



Tổng hợp hệ vật liệu xúc tác quang dạng Z WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hoạt tính cao, ứng dụng phân hủy dư lượng kháng sinh trong môi trường nước dưới ánh sáng nhìn thấy

Synthesis of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction with novel photocatalytic activity for degradation of residual antibiotics in aquatic environment under visible light

Nguyễn Thuý Hường<sup>1,2</sup>, Nguyễn Thị Hạnh<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Nội<sup>1</sup>, Phạm Thanh Đồng<sup>1,\*</sup>, Trần Thị Thu Phương<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Lan<sup>3</sup>, Trần Thị Thu Hiền<sup>3</sup>, Nguyễn Thị Diệu Cẩm<sup>3</sup>, Nguyễn Tiến Trung<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Sĩ quan Lục quân 1

<sup>3</sup>Trường Đại học Quy Nhơn

\*Email: dong2802@vnu.edu.vn

#### ARTICLE INFO

Received: 30/09/2022

Accepted: 15/11/2022

Published: 25/12/2022

Keywords:

WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Photocatalytic, Heterojunction, Tetracycline

#### ABSTRACT

In the research, we successfully synthesized WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction for photocatalytic degradation of tetracycline. These synthesized materials have been characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR Spectroscopy), to investigate their crystal phase, morphology and chemical compositions. The synthesized WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme heterojunction exhibited novel photocatalytic activity for the degradation of Tetracycline even under visible light. This was due to photo-excited electrons in the conduction band of WO<sub>3</sub> transferred to the valence band of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preserving electrons in the conduction band of the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and holes in the valence band of WO<sub>3</sub>. These electrons and holes would react with oxygen and water to produce oxidative radicals for effective degradation of Tetracycline. The synthesized WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytically degraded approximately 56 % Tetracycline 10 ppm when it was irradiated by visible light of 32 W for 90 mins.

#### Giới thiệu chung

Sau khi penicillin được phát hiện vào năm 1929, ngành công nghiệp dược phẩm liên quan đến kháng sinh đã phát triển nhanh chóng, thuốc kháng sinh được sản xuất và sử dụng tràn lan ở khắp mọi nơi, dẫn đến sự tồn dư kháng sinh trong môi trường hay sự ô nhiễm kháng sinh [1]. Kháng sinh tồn dư trong nước là một

trong những nguyên nhân chính làm cho vi khuẩn, ký sinh trùng, vi rút, nấm kháng thuốc, từ đó, không thể sử dụng thuốc kháng sinh để tiêu diệt các vi sinh vật gây bệnh [2]. Ngoài ra, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự xâm nhập của thuốc kháng sinh vào các vùng nước tự nhiên đã làm thay đổi hành vi của một số loài động vật. Do đó, loại bỏ dư lượng kháng sinh trong nước là hết sức cần thiết. Thuốc kháng sinh là các hợp chất có độ ổn định sinh học cao, vì vậy việc áp dụng

các phương pháp sinh học để xử lý loại bỏ các hợp chất này dường như không khả thi. Phương pháp oxy hóa tiên tiến, sử dụng các vật liệu xúc tác quang đã được ứng dụng rộng rãi để xử lý nhiều chất hữu cơ ô nhiễm do các ưu điểm chính như có tính kinh tế, tiến hành đơn giản và có thể phân huỷ triệt để các chất ô nhiễm hữu cơ [3].

$WO_3$ , một chất bán dẫn có năng lượng vùng cấm vào khoảng 2,9 eV, đang được xem là một chất xúc tác quang đầy tiềm năng do có thể được điều chế dễ dàng, giá thành thấp, không độc và ổn định tốt trong quá trình xúc tác [4]. Tuy nhiên, ứng dụng thực tế của  $WO_3$  còn bị hạn chế bởi sự tái hợp nhanh của các electron và lỗ trống quang sinh. Ngoài ra, vùng dẫn của  $WO_3$  có thể khử vào khoảng 0,3 V, dương hơn thế khử của  $O_2/O_2^{\cdot-}$  (-0,13 V) nên không thể khử  $O_2$  thành  $O_2^{\cdot-}$ , không tận dụng được nguồn electron sau khi chuyển lên vùng dẫn [5].

Ngược lại với  $WO_3$ , vật liệu g- $C_3N_4$  có thế vùng dẫn là -1,13 eV nên phù hợp để khử  $O_2$  thành  $O_2^{\cdot-}$ , là tác nhân trung gian tạo gốc  $HO^{\cdot}$  (tác nhân chính oxy hóa các chất hữu cơ độc hại cần xử lý) [6]. Trong khi đó, thế oxy hóa ở vùng hóa trị của g- $C_3N_4$  là ~1,57 eV, yếu hơn với thế oxy hóa của  $H_2O/HO^{\cdot}$  nên không thể oxy hóa  $H_2O$  thành  $HO^{\cdot}$ , do vậy không tận dụng được lỗ trống ở vùng hóa trị [7]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu lai ghép vật liệu  $WO_3$  và vật liệu g- $C_3N_4$  nhằm khắc phục các hạn chế của từng vật liệu riêng lẻ, tạo ra hệ vật liệu lai ghép thể hệ mới dạng Z  $WO_3/g-C_3N_4$ . Hệ lai ghép dạng Z  $WO_3/g-C_3N_4$  được kì vọng có hoạt tính quang xúc tác cao, ứng dụng để xử lý tồn dư kháng sinh trong môi trường nước.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Tổng hợp vật liệu

#### Tổng hợp vật liệu $WO_3$

Vật liệu  $WO_3$  được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Cụ thể, cân 1,82 mmol  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  hòa tan trong 25mL nước, pH của dung dịch được điều chỉnh về 1 bằng cách nhỏ từ từ từng giọt dung dịch HCl. Cho dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt và tiến hành thủy nhiệt ở 200 °C trong 12h. Hỗn hợp thu được sau phản ứng được để nguội tới nhiệt độ phòng, tiến hành ly tâm, rửa sạch bằng nước cất và dung dịch etanol để loại bỏ hoàn toàn NaCl (kiểm tra với dung dịch  $AgNO_3$ ) và các hợp chất không phản ứng. Kết tủa thu được đem sấy khô trong điều kiện nhiệt độ 80 °C, nghiền nhỏ thu được vật liệu  $WO_3$ .

### Tổng hợp vật liệu g- $C_3N_4$

Vật liệu g- $C_3N_4$  được tổng hợp từ ure bằng phương pháp nhiệt pha rắn. Ure được cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho vào chén sứ, bọc kín bằng nhiều lớp giấy tráng nhôm (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như tăng cường sự ngưng tụ tạo thành g- $C_3N_4$ ) trước khi đặt vào lò nung. Nung vật liệu ở 520 °C với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút và giữ nhiệt độ này trong 3 giờ. Cuối cùng, lò được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn, thu được vật liệu g- $C_3N_4$ .

### Tổng hợp hệ vật liệu $WO_3/g-C_3N_4$

Cho  $WO_3$  và g- $C_3N_4$  vào 2 cốc đựng nước cất riêng biệt rồi đem đi tán siêu âm trong 30 phút. Sau đó, trộn hai cốc lại với nhau và tiếp tục đem siêu âm trong 1 giờ để có sự phân tán đồng nhất. Hỗn hợp được khuấy gia nhiệt ở 100 °C đến khi khô, nghiền nhỏ đem nung ở 400 °C trong 3 giờ để thu được  $WO_3/g-C_3N_4$ .

### Đặc trưng vật liệu

Các vật liệu tổng hợp được phân tích hình thái bề mặt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM - S-4800, Hitachi). Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD - AXS D8 Advance, Bruker). Thành phần hóa học của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FTIR- TENSOR-27, Bruker). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV - Visible spectrophotometer (3101PC Shimadzu).

### Khảo sát khả năng phân hủy Tetracyclin

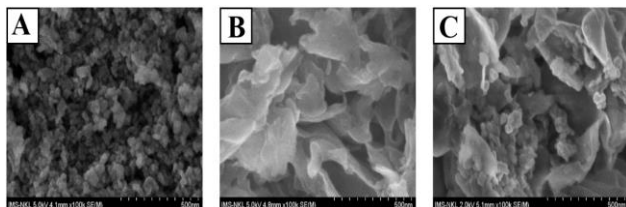
Cho 0,05 g xúc tác và 100 mL dung dịch Tetracycline 10 ppm (pH = 3) vào cốc 250 mL, khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong bóng tối trong 40 phút, sau đó chiếu sáng hỗn hợp bằng đèn Compact (35W) sau khoảng thời gian 90 phút, lấy dung dịch, đem ly tâm, lọc để xác định lượng Tetracycline còn lại bằng phương pháp trắc quang, đo ở bước sóng 358nm trên máy UV-VIS (CE-2011).

### Kết quả và thảo luận

#### Đặc trưng tính chất vật liệu

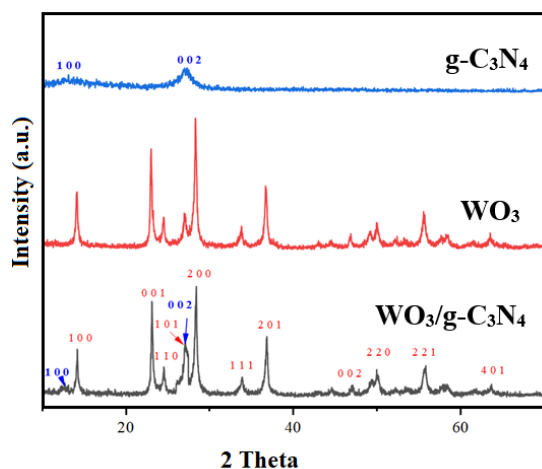
Ảnh SEM của các vật liệu  $WO_3$ , g- $C_3N_4$  và  $WO_3/g-C_3N_4$  được trình bày ở Hình 1. Vật liệu  $WO_3$  được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có dạng hình cầu với

kích thước hạt dao động trong khoảng từ 50 – 170 nm, các hạt có sự phân biệt rõ ràng và không có sự kết tụ (Hình 1A). Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tồn tại dưới dạng các lớp mỏng với chiều rộng khoảng 400 nm. Trong khi đó, ảnh SEM của WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ghi nhận sự phân bố đồng đều của các hạt WO<sub>3</sub> trên bề mặt các lớp g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Hình 1: Ảnh SEM của mẫu vật liệu WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Kết quả phân tích XRD cho thấy, các hạt vật liệu WO<sub>3</sub> tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt kết tinh tốt với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở vị trí góc 2θ = 14.0°, 22.79°, 24.37°, 26.84°, 28.22°, 33.61° và 36.57° (Hình 2), phù hợp cao với thẻ chuẩn PDF số 00-85-2459 [8]. Ngoài ra, không phát hiện các đỉnh nhiễu xạ lạ, chứng minh không có các pha lạ trong vật liệu tổng hợp. Vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được đặc trưng bởi hai pic nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ = 13,09° và 27,25°, tương ứng với mặt tinh thể (100) và (002) của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết. Kết quả này trùng với đặc tính của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết (JCPDS: 87-1526) [9]. Trong khi đó, kết quả phân tích XRD của vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ghi nhận sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Vị trí các đỉnh nhiễu xạ ít có sự thay đổi so với trước khi biến tính. Đặc biệt, cường độ của đỉnh nhiễu xạ ở giản đồ XRD của vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tại vị trí góc 2θ = 27,2° cao hơn so với WO<sub>3</sub>. Điều này có thể giải thích là do tác động cộng gộp của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub>.

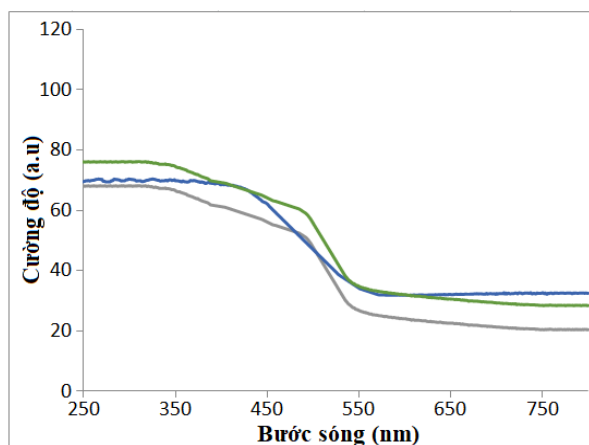


Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu WO<sub>3</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Để xác định độ hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng

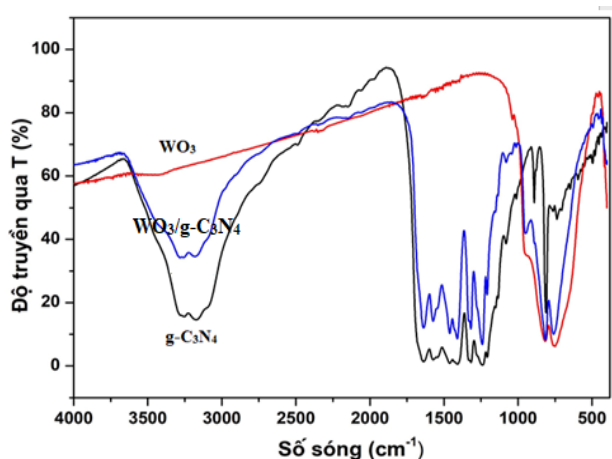
cấm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> và WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại khả kiến, kết quả được trình bày ở Hình 3.

Kết quả từ phổ UV-Vis-DRS cho thấy, cả vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub> đều có một dải hấp thụ bức xạ bắt đầu từ vùng tử ngoại trải dài sang vùng nhìn thấy, nhưng vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng từ 400-700 nm mạnh hơn so với vật liệu WO<sub>3</sub>. Bên cạnh đó, phổ UV-Vis-DRS của vật liệu lai ghép g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> có bờ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh hơn nhiều so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và gần tương đương với vật liệu WO<sub>3</sub> tinh khiết nhưng có cường độ hấp thụ bức xạ khác nhau. Điều này cho phép dự đoán các vật liệu lai ghép g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> tổng hợp có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy cao hơn so với g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và WO<sub>3</sub> riêng lẻ.



Hình 3. Phổ UV-Vis-DRS của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> và WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

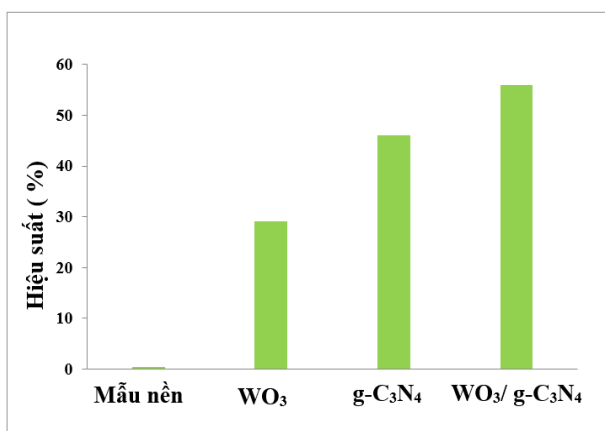
Kết quả phổ hồng ngoại ở Hình 4 của vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cho thấy, các liên kết đặc trưng WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đều xuất hiện đầy đủ trong phổ hồng ngoại của vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cụ thể, kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> xuất hiện các đỉnh phổ có cường độ mạnh ở các tần số đặc trưng của các dao động liên quan đến các liên kết hóa học giữa cacbon và nitrogen. Đỉnh hấp thụ ở 813,96 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động đặc trưng của liên kết C-N vòng thơm của đơn vị triazin. Một số pic có cường độ mạnh trong khoảng 1462,04 – 1240,23 cm<sup>-1</sup> cũng được cho là các dao động hóa trị của liên kết C-N ngoài vòng thơm. Đỉnh hấp thụ ở 1631,78 và 1571,99 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C=N. Trong khi đó, phổ IR của WO<sub>3</sub> xuất hiện đỉnh phổ tại 949 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của liên kết W=O trong WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O và đỉnh phổ tại 676 cm<sup>-1</sup> được cho là dao động của liên kết O-W. Kết quả này cho thấy vật liệu composite WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đã được tổng hợp thành công.



Hình 4: Phổ hồng ngoại FTIR của các vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> và WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### Đánh giá hoạt tính quang xúc tác

Kết quả xử lý TC trong điều kiện chiếu sáng 90 phút khi sử dụng xúc tác và không sử dụng xúc tác (mẫu nền) được biểu diễn ở Hình 5. Sau khi khuấy và chiếu sáng liên tục trong 90 phút, nồng độ của Tetracycline thay đổi không đáng kể khi không có mặt chất xúc tác. Điều đó chứng tỏ khả năng tự phân hủy quang của Tetracycline là không đáng kể.

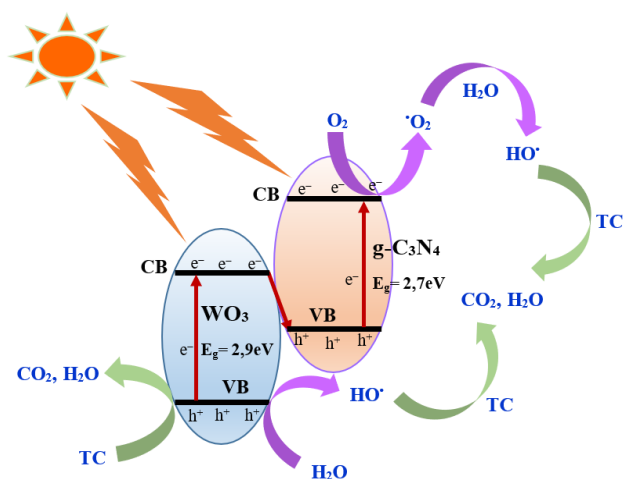


Hình 5: So sánh khả năng xử lý kháng sinh TC của các vật liệu xúc tác quang

Khi được chiếu sáng, vật liệu WO<sub>3</sub> thể hiện hoạt tính quang xúc tác để phân hủy một lượng đáng kể TC (~29%). Khi được chiếu sáng bằng ánh sáng khả kiến, vật liệu WO<sub>3</sub> với năng lượng vùng cấm khoảng 2,9 eV có thể sinh ra các electron và lỗ trống [10]. Các electron sinh ra cư trú trên vùng dẫn, còn các lỗ trống sẽ cư trú ở vùng hóa trị của vật liệu. Các lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị của vật liệu WO<sub>3</sub> có thể oxy hóa trực tiếp phân hủy TC hoặc phản ứng với H<sub>2</sub>O để tạo thành HO<sup>•</sup> là tác nhân oxy hóa mạnh, có khả năng phân hủy TC một cách hiệu quả. Các

electron có thể tham gia phản ứng với O<sub>2</sub> hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu để tạo thành anion O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Các O<sub>2</sub><sup>•-</sup> sau đó có thể tham gia phản ứng với nước để tạo thành HO<sup>•</sup>. So với vật liệu WO<sub>3</sub>, vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn, phân hủy khoảng 46% TC sau khi được chiếu sáng 90 phút. Điều đó có thể do năng lượng vùng cấm của g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vào khoảng 2,7 eV, thấp hơn so với WO<sub>3</sub>, nên vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến để sinh ra electron và lỗ trống hiệu quả hơn WO<sub>3</sub>, do đó, hoạt tính quang xúc tác cao hơn [11]. Khi vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được sử dụng, 56% TC đã bị phân hủy sau khoảng thời gian 90 phút chiếu sáng. Như vậy khả năng phân hủy Tetracycline của vật liệu WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cao hơn hơn xấp xỉ 10% so với vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> và cao hơn vật liệu WO<sub>3</sub> xấp xỉ 27%. Vì vậy ta có thể khẳng định vật liệu lai ghép có hoạt tính xúc tác quang tốt hơn so với các vật liệu WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tinh khiết.

Khi vật liệu lai ghép WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bị kích thích bằng ánh sáng khả kiến, cả WO<sub>3</sub> và g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> đều có khả năng sinh ra các electron và lỗ trống quang sinh. Sau đó, các electron quang sinh ở vùng dẫn của vật liệu WO<sub>3</sub> có thể chuyển sang vùng hóa trị của vật liệu g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kéo dài thời gian sống của lỗ trống quang sinh ở vùng hóa trị của WO<sub>3</sub> [12]. Do đó, hạn chế sự tái tổ hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh trong vật liệu lai ghép. Sơ đồ chuyển electron dạng Z và cơ chế phân hủy TC của vật liệu lai ghép WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> được trình bày ở Hình 6



Hình 6: Sơ đồ dịch chuyển electron và cơ chế phân hủy TC của vật liệu lai ghép WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu lai ghép WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu composite WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tổng hợp có khả năng hấp thụ

ánh sáng trong vùng khả kiến tốt hơn hơn so với các vật liệu  $WO_3$  và  $g-C_3N_4$  riêng lẻ. Kết quả khảo sát khả năng phân hủy Tetracyclin trong thời gian 90 phút cho thấy, vật liệu lai ghép  $WO_3/g-C_3N_4$  phân hủy khoảng 56 % TC, giá trị này cao hơn so với hiệu suất phân hủy Tetracycline của vật liệu  $WO_3$  và  $g-C_3N_4$ . Hiệu suất quang xúc tác của vật liệu  $WO_3$  và  $g-C_3N_4$  đơn lẻ vẫn còn thấp do sự tái tổ hợp nhanh của electron và lỗ trống quang sinh của các vật liệu. Ở vật liệu lai ghép  $WO_3/g-C_3N_4$ , các electron quang sinh ở vùng dẫn của vật liệu  $WO_3$  có thể dịch chuyển sang vùng hóa trị của vật liệu  $g-C_3N_4$  để kết hợp với lỗ trống ở đây. Sự dịch chuyển này hạn chế sự tái kết hợp của electron và lỗ trống ở mỗi vật liệu, bảo tồn một lượng lớn electron ở vùng dẫn của  $g-C_3N_4$  và lỗ trống ở vùng hoá trị của  $WO_3$ . Các electron và lỗ trống quang sinh tham gia hiệu quả vào quá trình phân hủy Tetracycline nên hiệu quả quang xúc tác của vật liệu lai ghép là cao hơn nhiều so với các vật liệu đơn lẻ.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ trong đề tài cấp Nhà nước mã số ĐTĐL.CN.33/21.

### Tài liệu tham khảo

1. D. Zhang, Q. He, X. Hu, K. Zhang, C. Chen, Y. Xue, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 615 (2021) 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>
2. T.T. My Hang, N.H. Thao Vy, N.T. Hanh, T.-D. Pham, L.T. Hoang Yen, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21 (2021) 100407. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100407>
3. M.H. Thanh Tung, N.T. Dieu Cam, D. Van Thuan, P. Van Quan, C. Van Hoang, T.T. Thu Phuong, N.T. Lam, T.T. Tam, N.T. Phuong Le Chi, N.T. Lan, D.N. Thoai, T.-D. Pham, *Ceramics International*, 46 (2020) 6012-6021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.058>
4. T. Govindaraj, C. Mahendran, V.S. Manikandan, J. Archana, M. Shkir, J. Chandrasekaran *Journal of Alloys and Compounds*, 868 (2021) 159091. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159091>
5. M. Kang, J. Liang, F. Wang, X. Chen, Y. Lu, J. Zhang, *Materials Research Bulletin*, 121 (2020) 110614. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110614>
6. N.T. Thanh Truc, T.-D. Pham, M.V. Nguyen, D. Van Thuan, D.Q. Trung, P. Thao, H.T. Trang, V.N. Nguyen, D.T. Tran, D.N. Minh, N.T. Hanh, H.M. Ngoc, *Journal of Alloys and Compounds*, 842 (2020) 155860. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155860>
7. K. Zhong, J. Feng, H. Gao, Y. Zhang, K. Lai, *Journal of Solid State Chemistry*, 274 (2019) 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.022>
8. Y. Liu, B.R. Wygant, K. Kawashima, O. Mabayoje, T.E. Hong, S.-G. Lee, J. Lin, J.-H. Kim, K. Yubuta, W. Li, J. Li, C.B. Mullins, *Applied Catalysis B: Environmental*, 245 (2019) 227-239. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.058>
9. N.T. Thanh Truc, T.-D. Pham, D. Van Thuan, L.T. Son, D.T. Tran, M.V. Nguyen, V.N. Nguyen, N.M. Dang, H.T. Trang, *Journal of Alloys and Compounds*, 798 (2019) 12-18. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.236>
10. J. Zhao, P. Zhang, J. Fan, J. Hu, G. Shao, *Applied Surface Science*, 430 (2018) 466-474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.308>
11. N. Le Minh Tri, N.T.D. Cam, H.D. Pham, D. Van Thuan, T.-D. Pham, V.T. Nguyen, N.T. Trung, M.H.T. Tung, T.T.T. Phuong, T.T.P. Nguyen, C. Van Hoang, V.D. Dao, *Topics in Catalysis*, 63 (2020) 1206-1214. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01368-y>
12. L. Cui, X. Ding, Y. Wang, H. Shi, L. Huang, Y. Zuo, S. Kang, *Applied Surface Science*, 391 (2017) 202-210. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.055>