



Khảo sát tính chất hấp phụ và xúc tác quang của tổ hợp ống nanotitan oxit và graphene oxit

Nguyễn Hữu Thọ, Trần Thị Mai Thy, Phan Tấn Đạt,
Võ Cao Minh, Nguyễn Xuân Sáng*

Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Phường 3, Quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nhận ngày 07 tháng 8 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 10 tháng 9 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 11 tháng 9 năm 2018

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp graphene oxit (GO) từ graphite tự nhiên bằng phương pháp Hummer nhiệt độ thấp và phát triển ống nano TiO₂ (TNTs) trên màng GO (GO/TNTs) bằng phương pháp thủy nhiệt. Hình ảnh từ kính hiển vi điện tử truyền qua cho thấy sự phân bố đồng đều về kích thước của TNTs với đường kính ~8 nm và sự tồn tại đồng thời của TNTs và GO trong vật liệu tổ hợp. Cấu trúc tinh thể được đo bằng nhiễu xạ tia X cho thấy sự hình thành màng GO từ phương pháp Hummer cải tiến. Phổ UV-vis đo sự hấp phụ và phân hủy methylene blue cho thấy khả năng hấp phụ vật lý và xúc tác quang vượt trội của vật liệu tổ hợp.

Từ khóa: Ống nano TiO₂, graphene oxide, hấp phụ, xúc tác quang.

1. Giới thiệu

Titanium dioxide (TiO₂) là một chất bán dẫn oxit với pha anatase của nó có năng lượng vùng cấm lớn (~3.2 eV) đã thu hút được nhiều nghiên cứu và ứng dụng trong khoa học môi trường trên toàn thế giới vì tính chất quang xúc tác độc đáo của nó [1-3]. Gần đây, ống nano titanium dioxide (TNTs) đang được quan tâm vì có đặc tính lý hóa tuyệt vời như diện tích bề mặt cao, có khả năng hấp phụ bề mặt rất tốt [4]. Hạn chế chính của TNTs trong quá trình quang xúc tác là thời gian tái tổ hợp electron-lỗ

trống ngắn, các quang điện tử không có đủ thời gian để phản ứng các chất ô nhiễm hữu cơ. Để giải quyết khó khăn này, TNTs đã được pha tạp, đính các loại kim loại [5-8], các hạt nano vô cơ [9] hoặc các vật liệu bán dẫn khác [10-13] để tạo thành một sự liên kết có thể kéo dài thời gian tái kết hợp của lỗ trống và electron. Một trong những vật liệu đang được quan tâm đặc biệt trong chế tạo composite với TNTs là graphene oxit (GO). Graphen oxit (GO) được tạo ra từ graphite sử dụng các phản ứng oxy hóa mạnh, một số phương pháp chế tạo GO như: Brodie (KClO₃ trong HNO₃), Staudenmaier (KClO₃, NaClO₃ trong H₂SO₄ và HNO₃) và Hummers (KMnO₄ và NaNO₃ trong H₂SO₄) [14]. GO có các nhóm chức chứa oxy-ura nước như hydroxyl (-OH), epoxy (-O-),

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-904512337.

Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4770>

carbonyl ($-C=O$), carboxyl ($-COOH$). Sự hiện diện của các nhóm chức này làm cho các tấm GO dễ hòa tan trong nhiều hệ thống dung môi, giúp tăng khả năng tương tác, tăng tính ưa nước [15]. GO sở hữu những ưu điểm nổi bật như: diện tích bề mặt riêng lớn, tính ái nước cao, có tính tương thích sinh học, chi phí thấp [16], dễ chế tạo nên GO là vật liệu rất được quan tâm trong ứng dụng xử lý nước thải.

Tuy nhiên, GO có một số hạn chế như độ truyền dẫn điện tử kém do sự gián đoạn của liên kết π gây ra bởi sự thay thế của các nhóm chức. Trong bài báo này chúng tôi chế tạo vật liệu tổng hợp trên cơ sở dính TNTs trên các màng GO bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Cấu trúc pha và tinh thể được phân tích dựa trên kết quả của giản đồ của máy nhiễu xạ tia X D8-Advance5005 với bức xạ CuK_{λ} ($\lambda = 0.154064$ nm) (BRUKER), các đặc tính hình thái được chụp bằng quang phổ truyền qua (TEM) sử dụng JEM1400 (JEOL). Các tính chất hấp phụ và quang xúc tác được ghi lại bởi quang phổ UV-Vis DR 5000 (HACH) với phép đo sự suy giảm màu của methylene xanh.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: bột TiO_2 thương mại (Merck), natri nitrat ($NaNO_3$, Merck), graphite (Valence, Nam Úc), kali pemanganat ($KMnO_4$), dung dịch hydro peroxide H_2O_2 , acetone (C_3H_6O), ethanol (C_2H_6O), natri hidroxit ($NaOH$), axit clohidric (HCl , Trung Quốc, 37%), axit sunfuric (H_2SO_4 , Trung Quốc, 98%), xanh methylene (JHD Fine Chemicals, China, 99%) và nước khử ion (DI) (hệ thống nước Puris-Evo) đã được sử dụng mà không xử lý thêm.

Dụng cụ: dụng cụ được chuẩn bị như cốc, muỗng, pipet, đĩa thủy tinh, cá từ, ống đong, bình đá (nhiệt độ $5-10^{\circ}C$). Các dụng cụ trên được rửa sạch bằng xà phòng, tráng nước cất, các dụng cụ được làm từ nhựa thì tráng qua ethanol, còn các dụng cụ khác thì được tráng qua acetone, sau đó đem sấy khô các dụng cụ.

Thiết bị: các thiết bị được sử dụng như máy khuấy từ, cân điện tử, tủ hút, tủ sấy, máy hút chân không và máy đo UV-vis DR5000 (HACH).

2.2. Tổng hợp TNTs bằng phương pháp thủy nhiệt

TNTs được tổng hợp trong bình thủy nhiệt 150 ml Teflon được bao quanh bởi thép không gỉ trong 24 giờ ở $135^{\circ}C$. Đầu tiên, 34 g $NaOH$ đã hòa tan trong 78 ml nước DI bằng phương pháp khuấy từ trong 15 phút. Sau đó, thêm 0,84 g TiO_2 vào dung dịch và tiếp tục khuấy trong 10 phút. Dung dịch thu được ở trên cho vào bình thủy nhiệt và đưa vào tủ sấy để tổng hợp thủy nhiệt. Sản phẩm thủy nhiệt trên được thêm vào dung dịch HCl và ngâm trong 30 phút, sau đó rửa lại bằng nước DI nhiều lần cho đến $pH = 7$. Cuối cùng, tiến hành sấy mẫu trong tủ sấy ở $100^{\circ}C$ cho đến khi thu được bột trắng khô hoàn toàn.

2.3. Tổng hợp GO bằng phương pháp Hummers cải tiến

Graphite oxide (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummers nhiệt độ thấp. Đầu tiên, 30 ml H_2SO_4 (12.1M) cho vào cốc, sau đó đặt cốc vào bình đá, giữ cho nhiệt độ của bình đá ở trong khoảng $5-10^{\circ}C$. Tiếp theo, hỗn hợp 0.25g Graphite và 0.5g $NaNO_3$ được cho vào cốc chứa dung dịch H_2SO_4 . Đặt bình đá lên máy khuấy từ, khuấy từ 15 phút. Sau 15 phút, cho 4g $KMnO_4$ vào cốc chứa dung dịch trên và khuấy từ 60 phút cho đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh tím. Sau đó, cốc chứa dung dịch trong bình đá được chuyển sang bình nước ấm với nhiệt độ $40^{\circ}C$ và khuấy từ 90 phút. Dung dịch chuyển sang màu nâu, thêm 50 ml nước cất và khuấy từ thêm 10 phút. Tiếp tục, cho thêm 12ml H_2O_2 và tiếp tục khuấy từ cho đến khi xuất hiện sol vàng nâu. Tiếp đến, dùng ethanol để lọc rửa cho đến khi sản phẩm có pH trong khoảng từ 6 đến 7. Cuối cùng, ta cho GO hòa tan trong nước DI.

2.4. Tổng hợp GO/TNTs bằng phương pháp thủy nhiệt:

Tương tự như tổng hợp TNTs, hỗn hợp GO/TNTs được tổng hợp trong bình thủy nhiệt Teflon bao quanh bởi thép không gỉ có thể tích là 150 ml trong 24 giờ ở 135 °C. Trong quá trình này, thể tích nước DI được sử dụng để hòa tan 34g NaOH là 52,405ml và khuấy từ trong 15 phút. GO đã tổng hợp bằng phương pháp Hummers được thêm vào trong dung dịch TiO₂ và NaOH và khuấy từ trong 10 phút ngay trước khi rót vào bình thủy nhiệt.

2.5. Phương pháp đo hấp phụ và xúc tác quang

Pha dung dịch MB với nồng độ $C=25.10^{-6}$ (mol/lit) trong bình định mức để trong buồng tối. Lấy 250 ml dung dịch MB vào cốc, khuấy trên máy khuấy từ trong buồng tối. Cho 0.02 g vật liệu cần khảo sát vào dung dịch MB đang khuấy, bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Sau các khoảng thời gian khác nhau cho đến khi mẫu dung dịch gần như bão hòa (sự hấp phụ đã hoàn thành), cụ thể ở đây chúng tôi đo theo thời gian như sau: 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 75, 90, 120 và 150 phút. Ở mỗi mốc thời gian lấy 5ml dung dịch bằng pipet cho vào cuvet đem ly tâm 5000 vòng/phút, với thời gian 5 phút. Sau đó đo độ hấp phụ của mẫu ở khoảng bước sóng 200-900nm bằng máy đo quang UV-vis DR5000.

Ngay sau khi quá trình hấp phụ hoàn thành, chúng tôi bắt đầu đo khả năng xúc tác của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời trực tiếp (trời nắng từ 11 giờ trưa đến 15 giờ ở miền Nam, Việt Nam, nhiệt độ khoảng 32°C). Sự hấp thụ của MB trong quá trình xúc tác quang được đo trong mỗi 30 phút sau khi chiếu trực tiếp bức xạ mặt trời. Thời gian đo là 30, 60, 90, 120, 150 và 180 phút sau khi chiếu. Hiệu quả suy giảm của MB trong dung dịch được tính theo công thức:

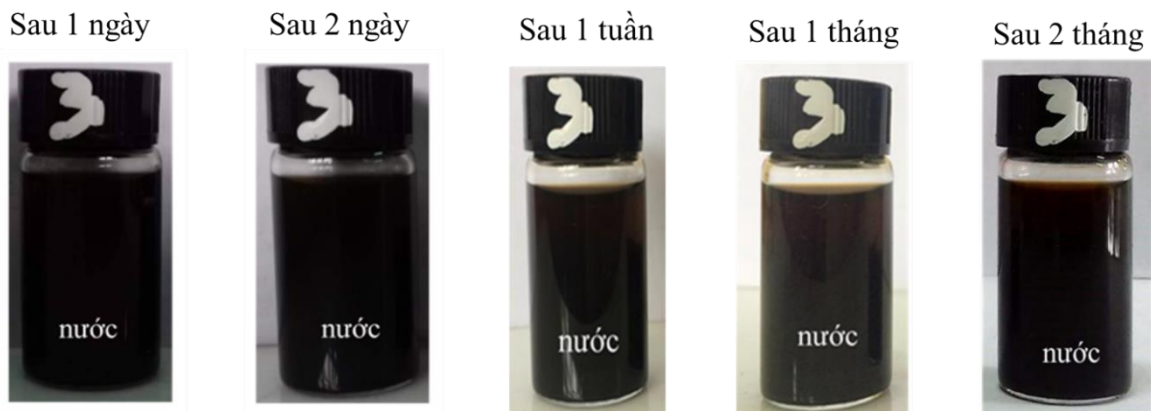
$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\%$$

với C_0 là giá trị hấp thụ MB ban đầu (thời điểm 0), C_t là giá trị hấp thụ MB theo thời gian tại mỗi lần đo trong quá trình (thời điểm t).

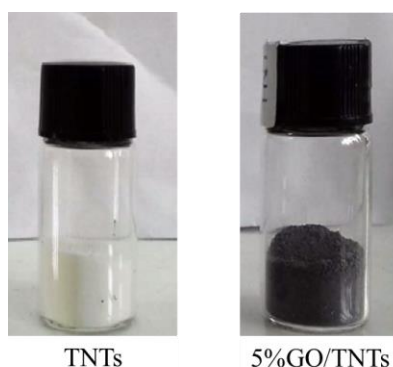
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh chụp

Đối với mẫu GO, để có thể phân tích được khả năng hòa tan của GO trong nước. Chúng tôi đã khảo sát khả năng hòa tan trong nước của GO với các mốc thời gian sau 1 ngày, sau 1 tuần, sau 1 tháng và sau 2 tháng (hình 1). Qua đó, ta có thể thấy GO hòa tan rất tốt trong nước với khoảng thời gian dài.



Hình 1. Mẫu GO hoàn tan trong nước được chụp lần lượt sau 1 ngày, 1 tuần, 1 tháng và 2 tháng.

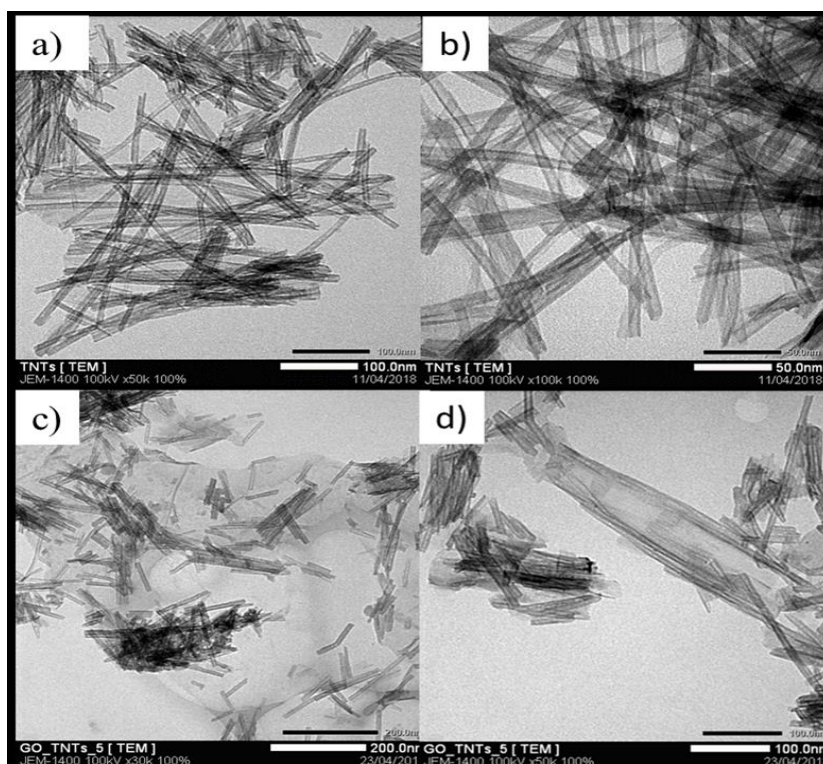


Hình 2. Mẫu TNTs và 5%GO/TNTs.

Màu sắc của TNTs trước và sau khi dính thêm GO vào được thể hiện ở hình 2 với mẫu chụp là TNTs và 5%GO/TNTs (hình 2). Chúng ta có thể nhận thấy, mẫu TNTs có màu trắng tinh dạng bột và mẫu 5%GO/TNTs có màu đen đậm. Điều này có thể chứng minh được có sự tồn tại của GO trên tinh thể TNTs.

3.2. Ảnh TEM

Để có thể quan sát được hình thái của tinh thể chúng tôi tiến hành khảo sát vật liệu TNTs và GO/TNTs qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (hình 3). Ảnh TEM của TNTs cho thấy đã có sự hình thành của các ống TiO_2 . Các ống có chiều dài từ một đến vài trăm nanomet, có đường kính dao động trong khoảng khoảng 6 đến 8 nanomet. Hình 3c và 3d còn cho thấy sự hiện diện của GO như các tấm kết nối các ống nano TiO_2 . Những tấm GO này có thể kết hợp với TNTs để hình thành tiếp xúc dị thể. Nhờ tiếp xúc này, các quang electron kích thích từ TNTs sẽ dễ dàng di chuyển chuyển tới GO. Quá trình khuếch tán dẫn các quang điện tử vào GO sẽ làm cho tỷ lệ tái tổ hợp electron-lỗ trống giảm. Với tính chất dẫn điện tốt của GO, các quang điện tử khuếch tán di chuyển tự do trên tấm GO giúp cải thiện khả năng quang xúc tác của vật liệu.



Hình 3. Ảnh TEM của TNTs và GO/TNTs.

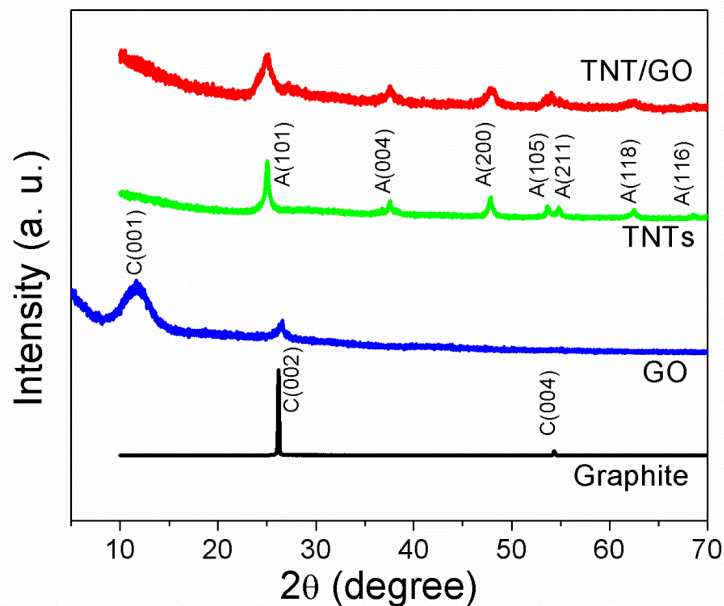
3.3. Giải đồ XRD

Hình 4 thể hiện giải đồ XRD của graphite, GO và TNTs và 2%GO/TNT. Giải đồ XRD của graphite được thể hiện bằng đường màu đen với các đỉnh xuất hiện tại các vị trí $26,7^\circ$ và 55° đặc trưng cho mặt mạng (002) và (004) của cacbon. Giải đồ XRD của GO được thể hiện qua đường màu xanh lục, tại đây đỉnh C(002) vẫn được giữ lại. Tuy nhiên, tại đây cường độ đỉnh đã có sự suy giảm mạnh và đỉnh được mở rộng hơn so với graphite. Đối với đỉnh C(004), gần như đã biến mất hoàn toàn. Từ đó, có thể nhận định là đã có sự thay đổi cấu trúc trong mẫu GO so với graphite. Đặc biệt, trong giải đồ của GO còn có sự xuất hiện của đỉnh tại vị trí $10,27^\circ$ đặc trưng cho mặt mạng C(001) của GO. Có sự khác biệt giữa giải đồ GO và graphite là do trong quá trình tổng hợp GO bằng phương pháp Hummer một phần các lớp graphite được tách ra và đính thêm các gốc hydroxyl và epoxide vào các màng của graphite hình thành nên GO. Như vậy, sau những kết quả phân tích trên, chúng tôi đã chế thành công GO. Từ kết quả XRD trên, chúng ta có thể tính được

khoảng cách các lớp của graphite ($d=1,75 \text{ \AA}$) và GO ($d = 3,8 \text{ \AA}$) bằng công thức Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Chúng ta có thể thấy khoảng cách giữa các lớp của GO lớn hơn so với khoảng cách giữa các lớp của graphite. Như vậy, sau những kết quả phân tích trên, chúng tôi đã chế tạo thành công GO. Với đường xanh lá và đỏ thể hiện giải đồ XRD của TNTs và GO/TNTs, giải đồ xuất hiện các đỉnh tại 25.05° , 37.54° , 47.88° , 53.62° , 54.91° , 62.51° , 68.54° lần lượt đặc trưng cho các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (118), (116) của pha anatase (JCPDS 84-1286). Như vậy vật liệu ống nano TiO_2 của chúng tôi chỉ xuất hiện đơn pha anatase, không xuất hiện pha rutile. Hơn nữa từ XRD của mẫu tổ hợp TNT và GO, tín hiệu GO đã bị suy giảm rõ rệt, các đỉnh đặc trưng không còn tồn tại chứng tỏ GO đã bị khử thành rGO. Ngoài ra, TNT trong mẫu tổ hợp cũng pha anatase nhưng các đỉnh không còn sắc nét như mẫu TNT thuần.

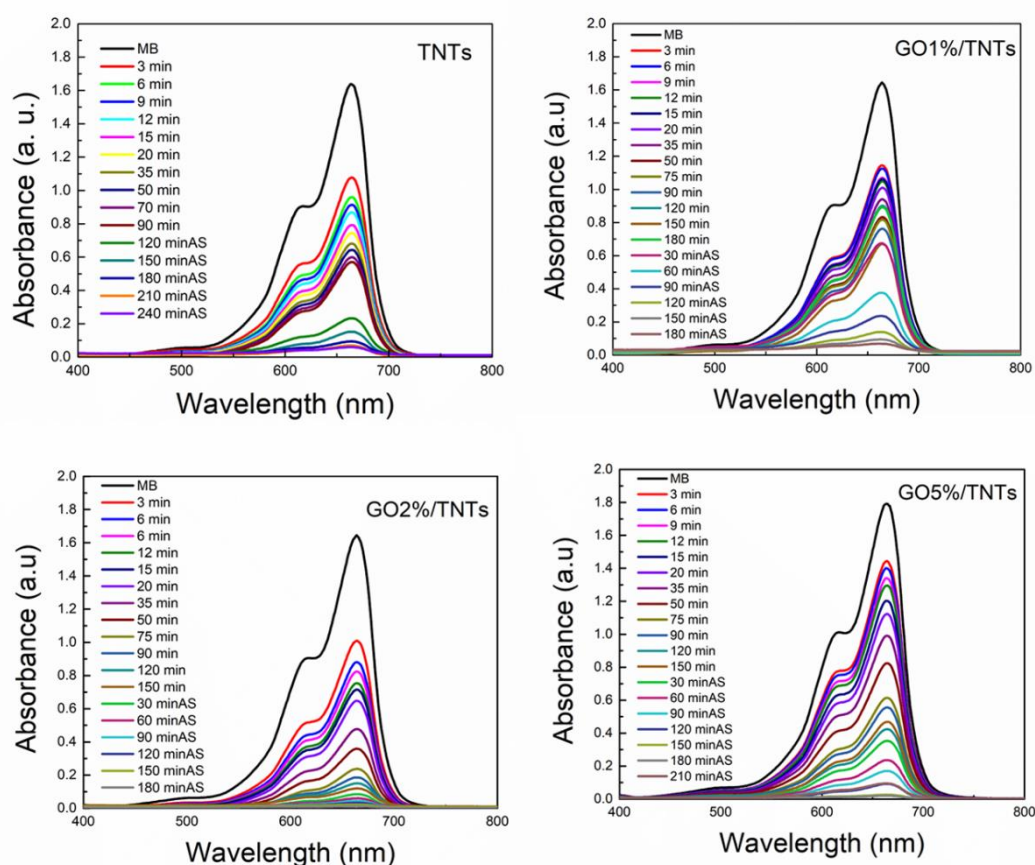


Hình 4. Thể hiện giải đồ XRD của Graphite, Graphene, GO, TNTs.

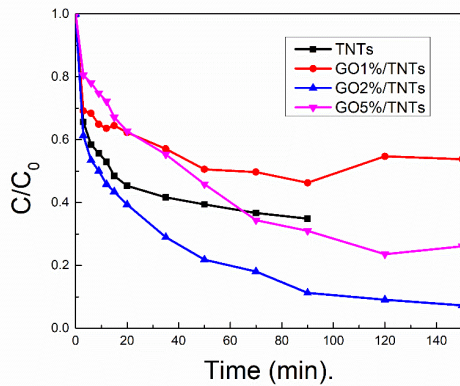
3.4. Khả năng hấp phụ và khả năng quang xúc tác

Sau quá trình phân tích về cấu trúc và hình thái của vật liệu, chúng tôi tiếp tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ và quang xúc tác của các vật liệu TNTs, GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs qua thời gian (hình 5). Đầu tiên, chúng tôi tiến hành đo khả năng hấp phụ của vật liệu TNTs, GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs trong buồng tối. Quá trình hấp phụ được khảo sát trong tối từ thời điểm ban đầu đến lúc bão hòa. Hình 5, ta có thể thấy, ở cả 4 mẫu, ở phút thứ 3 về hấp phụ, mật độ quang

giảm một cách đáng kể. Từ phút thứ 6 đến phút thứ 90, mật độ quang tiếp tục giảm nhưng bắt đầu chậm lại. Sau khi đạt hấp phụ bão hòa, chúng tôi bắt đầu cho khảo sát quá trình quang xúc tác khi có ánh sáng mặt trời chiếu vào (ánh sáng tự nhiên vào khoảng thời gian 11 giờ đến 15 giờ). Từ phút 30 sau khi cho tiếp xúc với ánh sáng, ta có thể thấy được mật độ quang của các vật liệu giảm một cách rõ rệt. Đặc biệt, mẫu GO1%/TNTs trong quá trình này khả năng quang xúc tác vượt trội hơn so với các mẫu khác. Như vậy, vật liệu TNTs khi được pha thêm GO với lượng phù hợp sẽ giúp nó cải thiện khả năng quang xúc tác hơn.

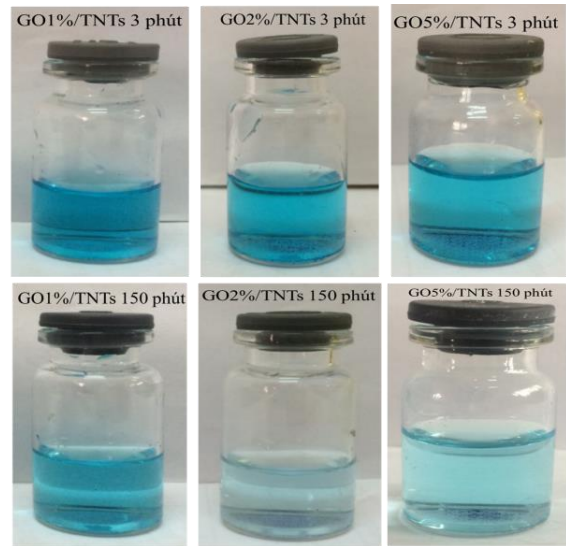


Hình 5. Giảm độ thể hiện sự hấp phụ, khả năng quang xúc tác của vật liệu TNTs, GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs được khảo sát theo thời gian với chất chỉ thị màu là dung dịch methylene blue (MB).



Hình 6. Hiệu quả hấp phụ MB của TNTs và các mẫu phức hợp GO1%/TNTs, GO2%/TNTs, GO5%/TNTs.

Để phân tích rõ hơn khả năng hấp phụ của vật liệu đang được khảo sát, chúng tôi phân tích và so sánh nồng độ MB theo thời gian xử lý ở đỉnh phổ hấp phụ đặc trưng của MB 664 nm (hình 6). Nhìn vào hình ta thấy ở giai đoạn đầu của quá trình hấp phụ, nồng độ MB giảm đáng kể. Cụ thể là nồng độ MB giảm 42% đối với mẫu TNTs, của mẫu GO1%/TNTs giảm 32%, GO2%/TNTs giảm 47%, của mẫu GO5%/TNTs giảm 22% so với nồng độ MB ban đầu. Đến phút thứ 20, hiệu suất tại thời điểm này đạt được là 55%, 39%, 61% và 37% lần lượt cho các mẫu GO1%/TNTs, GO2%/TNTs, GO5%/TNTs. Từ phút thứ 20, hiệu suất của mẫu TNTs bắt đầu giảm chậm lại, đến phút 90 hiệu suất xử lý đạt 65% và đã bão hòa vì hiệu suất tăng rất ít so với phút 70 là 63%. (chỉ tăng 2%). Vì nhận thấy mẫu TNTs đã bão hòa, chúng tôi ngừng quá trình đo hấp phụ của mẫu TNTs. Tiếp tục khảo sát khả năng hấp phụ MB của các mẫu vật liệu composite. Mẫu GO1%/TNTs đạt 54%, của mẫu GO5%/TNTs đạt 69% và mẫu GO2%/TNTs hiệu suất xử lý cao vượt trội đạt 89% ở phút thứ 90. Nhìn vào hình ta thấy đến phút 150 gần như các mẫu composite đã bão hòa, hiệu suất mẫu GO1%/TNTs, GO2%/TNTs, GO5% lần lượt là 46%, 93% và 74%. Sau qua trình đo hấp phụ nồng độ MB của các mẫu vật liệu, mẫu GO2%/TNTs đạt hiệu quả cao nhất và mẫu GO1% đạt hiệu quả thấp nhất.



Hình 7. Hình ảnh thực nghiệm của quá trình hấp phụ với các vật liệu GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs với các thời gian sau 3 phút và 150 phút.

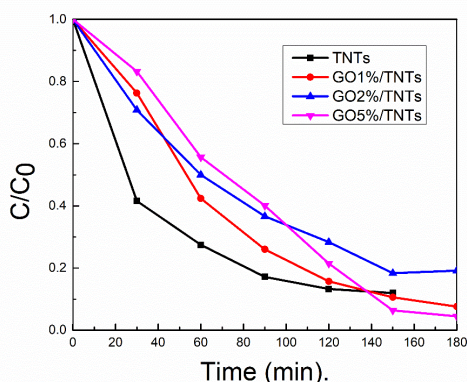
Để có thể đánh giá thực tế hiệu quả khả năng hấp phụ của các mẫu composite, chúng tôi đã tiến hành khảo sát những hình ảnh thực tế của các mẫu GO trong điều kiện không có ánh sáng (hình 7). Nhìn vào hình ảnh thực tế, ta có thể thấy khả năng hấp phụ của mẫu GO2%/TNTs đạt hiệu quả cao nhất, thấp nhất là mẫu GO1%/TNTs.

Chúng tôi tiếp tục khảo sát quá trình quang xúc tác của các mẫu vật liệu dưới điều kiện ánh sáng mặt trời (hình 8). Dựa vào hình ta thấy, tại phút thứ 30 hiệu suất xử lý MB của mẫu TNTs đạt 58%, GO1%/TNTs đạt 24%, mẫu GO2% đạt 30%, mẫu GO5%/TNTs đạt 17%. Đến phút 150, mẫu TNTs đã bão hòa với hiệu suất 88% (chỉ tăng 1% so với hiệu suất ở phút 120) và chúng tôi ngừng đo mẫu TNTs. Từ giai đoạn này, các mẫu vật liệu composite cũng bắt đầu bão hòa, hiệu suất ở phút 180 của các mẫu GO1%/TNTs, GO2%/TNTs, GO5%/TNTs đạt được lần lượt là 92%, 81% và 96%. Phân tích cho khi các mẫu vật liệu đã bão hòa quá trình quang xúc tác thì mẫu GO1%/TNTs và GO5%/TNTs có cải thiện hiệu quả phân hủy MB hơn mẫu TNTs. Nếu xét về lượng GO

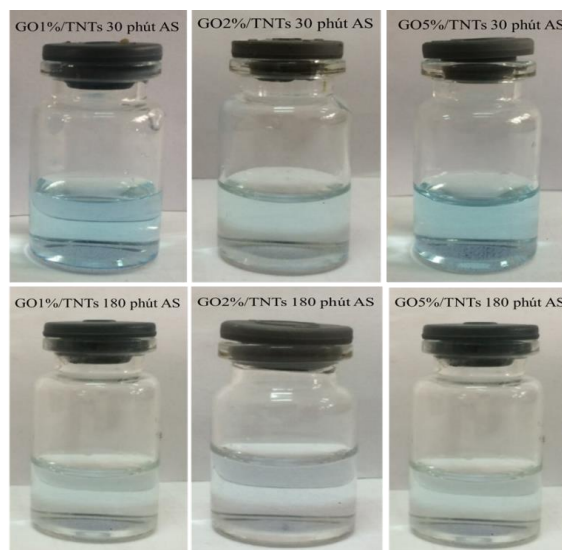
trong vật liệu composite thì GO1%/TNTs có thể nói đạt hiệu quả xúc tác quang tối ưu nhất, vì đến giai đoạn bão hòa hiệu suất mẫu GO1%/TNTs và GO5%/TNTs không chênh lệch nhiều. Sự phân hủy MB trong giai đoạn quang xúc tác cũng cho ta biết việc chọn khối lượng GO phù hợp khi pha với TNTs để đạt hiệu suất cao.

Nhìn chung, sau khi phân tích của cả hai quá trình hấp phụ và xúc tác quang, chúng tôi đã chứng minh được là khi pha thêm GO vào TNTs sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ cũng như phân hủy quang hóa MB của TNTs. Đối với quá trình hấp phụ thì GO2%/TNTs đạt hiệu quả cao nhất và vượt trội hơn nhiều với hiệu suất đến 93%. Đối với quá trình quang xúc tác thì mẫu GO5%/TNTs và GO1%/TNTs đều đạt hiệu quả cao.

Để có thể đánh giá thực tế hiệu quả khả năng quang xúc tác của các mẫu pha tạp GO, chúng tôi đã chụp những hình ảnh thực tế của các mẫu dung dịch MB tương ứng với mẫu composite dùng để phân hủy (hình 9). Nhìn vào hình thực tế có thể thấy, tất cả các mẫu xử lý màu đều đạt hiệu quả cao. Tuy nhiên, xét về lượng GO pha vào TNTs, ta có thể chọn mẫu GO1%/TNTs là tối ưu nhất.



Hình 8. Khả năng phân hủy MB của các mẫu vật liệu TNTs, GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs dưới điều kiện ánh sáng mặt trời.



Hình 9. Hình ảnh thực nghiệm của quá trình quang xúc tác với các vật liệu GO1%/TNTs, GO2%/TNTs và GO5%/TNTs dưới điều kiện ánh sáng.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công GO từ graphite bằng phương pháp Hummers cải tiến và tổ hợp TNTs/GO bằng phương pháp thủy nhiệt. Từ hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua, TNTs có sự hình thành đồng nhất với kích thước đường kính $\sim 8\text{nm}$ và sự hình thành tiếp xúc dị thể của TNTs và GO trong mẫu tổ hợp. Kết quả XRD chỉ ra các lớp carbon của mẫu GO khoảng cách bị giãn ra và có sự xuất hiện đỉnh C(001) đặc trưng của GO. Vật liệu composite GO/TNTs cũng cho thấy khả năng hấp phụ và quang xúc tác thay đổi so với TNT thuần. Hiệu quả quang xúc tác sau 150 phút chiếu xạ ánh sáng mặt trời của TNTs lần lượt là 88,1% và vật liệu composite GO1%/TNTs, GO2%/TNTs, GO5%/TNTs lần lượt là 92%, 81%, 96%. Do cách tổng hợp đơn giản và có thể sản xuất hàng loạt, vật liệu composite quang xúc tác của chúng tôi có tiềm năng ứng dụng làm phân hủy các thuốc nhuộm gây ô nhiễm để làm sạch môi trường nước.

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ tài chính từ đề tài cấp trường của Trường Đại học Sài Gòn mã số CS2018-61.

Tài liệu tham khảo

- [1] C. Dette et al., "TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6533–6538, 2014.
- [2] A. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications," *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013.
- [3] Y. T. Liang, B. K. Vijayan, K. A. Gray, and M. C. Hersam, "Minimizing graphene defects enhances titania nanocomposite-based photocatalytic reduction of CO₂ for improved solar fuel production," *Nano Letters*, vol. 11, no. 7, pp. 2865–2870, 2011.
- [4] C. L. Wong, Y. N. Tan, and A. R. Mohamed, "A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 7, pp. 1669–1680, 2011.
- [5] Z. Bo et al., "Synthesis and stabilization of small Pt nanoparticles on TiO₂ partially masked by SiO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 551, pp. 122–128, 2018.
- [6] K. Bubacz, B. Tryba, and A. W. Morawski, "The role of adsorption in decomposition of dyes on TiO₂ and N-modified TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiations," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, no. 11, pp. 3697–3703, 2012.
- [7] M. Faraji and N. Mohaghegh, "Ag/TiO₂-nanotube plates coated with reduced graphene oxide as photocatalysts," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 288, pp. 144–150, 2016.
- [8] L. C. Sim, and K. H. Leong, "Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for enhanced electron mobility and visiblelight-driven photocatalytic performance," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 15, pp. 5315–5322, 2014.
- [9] C.-Y. Tsai, C.-W. Liu, C. Fan, H.-C. Hsi, and T.-Y. Chang, "Synthesis of a SnO₂/TNT Heterojunction Nanocomposite as a High-Performance Photocatalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 11, pp. 6050–6059, 2017.
- [10] S. Gayathri, M. Kottaisamy, and V. Ramakrishnan, "Facile microwave-assisted synthesis of titanium dioxide decorated graphene nanocomposite for photodegradation of organic dyes," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 12, 2015.
- [11] H. Tao, X. Liang, Q. Zhang, and C. T. Chang, "Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 258–264, 2015.
- [12] M.Z. Wang, F. X. Liang, B. Nie, L.H. Zeng, L. X. Zheng, Peng Lv, Y. Q. Yu, C. Xie, Y. Y. Li, "TiO₂ Nanotube Array/Monolayer Graphene Film Schottky Junction Ultraviolet Light Photodetectors." *Part. Part. Character. Syst.*, vol. 30, 7, pp. 630-636, 2013.
- [13] J. Yu, T. Ma, and S. Liu, "Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 8, pp. 3491–3501, 2011.
- [14] H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, and M. Pumera, "Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties," *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, p. 3515, 2012.
- [15] P. B. Arthi G and L. BD, "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial," *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 06, no. 01, 2015.
- [16] M. Faraldos and A. Bahamonde, "Environmental applications of titania-graphene photocatalysts," *Catal. Today*, vol. 285, pp. 13–28, 2017.

Physical Adsorption and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanotube and Graphene Oxide Composite

Nguyen Huu Tho, Tran Thi Mai Thy, Phan Tan Dat,
Vo Cao Minh, Nguyen Xuan Sang

Saigon University, 273 An Duong Vuong, Ward 3, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract: This study synthesizes graphene oxide (GO) by modified low temperature Hummer's method and *in-situ* hydrothermally grown TiO₂ nanotube (TNT) on GO sheet. Transmission electron microscopic (TEM) images show the homogeneous formation of TNT with the mean diameter of ~8 nm and the co-existence of TNT and GO in the composite sample. X-ray diffraction pattern of GO indicates the successful fabrication. The UV-vis measurement with methylene blue indicates the improvement of physical adsorption and photocatalytic activity of the composite samples.

Keywords: TNTs, GO, physical adsorption, photocatalyst