

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU GO và rGO

Đến tòa soạn 10-05-2024

Vũ Việt Doanh^{1,*}, Lê Hải Đăng², Trịnh Quang Thông³

¹Khoa Dược, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email:vuvietdoanh.hnue@gmail.com

SUMMARY

STUDY ON SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF GO AND rGO MATERIALS

In this study, graphene oxide material was synthesized on the basis of modified Hummer's method and rGO was synthesized by green chemical reduction method, using extract from Celastrus hindsu benth leaves. The characteristics of structure, morphology, chemical composition and properties were determined by the measurements including XRD, FT-IR, Raman scattering, EDX, SEM, TEM, TGA/DTA. The results showed that the graphite oxidation process had caused the appearance of many oxygen-containing functional groups, resulting in the surface morphology to become revealing a crumpled and rippled structure; the diffraction peak (002) at $26,5^\circ$ shifted to $10,1^\circ$ and the integer ratio atoms of C/O decreased. During the GO reduction, the polyphenol compounds in the extract reacted, leading to a reduction in the number of O-containing functional groups on the surface of the material, the diffraction peak (002) shifted to about 25° . However, the intensity of the diffraction peak was weak and the reduction was not complete. Finally, the thermal stability of rGO materials was better than GO, which was consistent with their structural characteristics.

Keywords: Graphene oxide (GO), reduce graphene oxide (rGO), celastrus hindsu benth, green chemical.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm qua, với đặc điểm cấu trúc và tính chất độc đáo, graphene oxide (GO) và graphene oxide dạng khử (reduced graphene oxide, rGO) đã thu hút mạnh mẽ sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong tổng hợp vật liệu khai thác tính chất từ, cảm biến, hấp phụ, xúc tác hay nhiệt điện [1-3].

Đến nay, phương pháp Hummer's được sử dụng phổ biến và có hiệu quả cao trong

tổng hợp vật liệu GO [4]. Cơ sở của phương pháp này là sử dụng KMnO_4 và/hoặc NaNO_3 , H_2SO_4 để oxy hoá graphite, tạo ra vật liệu GO với nhiều nhóm chức chứa oxygen trong cấu trúc. Ngược lại, sau quá trình khử GO thu được sản phẩm rGO có những đặc tính tương tự vật liệu graphene. Một số tác nhân khử hoá học thường được sử dụng trong tổng hợp rGO là natri borohydride (NaBH_4),

hydrazine (N_2H_4), acid ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), polyphenol trong chiết xuất từ thực vật,... [5, 6]. Trong đó, sử dụng tác nhân khử có nguồn gốc từ chiết xuất thực vật được coi là phương pháp hoá học xanh trong tổng hợp rGO [7].

Trong nghiên cứu này, vật liệu GO đã được tổng hợp bằng phương pháp Hummer's cải tiến và rGO được tổng hợp bằng phương pháp khử hoá học xanh. Sau đó, các phép đo được thực hiện để xác định đặc trưng cấu trúc và tính chất của GO, rGO. Kết quả thu được là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về tổng hợp vật liệu lai ghép giữa rGO và oxide kim loại cho ứng dụng hấp phụ hay xúc tác quang.

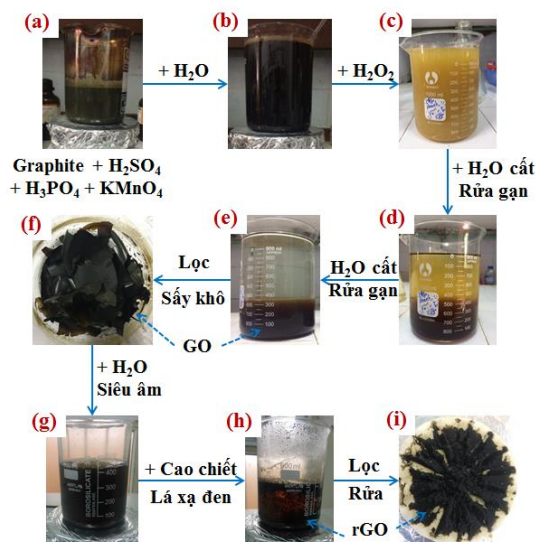
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất

Graphite ($\leq 20 \mu\text{m}$), KMnO_4 99%, H_2SO_4 98%, H_3PO_4 85%, H_2O_2 30%, cao chiết từ lá xạ đen (*Celastrus hindsii* Benth, chiết bằng ethanol 50°, hàm ẩm cao 25,0 %).

2.2. Tổng hợp GO

Vật liệu GO được tổng hợp trên cơ sở phương pháp Hummer's như quy trình ở Hình 1. Theo đó, 10 gam graphite được trộn với hỗn hợp chứa 400 mL acid H_2SO_4 98 % và 40 mL acid H_3PO_4 . Sau đó, thêm rất chậm đến hết 40 gam KMnO_4 99 % vào hỗn hợp, khuấy trộn và duy trì nhiệt độ trong khoảng $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Phản ứng oxy hoá graphite dừng lại sau 12 giờ, hỗn hợp thu được có màu xám xanh, thêm tiếp 1 lít nước vào hỗn hợp và nâng nhiệt độ lên 80°C . Tiếp theo, thêm vào hỗn hợp 10 mL H_2O_2 30 % để loại bỏ hoàn toàn KMnO_4 dư và MnO_2 , hỗn hợp thu được có màu vàng óng. Lọc rửa gạn hỗn hợp bằng nước cất để loại bỏ các ion H^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} ,... đến khi dịch lọc có pH khoảng 6÷7. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô dưới áp suất thấp ở 50°C , nghiền mịn thu được bột GO có màu nâu.



Hình 1. Quy trình tổng hợp GO và rGO

2.3. Tổng hợp rGO

Vật liệu rGO được tổng hợp từ GO bằng phương pháp khử hoá học xanh, sử dụng cao chiết từ lá xạ đen. Theo đó, 0,4 gam GO được phân tán trong 400 mL nước cất bằng thiết bị rung siêu âm ở 50°C trong 1,0 giờ, hỗn hợp sau đó được khuấy trộn đều và gia nhiệt đến 80°C . Tiếp theo thêm vào cốc phản ứng 1,0 gam cao chiết từ lá xạ đen, phản ứng khử được tiến hành trong 3 giờ. Các hạt rGO lơ lửng trong dung dịch được tách ra bằng cách lọc rửa với nước cất về pH trung tính. Sau đó, sản phẩm khử được sấy khô dưới áp suất thấp ở nhiệt độ 50°C trong 4 giờ, nghiền mịn thu được bột rGO có màu đen.

2.4. Xác định các đặc trưng vật liệu

Các mẫu vật liệu sau khi tổng hợp được kiểm tra cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X. Phép đo phổ hồng ngoại (FTIR) và phổ tán xạ Raman được thực hiện nhằm cung cấp thêm thông tin cấu trúc vật liệu. Thành phần và hàm lượng nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM) hình dạng bề mặt cũng như cấu trúc vật liệu. Phép đo phân tích

hiệu TGA/DTA cung cấp thông tin về độ bền nhiệt. Phép đo phổ UV-Vis giúp xác định đặc trưng hấp thụ quang của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở Hình 2a cho thấy các mẫu vật liệu đều có cấu trúc như mong đợi. Sau quá trình oxy hoá, đỉnh nhiễu xạ (002) đặc trưng của graphite tại $26,5^\circ$ với $d = 0,3358$ nm đã biến mất, thay vào đó là sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ (002) tại $10,1^\circ$ tương ứng với cấu trúc của GO. Kết quả này chứng tỏ sự oxy hoá cao dẫn đến các nhóm chức chứa oxy được hình thành và chèn vào khoảng không gian giữa các lớp graphite làm cho khoảng cách giữa các lớp tăng lên $0,8909$ nm. Quá trình khử graphen oxide bằng cao chiết lá từ xạ đen đã loại bỏ các nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc, đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của GO ở $10,1^\circ$ mất đi, thay vào đó là sự chuyển dịch đỉnh nhiễu xạ về khoảng 25° đặc trưng cho vật liệu rGO [8, 9]. Sự giảm nhẹ góc nhiễu xạ đỉnh (002) của rGO với graphite cũng có thể do số lớp xếp chồng lên nhau ít hơn [10]. Ngoài ra, cường độ của đỉnh nhiễu xạ này thấp hơn nhiều graphite có thể do rGO tổng hợp được còn tồn tại những sai hỏng trong cấu trúc [11, 12].

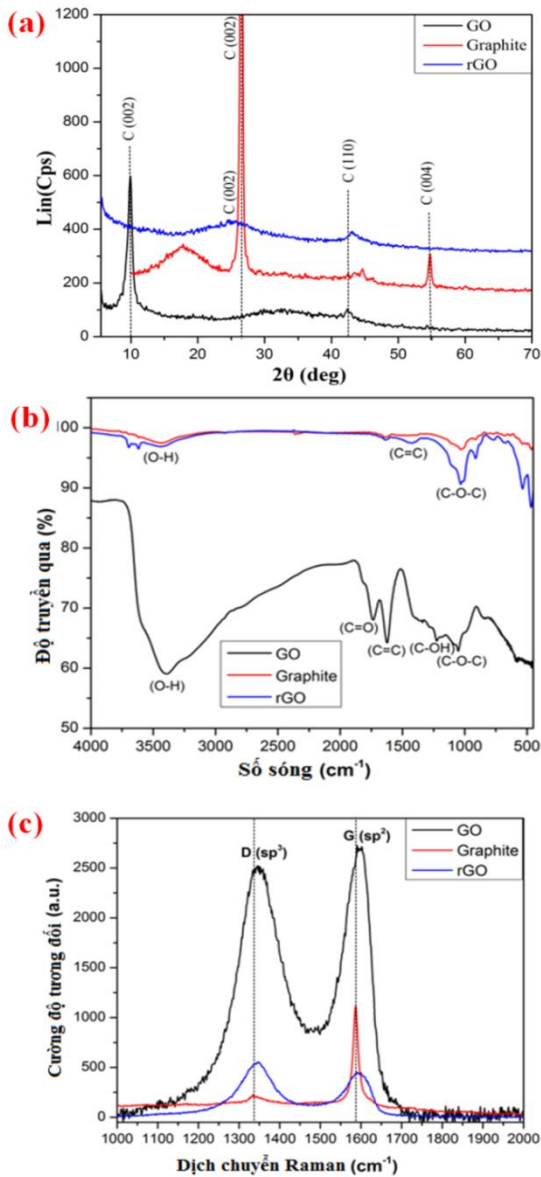
Quan sát phổ FT-IR của mẫu GO ở Hình 2b thấy có vân đặc trưng cho nhóm cacbonyl C=O ở khoảng 1743 cm^{-1} , liên kết C-O ở 1238 cm^{-1} , liên kết C=C ở 1625 cm^{-1} , liên kết C-O-C ở 1043 cm^{-1} và vân đặc trưng cho các nhóm -OH trong khoảng từ $3300 - 3700\text{ cm}^{-1}$ [2]. Kết quả thu được góp phần khẳng định các nhóm chức chứa oxy đã được hình thành, phù hợp với kết quả nhiễu xạ tia X. Sau quá trình khử bằng hoạt chất trong cao chiết từ lá xạ đen đã có sự dịch chuyển nhẹ các đỉnh với mẫu rGO. Theo đó, vân phổ trong khoảng $3450 - 3500\text{ cm}^{-1}$ sẽ đặc trưng cho nhóm hydroxyl (-OH), vân 1443 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=C , vân

khoảng 1035 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C-O-C [13]. Cường độ các vân này đều giảm mạnh so với GO là do tác nhân khử đã làm giảm đi số lượng lớn nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc GO [14]. Tuy nhiên, hoạt chất trong cao chiết lá từ xạ đen vẫn chưa khử hoàn toàn được nhóm epoxi (C-O-C), đây cũng có thể là nguyên nhân dẫn đến sự kém sắc nét của đỉnh nhiễu xạ (002) của rGO trong giản đồ nhiễu xạ tia X.

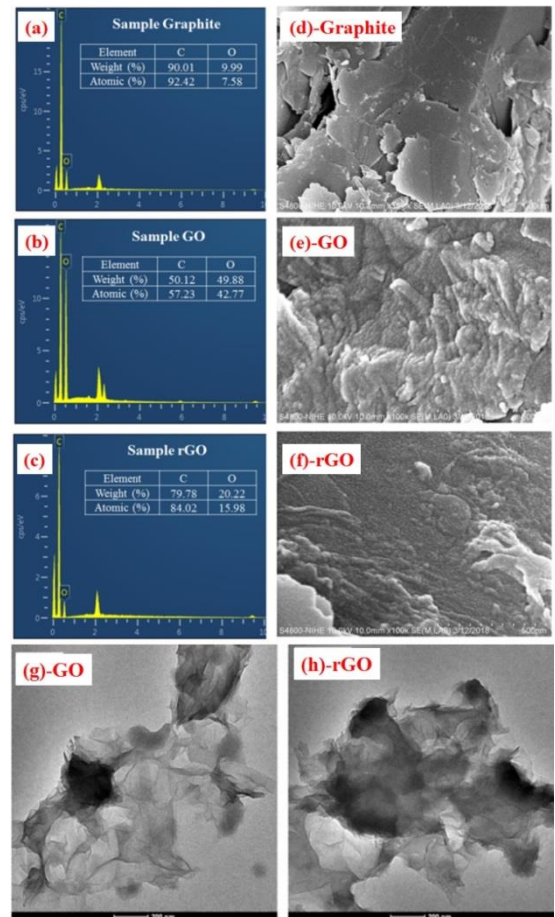
Kết quả phổ tán xạ Raman ở Hình 2c cho thấy các mẫu vật liệu tổng hợp đều có hai vân chính trong khoảng từ 1000 đến 2000 cm^{-1} , vân G ở khoảng 1595 cm^{-1} đặc trưng cho cacbon ở trạng thái lai hoá sp^2 và vân D ở khoảng 1344 cm^{-1} đặc trưng cho cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 . Cụ thể, sau quá trình oxy hoá đã hình thành các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt các lớp làm tăng mạnh cường độ vân D và dịch chuyển nhẹ về vùng bước sóng dài so với mẫu graphite. Tiếp theo, quá trình khử mặc dù các vân đặc trưng trong mẫu rGO hầu như không có sự chuyển dịch so với GO nhưng cường độ lại giảm rất mạnh. Kết quả này là do hoạt chất trong cao chiết lá từ xạ đen đã khử các nhóm chức chứa oxy với cacbon ở trạng thái lai hoá sp^3 . Tuy nhiên quá trình khử hoá không làm biến mất hoàn toàn vân D do GO có nhiều nhóm chức chứa O khác nhau, trong khi đó tác nhân khử lại có tính chọn lọc, như đã chỉ ra ở phổ FT-IR, và đây cũng là nhược điểm khi tổng hợp rGO bằng phương pháp khử hoá học [15].

Các biến đổi hóa học trong graphite, GO và rGO cũng được tiết lộ bởi hàm lượng carbon và oxy thu được bằng các phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), như trong Hình 3a, 3b và 3c. Kết quả cho thấy quá trình oxy hoá graphite thành GO đã làm giảm tỷ lệ khối lượng C/O, từ $9,01$ giảm xuống $1,01$. Điều này phù hợp với những phân tích từ kết quả giản đồ XRD, phổ IR hay phổ tán xạ Raman, theo đó quá trình

oxy hoá đã làm xuất hiện trên bề mặt GO các nhóm chức chứa O như -OH, -COOH, C=O, C-O-C,... làm tăng phần trăm khối lượng O trong mẫu vật liệu thu được [16]. Ngược lại, sau quá trình khử, mẫu rGO có tỷ lệ cường độ đỉnh phổ O thấp hơn nhiều so với cường độ đỉnh phổ O của mẫu GO, cụ thể tỷ lệ khối lượng C/O thu được là 3,95, hàm lượng oxy đã giảm 29,66%. Kết quả này, là minh chứng bổ sung cho sự thành công của quá trình khử GO bằng tác nhân cao chiết lá từ xạ đen.



Hình 2. Giải đồ XRD, phổ FT-IR và phổ tán xạ Raman mẫu Graphite, GO và rGO

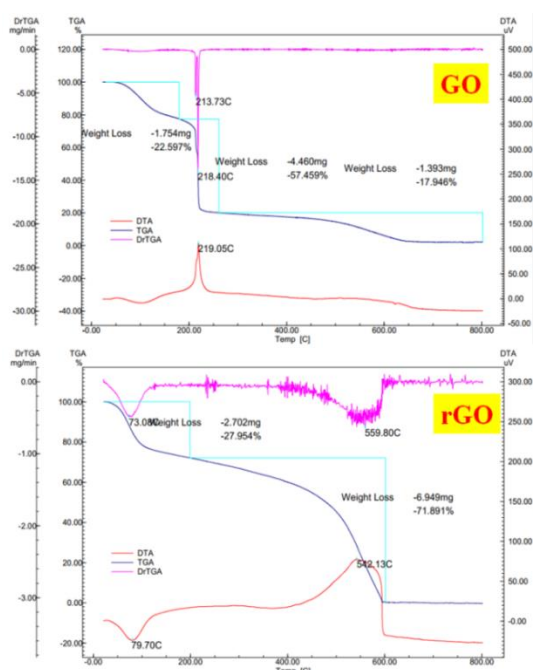


Hình 3. Phổ EDX và ảnh SEM, TEM mẫu Graphite, GO và rGO

Các hình ảnh SEM ở Hình 3d, 3e và 3f cũng cho thấy bề mặt các mẫu vật liệu có sự biến đổi, cụ thể là quan sát thấy một cấu trúc nhàu nát và gợn sóng (revealing a crumpled and rippled structure) của GO so với graphite, đây là kết quả của biến dạng trong quá trình oxy hoá. Ảnh SEM mẫu rGO cho thấy bề nhẵn hơn so với GO nhưng không khôi phục lại như trạng thái ban đầu của graphite, do quá trình khử bởi hoạt chất trong cao chiết lá từ xạ đen là không hoàn toàn.

Ảnh TEM ở Hình 3g cho thấy các tấm nano GO có cấu trúc tách bóc gần như hoàn toàn, do sự phá vỡ liên kết Van der Waal giữa các lớp trong quá trình oxy hoá. Các tấm nano (nanosheets) GO phân tán khá đều đặn. Đây là bằng chứng hỗ trợ giải thích cho sự dịch chuyển đỉnh

hiều xạ (002) ở giản đồ XRD. Một cách tương tự, ảnh TEM của rGO như trong Hình 3h đại diện cho một vài tấm rGO xếp lớp, chồng chéo lên nhau và có nhiều nếp nhăn. Sự uốn lượn và cuộn lại (corrugation and scrolling) sẽ làm giảm dao động nhiệt trong cấu trúc, dự đoán rGO có cấu trúc ổn định nhiệt động hơn so với GO [17].

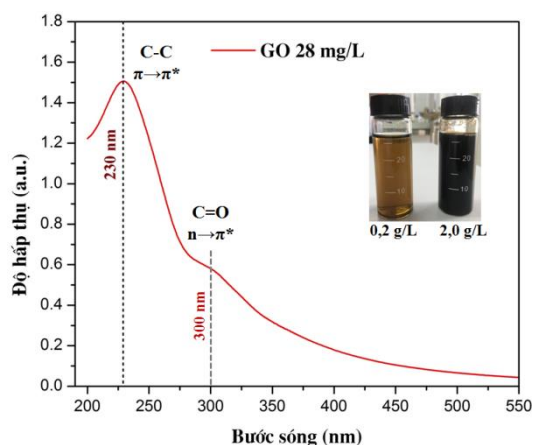


Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt TGA/DTA mẫu GO và rGO

Độ ổn định nhiệt của GO và rGO được nghiên cứu bởi phép phân tích nhiệt TGA/DTA như trong Hình 4. Dễ dàng quan sát thấy GO có độ ổn định nhiệt thấp hơn rGO vì khoảng cách giữa các lớp xen kẽ lớn hơn của GO do sự giảm tương tác Van der Waal giữa các lớp trong quá trình oxy hóa. Do đó, GO bắt đầu mất khối lượng khi đun nóng thậm chí dưới 100 °C do bay hơi các phân tử nước được hấp thụ bởi vật liệu. Khối lượng GO giảm đáng kể (còn lại khoảng 20 %) khi nhiệt độ đạt 250 °C, tương ứng với đỉnh cực đại (toả nhiệt) ở 219 °C trên đường DTA, đây là do sự phân hủy hóa học của các nhóm chức chứa oxy như carboxyl (-COOH),

hydroxyl (-OH), carbonyl (C=O),... thành CO, CO₂ và H₂O. Trong khoảng nhiệt độ từ 250 °C đến 600 °C, khối lượng mẫu tiếp tục giảm, do loại bỏ các nhóm oxy ổn định hơn như epoxy (C-O-C), và sự cháy của carbon. Trong trường hợp mẫu rGO, khối lượng rGO còn lại khoảng 70 % khi nhiệt độ đạt 250 °C và 55 % khi đạt 450 °C (Hình 4b). Khi nhiệt độ lớn hơn 600 °C, cả mẫu GO và rGO gần như phân hủy và cháy hoàn toàn. Như vậy, độ ổn định nhiệt của rGO là cao hơn so với GO do số lượng nhóm chức oxy ít hơn, nhưng vẫn kém ổn định hơn graphite vì một số nhóm chức chứa oxy vẫn còn tồn tại trong quá trình khử [18].

Hình 5 là phổ hấp thụ của dung dịch GO 28 mg/L trong dung môi nước.



Hình 5. Phổ UV-Vis dung dịch GO 28 mg/L

Có thể thấy, trên phổ UV-Vis xuất hiện đỉnh hấp thụ chính ở khoảng 230 nm được cho là do sự chuyển tiếp $\pi \rightarrow \pi^*$ của các liên kết C-C và vai hấp thụ ở khoảng 300 nm được cho là do sự chuyển tiếp điện tử $n \rightarrow \pi^*$ của các liên kết C=O [19]. Như vậy, hàm lượng GO trong dung dịch sau tổng hợp hoàn toàn có thể được xác định bằng phép đo phổ UV-Vis. Kết quả này gợi ý rằng sẽ tiết kiệm thời gian và chi phí khi sử dụng tiền chất đầu là GO dạng dung dịch thay vì dạng rắn trong các nghiên cứu tổng hợp vật liệu.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công mẫu vật liệu GO bằng phương pháp Hummer's cải tiến. Quá trình oxy hoá graphite đã làm xuất hiện nhiều nhóm chức oxygen, tạo sản phẩm GO dễ dàng phân tán trong nước, thuận lợi cho quá trình tổng hợp và khai thác các tính chất vật liệu trên cơ sở GO, rGO.

Đã tổng hợp được vật liệu rGO bằng phương pháp khử hoá học xanh, sử dụng cao chiết từ lá xạ đen. Tác nhân khử polyphenol từ cao chiết thực vật có chi phí thấp, thân thiện với môi trường thích hợp cho ứng dụng tổng hợp vật liệu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội thông qua quyết định 1401/QĐ-BGH, ngày 08/03/2024.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ahmed A., Singh A., Young S.-J., Gupta V., Singh M., and Arya S., (2023). Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, **165**, 107373.
- [2] Gebreegziabher G., Asemahegne A., Ayele D., Dhakshnamoorthy M., and Kumar A., (2019). One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry*, **12**, 233-239.
- [3] Lim J.Y., Mubarak N., Abdullah E., Nizamuddin S., and Khalid M., (2018). Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals - A review. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **66**, 29-44.
- [4] Farjadian F., Abbaspour S., Sadatlu M.A.A., Mirkiani S., Ghasemi A., Hoseini-Ghahfarokhi M., Mozaffari N., Karimi M., and Hamblin M.R., (2020). Recent developments in graphene and graphene oxide: Properties, synthesis, and modifications: A review. *ChemistrySelect*, **5(33)**, 10200-10219.
- [5] Gutiérrez-Cruz A., Ruiz-Hernández A.R., Vega-Clemente J.F., Luna-Gazcón D.G., and Campos-Delgado J., (2022). A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science*, **57(31)**, 14543-14578.
- [6] Chua C.K. and Pumera M., (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, **43(1)**, 291-312.
- [7] Ismail Z., (2019). Green reduction of graphene oxide by plant extracts: A short review. *Ceramics International*, **45(18)**, 23857-23868.
- [8] McAllister M.J., Li J.-L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., and Prud'homme R.K., (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, **19(18)**, 4396-4404.
- [9] Ju H.-M., Choi S.-H., and Huh S.H., (2010). X-ray diffraction patterns of thermally-reduced graphenes. *Journal of the Korean Physical Society*, **57(6)**, 1649.
- [10] Gao W., Alemany L.B., Ci L., and Ajayan P.M., (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, **1(5)**, 403-408.
- [11] Perreault F., De Faria A.F., and Elimelech M., (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, **44(16)**, 5861-5896.
- [12] Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., and Hamilton J., (2011). Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115(34)**, 17009-17019.
- [13] Abdolhosseinzadeh S., Asgharzadeh H., and Seop Kim H., (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, **5(1)**, 10160.

- [14] Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., and Kim S.-J., (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, **53**, 38-49.
- [15] Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., and Choi J.Y., (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, **19(12)**, 1987-1992.
- [16] Alam S.N., Sharma N., and Kumar L., (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, **6(1)**, 1-18.
- [17] Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li C., and Ye M., (2009). Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, **21(15)**, 3514-3520.
- [18] Kuila T., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., and Lee J.H., (2013). Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. *Nanoscale*, **5(1)**, 52-71.
- [19] Panwar V., Chattree A., and Pal K., (2015). A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent. *Physica E: Low-dimensional Systems Nanostructures*, **73**, 235-241.