

NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU TỔNG HỢP GRAPHENE OXIT DẠNG KHỬ SỬ DỤNG TÁC NHÂN KHỬ LÀ ACID ASCORBIC

Đến toà soạn 28-06-2022

Phan Thị Thùy Trang, Đỗ Thị Diễm Thúy, Nguyễn Thị Lan

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn

Email: nguyenthilan@qnu.edu.vn

SUMMARY

STUDY STRUCTURE PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE SYNTHETIC MATERIALS USING ASCORBIC ACID AS REDUCING AGENT

This work dealt with using ascorbic acid as reducing agent for the reduction of graphene oxide (GO) to form reduced graphene oxide (RGO). Graphene oxide (GO) was synthesized via Hummers method. The GO and RGO materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), high resolution – transmission electron microscopy (HR-TEM) and Brunauer – Emmett – Teller (BET). The results showed that the obtained reduced graphene oxide (RGO) sample had a similar structure to the one of graphene and rather high surface area of 244.8 m²/g.

Keywords: Graphene, graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO), ascorbic acid.

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay, vật liệu cấu trúc nano cacbon được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi vì có nhiều tính chất ưu việt, trong số đó phải kể đến graphen [1]. Graphen là loại vật liệu có cấu trúc hai chiều, được hình thành từ các nguyên tử cacbon liên kết sp², có khả năng ứng dụng đa dạng nhờ các tính chất đặc biệt như diện tích bề mặt riêng lớn (2600 m²/g), độ dẫn điện tốt, độ truyền quang cao [2]. Những đặc tính này cho phép graphen được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, siêu dẫn, pin, siêu tụ điện, vật liệu dự trữ năng lượng và một trong những ứng dụng đầy hứa hẹn nhất, đó là xúc tác quang dạng chất bán dẫn mang trên nền graphen.

Graphen có thể được tổng hợp từ nguồn nguyên liệu là graphit tự nhiên bằng các phương pháp như tách lớp cơ học, tách lớp hóa học, khử nhiệt, bóc lớp điện hóa, bóc tách lớp trong pha lỏng, lắng đọng pha hơi (CVD) và

phương pháp epitaxy trên nền SiC. Phần lớn các quá trình này rất phức tạp, sản phẩm có kích thước nhỏ, quy mô tổng hợp nhỏ. Phương pháp CVD có ưu điểm là tạo ra màng graphen có diện tích lớn và có độ đồng đều cao hơn so với các phương pháp khác, nhưng có nhược điểm là thực hiện ở nhiệt độ cao 1000 °C, khó kiểm soát hình thái học và năng lượng bám dính [3]. Trong khi đó, khử hóa học từ GO được xem là phương pháp nhanh nhất để sản xuất graphen với số lượng lớn và dễ tiến hành. Quá trình này được thực hiện qua hai bước. Đầu tiên, graphit oxit được tổng hợp bằng quá trình oxi hóa theo phương pháp Hummers. Sau đó, GO được khử bởi các tác nhân khác nhau như hydrazine, hydroquinon, dimethyl hydrazine, các dẫn xuất của acid oxalic, NaBH₄... để loại bỏ các nhóm chức chứa oxi và phục hồi cấu trúc của graphen, tạo thành oxit graphen dạng khử RGO [4]. Tung và cộng sự đã tổng hợp các tấm graphen có diện tích bề

mặt là 20x40 mm bằng phương pháp khử GO với tác nhân khử là hydrazine [5]. Shin và cộng sự đã so sánh hiệu quả khử GO về RGO bằng các tác nhân khử là hydrazin và NaBH_4 và cho thấy hiệu quả khử bằng NaBH_4 tốt hơn so với hydrazine [6]. Bên cạnh đó, có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite trên cơ sở graphene được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau. Nhóm nghiên cứu của Trung và cộng sự [7] đã tổng hợp vật liệu $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{G}$ được ứng dụng vào quá trình hấp phụ các loại thuốc nhuộm như: methylene blue, malachite green, crystal violet, and Rhodamine B. Thêm vào đó, Trung và nhóm cộng sự [8] cũng đã tổng hợp vật liệu Nickel/Graphene-Modified Electrodes (GCE/ERGO-NiNPs) được ứng dụng vào lĩnh vực điện hóa để phát hiện phụ gia màu vàng cam (sunset yellow) trong đồ uống. Vật liệu $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Mn}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ cũng được tổng hợp bởi nhóm nghiên cứu của Trung và cộng sự [9]. Vật liệu này được ứng dụng vào lĩnh vực quang xúc tác phân hủy parathion trong môi trường nước.

Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của các tác nhân khử này là rất độc hại và ảnh hưởng đến môi trường. Do vậy, hướng nghiên cứu hiện nay được các nhà khoa học quan tâm là tập trung tìm kiếm các loại tác nhân thay thế không độc hại, thân thiện với môi trường, phân tán tốt trong dung môi và có hiệu quả cao cho quá trình khử GO về RGO như acid ascorbic, bột nhôm, đường, acid amin, Na_2CO_3 ...[10]. Acid ascorbic là một loại vitamin C có công thức chung là $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Nó được biết đến như một thành phần thiết yếu cho sức khỏe của con người và được sử dụng rộng rãi làm thuốc và phụ gia cho thực phẩm [11]. Hơn thế nữa, acid ascorbic có khả năng phân tán tốt trong dung môi, không độc hại đến môi trường, do đó nó đã được thử nghiệm làm tác nhân khử cho quá trình tổng hợp RGO, tuy nhiên hiệu quả đạt được chưa cao [12], [13]. Do đó, nghiên cứu này sẽ hướng tới nâng cao hiệu quả quá trình khử GO về RGO bằng tác nhân acid ascorbic, tăng cường cấu trúc graphen cũng như khử hóa triệt để các nhóm chức chứa oxy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các vật liệu, hóa chất sử dụng cho nghiên cứu này gồm: bột graphit (Merck, Đức), acid ascorbic (Án Độ), KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4 98%, HCl 5% (được chuẩn bị từ HCl 37%), H_2O_2 30%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Trung Quốc).

2.2. Tổng hợp GO và RGO

Quá trình tổng hợp GO được thực hiện theo phương pháp Hummers, mô tả tóm tắt như sau [3]. Cho 1g bột graphit vào bình chứa hỗn hợp NaNO_3 và H_2SO_4 khuấy liên tục ở nhiệt độ dưới 20 °C. Sau đó cho KMnO_4 vào hỗn hợp, nâng nhiệt độ lên 35 °C khuấy trong 3 giờ. Cho từ từ nước cất vào hỗn hợp và nâng nhiệt độ lên 95 °C, khuấy liên tục trong 15 phút. Sau đó hạ về nhiệt độ phòng và cho 100 mL nước cất vào khuấy trong 1 giờ. Tiếp tục cho H_2O_2 30% khuấy trong 1 giờ, sau đó tiến hành rửa nhiều lần với dung dịch HCl 5% và nước cất đến khi đạt pH = 7. Sấy chất rắn thu được ở 80 °C trong 24 giờ, thu được sản phẩm GO.

2.3. Tổng hợp RGO

GO được khử bằng acid ascorbic để tạo ra graphen oxit dạng khử (RGO) theo quy trình sau: cho GO vào 100 mL nước và siêu âm trong 1 giờ để GO phân tán đều trong môi trường nước. Tiếp theo, cho 1g acid ascorbic vào dung dịch và tiến hành khuấy ở nhiệt độ 70 °C trong 8 giờ. Tiến hành lọc, rửa, ly tâm thu phần chất rắn và sấy ở nhiệt độ 80 °C trong 12 giờ. Sản phẩm sau đó được nung ở 600 °C để định dạng cấu trúc RGO.

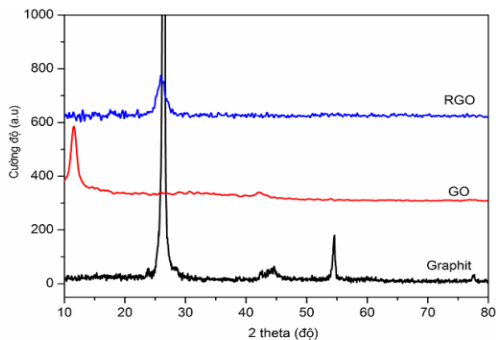
2.4. Đặc trưng hóa lý của vật liệu

Các mẫu xúc tác sau khi tổng hợp được xác định đặc trưng pha tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (XRD – Siemen D-500 - Bruker), liên kết cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (FT-IR – GX – PerkinElmer), hình thái bề mặt bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM – SEM-JEOL-JSM 5410 LV), hiển vi điện tử truyền qua TEM và hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HRTEM, và phản xạ khuếch tán từ ngoại khả kiến (UV-Vis - Cary 5000, Varian).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng pha tinh thể vật liệu tổng hợp

Cấu trúc tinh thể của vật liệu graphit ban đầu, graphen oxit (GO) và graphen oxit dạng khử (RGO) được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X thể hiện ở hình 1.

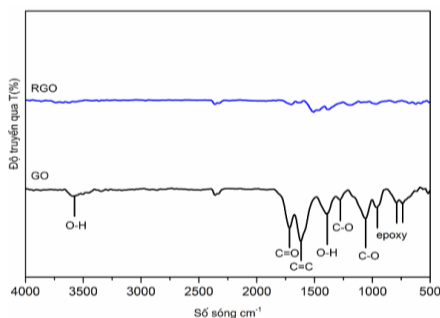


Hình 1. Giản đồ XRD của graphit, GO và RGO

Kết quả ở hình 1 cho thấy sau quá trình oxi hóa bằng các tác nhân như KMnO_4 , H_2SO_4 và NaNO_3 thì các pic ở $2\theta = 26,5^\circ$ và $2\theta = 54,4^\circ$ đặc trưng cho cấu trúc graphit không còn nữa mà xuất hiện pic ở $2\theta = 11^\circ$ đặc trưng cho GO. Sự thay đổi này phù hợp với kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu của Kashyap Dave và cộng sự [14]. Tiếp tục thực hiện quá trình khử GO bằng tác nhân khử acid ascorbic thu được sản phẩm RGO với pic đặc trưng xuất hiện tại $2\theta = 26^\circ$. Điều này cho thấy, RGO mang cấu trúc tương tự graphen. So với Ding và cộng sự thì vật liệu RGO tổng hợp được ở nghiên cứu này có cấu trúc giống graphen hơn nhiều so với các nghiên cứu khác đã thực hiện [15].

3.2. Các nhóm chức trong vật liệu tổng hợp

Quan sát phổ FTIR của GO ở hình 2 có thể thấy xuất hiện các nhóm chức chứa oxi với các pic đặc trưng quan sát thấy ở các vùng dao động khác nhau [16].



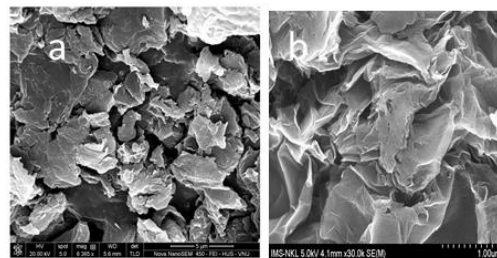
Hình 2. Phổ FTIR của GO và RGO

Pic nằm ở khoảng $3350\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho sự có mặt của nhóm --OH (hydroxyl) của nước. Pic ở 1736 cm^{-1} đặc trưng cho dao động

hóa trị của nhóm --C=O (cacbonyl). Nhóm chức epoxy được phát hiện ở vùng $590\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ và 1232 cm^{-1} . Pic xuất hiện ở 1060 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C--O--C , trong khi pic ở $1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm --OH hoặc vùng đặc trưng cho liên kết C--O của nhóm hydroxyl. Ngoài ra còn có pic ở khoảng 1623 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong các hợp chất hydrocacbon thơm. Sau khi tiến hành khử GO bằng acid ascorbic, phần lớn các nhóm chức chứa oxi này đều được khử hoàn toàn, thể hiện ở sự biến mất hoặc cường độ của các pic thấp đi trên phổ FTIR của RGO so với GO [17], [18]. Điều này cho thấy quá trình khử bằng acid ascorbic ở nghiên cứu này đã đạt hiệu quả cao hơn nhiều so với nghiên cứu của Lavin-Lopez và cộng sự khi vẫn còn đến 53% các nhóm chức có chứa oxi tồn tại [13].

3.3. Hình thái bề mặt vật liệu tổng hợp

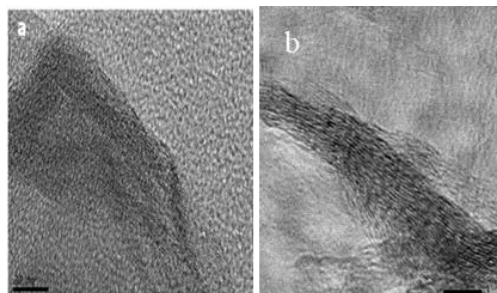
Ảnh SEM của các mẫu GO và RGO được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Ảnh SEM của GO (a) và RGO (b)

Ảnh SEM cho thấy GO ở dạng tấm dày, còn RGO có hình dạng các lớp mỏng xếp chồng lên nhau, thể hiện quá trình bóc tách lớp thành công trong quá trình khử GO về RGO bằng acid ascorbic.

Để quan sát rõ hơn về hình thái học của vật liệu, các mẫu GO và RGO được chụp ảnh HR-TEM. Kết quả thể hiện ở hình 4.

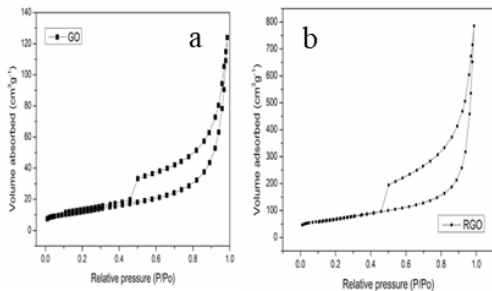


Hình 4. Ảnh HR-TEM của GO (a) và RGO (b)

Từ ảnh HR-TEM ở hình 4 có thể thấy vật liệu GO hình thành nên bởi nhiều lớp xếp chồng lên nhau, trong khi ở RGO chỉ quan sát thấy vài lớp. Điều này cũng đã được khẳng định trong nghiên cứu của Ju và cộng sự [19].

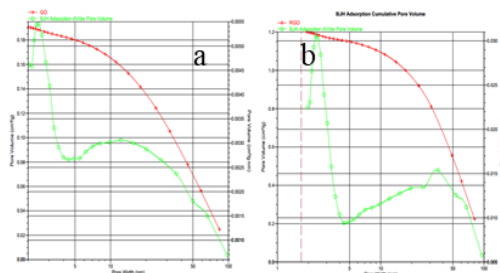
3.4. Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của vật liệu tổng hợp

Diện tích bề mặt riêng và cấu trúc mao quản của các mẫu vật liệu GO và RGO được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 theo phương trình BET. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 đối với GO và RGO được thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 ở 77K của GO (a) và RGO (b)

Quan sát hình 5 có thể thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của GO và RGO khá giống nhau và đều thuộc loại IV đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình, cấu trúc lớp. Diện tích bề mặt riêng của RGO ($244,8 \text{ m}^2/\text{g}$) lớn gấp gần 6 lần so với GO ($42,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Điều này cũng được thể hiện ở thể tích mao quản rất lớn trong RGO (đến $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$) so với GO ($0,0055 \text{ cm}^3/\text{g}$) (hình 6).



Hình 6. Phân bố kích thước mao quản trong GO (a) và RGO (b)

Đường kính mao quản trong RGO cũng lớn hơn (tập trung chủ yếu ở gần 3 nm và một phần nhỏ ở 35 nm) so với GO (chủ yếu ở 2 nm và một phần nhỏ ở 12 nm), thể hiện quá trình bóc tách lớp đã thành công.

4. KẾT LUẬN

Graphen oxit dạng khử (RGO) được tổng hợp thành công bằng phương pháp đơn giản là phương pháp khử hóa học với acid ascorbic, một tác nhân khử không độc hại và thân thiện với môi trường. Quá trình khử đạt hiệu quả cao với RGO thu được có cấu trúc tương tự graphen và chỉ còn một số ít nhóm chức chứa oxi chưa bị khử hết. Vật liệu RGO thu được với cấu trúc khoảng 10 lớp, diện tích bề mặt riêng thu được là khá lớn ($S_{\text{BET}} = 244,8 \text{ m}^2/\text{g}$) gấp gần 6 lần so với GO ($S_{\text{BET}} = 42,3 \text{ m}^2/\text{g}$). Kết quả này cho thấy vật liệu RGO thu được có khả năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác quang trong xử lý môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Syed Nasimul Alam, Nidhi Sharma, Lailesh Kumar, (2017), "Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO)", *Graphene*, 6, pp. 1-18S.
2. S. McDonell, R. Addou, C. Buie, R.M. Wallace, C.L. Hinkle, (2014), "Defect-dominated doping and contact resistance in MoS_2 ", *ACS Nano* 8, pp. 2880-2888.
3. Phaedon Avouris and Christos Dimitrakopoulos, (2012), "Graphene: synthesis and applications" *Material today*, 15 (3), pp. 86-97.
4. Park S, An J, Potts JR, Velamakanni A, Murali S, Ruoff RS, (2011), "Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide", *Carbon*, 49(9):3019-23.
5. Tung VC, Allen MJ, Yang Y, Kaner RB, (2009) "High-throughput solution processing of large-scale graphene", *Nat. Nanotechnol*, 4(1), pp. 25-29.
6. Shin H-J, Kim KK, Benayad A, Yoon S-M, Park HK, Jung I-S, et al, (2009), "Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance", *Adv Funct Mater.*, 19 (12), pp. 1987-1992.
7. T. V. Tran, D.-V. N. Vo, D. T. C. Nguyen, Y. C. Ching, N. T. Nguyen, and Q. T. Nguyen (2022), "Effective mitigation of single-component and mixed textile dyes from

aqueous media using recyclable graphene-based nanocomposite," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, no. 21, pp. 32120-32141.

8. Q.-T. Nguyen, T.-G. Le, P. Bergonzo, and Q.-T. Tran (2022), "One-Step Fabrication of Nickel-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Modified Electrodes and Application to the Detection of Sunset Yellow in Drinks", *Applied Sciences*, vol. 12, no. 5, pp. 2614.

9. Nguyen Vu Ngoc Mai, Dao Ngoc Nhiem, Duong Thi Lim, Tran Dai Lam, Nguyen Quang Trung (2020), " Fe_2O_3 - $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{rGO}$: Application in the photocatalytic degradation of parathion in water", *Vietnam J. Chem.*, 58 (6E12), pp. 254-259

10. Jiali Zhang, Haijun Yang, Guangxia Shen, Ping Cheng, Jingyan Zhang and Shouwu Guo, (2010), "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", *Chemical Communications*, 46 (7), pp. 1112-1114.

11. K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, R.K. Joshi, M, (2017) "Yoshimura. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants", *Carbon*, 119, pp. 190-199.

12. Xu Zhu, Qin Liu, Xiaohua Zhu, Chunlan Li, Maotian Xu, Yong Liang, (2012), "Reduction of Graphene Oxide Via Ascorbic Acid and Its Application for Simultaneous Detection of Dopamine And Ascorbic Acid", *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, pp. 5172 – 5184.

13. M.P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J.L. Valverde, A. Romero,

(2017), "Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide", *Advanced Powder Technology*, 28 (12), pp. 3195-3203.

14. K. Dave, K. Park and M. Dhayal, (2015), "Two-step Process for Programmable Removal of Oxygen Functionality of Graphene Oxide: Functional, Structural and Electrical Characteristics", *RSC Adv*, 5 (116), pp. 95657-95665.

15. Hui Ding, Sam Zhang, Ji-Tao Chen, Xiaoping Hu, Zhao-Fu Du, Yue-Xiu Qiu, Dong-Liang Zhao, (2015), "Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell", *Thin Solid Films*, Vol 584, pp. 29-36.

16. Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, (2012), "The reduction of graphene oxide", *Carbon* 50, 398, pp. 3210-3228.

17. Md.Soyibul Alam Bhuyan, Md.Nizam Uddin, Md.Maksudul Islam, (2016), "Synthesis of graphene", *Int Nano Lett*, 12, pp. 8-22.

18. Syed Nasimul Alam, Nidhi Sharma, Lailesh Kumar, Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal (2017), "Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)", *Graphene*, 6.

19. Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi and Seung Hun Huh, (2010) "X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 6, December, pp. 1649-1652.