

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phạm Văn Hảo

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG
PHÁP ĐIỆN HÓA ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP
PHỤ TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Mã số: 9 44 01 23

HÀ NỘI – NĂM 2024

Công trình được hoàn thành tại:

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ - VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Đặng Văn Thành, Trường Đại học Y – Dược Thái Nguyên.
2. Người hướng dẫn 2: TS. Phan Ngọc Hồng, Trung tâm phát triển công nghệ cao – Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ ...', ngày ... tháng ... năm 201....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Graphene là một mạng lưới cacbon đơn lớp, có cấu trúc dạng tổ ong, với các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 với nhau. Sau khi được trao giải Nobel vào năm 2004, vật liệu graphene đã thu hút được sự quan tâm rất lớn trong nghiên cứu học thuật cũng như nghiên cứu ứng dụng do các đặc tính hóa lý độc đáo như độ bền cơ học cao, độ dẫn nhiệt, dẫn điện vượt trội, ổn định về mặt hóa học và có diện tích bề mặt riêng cao. Rất nhiều kỹ thuật khác nhau đã được phát triển để chế tạo graphene như bóc tách cơ học, bóc tách pha lỏng (LPE), bóc tách điện hoá, lắng đọng pha hơi hoá học CVD, lắng đọng pha hơi vật lý, Epitaxy... Trong số các phương pháp trên, bóc tách điện hoá được quan tâm rất nhiều cho các ứng dụng xử lý môi trường và tích trữ năng lượng do các ưu điểm như quy trình một bước đơn giản – một bước, chi phí thấp, thân thiện môi trường và có khả năng tự động hóa để mở rộng quy mô chế tạo. Nguyên lý của kỹ thuật chế tạo này dựa trên phản ứng bóc tách graphite từ dạng khối thành graphene dạng lớp được xây ra trên các điện cực dương, âm hoặc cả hai điện cực tùy theo cách thức điều khiển trong bình phản ứng điện hóa. Do ưu thế đơn giản về xây dựng hệ điện hóa, các chất điện ly chứa nước sẵn có, dễ sử dụng và giá thành hợp lý, hiệu quả bóc tách cao nên kỹ thuật điện hoá anot (bóc tách tạo graphene xảy ra trên anot) thường hay được sử dụng trong chế tạo graphene. Điểm hạn chế của kỹ thuật này là vật liệu thu được bị nhiều khuyết tật cấu trúc và chứa nhiều nhóm chức chứa oxi do phản ứng oxi hoá. Nhưng đây cũng là ưu điểm của kỹ thuật nếu tiếp cận dưới góc độ ứng dụng làm vật liệu tổ hợp hay vật liệu cho lĩnh vực xử lý môi trường do các nhóm chức chứa oxi tạo ra giúp vật liệu có thể lai hoá hoặc kết hợp được với các vật liệu khác thông qua các nhóm chức này hoặc tương tác với các chất ô nhiễm. Đặc biệt, với các ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm thuốc nhuộm hoặc ion kim loại trong nước sử dụng phương pháp hấp phụ do các gốc chứa oxi dễ phân tán trong nước và có ái lực mạnh với các chất ô nhiễm chứa các điện tích dương như các thuốc nhuộm cation hoặc các ion kim loại nặng. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu hiện tại mới chỉ giới hạn phạm vi phòng thí nghiệm với quy mô nhỏ. Việc mở rộng quy mô chế tạo cần vượt qua rất nhiều trở ngại về mặt kỹ thuật như điều khiển cung cấp chất điện ly, điện thế, ổn định nhiệt, bố trí điện cực tạo thuận lợi cho truyền khối lượng và tự động hoá. Do đó, nghiên cứu tìm ra phương pháp có thể chế tạo điện hoá một bước ra graphene với khối lượng lớn, thân thiện môi trường, trang thiết bị và vận hành đơn giản vẫn thực sự là câu hỏi mở cần được khám phá và giải quyết.

Tại Việt Nam, graphene và vật liệu tổ hợp trên nền graphene được quan tâm nghiên cứu tại nhiều cơ sở như Đại học Quốc gia Hà Nội, Viện Khoa học vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội và Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh. Đặc biệt các nghiên cứu liên quan đến sử dụng vật liệu nền graphene làm chất hấp phụ xử lý các ô nhiễm thuốc nhuộm như xanh methylene, ion kim loại như Cr, As gần đây được quan tâm rất nhiều với các kết quả công bố trên các tạp chí uy tín. Nói chung, các nhóm nghiên cứu thường sử dụng hai phương pháp chính là lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) hoặc tạo graphene từ phản ứng khử GO thu được từ graphite oxit được chế tạo theo con đường oxi hóa hóa học Brodie (1859), Hummers và Offeman (1958). Tuy nhiên, phương pháp CVD yêu cầu kỹ thuật cao, trang thiết bị đắt tiền và đòi hỏi khắc khe về điều kiện làm việc trong khi sản lượng thu được thấp nên chỉ phù hợp cho các nghiên cứu hoặc ứng dụng chuyên sâu, ví dụ như chế tạo thiết bị điện tử. Các phương pháp chế tạo theo con đường oxi hóa hóa học thường sử dụng các dung môi có tính oxi hóa mạnh, độc hại. Lượng dung môi dư thừa cần xử lý sau chế tạo tỉ lệ thuận với sản lượng thu được do đó gây tốn kém hoặc gây ô nhiễm thứ cấp. Ngoài ra, quy mô nghiên cứu sử dụng của các cách tiếp cận trên vẫn thuộc phạm vi thí nghiệm, phù hợp cho các phản ứng thăm dò thử nghiệm hiệu ứng nên rất khó triển khai cho các ứng dụng thực

tế, đặc biệt các yêu cầu về xử lý môi trường với yêu cầu quá trình chế tạo phải thân thiện môi trường, khối lượng lớn, giá thành hợp lý. Do đó, rất cấp thiết nghiên cứu tìm ra cách thức chế tạo graphene giải quyết được các thử thách trên.

Xuất phát từ việc giải quyết các vấn đề trên kết hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm và các yêu cầu về nghiên cứu tôi lựa chọn luận án với đề tài “**Nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường**” để thực hiện.

Mục tiêu của luận án: Nghiên cứu phát triển kỹ thuật điện hoá hoà tan điện cực dương truyền thống để chế tạo được một bước vật liệu graphene đa lớp với khả năng tự động hoá cao, thân thiện môi trường. Vật liệu tạo ra có khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý được thuốc nhuộm MB và kim loại As trong môi trường nước.

Để hiện thực hóa được mục tiêu trên, các công việc nghiên cứu cụ thể sau đã được triển khai :

- Chế tạo một bước vật liệu graphene đa lớp giàu nhóm chức oxi trên bề mặt từ graphite với quy mô gram.
- Khảo sát hình thái học và cấu trúc của vật liệu thu được.
- Giải thích cơ chế tạo ra vật liệu và thiết lập được quy trình tối ưu để chế tạo mẫu, phù hợp với nhu cầu vật liệu làm chất hấp phụ xanh methylen và asen trong nước.
- Tiến hành các thí nghiệm hấp phụ theo mẻ để thử nghiệm khả năng hấp phụ của các vật liệu graphene chế tạo được và nghiên cứu cơ chế hấp phụ xanh methylen và asen trong nước.

Đối tượng nghiên cứu: Vật liệu graphene, phẩm nhuộm xanh methylen, asen trong môi trường nước tại phòng thí nghiệm.

Phương pháp nghiên cứu: Kết quả của luận án được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm. Vật liệu graphene được chế tạo một bước bằng phương pháp điện hóa. Cấu trúc, hình thái được phân tích đánh giá trên cơ sở các phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hiển vi lực nguyên tử (AFM), phổ quang điện tử tia X (XPS), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ raman. Từ kết quả thực nghiệm hấp phụ thu được, tính toán hiệu suất hấp phụ, dung lượng hấp phụ cực đại, giải thích cơ chế hấp phụ, chỉ ra được mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và động học hấp phụ phù hợp từ đó điều chỉnh các đặc tính của vật liệu graphene để cải thiện khả năng hấp phụ.

Bố cục luận án: Luận án được chia làm bốn chương

Chương 1. Tổng quan

Chương 2. Các phương pháp thực nghiệm

Chương 3. Kết quả nghiên cứu chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa

Chương 4. Thử nghiệm khả năng hấp phụ của vật liệu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

Ý nghĩa khoa học

- Làm chủ được công nghệ điện hóa chế tạo graphene quy mô gam ở điều kiện thường.
- Thành phần của vật liệu graphene (nhóm chức năng chứa oxi) có thể thay đổi được để phù hợp với định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.

Ý nghĩa thực tiễn

- Vật liệu graphene được chế tạo, một bước, sử dụng chất điện ly trung hòa thân thiện môi trường, ở điều kiện thường với hệ thiết bị tự lắp đặt ngay tại phòng thí nghiệm.

- Sản lượng ở quy mô gam/giờ và thành phần cấu trúc chứa nhiều oxi của vật liệu graphene phù hợp với định hướng ứng dụng hấp phụ các chất trong môi trường nước.
- Kết quả thử nghiệm ứng dụng làm vật liệu hấp phụ chỉ ra vật liệu MGSs và O-MGSs có khả năng hấp phụ tốt.

Một số kết quả mới đạt được của luận án:

- Bằng phương pháp điện hoá một bước với khả năng tự động hóa cao đã chế tạo thành công và giải thích rõ cơ chế bóc tách vật liệu graphene đa lớp từ các thanh graphite. Vật liệu graphene thu được có độ dày khoảng 3,5 nm - 4 nm giàu các nhóm chức chứa oxi (C-OH, C-O, C=O) trên bề mặt.
- Đã xây dựng được hệ điện hóa nhiều điện cực cho khả năng chế tạo vật liệu graphene ở quy mô g/h. Lượng vật liệu graphene thu được sau mỗi phản ứng 60 phút đạt khoảng 10 g.
- Đã ứng dụng vật liệu graphene để khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylen (MB) và asen trong nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu graphene chế tạo được có dung lượng hấp phụ cực đại với MB đạt 476,19 mg/g và Asen đạt 93,45 mg/g.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

Chương 1 gồm 37 trang trình bày tổng quan về vật liệu graphene và các phương pháp chế tạo, đặc biệt là chi tiết về phương pháp điện hóa chế tạo vật liệu graphene, các kỹ thuật điện hóa và những yếu tố ảnh hưởng đến hình thái và cấu trúc của vật liệu graphene thông qua các nghiên cứu đã được thực hiện trong nhóm và trên thế giới, các tính chất và ứng dụng của graphene trong xử lý môi trường. Các ứng dụng của vật liệu graphene trong xử lý môi trường được đề cập với 3 ứng dụng chính là làm màng lọc, vật liệu tổ hợp quang xúc tác và làm vật liệu hấp phụ. Phương pháp điện hoá với ưu thế chế tạo một bước tại điều kiện thường, đơn giản, thân thiện môi trường, có khả năng tự động hoá để mở rộng sản xuất đáp ứng được yêu cầu của ứng dụng hấp phụ nên đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Những phân tích trong chương này là cơ sở để chúng tôi nghiên cứu phát triển cái tiến phương pháp điện hoá truyền thống để chế tạo một bước graphene ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý môi trường.

CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Chương 2 được trình bày trong 12 trang với các nội dung chính sau:

- 2.1. Hoá chất và thiết bị thí nghiệm
- 2.2. Quy trình thí nghiệm chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa.
- 2.3 Các phép đo đặc trưng của vật liệu: phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), hiển vi lực nguyên tử (AFM), phổ quang điện tử tia X (XPS), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ raman.
- 2.4 Quy trình xác định điểm đẳng điện của vật liệu.
- 2.5 Thử nghiệm ứng dụng làm vật liệu hấp phụ: thuốc nhuộm xanh methylene và asen trong môi trường nước sử dụng phương pháp hấp phụ tĩnh, nồng độ của xanh methylene và asen được xác định bằng cách sử dụng máy quang phổ UV-vis và quang phổ hấp thụ nguyên tử.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Chương này chúng tôi trình bày các kết quả: (i) nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene (GSs) bằng phương pháp điện hóa trên hệ hai điện cực, các yếu tố tác động đến sản lượng, cấu trúc của vật liệu graphene; (ii) nghiên cứu hệ điện hóa nhiều điện cực để mở rộng quy mô chế tạo vật liệu graphene đồng thời chức năng hóa vật liệu

graphene (O-MGSs) để tăng cường khả năng hấp phụ của vật liệu.

3.1 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt

3.1.1 Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới tính chất của graphene

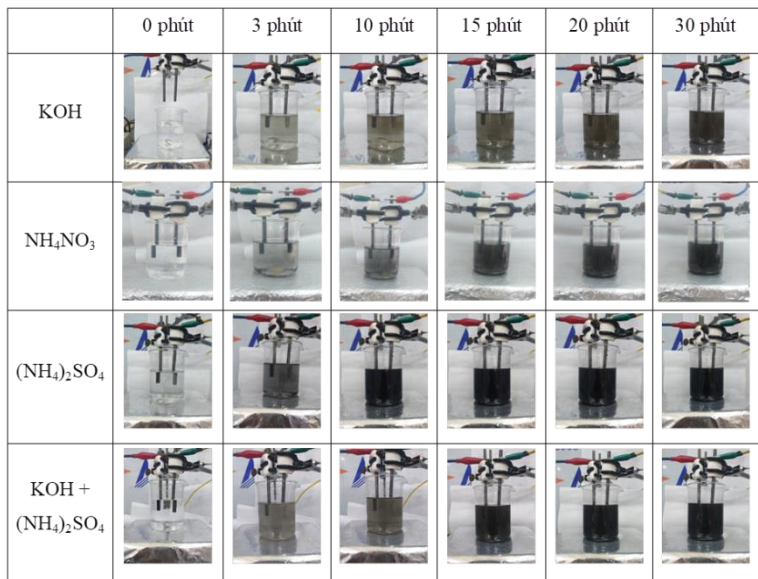
Như đã đề cập và phân tích trong phần tổng quan, đặc tính của vật liệu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện thực nghiệm như: điện cực làm việc, nồng độ chất điện ly, hiệu điện thế phân cực, chất lượng điện cực, nhiệt độ quá trình điện phân, thời gian chế tạo.... Do đó, nghiên cứu tìm ra thông số đầu vào thí nghiệm tối ưu để thu được graphene có hình thái và cấu trúc như mong muốn phù hợp với định hướng ứng dụng là cần thiết. Kết hợp phân tích tài liệu và quá trình thực nghiệm chúng tôi nhận thấy chất điện ly và hiệu điện thế phân cực ảnh hưởng rất lớn tới năng suất và cấu trúc vật liệu thu được. Đặc biệt, graphene với đặc tính có nhiều nhóm chức chứa oxi tạo thuận lợi cho quá trình hấp phụ được hướng tới. Do đó, trong phần này chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu graphene với các chất điện ly khác nhau và tìm ra hiệu điện thế phân cực thích hợp cho mỗi thí nghiệm để điều khiển hình thái, cấu trúc vật liệu graphene phục vụ định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường.

3.1.1.1 Chất điện ly

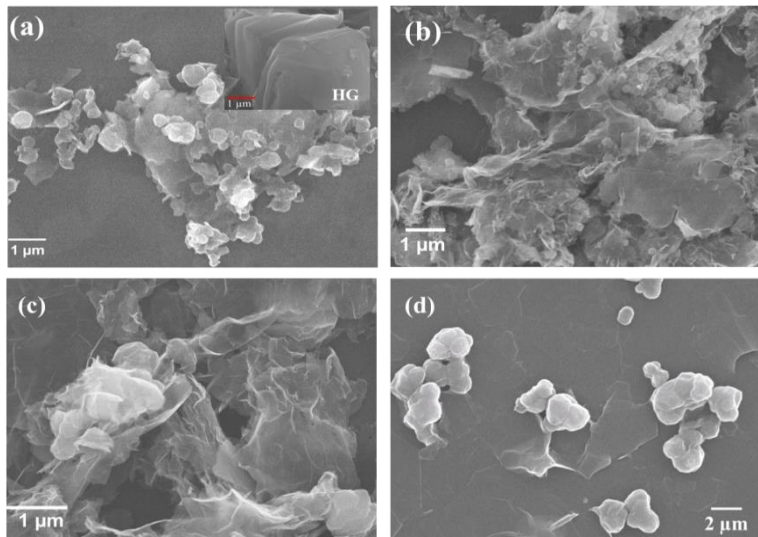
Các thí nghiệm chế tạo vật liệu graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt với chất điện ly khác nhau được chúng tôi tiến hành ở hiệu điện thế +15 V, thời gian điện phân 30 phút và các kết quả được trình bày trong Bảng 3.1. Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng hiệu suất chế tạo vật liệu graphene

Bảng 3.1 Kết quả khảo sát hiệu quả chế tạo vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa sử dụng chất điện ly khác nhau.

Chất điện ly	Ký hiệu mẫu	Hiệu điện thế phân cực (V)	Thời gian (phút)	Khối lượng vật liệu thu được (g)
NH_4NO_3	GSs-n	+ 15	30	0,12
KOH	GSs-k	+ 15	30	0,07
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	GSs-s	+ 15	30	0,62
$\text{KOH}+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	GSs-ks	+ 15	30	0,51



Hình 3.1 Ảnh chụp quá trình điện hóa chế tạo graphene với các chất điện ly khác nhau.



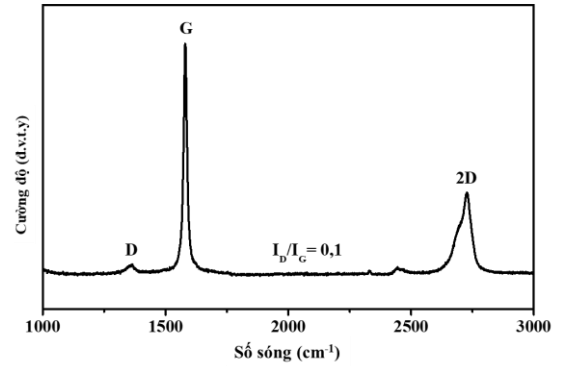
Hình 3.2 Ảnh SEM của vật liệu graphene sử dụng các loại dung dịch điện ly khác nhau (a) KOH, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$, (d) NH_4NO_3 , HG (Hình nhỏ) là vật liệu graphite.

phụ thuộc rất nhiều vào loại dung dịch điện ly sử dụng cho hệ điện hóa thể hiện trong Bảng 3.1, trong đó dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ là chất điện ly cho hiệu suất chế tạo vật liệu graphene cao nhất tính theo khối lượng vật liệu thu được.

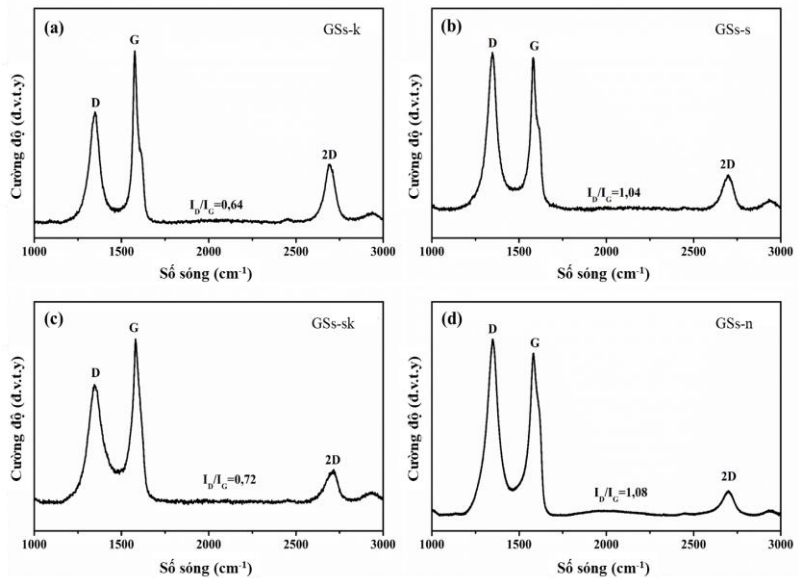
Sự khác nhau về hình thái học bề mặt của vật liệu graphene chế tạo bằng kỹ thuật điện hóa sử dụng các chất điện ly khác nhau được thể hiện qua ảnh SEM (Hình 3.2). Có thể thấy, vật liệu graphite ban đầu (hình nhỏ trong hình 3.2a) có dạng khối dày với các lớp xếp chồng lên nhau đã chuyển sang dạng lớp mỏng ở cả 4 vật liệu thu được khi sử dụng 4 chất điện ly. Trong đó, vật liệu thu được sử dụng hỗn hợp chất điện ly $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và KOH thể hiện đặc tính lớp mỏng rõ ràng hơn so với sử dụng các chất điện ly còn lại.

Phổ Raman là công cụ hiệu quả để đánh giá nhanh và chính xác về đặc trưng của graphene. Thông thường, phổ Raman của graphene có ba đỉnh đặc trưng, lần lượt là đỉnh G được quan sát ở 1582 cm^{-1} xuất hiện cả graphene và graphite được đặc trưng cho dao động của nguyên tử các bon lai hoá sp^2 trong lưới lục giác 2 chiều của graphene; đỉnh thứ hai là đỉnh D xuất hiện xung quanh vị

trí 1350 cm^{-1} đặc trưng cho khuyết tật mạng và lai hóa sp^3 có trong vật liệu graphene. Đỉnh D thường rất yếu đối với graphite và graphene chất lượng cao chứa ít khuyết tật và nhóm chức chứa oxi. Nếu dải D là đáng kể, nó chỉ ra rằng vật liệu có rất nhiều khuyết tật mạng tinh thể hoặc chứa nhiều dị thể. Tỷ số cường độ đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) cho ta biết mức độ khuyết tật hay những bất trật tự trong cấu trúc của graphene; thứ ba là đỉnh 2D quan sát được ở 2700 cm^{-1} là kết quả của một quá trình dao động hai mạng phonon. Đỉnh 2D có dạng đối xứng đối với graphene và có dạng bất đối xứng với graphite tại vị trí xuất hiện lệch về phía bước sóng lớn hơn 2700 cm^{-1} [140]. Do đó, các mẫu GSs-n, GSs-sk và GSs-n và GSs-k được khảo sát phổ Raman để thu được nhanh thông tin ảnh hưởng của chất điện ly lên mẫu kết hợp với SEM để thu được điều kiện tối ưu. Như chỉ ra trong kết quả phổ Raman (Hình 3.4), các mẫu thu được đều có đỉnh 2D dạng đối xứng đặc trưng của vật liệu lớp mỏng khác với đỉnh 2D có dạng bất đối xứng trên phổ Raman của vật liệu graphite (Hình 3.3). Ngoài ra, tỷ số cường độ đỉnh D và cường độ đỉnh G (I_D/I_G) của các mẫu vật liệu graphene thu được có giá trị lần lượt là 0,64, 1,04, 0,72 và 1,08 tương ứng với các chất điện ly KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 . Tỷ số I_D/I_G này có giá trị khác nhau cho biết mức độ sai hỏng cấu trúc mạng của vật liệu là khác nhau khi sử dụng các chất điện ly khác nhau.



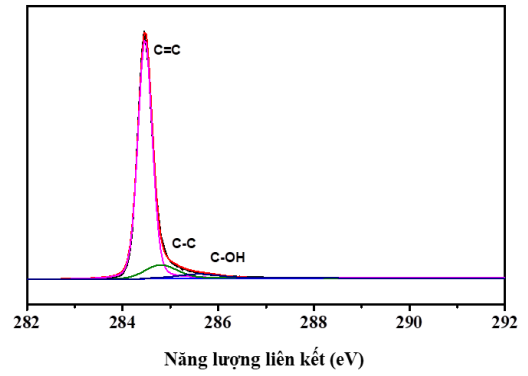
Hình 3.3. Phổ Raman của graphite.



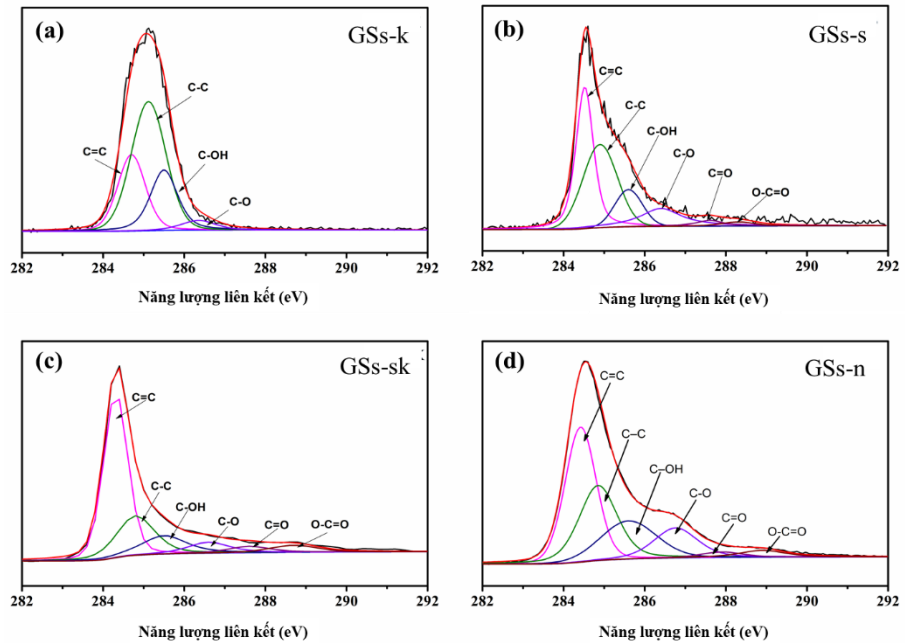
Hình 3.4. Phổ Raman của graphene chế tạo bằng các dung dịch điện ly

(a) KOH, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) NH_4NO_3 .

Thành phần của các mẫu graphite và GSs-s, GSs-sk và GSs-n và GSs-k được làm sáng tỏ bằng phép đo phân tích phổ XPS kết quả thể hiện như trên hình 3.5 và 3.6. Có thể thấy rõ, thành phần của graphite chất lượng cao có hàm lượng oxy thấp (sự xuất hiện của oxy trong graphite có thể là do quá trình chuẩn bị mẫu) trong khi các vật liệu graphene xuất hiện nhiều oxy hơn. Cụ thể ở các mẫu GSs-s, GSs-sk và GSs-n có sự xuất hiện các đỉnh phổ tại các vị trí có năng lượng lần lượt là 284,5, 284,8, 285,4, 286,5, 287,6 và 288,8 eV tương ứng với các liên kết của nguyên tử cacbon với cacbon và với oxy là C=C, C-C, C-OH, C-O, C=O, C(O)OH [141]. Mẫu vật liệu graphene còn lại sử dụng chất điện ly là KOH là GSs-k không xuất hiện các đỉnh phổ tương ứng với nhóm chức năng C=O và C(O)OH, có thể là do các phản ứng oxy hóa trên điện cực dương bị ức chế trong môi trường dung dịch chất điện ly chỉ chứa KOH. Kết quả này kết hợp với kết quả từ phép đo Raman đã phân tích trên chúng tôi cho rằng nguyên nhân sinh ra những khuyết tật trong cấu trúc mạng của vật liệu graphene là do các nhóm chức chứa oxy đã được đính lên mẫu



Hình 3.5. Phổ XPS của graphite.



Hình 3.6. Phổ XPS C1s của vật liệu graphene chế tạo bằng dung dịch điện ly (a) KOH, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) NH_4NO_3 .

vật liệu graphene. Mức độ oxy hóa khác nhau của các dung dịch chất điện ly sử dụng cho hệ điện hóa là nguyên nhân dẫn đến sự oxy hóa điện cực khác nhau. Sự oxy hóa khác nhau này dẫn đến những sai hỏng mạng, mức độ điền thêm các nhóm chức năng chứa oxy là khác nhau làm cho tỉ số I_D/I_G khác nhau.

Như vậy, thông qua kết quả của nghiên cứu này chúng tôi thấy rằng chất điện ly ảnh hưởng rất lớn tới đặc tính vật liệu graphene thu được sau quá trình điện hóa. Cụ thể, chất điện ly chứa KOH cho mức độ khuyết tật thấp và sản lượng thấp không đáng kể; dung dịch chứa NH_4NO_3 cho mức độ khuyết tật và hàm lượng oxy trong mẫu cao nhất do có tính oxy hóa mạnh nhất. Dung dịch chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ đạt hiệu quả về sản lượng vật liệu graphene bóc tách từ điện cực là tốt nhất và có khả năng đáp ứng tốt cho chế tạo vật liệu với khối lượng lớn mà đề tài của chúng tôi hướng tới. Tuy nhiên, sự bóc nhanh vật liệu từ điện cực trong dung dịch điện phân chỉ chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hoặc NH_4NO_3 đều dẫn đến bóc ra cả những mảnh graphite dày làm giảm tính đồng đều của vật liệu và giảm hiệu quả của vật liệu nếu ứng dụng làm chất hấp phụ. Do đó, để dung hoà các yếu tố, hỗn hợp của chúng là sự lựa chọn hợp lý cho mục đích ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.

Ảnh hưởng của nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong dung dịch chất điện ly tới cấu trúc và sản lượng vật liệu cũng được nghiên cứu. Dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được sử dụng ở các nồng độ từ 1 đến 10 % như trong Bảng 3.2 và được đánh giá nhanh qua phổ Raman (Hình 3.7).

Có thể thấy rằng nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tăng lên thì cường độ đỉnh D và tỉ số cường độ I_D/I_G tăng. Tuy nhiên, sự tăng này không tuyến tính (như Hình 3.8), khi nồng độ tăng cao lên tỷ số I_D/I_G giảm. Chúng tôi cho rằng

khi nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tăng lên cao hàm lượng nước trong dung dịch giảm đi, sự tiếp cận của các nhóm hydroxyl với điện cực dương bị cản trở do đó làm giảm sự oxi hóa điện cực dẫn đến tỷ số I_D/I_G của vật liệu giảm. Do đó, chúng tôi cho rằng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong dung dịch có nồng độ 5 % là phù hợp cho chế tạo graphene bằng điện hóa.

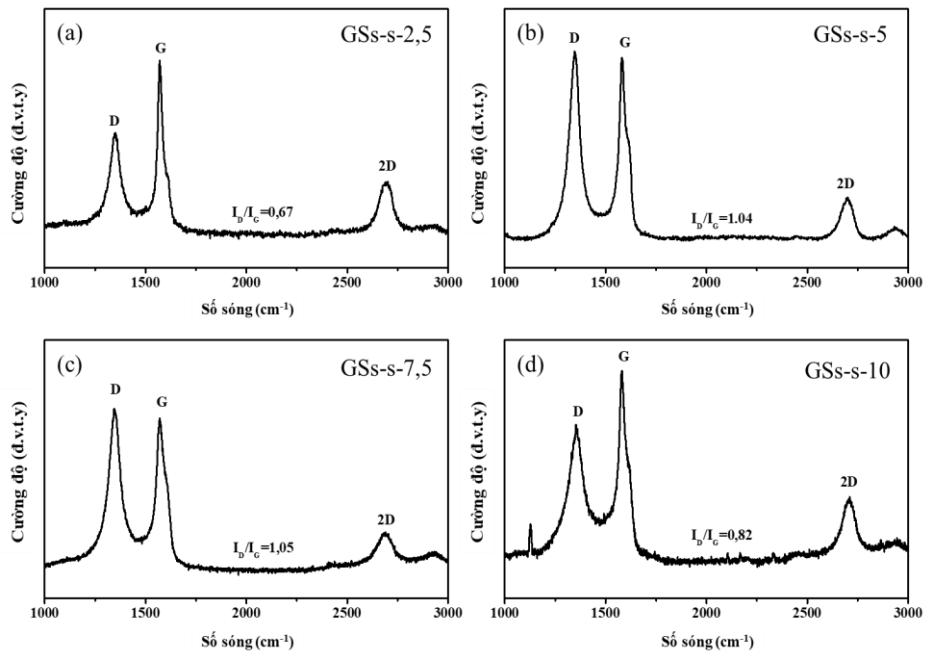
3.1.1.2 Hiệu điện thế

Ngoài chất điện ly, hiệu điện thế phân cực cũng ảnh hưởng đến khối lượng vật liệu chế tạo được và thành phần cấu trúc của chúng. Do đó, nghiên

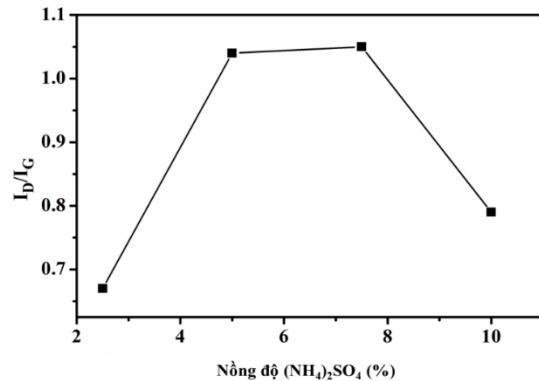
cứ ảnh hưởng của hiệu điện thế đến hiệu quả và sự hình thành nhóm chức chứa oxi trong vật liệu graphene cho phép điều chỉnh được điều kiện chế tạo để thu được vật liệu mong muốn. Bảng 3.3 là kết quả khảo sát sự phụ thuộc của khối lượng vật liệu thu được vào hiệu điện thế trên hai cực. Thí nghiệm này, luận án tiến hành với hiệu điện thế thay đổi từ 1 V đến 20 V, dung dịch điện ly $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 %, thời gian chế tạo 30 phút.

Bảng 3.2 Khối lượng vật liệu thu được phụ

Nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	Hiệu điện thế phân cực (V)	Ký hiệu mẫu	Khối lượng vật liệu thu được (g)
1,0	15	GSs-s-1	-
2,5	15	GSs-s-2,5	0,16
5,0	15	GSs-s-5,0	0,62
7,5	15	GSs-s-7,5	0,68
10	15	GSs-s-10	0,71



Hình 3.7. Phổ Raman của vật liệu graphene chế tạo bằng dung dịch điện $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ở nồng độ (a) 2,5 %, (b) 5%, (c) 7,5 %, (d) 10 %.



Hình 3.8. Tỷ số cường độ đỉnh D và đỉnh G trong phổ Raman vật liệu graphene vào nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

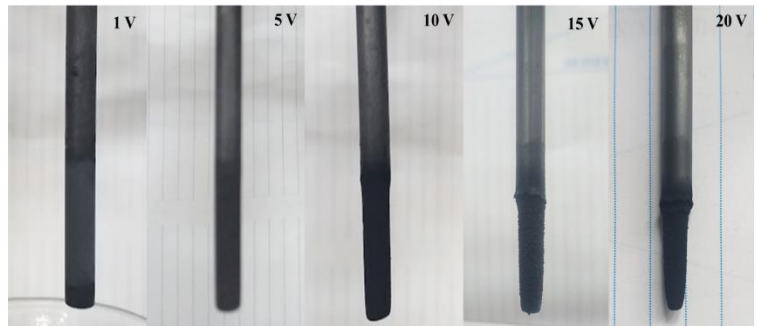
Khối lượng vật liệu graphene thu được tăng một cách rõ rệt theo sự tăng của hiệu điện thế với cùng một điều kiện về thời gian chế tạo, nồng độ chất điện ly và khoảng cách giữa hai điện cực. Cụ thể, tại hiệu điện thế thấp (1V, 5V) hiệu quả bóc tách không đáng kể, lượng vật liệu tạo ra rất ít. Có thể là do ở giá trị hiệu điện thế này, mật độ dòng điện nhỏ không đủ để thúc đẩy các phản ứng điện hóa sinh khí giữa các lớp trong cấu trúc của điện cực nên không gây được áp lực đủ lớn giúp bóc tách các lớp từ graphite ra thành vật liệu graphene. Ngược lại, ở hiệu điện thế cao hơn dòng điện lớn hơn thúc đẩy mạnh mẽ quá trình diễn ra và đồng thời thúc đẩy mạnh mẽ các phản ứng điện hóa sinh khí giữa các lớp của điện cực, các khí này tác động lực mạnh đủ để bóc vật liệu ra khỏi điện cực làm cho sản lượng tổng thể thu được lớn hơn. Tuy nhiên, ở hiệu điện thế cao hơn quá trình bóc vật liệu diễn ra nhanh hơn, vật liệu thu được không chỉ là graphene mà còn có cả các tấm graphite dày điều này đã được chỉ ra ở tài liệu

[44]. Ngoài ra, chúng tôi thấy rằng mức độ khuyết tật của vật liệu cũng bị ảnh hưởng thể hiện qua tỉ số I_D/I_G trong phổ Raman của các vật liệu thu được tăng lên theo chiều tăng của hiệu điện thế, cụ thể tỉ số I_D/I_G của các vật liệu GSs-5V, GSs-10V, GSs-15V, GSs-20V lần lượt là 0,67, 1,04, 1,08 và 1,29 như Hình 3.10.

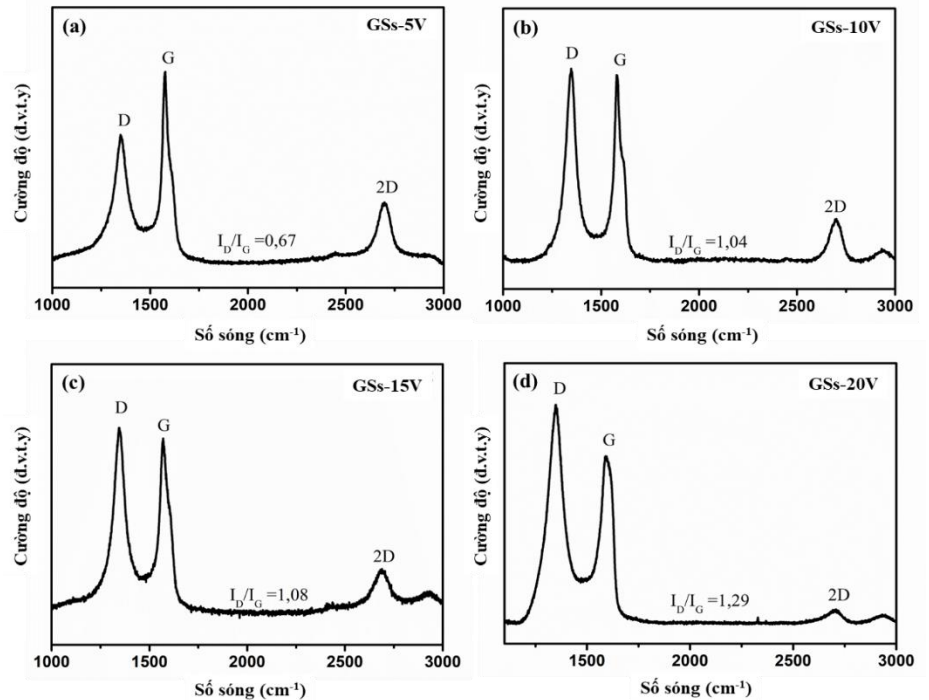
Phép đo XPS được thực hiện để chỉ ra thành phần của vật liệu (Hình 3.11). Kết quả cho thấy, khi hiệu điện thế giữa hai điện cực tăng lên đỉnh C1s của phổ XPS của các mẫu mở rộng hơn về phía năng lượng liên kết cao. Các phân tích với phổ C1s của các mẫu chỉ ra sự

Bảng 3.3 Sự phụ thuộc của khối lượng vật liệu graphene thu được vào hiệu điện thế phân cực.

Tên mẫu	Hiệu điện thế phân cực (V)	Thời gian (phút)	Khối lượng vật liệu thu được (g)
GSs-1V	1	30	Không đáng kể
GSs-5V	5	30	0,08
GSs-10V	10	30	0,48
GSs-15V	15	30	0,62
GSs-20V	20	30	0,76



Hình 3.9. Ảnh chụp điện cực dương sau 30 phút điện hóa chế tạo graphene ở các hiệu điện thế khác nhau.



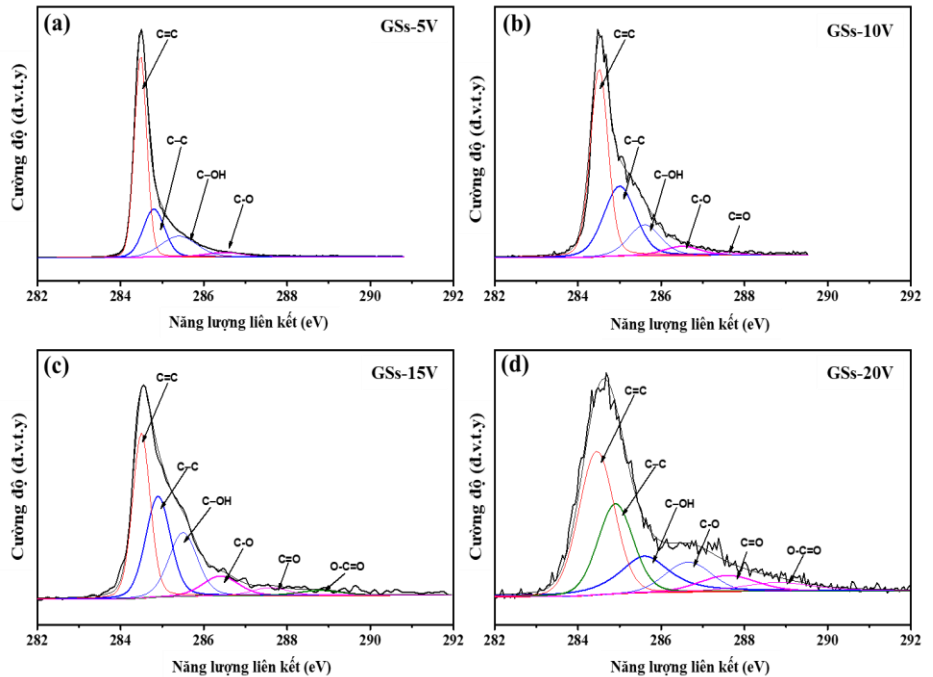
Hình 3.10. Phổ Raman của graphene ở các hiệu điện thế (a) 5V, (b) 10V, (c) 15V, (d) 20V.

xuất hiện các liên kết giữa nguyên tử cacbon với cacbon và với oxi là C=C, C-C, C-OH, C-O, C=O và C(O)O. Các kết quả phân tích phổ XPS này giúp ta khẳng định nguyên nhân tỉ số I_D/I_G tăng lên ở các kết quả của phép đo Raman (Hình 3.10) là do đã có một lượng oxi dính lên vật liệu làm sai hỏng cấu trúc trong vật liệu graphen. Với kết quả này chúng tôi tin rằng khi hiệu điện thế phân cực tăng, năng lượng điện trường giữa hai điện cực tăng, không những làm cho các ion trong dung dịch điện cực mạnh mẽ hơn mà còn thúc đẩy quá trình oxi hóa tại các điện cực dẫn đến tăng cả sản lượng và mức độ oxi hóa vật liệu. Từ kết quả này kết hợp với kết quả từ phép đo Raman cho thấy hiệu điện thế là yếu tố quan trọng khi bóc tách điện hoá liên quan đến quá trình oxi hóa vật liệu. Từ những kết quả thực nghiệm này chúng tôi nhận thấy điện hóa ở 10 V là phù hợp.

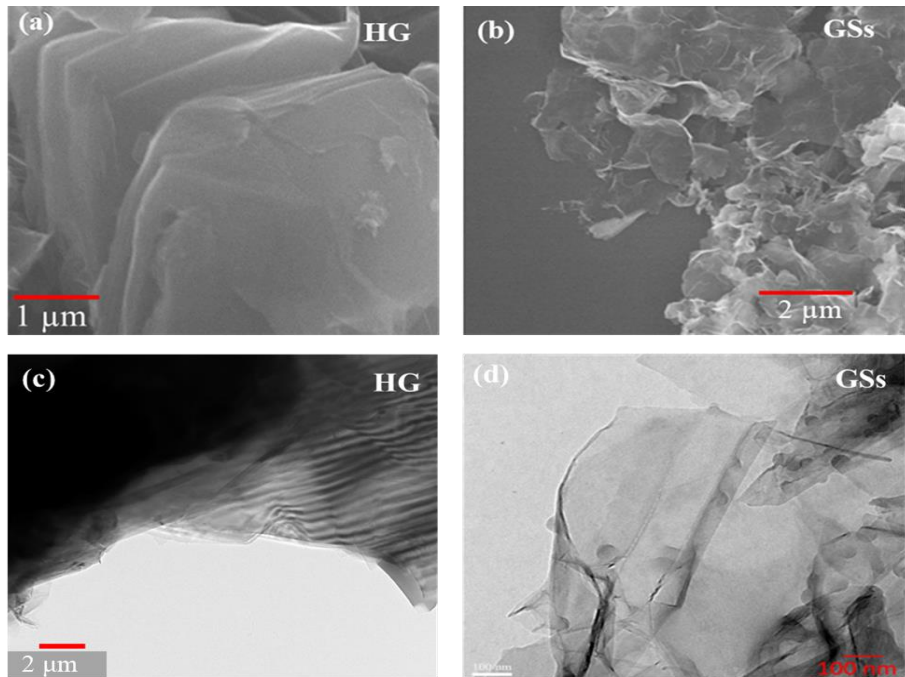
3.1.2 Đặc điểm vật liệu graphene GSs

Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của chất điện ly và hiệu điện thế đến hiệu suất chế tạo và cấu trúc của vật liệu graphene chúng tôi thấy rằng chế

tạo vật liệu graphene GSs ở hiệu điện thế khoảng 10V và sử dụng chất điện ly chứa $(NH_4)_2SO_4$ và KOH là phù hợp cho mục đích ứng dụng làm vật liệu hấp phụ. Do đó, chúng tôi đánh giá cụ thể hơn về hình thái cấu trúc và thành phần cấu tạo của mẫu GSs ở điều kiện này. Hình 3.12 là ảnh SEM và TEM của vật liệu graphite đầu vào (HG) và vật liệu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa (GSs). Có thể thấy, HG có dạng khối gồm nhiều



Hình 3.11. Phổ XPS của graphene ở các hiệu điện thế (a) 5V, (b) 10V, (c) 15V, (d) 20V.

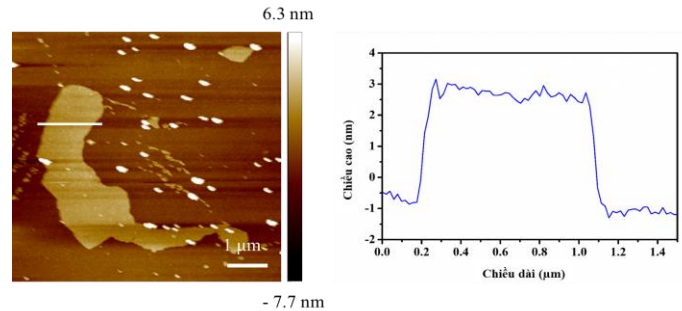


Hình 3.12 Ảnh SEM (a) của graphite (HG) và (b) của GSs; ảnh TEM (c) của HG và (d) của GSs

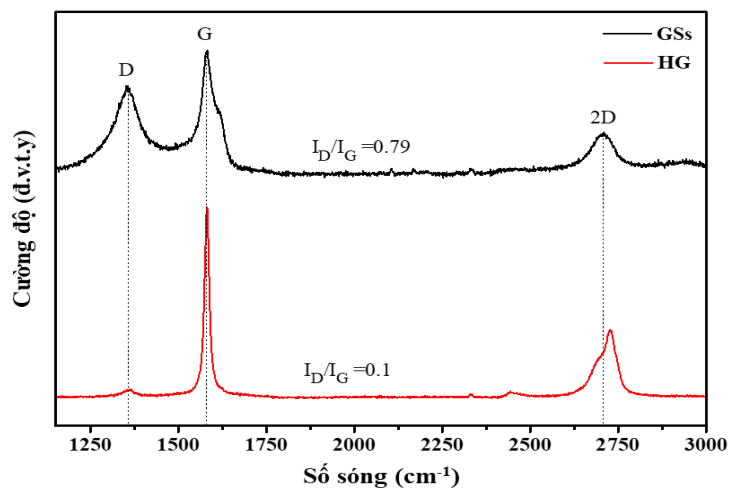
lớp, kích thước cỡ micromet, GSs thể hiện hình thái dạng lớp mỏng rõ ràng với các nếp nhăn, gấp khúc xếp chồng lên nhau hoặc cuộn lại như trên Hình 3.12 b và d, kết quả này tương tự như kết quả trong nghiên cứu trước đây của nhóm chúng tôi [38]. Độ dày của vật liệu GSs là 3,5 nm được xác định được từ phép đo AFM (Hình 3.13) tương ứng với khoảng vài lớp graphene (từ 5 đến 7 lớp graphene). Kết quả đo Raman của cả GSs và HG đều xuất hiện 3 đỉnh đặc trưng là đỉnh D ở $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, G ở $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ và đỉnh 2D ở $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (Hình 3.14). Sự khác nhau về hình dạng đỉnh 2D đối xứng ở GSs và dạng bất đối xứng ở HG xác nhận GSs có dạng lớp mỏng [140]. Như tính toán và chỉ ra trên hình 3.14 tỉ số I_D/I_G của GSs là 0,79 và của HG là 0,1 thể hiện rằng cấu trúc của vật liệu GSs bị sai hỏng nhiều hơn so với vật liệu graphite chất lượng cao HG.

Sự thay đổi cấu trúc từ dạng khối sang lớp mỏng của vật liệu được kiểm tra thêm thông qua giản đồ XRD, kết quả thể hiện trong Hình 3.15. Có thể nhận thấy vật liệu HG xuất hiện một đỉnh sắc nét ở $26,6^\circ$ ứng với mặt mạng (002), còn với GSs vẫn xuất hiện đỉnh cường độ cao ở vị trí dịch chuyển về phía 2θ nhỏ hơn so với HG tại $26,16^\circ$ và độ rộng bán đỉnh lớn hơn. Khoảng cách giữa các lớp được tính toán dựa vào công thức (2.1) và góc θ từ phổ XRD, kết quả tương ứng là 0,340 nm với GSs và 0,335 nm đối với HG, lớn hơn một chút so với khoảng cách giữa các lớp trong HG do các phản ứng oxi hóa - khử của quá trình điện hóa xảy ra trên điện cực đã chèn các nhóm chức năng chứa oxi vào giữa các lớp làm cho khoảng cách giữa chúng tăng. Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán tỉ số I_D/I_G của GSs và HG trong phổ Raman Hình 3.14.

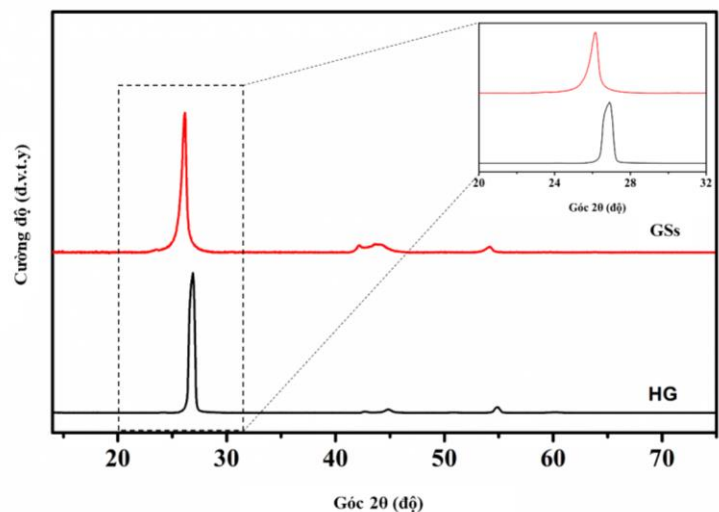
Như đã trình bày trong phần tổng quan, graphite có cấu trúc tinh thể dạng lớp, mỗi lớp là một tấm graphene, các lớp này liên kết được với nhau là do lực liên kết yếu Van-De-Waals. Bằng cách phá vỡ các liên kết Van-De-Waals giữa các lớp sẽ khiến chúng tách nhau ra thành graphene. Về bản chất, dòng điện thúc đẩy



Hình 3.13 Ảnh AFM của vật liệu graphene GSs



Hình 3.14 Phổ Raman của GSs và HG.



Hình 3.15 Giản đồ XRD của GSs và HG.

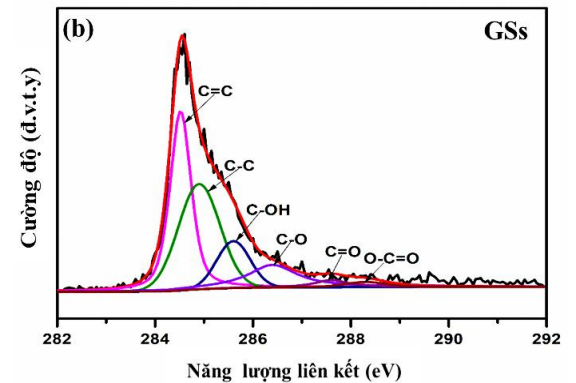
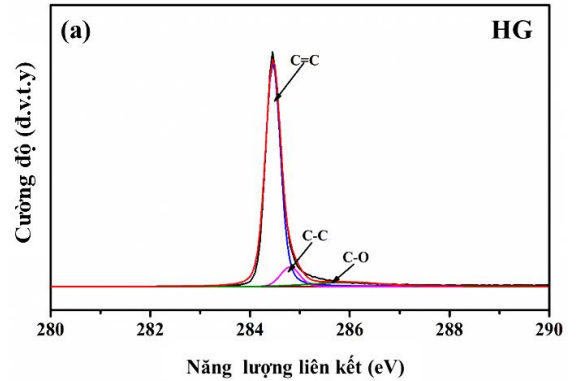
quá trình điện kẽ các ion có trong chất điện ly vào khoảng không gian giữa các lớp trong cấu trúc graphite, đồng thời thúc đẩy các phản ứng phân hủy các chất điện kẽ này sinh khí, dần dần tạo các bóng khí lớn giữa các lớp gây ra một áp suất lớn đẩy các lớp ra xa nhau khiến lực Van De Waals giữa các lớp trở nên yếu dần cuối cùng tách nhau ra thành graphene. Trong quá trình này tác nhân điện hóa cũng gây ra sự oxi hóa làm cho các liên kết $C=C/sp^2$ trong mạng tinh thể bị suy thoái và trở thành các liên kết $C-C/sp^3$ hoặc phản ứng tạo ra các các nhóm chức khác nhau như $C-O$, $C-OH$, $C=O$, ... trong vật liệu chế tạo được [139]. Để định lượng thông tin về thành phần, các liên kết xuất hiện trong mẫu, phép đo phổ XPS được thực hiện, kết quả thu được thể hiện trong hình 3.16. Trên phổ $C1s$ của HG (hình 3.16a) có một đỉnh chính tại 284,5 eV đại diện cho liên kết $C=C$ và hai đỉnh phụ với cường độ yếu 285,6 eV đại diện tại 284,8 eV và cho liên kết $C-C$ và liên kết của nguyên tử cacbon với nhóm chức OH^- .

Bảng 3.4 Kết quả tính toán hàm lượng những liên kết trong mẫu.

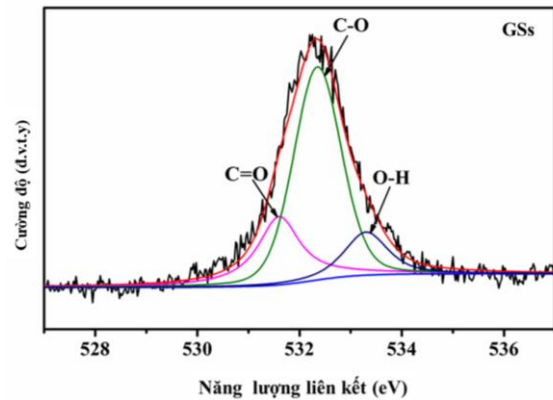
Liên kết	C=C	C-C	C-OH	C-O	C=O
Mẫu	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
HG	85,11	10,64	4,26	0	0
GSs	44,98	38,55	8,84	5,62	2,01

Hình 3.16 (b) là phổ $C1s$ của vật liệu GSs, tương tự như phổ $C1s$ của HG có sự xuất hiện của hai đỉnh chính tại 284,5 eV và 284,8 eV tương ứng với của các nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^2 và sp^3 . Ngoài ra, trên phổ này còn xuất hiện thêm 4 đỉnh tại 285,6 eV, 286,4 eV, 287,6 eV và 288,3 eV tương ứng là liên kết của nguyên tử cacbon trong các nhóm chức $C-OH$, $C-O-C$, $C=O$, $C(O)OH$ [141]. Thêm nữa, tính toán từ kết quả phân tích phổ $C1s$ thì tỉ số giữa liên kết $C=C/C-C$ của GSs và HG tương ứng là 1,07 và 7,8. Điều này xác nhận rất nhiều cấu trúc lai hóa sp^2 đã bị phá vỡ trở thành lai hóa sp^3 trong quá trình tách từ dạng khối sang dạng lớp mỏng. Các phản ứng điện hóa đã gây ra sự phá hủy này làm cho cấu trúc của GSs chứa nhiều khuyết tật mạng hoặc chứa nhiều nhóm chức chứa oxi, cụ thể các liên kết và phần trăm các liên kết được liệt kê như Bảng 3.4.

Để làm rõ hơn về các liên kết này, phổ $O 1s$ của GSs được phân tích thêm (Hình 3.17). Ba đỉnh phổ xuất hiện tại các mức năng lượng 531,6 eV, 532,3 eV và 533,3 eV tương ứng với năng lượng liên kết của các liên kết của các nhóm $C=O$, $C-O$ và $O-H$ [143]. Các kết quả này xác nhận trong mẫu GSs chứa nhiều oxi phù hợp với phổ XPS $C1s$ của GSs tại Hình 3.16.



Hình 3.16 Phổ XPS $C1s$ của HG (a), của GSs (b).



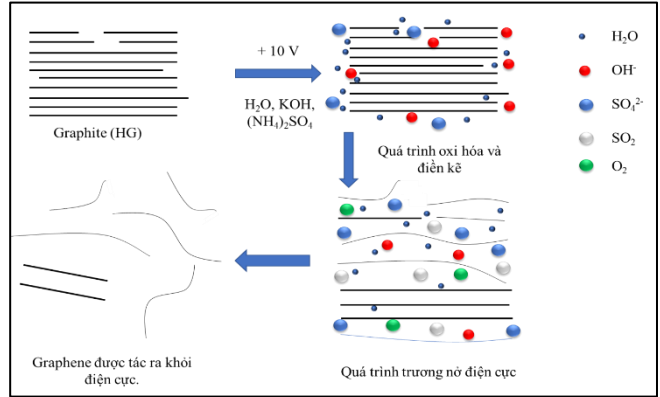
Hình 3.17 Phổ XPS $O 1s$ của GSs.

Cơ chế của sự bóc tách điện hóa graphene từ điện cực graphite (điện cực anốt) được giải thích như Hình 3.18: đầu tiên khi đặt điện áp lên các điện cực, nước sẽ bị khử ở cực âm tạo ra các ion hydroxyl (OH^-) hoạt động mạnh trong dung dịch chất điện phân. Dưới tác động của điện trường các ion OH^- này tiến về điện cực dương gây ra sự oxi hóa điện cực graphite, sự oxi hóa này ban đầu xảy ra tại các vị trí mép, các vị trí khuyết tật dẫn đến sự trương phồng điện cực graphite. Sự trương phồng này tạo điều kiện thuận lợi cho các ion trong dung dịch như OH^- , SO_4^{2-} và nước điếm kẽ vào giữa các lớp của graphite. Dưới tác động của điện trường dẫn đến sự oxi hóa OH^- và sự khử anion SO_4^{2-} và sự tự oxi hóa của nước bên trong giữa các lớp tạo ra các khí như SO_2 , O_2 [144, 145]. Các loại khí này tạo thành các bóng khí, gây áp suất lớn lên các lớp graphite và thắng lực Van De Waals từ đó tách các lớp này thành graphene [45].

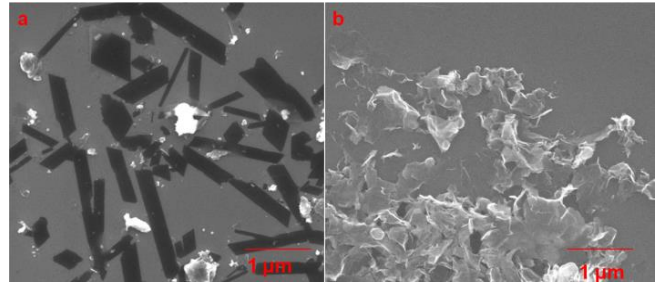
3.1.3 Graphene chế tạo trên điện cực âm và điện cực dương.

Vật liệu graphene chế tạo trên điện cực âm sử dụng kỹ thuật điện hóa plasma (trình bày tại mục 2.2.2) ký hiệu là C-GSs. Vật liệu A-GSs được chế tạo tại điện cực dương, sử dụng kỹ thuật điện hóa anodic (trình bày tại mục 2.2.1). Trong thí nghiệm này cả hai kỹ thuật đều sử dụng hai thanh điện cực graphite có độ tinh khiết cao (99,999%), có đường kính và chiều dài lần lượt là 6mm và 100mm. Dung dịch chất điện ly là hỗn hợp KOH (7,5%) và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%) được trộn theo tỉ lệ 4:1, sử dụng nguồn điện một chiều (TES 6220, 60 V/3 A, Mĩ), hiệu điện thế đặt vào hai điện cực là 60 V, cường độ dòng điện duy trì trong khoảng từ 1,4 đến 1,7 A. Nhiệt độ được giữ trong khoảng 70 - 80 °C và hỗn hợp được khuấy từ ở tốc độ 250 v/ph để quá trình phản ứng diễn ra một cách đồng đều. Thời gian phản ứng được thực hiện trong khoảng 15 phút.

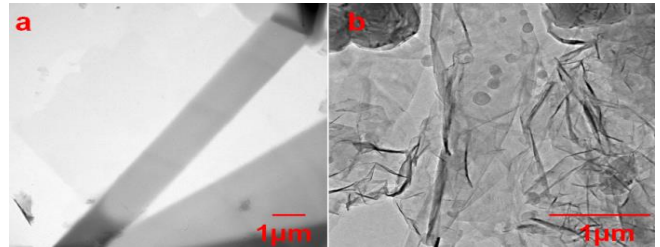
Sự phân cực không những ảnh hưởng đến cấu trúc mà còn ảnh hưởng đến hình thái học của vật liệu graphene. Trong mục này nghiên cứu của luận án hướng đến so sánh đặc tính của vật liệu chế tạo được trên điện cực dương chế độ anodic (A-GSs) và điện cực âm (C-GSs). Hình 3.19 và 3.20 lần lượt là ảnh SEM và TEM của các mẫu vật liệu A-GSs và C-GSs. Có thể nhận thấy, hình thái học của hai vật liệu thu được từ 2 chế độ phân cực khác biệt rất rõ rệt, vật liệu A-GSs (Hình 3.19 a) là các tấm mỏng, hình dạng giống dải ruy băng còn C-GSs (Hình 3.19b) là các lá mỏng bị cuộn lại hoặc gấp khúc, đặc trưng cho vật liệu lớp mỏng (Hình 3.20b). Sử dụng phương pháp hiển vi lực nguyên tử AFM (Hình 3.21) chúng tôi xác định được độ dày của A-GSs là 74 nm và độ dày của C-GSs là 4 nm. Như đã giải thích vai trò của chất điện ly trong quá trình điện hóa chế tạo graphene, kích



Hình 3.18 Sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách điện hóa



Hình 3.19 Ảnh SEM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.



Hình 3.20 Ảnh TEM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.

thước của các ion ảnh hưởng đến hiệu quả bóc tách vật liệu graphene từ điện cực graphite. Có thể thấy anion nhuSO_4^{2-} có kích thước lớn hơn các cation như OH^- sự trương nở ở điện cực dương diễn ra nhanh và mạnh hơn ở điện cực âm. Thêm vào đó, các thí nghiệm ở cả hai chế độ này được thực hiện ở hiệu điện thế cao ($\pm 40\text{-}60\text{V}$), các phản ứng oxi hóa - khử trên điện cực xảy ra mạnh mẽ và giải phóng lượng khí lớn trong thời gian ngắn gây ra sự nổ. Sự nổ này không những diễn ra trên bề mặt điện cực mà còn diễn ra bên trong khoảng không giữa các lớp do chất điện kể vào các lớp graphite cũng xảy ra các phản ứng sinh khí mạnh mẽ. Chính lực nổ của bóng khí và lực sinh ra từ sự điện kể gây trương nở là nguyên nhân tạo ra vật liệu graphene ở điện cực dương có số lớp cao hơn so với graphene tạo ra ở điện cực âm.

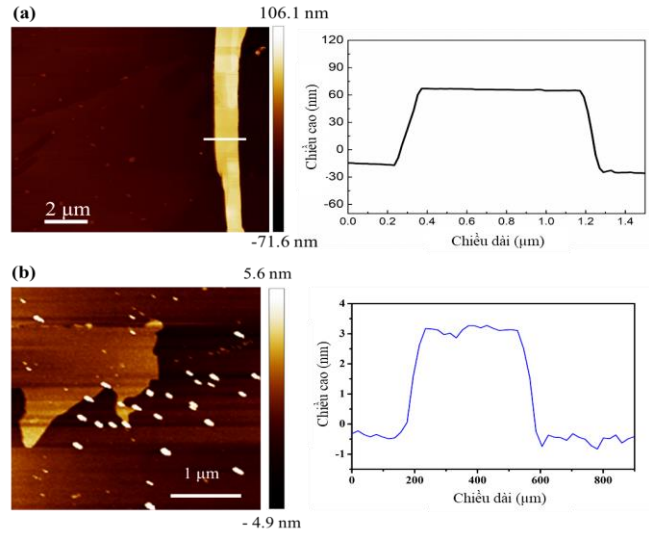
Hai chế độ phân cực có mức độ ảnh hưởng khác nhau tới sự hình thành các liên kết trong mẫu. Như chỉ ra trên Hình 3.22 và Bảng 3.5, vật liệu A-GSs có tỷ lệ phần trăm nguyên tử cacbon liên kết với các nhóm chức chứa oxi cao hơn vật liệu C-GSs. Nói cách khác, lai hóa sp^2 trong mạng tinh thể của mẫu C-GSs tạo bởi điện ly plasma ít bị suy biến để trở thành lai hóa sp^3 hơn. Để xác nhận thêm kết luận này, các phép đo phổ Raman được thực hiện để đánh giá các khuyết tật và tỷ lệ các lai hóa sp^3 trong các mẫu thông qua tỷ số I_D/I_G . Các kết quả trong Hình 3.23 và Bảng 3.6 cho thấy tỷ số I_D/I_G của C-GSs nhỏ hơn tỉ lệ I_D/I_G của A-GSs và kết quả này phù hợp với kết quả phân tích phổ XPS hình 3.22.

Bảng 3.5 So sánh hàm lượng những liên kết trong mẫu A-GSs và C-GSs.

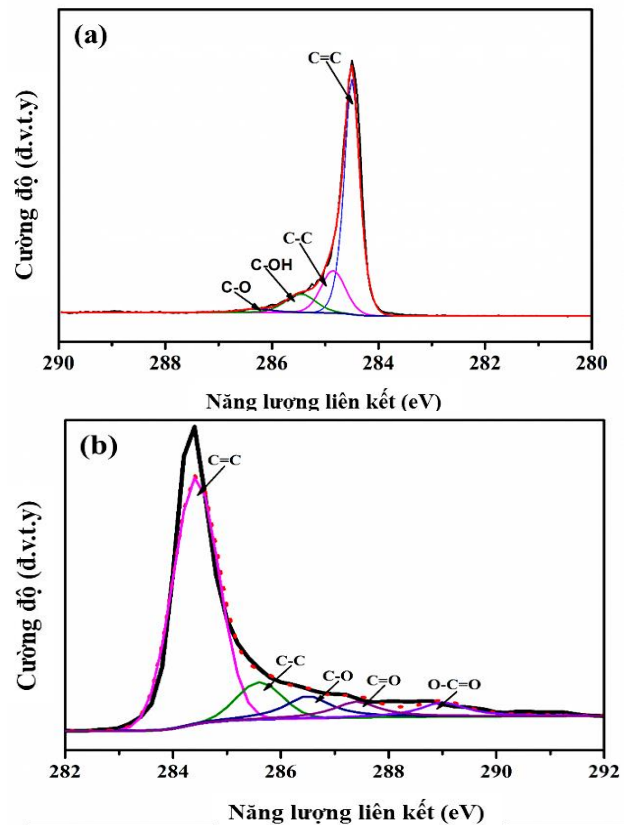
Tên mẫu	C=C (%)	C-C (%)	C-OH (%)	C-O (%)	C=O (%)
	~284,54 eV	~284,84 eV	~285,5 eV	~286,7 eV	~287,6 eV
A-GSs	68,19	10,35	9,13	5,76	6,73
C-GSs	69,2	18,7	10,1	2,0	-

Bảng 3.6 Vị trí các đỉnh D, G, 2D và tỷ số I_D/I_G .

Tên mẫu	Đỉnh D (cm^{-1})	Đỉnh G (cm^{-1})	Đỉnh 2D (cm^{-1})	I_D/I_G
A-GSs	1348	1575	2705	0,94
C-GSs	1346	1580	2700	0,31



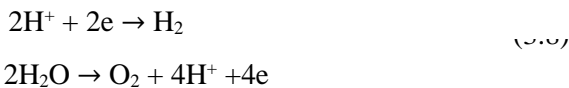
Hình 3.21 Ảnh AFM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.



Hình 3.22 Phổ XPS của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.

Kỹ thuật điện hóa chế độ anodic thúc đẩy các phản ứng hóa học trên điện cực giải phóng mãnh liệt khí oxi, bao trùm kín bề mặt điện cực. Sự giải phóng khí kết hợp với sự oxi hóa bề mặt điện cực tiếp xúc với dung dịch điện ly dẫn đến tạo ra hợp chất graphite dạng điền kẽ bởi các nhóm chức hydroxyl, cacboxyl ... đính với các nguyên tử cacbon của các liên kết C-C/C=C. Khi bị điền kẽ lực liên kết giữa các lớp trong hợp chất graphite yếu đi. Tác nhân điện hóa tiếp tục tác động làm các lớp này tách ra thành các lớp mỏng graphene. Các phản ứng oxi hóa trên điện cực dẫn đến trong mẫu A-GSs chứa nhiều oxi. Ở chế độ điện hóa plasma trên điện cực âm, các phân tử khí H₂ bị giải phóng mãnh liệt bao quanh bề mặt điện cực (Hình 3.24), lớp khí này ngăn cản oxi phản ứng với các liên kết C-C/C=C từ đó làm giảm sự oxi hóa các liên kết C-C/C=C và do đó tỷ lệ phần trăm nguyên tử cacbon liên kết với các nhóm có chứa oxi ở mẫu A-GSs cao hơn so với C-GSs.

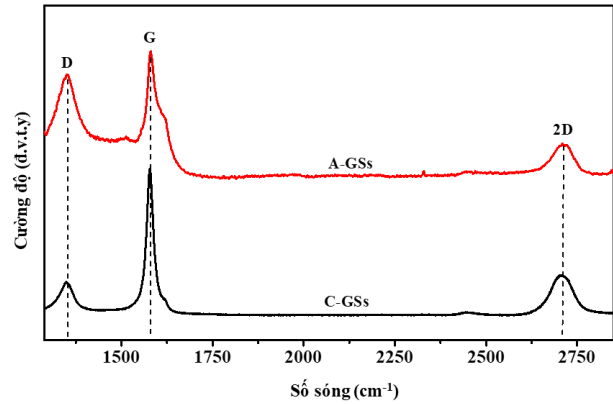
Sự khác nhau về hàm lượng nhóm chức chứa oxi giữa A-GSs và C-GSs có thể được lý giải thông như sau: hiệu điện thế làm việc cao (± 40 - ± 60V) thúc đẩy phản ứng khử trên điện cực âm giải phóng nhiều khí H₂ (phương trình 3.7) và phản ứng oxi hóa trên điện cực dương giải phóng nhiều O₂ (phương trình 3.8):



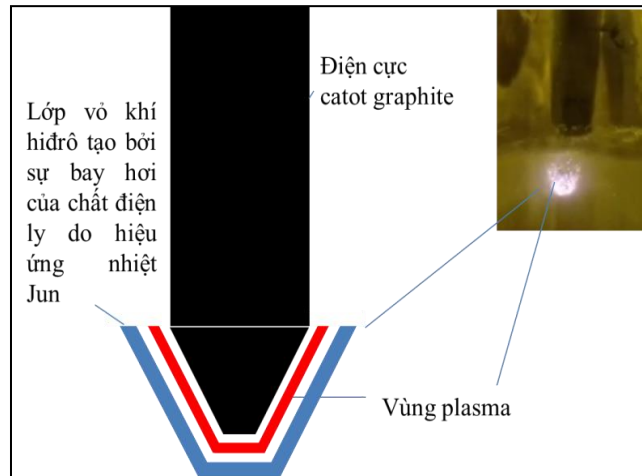
Một cách đơn giản, có thể mô hình hóa cấu tạo của vùng plasma hình thành trên điện cực âm nơi tiếp xúc giữa đầu mũi nhọn với dung dịch chất điện ly như Hình 3.25, mặc dù cấu tạo chi tiết của plasma đến nay vẫn chỉ là một nhận định chưa được giải thích một cách thấu đáo [146]. Ở điện cực dương, với chế độ anodic, quá trình điện hóa diễn ra tương tự như chế độ điện hóa trên anốt bình thường, các phản ứng oxi hóa xảy ra trên điện cực dẫn đến sự đính oxi và các nhóm chức chứa oxi lên graphene [147].

Như vậy, chế độ phân cực ảnh hưởng khác nhau tới hình thái học và cấu trúc của vật liệu graphene. Tận dụng tính chất này có thể tạo ra cách thức đơn giản điều khiển được hình thái học cũng như cấu trúc vật liệu graphene theo các mục tiêu ứng dụng.

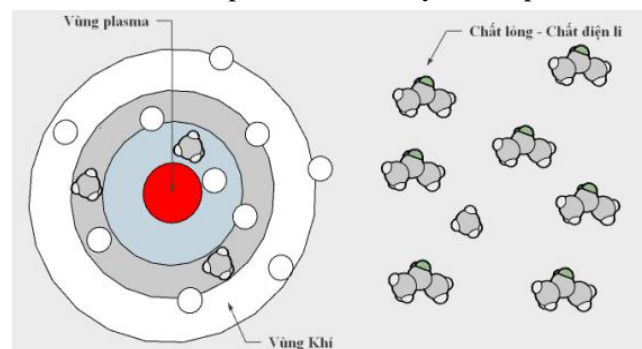
3.2 Mở rộng quy mô chế tạo vật liệu graphene



Hình 3.23 Phổ Raman của các mẫu A-GSs và C-



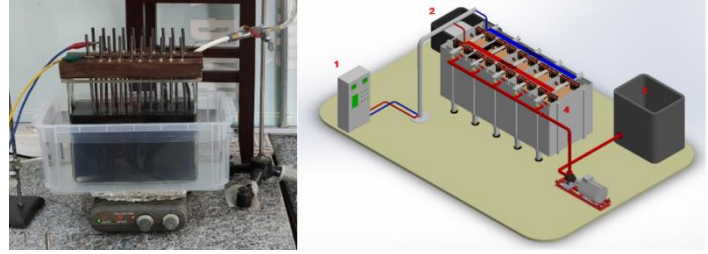
Hình 3.24 Sơ đồ minh họa lớp khí hydro tại bề mặt điện cực tiếp xúc chất điện ly khi có plasma.



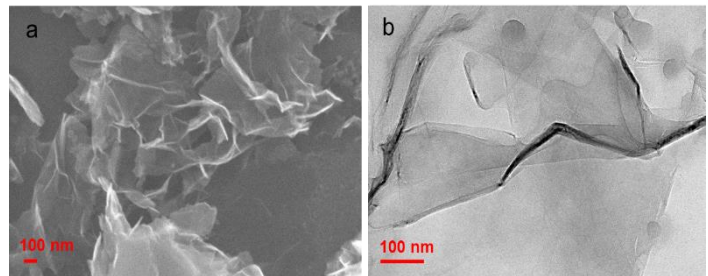
Hình 3.25 Sơ đồ cấu tạo của vùng plasma dung dịch.

3.2.1 Chế tạo vật liệu graphen với hệ điện hóa 10 cặp điện cực

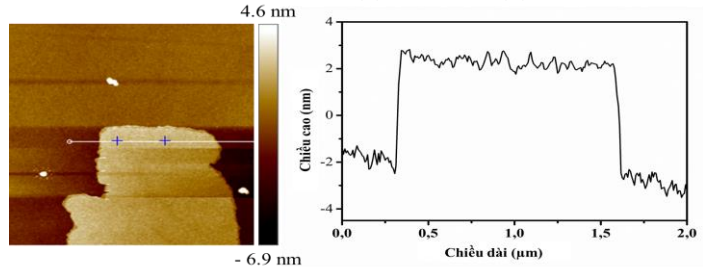
Các kết quả đạt được trong những nghiên cứu trên cho thấy, sử dụng chất điện ly và hiệu điện thế phân cực thích hợp cho phép điều khiển được hình thái và cấu trúc vật liệu graphene. Tuy nhiên, ở hệ điện hóa trên lượng vật liệu graphene thu được khá nhỏ chưa đáp ứng được nhu cầu vật liệu graphene cho ứng dụng làm vật liệu hấp phụ. Đây là nguyên nhân cũng là động lực để chúng tôi nghiên cứu tìm cách tăng quy mô chế tạo vật liệu graphene. Những kinh nghiệm làm thực nghiệm và các kết quả thu được trên, giúp chúng tôi tin rằng có thể mở rộng quy mô chế tạo vật liệu thông qua việc tăng số lượng điện cực đi kèm với lựa chọn chất điện ly và hiệu điện thế làm việc thích hợp. Với giả thiết đó, luận án đã thiết kế và xây dựng hệ điện hóa với 10 điện cực âm và 10 điện cực dương như Hình 2.26. Hệ điện hóa này, mỗi điện cực gồm 10 thanh graphite dài 150 mm và đường kính 6 mm. Chất điện ly là hỗn hợp dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5%, 250 mL) và KOH (7,5%, 1250 mL) ở pH 14 và được thêm vào bình phản ứng điện hoá liên tục để bù lượng dung dịch bay hơi. Nguồn điện một chiều làm việc ở hiệu điện thế 15 V, dòng điện được duy trì khoảng 1 đến 1,2 A, nhiệt độ phản ứng luôn được giữ ở 40 – 50 °C. Sử dụng hệ điện hóa này chúng tôi chế tạo được vật liệu graphene MGSs và khối lượng vật liệu graphene thu được là 10 g trong thời gian 60 phút điện hóa. Rõ ràng sản lượng vật liệu thu được trong một lần thí nghiệm tăng lên đáng kể so với hệ điện hóa mà mỗi điện cực chỉ gồm 1 thanh graphite [148]. Trên Hình



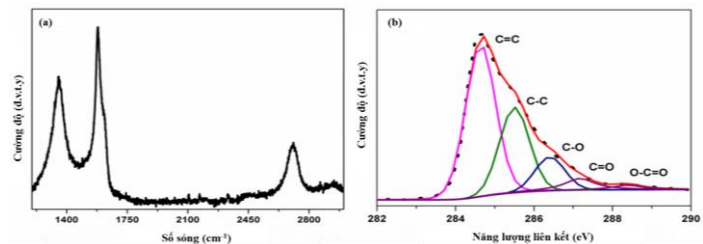
Hình 2.26 Sơ đồ bố trí thí nghiệm chế tạo vật liệu graphene MGSs quy mô lớn sử dụng 10 cặp điện cực âm / cực dương graphite: (1) nguồn điện, (2) thùng sản phẩm, (3) thùng đựng dung dịch chất điện ly, (4) bình phản ứng điện hóa.



Hình 3.27 Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của MGSs.



Hình 3.28 Ảnh AFM của MGSs và tương ứng là chiều dày.



Hình 3.29 Phổ Raman (a) và phổ XPS của MGSs.

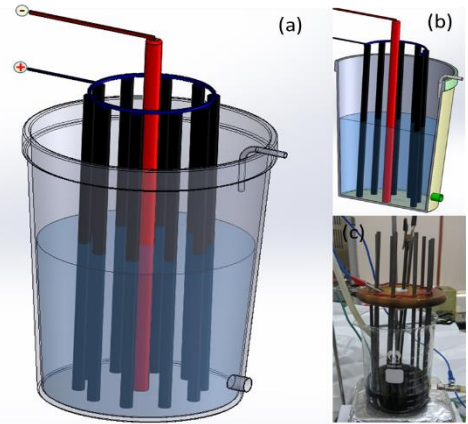
3.27 có thể thấy rõ, khi tăng số lượng điện cực, vật liệu thu được vẫn có đặc trưng giống với vật liệu chế tạo 2 điện cực như có dạng lớp mỏng, cuộn xoắn (ảnh SEM và TEM) và độ dày là 4 nm (ảnh AFM) tương ứng với khoảng 4-10 lớp vật liệu graphene. Để phân tích thành phần cấu trúc, các phép đo phổ Raman và XPS được thực hiện. Có thể thấy, giống như với GSs trong phổ Raman cũng có đỉnh 2D đối xứng xung quanh 2700 cm^{-1} liên qua tới sự tạo thành của graphene [140]. Đặc biệt, đỉnh D khá cao, như thường thấy nó là kết quả của quá trình điện hoá liên quan đến các nhóm chức năng hoặc các khuyết tật cấu trúc, được đưa vào vật liệu trong quá trình bóc tách điện hóa. Thêm vào đó, phổ XPS C1s của MGSs (Hình 3.29 b) tương ứng với 5 loại liên kết tại 284,5

eV là các thành phần cacbon không oxi hóa ($-C = C$, nguyên tử cacbon lai hóa sp^2), tại 285,7 eV của liên kết $C - C$ (nguyên tử cacbon lai hóa sp^3), tại các vị trí 286,3, 288,7, và 287,2 eV là liên kết của nguyên tử cacbon trong các nhóm chức chứa oxi $C-O$, $C = O$, $O - C = O$ (hydroxyl/epoxy, cacbonyl và cacboxyl) với tỉ lệ phần trăm liên kết lần lượt là 52,18%, 28,53%, 11,28%, 5,74% và 2,27% [141]. Điều này cho thấy trong mẫu vẫn tồn tại các đặc điểm đặc trưng về thành phần của vật liệu graphene chế tạo bằng điện hóa với chất điện ly sử dụng dung môi là nước là các nhóm chức chứa oxi và phù hợp với kết quả đo Raman.

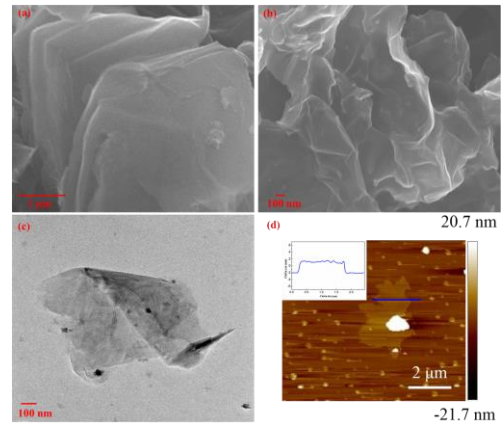
3.2.2 Chế tạo vật liệu graphen với hệ điện hóa 10 điện cực dương và 1 điện cực âm

Mặc dù lượng vật liệu graphene thu được từ hệ điện hóa nhiều điện cực tăng lên (quy mô gram) đúng như mong muốn. Tuy nhiên, các thí nghiệm cho thấy một số hạn chế mới lại xuất hiện như: dòng điện tăng lên cao do diện tích tiếp xúc của điện cực với dung dịch tăng lên so với hệ hai điện cực. Dòng điện lớn sinh nhiệt mạnh làm bình điện phân nóng lên nhanh chóng, gây khó khăn hơn trong việc duy trì nhiệt độ, đồng thời tốc độ bay hơi của dung dịch điện ly nhanh dẫn đến phải bù lượng dung dịch điện ly lớn gây tốn kém. Thêm vào đó quá trình bóc tách graphene chủ yếu xảy ra trên điện cực dương gợi mở cho chúng tôi có thể tối ưu hoá số lượng điện cực thí nghiệm vừa tiết kiệm điện cực, vừa bóc tách tạo graphene. Đồng thời chúng tôi tăng hiệu điện thế lên 30V để có thể tăng cường chức năng hoá tạo ra các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt vật liệu. Do đó, chúng tôi đã giảm số thanh graphite làm điện cực âm của hệ điện hóa xuống 01 thanh và đặt ở chính giữa 10 điện cực dương đặt thành vòng tròn Hình 2.30. Việc giảm được số lượng thanh graphite sử dụng trên điện cực âm giúp chúng tôi tiết kiệm được kinh phí, ngoài ra khi đặt theo vòng tròn khoảng cách từ điện cực dương đến các điện cực dương là như nhau, sự bóc tách trên các điện cực sẽ đồng đều hơn.

Các kết quả trên Hình 3.31 cho thấy, vật liệu O-MGSs có dạng lớp mỏng giống như GSs, MGSs, chiều dày của vật liệu O-MGSs là 3,2 nm được xác định từ phép đo AFM tương ứng với một vài lớp graphene. Ngoài ra, kết quả phổ Raman của O-MGSs cũng quan sát thấy đỉnh 2D đối xứng và dịch chuyển nhẹ về số sóng $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ so với HG là 2726 cm^{-1} , cho thấy sự tạo thành của graphene [140]. Thêm vào đó, tỷ lệ cường độ của dải D trên dải G (I_D / I_G) được tính toán lần lượt là 0,93 và 0,04 đối với O-MGSs và HG như trên Hình 3.32a, tỷ lệ I_D / I_G của O-MGSs cao hơn cho thấy mức độ khuyết tật cao hơn so với HG. Bên cạnh đó, giản đồ XRD của OGNs xuất hiện ở $2\theta \sim 26,0^\circ$ với độ rộng bán đỉnh của đỉnh phổ rộng hơn, tương ứng với (002) mặt phẳng nhiễu xạ của graphite so với đỉnh sắc nét ở vị trí $2\theta \sim 26,6^\circ$ của HG. Lưu ý là, khoảng cách giữa các mặt mạng của của O-MGSs (0,342 nm) lớn hơn của HG (0,334 nm), chứng tỏ quá trình điện hóa đã làm cho khoảng cách giữa các



Hình 2.30 (a), (b) Sơ đồ bố trí thí nghiệm và ảnh chụp hệ điện hóa tại phòng thí nghiệm để chế tạo vật liệu O-MGSs, (c) ảnh chụp.



Hình 3.31 Ảnh SEM của (a) HG và (b) O-MGSs, (c) ảnh TEM và (d) AFM của O-MGSs.

lớp trong graphene tăng lên.

Phân tích phổ XPS C1s của O-MGSs như trên Hình 3.33 chúng tôi thấy rằng thành phần mẫu graphene O-MGSs tương tự như các GSs và MGSs trong các nghiên cứu trước trong mẫu xuất hiện nhiều nhóm chức năng chứa oxi tương ứng với năng lượng liên kết tại 285,6, 286,3 và 287,2 eV (C – OH, C – O và C = O) và phổ phân giải cao của O1s cũng được tách thành bốn đỉnh, tương ứng với các liên kết C = O (531,9 eV), C–O (532,7 eV), O–H (533,4 eV) và oxi được hấp thụ hóa học (534,3 eV). Tính toán cụ thể hàm lượng liên kết của oxi với cacbon trong mẫu từ dữ liệu phổ C1s (Bảng 3.7) cho thấy mẫu O-MGSs có hàm lượng cao hơn GSs, MGSs tương ứng là khoảng 25,31% so với 16,47% và 19,29%.

Bảng 3.7 hàm lượng liên kết trong mẫu O-MGSs tính dựa trên dữ liệu phổ C1s.

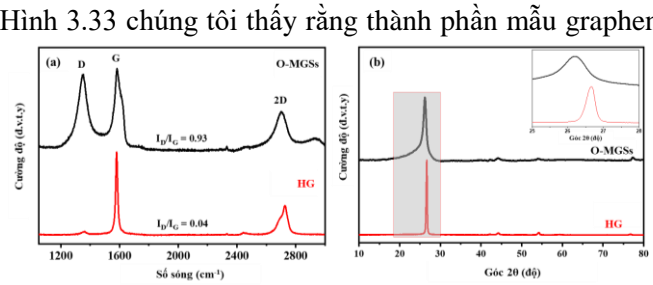
Mẫu	C=C (%)	C–C (%)	C–OH (%)	C–O (%)	C=O (%)
O-MGSs	46,23	28,23	17,99	6,23	1,09

Cơ chế của quá trình bóc tách điện hóa trong nghiên cứu này được mô tả như Hình 3.34 và nó tương tự như đã mô tả trong các nghiên cứu trước. Trong nghiên cứu này, hiệu điện thế phân cực được giữ ở ổn định là + 30 V cao hơn so với các nghiên cứu trước. Hiệu điện thế cao tạo ra điện trường mạnh, nước bị điện phân mạnh tạo ra nhiều nhóm OH⁻, có thể là nguyên nhân dẫn đến hàm lượng oxi và mật độ khuyết tật cao trong O-MGSs.

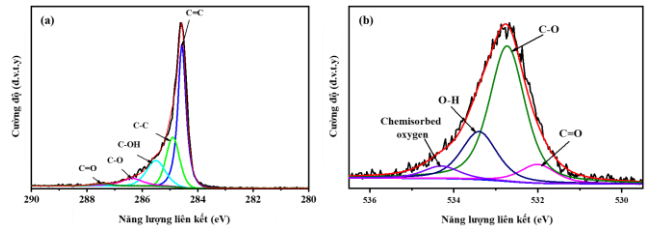
3.3 Kết luận chương 3

Công nghệ điện hoá cho phép chúng tôi chế tạo một bước graphene đa lớp đồng thời với chức năng hóa vật liệu thể hiện qua các kết quả sau:

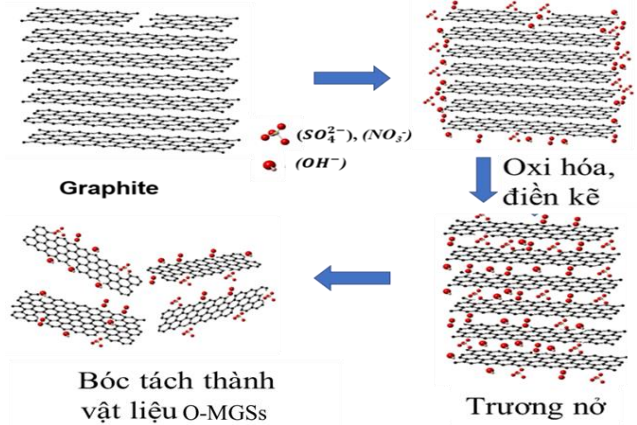
- Vật liệu graphene GSs thu được bằng kĩ thuật điện hoá sử dụng hai điện cực truyền thống có độ dày 3,5 nm tương đương khoảng từ 4-6 lớp với tỉ số I_D/I_G 0,79 liên hệ với sự dính của các nhóm chức năng chứa oxi lên vật liệu. Các khảo sát về điều kiện chế tạo cho thấy chất điện ly và hiệu điện thế phân cực ảnh hưởng rất lớn đến hình thái học và cấu trúc vật liệu thu được.
- Ở hiệu điện thế + 60 V vật liệu thu được trên anốt (A-GSs) dày hơn rất nhiều so với vật liệu thu được trên catốt (C-GSs) sử dụng hiệu điện thế - 60 V đồng thời thành phần trong cấu trúc của A-GSs tỉ lệ các nguyên tử cacbon liên kết với oxi cũng cao hơn.



Hình 3.32 Phổ Raman (a) và phổ XRD của HG và O-MGSs.



Hình 3.33 Phổ XPS (a) C 1s và (b) O 1s của O-MGSs.



Hình 3.34. Sơ đồ minh họa cơ chế tạo ra vật liệu graphene O-MGSs từ graphite bằng phương pháp điện hóa.

- Vật liệu graphene MGSs thu được bằng kỹ thuật điện hoá sử dụng 10 cặp điện cực với khối lượng quy mô đạt 10 g cho mỗi lần phản ứng 60 phút. Vật liệu MGSs có độ dày là 4 nm, kích thước mặt ngang xung quanh 2 μm và trong thành phần cấu trúc có nhiều nhóm chức năng chứa oxi được xác nhận thông qua phổ XPS: -C = C tại 284,5 eV, liên kết C – C tại 285,7 eV, các liên kết C-O/O – C = O/C = O tại các vị trí 286,3, 288,7, và 287,2 eV với tỉ lệ phần trăm liên kết lần lượt là 52,18, 28,53, 11,28, 5,74 và 2,27%.

- Cải tiến kỹ thuật điện hoá sử dụng 10 điện cực dương xếp trên một vòng tròn với tâm là 1 điện cực âm cho phép chế tạo đồng thời chức năng hóa trong cùng một bước thu được vật liệu O-MGSs có hình thái học dạng lớp mỏng, độ dày cỡ 3,2 nm, kích thước bề mặt ngang là 2 μm với cấu trúc chứa nhiều oxi phù hợp cho các ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý môi trường.

CHƯƠNG 4. THỬ NGHIỆM KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HOÁ

Các kết quả đạt được về chế tạo vật liệu như trình bày ở chương 3 của luận án này cho thấy chúng tôi có thể đưa các nhóm chức năng chứa oxi vào cấu trúc của vật liệu graphene một cách có chủ đích thông qua phản ứng điện hoá. Sự tăng cường nhóm chức năng chứa oxi trên vật liệu làm tăng khả năng phân tán của vật liệu trong các dung môi có thể tạo thuận lợi cho quá trình hấp phụ chất mang điện dương như thuốc nhuộm hoặc các ion kim loại trong môi trường nước. Các thí nghiệm hấp phụ trong luận án này, chỉ dừng lại ở mức độ thử nghiệm để đánh giá tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ của vật liệu graphene chế tạo được. Với mục tiêu đó luận án chỉ lựa chọn hai vật liệu là GSs (vật liệu chế tạo bằng hệ hai điện cực) và vật liệu O-MGSs (vật liệu chất tạo khối lượng lớn sử dụng hệ nhiều điện cực) làm vật liệu hấp phụ. Hai chất ô nhiễm phổ biến là xanh methylen và ion kim loại As (III) được lựa chọn làm chất thải ô nhiễm nước giả lập trong phòng thí nghiệm để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu graphene GSs và O-MGSs. Các yếu tố có thể ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ như pH, thời gian hấp phụ, nồng độ MB ban đầu, khối lượng của vật liệu, hàm lượng nhóm chức chứa oxi trong vật liệu được khảo sát.

4.1. Thử nghiệm khả năng hấp phụ của vật liệu GSs

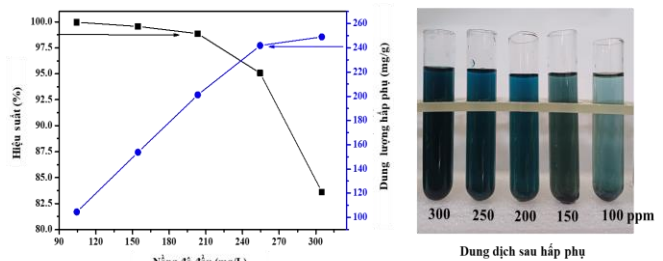
4.1.1 Điểm đẳng điện của vật liệu GSs

4.1.2 Ảnh hưởng của pH dung dịch

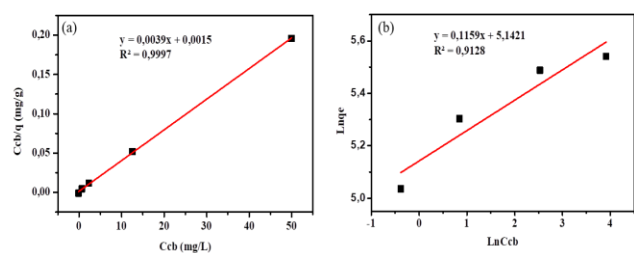
4.1.3 Ảnh hưởng của thời gian thí nghiệm.

4.1.4 Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu

Để có được nồng độ phù hợp cho các thí nghiệm tiếp theo và tính được giá trị của dung lượng hấp phụ cực đại lên vật liệu GSs chúng tôi thực hiện các thí nghiệm hấp phụ với nồng độ MB trong dung dịch khác nhau từ 100 mg/L đến 300 mg/L ở pH = 7, thể tích dung dịch 50 mL, khối lượng vật liệu 0,02 g, tại nhiệt độ phòng trong thời gian 60 phút và các kết quả thu được như trên Hình 4.5. Kết quả có thể thấy rằng ở cùng một điều kiện và khối lượng vật liệu xác định, nồng độ tăng thì hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu giảm. Khi nồng độ MB trong dung dịch thấp, các tâm hấp phụ trên



Hình 4.5 Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ MB ban đầu.



Hình 4.6 Mô hình đẳng nhiệt (a) Langmuir, (b) Freundlich

vật liệu GSs có thể không bị chiếm/lấp hoàn toàn do nó dư so với số phân tử MB nên hiệu suất cao. Khi nồng độ MB tăng, khối lượng vật liệu không đổi, dẫn đến không đủ các vị trí hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ để hút bám MB dẫn đến sự giảm hiệu suất hấp phụ.

** Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ*

Để hiểu rõ hơn về quá trình hấp phụ MB lên bề mặt chúng tôi sử dụng hai mô hình là Langmuir và Freundlich các kết quả thể hiện như trên Hình 4.6 và bảng 4.2.

Bảng 4.2. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB lên GSs

Đẳng nhiệt Langmuir				Đẳng nhiệt Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	n	K_F (L/g)	R^2
256,41	2,6	0,9997	0,28	8,63	171.07	0.9128

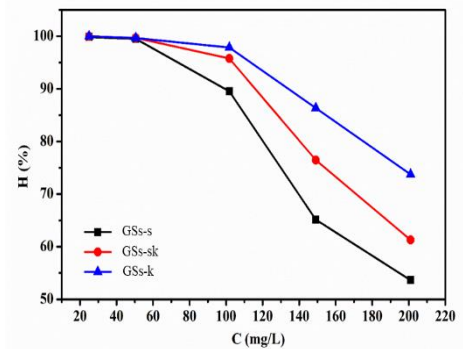
Từ Hình 4.6 có thể thấy rằng sự hấp phụ phù hợp hơn với mô hình Langmuir với hệ số hồi quy tương quan cao hơn. Điều này cho ta thấy sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu GSs là đồng nhất. Từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir chúng tôi tính toán được dung lượng hấp phụ cực đại của MB lên vật liệu GSs là 256,41 mg/g, hệ số $R_L = 0,28 < 1$ cho thấy sự hấp phụ là thuận lợi. Ngoài ra, theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich chúng tôi cũng nhận được giá trị $n = 8,63$ nằm trong khoảng từ 1-10 cũng thể hiện rằng quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi.

Như vậy, có thể thấy vật liệu graphene GSs có khả năng hấp phụ MB tốt với dung lượng tối đa đạt 256,41 mg/g ở điều kiện nhiệt độ phòng và pH trung tính. Tuy nhiên, vẫn cần những nghiên cứu tiếp theo để cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu thu được.

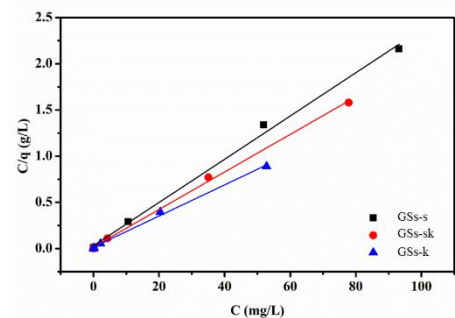
4.1.5 Ảnh hưởng của nhóm chức năng đến hiệu quả hấp phụ MB trong nước

Như đã đề cập trong phần tổng quan, nhóm chức năng chứa oxy là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu graphene. Để kiểm chứng giả thiết này, chúng tôi chọn ra một số vật liệu đã được chế tạo ở trên với hàm lượng oxy khác nhau để đánh giá ảnh hưởng của nhóm chức chứa oxy đến khả năng hấp phụ MB của vật liệu. Các mẫu vật liệu được chọn gồm GSs-k, GSs-sk, GSs-s và thử nghiệm hấp phụ MB với các nồng độ khác nhau, kết quả thể hiện trên Hình 4.7, 4.8 và Bảng 4.3. Có thể nhận thấy, cả ba đường đều có cùng một xu hướng hiệu suất giảm khi nồng độ MB ban đầu tăng lên. Với cùng một lượng vật liệu xác định thì số vị trí hút bám trên bề mặt vật liệu (tâm hấp phụ) là xác định trong khi nồng độ MB trong dung dịch tăng lượng MB dư lại trong dung dịch tăng dẫn đến hiệu suất xử lý giảm. Theo Hình 4.7 ta thấy, với cùng một lượng vật liệu 0.02 g, thời gian 60 phút hấp phụ và pH trung tính, hiệu suất hấp phụ MB tăng dần theo thứ tự vật liệu là GSs-k, GSs-sk và GSs-s.

Xử lý các kết quả thực nghiệm theo mô hình Langmuir tuyến tính, dung lượng hấp phụ cực đại của các vật liệu GSs-k, GSs-sk và GSs-s thu được lần lượt là 270.27 mg/g, 303.03 mg/g và 370.37 mg/g. Hiệu quả hấp phụ cải thiện khi hàm lượng nhóm chức năng chứa oxy



Hình 4.7 Hiệu suất hấp phụ của các mẫu phụ thuộc nồng độ MB ban đầu



Hình 4.8 Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ MB lên vật liệu

tăng cho thấy rằng nhóm chức năng chứa oxi có vai trò quan trọng nâng cao khả năng hấp phụ của vật liệu graphene. Do đó, việc tăng cường sự hiện diện của các nhóm chức năng chứa oxi trong thành phần của vật liệu là cần thiết cho vật liệu graphene trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.

4.2 Ứng dụng vật liệu O-MGSs hấp phụ MB và As (III) trong nước.

Như đã trình bày trong chương 3, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu O-MGSs ở quy mô gam. Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu O-MGSs luận án thực hiện các thí nghiệm với chất ô nhiễm giả lập là MB và As (III) trong nước. Tương tự như với vật liệu GSs chúng tôi vẫn tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu như: pH, thời gian và nồng độ ban đầu của MB và As (III) trong dung dịch. Các kết quả được trình bày trong phần tiếp theo dưới đây.

4.2.1 Điểm đẳng điện của vật liệu O-MGSs

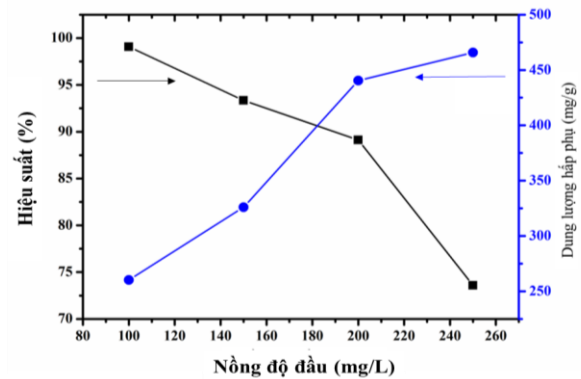
4.2.2 Hấp phụ MB trong nước.

4.2.2.1 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ

4.2.2.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian

4.2.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu

Trong khoảng nồng độ đầu khảo sát, khi nồng độ đầu tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ tăng (Hình 4.13). Kết quả này có thể lý giải tương tự như những kết quả hấp phụ GSs đối với MB chúng liên quan đến sự tương quan về số lượng tâm hấp phụ và số lượng ion chất MB có trong dung dịch. Chúng tôi tiến hành

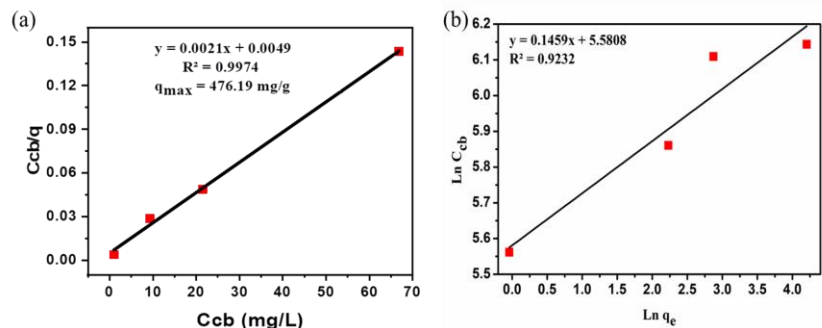


Hình 4.13 Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ MB lên vật liệu O-MGSs.

phân tích hồi quy C_{cb}/q theo C_{cb} đối với mô hình Langmuir và $\ln q_e$ theo $\ln C_{cb}$ đối với mô hình Freundlich. Các kết quả thu được chúng tôi trình bày như trong Hình 4.14 và Bảng 4.5. Đường đồ thị Hình 4.14 cho thấy hệ số hồi quy tương quan của cả hai mô hình Langmuir và Freundlich đối với sự hấp phụ MB đều rất cao cho thấy sự phù hợp tốt của cả hai mô hình. Trong đó thì mô hình Langmuir thể hiện sự phù hợp cao hơn với hệ số $R^2 = 0,9974$ và hệ số $R_L = 0,0092$ nằm trong khoảng 0-1. Ngoài ra, thì hệ số $n = 6,85$ trong phân tích

Chất bị hấp phụ	Đẳng nhiệt Langmuir				Đẳng nhiệt Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	n	K_F (L/g)	R^2
MB	476,19	0,43	0,997	0,0092	6,85	265,28	0,9232

Bảng 4.5 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB và As lên O-MGSs.



Hình 4.14. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) của MB

hồi quy theo mô hình Freundlich cũng thể hiện sự thuận lợi của quá trình hấp phụ này. Các tính toán theo mô hình này được liệt kê trong Bảng 4.5, dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 476,19$ mg/g. So sánh hiệu quả hấp phụ của O-MGSs với các vật liệu hấp phụ khác đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây (Bảng 4.6), thì có thể khẳng định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu O-MGSs là tương đối cao cho thấy triển vọng của vật liệu O-MGSs trong việc loại bỏ MB khỏi dung dịch nước thải. Dung lượng hấp phụ cực đại đối với MB lên vật

liệu O-MGSs tăng so với hấp phụ lên vật liệu GSs điều đó một lần nữa cho thấy rằng nhóm chức năng chứa oxi trên vật liệu đóng một vai trò quan trọng trong việc tăng cường sự hấp phụ và hiệu quả hấp phụ tốt hơn khi trong vật liệu chứa nhiều nhóm chức năng chứa oxi.

4.2.3 Hấp phụ As (III) trong nước.

Trong nghiên cứu này luận án mở rộng thêm để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu graphene O-MGSs với ion kim loại nặng As (III) trong nước. Tương tự như các thí nghiệm hấp phụ MB trong nước chúng tôi vẫn tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu như pH, thời gian và nồng độ đầu của As (III) trong dung dịch. Các kết quả được trình bày dưới đây:

4.2.3.1 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ

4.2.3.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian

4.2.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu

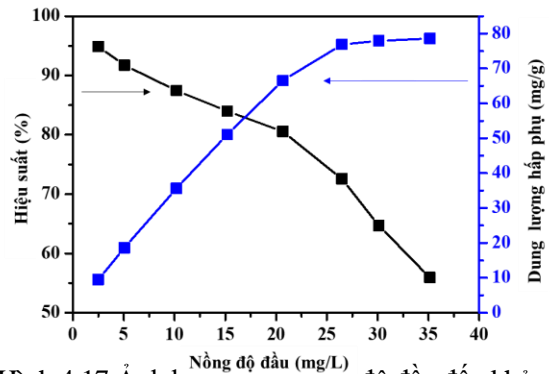
Trong khoảng nồng độ đầu khảo sát, khi nồng độ đầu tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ tăng (Hình 4.17). Kết quả này có thể lý giải tương tự như những kết quả hấp phụ MB chúng liên quan đến sự tương quan về số lượng tâm hấp phụ và số lượng ion As (III) có trong dung dịch. Ngoài ra, các phân tích theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được áp dụng, các kết quả thu được chúng tôi trình bày như trong Hình 4.18

và Bảng 4.8. Hình 4.18 a và b là kết quả phân tích hồi quy C_{cb}/q theo C_{cb} đối với mô hình Langmuir và $\ln q_e$ theo $\ln C_{cb}$ đối với mô hình Freundlich đối với sự hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs. Có thể thấy rằng với hấp phụ As (III) mô hình Freundlich phù hợp hơn với hệ số hồi quy cao hơn $R^2 = 0,9925$. Dung lượng hấp phụ cực đại $q_{max} = 93,45$ mg/g được tính theo mô hình Langmuir. So sánh hiệu quả hấp phụ của O-MGSs với các vật liệu hấp phụ khác đã được công bố trong các

nghiên cứu trước đây (Bảng 4.9), thì có thể khẳng định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu O-MGSs là tương đối cao cho thấy triển vọng của vật liệu O-MGSs trong việc loại bỏ As (III) trong nước. Vật liệu O-MGSs có khả năng hấp phụ As (III) tốt, cho thấy tiềm năng trong việc hấp phụ loại bỏ kim loại nặng trong nước.

4.3 Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu graphene.

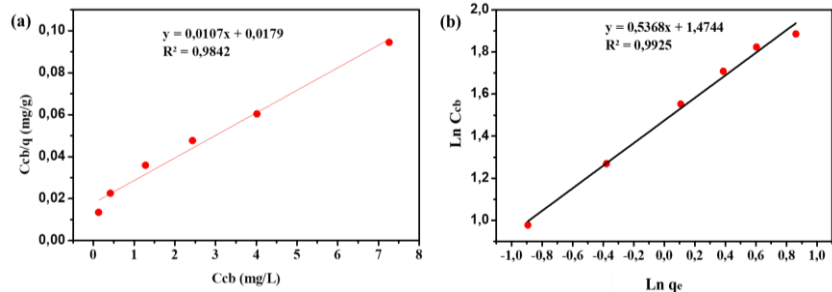
Vật liệu O-MGSs sau hấp phụ MB và As (III) được tiến hành lọc (không rửa), sấy khô sau đó cân 0,02g cho vào 50 mL dung dịch giải hấp, ở nhiệt độ phòng và lắc liên tục trong 2 giờ. Sau lắc dung dịch được tác ra đem đo nồng độ MB và As (III) giải hấp ra dung dịch. Hiệu suất giải hấp được tính bằng tỷ lệ giữa lượng MB hoặc As



Hình 4.17 Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs.

Chất bị hấp phụ	Đẳng nhiệt Langmuir				Đẳng nhiệt Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	n	K_F (L/g)	R^2
As (III)	93,45	0,60	0,9842	0,0272	1,86	29,81	0,9925

Bảng 4.8 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ As (III) lên O-MGSs.



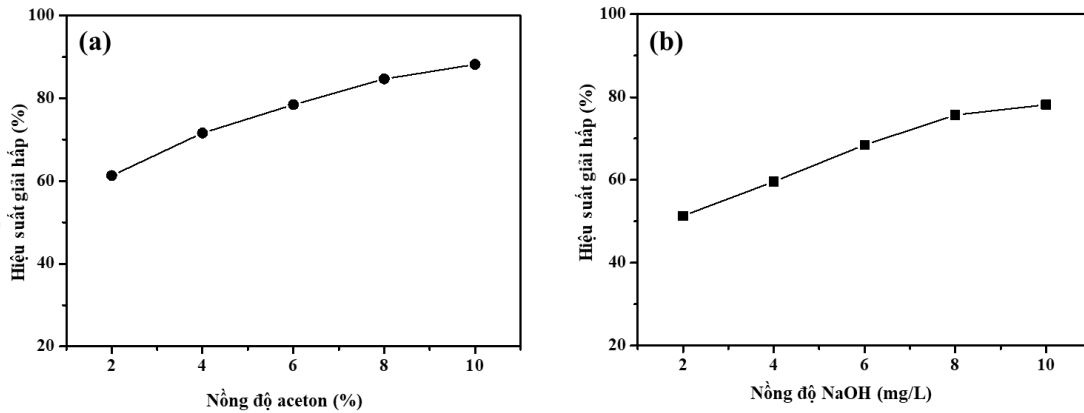
Hình 4.18. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (c), Freundlich (d) của As

(III) được giải hấp và lượng được hấp phụ.

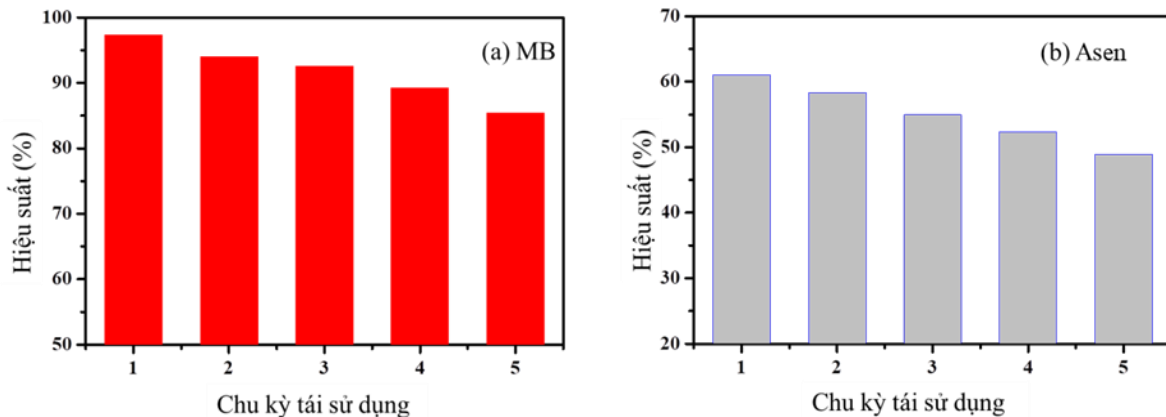
$$H(\%) = \frac{C_{gh}}{C_{hp}} \cdot 100\%$$

Trong đó, C_{gh} là nồng độ MB hoặc As (III) được giải hấp ra dung dịch, C_{hp} là nồng độ MB hoặc As (III) được hấp phụ lên vật liệu.

Các kết quả đánh giá hiệu quả của quá trình giải hấp được trình bày như trên hình 4.19.



Hình 4.19 Hiệu suất giải hấp (a) MB sử dụng acetone và (b) As (III) sử dụng NaOH



Hình 4.20 Hiệu suất hấp phụ (a) MB và (b) As (III) lên vật liệu O-MGSs, theo chu kỳ tái sinh vật liệu.

Vật liệu được tái sinh và đem tiến hành các thí nghiệm hấp phụ với hai chất gây ô nhiễm MB và As (III) để đánh giá khả năng tái sử dụng, các kết quả thí nghiệm được trình bày như trong Hình 4.20. Có thể thấy hiệu quả loại bỏ giảm dần qua các chu kỳ, cụ thể hiệu suất hấp phụ đạt được ở lần 1 tái sử dụng là 97,31% với MB và 62% với As (III), các lần tiếp theo giảm dần và xuống 86,85% với MB và 48,92% với As (III) ở lần thử nghiệm thứ 5. Nguyên nhân của sự giảm hiệu suất là do vật liệu sau sử dụng không thể tái sinh hoàn toàn hoặc một số vị trí hấp phụ mất dần sau các chu kỳ. Các kết quả đạt được sau những lần tái sử dụng cho thấy tính khả thi trong việc tái sinh vật liệu O-MGSs để sử dụng nhiều lần.

4.4 Kết luận chương

Các nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu GSs và O-MGSs cho thấy:

- Vật liệu graphene GSs có khả năng hấp phụ thuận lợi với MB, quá trình đẳng nhiệt hấp phụ của các mẫu GSs phù hợp tốt với mô hình đẳng nhiệt Langmuir, động học hấp phụ tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc hai. Kết quả tính toán theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir thu được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu GSs đối với MB là 256,41 mg/g.

- Hàm lượng nhóm chức năng chứa oxi có trên vật liệu ảnh hưởng mạnh tới khả năng hấp phụ của vật liệu thể hiện thông qua sự tăng dần dung lượng hấp phụ MB cực đại đối với các vật liệu GSs-k, GSs-sk và GSs-s lần lượt là 270,27, 303,03 và 370,37 mg/g.

- Khi được chức năng hóa thu được vật liệu graphene (O-MGSs) có hình thái học dạng lớp mỏng, độ dày cỡ 3,2 nm, kích thước mặt ngang là 2 μm , cấu trúc chứa nhiều oxi cho khả năng hấp phụ tốt MB và As (III) với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 476,19 mg/g và 93,45 mg/g. Kết quả cho thấy vật liệu graphene (O-MGSs) có sản lượng cao hơn so với vật liệu graphene (GSs) và có dung lượng hấp phụ cao đáp ứng tốt cho ứng dụng hấp phụ.

KẾT LUẬN

- Đã thiết lập được quy trình điện hoá hoà tan anốt để chế tạo được một bước vật liệu graphene đa lớp đồng thời với quá trình chức năng hoá tạo các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt vật liệu có khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý được thuốc nhuộm MB và kim loại As trong môi trường nước.

- Vật liệu graphene GSs thu được bằng kỹ thuật điện hoá sử dụng hai điện cực, chất điện ly chứa KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hiệu điện thế + 10 V có chiều dày 3,5 nm tương đương khoảng 4-6 lớp với tỉ số I_D/I_G 0,79 liên hệ với sự dính của các nhóm chức năng chứa oxi lên vật liệu.

- Đã thiết lập được hệ điện hoá với khả năng tự động hoá cao sử dụng 10 điện cực, chất điện ly chứa KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, hiệu điện thế + 15 V để chế tạo được một bước vật liệu graphene đa lớp MGSs với sản lượng 10 g cho mỗi lần phản ứng 60 phút. Vật liệu MGSs có độ dày 4 nm, kích thước mặt là 2 μm và trong thành phần cấu trúc chứa nhiều nhóm chức năng chứa oxi được xác nhận thông qua phổ XPS: -C = C tại 284,5 eV, liên kết C - C tại 285,7 eV, các liên kết C-O/O - C = O/C = O tại các vị trí 286,3, 288,7, và 287,2 eV với tỉ lệ phần trăm liên kết lần lượt là 52,18, 28,53, 11,28, 5,74 và 2,27%.

- Các nhóm chức năng chứa oxi được đưa vào có chủ đích trong quá trình bóc tách điện hoá kết hợp đồng thời chức năng hóa sử dụng hệ điện hóa 10 điện cực anốt và 01 điện cực catốt, chất điện ly chứa hỗn hợp KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + NH_4NO_3 , hiệu điện thế + 30 V thu được vật liệu graphene (O-MGSs) có hình thái học dạng lớp mỏng, độ dày 3,2 nm, kích thước bề mặt ngang là 2 μm , thành phần cấu trúc chứa nhiều oxi có khả năng hấp phụ MB và As (III) cao với dung lượng hấp phụ cực đại đạt 476,19 mg/g và 93,45 mg/g. Ưu điểm của kỹ thuật này là một bước, quy trình có khả năng tự động hoá cao, sử dụng trang thiết bị và chất điện ly sử dụng dung môi là nước sẵn có để triển khai mở rộng.

- Đánh giá hiệu quả tái sử dụng vật liệu được thực hiện trên mẫu vật liệu là O-MGSs, kết quả cho thấy: vật liệu O-MGSs có hiệu suất hấp phụ là 86,85% với MB và 48,92% với As (III) sau 4 lần tái sử dụng.

- Các kết quả của luận án cho thấy sử dụng kỹ thuật điện hoá cho phép chế tạo được vật liệu graphene đa lớp với khối lượng lớn, đáp ứng được nhu cầu vật liệu cho ứng dụng xử lý môi trường cũng như các ứng dụng khác.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. **Pham Van Hao**, Phan Ngoc Minh, Phan Ngoc Hong, Nguyen Nhat Huy, Phung Thi Oanh, Hai Thanh Nguyen, Trang Doan Tran, Dang Van Thanh, Van Thi Khanh Nguyen and Nguyen Van Dang, *Gram-scale synthesis of electrochemically oxygenated graphene nanosheets for removal of methylene blue from aqueous solution*, **Nanotechnology**, 2021, Volume 32, Issue 16, Pages 16LT01.
2. Ha Xuan Linh, Phung Thi Oanh, Nguyen Nhat Huy, **Pham Van Hao**, Phan Ngoc Minh, Phan Ngoc Hong, Dang Van Thanh, *Electrochemical mass production of graphene nanosheets for arsenic removal from aqueous solutions*, **Materials Letters**, 2019, Tập 250, trang 16-19.
3. **Phạm Văn Hảo**, Hà Xuân Linh, Phùng Thị Oanh, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Nhật Huy, Đặng Văn Thành, Nguyễn Văn Đăng, *Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới khả năng hấp phụ methylene xanh của vật liệu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa*, **Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam**, 2020, 9-issue 3, trang 9-14.
4. **Phạm Văn Hảo**, Hà Xuân Linh, Phùng Thị Oanh, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Nhật Huy, Đặng Văn Thành, *Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện phân cực tới hình thái học và cấu trúc của graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa plasma*, **Tạp chí hóa học**, 2017, Tập 55, số 3e12, trang 341-345.
5. **Pham Van Hao**, Ha Xuan Linh, Nguyen Thi Kim Ngan, Phan Ngoc Hong, Nguyen Thi Thuy, Nguyen Nhat Huy, Phung Thi Oanh, Dang Van Thanh, *Arsenic removal from aqueous solutions by graphene nanosheets prepared from electrochemical exfoliation of graphite rod*, **the 6th international workshop on nanotechnology and application - iwna 2017**, 2017, amn-035-p trang 577 – 581.