

TÁCH LỚP GRAPHITE BẰNG PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC TRONG DUNG DỊCH VÀ KHẢO SÁT BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU GRAPHITIC DẠNG TẤM TRONG SƠN PHỦ HỆ NƯỚC
LIQUID-PHASE MECHANICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE AND PRELIMINARY APPLICATION OF GRAPHITIC SHEET MATERIALS IN WATER-BASED COATINGS

NGUYỄN HOÀNG THIÊN KHÔI^{a,*}, NGUYỄN NGỌC TRÍ HUỖNH^a, HUỖNH LÊ PHÚ THỊNH^a, NGUYỄN VĨNH PHƯỚC^b, TRƯƠNG THANH HẢI^c, NGUYỄN KHÁNH SƠN^a

^aKhoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa - ĐHQG-HCM

^bCông ty TNHH Saigon Nanomat (SANOMAT)

^cViện nghiên cứu phát triển bền vững, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. HCM

*Tác giả đại diện: Email: ksnguyen@hcmut.edu.vn

Ngày nhận 15/6/2026, Ngày sửa 28/6/2026, Chấp nhận 30/6/2026

<https://doi.org/10.59382/j-ibst.2026.vi.vol2-7>

Tóm tắt: Graphene và các vật liệu graphitic dạng tấm có triển vọng ứng dụng trong sơn phủ bảo vệ kim loại nhờ khả năng tạo hiệu ứng che chắn và kéo dài đường khuếch tán của các tác nhân ăn mòn qua màng phủ. Tuy nhiên, việc chế tạo vật liệu dạng tấm từ graphite bằng quy trình đơn giản, chi phí thấp và phù hợp với môi trường nước vẫn cần được đánh giá đồng thời ở cả trạng thái huyền phù, trạng thái bột khô và trong hệ sơn phủ. Nghiên cứu này khảo sát quá trình tách lớp graphite bằng phương pháp cơ học trong dung dịch, gồm nghiền bi ướt, xử lý siêu âm và sử dụng chất hoạt động bề mặt sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) để hỗ trợ phân tán. Sản phẩm được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi sau ly tâm, phổ Raman, diện tích bề mặt riêng BET và thử nghiệm ứng dụng bước đầu trong sơn phủ acrylic hệ nước. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian ly tâm từ 20 lên 60 phút, hàm lượng rắn thu hồi giảm từ khoảng 27% xuống khoảng 6%, phản ánh sự đánh đổi giữa sản lượng thu hồi và mức độ phân loại phần vật liệu phân tán ổn định hơn. Phân tích Raman xác nhận sự xuất hiện của các dải D, G và 2D đặc trưng của vật liệu carbon graphitic. So với mẫu chỉ nghiền, bước siêu âm làm tăng tỷ số (I_{2D}/I_G), giảm tỷ số (I_D/I_G) và làm dải 2D rõ hơn, cho thấy trạng thái xếp lớp của graphite đã thay đổi theo hướng tách lớp tốt hơn. Mẫu có SDBS có (I_{2D}/I_G) gần tương đương mẫu siêu âm không SDBS nhưng (I_D/I_G) cao hơn, gợi ý ảnh hưởng của SDBS đến trạng thái bề mặt, mật độ mép tấm và khả năng phân tán. Kết quả BET cho thấy mẫu graphite sau nghiền đạt diện tích bề mặt riêng khoảng 262,94 m²/g, trong khi mẫu sau siêu âm chỉ đạt khoảng 19,77 m²/g; sự khác biệt này được diễn giải là hệ quả của tái xếp chồng và ảnh hưởng của thành phần hữu cơ/phụ gia còn tồn dư khi chuyển mẫu từ huyền phù sang trạng thái bột khô. Trong thử nghiệm phun muối 72 giờ, hệ sơn có tỷ lệ graphene/graphitic: nhựa là 1:3 cho bề mặt phủ đồng đều hơn và ít dấu hiệu ăn mòn hơn so với các tỷ lệ

1:1 và 1:2. Kết quả cho thấy tiềm năng của phương pháp cơ học trong dung dịch để tạo phụ gia graphitic dạng tấm cho sơn phủ hệ nước, đồng thời chỉ ra nhu cầu tối ưu thêm quá trình phân tán, thu hồi, xử lý sau tách lớp và đánh giá chống ăn mòn bằng các phép thử định lượng.

Từ khóa: graphene; graphite; nghiền bi; siêu âm; SDBS; diện tích BET; raman; sơn phủ hệ nước; phun muối.

Abstract: Graphene and graphitic sheet materials are promising additives for metallic protective coatings because they can provide a barrier effect and increase the diffusion pathway of corrosive species through the coating film. However, the fabrication of sheet-like graphitic materials from graphite by a simple, low-cost, and water-compatible process still requires careful evaluation in dispersion, dry-powder, and coating states. This study investigates the liquid-phase mechanical exfoliation of flake graphite by wet ball milling, ultrasonication, and dispersion stabilization using sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) surfactant. The obtained materials were characterized by solid recovery after centrifugation, Raman spectroscopy, BET specific surface area, and preliminary application in acrylic water-based coatings. Increasing the centrifugation time from 20 to 60 min reduced the recovered solid content from approximately 27% to 6%, indicating a trade-off between material yield and the enrichment of more stably dispersed fractions. Raman analysis confirmed the characteristic D, G, and 2D bands of graphitic carbon materials. Compared with the milled sample, ultrasonication increased the (I_{2D}/I_G) ratio, reduced the (I_D/I_G) ratio, and made the 2D band more distinguishable, suggesting a change in the stacking state of graphite toward improved exfoliation. The SDBS-containing sample showed an (I_{2D}/I_G) ratio

comparable to that of the ultrasonicated sample without SDBS, but a higher (I_D/I_G) ratio, suggesting that SDBS mainly affected the surface state, edge density, and dispersion behavior rather than providing direct evidence of a lower number of layers. BET results showed that the milled graphite sample had a specific surface area of about 262.94 m²/g, whereas the ultrasonicated sample showed only about 19.77 m²/g. This decrease was attributed to restacking and to the possible shielding effect of residual organic additives during conversion of the dispersed material into a dry powder. In the 72 h salt spray test, the coating with a graphitic material-to-resin ratio of 1:3 exhibited a more uniform surface and fewer corrosion marks than the 1:1 and 1:2 formulations. The results indicate that liquid-phase mechanical exfoliation is a feasible route to produce graphitic sheet additives for water-based coatings. At the same time, further optimization of dispersion, recovery, post-treatment, and quantitative corrosion evaluation is required.

Keywords: graphene; graphite; ball milling; ultrasonication; SDBS; BET surface area; Raman spectroscopy; water-based coating; salt spray test.

1. Đặt vấn đề

Graphene là vật liệu carbon hai chiều có cấu trúc mạng lục giác sp², được quan tâm rộng rãi nhờ độ bền cơ học, độ dẫn điện - dẫn nhiệt cao và khả năng cản khuếch tán tốt. Trong lĩnh vực vật liệu phủ, các tấm graphene phân tán trong pha polymer có thể làm tăng độ quanh co của đường khuếch tán đối với nước, oxy và ion clorua, qua đó làm chậm quá trình tiếp cận của môi trường xâm thực đến bề mặt kim loại. Tuy nhiên, hiệu quả bảo vệ này chỉ phát huy khi graphene được tách lớp và phân tán hợp lý; sự kết tụ hoặc tái xếp chồng của các tấm graphene có thể làm giảm diện tích bề mặt hữu hiệu, tạo khuyết tật cục bộ trong màng sơn và làm suy giảm tính ổn định của lớp phủ.

Trở ngại chính đối với ứng dụng graphene trong sơn phủ không chỉ nằm ở bản thân tính năng vật liệu, mà còn ở công nghệ chế tạo và khả năng tích hợp vào hệ sơn. Các phương pháp như lắng đọng hơi hóa học (CVD) có thể tạo graphene chất lượng cao nhưng đòi hỏi thiết bị và điều kiện công nghệ phức tạp. Phương pháp oxy hóa - khử graphite thuận lợi hơn cho sản xuất khối lượng lớn, song thường để lại nhóm chức oxy và khuyết tật trong mạng carbon sp². Trong khi đó, các hướng tách lớp điện hóa và tách lớp pha lỏng có triển vọng hơn về chi phí, môi trường

và khả năng mở rộng, nhưng vẫn cần tối ưu đồng thời dung môi, năng lượng xử lý, tác nhân ổn định huyền phù và công đoạn thu hồi sản phẩm [1, 2, 3, 4]

Trong bối cảnh đó, tách lớp cơ học trong dung dịch là hướng tiếp cận thực dụng đối với các ứng dụng cần lượng phụ gia tương đối lớn như sơn phủ. Nghiền bi ướt có thể làm giảm kích thước graphite, tạo thêm mép tấm và hỗ trợ dung dịch thâm nhập vào vùng liên lớp; xử lý siêu âm sau đó cung cấp năng lượng cục bộ thông qua hiện tượng xâm thực âm học, góp phần bóc tách graphite thành graphene vài lớp. Các nghiên cứu về nghiền bi, siêu âm và trộn cắt cao cho thấy phương pháp cơ học trong pha lỏng có tiềm năng mở rộng quy mô nếu kiểm soát tốt năng lượng xử lý và bước phân loại sản phẩm sau tách lớp [3, 4, 5, 6]. Một vấn đề then chốt của quy trình tách lớp trong nước là ổn định huyền phù graphene sau khi bóc tách. Do tương tác van der Waals giữa các lớp carbon, các tấm graphene có xu hướng tái kết tụ nếu không có tác nhân ổn định phù hợp. Chất hoạt động bề mặt, trong đó có sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), có thể hấp phụ lên bề mặt graphitic thông qua phần kỵ nước, trong khi nhóm ưa nước hỗ trợ phân tán trong môi trường nước. Cách tiếp cận này phù hợp với mục tiêu chế tạo phụ gia cho sơn phủ hệ nước, nhưng lượng chất hoạt động bề mặt tồn dư cũng có thể ảnh hưởng đến quá trình làm khô, kết quả đo diện tích bề mặt riêng và một số tính chất dài hạn của màng phủ [7,8].

Vì vậy, việc đánh giá graphene chế tạo bằng phương pháp cơ học trong dung dịch cần dựa trên nhiều chỉ tiêu bổ trợ thay vì một phép đo đơn lẻ. Phổ Raman cho phép nhận diện các dải D, G và 2D, từ đó đánh giá tương đối mức độ trật tự, mật độ khuyết tật và xu hướng hình thành graphene vài lớp [9]. Ngược lại, diện tích bề mặt BET phản ánh phần bề mặt tiếp cận được ở trạng thái khô và có thể bị chi phối bởi hiện tượng tái xếp chồng hoặc chất hoạt động bề mặt còn bám trên mẫu. Từ cơ sở đó, nghiên cứu này tập trung khảo sát quy trình nghiền bi ướt kết hợp siêu âm có sử dụng SDBS, đồng thời liên hệ hiệu suất thu hồi sau ly tâm, đặc trưng Raman - BET và khả năng ứng dụng sơ bộ trong sơn phủ acrylic hệ nước chống ăn mòn.

Điểm mới của nghiên cứu không nằm ở việc đề xuất một cơ chế bóc tách graphite hoàn toàn mới, mà ở cách khảo sát liên tục một chuỗi xử lý trong môi trường nước, từ nghiền, siêu âm và phân loại đến đặc trưng vật liệu và thử nghiệm tích hợp bước đầu trong sơn acrylic hệ nước. Công trình đồng thời làm rõ hai vấn đề thực dụng thường được xem xét riêng

re: sự đánh đổi giữa hiệu suất thu hồi và mức độ phân loại sau ly tâm; và sự khác biệt giữa trạng thái cấu trúc cục bộ qua Raman với diện tích bề mặt tiếp cận được của bột khô qua BET. Đóng góp của nghiên cứu vì vậy được xác định ở tính tích hợp của toàn chuỗi quy trình và phạm vi ứng dụng hướng tới phụ gia graphitic dạng tấm cho sơn phủ hệ nước, thay vì một tuyên bố ưu tiên chưa được kiểm chứng hoặc mục tiêu tạo graphene đơn lớp hoàn hảo.

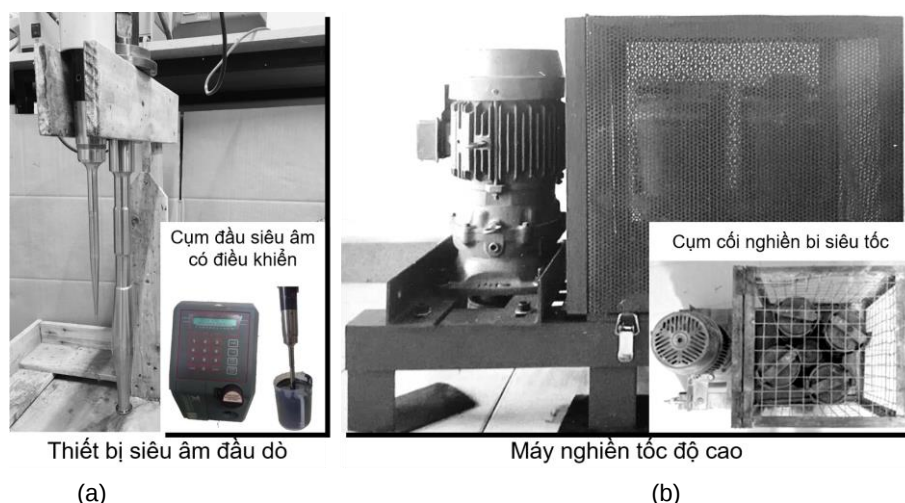
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1 Vật liệu và quy trình tách lớp graphene

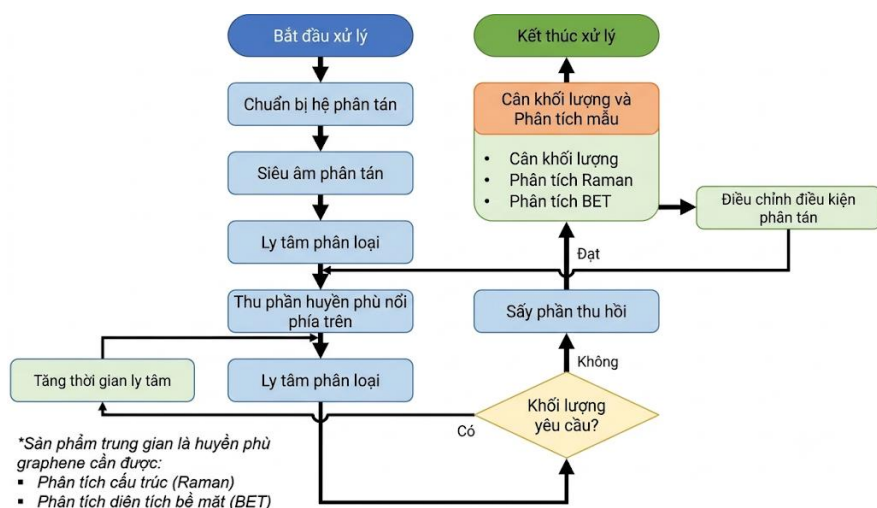
Nguyên liệu ban đầu là graphite vảy, được sử dụng làm nguồn carbon lớp để chế tạo graphene bằng phương pháp cơ học trong dung dịch. Nước được dùng làm môi trường phân tán chính. Polycarboxylate ether (PCE) được bổ sung trong giai đoạn nghiền ướt với vai trò hỗ trợ phân tán hạt và hạn chế kết tụ trong quá trình tác động cơ học. Chất phá bọt được sử dụng nhằm giảm hiện tượng tạo bọt khi nghiền và khuấy trộn. Trong nhánh khảo sát có

chất hoạt động bề mặt, SDBS được dùng để hỗ trợ ổn định huyền phù graphene trong nước sau quá trình tách lớp.

Quy trình tách lớp gồm hai giai đoạn chính: nghiền bi ướt và xử lý siêu âm. Ở giai đoạn đầu, 200g graphite vảy được nghiền ướt với 700g nước, 10g PCE và 1g chất phá bọt trong 120 phút. Các thiết bị chính sử dụng trong quá trình xử lý cơ học huyền phù graphite gồm máy nghiền tốc độ cao và thiết bị siêu âm đầu dò, như trình bày ở Hình 1. Mục đích của bước nghiền là làm giảm kích thước hạt graphite, tạo thêm mép tấm và khuyết tật cục bộ, qua đó làm suy yếu một phần tương tác giữa các lớp graphite và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình bóc tách tiếp theo. Sau nghiền, huyền phù được khử từ nhằm hạn chế ảnh hưởng của tạp kim loại có thể phát sinh trong quá trình nghiền cơ học. Huyền phù sau đó được xử lý siêu âm trong 60 phút để cung cấp năng lượng cơ học cục bộ, hỗ trợ quá trình tách các lớp graphite thành các tấm graphene hoặc graphene vài lớp.



Hình 1. Thiết bị chính dùng trong quy trình tách lớp cơ học: (a) thiết bị siêu âm đầu dò; (b) máy nghiền tốc độ cao



Hình 2. Quy trình tách lớp và phân loại graphene bằng siêu âm có sử dụng SDBS

Đối với nhánh khảo sát có SDBS, 50g huyền phù sau nghiền được pha loãng với 50g nước, sau đó bổ sung 1g SDBS và tiếp tục xử lý siêu âm trong 60 phút. Việc bổ sung SDBS nhằm tăng độ ổn định phân tán của các tấm graphene sau bóc tách, nhờ tương tác giữa phần kỵ nước của phân tử SDBS với bề mặt graphitic và phần ưa nước với môi trường nước. Cách bố trí này cho phép so sánh ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến trạng thái tách lớp, khả năng phân tán và đặc trưng bề mặt của sản phẩm. Sau quá trình xử lý, mẫu được làm khô để phục vụ phân tích Raman và BET.

Để đánh giá ảnh hưởng của quá trình phân loại sau tách lớp, huyền phù graphene được ly tâm ở các mốc thời gian 20, 40 và 60 phút. Phần huyền phù nổi phía trên được thu hồi, sấy khô và cân khối lượng rắn còn lại. Về nguyên tắc, các hạt graphite dày, cụm kết tụ hoặc phần chưa tách lớp triệt để có xu hướng lắng xuống nhanh hơn, trong khi các mảnh graphene mỏng và phân tán ổn định hơn có khả năng tồn tại lâu hơn trong phần huyền phù nổi. Do đó, thời gian ly tâm được sử dụng như một thông số phân loại tương đối, phản ánh sự đánh đổi giữa hiệu suất thu hồi vật liệu và mức độ làm giàu phần graphene tách lớp tốt hơn trong huyền phù.

2.2 Chuẩn bị sơn phủ hệ nước và thử nghiệm phun muối

Hệ sơn phủ được thiết kế trên nền nhũ tương acrylic hệ nước, đóng vai trò pha nền tạo màng và liên kết phụ gia graphene trong lớp phủ. Graphene thu được từ quá trình nghiền bi được sử dụng như phụ gia dạng tấm nhằm khảo sát khả năng cải thiện

tính che chắn của màng sơn. Trước khi bổ sung các phụ gia còn lại, graphene được phối trộn với nhựa acrylic bằng siêu âm trong 30 phút để hỗ trợ phân tán trong pha nền, hạn chế kết tụ cục bộ và tăng mức độ tiếp xúc giữa các tấm graphene với hệ polymer.

Sau bước phân tán graphene trong nhựa nền, các phụ gia được bổ sung lần lượt gồm PG, CS12, NP9, PU, HEC30 và chất phá bọt. Trong hệ phối liệu này, PG và CS12 hỗ trợ quá trình tạo màng và ổn định hệ nhũ tương; NP9 đóng vai trò chất thấm ướt, giúp cải thiện khả năng phân tán và tương hợp giữa các thành phần; PU và HEC30 được sử dụng để điều chỉnh độ nhớt, độ đặc và trạng thái lưu biến của sơn; chất phá bọt được thêm vào nhằm hạn chế bọt khí phát sinh trong quá trình khuấy trộn và siêu âm. Ba cấp phối được khảo sát với tổng khối lượng mẫu lần lượt là 100g, 150g và 200g, tương ứng với tỷ lệ khối lượng graphene: nhựa là 1:1, 1:2 và 1:3. Việc thay đổi tỷ lệ graphene: nhựa nhằm đánh giá ảnh hưởng tương đối của hàm lượng graphene đến trạng thái tạo màng và khả năng bảo vệ bề mặt kim loại.

Mẫu nền kim loại được chuẩn bị từ các tấm sắt, làm sạch bề mặt, lau khô và nhúng phủ bằng từng hệ sơn đã phối trộn. Sau khi nhúng, mẫu được treo khô trong điều kiện phòng để hình thành màng phủ trước khi đưa vào thử nghiệm phun muối. Thử nghiệm phun muối được sử dụng như phép khảo sát gia tốc nhằm đánh giá sơ bộ khả năng bảo vệ của lớp phủ trong môi trường chứa ion chloride. Sau khoảng 72 giờ thử nghiệm, bề mặt mẫu được quan sát trực quan để nhận diện mức độ xuất hiện rỉ sét, vị trí ăn mòn ưu tiên, sự đồng đều của màng phủ và các dấu hiệu khuyết tật bề mặt.

Bảng 1. Thành phần phụ gia sử dụng trong hệ sơn phủ graphene – acrylic

Phụ gia	Hàm lượng theo tổng khối lượng graphene + nhựa (%)
PG - chất trợ nhũ hóa	1,0
CS12 - chất trợ tạo màng	1,5
PU - chất tạo đặc	1,5
HEC30 - chất tạo đặc	1,5
NP9 - chất thấm ướt	0,5
Chất phá bọt to	0,3
Chất phá bọt kim	0,2

Kết quả phun muối trong nghiên cứu này được sử dụng như đánh giá định hướng ban đầu cho khả năng ứng dụng của graphene trong sơn phủ hệ nước. Do chưa kiểm soát đầy đủ các thông số như chiều dày màng khô, độ bám dính, độ bền va đập, độ thấm nước, độ rỗng màng phủ và tổn thất khối lượng sau ăn mòn, kết quả quan sát sau

phun muối chưa được dùng để kết luận định lượng về hiệu quả chống ăn mòn. Tuy nhiên, phép thử này vẫn có ý nghĩa trong việc so sánh tương đối giữa các cấp phối, đặc biệt là ảnh hưởng của tỷ lệ graphene: nhựa đến độ đồng đều màng phủ và xu hướng hình thành khuyết tật ăn mòn trên bề mặt kim loại.

2.3 Phương pháp phân tích

Phổ Raman được dùng để nhận diện các dải đặc trưng của vật liệu carbon. Các vùng phổ được nhận diện xấp xỉ quanh 1350, 1580 và 2700 cm^{-1} ; vị trí đỉnh cụ thể được xác định từ dữ liệu fitting của từng mẫu. Tỷ số $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ được sử dụng như chỉ báo gián tiếp về số lớp graphene, trong khi tỷ số $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ phản ánh mức độ khuyết tật hoặc mật độ mép tấm.

Diện tích bề mặt riêng được xác định theo phương pháp BET dựa trên hấp phụ N_2 trên hai mẫu đại diện: mẫu graphite sau nghiền và mẫu sau xử lý siêu âm (không bổ sung SDBS). Phép đo này cho biết diện tích bề mặt tiếp cận được của mẫu ở trạng thái khô, nhưng với graphene có chất hoạt động bề mặt, kết quả có thể bị ảnh hưởng bởi hiện tượng tái xếp chồng và phần chất hữu cơ còn bám trên bề mặt.

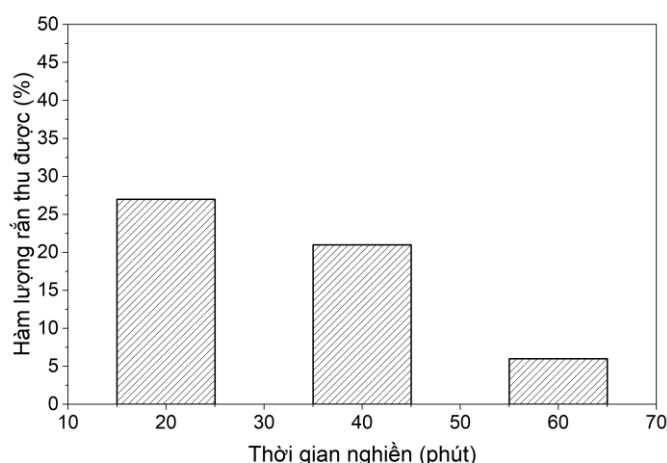
Trong nghiên cứu này, các kết quả thu được từ phổ Raman và diện tích bề mặt riêng BET được xác định trên các mẫu đại diện nhằm nhận diện xu hướng thay đổi cấu trúc và trạng thái bề mặt của vật liệu sau

từng công đoạn xử lý. Do chưa thiết lập các bộ dữ liệu lặp lại độc lập cho các phép phân tích này, các kết quả thu được không được sử dụng để thực hiện các suy luận thống kê, tính toán giá trị trung bình hay độ lệch chuẩn. Cách tiếp cận này giúp cung cấp cái nhìn tổng quát về hiệu quả của quy trình cơ học trong phạm vi khảo sát bước đầu, đồng thời đảm bảo tính minh bạch về giới hạn của bộ dữ liệu thực nghiệm hiện có.

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Hiệu suất thu hồi sau ly tâm

Hàm lượng rắn thu hồi giảm rõ khi kéo dài thời gian ly tâm. Sau 20 phút, lượng rắn trong phần huyền phù thu hồi đạt khoảng 27% so với khối lượng ban đầu; giá trị này giảm còn khoảng 21% sau 40 phút và chỉ còn khoảng 6% sau 60 phút (Hình 3). Xu hướng này cho thấy quá trình ly tâm đã loại bỏ dần các hạt có kích thước lớn, khối lượng riêng biểu kiến cao hoặc các cụm graphite chưa được tách lớp hoàn toàn khỏi phần huyền phù nổi.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian ly tâm đến hàm lượng rắn thu hồi

Xu hướng giảm hàm lượng rắn phản ánh sự đánh đổi trực tiếp giữa hiệu suất thu hồi và mức độ phân loại sản phẩm. Thời gian ly tâm ngắn cho lượng rắn thu hồi cao hơn, nhưng phần sản phẩm có thể còn lẫn nhiều hạt graphite dày hoặc cụm kết tụ. Ngược lại, khi kéo dài thời gian ly tâm, lượng vật liệu thu được giảm mạnh, nhưng phần huyền phù nổi có khả năng chứa tỷ lệ cao hơn các mảnh graphitic mỏng, nhẹ và phân tán ổn định hơn. Vì vậy, điều kiện ly tâm cần được lựa chọn theo mục tiêu sử dụng: ưu tiên sản lượng vật liệu thu hồi hoặc ưu tiên mức độ làm giàu phần vật liệu đã tách lớp tốt hơn.

Xu hướng giảm hiệu suất thu hồi khi tăng mức độ phân loại phù hợp với nguyên tắc chung của tách lớp

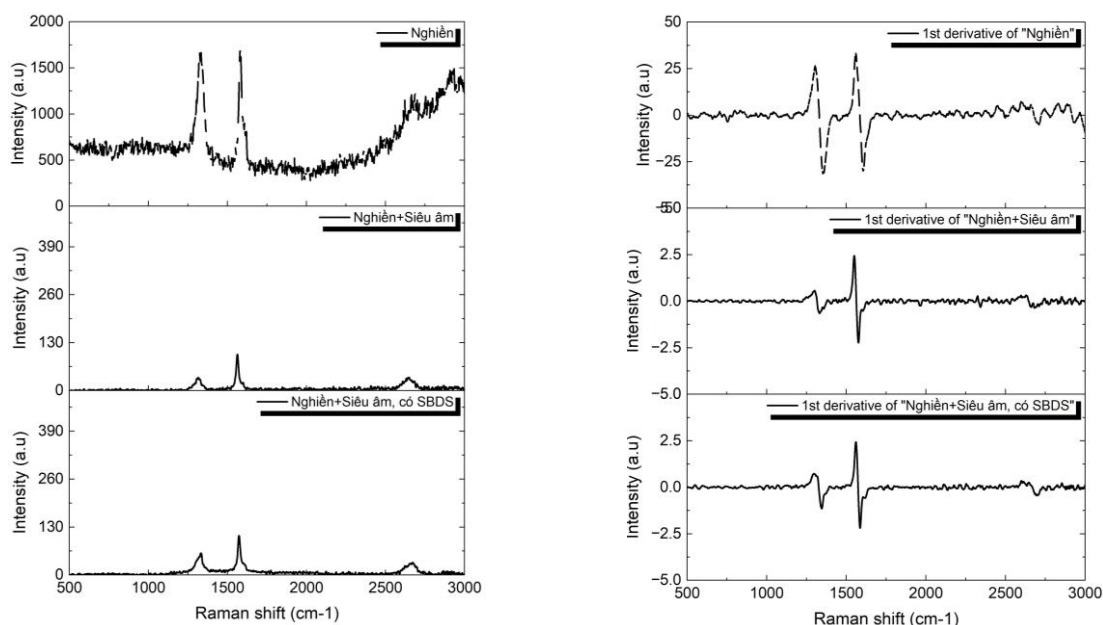
pha lỏng: các điều kiện ly tâm nghiêm ngặt hơn loại dần phần graphite dày và cụm kết tụ, nhưng đồng thời làm giảm lượng vật liệu còn lại trong huyền phù nổi [3, 4]. Tuy nhiên, không thực hiện đối chiếu trực tiếp các giá trị phần trăm giữa các công bố vì hiệu quả thu hồi còn phụ thuộc mạnh vào tốc độ và bán kính ly tâm, nồng độ ban đầu, kích thước graphite, dung môi và tiêu chí lựa chọn phần huyền phù.

3.2 Đặc trưng raman của sản phẩm tách lớp

Phổ Raman của ba mẫu sau các giai đoạn xử lý được trình bày ở Hình 4a. Các phổ đều thể hiện ba vùng tín hiệu đặc trưng của vật liệu carbon dạng graphitic, gồm dải D ở khoảng 1320-1330 cm^{-1} , dải G ở khoảng 1568-1581 cm^{-1} và dải 2D ở khoảng 2650-

2663 cm^{-1} . Dải G liên quan đến dao động trong mặt phẳng của mạng carbon lai hóa sp^2 , trong khi dải D phản ánh sự xuất hiện của khuyết tật, mép tấm hoặc vùng mất trật tự trong cấu trúc graphitic. Dải 2D là tín

hiệu quan trọng khi đánh giá trạng thái xếp lớp của graphite/graphene, nhưng cần được diễn giải đồng thời với tỷ số cường độ I_{2D}/I_G , tỷ số I_D/I_G và độ rộng bán đỉnh của dải 2D.



Hình 4. Phân tích raman của các mẫu sau xử lý: (a) phổ raman của mẫu graphite sau nghiền, nghiền kết hợp siêu âm và nghiền kết hợp siêu âm có SDBS; (b) đạo hàm cấp 1 tương ứng của các phổ raman, nhận diện sự biến thiên quanh các dải D, G và 2D

Đối với mẫu graphite sau quá trình nghiền cơ học, nền phổ ghi nhận độ nhiễu cao cùng sự xuất hiện của dải D với cường độ mạnh. Kết quả fitting cho thấy tỷ số I_D/I_G cao $\sim 1,04$, thể hiện tác động mạnh mẽ của lực cơ học trong việc phá hủy cấu trúc khối, kích thích sự hình thành mật độ cao các khuyết tật tinh thể và biên hạt. Bên cạnh đó, tỷ số I_{2D}/I_G chỉ đạt khoảng 0.19 và độ rộng bán đỉnh của dải 2D duy trì ở khoảng 86,5 cm^{-1} . Điều này cho thấy mẫu sau nghiền vẫn chủ yếu mang đặc trưng của graphite/graphitic nhiều lớp, mặc dù quá trình nghiền đã làm tăng mức độ phá vỡ cấu trúc khối và tạo thêm bề mặt mới.

Sau khi bổ sung bước xử lý siêu âm, tỷ số I_{2D}/I_G tăng mạnh từ 0,19 lên 0,33, trong khi tỷ số I_D/I_G giảm sâu từ 1,04 xuống còn 0,35. Đồng thời, độ rộng bán đỉnh của dải 2D thu hẹp từ 86,5 cm^{-1} xuống 81,1 cm^{-1} . Những thay đổi này cho thấy năng lượng xâm thực sóng âm đã bóc tách các cụm graphite thành các cấu trúc graphitic ít lớp, làm tăng tỷ phần vật liệu có đặc trưng graphene/graphite tách lớp trong sản phẩm. Ngoài ra, dạng đạo hàm cấp 1 của phổ raman (Hình 4b) cho thấy các vùng biến thiên quanh dải D, G và 2D của mẫu sau siêu âm trở nên rõ và gọn hơn so với mẫu sau nghiền, phù hợp với nhận định rằng

bước sóng siêu âm làm thay đổi trạng thái cấu trúc graphitic của vật liệu.

Khi có sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt SDBS, tỷ số I_{2D}/I_G đạt khoảng 0,34, gần tương đương với mẫu chỉ xử lý siêu âm. Đáng chú ý, giá trị độ rộng bán đỉnh của dải 2D đối với mẫu này đạt 86,2 cm^{-1} , mức này gần với mẫu sau nghiền (86,5 cm^{-1}) và lớn hơn mẫu nghiền kết hợp siêu âm không SDBS (81,1 cm^{-1}). Kết quả này cho thấy việc bổ sung SDBS không làm thay đổi đáng kể mức độ bóc tách hoặc số lớp cấu trúc thu được. Tuy nhiên, tỷ số I_D/I_G tăng từ 0,35 lên 0,53, phản ánh sự gia tăng các tâm tán xạ kích hoạt dải D. Sự thay đổi này có thể chủ yếu liên quan đến sự gia tăng mật độ biên do sự hiện diện và ổn định của các phiến có kích thước nhỏ hơn trong huyền phù, thay vì nhất thiết phản ánh sự suy giảm chất lượng mạng tinh thể. Vai trò của SDBS vì vậy được xem là hỗ trợ phân tán và hạn chế quá trình tái kết tụ của các phiến đã bóc tách, qua đó nâng cao hiệu quả duy trì trạng thái phân tán hơn là trực tiếp thúc đẩy cơ chế bóc tách ở quy mô nguyên tử.

Kết hợp phổ raman gốc, đạo hàm cấp 1 và kết quả peak fitting cho thấy bước nghiền tạo ra nhiều khuyết tật và mép tấm, trong khi siêu âm làm thay đổi rõ hơn trạng thái xếp lớp của graphite. Tuy nhiên, cần nhấn mạnh rằng phổ raman chỉ cho phép nhận định

xu hướng thay đổi trạng thái xếp lớp của vật liệu; dữ liệu này chưa đủ cơ sở để xác định trực tiếp số lớp graphene cụ thể. Nhìn chung, do tỷ số I_{2D}/I_G của các mẫu sau xử lý vẫn nhỏ hơn 1 và dải 2D còn khá rộng, sản phẩm nên được mô tả thận trọng là graphene vài lớp, graphite tách lớp hoặc vật liệu graphitic dạng tấm, thay vì graphene đơn lớp.

Về xu hướng, sự gia tăng mật độ khuyết tật và mép tấm sau nghiền phù hợp với tổng quan về ảnh

hưởng của năng lượng nghiền đối với graphite [5]. Sự tăng I_{2D}/I_G và thu hẹp tương đối FWHM_{2D} sau siêu âm cũng nhất quán với vai trò của xâm thực âm học trong việc thay đổi trạng thái xếp lớp của vật liệu graphitic [3, 4, 9]. Dù vậy, các giá trị I_D/I_G , I_{2D}/I_G và FWHM_{2D} không được xếp hạng trực tiếp với từng công bố riêng lẻ, vì chúng còn phụ thuộc vào bước sóng laser, quy trình fitting, nguồn graphite, năng lượng xử lý và mức độ phân loại mẫu.

Bảng 2. Thông số peak fitting từ phổ raman của các mẫu graphite/graphene sau xử lý

Mẫu	D band, cm^{-1}	FWHM-D, cm^{-1}	G band, cm^{-1}	FWHM-G, cm^{-1}	2D band, cm^{-1}	FWHM-2D, cm^{-1}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Graphite sau nghiền	1329,9	54,3	1581,2	20,4	2663,3	86,5	1,04	0,19
Nghiền + siêu âm	1320,6	46,4	1568,3	18,1	2649,1	81,1	0,35	0,33
Nghiền + siêu âm + SDBS	1325,0	51,2	1573,8	18,4	2660,4	86,2	0,53	0,34

3.3 Diện tích bề mặt BET và giới hạn đo trên mẫu có chất hoạt động bề mặt

Phép hấp phụ N_2 ghi nhận sự khác biệt rõ rệt giữa mẫu graphite sau nghiền và mẫu sau xử lý siêu âm. Đối với mẫu graphite sau nghiền, diện tích bề mặt riêng xác định theo phương pháp BET multi-point đạt khoảng 262,94 m^2/g , với hệ số tương quan của đường BET rất cao ($r = 0,999$). Giá trị diện tích bề mặt cao này phản ánh hiệu quả của quá trình nghiền cơ học trong việc phá vỡ cấu trúc khối graphite, làm giảm kích thước hạt, tạo thêm bề mặt mới và làm tăng khả năng tiếp cận của phân tử N_2 trong phép đo hấp phụ.

Ngược lại, mẫu sau xử lý siêu âm cho diện tích BET chỉ khoảng 19,77 m^2/g . Sự suy giảm mạnh diện tích bề mặt sau siêu âm không nên được diễn giải đơn giản là quá trình siêu âm không hiệu quả. Cần lưu ý rằng BET đo diện tích bề mặt tiếp cận được của mẫu ở trạng thái bột khô, trong khi raman phản ánh trạng thái cấu trúc graphitic cục bộ. Trong quá trình siêu âm, các lớp graphite có thể được tách mỏng hơn và phân tán tốt hơn trong huyền phù; tuy nhiên, khi mẫu được sấy khô để đo BET, các tấm graphene/graphite tách lớp có xu hướng tái xếp chồng do tương tác van der Waals. Quá trình tái xếp chồng này có thể làm giảm mạnh diện tích bề mặt mà N_2 có thể tiếp cận. Ngoài ra, nếu mẫu sau siêu âm còn chứa chất phân tán, chất trợ nghiền hoặc chất hoạt động bề mặt, các phân tử hữu cơ còn lưu trên bề mặt có thể che chắn vị trí hấp phụ, làm bít một phần khe hở giữa các tấm và làm giảm giá trị BET đo được. Do đó, kết quả BET thấp của mẫu sau siêu âm phản ánh đồng thời hai vấn đề: sự không bảo toàn

trạng thái phân tán khi chuyển sang bột khô và ảnh hưởng của thành phần hữu cơ/phụ gia còn tồn dư trên bề mặt.

Khi đối chiếu với raman, có thể thấy hai phép đo cung cấp hai loại thông tin khác nhau. Raman cho thấy quá trình siêu âm làm thay đổi trạng thái cấu trúc graphitic và làm tăng tương đối tín hiệu 2D so với mẫu chỉ nghiền, trong khi BET cho thấy diện tích bề mặt tiếp cận được sau sấy lại giảm mạnh. Vì vậy, kết quả không mâu thuẫn, mà cho thấy một giới hạn quan trọng của quy trình xử lý sau tách lớp: trạng thái graphene phân tán trong huyền phù chưa chắc được duy trì sau khi sấy khô. Để đánh giá chính xác hơn hiệu quả tách lớp, cần bổ sung các bước rửa hoặc loại bỏ chất hoạt động bề mặt, khảo sát phương pháp làm khô ít gây tái xếp chồng hơn, chẳng hạn sấy thăng hoa, và kết hợp thêm AFM/TEM để xác định trực tiếp số lớp và hình thái tấm.

Các nghiên cứu tách lớp pha lỏng cũng cho thấy diện tích BET của vật liệu graphitic có thể biến thiên rộng theo phương pháp làm khô, điều kiện khử khí, mức độ tái kết tụ và lượng chất phân tán còn lưu lại [3, 7, 8]. Vì vậy, giá trị BET tuyệt đối của nghiên cứu này được dùng để phân tích sự khác biệt giữa hai trạng thái xử lý trong cùng bộ mẫu, thay vì kết luận cao hơn hoặc thấp hơn một công bố khác khi điều kiện chuẩn bị và đo không tương đương.

3.4 Ứng dụng sơ bộ trong sơn phủ hệ nước

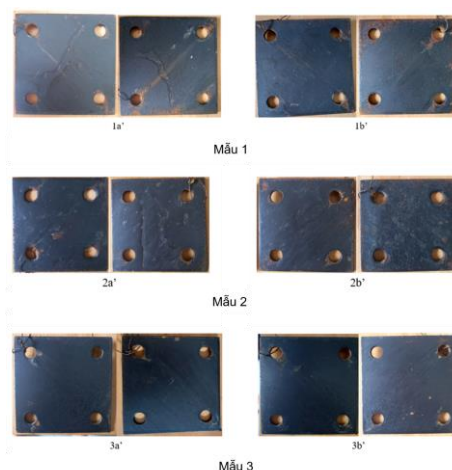
Sau khoảng 72 giờ phun muối, cả ba hệ sơn đều xuất hiện dấu hiệu ăn mòn ở mức độ khác nhau (Hình 5). Mẫu 1, với tỷ lệ graphene: nhựa 1:1, bị ăn mòn mạnh nhất, đặc biệt tại mép và khu vực quanh

lỗ. Tỷ lệ graphene cao có thể làm tăng nguy cơ phân tán không đồng đều, tạo khuyết tật hoặc điểm yếu trong màng sơn. Mẫu 2, tỷ lệ 1:2, cho mức độ ăn mòn giảm, nhưng rỉ sét vẫn tập trung ở ranh giới và vùng lỗ khoan.

Mẫu 3, tỷ lệ graphene: nhựa 1:3, cho thấy xu hướng bề mặt phủ đồng đều hơn và ít dấu hiệu ăn mòn nhất trong nhóm khảo sát. Xu hướng quan sát được gợi ý rằng hàm lượng nhựa nền đủ cao giúp cải thiện độ liên tục và độ bám của màng sơn, trong khi graphene vẫn tham gia tạo hiệu ứng che chắn. Do thời gian chịu phun muối của các mẫu còn ngắn và chưa kiểm soát đầy đủ các thông số kỹ thuật, các kết quả thu được hiện tại mới có giá trị định hướng. Để kết luận về hiệu quả chống ăn mòn, các nghiên cứu tiếp theo cần bổ sung phép đo chiều dày màng, độ bám dính, độ bền va đập, phổ trở kháng điện hóa hoặc tổn thất khối lượng sau ăn mòn.

Xu hướng này có thể được lý giải bằng sự cân bằng giữa hiệu ứng cản khuếch tán của các phiến graphitic và tính liên tục của pha nền acrylic. Khi được phân tán trong màng, các phiến có tỷ lệ hình học lớn làm tăng độ quanh co đường đi của nước, oxy và ion Cl^- , qua đó làm chậm sự tiếp cận của môi trường xâm thực đến nền kim loại. Ngược lại, ở tỷ lệ graphitic: nhựa 1:1, lượng nhựa nền thấp hơn có thể không đủ để bao bọc và liên kết liên tục các phiến, làm tăng nguy cơ kết tụ và hình thành vi khuyết tật; các vùng này có thể trở thành đường thấm ưu tiên. Tỷ lệ 1:3 vì vậy có khả năng tạo trạng thái cân bằng tốt hơn giữa tính liên tục của màng và hiệu ứng che chắn của phụ gia. Đây vẫn là diễn giải cơ chế dựa trên xu hướng quan sát, chưa phải bằng chứng định lượng do chiều dày màng và trạng thái phân tán chưa được đo trực tiếp.

Các ảnh sau phun muối được ghi nhận để so sánh định tính, không được thiết kế với vùng quan tâm, điều kiện chiếu sáng, góc chụp và hiệu chuẩn màu thống nhất cho phân tích ảnh. Vì vậy, việc phân đoạn hồi cứu bằng phần mềm để tính diện tích rỉ có thể phụ thuộc mạnh vào ngưỡng màu và cách loại trừ vùng mép hoặc lỗ, tạo ra độ chính xác biểu kiến không tương xứng với dữ liệu. Nghiên cứu không thực hiện định lượng hồi cứu từ bộ ảnh hiện có và giữ kết luận ở mức xu hướng; quy trình chụp ảnh chuẩn hóa và tiêu chí đánh giá định lượng cần được thiết kế ngay từ đầu trong nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5. Bề mặt mẫu sơn phủ sau khoảng 72 giờ phun muối: (a) graphene: nhựa = 1:1; (b) 1:2; (c) 1:3

3.5 Khả năng mở rộng và các điểm cần tối ưu

Ưu điểm của quy trình cơ học trong dung dịch là sử dụng thiết bị tương đối phổ biến, dung môi nước và nguyên liệu graphite có chi phí thấp. Các nghiên cứu về shear exfoliation đã cho thấy tách lớp cơ học trong pha lỏng có thể mở rộng khi tối ưu điều kiện khuấy trộn, năng lượng cắt và công đoạn phân loại sản phẩm [6]. So với CVD hoặc Hummers, hướng tiếp cận này ít yêu cầu hóa chất nguy hại hơn và phù hợp hơn với mục tiêu tạo phụ gia cho sơn phủ, nơi không nhất thiết cần graphene đơn lớp hoàn hảo. Dù vậy, quy trình vẫn còn một số giới hạn. Thứ nhất, hiệu suất thu hồi sau ly tâm giảm mạnh khi tăng thời gian phân loại. Thứ hai, sự lưu lại của SDBS trên bề mặt có thể làm giảm diện tích BET và ảnh hưởng đến một số tính chất chức năng. Thứ ba, dữ liệu hiện tại chủ yếu dựa trên Raman và BET, chưa có AFM/TEM để xác định trực tiếp số lớp, chưa có XPS hoặc TGA để đánh giá mức oxy hóa và lượng chất hoạt động bề mặt tồn dư. Các phép đo này là cần thiết nếu quy trình được phát triển ở quy mô pilot hoặc hướng đến chuẩn hóa chất lượng sản phẩm. Cuối cùng, một giới hạn quan trọng của nghiên cứu hiện tại là thiếu các bộ dữ liệu lặp lại độc lập để thực hiện phân tích thống kê. Các kết quả thu được từ phổ Raman, diện tích bề mặt riêng BET và thử nghiệm phun muối đều là dữ liệu đặc trưng trên các mẫu đại diện, phản ánh xu hướng thay đổi cấu trúc và tính chất vật liệu thay vì các giá trị trung bình có độ lệch chuẩn. Do đó, các nhận định trong công trình này chỉ mang tính chất khảo sát bước đầu và so sánh tương đối, tránh các suy luận thống kê hoặc khái quát định lượng. Việc thiết lập các phép đo lặp độc lập để đánh giá mức độ chắc chắn và tính ổn định của quy trình là yêu cầu bắt buộc khi phát triển nghiên cứu ở quy mô pilot hoặc hướng đến chuẩn hóa chất lượng sản phẩm.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát khả năng tách lớp graphite bằng phương pháp cơ học trong dung dịch thông qua nghiền bi ướt, xử lý siêu âm và sử dụng SDBS để hỗ trợ phân tán. Kết quả cho thấy quy trình này có thể tạo ra vật liệu carbon graphitic dạng tấm, phù hợp để khảo sát tiếp như phụ gia cho hệ sơn phủ nước. Quá trình ly tâm thể hiện rõ vai trò phân loại sản phẩm: khi tăng thời gian ly tâm từ 20 lên 60 phút, hàm lượng rắn thu hồi giảm từ khoảng 27% xuống khoảng 6%. Điều này cho thấy sự đánh đổi giữa sản lượng vật liệu thu hồi và khả năng làm giàu phần huyền phù chứa các mảnh graphitic mỏng, nhẹ và phân tán ổn định hơn. Phân tích raman xác nhận sự xuất hiện của các dải D, G và 2D đặc trưng của vật liệu carbon graphitic. So với mẫu graphite sau nghiền, bước siêu âm làm tăng tỷ số I_{2D}/I_G từ khoảng 0,19 lên khoảng 0,33, đồng thời làm giảm tỷ số I_D/I_G từ khoảng 1,04 xuống khoảng 0,35. Kết quả này cho thấy siêu âm là bước có ảnh hưởng rõ đến trạng thái xếp lớp của graphite, hỗ trợ quá trình tách lớp sau nghiền. Đối với mẫu có SDBS, tỷ số I_{2D}/I_G gần tương đương mẫu siêu âm không SDBS, trong khi I_D/I_G tăng lên khoảng 0,53. Sự thay đổi này cho thấy SDBS có ảnh hưởng đến trạng thái bề mặt, mật độ mép tấm và khả năng phân tán của vật liệu, nhưng chưa đủ cơ sở để khẳng định SDBS làm giảm số lớp vượt trội so với mẫu siêu âm không SDBS. Do I_{2D}/I_G vẫn nhỏ hơn 1 và dải 2D còn khá rộng, sản phẩm nên được mô tả thận trọng là graphene vài lớp, graphite tách lớp hoặc vật liệu graphitic dạng tấm, thay vì graphene đơn lớp. Kết quả BET cho thấy mẫu graphite sau nghiền đạt diện tích bề mặt riêng khoảng 262,94 m²/g, trong khi mẫu sau siêu âm đạt khoảng 19,77 m²/g. Sự giảm mạnh diện tích bề mặt tiếp cận được sau siêu âm không phủ nhận kết quả raman, mà phản ánh giới hạn của quá trình chuyển mẫu từ trạng thái huyền phù sang bột khô. Các tấm graphitic sau tách lớp có thể tái xếp chồng trong quá trình sấy, đồng thời phần chất phân tán, chất trợ nghiền hoặc chất hoạt động bề mặt còn tồn dư có thể che chắn vị trí hấp phụ N₂. Vì vậy, BET cần được diễn giải cùng với raman và các phân tích hình thái bổ sung trong các nghiên cứu tiếp theo. Thử nghiệm ứng dụng bước đầu trong sơn phủ acrylic hệ nước cho thấy xu hướng cấp phối có tỷ lệ graphene/graphitic: nhựa là 1:3 tạo bề mặt màng phủ đồng đều hơn và ít dấu hiệu ăn mòn hơn sau 72 giờ phun muối so với các tỷ lệ 1:1 và 1:2. Kết quả này gợi ý rằng hàm lượng nhựa nền đủ cao giúp duy trì tính liên tục của màng phủ, trong khi phụ gia graphitic dạng tấm vẫn có thể tham gia tạo hiệu ứng che chắn. Tuy

nhiên, kết quả phun muối trong nghiên cứu này mang tính chất định hướng bước đầu. Để khẳng định hiệu quả chống ăn mòn, cần tiếp tục kiểm soát chiều dày màng, độ bám dính, trạng thái phân tán của phụ gia, đồng thời bổ sung các phép thử định lượng như phổ trở kháng điện hóa, độ thấm nước và tổn thất khối lượng sau ăn mòn.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Parviz K, Wu Z S, Li R, Liu X, Gregan R, Falin X and Min K (2014). *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts*. Journal of the American Chemical Society 136 6075–6081.
- [2] Cai M, Thorpe D, Adamson D H and Schniepp H C (2012). *Methods of graphite exfoliation*. Journal of Materials Chemistry 22 24992–25002.
- [3] Xu Y, Cao H, Xue Y, Li B and Cai W (2018). *Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges*. Nanomaterials 8 20.
- [4] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C and Coleman J N (2008). *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology 3 563–568.
- [5] Agrawal A (2025). *Correlation between ball milling parameters and graphene quality: A recent review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 147 104–124.
- [6] Paton K R, Varrla E, Backes C, Smith R J, Khan U, O'Neill A, Boland C, Lotya M, Istrate O M, King P, Higgins T, Barwich S, May P, Puczkarski P, Ahmed I, Moebius M, Pettersson H, Long E, Coelho J, O'Brien S E, McGuire E K, Sanchez B M, Duesberg G S, McEvoy N, Pennycook T J, Downing C, Crossley A, Nicolosi V and Coleman J N (2014). *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature Materials 13 624–630.
- [7] De Chirico A, Di Pasquale P, Germana S, Rosso Z and Ferraro A (2016). *Optimizing the interactions of surfactants with graphitic surfaces and clathrate hydrates*. Langmuir 32 11252–11262.
- [8] Wang S, Yi M, Liang S, Shen Z, Zhang X and Ma S (2016). *The effect of surfactants and their concentrations on the liquid-exfoliation of graphene*. RSC Advances 6 56705–56710.
- [9] Ferrari A C (2007). *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications 143 47–57.