

Khảo sát các đặc tính của graphit nghiền tinh chế từ quặng Yên Bái định hướng cho chế tạo anode của hệ ắc quy dòng oxi hóa khử

Trịnh Việt Dũng¹, Nguyễn Thị Tuyết Mai¹, Đặng Thị Minh Huệ¹, Trần Vĩnh Hoàng¹, Huỳnh Đăng Chính¹

¹Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1- Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

TỪ KHOÁ

Than chì (graphit)
Cấu trúc lớp xếp
Liên kết sp³ kim cương
Anode graphit
Ắc quy dòng oxi-hóa khử

TÓM TẮT

Than chì (graphit) được khai thác từ mỏ than Yên Bái sau đó được đem nghiền và tinh chế để khảo sát các đặc tính bằng các phép đo như: Raman shift; TGA-FTIR; BET và SEM. Kết quả cho thấy, than chì sau khi đem nghiền tối đa 1000 giờ trong chân không sẽ hình thành một loại cacbon có tính phản ứng cao, đó là: có khả năng hấp thụ hóa học một lượng lớn khí cacbonic sau khi tiếp xúc với không khí; diện tích được bao phủ bởi khí hấp thụ hóa học lớn hơn khoảng 40 lần so với diện tích BET đo được, dẫn đến tăng diện tích bề mặt thực lên ~1175 m².g⁻¹ sau 100-1000 giờ nghiền; Phổ Raman của bột than chì cho thấy độ kết tinh của than chì giảm theo thời gian nghiền, tăng liên kết sp³ giống kim cương và giống fullerene trong mẫu; SEM cho xác định than chì có cấu trúc theo lớp với độ dày của dải lớp tới 20 nm và dài 50 nm. Khảo sát các đặc tính của graphit sau nghiền với tính phản ứng cao này sẽ được định hướng để sử dụng cho việc khảo sát chế tạo anode trong hệ ắc quy dòng oxi hóa khử trong nghiên cứu tiếp theo.

KEYWORDS

Graphite
Porous layer structure
Sp³ bond diamond-like
Graphite anode
Redox flow battery

ABSTRACT

Graphite is taken from Yen Bai coal mine then crushed and purified to investigate its properties by using measurements such as: Raman shift; TGA-FTIR; BET and SEM. The results show that after grinding graphite for a maximum of 1000 hours in vacuum, a highly reactive carbon will form, which is: capable of chemisorbed large amounts of carbon dioxide after exposure to air; the area covered by the chemisorbed gas is approximately 40 times larger than the measured BET area, resulting in an increase in actual surface area of ~1175 m².g⁻¹ after 100-1000 h of grinding; Raman spectrum of graphite powder shows that the crystallinity of graphite decreases with grinding time, increasing sp³ bonds diamond-like and fullerene-like in the sample; SEM determined that graphite has a layered structure with a layer thickness of up to 20 nm and a length of 50 nm. Investigating the properties of crushed graphite with such highly reactive properties will be oriented to use in investigating anode fabrication in redox flow battery systems in our near future research.

1. Giới thiệu

Graphit là một dạng thù hình của cacbon. Graphit là khoáng vật mềm, có độ cứng từ 1,2 (theo thang Mohs) và khối lượng riêng 2,09-2,23 g/cm³. Graphit có màu xám đến màu đen, mờ đục và có ánh kim. Khác với kim cương, graphit có độ dẫn nhiệt, dẫn điện cao, nhiệt độ nóng chảy rất cao (> 3800 °C), ổn định ở nhiệt độ cao, đặc biệt trơ về mặt hóa học. Graphit gồm 2 loại: tự nhiên và nhân tạo. Graphit tự nhiên được sản xuất từ quặng tinh graphit với hàm lượng và kích thước hạt khác nhau. Graphit nhân tạo được sản xuất chủ yếu từ nguồn gốc dầu mỏ. Graphit được phát hiện có nguồn gốc từ quá trình biến chất phổ biến hơn so với graphit có trong dung nham núi lửa. Dù theo cách nào thì nhiệt độ cao, áp suất cao cùng môi trường hoàn nguyên là các điều kiện tiên quyết cho sự hình thành graphit. Graphit hình thành tự nhiên là các tinh thể tinh khiết, tuy nhiên hình thức tồn tại của chúng trong các loại quặng là khác nhau. Graphit vô định hình

được hình thành từ quá trình biến chất các vỉa than antraxit tồn tại trước đó, graphit dạng vẩy được cho là hình thành dưới các đại dương sâu, lắng đọng cacbon hữu cơ. Ngoài ra, còn tồn tại một số hình thức khác của graphit như các mảnh graphit xâm nhiễm trong mỏ đá cẩm thạch hay graphit dạng vân, dạng mạch. Graphit thường đi cùng với các khoáng vật: Thạch anh, canxit, pyrit, biotit hay rutin, augit... Quặng graphit trong tự nhiên tồn tại theo 3 kiểu: Quặng graphit dạng vẩy, quặng graphit tinh đám và than biến chất. Quặng graphit vẩy cũng có 3 kiểu nguồn gốc: Quặng biến chất, quặng biến chất tiếp xúc trao đổi và quặng pecmatit tiếp xúc và silexit. Mỏ graphit tinh đám có nguồn gốc macma. Đối với than bị biến chất thì tùy vào điều kiện biến chất mà sinh ra cả một dãy sản phẩm biến chất từ antraxite sang graphite ẩn tinh. Ở mức biến chất thấp thì ngay trong một mỏ cũng có thể gặp cả antraxit và graphit. Song ở mức biến chất cao hơn, mỏ vẫn giữ được cái vẻ chung của một mỏ than và graphit vẫn có những nét giống với than khoáng, có khi giữ được cả dấu vết thực vật. Phương

*Liên hệ tác giả: maibk73@gmail.com

Nhận ngày 19/06/2024, sửa xong ngày 12/08/2024, chấp nhận đăng ngày 16/08/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2024.737>

pháp cơ học thường được xử lý hạt dạng bột graphit đã được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây với sự quan tâm ngày càng tăng đối với vật liệu tinh thể nano và các đặc tính đặc biệt khác thường của chúng. Sự thay đổi độ kết tinh của than chì trong quá trình nghiền đã được kiểm tra nhiều lần [1-4]. Điều đáng ngạc nhiên là khi đưa ra kết quả từ một loạt các vật liệu được nghiền cho thấy khả năng phản ứng được cải thiện đáng kể sau quá trình nghiền trong thời gian dài [5-8], và đưa ra tầm quan trọng công nghiệp toàn cầu của cacbon nghiền. Quá trình nghiền than chì trong các môi trường khác nhau đã được chứng minh rằng dẫn đến các diện tích bề mặt (BET) thay đổi khác nhau đáng kể. Trải qua 10 giờ nghiền, diện tích thu được trong môi trường argon lớn hơn trong không khí và lớn hơn nhiều so với trong oxy [9]. Tuy nhiên, chưa có dữ liệu nào được trình bày về sự mất mát khối lượng trong môi trường trơ trong suốt quá trình và sự khác biệt có thể đơn giản là do sự hấp phụ oxy vì than chì phản ứng mạnh hơn đáng kể với oxy sau khi nghiền [10]. Sự đan cài của các ion Li được cải thiện đáng kể cũng đã được báo cáo đối với than chì sau khi trải qua quá trình nghiền [11]. Một số các nghiên cứu [9-12] đã đo diện tích bề mặt BET của cacbon trải qua quá trình nghiền và tất cả đều báo cáo rằng cực đại xảy ra đối với than chì. Tuy nhiên, phân tích nhiệt trọng lượng trong argon than chì được nghiền trong chân không tới 1000 giờ cho thấy có một phần đáng kể khí (lên tới 0,5 g khí/g than chì) hấp phụ mạnh lên bề mặt [13]. Như vậy là có rất nhiều những lý thú trong quá trình phân tích, sử dụng và những ứng dụng trong thực tiễn hấp phụ và vật liệu dẫn của graphit. Trong thực nghiệm này tiến hành “*Khảo sát các đặc tính của graphit nghiền tinh chế từ quặng Yên Bái định hướng cho chế tạo anode trong hệ ắc quy dòng oxi hóa khử*”.

2. Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

+ Thực nghiệm:

Các mẫu than chì (graphit) (7g, > 99,9 % C) được nghiền bi ở nhiệt độ phòng trong điều kiện chân không $\sim 10^{-2}$ Pa trong 100-1000 giờ với máy nghiền bi trong phòng thí nghiệm. Sau thời gian quy định, các máy được mở ra, bột được cạo ra và cho vào các thùng chứa có nắp đậy không kín để cân bằng với không khí.

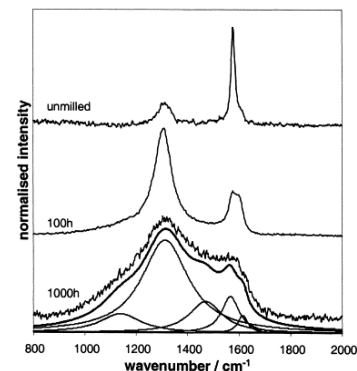
+ *Các phương pháp nghiên cứu:* Các phân tích đo nhiệt lượng (TGA) được thực hiện bằng cách sử dụng Shimadzu TGA-50 ở tốc độ gia nhiệt từ 20 °C tới thiểu đến 1200 °C trong đó mẫu được giữ trong 1 giờ. Các lần chạy này được thực hiện bằng cách sử dụng dòng argon khô, với thể tích tối thiểu 100 ml. Sự mất khối lượng ở 1200 °C được mô hình hóa như là một hàm của thời gian và đường cong phù hợp được ngoại suy để ước tính tổng khối lượng của khí bị hấp phụ; Các phép đo TGA-FTIR được thực hiện bằng cách sử dụng DuPont 951 TGA ở tốc độ gia nhiệt từ 20 °C tới thiểu đến 860 °C, nhiệt độ tối đa của thiết bị này. Các mẫu được làm sạch bằng nitơ khô chảy ở 100 ml.min⁻¹ trong 3 giờ trước khi gia nhiệt để loại bỏ nước tự do và giảm lượng CO₂ đưa vào hệ thống trong khí nạp. Dòng nitơ tiếp tục trong suốt quá trình gia nhiệt và cuốn bất kỳ loại khí nào đã phát triển vào

một tế bào khí được lắp trong Nicolet 730 FTIR. Dữ liệu được thu thập bằng cách cộng thêm 256 lần quét ở độ phân giải 4 cm⁻¹ trên phạm vi 1000-4000 cm⁻¹. Phổ nền được sử dụng từ màu đen của đèn cacbon C198 được thu thập trong các điều kiện giống hệt với các mẫu; Phổ Raman thu được bằng thiết bị Renishaw model 2000 trong dải 800-2000 cm⁻¹. Bột đã nghiền được chụp ảnh đơn giản dưới kính hiển vi, phương pháp này được coi là đại diện với các khu vực mẫu lặp lại cho thấy phản ứng Raman giống hệt nhau. Nguồn là tia laser cận hồng ngoại (NIR) hoạt động ở bước sóng 780 nm với công suất 10 mW; Diện tích bề mặt của bột được xác định bằng phương pháp hấp phụ nitơ đa điểm bằng hệ thống Micromeritics Gemini. Các mẫu được chuẩn bị bằng cách làm nóng tới 200 °C trong chân không trong 24 giờ trước khi đo. Diện tích bên trong (micropore), diện tích bề mặt bên ngoài và tổng của chúng bằng với diện tích được xác định riêng bằng phương pháp BET.

3. Kết quả thực nghiệm

3.1. Kết quả phổ Raman shift:

Phổ Raman của than chì đã nghiền được thể hiện trong Hình 1. Sau khi nung nóng các mẫu trong 1 giờ ở 1200 °C trong môi trường khí argon, không thể phân biệt được quang phổ với phổ của bột đã nghiền, điều này cho thấy rằng không có quá trình graphit hóa trong các điều kiện này.



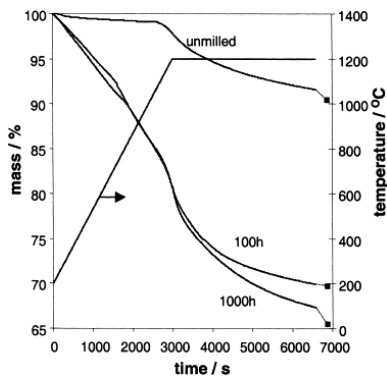
Hình 1. Phổ Raman của bột than chì chưa nghiền và sau khi nghiền.

Các dữ liệu phù hợp với nhau được phát hiện là yêu cầu 5 đỉnh Lorentzian, được thể hiện đối với bột 1000 giờ được nghiền (Hình 1). Các đỉnh này ở 1166 ± 32, 1309 ± 7, 1473 ± 29, 1573 ± 22 và 1607 ± 14 cm⁻¹ (± 2σ), mặc dù đỉnh tại 1473 cm⁻¹ không xuất hiện trong bột chưa nghiền. Các đỉnh ở 1309 cm⁻¹ và 1573 cm⁻¹ là các đỉnh D- và G-graphit nổi tiếng liên quan đến liên kết sp² graphit. Phần thấp hơn trong số này không được quan sát thấy trong than chì đơn tinh thể vì nó có liên quan đến sự rối loạn cấu trúc và vị trí của nó được báo cáo là thay đổi theo bước sóng kích thích. Kết hợp các vị trí cực đại được báo cáo (1355 cm⁻¹ khi sử dụng vạch laser Ar-ion 514,5 nm và 1330 cm⁻¹ với vạch HeNe 632,8 nm) với vị trí ở đây biểu thị sự giảm tuyến tính ở vị trí cực đại khi tăng bước sóng kích thích. Đỉnh

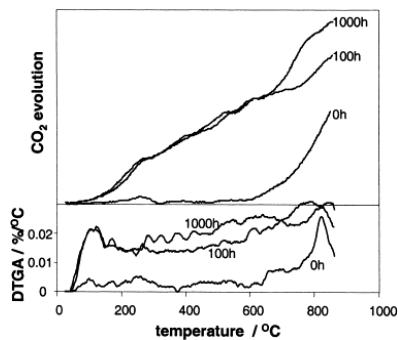
ở 1607 cm^{-1} có liên quan đến các giai đoạn mất trật tự ban đầu và có mặt trong hầu hết các phổ Raman của than chì. Đỉnh ở 1166 cm^{-1} có thể được dự đoán là kim cương vô định hình có liên kết sp^3 , đỉnh ở 1473 cm^{-1} dường như chưa được báo cáo trước đây. Đỉnh thứ hai này có thể là do các cấu trúc giống như fullerene trong cacbon có một số lượng lớn chế độ Raman có thể tùy thuộc vào kích thước và liên kết của các nguyên tử cacbon.

3.2. Kết quả TGA-FTIR

Sự hao hụt khối lượng của bột than chì đã nghiền trong phép đo TGA được thể hiện ở Hình 2. Các mẫu ở $1200\text{ }^\circ\text{C}$ cho thấy tốc độ hao hụt khối lượng giảm dần theo thời gian. Điều này được lập mô hình bằng cách sử dụng khớp hàm mũ và tổn thất khối lượng ước tính ở thời gian vô hạn được thể hiện bằng các hình vuông (Hình 2). Sự khác biệt thu được từ phương pháp TGA riêng biệt lên đến $860\text{ }^\circ\text{C}$ thể hiện ở Hình 3 với sự phát triển đồng thời của CO_2 . Khi nhiệt độ lên đến $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, sự mất mát khối lượng không theo xu hướng giống như sự phát triển của CO_2 . Điều này không bất ngờ vì các báo cáo khác cho biết rằng nước là chất thất thoát khối lượng chính trong nhiệt độ này. Sự mất nước có phần lớn hơn đối với bột được nghiền trong 1000 giờ so với thời gian nghiền ngắn hơn, cho thấy mẫu trong 1000 giờ phải chứa nhiều nước bị hấp phụ hơn hai loại bột còn lại sau khi cân bằng trong không khí.



Hình 2. Dấu vết TGA của than chì được nghiền trong 0, 100 và 1000 giờ được gia nhiệt ở $20\text{ }^\circ\text{C}$ đến $1200\text{ }^\circ\text{C}$, các mẫu được giữ trong 1 giờ.



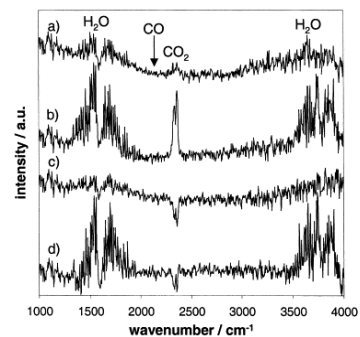
Hình 3. Sự khác biệt TGA và phát triển của CO_2 theo nhiệt độ.

Đối với tất cả các mẫu, sự phát triển của CO_2 là hiển nhiên trên $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$. Sự phát triển của CO_2 và đồ thị DTGA (Hình 3) tuân theo các xu hướng tương tự cho cả ba lần nghiền, điều này rõ ràng nhất đối với bột được nghiền trong 1000 giờ trong đó sự kiện giảm khối lượng đột ngột được phản ánh bởi sự gia tăng trong quá trình phát triển của CO_2 . Việc tích hợp đường cong sinh ra CO_2 cho phép so sánh quá trình sinh ra CO_2 với tổng khối lượng mất đi trong quá trình gia nhiệt. Các giá trị này được trình bày ở Bảng 1, được chuẩn hóa đối với bột chưa nghiền. Sự giảm khối lượng và CO_2 sinh ra là tương tự đối với mẫu bột nghiền 100 giờ cho thấy sự gia tăng tổn thất khối lượng chủ yếu là do CO_2 . Đối với bột được nghiền trong 1000 giờ, sự tăng hao hụt khối lượng gần như gấp đôi mức tăng CO_2 sinh ra; rõ ràng, có một loại khí khác đang xuất hiện và phát triển. Phổ FTIR (a,b,c,d) lần lượt là của than chì; chưa nghiền; 1000 h đã nghiền và là mẫu (a) và (b) được nung nóng trong 1 giờ ở $1200\text{ }^\circ\text{C}$ trong argon. Phổ FTIR này đã không phát hiện thấy bất kỳ loại khí nào khác cho đến khoảng $800\text{ }^\circ\text{C}$ khi CO_2 trở nên rõ ràng. Điều này rất có thể là do phản ứng giữa CO_2 và cacbon thuận lợi về mặt nhiệt động ở $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ chứ không phải do sự giải phóng CO_2 từ bề mặt chất rắn.

Bảng 1. Tỷ lệ hao hụt khối lượng và tổng lượng CO_2 sinh ra của bột được nung nóng đến $860\text{ }^\circ\text{C}$.

Thời gian nghiền (h)	Khối lượng	CO_2
0	1,00	1,00
100	1,24	1,30
1000	2,40	1,75

Phổ FTIR quang âm của than chì chưa nghiền và đã nghiền 1000 giờ trước và sau khi hiệu chỉnh muối than được sử dụng làm nền. Các đặc điểm chính của quang phổ là do nước và CO_2 , đỉnh chính của các CO_2 này (mũi tên ở 2143 cm^{-1}) rõ ràng là không rõ ràng trong bất kỳ loại bột nào, xác nhận rằng sự biến đổi của nó trên $780\text{ }^\circ\text{C}$ là do giữa CO_2 bị hấp phụ và chất nền cacbon. Có sự khác biệt rõ ràng giữa cường độ của các đỉnh đối với bột chưa nghiền và bột đã nghiền 1000 giờ với cả nước và CO_2 mạnh hơn trong bột đã nghiền lâu hơn.



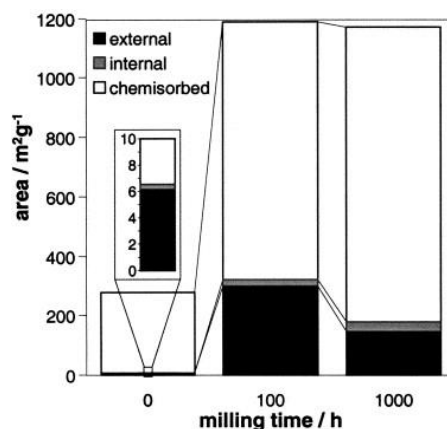
Hình 4. Phổ FTIR của than chì (a) chưa nghiền, (b) 1000 h đã nghiền, (c) và (d) là mẫu (a) và (b) được nung nóng trong 1 giờ ở $1200\text{ }^\circ\text{C}$ trong argon, tương ứng.

Như vậy, rõ ràng là thời gian nghiền càng lâu thì lượng khí hấp phụ càng nhiều. Sau khi nung nóng trong 1 giờ ở 1200 °C, quang phổ thu được cho thấy hàm lượng CO₂ giảm rõ rệt, quả thực cả hai loại bột còn lại đều chứa ít CO₂ hơn so với muội than được sử dụng làm nền. Hàm lượng nước khác với bột được nghiền 1000 giờ có lượng tương tự như bột ngay sau khi nghiền, trong khi bột chưa nghiền chứa ít hơn. Những kết quả này cho thấy rằng các vị trí mà CO₂ được hấp phụ đã được ù trong khi những vị trí mà nước bị hấp phụ thì không. TGA của mẫu được ù trong 1000 giờ cho thấy sự mất mát khối lượng dưới 150 °C do nước và không mất khối lượng nữa cho đến 800 °C khi sự mất mát chậm trở nên rõ ràng.

3.3. Kết quả diện tích bề mặt riêng (BET)

Các phép đo diện tích bề mặt trên bột đã nghiền được thể hiện trong Hình 5. Hình nhỏ trong Hình 5 cho thấy diện tích bề mặt BET của bột chưa nghiền (diện tích bề mặt bên ngoài + bên trong) là cực kỳ nhỏ (6,5 m².g⁻¹), với ~ 5% trong số này là độ xốp bên trong. Điều này hơi bất ngờ do tính chất phẳng của than chì (Hình 5), trong đó phần lớn bề mặt phải ở dạng các tấm phẳng song song với 002, là mặt phẳng xen kẽ của than chì nơi xảy ra sự phân cắt dễ dàng. Rõ ràng là các hạt nhỏ hơn có thể là do mài mòn từ các tấm lớn hơn trong quá trình xử lý và chúng bao gồm phần lớn diện tích bề mặt. Đường kính của các quả cầu than chì đồng nhất có cùng diện tích bề mặt riêng được tính là ~0,43 μm, điều này sẽ xác nhận rằng phần lớn diện tích bề mặt là do các hạt nhỏ hơn. Sự gia tăng đáng kể diện tích bề mặt

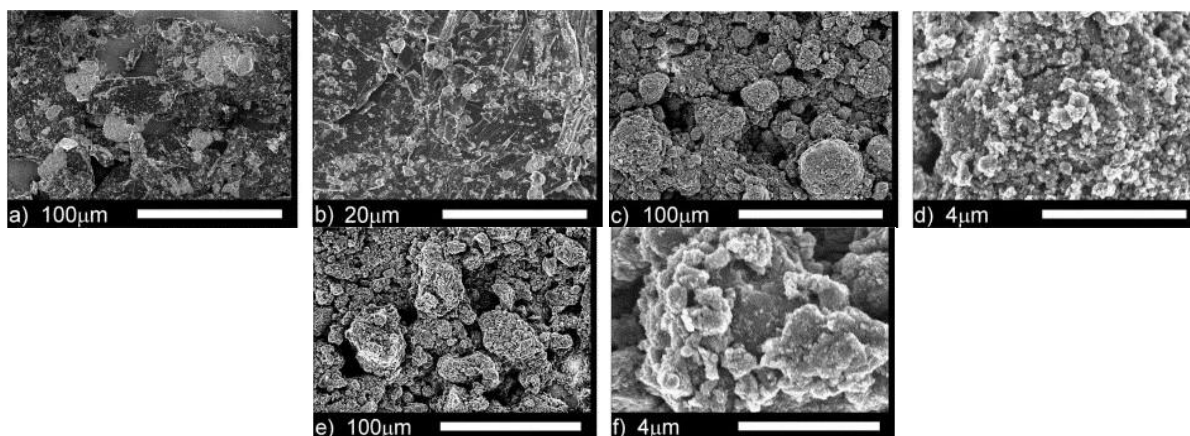
BET lên 320 m².g⁻¹ là hiển nhiên sau 100 giờ xay xát. Diện tích lỗ chân lông và bề mặt bên ngoài tăng xấp xỉ bằng nhau trong giai đoạn này với 7 % tổng diện tích là do lỗ chân lông.



Hình 5. Diện tích bề mặt bên trong (micropore) và bên ngoài của bột đã nghiền, diện tích bề mặt BET là tổng của hai loại này. Diện tích hấp thụ hóa học được tính toán theo phương pháp trong văn bản. Mẫu chưa nghiền cũng được hiển thị ở tỷ lệ lớn hơn.

3.4. Kết quả hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình 6(a,b,c,d,e,f) là hiển vi điện tử quét (SEM) của graphite (a,b) chưa được xử lý; (c,d) 100 giờ và (e,f) 1000 giờ.



Hình 6. Ảnh SEM của graphite (a,b) chưa được xử lý; (c,d) 100 giờ và (e,f) 1000 giờ.

Ảnh SEM, Hình 6(a,b), cho thấy phạm vi kích thước hạt lớn hơn nhiều so với trong bột chưa nghiền và chúng hầu như được làm tròn mà không có bằng chứng xác thực về sự hiện diện của các mặt, cho thấy rằng các hạt lớn là chất kết tụ của các hạt nhỏ hơn. Kiểm tra kỹ hơn các hạt lớn cho thấy chúng bao gồm các hạt có kích thước < 500 nm, một số hạt có khía cạnh nhưng phần lớn được làm tròn, cho thấy các cạnh bị mất do mài mòn. Không có gì đáng ngạc nhiên khi diện tích bề mặt bên ngoài đo được tăng lên đáng kể sau khi nghiền, đặc

biệt là khi than chì trải qua quá trình giảm kích thước đáng kể thể hiện ở Hình 6c. Kích thước của các quả cầu than chì sẽ cho cùng một diện tích bề mặt bên ngoài (299 m².g⁻¹) là 9 nm, rõ ràng là tất cả các hạt rõ ràng đều lớn hơn đáng kể so với mức này và có thể chỉ ra rằng bản thân các hạt nhỏ hơn là các hạt kết tụ. Do đó, 100 giờ đầu tiên của quá trình nghiền đã dẫn đến ưu việt trong việc giảm kích thước bằng cách bẻ gãy các hạt lớn hơn. Các hạt nhỏ hơn hơi tròn ngụ ý rằng sự mài mòn ở các góc và cạnh cũng xảy ra đối với các hạt rất nhỏ

thể hiện ở Hình 6d. Sự hình thành các hạt nhỏ hơn đáng kể là nguyên nhân chính làm tăng diện tích bề mặt bên ngoài. Các hạt nhỏ hơn được hình thành cũng được cho là sẽ có sức căng cao hơn và điều này thể hiện rõ ràng từ phân tích đỉnh XRD chính của mặt phẳng 002 ở $2\theta \sim 31^\circ$. Đỉnh này mở rộng cho thấy biến dạng mạng tinh thể tăng từ 0,30 lên 0,44 %. Việc nghiền thêm đến 1000 giờ chỉ làm tăng nhẹ biến dạng mạng tinh thể lên 0,47 % nhưng lại làm giảm diện tích bề mặt BET xuống 178 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sự giảm này là do diện tích bề mặt bên ngoài giảm rõ rệt xuống còn 146 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mặc dù bề mặt lỗ xốp tăng lên 32 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ảnh SEM của loại bột này Hình 6(e,f) không cho thấy sự thay đổi đáng kể so với than chì được nghiền trong 100 giờ với các hạt lớn là sự kết tụ của các hạt có kích thước micron.

4. Kết luận

Quá trình nghiền bi của than chì (graphit) trong tối đa 1000 giờ trong chân không dẫn đến sự hình thành một loại cacbon có tính phản ứng cao, được phát hiện là có khả năng hấp thụ hóa học một lượng lớn khí cacbonic sau khi tiếp xúc với không khí. Sự hiện diện của CO_2 trên bề mặt đã được xác nhận bằng FTIR và việc loại bỏ CO_2 trong quá trình gia nhiệt đã được chứng minh bằng TGA-FTIR và FTIR của bột được gia nhiệt. Quá trình hấp thụ hóa học không hoàn toàn ngay cả sau khi đun nóng trong 1 giờ ở 1200°C . Các phép đo diện tích bề mặt BET chỉ ra mức tối đa ở diện tích bề mặt sau 100 giờ nghiền, tuy nhiên, kỹ thuật bề mặt BET sử dụng trên bề mặt không có khí và sự hiện diện của khí hấp thụ hóa học dẫn đến đánh giá thấp diện tích bề mặt thực. Ngay cả đối với than chì chưa nghiền, diện tích được bao phủ bởi khí hấp thụ hóa học lớn hơn khoảng 40 lần so với diện tích BET đo được, dẫn đến tăng diện tích bề mặt thực lên đến $\sim 1175 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sau cả 100-1000 giờ nghiền; sự khác biệt chính giữa các loại bột là sự gia tăng tỷ lệ diện tích khí bị hấp thụ hóa học so với diện tích BET. Quang phổ Raman của bột cho thấy độ kết tinh của than chì giảm theo thời gian nghiền và tăng liên kết sp^3 giống kim cương và giống fullerene trong mẫu. SEM của bột sau 100 giờ nghiền cho thấy sự hiện diện của các dải dày tới 20 nm và dải 50 nm. Những dải ruy băng này bao gồm một số cấu trúc graphit thực sự với các khuyết tật, tách lớp, dịch chuyển, cong vênh và độ cong đều rõ ràng. Giống như các lớp đơn được tách lớp một phần rõ ràng là các vòng có đường kính tối thiểu ~ 7 nm. Khoảng cách giữa các mặt phẳng là $\sim 0,40$ nm, lớn hơn một chút so với than chì chưa nghiền và về phía các cạnh của dải băng tăng lên tới $\sim 0,50$ nm. Với những đặc tính của graphit (được tinh chế từ quặng Yên Bái) sau nghiền đã được khảo sát như trên sẽ được định hướng sử dụng cho việc khảo sát chế tạo anode trong hệ ắc quy dòng oxi hóa khử trong nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) theo đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ mã số CT2022.04. BKA.05.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Niwase, K., Tanaka, T., Kakimoto, Y., KN, I., & PH, S. (1995). Raman spectra of graphite and diamond mechanically milled with agate or stainless steel ball-mill. *Materials Transactions, JIM*, 36(2), 282-288.
- [2]. Shen, T. D., Ge, W. Q., Wang, K. Y., Quan, M. X., Wang, J. T., Wei, W. D., & Koch, C. C. (1996). Structural disorder and phase transformation in graphite produced by ball milling. *Nanostructured materials*, 7(4), 393-399.
- [3]. Tang, J., Zhao, W., Li, L., Falster, A. U., Simmons, W. B., Zhou, W. L., ... & Zhang, J. H. (1996). Amorphization of graphite induced by mechanical milling and subsequent crystallization of the amorphous carbon upon heat treating. *Journal of materials research*, 11(3), 733-738.
- [4]. Zhou, W. L., Ikuhara, Y., Zhao, W., & Tang, J. (1995). A transmission electron microscopy study of amorphization of graphite by mechanical milling. *Carbon (New York, NY)*, 33(8), 1177-1180.
- [5]. Tkáčová, K., & Baláz, P. (1996). Reactivity of mechanically activated chalcocopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 44, 197-208.
- [6]. Tkáčová, K., Šepelák, V., Števelová, N., & Boldyrev, V. V. (1996). Structure-reactivity study of mechanically activated zinc ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 123(1), 100-108.
- [7]. Balaz, P. (1996). Influence of solid state properties on ferric chloride leaching of mechanically activated galena. *Hydrometallurgy*, 40(3), 359-368.
- [8]. Puclin, T., Kaczmarek, W. A., & Ninham, B. W. (1995). Mechanochemical processing of ZrSiO_4 . *Materials chemistry and physics*, 40(2), 73-81.
- [9]. Ong, T. S. et al. (2000). Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. *Carbon*, 38(15), 2077-2085.
- [10]. Hermann, H., Schubert, T., Gruner, W., & Mattern, N. (1997). Structure and chemical reactivity of ball-milled graphite. *Nanostructured materials*, 8(2), 215-229.
- [11]. Disma, F., Aymard, L., Dupont, L., & Tarascon, J. M. (1996). Effect of mechanical grinding on the lithium intercalation process in graphites and soft carbons. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(12), 3959.
- [12]. Chen, Y., Fitz Gerald, J., Chadderton, L. T., & Chaffron, L. (1999). Nanoporous carbon produced by ball milling. *Applied physics letters*, 74(19), 2782-2784.
- [13]. Welham, N. J., & Williams, J. S. (1998). Extended milling of graphite and activated carbon. *Carbon*, 36(9), 1309-1315.