



(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)



1-0038072

(51)^{2017.01} C01B 32/198; C01B 32/194

(13) B

(21) 1-2019-05087

(22) 26/03/2018

(86) PCT/IB2018/052038 26/03/2018

(87) WO2018/178842 04/10/2018

(30) PCT/IB2017/000350 31/03/2017 IB

(45) 25/01/2024 430

(43) 30/01/2020 382A

(73) ARCELORMITTAL (LU)

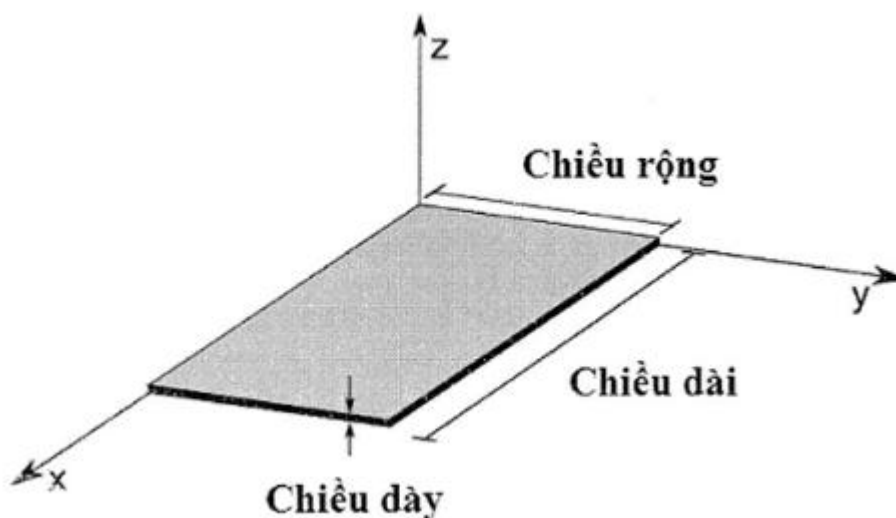
24-26, Boulevard d'Avranches, L-1160 LUXEMBOURG, LUXEMBOURG

(72) VU Thi Tan (VN); CABANAS CORRALES Maria (ES); ALVAREZ-ALVAREZ Abel (ES).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT GRAPHEN OXIT TỪ BỘT GRAPHIT

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất graphen oxit từ bột graphit, bao gồm các bước sau: A. điều chế bột graphit, B. xử lý sơ bộ bột graphit này bao gồm các công đoạn liên tiếp sau: i. sàng, trong đó bột graphit được phân loại theo kích cỡ như sau: a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$, b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$, phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ được loại bỏ, ii. tuyển nổi với phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$, iii. ngâm chiết bằng axit trong đó axit được bổ sung để tỷ lệ khối lượng (lượng axit)/(lượng bột graphit) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0, iv. tùy ý, rửa và làm khô bột graphit và C. oxy hoá bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được sau bước B) để thu được graphen oxit.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất graphen oxit được khử từ bột graphit. Cụ thể, graphen oxit được khử sẽ có các ứng dụng trong các ngành công nghiệp kim loại bao gồm các ngành công nghiệp thép, nhôm, thép không gỉ, đồng, sắt, đồng hợp kim, titan, coban, vật liệu compozit kim loại, niken, ví dụ dưới dạng lớp phủ hoặc dưới dạng chất phản ứng làm mát.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bột graphit là sản phẩm phụ được tạo ra trong quy trình làm thép, nhất là trong quy trình lò luyện gang hoặc quy trình làm sắt. Thực vậy, bột graphit thường được tạo ra trên bề mặt tự do của sắt đã được làm nóng chảy trong quá trình làm mát nó. Nó thu được từ sắt đã được làm nóng chảy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300°C đến 1500°C, được làm mát ở tốc độ làm mát nằm trong khoảng từ 0,40°C/phút đến 25°C/giờ khi được vận chuyển trong xe ngư lôi hoặc ở các tốc độ làm mát cao hơn trong quá trình vận chuyển gàu. Công suất của bột graphit được sản xuất mỗi năm ở các nhà máy thép được mở rộng.

Do bột graphit chứa một lượng lớn cacbon, thường là cao hơn 50% khối lượng, nó là ứng cử viên tốt để tạo ra vật liệu trên cơ sở graphen. Thông thường, Vật liệu trên cơ sở graphen bao gồm: graphen, graphen oxit, graphen oxit được khử hoặc graphit có kích cỡ nano.

Graphen oxit chứa một hoặc một số lớp của tấm graphen chứa một số nhóm chức oxy. Nhờ các đặc tính thú vị của nó như độ dẫn nhiệt cao và độ dẫn điện cao, graphen oxit có nhiều ứng dụng như nêu trên. Ngoài ra, sự có mặt của nhóm chức oxy làm cho nó ưa nước và vì vậy nó có thể dễ dàng phân tán trong nước.

Thông thường, graphen oxit được tổng hợp dựa trên cơ sở phương pháp Hummer bao gồm các bước sau:

- điều chế hỗn hợp chứa bột graphit, natri nitrat và axit sulfuric,

- bổ sung natri permanganat làm chất oxy hoá để oxy hóa graphit vào graphit oxit và

- tách lớp bằng cơ học graphit oxit thành một lớp hoặc một số lớp graphen oxit.

Patent KR101109961 đề cập đến phương pháp sản xuất graphen, bao gồm các bước sau:

- xử lý sơ bộ bột graphit,
- điều chế graphit oxit bằng cách oxy hoá bột graphit đã được xử lý sơ bộ bằng axit dung dịch;
- điều chế graphen oxit bằng cách tách lớp graphit oxit và
- điều chế graphen oxit được khử bằng cách khử graphen oxit bằng chất khử.

Theo patent Hàn Quốc này, bước xử lý sơ bộ bột graphit chứa: quy trình thời rửa, quy trình tinh chế bằng cách sử dụng chế phẩm hóa học dùng để xử lý sơ bộ và quy trình tách bằng cơ học (tách theo kích cỡ). Sau quy trình tinh chế, bột graphit đã được tinh chế được tách theo kích cỡ, bột graphit có kích cỡ hạt bằng hoặc thấp hơn cỡ lưới 40, tức là bằng hoặc thấp hơn 420µm, được duy trì lại để sản xuất graphen oxit.

Tuy nhiên, bước xử lý sơ bộ bột graphit bao gồm 2 bước bằng cách sử dụng chế phẩm hóa học: bước phun rửa và bước xử lý tinh chế. Trong ví dụ của KR101109961, bước phun rửa được thực hiện bằng dung dịch nước bao gồm nước, axit hydrocloric và axit nitric. Sau đó, quy trình tinh chế được thực hiện bằng chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm chất cation hóa, chất loại bỏ sắt oxit, chất hoạt động bề mặt, chất phân tán polyme anion và không ion và nước cất. Ở quy mô công nghiệp, hai bước xử lý hóa học là khó quản lý do nhiều hóa chất thải cần được xử lý và độ ổn định của chế phẩm như vậy là khó kiểm soát. Ngoài ra, chế phẩm xử lý sơ bộ cần điều chế trong thời gian dài. Vì vậy, năng suất bị chậm lại. Ngoài ra, bước xử lý sơ bộ bột graphit bao gồm quy trình tinh chế bằng cách sử dụng chế phẩm xử lý sơ bộ là không thân thiện với môi trường. Cuối cùng, trong ví dụ, bước khử graphen oxit thành graphen oxit được khử là rất dài do bước này được thực hiện trong 24 giờ.

Patent KR10-1382964 đề cập đến phương pháp tách bột graphit bao gồm các bước sau:

- phân loại và tuyển chọn để phân loại sản phẩm phụ của quy trình sản xuất thép và tuyển chọn mẫu chứa bột graphit có khoảng kích cỡ hạt được xác định trước;
- tuyển chọn tuyển nổi để tạo ra mẫu chứa bột graphit trong dung dịch nước và tách mẫu bột graphit tuyển nổi trong phần bên trên của dung dịch nước;
- nghiền để nghiền mẫu bột graphit đã được tách để loại bỏ các hạt sắt và sắt oxit trong mẫu; và
- tách và thu gom để tách và thu gom mẫu bột graphit đã được nghiền từ các hạt sắt và sắt oxit.

Tuy nhiên, bằng cách thực hiện bước nghiền, là quy trình cơ học hoặc vật lý, có nguy cơ làm hư tổn các lớp bột graphit và vì vậy làm giảm chất lượng của graphen oxit. Ngoài ra, trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế, độ tinh khiết của bột graphit đạt tối đa là 90%. Cuối cùng, theo sáng chế này, bước oxy hoá được thực hiện trên bột graphit đã được xử lý sơ bộ bằng cách sử dụng axit mạnh cô đặc. Thực vậy, trong phần Ví dụ thực hiện sáng chế, bước oxy hoá được thực hiện bằng axit sulfuric hoặc axit sulfuric khói có nồng độ khoảng 100%. Bước oxy hoá rất nguy hiểm đối với con người và khó quản lý ở quy mô công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất graphen oxit được khử để thực hiện từ bột graphit có độ tinh khiết cao. Cụ thể, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất graphen oxit được khử thân thiện với môi trường có chất lượng tốt.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất graphen oxit từ bột graphit, bao gồm các bước sau:

A. điều chế bột graphit,

B. xử lý sơ bộ bột graphit này bao gồm các công đoạn liên tiếp sau:

i. sàng, trong đó bột graphit được phân loại theo kích cỡ như sau:

a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$,

b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$, phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ được loại bỏ,

ii. tuyển nổi với phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$,

iii. ngâm chiết bằng axit trong đó axit được bổ sung để tỷ lệ khối lượng (lượng axit)/(lượng bột graphit) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0,

iv. tùy ý, rửa và làm khô bột graphit và

C. oxy hoá bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được sau bước B) để thu được graphen oxit.

Các thuật ngữ sau được định nghĩa:

- Graphen oxit nghĩa là một hoặc một số lớp graphen chứa ít nhất 25% khối lượng nhóm chức oxy,

- Nhóm chức oxy nghĩa là nhóm keton, nhóm carboxyl, nhóm epoxy và nhóm hydroxyl và

- Bước tuyển nổi nghĩa là quy trình tách một cách có chọn lọc bột graphit là nguyên liệu kỵ nước so với nguyên liệu ưa nước.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu và ưu điểm khác theo sáng chế sẽ trở nên rõ ràng từ phần mô tả chi tiết sau theo sáng chế. Các phương án và các thử nghiệm khác nhau của các ví dụ không giới hạn phạm vi của sáng chế sẽ được mô tả, đặc biệt là dựa vào các hình vẽ sau.

Fig.1 thể hiện một ví dụ về một lớp graphen oxit theo sáng chế.

Fig.2 thể hiện một ví dụ về một số lớp graphen oxit theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất graphen oxit từ bột graphit, bao gồm các bước sau:

A. điều chế bột graphit,

B. xử lý sơ bộ bột graphit này bao gồm các công đoạn liên tiếp sau:

i. sàng, trong đó bột graphit được phân loại theo kích cỡ như sau:

a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$,

b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$, phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ được loại bỏ,

ii. tuyển nổi với phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$,

iii. ngâm chiết bằng axit trong đó axit được bổ sung để tỷ lệ khối lượng (lượng axit)/(lượng bột graphit) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0,

iv. tùy ý, rửa và làm khô bột graphit và

C. oxy hoá bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được sau bước B) để thu được graphen oxit.

Không giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, phương pháp theo sáng chế cho phép tạo ra graphen oxit có chất lượng tốt từ bột graphit đã được xử lý sơ bộ có độ tinh khiết cao. Thực vậy, bột graphit thu được sau bước B) có độ tinh khiết ít nhất bằng 90%. Ngoài ra, bước xử lý sơ bộ B) dễ thực hiện ở quy mô công nghiệp và thân thiện với môi trường hơn so với các phương pháp thông thường.

Tốt hơn nếu, ở bước A), bột graphit là cặn của quy trình làm thép. Ví dụ, nó có thể được tìm thấy trong nhà máy luyện gang, trong nhà máy sản xuất sắt, trong xe ngư lôi và trong quá trình vận chuyển gàu.

Trong bước B.i), bước sàng có thể được thực hiện bằng máy sàng.

Sau khi sàng, phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ được loại bỏ. Thực vậy, không bị giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, tin rằng bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ chứa một lượng rất nhỏ graphit, ví dụ, nhỏ hơn 10%.

Tốt hơn nếu, trong bước B.ii), bước tuyển nổi được thực hiện bằng chất phản ứng tuyển nổi trong dung dịch nước. Ví dụ, chất phản ứng tuyển nổi là chất tuyển nổi được chọn trong số: methyl isobutyl carbinol (MIBC), dầu thông, polyglycol, xyleneol, S-benzyl-S'-n-butyl trithiocacbonat, S,S'-dimethyl trithiocacbonat và S-etyl-S'-metyl trithiocacbonat. Tốt hơn nếu, bước tuyển nổi được thực hiện bằng cách sử dụng dụng cụ tuyển nổi.

Tốt hơn nếu, trong bước B.i), phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $55\mu\text{m}$ được loại bỏ và trong bước B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $55\mu\text{m}$. Tốt hơn nữa nếu, trong bước B.i), phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $60\mu\text{m}$ được loại bỏ và trong đó trong bước B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $60\mu\text{m}$.

Tốt hơn nếu, trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $300\mu\text{m}$, phân đoạn bột graphit bất kỳ có kích cỡ lớn hơn $300\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).

Tốt hơn nữa nếu, trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $275\mu\text{m}$, phân đoạn bột graphit bất kỳ có kích cỡ lớn hơn $275\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).

Tốt hơn nếu, trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $250\mu\text{m}$, phân đoạn bột graphit bất kỳ có kích cỡ lớn hơn $250\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).

Trong bước B.iii), tỷ lệ khối lượng (lượng axit)/(lượng bột graphit) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,9, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,8. Ví dụ, tỷ lệ (lượng axit)/(lượng bột graphit) về khối lượng nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,0, nằm trong khoảng từ 0,4 đến 0,9 hoặc nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1. Thực vậy, không giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, nếu tỷ lệ (lượng axit)/(lượng bột graphit) thấp hơn khoảng giá trị theo sáng chế, có nguy cơ là bột graphit

chứa nhiều tạp chất. Ngoài ra, tin rằng nếu tỷ lệ (lượng axit)/(lượng bột graphit) cao hơn khoảng giá trị theo sáng chế, có nguy cơ là một lượng lớn hóa chất thải được sinh ra.

Tốt hơn nếu, trong bước B.iii), axit được chọn trong số các thành phần sau: axit clorua, axit phosphoric, axit sulfuric, axit nitric hoặc hỗn hợp của chúng.

Bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được sau bước B) của phương pháp theo sáng chế có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$. Bột graphit đã được xử lý sơ bộ có độ tinh khiết cao, tức ít nhất bằng là 90%. Ngoài ra, độ kết tinh được cải thiện so với các phương pháp thông thường cho phép tính dẫn nhiệt và tính dẫn điện cao hơn và vì vậy chất lượng cao hơn.

Tốt hơn nếu, bước C) bao gồm các công đoạn sau: i. điều chế hỗn hợp bao gồm bột graphit đã được xử lý sơ bộ, axit và tùy ý natri nitrat, hỗn hợp này được duy trì ở nhiệt độ thấp hơn 5°C , ii. bổ sung chất oxy hoá vào hỗn hợp thu được trong bước C.i), iii. sau khi đạt đến mức oxy hóa mong muốn, bổ sung thành phần để dừng phản ứng oxy hoá, iv. tùy ý, tách graphit oxit ra khỏi hỗn hợp thu được trong bước C.iii), v. tùy ý, rửa graphit oxit, vi. tùy ý, làm khô graphit oxit và vii. tách lớp thành graphen oxit.

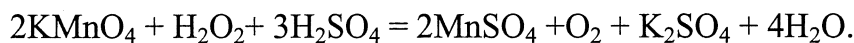
Tốt hơn nếu, trong bước C.i), axit được chọn trong số các thành phần sau: axit clorua, axit phosphoric, axit sulfuric, axit nitric hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án được ưu tiên, hỗn hợp này chứa kish-graphit đã được xử lý sơ bộ, axit sulfuric và natri nitrat. Theo một phương án được ưu tiên khác, hỗn hợp này chứa kish-graphit đã được xử lý sơ bộ, axit sulfuric và axit phosphoric.

Tốt hơn nếu, trong bước C.ii), chất oxy hoá được chọn từ natri permanganat (KMnO_4), H_2O_2 , O_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 , KNO_3 , NaClO hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án được ưu tiên, chất oxy hoá là natri permanganat.

Sau đó, tốt hơn nếu, trong bước C.iii), thành phần được sử dụng để dừng phản ứng oxy hoá được chọn từ axit, nước không được khử ion, nước đã được khử ion, H_2O_2 hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án được ưu tiên, khi ít nhất hai thành phần được sử dụng để dừng phản ứng, chúng được sử dụng lần lượt hoặc đồng thời. Tốt hơn nếu, nước đã được

khử ion được sử dụng để dừng phản ứng và sau đó H_2O_2 được sử dụng để loại bỏ phần còn lại của chất oxy hoá. Theo một phương án được ưu tiên khác, axit hydrocloric được sử dụng để dừng phản ứng và sau đó H_2O_2 được sử dụng để loại bỏ phần còn lại của chất oxy hoá. Theo một phương án được ưu tiên khác, H_2O_2 được sử dụng để dừng phản ứng và khử bỏ phần còn lại của chất oxy hoá bằng phản ứng sau:



Không giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, khi thành phần để dừng phản ứng được bổ sung vào hỗn hợp này, có nguy cơ là bước bổ sung này tỏa nhiệt quá mức dẫn đến nổ hoặc bắn tung tóe. Do vậy, tốt hơn nếu, trong bước C.iii), thành phần được sử dụng để dừng phản ứng được bổ sung chậm vào hỗn hợp thu được trong bước C.ii). Tốt hơn nữa nếu, hỗn hợp thu được trong bước C.ii) được bơm từ từ vào thành phần được sử dụng để dừng phản ứng oxy hoá. Ví dụ, hỗn hợp thu được trong bước C.ii) được bơm từ từ vào nước đã được khử ion để dừng phản ứng.

Tuỳ ý trong bước C.iv), graphit oxit được tách khỏi hỗn hợp thu được trong bước C.iii). Tốt hơn nếu, graphen oxit được tách bằng ly tâm, bằng cách lắng gạn hoặc lọc.

Tuỳ ý trong bước C.v), graphit oxit được rửa. Ví dụ, graphen oxit được rửa bằng thành phần được chọn trong số: nước đã được khử ion, nước không được khử ion, axit hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ, axit được chọn trong số các thành phần sau: axit clorua, axit phosphoric, axit sulfuric, nitrit axit hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án được ưu tiên, bước C.iv) và bước C.v) được thực hiện lần lượt, tức là bước C.iv) tiếp đó là bước C.v). Theo một phương án được ưu tiên khác, bước C.v) được thực hiện trước C.iv).

Ví dụ, bước C.iv) và bước C.v) được thực hiện ít nhất hai lần độc lập với nhau.

Tuỳ ý trong bước C.vi), graphit oxit được làm khô, ví dụ, bằng không khí hoặc ở nhiệt độ cao trong điều kiện chân không.

Tốt hơn nếu, trong bước C.vii), bước tách lớp được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp tách lớp bằng siêu âm hoặc bằng nhiệt. Tốt hơn nếu, hỗn hợp thu được trong bước C.iii) được tách lớp thành một hoặc một số lớp graphen oxit.

Bằng cách dùng phương pháp theo sáng chế, thu được graphen oxit có chiều dài trung bình nằm trong khoảng từ 5 đến 50 μm , tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 10 đến 40 μm và tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 35 μm bao gồm ít nhất tám một lớp.

Fig.1 thể hiện một ví dụ về một lớp graphen oxit được khử theo sáng chế. Chiều dài nghĩa là độ dài lớn nhất của lớp qua trục X, chiều dày nghĩa là chiều cao của lớp qua trục Z và chiều rộng của tấm mỏng có kích cỡ nano được thể hiện qua trục Y.

Fig.2 thể hiện một ví dụ về một số lớp graphen oxit được khử theo sáng chế. Chiều dài nghĩa là độ dài lớn nhất của lớp qua trục X, chiều dày nghĩa là chiều cao của lớp qua trục Z và chiều rộng của tấm mỏng có kích cỡ nano được thể hiện qua trục Y.

Graphen oxit được khử thu được có chất lượng tốt do nó được tạo ra từ bột graphit đã được xử lý sơ bộ theo sáng chế. Ngoài ra, graphen oxit có diện tích bề mặt riêng cao 500 m^2g^{-1} , dễ phân tán trong nước và khác dung môi hữu cơ do sự có mặt của chức oxy.

Tốt hơn nếu, graphen oxit được khử được lắng phủ lên thép nền kim loại để cải thiện một số đặc tính như độ bền chống ăn mòn của nền kim loại.

Theo một phương án được ưu tiên khác, graphen oxit được khử được dùng làm chất phản ứng làm nguội. Thực vậy, graphen oxit có thể được bổ sung vào dịch lỏng làm mát. Tốt hơn nếu, dịch lỏng làm mát có thể được chọn trong số: nước, etylen glycol, etanol, dầu, metanol, silicon, propylen glycol, chất thơm đã được alkyl hoá, Ga lỏng, In lỏng, Sn lỏng, kali format và hỗn hợp của chúng. Theo phương án này, dịch lỏng làm mát được dùng để làm nguội nền kim loại. Ví dụ, nền kim loại được chọn trong số: nhôm, thép không gỉ, đồng, sắt, đồng hợp kim, titan, coban, vật liệu compozit kim loại, niken.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn trong các thử nghiệm được thực hiện chỉ nhằm mục đích minh họa chứ không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Graphen oxit của các thử nghiệm 1 và 2 được điều chế bằng cách cung cấp bột graphit từ nhà máy sản xuất thép. Sau đó, bột graphit được sàng để được phân loại theo kích cỡ như sau:

- a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $< 63\mu\text{m}$ và
- b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $63\mu\text{m}$.

Phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $63\mu\text{m}$ được loại bỏ.

Đối với thử nghiệm 1, bước tuyển nổi với phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $63\mu\text{m}$ được thực hiện. Bước tuyển nổi được thực hiện bằng thiết bị tuyển nổi Humboldt Wedag với chất tuyển nổi là MIBC. Các điều kiện sau được áp dụng:

- Thể tích thiết bị tuyển nổi (L): 2,
- Tốc độ rôto (vòng/phút): 2000,
- Nồng độ chất rắn (%): 5-10,
- Chất tuyển nổi, loại: MIBC,
- Chất tuyển nổi, bổ sung (g/T): 40,
- Thời gian xử lý (giây): 10 và
- Điều kiện về nước: độ pH tự nhiên, nhiệt độ trong phòng.

Sau đó, bột graphit của các thử nghiệm 1 và 2 được ngâm chiết bằng axit hydrocloric trong dung dịch nước. Sau đó, bột graphit của các thử nghiệm được rửa bằng nước đã được khử ion và được làm khô trong không khí ở 90°C .

Sau đó, bột graphit của các thử nghiệm 1 và 2 được trộn với natri nitrat và axit sulfuric trong bể nước đá. Kali permanganat được bổ sung từ từ vào bột graphit của các thử nghiệm 1 và 2. Sau đó, hỗn hợp được chuyển vào bể nước và được duy trì ở nhiệt độ 35°C trong 3 giờ để oxy hóa bột graphit.

Sau 3 giờ, các thử nghiệm được bơm từ từ vào nước đã được khử ion. Nhiệt độ của hỗn hợp là 70°C .

Sau khi dừng phản ứng oxy hoá, nhiệt được loại bỏ và khoảng 10-15mL H_2O_2 trong dung dịch nước được bổ sung cho đến khi không có khí tạo ra và hỗn hợp được khuấy 10 phút loại bỏ phần còn lại của H_2O_2 .

Sau đó, các thử nghiệm được tách lớp bằng cách sử dụng phương pháp siêu âm để thu được một hoặc hai lớp graphen oxit.

Cuối cùng, bột graphit của các thử nghiệm 1 và 2 được tách ra khỏi hỗn hợp này bằng cách ly tâm, được rửa bằng nước và được làm khô bằng không khí.

Thử nghiệm 3 là ví dụ 3 được điều chế theo phương pháp của patent Hàn Quốc số KR101382964.

Thử nghiệm 4 là ví dụ được điều chế theo phương pháp của patent Hàn Quốc số KR101109961 đã được bộc lộ.

Bảng 1 thể hiện các kết quả thu được bằng thử nghiệm 1 đến 4.

Phương pháp		Thử nghiệm 1*	Thử nghiệm 2	Thử nghiệm 3 (KR101382964)		Thử nghiệm 4 (KR101109961)	
Nguồn gốc của bột graphit		Nhà máy sản xuất thép	Nhà máy sản xuất thép	Nhà máy sản xuất thép		Sản phẩm phụ của nhà máy cán thép	
Xử lý sơ bộ bột graphit	Bước sàng	Được thực hiện, bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng 63 μ m được duy trì	Được thực hiện, bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng 63 μ m được duy trì	Được thực hiện, bột graphit có kích cỡ hạt trung bình giữa 0,15mm và 2mm		Bước phun rửa	Được thực hiện bằng dung dịch của HCl và HNO ₃ trong nước
	Bước tuyển nổi	Được thực hiện	Không được thực hiện	Được thực hiện		Quy trình tinh chế bằng cách sử dụng bước xử lý sơ bộ thành phần	Được thực hiện bằng dung dịch xử lý sơ bộ bao gồm muối EDTA, Na ₂ SO ₃ , chất hoạt động bề mặt, chất phân tán polyme anion và không ion và nước cất
	Bước ngâm chiết bằng axit	Được thực hiện bằng HCl, tỷ lệ (lượng axit)/(lượng bột graphit) theo khối lượng là 0,78	Được thực hiện bằng HCl, tỷ lệ (lượng axit)/(lượng bột graphit) theo khối lượng là 1,26	Bước tách bằng cơ học hoặc vật lý	Được thực hiện bằng cách sử dụng máy nghiền bi và nam châm	Bước tách cơ học	Được thực hiện, giữ lại bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng cỡ lưới 40, tức là 420 μ m
Độ tinh khiết của bột graphit đã		95%	74,9%	90%		Ít nhất 90%	

được xử lý sơ bộ					
Bước oxy hóa	Điều chế hỗn hợp	Được thực hiện bằng H_2SO_4 và $NaNO_3$	Được thực hiện bằng H_2SO_4 và $NaNO_3$	Được thực hiện bằng axit sulfuric (104%)	Được thực hiện bằng H_2SO_4 và $NaNO_3$
	Bổ sung chất oxy hoá	$KMnO_4$	$KMnO_4$		$KMnO_4$
	Thành phần để dừng phản ứng	Nước, tiếp đó là H_2O_2	Nước, tiếp đó là H_2O_2		Nước, tiếp đó là H_2O_2
	Tách lớp	Phương pháp siêu âm	Phương pháp siêu âm	Làm nóng	Phương pháp siêu âm
Sản phẩm thu được		Graphen oxit có chiều dài trung bình nằm trong khoảng từ 20 đến 35 μm với độ tinh khiết là 99,5%	Graphen oxit có chiều dài trung bình nằm trong khoảng từ 20 đến 35 μm với độ tinh khiết là 99,0%	Bột graphit đã được tách lớp có diện tích bề mặt riêng là 128 $m^2.g^{-1}$	Graphen oxit có kích cỡ trung bình nằm trong khoảng từ 12 đến 20,5 μm và chiều dày trung bình nằm trong khoảng từ 5 đến 120 nm
*theo sáng chế					

Bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được bằng thử nghiệm 1, tức là bằng cách dùng phương pháp theo sáng chế, có độ tinh khiết cao hơn so với bột graphit của các thử nghiệm 2 và 3. Ngoài ra, phương pháp của thử nghiệm 1 thân thiện với môi trường hơn so với phương pháp được sử dụng đối với thử nghiệm 4. Cuối cùng, graphen oxit được khử thu được bằng thử nghiệm 1 có độ tinh khiết và chất lượng cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất graphen oxit từ bột graphit, bao gồm các bước sau:

A. điều chế bột graphit,

B. xử lý sơ bộ bột graphit này bao gồm các công đoạn liên tiếp sau:

i. sàng, trong đó bột graphit được phân loại theo kích cỡ như sau:

a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$,

b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$, phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $50\mu\text{m}$ được loại bỏ,

ii. tuyển nổi với phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $50\mu\text{m}$,

iii. ngâm chiết bằng axit trong đó axit được bổ sung để tỷ lệ khối lượng (lượng axit)/(lượng bột graphit) nằm trong khoảng từ 0,25 đến 1,0,

iv. tùy ý, rửa và làm khô bột graphit và

C. oxy hoá bột graphit đã được xử lý sơ bộ thu được sau bước B) để thu được graphen oxit.

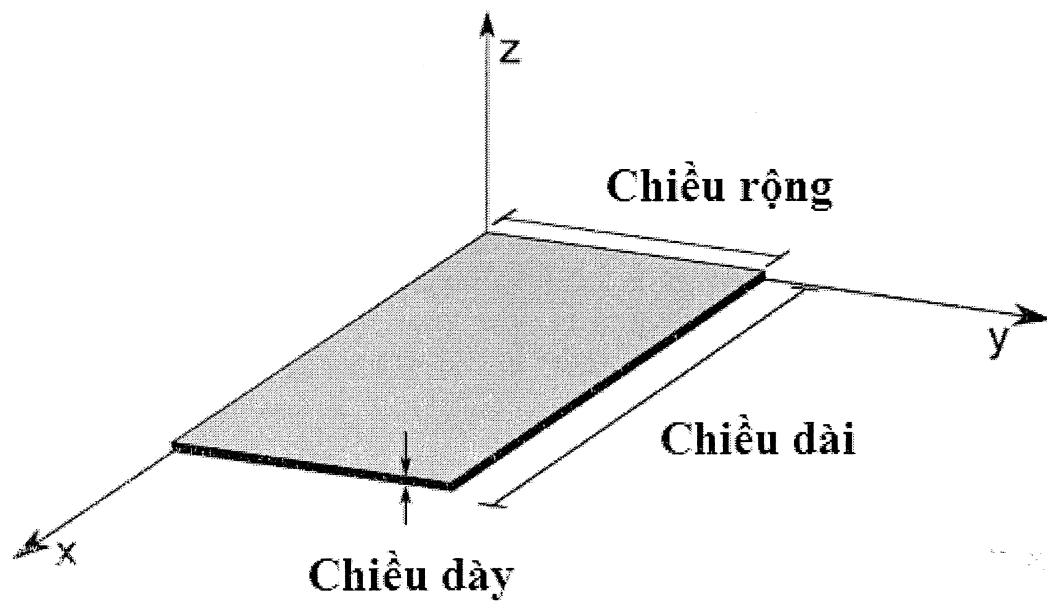
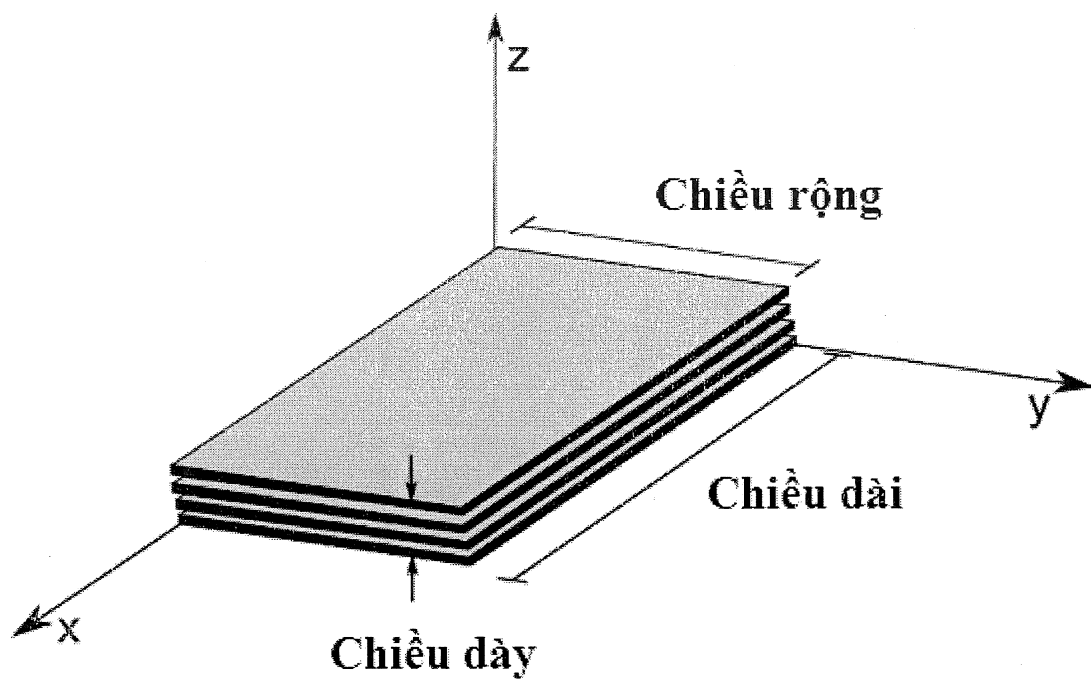
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong bước B.i), phân đoạn a) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $55\mu\text{m}$ được loại bỏ và ở bước B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $55\mu\text{m}$.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó trong bước B.i), phân đoạn a) của bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn $60\mu\text{m}$ được loại bỏ và trong đó trong bước B.ii), phân đoạn b) của bột graphit có kích cỡ lớn hơn hoặc bằng $60\mu\text{m}$.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $300\mu\text{m}$, phân đoạn bất kỳ của bột graphit có kích cỡ lớn hơn $300\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $275\mu\text{m}$, phân đoạn bất kỳ của bột graphit có kích cỡ lớn hơn $275\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).
6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó trong bước B.i) và B.ii), phân đoạn b) bột graphit có kích cỡ nhỏ hơn hoặc bằng $250\mu\text{m}$, phân đoạn bất kỳ của bột graphit có kích cỡ lớn hơn $250\mu\text{m}$ được loại bỏ trước bước B.ii).
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó trong bước B.iii), tỷ lệ lượng axit/lượng bột graphit theo khối lượng nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,9.
8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó trong bước B.iii), tỷ lệ lượng axit/lượng bột graphit theo khối lượng nằm trong khoảng từ 0,25 đến 0,8.
9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó trong bước B.iii), axit được chọn trong số các thành phần sau: axit clorua, axit phosphoric, axit sulfuric, axit nitric hoặc hỗn hợp của chúng.
10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó bước C) bao gồm các công đoạn sau: i. điều chế hỗn hợp bao gồm bột graphit đã được xử lý sơ bộ, axit và tùy ý natri nitrat, hỗn hợp này được duy trì ở nhiệt độ thấp hơn 5°C , ii. bổ sung chất oxy hoá vào hỗn hợp thu được ở bước C.i), iii. sau khi đạt đến mức oxy hóa mong muốn, bổ sung thành phần để dừng phản ứng oxy hoá, iv. tùy ý, tách graphit oxit ra khỏi hỗn hợp thu được trong bước C.iii), v. tùy ý, rửa graphit oxit, vi. tùy ý, làm khô graphit oxit và vii. tách lớp thành graphen oxit.
11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó trong bước C.ii), chất oxy hoá được chọn từ natri permanganat, H_2O_2 , O_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_5 , KNO_3 , NaClO hoặc hỗn hợp của chúng.
12. Phương pháp theo điểm 10 hoặc 11, trong đó trong bước C.iii), thành phần được sử dụng để dừng phản ứng oxy hoá được chọn từ axit, nước không được khử ion, nước đã được khử ion, H_2O_2 hoặc hỗn hợp của chúng.
13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó khi ít nhất hai các thành phần được chọn để dừng phản ứng, các thành phần này được sử dụng lần lượt hoặc đồng thời.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 13, trong đó trong bước C.iii), hỗn hợp thu được trong bước C.ii) được bơm từ từ vào thành phần được sử dụng để dừng phản ứng oxy hoá.
15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 14, trong đó trong bước C.vii), bước tách lớp được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp tách lớp bằng siêu âm hoặc bằng nhiệt.
16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 15, trong đó trong bước C.iv), graphene oxit được tách bằng cách ly tâm, lắng gạn hoặc lọc.
17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 16, trong đó bước C.iv) và bước C.v) được thực hiện ít nhất hai lần độc lập với nhau.
18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 17, trong đó trong bước C.i), axit được chọn trong số các thành phần sau: axit clorua, axit phosphoric, axit sulfuric, axit nitric hoặc hỗn hợp của chúng.

**Fig.1****Fig.2**