



## Tổng hợp vật liệu graphene aerogel bằng phương pháp thủy nhiệt không sử dụng tác nhân khử

### Synthesis of graphene aerogel materials by hydrothermal method without the use of reducing agents

Phan Thị Chuyên, Vũ Thị Thu Hà\*

*Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu - Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam*

\*Email: [ptntd2004@yahoo.fr](mailto:ptntd2004@yahoo.fr)

#### ARTICLE INFO

Received: 18/3/2020

Accepted: 28/3/2020

#### Keywords:

Aerogel, graphene, Synthesis

#### ABSTRACT

Graphene Aerogel (GA) is the lightest material in over the world. This material has high surface area with many layers of single graphene and has potential applications for adsorption, catalysis and storage. In this study, graphene aerogel materials were successfully synthesized by environmentally friendly hydrothermal methods without the use of reducing agents and were dried by supercritical CO<sub>2</sub> to avoid secondary environmental pollution. The obtained GA materials were characterized by Brunauer- Emmett- Teller (BET) surface area measurements, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy. Results showed that with hydrothermal time of 5 hours and GO concentration of 2,5 mg/mL, GA material has highest surface area of 941 m<sup>2</sup>/g and lowest density of 0,0226 g/cm<sup>3</sup>.

#### Giới thiệu chung

Vật liệu graphene aerogel (GA) là loại vật liệu chứa các khung graphen đơn lớp, xếp chồng lên nhau. GA có cấu trúc nhẹ, xốp với các tính chất cơ lý hóa ưu việt, như tính kỵ nước, tính dẫn điện, tính ổn định nhiệt và diện tích bề mặt riêng lớn. Với các đặc tính này, GA được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như chất mang xúc tác [1, 2], chất hấp phụ [3-5], vật liệu lưu trữ năng lượng [6]. GA có thể được tổng hợp từ phương pháp ngưng tụ sol – gel của resorcinol và formaldehyd (RF) [7], hoặc khử graphen oxit (GO) [1]. Đi từ tiền chất RF, GA có giá trị diện tích bề mặt riêng đạt khoảng 596 m<sup>2</sup>/g trong trường hợp không sử dụng chất khử. Trong trường hợp có sử dụng thêm chất khử, diện tích bề mặt riêng của GA đạt 2230 m<sup>2</sup>/g [8]. Với tiền chất GO, quá trình tổng hợp GA gồm hai giai đoạn; giai đoạn sol – gel và giai đoạn

sấy [9]. Trong giai đoạn sol – gel, các chất khử có thể được sử dụng là L- ascorbic [10], etylenediamine [5, 11], NaHSO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, amoniac, HI, hydroquinone, hydrazine, borohydrines, axit hydrohalic, ...[12], etylen glycol [13, 14], glutathion [15]. Chất khử được ưu tiên sử dụng là L-ascorbic do đặc tính thân thiện môi trường, không tạo sản phẩm phụ [16].

Bên cạnh phương pháp sử dụng tác nhân khử, quá trình điều chế GA cũng được tiến hành bằng cách ứng dụng phương pháp thủy nhiệt, không sử dụng tác nhân khử [17], được đánh giá là phương pháp “xanh”, thân thiện môi trường.

Trong quá trình điều chế GA, giai đoạn sấy có ảnh hưởng không nhỏ đến độ xốp và diện tích bề mặt riêng của vật liệu. Phương pháp sấy đồng khô, trong dung môi tert – butanol, cho phép thu được GA có diện tích bề mặt riêng đạt 722 m<sup>2</sup>/g [18].

Bên cạnh đó, phương pháp sấy siêu tới hạn CO<sub>2</sub> cũng là một trong những phương pháp hiện đại trong ứng dụng vật liệu dạng aerogel [19, 20]. Đây được đánh giá là phương pháp “xanh”, thân thiện môi trường [21]. Ngoài ra, phương pháp sấy siêu tới hạn CO<sub>2</sub> cho diện tích bề mặt lớn hơn so với phương pháp sấy khác. Phương pháp này có thể ngăn chặn liên kết giữa lỗ hổng – hơi, phá hủy được sức căng bề mặt và tránh được hiện tượng sập cấu trúc lỗ của vật liệu [22]. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu cụ thể về việc không sử dụng chất khử hóa học trong quá trình tổng hợp kết hợp phương pháp sấy siêu tới hạn CO<sub>2</sub> để tổng hợp GA.

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu quá trình điều chế GA bằng phương pháp thủy nhiệt, không sử dụng tác nhân khử, kết hợp với phương pháp sấy bằng CO<sub>2</sub> siêu tới hạn.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Tổng hợp vật liệu GA

Graphite tróc nở, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, NaNO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% và HCl 36,5%, Etanol 96% đều có nguồn gốc từ Merck. Nước deion được sản xuất trong phòng thí nghiệm.

GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến. Cụ thể, 5 g graphite tróc nở và 2,5 g NaNO<sub>3</sub> được cho vào cốc thủy tinh, đặt trong bể ổn nhiệt, đảm bảo giữ nhiệt độ dưới 5°C. Tiếp theo, 400 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> được thêm từ từ vào hỗn hợp trên. Sau khi hỗn hợp phản ứng chuyển sang dạng huyền phù, tiếp tục thêm 15 g KMnO<sub>4</sub> vào hỗn hợp, giữ nhiệt độ ổn định dưới 5°C trong suốt quá trình. Sau khi dung dịch chuyển sang màu xanh lục đậm, nâng dần nhiệt độ lên 35°C, kết hợp khuấy trong 2 giờ, đến khi hỗn hợp chuyển dần sang màu vàng nâu. Thêm từ từ 600 mL nước deion có nhiệt độ 60°C vào hỗn hợp phản ứng, đồng thời với việc nâng nhiệt của hỗn hợp phản ứng lên 95°C. Duy trì nhiệt độ đó trong 2 giờ. Thêm 100 mL dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào hỗn hợp phản ứng, khuấy đều trong vòng 15 phút. Sau đó, lọc ly tâm, rửa bằng dung dịch HCl 3% và nước deion để làm sạch sản phẩm, trước khi sử dụng nước deion để loại bỏ tạp chất của sản phẩm.

GA được tổng hợp từ GO: phân tán GO trong nước deion bằng phương pháp rung siêu âm, với nồng độ lần lượt là 1,5 mg/mL; 2,5 mg/mL; 5 mg/mL. Cho 40 mL hỗn hợp GO nêu trên vào bình teflon, thể tích 60 ml, đặt trong autoclave. Tiến hành khảo sát quá trình thủy nhiệt ở 180°C, trong các khoảng thời gian khác nhau: 3 giờ (GA – 3h), 5 giờ (GA – 5h) và 15 giờ (GA – 15h). Khối mẫu hình trụ, thu được sau quá trình thủy

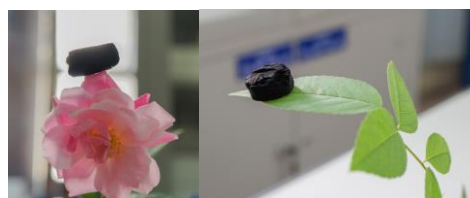
nhiệt, được ngâm trong etanol 96%, trong thời gian 24 đến 72 giờ, thay mới dung môi sau 24 giờ. Sau đó, mẫu được sấy bằng phương pháp sấy CO<sub>2</sub> siêu tới hạn, với nhiệt độ 31°C, áp suất 73,8 bar, trên thiết bị sấy Helix của hãng Applied separation.

### Các phương pháp đặc trưng tính chất

Hình thái cấu trúc và tính chất của vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp Raman, trên thiết bị Horiba HR 800; phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ nitơ BET, trên thiết bị Micromeritics - Tristar II plus; phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, trên thiết bị Hitachi - S-4800.

### Kết quả và thảo luận

Ảnh minh họa tính chất “siêu nhẹ” của vật liệu graphene aerogel (GA) được thể hiện trong hình 1.

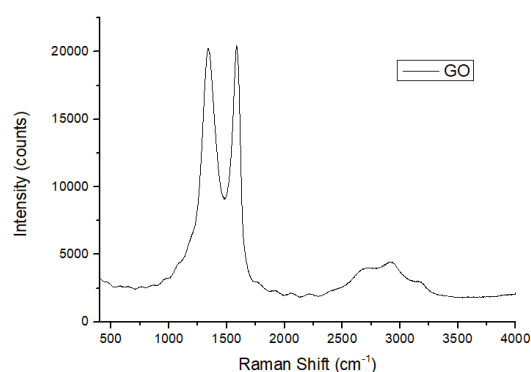


Hình 1: Ảnh mẫu vật liệu graphene aerogel

### Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Kể thừa những kết quả từ tài liệu tham khảo, thời gian thủy nhiệt được khảo sát với với nguyên liệu GO, có nồng độ cố định, là 5 mg/ml.

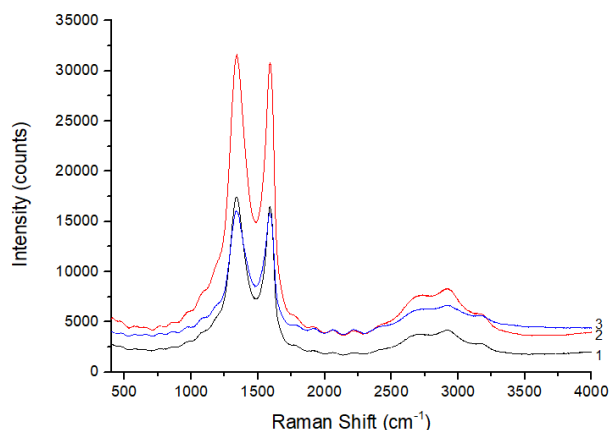
Phổ Raman của GO và GA được tổng hợp ở thời gian khác nhau được thể hiện trong hình 2 và hình 3.



Hình 2: Phổ Raman của mẫu nguyên liệu GO

Từ phổ Raman cho thấy, hai đám phổ đặc trưng xuất hiện ở tần số khoảng 1400 cm<sup>-1</sup> (D) và 1600 cm<sup>-1</sup> (G) [23], trong đó tỉ lệ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> của các mẫu GA – 3, GA – 5 và GA – 15 tương ứng là 0,996, 1,00 và 0,99 lớn hơn so với của mẫu GO (0,95). Sự tăng giá trị của tỉ lệ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> đặc

trưng cho sự khử GO trong miền liên kết  $sp^2$  [19] và phù hợp với giả thiết cho rằng tỉ lệ  $I_D/I_G$  thể hiện sự tăng cường khả năng phục hồi của liên kết đôi của cacbon  $sp^2$  trong cấu trúc graphite khi nhóm chức chứa oxy được loại bỏ [24]. Như vậy, dựa vào phổ Raman có thể thấy, ba mẫu GA với các thời gian thủy nhiệt khác nhau đã thể hiện được sự loại bỏ nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc của GO.



Hình 3: Phổ Raman của các mẫu thủy nhiệt ở 3 giờ (2); 5 giờ (3); 15 giờ (1)

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến tính chất xốp của vật liệu được thể hiện trong bảng 1 và hình 4.

Bảng 1: Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

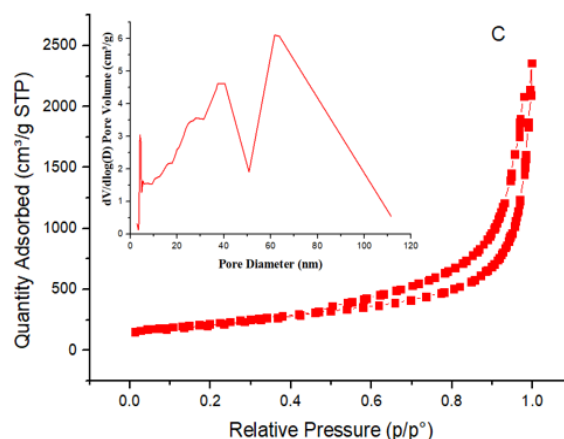
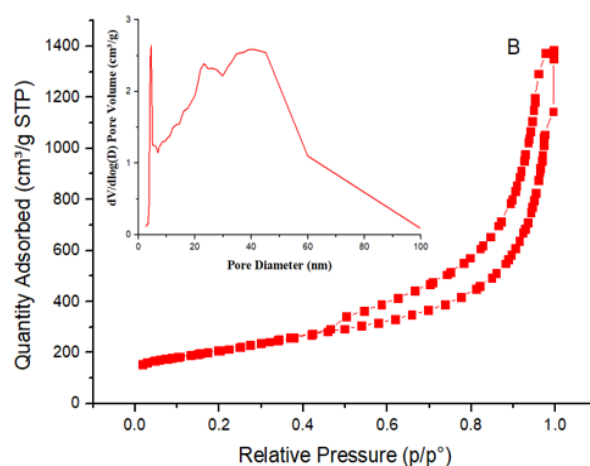
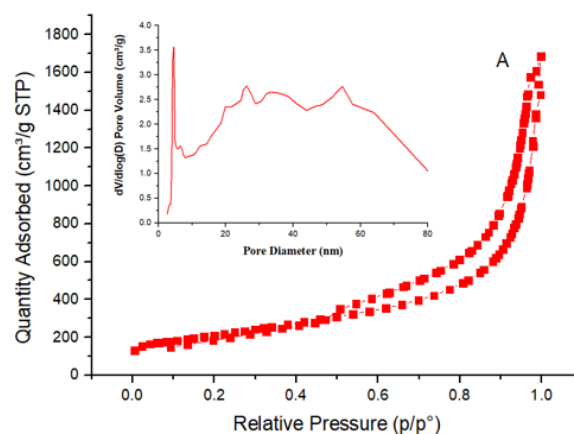
(180°C, Nồng độ GO: 5 mg/mL, sấy siêu tới hạn CO<sub>2</sub>)

Thời gian thủy nhiệt, giờ	Khối lượng riêng, g/cm <sup>3</sup>	Diện tích bề mặt riêng BET, m <sup>2</sup> /g	Kích thước lỗ xốp, nm	Thể tích lỗ xốp, cm <sup>3</sup> /g
3	0,037	749	11 - 14	2,6
5	0,035	728	10 - 12	2,2
15	0,028	785	14 - 17	3,5

Từ bảng 1 nhận thấy các mẫu GA điều chế ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau có cấu trúc xốp tương tự nhau, với diện tích bề mặt riêng BET dao động trong khoảng 728 - 785 m<sup>2</sup>/g, thể tích lỗ xốp nằm trong khoảng 2,2 - 3,5 cm<sup>3</sup>/g, khối lượng riêng nằm trong khoảng 0,028 - 0,037 g/cm<sup>3</sup>. Kích thước lỗ xốp của các mẫu lần lượt phân bố trong khoảng 11 - 14 nm, 10 - 12 nm, 14 - 17 nm.

Ngoài ra, đường đẳng nhiệt hấp phụ và phân bố mao quản của các mẫu GA tổng hợp ở các thời gian khác nhau, trong hình 4 cho thấy các mẫu thu được đều có vòng trễ đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình. Không có sự khác biệt đáng kể về tính chất xốp của

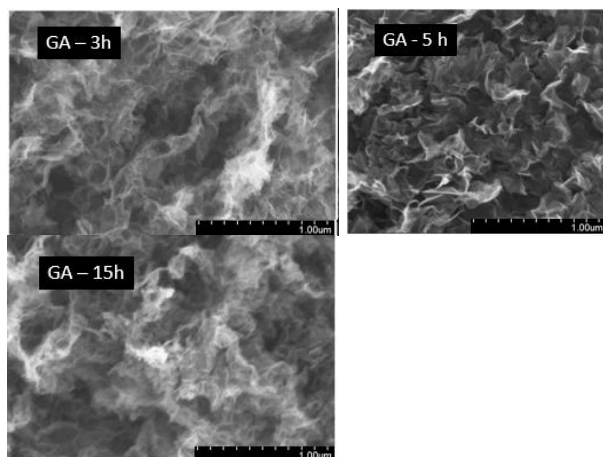
các mẫu GA điều chế ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau. Tuy nhiên, quan sát sản phẩm GA có thể thấy ở 3 giờ mẫu GA-3 còn chứa nhiều mảnh vật liệu rời rạc, chưa được gắn với nhau. Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 5 giờ và 15 giờ, tương ứng với các mẫu GA - 5h và GA - 15h, toàn bộ vật liệu đã tạo thành một khối, dịch rất trong, không lẫn vật liệu rắn. Như vậy, trong phạm vi nghiên cứu, lựa chọn thời gian thủy nhiệt 5 giờ cho quá trình tổng hợp GA là phù hợp.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> và phân bố mao quản của GA - 3h (A), GA - 5h (B) và GA - 15h (C)

Ảnh SEM của 3 mẫu GA được thể hiện trong hình 5.

Hình ảnh SEM của 3 mẫu GA thể hiện loại vật liệu chứa nhiều nếp nhăn, có các lớp mỏng liên kết với nhau, đặc trưng cho cấu trúc xốp của GA.



Hình 5: Ảnh SEM của các mẫu vật liệu GA – 3h, GA – 5h, GA – 15h

### Ảnh hưởng của nồng độ GO

Kết quả đặc trưng tính chất của hai mẫu GA, được tổng hợp từ nguyên liệu GO với hàm lượng khác nhau, được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ GO đến cấu trúc xốp của GA

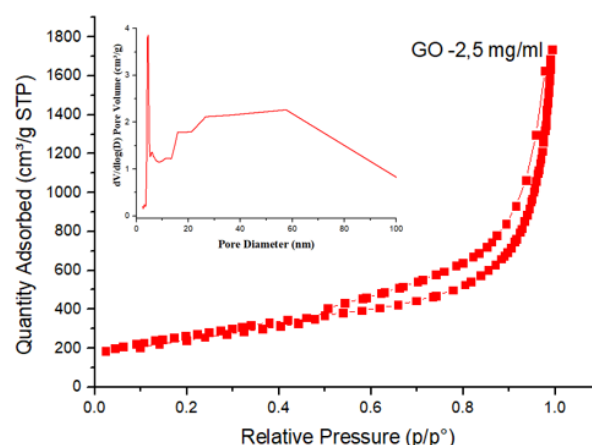
(180 °C – 5 giờ, sấy siêu tới hạn CO<sub>2</sub>)

Nồng độ GO, mg/mL	Khối lượng riêng, g/cm <sup>3</sup>	Diện tích bề mặt, m <sup>2</sup> /g	Kích thước lỗ xốp, nm	Thể tích lỗ xốp, cm <sup>3</sup> /g
1,5	Mẫu aerogel dạng khối không hình thành			
2,5	0,0226	941	11 - 13	2,78
5	0,035	728	10 - 12	2,2

Từ bảng 2 nhận thấy, mẫu GA được điều chế từ nguyên liệu GO nồng độ 2,5 mg/ml có tỉ trọng thấp hơn, mẫu nhẹ hơn, diện tích bề mặt riêng cao hơn so với mẫu có nồng độ 5 mg/ml. Tuy nhiên, khi giảm nồng độ của GO xuống 1,5 mg/ml mẫu lại không có khả năng hình thành dạng khối do lượng GO quá nhỏ. Như vậy, trong phạm vi của nghiên cứu, hàm lượng GO phù hợp được sử dụng là 2,5 mg/ml.

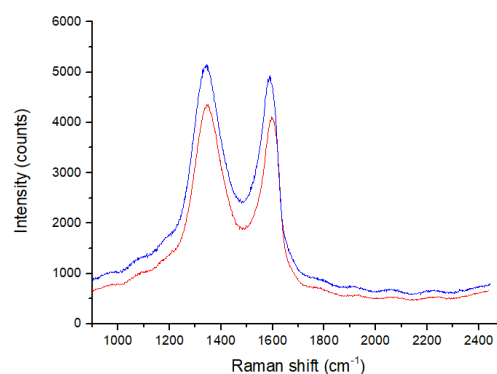
Đường đẳng nhiệt hấp phụ và phân bố mao quản của mẫu GA, được tổng hợp với các hàm lượng GO 2,5 mg/ml, được thể hiện trong hình 6, cho thấy mẫu thu

được có vòng trễ đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình và chứa mao quản lớn.



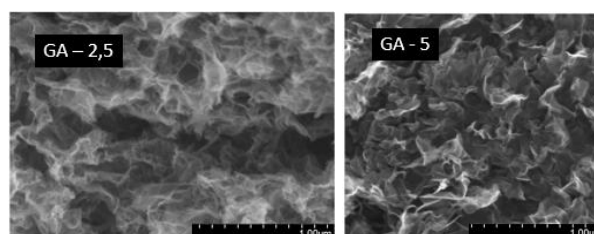
Hình 6: Đường đẳng nhiệt hấp phụ N<sub>2</sub> và phân bố mao quản của mẫu GA từ nồng độ GO 2,5 mg/ml

Phổ Raman của hai mẫu GA được tổng hợp với hàm lượng GO khác nhau được thể hiện trong hình 7.



Hình 7: Phổ Raman của các mẫu: GA – 2,5 (1); GA – 5 (2)

Từ kết quả Raman (hình 7) có thể thấy, tỉ lệ cường độ của hai pic I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> tương ứng là 0,99 và 1,04 đối với mẫu GA – 2,5 và mẫu GA – 5 lớn hơn so với của mẫu GO (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0,95), chứng tỏ trong cấu trúc các mẫu GA các nhóm chức oxi đã được loại bỏ.



Hình 8: Ảnh SEM của các mẫu GA với nồng độ 5 mg/ml và 2,5 mg/ml

Cấu trúc tế vi của 2 mẫu GA với hàm lượng GO khác nhau, được thể hiện trên hình 8, cho thấy cả hai mẫu đều có nếp nhăn uốn lượn với nhiều lớp mỏng liên kết với nhau, tạo thành các mao quản giữa các lớp, trong

đó mẫu GA-2,5 lớp mỏng hơn, tạo cấu trúc xốp hơn. Kết quả này cũng phù hợp với số liệu phân tích BET.

## Kết luận

Vật liệu aerogal graphene (GA) được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt không sử dụng chất khử, kết hợp sấy bằng phương pháp CO<sub>2</sub> siêu tới hạn. Ở điều kiện khảo sát, với thời gian thủy nhiệt 5 giờ, nồng độ GO là 2,5 mg/mL, mẫu tổng hợp được có diện tích bề mặt riêng 941 m<sup>2</sup>/g và khối lượng riêng 0,0226 g/cm<sup>3</sup>. Đây là một phương pháp tổng hợp GA xanh, thân thiện với môi trường, không sử dụng tác nhân khử tránh ô nhiễm môi trường thứ cấp.

## Lời cảm ơn

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công thương đã cấp kinh phí thực hiện đề tài KHCN mã số ĐTKHCN.103/19, thông qua Hợp đồng số 103.19.ĐT.BO/HĐ-KHCN ngày 15 tháng 01 năm 2019.KHCN.103/19, thông qua Hợp đồng số 103.19.ĐT.BO/HĐ-KHCN ngày 15 tháng 01 năm

## Tài liệu tham khảo

1. Çögenli, M.S. and B.Y. Ayşe, Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Materials Research Express*, 2018. 5(7): p. 075513.
2. Duan, J., et al., Graphene oxide aerogel-supported Pt electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 2015. 285.
3. Cheng, Y., et al., Highly hydrophobic and ultralight graphene aerogel as high efficiency oil absorbent material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017. 5(2): p. 1957-1963.
4. Ye, Y., et al., Synthesis of Three-Dimensional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Graphene Aerogels for the Removal of Arsenic Ions from Water %J *Journal of Nanomaterials*. 2015. 2015: p. 6.
5. Xiong, X., et al., Preparation Functionalized Graphene Aerogels as Air Cleaner Filter. *Procedia Engineering*, 2015. 121: p. 957-960.
6. Mao, J., et al., Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 2018. 11(4): p. 772-799.
7. Singh, A., et al., Conductivity enhancement of carbon aerogel by modified gelation using self additive. *AIP Conference Proceedings*, 2018. 1942(1): p. 140056.
8. Cai, X., et al., Preparation of Hierarchical Porous Carbon Aerogels by Microwave Assisted Sol-Gel Process for Supercapacitors. *Polymers*, 2019. 11(3): p. 429.
9. Barrios, E., et al., Nanomaterials in Advanced, High-Performance Aerogel Composites: A Review. *Polymers*, 2019. 11(4).
10. Sahiner, N., Conductive polymer containing graphene aerogel composites as sensor for CO<sub>2</sub>. *Polymer Composites*, 2019. 40(S2): p. E1208-E1218.
11. Vrettos, K., et al., The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels. 2018. 5(20).
12. Chua, C.K. and M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(1): p. 291-312.
13. Kwok, Y.H., et al., Ultra-fine Pt nanoparticles on graphene aerogel as a porous electrode with high stability for microfluidic methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2017. 349: p. 75-83.
14. He, M., et al., Pt Nanoparticle-Loaded Graphene Aerogel Microspheres with Excellent Methanol Electro-Oxidation Performance. *Langmuir*, 2019. 35(10): p. 3694-3700.
15. Shi, Y.-C., et al., Green-assembly of three-dimensional porous graphene hydrogels for efficient removal of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016. 484: p. 254-262.
16. Fernández-Merino, M.J., et al., Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114(14): p. 6426-6432.
17. Xu, Y., et al., Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano*, 2010. 4(7): p. 4324-4330.
18. Zhou, L., et al., Facile syntheses of 3-dimension graphene aerogel and nanowalls with high specific surface areas. *Chemical Physics Letters*, 2017. 677: p. 7-12.
19. Shimoyama, Y., et al., Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010. 88(10): p. 1427-1431.
20. Błaszczczyński, T., A. Ślosarczyk, and M. Morawski, Synthesis of Silica Aerogel by Supercritical Drying Method. *Procedia Engineering*, 2013. 57: p. 200-206.

21. Zhang, X., S. Heinonen, and E. Levänen, Applications of supercritical carbon dioxide in materials processing and synthesis. *RSC Advances*, 2014. 4(105): p. 61137-61152.
22. Zhao, Z., D. Chen, and X. Jiao, Zirconia Aerogels with High Surface Area Derived from Sols Prepared by Electrolyzing Zirconium Oxychloride Solution: Comparison of Aerogels Prepared by Freeze-Drying and Supercritical CO<sub>2</sub>(l) Extraction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(50): p. 18738-18743.
23. Cançado, L.G., et al., General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2006. 88(16): p. 163106.
24. Si, W., et al., Reduced graphene oxide aerogel with high-rate supercapacitive performance in aqueous electrolytes. *Nanoscale Research Letters*, 2013. 8(1): p. 247.