TỔNG HỢP GRAPHENE ĐA LỚP TRÊN LÁ ĐỒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỤ HÓA HỌC TRONG PHA HƠI

SYNTHESIS OF MULTI-LAYER GRAPHENE ON COPPER FOILS BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

Trương Hữu Trì*[1], Lê Gia Trung[2], Phan Thanh Sơn[1], Nguyễn Đình Lâm*[1]

[1]Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; thtri@dut.udn.vn; ndlam@dut.udn.vn

[2]Học viên cao học K26 - Ngành Công nghệ Hóa học

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 chúng. Có nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để tổng hợp loại vật liệu này, trong đó phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi có ưu điểm lớn là tạo ra lớp graphene ít bị sai hỏng trong cấu trúc. Do vậy, ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi để tổng hợp graphene đa lớp trên lá đồng kim loại với nguồn carbon được sử dụng là dung dịch ethanol có nồng độ khác nhau. Sản phẩm tổng hợp được đánh giá chất lượng bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), quang phổ Raman. Kết quả thu được cho thấy nồng độ carbon trong môi trường phản ứng ảnh hưởng rất lớn không chỉ đến chất lượng sản phẩm mà cả số lớp graphene trong sản phẩm thu được.

Từ khóa - CVD; graphene; FLG; SEM; Raman

Abstract - Graphene material has attracted much attention from the scientific community for over the last decade thanks to its novel properties. Different methods have been used to synthesize this material. Particularly, the chemical vapour deposition (CVD) method has the great advantage of making the graphene layer has fewer structural defects. Thus, in this study, the authors use chemical vapor deposition (CVD) to synthesize multi- layer graphene on copper foils using ethanol solution at different concentrations as carbon source. The quality of the final products are characterised by several techniques including scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectrum. The results show that the carbon concentrations in the reaction medium affects not only the quality of the product but also the number of graphene layers in the product.

Key words - CVD; graphene; FLG; SEM; Raman

1. Giới thiệu chung

Graphene là một mặt phẳng đơn lớp của các nguyên tử carbon gắn với nhau thông qua liên kết cộng hóa trị sp^2 nhằm tạo thành một cấu trúc tinh thể hình lục giác đều bền vững với cấu trúc hai chiều [1]. Vật liệu graphene được chế tạo thành công và công bố đầu tiên bởi nhóm nghiên cứu của Andre Geim tại Trường Đại học Manchester - Vương Quốc Anh vào năm 2004 [1]. Khi xem xét về các đặc tính, vật liệu graphene có nhiều tính chất ưu việt như độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt tốt [1-3], năng lượng vùng cấm (bandgap) gần bằng zero [4], có độ bền cơ học cao và là vật liệu trong suốt [1-3]. Ngoài ra, graphene còn là loại vật liệu mỏng nhất trong tất cả các loại vật liệu mà chúng ta biết đến nay. Nhờ các tính chất nổi trội mà loại vật liệu này đã được nghiên cứu ứng dụng vào nhiều lĩnh vực khác nhau, đặc biệt cho ngành điện tử như điện tử nano [5] và điện tử sinh học [6]. 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 kiện điện tử với kích thước nanomet [7], chế tạo vật liệu siêu dẫn [8], 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 [9] hay được sử dụng như những hợp phần trong vật liệu composite nhằm gia tăng một số tính chất cơ lý [10].

Cho đến nay đã có rất nhiều phương pháp khác nhau nhằm chế tạo hay tổng hợp vật liệu graphene như: Phương pháp cắt vi cơ (micromechanical cleavage) [1], phương pháp bóc tách hóa học (chemical exfoliation) [11], phương pháp bóc tách bằng cách sử dụng sóng siêu âm tác động lên graphite được phân tán trong dung môi như N-methyl-pyrrolidone [7]. Những phương pháp vừa nêu có đặc điểm chung là sử dụng graphite làm vật liệu ban đầu để tạo ra sản phẩm, nên được gọi chung là quá trình từ trên xuống (top-down process). Cùng với quá trình này thì quá trình từ dưới lên (bottom-up process) hay còn gọi phương pháp epitaxy cũng được sử dụng phổ biến trong tổng hợp graphene. Bản chất của phương pháp epitaxy là tạo màng đơn tinh thể trên bề mặt chất nền được chọn.

Phương pháp epitaxy được một số tác giả sử dụng chế tạo graphene trên chất nền là silicon carbua (SiC), khi nhiệt đủ lớn, do silic kém bền nhiệt hơn carbon nên chúng sẽ thăng hoa trước, khi đó các nguyên tử carbon trên bề mặt vật liệu sẽ phân bố lại và liên 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 tạo thành một lớp carbon, đó chính là tấm graphene [12]. Phương pháp epitaxy cũng được sử dụng rộng rãi bởi nhiều nhóm nghiên cứu để tổng hợp graphene trên bề mặt của các kim loại chuyển tiếp như nicken, đồng bằng phương pháp kết tụ hóa học trong pha hơi (CVD) với nguồn carbon khác nhau [13-15]. Ở phương pháp CVD, khi dùng nhiệt để phân hủy nguồn carbon ở nhiệt độ cao sẽ tạo ra được các nguyên tử carbon. Các nguyên tử carbon này có thể thâm nhập vào sâu bên trong đế kim loại, sau đó khi làm lạnh với một tốc độ phù hợp thì các nguyên tử carbon sẽ khuếch tán trở lại bề mặt và liên kết với nhau để hình thành nên lớp graphene. Phương pháp này có ưu điểm lớn là tạo ra lớp graphene ít bị sai hỏng trong cấu trúc. Trong thực tế, mỗi một phương pháp tổng hợp 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 đơn lớp rất khó sản xuất và thao tác, do đó giá thành thường rất cao. Để khắc phục điều này, 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 hạn 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 tạo và thao tác chúng được dễ dàng hơn, do đó giá thành sẽ thấp hơn. Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp CVD để tổng hợp graphene đa lớp trên nền đồng với nguồn carbon là ethanol có nồng độ khác nhau. Sản phẩm thu được sẽ được đánh giá đặc trưng bằng một số phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đo quang phổ Raman nhằm đánh giá hình thái bên ngoài của sản phẩm và cấu trúc tinh thể của mạng lưới graphene.

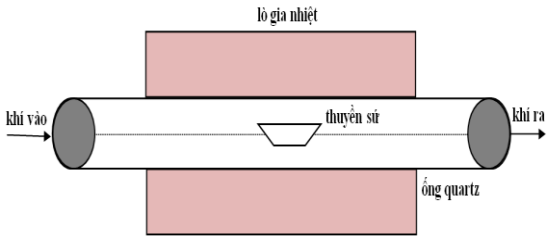
2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu ban đầu

Hóa chất và xúc tác: axit HCl nồng độ 36-38% (Xilong chemical Co., Ltd, China), Acetone với độ tinh khiết 99% thể tích (Đức Giang, Hà Nội, Việt Nam), Ethanol với độ tinh khiết 99,7% thể tích (Đức Giang, Hà Nội, Việt Nam), lá đồng có độ dày 25 µm với độ tinh khiết 99,98% (Sigma-Aldrich Co., USA).

2.2. Quá trình tổng hợp

Lá đồng được cắt với kích thước 10×10 mm^2 và rửa sạch bề mặt bằng acetone rồi sấy khô, đặt nằm ngang trên thuyền sứ ở giữa ống quartz có chiều dài 1200 mm, đường kính 45 mm đã được đặt trong lò gia nhiệt như trình bày trên Hình 1.



Hình 1. *Sơ đồ đơn giản thiết bị tổng hợp*

Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau: trước hết, toàn bộ hệ thống được đuổi không khí bằng dòng khí argonvới lưu lượng 200 ml/phút trong 60 phút để loại bỏ toàn bộ oxy trong hệ thống. Tiếp theo, hệ thống thiết bị phản ứng được gia nhiệt bằng điện thông qua bộ điều chỉnh với tốc độ gia nhiệt là 10^0C/phút đến nhiệt độ mong muốn (900^0C). Khi lò đạt đến nhiệt độ thì hỗn hợp khí H_2 và Ar được đưa qua lưu lượng kế để điều chỉnh lưu lượng với tỷ lệ thích hợp rồi dẫn vào thiết bị tổng hợp để thực hiện quá trình khử oxit đồng nhằm chuyển oxit về đồng kim loại làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp. Sau quá trình khử, dòng khí được cho sục qua bình đựng ethanol có nồng độ khác nhau nhằm lôi cuốn ethanol và hơi nước vào trong thiết bị tổng hợp. Bình chứa ethanol được sử dụng ở nghiên cứu này là bình hai cổ, một cổ có ống dẫn nhằm đảm bảo cho hỗn hợp khí được sục vào trong ethanol, cổ còn lại để dẫn hỗn hợp khí và hơi vào thiết bị tổng hợp. Sau thời gian tổng hợp (10 phút), ngừng cung cấp nguồn carbon và tiến hành giảm nhiệt độ của hệ thống. Để có thể kiểm soát được tốc độ quá trình làm lạnh, nhóm nghiên cứu đã tiến hành làm lạnh cả bên trong (sử dụng khí argon) và bên ngoài ống (dùng không khí nén thổi qua), khi nhiệt độ của hệ thống về đến nhiệt độ phòng ngừng làm lạnh và đưa sản phẩm ra ngoài.

2.3. Đánh giá đặc tính của sản phẩm

Sản phẩm thu được đã được phân tích bằng ảnh SEM trên thiết bị Jeol 6010LV nhằm xem xét hình thái bề mặt của sản phẩm. Quang phổ Raman được đo trên máy RENISHAW ở cường độ bức xạ 532nm nhằm đánh giá chất lượng của sản phẩm.

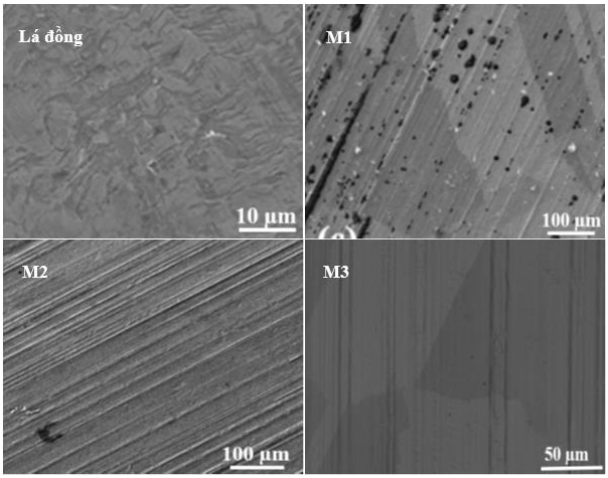
3. Kết quả và thảo luận

Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành tổng hợp 03 mẫu ở nhiệt độ 900^oC trong thời gian 10 phút với thành phần hỗn hợp khí, nồng độ ethanol trong bình chứa khác nhau, các mẫu được ký hiệu là M1, M2, M3 như trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. *Các thông số của quá trình tổng hợp*

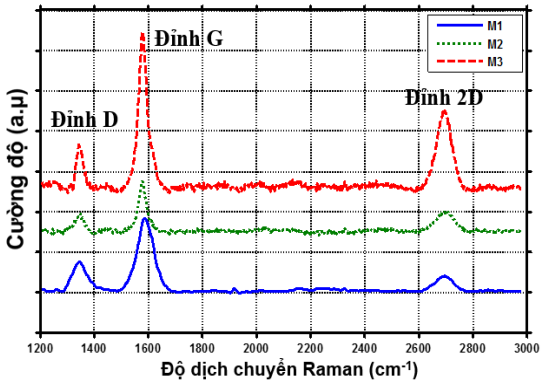
Điều kiện \ Ký hiệu mẫu	M1	M2	M3
Nồng độ ethanol (% thể tích)	1	0,75	0,65
H_2 (ml/phút)	20	20	20
Ar (ml/phút)	200	200	200

Để đánh giá tính chất của sản phẩm thu được, trước hết nhóm tác giả đã tiến hành chụp ảnh SEM của các mẫu, kết quả được trình bày trên Hình 2. Quan sát ảnh SEM thu được cho thấy, khi nồng độ của ethanol được sử dụng giảm từ 1 đến 0,65% thể tích thì bề mặt của sản phẩm thu được nhẵm hơn và giảm dần các hạt carbon nằm lại trên bề mặt.



Hình 2. *Ảnh SEM của lá đồng và các mẫu M1, M2, M3*

Để có thể khẳng định sản phẩm thu được chính là graphene đa lớp, nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân tích các mẫu bằng quang phổ Raman, kết quả được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. *Quang phổ Raman của sản phẩm*

Quang phổ Raman là phương pháp phân tích được sử dụng rất phổ biến trong đánh giá chất lượng và đặc trưng của graphene hay graphene đa lớp (FLG) [13-18]. Theo các kết quả công bố cho thấy, trong độ dịch chuyển Raman từ 1200 đến 3000cm^{-1} sẽ có 03 pic đặc trưng đối với vật liệu graphene, đỉnh D (ở số sóng 1350cm^{-1}), đỉnh G (ở số sóng 1585cm^{-1}), đỉnh 2D (ở số sóng 2793cm^{-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 số lớp của graphene [15,16]. Từ kết quả nghiên cứu này, các nhà khoa học đã sử dụng tỷ lệ cường độ I_D/I_G (với I_D và I_G là cường độ pic tại đỉnh D và đỉnh G của vật liệu) để đánh giá chất lượng hay mức độ khuyết tật trong mạng lưới cấu trúc của graphene, khi tỷ lệ này càng nhỏ thì graphene mức độ khuyết tật càng nhỏ và độ tinh sạch của sản phẩm càng cao. Giá trị tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G (với I_{2D} và I_G là cường độ pic tại đỉnh 2D và đỉnh G của vật liệu) đánh giá graphene đơn lớp hay đa lớp, khi giá trị này càng cao thì số lớp graphene trong sản phẩm càng nhỏ và ngược lại.

Kết quả tính toán tỷ lệ cường độ I_D/I_G của các mẫu tổng hợp ở nghiên cứu này và kết quả của các nhóm nghiên cứu khác được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. *Tỷ lệ cường độ I_D/I_G của một số kết quả khác nhau*

Tính chất / Mẫu, Tác giả	Chất nền mang graphene hoặc FLG	Tỷ số I_D/I_G	Tài liệu tham khảo
M1	Cu	0,39	Kết quả thu được ở nghiên cứu này
M2	Cu	0,33	
M3	Cu	0,29	
Alexandra và cộng sự	Thủy tinh	0,35-0,61	[18]
Dong và cộng sự	Cu	0,26	[16]
Li và cộng sự	Cu	0,23; 0,26	[15]

Từ kết quả ở Bảng 2 cho thấy khi giảm nồng độ của ethanol trong bình chứa hay nồng độ carbon trong môi trường phản ứng thì giá trị của I_D/I_G cũng giảm đi tương ứng từ 0,39 đến 0,29. Với kết quả này cho phép khẳng định lại kết quả về độ sạch thu được ở hình ảnh SEM. So sánh giá trị I_D/I_G thu được ở nghiên cứu này với các kết quả từ các công bố khác cho thấy giá trị thu được ở nghiên cứu này rất gần với các kết quả công bố khác nên có thể khẳng định mẫu thu được có độ sạch tốt và mức độ sai hỏng trong cấu trúc mạng lưới tinh thể nhỏ hay sản phẩm có chất lượng cao.

Bảng 3. *Tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của một số kết quả khác nhau*

Tính chất / Mẫu, Tác giả	Tỷ số I_{2D}/I_G						Tài liệu tham khảo
	Chất nền của graphene hoặc FLG	1 lớp	2 lớp	3 lớp	4 lớp	Nhiều lớp (multilayer)	
M1	Cu					0,24	Kết quả thu được ở nghiên cứu này
M2	Cu					0,39	
M3	Cu					0,49	
Li và cộng sự	Cu	2,07	1,3	0,22			[15]
Dong và cộng sự	Cu	2,2	1,17			0,41	[16]
Alexandra và cộng sự	Thủy tinh			0,28			[18]
Nan và cộng sự	-					0,53; 0,64	[19]

Tiếp tục tính toán tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của các mẫu tổng hợp ở nghiên cứu này và của các nhóm nghiên cứu khác, kết quả được trình bày trong Bảng 3**.** Từ kết quả được công bố của các nhóm nghiên cứu khác nhau cho thấy, graphene đơn lớp luôn có tỷ số I_{2D}/I_G cao nhất, giá trị này giảm rất nhanh khi số lớp tăng lên. So sánh các giá trị của tỷ số I_{2D}/I_G thu được ở nghiên cứu này với các kết quả của các nhóm nghiên cứu khác, cho phép khẳng định sản phẩm được tổng hợp ở nghiên cứu này là graphene đa lớp. Đối với các mẫu được tổng hợp ở nghiên cứu này thì khi nồng độ ethanol trong bình chứa hay nồng độ carbon trong môi trường phản ứng giảm thì tỷ số I_{2D}/I_G tăng lên, do đó có thể khẳng định số lớp graphene trong sản phẩm sẽ giảm xuống.

4. Kết luận

Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã bước đầu đã xây dựng thành công quy trình tổng hợp graphene cho phép thu được sản phẩm graphene đa lớp, với chất lượng cao. Kết quả thu được cũng cho thấy nồng độ carbon trong môi trường phản ứng ảnh hưởng rất lớn đến không chỉ chất lượng sản phẩm mà cả số lớp graphene trong sản phẩm. Tuy nhiên, để có thể xác định được cụ thể về số lớp trong sản phẩm thì cần có sử dụng những phân tích khác như kính hiển vị điện tử truyền qua (TEM) hay kính hiển vi lực nguyên tử (AFM). Ngoài ra, kết quả này đã mở ra cho nhóm nghiên cứu những bước tiếp theo về khả năng nghiên cứu khảo sát điều kiện tiến hành thí nghiệm để có thể khống chế được số lớp graphene trong mỗi sản phẩm tổng hợp.

TAI LIỆU THAM KHẢO

[1] 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), p.902-907.

[4] Q.Shao, G.Liu, D.Teweldebrhan, A.A.Balandin, "High-temperature quenching of electrical resistance in graphene Interconnects", *Appl. Phys. Lett*, 92(20), 2008, p.202108.

[5] Kristóf Tahy, et al., *Graphene Transistors*, University of Notre Dame, USA, 2011.

[6] Guo Shirui, *Graphene-based Material Systems for Nanoelectronicsand Energy Storage Devices*, University of

California, USA, 2013.

[7] 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.

[8] Stoller MD, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff RS, "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett*, Vol. 8(10) (2008), p.3498-3502

[9] 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.

[10] 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.

[11] 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.

[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 graphene-based 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] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils". Science, Vol.324 (2009), p.1312-1314.

[15] 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.

[16] 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.

[17] Alexandra S. Pavlova, Ekaterina A. Obraztsova, Alexey V.Belkin, Christelle Monat, Pedro Rojo-Romeo, Elena D. Obraztsova. "Liquid-phase exfoliation of flaky graphite". Journal of Nanophotonics Vol. 10 (1) (2006), p.012525-1 - 012525-10.

[18] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, Shi Z J, Gu Z N, Xu S K. (2010a). Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. Carbon, Vol.48, 1, p.255-259.

(BBT nhận bài: 10/7/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 24/7/2017)