

# Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite montmorillonite/ống nano TiO<sub>2</sub> có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm rhodamine B trong vùng UVC

Đào Thị Băng Tâm<sup>1,2,\*</sup>, Hà Thị Thu Loan<sup>1,2</sup>, Nguyễn Hữu Trương<sup>1,2</sup>, Nguyễn Trung Độ<sup>1,2</sup>, Lê Hồn Nhiên<sup>1,2</sup>, Hà Thúc Chí Nhân<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

## Liên hệ

Đào Thị Băng Tâm, Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: dtbtam@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 08-5-2022
- Ngày chấp nhận: 16-9-2022
- Ngày đăng: 30-9-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i3.1189



## Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## TÓM TẮT

Vật liệu nanocomposite MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> được tổng hợp bằng phương pháp khuấy ướn đơn giản ở nhiệt độ phòng, từ các ống nano TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2-NTs</sub>) và montmorillonite (MMT). Nanocomposite MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> sau khi tổng hợp được sử dụng làm chất xúc tác quang để phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ rhodamine B (RhB) khi được kích thích bởi nguồn sáng UVC (15 W, 254 nm). Trong đó, MMT được tinh chế từ đất sét entonite (Lâm Đồng, Việt Nam). MMT sau khi tinh chế, có mặt mạng đặc trưng (001) tại góc 2θ = 6,1°. Dung lượng hấp phụ và độ rộng khoảng sét của MMT lần lượt là 70 mg/g và 14,48 Å. Các ống nano (TiO<sub>2-NTs</sub>) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có cấu trúc đa tinh thể gồm hai pha anatase và rutile. Đường kính và chiều dài trung bình của ống TiO<sub>2</sub> lần lượt là 5 nm và 110 nm. Các kết quả phân tích về thành phần, hình thái học bề mặt, cấu trúc tinh thể, dao động liên kết và các đặc trưng hiệu suất quang xúc tác cho thấy sau khi biến tính vào MMT, TiO<sub>2-NTs</sub> đã được gắn cố định và phân bố ngẫu nhiên trên bề mặt hoặc đan xen vào trong cấu trúc dạng vảy phiến của MMT tạo thành cấu trúc dạng sét chống (illared interlayer clay (PILC)). Do MMT có đặc tính hấp phụ tốt, nên MMT đã đóng vai trò là tâm hấp phụ, đã bắt các phân tử RhB trong các lớp khoáng sét và đồng thời ngăn cản quá trình tái hợp của TiO<sub>2</sub> nhờ vào quá trình bẫy các e<sup>-</sup> quang sinh vào các vũng d còn trống của các nguyên tố kim loại có trong MMT. Khi đó, các gốc ·OH hay ·O<sup>2-</sup> được sinh ra từ phản ứng quang xúc tác TiO<sub>2</sub> đã dễ dàng phản ứng với các phân tử RhB và phân hủy chúng. Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB 10 ppm của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> là 82% khi được kích thích bởi nguồn UVC trong 210 phút.

**Từ khóa:** ống nano TiO<sub>2</sub>, xúc tác quang, monmorillonite, rhodamine B, hấp phụ

## GIỚI THIỆU

Tài nguyên nước có vai trò rất quan trọng đối với sự sống và phát triển của con người và động thực vật trên trái đất. Vì vậy, bảo vệ nguồn nước là một trong những nhiệm vụ cấp bách mà mỗi chúng ta phải thực hiện. Theo World bank, 17–20% chất thải công nghiệp này hiện nay là từ quá trình xử lý màu và dẹt nhuộm, đóng góp 72% chất thải độc hại vào nguồn nước, trong đó 30% là chất thải vĩnh viễn (Báo cáo ngành dệt may, FPT,12/2017). Chính vì vậy, nguồn nước thải không được xử lý này đã trở thành một trong những nguyên nhân lớn gây ra sự ô nhiễm nguồn nước<sup>1</sup>. Hiện nay loại thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành dệt may là thuốc nhuộm hoạt tính, có chứa nhóm azo (-N=N-) và nhóm ulfonate (-SO<sub>3</sub>-)<sup>2</sup>. Rhodamine (RhB) là một trong những thuốc nhuộm được sử dụng chủ yếu để nhuộm len, lụa và làm laser công suất màu. Ngoài ra, RhB còn được sử dụng để nhuộm tế bào trong công nghệ sinh học. Chất nhuộm này khá độc, tan nhiều

trong nước và các dung môi khác như methanol, ethanol... Các thuốc nhuộm RhB có màu sắc tươi sáng, hấp dẫn nên còn được sử dụng để nhuộm màu thực phẩm, vải sợi..., điều này có thể gây nguy hiểm đối với sức khỏe của người tiêu dùng<sup>3</sup>.

Trong những năm gần đây, việc sử dụng vật liệu bán dẫn quang xúc tác để ứng dụng trong xử lý các hợp chất hữu cơ đã đạt được những thành tựu đáng kể và thu hút nhiều sự quan tâm từ lĩnh vực nghiên cứu cơ bản đến ứng dụng do vật liệu này có khả năng tạo ra các gốc tự do có tính oxy hóa mạnh. Một số chất bán dẫn dạng nano đã được nghiên cứu sử dụng làm chất xúc tác quang như TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...<sup>4,5</sup>. Trong đó, TiO<sub>2</sub> được biết như là chất xúc tác quang tiềm năng trong lĩnh vực làm sạch môi trường vì tính trơ hóa học, tương thích sinh học, dễ sản xuất, không độc và giá thành tương đối rẻ<sup>5,6</sup>. Với những tính chất đó, TiO<sub>2</sub> gần như là chất xúc tác lý tưởng. So với cấu trúc hạt nano TiO<sub>2</sub>, nano TiO<sub>2</sub> cấu trúc ống (TiO<sub>2</sub> nanotubes – TiO<sub>2-NTs</sub>) có những

**Trích dẫn bài báo này:** Tâm D T B, Loan H T T, Trương N H, Độ N T, Nhiên L H, Nhân H T C. **Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanocomposite montmorillonite/ống nano TiO<sub>2</sub> có thể tăng cường hoạt tính quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm rhodamine B trong vùng UVC.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2260-2270.

tính chất ưu việt hơn trong lĩnh vực xúc tác quang như diện tích bề mặt ( $478 \text{ m}^2/\text{g}$ ) và thể tích mao quản lớn ( $1,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), khả năng trao đổi ion, khả năng chuyển điện tử nhanh chóng ở khoảng cách dài, khả năng hấp thụ ánh sáng cao do có tỉ lệ giữa chiều dài và đường kính ống lớn...<sup>7,8</sup>. Tuy nhiên,  $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  cũng có những hạn chế trong ứng dụng quang xúc tác như sự tái hợp dễ dàng giữa các cặp electron và lỗ trống quang sinh ( $10^{-9}$ – $10^{-12}$  giây)<sup>9</sup> làm giảm hiệu suất phân hủy, chỉ hoạt động quang xúc tác dưới nguồn ánh sáng tử ngoại gần, khó tách và tái chế sau quá trình xử lý nước... Để khắc phục những hạn chế trên các nhà khoa học đã tiến hành pha tạp, biến tính bề mặt hoặc kết hợp với các chất bán dẫn khác và đồng thời cố định chúng trên các pha nền khác nhau như khoáng sét montmorillonite (MMT), zeolit, carbon nhằm cải thiện hơn nữa hoạt tính quang xúc tác của  $\text{TiO}_2$ <sup>10-12</sup>. Vật liệu khoáng bentonite giàu MMT sẵn có từ các nguồn khoáng sản tự nhiên, giá thành thấp, đặc biệt có cấu trúc lớp thuộc họ vật liệu mao quản trung bình, diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ tốt, trao đổi cation và tính chịu nhiệt cao<sup>13-15</sup>. Việc sử dụng MMT làm pha nền cho vật liệu nanocomposite có thể tận dụng được khả năng lưu giữ tốt các tác nhân ô nhiễm cũng như tâm hoạt động xúc tác, từ đó giúp nâng cao hiệu quả xúc tác<sup>5,16,17</sup>. Do đó, bài báo này trình bày việc tổng hợp vật liệu nanocomposite MMT/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  nhằm tăng cường khả năng hấp phụ và phân hủy rhodamine B trong vùng UVC.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) (Merck) entonite, ethanol (Việt Nam) nitric acid, sodium hydroxide, sodium chloride, rhodamine B (Trung Quốc).

### Tổng hợp MMT từ bentonite

Khuấy hỗn hợp dung dịch gồm 200 g entonite và 5 L nước cất trong 24 giờ và để lắng 5 giờ. Thêm 1 g muối NaCl, khuấy cơ trong 3 giờ và để lắng 24 giờ. Sau khi lắng, thu được phần huyền phù, ly tâm 30 phút với tốc độ quay 3500 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được rửa bằng nước cất trong 4 giờ và để lắng 8 giờ. Thêm ethanol (30% so với thể tích dung dịch) vào dung dịch và khuấy 30 phút. Sau đó để lắng và bắt đầu ly tâm thu hồi MMT. Sản phẩm rắn cuối cùng sau khi ly tâm được sấy khô ở  $60^\circ\text{C}$ , nghiền mịn để thu được sản phẩm MMT tinh khiết.

### Tổng hợp $\text{TiO}_2\text{-NTs}$

Ống nano  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ ) được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt trên hệ thủy nhiệt được thiết

kế như Hình 1 với nguồn nguyên liệu ban đầu là bột  $\text{TiO}_2$  thương mại ( $\text{TiO}_2\text{-Merck}$ ), pha anatase, độ tinh khiết > 99%, có màu trắng sữa mịn.

### Tổng hợp nanocomposite MMT/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$

2,00 g MMT được phân tán trong 100 mL nước DI bằng máy khuấy từ trong thời gian 24 giờ để MMT trương nở hoàn toàn. Sau đó, cho 0,2064 g  $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  vào dung dịch huyền phù MMT khuấy từ trong 4 giờ và đánh siêu âm 1 giờ. Ly tâm thu hồi mẫu rắn với tốc độ quay 3.500 vòng/phút trong 15 phút. Sản phẩm rắn sau khi ly tâm được sấy khô ở  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ và thu được vật liệu nanocomposite MMT/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ .

### Quy trình hấp phụ và phân hủy rhodamine B

Nguồn sáng được sử dụng là đèn UVC hoạt động ở bước sóng 254 nm, công suất 15 W. Để đánh giá khả năng xử lý phẩm nhuộm RhB, các thí nghiệm được tiến hành lần lượt trong điều kiện bóng tối và khi được chiếu xạ UVC, theo quy trình sau:

- Khảo sát khả năng hấp phụ: Cho 10 mg chất xúc tác vào 100 mL dung dịch RhB nồng độ ban đầu 10 ppm ( $C_0$ ), khuấy từ trong bóng tối 240 phút, cách 30 phút lấy mẫu 1 lần, xác định lượng RhB còn lại trong dung dịch ( $C_t$ ), rồi tính lượng chất bị hấp phụ ( $q_t$ ). Dựa vào đồ thị sự phụ thuộc  $q_t$  vào thời gian, suy ra thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu.

- Khảo sát hoạt tính quang xúc tác: Lấy 10 mg chất xúc tác khuấy trong 100 mL dung dịch RhB trong bóng tối đến khi dung dịch đạt cân bằng hấp phụ. Chiếu xạ bằng đèn UVC 15 W (254 nm) (từ phút thứ 0 đến 210 phút), cách 30 phút rút 5 mL dung dịch cho vào các falcon, các mẫu được ly tâm 4.000 rpm trong 10 phút để tách vật liệu ra khỏi dung dịch thuốc nhuộm. Sử dụng phần dung dịch thu được để đo UV-Vis và tính hiệu suất phân hủy.

### Các phương pháp đánh giá

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu sản phẩm được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D2-PHASES với tia  $\text{Cu-K}\alpha$  (dùng tấm lọc Ni) có bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , điện áp gia tốc 40 kV, cường độ dòng điện 40 mA, góc quét  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ , tốc độ quét  $0,030^\circ/\text{s}$ . Kích thước hạt trung bình được tính dựa vào đỉnh đặc trưng trên giản đồ XRD theo phương trình Scherrer<sup>6</sup>. Phổ hồng ngoại (FTIR) được đo từ 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  trên máy Nicolet iS 50 (FT-IR, Thermo, USA). Ảnh TEM được chụp trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua JEM 1400 kèm bộ chụp ảnh X-Ray và phần mềm chụp ảnh 3D, của hãng JEOL-Nhật Bản. Điện áp thế 120 KV, chụp ảnh truyền qua với độ phóng đại 50–1.200.000



**Hình 1:** (a) Bình chứa mẫu (bình teflon) (b) Bình bảo vệ (bình thép không gỉ) (c) Hệ thủy nhiệt. Bột  $\text{TiO}_2$  được phân tán trong dung dịch  $\text{NaOH}$  10M, tỉ lệ mol  $\text{TiO}_2$  :  $\text{NaOH}$  là 1:30, bằng máy khuấy từ trong thời gian 4 giờ, ở  $50^\circ\text{C}$ . Huyền phù này sau đó được thủy nhiệt trong bình autoclave có lót teflon với nhiệt độ  $130^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy nhiệt được lọc rửa sạch bằng nước DI đến pH9, và ngâm trong dung dịch  $\text{HNO}_3$  2M đến pH7. Sau đó rửa lại bằng nước cất. Ly tâm thu hồi phần bột rắn và phân tán trong nước DI ( $80^\circ\text{C}$ ) trong 4 giờ để loại bỏ muối tạo thành khi sử dụng acid trung hòa dung dịch. Sau đó ly tâm thu hồi phần bột rắn và sấy  $60^\circ\text{C}$  cho tới khi khô. Sản phẩm cuối cùng được nướng trong không khí ở nhiệt độ  $400^\circ\text{C}$  trong 2 giờ với tốc độ nâng nhiệt là  $5^\circ/\text{phút}$ , thu được vật liệu  $\text{TiO}_{2-NTs}$ <sup>18</sup>.

lần. Ảnh SEM của các mẫu được đo bằng thiết bị hiển vi điện tử quét Hitachi S4800. EDX HORIBA H-7593 nhằm phát hiện các thành phần nguyên tố trong hợp chất và thông tin về tỷ số phần trăm các nguyên tố này. Cường độ đỉnh tia X tỷ lệ với phần trăm nguyên tố có mặt trong mẫu. Phổ UV-Vis được đo trên máy đo quang phổ Jasco V-670.

## KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### Thành phần, hình thái bề mặt

Hình 2a cho thấy bề mặt MMT có dạng vảy phiến (sheet) với kích thước và hình dạng khác nhau được sắp xếp theo một cách ngẫu nhiên. Thành phần hóa học của MMT gồm các nguyên tố Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, O, Si (Hình 2b). Ảnh TEM của  $\text{TiO}_{2-NTs}$  (Hình 2c) cho thấy các ống nano  $\text{TiO}_2$  sau khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có kích thước tương đối đồng đều với đường kính ống trung bình 5 nm, chiều dài ống 110 nm và hình thành theo nhiều hướng khác nhau. Quá trình thủy nhiệt  $\text{TiO}_2$  trong  $\text{NaOH}$  đã làm phá vỡ các liên kết Ti–O–Ti, các ion  $\text{Ti}^{4+}$  trao đổi với ion  $\text{Na}^+$  để hình thành dạng liên kết Ti–O–Na, còn các ion  $\text{Na}^+$  dần bị thay thế bởi các ion  $\text{H}^+$  để hình thành liên kết Ti–OH. Quá trình khử nước của của liên kết Ti–OH hình thành liên kết Ti–O–Ti hoặc liên kết hydrogen Ti–O...H–O–Ti, các liên kết Ti–O–Ti có thể kết nối với nhau tại đoạn cuối để tạo thành cấu trúc dạng ống<sup>19,20</sup>.

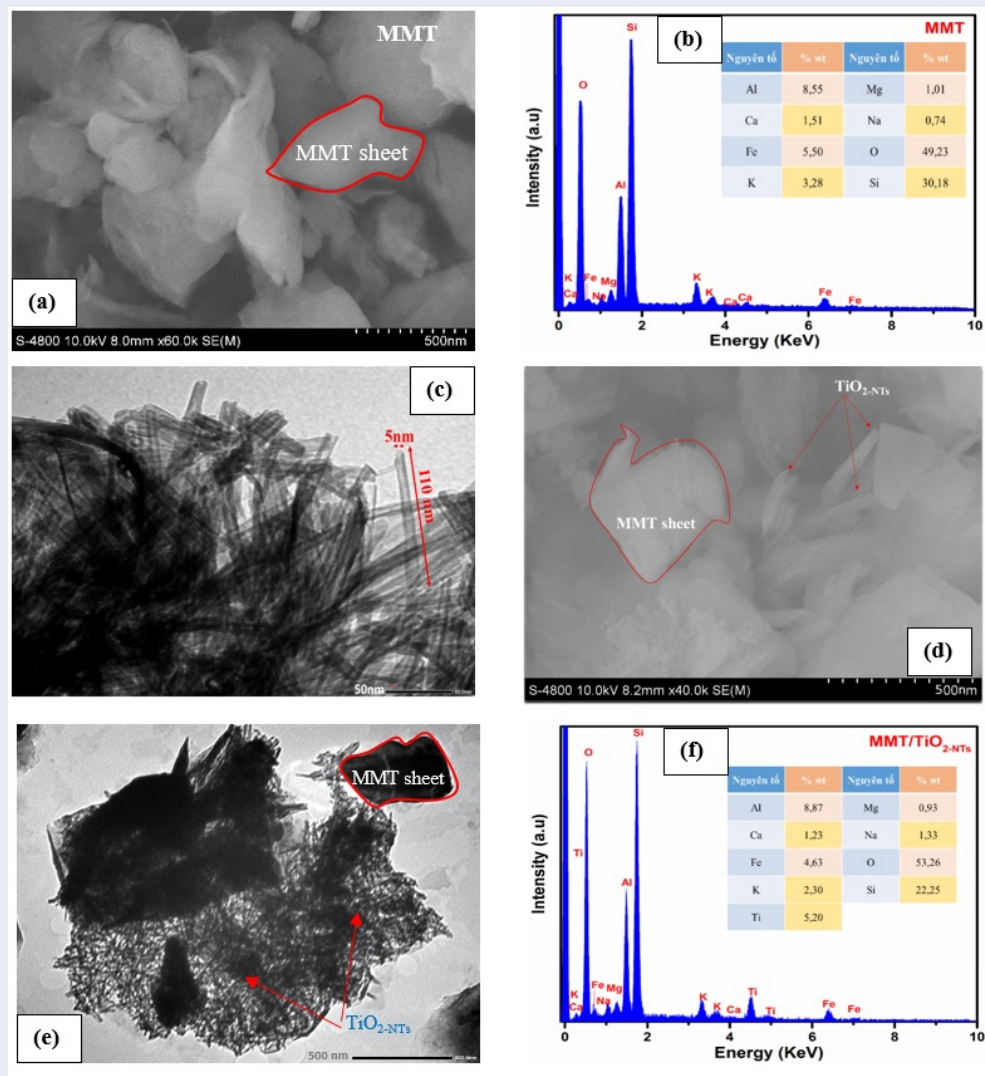
Khi biến tính  $\text{TiO}_{2-NTs}$  vào MMT, các ống nano  $\text{TiO}_2$  được phân tán xen kẽ và ngẫu nhiên vào các lớp MMT để tạo ra cấu trúc không đồng nhất, hình thái bề mặt của  $\text{MMT/TiO}_{2-NTs}$  được thể hiện như Hình 2d và Hình 2e. Kết quả EDX (Hình 2f) cho thấy thành phần hóa học của  $\text{MMT/TiO}_{2-NTs}$  ngoài các nguyên

tố của MMT (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, O, Si), còn có thêm một lượng nhỏ nguyên tố Ti (5,20 %wt), đồng thời %wt của nguyên tố O trong  $\text{MMT/TiO}_{2-NTs}$  cũng tăng so với MMT; chứng tỏ có sự tồn tại của liên kết Ti–O–Ti sau khi biến tính  $\text{TiO}_{2-NTs}$  vào MMT.

### Giải đồ nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích XRD của  $\text{TiO}_2$  anatas,  $\text{TiO}_{2-NTs}$ , MMT và  $\text{MMT/TiO}_{2-NTs}$  được thể hiện ở Hình 3. Các hạt nano  $\text{TiO}_2$  ban đầu có pha kết tinh chủ yếu là anatase gồm các đỉnh nhiễu xạ  $2\theta$  ở  $25,3^\circ$ ;  $37,9^\circ$ ;  $47,8^\circ$ ;  $54,3^\circ$ ;  $55^\circ$  và  $62,7^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211) và (204) với đỉnh đặc trưng A(101). Đây là cấu trúc có hoạt tính quang xúc tác cao nhất của  $\text{TiO}_2$ <sup>10</sup>. Các ống nano  $\text{TiO}_2$  sau khi được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có độ kết tinh thấp, ngoài các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với pha anatase còn có pha rutile và các tạp chất như  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  và  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , điều này cho thấy trong quá trình thủy nhiệt các phản ứng hóa học xảy ra không hoàn toàn<sup>9,21</sup>.

MMT có các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 6,1$ ;  $19,91$ ;  $20,91$ ;  $26,67$ ;  $29,42$ ;  $34,91$ ;  $62,1^\circ$ ; với mặt mạng đặc trưng (001) tại  $6,1^\circ$ ,  $d_{(001)} = 14,48 \text{ \AA}$ , kích thước hạt trung bình là  $1,17 \text{ nm}$ <sup>3,7</sup>. Sau khi biến tính, đỉnh đặc trưng (001) của MMT tại góc  $2\theta=6,1^\circ$  đã dịch sang vị trí góc  $2\theta=9,2^\circ$ , làm độ rộng khoảng sét giảm [ $d_{(001)}_{\text{MMT/TiO}_{2-NTs}}=9,06 \text{ \AA}$ ]. Ngoài ra, trong  $\text{MMT/TiO}_{2-NTs}$  cũng tồn tại một ít pha rutile và tạp chất  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Do đường kính của  $\text{TiO}_{2-NT}$  là 5 nm, lớn hơn rất nhiều so với khoảng sét, nên các ống  $\text{TiO}_{2-NTs}$  khó chui vào nằm trong khoảng sét mà ưu tiên bao quanh các phiến sét MMT và tạo thành cấu trúc dạng sét chống (illared interlayer clay, PILC). Các lớp sét chống này chèn lên các lớp MMT là



**Hình 2:** Ảnh SEM của MMT (a); EDX của MMT (b); Ảnh TEM của TiO<sub>2-NTs</sub> (c); Ảnh SEM của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> (d); Ảnh TEM của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> (e) và EDX của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> (f).

nguyên nhân làm cho độ rộng khoảng sét của MMT giảm từ 14,48 Angstrom xuống còn 9,06 Å. Kết quả này phù hợp với các công bố<sup>22-24</sup>.

### Phổ hồng ngoại (FTIR)

Hình 4 cho thấy TiO<sub>2</sub> và TiO<sub>2-NTs</sub> đều có dao động đặc trưng ở số sóng 430 cm<sup>-1</sup> và 460 cm<sup>-1</sup> tương ứng với liên kết Ti-O<sup>5,16</sup>. Ngoài ra, TiO<sub>2-NTs</sub> còn có thêm các peak ở 740 cm<sup>-1</sup> và 908 cm<sup>-1</sup> cũng đặc trưng cho Ti-O<sup>10</sup>. Tại 1641 cm<sup>-1</sup> và tại 3390 cm<sup>-1</sup> các nhóm -OH trên bề mặt TiO<sub>2-NTs</sub><sup>5,10,16</sup>.

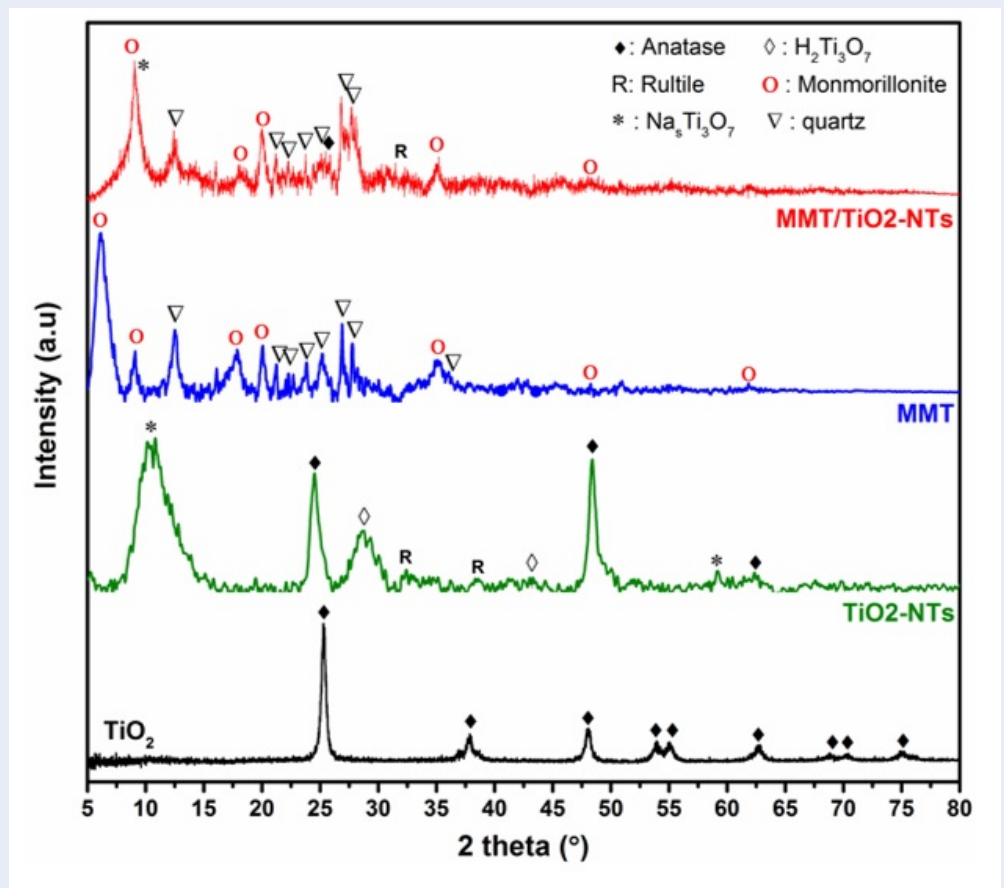
Đối với MMT, tại 462 cm<sup>-1</sup>, 524 cm<sup>-1</sup>, 789 cm<sup>-1</sup>, 987 cm<sup>-1</sup>, 1640 cm<sup>-1</sup>, 3388 cm<sup>-1</sup> và 3621 cm<sup>-1</sup> lần lượt đặc trưng cho các liên kết Si-O-Si<sup>6</sup>; Al-O-Si<sup>16</sup>; Al-O-Si-O; H-O-H, -OH<sup>5,16</sup>.

Do hàm lượng TiO<sub>2-NTs</sub> biến tính vào MMT có khối lượng ít hơn nhiều so với MMT ( $m_{MMT} : m_{TiO_2-NTs} = 1 : 10$ ) nên MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> phần lớn tồn tại các dao động đặc trưng của MMT. Trong đó, vùng dao động từ 462-686 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sự hấp thụ của Ti-O-Ti<sup>5</sup> và 1634 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho liên kết Ti-O<sup>5</sup>. Do không tìm thấy liên kết giữa Si-Ti nên có thể kết luận rằng liên kết trong MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> là tương tác vật lý<sup>5</sup>.

### Khảo sát khả năng hấp phụ rhodamine B

Hình 5 cho thấy khả năng hấp phụ RhB của TiO<sub>2-NTs</sub> rất thấp (H% < 10%, q < 10 mg/g). Sau khi biến tính, hiệu suất và dung lượng hấp phụ của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub>



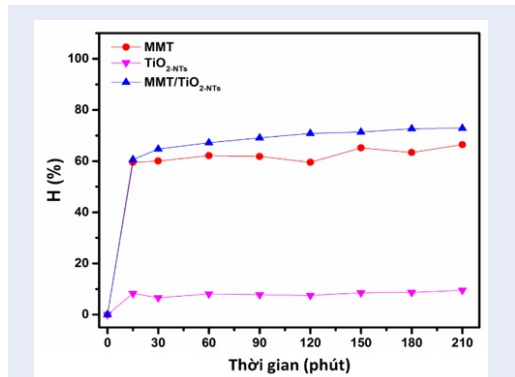


Hình 3: Giải đồ XRD của  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NT}_s$ , MMT và  $\text{MMT}/\text{TiO}_2\text{-NT}_s$

tăng lần lượt là 10% và 10 mg/g so với MMT. Điều này cho thấy  $\text{TiO}_2$  với cấu trúc dạng ống nano đã tác động đến cấu trúc dạng khoang của MMT và làm tăng cường khả năng hấp phụ. Thời gian cân bằng hấp phụ của  $\text{TiO}_2\text{-NT}_s$ , MMT và  $\text{MMT}/\text{TiO}_2\text{-NT}_s$  lần lượt là 60 phút, 15 phút và 60 phút (Hình 6).

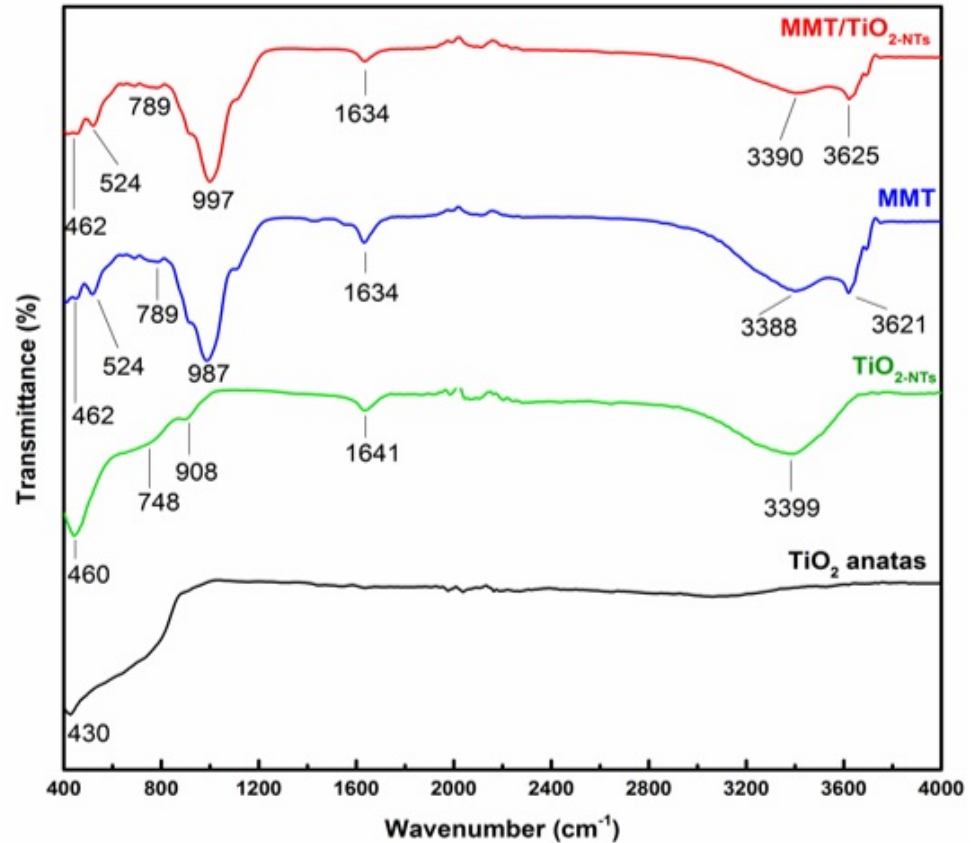
### Khảo sát khả năng quang xúc tác phân hủy RhB

Hình 7a cho thấy nếu không sử dụng chất xúc tác, thì năng lượng UVC không đủ để phân hủy RhB ( $H\%_{UVC} < 10\%$ ). Do MMT chỉ có đặc tính hấp phụ, nên sau 60 phút đầu cân bằng-giải hấp, hiệu suất gần như không thay đổi khi chiếu UVC. Các ống  $\text{TiO}_2\text{-NT}_s$  có hiệu suất quang xúc tác của khoảng 42%. Sau khi được biến tính vào MMT,  $\text{TiO}_2\text{-NT}_s$  tạo thành các sét chống trong nanocomposite. Cấu trúc PILC là vật liệu rắn siêu xốp, có cấu trúc và tính chất độc đáo, được hình thành bởi các polycation kim loại chèn vào giữa các lớp của khoáng sét trương nở, đặc biệt là smectite. Bằng cách chống đỡ các lớp silicate, các oxide kim loại

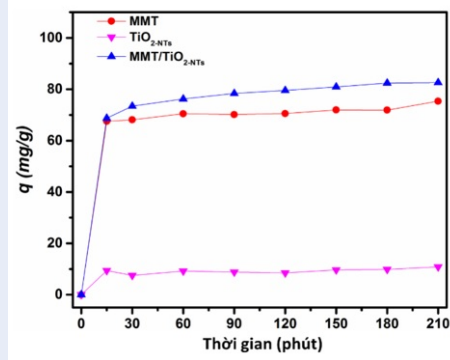


Hình 5: Hiệu suất hấp phụ RhB

có tính năng như cột chống giữa các lớp, tạo ra các mao quản xốp kích cỡ meso và micro. Các polycation kim loại chèn giữa các lớp làm tăng khoảng cách cơ bản và diện tích bề mặt riêng của đất sét tự nhiên<sup>25-27</sup>. Vì vậy, sau khi được biến tính vào MMT,  $\text{TiO}_2\text{-NT}_s$



Hình 4: Phổ FT-IR của: hạt nano TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-NTs, MMT tinh, MMT/TiO<sub>2</sub>-NTs



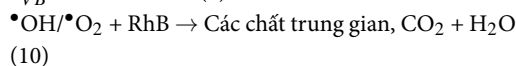
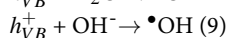
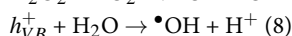
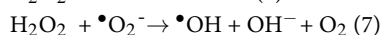
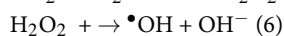
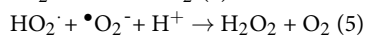
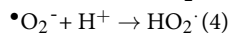
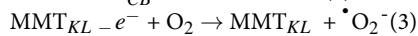
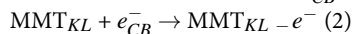
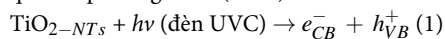
Hình 6: Dung lượng hấp phụ RhB

làm tăng mật độ lỗ xốp của MMT và làm tăng cường khả năng hấp phụ của MMT. Từ đó làm tăng khả năng lưu giữ các chất ô nhiễm hữu cơ cũng như các tâm hoạt động xúc tác trên bề mặt hay trong các khoang sét, dẫn tới hiệu quả xúc tác cao hơn so với MMT và

TiO<sub>2</sub>-NTs<sup>28-30</sup> ( $H\%_{MMT/TiO_2-NTs} = 82\%$ ). Sự mất màu của phẩm nhuộm RhB sau quá trình phân hủy quang xúc tác được thể hiện như Hình 7b. Ban đầu dung dịch RhB 10 ppm có màu hồng đậm, theo thời gian, màu sắc nhạt dần và gần như rất nhạt ở cuối chu trình phân hủy. So với các chất quang xúc tác khác dựa trên TiO<sub>2</sub>-NTs trong công bố trước đây<sup>31-35</sup> ở Bảng 1, nghiên cứu này cho thấy hiệu quả đáng kể trong việc phân hủy Rh từ MMT/TiO<sub>2</sub>-NTs. Cũng ở Bảng 1, khi so sánh với các công bố khác có chất xúc quang dựa trên MMT, nhưng MMT không phải là pha nền trong composite<sup>3,36,37</sup> thì quá trình quang xúc tác phải cần sử dụng một lượng chất xúc tác hay công suất nguồn kích thích lớn thì mới có thể đạt hiệu suất phân hủy RhB như mong muốn. Như vậy, MMT/TiO<sub>2</sub>-NTs có pha nền là MMT không những tận dụng được khả năng hấp phụ của MMT làm tâm hấp phụ các phân tử thuốc nhuộm hay còn gọi là tâm xúc tác, mà còn ngăn cản quá trình tái hợp của cặp  $e^- - h^+$  quang sinh trong TiO<sub>2</sub>-NTs, giúp tăng cường sản sinh ra các gốc  $\bullet O^{2-}$ ,  $\bullet OH$  và nhanh chóng tiếp

cận các phân tử RhB tại các tâm xúc tác, từ đó làm tăng hiệu quả phân hủy RhB so với các công bố trước đây.

Khi thay đổi nồng độ ban đầu [RhB] từ 3–20 ppm, khả năng phân hủy quang xúc tác của MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> được thể hiện như Hình 8a. Kết quả cho thấy khi [RhB] càng tăng, khả năng quang xúc tác phân hủy càng giảm. Điều này được giải thích là do khi nồng độ [RhB] ban đầu tăng đã làm giảm độ dài đường đi của photon khi đi vào dung dịch thuốc nhuộm, từ đó giảm việc sản sinh các gốc OH•. Hơn nữa, việc hấp phụ các phân tử RhB trên bề mặt MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> khiến TiO<sub>2-NTs</sub> bị các phân tử thuốc nhuộm che chắn, khó tiếp cận với năng lượng photon. Điều này làm giảm sự hấp thụ photon của chất xúc tác và do đó hiệu quả loại bỏ thuốc nhuộm giảm<sup>19,20,36</sup>. Sự khác biệt về biến đổi màu sắc dung dịch RhB 3 ppm và 20 ppm sau 210 phút chiếu xạ được thể hiện lần lượt như Hình 8b và Hình 8c. Quá trình mất màu này được giải thích như sau: khi được kích thích bởi nguồn UV-C, các ống nano TiO<sub>2</sub> trên bề mặt MMT thực hiện chức năng quang xúc tác. Ban đầu, các cặp lỗ trống–electron (e<sup>-</sup>–h<sup>+</sup>) quang sinh được tạo ra dưới tác dụng của tia UV-C. Các electron mang điện tích âm được kích thích vượt qua vùng cấm (E<sub>g</sub>) và nhảy lên vùng dẫn (CB), để lại các lỗ trống mang điện tích dương ở vùng hóa trị (VB). Với sự hiện diện của khoáng sét MMT, các điện tử được tạo thành đã chuyển đến các vân đạo d trống của các kim loại trong cấu trúc của MMT<sup>36</sup>. Quá trình chuyển điện tử này có thể tạo điều kiện cho cặp e<sup>-</sup>–h<sup>+</sup> không bị tái hợp. Sau đó, các điện tử bị giam giữ trong MMT có thể phản ứng với O<sub>2</sub> trên bề mặt chất xúc tác quang để tạo ra các gốc tự do, thí dụ như •O<sub>2</sub><sup>-</sup>, •OH và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Đồng thời, các lỗ trống mang điện tích dương ở vùng hóa trị đã phản ứng với H<sub>2</sub>O để tạo ra •OH. Tất cả các gốc tự do được tạo ra được xem là tác nhân chính để làm mất màu thuốc nhuộm hữu cơ<sup>7,8,12</sup>. Quá trình tạo cặp e<sup>-</sup>–h<sup>+</sup> quang sinh, vai trò giá mang điện tử của MMT được thể hiện qua các phương trình (1–10)<sup>3</sup>.



## KẾT LUẬN

MMT được tinh sạch từ khoáng entonite có độ rộng khoảng 14,5 Å và chỉ có đặc tính hấp phụ ( $q_{MMT} = 70$  mg/g). TiO<sub>2-NTs</sub> được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với đường kính ống trung bình là 5 nm, chiều dài ống 110 nm và được định hướng ngẫu nhiên. Nanocomposite MMT/TiO<sub>2-NTs</sub> được tổng hợp bằng phương pháp khuấy ướt đơn giản với các ống TiO<sub>2-NTs</sub> được gắn trên bề mặt và đan xen vào cấu trúc dạng vảy phiến của MMT tạo thành cấu trúc dạng sét chống. Trong đó, MMT đóng vai trò là giá mang điện tử, hạn chế sự tái hợp của cặp e<sup>-</sup>–h<sup>+</sup> quang sinh. Kết quả cũng cho thấy bằng cách biến tính MMT không những có thể làm tăng cường khả năng hấp phụ của MMT ( $q_{MMT/TiO_2-NTs} = 80$  mg/g), mà còn tăng cường hiệu quả quang xúc tác TiO<sub>2-NTs</sub> ([RhB] = 10ppm, H%<sub>MMT/TiO\_2-NTs</sub> = 82%).

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ Đề tài mã số 562-2022-18-01.

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

MMT: Montmorillonite

NTs: nanotube

RhB: Rhodamine B

TQ: Trung Quốc

## XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Chúng tôi cam kết không có bất kỳ xung đột lợi ích nào giữa các thành viên trong nhóm nghiên cứu

## ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Đào Thị Băng Tâm: Thực nghiệm, thống kê, tổng hợp số liệu các phép đo và biên soạn bản thảo.

Hà Thị Thu Loan: Thực nghiệm, đo mẫu.

Nguyễn Hữu Trương: Đo mẫu, phân tích kết quả.

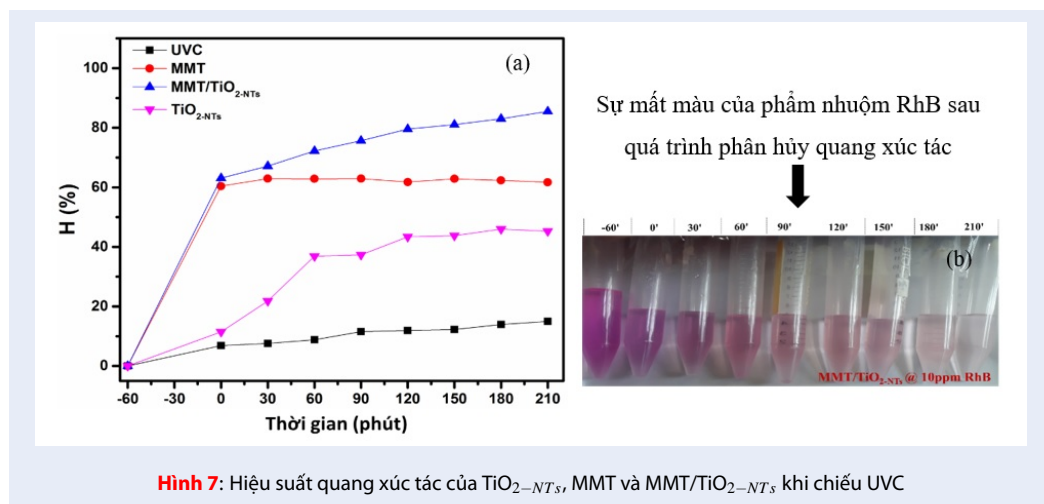
Nguyễn Trung Độ: Hỗ trợ kĩ thuật.

Lê Hồn Nhiên: Hỗ trợ kĩ thuật.

Hà Thúc Chí Nhân: Định hướng, tư vấn hướng nghiên cứu và chỉnh sửa bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

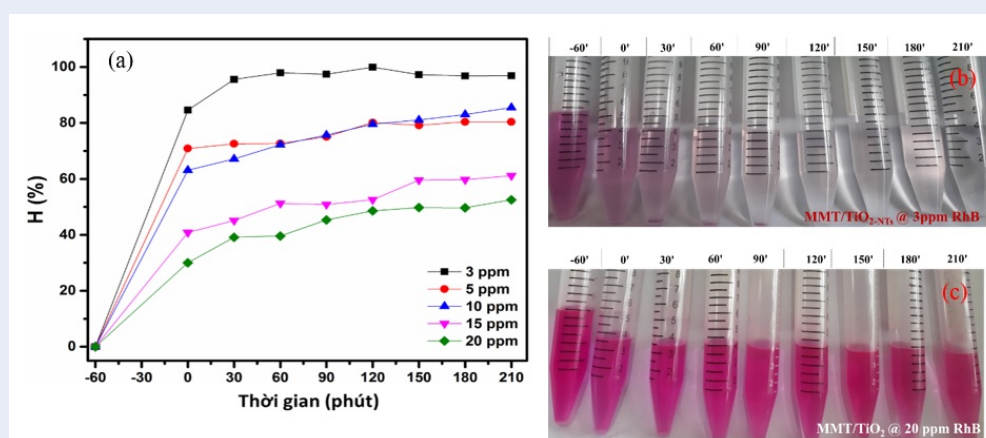
- Sani HA, Ahmad MB, Hussein MZ, Ibrahim NA, Musa A, Saleh TA. Nanocomposite of ZnO with montmorillonite for removal of lead and copper ions from aqueous solutions. Process Saf Environ Prot. 2017;109:97-105; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.024>.
- Khataee A, Darvishi Cheshmeh R, Soltani, Y. Hanifehpour, M. Safarpour, H. Gholipour Ranjbar, S. W. Joo. Synthesis and characterization of dDysprosium-dDoped ZnO nNanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014; 53; 1924-1932; Available from: <https://doi.org/10.1021/ie402743u>.



**Bảng 1:** Hiệu suất quang xúc tác phân hủy RhB của chất xúc tác quang dựa trên  $\text{TiO}_2\text{-NTs}$  so với các nghiên cứu từ 2017 đến nay

Chất xúc tác quang	Nồng độ RhB (mg/L)	Nguồn sáng và công suất (W)	Hàm lượng chất xúc tác (mg)	Hiệu suất (%)	Thời gian phân hủy (phút)	Tài liệu tham khảo
MMT/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$	10	Đèn UVC (15 W)	10	82,0	210	Nghiên cứu này
B-Co/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$	10	UV	15	95,5	600	31
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-NTs}$	10	Đèn Xe (300W)	-	77	120	32
Pd-MnO <sub>2</sub> nanoparticles/ $\text{TiO}_2\text{-NTs}$	5	Đèn Xe (35W)	-	61	120	33
10%MWCNT/TNT	50	HPMV lamp	50	89	60	34
Poly aniline/Graphene oxide/ $\text{TiO}_2$	5	Nguồn sáng khả kiến (- W)	50	90	90	35
$\text{TiO}_2/\text{MMT}$	10	Đèn Xe (500W)	150	90	120	36
$\text{SnO}_2/\text{MMT}$	20	Đầu dò siêu âm (68W) Ultrasonic probe	500	95	120	37
ZnO/MMT	10	UVC (10W)	10	60	300	3





**Hình 8:** Hiệu suất phân hủy RhB của MMT/TiO<sub>2</sub>-NTs với các [RhB] khác nhau khi chiếu UVC (a). Sự mất màu theo thời gian của RhB 3ppm (b) và 20 ppm (c).

- Pannak P, Songsasen A, Foytong W, Kidkhunthod P, Sirisaksoontorn W. Homogeneous distribution of nanosized ZnO in montmorillonite clay sheets for the photocatalytic enhancement in degradation of rhodamine b. *Res Chem Intermed.* 2018;44(11):6861-75; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3526-6>.
- Mishra A, Sharma M, Mehta A, Basu S. Microwave treated bentonite clay based TiO<sub>2</sub> composites: an efficient photocatalyst for rapid degradation of methylene blue. *J Nanosci Nanotechnol.* 2017;17(2):1149-55; PMID: 29676881. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12674>.
- Hassani A, Khataee A, Karaca S, Karaca C, Peyman G. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite. *Ultrason Sonochem.* 2016;4177(16)30339-X:S1350; PMID: 27720593. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.027>.
- Xu L, Tang CQ, Qian J, Huang ZB. Theoretical and experimental study on the electronic structure and optical absorption properties of P-doped TiO<sub>2</sub>. *Appl Surf Sci.* 2010;256(9):2668-71; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.046>.
- Niu X, Sun L, Zhang X, Sun Y, Wang J. Fabrication and antibacterial properties of cefuroxime-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2020;104(7):2947-55; PMID: 32055911. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10446-w>.
- Casu A, Lamberti A, Stassi S, Falqui A. Crystallization of TiO<sub>2</sub> nanotubes by in situ Heating TEM. *Nanomaterials (Basel).* 2018;8(1):40; PMID: 29342894. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano8010040>.
- Wong CL, Tan YN, Mohamed AR. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *J Environ Manage.* 2011;92(7):1669-80; PMID: 21450395. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.006>.
- Hassani A, Khataee A, Karaca S, Fathinia M. Heterogeneous photocatalytic ozonation of ciprofloxacin using TiO<sub>2</sub>/MMT nanocomposite: artificial neural network approach. *RSC Adv.* 2016;6(90):87569-83; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA19191F>.
- Yin J, Guo H, Liu Y, Kong Y. Effect of MMT content on structure of polyimide/(TiO<sub>2</sub>+MMT) nanocomposite films. *Cox's Bazar, Bangladesh. The 9th International Forum on Strategic Technology (IFOST),* October 21-23; 2014; Corpus ID: 24094785; PMID: 24901165. Available from: <https://doi.org/10.1109/IFOST.2014.6991167>.
- Mishra A, Sharma M, Mehta A, Basu S. Microwave Treated bentonite clay Based TiO<sub>2</sub> Composites: an efficient photocatalyst for rapid degradation of methylene blue. *J Nanosci Nanotechnol.* 2017;17(2):1149-55; PMID: 29676881. Available from: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.12674>.
- Wang H, Wang HL, Jiang WF, Li ZQJ. Photocatalytic degradation of 2, 4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO<sub>2</sub> composite in aqueous solution under solar irradiation. *Water Res.* 2009;43(1):204-10; PMID: 18976788. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.003>.
- Weber Ch, Kauffhold S. Hamaker functions for kaolinite and montmorillonite. *Colloids Interface Sci Commun.* 2021;43:100442; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100442>.
- Cox M, Rus-Romero JR, Sheriff TS. The application of montmorillonite clay-impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution: Part I. The preparation of clays impregnated with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for the removal of copper(II). *Chem Eng J.* 2001;84(2):107-13; Available from: [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00195-4).
- Jin J, Xiao T, Tan Y, Zheng J, Liu R, Qian G et al. Effects of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite nanocomposites on the properties of asphalt with exhaust catalytic capacity. *J Cleaner Prod.* 2018;205:339-49; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.251>.
- Ayoubi-Feiz B, Aber S, Khataee A, Alipour EJ. Electrosorption and photocatalytic one-stage combined process using a new type of nanosized TiO<sub>2</sub>/activated charcoal plate electrode. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2014;21(14):8555-64; PMID: 24728571. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2777-z>.
- Lê thị ngọc tú, VũThịHạnh Thu. Nghiên cứu quy trình và đánh giá tính năng quang xúc tác của vật liệu Nano TiO<sub>2</sub> bằng axit terephthalic và methylene blue. *Tạp Chí Khoa Học và Công Nghệ.* 2014;52(5):599-608;.
- Szczepanik B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: a review. *Appl Clay Sci.* 2017;141:227-39; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.029>.
- Miao Shiding, Liu Z, Han Buxing, Zhang J, Yu X, Du J et al. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *J Mater Chem.* 2006;16(6):579-84; Available from: <https://doi.org/10.1039/B511426H>.
- Farghali AA, Zaki AH, Khedr MH. Hydrothermally synthesized TiO<sub>2</sub> nanotubes and nanosheets for photocatalytic degradation of color yellow sunset. *Int J Adv Res.* 2014;2(7):285-29;.

22. Li Y, Liu JR, Jia SY, Guo JW, Zhuo J, Na P. TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. *Chem Eng J.* 2012;191:66-74; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.058>.
23. Yang S, Liang G, Gu A, Mao H. Synthesis of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by an intra-gallery templating method. *Mater Res Bull.* 2013;48(10):3948-54; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.019>.
24. S. E, G. A, Das DBG, Arthanareeswarana Diganta B. Das. Embedding low-cost 1D and 2D iron pillared nanoclay to enhance the stability of polyethersulfone membranes for the removal of bisphenol A from water. *Sep Purif Technol.* 2021;266:118560; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118560>.
25. Kurian M, Kavitha S. A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. *IOSR JAC (IOSR-JAC)*. International Conference on Emerging Trends in Engineering & Management; 2016. P. 47-54;.
26. Vicente MA, Gil A, Bergaya F. Pillared clays and clay minerals. *Dev Clay Sci.* 2013. Chapter 10.5;5:523-57; Available from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00017-1>.
27. Cardona Y, Węgrzyn A, Miśkowiec P, Korili SA, Gil A. Catalytic photodegradation of organic compounds using TiO<sub>2</sub>/pillared clays synthesized using a nonconventional aluminum source. *Chem Eng J.* 2022;446(2):136908; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136908>.
28. Cui L, Hui KN, Hui KS, Lee SK, Zhou W, Wan ZP et al. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Mater Lett.* 2012;75:175-8; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.004>.
29. Khataee A, Kiranşan M, Karaca S, Arefi-Oskoui S. Preparation and characterization of ZnO/MMT nanocomposite for photocatalytic ozonation of a disperse dye. *Turk J Chem.* 2016;40:546-64; Available from: <https://doi.org/10.3906/kim-1507-77>.
30. Kiranşan M, Khataee A, Karaca S, Sheydaei M. Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized ZnO nanoparticles on montmorillonite. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2015;140:465-73; PMID: 25638428. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.100>.
31. Kiziltas H. Fabrication and characterization of photoelectrode B-Co/TiO<sub>2</sub> nanotubes for effective photoelectrochemical degradation of rhodamine b. *Opt Mater.* 2022;123:111926; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111926>.
32. Xiao C, Tan Z, Wang C, Yang X, Zhang G, Pan Huangeng. Fabrication of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays hybrids with homogeneously developed nanostructure for photocatalytic degradation of rhodamine b. *Mater Res Bull.* 2018;106:197-203; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.022>.
33. Thabit M, Liu H, Zhang J, Wang B. Pd-MnO<sub>2</sub> nanoparticles/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (NTAs) photo-electrodes photocatalytic properties and their ability of degrading rhodamine b under visible light. *J Environ Sci (China)*. 2017;60:53-60; PMID: 29031446. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.042>.
34. Natarajan TS, Lee JY, Bajaj HC, Jo W-K, Tayade RJ. Synthesis of multiwall carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic decomposition efficiency. *Catal Today.* 2017;282(1):13-23; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.018>.
35. Ma J, Dai J, Duan Y, Zhang J, Qiang L, Xue Juanqin. Fabrication of PANI-TiO<sub>2</sub>/rGO hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. *Renew Energy.* 2020;156:1008-18; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.104>.
36. E T, Xiao X, Yang S. A new synthesizing method of TiO<sub>2</sub> with montmorillonite: effective photoelectron transfer to degrade rhodamine b. *Sep Purif Technol.* 2021;258:118070; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118070>.
37. Fatimah I, Nurillahi R, Sahroni I, Fadillah G, Nugroho BH, Kamari A et al. Sonocatalytic degradation of rhodamine B using tin oxide/ montmorillonite. *J Water Process Eng.* 2020;37:101418; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101418>.

# Montmorillonite/TiO<sub>2</sub> nanotubes could enhance the photocatalytic activity of rhodamine B degradation in the UVC region

Tam Thi Bang Dao<sup>1,2,\*</sup>, Loan Thi Thu Ha<sup>1,2</sup>, Truong Huu Nguyen<sup>1,2</sup>, Do Trung Nguyen<sup>1,2</sup>, Nhien Hon Le<sup>1,2</sup>, Chi Nhan Ha Thuc<sup>1,2</sup>



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

<sup>1</sup>Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Ho Chi Minh city, Vietnam

<sup>2</sup>Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

## Correspondence

**Tam Thi Bang Dao**, Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Ho Chi Minh city, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: dtbtam@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 08-5-2022
- Accepted: 16-9-2022
- Published: 30-9-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i3.1189



## Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



## ABSTRACT

MMT/TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub> nanocomposite materials were prepared by a simple wet agitation method at room temperature from TiO<sub>2</sub> nanotubes and montmorillonite (MMT). The synthesized MMT/TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub> samples were used as a catalyst for the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) under a UVC light source (15 W, 254 nm). MMT was purified from entonite clay (Lam Dong, Vietnam). MMT after purification possessed a characteristic lattice surface (001) at an angle of  $2\theta = 6.1^\circ$ . The adsorption capacity and the basal spacing of MMT were 70 mg/g and 14.48 Å, respectively. The TiO<sub>2</sub> nanotubes (TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub>) were synthesized by the hydrothermal method. TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub> possessed a polycrystalline structure consisting of two phases, anatase and rutile. The average diameter and the length of the TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub> were 5 nm and 110 nm, respectively. The results on the composition, surface morphology, crystal structure, bonding vibration and photocatalytic efficiency characteristics showed that after modification into MMT, TiO<sub>2</sub>-NT<sub>s</sub> were immobilized and randomly distributed on the surface or incorporated in the clay sheets of MMT to form a pillared interlayer clay (PILC) structure. Because MMT possessed good adsorption properties, MMT would act as an adsorption center to capture RhB molecules in clay layers. MMT also prevented the recombination of TiO<sub>2</sub> by trapping the photogenerated e<sup>-</sup> into the vacant *d* orbitals of the metallic elements present in the MMT. Then, the •OH or •O<sup>2-</sup> radicals generated from the TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction would easily react with the RhB molecules and decomposed them. The photocatalytic efficiency of 10 ppm RhB degradation of MMT/TiO<sub>2</sub>-NTs was 82% when excited by a UVC source for 210 min.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotubes, photocatalytic, monmorillonite, rhodamine B, absorption

**Cite this article :** Dao T T B, Ha L T T, Nguyen T H, Nguyen D T, Le N H, Thuc C N H. Montmorillonite/TiO<sub>2</sub> nanotubes could enhance the photocatalytic activity of rhodamine B degradation in the UVC re-gion. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(3):2260-2270.