

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE CELLULOSE-NICKEL CHO PHẢN ỨNG OXI HÓA ĐIỆN HÓA ĐỐI VỚI UREA

TRẦN THỊ NGỌC THẢO¹, CAO THANH NHÀN¹, PHẠM HẢI ĐỊNH², TRẦN THẢO QUỲNH NGÂN^{1*}

¹ Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh,

² Viện Công nghệ Việt Hàn, Trường Đại học Công nghệ thành phố Hồ Chí Minh,

*Tác giả liên hệ: tranthaoquynhngan@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v62i02.4778>

Tóm tắt. Trong báo cáo này, vật liệu composite cellulose/Ni (Cellulose/Ni) được tập trung nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng như vật liệu xúc tác cho phản ứng oxi hóa điện hóa urea trong môi trường kiềm. Cellulose được tách từ vỏ cam, một phế phẩm trong ngành nông nghiệp và thực phẩm, bằng phương pháp phân hủy sinh học trong môi trường nước dứa. Sau đó, các hạt Ni được cố định trên nền cellulose bằng chất khử NaBH_4 . Tính chất của vật liệu Cellulose/Ni được khảo sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) để xác định hình thái, cấu trúc của bột giấy sau khi đã tổng hợp. Hoạt tính điện hóa của vật liệu xúc tác điện hóa cellulose/Ni được đo bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry – CV). Kết quả cho thấy vật liệu composite cellulose/Ni thể hiện khả năng xúc tác điện hóa đối với urea trong môi trường kiềm. Kết quả nghiên cứu đóng góp vào việc phát triển vật liệu, cũng như việc tận dụng nguồn chất thải trong ứng dụng vật liệu xúc tác cho phản ứng điện hóa urea.

Từ khóa. Điện phân urea, Cellulose, Nickel.

1 GIỚI THIỆU

Xã hội ngày càng phát triển kéo theo các nhu cầu về tiêu thụ năng lượng ngày càng cao. Bên cạnh đó, nhiên liệu hóa thạch bị khai thác quá mức dẫn đến cạn kiệt đang là vấn đề cần được giải quyết trong những thập niên gần đây. Do đó, các nguồn cung cấp năng lượng xanh như: năng lượng mặt trời, năng lượng gió, pin nhiên liệu hydro,... được nghiên cứu phát triển nhưng vẫn còn nhiều hạn chế về khía cạnh lưu trữ và vận chuyển [1]–[3]. Trong các nhiên liệu, urea được biết tới như là một chất mang hydro có thể đáp ứng khả năng cung cấp năng lượng và có nhiều tính chất ưu thế như: cấu trúc ổn định, không độc hại và không cháy nổ [4]. Mặt khác, urea có nhiều ưu thế hơn so với các nhiên liệu khác như: ammoniac, ethanol, ... do dễ dàng vận chuyển và an toàn trong lưu trữ [5]–[7]. Vì thế, pin nhiên liệu urea và những nghiên cứu xung quanh lĩnh vực này hiện đang thu hút nhiều nhà khoa học trên thế giới [8]. Trong nghiên cứu này, phản ứng oxi hóa điện hóa urea được nghiên cứu trên nền xúc tác của nickel và vật liệu hỗ trợ cellulose.

Cây cam (thuộc họ Rutaceae) được trồng rộng rãi ở nhiều quốc gia như: Hoa Kỳ, Brazil, Trung Quốc, Việt Nam... Theo dữ liệu thống kê năm 2019 của Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAOSTAT), quả cam được chế biến thành các thực phẩm dinh dưỡng với mức tiêu thụ nhiều nhất trong các loại trái cây vào khoảng 16.939 nghìn tấn/năm. Vì vậy, các thành phần - thường được vứt bỏ như rác thải – bao gồm vỏ, xơ, bã màng, hạt cam chiếm 50-60 % tổng khối lượng [9]. Bên cạnh đó, nhiều đề xuất về vấn đề tái sử dụng phế phẩm vỏ cam thành các sản phẩm có giá trị cao như pectin, tinh dầu, phân bón,... đang được nghiên cứu và phát triển [9]. Được biết tới như thành phần của thành tế bào thực vật, cellulose chiếm 8-10% db trong vỏ cam. Hiện nay, nhiều nghiên cứu liên quan đến việc tách cellulose từ vỏ cam bằng quá trình sunfit hóa [10] nhằm nâng cao hàm lượng cellulose nhưng kết quả tổng hợp được lượng cellulose thấp, đặc tính kém [11]. Cellulose, polymer tự nhiên, một chuỗi glucose dạng vòng thẳng, đơn vị lặp lại gồm hai vòng anhydroglucose liên kết với nhau thông qua một oxy liên kết cộng hóa trị với C_1 của một glucose vòng và C_4 của vòng liền kề và được gọi là liên kết $\beta(1\rightarrow4)$ glucosidic [12], [13]. Bên cạnh đó, phương pháp tách cellulose từ vỏ cam bằng quá trình phân hủy sinh học [14] có độ tinh khiết cao, không độc hại. Do đó, bài nghiên cứu này sẽ tập trung vào việc sử dụng vỏ cam phân hủy sinh học để tách cellulose.

Vật liệu nano đóng vai trò quan trọng trong các lĩnh vực như: năng lượng, điện tử, y sinh,... Đặc biệt trong lĩnh vực xúc tác, vật liệu nano được xem là chất xúc tác cho phản ứng oxi hoá các phân tử hữu cơ trong môi trường kiềm. Trong lĩnh vực xúc tác điện hóa, nhiều nghiên cứu liên quan tới kim loại nickel cho các

phản ứng phân hủy urea [15], ethanol [16],... Hiện nay, nhiều nghiên cứu liên quan đến phản ứng xúc tác điện hóa urea trên nền kim loại nickel [4], [15]. Do các tính chất đặc trưng như tính oxi hoá khử, dẫn điện và giá thành thấp nên nickel đã trở thành đối tượng chính trong nhiều nghiên cứu xúc tác điện hóa hiện nay [17].

Trong giới hạn nghiên cứu của đề tài này, cellulose được ứng dụng như vật liệu hỗ trợ trong tổng hợp composite cellulose/Ni từ vỏ cam tận dụng từ rác thải thực phẩm. Vỏ cam được xử lý bằng phương pháp vật lý như: nghiền, rây thành bột mịn có kích thước < 160 µm trước khi xử lý phân hủy sinh học. Sau khi bột cam thu được sẽ áp dụng phương pháp phân hủy sinh học trong môi trường nước dứa để tách cellulose. Đặc biệt, hiệu suất thu hồi cellulose được nâng cao bằng cách kết hợp sử dụng sóng siêu âm sau khi xử lý vi sinh. Cellulose được tách khỏi các hợp chất khác sau đó được kết tủa nickel bằng phương pháp khử. Các tính chất hóa lý của cellulose và Ni/cellulose được kiểm tra bằng phương pháp đo nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM). Phương pháp quét thế tuần hoàn cyclic voltammetry (CV) được sử dụng để kiểm tra khả năng xúc tác điện hóa của vật liệu được tổng hợp.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Hoá chất

Vỏ cam sành được thu thập từ các quầy bán nước ở xung quanh trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh. Nước dứa được chuẩn bị từ dứa xiêm được trồng ở đồng bằng sông Cửu Long. Đường cát trắng sản xuất ở nhà máy đường Biên Hòa, Việt Nam. Các hoá chất khác như: acid acetic (CH₃COOH), natri hydroxit (NaOH), ethanol (EtOH), nickel chloride hexahydrate (NiCl₂.6H₂O), kali hydroxit (KOH), urea ((NH₂)₂CO) có xuất xứ Trung Quốc.

2.2 Tách cellulose từ vỏ cam

Vỏ cam được thu thập, rửa sạch nhiều lần bằng nước, sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong 48 giờ. Sau đó, vỏ cam khô được nghiền thành bột bằng máy nghiền đĩa. Bột vỏ cam có kích thước < 160 µm được thu thập bằng máy sàng rây (Retsch - As 200 Basic - Germany).

Trong nghiên cứu này, cellulose được tách bằng phương pháp phân hủy sinh học từ bột vỏ cam đã chọn lọc có kích thước < 160 µm trong môi trường nước dứa, phương pháp này được thực hiện mô phỏng theo các nghiên cứu đã được công bố [14], [18]. Bột vỏ cam được khuấy trong hỗn hợp nước đường để tạo thành hỗn hợp đồng nhất có màu nâu cam trong khoảng 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp màu nâu được ủ kỵ khí trong x ngày (x là thời gian phân huỷ cellulose lần lượt trong 5 ngày và 30 ngày) để được hỗn hợp bùn đồng nhất màu nâu cam. 4.5g hỗn hợp bùn nâu cam vừa được tạo thành được nuôi dưỡng trong môi trường nước dứa (650 mL nước dứa, 25 mL CH₃COOH 83 %, 65 g đường theo tỉ lệ 1:100 (g/mL)). Sau đó, hỗn hợp được đánh siêu âm bằng bể rửa siêu âm (Powersonic - 405 Hwashin - Korea) trong 4 giờ nhằm phân tách các sợi cellulose. Hỗn hợp được hấp để tiêu diệt các loại vi khuẩn khác ở 120 °C trong 20 phút và tiếp tục ủ kỵ khí trong môi trường nước dứa 15 ngày. Sau khi ủ, hỗn hợp được trung hoà bởi NaOH 1 wt% trong 24 giờ và rửa bằng nước cất nhiều lần để pH=7. Kết thúc quá trình, gel cellulose được tổng hợp có màu cam nâu có kí hiệu Cellulose_x với x là thời gian phân huỷ cellulose (5 ngày, 30 ngày) (bảng 1).

Bảng 1. Các mẫu cellulose được tổng hợp theo thời gian.

Mẫu	Thời gian phân huỷ (ngày)	Ghi chú
Cellulose _x	x	Sử dụng sóng siêu âm
Cellulose _{xN}	x	Không sử dụng sóng siêu âm

2.3 Tổng hợp composite cellulose/Ni

Composite cellulose/Ni được tổng hợp bằng phương pháp dùng chất khử NaBH₄ để nickel phủ lên nền cellulose [14]. Cellulose ở qui trình trên được khuấy đều để gel đồng nhất trong 6 giờ. 0.267 g NiCl₂.6H₂O được thêm vào gel ở trên và tiếp tục khuấy để đạt được hỗn hợp màu xanh đồng nhất trong 24 giờ. Quá trình khử xảy ra khi hỗn hợp trên được thêm vào dung dịch NaBH₄ trong 2 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp được lọc, rửa, sấy 60 °C và thu được sản phẩm màu đen có kí hiệu Cellulose_xNi.

2.4 Tính chất vật liệu

Cấu trúc của composite cellulose/Ni được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD; Shimadzu – LabX XRD 6100), quang phổ chuyển đổi hồng ngoại (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR; Jasco FTIR - 4700). Hình thái và kích thước mẫu được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM; Hitachi S4800). Hoạt tính điện hoá của vật liệu xúc tác được khảo sát bằng phương pháp quét thế tuần hoàn (CV), (VSP, bio-logic) với hệ 3 điện cực. Hệ 3 điện cực được sử dụng trong nghiên cứu hoạt tính xúc tác điện hóa của điện cực gồm: điện cực làm việc gồm mẫu được phủ lên điện cực lõi carbon (glassy carbon electrode) đường kính 3mm; điện cực lõi Pt và điện cực tham khảo Ag/AgCl. Quá trình khảo sát điện hóa xảy ra trong dung dịch kiềm KOH 100 mM.

3 KẾT QUẢ

3.1 Cấu trúc vật liệu

Hình 1 cho ta thấy mẫu cellulose sau khi đã phân huỷ sinh học theo thời gian 5 ngày và 30 ngày trong môi trường nước dừa. Kết quả hình ảnh thể hiện thể tích lần lượt của Cellulose₅ (hình 1A), Cellulose_{30N} (hình 1B), Cellulose₃₀ (hình 1C). Trong các điều kiện khảo sát, kết quả được ghi nhận rằng thể tích các mẫu thu được tăng theo thứ tự sau: Cellulose₅ < Cellulose_{30N} < Cellulose₃₀ (bảng 2). Kết quả cho thấy rằng, thể tích cellulose thu được tăng theo thời gian bột vỏ cam ngâm trong môi trường nước dừa. Mặc khác, trong cùng điều kiện khảo sát của mẫu Cellulose₃₀ và mẫu Cellulose_{30N}, mẫu Cellulose₃₀ có thể tích lớn gấp 1.6 lần so với mẫu Cellulose_{30N}. Vì vậy, quá trình đánh siêu âm giúp tăng khả năng thu cellulose so với không sử dụng sóng siêu âm trong quá trình thu cellulose từ vỏ cam. Do đó, điều kiện khảo sát của mẫu Cellulose₃₀ cho kết quả cellulose tốt nhất.

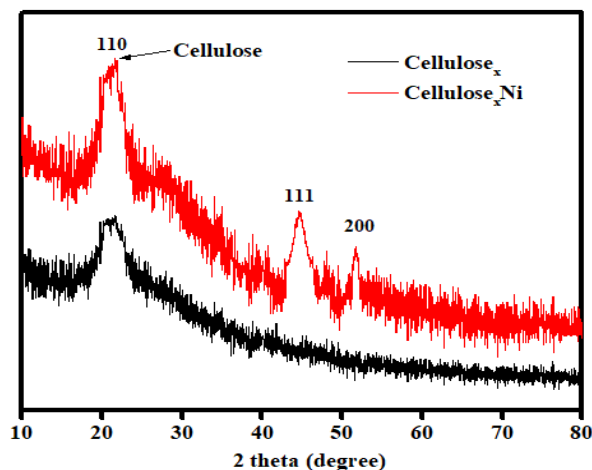
Bảng 2. Thể tích các mẫu cellulose được tổng hợp trong môi trường nước dừa.

Mẫu	Thể tích (mL)
Cellulose ₅	100
Cellulose _{30N}	250
Cellulose ₃₀	400



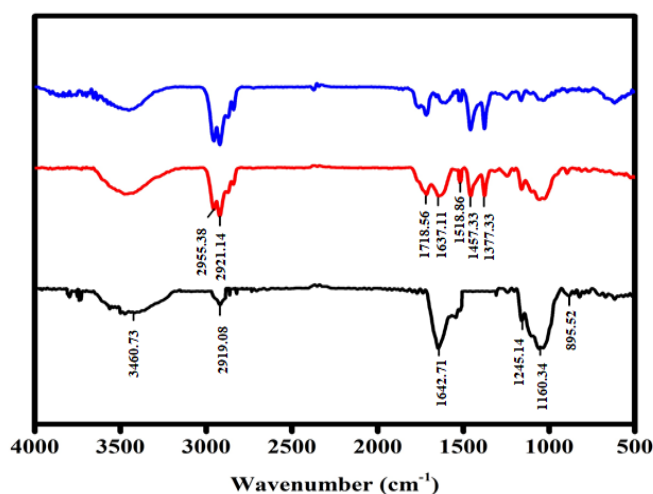
Hình 1. Hình ảnh thể tích lần lượt của các mẫu: Cellulose₅ (A), Cellulose_{30N} (B), Cellulose₃₀ (C) trong môi trường nước dừa.

Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) của Cellulose_x và Cellulose_xNi được thể hiện trên hình 2. Kết quả XRD của các mẫu cellulose được khảo sát ở những điều kiện khác nhau thể hiện như kết quả của mẫu Cellulose_x (đường cong màu đen) cho thấy rằng mẫu cellulose thu được có cấu trúc vô định hình. Kết quả XRD của cellulose công bố trước đó [14], [18]. Vì vậy, kết quả XRD của các mẫu nickel trên nên cellulose giống như mẫu cellulose_xNi (đường cong màu đỏ). Kết quả XRD của mẫu Cellulose_xNi có các peak đặc trưng của cả cellulose và nickel. Hình 1 thể hiện kết quả XRD của mẫu Cellulose_xNi có ở vị trí góc 2θ là 21.75 ° của cellulose. Mặc khác, kết quả XRD của mẫu Cellulose_xNi thể hiện các đỉnh đặc trưng của nickel ở vị trí góc 2θ = 44.64 °, 51.68 ° tương ứng với các mặt phẳng (111), (200) theo tiêu chuẩn JCPDS 04-0850 [19]. Như vậy, các mẫu cellulose được tách từ vỏ cam bằng phương pháp phân hủy kết hợp với sử dụng sóng siêu âm và vật liệu nickel dính trên cellulose được tổng hợp thành công theo các điều kiện khảo sát.



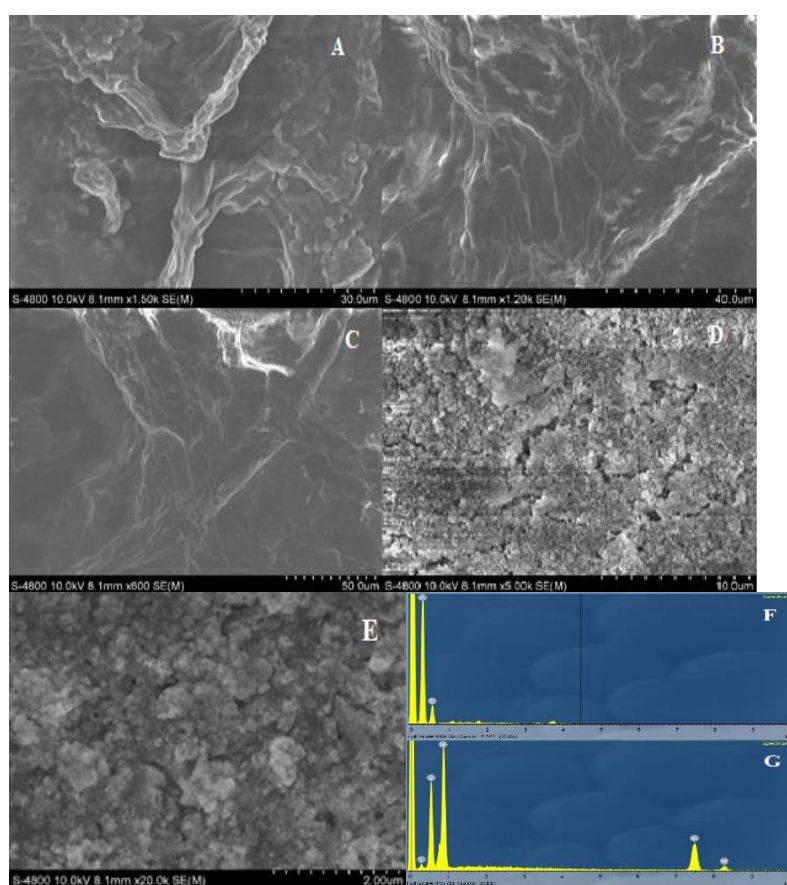
Hình 2. Hình XRD của Cellulose_x, Cellulose_xNi

Hình 3 thể hiện kết quả đo phổ hồng ngoại (FTIR) của các mẫu Cellulose₅, Cellulose₃₀, Cellulose_{30N}, Cellulose_{30N}Ni và Cellulose₃₀Ni. Kết quả FTIR của các mẫu có các nhóm chức đặc trưng của cấu trúc cellulose. Kết quả FTIR của mẫu Cellulose₅ thể hiện sự hấp thụ ở đỉnh 3460.73 cm⁻¹ tương ứng với liên kết của nhóm O-H tự do trong phân tử cellulose [20]. Đỉnh nhỏ ở 1642.71 cm⁻¹ thể hiện liên kết của sp³ C-H và nhóm -OH trong nước bị nước hấp phụ [21]–[23]. Bên cạnh, dải dao động 1246.14 cm⁻¹ và 1160.34 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dãn đối xứng của C-O [24] và dao kéo đối xứng của C-O [25]. Đỉnh nhọn nhỏ ở 895.52 cm⁻¹ thể hiện sự biến dạng glycosidic C₁ – H, đặc điểm của liên kết β-glycosidic giữa glucose trong cellulose [21]. Ngoài ra, kết quả FTIR của mẫu Cellulose₃₀ và Cellulose₃₀Ni cho thấy rõ các dải dao động ở vị trí 2955.38 cm⁻¹, 2921.14 cm⁻¹ đều thể hiện liên kết của nhóm C-H trong mạch cellulose [20], [24]. Dải dao động của 1718.56 cm⁻¹ tương ứng với liên kết của nhóm COO và C=O [20]. Đỉnh ở vị trí 1642.71 cm⁻¹ thể hiện liên kết của sp³ C-H và nhóm -OH trong nước bị nước hấp phụ [21]–[23], [26]. Dao động ở 1518.86 cm⁻¹ cho thấy rằng cellulose tách từ vỏ cam bằng phương pháp phân hủy sinh học trong 30 ngày không có ligin dư [21]. Đỉnh 1457.33 cm⁻¹ và 1377.22 cm⁻¹ tương ứng dao động sự uốn cong đối xứng của nhóm CH₂ [21] và sự uốn cong của nhóm O-H [24]. Ngoài ra, dải dao động 1046.31 cm⁻¹ tương ứng với liên kết của C-O-C vòng pyranose (phản đối xứng trong vòng pha) của các phân tử cellulose [23]. Kết quả đo FTIR chỉ ra cellulose được tách thành công bằng phương pháp phân hủy sinh học trong mẫu cellulose. Tuy nhiên, hợp chất hữu cơ cao phân tử trong vỏ cam vẫn còn sót lại trong mẫu Cellulose₅. Khi nickel kết tủa trên nền cellulose vẫn xuất hiện các đỉnh đặc trưng của cellulose trong kết quả FTIR của mẫu composite cellulose/Ni nhưng cường độ giảm mạnh.



Hình 3. Phổ FTIR của Cellulose₅ (đường cong màu đen), Cellulose₃₀ và Cellulose_{30N} (đường cong màu đỏ), Cellulose_{30N}Ni và Cellulose₃₀Ni (đường cong màu xanh)

Kết quả kính hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu Cellulose₅, Cellulose_{30N}, Cellulose₃₀, Cellulose_{30Ni} thể hiện tương ứng ở hình 4 (A-E). Kết quả phân tích tia X tán xạ năng lượng (EDS) của các mẫu Cellulose₃₀, Cellulose_{30Ni} cũng được trình bày tương ứng ở hình 4(F-G). Hình 4A thể hiện mẫu Cellulose₅ có cấu tạo dạng màng và có các mô biểu bì hình cầu. Kết quả dạng màng có được từ Cellulose₅ được dự đoán là do mô biểu bì hữu cơ cao phân tử còn tồn tại, phù hợp với kết quả FTIR đã phân tích ở trên. Từ hình 4B, mẫu Cellulose_{30N} cho thấy sợi cellulose đã tách ra khỏi các bột vỏ cam. Tuy nhiên, các hợp chất hữu cơ vẫn còn sót lại quanh ống cellulose. Hình 4C cho thấy hình ảnh của mẫu Cellulose₃₀. Từ hình 4C, cellulose được tổng hợp trong điều kiện có sử dụng sóng siêu âm trong quá trình phân huỷ cellulose thể hiện rằng ống cellulose được tách ra hoàn toàn từ vỏ cam. Kết quả hình 4D thể hiện mẫu Cellulose_{30Ni} cho thấy hạt nickel bám trên nền cellulose có kích thước ~50 nm và màng nickel phân bố không đồng đều trên sợi cellulose. Hình 4E của mẫu Cellulose_{30Ni} thể hiện rõ hạt nickel có kích thước ~50 nm xếp lên sợi cellulose do đó sự hiện diện của cellulose làm cho màng nickel phân bố đều hơn khi hình thành. Hình 4F, 4G thể hiện quá trình quét nguyên tố được sử dụng bằng tia X tán xạ năng lượng trong kính hiển vi điện tử quét và hiển thị chủ yếu 3 nguyên tử C, O, Ni cho biết độ tinh khiết của hỗn hợp được tạo thành.

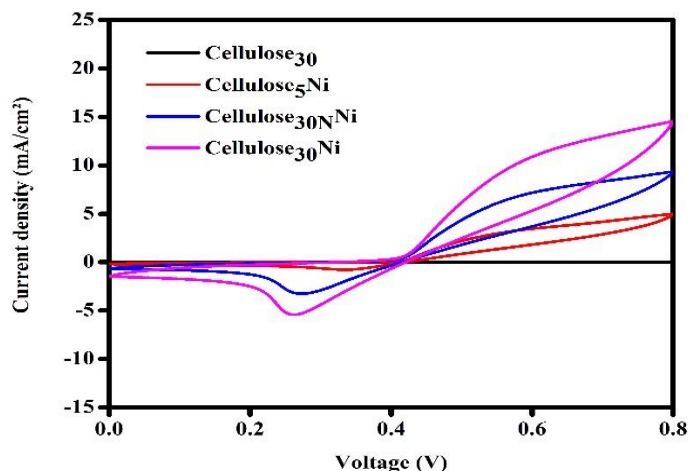


Hình 4. Ảnh SEM của mẫu Cellulose₅ (A), Cellulose_{30N} (B), Cellulose₃₀ (C), Cellulose_{30Ni} (D) và Cellulose_{30Ni} (E). EDS hiển thị các đỉnh C, O, Ni của Cellulose₃₀ (F) và Cellulose_{30Ni} (G).

3.2 Tính chất điện hoá-oxi hoá urea

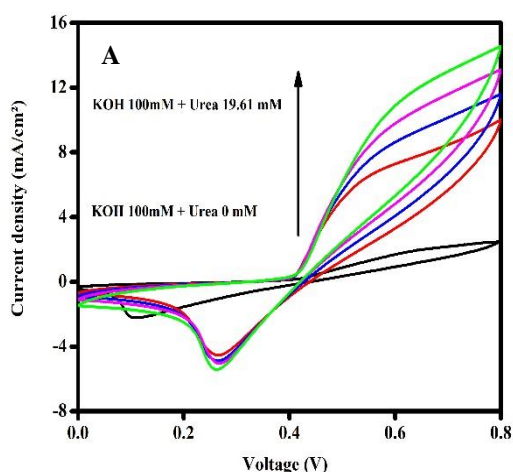
Hình 5 là kết quả quét điện thế chu kỳ (CV) lần lượt của các mẫu Cellulose₃₀, Cellulose₅Ni và Cellulose_{30Ni}, Cellulose_{30Ni} trong dung dịch gồm 100 mM KOH + 19.61 mM Urea, với hiệu điện thế từ 0 đến 0.8V và tốc độ quét là 20 mVs⁻¹. Kết quả chỉ ra rằng cường độ dòng điện của các mẫu tăng theo thứ tự: Cellulose₃₀ < Cellulose₅Ni < Cellulose_{30Ni} < Cellulose_{30Ni}. Trong điều kiện khảo sát, kết quả cho thấy mẫu Cellulose₃₀ không có tín hiệu dòng điện nên không xảy ra phản ứng điện hoá urea trong môi trường kiềm. Kết quả cũng chỉ ra rằng tín hiệu cường độ dòng điện của mẫu Cellulose_{30Ni} lớn hơn gấp 4 lần so với Cellulose₅Ni. Mặc khác, cường độ dòng điện của mẫu Cellulose_{30Ni} lớn hơn 1.5 lần so với mẫu Cellulose_{30Ni}. Kết quả này cũng được ghi nhận là tốt hơn so với các kết quả sử dụng cellulose trong các

báo cáo trước đây [27]. Vì thế, thời gian phân huỷ và quá trình đánh siêu âm giúp tách các hợp chất hữu cơ ra khỏi sợi cellulose, tăng diện tích tiếp xúc giữa các sợi cellulose và hạt nickel, làm tính chất xúc tác của vật liệu tốt hơn trong phản ứng điện hoá urea.

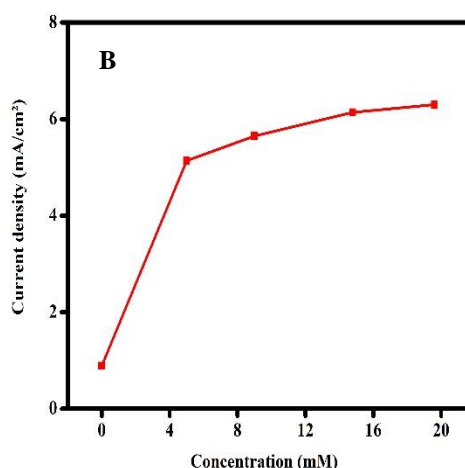


Hình 5. Kết quả CV lần lượt của các mẫu Cellulose₃₀, Cellulose₅Ni, Cellulose₃₀Ni, Cellulose₃₀Ni trong 100 mM KOH + 19.61 mM Urea với thế quét 0 đến 0.8 V, tốc độ quét 20 mV/s.

Kết quả quét điện thế chu kỳ (cyclic voltammetry - CV) của mẫu Cellulose₃₀Ni thể hiện hình 6A. Kết quả CV của mẫu Cellulose₃₀Ni được phân tích môi trường kiềm (0.1 M KOH) ở nồng độ urea từ 0 – 19.61 mM. Trong môi trường dung dịch 100 mM KOH, mẫu Cellulose₃₀Ni hiển thị rất thấp tín hiệu dòng điện do đó không có phản ứng điện hóa trên bề mặt cellulose, tương ứng với các cặp oxy hóa khử Ni³⁺/Ni²⁺ [28], [29]. Trường hợp, khi nồng độ urea tăng từ 0 lên 19.61 mM, mẫu Cellulose₃₀Ni có cường độ dòng điện được ghi nhận là tăng từ 1.48 đến 12.08 mA/cm². Hình 6B là biểu đồ thể hiện mối quan hệ nồng độ urea từ 0 – 19.61 mM trong môi trường kiềm (0.1 M KOH) và cường độ dòng điện tại 0.5 V của mẫu Cellulose₃₀Ni. Biểu đồ cho thấy mẫu Cellulose₃₀Ni có tín hiệu cường độ dòng điện tăng gấp 7 lần, khi nồng độ urea tăng từ 0 lên 19.61 mM. Dựa trên kết quả phân tích điện hóa, Cellulose₃₀Ni thể hiện khả năng oxi hóa điện hóa đối với urea trong môi trường kiềm, tương tự như các vật liệu xúc tác nickel trên nền carbon đã báo cáo trước đây [27], [30]–[33]. Kết quả hứa hẹn sự đóng góp của vật liệu Cellulose/Ni cho quá trình oxi hóa điện hóa cũng như việc phát triển các thiết bị cảm biến urea trên cơ sở vật liệu này.



Hình 6A. Kết quả CV của mẫu Cellulose₃₀Ni trong điều kiện KOH 100 mM + Urea 0-19.61 mM với thế quét 0 đến 0.8 V, tốc độ quét 20 mV/s.



Hình 6B. Biểu đồ thể hiện mối quan hệ nồng độ Urea (0-19.61 mM) trong môi trường kiềm (KOH 100 mM) và cường độ dòng điện tại 0.5 V.

4 KẾT LUẬN

Từ kết quả SEM, XRD, FTIR cho thấy composite cellulose/Ni đã tổng hợp thành công bằng phương pháp tách cellulose từ vỏ cam. Bên cạnh đó, các phương pháp phân tích điện hóa cho thấy composite cellulose/Ni có tín hiệu điện hoá tốt đối với urea môi trường kiềm. Kết quả tốt nhất đạt được ở mẫu Cellulose₃₀Ni, cường độ dòng điện đạt được 12.08 mA/cm² ở hiệu điện thế 0.42 V đối với 19.61 mM urea trong môi trường 0.1 M KOH. Từ đây, tác dụng của sóng siêu âm hỗ trợ khả năng thu hồi cellulose trong vỏ cam. Từ đó, vật liệu composite cellulose/Ni được ứng dụng trong lĩnh vực xúc tác điện hoá urea. Ngoài ra, so sánh với các phương pháp thu hồi cellulose từ sản phẩm nông nghiệp đã công bố trước đây, vật liệu composite cellulose/Ni được tổng hợp bằng phương pháp nghiên cứu, có ưu điểm giảm tác động đối với môi trường, an toàn, kinh phí thấp.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Khoa Công nghệ hoá trường Đại học Công Nghiệp Hồ Chí Minh và Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản & Ứng dụng, trường Đại học Duy Tân.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Schlapbach, and A. Züttel, "Hydrogen-storage materials for mobile applications," *Nature*, vol. 414, no. May 2016, pp. 353–358, 2001.
- [2] V. Tozzini, and V. Pellegrini, "Reversible hydrogen storage by controlled buckling of graphene layers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 51, pp. 25523–25528, 2011, doi: 10.1021/jp208262r.
- [3] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, and J. A. Dumesic, "A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 171–186, 2005, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.04.027.
- [4] W. Yan, D. Wang, and G. G. Botte, "Electrochemical decomposition of urea with Ni-based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 221–226, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.08.022.
- [5] A. N. Rollinson, J. Jones, V. Dupont, and M. V. Twigg, "Urea as a hydrogen carrier: A perspective on its potential for safe, sustainable and long-term energy supply," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 1216–1224, 2011, doi: 10.1039/c0ee00705f.
- [6] A. N. Rollinson, G. L. Rickett, A. Lea-Langton, V. Dupont, and M. V. Twigg, "Hydrogen from urea-water and ammonia-water solutions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 304–315, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.05.031.
- [7] B. K. Boggs, R. L. King, and G. G. Botte, "Urea electrolysis: Direct hydrogen production from urine," *Chem. Commun.*, no. 32, pp. 4859–4861, 2009, doi: 10.1039/b905974a.
- [8] E. T. Sayed *et al.*, "Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities," *J. Power Sources*, vol. 417, pp. 159–175, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.024.
- [9] M. R. Wilkins, W. W. Widmer, and K. Grohmann, "Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol," *Process Biochem.*, vol. 42, no. 12, pp. 1614–1619, 2007, doi: 10.1016/j.procbio.2007.09.006.
- [10] F. M. P. Ioan Bicu, and F. Mustata "Cellulose extraction from orange peel using sulfite digestion reagents," *Bioresour. Technol.*, vol 417, pp. 10013–10019, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.08.041.
- [11] N. Arslan, "Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel," *J. Food Eng.*, vol. 81, pp. 187–199, 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.022.
- [12] M. Ahmed, S. Azizi, F. Alloin, and A. Dufresne, "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 612–626, 2005, doi: 10.1021/bm0493685.
- [13] Robert J. Moon, A. Martini, J. Nairn, and J. Simonsen and Jeff, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites," *Chem. Soc. Rev.*, p. 3941–3994, 2010, doi: 10.1039/C0CS00108B.
- [14] V. Thiruvengadam, and S. Vitta, "Ni-bacterial cellulose nanocomposite; A magnetically active inorganic-organic hybrid gel," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 31, pp. 12765–12773, 2013. doi: 10.1039/c3ra40944a.
- [15] V. Vedharathinam, and G. G. Botte, "Electrochimica Acta Understanding the electro-catalytic oxidation mechanism of urea on nickel electrodes in alkaline medium," *Electrochim. Acta*, vol. 81, pp. 292–300, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.007.
- [16] M. Holzinger, A. Le Goff, and S. Cosnier, "Carbon nanotube/enzyme biofuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 82, pp. 179–190, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.135.

- [17] D. G. Barceloux, "Nickel," *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, vol. 37, no. 2, pp. 239–258, 1999, doi: 10.1081/CLT-100102423.
- [18] V. Thiruvengadam and S. Vitta, "Bacterial cellulose based flexible multifunctional nanocomposite sheets," *Cellulose*, vol. 24, no. 8, pp. 3341–3351, 2017. doi: 10.1007/s10570-017-1350-6.
- [19] X. Wu *et al.*, "Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor," *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 162–167, 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2012.02.048.
- [20] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, and W. Shao, "Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel," *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp*, vol. 317, no. 1–3, pp. 512–521, 2008. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.031.
- [21] W. Lan, C. F. Liu, F. X. Yue, R. C. Sun, and J. F. Kennedy, "Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 672–677, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.05.013.
- [22] Z. Man, N. Muhammad, A. Sarwono, M. A. Bustam, M. V. Kumar, and S. Rafiq, "Preparation of Cellulose Nanocrystals Using an Ionic Liquid," *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 3, pp. 726–731, 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0323-3.
- [23] D. C. D. Arup Mandal, "Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 2, pp. 1291–1299, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030.
- [24] X. F. Sun, R. C. Sun, J. Tomkinson, and M. S. Baird, "Degradation of wheat straw lignin and hemicellulosic polymers by a totally chlorine-free method," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no 1 pp. 47–57, 2004, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00205-2.
- [25] C. F. Liu, A. P. Zhang, W. Y. Li, F. X. Yue, and R. C. Sun, "Succinylation of cellulose catalyzed with iodine in ionic liquid," *Ind Crops Prod*, vol. 31, no. 2, pp. 363–369, 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2009.12.002.
- [26] X. Y. Tan, S. B. Abd. Hamind, and C. W. Lai, "Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis," *Biomass Bioenergy*, vol. 81 pp. 584–591, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.08.016
- [27] N. T. Q. Tran, H. D. Pham, and D. N. Nguyen, "CELLULOSE PH Ứ NICKEL Ứ NG D Ụ NG CHO QUÁ TRINH OXI HÓA," *Sci. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 213–219, 2021, doi: 10.46242/jst-iuh.v50i08.968
- [28] R. Ding *et al.*, "Electrochimica Acta Mesoporous Ni-P nanocatalysts for alkaline urea electrooxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 455–462, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.198.
- [29] H. Zhang, C. D. Gu, M. L. Huang, X. L. Wang, and J. P. Tu, "Anchoring three-dimensional network structured Ni-P nanowires on reduced graphene oxide and their enhanced electrocatalytic activity towards methanol oxidation," *Electrochem. commun.*, vol. 35, pp. 108–111, 2013, doi: 10.1016/j.elecom.2013.08.012.
- [30] N. S. Nguyen and H. H. Yoon, "Sensors and Actuators B : Chemical Nickel oxide-deposited cellulose / CNT composite electrode for non-enzymatic urea detection," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 236, pp. 304–310, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.05.165.
- [31] T. Q. N. Tran, G. Das, and H. H. Yoon, "Nickel-metal organic framework/MWCNT composite electrode for non-enzymatic urea detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 243, pp. 78–83, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.126.
- [32] T. S. Sunil Kumar Naik, S. Saravanan, K. N. Sri Saravana, U. Pratiush, and P. C. Ramamurthy, "A non-enzymatic urea sensor based on the nickel sulfide / graphene oxide modified glassy carbon electrode," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 245, p. 122798, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122798.
- [33] T. Q. N. Tran, B. J. Park, W. H. Yun, T. N. Duong, and H. H. Yoon, "Metal-organic framework-derived Ni@C and NiO@C as anode catalysts for urea fuel cells," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41598-019-57139-7.

SYNTHETIC COMPOSITE CELLULOSE/NICKEL FOR UREA ELECTRO-OXIDATION CATALYTIC

TRAN THI NGOC THAO¹, CAO THANH NHAN¹, PHAM HAI DINH², TRAN THAO QUYNH NGAN^{1*}

¹ Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City

² Vietnam-Korea Institute of Technology, Ho Chi Minh City University of Technology

*Corresponding author: tranthaoquynhngan@iuh.edu.vn

Abstract. Herein, cellulose/Ni composite (Cellulose/Ni) was used as an electrochemical electrode toward urea in the alkaline medium. Cellulose was collected from orange peel as agricultural waste component by biodegradation method in coconut water medium. Then, the Ni particles were immobilized on 2D-cellulose/Ni by NaBH₄. Cellulose/Ni composite were characterized by Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) to determine morphology

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE CELLULOSE-NICKEL....

and structure. The electrochemical properties of cellulose/Ni composite were measured by Cyclic voltammetry (CV). The results show that cellulose/Ni composite explored a good electrochemical catalyst toward urea in alkaline environment. Cellulose/Ni composite is a potential material in the field of electrochemical catalysts and urea fuel cells.

Keywords. Urea electrooxidation, Cellulose, Nickel

Ngày gửi bài: 19/08/2022

Ngày chấp nhận đăng: 19/12/2022