

Tổng hợp vật liệu lai hóa giữa nano tinh thể cellulose và ZnO có hoạt tính quang xúc tác cao bằng quy trình một giai đoạn và thân thiện môi trường

Vũ Năng An^{1,2,*}, Trần Mai Anh^{1,2}, Nguyễn Tuyết Nghi^{1,2}, Lâm Ngọc Mỹ Duyên^{1,2}, Lê Phạm Nam Phong^{1,2}, Hà Thúc Chí Nhân^{1,2}, Lê Văn Hiếu^{1,2}



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

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu lai hóa giữa nano tinh thể cellulose và ZnO (ZnO/CNC), ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác phân hủy methylene blue (MB), đã được chế tạo thông qua quy trình có chi phí thấp và thân thiện với môi trường. CNC được tổng hợp bằng cách thủy phân cellulose, được cô lập từ bẹ lá dừa nước Việt Nam, trong hỗn hợp citric acid và hydrochloric acid. CNC thu được có các nhóm carboxyl, đóng vai trò làm tác nhân ổn định và giá mang cho ZnO gắn kết trên bề mặt. Cấu trúc tinh thể và hóa học, hình thái, độ bền nhiệt và khả năng quang xúc tác của vật liệu lai hóa được phân tích bằng các phương pháp FT-IR, XRD, FE-SEM, BET, EDX, TGA, DRS và phản ứng phân hủy MB. Kết hợp phân tích phổ FT-IR, giản đồ XRD và ảnh FE-SEM chứng minh được các hạt ZnO có kích thước khoảng 50 nm được tạo thành trên bề mặt CNC. Kết quả TGA cho thấy khi có sự gắn kết ZnO lên bề mặt, vật liệu có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn so với CNC. ZnO/CNC có khả năng hấp thụ ánh sáng cực tím và có diện tích bề mặt hiệu dụng (S_{BET}) cao, được xác định nhờ phổ DRS và phương pháp đo BET. Vật liệu lai hóa ZnO/CNC có hoạt tính quang xúc tác cao hơn ZnO thuần. Khả năng phân hủy MB thu được là 95% sau 150 phút.

Từ khoá: độ bền nhiệt, kẽm oxide, nano tinh thể cellulose, phản ứng quang xúc tác, vật liệu lai hóa

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Vũ Năng An, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

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

Email: vnana@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 26-6-2020
- Ngày chấp nhận: 25-5-2021
- Ngày đăng: 04-6-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.924



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.



MỞ ĐẦU

Các hạt ZnO kích thước nanomet (ZnO NPs) đã được công bố là có tính chất quang điện tử đáng chú ý, hoạt tính xúc tác cao, hoạt tính sinh học và đặc tính kháng khuẩn mạnh đối với nhiều mầm bệnh¹. Năng lượng vùng cấm của ZnO là 3,3 eV xấp xỉ với TiO₂ (3,2 eV đối với pha anatase) nên ZnO có các đặc tính quang học và quang xúc tác đáng chú ý. Do đó, ZnO cũng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực không những trong thiết bị quang học, thiết bị phát hiện tia cực tím, cảm biến khí, pin mặt trời và trong diode tia cực tím laser²⁻⁴ mà cả trong ngành y tế và được phẩm để phân phối thuốc và sản xuất mỹ phẩm. Mặt khác, một trong những điều thu hút sự phát triển của ZnO gần đây là ứng dụng của vật liệu này trong xử lý nước thải nhờ vào khả năng phân hủy các chất ô nhiễm bao gồm thuốc nhuộm hữu cơ trong nước và cũng để loại bỏ kim loại nặng trong quá trình lọc nước thải⁵⁻⁷. Tuy nhiên, hạt nano ZnO có xu hướng kết tụ lại do diện tích bề mặt lớn và năng lượng bề mặt cao. Khả năng xúc tác của các NPs có liên quan trực tiếp với diện tích bề mặt của xúc tác nên chính quá trình tụ tập này sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác. Để khắc phục nhược điểm trên các nhà khoa học đang rất quan tâm đến

việc tổng hợp ZnO NPs trên nền một vật liệu khác, đóng vai trò là giá mang giúp cải thiện sự phân tán ZnO NPs ở cấp độ nanomet.

Cellulose là một trong những polymer sinh học có nguồn gốc tự nhiên phong phú nhất, được sử dụng rộng rãi làm pha gia cường cho pha nền là nhựa nhiệt dẻo trong lĩnh vực chế tạo vật liệu composite⁸⁻¹². Các tinh thể nano cellulose (CNC) được điều chế bằng cách thủy phân cellulose trong môi trường axit thường có dạng hình que cứng, hàm lượng tinh thể cao với đường kính thay đổi từ 1-100 nm, tùy thuộc vào nguồn sinh khối¹³. CNC được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng như gia cường vật liệu polymer composite, thực phẩm, mỹ phẩm...^{14,15} nhờ vào độ kết tinh cao, có khả năng phân hủy sinh học và nhiều tính chất đặc biệt khác như: độ tinh thấp, tỷ trọng thấp¹⁶ và độ bền cơ học cao, gắn với độ bền cơ học lý thuyết của cellulose¹⁷, tính sẵn có và khả năng tái tạo¹⁸.

Mặc dù nghiên cứu về vật liệu nanocomposite dựa trên cellulose đang tiếp tục phát triển, có rất ít công bố về việc tổng hợp ZnO NPs trên chất nền cellulose. Những nghiên cứu đã được báo cáo đa số đòi hỏi các phương pháp tổng hợp phức tạp và quy trình

Trích dẫn bài báo này: An V N, Anh T M, Nghi N T, Duyên L N M, Phong L P N, Nhân H T C, Hiếu L V. Tổng hợp vật liệu lai hóa giữa nano tinh thể cellulose và ZnO có hoạt tính quang xúc tác cao bằng quy trình một giai đoạn và thân thiện môi trường. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1303-1315.

thực nghiệm tốn nhiều thời gian, không hiệu quả cho ứng dụng công nghiệp. Thí dụ, Ul-Islam và các cộng sự¹⁹ đã tổng hợp các sợi nano ZnO/CNC bằng cách sử dụng cellulose vi khuẩn tái sinh (RBC) bằng phương pháp thực nghiệm ba giai đoạn. Vật liệu thu được cho thấy đặc tính kháng khuẩn hiệu quả và nhiệt độ phân hủy tăng nhẹ 5–10°C so với RBC. Gần đây, một phương pháp tổng hợp hai bước cho vật liệu nano ZnO/CNC đã được công bố. Bước đầu tiên là tổng hợp CNC bằng cách thủy phân với hydrochloric acid và tiếp theo là hình thành các hạt nano ZnO trên bề mặt của CNC bằng phương pháp kết tủa. Kết quả này cho thấy các tương tác tương đối yếu giữa các hạt nano CNC và ZnO do tương tác tĩnh điện yếu giữa các nhóm hydroxyl trên bề mặt của CNC và Zn²⁺²⁰. Vật liệu lai hóa ZnO/CNC đạt được hoạt tính kháng khuẩn mạnh hơn các ion CNC. Trong nghiên cứu này, ZnO NPs được tổng hợp trên giá mang CNC bằng kỹ thuật tổng hợp “xanh” một bước đơn giản ở 80°C, chỉ sử dụng dung môi nước và đặc biệt là nguồn nano tinh thể cellulose sử dụng được chúng tôi cô lập từ bẹ lá dừa nước (NFT), một loại phụ phẩm nông nghiệp dồi dào tại Việt Nam. Vật liệu ZnO/CNC đã cải thiện được khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác so với ZnO NPs thuần. Phương pháp này không những góp phần xử lý ô nhiễm các nguồn nước thải hiệu quả mà còn thuận lợi về mặt kinh tế.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Nguồn nguyên liệu bẹ lá dừa nước được thu gom từ khu vực vùng ngập mặn, tỉnh Tiền Giang, Việt Nam. Bẹ dừa nước sau khi thu gom về, được chẻ thành từng đoạn nhỏ dài 25-30 cm, dày khoảng 1 cm. Tiếp đến loại bỏ phần vỏ của mẫu và cán trên máy cán hai trục. Sản phẩm được phơi khô, tách ra thành sợi và xay nhuyễn thành bột. Bột mịn sau đó được sàng lọc bằng cách rây qua lưới inox có kích thước ô lưới là 0,95 mm để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. Zinc nitrate hexahydrate [Zn(NO₃)₂.6H₂O, 98%], formic acid (HCOOH, 90%), hydroperoxide (H₂O₂, 30%), Sodium hydroxide (NaOH, 96%), citric acid (C₆H₈O₇, 99%) và hydrochloric acid (HCl, 37%) đều là hóa chất thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Phẩm nhuộm methylene blue (C₁₆H₁₈N₃ClS) cũng là hóa chất thương mại của Trung Quốc. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR): các mẫu trước khi phân tích FT-IR được nghiền mịn và sấy 24

giờ ở 80°C. Sau đó một lượng nhỏ mẫu (~2–3 mg) được ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Phổ FT-IR được phân tích trong vùng số sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹ với độ phân giải là 4 cm⁻¹ trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức). Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu bột khô trong nghiên cứu này được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD được đo trên máy D2 PHARSER (Bruker, Đức), với góc 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút. Hình thái bề mặt của các vật liệu được phân tích bằng ảnh FE-SEM trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10kV. Hàm lượng nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ EDX, sử dụng hệ Emax Energy kết hợp trên thiết bị S-4800. Diện tích bề mặt của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ -giải hấp phụ nitrogen trên máy Nova 1000e analyzer (Quantachrome Instruments). Phương pháp phân tích nhiệt – khối lượng (TGA) được sử dụng để đánh giá tính chất nhiệt của vật liệu. Giản đồ TGA được phân tích trên máy TGA Q500, mẫu được quét từ 30°C đến 700°C trong môi trường khí nitrogen, tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis, đo trên máy quang phổ Perkin-Elmer Lambda 850, được sử dụng để tính giá trị năng lượng vùng cấm (Eg) của vật liệu. Phổ UV-Vis được đo bằng máy UV-Vis V-670_Jasco trong vùng bước sóng từ 200-800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

Cô lập cellulose từ bẹ lá dừa nước và thủy phân tạo CNC

Cellulose được cô lập từ nguyên liệu thô NFT bằng phương pháp xử lý hóa học theo như nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi^{21,22}. Đầu tiên, 100 g bột NFT được khuấy đều trong 1000 mL nước cất ở 100°C trong 2 giờ để loại bỏ tạp chất và các chất hữu cơ hòa tan trong nước. Quá trình này được tiến hành hai lần, sau đó lọc sản phẩm và sấy khô ở 70°C trong 8 giờ. Tiếp đến, 20 g chất rắn đã xử lý được phân tán vào 200 mL dung dịch HCOOH 90% và hỗn hợp được khuấy hoàn lưu ở 100°C trong 2 giờ. Mục đích của quá trình này là để phá vỡ các liên kết β-O-4 của hemicellulose cũng như hòa tan các tạp chất còn sót lại. Kết thúc phản ứng, chất rắn được lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước ấm và sấy khô. Mẫu sau khi xử lý acid, tiếp tục được khuấy trong dung dịch peroxyformic acid_PFA (hỗn hợp của formic acid, hydroperoxide và nước với tỷ lệ khối lượng tương ứng là 90:4:6%) ở 80°C với tốc độ khuấy 200 vòng/phút bằng máy khuấy đũa IKA RW 20 digital trong 2 giờ. Tỷ lệ giữa khối lượng mẫu rắn và thể tích PFA là 1:15 (g/mL). Huyền phù sau đó được lọc, rửa bằng formic acid (80%) và

rửa lại nhiều lần bằng nước cất. Hình thái của sản phẩm thu được sau quá trình này có dạng sợi mịn. Nhằm loại bỏ hoàn toàn lignin và hemicellulose, sợi lại được tiếp tục tẩy trắng bằng cách khuấy trộn ở tốc độ 200 vòng/phút trong dung dịch NaOH và H₂O₂ bằng máy khuấy đĩa IKA RW 20 digital. Ở giai đoạn này, dung dịch NaOH 1 M được nhỏ giọt vào huyền phù của sợi với nước cất (3%) cho đến khi pH = 11. Sau đó dung dịch H₂O₂ được thêm vào (khối lượng chiếm 40% khối lượng sợi), hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong 1 giờ. Cuối cùng sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước và sấy khô. Quá trình tẩy trắng này được lặp lại hai lần cho đến khi màu sắc của sợi trở nên trắng. Sản phẩm thu được sau bước xử lý này được sấy khô trong không khí 48 giờ, đây chính là cellulose đã được cô lập từ bẹ lá dừa nước. Cuối cùng, cellulose được thủy phân trong hỗn hợp citric acid và hydrochloric acid. Quy trình cụ thể được thực hiện như sau: 8 g cellulose được thêm vào 400 mL dung dịch hỗn hợp acid 90% C₆H₈O₇/10% HCl (400 mL, C₆H₈O₇ 3M và HCl 6M). Huyền phù được khuấy cơ liên tục bằng máy khuấy đĩa IKA RW 20 digital tại tốc độ 300 vòng/phút ở 80°C trong 6 giờ. Hết thời gian, huyền phù được làm lạnh nhanh đến nhiệt độ phòng, sau đó sản phẩm phản ứng được cô lập và rửa lại nhiều lần với nước khử ion bằng cách ly tâm ở tốc độ 5.000 vòng/phút trong 20 phút. Các mẫu sau ly tâm được sấy khô trong tủ sấy ở 80°C cho đến khi khô, thu được CNC dạng bột.

Điều chế ZnO/CNC bằng phương pháp kết tủa dung dịch

Trong nghiên cứu này ZnO/CNC được chế tạo bằng cách xử lý nhiệt hợp chất trung gian Zn(OH)₂/CNC, được hình thành bằng phương pháp kết tủa hóa học. Ban đầu Zn²⁺ được cố định trên bề mặt CNC nhờ tương tác tĩnh điện với các nhóm carboxyl của CNC. Tiếp đến, trong môi trường kiềm Zn²⁺ được chuyển thành Zn(OH)₂ và cuối cùng dưới tác động của nhiệt độ, các phân tử Zn(OH)₂ để hydrat hóa tạo thành ZnO/CNC. Vật liệu ZnO/CNC được điều chế bằng cách phân tán CNC vào dung dịch Zn(NO₃)₂.6H₂O (0,1 mol/L) với tỷ lệ khối lượng giữa Zn(NO₃)₂.6H₂O và CNC là 1:1. Giá trị pH của hỗn hợp được điều chỉnh thành 7 bằng cách thêm vào dung dịch NaOH (0,5 mol/L). Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt đến 80°C và dung dịch NaOH 0,1M được thêm vào từ từ từng giọt để kết tủa hoàn toàn Zn²⁺ thành Zn(OH)₂. Hỗn hợp này sau đó được ly tâm (5.000 vòng/phút trong 20 phút) và rửa nhiều lần bằng nước khử ion để loại bỏ hết muối kềm còn dư. Cuối cùng, sản phẩm dạng bột nhão được ủ nhiệt ở 120°C trong 1 giờ để biến đổi Zn(OH)₂ thành ZnO.

Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của các mẫu được nghiên cứu thông qua quá trình phân hủy thuốc nhuộm methylene blue (MB). 40 mg bột ZnO/CNC được phân tán vào 50 mL dung dịch MB (10,0 × 10⁻⁵M). Để xác định trạng thái cân bằng hấp phụ, huyền phù được khuấy trong bóng tối trong 60 phút với tốc độ 200 vòng/phút. Sự hấp phụ bão hòa thu được sau 15 phút. Sau đó huyền phù được chiếu liên tục bằng đèn UVC (15 W Osram Germicidal, λ = 234nm) để kích hoạt quá trình quang xúc tác. Khoảng cách từ đèn đến bề mặt dung dịch là 15 cm. Tại các khoảng thời gian nhất định (30 phút), một lượng dung dịch (~ 3 mL) đã được lấy ra để đo độ hấp thụ trên máy quang phổ UV-Vis (model V-670, Jasco, Nhật Bản). Hàm lượng MB còn lại trong dung dịch được xác định nhờ độ hấp thụ trong khoảng bước sóng 500-800 nm trên phổ UV-Vis. Khả năng xử lý MB của vật liệu được tính theo phương trình (1):

$$\text{Khả năng xử lý} = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó C₀ là nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm MB và C_t là nồng độ tại thời gian t.

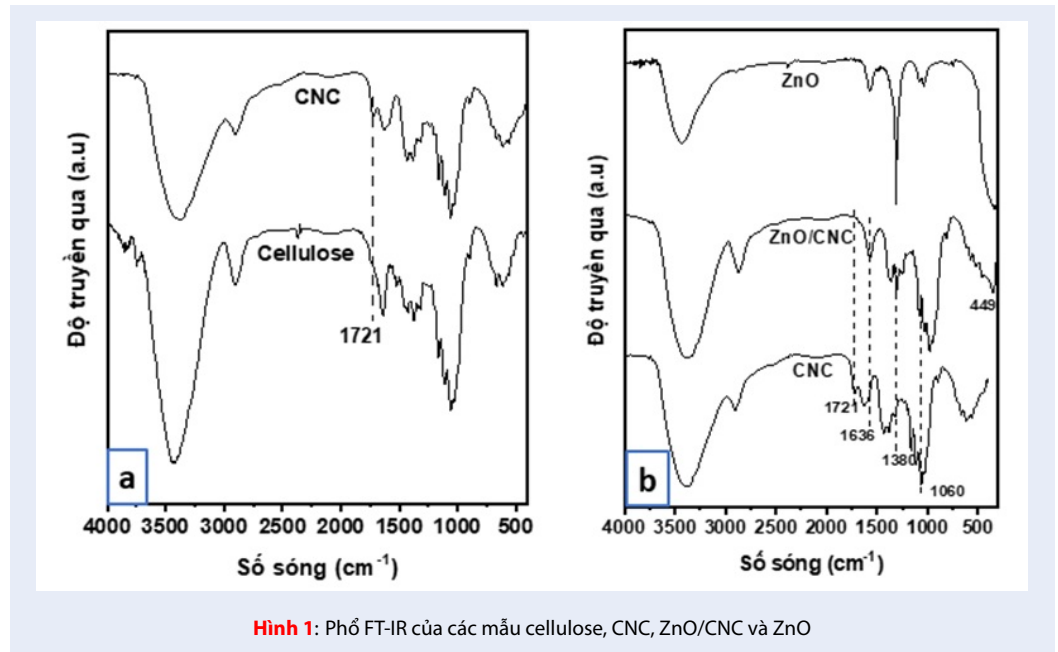
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc, hình thái và diện tích bề mặt của CNC và ZnO/CNC

Cấu trúc

Cấu trúc hóa học của CNC và ZnO/CNC được phân tích bằng phổ FT-IR với kết quả được hiển thị trên Hình 1. Mẫu CNC thu được sau khi thủy phân bằng hỗn hợp citric acid và HCl xuất hiện tín hiệu tại 1721 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của liên kết C=O trong thành phần citric acid. Điều này là do trong quá trình thủy phân ngoài việc loại bỏ vùng vô định hình trong cellulose, HCl còn góp phần hình thành phản ứng ester hóa giữa citric acid với nhóm OH của cellulose²³. Cơ chế phản ứng xảy ra được thể hiện như trên Hình 2. Ngoài mũi hấp thụ tại 1721 cm⁻¹, phổ FT-IR của CNC có các mũi hấp thụ tương tự cellulose (Hình 1a) nhưng có cường độ thấp hơn. Nguyên nhân là do trong CNC, các nhóm định chức nằm trong cấu trúc kết tinh cứng chắc, điều này làm giảm khả năng dao động của liên kết khi được hấp thụ bức xạ IR.

Đối với ZnO/CNC, sự tồn tại của CNC được xác định thông qua các mũi hấp thụ tại 3375 và 1380 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động kéo giãn và dao động uốn cong của các nhóm hydroxyl. Các mũi hấp thụ ở khoảng 1630 và 1060 cm⁻¹ là dao động của nhóm OH của các phân tử nước hấp phụ trên mẫu và dao động kéo giãn C-O-C trong vòng pyranose và glucose trên mạch chính của CNC.



Hình 1: Phổ FT-IR của các mẫu cellulose, CNC, ZnO/CNC và ZnO

So với CNC, phổ FT-IR của ZnO/CNC (Hình 1b) xuất hiện một mũi hấp thụ mới ở 449 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Zn-O và mũi hấp thụ đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C=O tại 1721 cm^{-1} gần như biến mất. Điều này là do tương tác mạnh giữa các nguyên tử oxy của các nhóm carboxyl trên bề mặt CNC với ZnO. Như vậy phổ FT-IR một lần nữa đã xác định quá trình tổng hợp bằng phương pháp kết tủa đã tạo ra ZnO gắn trên giá mang CNC thông qua tương tác tĩnh điện của các nhóm COOH trên bề mặt CNC và ZnO.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của cellulose được tách chiết từ NFT, CNC, ZnO và ZnO/CNC được hiển thị trong Hình 3. Cấu trúc đơn tà của cellulose được xác định thông qua các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng tinh thể (101), (002) và (040) được quan sát thấy tại các giá trị 2θ lần lượt ở $16,1^\circ$; $22,6^\circ$ và $34,8^\circ$. Kết quả này kết hợp với dữ liệu XRD chuẩn (ID COD 4114994)²⁴ cho thấy cellulose tồn tại ở dạng thù hình là cellulose I²⁵. Cellulose có cấu trúc bao gồm hai vùng sắp xếp xen kẽ nhau, vùng kết tinh có cấu trúc trật tự, cứng chắc và vùng vô định hình có cấu trúc lỏng lẻo. Quá trình thủy phân tạo CNC bằng hỗn hợp $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ và HCl không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của cellulose, mà chỉ giúp cắt bỏ các vùng vô định hình và giữ lại các vùng kết tinh. Do đó, hàm lượng tinh thể CrI²⁶, được tính theo công thức Segal theo phương trình (2) của mẫu CNC sau thủy phân là 84,5% cao hơn so với cellulose là 78,9%.

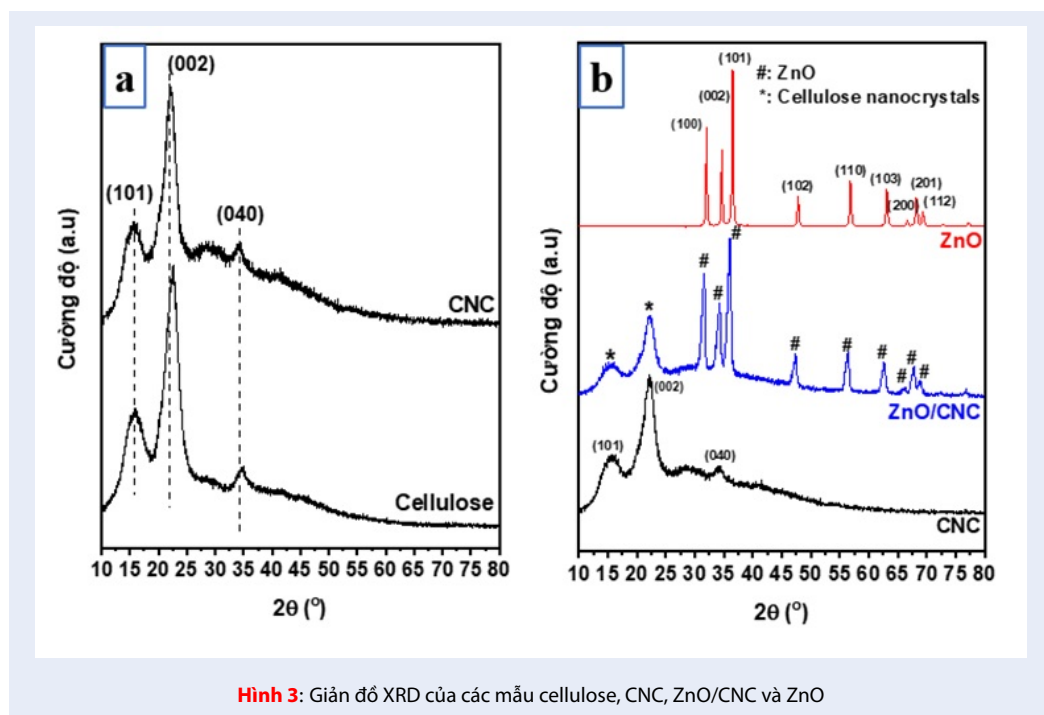
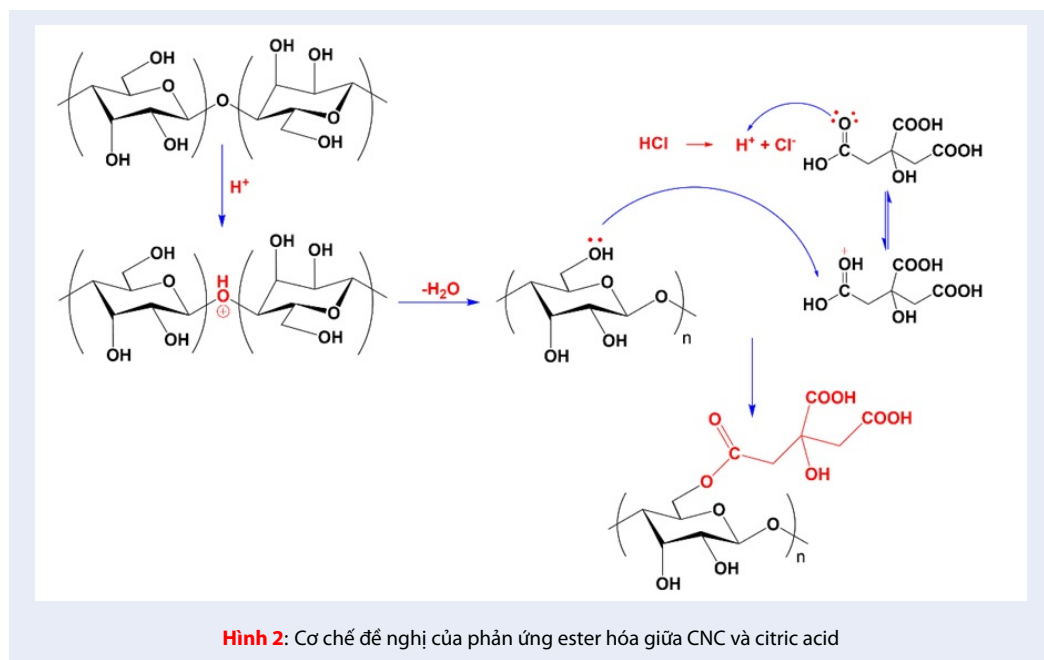
$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó I_{002} là cường độ nhiễu xạ cực đại của đỉnh đặc trưng (002) ở khoảng $22-23^\circ$ và I_{am} là cường độ nhiễu xạ của cellulose vô định hình, được xác định là vùng trung giữa các đỉnh (101) và (002).

Giản đồ XRD của ZnO với các đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao cho thấy ZnO được tổng hợp có cấu trúc tinh thể tốt. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (201) và (112) của ZnO được quan sát thấy lần lượt ở $2\theta = 31,8^\circ$; $34,6^\circ$; $36,3^\circ$; $47,6^\circ$; $56,6^\circ$; $62,9^\circ$; $66,4^\circ$; $68,1^\circ$ và $69,1^\circ$. Kết quả này tương tự với các kết quả đã được công bố trước đây^{6,7} và phù hợp với mạng tinh thể lục giác wurtzite của ZnO. Giản đồ XRD của ZnO/CNC hiển thị hai cấu trúc pha tương ứng với cellulose (*) và ZnO (#) như được chỉ ra trong Hình 3b, cho thấy ZnO đã được tổng hợp thành công trên CNC. Ngoài ra, kết quả cũng chỉ ra rằng sự hiện diện của tinh thể ZnO không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của cellulose. Kích thước tinh thể trung bình (D) của cellulose, ZnO và ZnO trong cấu trúc ZnO/CNC được tính toán từ dữ liệu XRD bằng công thức Debye-Scherrer theo phương trình (3):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Trong đó D là kích thước tinh thể, λ là bước sóng của bức xạ tia X ($1,5406\text{ \AA}$), β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và θ là góc nhiễu xạ Bragg đo bằng radian. Trong nghiên cứu này, ba đỉnh nhiễu xạ mạnh nhất ((100), (002) và (101)) đã được chọn để tính kích thước trung bình của các tinh thể ZnO.



Các tham số mạng (a, b và c) và khoảng cách giữa các mặt mạng (d) cũng như chỉ số Miller (h, k và l) của ZnO và ZnO trong cấu trúc ZnO/CNC được tính theo phương trình (4). Các giá trị trên giúp xác định ảnh hưởng của pha nền CNC lên cấu trúc của ZnO.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Các tham số cấu trúc mạng được tính toán trong Bảng 1. Theo kết quả cho thấy, so với ZnO thuần, kích thước tinh thể của ZnO trong ZnO/CNC nhỏ hơn nhiều và có sự tăng nhẹ về giá trị của các tham số mạng. Theo Sharma và các cộng sự²⁷, sự gia tăng giá trị của các tham số mạng cho thấy các ô mạng cơ sở bị kéo căng ra do sự hấp phụ của các chuỗi phân tử polymer trên bề mặt của cấu trúc nano ZnO.

Hình thái và diện tích bề mặt

Hình ảnh FE-SEM của CNC và ZnO/CNC được hiển thị trong Hình 4. Có thể thấy hình thái của CNC có dạng giống hình que với bề mặt gồ ghề do ảnh hưởng bởi hóa chất trong quá trình tổng hợp. Sau quá trình kết tủa giữa các ion CNC và Zn^{2+} , tiếp đến là tách nước để tạo ZnO. Các hạt ZnO phân tán tốt trên bề mặt CNC (Hình 4d) với đường kính trung bình 50,2 nm và sự phân bố kích thước hẹp trong khoảng từ 15 đến 85 nm.

Sự hình thành của ZnO trên CNC có thể được giải thích theo cơ chế như minh họa trên Hình 5. Trong quá trình thủy phân CNC, các ion hydronium (H_3O^+) HCl sẽ xúc tác quá trình ester hóa giữa các nhóm hydroxyl trên bề mặt CNC với các nhóm carboxyl của citric acid. Phản ứng này dẫn đến sự hình thành các nhóm carboxyl (COOH) trên bề mặt CNC. Sau đó, dung dịch $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ được thêm vào và các ion Zn^{2+} bị hấp phụ trên bề mặt CNC tại vị trí của COO^- nhờ tương tác tĩnh điện. Tiếp đến, tất cả các ion Zn^{2+} được cố định trên bề mặt CNC này phản ứng với anion OH^- để tạo thành $Zn(OH)_2$ và cuối cùng là hai phân tử $Zn(OH)_2$ liên kế khử nước để tạo thành các hạt ZnO. Kết quả là sự phát triển của các tinh thể ZnO trên bề mặt CNC làm gia tăng diện tích bề mặt. Hình 6 là đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen và giá trị diện tích bề mặt (S_{BET}) của các mẫu CNC và ZnO/CNC.

Thành phần và tính chất nhiệt của CNC và ZnO/CNC

Phổ EDX (Hình 7) của mẫu ZnO/CNC cho thấy sự tồn tại của cả ba nguyên tố là C, O và Zn. Những nguyên tố này đặc trưng cho hai hợp phần ZnO và CNC có trong mẫu. Đặc tính nhiệt của CNC và

ZnO/CNC được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt - khối lượng (TGA). Nhiệt độ bắt đầu phân hủy (T_o), nhiệt độ phân hủy tối đa (T_{max}) và năng lượng hoạt hóa biểu kiến (E_a) được liệt kê trong Bảng 2.

Hình 8 là giản đồ TGA của các mẫu CNC và ZnO/CNC. Kết quả cho thấy cả hai mẫu đều có một bước phân hủy nhiệt chính. So với ZnO/CNC, CNC có độ ổn định nhiệt thấp hơn. Giá trị T_o và T_{max} của CNC lần lượt là khoảng 293,3 và 376,7°C. Sự phân hủy nhiệt của CNC bao gồm các quá trình như khử polymer, mất nước và phân hủy các đơn vị glycosyl sau đó hình thành tro. Tính ổn định nhiệt của CNC có thể được cải thiện đáng kể khi có mặt ZnO. So với CNC, đường cong phân hủy nhiệt TGA của ZnO/CNC có nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn. Giá trị T_o của ZnO/CNC tăng hơn 36,2°C so với CNC. Điều này xảy ra nhờ sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử oxygen trên bề mặt của CNC và ZnO, do đó tạo cho mạch chính của cellulose trở nên bền hơn dưới ảnh hưởng của nhiệt độ. Ngoài ra, không quan sát thấy sự phân hủy của ZnO sau khi phân hủy cellulose, trong khi đó hàm lượng tro còn dư tại 700°C của mẫu ZnO/CNC cao hơn CNC khoảng 25% (Hình 8). Điều này cho thấy rằng thành phần ZnO vô cơ ổn định nhiệt có thể hoạt động như một chất chống cháy pha rắn cho mạch cellulose dựa trên sự hấp thụ nhiệt và dẫn đến nhiệt độ phân hủy cao hơn và hàm lượng tro dư còn lại nhiều hơn.

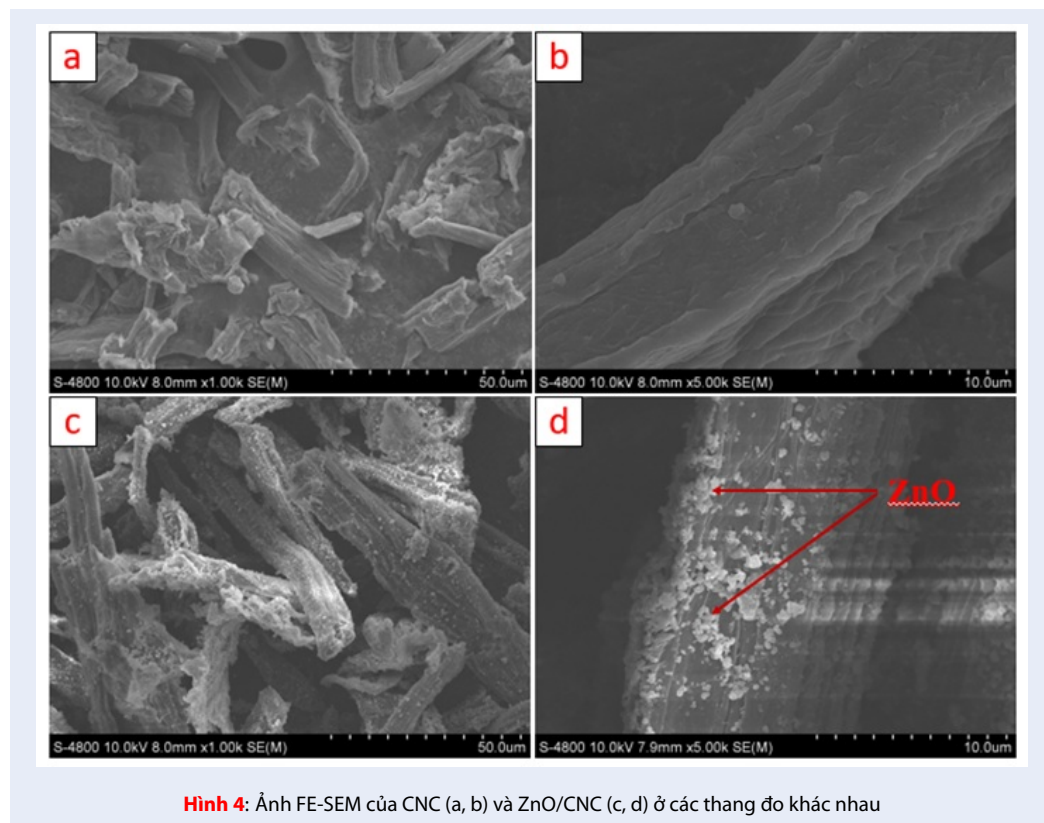
Năng lượng hoạt hóa biểu kiến (E_a), liên quan đến sự tương tác giữa CNC và ZnO, được tính toán từ dữ liệu TGA bằng cách sử dụng phương pháp Horowitz và Metzger (28) như sau:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{w_0}{w_T} \right) \right] = \frac{E_a \theta}{RT_S^2} \quad (5)$$

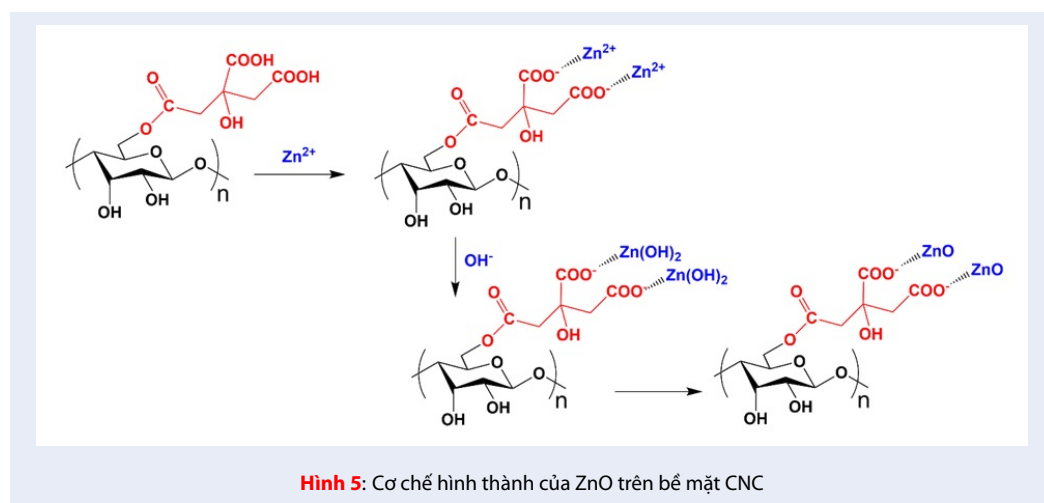
Trong đó W_o là khối lượng mẫu ban đầu, W_T là khối lượng mẫu còn lại ở nhiệt độ T, T_S là nhiệt độ tại đỉnh trên đường cong DTG, θ là $T - T_S$ và R là hằng số khí. Hình 8 là đường biểu diễn $\ln[\ln(W_o/W_T)]$ theo θ cho giai đoạn phân hủy chính của CNC và ZnO/CNC, trong đó E_a được tính từ hệ số góc của đường thẳng với kết quả được liệt kê trong Bảng 2. Giá trị E_a càng cao thì tốc độ phân hủy nhiệt của mẫu xảy ra càng nhanh (29). Mẫu ZnO/CNC có E_a cao hơn so với CNC. Dựa vào kết quả này, có thể thấy rằng việc gắn các hạt ZnO lên bề mặt CNC có thể ảnh hưởng đến tính chất nhiệt của CNC theo hai cách ngược nhau. Một mặt, ZnO tăng cường khả năng chịu nhiệt của vật liệu, nhờ đó nhiệt độ bắt đầu phân hủy của CNC tăng lên, đó cũng chính là yếu tố làm tăng tốc độ phân hủy của CNC. Mặt khác, nhờ sự tương tác mạnh của ZnO với các nhóm carboxyl trên bề mặt của CNC giúp cho

Bảng 1: Tham số cấu trúc mạng của tinh thể ZnO

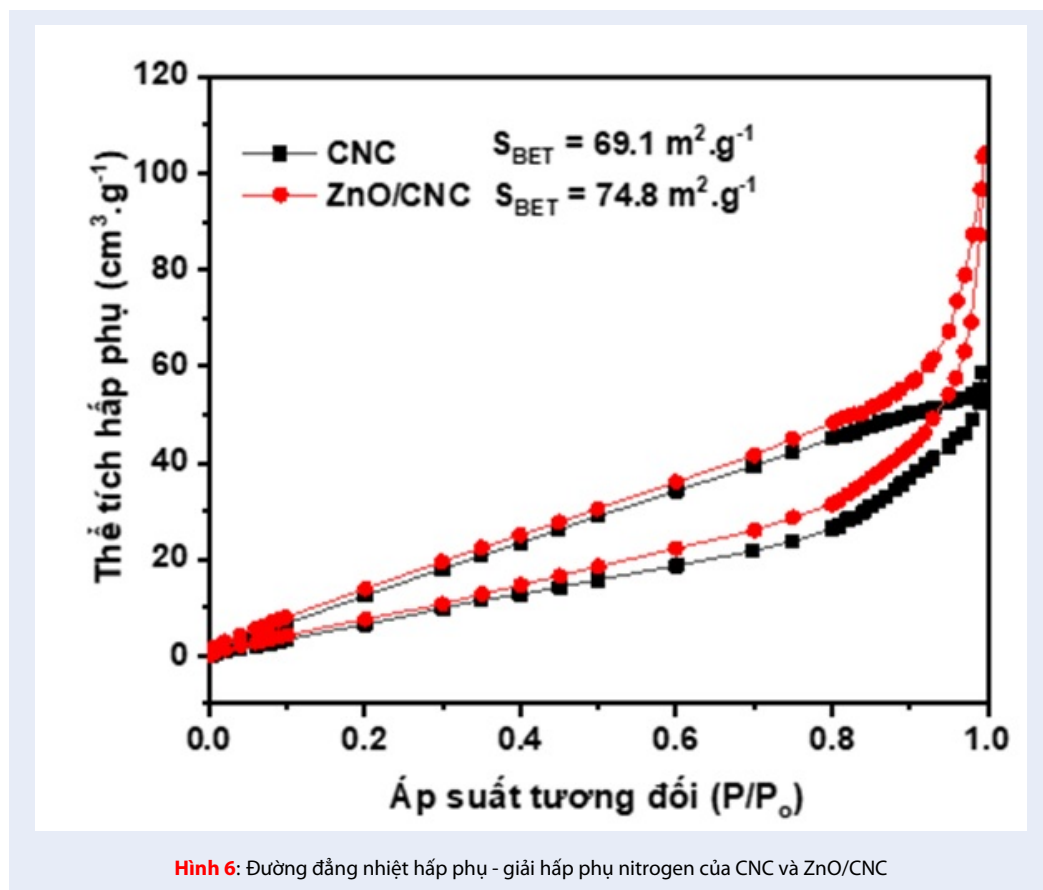
Mẫu	Kích thước tinh thể (nm)	Khoảng cách mặt mạng (d) (nm)	Tham số mạng		Hằng số mạng c/a
			a = b (nm)	c (nm)	
ZnO	35,9	0,2614	0,3227	0,5172	1,6026
ZnO/CNC	18,5	0,2645	0,3266	0,5234	1,6023



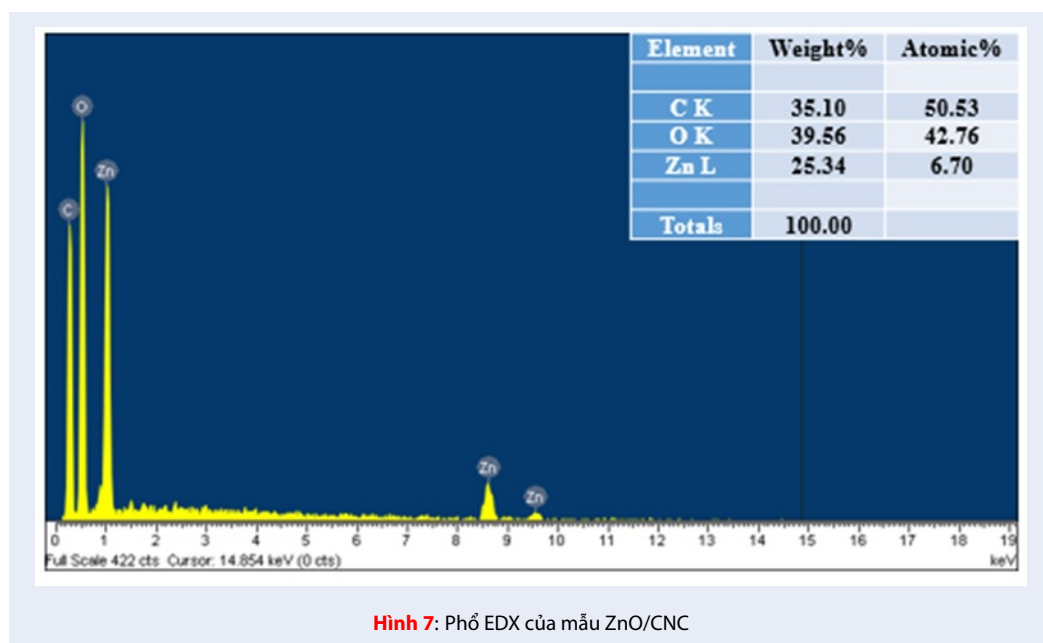
Hình 4: Ảnh FE-SEM của CNC (a, b) và ZnO/CNC (c, d) ở các thang đo khác nhau



Hình 5: Cơ chế hình thành của ZnO trên bề mặt CNC



Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen của CNC và ZnO/CNC

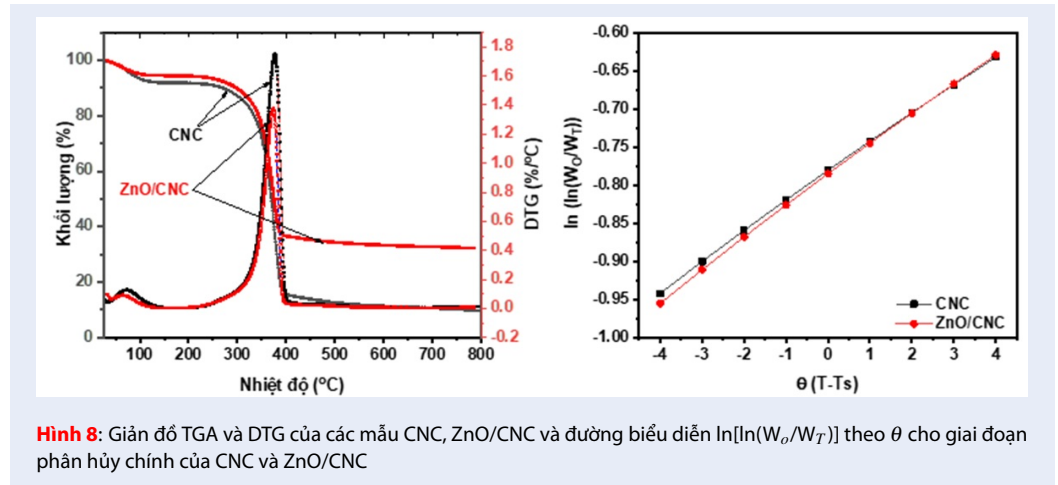


Hình 7: Phổ EDX của mẫu ZnO/CNC

Bảng 2: Giá trị T_o , T_{max} và E_a của các mẫu CNC và ZnO/CNC

Mẫu	T_o ($^{\circ}C$) ^a	T_{max} ($^{\circ}C$) ^a	E_a (kJ.mol ⁻¹) ^b
CNC	293,3	376,7	128,7
ZnO/CNC	329,5	373,6	137,7

^a T_o và T_{max} được xác định từ đường cong TGA
^b E_a được tính toán theo phương pháp của Horowitz và Metzger



Hình 8: Giản đồ TGA và DTG của các mẫu CNC, ZnO/CNC và đường biểu diễn $\ln[\ln(W_o/W_t)]$ theo θ cho giai đoạn phân hủy chính của CNC và ZnO/CNC

nhệt độ phân hủy của CNC tăng. Điều này là do ZnO ổn định nhiệt đóng vai trò như một chất chống cháy, bao phủ bề mặt CNC và ngăn chặn quá trình hấp thụ nhiệt dẫn đến phân hủy của CNC.

Đặc tính quang học của vật liệu

Đặc tính quang học của ZnO và ZnO/CNC được phân tích trên phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS). Các đường cong DRS của hai mẫu trên được hiển thị trong Hình 9. Kết quả cho thấy cả ZnO và ZnO/CNC đều hấp thụ mạnh ở bước sóng khoảng 400 nm. Giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của vật liệu được xác định bằng phương pháp Tauc (30) theo công thức (6):

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \tag{6}$$

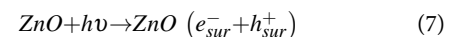
Trong đó h là hằng số Planck, ν là tần số của photon, E_g là năng lượng vùng cấm, B là hằng số và hệ số $\gamma = \frac{1}{2}$ đối với vật liệu ZnO. Biểu đồ Tauc được xác định từ công thức (6) và được thể hiện trên hình chèn nhỏ trong Hình 9. Từ biểu đồ này, các giá trị năng lượng vùng cấm (E_g) của cả hai mẫu được ngoại suy và có giá trị lần lượt là 2,92 và 3,00 eV. Như vậy kết quả này xác định rằng các vật liệu này có thể hấp thụ ánh sáng chiếu xạ ở bước sóng 254 nm để kích hoạt quá trình quang xúc tác.

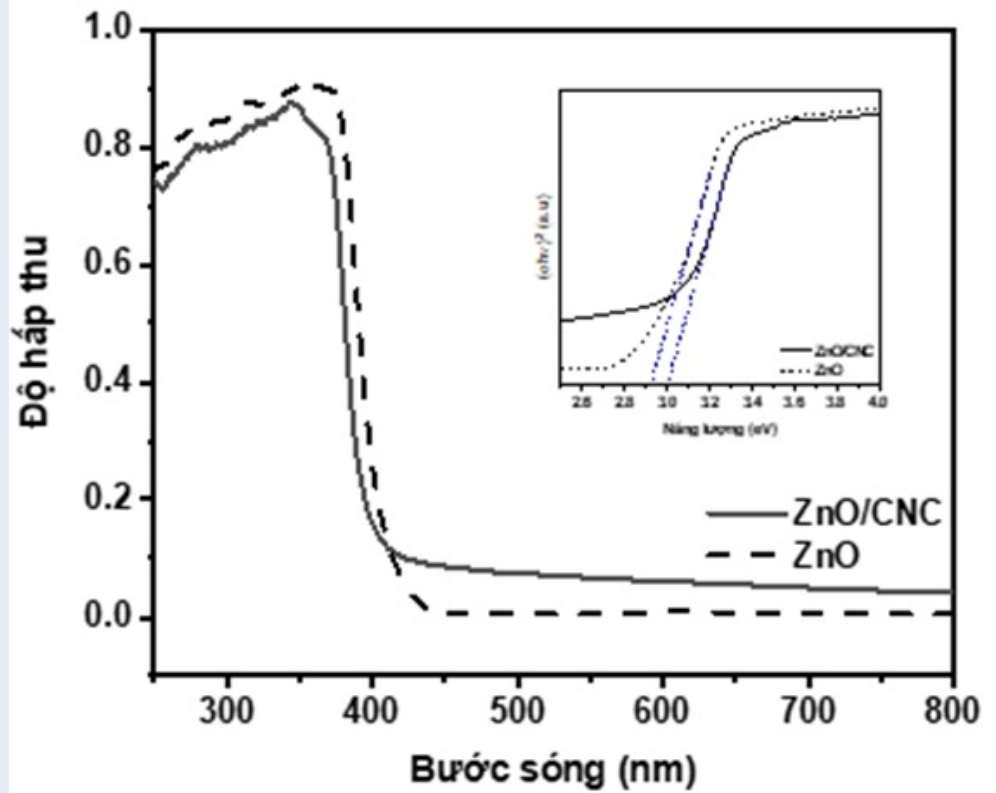
Hoạt tính quang xúc tác

Kết quả khảo sát hoạt tính quang xúc tác của các mẫu trong nghiên cứu này được hiển thị trong Hình 10.

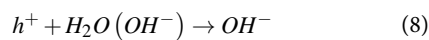
CNC có khả năng hấp phụ tốt MB trong bóng tối là do trên bề mặt CNC có các nhóm carboxyl tích điện âm tương tác tốt với phẩm nhuộm cation là MB. Quá trình hấp phụ - giải hấp phụ của MB xảy ra nhanh, chỉ trong 15 phút với hàm lượng MB bị hấp phụ khoảng 67%. Kết quả trong Hình 10 cho thấy dưới sự chiếu xạ UV, khoảng 95% thuốc nhuộm MB bị phân hủy nhanh sau khi chiếu xạ trong thời gian 150 phút khi sử dụng chất xúc tác ZnO/CNC. Như đã đề cập trong ảnh FE-SEM, khi sử dụng CNC làm giá mang, ZnO được tạo thành có kích thước nhỏ và phân tán tốt trên bề mặt CNC nhờ vào sự tương tác điện tử giữa CNC và các hạt nano ZnO. Điều này cũng góp phần làm tăng diện tích bề mặt hiệu dụng của ZnO/CNC, giúp cho quá trình tiếp xúc với các phân tử MB tốt hơn.

Quá trình quang xúc tác xảy ra khi ZnO được chiếu xạ bởi ánh sáng với năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm (E_g). Sau khi hấp thụ năng lượng kích thích, các cặp electron và lỗ trống quang sinh sẽ được tạo ra và di chuyển lên bề mặt của các hạt nano ZnO (Phương trình (7)). Sau đó, những e^- và h^+ sẽ phản ứng với O_2 và H_2O được hấp phụ trên bề mặt của ZnO để tạo ra gốc tự do $OH\cdot$ hoạt tính cao (Phương trình (8)) và O^{2-} (Phương trình (9)). Đây là những tiểu phân tham gia vào quá trình oxy hóa trực tiếp phân hủy thuốc nhuộm MB²⁴.





Hình 9: Phổ phản xạ khuếch tán UV-Vis (DRS) và đường cong α^2 theo năng lượng để xác định E_g của CNC và ZnO/CNC



Ngoài hoạt tính quang xúc tác tốt, do có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn nên khả năng hấp phụ của ZnO/CNC cũng tốt hơn so với ZnO thuần.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu lai hóa giữa ZnO và CNC có độ bền nhiệt cao thông qua quy trình một giai đoạn, đơn giản. Hình thái học của vật liệu thu được cho thấy các hạt nano ZnO có đường kính khoảng 50 nm, phân bố đồng đều xung quanh sợi CNC nhờ tương tác tĩnh điện giữa ion Zn^{2+} và nhóm carboxyl của CNC. Sự hình thành và phát triển của tinh thể ZnO trên bề mặt CNC làm cho diện tích bề mặt hiệu dụng của ZnO/CNC cao hơn so với CNC thuần. Điều này giúp cho quá trình tiếp xúc, hấp phụ và phân hủy phẩm nhuộm MB đạt kết quả

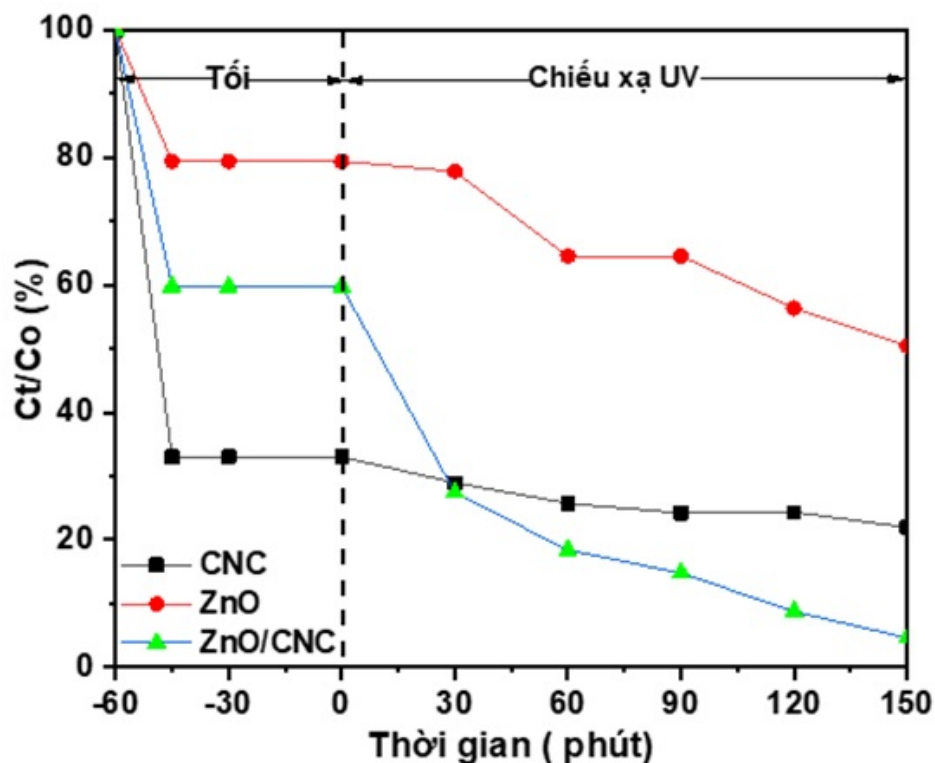
tốt. Kết quả cho thấy ZnO/CNC không những có khả năng hấp phụ tốt mà hoạt tính quang xúc tác còn cao hơn ZnO. Sau 150 phút chiếu xạ UV, ZnO/CNC cho thấy khả năng phân hủy MB đạt trên 95%. Vật liệu lai hóa ZnO/CNC hứa hẹn tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực xử lý nước thải phẩm nhuộm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM trong khuôn khổ Đề tài mã số T2020-25. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

BET Phương pháp đo diện tích bề mặt
 CNC Nanocellulose tinh thể
 DRS Phổ khuếch tán phản xạ UV-Vis
 EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X
 FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
 FE-SEM Kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao
 MB Methylene Blue
 PFA Acid Peroxyformic
 TGA Phân tích nhiệt-khối lượng



Hình 10: Hoạt tính quang xúc tác và hấp phụ của các mẫu CNC, ZnO và ZnO/CNC

UV-Vis Phổ tử ngoại khả kiến
XRD Nhiễu xạ tia X

TUYÊN BỐ XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Trần Mai Anh, Nguyễn Tuyết Nghi, Lâm Ngọc Mỹ Duyên, Lê Phạm Nam Phong: thực nghiệm
Vũ Năng An, Hà Thúc Chí Nhân, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water Research*. 2016;88:428-48;PMID: 26519627. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
- Qi K, Cheng B, Yu J, Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727:792-820;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>.
- Awan F, Islam MS, Ma Y, Yang C, Shi Z, Berry RM, Cellulose nanocrystal-ZnO nanohybrids for controlling photocatalytic activity and uv protection in cosmetic formulation. *ACS Omega*. 2018;3(10):12403-11;PMID: 30411008. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01881>.
- Singh S, Pendurthi R, Khanuja M, Islam S, Rajput S, Shivaprasad S. Copper-doped modified ZnO nanorods to tailor its light assisted charge transfer reactions exploited for photo-electrochemical and photo-catalytic application in environmental remediation. *Applied Physics A*. 2017;123(3):184. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0806-8>.
- Samadi M, Zirak M, Naseri A, Khorashadizade E, Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*. 2016;605:2-19;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>.
- Sharma PR, Sharma SK, Antoine R, Hsiao BS. Efficient Removal of arsenic using zinc oxide nanocrystal-decorated regenerated microfibrillated cellulose scaffolds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(6):6140-51;Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06356>.
- Guan Y, Yu H-Y, Abdalkarim SYH, Wang C, Tang F, Marek J, Green one-step synthesis of ZnO/cellulose nanocrystal hybrids with modulated morphologies and superfast absorption of cationic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019;132:51-62;PMID: 30922915. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.104>.
- Dufresne A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017;29:1-8;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.01.004>.
- Dhar P, Tarafder D, Kumar A, Katiyar V. Effect of cellulose nanocrystal polymorphs on mechanical, barrier and thermal properties of poly(lactic acid) based bionanocomposites. *RSC Advances*. 2015;5(74):60426-40;Available from: <https://doi.org/10.1039/C5RA06840A>.
- Yin K, Divakar P, Wegst UGK. Plant-derived nanocellulose as structural and mechanical reinforcement of freeze-cast

- chitosan scaffolds for biomedical applications. *Biomacromolecules*. 2019;20(10):3733-45; PMID: 31454234. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00784>.
11. Bagheriasl D, Carreau PJ, Riedl B, Dubois C. Enhanced properties of polylactide by incorporating cellulose nanocrystals. *Polymer Composites*. 2018;39(8):2685-94; Available from: <https://doi.org/10.1002/pc.24259>.
 12. Ma L, Zhang Y, Wang S. Preparation and characterization of acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystal via solution casting method. *Polymer Composites*. 2017;38:E167-E73; Available from: <https://doi.org/10.1002/pc.23827>.
 13. Trache D, Hussin MH, Haafiz MM, Thakur VK. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale*. 2017;9(5):1763-86; PMID: 28116390. Available from: <https://doi.org/10.1039/C6NR09494E>.
 14. Chen C, Hu L. Nanocellulose toward advanced energy storage devices: structure and electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*. 2018;51(12):3154-65; PMID: 30299086. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00391>.
 15. Voisin H, Bergström L, Liu P, Mathew A. Nanocellulose-based materials for water purification. *Nanomaterials*. 2017;7(3):57; PMID: 28336891. Available from: <https://doi.org/10.3390/nano7030057>.
 16. Thomas B, Raj MC, B AK, H RM, Joy J, Moores A, Nanocellulose, a versatile green platform: From Biosources to materials and their applications. *Chemical Reviews*. 2018;118(24):11575-625; PMID: 30403346. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>.
 17. Daicho K, Saito T, Fujisawa S, Isogai A. The crystallinity of nanocellulose: dispersion-induced disordering of the grain boundary in biologically structured cellulose. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1(10):5774-85; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01438>.
 18. Li Y-Y, Wang B, Ma M-G, Wang B. Review of recent development on preparation, properties, and applications of cellulose-based functional materials. *International Journal of Polymer Science*. 2018;2018:18; Available from: <https://doi.org/10.1155/2018/8973643>.
 19. Ul-Islam M, Khattak WA, Ullah MW, Khan S, Park JK. Synthesis of regenerated bacterial cellulose-zinc oxide nanocomposite films for biomedical applications. *Cellulose*. 2014;21(1):433-47; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0109-y>.
 20. Zheng W-l, Hu W-l, Chen S-y, Zheng Y, Zhou B-h, Wang H-p. High photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles with amidoximated bacterial cellulose nanofibers as templates. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2014;32(2):169-76; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10118-014-1386-0>.
 21. Li Y, Zhang J, Zhan C, Kong F, Li W, Yang C, Facile synthesis of TiO₂/CNC nanocomposites for enhanced Cr(VI) photoreduction: Synergistic roles of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2020;233:115838; PMID: 32059891. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115838>.
 22. An VN, Hiền VN, Uyên NNT, Nhân CHT, Hiếu LV. Tổng hợp hạt Oxide sắt từ trên bề mặt nano tinh thể cellulose bằng phương pháp đồng kết tủa. *Natural Sciences*. 2020;3(4):1;
 23. Yu H, Abdalkarim SYH, Zhang H, Wang C, Tam KC. Simple process to produce high-yield cellulose nanocrystals using recyclable citric/hydrochloric acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(5):4912-23; Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05526>.
 24. Lefatshe K, Muiva CM, Kebaabetswe LP. Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*. 2017;164:301-8; PMID: 28325329. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.020>.
 25. Wada M, Heux L, Sugiyama J. Polymorphism of cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IVI. *Biomacromolecules*. 2004;5(4):1385-91; PMID: 15244455. Available from: <https://doi.org/10.1021/bm0345357>.
 26. Nam S, French AD, Condon BD, Concha M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*. 2016;135:1-9; PMID: 26453844. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>.
 27. Sharma BK, Khare N, Dhawan SK, Gupta HC. Dielectric properties of nano ZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;477(1):370-3; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.004>.

Green one-step synthesis of cellulose nanocrystal/ ZnO nanohybrid with high photocatalytic activity

Vu Nang An^{1,2,*}, Tran Mai Anh^{1,2}, Nguyen Tuyet Nghi^{1,2}, Lam Ngoc My Duyen^{1,2}, Le Pham Nam Phong^{1,2}, Ha Thuc Chi Nhan^{1,2}, Le Van Hieu^{1,2}



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

ABSTRACT

In this work, nanohybrid of zinc oxide/ cellulose nanocrystals (ZnO/CNC) was successfully prepared by using a low cost and green method for photocatalytic degradation of methylene blue (MB). CNC had been derived through the hydrolysis reaction by citric/hydrochloric acid from the pure cellulose isolated from Vietnamese *Nypa fruticans* trunk. The obtained CNC with carboxyl groups could act as a stabilizing and supporting agent to anchor ZnO nanoparticles. The chemical and crystal structures, morphology, thermal and photocatalytic properties of the ZnO/CNC nanohybrid were characterized by FT-IR, XRD, FE-SEM, BET, EDX, TGA, DRS and photocatalytic tests. Analyses of FT-IR spectra, XRD, and FE-SEM indicated that the ZnO nanocrystals with the size of 50 nm formed and loaded on the surface of CNC. The TGA analysis demonstrated that the ZnO loading sample (ZnO/CNC) had the thermal degradation onset temperature higher than that of neat CNC. ZnO/CNC could be absorbed ultraviolet light and have high value of specific surface area (S_{BET}), based on the DRS spectra and the nitrogen adsorption – desorption isotherms analysis, respectively. ZnO/CNC displayed more photocatalytic activity than pure ZnO upon degradation of methylene blue due to strong interaction between the CNC and ZnO nanoparticles. The maximum degradation of MB was about 95% in 150 minutes for the ZnO/CNC.

Key words: cellulose nanocrystals, zinc oxide, nanohybrid, thermal stability, photocatalytic activity

¹University of Science, Vietnam

²Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 26-6-2020
- Accepted: 25-5-2021
- Published: 04-6-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.924



Copyright

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



Cite this article : An V N, Anh T M, Nghi N T, Duyen L N M, Phong L P N, Nhan H T C, Hieu L V. **Green one-step synthesis of cellulose nanocrystal/ ZnO nanohybrid with high photocatalytic activity** . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1303-1315.