

ẢNH HƯỞNG HÀM LƯỢNG GRAPHEN OXIT ĐẾN HOẠT TÍNH XÚC TÁC TiO_2/MGO TRONG PHẢN ỨNG OZON HÓA QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM RR195

Đến tòa soạn 27-08-2024

Lê Hà Giang^{1,2*}, Phạm Thị Thu Trang¹, Dương Anh Thanh¹, Đào Ngọc Nhiệm^{2,3}, Trần Quang Vinh¹, Quăn Thị Thu Trang¹

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

³Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*E-mail: giangnasa86@gmail.com

SUMMARY

EFFECT OF GRAPHENE OXIDE LOADING ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2/MGO IN PHOTOCATALYTIC OZONATION OF RR195 DYE

A series of TiO_2 /graphene oxide (TMGx) nanocomposites were synthesized via the hydrothermal method. The X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses confirm the reduction of graphene oxide (MGO) to reduced graphene oxide (rGO) in the presence of TiO_2 . Enhanced MGO loading increases the material's surface area and mitigated the aggregation of TiO_2 nanotubes on the MGO surface. The X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) method, complemented by UV-Vis spectra, revealed the formation of Ti-O-C bonds, which functioned as electron transport pathways from TiO_2 to MGO, thereby reducing electron/hole recombination and extending light absorption into the visible spectrum, narrowing the bandgap (E_{bg}) relative to TiO_2 nanotubes. The TMG5 catalyst demonstrated the highest degradation efficiency for RR195 dye among the catalysts studied. Within 20 minutes of reaction, TMG5 achieved complete removal of RR195 dye, with TOC mineralization reaching 75% after 60 minutes of catalytic ozone oxidation synergistic photocatalysis (COP). However, further increasing MGO content slightly decreased the catalytic activity of RR195 (with TOC reaching 70% after 60 minutes), attributed to the shielding effect of MGO which covers TiO_2 active sites and obstructs light penetration.

Keywords: Titanium dioxide nanotubes, Graphene oxide, RR195 dye, Photocatalytic ozonation.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, quá trình ozon hóa xúc tác quang hiệp đồng (COP) là phương pháp mới để loại bỏ các chất hữu cơ khó phân hủy ra khỏi môi trường nước [1]. Trong quá trình COP, ozon đóng vai trò là chất loại bỏ electron (e^-) ở bề mặt chất xúc tác, từ đó tạo ra anion ozon, gốc hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) và làm giảm sự tái hợp e^-/h^+ [2, 3]. TiO_2 là chất xúc tác truyền thống được sử dụng trong cả hai quá trình COP và quang

xúc tác do chi phí sản xuất thấp, độ ổn định cao và độc tính thấp. Hạn chế của TiO_2 là năng lượng vùng cấm rộng $E_{bg} = 3,0 - 3,2$ eV nên chỉ hoạt động tốt trong vùng UV, cùng với đó là tốc độ tái tổ hợp e^- và lỗ trống (h^+) nhanh dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp hạn chế khả năng của chúng khi tham gia vào các phản ứng oxy hóa khử với cơ chất [4]. Do đó, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc ngăn chặn sự tái tổ hợp e^-/h^+ , thu hẹp dải năng lượng vùng cấm E_{bg} của TiO_2 như: pha

tạp với các kim loại quý [5], pha tạp với phi kim loại [6], lắng đọng TiO_2 lên bề mặt các vật liệu có diện tích lớn [7]. Trong đó, chất bán dẫn loại p (rGO) được nhiều nhà nghiên cứu lựa chọn do chúng có độ dẫn cao, khi kết hợp với chất bán dẫn loại n là TiO_2 tạo thành lớp tiếp xúc p-n giúp tăng tốc độ chuyển động của các hạt mang điện từ TiO_2 sang rGO [8]. Trong vật liệu compozit cấu trúc nano, graphen oxit (GO) hàm lượng thấp bị khử thành rGO do các nhóm chức của GO đã tham gia liên kết với kim loại/oxit kim loại [8, 9]. Do đó, hàm lượng GO trong vật liệu nano compozit TiO_2/GO đóng vai trò quyết định đến hiệu suất của phản ứng quang xúc tác hoặc COP phân hủy cơ chất. Khi hàm lượng GO thấp chúng đóng vai trò như bộ phận thu nhận e^- trên TiO_2 để giảm quá trình tái hợp e^-/h^+ , thu hẹp E_{bg} và không che chắn ánh sáng truyền đến xúc tác [9]. Tuy nhiên diện tích bề mặt bị hạn chế và điều này có thể làm giảm hoạt tính xúc tác. Ngược lại khi hàm lượng GO lớn diện tích bề mặt tăng lên nhưng cũng gây ra hiệu ứng che chắn ánh sáng truyền đến TiO_2 và giảm sự tiếp xúc chất phản ứng đến các tâm hoạt động trên TiO_2 . Các nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng GO trong phản ứng quang hóa và COP đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm như: Iqbal [10], Liu [11], Ewelina Kusiak-Nejman [12], Mohammad Ali Zazouli [13] và F.J. Beltrán [14]. Các tác giả đều nhận định GO giúp vận chuyển e^- từ dải dẫn của TiO_2 sang GO, tăng diện tích bề mặt, giảm E_{bg} từ đó làm tăng hiệu quả của xúc tác compozit so với GO và TiO_2 riêng lẻ.

Thuốc nhuộm hoạt tính RR195 là một trong những loại thuốc nhuộm thường được sử dụng trong nhuộm vải. Tuy nhiên, RR195 có cấu trúc phức tạp và khó phân hủy, các phương pháp xử lý nước thải truyền thống thường không thể loại bỏ hoàn toàn chúng ra khỏi môi trường

nước [7]. Do đó trong công trình này, chúng tôi sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp xúc tác compozit ống nano TiO_2 pha tạp graphen oxit với hàm lượng từ 1 -7% (TMGx). Ảnh hưởng của hàm lượng GO đến tính chất vật liệu được đánh giá thông qua các phương pháp đặc trưng hóa lý hiện đại. Hoạt tính xúc tác TMGx phân hủy RR195 được đánh giá bằng quá trình COP dưới nguồn phát xạ ánh sáng LED ($\lambda > 400 \text{ nm}$) cùng thiết bị sinh O_3 nồng độ duy trì 15mg/L.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Thuốc nhuộm RR195 có công thức $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Na}_5$; khối lượng phân tử 1136,32 g/mol; bước sóng $\lambda_{\text{max}}=542 \text{ nm}$ (Trung Quốc). Các hóa chất khác như: HCl, NaOH, TiO_2 -P25 đều là hóa chất Trung quốc được sử dụng trực tiếp không qua quá trình tinh chế lại. Bình khí N_2 99,99% và O_2 99,99% được cung cấp bởi công ty Venmer, Việt Nam. Nước cất 1 lần được sử dụng cho tất cả quá trình tổng hợp và xử lý.

2.2. Tổng hợp xúc tác compozit ống nano TiO_2/MGO

Xúc tác TMGx được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo hai bước.

Bước 1: Graphit oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến đã được trình bày trong công bố trước đây [15]. Sản phẩm graphit oxit được tách lớp bằng kỹ thuật vi sóng ở 700W, thời gian 10s được ký hiệu MGO. MGO có kích thước hạt 100 mesh và pH= 6.5.

Bước 2: Phân tán 4g TiO_2 -P25 vào 80 mL NaOH 20M sục N_2 và khuấy trong 30 phút tại tốc độ 200 v/phút tạo thành huyền phù trắng đục A. Sau đó phân tán một lượng MGO đã được tính toán từ bước 1 vào trong 80 mL nước/etanol theo tỷ lệ 1:1 về thể tích siêu âm 10 phút thu được huyền phù B. Thêm từ từ huyền phù B

vào huyền phù A và khuấy mạnh 500v/p trong 30 phút. Kết thúc quá trình trên huyền phù được đưa vào bình autoclave dung tích 200 mL và duy trì nhiệt độ 120°C trong 15h. Sản phẩm của quá trình được lọc rửa bằng HCl 0,1N và nước cất đến pH =7 sau đó sấy ở 100°C trong 6h để loại nước. Xúc tác TMGx thu được bảo quản trong lọ kín.

Mẫu xúc tác ống nano TiO₂ được tổng hợp theo quy trình trên trong điều kiện vắng mặt MGO.

2.3. Đặc trưng xúc tác

Nano compozit TMGx, MGO và ống nano TiO₂ được đặc trưng bằng phương pháp XRD trên máy D8 Advance (Đức) bức xạ Cu K_α, λ = 1,5406 Å, khoảng quét 2θ = 1 - 70°, SEM phân tích trên máy Hitachi S-4800. Đo BET sử dụng máy Trista Plus II (Mỹ) và phổ XPS trên máy MultiLab2000, Hàn Quốc. Tính chất quang học của xúc tác được đánh giá bằng phổ UV_Vis DRS, JASCO V-670 (Nhật).

2.4. Đánh giá hoạt tính xúc tác

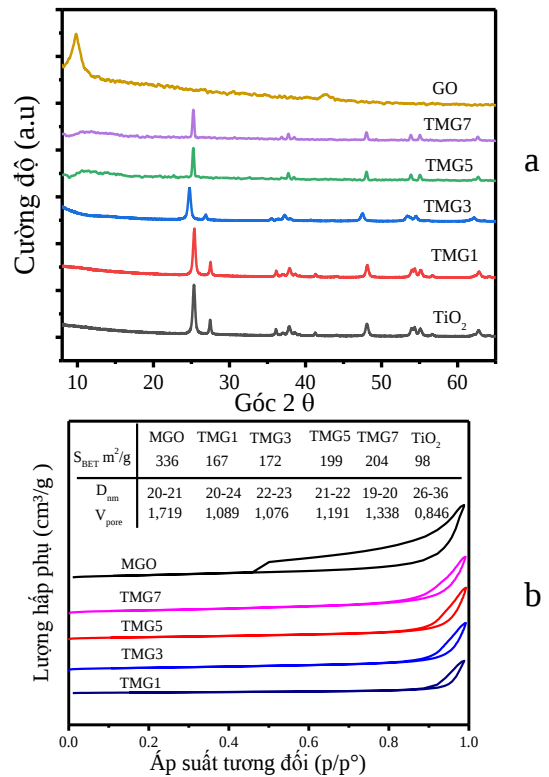
Thí nghiệm được thực hiện trên hệ thiết bị dạng mẻ với dung tích 500 mL có khuấy 200 v/p. Nguồn LED 50W (λ: 400 - 650 nm) được chiếu theo phương thẳng đứng với khoảng cách 20 cm so với bình phản ứng. Khí ozon (O₃) nồng độ 15 mg/L được dẫn vào hệ thí nghiệm qua ống thủy tinh có gắn màng xốp, kích thước micromet. Lượng O₃ dư được dẫn ra ngoài, sau đó được hấp thụ trong dung dịch KI (2%) để tránh ô nhiễm. Trước khi tiến hành phản ứng COP tắt cả xúc tác được đưa qua rây có kích thước 250 μm để hạn chế sự ảnh hưởng của kích thước hạt. Tiếp theo, xúc tác nồng độ 0,3 g/L và dung dịch RR195 nồng độ 50 mg/L được khuấy trộn trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định 5 mL mẫu được lấy ra, sục bằng khí N₂ và thêm 2 giọt Na₂S₂O₃ 0,1N

để đuổi gốc oxy hóa (ROS) và O₃ dư. Nồng độ RR195 còn lại được phân tích trên máy UV_Vis Lambda 35 ở bước sóng 542 nm. Tổng cacbon hữu cơ (TOC) trong dung dịch được lọc bằng màng lọc 0,2 micromet và được phân tích bằng máy phân tích TOC (Shimadzu TOC-V CPH, Nhật Bản).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X - XRD và đường đẳng nhiệt hấp phụ khử hấp phụ N₂ - BET

Các kết quả đo XRD và phân tích BET của xúc tác TiO₂, MGO và TMGx được đưa ra trên hình 1.



Hình 1. Giảm độ nhiễu xạ (a) và đường hấp phụ-giải hấp N₂ (b) của MGO, TiO₂ và TMGx

Hình 1 cho thấy giản đồ XRD của MGO xuất hiện pic 2θ ~10,5° và 43,9° được quy cho các mặt phản xạ (002) và (100) trong vật liệu GO. Các pic với giá trị 2θ ở 25,3°; 37,7; 48°; 55°; 62,7° được quy cho các mặt phản xạ (101), (004), (200), (211) và (204) trong pha anatase tinh khiết của

TiO₂ [16]. Khi đưa các TiO₂ lên chất mang MGO làm cho đỉnh pic 2 θ ~10,5° và 43,3° hầu như không còn quan sát thấy. Điều này được cho là sự đan xen của các ống nano TiO₂ giữa các lớp của MGO đã làm suy yếu tín hiệu của đỉnh cacbon, cũng như diễn ra quá trình khử MGO thành rGO [9]

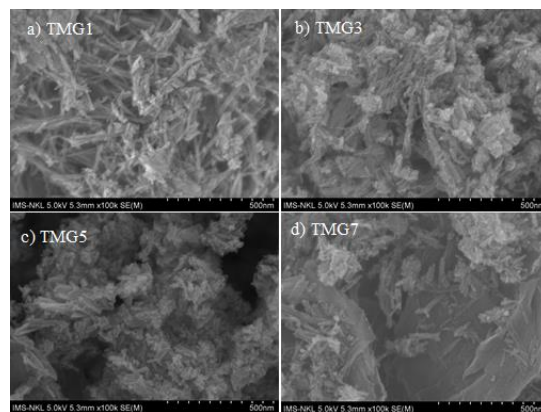
Trên đường hấp phụ-giải hấp N₂ của mẫu MGO cũng như TMGx (hình 1b) đều xuất hiện vòng trễ giữa đường hấp phụ và giải hấp phân loại H1 kiểu IV đặc trưng cho vật liệu mesoporous cacbon theo IUPAC [6, 10]. Diện tích bề mặt của MGO và TMGx đều cao hơn nhiều so với ống nano TiO₂ (98 m²/g). Diện tích bề mặt của TMGx (167 - 204 m²/g) tăng dần khi hàm lượng MGO tăng lên và đều nhỏ hơn so với diện tích bề mặt của MGO (336 m²/g). Kết quả này cũng phù hợp với các báo cáo của Wang và Ewelina Kusiak-Nejma [12, 17]. Như vậy, quá trình bổ sung MGO vào TiO₂ góp phần làm tăng diện tích bề mặt và giảm kích thước tinh thể của TiO₂ [11]. Đường kính mao quản của TiO₂ và TMGx nằm trong khoảng từ 20 - 36 nm và từ 19 - 24 nm. Sự phân bố mao quản giảm từ 1,719 của MGO xuống 1,089 trên TMGx được quy cho sự hình thành các khoảng không gian xen giữa các ống nano TiO₂ trong vật liệu TMGx [11]. Diện tích bề mặt của xúc tác tăng góp phần nâng cao hiệu suất của xúc tác trong phản ứng COP [10].

3.2. Ảnh SEM

Ảnh SEM của xúc tác TMGx được đưa ra ở hình 2.

Từ ảnh SEM nhận thấy với hàm lượng MGO thấp <1% vẫn xuất hiện sự kết tụ của các ống nano TiO₂. Khi hàm lượng MGO tăng lên sự kết tụ giảm dần, các ống nano TiO₂ được phân tán khá đồng đều trên bề mặt MGO. Tuy nhiên khi hàm lượng MGO >5% xảy ra sự bọc phủ một phần các ống nano TiO₂ bởi các lớp

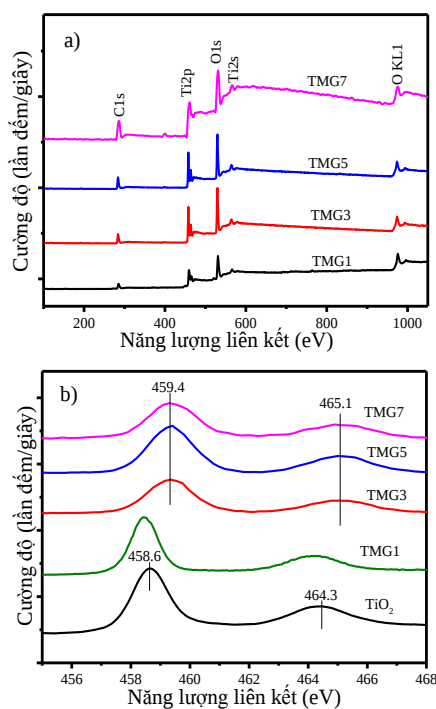
MGO. Điều này xác nhận rằng: khi pha tạp MGO vào vật liệu TiO₂ giúp giảm sự kết tụ của các ống nano từ đó các tâm hoạt động của TMGx dễ dàng tiếp xúc với các chất hữu cơ giúp cải thiện hoạt tính xúc tác của vật liệu [12].



Hình 2. Ảnh SEM của xúc tác TMGx: (a) TMG1; (b) TMG3; (c) TMG5; (d) TMG7

3.3. Phổ quang tử quang điện tia X (XPS)

Kết quả phân tích XPS của TiO₂ và TMGx được đưa ra trên hình 3.

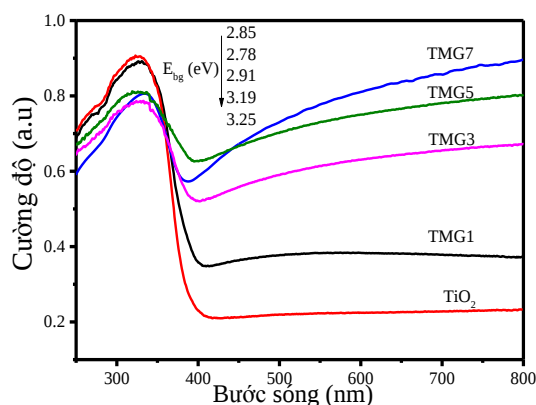


Hình 3. Quang phổ XPS của TiO₂ và TMGx

Phổ XPS trên hình 3a cho thấy sự có mặt của các pic đặc trưng cho sự tồn tại của C, Ti, O trong TMGx [18]. Tín hiệu mạnh của Ti_{2p} và O_{1s} có nguồn gốc từ TiO_2 và sự hiện diện của tín hiệu C_{1s} xác nhận sự tồn tại của rGO trong vật liệu. Đối với ống TiO_2 các pic ở 458,6 và 464,3 eV tương ứng với $Ti_{2p_{3/2}}$ và $Ti_{2p_{1/2}}$ được gán cho trạng thái Ti^{4+} trong TiO_2 (hình 3b) [11]. Khi hàm lượng MGO thấp không quan sát thấy sự dịch chuyển các mức năng lượng của $Ti_{2p_{3/2}}$ và $Ti_{2p_{1/2}}$ trong vật liệu compozit. Khi hàm lượng MGO tăng cao sự dịch chuyển khoảng 0,8 eV về các pic có năng lượng cao hơn đã được quan sát thấy. Sự dịch chuyển này được cho là sự chuyển dịch e^- từ bán dẫn loại n (TiO_2) sang chất bán dẫn loại p (MGO) dẫn đến hình thành các liên kết mới Ti-O-C [9]. Một lý giải khác cho sự dịch chuyển này là do sự phân bố lại điện tích ở lớp biên giữa MGO và TiO_2 do sự khác nhau giữa độ âm điện các nguyên tố Ti, O, C gây ra [19]. Tuy nhiên cả hai lý giải đều cho rằng có sự vận chuyển điện tích xảy ra giữa MGO và TiO_2 trong vật liệu compozit hình thành.

3.4. Phổ hấp thụ UV_Vis

Kết quả phổ UV_Vis rắn được đưa ra trên hình 4.



Hình 4. Phổ UV_Vis (a) và PL (b) của TMGx

Hình 4 cho thấy hàm lượng MGO ảnh hưởng đáng kể đến tính chất quang học và sự hấp thụ ánh sáng đối với vật liệu

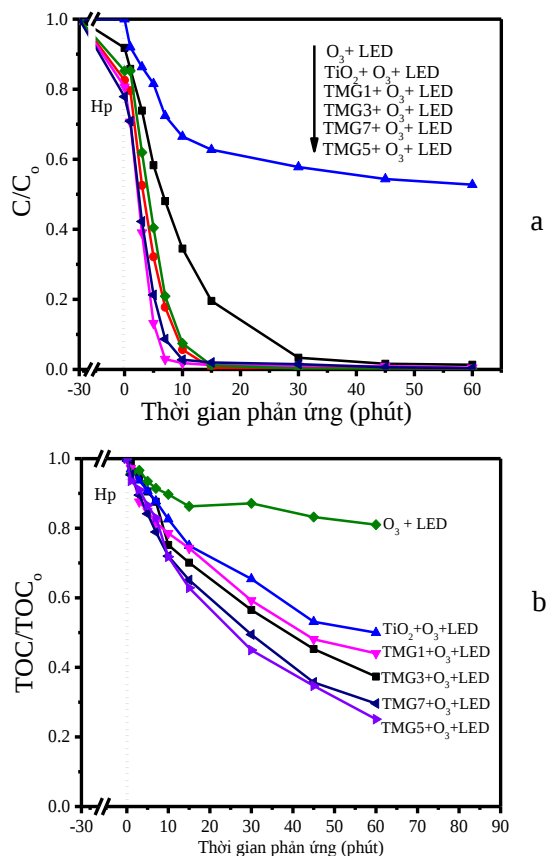
compozit TMGx. Khi có mặt MGO gây ra sự chuyển dịch độ hấp thụ ánh sáng trong vùng UV (TiO_2) sang vùng ánh sáng khả kiến (TMGx). Bờ hấp thụ ánh sáng 400 - 700 nm tăng lên khi lượng MGO tăng từ 0 - 5%, trong khi giảm nhẹ ở hàm lượng MGO cao (7%wt) do hiệu ứng che chắn ánh sáng gây ra [9]. Kết quả này cũng chỉ ra rằng khoảng cách dải E_{bg} của TiO_2 trong vật liệu compozit đã được thu hẹp lại [11]. Sự thay đổi này là do sự hình thành liên kết hóa học (Ti-O-C) giữa TiO_2 và MGO và giá trị E_{bg} của GO thấp hơn TiO_2 [20]. Theo phương pháp Kubelka-Munk và biểu đồ Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ dải năng lượng E_{bg} của TiO_2 , TMG1, TMG3, TMG5, TMG7 lần lượt là 3,25; 3,19; 2,91; 2,78 và 2,85 eV.

3.5. Hoạt tính xúc tác phân hủy RR195

Hoạt tính xúc tác TMGx trong phân hủy RR195: được thể hiện trên hình 5.

Kết quả từ hình 5a cho thấy O_3 đơn lẻ có khả năng phân hủy RR195 đạt 52% sau 60 phút. Mặc dù O_3 không hấp thụ ánh sáng > 400 nm nhưng trong điều kiện pH acid (5,5), O_3 tấn công các liên kết đôi C=C và vòng thơm trong cấu trúc RR195 do đó nồng độ RR195 giảm 48% sau 60 phút phản ứng. Tuy nhiên độ khoáng hóa thấp, TOC đạt 19% sau 60 phút cho thấy sự hình thành chủ yếu các hợp chất trung gian mạch ngắn chứ không chuyển hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O do hằng số tốc độ phản ứng của O_3 thấp [21, 22]. Khi có mặt các xúc tác RR195 bị phân hủy nhanh chóng trong thời gian 20-30 phút và rất khó phân biệt trên các hệ xúc tác TMGx do đó phân tích TOC đã được áp dụng. Kết quả trên hình 5b cho thấy, mặc dù các ống nano TiO_2 hoạt động kém trong vùng ánh sáng khả kiến tuy nhiên khả năng phân hủy RR195 trên hệ xúc tác này khi có mặt $O_3 + LED$ vẫn đạt hiệu quả cao, phân hủy RR195 hoàn toàn sau 40 phút. Điều này có thể được giải thích

là do cấu trúc tinh thể và diện tích bề mặt lớn giúp O_3 dễ dàng hấp phụ trên bề mặt xúc tác và kết hợp với e^- trong ống nano TiO_2 để tạo ra các gốc oxy hóa giúp phân hủy RR195 [4, 23].



Hình 5. Hoạt tính xúc tác TMGx trong phân hủy RR195: (a) phân hủy RR195 và (b) khả năng khoáng hóa TOC

Đối với TiO_2 cho thấy giá trị TOC đạt 50% sau 60 phút phản ứng. Khi sử dụng xúc tác TMGx, hiệu quả khoáng hóa TOC đạt lần lượt là 56%, 63%, 75%, 71% (x từ 1-7, tương ứng) và đều cao hơn so với TiO_2 , O_3 riêng lẻ. Giải thích điều này theo chúng tôi trong quá trình COP sự tạo thành các gốc $\cdot OH$ có thể được tạo ra bằng nhiều cách khác nhau như: phản ứng thể điện tử hoặc phản ứng cộng vòng trực tiếp của O_3 với RR195 tạo ra các gốc hydroxyl trung gian [24], khả năng bẫy e^- trong dải dẫn của xúc tác bởi O_3 tạo thành các gốc anion ozon không ổn định hoạt động như chất thúc đẩy phản ứng dây

chuyển để tạo ra $\cdot OH$ [4]. Do đó hiệu suất xúc tác trên hệ TMGx được tăng cường. Trong số các xúc tác TMGx, xúc tác TMG5 cho hiệu quả tốt nhất trong nghiên cứu này là do: diện tích bề mặt cao cùng với sự góp mặt của MGO giúp giảm quá trình tái tổ hợp e^-/h^+ , giảm sự kết tụ ống nano, tăng cường sự tiếp xúc của O_3 với các nhóm $Ti-OH$ bề mặt và dải năng lượng E_{bg} thấp nhất (2,78 eV) đã làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng vùng khả kiến từ đó giúp tăng hiệu quả phân hủy RR195 so với các xúc tác còn lại.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được xúc tác nano compozit TiO_2 dạng ống nano pha tạp MGO với hàm lượng thay đổi từ 1 -7% khối lượng bằng phương pháp thủy nhiệt. Các kết quả phân tích giản đồ XRD và ảnh SEM đã chứng minh MGO hàm lượng thấp bị khử thành dạng rGO khi có mặt TiO_2 . Hàm lượng MGO tăng giúp cải thiện diện tích bề mặt và hạn chế sự kết tụ của các ống nano TiO_2 trên bề mặt MGO. Kết quả XPS, UV-Vis xác nhận sự hình thành liên kết $Ti-O-C$ là kênh vận chuyển electron từ TiO_2 sang MGO giúp giảm sự tái tổ hợp e^-/h^+ , mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến và E_{bg} giảm so với TiO_2 đơn lẻ. Sự dư thừa hàm lượng MGO gây ra sự bọc phủ các tâm hoạt động của TiO_2 cũng như gây ra hiệu ứng che chắn ánh sáng trong phản ứng COP.

Tất cả các xúc tác đều phân hủy hoàn toàn RR195 sau 20 - 40 phút phản ứng. Xúc tác TMG5 cho hiệu quả khoáng hóa TOC tốt nhất, sau 60 phút đạt 75%. Hiệu suất phân hủy RR195 trong phản ứng COP trên các hệ xúc tác được cải thiện là do hiệu ứng hiệp đồng giữa ozon xúc tác và quang xúc tác tạo ra các gốc oxy hóa mạnh giúp đẩy nhanh tốc độ phản ứng. Kết quả này cho thấy công nghệ này có hiệu quả phân hủy chất hữu cơ độc hại và tiềm năng triển khai ở những khu vực có nhiều ánh sáng mặt trời.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin gửi lời cảm ơn đến đề tài cơ sở VHH.2024.05 đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Mecha A C and Chollom M N, (2020). Photocatalytic ozonation of wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **18(5)**, 1491-1507.
- [2] Figueredo M, Rodríguez E M, Rivas J, and Beltrán F J, (2021). Photocatalytic ozonation in water treatment: Is there really a synergy between systems? *Water Research*, **206**, 117727.
- [3] Mehrjouei M, Müller S, and Möller D, (2011). Degradation of oxalic acid in a photocatalytic ozonation system by means of Pilkington Active™ glass. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **217(2)**, 417-424.
- [4] Šuligoj A, Kete M, Černigoj U, Fresno F, and Lavrenčič Štangar U, (2021). Synergism in TiO₂ photocatalytic ozonation for the removal of dichloroacetic acid and thiacloprid. *Environmental Research*, **197**, 110982.
- [5] Shie J-L, Lee C-H, Chiou C-S, Chang C-T, Chang C-C, and Chang C-Y, (2008). Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **155(1)**, 164-172.
- [6] Sheydaei M, Shiadeh H R K, Ayoubi-Feiz B, and Ezzati R, (2018). Preparation of nano N-TiO₂/graphene oxide/titan grid sheets for visible light assisted photocatalytic ozonation of cefixime. *Chemical Engineering Journal*, **353**, 138-146.
- [7] Aghajari N, Ghasemi Z, Younesi H, and Bahramifar N, (2019). Synthesis, characterization and photocatalytic application of Ag-doped Fe-ZSM-5@TiO₂ nanocomposite for degradation of reactive red 195 (RR 195) in aqueous environment under sunlight irradiation. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **17(1)**, 219-232.
- [8] Nair N G, Gandhi V G, Modi K, and Shukla A, (2024). Photocatalytic degradation of levofloxacin by GO-TiO₂ under visible light. *Materials Today: Proceedings*,
- [9] Yadav A, et al., (2019). Effect of graphene oxide loading on TiO₂: Morphological, optical, interfacial charge dynamics-A combined experimental and theoretical study. *Carbon*, **143**, 51-62.
- [10] Iqbal W, Tian B, Anpo M, and Zhang J, (2017). Single-step solvothermal synthesis of mesoporous anatase TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites for the abatement of organic pollutants. *Research on Chemical Intermediates*, **43(9)**, 5187-5201.
- [11] Liu Y, (2014). Hydrothermal synthesis of TiO₂-RGO composites and their improved photocatalytic activity in visible light. *RSC Advances*, **4(68)**, 36040-36045.
- [12] Kusiak-Nejman E, Wanag A, Kapica-Kozar J, Kowalczyk Ł, Zgrzebnicki M, Tryba B, Przepiórski J, and Morawski A W, (2020). Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis. *Catalysis Today*, **357**, 630-637.
- [13] Zazouli M A, Yousefi M, Ghanbari F, and Babanezhad E, (2020). Performance of photocatalytic ozonation process for pentachlorophenol (PCP) removal in aqueous solution using graphene-TiO₂ nanocomposite (UV/G-TiO₂/O₃). *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **18(2)**, 1083-1097.

- [14] Checa M, Figueredo M, Aguinaco A, and Beltrán F J, (2019). Graphene oxide/titania photocatalytic ozonation of primidone in a visible LED photoreactor. *Journal of Hazardous Materials*, **369**, 70-78.
- [15] Le G H, Ha A Q, Nguyen Q K, Nguyen K T, Dang P T, Tran H T K, Vu L D, Nguyen T V, Lee G D, and Vu T A, (2016). Removal of Cd^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solution by using Fe- Fe_3O_4 /graphene oxide as a novel and efficient adsorbent. *Materials Research Express*, **3(10)**, 105603.
- [16] Nzaba S K M, Mmesele O K, Malefane M E, Mafa P J, Mamba B B, and Kuvarega A T, (2024). Comparative study of visible-light active BiOI and N,Pd-TiO₂ photocatalysts: Catalytic ozonation for dye degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **684**, 133167.
- [17] Wang D, Li X, Chen J, and Tao X, (2012). Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO₂ composite films for dye degradation. *Chemical Engineering Journal*, **198-199**, 547-554.
- [18] Min S, Hou J, Lei Y, Ma X, and Lu G, (2017). Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO₂/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution. *Applied Surface Science*, **396**, 1375-1382.
- [19] Li G, Liu F, and Zhang Z, (2010). Enhanced photocatalytic activity of silica-embedded TiO₂ hollow microspheres prepared by one-pot approach. *Journal of Alloys and Compounds*, **493(1)**, L1-L7.
- [20] Ren W, Ai Z, Jia F, Zhang L, Fan X, and Zou Z, (2007). Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **69(3)**, 138-144.
- [21] Mena E, Rey A, Contreras S, and Beltrán F J, (2015). Visible light photocatalytic ozonation of DEET in the presence of different forms of WO₃. *Catalysis Today*, **252**, 100-106.
- [22] Real F J, Benitez F J, Acero J L, Sagasti J J P, and Casas F, (2009). Kinetics of the Chemical Oxidation of the Pharmaceuticals Primidone, Ketoprofen, and Diatrizoate in Ultrapure and Natural Waters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48(7)**, 3380-3388.
- [23] Černigoj U, Štangar U L, and Trebše P, (2007). Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **75(3)**, 229-238.
- [24] Rosal R, Rodríguez A, Gonzalo M S, and García-Calvo E, (2008). Catalytic ozonation of naproxen and carbamazepine on titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84(1)**, 48-57.