

# ẢNH HƯỞNG CỦA BỨC XẠ CHÙM TIA ĐIỆN TỬ ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA GRAPHITE GIÃN NỖ

CHU NHỰT KHÁNH, NGUYỄN THỊ LÝ, CAO VĂN CHUNG, NGUYỄN THÀNH ĐƯỢC,  
ĐOÀN BÌNH, PHẠM THỊ THU HỒNG

*Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ (VINAGAMMA)*

*202A, Đường 11, P. Linh Xuân, Q. Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh*

*Email: cnktravinh@gmail.com*

**Tóm tắt:** Bột graphite được chiếu xạ bằng bức xạ chùm tia điện tử (EB) theo dải liều xạ từ 0 đến 120 kGy, sau đó các mẫu graphite được giãn nở bằng hỗn hợp  $H_2O_2:H_2SO_4$  (1,4:20, v/v) kết hợp xử lý bằng lò vi sóng ở công suất 700 W trong 30 giây. Các đặc trưng tính chất của graphite trước và sau giãn nở được đánh giá thông qua các phương pháp phân tích phổ FTIR, Raman và XRD. Kết quả cho thấy bức xạ chùm tia điện tử đã ảnh hưởng, dẫn đến sự tự sắp xếp lại cấu trúc của graphite sau chiếu xạ và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xen chèn tạo graphite giãn nở chất lượng hơn với hệ số giãn nở (Kv) cao hơn 35% so với graphite ban đầu.



Hình 1: Bột graphite (trái) và graphite tróc nở (phải)

**Từ khóa:** *Chiếu xạ, chùm tia điện tử, graphite giãn nở.*

## 1. MỞ ĐẦU

Graphite (than chì) là một trong ba dạng thù hình của cacbon (graphite, kim cương và than vô định hình), tồn tại trong thiên nhiên. Graphite là chất kết tinh, có cấu trúc tinh thể hình lục phương dạng lớp, tấm mỏng, dạng vảy [1]. Do có khả năng hấp phụ, diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp, độ bền hóa, bền nhiệt nên graphite được ứng dụng nhiều làm vật liệu hấp phụ, xử lý nước, pin lithium, tế bào nhiên liệu hay chế tạo graphene...[2,3]. Ngoài ra, graphite còn được biến tính tạo graphite giãn nở để tăng diện tích bề mặt, tăng độ xốp dẫn đến tăng hiệu quả xử lý hấp phụ chất màu [4,5], dầu nặng [6], ion kim loại [7,8] và có thể giải hấp thu hồi dầu so với rơm rạ, vỏ trấu, bã mía hay các polyme xốp (propylen và ethylene terephthalate)... hay tạo composite kháng khuẩn [9]. Graphite giãn nở được nghiên cứu chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như xen chèn bằng các tách nhân hóa học sau đó sốc nhiệt ở nhiệt độ cao [6,11-13] hoặc bằng lò vi sóng [4,14], ngoài ra xử lý chiếu xạ trực tiếp graphite bằng bức xạ ion hóa để thay đổi cấu trúc cũng được nghiên cứu [15-18].

Tại Việt Nam, các mỏ graphite có trữ lượng lớn được phân bố tập trung ở Lào Cai, Yên Bái, Quảng Ngãi và được ứng dụng trong nhiều sản phẩm khác nhau: pin, ắc quy kiềm, điện cực, than để hàn điện, khuôn đúc, bề điện phân, bút chì, sơn, vật liệu mài, vật liệu chống rỉ... [3]. Hiện nay, trong nước vẫn chưa thể sản xuất được graphite có độ tinh khiết cao để ứng dụng cho các ngành kỹ thuật công nghệ cao nên việc đẩy mạnh các nghiên cứu biến tính graphite Việt Nam [3,4] để mở rộng các ứng dụng từ đó góp phần thúc đẩy sự phát triển ngành graphite.

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của bức xạ chùm tia điện tử đến một số tính chất đặc trưng của graphite giãn nở được chế tạo từ graphite vảy Việt Nam, kết quả cho thấy việc kết hợp chiếu xạ EB sau đó xử lý xen chèn sốc nhiệt graphite mang lại hiệu quả trong chế tạo graphite giãn nở.

## 2. NỘI DUNG

### 2.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

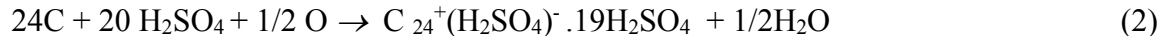
#### 2.1.1. Đối tượng

Bột graphite (hàm lượng cacbon: 94 %) được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Khoáng sản Yên Bái VPG, Việt Nam.

#### 2.1.2. Phương pháp

*Chiếu xạ bột graphite (G):* bột graphite được đóng gói trong túi PE và chiếu xạ bằng chùm tia điện tử trên máy gia tốc tuyến tính UELR-10-15S2, Nga, năng lượng 10 MeV tại Trung tâm VINAGAMMA theo dải liều chiếu là 0; 10; 20; 40; 80 và 120 kGy ở suất liều 3 kGy/giây, thu được các mẫu với ký hiệu tương ứng là G0; G10; G20; G40; G80 và G120.

*Chế tạo graphite giãn nở (EG):* Cân 1 g bột graphite cho vào cốc thủy tinh, sau đó thêm hỗn hợp H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> theo tỉ lệ 1,4 : 20 (v/v) và khuấy từ trong 100 phút tại nhiệt độ phòng. Lọc và rửa các mẫu bằng nước cất đến pH=3 rồi sấy khô tại 60°C trong 24 giờ. Sau đó các mẫu lần lượt được sốc nhiệt bằng lò vi sóng tại công suất 700 W trong 30 giây và thu nhận các mẫu graphite tróc nở được ký hiệu tương ứng là EG0; EG10; EG20; EG40; EG80 và EG120. Nguyên lý của quá trình này là sử dụng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> là chất xen chèn với sự có mặt của tác nhân oxi hóa là H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ban đầu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phân hủy thành oxi nguyên tử để oxi hóa graphite vậy, sau đó kết hợp với HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> tạo thành hợp chất xen chèn C<sub>24</sub><sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>.19H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> như cơ chế phản ứng (1) và (2)[3,11]:



*Xác định hệ số giãn nở :* Cân 1 g mẫu graphite cho vào ống đong thủy tinh 10 ml và đọc thể tích mẫu. Kết quả ghi nhận là trung bình của bốn lần đo lặp lại. Hệ số giãn nở (K<sub>v</sub>) của mẫu được xác định theo biểu thức [3]:

$$K_v = \frac{V_t}{V_0} \quad (3)$$

Trong đó: V<sub>t</sub> là thể tích riêng của mẫu sau sốc nhiệt (ml/g). V<sub>0</sub> là thể tích riêng ban đầu của mẫu graphite (1.8 ml/g).

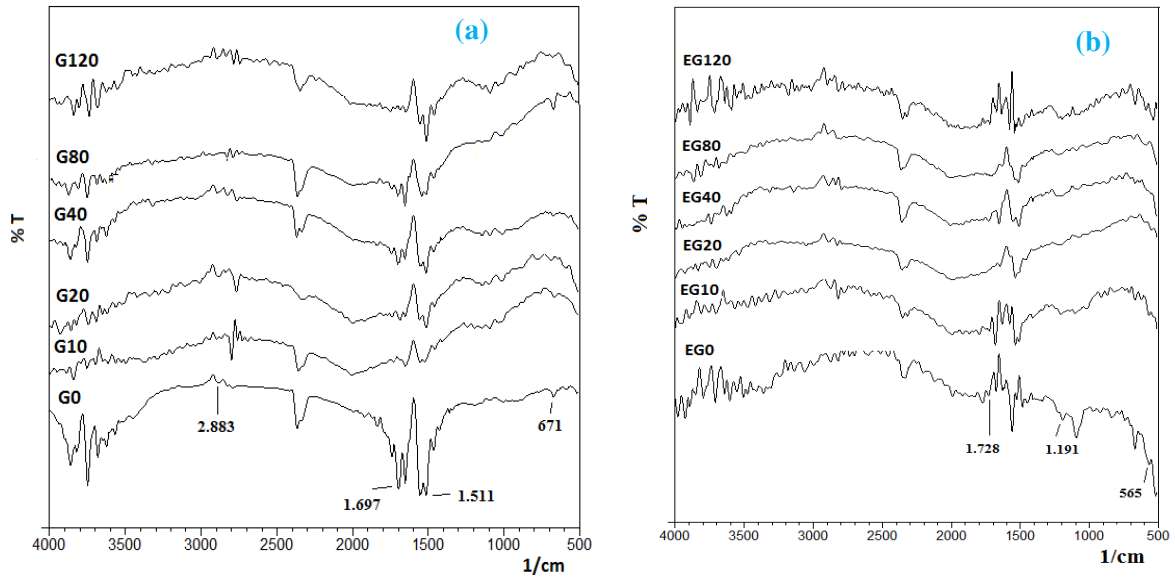
*Đo phổ FTIR:* Một lượng mẫu nhỏ được nghiền mịn thành bột, trộn đều với KBr rắn và nén thành dạng viên sau đó cho quét phổ FTIR ở dải số sóng từ 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>, độ chính xác 4 cm<sup>-1</sup> trên máy quang phổ FTIR (8400S, Shimadzu, Nhật Bản) .

*Đo phổ Raman:* Các mẫu dạng bột mịn được đo trên máy Ramma-LABRAM300, Horiba JOBIN YVON, tại bước sóng 532 nm.

*Đo phổ XRD:* Các mẫu được đo trên máy D8 ADVANCE ECO của hãng BRUCKER AXS, Đức, sử dụng nguồn phát Cu K<sub>α</sub> tại bước sóng 0,154 nm ở nhiệt độ phòng. Góc nhiễu xạ (2θ) được quét từ 5 – 120 ° với tốc độ quét là 0,13 °/ phút.

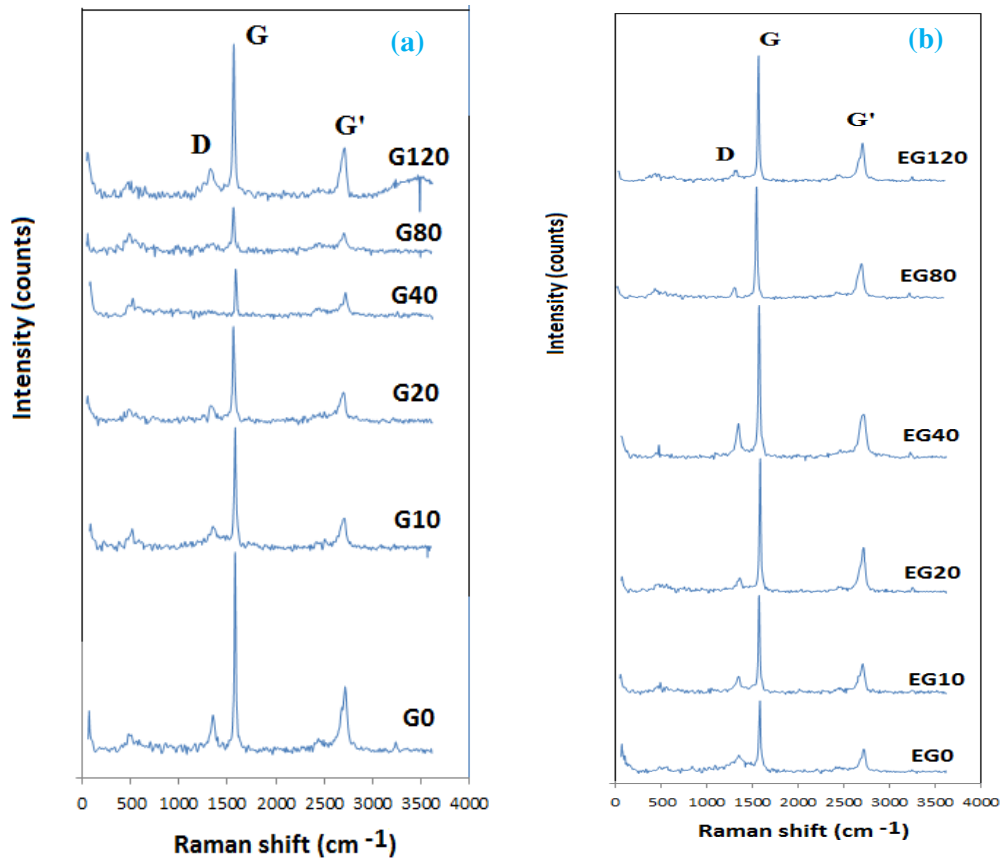
## 2.2. Kết quả

### 2.2.1 Phổ FTIR



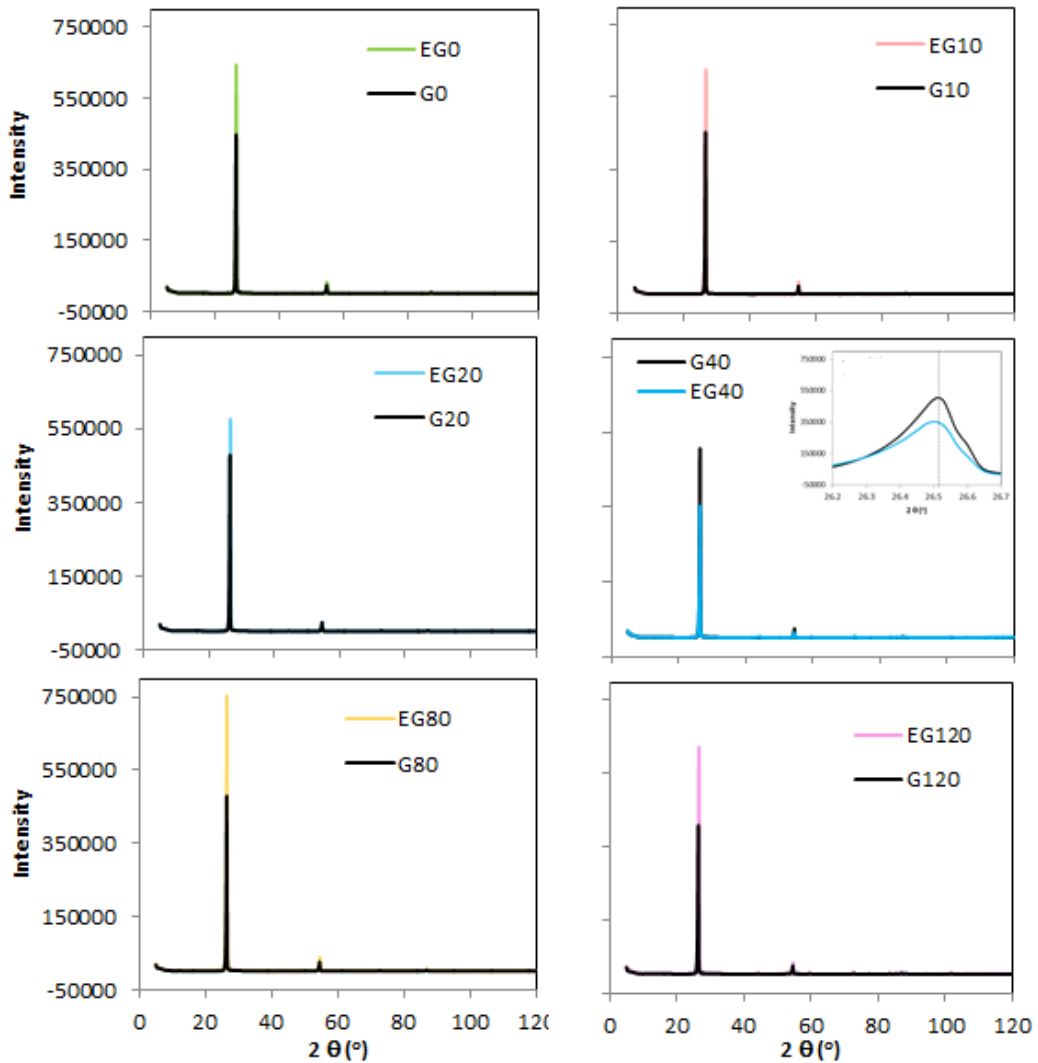
Hình 2. Phổ FTIR của các mẫu G0-120 (a) và mẫu EG0-120 (b)

### 2.2.2 Phổ Raman



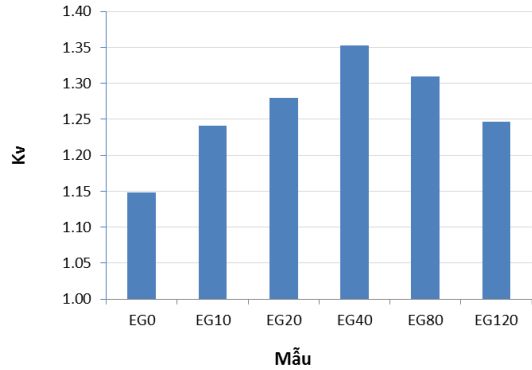
Hình 3. Phổ Raman của các mẫu G0-120 (a) và mẫu EG0-120 (b)

### 2.2.3 Phổ XRD



Hình 4. Phổ XRD của các mẫu G0-120 và EG0-120

### 2.2.4. Kết quả hệ số giãn nở



Hình 4. Hệ số giãn nở của các mẫu EG0-120

### 3. Bàn luận

Phân tích phổ FTIR trên hình 2 cho thấy các mẫu G đều có các đỉnh đặc trưng cho dao động kéo dãn bất đối xứng của nhóm C-H ở  $2.883\text{ cm}^{-1}$ , dao động của nối đôi C=C liên hợp của bề mặt graphite ở  $1.697$  và  $1.511\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài các đỉnh đặc trưng như G, phổ FTIR của EG xuất hiện đỉnh ở  $1.728$  và  $1.094\text{ cm}^{-1}$  là tương ứng với liên kết C=O, C-O-C [5,9,12]. Các đỉnh ở  $1.191$  và  $565\text{ cm}^{-1}$  là thuộc về  $\text{SO}_4^{2-}$ [9]. Kết quả phân tích FTIR cho thấy rằng axit sulfuric được xen vào graphite sau khi xử lý và các nhóm chức oxy trên EG được tạo thành bằng cách giãn nở trong không khí.

Hình 3 thể hiện kết quả phổ Raman của các mẫu G và EG, các đặc trưng cho mức độ sai hỏng trong cấu trúc vật liệu thể hiện qua đỉnh D ở khoảng  $1.343\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh G ở  $1.578\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết C-C của lai hóa  $\text{Sp}^2$  và đỉnh 2D ở khoảng  $2.713\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng cho sự tán sắc nối đôi của lớp kép graphene được gây ra bởi sự tương tác của các mặt phẳng graphene trong cấu trúc graphite, đó là hiệu ứng phonon bậc 2. Ngoài ra tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  cho thấy sự thay đổi đáng kể cấu trúc mạng tinh thể. Tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  của các mẫu G0, G10, G20, G80, G120 lần lượt là 0,205; 0,181; 0,180; 0,177; 0,156 và của các mẫu EG0, G10, G20, G80, G120 tương ứng là 0,212; 0,159; 0,099; 0,097; 0,092, kết quả này cho thấy rằng sau chiếu xạ chùm tia điện tử cũng như sau sốc nhiệt giãn nở cấu trúc graphite có sự sắp xếp tốt hơn so với mẫu chưa xử lý trước đó, hơn nữa các mẫu graphite được chiếu xạ EB rồi mới sốc nhiệt giãn nở thu được EG có cấu trúc ít khuyết tật hơn so với EG0. Bên cạnh đó đỉnh 2D của các mẫu trên đều có sự dịch chuyển hướng về vị trí có số sóng thấp hơn so với G0 chứng tỏ đã có sự giảm số lớp hay xảy ra giãn nở trong cấu trúc graphite sau khi chiếu xạ hay sốc nhiệt[5, 13,15-17]. Riêng phổ Raman G40 không thấy xuất hiện đỉnh D, còn tỷ lệ cường độ  $I_D/I_G$  của EG40 xác định được là 0,211 gần với EG0 và đỉnh 2D dịch chuyển mạnh về vị trí  $2.687\text{ cm}^{-1}$  thấp hơn nhiều G40 và G0. Tác động chính của việc chiếu xạ trong vật liệu graphite là kết quả của sự va chạm trực tiếp của nguyên tử với các electron, tạo ra chỗ trống và khiếm khuyết cấu trúc (hoặc khe hở). Tùy vào suất liều và mức liều chiếu mà dẫn đến sự tự tổ chức sắp xếp lại cấu trúc và khuyết tật giảm đi hoặc tăng lên[15,16,18,19], do đó G40 sau khi chiếu xạ ở mức liều này diễn ra sự tự tổ chức sắp xếp lại cấu trúc graphite và giảm khuyết tật [15], còn EG40 có thể xảy ra quá trình thoát khí  $\text{SO}_2$  mạnh từ sự phân hủy của nhóm  $\text{HSO}_4^-$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  khi sốc nhiệt nên giãn nở và tách bóc lớp nhiều dẫn đến để lộ nhiều khuyết tật trên cấu trúc.

Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ XRD được thể hiện qua hình 4. Các đỉnh XRD ở  $2\theta=26,39^\circ$  and  $54,55^\circ$  là đặc trưng cho đỉnh nhiễu xạ của mặt phẳng tinh thể graphite (002) và (004). Hầu hết các mẫu có đỉnh nhiễu xạ sắc nét và đối xứng vì graphite tương đối tinh khiết, cường độ đỉnh nhiễu xạ của các graphite G giảm theo sự tăng liều xạ chứng tỏ độ kết tinh giảm, ngược lại các EG sau khi được sốc nhiệt giãn nở thì cường độ đỉnh nhiễu xạ lại tăng lên như vậy độ kết tinh tăng. Trong trường hợp của G40 và EG40, có thể quan sát thấy rõ ràng EG40 thể hiện các đỉnh nhiễu xạ yếu hơn tại  $2\theta = 26,46^\circ$  và  $54,56^\circ$  so với G40, điều này được gây ra bởi sự mở rộng của mạng tinh thể graphite dọc theo trục c do nhiệt độ tăng đột ngột và mạnh, ngoài ra còn liên quan đến sự sắp xếp lại xếp chồng lên nhau của các lớp than chì [4,9]. Kết quả này cũng phù hợp với hệ số giãn nở  $K_v$  của EG40 là cao nhất trong các mẫu.

### 3. KẾT LUẬN

Bức xạ chùm tia điện tử đã ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất đặc trưng của graphite Việt Nam. Kết quả phân tích các phổ FTIR, Raman và XRD cho thấy tùy vào mức liều chiếu mà dẫn đến sự tự tổ chức sắp xếp lại cấu trúc garphite và khuyết tật giảm đi hoặc tăng lên. Mẫu EG40 có cấu trúc mạng tinh thể graphite mở rộng nhất tương ứng với hệ số giãn nở cao hơn 35% so với graphite. Như vậy chiếu xạ graphite đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xen chèn chế tạo graphite giãn nở chất lượng hơn, hứa hẹn cho các nghiên cứu tiếp theo ứng dụng graphite giãn nở Việt Nam làm vật liệu hấp thụ dầu, chất màu hay là nguyên liệu chế tạo oxit graphene...

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Pierson, H.O., Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes - Properties, processing and applications, *Noyes Publications*, 1993.
- [2] Allah D. Jara ang et al., “Purification, application and current market trend of natural graphite: A review”, *International Journal of Mining Science and Technology*, 29 (5), 671-689, 2019.
- [3] Phan Văn Thịnh (2019), *Nghiên cứu tổng hợp vật liệu từ tính trên nền Graphit Việt Nam ứng dụng trong xử lý môi trường ô nhiễm màu hữu cơ (Congo red)*, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [4] Ngoc Bich Hoang and et al. “The application of expanded graphite fabricated by microwave method to eliminate organic dyes in aqueous solution”, *Cogent Engineering*, 6: 1584939, 2019.
- [5] Ruijia Lan Wenbin Su and Jitai Li, “Preparation and Catalytic Performance of Expanded Graphite for Oxidation of Organic Pollutant”, *Catalysts*, 9, 280, 2019.
- [6] Beata Tryba and et al., “Studies of Exfoliated Graphite (EG) for Heavy Oil Sorption”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 340 (1), 113-119, 2000.
- [7] Liqin Wang and et al., “Preparation and Its Adsorptive Property of Modified Expanded Graphite Nanomaterials” *Journal of Chemistry*, Article ID 678151, 5 pages, 2017.
- [8] Ming Yang and et al., “Adsorption of Sn(II) on expanded graphite: kinetic and equilibrium isotherm studies”, *Desalination and Water Treatment*, 52, 283–292, 2014.
- [9] Wei-Che Hung and et al., “Preparation and characterization of expanded graphite/metal oxides for antimicrobial application”, *Materials Science & Engineering C*, 75, 1019-1025, 2017.
- [10] Bo Hou and et al., “Rapid preparation of expanded graphite at low temperature”, *New Carbon Materials*, 35 (3), 262-268, 2020.
- [11] A. V. Yakovlev and et al., “Thermally Expanded Graphite: Synthesis, Properties, and Prospects for Use”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79 (11), 1741- 1751, 2006.
- [12] R. Goudarzi and G. Hashemi Motlagh “The effect of graphite intercalated compound particle size and exfoliation temperature on porosity and macromolecular diffusion in expanded graphite”, *Heliyon*, 5, e02595, 2019.
- [13] Ting Liu and et al., “One-step room-temperature preparation of expanded graphite”, *Carbon*, 119, 544-547, 2017.
- [14] Beata Tryba, Antoni W. Morawski and Michio Inagaki “Preparation of exfoliated graphite by microwave irradiation”, *Carbon*, 43(11), 2417-2419, 2005.
- [15] Maria Cecilia Evora and et al., “Effect of Electron Beam and Gamma Rays on Carbon Nanotube Yarn Structure”, *Materials Research*, 20 (Suppl. 2), 386-392, 2017.
- [16] Bin Li, Yi Feng and et al., “The effect of gamma ray irradiation on the structure of graphite and multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon*, 60, 186 – 192, 2013.
- [17] D.A. Bradley and et al., “Raman spectroscopy and X-ray photo-spectroscopy analysis of graphite media irradiated at low doses”, *Applied Radiation and Isotopes*, 147, 105- 112, 2019.
- [18] Wagner Da Nova Mussel and et al., 2014 “Gamma radiation effects on graphite”, <https://www.researchgate.net/publication/263083912>
- [19] Min-Jung Jung and et al., Effects of E-Beam Irradiation on the Chemical, Physical, and Electrochemical Properties of Activated Carbons for Electric Double-Layer Capacitors, *Journal of Nanomaterials* , Article ID 240264, 1-8, 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/240264>.

# EFFECT OF ELECTRON BEAM IRRADIATION ON CHARACTERISTIC PROPERTIES OF EXPANDED GRAPHITE

CHU NHUT KHANH, NGUYEN THI LY, CAO VAN CHUNG, NGUYEN THANH DUOC,  
DOAN BINH, PHAM THI THU HONG

*Research and Development Center for Radiation Technology  
202A street 11, Linh Xuan ward, Thu Duc district, Ho Chi Minh city, Vietnam  
Email: cnktravinh@gmail.com*

**Abstract:** Vietnamese graphite powder was irradiated by electron beam radiation (EB) at a range of dose from 0 to 120 kGy, then the graphite samples were expanded with a mixture of  $H_2O_2:H_2SO_4$  (1,4:20, v/v) incorporating microwave treatment at 700 W for 30 seconds. The characteristic properties of graphite before and after expansion were evaluated by methods of FTIR, Raman and XRD. The results showed that electron beam radiation had affected, leading to self-rearrangement of the graphite's structure after irradiation and to facilitate intercalation processing to make expanded graphite with coefficient of expansion (Kv) is higher than the original graphite of 35%.



Fig 1: Photograph of graphite (left) and expanded graphite (right)

**Từ khóa:** *Irradiation, electron beam, expanded graphite.*