

ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN CHẾ TẠO LÊN TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU $g-C_3N_4$ PHA TẬP ION KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP Co^{3+}

Đến tòa soạn 15-02-2024

Đoàn Thị Thúy Phượng¹, Lâm Thị Hằng²

¹Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Giao thông Vận Tải.

²Khoa Khoa học Đại Cương, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

*Email: phuongthuydoan@utc.edu.vn

SUMMARY

EFFECT OF MANUFACTURING TIME ON THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF $g-C_3N_4$ DOPED WITH Co^{3+} TRANSITION METAL IONS

Through a simple chemical method, we have successfully synthesized $g-C_3N_4$ material doped with Co^{3+} ions at a ratio of 7-12%, and the 10% Co-doped $g-C_3N_4$ sample with varying synthesis times from 6 to 20 hours. The material's structure was investigated using X-ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The optical properties of the material system were examined through fluorescence spectra and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The photocatalytic capability of both pure $g-C_3N_4$ and 10% Co-doped $g-C_3N_4$ samples was assessed by monitoring the degradation of Rhodamine B (RhB) solution under natural sunlight and Xenon lamp irradiation. The research results indicate that the optimal photocatalytic performance is achieved with 10% Co^{3+} doped $g-C_3N_4$ synthesized for 15 hours. The enhanced photocatalytic ability of the doped material system is attributed to Co^{3+} acting as a center to capture electrons, prolonging electron-hole recombination time and thereby increasing the photocatalytic efficiency.

Keywords: Transition metal, rhodamine B, XPS, C/C_o.

1. MỞ ĐẦU

Để cải thiện vấn đề ô nhiễm môi trường và đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước, gần đây, một vật liệu bán dẫn mới là Nitrit carbon graphite ($g-C_3N_4$) đang được các nhà khoa học quan tâm do có độ rộng vùng cấm hẹp (cỡ 2,7 eV) phù hợp với việc hấp thụ trong vùng ánh sáng nhìn thấy [1]. Bên cạnh đó, vật liệu có ưu điểm là phương pháp chế tạo đơn giản từ những tiền chất rẻ tiền, dễ kiếm [2], hứa hẹn là một trong những vật liệu có tính ứng dụng cao trong việc xử lý nguồn nước thải dưới ánh sáng mặt trời. Tuy nhiên, $g-C_3N_4$ tinh khiết có một hạn chế là tốc độ tái hợp điện tử - lỗ trống cao nên hiệu suất quang xúc tác vẫn

còn hạn chế. Các hướng nghiên cứu trên $g-C_3N_4$ hiện nay đang tập trung vào khắc phục nhược điểm trên nhằm nâng cao hiệu suất quang xúc tác của vật liệu. Để tăng khả năng quang xúc tác của $g-C_3N_4$, một số hướng nghiên cứu đã công bố là pha các nguyên tố tạp chất như đất hiếm Nd, Y [3,4], kim loại Fe [5], Co [6], Mg [7] nhằm tạo ra các tâm tạp chất có vai trò như tâm bắt điện tử, giúp tăng thời gian tồn tại của điện tử, giảm tốc độ tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Trong số đó, các công bố chủ yếu là nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ pha tạp lên việc cải thiện tính chất quang xúc tác của vật liệu $g-C_3N_4$. Do đó, báo cáo này tập trung vào

nghiên cứu sự thay đổi thời gian chế tạo vật liệu g-C₃N₄ pha tạp nguyên tố kim loại chuyển tiếp Co³⁺ với nồng độ 10% nhằm cải thiện tính chất quang xúc tác của hệ vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo vật liệu g-C₃N₄ pha tạp Co³⁺ theo thời gian

Sử dụng phương pháp hóa học đơn giản, các mẫu g-C₃N₄ pha tạp chất Co với tỉ lệ là 7 %, 8 %, 10 % và 12 %, cùng thời gian khuấy từ là 12 giờ đã được chế tạo thành công (hệ mẫu CN/Co-12h). Chọn mẫu g-C₃N₄ pha tạp Co 10 % để thay đổi thời gian khuấy từ lần lượt là 3 giờ, 6 giờ, 9 giờ, 12 giờ, 15 giờ và 20 giờ. Tiến hành theo các bước sau: Cho 0,5 g g-C₃N₄ vào cốc đựng 50 ml nước cất, sau đó khuấy từ 30 phút, rung siêu âm một giờ thu được dung dịch A. Cân 0,177 g muối Co(NO₃)₂.6H₂O, cho vào cốc đựng dung dịch A, đặt cốc lên bếp khuấy từ, gia nhiệt ở nhiệt độ 90°C và tốc độ khuấy 400 rpm trong x giờ thu được dung dịch B. Đem hỗn hợp dung dịch B tiến hành lọc rửa 2 lần với ethanol, mẫu thu được đem sấy khô ở 100°C trong 5 giờ. Sau đó, mẫu được làm nguội ở nhiệt độ phòng, sản phẩm cuối cùng thu được là mẫu bột g-C₃N₄ pha tạp chất Co 10 %, khuấy từ x giờ. Kí hiệu: CN/Co10-xh.

2.2. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác

Hòa 0,06 g mẫu CN/Co10-xh vào 30 ml nước cất, khuấy từ 30 phút. Thêm 30 ml dung dịch RhB (20 ppm) vào dung dịch trên. Hỗn hợp được khuấy trong buồng tối 30 phút để xác định độ hấp thụ bão hòa. Sau khi khuấy tối, hỗn hợp được chiếu sáng dưới ánh sáng đèn xenon hoặc ánh sáng tự nhiên trong khoảng 2 giờ để nghiên cứu tính chất quang xúc tác của mẫu chế tạo được. Cứ cách 15 phút, 4 ml dung dịch được lấy ra đem li tâm (4000 vòng/10 phút) để tách bỏ bột g-C₃N₄.

2.3. Một số phương pháp phân tích cấu trúc và tính chất của hệ mẫu.

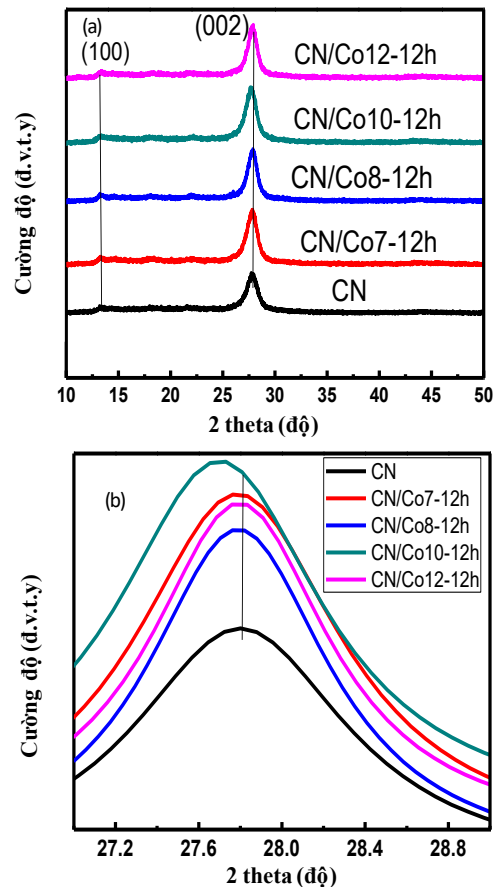
Phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện trên hệ đo D8 Advance diffractometer (Bruker) sử dụng bức xạ Cu-K_α, tại viện Khoa học vật liệu thuộc viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phép đo phổ tán xạ Raman ở nhiệt độ phòng, được thực hiện trên hệ Labram HR 800 đặt tại phòng thí

nghiệm, Khoa Vật lí, Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ huỳnh quang của các mẫu vật liệu được thực hiện với nguồn kích thích laser là 355 nm trong khoảng bước sóng 400-800 nm tại Viện Khoa học Vật liệu-Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ XPS được đo bằng phổ kế ESCALab 250 với nguồn tia X đơn sắc của Al K_α (1486,6 eV), tại Trường Đại học Ewha Womans, Hàn Quốc. Qui trình đánh giá hiệu suất quang xúc tác được thực hiện tại phòng thí nghiệm trung tâm Khoa học và công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. THẢO LUẬN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ tạp chất Co lên các tính chất của vật liệu

3.1.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X



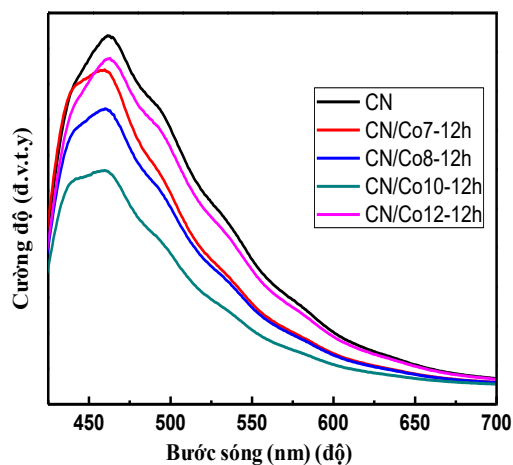
Hình 1. Giảm độ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu g-C₃N₄ pha tạp Co theo các nồng độ khác nhau

Kết quả phép đo nhiễu xạ tia X của hệ pha tạp kim loại Co với các nồng độ từ 7 % đến 12 % được

trình bày trên hình 1. Hình 1(a) cho thấy, mẫu g-C₃N₄ tinh khiết và tất cả các mẫu pha tạp kim loại Co đều biểu hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc là $2\theta = 13,1^\circ$ và $2\theta = 27,7^\circ$; phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS (87-1526) của tinh thể g-C₃N₄, kết quả này thể hiện vật liệu kết tinh ở pha cấu trúc lục giác. Đỉnh ở vị trí $13,1^\circ$ phù hợp với kết quả nhiễu xạ trên mặt phẳng (100), có cường độ yếu, đặc trưng cho khoảng cách giữa các mặt phẳng graphite trong tinh thể g-C₃N₄ [8]. Đỉnh ở vị trí $27,7^\circ$ là kết quả nhiễu xạ trên mặt (002), có cường độ mạnh, đặc trưng cho khoảng cách của các đơn vị heptazine trên một mặt graphite [8]. Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu g-C₃N₄ pha tạp chất Co không thấy có sự xuất hiện thêm của các đỉnh nhiễu xạ mới. Hình 1(b), biểu diễn giảm độ nhiễu xạ tia X từ vị trí 2θ từ 27° đến 29° cho thấy, vị trí của đỉnh nhiễu xạ (002) dịch nhẹ về phía góc 2θ bé hơn khi pha tạp chất Co. Theo quan sát, sự dịch đỉnh của mẫu CN/Co10-12h là nhiều nhất. Sự dịch nhẹ vị trí đỉnh nhiễu xạ có thể được giải thích là do các ion Co xen vào không gian giữa các đơn vị heptazine, tạo các liên kết yếu với các nguyên tử N, gây ảnh hưởng đáng kể tới cấu trúc tinh thể g-C₃N₄.

3.1.2 Phổ huỳnh quang

Như chúng ta đã biết, năng lượng photon (huỳnh quang) sẽ được giải phóng khi có sự tái hợp của cặp điện tử - lỗ trống. Do vậy, bằng cách so sánh cường độ đỉnh phát xạ huỳnh quang có thể giúp so sánh thời gian tái hợp điện tử lỗ trống từ đó phán đoán hiệu suất quang xúc tác của các mẫu [9]. Chúng tôi tiến hành đo phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu, kết quả thu được được trình bày trên hình 2. Ta thấy, phổ huỳnh quang của tất cả các mẫu trong hệ là một dải rộng từ 400 nm đến 700 nm. Đỉnh huỳnh quang của các mẫu pha tạp có xu hướng dịch về phía bước sóng ngắn. Đặc biệt, cường độ đỉnh huỳnh quang của các mẫu khác nhau có sự khác nhau và giảm so với mẫu tinh khiết; mẫu pha tạp 10 % kim loại Co có sự dịch đỉnh mạnh nhất và cường độ đỉnh phát xạ suy yếu nhiều nhất. Điều này cho thấy việc pha tạp chất Co có khả năng làm tăng hiệu suất quang xúc tác của g-C₃N₄ và mẫu có nồng độ 10 % kim loại Co hứa hẹn cho hiệu suất quang xúc tác tốt nhất.



Hình 2. Phổ huỳnh quang của các mẫu trong hệ pha tạp chất Co theo nồng độ khác nhau

Từ kết quả nghiên cứu và phân tích về giảm độ nhiễu xạ tia X, phổ huỳnh quang và kết quả xử lý quang xúc tác của hệ mẫu g-C₃N₄ pha tạp Co theo các nồng độ khác nhau (bảng 1), chúng tôi lựa chọn mẫu g-C₃N₄ có nồng độ tạp chất Co 10 % để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy từ lên tính chất của vật liệu bằng cách thay đổi thời gian khuấy từ lần lượt là: 9 giờ, 12 giờ, 15 giờ và 20 giờ.

Bảng 1. Kết quả xử lý quang xúc tác của hệ mẫu g-C₃N₄ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp Co theo các nồng độ sau 60 phút chiếu sáng.

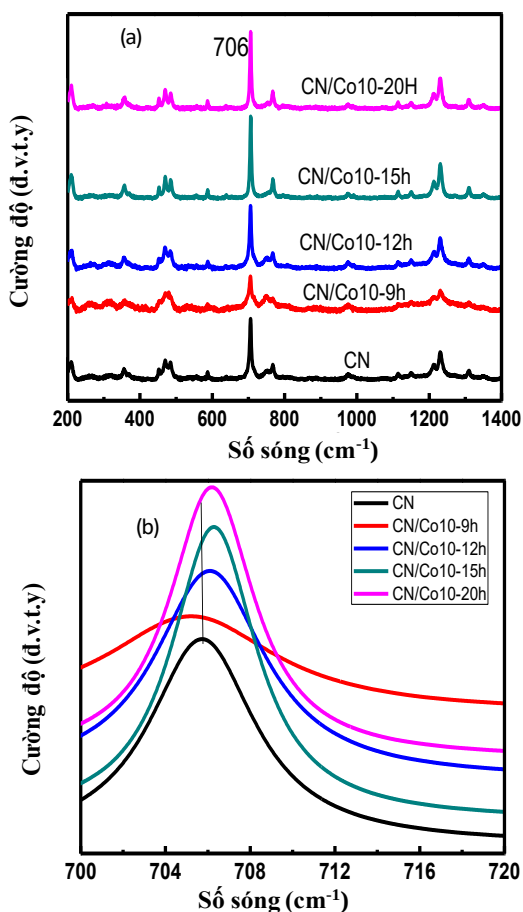
STT	Tên mẫu	Hiệu suất (%)
1	CN/Co7	96,2
2	CN/Co8	97,4
3	CN/Co10	98,5
4	CN/Co12	95,9

3.2. Ảnh hưởng của thời gian chế tạo lên các tính chất của vật liệu

3.2.1. Phổ tán xạ Raman

Kết quả phép đo phổ tán xạ Raman của hệ pha tạp chất Co 10 % thay đổi thời gian khuấy từ từ 9 -20 giờ được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy khi thay đổi thời gian khuấy từ từ 9 giờ tới 20 giờ, phổ tán xạ Raman của các mẫu pha tạp chất Co 10 % không thấy xuất hiện đỉnh mới, lạ so với mẫu tinh khiết. Tuy nhiên, khi phân tích kỹ các các đỉnh tán xạ chúng tôi nhận thấy vị trí đỉnh đặc trưng cho dao động của các đơn vị heptazine có sự khác nhau giữa các mẫu pha tạp chất so với mẫu với mẫu tinh

khuyết, cũng như giữa các mẫu pha tạp chất với nhau (hình 3b): Đỉnh phổ của mẫu CN/Co10-9h có cường độ nhỏ và có vị trí đỉnh lệch nhẹ về phía số sóng bé. Đỉnh phổ của các mẫu CN/Co10-12h, CN/Co10-15h, CN/Co10-20h có vị trí dịch về phía số sóng lớn hơn và có sự dịch vị trí gần như nhau. Từ các kết quả trên chúng tôi cho rằng, thời gian khuấy từ có ảnh hưởng đến sự phân tán các tạp chất Co trong mạng tinh thể g-C₃N₄. Do đó ảnh hưởng của tạp chất Co đến dao động các đơn vị heptazine ở các mẫu có thời gian khuấy từ khác nhau là khác nhau.

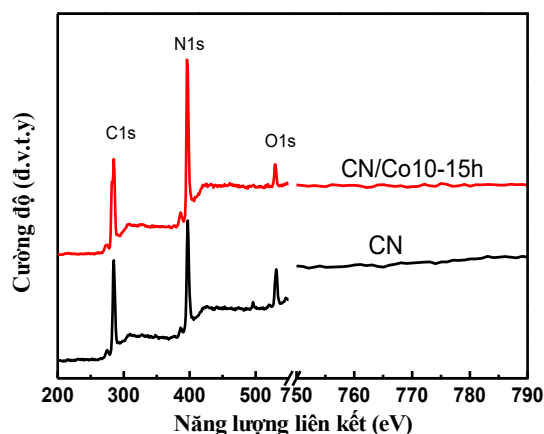


Hình 3. Phổ tán xạ Raman của hệ mẫu pha tạp chất Co 10 % theo thời gian

3.2.2. Phổ XPS

Để tìm hiểu thêm về thành phần hóa học trên bề mặt làm cơ sở giải thích hiệu suất quang xúc tác của vật liệu, chúng tôi tiến hành phép đo phổ XPS của mẫu có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất trong hệ pha tạp Co (CN/Co10-15h) và mẫu g-C₃N₄ tinh khiết. Kết quả phép đo được trình bày trên hình 4. Kết quả

cho thấy, các nguyên tử C, N và O là những thành phần chủ yếu trong cả 2 mẫu. Đỉnh C1s trên phổ XPS của g-C₃N₄ tinh khiết và mẫu 10% Co, ứng với năng lượng khoảng 285 eV đặc trưng cho liên kết C-C; C=N; N-C=N. Đỉnh N1s ứng với mức năng lượng khoảng 400 eV đặc trưng cho các liên kết C-N=C; N- (C)₃; C-N-H [10]. Từ phép phân tích phổ XPS của mẫu CN/Co10-15h, đỉnh phổ đặc trưng cho mức năng lượng 2p của Co có cường độ bé được tìm thấy ở vị trí 780,7 eV. Với mức Co2p ở vị trí này, chúng tôi nhận định rằng, tạp chất Co tồn tại trong mẫu CN/Co10-15h dưới dạng oxit (CoO). Kết quả này được cho là do sự tương tác của C1s và N1s với Co2p. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích gián tiếp nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman.

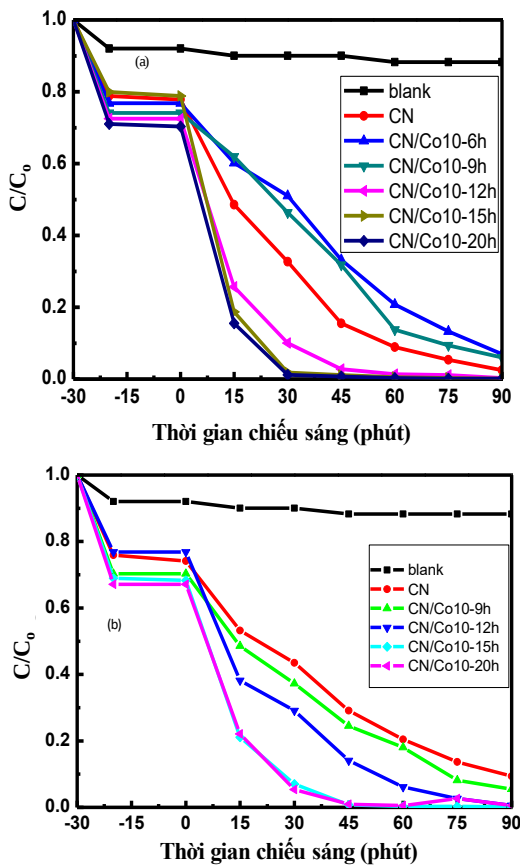


Hình 4. Kết quả đo phổ XPS của hai mẫu: CN và CN/Co10-15h

3.2.3. Kết quả xử lý quang xúc tác

Việc xử lý quang xúc tác của hệ pha tạp chất Co 10 % với thời gian khuấy từ khác nhau dưới sự chiếu sáng của ánh sáng mặt trời (10h-12h buổi sáng), với điều kiện nhiệt độ: 48°C, cường độ ánh sáng: 37665 lx. Kết quả được trình bày trên hình 5(a). Ta thấy, dung dịch RhB gần như không bị phân hủy khi không có chất xúc tác. Thời gian khuấy từ trong quy trình chế tạo mẫu có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất quang xúc tác của mẫu: Thời gian khuấy từ càng dài hiệu suất quang xúc tác càng cao, mẫu CN/Co10-15h và CN/Co10-20h có hiệu suất quang xúc tác tương đương nhau và cao hơn so với các mẫu còn lại. Chỉ sau 30 phút chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời, dung dịch RhB đã được CN/Co10-15h và CN/Co10-20h khử hoàn toàn. Kết quả trên cũng được chúng tôi kiểm tra lại bằng cách xử lý

quang xúc tác của hệ dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon. Kết quả kiểm tra được trình bày trên hình 5(b). So sánh hình 5(a) và hình 5(b), có thể thấy sự phù hợp được thể hiện rất rõ. Kết quả trên hình 5(b), hai mẫu CN/Co10-15h và CN/Co10-20h vẫn thể hiện hiệu suất quang xúc tác tốt nhất: Sau 45 phút chiếu sáng dưới đèn Xenon, dung dịch RhB đã được 2 mẫu trên khử hoàn toàn, khác với kết quả trên hình 5(a), thời gian khử hoàn toàn là 30 phút. Điều này được cho rằng, hiệu suất quang xúc tác bị ảnh hưởng bởi cường độ ánh sáng: Khi xử lý quang xúc tác với ánh sáng mặt trời chúng tôi đo được thông lượng ánh sáng tại thời điểm làm thí nghiệm là 37665 lx lớn hơn thông lượng sáng đèn Xenon (34450 lx). Do vậy hiệu suất quang xúc tác của các mẫu trong hệ có sự khác nhau như trên. Như vậy, so với việc pha tạp kim loại đất hiếm Nd vào vật liệu nền g-C₃N₄ mà nhóm nghiên cứu đã công bố trong tài liệu [3], thời gian xử lý quang xúc tác đã giảm rất nhiều lần, từ 200 phút xuống còn 30 phút (bảng 2).



Hình 5. Kết quả xử lý quang xúc tác của hệ mẫu g-C₃N₄ pha tạp 10% Co theo thời gian dưới ánh sáng mặt trời (a) và ánh sáng đèn xenon (b).

Bảng 2. Kết quả xử lý quang xúc tác của hệ mẫu g-C₃N₄ pha tạp ion kim loại đất hiếm Nd theo các nồng độ sau 200 phút chiếu sáng [3].

STT	Tên mẫu	Hiệu suất (%)
1	CNNd-2	92,3
2	CNNd-6	95,6
3	CNNd-10	99,8

Như vậy, trong nghiên cứu chế tạo g-C₃N₄ pha tạp kim loại Co với mục đích tăng hiệu suất quang xúc tác của vật liệu nền g-C₃N₄, chúng tôi đã tìm được nồng độ tạp chất Co và thời gian khuấy từ cho hiệu suất quang xúc tác tốt nhất đó là: Nồng độ Co 10% và thời gian khuấy từ đạt đến độ bão hòa là 15 giờ, mẫu CN/Co10-15h là mẫu tốt nhất trong hệ pha tạp Co.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã thành công trong việc pha tạp chất Co³⁺ vào mạng tinh thể của vật liệu g-C₃N₄ bằng phương pháp hóa đơn giản. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ huỳnh quang của các mẫu CN/Co 7-12% Co, ta thấy Co³⁺ có ảnh hưởng nhỏ tới cấu trúc tinh thể của g-C₃N₄. Từ phổ huỳnh quang và kết quả xử lý quang xúc tác chúng tôi lựa chọn mẫu 10% Co là mẫu dự đoán có khả năng cho hiệu suất quang xúc tác cao nhất để tiến hành khảo sát sự thay đổi thời gian chế tạo từ 6-20 giờ lên cấu trúc, tính chất và khả năng xử lý quang xúc tác của hệ vật liệu. Kết quả phổ tán xạ Raman, và phổ XPS cho thấy các ion tạp chất khi được pha tạp vào vật liệu sẽ xen vào các vị trí trống giữa các đơn vị heptazine, tham gia liên kết yếu với các nguyên tử C, N ở gần, dẫn đến sự thay đổi nhỏ các dao động của các liên kết cơ bản trong cấu trúc mạng tinh thể g-C₃N₄, kết quả này phù hợp với giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ huỳnh quang. Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄ đã được cải thiện đáng kể khi thay đổi thời gian chế tạo từ 6-20 giờ khi pha tạp 10% Co. Mẫu CN/Co10-15h có hiệu suất quang xúc tác tốt nhất phân hủy 100% RhB trong 30 phút chiếu sáng ánh sáng mặt trời và sau 45 phút chiếu sáng đèn Xenon và hiệu suất tăng gần gấp đôi so với mẫu g-C₃N₄ tinh khiết. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy giải pháp pha tạp nguyên tố kim loại chuyển tiếp Co vào g-C₃N₄ và lựa chọn thời gian chế tạo phù hợp là khả thi trong việc tăng hiệu suất quang xúc tác, có tiềm năng ứng dụng trong thực tiễn.

Lời cảm ơn: "Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Giao thông vận tải (ĐH GTVT) trong đề tài mã số T2024-CB-013". Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn sự tài trợ này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Văn Kim, (2016). Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và khả năng quang xúc tác của composit g-C₃N₄ với GaN-ZnO và Ta₂O₅. *Luận án tiến sĩ Hóa học*. Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

[2] Melissen, S., Le B.T., Steinmann S.N., and Sautet P., (2015). Relationship between Carbon Nitride Structure and Exciton Binding Energies: A DFT Perspective. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119(45)**, 25188-25196.

[3] Đoàn Thị Thúy Phượng, Lê Thị Mai Oanh, (2022). Nghiên cứu chế tạo và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄ pha tạp kim loại đất hiếm Nd. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **28(4)**, 222-225.

[4] Đoàn Thị Thúy Phượng, Nguyễn Xuân Tuyên, (2022). Nghiên cứu chế tạo và khảo sát hoạt tính quang xúc tác của g-C₃N₄ pha tạp kim loại đất hiếm Y. *Thực trạng, giải pháp giảng dạy và nghiên cứu Khoa học Cơ bản năm 2022, trường Đại học Giao thông Vận tải*. Hội nghị Khoa học công nghệ lần thứ XXIII, 277-282.

[5] Nguyen Van Minh, Le Thi Mai Oanh, Pham Do Chung., et al, (2020). Fe-Doped g-C₃N₄: High-Performance Photocatalysts in Rhodamine B Decomposition. *Polymers (Basel)*, **12(9)**, 1-13.

[6] Chen P.W., Li K., Yu Y.X., et al, (2017). Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, **392**, 608-615.

[7]. Deng Q., and Li Q., (2017). Facile preparation of Mg-doped graphitic carbon nitride composites as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations. *Journal of Materials Science*, **53(1)**, 506-515.

[8] Abdullah K.M., Teixeira I.F., Li M.J., Koito Y., and Tsang S.C.E., (2016). Graphitic carbon nitride catalysed photoacetalization of aldehyde/ketones under ambient conditions. *Chemical Communications*, **13**, 2272-2275.

[9] Sun T., Jiang H.Y., Ma C.C., Mao F., and Xue B., (2016). Ag/g-C₃N₄ photocatalysts: Microwave-assisted synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, **79**, 45-48.

[10] Wang Y., Wang H., Chen F., Cao F., Zhao X., Meng S., and Cui Y., (2017). Facile synthesis of oxygen doped carbon nitride hollow microsphere for photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **206**, 417-425.