(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) **1-0020192**

(51)[8] **B01J 8/00**, B82B 3/0004, B82Y 30/00

(13) **B**

(21) 1-2016-02174

(22) 14.06.2016

(45) 25.12.2018 369

(43) 25.08.2016 341

(76) TRỊNH ĐÌNH NĂNG (VN)
Tổ 1, phường Sông Cầu, thành phố Bắc Kạn, tỉnh Bắc Kạn

(54) PHƯƠNG PHÁP VÀ HỆ THỐNG THIẾT BỊ SẢN XUẤT HỖN HỢP C60 - C70 FULLERENE

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene bao gồm các bước:

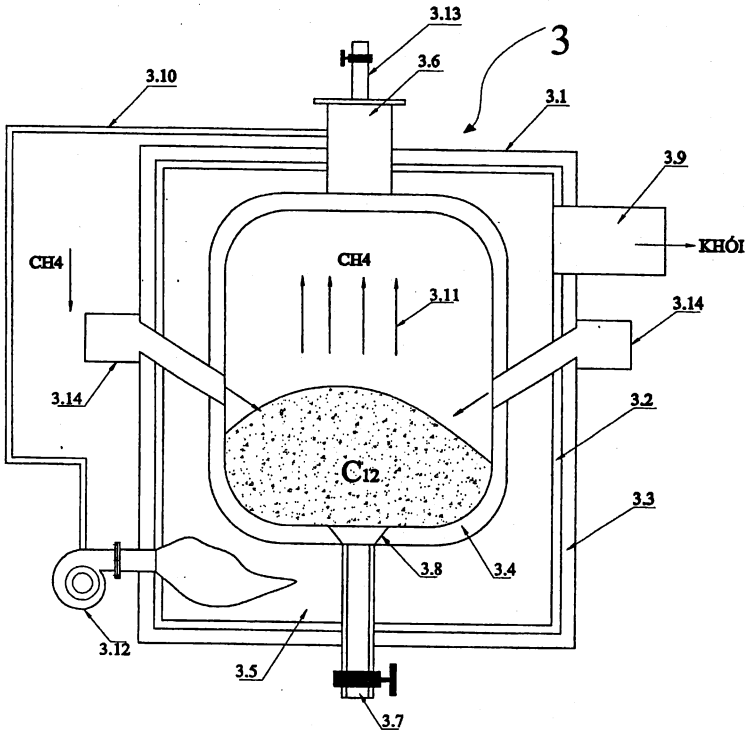
a) Cốc hoá nguyên liệu cacbon hữu cơ;

b) Tinh chế than hoạt tính;

c) Tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene; và

d) Nghiền sản phẩm hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene thu được ở bước trên thành bột có cỡ hạt theo ý muốn.

Sáng chế cũng đề cập đến hệ thống thiết bị để sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene nêu trên.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ vật liệu. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp và hệ thống thiết bị sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Năm 1985, một nhóm các nhà nghiên cứu bao gồm Harold Kroto (University of Sussex, Anh Quốc) và Sean O'Brien, Robert Curl, Richard Smalley (Rice University, Texas, Mỹ) đã khám phá ra phân tử chứa 60 nguyên tử cacbon, viết tắt là C_{60}. Giáo sư Kroto là một nhà nghiên cứu hóa học thiên văn. Vào thập niên 70, ông đã có một chương trình nghiên cứu những chuỗi dài các nguyên tử cacbon trong các đám mây bụi giữa các vì sao. Cùng với các cộng sự, ông đã dùng quang phổ kế laser để mô phỏng điều kiện hình thành của các chuỗi cacbon trong các đám mây vũ trụ. Kết quả là không những có thể tái tạo được các chuỗi cacbon mà còn tình cờ khám phá một loại phân tử rất bền chứa chính xác 60 nguyên tử cacbon (C_{60}). Sự khám phá ra C_{60} đã xoay hướng nghiên cứu của nhóm này từ chuyện tìm kiếm những thành phần của vật chất tối trong vũ trụ đến một lĩnh vực hoàn toàn mới lạ liên hệ đến ngành khoa học vật liệu.

Trước C_{60}, người ta chỉ biết cacbon tồn tại ở ba dạng: dạng vô định hình (amorphous như than đá, than củi, bồ hóng), dạng than chì (graphite) dùng làm lõi bút chì và dạng kim cương. Sự khác nhau về hình dạng, màu sắc, giá cả giữa than đá, than chì và kim cương là rất lớn. Tuy nhiên, sự khác nhau trong cấu trúc hóa học lại khá đơn giản. Như cái tên đã nói rõ, dạng vô định hình không có cấu trúc nhất định. Trong than chì, các nguyên tố cacbon nằm trên một mặt phẳng thành những hình lục giác giống như một tổ ong. Cấu trúc này hình thành những mặt phẳng nằm chồng lên nhau mang những electron *pi* di động tự do. Than chì dẫn điện được là nhờ những electron di động này. Trong kim cương, những electron *pi* kết hợp trở thành những kết nối hóa học liên kết những mặt phẳng cacbon và làm cho chất này có một độ cứng khác thường và không dẫn điện.

Việc khám phá ra C_{60} đã mang lại cho cacbon một dạng thứ tư. Sau khi nhận diện C_{60} từ quang phổ hấp thụ, các nhà khoa học bắt đầu tạo mô hình cho cấu trúc của C_{60}. Trong quá trình này, họ đã nhanh chóng nhận ra rằng các nguyên tố cacbon không thể sắp phẳng theo kiểu lục giác tổ ong của than chì, nhưng có thể sắp xếp thành hình một quả cầu tròn trong đó các hình lục giác xen kẽ với hình ngũ giác giống như trái bóng đá với đường kính vào khoảng 1nm. Phân tử mới này được đặt tên là buckminster fullerene theo tên lót và họ của kiến trúc sư Richard Buckminster Fuller. Ông Fuller là người sáng tạo ra cấu trúc mái vòm hình cầu với hình dạng lục giác. Để ngắn gọn, người ta thường gọi C_{60} là bucky ball (dạng quả bóng) là một dạng của fullerene (tên gọi chung cho các phân tử có cấu trúc mặt cầu, hình ê-lip hay dạng ống, v.v.).

Sau C_{60}, các nhà khoa học còn khám phá ra các phân tử ở cấp độ cao hơn như C_{70}, C_{84}, thậm chí C_{540} và hơn nữa. Các cấu trúc phân tử dạng fullerene có hình ê-lip hay dạng ống có độ dài có thể rất lớn so với độ rộng của nó (Hình 1 thể hiện cấu trúc phân tử của C_{60} và C_{70} fullerene).

Sự khám phá ra fullerene đã trở thành một bước tiến lớn trong sự hiểu biết về thù hình cacbon, mà trước đó chỉ giới hạn ở than chì, kim cương, và cacbon vô định hình như muội than và than gỗ. Buckyball và buckytube (dạng ống) đã trở thành lĩnh vực nghiên cứu trọng điểm, cả trong hóa học lẫn các ứng dụng công nghệ, đặc biệt trong khoa học vật liệu, điện tử và công nghệ nano.

Các ống nano cacbon (cacbon nanotube - CNT) là các dạng thù hình của cacbon. Một CNT đơn vách là một tấm than chì độ dày một-nguyên-tử cuộn tròn lại thành một hình trụ liền, với đường kính cỡ nanomet. Điều này xảy ra trong các cấu trúc nano mà ở đó tỉ lệ giữa chiều dài và đường kính vượt trên 10.000 lần. Các phân tử cacbon hình trụ đó có các tính chất thú vị làm cho chúng có khả năng hữu dụng cao trong rất nhiều ứng dụng của công nghệ nano, công nghiệp điện tử, quang học, và một số ngành khoa học vật liệu khác. Chúng thể hiện độ bền đáng kinh ngạc và các tính chất điện độc đáo, và độ dẫn nhiệt hiệu quả.

Bản chất của liên kết trong các CNT được giải thích bởi hóa học lượng tử, cụ thể là sự xen phủ orbital. Liên kết hóa học của CNT được cấu thành hoàn toàn bởi các liên kết lai hoá sp^2, tương tự với than chì. Cấu trúc liên kết này, mạnh hơn các liên kết lai hoá sp^3 ở trong kim cương, tạo ra những phân tử với độ bền đặc

biệt. Các CNT thông thường tự sắp xếp thành các "sợi dây thừng" được giữ với nhau bởi lực Van der Waals. Dưới áp suất cao, nano cacbon có thể trộn với nhau, trao đổi một số liên kết lai hoá sp^2 cho liên kết lai hoá sp^3, tạo ra khả năng sản sinh ra các sợi dây khỏe, độ dài không giới hạn thông qua liên kết nano áp suất cao.

Các nghiên cứu về khoa học vật liệu về sau đã cho thấy các CNT thể hiện những tính chất vật lý tuyệt vời, có khả năng làm thay đổi bộ mặt của nhiều lĩnh vực công nghệ, đặc biệt là các lĩnh vực công nghệ cao như vật liệu, quang học, điện tử, v.v..

Một trong những ứng dụng có tầm quan trọng đặc biệt là đặc tính photovoltaic của $C_{60} - C_{70}$ tức là khả năng biến năng lượng mặt trời thành điện còn gọi là pin mặt trời. Loại pin này được chế tạo từ $C_{60} - C_{70}$ và polyme dẫn điện. Mặc dù hiệu suất chuyển hoá năng lượng vẫn chưa bì kịp với pin mặt trời làm bằng silicon đang được ứng dụng phổ biến trên thế giới, loại pin mặt trời hữu cơ này sẽ cho những đặc tính không có ở silicon như dễ gia công, nhẹ, mỏng và mềm.

Kết quả thí nghiệm cho thấy các CNT bền hơn thép 100 lần, nhưng nhẹ hơn thép 6 lần. Như vậy, có thể nói là các CNT là một vật liệu có cơ tính cao nhất so với các vật liệu người ta biết từ trước đến nay.

Điện tính và đặc tính điện tử của các CNT cũng đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà vật lý và thiết kế điện tử vi mạch. Nhờ có dạng hình ống và các electron tự do *pi* trong ống, các electron tự do có thể tải điện, nhưng ít chịu sự phân tán electron (gọi là ballistic conduction). Sự phân tán electron là nguyên nhân điện trở gây ra sự phát nhiệt thường thấy ở chất bán dẫn hay kim loại. Nói một cách khác, các CNT có khả năng tải điện hữu hiệu vì ít phát nhiệt.

Một đặc tính khác của các CNT là sự phát xạ trường (field emission). Khi điện thế được áp đặt vào một đầu của CNT, đầu kia sẽ liên tục phát ra electron. Đã có nhiều vật liệu hoặc dụng cụ (thí dụ: ống tia âm cực, ống tia dương cực) có đặc tính phát xạ trường, nhưng các CNT có thể vận hành ở điện thế thấp, phát xạ trong một thời gian dài mà không bị tổn hại. Áp dụng trực tiếp của phát xạ trường là màn hình TV và vi tính. Đây là một công nghệ mang lại hàng tỉ Mỹ kim mỗi năm. Màn hình mỏng tinh thể lỏng đang thay thế dần các màn hình ống tia âm cực nặng nề, cồng kềnh. Các CNT có thể làm màn hình mỏng hơn nữa, rõ nét và tiêu thụ một

lượng điện năng 10 lần ít hơn. Đặc tính phát xạ trường của CNT cho thấy khả năng thay thế màn hình tinh thể lỏng trong một tương lai gần mặc dù màn hình này hiện rất thông dụng và đang được ưa chuộng.

Ngoài ra, các CNT còn cho nhiều ứng dụng khác, chẳng hạn dùng trong bộ cảm ứng để phát hiện ánh sáng, nhiệt, sóng điện từ hoặc những hóa chất độc hại với độ nhạy rất cao. CNT tự thân hoặc kết hợp với polyme dẫn điện để tạo nên cơ bắp nhân tạo. Cơ bắp nhân tạo là một mô phỏng của cơ bắp sinh vật biến đổi điện năng thành cơ năng, khi có một dòng điện chạy qua cơ bắp sẽ sinh ra một lực tác dụng. Cơ bắp nhân tạo là một trong những bộ phận quan trọng tạo thành robot hoặc hệ thống cơ điện vi mô (micro electromechanical system - MEMS).

Các CNT cũng có mặt trong ngành sinh học. Một báo cáo khoa học mới đây cho biết tế bào xương rất tương thích với các CNT. Các CNT được sử dụng như bộ khung để các tế bào xương tăng trưởng và phát triển. Đây là kết quả rất quan trọng có thể triển khai để cách mạng hóa việc ghép và trị liệu xương.

Tuy nhiên, việc ứng dụng các CNT (cụ thể là C_{60} và C_{70} fullerene) đã gặp phải những trở ngại lớn là (i) giá thành tổng hợp quá cao (khoảng vài trăm Mỹ kim cho 1 gam tinh chất) và (ii) chúng khó hoà tan trong dung môi nên rất khó gia công.

Các phương pháp sản xuất các CNT cơ bản gồm có:

Phương pháp hồ quang điện

Đây là phương pháp phổ biến nhất và rẻ tiền nhất để tạo ra các CNT. Phương pháp này tổng hợp nên các CNT nhờ sự hoá hơi (dưới tác dụng của hồ quang điện) của hai thanh cacbon (làm hai điện cực) đối diện cách nhau khoảng 1mm trong môi trường khí trơ dưới áp suất thấp (50-70bar), cường độ dòng điện khoảng 50-100A, điện áp 20V. Dưới tác dụng của hồ quang điện tạo ra giữa hai điện cực, một trong hai điện cực (bằng than chì) sẽ bị hoá hơi và tạo thành trên cực còn lại các CNT.

Tuỳ theo thiết bị và phương pháp tạo ra hồ quang điện, người ta có thể tạo ra các CNT đơn lớp (SWNT – Single Walled Nanotubes) hoặc đa lớp (MWNT – Multi Walled Nanotubes).

a) Tổng hợp SWNT:

- Các xúc tác được sử dụng là các kim loại: Fe, Co, Ni, Y, Mo, v.v..

- Khí trơ: Khí có hệ số dẫn nhiệt và khuếch tán nhiệt càng nhỏ thì đường kính CNT tạo thành càng nhỏ. Loại khí thường được sử dụng là hỗn hợp heli và argon.

- Plasma: Với xúc tác là Ni và Y (tỷ lệ C/Ni/Y = 94,8/4,2/1), lượng CNT tạo thành nhiều nhất khi áp suất khí trơ là 660mbar đối với heli và 100bar đối với argon. Các CNT tạo thành có đường kính từ 1,7 đến 1,37nm.

- Hình dạng catot: Catot có dạng bát sẽ làm cho CNT sạch và ít khuyết tật hơn.

b) Tổng hợp MWNT: Khi cả hai điện cực đều là graphite và không có kim loại xúc tác, sản phẩm chính sẽ là MWNT kèm với một số phụ phẩm như fullerene, cacbon vô định hình và graphite tấm. Kích cỡ thông thường của MWNT là 1-3nm (đường kính trong) và khoảng 10nm (đường kính ngoài).

Các phương pháp sản xuất MWNT bằng hồ quang điện gồm có:

- Tổng hợp trong nitơ lỏng (không đòi hỏi áp suất hay khí trơ đắt tiền);

- Tổng hợp trong từ trường;

- Dùng hồ quang điện quay.

Phương pháp cắt bằng tia laze

Dòng laser dạng xung hay dạng liên tục làm bốc hơi các hạt graphite nhỏ trong thùng điều nhiệt ở 1200°C. Thùng này được bơm đầy khí heli hoặc argon để giữ áp lực ở mức 500torr. Thùng được đốt nóng để làm bay hơi khí, cho nở ra rồi làm lạnh đột ngột, các phân tử cacbon sẽ ngưng tụ thành các bó sợi to hơn. Từ các bó sợi ban đầu, các phân tử dạng ống phát triển dần lên tạo thành từng lớp riêng lẻ các CNT cho đến khi các hạt xúc tác trở nên quá lớn hoặc khi việc làm lạnh đã đạt

đến độ ổn định, cacbon không thể khuyếch tán xuyên qua hoặc lên trên bề mặt của hạt xúc tác.

Trong phương pháp này, khi điện cực graphite là tinh khiết thì tạo thành MWNT, còn khi trộn Co, Ni, Fe hay Y vào graphite thì sẽ tạo thành SWNT.

Phương pháp cho bay hơi bằng tia laser cho hiệu suất cao hơn khi tổng hợp SWNT, các CNT có tính chất tốt hơn và đạt kích thước nhỏ hơn so với tổng hợp bằng hồ quang điện. Các CNT được tổng hợp theo phương pháp này cũng tinh khiết hơn (đạt đến 90%). Hỗn hợp xúc tác Ni/Y (tỷ lệ 4,2/1) cho hiệu suất tổng hợp cao nhất.

Phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi

Trong phương pháp này, SWNT được tạo ra bằng cách cho phân hủy cacbon monoxit (CO) trên nền xúc tác Fe/Mo ở dạng bọt gel. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất và chất lượng của SWNT bao gồm diện tích bề mặt của vật liệu hỗ trợ, nhiệt độ phản ứng và khí cung cấp. Diện tích bề mặt lớn, độ xốp và khối lượng riêng siêu nhỏ của bọt gel làm cho hiệu suất của phương pháp này cao hơn hẳn các phương pháp khác. Sau bước xử lý bằng axit và quá trình oxy hóa, thu được SWNT chất lượng cao (>90%).

Phương pháp phân hủy xúc tác các khí chứa cacbon

Phương pháp phân hủy các khí hóa học được thực hiện theo nguyên tắc sử dụng các chất khí có chứa cacbon và một nguồn cung cấp năng lượng để truyền năng lượng cho các phân tử khí này nhằm mục đích bẻ gãy các liên kết trong phân tử khí để tạo thành các nguyên tử cacbon linh động. Sau đó, các nguyên tử cacbon sẽ khuyếch tán về phía các chất nền đã được gia nhiệt và phủ lên một lớp màng mỏng xúc tác kim loại, CNT sẽ được hình thành và phát triển trên các hạt xúc tác kim loại này. Phương pháp này được tiến hành theo hai bước, bao gồm: chuẩn bị xúc tác và tiến hành phản ứng tổng hợp CNT. Chất xúc tác thường được chuẩn bị bằng cách phun lên bề mặt lớp nền một lớp màng mỏng kim loại chuyển tiếp và sau đó, sử dụng phương pháp nhiệt hoặc khắc ăn mòn để tạo thành các hạt xúc tác nhỏ mịn. Phương pháp tôi nhiệt sẽ hình thành một cụm các hạt xúc tác trên chất nền mà từ đây, các CNT sẽ được hình thành và phát triển. NH_3 thường được sử dụng làm

chất khắc ăn mòn. Nhiệt độ tổng hợp bằng phương pháp CVD trong khoảng từ 650 – 900°C và hiệu suất từ 30 – 100%.

Trong phương pháp này, các chất khí chứa cacbon thường được sử dụng là metan, etylen, axetylen, cacbon monoxit, etanol, v.v.. Ngoài ra, trong quá trình tổng hợp người ta còn thêm vào các khí như ammoniac, nitơ, hydro, v.v..

Ngoài ra, người ta còn sử dụng các xúc tác kim loại chuyển tiếp hoặc dùng kết hợp giữa chúng như Ni, Fe, Co, Fe/Mo, Co/Mo, v.v., trên chất nền Si, SiO_2, thủy tinh, v.v..

Các phương pháp nêu trên đều có chung nhược điểm là sử dụng nguyên liệu đầu vào để tổng hợp các CNT là graphite hoặc các khí chứa cacbon, nên giá thành cao và năng suất thấp, không thể sản xuất với số lượng lớn được.

Trong thực tế cũng đã có những phương pháp sản xuất các CNT trên quy mô lớn cho năng suất cao, trong đó phải kể đến các phương pháp sau:

Dùng điện cực laser tự do với xung cực nhanh

Đây cũng là phương pháp cắt bằng tia laser ở trên.

Dòng xung laser có tần số 10 – 75Hz được hội tụ sau khi qua thấu kính có công suất đạt tới $5.10^{11}W/cm^2$.

Dòng khí argon ở 1000°C dùng để làm nóng sơ bộ đến rất gần với cụm graphite đang quay có xúc tác bám trên đó. Khí argon làm chùm laser cắt chệnh góc 90°, đánh bật hơi cacbon ra khỏi phần phía trước của cụm graphite. Và sản phẩm SWNT thu được trong một ống làm lạnh. Phương pháp này có thể cho công suất tối đa là 45g/h với xúc tác là hệ Ni-Co hay Ni-Y, môi trường khí argon ở 1000°C.

Phương pháp dùng sóng laser liên tục

Cũng là một trong các phương pháp cắt bằng laser đã nêu ở trên.

Phương pháp này dựa trên sự cắt laser của hỗn hợp trộn lẫn của graphite với xúc tác là bột kim loại bằng sóng laser CO_2 liên tục với công suất 2kW trong dòng argon hay nitơ. Nhờ việc đưa vào dạng bột nhuyễn kích cỡ micromet nên sự tổn thất do truyền nhiệt giảm đáng kể so với việc dùng laser đốt nóng các khối graphite rắn ở dạng co cụm. Từ đó, việc hấp thụ năng lượng laser lên các vật liệu dạng hơi cũng hiệu quả hơn.

Công suất của phương pháp này là 5g/h với xúc tác là hỗn hợp Ni-Co với tỷ lệ 1:1, nhiệt độ 1100°C. Hiệu suất thu được SWNT trong than là 20 – 40% khối lượng và ống có đường kính 1,2 – 1,3nm.

Tuy nhiên, năng suất của các phương pháp sản xuất các CNT này vẫn chưa đủ để đáp ứng nhu cầu của thị trường. Giá thành của sản phẩm vẫn còn cao do phải sử dụng các nguyên liệu đắt tiền, tiêu tốn nhiều điện năng, v.v..

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục các nhược điểm của các phương pháp nêu trên.

Để đạt được mục đích đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60}- C_{70} fullerene bao gồm các bước:

a) Cốc hoá nguyên liệu cacbon hữu cơ:

Khác với các phương pháp đã biết sử dụng nguyên liệu cacbon là than chì hoặc các khí chứa cacbon, phương pháp theo sáng chế sử dụng nguyên liệu đầu vào để tổng hợp hỗn hợp C_{60}- C_{70} fullerene là các loại chất thải từ sản xuất nông nghiệp có hàm lượng cacbon cao như vỏ trấu, sọ dừa, vỏ tơ của hạt cà phê, lông vũ, cùi ngô, v.v., đã được làm sạch là những nguyên liệu sẵn có và rẻ tiền ở nước ta. Các nguyên liệu này có thể có được với khối lượng hầu như vô tận. Vì sử dụng nguồn nguyên liệu đầu vào này nên giá thành sản xuất hỗn hợp C_{60}- C_{70} fullerene rẻ hơn nhiều so với việc sử dụng nguồn nguyên liệu than chì hoặc các khí chứa cacbon.

Trước tiên, cần biến các nguồn chất thải nêu trên thành than hoạt tính. Để thực hiện được việc này, bước này sử dụng thiết bị cốc hoá do chính tác giả sáng chế tạo ra có khả năng cốc hóa hoàn toàn nguyên liệu hữu cơ, không để lại lõi.

Thiết bị cốc hóa này cho phép tạo ra than hoạt tính mà không cần phải hút chân không do trong quá trình nung nóng, các chất có trong nguyên liệu hữu cơ tự thăng hoa, bốc lên và tự đẩy không khí ra ngoài khoang cốc hóa. Chất khí thăng hoa này chủ yếu là CH_4 là chất khí cháy được nên có thể đưa vào đầu đốt để đốt lò.

b) Tinh chế than hoạt tính

Than hoạt tính thu được từ bước trên còn lẫn nhiều tạp chất như Si, Fe, Ca, v.v.. Để thu được than hoạt tính có độ tinh khiết cao (>99%), bước này sử dụng axit HF để hòa tan Si và dung môi có khả năng hòa tan Fe, Ca là dung dịch cường thủy ($HCl + HNO_3$) để hòa tan hết các tạp chất này.

Để tinh chế than hoạt tính, bước này sử dụng thiết bị tinh chế than hoạt tính do chính tác giả sáng chế tạo ra có cấu tạo bao gồm:

Bộ phin lọc áp lực được đặt trong bồn lọc hình trụ và chia bồn lọc này thành hai khoang riêng biệt ở trên và ở dưới. Các thùng chứa axit HF để hòa tan Si, thùng chứa dung môi cường thủy để hòa tan Fe, Ca, v.v., và thùng chứa nước rửa để rửa than đều có ống nạp và ống xả tương ứng và cùng được kết nối với bồn lọc theo cách giống nhau, tức là các ống xả được nối thông với khoang dưới và các ống hồi lưu được nối thông với khoang trên của bồn lọc. Khi vận hành rửa bằng axit, dung môi hay nước, chỉ cần mở bơm và các van tương ứng trong khi ngắt các bơm và các van còn lại.

Nhờ thiết bị tinh chế này, than hoạt tính có thể được tinh chế đến độ tinh khiết 98 - 99% và như vậy thu được C_{12} tinh khiết (cacbon vô định hình).

c) Tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene:

Khác với các phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene đã biết khác, phương pháp theo sáng chế sử dụng chất xúc tác trong phản ứng tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene là hỗn hợp Co và Li với tỷ lệ 2Co + 1Li (2 phần Co trộn với 1 phần Li theo khối lượng). Ưu điểm của hỗn hợp xúc tác này so với các chất xúc tác đã biết là ở chỗ Li rất dễ nóng chảy ở nhiệt độ cao. Khi nóng chảy cùng với Co trong khối C_{12} nóng chảy, nó kích hoạt các nguyên tử Co phản ứng phát ra tia gamma (γ). Dưới các điều kiện nhất định, tia γ sinh ra sẽ kích hoạt các nguyên tử C_{12} chuyển động, sắp xếp lại cấu trúc tạo thành hỗn hợp các phân tử C_{60} - C_{70} fullerene.

Một điểm khác biệt nữa của bước này so với các phương pháp đã biết khác là ở chỗ thực hiện việc tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene trong thiết bị hoá nhiệt có cấu tạo gần như giống với thiết bị cốc hoá do tác giả sáng chế tự nghiên cứu, chế tạo, có cấu tạo bao gồm:

Lò nung gồm có vỏ lò có hai lớp, lớp trong được làm bằng vật liệu chịu được nhiệt độ đến 2400°C, lớp ngoài làm bằng vật liệu cách nhiệt. Bên trong vỏ lò là nồi hoá nhiệt được làm bằng vật liệu dẫn nhiệt và chịu được nhiệt độ đến 2400°C, nồi này được đặt lọt bên trong vỏ lò sao cho cách mặt trong của vỏ một khoảng trống làm khoang đốt bao quanh nồi. Nồi hoá nhiệt này chứa cacbon C_{12} tinh khiết ở bên trong. Tại phần khoang đốt dưới đáy lò được bố trí đầu đốt có đầu phun hướng từ bên ngoài xuyên qua vỏ vào phần khoang đốt để nung nóng nồi hoá nhiệt có chứa cacbon C_{12} bên trong. Ít nhất một thiết bị laser được bố trí trên vỏ sao cho hướng chùm laser nghiêng xuống một góc chiếu thẳng vào khối cacbon C_{12} trong nồi. Theo một phương án ưu tiên, có hai thiết bị laser được bố trí đối xứng nhau qua trục đứng của lò nung.

Với kết cấu của thiết bị hóa nhiệt như vậy, có thể tổng hợp được những mẻ C_{60} - C_{70} fullerene với khối lượng lớn hơn rất nhiều so với các phương pháp đã biết khác.

Cho C_{12} tinh khiết (vô định hình) thu được ở bước trên vào lò phản ứng hoá nhiệt. Tăng nhiệt độ trong lò đến 1800°C trong 1 giờ để C_{12} nóng chảy. Lúc này, bổ sung hỗn hợp 2Co + 1Li (theo định lượng) dạng bột vào khối C_{12} đang nóng chảy. Hỗn hợp 2Co + 1Li sẽ nóng chảy hoà tan trong khối C_{12} nóng chảy. Khi nóng chảy trong khối C_{12} nóng chảy, các nguyên tử Li kích hoạt các nguyên tử Co phản ứng phát ra tia gamma (γ). Lúc này, chiếu chùm tia laser vào khối C_{12} nóng chảy sẽ khiến khối này giãn nở, phồng rộp lên, tạo điều kiện để tia γ sinh ra kích hoạt các nguyên tử C_{12} chuyển động, sắp xếp lại cấu trúc tạo thành hỗn hợp các phân tử C_{60} - C_{70} fullerene phồng xốp như ruột bánh mỳ.

Thời gian phản ứng ngắn hay dài tuỳ thuộc vào mục đích cần thu được sản phẩm hỗn hợp CNT chứa C_{60} fullerene hay C_{70} fullerene nhiều hay ít.

d) Nghiền hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene thành bột có cỡ hạt theo yêu cầu.

Sử dụng máy nghiền thông thường để nghiền hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene thu được thành bột cỡ hạt theo yêu cầu, thu được sản phẩm C_{60} - C_{70} fullerene ở dạng bột mịn.

Tác giả sáng chế đã tiến hành thử nghiệm sản phẩm thu được để xác định các tính chất vật lý học, bao gồm chụp ảnh hình dạng phân tử của sản phẩm, tính chất từ tính, tính dẫn điện, v.v.. Kết quả của các thử nghiệm cho thấy sản phẩm thu được có phân tử dạng hình cầu và thể hiện nhiều tính chất vật lý đặc biệt như tính siêu dẫn điện khi ở trạng thái nguyên khối, nhưng lại có điện trở khổng lồ, cỡ MΩ khi được nghiền mịn. Ngoài ra, ở dạng bột mịn (nghiền cỡ nm), khối bột sản phẩm thể hiện tính chất từ tính rất mạnh, đơn cực và có thể thay đổi cực từ khi có từ trường bên ngoài tác động.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ sắp xếp các nguyên tử cacbon trong các phân tử C_{60} fullerene và C_{70} fullerene;

Hình 2 là sơ đồ cấu tạo của thiết bị cốc hoá sử dụng trong phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene theo sáng chế.

Hình 3 là sơ đồ cấu tạo của thiết bị tinh chế than hoạt tính sử dụng trong phương pháp theo sáng chế.

Hình 4 là sơ đồ cấu tạo của thiết bị tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene sử dụng trong phương pháp theo sáng chế.

Hình 5 là ảnh chụp cấu trúc phân tử của vật liệu C_{60} - C_{70} fullerene thu được nhờ phương pháp và hệ thống của sáng chế do Viện Hàn lâm khoa học Việt Nam thực hiện nhờ kính hiển vi điện tử.

Hình 6 là ảnh chụp thí nghiệm đo điện trở của khối vật liệu C_{60} - C_{70} fullerene ở trạng thái đã được nghiền mịn thành kích cỡ nano mét.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene theo sáng chế bao gồm các bước:

a) Cốc hoá nguyên liệu cacbon hữu cơ:

Nguyên liệu đầu vào để tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene là các loại chất thải từ tổng hợp nông nghiệp có hàm lượng cacbon cao như vỏ trấu, sọ dừa, vỏ tơ của hạt cà phê, lông vũ, cùi ngô, v.v., đã được làm sạch.

Nạp nguyên liệu vào lò cốc hoá và nung ở nhiệt độ khoảng 1400°C trong điều kiện hiếm khí. Điều kiện hiếm khí ở đây được tạo ra một cách tự nhiên do khi được nung nóng, các chất trong nguyên liệu hữu cơ tự thăng hoa, bốc lên đẩy hết không khí chứa oxy ra ngoài theo đường ống dẫn đến đầu đốt để được đốt cháy. Thời gian nung là khoảng 12 giờ. Sau khi ngừng đốt lò, tiếp tục để nguội trong 48 giờ thu được than hoạt tính (cacbon vô định hình có hàm lượng 90 – 94%).

Theo Hình 2, thiết bị cốc hoá 1 được sử dụng trong bước này có cấu tạo bao gồm:

lò nung gồm có vỏ lò 1.1 hình trụ có hai lớp, lớp trong 1.2 được làm bằng vật liệu chịu được nhiệt độ đến 2400°C, lớp ngoài 1.3 làm bằng vật liệu cách nhiệt. Bên trong vỏ lò là nồi cốc hoá 1.4 được làm bằng vật liệu dẫn nhiệt và chịu được nhiệt độ đến 2400°C, nồi này được đặt lọt bên trong vỏ lò 1.1 sao cho cách mặt trong của vỏ một khoảng trống 1.5 bao quanh nồi làm khoang đốt. Nồi cốc hoá 1.4 này chứa nguyên liệu hữu cơ A bên trong. Phía trên đỉnh lò nung có cửa nạp 1.6 để nạp nguyên liệu đầu vào. Dưới đáy nồi cốc hoá 1.4 có cửa xả sản phẩm 1.7 có van 1.8 dạng xu-pap để đóng/mở cửa xả 1.7. Phía trên của khoang đốt 1.5 có ống dẫn 1.9 để dẫn khói từ khoang đốt 1.5 sang bộ xử lý khói bụi thông thường. Ống 1.10 nối thông cửa nạp 1.6 với đầu đốt 1.12 để dẫn khí than 1.11 bốc lên từ khối nguyên liệu A khi bị nung nóng. Đầu đốt 1.12 được bố trí gần phía đáy lò nung 1 xuyên qua vỏ 1.1 vào khoang đốt 1.5 để nung nóng nồi cốc hoá 1.4 có chứa nguyên liệu hữu cơ bên trong.

Một cách chi tiết, bước cốc hóa này được thực hiện như sau:

Nguyên liệu A có hàm lượng cacbon cao như vỏ trấu, sọ dừa, vỏ tơ của hạt cà phê, lông vũ, cùi ngô, v.v., đã được làm sạch được nạp vào nồi cốc hoá 1.4 qua cửa nạp 1.6. Đóng kín cửa nạp 1.6 và van 1.8. Dùng đầu đốt 1.12 đốt cháy khoang đốt 1.5 để nâng nhiệt độ trong khoang lên đến khoảng 1400°C. Dưới tác dụng của nhiệt độ cao, khí than 1.11 mà thành phần chủ yếu là CH_4 bốc lên đẩy không khí cùng với oxy ra ngoài theo đường ống 1.10 đến đầu đốt 1.12 để được đốt cháy. Giữ ổn định nhiệt độ này trong khoảng 12 giờ. Sau đó tắt đầu đốt 1.12 và giữ nguyên lò

trong khoảng thời gian 48 giờ. Sau 48 giờ, xả sản phẩm trong lò ra qua cửa xả 1.7, thu được than hoạt tính B.

Than hoạt tính B thu được chứa hàm lượng cacbon vô định hình thấp (90 – 94%) do còn chứa nhiều tạp chất như Si, Fe, Ca, v.v..

b) Tinh chế than hoạt tính

Than hoạt tính B thu được từ bước trên còn lẫn nhiều tạp chất như Si, Fe, Ca, v.v.. Để thu được than hoạt tính có độ tinh khiết cao (98 - 99%), cần loại bỏ hết các tạp chất này.

Trước tiên, dùng axit HF để tách Si bằng cách cho axit HF chạy qua khối than hoạt tính liên tục theo chiều từ dưới lên trên trong một dụng cụ hoạt động như phin cà phê để hòa tan toàn bộ thành phần Si trong than. Sau đó rửa sạch than bằng nước sạch. Tiếp theo, dùng một loại dung môi có khả năng hòa tan được các thành phần Fe, Ca và các kim loại khác (dung dịch cường thuỷ HCl + HNO_3) chạy qua khối than hoạt tính liên tục cũng theo cách như trên để hòa tan hết các thành phân kim loại nêu trên. Rửa lại than bằng nước sạch, thu được than tinh khiết là C_{12} có độ tinh khiết 98 – 99%.

Bước này được thực hiện trong thiết bị tinh chế 2 có cấu tạo bao gồm (Hình 3):

Bộ phin lọc áp lực 2.1 có cấu tạo gồm khoang chứa than 2.2 bên trong thân hình trụ 2.3 có hai lưới lọc 2.4 chặn ở hai đầu thân hình trụ 2.3. Bộ phin lọc 2.1 này được đặt trong bồn lọc 2.5 hình trụ và chia bồn chứa này thành ba khoang riêng biệt là khoang trên 2.6, khoang 2.2 chứa than B và khoang dưới 2.7. Một thùng 2.8 chứa axit HF có ống xả 2.9 nối thông đáy của thùng 2.8 với khoang dưới 2.7 và ống hồi lưu 2.10 nối thông khoang trên 2.6 với phần đỉnh của thùng 2.8. Các thùng chứa dung môi cường thuỷ 2.11 để hoà tan Fe, Ca, v.v., và thùng chứa nước rửa 2.12 để rửa than cũng được kết nối tương tự như vậy với bồn lọc 2.5 nêu trên. Các máy bơm A để bơm chất lỏng từ các thùng chứa tới bồn lọc 2.5. Các van B được bố trí trên các đường ống để đóng/mở các dòng chất lỏng tương ứng.

Một cách chi tiết, bước tinh chế than hoạt tính được thực hiện như sau:

Cho than hoạt tính B (là cacbon C_{12} vô định hình) thu được ở bước trên vào khoang chứa 2.2 của bộ phin lọc áp lực 2.1. Mở máy bơm A và mở van B tương ứng để dòng axit HF chảy từ thùng 2.8 theo đường ống 2.9 vào khoang dưới 2.7

của bồn lọc 2.5 và đi qua khối than hoạt tính B trong khoang chứa than 2.2 theo hướng từ dưới lên nhờ áp lực tạo ra bởi máy bơm A. Khi đi qua khối than hoạt tính B, axit HF sẽ hoà tan tạp chất Si có trong than, đi vào khoang trên 2.6 rồi theo đường ống 2.10 quay trở về thùng 2.8 theo một chu trình khép kín. Quá trình này được diễn ra trong khoảng 10 giờ thì tắt máy bơm A và các van tương B ứng. Lúc này Si có trong than đã được hoà tan hết vào axit HF.

Thời gian cho axit đi qua lớp than có thể càng dài càng tốt, nhưng tốt nhất là khoảng 10 giờ là đủ để hoà tan hết các tạp chất Si trong than.

Tiếp theo, tiến hành rửa sạch axit HF còn sót lại trong than bằng cách sử dụng nước sạch trong thùng chứa nước rửa 2.12 để rửa. Chu trình rửa bằng nước sạch được tiến hành cũng tương tự như đối với quá trình hoà tan Si bằng axit HF như trên.

Sau đó, sử dụng dung môi cường thủy (là hỗn hợp dung dịch HCl + HNO3) từ thùng chứa dung môi 2.11 để hoà tan các kim loại còn lại trong than như Fe, Ca, v.v, theo cách tương tự như đối với axit HF và rửa nước nêu trên. Sau thời gian khoảng 10 giờ, tắt máy bơm A và các van B tương ứng. Các tạp chất Fe, Ca, v.v., đã được hoà tan hoàn toàn trong dung môi.

Thời gian cho dung môi đi qua lớp than có thể càng dài càng tốt, nhưng tốt nhất là khoảng 10 giờ là đủ để hoà tan hết các tạp chất Fe, Ca, v.v., trong than.

Cuối cùng, tiến hành rửa than lần thứ hai bằng nước từ thùng chứa nước rửa 2.12, thu được cacbon C_{12} vô định hình có độ tinh khiết 98 - 99% (tỷ lệ thu C_{12} tinh khiết đạt khoảng 9% theo khối lượng so với khối lượng than hoạt tính trước khi tinh chế).

c) Tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene

Cho cacbon C_{12} tinh khiết (vô định hình) thu được ở bước trên vào lò phản ứng hoá nhiệt 3. Tăng nhiệt độ trong lò đến 1800°C để C_{12} tan chảy. Lúc này, bổ sung hỗn hợp 2Co + Li (2 phần Co trộn với 1 phần Li theo khối lượng) dạng bột vào khối C_{12} đang nóng chảy. Khi nóng chảy cùng với Co trong khối C_{12} nóng chảy, Li kích hoạt các nguyên tử Co phản ứng phát ra tia gamma (γ). Sử dụng tia laser kích hoạt làm cho khối C_{12} giãn nở phồng lên. Lúc này, nhờ tác dụng của tia γ, xảy ra quá trình sắp xếp lại trình tự các nguyên tử C để tạo thành hỗn hợp C_{60} – C_{70} fullerene xốp như ruột bánh mỳ.

Theo Hình 4, thiết bị hoá nhiệt 3 được sử dụng ở bước này có cấu tạo gần như giống với thiết bị cốc hoá 1, bao gồm:

Lò nung gồm có vỏ lò 3.1 hình trụ có hai lớp, lớp trong 3.2 được làm bằng vật liệu chịu được nhiệt độ đến 2400°C, lớp ngoài 3.3 làm bằng vật liệu cách nhiệt. Bên trong vỏ lò là nồi hoá nhiệt 3.4 được làm bằng vật liệu dẫn nhiệt và chịu được nhiệt độ đến 2400°C, nồi này được đặt lọt bên trong vỏ lò 3.1 sao cho cách mặt trong của vỏ một khoảng trống 3.5 bao quanh nồi làm khoang đốt. Nồi hoá nhiệt 3.4 này chứa C_{12} bên trong. Phía trên đỉnh lò nung 3 có cửa nạp 3.6 để nạp nguyên liệu C_{12} qua ống nạp 3.13. Dưới đáy nồi hoá nhiệt 3.4 có cửa xả sản phẩm 3.7 có van 3.8 dạng xu-pap để đóng/mở cửa xả 3.7. Phía trên của khoang đốt 3.5 có ống dẫn 3.9 để dẫn khói từ khoang đốt 3.5 sang bộ xử lý khói bụi thông thường. Ống 3.10 nối thông cửa nạp 3.6 với đầu đốt 3.12 để dẫn khí than 3.11 bốc lên từ khối nguyên liệu C_{12} khi bị nung nóng. Đầu đốt 3.12 được bố trí gần phía đáy lò nung 3 xuyên qua vỏ 3.1 vào khoang đốt 3.5 để nung nóng nồi hoá nhiệt 3.4 có chứa nguyên liệu C_{12} bên trong.

Điểm khác biệt cơ bản của thiết bị phản ứng hoá nhiệt so với thiết bị cốc hoá là được bố trí ít nhất một thiết bị laser 3.14 trên vỏ 3.1 sao cho hướng chùm laser nghiêng xuống một góc chiếu thẳng vào khối cacbon C_{12} đang nóng chảy.

Một cách chi tiết, bước tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene được thực hiện như sau:

Cho C_{12} tinh khiết (vô định hình) thu được ở bước trên vào nồi hoá nhiệt 3.4 của thiết bị phản ứng hoá nhiệt. Đóng kín cửa nạp 3.6 và van xả 3.8. Sử dụng đầu đốt 3.12 để tăng nhiệt độ trong lò. Khí 3.11 chứa CH_4 bốc lên từ khối C_{12} đẩy không khí chứa oxy ra khỏi nồi hoá nhiệt 3.4 theo đường ống 3.10 ra ngoài đến đầu đốt 3.12 để được đốt cháy. Khói từ khoang đốt 3.5 sẽ được đưa sang thiết bị xử lý khói qua ống dẫn khói 3.9 để được xử lý. Sau khoảng 3 giờ, nhiệt độ trong lò đạt đến 1800°C làm khối C_{12} tan chảy. Lúc này, bổ sung hỗn hợp 2Co + Li (2 phần Co trộn với 1 phần Li theo khối lượng) dạng bột vào khối C_{12} đang nóng chảy theo ống nạp nguyên liệu phản ứng 3.13. Khi nóng chảy cùng với Co trong khối C_{12} nóng chảy, Li kích hoạt các nguyên tử Co phản ứng phát ra tia gamma (γ). Sử dụng tia laser từ thiết bị laser 3.14 kích hoạt làm cho khối C_{12} giãn nở phồng lên. Lúc này, nhờ tác dụng của tia γ, xảy ra quá trình sắp xếp lại trình tự các nguyên tử cacbon.

Thời gian phản ứng thuỳ thuộc vào mục đích cần thu được C_{60} fullerene hay C_{70} fullerene.

Trường hợp cần thu được hỗn hợp hầu như chỉ gồm C_{60} fullerene thì thời gian phản ứng là khoảng 7 giờ. Nếu duy trì thời gian phản ứng đến khoảng 12 giờ, ta thu được khối sản phẩm hầu như chỉ gồm C_{70} fullerene xốp như ruột bánh mỳ. Nếu thời gian phản ứng nằm trong khoảng 7 - 12 giờ, thì hỗn hợp sẽ bao gồm cả C_{60} fullerene và C_{70} fullerene với hàm lượng của mỗi chất tùy thuộc vào thời gian phản ứng cụ thể. Ngừng đốt lò và để sau 20 giờ có thể lấy sản phẩm hỗn hợp C_{60} fullerene hoặc C_{70} fullerene ra qua cửa xả 3.7.

Theo một phương án ưu tiên, có hai thiết bị laser được bố trí đối xứng nhau qua trục đứng của lò nung.

d) Nghiền sản phẩm thu được thành bột có cỡ hạt theo ý muốn.

Sử dụng máy nghiền thông thường để nghiền khối sản phẩm thu được thành bột có cỡ hạt tuỳ ý theo mục đích sử dụng, thu được sản phẩm CNT ở dạng bột mịn.

Sản phẩm thu được đã được thử nghiệm về các tính chất khác nhau như được thể hiện dưới đây.

Thí nghiệm 1: Xác định cấu trúc phân tử của vật liệu thu được

Hình 5 là ảnh chụp cấu trúc phân tử của vật liệu cacbon thu được nhờ phương pháp và hệ thống của sáng chế do Viện Hàn lâm khoa học Việt Nam thực hiện nhờ kính hiển vi điện tử. Hình ảnh chụp được cho thấy các phân tử của sản phẩm có dạng hình cầu.

Thí nghiệm 2: Đo điện trở của khối sản phẩm chưa nghiền

Dùng trở kế để đo điện trở giữa hai đầu của khối sản phẩm thu được ở nhiệt độ thường. Kết quả, điện trở của khối sản phẩm gần như bằng Không. Đây là bằng chứng về tính chất siêu dẫn của vật liệu thu được ngay ở nhiệt độ thường.

Thí nghiệm 3: Đo điện trở của khối sản phẩm đã được nghiền mịn đến cỡ nm (Hình 6)

Rải 500mg bột hỗn hợp sản phẩm thu được thành dải liên tục dài khoảng 20cm. Dùng trở kế đo điện trở của từng đoạn sản phẩm theo từng độ dài với bước đo 2cm. Kết quả được liệt kê trong bảng sau:

Độ dài (cm)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Điện trở (MΩ)	0	5,4	9,4	11,9	13,8	15,9	18,0	19,3	22,6	25,0	27,0

Kết quả ở bảng trên cho thấy sản phẩm thu được có điện trở vô cùng lớn.

Thí nghiệm 4: Xác định tính chất nghịch từ

Cho hỗn hợp $C_{60} - C_{70}$ fullerene đã được nghiền đến cỡ hạt nm vào trong một vật chứa bằng thủy tinh hoặc nhựa trong suốt A. Dùng thỏi nam châm B đặt áp sát vào thành bình chỗ có bột cacbon rồi di chuyển áp sát quanh thành bình. Khi nam châm di chuyển một vòng quanh thành bình, sẽ có một điểm tại đó nam châm bị hút dính vào thành bình với cường độ có thể tự treo trên thành bình. Vị trí này chính là cực từ của khối cacbon. Đánh dấu vị trí này là A1 trên thành bình. Nhấc nam châm ra khỏi thành bình rồi đặt vào bất kỳ vị trí nào khác thì nam châm cũng không bị hút vào thành bình. Như vậy, khối cacbon chỉ có duy nhất một cực từ ở vị trí A. Đặt nam châm về lại vị trí đã đánh dấu A, khi nam châm đã bị hút dính vào thành bình, dịch chuyển nam châm sao cho vẫn áp vào thành bình, lúc này nam châm vẫn bị dính chặt vào thành bình. Đến vị trí A2 bất kỳ, nhấc nam châm ra khỏi thành bình và đặt trở lại vị trí A1, lúc này nam châm không còn bị hút dính vào thành bình nữa. Như vậy, vị trí A1 không còn là cực từ của khối cacbon. Đặt nam châm vào bất kỳ điểm nào khác quanh thành bình (ngoài vị trí A2) đều không có hiện tượng hút dính. Chỉ tại vị trí A2 mới có hiện tượng hút dính, chứng tỏ cực từ đã xoay chuyển về vị trí mới A2 khi ta dịch chuyển nam châm từ vị trí A1 đến vị trí A2. Đây chính là tính chất nghịch từ của sản phẩm, một tính chất rất đặc biệt chỉ những vật liệu đặc biệt mới có.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây là ví dụ đã được các tác giả sáng chế thực hiện theo phương pháp của sáng chế đối với lượng nguyên liệu đầu vào là 1 tấn trấu.

Thực hiện tổng hợp theo các bước của phương pháp nêu trên ta có:

- Sau bước cốc hoá nhờ thiết bị cốc hoá 1: từ 1 tấn trấu thu đươc 80kg than hoạt tính (cacbon định hình).

- Sau bước tinh chế nhờ thiết bị tinh chế than hoạt tính 2: từ 80kg than hoạt tính ta thu được 7kg than hoạt tính với độ tinh khiết 99% (cacbon vô định hình C_{12}).

- Sau bước tổng hợp trong thời gian 12h: từ 7kg C_{12} tinh khiết ta thu được 0,7kg C_{70}.

Sản phẩm thu được được kiểm tra, đánh giá về các đặc tính vật lý, như sau:

- Trọng lượng riêng của sản phẩm: 1,7g/cm^3;

- Điện trở: lúc chưa nghiền, điện trở của sản phẩm gần như bằng O. Sau khi nghiền, điện trở tăng rất mạnh.

Đây chính là hai tính chất vật lý cơ bản của C_{70} fullerene. Vì vậy, có thể khẳng định sản phẩm thu được chính là C_{70} fullerene.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Nhờ phương pháp theo sáng chế, có thể tận dụng các loại chất thải từ tổng hợp nông nghiệp có hàm lượng cacbon cao như vỏ trấu, sọ dừa, vỏ tơ của hạt cà phê, lông vũ, cùi ngô, v.v., là những nguyên liệu có sẵn, rẻ tiền để tổng hợp ra sản phẩm hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene là vật liệu có giá trị rất cao phục vụ cho nhiều lĩnh vực kỹ thuật cao như: vật liệu, điện tử, v.v..

- Phương pháp theo sáng chế có thể giúp tổng hợp được khối lượng lớn hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene đáp ứng nhu cầu ngày càng tăng của các ngành công nghiệp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene bao gồm các bước:

a) Cốc hoá nguyên liệu cacbon hữu cơ:

nạp nguyên liệu cacbon hữu cơ vào lò cốc hoá và nung ở nhiệt độ khoảng 1400°C trong điều kiện không có oxy trong thời gian khoảng 12h, sau đó tắt lò để lò chờ trong 48h thu được than hoạt tính là cacbon định hình;

b) Tinh chế than hoạt tính:

cho axit HF chạy qua khối than hoạt tính thu được ở bước trên để hòa tan thành phần Si trong than; rửa sạch than bằng nước sạch; cho dung dịch cường thuỷ ($HCl + HNO_3$) đi qua khối than hoạt tính nêu trên để hòa tan các thành phần kim loại Fe, Ca có trong than; rửa lại than bằng nước sạch, thu được than tinh khiết là C_{12} có độ tinh khiết 98 – 99%;

c) Tổng hợp hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene:

nung nóng cacbon C_{12} tinh khiết thu được ở bước trên đến nhiệt độ khoảng 1800°C trong điều kiện hiếm oxy; khi C_{12} tan chảy, bổ sung hỗn hợp chất xúc tác gồm Co và Li dạng bột vào khối C_{12} đang nóng chảy nêu trên; sử dụng tia laser kích hoạt khối C_{12} trong thời gian khoảng 15 phút; duy trì nhiệt độ khoảng 1800°C trong một khoảng thời gian từ 7 đến 12 giờ rồi ngừng đốt, để tiếp 20 giờ thu được sản phẩm hỗn hợp C_{60} - C_{70}; và

d) Nghiền sản phẩm hỗn hợp C_{60} - C_{70} fullerene thu được ở bước trên thành bột có cỡ hạt theo ý muốn.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nguyên liệu hữu cơ là các chất thải từ tổng hợp nông nghiệp có hàm lượng cacbon cao như vỏ trấu, sọ dừa, vỏ tơ của hạt cà phê, lông vũ, cùi ngô đã được làm sạch.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó để thu được sản phẩm hỗn hợp là C_{60} fullerene, thời gian duy trì nhiệt độ 1800°C ở bước c là khoảng 7 giờ.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó để thu được sản phẩm hỗn hợp là C_{70} fullerene, thời gian duy trì nhiệt độ 1800°C ở bước c là khoảng 12 giờ.

5. Hệ thống thiết bị để sản xuất hỗn hợp C_{60} – C_{70} fullerene bao gồm:

thiết bị cốc hoá (1) để tạo ra than hoạt tính từ các nguyên liệu hữu cơ;

thiết bị tinh chế (2) để tinh chế than hoạt tính do thiết bị cốc hoá (1) tạo ra để thu được cacbon C_{12} tinh khiết; và

thiết bị hoá nhiệt (3) để tổng hợp hỗn hợp $C_{60} - C_{70}$ fullerene từ cacbon C_{12} tinh khiết nêu trên.

6. Hệ thống theo điểm 5, trong đó thiết bị cốc hoá (1) có cấu tạo bao gồm:

lò nung gồm có vỏ lò (1.1) hình trụ có hai lớp, lớp trong (1.2) được làm bằng vật liệu chịu được nhiệt độ đến 2400°C, lớp ngoài (1.3) làm bằng vật liệu cách nhiệt;

bên trong vỏ lò (1.1) là nồi cốc hoá (1.4) được làm bằng vật liệu dẫn nhiệt và chịu được nhiệt độ đến 2400°C, nồi (1.4) này được đặt lọt bên trong vỏ lò (1.1) sao cho cách mặt trong của vỏ một khoảng trống (1.5) bao quanh nồi làm khoang đốt;

nồi cốc hoá (1.4) chứa nguyên liệu hữu cơ (A) bên trong;

phía trên đỉnh lò nung (1) có cửa nạp (1.6) để nạp nguyên liệu hữu cơ;

dưới đáy nồi cốc hoá (1.4) có cửa xả sản phẩm (1.7);

phía trên của khoang đốt (1.5) có ống dẫn (1.9) để dẫn khói từ khoang đốt (1.5) sang bộ xử lý khói bụi thông thường;

ống (1.10) nối thông cửa nạp (1.6) với đầu đốt (1.12) để dẫn khí than bốc lên từ khối nguyên liệu (A) khi bị nung nóng; và

đầu đốt (1.12) được bố trí gần phía đáy lò nung xuyên qua vỏ (1.1) vào khoang đốt (1.5) để nung nóng nồi cốc hoá (1.4) có chứa nguyên liệu hữu cơ (A) bên trong.

7. Hệ thống theo điểm 5 hoặc 6, trong đó thiết bị tinh chế (2) có cấu tạo bao gồm:

bộ phin lọc áp lực (2.1) có cấu tạo gồm khoang chứa than (2.2) bên trong thân hình trụ (2.3) có hai lưới lọc (2.4) chặn ở hai đầu thân hình trụ (2.3);

bộ phin lọc (2.1) này được đặt trong bồn lọc (2.5) hình trụ và chia bồn lọc này thành ba khoang riêng biệt là khoang trên (2.6), khoang (2.2) chứa than (B) và khoang dưới (2.7);

một thùng (2.8) chứa axit HF để hòa tan Si có ống xả (2.9) nối thông đáy của thùng (2.8) với khoang dưới (2.7) và ống hồi lưu (2.10) nối thông khoang trên (2.6) với phần đỉnh của thùng (2.8);

thùng chứa dung môi cường thuỷ (2.11) để hoà tan Fe, Ca, v.v., và thùng chứa nước rửa (2.12) để rửa than được kết nối với bồn lọc (2.5) theo cách như trên;

các máy bơm (A) để bơm chất lỏng từ các thùng chứa tới bồn lọc (2.5) và các van (B) được bố trí trên các đường ống để đóng/mở các dòng chất lỏng tương ứng.

8. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó thiết bị hoá nhiệt (3) có cấu tạo bao gồm:

lò nung gồm có vỏ lò (3.1) hình trụ có hai lớp, lớp trong (3.2) được làm bằng vật liệu chịu được nhiệt độ đến 2400°C, lớp ngoài (3.3) làm bằng vật liệu cách nhiệt;

bên trong vỏ lò (3.1) là nồi hoá nhiệt (3.4) được làm bằng vật liệu dẫn nhiệt và chịu được nhiệt độ đến 2400°C, nồi này được đặt lọt bên trong vỏ lò (3.1) sao cho cách mặt trong của vỏ một khoảng trống (3.5) bao quanh nồi làm khoang đốt;

nồi hoá nhiệt (3.4) này chứa C_{12} bên trong;

phía trên đỉnh lò nung có cửa nạp (3.6) để nạp nguyên liệu C_{12} qua ống nạp (3.13);

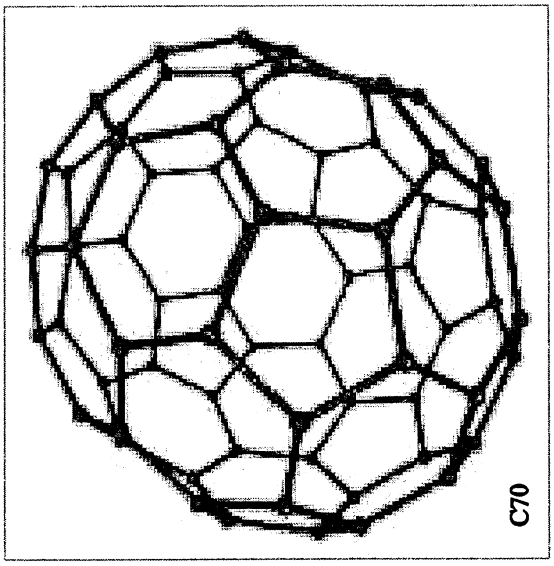
dưới đáy nồi hoá nhiệt (3.4) có cửa xả sản phẩm (3.7) có van (3.8) dạng xu-pap để đóng/mở cửa xả (3.7);

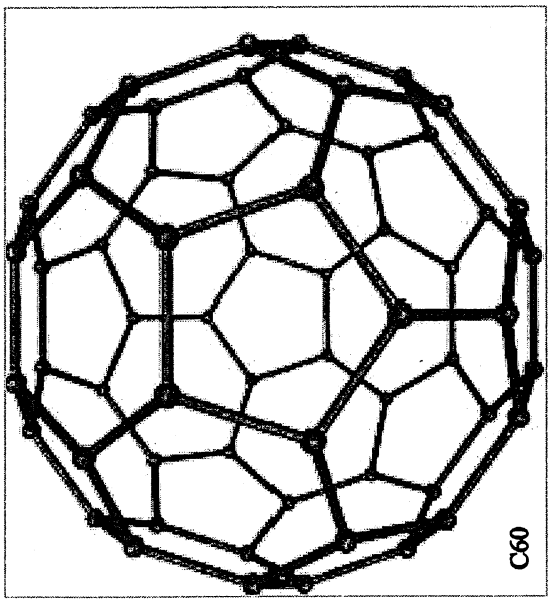
phía trên của khoang đốt (3.5) có ống dẫn (3.9) để dẫn khói từ khoang đốt (3.5) sang bộ xử lý khói bụi thông thường;

ống (3.10) nối thông cửa nạp (3.6) với đầu đốt (3.12) để dẫn khí than bốc lên từ khối nguyên liệu C_{12} khi bị nung nóng;

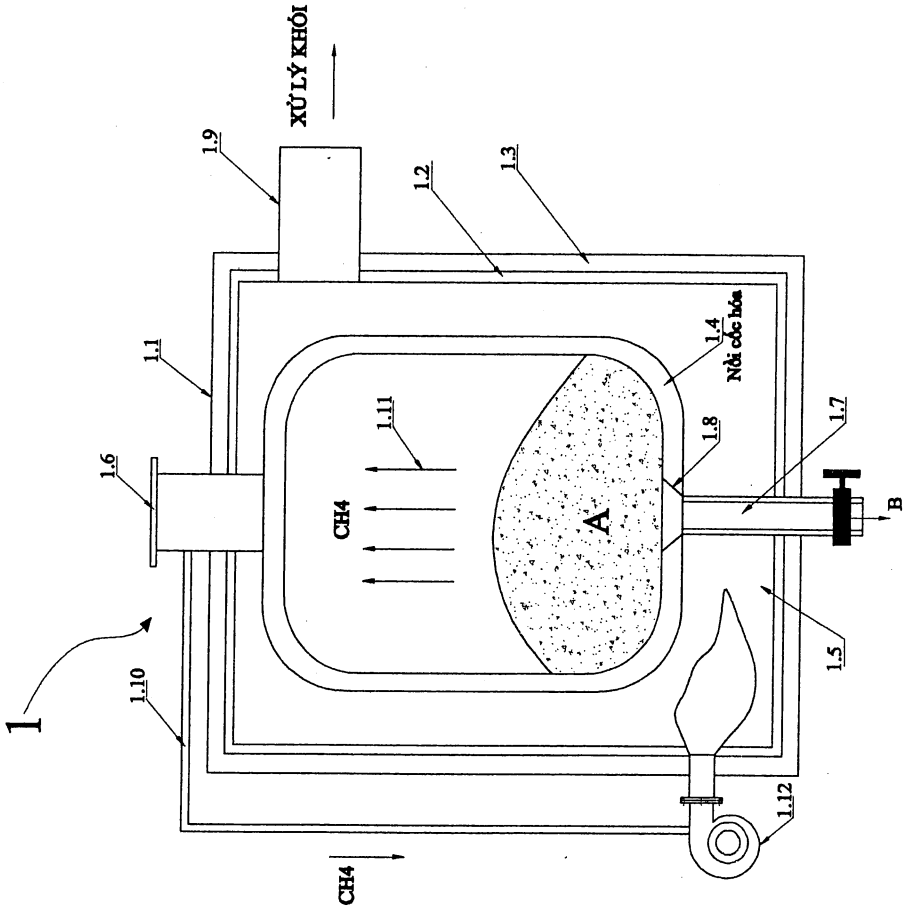
đầu đốt (3.12) được bố trí gần phía đáy lò nung xuyên qua vỏ (3.1) vào khoang đốt (3.5) để nung nóng nồi hoá nhiệt (3.4) có chứa nguyên liệu C_{12} bên trong;

ít nhất một thiết bị laser (3.14) trên vỏ (3.1) sao cho hướng chùm laser nghiêng xuống một góc chiếu thẳng vào khối cacbon C_{12} đang nóng chảy.

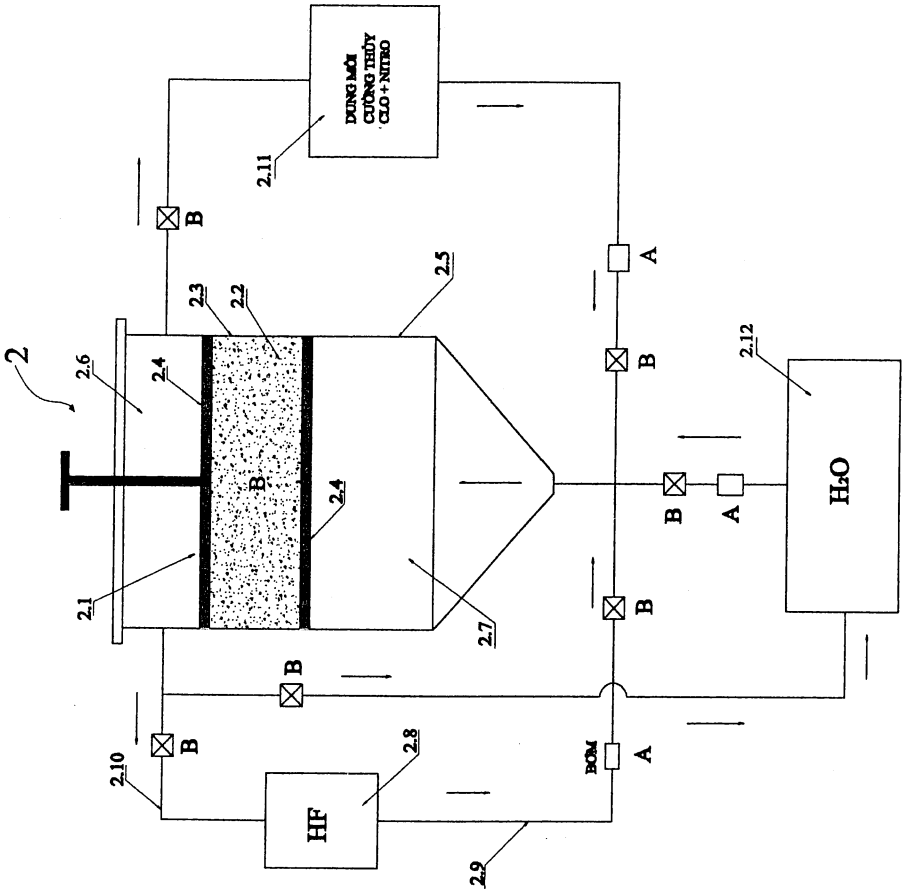




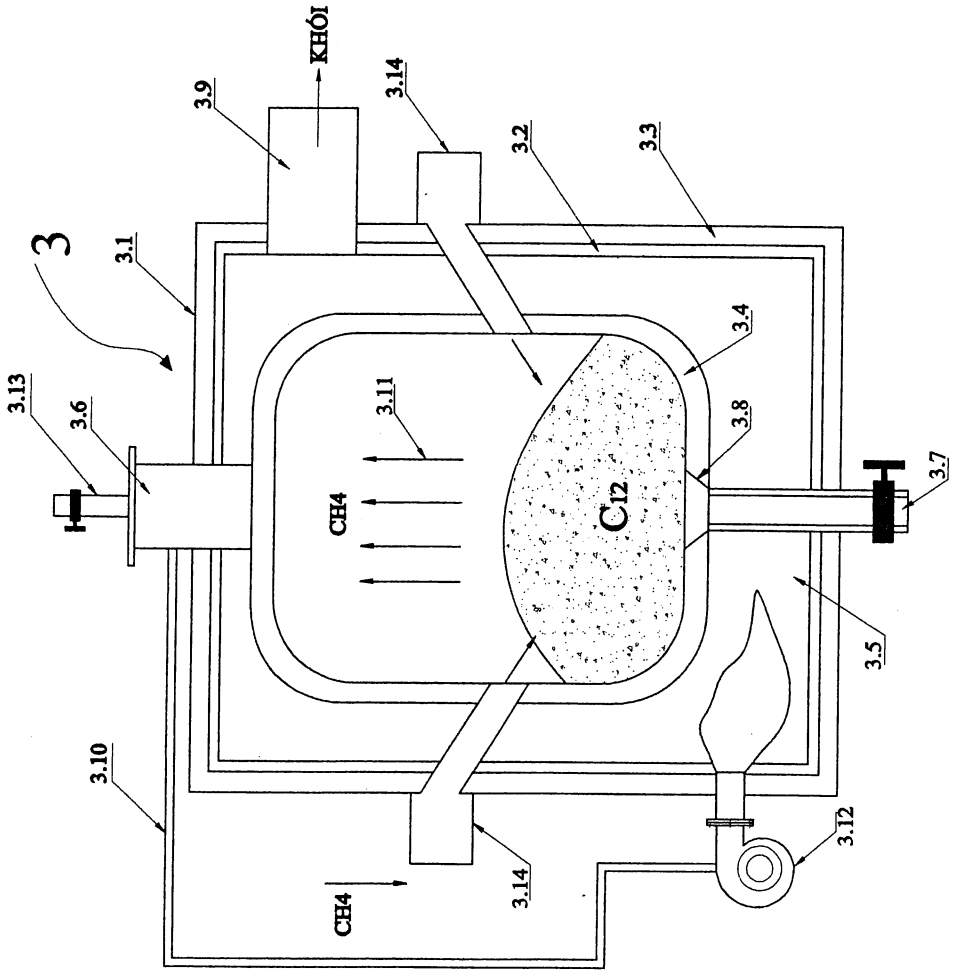
Hình 1


XỬ LÝ KHÓI
1.9
1.2
1.3
1.1
1.4
Nắi cốc hóa
1.11
1.8
1.7
1.6
CH4
A
B
1.5
1
1.10
1.12
CH4

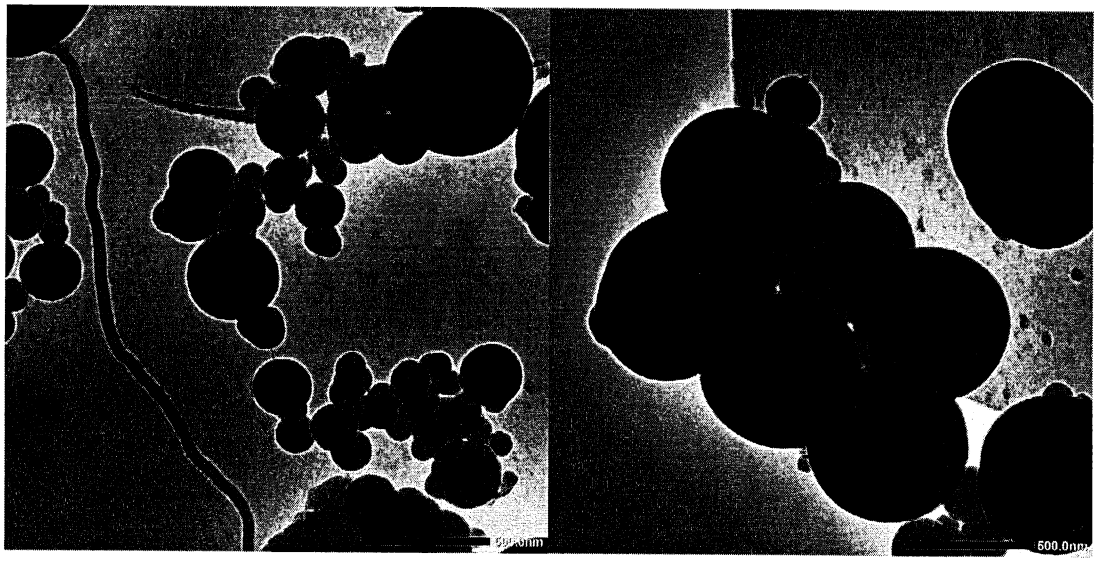
Hình 2


2
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8
2.9
2.10
2.11
2.12
A
B
HF
BƠM
H2O
DUNG MÔI
CƯỜNG THỦY
CLO + NITRO

Hình 3


3
KHÓI
3.9
3.14
3.2
3.3
3.1
3.4
3.13
3.6
3.11
3.8
3.7
CH4
C12
3.5
3.10
3.12
3.14
CH4

Hình 4



Hình 5

Hình 6