

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GRAPHENE OXIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ XANH METYLEN

RESEARCH DETERMINATION OF SOME PHYSICAL CHARACTERISTICS OF GRAPHENE OXIDE BY METYLEN GREEN SUBSCRIPTION METHOD

Lê Thị Tâm¹, Hà Thị Hương¹,

Trịnh Thị Thu Hương¹, Phạm Thị Thảo¹, Nguyễn Mạnh Hà^{2,*}

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, graphene oxide (GO) được tổng hợp bằng phương pháp Hummer để xác định diện tích bề mặt, số lớp của graphene oxide (GO) phân tán trong nước để ion dựa trên sự hấp phụ của xanh methylen (MB). Kết quả nghiên cứu, cho thấy dung dịch GO phân tán trong nước có diện tích bề mặt 491,83 (m²/g), số lớp là 5.

Từ khóa: Graphene oxide (GO), xanh metylen, diện tích bề mặt, số lớp.

ABSTRACT

In this study, graphene oxide (GO) was synthesized by Hummer method to determine surface area, number of layers of graphene oxide (GO) dispersed in ionic water based on adsorption of methylene blue (MB). The results of the study showed that the water-dispersed GO solution had a surface area of 491.83 (m²/g), 5 layers.

Keywords: Graphene oxide (GO), methylene blue, surface area, layer.

¹Lớp Hóa 1 - K11, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nmhacnh@gmail.com

1. MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, vật liệu trên cơ sở graphene được quan tâm nghiên cứu bởi các tính chất đặc biệt như cấu trúc hai chiều, các tính chất cơ học, tính chất nhiệt, quang, điện và diện tích bề mặt riêng lớn. Theo đó, vật liệu trên cơ sở graphene có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như xúc tác, pin nhiên liệu, chất mang xúc tác.

Việc xác định tính chất cho vật liệu trên cơ sở graphene ở dạng màng, sấy khô thường áp dụng bởi các phương pháp phân tích hiện đại như phổ Raman, kính hiển vi lực nguyên tử (AFM). Tuy nhiên, rất nhiều ứng dụng được sử dụng vật liệu trên cơ sở graphene phân tán trong pha lỏng, do đó việc xác định số lớp, diện tích bề mặt của vật liệu trên cơ sở graphene trở nên khó khăn hơn. Một số giải pháp đã được thực hiện như sấy khô vật liệu trước khi đo

diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp hấp phụ - nhả hấp phụ N₂ (BET) cho kết quả khác xa so với tính chất của vật liệu ở dạng phân tán trong dung dịch. Bởi quá trình sấy khô vật liệu có thể dẫn đến sự chồng chập các lớp graphene oxide trong quá trình loại bỏ dung môi.

Trong nghiên cứu này, vật liệu graphene oxide được chế tạo để xác định diện tích bề mặt, số lớp của graphene oxide (GO) phân tán trong nước để ion dựa trên sự hấp phụ của xanh methylen (MB).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được dùng trong nghiên cứu: H₂SO₄ 98,00% (Trung Quốc), KNO₃ 99,90% (Trung Quốc), bột graphite 99,99% (Sigma - Đức), KMnO₄ 99,90% (Trung Quốc), HCl 36,50% (Trung Quốc), xanh metylen 98,00% (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp graphene oxide

Graphene oxide được tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến: 1g graphit, 0,5mg NaNO₃ được trộn trong cốc thủy tinh 250mL và đặt vào nước đá. Cho từ từ 50ml H₂SO₄ 98% vào hỗn hợp, khuấy đều trong 30 phút. Tiếp tục thêm 3g KMnO₄ và khuấy hỗn hợp ở 35°C trong 2 giờ. Thêm từ từ 50mL nước để ion và gia nhiệt lên đến 90°C. Hỗn hợp được khuấy 2 giờ. Sau đó thêm 5ml H₂O₂ 30% vào hỗn hợp và khuấy trong 30 phút. Sản phẩm cuối cùng được rửa và ly tâm bằng HCl 3,7% và bằng nước để ion cho đến khi pH = 7. Graphene oxide sau khi tổng hợp được phân tán trong nước với hàm lượng 0,4mg/mL.

2.2.2. Xác định diện tích bề mặt và số lớp của graphene oxide

Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, ta vẽ được đồ thị sự phụ thuộc C_{eq}/a vào C_{eq} theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuri. Từ đó xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của GO đối với xanh metylen. Từ đó tính được diện tích bề mặt của GO theo công thức:

$$S = a_m \times N_A \times S_{MB} \tag{1}$$

Trong đó:

- S : Diện tích bề mặt của GO theo thực nghiệm (m^2/g)
- N_A : Hằng số Avogadro, $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ (phân tử/mol)
- S_{MB} : Diện tích bề mặt của một phân tử MB

Số lớp GO trong dung dịch:

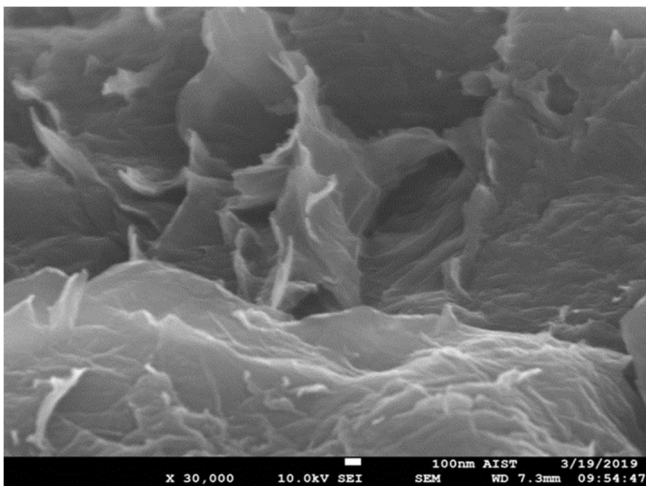
$$N = \frac{S_{GOLT}}{S} \tag{2}$$

Trong đó:

- S_{GOLT} : Diện tích bề mặt GO theo lý thuyết
- S : Diện tích bề mặt GO theo thực nghiệm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc bề mặt của graphene oxide

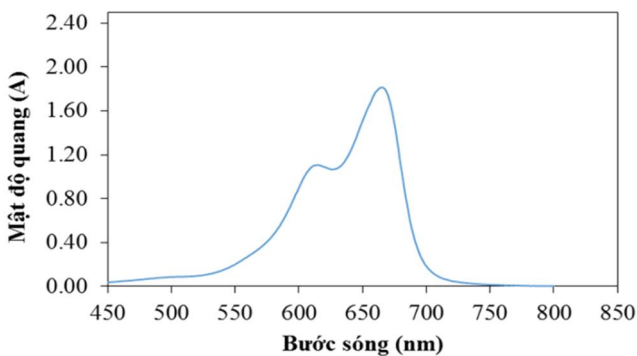


Hình 1. Ảnh SEM của xúc tác graphene oxide ở dạng rắn

Kết quả phân tích cấu trúc bề mặt của vật liệu trên hình 1 cho thấy, GO có cấu trúc lớp rõ rệt, các lớp này chồng chập lên nhau. Do vậy, có thể nhận định tính chất của GO ở dạng rắn sẽ khác so với GO ở dạng dung dịch.

3.2. Định lượng xanh metylen bằng phương pháp hấp thụ phân tử

3.2.1. Bước sóng hấp thụ cực đại của xanh metylen



Hình 2. Bước sóng hấp thụ cực đại của xanh metylen

Kết quả khảo sát bước sóng hấp thụ cực đại của xanh metylen được trình bày trên hình 2. Từ kết quả hình 2 ta thấy xanh metylen có hai đỉnh hấp thụ ở 615nm và 665nm. Tuy

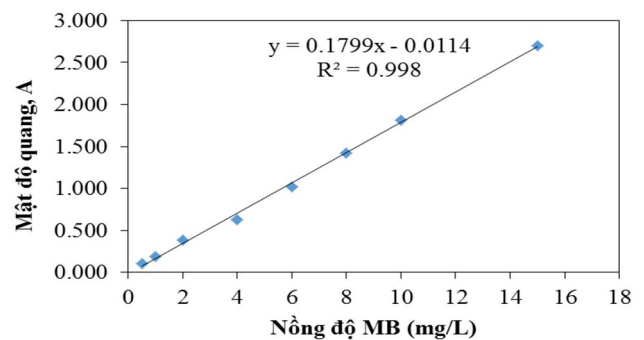
nhiên, ở bước sóng 665nm cho giá trị mật độ quang là lớn hơn. Do vậy, các nghiên cứu tiếp theo bước sóng 665 nm sẽ được chọn để đo giá trị mật độ quang của xanh metylen.

3.2.2. Đường chuẩn định lượng xanh metylen

Kết quả giá trị mật độ quang của dung dịch chuẩn xanh metylen tại các nồng độ chuẩn được trình bày trên bảng 1. Các giá trị này được xử lý trên excel thu được hình 3.

Bảng 1. Giá trị mật độ quang của dung dịch chuẩn xanh metylen

Nồng độ MB (ppm)	0,5	1	2	4	6	8	10	15
Mật độ quang (A)	0,108	0,189	0,384	0,631	1,024	1,418	1,815	2,705



Hình 3. Đường chuẩn định lượng xanh metylen

Kết quả cho thấy, phương trình đường chuẩn định lượng MB có dạng:

$$y = 0,1799x - 0,0114, \text{ hệ số } R^2 = 0,998$$

Trong đó:

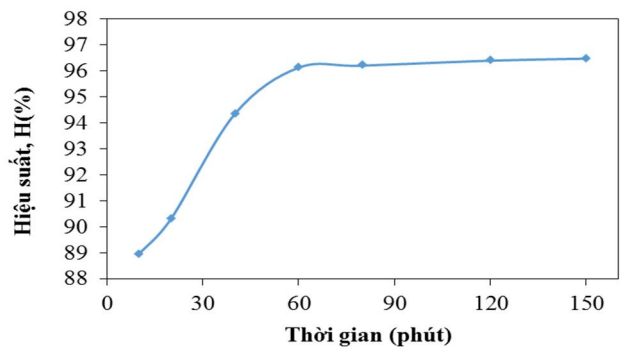
- $x = C$: nồng độ của dung dịch MB
- $y = A$: mật độ quang đo được với nồng độ C tương ứng.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ của xanh metylen

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ xanh metylen trên vật liệu graphene oxide được trình bày trong bảng 2 và hình 4.

Bảng 2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ xanh metylen

Thời gian (phút)	10	20	40	60	80	120	150
Hiệu suất H (%)	88,96	90,31	94,35	96,13	96,21	96,40	96,48



Hình 4. Đồ thị sự ảnh hưởng thời gian hấp phụ xanh metylen

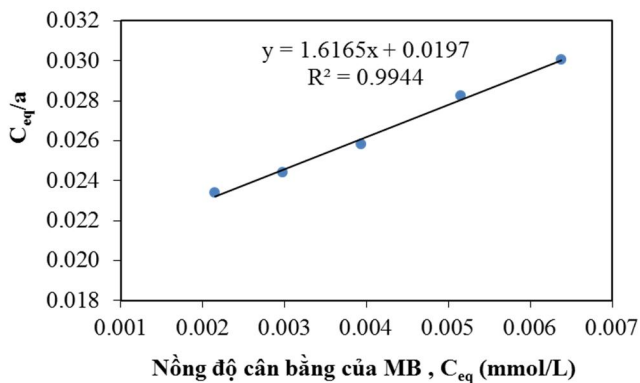
Kết quả từ đồ thị trên cho thấy, khi tăng thời gian thì hiệu suất hấp thụ MB tăng lên. Tuy nhiên, tiếp tục tăng từ 60 phút đến 180 phút thì hiệu suất hấp thụ gần như không thay đổi. Do vậy, thời gian hấp phụ được chọn là 120 phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Mô hình hấp phụ xanh metylen và tính chất của graphene oxide

Kết quả lượng MB hấp phụ trên 1g trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Lượng xanh metylen hấp phụ trên 1 gam GO ở các nồng độ cân bằng

C_i (mmol/L)	0,09379	0,12506	0,15632	0,18759	0,21885	0,25012
C_{eq} (mmol/L)	0,00214	0,00298	0,00393	0,00515	0,00639	0,00746
Lượng MB hấp phụ/g GO, a (mmol/g)	0,09165	0,12208	0,15239	0,18244	0,21247	0,24265



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_{eq}/a vào C_{eq}

Quá trình hấp phụ MB trên bề mặt GO là quá trình hấp phụ vật lý và tuân theo định luật hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Theo đó, quá trình hấp phụ xảy ra trên một bề mặt đồng nhất, các phân tử MB hấp phụ đơn lớp và không tương tác với nhau trên bề mặt của GO.

Từ hình 5, hệ số góc của đường thẳng là:

$$\frac{1}{a_m} = 1,6165$$

Giá trị của a_m được xác định là:

$$a_m = 0,6186(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = 0,6186 \cdot 10^3(\text{mol}/\text{g})$$

Diện tích bề mặt riêng của GO:

$$S = 0,61862 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,32 \cdot 10^{-18} \\ = 491,83(\text{m}^2/\text{g})$$

Theo lý thuyết, diện tích bề mặt riêng của graphene oxide đơn lớp là $2600\text{m}^2/\text{g}$. Từ giá trị diện tích bề mặt riêng có thể xác định số lớp trung bình của GO là:

$$N = \frac{2600}{S} = \frac{2600}{491,826} = 5 (\text{lớp})$$

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được thời gian hấp phụ xanh metylen trên graphene oxide thích hợp là 2 giờ. Sự hấp phụ xanh metylen trên graphene oxide tuân theo định luật hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Diện tích bề mặt của graphene oxide trong dung dịch là $491,83\text{m}^2/\text{g}$, với số lớp trung bình là 5 lớp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đặng Trần Phòng, Trần Hiếu Huệ, 2005. *Nghiên cứu tính chất của graphene oxide*. NXB Khoa học kĩ thuật, Hà Nội
- [2]. Mustafa T. Yagub, 2014. *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 209.
- [3]. By Yanwu Zhu, Shanthy Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R.Potts, and Rodney S. Ruoff, 2010. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications*, Adv.
- [4]. Ramesha, G. K., Vijayakumar, A., Muralidhara, H. B., & Sampath. S., 2011. *Graphene and graphene oxide as effective adsorbents towards anionic and cationic dyes*. Journal of Colloid and Interface Science, 361, 270–277.
- [5]. Li, N., Zheng, M., Chang, X., Ji, G., Lu, H., Xue, L., Pan, L., Cao, J., 2011. *Preparation of magnetic CoFe_2O_4 -functionalized graphene sheets via a facile hydrothermal method and their adsorption properties*. J. Solid State Chem., 184, 953-958.
- [6]. H. Li et al., 2011. *Adsorption of Cationic Red X-GRL from Aqueous Solutions by Graphene: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study*. Chem. Biochem. Eng. Q., 25(4), 483–491.
- [7]. W.S. Hummers Jr., R.E. Offerman, 1958. *Preparation of graphitic oxide*. J. Am. Chem. Soc., 80, 1339.
- [8]. Tuan A. Vu, et al., 2014. *Synthesis, characterization and ability of arsenic removal by graphene oxide and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ nanocomposite*. Journal of chemistry, 6A, 143-148.
- [9]. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, 2010. *The chemistry of graphene oxide*. Chem. Soc. Rev, 39, 228-240.