

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHEN TỪ GRAPHIT BẰNG THIẾT BỊ RUNG SIÊU ÂM MẬT ĐỘ CÔNG SUẤT LỚN

NGUYỄN HẢI YẾN⁽¹⁾, MAI THỊ PHƯỢNG⁽¹⁾, TRẦN VĂN HẬU⁽¹⁾,
NGUYỄN CAO KHANG⁽²⁾, NGUYỄN VIỆT DŨNG⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ NGỌC TÚ⁽¹⁾,
ÂU THỊ HẰNG⁽³⁾, TÔ ANH ĐỨC⁽²⁾, PHẠM VĂN TRÌNH⁽¹⁾, ĐOÀN ĐÌNH PHƯƠNG⁽¹⁾,
PHAN NGỌC MINH⁽²⁾, VŨ THỊ THU HÀ⁽³⁾, BÙI HÙNG THẮNG⁽¹⁾

1. GIỚI THIỆU

Cho đến nay, vật liệu graphene đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong nhiều lĩnh vực khác nhau do những tính chất vật lý, hóa học đặc biệt ưu việt. Với cấu trúc cơ bản 2D, màng graphene được tạo thành từ các nguyên tử cacbon sắp xếp theo hình lục giác trên một mặt phẳng và còn được gọi là cấu trúc tổ ong [1], trong đó mỗi nguyên tử liên kết bởi ba nguyên tử cacbon gần nhất bằng liên kết cộng hóa trị sigma (σ) bền vững tạo thành sự xen phủ của các trạng thái sp, tương ứng với trạng thái lai hóa sp². Việc chế tạo thành công vật liệu hai chiều (2D) graphene đã bổ sung đầy đủ hơn về các dạng thù hình tồn tại trước đó của cacbon là than chì ba chiều (3D), ống nano cacbon một chiều (1D) và fulleren không chiều (0D). Graphen được cuộn tròn lại sẽ tạo nên dạng thù hình fulleren 0D, được quấn lại sẽ tạo nên dạng thù hình ống nano cacbon 1D, hoặc được xếp chồng lên nhau sẽ tạo nên dạng thù hình than chì 3D.

Có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu graphene như phương pháp vật lý, phương pháp hóa học,...[2-4]. Trong số đó, phương pháp tách lớp graphit trong pha lỏng để tạo thành graphene là phương pháp đơn giản, có thể sản xuất graphene với số lượng lớn từ vật liệu graphit với chi phí thấp [5]. Phương pháp này có thể được thực hiện bằng kỹ thuật điện hóa bóc tách điện cực graphit chế tạo thành màng mỏng graphene phân tán trong dung dịch H₂SO₄, hỗn hợp dung dịch H₂SO₄ có chứa graphene được lọc và rửa nhiều lần để loại bỏ axit. Tuy nhiên, phương pháp này có hạn chế là phải sử dụng các hóa chất không thân thiện với môi trường [6,7]. Điều này đòi hỏi phải có công đoạn tách rửa phần axit trong quá trình chế tạo graphene. Ngoài ra, chế tạo graphene từ graphit trong pha lỏng có thể tiến hành dưới sự tác động của dung môi lên graphit. Phương pháp này được thực hiện đầu tiên bởi Y. Hernandez với quy trình gồm ba giai đoạn: phân tán graphit trong dung môi, tách các lớp graphit thành graphene, và làm sạch graphene [7]. Việc bóc tách các lớp graphit thành graphene đòi hỏi phải phá vỡ lực liên kết Vander Waals giữa các lớp graphene liên kề trong graphit. Thiết bị rung siêu âm công suất cao được dùng để tách lớp graphit thành graphene do tác động của năng lượng sóng siêu âm tần số cao. Hiệu quả của quá trình tách lớp phụ thuộc phần lớn vào mật độ công suất siêu âm, nếu mật độ công suất siêu âm lớn sẽ tạo ra áp suất mạnh làm tăng hiệu suất tách graphit thành graphene [8].

Hiệu quả của quá trình tách lớp phụ thuộc nhiều vào mật độ công suất siêu âm, cụ thể nếu mật độ công suất siêu âm lớn sẽ tạo ra áp suất mạnh hơn làm tăng hiệu quả quá trình tách lớp graphit thành graphene. Tuy nhiên những nghiên cứu hiện nay chỉ dừng lại với những thiết bị siêu âm có sẵn trên thị trường với mật độ công suất

vừa phải, việc sử dụng những thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn với mật độ công suất cao hơn so với các thiết bị siêu âm thương mại có sẵn trên thị trường theo thiết kế riêng vẫn chưa được thực hiện nghiên cứu.

Trong bài báo này, tập thể nghiên cứu đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu graphen từ nguyên liệu graphite bằng cách tách lớp trong pha lỏng sử dụng chất hoạt động bề mặt Tween 80 và thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn theo kết cấu đặc biệt do tập thể nghiên cứu tự chế tạo. Thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn và quy trình chế tạo vật liệu graphen từ nguyên liệu graphite cũng đã được Cục Sở hữu trí tuệ chấp nhận đơn đăng ký sáng chế theo số đơn 1-2021-03258 ngày 03/5/2021. Bài báo này cũng trình bày chi tiết về những kết quả nghiên cứu học thuật đạt được từ việc phát triển nội dung đăng ký sáng chế nêu trên.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và thiết bị

Vật liệu graphite sử dụng trong nghiên cứu được khai thác từ mỏ Yên Thái - Văn Yên - Yên Bái bởi Công ty TNHH Tập đoàn Graphite Việt Nam với hàm lượng C đạt 95%. Chất hoạt động bề mặt Tween 80 được mua từ công ty Sigma - Aldrich. Chất lỏng sử dụng trong quá trình bóc tách graphite thành graphen là nước cất. Thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn được thiết kế và chế tạo tại Trung tâm Ứng dụng và Triển khai Công nghệ - Viện Khoa học Vật liệu như trên hình 1.

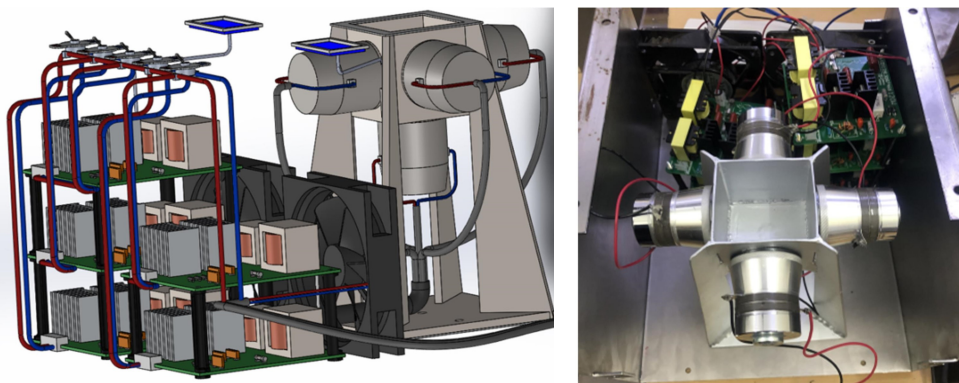
Hiệu quả của quá trình tách lớp graphite thành graphen phụ thuộc lớn vào mật độ công suất siêu âm, trong đó mật độ công suất siêu âm được xác định theo công thức:

$$\rho = \frac{P}{V} \quad (1)$$

Trong đó: P là tổng công suất siêu âm (W);

V là thể tích của bể rung siêu âm (m³);

ρ là mật độ công suất siêu âm (W/m³).



Hình 1. Thiết kế và hình ảnh thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn chế tạo được

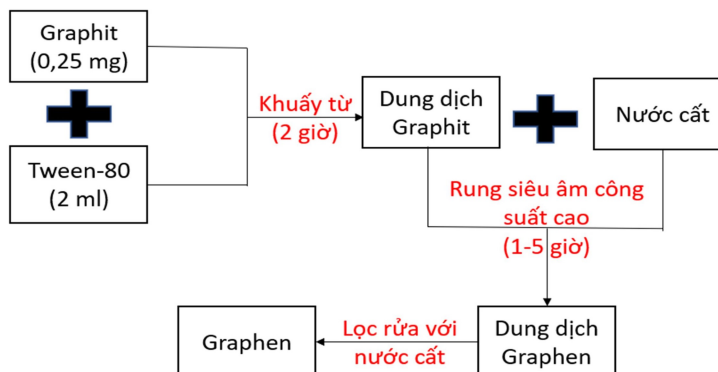
Tập thể nghiên cứu đề xuất thiết bị rung siêu âm có mật độ công suất lớn nhất trong đó bể rung có dạng lập phương và có kích thước tương đương với kích thước của đầu rung, đồng thời số đầu rung được bố trí với số lượng tối đa là 05 đầu rung do hãng Leobot Electronics cung cấp với tần số 40 kHz, công suất 40W được lắp vào 05 mặt của bể rung làm từ thép có dạng hình khối lập phương với kích thước mỗi cạnh là 5 cm, tương ứng với thể tích bể rung là 125 cm³ như trên hình 1. Với thiết kế này mật độ công suất của thiết bị có thể đạt giá trị lớn nhất là:

$$\rho = \frac{P}{V} = \frac{200W}{0,125lit} = 1600 (W/lit) \quad (2)$$

2.2. Quy trình tách lớp graphit

Quy trình chế tạo vật liệu graphen từ nguyên liệu graphit bằng phương pháp rung siêu âm mật độ công suất lớn bao gồm các bước sau (hình 2):

- Khuấy đều 0,25 mg graphit và 2 ml chất hoạt động bề mặt Tween-80 bằng máy khuấy từ trong 2 giờ, trong đó chất hoạt động bề mặt Tween-80 đóng vai trò giảm sức căng bề mặt giữa chất lỏng nền với các lớp graphen để nâng cao hiệu quả tách graphit thành graphen.



Hình 2. Quy trình chế tạo graphen từ graphit bằng phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn

- Hỗn hợp graphit/Tween-80 ở trên được phân tán vào 50 ml nước cất, sau đó tiến hành rung siêu âm ở mật độ công suất lớn trong thời gian từ 1 đến 5 giờ.

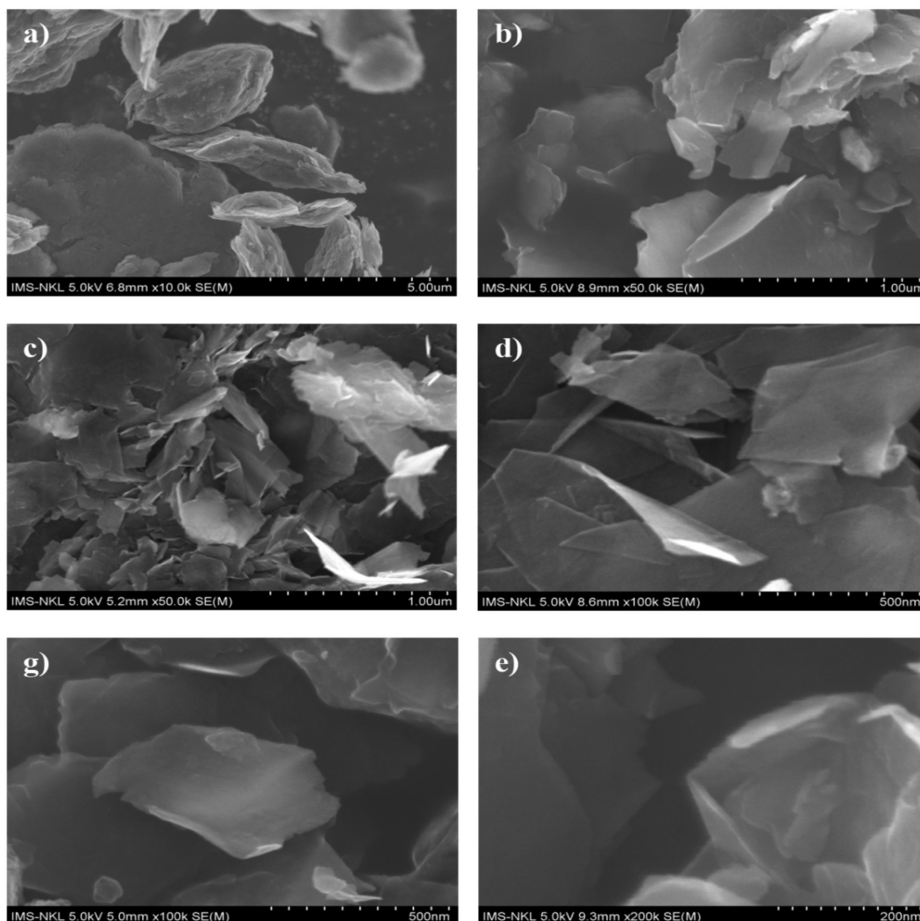
- Hỗn hợp graphen thu được ở bước trên sau đó tiếp tục được lọc rửa với nước cất và sấy khô để thu được vật liệu graphen sau quá trình bóc tách.

2.3. Đặc trưng kỹ thuật

Để khảo sát hình thái học bề mặt của graphen, chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM, S-4800; Hitachi, Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM-2100 Electron Microscope, JOEL, Nhật Bản). Phổ phân bố theo kích thước và thể Zeta được đo bằng máy phân tích Malvern ZS Nano S. Thiết bị Raman Spectroscopy (LabRAM HR 800, HORIBA Jobin Yvon - Pháp) được sử dụng để nghiên cứu và đánh giá cấu trúc của vật liệu graphen.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng về mặt hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường. Hình ảnh SEM của graphite được thể hiện trong hình 3(a) cho thấy graphite có kích thước vảy phân bố trong khoảng từ 1,5 - 4 μm . Kết quả SEM của graphite sau quá trình rung siêu âm với thời gian từ 1 giờ (hình 3b), 2 giờ (hình 3c), 3 giờ (hình 3d), 4 giờ (hình 3e) và 5 giờ (hình 3g) cho thấy kích thước vảy của vật liệu graphite sau bóc tách càng nhỏ và đồng đều khi thời gian siêu âm tăng. Kích thước trung bình của graphite sau quá trình bóc tách đo được từ ảnh SEM là khoảng 900 nm, 450 nm, 420 nm, 400 nm, 350 nm tương ứng với thời gian siêu âm lần lượt là 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ và 5 giờ.

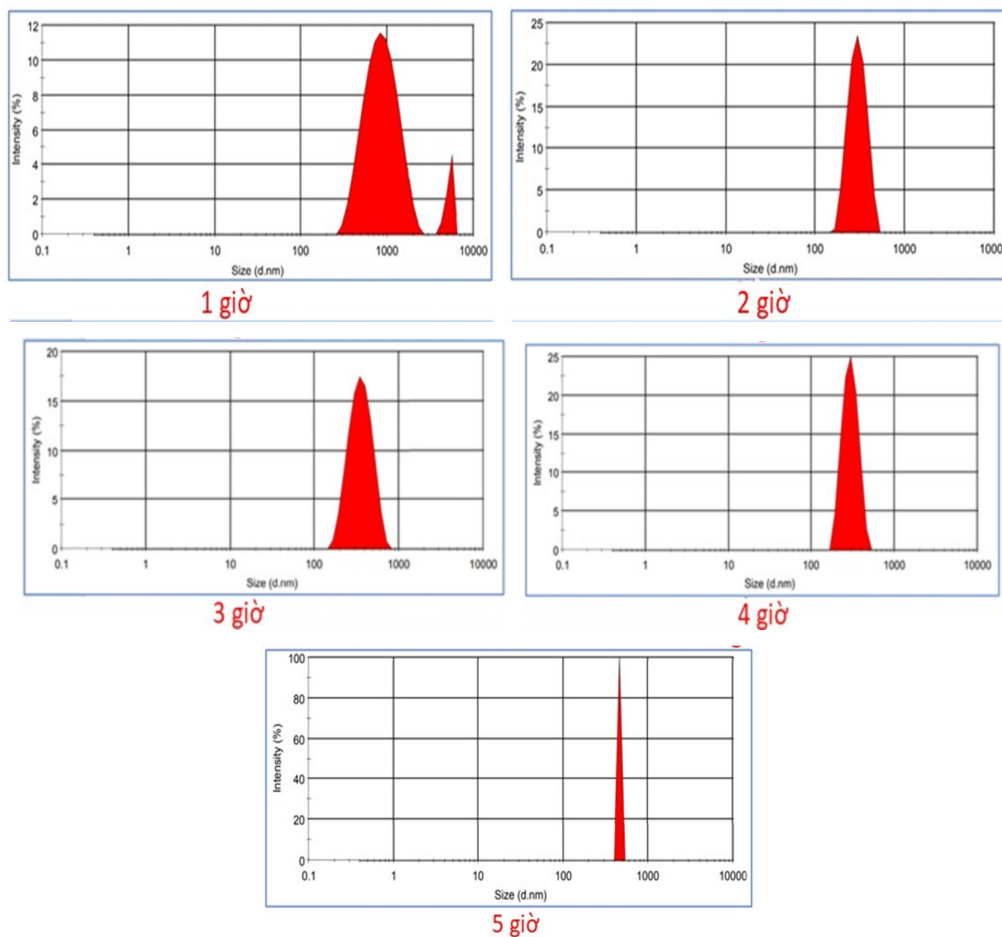


Hình 3. Kết quả SEM của vật liệu graphite (a) và graphene được rung siêu âm với thời gian 1 giờ (b), 2 giờ (c), 3 giờ (d), 4 giờ (e) và 5 giờ (g)

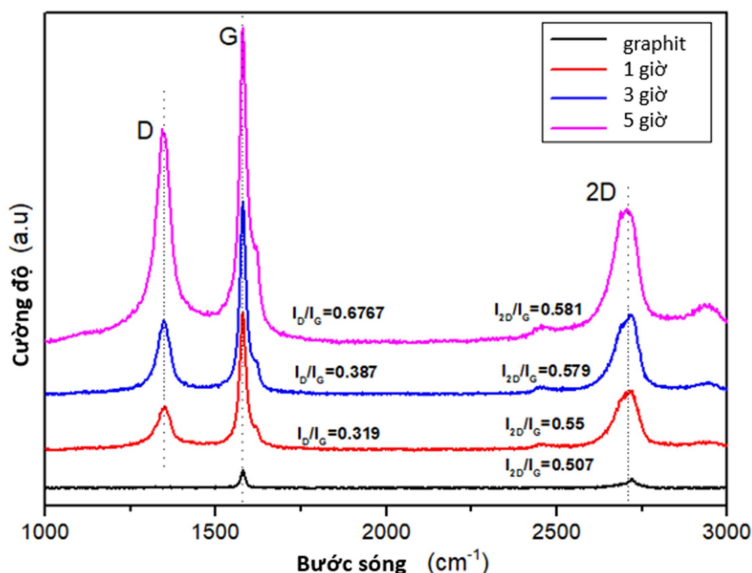
Hiệu quả bóc tách bằng phương pháp siêu âm được giải thích qua hiện tượng trong môi trường chất lỏng sóng siêu âm làm dung môi lúc bị nén lại, lúc bị giãn ra nhanh chóng tạo ra những bọt bong bóng chân không siêu nhỏ, với kích thước siêu nhỏ

này nó có thể xâm nhập vào giữa các lớp graphite [9,10]. Năng lượng nhiệt được tạo ra trong suốt quá trình cùng với sóng ép và sóng giảm khiến các bọt khí cộng hưởng vỡ ra dẫn đến tăng áp suất làm tách các lớp graphite để tạo thành vật liệu graphene.

Vật liệu graphite sau khi rung siêu âm ở mật độ công suất lớn với thời gian từ 1 đến 5 giờ được tiếp tục đo phổ phân bố theo kích thước và thế Zeta để đánh giá sự phân tán và độ ổn định theo thời gian rung siêu âm. Hình 4 cho thấy sự phân bố kích thước của vật liệu với thời gian siêu âm khác nhau từ 1 giờ đến 5 giờ. Kết quả đo cho thấy kích thước trung bình của vật liệu là 931 nm, 419 nm, 411 nm, 408 nm, 317 nm tương ứng với thời gian siêu âm lần lượt là 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ và 5 giờ. Những kết quả này cho thấy sự phù hợp về kích thước với kết quả khảo sát hình thái học bề mặt qua ảnh SEM, đồng thời cho thấy các đỉnh của phổ kích thước graphite dịch chuyển theo hướng kích thước nhỏ, và FWHM thu hẹp dần khi tăng thời gian siêu âm. Với thời gian siêu âm là 5 giờ, phổ phân bố kích thước đạt đến giá trị tối ưu và nhỏ nhất không thể giảm thêm. Ngoài ra, sự phân bố kích thước của graphene với thời gian siêu âm là 5 giờ cho thấy graphene có sự phân tán tốt và ổn định trong nước cất.



Hình 4. Kết quả phân bố kích thước của graphene với thời gian siêu âm khác nhau



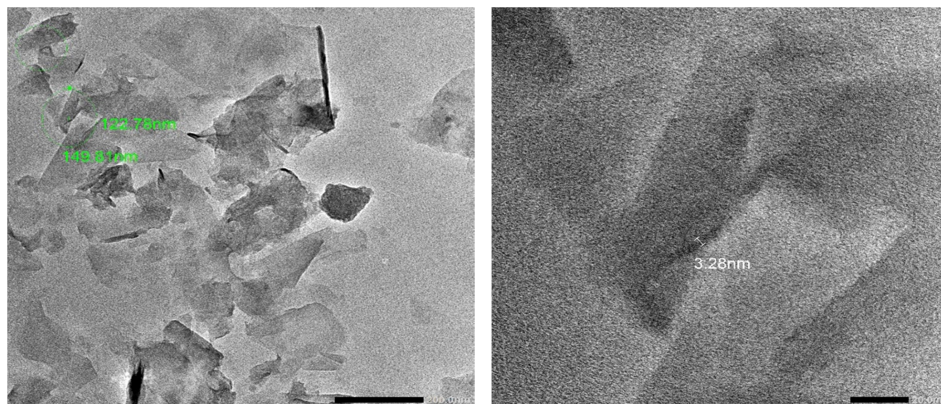
Hình 5. Phổ Raman của graphit với các thời gian siêu âm khác nhau

Bảng 1. Tương quan giữa thời gian rung siêu âm và số lớp graphen

Thời gian	I_{2D}/I_G	Đánh giá
Graphit	0,507	Đa lớp
1 giờ	0,550	Đa lớp
3 giờ	0,579	Ít lớp (< 10 lớp)
5 giờ	0,581	Ít lớp (< 10 lớp)

Sự thay đổi cấu trúc của vật liệu sau quá trình bóc tách bằng thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn được khảo sát bằng thiết bị Raman Spectroscopy. Hình 5 thể hiện phổ Raman của graphit với các thời gian siêu âm khác nhau, kết quả cho thấy đã xuất hiện các đặc điểm đặc trưng của vật liệu graphen trong phổ Raman. Với kết quả phổ Raman của graphit ban đầu xuất hiện đỉnh G ở bước sóng 1579 cm^{-1} và đỉnh 2D ở bước sóng 2707 cm^{-1} là đỉnh đặc trưng cho liên kết sp^2 [11,12]. Với thời gian siêu âm 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ xuất hiện đỉnh D thể hiện khiếm khuyết của vật liệu. Tỷ lệ cường độ đỉnh D với đỉnh G (I_D/I_G) lần lượt là 0,319; 0,387; 0,677 tương ứng thời gian siêu âm là 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ. Điều này cho thấy cường độ đỉnh D tăng lên theo thời gian siêu âm, cấu trúc graphit xuất hiện nhiều khiếm khuyết hơn do ảnh hưởng của sự tạo khe hở âm thanh của sóng siêu âm tần số cao. Tỷ lệ giữa cường độ đỉnh 2D với đỉnh G (I_{2D}/I_G) thể hiện số lớp của graphen [13-15]. Tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G là 0,507 tương ứng với graphit ban đầu, và lần lượt là 0,550; 0,579; 0,581 tương ứng với graphen sau quá trình rung siêu âm 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ. Dựa trên tỷ lệ I_{2D}/I_G của phổ Raman, có thể kết luận rằng tỷ lệ I_{2D}/I_G tăng lên theo thời gian siêu âm, đồng thời vật liệu graphen thu được có số lớp nhỏ hơn 10 ứng với thời

gian siêu âm là 3 giờ và 5 giờ. Kết quả này cho thấy sóng siêu âm tần số cao không chỉ làm giảm kích thước trung bình mà còn tách lớp graphit tạo thành vật liệu graphen ít lớp với chất lượng cao.



Hình 6. Ảnh TEM của vật liệu graphen sau khi được rung siêu âm 5 giờ

Hình 6 là kết quả đo ảnh TEM của vật liệu graphen sau khi đã được rung siêu âm trong thời gian 5 giờ, kết quả cho thấy độ dày của graphen thu được là khoảng 3,28 nm. Do khoảng cách giữa 2 lớp graphen vào khoảng 0,345 nm, kết quả đo cho thấy số lớp của vật liệu graphen là nhỏ hơn 10 lớp và vật liệu thu được là loại graphen ít lớp, phù hợp với kết quả phân tích Raman như đã thu được ở trên.

4. KẾT LUẬN

Tập thể tác giả đã nghiên cứu và chế tạo thành công vật liệu graphen từ graphit bằng thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn. Hình thái học bề mặt, đặc trưng cấu trúc và khả năng phân tán của vật liệu graphen đã được nghiên cứu bởi các phép đo SEM, TEM, ZetaSizer và Raman. Kết quả SEM cho thấy kích thước vảy của vật liệu graphit sau bóc tách càng nhỏ và đồng đều khi thời gian siêu âm tăng. Kết quả ZetaSizer cho thấy kích thước trung bình của vật liệu là 931 nm, 419 nm, 411 nm, 408 nm, 317 nm tương ứng với thời gian siêu âm lần lượt là 1 giờ, 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ và 5 giờ, phù hợp với kết quả kích thước thu được từ ảnh SEM. Kết quả đo phổ Raman cho thấy tỷ lệ cường độ I_D/I_G là 0,319; 0,387; 0,677 và tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G là 0,550; 0,579; 0,581 tương ứng với thời gian siêu âm lần lượt là 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ, kết quả cho thấy vật liệu thu được với thời gian siêu âm trên 3 giờ là graphen ít lớp với số lớp nhỏ hơn 10. Kết quả đo TEM cho thấy độ dày của vật liệu graphen thu được với thời gian siêu âm trên 3 giờ là khoảng 3,28nm tương ứng với số lớp của vật liệu graphen khoảng 9 lớp, phù hợp với kết quả phân tích Raman thu được. Những kết quả này đã cho thấy sự hiệu quả của phương pháp siêu âm mật độ công suất lớn để tách lớp graphit tạo thành vật liệu graphen với hiệu quả cao, chất lượng tốt và thân thiện với môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được hỗ trợ tài chính từ Bộ Công thương theo đề tài mã số ĐT.CNKK.QG.001/21 và Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số UDPTCN.04/21-23.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, 2004, **306**(5696):666-9.
2. Eletskii, V. Aleksandr, et al., *Graphen: fabrication methods and thermophysical properties*, Physics-Uspekhi, 2011, **54**(3):227.
3. Bhuyan, Md. Sajibul Alam, et al., *Synthesis of graphen*, International Nano Letters, 2016, **6**(2):65-83.
4. A. Adetayo, D. Runsewe., *Synthesis and fabrication of graphen and graphen oxide: A review*, Open Journal of Composite Materials, 2019, **9**(2): 207.
5. Pavlova, S. Alexandra, et al., *Liquid-phase exfoliation of flaky graphite*, Journal of Nanophotonics, 2016, **10**(1):012525.
6. Lotya, Mustafa, et al., *Liquid phase production of graphen by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*, Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**(10):3611-3620.
7. Hernandez, Yenny, et al., *High-yield production of graphen by liquid-phase exfoliation of graphite*, Nature nanotechnology, 2008, **3**(9):563-568.
8. M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Gram-scale production of graphen based on solvothermal synthesis and sonication*, Nature Nanotechnology, 2009, **4**(1):30-3.
9. X. Xin, G. Y. Xu, T. T. Zhao, Y. Y. Zhu, X. F. Shi, H. J. Gong et al., *Dispersing carbon nanotubes in aqueous solutions by a star like block copolymer*, The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(42):16377-84
10. H. P. Zhao, X. Q. Feng, H. Gao, *Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials*, Applied Physics Letters, 2007, **90**(7):073112-2
11. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus and J. Kong, *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*, Nano Letters, 2009, **9**:30-35.
12. V. T. Nguyen, H. D. Le, V. C. Nguyen, T. T. T. Ngo, D. Q. Le, X. N. Nguyen and N. M. Phan, *Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2013, **4**(3):035012.
13. Hwangbo Y., Lee C. K., Mag-Isa A., Jang J. W., Lee H. J., Lee S. B., Kim S. S., Kim J. H., *Interlayer non-coupled optical properties for determining the number of layers in arbitrarily stacked multilayer graphenes*, Carbon, 2014, **77**:454-461.
14. Vineet Kumar, Anuj Kumar, Dong-Joo Lee and Sang-Shin Park, *Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review*, Materials, 2021, **14**:4590.
15. Graphene number of layers calculator from I_D/I_G and I_{2D}/I_G ratio via Raman spectroscopy, InstaNANO, <https://instanano.com/characterization/calculator/raman/graphene-layers/> (accessed September 6th, 2022).

SUMMARY

PREPARATION OF GRAPHENE FROM GRAPHITE BY HIGH-POWERED DENSITY ULTRASONIC VIBRATION DEVICE

This paper presents an environmentally friendly and efficient method to prepare graphene from graphite, in there a high-powered ultrasonic vibration device is used to separate graphite into graphene in a liquid. During exfoliation, ultrasonic waves provide mechanical energy to break Vander Walls bonds in order to split graphite layers into graphene. Graphene was prepared by the exfoliation of graphite layers in distilled water with Tween 80 surfactant and then the solvent was vibrated at high power for 1 to 5 hours. The obtained results show that high-frequency ultrasound is a powerful tool to break Vander Waals bonding forces between adjacent layers in graphite. The SEM and ZetaSizer distribution results show that with the average size of 931 nm, 419 nm, 411 nm, 408 nm, 317 nm, the ultrasound time is 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours, and 5 hours, respectively. The TEM and Raman results show that the graphene material has a thickness of about 3 nm corresponding to the number of layers less than 10 as low-layer graphene. These results show that high-frequency ultrasonic waves not only reduce the average size, but also separate graphite layers, forming graphene.

Keywords: *Graphene, graphite, exfoliation, ultrasonics, high-powered density, bóc tách, siêu âm, mật độ công suất lớn.*

Nhận bài ngày 30 tháng 6 năm 2022

Phản biện xong ngày 10 tháng 8 năm 2022

Hoàn thiện ngày 18 tháng 10 năm 2022

⁽¹⁾ *Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

⁽²⁾ *Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

⁽³⁾ *Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Lọc, Hóa dầu*

Liên hệ: Bùi Hùng Thắng

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18 Hoàng Quốc Việt, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0985.175.655; Email: thangbh@ims.vast.ac.vn