

DOI:10.22144/ctujos.2023.189

CHẾ TẠO GRAPHENE TỪ THANH GRAPHITE SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP BÓC TÁCH ĐIỆN HÓA DỰA VÀO KỸ THUẬT THẾ BẬC THANG

Phan Nguyễn Đức Dược¹, Trần Văn Hậu², Bùi Thúc Minh¹, Phan Nhật Nguyên¹, Nguyễn Thị Hương¹ và Phan Văn Cường^{1*}

¹Trường Đại học Nha Trang

²Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): cuongpv@ntu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 17/04/2023

Sửa bài (Revised): 10/05/2023

Duyệt đăng (Accepted): 24/05/2023

Title: Synthesis of graphene from graphite rods using an electrochemical exfoliated approach based on the staircase potential technique

Author(s): Phan Nguyen Duc Duoc¹, Tran Van Hau², Bui Thuc Minh¹, Phan Nhat Nguyen¹, Nguyen Thi Huong¹ and Phan Van Cuong^{1*}

Affiliation(s): ¹Nha Trang University, ²Vietnam Academy of Science and Technology

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu graphene (GR) được chế tạo từ thanh graphite sử dụng phương pháp bóc tách điện hóa với các loại điện áp khác nhau đặt vào hai đầu điện cực, bao gồm 6 V, 8 V, 10 V và thế bậc thang 0-10 V trong dung dịch ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄. Thế Zeta thu được của mẫu GR-010 với điện thế thay đổi trong khoảng 0-10 V có giá trị -47,7 mV cho thấy hiệu quả phân tán trong môi trường nước, hiệu quả này do khả năng liên kết tốt với các ion âm ở bề mặt và biên của GR. Kết quả đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) cũng chỉ ra bề dày trung bình của các tấm GR-010 thu được vào cỡ 1,8 nm tương ứng 3-5 lớp GR, nhỏ hơn so với các mẫu GR-6, GR-8 và GR-10. Kết quả phân tích Raman cũng cho thấy mức độ sai hỏng của GR-010 thấp với tỷ số I_D/I_G = 0,36.

Từ khóa: Bóc tách, điện hóa, graphene, thế bậc thang

ABSTRACT

In this work, graphene (GR) materials were fabricated from natural graphite rods via an electrochemical exfoliated approach with different voltages applied to electrodes, such as constant voltages 6 V, 8 V, 10 V, and staircase potential 0-10 V in ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄ solution. The zeta potential of GR-010 with staircase potential 0-10 V is -47.7 mV, showing the effective dispersion of GR in water due to excellent linked ability with negative ions at the surface and boundary of GR. The scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images show that the average thickness of GR-010 is 1.8 nm, corresponding to 3-5 single layers, less than GR-6, GR-8, and GR-10. Raman's image of GR shows that the defect level of GR-010 is lower than GR-6, GR-8, and GR-10, with ratio I_D/I_G = 0.36.

Keywords: Electrochemistry, exfoliation, graphene, staircase potential

1. GIỚI THIỆU

Graphene (GR) là một mặt phẳng mạng hai chiều đơn lớp (hoặc đa lớp) của các nguyên tử carbon, được sắp xếp theo cấu trúc lục giác với các liên kết lai hóa sp^2 . Các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đều cho thấy GR có nhiều tính chất nổi bật như độ dẫn điện, dẫn nhiệt cao, độ bền cơ học cao và độ linh động điện tử lớn (Phan et al., 2017; Phan & Tran, 2017; Cao et al., 2022; Zhang et al., 2022). Với các tính chất đặc biệt, GR được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như chống ăn mòn (Tran et al., 2021), vật liệu composite (Yu et al., 2022), siêu tụ, pin (Nguyen et al., 2020), cảm biến (Phan et al., 2020; Cao et al., 2023) và xử lý môi trường (Nirmala et al., 2022). Việc chế tạo GR thường gặp phải thách thức lớn giữa hai vấn đề quan trọng là hiệu suất thu được và chất lượng của vật liệu GR. Phương pháp lắng đọng pha hơi nhiệt hóa học có thể chế tạo được màng GR đơn lớp, diện tích lớn nhưng lại yêu cầu các điều kiện tương đối phức tạp như môi trường nhiệt độ cao, bù đắp phản ứng trợ, cũng như giá thành cao của hệ thiết bị thí nghiệm. Phương pháp bóc tách cơ học thường có chất lượng cao nhưng hiệu suất thu được rất thấp (Liu et al., 2019). Trong khi đó, phương pháp bóc tách hóa học chế tạo graphene oxide (GO) thường có hiệu suất cao, có thể thương mại hóa, nhưng các nhóm chức chứa oxy ở bề mặt lớn với tỷ số C/O thấp dẫn đến tính chất của GO giảm đi đáng kể so với GR, điều này ảnh hưởng lớn đến khả năng ứng dụng của sản phẩm thu được (Kovtun et al., 2019).

Trong những năm gần đây, phương pháp điện hóa ra đời được xem là một trong các kỹ thuật chế tạo GR nhanh, đơn giản, hiệu quả, thân thiện môi trường, đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm (Fang et al., 2019). Dưới tác dụng của điện trường trong dung dịch điện ly, các ion dương (Li^+) di chuyển và chèn vào giữa các lớp mạng của graphite ở điện cực âm và tách các lớp này ra để tạo thành GR (bóc tách cathode) hoặc trong trường hợp ngược lại, các ion âm (SO_4^{2-}) có thể bị hút về điện cực dương để bóc tách graphite thành GR (bóc tách anode). Điện cực graphite sử dụng trong phương pháp bóc tách điện hóa thường là graphite tự nhiên dạng lá (foil), thanh (rod) hoặc các tấm nhỏ (sheet) và graphite nhiệt phân định hướng cao. Nhóm nghiên cứu của Sevilla et al. (2016) chỉ ra rằng các thanh graphite hoặc tấm graphite thường có tốc độ bóc tách thấp hơn so với các lá graphite, tuy nhiên các thanh graphite tạo ra vật liệu GR có bề dày khoảng hai lớp và tỷ số C/O cao (11,7), kích thước tấm GR vào khoảng 1 μm . Nghiên cứu của Achee et al. (2018a) cũng cho thấy có thể sử dụng thanh

graphite để chế tạo GR bằng phương pháp điện hóa, tuy nhiên nhược điểm là hiệu suất chế tạo không cao khi sử dụng điện áp không đổi.

Chất lượng và hiệu suất chế tạo GR còn phụ thuộc vào điện áp đặt vào điện cực graphite, bao gồm bóc tách anode hoặc bóc tách cathode. Các nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng điện áp xoay chiều hoặc một chiều trong phương pháp điện hóa chế tạo GR. Yang et al. (2017) chỉ ra rằng có thể sử dụng nguồn xoay chiều với môi trường dẫn điện là $[TBA.HSO_4]$ để thu được GR đạt cả hai tiêu chí về chất lượng lẫn hiệu suất, kết quả thu được cho thấy GR (1-3 lớp) đạt trên 75%. Kumar et al., (2015) cũng sử dụng điện áp không đổi với các giá trị khác nhau từ 2 đến 10 V để đánh giá chất lượng và hiệu suất GR trong chế tạo điện hóa. Kết quả cho thấy khi điện áp càng lớn thì hiệu suất thu được càng cao, tuy nhiên chất lượng GR giảm đi do mật độ sai hỏng tăng lên và hàm lượng oxy trong GR lớn. Eredia et al. (2017) cũng chỉ ra rằng thời gian bóc tách điện hóa càng lớn sẽ làm cho tỷ lệ C/O càng nhỏ, điều này cũng ảnh hưởng lớn đến chất lượng của GR. Một số nhóm nghiên cứu sử dụng phương pháp quét thể tuyến tính từ 0,2 V đến 1,6 V hoặc quét thể tuần hoàn từ 0 đến 3 V cũng thu được vật liệu GR có mức độ sai hỏng thấp với tỷ số C/O cao (Zeng et al., 2011; Gurzēda et al., 2017).

Các nghiên cứu cho thấy điện áp thích hợp trong chế tạo điện hóa thông thường từ 2 đến 10 V, việc sử dụng điện áp lớn sẽ thu được hiệu suất cao nhưng chất lượng thấp và kết quả ngược lại với điện áp nhỏ, mặt khác việc giữ một điện áp trong thời gian dài có thể gây ra nhiều sai hỏng cho vật liệu. Trong nghiên cứu này, một kỹ thuật điện hóa mới được đề xuất là sử dụng thể bậc thang từ 0 đến 10 V, điện áp được tăng dần với bước thể 0,1 V trong khoảng 0-2 V và bước thể 0,5 V trong khoảng 2-10 V. Hình thái học, đặc trưng và cấu trúc vi mô của GR đã được khảo sát bằng các phép đo thể Zeta, SEM, AFM và Raman.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Các điện cực anode và cathode là thanh graphite hình trụ tròn được mua từ Alfa Aesar (Carbon, 99,9%) có chiều dài 10 cm và đường kính 10 mm. Bộ nguồn để thay đổi điện áp đặt vào hai đầu điện cực là nguồn điều khiển lập trình (IT6832A, ITECH, Đài Loan). Dung dịch điện ly $(NH_4)_2SO_4$ được mua từ Sigma Aldrich. Màng lọc hỗn hợp ester cellulose (MCE-Mixed Cellulose Ester, Advantec) có kích thước lỗ 0,45 μm và đường kính 47 mm.

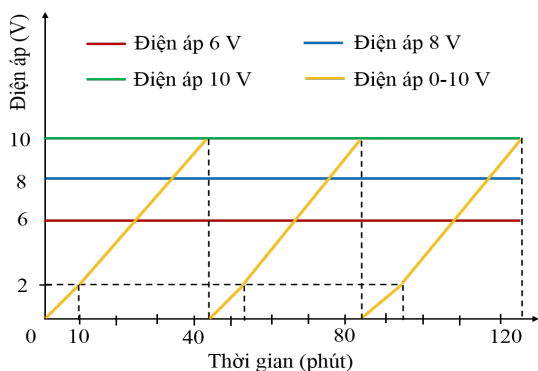
2.2. Phương pháp chế tạo

Hệ điện hóa được thiết kế gồm một điện cực thanh graphite đóng vai trò anode và một điện cực thanh graphite khác đóng vai trò cathode (Hình 1). Các điện cực được kết nối với giá đỡ và cách nhau một khoảng không đổi 3 cm. Các điện cực được nhúng chìm khoảng 4 cm trong 200 mL dung dịch ammonium sulfate (NH₄)₂SO₄ 0,5 M.



Hình 1. Hệ bóc tách điện hóa

Khả năng bóc tách điện hóa của điện cực anode phụ thuộc vào điện áp đặt vào hai đầu điện cực. Các trường hợp được khảo sát gồm điện áp không đổi 6 V, 8 V, 10 V và kỹ thuật thế bậc thang 2 giai đoạn. Giai đoạn 1 có điện áp từ 0 đến 2 V với mỗi bước thế 0,1 V, thời gian mỗi xung là 30 giây, đây là quá trình điện hóa được thực hiện để làm giảm nở các lớp của điện cực graphite trước khi tiến hành bóc tách. Trong giai đoạn 2, điện cực được áp một điện áp từ 2 đến 10 V với bước thế 0,5 V, thời gian mỗi xung là 2 phút. Quy trình được lặp lại trong 3 chu kỳ với tổng thời gian khoảng 135 phút. Sơ đồ điện áp được mô tả như trong Hình 2.



Hình 2. Các dạng điện áp đặt vào điện cực thanh graphite

Sau quá trình bóc tách điện hóa, dung dịch (NH₄)₂SO₄ chứa GR được lọc chân không bằng tấm lọc MCE có đường kính 47 mm với kích thước lỗ 0,45 μm và làm sạch nhiều lần bằng nước cất. Vật

liệu GR sau khi lọc được phân tán vào nước và rung siêu âm trong thời gian 3 giờ. Sau đó dung dịch GR được ly tâm với tốc độ quay 5000 vòng/phút trong thời gian 10 phút để loại bỏ phần chất rắn lắng đọng. Sau quá trình ly tâm, dung dịch GR trong nước được rung siêu âm trong thời gian 2 giờ. Các dung dịch GR thu được sau ly tâm với các điện áp 6 V, 8 V, 10 V, 0-10 V được ký hiệu lần lượt là GR-6, GR-8, GR-10 và GR-010.

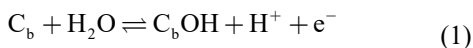
2.3. Phương pháp phân tích

Hình thái và cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng ảnh SEM với thiết bị đo là máy FE-SEM S4800 (Hitachi, Nhật Bản). Bề dày của mẫu vật liệu được xác định thông qua ảnh AFM được đo bằng kính hiển vi đầu dò lực nguyên tử (5500 SPM, Agilent, Mỹ). Thế Zeta để xác định mức độ phân tán của mẫu vật liệu trong chất lỏng ở dạng huyền phù thông qua thiết bị phân tích cỡ hạt và thế Zeta Horiba SZ-100 (HORIBA, Nhật Bản). Cấu trúc và độ sai hỏng của mẫu vật liệu được xác định bằng phép đo quang phổ Raman có bước sóng 532 nm được đo bởi thiết bị phân tích LabRAM (HORIBA, Nhật Bản).

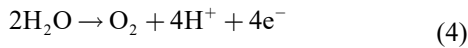
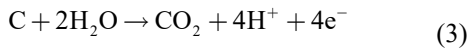
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của điện áp lên quá trình bóc tách GR

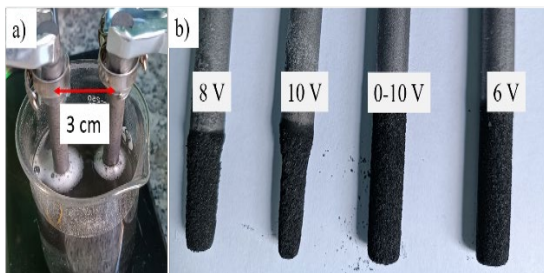
Hình ảnh các điện cực trước, trong và sau khi bóc tách được mô tả trong Hình 3. Hình 3a cho biết các điện cực graphite được kết nối với điện thế dương và âm của nguồn điện trong môi trường (NH₄)₂SO₄ và cách nhau 3 cm, cấu trúc của graphite chính là sự xếp lớp của các tấm GR thông qua liên kết π-π* với khoảng cách giữa hai lớp vào cỡ 0,35 nm. Dưới tác dụng của điện thế dương, ion âm trong dung dịch điện ly là SO₄²⁻ với đường kính khoảng 0,46 nm được phân ly và di chuyển về anode, do sự giãn nở của điện cực trong dung dịch điện ly cùng với kích thước phù hợp của SO₄²⁻, các ion này dễ dàng chèn vào các lớp GR để diễn ra quá trình bóc tách điện hóa (Pingale et al., 2021). Trong quá trình này, dưới tác dụng của dòng điện trong dung dịch điện ly, các electron đi ra từ anode và xảy ra quá trình carboxyl hóa, carbonyl hóa và oxy hóa nước. Quá trình oxy hóa diễn ra tại bề mặt thanh graphite và bên trong khối thanh graphite tạo ra các nhóm chức hydroxyl (-OH) và carboxy (-COOH) theo các phản ứng sau đây (Parvez et al., 2014):



Quá trình oxy hóa cũng đi kèm với hiện tượng sủi bọt khí tại điện cực như trong Hình 3a, sự xuất hiện bọt khí là do sự hình thành khí O₂ và CO₂ tại các điện cực theo các phương trình phản ứng sau đây:



Hình 3b mô tả ảnh của các điện cực anode graphite sau khi bóc tách với từng điện áp khác nhau trong cùng khoảng thời gian 2 giờ.



Hình 3. Ảnh điện cực trước và sau bóc tách điện hóa với các điện áp khác nhau

Kết quả đánh giá phần trăm khối lượng bóc tách graphite cho thấy với điện áp đặt vào hai điện cực càng lớn thì khối lượng bóc tách càng lớn và đạt giá trị lớn nhất là 75% tương ứng với điện áp 10 V, trong khi khối lượng bóc tách graphite chỉ đạt 19%, 64% và 36% lần lượt với 6 V, 8 V và 0-10 V. Đối với thể bậc thang, khối lượng bóc tách có giá trị lớn hơn so với 6 V nhưng nhỏ hơn so với 8 V và 10 V, do trong giai đoạn 2 của thể bậc thang, mỗi điện áp chỉ giữ trong thời gian ngắn nên khối lượng bóc tách ít hơn. Để đánh giá hiệu suất thu được GR từ graphite, mẫu dung dịch sau khi bóc tách điện hóa được lọc, rửa, rung siêu âm trong 3 giờ và ly tâm với tốc độ 5000 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Tỷ số khối lượng GR thu được sau quá trình ly tâm so với khối lượng graphite đã bị bóc tách được xác định là hiệu suất thu được GR (Bảng 1).

Bảng 1. Mức độ ăn mòn của điện cực và hiệu suất thu được GR với các điện áp khác nhau

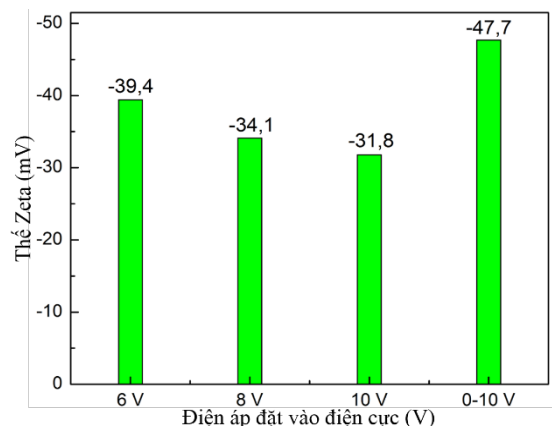
Điện áp	6 V	8 V	10 V	0-10 V
Bóc tách (%)	19	64	75	36
Hiệu suất (%)	70	61	55	81

Kết quả cho thấy mặc dù GR-10 có khối lượng bóc tách lớn nhưng hiệu suất thu được thấp (55%), nguyên nhân là do điện áp lớn đặt vào dung dịch điện ly, mức độ tạo ra các hạt graphite lớn. Điều này cũng lý giải kết quả trong Bảng 1 khi giảm điện áp thì hiệu suất thu được GR tăng lên lần lượt là 61%

và 70% tương ứng với các mẫu GR-8 và GR-6. Đối với mẫu GR-010, mặc dù khối lượng bóc tách thấp hơn so với GR-8 và GR-10 nhưng hiệu suất thu được GR cao hơn đáng kể và đạt 81%, điều này được giải thích là do điện áp tăng dần và được giữ trong khoảng thời gian ngắn nên đã giảm đi phần lớn các hạt graphite.

3.2. Ảnh hưởng của điện áp lên khả năng phân tán GR

Thế Zeta của GR trong nước với các điện áp khác nhau được xác định như trong Hình 4. Thế Zeta là một tham số quan trọng dùng để xác định khả năng phân tán, độ bền vững của dung dịch huyền phù, cho biết dấu và độ lớn của điện tích bề mặt hiệu dụng của các tấm GR. Các mẫu có thế Zeta âm hơn -30 mV hoặc dương hơn +30 mV được xem là có khả năng phân tán tốt, bền vững trong môi trường do lực đẩy tĩnh điện giữa các tấm GR, với các mẫu huyền phù có thế Zeta âm hơn -45 mV hoặc dương hơn +45 mV được xem là có khả năng phân tán rất tốt và độ ổn định lâu dài (Konkena & Vasudevan, 2012). Các mẫu GR thu được trong nghiên cứu này đều cho thấy khả năng phân tán tốt và bền vững trong nước, sự bền vững này là do các điện tích âm trên bề mặt và biên của các tấm GR, kết quả này là do sự ion hóa các nhóm chức khác nhau có mặt trên GR như C-OH, C-O-C, C=O. Điều này cho thấy, thế Zeta càng lớn cho biết các điện tích âm có mặt trên mặt các tấm GR càng lớn cũng đồng nghĩa với khả năng phân tán càng tốt.



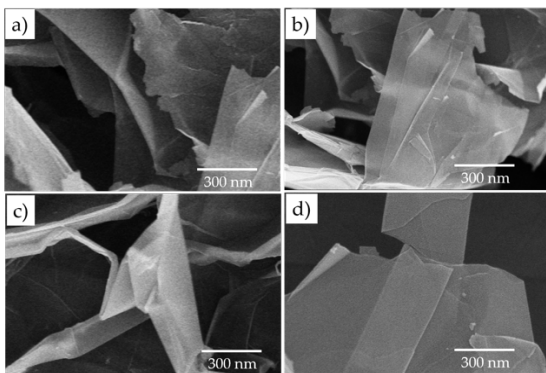
Hình 4. Thế Zeta của các mẫu GR thu được với các điện áp khác nhau

Thế Zeta của mẫu GR-6 là -39,4 mV, âm hơn so với GR-8 (-34,1 mV) và GR-10 (-31,8 mV) cho biết GR-6 có khả năng phân tán tốt và bền vững hơn, điều này có thể được giải thích do điện áp đặt vào đủ nhỏ, dẫn đến một dòng điện nhỏ hơn được tạo ra nên quá trình bóc tách tạo ra từng tấm GR mỏng,

nhỏ so với trường hợp đặt vào một điện áp lớn, do đó kết quả đo thế Zeta của GR-8 cũng thấp hơn thế Zeta của GR-10. Khi sử dụng phương pháp xung điện hóa 0-10 V, thế Zeta của mẫu GR-010 đạt được là -47,7 mV, kết quả này cho thấy khả năng phân tán vượt trội và bền vững cao hơn so với các mẫu GR-6, GR-8, GR-10. Nguyên nhân này có thể được lý giải thông qua hai giai đoạn với hai mục đích khác nhau. Giai đoạn từ 0-2 V được sử dụng với điện áp kích thích nhỏ, điện áp này không đủ để xảy ra quá trình bóc tách điện hóa cũng như ôxy hóa trong dung dịch điện ly, tuy nhiên đây là giai đoạn mà các ion SO_4^{2-} có thời gian chèn vào giữa các lớp của các tấm graphite. Sau giai đoạn này, một thế bậc thang được đưa vào nhằm tăng dần mức độ ôxy hóa. Đây là điểm khác biệt so với các nhóm nghiên cứu khác là sử dụng điện áp không đổi hoặc dòng điện không đổi có giá trị lớn.

3.3. Hình thái bề mặt và bề dày vật liệu GR

Hình thái bề mặt vật liệu GR-6, GR-8, GR-10 và GR-010 được đánh giá thông qua ảnh SEM như trong Hình 5. Với điện áp 10 V trong Hình 5a, mẫu GR-10 cho thấy số lớp được bóc tách tương đối lớn, các lớp chồng lên nhau nên việc xác định số lớp GR không rõ ràng. Hình 5b tương ứng với điện áp 8 V, số lớp GR tương đối lớn, kết quả này phù hợp với phân tích thế Zeta về mức độ phân tán, khi điện áp càng lớn thì mức độ phân tán càng kém. Khi điện áp lớn, các ion SO_4^{2-} có tốc độ di chuyển nhanh, chèn vào các lớp của graphite và tạo ra các tấm GR có bề dày lớn.



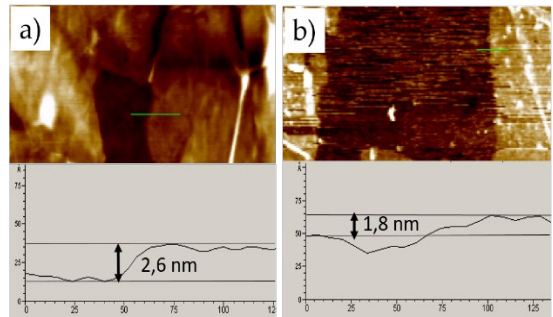
Hình 5. Ảnh SEM của GR tương ứng với điện áp bóc tách

Ghi chú: a) 10 V, b) 8 V, c) 6 V và d) 0-10 V

Với điện áp 6 V, số lớp GR được quan sát trong Hình 5c cho thấy ít hơn, điều này có thể do số lượng ion chèn vào thấp hơn so với các mẫu GR-8 và GR-10 nên số lớp giảm đi. Với mẫu GR-010, có thể quan sát thấy số lớp của GR rất ít, điều này có thể được

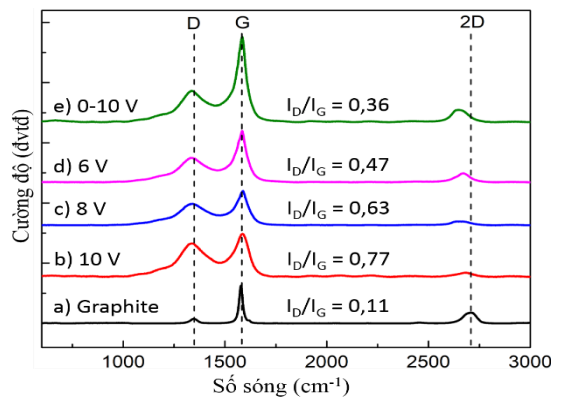
giải thích là điện áp tăng dần với thời gian ngắn (120 giây) đã có tác động đáng kể đến số lớp bóc tách, do đó có thể thu được với GR có số lớp ít hơn.

Ảnh AFM của các mẫu GR-6 và GR-010 đã được đo để xác định bề dày của các tấm GR như trong Hình 6. Kết quả cho thấy các tấm GR-6 có bề dày trung bình khoảng 2,6 nm tương ứng với khoảng 6-8 lớp GR, trong khi các tấm GR-010 có bề dày khoảng 1,8 nm tương ứng với 3-5 lớp. Số lớp GR-010 ít hơn có thể được giải thích là do điện áp đặt vào từ giá trị nhỏ đến lớn, tăng dần với tốc độ 500 mV/s điều này làm cho quá trình tách bóc diễn ra chậm, do đó các tấm GR có kích thước nhỏ hơn và ít lớp hơn. Các quan sát ảnh SEM cho thấy các tấm GR-8 và GR-10 dày hơn với diện tích lớn nên không được khảo sát ở đây.



Hình 6. Ảnh AFM của GR tương ứng với điện áp bóc tách 6 V và 0-10 V

3.4. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu GR



Hình 7. Quang phổ Raman của GR tương ứng với các điện áp

Ghi chú: a) graphite, b) 10 V, c) 8 V, d) 6 V, e) 0-10 V

Ảnh quang phổ Raman trong khoảng số sóng 600-3000 cm^{-1} của các mẫu graphite, GR-6, GR-8, GR-10 và GR-010 được chỉ ra trong Hình 7. Kết quả cho thấy graphite và GR thu được đều có ba đỉnh đặc trưng là D ($1335-1345\ cm^{-1}$) và G ($1578-1589$

cm⁻¹) và 2D (2646-2703 cm⁻¹) của cấu trúc mạng graphite (Ferrari et al., 2006). Đỉnh D cho thấy sự có mặt của carbon vô định hình và sự mất trật tự của cấu trúc lục giác của mạng graphite, đỉnh G ứng với cấu trúc trật tự trong mạng graphite với cấu trúc lai hóa sp², cho biết sự dao động phonon năng lượng cao E_{2g} tại tâm vùng Brillouin và tỷ số I_D/I_G cho biết mức độ sai hỏng mạng (Ferrari et al., 2006; Ferrari & Basko, 2013). Đỉnh 2D mô tả mode dao động của hai phonon bậc hai và phụ thuộc mạnh vào tần số của năng lượng laser kích thích. Hình 7a chỉ ra cấu trúc của vật liệu graphite với các đỉnh đặc trưng D, G và 2D với tỷ số I_D/I_G = 0,11. Với điện áp 10 V, kết quả phân tích cấu trúc vật liệu GR-10 cho thấy có nhiều sai hỏng với tỷ lệ I_D/I_G = 0,77 (Hình 7b). Với điện áp lớn, dòng các ion di chuyển với tốc độ lớn nên số lớp bóc tách ra nhiều, đồng thời các sai hỏng tạo ra lớn. Khi đặt điện áp 8 V, mức độ sai hỏng của vật liệu giảm với tỷ số I_D/I_G = 0,63 cho thấy sự ảnh hưởng của điện áp lên chất lượng GR. Khi giảm điện áp đến 6 V, mức độ sai hỏng của vật liệu đã giảm đi đáng kể với tỷ số I_D/I_G = 0,47.

Bằng cách đặt vào một thế bậc thang từ 0 đến 10 V, kết quả sai hỏng đã giảm đi đáng kể với tỷ số I_D/I_G = 0,36. Như vậy, với điện áp cao được giữ trong thời gian dài sẽ dễ gây ra các sai hỏng trong cấu trúc vật liệu, việc chia nhỏ điện áp trong khoảng thời gian ngắn sẽ giúp giảm sai hỏng và giảm bề dày của GR, nghiên cứu này phù hợp với các đánh giá của Kumar et al. (2015). Ngoài ra, vị trí các đỉnh D, G và 2D của các mẫu Graphite, GR-6, GR-8, GR-10 và GR-010 cũng được đánh giá như trong Bảng 2.

Bảng 3. Mức độ sai hỏng cấu trúc và hiệu suất thu được GR so với các nghiên cứu gần đây

Vật liệu	Nguồn điện	I _D /I _G	Hiệu suất	Nghiên cứu gần đây
Thanh graphite	+10 V, DC	1,76	30%	(Sevilla et al., 2016)
Bột graphite	+10 V, DC	1,20	65%	(Achee et al., 2018b)
Lá graphite	+10 V, AC	0,10	NO	(Li et al., 2018)
Lá graphite	+30 V, DC	0,80	NO	(Zhou et al., 2019)
Thanh graphite	+10 V, DC	NO	85%	(Miao et al., 2016)
Thanh Graphite	+12 V, DC	1,00	NO	(Marković et al., 2016)
Lá graphite	+10 V, DC	0,15	60%	(Sharif et al., 2020)
Thanh Graphite	0-10 V, DC	0,36	81%	Nghiên cứu này

Ghi chú: DC: nguồn điện một chiều, AC: nguồn điện xoay chiều, NO: không có thông tin.

4. KẾT LUẬN

Với kỹ thuật thế bậc thang hai giai đoạn 0-2 V và 2-10 V trong phương pháp bóc tách điện hóa sử dụng dung dịch (NH₄)₂SO₄, vật liệu GR đa lớp đã được chế tạo thành công với chiều dày trung bình 1,8 nm (khoảng 3-5 lớp). Kết quả đo thế Zeta cho thấy vật liệu GR thu được có khả năng phân tán tốt và bền vững trong môi trường nước với giá trị là -

Các quan sát về việc tăng bề rộng của các đỉnh D và 2D cũng như sự dịch đỉnh về phía tần số thấp và cường độ đỉnh tăng mạnh là một trong các dấu hiệu cho thấy có sự thay đổi về cấu trúc vật liệu, mức độ sai hỏng và sự hình thành cấu trúc GR trong các mẫu thu được. Khi điện áp đặt vào hai đầu điện cực tăng lên, phổ đỉnh D và 2D càng được mở rộng và dịch về tần số thấp so với vật liệu graphite. Bên cạnh đó, mẫu GR-010 có sự mở rộng về phổ đỉnh và dịch đỉnh mạnh nhất về tần số thấp một khoảng 10 cm⁻¹ đối với đỉnh D và 57 cm⁻¹ đối với đỉnh 2D cho thấy vật liệu GR thu được có chất lượng cao hơn, phù hợp với tỷ số I_D/I_G đã được phân tích ở trên (Zeng et al., 2011; Pingale et al., 2021).

Bảng 2. Vị trí đỉnh D, G, 2D của các loại vật liệu

Vật liệu	D (cm ⁻¹)	G (cm ⁻¹)	2D (cm ⁻¹)
Graphite	1345	1578	2703
GR-6	1337	1586	2680
GR-8	1339	1589	2657
GR-10	1339	1584	2671
GR-010	1335	1586	2646

Các nghiên cứu gần đây về chế tạo GR bằng phương pháp điện hóa được chỉ ra trong Bảng 3. Với cùng dung dịch điện ly (NH₄)₂SO₄, kỹ thuật thế bậc thang 0-10 V cho thấy hiệu suất thu được GR đạt giá trị cao (81%), đồng thời kết quả tỷ lệ I_D/I_G rất nhỏ (0,36). Như vậy mức độ sai hỏng cấu trúc vật liệu thấp so với các nghiên cứu trước đây. Kỹ thuật thế bậc thang trong phương pháp điện hóa có thể xem như một hướng nghiên cứu mới nhằm cải thiện chất lượng và hiệu suất chế tạo GR.

47,7 mV. Vật liệu thu được có mức độ sai hỏng thấp và chất lượng cao với tỷ số I_D/I_G = 0,36. Hiệu suất thu được GR đạt giá trị cao lên đến 81%.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của Trường Đại học Nha Trang, mã số đề tài: TR2022-13-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Achee, T. C., Sun, W., Hope, J. T., Quitzau, S. G., Sweeney, C. B., Shah, S. A., Habib, T., & Green, M. J. (2018a). High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. *Scientific Reports*, 8(1), 14525. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32741-3>
- Achee, T. C., Sun, W., Hope, J. T., Quitzau, S. G., Sweeney, C. B., Shah, S. A., Habib, T., & Green, M. J. (2018b). High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. *Scientific Reports*, 8(1), 14525. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32741-3>
- Chen, K., Xue, D., & Komarneni, S. (2017). Nanoclay assisted electrochemical exfoliation of pencil core to high conductive graphene thin-film electrode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.028>
- Phan, N. D. D., Nguyen, H. B., Tran, V. H., Cao, T. T., Pham, V. T., V. T., Nguyen, V. Q., Nguyen, V. T., Vu, D. C., Vu, T. T., Pham, D. T., Phan, N. M., & Nguyen, V. C. (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, 123185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123185>
- Eredia, M., Bertolazzi, S., Leydecker, T., El Garah, M., Janica, I., Melinte, G., Ersen, O., Ciesielski, A., & Samori, P. (2017). Morphology and Electronic Properties of Electrochemically Exfoliated Graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(14), 3347–3355. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01301>
- Fang, S., Lin, Y., & Hu, Y. H. (2019). Recent Advances in Green, Safe, and Fast Production of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(15), 12671–12681. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02794>
- Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., & Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- Gurzęda, B., Buchwald, T., Nocuń, M., Bąkiewicz, A., & Krawczyk, P. (2017). Graphene material preparation through thermal treatment of graphite oxide electrochemically synthesized in aqueous sulfuric acid. *RSC Advances*, 7(32), 19904–19911. <https://doi.org/10.1039/C7RA01678F>
- Konkena, B., & Vasudevan, S. (2012). Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through pK_a Measurements. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(7), 867–872. <https://doi.org/10.1021/jz300236w>
- Kovtun, A., Treossi, E., Mirotta, N., Scidà, A., Liscio, A., Christian, M., Valorosi, F., Boschi, A., Young, R. J., Galiotis, C., Kinloch, I. A., Morandi, V., & Palermo, V. (2019). Benchmarking of graphene-based materials: Real commercial products versus ideal graphene. *2D Materials*, 6(2), 025006. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aafc6e>
- Li, L., Wang, M., Guo, J., Cao, M., Qiu, H., Dai, L., & Yang, Z. (2018). Regulation of radicals from electrochemical exfoliation of a double-graphite electrode to fabricate high-quality graphene. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(23), 6257–6263. <https://doi.org/10.1039/C8TC01565A>
- Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., & Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173–199. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>
- Marković, Z. M., Budimir, M. D., Kepić, D. P., Holclajtner-Antunović, I. D., Marinović-Cincović, M. T., Dramićanin, M. D., Spasojević, V. D., Peruško, D. B., Špitalský, Z., Mičušik, M., Pavlović, V. B., & Todorović-Marković, B. M. (2016). Semi-transparent, conductive thin films of electrochemical exfoliated graphene. *RSC Advances*, 6(45), 39275–39283. <https://doi.org/10.1039/C6RA04250C>
- Miao, F., Majee, S., Song, M., Zhao, J., Zhang, S.-L., & Zhang, Z.-B. (2016). Inkjet printing of electrochemically-exfoliated graphene nanoplatelets. *Synthetic Metals*, 220, 318–322. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.029>
- Nirmala, N., Shrinithi, V., Aasresha, K., Arun, J., Gopinath, K. P., Dawn, S. S., Sheeladevi, A., Priyadharsini, P., Birindhadevi, K., Chi, N. T. L., & Pugazhendhi, A. (2022). Removal of toxic metals from wastewater environment by graphene-based composites: A review on isotherm and kinetic models, recent trends, challenges and future directions. *Science of The*

- Total Environment*, 840, 156564.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156564>
- Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., & Müllen, K. (2014). Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 6083–6091.
<https://doi.org/10.1021/ja5017156>
- Phan, N. D. D., Nguyen, N. D., Tran, V. H., Nguyen, T. T., & Nguyen, V. H. (2017). Functional integral method in quantum field theory of Dirac fermions in graphene. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3), 035018. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa7249>
- Phan, N. D. D., & Tran, V. H. (2017). Functional integral method in quantum field theory of plasmons in graphene. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 045017. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa92bd>
- Pingale, A. D., Owhal, A., Katarkar, A. S., Belgamwar, S. U., & Rathore, J. S. (2021). Facile synthesis of graphene by ultrasonic-assisted electrochemical exfoliation of graphite. *Materials Today: Proceedings*, 44, 467–472.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.045>
- Kumar, M. K. P., Shanthini, S., & Srivastava, C. (2015). Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using saccharin. *RSC Advances*, 5(66), 53865–53869.
<https://doi.org/10.1039/C5RA07846F>
- Sevilla, M., Ferrero, G. A., & Fuertes, A. B. (2016). Aqueous Dispersions of Graphene from Electrochemically Exfoliated Graphite. *Chemistry - A European Journal*, 22(48), 17351–17358. <https://doi.org/10.1002/chem.201603321>
- Sharif, F., Zeraati, A. S., Ganjeh-Anzabi, P., Yasri, N., Perez-Page, M., Holmes, S. M., Sundararaj, U., Trifkovic, M., & Roberts, E. P. L. (2020). Synthesis of a high-temperature stable electrochemically exfoliated graphene. *Carbon*, 157, 681–692.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.042>
- Cao, T. T., Phan, N. D. D., Nguyen, T. H., Vu, T. T., Nguyen, X. N., Nguyen, H. B., Pham, V. T., Nguyen, V. T., Cao, T. A., Tu, V. C., Phan, N. M., Abe, H., Obraztsova, E. D., & Nguyen, V. C. (2022). Development of electrochemical sensor based on polyalanine/CuCl-Gr/DWCNTs for highly sensitive detection of glyphosate. *Diamond and Related Materials*, 128, 109312.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109312>
- Cao, T. T., Phan, N. D. D., Pham, V. T., Nguyen, T. H., Nguyen, V. T., Cao, T. A., Phan, V. H., Yoshida, K., Abe, H., & Nguyen, V. C. (2023). 3D porous graphene/double-walled carbon nanotubes/gold nanoparticles hybrid film for modifying electrochemical electrode. *Materials Letters*, 330, 133308.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133308>
- Tran, V. H., Pham, V. T., Nguyen, V. T., Phan, N. D. D., Mai, T. P., Nguyen, X. T., Doan, D. P., Nguyen, P. H. N., Vu, D. L., Phan, N. M., & Bui, H. T. (2021). Electrodeposited nickel-graphene nanocomposite coating: Influence of graphene nanoplatelet size on wear and corrosion resistance. *Applied Nanoscience*, 11(5), 1481–1490.
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01780-0>
- Nguyen, V. H., Pham, A. D., Nguyen, V. H., Le, T. N., Nguyen C. M., Nguyen, V. T., Dao, T. N., & Tran, Q. N. (2020). Rapid and efficient synthesis of high-porous reduced graphene oxide/NiCo2S4 nanocomposites for supercapacitor application. *Diamond and Related Materials*, 106, 107850.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107850>
- Yang, S., Ricciardulli, A. G., Liu, S., Dong, R., Lohe, M. R., Becker, A., Squillaci, M. A., Samori, P., Müllen, K., & Feng, X. (2017). Ultrafast Delamination of Graphite into High-Quality Graphene Using Alternating Currents. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(23), 6669–6675.
<https://doi.org/10.1002/anie.201702076>
- Yu, J., Wang, L., Liu, Z., Xu, J., & Zong, Y. (2022). Electrodeposition-based fabrication of graphene/copper composites with excellent overall properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 924, 166610.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166610>
- Zeng, F., Sun, Z., Sang, X., Diamond, D., Lau, K. T., Liu, X., & Su, D. S. (2011). In Situ One-Step Electrochemical Preparation of Graphene Oxide Nanosheet-Modified Electrodes for Biosensors. *ChemSusChem*, 4(11), 1587–1591.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201100319>
- Zhang, F., Yang, K., Liu, G., Chen, Y., Wang, M., Li, S., & Li, R. (2022). Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 160, 107051.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107051>
- Zhou, Q., Lu, Y., & Xu, H. (2019). High-yield production of high-quality graphene by novel electrochemical exfoliation at air-electrolyte interface. *Materials Letters*, 235, 153–156.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.016>