



Original Article

Heterostructure of Titanium Dioxide Nanotube/Graphene Nanoplatelet with Enhancing Photocatalytic Activity

Vo Quang Mai, Vo Chi Hao, Nguyen Huu Tho, Nguyen Xuan Sang*

Saigon University, 273 An Duong Vuong, ward 3, district 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 18 September 2019

Revised 15 April 2020; Accepted 01 August 2020

Abstract: In this study, the composite of titanium dioxide nanotube (TNT) and graphene nanoplatelet was hydrothermally synthesized in a sodium hydroxide solution. Morphological and crystalline properties of the synthesized samples were analyzed by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD), and Raman spectroscopy. Optical properties were investigated by UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) where optical bandgap was determined. Photocatalytic activity of the synthesized samples was evaluated through the degradation of methylene blue in the solution under direct sunlight irradiation. The result showed the enhancement of photocatalytic activity in the composite sample in compare to the bare TNT. After 120 min of irradiation, the photocatalytic efficiency of the composite and TNT was ~95% and 63%, respectively. Mechanism of enhanced activity was supported by DRS measurements in which the composite showed the higher visible light absorption and lower bandgap value. Optical bandgap of the sGr/TNT composite was about 3.25 eV which was notably reduced in compare to that of the bare TNT of ~3.68 eV.

Keywords: titanium nanotube, graphene, heterostructure, photocatalysis, DRS.

* Corresponding author.

Email address: sangnguyen@sgu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4947>

Cấu trúc dị thể của tổ hợp ống nano TiO₂/graphene nano dạng đĩa với sự tăng cường khả năng xúc tác quang

Võ Quang Mai, Võ Chí Hào, Nguyễn Hữu Thọ, Nguyễn Xuân Sáng*

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

Nhận ngày 18 tháng 9 năm 2019

Chỉnh sửa ngày 15 tháng 4 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 8 năm 2020

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, vật liệu ống nano TiO₂ (TNT) tổ hợp với các tấm nano graphene (Gr) dạng đĩa (nanoplatelete) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm. Hình thái bề mặt và các đặc tính của vật liệu được phân tích bằng hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ dao động Raman. Tính chất quang của vật liệu được phân tích bằng phổ UV-Vis phản xạ rắn (DRS). Khả năng xúc tác quang của vật liệu được khảo sát bằng sự suy giảm màu của dung dịch methylene xanh dưới ánh nắng mặt trời trực tiếp, kết quả cho thấy khả năng xúc tác quang vượt trội của vật liệu tổ hợp với hiệu suất lên đến ~95%, trong khi vật liệu TNT ~63%. Cơ chế tăng cường khả năng xúc tác quang được giải thích bằng sự tăng cường sự hấp thụ vùng ánh sáng khả kiến cùng với sự suy giảm bề rộng vùng cấm ở vật liệu tổ hợp thông qua phổ DRS. Cụ thể, năng lượng vùng cấm của vật liệu tổ hợp sGr/TNT ~3.25 eV giảm đáng kể so với TNT ~3.68 eV.

Từ khóa: ống nano TiO₂, graphene, cấu trúc dị thể, xúc tác quang, DRS.

1. Mở đầu

Gần đây, khả năng quang xúc tác vùng ánh sáng khả kiến của các vật liệu bán dẫn nhằm xử lý chất thải từ ngành công nghiệp dệt nhuộm đang nhận được nhiều sự quan tâm bởi các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới. Các chất bán dẫn oxit như TiO₂, ZnO, CdS, WO₃ đều thể hiện được tính chất xúc tác quang, đặc biệt là TiO₂ với những ưu điểm như: chi phí thấp, an toàn sinh học, độ bền và hoạt tính quang hóa cao [1]. Tuy nhiên, tốc độ tái hợp của cặp điện tử và lỗ trống (e⁻/h⁺) của TiO₂ nhanh làm giảm hiệu quả xúc tác quang, đồng thời năng lượng vùng cấm lớn (> 3.0 eV) nên cần nguồn ánh sáng kích thích nằm trong vùng tử ngoại (UV) [2]. TiO₂ dạng

ống lần đầu tiên được chế tạo bởi Hoyer năm 1996, hình dạng ống có những ưu điểm như: diện tích bề mặt lớn, có đồng thời khả năng hấp phụ và xúc tác quang cao cũng như được chế tạo bằng các phương pháp đơn giản, tiết kiệm chi phí như: thủy nhiệt, solvat nhiệt,... [3,4]. Gần đây, graphene và vật liệu trên cơ sở graphene như graphene oxit được quan tâm đặc biệt bởi các nhà khoa học trên thế giới vì có cấu trúc hai chiều với các tính chất hóa lý vượt trội như độ linh động điện tử cao, diện tích bề mặt lớn, khả năng dẫn nhiệt, dẫn điện tốt [1]. Với những tính chất nổi bật như vậy, graphene được kỳ vọng sẽ là vật liệu tiềm năng khi lai hóa với TiO₂ để tăng cường khả năng xúc tác quang.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: sangnguyen@sgu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4947>

Trong nghiên cứu này, ống nano TiO₂ được tổng hợp trong dung dịch chứa graphene dạng đĩa (nanoplatelet-sGr) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Hình thái bề mặt được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Cấu trúc và tính chất tinh thể của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X, phổ dao động Raman. Khả năng xúc tác quang được đánh giá thông qua sự phân hủy màu methylene xanh dưới sự chiếu sáng của ánh nắng mặt trời tự nhiên. Tính chất quang và cơ chế tăng cường khả năng xúc tác quang được giải thích thông qua phổ UV-Vis phân xạ rắn (DRS).

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Hóa chất và vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: bột TiO₂ thương mại (Merck), graphene nanoplatelet (sGraphene), sodium hydroxide (NaOH, Merck), acetone (C₃H₆O), ethanol (C₂H₅OH), methylene blue (JHD Fine Chemicals, China, 99%).

2.2. Quy trình chế tạo vật liệu

2.2.1. Quy trình chế tạo ống nano TiO₂ (TNT)

- Quá trình tạo mẫu: 34 g NaOH cho vào cốc thủy tinh 250 ml thêm 78 ml nước cất, sau đó khuấy từ trong 10 phút. Tiếp đó, cho thêm 0.84 g bột TiO₂ thương mại và khuấy 15 phút cho đến khi TiO₂ phân tán đồng đều trong dung dịch. Cuối cùng dung dịch được đưa vào bình Teflon và thủy nhiệt ở nhiệt độ 135°C trong 24 giờ.

- Quá trình xử lý mẫu: Sau khi kết thúc quá trình thủy nhiệt, bình Teflon để nguội ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được ở dạng huyền phù, tiến hành loại bỏ phần dung dịch, thu phần bột rắn, nghiền nhỏ và cho vào cốc để lọc rửa đến pH= 7 bằng nước cất. Cuối cùng, sấy khô mẫu ở nhiệt độ 100°C trong 5 giờ.

2.2.2. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp ống nano TiO₂ với graphene (sGr/TNT)

Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp ống nano TiO₂ và graphene cũng tương tự như quá trình chế tạo ống nano TiO₂ và cũng được chia làm hai quá trình: quá trình tạo mẫu và quá trình xử lý mẫu. Tuy nhiên, trong quá trình tạo mẫu có pha thêm graphene (5% về khối lượng) và được khuấy từ trong 10 phút trước khi cho hỗn hợp dung dịch vào bình Teflon để tổng hợp thủy nhiệt.

2.3. Quy trình đo hấp phụ và xúc tác quang

Để tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu chúng tôi tiến hành các bước sau:

+ Pha dung dịch methylene xanh (MB) với nồng độ là 20 ppm.

+ Tiếp theo, 0.01 g vật liệu khảo sát cho vào cốc chứa 250 ml dung dịch MB được khuấy đều. Ban đầu vật liệu được đặt trong buồng tối để xác định khả năng hấp phụ và thời gian hấp phụ đạt trạng thái bão hòa trước khi được chiếu sáng để đo khả năng xúc tác quang. Khoảng thời gian đo hấp phụ là: 3, 6, 9, 12, 15, 20, 40, 60, 90, 120 phút.

+ Sau khi hấp phụ đạt bão hòa, chúng tôi bắt đầu tiến hành khảo sát khả năng xúc tác quang của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời trực tiếp từ 12 giờ trưa đến 15 giờ ở miền Nam Việt Nam, nhiệt độ khoảng 30 - 33°C. Quá trình xúc tác quang được đo với các khoảng thời gian: 30, 60, 90, 120 phút sau khi được chiếu sáng. Phép đo để xác định sự suy giảm nồng độ MB trong quá trình hấp phụ và xúc tác quang được thực hiện bằng máy đo phổ UV-Vis DR5000 (HACH) với bước sóng trong khoảng từ 450-800 nm.

Hiệu quả của quá trình hấp phụ và xúc tác quang (h) được tính toán bởi công thức sau:

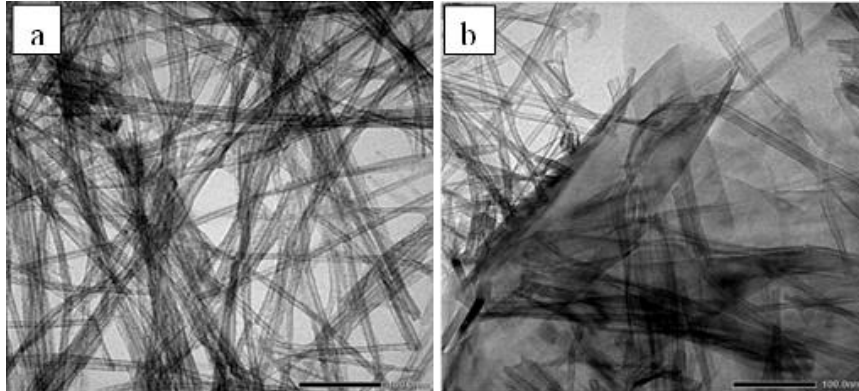
$$h = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100\%$$

với C₀ là nồng độ ban đầu của MB trước khi hấp phụ hoặc trước khi bị phân hủy trong quá trình xúc tác quang, C là nồng độ của MB tại mỗi thời điểm đo.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái bề mặt

Hình 1 thể hiện ảnh TEM của vật liệu TNT và sGr 5%/TNT. Hình 1a cho thấy vật liệu TNT đã được chế tạo thành công với kích thước khá đồng đều, đường kính ống khoảng 6 - 8 nm và



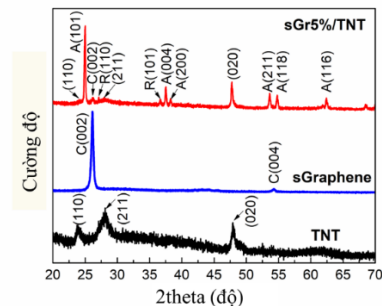
Hình 1. Hình ảnh TEM của a) TNT, và b) TNT/graphene.

3.2. Cấu trúc tinh thể

Hình 2 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu sGraphene, TNT và sGr5%/TNT. Giản đồ XRD của sGraphene có hai đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại 26.18° và 54.12° , được gán cho các mặt mạng của cacbon C(002) và C(004). Trong khi đó, TNT xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại 23.84° , 28.10° , 47.96° tương ứng cho các mặt mạng (110), (211), (020) của cấu trúc monoclinic của tinh thể $\text{Na}_{2-x}\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [5] hoặc $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ($0 \leq x \leq 2$) [6]. Các nghiên cứu trước đây cho rằng khi rửa bằng axit thì xảy ra sự trao đổi ion H^+ với Na^+ và điều này làm tăng cường sự hình thành ống TNT. Cụ thể, Yang và các cộng sự của mình đã minh chứng sự phụ thuộc của tỉ lệ Na/Ti đối với pH [3], kết quả cho thấy rằng nếu pH càng thấp thì khả năng trao đổi ion H^+ và ion Na^+ càng cao. Trong báo cáo này, vật liệu TNT và sGr5%/TNT được lọc rửa bằng nước cất khi giá trị pH đạt 7 thì vẫn còn hiện diện của nguyên tử Na trong ống nano. Trong vật liệu sGr5%/TNT thể hiện các đỉnh đặc trưng của pha anatase ở 25.00° , 37.24° , 38.28° , 53.55° , 54.75° , 62.45° tương ứng với các mặt mạng (101), (004),

độ dài khoảng vài trăm nanomet. Đối với vật liệu tổ hợp, hình 1b cho thấy sự tồn tại đồng thời ống nano TiO_2 và graphene trong vật liệu này. Ngoài ra, các ống nano TiO_2 đã dính trên tấm nano graphene dạng đĩa, điều này giúp cho các quang điện tử khi được kích thích dễ dàng di chuyển sang tấm nano graphene. Do đó, giúp giảm tốc độ tái hợp giữa điện tử và lỗ trống.

(200), (211), (118), (116) [7-10]. Ngoài ra, vật liệu sGr5%/TNT còn thể hiện đỉnh đặc trưng của cấu trúc graphene ở mặt mạng C(002) nhưng cường độ đỉnh đã giảm đi đáng kể, các mặt mạng (110), (211), (020) của cấu trúc ống nano TNT cũng xuất hiện với cường độ suy giảm mạnh. Bên cạnh đó, cũng có sự hiện diện hai đỉnh nhỏ của pha rutile ở 27.17° , 36.63° tương ứng với mặt mạng (110), (101) [11,12]. Các đỉnh đặc trưng của ống TNT và graphene đều giảm trong vật liệu tổ hợp sGr5%/TNT đã chứng minh được rằng có sự tương tác giữa TNT và graphene trong quá trình thủy nhiệt.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của TNT, sGraphene và sGr5%/TNT.

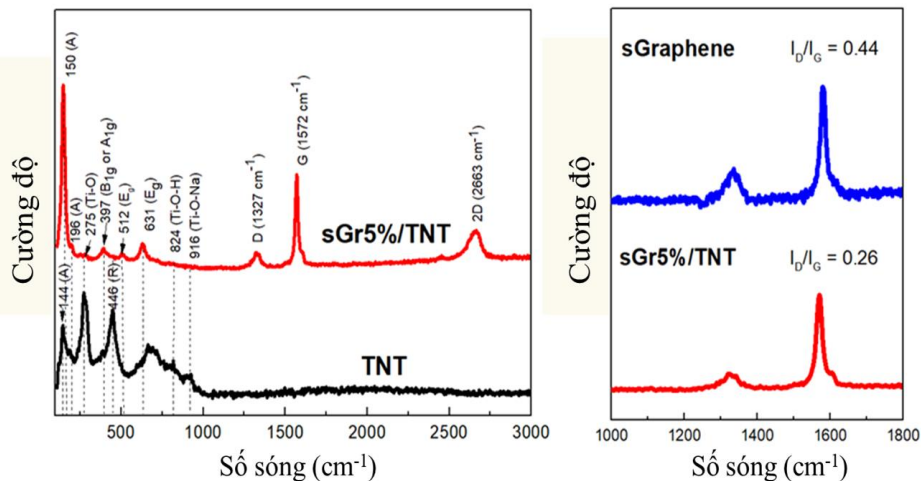
3.3. Phổ Raman

Hình 3 thể hiện phổ Raman của TNT, graphene và sGr5%/TNT. Hình 3a, cho thấy vật liệu TNT xuất hiện các đỉnh dao động tại: 144, 275 và 446 cm^{-1} [13,14]. Trong đó, đỉnh 144 cm^{-1} thuộc về chế độ dao động E_g của pha anatase [15]. Ngoài ra, vật liệu TNT xuất hiện các dao động của cấu trúc ống với hai đỉnh nổi bật nhất tại 275 và 446 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động Ti-O trong liên kết của Na-Ti-O của cấu trúc lớp và liên kết Ti-O-Ti [16]. Hơn thế nữa, vật liệu TNT còn cho thấy sự hiện diện của đỉnh dao động tại 824 cm^{-1} được gán cho liên kết Ti-O-H do sự thay thế ion Na^+ bởi H^+ . Đối với vật liệu sGr5%/TNT, đỉnh dao động đặc trưng của pha anatase ở 144 cm^{-1} trong vật liệu ống đã dịch chuyển sang giá trị cao hơn ở 150 cm^{-1} . Sự thay đổi blue-shifted (6 cm^{-1}) có thể do sự tương tác giữa các vật liệu không đồng nhất trong vật liệu tổ hợp hoặc do sự thiếu hụt oxy [16]. Do sự liên kết của hai vật liệu này có thể làm tăng sự dịch chuyển điện tử giữa hai vật liệu và do đó cũng mang lại sự tăng cường hoạt động xúc tác quang

của vật liệu. Ngoài ra, trong vật liệu tổ hợp còn có các đỉnh dao động ở 397 (B_{1g}), 512 (B_{1g} và A_{1g}), 631 (E_g) cm^{-1} được gán cho các dao động của pha anatase [7,18] và đỉnh đặc trưng của cấu trúc tại 275 cm^{-1} . Bên cạnh đó, có sự xuất hiện dao động của liên kết Ti-O-C trong khoảng từ 670-700 cm^{-1} [17].

Sự hiện diện của graphene còn thể hiện trong phạm vi từ 1000-3000 cm^{-1} . Hình 3a cho thấy sự hiện diện của đỉnh D, đỉnh G lần lượt tại 1327 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} và đỉnh 2D tại 2663 cm^{-1} . Đỉnh G tại 1572 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của cacbon lai hóa sp^2 , trong khi đó đỉnh D thể hiện dao động của các khuyết tật của cacbon lai hóa sp^3 . Đỉnh 2D thể hiện số lượng lớp của graphene, cường độ đỉnh 2D trong graphene đa lớp thì nhỏ hơn so với graphene đơn lớp.

Hơn thế, tỷ lệ cường độ I_D/I_G cho biết mức độ khuyết tật của graphene [18,19]. Hình 3b thể hiện tỉ lệ I_D/I_G của vật liệu sGraphene và sGr5%/TNT lần lượt là 0.44 và 0.26. Do đó khi TNT tổ hợp với graphene đã góp phần làm giảm mức độ khuyết tật của graphene.



Hình 3. Phổ Raman của TNT và sGr5%/TNT a) số sóng 100-3000 cm^{-1} , b) số sóng 1000-1800 cm^{-1} .

3.4. Khả năng hấp phụ và xúc tác quang

Thông qua các phép phân tích về hình thái học (TEM), cấu trúc tinh thể và liên kết trong các vật liệu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ

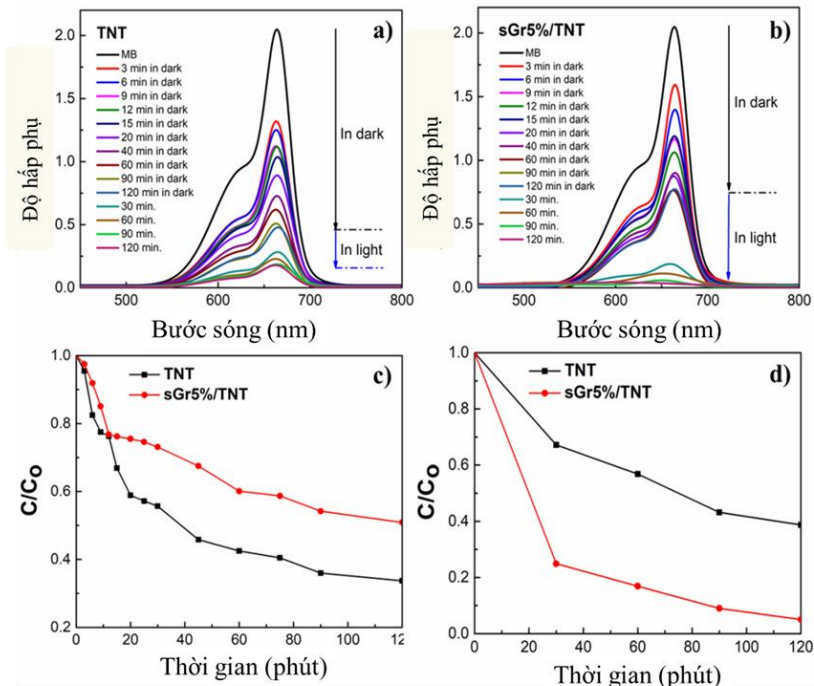
Raman đã chứng minh chế tạo thành công ống nano TiO_2 (TNT) và vật liệu tổ hợp sGr5%/TNT. Tiếp theo, tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu TNT và sGr5%/TNT.

Hình 4 cho thấy khả năng hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu TNT và sGr5%/TNT. Quá trình hấp phụ đạt bão hòa sau 120 phút, kết quả cho thấy hiệu quả hấp phụ MB của TNT ~66.3% tốt hơn so với sGr5%/TNT ~49.1%. Sau khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, quá trình xúc tác quang được tiếp tục dưới điều kiện chiếu sáng trực tiếp của mặt trời. Sau 120 phút chiếu sáng thì vật liệu sGr5%/TNT đạt hiệu quả xử lý MB ~95.0% vượt trội hơn so với TNT ~62.6%. Do đó, nhờ vào sự hình thành tiếp xúc dị thể giữa ống nano TiO₂ và tấm nano graphene dạng đĩa đã giúp tăng cường khả năng xúc tác quang.

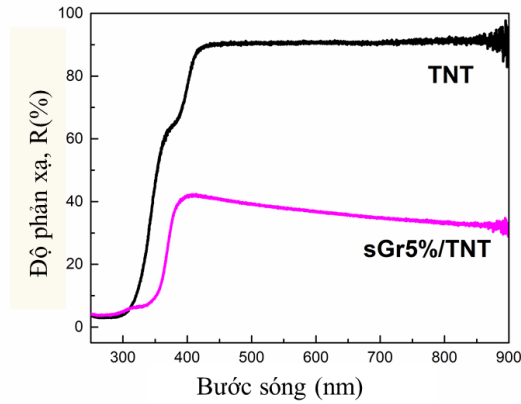
3.5. Phổ phản xạ rắn và cơ chế tăng cường khả năng xúc tác quang

Hình 5 thể hiện phổ phản xạ rắn (DRS) của các vật liệu được tổng hợp. Tính chất quang của vật liệu TNT và vật liệu tổ hợp sGr5%/TNT cho thấy sự hấp thụ tốt trong vùng UV là do sự hấp thụ năng lượng photon của TiO₂ kích thích các điện tử từ vùng hóa trị sang vùng dẫn (O_{2p} → Ti_{3d}) [20]. Hình 5 cho thấy vật liệu sGr5%/TNT có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt hơn so với vật liệu TNT. Sự dịch chuyển khả năng

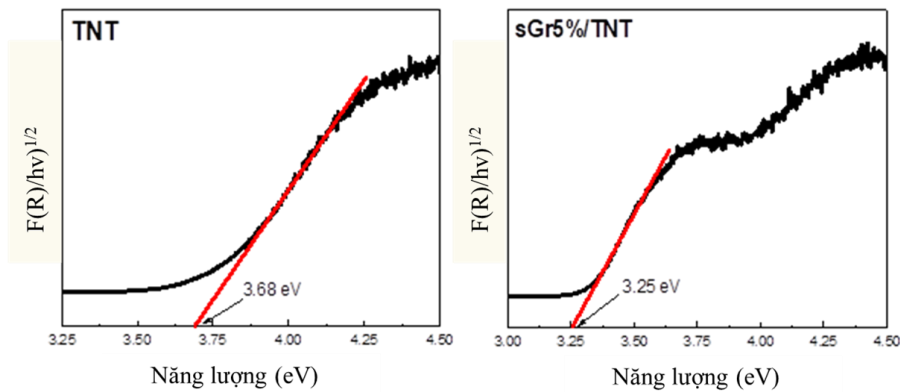
hấp thụ sang vùng bước sóng dài hơn đối với vật liệu sGr5%/TNT đã cho thấy sự thu hẹp năng lượng vùng cấm của vật liệu này [20]. Từ dữ liệu của phổ DRS, có thể xác định giá trị năng lượng vùng cấm bằng cách dùng hàm Kubelka–Munk theo phương pháp Tauc. Theo các nghiên cứu trước đây cho thấy giá trị năng lượng vùng cấm pha anatase của TiO₂ là ~3.2 eV và đối với ống nano TiO₂ là ~3.7 eV [21,22]. Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp Tauc được thể hiện trong hình 6 đã xác định được năng lượng vùng cấm của TNT và sGr5%/TNT lần lượt là 3.68 eV và 3.25 eV. Do đó, nhờ vào sự tổ hợp giữa ống nano với tấm nano graphene đã làm suy giảm năng lượng vùng cấm. Ngoài ra, thông qua liên kết hóa học Ti–O–C giữa các ống nano TiO₂ và các tấm nano graphene tạo điều kiện thuận lợi cho các điện tử di chuyển từ ống nano TiO₂ sang graphene, làm giảm sự tổ hợp của các điện tử và lỗ trống [11,23]. Nhờ vậy, thời gian sống của điện tử được kéo dài giúp tăng cường phản ứng phân hủy chất màu hữu cơ MB và cải thiện khả năng xúc tác quang.



Hình 4. a), b) Biểu đồ thể hiện sự suy giảm nồng độ MB của TNT và sGr5%/TNT và c), d) Khả năng hấp phụ và xúc tác quang của TNT và sGr5%/TNT.



Hình 5. Phổ UV-Vis phản xạ rắn (DRS).



Hình 6. Năng lượng vùng cấm tính theo hàm Kubelka–Munk.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu TNT với đường kính đồng đều ~8 nm và vật liệu tổ hợp sGr5%/TNT được minh chứng thông qua các phép phân tích về hình thái học (TEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman. Ngoài ra, phổ Raman cho thấy dao động ở số sóng thấp nhất (E_g) bị dịch chuyển ~6 cm^{-1} từ 144 cm^{-1} sang 150 cm^{-1} là do sự hình thành tiếp xúc dị thể giữa TNT và graphene cũng như dao động của liên kết hóa học Ti–O–C trong khoảng từ 670 - 700 cm^{-1} . Bên cạnh đó, vật liệu tổ hợp vật liệu ống nano TiO_2 với tấm nano graphene dạng đĩa đã giúp tăng cường khả năng xúc tác quang phân hủy chất

màu hữu cơ MB dưới điều kiện chiếu sáng của mặt trời. Cơ chế tăng cường khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp được giải thích thông qua phổ phản xạ rắn (DRS), vật liệu sGr5%/TNT có khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy tốt hơn và có năng lượng vùng cấm thấp hơn TNT.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.362.

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Võ Cao Minh đã đọc và chỉnh sửa bản thảo bài báo.

Tài liệu tham khảo

- [1] B. Tang, H. Chen, H. Peng, Z. Wang, W. Huang, Graphene modified TiO₂ composite photocatalysts: mechanism, progress and perspective, *Nanomaterials* 8 (2018) 105. <https://doi.org/10.3390/nano8020105>.
- [2] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (2015) 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- [3] H.H. Ou, S.L. Lo, Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application, *Separation and Purification Technology* 58 (2007)179-191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.017>.
- [4] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, J.W. Schwank, A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catalysis Today* 225 (2014) 34-51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.
- [5] Q. Chen, G. Du, S. Zhang, L.-M. Peng, The structure of trititanate nanotubes, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 58(2002)587-593. <https://doi.org/10.1107/S0108768102009084>.
- [6] J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂, *Dalton Transactions* (2003)3898-3901. <https://doi.org/10.1039/B305585J>.
- [7] S.D. Perera, R.G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, K.J. Balkus Jr, Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity, *ACS Catalysis* 2 (2012) 949-956. <https://doi.org/10.1021/cs200621c>.
- [8] X. Zhang, B. Zhang, D. Huang, H. Yuan, M. Wang, Y. Shen, TiO₂ nanotubes modified with electrochemically reduced graphene oxide for photoelectrochemical water splitting, *Carbon* 80 (2014)591-598. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.002>.
- [9] H. Tao, X. Liang, Q. Zhang, C.-T. Chang, Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen, *Applied Surface Science* 324 (2015)258-264. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.129>.
- [10] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials?, *ACS Nano* 4 (2010) 7303-7314. <https://doi.org/10.1021/nn1024219>.
- [11] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, *Advanced Materials* 11 (1999)1307-1311. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [12] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C.L. Korzeniewski, S. Wang, Z. Fan, Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts, *ACS applied materials & interfaces* 4 (2012) 3944-3950. <https://doi.org/10.1021/am300772t>.
- [13] F. Hardcastle, Raman spectroscopy of titania (TiO₂) nanotubular water-splitting catalysts, *Journal of the Arkansas academy of science* 65 (2011) 43-48.
- [14] F. Jiang, S. Zheng, L. An, H. Chen, Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO₂ nanotubes, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7188-7194. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.032>.
- [15] U. Balachandran, N. Eror, Raman spectra of titanium dioxide, *Journal of Solid State Chemistry* 42 (1982) 276-282.
- [16] L. Qian, Z.-L. Du, S.-Y. Yang, Z.-S. Jin, Raman study of titania nanotube by soft chemical process, *Journal of Molecular Structure* 749 (2005)103-107. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.04.002>.
- [17] S.X. Nguyen, T.T. Tung, P.T.L. Huong, N.H. Tho, D. Losic, Heterojunction of graphene and titanium dioxide nanotube composites for enhancing photocatalytic activity, *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (2018) 265304. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac7ce>.
- [18] L.C. Sim, K.H. Leong, S. Ibrahim, P. Saravanan, Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for enhanced electron mobility and visible-light-driven photocatalytic performance, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 5315-5322. <https://doi.org/10.1039/C3TA14857B>.

- [19] P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, Y. Lin, Graphene oxide modified TiO₂ nanotube arrays: enhanced visible light photoelectrochemical properties, *Nanoscale* 4 (2012) 1800-1804. <https://doi.org/10.1039/C2NR11938B>.
- [20] Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, C. Xie, Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO₂/graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through the C-Ti bond, *Acs Catalysis* 3 (2013) 1477-1485. <https://doi.org/10.1021/cs400080w>.
- [21] Q. Zhang, Y. Li, E.A. Ackerman, M. Gajdardziska-Josifovska, H. Li, Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 195-202. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.032>.
- [22] D.V. Bavykin, S.N. Gordeev, A.V. Moskalenko, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, Apparent two-dimensional behavior of TiO₂ nanotubes revealed by light absorption and luminescence, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 8565-8569. <https://doi.org/10.1021/jp050762m>.
- [23] W. Fang, M. Xing, J. Zhang, Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 32 (2017)21-39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>.