

# Ảnh hưởng của hydrochloric acid lên thành phần pha của vật liệu composite cellulose/TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Vũ Năng An<sup>1,2,\*</sup>, Võ Huỳnh Trà My<sup>1,2</sup>, Phạm Thị Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyễn Hoàng Long<sup>1,2</sup>, Lê Thị Ngọc Hoa<sup>1,2</sup>, Lê Văn Hiếu<sup>1,2</sup>

## TÓM TẮT

Nano tinh thể cellulose (CNC), cô lập từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp là vỏ trấu Việt Nam bằng phương pháp hóa học, được sử dụng làm chất nền để tổng hợp composite CNC/TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường hydrochloric acid (HCl). Hình thái, tính chất và đặc trưng tinh thể của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> được phân tích bằng phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), phân tích nhiệt-khối lượng (TGA), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả XRD cho thấy nồng độ HCl có ảnh hưởng đến sự hình thành và chuyển đổi pha của TiO<sub>2</sub>. Nồng độ HCl và hàm lượng các ion Cl<sup>-</sup> trong dung dịch thủy nhiệt tăng tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành pha TiO<sub>2</sub> brookite. Sự hiện diện của pha TiO<sub>2</sub> brookite đã thúc đẩy quá trình chuyển từ pha TiO<sub>2</sub> anatase sang pha TiO<sub>2</sub> rutile. HCl đóng vai trò như chất xúc tác làm thay đổi sự kết tinh và làm giảm năng lượng hoạt hóa giúp cho sự hình thành pha TiO<sub>2</sub> rutile thuận lợi. Sự chuyển pha giữa các dạng thù hình của TiO<sub>2</sub> cũng đã ảnh hưởng lớn đến hình thái của composite CNC/TiO<sub>2</sub>. Hoạt tính xúc tác của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy methylene blue (MB) dưới bức xạ UVA. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy MB của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> không chỉ phụ thuộc vào thành phần pha mà còn phụ thuộc vào cả kích thước tinh thể. Khi kích thước tinh thể của CNC/TiO<sub>2</sub> càng nhỏ và có sự hiện diện TiO<sub>2</sub> ở cả hai pha anatase và rutile, hoạt tính quang xúc tác của CNC/TiO<sub>2</sub> tốt hơn so với TiO<sub>2</sub> thuần hoặc so với TiO<sub>2</sub> thương mại (Degussa P25).

**Từ khóa:** nano tinh thể cellulose, quang xúc tác, thủy nhiệt, TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

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

## Liên hệ

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

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: vnana@hcmus.edu.vn

## Lịch sử

- Ngày nhận: 28-3-2023
- Ngày chấp nhận: 19-2-2024
- Ngày đăng: 31-3-2024

## DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i1.1275>



## 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

Một trong những vấn nạn cấp thiết có tính toàn cầu hiện nay là sự ô nhiễm nguồn nước bởi các loại thuốc nhuộm hữu cơ và kim loại nặng. Thuốc nhuộm hữu cơ là các loại hóa chất được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, da, giấy, dược phẩm, mỹ phẩm, v.v.. Sau quá trình sản xuất, nếu không được xử lý bằng quy trình phù hợp mà thải ra môi trường thì những hợp chất này gây nguy hại lâu dài đến môi trường sống của con người và hệ sinh thái<sup>1</sup>, do đây là các hợp chất có cấu trúc hóa học bền, gần như không bị phân hủy trong điều kiện môi trường tự nhiên. Một số phương pháp đã được nghiên cứu giúp loại bỏ các loại thuốc nhuộm hữu cơ ra khỏi nguồn nước, bao gồm cả hấp phụ và quang xúc tác. Đây được xem là các phương pháp hiệu quả và thân thiện với môi trường<sup>2</sup>. Quang xúc tác là quá trình phân hủy các thuốc nhuộm hữu cơ bằng cách sử dụng các chất xúc tác quang hóa dưới sự kích thích của năng lượng ánh sáng. Chất xúc tác được sử dụng trong quá trình này chủ yếu là các hợp chất bán dẫn như: TiO<sub>2</sub>,

WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnO, v.v.. Trong số đó, TiO<sub>2</sub> nhận được sự quan tâm đặc biệt vì có hoạt tính cao, bền hóa học, chi phí sản xuất cùng độc tính thấp<sup>3,4</sup>. Bán dẫn TiO<sub>2</sub> có thể tồn tại ở ba dạng thù hình là anatase, rutile và brookite; trong đó anatase được xem là dạng thù hình có hoạt tính quang xúc tác tốt nhất. Tuy nhiên, nhược điểm của TiO<sub>2</sub> anatase là các hạt có năng lượng tự do bề mặt lớn nên dễ bị kết tụ lại, và khả năng tái sử dụng không cao do việc cô lập và thu hồi TiO<sub>2</sub> anatase khỏi dung dịch nước sau khi xử lý là rất khó khăn<sup>5</sup>. Để giải quyết vấn đề này, một giải pháp khả thi đã được đề nghị đó là gắn kết cố định TiO<sub>2</sub> trên các loại giá mang polymer khác nhau. Điều này không chỉ giúp cho việc thu hồi TiO<sub>2</sub> dễ dàng sau khi xử lý, mà còn giúp cải thiện hiệu quả quang xúc tác của TiO<sub>2</sub><sup>6-11</sup>. Vật liệu polymer được xem là vật liệu tối ưu cho các quá trình quang xúc tác nhờ sở hữu các đặc tính nổi trội như bền hóa học, tính năng cơ lý tốt, khả năng kháng UV tốt, chi phí thấp, v.v.. Tuy nhiên, việc sử dụng quá nhiều polymer có nguồn gốc từ dầu mỏ này sẽ dẫn đến những hệ lụy cho môi trường trong

**Trích dẫn bài báo này:** An V N, My V H T, Giang P T T, Long N H, Hoa L T N, Hiếu L V. Ảnh hưởng của hydrochloric acid lên thành phần pha của vật liệu composite cellulose/TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024; 8(1):2838-2850.

tương lai<sup>12</sup>, do đặc điểm chung của những loại polymer này là rất khó phân hủy và có khả năng tồn tại lâu dài trong tự nhiên. Nhiều nghiên cứu gần đây đã tập trung vào việc sử dụng các polymer tự nhiên, có khả năng phân hủy sinh học, làm giá mang để gắn kết trực tiếp các hạt TiO<sub>2</sub>, từ đó ứng dụng làm xúc tác quang hóa để phân hủy các loại thuốc nhuộm hữu cơ độc hại<sup>7-11,13</sup>.

Cellulose là loại polymer sinh học có trữ lượng dồi dào nhất trên trái đất. Đây được coi là nguồn nguyên liệu an toàn, có khả năng tái tạo, phân hủy sinh học cùng chi phí chế tạo thấp<sup>14</sup>. Trong cấu trúc của cellulose có chứa rất nhiều các nhóm chức hydroxyl (–OH) phân cực trên bề mặt, nên cellulose có khả năng hấp phụ tốt một số loại thuốc nhuộm hữu cơ và kim loại nặng bằng cách tạo tương tác tĩnh điện với các tác nhân này<sup>15</sup>. Nano tinh thể cellulose (CNC), sản phẩm của quá trình thủy phân cellulose bằng acid, là vật liệu dạng sợi, với chiều dài khoảng vài trăm nanomet. Vật liệu này có cấu trúc tinh thể cứng chắc và tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu cellulose ban đầu mà CNC có đường kính 1–100 nanomet. Nhờ tính năng cơ lý tốt, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính lớn, kích thước nanomet, tương thích sinh học và còn có khả năng tái tạo nên CNC được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, trong đó có sử dụng làm giá mang cho các loại xúc tác<sup>16</sup>. Giá mang CNC không những có diện tích bề mặt lớn để giúp ổn định các xúc tác kim loại/oxide kim loại mà còn không độc hại, có thể phân hủy sinh học và thuận lợi cho quá trình thu hồi, tái sử dụng nên có khả năng áp dụng trên quy mô công nghiệp. Khi TiO<sub>2</sub> được tổng hợp trên CNC không những giúp tránh được sự kết tụ của TiO<sub>2</sub> mà còn giúp tăng diện tích bề mặt, tạo ra nhiều tâm hoạt tính, từ đó dẫn đến gia tăng hoạt tính xúc tác của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>. Chính những hiệu ứng đồng vận giữa CNC và TiO<sub>2</sub> đã thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong việc phát triển các loại xúc tác mới để xử lý nước thải<sup>17</sup>. Thủy nhiệt là một phương pháp được sử dụng phổ biến gần đây để chế tạo vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>, do phương pháp này có thể kiểm soát được thành phần pha và kích thước hạt của TiO<sub>2</sub><sup>18</sup>. Ngoài ra, do đặc tính ưa nước với số lượng lớn các nhóm chức hydroxyl (–OH) trên bề mặt nên CNC có thể tương tác mạnh với các ion Ti, từ đó thúc đẩy nhanh quá trình tạo mầm và tăng trưởng của các hạt TiO<sub>2</sub> trong quá trình thủy nhiệt<sup>7,11,19,20</sup>.

Gần đây, việc sử dụng và chuyển hóa các nguồn sinh khối nông nghiệp thành các sản phẩm có giá trị đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm. Điều này không chỉ giúp giảm thiểu lượng chất thải khổng lồ được loại ra sau hoạt động canh tác nông nghiệp của con người mà còn từng bước chuyển đổi quá trình sản xuất xã

hội sang một nền kinh tế tuần hoàn<sup>21</sup>. Thành phần chủ yếu của sinh khối nông nghiệp bao gồm chủ yếu là cellulose, hemicellulose và lignin. Trong khoảng hơn một thập kỷ vừa qua, đã có khá nhiều các công bố về việc tổng hợp cellulose từ các nguồn sinh khối khác nhau, bao gồm bã mía<sup>22</sup>, xơ dừa<sup>23</sup>, rơm rạ<sup>24</sup>, thân cây chuối<sup>25</sup>, bã lá trà<sup>26</sup>, v.v.. Việt Nam là một nước có nền văn minh lúa nước lâu đời. Năm 2016, sản lượng lúa của Việt Nam đạt hơn 42 triệu tấn, trong đó lượng vỏ trấu thải ra chiếm đến 20%<sup>27</sup>. Hầu hết chúng được đem đi đốt hoặc đổ bỏ như một loại rác thải, cách xử lý này không mang lại nguồn lợi về mặt kinh tế mà còn nguy hại đến môi trường, do hàm lượng tro cao được sinh ra trong quá trình chuyển hóa carbon khi vỏ trấu cháy. Ngoài ra, quá trình phân hủy bởi vi sinh vật của trấu sẽ giải phóng khí methane, gây hiện tượng nóng lên của vỏ trái đất, ảnh hưởng đến sự thay đổi khí hậu toàn cầu<sup>28</sup>. Trong thành phần vỏ trấu có chứa cellulose (25–35%), hemicellulose (18–21%), lignin (18–21%), silica (15–17%), còn lại là các hợp chất hòa tan và độ ẩm (7–15%)<sup>29</sup>. Vì vậy, sử dụng vỏ trấu làm nguồn nguyên liệu tổng hợp CNC được xem là một giải pháp không chỉ giảm thiểu nguy hại cho môi trường mà còn mang lại giá trị về mặt kinh tế.

Bài báo trình bày việc tổng hợp CNC bằng phương pháp hóa học từ nguồn phụ phẩm vỏ trấu Việt Nam, tiếp đó, CNC được sử dụng làm giá mang để tổng hợp TiO<sub>2</sub> bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường hydrochloric acid (HCl). Ảnh hưởng của nồng độ HCl lên sự hình thành pha của TiO<sub>2</sub>, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất quang xúc tác của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> đã được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy phẩm nhuộm hữu cơ methylene blue (MB) dưới bức xạ UVA.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Nguồn nguyên liệu vỏ trấu được lấy từ vùng trồng lúa Củ Chi, TP.HCM. Vỏ trấu thu gom về được rửa sạch, phơi khô và xay nhuyễn thành dạng bột mịn, tiếp đến, mẫu bột vỏ trấu được xử lý bằng nước ở 90°C trong 2 giờ, sau đó được lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy khô để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. Formic acid (HCOOH, 90%), hydroperoxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%), sodium hydroxide (NaOH, 96%), hydrochloric acid (HCl, 37%) và titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>, 99%) đều là dạng thương mại được mua từ hãng Xilong, Trung Quốc. Tetrabutyl titanate [(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 97%) và phẩm nhuộm MB (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS, ≥ 97%) là hóa chất thương mại của Merck, Đức. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

### Cô lập cellulose từ vỏ trấu và thủy phân tạo nano tinh thể cellulose

Quá trình cô lập cellulose từ vỏ trấu được thực hiện tuần tự qua 3 bước theo như kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm<sup>30</sup> bao gồm xử lý HCOOH, xử lý peroxyformic acid (PFA) và tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Đầu tiên, vỏ trấu dạng bột được khuấy trộn đều trong HCOOH 90% (tỷ lệ giữa khối lượng bột trấu và thể tích HCOOH 90% là 1:15) ở 80°C trong 2 giờ. Sau 2 giờ, hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Tiếp đến, sản phẩm rắn được lọc, rửa nhiều lần bằng nước nóng và sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Quá trình xử lý PFA được thực hiện bằng cách khuấy hoàn lưu vỏ trấu đã xử lý bằng HCOOH với dung dịch PFA (90% HCOOH, 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 6% H<sub>2</sub>O) ở 80°C trong 2 giờ. Sản phẩm rắn sau đó được lọc, rửa với nước cất đến khi pH 6–7 và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Sau khi xử lý PFA, mẫu được tạo dung dịch huyền phù 4% với nước và được tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cụ thể, huyền phù được điều chỉnh đến pH 11 bằng dung dịch NaOH 1M, tiếp đến H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (khối lượng chiếm 40% khối lượng rắn trong huyền phù) được thêm vào từ từ và hỗn hợp được khuấy ở 80°C trong 1 giờ. Sản phẩm cô lập sau giai đoạn này được thủy phân bằng dung dịch HCl 6M (tỷ lệ khối lượng rắn: thể tích acid là 1:25) ở 90°C trong 90 phút. Phản ứng được kết thúc bằng cách rót hỗn hợp vào beaker chứa sẵn 1000 mL nước cất, thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, dung dịch được thay nước vài lần đến khi pH 7. Sau đó rửa sản phẩm bằng cách ly tâm dung dịch thu được với nước cất hai lần và với ethanol ba lần, ở tốc độ 4.000 vòng/phút trong vòng 10 phút. Mẫu có dạng bột trắng sau khi sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy phân được ký hiệu là CNC.

### Tổng hợp composite CNC/TiO<sub>2</sub>

Đầu tiên, huyền phù CNC được chế tạo bằng cách cho 0,05 g CNC vào trong beaker đã có chứa 37,0 mL nước và khuấy từ trong 30 phút. Tiếp theo, hỗn hợp được siêu âm trong bể siêu âm Elma S 100 H ở tần số 37 kHz trong 15 phút để CNC phân tán hoàn toàn. Tiếp đến, lần lượt 3,0 mL dung dịch HCl 37% và 4,0 mL Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> được nhỏ giọt từ từ vào huyền phù CNC. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong suốt quá trình thêm HCl và Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>. Sau đó hỗn hợp được khuấy tiếp trong 1 giờ, rồi được chuyển vào bình Teflon–thép không gỉ, đậy kín và thủy nhiệt ở 90°C trong 9 giờ. Huyền phù sau khi kết thúc thời gian phản ứng được làm nguội xuống nhiệt độ phòng và ly tâm ở tốc độ 5.000 vòng/phút trong 10 phút để lấy sản phẩm rắn. Sản phẩm rắn được rửa lại nhiều lần bằng

nước đến pH 7, sấy khô ở 80°C trong 6 giờ và được ký hiệu là CNC/TiO<sub>2</sub>-1. Với mục đích đối chứng, một mẫu TiO<sub>2</sub> không có CNC cũng được tổng hợp trong điều kiện tương tự. Ngoài ra, ảnh hưởng của nồng độ HCl lên quá trình hình thành tinh thể TiO<sub>2</sub> trong vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> cũng được khảo sát. Quá trình này được thực hiện bằng cách thay đổi tỷ lệ thể tích giữa nước và dung dịch HCl 37% như thể hiện trên Bảng 1.

### Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của mẫu dạng bột được phân tích trong vùng số sóng từ 4000–400 cm<sup>-1</sup>, ở độ phân giải là 4 cm<sup>-1</sup> trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức). Một lượng nhỏ mẫu (2–3 mg) được nghiền mịn và ép viên với KBr theo tỷ lệ khối lượng mẫu và KBr là 1:100 ở lực nén 250 kN. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu bột khô được xác định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD được đo trên máy D2 PHASER (Bruker, Đức), với góc 2θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút. Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10 kV. Hàm lượng cũng như sự phân bố các nguyên tố hiện diện trên bề mặt được xác định thông qua phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), sử dụng hệ EMAX ENERGY kết hợp trên thiết bị S-4800. Giản đồ phân tích nhiệt–khối lượng (TGA) được phân tích trên máy TGA Q500, mẫu được gia nhiệt ở 30–800°C trong môi trường khí nitrogen, tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát dựa trên quá trình phân hủy phẩm nhuộm MB. Hàm lượng MB còn lại sau khi phân hủy tại các thời điểm khác nhau được xác định bằng phương pháp phổ tử ngoại–khả kiến (UV-Vis). Phổ UV-Vis được đo trên máy UV-Vis V-670-Jasco trong vùng bước sóng từ 200–800 nm, với tốc độ 400 nm/phút.

### Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> được đánh giá thông qua sự phân hủy phẩm nhuộm MB dưới nguồn sáng UVA (320 < λ < 400 nm). Trước khi khảo sát, vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub> được tạo màng trên đế thủy tinh bằng kỹ thuật phủ quay trên máy SCS G3P-8 Spincoat Speciality Coating Systems của Cookson Electronics Company. Đầu tiên, huyền phù của CNC/TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng cách sử dụng siêu âm để phân tán 30 mg vật liệu rắn vào 30 mL dung dịch ethanol 50%. Tiếp theo, 5 mL huyền phù này được phủ quay trên đế thủy tinh có kích thước 18 mm × 18 mm ở tốc độ 2.500 vòng/phút. Trước khi phủ, đế thủy tinh đã được xử lý siêu âm cùng với nước

**Bảng 1: Hàm lượng và ký hiệu các chất tham gia trong phản ứng**

Mẫu	Ký hiệu	CNC (g)	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	HCl (mL)
	TiO <sub>2</sub>	0	4	37	3
1	CNC/TiO <sub>2</sub> -1	0,05	4	37	3
2	CNC/TiO <sub>2</sub> -2	0,05	4	36	4
3	CNC/TiO <sub>2</sub> -3	0,05	4	35	5
4	CNC/TiO <sub>2</sub> -4	0,05	4	30	10
5	CNC/TiO <sub>2</sub> -5	0,05	4	25	15
6	CNC/TiO <sub>2</sub> -6	0,05	4	20	20

và ethanol để loại bỏ tạp chất. Màng CNC/TiO<sub>2</sub> sau khi phủ quay được sấy ở 80°C trong một giờ. Hoạt tính quang xúc tác của màng CNC/TiO<sub>2</sub> trên để thủy tinh được tiến hành theo thứ tự các bước sau. Đầu tiên, màng được ngâm trong erlen 250 mL đã có chứa 100 mL dung dịch MB (10 mg.L<sup>-1</sup>) và được lắc 1 giờ với tốc độ 200 vòng/phút trong bóng tối trên máy lắc tròn SSL1, Bibby (Stuart)-Anh. Quá trình này giúp xác định trạng thái cân bằng hấp phụ-giải hấp phụ của màng CNC/TiO<sub>2</sub>. Sau đó, màng CNC/TiO<sub>2</sub> cùng dung dịch MB được chuyển sang đĩa petri (90 mm × 15 mm) bằng thủy tinh và hỗn hợp được chiếu liên tục bằng đèn UVA (9 W Radium 78) để kích hoạt quá trình quang xúc tác. Màng CNC/TiO<sub>2</sub> được đặt ngập trong dung dịch và khoảng cách từ đèn đến bề mặt dung dịch trong đĩa petri 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 phân hủy MB của vật liệu được tính theo phương trình (1):

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

Trong đó C<sub>0</sub> là nồng độ ban đầu của thuốc nhuộm MB sau khi đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp phụ và C<sub>t</sub> là nồng độ tại thời gian t, tính từ khi bắt đầu chiếu xạ UVA.

## KẾT QUẢ THẢO LUẬN

### Phổ FT- IR

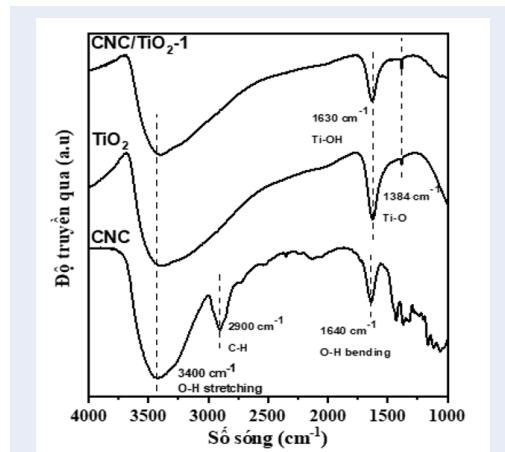
Phổ FT-IR của CNC, TiO<sub>2</sub> và CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được thể hiện trên Hình 1. Kết quả FT-IR của CNC có sự hiện diện của một số mũi hấp thụ đặc trưng cho vật liệu cellulose. Mũi hấp thụ mạnh và bầu ở số sóng 3400 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm -OH trên bề mặt của cellulose, ngoài ra đây cũng có thể là nhóm -OH của các phân tử nước bị hấp phụ

vào mẫu. Mũi hấp thụ ở số sóng 2900 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết C-H. Phổ FT-IR của TiO<sub>2</sub> và CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được tổng hợp cùng điều kiện đều thể hiện rõ 3 mũi tín hiệu đặc trưng ở các vùng có số sóng khoảng 3500 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup> và 1383 cm<sup>-1</sup>. Trong đó mũi bầu rộng tại số sóng 3500 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm hydroxyl OH của TiO<sub>2</sub>; mũi tín hiệu ở 1630 cm<sup>-1</sup> là dao động đặc trưng của liên kết Ti-OH và mũi ở số sóng 1384 cm<sup>-1</sup> là dao động của Ti-O<sup>31</sup>. Sau quá trình thủy nhiệt, các mũi tín hiệu đặc trưng của CNC trong vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>-1 bị mất đi và CNC/TiO<sub>2</sub>-1 có các mũi hấp thụ giống như TiO<sub>2</sub><sup>32</sup>. Đặc biệt, mũi tín hiệu Ti-OH ở CNC/TiO<sub>2</sub>-1 có cường độ giảm đi và mũi Ti-O tăng lên so với mẫu TiO<sub>2</sub>. Điều này cho thấy các hạt TiO<sub>2</sub> tương tác với CNC rất tốt thông qua sự liên kết của các nhóm OH trên bề mặt CNC với các nhóm Ti-OH, ngoài ra CNC đã thúc đẩy sự phát triển của các hạt TiO<sub>2</sub> trên bề mặt CNC.

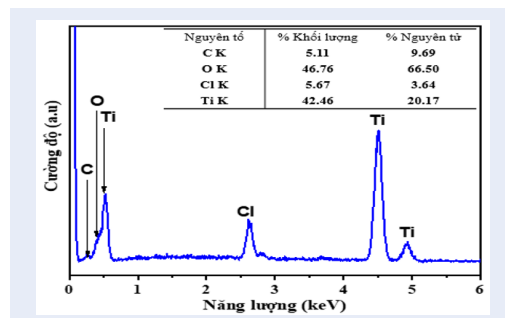
Quá trình hình thành của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được mô tả trên Hình 2. Vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được hình thành thông qua hai quá trình là thủy phân và thủy nhiệt. Đầu tiên, các nguyên tử O trong liên kết -Ti-O- của Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> bị proton hóa trong môi trường HCl, điều này làm gia tăng mật độ điện tích dương trên Ti. Tâm Ti trở nên thân electron hơn, nên dễ dàng bị tấn công bởi các đôi điện tử tự do trên H<sub>2</sub>O. Quá trình thủy phân đã tạo ra các phân tử Ti(OH)<sub>4</sub> trong huyền phù CNC. Tiếp đến quá trình thủy nhiệt xảy ra, các phân tử Ti(OH)<sub>4</sub> được gắn kết lên CNC thông qua phản ứng tách H<sub>2</sub>O giữa Ti(OH)<sub>4</sub> và nhóm -OH của CNC, tiếp đến là sự tách H<sub>2</sub>O của các phân tử Ti(OH)<sub>4</sub> đã gắn kết lên CNC với nhau. Kết quả là hình thành lên một lớp TiO<sub>2</sub> bao phủ lên CNC. Thành phần hóa học của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được xác định từ phổ EDX (Hình 3). Kết quả cho thấy ngoài các nguyên tố chính là C, O và Ti, vật liệu còn chứa thêm nguyên tố Cl với hàm lượng nhỏ. Sự hiện diện của nguyên tố Cl



có thể do HCl được sử dụng trong cả hai quá trình là thủy phân và thủy nhiệt.



Hình 1: Phổ FT-IR của CNC, TiO<sub>2</sub> và CNC/TiO<sub>2</sub>-1.



Hình 3: Phổ EDX của CNC/TiO<sub>2</sub>-1

### Giản đồ TGA

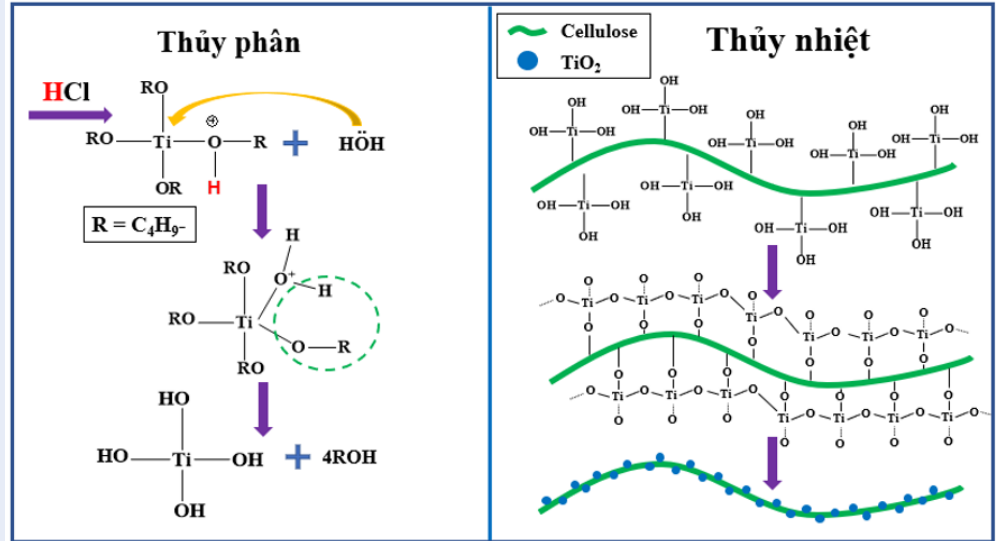
Hình 4 là giản đồ TGA-DTG của CNC và CNC/TiO<sub>2</sub>-1 khi được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên 800°C. Sau quá trình bay hơi nước ở nhiệt độ dưới 150°C, CNC có một giai đoạn phân hủy nhiệt chính, bắt đầu ở nhiệt độ khoảng 300°C. Giai đoạn này có tốc độ phân hủy cực đại tại 339°C, kết thúc ở khoảng 357°C và độ mất khối lượng lên đến 72,5%. Đây là vùng nhiệt độ xảy ra sự phân hủy các nhóm hydroxyl, phá vỡ cấu trúc tinh thể và depolymer hóa, phân hủy các chuỗi mạch cellulose. Hàm lượng tro còn lại sau quá trình này là khoảng 20%. Vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>-1 cũng xảy ra quá trình bay hơi nước ở nhiệt độ dưới 150°C. Tuy nhiên, so với CNC, quá trình này của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 xảy ra với tốc độ chậm hơn và hàm lượng ẩm thất thoát cũng ít hơn. Quá trình mất khối lượng tiếp theo của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 xảy ra chậm ở khoảng 280°C đến 320°C

và khối lượng mất đi khoảng 6,4%. Đây chính là do CNC bị phân hủy. Như đã được đề cập tại Hình 2, sau khi tạo thành vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>-1 thì TiO<sub>2</sub> đã phân tán đều và tạo thành một lớp mỏng trên bề mặt CNC. Chính lớp phủ vô cơ TiO<sub>2</sub> bền nhiệt đã kìm hãm sự tác động của nhiệt độ lên CNC được bao bọc phía trong. Điều này làm cho CNC trong CNC/TiO<sub>2</sub>-1 phân hủy với tốc độ chậm hơn so với CNC thuần<sup>33</sup>. Sau khi CNC phân hủy, để lại lớp TiO<sub>2</sub> bền nhiệt nên khối lượng tro còn lại sau 800°C của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 rất cao (78%) so với mẫu CNC (20%). Kết quả phân tích TGA thu được khá phù hợp với phổ EDX về phần trăm khối lượng các nguyên tố có trong CNC/TiO<sub>2</sub>-1.

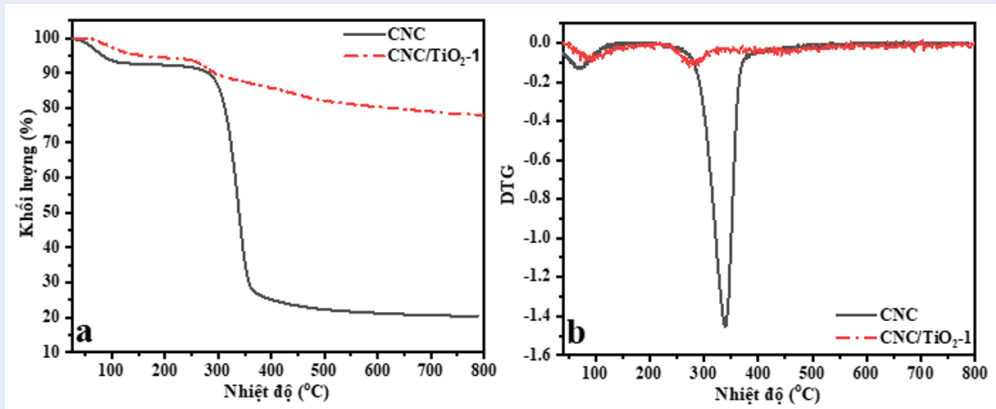
### Kết quả XRD

Hình 5 là giản đồ XRD của CNC, CNC/TiO<sub>2</sub>-1 và TiO<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy TiO<sub>2</sub> được chế tạo từ quá trình thủy nhiệt có sự xuất hiện đồng thời của cả ba pha tinh thể là anatase, rutile và brookite. Các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 25,2^\circ$ ;  $37,9^\circ$  và  $48,2^\circ$  đặc trưng cho các mặt mạng (101), (004) và (200) của pha TiO<sub>2</sub> anatase<sup>5</sup>. Pha TiO<sub>2</sub> rutile xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 27,3^\circ$ ;  $36,0^\circ$ ;  $41,0^\circ$ ;  $54,2^\circ$ ;  $56,1^\circ$ ;  $62,8^\circ$ ;  $68,8^\circ$  và  $69,9^\circ$  tương ứng với các mặt mạng (110), (101), (111), (211), (220), (002), (301) và (112)<sup>5</sup>. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha TiO<sub>2</sub> brookite xuất hiện tại  $2\theta = 30,8^\circ$  tương ứng với mặt mạng (211). Tuy nhiên, pha tinh thể brookite chỉ chiếm một phần nhỏ trong ba pha của TiO<sub>2</sub>.

Giản đồ XRD của CNC tổng hợp từ vỏ trấu có các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí  $2\theta = 16,5^\circ$ ;  $22,6^\circ$  và  $34,9^\circ$  đặc trưng cho các mặt mạng (101), (200) và (004) trong cấu trúc tinh thể của vật liệu cellulose<sup>34</sup>. Kết quả XRD của CNC/TiO<sub>2</sub>-1 cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của CNC tại  $2\theta = 16,5^\circ$  và  $22,6^\circ$  đã mất đi hoàn toàn. Đây là kết quả của toàn bộ quá trình bao gồm siêu âm, thủy nhiệt trong môi trường axit HCl, cùng với sự hình thành của TiO<sub>2</sub> đã phá vỡ cấu trúc tinh thể của CNC. Tuy nhiên, có thể thấy ở vật liệu CNC/TiO<sub>2</sub>-1, khi có mặt CNC cường độ và độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao nhất, đặc trưng cho pha anatase tại  $2\theta = 25,2^\circ$  tăng lên, ngược lại đỉnh nhiễu xạ có cường độ cao nhất đặc trưng cho pha rutile tại  $2\theta = 27,3^\circ$  xuất hiện yếu hơn và không rõ ràng. Theo Tung NT cùng các cộng sự<sup>35</sup>, sự hình thành TiO<sub>2</sub> cấu trúc nano với các pha khác nhau trong dung dịch HCl có thể được giải thích theo hai cơ chế. Thứ nhất là quá trình hòa tan và tái kết tinh, ưu tiên tạo thành pha TiO<sub>2</sub> anatase. Thứ hai là sự chuyển đổi trực tiếp giữa các pha với nhau, quá trình này ưu tiên hình thành pha TiO<sub>2</sub> rutile. Như đã đề cập đến trên Hình 2, sự có mặt của CNC đã giúp



Hình 2: Quá trình hình thành của CNC/TiO<sub>2</sub>-1



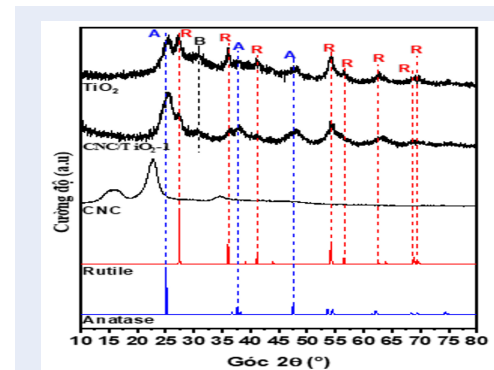
Hình 4: Giảm đồ TGA (a) và DTG (b) của CNC và CNC/TiO<sub>2</sub>-1.

cho các phân tử  $\text{Ti(OH)}_4$  được gắn kết cố định trên bề mặt CNC. Điều này đã tạo ra sự định hướng và tương tác tốt của các phân tử  $\text{Ti(OH)}_4$ , dẫn đến quá trình tái kết tinh thuận lợi. Chính vì vậy, khi có CNC,  $\text{TiO}_2$  tạo thành pha anatase chiếm ưu thế hơn so với pha rutile.

Kích thước tinh thể của  $\text{TiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  trong CNC/TiO<sub>2</sub>-1 được tính toán từ giảm đồ XRD theo công thức Debye-Scherrer (2):

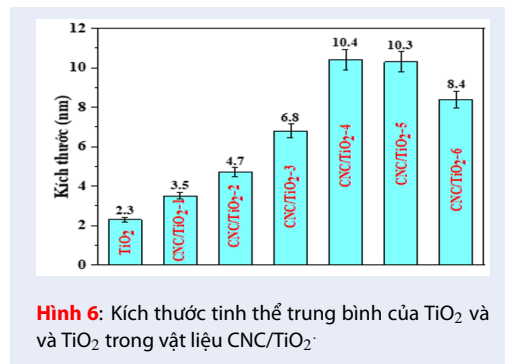
$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Trong đó D là kích thước tinh thể,  $\lambda$  là bước sóng của bức xạ tia X (1,5406 Å),  $\beta$  là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (FWHM) và  $\theta$  là góc nhiễu xạ Bragg



Hình 5: Giảm đồ XRD của CNC, CNC/TiO<sub>2</sub>-1 và TiO<sub>2</sub>.

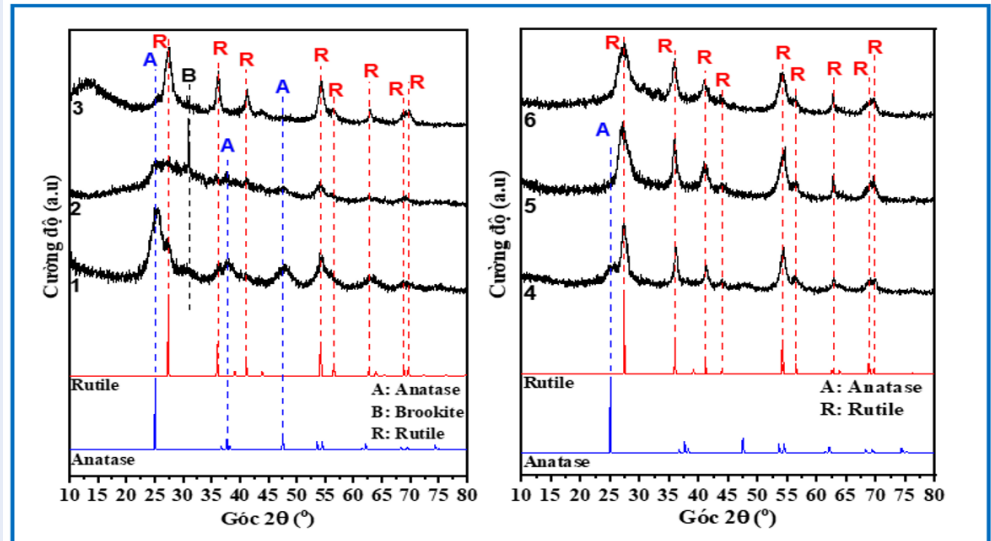
đo bằng radian. Kết quả tính toán cho thấy CNC có ảnh hưởng quan trọng đến sự hình thành hạt TiO<sub>2</sub>. Hạt TiO<sub>2</sub> không gắn trên CNC có kích thước tinh thể trung bình là 2,3 nm nhỏ hơn so với khi có mặt CNC (3,5 nm). Như vậy, CNC không chỉ ảnh hưởng đến sự hình thành pha mà còn ảnh hưởng đến kích thước tinh thể của TiO<sub>2</sub>. Với sự có mặt của CNC, các hạt TiO<sub>2</sub> được tạo thành ở các tỷ lệ thể tích giữa nước và dung dịch HCl 37% khác nhau đều có kích thước tinh thể lớn hơn so với TiO<sub>2</sub> thuần (Hình 6). Nguyên nhân do CNC là một vật liệu ưa nước, với nhiều nhóm hydroxyl trên chuỗi mạch polymer. Chính các nhóm chức này đã tương tác, gắn kết các phân tử Ti(OH)<sub>4</sub> sau quá trình thủy phân lên bề mặt CNC, từ đó thúc đẩy quá trình tạo mầm và phát triển các hạt nano TiO<sub>2</sub><sup>36,37</sup>.



Giản đồ XRD của CNC/TiO<sub>2</sub> được chế tạo ở các tỷ lệ thể tích giữa nước và dung dịch HCl 37% khác nhau được phân tích trên Hình 7. Kết quả đã cho thấy trong quá trình thủy nhiệt, nồng độ HCl có ảnh hưởng lớn đến quá trình hình thành các pha tinh thể của TiO<sub>2</sub> trên CNC. Đối với các mẫu 1, 2 và 3 thì các đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 25,2^\circ$ ;  $37,9^\circ$  và  $48,2^\circ$  đặc trưng cho các mặt mạng (101), (004) và (200) của TiO<sub>2</sub> anatase xuất hiện rõ<sup>5</sup>. Tuy nhiên, qua đến mẫu 4 thì pha anatase của TiO<sub>2</sub> chỉ còn lại đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho mặt mạng (101) tại  $2\theta = 25,2^\circ$  với cường độ yếu. Qua đến mẫu 5 và 6 thì gần như TiO<sub>2</sub> không còn pha anatase, mà chỉ còn lại duy nhất pha rutile. Kết quả XRD từ mẫu 1 cho đến mẫu 6 cho thấy, khi tăng nồng độ HCl thì các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho TiO<sub>2</sub> rutile xuất hiện càng rõ với cường độ cao. Cụ thể, ở các mẫu 1, 2 và 3, vật liệu TiO<sub>2</sub> tạo thành có đồng thời hai hoặc cả ba pha bao gồm anatase, rutile và brookite. Tuy nhiên, khi hàm lượng HCl tăng thì hàm lượng pha anatase giảm, cùng với đó là hàm lượng pha rutile tăng lên. Thêm vào đó, hàm lượng HCl cao sẽ gây ra sự phát triển bất đẳng hướng của TiO<sub>2</sub> rutile, cùng với đó là đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 27,3^\circ$  đặc trưng cho mặt mạng

(110) của TiO<sub>2</sub> rutile xuất hiện rõ và nhọn. Điều này cho thấy các tinh thể TiO<sub>2</sub> rutile có xu hướng phát triển theo hướng (110)<sup>5</sup>.

Ngoài ra, giản đồ XRD cũng cho thấy trong mẫu 1, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho TiO<sub>2</sub> anatase và TiO<sub>2</sub> rutile, còn xuất hiện thêm một đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu tại  $2\theta = 30,8^\circ$ . Đây chính là đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt mạng (211) của pha TiO<sub>2</sub> brookite. Trong mẫu 1 này, pha brookite chiếm một phần nhỏ trong tổng các pha của TiO<sub>2</sub>. Khi tăng dần hàm lượng HCl, thì ở mẫu 2 pha anatase và pha rutile giảm đi, trong khi đó pha brookite lại tăng lên và có độ kết tinh cao. Điều này được thể hiện qua đỉnh nhiễu xạ tại  $2\theta = 30,8^\circ$  có cường độ cao. Tuy nhiên, ở các mẫu 3, 4, 5 và 6 thì pha brookite lại giảm dần và mất đi. Theo nghiên cứu của Pottier cùng các cộng sự<sup>38</sup> nồng độ acid và nồng độ các ion Cl<sup>-</sup> trong dung dịch cao đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành pha brookite hơn so với pha anatase. Như vậy, khi nồng độ HCl tăng từ mẫu 1 sang mẫu 2 thì sự hình thành pha brookite chiếm ưu thế. Khi nồng độ HCl tiếp tục tăng từ mẫu 3 đến mẫu 6 thì xảy ra sự chuyển pha của pha brookite và cả pha anatase sang pha rutile. Giống với pha brookite, pha anatase có thể chuyển pha trực tiếp thành pha rutile hoặc pha anatase đã chuyển qua pha trung gian là pha brookite, rồi mới chuyển sang pha rutile<sup>39</sup>. Thêm vào đó tốc độ chuyển pha brookite–rutile nhanh hơn rất nhiều so với quá trình chuyển pha anatase–rutile. Vì vậy, sự hình thành pha brookite với hàm lượng cao đã gia tăng tốc độ cho quá trình chuyển pha anatase–rutile. Hàm lượng pha brookite càng lớn càng cung cấp nhiều mầm kết tinh, qua đó đã thúc đẩy cho quá trình chuyển từ pha anatase và pha brookite thành pha rutile<sup>39,40</sup>. Ngoài ra, trái ngược với sự hình thành pha anatase do các hiệu ứng năng lượng bề mặt chi phối, sự hình thành pha rutile và pha brookite bị kiểm soát bởi quá trình hòa tan–kết tủa và thuận lợi trong môi trường acid cao<sup>41</sup>. Đó cũng là lý do khi tăng hàm lượng acid từ mẫu 1 đến mẫu 2 thì trong mẫu 2 pha brookite tăng, đồng thời với sự giảm của hai pha là anatase và rutile. Từ mẫu 2 đến mẫu 6 là sự gia tăng liên tục của hàm lượng HCl, khi đó đã xảy ra quá trình chuyển pha từ pha brookite sang rutile. Đồng thời, sự có mặt của pha brookite đã thúc đẩy quá trình chuyển từ pha anatase sang pha rutile. Chính vì vậy, trên giản đồ XRD, từ mẫu 3 đến mẫu 6, quan sát được sự yếu dần đỉnh nhiễu xạ của hai pha là brookite và anatase, đồng thời các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha rutile ngày càng rõ ràng và có cường độ cao. Pha brookite đã không còn quan sát thấy trong mẫu 4, và qua đến mẫu 6 đã không còn pha anatase.



Hình 7: Giảm đồ XRD của CNC/TiO<sub>2</sub> được chế tạo ở các tỷ lệ thể tích giữa nước và dung dịch HCl 37% khác nhau.

### Ảnh SEM

Ảnh SEM của CNC, TiO<sub>2</sub> và CNC/TiO<sub>2</sub> được chế tạo ở các tỷ lệ thể tích giữa nước và dung dịch HCl 37% khác nhau được thể hiện trên Hình 8. Vật liệu CNC được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu vỏ trấu có dạng sợi với bề mặt khá gồ ghề (Hình 8a), do chịu sự tác động của hóa chất qua các giai đoạn tổng hợp. Hình thái của TiO<sub>2</sub> được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt từ tiền chất Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> ban đầu (Hình 8b) có dạng kết đám hình cầu, do các hạt TiO<sub>2</sub> tạo thành kết tụ lại với nhau thành từng cụm lớn. Sự có mặt của CNC đã giúp cho các hạt TiO<sub>2</sub> gắn kết trên bề mặt của CNC, qua các phản ứng tách H<sub>2</sub>O. Điều này làm cho các hạt nano TiO<sub>2</sub> có kích thước nhỏ, phân tán đều và tạo thành một lớp mỏng trên bề mặt CNC. Hình dạng và kích thước hạt nano TiO<sub>2</sub> bám trên bề mặt tinh thể CNC có thể quan sát được qua ảnh SEM ở Hình 8c. Sau quá trình thủy nhiệt trong môi trường acid, hình dạng của CNC vẫn còn nguyên vẹn, tuy nhiên CNC đã bị phân cắt thành từng mảnh nhỏ có chiều dài khoảng 80–120 nm.

Kết quả SEM của mẫu 2 (Hình 8d) cho thấy vật liệu có bề mặt gồ ghề hơn so với mẫu 1. Các hạt TiO<sub>2</sub> hiện diện trên bề mặt CNC có kích thước và hình dạng khác nhau. Như kết quả XRD được đề cập ở trên (Hình 7), cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub> lúc này đã xảy ra các quá trình chuyển pha từ pha anatase thành pha rutile hoặc qua trung gian là pha brookite, rồi mới chuyển sang pha rutile<sup>39</sup>. Trong cấu trúc của TiO<sub>2</sub> lúc này tồn tại đồng thời cả ba pha nên dẫn đến hình thái và kích thước hạt của TiO<sub>2</sub> khác nhau. Đối với mẫu

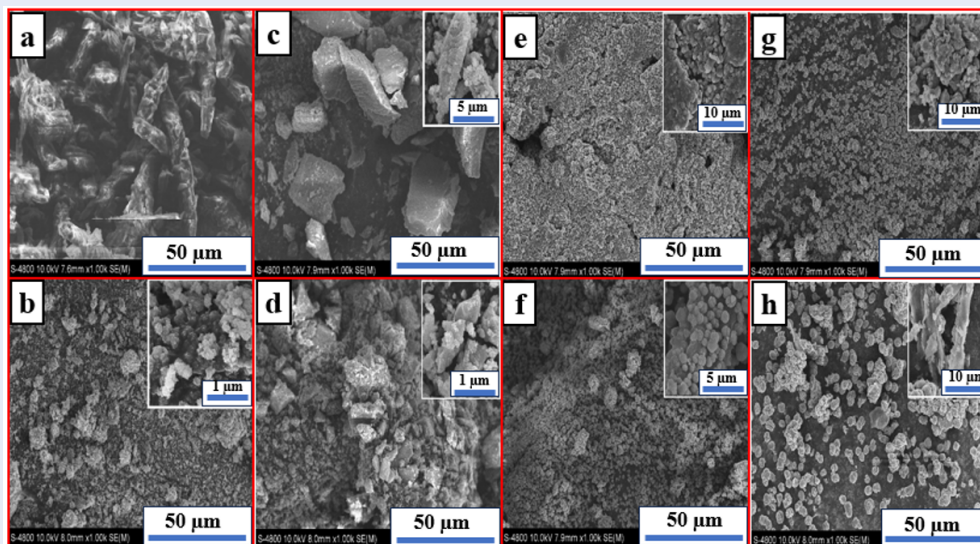
3, ảnh SEM (Hình 8e) không còn quan sát rõ CNC mà chỉ thấy các hạt TiO<sub>2</sub> bám kín trên bề mặt và xuất hiện những đường biên giữa các hạt CNC/TiO<sub>2</sub>. Hình thái bề mặt của mẫu 3 khác biệt khá rõ so với mẫu số 2. Theo kết quả tại Hình 7, sự chuyển pha trong cấu trúc tinh thể của TiO<sub>2</sub> xảy ra khi hàm lượng HCl tăng từ mẫu 2 sang mẫu 3 thể hiện khá rõ thông qua giảm đồ XRD của hai mẫu. Chính sự khác nhau về thành phần pha trong cấu trúc vật liệu đã làm cho hình thái bề mặt của mẫu 2 và mẫu 3 có sự khác biệt rõ.

Khi nồng độ HCl trong dung dịch thủy nhiệt càng cao thì đối với các mẫu 4, 5 và 6, kết quả XRD (Hình 7) cho thấy quá trình chuyển pha xảy ra là từ pha TiO<sub>2</sub> anatase sang pha TiO<sub>2</sub> rutile. Quá trình chuyển từ pha anatase sang pha rutile được thúc đẩy nhờ sự có mặt của HCl, đóng vai trò như một chất xúc tác làm thay đổi sự kết tinh và làm giảm năng lượng hoạt hóa giúp cho sự hình thành pha rutile thuận lợi. Ảnh SEM của lần lượt 3 mẫu 4, 5 và 6 (Hình 8f, Hình 8g và Hình 8h) quan sát thấy các hạt TiO<sub>2</sub> rutile, bao phủ lên bề mặt CNC, có dạng hình cầu. Tuy nhiên, số lượng hạt TiO<sub>2</sub> rutile này giảm đi khi hàm lượng HCl tăng. Điều này có thể là do khi nồng độ HCl trong dung dịch cao đã phần nào hòa tan bớt các hạt TiO<sub>2</sub>. Ngoài ra, kết quả ảnh SEM (Hình chèn nhỏ phía trên, bên phải) còn cho thấy hình thái dạng sợi của CNC đã phần nào bị ảnh hưởng do nồng độ HCl cao.

### Hoạt tính quang xúc tác của CNC/TiO<sub>2</sub>

Theo Medvids cùng các cộng sự<sup>42</sup> pha anatase có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn pha rutile. Pha anatase





**Hình 8:** Ảnh SEM của (a) CNC, (b)  $\text{TiO}_2$  và vật liệu CNC/ $\text{TiO}_2$  bao gồm (c) mẫu CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 và (d, e, f, g, h) lần lượt ứng với các mẫu CNC/ $\text{TiO}_2$ -2–CNC/ $\text{TiO}_2$ -6.

có thời gian sống của các điện tử dài hơn (hơn  $1 \mu\text{s}$ ) và quãng đường khuếch tán của điện tử hơn  $10 \mu\text{m}$ , dài hơn nhiều so với pha rutile ( $100 \text{ nm}$ ). Kết quả của nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng tổ hợp của pha anatase và pha rutile, cũng như pha anatase và pha brookite cũng có hoạt tính quang xúc tác tốt. Theo kết quả XRD (Hình 7), khi thay đổi nồng độ HCl, mẫu 5 và 6 thì  $\text{TiO}_2$  không còn pha anatase, mà chỉ còn lại duy nhất pha rutile. Chính vì lý do đó, hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CNC/ $\text{TiO}_2$  trong nghiên cứu này chỉ khảo sát đối với các mẫu 1, 2, 3 và 4. Tất cả các vật liệu khảo sát đều là dạng màng trên đế thủy tinh, được chế tạo bằng cách phủ quay  $5 \text{ mL}$  huyền phù ( $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) của vật liệu rắn trong dung dịch ethanol % trên đế thủy tinh có có kích thước  $18 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$  ở tốc độ  $2.500$  vòng/phút.

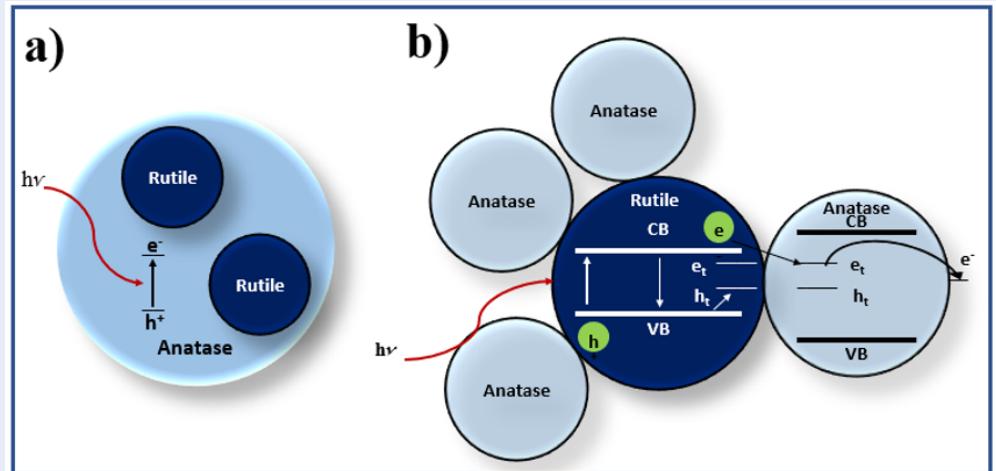
Khả năng phân hủy MB dưới bức xạ UVA của các vật liệu xúc tác khác nhau, được thể hiện trên Hình 9. Kết quả cho thấy rằng khi được tổng hợp trên giá mang CNC, vật liệu CNC/ $\text{TiO}_2$  có khả năng phân hủy MB tốt hơn so với  $\text{TiO}_2$  thuần. Không những vậy, khả năng phân hủy của CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -2 còn tốt hơn cả  $\text{TiO}_2$  thương mại (Degussa P25). Hoạt tính xúc tác của vật liệu CNC/ $\text{TiO}_2$  giảm theo thứ tự CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 ( $47,9\%$ ) > CNC/ $\text{TiO}_2$ -2 ( $39,7\%$ ) > CNC/ $\text{TiO}_2$ -3 ( $34,7\%$ ) > CNC/ $\text{TiO}_2$ -4 ( $23,5\%$ ). Nguyên nhân là do hàm lượng pha  $\text{TiO}_2$  anatase giảm dần trong bốn loại vật liệu này. Khi  $\text{TiO}_2$  chứa đồng thời cả hai pha anatase và rutile, electron có xu hướng dịch chuyển từ pha anatase đến pha rutile có năng lượng thấp hơn (Hình 10), electron bị giữ

lại ở các vị trí có sự xuất hiện đồng thời của nhiều pha, nhờ đó mà làm giảm khả năng tái hợp electron–lỗ trống của pha anatase. Điều này giúp cho sự phân tách electron–lỗ trống hiệu quả hơn và hiệu suất của quá trình quang xúc tác cao hơn<sup>43</sup>.

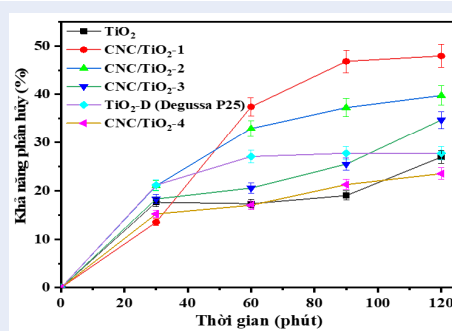
Ngoài ra, kích thước tinh thể cũng có ảnh hưởng lớn đến khả năng quang xúc tác của vật liệu CNC/ $\text{TiO}_2$ . Theo kết quả tính toán từ công thức Debye-Scherrer (2), kích thước tinh thể trung bình của CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -2 lần lượt là  $3,5 \text{ nm}$  và  $4,7 \text{ nm}$ . Kích thước này rất thuận lợi cho các photon dịch chuyển đến bề mặt chất xúc tác, do đó làm giảm khả năng tái hợp của các cặp electron–lỗ trống bên trong tinh thể<sup>43</sup>. Tuy nhiên, khi kích thước tinh thể càng tăng thì cũng dẫn đến mật độ electron và lỗ trống tăng lên, nghĩa là làm tăng khả năng tái hợp giữa electron và lỗ trống<sup>43</sup> nên làm hiệu suất quang xúc tác giảm. Thêm nữa, khi kích thước tinh thể tăng cũng làm kích thước hạt tăng và diện tích bề mặt hạt giảm<sup>43</sup>. Điều này cũng góp phần làm giảm hoạt tính xúc tác của vật liệu. Kích thước tinh thể của CNC/ $\text{TiO}_2$ -3 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -4 được tính theo công thức Debye-Scherrer (2), có giá trị lần lượt là  $6,8 \text{ nm}$  và  $10,4 \text{ nm}$ , và giá trị này gần gấp đôi kích thước tinh thể của CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -2. Do đó, khả năng phân hủy MB của CNC/ $\text{TiO}_2$ -3 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -4 kém thua so với CNC/ $\text{TiO}_2$ -1 và CNC/ $\text{TiO}_2$ -2.

## KẾT LUẬN

Bài báo trình bày việc CNC đã được cô lập từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp là vỏ trấu bằng phương pháp



**Hình 10:** Hình minh họa sự tồn tại đồng thời nhiều pha trong cấu trúc  $\text{TiO}_2$ , (a) các phân tử của pha rutile được bao bọc bởi các phân tử của pha anatase, trong đó mỗi pha rutile là một bể electron và (b) các electron ở các phân tử của pha rutile nhỏ đã dịch chuyển từ pha rutile sang pha anatase bao bọc xung quanh.



**Hình 9:** Khả năng phân hủy MB theo thời gian khi sử dụng các vật liệu xúc tác khác nhau.

hóa học, tiếp đó, vật liệu giữa CNC và  $\text{TiO}_2$  được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường HCl ở nhiệt độ  $90^\circ\text{C}$  và thời gian 9 giờ. Kết quả cho thấy nồng độ HCl có ảnh hưởng đến sự hình thành pha của  $\text{TiO}_2$ . Khi nồng độ HCl tăng, đã xảy ra sự chuyển pha từ pha  $\text{TiO}_2$  anatase sang pha  $\text{TiO}_2$  brookite, rồi sang pha  $\text{TiO}_2$  rutile hoặc pha  $\text{TiO}_2$  anatase chuyển trực tiếp sang pha  $\text{TiO}_2$  rutile. HCl đóng vai trò như chất xúc tác làm thay đổi sự kết tinh và làm giảm năng lượng hoạt hóa giúp cho sự hình thành pha rutile thuận lợi. Hình thái học của vật liệu  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  cũng bị ảnh hưởng bởi sự chuyển pha giữa các dạng thù hình của  $\text{TiO}_2$ . Vật liệu  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  được phủ màng trên để thủy tinh và khảo sát hoạt tính quang xúc tác thông qua phản ứng phân hủy MB dưới bức xạ UVA. Kết quả cho thấy rằng khi được tổng hợp trên giá mang CNC, vật liệu  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  có khả năng

phân hủy MB tốt hơn so với  $\text{TiO}_2$  thuần. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  không chỉ phụ thuộc vào thành phần pha mà còn phụ thuộc vào cả kích thước tinh thể. Tuy hoạt tính quang xúc tác của vật liệu  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  trên để thủy tinh chưa cao, nhưng kết quả này giúp mở ra triển vọng cố định  $\text{CNC}/\text{TiO}_2$  trên các loại đế phù hợp để ứng dụng làm vật liệu xử lý nước thải dệt nhuộm có khả năng thu hồi và tái sử dụng. Điều này không những ngăn chặn sự phát sinh của các nguồn ô nhiễm thứ cấp, được sinh ra do sự tồn dư của các chất xúc tác sau các quá trình xử lý, mà còn mang lại giá trị về mặt kinh tế.

## 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 VL2022-18-04. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

- CNC Nano tinh thể cellulose
- EDX Phổ tán sắc năng lượng tia X
- FT-IR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
- SEM Ảnh hiển vi điện tử truyền qua
- TGA Phân tích nhiệt – khối lượng
- UV-Vis Phổ tử ngoại – khả kiến
- XRD Nhiễu xạ tia X

## CAM KẾT XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

## ĐÓNG GÓP TÁC GIẢ

Võ Huỳnh Trà My, Phạm Thị Thu Giang, Nguyễn Hoàng Long, Lê Thị Ngọc Hoa: thực nghiệm.  
Vũ Năng An, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Karim Z, et al. Nanoporous membranes with cellulose nanocrystals as functional entity in chitosan: Removal of dyes from water. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:668–76; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>.
- Ainali NM, Kalaronis D, Evgenidou E, Bikiaris DN, Lambropoulou DA. Insights into biodegradable polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental Remediation. *Macromol*. 2021;1(3):201–33; Available from: <https://doi.org/10.3390/macromol1030015>.
- Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M. Understanding TiO<sub>2</sub> photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014;114(19):9919–86; Available from: <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- Tang B, Chen H, Peng H, Wang Z, Huang W. Graphene Modified TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective. *Nanomaterials*. 2018;8(2):105; Available from: <https://doi.org/10.3390/nano8020105>.
- Dong P, Cheng X, Huang Z, Chen Y, Zhang Y, Nie X. In-situ and phase controllable synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on flexible cellulose fabrics via a simple hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*. 2018;97:89–95; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.036>.
- Singh S, Mahalingam H, Singh PK. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2013;462:178–95; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>.
- Marques PA, Trindade T, Neto CP. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Composites Science and Technology*. 2006;66(7–8):1038–44; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.029>.
- Wu W-Q, Rao H-S, Xu Y-F, Wang Y-F, Su C-Y, Kuang D-B. Hierarchical oriented anatase TiO<sub>2</sub> nanostructure arrays on flexible substrate for efficient dye-sensitized solar cells. *Scientific Reports*. 2013;3(1):1–7; Available from: <https://doi.org/10.1038/srep01892>.
- Baek M-H, Yoon J-W, Hong J-S, Suh J-K. Application of TiO<sub>2</sub>-containing mesoporous spherical activated carbon in a fluidized bed photoreactor-adsorption and photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2013;450:222–9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.018>.
- Jiang X, Tian X, Gu J, Huang D, Yang Y. Cotton fabric coated with nano TiO<sub>2</sub>-acrylate copolymer for photocatalytic self-cleaning by in-situ suspension polymerization. *Applied Surface Science*. 2011;257(20):8451–6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.128>.
- Zhang H, Zhu H, Sun R. Fabrication of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticle film on PET fabric by hydrothermal method. *Textile Research Journal*. 2012;82(8):747–54; Available from: <https://doi.org/10.1177/0040517511424526>.
- Hebeish A, El-Rafie MH, El-Sheikh MA, El-Naggar ME. Nanostructural features of silver nanoparticles powder synthesized through concurrent formation of the nanosized particles of both starch and silver. *Journal of Nanotechnology*. 2013;2013:201057; Available from: <https://doi.org/10.1155/2013/201057>.
- Sökmen M, Tatlıdil İ, Breen C, Clegg F, Buruk CK, Sivlim T. A new nano-TiO<sub>2</sub> immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;187(1):199–205; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.020>.
- Misra N, Rawat S, Goel NK, Shelkar SA, Kumar V. Radiation grafted cellulose fabric as reusable anionic adsorbent: A novel strategy for potential large-scale dye wastewater remediation. *Carbohydrate Polymers*. 2020;249:116902; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116902>.
- Sayyed AJ, Pinjari DV, Sonawane SH, Bhanvase BA, Sheikh J, Sillanpää M. Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(6):106626; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106626>.
- Rana A, Sudhaik A, Raizada P, Khan AAP, Van Le Q, Singh A. An overview on cellulose-supported semiconductor photocatalysts for water purification. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2021;6(2):40; Available from: <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00135-y>.
- Oyewo OA, Elemike EE, Onwuide DC, Onyango MS. Metal oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic metals and dyes from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;164:2477–96; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.074>.
- Testino A, Bellobono IR, Buscaglia V, Canevali C, D'Arienzo M, Polizzi S. Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO<sub>2</sub> by the control of phase composition and particle morphology. A systematic approach. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(12):3564–75; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja067050+>.
- Wu Z, Wang H, Liu Y, Gu Z. Photocatalytic oxidation of nitric oxide with immobilized titanium dioxide films synthesized by hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(1):17–25; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.050>.
- Uddin M, Cesano F, Bonino F, Bordiga S, Spoto G, Scarano D. Photoactive TiO<sub>2</sub> films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007;189(2–3):286–94; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.015>.
- Mishra S, Cheng L, Maiti A. The utilization of agrobioss/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104901; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104901>.
- Feng Y-H, Cheng T-Y, Yang W-G, Ma P-T, He H-Z, Yin X-C. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*. 2018;111:285–91; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.041>.
- Magalhães do Nascimento D, Almeida J, Vale S, Leitão R, Muniz C, Figueirêdo MI. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways. *Industrial Crops and Products*. 2016; 93: 66–75; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.078>.
- Lu P, Hsieh Y-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87(1):564–73; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>.
- Mueller S, Weder C, Foster EJ. Isolation of cellulose nanocrystals from pseudostems of banana plants. *RSC Advances*. 2014;4(2):907–15; Available from: <https://doi.org/10.1039/C3RA46390G>.
- Rahman NHA, Ibrahim NA, Chieng BW, Rahman NA. Extraction and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Tea Leaves Waste Fiber. *Polymers*. 2017; 9(11): 588; Available from: <https://doi.org/10.3390/polym9110588>.
- Dung PTP. Nghiên cứu chế tạo vật liệu Composite từ trấu và nhựa polypropylene. Luận văn tốt nghiệp, Trường Đại Học Cần Thơ, Cần Thơ. 2012;.
- Mokhena TC, Mochane MJ, Motaung TE, Linganisio LZ, Thekiso OMM, Songca SP, editors. *Sugarcane Bagasse and Cellu-*

- lose Polymer Composites 2017; Available from: <https://doi.org/10.5772/intechopen.71497>.
29. Jackson M. The alkali treatment of straws. *Animal Feed Science and Technology*. 1977;2(2):105 ; Available from: [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(77\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0377-8401(77)90013-X).
  30. An VN, Nhan HTC, Tap TD, Van TTT, Van Viet P. Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of Vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*. 2020:1–10;.
  31. León A, Reuquen P, Garín C, Segura R, Vargas P, Zapata P. FTIR and Raman Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Applied Sciences*. 2017;7(1):49; Available from: <https://doi.org/10.3390/app7010049>.
  32. Chamakh MM, Ponnamma D, Al-Maadeed MAA. Negative results of growing titania nanotubes on cellulose nanocrystals - Effect of hydrothermal reaction. *Results in Physics*. 2017;7:590–2; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.016>.
  33. Cardoso GV, Mello LRDS, Zanatta P, Cava S, Raubach CW, Moreira ML. Physico-chemical description of titanium dioxide-cellulose nanocomposite formation by microwave radiation with high thermal stability. *Cellulose*. 2018;25(4):2331–41; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1734-2>.
  34. Kim SH, Lee CM, Kafle K. Characterization of crystalline cellulose in biomass: Basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013;30(12):2127–41; Available from: <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0162-0>.
  35. Tung NT, Huyen DN. Effect of HCl on the Formation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystallites. *Journal of Nanomaterials*. 2016;2016; Available from: <https://doi.org/10.1155/2016/6547271>.
  36. Zhou Y, Ding E-Y, Li W-D. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocubes induced by cellulose nanocrystal (CNC) at low temperature. *Materials Letters*. 2007;61(28):5050–2; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.001>.
  37. Martakov I, Torlopov M, Mikhaylov V, Krivoshapkina E, Silant'ev V, Krivoshapkin P. Interaction of cellulose nanocrystals with titanium dioxide and peculiarities of hybrid structures formation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88(1):13–21; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4447-3>.
  38. Pottier A, Chanéac C, Tronc E, Mazerolles L, Jolivet J-P. Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media. *Journal of Materials Chemistry*. 2001;11(4):1116–21; Available from: <https://doi.org/10.1039/b100435m>.
  39. Hu Y, Tsai H-L, Huang C-L. Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(5):691-6; Available from: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00194-2).
  40. Gibb AA, Banfield JF. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *American Mineralogist*. 1997;82(7-8):717–28; Available from: <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
  41. Reyes-Coronado D, Rodríguez-Gattorno G, Espinosa-Pesqueira ME, Cab C, de Coss R, Oskam G. Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*. 2008;19(14):145605; Available from: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
  42. Medvids A, Onufrijevs P, Kaupužs J, Eglitis R, Padgurskas J, Zunda A. Anatase or rutile TiO<sub>2</sub> nanolayer formation on Ti substrates by laser radiation: Mechanical, photocatalytic and antibacterial properties. *Optics & Laser Technology*. 2021;138:106898; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106898>.
  43. Allen NS, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly PJ, Kriek RJ. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Polymer Degradation and Stability*. 2018;150:31–6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>.

# Effect of hydrochloric acid on the phase composition of cellulose/TiO<sub>2</sub> composites fabricated by hydrothermal method

Vu Nang An<sup>1,2,\*</sup>, Vo Huynh Tra My<sup>1,2</sup>, Pham Thi Thu Giang<sup>1,2</sup>, Nguyen Hoang Long<sup>1,2</sup>, Le Thi Ngoc Hoa<sup>1,2</sup>, Le Van Hieu<sup>1,2</sup>

## ABSTRACT

The cellulose nanocrystals (CNC), isolated from the agricultural by-products of Vietnamese rice husks by chemical method, were used as substrates for synthesizing CNC/TiO<sub>2</sub> composites by the hydrothermal method in a hydrochloric acid (HCl) condition. The morphological structure, properties and crystal properties of the obtained products CNC/TiO<sub>2</sub> were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The XRD results showed that HCl concentration affected the formation and phase transition of TiO<sub>2</sub>. The increase of HCl concentration and Cl<sup>-</sup> ion content in the hydrothermal solution created favorable conditions for the formation of TiO<sub>2</sub> brookite phase. The TiO<sub>2</sub> brookite phase accelerated the transition from the TiO<sub>2</sub> anatase phase to the TiO<sub>2</sub> rutile phase. HCl, a catalyst changing the crystallization and reducing the activation energy, facilitated the formation of the TiO<sub>2</sub> rutile phase. The phase transition between the allotropic forms of TiO<sub>2</sub> greatly influenced the morphology of the CNC/TiO<sub>2</sub> composite. The photocatalytic activity of CNC/TiO<sub>2</sub> materials was investigated through methylene blue (MB) decomposition under UVA radiation. The results showed that the MB decomposition efficiency of CNC/TiO<sub>2</sub> materials depended on the phase composition and crystalline size. The smaller crystalline size of CNC/TiO<sub>2</sub> and the presence of TiO<sub>2</sub> in both anatase and TiO<sub>2</sub> rutile phases gave a better photocatalytic activity of the CNC/TiO<sub>2</sub> compared to the pure TiO<sub>2</sub> or to the commercial TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

**Key words:** cellulose nanocrystals, hydrothermal, photocatalytic, TiO<sub>2</sub>

<sup>1</sup>University of Science, VNU-HCM

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

## Correspondence

**Vu Nang An**, University of Science, VNU-HCM

Vietnam National University Ho Chi Minh City

Email: vnan@hcmus.edu.vn

## History

- Received: 28-3-2023
- Accepted: 19-2-2024
- Published Online: 31-3-2024

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v8i1.1275>



## Copyright

© VNUHCM 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, My V H T, Giang P T T, Long N H, Hoa L T N, Hieu L V. **Effect of hydrochloric acid on the phase composition of cellulose/TiO<sub>2</sub> composites fabricated by hydrothermal method.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2024, 8(1):2838-2850.