

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN HÓA CỦA COMPOZIT $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$

Đến tòa soạn 26-12-2022

Mai Thị Thanh Thùy^{1*}, Nguyễn Thị Vân Anh¹, Phan Hoàng Yến²

1. Viện Hóa học, Viện HLKH&CN Việt Nam

2. Trường Đại học Điện lực

* Email: thuytmai1980@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ COMPOSITE

The photoelectrochemical properties of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ composite were determined by cyclic voltammetry (CV), potentiostatic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis under dark or UV illumination. The results showed that the photocurrent density of TiO_2 was enhanced when adding MnO_2 into TiO_2 nanotube arrays and depended on the number of cycles and the UV light intensity. Under UV illumination, the photocurrent response of TiO_2 reached 2.36 mA/cm^2 and that of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ composite increased significantly to 3.4 mA/cm^2 . The presence of MnO_2 in composite made conductivity increase in both dark and light conditions thanks to R_{ct} reduced 4 times in dark and 31 times in illumination conditions. **Keywords.** Photoelectrochemical current, $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ composite, cyclic voltammetry, potentiostatic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây vật liệu compozit đã và đang thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu ở Việt Nam cũng như trên toàn thế giới bởi những tính năng vượt trội của nó. Đặc biệt khi lai ghép các oxit kim loại với nhau có thể tạo ra vật liệu mới có nhiều ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như năng lượng, xúc tác, xử lý môi trường [1-4]. TiO_2 là một trong những vật liệu bán dẫn điển hình có tiềm năng ứng dụng rất cao vì thân thiện môi trường, có tính sát khuẩn, có tính quang xúc tác và quang điện hóa. Để tăng hiệu quả xúc tác quang điện hóa của TiO_2 nhiều nghiên cứu đã tiến hành pha tạp TiO_2 với các oxit kim loại chuyển tiếp như V_2O_5 [5], SnO_2 [6], ZnO [7,8], WO_3 [9],... kim loại chuyển tiếp nhóm 3d như V, Co, Ni, Cu, Fe, Zn hay các kim loại quý như Rh, Ru, Ir, Pt, Au [10-12] hoặc phi kim như N, S, C,...[13,14].

MnO_2 là một oxit kim loại chuyển tiếp, có thể dễ dàng tổng hợp, thân thiện môi trường và có dung lượng cao thường được sử dụng trong siêu tụ điện hóa [15,16]. Vật liệu compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ là vật liệu có tính chất quang điện hóa tốt thường được sử dụng để làm siêu tụ điện hóa, làm điện cực anot cho pin li-ti, làm điện cực cho quá trình điện phân nước, xúc tác phản ứng hóa học, [17,18]. Compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp lắng đọng pha hơi [18], phương pháp lắng đọng pha lỏng [19], phương pháp thủy nhiệt [20], phương pháp anot hóa hợp kim Ti-Mn [21],...

Trong nghiên cứu trước chúng tôi đã tổng hợp thành công compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ bằng cách kết hợp hai phương pháp anot hóa và phương pháp hóa học [22]. Đầu tiên TiO_2 sẽ được tổng hợp bằng phương pháp anot hóa tại điện thế 40 V, sau đó MnO_2 sẽ được kết tủa lên trên TiO_2 bằng phương pháp hóa học. Trong bài báo này chúng tôi sẽ tập

trung nghiên cứu các tính chất quang điện hóa của compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ đã tổng hợp được để chứng minh ảnh hưởng của MnO_2 đến tính chất quang điện hóa của vật liệu ống nano TiO_2 thông qua các phép đo điện hóa: quét thế tuần hoàn (CV), tổng trở điện hóa (EIS), thế không đổi ở điều kiện có chiếu và không chiếu tia UV.

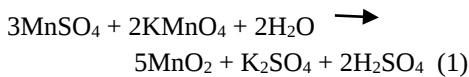
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và quy trình tổng hợp vật liệu

Hóa chất: NaOH , HCl , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , ethylene glycol, NH_4F , MnSO_4 (Merck).

Điện cực Titan ($1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,1\text{ mm}$, 99,7 %) được ngâm vào dung dịch tẩy dầu mỡ, sau đó ngâm vào dung dịch HCl 20% để tẩy hóa học [22]. Cuối cùng được rửa sạch bằng nước cất và để khô ở nhiệt độ phòng.

TiO_2 được tổng hợp bằng phương pháp anot hóa điện cực Ti trong dung dịch NH_4F 0,25 %, H_2O_2 5 % và ethylene glycol 94,75 % tại điện thế 40 V trong thời gian 2 giờ [22]. Sau đó mẫu được nung ở 500°C để TiO_2 chuyển sang dạng tinh thể. Bước tiếp theo điện cực TiO_2 sẽ được ngâm 15 phút trong dung dịch MnSO_4 0,3 M, sau đó sẽ cho từ từ dung dịch KMnO_4 để hình thành nên MnO_2 theo phương trình (1):



Các mẫu compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ được tráng sạch bằng nước cất và được nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 2 giờ.

2.2. Nghiên cứu tính chất quang điện hóa của vật liệu

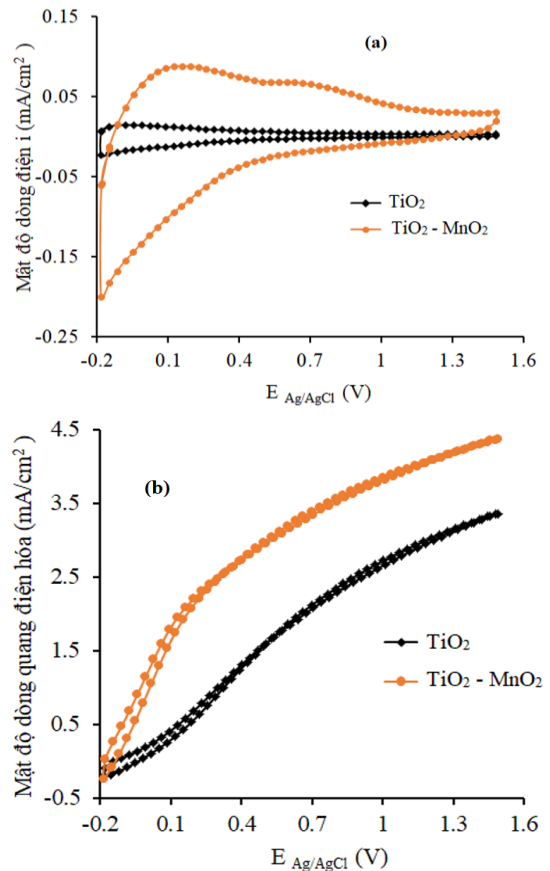
Các phép đo điện hóa và quang điện hóa của vật liệu được thực hiện trên hệ thiết bị Zahner Zenium Pro (Zahner-Elektrik, Germany) tại nhiệt độ phòng. Hệ điện hóa sử dụng là hệ ba điện cực gồm điện cực so sánh Ag/AgCl , KCl bão hòa, điện cực đối Pt, điện cực làm việc là TiO_2 và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, trong dung dịch điện ly Na_2SO_4 1 M. Các phép đo được thực hiện ở điều kiện không chiếu và có chiếu đèn LS365-1 (Đức) có bước sóng 365 nm với cường độ chiếu sáng thay đổi từ 5 đến $20\text{ mW}/\text{cm}^2$. Đo phổ quét thế tuần hoàn CV với tốc độ quét 50 mV/s, 10 chu kì, khoảng thế từ -0,2 đến +1,5 V. Đo phân cực thế tĩnh tại điện thế 1,5 V ở

điều kiện on-off 30 s chiếu đèn UV và 30 s không chiếu. Phổ tổng trở EIS đo trong dải tần số từ 100 kHz đến 10 mHz, biên độ 5 mV trong điều kiện không chiếu và có chiếu đèn UV.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ quét thế tuần hoàn CV

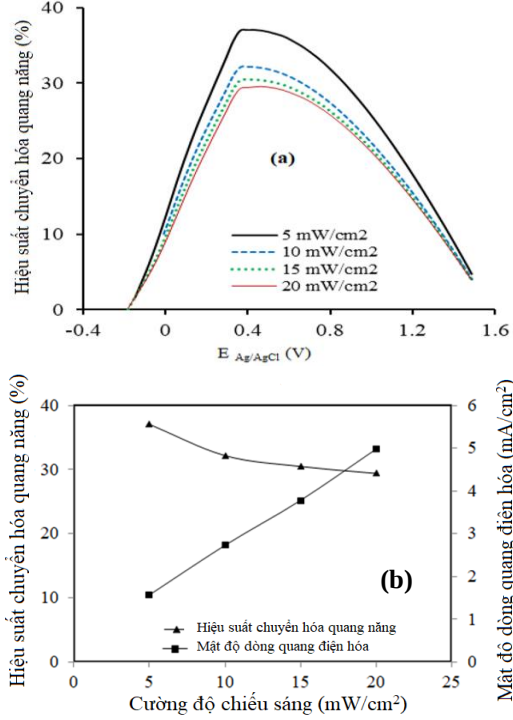
Tính chất điện hóa và quang điện hóa của vật liệu TiO_2 cũng như compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ được thể hiện trên phổ CV (Hình 1). Quan sát hình 1a ta thấy ở điều kiện không chiếu UV, mẫu TiO_2 hầu như không có hoạt tính điện hóa vì TiO_2 là chất bán dẫn, dẫn điện kém ở điều kiện thường. Trong khi đó phổ CV của mẫu compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ xuất hiện hai pic oxi hóa tại điện thế 0,1 và 0,7 V do quá trình oxi hóa của MnO_2 thành MnO_4^{2-} và MnO_4^- .



Hình 1: Phổ CV của vật liệu TiO_2 và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ trong dung dịch Na_2SO_4 1 M ở điều kiện không chiếu UV (a) và có chiếu UV (b).

Dưới điều kiện chiếu tia UV (Hình 1b) dòng anot của cả hai vật liệu tăng cao rõ rệt, điều này được giải thích là TiO_2 là chất bán dẫn loại n, khi chiếu sáng

sẽ xảy ra quá trình kích hoạt điện tử từ vùng hóa trị nhảy lên vùng dẫn kéo theo tăng nồng độ lỗ trống trên bề mặt điện cực bán dẫn và tăng phân cực anốt. Mặt khác vật liệu compozit có mật độ dòng anot cao hơn so với vật liệu TiO_2 , như vậy sự có mặt của MnO_2 trong compozit đã làm tăng hoạt tính điện hóa và quang điện hóa của TiO_2 .



Hình 2: (a) Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa quang năng vào điện thế tại các cường độ chiếu quang khác nhau của vật liệu compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$, (b) Ảnh hưởng của cường độ chiếu quang đến hiệu suất chuyển hóa quang năng và mật độ dòng quang điện hóa tại điện thế 0,4 V (dung dịch đo: Na_2SO_4 1 M).

Hiệu suất chuyển hóa quang năng từ năng lượng ánh sáng sang năng lượng điện hóa khi áp điện thế ngoài vào được tính toán theo phương trình (2) [23]

$$\eta (\%) = i \frac{(E_{\text{rev}}^0 - |E_{\text{app}}|)}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

trong đó i là mật độ dòng quang điện hóa (mA/cm^2), tích $i x (E_{\text{rev}}^0)$ là tổng năng lượng đầu ra và $i x |E_{\text{app}}|$ là năng lượng đầu vào. E_{rev}^0 là điện thế tiêu chuẩn ($= 1.23$ V so với điện cực hiđrô). $|E_{\text{app}}|$ là giá trị tuyệt đối của điện thế áp vào.

$$E_{\text{app}} = E_{\text{mea}} - E_{\text{OC}} \quad (3)$$

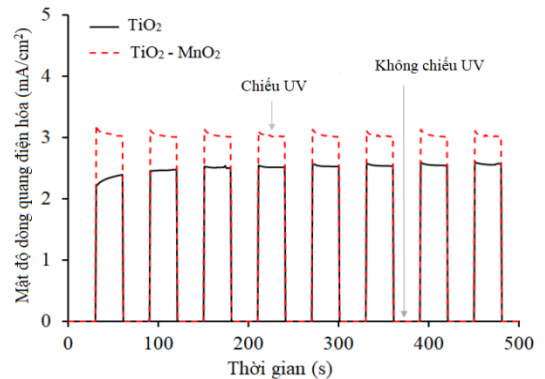
E_{meas} là giá trị thế điện cực (so với điện cực

Ag/AgCl) ở điều kiện chiếu sáng, E_{OC} là giá trị thế mạch hở so với điện cực Ag/AgCl ở cùng điều kiện. I_0 là cường độ chiếu của đèn (mW/cm^2).

Từ kết quả trên hình 2a ta thấy rằng tại điện thế 0,4 V hiệu suất chuyển hóa quang năng trên điện cực compozit đạt giá trị cực đại và hiệu suất này phụ thuộc vào cường độ của ánh sáng tới (Hình 2b), khi cường độ tăng từ 5 lên 20 mW/cm^2 thì hiệu suất giảm từ 37 xuống còn 29,3 %. Ngược lại, khi tăng cường độ ánh sáng tới hay tăng cường độ chiếu đèn thì mật độ dòng quang điện hóa lại tăng lên. Như vậy điểm cắt giao nhau giữa hai đường thẳng này nằm trong vùng $17 \text{ mW}/\text{cm}^2 < I_0 < 18 \text{ mW}/\text{cm}^2$ trên hình 2b sẽ là điểm tối ưu để đảm bảo vừa đạt được hiệu suất chuyển hóa quang năng cao, vừa có mật độ dòng quang điện hóa cao.

3.2. Phân cực thế không đổi

Để nghiên cứu tính chất quang điện hóa của vật liệu, các mẫu TiO_2 và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ được phân cực tại điện thế không đổi 1,5 V trong dung dịch Na_2SO_4 1 M dưới điều kiện on-off chiếu đèn 30s và không chiếu trong 30 s. Kết quả ta thu được dòng quang điện hóa đáp ứng theo thời gian ở hình 3. Trong điều kiện không có chiếu sáng thì mật độ dòng quang điện hóa của cả hai mẫu về gần 0, trong khi có chiếu sáng thì mật độ dòng quang điện hóa của TiO_2 tăng lên đáng kể, đạt $2,36 \text{ mA}/\text{cm}^2$, và của compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ đạt $3,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Các kết quả đã chứng minh rằng hoạt tính quang điện hóa của vật liệu compozit đã tăng lên nhờ sự có mặt của MnO_2 .

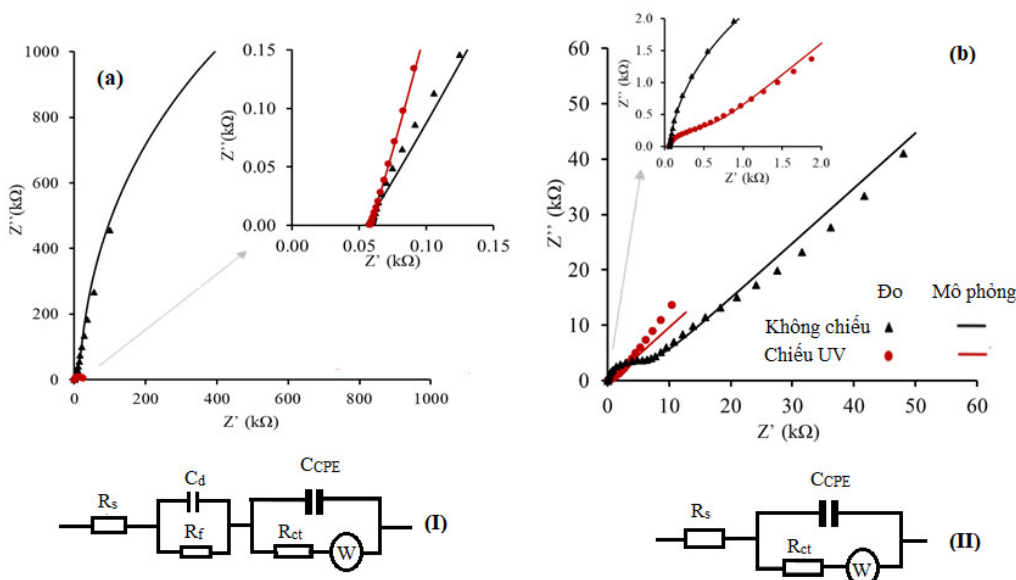


Hình 3: Dòng đáp ứng quang điện hóa theo thời gian của vật liệu TiO_2 và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ ở điều kiện on-off (chiếu và không chiếu tia UV)

3.3. Phổ tổng trở điện hóa EIS

Phổ tổng trở dạng Nyquist của điện cực ống nano TiO_2 và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ trong điều kiện không chiếu và có chiếu UV được thể hiện trên hình 4a và b. Từ kết quả đo phổ tổng trở tiến hành mô phỏng theo phần mềm Thales trên thiết bị Zahner Zenium Pro thu được sơ đồ tương đương (I) cho mẫu TiO_2 và (II) cho mẫu compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (hình 4). Trong phổ Nyquist hình 4a và b, các biểu tượng phản ánh điểm đo thực nghiệm và các đường nét liền phản ánh sự mô phỏng theo sơ đồ tương đương. Kết quả mô phỏng và thực nghiệm gần trùng khít nhau nên sơ đồ tương đương tìm thấy ở nghiên cứu này là phù hợp. Dựa vào các sơ đồ này mà chúng ta có thể lý giải được quá trình điện hóa đã xảy ra trên bề mặt điện cực.

Sơ đồ mạch điện tương đương của điện cực TiO_2 có 6 thành phần, trong khi của điện cực compozit chỉ có 4 thành phần, kết quả này tương tự như công bố trên các công trình trước đây [20]. Trong đó R_s là điện trở dung dịch, C_d và R_f là điện dung lớp kép và điện trở của màng vật liệu tương ứng, C_{CPE} là thành phần pha không đổi được sử dụng để thay thế tụ điện trong điều kiện không lý tưởng và nó chứng tỏ có điện dung lớp kép tại bề mặt phân cách giữa dung dịch điện ly và ống nano tuýp, R_{ct} là điện trở chuyển điện tích, W phản ánh điện trở khuếch tán dạng Warburg nó đặc trưng cho sự khuếch tán ion đến bề mặt điện cực.



1. R_s : Điện trở dung dịch
2. C_d : Điện dung lớp kép của màng vật liệu
3. R_f : Điện trở của lớp màng vật liệu
4. C_{CPE} : Thành phần pha không đổi
5. R_{ct} : Điện trở chuyển điện tích
6. W : Điện trở khuếch tán Warburg

Hình 4: Phổ tổng trở dạng Nyquist của TiO_2 (a), compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ (b) và sơ đồ tương đương (I) của TiO_2 , (II) của compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ trong dung dịch Na_2SO_4 1 M ở điều kiện có chiếu và không chiếu UV.

Bảng 1: Bảng giá trị các thành phần trong sơ đồ tương đương của các điện cực

Mẫu	Điều kiện	R_s (Ω)	C_d (μF)	R_f ($\text{k}\Omega$)	C_{CPE}		W		R_{ct} ($\text{k}\Omega$)
					μF	n	σ ($\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$)	D (cm^2/s)	
TiO_2	Không chiếu	54,43	24,55	3,060	2,108	0,67	0,455	$33,44 \cdot 10^{-21}$	24,58
	Chiếu UV	57,77	103,5	11,41	23,81	0,77	0,049	$2,83 \cdot 10^{-18}$	14,59
$\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$	Không chiếu	59,69	-	-	1,25	0,95	15,85	$2,75 \cdot 10^{-23}$	5,889
	Chiếu UV	55,58	-	-	1,78	0,84	4,39	$0,36 \cdot 10^{-21}$	0,468

So sánh giá trị điện trở chuyển điện tích trong bảng 1 thấy rằng khi chiếu UV giá trị R_{ct} của mẫu TiO_2

giảm 1,7 lần và compozit $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ giảm đi 12,6 lần so với không chiếu. Như vậy khi chiếu UV thì

độ dẫn của hai vật liệu đều tăng, điều này đã làm tăng hoạt tính quang điện hóa của vật liệu. So sánh giá trị điện trở chuyển điện tích của điện cực ống nano TiO₂ với điện cực compozit trong cùng điều kiện không chiếu thì R_{ct} giảm 4 lần và trong điều kiện có chiếu UV thì R_{ct} của compozit giảm 31 lần. Như vậy sự có mặt của MnO₂ trong compozit đã góp phần làm giảm giá trị R_{ct} rất đáng kể hay nói cách khác là làm tăng hoạt tính quang điện hóa của vật liệu.

Hệ số khuếch tán D được tính theo phương trình (4) sau đây [24]:

$$D = \frac{v^2 R^2 T^2}{n^4 F^4 A^2 C^2 \sigma^2} \quad (4)$$

Trong đó v là bậc của phản ứng, R là hằng số khí Boltzman, T là nhiệt độ tuyệt đối, n là số electron trao đổi trong quá trình chuyển điện tích, F là hằng số Faraday, A là diện tích điện cực, C là nồng độ chất oxi hóa/ khử trên bề mặt điện cực (C=1), σ là hằng số Warburg thu được từ kết quả mô phỏng.

Từ kết quả giá trị D thu được ta thấy TiO₂ có hệ số khuếch tán cao hơn compozit trong điều kiện chiếu UV cũng như không chiếu UV. Điều này có thể giải thích do khả năng khuếch tán của các ion đến bề mặt điện cực TiO₂ dễ dàng và thuận lợi hơn compozit bởi trong compozit các ống nano TiO₂ đã bị MnO₂ che phủ đi một phần.

4. KẾT LUẬN

Từ phổ quét thế tuần hoàn CV và phân cực thế không đổi ở điều kiện on-off chiếu UV và không chiếu UV ta thấy rằng tính chất quang điện hóa của compozit TiO₂-MnO₂ đã tăng đáng kể so với vật liệu ống nano TiO₂. Khi tăng cường độ chiếu tia UV thì mật độ dòng quang điện hóa tăng lên. Phổ tổng trở dạng Nyquist đã chứng minh hoạt tính quang điện hóa của vật liệu TiO₂ và compozit TiO₂-MnO₂ cũng tăng đáng kể ở điều kiện chiếu tia UV, trong đó sự có mặt của MnO₂ trong compozit đã góp phần cải thiện hoạt tính quang điện hóa vượt trội so với vật liệu TiO₂ nhờ giá trị điện trở chuyển điện tích R_{ct} đã giảm đi nhiều lần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N.M. Rosas-Laverde, A. Pruna, D. Busquets-Mataix, B. Marí, J. Cembrero, F. Salas Vicente, J.

Orozco-Messana, (2018). Improving the properties of Cu₂O/ZnO heterojunction for photovoltaic application by graphene oxide. *Ceramic International*, **44**(18), 23045 – 23051.

[2] A.B. Velichenko, V.A. Knysh, T.V. Luk'yanenko, Yu.A. Velichenko, D.Devilliers, (2013). Electrodeposition PbO₂-TiO₂ and PbO₂-ZrO₂ and its physicochemical properties. *Material chemistry and Physics*, **131**(3), 686 -693.

[3] Z. Cao, N. Wang, W. Xie, Z. Qiao, In-Ho Jung, (2017). Critical evaluation and thermodynamic assessment of the MgO-V₂O₅ and CaO-V₂O₅ systems in air. *Calphad*, **56**, 72-79.

[4] G. Karunakaran, M. Kundu, E. Kolesnikov, M. V.Gorshenkov, S. K. Balasingam, S. Kumari, M. Sasidharan, D. Kuznetsov, (2018). Hollow mesoporous heterostructures negative electrode comprised of CoFe₂O₄/Fe₃O₄ for next generation lithium ion batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, **272**, 1-7.

[5] J. Xu, F. Zheng, C. Xi, Y. Yu, L. Chen, W. Yang, P. Hu, Q. Zhen, S. Bashir, (2018). Facile preparation of hierarchical vanadium pentoxide (V₂O₅)/titanium dioxide (TiO₂) heterojunction composite nano-arrays for high performance supercapacitor. *Journal of Power Sources*, **404**, 47-55.

[6] A. Alagarasi, P.U. Rajalakshmi, K. Shanthi, P. Selvam, (2019). Solar-light driven photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline TiO₂, SnO₂, and TiO₂-SnO₂ composites. *Materials Today Sustainability*, **5**, 100016.

[7] S. Hernandez, V. Cauda, A. Chiodoni, S. Dallorto, A. Sacco, D. Hidalgo, E. Celasco, C. Fabrizio Pirri, (2014). Optimization of 1D ZnO-TiO₂ Core-shell Nanostructures for Enhanced Photo-electrochemical Water Splitting under Solar Light Illumination. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **6**(15), 12153-12167.

[8] M.M. Ali, M.J Haque, M. H. Kabir, M.A. Kaiyum, M.S. Rahman, (2021). Nano synthesis of ZnO-TiO₂ composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities. *Results in Materials*, **11**, 100199.

- [9] Hạnh Nguyễn, (2020). Tăng cường hoạt tính xúc tác quang vùng khả kiến của TiO_2 bằng vật liệu lai ghép TiO_2/WO_3 . *Tạp chí phân tích hóa lý và sinh học*, **25(1)**, 130-136.
- [10] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, Composite Titanium Dioxide Nanomaterials. *Chemical Reviews*, ACS. Publication, Inst for Scientific Informaton on January 13, 2020 at 09:43:03 (UTC).
- [11] Hoàng Hiệp, Lê Thanh Sơn, (2015). Hiệu quả quang xúc tác phân hủy nước ô nhiễm 2,4,5-T trên vật liệu xúc tác quang Cu/TiO_2 và Fe/TiO_2 và động học phản ứng. *Tạp chí phân tích Hóa Lý và Sinh học*, **20(1)**, 106-110.
- [12] Nguyễn Thị Huệ, (2020). $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pha tạp coban – Đặc tính quang xúc tác và ứng dụng để xử lý cephalixin trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích Hóa Lý và Sinh học*, **25(1)**, 46-49.
- [13] B. Malini, G. Allen Gnana Raj, (2018). C, N, and S-doped TiO_2 - characterization and photocatalytic performance for rose bengal dye degradation under day light. *Journal of Enviromental Chemical Engineering*, **6(5)**, 5763-5770.
- [14] Nguyễn Thị Huệ, (2020). Ứng dụng apatit/ TiO_2 pha tạp Nitơ để khử màu metylene xanh (MB) và xử lý benzene, toluene và xylene (BTX) trong không khí. *Tạp chí phân tích Hóa Lý và Sinh học*, **25(2)**, 203-206.
- [15] S. Dawadi, A. Gupta, M. Khatri, B. Budhathoki, G. Lamichhane, N. Parajuli, (2020). Manganese dioxide nanoparticles: synthesis, application and challenges. *Bull. Mater. Sci.*, **43**, 277.
- [16] N. Kaabi, B. Chouchene Walid Mabrouk, F. Matoussi, E. Selmane, B.H. Hmida, (2018). Electrochemical properties of a modified electrode with $\delta\text{-MnO}_2$ -based new nanocomposites. *Solid State Ionics*, **325**, 74-79.
- [17] H. C. Xiao, Y. L. Xiao, D. H. Yu, X. Zhang, (2016). Facile biphasic synthesis of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ nanocomposites for photocatalysis. *Ceramics International*, **42(16)**, 19425-19428.
- [18] H. Usui, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, (2018). $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ composite electrode enabling photoelectric conversion and energy storage as photoelectrochemical capacitor. *Materials Today Energy*, **9**, 229-234.
- [19] C-X. Lei, Q-Zh Gou, C. Li, B. Zhang, W. L. Liu, X. Huang, G-Sh. Zhang, X. Liu, L-S. Wang, D. Liang, (2018). Facile synthesis of $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ core-shell nanorods from aqueous solution and their photoelectrochemical behaviors. *Materials Chemistry and Physics*, **220**, 383 – 394.
- [20] X. Li, M. Zhang, Y. Zhang, C. Yu, W. Qi, J. Cui, Y. Wang, Y. Qin, J. Liu, X. Shu, Y. Chen, T. Xie, Y. Wu, (2018). Controlled synthesis of $\text{MnO}_2@\text{TiO}_2$ hybrid nanotube arrays with enhanced oxygen evolution reaction performance. *International journal of hydro genenergy*, **43(31)**, 14369 - 14378.
- [21] M. C. Nevárez-Martínez, M.P. Kobylański, P. Mazierski, J. Wólkiewicz, G. Trykowski, A. Malankowska, M. Kozak, P.J. Espinoza-Montero, A. Zaleska-Medynska, (2017). Self-organized $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ nanotube arrays forefficient photocatalytic degradation of toluene. *Molecules*, **22(4)**, 564.
- [22] Mai Thi Thanh Thuy, Mai Thi Xuan, Nguyen Thi Van Anh, Phan Thi Binh, (2020). Photoelectrochemical property of $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ composite synthesized by combining anodization and chemical methods, Hội nghị khoa học toàn quốc lần thứ 6: “Ăn mòn và Bảo vệ kim loại vì sự phát triển bền vững”. Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 233-240.
- [23] S.B.A. Hamid, S.J. Teh, C.W. Lai, S. Perathoner, (2017). Applied bias photon-to-current conversion efficiency of ZnO enhanced by hybridization with reduced graphene oxide. *J. Energy Chem.* **26(2)**, 302-308.
- [24] Thi Binh Phan, Thi Thanh Luong, Thi Xuan Mai, Thi Thanh Thuy Mai and Thi Tot Pham, (2016). Effect of nanostructured graphene oxide on electrochemical activity of its composite with polyaniline titanium dioxide, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, **7**, 015016.