



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0034682

(51)^{2020.01} C01B 32/15; C01B 32/225; B01J 19/08 (13) B

(21) 1-2020-02340

(22) 24/04/2020

(45) 25/01/2023 418

(43) 27/07/2020 388ASC

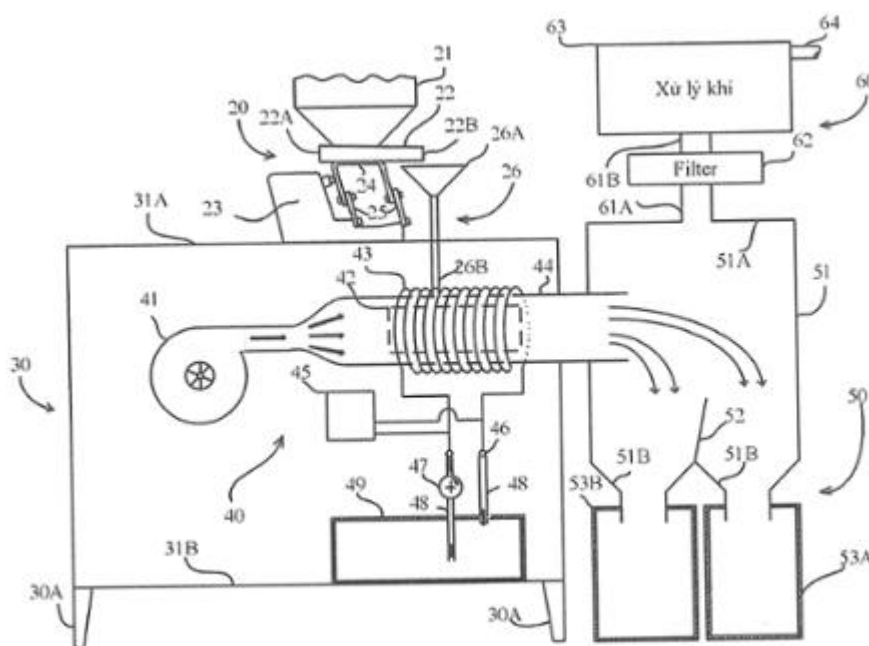
(73) Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)

Số 10 Đào Tấn, phường Công Vi, quận Ba Đình, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thanh Bình (VN); Âu Duy Tuấn (VN); Nguyễn Trọng Tĩnh (VN); Hoàng Minh Hải (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ CHẾ TẠO LÁ NANO GRAPHEN ĐA LỚP TỪ HỢP CHẤT GRAPHIT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị chế tạo lá nano graphen đa lớp từ hợp chất graphit bằng cách gia nhiệt nhanh gây sốc nhiệt, để tách các lớp graphen ra khỏi nhau. Cụ thể sáng chế đề xuất phương pháp và thiết bị nung sử dụng dòng điện trung-cao tần bao gồm: phần lò có dạng hình ống với vỏ ngoài là ống gốm chịu nhiệt, lồng bên trong là ống kim loại làm buồng phản ứng, cuộn dây cảm ứng được làm mát bằng nước tuần hoàn nhờ có dạng hình ống rỗng và được quấn bên ngoài ống gốm; hệ tải rung dùng để đẩy, đưa nguyên liệu qua phễu hứng và rơi xuống buồng phản ứng; luồng khí thổi được đưa vào một đầu lò ống, để thổi sản phẩm sang phía buồng chứa ở phía đầu bên kia lò ống, buồng chứa đồng thời là nơi phân loại sản phẩm, việc phân loại dựa trên sự khác nhau về tỷ trọng của sản phẩm; phần cuối cùng là bộ xử lý khí thải phản ứng, có nhiệm vụ làm sạch khí và lọc tách khí khỏi sản phẩm.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ vật liệu nano cacbon, cụ thể đề cập đến phương pháp và thiết bị chế tạo vật liệu nano cacbon có cấu trúc 2D loại graphen đa lớp sử dụng phương pháp nung nhiệt để bóc tách các lớp graphen từ hợp chất than chì graphit. Cụ thể sáng chế đề cập đến hệ thiết bị nung bằng dòng điện trung-cao tần và quy trình nung hợp chất graphit trong hệ thiết bị này bằng cách gia nhiệt nhanh gây sốc nhiệt để tách các lớp graphen ra khỏi nhau.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Graphen là một vật liệu có cấu trúc nano 2 chiều (2D) với lớp đơn nguyên tử cacbon liên kết SP² với nhau và sắp xếp trong một mạng lưới hình tổ ong 6 cạnh. Đây là một vật liệu hoàn toàn mới - không chỉ mỏng nhất từ trước đến nay mà còn là vật liệu có độ bền cơ học cao nhất. Ngoài ra graphen còn thể hiện nhiều đặc tính kỳ diệu khác: nó có khả năng dẫn điện tốt như đồng kim loại; khả năng dẫn nhiệt của nó vượt trội hơn so với các kim loại dẫn điện tốt như bạc và đồng. Graphen đơn lớp gần như hoàn toàn trong suốt về mặt quang học, nhưng có độ đặc khít đến nỗi ngay cả những nguyên tử khí nhỏ nhất cũng không thể thấm qua nó.

Graphen được phát hiện lần đầu tiên bởi 2 nhà khoa học Andre Geim và Konstantin Novoselov thuộc Trường Đại học Manchester, Vương quốc Anh. Năm 2004 bằng cách sử dụng băng dính thông thường Geim và Novoselov đã thực hiện được việc bóc tách cơ học graphen dưới dạng một vảy cacbon từ một mẫu than chì loại thường được dùng trong bút chì. Các nhà khoa học này đã sử dụng các mảnh graphen để nghiên cứu các đặc điểm kỳ diệu của chúng, đáng chú ý nhất là các điện tử có thể di chuyển trong graphen như thể chúng không có khối lượng và di chuyển với tốc độ không đổi hàng nghìn km mỗi giây, và họ cũng đã chỉ ra rằng cacbon ở dạng phẳng 2D như vậy có các tính chất đặc biệt bắt nguồn từ bản chất vật lý lượng tử [Geim AK., "Graphene: Status and Prospects," Science. 2009; 324

(5934): 1530-4]. Với việc phát hiện ra graphen, Viện Hàn lâm Khoa học Hoàng gia Thụy Điển đã quyết định trao giải thưởng Nobel Vật lý năm 2010 cho Andre Geim và Konstantin Novoselov, cả hai nhà khoa học thuộc Trường Đại học Manchester, Vương quốc Anh.

Graphen đang được xem là một loại vật liệu mới của tương lai, nó có thể thay thế cho chất bán dẫn silicon làm vật liệu nền trong công nghiệp chế tạo các bóng bán dẫn, các linh kiện điện tử và được dự đoán là hoạt động nhanh hơn đáng kể so với các bóng bán dẫn silicon ngày nay, nhờ đó tạo ra các máy tính hiệu quả hơn. Mặc dù việc phát triển các bóng bán dẫn trên cơ sở graphen chưa thể đi vào thực tế ngay được trong khoảng 5 đến 10 năm tới, nhưng rất nhiều ứng dụng thực tế hiện có bao gồm việc tạo ra các vật liệu mới, sử dụng graphen trong thành phần vật liệu composit mới, v.v. là hoàn toàn hiện thực và đang được nghiên cứu rộng rãi trên thế giới. Khi trộn vào vật liệu nhựa, graphene có thể biến chúng thành chất dẫn điện đồng thời làm cho chúng chịu nhiệt tốt hơn, bền với môi trường hóa học và mạnh mẽ hơn về mặt cơ học, vì vậy nó cho phép tạo ra các vật liệu siêu mạnh mới, có tính đàn hồi, mỏng hơn và nhẹ hơn các vật liệu đã biết. Trong tương lai, các vệ tinh, máy bay và ô tô có thể được sản xuất từ các vật liệu composit mới. Trong lĩnh vực sử dụng năng lượng tái tạo, lưu trữ biến đổi năng lượng, graphen cũng hứa hẹn tạo ra các pin năng lượng, pin nạp lại, các siêu tụ điện có dung lượng lớn, có tốc độ phóng nạp nhanh, đồng thời có trọng lượng và kích thước nhỏ gọn.

Khái niệm graphen hiện nay đã được mở rộng, không chỉ dùng để gọi cho vật liệu có cấu trúc đơn lớp mà còn dùng cho vật liệu có 2 lớp, 3 lớp hoặc hàng chục lớp (còn gọi là graphen đa lớp). Vật liệu graphen đa lớp với bề dày nằm trong vùng nano mét cũng có những tính chất đặc biệt hoàn toàn vượt trội so với vật liệu dạng khối graphit và cho thấy tiềm năng ứng dụng to lớn. Chính vì vậy, hiện nay nhiều vật liệu thương mại hóa trên thị trường được gọi “graphen” không chỉ còn dành riêng cho loại vật liệu đơn lớp nữa. Trong khi vật liệu graphen đơn lớp còn khá đắt tiền thì vật liệu graphen đa lớp lại tương đối rẻ tiền cho mục đích phát triển nhiều ứng dụng đòi hỏi một lượng lớn vật liệu, như sử dụng làm chất độn nano trong vật liệu composit. Ngoài ra, nó còn được xem có tính năng tương đương và

là ứng cử viên thay thế cho loại vật liệu tiền thân đắt tiền loại ống than nano cacbon (CNT). So với graphen đa lớp, CNT có yếu điểm về mặt giá thành chế tạo đắt hơn 500 lần, do chúng được tạo ra chủ yếu bằng quá trình biến đổi hóa học từ các hydrocacbon ở pha khí có độ sạch cao và cần phải sử dụng xúc tác thường là các hợp chất của kim loại nặng, điều này cũng làm tăng chi phí và khó khăn trong việc loại bỏ tạp chất ra khỏi sản phẩm.

Ngay sau khi phát hiện ra vật liệu graphen, nhiều phương pháp nhằm thu được loại vật liệu nano quý báu này đã được phát triển bao gồm các kỹ thuật chế tạo theo nguyên lý từ dưới lên (bottom up), điển hình như phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) và phương pháp từ trên xuống (top down) tiêu biểu là phương pháp bóc lớp graphen từ vật liệu than chì.

Phương pháp từ dưới lên dựa trên sự phân hủy của các khí hydrocacbon trên một màng xúc tác thích hợp để tạo thành graphene đơn hoặc nhiều lớp [Bae S, et al., "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," Nat Nano. 2010; 5(8):574-8; Herron CR, et al., "Simple and scalable route for the 'bottom-up' synthesis of few-layer graphene platelets and thin films", Journal of Materials Chemistry, 2011; 21(10):3378-83]. Các phương pháp này cho phép thu được màng graphen có kích thước lớn, có chất lượng tinh thể cao nhưng chi phí sản xuất lớn và không cho phép mở rộng quy mô chế tạo cho các ứng dụng đòi hỏi số lượng lớn graphen do sử dụng kỹ thuật phản ứng lắng đọng hơi hóa học (CVD).

Cách tiếp cận từ trên xuống bao gồm phương pháp bóc cơ học các lớp than chì, hoặc đưa các phân tử / nguyên tử xen kẽ vào giữa không gian các lớp than chì sau đó quá trình tách các lớp graphen của các hợp chất than chì đó bằng phương pháp hóa học, điện hóa, vật lý hoặc nung nhiệt [Hummers WS, et. al., "Preparation of graphite oxide", J. Am. Chem. Soc. 1958;80:1339; Parveen N, et al., "Simple route for gram synthesis of less defective few layered graphene and its electrochemical performance", RSC Advances. 2015;5(56):44920-7]. Kỹ thuật chế tạo theo nguyên tắc đi từ trên xuống hiện nay đang được xem là cách đơn giản và hiệu quả nhất cho chế tạo graphen đa lớp.

Để chế tạo được lượng lớn vật liệu với chi phí nhỏ nhất người ta thường phải sử dụng phương pháp bóc từng lớp graphen từ vật liệu rẻ tiền và sẵn có là than chì. Phương pháp gia nhiệt nhanh (sốc nhiệt), phổ biến là phương pháp gia nhiệt bằng vi sóng, thực hiện tách các lớp graphen ra khỏi nhau từ các hợp chất graphit đang được xem là phương pháp chế tạo các tấm nano graphen đơn giản và hiệu quả nhất hiện nay [Long J, et al. "Microwave assisted rapid synthesis of water-soluble graphene", Journal of Materials Chemistry, 2011; 21(28): 10421-5; Liu X, et al., "Repeated microwave assisted exfoliation of expandable graphite for the preparation of large scale and high quality multi-layer graphene", RSC Advances, 2013; 3(29):1 1601-6].

Các tài liệu được viện dẫn

Patent Mỹ số US 8.501.858 B2 đề cập đến tổ hợp composit với thành phần gồm polyme và các nano cacbon graphen được bóc tách nhiệt bằng vi sóng và sóng radio.

Patent Mỹ số US 6.306.264 B1 đề cập đến phương pháp bóc lớp graphit của hợp chất SO₃-graphit bằng cách nung trong thiết bị gia nhiệt vi sóng.

Đơn xin cấp Patent Mỹ số US 2006/0241237 A1 đề cập đến phương pháp bóc lớp graphen sử dụng phương pháp nung nhiệt vi sóng và sóng radio.

Patent Mỹ số US 7.658.901 B2 đề cập đến vật liệu graphen oxit được chế tạo bằng bóc tách nhiệt.

Công bố đơn quốc tế số WO 2017/125819 A1 đề cập đến phương pháp chế tạo bằng quá trình nung sốc nhiệt bóc tách lớp graphen từ hợp chất graphit sử dụng lò vi sóng và lò nung nhiệt.

Đơn xin cấp Patent Mỹ số US 2018/0305213 A1 đề cập đến hệ thống và phương pháp chế tạo graphen bằng quá trình nung sốc nhiệt bóc tách lớp graphen từ hợp chất graphit sử dụng thiết bị sóng.

Hầu hết các sáng chế đề cập đến việc bóc tách các lớp graphen từ than chì đều sử dụng phương pháp xử lý nhiệt ở nhiệt độ từ 600°C đến 1200°C. Việc nung nóng các hợp chất than chì để làm giãn nở các lớp graphen thông thường đòi hỏi cung cấp nhiệt lượng lớn, đặc biệt đối với việc mở rộng quy mô sản xuất, chế tạo

số lượng lớn vật liệu. Sử dụng phương pháp nung nhiệt bằng vi sóng và sóng radio có ưu điểm là quá trình nung nhanh, giá thành hạ và có thể mở rộng quy mô sản xuất cho sản xuất lượng lớn sản phẩm. Sử dụng việc nung nóng trực tiếp bằng vi sóng và sóng radio do tác động năng lượng cảm ứng điện từ lên hợp chất graphit nhưng đồng thời cũng làm nóng các chi tiết của hệ nạp liệu gây tổn thất năng lượng, đồng thời còn nhanh chóng làm hỏng các chi tiết này và tạo ra các tạp chất trong sản phẩm. Ngoài ra việc lựa chọn các vật liệu trong các lò nung, vật liệu vận chuyển nạp nguyên liệu trong các lò này sao cho vừa có độ bền cơ khí và đồng thời có độ bền nhiệt là rất khó khăn và tốn kém. Các sóng điện từ vùng vi sóng (thông thường ở tần số 2,45 GHz) gây ra sự phá hủy sinh học đối với tế bào và cơ thể sống, độc hại đối với cơ thể con người, vì vậy việc thiết kế thiết bị nung là rất phức tạp, cần phải có vỏ và các bộ phận che chắn sóng điện từ tránh để lọt sóng ra ngoài. Điều này cũng gây ra khó khăn khi cần phải ghép nối phần lò nung trung tâm với các bộ phận phụ trợ như hệ nạp nguyên liệu, hệ tháo sản phẩm, các đầu cảm biến đo nhiệt độ và kiểm soát quá trình chế tạo.

Do đó, cần có hệ thiết bị lò nung gia nhiệt nhanh (sốc nhiệt) đảm bảo hiệu quả năng lượng cho việc bóc tách các lớp graphen từ hợp chất graphit, hạn chế việc nung nóng phá hủy các chi tiết của hệ nạp nguyên liệu và tháo sản phẩm. Hơn nữa cần có các hệ nạp nguyên liệu và tháo sản phẩm cho phép chế tạo lượng lớn, hoạt động ở chế độ liên tục, chịu nhiệt độ, bền vững và giảm chi phí. Ngoài ra các sản phẩm graphen đa lớp sau khi chế tạo có kích thước khác nhau cần được phân loại để có thể lựa chọn sản phẩm phù hợp cho các ứng dụng khác nhau.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Nhằm khắc phục tất cả các vấn đề nêu trên, sáng chế đề cập đến phương pháp nung sốc nhiệt chế tạo vật liệu graphen từ hợp chất graphit và hệ thiết bị nung có thể tích buồng nhiệt nhỏ phù hợp với lượng nguyên liệu đưa vào, tăng tốc độ gia nhiệt và giảm tổn thất nhiệt vào môi trường xung quanh. Cụ thể sáng chế đề cập đến hệ thiết bị nung sử dụng lò cảm ứng điện từ hình ống dạng lò trung tần-cao tần với tần số dòng điện trong khoảng 500 Hz đến 300 kHz không gây tác động xấu đến tế bào sinh học, không đòi hỏi cần phải có vỏ bọc che chắn sóng điện từ.

Sáng chế đề cập đến hệ thiết bị nung có cơ cấu và phương pháp nạp nguyên liệu sử dụng bộ rung để đẩy nguyên liệu dịch chuyển, tiếp theo nguyên liệu được rơi trực tiếp vào buồng nung qua phễu hứng nhờ lực trọng trường.

Sáng chế cũng đề cập đến hệ thiết bị có phương pháp vận chuyển và tháo sản phẩm sau phản ứng bằng luồng khí thổi (dùng quạt hoặc khí nén) dựa trên sự khác biệt rõ rệt giữa tỉ trọng của nguyên liệu graphit và lá nano graphen vào khoảng 100 đến 500 lần. Việc sử dụng luồng khí thổi đồng thời cho phép lọc lựa các sản phẩm đã phản ứng hoàn toàn với các nguyên liệu chưa nung xong bằng cách đẩy các sản phẩm có tỉ trọng nhẹ ra khỏi buồng nung trong khi nguyên liệu chưa phản ứng được giữ lại cho quá trình nung tiếp tục. Bằng cách chỉ sử dụng luồng khí mà không sử dụng các chi tiết cơ khí nào trong cơ cấu tháo sản phẩm cho phép tránh tổn hao nhiệt, tránh phá hủy nhiệt các chi tiết này, tránh làm bẩn sản phẩm và đồng thời quá trình chế tạo có thể được hoạt động một cách liên tục.

Sáng chế cũng đề cập đến hệ thiết bị có cấu tạo buồng nung bằng ống gốm chịu nhiệt, vừa đóng vai trò làm buồng phản ứng, tạo vỏ cách nhiệt và làm ống tháo nguyên liệu ở một đầu ống dưới tác dụng của luồng khí thổi đưa vào ở đầu bên kia của ống, nguyên liệu được đưa vào trong ống tại vị trí buồng phản ứng nhờ trọng lực rơi của vật liệu từ trên xuống qua một ống phễu nạp liệu gắn tại vị trí buồng nung.

Theo một phương án thực hiện, sáng chế sử dụng nhiệt năng của lò trung tần-cao tần với tần số dòng điện trong khoảng 500 Hz đến 300 kHz để bóc các lá nano graphen. Cụ thể, sáng chế đề xuất sử dụng ống gốm chịu nhiệt được lồng một đoạn ống kim loại vào bên trong phần giữa ống gốm, phần ống kim loại được sử dụng làm buồng nung cảm ứng điện từ dạng lò trung tần-cao tần, một phía đầu ống gốm là nơi tháo sản phẩm và phía đầu ống còn lại để đưa khí thổi vào, nguyên liệu được đưa vào trong ống tại vị trí buồng phản ứng nhờ trọng lực rơi của vật liệu từ trên xuống qua một ống phễu nạp liệu gắn tại vị trí buồng nung. Ống gốm cũng được sử dụng làm vỏ cách nhiệt, nó sẽ giúp ngăn nhiệt lượng thất thoát ra môi trường bên ngoài do đó sẽ giúp cân bằng nhiệt và dễ dàng đạt nhiệt độ phù hợp cho vùng lò nung trong ống kim loại. Hệ ống gốm có lồng ống kim loại có thể được đặt

ngiên sao cho tạo với phương nằm ngang một góc trong khoảng từ 0 đến 30 độ với phía đầu ống tháo sản phẩm cao hơn phía đầu ống thổi nguyên liệu. Cuộn dây của lò cảm ứng điện từ có cấu tạo dạng ống rỗng dùng cho mục đích làm mát bằng cách bơm tuần hoàn dung dịch chất lỏng tản nhiệt như nước hoặc dầu.

Sáng chế cũng đề cập đến cơ cấu và phương pháp phân loại sản phẩm ở đầu ra của hệ thiết bị nung dựa trên sự khác nhau của kích thước các lá nano graphen được chế tạo và dưới tác dụng của luồng khí thổi. Cụ thể là các lá nano graphen có kích thước nhỏ hơn, nhẹ hơn sẽ bị luồng khí thổi đẩy đi xa hơn và ngược lại các lá nano graphen có kích thước lớn hơn, nặng hơn sẽ bị luồng khí thổi đẩy đi ít hơn, do đó các sản phẩm phân loại sẽ thu được ở các ngăn chứa sắp xếp dọc theo chiều dài theo hướng của luồng khí thổi ra.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện toàn bộ thiết bị chế tạo lá nano graphen sử dụng nhiệt lượng lò trung tần-cao tần theo một phương án của sáng chế.

Hình 2 là ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của một mẫu sản phẩm lá nano graphen thu được từ một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Vật liệu graphit có cấu tạo dạng xếp lớp của các lá graphen. Các lớp này liên kết với nhau tương đối yếu bởi các lực Van der Waals, vì vậy các phân tử chất xen chèn có thể dễ dàng xâm nhập vào giữa các lớp này, do đó khi hợp chất graphit được nung sốc nhiệt các lớp graphen có thể tách ra khỏi nhau. Các phương pháp gia nhiệt nhanh bằng lò vi sóng hoặc lò cao tần thường được sử dụng để bóc tách các lớp graphen từ hợp chất graphit.

Sử dụng lò nung vi sóng cho phép chế tạo ra sản phẩm có chất lượng tốt, có thể mở rộng quy mô sản xuất, tuy nhiên về mặt thiết bị, các chi tiết của hệ nạp nguyên liệu và tháo sản phẩm đòi hỏi khá phức tạp do phải sử dụng vật liệu có độ bền chịu sự phá hủy của tần số vi sóng cao 2,45 GHz, đồng thời hệ thiết bị cần phải đủ kín không lọt sóng để đảm bảo an toàn sinh học cho người vận hành.

Sáng chế đề cập đến phương pháp và thiết bị hoạt động dựa trên quá trình gia nhiệt nhanh bằng lò nung trung tần - cao tần với tần số dòng điện trong khoảng 500 Hz đến 300 kHz, nhiệt độ 500-1000°C để bóc các lá nano graphen.

Hình 1 là dạng sơ đồ khối thể hiện toàn bộ thiết bị chế tạo lá nano graphen sử dụng nhiệt lượng lò trung tần-cao tần theo một phương án của sáng chế. Phương pháp chế tạo, cấu tạo và hoạt động của thiết bị được mô tả như sau:

Trong phương án này, các hạt than chì được nạp vào thùng 21 được gắn phía trên của bộ nạp liệu rung 20, bộ nạp liệu rung 20 được gắn phía trên của vỏ 31A của thiết bị chứa lò nung cao tần 30. Các hạt than chì được tiếp xúc với đầu thứ nhất 22A của máng 22 của bộ nạp liệu rung 20, tiếp theo, một cơ cấu rung có vỏ 23 đẩy vào giá đỡ 24 được gắn với đáy máng 22, kết hợp với thanh kết nối đàn hồi 25 giúp các hạt than chì trong máng đi từ đầu máng 22A đến cuối máng 22B. Một ví dụ cho bộ nạp 20 là Syntron Feeder Model F-T0 (Syntron Material Handling, USA), tuy nhiên các bộ nạp liệu khác cũng có thể sử dụng để thay thế.

Sau khi các hạt than chì đi tới cuối máng 22B, thì theo trọng lực sẽ rơi vào miệng 26A của phễu 26 rồi rơi tiếp theo đến cuối phễu 26B. Sau khi các hạt than chì rời khỏi cuối phễu 26B sẽ rơi vào bên trong ống kim loại 42, ở đây ống kim loại đã được nung sẵn nhiệt độ cao bởi cuộn ống đồng nung cao tần 43 của bộ sức nhiệt cao tần 40. Sử dụng ống sứ cách nhiệt 44 sẽ giúp ngăn nhiệt lượng thất thoát ra môi trường bên ngoài do đó sẽ giúp cân bằng nhiệt, đạt nhiệt độ phù hợp cho vùng lò nung trong ống kim loại 42.

Hệ điều khiển nhiệt lò nung 45 có nhiệm vụ cấp công suất điện cho cuộn nung cao tần 43, đồng thời nó có thể thay đổi công suất đốt và đo nhiệt độ của lò qua cảm biến nhiệt để có thể khống chế chính xác nhiệt độ mong muốn của lò nung. Để đảm bảo mạch công suất của hệ điều khiển nhiệt 45 của bộ sức nhiệt cao tần 40 hoạt động liên tục mà không bị quá tải, cũng như cuộn ống đồng nung 43 không bị quá nóng, cuộn ống đồng nung này được kết nối với ống nước làm mát 48 qua bộ phận kết nối 46. Nước làm mát tuần hoàn được bơm bởi máy bơm 47, chảy từ thùng đựng nước làm mát 49, qua ống nước 48, qua cuộn ống đồng nung cao tần 43, trở về qua ống nước 48, rồi quay lại thùng đựng nước làm mát 49. Trong

phương án này, sáng chế chỉ minh họa môi trường làm mát bằng nước, tuy nhiên có thể sử dụng các dung dịch, dầu làm mát khác có nhiệt dung riêng lớn hơn để tăng hiệu quả làm mát.

Khi hợp chất graphit bị nung sốc nhiệt, các lá nano graphen sẽ được nổ bóc tách ra trong ống kim loại 42, bộ phận quạt thổi 41 sẽ liên tục thổi thành phẩm thoát ra sang buồng phân loại 51. Quạt thổi được điều chỉnh ở mức độ tối ưu cho phép chỉ thổi ra các thành phẩm có kích thước mỏng nhẹ, trong khi giữ lại bột nguyên liệu có tỉ trọng lớn hơn nhiều lần nằm lại tại buồng nung cho tới khi kết thúc phản ứng. Luồng khí thổi được sử dụng như một cách thức vận chuyển sản phẩm từ buồng phản ứng trong ống kim loại 42 sang buồng phân loại 51.

Ở buồng phân loại 51 có thanh gạt 52 có thể thay đổi góc nghiêng qua đó có thể thay đổi được mức độ phân loại được giữa các lá nano graphen giãn nở tốt (có bề dày mỏng hơn và trọng lượng riêng thấp hơn) so với các lá nano graphen giãn nở kém hơn (có bề dày lớn hơn và trọng lượng riêng cao hơn). Cụ thể, các sản phẩm sẽ được phân loại như sau: phần sản phẩm nhẹ hơn sẽ bay và rơi sang buồng chứa xa hơn (buồng 53A), còn phần sản phẩm nặng hơn sẽ bay và rơi sang buồng chứa gần hơn (buồng 53B). Ở đây các buồng chứa 53A và 53B được kết nối với buồng phân loại 51 qua các miệng kết nối 51B và có thể dễ dàng tháo ra để thay thế khi nguyên liệu đã đầy. Trong phương án này, sáng chế chỉ minh họa 2 buồng phân loại, tuy nhiên số buồng phân loại có thể nhiều hơn tùy theo mức độ chi tiết hơn trong việc phân loại.

Khí thải sinh ra do quá trình sốc nhiệt sẽ được đưa đến ống dẫn khí 61A được gắn phía trên nóc 51A của buồng phân loại 51. Màn lọc 62 dùng để ngăn sản phẩm graphen bay lên bộ phận xử lý khí và được gắn giữa đầu ống dẫn khí 61A và 61B. Buồng xử lý khí thải 63 sẽ có nhiệm vụ xử lý khí thải, khí thải đảm bảo độ sạch cho môi trường sẽ được đưa qua ống thoát khí 64.

Theo một phương án khác, nguyên liệu sẽ được lưu trong buồng nung của ống kim loại 42 với thời gian từ 5 giây đến 120 giây để có thể thực hiện phản ứng hoàn toàn bằng cách sử dụng hệ điện tử điều khiển đồng bộ thời gian nạp nguyên liệu và

thời gian cấp nguồn khí thổi, quạt thổi được bật tắt định kỳ sau khoảng thời gian đặt trước từ 5 giây đến 120 giây để đẩy sản phẩm ra khỏi buồng phản ứng.

Theo một phương án khác, quạt thổi 41 được thay thế bằng thiết bị thổi khí nén. Theo một phương án khác nữa, bộ nung sốc nhiệt 40 được (gồm ống gốm chịu nhiệt 44 bên trong có ống kim loại 42) được đặt nghiêng sao cho tạo với phương nằm ngang một góc trong khoảng từ 0 đến 30 độ với phía đầu ống tháo sản phẩm tại buồng phân loại 51 đặt cao hơn phía đầu ống gắn quạt thổi 41. Cấu tạo của bộ nung sốc nhiệt này cho phép dễ dàng lựa chọn góc nghiêng kết hợp với công suất quạt thổi, thổi được sản phẩm sau phản ứng sang buồng phân loại 51 đồng thời giữ được nguyên liệu nằm tại buồng phản ứng của ống kim loại 42.

Sáng chế được mô tả một cách rõ ràng và chi tiết hơn qua các ví dụ sau đây:

Ví dụ 1: Chế tạo hợp chất graphit từ bột graphit tự nhiên

Hợp chất graphit GIC (Graphite Intercalation Compounds) được chế tạo bằng phương pháp hóa học có điều khiển nhiệt độ để thực hiện quá trình oxy hóa và đưa chất xen chèn vào giữa các lớp graphit. Phương pháp chế tạo sử dụng phối hợp các chất oxy hóa và chất chèn là: dung dịch hydro peroxit 30% (H_2O_2) và axit sunfuric đậm đặc 98% (H_2SO_4). Theo ví dụ này, tỉ lệ theo trọng lượng của bột graphit tự nhiên: H_2O_2 : H_2SO_4 được lựa chọn là 1:5:20, quá trình chế tạo được thực hiện như sau:

Cho 5 g bột graphit có kích thước hạt trung bình cỡ 180 μm vào bình thủy tinh 1000 ml được đặt trong bể làm mát bằng nước đá, cho tiếp vào bình 25 g hydro peroxit 30%, khuấy liên tục 60 phút. Tiếp tục bổ xung 100 g axit sunfuric đậm đặc 98% một cách từ từ sao cho không chế nhiệt độ không vượt quá 30°C, khuấy liên tục trong 4 giờ để hoàn thành quá trình oxy hóa và xen chèn tạo hợp chất graphit. Sản phẩm được lọc bỏ dung dịch và rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH của dung dịch lọc đạt giá trị bằng 5 hoặc lớn hơn. Sản phẩm bột sau khi lọc được sấy trong tủ sấy ở 100°C trong 24 giờ, ta thu được sản phẩm là hợp chất graphit GIC.

Ví dụ 2: Nung sốc nhiệt để chế tạo vật liệu graphen từ hợp chất graphit GIC trong lò vi sóng

Cân 3 mẫu hợp chất graphit chế tạo được ở Ví dụ 1, với trọng lượng là 0,5 g/mẫu. Cho mỗi mẫu vào 1 bát sứ chịu nhiệt dung tích 250 ml. Các mẫu được đưa lần lượt trong lò vi sóng dân dụng tại công suất 800W, với thời gian nung trong lò của mỗi mẫu là 30 giây thu được sản phẩm là các lá nano graphen. Sản phẩm lá nano graphen có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) tăng lên nhiều lần so với nguyên liệu ban đầu. Các mẫu sản phẩm được đem đo diện tích bề mặt riêng trên hệ thiết bị TriStar II Plus (Micromeritics Instruments Corporation, USA).

Ví dụ 3: Ví dụ so sánh nung sốc nhiệt chế tạo vật liệu graphen từ hợp chất graphit GIC trong lò cao tần 300 kHz

Cân 3 mẫu hợp chất graphit chế tạo được ở Ví dụ 1, với trọng lượng là 0,5 g/mẫu. Thiết bị nung sốc nhiệt được sử dụng theo phương án như mô tả trên Hình 1 có công suất là 3 kW và tần số dòng điện được đặt tại giá trị 300 kHz. Thiết bị nung được vận hành trước theo các bước như sau:

- Bật bơm nước làm mát tuần hoàn 47;
- Bật quạt thổi 41;
- Bật nguồn công suất cao tần 45 để nâng nhiệt độ của buồng phản ứng trong ống kim loại 42 cho đến khi nhiệt độ trong buồng đạt 600°C , duy trì ổn định nhiệt trong 5 phút;
- Thả 1 mẫu nguyên liệu hợp chất graphit đã cân sẵn như trên vào miệng phễu 26A của phễu 26;
- Thu lại sản phẩm bên buồng thu 51, ta có mẫu số 1.

Lặp lại chế tạo một cách tương tự như trên cho 2 mẫu nguyên liệu còn lại với cùng nhiệt độ buồng nung là 600°C , tiếp tục có các mẫu số 2 và số 3. Sản phẩm lá nano graphen có diện tích bề mặt riêng (m^2/g) tăng lên nhiều lần so với nguyên liệu ban đầu. Các mẫu sản phẩm được đem đo diện tích bề mặt riêng trên hệ thiết bị TriStar II Plus (Micromeritics Instruments Corporation, USA).

Kết quả thử nghiệm đo diện tích bề mặt riêng của các mẫu đã chế tạo trong Ví dụ 2 và Ví dụ 3 được đưa ra trong Bảng 1. Từ kết quả này điều được xác nhận là các sản phẩm chế tạo bằng phương pháp nung trong lò cao tần theo đề nghị của sáng chế hoàn toàn tương đương với các sản phẩm chế tạo từ cùng loại nguyên liệu trong lò vi sóng

Bảng 1: Diện tích bề mặt riêng của các sản phẩm lá nano graphen

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	
	Chế tạo trong lò vi sóng	Chế tạo trong lò cao tần
Mẫu số 1	117,74	110,50
Mẫu số 2	115,48	116,40
Mẫu số 3	114,65	109,78
Trung bình	115,96	112,23

Hình 2 là ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của mẫu sản phẩm được chế tạo bởi thiết bị và quy trình theo đề xuất của sáng chế. Kết quả này cho thấy đã thu được sản phẩm dạng lá nano graphen bóc ra từ vật liệu hợp chất graphit ban đầu.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp chế tạo lá nano graphen đa lớp từ hợp chất graphit bằng cách nung sốc nhiệt sử dụng lò trung tần-cao tần làm việc ở chế độ liên tục với tần số dòng điện trong khoảng 500 Hz đến 300 kHz và sử dụng ống gốm chịu nhiệt có phía bên trong được lồng một đoạn ống kim loại dùng làm buồng nung cảm ứng điện từ, hệ ống này vừa được dùng làm buồng phản ứng ở phần giữa, vừa dùng làm ống tháo sản phẩm tại một phía đầu ống nhờ luồng khí thổi từ phía đầu ống bên kia, nguyên liệu được đưa vào trong ống tại vị trí buồng phản ứng nhờ trọng lực rơi của vật liệu từ trên xuống qua một ống phễu nạp liệu gắn tại vị trí buồng nung, phương pháp chế tạo này bao gồm các bước:

- (a) khởi động lò trung tần-cao tần ở chế độ làm việc liên tục, khởi động hệ làm mát cuộn dây cảm ứng, khống chế nhiệt độ buồng phản ứng đạt giá trị trong khoảng 500°C đến 1000°C;
- (b) đưa khí thổi vào một đầu ống gốm, khí thổi này dùng để đẩy sản phẩm thu được ra khỏi ống;
- (c) khởi động hệ nạp đưa nguyên liệu vào buồng phản ứng;
- (d) điều chỉnh tốc độ thổi khí sao cho có thể thổi được sản phẩm nhưng không thổi nguyên liệu chưa phản ứng ra khỏi buồng nung; và
- (e) thu nhận và tự động phân loại sản phẩm theo kích thước và trọng lượng khác nhau dựa trên sự khác biệt về khoảng cách bay xa của chúng ở phía đầu ra của ống gốm.

2. Phương pháp chế tạo theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, có sử dụng bộ phận điện tử điều khiển đồng bộ thời gian nạp nguyên liệu và thời gian cấp khí thổi sao cho có thể điều chỉnh thời gian lưu của nguyên liệu trong lò từ 5 giây đến 120 giây.

3. Thiết bị chế tạo lá nano graphen đa lớp từ hợp chất graphit bằng cách nung sốc nhiệt sử dụng lò trung tần-cao tần làm việc ở chế độ liên tục với tần số dòng điện trong khoảng 500 Hz đến 300 kHz, thiết bị này bao gồm:

- (a) ống gốm chịu nhiệt mà bên trong có lồng ống kim loại dùng làm buồng nung cảm ứng điện từ, ống này cũng dùng làm ống tháo sản phẩm tại một phía đầu ống

nhờ luồng khí thổi từ phía đầu ống bên kia, phần buồng nung của ống được khoan một lỗ để lắp ống phễu nạp nguyên liệu từ phía trên;

(b) quạt thổi khí gắn vào đầu ống gồm để thổi sản phẩm phản ứng ra khỏi ống;

(c) lò trung tần-cao tần cấu tạo bởi cuộn dây dạng ống kim loại rỗng quấn quanh phần ống gồm có lòng ống kim loại bên trong làm buồng nung cảm ứng điện từ, tại vị trí buồng nung được khoan một lỗ ở phía trên để gắn ống phễu nạp nguyên liệu;

(d) hệ thống làm mát gồm có bể chứa dung dịch nước hoặc dầu làm mát, máy bơm để bơm tuần hoàn dung dịch qua ống rỗng của cuộn dây cảm ứng;

(e) hệ thống nạp nguyên liệu nằm ở bên trên buồng nung, sử dụng bộ rung để đẩy nguyên liệu dịch chuyển đến phễu hứng và rơi vào buồng phản ứng;

(f) buồng thu sản phẩm ở phía đầu ra của ống gồm, phía bên dưới được chia làm nhiều ngăn chứa xếp dọc theo chiều sản phẩm được thổi ra, dùng để thu nhận sản phẩm phân loại, phần giữa các ngăn chứa có các tấm xoay thẳng đứng có góc quay từ 0 đến ± 30 độ để điều chỉnh mức độ phân loại cho các ngăn liền kề;

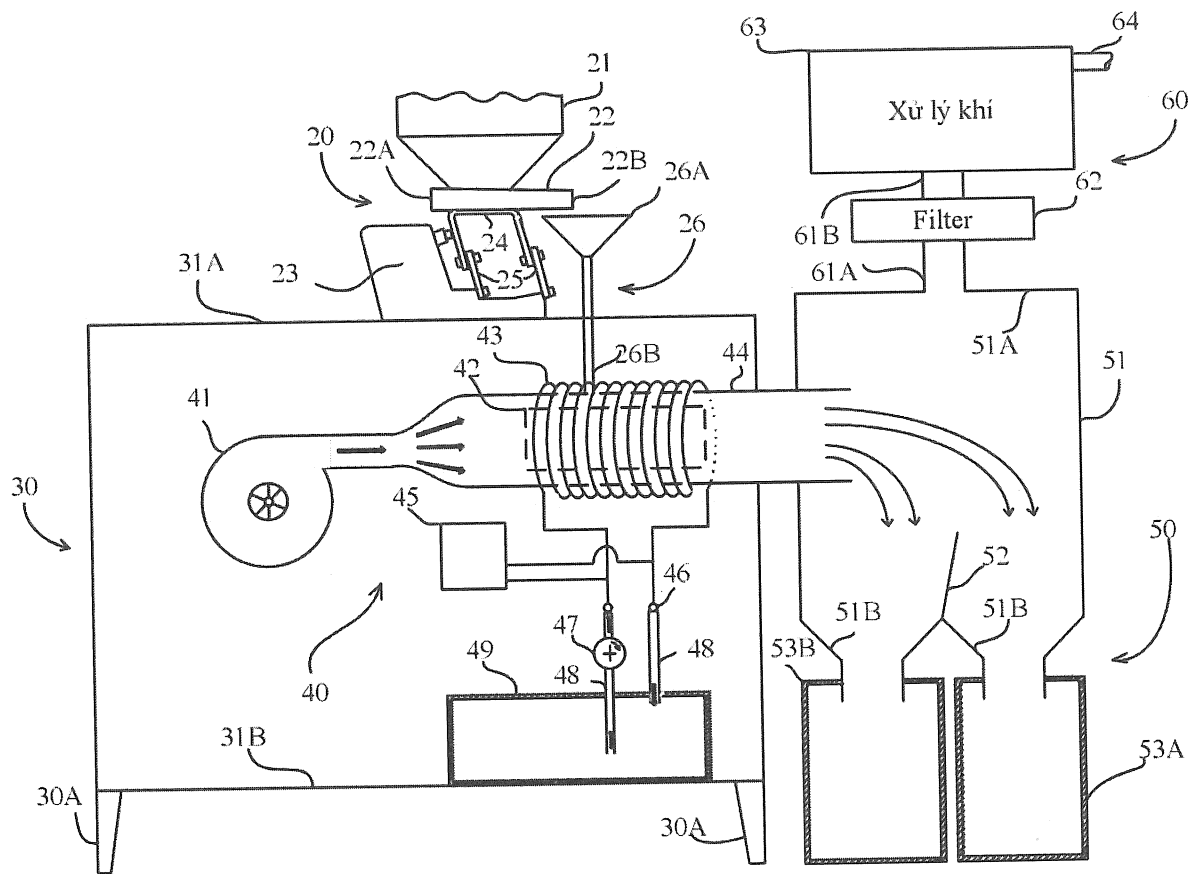
(g) hệ lọc hút khí được lắp ở phía trên buồng thu sản phẩm, hệ lọc gồm có quạt hút, màng lọc và bộ xử lý khí thải, hệ có nhiệm vụ làm sạch khí phản ứng, thoát khí và ngăn sản phẩm thoát ra ngoài; và

(h) bộ phận điện tử điều khiển công suất của lò, tốc độ thổi của quạt tháo sản phẩm và quạt hút lọc khí thải phản ứng.

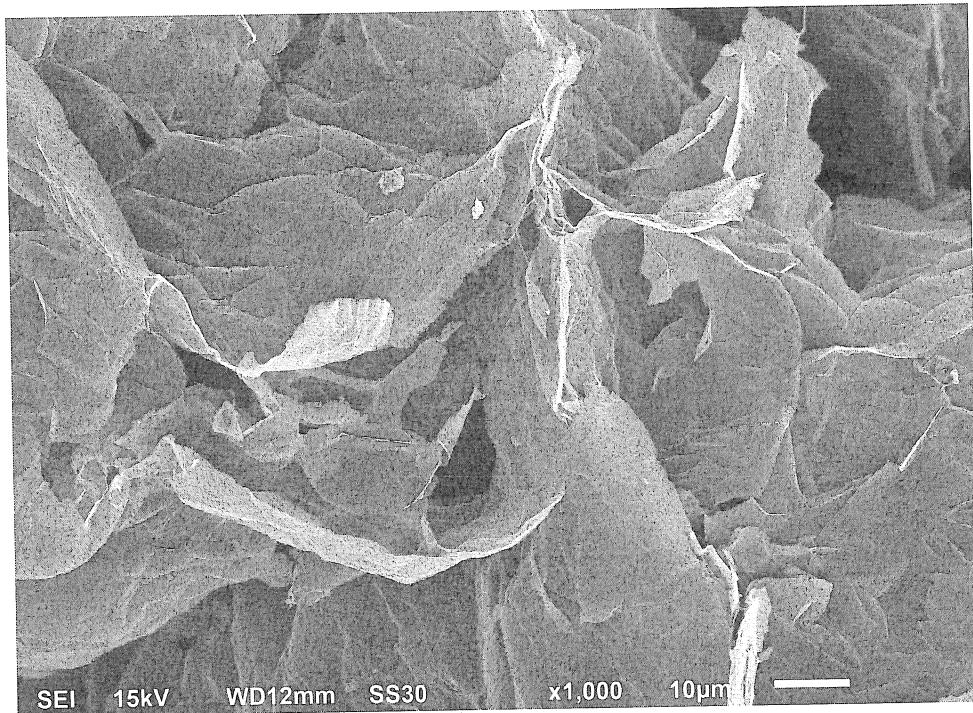
4. Thiết bị chế tạo theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, có sử dụng bộ phận điện tử điều khiển đồng bộ thời gian nạp nguyên liệu và thời gian cấp khí thổi sao cho có thể điều chỉnh thời gian lưu của nguyên liệu trong lò từ 5 giây đến 120 giây.

5. Thiết bị chế tạo theo điểm 3 và 4, khác biệt ở chỗ, sử dụng nguồn khí nén có điều khiển tốc độ thổi thay cho quạt thổi khí.

6. Thiết bị chế tạo theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 tới 5, khác biệt ở chỗ, ống gồm chịu nhiệt có buồng nung được đặt nghiêng sao cho tạo với phương nằm ngang một góc trong khoảng từ 0 đến 30 độ với phía đầu ống tháo sản phẩm đặt cao hơn phía đầu ống thổi nguyên liệu.



Hình 1



Hình 2