



# KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP CỦA GRAPHENE ĐA LỚP CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NUNG SỐC NHIỆT

Âu Duy Tuấn<sup>1</sup>

Lê Thị Thu Hương, Hoàng Minh Hải<sup>(2)</sup>

Nguyễn Thanh Bình

## TÓM TẮT

Trong bài báo, vật liệu graphene đa lớp được chế tạo từ hợp chất graphite GIC (Graphite Intercalation compound) trên hệ thiết bị quy mô pilot, hướng tới sản xuất bán công nghiệp cung cấp với số lượng lớn. Các mẫu vật liệu đã được chế tạo bằng phương pháp nung sốc nhiệt từ các hạt GIC có kích thước ban đầu khác nhau và chúng được sử dụng để nghiên cứu khả năng loại bỏ chất thải công nghiệp thông qua việc đánh giá khả năng hấp phụ chất màu xanh metylen và dầu DO (Diesel Oil). Ảnh hưởng các điều kiện như khối lượng graphene, khối lượng chất bị hấp phụ, thời gian hấp phụ... cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy với các loại graphene đa lớp khác nhau mức độ hấp phụ chất màu xanh metylen và dầu DO là khác nhau, kết quả thu được tốt nhất với mẫu chế tạo từ các hạt GIC có kích thước 180 $\mu$ m và ở nhiệt độ nung sốc nhiệt 550°C.

**Từ khóa:** Graphene exfoliation, hấp phụ, xanh methylene, dầu DO.

**Nhận bài:** 19/8/2022; **Sửa chữa:** 27/9/2022; **Duyệt đăng:** 29/9/2022.

## 1. Mở đầu

Graphene với các tính chất đặc biệt của cấu trúc hai chiều (2D) như: Tính chất cơ học, tính chất nhiệt, quang, điện, diện tích bề mặt riêng lớn..., nên ngay từ khi được phát hiện lần đầu vào năm 2004 cho tới nay, nó đã thu hút nhiều sự quan tâm, nghiên cứu trong các lĩnh vực khác nhau [1-4]. Hiện nay, graphene được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau: Phương pháp lắng đọng hơi hóa học - CVD (Chemical Vapor Deposition) thu được vật liệu graphene đơn lớp (bề dày 0,35 nm) hoặc vài lớp. Tuy nhiên, phương pháp này bị hạn chế về lượng vật liệu thu được và có giá thành cao. Bằng cách khác, graphene có thể được bóc tách từ graphite với số lượng lớn dưới dạng graphene đa lớp, là loại vật liệu cấu trúc 2D dạng lá có bề dày nhỏ hơn 100 nm. Trong phương pháp này, người ta sử dụng loại hợp chất graphite được xen chèn bởi các chất dễ bay hơi (hạt GIC), tạo lực đẩy khi nung sốc nhiệt làm tách các lớp ra khỏi nhau. Việc nung sốc nhiệt thường được thực hiện trong lò vi sóng hoặc lò cao tần. Phương pháp dùng lò cao tần có ưu điểm là dễ thực hiện và thuận tiện cho việc tự động hóa quy trình sản xuất trong công nghiệp.

Trong ngành công nghiệp, các loại dầu máy hay thuốc nhuộm được sử dụng khá rộng rãi, tuy nhiên,

trong quá trình sử dụng, phần chất thải của chúng lại trở thành những tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước. Vì vậy, việc xử lý nước thải chứa các chất ô nhiễm này là một yêu cầu bức thiết để bảo vệ sinh vật sống trong nước, tránh phá hủy cảnh quan, góp phần BVMT sống [5-6]. Trong số nhiều phương pháp xử lý chất thải, phương pháp thu hồi chúng bằng việc sử dụng vật liệu hấp phụ cho thấy có tính mới, hiệu quả và có tính khả thi cao, đặc biệt nhất là hướng sử dụng vật liệu graphene đang thu được nhiều sự quan tâm nghiên cứu [7-8].

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu graphene đa lớp bằng phương pháp nung sốc nhiệt, là phương pháp cho phép sản xuất vật liệu với số lượng lớn. Ngoài ra, ứng dụng graphene đa lớp trong việc thu hồi chất thải công nghiệp được đánh giá qua việc khảo sát khả năng của chúng trong hấp phụ dầu DO và chất màu xanh methylene (MB).

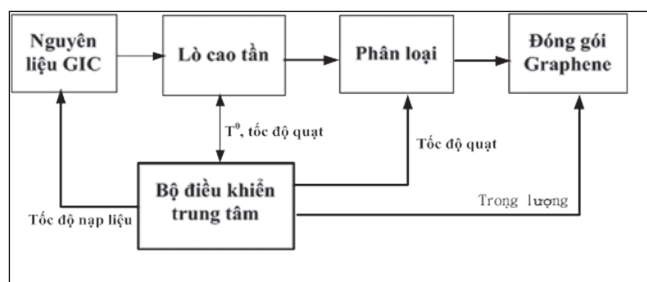
## 2. Thực nghiệm

Graphen đa lớp được chế tạo từ hợp chất graphit (GIC-graphite intercalation compound) và được thực hiện trên một hệ thiết bị được nghiên cứu, thiết kế và chế tạo tại Viện Vật lý, dựa trên nguyên tắc gia nhiệt

<sup>1</sup>Viện Vật lý địa cầu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

nhau bằng cách nung sốc nhiệt. Buồng nung của thiết bị là lò cao tần cảm ứng điện từ dạng ống, làm việc ở chế độ liên tục với tần số dòng điện trong khoảng 100 KHz, vật liệu đầu được đưa vào phần giữa của buồng nung để thực hiện phản ứng. Hình 1 mô tả sơ đồ công nghệ và quy trình chế tạo được thực hiện trên hệ thiết bị nêu trên, hệ này có thể chế tạo được graphene đa lớp từ bột GIC với công suất khoảng 1 kg/ngày.



▲ Hình 1: Sơ đồ khối thiết bị chế tạo graphene đa lớp

Trong các nghiên cứu trước đây của nhóm [9-10], graphene đa lớp thu được sau khi nung sốc nhiệt ở nhiệt độ 550°C có thể tích tăng khoảng 50-300 lần so với thể tích ban đầu của bột GIC. Trong nghiên cứu này, các mẫu graphene đa lớp được chế tạo từ các hạt GIC có kích thước như sau: 300  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  và 80  $\mu\text{m}$  (tương ứng kích thước mesh 50, 80, 150 và 200 và được kí hiệu lần lượt là: EG 50, EG 80, EG 150 và EG 200), buồng nung sốc nhiệt được duy trì ở nhiệt độ 550°C, thời gian lưu của vật liệu trong buồng nung nhỏ hơn 5 giây.

Cấu trúc tinh thể của các mẫu EG được đo bằng phép bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), thực hiện trên máy Panalytical Empyrean Instrument, tại Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình thái học của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) Hitachi S-4800, thực hiện đo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Diện tích bề mặt riêng được đánh giá qua phương pháp đo hấp phụ - nhả hấp phụ  $\text{N}_2$  (BET) trên máy TriStar II Plus, tại Viện Hóa học - VAST.

Để xác định khả năng hấp phụ dầu diesel (DO), các phép đo được tiến hành như sau: Cân 1g mẫu EG bằng cân phân tích chính xác 4 số cho vào trong cốc đựng mẫu, lấy 200ml dầu DO (tương ứng khối lượng 165g) đổ từ từ vào cốc, để ngấm trong 12 giờ. Sau đó dùng túi lọc, tách bỏ dầu DO thừa và thu lấy mẫu EG sau khi đã hấp thụ dầu. Để mẫu trong vải lọc 8 giờ rồi tiến hành cân mẫu. Mỗi mẫu được đo lặp lại 3 lần lấy giá trị trung bình, trọng lượng dầu DO hấp thụ bởi các mẫu EG được tính dựa trên sự thay đổi trọng lượng mẫu trước và sau quá trình hấp phụ.

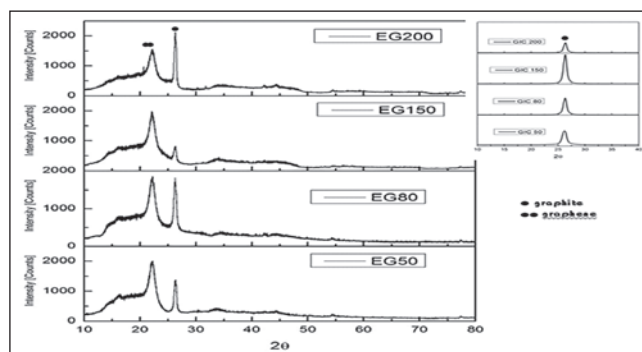
Tương tự, khả năng hấp phụ chất màu Xanh Methylen (MB), được thực hiện như sau: Cân 0,3 g mẫu EG, lấy 100 ml dung dịch MB với các nồng độ khác

nhau: 10  $\mu\text{mol/ml}$ , 20  $\mu\text{mol/ml}$  và 30  $\mu\text{mol/ml}$ , thời gian ngấm hấp phụ theo dải: 0, 15, 30 và 45 phút. Việc xác định nồng độ chất màu MB trước và sau khi hấp phụ bởi các mẫu EG được thực hiện bằng phương pháp so màu. Độ hấp thụ quang được xác định tại bước sóng 665 nm và thực hiện trên hệ đo UV-VIS Ocean Optics.

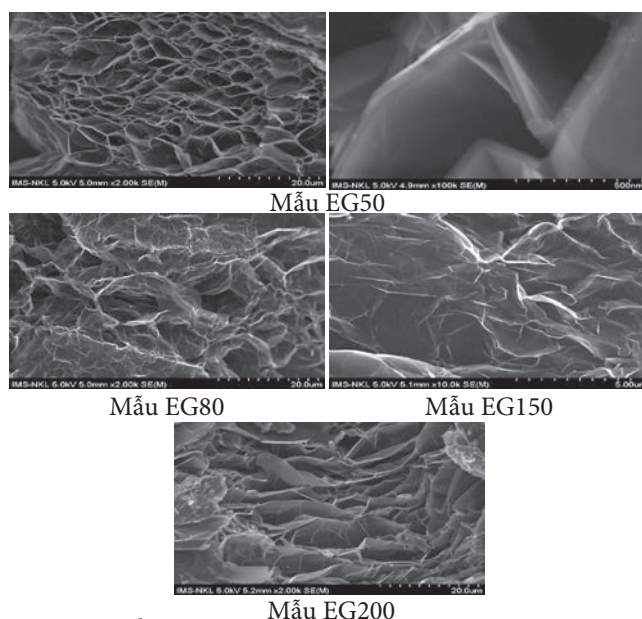
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Cấu trúc, hình thái của các mẫu EG

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu EG, có thể thấy tất cả các mẫu đều có đỉnh đặc trưng sắc nhọn với cường độ mạnh tại góc nhiễu xạ  $2\theta$  quanh  $26,4^\circ$  (tương ứng với khoảng cách 3,35Å của mặt tinh thể 002 của graphite). Ngoài đỉnh đặc trưng này ra, còn thấy một đỉnh mở rộng với cực đại tại góc  $22,8^\circ$  tương ứng với khoảng cách mặt tinh thể 3,72Å, do bị giãn ra sau khi gây sốc nhiệt, đây được coi là đỉnh đặc trưng cho graphene đa lớp. So sánh về cường độ của hai đỉnh này, chúng tôi nhận thấy có sự khác nhau giữa các mẫu, cường độ đỉnh đặc trưng cho graphite lớn nhất thể hiện ở mẫu EG 200 và EG 80, trong khi nó khá thấp đối với mẫu EG 150.



▲ Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu: EG50, EG80, EG150 và EG200



▲ Hình 3. Ảnh chụp SEM của các mẫu EG sau khi nung sốc nhiệt ở 550°C



**Bảng 1. Thông số liên quan tới các mẫu EG**

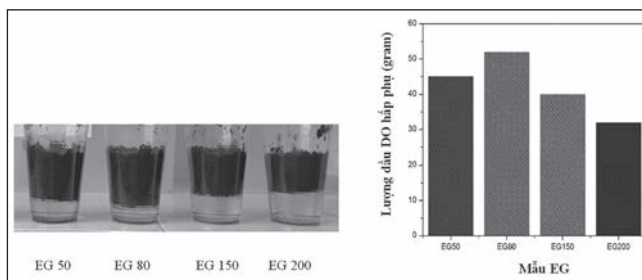
Tên Mẫu	EG 50	EG 80	EG 150	EG 200
d (µm)	300	180	100	80
Diện tích bề mặt riêng (SSA) (m <sup>2</sup> /g)	36	32	22	20

Kết quả chụp ảnh SEM của các mẫu graphene EG (Hình 3), tương tự trong báo cáo [9-10], các mẫu graphene EG cho thấy cấu trúc dạng lá mỏng, sự tách lớp khá tốt. Ảnh SEM với độ phóng lớn của mẫu EG50 cho thấy bề dày lá graphen đa lớp vào khoảng 50 nm.

Kết quả đo diện tích bề mặt riêng (BET) của các mẫu EG được thể hiện trong Bảng 1. Từ kết quả này cho thấy rằng với các hạt GIC có kích thước lớn hơn sẽ cho phép chế tạo được các graphen đa lớp có diện tích bề mặt riêng lớn hơn, hay nói cách khác là tạo ra các lá có bề dày mỏng hơn.

### 3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ dầu diesel (DO)

Các mẫu EG được ngâm trong dầu DO, có thể thấy do các mẫu graphen rất nhẹ, xốp nên khi cho vào dầu DO hay dung dịch xanh Methylene, chúng sẽ nổi lên trên bề mặt, tạo ra sự phân lớp trong quá trình ngâm hấp phụ. Sau thời gian ngâm 12 giờ, quan sát thấy sự phân tách khá rõ rệt giữa các mẫu graphene và dầu. Điều này cho thấy sự thuận lợi trong khi tách các mẫu ra khỏi dầu DO, đây có thể coi là ưu điểm của các mẫu graphene đa lớp đã chế tạo được.



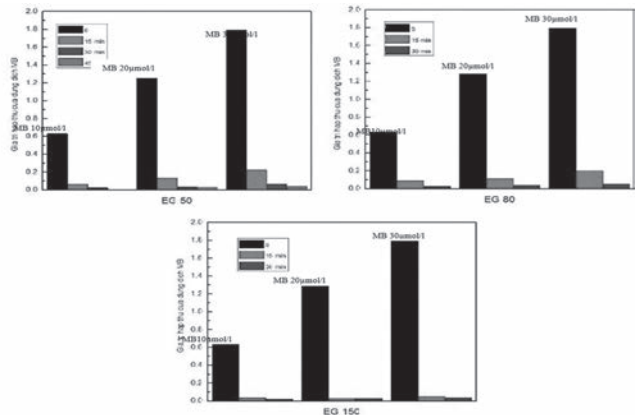
▲ Hình 4. Mẫu EG ngâm trong dầu DO và giá trị dầu DO được hấp phụ bởi 1 gram các mẫu EG

Hình 4 cho thấy việc ngâm graphene EG trong dầu DO và lượng dầu DO được hấp phụ bởi 1g mẫu. Ở đây có thể nhận thấy lượng dầu DO được hấp phụ lớn nhất tương ứng với mẫu EG 80 và nhỏ nhất với mẫu EG 200. Việc giảm mức độ hấp phụ dầu do việc giảm diện tích bề mặt riêng của mẫu là một kết quả hoàn toàn dễ hiểu do bề mặt lá 2D graphen có tính thân dầu. Tuy nhiên khi so sánh kết quả đối với 2 mẫu EG50 với EG80 thì ta không thu được kết quả theo quy luật này nữa, điều này chỉ có thể giải thích dựa trên kích thước phân tử của dầu DO lớn hơn nhiều so với kích thước phân tử nitơ N<sub>2</sub> (sử dụng trong phép đo BET), vì vậy, mặc dù mẫu EG50 có diện tích bề mặt riêng lớn hơn mẫu EG80, nhưng nhiều khả năng số lượng kích thước lỗ xốp đủ

lớn cho phép hấp phụ dầu DO ở mẫu EG50 là ít hơn so với ở mẫu EG80.

### 3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ chất màu Xanh Metylen (MB)

Hình 5 trình bày kết quả đo khả năng hấp phụ MB của các mẫu EG50, EG80 và EG150 phụ thuộc vào thời gian và ở các nồng độ chất màu khác nhau: 10 µmol/L, 20 µmol/L và 30 µmol/L. Từ kết quả này, cho thấy các mẫu hấp phụ chất màu MB khá tốt, tốt nhất với mẫu EG150. Đối với tất cả các mẫu EG, khi sử dụng dung dịch loãng (10 µmol/L), thì sau khoảng thời gian 15 phút gần như MB đã bị hấp phụ hoàn toàn và gần như toàn bộ màu dung dịch bị mất đi. Đối với dung dịch MB đặc hơn (30 µmol/L), mẫu EG80 và EG150 cần khoảng 30 phút, trong khi mẫu EG50 cần đến 45 phút để có thể quan sát được hiệu ứng như trên.



▲ Hình 5. Giá trị hấp phụ của dung dịch Xanh Metylen ứng với mẫu EG 50, EG80 và EG150 sau khoảng thời gian: 15 phút, 30 phút và 45 phút

Các mẫu EG thể hiện khả năng hấp phụ chất màu MB rất khác biệt so với khi chúng hấp phụ dầu DO. Khả năng hấp phụ MB không tăng theo độ lớn của diện tích bề mặt riêng của mẫu, so sánh giữa mẫu EG50 và EG150 cho thấy mẫu EG150 tuy có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn nhưng lại thể hiện khả năng hấp phụ MB tốt hơn. Sự khác biệt này có thể được giải thích như sau: Các lá nano graphene đa lớp có cấu trúc dạng phiến 2D, với bề mặt phiến có tính kỵ nước, trong khi dung dịch MB được pha trong nước nên việc hấp phụ MB vào bề mặt phiến là không ưu tiên so với việc hấp phụ tại các vị trí cạnh của phiến nano. Mặt khác, nếu so sánh về hình dạng các phiến nano của mẫu EG50 với mẫu EG150 có thể thấy tỷ lệ phần diện tích cạnh/diện tích mặt phiến nano của mẫu EG150 là lớn hơn so với mẫu EG50, do nó có đường kính phiến nhỏ hơn (100 µm so với 300 µm – Bảng 1) và bề dày lớn hơn.

### 4. Kết luận

Từ kết quả thực nghiệm, có thể nhận thấy rằng các vật liệu graphene đa lớp chế tạo được có khả năng hấp



phụ tốt đối với cả dầu DO (đạt 50g/g) và chất màu Xanh methylene, tuy nhiên, bản chất của sự hấp phụ 2 chất này là tương đối khác nhau do đặc tính thân nước/kỵ nước của các chất trong môi trường hấp phụ. Đối với việc thu hồi loại chất thân dầu (như dầu DO) thì vị trí ưu tiên cho hấp phụ là tại bề mặt lá nano graphene, trái lại đối với chất thân nước thì vị trí hấp phụ ưu tiên hơn là tại các cạnh biên của lá nano. Các kết quả từ thực

nghiệm này cho phép định hướng chế tạo vật liệu có cấu trúc hợp lý nhất cho việc hấp phụ, thu hồi các chất thải công nghiệp khác nhau.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cho nhiệm vụ mã số: UDPTCN 04/20-22■

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A: Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004, 306:666–668.
2. Su Y, Wei H, Gao R, Yang Z, Zhang J, Zhong Z, Zhang Y: Exceptional negative thermal expansion and viscoelastic properties of graphene oxide paper. *Carbon* 2012, 50:2804–2809.
3. Raza M, Westwood A, Brown A, Hondow N, Stirling C: Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications. *Carbon* 2011, 49:4269–4279.
4. Mohd Shah NRA, Mohamad Yunus R, Rosman NN, Wong WY, Arifin K, Jeffery Minggu L. Current progress on 3D graphene-based photocatalysts: From synthesis to photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021;46:9324-40.
5. Qiang Liu, Pollution and treatment of dye waste-water. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* (2020.) 514, 052001.
6. S. Jamaly, A. Giwa, S.W. Hasan, Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities, *J. Environ. Sci.* 37 (2015) 15–30.
7. V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, J. Zhang, A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1564.
8. Leandro Pellenz, Layrton J.S. da Silva, Luciana P. Mazur, Guilherme M. de Figueiredo, Fernando H. Borba, Antônio A. Ulson de Souza, Selene M.A. Guelli Ulson de Souza, Adriano da Silva. Functionalization of graphene with nitrogen-based groups for water purification via adsorption: A review. *Journal of Water Process Engineering* 2022, 48, 102873.
9. N.T. Binh, N.D. Dung, N.T.M. Huong, L.T.T. Huong, N.T. Tinh, *Proceeding of SPMS2015, Ho Chi Minh City*, 498 (2015).
10. Nguyễn Đình Dũng, Nguyễn Trọng Tĩnh, Nguyễn Vũ Giang, Mai Đức Huỳnh, Nguyễn Thanh Bình, *Proceeding of SPMS2017, Hue City*, 899 (2017).

## ADSORPTION CAPACITY OF MULTI-LAYER GRAPHENE PREPARED BY THERMAL SHOCK HEATING FOR REMOVAL OF INDUSTRIAL WASTE MATERIALS

**Au Duy Tuan**

*Institute of Geophysics, Vietnam Academy of Science and Technology*

**Le Thi Thu Huong, Hoang Minh Hai, Nguyen Thanh Binh**

*Institute of Physics, Vietnam Academy of Science & Technology*

### ABSTRACT

In this paper, multi-layer graphene materials were fabricated from graphite GIC (Graphite Intercalation compound) on a pilot equipment used for semi-industrial production of large quantities. All material samples were prepared by thermal shock heating of GICs with different initial sizes and they were used to study the ability to remove some industrial waste materials through assessing the adsorption capacity for methylene blue and DO (Diesel Oil). Effect of conditions such as graphene sample weight, adsorbent mass, adsorption time, etc. was also investigated. The results show that with different types of multi-layer graphene, the adsorption levels of methylene blue and DO oil are different, the best results are obtained with samples made of GIC with grain size of 180  $\mu\text{m}$ , and at heating temperature of 550°C

**Key words:** Graphene exfoliation, adsorption, methylene blue, diesel oil.