

DOI:10.22144/ctujos.2025.023

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHENE TỪ GRAPHITE BẰNG THIẾT BỊ SIÊU ÂM MẬT ĐỘ CÔNG SUẤT LỚN LIÊN HOÀN

Nguyễn Xuân Toàn², Nguyễn Thị Minh Hiền¹, Mai Thị Phương^{1,2}, Nguyễn Thị Vân Anh¹, Bùi Huy¹, Nguyễn Thanh Hà¹, Nguyễn Việt Dũng¹, Vasili Rubanik³, Vasili Rubanik Jr³, Đoàn Đình Phương¹, Phan Ngọc Minh² và Bùi Hùng Thắng^{1*}

¹*Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam*

²*Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam*

³*Viện Âm kỹ thuật, Viện Hàn lâm Khoa học Bê-la-rút, Bê-la-rút*

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): thangbh@ims.vast.ac.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 02/07/2024

Sửa bài (Revised): 25/07/2024

Duyệt đăng (Accepted): 05/11/2024

Title: Fabrication of graphene from graphite using continuous high-power ultrasonic equipment

Author(s): Nguyen Xuan Toan², Mai Thi Phuong^{1,2}, Nguyen Thi Minh Hien¹, Nguyen Thi Van Anh¹, Bui Huy¹, Nguyen Thanh Ha¹, Nguyen Viet Dung¹, Vasili Rubanik³, Vasili Rubanik Jr³, Doan Dinh Phuong¹, Phan Ngoc Minh² and Bui Hung Thang^{1*}

Affiliation(s): ¹Institute of Materials Science, Viet Nam; ²Graduate University of Science and Technology, Viet Nam; ³Institute of Technical Acoustics - National Academy of Science Belarus, Belarus

TÓM TẮT

Phương pháp bóc tách graphite thành graphene bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn với tần số 40 kHz và mật độ công suất lên đến 2,2 kW/l được trình bày trong bài viết. Graphene được chế tạo thành công từ graphite trong chất lỏng là nước cất và Tween-80 với thời gian khảo sát từ 1 giờ đến 5 giờ siêu âm. Kết quả khảo sát hình thái học bề mặt FESEM và TEM cho thấy graphene thu được có sự đồng đều và độ dày khoảng 9 nm. Kết quả khảo sát phổ Raman có thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của graphene chế tạo được. Phân tích ZetaSizer cho thấy graphene có phổ phân bố kích thước từ 80 nm đến 3 μ m với cực đại khoảng 450 nm. Kết quả phân tích EDX cho thấy, sau thời gian rung siêu âm 5 giờ, vật liệu graphene có cường độ đỉnh (002) giảm và độ rộng của đỉnh (002) mở rộng. Những kết quả này đã khẳng định hiệu quả của thiết bị siêu âm liên hoàn trong chế tạo vật liệu graphene từ nguyên liệu graphite.

Từ khóa: Bóc tách, công suất lớn, graphene, graphite, siêu âm

ABSTRACT

In this paper, a method for exfoliating graphite into graphene using a continuous high-power ultrasonic device with a frequency of 40 kHz and a power density of up to 2.2 kW/l was presented. Graphene from graphite in distilled water and Tween-80 after 1 - 5 hours of ultrasonic treatment was fabricated successfully. FESEM and TEM surface morphology surveys showed that the obtained graphene had uniformity and a thickness of approximately 9 nm. Raman spectroscopy results indicated the presence of characteristic peaks of graphene. ZetaSizer analysis revealed that the graphene had a size distribution ranging from 80 nm to 3 μ m, with a peak around 450 nm. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis showed that after 5 hours of sonication, the intensity of the (002) peak of the graphene decreased and the width of the (002) peak broadened. These results confirm the effectiveness of the continuous ultrasonic device in fabricating graphene from graphite.

Keywords: Exfoliating, graphene, graphite, high power, ultrasonic

1. GIỚI THIỆU

Graphene, một vật liệu cấu thành từ một lớp đơn nguyên tử carbon sắp xếp trong cấu trúc mạng tinh thể lục giác hai chiều (2D), đã thu hút sự chú ý mạnh mẽ của cộng đồng khoa học và công nghệ kể từ khi được khám phá vào năm 2004 bởi Geim and Novoselov (2007). Đặc điểm nổi bật của graphene là cấu trúc lục giác phẳng, trong đó mỗi nguyên tử carbon liên kết với ba nguyên tử khác bằng liên kết cộng hóa trị sigma (σ) bền vững, tạo nên tính chất cơ học vượt trội và tính trơ về mặt hóa học (Novoselov et al., 2005). Nhờ vào các tính chất độc đáo này, graphene được kỳ vọng sẽ mở ra những ứng dụng tiên tiến trong nhiều lĩnh vực, từ điện tử, vật liệu siêu nhẹ, đến năng lượng và y sinh học (Wolf, 2014).

Tuy nhiên, ứng dụng của graphene đang phải đối mặt với những thách thức lớn, một trong số đó là bị hạn chế trong sản xuất quy mô lớn với giá thành rẻ (Razaq et al., 2022). Do đó, cần có những cách tiếp cận mới hiệu quả hơn để chế tạo graphene số lượng lớn và giá thành hạ. Trong số đó, phương pháp sử dụng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn được biết đến như một giải pháp hiệu quả và tiềm năng (Rickard et al., 2014). Rung siêu âm mật độ công suất lớn là kỹ thuật sử dụng sóng âm tần số cao để tạo ra rung động cơ học trong môi trường chất lỏng (Ensminger & Bond, 2024), tạo ra hiệu ứng cavitation mạnh (Madaraboina et al., 2021). Hiệu ứng này có khả năng phá vỡ các cụm graphite lớn thành cụm nhỏ hơn và bóc tách những cụm này để tạo thành các lớp graphene một cách hiệu quả (Anastasia et al., 2020).

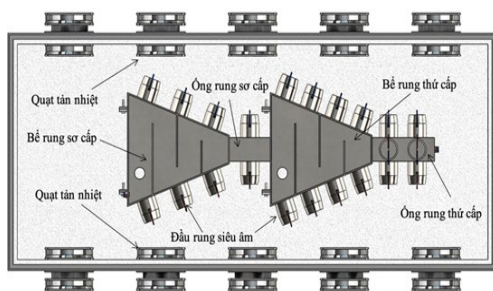
Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo vật liệu graphene bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn có thể hoạt động một cách liên tục, nhằm nâng

cao hiệu quả sản xuất và cải thiện các tính chất của graphene. Tính chất của graphene chế tạo được từ graphite bằng phương pháp siêu âm được khảo sát và phân tích, đưa ra những đánh giá về cấu trúc và tính chất của vật liệu graphene cũng như hiệu quả của phương pháp siêu âm liên hoàn này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn

Thiết bị rung siêu âm liên hoàn mật độ công suất lớn được thiết kế đặc biệt để bóc tách graphite thành graphene theo cơ chế chất lỏng có thể chảy vào ra liên tục để nâng cao năng suất, dùng sóng siêu âm phá vỡ các cụm graphite và tách lớp graphite thành graphene. Thiết bị bao gồm hai bể rung siêu âm: bể rung sơ cấp và bể rung thứ cấp. Cả hai bể rung có hình lăng trụ tam giác làm từ thép không gỉ để mật độ công suất siêu âm tăng dần ở phía đầu ra của mỗi bể siêu âm như Hình 1. Bên trong các bể rung, đầu rung siêu âm được bố trí với số lượng lớn trên bề mặt hai cạnh của bể, cùng với các tấm ngăn hình zig-zag để tăng quãng đường đi của chất lỏng trong bể rung. Bể rung sơ cấp có ít đầu rung siêu âm hơn, chủ yếu để phân tán và bóc tách sơ bộ graphite, với phần khó bóc tách được loại bỏ qua đầu thải sơ cấp ở đáy bể. Phần graphite còn lại được chuyển sang bể rung thứ cấp qua ống rung sơ cấp hình hộp chữ nhật, được gắn thêm các đầu rung siêu âm để tiếp tục tác động và tạo tiền đề bóc tách hiệu quả graphite thành graphene. Bể rung thứ cấp có số lượng đầu rung siêu âm nhiều hơn, tạo mật độ công suất lớn hơn để bóc tách graphite thành graphene và loại bỏ phần graphene chất lượng thấp qua đầu thải thứ cấp.



Hình 1. Bản vẽ thiết kế của thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn

Phần đầu ra của bể rung thứ cấp là ống rung thứ cấp, được gắn nhiều đầu rung siêu âm để tạo mật độ công suất lớn nhất, nhằm thu được graphene có chất

lượng cao. Các đầu rung siêu âm được cấp nguồn từ các bộ nguồn siêu âm công suất 100 W, tần số 40 kHz và được tản nhiệt bởi các quạt tản nhiệt xung quanh. Thiết bị được đặt trong buồng cách âm để

đảm bảo an toàn cho người vận hành. Với thiết kế này, mật độ công suất của thiết bị có thể đạt giá trị lớn nhất ở ống rung thứ cấp, lên đến 2,2 kW/l để bóc tách hiệu quả graphite thành graphene.

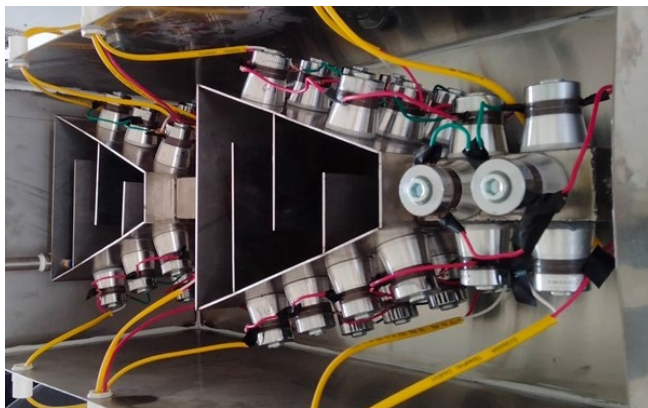
2.2. Quy trình chế tạo vật liệu graphene từ graphite

Nguyên liệu graphite sử dụng trong nghiên cứu được khai thác từ mỏ Yên Thái - Văn Yên - Yên Bái, cung cấp bởi Công ty Tập đoàn Graphit Việt Nam với hàm lượng carbon (C) đạt 96%. Chất hoạt động bề mặt Tween-80 sử dụng trong nghiên cứu được cung cấp bởi hãng Sigma-Aldrich.

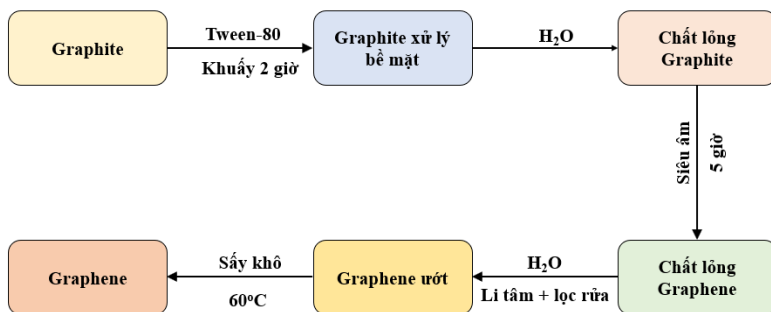
Quá trình bóc tách graphene từ graphite đề xuất gồm các bước như sau: 25 g vật liệu graphite được phân tán đều vào 200 ml Tween-80 bằng máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút trong thời gian 2 giờ. Hỗn hợp này sau đó được đưa vào 5000 ml nước cất và khuấy đều trong 15 phút. Sau đó, hỗn hợp được

đưa vào hệ siêu âm chạy liên tục từ bề rung sơ cấp đến bề rung thứ cấp. Thời gian chất lỏng trong hệ siêu âm được khảo sát lần lượt là 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ. Hỗn hợp sau khi rung được quay ly tâm, lọc rửa bằng nước cất đến khi loại bỏ hết chất hoạt động bề mặt. Cuối cùng, graphene ẩm được sấy khô ở 60°C đến khi khô hoàn toàn để thu được vật liệu graphene.

Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, S-4800 Hitachi) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM1010 JEOL) được sử dụng để khảo sát hình thái học bề mặt của graphene. Quang phổ Raman (LabRAM HR 800, HORIBA Jobin Yvon) sử dụng nghiên cứu cấu trúc của graphene. Thiết bị LA-960 Zetasizer của HORIBA được sử dụng để khảo sát phân bố kích thước của vật graphene phân tán trong chất lỏng. Phép phân tích XRD được thực hiện trên thiết bị ARL EQUINOX 5000 ở Viện Khoa học Vật liệu.



Hình 2. Hình ảnh thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn trong nghiên cứu



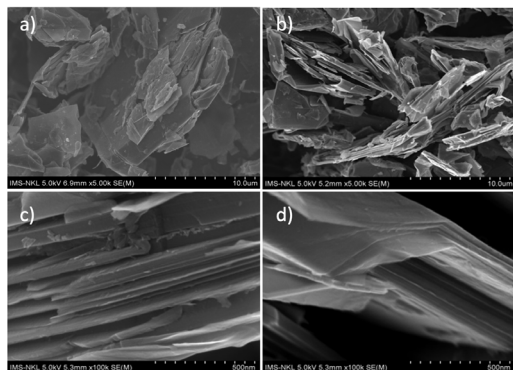
Hình 3. Minh họa quy trình chế tạo graphene từ graphite bằng phương pháp siêu âm

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái bề mặt của vật liệu graphene được khảo sát bằng thiết bị FESEM. Hình 4a là ảnh FESEM của graphite ban đầu cho thấy graphite có dạng phiến, kích thước khoảng 0,5 - 10 μm và thể hiện cấu trúc vảy lớn. Kết quả đo FESEM cho thấy

hình thái bề mặt của graphite đã bị thay đổi đáng kể sau quá trình siêu âm, với kích thước vảy và độ dày trung bình trở nên nhỏ hơn và đồng đều hơn khi thời gian siêu âm tăng lên. Với thời gian rung siêu âm 1 giờ (Hình 4b), quá trình bóc tách bắt đầu và bề mặt graphite bị phá vỡ để hình thành các lớp graphite

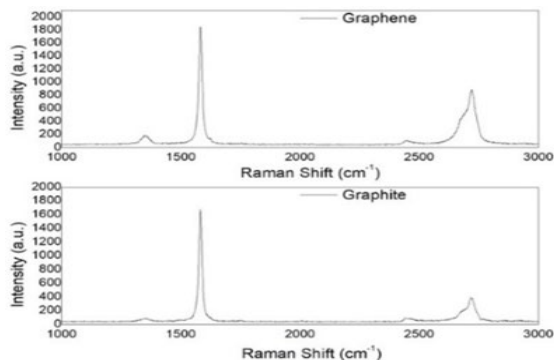
được tách ra. Với thời gian siêu âm 3 giờ (Hình 4c) cho thấy các lớp graphite đã được bóc tách thành các lớp graphene nhưng độ dày tương đối lớn, trong khoảng 30 – 40 nm. Kết quả FESEM sau 5 giờ siêu âm (Hình 4d) cho thấy quá trình phân tách diễn ra mạnh mẽ và hiệu quả, các lớp graphene có độ dày dưới 10 nm và khá đồng đều, cho thấy thời gian 5 giờ siêu âm là hiệu quả tối ưu.



Hình 4. Kết quả FESEM của graphite (a) và graphite sau khi được rung siêu âm với các thời gian 1 giờ (b), 3 giờ (c) và 5 giờ (d)

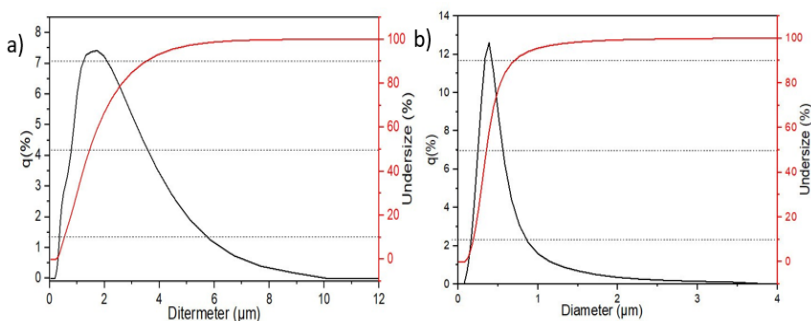
Sự thay đổi về cấu trúc của graphite sau khi bóc tách thành graphene đã được khảo sát bằng quang phổ Raman như Hình 5. Phổ Raman cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của cấu trúc graphene sau quá trình bóc tách bao gồm đỉnh G, đỉnh 2D và đỉnh D xung quanh các dải số sóng lần

lượt là 1580 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} và 1340 cm^{-1} tương ứng với cấu trúc của than chì, cấu trúc lai hóa sp^2 của graphen và các khiếm khuyết hoặc sự hiện diện của tạp chất, các bon vô định hình trong cấu trúc graphen (Malard et al., 2009). Tỷ lệ $\text{I}_\text{D}/\text{I}_\text{G}$ của mẫu graphene tăng lên cũng cho thấy đã có sự thay đổi về cấu trúc vật liệu graphite sau khi bóc tách tạo thành graphene (Zhenhua et al., 2008).



Hình 5. Phổ Raman của graphite và graphene chế tạo được

Hình 6 trình bày kết quả khảo sát kích thước phân tích bằng Zeta Sizer của vật liệu graphite và graphene được chế tạo. Kết quả cho thấy graphite chủ yếu phân bố trong phạm vi từ 0,2 μm đến 10 μm , cực đại khoảng 3 μm chiếm 7% tổng số. Trong khi đó, vật liệu graphene có kích thước nằm trong khoảng 80 nm đến 3 μm với cực đại khoảng 450 nm chiếm 12,5% tổng số.



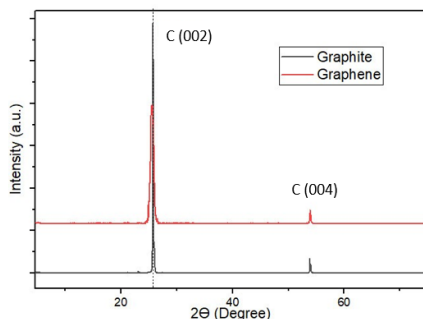
Hình 6. Phổ phân bố theo kích thước ZetaSizer của graphite (a) và graphene chế tạo được (b)

Phân tích kích thước hạt bằng ZetaSizer (Bảng 1) cho thấy kích thước trung bình của graphene sau khi xử lý bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn đã giảm đáng kể so với kích thước của graphite ban đầu. Cụ thể, tại ngưỡng kích thước hạt nhỏ hơn hoặc bằng 10%, 50% và 90%, graphene lần lượt có kích thước trung bình là 0,18 μm , 0,35 μm và 0,7 μm , trong khi graphite tương ứng là 0,56 μm , 1,47 μm và 3,45 μm . Kết quả này chứng tỏ hiệu quả của sóng siêu âm trong việc bóc tách các lớp

graphene ra khỏi cấu trúc graphite, tạo ra graphene có kích thước nhỏ hơn và phân bố đồng đều hơn.

Để tăng độ chính xác và khả năng thuyết phục, phép đo XRD được thực hiện để đánh giá những thay đổi trong cấu trúc của vật liệu graphene do quá trình bóc tách bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn gây ra. Hình 7 là kết quả của phép đo XRD của vật liệu graphite và vật liệu graphene. Kết quả cho thấy sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ (002)

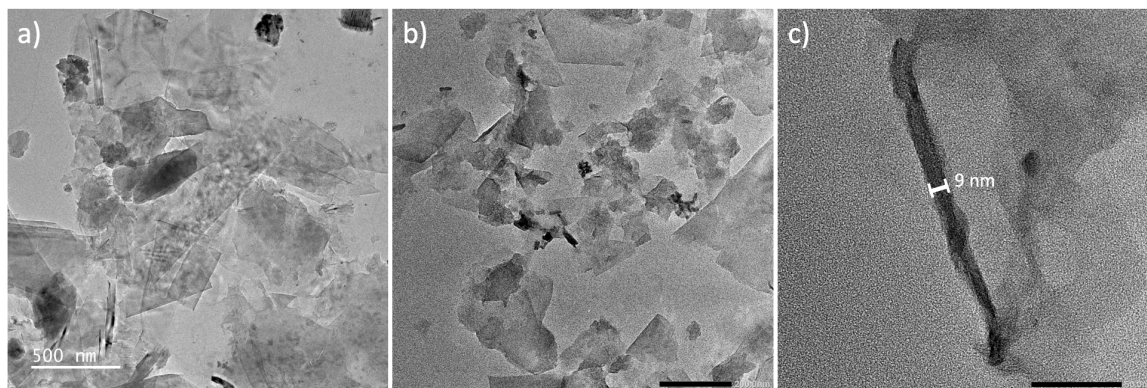
tại góc $2\theta = 26,370$ và đỉnh nhiễu xạ (004) tại góc $2\theta = 54,50$. Khi thời gian bóc tách là 5 giờ, kết quả XRD cho thấy cường độ đỉnh (002) giảm, đồng thời bán rộng phổ của đỉnh (002) được mở rộng, điều này được giải thích do chiều dày của vật liệu graphene giảm xuống. Kết quả XRD cho thấy quá trình bóc tách bằng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn đã làm cho vật liệu graphene bóc tách thành các lớp mỏng hơn mà không gây ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc vật liệu graphene.



Hình 7. Kết quả XRD của vật liệu graphite và vật liệu graphene

Bảng 1. Kích thước ZetaSizer của graphite và graphene nhỏ hơn hoặc bằng 10%, 50%, 90%

Kích thước hạt (μm)	D10	D50	D90
Graphite	0,56	1,47	3,45
Graphene	0,18	0,35	0,7



Hình 8. Kết quả TEM ảnh chụp mặt ngang của graphite (a), ảnh chụp mặt ngang của graphene sau rung siêu âm 5 giờ (b) và ảnh chụp mặt cắt của graphene sau rung siêu âm 5 giờ (c)

4. KẾT LUẬN

Vật liệu graphene được chế tạo thành công từ nguyên liệu graphite bằng cách sử dụng thiết bị siêu âm liên hoàn mật độ công suất lớn đạt 2,2 kW/l. Qua khảo sát hình thái học bề mặt bằng FESEM, kích

Phân tích hình ảnh TEM cho thấy graphite (Hình 8a) có kích thước lớn, dày, không đồng đều và có xu hướng tụ thành đám, trong khi graphene (Hình 8b) đã được tách thành các tấm mỏng, có kích thước đồng đều hơn. Kết quả ảnh chụp mặt cắt của graphene (Hình 8c) cũng cho thấy graphite đã được bóc tách để tạo thành graphene với độ dày khoảng 9 nm. Sự khác biệt rõ rệt giữa hình ảnh TEM của graphite và graphene cho thấy quá trình rung siêu âm mật độ công suất lớn liên hoàn thành công trong việc tách các lớp của graphene.

Tất cả kết quả đã cho thấy thiết bị siêu âm công suất cao là công cụ hiệu quả trong việc phá vỡ lực liên kết Vander Waals giữa các lớp graphite do tác động của sóng siêu âm công suất cao. Trong môi trường chất lỏng, sóng siêu âm tạo ra các bong bóng chân không siêu nhỏ do sự nén và giãn nhanh chóng của dung môi. Năng lượng nhiệt phát sinh trong quá trình này cùng với sóng ép và sóng giảm khiến các bong bóng cộng hưởng vỡ ra, làm tăng áp suất và tách rời các lớp graphite để tạo thành graphene (Xiaoguang et al., 2019).

Nhờ kích thước hạt nhỏ dẫn đến diện tích bề mặt riêng lớn, graphene được xem là vật liệu tiềm năng cho ứng dụng gia cường lớp phủ mạ điện và sơn bảo vệ. Graphene sở hữu nhiều tính chất cơ lý ưu việt, khi được gia cường vào lớp phủ sẽ góp phần cải thiện đáng kể hiệu suất của lớp nền.

thước vảy trung bình và độ dày của graphene giảm xuống theo thời gian và đạt tối ưu sau 5 giờ siêu âm. Kết quả TEM cho thấy graphene thu được có độ dày 9 nm sau 5 giờ siêu âm. Phổ Raman cũng khẳng định sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của graphene trong cấu trúc. Phân tích ZetaSizer cho thấy graphene có

phổ phân bố kích thước từ 80 nm đến 3 μ m với cực đại khoảng 450 nm chiếm 12,5%. Kết quả phân tích EDX cho thấy cường độ đỉnh (002) của graphene giảm và độ rộng đỉnh (002) mở rộng sau 5 giờ siêu âm. Những kết quả này đã khẳng định thiết bị siêu

âm liên hoàn đạt hiệu quả cao trong chế tạo vật liệu graphene từ nguyên liệu graphite.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được hỗ trợ tài chính từ Bộ Khoa học và Công nghệ theo đề tài mã số NĐT/BY/22/10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Anastasia, V., Iakovos, T., Justin, M., Jiawei, M., Kyriakos, P., Barbara, M., Nicole, G., & Dmitry, G., (2020). Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study. *Carbon*, 168, 737-747. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.029>
- Ensminger, D., & Bond, L., (2024). *Ultrasonics: fundamentals, technologies, and applications*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/b11173>
- Geim, A., & Novoselov, K. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Madaraboina, V., Animesh, S., Sunil, C., & Ashish R. (2021). Ultrasonication - A green technology extraction technique for spices: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 975-991. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.09.006>
- Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M., (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51-87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., & Firsov, A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S., & Li, H. (2022). Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, 15(3), 1012. <https://doi.org/10.3390/ma15031012>
- Rickard, A., Duncan, K., Björn, A., Sandén, & Sverker, M. (2014). Prospective Life Cycle Assessment of Graphene Production by Ultrasonication and Chemical Reduction. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4529-4536. <https://doi.org/10.1021/es405338k>
- Wolf, E., (2014) *Applications of Graphene: An Overview*. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03946-6>
- Xiaoguang, G., Yue, Z., Kai, S., Carolina, L., Zhijuan, J., Chi, C., Zhenjun, W., Annika, W., & Shaodan, H., (2019). Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>
- Zhenhua, N., Yingying, W., Ting, Y., & Zexiang, S., (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1, 273-291. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>