

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHENE TẤM NANO ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Hồ Đình Quang <sup>(1)</sup>, Dương Thị Ngọc Hằng <sup>(2)</sup>, Phan Thị Hải Yến <sup>(2)</sup>,  
Trần Thị Ngọc Tú <sup>(2)</sup>, Nguyễn Hoa Du <sup>(1)</sup>, Lê Thế Tâm <sup>(1)</sup>

<sup>1</sup> Viện Công nghệ Hóa Sinh - Môi trường, Trường Đại học Vinh

<sup>2</sup> Khoa Hóa học, Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh

Ngày nhận bài 16/11/2021, ngày nhận đăng 23/02/2022

**Tóm tắt:** Trong nghiên cứu này, vật liệu graphene tấm nano được tổng hợp bằng phương pháp đơn giản, hiệu quả, nhanh chóng, tiết kiệm hóa chất và thời gian, theo hướng tiếp cận “xanh” để định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường. Kết quả phân tích FTIR xác nhận sự hình thành các nhóm chức và liên kết trên bề mặt các tấm graphene. Đồng thời, hình ảnh FESEM cho thấy vật liệu thu được có khoảng 10-40 lớp mỏng xếp chồng lên nhau, nhăn nheo với các nếp uốn và cuộn đặc trưng cho graphene. Trong khi đó, phân tích phổ nhiễu xạ XRD thể hiện các đỉnh đặc trưng cho graphene tấm nano với đỉnh nhiễu xạ cường độ mạnh  $2\theta = 26,6^\circ$ . Vật liệu graphene tấm nano là tiền chất tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường khi kết hợp với các vật liệu quang xúc tác khác.

**Từ khóa:** Graphene tấm nano; graphite tự nhiên; xử lý môi trường.

### 1. Mở đầu

Graphene đã nổi lên như một vật liệu kỳ lạ của thế kỷ 21 và thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới do các đặc tính cấu trúc, hóa lý và cơ học khác thường của nó. Cấu trúc hai chiều kết hợp với liên kết  $\pi$  được sắp xếp thành hình lục giác (tấm phẳng) nên graphene sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn ( $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ), tính linh động (điện tử và lỗ trống) của điện tích cao ( $2,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ), độ dẫn điện cao  $10^4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , độ dẫn nhiệt tốt  $3000 \text{ W/mK}$ , suất Young đạt đến  $1 \text{ TPa}$ , độ bền đạt  $130 \text{ GPa}$  [1]. Đặc biệt, độ truyền quang của graphene rất cao (đạt  $97,7\%$ ), chỉ hấp thụ  $2,3\%$  ánh sáng tới trên một phạm vi dải bước sóng rộng  $300\text{-}2500 \text{ nm}$  với một lớp đơn, giúp nó trở thành vật liệu tiềm năng trong xử lý môi trường ở vùng ánh sáng khả kiến để làm sạch dầu tràn, các chất hữu cơ khó phân hủy và thuốc nhuộm thải ra từ ngành dệt, giấy, nhựa, thuốc da, dược phẩm và các ngành công nghiệp khác. Graphene tấm nano được coi là chất hấp phụ tuyệt vời để xử lý nước thải chứa thuốc trừ sâu, dược phẩm và chất màu như dimethoate (DMT), chlorpyrifos (CPF), Endosulfan, Saphranin T, Tetracycline, Methylene Blue, Rhodamine B [2]. Đồng thời, nó cũng là vật liệu được ưu tiên lựa chọn để kết hợp với các vật liệu xúc tác quang tốt như  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  nhằm khắc phục rất hiệu quả hiện tượng tái kết hợp giữa electron và lỗ trống quang sinh, nâng cao hiệu quả sử dụng năng lượng mặt trời để xử lý các chất hữu cơ độc hại trong môi trường [3].

Tuy nhiên, việc nghiên cứu sâu hơn và các ứng dụng của graphene đã bị hạn chế do quá trình tổng hợp tốn kém, không có khả năng tạo ra các dung dịch đồng nhất, đẩy chi phí lên cao. Chính điều này đã dẫn đến nhiều nghiên cứu cố gắng phát triển các kỹ thuật khác nhau để tạo ra graphene tấm nano. Phương pháp được sử dụng nhiều là bóc

tách cơ học có thể tạo ra các tấm graphene đơn có kích thước phẳng đến 10nm, nhưng sản phẩm tạo ra chất lượng thấp, ít đồng đều, độ dẫn điện kém [4]. Một phương pháp khác là lắng đọng pha hơi (hóa học, nhiệt hóa học, hóa học tăng cường plasma) sử dụng các tấm nền silicon cacbua (SiC), đồng (Cu) và Niken (Ni) ở nhiệt độ cao để tạo các lớp graphene nhưng rất tốn thời gian mà chỉ tạo ra được lượng nhỏ graphene dẫn đến chi phí lớn. Cách tiếp cận sử dụng graphene oxit (GO) làm môi trường giúp các tấm graphene phân tán ổn định trong dung môi tạo ra lượng graphene lớn hơn, nhưng làm giảm đặc tính điện do lớp lai hóa  $sp^3$  bị bóp méo [5]. Nhìn chung, các phương pháp kể trên chưa đáp ứng được yêu cầu sản xuất số lượng lớn graphene tấm nano, nhưng đảm bảo chất lượng và chi phí thấp để ứng dụng trong xử lý môi trường. Gần đây, các phương pháp hóa học ướt được chú ý hơn nhờ sử dụng các axit  $H_2SO_4$  hoặc  $HNO_3$  bóc tách dần các lớp graphene trong pha lỏng, kết hợp với siêu âm hoặc vi sóng để làm giảm lực liên kết van der Waals giữa các lớp graphene. Kết quả thu được các lớp graphene phân tán tốt, có độ dẫn điện cao và tiềm năng sản xuất với số lượng lớn. Sử dụng phương pháp này với muối ammonium persulfate ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) kết hợp axit  $H_2SO_4$  và oleum (chứa  $SO_3$  tự do 0-2%) có thể thu được các lớp graphene có độ dày 10-35nm [6]. Trong khi đó, việc tận dụng các gốc oxi hóa tự do ( $SO_4^{\cdot-}$ ) được tạo ra từ natri persulfate (sodium persulfate- $Na_2S_2O_8$ ), có thể chế tạo được lượng lớn graphene, các lớp graphene tách ra thể hiện độ ổn định phân tán và độ dẫn điện đạt yêu cầu ( $\geq 240S.cm^{-1}$ ), nhưng thời gian chế tạo kéo dài đến 48h [7]. Theo hướng này, với sự điều chỉnh trong lượng  $Na_2S_2O_8$  kết hợp khuấy và lọc có sử dụng  $H_2SO_4$ , có thể thu được các lớp graphene một cách hiệu quả, đồng thời tiết kiệm được thời gian và có khả năng sản xuất quy mô lớn [8]. Đây là cách tiếp cận mà chúng tôi sử dụng để tổng hợp graphene tấm nano cho năng suất cao định hướng ứng dụng trong xử lý môi trường.

Trong công trình này, chúng tôi dùng hướng tiếp cận giảm thiểu sử dụng lượng axit  $H_2SO_4$  và  $Na_2S_2O_8$  để bóc tách dần các lớp graphene bằng khuấy từ kết hợp lọc rửa nhiều lần. Kết quả thu được graphene tấm nano, kích thước khoảng 10nm, dao động 10-40 lớp mỏng xếp chồng lên nhau, nhăn nheo với các nếp uốn và cuộn đặc trưng cho graphene. Vật liệu này định hướng sử dụng xử lý các chất màu Methylene Blue, Rhodamine B trong lĩnh vực môi trường.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu: Bột graphite dạng vảy tự nhiên kích thước  $> 149 \mu m$  được cung cấp bởi Pressol GmbH (Umkirch - Đức), Sodium Persulfate  $Na_2S_2O_8$  (Ajax Finechem), Sulfuric acid  $H_2SO_4$  98,00% (AR Xilong, Trung Quốc), Aceton  $(CH_3)_2CO$  (AR Xilong, Trung Quốc), Ethanol  $C_2H_5OH$  (AR Xilong, Trung Quốc) và nước cất đề ion.

### 2.2. Phương pháp tổng hợp graphene tấm nano

Graphene tấm nano được tổng hợp từ bột graphite tự nhiên theo cách tiếp cận được mô tả trong tài liệu [8], [9], nhưng giảm sử dụng các tiền chất  $H_2SO_4$  và  $Na_2S_2O_8$ . Đầu tiên, 0,5g bột graphite tự nhiên được phân tán trong 40ml dung dịch  $H_2SO_4$  98% và khuấy đều trong 15 phút trong bình phản ứng 250ml. Hỗn hợp thu được thêm 3g

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  và khuấy liên tục trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm được lọc trực tiếp bằng phễu lọc thủy tinh thiêu kết, dịch lọc tách ra có thể sử dụng tiếp để bóc tách các lớp graphite (tái sử dụng để tiết kiệm và giảm chi phí). Chất rắn graphene thu được tiếp tục được rửa bằng 10ml dung dịch aceton (3 lần) và nước cất để loại bỏ hoàn toàn  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , rồi sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  trong tủ thoáng khí. Cuối cùng, sản phẩm graphene tấm nano được phân tán trong dung dịch nước hoặc ethanol bằng máy rung siêu âm trong 10 phút, được dung dịch graphene.

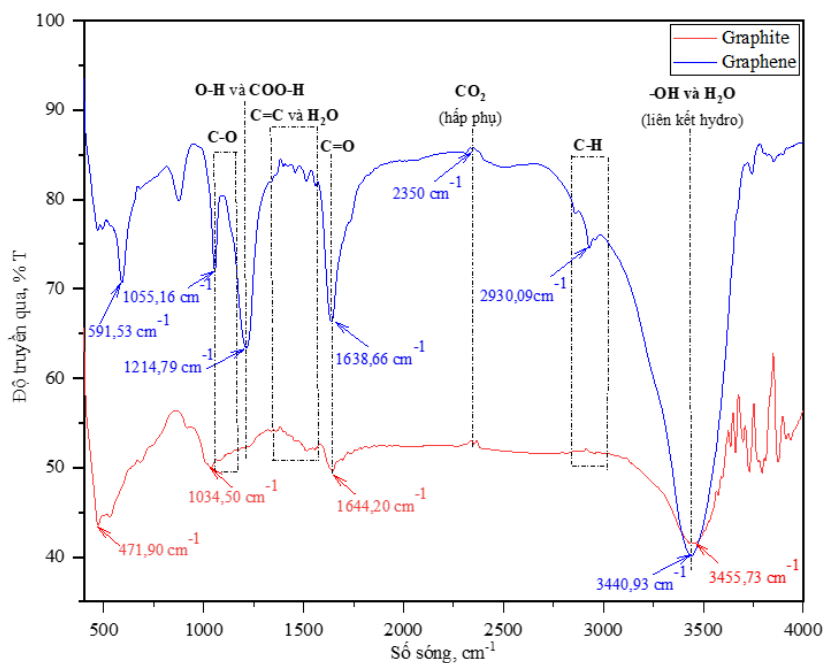
### 2.3. Đặc trưng vật liệu

Phổ hồng ngoại của vật liệu graphite và graphene oxide chế tạo được đo bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR (Spectrum Two FT-IR DTGS, model L1600400, serial 102717), phạm vi  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$  tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hình ảnh và cấu trúc vật liệu được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét xạ trường (FESEM) trên thiết bị Hitachi S-4800 (Hitachi - Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 3. Kết quả nghiên cứu

### 3.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của graphene tấm nano

Phổ hồng ngoại FT-IR được dùng để phân tích các nhóm chức năng có trong vật liệu graphene tấm nano chế tạo được, cũng như so sánh với vật liệu graphite ban đầu, để xác nhận đã chế tạo thành công graphene tấm nano. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của bột graphite và vật liệu graphene tấm nano chế tạo được thể hiện trong Hình 1.

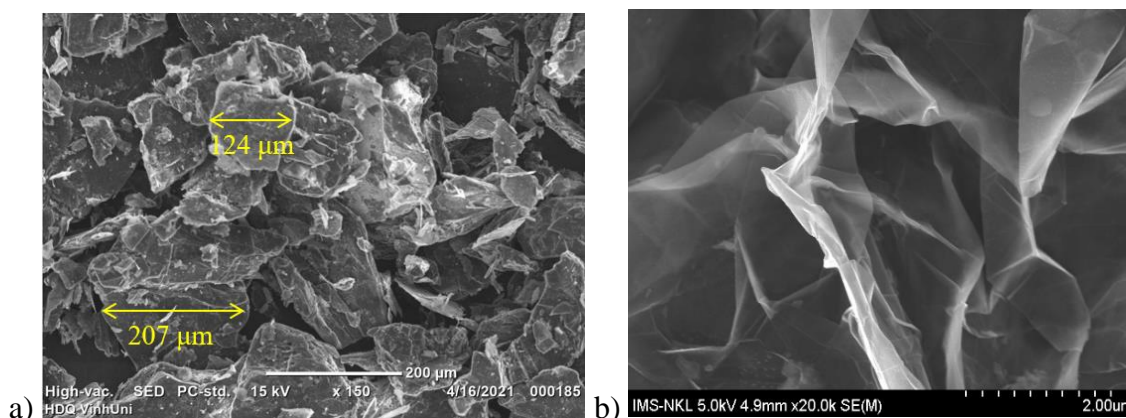


**Hình 1:** Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) của bột graphite (a) và vật liệu graphene tấm nano (b)

Kết quả cho thấy, phổ hồng ngoại của graphite có các dải đặc trưng, đỉnh rộng O-H tại  $3455,73\text{ cm}^{-1}$  do nước xen vào và đỉnh C=C tại  $1644,02\text{ cm}^{-1}$  được gán cho các dao động khung sườn carbon của các vùng graphite [10]. Tuy nhiên, đối với phổ FTIR của graphene tấm nano chế tạo được, xác nhận sự xuất hiện các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl (-OH), epoxy (C-O) và cacboxylic (-COOH) sau khi oxy hóa graphite. Cụ thể, dải hấp thụ ở  $1055,16\text{ cm}^{-1}$  được gán cho nhóm C-O (epoxy), trong khi dải  $1214,79\text{ cm}^{-1}$  thường được cho là dao động kéo dãn C-OH và  $3440,93\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho dao động kéo dài của O-H, đỉnh  $2930,09\text{ cm}^{-1}$  thể hiện cho  $\text{sp}^3$  C-H [11]. Ngoài ra, dải hấp thụ  $1638,66\text{ cm}^{-1}$  được quy cho C = O ở dạng nguyên tử cacbonyl hoặc axit cacboxylic; trong khi các đỉnh nằm trong khoảng  $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$  được nhận định là của C=C (trên khung sườn carbon) và của nước hấp phụ chồng chập lên nhau. Đồng thời, sự biến mất của đỉnh khoảng  $1724,13\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm cacbonyl C=O, có thể được cho là do các nhóm aldehyde (-C-O), carboxyl (-COOH) hoặc xeton (-C=O) xuất hiện trên bề mặt graphene tấm nano. Bên cạnh đó, mũi hấp thụ nhỏ tại  $2350\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết của  $\text{CO}_2$  được hình thành trong quá trình sấy mẫu diễn ra ở chân không. Khi đo FTIR nếu quá trình xử lý mẫu không có quá trình loại bỏ  $\text{CO}_2$  (degas) thì liên kết này vẫn hình thành và xuất hiện trên phổ FTIR [12].

### 3.2. Hình thái của vật liệu graphene tấm nano

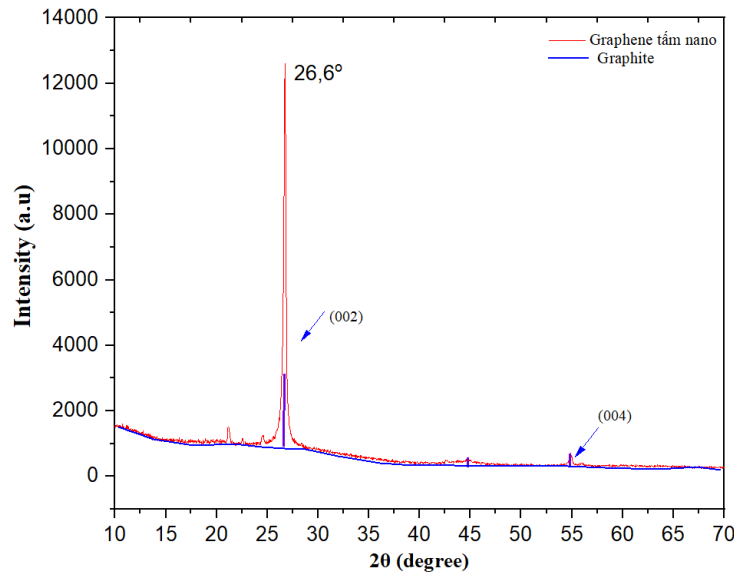
Sự hình thành vật liệu graphene tấm nano được xác nhận bằng kính hiển vi điện tử quét xạ trường FESEM, thể hiện trong hình 2. Hình ảnh cho thấy, ban đầu graphite có cấu trúc các lớp dày, dạng khối, chưa phân lớp, đường kính khoảng  $120\text{-}207\mu\text{m}$  (Hình 2a). Sau khi được bóc tách, đặc điểm hình thái của vật liệu graphene tấm nano thay đổi (Hình 2b), có cấu trúc lớp rõ rệt chồng lên nhau, nhăn nheo với các nếp uốn và cuộn đặc trưng cho graphene. Độ trong suốt của các lớp với chùm điện tử, đường kính bên tấm graphene khoảng  $3,7\text{-}15\text{ nm}$ , có  $10\text{-}40$  lớp mỏng xếp chồng lên nhau. Mặt khác, ở giữa các lớp có nhiều khoảng trống, có thể do sự hấp phụ khí  $\text{CO}_2$  hoặc sự xuất hiện thêm các nhóm chức bề mặt. Kết quả này cho thấy vật liệu graphene tổng hợp được có đặc điểm hình thái tương tự với các kết quả công bố trước đó [8], [9].



**Hình 2:** Ảnh SEM về hình thái của graphite tự nhiên (a) và vật liệu graphene tấm nano (b)

### 3.3. Phân tích phổ nhiễu xạ XRD của graphene tấm nano

Giải đồ nhiễu xạ tia X trong hình 3 cho thấy, mẫu graphite tự nhiên có đỉnh nhiễu xạ cường độ mạnh  $2\theta = 26,6^\circ$ , gán cho đỉnh đặc trưng của mặt phẳng mạng (002) giữa các tấm graphene trong cấu trúc lục giác của graphite, tương ứng với khoảng cách  $d_{002} = 0,345\text{nm}$  giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể graphite. Đường nền ít nhiễu và sát trục tọa độ cho thấy độ tinh khiết cao, xuất hiện thêm đỉnh  $2\theta = 55^\circ$ , tương ứng với mặt phẳng mạng (004) đã xác nhận mạnh mẽ sự hình thành graphene tấm nano.



Hình 3: Giải đồ XRD vật liệu graphene tấm nano

### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp đơn giản, hiệu quả và nhanh, chúng tôi đã tổng hợp graphene tấm nano với khoảng 10-40 lớp mỏng xếp chồng lên nhau. Phương pháp này giúp tiết kiệm thời gian và hóa chất độc hại, có thể tái sử dụng dung môi để bóc tách các lớp từ nguyên liệu graphite với thiết bị khuấy đơn giản ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là tiền chất quan trọng sử dụng trong các quá trình tiếp theo định hướng xử lý môi trường, giá đỡ cho các vật liệu xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ độc hại.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, “Graphene based materials: Past, present and future,” *Progress in Materials Science*, **56**(8), p. 1178-1271, 2011.
- [2] K. A. Madurani, S. Suprpto, N.I. Machrita, S.L. Bahar, W. Illiya, F. Kurniawan, “Progress in graphene synthesis and its application: History, challenge and the future outlook for research and industry,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **9**(9), p.1-12, 2020.

- [3] A. F. Carvalho, B. Kulyk, A. J. S. Fernandes, E. Fortunato, F.M. Costa, "A review on the applications of graphene in mechanical transduction," *Advanced Materials*, 2021.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, **306**, p. 666-669, 2004.
- [5] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, **45** (7), p. 1558-1565, 2007.
- [6] A. M. Dimiev, G. Ceriotti, A. Metzger, N. D. Kim, J. M. Tour, "Chemical mass production of graphene nanoplatelets in ~100% yield," *ACS Nano*, **10** (1), p. 274-279, 2016.
- [7] L. Han, Y. Zong, Q. Tang, H. Wang, X. Lang, L. Cao, C. Zong, "Green and facile edge-oxidation of multi-layer graphene by sodium persulfate activated with ferrous ions," *RSC Advances*, **10**(51), p. 30716-30722, 2020.
- [8] D. D. La, S. Bhargava, S.V. Bhosale, "Improved and a simple approach for mass production of graphene nanoplatelets material," *ChemistrySelect* **1**(5), pp. 949-952, 2016.
- [9] D. D. La, T. A. Nguyen, V. D. Quoc, T. T. Nguyen, D. A. Nguyen, L.N. Pham Duy, N. P. Trung, S. V. Bhosale, "A new approach of fabricating graphene nanoplates@natural rubber latex composite and its characteristics and mechanical properties," *Journal of Carbon Research*, **4** (3), p.1-12, 2018.
- [10] K. O. Olumurewa, B. Olofinjana, O. Fasakin, M. A. Eleruja, E. O. B. Ajayi, "Characterization of high yield graphene oxide synthesized by simplified hummers method," *Graphene* **6**, p.85-98, 2017.
- [11] R. H. JBello, L. A. Coelho, D. Becker, "Role of chemical functionalization of carbon nanoparticles in epoxy matrices," *Journal of Composite Materials*, **52**(4), p. 449-464, 2018.
- [12] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, "Formation and decomposition of CO<sub>2</sub> intercalated graphene oxide," *Chemistry of Materials*, **24**(7), p. 1276-1282, 2012.

## SUMMARY

### STUDY ON THE FABRICATION OF GRAPHENE NANOPATELETS MATERIAL FOR APPLIED ORIENTATION IN ENVIRONMENTAL TREATMENT

**Ho Dinh Quang** <sup>(1)</sup>, **Duong Thi Ngoc Hang** <sup>(2)</sup>, **Phan Thi Hai Yen** <sup>(2)</sup>,  
**Tran Thi Ngoc Tu** <sup>(2)</sup>, **Nguyen Hoa Du** <sup>(1)</sup>, **Le The Tam** <sup>(1)</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Biochemistry - Environment Technology, Vinh University*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, School of Education, Vinh University*

Received on 16/11/2021, accepted for publication on 23/02/2022

In this study, graphene nanoplatelets material was synthesized by a simple, effective, rapid method, saving chemicals and time as a “green” approach for application orientation in environmental treatment. The FTIR analysis results confirmed that the functional groups and bonds were formed on the surface of the graphene nanoplatelets. Simultaneously, the FESEM images showed that the obtained material has about 10-40 thin layers stacked on top of each other, wrinkled with folds, and rolls typically for graphene. Meanwhile, XRD diffraction spectrum analysis exhibits characteristic peaks for graphene with a strong diffraction peak of  $2\theta = 26.6^\circ$ . Graphene nanoplatelets material is a potential precursor for environmental treatment when combined with other photocatalytic materials.

**Keywords:** Graphene nanoplatelets; graphite natural; environmental treatment.