữ lại các hạt APO sau quá trình phản ứng quang xúc tác. Kết quả thử nghiệm khả năng tái sử dụng và độ bền xúc tác của mẫu APO và APO/PVA-10/1 chúng tôi đã lặp lại qui trình quang xúc tác 3 lần với mẫu APO/PVA dạng tấm để có thể thu hồi lại sau phản ứng mà không cần phải lọc rửa và ly tâm phức tạp. Kết quả khảo sát được trình bày trong Hình 6 cho thấy mẫu Ag_3PO_4 tinh khiết có hiệu suất suy giảm rõ rệt qua các chu kỳ, khi mức phân hủy chỉ còn khoảng 45% ở chu kỳ thứ ba. Trong khi đó mẫu APO/PVA-10/1 duy trì hiệu suất ổn định hơn: mặc dù ở chu kỳ đầu cần khoảng 25 phút để đạt mức phân hủy 100 %, nhưng sau ba chu kỳ vẫn đạt ~75 % trong cùng thời gian phản ứng.



Hình 6. Kết quả thử quang xúc tác phân hủy dung dịch MB 10ppm của mẫu APO và APO/PVA-10/1 sau 3 chu kỳ lặp lại

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp Ag_3PO_4 /PVA và chứng tỏ rằng lớp PVA không làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể cũng như bề rộng vùng cấm của Ag_3PO_4 . Do vậy lớp màng PVA không làm thay đổi các ưu điểm nổi trội của Ag_3PO_4 , đảm bảo khả năng quang xúc tác chỉ bị suy giảm một phần do một phần bề mặt của các hạt tinh thể Ag_3PO_4 bị bao bởi màng polymer PVA.

Những kết quả này khẳng định việc tổ hợp APO với PVA là một giải pháp hiệu quả giúp nâng cao khả năng ứng dụng trong thực tế của các vật liệu quang xúc tác. Mặc dù các thử nghiệm hiện tại chủ yếu được tiến hành trên mẫu APO/PVA ở dạng bột, song cấu trúc màng thu được cho thấy khả năng ứng dụng dưới dạng tấm quang xúc tác tự nổi, dễ thu hồi và tái sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài mã số B2024-SPH-08 của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

Cam kết: Tôi xin cam đoan đây là công trình của các tác giả Phạm Đỗ Chung, Lê Thị Bích Đào và Lâm Thị Hằng. Kết quả này chưa được gửi đăng ở bất kỳ tạp chí nào.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đặng Kim Chi (2022). Ô nhiễm tại các làng nghề Việt Nam và đề xuất giải pháp bảo vệ môi trường giai đoạn 2021–2025. *Tạp chí Môi trường*, 1, 61–66.
- [2] Lê Thị Mai, Nguyễn Văn Sơn (2022). Thực trạng ô nhiễm nguồn nước do thuốc nhuộm công nghiệp và đánh giá các công nghệ xử lý hiện tại. *Tạp chí Khoa học Môi trường*, 17(2), 34–42.
- [3] Trần Văn Quý (2021). Giới thiệu và đánh giá các phương pháp hấp phụ trong xử lý nước thải công nghiệp. *Tạp chí Công nghệ Môi trường*, 15(1), 5–12.
- [4] Kumari H., Sonia, Suman, Ranga R., Chahal S., Devi S., Sharma S., Kumar S., Kumar P., Kumar S., Kumar A., Parmar R. (2023). A review on photocatalysis used for wastewater treatment: Dye degradation. *Water, Air & Soil Pollution*, 55, 345–357. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>.
- [5] Iqbal M. A., Akram S., Khalid S., Lal B., Hassan S. U., Ashraf R., Kezembayeva

- G., Mushtaq M., Chinibayeva N., Hosseini-Bandegharai A. (2024). Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: A comprehensive review. *Environmental Research*, 253, 118947. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>.
- [6] Amirulsyafiee A., Khan M. M., Harunsani M. H. (2022). Ag₃PO₄ and Ag₃PO₄-based visible-light-active photocatalysts: Recent progress, synthesis and photocatalytic applications. *Catalysis Communications*, 171, 106495. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106495>.
- [7] Al Kausor M., Sen Gupta S., Chakraborty D. (2020). Ag₃PO₄-based nanocomposites and their applications in photocatalysis: A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(1), 20–41. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.09.001>.
- [8] Hasija V., Raizada P., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V. K., Van Le Q., Nguyen V.-H., Singh P. (2021). A strategy to develop efficient Ag₃PO₄-based photocatalytic materials toward water splitting: Perspectives and challenges. *ChemCatChem*, 13(13), 2965–2987. <https://doi.org/10.1002/cctc.202100135>.
- [9] Beyecha W. L., Mekonnen Y. S., Tadesse A. M. (2022). Enhancing photocatalytic activity and stability of Ag₃PO₄ nanoparticles for dye degradation: Challenges and solutions. *Journal of Nanomaterials*, 2022, 5564667. <https://doi.org/10.1155/2022/5564667>.
- [10] Botelho G., Sczancoski J. C., Andrés J., Gracia L., Longo E. (2015). Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag₃PO₄. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(11), 6293–6306. <https://doi.org/10.1021/jp5122662>.
- [11] Cheng R., Wen J. Y., Xia J. C., Li X., Fang Y., Liu Z. (2019). Visible-light photocatalytic activity and photo-corrosion mechanism of Ag₃PO₄/g-C₃N₄/PVA composite film in degrading gaseous toluene. *Catalysis Today*, 335 (2019) 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.046>.
- [12] Sulaeman U., Wu X., Liu B., Yin S., Sato T. (2015). Synthesis of Ag₃PO₄-polyvinyl alcohol hybrid microcrystal with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 356, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.067>.
- [13] Sidorowicz A., Krawczyk P., Dulski M., Szindler M. (2024). Eco-friendly photocatalytic treatment of dyes with Ag-based composites. *Sustainability*, 16(20), 8758. <https://doi.org/10.3390/su16208758>.
- [14] Malik R., Hussain S., Vatanpour V., Shariatnia Z., Elmahdy A. M., Abdel-Wahab M. S., Nguyen T. A., Razaq A., Singh J., Krishnan S., Pandey S., Srivastava A., Chakraborty S., Sharma P., Kumar M., Kumar A., Kumar R., Kumar V., Kumar R. (2024). Advancing sustainable water treatment strategies: integrating photocatalysis and techno-economic analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 31, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32680-9>.
- [15] Son J. Y., Jo Y., Lee H., Jang Y. J., Kim H. (2025). Water hyacinth-inspired self-floating photocatalytic system for efficient and sustainable water purification. *npj Clean Water*, 8, 51. <https://doi.org/10.1038/s41545-025-00486-y>.
- [16] Nguyen Manh Hung, Le Thi Mai Oanh, Pham Duy Chung, Vu Thanh Mai, Nguyen Thi Duyen Anh, La Bich Diep, Lam Thi Hang, Pham Thi Duyen, Nguyen Van Minh (2022). Effect of

- monobasic/dibasic phosphate salts on the crystallinity, physical properties and photocatalytic performance of Ag_3PO_4 material. *AIMS Materials Science*, **9(5)**, 770–784.
<https://doi.org/10.3934/maternal.2022047>.
- [17] Agbe H., Raza N., Dodoo-Arhin D., Chauhan A., Kumar R.V. (2018). H_2O_2 rejuvenation-mediated synthesis of stable mixed-morphology Ag_3PO_4 photocatalysts. *Heliyon*, **4**, e00599.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00599>.
- [18] Danoun K., Tabit R., Laghzizil A., Zahouily M. (2021). A novel approach for the synthesis of nanostructured Ag_3PO_4 from phosphate rock: high catalytic and antibacterial activities. *BMC Chemistry*, **15**.
<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00767-w>.