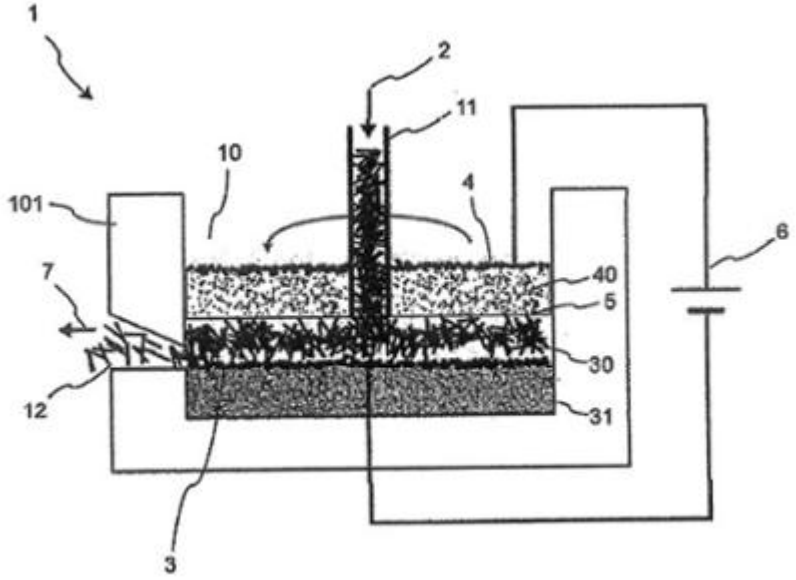
(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(11) **1-0035862**
(51)[7] **C25B 1/00**; H01M 4/587; C01B 31/04 (13) **B**

(21) 1-2018-03823 (22) 30/09/2016
(86) PCT/EP2016/073451 30/09/2016 (87) WO 2017/137103 17/08/2017
(30) 10 2016 202 202.4 12/02/2016 DE
(45) 25/05/2023 422 (43) 25/07/2019 376A
(73) Avadain, LLC (US)
746 Dent Rd, Eads, TN 38028-7003, United States of America
(72) HOFFMANN, René (DE); NEBEL, Christoph E. (DE); ROSCHER, Sarah (DE).
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP GIÃN NỞ GRAPHIT THÀNH GRAPHEN

(57) Sáng chế đề cập đến thiết bị và phương pháp giãn nở graphit thành graphen. Hợp phần chứa graphit được hydro hóa và graphit được loại hydro gồm nhiều tấm. Ít nhất một tấm trong mười tấm có kích thước vượt quá mười micromet vuông. Ví dụ, các tấm này có thể có độ dày trung bình bằng 10 lớp nguyên tử hoặc ít hơn.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến graphen và phương pháp sản xuất graphen, bao gồm thiết bị và phương pháp giãn nở graphit thành graphen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Graphen lý tưởng là một lớp nguyên tử dày của graphit lớn vô cùng và không chứa tạp chất. Hiện nay, graphen có kích thước hữu hạn và chứa tạp chất. Tuy có các nhược điểm này, nhưng các đặc tính vật lý của graphen hiện nay là có ưu thế bởi các nguyên tử cacbon lai hóa sp2 mà được bao quanh bởi ba nguyên tử cacbon khác được bố trí trên mặt phẳng tạo thành các góc bằng 120° với nguyên tử cacbon khác, theo đó gần như là tấm cacbon tinh khiết vô cùng. Kết quả của cấu trúc này là, graphen có một số đặc tính vật lý rất đáng chú ý, bao gồm tỷ lệ môđun đàn hồi trên khối lượng rất cao, độ dẫn điện và nhiệt cao, và tính nghịch từ lớn và không tuyến tính. Bởi vì các đặc tính vật lý đáng chú ý này, nên graphen có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau, bao gồm trong mực dẫn mà có thể được sử dụng để tạo ra lớp bọc dẫn điện, điện tử in, hoặc lớp tiếp xúc dẫn điện cho pin mặt trời, tụ điện, pin, và các ứng dụng tương tự.

Mặc dù graphen lý tưởng chỉ gồm duy nhất một lớp nguyên tử cacbon, nhưng cấu trúc graphen gồm nhiều lớp cacbon (ví dụ, lên đến 10 lớp, hoặc lên đến 6 lớp) có thể cung cấp các đặc tính vật lý có thể so sánh được và có thể được sử dụng hiệu quả trong nhiều ứng dụng tương tự. Để thuận tiện, cả graphen có duy nhất một lớp nguyên tử và graphen có cấu trúc nhiều lớp với các đặc tính vật lý có thể so sánh được gọi là "graphen" trong bản mô tả này.

Có nhiều loại graphen khác nhau và các vật liệu dạng tấm chứa cacbon khác. Các đặc điểm cơ bản của một số vật liệu này được mô tả ngay dưới đây.

Lắng đọng hơi hóa học: Lắng đọng hơi hóa học (Chemical vapor deposition - CVD) có thể được sử dụng để tạo ra các lớp đơn graphen mà có kích thước tấm lớn và mật độ khuyết tật thấp. Trong một số trường hợp, CVD tạo ra graphen có nhiều lớp. Trong một số trường hợp, CVD có thể tạo ra graphen mà có kích thước tấm vĩ mô (ví dụ, đạt đến chiều dài 1 cm).

Ví dụ về việc sử dụng CVD để sản xuất graphen có thể được tìm thấy trong tài liệu *Science* 342: 6159, p. 720-723 (2013), *Science* 344: 6181, p. 286-289 (2014), và *Scientific Reports* 3, Art. No.: 2465 (2013). Theo tóm tắt của ví dụ cuối cùng này, "sự lắng đọng hơi hóa học của graphen trên các kim loại chuyển hóa được xem là bước chính dẫn đến ứng dụng trong thương mại của graphen. Tuy nhiên, việc sản xuất dựa trên các kim loại chuyển hóa liên quan đến bước chuyển đổi không thể tránh được mà bước này có thể phức tạp như chính bước lắng graphen".

Graphit tự nhiên: Graphit tồn tại trong tự nhiên và có thể được tìm thấy ở dạng như tấm tinh thể gồm từ mười đến hàng nghìn lớp. Các lớp này thường ở trình tự theo thứ tự, cụ thể, cũng được gọi là "xếp chồng AB", ở đó một nửa số nguyên tử của mỗi lớp nằm chính xác ở trên hoặc ở dưới tâm của vòng sáu nguyên tử trong các lớp liền kề ngay đó. Bởi vì các tấm graphit cũng "dày", nên chúng thể hiện các đặc tính vật lý khác với các đặc tính vật lý của graphen và nhiều đặc tính vật lý này có liên quan đến các ứng dụng khác nhau. Ví dụ, các tấm graphit rất yếu khi cắt (nghĩa là, các lớp có thể bị tách cơ học) và có các đặc tính điện tử không đẳng hướng, âm học, và nhiệt học cao. Do sự tương tác điện tử giữa các lớp liền kề, nên độ dẫn điện và nhiệt của graphit thấp hơn độ dẫn điện và nhiệt của graphen. Diện tích bề mặt riêng cũng thấp hơn nhiều, như được mong đợi từ vật liệu có dạng hình học ít phẳng hơn. Hơn nữa, ở độ dày điển hình của tấm, graphit không trong suốt với bức xạ điện từ ở nhiều bước sóng khác nhau. Trong một số trường hợp, các tấm graphit có thể có kích thước tấm vĩ mô (ví dụ, chiều dài 1 cm).

Ví dụ về đặc điểm của hệ thống dựa trên graphit bởi phổ học Raman có thể được tìm thấy trong tài liệu *Phys. Chem. Chem. Phys. 9*, p. 1276-1290 (2007).

Graphen oxit: Sự oxy hóa hóa học hoặc điện hóa của graphit thành graphit oxit sau đó tách lớp có thể được sử dụng để sản xuất các tấm graphen oxit. Một trong những phương pháp tiếp cận phổ biến hơn được mô tả đầu tiên bởi Hummers cùng cộng sự năm 1958 và thường được gọi là "Hummer's method". *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) p. 1339–1339 (1958). Trong một số trường hợp, graphen oxit sau đó có thể bị khử một phần để loại một số oxy.

Tuy nhiên, sự ăn mòn oxy hóa graphit không chỉ tách các lớp graphen khỏi các lớp còn lại, mà còn tấn công mạng graphen sáu cạnh. Nói chung, graphen oxit tạo thành có

nhiều khuyết điểm và, kết quả là, thể hiện độ dẫn điện và nhiệt giảm, cũng như môđun đàn hồi giảm. Ngoài ra, sự ăn mòn mặt phẳng của các tấm graphen thường dẫn đến các kích thước bên tương đối nhỏ hơn, với kích thước tấm nhỏ hơn một vài micromet. Trong một số trường hợp, có thể làm tăng kích thước trung bình của các tấm graphen oxit trong mẫu đa tán sắc bằng cách sử dụng các phương pháp vật lý như, ví dụ, ly tâm.

Ví dụ về phương pháp sản xuất và/hoặc xử lý graphen oxit có thể được tìm thấy trong các tài liệu *Carbon* 50(2) p. 470–475 (2012) và *Carbon* 101 p. 120-128 (2016).

Tách lớp pha lỏng: Các tấm vật liệu chứa cacbon có thể được tách lớp từ graphit trong môi trường hóa học thích hợp (ví dụ, trong dung môi hữu cơ hoặc trong hỗn hợp của nước và chất hoạt động bề mặt). Việc tách lớp thường được thực hiện bằng lực cơ học được tạo ra bởi, ví dụ, siêu âm hoặc thiết bị trộn. Ví dụ về phương pháp tách lớp pha lỏng có thể được tìm thấy trong tài liệu *Nature Materials* 13 p. 624–630 (2014) và *Nature Nanotechnology* 3, p. 563 - 568 (2008).

Mặc dù các nhà nghiên cứu làm việc với các kỹ thuật tách lớp pha lỏng thường đề cập đến các tấm chứa cacbon được tách lớp là "graphen", nhưng độ dày của đa số các tấm được sản xuất bởi kỹ thuật tách lớp này thường xuất hiện là hơn 10 lớp. Điều này có thể được xác nhận bằng cách sử dụng, ví dụ, kỹ thuật quang phổ Raman. Ví dụ, trong tài liệu Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, hình dạng bất đối xứng của vạch Raman quanh 2700 xentimet nghịch đảo chỉ ra rằng các tấm này dày hơn 10 lớp. Thật vậy, độ dày chiếm ưu thế của các tấm này thường xuất hiện vượt quá 100 lớp, mà có thể được xác nhận bằng nhiễu xạ tia X, kính hiển vi quét đầu dò hoặc kính hiển vi điện tử quét. Kết quả của độ dày lớn này là các đặc tính của vật liệu thường không tương ứng với các đặc tính được mong đợi từ graphen. Ở 10 lớp, các đặc tính như độ dẫn nhiệt đạt đến giá trị của khối graphit với sự xếp chồng AB, như được mô tả trong tài liệu Nat. Mater. 2010, 9, 555–558. Các đặc tính như diện tích bề mặt riêng cũng tỷ lệ với nghịch đảo của độ dày tấm.

Việc tách lớp graphit được giãn nở: Graphit có thể được giãn nở bằng cách sử dụng các kỹ thuật nhiệt như, ví dụ, bức xạ vi sóng. Các tấm vật liệu chứa cacbon có thể được tách lớp khỏi graphit được giãn nở trong môi trường hóa học thích hợp (ví dụ, trong dung môi hữu cơ hoặc trong hỗn hợp nước và chất hoạt động bề mặt). Việc tách lớp thường được thực hiện bằng lực cơ học như, ví dụ, siêu âm hoặc lực cắt từ thiết bị trộn. Ví dụ về

phương pháp tách lớp pha lỏng của graphit được giãn nở có thể được tìm thấy trong tài liệu *J. Mater. Chem.* 22 p. 4806-4810 (2012) và WO 2015131933 A1.

Mặc dù các nhà nghiên cứu làm việc với việc tách lớp graphit được giãn nở thường đề cập đến các tấm chứa cacbon được tách lớp là "graphen", nhưng độ dày của hầu hết các tấm này cũng xuất hiện là hơn 10 lớp và thậm chí hơn 100 lớp. Các kỹ thuật phân tích để xác định độ dày tấm được tách lớp từ graphit được giãn nở — và hệ quả của độ dày này — là tương tự kỹ thuật được mô tả ở trên liên quan đến việc tách lớp pha lỏng.

Sự khử graphit: Graphit có thể được khử và graphen được tách lớp trong môi trường khử mạnh thông qua, ví dụ, sự khử gỗ cây phong trong lithi. Vì càng nhiều graphen bị khử, thì càng nhiều nguyên tử cacbon được hydro hóa và được lai hóa sp3. Theo lý thuyết, tỷ lệ nguyên tử C/H có thể đạt đến một, nghĩa là, vật liệu tạo thành trở thành graphan thay vì graphen. Ví dụ về các phương pháp khử graphit có thể được tìm thấy trong tài liệu *J. Am. Chem. Soc.* 134, p. 18689−18694 (2012) và *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, p. 754–757 (2013).

Lithi và các chất khử khác có thể được sử dụng để khử graphit rất mạnh, là khó xử lý và khó thải bỏ.

Sự giãn nở điện hóa: Graphen cũng có thể được sản xuất bằng cách xử lý catôt điện hóa. Ví dụ về các phương pháp giãn nở điện hóa có thể được tìm thấy trong tài liệu WO2012120264 A1 và *J. Am. Chem. Soc.* 133, p. 8888–8891 (2011). Môi trường khử cũng có thể gây ra sự hydro hóa các tấm tạo thành, như được mô tả trong tài liệu *Carbon* 83, p. 128–135 (2015) và WO2015019093 A1. Nói chung, sự giãn nở điện hóa ở điều kiện thông thường thường không thể tạo ra số lượng tấm graphen đáng kể có độ dày dưới 10 lớp, mà có thể được xác nhận bằng cách sử dụng phổ học Raman.

Để đánh giá các kỹ thuật phân tích khác nhau được mô tả ở đây, các vật liệu khác nhau được sử dụng làm tham chiếu.

Vật liệu tham chiếu đầu tiên là graphen oxit được khử thu được từ Graphenea S.A. (Avenida Tolosa 76, 20018 - San Sebastián SPAIN). Theo phiếu dữ liệu sản phẩm của Graphenea S.A. (có sẵn ở https://cdn.shopify.com/s/files/1/0191/2296/files/Graphenea_rGO_Datasheet_2014-03-

25.pdf?2923), mẫu này chứa từ 77 đến 87% nguyên tử cacbon, từ 0 đến 1% nguyên tử hydro, từ 0 đến 1% nguyên tử nitơ, 0% nguyên tử lưu huỳnh, và từ 13 đến 22% nguyên tử oxy. Graphen oxit được khử trong mẫu này được cho là được tạo ra bằng phương pháp của Hummer được cải biến và sự khử hóa học sau đó. Để thuận tiện, vật liệu này được gọi là "GRAPHENEA RGO" trong bản mô tả này.

Vật liệu tham chiếu thứ hai thu được từ Thomas Swan & Co. Ltd. (Rotary Way, Consett, County Durham, DH8 7ND, United Kingdom) dưới thương hiệu "ELICARB GRAPHENE". Phiếu dữ liệu cho vật liệu này có sẵn ở http://www.thomas-swan.co.uk/advanced-materials/elicarb%C2%AE-graphene-products/elicarb%C2%AE-graphene. Theo phiếu dữ liệu này, graphen trong mẫu này được tạo ra bằng sự tách lớp dung môi và kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0 micromet. Để thuận tiện, vật liệu này được gọi là "ELICARB GRAPHENE" trong bản mô tả này.

Vật liệu tham chiếu thứ ba là graphit được giãn nở (EG), được sản xuất bởi sự giãn nở nhiệt của hợp chất xen kẽ graphit thông thường mà thường được sản xuất bằng sự oxy hóa hóa học. Một ví dụ về graphit được giãn nở là "L2136", vật liệu không thương mại hóa được tạo ra có sẵn bởi Schunk Hoffmann Carbon Technologies AG (Au 62, 4823 Bad Goisern am Hallstättersee, Austria). Công ty này không tiết lộ chi tiết về quy trình sản xuất ở thời điểm hiện tại. Để thuận tiện, vật liệu này được gọi là "L2136" trong bản mô tả này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Graphen và phương pháp sản xuất graphen, bao gồm thiết bị và phương pháp giãn nở graphit thành graphen, được mô tả ở đây.

Theo khía cạnh thứ nhất, hợp phần chứa graphit được loại hydro gồm nhiều tấm. Các tấm này có ít nhất một tấm trong 10 tấm có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, độ dày trung bình bằng 10 lớp nguyên tử hoặc ít hơn, và mật độ khuyết tật đặc trưng của ít nhất 50% phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5.

Theo khía cạnh thứ hai, hợp phần chứa graphit được loại hydro gồm nhiều tấm có ít nhất một tấm trong 10 tấm có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, giá trị hệ số xác định của đỉnh đơn 2D lắp vào phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo là lớn hơn 0,99 đối với lớn hơn 50% phổ, và đặc trưng mật độ khuyết tật của ít nhất 50% phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5.

Khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai có thể bao gồm một hoặc nhiều tính chất sau đây. Lớn hơn 60%, ví dụ, lớn hơn 80%, hoặc lớn hơn 85% phổ μ-Raman của graphit được loại hydro có thể có giá trị hệ số xác định lớn hơn 0,99. Lớn hơn 40%, ví dụ, lớn hơn 50% hoặc lớn hơn 65% phổ μ-Raman của graphit được loại hydro có thể có giá trị hệ số xác định lớn hơn 0,995. Ít nhất một tấm trong sáu tấm có thể có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, ví dụ, ít nhất một tấm trong bốn tấm. Ít nhất một tấm trong mười tấm có thể có kích thước vượt quá 25 micromet vuông, ví dụ, ít nhất hai tấm trong mười tấm. Độ dày trung bình có thể là bảy lớp nguyên tử hoặc ít hơn, ví dụ, năm lớp nguyên tử hoặc ít hơn. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của ít nhất 80% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5, ví dụ, ít nhất 95% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của ít nhất 80% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5, ví dụ, ít nhất 95% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của ít nhất 50% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,2, ví dụ, ít nhất 70% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,2. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của tỷ lệ diện tích D/G trung bình nhỏ hơn 0,8, ví dụ, nhỏ hơn 0,5 hoặc nhỏ hơn 0,2. Hợp phần có thể là bột dạng hạt của tấm graphit được loại hydro, ví dụ, bột dạng hạt màu đen của tấm graphit được loại hydro. Nhiều tấm graphit được loại hydro có thể gấp nếp, nhăn, hoặc gấp khúc, ví dụ, trong đó nhiều tấm được lắp ghép thành cấu trúc 3 chiều. Tối đa một nửa chiều rộng đầy đủ của đỉnh G trong phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo có thể lớn hơn 20 xentimet nghịch đảo, ví dụ, lớn hơn 25 xentimet nghịch đảo hoặc lớn hơn 30 xentimet nghịch đảo. Phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet

nghịch đảo có thể thể hiện đỉnh rộng nằm trong khoảng từ 1000 đến 1800 xentimet nghịch đảo với tối đa một nửa chiều rộng đầy đủ lớn hơn 200 xentimet nghịch đảo, ví dụ lớn hơn 400 xentimet nghịch đảo. Lớn hơn 1%, ví dụ, lớn hơn 5% hoặc lớn hơn 10% của tấm có thể ở độ dày nhiều hơn 10 lớp nguyên tử. Hợp phần này có thể là compozit, ví dụ, trong đó compozit này còn chứa than hoạt tính hoặc trong đó compozit này còn chứa polyme. Hợp phần này có thể là compozit và ít nhất 30%, ví dụ, ít nhất 50% hoặc ít nhất 70% vị trí cacbon được lai hóa sp3 của hợp phần là một hoặc nhiều trong số vị trí được tạo chức với nhóm hóa học không chứa hydro, được liên kết ngang với vị trí cacbon được lai hóa sp3 của một tấm khác, hoặc nếu không thì được biến đổi về mặt hóa học.

Điện cực có thể chứa compozit theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai. Điện cực có thể là một phần của pin hoặc tụ điện điện hóa, ví dụ, pin lithi, pin ion lithi, pin anôt silic, hoặc pin lithi lưu huỳnh.

Theo khía cạnh thứ ba, hợp phần có thể chứa graphit được hydro hóa gồm nhiều tấm. Các tấm này có thể có ít nhất một tấm trong 10 tấm có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, độ dày trung bình bằng 10 lớp nguyên tử hoặc ít hơn, và đặc trưng mật độ khuyết tật của phổ μ-Raman của graphit được hydro hóa thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo và nguồn điện kích thích nhỏ hơn 2 mW tập trung ở vật kính 100X có tỷ lệ diện tích D/G trung bình nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4, trong đó phần lớn các khuyết tật là sự hydro hóa thuận nghịch của các vị trí cacbon được lai hóa sp3 xa cạnh của tấm.

Theo khía cạnh thứ ba, hợp phần có thể chứa graphit được hydro hóa thuận nghịch gồm nhiều tấm có ít nhất một tấm trong 10 tấm có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, giá trị hệ số xác định của đỉnh đơn 2D lắp vào phổ μ-Raman của graphit sau khi xử lý nhiệt trong khí trơ ở 2 mbar và 800°C, thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo, lớn hơn 0,99 đối với lớn hơn 50% phổ, và đặc trưng mật độ khuyết tật của phổ μ-Raman của graphit được hydro hóa thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo và nguồn điện kích thích nhỏ hơn 2 mW tập trung ở vật kính 100X có tỷ lệ diện tích D/G trung bình nằm trong khoảng từ 0,2 đến 4. Phần lớn các khuyết tật là sự hydro hóa thuận nghịch của các vị trí cacbon được lai hóa sp3 xa cạnh của tấm.

Khía cạnh thứ ba và khía cạnh thứ tư có thể bao gồm một hoặc nhiều các tính chất sau đây. Lớn hơn 60%, ví dụ, lớn hơn 80%, hoặc lớn hơn 85% phổ μ-Raman của graphit có thể có giá trị hệ số xác định lớn hơn 0,99. Lớn hơn 40%, ví dụ, lớn hơn 50% hoặc lớn hơn 65% phổ μ-Raman của graphit có thể có giá trị hệ số xác định lớn hơn 0,995. Ít nhất một tấm trong sáu tấm có thể có kích thước vượt quá 10 micromet vuông, ví dụ, ít nhất một tấm trong bốn tấm. Ít nhất một tấm trong mười tấm có thể có kích thước vượt quá 25 micromet vuông, ví dụ, ít nhất hai tấm trong mười tấm. Độ dày trung bình có thể là bảy lớp nguyên tử hoặc ít hơn, ví dụ, năm lớp nguyên tử hoặc ít hơn. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của ít nhất 50% phổ μ-Raman thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo và nguồn điện kích thích nhỏ hơn 2 mW tập trung ở vật kính 100X có tỷ lệ diện tích D/G lớn hơn 0,5, ví dụ, ít nhất 80% hoặc ít nhất 95% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G lớn hơn 0,5. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của ít nhất 50% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G lớn hơn 0,8, ví dụ, ít nhất 60% hoặc ít nhất 90% phổ thu được có tỷ lệ diện tích D/G lớn hơn 0,8. Mật độ khuyết tật có thể là đặc trưng của tỷ lệ diện tích D/G trung bình nằm trong khoảng từ 0,4 đến 2, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0,8 đến 1,5. Ít nhất 60%, ví dụ, ít nhất 75% khuyết tật có thể là sự hydro hóa thuận nghịch của các vị trí cacbon được lai hóa sp3 xa cạnh của tấm. Hợp phần này có thể là compozit và ít nhất 5%, ví dụ, ít nhất 10%, vị trí cacbon được lai hóa sp3 của hợp phần có thể là một hoặc nhiều trong số a) được tạo chức với nhóm hóa học, b) được liên kết ngang với vị trí cacbon được lai hóa sp3 của một tấm khác, hoặc c) nếu không thì được biến đổi về mặt hóa học.

Theo khía cạnh thứ năm, thiết bị để giãn nở graphit thành graphen bao gồm ít nhất một vật chứa được cung cấp để nhận chất điện phân, ít nhất một anôt và ít nhất một catôt, trong đó catôt gồm hoặc bao gồm kim cương.

Khía cạnh thứ năm có thể bao gồm một hoặc nhiều tính chất sau. Thiết bị có thể bao gồm bộ tách mà tách anôt khỏi catôt. Bộ tách có thể tiếp xúc với bề mặt của anôt hoặc bộ tách này có thể gồm hoặc bao gồm kim cương và/hoặc polytetrafloetylen và/hoặc Al_2O_3 và/hoặc gốm và/hoặc thạch anh và/hoặc thủy tinh. Có thể bao gồm bộ phận dẫn động với bộ tách, và tùy ý anôt, có thể quay được. Thiết bị này có thể bao gồm bộ tách, và tùy ý anôt, được lắp có thể dịch chuyển sao cho khoảng cách giữa catôt và bộ tách có thể thay

đổi khi vận hành thiết bị. Thiết bị này có thể bao gồm bộ cài đặt cung cấp điện áp dòng điện để áp dụng điện áp DC nằm trong khoảng từ khoảng 5 V đến khoảng 60 V giữa anôt và catôt, hoặc nằm trong khoảng từ khoảng 15 V đến khoảng 30 V, trong đó điện áp này tùy ý được tạo xung. Thiết bị này có thể bao gồm thiết bị cấp mà chất điện phân và các hạt graphit có thể được cấp khi phân tán vào ít nhất một vật chứa và/hoặc thiết bị xả mà chất điện phân và các tấm graphen có thể xả điện từ ít nhất một vật chứa khi phân tán.

Theo khía cạnh thứ sáu, phương pháp giãn nở graphit thành graphen bao gồm việc đưa các hạt graphit và ít nhất một chất điện phân vào ít nhất một vật chứa, áp dụng điện áp dòng điện đến ít nhất một anôt và ít nhất một catôt sao cho graphit được giãn nở, trong đó catôt gồm hoặc bao gồm kim cương và hydro được tạo ra ở catôt.

Khía cạnh thứ sáu có thể bao gồm một hoặc nhiều tính chất sau đây. Hydro có thể được xen kẽ trong các hạt graphit và/hoặc được hấp thụ hóa học trên các hạt graphit, sao cho các tấm graphen được tách lớp từ các hạt graphit. Anôt có thể được tách khỏi catôt bằng bộ tách. Bộ tách có thể gồm hoặc bao gồm kim cương và/hoặc polytetrafloetylen và/hoặc Al_2O_3 và/hoặc gốm và/hoặc thạch anh và/hoặc thủy tinh. Bộ tách, và tùy ý anôt, có thể được cái đặt để quay và/hoặc trong đó bộ tách, và tùy ý anôt được dịch chuyển sao cho khoảng cách giữa catôt và bộ tách thay đổi khi vận hành thiết bị. Điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ khoảng 5 V đến khoảng 60 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ khoảng 10 V đến khoảng 50 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ khoảng 12 V đến khoảng 45 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ khoảng 15 V đến khoảng 30 V có thể được áp dụng giữa anôt và catôt. Các hạt graphit có thể được cấp liên tục vào vật chứa và/hoặc các tấm graphen được di chuyển liên tục khỏi vật chứa. Các tấm graphen có thể được xử lý quang để loại hydro, ví dụ, trong đó việc xử lý quang có thể bao gồm việc chiếu sáng các tấm graphen bằng ánh sáng nhìn thấy được, UV, hoặc vi sóng, trong đó nhiều hơn 50% vị trí cacbon được hydro hóa được lai hóa sp3 được loại hydro. Phương pháp này có thể bao gồm sự xử lý nhiệt sau đó các tấm graphen ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 100°C đến khoảng 800°C, hoặc nằm trong khoảng từ khoảng 300°C đến khoảng 650°C, và trong thời gian nằm trong khoảng từ khoảng 1 phút đến khoảng 60 phút, hoặc nằm trong khoảng từ khoảng 15 phút đến khoảng 40 phút. Các tấm

graphen có thể có diện tích bề mặt trung bình lớn hơn 10 um^2 hoặc lớn hơn 50 um^2 hoặc lớn hơn 100 um^2.

Chi tiết về một hoặc nhiều phương án thực hiện được nêu dưới đây trong hình vẽ kèm theo và phần mô tả dưới đây. Các đặc tính, mục đích và ưu điểm khác sẽ là rõ ràng từ phần mô tả và hình vẽ và từ yêu cầu bảo hộ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện thiết bị giãn nở graphit.

Fig.1a là sơ đồ thể hiện graphit được hydro hóa và graphen được sản xuất bằng thiết bị trên Fig.1 và tác động của các bước xử lý khác nhau sau đó đối với vật liệu.

Các Fig.2a, Fig.2b là các vi ảnh điện tử quét của graphit sau khi giãn nở điện hóa.

Fig.2c là các vi ảnh điện tử quét của ELICARB GRAPHENE.

Fig.2d là các vi ảnh điện tử quét của GRAPHENEA RGO.

Fig.3 là phổ Raman của các hạt graphit mà được giãn nở và được xử lý nhiệt.

Fig.4a là hình ảnh hiển vi μ-Raman được phân giải theo không gian của mẫu graphen được sản xuất bằng thiết bị trên Fig.1.

Fig.4b là hình ảnh hiển vi μ-Raman được phân giải theo không gian của mẫu của GRAPHENEA RGO.

Fig.4c là hình ảnh hiển vi μ-Raman của mẫu được phân giải theo không gian của ELICARB GRAPHENE.

Fig.4d là hình ảnh hiển vi μ-Raman được phân giải theo không gian của mẫu graphit được giãn nở L2136.

Fig.5 là biểu đồ cặp phổ Raman chồng lên nhau của các lớp graphit được hydro hóa ở một vị trí duy nhất.

Fig.6a thể hiện dữ liệu quang phổ của đỉnh 2D và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất đối với graphit thích hợp để sử dụng làm vật liệu ban đầu trong thiết bị trên Fig.1.

Fig.6b thể hiện dữ liệu quang phổ của đỉnh 2D và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất đối với ELICARB GRAPHENE.

Fig.6c thể hiện dữ liệu quang phổ của đỉnh 2D và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất đối với mẫu thứ nhất của các lớp graphit được loại hydro và được tách.

Fig.6d thể hiện dữ liệu quang phổ của đỉnh 2D và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất đối với mẫu thứ hai của các lớp graphit được loại hydro và được tách.

Các ký hiệu tham chiếu giống nhau trên các hình vẽ khác nhau chỉ ra các yếu tố giống nhau.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1 thể hiện thiết bị 1 mà có thể được sử dụng để sản xuất graphen sử dụng các phương pháp được mô tả ở đây. Thiết bị 1 cơ bản bao gồm vật chứa 10 mà được bao quanh bởi thành vật chứa 101. Vật chứa 10 có thể có đế tròn và thường là hình trụ.

Theo phương án được minh họa, catôt 3 được bố trí trong vật chứa 10 và tạo ra bề mặt đáy hoặc phủ gần như toàn bộ bề mặt đáy của vật chứa 10. Catôt 3 bao gồm thân đế 31 mà chứa, ví dụ, kim loại, hợp kim hoặc silic xốp. Lớp kim cương lắng đọng trên thân đế 31 và có thể được tạo ra, ví dụ, bằng cách làm lắng đọng hơi hóa học. Lớp kim cương này của catôt 3 có thể có độ dày nằm trong khoảng từ khoảng 0,5 um đến khoảng 20 um hoặc nằm trong khoảng từ khoảng 2 um đến khoảng 5 um. Lớp kim cương này của catôt 3 có thể tùy ý được pha tạp bằng cách sử dụng tạp chất loại n hoặc p để giảm điện trở của catôt. Theo một số phương án thực hiện, bo có thể được sử dụng làm tạp chất.

Anôt 4 cũng được bố trí trong vật chứa 10. Anôt có hình dạng và kích thước chiếm gần như toàn bộ đế của vật chứa 10. Theo cách này, điện trường phần lớn đồng nhất được tạo ra trong vật chứa 10 và phần lớn thể tích vật chứa có thể được sử dụng trong sản xuất graphen.

Theo một số phương án thực hiện, anôt 4 có thể gồm hoặc được tạo ra từ kim loại hoặc hợp kim. Theo một số phương án thực hiện, anôt 4 có thể cũng gồm hoặc được tạo ra từ kim cương. Kim cương có thể được đúc trong thân đế, như được mô tả liên quan đến catôt, hoặc làm lớp kim cương đứng độc lập.

Bộ tách 5 tùy ý cũng được bố trí trong vật chứa 10. Bộ tách 5 có thể gồm hoặc được tạo ra từ, ví dụ, polytetrafloetylen (PTFE), kim cương, Al_2O_3 hoặc vật liệu khác. Bộ tách 5 có thể gồm hoặc được tạo ra từ điện môi. Bộ tách 5 có thể được tạo ra với các lỗ hổng hoặc với các lỗ rỗng mà, ví dụ, có đường kính nhỏ hơn 10 um, nhỏ hơn 5 um, nhỏ hơn 1 micromet, hoặc nhỏ hơn 0,5 um. Điều này cho phép chuyển chất điện phân (ví dụ, nước ở dạng lỏng) và ion qua bộ tách 5 trong khi ngăn các hạt graphit hoặc graphen mà được phát hiện trong vật chứa 10 đi vào tiếp xúc với anôt 4.

Theo phương án thực hiện được minh họa, bộ tách 5 tách buồng catôt 30 khỏi buồng anôt 40. Theo phương án thực hiện khác, bộ tách 5 có thể được bố trí trực tiếp trên anôt 4 hoặc được cố định vào anôt 4, ví dụ, bằng cách liên kết kết dính. Theo đó, buồng anôt 40 có thể được bỏ đi theo một số phương án thực hiện.

Khi hoạt động, ít nhất một chất điện phân được bố trí trong vật chứa 10 giữa anôt 4 và catôt 3. Theo một số phương án thực hiện, chất điện phân có thể là chất điện phân dạng nước, và có thể tùy ý chứa các chất làm tăng độ dẫn điện như, ví dụ, axit loãng hoặc muối. Theo phương án thực hiện khác, chất điện phân có thể gồm hoặc được tạo ra từ ít nhất một dung môi hữu cơ. Vẫn theo phương án thực hiện khác, chất điện phân có thể bao gồm propylen cacbonat và/hoặc dimetylformamit và/hoặc muối hữu cơ, ion của chúng ức chế sự tạo thành mạng tinh thể ổn định thông qua sự chuyển vị điện tích và các ảnh hưởng của không gian sao cho chúng là lỏng ở nhiệt độ dưới 100°C.

Hơn nữa, graphit ở dạng hạt 2 được bố trí trong buồng catôt 30 khi vận hành thiết bị 1. Các hạt graphit 2 được phân tán trong chất điện phân.

Với sự sắp xếp này, điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ xấp xỉ 5 V đến xấp xỉ 60 V, hoặc nằm trong khoảng từ xấp xỉ 15 V đến xấp xỉ 30 V được áp dụng giữa catôt 3 và anôt 4 bằng nguồn điện áp dòng điện 6. Điều này tạo ra điện trường trong chất điện phân.

Với sự có mặt điện áp dòng điện cao, nước và/hoặc dung môi hữu cơ có mặt trong chất điện phân có thể được hòa tan với hiệu quả cao. Điều này tạo ra hydro ở catôt 3 và oxy ở anôt 4. Graphit được bố trí trong buồng catôt 30 lấy hydro này bằng cách xen vào các nguyên tử hoặc phân tử riêng lẻ giữa các mặt phẳng mạng tinh thể của mạng graphit

và/hoặc bằng sự hấp thụ hóa học của nguyên tử hoặc phân tử riêng lẻ trên bề mặt. Nói cách khác, graphit trở nên được hydro hóa. Bộ tách 5 theo đó ngăn graphit đi vào tiếp xúc với anôt 4, ví dụ, bằng cách thâm nhập vào buồng anôt 40. Do đó, graphit được bố trí trong vật chứa 10 được giữ xa khỏi oxy tạo thành ở anôt 4 và oxy không xen vào graphit.

Bằng cách quay bộ tách 5 trong vật chứa 10, dòng cắt có thể được tạo ra trong buồng catôt 30 mà dẫn đến việc trộn chất điện phân và graphit đã phân tán. Việc trộn này có thể tạo ra sự xử lý đồng nhất các hạt graphit.

Hơn nữa, thiết bị 1 có thể gồm thiết bị cấp 11 tùy ý qua đó chất điện phân và graphit có thể được đưa vào khi phân tán vào buồng catôt 30. Hơn nữa, thiết bị 1 có thể gồm thiết bị xả 12 tùy ý qua đó graphit được hydro hóa 7 có thể được xả ra. Việc vận chuyển khối từ thiết bị cấp 11 mà thường tập trung dưới đế của vật chứa 10 tới thiết bị xả 12 mà được sắp xếp ở mép ngoài của vật chứa 10 có thể được hỗ trợ bằng cách quay bộ tách 5. Theo cách này, thiết bị 1 có thể hoạt động liên tục bằng việc cấp liên tục các hạt graphit 2 qua thiết bị cấp 11 và xả graphit được hydro hóa 7 qua thiết bị xả 12.

Fig.1a là sơ đồ thể hiện graphit được hydro hóa được sản xuất bằng thiết bị 1 và tác động của các bước xử lý sau đó khác nhau trên vật liệu này.

Cụ thể, số tham chiếu 105 thể hiện huyền phù graphit được hydro hóa được xả khỏi thiết bị 1. Như được thảo luận ở trên, huyền phù 105 gồm các lớp graphit được hydro hóa 106 với hydro được xen vào và/hoặc được hấp thụ hóa học. Ít nhất một vài hydro được hấp thụ hóa học được gắn kết vào các vị trí cacbon được lai hóa sp3 107 xa cạnh của các lớp 106. Trong sơ đồ thể hiện trên Fig.1a, các lớp graphit được hydro hóa 106 được minh họa theo sơ đồ dưới dạng các đường cong hoặc đường thẳng tương đối dài hơn và vị trí cacbon được lai hóa sp3 107 được minh họa theo sơ đồ là các đường ngắn mà phân nhánh từ đường dài hơn thể hiện các lớp 106.

Huyền phù 105 được xả khỏi thiết bị 1 cũng chứa dung môi hữu cơ hoặc muối 108 từ chất điện phân của bình điện phân. Trong sơ đồ thể hiện trên Fig.1a, dung môi hữu cơ hoặc muối 108 được minh họa theo sơ đồ là "x's" nhỏ.

Các lớp graphit được hydro hóa 106 được giãn nở điện hóa so với graphit được đưa vào thiết bị 1. Cụ thể, sự hydro hóa của graphit đi vào đủ để gây ra ít nhất sự phân

lớp một phần các lớp liền kề, dẫn đến "sự giãn nở điện hóa" của graphit mà không có sự tách vật lý hoàn toàn tất cả các lớp khỏi một lớp khác. Trong sơ đồ thể hiện trên Fig.1a, sự giãn nở điện hóa được minh họa theo sơ đồ thể hiện các nhóm lớp 106 gần nhau về mặt vật lý với lớp khác. Trong một số trường hợp, các lớp 106 gần nhất bao gồm sự hydro hóa kẽ ở vị trí 107 và/hoặc dung môi hữu cơ hoặc muối 108. Trong các trường hợp khác, các lớp 106 gần nhất không bao gồm sự hydro hóa kẽ ở vị trí 107 và/hoặc dung môi hữu cơ hoặc muối 108.

Tuy kích thước các lớp 106 hữu hạn là không lý tưởng, nhưng sự tách không hoàn toàn các lớp 106, và sự có mặt tạp chất như vị trí cacbon được lai hóa sp3 107, các lớp graphit được hydro hóa 106 có thể thể hiện các đặc tính như graphen. Cụ thể, diện tích bề mặt riêng và độ bền cơ học của các lớp graphit được hydro hóa 106 có thể rất cao. Ký hiệu đặc trưng của các lớp xếp chồng AB trong sự tán xạ tia X hoặc sự tán xạ Raman giảm mạnh hoặc không có mặt.

Theo một số phương án thực hiện, dung môi hữu cơ hoặc muối từ chất điện phân có thể được loại khỏi các lớp graphit được hydro hóa 106 bằng cách rửa hoặc súc với dung môi thích hợp, ví dụ, etanol hoặc axeton.

Huyền phù graphit được hydro hóa sau khi rửa/súc được ký hiệu bằng số tham chiếu 110 trong Fig.1a. Sau khi rửa/súc, số lượng vị trí cacbon được lai hóa sp3 107 trong các lớp graphit được hydro hóa 106 thường sẽ duy trì không đổi một cách hiệu quả. Do đó, trong sơ đồ thể hiện, các lớp 106 tiếp tục bao gồm các vị trí hydro hóa 107 trong huyền phù 110.

Hơn nữa, mặc dù có thể là sự phân lớp của các lớp liền kề 106 tăng, ví dụ, do lực cắt tăng trong khi rửa hoặc súc, nhưng tác dụng chính của việc rửa hoặc súc là để loại bỏ dung môi hữu cơ hoặc muối 108. Do đó, trong sơ đồ thể hiện, ít nhất một số lượng lớp 106 được thể hiện là ở gần lớp khác.

Theo một số phương án thực hiện, thay vì loại bỏ dung môi hữu cơ hoặc muối 108 bằng cách rửa/súc, dung môi hữu cơ hoặc muối 108 có thể được loại bỏ bằng cách làm bay hơi chọn lọc dung môi hữu cơ hoặc muối 108 khỏi huyền phù 105 trong quá trình

chưng cất. Theo một số phương án thực hiện, quá trình chưng cất này có thể được kết hợp với quy trình xử lý nhiệt mà tạo ra huyền phù 115, như được mô tả dưới đây.

Theo một số phương án thực hiện, cả hai việc rửa/súc và quy trình chưng cất có thể được sử dụng để loại bỏ dung môi hữu cơ hoặc muối 108.

Không kể đến làm thế nào huyền phù 110 đi đến, các lớp graphit được hydro hóa 106 tiếp tục thể hiện các đặc tính như graphen, bao gồm diện tích bề mặt riêng và độ bền cơ học cao và không có dấu hiệu đặc trưng của các lớp được xếp chồng AB.

Huyền phù 105 hoặc huyền phù 110 có thể được xử lý bằng cách sử dụng quy trình xử lý nhiệt để tạo ra vật liệu graphit được hydro hóa 115 được làm khô. Quy trình xử lý nhiệt thường được thực hiện trong không khí hoặc khí trơ dưới 300°C. Quy trình xử lý nhiệt thường bao gồm sự gia nhiệt nhanh và đưa chất lỏng huyền phù vào pha khí. Bởi vì một vài chất lỏng cũng có thể được tìm thấy giữa các lớp graphit được hydro hóa 106 liền kề, nên sự bay hơi chất lỏng này thường làm cho các lớp graphit được hydro hóa 106 liền kề cách ra và làm "giãn nở" graphit. Vật liệu 115 bao gồm các lớp graphit được hydro hóa 106 mà chứa các vị trí cacbon được lai hóa sp3 107. Sau khi xử lý nhiệt, số lượng vị trí cacbon được lai hóa sp3 107 trong các lớp graphit được hydro hóa 106 thường sẽ được duy trì không đổi một cách hiệu quả. Do đó, trong sơ đồ thể hiện, các lớp 106 tiếp tục bao gồm các vị trí hydro hóa 107 trong vật liệu graphit được hydro hóa 115.

Hơn nữa, mặc dù có thể có một vài sự phân lớp tăng ngẫu nhiên của các lớp liền kề 106, nhưng tác dụng chính của việc xử lý nhiệt là loại bỏ chất điện phân hữu cơ xung quanh và giãn nở các lớp graphit được hydro hóa 106. Do đó, mật độ vĩ mô của các lớp graphit được hydro hóa 106 trong vật liệu 115 thường thấp hơn đáng kể mật độ vĩ mô của các lớp graphit được hydro hóa 106 trong huyền phù 105 hoặc huyền phù 110.

Sau khi xử lý nhiệt, các lớp graphit được hydro hóa 106 trong vật liệu chứa cacbon 115 khô tiếp tục thể hiện các đặc tính như graphen, bao gồm diện tích bề mặt riêng và độ bền cơ học cao và không có mặt các dấu hiệu đặc trưng của các lớp được xếp chồng AB.

Theo một số phương án thực hiện, vật liệu graphit được hydro hóa 115 khô trải qua xử lý nhiệt loại hydro mà tạo ra vật liệu graphit được loại hydro 120 khô không được tách. Việc xử lý nhiệt loại hydro thường xảy ra ở nhiệt độ trên 300°C và lấy hydro khỏi các lớp

graphit được hydro hóa 106 để tạo ra các lớp graphit được loại hydro 116. Các lớp graphit được loại hydro 116 thường nằm trong khoảng từ 1 đến 10 lớp nguyên tử hoặc mặt phẳng mạng tinh thể dày và có hàm lượng hydro thấp. Theo một số phương án thực hiện, sự loại hydro có thể xảy ra ở áp suất oxy giảm một phần, ví dụ trong khí nitơ hoặc khí agon ở 2 – 20 mbar.

Trong sơ đồ thể hiện, các lớp graphit được loại hydro 116 không được tách khỏi các lớp khác và không bao gồm các vị trí hydro hóa 107 bất kỳ. Tuy nhiên, hiện nay trên thế giới, các lớp graphit được loại hydro 116 thường sẽ không hoàn toàn không chứa hydro. Thay vào đó, các lớp graphit được loại hydro 116 sẽ thường bao gồm lượng dư các vị trí hydro hóa 107 hoặc các gốc cacbon sp3 là đặc trưng của quá trình sản xuất.

Tuy nhiên, sau khi xử lý nhiệt để loại hydro, vật liệu graphit được loại hydro 120 không chỉ tiếp tục thể hiện các đặc tính như graphen được thảo luận trước đó (nghĩa là, diện tích bề mặt riêng và độ bền cơ học cao và không có mặt các dấu hiệu đặc trưng của các lớp được xếp chồng AB), mà còn có các đặc tính khác như graphen đặc trưng của sự lai hóa sp2 của gần như tất cả cacbon trong các lớp graphit được loại hydro 116. Ví dụ, sự khuyết tật hóa học có thể quan sát được bằng sự tán xạ Raman giảm mạnh. Hơn nữa, độ trong suốt quang học giảm. Sự giảm này liên quan đến sự giảm chỗ trống vạch. Ngoài ra, độ dẫn điện tử của các lớp graphit được loại hydro 116 cao hơn độ dẫn điện tử của các lớp 106.

Theo một số phương án thực hiện, vật liệu graphit được hydro hóa 115 khô không được tách trải qua quá trình xử lý tách mà tạo ra huyền phù graphit được hydro hóa và được tách 125. Ví dụ, theo một số phương án thực hiện, vật liệu graphit được hydro hóa 115 khô có thể được phân tán trong chất lỏng thích hợp, ví dụ, với sự hỗ trợ của siêu âm hoặc lực thẳng đứng, để tách hoàn toàn các tấm này khỏi các tấm khác. Theo một số phương án thực hiện, nước với các chất hoạt động bề mặt khác nhau, mesitylen, dimetylsulfoxit, benzen hoặc hỗn hợp của chúng có thể được sử dụng.

Huyền phù graphit được hydro hóa 125 bao gồm các lớp graphit được hydro hóa và được tách 106 mà bao gồm các vị trí cacbon được lai hóa sp3 107. Sau khi tách, số lượng vị trí cacbon được lai hóa sp3 107 trong các lớp graphit được hydro hóa 106 thường

sẽ được duy trì không đổi một cách hiệu quả. Do đó, trong sơ đồ thể hiện, các lớp 106 tiếp tục bao gồm các vị trí hydro hóa 107 trong vật liệu graphit được hydro hóa 115.

Trong sơ đồ thể hiện, mỗi lớp đơn 106 được tách khỏi các lớp 106 khác. Tuy nhiên, trong thực tế, ít nhất một vài lớp 106 sẽ thường không bị tách ra khỏi các lớp 106 khác. Tuy nhiên, sau khi xử lý tách, các lớp 106 trong huyền phù graphit được hydro hóa 125 thể hiện các đặc tính như graphen, bao gồm diện tích bề mặt riêng và độ bền cơ học cao và không có mặt các dấu hiệu đặc trưng của các lớp được xếp chồng AB. Hơn nữa, các lớp 106 riêng lẻ có thể được xác định bằng kính hiển vi. Các lớp 106 này thường gấp nếp và nhăn, chỉ ra là chúng chỉ một số ít là lớp nguyên tử dày.

Dựa vào các đặc tính này, huyền phù graphit được hydro hóa 125 được cho rằng sẽ là hữu ích ngoài polyme và các compozit khác. Cụ thể, huyền phù graphit được hydro hóa 125 tạo ra các tấm mỏng, lớn trong khi giữ lại một số cacbon được lai hóa sp3. Các vị trí cacbon được lai hóa sp3 này có thể hữu ích, ví dụ, làm vị trí phản ứng để tạo ra các liên kết hóa học hoặc các tương tác khác với các thành phần khác của compozit.

Theo một số phương án thực hiện, các lớp graphit được hydro hóa và được tách 106 của huyền phù graphit được hydro hóa 125 trải qua quá trình xử lý nhiệt loại hydro tạo ra mẫu graphit được loại hydro và được tách 130. Ví dụ, chất lỏng trong huyền phù graphit 125 có thể được làm bay hơi (ví dụ, bằng cách đúc khuôn nhỏ giọt) để tạo ra các lớp graphit được hydro hóa 106 khô. Các lớp graphit được hydro hóa 106 khô có thể trải qua quá trình xử lý nhiệt loại hydro. Một ví dụ khác là huyền phù graphit 125 có thể được chứa trong buồng chống áp suất và toàn bộ huyền phù 125 có thể trải qua quá trình xử lý nhiệt loại hydro. Do đó, graphit được loại hydro và được tách 116 trong mẫu graphit 130 có thể được làm khô hoặc ở dạng huyền phù dung dịch.

Sự xử lý nhiệt để loại hydro có thể bao gồm việc đưa mẫu đến nhiệt độ cao hơn 300°C và áp suất từng phần oxy thấp, ví dụ, trong khí nitơ hoặc agon ở 2 – 20 mbar.

Trong sơ đồ thể hiện, các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 của mẫu 130 không bao gồm các vị trí hydro hóa 107 bất kỳ. Tuy nhiên, trong thực tế, các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 thường sẽ không phải hoàn toàn không chứa hydro. Thay vào đó, các lớp graphit được loại hydro 116 sẽ thường bao gồm lượng dư các

vị trí hydro hóa 107 hoặc các gốc cacbon sp3 khác là đặc trưng của quy trình sản xuất. Hơn nữa, trong sơ đồ thể hiện, mỗi graphit được loại hydro đơn 116 của mẫu 130 được tách khỏi các lớp 116 khác. Tuy nhiên, trong thực tế, ít nhất một vài lớp graphit được loại hydro 116 sẽ thường không được tách khỏi lớp 116 khác. Ví dụ, theo một số phương án thực hiện, 1% lớp 116 hoặc nhiều hơn có thể có độ dày lớn hơn 10 lớp nguyên tử, ví dụ, lớn hơn 5% hoặc thậm chí lớn hơn 10% của tấm có thể có độ dày của nhiều hơn 10 lớp nguyên tử. Theo một số phương án thực hiện, một ví dụ khác là 1% lớp 116 hoặc nhiều hơn có thể có độ dày lớn hơn 50 hoặc thậm chí 100 lớp nguyên tử, ví dụ, lớn hơn 5% hoặc thậm chí lớn hơn 10% của tấm có thể có độ dày lớn hơn 50 hoặc 100 lớp nguyên tử.

Tuy nhiên, các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 của mẫu 130 thể hiện các đặc tính như graphen, bao gồm diện tích bề mặt riêng, độ bền cơ học cao, và không có dấu hiệu đặc trưng của các lớp được xếp chồng AB, cũng như các đặc tính như graphen đặc trưng của sự lai hóa sp2 của gần như tất cả cacbon trong các lớp graphit được loại hydro 116. Ví dụ, sự khuyết tật hóa học có thể quan sát được bằng sự tán xạ Raman giảm mạnh, độ trong suốt quang học giảm, và độ dẫn điện tử của các lớp graphit 116 cao. Hơn nữa, các lớp graphit được loại hydro 116 riêng lẻ có thể được xác định bằng kính hiển vi. Các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 này thường gấp nếp và nhăn, chỉ ra rằng chúng chỉ một số ít là lớp nguyên tử dày.

Kết quả cuối cùng là, các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 có thể được gọi là graphen trong đó nhiều hạt riêng lẻ có độ dày chỉ từ 1 đến 10 lớp nguyên tử và các kích thước bên được kế thừa từ vật liệu graphit ban đầu (thường lớn hơn 100 micromet) được tạo ra. Ngược lại với các kỹ thuật khác, graphen bao gồm số lượng lớp thấp (nghĩa là, có độ dày nhỏ) và thể hiện các đặc tính như graphen thay vì các đặc tính của khối graphit. Thật vậy, phương pháp này có thể sản xuất ra các tấm graphen tương đối lớn có diện tích trung bình lớn hơn 10 um^2, lớn hơn 50 um^2, hoặc lớn hơn 100 um^2. Do đó, phương pháp và thiết bị này cho phép sản xuất graphen chất lượng cao với lượng lớn. Diện tích bề mặt trung bình có thể được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua hoặc kính hiển vi điện tử quét mẫu với nhiều tấm graphen, trong đó kích thước của các tấm graphen riêng lẻ được xác định bằng việc phân tích hình ảnh và phân tích thống kê.

Hơn nữa, mẫu 130 của các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 có thể thể hiện nhiều đặc điểm mà phân biệt nó với graphen và các mẫu vật liệu graphit được sản xuất bằng các phương pháp khác. Ví dụ, mẫu 130 của các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 có thể được sản xuất để tạo ra bột dạng hạt mà có màu đen và tương đối dễ xử lý trong nhiều hoàn cảnh khác nhau. Ví dụ, bột có thể được phối trộn trong khối thành chất lỏng—có hoặc không có chất phân tán—để tạo ra huyền phù như mực hoặc polyme compozit.

Hơn nữa, như được thảo luận ở trên, các lớp graphit 116 của mẫu 130 của các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 được đỡ bởi bề mặt có thể xuất hiện dưới kính hiển vi điện tử quét hoặc phương thức thu ảnh khác có gấp nếp mà xuất hiện do sự nhăn hoặc gấp khúc của các lớp 116. Sự gấp nếp này không chỉ chỉ ra số lượng lớp thấp và độ dày của các lớp 116 nhỏ, mà sự gấp nếp này cũng chỉ ra rằng có thể cấu tạo cấu trúc 3 chiều trong đó các lớp graphit 116 không bị giới hạn ở mặt phẳng duy nhất.

Các Fig.2a, Fig.2b, Fig.2c, Fig.2d là các vi ảnh điện tử quét của các mẫu khác nhau ở độ phóng đại được chỉ ra bởi các thanh có tỷ lệ tương ứng.

Fig.2a là các vi ảnh điện tử quét của các lớp graphit được loại hydro và được giãn nở 116 sau khi giãn nở điện hóa bằng cách sử dụng phương pháp được mô tả ở trên và sau khi giãn nở nhiệt đồng thời và loại hydro hóa bằng nhiệt trong khí agon ở 2 mbar và 770°C. Sự tách theo chiều dọc của graphen thành các lớp mỏng dọc theo trục c có thể được thấy trên hình vẽ và không có bằng chứng về sự tách trong mặt phẳng và sự đứt gãy của các mặt phẳng. Do đó, được cho là sự giãn nở điện hóa và nhiệt hoạt động đặc biệt gây ra sự tách trục c và cấu trúc tinh thể sáu cạnh và kích thước miền từ nguồn graphit được bảo toàn trong các tấm graphen sản phẩm. Các lớp riêng lẻ này tương tự như mặt phẳng mạng tinh thể graphit, nghĩa là, cấu trúc bên của graphit được sử dụng khi còn vật liệu ban đầu.

Các Fig.2b, Fig.2c, Fig.2d là các vi ảnh điện tử quét của các mẫu mà được phủ nhúng để khỏi phân tán trên các miếng silic dẫn điện được pha tạp bo, được đánh bóng <100>. Cụ thể, Fig.2b thể hiện các lớp graphen mà được phân lớp từ graphit được giãn nở tương tự các lớp được thể hiện trên Fig.2a và được phân tán trong dung môi và sau đó

được phủ nhúng trên chất nền silic. Kích thước bên lớn của graphen có thể quan sát thấy rõ ràng và, trong ví dụ cụ thể này, là lớn hơn 100 um.

Ngược lại, Fig.2c thể hiện graphen thu được từ sự phân tán ELICARB GRAPHENE thương mại. Như được thể hiện, graphen thể hiện kích thước trung bình khoảng 1 um và không quan sát thấy tấm có đường kính lớn hơn 2 micromet.

Fig.2d thể hiện GRAPHENEA RGO thương mại, được phủ nhúng để khỏi phân tán trên chất nền silic. Như được thể hiện, các tấm có thể phân biệt được một cách riêng lẻ của graphen oxit được khử thể hiện đường kính nhỏ hơn 3 micromet.

Fig.3 là phổ Raman của các hạt graphit mà được giãn nở và được xử lý nhiệt như được mô tả ở trên với sự tham chiếu đến Fig.1 và được minh họa trên Fig.1a. Sự đối xứng và tối đa một nửa chiều rộng đầy đủ của vạch 2D thấp chỉ ra sự giãn nở của graphit thành các tấm graphen có độ dày nhỏ hơn 10 lớp nguyên tử. Cường độ tương đối thấp của vạch D xác nhận sự khử hấp thụ hydro và lượng khuyết tật về cấu trúc thấp trong mạng tấm graphen.

Các Fig.4a, Fig.4b, Fig.4c, Fig.4d là hình ảnh hiển vi μ-Raman được phân giải theo không gian của các mẫu khác nhau trên chất nền. Cụ thể, Fig.4a là hình ảnh của mẫu graphen được tạo ra bởi sự giãn nở điện hóa của graphit thành graphen sử dụng phương pháp tiếp cận phù hợp với phương pháp được mô tả ở trên. Fig.4b là hình ảnh của mẫu GRAPHENEA RGO. Fig.4c là hình ảnh của mẫu ELICARB GRAPHENE. Fig.4d là hình ảnh của mẫu graphit được giãn nở L2136.

Việc xử lý các mẫu trong các Fig.4a, Fig.4b, Fig.4c, Fig.4d trước khi chụp ảnh được giữ giống nhau nhất có thể sao cho sự so sánh trực tiếp các hình ảnh có thể có nghĩa. Cụ thể, bốn mẫu khác nhau được phân tán trong mesitylen và sau đó đúc khuôn nhỏ giọt trên nhiều vị trí khác nhau trên miếng Si dẫn điện duy nhất được pha tạp bo và được đánh bóng <100>. Trước khi đúc khuôn nhỏ giọt, chất làm phân tán được đặt trên bể siêu âm mềm ở ~40W/l để cải thiện tính đồng nhất. Mesitylen được làm bay hơi khỏi khuôn đúc nhỏ giọt ở 300°C trên tấm sưởi. Vì điểm sôi của mesitylen xấp xỉ 165°C, nên được cho là loại bỏ hiệu quả mesitylen khỏi mẫu. Để phân phối các tấm, nước được khử ion được bổ sung trên bề mặt miếng nóng và miếng thứ hai được đặt trên đỉnh cho đến khi tất cả nước

bay hơi. Vật liệu dư được loại bỏ bằng cách xử lý siêu âm mềm trong nước được khử ion trong 3 phút ở ~40W/l. Tất cả hình ảnh được chụp từ vị trí tương ứng trên một miếng duy nhất.

Để chụp ảnh bốn vật liệu khác nhau trên mẫu, hệ thống phổ học Renishaw InVia μ-Raman được lắp với thấu kính 100X và cài đặt bước sóng kích thích bằng 532 nanomet. Sự dịch chuyển Raman với độ phân giải ít nhất 1,8 xentimet nghịch đảo nằm trong khoảng từ 1265 đến 2810 xentimet nghịch đảo được lập bản đồ với độ phân giải trong không gian bằng 1 +/- 0,1 micromet trên các kích thước nằm trong khoảng từ 20000 đến 40000 micromet vuông.

Đường cơ sở được trừ từ các hình ảnh được xác định bằng cách lắp vào phổ với bậc đa thức thứ 6. Sự chuyển dịch Raman nằm trong khoảng từ 1270 đến 1720 xentimet nghịch đảo và nằm trong khoảng từ 2580 đến 2790 xentimet nghịch đảo được loại trừ không lắp vào đường cơ sở. Cường độ của đỉnh G được thể hiện trên các hình ảnh. Để xác định cường độ đỉnh G, phổ này được lắp vào hình dạng đỉnh Pseudo-Voigt ở vị trí nằm trong khoảng từ 1500 đến 1700 xentimet nghịch đảo với điều kiện chiều rộng đầy đủ tối đa ở tối đa một nửa của 110 xentimet nghịch đảo và cường độ tối thiểu tính đến 0 có mặt. Các hình ảnh được phân tích bằng cách sử dụng phần mềm ImageJ (https://imagej.nih.gov/ij/docs/intro.html).

Như được thể hiện, trong hình ảnh của mẫu graphen được tạo ra bởi sự giãn nở điện hóa của graphit thành graphen (Fig.4a), các tấm có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông được tạo ra một cách nhất quán. Thật vậy, các tấm mà được phân giải bằng cách sử dụng phương pháp này, ít nhất 10% có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông, ví dụ, ít nhất 15% hoặc ít nhất 20% có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông. Trong một số trường hợp, ít nhất 3% có diện tích lớn hơn 100 micromet vuông, ví dụ, ít nhất 5% hoặc ít nhất 8% có diện tích lớn hơn 100 micromet vuông.

Trong số các tấm mà có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông, thì diện tích trung bình của các tấm lớn nằm trong khoảng từ 100 đến 1000 micromet vuông, ví dụ, nằm trong khoảng từ 150 đến 700 micromet vuông. Kích thước các tấm này có vẻ được kế thừa nhiều từ các kích thước của graphit được sử dụng làm vật liệu ban đầu và được đưa vào thiết bị 1 (Fig.1).

Ngược lại, hình ảnh của GRAPHENEA RGO (Fig.4b) không xuất hiện rõ ràng bao gồm các tấm có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông. Trong biểu đồ hình ảnh mở rộng 32500 micromet vuông, có một tấm đơn có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông. Tuy nhiên, tấm đơn này cũng có thể là tấm giả thu được từ sự phân tán không hoàn toàn của graphen oxit trên chất nền. Bất kể tấm đơn này là thật hay là giả, thì diện tích trung bình của các tấm lớn hơn là nhỏ hơn 20 micromet vuông.

Hình ảnh của ELICARB GRAPHENE (Fig.4c) không thể hiện bất kỳ tấm nào có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông. Điều này hoàn toàn phù hợp với yêu cầu của nhà sản xuất có kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2,0 micromet.

Hình ảnh của graphit L2136 được giãn nở (Fig.4d) thể hiện các tấm có diện tích lớn hơn 15 micromet vuông. Tuy nhiên, sự kiểm tra bằng kính hiển vi chỉ ra rằng các tấm này là dày so với các mẫu graphen. Phổ học Raman của vạch 2D có thể được sử dụng để xác định độ dày tấm, nghĩa là, số lượng lớp graphen trung bình được xếp chồng AB liên tục. Các chi tiết liên quan đến quy trình đánh giá phổ Raman của vật liệu trên Fig.4a đến Fig.4d để xác định độ dày tấm được nêu dưới đây.

Trong sự tán xạ Raman, cách xác định không trực tiếp số lượng lớp nguyên tử là xác định sự đối xứng đỉnh của vạch 2D. Ví dụ, trong tài liệu Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, được mô tả là hình dạng bất đối xứng của vạch Raman quanh 2700 xentimet nghịch đảo chỉ ra rằng các tấm này dày hơn 10 lớp nguyên tử và graphen được phân lớp cơ học thể hiện hình dạng đỉnh bất đối xứng thậm chí đối với các tấm có hai hoặc nhiều lớp nguyên tử. Mặc dù việc xác định trực tiếp, về mặt thống kê số lượng lớp nguyên tử trung bình được cho là vẫn chưa được phát triển, nhưng sự đối xứng của vạch 2D được cho là kỹ thuật thích hợp nhất để so sánh tương đối số lượng lớp nguyên tử trung bình trong các mẫu khác nhau.

"Sự đối xứng" đỉnh có thể được định lượng bằng nhiều phương pháp khác nhau. Ví dụ, hệ số xác định đối với sự lắp đỉnh Pseudo-Voigt của đỉnh đơn được cho là phương pháp tiếp cận tương đối thiết thực. Đối với mục đích này, quy trình được chuẩn hóa để chuẩn bị, lắp và đánh giá phổ Raman graphen được phát triển và được tạo ra có sẵn ở https://github.com/graphenestandards/raman. Để đánh giá, v1.0 phát hành dưới đây được sử dụng và đường dẫn cố định với tập lệnh được sử dụng là

https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb. Việc sử dụng tập lệnh này cho phép dữ liệu Raman đã ghi chép được đánh giá theo cách rõ ràng và thống nhất và cho phép so sánh các giá trị thu được trong các phòng thí nghiệm khác nhau.

Phổ học Raman của graphit và graphen cũng cho phép xác định sự khuyết tật về cấu trúc và hóa học trong tinh thể hai chiều của các nguyên tử cacbon. Các khuyết tật này có thể được thấy trên đỉnh D được gọi là đỉnh "khuyết tật" ở vị trí nằm trong khoảng từ 1280 đến 1450 xentimet nghịch đảo và đỉnh G "graphit" ở vị trí nằm trong khoảng từ 1560 đến 1610 xentimet nghịch đảo. Đỉnh G thu được từ sự dao động trong mặt phẳng của các nguyên tử cacbon liên kết sp2. Đỉnh D thu được từ sự dao động ngoài mặt phẳng. Sự tán xạ Raman cơ bản yêu cầu khuyết tật để bảo toàn động lượng và có thể được coi là do khuyết tật cấu trúc và hóa học. Đỉnh D này không có mặt ở phổ Raman của graphit hoặc graphen không khuyết tật là kết quả của sự bảo toàn động lượng.

Các nhà nghiên cứu nỗ lực để xác định định lượng mật độ khuyết tật từ tỷ lệ diện tích của đỉnh D so với diện tích của đỉnh G, ví dụ, trong tài liệu Nano Lett. 11, p. 3190–3196 (2011) và Spectrosc. Eur. 27, p. 9–12 (2015). Mối quan hệ này được cho là không tuyến tính và tồn tại mật độ khuyết tật trung gian tối đa. Tỷ lệ cường độ đỉnh D/G nhỏ hơn 0,5, cùng với vạch 2D đơn, riêng biệt được cho là chỉ ra mật độ khuyết tật thấp, ví dụ, khuyết tật dưới 1×10^{11} mỗi xentimet vuông. Tuy nhiên, sự đánh giá này không tính đến các tác động như áp lực (ví dụ, từ nếp gấp).

Thậm chí mặc dù việc ấn định mật độ khuyết tật trên thang tuyệt đối là rất khó (đặc biệt là đối với các tấm lớn với lượng biến dạng cơ học đáng kể), nhưng sự so sánh tương đối của tỷ lệ diện tích D/G của các vật liệu khác nhau không phức tạp và được cho là dấu hiệu tốt về các đặc tính vật liệu tùy thuộc vào tỷ lệ khuyết tật, bao gồm độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt. Ví dụ, quy trình chuẩn để chuẩn bị, lắp, và đánh giá phổ Raman graphen được phát triển và được tạo ra có sẵn ở https://github.com/graphenestandards/raman. Để đánh giá, v1.0 phát hành dưới đây được sử dụng. Đường dẫn cố định với tập lệnh được sử dụng là https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb. Việc sử dụng tập lệnh này cho phép dữ liệu Raman

được đánh giá theo cách rõ ràng và thống nhất và cho phép so sánh các giá trị thu được từ các phòng thí nghiệm khác nhau.

Chi tiết hơn, phổ Raman được ghi chép bằng cách sử dụng kích thích laze ở bước sóng 532 nm nằm trong khoảng từ 1260 đến 2810 xentimet nghịch đảo và độ phân giải phổ tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo. Nguồn điện kích thích được cài đặt đến giá trị mà tránh sự gia nhiệt cục bộ quá mức, ví dụ, nhỏ hơn 2 mW tập trung ở vật kính 100X. Khoảng phổ đối với sự đánh giá vạch D và G được cắt nằm trong khoảng từ 1266 đến 1750 xentimet nghịch đảo. Bậc đa thức thứ hai được lắp vào dữ liệu, bỏ đi khoảng vạch D nằm trong khoảng từ 1280 đến 1450 xentimet nghịch đảo và vạch G nằm trong khoảng từ 1480 đến 1700 xentimet nghịch đảo. Kết quả này được trừ khỏi dữ liệu này. Phổ có tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (được xác định dưới dạng phương sai bình phương của dữ liệu được chia bởi phương sai bình phương của phần còn lại của đường cơ sở điều chỉnh) nhỏ hơn 5000 được loại bỏ, bởi vì phổ này được cho là không cho phép đánh giá đỉnh đáng tin cậy.

Cần phải duy trì nhiều hơn 100 phổ để các kết quả thu được được cho là có nghĩa đầy đủ.

Đỉnh Pseudo-Voigt đầu tiên đối với vạch D được điều chỉnh bởi sự tối thiểu hóa bình phương nhỏ nhất đến đường cơ sở được hiệu chỉnh dữ liệu, với tâm được giới hạn nằm trong khoảng từ 1335 đến 1360 xentimet nghịch đảo, chiều rộng đầy đủ ở tối đa một nửa được giới hạn nằm trong khoảng từ 10 đến 160 xentimet nghịch đảo, phân số Gaussian trên Lorentzian được giới hạn nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1, và biên độ được giới hạn ở các giá trị dương. Đỉnh Pseudo-Voigt thứ hai đối với vạch G được điều chỉnh bởi sự tối thiểu hóa bình phương nhỏ nhất đến đường cơ sở được hiệu chỉnh dữ liệu, với tâm được giới hạn nằm trong khoảng từ 1560 đến 1610 xentimet nghịch đảo, chiều rộng đầy đủ ở tối đa một nửa được giới hạn nằm trong khoảng từ 10 đến 240 xentimet nghịch đảo, phân số Gaussian trên Lorentzian được giới hạn nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1, và biên độ ở các giá trị dương. Diện tích đỉnh Pseudo-Voigt thứ nhất tạo thành được chia bởi diện tích của đỉnh Pseudo-Voigt thứ hai và kết quả này là tỷ lệ diện tích D/G tương ứng.

Quy trình này tạo ra giá trị đối với tỷ lệ diện tích D/G mà, ví dụ, các giá trị nhỏ hơn 0,8, các giá trị nhỏ hơn 0,5 hoặc các giá trị nhỏ hơn 0,2 lần lượt là dấu hiệu của mật độ khuyết tật trung bình, thấp hoặc rất thấp.

Phép đo Raman được phân giải theo không gian thể hiện trên Fig.4 được đánh giá theo quy trình được mô tả ở trên. Các kết quả đối với tỷ lệ diện tích D/G được thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1: Tỷ lệ diện tích D/G của vật liệu

	Các lớp graphit được hydro hóa 106	Các lớp graphit được loại hydro 116 (sau khi xử lý nhiệt trong 30 phút ở 800°C trong N_2)	GRAPHENEA RGO	Graphit được giãn nở L2136
D/G < 0,8	11,69%	100,0%	0,00%	99,96%
D/G < 0,5	0,08%	99,72%	0,00%	99,74%
D/G < 0,2	0,00%	76,49%	0,00%	95,34%
D/G trung bình	1,1 ± 0,2	0,17 ± 0,06	1,3 ± 0,1	0,07 ± 0,07

Vật liệu được sản xuất bằng phương pháp giãn nở điện hóa và phân tách các tấm riêng lẻ, tương ứng với các lớp graphit được hydro hóa 106 đúc khuôn nhỏ giọt từ huyền phù 125 trên Fig.1a và được làm khô ở 300°C, thể hiện tỷ lệ diện tích D/G tương đối cao, nhỏ hơn 12% thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,8 và giá trị trung bình bằng 1,1 ± 0,2. Do đó, tỷ lệ diện tích D/G trung bình của các lớp graphit được hydro hóa 106 từ huyền phù 125 có thể thấp hơn tỷ lệ diện tích D/G trung bình của GRAPHENEA RGO, tạo ra tỷ lệ diện tích D/G trung bình bằng 1,3 ± 0,1. Cả hai tỷ lệ diện tích D/G trung bình cao hơn đáng kể giá trị đối với graphit được giãn nở L2136, tạo ra tỷ lệ diện tích D/G trung bình bằng 0,07 ± 0,07.

Các kết quả này được cho là chỉ ra rằng các lớp graphit được hydro hóa 106 đúc khuôn nhỏ giọt từ huyền phù 125 và được làm khô ở 300°C và GRAPHENEA RGO có mật độ khuyết tật về cấu trúc hoặc hóa học cao hơn mật độ khuyết tật của graphit L2136 và mật độ khuyết tật của các lớp graphit được loại hydro 116. Ví dụ, mật độ khuyết tật của các tấm 106 trong huyền phù 125 và GRAPHENEA RGO được cho là có mật độ khuyết tật cao hơn 1×10^{11} mỗi xentimet vuông hoặc, ví dụ, mật độ khuyết tật cao hơn 1×10^{14} mỗi xentimet vuông (Spectrosc. Eur. 2015, 27, 9–12).

Các lớp graphit được hydro hóa 106 từ huyền phù 125 có thể được chuyển hóa thành các lớp graphit được loại hydro 116 bằng cách đúc khuôn nhỏ giọt các lớp graphit

được hydro hóa 106 trên miếng và xử lý nhiệt miếng tương tự ở nhiệt độ 800°C trong 30 phút trong khí nitơ ở 2 mbar. Sau khi xử lý nhiệt, tỷ lệ diện tích D/G bằng 0,17 ± 0,06 có thể được xác định ở vị trí duy nhất. Điều này chỉ ra rằng độ khuyết tật lớn hơn 50% của các lớp graphit được hydro hóa 106 trước khi loại hydro bởi nhiệt là sự khuyết tật hóa học liên quan đến sự hấp thụ hóa học hydro. Sự hấp thụ hóa học hydro được biết là có thể là thuận nghịch (Science 2009, 323, 610–613). Ngược lại, graphen oxit thường không thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5 thậm chí sau khi khử nhiệt ở nhiệt độ có thể so sánh được (Adv. Mater. 2013, 25, 3583–3587). Điều này phù hợp với tỷ lệ diện tích D/G đo được đối với GRAPHENEA RGO, là graphen oxit được khử và vẫn tạo ra tỷ lệ diện tích D/G lớn hơn một.

Mặt khác, các kết quả này được cho là chỉ ra rằng mật độ khuyết tật của các lớp graphit được loại hydro 116 có mật độ khuyết tật nhỏ hơn 1×10^{11} mỗi xentimet vuông, ví dụ, mật độ khuyết tật nhỏ hơn 5×10^{10} mỗi xentimet vuông hoặc mật độ khuyết tật nhỏ hơn 3×10^{10} mỗi xentimet vuông.

Hơn nữa, mặc dù mật độ khuyết tật khá thấp, nhưng một số lớp graphit được loại hydro 116 vẫn giữ được các đặc điểm mà có thể là dấu hiệu của các khuyết tật còn lại. Ví dụ, theo một số phương án thực hiện, tối đa một nửa chiều rộng đầy đủ của đỉnh G trong phổ μ-Raman thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo lớn hơn 20 xentimet nghịch đảo, ví dụ lớn hơn 25 xentimet nghịch đảo hoặc lớn hơn 30 xentimet nghịch đảo. Một ví dụ khác, theo một số phương án thực hiện, phổ μ-Raman của graphit được loại hydro thu được ở bước sóng kích thích bằng 532 nm với độ phân giải tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo thể hiện đỉnh rộng nằm trong khoảng từ 1000 đến 1800 xentimet nghịch đảo với tối đa một nửa chiều rộng đầy đủ lớn hơn 200 xentimet nghịch đảo, ví dụ, lớn hơn 400 xentimet nghịch đảo.

Nói chung, sự giảm đáng kể hệ số hai hoặc nhiều hơn hai của tỷ lệ diện tích D/G Raman có thể thu được bằng cách xử lý nhiệt các lớp graphit được hydro hóa như các lớp graphit được hydro hóa 106 ở nhiệt độ trên 300°C. Sự giảm tỷ lệ diện tích D/G diện tích Raman được cho là do sự loại hydro. Sự giảm tỷ lệ diện tích D/G Raman có thể, ví dụ, đến hệ số lớn hơn ba, hoặc, ví dụ, đến hệ số lớn hơn năm. Sự giảm tỷ lệ diện tích D/G Raman được cho là dấu hiệu của sự sản xuất graphen với mật độ khuyết tật thấp. Ví dụ,

theo một số phương án thực hiện, lớn hơn 50% phổ thống kê thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,8, ví dụ lớn hơn 90% thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,8. Theo một số phương án thực hiện, 50% hoặc lớn hơn (ví dụ, lớn hơn 90%) thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5. Theo một số phương án thực hiện, 20% hoặc lớn hơn (ví dụ, lớn hơn 50%) thể hiện tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,2. Tỷ lệ diện tích D/G trung bình bằng ít nhất 100 phổ thống kê được đánh giá bằng quy trình được mô tả ở trên nhỏ hơn 0,8, ví dụ, nhỏ hơn 0,5 hoặc nhỏ hơn 0,2.

Cùng với việc dò mật độ khuyết tật, sự tán xạ Raman của graphen cũng bao gồm phép đo gián tiếp số lượng lớp nguyên tử sử dụng sự đối xứng đỉnh của vạch 2D. Ví dụ, trong tài liệu Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401, được mô tả rằng hình dạng bất đối xứng của vạch Raman quanh 2700 xentimet nghịch đảo chỉ ra rằng các tấm dày hơn 10 lớp nguyên tử và graphen được phân lớp cơ học thể hiện hình dạng đỉnh bất đối xứng thậm chí đối với các tấm có hai hoặc nhiều lớp nguyên tử. Mặc dù việc xác định trực tiếp, về mặt thống kê số lượng lớp nguyên tử trung bình được cho là vẫn chưa được phát triển, nhưng sự đối xứng của vạch 2D được cho là kỹ thuật phù hợp nhất để so sánh tương đối số lượng lớp nguyên tử trung bình trong các mẫu khác nhau.

"Sự đối xứng" đỉnh có thể được định lượng bằng nhiều phương pháp tiếp cận khác nhau. Ví dụ, hệ số xác định đối với sự lắp đỉnh Pseudo-Voigt của đỉnh đơn được cho là phương pháp tiếp cận tương đối thiết thực. Cho mục đích này, quy trình được chuẩn hóa để chuẩn bị, lắp khít, và đánh giá phổ Raman graphen được phát triển và được tạo ra có sẵn ở https://github.com/graphenestandards/raman. Để đánh giá, v1.0 phát hành dưới đây được sử dụng và đường dẫn cố định với tập lệnh được sử dụng là https://github.com/graphenestandards/raman/blob/5cb74ed87545082bd587e4319c061ea2c50e3a6f/DtoG-2Dsymetry.ipynb. Việc sử dụng tập lệnh này cho phép dữ liệu Raman đã ghi chép được đánh giá theo cách rõ ràng và thống nhất và cho phép so sánh các giá trị thu được từ các phòng thí nghiệm khác nhau.

Chi tiết hơn, phổ Raman được ghi chép bằng cách sử dụng kích thích laze ở bước sóng 532 nm nằm trong khoảng từ 1260 đến 2810 xentimet nghịch đảo và độ phân giải phổ tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo. Khoảng phổ để đánh giá vạch 2D được cắt nằm trong khoảng từ 2555 đến 2810 xentimet nghịch đảo. Đường cơ sở tuyến tính được trừ

bằng cách điều chỉnh đường thẳng đến dữ liệu, trong khi loại bỏ khoảng vạch 2D nằm trong khoảng từ 2600 đến 2790 xentimet nghịch đảo. Kết quả này được trừ khỏi dữ liệu. Phổ với tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (được xác định là phương sai bình phương của dữ liệu được chia bởi phương sai bình phương của phần còn lại của đường cơ sở điều chỉnh) nhỏ hơn 5000 được loại bỏ, bởi vì phổ này được cho là không cho phép đánh giá đỉnh đáng tin cậy. Cần phải duy trì nhiều hơn 100 phổ để các kết quả thu được được cho là có nghĩa đầy đủ. Đỉnh Pseudo-Voigt được điều chỉnh bằng sự tối thiểu hóa bình phương nhỏ nhất với đường cơ sở được hiệu chỉnh dữ liệu, với tâm được giới hạn nằm trong khoảng từ 2650 đến 2750 xentimet nghịch đảo, chiều rộng đầy đủ ở tối đa một nửa được giới hạn nằm trong khoảng từ 10 đến 240 xentimet nghịch đảo, phân số Gaussian trên Lorentzian được giới hạn nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1, và biên độ ở các giá trị dương. Để hạn chế tác động của sự nhiễu bộ phát hiện, phần còn lại phù hợp và dữ liệu cường độ Raman được làm phẳng bằng cách tính toán sự chạy trung bình dữ liệu nằm trong khoảng từ 2600 đến 2790 xentimet nghịch đảo với cửa sổ của năm điểm dữ liệu sau khi điều chỉnh. Từ các giá trị thu được, hệ số xác định được tính toán là phương sai của phần còn lại được làm phẳng được chia bởi phương sai của dữ liệu cường độ Raman được làm phẳng và lấy một trừ đi kết quả.

Quy trình này tạo ra hệ số xác định sự điều chỉnh đỉnh đơn 2D (2D R^2), được cho là phép đo sự đối xứng của vạch Raman 2D của graphit và graphen. Các giá trị gần với một được cho là chỉ ra sự đối xứng cao của vạch 2D và giá trị thấp hơn được cho là chỉ ra sự tăng bất đối xứng của vạch 2D.

Nếu graphit hoặc graphen được đánh giá là có tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5, thì sự đối xứng của vạch 2D được cho là dấu hiệu của độ dày trung bình của các tấm. Về vấn đề này, vật liệu nhiều khuyết tật thường thể hiện sự bất đối xứng đỉnh 2D đối với các lớp rất mỏng và thậm chí là các lớp đơn. Mặt khác, nếu không thì đôi khi một số sự bất đối xứng rõ ràng của các lớp dày hơn được sàng lọc bằng chiều rộng rất lớn của đỉnh 2D, là điển hình đối với các vật liệu có tỷ lệ diện tích D/G cao. Vì các lý do này, việc đánh giá sự đối xứng vạch 2D của độ dày tấm chỉ được áp dụng cho các vật liệu thực hiện tiêu chuẩn của tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5. Sự đối xứng cao được cho là chỉ ra số lượng lớp được xếp chồng AB tương đối thấp, ví dụ, nhỏ hơn 10 lớp, ví dụ, nhỏ hơn năm lớp

hoặc thậm chí một lớp duy nhất. Sự tăng số lượng lớp tương ứng với sự giảm giá trị của hệ số xác định sự điều chỉnh đỉnh đơn 2D (2D R^2).

Sau khi loại hydro, tỷ lệ diện tích D/G nhỏ hơn 0,5 và có thể đánh giá sự đối xứng của đỉnh 2D. Phổ Raman của cùng vị trí được thể hiện trên Fig.4a (nghĩa là, sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ 800°C trong 30 phút ở 2 mbar trong N_2) được xác định và hệ số xác định được được suy ra bằng cách sử dụng quy trình được mô tả ở trên. Các kết quả được nêu ra trong bảng 2.

	Các lớp graphit được loại hydro và được tách 116	Graphit được giãn nở L2136	Các lớp graphit được loại hydro chưa được tách 116 trong > > 100 µm màng dày	ELICA RB GRAPH ENE trong > 100 µm màng dày	Graphit được giãn nở L2136 trong > 100 µm màng dày	Graphit trước khi giãn nở điện hóa trong > 100 µm màng dày
R2 > 0,980	97,97%	1,11%	76,58%	88,79%	0,85%	7,44%
R2 > 0,990	88,4%	0,00%	61,26%	43,10%	0,00%	0,00%
R2 > 0,995	67,83%	0,00%	45,05%	0,00%	0,00%	0,00%

Bảng 2: Hệ số xác định đỉnh để điều chỉnh đỉnh Pseudo-Voigt đơn của đỉnh 2D

Đối với các lớp graphit được loại hydro và được tách 116, lớn hơn 80% phổ thể hiện R^2 tốt hơn 0,99, trong khi các tấm graphit được giãn nở L2136 thể hiện không có phổ có R^2 tốt hơn 0,99.

Để giúp đảm bảo rằng các mẫu của các tấm riêng lẻ là tiêu biểu của hợp phần đầu tiên của vật liệu, quy trình bổ sung được sử dụng. Huyền phù nhớt của các tấm trong mesitylen được chuẩn bị. Huyền phù này được trải trên vật mang bằng thủy tinh để tạo ra màng đen của nhiều hạt xếp chồng với diện tích bằng ít nhất 1×1 mm^2. Diện tích này đủ phẳng để cho phép đo quang phổ µ-Raman. Phổ Raman được ghi lại bằng cách sử dụng kích thích laze ở bước sóng 532 nm nằm trong khoảng từ 1260 đến 2810 xentimet nghịch đảo và độ phân giải phổ tốt hơn 1,8 xentimet nghịch đảo. Nguồn điện kích thích được cài đặt để tránh gia nhiệt cục bộ quá mức, ví dụ, dưới 5 mW bằng cách sử dụng vật kính 100X. Một trăm hai mươi mốt phổ được ghi lại trên diện tích 1×1 mm^2 có khoảng cách bằng 0,1 mm. Giá trị R^2 thu được được mô tả ở trên và được nêu trong bảng 2. Đối với

các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 (800°C, 2mbar, 30 phút), lớn hơn 50% phổ thể hiện R^2 lớn hơn 0,99, ví dụ, lớn hơn 60%, lớn hơn 80%, hoặc lớn hơn 85% thể hiện R^2 lớn hơn 0,99. Thật vậy, đối với các lớp graphit được loại hydro và được tách 116 (800°C, 2mbar, 30 phút), lớn hơn 40% phổ thể hiện R^2 lớn hơn 0,995, ví dụ, lớn hơn 50%, hoặc lớn hơn 65% thể hiện R^2 lớn hơn 0,995.

Trong nguồn vật liệu graphit (ví dụ, graphit được đưa vào thiết bị 1), lớn hơn 90% phổ có R^2 nhỏ hơn 0,98 và không có phổ có R^2 lớn hơn 0,99. Lớn hơn 40% phổ lấy ở graphen ELICARB cho thấy R^2 tốt hơn 0,99, nhưng không có phổ có R^2 tốt hơn 0,995. Lớn hơn 10% phổ từ cả các lớp graphit được loại hydro 116 được tách và không được tách có R^2 tốt hơn 0,995, ví dụ lớn hơn 40%, hoặc, ví dụ, lớn hơn 60%.

Mặc dù mối liên hệ giữa sự đối xứng đỉnh 2D với độ dày trung bình của các lớp xếp chồng AB trong các tấm hiện nay chỉ mang tính chất định tính, nhiều nhà nghiên cứu cho rằng sự bất đối xứng trong đỉnh 2D phát sinh do nhiều hơn một lớp nguyên tử graphit xếp chồng AB, ví dụ nhiều hơn 10 lớp nguyên tử graphit xếp chồng AB. Sự xếp chồng tầng tuabin — mà xếp chồng các tấm theo hướng ngẫu nhiên — không xuất hiện để dẫn đến sự bất đối xứng đỉnh mà thay vào đó là sự mở rộng đỉnh 2D. Do đó, không thể phân biệt giữa các tấm nguyên tử đơn lớp và các tấm có nhiều hơn một lớp, ví dụ, nhiều hơn 10 lớp nguyên tử nếu sự xếp chồng của các lớp là xếp chồng tầng tuabin.

Nhiều nhà nghiên cứu cũng tin rằng nhiều hơn 10 lớp xếp chồng AB dẫn đến sự bất đối xứng rõ ràng của vạch 2D trong phổ học Raman. Fig.6 thể hiện phổ đỉnh 2D làm ví dụ của các mẫu khác nhau. Cụ thể, Fig.6a thể hiện dữ liệu quang phổ 605 và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất 610 đối với graphit thích hợp để sử dụng làm vật liệu ban đầu trong thiết bị 1. Fig.6b thể hiện dữ liệu quang phổ 615 và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất 620 đối với ELICARB GRAPHENE. Fig.6c thể hiện dữ liệu quang phổ 625 và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất 630 đối với mẫu đầu tiên của các lớp graphit được loại hydro và được tách 116. Fig.6d thể hiện dữ liệu quang phổ 635 và đỉnh điều chỉnh sai số bình phương nhỏ nhất 640 cho mẫu thứ hai của các lớp graphit được loại hydro và được tách 116.

Các hình ảnh này minh họa rằng ngưỡng R^2 bằng 0,98, 0,99 và 0,995 là có thể phân biệt các đỉnh bằng các đối xứng khác nhau. Dựa trên các kết quả này, các tác giả sáng chế

ước tính rằng 50% graphen hoặc nhiều hơn được tạo ra bằng sự giãn nở điện hóa sau đó xử lý nhiệt có ít hơn 10 lớp nguyên tử xếp chồng AB, ví dụ, lớn hơn 60% hoặc lớn hơn 70% graphen có ít hơn mười lớp nguyên tử xếp chồng AB. Hơn nữa, các tác giả sáng chế cũng ước tính rằng nhiều hơn 10% graphen được tạo ra bởi sự giãn nở điện hóa sau đó bởi sự xử lý nhiệt là graphen đơn lớp, ví dụ, lớn hơn 20% hoặc nhiều hơn hoặc 50%.

Ngược lại, các tác giả sáng chế ước tính rằng lớn hơn 90% nguồn vật liệu graphit thích hợp để đưa vào thiết bị 1 có 10 lớp được xếp chồng AB hoặc nhiều hơn. Các tác giả sáng chế cũng ước tính rằng lớn hơn 90% graphit được giãn nở thông thường có nhiều hơn 10 lớp được xếp chồng AB, ví dụ lớn hơn 95% hoặc lớn hơn 99%.

Vật liệu graphit được loại hydro và được hydro hóa được mô tả ở đây có thể được sử dụng trong thiết bị bán dẫn (ví dụ, trong điện trở). Vật liệu graphit cũng có thể được sử dụng trong màn hình hiển thị như màn hình cảm ứng, pin mặt trời, và trong thiết bị công nghệ nano. Vật liệu graphit cũng có thể được sử dụng làm điện cực thành phần trong siêu tụ điện và pin, như, ví dụ, lithi, hợp chất lithi, và pin không chứa lithi. Vật liệu graphit cũng có thể được sử dụng làm các lớp dẫn, ví dụ, làm các lớp dẫn trong suốt. Vật liệu graphit cũng có thể được sử dụng trong mực và sơn, bao gồm mực và sơn có chức năng. Vật liệu graphit cũng có thể được sử dụng trong compozit, ví dụ, với polyme hoặc kim loại, bao gồm các ứng dụng làm vật liệu giao thoa nhiệt hoặc chắn điện từ.

Một số phương án thực hiện được mô tả. Tuy nhiên, sẽ hiểu rằng các cải biến khác nhau có thể được thực hiện. Ví dụ, nhiều dung môi và chất phân tán khác nhau có thể được sử dụng. Các mẫu graphen đa phân tán và không đồng nhất có thể được xử lý để làm giảm sự đa phân tán và/hoặc cải thiện tính đồng nhất. Ví dụ, sự phân bố kích thước có thể được điều chỉnh bằng cách lọc hoặc ly tâm. Lượng hydro hóa có thể được điều chỉnh bằng các điều kiện phản ứng điện hóa, ví dụ, bằng cách điều chỉnh điện áp được sử dụng và hàm lượng nước. Sự phân bố số lượng lớp có thể được thay đổi bằng sự lắng đọng, ly tâm, hoặc các kỹ thuật khác.

Một ví dụ khác là các lớp graphit được hydro hóa có thể được loại hydro bằng sự xử lý quang học. Ví dụ, ánh sáng nhìn thấy, UV, và vi sóng tất cả có thể được sử dụng để dẫn đến sự loại hydro các lớp graphit được hydro hóa, do đó làm giảm tỷ lệ diện tích D/G, được cho là tương ứng với sự giảm mật độ khuyết tật. Fig.5 là biểu đồ cặp phổ Raman

chồng chéo của các lớp graphit được hydro hóa 106 của vị trí đơn sau khi đúc khuôn nhỏ giọt từ huyền phù 125 và làm khô ở 300°C. Cụ thể, phổ 505 được thu trước đó và phổ 510 được thu sau khi bức xạ laze xung quanh 25 mW tập trung ở vật kính 100X trong một vài giây dưới điều kiện khí quyển. Như được thể hiện, tỷ lệ diện tích D/G giảm đến nhiều hơn hệ số bằng năm. Điều này chỉ ra sự chuyển hóa các lớp graphit được hydro hóa 106 thành các lớp graphit được loại hydro 116.

Theo đó, các phương án thực hiện khác nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thiết bị (1) để giãn nở graphit thành graphen có ít nhất một vật chứa (10) được cung cấp để nhận chất điện phân, ít nhất một anôt (4) và ít nhất một catôt (3), khác biệt ở chỗ, catôt (3) gồm hoặc chỉ bao gồm kim cương; và thiết bị (1) còn bao gồm thiết bị cấp (11) mà chất điện phân và các hạt graphit (2) có thể được cấp dưới dạng thể phân tán vào ít nhất một vật chứa (10).

2. Thiết bị theo điểm 1, trong đó thiết bị này còn bao gồm bộ tách (5) mà tách anôt (4) khỏi catôt (3).

3. Thiết bị theo điểm 2, trong đó thiết bị này khác biệt ở , bộ tách (5) tiếp xúc với bề mặt của anôt (4) hoặc bộ tách (5) gồm hoặc chỉ bao gồm kim cương và/hoặc polytetrafloetylen và/hoặc Al_2O_3 và/hoặc gốm và/hoặc thạch anh và/hoặc thủy tinh.

4. Thiết bị theo điểm 2 hoặc điểm 3, trong đó thiết bị này còn bao gồm bộ phận dẫn động với bộ tách (5), và tùy ý anôt (4), có thể quay được.

5. Thiết bị theo điểm 2, trong đó thiết bị này khác biệt ở chỗ, bộ tách (5), và tùy ý anôt (4) được lắp có thể dịch chuyển, sao cho khoảng cách giữa catôt (3) và bộ tách (5) có thể thay đổi khi vận hành thiết bị (1).

6. Thiết bị theo điểm 1, trong đó thiết bị này còn bao gồm bộ cài đặt cung cấp điện áp dòng điện để áp dụng điện áp DC (điện áp một chiều) nằm trong khoảng từ 5 V đến 60 V giữa anôt và catôt, hoặc từ 15 V đến 30 V, trong đó điện áp tùy ý được tạo xung.

7. Thiết bị theo điểm 1, trong đó thiết bị này còn bao gồm thiết bị xả (12) mà bằng thiết bị này chất điện phân và các tấm graphen (7) có thể xả khỏi ít nhất một vật chứa (10) dưới dạng thể phân tán.

8. Phương pháp giãn nở graphit thành graphen, trong đó các hạt graphit (2) và ít nhất một chất điện phân được đưa vào ít nhất một vật chứa (10) và các hạt graphit (2), thông qua việc áp dụng điện áp dòng điện (6) cho ít nhất một anôt (4) và ít nhất một catôt (3) được giãn nở,

khác biệt ở chỗ, catôt (3) gồm hoặc chỉ bao gồm kim cương và hydro được tạo ra ở catôt, và các hạt graphit (2) được cấp liên tục vào vật chứa (10).

9. Phương pháp theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, hydro được xen giữa các hạt graphit (2) và/hoặc được hấp thụ hóa học trên các hạt graphit (2), sao cho các tấm graphen (7) được tách lớp từ các hạt graphit (2).

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm 8 hoặc 9, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ, anôt (4) được tách khỏi catôt (3) bằng bộ tách (5).

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ, bộ tách (5) gồm hoặc chỉ bao gồm kim cương và/hoặc polytetrafloetylen và/hoặc Al_2O_3 và/hoặc gốm và/hoặc thạch anh và/hoặc thủy tinh.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ, bộ tách (5), và tùy ý anôt (4) được lắp để quay và/hoặc ở chỗ bộ tách (5), và tùy ý anôt (4) dịch chuyển được sao cho khoảng cách giữa catôt (3) và bộ tách (5) thay đổi khi vận hành thiết bị (1).

13. Phương pháp theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ 5 V đến 60 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ 10 V đến 50 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ 12 V đến 45 V, hoặc điện áp dòng điện nằm trong khoảng từ 15 V đến 30 V được áp dụng giữa anôt (4) và catôt (3).

14. Phương pháp theo điểm 9, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ, các tấm graphen (7) được loại bỏ liên tục khỏi vật chứa (10).

15. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước xử lý quang các tấm graphen (7) để loại hydro, trong đó việc xử lý quang bao gồm việc chiếu sáng các tấm graphen (7) bằng ánh sáng nhìn thấy được, UV, hoặc vi sóng, trong đó nhiều hơn 50% vị trí cacbon được lai hóa sp3 đã hydro hóa được loại hydro.

16. Phương pháp theo điểm 8, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước: xử lý nhiệt sau đó các tấm graphen (7) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100°C đến 800°C, hoặc từ 300°C đến 650°C, và trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 60 phút, hoặc từ 15 phút đến 40 phút.

17. Phương pháp theo điểm 9, trong đó phương pháp này khác biệt ở chỗ, các tấm graphen (7) có diện tích bề mặt trung bình lớn hơn 10 μm^2 hoặc lớn hơn 50 μm^2 hoặc lớn hơn 100 μm^2.

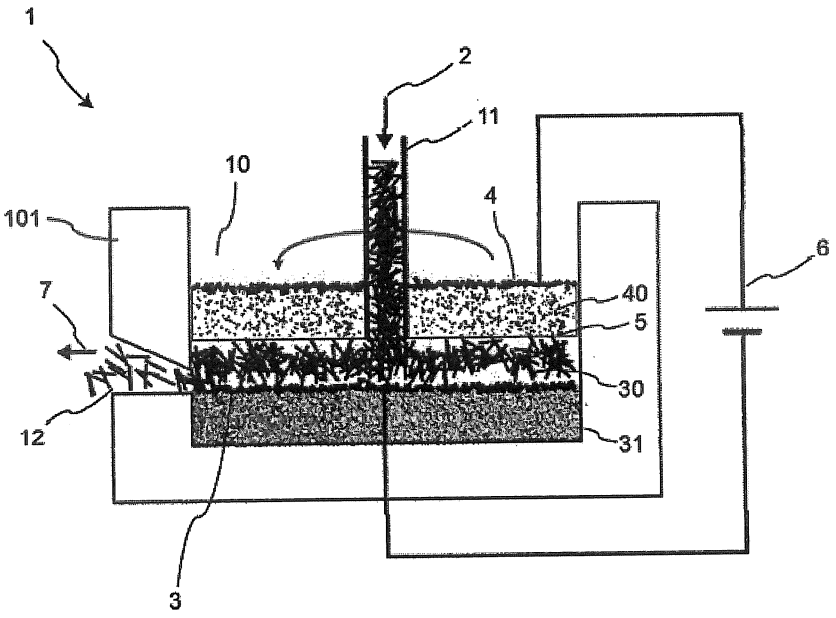


FIG. 1

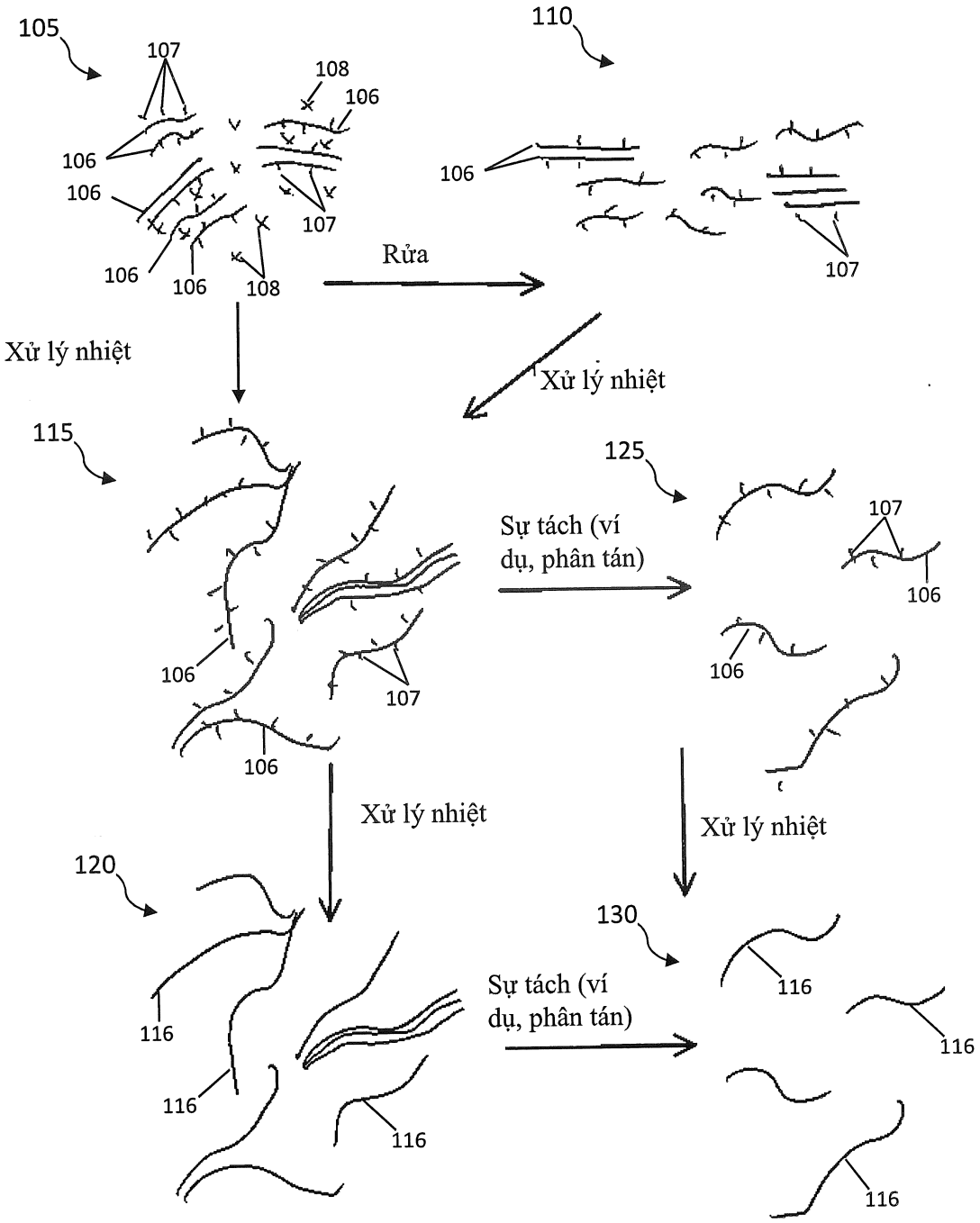

105
107
108
106
106
106
106
106
107
108
Rửa
110
106
107
Xử lý nhiệt
Xử lý nhiệt
115
106
107
106
Sự tách (ví dụ, phân tán)
125
107
106
106
Xử lý nhiệt
Xử lý nhiệt
120
116
116
116
Sự tách (ví dụ, phân tán)
130
116
116
116

FIG. 1a

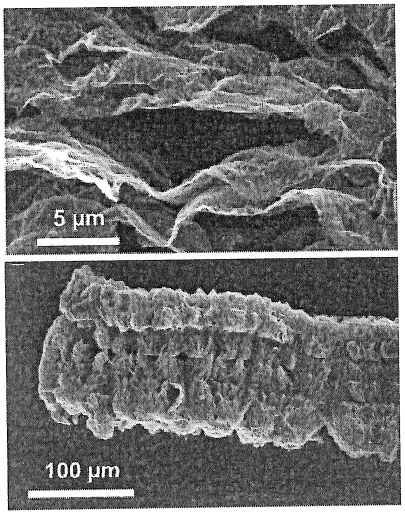


FIG. 2a

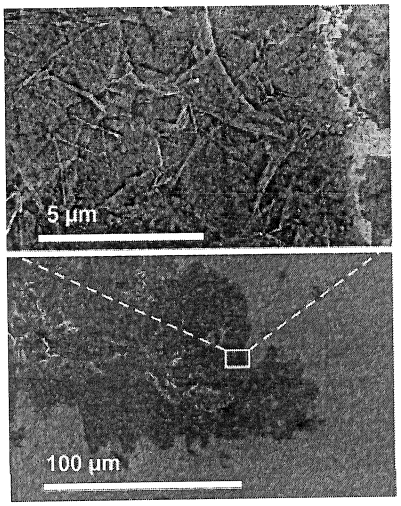


FIG. 2b

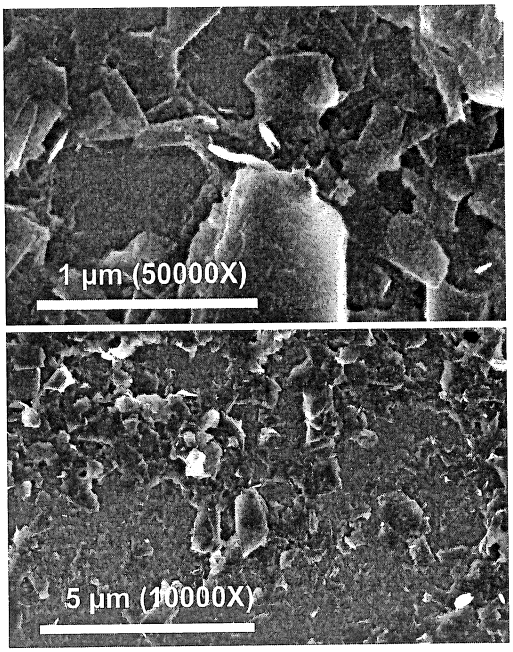


FIG. 2c

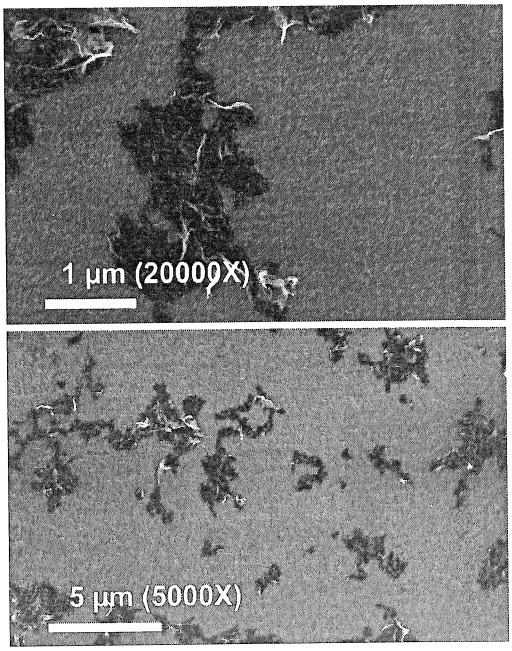


FIG. 2d

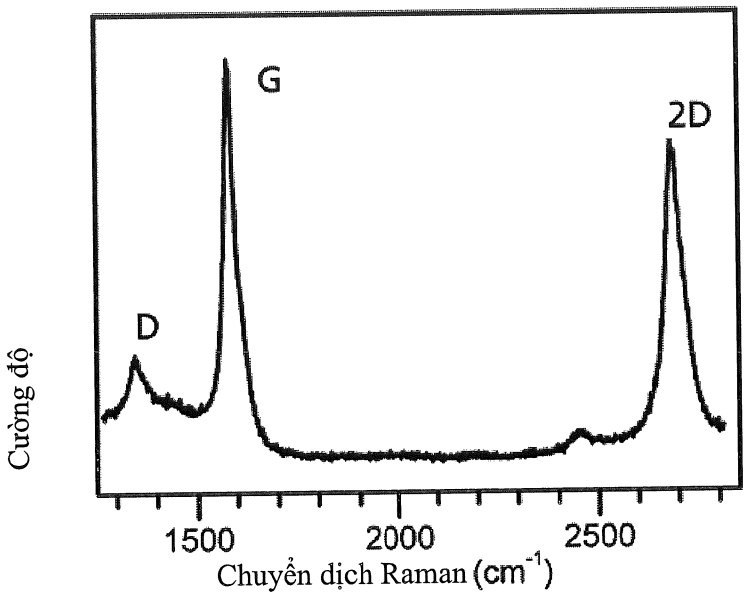


FIG. 3

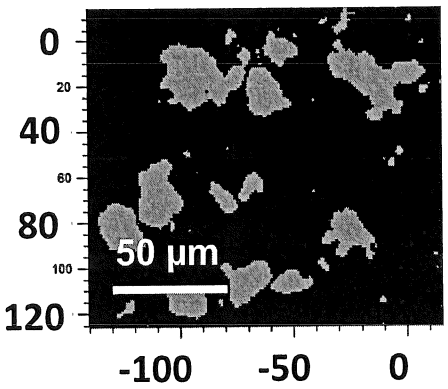


FIG. 4a

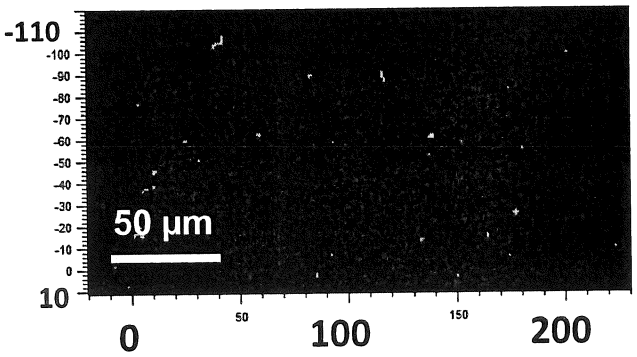


FIG. 4b

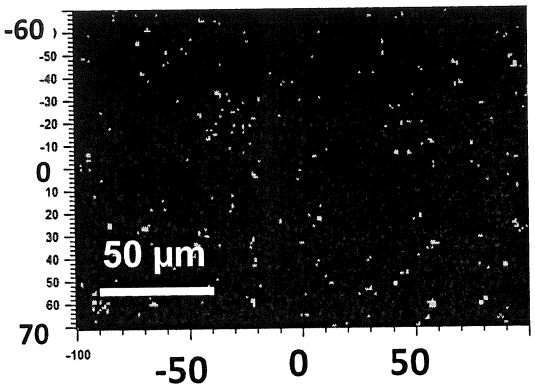


FIG. 4c

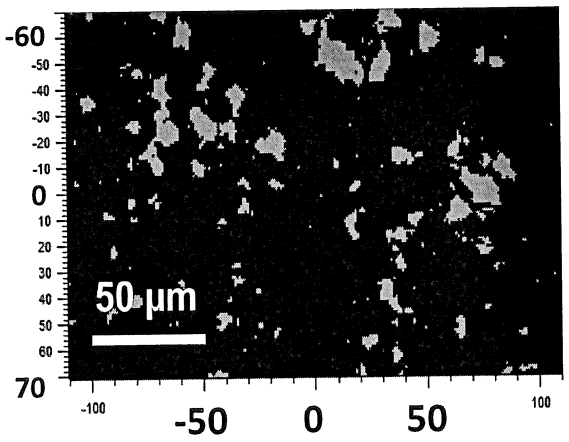


FIG. 4d

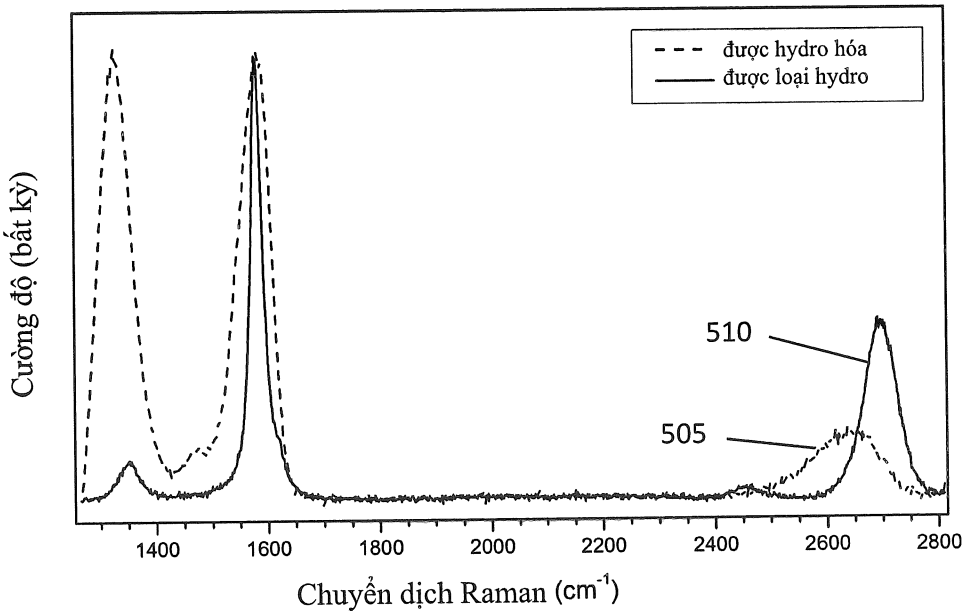
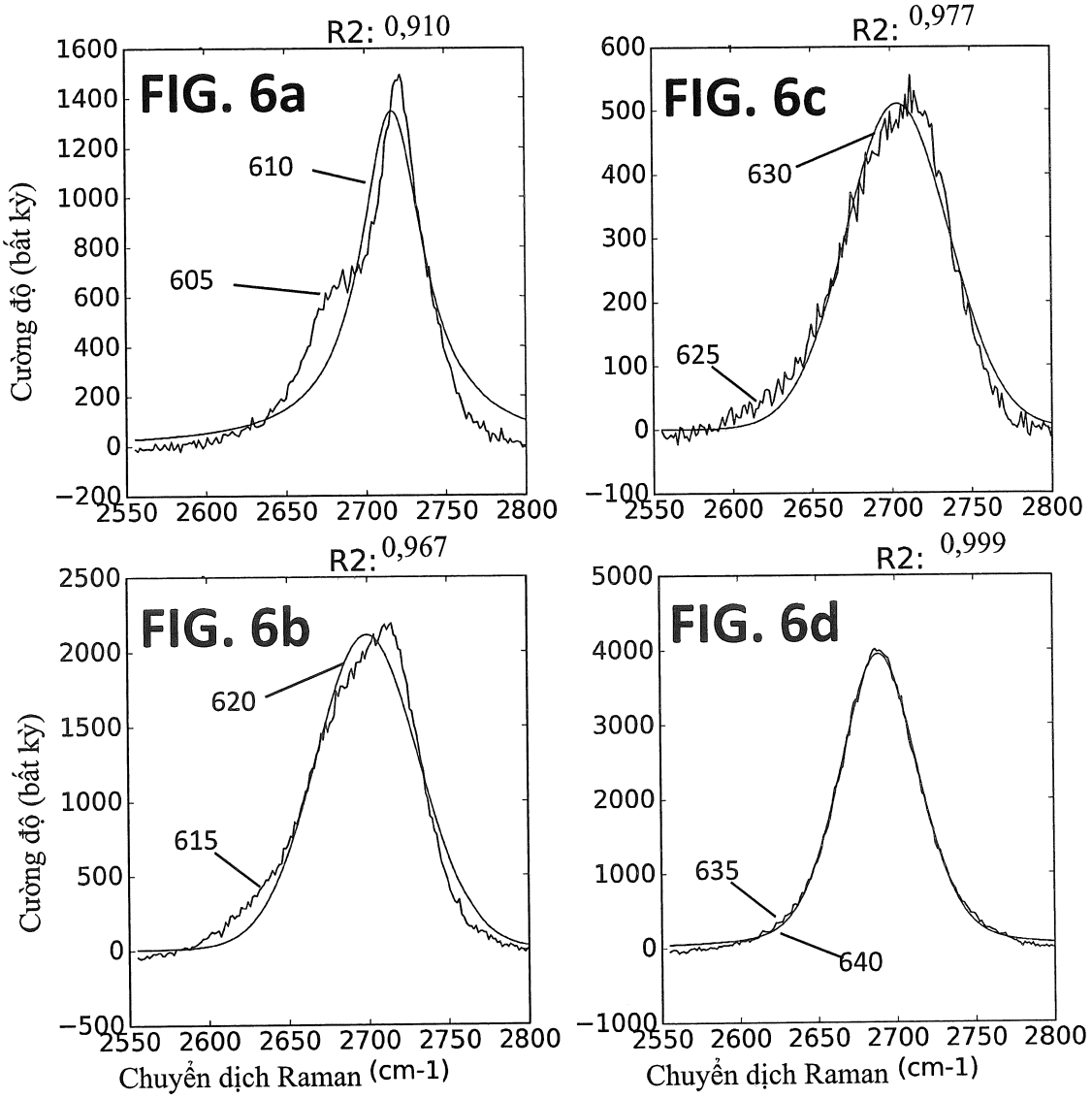

được hydro hóa
được loại hydro
510
505
Cường độ (bất kỳ)
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600
2800
Chuyển dịch Raman (cm-1)

FIG. 5


R2: 0,910
FIG. 6a
610
605
R2: 0,977
FIG. 6c
630
625
R2: 0,967
FIG. 6b
620
615
R2: 0,999
FIG. 6d
635
640
Cường độ (bất kỳ)
Chuyển dịch Raman (cm-1)