

Tách bóc và khử hóa học graphit oxit trên các tác nhân khử khác nhau

- Mai Thanh Tâm
- Hà Thúc Chí Nhân
- Khuất Thị Khánh Vân
- Hà Thúc Huy

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 12 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 12 tháng 08 năm 2015)

TÓM TẮT

Điều chế graphen bằng phương pháp khử hóa học graphen oxit luôn được các nhà khoa học quan tâm ngay từ những ngày đầu biết đến graphen. Nhiều tác nhân khử khác nhau được đề nghị, tuy nhiên mỗi tác nhân khử chỉ có hoạt tính với một loại nhóm chức nhất định trên cấu trúc của graphen oxit. Để làm rõ điều đó cũng như khảo sát khả năng khử của các tác nhân khử hóa học khác nhau, nghiên cứu này tập trung khảo sát khả năng khử của ba tác nhân như N_2H_4 , $NaBH_4$ và HI. Bên cạnh đó, polyetylen oxit còn được sử dụng như tác nhân biến tính tách bóc hoàn toàn các lớp graphit oxit thành graphen oxit (MGO-PEG) đơn lớp trước khi khử thành graphen. Bằng các phương pháp phân tích quang phổ như phổ hồng ngoại (FTIR), phổ UV-Vis và phổ Raman chúng tôi đã đối sánh

được khả năng khử của từng tác nhân, trong đó tác nhân HI có khả năng khử vượt trội. Cấu trúc tách bóc hoàn toàn của MGO-PEG và graphen được chứng minh bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét (SEM) và truyền qua (TEM). Các phương pháp phân tích nhiệt như TGA và DSC cũng góp phần làm rõ vai trò của từng tác nhân khử. Cuối cùng là phương pháp xác định điện trở mặt của các màng graphen là minh chứng rõ ràng nhất về khả năng của từng tác nhân khử: RGO-HI ($120 \Omega/\text{square}$), RGO-Na ($1300 \Omega/\text{square}$) and RGO-Hz ($1500 \Omega/\text{square}$). Nghiên cứu đã góp phần làm sáng tỏ khả năng khử của từng tác nhân khử trên cùng một loại graphen oxit mà chưa từng có một nghiên cứu nào trước đó đã thực hiện.

Từ khóa: Graphit oxit, graphen, khử graphit oxit, GO, RGO

GIỚI THIỆU

Graphen có thể được xem là chất liệu hình thành nên các dạng khác nhau của dẫn xuất từ graphit (ống nanocarbon, quả cầu fullerene) được đan bằng các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 . Andre Geim và Konstantin Novoselov đã sử dụng một băng keo dính đơn giản để tách các lớp graphen từ graphit vào năm 2004 [1] và nhóm nghiên cứu này đã được giải Nobel Prize Vật lý [2] vào năm 2010.

Kể từ đó, các nghiên cứu về graphen và nanocomposit gia cường graphen được công bố hàng loạt và giới khoa học đã nhanh chóng chuyển hướng nghiên cứu về “ngôi sao GRAPHEN” ngày một nhiều hơn. Graphen được biết đến với độ linh động của electron hay lỗ trống rất cao ($230\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), độ truyền qua trong vùng khả kiến gần 98 %, độ dẫn nhiệt khoảng 3000 W/mK , diện tích

bề mặt tính theo lý thuyết là 2600 m²/g và nhiều tính chất khác như hiệu ứng Hall và từ tính [3]. Cho đến thời điểm này, graphen có thể được chế tạo thông qua các con đường như tách bóc cơ học graphit (hay ống nano carbon), lắng đọng hơi hóa học (CVD) và khử graphen oxit. Trong các phương pháp trên, các nhà hóa học quan tâm nhất là phương pháp đi từ graphit oxit (GO). Đây là phương pháp thuận lợi cho việc biến tính tấm graphen theo ý muốn và mang lại các ứng dụng trong lĩnh vực sinh học, composit và nanocomposit trên nền polyme.

Graphit oxit (GO) là sản phẩm của quá trình oxi hóa graphit bằng các hợp chất có tính oxi hóa mạnh như NaNO₃, KMnO₄, KClO₃, H₃PO₄ hay một hỗn hợp các chất oxi hóa trong môi trường acid mạnh. Sau khi oxi hóa, trên các lớp GO sẽ xuất hiện các nhóm phân cực như hydroxy, epoxide, caeboxilic và làm cho GO trở nên ưa nước hơn so với graphit ban đầu. Trên nguyên tắc đó, có nhiều phương pháp oxi hóa graphit được đề nghị từ rất lâu và được sử dụng cho đến ngày nay, thí dụ như: phương pháp Broide (1859) [4], phương pháp Staudenmeier (1899) [5], phương pháp Hummers và Offeman (1958) [5]. Graphit oxit (GO) đơn lớp hay còn gọi là graphen oxit (SLGO) được chế tạo bằng cách tách bóc các lớp graphit oxit. Graphit oxit được phân tán trong các dung môi phân cực (ví dụ như: nước, DMF, THF...), dưới tác dụng của sóng siêu âm, graphit oxit được tách bóc thành từng đơn lớp hay vài lớp tạo hệ huyền phù bền trong thời gian dài. Bên cạnh đó, GO còn có thể được biến tính dựa trên hoạt tính của các nhóm OH, COOH, epoxide trên bề mặt [6]. Dựa vào tương tác của chất biến tính và graphit oxit, tương tác vật lý và tương tác hóa học (thông qua liên kết) là hai tương tác chủ yếu của các nghiên cứu về biến tính graphit oxit.

Graphen oxit được khử các nhóm phân cực, chuyển các C-sp³ → C-sp² bằng các con đường khác nhau để tạo thành graphen (RGO). Theo các nghiên cứu trước đó, quá trình khử hóa học được thực hiện bằng các tác nhân khử như hydrazin hay các dẫn xuất của hydrazin [7-9], natri borohydrid (NaBH₄) [10, 11], khí hydro ở nhiệt độ cao [12], alcol [13], ion iodur trong môi trường acid [14, 15]. Mỗi tác nhân có hoạt tính với một nhóm chức nhất định. Thí dụ hydrazin có hoạt tính mạnh với nhóm epoxide và carboxylic trong điều kiện khử 90 → 120 °C. NaBH₄ thì hoạt động mạnh với nhóm OH và nhiệt độ khử khoảng 80 °C. Trong những nghiên cứu gần đây, anion iodur (I⁻) trong các hợp chất như muối (KI) hay axit (HI) được sử dụng như một chất khử mạnh trong môi trường acid được nghiên cứu bởi Songfeng Pei (2010) [14] và In Kyu Moon (2009) [15]. Theo các nghiên cứu cho thấy ion I⁻ có hoạt tính mạnh với nhóm epoxide và OH trên graphen oxit, đây là hai nhóm chức chiếm tỷ lệ lớn trong GO. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu chỉ thực hiện trên một loại chất khử hay chỉ thực hiện trực tiếp trên GO, sản phẩm tạo thành chưa có cấu trúc đơn lớp hoàn toàn.

Trong nghiên cứu này, nhóm chúng tôi thực hiện biến tính tách bóc graphit oxit thành graphen oxit trước khi tiến hành khử thành graphen. Với mong muốn sản phẩm tạo thành có cấu trúc đơn lớp và có độ dẫn điện cao. Để thực hiện điều đó, polyetylen glycol được sử dụng để biến tính và tách bóc GO dưới sự hỗ trợ của siêu âm tạo thành graphen oxit (MGOPEG). Quá trình khử MGOPEG được thực hiện tiếp theo trên 3 loại tác nhân khử khác nhau là hydrazin (1 μl N₂H₄.H₂O cho 3 mg GO) [16], NaBH₄ (GO:NaBH₄ = 1:8 theo khối lượng) [17] và hỗn hợp HI + CH₃COOH (20 ml HI + 37,5 ml acid acetic cho 1,0 g GO) [15]. Trong nghiên cứu này, tỷ lệ các chất khử và GO (GO ban đầu trước khi biến tính) được thực hiện

trong tự như với GO theo các công trình khoa học trước đó, nhằm có sự so sánh tương đối các kết quả đạt được. Thêm vào đó, hầu hết hàm lượng chất khử đều dùng dư nhằm đảm bảo quá trình khử diễn ra hoàn toàn nên tỷ lệ chất khử ít được quan tâm hơn là loại chất khử đối với hầu hết các nghiên cứu trước đó.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và dụng cụ

Graphit (dạng lớp, kết tinh), polyetylen glycol ($M_w=1500$ g/mol), styren, dodecyl sulfat natri (SDS), 1-petanol, natri borohydrid được cung cấp từ Sigma Aldrich. Acid sulfuric (95 – 98 %), hydroperoxit (30 %), kali permanganat, natri nitrat, acid acetic, natri bicarbonat, dung dịch ammoniac (37 %), tetrahydrofuran (THF) xuất xứ từ Trung Quốc. Acid hydroiodua đến từ Nhật Bản. Kali persulfat, hydrazin monohydrat được mua từ Merck. Các dung môi như methanol, etanol của Chemsol-Việt Nam.

Các thiết bị chính : máy khuấy cơ và bếp ỏn nhiệt hiệu Ika, kính hiển vi truyền qua (TEM - JEOL, model JEM-1400, Đại Học Bách Khoa, Tp HCM), kính hiển vi điện tử quét (F-SEM viện KIT- Nhật Bản), phổ hồng ngoại (FTIR - Equinox 55, Viện KHCN TP HCM), UV-Vis (NIR V670, Phòng Hóa Lý Ứng Dụng, ĐH KHTN), XRD (Viện Dầu khí Việt Nam), Raman (Horiba Jobiny với bước sóng 632 nm, Trung Tâm Công Nghệ Nano, Tp. HCM), nhiệt trọng lượng (TGA – Q500), nhiệt vi sai (DSC – Stare SW 11.00, Khoa Khoa học Vật liệu). Độ dày màng graphen được xác định bằng máy Stylus (Dektak 6M – Veeco, Khoa Khoa học Vật liệu). Điện trở mặt (độ dẫn điện) của màng graphen được tính toán thông qua máy đo 4 đầu dò (CTM-100 MP, Hàn Quốc). Máy siêu âm thanh hiệu UP400S với đường kính đầu hợp kim nhôm 13 mm được sử dụng để phân tán GO, graphen.

Tổng hợp graphit oxit

Graphit oxit (GO) được tổng hợp bằng phương pháp của Hummers và Offeman [18]. Theo đó, cân chính xác 10, g graphit và 5 g NaNO_3 lần lượt được cho vào bình cầu (dung tích 2 lít) đã có sẵn 240 mL H_2SO_4 đậm đặc. Hỗn hợp được khuấy đều và làm lạnh ở 0 °C trong 15 phút. Sau đó 35 g KMnO_4 được cho từ từ vào hệ (chú ý giữ nhiệt độ của hệ huyền phù không quá 10 °C) và khuấy đều trong 30 phút. Sau đó, nhiệt độ của hệ được nâng lên đến 35 ± 2 °C trong 30 phút để phản ứng oxi hóa graphit xảy ra. Tiếp theo, 460 mL nước cất được thêm từ từ vào hỗn hợp phản ứng. Sau khi pha loãng, nhiệt độ của hệ được nâng lên 98 °C và giữ ở nhiệt độ này trong vòng 15 phút. Kết thúc 15 phút, hệ huyền phù tiếp tục được pha loãng với 1,4 lít nước cất và 500 mL H_2O_2 30 % được thêm vào hỗn hợp để khử MnO_4^- còn dư và MnO_2 sinh ra trong hỗn hợp. Sau khi xử lí bằng peroxit, hỗn hợp có màu vàng sáng. Cuối cùng sản phẩm được ly tâm, rửa nhiều lần bằng hỗn hợp nước/acetone và sấy khô trong chân không tại 80°C. GO sau cùng được nghiền nhỏ với kích thước dưới 0,5 mm và lưu trữ trong bình hút ỏm.

Biến tính và tách bóc graphit oxit

Graphit oxit được biến tính và tách bóc bằng polyetylen glycol ($M_w=1500$) trong môi trường baz. Theo đó, cân chính xác 0,5 g GO và m (g) PEG được phân tán trong 500 mL nước cất dưới tác dụng của siêu âm trong 30 phút (siêu âm thanh hiệu UP400S – 60 Hz với đường kính đầu hợp kim nhôm 13 mm) với chu kỳ $\frac{1}{2}$, cường độ 80 %. Sau đó, khoảng 5 ml dung dịch NH_3 30 % được thêm vào đến khi pH của dung dịch lên 8,5 và hệ biến tính được chuyển vào bình cầu, đun hoàn lưu và khuấy qua đêm trong 24 giờ ở 80 °C. Sau quá trình biến tính, hệ phản ứng được siêu âm với điều kiện như ban đầu trong 30 phút tại nhiệt độ phòng thu được hệ huyền phù đồng nhất

MGOPEG đơn lớp phân tán trong dung dịch pH=8,5 (quá trình biến tính không làm thay đổi pH). Hệ huyền phù được tủa bằng dung dịch HCl 5 %, sau đó lọc áp suất kém, rửa nhiều lần bằng nước và aceton đến khi pH nước lọc thu được đạt trung tính. Sản phẩm dạng bột được sấy khô trong chân không tại 80 °C trong 24 giờ. Thực hiện các mẫu biến tính GO với cùng một điều kiện và thay đổi tỷ lệ GO:PEG lần lượt là 1:2, 1:5, 1:10, 1:15 (theo khối lượng).

Khử graphen oxit bằng hydrazin

MGOPEG thu được (từ 0,2 gam GO) được tiếp tục phân tán trong 200 ml nước cất dưới tác dụng của siêu âm trong 1,0 giờ (siêu âm thanh hiệu UP400S – 60Hz với đường kính đầu hợp kim nhôm 13 mm) với chu kỳ 3/2, cường độ 80 %. Tiếp theo, dung dịch NaHCO₃ (5 %) được thêm từng giọt vào hệ huyền phù đến khi pH=8,5. Sau đó, toàn bộ hệ phân tán được cho vào bình cầu và 67 µL N₂H₄.H₂O cũng được thêm vào ngay sau đó. Hệ phản ứng được sục khí N₂ trong 15 phút, hệ được giữ kín trong môi trường khí trơ và đun hoàn lưu trong 24,0 giờ ở 90 °C. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được kết tụ bằng dung dịch HCl 5 % ở nhiệt độ phòng. Kế đến, sản phẩm khử được lọc (áp suất kém), rửa nhiều lần bằng nước cất và aceton (đến khi pH nước rửa về trung tính). RGO-Hz (RGO khử bằng hydrazin) được sấy khô ở 110 °C trong 4,0 giờ và được lưu giữ trong bình hút ẩm.

Khử graphen oxit bằng natri borohydride

Một cách tương tự như phương pháp khử bằng hydrazin, MGOPEG (từ 0,200 g GO) được phân tán trong 200 ml nước cất dưới tác dụng của siêu âm trong 1,0 giờ (siêu âm thanh hiệu UP400S – 60Hz với đường kính đầu hợp kim nhôm 13 mm) với chu kỳ 3/2, cường độ 80 %. Dung dịch NaHCO₃ (5 %) cũng được sử dụng để chỉnh pH=8,5. Tiếp theo, toàn bộ hệ phân tán được cho

vào bình cầu và 1,6 g NaBH₄ (tỷ lệ được cho từ từ vào hệ phản ứng (tránh bọt khí xuất hiện nhiều)). Hệ phản ứng được sục khí N₂ trong 15 phút, hệ được giữ kín trong môi trường khí trơ và đun hoàn lưu trong 24 giờ ở 90 °C. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được kết tụ bằng dung dịch HCl 5 % và được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất, sau đó đến axeton (đến khi pH nước rửa về trung tính). RGO-Na (RGO khử bằng NaBH₄) được sấy khô ở 110 °C trong 4 giờ và được lưu giữ trong bình hút ẩm.

Khử graphen oxit bằng hỗn hợp axit hydro iodur và acetic

Quá trình khử được thực hiện bằng cách cho khoảng 0,2 g MGOPEG phân tán trong 75 ml acid acetic bằng bể siêu âm (LT-60H – 35 Hz) trong 1 giờ (hỗn hợp được siêu âm trực tiếp trong bình cầu 1 cổ). Kế đó, 4 mL HI được cho thêm từ từ vào hệ và tiếp tục siêu âm trong 30 phút nữa. Sau đó, hệ phản ứng được đun hoàn lưu ở 60 °C, trong 40 giờ, khuấy liên tục trong quá trình phản ứng. Sau phản ứng, dung dịch NaHCO₃ (50 %) được sử dụng để trung hòa lượng acid dư và sau đó sản phẩm dạng bột được lọc, rửa nhiều lần bằng hỗn hợp nước – axeton (1:1 theo thể tích) đến khi nước rửa có pH=7 và không còn iod (thử bằng hồ tinh bột), cuối cùng rửa bằng aceton 3 lần và sấy khô tại 110 °C trong 4 giờ. RGOHI-AcOH (MGOPEG được khử bằng HI + CH₃COOH) được lưu trữ trong bình hút ẩm.

Chế tạo màng GO, MGOPEG và RGO

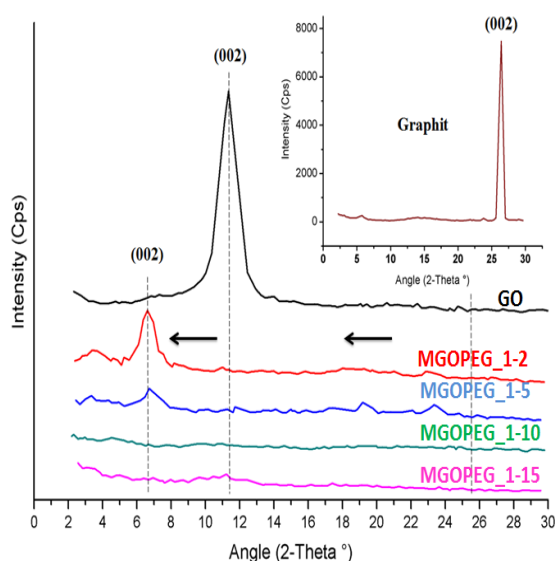
Màng RGO được tự sắp xếp trên đế xellulose acetat bằng phương pháp lọc áp suất kém. Theo đó, tất cả RGO (tổng hợp từ 0,020 g GO) được phân tán trong 200 ml dung dịch SDS 1% bằng siêu âm (siêu âm thanh hiệu UP400S – 60 Hz với đường kính đầu hợp kim nhôm 13 mm) trong 2,0 giờ với chu kỳ 3/2, cường độ 80%. Sau khi đạt

được hệ huyền phù đồng nhất, dung dịch được ly tâm trong 30 phút (4000 vòng/phút) nhằm loại phần RGO không phân tán được. Dung dịch sau ly tâm được lấy khoảng 20 mL cho qua phễu lọc thủy tinh áp suất kém với giấy lọc xellulose acetat (kích thước lỗ trung bình là 0,45 μm). Các lớp graphen từ từ xếp lớp trên giấy lọc, sau khi được một lớp graphen như mong muốn, nước cất được thêm vào

để rửa SDS còn bám lại trên màng. Cuối cùng màng RGO được sấy khô trong chân không ở 80 $^{\circ}\text{C}$ với áp lực $\sim 4 \text{ N/cm}^2$ (dùng tạ 5 kg ép màng có đường kính $\sim 4 \text{ cm}$). Màng RGO-Hz, RGO-Na và RGOHI-AcOH được chế tạo với cùng điều kiện như trên. Tương tự màng GO và MGOPEG cũng được tạo thành, tuy nhiên dung môi phân tán hệ huyền phù là nước cất.

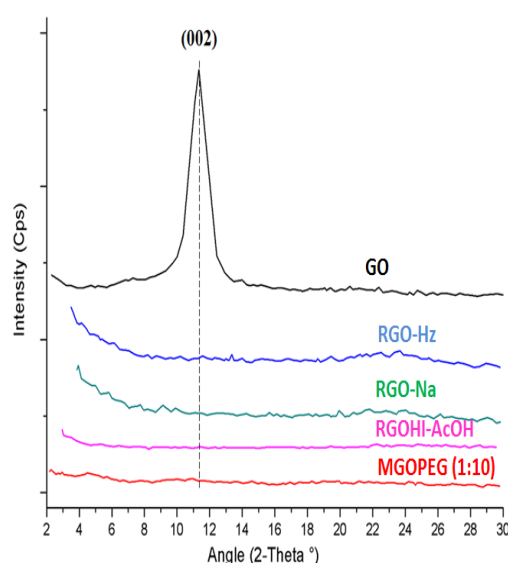
KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 1. Giản đồ XRD của graphit, graphit oxit và các mẫu MGOPEG

Graphit (dạng kết tinh) có cấu trúc tinh thể dạng lớp nên trên giản đồ XRD cho một mũi nhọn, cường độ lớn tại $2\theta=26,4^{\circ}$, đó là khoảng cách giữa 2 lớp kế cận, được biết đến là $d_{002}=0,333 \text{ nm}$ (Hình 1). Quá trình oxi hóa làm thay đổi cấu trúc của graphit một cách rõ rệt. Mũi kết tinh (002) của GO bị dời về $2\theta=11,3^{\circ}$ với $d_{002}=0,79 \text{ nm}$. Hiện tượng này chứng tỏ khoảng cách giữa các lớp trong cấu trúc được dẫn rộng bởi sự xuất hiện của các nhóm phân cực như -OH, -COC-, -COOH trên bề mặt



Hình 2. Giản đồ XRD của graphit oxit và các mẫu GO đã khử (RGO)

các lớp A và B. Thêm vào đó là sự hấp phụ nước [19] và CO_2 [20] bên trong khoang GO. Hiện tượng này sẽ được chứng minh rõ hơn ở các phương pháp phân tích tiếp theo.

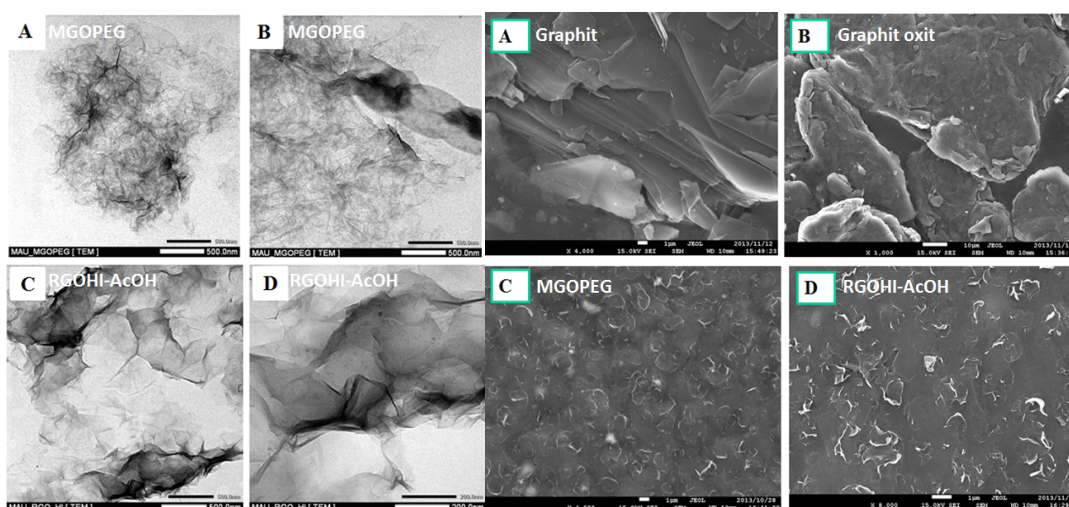
Hình 1 cho thấy các mẫu MGOPEG_1-2 và 1-5 cho các mũi kết tinh có cường độ thấp và dời về phía góc hẹp với $d_{002}=1,33 \text{ nm}$ và không còn mũi kết tinh nào khi tỷ lệ GO:PEG tăng lên 1-10 và 1-15. Các phân tử PEG đã chen vào giữa các lớp, tương tác mạnh với nhóm phân cực trên GO

thông qua liên kết hydro. Khi đó PEG giống như một chất bền hóa hệ huyền phù graphen oxit trong môi trường nước. Như vậy với tỷ lệ 1-10 của GO so với PEG cho kết quả tách bóc GO tốt nhất mà không phải sử dụng nhiều PEG hơn nữa. Vì thế mẫu MGOPEG_1-10 được chọn là tỷ lệ biến tính tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo và được ký hiệu đơn giản là MGOPEG.

Hình 2 là giản đồ XRD của các mẫu RGO so với MGOPEG và GO ban đầu. Tất cả các mẫu

RGO đều không xuất hiện mũi kết tinh (002). Bên cạnh đó, tại khoảng $2\theta \sim 26^\circ$ không xuất hiện mũi (002) trở lại. Điều này một lần nữa chứng tỏ MGOPEG đã tách bóc diễn ra hoàn toàn (hoặc làm mất cấu trúc kết tinh) và sau khi khử các lớp graphen không có khả năng tụ tập và sắp xếp lại thành graphit ban đầu. Nếu quá trình tách bóc không hoàn toàn hay nguyên liệu ban đầu là GO thì sau khi khử mũi kết tinh (002) sẽ xuất hiện trở lại tương tự như graphit và cường độ có thể giảm hơn vì cấu trúc bị xáo động [15, 21].

Kết quả phân tích hình thái thông qua TEM và SEM



Hình 3. Ảnh TEM của MGOPEG (A, B) và RGO khử bằng HI (C, D)

Hình 4. Ảnh SEM dạng bột của graphit (A), GO (B), MGOPEG (C) và RGOHI-AcOH (D)

Thông qua ảnh TEM và SEM của MGOPEG và RGOHI-AcOH cho thấy cấu trúc tách bóc gần như hoàn toàn. Hình 3A, B và Hình 4C cho thấy rõ các mảnh MGOPE phân tán khá đều đặn ở trạng thái đơn lớp là chủ yếu. Đây là bằng chứng hỗ trợ cho sự mất mũi ở giản đồ XRD của MGOPEG. Một cách tương tự ảnh TEM và SEM của RGOHI-AcOH cũng cho thấy sự phân bố ở trạng thái đơn lớp, chồng chéo lên nhau (Hình 3C, D và Hình

4D). Trong khi đó, ảnh SEM của graphit và GO cho thấy cấu trúc lớp, kết tụ thành từng mảng lớn tại Hình 4 A,B.

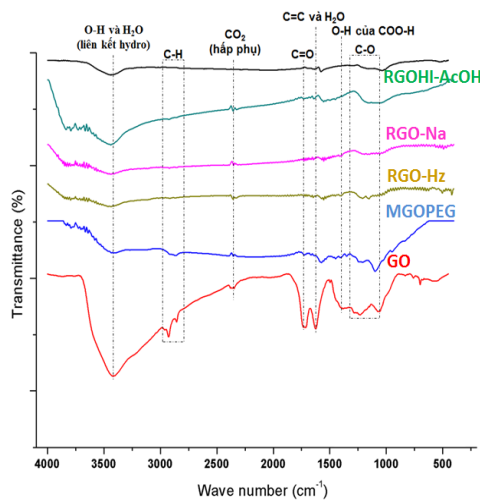
Kết quả phân tích cấu trúc thông qua phổ FTIR và UV-Vis

Khoảng cách giữa hai lớp GO được nâng rộng từ 0,333 nm đến 0,790 nm được cho là có nguyên nhân từ việc hình thành các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt mỗi tấm GO. Để khẳng định điều này, phổ FTIR của GO (Hình 5) được nghiên

cứu và cho thấy mũi rộng kéo dài từ 2500-3725 cm^{-1} là dao động của nhóm -OH và nước hấp phụ (có liên kết hydro), mũi dao động của $\text{C}=\text{O}$ (trong COOH) được tìm thấy tại ~ 1720

cm^{-1} , mũi tại 1624 cm^{-1} được nhận định là của $\text{C}=\text{C}$ (trên khung sườn carbon) và của nước hấp phụ chồng chập lên nhau. Các nhóm $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ và $\text{C}-\text{OH}$ cũng xuất hiện với mũi dao động xung quanh 1100 cm^{-1} . Bên cạnh đó, mũi hấp thụ nhỏ tại 2350 cm^{-1} chứng tỏ có khí CO_2 hấp phụ trong khoang GO [20].

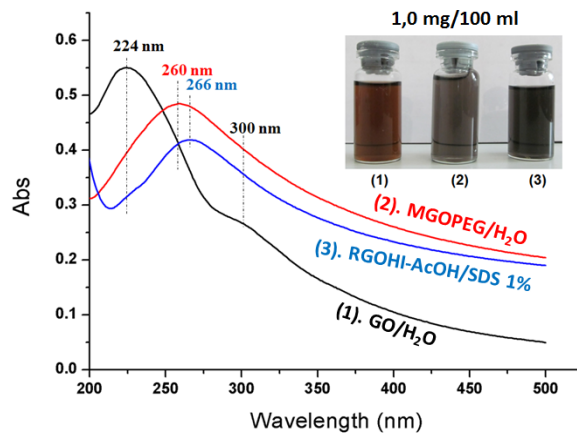
Khi đối sánh phổ FTIR của GO với các mẫu MGOPEG và RGO (Hình 5), nhận thấy cường độ



Hình 5. Phổ IR của graphit, graphit oxit, MGOPEG và các mẫu RGO

Trên phổ UV-Vis (Hình 6) của GO xuất hiện 2 mũi, một mũi to tại bước sóng 224 nm là hấp thụ của điện tử π ($\text{C}=\text{C}$) trên khung sườn carbon và một vai nhỏ tại 300 nm là hấp thụ của quá trình kích thích điện tử $n \rightarrow \pi^*$ của nhóm $\text{C}=\text{O}$ [15]. Mũi lớn dời về 260 nm đối với MGOPEG và 266 nm với RGOHI-AcOH, điều này chứng minh quá trình khử GO càng mạnh, cấu trúc càng được phục hồi thì mũi hấp thụ sẽ dời về phía bước sóng lớn,

mũi các nhóm chức giảm mạnh ở mẫu biến tính và các mẫu khử. Đặc biệt, mũi dao động của $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ trong các mẫu khử hầu như đã biến mất và nhóm $-\text{OH}$ có cường độ mũi giảm mạnh ở cả mẫu biến tính và các mẫu khử. Điều này chứng tỏ quá trình biến tính đã khử sơ bộ các nhóm phân cực do các nhóm $-\text{OH}$ chứa trên PEG, điều này phù hợp với nghiên cứu trước đó về khả năng khử GO của các alcol [13]. Quá trình khử bằng HI-AcOH, N_2H_4 hay NaBH_4 đã tẩy một phần lớn các tạp nhóm oxy trên GO nên phổ FTIR của RGO gần giống với graphit ban đầu, đây là đặc điểm đã được chứng minh trong nhiều ấn phẩm khoa học nghiên cứu về quá trình khử GO [7-9].



Hình 6. Phổ UV-vis của graphit oxit, MGOPEG và RGOHI-AcOH .

và đây là vùng hấp thụ của graphen [22]. Trên phổ của MGOPEG và RGOHI-AcOH đều mất đi vai nhỏ 300 nm chứng tỏ các nhóm $\text{C}=\text{O}$ đã bị khử sau khi biến tính và khử lần cuối bởi HI nên vai nhỏ đặc trưng cho nhóm $\text{C}=\text{O}$ hoàn toàn biến mất. Điều này nếu so sánh với phổ FTIR thì rất phù hợp vì trên phổ FTIR của RGOHI-AcOH hoàn toàn không còn mũi hấp thụ của nhóm $\text{C}=\text{O}$ (Hình 5). Kết quả phổ UV-vis của RGO-Hz và RGO-Na

cũng cho kết quả tương tự, vì thế phổ UV-vis không đủ mạnh để phân biệt khả năng khử của các tác nhân khử khác nhau.

Kết quả phân tích cấu trúc thông qua phổ Raman

Phổ Raman của graphit, GO và graphen = thông thường cho thấy sự xuất hiện của các mũi đặc trưng như: D, G, D', tổ hợp D+D' và D+D'. Trong đó G là mũi đặc trưng của các dẫn xuất từ graphit, đặc trưng của dao động E_{2g} [23]. Bên cạnh đó sự xuất hiện của mũi D là chứng tỏ có khuyết tật trong cấu trúc $C-sp^2$, nên có thêm dao động A_{1g} , hay còn gọi là “dao động thở” của các tấm graphit, GO và graphen. Mũi 2D xuất hiện trong trường hợp graphit với tần số gấp đôi mũi D, và có cường độ cao trong trường hợp graphen đơn lớp tinh khiết [23-26].

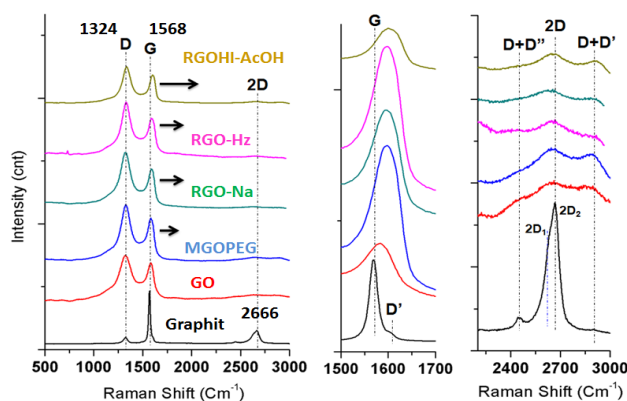
Hình 7 cho thấy phổ Raman của GO, MGOPEG và ba mẫu khử đều xuất hiện mũi D tại khoảng 1324 cm^{-1} , chứng tỏ quá trình oxy hóa graphit và đỉnh trên đó các nhóm chức chứa oxy cũng đồng nghĩa với việc tạo nên nhiều khuyết tật, một phần $C-sp^2$ chuyển thành $C-sp^3$ vì thế mũi D

xuất hiện với cường độ lớn hơn cả mũi G. Các mẫu biến tính và khử cũng cho kết quả tương tự. Chúng tỏ rằng, quá trình biến tính và khử GO ngoài việc tẩy các nhóm phân cực, đồng thời cũng để lại nhiều khuyết tật, đó là các vết rách trên tấm RGO và các rìa là $C-sp^3$ (khuyết tật trên các rìa luôn xuất hiện ở graphit, GO, thậm chí graphen tinh khiết).

Bên cạnh đó mũi G đặc trưng xuất hiện với Raman shift chuyển từ $1568 \rightarrow 1600\text{ cm}^{-1}$, từ graphit \rightarrow GO \rightarrow MGO \rightarrow các mẫu khử, đồng thời chiều rộng mũi tăng cao hơn so với graphit. Điều này phù hợp với lý luận cấu trúc các mẫu chuyển từ graphit thành graphit đơn lớp hay graphen cùng các khuyết tật kèm theo [27, 28] (không có tương tác giữa các lớp). Ngoài ra thông tin này còn cho thấy mặt dù cấu trúc các mẫu khử bị nhiều khuyết tật nhưng nó vẫn là cấu trúc tinh thể (tinh thể dạng lớp, đơn lớp) chứ không phải dạng vô định hình, chứng tỏ vẫn còn cấu trúc π liên hợp, vì nếu chuyển thành vô định hình thì mũi G dời về khoảng 1510 cm^{-1} (Raman shift) và mũi D hầu như không xuất hiện [23, 24, 27, 28].

Bảng 1. Dữ liệu phân tích phổ Raman của graphit, GO, MGOPEG và các mẫu RGO.

Loại mẫu	Vị trí mũi D (cm^{-1})	Vị trí mũi G (cm^{-1})	Vị trí mũi 2D (cm^{-1})	Tỷ lệ cường độ $I_D/I_G^{(*)}$
Graphit	1324,41	1568,21	2666,01	0,10266
Graphit oxit	1325,77	1586,20	2628,86	1,23573
MGOPEG	1323,41	1598,47	2634,36	1,47769
RGO-Hz	1323,41	1598,47	2634,36	1,43502
RGO-Na	1323,41	1598,47	2631,86	1,44022
RGOHI-AcOH	1327,25	1600,00	2645,75	1,38142



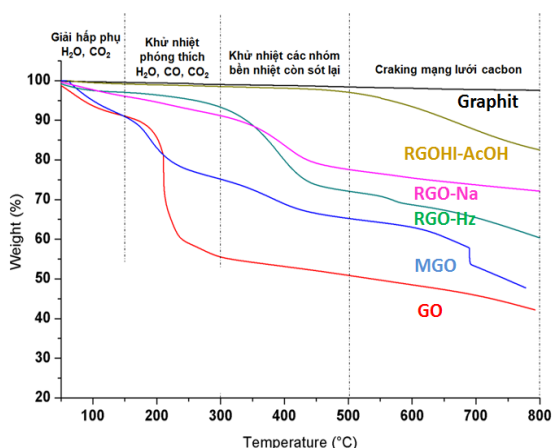
Hình 7. Phổ Raman của graphit, GO, MGOPEG và các mẫu RGO

Bảng 1 cho thấy tỷ lệ I_D/I_G của GO cao hơn graphit, đây là điều hiển nhiên vì GO mang nhiều khuyết tật hơn graphit. Các mẫu khử lại có tỷ lệ I_D/I_G cao hơn cả GO, chứng tỏ quá trình khử hóa học đem lại nhiều khuyết tật cho graphen thành phẩm, và đây cũng là hạn chế của phương pháp hóa học đã được xác định ở các nghiên cứu trước đó [15, 29]. Trong số các mẫu khử, mẫu RGOHI-AcOH cho tỷ lệ I_D/I_G thấp nhất, điều này chứng tỏ hệ HI-AcOH có khả năng khử tốt, hạn chế khuyết tật trên RGO mà hiệu quả khử không hề thua kém các chất khử khác [14]. Một dấu hiệu đặc biệt quan trọng về tính chất của graphit đó là mũi 2D (tổ hợp của 2D1 (~2630 cm^{-1}) và 2D2 (~2666 cm^{-1})), với graphen thì mũi 2D chỉ còn lại là mũi 2D1 [27]. Theo Bảng 1 cho thấy các mẫu khử đều cho mũi 2D chuyển về vùng Raman shift thấp hơn graphit, hay nói cách khác là dịch chuyển về phía mũi 2D1, chứng tỏ quá trình khử, và phục hồi cấu trúc C- sp^2 có diễn ra như mong muốn. Như vậy, thông qua quá trình phân tích phổ Raman các mẫu khử, nhận thấy RGOHI-AcOH cho kết quả tốt nhất, với tỷ lệ I_D/I_G là thấp nhất, độ dịch chuyển mũi G cao nhất (1568 \rightarrow 1600 cm^{-1}).

Kết quả phân tích tính chất nhiệt

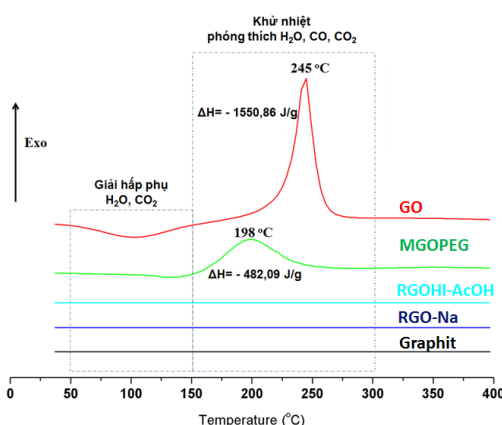
Thông qua đường cong nhiệt trọng lượng (Hình 8) nhận thấy mẫu GO có khả năng chịu nhiệt

kém nhất và độ mất khối lượng cực đại xảy ra ở khoảng 210 $^{\circ}\text{C}$. Điều này chứng tỏ các nhóm phân cực trên GO bị phân hủy trước, cụ thể là các nhóm -COOH, -OH và epoxy và phóng thích các sản phẩm phụ như CO, CO₂, H₂O và thậm chí có cả SO₂ nếu nguồn GO được oxy hóa bằng H₂SO₄ [20, 30]. Bên cạnh đó, khoảng nhiệt độ đầu 50-150 $^{\circ}\text{C}$ có sự giảm khối lượng khoảng 10% được xác định là của nước ẩm và các khí hấp phụ trong khoang GO (cụ thể là khí CO₂). Đối với mẫu MGOPEG quá trình phân hủy nhiệt hạn chế hơn so với GO, điều này chứng tỏ quá trình khử sơ bộ của PEG đã làm giảm số lượng tạp chức trên GO mà đã được nhận định bằng phổ FTIR trước đó. Trên các mẫu khử có sự giảm khối lượng tại khoảng 400 $^{\circ}\text{C}$, đây được cho là sự phân hủy các nhóm chức còn sót lại, thí dụ như các nhóm OH, vì trên phổ FTIR các mẫu khử vẫn còn mũi của nhóm OH và C-OH mặc dù các mẫu đã sấy rất kỹ, nên điều này không thể do hơi ẩm gây ra. So sánh ba mẫu khử với nhau, dễ dàng nhận ra rằng mẫu RGOHI-AcOH có khả năng chịu nhiệt cao nhất, hầu như không có hiện tượng phân hủy ở khoảng nhiệt độ 210 $^{\circ}\text{C}$, kể đến là mẫu RGO-Na và kém nhất là RGO-Hz. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ cao hơn trên 500 $^{\circ}\text{C}$ là quá trình cracking mạng lưới carbon, các mẫu mang nhiều khuyết tật sẽ dễ bị chẻ nát hơn và vì thế độ sụt giảm khối lượng của các mẫu như thế sẽ tăng cao.



Hình 8. Giảm đồ phân tích nhiệt trọng lượng của graphit, GO, MGOPEG và các mẫu khử

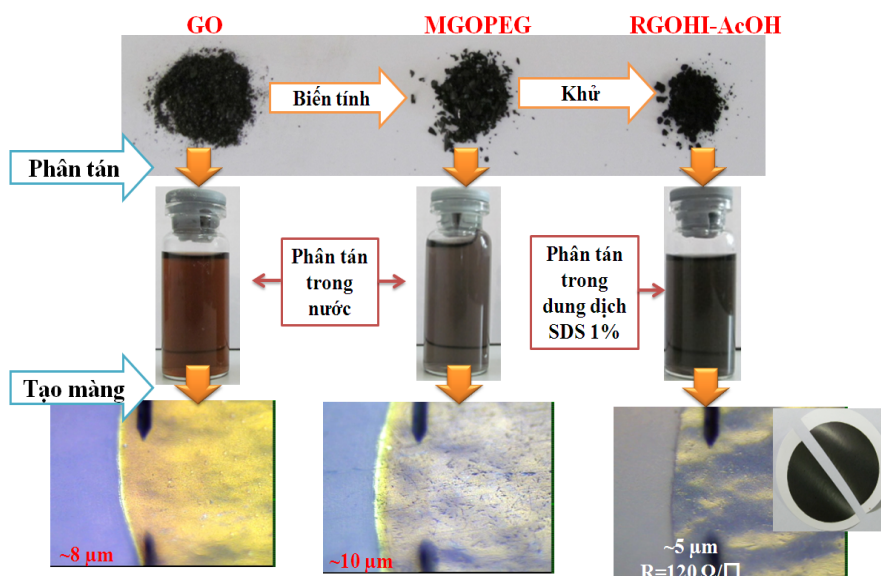
Tính chất nhiệt động học của quá trình khử nhiệt các mẫu (GO, MGOPEG, RGO trong môi trường khí N₂) còn được tìm hiểu thông qua giảm đồ DSC trong Hình 9. Có thể thấy rõ, khi nhiệt độ càng tăng, GO có hai quá trình nhiệt động chính, thứ nhất là quá trình thu nhiệt kéo dài từ 50-150 °C do quá trình giải hấp phụ nước, CO₂ (đã được chứng minh sự có mặt bằng phổ IR), thứ 2 là mũi tỏa nhiệt lớn (150-300 °C) với $\Delta H=1550$ J/g, do sự khử nhiệt các nhóm phân cực, giải phóng CO, CO₂, H₂O và SO₂ [20, 30]. Bên cạnh đó, mẫu MGOPEG cũng cho một mũi tỏa nhiệt ($\Delta H=482,9$ J/g) vừa rộng vừa thấp hơn so với GO trong khoảng từ 150-200 °C, đây cũng là quá trình khử nhiệt của MGOPEG. Thật trùng khớp, kết quả DSC phản ánh các hiện tượng tương tự như những gì thu thập được thông qua khảo sát TGA trước đó. Thông qua giá trị entapi của GO và MGOPEG cũng có thể rút ra kết luận PEG đã khử một phần GO thông qua quá trình biến tính như đã đề cập ở các phần trên. Trong phần này chúng tôi chỉ xét



Hình 9. Giảm đồ phân tích nhiệt vi phân (DSC) TGA của graphit, GO, MGOPEG và các mẫu khử

hai mẫu RGO-Na và RGOHI-AcOH, rõ ràng rằng, phương pháp DSC đã đánh giá hai mẫu này giống nhau hoàn toàn, đây là hạn chế của DSC so với TGA. Tuy nhiên dựa vào giá trị ΔH ở khoảng 150-300 °C thì một số nghiên cứu trước đó còn dự đoán được động học của quá trình khử nhiệt GO và tính toán được năng lượng hoạt hóa E_a vào khoảng 167 kJ/mol (1,73 eV/atom) theo Kuibo Yin (2011) [31], hay nếu là graphen oxit thì năng lượng hoạt hóa là 37 kcal/mol (154,66 kJ/mol) theo Inhwa Jung (2009) [32]. Bên cạnh đó thấy quá trình khử nhiệt GO sinh ra khí (CO, CO₂, H₂O) nên giá trị entropi $\Delta S > 0$, mà $\Delta H < 0$ từ đó ta suy ra $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ là một giá trị âm với mọi nhiệt độ T. Từ đó ta rút ra kết luận, GO có thể bị khử một cách tự nhiên trở về graphit ở ngay cả nhiệt độ phòng và tùy theo nhiệt độ khử mà tốc độ nhanh hay chậm. Đây là điểm cần lưu ý khi bảo quản và sử dụng GO.

Kết quả khảo sát độ dẫn điện



Hình 10. Hình ảnh các mẫu dạng bột, dạng huyền phù và dạng màng.

Bảng 2. Độ dẫn điện và điện trở mặt của các mẫu

Tên mẫu màng	Độ dày màng - d (μm)	Điện trở mặt - Rs (Ω/square)	Độ dẫn điện ζ* (S/m)
Graphit oxit	10,0	Rất lớn	0
MGOPEG	8,0	Rất lớn	0
RGO-Hz	6,0	1500	111,11
RGO-Na	7,0	1300	109,89
RGOHI-AcOH	5,0	120	1666,67

Bảng 2 cho thấy các mẫu GO và MGOPEG gần như không dẫn điện. Kể đến là các mẫu RGO-Hz và RGO-Na có độ dẫn điện khoảng 110 S/m. Riêng mẫu RGOHI-AcOH cho độ dẫn điện cao nhất, điều này cũng khá phù hợp với nhận định trước đó dựa theo TGA và Raman. Nhìn chung, độ dẫn điện RGO-Hz, RGO-Na và RGOHI-AcOH cũng đạt được độ dẫn tương đương và có trường hợp cao hơn đối với chất khử hydrazin và NaBH_4 đã được nghiên cứu trước đó [11, 15, 33].

KẾT LUẬN

Dựa vào các kết quả thu được, nghiên cứu đã tổng hợp và chế tạo thành công graphen đi từ

graphit oxit thông qua biến tính tách bóc bằng PEG và kết hợp khử hóa học. Quá trình khử graphen oxit được thực hiện bởi ba tác nhân khử: NaBH_4 , N_2H_2 và hệ $\text{HI} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Graphen thu được có cấu trúc đơn lớp được chứng minh bằng giản đồ XRD, ảnh TEM và SEM. Hiệu suất khử tốt nhất với tác nhân khử là $\text{HI} + \text{CH}_3\text{COOH}$ và tương ứng với độ dẫn điện lớn nhất 1666,67 S/m. Bên cạnh đó, thông qua phổ FTIR, Raman, UV-Vis các loại graphen được nhận danh và đối sánh cấu trúc hoàn toàn phù hợp với kết quả độ dẫn điện. Graphen tạo thành có khả năng chịu nhiệt tốt, mẫu RGOHI-AcOH chỉ mất khoảng 2,1 % khối lượng tại 500 °C (TGA) và hầu như không xuất hiện mũi tỏa nhiệt nào khi khảo sát DSC. Thêm

vào đó, quá trình phân tích MGOPEG còn cho thấy ngoài khả năng tách bóc graphit oxit PEG còn có khả năng khử một phần GO, điều đó được chứng minh thông qua phổ FTIR, UV-Vis và các phương pháp phân tích nhiệt. Như vậy với khả năng dẫn điện tốt và qui trình chế tạo lượng lớn

khá đơn giản đã mở ra một triển vọng ứng dụng mang tính kinh tế của RGOHI-AcOH .

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện dựa trên kinh phí của đề tài trọng điểm ĐHQG-HCM mã số B2012-18-04TD, do PGS.TS. Hà Thúc Huy làm chủ nhiệm.

Investigation of chemical reduction of graphene oxide with many reduced agents

- Mai Thanh Tam
- Ha Thuc Chi Nhan
- Khuat Thi Khanh Van
- Ha Thuc Huy

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

Graphene based on graphite oxide prepared by chemical reduction method is always interesting for scientists since the early days of discovery of graphene. Many different reducing agents are recommended, however every reducing agent is only active on one type of functional groups on the structure of graphene oxide. For studying clearly the reducing ability of the chemical reducing agent, this research has focused on investigating the possibility of 3 reducing agents such as N_2H_4 , $NaBH_4$ and HI. Besides, polyethylene oxide is also used as modified agent to completely exfoliate of graphite oxide before continuing the reduction process. Based on spectral analysis methods such as Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis and

Raman spectroscopy, we have demonstrated the reduced ability of each agent, and strong reducing agent is HI. Exfoliated structure of MGO-PEG and graphene is demonstrated by means of X-ray diffraction analysis and scanning (SEM) and transmittance (TEM) electron microscopy. The thermal analysis methods such as TGA and DSC also contribute to clarify the role of each reducing agent. Finally, the four-probe method was used to determine the sheets resistance of the graphene film: RGO-HI (120 Ω /square), RGO-Na (1300 Ω /square) and RGO-Hz (1500 Ω /square). This study contributes to clarify the reducing ability of N_2H_4 , $NaBH_4$ and HI on the same kind of graphene oxide that has not yet been studied.

Keywords: Graphene oxide, chemical reduction, graphene, MGO, RGO.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K.S. Novoselov, A.K Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 5696, 666-669 (2004).
- [2]. Sciences, C.f.P.o.t.R.S.A.o., Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene, in class for physics of the royal swedish academy of sciences (2010).
- [3]. K. Nomura, A.H. MacDonald, Quantum hall ferromagnetism in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 256602 (2006).
- [4]. B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the royal society of London*, 149, 0, 249-259 (1859).
- [5]. R. Daniel, S.P. Dreyer, C. W. Bielawski, S.R. Rodney The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, 39, 228–240 (2010).
- [6]. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B*, 102, 4477-4482 (1998).
- [7]. S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine-reduction of graphite - and graphene oxide. *Carbon*, 49, 9, 3019-3023 (2011) .
- [8]. S. Park, Y. Hu, J.O. Hwang, E.S. Lee, L.B. Casabianca, W. Cai, J.R. Potts, H.W. Ha, H.-W., S. Chen, J. Oh, S.O. Kim, Y.H. Kim, Y. Ishii, R.S. Ruoff, Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping. *Nature Communications*, 3, 638 (2012).
- [9]. H. Paul, D. Mohanta, Hydrazine reduced exfoliated graphene/graphene oxide layers and magnetoconductance measurements of Ge-supported graphene layers. *Applied Physics A*, 103(2), 395-402 (2011).
- [10]. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1, 403 – 408 (2009) .
- [11]. H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Advanced Functional Materials*, 19, 12, 1987-1992 (2009).
- [12]. X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, Transparent, Conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8, 1, 323-327 (2008).
- [13]. D.R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R.S. Ruoff, C.W. Bielawski, Reduction of graphite oxide using alcohols. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10, 3443 (2011).
- [14]. S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48, 15, 4466-4474 (2010).
- [15]. I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications*, 1, 6, 1-6 (2010).
- [16]. S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, Hydrazine reduction of graphite and graphene oxide. *Carbon*, 49, 9, 3019-3023 (2011).
- [17]. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1, 403-408 (2009).
- [18]. W. Hummersjr, R. Offeman, Preparation of graphitic oxide. The baroid division nationale adcompany, 1339 (1958).

- [19]. N.V. Medhekar, A. Ramasubramaniam, R.S. Ruoff, V.B. Shenoy, Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties. *ACS Nano*, 4, 4, 2300–2306 (2010).
- [20]. S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide. *Chemistry of Materials*, 24(7), 1276-1282 (2012).
- [21]. H.L. Guo, X.F. Wang, Q.Y. Qian, F.B. Wang, X.H. Xia, A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3, 9, 2653–2659 (2009).
- [22]. D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105 (2008) .
- [23]. S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 362, 2271–2288 (2004) .
- [24]. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D.Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97, 18, (2006).
- [25]. Y.Y. Wang, Z.H. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H.M. Wang, Y.H. Wu, W. Chen, A.T.S. Wee, Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect. *J. Phys. Chem. C*, 112, 10637–10640 (2008).
- [26]. D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, Variations in the raman spectrum as a function of the number of graphene layers, *Journal of the Korean Physical Society*, 55(3), 1299 – 1303 (2009).
- [27]. A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–photon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143, 1-2, 47-57 (2007).
- [28]. A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8, 235-246 (2013) .
- [29]. A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood, Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.*, 31, 3, 579–584 (2008) .
- [30]. H.K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470, 4-6, 255-258 (2009) .
- [31]. K. Yin, H. Li, Y. Xia, Hengchang, Thermodynamic and kinetic analysis of low-temperature thermal reduction of graphene oxide. *Nano-Micro Lett*, 3, 1, 51-55 (2011).
- [32]. I. Jung, D.A. Field, R.D. Piner, N.J. Clark, S. Stankovich, A. Carl, J. Ventrice, Y. Zhu, D.A. Dikin, A.R.S. Ruoff, D. Yang, H. Geisler, Reduction kinetics of graphene oxide determined by electrical transport measurements and temperature programmed desorption. *J. Phys. Chem. C* 113, 18480-18486 (2009).
- [33]. H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2, 3, 463-470 (2008).