

Hoạt tính quang xúc tác của α -Fe₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel trên giá mang nano tinh thể cellulose

Vũ Năng An^{1,2,*}, Lê Thị Ngọc Hoa^{1,2}, Nguyễn Hải Đăng^{1,2}, Trần Thị Thanh Vân^{1,2}, Phan Bách Thắng^{2,3}, Lê Văn Hiếu^{1,2}



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

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

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

³Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử, 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: 09-6-2020
- Ngày chấp nhận: 06-8-2021
- Ngày đăng: 19-8-2021

DOI: 10.32508/stdjns.v5i3.919



Bản quyền

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



TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, hematite (α -Fe₂O₃) được tổng hợp trên giá mang nano tinh thể cellulose (CNCs) bằng phương pháp sol-gel. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được khảo sát thông qua khả năng phân hủy phẩm nhuộm methylene blue (MB) trong dung dịch nước dưới bức xạ ánh sáng mặt trời. CNCs được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu bẹ lá dừa nước (NFT) bằng phương pháp hóa học, thông qua quá trình formic acid/ peroxyformic acid và thủy phân acid tại áp suất khí quyển. Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy CNCs thu được có dạng sợi với đường kính và chiều dài trung bình là 10 nm và 410 nm. Tiếp đến, CNCs được sử dụng làm giá mang để tổng hợp α -Fe₂O₃ cấu trúc nano bằng phương pháp sol-gel. Cấu trúc và hình thái vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Diện tích bề mặt được phân tích bằng đường cong hấp phụ - giải hấp phụ N₂. Kích thước tinh thể được tính theo công thức Debye-Scherrer từ giản đồ XRD của α -Fe₂O₃ có và không có giá mang CNCs lần lượt là 17,69 và 19,35 nm. Kết quả hấp phụ N₂ xác định vật liệu α -Fe₂O₃/CNCs có cấu trúc mesoporous với diện tích bề mặt là 90,9 m².g⁻¹. Mẫu α -Fe₂O₃ tổng hợp trên giá mang CNCs có hoạt tính quang xúc tác phân hủy phẩm nhuộm MB được cải thiện đáng kể so với mẫu tổng hợp không có CNCs.

Từ khóa: hematite, nano tinh thể cellulose, Nypa fruticans, phương pháp sol-gel, xúc tác quang hóa

MỞ ĐẦU

Trong lĩnh vực chuyển hóa và lưu trữ năng lượng, các oxit sắt là những đối tượng thu hút được nhiều sự quan tâm do có các tính chất của vật liệu bán dẫn, độ ổn định hóa học cùng với chi phí sản xuất thấp. Trong số nhiều hợp chất oxit sắt, α -Fe₂O₃ (hematite) là vật liệu được nghiên cứu nhiều nhất. Đây là loại vật liệu có nhiều ứng dụng từ thiết bị lưu trữ năng lượng điện hóa và phản ứng tách nước quang hóa đến các quá trình quang xúc tác để phân hủy các chất ô nhiễm trong nước và không khí cũng như cảm biến khí¹⁻³. Hiệu suất của hematite trong các ứng dụng này phụ thuộc rất lớn vào quá trình chuyển khối đến các vị trí hoạt hóa trên bề mặt, quá trình chuyển điện tích tại bề mặt giao diện và quá trình chuyển điện tích và/ hoặc ion trong cấu trúc khối. Các quá trình này bị ảnh hưởng rất lớn bởi hình thái cấu trúc nano của oxit sắt, vai trò của các quá trình xảy ra trên liên diện bề mặt gây ra bởi diện tích bề mặt lớn, cũng như tác động của việc giảm kích thước lên đặc tính truyền tải điện tích và vận chuyển ion của vật liệu.

Nhờ những tính chất thú vị của hematite, một số phương pháp chế tạo hematite cấu trúc nano đã được

quan tâm phát triển để chế tạo vật liệu có hình thái mong muốn và tính chất tối ưu⁴⁻⁶. Tuy nhiên, một thách thức trong quá trình tổng hợp chính là kiểm soát cấu trúc trên các quy mô khác nhau từ chiều dài, trạng thái tập hợp của nguyên tử trong cấu trúc tinh thể đến hình thái học vi mô. Tất cả các yếu tố trên đều ảnh hưởng mạnh đến hiệu năng của hematite trong các lĩnh vực ứng dụng khác nhau. Phương pháp tổng hợp từ tiền chất phân tử theo kỹ thuật sol-gel có thể áp dụng để kiểm soát sự hình thành cấu trúc nano xốp bằng cách sử dụng các giá mang có hình dạng và kiến trúc 3D xác định giúp định hướng sự phát triển của cấu trúc và hình thái vật liệu. Mạng mông của oxit sắt tinh thể nano với diện tích bề mặt lớn đã được tổng hợp theo phương pháp giá mang, bằng cách tạo giá mang mềm bằng micelle. Micelle là một sản phẩm của quá trình tự sắp xếp các hợp chất lưỡng tính cao phân tử, là hợp chất có hai đầu ưa nước và kỵ nước^{7,8}. Ưu điểm của việc sử dụng giá mang “mềm” là khả năng hình thành cấu trúc rỗng xốp điều hòa dễ dàng, dựa trên quá trình tự sắp xếp của các hợp chất cao phân tử đóng vai trò giá mang. Ngoài ra các giá mang này cũng dễ dàng được loại bỏ do khả năng chịu nhiệt thấp của các hợp chất hữu cơ. Tuy nhiên, bước quan

Trích dẫn bài báo này: An V N, Hoa L T N, Đăng N H, Vân T T T, Thắng P B, Hiếu L V. Hoạt tính quang xúc tác của α -Fe₂O₃ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel trên giá mang nano tinh thể cellulose. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1429-1442.

trọng của phương pháp này là sự hình thành các tinh thể vô cơ. Quá trình này thường dẫn đến sự “sụp đổ” của các lỗ xốp do sự tăng trưởng kích thước tinh thể không kiểm soát ở nhiệt độ cao. Do đó đòi hỏi phải lựa chọn các phân tử lưỡng tính và/ hoặc các điều kiện xử lý một cách cẩn thận. Trái ngược với phương pháp trên, phương pháp sử dụng giá mang “cứng” thì thuận lợi hơn trong quá trình hình thành oxit kim loại chuyển tiếp có độ tinh thể cao với hình thái lỗ xốp xác định⁹⁻¹¹. Các giá mang cứng và bền nhiệt như silica hoặc alumina xốp đã được chứng minh là thích hợp cho sự hình thành các oxit kim loại chuyển tiếp, nhưng nhược điểm của phương pháp này là các giá mang rất khó bị loại bỏ trong những điều kiện phù hợp. Điều này gây khó khăn cho việc ứng dụng phương pháp này trong các lĩnh vực đòi hỏi chế tạo lớp phủ xốp trên các chất nền khác nhau.

Nano tinh thể cellulose (CNCs) được chiết xuất từ các nguồn cellulose tự nhiên^{12,13} là một giá mang sinh học đầy hứa hẹn cho việc tạo ra độ xốp trong các oxit vô cơ. Các tinh thể nano cellulose có dạng sợi bất đẳng hướng đã cho thấy một số tính chất nổi trội trong khả năng tự sắp xếp và hình thành các pha tinh thể lỏng^{14,15}. Nhờ độ cứng và tính ổn định nhiệt, vật liệu tổ hợp dựa trên CNCs có thể duy trì tại nhiệt độ tương đối cao và tạo điều kiện cho các oxit kim loại kết tinh hoàn toàn với cấu trúc lỗ xốp xác định. Như vậy, CNCs hoàn toàn có thể được xem là vật liệu kết hợp được các ưu điểm của cả giá mang mềm và giá mang cứng.

Các nghiên cứu gần đây về việc điều chế oxit sắt có kích thước nano trên giá mang cellulose tập trung chủ yếu vào vật liệu composite¹⁶⁻²⁴. Trong các nghiên cứu này, cellulose từ các nguồn khác nhau ngoài việc đóng vai trò như một giá thể cho sự hình thành oxit sắt còn được xem như một chất độn cho sự phân bố đồng thể của các cấu trúc nano tinh thể trước khi tổng hợp. Các vật liệu sinh học khác cũng đã được sử dụng làm giá mang trong việc chế tạo nano oxit sắt, như tơ tằm²⁵, chitosan²⁶⁻²⁸, chitin²⁹, protein³⁰, nấm men³¹ và cánh bướm³². Một vài các nghiên cứu đã công bố quá trình chế tạo các hematite xốp trên các giá mang là cellulose³³⁻³⁵, chủ yếu tập trung vào cellulose ở cấu trúc vĩ mô thí dụ như gỗ, giấy lọc hoặc sợi cellulose. Ngược lại, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp cấu trúc nano hematite xốp trên giá mang “hy sinh” là CNCs. CNCs được sử dụng làm giá mang để tổng hợp hematite bằng phương pháp sol-gel, tiếp đến là xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao. Quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao giúp cho sự phát triển các tinh thể α -Fe₂O₃, song song với đó là loại bỏ giá mang CNCs trong khối cấu trúc vật liệu. Điều này giúp cho các tinh thể nano hematite có cấu trúc rỗng

xốp, thuận lợi cho ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác phân hủy các loại phẩm nhuộm độc hại trong nước. Vai trò của giá mang CNCs được đánh giá thông qua hoạt tính xúc tác quang hóa của vật liệu trong phản ứng phân hủy phẩm nhuộm methylene blue.

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 chặt được loại bỏ phần vỏ và chế thành từng đoạn nhỏ dài 25-30 cm, dày khoảng 1 cm, sau đó được cán trên máy cán hai trục. Sau khi cán, sản phẩm được phơi khô và tách ra thành sợi. Sau đó sợi được đem đi xay nhuyễn thành bột mịn để sử dụng cho các bước xử lý tiếp theo. NaOH, HCOOH, H₂O₂, NH₃ và HCl đều là hóa chất thương mại có xuất xứ Trung Quốc. Tiền chất của sắt là Iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) và phẩm nhuộm Methylene Blue (C₁₆H₁₈N₃ClS) cũng đều là hóa chất của Trung Quốc. Tất cả các hóa chất được sử dụng trực tiếp mà không cần phải tinh chế lại.

Phương pháp phân tích

Phổ FTIR được phân tích trên máy quang phổ TENSOR 27 (Bruker, Đức) trong vùng số sóng từ 4000 cm⁻¹ đến 400 cm⁻¹ với độ phân giải là 4 cm⁻¹. Các mẫu trước khi phân tích 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. Cấu trúc tinh thể và thành phần pha của các mẫu bột khô trong nghiên cứu này được xác định thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Giản đồ XRD được phân tích với góc quét 2 θ từ 10° đến 80° và bước chuyển 0,02°/phút trên máy D2 PHASER (Bruker, Đức). Hình thái bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh SEM và FE-SEM của các mẫu dạng bột. Ảnh SEM được phân tích tại thế gia tốc 20 kV trên thiết bị QUANTA 650 (FEI, Mỹ). Ảnh FESEM được phân tích trên thiết bị S-4800 với thế gia tốc 10kV hoặc 5kV. 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). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của mẫu CNCs trong nghiên cứu này được chụp trên thiết bị JEOL JEM-1400 (Nhật Bản). Trước khi phân tích, mẫu CNCs được phân tán trong nước (0,01 mg/mL) bằng siêu âm trong 30 phút, sau đó một giọt của hệ huyền phù này được đưa lên lưới đồng và

phủ lên một lớp carbon mỏng, tiếp đến mẫu được sấy khô trước khi phân tích. Phổ UV-Vis được đo bằng máy UV-Vis V-670, 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 CNCs

Quá trình cô lập cellulose từ bẹ lá dừa nước được tiến hành tuần tự qua 3 bước theo như kết quả nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi³⁶ bao gồm xử lý HCOOH, xử lý peroxyformic acid (PFA) và tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H₂O₂. Đầu tiên, mẫu bột dừa nước thô được rửa bằng nước ở 90°C trong 2 giờ. Sau khi lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước cất và sấy khô, mẫu được khuấy trộn đều trong 2 giờ với HCOOH 90% (tỷ lệ giữa khối lượng sợi và thể tích HCOOH 90% là 1:15) ở 80°C. Kết thúc, mẫu được lọc, rửa nhiều lần bằng nước nóng và sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Tiếp đến, mẫu được khuấy hoàn lưu với dung dịch PFA (90% HCOOH, 4% H₂O₂, 6% H₂O) ở 80°C trong 2 giờ. Hỗn hợp thu được sau khi xử lý được lọc, rửa với nước cất đến khi pH = 6–7 và sấy khô ở 80°C trong 12 giờ. Giai đoạn thứ ba là tẩy trắng bằng hỗn hợp NaOH/H₂O₂. Cụ thể, mẫu sau khi xử lý PFA được tạo dung dịch huyền phù 4% với nước, huyền phù được điều chỉnh đến pH = 11 bằng dung dịch NaOH 1M, tiếp đến H₂O₂ 30% (khối lượng chiếm 40% khối lượng sợi) 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 sợi: thể tích acid là 1:25) ở 90°C trong 90 phút. Phản ứng được kết thúc bằng cách đổ hỗn hợp vào bercher chứa 1000 mL nước cất, thu được huyền phù. Huyền phù được để lắng, dung dịch được thay nước vài lần đến khi trung hòa (pH = 6–7). Sau đó tiến hành ly tâm dung dịch thu được bằng nước cất hai lần và ly tâm bằng acetone ba lần với tốc độ 4000 vòng/phút trong vòng 10 phút. Kết quả thu được mẫu dạng bột trắng sau khi sấy khô ở 80°C trong 6 giờ. Sản phẩm sau quá trình thủy phân được ký hiệu là CNCs.

Điều chế α -Fe₂O₃/CNCs bằng phương pháp sol-gel

0,50 gam CNCs được phân tán trong 13,80 gam nước bằng siêu âm trong 10 phút để tạo dung dịch huyền phù CNCs. Dung dịch chloride sắt được điều chế bằng cách cho 0,416 gam sắt (III) chloride hexahydrate (FeCl₃.6H₂O) hòa tan trong 25 mL nước khử ion. Dung dịch chloride sắt được thêm từng giọt vào hệ huyền phù CNCs và hỗn hợp được khuấy từ ở 40°C trong 10 phút. Tiếp đến, dung dịch ammoniac được thêm vào để duy trì pH của dung dịch ở mức 10 và

phản ứng tiếp tục trong 2 giờ. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt lên 90°C để tạo gel, gel hình thành được ủ nhiệt trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng sau khi ủ nhiệt được ly tâm 3 lần bằng nước cất, 2 lần bằng ethanol để loại bỏ tạp chất và tác chất còn dư với tốc độ 4000 vòng/phút trong 10 phút. Mẫu tiếp tục được sấy khô ở 90°C trong khoảng 12 giờ, tiếp đến được nung ở nhiệt độ 500°C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút để thu được α -Fe₂O₃. Để so sánh, mẫu α -Fe₂O₃ không có giá mang CNCs cũng được tạo ra theo điều kiện tương tự.

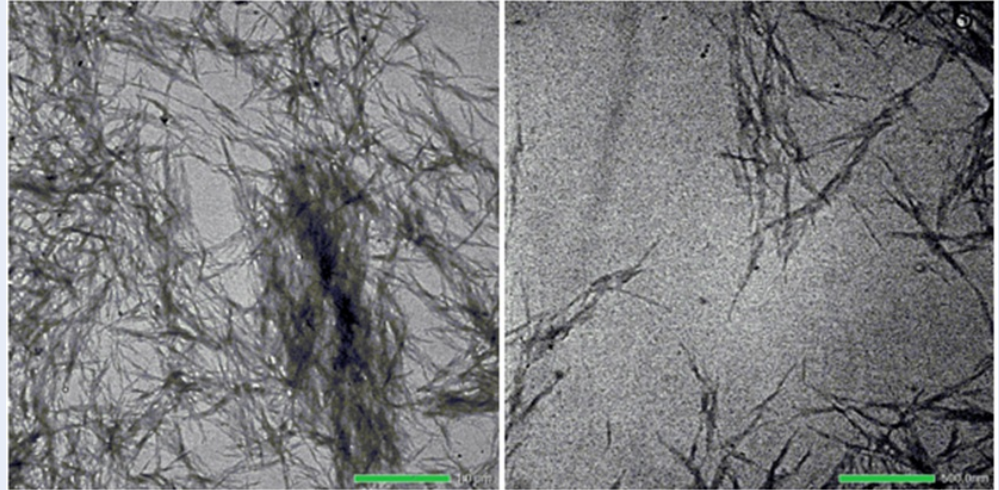
Khảo sát hoạt tính quang xúc tác

0,05 gam các mẫu α -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃/CNCs sau khi nung được phân tán vào 100 mL dung dịch MB nồng độ 20 ppm. Hỗn hợp được khuấy trong tối 1 giờ để quá trình hấp phụ - giải hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, hệ phản ứng được khuấy dưới ánh sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời của bóng đèn tròn Xenon 40W E27. Đèn được đặt cách hỗn hợp 15 cm. Sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, 4 mL dung dịch mẫu được lấy ra, ly tâm để loại bỏ xúc tác rắn và thu phần dung dịch. Hàm lượng MB còn lại trong các khoảng thời gian được xác định thông qua phổ UV-Vis tại bước sóng 663 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phân tích cellulose tinh thể thông qua ảnh chụp TEM

Kết quả ảnh hiển vi điện tử truyền qua của nano tinh thể cellulose sau khi thủy phân bằng chlohydric acid HCl 6M (Hình 1) cho thấy CNCs thu được có dạng sợi, với chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 410 nm và 10 nm, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính là 41. Trong nghiên cứu của Cheng và cộng sự³⁷, nhóm tác giả đã tổng hợp CNCs từ cellulose vi tinh thể (MCC) bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy CNCs có chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 245 nm và 23 nm, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính là 10,6. Từ nguồn sơ quả cọ khô, Hastuti và cộng sự³⁸ đã tổng hợp CNCs bằng phương pháp hóa học. CNCs thu được có chiều dài và đường kính trung bình lần lượt là 301 nm và 13 nm, tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính là 24. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này nguồn nguyên liệu thô cần được tẩy trắng bằng dung dịch NaOH với thời gian lâu, và quy trình tổng hợp đòi hỏi nhiều giai đoạn xử lý phức tạp. Như vậy, so với các nghiên cứu trên, CNCs được tổng hợp từ nguồn bẹ lá dừa nước của chúng tôi có đường kính nhỏ hơn (10 nm) và tỷ lệ giữa chiều dài và đường kính lớn hơn. Tỷ lệ chiều dài và đường kính của CNCs càng lớn thì tiềm năng ứng dụng làm pha gia cường trong lĩnh vực



Hình 1: Ảnh TEM của mẫu huyền phù CNCs ở các thang đo (a) 1,0 μm và (b) 500,0 nm

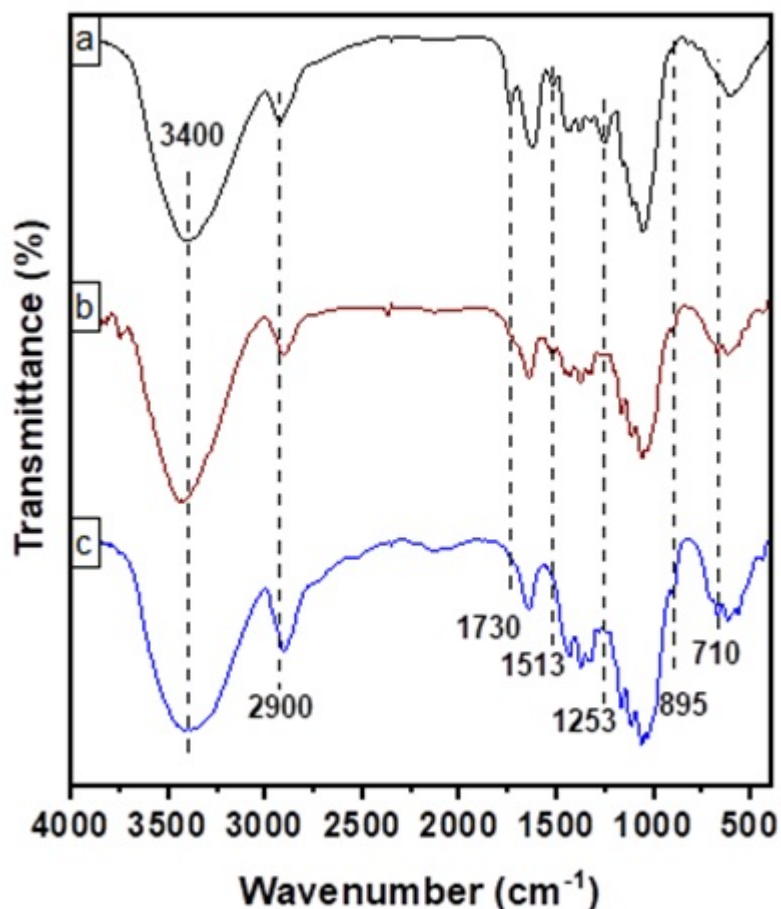
chế tạo vật liệu nanocomposite càng cao, đồng thời các tính chất liên quan đến hình thái học cũng ổn định hơn.

Phân tích phổ FTIR

Kết quả FTIR (Hình 2) của ba mẫu dứa nước thô, cellulose và CNCs cho thấy có hai vùng hấp thụ chính ở số sóng thấp trong khoảng $1800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ và ở số sóng cao hơn trong khoảng $3500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Mũi hấp thụ tại 3400 cm^{-1} là dao động kéo giãn của liên kết O-H, xuất hiện do sự tồn tại của nhiều nhóm chức hydroxyl hoặc mạng lưới các liên kết hydrogen dày đặc, đặc trưng cho cellulose³⁹. Mũi hấp thụ tại số sóng 2900 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C-H (trong nhóm CH_2) trong các thành phần cellulose, hemicellulose và lignin³⁹. Thành phần hemicellulose và lignin trong mẫu dứa nước thô được xác định qua mũi phổ tại 1730 cm^{-1} . Đây là mũi hấp thụ cho thấy sự hiện diện của nhóm acetyl hoặc nhóm ester có trong hemicellulose hoặc nhóm carboxyl của axit ferulic và axit p-coumeric trong lignin⁴⁰. Sự biến mất của mũi hấp thụ này trong mẫu cellulose chứng tỏ hemicellulose và lignin đã được loại bỏ hiệu quả sau quá trình tẩy trắng. Ngoài ra, các mũi hấp thụ trong khoảng $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với những dao động của liên kết vòng thơm trong lignin, cụ thể mũi tại 1513 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C=C, các mũi hấp thụ tại số sóng $1253\text{--}1242\text{ cm}^{-1}$ là dao động kéo giãn của liên kết C-O từ nhóm aryl có trong lignin⁴¹. Các mũi dao động này cũng chỉ xuất hiện ở mẫu thô, điều này cũng đã chứng minh cho dữ kiện hemicellulose và lignin đã bị loại bỏ sau quá trình tẩy trắng.

Mũi hấp thụ ở số sóng 1640 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của liên kết O-H trong phân tử nước hấp phụ trong cả ba mẫu. Tín hiệu ở vùng $1076\text{--}1023\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động C-O-C trong vòng pyranose. Xuất hiện tín hiệu ở số sóng 895 cm^{-1} đối với mẫu cellulose và mẫu CNCs là dao động kéo giãn C-O-C của vòng pyranose và liên kết β -glycoside. Đây chính là mũi đặc trưng cho cấu trúc của cellulose^{41,42}. Quá trình thủy phân acid đã loại bỏ các cellulose vô định hình, do đó nhiều liên kết C-OH, C-O-C và C-C trên cấu trúc tinh thể đã tương tác với nhau, chính sự tương tác này làm xuất hiện những mũi hấp thụ tại 710 cm^{-1} và vai yếu tại 750 cm^{-1} ^{42,43}. Qua quá trình xử lý từ mẫu thô ban đầu đến mẫu tẩy trắng, các mũi đặc trưng cho các nhóm chức trong thành phần lignin và hemicellulose như nhóm C=O, C=C, C-O đã biến mất, cùng với sự tăng lên về cường độ của mũi phổ đặc trưng cho liên kết β -glucoside tăng lên, chứng tỏ rằng sau quá trình tẩy trắng, các thành phần vô định hình (hemicellulose và lignin) đã hầu như bị loại bỏ hết, chỉ còn lại phần cellulose tinh khiết.

Hình 3 là phổ FTIR của các mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ trước (a) và sau khi nung (b), cùng với đó là mẫu Fe_2O_3 được chế tạo trong điều kiện không có giá mang CNCs. Kết quả cho thấy quá trình loại bỏ CNCs ở nhiệt độ 500°C là khá rõ ràng. Đối với mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ trước khi nung, sự tồn tại của CNCs được xác định thông qua các mũi hấp thụ tại 2900, 1460 và 1058 cm^{-1} . Đây là các tín hiệu đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết C-H, dao động uốn của $-\text{CH}_2$ và cấu trúc saccharide của CNCs. Dao động kéo giãn và biến dạng của nước hấp phụ được quan sát tại



Hình 2: Phổ FTIR của mẫu dừa nước thô (a), cellulose (b) và CNCs (c)

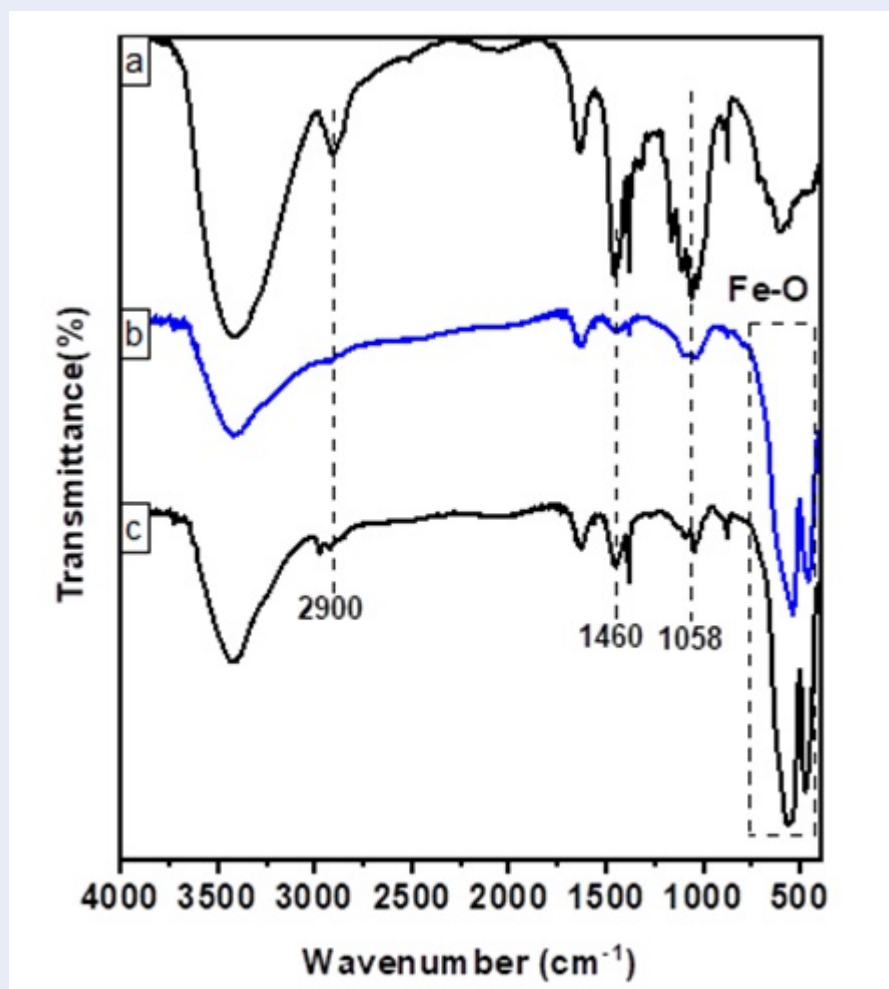
số sóng 3435 cm^{-1} và 1630 cm^{-1} . Mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ chưa nung, do số lượng các nhóm -OH trên bề mặt CNCs nhiều nên hai mũi hấp thụ này có cường độ lớn hơn so với hai mẫu còn lại. Nguyên nhân là do sau khi nung thì số lượng các nhóm -OH ưa nước này đã bị giảm đi đáng kể do quá trình phân hủy của CNCs. Liên kết Fe-O trong cấu trúc tinh thể của hematite sẽ có mũi hấp thụ đặc trưng trong vùng số sóng 1110 cm^{-1} 1080 cm^{-1} ⁴⁴. Ở mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ chưa nung, vùng này cũng là tín hiệu của dao động kéo giãn C-O-C trong vòng pyranose đặc trưng cho cấu trúc cellulose nên có thể xảy ra hiện tượng chồng chập, dẫn đến mũi hấp thụ tại đây có cường độ lớn hơn so với hai mẫu còn lại.

Dưới tác động ở nhiệt độ cao, CNCs bị phân hủy làm cho các tín hiệu trên gần như biến mất hoàn toàn trong mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ sau khi nung. Quá trình nung xảy ra đã giúp cho pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được hình thành ⁴⁵. Điều này được minh chứng thông qua sự

xuất hiện với cường độ mạnh của mũi đôi hấp thụ tại số sóng 549 và 466 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết Fe-O trong cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cường độ của mũi đôi này lớn hơn nhiều so với mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ chưa nung. Như vậy, phổ FTIR cho thấy quá trình gắn Fe_2O_3 lên CNCs bằng phương pháp sol-gel và tiếp đến là thiêu kết mẫu ở nhiệt độ cao cho CNCs phân hủy, cơ bản đã đạt được.

Phân tích phổ EDX

Kết quả phổ EDX (Hình 4) của mẫu $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ sau khi nung cho thấy sự tồn tại của hai nguyên tố Fe và O đặc trưng cho Fe_2O_3 , cùng với sự hiện diện của nguyên tố C ở hàm lượng nhỏ. Có thể giải thích nguyên nhân của sự tồn tại của C là do lượng tro còn lại của CNCs sau khi nung vẫn còn sót lại, chưa phân hủy hoàn toàn. Đồng thời, phổ EDX đã chứng minh rằng các hạt nano bao gồm các nguyên tố Fe và O có tỷ lệ mol gần bằng 2:3. Như vậy, có thể khẳng định



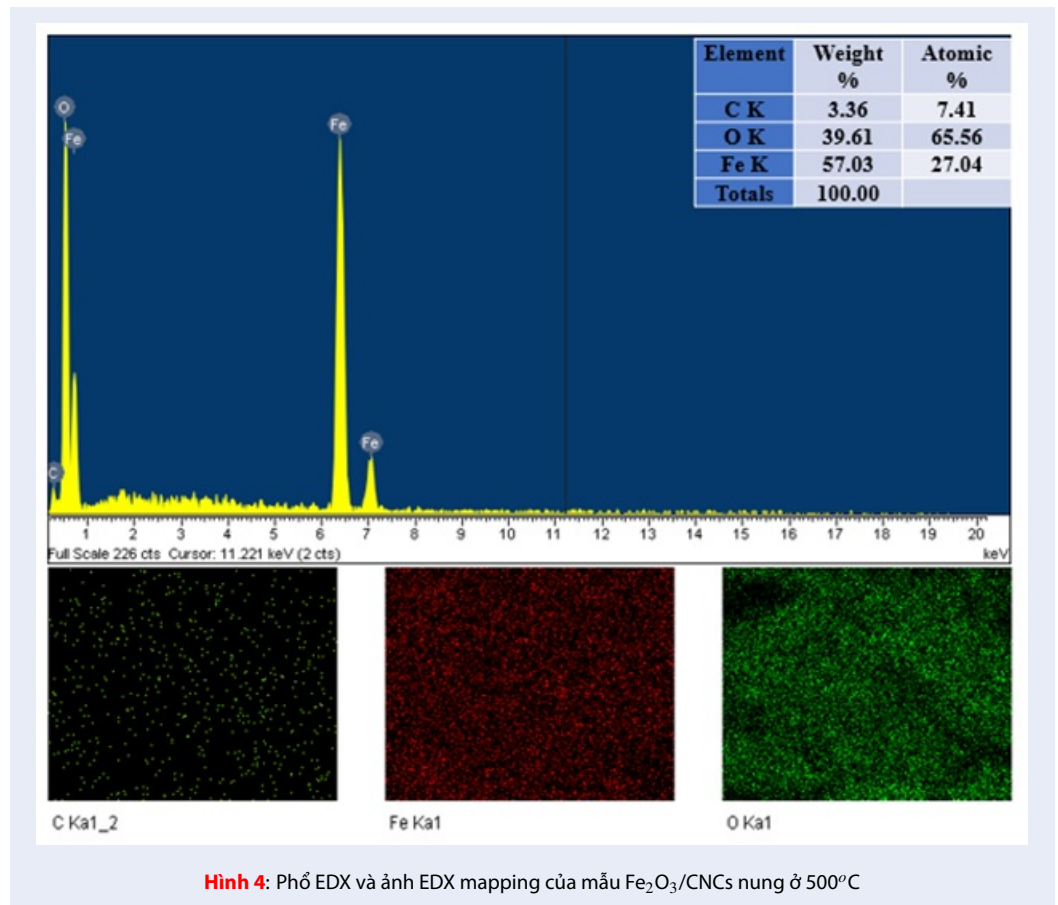
Hình 3: Phổ FTIR của mẫu (a) Fe₂O₃/CNCs chưa nung và các mẫu (b) Fe₂O₃/CNCs, (c) Fe₂O₃ đã nung

α -Fe₂O₃ đã được hình thành, điều này cũng phù hợp với phổ FTIR ở trên và kết quả giản đồ XRD (Hình 5). Ngoài ra, từ kết quả ảnh EDX mapping có thể nhận thấy sự phân bố đồng đều của cả ba nguyên tố C, Fe và O trong toàn khối cấu trúc của vật liệu. CNCs với bề mặt tích điện âm gây ra bởi số lượng lớn các nhóm chức hydroxyl trên bề mặt. Khi thêm CNCs vào dung dịch muối sắt (có chứa Fe³⁺), những cation này sẽ tương tác tĩnh điện với các nhóm hydroxyl của CNCs và tạo thành dung dịch CNCs – Fe³⁺, có sự phân tán đồng đều của Fe³⁺ trên bề mặt CNCs. Liên kết ở đây là liên kết phối trí cho – nhận electron, được hình thành giữa cặp electron tự do của các nhóm -OH trên bề mặt CNCs và các orbital trống tại phân lớp d của Fe³⁺. Tiếp đến, dung dịch ammoniac được thêm vào đến pH = 10. Trong môi trường kiềm, Fe³⁺ tạo thành Fe(OH)₃, tiếp đến là quá trình sol-gel giúp cho Fe(OH)₃ kết khối và bao bọc xung quanh CNCs.

Cuối cùng, quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao làm cho CNCs phân hủy và hình thành α -Fe₂O₃. Từ đó, vật liệu Fe₂O₃/CNCs tổng hợp được sẽ có các nguyên tố phân bố đồng đều trong cấu trúc như kết quả thu được trên ảnh EDX mapping.

Phân tích giản đồ XRD

Giản đồ XRD của mẫu Fe₂O₃/CNCs (Hình 5b) xuất hiện các mũi đặc trưng cho CNCs tại các vị trí 2θ lần lượt là 16,10°; 22,65° và 34,65° tương ứng với các mặt phẳng (110), (200) và (004). So với CNCs (Hình 5a), các mũi này có cường độ thấp hơn rất nhiều. Điều này là do trong quá trình sol-gel đã có sự hình thành của các tiểu phân Fe₂O₃ trong cấu trúc và trên bề mặt CNCs, làm cho cấu trúc tinh thể của CNCs suy giảm. Tuy nhiên, kết quả XRD không phát hiện thấy sự có mặt của pha Fe₂O₃ trong mẫu Fe₂O₃/CNCs. Ở nhiệt độ nung 500°C, các mũi nhiễu xạ của hematite xuất



hiện rõ ràng với cường độ cao. Giải đồ XRD của cả Fe₂O₃ (Hình 5d) và Fe₂O₃/CNCs (Hình 5c) cho thấy sự hiện diện của các mũi tại các giá trị 2θ lần lượt là 2θ = 24,20°; 33,24°; 35,72°; 40,92°; 49,56°; 54,14°; 57,85°; 62,54° và 64,06°, tương ứng với các mặt mạng (102), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) và (300) trong cấu trúc của α-Fe₂O₃⁴⁶. Không phát hiện các mũi nhiễu xạ của các tạp chất khác, cho thấy mẫu α-Fe₂O₃ được tổng hợp có độ tinh khiết cao. Ngoài ra, sau khi nung ở 500°C thì các mũi kết tinh của CNCs trong mẫu Fe₂O₃/CNCs không còn nữa. Như vậy, dưới tác động của nhiệt độ, quá trình phân hủy của CNCs và hình thành tinh thể α-Fe₂O₃ diễn ra đồng thời, điều này giúp cho vật liệu α-Fe₂O₃/CNCs có cấu trúc rỗng xốp và sẽ giúp cho hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được tăng cường.

Kích thước tinh thể của α-Fe₂O₃ được tính dựa trên hai mặt mạng (104) và (110), theo công thức (1) của Debye-Scherrer⁴⁷:

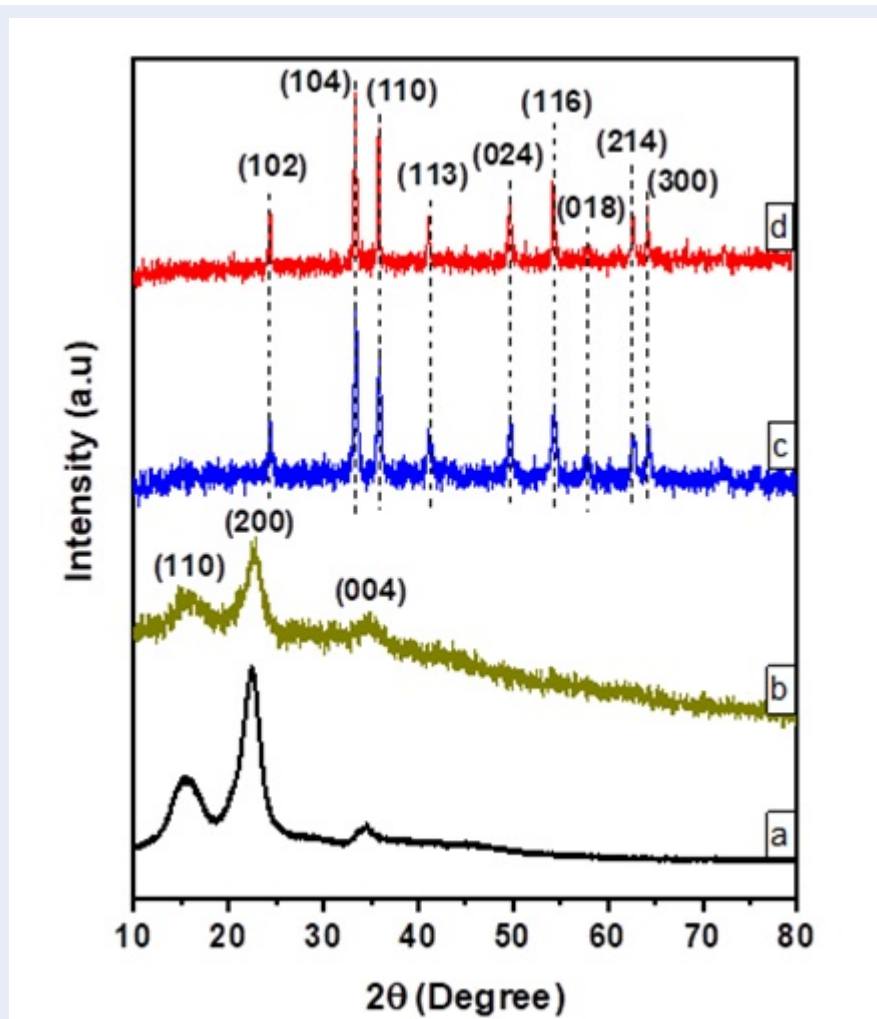
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Với k là hằng số Scherrer = 0,91, bước sóng λ = 0,154060 nm, β là độ bán rộng tính theo radian và

θ là góc nhiễu xạ. Kết quả cho thấy kích thước tinh thể của vật liệu α-Fe₂O₃/CNCs là 17,69 nm nhỏ hơn so với vật liệu α-Fe₂O₃ thuần là 19,35 nm.

Phân tích ảnh SEM, FESEM

Kết quả ảnh SEM của mẫu α-Fe₂O₃ (Hình 6a) và α-Fe₂O₃/CNCs (Hình 6b) cho thấy rõ sự khác nhau về mặt hình thái của hai mẫu. Tinh thể α-Fe₂O₃ sau khi chế tạo bằng phương pháp sol – gel và thiêu kết ở 500°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút đã hình thành cấu trúc oxit kim loại khối cứng chắc. Trong khi đó, mẫu α-Fe₂O₃/CNCs, như đã được đề cập ở trên, quá trình phân hủy CNCs trong khối vật liệu dưới tác động của nhiệt độ cao làm cho hình thái bề mặt của mẫu α-Fe₂O₃/CNCs trở nên xốp hơn nhiều so với mẫu α-Fe₂O₃ khi tổng hợp mà không có giá mang CNCs. So sánh ảnh FESEM của hai mẫu α-Fe₂O₃ nung ở nhiệt độ 500°C có và không có giá mang CNCs (Hình 6c và Hình 6d) ta thấy hình thái của hai mẫu này khác nhau hoàn toàn, mẫu α-Fe₂O₃ có giá mang CNCs có dạng hạt nhỏ, đồng đều hơn so với mẫu không có giá mang CNCs. Mẫu α-Fe₂O₃ có giá mang CNCs có cấu trúc xốp, hình dạng khe dài đặc trưng



Hình 5: Giản đồ XRD của mẫu (a) CNCs, (b) Fe₂O₃ /CNCs và các mẫu (c) Fe₂O₃ /CNCs, (d) Fe₂O₃ sau khi nung

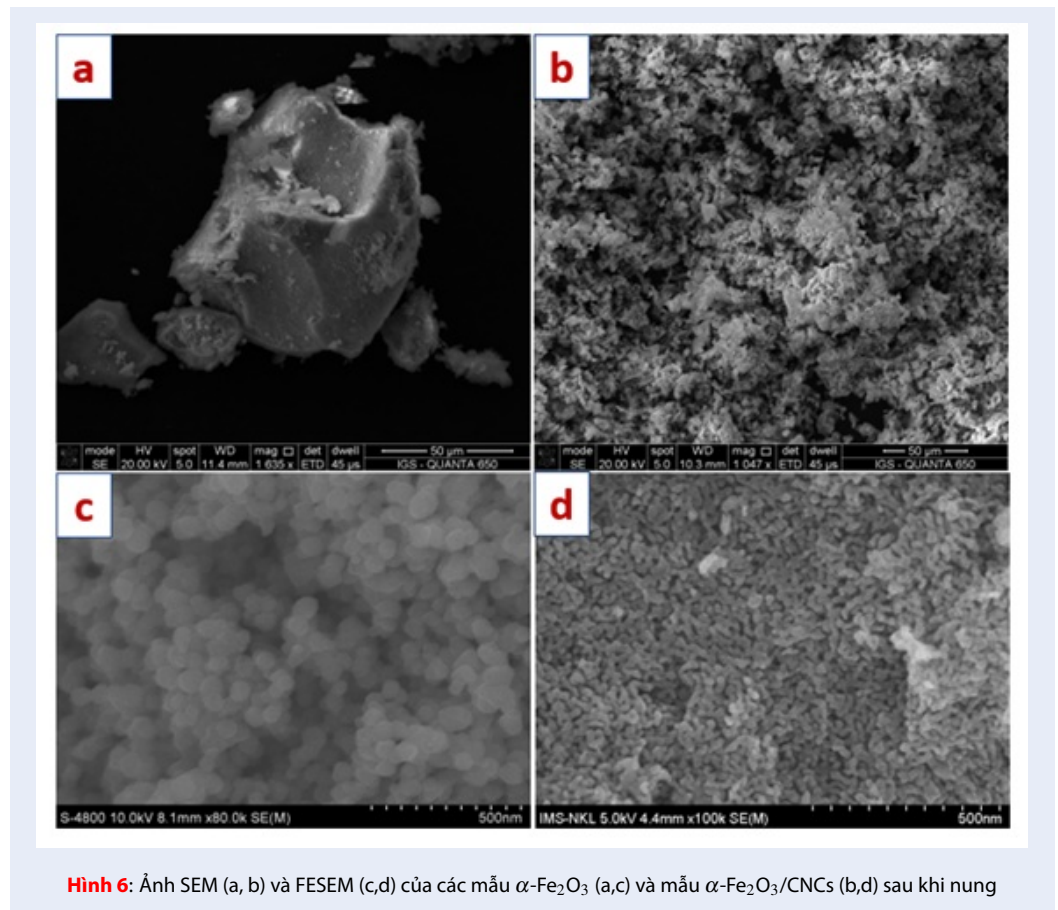
cho các giá mang xốp có nguồn gốc từ CNCs. Trong khi mẫu α -Fe₂O₃ không có giá mang CNCs có cấu trúc cứng và thô, dạng hạt cầu nhỏ với đường kính trung bình khoảng 50 nm. Ngoài ra, các hạt α -Fe₂O₃ thuần có xu hướng kết tụ lại với nhau.

Xác định diện tích bề mặt bằng phép đo hấp phụ - giải hấp N₂ (BET)

Đường cong hấp phụ - giải hấp phụ nitrogen của các mẫu α -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃/CNCs sau khi nung được thể hiện trên Hình 7.

Kết quả phân tích cho thấy, các đường hấp phụ và giải hấp phụ có hình dạng thuộc dạng IV, kiểu H1 theo phân loại của IUPAC đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình, có sự xuất hiện vòng trễ gây ra bởi sự ngưng tụ mao quản. Ở đây, vòng trễ ở áp suất cao cho biết sự hiện diện của kích thước lỗ trống lớn với

kích thước giới hạn⁴⁶. Khi so sánh giữa mẫu tổng hợp có CNCs và mẫu không có CNCs thì các mẫu α -Fe₂O₃/CNCs có giá mang CNCs có diện tích bề mặt lớn hơn nhiều. Kết quả này cho thấy chính quá trình phân hủy của CNCs ở nhiệt độ cao đã tạo ra cấu trúc rỗng xốp cho các mẫu α -Fe₂O₃ làm cho diện tích bề mặt mẫu tăng lên. Trong nghiên cứu của Modi và cộng sự⁴⁸ về quá trình quang xúc tác phân hủy MB của vật liệu composite ZnO/CNCs, kết quả BET cho thấy diện tích bề mặt của mẫu ZnO thuần và mẫu ZnO/CNCs lần lượt là 13,1 m².g⁻¹ và 32,2 m².g⁻¹. Với cùng cách tiếp cận trên, trong nghiên cứu gần đây của nhóm chúng tôi, vật liệu ZnO/CNCs có diện tích bề mặt là 74,8 m².g⁻¹⁴⁹. Khi tổng hợp TiO₂ trên giá mang CNCs với định hướng ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác, Yoon và các cộng sự⁵⁰ đã thu được kết quả diện tích bề mặt của mẫu TiO₂/CNCs là 103,0



Hình 6: Ảnh SEM (a, b) và FESEM (c,d) của các mẫu α -Fe₂O₃ (a,c) và mẫu α -Fe₂O₃/CNCs (b,d) sau khi nung

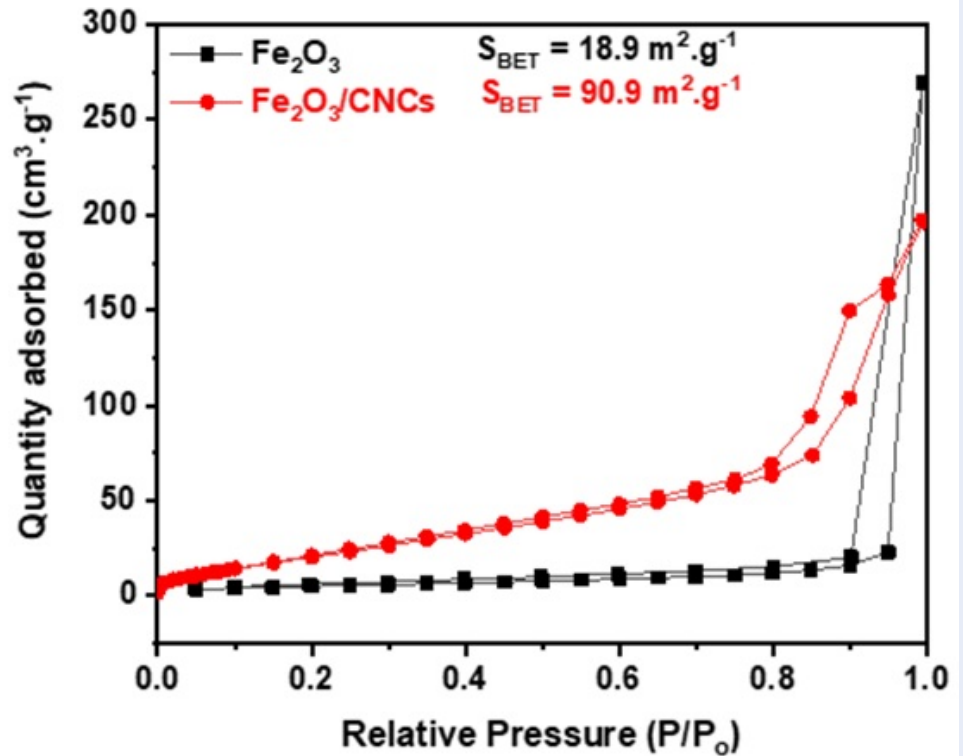
$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Từ đó cho thấy vật liệu α -Fe₂O₃/CNCs trong nghiên cứu của chúng tôi có diện tích bề mặt có giá trị xấp xỉ các nghiên cứu trên. Hơn nữa, độ rộng vùng cấm của ZnO là 3,37 eV, TiO₂ là 3,20 eV (đối với pha anatase) cao hơn nhiều so với α -Fe₂O₃ là 2,10 eV⁵¹. Điều này cho thấy vật liệu α -Fe₂O₃/CNCs cấu trúc xốp có tiềm năng lớn, thích hợp trong vấn đề xử lý nước thải phẩm nhuộm.

So sánh hoạt tính quang xúc tác của α -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃/CNCs

Hoạt tính quang xúc tác của α -Fe₂O₃ được tổng hợp trên các loại giá mang khác nhau hay bằng cách pha tạp hiện đang được nghiên cứu khá rộng rãi. Keerthana cùng các cộng sự⁵² đã tổng hợp α -Fe₂O₃ được pha tạp với Co bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy khi hàm lượng Co pha tạp là 4% thì vật liệu Co-Fe₂O₃ có hoạt tính quang xúc tác cao khi được kích thích với bức xạ UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$). Vật liệu có khả năng phân hủy MB với hiệu suất 92% sau 120 phút. Cũng bằng phương pháp thủy nhiệt, Rajiv cùng các cộng sự⁵³ đã tổng hợp α -Fe₂O₃ trên giá mang graphitic carbon nitride (g-C₃N₄), ứng dụng làm xúc

tác phân hủy ciprofloxacin (CIP). Khả năng phân hủy CIP thu được sau 60 phút dưới bức xạ UV là gần như hoàn toàn, xấp xỉ 100%, khi lượng chất xúc tác dùng là 0,3 g.L⁻¹. Gần đây, nhóm nghiên cứu của Zhou đã tổng hợp vật liệu tổ hợp giữa α -Fe₂O₃ và TiO₂ rutile bằng phương pháp thủy nhiệt⁵⁴. Hạt cầu rỗng α -Fe₂O₃/TiO₂ Rutile thu được trong nghiên cứu này có khả năng phân hủy MB khoảng 93% sau khi được chiếu xạ bằng ánh sáng trong vùng khả kiến. Vật liệu α -Fe₂O₃ dạng đĩa có kích thước nanomet đã được chế tạo trên giá mang là cellulose vi khuẩn (BC)⁵⁵. Tổ hợp vật liệu này có khả năng phân hủy tốt các phẩm nhuộm dạng cation dưới sự có mặt của tác nhân oxy hóa là peroxymonosulfate.

Trong nghiên cứu này, hoạt tính quang xúc tác của hai mẫu α -Fe₂O₃ và α -Fe₂O₃/CNCs được khảo sát dưới điều kiện mô phỏng ánh sáng mặt trời, nồng độ MB ban đầu là 20ppm. Kết quả UV-Vis và đường cong phân hủy MB được thể hiện qua Hình 8. Hàm lượng MB giảm dần theo thời gian khi được xử lý bởi α -Fe₂O₃, qua đó cho thấy α -Fe₂O₃ có hiệu quả quang xúc tác. Tuy nhiên, hoạt tính xúc tác của α -Fe₂O₃ không cao khi lượng MB còn lại sau 210 phút khá



Hình 7: Đường cong hấp phụ-giải hấp phụ nitrogen của các mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ sau khi nung

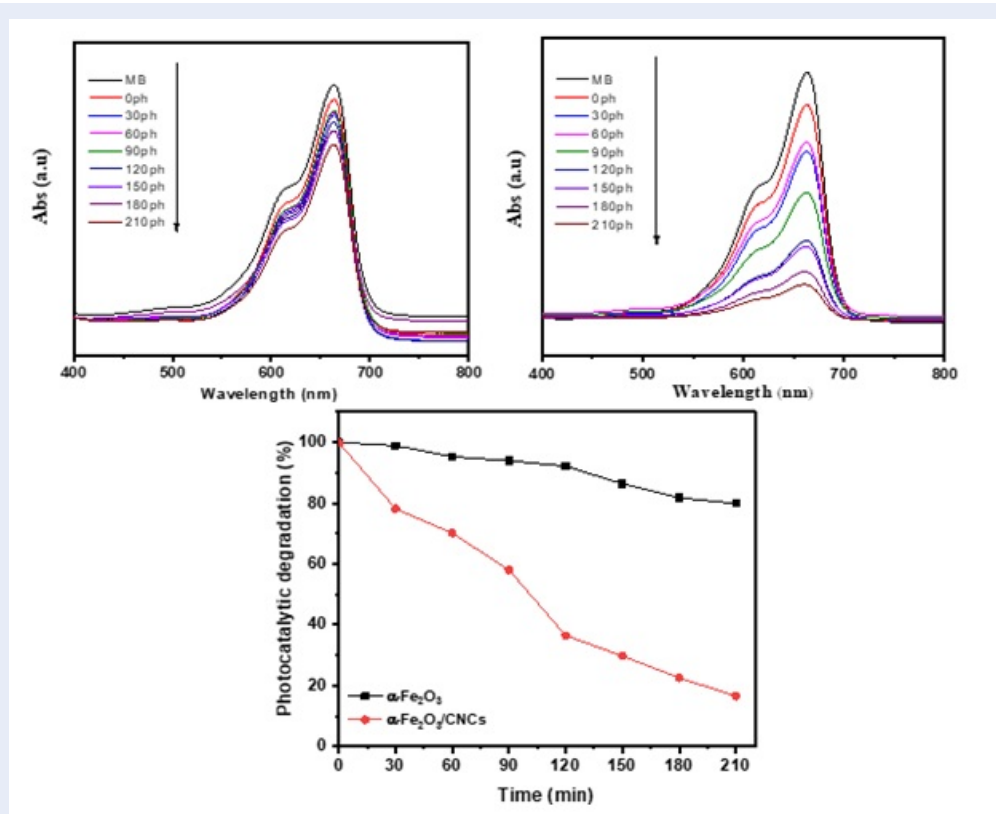
hiều, khoảng 79,9%. Kết quả quang xúc tác của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ rõ ràng có những khác biệt so với mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sau 210 phút, lượng MB chưa bị phân hủy chỉ còn lại khoảng 16,53%. Điều này chứng tỏ hiệu quả quang xúc tác phân hủy MB dưới bức xạ ánh sáng mặt trời của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ tốt hơn $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rất nhiều. Vai trò giá mang của CNCs đã giúp cho các hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có kích thước nhỏ và phân bố đồng đều hơn. Các vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn và kích thước hạt nhỏ thì hiệu suất quang xúc tác sẽ tốt hơn so với vật liệu khối. Khi kích thước của chất quang xúc tác nhỏ hơn, một số lượng lớn nguyên tử sẽ tập trung trên bề mặt, làm tăng tỉ lệ diện tích/thể tích. Điều này làm tăng số lượng các vị trí mang hoạt tính và tốc độ truyền hạt tải điện trên bề mặt, nhờ đó đạt được hoạt tính quang xúc tác cao hơn⁵⁶. Đồng thời sự phân hủy của CNCs trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao sẽ để lại cấu trúc rỗng xốp trong cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$, giúp cho diện tích bề mặt vật liệu lớn hơn so với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không có giá mang CNCs. Cấu trúc xốp cho phép sự phản xạ nhiều lần của photon tới trong các lỗ xốp, thúc đẩy tối đa sự hấp thụ photon. Trong cấu trúc xốp, các lỗ xốp kích thước macro

(macroporous) đóng vai trò như là con đường truyền ánh sáng cho dòng photon đến bề mặt bên trong của cấu trúc, dẫn đến sự tương tác tốt hơn giữa ánh sáng với chất quang xúc tác⁴⁷.

Như vậy, vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ cho thấy có hoạt tính quang xúc tác dưới bức xạ ánh sáng mặt trời là khá tốt khi so sánh với kết quả của các công bố đã được đề cập ở trên. So với các nghiên cứu trên, vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ trong nghiên cứu này được tổng hợp với quy trình đơn giản bằng cách kết hợp phương pháp sol-gel với xử lý nhiệt ở 500°C. Đồng thời nghiên cứu cũng đã tận dụng được nguồn nguyên liệu có giá thành thấp là bẹ lá dừa nước để tổng hợp giá mang CNCs.

KẾT LUẬN

Từ nguồn phụ phẩm nông nghiệp là bẹ lá dừa nước Việt Nam, chúng tôi đã cô lập được cellulose bằng phương pháp hóa học và thủy phân trong môi trường HCl 6M để tạo được CNCs. CNCs thu được có dạng sợi với đường kính và chiều dài trung bình lần lượt là 10 và 410 nm, được sử dụng làm giá mang để tổng hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Vật liệu tổ hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ sau khi



Hình 8: Phổ UV-Vis và đường cong phân hủy MB tại các thời điểm khác nhau khi xử lý bằng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$

nung ở 500°C trong 2 giờ thu được cấu trúc mesoporous với diện tích bề mặt là $90,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Kết quả phân tích cho thấy CNCs đóng vai trò làm giá mang trong việc tổng hợp $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp sol-gel, giúp cho $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có kích thước tinh thể nhỏ. Đồng thời CNCs phân hủy trong quá trình thiêu kết tại nhiệt độ cao để lại cấu trúc rỗng xốp cho vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Chính hai nguyên nhân này đã giúp cho hoạt tính xúc tác của vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNCs}$ cao hơn so với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thuần.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Phòng thí nghiệm Vật liệu đa chức năng, khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP.HCM vì đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu này.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

CNCs Nano tinh thể cellulose
FTIR Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
MB Methylene Blue
PFA Peroxyformic Acid

SEM Kính hiển vi điện tử quét
FESEM Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
TEM Kính hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis Phổ tử ngoại khả kiến
XRD Nhiễu xạ tia X

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

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

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Vũ Năng An, Lê Thị Ngọc Hoa, Nguyễn Hải Đăng: thực nghiệm
Vũ Năng An, Trần Thị Thanh Vân, Phan Bách Thắng, Lê Văn Hiếu: chuẩn bị bản thảo và chỉnh sửa/phản hồi phản biện, hoàn chỉnh bản thảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Sivula K, Le Formal F, Grätzel M. Solar water splitting: progress using hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) photoelectrodes. ChemSusChem. 2011;4(4):432-49; Available from: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- Wu C, Yin P, Zhu X, OuYang C, Xie Y. Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors. The Journal of Physical Chemistry B. 2006;110(36):17806-12; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp0633906>.

3. Chen J, Xu L, Li W, Gou X. α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications. *Advanced Materials*. 2005;17(5):582-6; Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.200401101>.
4. Sivula K, Zboril R, Le Formal F, Robert R, Weidenkaff A, Tucek J, et al. Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach. *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132(21):7436-44; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja101564f>.
5. Srivastava D, Perkas N, Gedanken A, Felner I. Sonochemical synthesis of mesoporous iron oxide and accounts of its magnetic and catalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(8):1878-83; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp015532w>.
6. Mitra A, Vázquez-Vázquez C, López-Quintela MA, Paul BK, Bhaumik A. Soft-templating approach for the synthesis of high surface area and superparamagnetic mesoporous iron oxide materials. *Microporous and mesoporous materials*. 2010;131(1-3):373-7;.
7. Brezesinski T, Groenewolt M, Antonietti M, Smarsly B. Crystal-to-Crystal Phase Transition in Self-Assembled Mesoporous Iron Oxide Films. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006;45(5):781-4; Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.200502332>.
8. Brezesinski K, Haetge J, Wang J, Mascotto S, Reitz C, Rein A, et al. Ordered Mesoporous α -Fe₂O₃ (Hematite) thin-film electrodes for application in high rate rechargeable lithium batteries. *Small*. 2011;7(3):407-14; Available from: <https://doi.org/10.1002/smll.201001333>.
9. Zhang R, Dai H, Du Y, Zhang L, Deng J, Xia Y, et al. P123-PMMA dual-templating generation and unique physicochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous iron oxides with nanovoids in the crystalline walls. *Inorganic chemistry*. 2011;50(6):2534-44; Available from: <https://doi.org/10.1021/ic1023604>.
10. Jiao F, Jumas J-C, Womes M, Chadwick AV, Harrison A, Bruce PG. Synthesis of ordered mesoporous Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ with crystalline walls using post-temple reduction/oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128(39):12905-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/ja063662i>.
11. Lee J, Orilall MC, Warren SC, Kamperman M, DiSalvo FJ, Wiesner U. Direct access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with uniform pores. *Nature materials*. 2008;7(3):222-8; Available from: <https://doi.org/10.1038/nmat2111>.
12. Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(24):5438-66; Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
13. Rånby BG. Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*. 1951;11:158-64;.
14. Beck-Candanedo S, Roman M, Gray DG. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*. 2005;6(2):1048-54; Available from: <https://doi.org/10.1021/bm049300p>.
15. Kelly JA, Giese M, Shopsowitz KE, Hamad WY, MacLachlan MJ. The development of chiral nematic mesoporous materials. *Accounts of chemical research*. 2014;47(4):1088-96; Available from: <https://doi.org/10.1021/ar400243m>.
16. Liu S, Luo X, Zhou J. Magnetic responsive cellulose nanocomposites and their applications. *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications: IntechOpen*; 2013;.
17. Ma M-G, Zhu J-F, Li S-M, Jia N, Sun R-C. Nanocomposites of cellulose/iron oxide: influence of synthesis conditions on their morphological behavior and thermal stability. *Materials Science and Engineering: C*. 2012;32(6):1511-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.04.033>.
18. Zhou J, Li R, Liu S, Li Q, Zhang L, Zhang L, et al. Structure and magnetic properties of regenerated cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;111(5):2477-84; Available from: <https://doi.org/10.1002/app.29236>.
19. Xiong R, Lu C, Wang Y, Zhou Z, Zhang X. Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(47):14910-8; Available from: <https://doi.org/10.1039/c3ta13314a>.
20. Mahmoud KA, Lam E, Hrapovic S, Luong JH. Preparation of well-dispersed gold/magnetite nanoparticles embedded on cellulose nanocrystals for efficient immobilization of papain enzyme. *ACS applied materials & interfaces*. 2013;5(11):4978-85; Available from: <https://doi.org/10.1021/am4007534>.
21. Yu X, Tong S, Ge M, Zuo J, Cao C, Song W. One-step synthesis of magnetic composites of cellulose@iron oxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(3):959-65; Available from: <https://doi.org/10.1039/C2TA00315E>.
22. Liu S, Tao D, Zhang L. Cellulose scaffold: a green template for the controlling synthesis of magnetic inorganic nanoparticles. *Powder technology*. 2012;217:502-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.010>.
23. Omurlu C, Pham H, Nguyen Q. Interaction of surface-modified silica nanoparticles with clay minerals. *Applied Nanoscience*. 2016;6(8):1167-73; Available from: <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0534-y>.
24. Wu Y, Zhu P, Reddy M, Chowdari B, Ramakrishna S. Maghemite nanoparticles on electrospun CNFs template as prospective lithium-ion battery anode. *ACS applied materials & interfaces*. 2014;6(3):1951-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/am404939q>.
25. Fei X, Shao Z, Chen X. Hematite nanostructures synthesized by a silk fibroin-assisted hydrothermal method. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013;1(2):213-20; Available from: <https://doi.org/10.1039/C2TB00017B>.
26. Sreeram KJ, Nidhin M, Nair BU. Synthesis of aligned hematite nanoparticles on chitosan-alginate films. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. 2009;71(2):260-7; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.02.015>.
27. Srivastava R, Tiwari DK, Dutta P. 4-(Ethoxycarbonyl) phenyl-1-amino-oxobutanoic acid-chitosan complex as a new matrix for silver nanocomposite film: Preparation, characterization and antibacterial activity. *International journal of biological macromolecules*. 2011;49(5):863-70; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.07.015>.
28. Chang M-Y, Wang W-H, Chung Y-C. The one-step preparation of nanowires using a facile ultrafiltration technique: the case for biomedical chitosan and/or iron oxide nanowires. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(13):4966-70; Available from: <https://doi.org/10.1039/c0jm04256k>.
29. Tang H, Zhou W, Lu A, Zhang L. Characterization of new sorbent constructed from Fe₃O₄/chitin magnetic beads for the dynamic adsorption of Cd²⁺ ions. *Journal of materials science*. 2014;49(1):123-33; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7684-z>.
30. Klem MT, Young M, Douglas T. Biomimetic synthesis of photoactive α -Fe₂O₃ templated by the hyperthermophilic ferritin from *Pyrococcus furiosus*. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(1):65-7; Available from: <https://doi.org/10.1039/B918620D>.
31. Zhou W, He W, Ma J, Wang M, Zhang X, Yan S, et al. Biosynthesis of mesoporous organic-inorganic hybrid Fe₂O₃ with high photocatalytic activity. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29(6):1893-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.02.019>.
32. Peng W, Zhu S, Wang W, Zhang W, Gu J, Hu X, et al. 3D network magnetophotonic crystals fabricated on Morpho butterfly wing templates. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(10):2072-80; Available from: <https://doi.org/10.1002/adfm.201103032>.
33. Liu S, Zhang L, Zhou J, Xiang J, Sun J, Guan J. Fiberlike

- Fe2O3 macroporous nanomaterials fabricated by calcinating regenerate cellulose composite fibers. *Chemistry of Materials*. 2008;20(11):3623-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/cm703623v>.
34. Ding J, Fan T, Zhang D, Saito K, Guo Q. Structural and optical properties of porous iron oxide. *Solid state communications*. 2011;151(10):802-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.02.030>.
 35. Sadakane M, Kato R, Murayama T, Ueda W. Morphology-controlled preparation of iron-based oxides using a paper template. *Materials Letters*. 2012;81:80-3; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.128>.
 36. Li Y, Zhang J, Zhan C, Kong F, Li W, Yang C, et al. Facile synthesis of TiO2/CNC nanocomposites for enhanced Cr(VI) photoreduction: Synergistic roles of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*. 2020;233:115838; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115838>.
 37. An X, Cheng D, Dai L, Wang B, Ocampo HJ, Nasrallah J, et al. Synthesis of nano-fibrillated cellulose/magnetite/titanium dioxide (NFC@ Fe3O4@ TNP) nanocomposites and their application in the photocatalytic hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;206:53-64; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.021>.
 38. Hastuti N, Kanomata K, Kitaoka T. Hydrochloric Acid Hydrolysis of Pulps from Oil Palm Empty Fruit Bunches to Produce Cellulose Nanocrystals. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018;26(9):3698-709; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1248-x>.
 39. Ng H-M, Sin LT, Tee T-T, Bee S-T, Hui D, Low C-Y, et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*. 2015;75:176-200; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.008>.
 40. Lu P, Hsieh Y-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. *Carbohydrate polymers*. 2010;82(2):329-36; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.073>.
 41. Wulandari WT, Rochliadi A, Arcana IM. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016;107:012045; Available from: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012045>.
 42. Chen D, van de Ven TGM. Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline cellulose after periodate oxidation. *Cellulose*. 2016;23(2):1051-9; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0862-9>.
 43. Oh SY, Yoo DI, Shin Y, Kim HC, Kim HY, Chung YS, et al. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate research*. 2005;340(15):2376-91; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.007>.
 44. Maji SK, Mukherjee N, Mondal A, Adhikary B. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe2O3 nanoparticles. *Polyhedron*. 2012;33(1):145-9; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.017>.
 45. Rufus A, N S, Philip D. Synthesis of biogenic hematite (α -Fe2O3) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC Advances*. 2016;6(96):94206-17; Available from: <https://doi.org/10.1039/C6RA20240C>.
 46. Liang H, Liu K, Ni Y. Synthesis of mesoporous α -Fe2O3 via sol-gel methods using cellulose nano-crystals (CNC) as template and its photo-catalytic properties. *Materials Letters*. 2015;159:218-20; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.103>.
 47. 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 (TiO2). *Polymer Degradation and Stability*. 2018;150:31-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>.
 48. Modi S, Fulekar MH. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and zinc oxide/cellulose nanocrystals nanocomposite for photocatalytic degradation of Methylene blue dye under solar light irradiation. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2020;5(2):18; Available from: <https://doi.org/10.1007/s41204-020-00080-2>.
 49. Nang An V, Van TTT, Nhan HTC, Van Hieu L. Investigating Methylene Blue Adsorption and Photocatalytic Activity of ZnO/CNC Nanohybrids. *Journal of Nanomaterials*. 2020;2020:6185976; Available from: <https://doi.org/10.1155/2020/6185976>.
 50. Yoon YH, Lee SY, Gwon JG, Cho HJ, Wu Q, Kim YH, et al. Photocatalytic performance of highly transparent and mesoporous molybdenum-doped titania films fabricated by templating cellulose nanocrystals. *Ceramics International*. 2018;44(14):16647-53; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.091>.
 51. Hitam CNC, Jalil AA. A review on exploration of Fe2O3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*. 2020;258:110050.
 52. Keerthana SP, Yuvakkumar R, Ravi G, Kumar P, Elshikh MS, Alkhamis HH, et al. A strategy to enhance the photocatalytic efficiency of α -Fe2O3. *Chemosphere*. 2021;270:129498; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129498>.
 53. Rajiv P, Mengelizadeh N, McKay G, Balarak D. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin with Fe2O3 nanoparticles loaded on graphitic carbon nitride: mineralisation, degradation mechanism and toxicity assessment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2021:1-15.
 54. Zhou Z, Yin H, Zhao Y, Zhang J, Li Y, Yuan J, et al. Synthesis of Magnetic α -Fe2O3/Rutile TiO2 Hollow Spheres for Visible-Light Photocatalytic Activity. *Catalysts*. 2021;11(3):
 55. Zhu Z-S, Qu J, Hao S-M, Han S, Jia K-L, Yu Z-Z. α -Fe2O3 Nanodisk/Bacterial Cellulose Hybrid Membranes as High-Performance Sulfate-Radical-Based Visible Light Photocatalysts under Stirring/Flowing States. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(36):30670-9; Available from: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10128>.
 56. Khan MM, Pradhan D, Sohn Y. Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis. Springer International Publishing, Switzerland. 2017.

Photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ synthesized by sol-gel method using cellulose nanocrystals as sacrificial template

Vu Nang An^{1,2,*}, Le Thi Ngoc Hoa^{1,2}, Nguyen Hai Dang^{1,2}, Tran Thi Thanh Van^{1,2}, Phan Bach Thang^{2,3}, Le Van Hieu^{1,2}



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

ABSTRACT

In this study, hematite (α -Fe₂O₃) was prepared based on the sol-gel method using cellulose nanocrystals (CNCs) as sacrificial template, and its performance on degradation of methylene blue from aqueous solution under sunlight irradiation was investigated. CNCs were synthesized from *Nypa fruticans* trunk (NFT) biomass via formic/peroxyformic acid process treatment and acid hydrolysis at atmospheric pressure. Images generated by transmission electron microscopy (TEM) showed that CNCs were rod-like in morphology, average diameter and length of 10 nm and 410 nm, respectively. The obtained CNCs were used as a template to prepare hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures through sol-gel method. The samples were characterized by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Their surface area was analyzed by the N₂ adsorption-desorption curve. The crystallite size of α -Fe₂O₃ prepared with CNCs and without CNCs, calculated from the XRD data by the Debye-Scherrer equation, were about 17.69 nm and 19.35 nm, respectively. The nitrogen adsorption characterization confirmed that the prepared α -Fe₂O₃ possessed the mesoporous structure, and its specific surface area was 90.9 m²·g⁻¹. The mesoporous α -Fe₂O₃ prepared with CNCs as template exhibited a significantly improved photocatalytic activity than that of the sample prepared without CNCs during the MB photocatalytic degradation process.

Key words: cellulose nanocrystals, mesoporous hematite, *Nypa fruticans* trunk, photocatalytic degradation, sol-gel method

¹University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), Vietnam

Correspondence

Vu Nang An, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University, Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: vnan@hcmus.edu.vn

History

- Received: 09-6-2020
- Accepted: 06-8-2021
- Published: 19-8-2021

DOI : 10.32508/stdjns.v5i3.919



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, Hoa L T N, Dang N H, Van T T T, Thang P B, Hieu L V. **Photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ synthesized by sol-gel method using cellulose nanocrystals as sacrificial template.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 5(3):1429-1442.