SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP BÓC TÁCH CƠ HỌC TRONG SẢN XUẤT VẬT LIỆU GRAPHENE ĐA LỚP (FLG)

FABRICATION OF FEW LAYER GRAPHENE – FLG USING MECHANICAL EXFOLIATION METHOD

Trương Hữu Trì

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; thtri@dut.udn.vn

Tóm tắt - Vật liệu graphene đã được cộng đồng các nhà khoa học quan tâm đặc biệt từ hơn một thập kỷ qua nhờ vào các tính chất ưu việt của loại vật liệu này. Tuy nhiên vật liệu graphene rất khó sản xuất và thao tác, do đó các nhà khoa học đã nghiên cứu sản xuất và sử dụng graphene đa lớp (Few Layer Graphene - FLG) thay cho graphene đơn lớp. Có nhiều phương pháp khác nhau để tạo vật liệu FLG, ở nghiên cứu này tác giả đã sử dụng phương pháp bóc tách cơ học để chế tạo FLG từ vật liệu ban đầu là ruột bút chỉ. Sản phẩm FLG đã được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như đo quang phổ Raman và phân tích quang phổ điện tử tia X (XPS), quét bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Kết quả phân tích sẽ giúp hiểu rõ về cấu trúc mạng tinh thể và bản chất các liên kết trong sản phẩm thu được.

Từ khóa - FLG; phương pháp bóc tách cơ học; TGA; TEM; quang phổ Raman; XPS.

1. Giới thiệu chung

Graphene là vật liêu carbon nano có cấu trúc hai chiều (2D) với độ dày bằng một lớp nguyên tử carbon, vật liệu này được hình thành từ những nguyên tử carbon kết hợp với nhau thông qua liên kết sp² để tao nên cấu trúc mạng tinh thể hình tổ ong. Graphene được chế tao thành công và công bố đầu tiên bởi nhóm nghiên cứu của Andre Geim tại Trường Đai học Manchester - Vương Quốc Anh vào năm 2004 [1]. Tính từ thời điểm được công bố, vật liệu graphene đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt của công đồng các nhà khoa học, bằng chứng rõ ràng là chỉ sau hơn 5 năm kể từ ngày vật liệu này được công bố thì hai nhà vật lý Andre Geim và Kostya Novoselov đã vinh dự được nhận giải thưởng Nobel Vật lý vào năm 2010. Khi xem xét về các đặc tính, vật liệu graphene có nhiều tính chất ưu việt như đô dẫn điện, đô dẫn nhiệt tốt, có đô bền cơ học cao và là vật liệu trong suốt [1 - 3]. Vì vậy, vật liệu này được ứng dung trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên lĩnh vực ứng dụng còn phụ thuộc vào chất lượng của graphene thu được. Thông thường graphene có chất lượng cao và ít lớp sẽ được sử dụng để chế tạo các linh kiên điện tử với kích thước nanomet [4], chế tao vật liệu siêu dẫn [5], sử dụng làm vật liệu lưu trữ hydro. Với graphene có chất lượng thấp hơn, số lớp nhiều (đa lớp) sẽ được sử dụng làm chất mang cho xúc tác trong các phản ứng hóa học [6] hay được sử dụng như những hợp phần trong vật liệu composite nhằm gia tăng một số tính chất cơ lý [7].

Cho đến nay đã có rất nhiều phương pháp khác nhau nhằm chế tạo hay tổng hợp vật liệu graphene. Phương pháp đầu tiên được đưa ra bởi nhóm nghiên cứu của Andre Geim [1]. Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp cắt vi cơ (micromechanical cleavage) để tạo ra tấm graphene từ bột graphite bằng cách sử dụng băng dính **Abstract** - Graphene material has been attracted by scientific community for more than last decade thanks to their novel properties. However, it is difficult to produce and to handle this material, so that the researchers have studied the production and use few layer graphene instead of monolayer-graphene. There are different methods to produce few layer graphene, in this present work, few layer graphene were produced from pencil lead by mechemical exfoliation method. The final few layer graphene were characterised by several techniques including Raman spectrum and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) in order to get more insight about the lattice structure of few layer graphene and all type of bond in as-product.

Key words - FLG; mechanical exfoliation method; TGA; TEM; Raman spectrum; XPS.

(scotch tape). Cụ thể, nhóm tác giả đã thực hiện dán những månh vun graphite lên trên bề mặt bằng dính, gấp miếng băng dính lại rồi bóc tách ra, khi đó các mảnh graphite sẽ được chẻ thành hai phần. Thao tác trên được lặp lại nhiều lần cho đến khi thu được lớp graphite mỏng, sau đó dán băng dính có chứa graphite mỏng lên để (substrate), khi đó những tấm có bề dày khoảng 1 nguyên tử carbon sẽ bám trên bề mặt đế, đó chính là tấm graphene. Phương pháp cắt vi cơ khá đơn giản và rẻ tiền, tuy nhiên phương pháp này sử dụng băng dính nên trên bề mặt graphene tao thành có thể bị lẫn tạp chất, hơn nữa phương pháp này tạo ra bề mặt không phẳng. Ngoài ra phương pháp này đòi hỏi quá trình tiến hành tỉ mỉ và không phù hợp để triển khai ở quy mô lớn. Cùng với mục đích tạo ra graphene từ vật liệu graphite, nhưng một số nhóm nghiên cứu khác lại sử dụng phương pháp bóc tách hóa học (chemical exfoliation) [8, 9]. Ở phương pháp này, quá trình sẽ được tiến hành theo hai giai đoạn. Giai đoạn đoạn đầu tiên là quá trình oxy hóa graphite bằng tác nhân oxy hóa H₂SO₄ và KMnO₄ theo phương pháp Hummer [10] nhằm tao ra graphene oxide (GO), sản phẩm này sẽ được tách lớp bằng kỹ thuật đánh siêu âm. Ở giai đoan tiếp theo, GO đã được đánh siêu âm sẽ được khử bằng hydro nhằm tách loại oxy để chuyển GO thành graphene và được gọi là graphene oxide khử (rGO). Phương pháp này khá đơn giản để sản xuất graphene, có khả năng sản xuất với khối lượng lớn. Tuy nhiên, chất lượng của graphene tạo ra không cao do quá trình oxy hóa lên bề mặt graphene sẽ tạo ra những sai hỏng trong cấu trúc mạng tinh thể (structural defects) và trên bề mặt vẫn luôn tồn tại một lượng nhất định các nhóm chức của oxy sau quá trình khử [8, 9]. Nhằm han chế những nhược điểm của phương pháp bóc tách hóa học vừa nêu, nhóm nghiên cứu của Blade [4] đã chỉ ra rằng có thể thu nhận được các tấm graphene không

chứa oxy và không có sai hỏng trong cấu trúc mang tinh thể bằng cách sử dung sóng siêu âm tác đông lên graphite được phân tán trong dung môi như N-methyl-pyrrolidone. Tuy nhiên chất lượng của graphene thu được ở nghiên cứu này thường không cao [11]. Khác với các phương pháp bóc tách sử dung graphite làm nguyên liệu như vừa nêu, một số kết quả công bố còn cho thấy có thể thu nhân tấm graphene từ nhiều nguồn carbon khác nhau. Nhóm nghiên cứu của Berger và các công sự [12] đã tao ra graphene từ silicon carbide (SiC). Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã thực hiện quá trình phân hủy nhiệt tấm SiC ở nhiệt độ cao trong môi trường chân không hoặc trong môi trường khí argon, khi nhiệt đủ lớn, do silic kém bền hơn carbon nên chúng sẽ thăng hoa trước, khi đó các nguyên tử carbon trên bề mặt vật liệu sẽ phân bố lại và liện kết với nhau trong quá trình graphite hóa để tạo thành lớp carbon mới. Khi khống chế tốt sự thăng hoa của silic thì quá trình graphite hóa sẽ tao thành một lớp carbon, đó chính là tấm graphene. Nhược điểm lớn của phương pháp này là vật liệu ban đầu rất đắt và graphene tạo thành gắn chặt trên để SiC, do đó rất khó chuyển graphene sang đế khác. Cũng nhằm mục đích tổng hợp graphene nhưng nhiều nhóm nghiên cứu khác đã sử dụng phương pháp lằng đọng hóa học trong pha hơi (Chenical Vapor Deposition: CVD) quen thuộc trong tổng hợp vật liệu carbon nano để tạo ra graphene trên nền các để kim loại như đồng, nicken và một số kim loại chuyển tiếp khác. Bhaviripudi và các công sự [13] đã tiến hành phân hủy methane ở nhiệt đô cao nhằm tao ra các nguyên tử carbon, các nguyên tử carbon này có thể thâm nhập vào sâu bên trong để kim loại, sau đó khi làm lanh với một tốc độ phù hợp thì các nguyên tử carbon sẽ khuếch tán trở lai bề mặt và liên kết với nhau để hình thành nên lớp graphene. Phương pháp CVD có ưu điểm lớn là tao ra lớp graphene ít bị sai hỏng trong cấu trúc. Tuy nhiên nhược điểm chính của phương pháp là rất khó khống chế số lớp graphene tao thành. Qua phân tích các phương pháp tổng hợp cho thấy mỗi một phương pháp đều có những ưu và nhược điểm riêng, do đó tùy thuộc vào mục đích sử dụng mà người ta sẽ lựa chọn phương pháp nhằm sản xuất graphene phù hợp với ứng dụng đã được xác định trước.

Trong thực tế, vật liệu graphene rất khó sản xuất và thao tác, do đó giá thành thường rất cao. Để khắc phục điều này thì các nhà khoa học đã nghiên cứu sản xuất và sử dụng graphene đa lớp (few layer graphene - FLG), các kết quả công bố cho thấy khi số lớp graphene trong vật liệu được khống chế trong một giới han nhất định thì các tính chất ưu việt của graphene vẫn được đảm bảo [2]. Việc sử dụng FLG thay cho graphene đơn lớp sẽ giúp cho quá trình chế tao và thao tác chúng được dễ dàng hơn, do đó giá thành sẽ thấp hơn. Ở nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng phương pháp bóc tách cơ học để chế tao FLG từ vật liệu ban đầu là ruột bút chì, vật liệu này được tạo thành từ graphite với chất kết dính (kaolin). Sản phẩm FLG sẽ được đánh giá các đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như đo quang phố Raman và phân tích quang phố điện tử tia X (XPS), phân tích ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phân tích nhiệt trọng trường (TGA). Kết quả đo sẽ giúp chúng ta hiểu rõ về câu trúc mạng lưới tinh thể và bản chất các liên kết trong sản phẩm thu được.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu ban đầu

Vật liệu ban đầu được lựa chọn trong nghiên cứu này là ruột bút chỉ, đây là vật liệu được tạo thành từ graphite và kaolin, trong đó kaolin có nhiệm vụ gắn kết graphite lại với nhau. Độ cứng của ruột bút chỉ phụ thuộc vào hàm lượng kaolin sử dụng, khi hàm lượng chất kết dính càng cao thì độ cứng của ruột bút chỉ càng lớn và ngược lại. Ở nghiên cứu này tác giả lựa chọn ruột bút chỉ loại 9B có hàm lượng chất kết dính thấp nhất (khoảng 16,7% khối lượng theo kết quả phân tích TGA được trình bày trong phần sau). Tấm thủy tinh borosilicate (đây là loại thủy tinh đặc biệt được tạo thành từ silica và boron trioxide) có bề mặt nhám được cung cấp bởi công ty Verlabo-2000 [14]. Ngoài ra ở nghiên cứu này còn sử dụng ethanol làm dung môi và NaOH (Fluka) và HCI (Fluka) trong quá trình tách loại kaolin ra khỏi sản phẩm. Các hóa chất này được cung cấp bởi Sigma-aldrich.

2.2. Quá trình bóc tách chuyển vật liệu ban đầu thành FLG

Như chúng ta đã biết, graphite là vật liệu bao gồm rất nhiều tấm graphene gắn kết và xếp chồng lên nhau, do đó khi muôn thu nhân FLG thì cân phải bóc tách để phân chia graphite ban đầu thành graphite với số tấm graphene ít hơn. Quá trình này được lặp lại nhiều lần để thu được graphite với số tấm graphene đủ nhỏ, đó chính là FLG. Trong nghiên cứu này, trước hết tác giả sử dụng phương pháp được đề xuất bởi C. Pham-Huu và các công sự [15] với việc sử dụng lực cơ học để cắt chia graphite nhằm giảm số lớp graphene có trong graphite. Để thực hiện được điều đó, tác giả đã sử dung graphite được gắn chặt với nhau nhờ vào chất kết dính là kaolin và được đinh hình ở dang ruột bút chì loai 9B. Ruôt bút chì được mài thủ công lên tấm thủy tinh có bề mặt nhám, sử dụng ethanol để rửa bề mặt nhằm tránh các lớp graphite bị tách ra bám dính trên bề mặt làm giảm khả năng chia tách. Sau quá trình chia tách sẽ tiến hành tách loại dung môi (ethanol) để thu hồi phần graphite đã được cắt giảm số lớp. Quá trình loại bỏ chất kết dính trong sản phẩm thu được được sẽ hiện theo hai giai đoạn. Giai đoan thứ nhất là quá trình xử lý bằng acid HCl (5M), nhằm mục đích tách loại Al₂O₃, còn giai đoạn thứ hai là quá trình xử lý bằng NaOH (20% khối lượng) nhằm mục đích tách loại SiO₂. Phần thu được sau quá trình tách loại chất kết dính sẽ được đưa vào dung môi là ethanol để thực hiện quá trình bóc tách bằng sóng siêu âm. Quá trình sử dung kỹ thuật đánh siêu âm để tách lớp graphene sẽ được tiến hành như sau: Cân một lượng mẫu xác định cho vào cốc có chứa dung môi ethanol, sau đó sử dụng máy đánh siêu âm (Bandelin, model sonopuls hd 2200) để đánh hỗn hợp trong thời gian 15 phút. Sau khi đánh siêu âm, hỗn hợp được để lắng đọng trong thời gian 3 phút, khi đó phần graphite có rất nhiều tấm graphene sẽ lắng đong xuống đáy cốc nhanh hơn, phần graphite có ít tấm graphene sẽ lắng đọng chậm hơn. Sử dụng pipet để hút phần dung môi nằm ở phân trên của cốc, phân dung môi này có chứa graphite với số tấm graphene không lớn, đó chính là FLG. Quá trình trên được lặp lại 2 lần nhằm tặng tối đa hiệu suất thu FLG.

2.3. Phương pháp đánh giá đặc tính của sản phẩm

Sản phẩm được phân tích bằng quang phổ Raman nhằm

xác đinh chất lượng của mang lưới tinh thể trong lớp graphene, kết hợp kết quả phân tích bằng quang phổ Raman với quan sát ảnh chup bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên máy TOPCON 022-B UHR để xác đinh số lớp của FLG. Tiếp đến thành phần nguyên tố và bản chất của liên kết trong sản phẩm sẽ được nghiên cứu bằng phân tích quang phổ điện tử tia X (XPS). Cuối cùng phương pháp phân tích nhiệt trong trường (TGA) sẽ được sử dụng để phân tích mẫu. Quá trình phân tích này sẽ được thực hiện trong dòng khí chứa 20% thể tích oxy trong khí mang là nito, tốc độ nâng nhiệt độ 5°C/phút, nhiệt độ cuối được cài đặt là 950°C. Quá trình phân tích được thực hiện trên máy TA Instruments, model Q5000. Muc đính chính của quá trình là xác định hàm lượng chất không bay hơi trong mẫu, phần không bay hơi này được xem là kaolin đã sử dụng làm chất kết dính trong sản xuất ruột bút chì.

3. Kết quả và thảo luận

Để đánh giá đặc tính của sản phẩm, mẫu sản phẩm trước hết được tiến hành phân tích bằng quang phổ Raman nhằm đánh giá chất lượng cấu trúc mạng tinh thể và đặc trưng của FLG, kết quả được trình bày trên Hình 1.

Từ giản đồ quang phổ Raman thu được cho thấy có 3 đỉnh pic khác nhau: đỉnh D (ở số sóng1342 cm⁻¹), đỉnh G (ở số sóng 1581 cm⁻¹), đỉnh 2D (ở số sóng 2723 cm⁻¹). Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, đỉnh D đặc trưng cho mức độ sai hỏng trong cấu trúc mạng lưới tinh thể, đỉnh G đặc trưng cho mức độ tinh khiết và trật tự của mạng lưới cấu trúc trong mỗi lớp graphene, đỉnh 2D đặc trưng cho cấu trúc của graphene [16, 17]. Kết quả tính toán tỷ lệ cường độ I_D/I_G đối với mẫu thu được ở nghiên cứu này là 0,18, giá trị này rất nhỏ, điều đó chứng tỏ các sai hỏng trong cấu trúc mạng lưới tinh thể của sản phẩm thu được là không lớn hay có thể khẳng định mạng lưới cấu trúc tinh thể trong mỗi lớp graphene thu được có chất lượng tốt.



Hình 1. Giản đồ quang phổ Raman (cm⁻¹)

Quan sát các kết quả phân tích bằng quang phổ Raman đối với graphene đơn lớp và đa lớp được công bố bởi nhóm nhiên cứu của Xiao chen Dong và các cộng sự [16] cũng nhóm nghiên cứu của Ying và các cộng sự [17] cho thấy có mối quan hệ giữa giá trị tỷ số cường độ của pic tại đỉnh 2D với cường độ của pic tại đỉnh G (I_{2D}/I_G), cụ thể khi số lớp graphene trong vật liệu tăng lên thì tỷ lệ I_{2D}/I_G giảm xuống và đối với vật liệu graphene đa lớp thì giá trị I_{2D}/I_G nhỏ hơn 1. Tính toán giá trị tỷ số cường độ pic của vật liệu thu được ở nghiên cứu này, tác giả thu được giá trị I_{2D}/I_G bằng 0,49, như vậy với các kết quả này cho phép bước đầu kết luận sản phẩm thu được là graphene đa lớp. Để có thêm cơ sở đánh giá sản phẩm, tác giả đã tiến hành so sánh hình dạng của pic tại số sóng 2723 cm⁻¹ với kết quả được công bố bởi nhóm nghiên cứu của Mustafa và các cộng sự [18] như được trình bày trên Hình 2. Quan sát hình dạng của pic cho thấy kết quả thu được ở nghiên cứu này giống với kết quả được công bố bởi Mustafa và các cộng sự [18]. Từ kết quả so sánh này có thể khẳng định vật liệu thu được là graphene đa lớp.



Hình 2. So sánh hình dạng pic 2D trên quang phổ Raman (cm⁻¹); A kết quả của nhóm Mustafa và các cộng sự [18]; B kết quả ở nghiên cứu này.

Để có thể kiểm tra số lớp của sản phẩm, mẫu FLG được chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua, kết quả ảnh chụp được trình bày trên Hình 3. Quan sát ảnh chụp với độ phân giải lớn ở phần ngoại biên của mẫu cho thấy sản phẩm thu được có khoảng 8 lớp graphene. Kết quả này một lần nữa khẳng định lại kết quả thu được từ phân tích quang phổ Raman như vừa trình bày ở trên.



Hình 3. Ảnh chụp TEM của FLG

Tiến hành phân tích thành phần nguyên tố của carbon và oxy trong FLG thu được bằng phổ XPS, kết quả được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố của carbon và oxy thu được bằng phân tích XPS

Thành phần nguyên tố (% khối lượng)	
Carbon	Оху
89,51	10,49

Từ kết quả phân tích cho thấy ngoài thành phần chính là carbon thì hàm lượng oxy cũng chiếm một phần đáng kể trong sản phẩm. Sự có mặt của oxy trong sản phẩm có thể do nhiều nguyên nhân khác nhau, trong đó quá trình xử lý hóa học bằng NaOH được xem là nguyên nhân quan trọng, kết quả này có thể tương tự như kết quả được công bố trước đây của nhóm nghiên cứu chúng tôi [19].

Để hiểu rõ hơn về bản chất liên kết giữa các thành phần nguyên tố có mặt trong FLG, tác giả đã tiến hành tách phổ XPS của carbon (C1s) và oxy (O1s).





Kết quả tách pic của carbon (C1s) được trình bày ở Hình 4. Kết quả này cho thấy, trong mạng lưới cấu trúc của FLG thì ngoài một phần lớn được tạo thành từ các liên kết C=C trong lai hóa sp² và một phần liên kết C-C trong lai hóa sp³, còn có một lượng đáng kể các liên kết giữa carbon và oxy, các liên kết này tồn tại dưới nhiều dạng như phenolic (C-OH), dạng lacton (C-O-C), và một lượng nhỏ ở dạng carboxynic (O=C-OR hoặc O=C-OH) và liên kết dạng cacbonyl (C=O). Kết quả này phù hợp với các kết quả đã được công bố [2].

Hình 5 trình bày chi tiết kết quả tách pic oxy (O1s), từ kết quả này cho thấy, ngoài các liên kết được nhìn thấy trong tách pic carbon (C1s) thì ở đây còn thấy oxy của nước xuất hiện (nước ở đây có thể do độ ẩm của FLG).



Hình 5. Phổ XPS của oxy (O1s)

Như vậy, các kết quả thu được từ quá trình đánh giá các đặc tính của sản phẩm thu được bằng quang phổ Raman và TEM cho phép khẳng định phương pháp bóc tách cơ học đã sử dụng ở nghiên cứu này có thể sản xuất được vật liệu graphene đa lớp từ graphite có trong ruột bút chì.

Nhằm đánh giá hiệu suất của quá trình loại bỏ chất kết dính trong ruột bút chì ban đầu ra khỏi sản phẩm, tác giả đã tiến hành phân tích nhiệt trọng trường đối với mẫu ban đầu cũng như mẫu thu được sau mỗi quá trình xử lý. Kết quả phân tích được trình bày trên Hình 6. Từ giản đồ TGA của các mẫu phân tích cho thấy hàm lượng chất kết dính trong ruột bút chì ban đầu là khoảng 16,7% khối lượng, lượng tạp chất còn lại trong mẫu khoảng 3,5% khối lượng là phần khoáng chất không bị chuyển trạng thái khi bị đốt cháy ở nhiệt độ cao. Như vậy quá trình xử lý hóa học chưa thể loại bỏ hoàn toàn chất kết dính, tuy nhiên phần không bay hơi trong điều kiện thí nghiệm còn lại trong sản phẩm là khá nhỏ.



Hình 6. Giản đồ TGA của các mẫu. Mẫu 1: ruột bút chì 9B; Mẫu 2: mẫu thu được sau quá trình mài; Mẫu 3: mẫu thu được sau quá trình xử lý acid HCl; Mẫu 4: mẫu thu được sau quá trình xử lý bằng NaOH và Mẫu 5: FLG sản phẩm

Khi quan sát giản đồ TGA của mẫu 1 và 2 cho thấy, mẫu thu được sau quá trình mài có độ bền nhiệt thấp hơn so với ruôt bút chì ban đầu. Theo lý thuyết được đưa ra bởi hai nhóm của Landau và các cộng sự [20] và Peierls và các công sự [21], sau đó lý thuyết này được phát triển và chứng minh bằng thực nghiêm bởi Mermin [22] thì khi số lớp trong graphite giảm đi, đô bền nhiệt của vật liệu cũng giảm xuống. Như vậy kết qủa thu được ở nghiên cứu này là phù hợp với các kết quả nghiên cứu vừa nên. So sánh giản đồ của mẫu 2 (thu được sau quá trình mài) với mẫu sau các quá trình xử lý bằng acid (mẫu 3) và xử lý bằng kiểm (mẫu 4) cho thấy quá trình xử lý có thể đã tao ra một số nhóm chức lên bề mặt tấm graphene do đó làm thay đổi độ bền nhiệt của mẫu thu được (việc xử lý mẫu là vật liệu của carbon bằng NaOH đã xảy ra quá trình gắn các nhóm chức oxy lên trên bề mặt đã được nhóm nghiên cứu của chúng tôi chứng minh trong công bố trước đây [19]). Tiến hành so sánh giản đồ TGA của mẫu 5 thu được sau quá trình xử lý bằng kỹ thuật đánh siêu âm với mẫu 4 cũng tìm thấy sự giảm độ bền nhiệt, do vậy có thể khẳng định quá trình đánh siêu âm lên mẫu đã làm giảm đi số lượng tấm graphene trong mẫu.

4. Kết luận

Ở nghiên cứu này, vật liệu graphene đa lớp - FLG từ ruột bút chì 9B bước đầu đã được chế tao thành công. Sử dung các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc mạng lưới tinh thể tốt (ít sai hỏng). Kết quả phân tích cũng cho thấy hàm lượng tạp chất và oxy trong sản phẩm chiếm một phần đáng kể. Như vậy sản phẩm thu được ở nghiên cứu này có thể sử dụng trong các lĩnh vực có vêu cầu về chất lượng FLG không quá cao như làm chất mang cho xúc tác hay sử dung trong lĩnh vực vật liêu composite. Việc cải thiên chất lượng của FLG, như tiến hành đánh siêu âm nhiều lần nhằm mục đích giảm số lớp graphene trong sản phẩm hay tiến hành khử bằng hydro hay các chất khử khác để loại bỏ hàm lượng oxy trong sản phẩm là các nghiên cứu tiếp theo để hoàn thiện và đa dạng hóa sản phẩm FLG thu được bằng phương pháp bóc tách co hoc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A. A., "Electric field Effect in etomically thin carbon films". *Science*, Vol.306, (2004) p.666-669.
- [2] Jian Ru Gong, Graphene Synthesis, characterization, properties and applications, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, 2011.
- [3] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrahn, D.; Miao, F.; Lau, C. N. "Superior thermal tonductivity of single layer graphene", *Nano Letters*, Vol.8 (2008), 902-907.
- [4] Blake P, Brimicombe PD, Nair RR, Booth TJ, Jiang D, Schedin F, Ponomarenko LA, Morozov SV, Gleeson HF, Hill EW, Geim AK, Novoselov KS, "Graphene-based liquid crystal device", *Nano Lett*, Vol. 8(6) (2008), p.1704-1708.
- [5] Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS, "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett*, Vol. 8(10) (2008), p.3498-3502.
- [6] Tri Truong-Huu, Kambiz Chizari, Izabela Janowska, Maria Simona Moldovan, Ovidiu Ersen, Lam D. Nguyen, Marc J. Ledoux, Cuong Pham-Huu, Dominique Begin, "Few-layer graphene supporting palladium nanoparticles with a fully accessible effective surface for liquid-phase hydrogenation reaction", *Catalysis Today*, Vol.189 (2012), p.77-82.
- [7] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Geoffrey H. B. Dommett, Kevin M. Kohlhaas, Eric J. Zimney, Eric A. Stach, Richard D. Piner, SonBinh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature*, Vol.442 (2006), p. 282-286.
- [8] Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M, "Large-area ultrathin films of

reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material" *Nat. Nanotechnol*, Vol.3 (2008), p.270-274.

- [9] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, Vol.45 (2007), p.1558-1565.
- [10] W.S. Hummers Jr., R.E. Offerman, "Preparation of graphitic oxide", J. Am. Chem. Soc., Vol.80, p.1339. (1958).
- [11] Alexandra et al.," Liquid-phase exfoliation of flaky graphite", Journal of Nanophotonics, Vol.10(1) p.012525-1 - 012525-10.
- [12] Claire Berger, Zhimin Song, Tianbo Li, Xuebin Li, Asmerom Y. Ogbazghi, Rui Feng, Zhenting Dai, Alexei N. Marchenkov, Edward H. Conrad, Phillip N. First, and Walt A. de Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphenebased nanoelectronics", J. Phys. Chem. B. Vol.108(2004), p.19912-19916.
- [13] Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S., and Kong, J., "Role of kinetic Factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst", *Nano Letters*, Vol.10 (2010), p.4128-4133.
- [14] http://www.verlabo2000.com.
- [15] I. Janowska, F. Vigneron, D. Begin, O. Ersen, P. Bernhardt, T. Romero, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, "Mechanical thinning to make few-layer graphene from pencil lead ", *Carbon*, Vol.50, p.3092-3116. (2012).
- [16] Xiao chen Dong, Peng Wang, Wenjing Fang, Ching-Yuan Su, Yu-Hsin Chen, Lain-Jong Li d, Wei Huang, Peng Chen, "Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure", *Carbon*, Vol.49 (2011), p.3672-3678.
- [17] Ying ying Wang, Zhen hua Ni, Ting Yu, Ze Xiang Shen, Hao min Wang, Yi hong Wu, Wei Chen and Andrew Thye Shen Wee, "Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect", J. Phys. Chem. C 2008, 112, p.10637-10640.
- [18] Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg and Jonathan N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions", J. Am. Chem. Soc, Vol.131 (2009), p.3611-3620.
- [19] Trương Hữu Trì, Nguyễn Đình Lâm, "Ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp lên tính chất của cacbon nano ống biến tính bằng nito", *Tạp chí Hóa học*. Số: 51 (6ABC) (2013), p.410-416.
- [20] Landau, L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. Phys. Z. Sowjetunion, 11, 26-35, (1937).
- [21] Peierls, R. E. Quelques proprietes typiques des corpses solides. Ann. I. H. Poincare 5, 177222 (1935).
- [22] Mermin, N. D. "Crystalline order in two dimensions", *Phys. Rev.* 176, 250-254 (1968).

(BBT nhận bài: 21/11/2016, hoàn tất thủ tục phản biện:19/12/2016)