



(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)



1-0036381

(51)⁷ C23C 18/00; H01G 9/042

(13) B

(21) 1-2019-00971

(22) 26/02/2019

(45) 25/07/2023 424

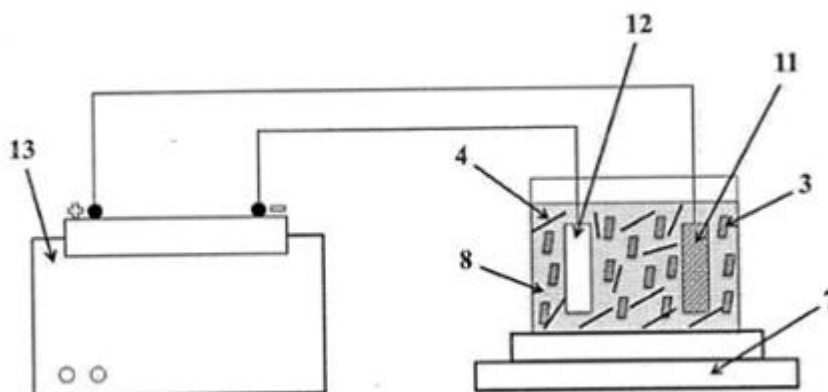
(43) 27/07/2020 388ASC

(73) Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Bùi Hùng Thắng (VN); Trần Văn Hậu (VN); Nguyễn Phương Hoài Nam (VN); Phan Ngọc Minh (VN); Vũ Đình Lâm (VN).

(54) QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO LỚP MẠ ĐIỆN NIKEN GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GRAPHEN VÀ ống NANO CACBON

(57) Sáng chế này đề xuất quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nano cacbon với các tính chất cơ lý vượt trội so với lớp mạ điện niken thông thường. Quy trình công nghệ bao gồm các bước sau: Vật liệu graphen (1) được gắn các nhóm chức phù hợp bằng phương pháp hóa học để tạo ra vật liệu graphen biến tính (3); Vật liệu ống nano cacbon (2) được biến tính tạo thành vật liệu ống nano cacbon biến tính (4) trong đó có nhóm chức phân cực trái dấu với nhóm chức của graphen biến tính (3); Vật liệu graphen biến tính (3) và vật liệu ống nano cacbon biến tính (4) được phân tán vào dung dịch Watts (5) chứa chất hoạt động bề mặt (6) bằng máy khuấy từ gia nhiệt (7) để tạo ra hỗn hợp dung dịch Watts chứa vật liệu tổ hợp Gr và CNT (8); Hệ mạ (9) bao gồm hệ điện cực gồm cực anot (11) làm bằng vật liệu niken và cực catốt (12) làm bằng vật liệu cần mạ được nhúng ngập trong hỗn hợp dung dịch (8) và được cấp điện bằng nguồn điện (13), trong quá trình mạ hỗn hợp dung dịch (8) được đặt trên hệ khuấy từ gia nhiệt (7); Mật độ dòng, tốc độ khuấy, độ pH và nhiệt độ của hỗn hợp dung dịch mạ được điều chỉnh một cách thích hợp để tạo thành lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp Gr và CNT (10) trên nền vật liệu cần mạ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế này đề cập đến quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken (Ni) gia cường vật liệu tổ hợp graphen (Gr) và ống nanô cacbon (CNT). Lớp mạ điện niken với các tính chất cơ - lý ưu việt như độ cứng, độ dẻo cao, khả năng chống oxi hóa và chống mài mòn tốt phù hợp với chức năng bảo vệ bề mặt kim loại nền trước những điều kiện môi trường thời tiết khắc nghiệt. Vật liệu Gr được biết đến với cấu trúc cacbon hai chiều có các tính chất vật lý dị thường như độ dẫn nhiệt cao, độ dẫn điện linh hoạt, đặc biệt tính chất cơ học của Gr còn bền vững hơn cả kim cương. Bên cạnh đó, vật liệu CNT với các tính chất cơ lý tương tự Gr tuy nhiên CNT lại có cấu trúc cacbon một chiều với chiều dài ống lên đến vài chục micron, vì vậy CNT phù hợp với vai trò làm cầu nối liên kết giữa các tấm graphen cũng như giữa các tấm graphen với các hạt tinh thể Ni. Do đó việc sử dụng tổ hợp vật liệu Gr và CNT làm chất gia cường cho lớp mạ điện Ni để hình thành cấu trúc gia cường ba chiều cho lớp mạ điện Ni giúp cải thiện và nâng cao tính chất cơ - lý so với các lớp mạ điện Ni thông thường cũng như các lớp mạ điện Ni chỉ gia cường vật liệu ống nanô cacbon hoặc vật liệu graphen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ngày nay, sự phát triển của công nghệ vật liệu đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy các ngành công nghệ khác phát triển như công nghệ luyện kim, công nghệ điện tử, công nghệ mạ điện,... Công nghệ mạ điện là công nghệ phổ biến để tạo ra lớp kim loại hay hợp kim trên bề mặt của vật liệu dẫn điện. Để tăng độ cứng, tăng khả năng chống ăn mòn, tăng độ bám dính cũng như cải thiện nhiều tính chất cơ học khác của lớp mạ, người ta thường sử dụng thêm các hạt gia cường có kích thước micromét như bột SiC, Al_2O_3 , cacbon trong quá trình mạ điện. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng các tính chất cơ học của lớp

mạ được cải thiện khi chúng ta sử dụng thêm các hạt gia cường cứng với kích thước hạt nhỏ, đặc biệt khi các hạt gia cường có kích thước nanomét.

Kỹ thuật mạ điện ngày nay đã có sự phát triển nhanh chóng, thỏa mãn được nhiều yêu cầu kỹ thuật quan trọng trong sản xuất và đời sống. Các nhà khoa học không ngừng tìm tòi ra các loại vật liệu hay tổ hợp của các loại vật liệu với mục đích nâng cao chất lượng của lớp mạ. Lớp mạ có nhiệm vụ bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn hóa học hay điện hóa trong môi trường sử dụng. Ngoài ra, lớp mạ có nhiệm vụ trang trí bên ngoài sản phẩm chế tạo kim loại hoặc hợp kim rẻ tiền, nó đồng thời là lớp mạ bảo vệ các chi tiết máy móc khỏi bị ăn mòn, làm tăng độ chống mài mòn, chống ma sát, tạo lớp mạ dẫn điện tốt hơn kim loại gấp nhiều lần, lại không gỉ, đảm bảo dòng điện nhỏ lưu thông trong hệ thống lâu dài, lớp mạ cho độ cứng cao, chịu được các lực tác dụng mà không bị bong chóc, tạo lớp mạ bóng sáng, bền nhiệt cao,...

Vật liệu niken là một trong những kim loại được phát hiện sớm vào khoảng 1751. Vật liệu niken có tính chất cơ học cao ($450 \div 500$ MPa), khả năng ổn định, chống ăn mòn lớn. So với các kim loại kỹ thuật khác, niken có khả năng ổn định chống ăn mòn trong khí quyển cao hơn cả. Dưới tác dụng của không khí ẩm, bề mặt niken bị mờ do tạo ra lớp oxit rất mỏng có tính bảo vệ tốt. Trong nước ngọt, niken bị ăn mòn rất chậm khoảng $0,003$ mm/năm. Dưới tác dụng của nước biển hoặc nước khoáng, niken bị ăn mòn nhanh hơn nhưng cũng không đáng kể: $0,13 \div 0,61$ mm/năm. Các dung dịch muối, kiềm hoặc axit hữu cơ hầu như không ăn mòn bởi niken.

Vật liệu Gr là vật liệu được tạo thành từ các nguyên tử cacbon sắp xếp thành hình lục giác ở trên mặt phẳng hai chiều gọi là cấu trúc tổ ong. Các trạng thái $2s$, $2p$ đóng vai trò quan trọng trong hình thành lên trạng thái sp giữa các nguyên tử. Mỗi một trạng thái sp của nguyên tử này đan xen nguyên tử kia hình thành lên liên kết cộng hóa trị (liên kết σ) bền vững do đó độ cứng graphen lớn

hơn rất nhiều so với các loại vật liệu khác (cứng hơn cả kim cương và gấp khoảng 200 lần so với thép). Độ dẫn nhiệt của graphen rất cao (cỡ 5.000 W/mK). Vật liệu CNT được xem là vật liệu Gr có cấu trúc cuộn tròn, do đó các tính chất cơ lý của vật liệu CNTs hoàn toàn tương tự vật liệu Gr thậm chí độ bền cơ học cao hơn Gr. Do có cùng cấu trúc nguyên tử nên, cả Gr và CNT đều trơ về mặt hóa học, có khả năng chống oxi hóa và ăn mòn cao trong hầu hết các môi trường.

Sự kết hợp giữa tổ hợp vật liệu Gr và CNT để gia cường cho lớp mạ điện Ni sẽ cải thiện đáng kể độ cứng, độ bền, khả năng chống oxi hóa, chống mài mòn của lớp mạ. Bởi sự có mặt của vật liệu CNT đóng vai trò như là cầu nối, khung xương liên kết giữa các tấm Gr cũng như giữa các tấm Gr với các tinh thể Ni hình thành nên lớp mạ điện với cấu trúc gia cường ba chiều. Bên cạnh đó sự có mặt của Gr và CNT sẽ giảm khả năng mọc định hướng của tinh thể Ni trên bề mặt kim loại nền dẫn đến giảm kích thước các hạt tinh thể Ni. Kích thước hạt tinh thể Ni càng bé thì độ cứng và khả năng chống ăn mòn của lớp mạ điện càng được cải thiện.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Lớp mạ điện Ni sử dụng thành phần gia cường là vật liệu Gr và CNT với cấu trúc gia cường ba chiều nên nó sở hữu những tính chất cơ lý ưu việt như độ cứng, độ bền cao, khả năng chống mài mòn, ăn mòn trong hầu hết các môi trường, có tính kỵ nước, dẫn điện, trơ về mặt hóa học. Do đó nó có tiềm năng thị trường lớn, có thể ứng dụng vào trong nhiều thiết bị máy móc, chi tiết cơ khí đồ gia dụng, linh kiện điện tử.

Để tăng hiệu quả phân tán vào dung dịch mạ điện, cũng như hình thành liên kết tạo nên tổ hợp vật liệu Gr và CNT, vật liệu graphen và CNT được biến tính với các nhóm chức hóa học phân cực trái dấu, chẳng hạn vật liệu Gr được biến tính với nhóm chức -COOH còn vật liệu CNT được biến tính với nhóm chức -OH hoặc -NH₂. Vật liệu Gr và CNT biến tính được phân tán vào dung

dịch mạ điện Watts theo tỉ lệ thích hợp để hình thành hỗn hợp dung dịch Watts trong đó có vật liệu tổ hợp Gr và CNT phân tán đồng đều. Vật liệu cần mạ được gắn vào điện cực catốt, còn điện cực tan là niken được gắn vào anốt rồi nhúng vào hỗn hợp dung dịch vừa tạo thành. Dưới tác dụng của dòng điện, vật liệu niken và vật liệu tổ hợp Gr với CNT sẽ gắn lên vật liệu cần mạ để tạo thành lớp mạ tổ hợp Niken chứa thành phần Gr và CNTs.

Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện Niken gia cường vật liệu tổ hợp Gr và CNT đề xuất trong sáng chế này giúp làm tăng các tính chất cơ lý của lớp mạ như độ bền, độ cứng, khả năng chống ăn mòn của lớp mạ điện tổ hợp Ni chứa thành phần Gr và CNT. Với những ưu điểm vượt trội như trên, lớp mạ điện Ni gia cường vật liệu tổ hợp Gr và CNT có tiềm năng thị trường lớn, có thể ứng dụng rộng rãi trong nhiều thiết bị máy móc, chi tiết cơ khí, đồ gia dụng và linh kiện điện tử.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Sơ đồ hệ mạ điện chế tạo lớp mạ Niken gia cường vật liệu Graphen và ống nanô cacbon

Hình 2: Quy trình chế tạo lớp mạ điện Niken gia cường vật liệu Graphen và ống nanô cacbon

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nanô cacbon bao gồm các bước sau:

Vật liệu graphen 1 được gắn các nhóm chức phù hợp bằng phương pháp hóa học để tạo ra vật liệu graphen biến tính 3. Vật liệu ống nanô cacbon 2 được biến tính tạo thành vật liệu ống nanô cacbon biến tính 4 trong đó có nhóm chức phân cực trái dấu với nhóm chức của graphen biến tính 3. Vật liệu graphen biến tính 3 và vật liệu ống nanô cacbon biến tính 4 được phân tán vào dung dịch Watts 5 chứa chất hoạt động bề mặt 6 bằng máy khuấy từ gia nhiệt 7 để tạo ra

hỗn hợp dung dịch Watts chứa vật liệu tổ hợp Gr và CNT 8. Hệ mạ 9 bao gồm hệ điện cực gồm cực anot 11 làm bằng vật liệu niken và cực catốt 12 làm bằng vật liệu cần mạ được nhúng ngập trong hỗn hợp dung dịch 8 và được cấp điện bằng nguồn điện 13. Trong quá trình mạ hỗn hợp dung dịch 8 được đặt trên hệ khuấy từ gia nhiệt 7. Mật độ dòng, tốc độ khuấy, độ pH và nhiệt độ của hỗn hợp dung dịch mạ được điều chỉnh một cách thích hợp để tạo thành lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp Gr và CNT 10 trên nền vật liệu cần mạ.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nano cacbon theo điểm trên, trong đó vật liệu graphen 1 có thể là vật liệu graphen đơn lớp hoặc vật liệu graphen đa lớp.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nano cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó vật liệu ống nano cacbon 2 có thể là vật liệu ống nano cacbon đơn tường hoặc ống nano cacbon đa tường.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nano cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó vật liệu graphen 1 được biến tính bằng cách gắn các nhóm chức -OH, -COOH, -NH₂ hoặc bất kỳ nhóm chức khác phù hợp.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nano cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó vật liệu ống nano cacbon 2 được biến tính bằng cách gắn các nhóm chức -OH, -COOH, -NH₂ hoặc bất kỳ nhóm chức khác phù hợp, sao cho nhóm chức gắn trên ống nano cacbon phân cực trái dấu với nhóm chức gắn trên vật liệu graphen.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nano cacbon theo một trong số

các điểm trên, trong đó chất hoạt động bề mặt 6 là chất hoạt động bề mặt ion âm, hoặc là chất hoạt động bề mặt ion dương, hoặc là chất hoạt động bề mặt không chứa ion.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó nguồn điện 13 có thể là nguồn xung hoặc nguồn một chiều không đổi.

Trong một phương án khác, quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó điện cực anot 11 có thể thay thế bằng nhiều cực anot quanh catốt để nâng cao chất lượng lớp mạ điện.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế trở nên sáng tỏ thông qua ví dụ sau:

Vật liệu graphen đa lớp được biến tính bằng phương pháp hoá học để tạo ra vật liệu graphen biến tính nhóm gắn chức -OH. Vật liệu ống nanô cacbon được biến tính bằng phương pháp hoá học để tạo ra vật liệu ống nanô cacbon gắn nhóm chức -COOH. Pha chế dung dịch Watts bao gồm 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 40 g/l H_3BO_3 . Đưa 0,05 gam vật liệu graphen biến tính nhóm chức -OH và 0,05 gam vật liệu ống nanô cacbon biến tính nhóm chức -COOH vào 3 lít dung dịch Watts có chứa chất hoạt động bề mặt Tween 80 bằng máy khuấy từ gia nhiệt để tạo ra dung dịch mạ. Hệ điện cực gồm hai cực anot bằng vật liệu niken và một cực catốt bằng vật liệu đồng đã qua xử lý bề mặt và được đặt giữa hai cực anot. Hệ điện cực được nhúng ngập trong dung dịch mạ và được cấp điện bằng nguồn điện không đổi với mật độ dòng điện là 2 A/dm^2 . Trong quá trình mạ điện, dung dịch được đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt. Nhiệt độ dung dịch mạ được giữ ở nhiệt độ 45°C , độ pH của dung dịch được giữ ở 4 - 5 và thời gian mạ điện là 2 giờ để thu được lớp mạ điện

niken gia cường vật liệu tổ hợp graphen và ống nanô cacbon có tính chất cơ học tốt hơn so với lớp mạ niken thông thường.

Hiệu quả kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế này đề ra quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphene và ống nanô cacbon với ưu điểm tạo ra lớp mạ có độ cứng cao, bền, khả năng bám dính với vật liệu nền cao, khả năng chống ăn mòn tốt so với lớp mạ niken thông thường. Hiệu quả của sáng chế thể hiện ở các yếu tố chính sau đây:

Thứ nhất, vật liệu CNT và vật liệu Gr đều có tính chất cơ lý tốt, độ cứng lớn và độ bền cao, do vậy khi đưa vào lớp mạ điện Niken sẽ giúp nâng cao các tính chất cơ lý cho lớp mạ điện.

Thứ hai, vật liệu CNT và vật liệu Gr được biến tính với các nhóm chức phân ly có dấu ngược nhau giúp tạo ra liên kết giữa CNT với Gr, trong đó vật liệu CNT đóng vai trò như là cầu nối, khung xương liên kết giữa các tấm Gr cũng như giữa các tấm Gr với các tinh thể Ni hình thành nên lớp mạ điện với cấu trúc gia cường ba chiều.

Thứ ba, sự có mặt của Gr và CNT sẽ giảm khả năng mọc định hướng của tinh thể Ni trên bề mặt kim loại nền dẫn đến giảm kích thước các hạt tinh thể Ni. Kích thước hạt tinh thể Ni càng bé thì độ cứng và khả năng chống ăn mòn của lớp mạ điện càng được cải thiện.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon bao gồm các bước sau:

Vật liệu graphen (1) được gắn các nhóm chức phù hợp bằng phương pháp hóa học để tạo ra vật liệu graphen biến tính (3);

Vật liệu ống nanô cacbon (2) được biến tính tạo thành vật liệu ống nanô cacbon biến tính (4) trong đó có nhóm chức phân cực trái dấu với nhóm chức của graphen biến tính (3);

Vật liệu graphen biến tính (3) và vật liệu ống nanô cacbon biến tính (4) được phân tán vào dung dịch Watts (5) chứa chất hoạt động bề mặt (6) bằng máy khuấy từ gia nhiệt (7) để tạo ra hỗn hợp dung dịch Watts chứa vật liệu tổ hợp Gr và CNT (8);

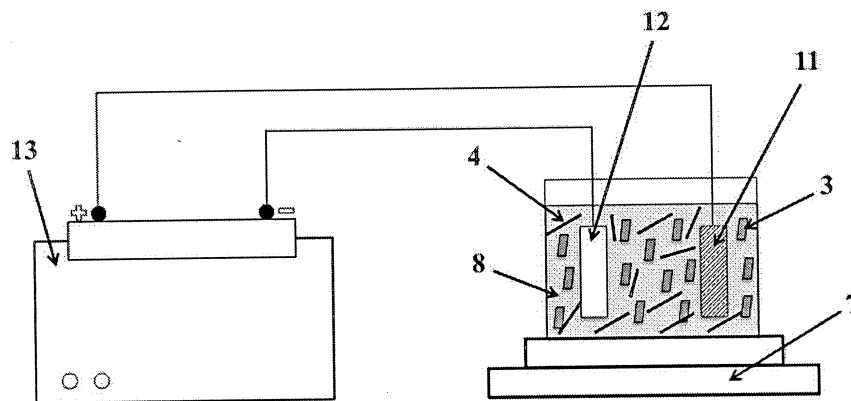
Hệ mạ (9) bao gồm hệ điện cực gồm cực anốt (11) làm bằng vật liệu niken và cực catốt (12) làm bằng vật liệu cần mạ được nhúng ngập trong hỗn hợp dung dịch (8) và được cấp điện bằng nguồn điện (13), trong quá trình mạ hỗn hợp dung dịch (8) được đặt trên hệ khuấy từ gia nhiệt (7);

Mật độ dòng, tốc độ khuấy, độ pH và nhiệt độ của hỗn hợp dung dịch mạ được điều chỉnh một cách thích hợp để tạo thành lớp mạ điện niken gia cường vật liệu tổ hợp Gr và CNT (10) trên nền vật liệu cần mạ.

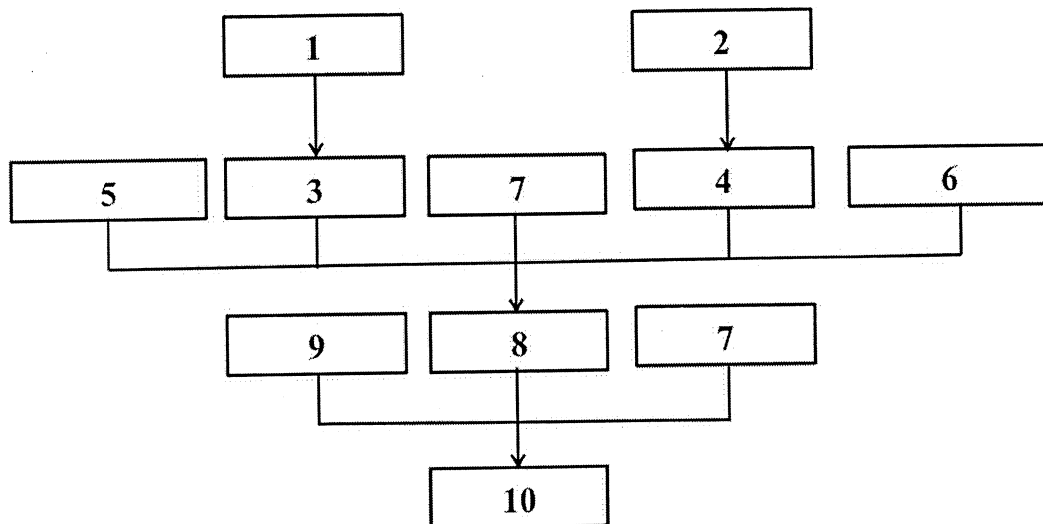
2. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo điểm 1, trong đó vật liệu graphen (1) có thể là vật liệu graphen đơn lớp hoặc vật liệu graphen đa lớp.
3. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó vật liệu ống nanô cacbon (2) có thể là vật liệu ống nanô cacbon đơn tường hoặc ống nanô cacbon đa tường.
4. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu

graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó vật liệu graphen (1) được biến tính bằng cách gắn các nhóm chức -OH, -COOH, -NH₂ hoặc bất kỳ nhóm chức khác phù hợp.

5. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó vật liệu ống nanô cacbon (2) được biến tính bằng cách gắn các nhóm chức -OH, -COOH, -NH₂ hoặc bất kỳ nhóm chức khác phù hợp, sao cho nhóm chức gắn trên ống nanô cacbon phân cực trái dấu với nhóm chức gắn trên vật liệu graphen.
6. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó chất hoạt động bề mặt (6) là chất hoạt động bề mặt ion âm, hoặc là chất hoạt động bề mặt ion dương, hoặc là chất hoạt động bề mặt không chứa ion.
7. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó nguồn điện (13) có thể là nguồn xung hoặc nguồn một chiều không đổi.
8. Quy trình công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nanô cacbon theo một trong số các điểm trên, trong đó điện cực anot (11) có thể thay thế bằng nhiều cực anot quanh catốt để nâng cao chất lượng lớp mạ điện.



Hình 1



Hình 2