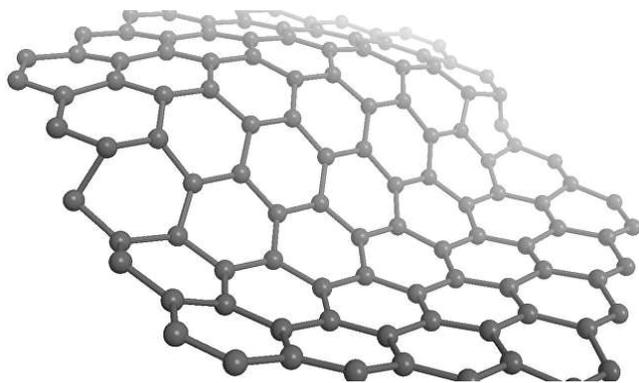


TỔNG HỢP GRAPHENE TỪ VỎ CÂY KHUYNH DIỆP

Trong một thời gian dài, nhiều nghiên cứu đã được đầu tư triển khai nhằm tìm ra các phương pháp tổng hợp graphene mới vừa có chi phí thấp, vừa thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, đa phần các nghiên cứu này đều cho hiệu suất chuyển hóa thấp, graphene điều chế không có độ bền cao trong dung môi phân tán. Chính vì vậy, gần đây, nhóm nghiên cứu của GS Vishnu Shanker (Khoa Hóa học, Học viện Kỹ thuật quốc gia Warangal, Ấn Độ) đã đề nghị một phương pháp mới nhằm tổng hợp graphe hòa tan: tận dụng các hợp chất polyphenol lấy từ vỏ cây khuynh diệp làm tác nhân khử graphene oxide thành graphene. Nghiên cứu này đã gây một sự chú ý lớn trong cộng đồng các nhà khoa học trên thế giới, khẳng định hướng sử dụng các chất khử có nguồn gốc tự nhiên trong tổng hợp graphene hòa tan cần tiếp tục được nghiên cứu sâu.

Các phương pháp tổng hợp vật liệu graphene

Trong vài năm gần đây, tìm kiếm và phát triển những phương pháp thân thiện môi trường nhằm tổng hợp graphene đã trở thành một trong những chủ đề nghiên cứu hấp dẫn nhất trên thế giới. Kể từ lần đầu tiên được điều chế bằng phương pháp băng dính Scotch vào năm 2004, graphene đã thu hút sự chú ý rất lớn của cộng đồng khoa học nói chung và các nhà khoa học vật liệu nói riêng. Vốn là một vật liệu nanocarbon hai chiều độc đáo với cấu trúc bao gồm những lớp nguyên tử carbon lai hóa sp^2 liên kết chặt chẽ với nhau, hình thành nên bề mặt dạng tổ ong (hình 1), graphene được nhìn nhận có tiềm năng ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực công nghệ nhờ vào hàng loạt đặc tính thú vị, chẳng hạn diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền cơ học cao, đặc biệt là khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt vượt trội [1, 2]. Thật vậy, liên tục nhiều công trình cho thấy graphene hoàn toàn có thể được đưa vào sử dụng trong siêu tụ điện [3], đầu dò sinh học [4], siêu cảm biến [5], pin Li ion, xúc tác quang hóa [6] và pin nhiên liệu [7].



Hình 1. Cấu trúc của graphene.

Chính vì thế, để tổng hợp graphene, không ít phương pháp hiện đại và chính xác đã được đề nghị, bao gồm phương pháp kết tủa hơi hóa học [8], phát triển epitaxy [9], kỹ thuật xen kẽ graphite [10] và kỹ thuật khử thủy nhiệt graphene oxide [11]. Trong những phương pháp trên, kỹ thuật khử hóa học graphene oxide gần như là phương pháp chủ lực do cho phép tổng hợp graphene khối lượng lớn với chi phí thấp. Tuy nhiên, phương pháp này lại cần sử dụng những hóa chất độc hại, dễ phát nổ như sodium borohydride, hydrazine hydrate và dimethyl hydrazine [12], có nguy cơ dẫn đến nhiều vấn đề về sức khỏe và môi trường. Vì vậy, tìm kiếm một con đường mới, có thể điều chế graphene từ graphene oxide mà không dùng hóa chất độc hại cũng như thiết bị đắt tiền vẫn đang là mục tiêu của rất nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới.

Tổng hợp graphene theo con đường hóa học xanh

Kể từ thập kỷ trước, nhiều tác nhân khử graphene oxide thân thiện với môi trường đã lần lượt được các nhà khoa học đề nghị, như đường [13], acid ascorbic [14], heparin [15], rễ cà rốt [16], lô hội [17], vancomycin và albumin trong huyết thanh bò [18]. Đáng tiếc, trong hầu hết các trường hợp, hiệu suất chuyển hóa từ graphene oxide sang graphene khá thấp. Ngoài ra, sản phẩm graphene được tạo thành thường có hình thái kết tụ cao khi không được bổ sung chất làm bền từ bên ngoài. Nhằm khắc phục nhược điểm này, gần đây, một số nhà nghiên cứu đã đề nghị tổng hợp dung dịch chứa graphene hòa tan, vốn được nhận thấy có thể ứng dụng ngay trong composite polymer hoặc trong các lớp màng mỏng dẫn điện trong suốt. Cụ thể, Wang và các cộng sự đã tổng hợp thành công graphene hòa tan với nhiều đặc tính sinh học bằng cách sử dụng dung dịch polyphenol chiết xuất từ lá trà [19]. Công trình thú vị này ngay lập tức tạo ra một hướng nghiên cứu mới

được rất nhiều nhà khoa học quan tâm: phát triển các tác nhân khử thiên nhiên, thân thiện môi trường để có thể tổng hợp hiệu quả graphene hòa tan với chi phí thấp.

Xuất phát từ định hướng đó, nhóm nghiên cứu của GS Vishnu Shanker (Khoa Hóa học, Học viện Kỹ thuật quốc gia Warangal, Ấn Độ) đã thử nghiệm tổng hợp graphene hòa tan bằng cách sử dụng các chiết xuất lấy từ vỏ cây khuynh diệp (*Eucalyptus globulus*, còn được gọi là cây bạch đàn, hình 2), vốn có hơn 900 loài, phân loài trên khắp thế giới và có gần 170 loài được tìm thấy ở khu vực Nam Á và Đông Nam Á [20]. Từ lâu, các nước châu Á đã sử dụng nước nóng để thu được các chiết xuất từ lá cây khuynh diệp khô. Các thành phần trong chiết xuất này có khả năng chống viêm, hạ sốt, giảm đau rất hiệu quả. Vì vậy, tinh dầu khuynh diệp đã được thương mại hóa rộng rãi, không chỉ là thành phần tạo hương trong nước giải khát, nước hoa, thực phẩm mà còn được sử dụng cho mục đích trị liệu nhiều căn bệnh như cảm lạnh, cúm, viêm phế quản, viêm phổi và các bệnh về đường hô hấp khác. Không chỉ có lá, chiết xuất từ vỏ cây khuynh diệp cũng được nhận thấy có nhiều tiềm năng ứng dụng khi chứa đến 29 hợp chất polyphenol, tất cả đều thể hiện hoạt tính sinh học. Chính vì vậy, GS Vishnu Shanker và các cộng sự tin rằng có thể tận dụng nguồn polyphenol phong phú từ vỏ cây khuynh diệp để tổng hợp hiệu quả graphene hòa tan với chi phí thấp, từ đó có thể ứng dụng trong sản xuất siêu tụ điện.

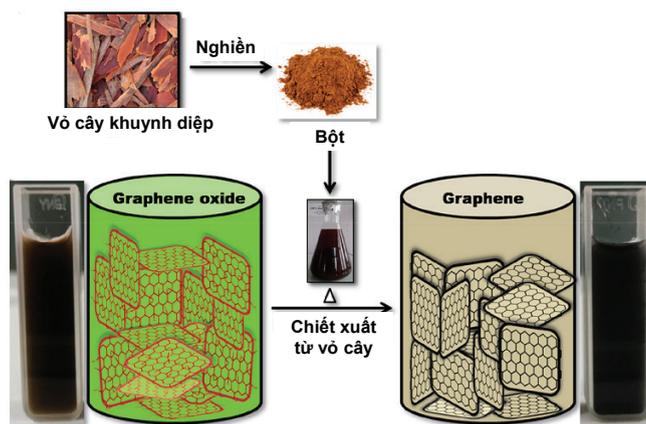


Hình 2. Thân và lá của cây khuynh diệp.

Quy trình tổng hợp graphene từ chiết xuất vỏ cây khuynh diệp

Hình 3 mô tả quy trình tổng hợp graphene hòa tan từ vỏ cây khuynh diệp trong nghiên cứu của GS Vishnu Shanker. Đầu tiên, vỏ cây khuynh diệp tươi được thu thập trực tiếp từ cây, rửa với nước khử ion và phơi khô ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, các lớp vỏ cây được nghiền thành bột, cho vào nước và đun ở 70°C trong 30 phút nhằm chiết các hợp chất polyphenol vào dung dịch. Dung dịch chiết sau đó được lọc, phần nước qua lọc chứa các hợp chất polyphenol được lưu trữ trong tủ mát. Song song với quá

trình chiết tách polyphenol từ vỏ cây, graphene oxide được nhóm nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp Hummers biến đổi, trong đó, 2 g bột nano graphite được trộn với 2 g NaNO_3 ở 0°C trong bể nước đá. 80 ml dung dịch H_2SO_4 sẽ được từ từ cấp vào dung dịch trong điều kiện khuấy trộn liên tục. Tiếp theo, 12 g KMnO_4 được cho vào hệ, nhiệt độ phản ứng được giữ ở 10°C trong 2 giờ, rồi được nâng lên 40°C trong 2 giờ tiếp theo. Sau khi kết thúc phản ứng, 80 ml nước được thêm vào hệ, khuấy liên tục trong 1 giờ ở 90°C. Hệ phản ứng được xử lý tiếp với 20 ml H_2O_2 (30%) và 180 ml nước trong 3 giờ. Cuối cùng, hệ được xử lý với dung dịch HCl 10% và sấy ở 60°C trong 24 giờ.



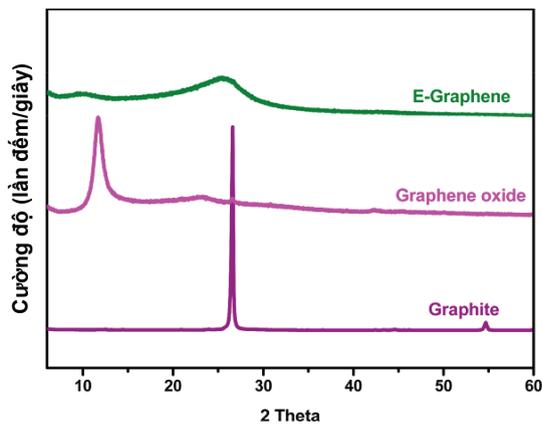
Hình 3. Sơ đồ tổng hợp graphene từ graphene oxide với tác nhân khử được chiết từ vỏ cây khuynh diệp.

Ở giai đoạn thứ 3, 100 mg graphene oxide vừa điều chế sẽ được cho vào 50 ml dung dịch polyphenol chiết xuất từ vỏ cây khuynh diệp. Hỗn hợp này được đánh siêu âm trong 1 giờ để thu được huyền phù đồng nhất, rồi đun hoàn lưu trong bể dầu (khuấy từ liên tục ở khoảng 80-85°C) trong 24 giờ. Cuối cùng, sản phẩm bột màu đen (ký hiệu E-graphene) được rửa với nước vài lần rồi sấy khô qua đêm trong tủ sấy.

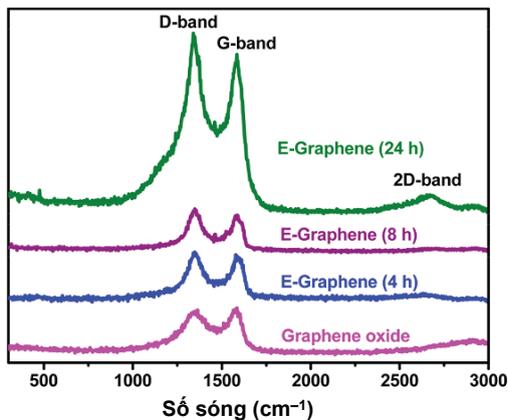
Những đặc tính của vật liệu E-graphene

Để đặc tính hóa sản phẩm, đồng thời chứng minh khả năng khử graphene oxide thành graphene của các hợp chất polyphenol chiết xuất từ vỏ cây khuynh diệp, GS Vishnu Shanker và các cộng sự đã sử dụng một loạt các phương pháp phân tích vật liệu hiện đại, bao gồm nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), phổ Raman, kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và đặc biệt là phổ quang điện tử tia X (XPS). Hình 4 so sánh giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nanographite, mẫu graphene oxide và mẫu E-graphene. Mẫu nanographite thể hiện một mũi cường độ cao định vị tại 26,6°, đặc trưng cho mặt mạng (002) của graphite. Ngược lại, đối với mẫu graphene oxide, mũi tín hiệu này dịch chuyển về góc 12,2°, tương ứng với sự gia tăng

khoảng cách giữa các mặt mạng. Điều này cho thấy các nhóm chức oxy đã được hình thành trong mạng lưới tinh thể, đồng nghĩa với việc nanographite đã được oxy hóa thành công thành graphene oxide. Thú vị hơn, sau khi tác dụng với polyphenol chiết xuất từ vỏ cây khuyh diệp, mẫu E-graphene cho thấy tín hiệu ở góc $12,2^\circ$ đã biến mất, đồng thời một vùng phổ rộng xuất hiện quanh 25° , tương ứng với sự suy giảm khoảng cách giữa các mặt mạng do các nhóm chức oxy đã bị loại bỏ bởi tác nhân khử polyphenol.



Hình 4. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano graphite, mẫu graphene oxide và mẫu E-graphene.

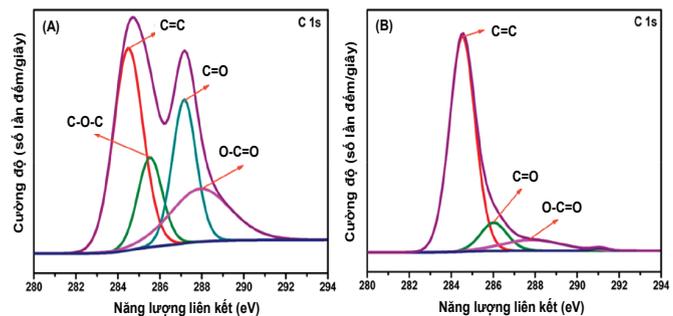


Hình 5. Phổ Raman của các mẫu graphene oxide và E-graphene khi được khử ở nhiều khoảng thời gian khác nhau.

Hình 5 so sánh phổ Raman của mẫu graphene oxide với các mẫu E-graphene khi được khử ở các khoảng thời gian khác nhau. Tất cả các mẫu đều thể hiện hai mũi tín hiệu đặc trưng, một ở 1330 cm^{-1} thuộc về dao động đối xứng kiểu A_{1g} trong dãy D (D-band) của các nguyên tử carbon lai hóa sp^3 và một ở 1582 cm^{-1} thuộc về dao động đối xứng kiểu E_{2g} trong dãy G (G-band) của tất cả các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 . Tuy nhiên, khi graphene

oxide bị khử bởi dung dịch chiết từ vỏ cây khuyh diệp, tỷ lệ cường độ giữa mũi tín hiệu D-band và G-band có khuynh hướng tăng dần. Điều này chứng tỏ các nhóm oxy trong graphene oxide đã dần bị loại bỏ khi thời gian khử tăng, giúp tăng cường số lượng khu vực lai hóa sp^3 và giảm số lượng khu vực lai hóa sp^2 , qua đó khẳng định sự hình thành graphene.

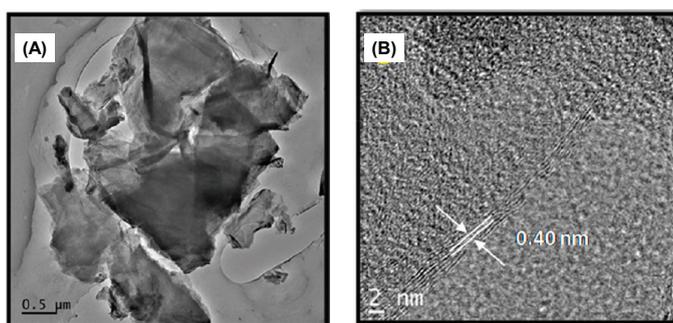
Để có thêm bằng chứng về sự hình thành graphene, phổ XPS với độ phân giải cao vùng C 1s được sử dụng (hình 6). Mẫu graphene oxide cho thấy một vùng tín hiệu rộng, bất đối xứng, có thể phân giải thành 4 thành phần chính, bao gồm liên kết C=C (carbon lai hóa sp^2 , 284,8 eV), C-O-C (nhóm epoxy, 286,8 eV), C=O (nhóm carbonyl, 287,7 eV) và O-C=O (nhóm carboxyl, 289,5 eV). Đối với mẫu E-graphene, các thành phần bề mặt này có sự thay đổi rõ rệt: cường độ các mũi tín hiệu liên quan đến các nhóm chức chứa oxy đều bị giảm, thậm chí có mũi còn biến mất (C=O). Đặc biệt, tỷ lệ nguyên tử C/O của mẫu E-graphene (10,93) trong nghiên cứu này không chỉ cao hơn mẫu graphene oxide (5,06) mà còn cao hơn các mẫu graphene được điều chế từ các tác nhân khử thân thiện với môi trường như acid caffeic (7,15), acid gallic (3,89-5,28), acid ascorbic (5,7), cellulose tự nhiên (5,47), thậm chí cao hơn cả các tác nhân khử độc hại như hydrazine monohydrate (10,3) [12]. Những kết quả này chứng tỏ dung dịch polyphenol chiết xuất từ vỏ cây khuyh diệp hoàn toàn có thể trở thành một giải pháp mới, xanh hơn, hiệu quả hơn, cho phép thay thế hoàn hảo hydrazine monohydrate trong phản ứng khử graphene oxide thành graphene hòa tan.



Hình 6. Phổ XPS C 1s của mẫu graphene oxide (A) và mẫu E-graphene (B).

Hình thái bề mặt của E-graphene cũng là một yếu tố được nhóm nghiên cứu của GS Vishnu Shanker quan tâm. Hình 7A thể hiện ảnh TEM của mẫu E-graphene, trong đó, các tấm nano được quan sát thấy với hình thái trong suốt, được hình thành từ các đơn lớp graphene 2 chiều xếp lên nhau. Ảnh HRTEM (TEM với độ phân giải cao) ở hình 7B cũng chỉ ra khoảng cách giữa các lớp graphene khoảng 0,4 nm, tương ứng với giá trị được báo cáo trong

phân tích nhiễu xạ tia X (0,356 nm). Điều đáng chú ý là nhóm nghiên cứu không nhận thấy có sự tồn tại của các cụm hạt tụ hợp lớn, chúng tỏ các thành phần polyphenol trong vỏ cây khuyh diệp không chỉ đóng vai trò là chất khử, mà còn có khả năng làm bền hóa hệ graphene, ngăn cản quá trình tụ hợp và từ đó giúp graphene dễ dàng phân tán trong các loại dung môi khác nhau. Thật vậy, nhóm nghiên cứu đã kiểm tra độ bền của các hệ E-graphene khi được phân tán trong một số dung môi như nước, methanol, ethanol, acetone... Sau 15 ngày, tất cả các hệ phân tán đều cho thấy độ bền tốt, rất ít thành phần bị kết tủa xuống đáy bình.



Hình 7. (A) Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và (B) Ảnh hiển vi điện tử độ phân giải cao (HRTEM) của mẫu E-graphene.

Như vậy, bằng việc tận dụng các hoạt chất polyphenol chiết xuất từ vỏ cây khuyh diệp, một nguồn nguyên liệu rẻ tiền, có sẵn tại nhiều nước châu Á, GS Vishnu Shanker và các cộng sự đã tổng hợp thành công graphene hòa tan từ graphene oxide với hiệu suất vượt trội, hơn hẳn các tác nhân khử khác, kể cả chất khử độc hại hydrazine monohydrate. Hệ graphene hòa tan này cũng thể hiện độ bền đáng kể trong các môi trường dung môi khác nhau. Công trình này, vì vậy đã góp phần mở rộng thêm các giải pháp xanh cho phản ứng khử hóa học graphene oxide, từ đó cho phép tổng hợp graphene chỉ với chi phí thấp.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] I. Khalil, N. Julkapli, W. Yehye, W. Basirun, S. Bhargava (2016), "Graphene - gold nanoparticles hybrid-synthesis, functionalization, and application in a electrochemical and surface-enhanced Raman scattering biosensor", *Materials*, **9**, pp.406-410.

[2] J.M. Gonzalez-Domínguez, V. León, M.I. Lucío, M. Prato, E. Vázquez (2018), "Production of ready-to-use few-layer graphene in aqueous suspensions", *Nat. Protoc.*, **13**, pp.495-506.

[3] B.G. Choi, M. Yang, W.H. Hong, J.W. Choi, Y.S. Huh (2012), "3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities", *ACS Nano*, **6**, pp.4020-4028.

[4] Y. Wang, Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin (2010), "Nitrogen doped graphene and its application in electrochemical biosensing", *ACS Nano*, **4**, pp.1790-1798.

[5] P. Li, B. Zhang, T. Cui (2015), "Towards intrinsic graphene

biosensor: A label-free, suspended single crystalline graphene sensor for multiplex lung cancer tumor markers detection", *Biosens. Bioelectron.*, **72**, pp.168-174.

[6] S. Tonda, S. Kumar, Y. Gawli, M. Bhardwaj, S. Ogale (2017), "g-C₃N₄(2D)/CdS(1D)/rGO(2D) dual-interface nano-composite for excellent and stable visible light photocatalytic hydrogen generation", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, pp.5971-5984.

[7] X. Cai, L. Lai, Z. Shen, J. Lin (2017), "Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells", *J. Mater. Chem. A*, **5**, pp.15423-15446.

[8] Z. Bo, K. Yu, G. Lu, P. Wang, S. Mao, J. Chen (2011), "Understanding growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure using normal glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Carbon*, **49**, pp.1849-1858.

[9] P.W. Sutter, J. Flege, E.A. Sutter (2008), "Epitaxial graphene on ruthenium", *Nat. Mater.*, **7**, pp.406-411.

[10] S. Malik, A. Vijayaraghavan, R. Erni, K. Ariga, I. Khalakhan, J.P. Hill (2010), "High purity graphenes prepared by a chemical intercalation method", *Nanoscale*, **2**, pp.2139-2143.

[11] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R.B. Kaner (2010), "A One-Step, Solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents", *ACS Nano*, **4**, pp.3845-3852.

[12] S. Stankovich, D. Dikin, R.D. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff (2007), "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **45**, pp.1558-1565.

[13] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong (2010), "Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets", *ACS Nano*, **4**, pp.2429-2437.

[14] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo (2010), "Reduction of graphene oxide via l-ascorbic acid", *Chem. Commun.*, **46**, pp.1112-1114.

[15] Y. Wang, P. Zhang, C.F. Liu, L. Zhan, Y.F. Li, C.Z. Huang (2012), "Green and easy synthesis of biocompatible graphene for use as an anticoagulant", *RSC Adv.*, **2**, pp.2322-2328.

[16] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee (2012), "A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root", *Carbon*, **50**, pp.914-921.

[17] G. Bhattacharya, S. Sas, S. Wadhwa, A. Mathur, J. McLaughlin, S.S. Roy (2017), "Aloe vera assisted facile green synthesis of reduced graphene oxide for electrochemical and dye removal applications", *RSC Adv.*, **7**, pp.26680-26688.

[18] J. Liu, S. Fu, B. Yuan, Y. Li, Z. Deng (2010), "Toward a universal "adhesive nanosheet" for the assembly of multiple nanoparticles based on a protein-induced reduction/decoration of graphene oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, pp.7279-7281.

[19] Y. Wang, Z. Shi, J. Yin (2011), "Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, pp.1127-1133.

[20] S. Manchala, V.S.R.K. Tandava, D. Jampaiah, S.K. Bhargava, V. Shanker (2019), "Novel and highly efficient strategy for the green synthesis of soluble graphene by aqueous polyphenol extracts of Eucalyptus bark and its applications in high-performance supercapacitors", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, pp.11612-11620.