

# TỔNG HỢP TẤM NANO $\text{Fe}_2\text{O}_3$ SỬ DỤNG GLUCOMANNAN LÀM CHẤT ĐỊNH HƯỚNG CẤU TRÚC

Lê Lâm Sơn<sup>1</sup>, Lê Trung Hiếu<sup>1</sup>, Nguyễn Vĩnh Phú<sup>2</sup>, Trần Thanh Minh<sup>1</sup>,  
Lê Thùy Trang<sup>1</sup>, Trần Thị Văn Thi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

<sup>2</sup> Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế, 6 Ngô Quyền, Huế, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Trần Thị Văn Thi <tranthivanthi@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 15-07-2020; Ngày chấp nhận đăng: 03-09-2020)

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, glucomannan – một copolymer sinh học – được sử dụng làm chất định hướng cấu trúc trong quá trình tổng hợp các tấm nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  với độ xốp cao. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  đến hình thái và cấu trúc pha của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  đã được nghiên cứu. Vật liệu được đặc trưng bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét, hiển vi điện tử truyền qua, hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao, nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ năng lượng tia X, phổ hồng ngoại biến đổi Fourier và đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp nitơ. Phương pháp này cho phép chế tạo các tấm nano oxit kim loại có độ xốp cao.

**Từ khóa:** glucomannan, tấm nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , polymer sinh học

## Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanosheets with glucomannan as a template

Le Lam Son<sup>1</sup>, Le Trung Hieu<sup>1</sup>, Nguyen Vinh Phu<sup>2</sup>, Tran Thanh Minh<sup>1</sup>,  
Le Thuy Trang<sup>1</sup>, Tran Thi Van Thi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

<sup>2</sup> University of Medicine and Pharmacy, Hue University, 6 Ngo Quyen St., Hue, Vietnam

\* Correspondence to Tran Thi Van Thi <tranthivanthi@gmail.com>

(Received: 15 July 2020; Accepted: 03 September 2020)

**Abstract.** In this research, glucomannan—a biopolymer—is utilized as a template in the synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanosheets with high porosity. The influence of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in the synthetic solution on the morphology and structure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phase is studied. The material is characterized with such techniques as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. This route would allow researchers to fabricate metal-oxide nanosheets with high porosity.

**Keywords:** glucomannan,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanosheets, biopolymer, template

### 1 Mở đầu

Các vật liệu nano oxit kim loại có độ xốp cao đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực

xúc tác [1], cảm biến khí [2], cảm biến sinh học [3] và vật liệu điện cực [4], v.v. do các tính chất hữu dụng của chúng như dễ dàng cho các phân tử khuếch tán hay có nhiều tâm hoạt tính. Có nhiều

phương pháp khác nhau để tổng hợp vật liệu cấu trúc nano xốp, bao gồm tổng hợp không sử dụng chất định hướng cấu trúc và tổng hợp có hỗ trợ bằng chất định hướng cấu trúc [4, 5].

Việc sử dụng polymer tự nhiên làm chất định hướng cấu trúc để tổng hợp các vật liệu nhẹ và có độ xốp cao rất được quan tâm vì loại polymer này thân thiện với môi trường, phong phú, có cấu trúc độc đáo và chi phí điều chế thấp [6]. Các polymer sinh học như peptide [7], dextran [8], xyloglucan [6], cellulose [9], chitin [10] và chitosan [11] đã được sử dụng để chế tạo nhiều vật liệu có độ xốp cao như kim loại quý, oxit kim loại và vật liệu composite.

Glucomannan (GM) là polysaccharide tự nhiên, phần lớn có cấu tạo mạch thẳng, hình thành từ các đơn vị cấu trúc là D-glucose và D-mannose, liên kết với nhau bằng liên kết  $\beta$ -1,4-glycoside, và thường được chiết xuất từ củ *Amorphophallus konjac* (củ nưa Nhật) [12]. Việc sử dụng GM làm chất định hướng cấu trúc để tổng hợp vật liệu nano oxit kim loại với độ xốp cao ít được công bố trước đây.

Trong số các chất bán dẫn oxit kim loại, nano oxit sắt rất được quan tâm do có nhiều ứng dụng [13, 14]. Đã có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu để tổng hợp thành công các cấu trúc nano oxit sắt [15, 16], nhưng rất ít công bố sử dụng GM làm chất định hướng cấu trúc. Gần đây, chúng tôi đã tổng hợp thành công cấu trúc nano NiO xốp với GM là chất định hướng cấu trúc và vật liệu này có khả năng phát hiện tốt đối với khí H<sub>2</sub>S ở nồng độ thấp [17]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng sử dụng GM làm chất định hướng cấu trúc để điều chế các nano oxit kim loại khác như nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xốp dạng tấm (2D). Do có nhiều tâm hoạt động trên bề mặt nên các cấu trúc nano oxit kim loại với độ xốp cao thường tăng cường tính năng xúc tác và hữu ích cho các ứng dụng quan trọng khác [1, 2, 13].

## 2 Phương pháp

### 2.1 Hóa chất

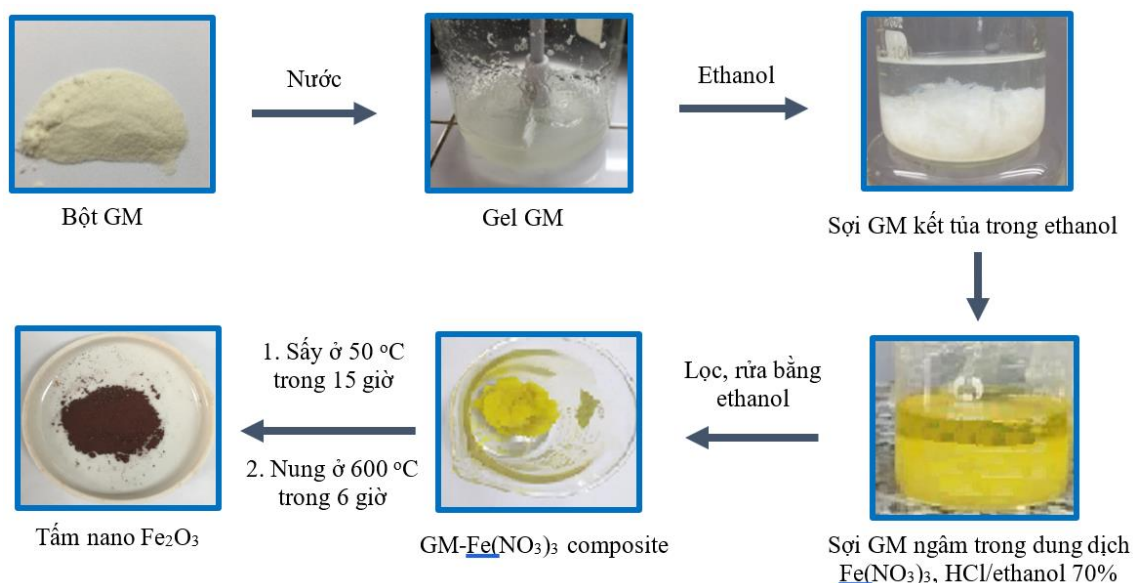
Konjac glucomannan (GM, Shimizu Chemical Co., Japan), iron (III) nitrate nonahydrate (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) và ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 96%, Việt Nam) đã được sử dụng trong nghiên cứu.

### 2.2 Đặc trưng vật liệu

Phương pháp phổ hồng ngoại (IR) được dùng để xác định các nhóm chức chính trong phân tử của chất nghiên cứu, dựa vào các tần số đặc trưng trên phổ đồ của các nhóm chức trong phân tử. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) dùng để phân tích nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. Cấu trúc tinh thể, hình thái, và kích thước của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM). Cấu trúc xốp của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni to; diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích thước lỗ của vật liệu lần lượt được tính theo mô hình Brunauer–Emmett–Teller (BET) và mô hình Barret–Yoyner–Halender (BJH).

### 2.3 Tổng hợp vật liệu

Cho từ từ 1,0 g GM vào cốc chứa 50 mL nước cất, khuấy trong 30 phút để tạo gel. Thêm vào dịch gel này 50 mL ethanol 96%, khuấy trong 10 phút đến khi tạo thành sợi GM trắng, mịn. Lọc lấy sợi GM, ngâm trong 30 mL dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/ethanol 70% với nồng độ xác định, có thêm 1 mL HCl đậm đặc, trong 24 giờ. Lọc và thu được Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GM và sấy mẫu ở 50 °C trong 15 giờ. Sau đó nung mẫu trong không khí từ nhiệt độ phòng đến 600 °C (tốc độ nâng nhiệt 2 °C/phút), giữ trong 6 giờ và thu được tấm nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sơ đồ tổng hợp vật liệu được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình tổng hợp tấm nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hình 1 cho thấy GM phân tán trong nước tạo thành dịch keo đồng nhất, kết tủa và trương nở trong ethanol. Sau khi ngâm trong dung dịch hỗn hợp Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> và HCl, màu trắng sữa của sợi GM chuyển sang màu vàng. Điều đó cho thấy đã có sự hấp phụ ion Fe<sup>3+</sup> trên mẫu GM. Ký hiệu mẫu là Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GM.

### 3 Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Ảnh hưởng của nồng độ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> lên hình thái và cấu trúc vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ban đầu lên hình thái và cấu trúc vật liệu thu được, tiến hành tổng hợp Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở các nồng độ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ban đầu lần lượt là 0,01, 0,05, 0,10, 0,50 và 1,00 M. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đầu đến hình thái của sản phẩm thể hiện qua đặc trưng SEM (Hình 2).

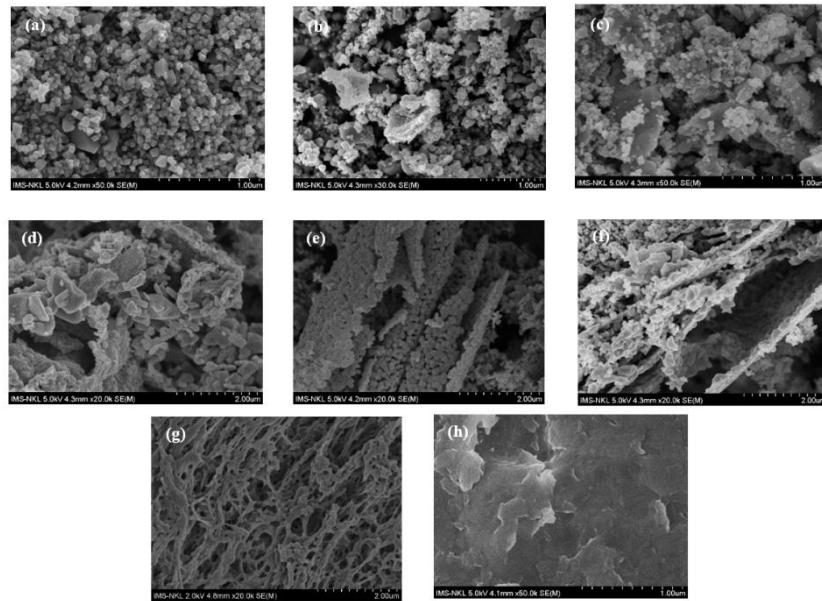
Glucmannan có cấu trúc mạng lưới, xoắn từ các sợi kết nối với nhau (Hình 2g). Các sợi GM đã hấp phụ Fe<sup>3+</sup> kết nối đan xen nhau tạo thành dạng tấm đặc khít (Hình 2h). Mẫu tiền chất Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-1,00M-GM được nung trong không khí ở nhiệt độ

cao tạo ra cấu trúc tấm nano với độ xốp cao (Hình 2d, 2e, 2f). Kết quả này cho thấy rõ vai trò định hướng cấu trúc của glucomannan.

Ở nồng độ dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> thấp (0,01 M), oxit sắt hình thành chủ yếu ở dạng hạt lập phương tương đối đồng đều với mỗi cạnh khoảng 50–80 nm. Ở các nồng độ cao hơn (0,05 và 0,10 M), vật liệu tồn tại ở dạng hạt xen lẫn các tấm, kích thước các hạt không đồng đều và có sự kết tụ. Khi nồng độ dung dịch là 0,50 và 1,00 M, vật liệu có dạng tấm. Đặc biệt, ở nồng độ 1,00 M, vật liệu thu được có dạng tấm với cấu trúc rõ rệt và đồng đều nhất; độ dày các tấm khoảng 100 nm.

Đặc trưng SEM thu được cho thấy, ở nồng độ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> thấp (0,01 M) thì vật liệu thu được có xu hướng tạo dạng hạt kích thước nano. Khi tăng nồng độ dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> thì vật liệu hình thành nên dạng tấm rõ rệt và đồng đều hơn.

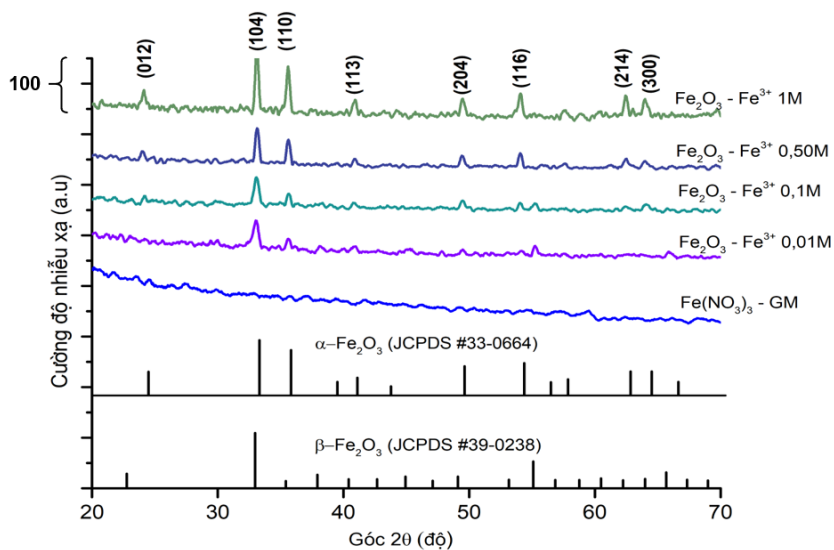
Tiến hành nghiên cứu cấu trúc pha của các vật liệu nano oxit sắt tổng hợp từ dung dịch Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> có nồng độ đầu lần lượt là 0,01, 0,10, 0,50 và 1,00 M và so sánh với mẫu tiền chất Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-GM (nồng độ Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1,00 M) trước khi nung bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.



**Hình 2.** Ảnh SEM của các mẫu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ở các nồng độ ban đầu: 0,01 M (a); 0,05 M (b); 0,10 M (c); 0,50 M (d); 1,00 M (e, f); GM (g);  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,00 M-GM (h)

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 3) cho thấy tiền chất  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -GM chủ yếu có dạng vô định hình, trong khi các mẫu vật liệu tổng hợp được có dạng tinh thể. Ở các mẫu vật liệu tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,50 và 1,00 M, xuất hiện của các peak đặc trưng của  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  theo JCPDS no. 33-0664. Ở nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,00 M, vật liệu có các peak nhiễu xạ với cường độ mạnh, nhọn, sắc nét, chứng tỏ  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hình thành có độ kết tinh cao. Ở các mẫu

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,01 và 0,10 M, ngoài sự có mặt của  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , còn có sự xuất hiện các peak nhiễu xạ của  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tại góc  $2\theta$  bằng 38,3, 45,2, 55,5 và 65,9° (JCPDS, no. 39-0238). Vật liệu thu được là hỗn hợp của hai pha tinh thể  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ở nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,01 M, pha  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có phần chiếm ưu thế hơn. Điều này hoàn toàn phù hợp với hình thái tinh thể lập phương của  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hình 2a) [18].

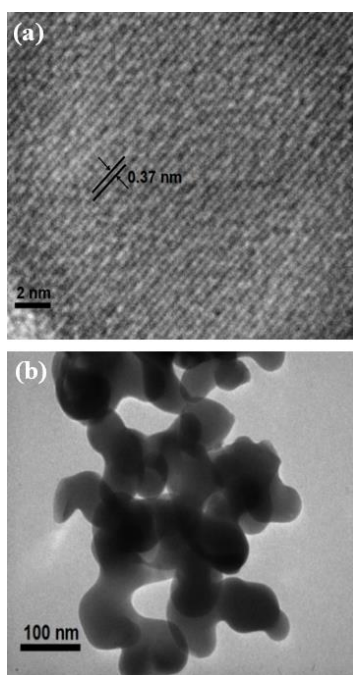


**Hình 3.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu tiền chất  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -GM (nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,00 M) và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  nồng độ 0,01, 0,10, 0,50 và 1,00 M

Nồng độ ban đầu của  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  cũng có ảnh hưởng lên sự hình thành các pha cấu trúc của vật liệu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Xu hướng hình thành đơn pha  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tăng lên khi tăng nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  từ 0,01 M lên đến 1,00 M (Hình 3). Tại nồng độ 1,00 M, vật liệu nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  thu được là đơn pha, dạng tấm với hình thái đồng đều và độ dày tấm nano khoảng 100 nm. Vì vậy, chúng tôi chọn mẫu vật liệu tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,00 M để tiếp tục nghiên cứu một số đặc trưng khác.

### 3.2 Một số các đặc trưng của vật liệu nano $\text{Fe}_2\text{O}_3$ dạng tấm tổng hợp ở điều kiện lựa chọn

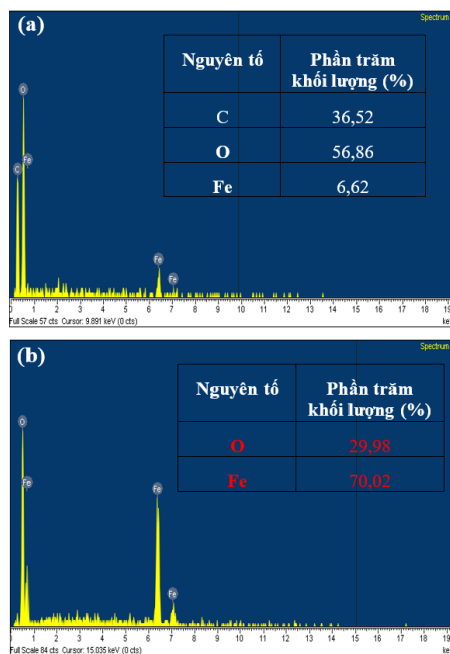
Ảnh TEM (Hình 4b) và ảnh SEM cho thấy vật liệu tổng hợp được có dạng tấm nano hình thành từ các hạt nano có kích thước khoảng 30–80 nm (Hình 2a và 2b). Quá trình phân hủy nhiệt GM đã tạo nên những mao quản có kích thước từ rất nhỏ (vài nm đến vài chục nm). Hình ảnh HRTEM cho thấy khoảng cách không gian  $d$  là 0,37 nm, tương ứng với góc nhiễu xạ  $24,1^\circ$  (Hình 4a). Đây chính là khoảng cách  $d(012)$  của cấu trúc hexagonal hematite.



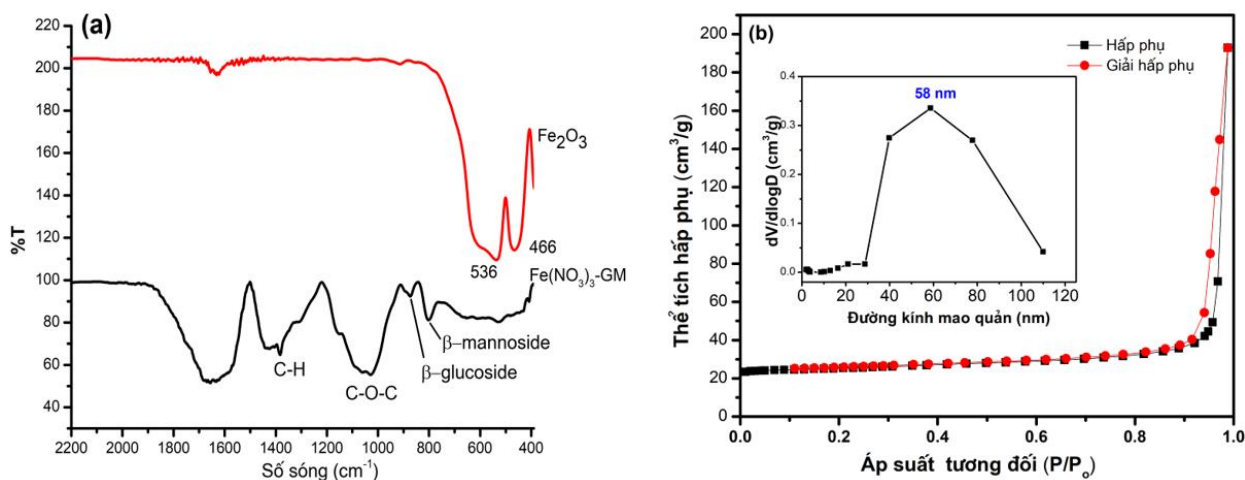
**Hình 4.** Ảnh HRTEM (a) và ảnh TEM (b) của tấm nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tổng hợp từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  1,00 M

Trên phổ EDX của tiền chất  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-GM}$  (1,00 M) (Hình 5a) xuất hiện peak của các nguyên tố C, Fe, O. Trên phổ EDX của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hình 5b) chỉ có peak của nguyên tố Fe và O, chứng tỏ sau khi nung ở nhiệt độ cao, carbon đã bị loại bỏ gần như hoàn toàn và sản phẩm thu được chủ yếu là  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

So sánh phổ hồng ngoại của mẫu tiền chất  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-GM}$  (1,00 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,00 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) cho thấy mẫu tiền chất có peak hấp thụ ở  $1380\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H (Hình 6a) [12]. Peak hấp thụ ở  $1640\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết hydro [19, 20]. Peak hấp thụ ở  $1060\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–O–C [12]. Các peak hấp thụ ở  $870$  và  $800\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động các liên kết  $\beta\text{-glucoside}$  và  $\beta\text{-mannoside}$  [12, 21, 22]. Trên phổ hồng ngoại của mẫu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  xuất hiện các dao động mạnh ở  $536$  và  $466\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Fe–O [23]; ngoài ra, tất cả các peak đặc trưng của GM đã biến mất. Peak hấp thụ ở  $1640\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết hydro của nước hấp phụ [17].



**Hình 5.** (a) Phổ EDX của  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-GM}$  (nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bằng 1,00 M); (b) Phổ EDX của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tổng hợp được ứng với nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bằng 1,00 M



**Hình 6.** a) Phổ hồng ngoại của  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-GM}$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ban đầu là 1,00 M); b) Đẳng nhiệt hấp phụ – khử hấp phụ ni to

Cấu trúc của  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  được nghiên cứu sâu hơn bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và khử hấp phụ ni to. Hình 6b cho thấy đường đẳng nhiệt thu được thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC với vòng trễ trong khoảng áp suất tương đối cao  $P/P_0$  0,8–1, cho thấy sự có mặt của mao quản trung bình trong vật liệu tấm nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Khi áp suất tương đối gần bằng 1 thì lượng ni to hấp phụ tăng lên nhanh chóng, chứng tỏ trong tấm nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cũng tồn tại các đại mao quản. Đường cong phân bố kích thước mao quản cho thấy tấm nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có cấu trúc vi mao quản (<2 nm), mao quản trung bình (2–50 nm) và đại mao quản (>50 nm) với giá trị trung bình là 58 nm. Kết quả này hoàn toàn tương đồng với kết quả phân tích TEM (Hình 4c). Diện tích bề mặt riêng tính theo phương trình BET là  $15,92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Đã có nhiều nhóm tác giả sử dụng các phương pháp khác nhau để tổng hợp  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Cuong và cs. đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dạng hình cầu với kích thước khoảng 50–100 nm [23]. Park và cs. đã sử dụng acid Pluronic P123 làm chất định hướng cấu trúc tổng hợp được  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  có hình thái như con sâu (worm-like) [24]. Tuy nhiên, với đặc thù của phương pháp sử dụng glucomannan làm chất định hướng cấu trúc, chúng tôi đã thu được vật liệu nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dạng tấm hoặc hỗn hợp nano  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$

dạng hạt tùy vào nồng độ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  ban đầu.

#### 4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, glucomannan đã định hướng cấu trúc cho quá trình tổng hợp nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  từ dung dịch  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Ở nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  nhỏ, sản phẩm hình thành có dạng hạt lập phương pha trộn giữa  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  và  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ở nồng độ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  lớn, sản phẩm hình thành có dạng tấm xếp rõ nét, với các hốc, vi mao quản, mao quản trung bình và đại mao quản đan xen lẫn nhau. Diện tích bề mặt riêng tính theo phương trình BET là  $15,92 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Tài liệu tham khảo

1. Wang Q, Sun Y, Yang B, Wang Z, Liu Y, Cao Q, et al. Optimization of polysaccharides extraction from seeds of *Pharbitis nil* and its anti-oxidant activity. *Carbohydrate polymers*. 2014;102:460-6.
2. Waitz T, Wagner T, Kohl C-D, Tiemann M. New mesoporous metal oxides as gas sensors. *Studies in surface science and catalysis*. 2008;174:401-4.
3. Solanki PR, Kaushik A, Agrawal VV, Malhotra BDJNAM. Nanostructured metal oxide-based biosensors. 2011;3(1):17-24.

- Deng S, Kurttepel M, Cott DJ, Bals S, Detavernier CJJoMCA. Porous nanostructured metal oxides synthesized through atomic layer deposition on a carbonaceous template followed by calcination. 2015;3(6):2642-9.
- Cuong ND, Quang PL, Anh NTN, Quang DT, Nam PC, Trung KQ, et al. Facile post-synthesis and gas sensing properties of highly porous NiO microspheres. *Sensors Actuators A: Physical*. 2019;296:110-20.
- Kim Y-Y, Neudeck C, Walsh D. Biopolymer templating as synthetic route to functional metal oxide nanoparticles and porous sponges. *Polymer Chemistry*. 2010;1(3):272-5.
- Kim S-W, Han TH, Kim J, Gwon H, Moon H-S, Kang S-W, et al. Fabrication and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> three-dimensional nanonetwork based on peptide assembly. *ACS Nano*. 2009;3(5):1085-90.
- Walsh D, Arcelli L, Ikoma T, Tanaka J, Mann S. Dextran templating for the synthesis of metallic and metal oxide sponges. *Nature materials*. 2003;2(6):386-90.
- Xue J, Song F, Yin X-W, Zhang Z-L, Liu Y, Wang X-L, et al. Cellulose nanocrystal-templated synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with dominantly exposed (001) facets for efficient catalysis. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. 2017;5(5):3721-5.
- Chau TTL, Le DQT, Le HT, Nguyen CD, Nguyen LV, Nguyen T-D. Chitin Liquid-Crystal-Templated Oxide Semiconductor Aerogels. *ACS applied materials & interfaces*. 2017;9(36):30812-20.
- Nguyen T-D, Tang D, D'Acierno F, Michal CA, MacLachlan MJ. Biotemplated lightweight  $\gamma$ -alumina aerogels. *Chemistry of Materials*. 2018;30(5):1602-9.
- Chua M, Chan K, Hocking TJ, Williams PA, Perry CJ, Baldwin TC. Methodologies for the extraction and analysis of konjac glucomannan from corms of *Amorphophallus konjac* K. Koch. *Carbohydrate Polymers*. 2012;87(3):2202-10.
- El Sayed A, Morsi W.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(PVA+ PEG) nanocomposite films; synthesis, optical, and dielectric characterizations. *Journal of Materials Science*. 2014;49(15):5378-87.
- Deng Q, Wang L, Li J. Electrochemical characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCNTs composite anode materials for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Science*. 2015;50(11):4142-8.
- Quang PL, Cuong ND, Hoa TT, Long HT, Hung CM, Le DTT, et al. Simple post-synthesis of mesoporous p-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanochains for enhanced H<sub>2</sub>S gas sensing performance. *Sensors Actuators B: Chemical*. 2018;270:158-66.
- Thu NTA, Cuong ND, Khieu DQ, Nam PC, Van Toan N, Hung CM, et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous network fabricated from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide for high-performance ethanol gas sensor. *Sensors Actuators B: Chemical*. 2018;255:3275-83.
- Son LL, Cuong ND, Van Thi TT, Hieu LT, Trung DD, Van Hieu N. Konjac glucomannan-templated synthesis of three-dimensional NiO nanostructures assembled from porous NiO nanoplates for gas sensors. *RSC advances*. 2019;9(17):9584-93.
- Zhang Y, Zhang N, Wang T, Huang H, Chen Y, Li Z, et al. Heterogeneous degradation of organic contaminants in the photo-Fenton reaction employing pure cubic  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;245:410-9.
- Gan L, Shang S, Hu E, Yuen CWM, Jiang S-x. Konjac glucomannan/graphene oxide hydrogel with enhanced dyes adsorption capability for methyl blue and methyl orange. *Applied Surface Science*. 2015;357:866-72.
- Chen Z-G, Zong M-H, Li G-J. Lipase-catalyzed acylation of konjac glucomannan in organic media. *Process Biochemistry*. 2006;41(7):1514-20.
- Lei J, Zhou L, Tang Y, Luo Y, Duan T, Zhu W. High-strength konjac glucomannan/silver nanowires composite films with antibacterial properties. *Materials*. 2017;10(5):524.
- Wei R, Zhou X, Zhou T, Hu J, Ho JC. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets with in-plane pores and highly active {112} exposed facets for high performance lithium storage. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(35):19002-9.
- Cuong ND, Hoa ND, Hoa TT, Khieu DQ, Quang DT, Van Quang V, et al. Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylation of benzene and aromatic compounds. *Journal of alloys compounds*. 2014;582:83-7.
- Park C, Jung J, Lee CW, Cho J. Synthesis of mesoporous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by non-ionic soft template and their applications to heavy oil upgrading. *Scientific reports*. 2016;6:39136.