



CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC QUANG BISMUTH OXYIODIDE (BiOI) BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT DUNG MÔI ỨNG DỤNG TRONG LĨNH VỰC QUANG ĐIỆN HÓA

Nguyễn Ngọc Khoa Trường¹, Tạ Thị Mỹ², Nguyễn Minh Vương¹,
Lê Thị Thảo Viễn¹, Nguyễn Văn Nghĩa^{1*}

¹ Bộ môn Vật lý- Khoa học vật liệu, Khoa Khoa học tự nhiên, Đại học Quy Nhơn, Gia Lai, Việt Nam

² Trường THCS Phước Mỹ, Gia Lai, Việt Nam

Tóm tắt. Màng bismuth oxyiodide (BiOI) đã được chế tạo thành công từ tiền chất $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ và KI bằng phương pháp nhiệt dung môi trong môi trường Ethylene glycol $((\text{CH}_2\text{OH})_2)$. Trong nghiên cứu này, hình thái và chiều dày các tấm BiOI được hình thành đồng đều trên đế dẫn điện FTO (Fluorine doped tin oxide) ứng với các nhiệt độ khác nhau. Các phương nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể và hình thái bề mặt của màng BiOI. Phổ hấp thụ ở các vùng UV–vis–NIR cũng được đo bằng phép đo quang phổ trong phạm vi bước sóng từ 300 đến 700 nm để làm rõ các đặc tính của điện cực quang BiOI. Tính chất quang điện của điện cực được nghiên cứu qua các phép phổ Mott-Schottky (M-S), phổ quét điện hóa tuyến tính, ... bằng hệ điện hóa ba điện cực. Điện cực ứng với nồng độ tiền chất 30 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ có mật độ dòng quang cực đại là 0,35 mA.cm². Điều này chứng tỏ vật liệu có tiềm năng ứng dụng vào lĩnh vực quang điện hóa.

Từ khóa: nhiệt dung môi; BiOI; Nano hai chiều; quang điện hóa

Fabrication of bismuth oxyiodide (BiOI) photoelectrodes via solvothermal method for photoelectrochemical applications

Nguyen Ngoc Khoa Truong¹, Ta Thi My², Nguyen Minh Vuong¹,
Le Thi Thao Vien¹, Nguyen Van Nghia^{1*}

¹ Department of Physics – Materials Science, Faculty of Natural Sciences, Quy Nhon University, Gia Lai, Vietnam

² Phuoc My Secondary School, Gia Lai, Vietnam

Abstract. Bismuth oxyiodide (BiOI) thin films were successfully synthesized from $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and KI precursors via a solvothermal method in an ethylene glycol $((\text{CH}_2\text{OH})_2)$ medium. In this study, the morphology and thickness of BiOI nanosheets were uniformly formed on conductive FTO substrates at different temperatures. X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electron microscopy (FESEM) were employed to investigate the crystal

* Liên hệ: nguyenvannghia@qnu.edu.vn

structure and surface morphology of the BiOI films. UV-vis-NIR absorption spectra were measured using spectroscopy in the wavelength range of 300–700 nm to clarify the optoelectronic properties of the BiOI photoanode. The photoelectrochemical characteristics of the electrode were studied through Mott-Schottky (M-S) analysis and linear sweep voltammetry (LSV) using a three-electrode electrochemical system. The electrode prepared with a 30 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ precursor concentration exhibited a maximum photocurrent density of $0.35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, demonstrating the material's potential for photoelectrochemical applications.

Keywords: solvent thermal; BiOI; Two-dimensional nano; photoelectrochemical

1 Giới thiệu

BiOI là vật liệu bán dẫn loại p có vùng cấm hẹp ở mức $\sim 1,8 \text{ eV}$. Nó có sự hấp thụ mạnh dưới sự chiếu xạ ánh sáng khả kiến [1, 2, 3]. Nhờ đặc tính an toàn với môi trường so với các vật liệu có chứa chì, BiOI có thường được áp dụng cho phản ứng quang xúc tác và thiết bị quang điện [4, 5, 6]. BiOI có thể được tổng hợp thành công bằng cách hấp phụ ion liên tiếp và phản ứng với lớp phủ nhúng (nhúng-SILAR) [7], hóa chất lỏng động bề (CBD) [8], nghiền cơ học [9], và phản ứng nhiệt dung môi [2]. Trong số các hình thái của vật liệu BiOI, người ta chú ý nhiều nhất đến hình thái 3 chiều của BiOI, nhưng chỉ có một số nghiên cứu tập trung vào cấu trúc 2 chiều của chúng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện hóa. Trong tất cả các phương pháp, phương pháp nhiệt dung môi được cho là phương pháp có nhiều thuận lợi nhất để chế tạo vật liệu BiOI cấu trúc nano 2 chiều [10]. Các dung môi có độ nhớt khác nhau, có thể ảnh hưởng đến tốc độ phân ly ion và do đó kiểm soát sự phát triển của hạt. Người ta nhận thấy rằng độ nhớt của các dung môi khác nhau ảnh hưởng lớn đến hình thái bề mặt và hiệu suất quang xúc tác.

Trong nghiên cứu này, phương pháp nhiệt dung môi một bước đơn giản đã được sử dụng để tổng hợp các vật liệu BiOI trên đế FTO bằng cách sử dụng dung môi ethylene glycol (EG). Mục đích của bài báo này là nghiên cứu ảnh hưởng của sự biến đổi pha lên cấu trúc, hình thái, quang học, và tính chất quang điện của màng mỏng BiOI được chế tạo ở nồng độ tiền chất và nhiệt độ khác nhau. Kết quả này có thể là một tài liệu tham khảo hữu ích cho việc nghiên cứu BiOI trong các ứng dụng quang điện hóa.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu

Tất cả các hóa chất có độ tinh khiết cao: Ethylene glycol 99% ($(\text{CH}_2\text{OH})_2$) (Xylong, Trung Quốc); Dimethylsulfoxide > 99% (DMSO) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) (Duchefa Hà Lan); Potassium iodide 99% (KI) (Loba, Ấn Độ); Bismuth (III) nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Loba, Ấn Độ); Đế FTO (Fluorine doped tin oxide) 7~10 Ohms/sq (Jiangsu, Trung Quốc); Nước khử ion (điện trở $\sim 18\text{M}\Omega$).

2.2 Chế tạo BiOI trên đế FTO

Đế FTO được cắt thành miếng nhỏ, có kích thước 20 x 10 mm. Sau đó đế FTO được làm sạch trong dung dịch axeton nước cất 15 phút bằng sóng siêu âm. Rửa lại bằng nước khử ion, sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 50°C. BiOI trên đế FTO được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi sử dụng ethylene glycol làm dung môi. Quy trình cụ thể như sau:

Bước 1: Pha dung dịch 10 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 10 mM KI trong dung môi ethylene glycol.

Bước 2: Trộn lẫn lượt dung dịch 30 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và 30 mM KI theo tỉ lệ thể tích là 1:1,2. Hỗn hợp được khuấy bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút để tạo thành hỗn hợp đồng nhất.

Bước 3: Điện cực FTO rửa sạch được đính cố định trên đế thủy tinh bằng băng keo chịu nhiệt đặt vào trong bình Teflon sao cho mặt dẫn hướng xuống tạo một góc 45°. Cho hỗn hợp đã pha ở Bước 2 vào bình Teflon có chứa điện cực. Quá trình phản ứng lần lượt được thực hiện ở các nhiệt độ (130°C, 140°C, 150°C, 160°C) trong 3 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được rửa bằng nước cất và sấy khô ở 90°C trong 15 phút. Ta được BiOI trên đế FTO. Chúng tôi khảo sát sự hình thành pha của BiOI trên đế FTO theo các nhiệt độ phản ứng khác nhau.



Hình 1. Các điện cực BiOI trên đế FTO ở nhiệt độ phản ứng khác nhau

Sau khi khảo sát chúng tôi thấy tại nhiệt độ 150°C, sự tạo pha BiOI là hoàn toàn không có pha lạ. Do đó, nhiệt độ này được chúng tôi sử dụng để khảo sát sự hình thành BiOI trên FTO theo nồng độ

Bước 4: Thực hiện tương tự ba bước trên, thay đổi nồng độ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ và KI lần lượt ở 10 mM, 20mM và 40 mM.



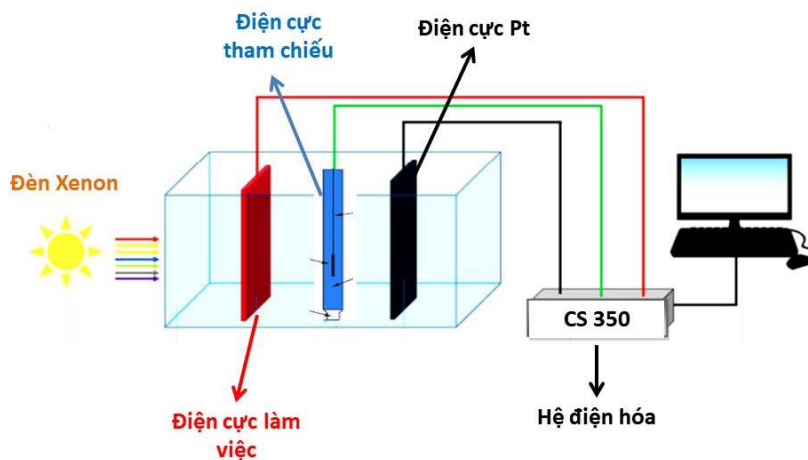
Hình 2. Các điện cực BiOI trên đế FTO ở các nồng độ khác nhau

2.3 Đặc trưng vật liệu

Cấu trúc vật liệu được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) bằng máy Bruker D2. Điều kiện ghi phổ đồng: bức xạ $K\alpha$ của tia X có bước sóng là 1,5406 Å, góc quét 2θ tương ứng với mỗi chất, tốc độ quét 0,01°/s. Phổ UV-Vis-DRS của các mẫu vật liệu được xác định trên máy Jasco-V770; Hình thái vật liệu được quan sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Hitachi - S4800.

2.4 Khảo sát thuộc tính quang điện hóa (PEC) của điện cực

Thuộc tính PEC được đo bằng máy phân tích điện hóa ba điện cực CS-350 như mô tả trong Hình 2.3. Những điện cực chế tạo được sử dụng như những điện cực làm việc, điện cực đối là điện cực dây Pt và điện cực tham chiếu là Ag/AgCl ngâm trong dung dịch KCl bão hòa. Dung dịch điện phân là Na_2SO_4 với nồng độ 0,1 M và đèn Xenon 150 W với năng suất phát quang 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ được sử dụng để đánh giá hiệu suất tách. Điện thế quét tuyến tính (LSV) được quét tại tốc độ 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ và dòng quang tương ứng theo thế được ghi lại và hiển thị trên máy tính.

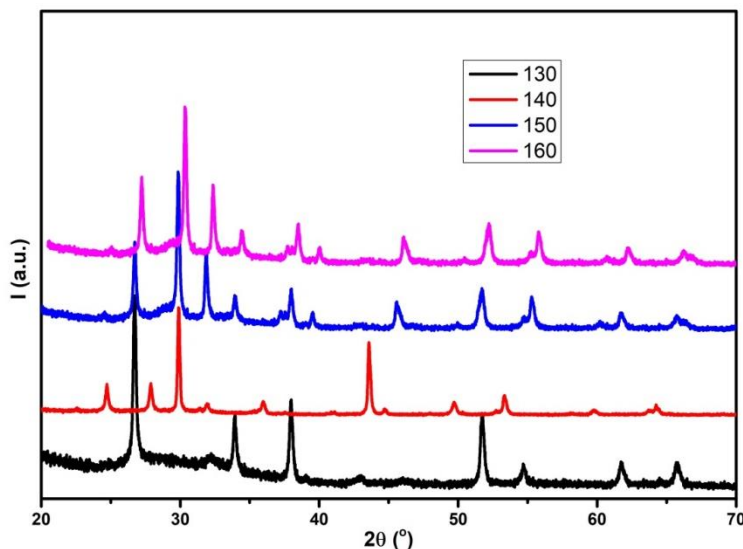


Hình 3. Mô hình khảo sát thuộc tính quang điện hóa của điện cực

Trong điện hóa đối với điện cực vật liệu bán dẫn, phổ Mott-Schottky mô tả sự phụ thuộc ($1/C^2$) so với hiệu điện thế. Phổ Mott-Schottky để xác định các đặc tính của hệ như loại bán dẫn, thế dải phẳng, mật độ hạt tải....

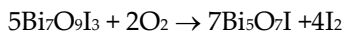
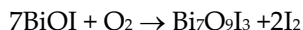
3 Kết quả và thảo luận

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của điện cực BiOI/FTO ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau.



Hình 4. Giản đồ XRD theo các nhiệt độ phản ứng

Từ giản đồ XRD ta có thể thấy tại nhiệt độ 130°C, ta thấy chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ bé ở góc $2\theta = 31,6^\circ$ là đỉnh nhiễu xạ thuộc mặt mạng (110) thuộc pha tứ giác của tinh thể BiOI (theo thẻ chuẩn số 00-010-0445). Ứng với nhiệt độ 140°C và 150°C, ngoài đỉnh này còn xuất hiện đỉnh $2\theta = 29,5^\circ$ có cường độ khá mạnh. Cường độ mạnh nhất ở nhiệt độ 150°C. Điều này chứng tỏ tại nhiệt độ này quá trình kết tinh là tốt nhất. Tại nhiệt độ cao hơn 160°C chúng tôi không thấy còn xuất hiện giá trị đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của BiOI. Đỉnh này dịch đi một đoạn ứng với các pha của tinh thể $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ thuộc cấu trúc đơn tà (theo thẻ chuẩn 01-075-1467). Theo Matiuir và cộng sự [11] khi nung BiOI trong không khí từ 200°C -300°C sẽ xảy phản ứng như sau:



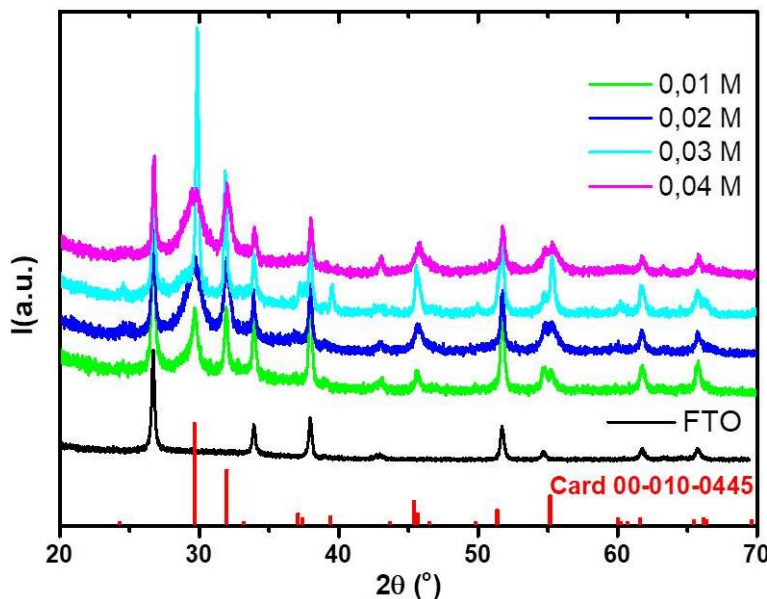
Nếu nhiệt độ lớn hơn thì toàn bộ sẽ chuyển thành Bi_2O_3 . Như vậy theo chúng tôi tại nhiệt độ phản ứng trong autoclave 160°C đã xảy ra phản ứng trên. Vì đặc trưng cấu trúc như trên, chúng tôi chọn nhiệt độ phản ứng là 150°C để tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng nồng độ lên cấu trúc và vi cấu trúc của điện cực BiOI/FTO.

Hình 5 trình bày giản đồ nhiễu xạ ở các nồng độ phản ứng khác nhau của tiền chất. Ta thấy trong hầu hết các nồng độ đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng ứng với góc 2θ bằng $29,4^\circ$, $32,6^\circ$, $45,3^\circ$ và $55,1^\circ$ lần lượt thuộc các họ mặt mạng (102), (110), (200) và (212) cấu trúc tứ giác của tinh thể BiOI (theo thẻ chuẩn số 00-010-0445). Để đánh giá sự kết tinh của một số mặt mạng ở các nồng

độ khác nhau, chúng tôi đã tính hệ số cấu trúc T_c (viết tắt texture coefficient) của hai mặt mạng đặc trưng (102) và (110) của cấu trúc tứ giác BiOI theo phương trình dưới đây [11]:

$$T_{C(h_i k_i l_i)} = \frac{I_{(h_i k_i l_i)}}{I_{o(h_i k_i l_i)}} \left\{ \frac{1}{N} \sum_I \frac{I_{(h_i k_i l_i)}}{I_{o(h_i k_i l_i)}} \right\}^{-1}$$

Trong đó $I_{(h_i k_i l_i)}$ là cường độ của đỉnh nhiễu xạ $(h_i k_i l_i)$ trên mẫu; $I_{o(h_i k_i l_i)}$ là cường độ của đỉnh $(h_i k_i l_i)$ trên một mẫu hoàn toàn ngẫu nhiên lấy từ thẻ chuẩn; và $N = 2$ là số đỉnh nhiễu xạ ta cần phân tích. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.1.



Hình 5. Giản đồ XRD của điện cực BiOI/FTO ở các nồng độ tiền chất khác nhau

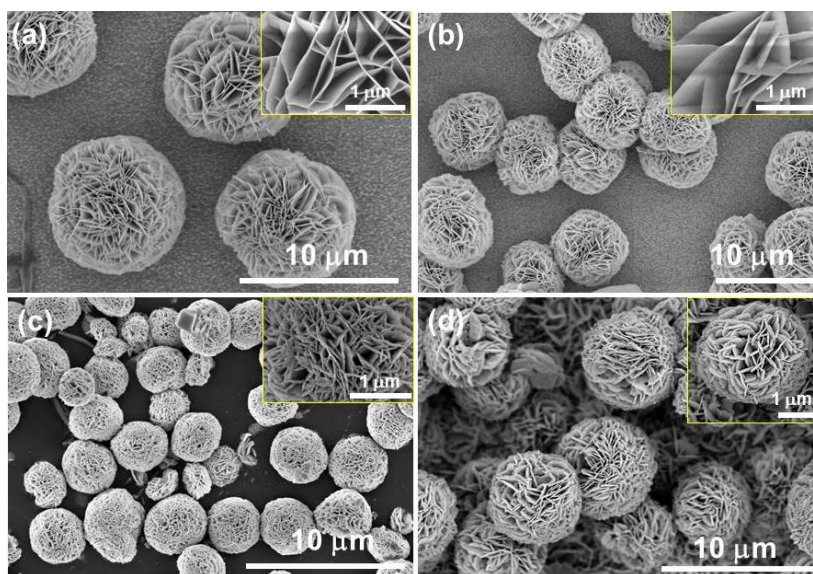
Các hệ số TC của các mẫu đều lớn hơn 1 chứng tỏ mẫu kết tinh tốt ở các hướng thuộc hai họ mặt mạng (102) và (110). Mẫu ở nồng độ 40 mM có hệ số TC giữa 2 mặt mạng gần bằng nhau nên không có mặt mạng nào chiếm ưu thế. Trong khi ba nồng độ còn lại giá trị TC của mặt mạng (102) cao hơn so với mặt (110), nên mặt mạng (100) chiếm ưu thế hơn trong các mẫu này. Trong đó mẫu ứng với nồng độ 30 mM có hệ số TC ứng với hai mặt mạng này cao nhất cho thấy mức độ kết tinh của vật liệu ở nồng độ này là lớn nhất.

Bảng 1. Hệ số T_c ứng với các nồng độ khác nhau

Mặt mạng	Nồng độ			
	10 mM	20 mM	30 mM	40 mM
(102)	2,12	2,22	2,83	1,96
(110)	1,12	1,33	2,01	1,86

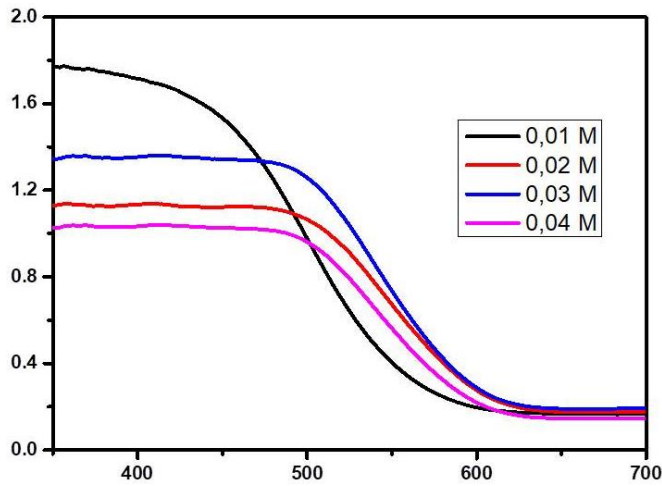
Hình 6 là ảnh SEM của các màng BiOI trên đế FTO theo các nồng độ tăng dần từ trên xuống dưới các độ phân giải khác nhau, màng BiOI được hình thành bằng nhiệt dung môi ở 150 °C trong môi trường ethylene glycol.

Hình thái vật liệu có dạng giống như bông hoa, mà các cánh là những tấm nano 2 chiều BiOI có chiều dày cỡ vài chục nano xếp lại với nhau. Chúng tôi nhận thấy rằng kích thước các bông hoa hầu như không thay đổi, nhưng chiều dày và mật độ các cánh hoa có sự thay đổi rõ rệt khi nồng độ tăng lên. Cụ thể, khi nồng độ tăng lên, chiều dày các tấm BiOI sẽ tăng lên, mật độ cánh hoa trên một hoa cũng tăng lên. Điều này sẽ làm tăng diện tích bề mặt. Tuy nhiên, lúc đó khoảng cách khuếch tán dài hơn sẽ làm tăng xác suất các tái hợp. Mặt khác, khi các bông hoa hình thành trên điện cực với mật độ tăng có thể làm tăng bề mặt hoạt động của điện cực, nhưng khi mật độ quá cao có thể làm giảm diện tích bề mặt hoạt động của điện cực.



Hình 6. Hình thái của BiOI ở các nồng độ tiền chất khác nhau: (a) 0,01M; (b)0,02M; (c) 0,03M; (d)0,04M

Hình 7 trình bày phổ hấp thụ phản xạ khuếch tán của điện cực BiOI ở các nồng độ khác nhau. Phổ hấp thụ cho thấy các mẫu đều hấp thụ ở vùng bước sóng khả kiến. Dựa trên bờ hấp thụ của phổ UV-Vis, ta có thể xác định được giá trị khe năng lượng các mẫu ở các nồng độ khác nhau. Các giá trị của E_g cho các mẫu được thể hiện trong Bảng 2.



Hình 7. Phổ UV-Vis của các điện cực BiOI/FTO ở các nồng độ tiền chất khác nhau

Bảng 2. Giá trị E_g của BiOI/FTO

Nồng độ	10 mM	20 mM	30 mM	40 mM
E_g (eV)	2,03	1,92	1,90	1,90

Các giá trị khe năng lượng lớn hơn giá trị của vật liệu khối (cỡ 1,8 eV) có thể do hiệu ứng kích thước của vật liệu nano. Bên cạnh đó có sự giảm nhẹ giá trị khe năng lượng khi nồng độ tiền chất tăng lên. Điều này có thể được giải thích khi nồng độ tăng độ dày mỗi tấm và mật độ các bông của BiOI tăng lên [11]. Điều này dẫn đến tăng cường hoạt tính quang học do có nhiều photon hơn được giữ lại và phản chiếu trong những bông hoa.

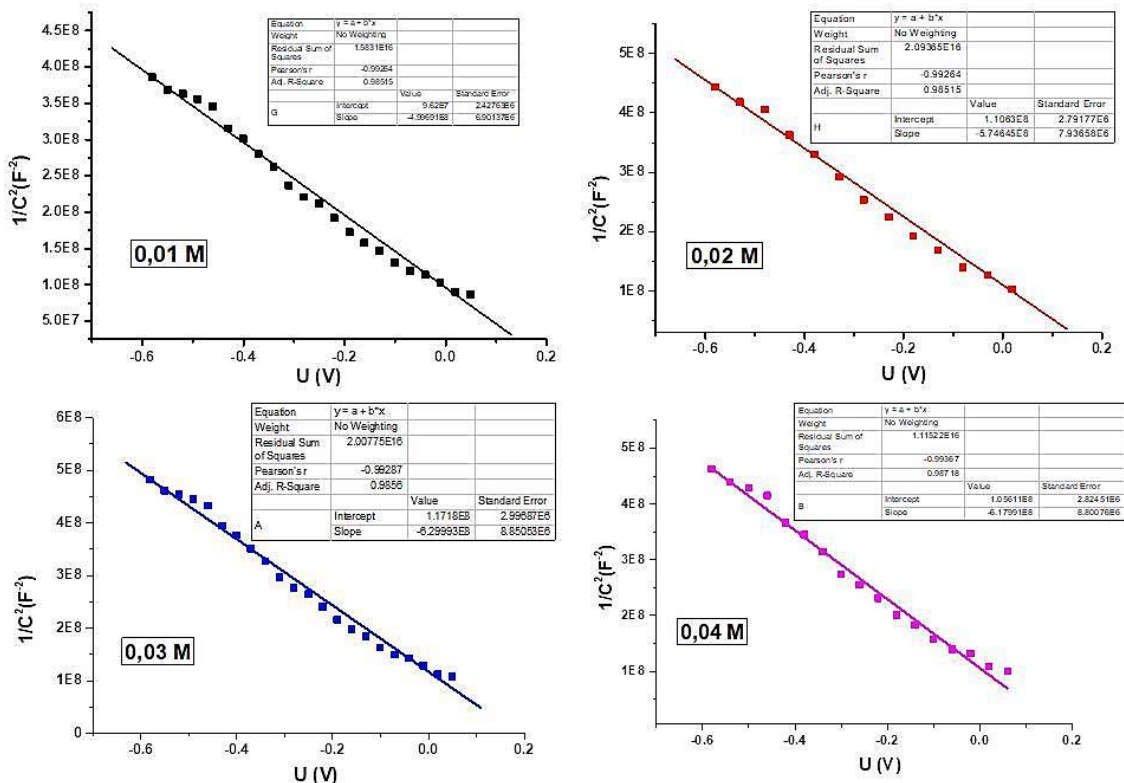
Giá trị thế dải phẳng (V_{fb}) là điện thế mà tại đó không làm mức năng lượng của bán dẫn bị uốn cong tại điểm nối giữa chất bán dẫn - chất điện phân hoặc tiếp giáp p-n. Điều này xảy ra khi mức Fermi của chất điện phân phải bằng mức Fermi của chất bán dẫn. Thế dải phẳng của điện cực quang bán dẫn tương ứng với mức Fermi của nó. Phương trình Mott-Schottky có thể được viết dưới dạng [12]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_D A^2} \left(V_{app} - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right)$$

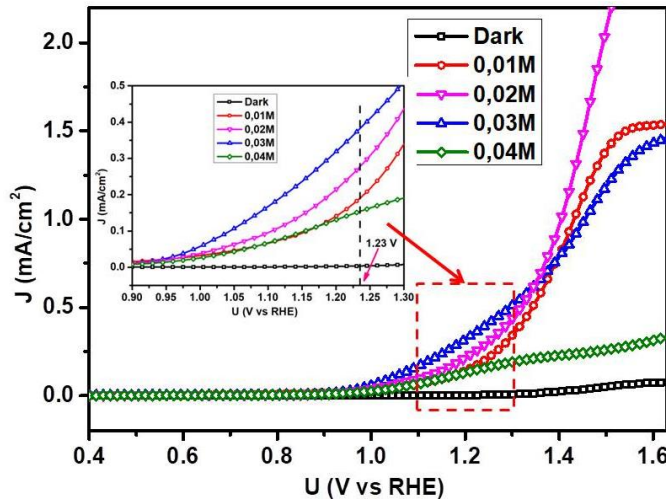
trong đó C là điện dung ở lớp điện tích không gian, ϵ là hằng số điện môi, ϵ_0 là hằng số điện môi trong chân không, A là diện tích bề mặt điện cực, q là điện tích nguyên tố, N_D là nồng độ hạt tải điện (trong trường hợp bán dẫn n là nồng độ điện tử), V_{app} là điện thế mạch ngoài áp vào PEC, V_{fb} là thế dải phẳng, k_B là hằng số Boltzmann, và T là nhiệt độ (27°C). Giao điểm đoạn tuyến tính của đồ thị Mott-Schottky với trục hoành cho ta giá trị thế dải phẳng và độ dốc của đồ thị được sử dụng để xác định mật độ cho hạt tải.

Hình 8 cho thấy các đồ thị đều có hệ số góc âm đặc trưng cho chất bán dẫn loại p. Thế dải phẳng của các mẫu hầu như không thay đổi ở vị trí +0,16 V (so với Ag/AgCl). Điều quan trọng nữa là, hệ số góc của các đồ thị tăng dần khi nồng độ tăng lên và lớn nhất ở nồng độ 30 mM, nói cách khác nồng độ hạt tải điện ở mẫu này là lớn nhất. Điều này giúp ta có dự đoán về khả năng quang điện hóa của mẫu này là tốt hơn so với các mẫu còn lại.

Mật độ dòng quang đi kèm với quá trình oxy hóa nước được khảo sát bằng phương pháp quét thế tuyến tính LSV của điện cực BiOI ở các nồng độ khác nhau dưới ánh sáng mô phỏng đèn mặt trời. Hình 9 biểu diễn đường cong voltammetry quét tuyến tính (LSV) ghi nhận được từ các điện cực quang ở nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy, mật độ dòng quang tăng khi nồng độ tăng, mật độ dòng quang đạt giá trị cực đại tương ứng 0,35 mA/cm² (tại điện thế ngoài 1,23 V vs RHE (Điện cực hydro Reversible)), đối với nồng độ 30 mM. Nhưng nồng tăng thêm thì mật độ dòng quang giảm. Dòng quang cao hơn rất nhiều so với nghiên cứu của Shan và cộng sự, dòng quang của BiOI tinh khiết chỉ đạt 6,56 μA/cm² (tại điện thế ngoài 1,23 V vs RHE) khi sử dụng đèn thủy ngân 300 W với bộ lọc bước sóng 420 nm [13] và kết quả Cheng là 5 μA/cm² [14].



Hình 8. Phổ M-S các điện cực BiOI/FTO ở các nồng độ tiền chất khác nhau



Hình 9. Sự phụ thuộc mật độ dòng quang j vào thế ngoài các điện cực BiOI/FTO ở các nồng độ tiền chất khác nhau

Kết quả này được giải thích như sau: Khi nồng độ tăng, lượng vật liệu BiOI trên đế sẽ nhiều hơn, nên lượng quang điện tích (electron và lỗ trống) hình thành tăng lên làm tăng mật độ dòng quang điện cũng như hiệu suất chuyển đổi quang của mô hình PEC. Nhưng khi nồng độ tăng, lượng vật liệu tăng lên giảm làm giảm diện tích bề mặt của điện cực (kết quả ở ảnh SEM). Mặt khác khi lớp vật liệu dày lên gây nên một số nhược điểm như dung dịch điện phân không thấm vào sâu bên trong điện cực, hạn chế số photon đến bề mặt vật liệu, quãng đường di chuyển của các điện tử tăng lên làm tăng khả năng tái hợp... Kết quả này phù hợp với kết quả đo phổ M-S của các điện cực. Chính vì những lí do trên làm giảm mật độ dòng quang điện của điện cực.

4 Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu BiOI có cấu trúc nano tấm trên đế FTO bằng phương pháp dung môi nhiệt. Giảm độ XRD cho thấy BiOI có cấu trúc tứ giác tại nhiệt độ phản ứng 150°C trong môi trường ethylene glycol. Kết quả ảnh SEM cho thấy vật liệu BiOI có dạng bông hoa với các cánh là các tấm BiOI. Khảo sát thuộc tính quang điện hóa các cực quang, kết quả cho thấy khi nồng độ tăng mật độ hạt tải cũng tăng. Mẫu ứng với nồng độ 30 mM cho mật độ dòng quang cực đại là 0,35 mA/cm² (tại điện thế ngoài 1,23 V vs RHE). Kết quả của nghiên cứu góp phần tìm hiểu thêm một vật liệu nền khác làm điện cực quang ứng dụng trong hệ quang điện hóa, đồng thời tìm ra phương pháp chế tạo thích hợp để tạo vật liệu đáp ứng các yêu cầu mong muốn.

Lời cảm ơn

Bài báo được tài trợ kinh phí bởi đề tài Bộ Giáo dục và đào tạo mã số B2023-DQN-04.

Tài liệu tham khảo

1. Lee LC, Huq TN, Macmanus-Driscoll JL, Hoye RLZ . Research Update: Bismuth-based perovskite-inspired photovoltaic materials. *APL Mater.* 2018; 6 (084502). <https://doi.org/10.1063/1.5029484>
2. Han J, Zhu G, Hojamberdiev M, Peng J, Zhang X, Liu Y, Ge B, Liu P. Rapid adsorption and photocatalytic activity for Rhodamine B and Cr(vi) by ultrathin BiOI nanosheets with highly exposed {001} facets. *New J Chem.* 2015; 39, 1874-1882. DOI <https://doi.org/10.1039/C4NJ01765J>
3. Han A, Zhang H, Chuah GK, Jaenicke S. Influence of the halide and exposed facets on the visible-light photoactivity of bismuth oxyhalides for selective aerobic oxidation of primary amines. *Appl Catal B Environ.* 2017; Volume 219, 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.050>
4. Wang K, Jia F, Zhang L. Facile construction of low-cost flexible solar cells with p-type BiOI nanoflake arrays fabricated via oriented attachment. *Mater Lett.* 2013; Volume 92, 354-357. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.096>.
5. Lu J, Wu J, Xu W, Cheng H, Qi X, Li Q, Zhang Y, Guan Y, Ling Y, Zhang Z. Room temperature synthesis of tetragonal BiOI photocatalyst with surface heterojunction between (0 0 1) facets and (1 1 0) facets. *Mater Lett.* 2018; Volume 219, 260-264. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.175>.
6. Zhang Y, Li Y, Sun W, Yuan C, Wang B, Zhang W, Song XM. Fe₂O₃/BiOI-Based Photoanode with n-p Heterogeneous Structure for Photoelectric Conversion. *Langmuir.* 2017; vol. 33 (43), 12065–12071. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02969>.
7. R.MD Matiur, Farid Nor, Y. Arima, S. Kato, T. Soga. Compact continuous BiOI film for solid-state solar cell via faster lifting speed of the dip-SILAR technique at room temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2021; Volume 130, 105808. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105808>.
8. T.P. Gujar, V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han. Bismuth oxide thin films prepared by chemical bath deposition (CBD) method: annealing effect. *Applied Surface Science.* 2005; Volume 250, 161-167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.12.050>.
9. Long Y, Han Q, Yang Z, Ai Y, Sun S, Wang Y, Liang Q, Ding M. A novel solvent-free strategy for the synthesis of bismuth oxyhalides. *J Mater Chem A.* 2018; vol. 6, 13005-1301. <https://doi.org/10.1039/C8TA04529A>.
10. Zhaoxia Shi, Jing Luo, Jiefeng Meng, Feng Li, Taohai Li. One-step solvothermal synthesis of Bi/BiOI composites with multi-morphology and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2023; Volume 34 (393). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09807-0>.
11. R. MD Matiur, A. Abuelwafa, Anissa Putri, S. Kato, N. Kishi, T. Soga. Annealing effects on structural and photovoltaic properties of the dip-SILAR-prepared bismuth oxyhalides (BiOI, Bi₂O₉I₃, Bi₅O₇I) films. *SN Applied Sciences.* 2021; 3:138. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04153-y.films>
12. Xiaoxiao Lu, Qiang Li, Lijie Wang, Wen Jiang, Rui Luo, Min Zhang, Chaopeng Cui, Zhenfei Tian and Guangping Zhu. Fabrication of one dimensional hierarchical WO₃/BiOI heterojunctions with enhanced visible light activity for degradation of pollutants. *RSC Adv.* 2021; 11, 16608. DOI: 10.1039/d1ra01665b.
13. Lian-wei Shan, Long-qiang He, Jagadeesh Suriyaprakash, Li-xin Yang, Photoelectrochemical (PEC) water splitting of BiOI{001} nanosheets synthesized by a simple chemical transformation. *Journal of Alloys and Compounds.* 2016; Vol. 665, 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.008>.

-
14. Liangliang Cheng, Xinyan Xiao, Yi Wang, Mingli Lu. Fabrication of microsphere-like Bi₃O₄Cl/BiOI Z-scheme heterostructure composites and its enhanced photocatalytic performance for degradation of MO and RhB. *Research on Chemical Intermediates*. 2020; vol 46 (3); 4685–4704. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04231-7>.