

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA CÁC VẬT LIỆU Fe-Ti/HYDROTANXIT VÀ ỨNG DỤNG LÀM XÚC TÁC ĐỂ XỬ LÝ RHODAMIN-B TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Vũ Văn Nhung

Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Dãy vật liệu Fe-Ti/hydrotanxit là các mẫu hydrotanxit biến tính bởi Fe³⁺ và Ti⁴⁺, được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các tiền chất Al(NO₃)₃.9H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, tetraisopropyl octotitanat (TIOT) và Na₂CO₃ được sử dụng để tổng hợp mẫu. Các mẫu vật liệu tổng hợp đã được nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, đặc điểm hình thái bề mặt bởi các phương pháp phân tích vật lý hiện đại: Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh chụp hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phương pháp phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại – khả kiến (UV-Vis DRS). Hoạt tính quang xúc tác của các vật liệu tổng hợp được đánh giá thông qua khả năng phân hủy rhodamin-B trong nước. Kết quả khảo sát đã lựa chọn được mẫu vật liệu FeTiH-0,1 (M1.2) có hoạt tính cao nhất dưới ánh sáng đèn LED công suất 30 W của Công ty Cổ phần bóng điện, phích nước Rạng Đông.

Từ khóa: Hydrotanxit; hydrotanxit biến tính; đặc trưng cấu trúc; đồng kết tủa; quang xúc tác.

Ngày nhận bài: 28/02/2020; Ngày hoàn thiện: 26/3/2020; Ngày đăng: 11/5/2020

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF Fe-Ti/HYDROTALCITE MATERIALS AND USING AS PHOTOCATALYSTS FOR RHODAMINE-B DEGRADATION FROM AQUEOUS SOLUTION

Vu Van Nhung

TNU - University of Education

ABSTRACT

Sets of Fe-Ti/hydrotalcite materials are hydrotalcite samples modified by Fe³⁺ and Ti⁴⁺, synthesized by co-precipitation method. The precursors Al(NO₃)₃.9H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, tetraisopropyl octotitanate (TIOT) and Na₂CO₃ are used to synthesize the samples. Synthetic materials characterized by many modern physical analysis methods: XRD diagrams, TEM images, UV-Vis DRS spectra. Photocatalytic activity of synthetic materials was assessed through the ability to degrade rhodamine-B in water. The survey results have selected the sample of FeTiH-0.1 (M1.2) material with the highest activity under the light LED 30 W of Rang Dong company, Viet Nam.

Keywords: Hydrotalcite; Modified hydrotalcite; characterization; co-precipitation; photocatalyst.

Received: 28/02/2020; Revised: 26/3/2020; Published: 11/5/2020

1. Mở đầu

Các vật liệu hydroxit lớp kép (LDHs) đã được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây. Điều này có được là do phương pháp tổng hợp LDHs đơn giản, dễ biến tính LDHs, có thể đi từ nhiều tiền chất khác nhau: các cation kim loại hóa trị II (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , và cation kim loại hóa trị III (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...), thậm chí cation hóa trị IV (Ti^{4+} , Sn^{4+} ...) [1]. Đặc biệt là các vật liệu LDHs đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: hấp phụ, chất mang xúc tác, tổng hợp dược phẩm, tổng hợp hữu cơ, quang hóa, điện hóa, hóa dầu... [2], [3]. Các vật liệu LDHs biến tính bởi Ti^{4+} cũng được công bố và được ứng dụng để mang ibuprofen [1], phân hủy MB [4]... Đã có một số công trình công bố vật liệu Fe-Ti/hydrotanxit ứng dụng để tổng hợp polycacbonat diol (PCDLs) [5], các vật liệu HT/ TiO_2 , HT/ TiO_2/Fe , HT-DS/ TiO_2/Fe [6] được tổng hợp để nghiên cứu khả năng phân hủy MB dưới ánh sáng UV. Trong bài báo này, tác giả đã tiến hành tổng hợp các mẫu hydrotanxit biến tính đồng thời bởi Fe^{3+} và Ti^{4+} từ các tiền chất $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ và TIOT (tetra isopropyl octotitanat, Merck) với lượng Fe^{3+} và Ti^{4+} trong các mẫu là 0,025 – 0,05 và 0,05 – 0,6 (theo số mol), tương ứng. Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp được đánh giá qua kết quả khảo sát khả năng phân hủy rhodamin-B dưới ánh sáng đèn LED công suất 30 W.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

Quá trình tổng hợp vật liệu Fe-Ti/hydrotanxit và hydrotanxit (công thức giả định là $Fe_xTi_yZn_{0,7-x-y}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}.mH_2O$; $x = 0; 0,025; 0,05$; $y = 0,05 - 0,6$) được tiến hành như sau [7]: Hòa tan $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (Merck), $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (Trung Quốc), $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Trung Quốc) (theo tỉ lệ mol xác định) với 150 mL nước khử ion trong bình tam giác nút nhám 250 mL, thu được dung dịch đồng nhất. Đặt bình phản ứng trên máy khuấy từ gia nhiệt, khuấy mẫu ở nhiệt độ phòng khoảng 30 phút. Sau đó, nhỏ từ từ từng giọt TIOT vào bình phản ứng, khuấy 30 phút với tốc độ 500 vòng/phút. Tiếp theo, nhỏ từ từ từng giọt cho đến hết 25 mL Na_2CO_3 0,6M (Merck) vào bình phản ứng và khuấy 30 phút ở nhiệt độ phòng. Chuyển toàn bộ hỗn hợp vào cốc thủy tinh 400 mL và điều chỉnh pH của hỗn hợp đến pH = 9,5 bằng dung dịch NaOH 2M (Trung Quốc), thu được gel. Sau đó, khuấy gel trên máy khuấy từ 60 phút. Tiếp tục, gel được già hóa trong bình Teflon ở 120°C trong 24 h. Sau khi già hóa gel, tiến hành lọc, rửa sản phẩm bằng nước nóng (70°C) vài lần bằng nước khử ion đến pH=7. Sấy chất rắn ở 80°C trong 24h thu được các mẫu vật liệu hydrotanxit (kí hiệu là M1) và Fe-Ti/hydrotanxit (kí hiệu là M1.1 – M1.7).

Sau khi thu được các mẫu vật liệu hydrotanxit và Fe-Ti/hydrotanxit, tác giả tiến hành nung các mẫu ở 500°C trong 6 giờ, với tốc độ gia nhiệt 2°C/phút, thu được các mẫu vật liệu kí hiệu là M2 và FeTiH500-n (M2.1 – M2.7). Kết quả thu được 16 mẫu vật liệu hydrotanxit và Fe-Ti/hydrotanxit theo bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Các mẫu vật liệu tổng hợp hydrotanxit và Fe-Ti/hydrotanxit

STT	KÍ HIỆU	TỈ LỆ MOL Fe : Ti : Zn : Al : CO ₃	Giá trị d_{003} (Å)	STT	KÍ HIỆU	TỈ LỆ MOL Fe : Ti : Zn : Al : CO ₃	Giá trị d_{003} (Å)
1	M1	0 : 0 : 7,0 : 3,0 : 1,5	7,937	9	M2	0 : 0 : 7,0 : 3,0 : 1,5	7,239
2	M1.1	0,25 : 0,5 : 6,25 : 3,0 : 1,5	7,821	10	M2.1	0,25 : 0,5 : 6,25 : 3,0 : 1,5	7,612
3	M1.2	0,5 : 1,0 : 5,5 : 3,0 : 1,5	7,749	11	M2.2	0,5 : 1,0 : 5,5 : 3,0 : 1,5	7,613
4	M1.3	0,5 : 2,0 : 4,5 : 3,0 : 1,5	7,617	12	M2.3	0,5 : 2,0 : 4,5 : 3,0 : 1,5	7,608
5	M1.4	0,5 : 3,0 : 3,5 : 3,0 : 1,5	7,610	13	M2.4	0,5 : 3,0 : 3,5 : 3,0 : 1,5	7,600
6	M1.5	0,5 : 4,0 : 2,5 : 3,0 : 1,5	7,594	14	M2.5	0,5 : 4,0 : 2,5 : 3,0 : 1,5	Nd
7	M1.6	0,5 : 5,0 : 1,5 : 3,0 : 1,5	Nd	15	M2.6	0,5 : 5,0 : 1,5 : 3,0 : 1,5	Nd
8	M1.7	0,5 : 6,0 : 0,5 : 3,0 : 1,5	Nd	16	M2.7	0,5 : 6,0 : 0,5 : 3,0 : 1,5	Nd

Giá trị d_{003} : Khoảng cách giữa hai lớp bên trong; Nd: không xác định

2.2. Các phương pháp vật lý nghiên cứu đặc trưng xúc tác

Thành phần pha tinh thể được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE – Bruker) - tại khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Quang phổ UV-Vis DRS được xác định trên máy U-4100 Spectrophotometer tại Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên. Các ảnh TEM của vật liệu được đo tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương Hà Nội trên thiết bị JEM1010-JEOL.

2.3. Khảo sát hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu tổng hợp

Sử dụng 0,2 g các mẫu vật liệu tổng hợp để tiến hành hấp phụ 250 mL rhodamin-B nồng độ 10 ppm trong bóng tối 30 phút trước khi khảo sát khả năng phân hủy rhodamin-B của các vật liệu dưới ánh sáng khả kiến (ánh sáng đèn LED 30 W, Rạng Đông). Sau khi hấp phụ trong bóng tối, thêm 1,2 mL H₂O₂ 30% vào cốc thủy tinh chứa rhodamin-B, tiến hành khảo sát khả năng phân hủy rhodamin-B dưới ánh sáng đèn LED theo thời gian. Nồng độ rhodamin-B còn lại trong mẫu được xác định bằng phương pháp trắc quang UV-Vis sau khi li tâm để loại bỏ xúc tác.

2.4. Xác định nồng độ rhodamine-B trong nước (mẫu pha)

Tiến hành xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ rhodamine-B trong nước bằng phương pháp trắc quang, đo độ hấp thụ quang phân tử ở bước sóng 553 nm, nồng độ từ 1,0 – 12,5 ppm, ta được phương trình đường chuẩn có dạng $y = 0,1537x + 0,0454$, $R^2 = 0,9996$.

Sau khi li tâm để loại bỏ mẫu vật liệu, nồng độ rhodamine-B còn lại trong dung dịch được xác định bằng cách đo độ hấp thụ quang phân tử trên máy UV-Vis 1700 tại Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên và được tính toán theo phương pháp đường chuẩn.

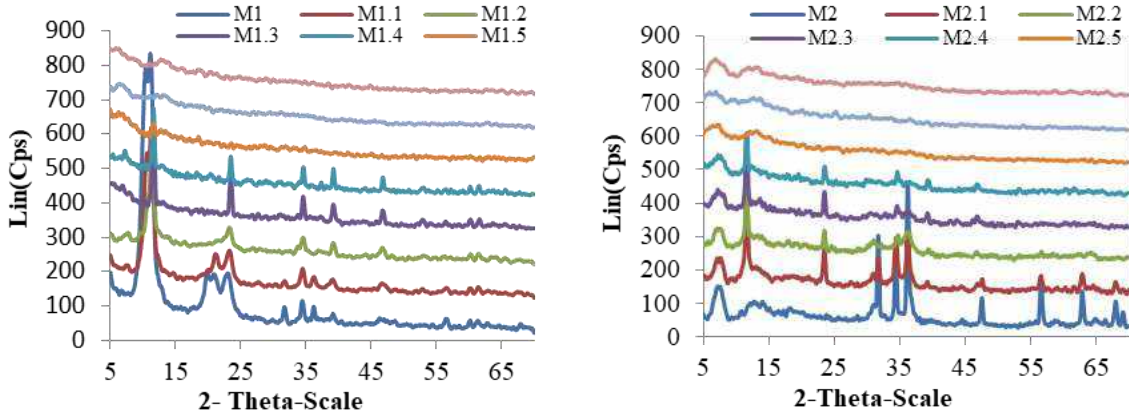
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu xúc tác

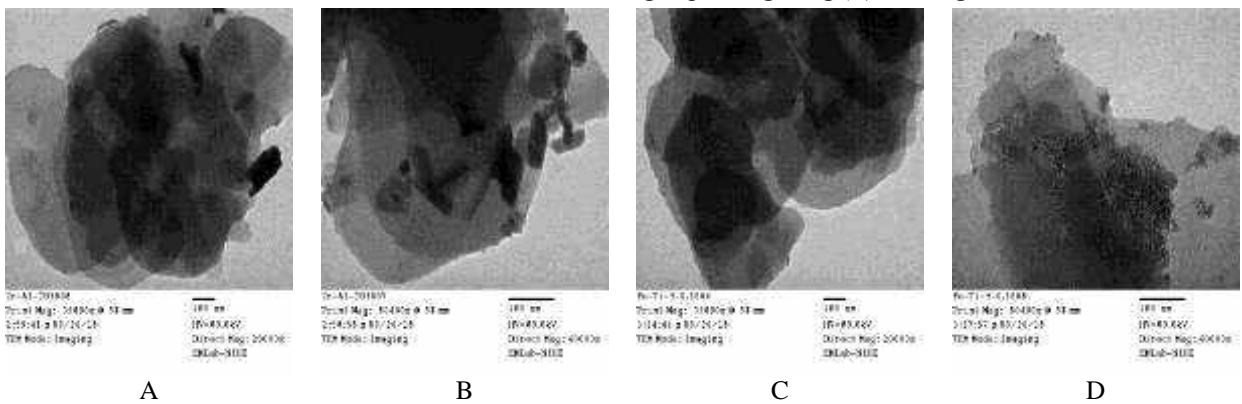
Kết quả phân tích thành phần pha, khoảng cách giữa hai lớp hydroxit kép của 16 mẫu vật

liệu được thể hiện trên hình 1 dưới đây. Các mẫu M1, M1.1, M1.2, M1.3, M1.4 (hình 1A), có các pic đặc trưng của hydroxit. Khoảng cách d_{003} giữa các lớp của hydroxit được chỉ ra trong bảng 1 phù hợp với cấu trúc của hydroxit chứa anion CO_3^{2-} ở trong lớp xen giữa. Tuy nhiên, việc cấy ghép Ti với tỉ lệ lớn (0,4; 0,5 và 0,6 mol) thu được các mẫu M1.5, M1.6, M1.7 không xuất hiện các pic đặc trưng của hydroxit. Đó là các vật liệu composit có cấu trúc vô định hình. Điều này là do Ti^{4+} không thể thay thế Zn^{2+} trong cấu trúc hydroxit khi tỉ lệ Ti^{4+} quá lớn, không đảm bảo tỉ lệ $\text{Zn}/\text{Al} = 2/1; 3/1; 4/1$ [2], [7]. Các mẫu vật liệu được nung ở 500°C cho thấy sự thay đổi cấu trúc hydroxit, do sự phân hủy của nhóm hydroxit ở nhiệt độ cao (hình 1B). Mẫu M2 chỉ xuất hiện pha tinh thể của ZnO, không xuất hiện đỉnh pic nhiễu xạ đặc trưng của hydroxit. Tuy nhiên, các mẫu vật liệu M2.1; M2.2; M2.3; M2.4 vẫn tồn tại các pic đặc trưng của vật liệu hydroxit. Ngoài ra, các mẫu được nung ở nhiệt độ cao nhưng không xuất hiện tín hiệu pic nhiễu xạ của pha TiO_2 ở góc nhiễu xạ 25,3°. Điều đó chứng tỏ rằng các oxit ZnO, Al_2O_3 , TiO_2 tồn tại ở dạng vô định hình. Như vậy, việc biến tính hydroxit bởi các tiền chất Fe^{3+} , Ti^{4+} ở tỷ lệ $\text{Fe}:\text{Ti} = 0,25 : 0,5; 0,5 : 1,0; 0,5 : 2,0; 0,5 : 3,0$ đã không làm thay đổi cấu trúc lớp kép của hydroxit.

Lựa chọn ra 2 mẫu vật liệu để chụp ảnh TEM, kết quả ảnh TEM của hai mẫu vật liệu M1 và M1.2 (hình 2) cho thấy cả hai mẫu vật liệu đại diện đều có cấu trúc dạng lớp (phiến) đặc trưng của vật liệu hydroxit. Tuy nhiên, các lớp có kích thước không đồng đều và xuất hiện những khối, thanh xen giữa hai lớp ở vật liệu hydroxit trên mẫu M1(A-B). Có thể thấy rằng, mẫu M1.2 xuất hiện tập hợp các hạt nhỏ bám phủ trên bề mặt các phiến. Đó là tập hợp các hydroxit của $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Ti}(\text{OH})_4$, có thể là trung tâm xúc tác hiệu quả cho phản ứng phân hủy rhodamin-B dưới ánh sáng khả kiến.

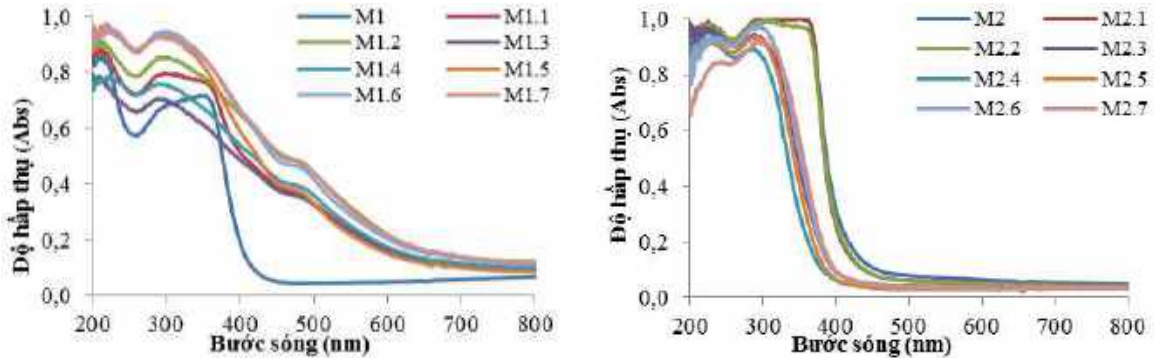


Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu tổng hợp không nung (A) và nung ở 500°C (B)



Hình 2. Ảnh TEM của hai mẫu vật liệu M1(A-B) và M1.2(C-D)

Hình 3 là kết quả phân tích phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp. Kết quả thu được cho thấy, khi tăng tỉ lệ mol Ti trong các mẫu vật liệu tổng hợp, bờ hấp thụ ánh sáng đều dịch chuyển sang vùng ánh sáng khả kiến; Sự dịch chuyển đỏ xảy ra rõ rệt đối với các mẫu vật liệu không nung M1.1 – M1.7 và bước sóng hấp thụ cực đại của chúng trong khoảng 500 – 600nm (hình 3A). Mặc dù, các mẫu vật liệu nung ở 500°C hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng > 400nm nhưng hầu hết các mẫu đều có sự dịch chuyển xanh so với mẫu M2 (dịch chuyển sang trái), điều này sẽ ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu nung (hình 3B). Kết quả nghiên cứu này cho phép dự đoán rằng các mẫu vật liệu hydrotanxit không nung biến tính bởi Fe-Ti có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến.

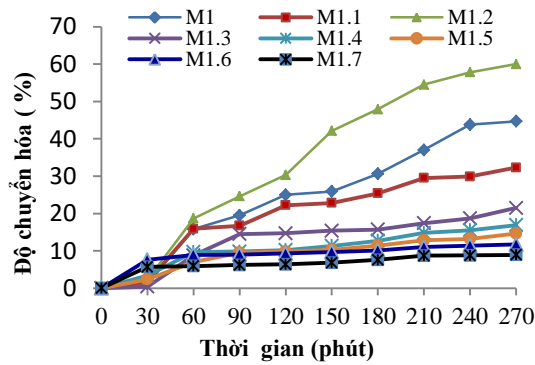


Hình 3. Phổ UV-Vis DRS của các mẫu vật liệu tổng hợp không nung (A) và nung ở 500°C (B)

3.2. Khảo sát khả năng phân hủy rhodamin-B trên các mẫu vật liệu tổng hợp

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe: Ti trong các mẫu vật liệu hydrotanxit biến tính

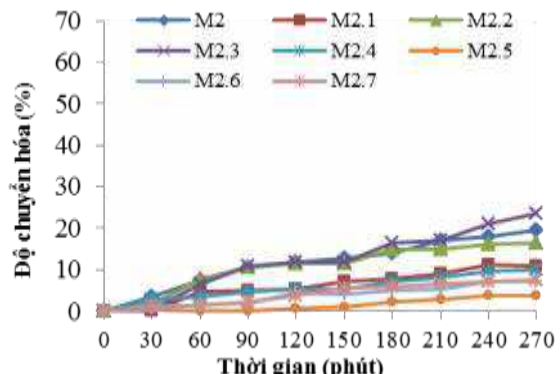
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ Fe : Ti trong các mẫu vật liệu không nung và nung được chỉ ra trong hình 4. Hiệu suất hấp phụ trong bóng tối của các mẫu vật liệu đều rất thấp (< 10%) sau 30 phút khuấy mẫu trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ. Sau 240 phút chiếu sáng dưới ánh sáng đèn LED, độ chuyển hóa rhodamin-B cao nhất trên mẫu M1.2 (Fe : Ti = 0,5 : 1,0) đạt khoảng 60%. Kết quả khảo sát bước đầu đã cho thấy: (1) các mẫu không có cấu trúc hydrotanxit đều có hoạt tính xúc tác rất thấp (độ chuyển hóa < 20% sau 240 phút chiếu sáng); (2) các mẫu vật liệu nung có hoạt tính xúc tác đều thấp hơn nhiều so với các mẫu vật liệu không nung (M1, M1.1, M1.2); (3) vai trò của cấu trúc lớp



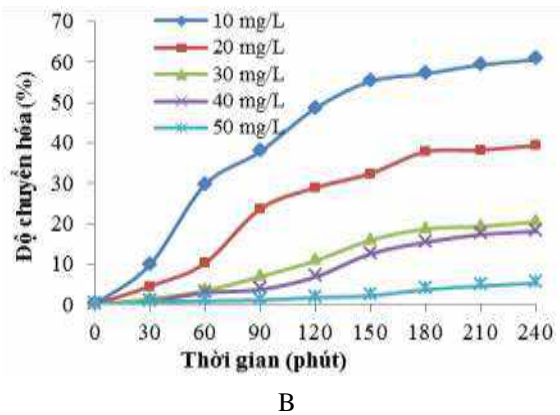
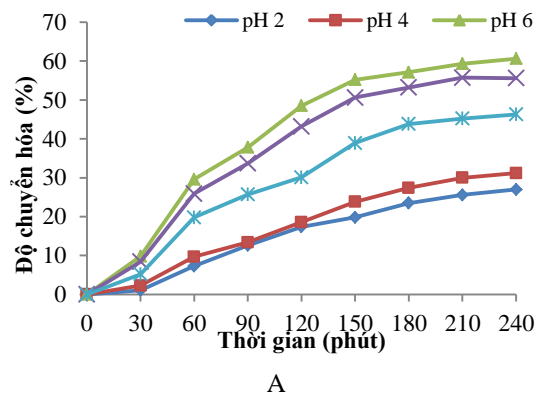
kép trong hydrotanxit và tỉ lệ tối ưu của Fe : Ti mang lên hydrotanxit. Do vậy, tác giả lựa chọn mẫu M1.2 để khảo sát ảnh hưởng của pH môi trường, nồng độ rhodamin-B và ứng dụng để xử lý nước thải làng nghề dệt chiếu cói (thôn Đồng Bằng – xã An Lễ - huyện Quỳnh Phụ - tỉnh Thái Bình).

3.2.2. Ảnh hưởng của pH môi trường và nồng độ rhodamin-B đến hoạt tính xúc tác của mẫu M1.2

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH môi trường đến hoạt tính xúc tác của vật liệu (hình 5A) cho thấy, độ chuyển hóa rhodamin-B cao nhất trong khoảng pH = 6,0 – 8,0. Điều này là do vật liệu bị phá hủy cấu trúc ở pH thấp, làm giảm tâm hoạt động xúc tác, nên hoạt tính xúc tác giảm. Tuy nhiên, tại các giá trị pH cao, độ nhớt của dung dịch tăng, làm cản trở khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu, do đó hoạt tính xúc tác giảm.



Hình 4. Độ chuyển hóa rhodamin-B trên các mẫu vật liệu không nung (A) và nung ở 500°C (B) 250 mL rhodamin-B nồng độ 10ppm, 1,2 mL H₂O₂, 0,2 g vật liệu



Hình 5. Độ chuyển hóa rhodamin-B trên các mẫu vật liệu M1.2 ở các pH khác nhau, rhodamin-B 10ppm (A) và nồng độ rhodamin-B khác nhau (B) 250 mL rhodamin-B, 1,2 mL H₂O₂, 0,2 g vật liệu

Tác giả tiến hành điều chỉnh pH của các dung dịch rhodamin-B nồng độ khảo sát (10, 20, 30, 40, 50 ppm) về pH tối ưu = 6,0, sau đó tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ rhodamin-B đến hoạt tính xúc tác của vật liệu. Kết quả thu được (hình 5B) cho thấy, nồng độ rhodamin-B ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng phân hủy chất màu của vật liệu. Độ chuyển hóa rhodamin-B cao nhất ứng với nồng độ rhodamin-B bằng 10 ppm. Điều này là do sự cạnh tranh và sự phản xạ ánh sáng gây ra bởi các phân tử rhodamin-B khi chúng ở nồng độ cao trong dung dịch.

3.2.3. Khả năng xử lý nước thải làng nghề dệt chiếu cói huyện Quỳnh Phụ - Thái Bình

Nước thải làng nghề dệt chiếu cói được tác giả lấy về có màu đỏ. Tiến hành pha loãng 5 lần, điều chỉnh pH = 6,0, sử dụng 1,2 mL H₂O₂ 30% và 0,2 g mẫu M1.2 để khảo sát khả năng phân hủy chất màu của vật liệu. Trước khi tiến hành chiếu sáng, tác giả đã thăm dò ảnh hưởng của pH môi trường đến độ dịch chuyển bước sóng hấp thụ cực đại của các chất màu có trong thành phần nước thải. Kết quả khảo sát cho thấy, pH môi trường hầu như không làm dịch chuyển phổ UV-Vis của phẩm màu, đồng thời bước sóng hấp thụ cực đại của các chất màu trong khoảng 550 – 552 nm (gần với rhodamin-B = 553nm). Tiến hành chiếu sáng, độ chuyển hóa chất màu trên mẫu M1.2 đạt khoảng 52% sau 240 phút chiếu sáng (tính theo giá trị Abs). Mặc dù hoạt tính xúc tác của các mẫu vật liệu chưa cao, song kết quả nghiên cứu cho thấy sự hợp lý giữa hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với mẫu giả và mẫu nước thải thực tế.

4. Kết luận

Các mẫu vật liệu Fe-Ti/hydrotanxit đã được tổng hợp thành công theo phương pháp đồng kết tủa. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu đã cho thấy tỉ lệ Fe:Ti mang lên hydrotanxit quyết định sự bảo tồn hay phá hủy cấu trúc lớp kép của chất mang. Với tỉ lệ Fe:Ti = 0,25:0,5, 0,5:1,0; 0,5:2,0; 0,5:3,0 khi biến tính hydrotanxit sẽ thu được các vật liệu có cấu trúc giống với hydrotanxit. Việc biến tính đã mang lại hoạt tính quang xúc tác cao cho mẫu

vật liệu M1.2 (độ chuyển hóa rhodamin-B đạt khoảng 60% sau 240 phút chiếu sáng). Các kết quả khảo sát bước đầu cho thấy pH, nồng độ rhodamin-B tối ưu tương ứng là 6,0 và 10 ppm khi tiến hành phân hủy 250 mL dung dịch rhodamin-B, sử dụng 1,2 mL H₂O₂ 30% và 0,2 g vật liệu. Ngoài ra, mẫu M1.2 cũng có khả năng phân hủy chất màu đỏ trong thành phần nước thải chiếu cói của huyện Quỳnh Phụ - Thái Bình.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn nguồn tài chính từ đề tài ĐH2017-TN04-03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1]. R. Djaballah, et al., "The use of Zn-Ti layered double hydroxide interlayer spacing property for low-loading drug and low-dose therapy. Synthesis, characterization and release kinetics study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 739, pp. 559-567, 2018.
- [2]. N. K. D. Hong, and H. N. Dung, "Study on synthesis and characterization of Mg-Al hydrotalcite catalyst system for decarboxylation reaction of coconut oil collecting hydrocarbons," *Journal of Science and Technology*, vol. 52, no. 6, pp. 755-764, 2014.
- [3]. T. Li, et al., "Review Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications," *Catalysts*, vol. 7, p. 260, 2017.
- [4]. F. Amorl et al., "High efficient photocatalytic activity of Zn-Al-Ti layered double hydroxides nanocomposite," *MATEC Web of Conferences*, vol. 149, p. 01087, 2018.
- [5]. Y. Wang, et al., "High catalytic activity over novel Mg-Fe/Ti layered double hydroxides (LDHs) for polycarbonate diols (PCDLs): synthesis, mechanism and application," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 35181-35190, 2017.
- [6]. L. D. L. Miranda et al., "Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye," *Journal of Environmental Management*, vol. 156, pp. 225-235, 2015.
- [7]. N. T. Thao, and L. T. K. Huyen, "Catalytic oxidation of styrene over Cu-doped hydrotalcites," *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, pp. 840-850, 2015.