

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 Hào

**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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

HÀ NỘI – 2024

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**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

Mã số: 9 44 01 23

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS Đặng Văn Thành
2. TS. Phan Ngọc Hồng

Hà Nội – 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, được thực hiện tại Viện Khoa học vật liệu và Trung tâm Phát triển công nghệ cao – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Đặng Văn Thành và TS. Phan Ngọc Hồng. Các số liệu và kết quả trong luận án là trung thực, chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Tác giả

NCS Phạm Văn Hào

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS. TS. Đặng Văn Thành và TS. Phan Ngọc Hồng đã tận tâm hướng dẫn, tạo động lực và động viên em vượt qua mọi khó khăn để em hoàn thành luận án này. Quá trình thực hiện luận án đã trang bị cho em những kiến thức quý báu về nghiên cứu khoa học và rèn luyện tinh thần khắc phục khó khăn để hiện thực hoá được mục tiêu đặt ra.

Em xin được gửi lời cảm ơn tới Khoa Khoa học vật liệu và Năng lượng, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi nhất để em học tập và nghiên cứu hoàn thành luận án này.

Em xin được gửi lời cảm ơn tới Viện Khoa học vật liệu, Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi nhất để em học tập và nghiên cứu hoàn thành luận án này.

Em xin được gửi lời cảm ơn tới Ban giám hiệu Trường Đại học Y – Dược, Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện cho em trong quá trình nghiên cứu thực nghiệm tại trường.

Luận án khó có thể hoàn thành nếu thiếu các phép đo vô cùng quý báu như AFM, XPS. Qua đây em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các TS. Nguyễn Văn Chiến, TS Nguyễn Văn Trường về sự giúp đỡ to lớn này.

Em xin gửi lời cảm ơn tới thạc sỹ Phùng Thị Oanh, Nguyễn Thị Hương Quỳnh và các bạn bè trong nhóm đã luôn động viên, giúp đỡ em rất nhiều trong quá trình thực nghiệm chế tạo mẫu khi thực hiện luận án.

Em xin chân thành cảm ơn lãnh đạo, các cán bộ viên chức, Trường Đại học Công nghệ thông tin và truyền thông, Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện, hỗ trợ em trong suốt quá trình nghiên cứu.

Cuối cùng, xin được cảm ơn bố, mẹ, vợ và những người thân của em. Những người luôn sát cánh, động viên, đưa em vượt qua tất cả khó khăn để có thể hoàn thành luận án.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội năm 2024

Tác giả luận án

NCS. Phạm Văn Hào

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	i
LỜI CAM ĐOAN.....	i
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT	vii
DANH MỤC HÌNH VẼ	1
DANH MỤC BẢNG BIỂU	6
MỞ ĐẦU	7
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN.....	11
1.1 Vật liệu graphene.....	11
1.1.1 Cấu trúc của graphite và graphene	11
1.1.2 Một số tính chất của vật liệu graphene.....	12
1.2 Một số phương pháp chế tạo vật liệu graphene.....	13
1.2.1 Phương pháp chế tạo từ dưới lên (Bottom-up)	13
1.2.1.1 Phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD)	14
1.2.1.2 Phương pháp epitaxy trên đế SiC	15
1.2.2 Phương pháp tiếp cận theo hướng từ trên xuống (Top down)	15
1.2.2.1 Bóc tách cơ học	16
1.2.2.2 Bóc tách pha lỏng (LPE)	17
1.2.2.3 Phương pháp Hummers	18
1.2.2.4 Bóc tách điện hoá	18
1.3 Các kỹ thuật điện hoá chế tạo vật liệu graphene	20
1.3.1 Kỹ thuật điện hoá anốt.....	21
1.3.2 Kỹ thuật điện hoá catốt.....	22
1.3.3 Kỹ thuật điện hóa đồng thời trên cả điện cực dương và điện cực âm	24
1.3.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng vật liệu graphene chế tạo bằng điện hóa	25
1.3.4.1 Điện cực.....	25
1.3.4.2 Chất điện phân.....	26
1.3.4.3 Nguồn điện và các thông số vận hành thiết bị điện hóa	27

1.3.4.4 Chức năng hoá vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa.....	28
1.4 Vật liệu graphene ứng dụng trong xử lý môi trường.....	28
1.4.1 Màng lọc	29
1.4.2. Vật liệu nền quang xúc tác	30
1.4.3 Hấp phụ.....	32
1.4.3.1 Hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước.....	32
1.4.3.2 Hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước	34
1.5 Tình hình nghiên cứu về nghiên cứu vật liệu graphene	36
CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	41
2.1. Hoá chất và thiết bị thí nghiệm.....	41
2.1.1 Hoá chất.....	41
2.1.2 Thiết bị thí nghiệm.	41
2.2. Quy trình thực nghiệm chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa.....	42
2.2.1 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt.....	42
2.2.2 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa catốt (điện hóa plasma)	44
2.3 Các phép đo đặc trưng của vật liệu	45
2.3.1 Phương pháp tán xạ Raman.....	45
2.3.2 Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	45
2.3.3 Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS).....	45
2.3.4 Phương pháp chụp hiển vi điện tử quét (SEM)	45
2.3.5 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)	46
2.3.6 Phương pháp hiển vi lực nguyên tử (AFM)	46
2.4 Quy trình xác định điểm đẳng điện của vật liệu.....	46
2.5 Thử nghiệm tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.....	46
2.5.1 Quy trình thực nghiệm hấp phụ.....	46
2.5.2 Đánh giá khả năng hấp phụ	47
2.5.3 Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	48
2.5.3.1 Mô hình đẳng nhiệt Langmuir.....	48
2.5.3.2 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich	49
2.5.4 Động học hấp phụ.....	49

2.5.4.1 Mô hình giả động học hấp phụ bậc 1	50
2.5.4.2 Mô hình giả động học hấp phụ bậc 2 [132-136]	50
2.5.5 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu graphene	50
2.6 Kết luận chương 2	51
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA.....	52
3.1 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt.....	52
3.1.1 Ảnh hưởng của điều kiện chế tạo tới tính chất của graphene.....	52
3.1.1.1 Chất điện ly.....	52
3.1.1.2 Hiệu điện thế.....	60
3.1.2 Đặc điểm vật liệu graphene GSs	63
3.1.3 Graphene chế tạo trên điện cực âm và điện cực dương.....	68
3.2 Mở rộng quy mô chế tạo vật liệu graphene	73
3.2.1 Chế tạo vật liệu graphen với hệ điện hóa 10 cặp điện cực	73
3.2.2 Chế tạo vật liệu graphen với hệ điện hóa 10 điện cực dương và 1 điện cực âm	76
3.3 Kết luận chương 3	79
CHƯƠNG 4. THỬ NGHIỆM KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA	80
4.1. Thử nghiệm khả năng hấp phụ của vật liệu GSs	80
4.1.1 Điểm đẳng điện của vật liệu GSs	80
4.1.2 Ảnh hưởng của pH dung dịch.....	81
4.1.3 Ảnh hưởng của thời gian thí nghiệm.....	81
4.1.4 Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu.....	83
4.1.5 Ảnh hưởng của nhóm chức năng đến hiệu quả hấp phụ MB trong nước.....	85
4.2 Ứng dụng vật liệu O-MGSs hấp phụ MB và As (III) trong nước.	87
4.2.1 Điểm đẳng điện của vật liệu O-MGSs.....	87
4.2.2 Hấp phụ MB trong nước.....	87
4.2.2.1 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ.....	87
4.2.2.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian	88
4.2.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu.....	90
4.2.3 Hấp phụ As (III) trong nước.....	92

4.2.3.1 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ.....	92
4.2.3.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian	93
4.2.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu.....	95
4.3 Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu graphene.....	96
4.4 Kết luận chương	98
KẾT LUẬN	99
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ.....	101
TÀI LIỆU THAM KHẢO	102

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VIẾT TẮT

Ký hiệu	English	Tiếng Việt
AC	Alternating current	Dòng điện xoay chiều
AFM	Atomic force microscopy	Kính hiển vi lực nguyên tử
A-GSs	Graphene prepared from the anode	Graphene chế tạo từ điện cực dương
Anôt	Anode	Điện cực dương
Catôt	Cathode	Điện cực âm
C-GSs	Graphene prepared from the cathode	Graphene chế tạo từ điện cực âm (điện ly plasma)
CNT	Carbon nanotube	Ống cacbon
CVD	Chemical vapor deposition	Lắng đọng pha hơi hóa học
DC	Direct current	Dòng điện một chiều
ĐHHP	Adsorption kinetics	Động học hấp phụ
DLHP	Adsorption capacity	dung lượng hấp phụ
DMF	N,N-Dimethylformamide	N,N-Dimethylformamide
GO	Graphene oxide	Graphene oxit
GSs	Graphene sheets	Graphene chế tạo từ hệ điện hóa hai điện cực.
HG	High-purity graphite	Graphite có độ tinh khiết cao
LPE	Liquid-phase exfoliation	Bóc tách pha lỏng
MB	Methylene blue	Methylene xanh
MGSs	Mass production graphene sheets	Graphene chế tạo khối lượng lớn.
O- MGSs	Oxygenated graphene nanosheets	Graphene bị oxi hóa
rGO	Reduced graphene oxide	Graphene oxit khử
SEM	Scanning electron microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
SWCNT	Single walled carbon nanotube	Ống cacbon đơn thành
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua

UV-Vis	Ultraviolet - Visible	Phổ tử ngoại khả kiến
VLHP	Adsorbent material	Vật liệu hấp phụ
XPS	X – ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
XRD	X – ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
pzc	points of zero charge	Điểm đẳng điện
pH _{pzc}	pH of points of zero charge	pH của điểm đẳng điện

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1 Mô hình cấu trúc không gian của graphite.....	11
Hình 1.2. Các dạng thù hình cacbon.	12
Hình 1.3 (a) Phương pháp CVD chế tạo graphene trên đế Ni và trên đế Cu [26] (b) màng graphene chất lượng cao với kích thước lên tới 30 inch được tổng hợp trên đế Cu sử dụng phương pháp CVD [18].....	14
Hình 1.4 Phương pháp epitaxy trên đế SiC [30].	15
Hình 1.5. Hai cách tác động lực để tách graphene từ graphite theo hướng top- down [31].	16
Hình 1.6 Quá trình bóc tách cơ học chế tạo graphene bằng băng dính [31].	16
Hình 1.7 Chế tạo graphene bằng phương pháp LPE sử dụng máy khuấy (a) [32], máy say sinh tố (b) [33], (c) siêu âm [34].	17
Hình 1.8 Sơ đồ mô tả quá trình hình thành graphene theo con đường khử tiền chất graphite oxit chế tạo bằng phương pháp Hummers [36].	18
Hình 1.9 Sơ đồ chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa [37].	19
Hình 1.10 Sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách điện hóa trên hai điện cực [43].	20
Hình 1.11 (a) Sơ đồ chế tạo vật liệu graphene chế độ anot, (b-c) Hình ảnh AFM và TEM của vật liệu graphene thu được [44].	21
Hình 1.12 Cơ chế bóc tách graphite thành các mảnh graphene ít lớp thông qua sự xen kẽ của phức Li^+ [46].	22
Hình 1.13 (A) Sơ đồ minh họa thí nghiệm chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện ly plasma trên catốt, (B) cơ chế bóc tách graphene, và (C) hình ảnh TEM và phổ Raman của vật liệu thu được sau khi bóc tách [48].	23
Hình 1.14 (A) Sơ đồ minh họa quá trình bóc tách graphite bằng nguồn điện xoay chiều (AC) trong dung dịch TBA - HSO_4 , (B) Hiệu điện thế làm việc ở cực dương, (C, D) Hình ảnh điện cực graphite trước và sau khi điện hoá, (E) Vật liệu graphene chế tạo được trong 15 phút, (F) Vật liệu graphene phân tán trong DMF (0,10 mg/mL), (G) Cơ chế bóc tách điện hoá ở cả hai điện cực với nguồn AC.	24
Hình 1.15 Sơ đồ đại diện của hai loại màng dựa trên graphene. (A) Màng graphene dạng nano bao gồm một lớp graphene đơn lẻ với các lỗ nano có kích thước lỗ xác định, (B) Màng bao gồm các tấm GO xếp chồng lên nhau [68].	30
Hình 1.16. Sơ đồ mô tả cơ chế quang phân hủy các phân tử thuốc nhuộm [82].	31

Hình 1.17 Cơ chế hấp phụ methylene xanh lên graphene [92].	33
Hình 1.18 Graphene oxit hấp phụ kim loại nặng [93]	34
Hình 1.19 Nguyên tắc chế tạo màng lai DWCNTs-Gr và sử dụng nó làm cấu trúc điện cực điện hóa để phát hiện As (V) [7].	37
Hình 1.20 (a) Hình ảnh của thiết bị cảm biến khí với hai điện cực phẳng; (b) thiết bị rGO cảm biến khí và (c) thiết bị rGO-Ag NWs cảm biến khí [5].	38
Hình 2.1. Hệ điện hóa chế tạo graphene và hình ảnh sơ đồ bố trí thí nghiệm.	42
Hình 2.2 Sơ đồ hệ điện hóa anodic và hình ảnh sơ đồ bố trí thí nghiệm.	43
Hình 2.3 Sơ đồ hệ điện hóa plasma và hình. (sửa lại câu văn như trên).	44
Hình 2.4. (a) Đường chuẩn: Sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ quang ở bước sóng 663 nm vào nồng độ của dung dịch MB, (b) Phổ hấp thụ của dung dịch MB ở các nồng độ từ 0,0 đến 12,5 ppm.	47
Hình 3.1 Ảnh chụp quá trình điện hóa chế tạo graphene với các chất điện ly khác nhau.	53
Hình 3.2 Ảnh SEM của vật liệu graphene sử dụng các loại dung dịch điện ly khác nhau (a) KOH (HG là ảnh SEM của vật liệu graphite), (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$, (d) NH_4NO_3 .	54
Hình 3.3. Phổ Raman của graphite.	55
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) $\text{KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) NH_4NO_3 .	55
Hình 3.5. Phổ XPS của graphite.	57
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) $\text{KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) NH_4NO_3 .	57
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 %.	59
Hình 3.8. Tỷ số cường độ đỉnh D và đỉnh G trong phổ Raman vật liệu graphene vào nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.	60
Hình 3.9. Ảnh chụp điện cực dương sau 30 phút điện hóa chế tạo graphene ở các hiệu điện thế khác nhau.	61
Hình 3.10. Phổ Raman của graphene ở các hiệu điện thế (a) 5V, (b) 10V, (c) 15V, (d) 20V.	61
Hình 3.11. Phổ XPS của graphene ở các hiệu điện thế (a) 5V, (b) 10V, (c) 15V, (d) 20V.	62

Hình 3.12 Ảnh SEM (a) của graphite (HG) và (b) của GSs; ảnh TEM (c) của HG và (d) của GSs	63
Hình 3.13 Ảnh AFM của vật liệu graphene GSs.	64
Hình 3.14 Phổ Raman của GSs và HG.	64
Hình 3.15 Giải đồ XRD của GSs và HG.....	65
Hình 3.16 Phổ XPS C1s của HG (a), của GSs (b).	66
Hình 3.17 Phổ XPS O 1s của GSs.	67
Hình 3.18 Sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách điện hóa [45].	67
Hình 3.19 Ảnh SEM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.	68
Hình 3.20 Ảnh TEM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.....	69
Hình 3.21 Ảnh AFM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.....	69
Hình 3.22 Phổ XPS của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.....	70
Hình 3.23 Phổ Raman của các mẫu A-GSs và C-GSs.	71
Hình 3.24 Sơ đồ minh họa lớp khí hydro tại bề mặt điện cực tiếp xúc chất điện ly khi có plasma.....	72
Hình 3.25 Sơ đồ cấu tạo của vùng plasma dung dịch.	72
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.....	73
Hình 3.27 Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu MGSs.....	74
Hình 3.28 Ảnh AFM của MGSs và tương ứng là chiều dày.....	75
Hình 3.29 Phổ Raman (a) và phổ XPS (b) của MGSs.	75
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.	76
Hình 3.31 Ảnh SEM của (a) HG và (b) O-MGSs, (c) ảnh TEM và (d) AFM của O-MGSs.	77
Hình 3.32 Phổ Raman (a) và phổ XRD của HG và O-MGSs.....	77
Hình 3.33 Phổ XPS (a) C 1s và (b) O 1s của O-MGSs.....	78
Hình 3.34. Sơ đồ minh họa cơ chế tạo ra vật liệu graphene O-MGSs từ graphite bằng phương pháp điện hóa [92].	78
Hình 4.1 Điểm đẳng điện của vật liệu GSs.	80

Hình 4.2 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu GSs.	81
Hình 4.3 (a) Ảnh hưởng của thời gian thí nghiệm đến hiệu suất hấp phụ (a) và dung lượng hấp phụ (b) của vật liệu GSs.	82
Hình 4.4 Mô hình thể hiện hấp phụ bip hập phiện ở pủa quá trình hấp phụ MB lên GSs.	83
Hình 4.5 Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ MB ban đầu.	84
Hình 4.6 Mô hình đẳng nhiệt (a) Langmuir, (b) Freundlich	85
Hình 4.7 Hiệu suất hấp phụ của các mẫu phụ thuộc nồng độ MB ban đầu.	85
Hình 4.8 Đồ thị đẳng nhiệt Langmuir hấp phụ MB lên vật liệu	86
Hình 4.9. Điểm đẳng điện của vật liệu O-MGSs.	87
Hình 4.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu O-MGSs.	88
Hình 4.11 (a) Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất, và (b) dung lượng hấp phụ MB của O-MGSs.	89
Hình 4.12. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của MB lên vật liệu O-MGSs.	89
Hình 4.13 Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ MB lên vật liệu O-MGSs.	90
Hình 4.14. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (a), Freundlich (b) của MB.	91
Hình 4.15. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs.	93
Hình 4.16 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ MB của O-MGSs.	94
Hình 4.17. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của As (III) lên vật liệu O-MGSs.	94
Hình 4.18 Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs.	95
Hình 4.19. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (c), Freundlich (d) của As (III).	96
Hình 4.20 Hiệu suất giải hấp (a) MB sử dụng aceton và (b) As (III) sử dụng NaOH... ..	97
Hình 4.21 Hiệu suất hấp phụ (a) MB và (b) As (III) lên vật liệu O-MGSs theo chu kỳ tái sinh vật liệu.	97

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1 Tính chất của graphene so sánh với các vật liệu khác.....	13
Bảng 2.1 Danh mục hoá chất	41
Bảng 2.2 Danh mục thiết bị.....	41
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.	53
Bảng 3.2 Khối lượng vật liệu thu được phụ thuộc nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	59
Bảng 3.3 Sự phụ thuộc của khối lượng vật liệu graphene thu được vào hiệu điện thế phân cực.	60
Bảng 3.4 Kết quả tính toán hàm lượng những liên kết trong mẫu.....	66
Bảng 3.5 So sánh hàm lượng những liên kết trong mẫu A-GSs và C-GSs.....	70
Bảng 3.6 Vị trí các đỉnh D, G, 2D và tỷ số I_D/I_G	71
Bảng 3.7 hàm lượng liên kết trong mẫu O-MGSs tính dựa trên dữ liệu phổ C1s.	78
Bảng 4.1 Các tham số động học hấp phụ MB biểu kiến bậc 1 và bậc 2 lên vật liệu GSs	83
Bảng 4.2. Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB lên GS.....	84
Bảng 4.3 Các giá trị tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir	86
Bảng 4.4. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và 2.	90
Bảng 4.5 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB và As lên O-MGSs.....	91
Bảng 4.6 So sánh dung lượng hấp phụ tối đa của các chất hấp phụ gốc graphene.....	92
Bảng 4.7. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và 2.	94
Bảng 4.8 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ As (III) lên O-MGSs.	95
Bảng 4.9 So sánh dung lượng hấp phụ tối đa của các chất hấp phụ gốc graphene.....	96

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 Andre Geim và Konstantin Novoselov khám phá ra graphene vào năm 2004 và được trao giải Nobel vật lý năm 2010, 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. Cho đến nay, 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 chế tạo một bước đơn giản, 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 xảy 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 sử dụng dung môi là nước sẵn có, dễ sử dụng và giá thành hợp lý, hiệu quả bóc tách cao nên kỹ thuật điện hoá anốt (graphene được tạo ra trên anốt) 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 các phản ứng oxi hoá xảy ra trên điện cực. 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 [1, 2]. Đặc biệt, với các ứng dụng trong xử lý nước ô nhiễm thuốc nhuộm hoặc ion kim loại 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 [3, 4]. 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, hiệu 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, sử dụng thiết bị sẵn có với quy trình vận hành đơn giản vẫn thực sự là câu hỏi mở cần được nghiên cứu và phát triển.

Tại Việt Nam, graphene và vật liệu tổ hợp trên nền graphene được quan tâm nghiên cứu tại nhiều trường đại học, học viện như Đại học Quốc gia Hà Nội [5], Viện Khoa học vật liệu ; trung tâm phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [6], [7], 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 với nhiều công bố trên các tạp chí uy tín [8-10]. Nhìn chung, các nhóm nghiên cứu thường sử dụng hai phương pháp chính để chế tạo graphene là phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [11] hoặc phương pháp tạo graphene từ phản ứng khử GO thu được từ graphite oxit được chế tạo theo con đường oxi hóa hóa học Brodie (1859) [12], Hummers và Offeman (1958) [13]. Tuy nhiên, phương pháp CVD yêu cầu kỹ thuật cao, trang thiết bị đắt tiền và đòi hỏi khắt khe về điều kiện làm việc trong khi sản lượng graphene thu được thấp nên phương pháp này chỉ phù hợp cho các nghiên cứu cơ bản hoặc nghiên cứu ứng dụng chuyên sâu. 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, các phương pháp chế tạo này có quy mô phòng thí nghiệm chỉ phù hợp cho các nghiên cứu thăm dò thử nghiệm hiệu ứng nên rất khó triển khai cho các ứng dụng thực tế, đặc biệt cho 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, phát triển phương pháp chế tạo graphene giải quyết được các thử thách trên là cần thiết, góp phần đưa graphene ứng dụng trong thực tiễn.

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 một bước ra vật liệu graphene đa lớp, hệ điện hóa có khả năng triển khai tự động hoá, thân thiện môi trường. Vật liệu tạo ra có khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý được thuốc nhuộm MB và As (III) 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 thanh 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 As (III) 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 As (III) trong nước.

Đối tượng nghiên cứu:

- Vật liệu graphene.
- Phẩm nhuộm xanh methylen và As (III) 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. Nghiên cứu chế tạo vật liệu 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 vật liệu graphene quy mô gam ở điều kiện thường.
- Có thể thay đổi nhóm chức trên vật liệu graphene (nhóm chức năng chứa oxi) nhằm phù hợp với định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ.

Ý nghĩa thực tiễn

- Vật liệu graphene được chế tạo một bước ở điều kiện thường, sử dụng chất điện ly trung hòa thân thiện môi trường với hệ thiết bị điện hóa tự lắp đặt trong 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 cho thấy 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 10 g.

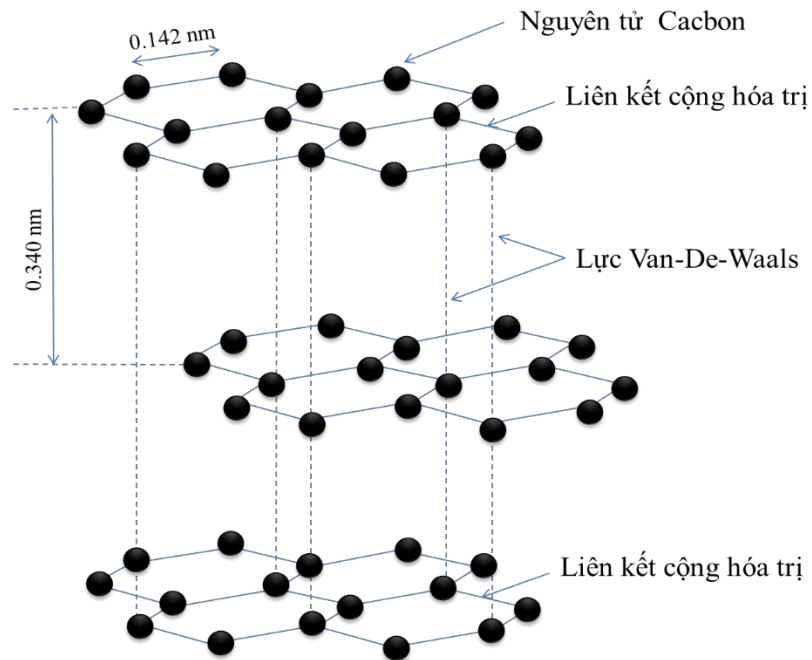
- Đã ứng dụng vật liệu graphene để khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylen (MB) và As (III) trong nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu graphene chế tạo được có dung lượng hấp phụ cực đại với MB đạt 476,19 mg/g và As (III) đạt 93,45 mg/g.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

1.1 Vật liệu graphene

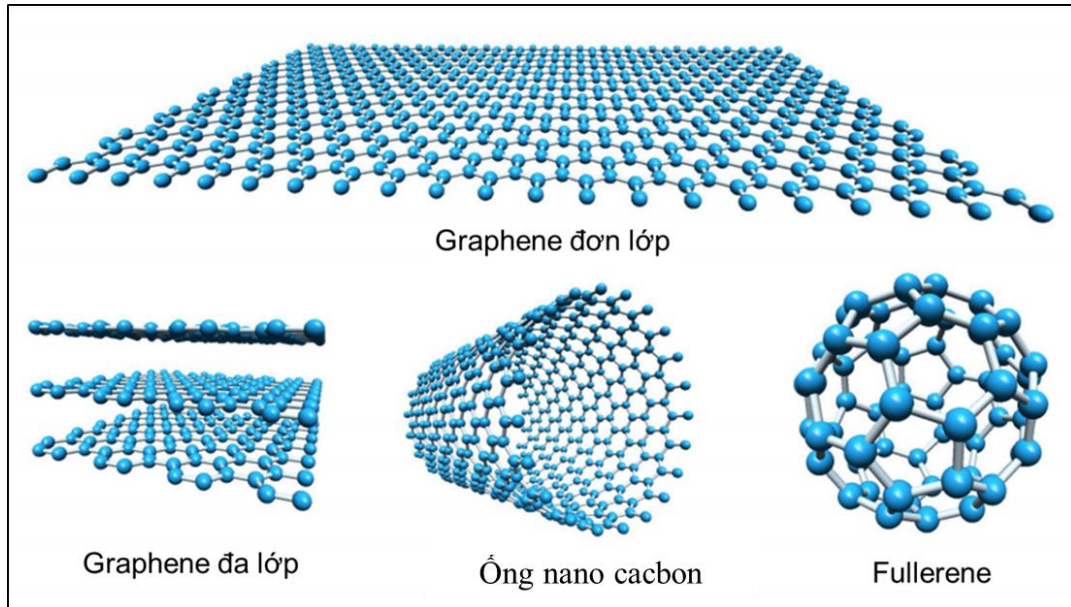
1.1.1 Cấu trúc của graphite và graphene

Graphite (than chì) có cấu trúc gồm nhiều lớp, mỗi lớp là một mạng lưới các nguyên tử cacbon xếp thành hình lục giác, liên kết yếu với nhau bởi lực Van De Waals. Trong cấu trúc mỗi lớp của graphite mỗi nguyên tử cacbon liên kết với 3 nguyên tử cacbon liền kề và do đó dư một electron lớp ngoài cùng nên graphite có khả năng dẫn điện tử rất tốt. Khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon liền kề trong cùng một lớp là 0,142 nm và khoảng cách giữa các lớp trong graphite là 0,334 nm. Liên kết giữa các lớp trong graphite rất yếu nên chúng dễ dàng tách ra khi có ngoại lực tác dụng. Ngược lại, các nguyên tử cacbon trong cùng một lớp lại liên kết rất mạnh với nhau nên mỗi lớp graphite lại rất bền vững trước các lực cơ học. Hình 1.1 là sơ đồ mô phỏng cấu trúc không gian của graphite.



Hình 1.1 Mô hình cấu trúc không gian của graphite.

Graphene là một đơn lớp của những nguyên tử cacbon được sắp xếp chặt chẽ trong mạng tinh thể hình tổ ong 2 chiều (2D). Nó được coi là cấu trúc cơ bản tạo nên các dạng thù hình của cacbon. Cụ thể là khi cuộn lại theo hình cầu sẽ tạo nên dạng thù hình fullerene 0D, cuộn lại theo hình trụ sẽ tạo nên dạng thù hình ống cacbon 1D, hoặc được xếp chồng lên nhau sẽ tạo nên dạng thù hình graphite 3D như trên Hình 1.2.



Hình 1.2. Các dạng thù hình cacbon.

Thông thường graphene được chia làm 2 loại: graphene đơn lớp và đa lớp. Graphene đơn lớp (singlelayer graphene) gồm các nguyên tử cacbon xếp theo hình lục giác trên một mặt phẳng [14]. Mỗi nguyên tử cacbon trong cấu trúc graphene đơn lớp đều có lai hóa sp^2 (1 obitan s lai hoá với 2 obitan p) tạo thành ba obitan lai hoá sp^2 hợp với nhau một góc 120° nằm trong cùng một mặt phẳng và một obitan p còn lại nằm theo phương vuông góc với mặt phẳng chứa ba obitan lai hoá này. Mỗi nguyên tử cacbon này lại liên kết với ba nguyên tử cacbon liền kề bằng ba liên kết σ bền vững, các obitan p còn lại xen phủ lên nhau tạo thành liên kết π vuông góc với mặt phẳng chứa các nguyên tử cacbon. Trong khi các liên kết σ mạnh, hoạt động như xương sống cứng nhắc của cấu trúc lục giác, các liên kết π ngoài mặt phẳng điều khiển tương tác giữa các lớp graphene khác nhau. Graphene đa lớp (multilayer graphene) gồm các đơn lớp graphene xếp chồng lên nhau (lớn hơn 2 lớp, thông thường 2-10 lớp graphene).

1.1.2 Một số tính chất của vật liệu graphene

Có thể nói graphene là vật liệu cứng và mỏng nhất từng được phát hiện cho đến nay. Vật liệu graphene sở hữu nhiều tính chất vật lý, hóa học đặc biệt phù hợp với ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của đời sống. Đầu tiên, graphene đơn lớp có tính chất cơ học rất mạnh với môđun Y-âng đạt cỡ $1,0 \pm 0,1$ TPa, độ cứng đo được là 42 N/m, độ bền kéo cao và rất mềm dẻo [15]. Các tính chất cơ học vượt trội này có được do đặc điểm cấu trúc hình lục giác đặc biệt của nó với sự ổn định của các liên kết σ mạnh giữa các nguyên tử cacbon trong mạng lục giác, nó có thể chống lại nhiều loại biến dạng trong mặt phẳng. Thứ hai, graphene với đặc điểm trong cấu trúc dạng lưới hình tổ ong, mỗi

nguyên tử cacbon sử dụng 3 electron lớp vỏ ngoài cùng để tạo ra ba liên kết σ với ba nguyên tử cacbon liền kề còn dư lại một electron có thể chuyển động gần như tự do trong không gian lai hoá giữa các obitan p (obitan vuông góc với mặt phẳng của graphene). Chính vì vậy, graphene có khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt rất tốt. Độ linh động điện tử trong graphene tại nhiệt độ phòng là $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [16], độ dẫn nhiệt là $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (tốt hơn 10 lần so với đồng) [17]. Thứ ba, graphene đơn lớp gần như trong suốt, nó chỉ hấp thụ 2,3% ánh sáng chiếu tới [18]. Ngoài ra, vật liệu graphene có cấu trúc vi xốp, diện tích bề mặt riêng rất lớn (theo lý thuyết là $2630 \text{ m}^2/\text{g}$) và trong cấu trúc thường có nhiều nhóm chức năng chứa oxi. Bảng 1.1 tổng hợp một số tính chất nổi trội của vật liệu graphene so với các vật liệu khác.

Bảng 1.1 Tính chất của graphene so sánh với các vật liệu khác.

STT	Tính chất		Giá trị	So sánh với vật liệu khác	TLTK
1	Tính chất cơ học	Độ cứng	42 N/m	Lớn hơn 200 lần thép	[15]
		Giới hạn đàn hồi	~20%	Thép dưới 1 %	[19]
2	Tính chất điện	Độ linh động của điện tử tại nhiệt độ phòng.	$200\,000 \text{ Cm}^2/\text{V.s}$	Lớn hơn 100 lần so với Si	[20]
		Mật độ dòng điện tối đa	$>10^8 \text{ A/cm}$	Lớn hơn 100 lần kim loại đồng.	[21]
3	Tính chất nhiệt		~5000 W/mK	Lớn hơn đồng 10 lần	[22]
4	Tính chất quang	Đối với graphene một lớp	2,30%	Gấp gần 50 lần GaAs	[23]

1.2 Một số phương pháp chế tạo vật liệu graphene.

Kể từ năm 2004, khi được chế tạo thành công bằng phương pháp bóc tách cơ học, đã có nhiều phương pháp được phát triển để chế tạo vật liệu graphene. Xét theo khía cạnh tiếp cận của các phương pháp ta có thể phân loại ra thành hai nhóm phương pháp chính: nhóm phương pháp tiếp cận từ trên xuống (top-down) và nhóm phương pháp tiếp cận từ dưới lên (bottom – up).

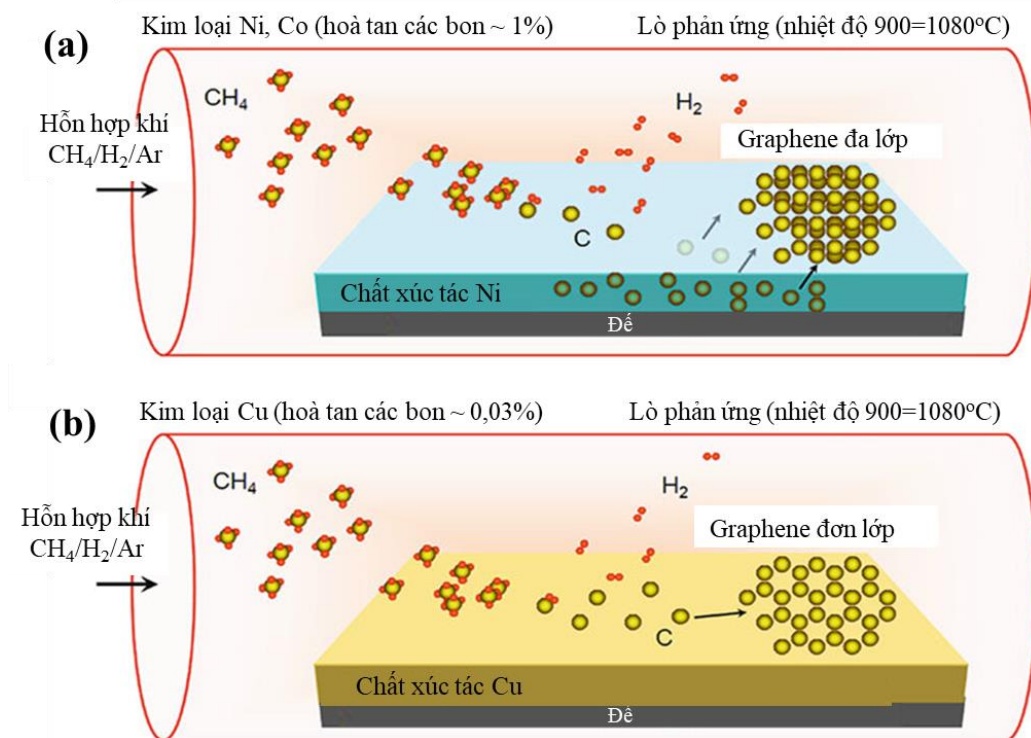
1.2.1 Phương pháp chế tạo từ dưới lên (Bottom–up)

Các phương pháp Bottom–up có nguyên tắc chung là tiền chất bị phân hủy ở nhiệt độ cao tạo ra các nguyên tử cacbon tự do sau đó tự sắp xếp lại thành vật liệu graphene trên đế xúc tác. Các phương pháp thuộc nhóm này điển hình như lắng đọng pha hơi hóa

học (CVD), epitaxy trên đế SiC. Phương pháp Bottom-up đòi hỏi kỹ thuật cao và rất khắt khe về nhiệt độ, áp suất, độ sạch từ tiền chất cho đến buồng phản ứng và đế. Ưu điểm của nhóm phương pháp này có thể tổng hợp được graphene chất lượng cao, có khả năng kiểm soát tốt về số lượng lớp, ít khuyết tật và có thể chế tạo với diện tích bề mặt lớn.

1.2.1.1 Phương pháp lắng đọng pha hơi hoá học (CVD)

CVD là phương pháp tổng hợp graphene, sử dụng tiền chất cacbon như CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 và nhiều hợp chất chứa cacbon khác. Graphene được hình thành trên đế kim loại xúc tác (Cu, Ni...) trong lò nhiệt độ cao [24, 25].



Hình 1.3 (a) Phương pháp CVD chế tạo graphene trên đế Ni và trên đế Cu [26] (b) màng graphene chất lượng cao với kích thước lên tới 30 inch được tổng hợp trên đế Cu sử dụng phương pháp CVD [18].

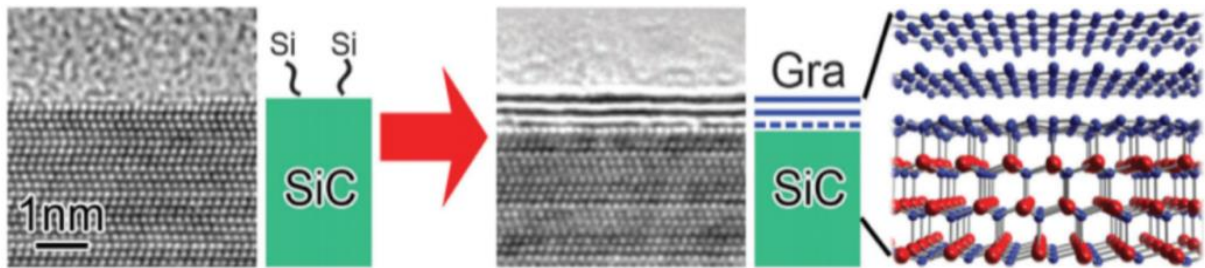
Khi hỗn hợp khí tiền chất chứa cacbon được đưa vào buồng phản ứng, tại đây chúng tiếp xúc với đế xúc tác kim loại ở nhiệt độ cao và bị phân huỷ thành cacbon nguyên tử và hydro tự do. Cacbon tự do này khuếch tán vào đế xúc tác kim loại, khi sự khuếch tán đạt đến giá trị bão hoà, các nguyên tử cacbon kết tinh trên bề mặt đế kim loại xúc tác hình thành lên lớp graphene. Độ dày của graphene thu được phụ thuộc vào khả năng hòa tan của cacbon trong đế kim loại xúc tác. Đối với đế Niken (Ni), sự hoà tan cacbon vào đế lớn, graphene thu được gồm nhiều lớp không đồng đều và xếp chồng lên nhau một

cách ngẫu nhiên [27]. Đối với đế đồng (Cu), sự hòa tan cacbon rất hạn chế do đặc tính xúc tác của Cu tương đối yếu và giảm dần theo sự hình thành của graphene trên bề mặt đế, cuối cùng quá trình này kết thúc khi bề mặt đế bị che phủ hoàn toàn bởi graphene. Đặc tính xúc tác này, làm cho đồng trở thành chất xúc tác lý tưởng để tổng hợp graphene đơn lớp [28, 29]. Hình 1.3 mô phỏng quá trình cốt lõi của phương pháp CVD sử dụng đế đồng và đế niken.

Ưu điểm của phương pháp CVD là vật liệu graphene thu được có chất lượng cao: cấu trúc hoàn hảo, ít khuyết tật và diện tích bề mặt lớn. Nhược điểm như quy trình chế tạo phức tạp, điều kiện nhiệt độ và chân không đòi hỏi cao dẫn đến chi phí đắt đỏ, năng suất thấp.

1.2.1.2 Phương pháp epitaxy trên đế SiC

Epitaxy sử dụng đế cacbua silic (SiC) như Hình 1.4 được thực hiện ở nhiệt độ trên dưới 1200°C trong chân không cao hoặc 1600°C trong khí Argon, vì Si thăng hoa ở 1150°C trong chân không và ở 1500°C trong khí Argon. Cơ chế chính của quá trình epitaxy trên đế SiC là khi đế được nâng lên nhiệt độ đủ cao, các nguyên tử Si nhận được đủ năng lượng và thăng hoa bay khỏi đế, các nguyên tử cacbon còn lại trên bề mặt tự sắp xếp và liên kết lại với nhau dạng hình tổ ong trong quá trình graphite hóa ở nhiệt độ cao tạo thành graphene, nếu việc kiểm soát quá trình thăng hoa của Si phù hợp thì sẽ hình thành nên màng graphene rất mỏng phủ toàn bộ bề mặt của đế SiC.



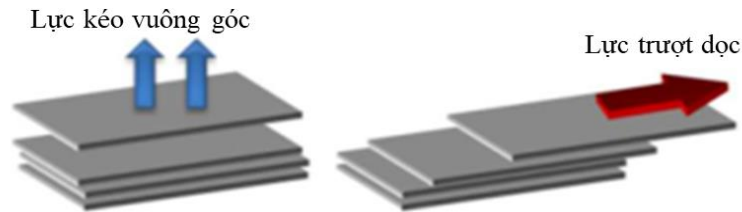
Hình 1.4 Phương pháp epitaxy trên đế SiC [30].

Phương pháp này có thể tạo được màng graphene đơn lớp có chất lượng cao, diện tích bề mặt lớn, ít khuyết tật, có thể điều khiển hình dạng graphene thu được bằng cách điều chỉnh hình dạng đế. Nhược điểm là điều kiện chế tạo ở nhiệt độ cao trong chân không cao hoặc siêu cao, môi trường siêu sạch (không có tạp chất) dẫn đến chi phí cao, thường phù hợp cho nghiên cứu chuyên sâu và chế tạo các thiết bị chuyên dụng.

1.2.2 Phương pháp tiếp cận theo hướng từ trên xuống (Top down)

Các phương pháp tiếp cận theo hướng Top-down có nguyên tắc chung là graphene được bóc tách ra từ graphite khối, khi tác động ngoại lực để thắng lực Van Der Waals

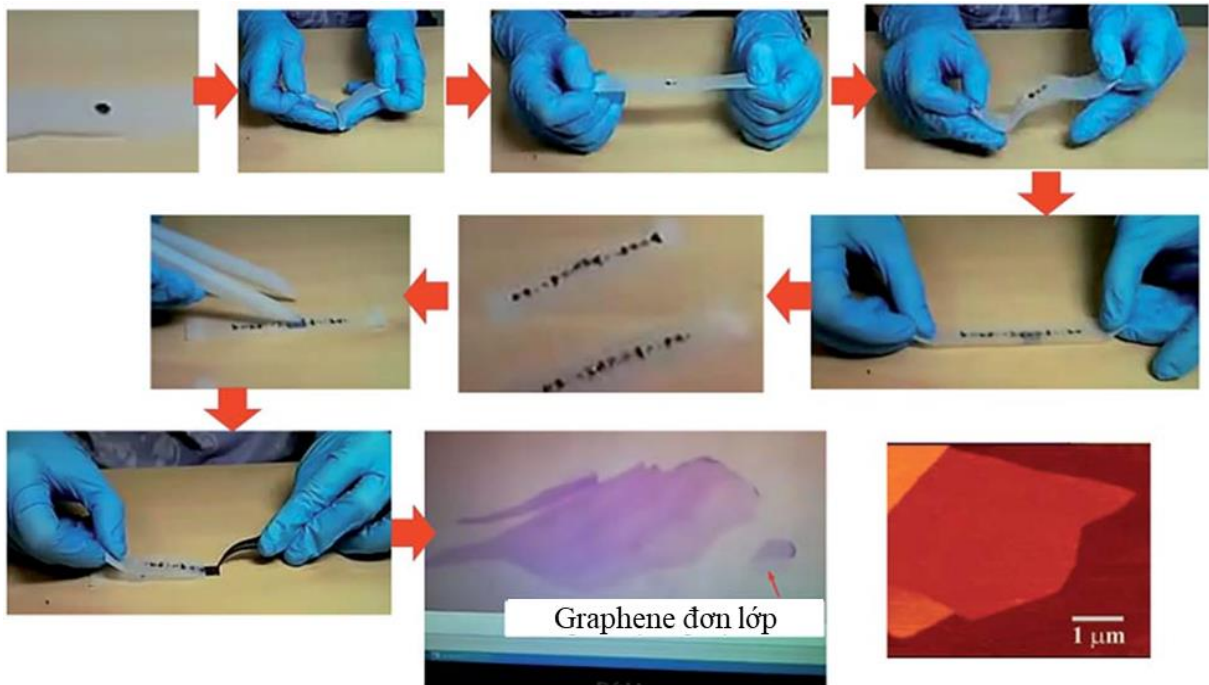
giữa các lớp graphene trong graphite. Hình 1.5 mô tả hai cách tác động lực cơ học để thắng được lực Van Der Waals.



Hình 1.5. Hai cách tác động lực để tách graphene từ graphite theo hướng top- down [31].

Có thể thấy rằng các phương pháp tiếp cận theo hướng Top – down đã được công bố cho đến nay thì hai cách tác động lực này là điều kiện tiên quyết để tạo ra vật liệu graphene. Chất lượng hoặc thành phần cấu tạo của vật liệu thu được có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh hai cách tác động lực này. Dưới đây là một số phương pháp tiếp cận theo hướng Top-down đã được thực hiện thành công.

1.2.2.1 Bóc tách cơ học



Hình 1.6 Quá trình bóc tách cơ học chế tạo graphene bằng băng dính [31].

Phương pháp này, đã tạo ra một bước ngoặt lịch sử khi lần đầu tiên chế tạo thành công vật liệu graphene [14]. Năm 2004, Geim và Novoselov tại Đại học Manchester đã sử dụng băng dính dán lên tiền chất graphite làm cho graphite dính lên băng dính, sau đó bóc tách nhiều lần để tách các tinh thể graphite thành những mảnh ngày càng mỏng hơn cuối cùng thu được vật liệu graphene dính trên băng dính (Hình 1.6). Để tách

graphene ra khỏi băng dính nhóm tác giả sử dụng axeton, hòa tan cả vật liệu và băng dính. Vật liệu thu được bằng cách bóc tách cơ học thường có chứa cả graphene nhiều lớp và một lớp.

Ưu điểm của kỹ thuật này là dễ thực hiện sử dụng băng dính với chi phí thấp, vật liệu thu được có chất lượng cao và không chứa oxi. Nhược điểm phương pháp này đòi hỏi tính kiên trì và tỉ mỉ trong chế tạo, tính may rủi cao, chất lượng mẫu không đồng đều, năng suất rất thấp, không thể phát triển trên quy mô công nghiệp. Do đó phương pháp này chỉ phù hợp với việc chế tạo vật liệu chất lượng cao phục vụ nghiên cứu đo đạc.

1.2.2.2 Bóc tách pha lỏng (LPE)

Phương pháp LPE là một trong những phương pháp tổng hợp được sử dụng rộng rãi nhất để sản xuất graphene từ bột graphite (Hình 1.7). Nó bao gồm ba bước chính: (i) phân tán graphite trong dung môi thích hợp; (ii) Bóc tách graphite thành graphene; (iii) làm sạch graphene chế tạo được.

Đầu tiên, bột graphite được phân tán trong dung môi thích hợp (thường là các dung môi có tính oxi hóa mạnh), các ion trong dung môi tấn công, xen kẽ vào giữa các lớp gây trương nở graphite và làm suy yếu lực Van Der Waals giữa các lớp. Tiếp theo, tác động ngoại lực để bóc các lớp của graphite thành graphene. Ngoại lực thường là lực cắt/trượt cung cấp bởi một máy khuấy/nghiền (Hình 1.7a), máy xay sinh tố (Hình 1.7b) [32, 33] hoặc sử dụng sóng siêu âm (Hình 1.7c) [34]. Cuối cùng, graphene được tách khỏi dung dịch bằng cách lọc rửa nhiều lần.



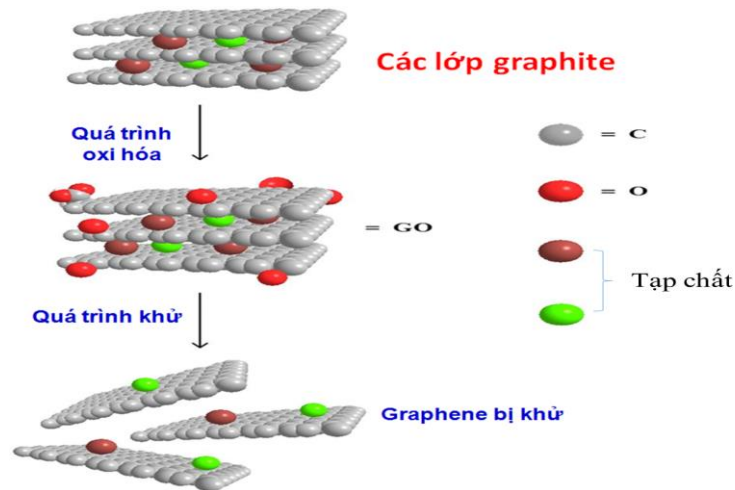
Hình 1.7 Chế tạo graphene bằng phương pháp LPE sử dụng máy khuấy (a) [32], máy xay sinh tố (b) [33], (c) siêu âm [34].

Phương pháp này có quy trình đơn giản, graphene thu được có chất lượng đồng đều và có khả năng mở rộng sản xuất quy mô lớn [35]. Tuy nhiên, các dung môi sử dụng thường yêu cầu năng lượng hoạt hóa bề mặt cao nên khá độc hại, đắt tiền, khó loại bỏ hết khỏi vật liệu sau chế tạo, thời gian phản ứng dài, graphene thu được kích thước bề mặt nhỏ, nhiều khuyết tật, tạo ra chất thải độc hại gây ô nhiễm môi trường.

1.2.2.3 Phương pháp Hummers

Phương pháp Hummers [13], được phát triển vào năm 1958 bởi William S. Hummer và Richard E. Offeman, là phương pháp sử dụng các chất oxi hóa mạnh như axit sunfuric đậm đặc, thuốc tím (KMnO_4) để chế tạo ra graphene oxit, sau đó khử graphene oxit để thu được graphene.

Nguyên lý của phương pháp này là oxi hóa graphite bằng các chất oxi hóa mạnh gây trương nở, làm khoảng cách giữa các lớp trong graphite tăng lên. Tiếp theo, rung siêu âm được tiến hành để tách rời các tấm graphite oxit này thành các tấm riêng biệt và phân tán đều trong nước (lượng axit dư trong dung dịch được loại trừ sau quá trình tách lọc), gọi là graphene oxit (GO). Nếu lực bóc tách đủ mạnh và dung môi làm môi trường rung siêu âm thích hợp sẽ thu được đơn lớp GO, còn thực tế vật liệu thu được là hỗn hợp cả đơn lớp và đa lớp GO. Để nhận được graphene, vật liệu GO được khử oxi bằng các phương pháp khác nhau, ví dụ phương pháp vật lý (ủ nhiệt bằng lò nhiệt, lò vi sóng, chiếu tia laze) hoặc phương pháp hóa học (hoi hydrazine).



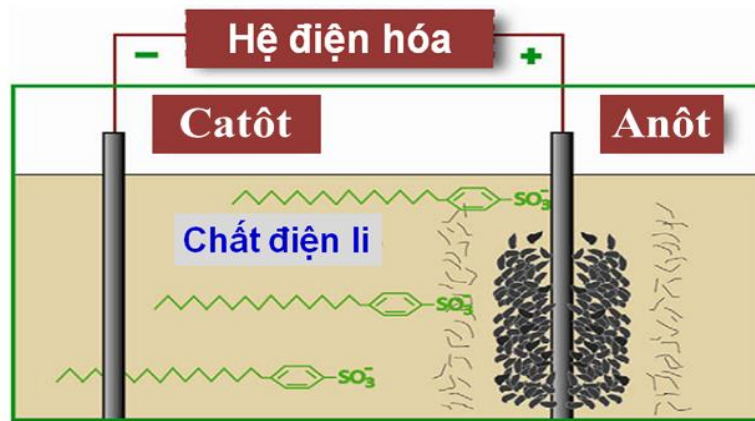
Hình 1.8 Sơ đồ mô tả quá trình hình thành graphene theo con đường khử tiền chất graphite oxit chế tạo bằng phương pháp Hummers [36].

Hình 1.8 mô tả các bước hình thành các lớp mỏng graphene theo con đường khử tiền chất graphite oxit chế tạo theo con đường oxi hóa dùng phương pháp Hummers. Ưu điểm lớn nhất sử dụng con đường này là có thể sản xuất số lượng lớn graphene. Tuy nhiên, nhược điểm là không thể tạo ra màng graphene kích thước lớn, các chất khử đa số là các chất độc hại, nguy hiểm. Ngoài ra, cấu trúc của graphene thu được có chất lượng không cao do bị ảnh hưởng bởi quá trình oxi hóa do axit mạnh gây ra.

1.2.2.4 Bóc tách điện hoá

Bóc tách điện hoá là phương pháp thuộc nhóm tiếp cận theo hướng Top-down, sử

dụng điện cực graphite để tạo ra graphene trong dung dịch dựa trên tác nhân điện hoá. Một hệ điện hoá thông thường bao gồm hai điện cực, một bình điện phân chứa dung dịch chất điện ly và một nguồn điện có thể là một chiều hoặc xoay chiều (Hình 1.9). Hai điện cực có thể gồm một thanh graphite ở điện cực làm việc và một thanh platin (Pt) ở điện cực còn lại, cũng có thể sử dụng cả hai điện cực là graphite cho quá trình điện phân chế tạo graphene. Dung dịch chất điện ly có thể là axit như: H_2SO_4 , HNO_3 , hoặc muối như: Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 ..., hay bazơ như: KOH , $NaOH$... hoặc dung môi hữu cơ.



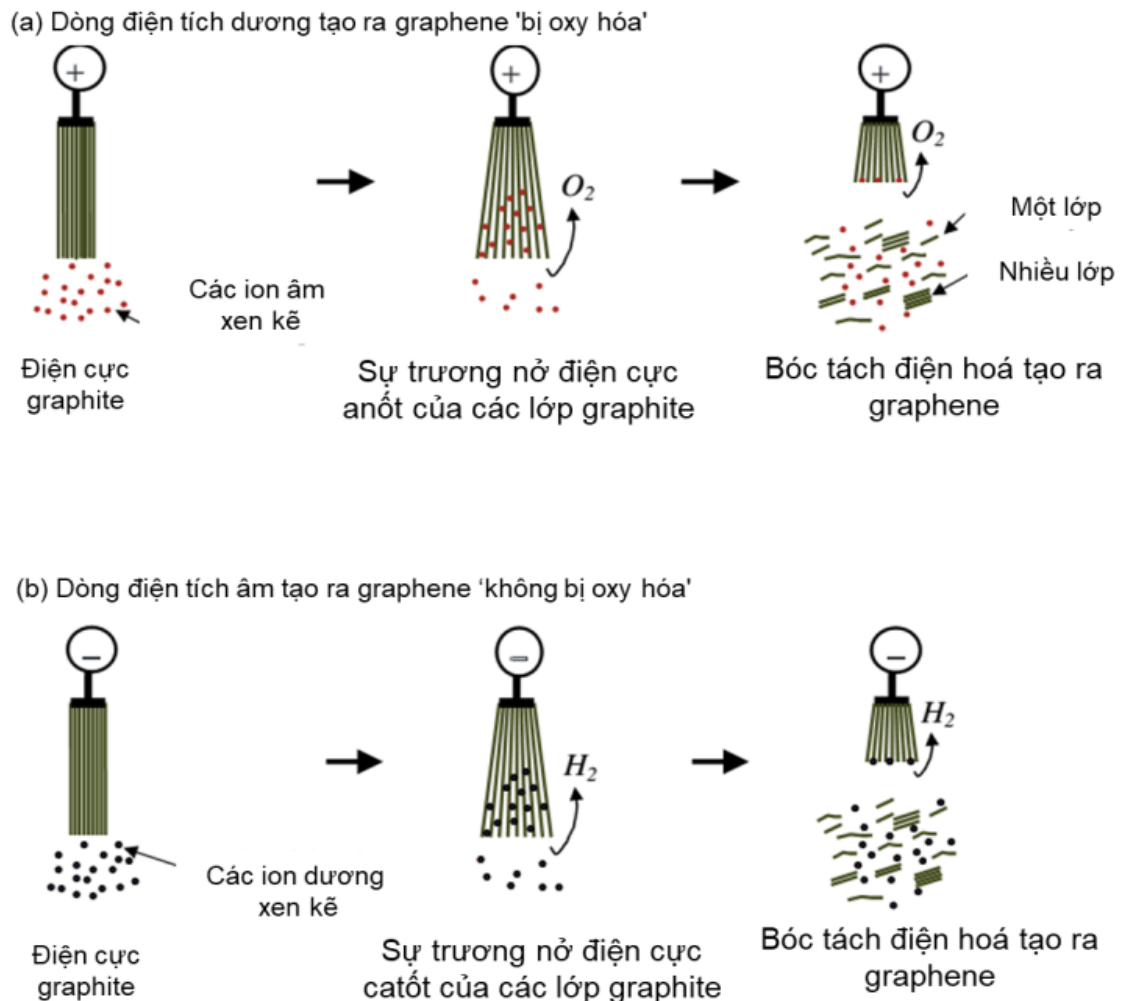
Hình 1.9 Sơ đồ chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa [37].

Cơ chế của quá trình điện hoá chế tạo graphene có thể được mô tả như sau: Khi quá trình chế tạo graphene bắt đầu, dưới tác dụng của dòng điện các ion có trong dung dịch chất điện ly hoặc các khí sinh ra do hiện tượng điện phân đi vào khe giữa các lớp của graphite gây trương nở làm đứt liên kết Van De Waals dẫn đến graphene được tách ra trong dung dịch điện ly [38, 39]. Sơ đồ minh họa cơ chế tạo ra graphene bằng phương pháp điện hóa được minh họa như trong Hình 1.10.

Gần đây, phương pháp điện hóa được quan tâm như là một phương pháp rất khả thi cho trong chế tạo vật liệu graphene ở quy mô lớn [40, 41]. Với đặc điểm sử dụng tác nhân là dòng điện, phương pháp điện hóa có thể tiến hành với các dung dịch chất điện ly trung hòa, ở điều kiện áp suất và nhiệt độ phòng, thời gian phản ứng ngắn (có thể tính bằng phút), đặc biệt có khả năng tự động hóa, mở rộng quy mô để chế tạo vật liệu với khối lượng lớn hơn. Vật liệu graphene thu được từ phương pháp điện hóa trong cấu trúc chứa nhiều sai hỏng và oxi, đặc điểm này khá tương đồng với vật liệu thu được từ phương pháp bóc tách trong pha lỏng.

Ngoài các phương pháp đã nêu trên việc chế tạo graphene còn được thực hiện bằng một số phương pháp khác như là khử graphene oxit, tách mở ống nano cacbon [36,

42] ... Nhìn chung, mỗi phương pháp đều có những điểm mạnh và điểm yếu riêng và phù hợp với những ứng dụng nhất định. Trong số đó, điện hóa được xét đến là phương pháp đơn giản với chi phí thấp, thân thiện với môi trường, hiệu quả cao, có thể tự động hoá và sản xuất trên quy mô công nghiệp để chế tạo vật liệu graphene. Các phân tích về phương pháp cũng như phân tích khả năng chế tạo vật liệu ở quy mô lớn cho thấy phương pháp điện hóa rất phù hợp để chế tạo vật liệu graphene cho ứng dụng làm vật liệu hấp phụ theo mục tiêu của luận án. Do đó, trong phần tiếp theo chúng tôi sẽ tìm hiểu kỹ hơn các kỹ thuật điện hóa thường được sử dụng.



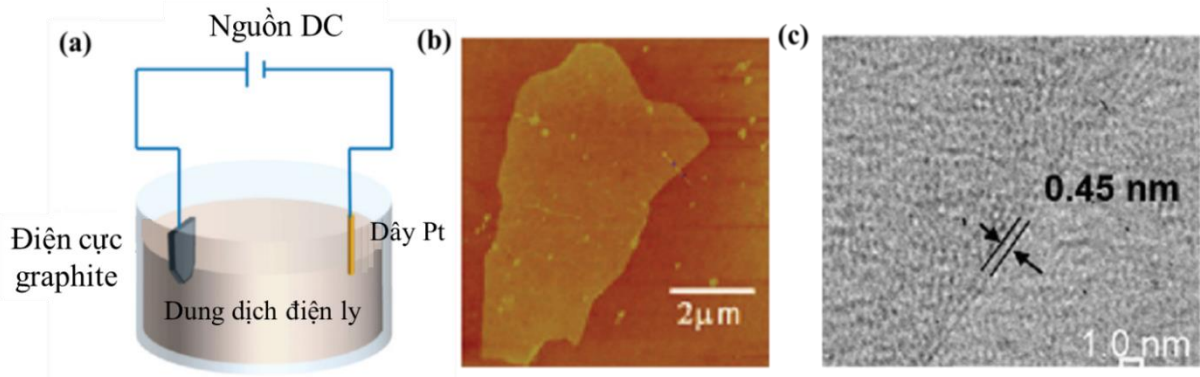
Hình 1.10 Sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách điện hóa trên hai điện cực [43].

1.3 Các kỹ thuật điện hoá chế tạo vật liệu graphene

Phương pháp điện hoá áp dụng để chế tạo vật liệu graphene có thể được phân thành hai kỹ thuật chính là kỹ thuật điện hóa chế tạo graphene trên điện cực dương (gọi là kỹ thuật điện hóa anot) và trên điện cực âm (gọi là kỹ thuật điện hóa catốt).

1.3.1 Kỹ thuật điện hoá anôt

Trong kỹ thuật này, graphene được tạo ra từ thanh graphite sử dụng làm điện cực dương của hệ điện hóa. Khi được phân cực, các ion âm (anion) sẽ dịch chuyển về phía bề mặt điện cực dương graphite, các anion này dần dần vào khoảng không giữa các lớp trong cấu trúc của graphite gây ra hiện tượng trương nở làm tăng khoảng cách giữa các lớp này khiến lực tương tác giữa các lớp này (lực Van De Waals) yếu đi; đồng thời các phản ứng hóa học xảy ra trong giữa các lớp graphene trong điện cực sinh ra khí và hình thành các bóng khí gây áp suất lớn theo hướng vuông góc với bề mặt của các lớp graphene làm chúng tách rời nhau ra trong dung dịch chất điện ly. Do có nhiều ưu thế như: hệ điện hóa thiết lập đơn giản, chất điện ly sẵn có và giá thành thấp, hiệu quả tạo graphene cao, thời gian chế tạo ngắn nên kỹ thuật điện hoá trên anôt thường được sử dụng để chế tạo graphene [44, 45]. Hình 1.11 là sơ đồ chế tạo vật liệu graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anôt và kết quả đạt được của Su và các cộng sự sử dụng dung dịch chất điện ly $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$. Kết quả cho thấy, graphene thu được có kích thước bề mặt lên đến 30 μm và hầu hết là graphene hai lớp ($> 60\%$). Về điện áp làm việc, ở điện áp nhỏ hơn 10 V, quá trình bóc tách diễn ra chậm và kém hiệu quả, trong khi điện áp lớn hơn 10 V làm tốc độ bóc tách nhanh tuy nhiên graphene tạo ra có số lớp nhiều hơn [44].



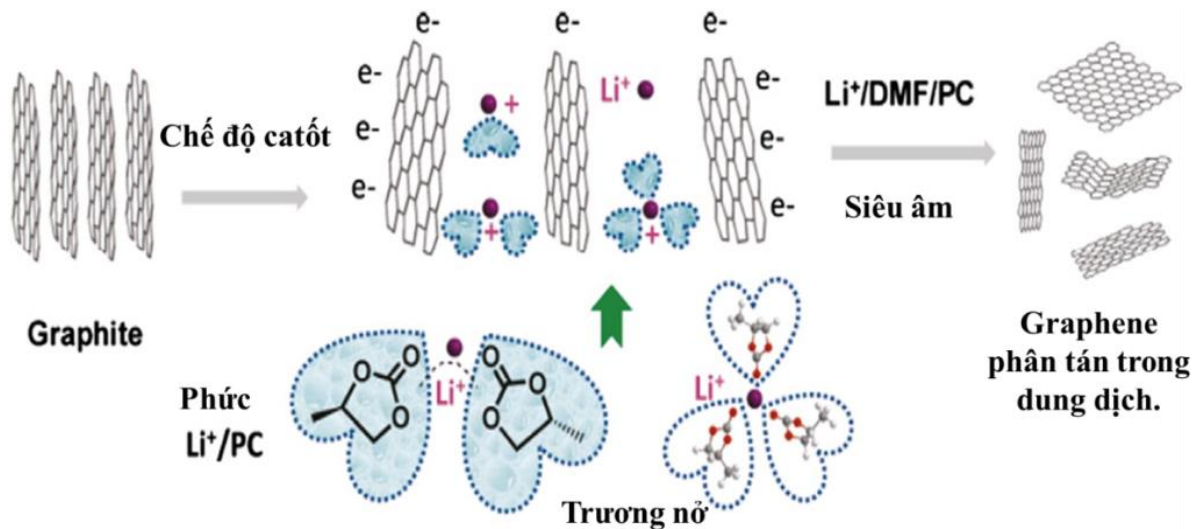
Hình 1.11 (a) Sơ đồ chế tạo vật liệu graphene chế độ anot, (b-c) Hình ảnh AFM và TEM của vật liệu graphene thu được [44].

Năm 2013 Pavez và nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp điện hóa chế tạo graphene trên điện cực anôt với các dung dịch chất điện ly khác nhau [45]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chỉ ra vai trò của chất điện ly và nước trong dung dịch. Theo đó, khi nồng độ H_2SO_4 ở 1M và 5M hoặc quá thấp thì hiệu quả bóc tách thấp hơn so với H_2SO_4 0,1 M. Khi sử dụng hỗn hợp H_2SO_4 /axit axetic 1:1 mà không có nước, kết quả chỉ có sự giãn nở nhẹ và hầu như không có hiện tượng bóc tách để thu được graphene.

Kết quả này cho thấy tầm quan trọng của nước trong quá trình điện hóa, vì nó có thể tạo ra oxi và các gốc hydroxyl để hỗ trợ quá trình điện kể và bóc tách.

Ưu thế của kỹ thuật điện hóa anốt là đơn giản trong cả quy trình và điều khiển, sử dụng thế phân cực thấp, chế tạo nhanh, có thể sử dụng chất điện ly sử dụng dung môi là nước nên giá thành rẻ. Điểm hạn chế của kỹ thuật này là vật liệu graphene thu được bị nhiều khuyết tật cấu trúc và chứa nhiều oxi. Tuy nhiên xét dưới góc độ ứng dụng làm vật liệu tổng hợp hay trong xử lý môi trường thì điểm hạn chế này lại đem lại lợi thế lớn. Với vật liệu tổng hợp với các nhóm chức chứa oxi giúp vật liệu có thể lai được với các vật liệu khác thông qua các nhóm chức này [1, 2]. Đặc biệt, với các ứng dụng trong xử lý môi trường, các gốc chứa oxi dễ phân tán trong nước và có ái lực mạnh với các chất thải gây ô nhiễm tạo thuận lợi cho hấp phụ các chất ô nhiễm chứa các điện tích dương như các thuốc nhuộm cation hoặc các ion kim loại nặng [3, 4].

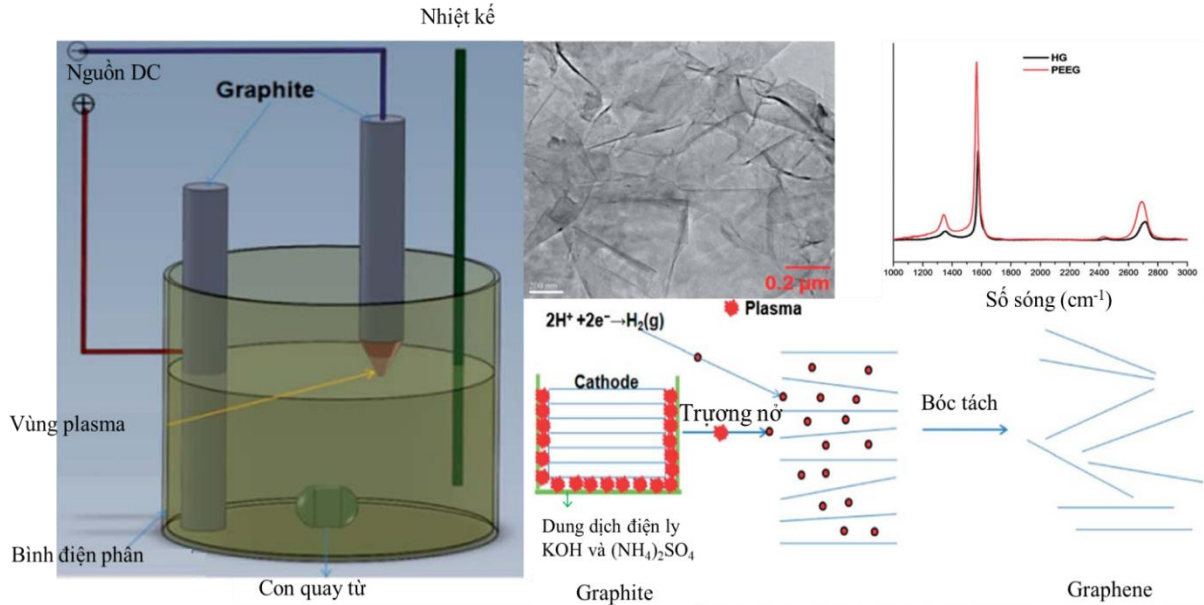
1.3.2 Kỹ thuật điện hoá catốt



Hình 1.12 Cơ chế bóc tách graphite thành các mảnh graphene ít lớp thông qua sự xen kẽ của phức Li^+ [46].

Kỹ thuật điện hoá catốt, graphene được tạo ra từ thanh graphite sử dụng làm điện cực âm của hệ điện hóa. Dòng điện thúc đẩy các ion dương có trong dung dịch chất điện ly dịch chuyển về điện cực catốt (thanh graphite) và điện kể vào khoảng không giữa các lớp trong cấu trúc graphite gây ra sự trương nở, làm tăng khoảng cách giữa các lớp này và cuối cùng lực Van De Waals bị đứt các lớp tách rời nhau ra thành graphene [46-48]. Hình 1.12 là sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách cực âm graphite thành các lớp graphene thông qua sự xen kẽ của phức Li^+ với hiệu điện thế cao (-15 ± 5 V) sử dụng chất điện ly chứa ion Li^+ [46]. Quá trình điện hóa này được hỗ trợ thêm bởi siêu âm sau khi điện hóa.

Vật liệu thu được trên 70% là các tấm graphene dưới 5 lớp, kích thước trung bình là 1–2 μm và khuyết tật mạng rất thấp thể hiện qua tỉ số $I_D/I_G < 0,1$ thu được từ phổ Raman.

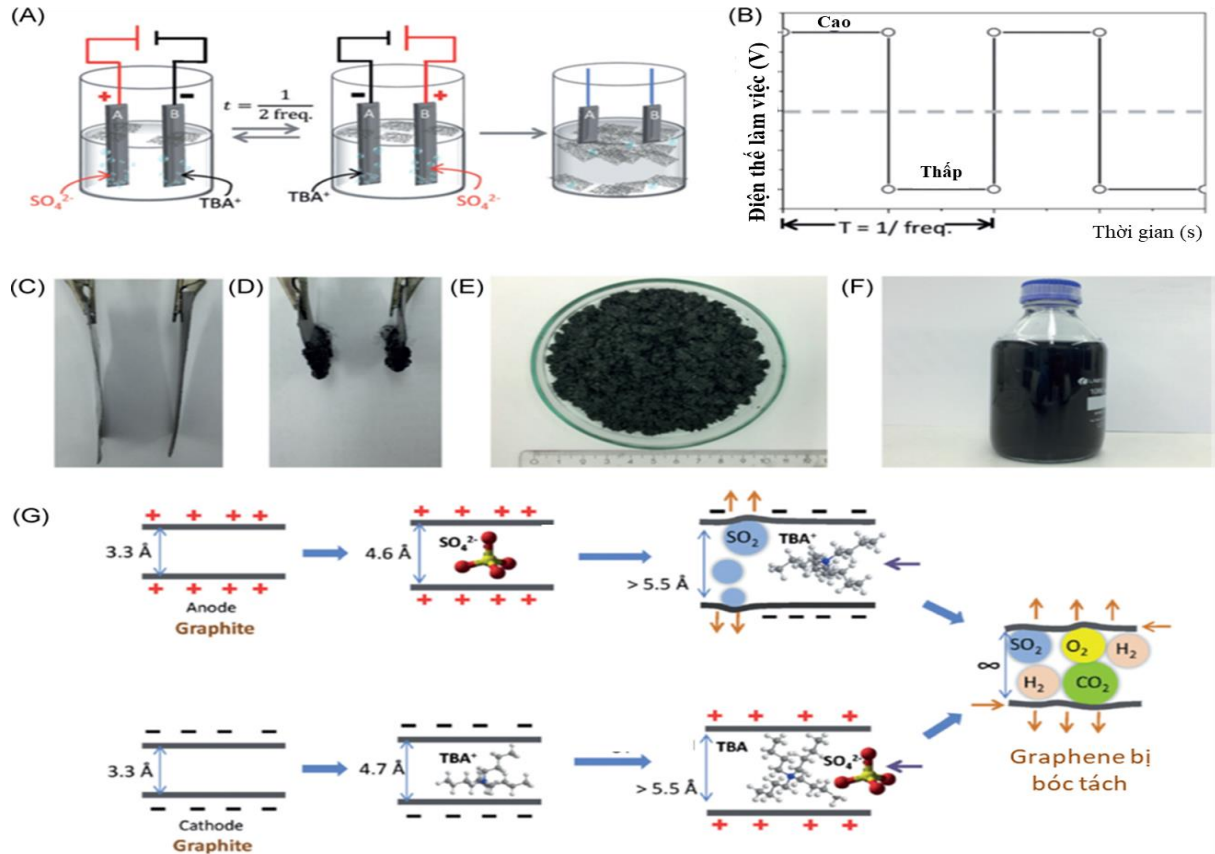


Hình 1.13 (A) Sơ đồ minh họa thí nghiệm chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện ly plasma trên catốt, (B) cơ chế bóc tách graphene, và (C) hình ảnh TEM và phổ Raman của vật liệu thu được sau khi bóc tách [48].

Ưu điểm của kỹ thuật điện hóa catốt là graphene thu được có hàm lượng oxi thấp và ít sai hỏng do không bị quá trình oxi hóa. Tuy nhiên, các chất điện ly chứa ion Li^+ hoặc dạng ionic đều có giá thành cao, đòi hỏi nguồn điện phân cực phải điều khiển chính xác, hiệu suất chế tạo thấp là những điểm hạn chế của kỹ thuật này. Để giải quyết những hạn chế nêu trên, Thành và cộng sự đã tiến hành chế tạo graphene từ graphite trên điện cực âm trong môi trường dung dịch điện ly chứa nước, sử dụng thế phân cực cao (-60V) và catốt dạng mũi nhọn gọi là kỹ thuật điện ly plasma [48]. Hình 1.13 là mô hình thí nghiệm được sử dụng để chế tạo tấm graphene theo kỹ thuật này, trong đó graphite có độ tinh khiết cao (HG) được sử dụng cho cả cực âm và cực dương. Đầu catốt được đặt phía trên bề mặt chất điện ly trong bình điện phân, còn cực dương được nhúng vào dung dịch điện ly chứa KOH và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ở hiệu điện thế cao, cộng thêm hiệu ứng mũi nhọn tạo ra điện trường cao tại đầu điện cực catốt gây phản ứng phân hủy nước mãnh liệt giải phóng khí hydro bao phủ toàn bộ bề mặt điện cực hình thành lên một lớp ngăn cách chất điện ly với điện cực, gọi là vùng plasma trong dung dịch. Sự nở do nhiệt độ cao của vùng plasma khiến cho khí hydro sinh ra đi vào khe giữa các lớp của thanh graphite và tách chúng ra thành graphene.

Ưu điểm của kỹ thuật điện ly plasma là tỉ lệ khuyết tật và hàm lượng oxi trong vật liệu rất thấp, thời gian chế tạo ngắn, hệ thiết bị dễ xây dựng, sử dụng chất điện ly sử dụng dung môi là nước nên giá thành thấp hơn [49]. Tuy nhiên, hiệu điện thế phân cực cao đòi hỏi phải đảm bảo an toàn khi làm việc, khó khống chế được chính xác các thông số điện hóa trong thời gian dài để có thể tự động hóa nhằm phục vụ cho mục đích sản xuất quy mô lớn.

1.3.3 Kỹ thuật điện hóa đồng thời trên cả điện cực dương và điện cực âm



Hình 1.14 (A) Sơ đồ minh họa quá trình bóc tách graphite bằng nguồn điện xoay chiều (AC) trong dung dịch TBA - HSO₄, (B) Hiệu điện thế làm việc ở cực dương, (C, D) Hình ảnh điện cực graphite trước và sau khi điện hoá, (E) Vật liệu graphene chế tạo được trong 15 phút, (F) Vật liệu graphene phân tán trong DMF (0,10 mg/mL), (G) Cơ chế bóc tách điện hoá ở cả hai điện cực với nguồn AC.

Bằng cách sử dụng nguồn điện xoay chiều và dung dịch điện phân chứa tetra-n-butylammonium bisulfate (TBA-HSO₄), Feng và các cộng sự đã thành công chế tạo vật liệu graphene với chất lượng cao và sản lượng đạt được lớn khi bóc tách từ cả hai điện cực graphite [50] hệ thí nghiệm và cơ chế được mô tả như trên Hình 1.14.

Như hình 1.14, các ion có khả năng xen kẽ khác nhau ở cực dương và cực âm dưới tác động của dòng điện xoay chiều. Các gốc chứa oxi (như OH^- và O^-) được tạo ra trên bề mặt điện cực dương, tấn công vào điện cực graphite. Sự xen kẽ của các anion sunfat làm tăng khoảng cách giữa các lớp graphene trong cấu trúc khối graphite từ 0,34 nm lên 0,46 nm. Đồng thời các anion sunfat bị khử trong khoảng không giữa các lớp tạo thành bọt khí khi cực dương chuyển thành cực âm. Các bọt khí tạo ra và tích tụ thành bóng khí trong không gian giữa các lớp graphene làm tăng khoảng cách giữa các lớp này tạo điều kiện để các cation TBA^+ lớn (0,47nm) và các ion sunfat điền kẽ khi điện cực làm việc chuyển sang dương. Trong suốt quá trình các phản ứng điện hóa sinh khí diễn ra trên cả hai điện cực, tạo ra các bóng khí lớn (O_2 , H_2 , SO_2 và CO_2) giữa các lớp graphene, làm trương nở điện cực. Sự trương nở này đến một mức độ nào đó sẽ xảy ra việc bóc tách graphite thành graphene. Theo công bố của nhóm tác giả này, vật liệu graphene thu được chủ yếu bao gồm từ một đến ba lớp graphene (75%) với tỷ lệ C/O cao là 21,2 [50].

1.3.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng vật liệu graphene chế tạo bằng điện hóa

1.3.4.1 Điện cực

Một hệ điện hoá thường có hai điện cực là cực dương (anôt) và cực âm (catôt). Khi hoạt động một trong hai điện cực này là điện cực làm việc sử dụng graphite là nơi xảy ra quá trình bóc tách graphite thành graphene. Điện cực còn lại có thể làm bằng graphite hoặc điện cực trơ như platin. Một số báo cáo đã chỉ ra rằng chất lượng vật liệu graphene và hiệu quả của quá trình chế tạo vật liệu graphene phụ thuộc rất nhiều chất lượng graphite làm nguồn tạo ra graphene [51-53] và quá trình tiền xử lý điện cực graphite trước khi tiến hành chế tạo vật liệu graphene [54]. Ngoài ra, quá trình bóc lớp graphite chỉ xảy ra trên điện cực mà không xảy ra với các mảnh/hạt graphite đã tách ra trong dung dịch chất điện ly [53]. Munuera và các cộng sự đã chỉ ra rằng sự không hoàn hảo về cấu trúc trong lá graphite, như nếp gấp, lỗ rỗng tạo thuận lợi trong việc bóc tách graphite và giảm sai hỏng do phản ứng oxi hóa trong quá trình điện hóa. Các lá graphite chứa khuyết tật tạo ra vật liệu graphene có từ một đến hai lớp, có chất lượng tốt hơn so với graphene được sản xuất từ các điện cực HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite) [51]. Fuertes và cộng sự đã báo cáo rằng các thanh hoặc tấm graphite dày thường được bóc tách với tỷ lệ thấp hơn đáng kể so với lá hoặc mảnh graphite mỏng [52]. Tốc độ bóc tách chậm hơn thúc đẩy quá trình oxi hóa than chì, dẫn đến vật liệu graphene ưa nước hơn. Green và các đồng nghiệp đã chỉ ra rằng các hạt graphite tách ra khỏi các điện cực thường không thể được bóc tách thêm nữa, dẫn đến hiệu quả bóc tách kém [53]. Tiền xử

lý điện cực graphite trước khi điện hoá cũng là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng vật liệu graphene thu được. Fang và các đồng nghiệp phát hiện ra rằng tiền xử lý điện cực graphite sử dụng dung dịch kiềm có thể làm giảm đáng kể quá trình oxy hóa graphite trong quá trình bóc tách điện hóa trong chất điện phân axit [54]. Đầu tiên, họ ngâm lá graphite vào dung dịch NaOH và sau đó đem điện hoá trong chất điện phân H_2SO_4 , tạo ra vật liệu graphene vài lớp với tỷ lệ C/O cao là 11,02. Họ cho rằng tiền xử lý điện cực graphite trong dung dịch NaOH gây trương nở làm tăng khoảng cách giữa các lớp graphite. Khi tiến hành điện hóa, các ion như SO_4^{2-} dễ dàng di chuyển vào giữa các lớp đã được mở rộng, đồng thời các phản ứng trung hòa giữa NaOH và H_2SO_4 cũng sẽ tạo ra H_2O giữa các lớp graphene để tiếp tục mở rộng khoảng cách giữa các lớp từ đó bóc các lớp ra thành graphene.

1.3.4.2 Chất điện phân

Yếu tố quan trọng thứ 2 không thể thiếu trong bóc tách điện hóa, có ảnh hưởng đến chất lượng vật liệu graphene, là chất điện phân. Đã có nhiều chất điện phân được sử dụng trong chế tạo graphene bằng điện hoá như axit, bazơ, muối. Trong đó, dung dịch axit H_2SO_4 là chất điện phân được sử dụng rộng rãi nhất vì ion SO_4^{2-} với kích thước 0,46 nm gần tương đương với khoảng cách 0,34 nm giữa các lớp graphene trong graphite do đó nó tương đối dễ dàng xen kẽ vào giữa các lớp này. Một số nghiên cứu đã đề xuất rằng sự phân hủy SO_4^{2-} và H_2O trong quá trình điện hoá tạo ra các sản phẩm khí khác nhau, chẳng hạn như SO_2 , O_2 và H_2 , ... các khí này thúc đẩy quá trình mở rộng khoảng cách giữa các lớp graphite [45, 55]. Các axit khác, chẳng hạn như axit photphoric, oxalic cũng cho thấy kết quả chế tạo graphene tương đương [56]. Tuy nhiên, dưới tác động của dòng điện hiện tượng điện cực xảy ra mạnh mẽ do sự phân huỷ các gốc axit xảy ra liên tục tạo ra nhiều loại khí dẫn đến phản ứng tách lớp nhanh. Sự tách lớp nhanh này thường dẫn đến sự bóc tách điện cực graphite không như mong muốn như vật liệu graphene tổng hợp được chứa nhiều oxi, kích thước nhỏ và số lớp lớn thậm chí bóc ra cả các mảng graphite.

Các chất điện phân khác nhau đã được nghiên cứu với mục đích kiểm soát được tính chất vật liệu thu được phục vụ mục đích ứng dụng. Các loại muối hoặc dung dịch kiềm đã được sử dụng làm chất điện phân để tổng hợp graphene như muối sunfat, halogenua, NaOH, KOH... Parvez và cộng sự [45] đã so sánh các dung dịch nước có chứa các muối sunfat khác nhau, bao gồm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 và K_2SO_4 , trong điều kiện pH trung tính. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được đánh giá là loại muối tốt nhất cho chất điện phân, tạo ra vật liệu graphene chủ yếu từ một đến ba lớp (~ 85%) với kích thước bên lớn (> 5 μm) và

tỷ lệ C/O cao là 17,2. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện phân đã được nghiên cứu và kết quả cho thấy khi nồng độ tăng hiệu quả chế tạo vật liệu tăng. Đến một giới hạn nào đó sự gia tăng hơn nữa của nồng độ không làm tăng năng suất chế tạo graphene. Parveen và cộng sự [57] đã sử dụng hỗn hợp dung dịch NaOH, Na₂S₂O₃ và NaClO₄ làm chất điện phân cho hệ điện hoá chế tạo graphene. Kết quả cho thấy NaClO₄ giúp trương nở và mở rộng khoảng cách giữa các lớp bên trong điện cực, NaOH làm giảm các nhóm chức chứa oxi hình thành trong vật liệu và S₂O₃²⁻ tăng tốc quá trình bóc tách điện hoá. Các vật liệu graphene thu được cho thấy tỷ lệ C/O cao là 27,7. Kong và cộng sự [58] cũng đã nghiên cứu các tỷ lệ giữa KOH và H₂SO₄. Kết quả tối ưu đã đạt được bằng cách sử dụng tỉ lệ thể tích H₂SO₄: KOH là 9:1 trong đó KOH ở nồng độ 30% vật liệu graphene thu được có độ xốp cao.

1.3.4.3 Nguồn điện và các thông số vận hành thiết bị điện hóa

Nguồn điện: Có 3 loại nguồn điện được sử dụng cho hệ điện hóa gồm: nguồn một chiều (DC), nguồn xoay chiều (AC) và hệ potentiostat. Nguồn DC và AC có lợi thế như thiết bị nguồn sẵn có với giá thành đầu tư ban đầu thấp, có thể cung cấp dòng lớn và dễ vận hành. Trong khi đó nguồn potentiostat có ưu điểm là có thể kiểm soát được một cách chính xác hiệu điện thế và dòng điện giữa các điện cực nhờ đó có thể kiểm soát tốt các thông số thí nghiệm khi chế tạo vật liệu. Tuy nhiên, đi kèm với sự kiểm soát tốt này là giá thành cao, quy trình phức tạp. Xét theo mục đích nghiên cứu đề tài nghiên cứu sinh chúng tôi thấy hệ nguồn potentiostat là không phù hợp. Do đó, hướng chế tạo vật liệu sử dụng nguồn điện DC được lựa chọn.

Thông số vận hành thiết bị điện hóa: Hiệu điện thế và thời gian quá trình bóc tách điện hóa ảnh hưởng nhiều đến chất lượng của graphene. Srivastava và cộng sự đã so sánh năm điện áp khác nhau từ 2 đến 10 V. Nhóm tác giả sử dụng thanh graphite làm cực dương để bóc tách điện hóa trong dung dịch chất điện phân chứa anion saccharin. Kết quả cho thấy rằng việc áp dụng hiệu điện thế cao hơn trên các điện cực graphite sẽ làm tăng năng suất của graphene; tuy nhiên, chất lượng của graphene thấp hơn với mật độ khuyết tật và hàm lượng O cao hơn do quá trình oxi hóa tăng cường khi hiệu điện thế cao hơn [59]. Trong một nghiên cứu khác Su và cộng sự đã đưa ra kết luận rằng ở điện áp nhỏ hơn 10 V, sự bóc tách diễn ra chậm và kém hiệu quả, trong khi điện áp lớn hơn 10 V làm tốc độ bóc tách nhanh hơn đến mức tạo ra các hạt graphite lớn và các tấm graphene dày [44]. Eredia và cộng sự chỉ ra rằng thời gian bóc tách ảnh hưởng đến tỷ lệ C/O trong vật liệu graphene. Cụ thể, thời gian bóc tách 1 phút và 60 phút thì vật liệu graphene có tỷ lệ C/O tương ứng là 8 và 4 [60]. Nhiệt độ bình phản ứng cũng là một yếu

tổ quan trọng ảnh hưởng đến năng suất chế tạo vật liệu. Tripathi và cộng sự đã chứng minh nhiệt độ của môi trường bóc tách đã hỗ trợ phương pháp bóc tách điện hóa. Cụ thể năng suất chế tạo vật liệu graphene tăng 4,5 lần từ 17% lên 77% khi nhiệt độ điện phân được tăng từ nhiệt độ phòng lên 80 °C. Điều này được giải thích rằng chất điện phân được làm nóng có thể tăng cường sự rung động của các ion xen kẽ và tăng khoảng cách giữa các lớp graphene làm chúng bị bóc ra nhanh chóng hơn [61].

1.3.4.4 Chức năng hoá vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa

Nhóm chức năng trên vật liệu graphene đóng vai trò rất quan trọng trong việc phân tán graphene trong dung môi, cũng như chế tạo vật liệu tổ hợp trên nền graphene. Có nhiều phương pháp khác nhau để chức năng hoá graphene từ graphite. Phương pháp Hummers là phương pháp hiệu quả để chế tạo graphene chứa các nhóm chức năng. Graphene mang các nhóm chức như hydroxyl, epoxit và cacboxyl ... có thể làm thay đổi đáng kể các tương tác giữa vật liệu và dung môi, dẫn đến vật liệu graphene có thể phân tán tốt trong nước và dung môi hữu cơ [62].

Bằng phương pháp điện hóa cũng có thể đạt được mục đích chức năng hóa vật liệu graphene. Quá trình này có thể xảy ra như sau: khi điện cực được nối vào nguồn điện ở hiệu điện thế nhất định, nước sẽ phân tách ở điện cực âm tạo ra gốc hydroxyl, các gốc này đóng vai trò như là nucleophile trong quá trình điện hóa. Dưới tác động của lực điện trường các gốc này tiến về điện cực dương tấn công nguyên tử cacbon ở các cạnh, góc hay những vị trí khuyết tật của điện cực graphite hình thành nhóm hydroxyl trên điện cực. Theo thời gian điện hóa phản ứng oxi hóa - khử diễn ra nhiều hơn, ngày càng nhiều nhóm hydroxyl được đính trên mặt phẳng cơ bản của các lớp graphene. Đồng thời trong quá trình này, các nhóm hydroxyl trên vật liệu có thể tiếp tục bị oxi hóa thành các nhóm cacbonyl, epoxy hay cacboxyl. Trên cơ sở của các bước oxi hóa này, ngoài điện cực và chất điện ly, sự tạo thành và mật độ nhóm chức có mặt trong mẫu graphene phụ thuộc rất nhiều vào các thông số hoạt động của hệ điện hoá chẳng hạn như hiệu điện thế phân cực, nhiệt độ phản ứng... Do đó, việc điều chỉnh các thông số này có thể điều chỉnh được hàm lượng oxi và nhóm chức năng trong vật liệu tùy theo mục đích sử dụng. Điều này cực kì quan trọng trong việc chế tạo graphene cho các mục đích ứng dụng xử lý môi trường.

1.4 Vật liệu graphene ứng dụng trong xử lý môi trường.

Như đã phân tích, vật liệu graphene là vật liệu hai chiều có rất nhiều tính chất đặc biệt được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như thiết bị điện tử, sản

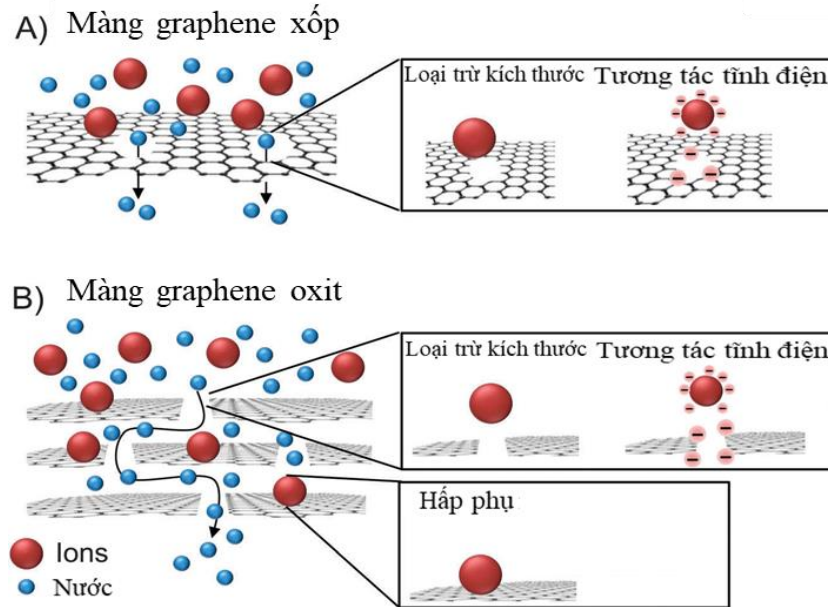
xuất và lưu trữ năng lượng, vật liệu gia cường và ứng dụng trong các vấn đề xử lý môi trường. Dưới đây là một số ứng dụng cơ bản của graphene trong vấn đề xử lý môi trường.

1.4.1 Màng lọc

Tách các chất bằng màng lọc là một công nghệ quan trọng, đặc biệt trong vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường. Công nghệ màng có nhiều lợi ích như tiết kiệm năng lượng, thân thiện với môi trường, chiếm không gian ít và có thể hoạt động liên tục [63]. Màng lọc thông thường đòi hỏi tính thấm, tính chọn lọc cao và ổn định, kích thước và hình dạng lỗ kiểm soát được.

Trong những năm gần đây, ống nano cacbon (CNTs) được ứng dụng để chế tạo màng lọc cho thấy nhiều ưu điểm như khả năng vận chuyển các phân tử nước qua màng cực nhanh, độ bền cơ học vượt trội. Tuy nhiên, màng chế tạo từ vật liệu CNTs có chi phí chế tạo cao, quy trình phức tạp và khó mở rộng quy mô sản xuất. Ngoài ra, ở độ dày thấp chất nền polymer trở lên rất yếu nên khó đưa vào ứng dụng trong thực tế. Gần đây, màng nano graphene với độ dày một lớp nguyên tử và độ cứng rất cao (~ 1 TPa), khả năng vận chuyển nước qua màng cũng rất nhanh. Do đó, graphene là vật liệu lý tưởng và có tiềm năng rất lớn để tạo màng lọc trong xử lý nước, do đó đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học [64]. Trong các nghiên cứu đó, chủ yếu chỉ tập trung theo hai hướng chính là màng graphene xếp và vật liệu GO được xếp chồng lên nhau như trên Hình 1.15.

Khi tạo màng bằng graphene các nhà khoa học tập trung vào việc khoan lỗ trên tấm graphene để tạo ra màng graphene xếp chỉ cho phép di chuyển qua màng một cách có chọn lọc giữa nước và ion có trong nước [65, 66]. Mặc dù hiệu suất tách lọc cao, nhưng để đạt được điều này vẫn còn thách thức rất lớn là việc đục các lỗ có kích thước phù hợp trên diện tích lớn của màng graphene. Màng graphene có thể đạt độ thấm nước cao, có khả năng loại bỏ muối, hiệu suất cao hơn 2 đến 3 lần so với màng thẩm thấu ngược hiện tại [65]. Việc tạo lỗ trên graphene thường được thực hiện bằng nhiều phương pháp: chiếu xạ chùm điện tử hội tụ, ăn mòn hóa học hoặc oxi hóa làm xuất hiện các khuyết tật trong graphene hoặc kết hợp giữa chiếu xạ ion năng lượng thấp và ăn mòn oxi hóa hóa học để tạo ra graphene một lớp với các lỗ nano mật độ cao [67]. Tuy nhiên, việc sản xuất graphene đơn lớp trên diện tích lớn, ít khuyết tật là thách thức rất lớn do chi phí chế tạo cao.



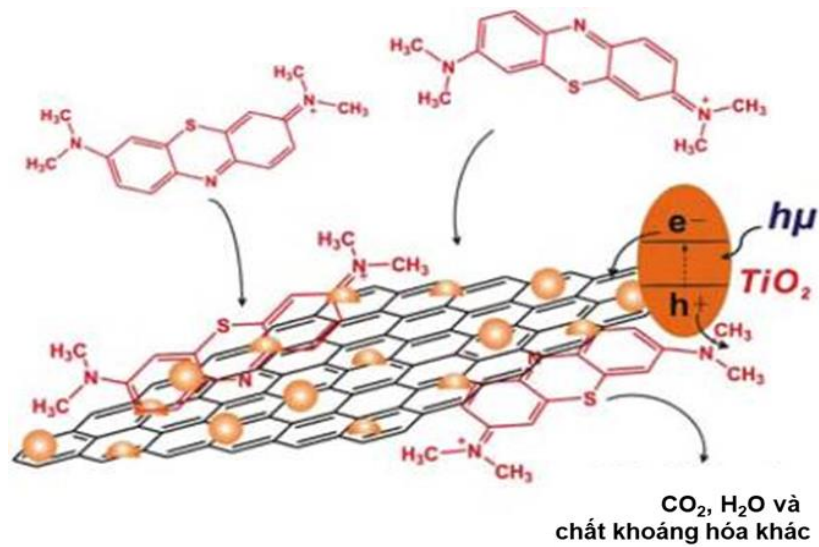
Hình 1.15 Sơ đồ đại diện của hai loại màng dựa trên graphene. (A) Màng graphene dạng nano bao gồm một lớp graphene đơn lẻ với các lỗ nano có kích thước lỗ xác định, (B) Màng bao gồm các tấm GO xếp chồng lên nhau [68].

Khác với việc sử dụng màng graphene, màng tạo bởi graphene oxit (GO) xếp chồng lên nhau có cấu trúc lớp 2 chiều có khả năng chọn lọc các phân tử [69]. Công trình của Geim và các cộng sự của mình phát hiện ra rằng các lớp màng dày dưới micromet được hình thành từ GO có thể hoàn toàn không thấm chất lỏng, hơi và khí, nhưng vẫn cho phép nước thấm qua ít bị cản trở (Hình 1.15 B). So với việc chế tạo màng graphene dạng nano xốp bằng cách đục lỗ, việc chế tạo màng GO rẻ và dễ dàng hơn đồng thời có thể chế tạo trên quy mô lớn hơn. Tuy nhiên, màng này có hạn chế lớn là trương nở khi ở trong nước làm tăng thêm khoảng cách giữa các lớp GO dẫn đến giảm độ chọn lọc của màng. Như vậy, có thể thấy rằng màng GO có nhiều lợi thế so với màng graphene, nhưng duy trì sự ổn định của màng GO trong dung dịch để duy trì tính chọn lọc của màng là một thách thức. Do đó, để sử dụng được màng GO vào thực tế cần cải thiện được tính ổn định của màng.

1.4.2. Vật liệu nền quang xúc tác

Sử dụng vật liệu bán dẫn có sự hỗ trợ của ánh sáng để phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ, hay khử kim loại nặng trong nước đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì nó không phát sinh các sản phẩm phụ độc hại, năng lượng quang được cung cấp từ Mặt Trời là vô tận và tái tạo. Một số vật liệu bán dẫn đã được khám phá và sử dụng rộng rãi, chẳng hạn như TiO_2 , ZnO , WO_3 , WS_2 , vật liệu khung kim loại-hữu cơ (MOF), $\text{g-C}_3\text{N}_4$... [70-75] để quang xúc tác phân hủy các chất ô nhiễm, tách nước... cho thấy

hiệu quả về chi phí và có độ ổn định cao [76, 77]. Tuy nhiên, hiệu suất của phương pháp này bị hạn chế bởi hai yếu tố: sự tái kết hợp nhanh chóng của các quang điện tử - lỗ trống và khả năng tiếp xúc của ánh sáng với bề mặt của vật liệu [78]. Một số biện pháp đã được sử dụng để giải quyết vấn đề như phát triển chất quang xúc tác mới, pha tạp các nguyên tố khác vào bán dẫn, kết hợp với vật liệu nano như CNTs, graphene [79, 80]. Trong đó việc kết hợp giữa các chất quang xúc tác với graphene được xem là hiệu quả nhất trong việc cải thiện hoạt tính quang xúc tác do vai trò của graphene: (i) môi trường chuyển tiếp điện tử sinh ra do quang xúc tác, làm ức chế sự tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống; (ii) tăng cường khả năng hấp phụ và diện tích tiếp xúc với ánh sáng từ đó cải thiện được hiệu quả của phản ứng quang xúc tác [81].



Hình 1.16. Sơ đồ mô tả cơ chế quang phân hủy các phân tử thuốc nhuộm [82].

Hình 1.16 thể hiện cơ chế của quá trình quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ trên vật liệu tổng hợp graphene-TiO₂ gồm 3 bước chính: Đầu tiên, liên quan đến sự hấp phụ thuốc nhuộm lên bề mặt của vật liệu graphene. Khả năng hấp phụ thuốc nhuộm hữu cơ của vật liệu tổ hợp graphene TiO₂ có thể cao hơn so với vật liệu TiO₂. Khi thuốc nhuộm tương tác với vật liệu graphene, các tâm oxi hóa trên vật liệu xúc tác quang có thể dễ dàng tiếp cận, làm cho quá trình phân hủy quang hiệu quả hơn [83]. Thứ hai, liên quan đến sự hấp thụ ánh sáng của vật liệu. Dải ánh sáng mà vật liệu có thể hấp thụ được chứng minh là có thể bị thay đổi khi chất xúc tác quang được gắn trên vật liệu graphene. Ví dụ, sự dịch chuyển sang vùng bước sóng dài hơn đã được nghiên cứu thấy trên vật liệu graphene – P25, chỉ ra rằng độ rộng vùng cấm của P25 đã thu hẹp khi tổ hợp với vật liệu graphene [82]. Thứ ba, liên quan đến sự phân tách và vận chuyển điện tử. Các kết quả đã nghiên cứu chỉ ra rằng khi neo vật liệu bán dẫn lên graphene có thể hạn chế quá

trình tái tổ hợp nhanh của điện tử trong bán dẫn, do điện tử bị kích thích nhanh chóng di chuyển sang mạng lưới lai hóa sp^2 của các tấm graphene [82]. Khi quá trình tái kết hợp với lỗ trống chậm lại, các electron kích thích này có thể tham gia vào phản ứng tạo ra các gốc oxy hóa, do đó tăng cường được hiệu suất của quá trình quang xúc tác. Bằng cách này, vật liệu graphene hoạt động như chất nhận điện tử và cung cấp nền tảng dẫn điện để vận chuyển các điện tử tham gia vào phản ứng oxy hóa-khử trong quá trình phân hủy quang học của các phân tử hữu cơ và quá trình khử ion kim loại nặng [82-84].

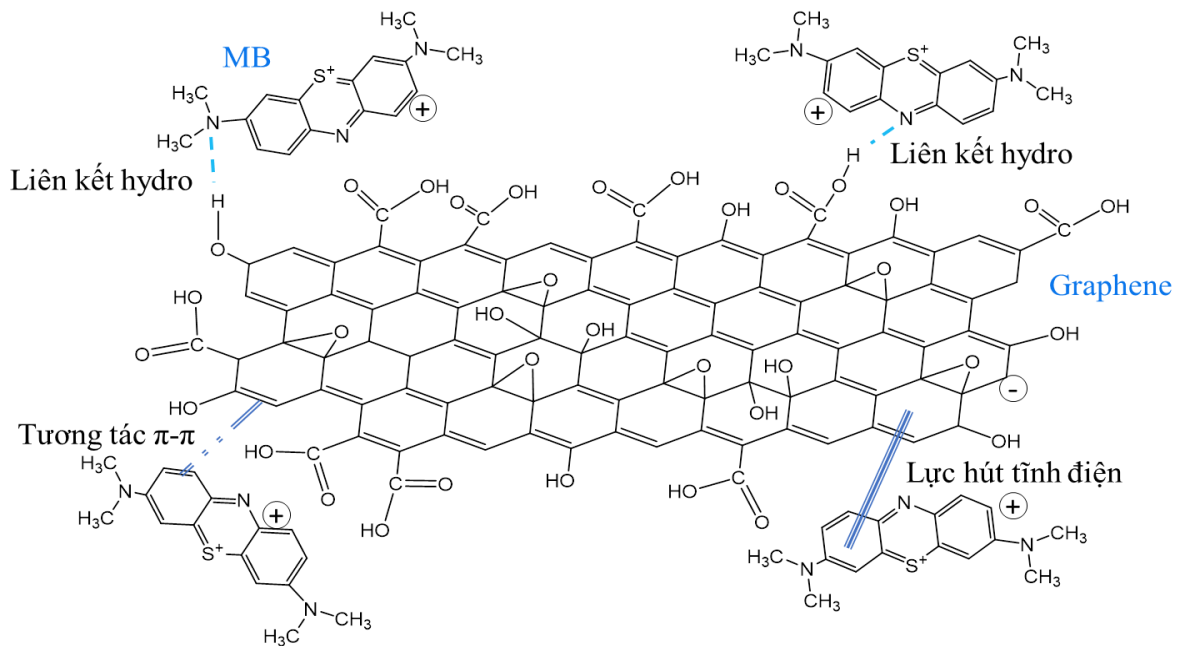
1.4.3 Hấp phụ

Graphene, các dẫn xuất graphene như GO, rGO và các vật liệu tổng hợp dựa trên graphene ngày càng được sử dụng nhiều hơn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước, do có diện tích bề mặt riêng lớn, thành phần chứa nhiều nhóm chức năng chứa oxy có ái lực mạnh với các chất gây ô nhiễm [85, 86]. Ngoài ra, nó còn có thể điều chỉnh thành phần cấu trúc để tăng ái lực với các chất ô nhiễm mục tiêu. Trong mục này, luận án sẽ trình bày một cách chi tiết về ứng dụng vật liệu graphene để hấp phụ kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ trong nước.

1.4.3.1 Hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước

Vật liệu graphene đã được ứng dụng làm chất hấp phụ để loại bỏ các hợp chất ô nhiễm hữu cơ trong nước như thuốc nhuộm, thuốc kháng sinh, dầu thô, thuốc trừ sâu.... Các hợp chất hữu cơ này tương tác mạnh với vật liệu graphene tổ hợp thông qua các tương tác phân tử khác nhau, như tương tác tĩnh điện, hiệu ứng kỵ nước, tương tác π - π , liên kết hydro và liên kết cộng hóa trị.... Tương tác tĩnh điện là yếu tố rất quan trọng trong sự hấp phụ. Ví dụ, sự hấp phụ của thuốc nhuộm cation như xanh methylen bằng GO hiệu quả tốt trong một phạm vi pH rộng (6–10), tương tác tĩnh điện giữa GO có bề mặt tích điện âm và các phân tử thuốc nhuộm chứa các gốc tích điện dương [87]. Ngược lại, sự hấp phụ các thuốc nhuộm anion (rhodamine B và methyl da cam) bởi GO không tốt trong phạm vi pH trên. Khi các nhóm chức trong cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều mang điện tích âm nên chúng đẩy cản trở sự hấp phụ [88]. Các nghiên cứu khác cũng cho thấy khả năng hấp phụ hiệu quả thuốc nhuộm cation bởi các tấm GO, và tương tác tĩnh điện đã được công nhận là một cơ chế hấp phụ quan trọng [3, 89]. Điều này một lần nữa được khẳng định khi các nghiên cứu hấp phụ sử dụng chất hấp phụ rGO cho thấy rGO không có lợi cho sự hấp phụ của thuốc nhuộm cation, nhưng làm tăng sự hấp phụ của thuốc nhuộm anion [88]. Tương tác π - π giữa các vòng thơm của cả chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đây cũng là một loại tương tác ảnh hưởng đến kết quả hấp phụ. Tuy nhiên, rất ít nghiên cứu cho rằng sự hấp phụ của thuốc nhuộm cation trên GO cũng bị

chi phối bởi tương tác π - π [89]. Tương tác thông qua liên kết hydro đóng vai trò quan trọng khi các nguyên tử tham gia vào quá trình hấp phụ với chất hấp phụ có chứa các nhóm chức như amin, cacboxyl và hydroxyl. Sự hình thành liên kết hydro được sử dụng để giải thích sự hấp phụ của bisphenol A trên rGO thu được bằng cách khử GO. Về mặt hóa học trong trường hợp này, sự hấp phụ liên quan đến liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl trên phân tử bisphenol A và các nhóm oxi hóa còn lại trên các tấm graphene. Bởi vì bisphenol A cũng chứa một vòng thơm, liên kết hydro có thể cùng tồn tại với tương tác xếp chồng π - π trong quá trình hấp phụ [90]. Hiệu ứng kỵ nước có thể được sử dụng để giải thích sự hấp phụ của các hợp chất hữu cơ kỵ nước bằng graphene [87, 91]. Tương tác kỵ nước được giả định là có liên quan đến cơ chế hấp phụ của các hydrocarbon không phân cực trên rGO hoặc graphene, có khả năng là do chúng có bề mặt kỵ nước hơn GO. Hình 1.17 mô tả cơ chế hấp phụ xanh methylene lên vật liệu graphene chứa nhiều nhóm chức năng chứa oxi.

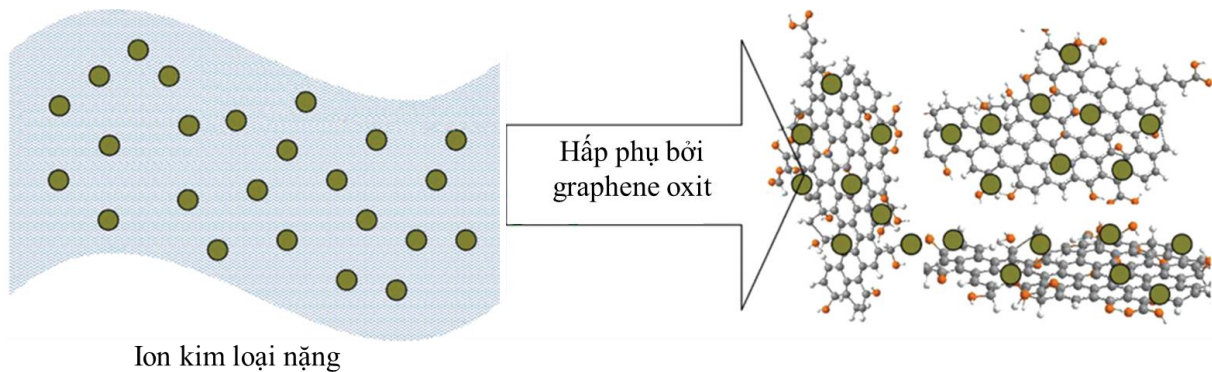


Hình 1.17 Cơ chế hấp phụ methylene xanh lên graphene [92].

Nhìn chung, vẫn cần những nghiên cứu sâu hơn để hiểu được sự đóng góp thực sự của vật liệu graphene trong việc hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ. Sự hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước phụ thuộc vào đặc tính của vật liệu hấp phụ. Do đó, cần phải nghiên cứu để thay đổi tính chất của vật liệu trong quá trình chế tạo để có thể cải thiện hiệu quả hấp phụ loại bỏ chất gây ô nhiễm hữu cơ khác nhau.

1.4.3.2 Hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước

Kim loại là chất ô nhiễm phổ biến có thể xâm nhập vào môi trường nước từ các hoạt động của con người, như khai thác mỏ, công nghiệp, từ đường ống bởi sự ăn mòn, và có thể là từ vật liệu ống nước. Do đó, ngày càng có nhiều mối quan tâm trong việc kiểm soát nồng độ các kim loại độc hại trong nước để bảo vệ sức khỏe con người, động vật cũng như môi trường.



Hình 1.18 Graphene oxit hấp phụ kim loại nặng [93]

Có nhiều phương pháp để xử lý kim loại trong nước như trao đổi ion, kết tủa, hấp phụ Trong đó hấp phụ là phương pháp hiệu quả để xử lý loại bỏ kim loại nặng khỏi nước [94] có thể mô phỏng như trong hình 1.18. Với phương pháp này, vật liệu hấp phụ mang tính quyết định đến hiệu quả, do đó tìm ra vật liệu hiệu quả có chi phí thấp là điều hết sức quan trọng. Than hoạt tính đã được sử dụng làm chất hấp phụ do khả năng hấp phụ tuyệt vời của nó đối với một loạt các chất gây ô nhiễm [95]. Tuy nhiên, việc ứng dụng rộng rãi gặp khó khăn do chi phí sản xuất cao và khó tái sinh [96, 97]. Gần đây, vật liệu nano như CNTs và graphene đã được nghiên cứu làm chất hấp phụ, cho thấy có rất nhiều đặc tính ưu việt như diện tích bề mặt lớn, đặc tính lý hóa ổn định, không bị ăn mòn trong môi trường, có nhiều nhóm chức năng có ái lực mạnh với các ion kim loại, tính chất hoá học bề mặt có thể điều chỉnh và có thể mở rộng sản xuất [98, 99]. Vật liệu CNTs, khả năng hấp phụ chủ yếu được xác định bởi bản chất hóa học của nó như diện tích bề mặt và số lượng nhóm chức oxi. Các yếu tố này, thúc đẩy tương tác hút giữa CNTs và kim loại nặng. Ví dụ như tương tác tĩnh điện giữa các ion kim loại mang điện dương với các nhóm chứa oxi mang điện tích âm trên CNTs. Do đó, tùy thuộc vào pH dung dịch, các nguyên tử oxi giữ một cặp điện tử trao đổi ion và tương tác tĩnh điện với các ion kim loại.

So với CNTs, graphene là chất hấp phụ có nhiều lợi thế hơn. Thứ nhất, graphene một lớp có diện tích bề mặt lớn nên cung cấp được lượng tâm hấp phụ chất ô nhiễm lớn

hơn. Thứ hai, vật liệu graphene hoặc graphene oxit được chế tạo với thiết bị đơn giản không cần kim loại xúc tác nên không cần thêm bước tinh chế loại bỏ cặn xúc tác. Trong trường hợp GO, vật liệu sau chế tạo sẵn chứa một số lượng lớn các nhóm chức chứa oxi mà không cần xử lý thêm bằng axit để tạo ra đặc tính ưa nước [100]. Đây là lợi thế đáng kể, vì những nhóm chức năng này tăng cường sự hấp phụ các ion kim loại lên GO. Nhiều nghiên cứu đã thử nghiệm ứng dụng vật liệu graphene làm chất hấp phụ để loại bỏ các chất vô cơ khỏi nước [100, 101]. GO thích hợp hơn graphene để hấp phụ ion kim loại do hàm lượng oxi cao của GO có sẵn để tương tác với các ion kim loại. Tầm quan trọng của các nhóm chức chứa oxi này đã được chứng minh khi so sánh hiệu suất hấp phụ Pb(II) của graphene và graphene bị oxi hóa. Graphene được bóc tách ở nhiệt độ thấp trong chân không (GNS) và xử lý nhiệt ở 500 °C và 700°C (GNS500 và GNS700) để tăng thêm nhóm chức chứa oxi trong vật liệu. Sử dụng chúng làm vật liệu hấp phụ kết quả cho thấy GNS500 và GNS700 có khả năng hấp phụ Pb(II) cao hơn graphene, điều này cho ta thấy các nhóm chức chứa oxi rất trọng trong cơ chế hấp phụ của Pb(II) [102].

Nhìn chung, có nhiều yếu tố có thể ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ kim loại nặng lên vật liệu hấp phụ chẳng hạn như mật độ ion khác, độ pH của dung dịch, hàm lượng nhóm chức chứa oxi trong vật liệu và sự có mặt của các chất hữu cơ tự nhiên đã được nghiên cứu và công bố tại các nghiên cứu trước đây [100, 103-105]. Ví dụ, ảnh hưởng của mật độ ion tới khả năng hấp phụ được cho là do sự cạnh tranh giữa các ion trong chất điện ly (NaCl, KCl và NaClO₄) và các ion kim loại đối với bề mặt GO [105]. Wang và đồng nghiệp đã chỉ ra rằng khả năng hấp phụ đối với Zn(II) bị giảm sau khi thêm NaNO₃, NaCl và KCl vào GO [105]. Ngược lại, khả năng hấp phụ của GO đối với Cd(II) và Co(II) phụ thuộc yếu vào nồng độ NaClO₄, trong khi sự hấp phụ của Pb (II) không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi cường độ các ion trong dung dịch [100, 104]. Sự hấp phụ của các ion kim loại trên vật liệu cũng bị ảnh hưởng nhiều bởi pH, với khả năng hấp phụ giảm ở pH thấp hơn [100, 103-105]. Sự tích điện trên bề mặt GO trong nước có thể điều chỉnh được bằng cách thay đổi pH dung dịch, có một điểm pH mà tại đó bề mặt vật liệu không mang điện tích gọi là điểm đẳng điện. Khi pH dung dịch cao hơn pH của điểm đẳng điện, bề mặt vật liệu mang điện tích âm, nó hút các ion kim loại mang điện tích dương dẫn đến cải thiện khả năng hấp phụ [100, 103, 105]. Ngược lại, khi pH dung dịch thấp hơn pH của điểm đẳng điện, bề mặt vật liệu tích điện dương tạo ra lực đẩy tĩnh điện với chất bị hấp phụ [100, 103]. Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng đến trạng thái tồn tại hoặc bản chất tích điện của các chất bị hấp phụ. Ví dụ, khi pH dung dịch cao, có thể xảy ra sự kết tủa trung hòa về điện có ái lực hấp phụ lên GO thấp hơn so với dạng ion của

nó, kết quả là làm giảm hiệu quả hấp phụ [100, 103-105]. Các thí nghiệm hấp phụ thực tế cần phải tiến hành ở điều kiện pH mà kim loại tồn tại trong dung dịch ở dạng ion. Khoảng pH tối ưu này có thể khác nhau tùy theo từng loại kim loại và mẫu graphene. Ví dụ, Sitko và cộng sự đã chứng minh việc loại bỏ các ion đồng, kẽm và chì trong nước cao nhất ở pH = 5,0 [103], trong khi Zhao và cộng sự cho thấy rằng các ion coban và cadimi được hấp thụ hiệu quả bởi GO ở pH = 6,0 [100].

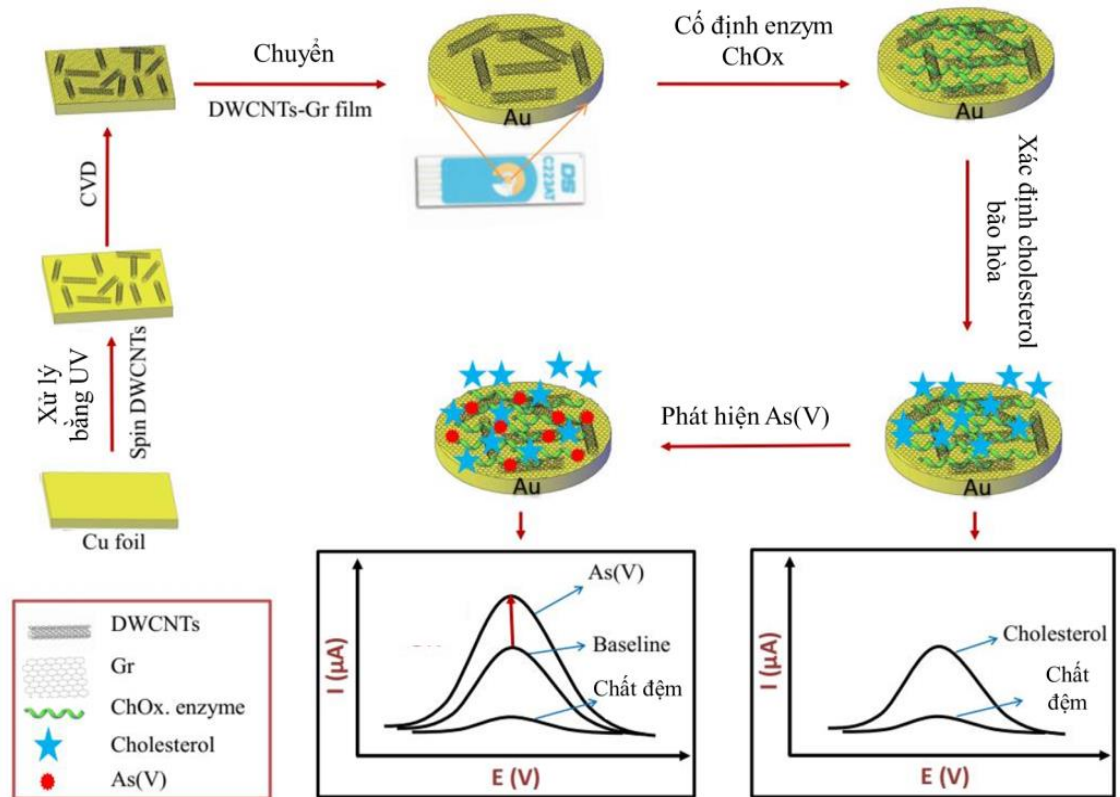
1.5 Tình hình nghiên cứu về nghiên cứu vật liệu graphene

Vào năm 1962, khi vật liệu graphene chưa được khám phá, lần đầu tiên nhà khoa học Boehm và các đồng nghiệp đã chế tạo thành công vật liệu graphite dạng tấm siêu mỏng, sử dụng phương pháp khử graphite oxit (rGO) [106]. Kể từ đó, đã có rất nhiều nỗ lực của các nhà khoa học trong việc tạo ra màng mỏng của graphite nhưng cho đến trước năm 2004 không có một nghiên cứu nào tổng hợp thành công graphene đơn lớp.

Năm 2004 đánh dấu một cột mốc quan trọng trong sự phát triển của vật liệu graphene khi lần đầu tiên, Andre Geim và Konstantin Novoselov (Đại học Manchester, nước Anh) với phương pháp bóc lớp cơ học đơn giản sử dụng băng dính, chế tạo thành công vật liệu graphene đơn lớp, được quan sát một cách rõ ràng và đã thành công trong việc chế tạo các thiết bị từ chúng để nghiên cứu các tính chất điện tử [14]. Với thành tựu này các tác giả đã được trao giải Nobel Vật lý năm 2010 đồng thời mở đầu cho một hướng nghiên cứu vật liệu mới vô cùng hấp dẫn cho các nhà khoa học về cả mặt lý thuyết lẫn ứng dụng.

Cho đến nay, vật liệu graphene đã được nghiên cứu một cách sâu rộng và chỉ ra rằng vật liệu graphene có nhiều đặc tính cơ lý hóa ưu việt, vượt trội so với các vật liệu trước đây như tính chất cơ học, nhiệt học, điện, quang [15, 19-23]. Đã có rất nhiều phương pháp được phát triển như lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) [26, 107], epitaxy trên đế SiC [30], bóc tách trong pha lỏng [32-34], phóng điện hồ quang [108], phương pháp khử hóa học [109], điện hóa [48], ... để chế tạo graphene và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Ví dụ như ứng dụng gia cường cho vật liệu tổng hợp [110] do graphene có độ cứng rất cao (42 N/m, cao hơn thép 200 lần) đồng thời rất nhẹ và linh hoạt; thu và lưu trữ năng lượng [111], ứng dụng làm màn hình cảm ứng, điện cực trong suốt do độ dẫn điện vượt trội và độ truyền qua cao [16, 18].... Ngoài ra, graphene có diện tích bề mặt riêng cao (với giá trị lý thuyết đạt 2630 m²/g) do cả hai mặt của vật liệu đều tiếp xúc với môi trường xung quanh làm cho graphene trở thành vật liệu lý tưởng cho các ứng dụng liên quan đến hấp phụ hoặc các phản ứng diễn ra trên bề mặt. Bề mặt của vật liệu graphene thường bị đính thêm được các chức năng hóa học như nhóm chức

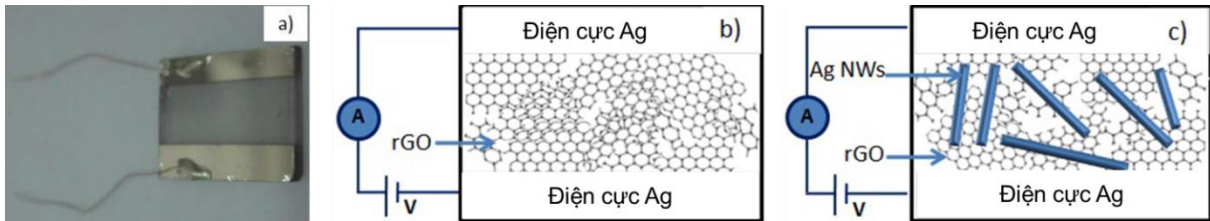
chứa oxi trong quá trình chế tạo, nó có vai trò như những vị trí neo để các phân tử hay vật liệu nano khác bám vào tạo thành vật liệu tổ hợp và cũng chính đặc điểm này giúp cho graphene có khả năng hút bám tốt với các chất có trong dung dịch. Do đó, graphene và vật liệu nano tổ hợp dựa trên graphene trở thành lĩnh vực rất được quan tâm nghiên cứu để tạo vật liệu mới [112-115] và ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường như màng lọc, vật liệu nền quang xúc tác hay hấp phụ [115-120]. Mặc dù có những đặc tính đáng chú ý, nhưng việc tạo ra graphene chất lượng như mong muốn là một quá trình rất khó khăn và tốn kém dẫn đến hạn chế ứng dụng của vật liệu graphene. Vì vậy, hiện nay nghiên cứu chế tạo graphene hiệu quả về chi phí đồng thời đáp ứng được nhu cầu ứng dụng vẫn là bài toán thách thức.



Hình 1.19 Nguyên tắc chế tạo màng lai DWCNTs-Gr và sử dụng nó làm cấu trúc điện cực điện hóa để phát hiện As (V) [7].

Tại Việt Nam graphene cũng thu hút được sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học tại các cơ sở nghiên cứu, cơ sở đào tạo trong cả nước. Một số nghiên cứu điển hình như: tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm khoa học Việt Nam, các tác giả Phan Ngọc Minh, Nguyễn Văn Chúc và nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công tổ hợp màng vật liệu lai ống nano cacbon - graphene bằng phương pháp CVD, trong công trình này các màng lai được tổng hợp trên lá đồng đa tinh thể bằng cách lắng đọng hơi hóa chất dưới

áp suất thấp (Hình 1.19). Màng lai cacbon này có độ trong suốt cao với độ truyền qua là 94,3%. Sự xuất hiện của vật liệu lai này trên bề mặt điện cực được phát hiện làm tăng diện tích bề mặt điện cực lên 1,4 lần, trong khi dòng điện hóa được tăng cường lên 2,4 lần. Màng lai được sử dụng làm cảm biến điện hóa phát hiện As(V) bằng enzyme kết quả cho thấy khả năng phát hiện As(V) trong phạm vi từ 1 đến 10 ppb, giới hạn phát hiện thấp nhất là 0,287 ppb [7, 121, 122].



Hình 1.20 (a) Hình ảnh của thiết bị cảm biến khí với hai điện cực phẳng; (b) thiết bị rGO cảm biến khí và (c) thiết bị rGO-Ag NWs cảm biến khí [5].

Tác giả Nguyễn Năng Định tại Đại học Công nghệ, Đại học Quốc Gia Hà Nội cùng các đồng tác giả tại Đại học Quốc gia Hồ Chí Minh đã tổng hợp thành công tổ hợp vật liệu graphene – bạc bằng phương pháp Hummer kết hợp vi sóng, khử hoá học và nhiệt ứng dụng làm cảm biến khí amoniac (Hình 1.20). Cảm biến dựa trên tổ hợp vật liệu này có độ nhạy lớn hơn 8 lần so với độ nhạy của cảm biến khí NH_3 dựa trên graphene [5].

Tại Đại học Quốc gia Hà Nội tác giả Nguyễn Văn Nội và các cộng sự đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp nano ZnO/graphene oxit (ZnO/GO) bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng kẽm axetat và graphite làm tiền chất và ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác phân hủy metyl da cam sử dụng tia tử ngoại. Kết quả thực nghiệm quang xúc tác cho thấy với nồng độ metyl da cam (MO) ban đầu là 10 mg/L sau 2 giờ chiếu tia tử ngoại, hơn 95% MO bị phân hủy tại pH = 7 [123].

Trong luận án “Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu nano lai giữa hạt nano bạc và oxit graphen nhằm ứng dụng trong cảm biến môi trường” tác giả Vũ Văn Cát đã chế tạo thành công tổ hợp vật liệu nano lai Ag/GO bằng phương pháp thủy nhiệt và kỹ thuật phun phủ các vật liệu nano để chế tạo cảm biến vi cân tinh thể thạch anh và cảm biến quang SERS (Tán xạ Raman tăng cường bề mặt) nhằm khảo sát tính nhạy khí, có tính chọn lọc với SO_2 với giới hạn phát hiện là một vài ppm và thời gian đáp ứng là 80 s và cảm biến SERS cho phép phát hiện dư vết thuốc trừ sâu tricyclazole trong nước với nồng độ trong khoảng 10^{-3} M đến 10^{-6} M, hệ số tuyến tính $R^2 = 0,99$ [124].

Trong luận án “Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp trên cơ sở oxit sắt và các

bon, định hướng ứng dụng trong xử lý ion As(V) và xanh methylen trong nước” tác giả Phạm Thị Lan Hương đã nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, vật liệu nano lai hóa $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ bằng phương pháp hóa học ướt ứng dụng làm vật liệu hấp phụ MB và As(V) trong nước. Kết quả cho thấy các vật liệu $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ và $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ có dung lượng hấp phụ MB cực đại lần lượt là $\sim 177,3$ mg/g và $\sim 72,9$ mg/g và vật liệu $\text{GO-MnFe}_2\text{O}_4$ có khả năng hấp phụ As(V) với dung lượng hấp phụ cực đại là $\sim 240,4$ mg/g.

Nhóm tác giả Mai Thanh Phong và đồng nghiệp đã tổng hợp thành công vật liệu nano tổ hợp oxit sắt từ/graphene oxit từ tính ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$) bằng phương pháp đồng kết tủa và ứng dụng để loại bỏ các ion cadimi khỏi nước. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$) có thể được coi là chất hấp phụ hiệu quả để loại bỏ Cd^{2+} khỏi nước. Những tính toán theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir với khả năng hấp phụ tối đa là 52,083 mg/g ở pH = 8 [4].

Nhóm tác giả Lã Đức Dương và cộng sự đã chế tạo thành công tổ hợp vật liệu graphene@ Fe-Mg-Cu bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ [125]. Các oxit của các nguyên tố Fe-Mg-Cu phân bố đều trên bề mặt của graphene. Sử dụng tổ hợp vật liệu này cho các thí nghiệm hấp phụ Pb (II) trong nước cho thấy sự hấp phụ nhanh và hiệu quả cao, với khả năng hấp phụ tối đa là 251,26mg/g ở pH = 7 tính theo mô hình Langmuir.

Nhóm nghiên cứu của tác giả Lê Anh Tuấn và cộng sự [9, 126], Đại học Phenikaa đã nghiên cứu khả năng hấp phụ một số thuốc nhuộm sử dụng vật liệu tổ hợp nano ferrite spinel MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn)@graphene, đã thu được hiệu suất hấp phụ tương đối cao. Ngoài ra, nhóm cũng có những công bố kết quả nghiên cứu về chế tạo vật liệu tổ hợp cấu trúc nano trên cơ sở vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ để xử lý chất thải giả lập là thuốc nhuộm MB và As (V). Kết quả cho thấy vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi-vỏ hấp phụ As (V) tuân theo mô hình động học bậc hai và mô hình đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 20,08 mg/g, tại thời điểm hấp phụ cân bằng 105 phút, dung lượng hấp phụ cực đại MB đạt 72,9 mg/g, trong khi thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ rất ngắn (khoảng 3 phút). Khi được tổ hợp với GO, điều kiện tối ưu cho hiệu suất hấp phụ MB tốt nhất là mẫu có $\text{GO30\%-MnFe}_2\text{O}_4$ và hấp phụ MB tuân theo mô hình động học bậc hai và đẳng nhiệt Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 177,3 mg/g, tại thời điểm bão hòa 25 phút và hấp phụ As (V) tốt nhất là mẫu $\text{GO20\%-MnFe}_2\text{O}_4$, quá trình hấp phụ phù hợp với động học bậc hai và tuân theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Dung lượng hấp phụ As (V) cực đại 240,4 mg/g tại thời gian 20 phút.

Và một số đề tài liên quan tiêu biểu như:

Tác giả Nguyễn Thị Thu Thủy - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội đã nghiên cứu chế tạo và phân tích các đặc trưng của vật liệu polyvinylidene fluoride/graphene oxit/chitosan (PVDF/GO/CS) ứng dụng làm màng lọc hấp phụ để loại bỏ kim loại nặng trong nước.

Như vậy có thể thấy rằng hướng nghiên cứu về vật liệu graphene thu hút được sự quan tâm rất lớn của cộng đồng khoa học cả trong và ngoài nước với các kết quả công bố trên các tạp chí khoa học chuyên ngành uy tín. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene hoặc graphene tổ hợp với các nano oxit kim loại phục vụ cho mục đích ứng dụng làm vật liệu hấp phụ đều đi từ graphene oxit sử dụng các tiền chất có tính oxi hóa mạnh, nguy hiểm như potassium permanganate (KMnO_4 , 99,9%), hydrogen peroxide (H_2O_2 , 30%), sulfuric acid (H_2SO_4 , 98%), hydrochloric acid (HCl , 37%), and nitric acid (HNO_3 , 63%) cho quá trình oxi hóa graphite thành graphite oxit theo con đường Hummer [126] nên yêu cầu các quy trình nghiêm ngặt, thời gian phản ứng dài, phát sinh chất thải thứ cấp. Để giải quyết các vấn đề trên, luận án này hướng tới lựa chọn chế tạo vật liệu graphene sử dụng phương pháp điện hóa một bước, sử dụng chất điện ly trung hòa thân thiện môi trường ... Do đó, trong luận án này chúng tôi chọn nghiên cứu chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường.

1.6 Kết luận chương 1

Vật liệu graphene được phân chia thành hai loại là: graphene đơn lớp và graphene đa lớp, được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau theo hai hướng tiếp cận là “Top-down” và “Bottom-up”.

- Phương pháp điện hóa chế tạo graphene thuộc hướng Top-down với ưu điểm một bước, quy trình đơn giản, hiệu quả, chi phí thấp, sử dụng vật liệu đầu vào sẵn có, thân thiện môi trường và có khả năng mở rộng quy mô chế tạo vật liệu. Kỹ thuật điện hóa được chia ra thành hai kỹ thuật chính là kỹ thuật điện hóa anốt và catốt. Kỹ thuật điện hóa anốt có khả năng tạo ra sản lượng vật liệu graphene lớn và trong thành phần của vật liệu chứa nhiều nhóm chức chứa oxi hơn so với kỹ thuật điện hóa catốt.

- Vật liệu graphene chế tạo bằng phương pháp điện hóa trên anốt, trong thành phần chứa nhiều oxi và có thể tạo ra sản lượng lớn phù hợp cho định hướng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ thông qua tương tác của các nhóm chức oxi với các chất thải gây ô nhiễm, đặc biệt là các chất thải cation.

CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và thiết bị thí nghiệm

2.1.1 Hoá chất.

Hoá chất sử dụng trong các nghiên cứu của luận án được liệt kê trong Bảng 2.1

Bảng 2.1 Danh mục hoá chất

STT	Hoá chất	Nguồn gốc
1	Thanh graphite độ tinh khiết cao 99,999%	Sigma-Aldrich CAS 7782-42-5, Đức.
2	KOH	Sigma-Aldrich CAS: 1310-58-3, Đức.
3	(NH ₄) ₂ SO ₄	Showa, CAS 0140-3150, Nhật bản.
4	NH ₄ NO ₃	Sigma-Aldrich, CAS 6484-52-2, Đức
5	Xanh methylen (Methylene blue)	Merck, CAS 61-73-4 (C.I. 52015), Đức
6	Dung dịch As(III), nồng độ 1g/L	Sigma-Aldrich, Đức
7	Nước cất 2 lần	Cất tại phòng thí nghiệm.

2.1.2 Thiết bị thí nghiệm.

Dụng cụ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu phục vụ luận án được ghi trong Bảng 2.2

Bảng 2.2 Danh mục thiết bị

STT	Tên máy
1	Nguồn điện một chiều GR-15H30 (0-150V, 0-3A), 6274B (0-60V,0-15A), TES 6220, 60 V/3 A, Mỹ.
2	Cân điện tử 4 số Mettler toledo Newclassic.
3	Máy đo pH/ORP để bàn kết hợp máy in.
5	Máy lọc hút chân không Aspirator A-1000S EYELA.
6	Bộ lọc chân không.
4	Tủ sấy chân không DZ-2A II.
7	Máy khuấy từ gia nhiệt, con quay từ (cá từ).
9	Màng lọc polyvinyl difluoride (PVDF), P/N 66477, kích thước 0.2 μm, đường kính 47, 60 mm.
8	Tủ chống ẩm bảo quản mẫu.
10	Máy ly tâm Eppendorf Microcentrifuge 5430 and 5430 R.
11	Máy lắc HY-5A Trung Quốc.

12	Máy quang phổ UV-VIS hai chùm tia Hitachi UH-5300.
13	Hệ thống máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS PinAAcle 900T PerkinElmer.
14	Bình định mức, pipet, cốc thủy tinh, ống ly tâm, hộp đựng mẫu,....
15	Máy đo pH

2.2. Quy trình thực nghiệm chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa

Trong luận án này chúng tôi sử dụng cả hai kỹ thuật điện hóa anốt và catốt để chế tạo vật liệu graphene.

2.2.1 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt

Thí nghiệm sử dụng nguồn điện một chiều, hai thanh graphite chất lượng cao có đường kính là 6 mm và chiều dài 100 mm làm điện cực, dung dịch chất điện ly là hỗn hợp chứa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5 %) và KOH (7,5 %) được pha theo tỷ lệ 1:4, máy khuấy từ, bể nước làm mát, kẹp nhiệt độ.



Hình 2.1. Hệ điện hóa chế tạo graphene và hình ảnh sơ đồ bố trí thí nghiệm.

Hình 2.1 là ảnh chụp và sơ đồ minh họa hệ điện hóa chế tạo graphene. Khoảng cách giữa hai điện cực graphite là 4 cm, phần điện cực được nhúng trong dung dịch khoảng 2cm. Điện áp làm việc $U = 10 \pm 0,1$ (V) được nối vào hai điện cực với dòng điện duy trì 1,4-1,7A, thời gian phản ứng là 120 phút, nhiệt độ của bình phản ứng điện phân được giữ ở khoảng 40 – 50 °C. Thiết bị khuấy từ được sử dụng liên tục trong suốt quá trình để đảm bảo sự bóc tách được diễn ra một cách thuận lợi và ổn định. Ngoài ra, hệ còn được bổ sung dung dịch chất điện ly thường xuyên thông qua một hệ buret nhỏ giọt để bù lại phần dung dịch bị bay hơi trong quá trình điện hóa. Kết thúc quá trình điện phân dung dịch có chứa vật liệu graphene được làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng, sau đó vật liệu graphene được tách ra khỏi dung dịch bằng hệ thống lọc hút chân không

sử dụng màng polyvinylidene fluoride (PVDF), kích thước lỗ $0,2 \mu\text{m}$, đường kính 47mm, lọc bỏ chất điện ly rồi rửa nhiều lần bằng nước cất 2 lần đến khi pH đạt giá trị trung tính, vật liệu thu được trên màng lọc đem sấy khô ở nhiệt độ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 48 h, sau đó tách vật liệu khỏi màng lọc, đặt tên là GSs, bảo quản trong lọ thủy tinh trong tủ hút ẩm chờ thực hiện các phép đo đặc trưng vật liệu và các thí nghiệm thử nghiệm hấp phụ. Ngoài ra, trong luận án này thực hiện một số thí nghiệm với hiệu điện thế và chất điện ly thay đổi để nghiên cứu ảnh hưởng của hai yếu tố này đến sản lượng và đặc tính của vật liệu graphene.

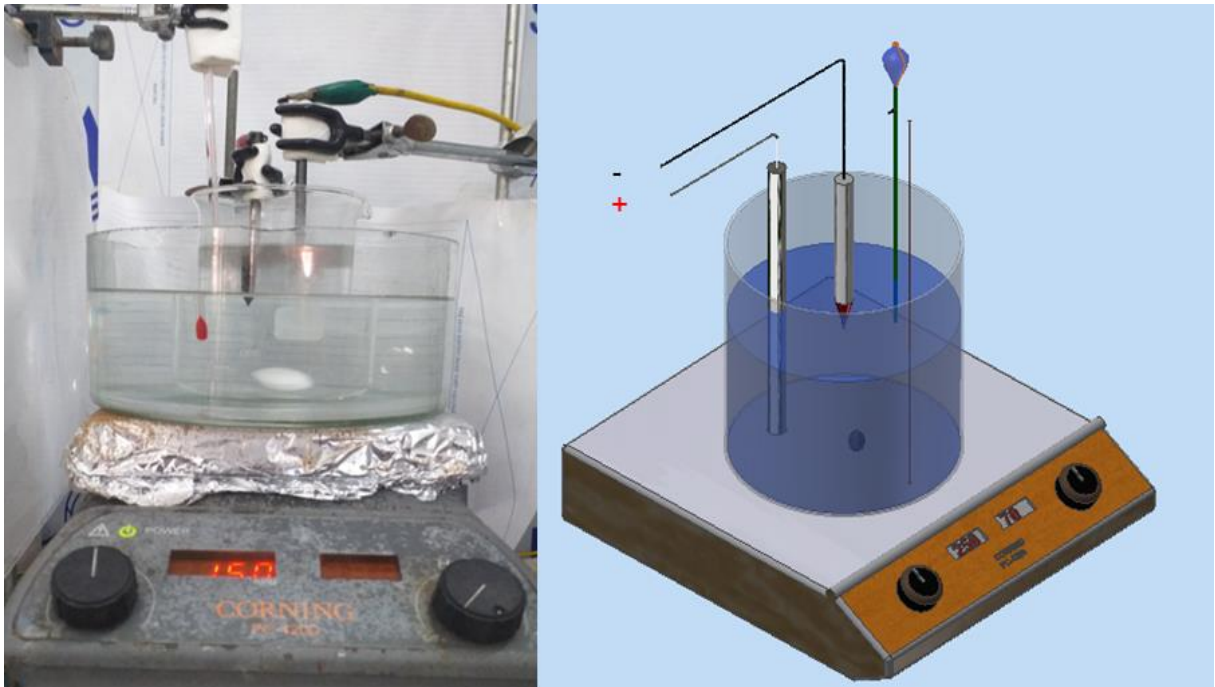
Cũng sử dụng kỹ thuật điện hóa anốt và hệ điện hóa với các thông số bố trí thí nghiệm tương tự như trên (khoảng cách giữa hai điện cực là 4cm, phần điện cực âm ngập trong dung dịch là 2cm và sử dụng buret nhỏ giọt để bổ sung chất điện ly) để chế tạo vật liệu graphene, với điện cực dương được vót nhọn đặt tiếp xúc với mặt dung dịch chất điện ly như được bố trí trong Hình 2.2 chúng tôi gọi là *kỹ thuật điện hóa anodic*.



Hình 2.2 Sơ đồ hệ điện hóa anodic và hình ảnh sơ đồ bố trí thí nghiệm.

Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 15 phút, hiệu điện thế phân cực từ +40V đến + 60 V, dòng điện duy trì trong khoảng từ 1,4 đến 1,7 A, vật liệu graphene thu được được đặt tên là A-GSs.

2.2.2 Chế tạo graphene sử dụng kỹ thuật điện hóa catôt (điện hóa plasma)



Hình 2.3 Sơ đồ hệ điện hóa plasma và hình. (sửa lại câu văn như trên)

Thí nghiệm sử dụng một nguồn điện một chiều, hai điện cực graphite, dung dịch chất điện ly là hỗn hợp KOH (200 mL, 7,5%) và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (25 mL, 5%) với pH 14, một kẹp nhiệt độ, bể nước làm mát, máy khuấy con từ và bố trí thí nghiệm như trong Hình 2.3.

Trong thí nghiệm này, thanh graphite nối vào điện cực âm có đầu được vót nhọn để tập trung điện trường và ban đầu để cách mặt dung dịch 1 mm, điện cực dương được nhúng ngập sâu trong dung dịch chất điện ly. Hai đầu điện cực được nối với hai cực của nguồn điện một chiều, điện cực âm được hạ từ từ xuống tiếp xúc với chất điện ly, đồng thời tăng dần hiệu điện thế phân cực lên đến giá trị từ - 40V đến - 60 V để dòng điện đạt được và duy trì trong khoảng từ 1,4 đến 1,7 A. Thời gian mỗi đợt thí nghiệm là 15 phút, nhiệt độ được giữ trong khoảng 40 - 50 °C và hỗn hợp được khuấy từ để quá trình bóc tách graphene diễn ra nhanh hơn. Dung dịch sau điện phân chứa vật liệu được để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa, sấy khô, đặt tên mẫu là C-GSs và bảo quản theo quy trình như ở thí nghiệm trên.

2.3 Các phép đo đặc trưng của vật liệu

2.3.1 Phương pháp tán xạ Raman

Quang phổ tán xạ Raman cung cấp thông tin rất nhanh và chính xác về đặc trưng của vật liệu graphene thông qua vị trí, hình dạng và cường độ của các đỉnh đặc trưng của graphene, đặc biệt là đỉnh 2D.

Thực nghiệm: Phổ Raman của các mẫu trong luận án được đo trên máy quang phổ XploRA PLUS Confocal Raman Microscope - HORIBA tại Khoa Vật lý và Công nghệ, Trường Đại học khoa học, Đại học Thái Nguyên.

2.3.2 Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Graphite là một dạng tinh thể có cấu trúc lớp, mỗi lớp là một tấm graphene, các tấm graphene này liên kết với nhau bằng lực liên kết yếu Van Der Waals. Khi graphite từ dạng khối chuyển sang dạng lớp thường dẫn đến sự thay đổi cấu trúc. Do đó, phép đo XRD cho phép ta xác định nhanh được sự thay đổi cấu trúc của vật liệu khi đi được bóc tách điện hoá từ graphite ban đầu dạng khối sang dạng lớp thông qua các đỉnh đặc trưng và khoảng cách mặt mạng.

Để tính khoảng cách giữa các mặt mạng liên tiếp trong phép phân tích nhiễu xạ tia X ta sử dụng phương trình Vulf – Bragg (2.1):

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

trong đó: n là bậc nhiễu xạ, d_{hkl} là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng h, k, l là chỉ số miller đặc trưng cho đối xứng của mạng tinh thể, θ là góc nhiễu xạ λ là bước sóng của tia X sử dụng trong phép đo.

Thực nghiệm: Các phép đo thực nghiệm XRD trong luận án được đo bằng máy nhiễu xạ tia X - D₂ tại Khoa Vật lý và Công nghệ, Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên.

2.3.3 Phương pháp phổ quang điện tử tia X (XPS)

Phương pháp phổ quang điện tử tia X (X-ray Photoelectron Spectroscopy-XPS) được áp dụng để xác định thành phần và trạng thái hóa học của các nguyên tố trong mẫu.

Thực nghiệm: Phổ XPS trong luận án này được đo trên máy quang phổ XPS tại Trung tâm nghiên cứu bức xạ quốc gia tại thành phố Tân Trúc, Đài Loan.

2.3.4 Phương pháp chụp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phép đo SEM là công cụ hiện đại và trực quan nhận biết hình thái bề mặt của graphene dạng lớp mỏng so với graphite cấu trúc khối ban đầu.

Thực nghiệm: Trong luận án này, các phép đo SEM được thực hiện trên kính hiển vi điện tử quét FE-SEM Hitachi SU8000 (15 kV), tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học giao thông Quốc gia, Đà Loan.

2.3.5 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Nhờ khả năng phóng đại và tạo ảnh mẫu rất rõ nét, chi tiết, hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được sử dụng để nghiên cứu bề mặt vật liệu, cho phép xác định kích thước và hình dạng của mẫu.

Thực nghiệm: Trong luận án này, các phép đo TEM được thực hiện trên kính hiển vi điện tử truyền qua HRTEM JEOL 2100F (200 kV) tại Trung tâm Nghiên cứu nano Quốc gia, Đại học giao thông Quốc gia Đà Loan.

2.3.6 Phương pháp hiển vi lực nguyên tử (AFM)

Độ dày của mẫu được xác định thông qua kính hiển vi lực nguyên tử (AFM).

Thực nghiệm: Ảnh AFM của mẫu graphene được thực hiện bởi hệ Digital Instruments Nanoscope III sử dụng đầu dò nano Si, chế độ tapping với tần số cộng hưởng 130 kHz tại Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học giao thông Quốc gia Đà Loan.

2.4 Quy trình xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Pha dung dịch NaCl 0,1M, chia làm 11 cốc và sử dụng máy đo pH để điều chỉnh pH đến các giá trị pH_i từ 2 đến 12 bằng cách thêm một lượng dung dịch HNO_3 và NaOH thích hợp (một vài giọt). Lấy 50 ml dung dịch NaCl 0,1 M từ mỗi cốc vào 12 bình tam giác chứa 0,02g vật liệu. Lắc liên tục trong vòng 48h. Sau thời gian lắc đem lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_f) cân bằng của các dung dịch trên. Xác định ΔpH : Sự chênh lệch giữa pH ban đầu (pH_i) và pH cân bằng (pH_f) là $\Delta pH = pH_i - pH_f$. Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_i , điểm giao nhau của đường cong với trục pH_i là điểm đẳng điện tại đó giá trị $\Delta pH = 0$.

2.5 Thử nghiệm tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ

2.5.1 Quy trình thực nghiệm hấp phụ

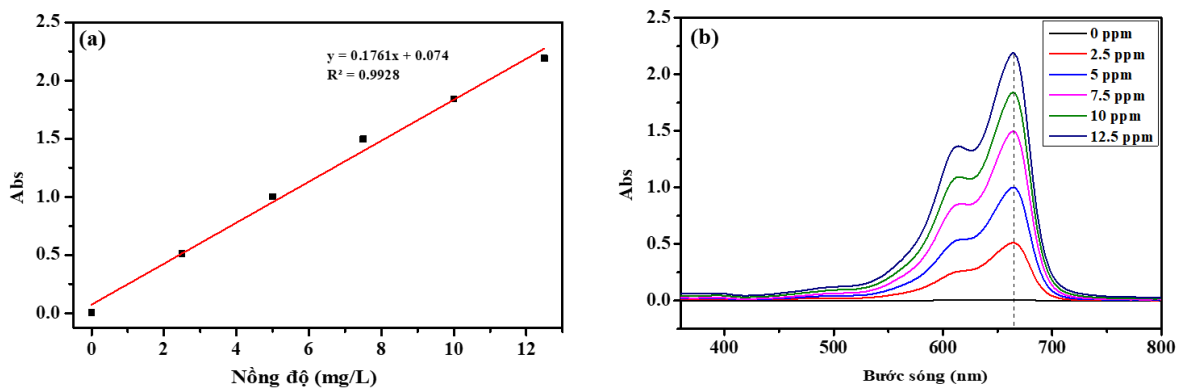
Chuẩn bị: Bình tam giác, máy lắc, máy đo pH. Vật liệu hấp phụ, xanh methylene, dung dịch As (III).

Thí nghiệm: Cân m g vật liệu hấp phụ cho vào mỗi bình tam giác. Pha dung dịch chất gây ô nhiễm giả lập (MB, As (III)) tới nồng độ cần thiết. Điều chỉnh pH của dung dịch, lấy V mL vào bình tam giác đã chứa vật liệu. Rồi đem lắc bằng máy lắc ở tốc độ 200 vòng/phút (v/p) và duy trì nhiệt độ thí nghiệm. Hết thời gian thí nghiệm dung dịch được đem ly tâm loại bỏ vật liệu bằng máy quay ly tâm, sau đó dung dịch được đem đo

bằng máy quang phổ UV – Vis với MB hoặc máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS với As (III).

Để xác định được nồng độ MB trong dung dịch:

1. Xây dựng đường chuẩn: Đỉnh hấp thụ cực đại của MB được thể hiện trong vùng khả kiến tại bước sóng 665 nm. Dung dịch MB có nồng độ chuẩn được đo trên máy UV-Vis tại bước sóng 665 nm thu được giá trị hấp thụ quang cực đại (Abs). Đường chuẩn thu được bằng biểu đồ sự phụ thuộc của Abs vào nồng độ MB chuẩn. Đường chuẩn thực nghiệm tại phòng thí nghiệm phục vụ đo nồng độ MB được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 0,0 đến 12,5 ppm như trên hình 2.4.



Hình 2.4. (a) Đường chuẩn: Sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ quang ở bước sóng 663 nm vào nồng độ của dung dịch MB, (b) Phổ hấp thụ của dung dịch MB ở các nồng độ từ 0,0 đến 12,5 ppm.

2. Dung dịch MB thu được sau quá trình hấp phụ được pha loãng tới nồng độ thích hợp nằm trong khoảng tuyến tính của đường chuẩn và tiến hành đo trên máy UV-Vis thu được giá trị hấp thụ quang cực đại tại bước sóng 665 nm và dựa vào đường chuẩn và độ pha loãng suy ra được nồng độ của MB trong dung dịch sau hấp phụ.

Thực nghiệm: Các phép đo phổ UV-Vis được xác định trên máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Hitachi UH5300 và phổ hấp thụ nguyên tử được đo trên máy quang phổ AAS PinAAcle 900T PerkinElmer tại phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Lý- Lý sinh y học, Trường Đại học Y- Dược, Đại học Thái Nguyên.

2.5.2 Đánh giá khả năng hấp phụ

2.5.2.1 Dung lượng hấp phụ

Dung lượng hấp phụ (q) là đại lượng chỉ lượng chất bị hấp phụ lên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng hấp phụ được xác định bởi công thức (2.2):

$$q = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

Trong đó: q: dung lượng hấp phụ (mg/g); V: thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (L); m: khối lượng chất hấp phụ (g); C_o : nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L); C: nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L).

Dung lượng hấp phụ cực đại (q_{\max}) là giá trị dung lượng lớn nhất và không đổi kể cả khi thay đổi nồng độ của dung dịch. Khi đó có thể hiểu các vị trí hấp phụ trên chất hấp phụ đã lấp đầy bởi các phân tử chất bị hấp phụ.

2.5.2.2 Hiệu suất hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ thể hiện khả năng loại bỏ chất bị hấp phụ ra khỏi môi trường trong một lần hấp phụ và được tính theo công thức (2.3):

$$H = \frac{(C_o - C)}{C_o} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

trong đó: C_o , C nồng độ ban đầu và tại thời điểm cân bằng (mg/L).

2.5.3 Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu đã có nhiều nghiên cứu được tiến hành và đưa ra nhiều mô hình đẳng nhiệt khác nhau như phương trình Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Langmuir, Freundlich.... Trong đó có hai mô hình được sử dụng phổ biến hơn cả là Langmuir và Freundlich. Do đó, trong các thí nghiệm của mình chúng tôi cũng sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt này để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu graphene:

2.5.3.1 Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được xây dựng trên giả thiết các chất bị hấp phụ liên kết với bề mặt vật liệu tại những trung tâm hấp phụ xác định, và hấp phụ là đơn lớp [127]. Coi bề mặt chất hấp phụ đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ tại mọi điểm là như nhau.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có dạng (2.4):

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_{cb}}{1 + K_L C_{cb}} \quad (2.4)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_{cb} là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); K_L là hằng số Langmuir.

Trong các phép tính toán xác định hằng số Langmuir phương trình (2.5) được đưa về dạng về dạng (2.4):

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_{cb} + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (2.5)$$

Từ số liệu thực nghiệm hấp phụ ta có thể vẽ đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q theo C_{cb} từ đây ta có thể tính được hằng số K_L , và dung lượng hấp phụ cực đại thông qua phương trình của đường biểu diễn xu hướng gần đúng nhất với số liệu thực nghiệm.

Hằng số Langmuir R_L được xác định bởi công thức (2.6):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.6)$$

Giá trị của R_L nằm trong khoảng từ 0 đến 1 sự hấp phụ diễn ra thuận lợi, $R_L > 1$ sự hấp phụ diễn ra không thuận lợi và $R_L = 1$ quá trình hấp phụ là tuyến tính.

2.5.3.2 Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich [128] xây dựng trên giả thiết sự hấp phụ là đa lớp và bề mặt của chất hấp phụ là không đồng nhất. Phương trình Freundlich có dạng (2.7):

$$q_e = K_F \cdot C^n \quad (2.7)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); K_F là hằng số hấp phụ Freundlich (mg/g); C là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L); n là số mũ Freundlich, là một đại lượng đánh giá mức độ không đồng nhất của bề mặt chất hấp phụ và mô tả mức độ phù hợp của sự phân bố các phân tử hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ. n có giá trị cao hơn 1 sự hấp phụ các phân tử lên bề mặt chất hấp phụ thuận lợi. Với hệ hấp phụ giữa pha lỏng và rắn, giá trị của n khoảng từ 1-10 thể hiện sự thuận lợi của mô hình. Như vậy, n dùng để đánh giá sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm.

Để xác định các hằng số, đưa phương trình (2.7) về dạng đường thẳng (2.8):

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_{cb} \quad (2.8)$$

Xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C$ sau đó xác định các giá trị K_F và n bằng phương pháp hồi quy tuyến tính từ đồ thị.

2.5.4 Động học hấp phụ

Đối với hệ hấp phụ lỏng – rắn, động học hấp phụ là một quá trình phức tạp gồm các giai đoạn [129] như chất bị hấp phụ khuếch tán trong dung dịch, chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ, khuếch tán vào mao quản và cuối cùng là giai đoạn hấp phụ thực sự khi các phân tử của chất bị hấp phụ bám vào các tâm hấp phụ. Việc xác định các tham số động học là rất phức tạp và phụ thuộc nhiều yếu tố: sự khuếch tán, cấu trúc

và thành phần hóa học của vật liệu, Do đó, người ta thường dùng các mô hình động học hấp phụ biểu kiến để xác định các hằng số tốc độ.

2.5.4.1 Mô hình giả động học hấp phụ bậc 1

Mô hình này được phát triển bởi Lagergren [130] với giả thiết tốc độ của quá trình hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào dung lượng hấp phụ theo phương trình (2.9):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Trong đó: k_1 là hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (thời gian⁻¹); q_e , q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g);

Áp dụng điều kiện biên tại thời điểm: $t = 0, q_0 = 0, t = t, q_t = q_t$. Lấy tích phân hai vế phương trình (2.9) theo t và q_t ta được:

$$\ln q_e = k_1 t + \ln(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.11)$$

Từ kết quả thực nghiệm dựng đồ thị mối liên hệ giữa $\ln(q_e - q_t)$ và t , từ đó xác định được q_e và k_1 .

Sau khi phương trình này được công bố nó đã được áp dụng cho quá trình hấp phụ của triaxetat cellulose từ clorofom trên canxi silicat [131]. Kể từ đó cho đến nay, phương trình động học này đã được áp dụng phổ biến cho việc nghiên cứu động học hấp phụ với các chất ô nhiễm trong môi trường nước.

2.5.4.2 Mô hình giả động học hấp phụ bậc 2 [132-136]

Mô hình này giả thiết tốc độ hấp phụ lên vật liệu tỉ lệ với dung lượng hấp phụ theo hàm bậc hai (2.12):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

Trong đó: k_2 là hằng số tốc độ phản ứng (g/mg.t); q_e , q_t là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g);

Phương trình (2.12) biểu diễn dưới dạng tích phân (2.13):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.13)$$

2.5.5 Đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu graphene

Việc thu hồi và tái sử dụng chất hấp phụ là rất quan trọng trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ do các nhu cầu nghiêm ngặt về vấn đề môi trường và tính kinh tế. Chất hấp phụ không chỉ cần có khả năng hấp phụ cao mà còn cần có đặc tính giải hấp phụ tốt để có

thể tái sử dụng vật liệu từ đó giảm được chi phí sử dụng. Để giải hấp thành công thông thường các dung môi hoá học như HNO_3 , HCl , NaOH , etanol, aceton... kết hợp với các điều kiện bất lợi cho sự hấp phụ thường hay được lựa chọn [137, 138].

Sau mỗi chu kỳ hấp phụ MB và As (III) được thu hồi và tiến hành các biện pháp để giải hấp phụ. Đối với vật liệu graphene sau hấp phụ phẩm nhuộm MB chúng tôi tiến hành lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó ngâm 2 giờ trong hỗn hợp dung dịch etanol từ 2 đến 10 % (tính theo thể tích etanol trên thể tích nước), rồi lại rửa nhiều lần bằng nước cất. Đối với vật liệu sau hấp phụ As (III) chúng tôi cũng tiến hành rửa bằng nước cất, ngâm 2 giờ trong dung dịch NaOH 0,1M, rồi tiếp tục rửa nhiều lần bằng nước cất. Cuối cùng vật liệu được sấy khô ở $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 24 giờ, bảo quản và sử dụng cho các thí nghiệm hấp phụ.

2.6 Kết luận chương 2

Chương này luận án đã trình bày các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án bao gồm:

- Các kỹ thuật sử dụng trong chế tạo graphene bằng phương pháp điện hóa: điện hoá chế tạo vật liệu graphene trên anốt và trên catốt.
- Các mô hình hệ điện hóa nhiều điện cực để chế tạo vật liệu graphene trên quy mô gam, đồng thời có thể chức năng hóa trong quá trình chế tạo.
- Các phép đo nghiên cứu hình thái học và cấu trúc: SEM, TEM, AFM, XPS, Raman, XRD.
- Quy trình thí nghiệm hấp phụ, xử lý số liệu thực nghiệm theo các mô hình đẳng nhiệt và động học hấp phụ và xác định nồng độ trước và sau thí nghiệm trên máy đo phổ hấp thụ UV-Vis, phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

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.

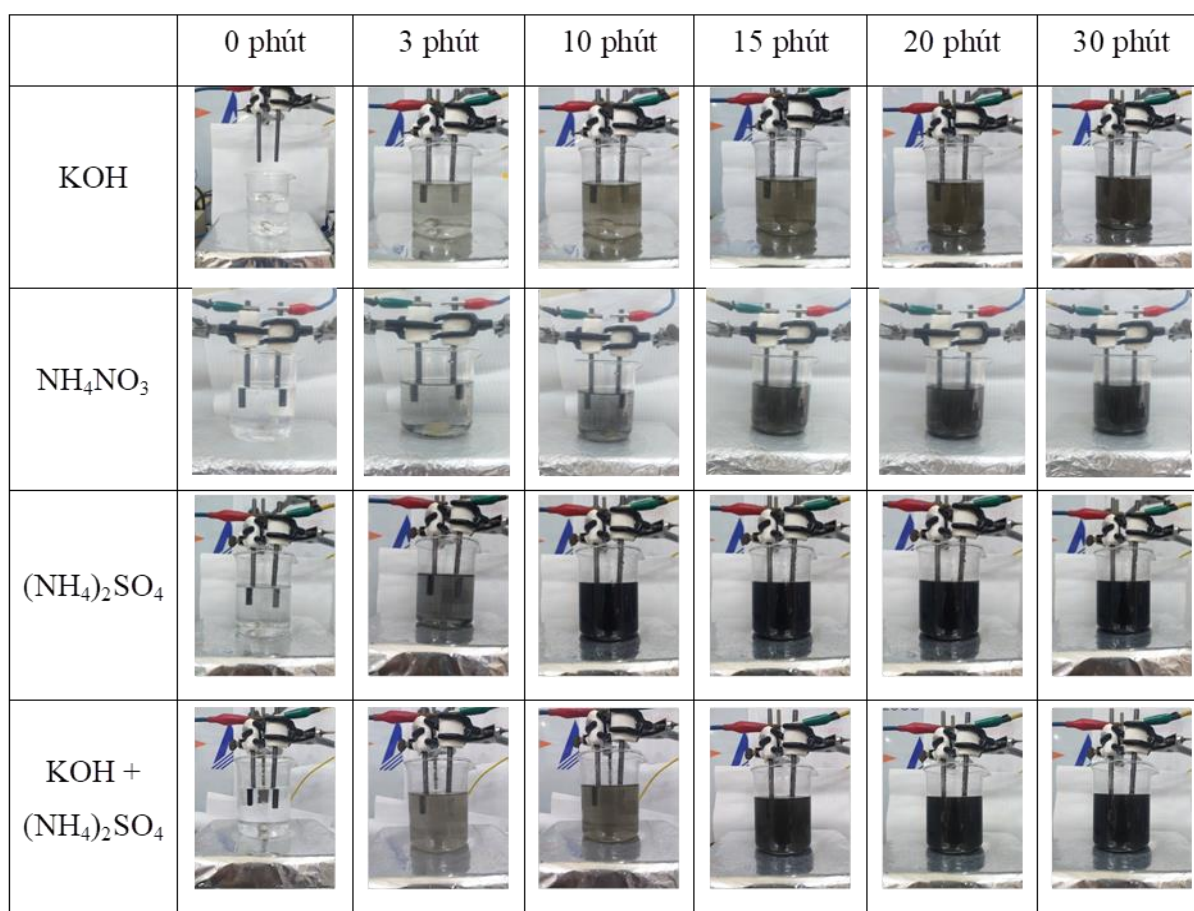
3.1.1.1 Chất điện ly

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 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.

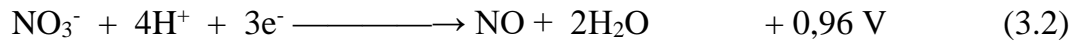
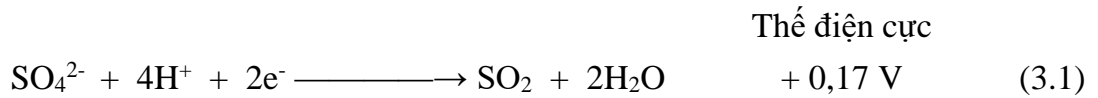
Bảng 3.1 Kết quả khảo sát hiệu quả chế tạo vật liệu graphene bằng phương pháp điện hóa sử dụng chất điện ly khác nhau.

Chất điện ly	Nồng độ 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	5	GSs-n	+ 15	30	0,12
KOH	5	GSs-k	+ 15	30	0,07
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	GSs-s	+ 15	30	0,62
$\text{KOH}+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	5	GSs-ks	+ 15	30	0,51

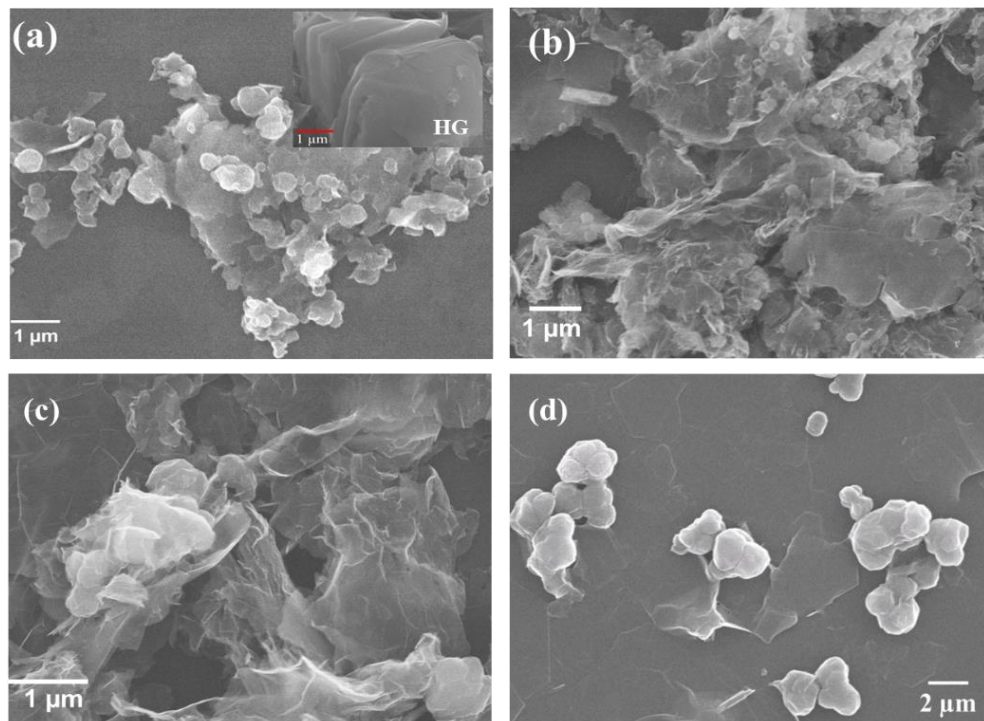


Hình 3.1 Ảnh chụp quá trình điện hóa chế tạo graphene với các chất điện ly khác nhau.

Hiệu suất chế tạo khác nhau như trên có thể được giải thích thông qua thế điện hóa cần có để thực hiện các phản ứng hóa học trong quá trình điện hóa trên điện cực anốt [139], như sau:

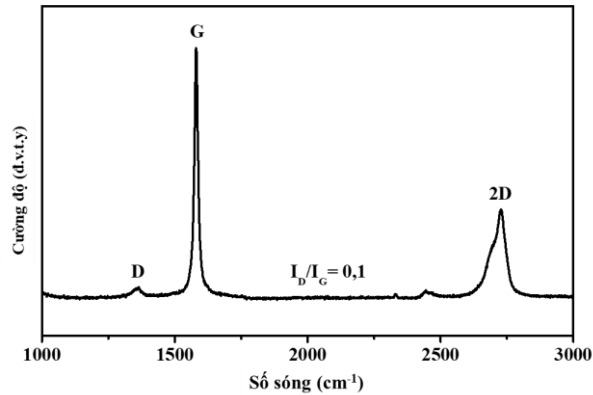


Có thể thấy rằng thế khử SO_4^{2-} ($\sim + 0,17 \text{ V}$) trên điện cực là thấp hơn rất nhiều so với thế khử NO_3^- ($\sim + 0,96 \text{ V}$) do đó sự sinh khí SO_2 trong phản ứng điện hóa đối với ion SO_4^{2-} là dễ diễn ra hơn dẫn đến quá trình bóc tách điện hóa nhanh và mạnh hơn so với khi sử dụng dung dịch chứa ion NO_3^- . Đối với dung dịch chất điện ly chỉ có KOH, kết quả cho năng suất chế tạo vật liệu không đáng kể là do ion OH^- (0,097 nm) và nước có kích thước nhỏ hơn khoảng cách giữa hai lớp liên tiếp trong graphite (0,34 nm) [140]. Do đó, khi điện kế vào giữa các lớp của graphite tác dụng gây trương nở thường không đáng kể dẫn đến hiệu suất bóc tách graphene thấp.

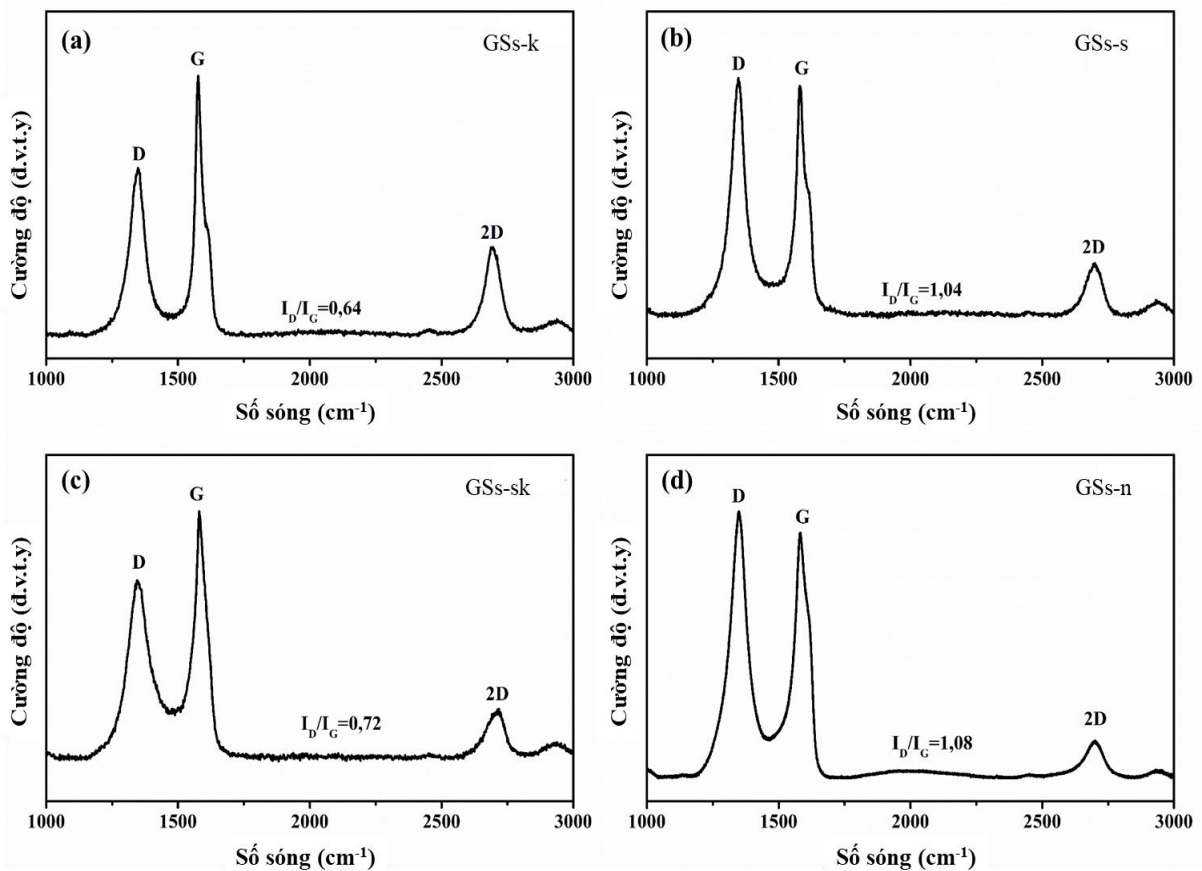


Hình 3.2 Ảnh SEM của vật liệu graphene sử dụng các loại dung dịch điện ly khác nhau (a) KOH (HG là ảnh SEM của vật liệu graphite), (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$, (d) NH_4NO_3 .

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.



Hình 3.3. Phổ Raman của graphite.

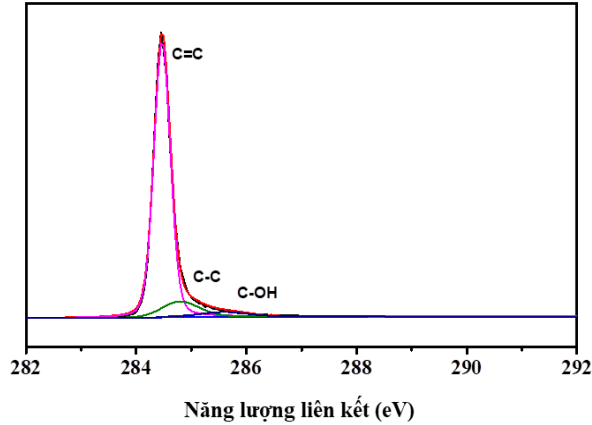


Hình 3.4. Phổ Raman của graphene chế tạo bằng các dung dịch điện ly (a) KOH, (b) (NH₄)₂SO₄, (c) KOH + (NH₄)₂SO₄, (d) NH₄NO₃.

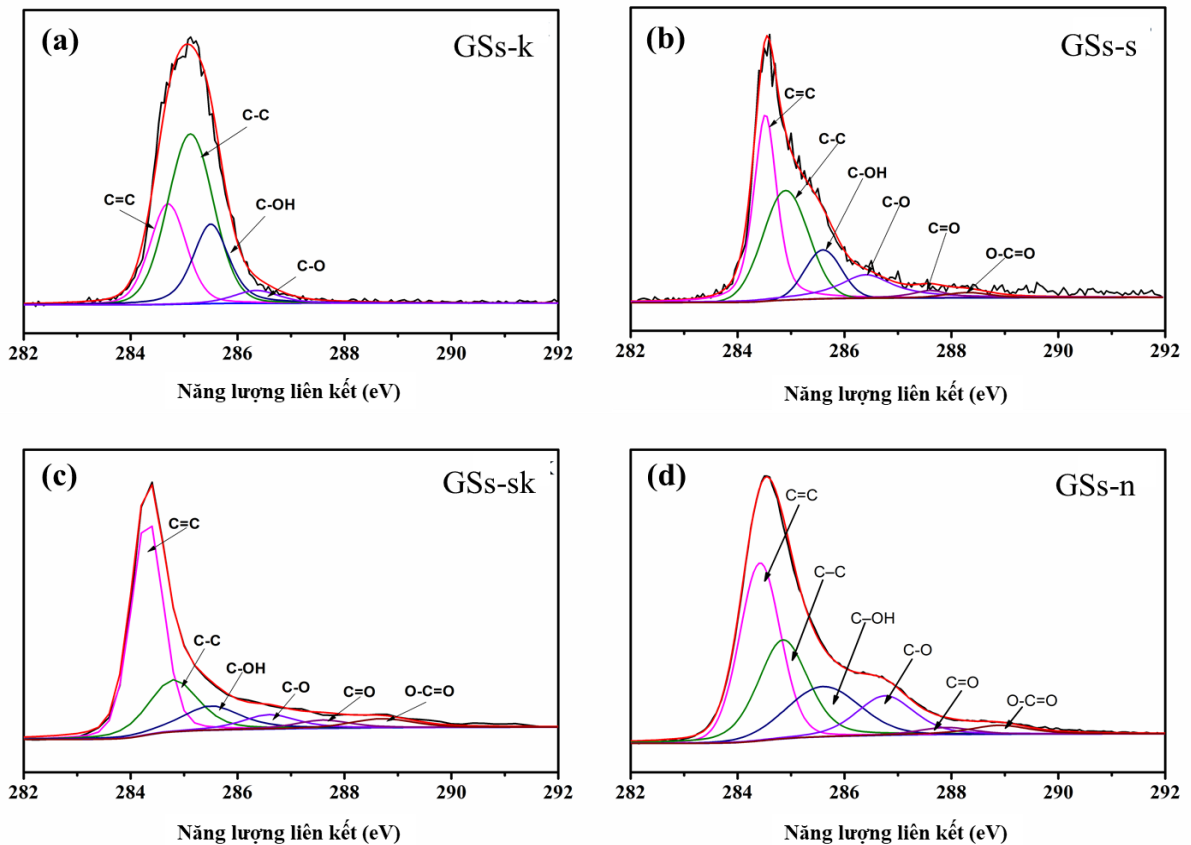
Phổ Raman là công cụ hiệu quả để đánh giá nhanh và chính xác về đặc trưng của graphene. Thông thường, phổ Raman của graphene có ba đỉnh đặc trưng, lần lượt là đỉnh G được quan sát ở 1582 cm⁻¹ xuất hiện cả graphene và graphite được đặc trưng cho dao động của nguyên tử các bon lai hoá sp² trong lưới lục 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} [141]. Do đó, các mẫu GSs-n, GSs-sk, 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, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 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.

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 oxi thấp (sự xuất hiện của oxi trong graphite có thể là do quá trình chuẩn bị mẫu) trong khi các vật liệu graphene xuất hiện nhiều oxi 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 oxi là $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ [142]. 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 $\text{C}=\text{O}$ và $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, có thể là do các phản ứng oxi 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 oxi đã được dính lên mẫu vật liệu graphene. Mức độ oxi hóa khác nhau của các dung dịch chất điện ly sử dụng cho hệ điện hóa là nguyên nhân dẫn đến sự oxi hóa điện cực khác nhau. Sự oxi hóa khác nhau này dẫn đến những sai hỏng mạng, mức độ điền thêm các nhóm chức năng chứa oxi là khác nhau làm cho tỷ số I_D/I_G khác nhau.



Hình 3.5. Phổ XPS của graphite.

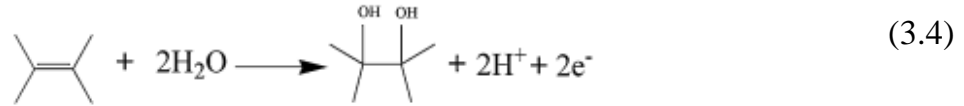


Hình 3.6. Phổ XPS C1s của vật liệu graphene chế tạo bằng dung dịch điện ly (a) KOH, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (c) KOH + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (d) NH_4NO_3 .

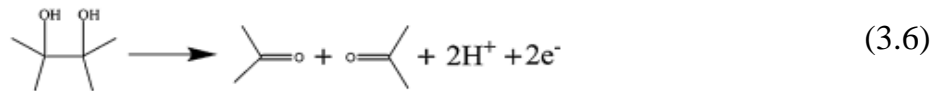
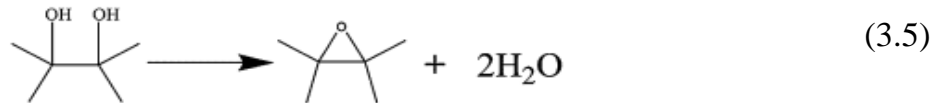
Quá trình oxi hóa điện cực tạo ra các nhóm chức năng chứa oxi trên vật liệu graphene có thể giải thích như sau [139], [143]: đầu tiên, khi được phân cực với giá trị hiệu điện thế nhất định được cung cấp bởi nguồn điện, nước sẽ phân tách tại điện cực âm tạo ra các gốc hydroxyl (OH^*) và oxi (O^*), các gốc này hoạt động mạnh trong quá trình điện oxi hóa.



Sau đó các gốc này gây ra phản ứng oxi hóa các nguyên tử cacbon ở cạnh, góc hay những vị trí khuyết tật của điện cực dương graphite tạo thành nhóm hydroxyl.



Đồng thời các khí sinh ra trong quá trình điện phân đi vào giữa các lớp trong cấu trúc graphite gây sự trương nở mở ra khoảng trống lớn hơn giữa các lớp, tạo thuận lợi cho các ion có trong dung dịch đi vào kẽ giữa các lớp này và các gốc hydroxyl có thể tấn công các nguyên tử tạo ra graphene có chứa các nhóm hydroxyl. Khi phản ứng oxi hóa liên tục diễn ra, ngày càng nhiều nhóm hydroxyl được đính lên vật liệu cho đến khi các lớp graphene được bóc tách đi vào dung dịch. Đồng thời trong quá trình ấy, một số nhóm hydroxyl trên vật liệu tiếp tục bị oxi hóa thành các nhóm cacbonyl và các nhóm cacboxyl phân bố trên các mặt phẳng cơ bản.



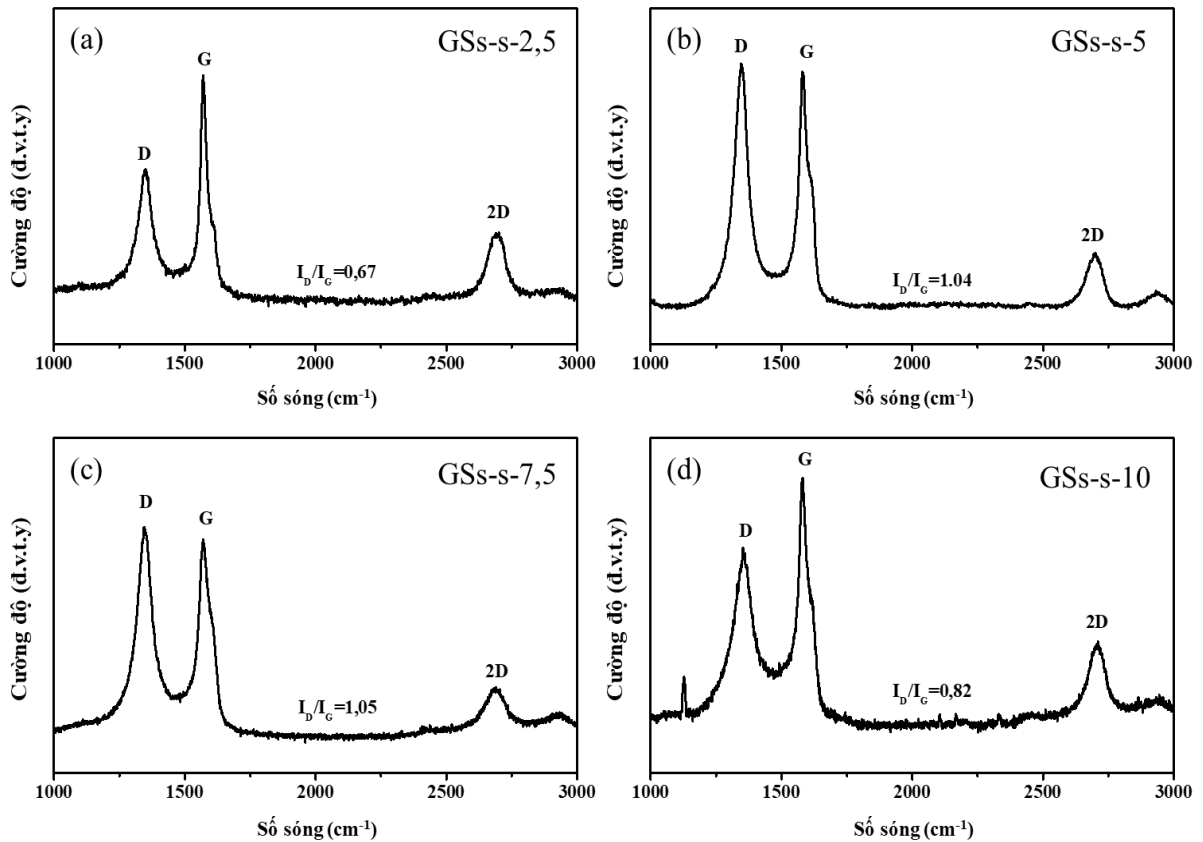
Như vậy, thông qua kết quả của nghiên cứu này chúng tôi thấy rằng chất điện ly ảnh hưởng rất lớn tới đặc tính vật liệu graphene thu được sau quá trình điện hóa. Cụ thể, chất điện ly chứa KOH cho mức độ khuyết tật thấp và sản lượng thấp không đáng kể; dung dịch chứa NH_4NO_3 cho mức độ khuyết tật và hàm lượng oxi trong mẫu cao nhất do có tính oxi 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).

Bảng 3.2 Khối lượng vật liệu thu được phụ thuộc nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

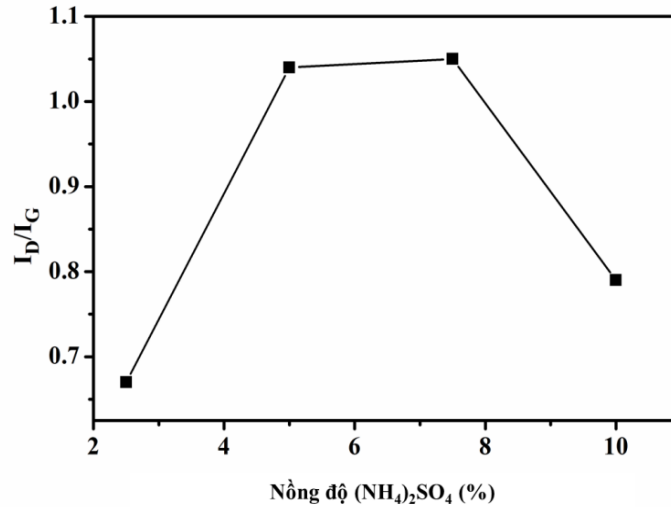
Nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	Hiệu điện thế phân cực (V)	Ký hiệu mẫu	Khối lượng vật liệu thu được (g)
1,0	15	GSs-s-1	-
2,5	15	GSs-s-2,5	0,16
5,0	15	GSs-s-5,0	0,62
7,5	15	GSs-s-7,5	0,68
10	15	GSs-s-10	0,71



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 %.

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

đương bị cản trở do đó làm giảm sự oxi hóa điện cực dẫn đến tỉ số I_D/I_G của vật liệu giảm. Do đó, chúng tôi cho rằng $(NH_4)_2SO_4$ trong dung dịch có nồng độ 5 % là phù hợp cho chế tạo graphene bằng điện hóa.



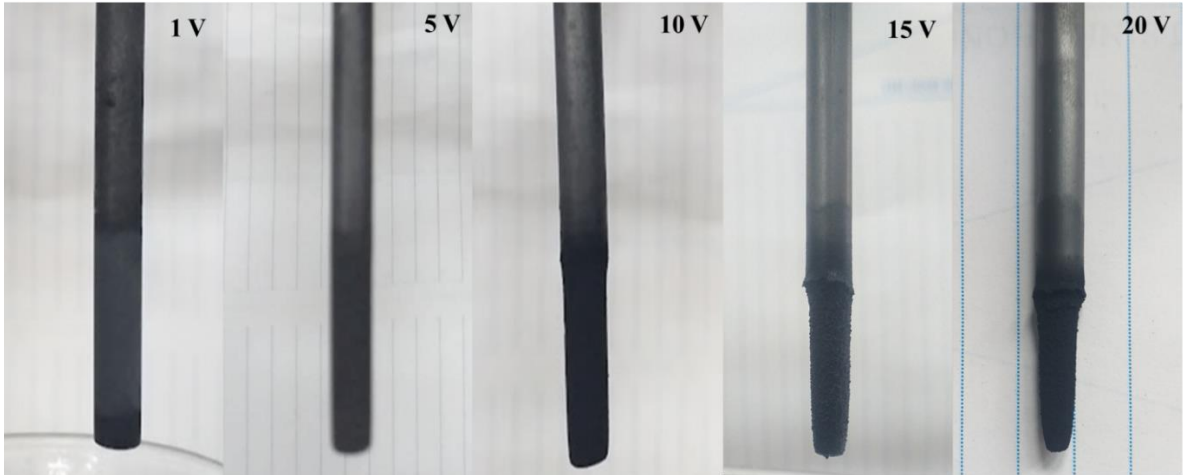
Hình 3.8. Tỷ số cường độ đỉnh D và đỉnh G trong phổ Raman vật liệu graphene vào nồng độ $(NH_4)_2SO_4$.

3.1.1.2 Hiệu điện thế

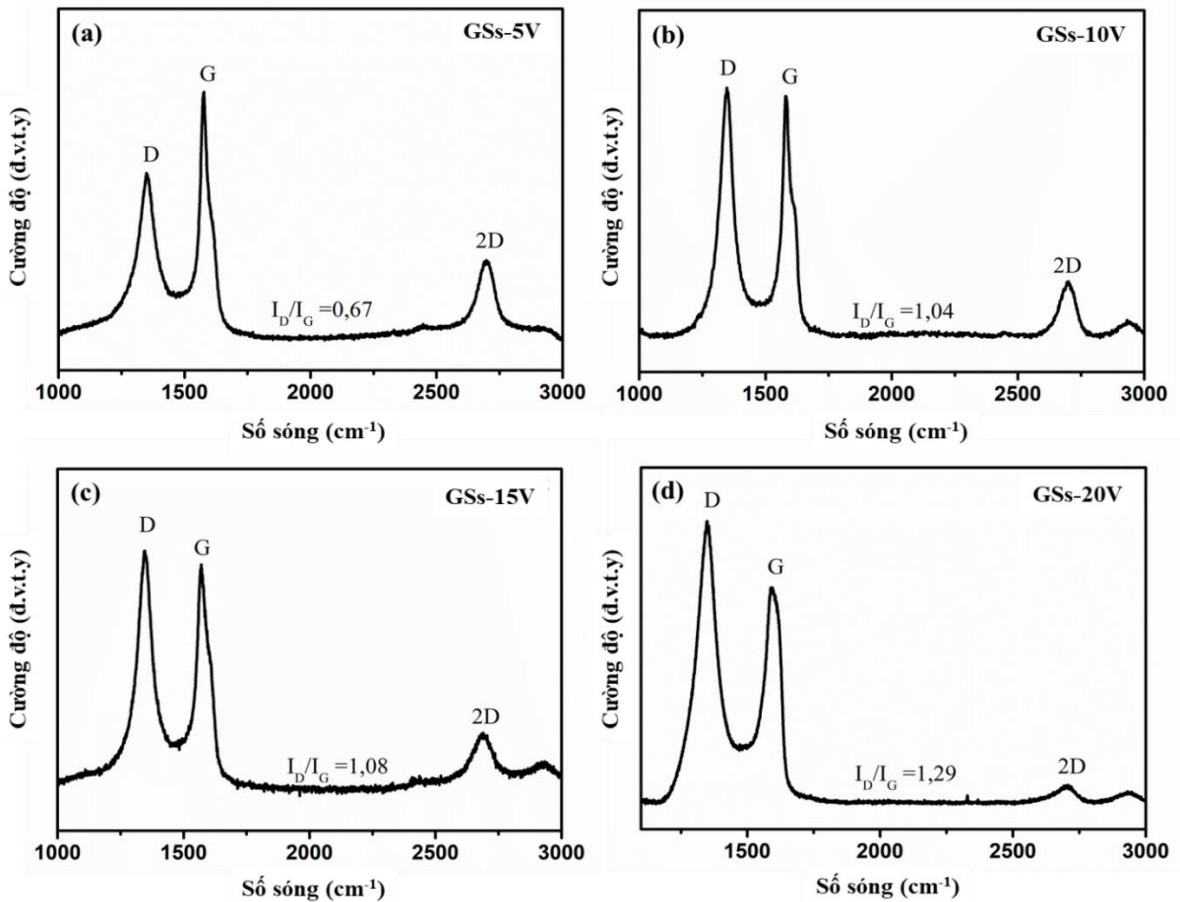
Ngoài chất điện ly, hiệu điện thế phân cực cũng ảnh hưởng đến khối lượng vật liệu chế tạo được và thành phần cấu trúc của chúng. Do đó, nghiên cứu ảnh hưởng của hiệu điện thế đến hiệu quả và sự hình thành nhóm chức chứa oxi trong vật liệu graphene cho phép điều chỉnh được điều kiện chế tạo để thu được 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 $(NH_4)_2SO_4$ 5 %, thời gian chế tạo 30 phút.

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



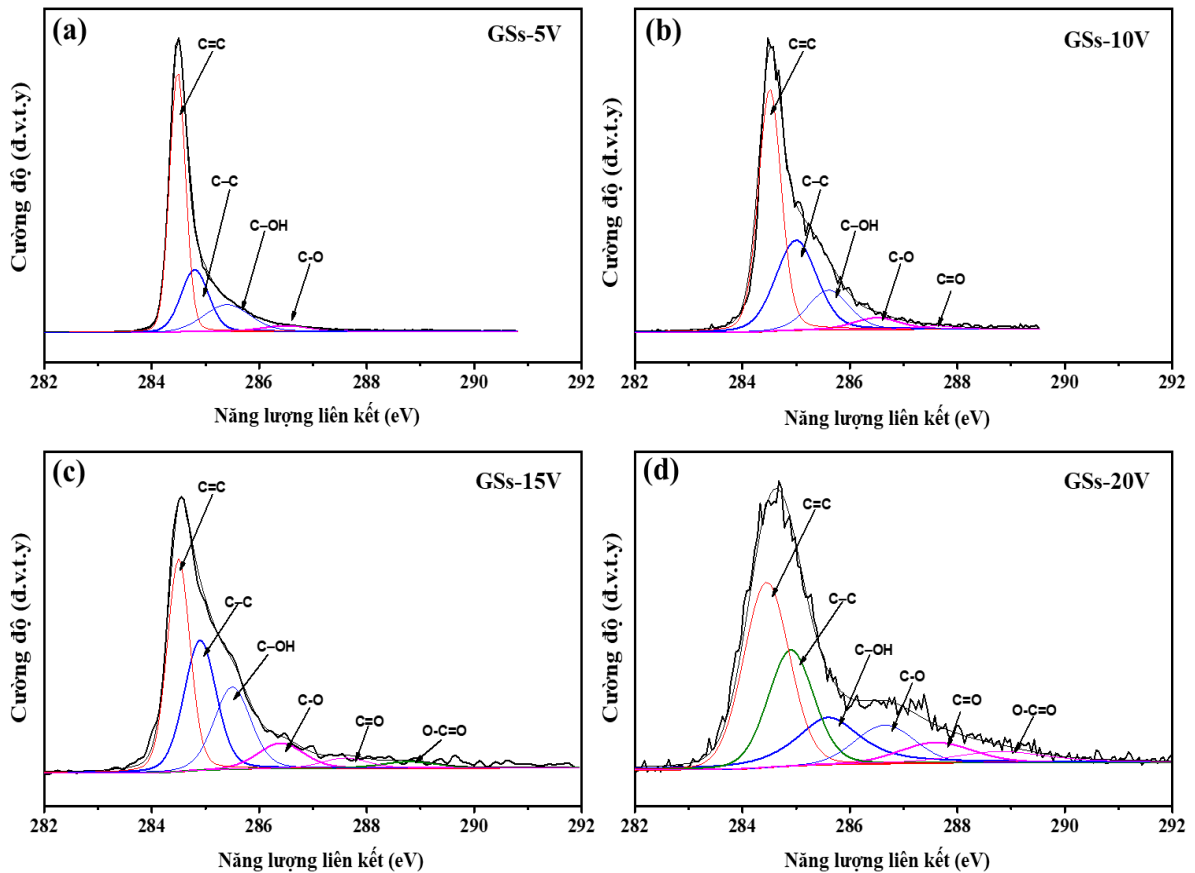
Hình 3.9. Ảnh chụp điện cực dương sau 30 phút điện hóa chế tạo graphene ở các hiệu điện thế khác nhau.



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

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 điện kể 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.



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

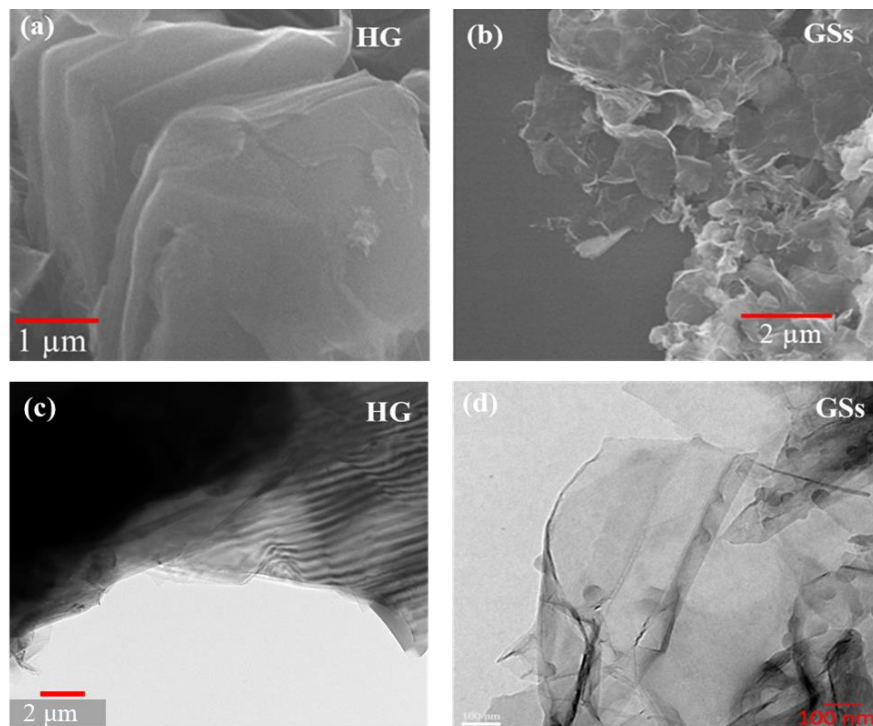
Phép đo XPS được thực hiện để chỉ ra thành phần của vật liệu (Hình 3.11). Kết quả cho thấy, khi hiệu điện thế giữa hai điện cực tăng lên đỉnh C1s của phổ XPS của các

mẫu mở rộng hơn về phía năng lượng liên kết cao. Các phân tích với phổ C1s của các mẫu chỉ ra sự 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 graphene. 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 kể 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 hiệu điện thế 10 V là phù hợp.

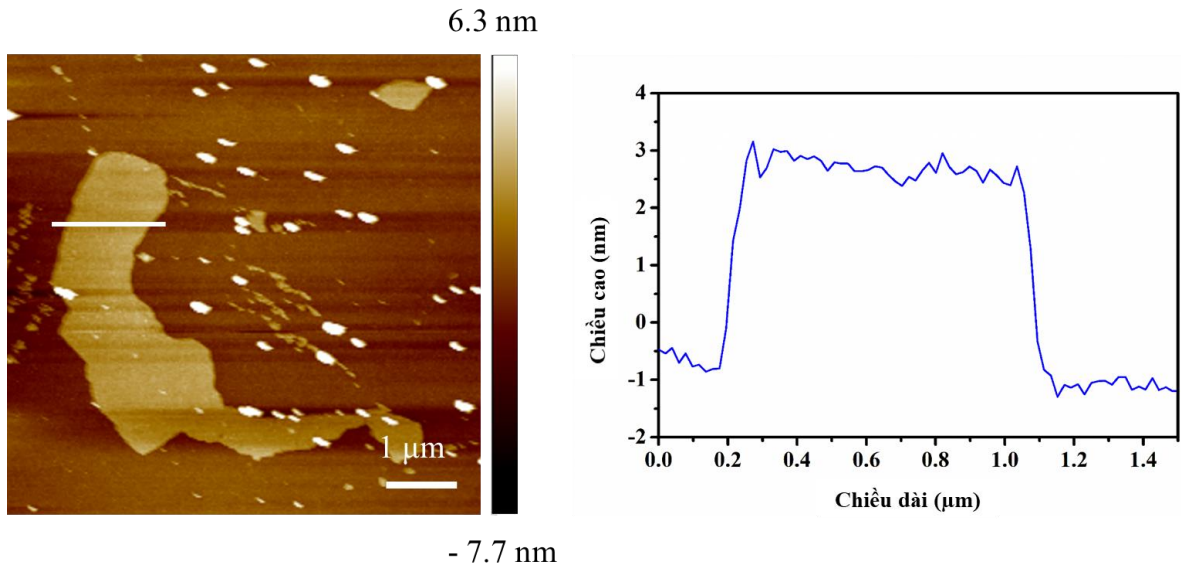
3.1.2 Đặc điểm vật liệu graphene GSs

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.

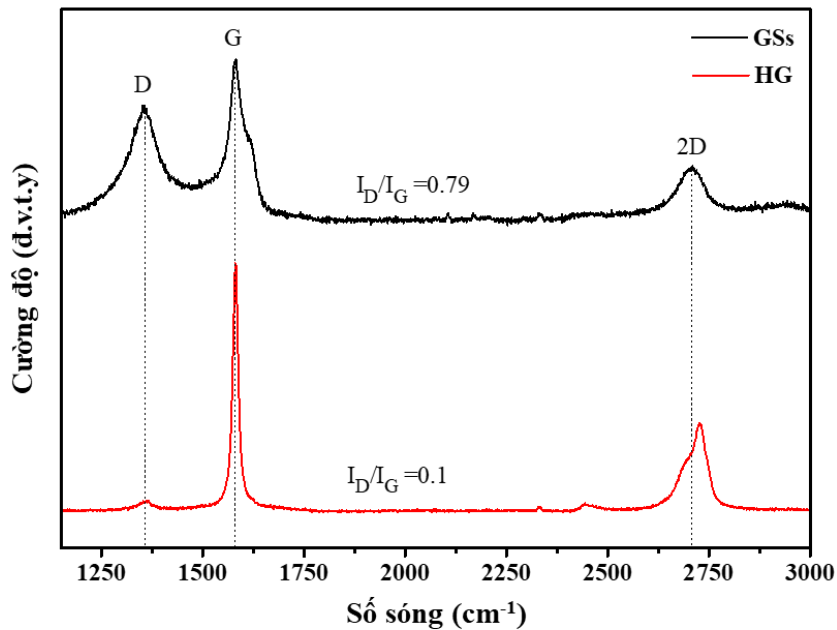


Hình 3.12 Ảnh SEM (a) của graphite (HG) và (b) của GSs; ảnh TEM (c) của HG và (d) của GSs

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 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).

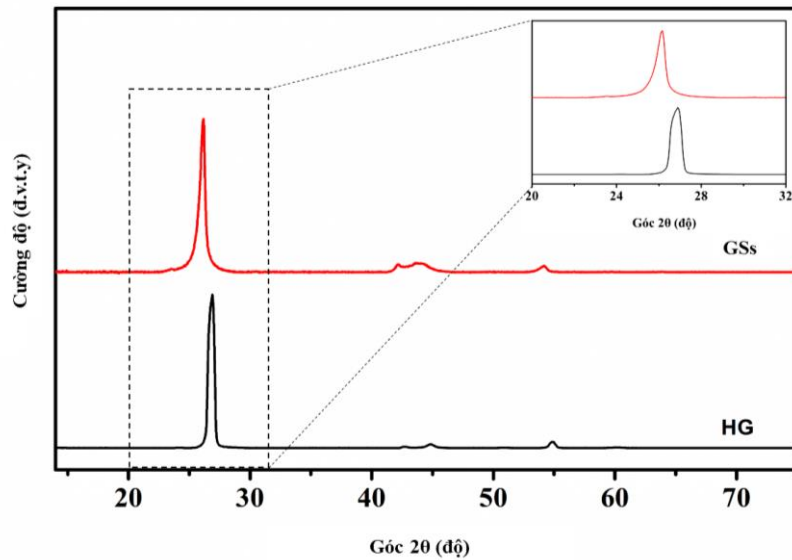


Hình 3.13 Ảnh AFM của vật liệu graphene GSs.



Hình 3.14 Phổ Raman của GSs và HG.

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 [141]. 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.

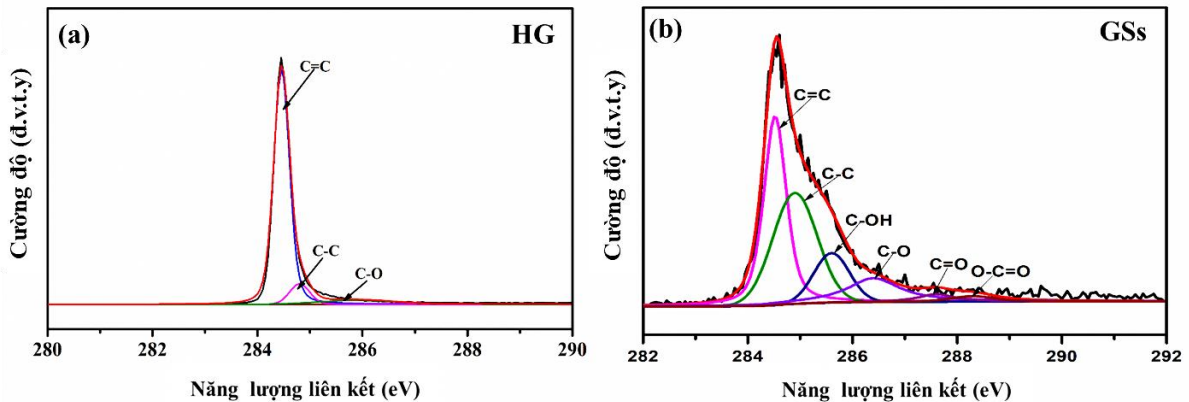


Hình 3.15 Giản đồ XRD của GSs và HG.

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° 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 $0,340\text{ nm}$ với GSs và $0,335\text{ nm}$ 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 quá trình di chuyển 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 điền 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/sp² trong mạng tinh thể bị suy thoái và trở thành các liên kết C-C/sp³ hoặc phản ứng tạo ra 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.



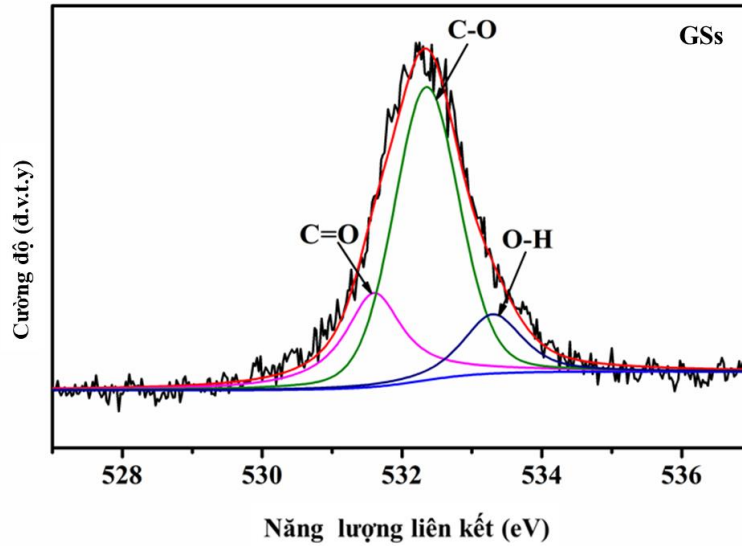
Hình 3.16 Phổ XPS C1s của HG (a), của GSs (b).

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

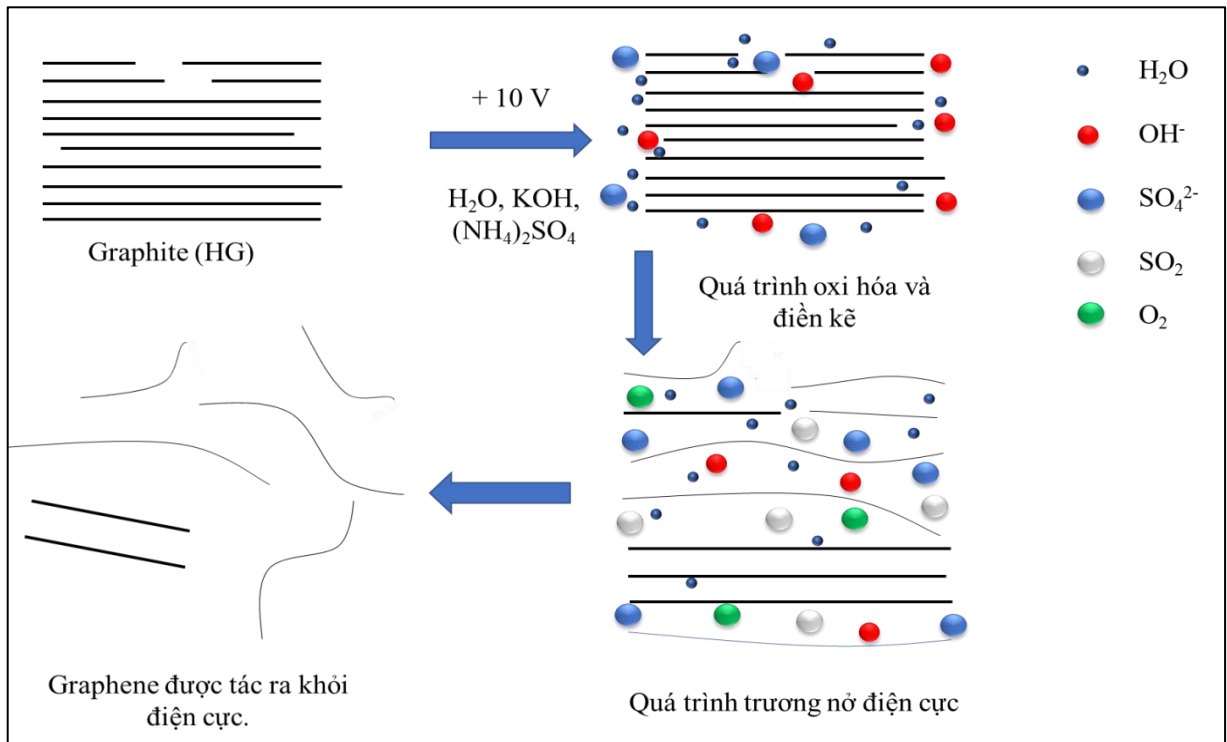
Liên kết Mẫu	C=C (%)	C-C (%)	C-OH (%)	C-O (%)	C=O (%)
HG	85,11	10,64	4,26	0	0
GSs	44,98	38,55	8,84	5,62	2,01

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 sp² và sp³. 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 [142]. 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 sp² đã bị phá vỡ trở thành lai hóa sp³ 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.



Hình 3.17 Phổ XPS O 1s của GSs.



Hình 3.18 Sơ đồ minh họa cơ chế bóc tách điện hóa [45].

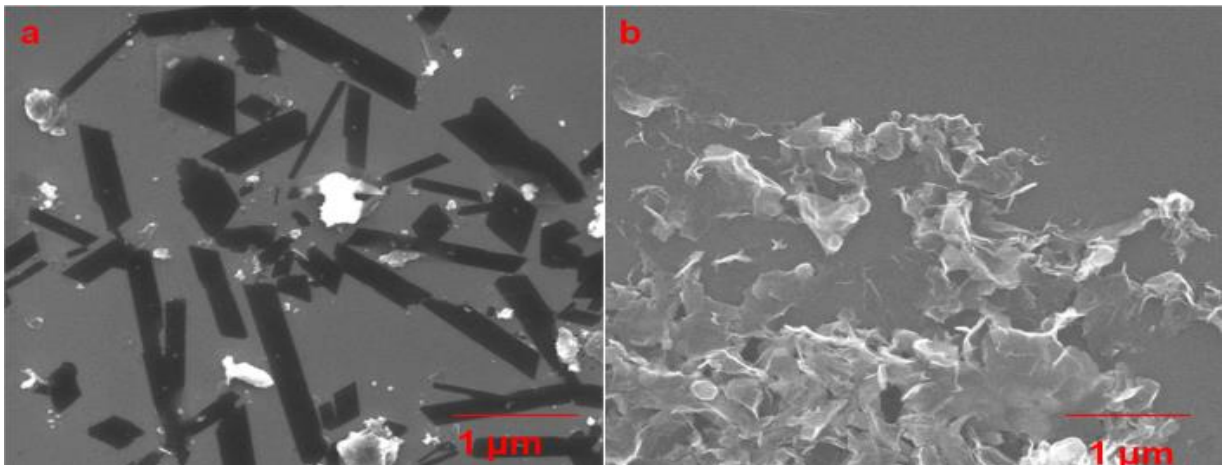
Để làm rõ hơn về các liên kết này, phổ O 1s của GSs được phân tích thêm (Hình 3.17). Ba đỉnh phổ xuất hiện tại các mức năng lượng 531,6 eV, 532,3 eV và 533,3 eV tương ứng với năng lượng liên kết của các liên kết của các nhóm C=O, C-O và O-H

[144]. Các kết quả này xác nhận trong mẫu GSs chứa nhiều oxi phù hợp với phổ XPS C1s của GSs tại Hình 3.16.

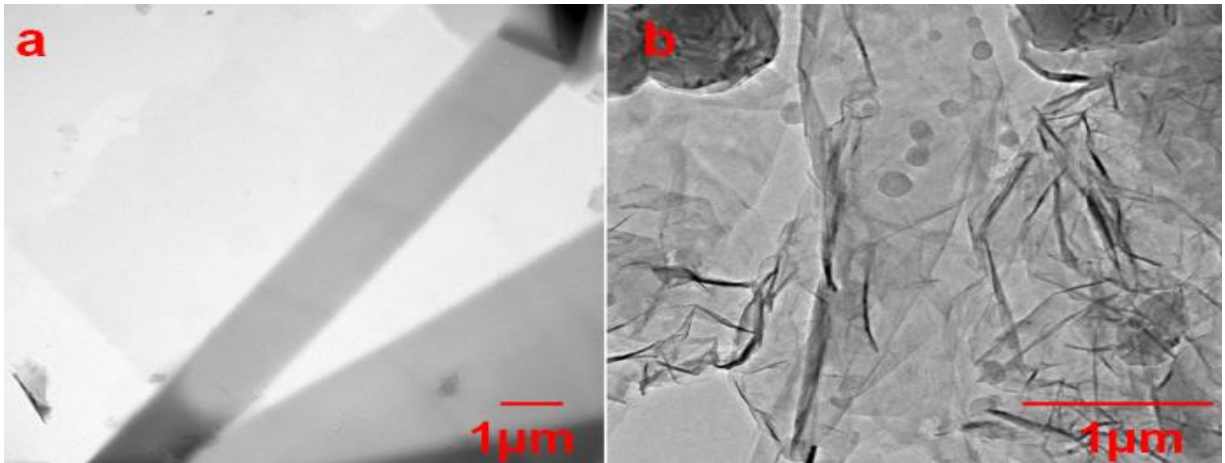
Cơ chế của sự bóc tách điện hóa graphene từ điện cực graphite (điện cực anốt) được giải thích như Hình 3.18: đầu tiên khi đặt điện áp lên các điện cực, nước sẽ bị khử ở cực âm tạo ra các ion hydroxyl (OH^-) hoạt động mạnh trong dung dịch chất điện phân. Dưới tác động của điện trường các ion OH^- này 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 điền 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 [145, 146]. 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.

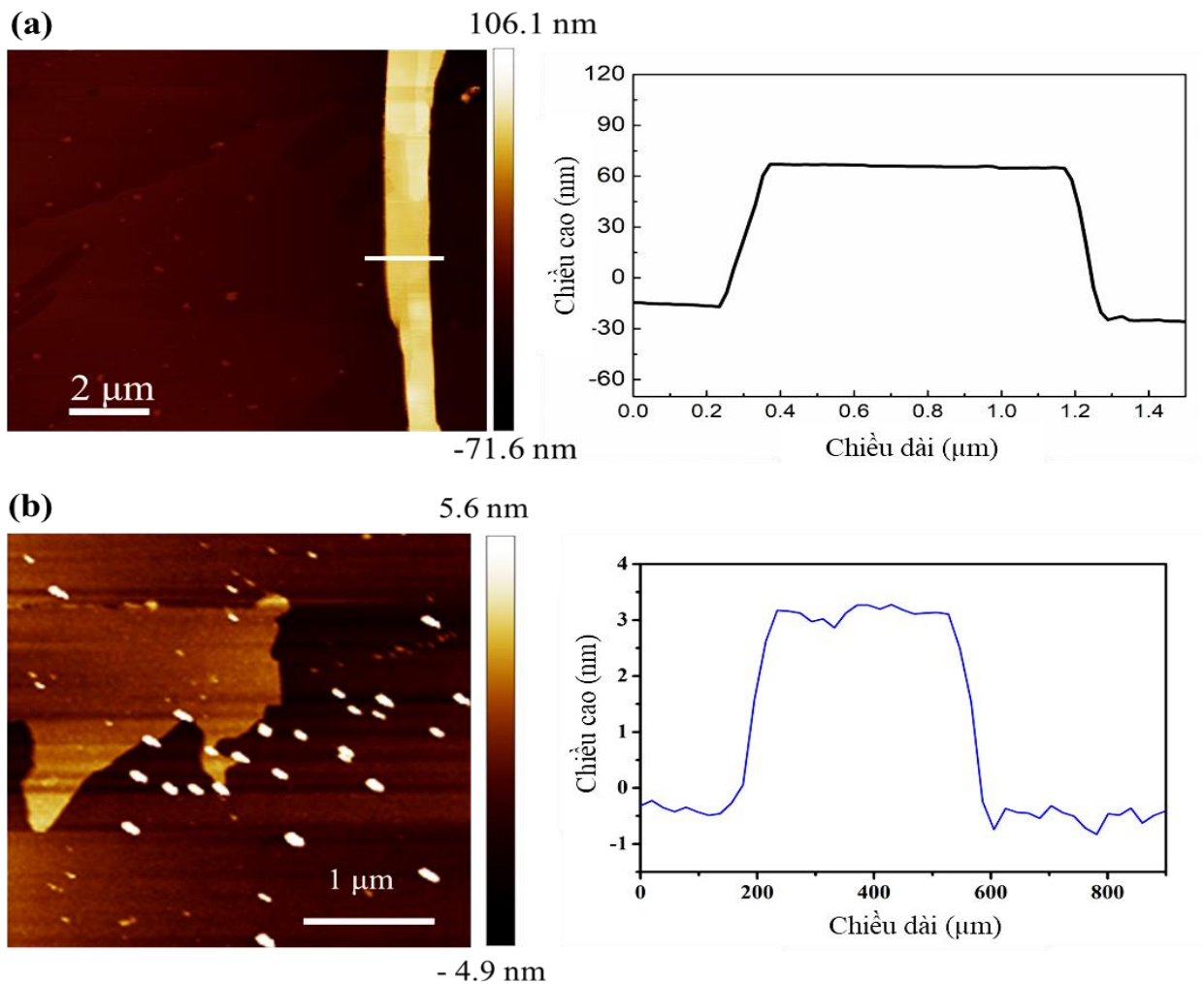
Vật liệu graphene chế tạo trên điện cực âm sử dụng kỹ thuật điện hóa plasma (trình bày tại mục 2.2.2) ký hiệu là C-GSs. Vật liệu A-GSs được chế tạo tại điện cực dương, sử dụng kỹ thuật điện hóa anodic (trình bày tại mục 2.2.1). Trong thí nghiệm này cả hai kỹ thuật đều sử dụng hai thanh điện cực graphite 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.



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



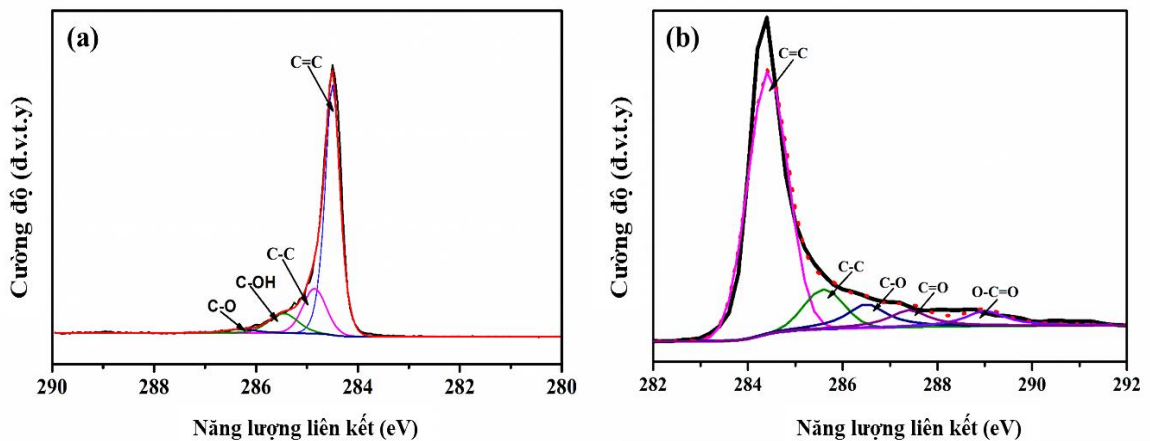
Hình 3.20 Ảnh TEM của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.



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

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 thước của các ion ảnh hưởng đến hiệu quả bóc tách vật liệu graphene từ điện cực graphite. Có thể thấy anion như SO_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 (± 40 -60V), 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 ly 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 ly 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.

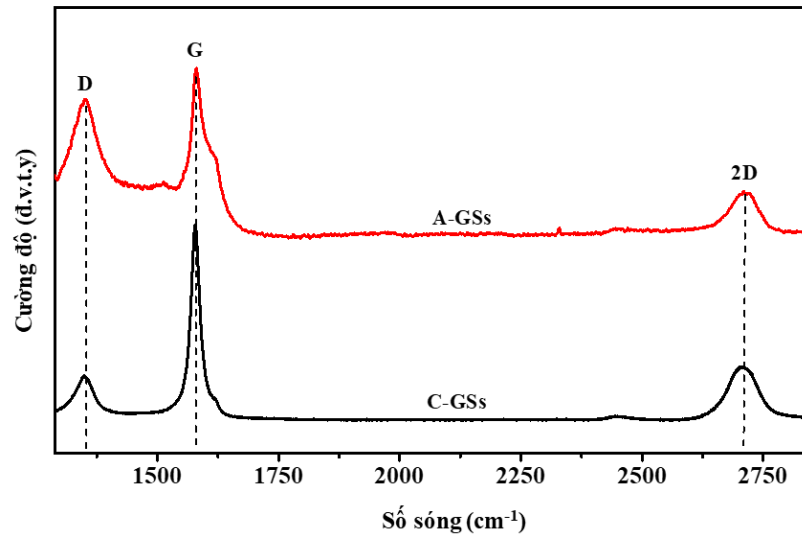


Hình 3.22 Phổ XPS của các mẫu (a) A-GSs và (b) C-GSs.

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

Tên mẫu	C=C (%) ~284,54 eV	C-C (%) ~284,84 eV	C-OH (%) ~285,5 eV	C-O (%) ~286,7 eV	C=O (%) ~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	-

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 tỷ lệ I_D/I_G của A-GSs và kết quả này phù hợp với kết quả phân tích phổ XPS hình 3.22.



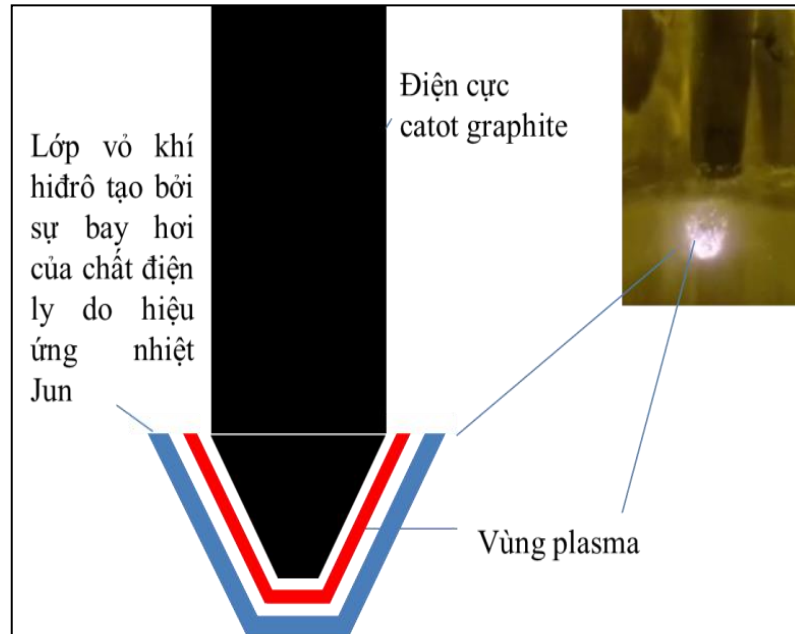
Hình 3.23 Phổ Raman của các mẫu A-GSs và C-GSs.

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

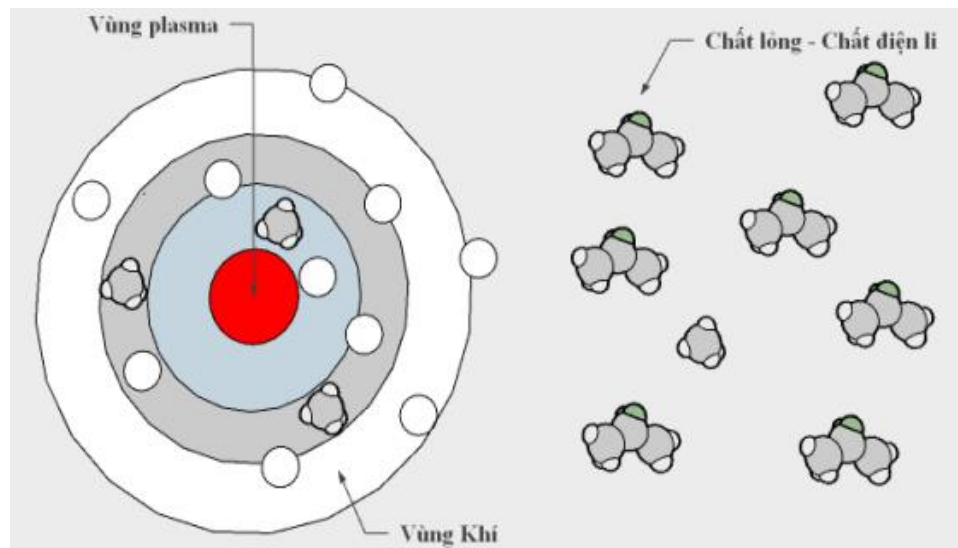
Tên mẫu	Đỉnh D (cm^{-1})	Đỉnh G (cm^{-1})	Đỉnh 2D (cm^{-1})	I_D/I_G
A-GSs	1348	1575	2705	0,94
C-GSs	1346	1580	2700	0,31

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 điện cực bởi các nhóm chức hydroxyl, cacboxyl ... đính với các nguyên tử cacbon của các liên kết C-C/C=C. Khi bị điện cực lực liên kết giữa các lớp trong cấu trúc 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 H_2 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.



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.

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 ($\pm 40 - \pm 60V$) thúc đẩy phản ứng khử trên điện cực âm giải phóng nhiều khí H_2 (phương trình 3.7) và phản ứng oxi hóa trên điện cực dương giải phóng nhiều O_2 (phương trình 3.8):

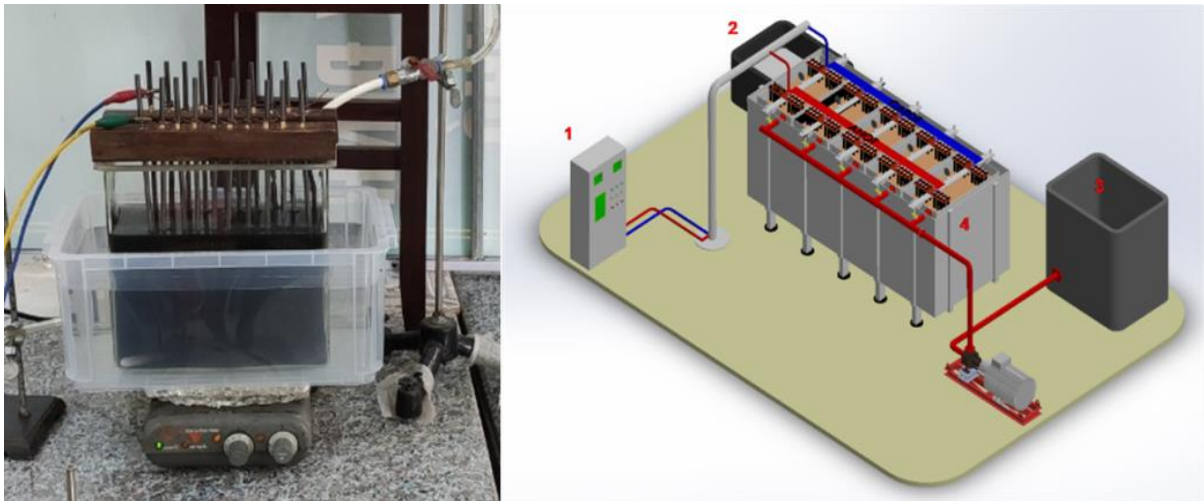


Một cách đơn giản, có thể mô hình hóa cấu tạo của vùng plasma hình thành trên điện cực âm nơi tiếp xúc giữa đầu mũi nhọn với dung dịch chất điện ly như Hình 3.25, mặc dù cấu tạo chi tiết của plasma đến nay vẫn chỉ là một nhận định chưa được giải thích một cách thấu đáo [147]. Ở điện cực dương, với chế độ anodic, quá trình điện hóa diễn ra tương tự như chế độ điện hóa trên anốt bình thường, các phản ứng oxy hóa xảy ra trên điện cực dẫn đến sự dính oxi và các nhóm chức chứa oxi lên graphene [148].

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. Căn cứ theo mục tiêu của luận án và những nghiên cứu trên đây có thể thấy rằng vật liệu graphene chế tạo từ điện cực dương có chứa nhiều nhóm chức chứa oxi phù hợp cho ứng dụng làm vật liệu hấp phụ hơn vật liệu graphene chế tạo ra từ điện cực âm. Do đó, để hướng tới ứng dụng hấp phụ như mục tiêu của luận án đề ra chế độ điện hóa trên điện cực dương được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo của luận án.

3.2 Mở rộng quy mô chế tạo vật liệu graphene

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

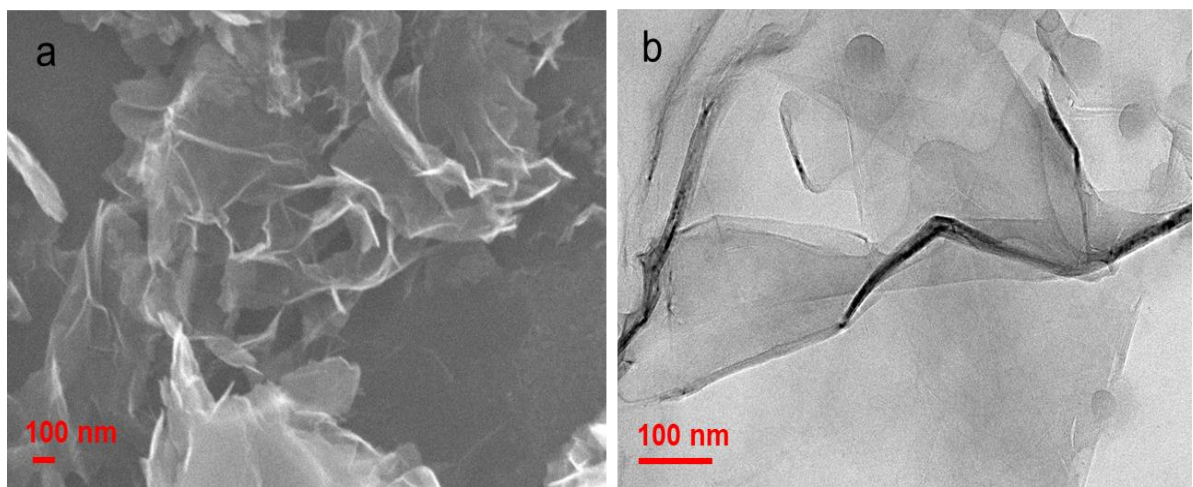


Hình 2.26 Sơ đồ bố trí thí nghiệm chế tạo vật liệu graphene MGSs quy mô lớn sử dụng 10 cặp điện cực âm / cực dương graphite: (1) nguồn điện, (2) thùng sản phẩm, (3) thùng đựng dung dịch chất điện ly, (4) bình phản ứng điện hóa.

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

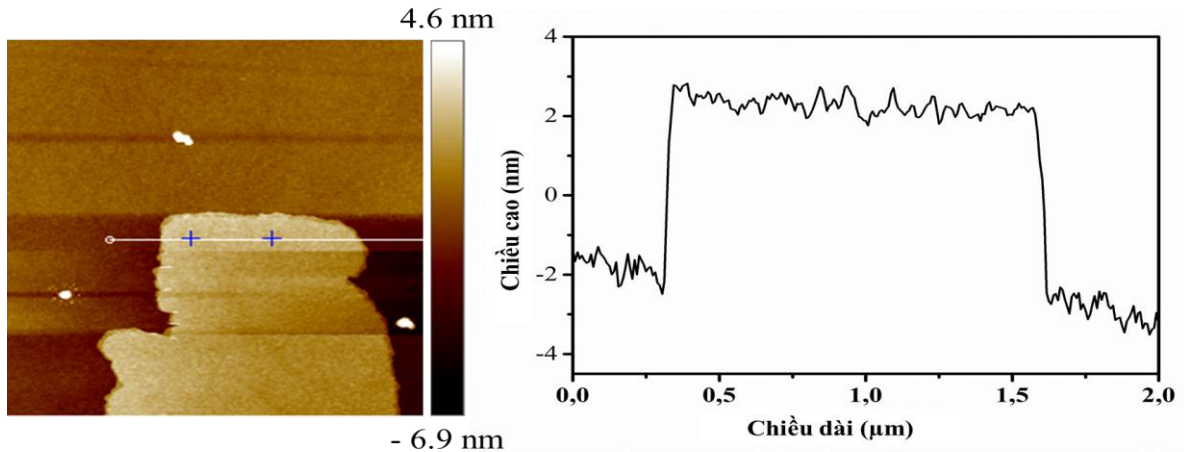
liệu graphene. Tuy nhiên, ở hệ điện hóa trên lượng vật liệu graphene thu được khá nhỏ chưa đáp ứng được nhu cầu vật liệu graphene cho ứng dụng làm vật liệu hấp phụ. Đây là nguyên nhân cũng là động lực để chúng tôi nghiên cứu tìm cách tăng quy mô chế tạo vật liệu graphene. Những kinh nghiệm làm thực nghiệm 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 [149].

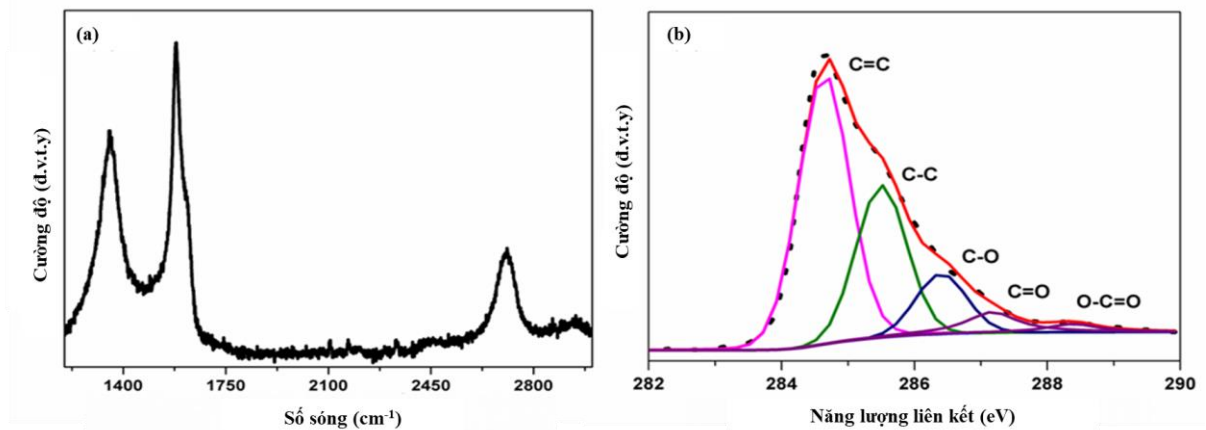


Hình 3.27 Hình ảnh SEM (a) và TEM (b) của vật liệu MGSs.

Trên Hình 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.



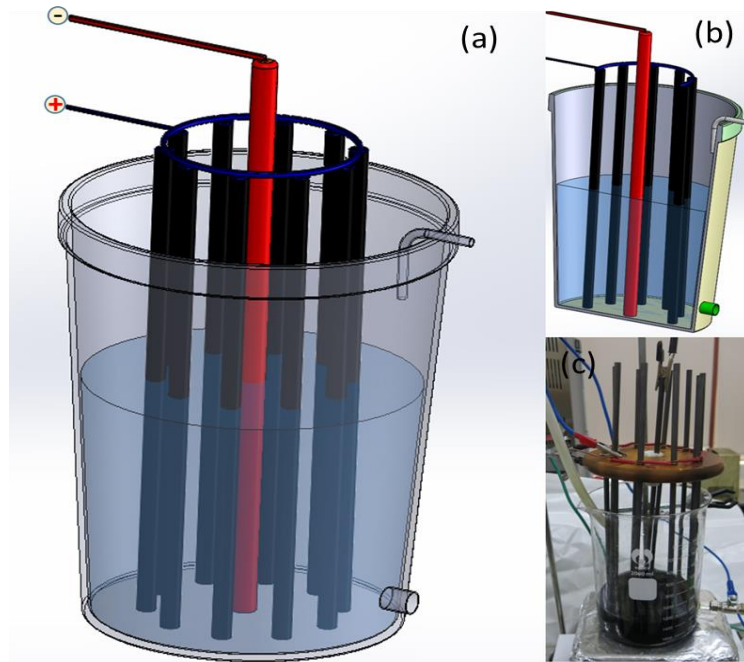
Hình 3.28 Ảnh AFM của MGSs và tương ứng là chiều dày.



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

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 quan tới sự tạo thành của graphene [141]. 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 ($\text{-C}=\text{C}$, nguyên tử cacbon lai hóa sp^2), tại 285,7 eV của liên kết $\text{C}-\text{C}$ (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 $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (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% [142]. 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 graphene với hệ điện hóa 10 điện cực dương và 1 điện cực âm



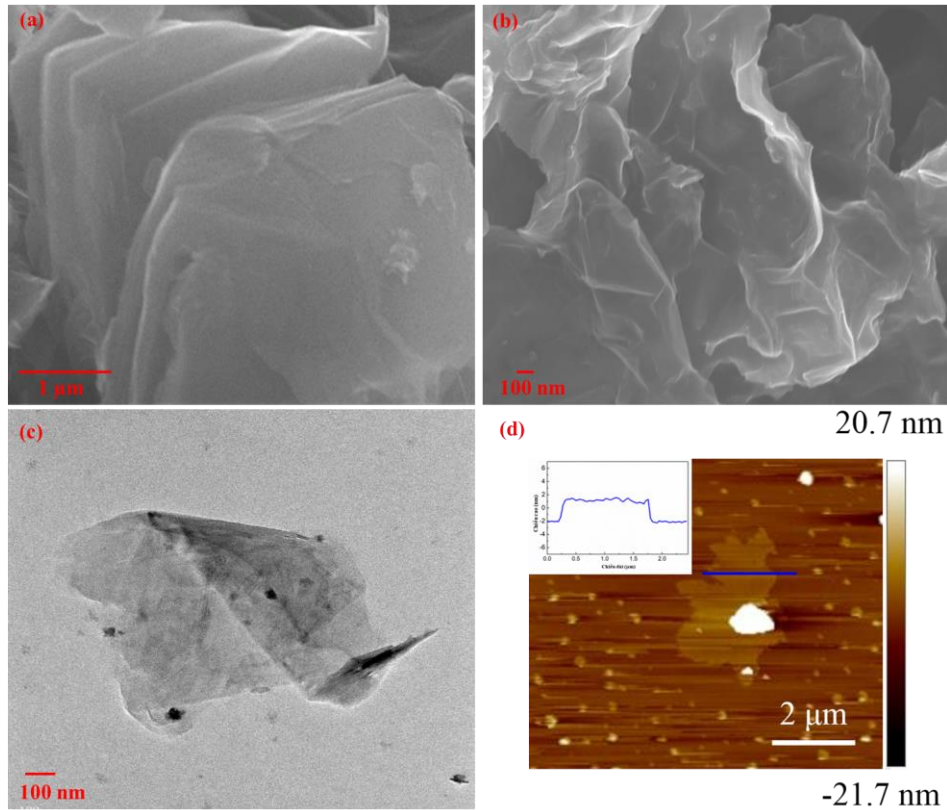
Hình 2.30 (a), (b) Sơ đồ bố trí thí nghiệm và ảnh chụp hệ điện hóa tại phòng thí nghiệm để chế tạo vật liệu O-MGSs, (c) ảnh chụp.

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 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 như Hình 2.30.

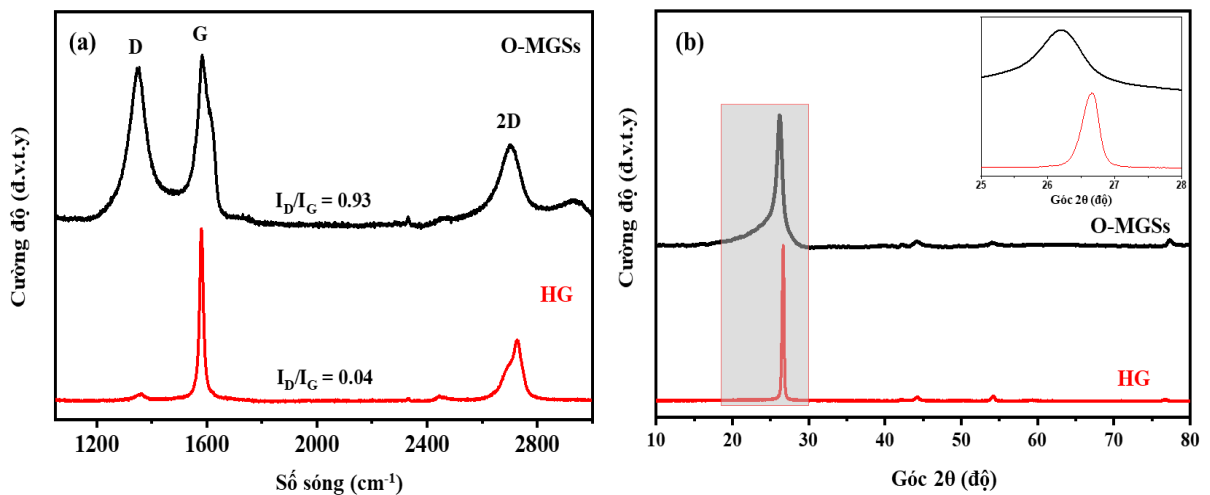
Việc giảm được số lượng thanh graphite sử dụng trên điện cực âm giúp chúng tôi tiết kiệm được kinh phí, ngoài ra khi đặt theo vòng tròn khoảng cách từ điện cực dương đến các điện cực dương là như nhau, sự bóc tách trên các điện cực sẽ đồng đều hơn.

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 [141]. 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

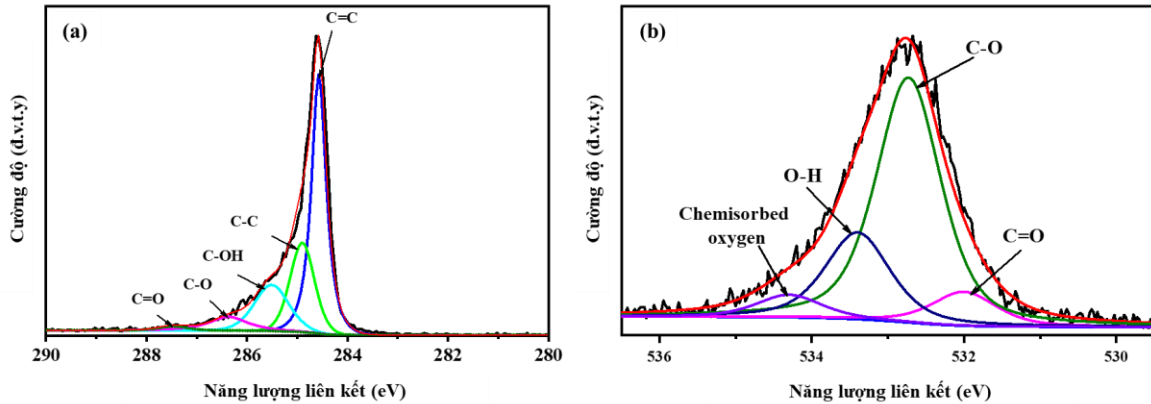
tật cao hơn so với HG. Bên cạnh đó, giản đồ XRD của OGNs xuất hiện ở $2\theta \sim 26,0^\circ$ với độ rộng bán đỉnh của đỉnh phổ rộng hơn, tương ứng với (002) mặt phẳng nhiễu xạ của graphite so với đỉnh sắc nét ở vị trí $2\theta \sim 26,6^\circ$ của HG. Lưu ý là, khoảng cách giữa các mặt mạng của của 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 lớp trong graphene tăng lên.



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



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

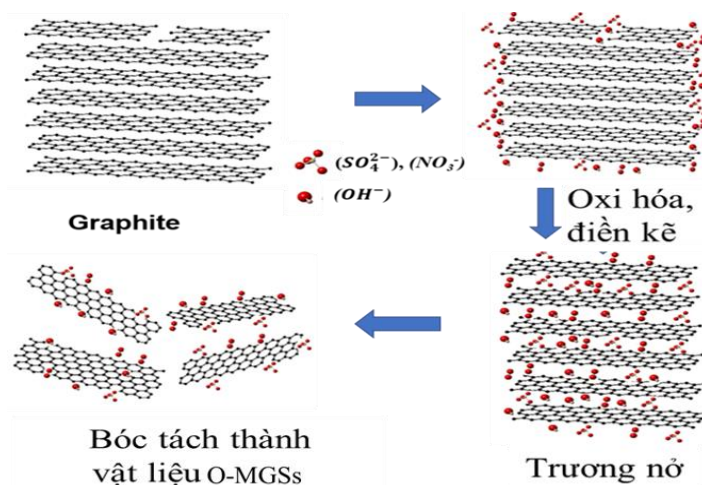


Hình 3.33 Phổ XPS (a) C 1s và (b) O 1s của O-MGSs.

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.

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



Hình 3.34. Sơ đồ minh họa cơ chế tạo ra vật liệu graphene O-MGSs từ graphite bằng phương pháp điện hóa [92].

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 kỹ 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.

- 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: $-\text{C} = \text{C}$ tại 284,5 eV, liên kết $\text{C} - \text{C}$ tại 285,7 eV, các liên kết $\text{C}-\text{O}/\text{O} - \text{C} = \text{O}/\text{C} = \text{O}$ 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%.

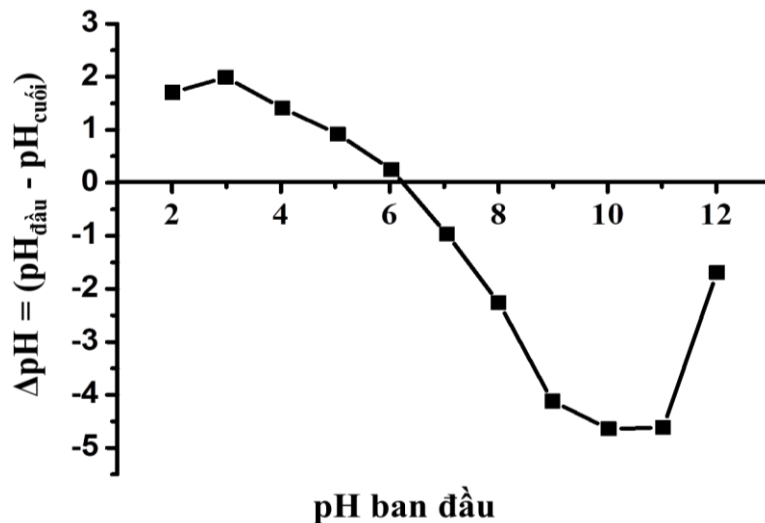
- Cải tiến kỹ thuật điện hoá sử dụng 10 điện cực dương xếp trên một vòng tròn với tâm là 1 điện cực âm cho phép chế tạo vật liệu graphene với khối lượng quy mô g/h đồng thời chức năng hóa vật liệu trong cùng một bước thu được vật liệu O-MGSs có hình thái học dạng lớp mỏng, độ dày cỡ 3,2 nm, kích thước 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 HÓA

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 chế tạo bằng 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



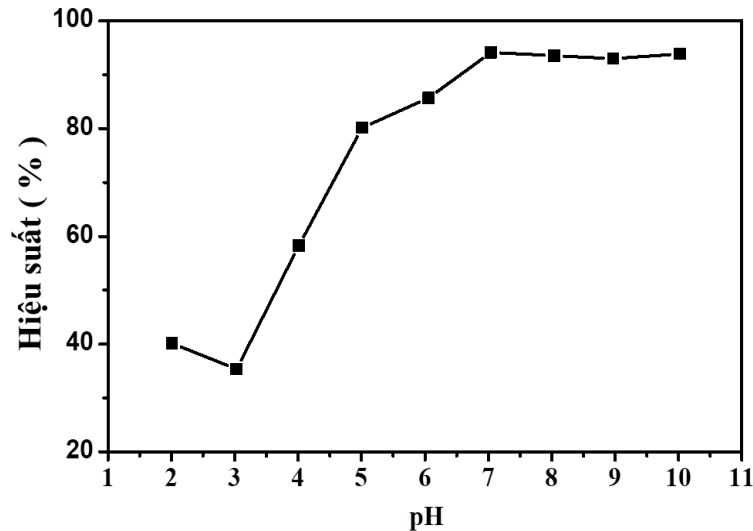
Hình 4.1 Điểm đẳng điện của vật liệu GSs.

Hiện tượng hấp phụ bị chi phối nhiều bởi sự tương tác tĩnh điện giữa chất bị hấp phụ và bề mặt của chất hấp phụ. Điểm đẳng điện (pH_{pzc}), điểm không tích điện trên bề mặt vật liệu, được xác định để thu được thông tin về bản chất tích điện trên bề mặt của

vật liệu graphene GSs, kết quả được thể hiện như trên hình 4.1.

Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu GSs có giá trị tại $\sim 6,21$. Như vậy, đối với vật liệu GSs khi pH dung dịch nhỏ hơn 6,21 thì bề mặt của vật liệu hấp phụ tích điện dương, khi pH lớn hơn 6,21 thì bề mặt vật liệu hấp phụ tích điện âm và tại giá trị pH = 6,21 thì bề mặt vật liệu không tích điện.

4.1.2 Ảnh hưởng của pH dung dịch



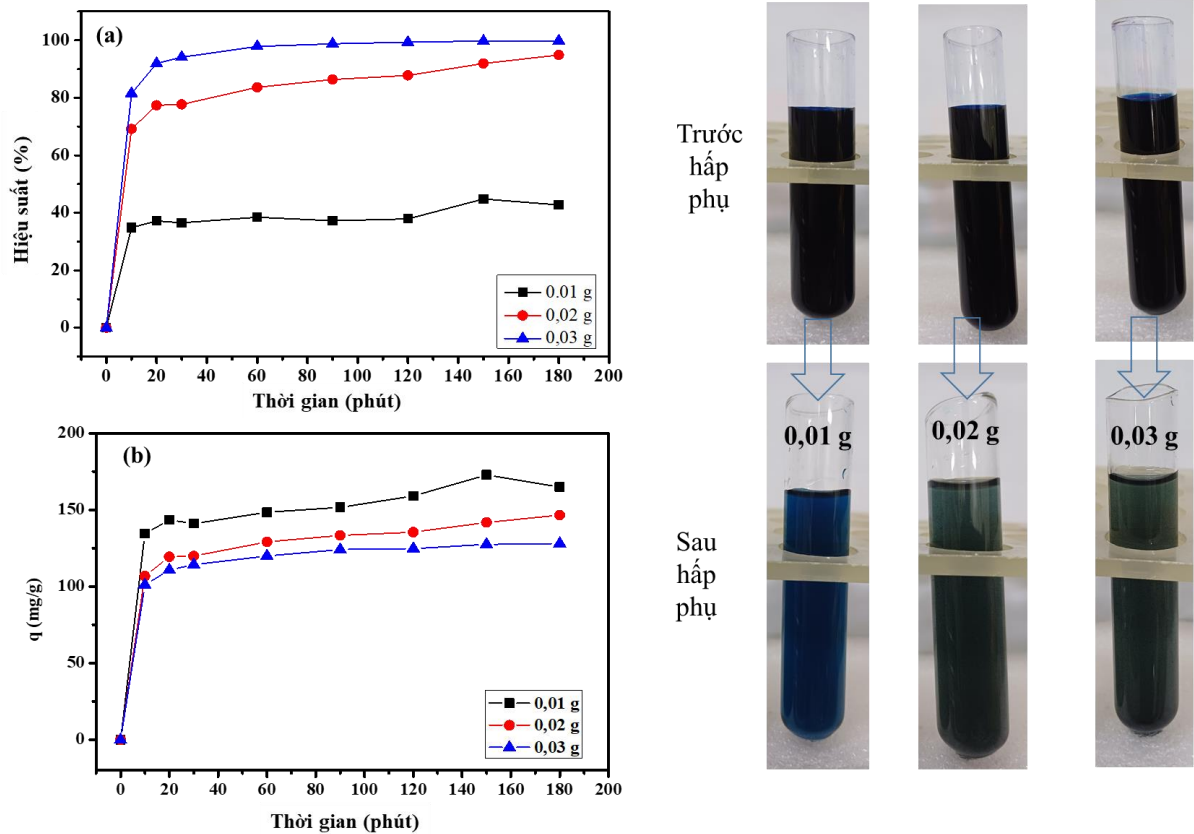
Hình 4.2 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu GSs.

Khảo sát sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ được chúng tôi tiến hành với giá trị của pH thay đổi từ 2 đến 10, tại nhiệt độ phòng (Hình 4.2), thể tích dung dịch MB là 50 ml, khối lượng vật liệu hấp phụ 0,02 g, nồng độ MB 150 mg/L. Kết quả đạt được cho thấy khả năng xử lý MB của GSs cao nhất tại pH = 7. Ở giá trị pH nhỏ hiệu suất hấp phụ thấp hơn, môi trường giàu H^+ sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion H^+ với MB (mang điện dương) là không thể tránh khỏi chúng tôi cho rằng đó là nguyên nhân hiệu suất hấp phụ thấp, ở giá trị pH cao hơn lượng ion H^+ trong dung dịch giảm, đồng thời bề mặt vật liệu trở nên âm hơn giúp tăng cường tương tác hút giữa MB và vật liệu GSs làm hiệu suất hấp phụ MB tăng lên. Ngoài ra, hiệu quả hấp phụ còn có sự đóng góp của các tương tác khác giữa vật liệu và MB như tương tác Van Der Waals giữa tấm graphene (thông qua liên kết $\pi-\pi$) với các vòng thơm của thuốc nhuộm.

4.1.3 Ảnh hưởng của thời gian thí nghiệm.

Hiệu quả sử dụng chất hấp phụ phụ thuộc vào tốc độ hấp phụ của chất bị hấp phụ lên chất hấp phụ, được đánh giá qua hiệu suất hấp phụ vào thời gian. Ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ MB lên vật liệu GSs đã được tiến hành tại 25 °C, nồng độ 150 mg/L, thể tích dung dịch 50 mL, pH trung tính và đồng thời tiến hành ở các khối lượng

vật liệu 0,01, 0,02 và 0,03 g kết quả thu được như trên Hình 4.3. Có thể thấy, khả năng hấp phụ tăng khi thời gian và khối lượng vật liệu tăng, trong 10 phút đầu của quá trình hấp phụ sự hấp phụ diễn ra ở tốc độ cao, đạt đến gần giá trị cân bằng hấp phụ và có thể thấy thời gian để đạt được cân bằng hấp phụ là 60 phút. Do đó, các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo được thực hiện trong thời gian 60 phút. Ngoài ra, khi khối lượng vật liệu GSs tăng thì hiệu suất xử lý MB tăng, điều này có thể giải thích là khi tăng khối lượng của vật liệu hấp phụ số tâm hấp phụ tăng do đó hiệu suất hấp phụ tăng.

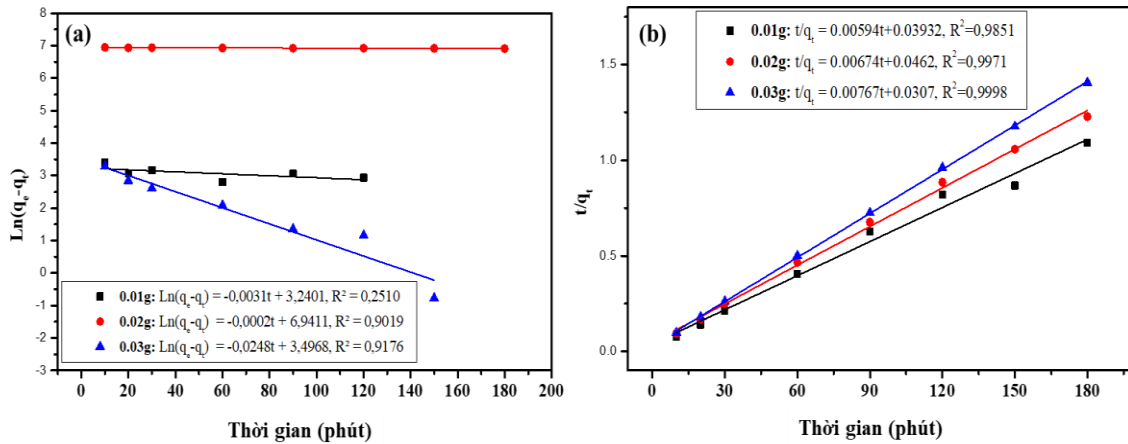


Hình 4.3 (a) Ảnh hưởng của thời gian thí nghiệm đến hiệu suất hấp phụ (a) và dung lượng hấp phụ (b) của vật liệu GSs.

* Động học hấp phụ biểu kiến của MB lên vật liệu GSs

Các kết quả thực nghiệm hấp phụ và tính toán chỉ ra mối quan hệ $\ln(q_e - q_t)$ theo t biểu thị mô hình động học biểu kiến bậc 1 và t/q_t theo t biểu thị mô hình động học biểu kiến bậc 2 của quá trình hấp phụ MB lên GSs được thể hiện ở hình 4.4.

Từ kết quả trên (Hình 4.4) có thể thấy rằng sự hấp phụ MB lên GSs phù hợp với mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2 hơn mô hình động học bậc 1 do hệ số R^2 cao hơn. Điều này được thể hiện rõ khi so sánh các thông số kết quả tính từ số liệu thực nghiệm và lý thuyết theo mô hình thể hiện như trên Bảng 4.1.



Hình 4.4 Mô hình thể hiện hấp phụ bip phph phiện ở pua quá trình hấp phụ MB lên GSs.

Bảng 4.1 Các tham số động học hấp phụ MB biểu kiến bậc 1 và bậc 2 lên vật liệu GSs

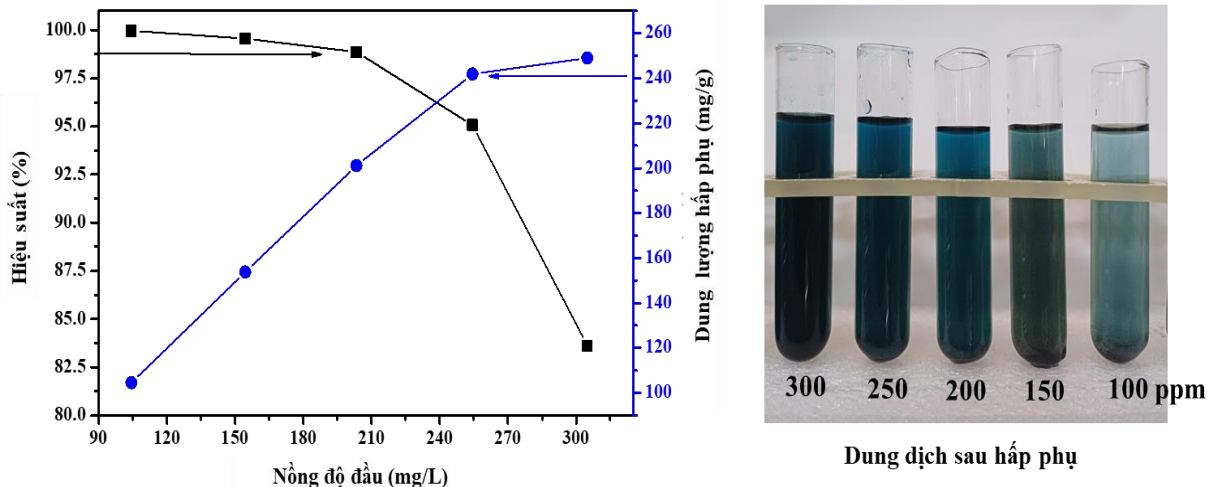
Khối lượng vật liệu (g)	Phương trình động học biểu kiến bậc 1	R^2	k_1 (1/phút)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
0,01	$\ln(q_e - q_t) = -0,0031t + 3,2401$	0,2520	0,0031	164,91	25,53
0,02	$\ln(q_e - q_t) = -0,0002t + 6,9411$	0,9019	0,0002	146,59	1033,91
0,03	$\ln(q_e - q_t) = -0,0248t + 3,4968$	0,9176	0,0248	128,01	33,01
Khối lượng vật liệu (g)	Phương trình động học biểu kiến bậc 2	R^2	k_2 (1/phút)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)
0,01	$t/q_t = 0,00594t + 0,03932$	0,9851	0,00594	164,91	168,35
0,02	$t/q_t = 0,00674t + 0,0462$	0,9971	0,00674	146,59	148,37
0,03	$t/q_t = 0,00767t + 0,0307$	0,9998	0,00767	128,01	130,38

Các kết quả trong Bảng 4.1 cho thấy dung lượng hấp phụ tính từ dữ liệu thực nghiệm và tính từ lý thuyết theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 có sự khác nhau rất lớn, trong khi đó các kết quả này có sự khác nhau không đáng kể khi áp dụng mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2. Điều này một lần nữa là cơ sở cho thấy quá trình hấp phụ MB lên vật liệu GSs tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2.

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.



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

Kết quả Hình 4.5 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 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.

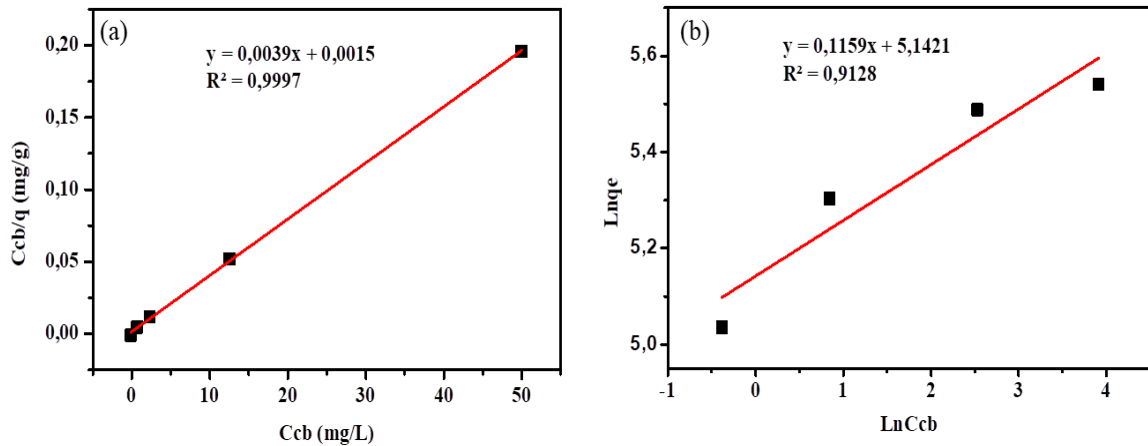
** Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ*

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 GS

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

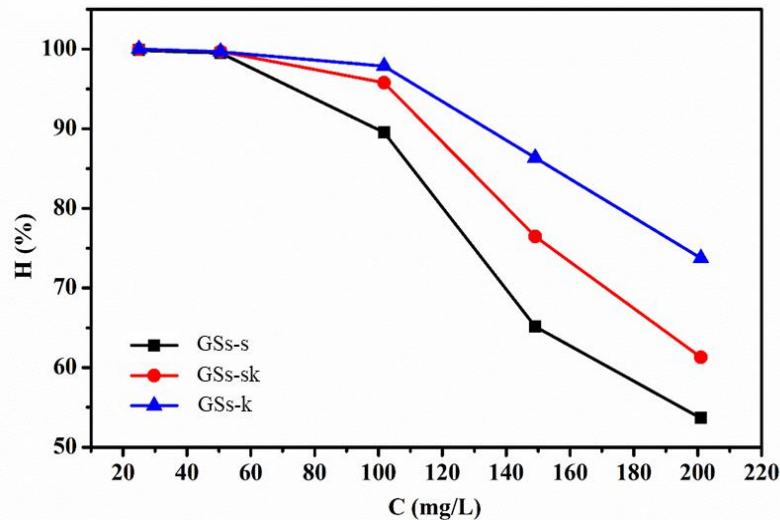
Từ Hình 4.6 có thể thấy rằng sự hấp phụ phù hợp hơn với mô hình Langmuir với hệ số hồi quy tương quan cao hơn. Điều này cho ta thấy sự hấp phụ trên bề mặt vật liệu GSs là đồng nhất. Từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir chúng tôi tính toán được dung lượng hấp phụ cực đại của MB lên vật liệu GSs là 256,41 mg/g, 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.



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

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.

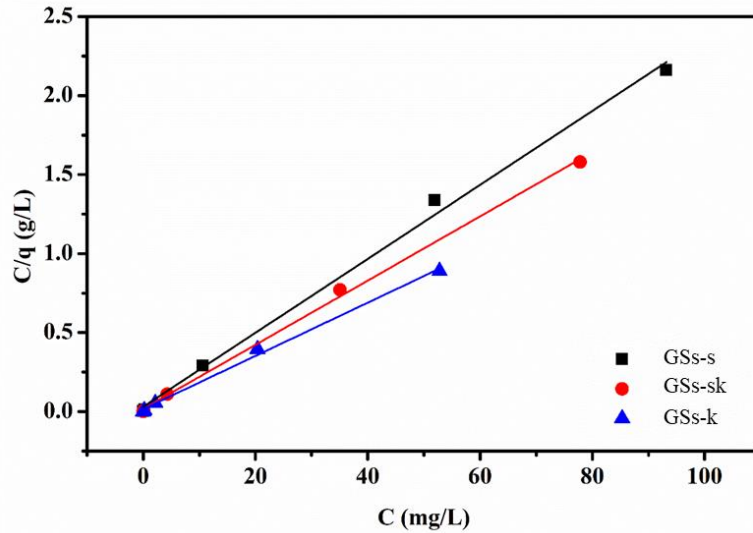
4.1.5 Ảnh hưởng của nhóm chức năng đến hiệu quả hấp phụ MB trong nước



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

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.



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

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. Có thể nhận thấy, mô hình đẳng nhiệt langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ MB lên các vật liệu thể hiện qua hệ số tương quan hồi qui tương quan $R^2 > 0.99$ của phương trình Langmuir tuyến tính (Bảng 4.3). Các kết quả này so sánh với các dữ liệu về tỷ lệ I_D/I_G của phổ raman và tỷ lệ phần trăm nguyên tử carbon liên kết với các nhóm chức năng có chứa oxi trong phổ XPS của các vật liệu, cho thấy khả năng hấp phụ của các vật liệu graphene tăng lên khi mức độ khuyết tật và tỷ lệ phần trăm nguyên tử carbon liên kết với oxi (hàm lượng oxi trong mẫu) tăng lên.

Bảng 4.3 Các giá trị tham số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Mẫu	Các tham số của mô hình đẳng nhiệt Langmuir			
	$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/g)$	R^2	R_L
GSs-k	270.27	0.0029	0.9966	0.6317
GSs-sk	303.03	0.0040	0.9987	0.5543
GSs-s	370.37	0.0029	0.9967	0.6317

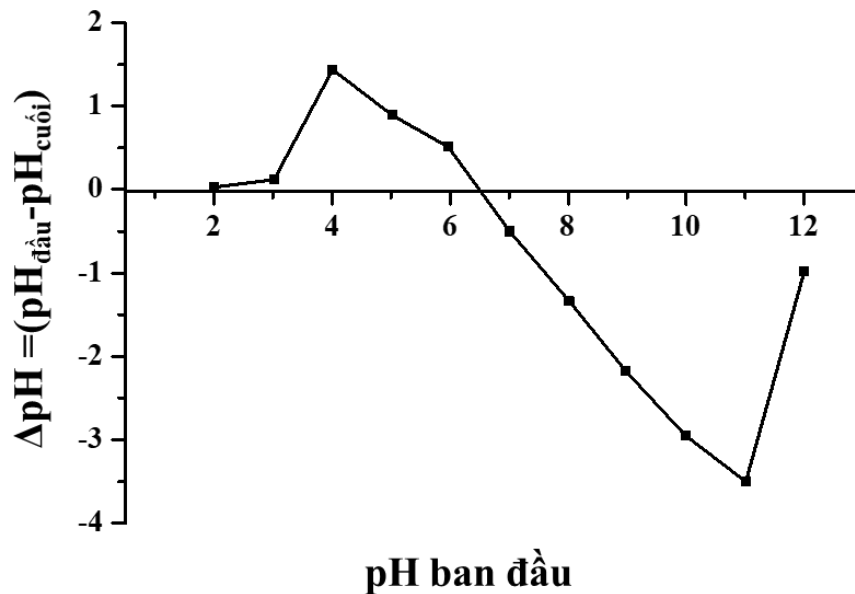
Hiệu quả hấp phụ cải thiện khi hàm lượng nhóm chức năng chứa oxi tăng cho thấy rằng nhóm chức năng chứa oxi có vai trò quan trọng nâng cao khả năng hấp phụ

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



Hình 4.9. Điểm đẳng điện của vật liệu O-MGSs.

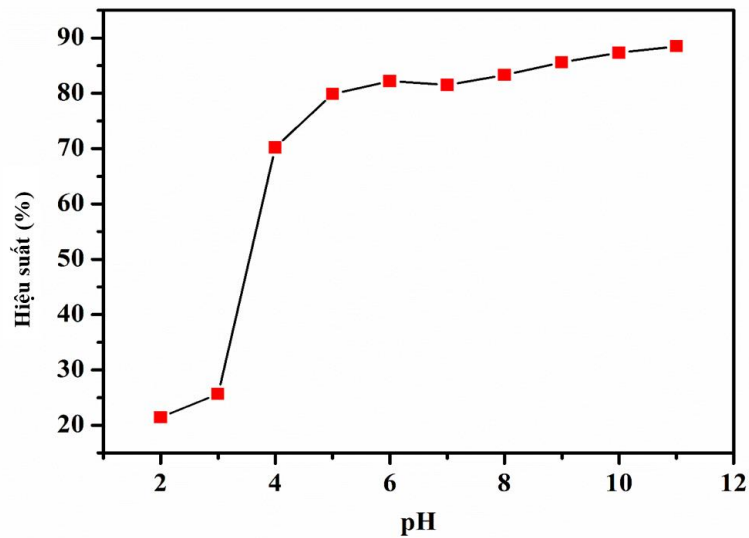
Kết quả hình 4.9 chỉ ra điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của vật liệu O-MGSs có giá trị tại $\sim 6,52$. Như vậy, đối với vật liệu O-MGSs khi pH dung dịch nhỏ hơn 6,52 thì bề mặt của vật liệu hấp phụ tích điện dương, khi pH lớn hơn 6,52 thì bề mặt vật liệu hấp phụ tích điện âm và tại giá trị $pH = 6,52$ thì bề mặt vật liệu không tích điện.

4.2.2 Hấp phụ MB trong nước.

4.2.2.1 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu O-MGSs đã được tiến hành nghiên cứu với các thông số thí nghiệm như sau: $m=0,02g$, $t = 60$ phút, $V = 50$ ml, thực hiện ở nhiệt độ phòng, pH dung dịch trong khoảng từ 2 đến 11. Các kết quả thu được thể hiện như trong Hình 4.10. Kết quả này cho thấy khả năng hấp phụ của cả MB tăng lên

khi độ pH tăng và khi pH tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm. Cụ thể ở khoảng pH nhỏ dưới 5, lượng ion H^+ trong dung dịch lớn (môi trường axit), sự hấp phụ cạnh tranh xảy ra giữa H^+ và MB. H^+ có thể chiếm các vị trí tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu, đồng thời H^+ tạo ra tương tác đẩy tĩnh điện đối với MB ngăn chặn sự hấp phụ MB lên bề mặt O-MGSs dẫn đến hiệu suất hấp phụ MB thấp. Khi độ pH tăng lên, nồng độ H^+ giảm, tương tác giữa MB và O-MGSs ít bị cản trở bởi H^+ , hiệu quả hấp phụ loại bỏ MB trong dung dịch tăng lên, giải thích này phù hợp với nghiên cứu trước đây của Liu [150].



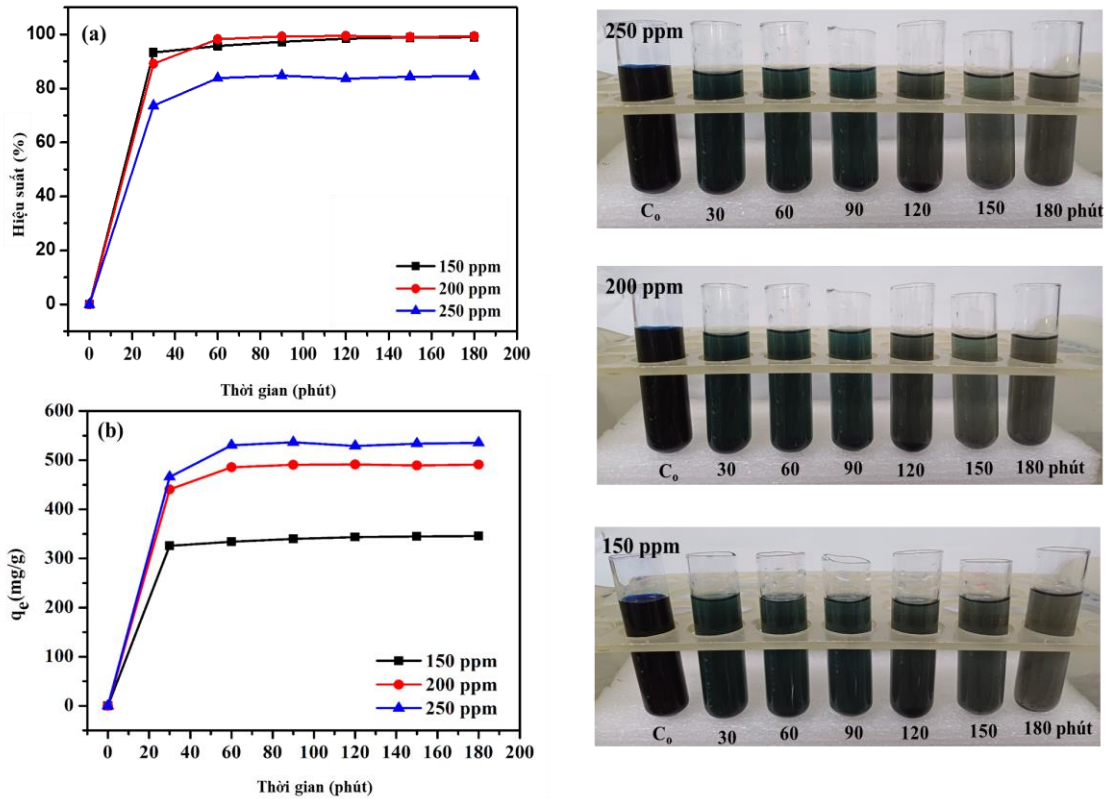
Hình 4.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ MB lên vật liệu O-MGSs.

4.2.2.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian

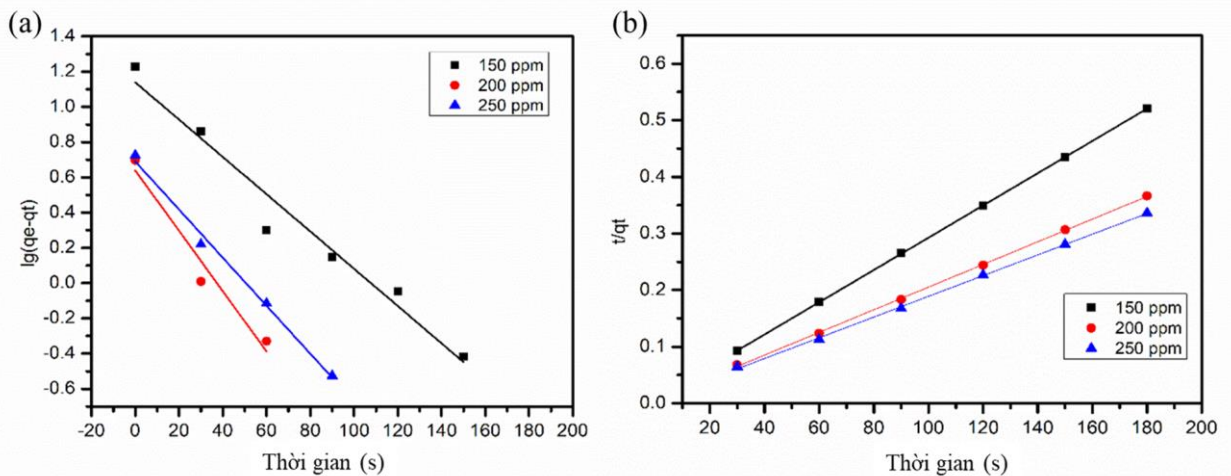
Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành trong thời gian 180 phút, ở nhiệt độ phòng, và pH = 6, m = 0,02 g, V = 50 mL và tại các nồng độ 150, 200, 250 mg/L. Các kết quả được trình bày trong Hình 4.11. Nhìn chung sự hấp phụ diễn ra tương tự với vật liệu GSs, sự hấp phụ diễn ra nhanh chóng trong thời gian 60 phút với MB hầu như đã đạt được trạng thái hấp phụ bão hòa, thời gian sau đó hiệu suất hấp phụ tăng lên rất ít. Như vậy, dựa vào hình trên, có thể đưa ra kết luận thời gian tối ưu của quá trình hấp phụ là 60 phút với MB.

Dựa trên các kết quả thu được từ khảo sát quá trình hấp phụ theo thời gian chúng tôi phân tích động học của quá trình hấp phụ, kết quả được thể hiện như trong Hình 4.12 và Bảng 4.4. Các kết quả phân tích cho thấy quá trình động học hấp phụ của MB lên vật liệu O-MGSs phù hợp hơn với mô hình động học biểu kiến bậc hai thể hiện ở giá trị R^2 cao hơn so với R^2 của mô hình động học biểu kiến bậc 1. Ngoài ra, sự phù hợp này còn thể hiện qua các giá trị $q_{e,cal}$ tính toán từ phương trình động học bậc hai rất gần với giá

trị dung lượng hấp phụ cân bằng $q_{e,exp}$ tính từ dữ liệu thực nghiệm. Từ dữ liệu thực nghiệm hấp phụ MB, có thể thấy hằng số k_2 giảm khi nồng độ MB tăng, thể hiện rằng ở nồng độ MB thấp sẽ mất ít thời gian hơn để đạt cân bằng hấp phụ, tức là quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng nhanh hơn.



Hình 4.11 (a) Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất, và (b) dung lượng hấp phụ MB của O-MGSs.



Hình 4.12. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của MB lên vật liệu O-MGSs.

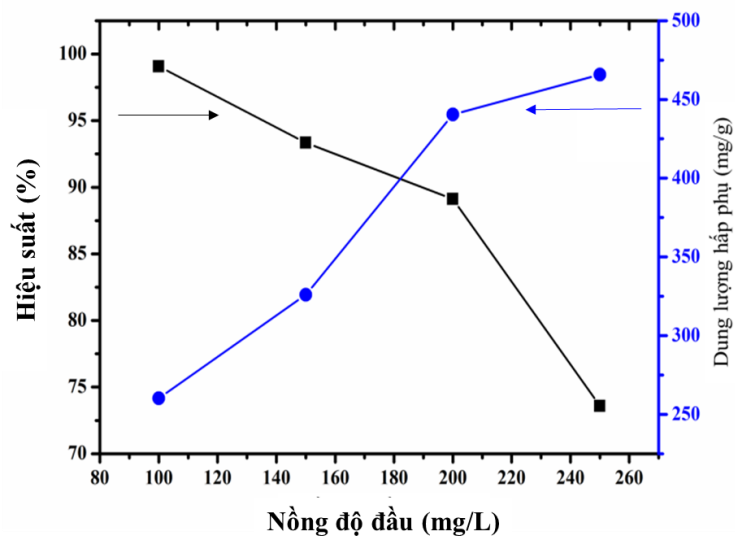
Bảng 4.4. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và 2.

Nồng độ (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Mô hình động học biểu kiến bậc 1			Mô hình động học biểu kiến bậc 2			
		k_1 (1/phút)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (1/phút)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	
MB	150	345,73	0,0244	13,7816	0,9671	0,00052	357,14	1
	200	491,04	0,0394	9,1812	0,9629	0,00038	500,00	0,9997
	250	535,41	0,0313	4,8989	0,9937	0,00027	555,55	0,9994

4.2.2.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu

Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng, pH = 6, m=0,02 g, V=50 mL, các nồng độ đầu từ 100 mg/L đến 250 mg/L và kết quả đạt được thể hiện trong Hình 4.13.

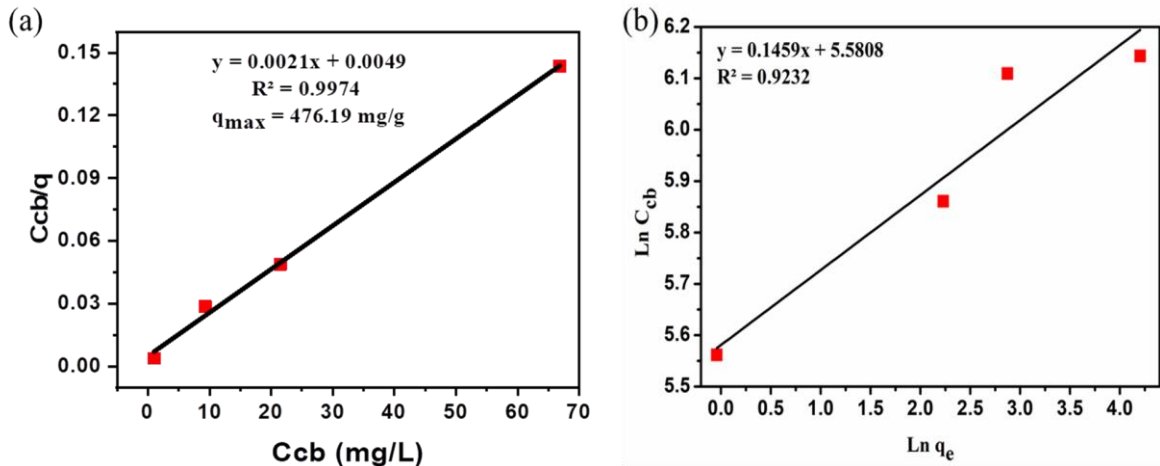
Trong khoảng nồng độ đầu khảo sát, khi nồng độ đầu tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm và dung lượng hấp phụ tăng (Hình 4.13). Kết quả này có thể lý giải tương tự như những kết quả hấp phụ GSs đối với MB chúng liên quan đến sự tương quan về số lượng tâm hấp phụ và số lượng ion chất MB có trong dung dịch.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



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

Bảng 4.5 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ MB và As lên 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
MB	476,19	0,43	0,997	0,0092	6,85	265,28	0,9232



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

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 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.

Bảng 4.6 So sánh dung lượng hấp phụ tối đa của các chất hấp phụ gốc graphene.

Vật liệu hấp phụ	Chất bị hấp phụ	pH	Thời gian (phút)	q_{\max} (mg/g)	TLTK
Triethanolamine-GO	MB	-	180	457,15	[151]
GO/agricultural waste	MB	12	180	414,03	[152]
GO modified persimmon tannins	MB	8	180	256,58	[153]
Magnetic modified-GO/zeolite	MB	>8	600	97,346	[154]
Natural functionalization of activated cacbon	MB	7	180	198,15	[155]
Alginate-modified graphene	MB	3	30	225,5	[156]
γ -Fe ₂ O ₃ -macro/meso-porous graphene	MB	11	5	216,3	[157]
Graphene/metal-organic frameworks	MB	-	720	274,0	[158]
O-MGSs	MB	6-7	90	MB: 476,19	Kết quả luận án

4.2.3 Hấp phụ As (III) trong nước.

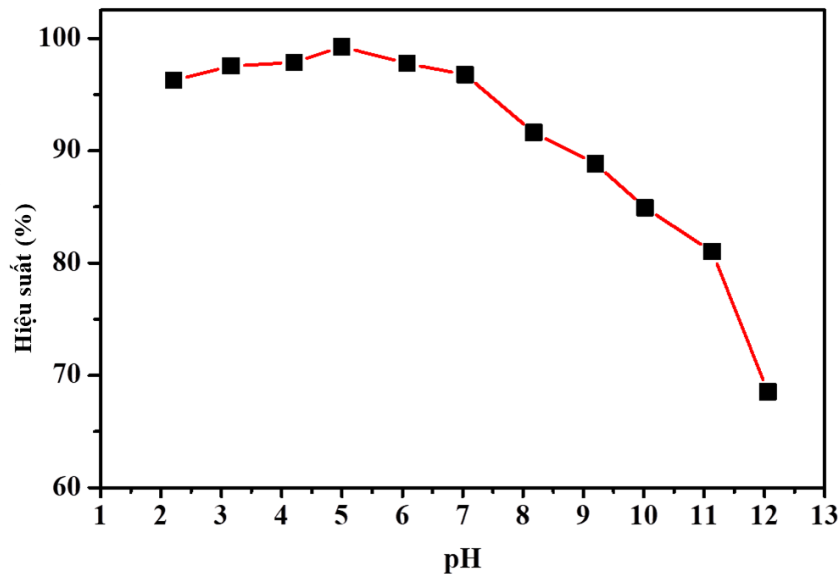
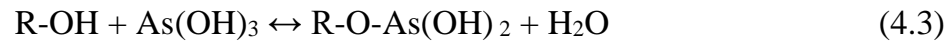
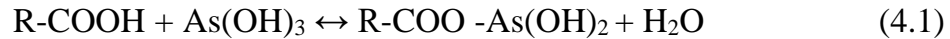
Trong nghiên cứu này luận án mở rộng thêm để đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu graphene O-MGSs với ion kim loại nặng As (III) trong nước. Tương tự như các thí nghiệm hấp phụ MB trong nước chúng tôi vẫn tiến hành nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu như pH, thời gian 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

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ A(III) lên vật liệu O-MGSs đã được nghiên cứu ở nhiệt độ phòng, $m = 0,02$ g, nồng độ 1 mg/L, $V = 50$ mL và kết quả thu được thể hiện như trong Hình 4.15. Kết quả này cho thấy khả năng hấp phụ của As (III) tăng lên khi độ pH tăng từ 2 đến 5, ngược lại khi pH tăng từ 5 đến 12 thì hiệu suất hấp phụ giảm.

Hiệu suất loại bỏ As (III) tốt trong khoảng pH từ 2 đến 7. Ở giá trị pH trong khoảng từ 2 – 9, asen tồn tại ở dạng H₃AsO₃ trung hòa. Do đó, sự hấp phụ H₃AsO₃ lên bề mặt vật liệu graphene O-MGSs chủ yếu thông qua sự tạo phức với các nhóm chức

năng như cacboxyl, epoxy và hydroxyl [159, 160]. Có thể mô tả một phần thông qua các phản ứng minh họa (4.1 – 4.3) dưới đây:

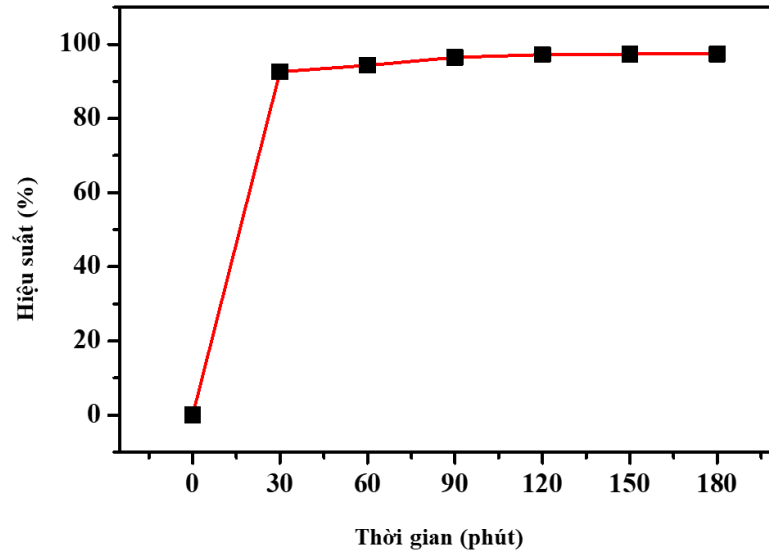


Hình 4.15. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs.

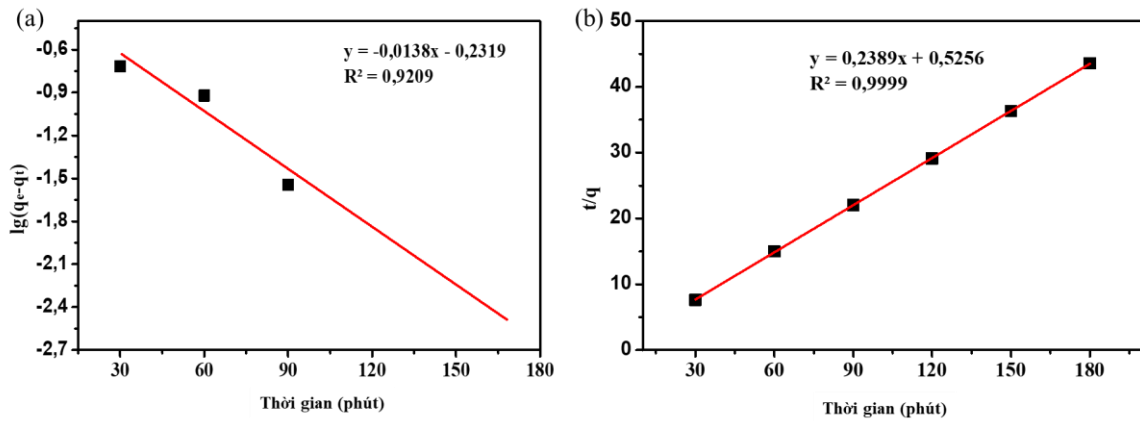
4.2.3.2 Khảo sát hiệu suất hấp phụ theo thời gian

Các thí nghiệm khảo sát khả năng hấp phụ As (III) theo thời gian, được tiến hành trong thời gian 180 phút, ở nhiệt độ phòng, pH = 5, m = 0,02 g, V = 50mL và các kết quả được trình bày trong hình 4.16. Có thể thấy, sự hấp phụ diễn ra nhanh chóng trong thời gian 30 phút, sau đó hầu như đã đạt được trạng thái hấp phụ bão hòa và hiệu suất hấp phụ tăng lên rất ít. Như vậy, dựa vào hình trên, có thể đưa ra kết luận thời gian tối ưu của quá trình hấp phụ As (III) là 30 phút.

Từ các kết quả thu được của các thí nghiệm khảo sát quá trình hấp phụ theo thời gian, chúng tôi tiến hành phân tích động học của quá trình hấp phụ, kết quả được thể hiện như trong hình 4.17 và Bảng 4.7. Kết quả phân tích cho thấy quá trình động học hấp phụ của As (III) lên O-MGSs phù hợp hơn với mô hình động học biểu kiến bậc hai thể hiện ở giá trị R^2 cao hơn và các giá trị $q_{e,cal}$ tính toán từ phương trình động học bậc hai rất gần với giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng $q_{e,exp}$ tính từ dữ liệu thực nghiệm.



Hình 4.16 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ MB của O-MGSs.



Hình 4.17. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của As (III) lên vật liệu O-MGSs.

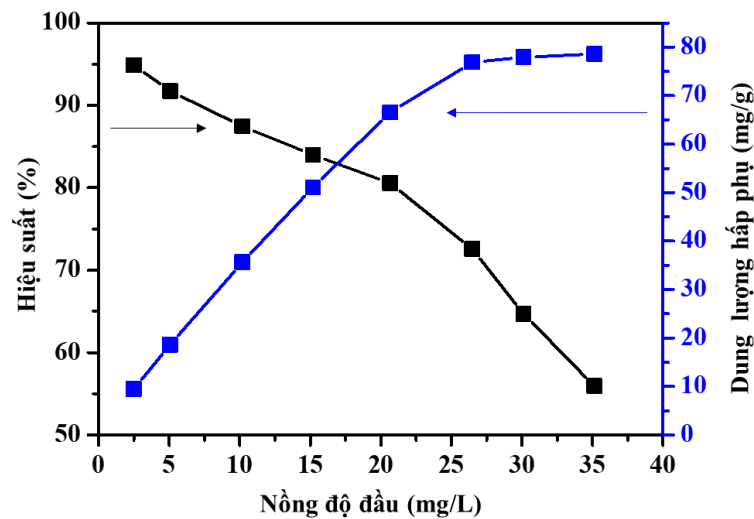
Bảng 4.7. Các tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 1 và 2.

Nồng độ (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Mô hình động học biểu kiến bậc 1			Mô hình động học biểu kiến bậc 2			
		k_1 (1/phút)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 (1/phút)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	
As (III)	1,06	4,12	0,0138	0,7930	0,9209	0,1084	4,19	0,9999

4.2.3.3 Ảnh hưởng của nồng độ đầu

Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng, pH = 5, m=0,02g, V=50mL, nồng độ As (III) trong dung dịch từ 1 mg/L đến 35 mg/L và kết quả đạt được thể hiện trong Hình 4.18.

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 4.18). 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 4.19 và Bảng 4.8.



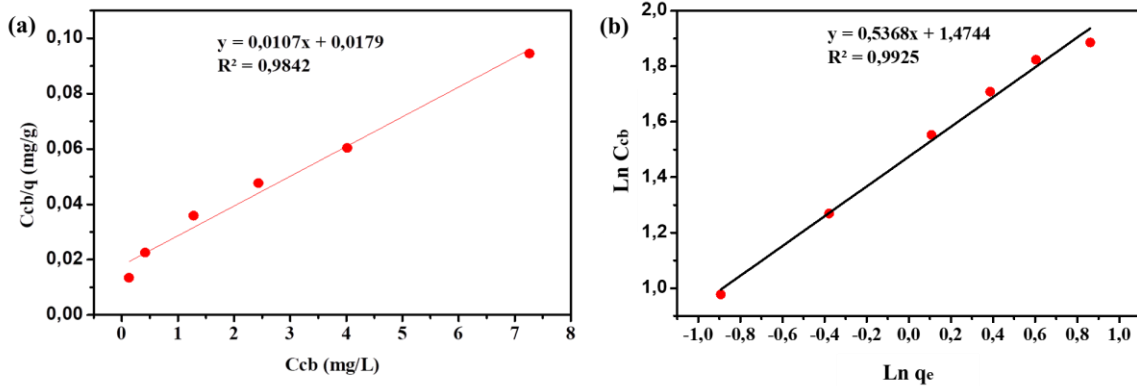
Hình 4.18 Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ As (III) lên vật liệu O-MGSs.

Bảng 4.8 Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ As (III) lên 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

Hình 4.19 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.



Hình 4.19. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (c), Freundlich (d) của As (III).

Bảng 4.9 So sánh dung lượng hấp phụ tối đa của các chất hấp phụ gốc graphene.

Vật liệu hấp phụ	Chất bị hấp phụ	pH	Thời gian (phút)	q_{max} (mg/g)	TLTK
GO–ZrO(OH) ₂	As(III)	7.0	15	95,15	[161]
Magnetite–RGO	As(III)	7.0	120	10,20	[162]
Graphene oxide/CuFe ₂ O ₄ foam	As(III)	3,7-8,8	60	51,64	[163]
O-MGSs	As (III)	6-7	90	As (III): 93,45	Kết quả luận án

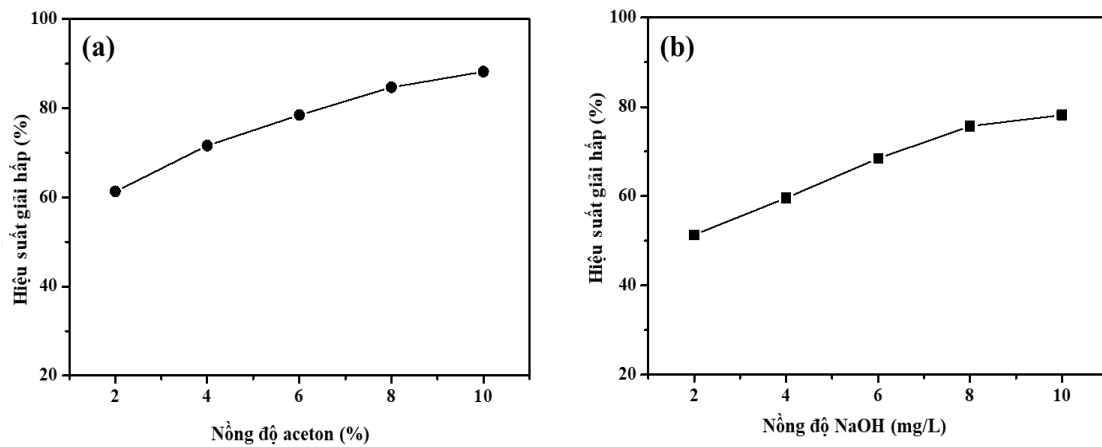
4.3 Đánh giá khả năng tái sử dụng vật liệu graphene.

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

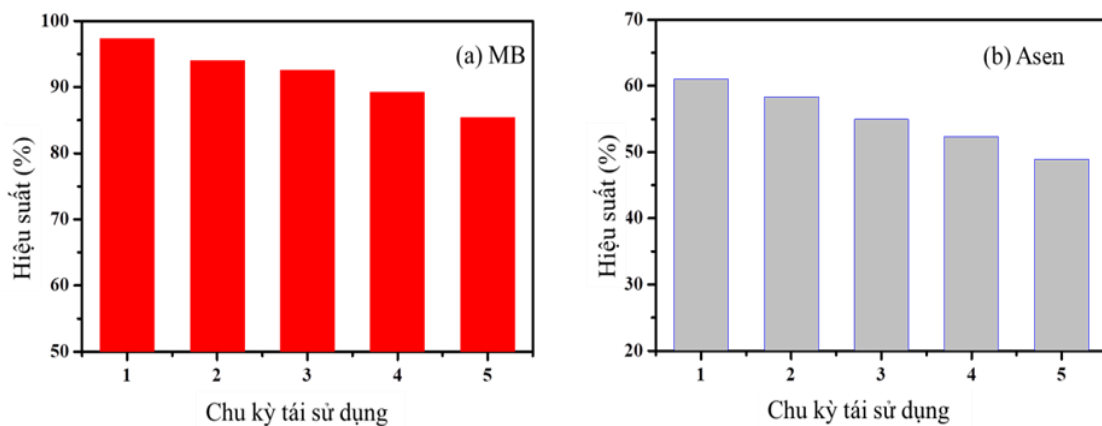
$$H(\%) = \frac{C_{gh}}{C_{hp}} \cdot 100\%$$

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 4.20.



Hình 4.20 Hiệu suất giải hấp (a) MB sử dụng acetone và (b) As (III) sử dụng NaOH



Hình 4.21 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 4.21. 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 thu được từ hệ hai điện cực 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.

Vật liệu graphene (O-MGSs) thu được từ hệ điện hóa 10 điện cực dương và 1 điện cực âm với sản lượng cao, trong cấu trúc chứa nhiều oxi có 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 + (NH₄)₂SO₄, 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 + (NH₄)₂SO₄, 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 + (NH₄)₂SO₄ + NH₄NO₃, 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.

KIẾN NGHỊ

Một số vấn đề có thể được triển khai để nghiên cứu sâu hơn:

- Nghiên cứu đánh giá định lượng về cơ chế hấp phụ, khả năng xử lý mẫu thực, mở rộng ứng dụng xử lý các chất ô nhiễm khác như: kháng sinh, các ion kim loại Cd, Pb, Cr trong môi trường nước.
- Tối ưu hoá quy trình để thu được vật liệu rộng và mỏng hơn.
- Khảo sát các yếu tố công nghệ ảnh hưởng đến đặc tính của graphene như vật liệu graphite đầu vào, nguồn xung và xoay chiều, chất điện ly hữu cơ không chứa nước.
- Nghiên cứu mở rộng chế tạo graphene pha tạp nitơ và các ứng dụng khác như cảm biến điện hoá, siêu tụ và phản ứng tạo oxi.

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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lee, C.Y., et al., 2015, *Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, **75**: p. 11-17.
2. Li, Z., et al., 2013, *The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites*. Polymer, **54**(21): p. 5821-5829.
3. Yang, S.-T., et al., 2011, *Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide*. Journal of colloid and interface science, **359**(1): p. 24-29.
4. Thy, L.T.M., et al., 2019, *Synthesis of magnetic iron oxide/graphene oxide nanocomposites for removal of cadmium ions from water*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **10**(2): p. 025006.
5. Tran, Q.T., et al., 2013, *Synthesis and application of graphene–silver nanowires composite for ammonia gas sensing*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **4**(4): p. 045012.
6. Nguyen, H.B., et al., 2013, *Development of the layer-by-layer biosensor using graphene films: application for cholesterol determination*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **4**(1): p. 015013.
7. Duoc, P.N.D., et al., 2020, *A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic (V) detection*. Journal of hazardous materials, **400**: p. 123185.
8. Khiem, T.N., et al., 2019, *Adsorption capacities of reduced graphene oxide: effect of reductants*. Materials Research Express, **6**(7): p. 075615.
9. Huong, P.T.L., et al., 2018, *Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As (V) ions from aqueous solution*. RSC advances, **8**(22): p. 12376-12389.
10. Trang, V.T., et al., 2020, *Enhanced adsorption efficiency of inorganic chromium (VI) ions by using carbon-encapsulated hematite nanocubes*. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, **5**(3): p. 392-399.

11. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, 2013, *Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications*. Accounts of chemical research, **46**(10): p. 2329-2339.
12. Hofmann, U. and E. König, 1937, *Untersuchungen über graphitoxyd*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **234**(4): p. 311-336.
13. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the american chemical society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
14. Novoselov, K.S., et al., 2004, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, **306**(5696): p. 666-669.
15. Lee, C., et al., 2008, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. science, **321**(5887): p. 385-388.
16. Bolotin, K.I., et al., 2008, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid. State. Commun., **146**(9): p. 351-355.
17. Balandin, A.A., et al., 2008, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano. Lett., **8**(3): p. 902-907.
18. Bae, S., et al., 2010, *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology, **5**(8): p. 574.
19. Kim, K.S., et al., 2009, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, **457**(7230): p. 706-710.
20. Chen, J.-H., et al., 2008, *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. Nature Nanotechnology, **3**(4): p. 206-209.
21. Murali, R., et al., 2009, *Breakdown current density of graphene nanoribbons*. Applied Physics Letters, **94**(24): p. 243114.
22. Ghosh, S., et al., 2010, *Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene*. Nature materials, **9**(7): p. 555-558.
23. Nair, R.R., et al., 2008, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. science, **320**(5881): p. 1308-1308.

24. Niu, T., et al., 2013, *Growth intermediates for CVD graphene on Cu (111): carbon clusters and defective graphene*. Journal of the American Chemical society, **135**(22): p. 8409-8414.
25. Rybin, M.G., et al., 2018, *In situ control of CVD synthesis of graphene film on nickel foil*. physica status solidi (b), **255**(1): p. 1700414.
26. Ago, H., 2015, *CVD growth of high-quality single-layer graphene*, in *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes* Springer. p. 3-20.
27. Gannett, W., et al., 2011, *Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene*. Applied Physics Letters, **98**(24): p. 242105.
28. Yan, Z., et al., 2012, *Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils*. ACS Nano, **6**(10): p. 9110-9117.
29. Yan, Z., et al., 2014, *Large hexagonal bi-and trilayer graphene single crystals with varied interlayer rotations*. Angewandte Chemie, **126**(6): p. 1591-1595.
30. Zaretski, A.V. and D.J. Lipomi, 2015, *Processes for non-destructive transfer of graphene: widening the bottleneck for industrial scale production*. Nanoscale, **7**(22): p. 9963-9969.
31. Yi, M. and Z. Shen, 2015, *A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene*. Journal of Materials Chemistry A, **3**(22): p. 11700-11715.
32. Paton, K.R., et al., 2014, *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature materials, **13**(6): p. 624-630.
33. Yi, M. and Z. Shen, 2014, *Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene*. carbon, **78**: p. 622-626.
34. Mukhopadhyay, T.K. and A. Datta, 2020, *Disentangling the liquid phase exfoliation of two-dimensional materials: an "in silico" perspective*. Physical Chemistry Chemical Physics, **22**(39): p. 22157-22179.
35. Parvez, K., et al., 2015, *Exfoliation of graphene via wet chemical routes*. Synthetic Metals, **210**: p. 123-132.

36. Ambrosi, A., et al., 2012, *Chemically reduced graphene contains inherent metallic impurities present in parent natural and synthetic graphite*. Proceedings of the National Academy of Sciences, **109**(32): p. 12899-12904.
37. Wang, G., et al., 2009, *Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation*. carbon, **47**(14): p. 3242-3246.
38. Van Thanh, D., et al., 2014, *Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets*. RSC advances, **4**(14): p. 6946-6949.
39. Liu, F., et al., 2019, *Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential*. Carbon Energy, **1**(2): p. 173-199.
40. Shi, P.C., et al., 2018, 2022, *Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method*. Carbon, **126**: p. 507-513.
41. Choi, S.H., et al., 2009, *Large-scale synthesis of graphene and other 2D materials towards industrialization*. Nature Communications, **13**(1): p. 1484.
42. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. Nature, **458**(7240): p. 872-876.
43. Low, C., et al., 2013, *Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications*. carbon, **54**: p. 1-21.
44. Su, C.-Y., et al., 2011, *High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation*. ACS Nano, **5**(3): p. 2332-2339.
45. Parvez, K., et al., 2014, *Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts*. Journal of the American Chemical Society, **136**(16): p. 6083-6091.
46. Wang, J., et al., 2011, *High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte*. Journal of the American Chemical Society, **133**(23): p. 8888-8891.

47. Yang, Y., et al., 2013, *Electrochemically triggered graphene sheets through cathodic exfoliation for lithium ion batteries anodes*. RSC advances, **3**(36): p. 16130-16135.
48. Van Thanh, D., et al., 2013, *Plasma electrolysis allows the facile and efficient production of graphite oxide from recycled graphite*. RSC advances, **3**(38): p. 17402-17410.
49. Liu, G., et al., 2021, *Electrochemical approach toward reduced graphene oxide-based electrodes for environmental applications: A review*. Science of The Total Environment, **778**: p. 146301.
50. Yang, S., et al., 2017, *Ultrafast delamination of graphite into high-quality graphene using alternating currents*. Angewandte Chemie International Edition, **56**(23): p. 6669-6675.
51. Munuera, J., et al., 2015, *High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types*. carbon, **94**: p. 729-739.
52. Sevilla Solís, M., G. Álvarez Ferrero, and A.B. Fuertes Arias, 2016, *Aqueous dispersions of graphene from electrochemically exfoliated graphite*.
53. Achee, T.C., et al., 2018, *High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation*. Scientific reports, **8**(1): p. 1-8.
54. Huang, X., et al., 2015, *Low defect concentration few-layer graphene using a two-step electrochemical exfoliation*. Nanotechnology, **26**(10): p. 105602.
55. Liu, J., et al., 2013, *Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod*. Nano Energy, **2**(3): p. 377-386.
56. Wu, L., et al., 2014, *Powder, paper and foam of few-layer graphene prepared in high yield by electrochemical intercalation exfoliation of expanded graphite*. Small, **10**(7): p. 1421-1429.

57. Parveen, N., M.O. Ansari, and M.H. Cho, 2015, *Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance*. RSC advances, **5**(56): p. 44920-44927.
58. Jung, S.M., et al., 2015, *Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance*. Nanoscale, **7**(10): p. 4386-4393.
59. MK, P.K., S. Shanthini, and C. Srivastava, 2015, *Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using saccharin*. RSC advances, **5**(66): p. 53865-53869.
60. Eredia, M., et al., 2017, *Morphology and electronic properties of electrochemically exfoliated graphene*. The Journal of Physical Chemistry Letters, **8**(14): p. 3347-3355.
61. Tripathi, P., et al., 2015, *High yield synthesis of electrolyte heating assisted electrochemically exfoliated graphene for electromagnetic interference shielding applications*. RSC advances, **5**(25): p. 19074-19081.
62. Paredes, J., et al., 2008, *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir, **24**(19): p. 10560-10564.
63. Gin, D.L. and R.D. Noble, 2011, *Designing the next generation of chemical separation membranes*. science, **332**(6030): p. 674-676.
64. Liu, Y. and X. Chen, 2014, *Mechanical properties of nanoporous graphene membrane*. Journal of Applied Physics, **115**(3): p. 034303.
65. Cohen-Tanugi, D. and J.C. Grossman, 2012, *Water desalination across nanoporous graphene*. Nano letters, **12**(7): p. 3602-3608.
66. Sint, K., B. Wang, and P. Král, 2008, *Selective ion passage through functionalized graphene nanopores*. Journal of the American Chemical society, **130**(49): p. 16448-16449.
67. O'Hern, S.C., et al., 2014, *Selective ionic transport through tunable subnanometer pores in single-layer graphene membranes*. Nano letters, **14**(3): p. 1234-1241.

68. Perreault, F., A.F. De Faria, and M. Elimelech, 2015, *Environmental applications of graphene-based nanomaterials*. Chemical Society Reviews, **44**(16): p. 5861-5896.
69. Jia, F., et al., 2022, *Advances in graphene oxide membranes for water treatment*. Nano Research, **15**(7): p. 6636-6654.
70. Etacheri, V., et al., 2015, *Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **25**: p. 1-29.
71. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, 2018, *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **81**: p. 536-551.
72. Zhang, J., et al., 2017, *Carbon nanodots/WO₃ nanorods Z-scheme composites: remarkably enhanced photocatalytic performance under broad spectrum*. Applied Catalysis B: Environmental, **209**: p. 253-264.
73. Dolgoplova, E.A., et al., 2018, *Photochemistry and photophysics of MOFs: steps towards MOF-based sensing enhancements*. Chemical Society Reviews, **47**(13): p. 4710-4728.
74. Luo, S., et al., 2020, *Recent advances in conjugated microporous polymers for photocatalysis: designs, applications, and prospects*. Journal of Materials Chemistry A, **8**(14): p. 6434-6470.
75. He, H., et al., 2022, *Van der Waals Heterostructures Based on Porous Graphene for Photocatalytic Water Splitting*. The Journal of Physical Chemistry C,
76. Shao, B., et al., 2020, *Ti₃C₂T_x MXene decorated black phosphorus nanosheets with improved visible-light photocatalytic activity: experimental and theoretical studies*. Journal of Materials Chemistry A, **8**(10): p. 5171-5185.
77. Yang, Y., et al., 2019, *Ti₃C₂ Mxene/porous g-C₃N₄ interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic H₂O₂ production*. Applied Catalysis B: Environmental, **258**: p. 117956.

78. Wang, W., et al., 2019, *Sulfur doped carbon quantum dots loaded hollow tubular g-C₃N₄ as novel photocatalyst for destruction of Escherichia coli and tetracycline degradation under visible light*. Chemical Engineering Journal, **378**: p. 122132.
79. Liu, X., et al., 2017, *Fabrication of 3D flower-like black N-TiO_{2-x}@ MoS₂ for unprecedented-high visible-light-driven photocatalytic performance*. Applied Catalysis B: Environmental, **201**: p. 119-127.
80. Jo, W.-K., et al., 2017, *Cobalt promoted TiO₂/GO for the photocatalytic degradation of oxytetracycline and Congo Red*. Applied Catalysis B: Environmental, **201**: p. 159-168.
81. Chen, F., et al., 2017, *Highly efficient removal of bisphenol A by a three-dimensional graphene hydrogel-AgBr@ rGO exhibiting adsorption/photocatalysis synergy*. Applied Catalysis B: Environmental, **217**: p. 65-80.
82. Zhang, H., et al., 2010, *P25-graphene composite as a high performance photocatalyst*. ACS Nano, **4**(1): p. 380-386.
83. Perera, S.D., et al., 2012, *Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity*. Acs Catalysis, **2**(6): p. 949-956.
84. Liu, X., et al., 2011, *Microwave-assisted synthesis of ZnO-graphene composite for photocatalytic reduction of Cr (VI)*. Catalysis Science & Technology, **1**(7): p. 1189-1193.
85. Queiroz, R.N., P. Prediger, and M.G.A. Vieira, 2022, *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater using graphene-based nanomaterials synthesized by conventional chemistry and green synthesis: A critical review*. Journal of Hazardous Materials, **422**: p. 126904.
86. Goyat, R., et al., 2022, *Modified low-temperature synthesis of graphene oxide nanosheets: Enhanced adsorption, antibacterial and antioxidant properties*. Environmental Research, **215**: p. 114245.

87. Yang, K. and B. Xing, 2010, *Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application*. Chemical reviews, **110**(10): p. 5989-6008.
88. Ramesha, G., et al., 2011, *Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes*. Journal of colloid and interface science, **361**(1): p. 270-277.
89. Liu, F., et al., 2012, *Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal*. ACS applied materials & interfaces, **4**(2): p. 922-927.
90. Xu, J., L. Wang, and Y. Zhu, 2012, *Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption*. Langmuir, **28**(22): p. 8418-8425.
91. Zhao, J., et al., 2014, *Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation*. Environmental science & technology, **48**(17): p. 9995-10009.
92. Van Hao, P., et al., 2021, *Gram-scale synthesis of electrochemically oxygenated graphene nanosheets for removal of methylene blue from aqueous solution*. Nanotechnology, **32**(16): p. 16LT01.
93. Zhao, G., et al., 2011, *Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management*. **45**(24): p. 10454-10462.
94. Singh, S., et al., 2022, *Sustainable removal of Cr (VI) using graphene oxide-zinc oxide nanohybrid: Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics*. Environmental Research, **203**: p. 111891.
95. Machida, M., T. Mochimaru, and H. Tatsumoto, 2006, *Lead (II) adsorption onto the graphene layer of carbonaceous materials in aqueous solution*. carbon, **44**(13): p. 2681-2688.
96. Ali, I. and V. Gupta, 2006, *Advances in water treatment by adsorption technology*. Nature protocols, **1**(6): p. 2661.
97. Crini, G., 2006, *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. Bioresource technology, **97**(9): p. 1061-1085.

98. Ren, X., et al., 2011, *Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review*. Chemical Engineering Journal, **170**(2-3): p. 395-410.
99. Sitko, R., B. Zawisza, and E. Malicka, 2013, *Graphene as a new sorbent in analytical chemistry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, **51**: p. 33-43.
100. Zhao, G., et al., 2011, *Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management*. Environmental science & technology, **45**(24): p. 10454-10462.
101. Wu, W., et al., 2013, *Highly efficient removal of Cu (II) from aqueous solution by using graphene oxide*. Water, Air, & Soil Pollution, **224**(1): p. 1-8.
102. Huang, Z.-H., et al., 2011, *Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets*. Langmuir, **27**(12): p. 7558-7562.
103. Sitko, R., et al., 2013, *Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide*. Dalton transactions, **42**(16): p. 5682-5689.
104. Zhao, G., et al., 2011, *Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets*. Dalton transactions, **40**(41): p. 10945-10952.
105. Wang, H., et al., 2013, *Adsorption characteristics and behaviors of graphene oxide for Zn (II) removal from aqueous solution*. Applied surface science, **279**: p. 432-440.
106. Boehm, H., et al. 1962, *Surface properties of extremely thin graphite lamellae*. in *Proceedings of the fifth conference on carbon*. Pergamon Press New York.
107. Hosseinzadeh, A., et al., 2018, *Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives*. Applied surface science, **448**: p. 71-77.
108. Zhang, D., et al., 2019, *Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber*. carbon, **142**: p. 278-284.
109. De Silva, K., et al., 2017, *Chemical reduction of graphene oxide using green reductants*. carbon, **119**: p. 190-199.

110. Güler, Ö. and N. Bağcı, 2020, *A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites*. Journal of Materials Research and Technology, **9**(3): p. 6808-6833.
111. Olabi, A., et al., 2021, *Application of graphene in energy storage device—A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **135**: p. 110026.
112. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, 2010, *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials*. Small, **6**(6): p. 711-723.
113. Wang, L., et al., 2019, *Metal oxide/graphene composite anode materials for sodium-ion batteries*. Energy Storage Materials, **16**: p. 434-454.
114. Shu, R., et al., 2022, *Fabrication of bimetallic metal-organic frameworks derived Fe₃O₄/C decorated graphene composites as high-efficiency and broadband microwave absorbers*. Composites Part B: Engineering, **228**: p. 109423.
115. Padmanabhan, N.T., et al., 2021, *Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review*. Chemosphere, **271**: p. 129506.
116. Zhang, W.-H., et al., *Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport*. Nature Nanotechnology, 2021. **16**(3): p. 337-343.
117. Wang, L., et al., 2021, *In-situ growth of few-layer graphene on ZnO with intimate interfacial contact for enhanced photocatalytic CO₂ reduction activity*. Chemical Engineering Journal, **411**: p. 128501.
118. Wang, L., et al., 2021, *In-situ preparation of TiO₂/N-doped graphene hollow sphere photocatalyst with enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance*. Chinese Journal of Catalysis, **42**(10): p. 1648-1658.
119. Xu, J., et al., 2018, *A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism*. Chemosphere, **195**: p. 351-364.
120. Sherlala, A., et al., 2019, *Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite*. Journal of environmental management, **246**: p. 547-556.

121. Le, H.D., et al., 2013, *Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, **4**(3): p. 035012.
122. Van Chuc, N., et al., 2015, *A simple approach to the fabrication of graphene-carbon nanotube hybrid films on copper substrate by chemical vapor deposition*. Journal of Materials Science & Technology, **31**(5): p. 479-483.
123. Tran, D.T., et al., 2018, *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/graphene oxide nanocomposites*. Research on Chemical Intermediates, **44**(5): p. 3081-3095.
124. Cát, V.V., 2021, *Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu nano lai giữa hạt nano bạc và ôxit graphene nhằm ứng dụng trong cảm biến môi trường*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
125. La, D.D., et al., 2017, *Effective removal of Pb (II) using a graphene@ ternary oxides composite as an adsorbent in aqueous media*. New Journal of Chemistry, **41**(23): p. 14627-14634.
126. Lan Huong, P.T., et al., 2016, *Facile synthesis and excellent adsorption property of GO-Fe₃O₄ magnetic nanohybrids for removal of organic dyes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **16**(9): p. 9544-9556.
127. Langmuir, I., 1918, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical society, **40**(9): p. 1361-1403.
128. Freundlich, H., 1907, *Über die adsorption in lösungen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, **57**(1): p. 385-470.
129. Cát, L.V., 1999, *Cơ sở hóa học và kỹ thuật xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Thanh niên Hà Nội.
130. Lagergren, S., 1898, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*.
131. Trivedi, H., V. Patel, and R. Patel, 1973, *Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate*. European Polymer Journal, **9**(6): p. 525-531.

132. Yuh-Shan Ho and A.E. Ofomaja, 2006, *Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber*. Journal of Hazardous materials, **129**(1): p. 137-142.
133. Hardiljeet K Boparai, M. Joseph, and D.M. O'Carroll, 2011, *Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles*. Journal of Hazardous materials, **186**(1): p. 458-465.
134. YS Ho and G. McKay, 1998, *Kinetic model for lead (II) sorption on to peat*. Adsorption science & technology, **16**(4): p. 243-255.
135. Zhe Xu, J.-g. Cai, and B.-c. Pan, 2013, *Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, **14**(3): p. 155-176.
136. Ho Yuh-Shan, 2004, *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, **59**(1): p. 171-177.
137. Mohammad, S. and I. Suzylawati, 2020, *Study of the adsorption/desorption of MB dye solution using bentonite adsorbent coating*. Journal of Water Process Engineering, **34**: p. 101155.
138. Sharma, P., A.K. Singh, and V.K. Shahi, 2018, *Selective adsorption of Pb (II) from aqueous medium by cross-linked chitosan-functionalized graphene oxide adsorbent*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **7**(1): p. 1427-1436.
139. Parvez, K., et al., 2014, *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts*. Journal of the American Chemical Society, **136**(16): p. 6083-6091.
140. Chi, P.N.Đ., 2009, *Hóa học đại cương*. Nhà xuất bản giáo dục Việt Nam, p. trang 105.
141. Ferrari, A.C., et al., 2006, *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical review letters, **97**(18): p. 187401.
142. Stankovich, S., et al., 2007, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, **45**(7): p. 1558-1565.

143. Yu, P., et al., 2015, *Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene*. *Current opinion in colloid & interface science*, **20**(5-6): p. 329-338.
144. Ganguly, A., et al., 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): p. 17009-17019.
145. Beck, F., J. Jiang, and H. Krohn, 1995, *Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **389**(1-2): p. 161-165.
146. Beck, F., H. Junge, and H. Krohn, 1981, *Graphite intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cells*. *Electrochimica Acta*, **26**(7): p. 799-809.
147. Yerokhin, A., et al., 1999, *Plasma electrolysis for surface engineering*. *Surface and coatings technology*, **122**(2-3): p. 73-93.
148. Van Thanh, D., P.P. Oanh, and P.H. Le, 2017, *Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis*. *Ultrasonics sonochemistry*, **34**: p. 978-983.
149. Linh, H.X., et al., 2019, *Electrochemical mass production of graphene nanosheets for arsenic removal from aqueous solutions*. *Materials Letters*, **250**: p. 16-19.
150. Liu, L., S. Fan, and Y. Li, 2018, *Removal behavior of methylene blue from aqueous solution by tea waste: kinetics, isotherms and mechanism*. *International journal of environmental research and public health*, **15**(7): p. 1321.
151. Xu, J., et al., 2019, *Efficient and enhanced adsorption of methylene blue on triethanolamine-modified graphene oxide*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **64**(4): p. 1816-1825.
152. Liu, S., et al., 2018, *Agricultural waste/graphene oxide 3D bio-adsorbent for highly efficient removal of methylene blue from water pollution*. *Science of the Total Environment*, **628**: p. 959-968.

153. Wang, Z., et al., 2020, *Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins*. Materials Science and Engineering: C, **108**: p. 110196.
154. Huang, T., et al., 2019, *Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite*. Journal of Colloid and Interface Science, **543**: p. 43-51.
155. Rashid, J., et al., 2019, *Synthesis using natural functionalization of activated carbon from pumpkin peels for decolourization of aqueous methylene blue*. Science of the Total Environment, **671**: p. 369-376.
156. Fadillah, G., et al., 2019, *Electrochemical removal of methylene blue using alginate-modified graphene adsorbents*. Chemical Engineering Journal, **378**: p. 122140.
157. Zhang, L.Y., et al., 2016, *γ -Fe₂O₃ nanocrystals-anchored macro/meso-porous graphene as a highly efficient adsorbent toward removal of methylene blue*. Journal of Colloid and Interface Science, **476**: p. 200-205.
158. Zhao, S., et al., 2018, *Synthesis of graphene oxide/metal-organic frameworks hybrid materials for enhanced removal of Methylene blue in acidic and alkaline solutions*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **93**(3): p. 698-709.
159. Cortes-Arriagada, D. and A. Toro-Labbe, 2015, *Improving As(III) adsorption on graphene based surfaces: impact of chemical doping*. Physical Chemistry Chemical Physics, **17**(18): p. 12056-12064.
160. Moo, J.G.S., et al., 2014, *Graphene Oxides Prepared by Hummers', Hofmann's, and Staudenmaier's Methods: Dramatic Influences on Heavy-Metal-Ion Adsorption*. ChemPhysChem, **15**(14): p. 2922-2929.
161. Luo, X., et al., 2013, *Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As (III) and As (V) from water*. Chemical Engineering Journal, **220**: p. 98-106.
162. Chandra, V., et al., 2010, *Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal*. ACS Nano, **4**(7): p. 3979-3986.

163. Wu, L.-K., et al., 2018, *Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water*. *Chemical Engineering Journal*, **334**: p. 1808-1819.