

ONE STEP PREPARING OF WO₃ NANOSHEETS USING ULTRASOUND-ASSISTED LIQUID-PHASE EXFOLIATION FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PARACETAMOL IN AQUEOUS SOLUTION

Hoang Minh Trang¹, Nguyen Manh Khai¹, Nguyen Thi Mai^{1,2}, Dang Van Thanh^{1,3},
 Nguyen Thi Hai Yen⁴, Ngo Thi Mai Viet⁴, Tran Quoc Toan^{4*}

¹University of Science - Vietnam National University, Hanoi, ²TNU - University of Agriculture and Forestry

³TNU - University of Pharmacy and Medicine, ⁴TNU - University of Education

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 21/6/2025 Revised: 06/11/2025 Published: 07/11/2025	In this study, we report on the one-step preparation of WO ₃ nanosheets from commercially available WO ₃ powder by ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation and their application for photocatalytic degradation of paracetamol in water. The characteristics of WO ₃ nanosheets were studied by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscope, UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. The results showed that the initial WO ₃ plates with uneven particle size, in the micron size, were converted to WO ₃ nanosheets with uniform size (50-100 nm) after 10 hours of exfoliating. The experimental results showed that with 200 mg of fabricated WO ₃ nanomaterial, at pH = 3, the paracetamol decomposition efficiency (concentration 10 ppm, volume 400 mL) reached 85.22% after 180 minutes of Xenon lamp light illumination. This research result has opened up a simple method of fabricating WO ₃ nanosheets with great potential for application in the treatment of pollutants by photocatalytic degradation.
KEYWORDS	
Tungsten oxide	
WO ₃ powder	
WO ₃ nanosheets	
Ultrasound	
Paracetamol	

CHẾ TẠO MỘT BƯỚC TẤM NANO WO₃ BẰNG PHƯƠNG PHÁP BÓC TÁCH PHA LÔNG VỚI SỰ HỖ TRỢ CỦA SIÊU ÂM ĐỂ QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY PARACETAMOL TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Hoàng Minh Trang¹, Nguyễn Mạnh Khai¹, Nguyễn Thị Mai^{1,2}, Đặng Văn Thành^{1,3},
 Nguyễn Thị Hải Yến⁴, Ngô Thị Mai Việt⁴, Trần Quốc Toàn^{4*}

¹Trường Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà Nội, ²Trường Đại học Nông Lâm - ĐHTN

³Trường Đại học Y Dược - ĐHTN, ⁴Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 21/6/2025 Ngày hoàn thiện: 06/11/2025 Ngày đăng: 07/11/2025	Trong nghiên cứu này, chúng tôi báo cáo kết quả chế tạo tấm nano WO ₃ từ bột WO ₃ thương mại có sẵn bằng phương pháp bóc tách pha lông với sự hỗ trợ của siêu âm và ứng dụng quang xúc tác phân hủy paracetamol. Các đặc trưng của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét phát xạ trường, hiển vi điện tử truyền qua, phổ phản xạ khuếch tán UV-vis. Kết quả cho thấy, các hạt WO ₃ ban đầu có kích thước micromet đã chuyển sang WO ₃ dạng tấm nano với kích thước 50-100 nm sau 10 giờ phản ứng. Kết quả thử nghiệm cho thấy, với 200 mg vật liệu nano WO ₃ chế tạo được, ở pH = 3 cho hiệu suất phân hủy paracetamol (nồng độ 10 ppm, thể tích 400 mL) đạt 85,22% sau thời gian 180 phút chiếu sáng bằng đèn Xenon. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra phương pháp chế tạo nano WO ₃ dạng tấm đơn giản có tiềm năng ứng dụng lớn trong xử lý chất ô nhiễm bằng phương pháp quang xúc tác.
TỪ KHÓA	
Tungsten oxide	
Bột WO ₃	
Tấm nano WO ₃	
Siêu âm	
Paracetamol	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.13100>

* Corresponding author. Email: toantq@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Sự hiện diện ngày càng nhiều các chất ô nhiễm mới nổi như dược phẩm, kháng sinh trong môi trường nước đã gây ra những tác động tiêu cực đối với môi trường và sức khỏe con người [1]. Paracetamol (PCT) là dược phẩm giảm đau, hạ sốt, được sử dụng nhiều nhất để điều trị sốt và đau. PCT tồn dư ở trong môi trường nếu không được xử lý, chúng sẽ xâm nhập vào cơ thể, tích tụ lâu ngày gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người, phá vỡ cân bằng sinh thái [2]. Do đó, việc xử lý nước thải có chứa dược phẩm nói chung hay PCT nói riêng đang là vấn đề cấp thiết, thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học [3], [4]. Đã có nhiều phương pháp, kỹ thuật được phát triển và sử dụng để loại bỏ dược phẩm ô nhiễm, trong đó quang xúc tác được coi là phương pháp oxi hóa tiên tiến, thân thiện với môi trường và cho hiệu quả cao [4]. Tungsten trioxide (WO_3) là oxide có tính chất lý hóa ổn định, có các tính chất quang học, hóa học và điện hóa độc đáo. WO_3 được biết đến là chất xúc tác quang có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến cao [5] – [8]. Gần đây, các hạt hoặc tấm nano WO_3 đã nhận được sự chú ý lớn từ các nhà nghiên cứu vì các ứng dụng đầy hứa hẹn của chúng trong cảm biến khí, chất xúc tác quang, thiết bị điện tử và thiết bị lưu trữ năng lượng [9] – [11]. Có nhiều phương pháp tổng hợp WO_3 như phương pháp sol – gel, phương pháp thủy nhiệt, phương pháp đông kết tủa,... [8] – [13]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường đòi hỏi tiền chất nguyên liệu đắt tiền, nhiệt độ tổng hợp cao, thời gian phản ứng dài, cần acid mạnh để loại bỏ các sản phẩm phụ, nên hạn chế về khả năng mở rộng quy mô chế tạo sản phẩm [5] – [8]. Do đó, việc tìm kiếm một quy trình đơn giản, với các thiết bị rẻ tiền để chế tạo nano WO_3 là rất cần thiết.

Phương pháp bóc tách pha lỏng với sự hỗ trợ của siêu âm là cách tiếp cận từ trên xuống để chế tạo ra các nano dạng tấm từ vật liệu bột ban đầu, cấu trúc khối, kích thước micro. Quá trình chế tạo gồm ba bước chính: (i) phân tán vật liệu trong dung môi thích hợp, (ii) bóc tách từ khối micro thành tấm nano, (iii) làm sạch vật liệu chế tạo được. Kỹ thuật này được sử dụng rộng rãi cho việc chế tạo graphene từ bột graphite thương mại dạng khối kích thước micron [14], [15]. Ưu điểm của phương pháp này là quy trình đơn giản, graphene thu được có chất lượng đồng đều và có khả năng sản xuất quy mô lớn. Tuy nhiên, vẫn chưa có nghiên cứu nào về việc chế tạo một bước các tấm nano WO_3 từ bột WO_3 kích thước micron thương mại có sẵn bằng phương pháp bóc tách pha lỏng.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày cách tiếp cận xanh, đơn giản, một bước để chuyển bột WO_3 thương mại kích thước micron thành các tấm nano WO_3 bằng phương pháp bóc tách pha lỏng với sự hỗ trợ của siêu âm và ứng dụng quang xúc tác phân hủy paracetamol trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

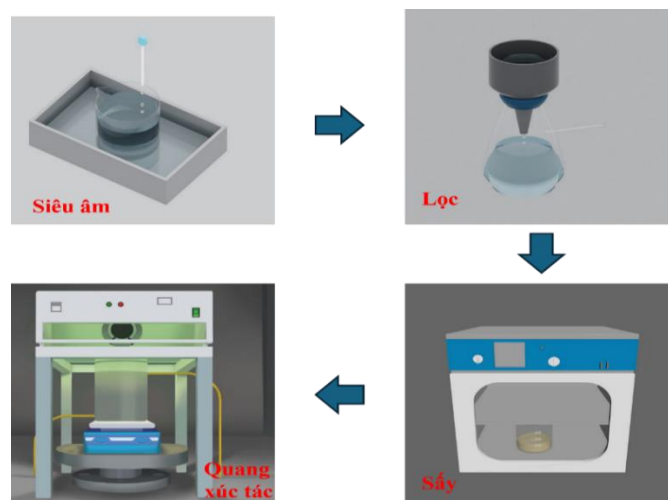
2.1. Hóa chất, vật liệu

Bột WO_3 (có độ tinh khiết $\geq 99,9\%$), dạng hạt, có kích thước nhỏ hơn $44\ \mu\text{m}$, của hãng Sigma Aldrich (Mỹ).

Paracetamol (PCT) và ethanol của hãng Merck (Đức), có độ tinh khiết $\geq 99,9\%$. Nước cất 2 lần.

2.2. Chế tạo vật liệu

Phân tán bột WO_3 trong dung môi nước cất/ethanol (tỉ lệ thể tích là 1:2) thu được hỗn hợp, trong đó tỷ lệ phần trăm khối lượng của WO_3 là 30%. Tiếp theo, cho hỗn hợp vào cốc thủy tinh và đặt trong bể siêu âm (Skymen VS-180ST, công suất 900W, tần số siêu âm 28KHz) và rung siêu âm trong các khoảng thời gian 0; 4; 10; và 12 giờ (ký hiệu các mẫu thu được là UW0, UW4, UW10, UW12). Mẫu sau khi rung siêu âm tiến hành lọc, rửa bằng nước cất và sấy khô trong chân không ở $80\ ^\circ\text{C}$ trong 24 giờ. Sơ đồ chế tạo vật liệu WO_3 được mô tả ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo vật liệu WO_3 và ứng dụng quang xúc tác xử lý paracetamol

2.3. Phương pháp xác định các đặc trưng lý hóa của vật liệu

Cấu trúc của WO_3 ban đầu và sau rung siêu âm ở thời gian xác định được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D2 Advanced Brucker (Đức); ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được đo trên máy FESEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản); ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được đo trên máy JEOL 2100F (Nhật Bản); phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) được đo trên máy Cary 5000 (Nhật Bản).

2.4. Nghiên cứu hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu nano WO_3 được đánh giá bằng cách nghiên cứu sự phân hủy dung dịch PCT dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon (Solar elements, 0120334-015, Hungary, công suất 400W), mật độ bức xạ được đo tại vị trí mẫu là 63 mW/cm^2 khi có kính lọc UV bước sóng 420 nm, trong thời gian 180 phút. Khoảng cách từ đèn Xenon đến bề mặt dung dịch là 15 cm. Cách tiến hành như sau: cân 200 mg vật liệu nano WO_3 cho vào cốc chứa 400 mL dung dịch PCT nồng độ 10 ppm, ở môi trường có pH = 3. Tiến hành khuấy trộn đều bằng máy khuấy từ trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó, dung dịch trên được khuấy đều và chiếu bằng bức xạ của đèn Xenon trên trong thời gian 180 phút, cứ 30 phút lấy mẫu một lần, dung dịch lấy ra được ly tâm với tốc độ 6500 vòng/phút. Sau ly tâm, dung dịch được lọc sạch, đem đo độ hấp thụ quang trên máy UV-Vis (Hitachi UH5300) ở bước sóng $\lambda = 244 \text{ nm}$ và xác định nồng độ PCT theo phương pháp đường chuẩn. Để hạn chế ảnh hưởng của ánh sáng bên ngoài, toàn bộ hệ thí nghiệm được đặt trong phòng tối. Đồng thời bình phản ứng được làm mát xung quanh bằng nước để duy trì nhiệt độ phản ứng là 25°C .

Hiệu suất phân hủy PCT được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

+ C_0 : nồng độ của chất tại thời điểm ban đầu (ppm);

+ C_{cb} : nồng độ của chất tại thời điểm khảo sát (ppm).

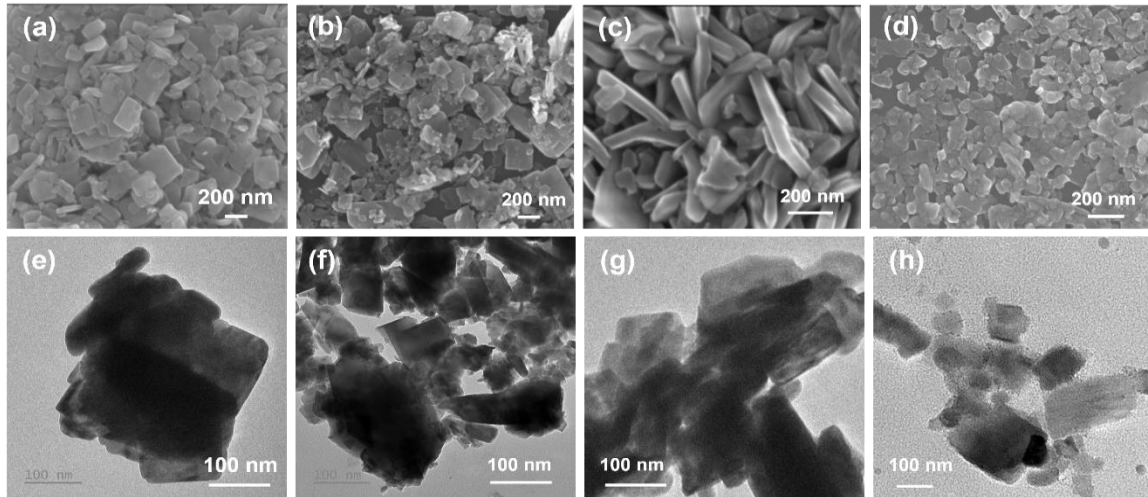
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng lý hóa của vật liệu

3.1.1. Hình thái học bề mặt

Hình 2 là ảnh FESEM và TEM của vật liệu WO_3 trước (Hình 2a, 2e) và sau khi rung siêu âm trong 4, 10, 12 giờ, tương ứng với Hình 2b, 2c, 2d và Hình 2f, 2g, 2h.

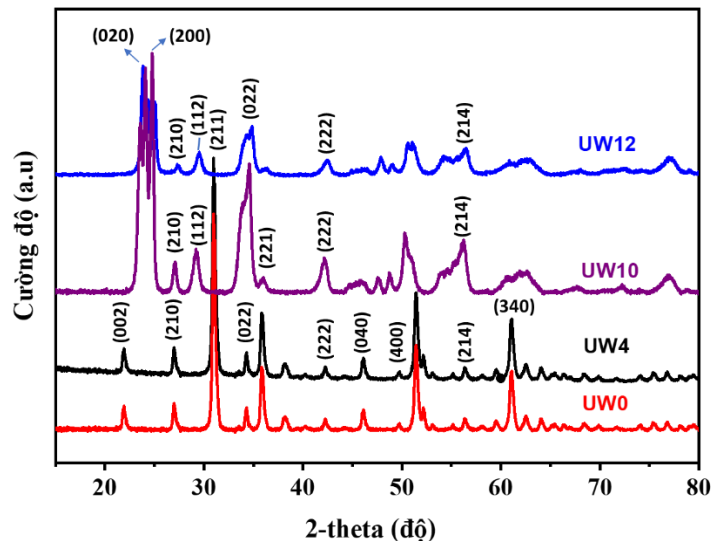
Kết quả cho thấy, bột WO_3 thô có kích thước khá đồng đều và bao gồm nhiều vảy có kích thước micron. Dưới tác dụng của lực cơ học trong quá trình rung siêu âm, kích thước vật liệu giảm rõ rệt (Hình 2f, 2g, 2h), góp phần vào việc tăng cường diện tích bề mặt của vật liệu [9], [15]. Khi thời gian rung tăng lên từ 4 đến 12 giờ, thu được các hạt có hình thái đồng đều và nhỏ hơn nhiều so với bột WO_3 thô ban đầu. Sau 10 giờ rung, kích thước hạt WO_3 (Hình 2d) giảm rõ rệt xuống kích thước dạng tấm và hạt nano cỡ khoảng 50 -100 nm (Hình 2h).



Hình 2. Các mẫu UW0, UW4, UW10, UW12: Ảnh FESEM tương ứng với (a), (b), (c), (d) và Ảnh TEM tương ứng với (e), (f), (g), (h)

3.1.2. Cấu trúc tinh thể

Cấu trúc của WO_3 được xác định bởi phép đo XRD. Kết quả XRD của vật liệu WO_3 ở các khoảng thời gian rung siêu âm khác nhau (0; 4; 10; 12 giờ) được thể hiện ở Hình 3.



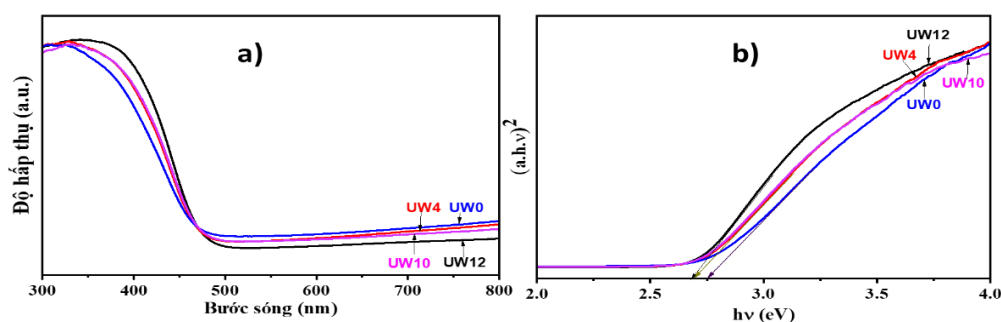
Hình 3. Giản đồ XRD của vật liệu UW0, UW4, UW10, UW12

Ta thấy, bột WO_3 ban đầu có cấu trúc đơn tà (thẻ JCPDS, 152-8915), đỉnh nhiễu xạ (211) có cường độ mạnh ứng với góc $2\theta = 30,8^\circ$. Khi các tinh thể bị phá vỡ bằng cách rung siêu âm trong dung môi, sau 10 giờ, 12 giờ, đỉnh (211) của mẫu vật liệu UW10 và UW12 bị biến mất, đồng thời xuất hiện đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh (020) ở góc $2\theta \approx 23,6^\circ$ và đỉnh (200) ở góc $2\theta \approx 24,4^\circ$.

Kết quả này được giải thích là dưới tác dụng của sóng siêu âm, mạng tinh thể WO_3 bị bóc tách và phá vỡ cấu trúc, làm giảm kích thước tinh thể WO_3 , hình thành cấu trúc nano hai chiều [9], [10]. Mặt mạng (020) chiếm ưu thế do sự định hướng và tái sắp xếp lại mạng tinh thể bởi lực cơ học và hiệu ứng mặt tiếp xúc với dung môi. Kích thước tinh thể trung bình tính theo công thức Scherrer [16] của UW0; UW4; UW10 và UW12 lần lượt là 21,20 nm; 21,16 nm; 11,58 nm và 11,37 nm. Điều này chứng tỏ, khi tăng thời gian rung siêu âm, kích thước tinh thể WO_3 giảm. Kết quả này phù hợp với kết quả FESEM, TEM ở trên. Tuy nhiên, nếu tăng thời gian rung siêu âm hơn nữa, sẽ dẫn đến sự phá vỡ cấu trúc của WO_3 , mặc dù diện tích bề mặt và kích thước hạt của nó giảm đáng kể so với mẫu rung siêu âm trong 12 giờ. Từ kết quả trên chúng tôi chọn mẫu vật liệu WO_3 được rung siêu âm trong 10 giờ cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Phổ phản xạ khuếch tán UV-vis (DRS)

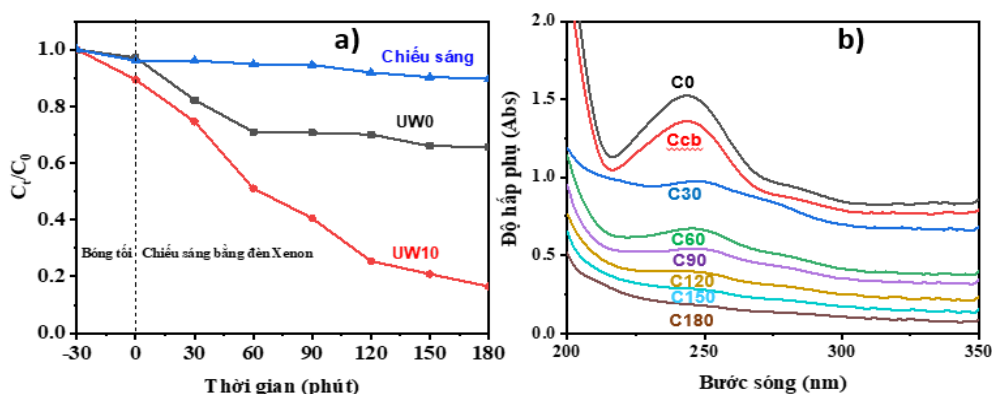
Để xác định tính chất quang của các mẫu vật liệu WO_3 rung siêu âm ở các khoảng thời gian khác nhau, phổ DRS đã được xác định (Hình 4a). Kết quả DRS cho thấy các mẫu vật liệu WO_3 đều hấp thụ ở bước sóng xung quanh 460 nm, từ giản đồ Kubelka-Munk biểu diễn sự phụ thuộc $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ vào năng lượng vùng cấm ta tính được năng lượng vùng cấm các mẫu vật liệu tương ứng khoảng 2,7–2,8 eV (Hình 4b). Kết quả này cho thấy vật liệu WO_3 là chất xúc tác quang hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến.



Hình 4. (a) Phổ DRS của các mẫu UW0, UW4, UW10, UW12, và (b) giản đồ Kubelka–Munk biểu diễn sự phụ thuộc $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ vào năng lượng vùng cấm của các mẫu UW0, UW4, UW10, UW12

3.2. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát thông qua sự phân hủy PCT ở khoảng thời gian 180 phút chiếu sáng bằng đèn Xenon.



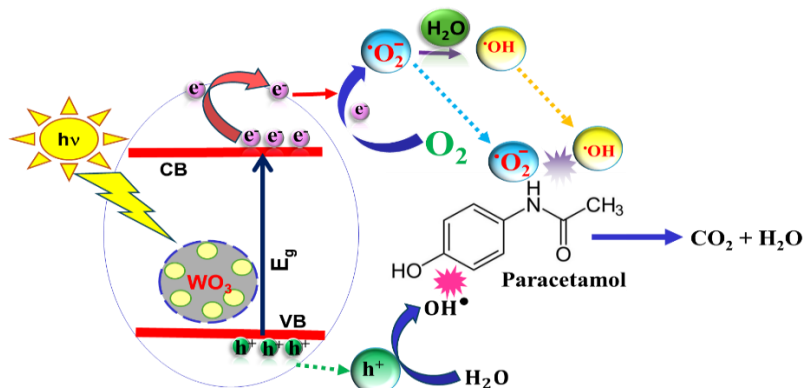
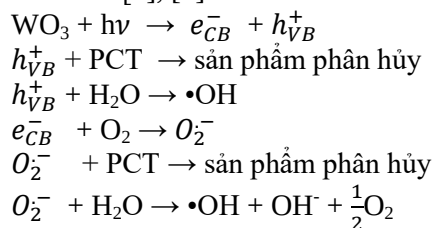
Hình 5. (a) Tỷ lệ C_t/C_0 của PCT theo thời gian của các mẫu vật liệu WO_3 ở điều kiện thí nghiệm khác nhau và (b) Phổ UV-Vis PCT của mẫu UW10 sau 180 phút quang xúc tác

Kết quả ở Hình 5 cho thấy, thí nghiệm khi chiếu sáng nhưng không chứa vật liệu nano WO_3 thì PCT phân hủy chậm, cho hiệu suất đạt 3,93%; còn khi xử lý PCT bằng vật liệu quang xúc

UW0, UW10 dưới sự chiếu sáng sử dụng đèn Xenon, cho hiệu suất phân hủy PCT tương ứng là 10,28% và 85,22%. Hiệu suất quang xúc tác tăng nhanh do kích thước nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn của các hạt nano WO_3 chế tạo có sự hỗ trợ của siêu âm. Quá trình siêu âm tạo ra các bọt khí, bên trong các bọt khí, khí có thể bị giãn nở và đạt đến nhiệt độ cao ($\sim 5300^\circ\text{C}$) và áp suất cao ($\sim 1000\text{ atm}$) và sau đó sẽ nổ; khí thoát xen vào các khoảng trống giữa các lớp trong cấu trúc của WO_3 , khi kết hợp với sự hỗn loạn của sóng siêu âm đã làm giãn nở khoảng cách các lớp, làm suy yếu lực tương tác Van der Waals, giúp các lớp bị bóc tách dễ dàng [15].

Theo W. Li [17], WO_3 là vật liệu có độ bền cao trong môi trường acid mạnh ($\text{pH} < 4$). Trong môi trường acid mạnh, phân tử PCT mang điện tích dương do tạo thành carbocation trong carbon sp^2 của nhóm amit, điều này tạo điều kiện cho tương tác hút với WO_3 mang điện tích âm, làm tăng hiệu suất xử lý PCT. Hiệu suất xử lý PCT bằng vật liệu UW10 tương tự với vật liệu $\text{TiO}_2/\text{cellulose}$ (khoảng 85%) của R. Ikram và cộng sự [4], nhưng UW10 cho thời gian xử lý ngắn hơn $\text{TiO}_2/\text{cellulose}$.

Cơ chế quang xúc tác PCT của vật liệu nano WO_3 được đề xuất như sau: Khi chất xúc tác quang bán dẫn nano WO_3 được chiếu sáng, các electron quang sinh được kích thích chuyển từ vùng hóa trị (VB) của các hạt nano WO_3 đến vùng dẫn (CB), tạo ra các electron (e^-) và lỗ trống (h^+), sau đó hình thành các gốc hoạt động O_2^- , $\bullet\text{OH}$ giúp oxy hóa chất ô nhiễm PCT tạo thành sản phẩm thân thiện với môi trường hơn (tạo CO_2 và H_2O). Cơ chế hình thành các gốc và phân hủy PCT được mô tả như sau [6], [7]:



Hình 6. Cơ chế phân hủy PCT của vật liệu nano WO_3

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công các tấm nano WO_3 bằng phương pháp bóc tách pha lỏng với sự hỗ trợ của siêu âm. Kết quả quan sát ảnh SEM cho thấy, các tấm WO_3 có kích thước nano được tạo ra từ vật liệu khối WO_3 kích thước micro sau 10 giờ rung siêu âm trong môi trường hỗn hợp nước và ethanol. Tiềm năng ứng dụng vật liệu được thử nghiệm qua khả năng phân hủy PCT trong môi trường nước. Kết quả cho thấy, vật liệu tấm nano WO_3 cho hiệu suất quang xúc tác phân hủy PCT cao hơn so với vật liệu khối WO_3 ban đầu. Kỹ thuật bóc tách pha lỏng với sự hỗ trợ của siêu âm là đơn giản, thân thiện với môi trường, có thể áp dụng để sản xuất hàng loạt các tấm nano WO_3 cho các ứng dụng thực tế.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia Hà Nội (VNU) thông qua đề tài có Mã số QG23.62.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Mithuna, R. Tharanyalakshmi, J. Ishan, S. Shivangi, S. Divyanshu, D. Sovik, J. Ranjitha, G. Devanita, M. R. Mohammad, and D. Bhaskar, "Emergence of antibiotic resistance due to the excessive use of antibiotics in medicines and feed additives: A global scenario with emphasis on the Indian perspective," *Emerging Contaminants*, vol. 10, 2024, Art. no. 100389.
- [2] E. Brillas and M. P. J. Hernandez, "Removal of paracetamol (acetaminophen) by photocatalysis and photoelectrocatalysis. A critical review," *Separation and Purification Technology*, vol. 309, 2023, Art. no. 122982.
- [3] F. Mansouri, K. Chouchene, N. Roche, and M. Ksibi, "Removal of Pharmaceuticals from Water by Adsorption and Advanced Oxidation Processes: State of the Art and Trends," *Appl. Sci*, vol. 11, no. 6659, pp. 1-35, 2021.
- [4] R. Ikram, H. Wafa, F. S. Ons, K. Nabila, H. Abdennaceur, and B. M. Hedi, "Photocatalytic and biodegradation treatments of paracetamol: investigation of the in vivo toxicity," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 14530-14545, 2021.
- [5] M. P. Odeilson, P. T. Rosimara, D. S. B. Herick Ematne, A. G. Rosana, S. N. Ronaldo, J. Nirav, and M. B. Olivia, "Advances and Challenges in WO₃ Nanostructures' Synthesis," *Processes*, vol. 12, no. 11, 2024, Art. no. 2605.
- [6] S. Ojo, D. O. M. Hafiz, K. Roziana, S. Oulavanh, A. Huda, P. H. Mohd, and A. K. Tonni, "WO₃ – based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications," *Ceramics International*, vol. 48, no.5, pp. 5845-5875, 2022.
- [7] J. C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, and J. L. Guzmán-Mar, "A review on the development of visible light-responsive WO₃-based photocatalysts for environmental applications," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 5, 2021, Art. no. 100070.
- [8] S. M. Park and N. Chunghee, "Dye-adsorption properties of WO₃ nanorods grown by citric acid assisted hydrothermal methods," *Ceramics International*, vol. 43, no.18, pp. 17022-17025, 2017.
- [9] R. Runce and W. Limin, "Synthesis of hierarchical hollow nest-like WO₃ micro/nanostructures with enhanced visible light-driven photocatalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 850, 2021, Art. no. 156742.
- [10] R. Prem, H. Suematsu, and R. Sarathi, "Single step synthesis of WO₃ nanoparticles by wire explosion process and its photocatalytic behaviour," *Nano Express*, vol. 2, 2021, Art. no. 020014.
- [11] P. Dumindu and D. H. Michael, "Morphology-Controlled WO₃ for the Photocatalytic Oxidation of Methane to Methanol in Mild Conditions," *Methane*, vol. 2, pp. 103–112, 2023.
- [12] H. Yifei, P. Xuecheng, Zh. Yan, H. Liang, L. Tongyang, Zh. Qian, L. Yun, and L. Jizi, "A nanotree-like WO₃ film with adjustable defect concentration and its photocatalytic activity," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 127, 2021, Art. no. 105737.
- [13] M. Leila, K. Mitra, and N. Alireza, "Photocatalytic degradation of acid blue 74 by Co: WO₃ nanoparticles: Kinetics and response surface methodology studies," *Heliyon*, vol. 10, no. 3, 2024, Art. No. e24789.
- [14] T. Takuya, "Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles," *Communications Chemistry*, vol. 4, no. 143, pp. 1-11, 2021.
- [15] G. Sylwia, S. Barbara, C. Jerzy, and J. Mietek, "Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials," *Molecules*, vol. 28, no. 6, 2023, Art. no. 2639.
- [16] O. Arutanti, T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, F. Iskandar, and K. Okuyama, "Controllable crystallite and particle sizes of WO₃ particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity," *AIChE Journal*, vol. 60, no.1, pp. 41-49, 2014.
- [17] W. Li, T. Wang, D. Huang, C. Zheng, Y. Lai, X. Xiao, S. Cai, and W. Chen, "WO₃·0.33H₂O Hierarchical Microstructure with Efficient Photocatalytic Degradation Activity," *Catalysts*, vol. 11, no. 496, pp.1-11, 2021.