



Original Article

# The Isoelectric Point and the Surface Charge of Barium Titanate Nanoparticles/Graphene Oxide Determined Using the Electrophoretic Mobility Technique

Vuong Thi Vy Anh, Nguyen Thi Dung, Chu Ngoc Chau, Phan Thi Tuyet Mai,  
Nguyen Xuan Hoan\*

*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

Received 15 August 2020

Revised 21 February 2021; Accepted 16 March 2021

**Abstract:** Barium titanate nanopowders, and composite materials of barium titanate/ graphene oxide (10 wt.% of graphene oxide according to the initial composite composition) were synthesized by hydrothermal method at the fixed reaction condition of 200 °C and 24 hours. The obtained powders were characterized by different techniques: X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, Particles size distribution, and Scanning electron microscopy. Zeta potential measurement under electrophoretic mobility technique was also employed to investigate the stability of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and composite materials of barium titanate/graphene oxide. The results showed that the BaTiO<sub>3</sub> present with the tetragonal crystal structure (*P4mm*, *a* = 4.0000 Å, *c* = 4.0109 Å) and has uniform morphology with the grain sizes are in the range of 70 - 140 nm. The BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were well distribution and covered on a surface of graphene oxide. The BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles, and BaTiO<sub>3</sub>/graphene oxide are stable in alkali, neutral media, and acidic media up to pH ~ 5.

**Keywords:** Graphene oxide, barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>/GO, Zeta potential, electrophoretic mobility.

\*Corresponding author.

Email address: [hoannx@vnu.edu.vn](mailto:hoannx@vnu.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5114>

# Đặc trưng bề mặt và điểm đẳng điện của vật liệu nano BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit bằng phương pháp điện di

Vương Thị Vy Anh, Nguyễn Thị Dung, Chu Ngọc Châu, Phan Thị Tuyết Mai,  
Nguyễn Xuân Hoàn\*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 15 tháng 08 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 21 tháng 2 năm 2021; Chấp nhận đăng ngày 16 tháng 3 năm 2021

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, vật liệu nano bari titanat và composit bari titanat/graphen oxit (10% khối lượng graphen oxit) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt tại điều kiện 200 °C/ 24 giờ. Các vật liệu được đặc trưng các tính chất: nhiễu xạ tia X, phổ hồng ngoại, phân bố kích cỡ hạt bằng tia Laser, chụp ảnh hiển vi điện tử quét. Phép đo thế Zeta được dùng để đánh giá độ bền phân tán của nano BaTiO<sub>3</sub> và composit bari titanat/graphen oxit, sử dụng kỹ thuật điện di. Kết quả thu được cho thấy, BaTiO<sub>3</sub> thuộc cấu trúc mạng lưới tinh thể tứ phương (*P4mm*,  $a = 4,0000 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,0109 \text{ \AA}$ ), và có độ đồng nhất cao về kích thước hạt trong khoảng 70 - 140 nm. Các hạt nano BaTiO<sub>3</sub> được phân tán đồng đều trên bề mặt của graphen oxit. Hạt BaTiO<sub>3</sub>, và BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit tồn tại bền trong cả môi trường kiềm và môi trường trung tính, ứng với pH > 5.

*Từ khóa:* Graphen oxit, bari titanat, BaTiO<sub>3</sub>/GO, thế Zeta, điện di.

## 1. Mở đầu

Bari titanat (BaTiO<sub>3</sub>) là vật liệu được quan tâm nghiên cứu do có các tính chất: điện môi, áp điện, sắt điện..., nên được định hướng sử dụng cho nhiều ứng dụng quan trọng trong ngành các công nghiệp điện, điện tử, cảm biến,...[1,2]. BaTiO<sub>3</sub> được kết hợp để tạo vật liệu tổ hợp với các vật liệu khác góp phần mở rộng khả năng ứng dụng cho ắc quy li-ti-ion, siêu tụ điện [3,4]. Trong số đó, có thể kể đến việc tạo composit của với các vật liệu cacbon như: ống nano cacbon, graphen hay graphen oxit,...[5-8]; tiếp đó, chúng được phân tán/kết hợp với các vật liệu nền polyme để chế tạo các vật liệu polyme composit đa chức năng [9,10]. Tính chất của vật liệu polyme composit chế tạo phụ thuộc vào khả năng phân tán và độ bền của các hạt BaTiO<sub>3</sub> trong môi trường phân tán [11].

Chính vì thế, nghiên cứu bề mặt, đặc biệt là thế bề mặt, cũng như xác định điểm đẳng điện (*isoelectric point, IEP*), hay điểm điện tích không (*point of zero charge, PZC*) cho phép dự đoán khả năng phân tán, cũng như độ bền của hạt vật liệu trong môi trường phân tán. Hiện nay, mới chỉ có số ít nghiên cứu khảo sát trên hạt vật liệu BaTiO<sub>3</sub> ở dạng cấu trúc lập phương, và các BaTiO<sub>3</sub> pha tạp nguyên tố, hay graphen oxit [12,13], nhưng gần như chưa có công bố nào đề cập đến vật liệu composit BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit. Trong nghiên cứu này, các vật liệu nano BaTiO<sub>3</sub> ở dạng cấu trúc tinh thể tứ phương, vật liệu composit tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit đã được chế tạo trực tiếp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm của KOH, và được sử dụng để nghiên cứu tính chất bề mặt, điểm đẳng điện trên cơ sở của phương pháp điện di.

## 2. Thực nghiệm

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (>99%, Merck),

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hoannx@vnu.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5114>

TiCl<sub>3</sub> (15% trong HCl, Merck), HCl (37%, Merck), KOH (>82%, Merck), và graphen oxit (GO) chế tạo theo phương pháp Hummer cải tiến [14], sử dụng các hóa chất tinh khiết gồm: graphit bột, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Vật liệu BaTiO<sub>3</sub> được lựa chọn tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình đã công bố [15] tại điều kiện: sử dụng hỗn hợp muối Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> (tỷ lệ Ba/Ti = 1,6), điều kiện phản ứng 200 °C/ 24 giờ.

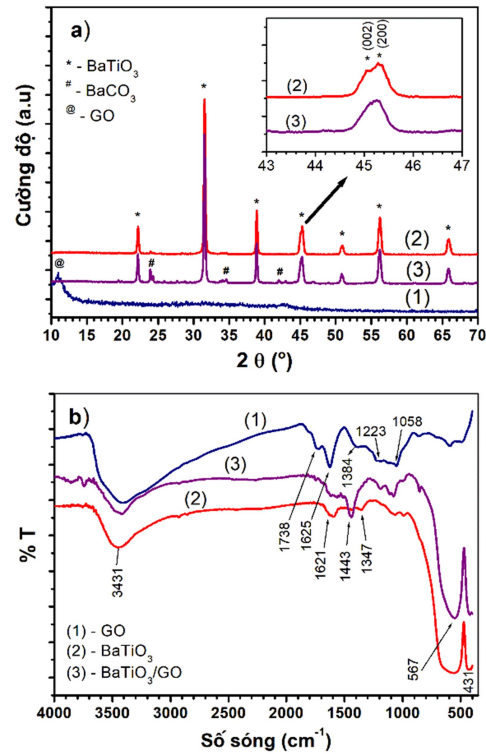
Với vật liệu composit BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit (10 % khối lượng graphen oxit) theo quy trình sau: Graphen oxit được phân tán siêu âm với lượng nước cất vừa đủ trong 15 phút, sau đó hỗn hợp muối Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> được thêm vào dung dịch trên, và cuối cùng là dung dịch KOH. Hỗn hợp các chất phản ứng được chuyển vào bình thủy nhiệt và thực hiện phản ứng trong cùng điều kiện như chế tạo vật liệu BaTiO<sub>3</sub>.

Sản phẩm BaTiO<sub>3</sub>, GO, và BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit tổng hợp được nghiên cứu các đặc tính và tính chất: Xác định pha bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị nhiễu xạ Bruker D8 Advance ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ , góc quét  $2\theta = 0,03^\circ/\text{step}$ , khoảng quét từ 10 - 70°). Phổ hồng ngoại trên thiết bị Jasco FT/IR-6300, dải quét 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, sử dụng kỹ thuật ép viên KBr. Đường cong phân bố cỡ hạt của vật liệu được xác định trên thiết bị phân bố cỡ hạt bằng tia Laser (Shimadzu SALD-2101). Hình thái học hạt vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao NOVA NanoSEM.

Thế bề mặt và điểm đẳng điện của vật liệu BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit được đánh giá trên thiết bị Zeta Phoremeter IV (CAD Instrumentation), trên cơ sở phương pháp điện di, tại điện thế 100 V. Mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường nước cất chứa 0,001 M KCl (với mục đích tăng độ dẫn và giữ lực ion không đổi), và khảo sát tại các giá trị pH khác nhau. Các dung dịch loãng 0,1 M HCl, và KOH được dùng để điều chỉnh pH của môi trường. Gần đúng theo phương trình Schmoluchowski được sử dụng để tính giá trị điện thế bề mặt hạt (hay thế Zeta).

### 3. Kết quả và thảo luận

Hình 1a là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột BaTiO<sub>3</sub>, GO, và BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit (BaTiO<sub>3</sub>/GO). Giản đồ XRD của mẫu GO chỉ xuất hiện duy nhất pic nhiễu xạ đặc trưng của GO tại vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta = 10,8^\circ$  [6,14].



Hình 1. (a) - Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu GO (1), BaTiO<sub>3</sub> (2), và BaTiO<sub>3</sub>/graphen oxit (3); (b) - Phổ hồng ngoại tương ứng của vật liệu chế tạo.

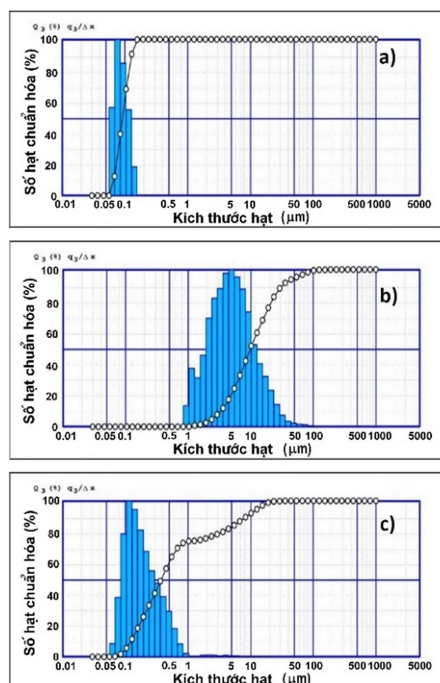
Trên giản đồ nhiễu xạ của mẫu BaTiO<sub>3</sub>, chỉ xuất hiện chủ yếu các pic với cường độ lớn, đặc trưng cho pha vật liệu BaTiO<sub>3</sub>, thuộc hệ mạng lưới tinh thể tứ phương (*P4mm*, ICSD code: 01-070-9164) [15,16]; được quan sát rõ khi phóng đại tại góc  $2\theta$  trong khoảng  $45,2^\circ$  với sự phân tách thành 2 pic nhiễu xạ ứng với mặt phẳng (002) và (200); và ở khoảng góc  $56,1^\circ$ , với sự phân tách 2 pic nhiễu xạ ứng với mặt phẳng (112) và (211). Bên cạnh đó, còn xuất hiện pic của pha BaCO<sub>3</sub> (*Pmcm*, orthorhombic, ICSD code: 00-005-0378) với cường độ yếu, vì phản

ứng thủy nhiệt được thực hiện trong môi trường KOH. Tương tự như BaTiO<sub>3</sub>, mẫu BaTiO<sub>3</sub>/GO thu được với pha BaTiO<sub>3</sub> có cấu trúc tứ phương tương ứng các mặt phẳng mạng tinh thể: (100), (101), (110), (111), (002), (200), (210), (112), (211), (202) và (220). Sử dụng phân tích Rietveld trên phần mềm PowderCell, cho phép tính các thông số mạng tinh thể thực nghiệm của BaTiO<sub>3</sub>; đối với mẫu vật liệu BaTiO<sub>3</sub>:  $a = 4,0000 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,0109 \text{ \AA}$ , và đối với mẫu vật liệu BaTiO<sub>3</sub>/GO:  $a = 4,0043 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,0089 \text{ \AA}$ , tương ứng.

Hình 1b trình bày phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu GO, BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/GO. Phổ hồng ngoại của GO xuất hiện các dải sóng hấp thụ tại: 3431, 1738, 1625, 1384, 1223, 1058 cm<sup>-1</sup>, ứng với các dao động đặc trưng của nhóm: O-H, C=O, C-C, C-OH và C-O [8,9]. Trên mẫu BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/GO, dải sóng đặc trưng cho dao động Ti-O trong cấu trúc titanat của BaTiO<sub>3</sub> tương ứng với các vị trí số sóng có cường độ hấp thụ lớn tại 567 và 431 cm<sup>-1</sup> [6,11], bên cạnh dao động nhóm cacbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) với cường độ nhỏ còn lại trong mẫu tại 1443 cm<sup>-1</sup>. Ngoài ra, xuất hiện dải sóng tại 3431 và 1621 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của nước hấp phụ và nhóm hydroxyl trên bề mặt hạt vật liệu. Sự có mặt của nhóm hydroxyl trên bề mặt được biết đến là nguyên nhân gây nên giá trị điện thế âm của hạt vật liệu được xác định qua phép đo thế Zeta (tại Hình 4).

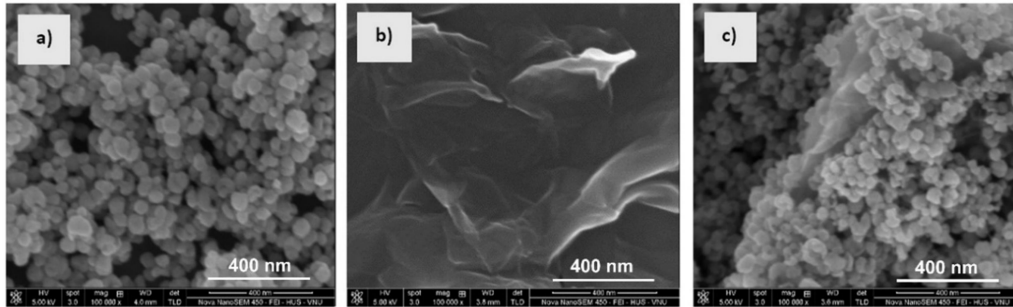
Kết quả chụp phân bố cỡ hạt bằng tia Laser trên mẫu bột BaTiO<sub>3</sub>, GO và BaTiO<sub>3</sub>/GO khi phân tán trong môi trường phân tán nước cất với tác nhân trợ phân tán Na(PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> cùng ảnh chụp SEM trình bày trên Hình 2 và Hình 3. Giá trị kích thước các hạt BaTiO<sub>3</sub> nằm trong khoảng phân bố từ 70 - 140 nm với giá trị trung bình hạt là 95 nm. Phân bố về kích thước hạt của BaTiO<sub>3</sub> chỉ có một đọt pic nhọn thu được trên đường cong phân bố cho phép khẳng định sự đồng nhất về kích thước hạt vật liệu. Với mẫu vật liệu composit BaTiO<sub>3</sub>/GO, đường cong phân bố mở rộng tập trung trong dải kích thước từ 70 nm đến 1 micromet, một lượng nhỏ vật

liệu tìm thấy với phân bố ở kích thước lớn trong khoảng 1 - 20 micromet. Kết quả thu được này tương đối phù hợp với hàm lượng GO-10% được phân tán trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt để tạo composit BaTiO<sub>3</sub>/GO, khi đối chiếu với dải phân bố rộng từ 1 đến 50 μm của mẫu GO (Hình 2b).

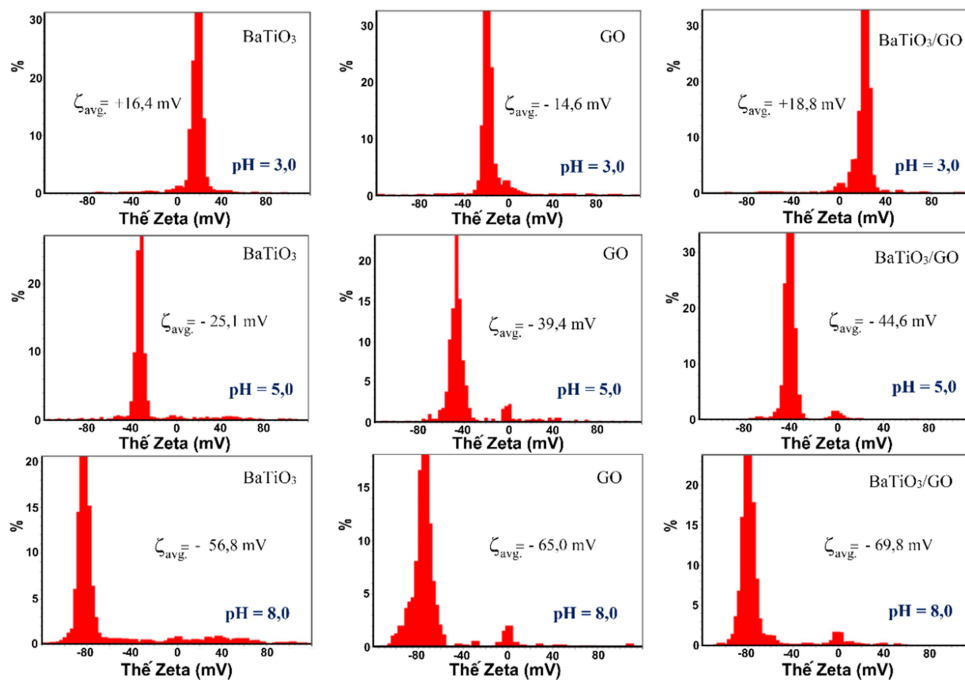


Hình 2. Giản đồ phân bố cỡ hạt của (a) - BaTiO<sub>3</sub>, (b) - GO, (c) - BaTiO<sub>3</sub>/GO.

Các kết quả thu được quan sát từ ảnh chụp SEM của vật liệu tương đối phù hợp với kết quả thu được từ các đường cong phân bố về kích thước hạt đã chỉ ra trên Hình 2. Các hạt BaTiO<sub>3</sub> có dạng gần cầu với kích thước hạt trong khoảng 90 nm. Trên mẫu vật liệu composit BaTiO<sub>3</sub>/GO, quan sát thấy các hạt BaTiO<sub>3</sub> có xu hướng bám - bao phủ trên bề mặt các tấm graphene oxit với kích thước hạt tương đồng như mẫu BaTiO<sub>3</sub> (Hình 3c), và so sánh cùng với ảnh chụp hình thái bề mặt mẫu bột graphene oxit tìm thấy ở dạng các tấm/ phiến mỏng (Hình 3b).



Hình 3. Ảnh chụp SEM của vật liệu: (a) - BaTiO<sub>3</sub>, (b) - GO và (c) - BaTiO<sub>3</sub>/GO, tương ứng.



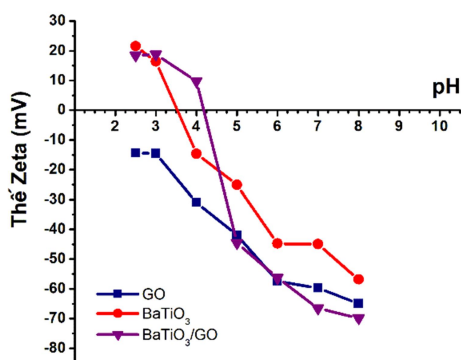
Hình 4. Biểu đồ phân bố điện thế bề mặt của các hạt vật liệu BaTiO<sub>3</sub>, GO và BaTiO<sub>3</sub>/GO đo tại giá trị pH = 3, 5, và 8 được phân tán trong dung dịch điện ly KCl 0,001 M.

Điện thế bề mặt hạt vật liệu BaTiO<sub>3</sub>, GO và BaTiO<sub>3</sub>/GO được khảo sát trong môi trường pH khác nhau chứa 0,001 M KCl. Tại mỗi giá trị pH tương ứng, mẫu được đo trung bình từ 15 đến 20 lần để xác định giá trị thế Zeta trung bình, và từ đó xây dựng đường cong phân bố về điện thế bề mặt hạt. Trên Hình 4 giới thiệu đại diện giản đồ phân bố thế Zeta của các mẫu tại 3

giá trị pH khảo sát, lần lượt bằng pH = 3, 5 và 8. Tại giá trị pH = 5, các hạt vật liệu chế tạo đều có điện thế âm trên bề mặt, giá trị thế Zeta trung bình lần lượt bằng: -25,1 mV, -39,4 mV và -44,6 mV; với các giá trị điện thế âm trên bề mặt, chứng tỏ các hạt nano BaTiO<sub>3</sub>, GO, và BaTiO<sub>3</sub>/GO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt đều bền trong môi trường phân tán dung



môi nước. Giá trị âm về thế bề mặt của các hạt BaTiO<sub>3</sub> có thể lý giải trên bề mặt có chứa các nhóm OH<sup>-</sup> dư và mang điện âm đã tạo liên kết với bề mặt các hạt theo mô hình: (bề mặt hạt){-O-H-}<sub>n</sub> [11]. Các đường phân bố về điện thế bề mặt trên các mẫu đều có dạng đơn pic phân tán hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được trên đường phân bố về kích thước hạt như đã chỉ ra trên Hình 2. Sự dịch chuyển giá trị điện thế bề mặt của từng mẫu được quan sát rõ nét khi thay đổi từ pH = 3 sang giá trị pH = 8, với xu hướng dịch chuyển về phía điện thế âm hơn theo chiều tăng của pH của môi trường. Hình 5 biểu diễn sự phụ thuộc của thế Zeta vào pH dựa trên giá trị trung bình thế Zeta của các mẫu tại mỗi giá trị pH khảo sát.



Hình 5. Sự phụ thuộc của điện thế bề mặt vào pH của các hạt vật liệu BaTiO<sub>3</sub>, GO và BaTiO<sub>3</sub>/GO được phân tán trong dung dịch điện ly KCl.

Từ đồ thị Hình 5 cho thấy, với mẫu GO, giá trị điện thế bề mặt hạt luôn âm trong khoảng pH khảo sát từ 2,5 đến 8. Kết quả thu được này tương đồng với các kết quả trong nghiên cứu [13]. Khi pH tăng, giá trị điện thế bề mặt càng giảm mạnh về phía vùng điện thế âm hơn. GO có xu hướng bền phân tán khi pH > 4. Giá trị điện thế bề mặt âm của GO, đã minh chứng cho khả năng hấp phụ các ion Ba<sup>2+</sup> và Ti<sup>3+</sup> nhờ tương tác tĩnh điện. Từ đó, các hạt BaTiO<sub>3</sub> hình thành trong quá trình tổng hợp thủy nhiệt dễ dàng phân tán/bám dính đều trên bề mặt GO (ảnh chụp SEM - Hình 3c). Các mẫu BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/GO khi phân tán trong dung dịch chất điện ly 0,001 M KCl có giá trị thế Zeta không

khác biệt nhiều và đều có giá trị điểm đẳng điện (IEP hoặc PZC) tại pH trong khoảng từ 3,5 đến 4,2. So sánh với các kết quả đã công bố trên hạt BaTiO<sub>3</sub> khi chỉ phân tán trong môi trường nước cất cho giá trị pH<sub>PZC</sub> ≈ 2,4, khẳng định sự có mặt của dung dịch điện ly đã làm dịch chuyển giá trị điểm đẳng điện về phía pH cao hơn như đã chỉ ra trong các nghiên cứu [12,17]. Ở vùng pH ~ 5, độ lớn của giá trị thế Zeta, |ζ| > 25 mV và trong khoảng pH > 6, độ lớn giá trị thế Zeta của các mẫu gần như không thay đổi, |ζ| > 40 mV. Giá trị này âm hơn nhiều so với các nghiên cứu đã công bố và cho thấy các hạt BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/GO chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt tồn tại bền trong môi trường phân tán trung tính và kiềm. Trong vùng giá trị pH < 3,0 (môi trường axit), các hạt nano BaTiO<sub>3</sub>, hoặc pha tạp chất BaCO<sub>3</sub> đã bị hòa tan một phần trên bề mặt, giải phóng các ion Ba<sup>2+</sup> ra môi trường [12,17] và được hấp phụ ngược trở lại, kết quả là giá trị thế Zeta của BaTiO<sub>3</sub> đã dịch chuyển từ vùng giá trị âm, ζ ~ -9,3 mV, tại pH = 4 sang vùng có giá trị điện thế dương hơn ζ ~ +18,8 mV, tại pH = 3. Kết quả tương tự cũng được quan sát trên mẫu compozit BaTiO<sub>3</sub>/GO.

#### 4. Kết luận

Đã chế tạo vật liệu nano BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/GO (10 % GO về khối lượng) bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt. Các kết quả thu được thông qua các phương pháp đặc trưng tính chất cho thấy BaTiO<sub>3</sub> tồn tại trong cấu trúc tinh thể tứ phương (P4mm, a = 4,0000 Å, c = 4,0109 Å). Vật liệu BaTiO<sub>3</sub>/GO với các hạt BaTiO<sub>3</sub> được phân tán đều trên bề mặt GO, có hình thái học khá đồng nhất so sánh với kích thước của BaTiO<sub>3</sub>, kích thước hạt ~ 100 nm. Sử dụng phương pháp đo thế Zeta, sử dụng kỹ thuật điện di, để khảo sát điện thế bề mặt của các hạt BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>/GO, và độ bền của các hạt tại các giá trị pH khác nhau cho thấy chúng đều tồn tại bền trong môi trường phân tán chứa chất điện ly 0,001 M KCl khi pH > 5. Điểm đẳng điện của các hạt vật liệu BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/GO chế tạo trong nghiên cứu này cũng được xác định tương ứng với giá trị pH<sub>PZC</sub> ~ 3,5 và 4,2.

**Lời cảm ơn**

Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED, mã số 104.06-2018.328).

**Tài liệu tham khảo**

- [1] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology: Materials and Processing Technology. William Andrew, 2<sup>nd</sup> ed, 754-773, (2012).
- [2] S. Selvarajan, N.R. Alluri, A. Chandrasekhar, S.J. Kim, BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles as biomaterial film for self-powered glucose sensor application, *Sens. Actuators B Chem* 234 (2016) 395-403. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.004>.
- [3] P. Sardarian, H. Naffakh-Moosavy, S.S.S. Afghahi, A newly-designed magnetic/dielectric [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>@MWCNT] nanocomposite system for modern electromagnetic absorption applications, *J. Magn. Magn. Mater* 441 (2017) 257-263. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.074>.
- [4] S. Rajendran, K. Kesavan, R. Nithya, M. Ulaganathan, Transport, structural and thermal studies on nanocomposite polymer blend electrolytes for Li-ion battery applications, *Curr. Appl. Phys* 12 (2012) 789-793. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.11.006>.
- [5] C. Mallada, J.L. Menéndez, O.J. Dura, M.A. López de la Torre, R. Menéndez, R. Santamaría, Spark plasma sintered BaTiO<sub>3</sub>/graphene composites for thermoelectric applications, *J. Eur. Ceram. Soc* 37 (2017) 3741-3746. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.027>.
- [6] J. Ran, M. Guo, L. Zhong, H. Fu, In situ growth of BaTiO<sub>3</sub> nanotube on the surface of reduced graphene oxide: A lightweight electromagnetic absorber, *J. Alloys Compd* 773 (2019) 423-431. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.142>.
- [7] M. Sohail, M.S. Khan, N. Saeed, M. Arif, M. Irfan, M. Omer, Synthesis, structural, thermal and dielectric properties of graphene oxide based barium titanate composite films: Possible materials for embedded capacitors, *Materials Discovery* 10 (2017) 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.md.2018.04.001>.
- [8] Y. Zhao, X. Zhang, J. Liu, C. Wang, J. Li, H. Jin, Graphene oxide modified nano-sized BaTiO<sub>3</sub> as photocatalyst, *Ceram. Int* 44 (2018) 15929-15934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.013>.
- [9] J.H. Yang, X. Xie, Z.Z. He, Y. Lu, X.D. Qi, Y. Wang, Graphene oxide-tailored dispersion of hybrid barium titanate@polypyrrole particles and the dielectric composites, *Chem. Eng. J* 355 (2019) 137-149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.152>.
- [10] H. Luo, Z. Wu, X. Zhou, Z. Yan, K. Zhou, D. Zhang, Enhanced performance of P(VDF-HFP) composites using two-dimensional BaTiO<sub>3</sub> platelets and graphene hybrids, *Compos. Sci. Technol* 160 (2018) 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.034>.
- [11] T.T.M. Phan, N.C. Chu, V.B. Luu, H. Nguyen Xuan, D.T. Pham, I. Martin, P. Carrière, Enhancement of polarization property of silane-modified BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and its effect in increasing dielectric property of epoxy/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1 (2016) 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.04.005>.
- [12] M.C. Blanco López, B. Rand, F.L. Riley, The isoelectric point of BaTiO<sub>3</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc* 20 (2000) 107-118. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00137-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00137-5).
- [13] F. Baskoro, C.B. Wong, S.R. Kumar, C.W. Chang, C.H. Chen, D.W. Chen, S.J. Lue, Graphene oxide-cation interaction: Inter-layer spacing and zeta potential changes in response to various salt solutions, *J. Membr. Sci* 554 (2018) 253-263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.006>.
- [14] T.H. Le, S.D. Dao, H. Nguyen Xuan, H.T. Nguyen, X.V. Nguyen, Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide modified tissue-paper and application in the treatment of methylene blue, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 35 (2019) 56-63. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4883>.
- [15] N.X. Hoan, C.N. Chau, Effect of the reaction temperature on the crystal structure and stability of the nano barium titanate prepared using hydrothermal synthesis, *Vietnam Journal of Chemistry* 51(6ABC) (2013) 558-562 (in Vietnamese).
- [16] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) ©2020 FIZ Karlsruhe GmbH, <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. (accessed 10 August 2020)
- [17] C.W. Chiang, J.H. Jean, Effects of barium dissolution on dispersing aqueous barium titanate suspensions, *Mater. Chem. Phys* 80 (2003) 647-655. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00088-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00088-9).