**TÓM TẮT THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: ***Tổng hợp vật liệu tổ hợp dựa trên nanocellulose hướng đến ứng dụng xử lý chất thải hữu cơ và màng dẫn proton***

Ngành: Khoa học Vật liệu

Mã số ngành: 62 44 01 22

Họ tên nghiên cứu sinh: **Vũ Năng An**

Khóa đào tạo: 2016 - 2019

Người hướng dẫn khoa học: **GS.TS Lê Văn Hiếu**

**PGS.TS Hà Thúc Chí Nhân**

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG.HCM

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN**:

Trong luận án này, nano tinh thể cellulose (CNC) đã được tổng hợp bằng quy trình formic/peroxyformic acid và thủy phân bằng acid từ ba nguồn phế phẩm có khả năng tái tạo tại Việt Nam, đó là bẹ lá dừa nước (*Nypa Fruticans*\_NFT), xơ dừa (CHF) và vỏ trấu (RH). Nhờ quy trình này, đã loại bỏ thành công các thành phần lignin và hemicellulose vô định hình có trong nguyên liệu ban đầu. Sản phẩm CNC thu được có độ kết tinh cao lần lượt là 76,6%; 79,3%; 82,8 % tương ứng với NFT, CHF, RH và hiệu suất tổng hợp nanocellulose đạt khoảng 30-40% tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu (NFT: 38-40 %; CHF: 30-32% và RH: 35-37%). CNC có hình thái dạng sợi với đường kính trong khoảng 10–15 nm với tỷ lệ chiều dài/đường kính lớn và độ ổn định nhiệt tốt.

Tiếp đến, hai loại vật liệu tổ hợp dựa trên CNC là ZnO/CNC và Ag/Fe3O4/CNC đã được tổng hợp hướng đến ứng dụng xử lý chất thải hữu cơ. Vật liệu ZnO/CNC có độ bền nhiệt cao đã được tổng hợp bằng phương pháp dung dịch đơn giản (một giai đoạn). Vật liệu thu được cho thấy các hạt nano ZnO có đường kính khoảng 50 nm phân bố đồng đều xung quanh sợi CNC thông qua tương tác tĩnh điện giữa ion Zn2+ và nhóm carboxyl của CNC nhờ quá trình thủy phân và biến tính bề mặt cellulose bằng hỗn hợp C6H8O7/HCl. Việc gia tăng diện tích bề mặt hiệu dụng của ZnO/CNC so với CNC thuần cho phép quá trình tiếp xúc, hấp phụ và phân hủy phẩm nhuộm MB đạt kết quả tốt. Tùy thuộc vào tỷ lệ nồng độ của tiền chất muối kẽm (Zn(NO3)2.6H2O) và CNC, vật liệu tổ hợp ZnO/CNC có khả năng hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác khác nhau. Kết quả cho thấy, hiệu suất quang xúc tác phân hủy MB đạt giá trị lớn nhất ứng với mẫu ZnO/CNC-1.0 (H= 95%, t = 150 phút\_UV) và khả năng hấp phụ MB đạt giá trị lớn nhất ứng với mẫu ZnO/CNC-0.5.

Vật liệu Ag/Fe3O4/CNC có từ tính được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Trong phương pháp này, Ag NPs được gắn kết lên CNC/Fe3O4 mà không cần thêm bất kỳ chất khử hoặc chất ổn định nào. Pha nền CNC có vai trò quan trọng trong việc khử tiền chất Ag+ và ổn định Ag NPs hình thành trên bề mặt CNC. Vật liệu nanocomposite Ag/Fe3O4/CNC thể hiện hoạt tính xúc tác ấn tượng để khử 4-NP thành 4-AP và các loại phẩm nhuộm cation (MB) và anion (MO), khi có mặt NaBH4. Chỉ cần một lượng nhỏ chất xúc tác (2,5 mg cho 4-NP và 15 mg cho MB và MO), sau thời ngắn (2,0 – 5,0 phút), hiệu suất khử đạt lớn hơn 90%.

Luận án cũng đã tổng hợp thành công màng dẫn proton cho pin nhiên liệu hydro trên cơ sở vật liệu tổ hợp CNC/Imidazole/Nafion® 117 (NCI) bằng phương pháp dung dịch/lọc chân không đơn giản. Từ ảnh SEM, cho thấy các pha thành phần trong cấu trúc vật liệu NCI có tương tác tốt và không xảy ra hiện tượng tách pha. Từ phổ tổng trở điện hóa (EIS) đã xác định được độ dẫn proton của vật liệu NCI đạt 6,19 × 10-4 S/m, cao hơn 5 lần so với CNC/Im (1,2 × 10-4 S/m) và tăng gấp hơn 32 lần so với vật liệu CNC thuần (0,19 × 10-4 S/m), khi tỷ lệ khối lượng giữa dung dịch Nafion® 117 (chứa 5% Nafion tinh khiết) và CNC/Imidazole (CNC/Im) là 2:1. Như vậy, mặc dù hàm lượng Nafion sử dụng trong quá trình chế tạo là khá thấp, màng composite NCI nhận được có khả năng dẫn proton trong điều kiện độ ẩm thấp ( ~ 40%).

**2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN**:

Các kết quả đóng góp mới của luận án:

• Vật liệu tổ hợp ZnO/CNC có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn ZnO thuần. Luận án cũng đã giải thích cơ chế cạnh tranh giữa hai quá trình hấp phụ và quang xúc tác của vật liệu tổ hợp ZnO/CNC. Sự cạnh tranh này phụ thuộc chủ yếu vào tỷ lệ nồng độ của tiền chất muối kẽm (Zn(NO3)2.6H2O) và CNC.

• Đã xác định cơ chế của quá trình khử các hợp chất hữu cơ độc hại của vật liệu Ag/Fe3O4/CNC. Vật liệu có hoạt tính xúc tác cao, dễ tách khỏi hỗn hợp phản ứng nhờ từ trường và độ ổn định tốt, nên đây là một vật liệu có tiềm năng nhằm loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại khỏi các nguồn nước thải đệt nhuộm.

• Đã dẫn ra công thức bán thực nghiệm để xác định chỉ số ***n*** (số lượng vòng glucose trên CNC tương tác với một phân tử imidazole) từ việc phân tích giản đồ DSC của vật liệu tổ hợp giữa CNC và imidazole (CNC/Im). Việc tìm ra công thức bán thực nghiệm này cho phép dễ dàng thực hiện việc thay đổi tỷ lệ CNC: Im để đạt được cấu trúc có độ dẫn proton tốt nhất.

• Đã đề xuất cấu trúc màng dẫn proton mới CNC/Im/Nafion® 117 (NCI) có khả năng ứng dụng cho pin nhiên liệu hydrogen hoạt động trong điều kiện độ ẩm thấp.

**3.** **CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

Các vật liệu tổ hợp trên nền nano tinh thể cellulose, được nghiên cứu và phát triển trong luận án này, có triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý chất thải hữu cơ và màng dẫn proton trong một tương lai không xa. Đặc biệt, với cấu trúc màng dẫn proton mới được đề xuất, composite giữa CNC/Im và Nafion® 117, hoàn toàn có khả năng phát triển để ứng dụng cho pin nhiên liệu hydrogen hoạt động trong điều kiện độ ẩm thấp. Cần tiếp tục khảo sát giá trị độ dẫn của vật liệu này ở các nhiệt độ và các môi trường có độ ẩm khác nhau. Từ đó xác định được giá trị năng lượng hoạt hóa của quá trình dẫn proton. Phân tích hàm lượng nitrogen có trong vật liệu, qua đó xác định chỉ số ***n*** để đối chứng với kết quả nhận được từ công thức bán thực nghiệm đã được đề xuất. Tiếp tục khảo sát các thông số khác có liên quan đến quá trình hoạt động trong một pin nhiên liệu thực tế như: mật độ dòng, độ kháng oxi hóa, độ trương trong dung môi, độ thẩm khí và độ thẩm methanol.

|  |  |
| --- | --- |
| **TẬP THỂ CÁN BỘ HƯỚNG DẪN**  **GS.TS Lê Văn Hiếu PGS.TS Hà Thúc Chí Nhân** | **NGHIÊN CỨU SINH**  **Vũ Năng An** |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: ***Synthesis of nanocellulose-based composite materials for application in organic waste treatment and proton-conducting membranes***

Specialty: Materials science

Code: 62 44 01 22

Name of PhD Student: **Vu Nang An**

Academic year: 2016-2019

Supervisor: **Prof. Le Van Hieu**

**Assoc. Prof. Ha Thuc Chi Nhan**

At: VNUHCM - University of Science

**1. SUMMARY**:

In this thesis, cellulose nanocrystals (CNC) were synthesized by formic/peroxyformic acid process and acid hydrolysis from three renewable waste sources in Vietnam: Nypa fruticans trunk (NFT), coconut fiber (CHF), and rice husk (RH). Thanks to this process, the amorphous lignin and hemicellulose components present in the raw materials were successfully removed. The obtained CNC products had high crystallinity of 76.6%, 79.3%, and 82.8 %, corresponding to NFT, CHF, and RH. The CNC synthesis efficiency reached 30-40% depending on the raw materials (NFT: 38-40 %; CHF: 30-32% and RH: 35-37 %). CNC had a fibrous morphology with 10–15 nm diameters, a significant length/diameter ratio, and good thermal stability.

Next, two types of CNC-based composite materials, ZnO/CNC and Ag/Fe3O4/CNC, were synthesized for application in organic waste treatment. ZnO/CNC materials with high thermal stability were synthesized using a simple solution method. The obtained material showed that ZnO nanoparticles with a diameter of about 50 nm were uniformly distributed around CNC fibers through electrostatic interactions between Zn2+ ions and the carboxyl group of CNC. The increase in effective surface area of ​​ZnO/CNC compared to pure CNC allowed the process of contacting, adsorbing, and decomposing MB dye to achieve good results. Depending on the concentration ratio of the zinc salt precursor (Zn(NO3)2.6H2O) and CNC, the ZnO/CNC composite material had different adsorption capacity and photocatalytic activity. The results showed that the photocatalytic efficiency of MB decomposition reached the maximum value corresponding to the ZnO/CNC-1.0 sample (H = 95%, t = 150 min\_UV), and the MB adsorption capacity reached the maximum value corresponding to ZnO/CNC-0.5 sample.

Magnetic Ag/Fe3O4/CNC material was synthesized using the hydrothermal method. This method attached Ag NPs onto CNC/Fe3O4 without adding any reducing agent or stabilizer. The CNC matrix phase was critical in reducing Ag+ precursors and stabilizing Ag NPs formed on the CNC surface. Ag/Fe3O4/CNC nanocomposite material exhibited impressive catalytic activity to reduce 4-NP to 4-AP and cationic (MB) and anionic (MO) dyes in the presence of NaBH4. Only a small amount of catalyst is needed (2.5 mg for 4-NP and 15 mg for MB and MO); after a short time (2.0 - 5.0 minutes), the reduction efficiency is greater than 90%.

The thesis also successfully synthesized proton-conducting membranes for hydrogen fuel cells based on the composite material CNC/Imidazole/Nafion® 117 (NCI) using a simple solution/vacuum filtration method. The SEM image showed that the component phases in the NCI material structure have good interactions, and no phase separation occurs. From electrochemical impedance spectroscopy (EIS), it was determined that the proton conductivity of NCI material reached 6.19 × 10-4 S/m, 5 times higher than CNC/Im (1.2 × 10-4 S /m) and increased more than 32 times compared to pure CNC material (0.19 × 10-4 S/m) when the mass ratio between Nafion® 117 solution (containing 5% pure Nafion) and CNC/ Imidazole (CNC/Im) is 2:1. Although the Nafion content used in the manufacturing process was relatively low, the resulting NCI composite membrane was capable of conducting protons under low humidity conditions (~ 40%).

**2. NOVELTY OF THESIS**:

New contributions of the thesis:

• ZnO/CNC composite materials had better photocatalytic activity than pure ZnO. The thesis also explained the competitive mechanism between the two adsorption and photocatalytic processes of ZnO/CNC composite materials. This competition depended mainly on the concentration ratio of the zinc salt precursor (Zn(NO3)2.6H2O) and CNC.

• The mechanism of the reduction of toxic organic compounds of Ag/Fe3O4/CNC materials has been determined. The material had high catalytic activity, was easy to separate from the reaction mixture thanks to the magnetic field, and had good stability, so it is a potential material for removing toxic organic pollutants from wastewater sources.

• Derived a semi-empirical formula to determine the ***n index*** (number of glucose rings on CNC interacting with an imidazole molecule) from analyzing the DSC diagram of the composite material between CNC and imidazole (CNC/Im). Finding this semi-empirical formula allows quickly changing the CNC: Im ratio to achieve a structure with the best proton conductivity.

• Proposed a new proton-conducting membrane structure CNC/Im/Nafion® 117 (NCI) that can be applied to hydrogen fuel cells operating in low humidity conditions.

**3**. **APPLICATIONS/ APPLICABILITY/ PERSPECTIVE**

The composite materials based on cellulose nanocrystals researched and developed in this thesis have the potential for application in organic waste treatment and proton-conducting membranes shortly. In particular, the newly proposed proton conducting membrane structure, a composite between CNC/Im and Nafion® 117, can be developed for application in hydrogen fuel cells operating in low humidity conditions. It is necessary to continue to investigate the conductivity value of this material at different temperatures and humidity environments. From there, the activation energy value of the proton conduction process can be determined. Analyze the nitrogen content in the material, thereby determining the ***n index*** to compare with the results obtained from the proposed semi-empirical formula. Continue to investigate other parameters related to the operation process in an actual fuel cell, such as current density, oxidation resistance, solvent swelling, gas permeability, and methanol permeability.

|  |  |
| --- | --- |
| **SUPERVISOR**  **Prof. Le Van Hieu Assoc. Prof. Ha Thuc Chi Nhan** | **PhD STUDENT**  **Vu Nang An** |

**CERTIFICATION**

**UNIVERSITY OF SCIENCE**

**PRESIDENT**