



(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) 
1-0022156

(51)⁷ **C01B 31/02, B01J 23/75**

(13) **B**

(21) 1-2013-01887

(22) 21.11.2011

(86) PCT/JP2011/076796 21.11.2011

(87) WO2012/070527A1 31.05.2012

(30) 2010-262310 25.11.2010 JP

(45) 25.11.2019 380

(43) 25.09.2013 306

(73) INCUBATION ALLIANCE, INC. (JP)

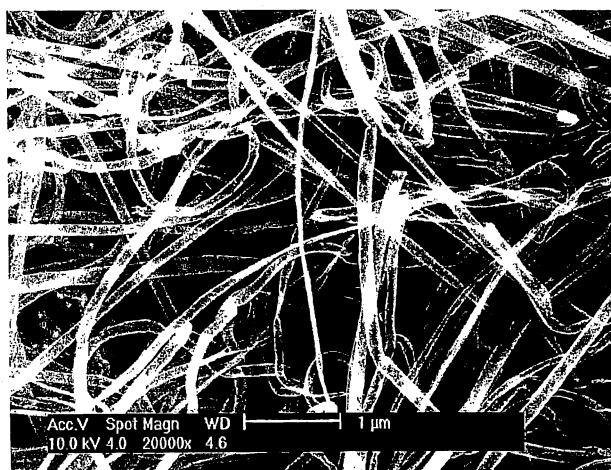
2-2-402, Wakihamacho 1-chome, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-0072 Japan

(72) MURAMATSU, Kazuo (JP)

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) **PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ỐNG NANO CACBON**

(57) Sáng chế đề cập đến ống nano cacbon (CNT), cụ thể là CNT có đặc tính vốn có của nó, mà có thành mỏng và không tạo thành bó, và phương pháp sản xuất hiệu quả CNT này. Phương pháp sản xuất CNT, toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó được ép để tạo thành dải, bao gồm các bước: chuẩn bị vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro và được mang chất xúc tác, mà có thể là kim loại chuyển tiếp, kim loại khác hoặc nguyên tố khác, trên đó; nạp vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ vào bình kín làm bằng vật liệu chịu nhiệt; và cho vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ cùng với bình được xử lý ép nóng đẳng tĩnh bằng cách sử dụng không khí nén, trong đó nhiệt độ giới hạn lớn nhất của bước xử lý ép nóng đẳng tĩnh nằm trong khoảng từ 750 đến 1200°C.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất ống nano cacbon và dạng ống nano cacbon mới.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ống nano cacbon (carbon nanotube – CNT) là chất rất nhỏ có đường kính ngoài cỡ nanomet và chứa mặt tinh thể lục giác chứa cacbon dạng hình trụ có chiều dày bằng vài lớp nguyên tử, mà đã được phát hiện năm 1991 (tài liệu phi sáng chế 1). Ống nano cacbon bao gồm tấm graphen đơn lớp được gọi là CNT đơn lớp hoặc SWCNT (single-walled carbon nanotube – ống nano cacbon đơn thành) có đường kính ngoài nằm trong khoảng từ 0,5nm đến 10nm, và ống nano cacbon bao gồm các tấm graphen đa lớp được gọi là CNT đa lớp hoặc MWCNT (multi-walled carbon nanotube – ống nano cacbon đa thành) có đường kính ngoài nằm trong khoảng từ 10nm đến 100nm. Hiện nay, hầu hết các ống nanocarbon có bán sẵn trên thị trường là CNT đa lớp, mà là một hỗn hợp với các sợi cacbon và các sợi graphit mà không có dạng ống.

Lớp graphen chứa CNT có thể chứa điện tử hoặc lỗ trống làm chất mang, và do đó, nó có thể tạo ra các hợp chất đan xen bất kỳ bao gồm loại nhận điện tử và loại cho điện tử. Các hợp chất đan xen này đã được nghiên cứu và phát triển cho đến nay ở graphit mà có nhiều lớp graphen được tạo lớp và được biết đến như các hợp chất đan xen graphit (tài liệu phi sáng chế 2).

Các phương pháp sản xuất ống nano cacbon được bộc lộ trong, ví dụ, tài liệu sáng chế 1 và tài liệu sáng chế 2 và được giải thích một cách hệ thống như sau.

1) Phương pháp phóng điện hồ quang

Điện áp cao được sử dụng giữa các điện cực cacbon trong chân không

hoặc dưới điều kiện áp suất giảm để gây phóng điện hồ quang và kết tủa cacbon đã hóa hơi ở nhiệt độ siêu cao một cách cục bộ (4050°C) trên điện cực âm.

2) Phương pháp bay hơi bằng laze

Laze được phát xạ vào hỗn hợp cacbon và chất xúc tác trong chân không hoặc dưới điều kiện áp suất giảm để làm bay hơi cacbon ở nhiệt độ siêu cao một cách cục bộ (4050°C), và phát triển cacbon đã bay hơi thành CNT trên chất xúc tác.

3) Phương pháp lắng phủ hóa học pha hơi (chemical vapor deposition method – phương pháp CVD)

CNT được lắng phủ trên chất xúc tác bằng cách dẫn khí chứa cacbon (hydrocacbon) và chất xúc tác kim loại thông qua ống phản ứng được gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1000 đến 2000°C .

4) Các phương pháp khác chẳng hạn như phương pháp phân huỷ bề mặt SiC và phương pháp quay hỗn hợp polyme.

Các tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2526408 B

Tài liệu sáng chế 2: JP 2541434 B

Tài liệu phi sáng chế

Tài liệu phi sáng chế 1: Nature, 354: pp. 56 - 58, 1991

Tài liệu phi sáng chế 2: Michio Inagaki, Carbon 1989 (No.139) 207 - 213

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì CNT có khả năng sản xuất thấp và đắt tiền như nêu trên, nên cần phải thiết lập phương pháp sản xuất chúng có hiệu quả. Trong các phương pháp phóng điện hồ quang và các phương pháp bay hơi bằng laze truyền thống, nhiệt độ siêu cao đạt đến điểm thăng hoa (4050°C) mà tại đó cacbon bị hóa hơi là cần

thiết và phải cần năng lượng cực lớn. Vì mục đích này, đòi hỏi phải có thiết bị có kích cỡ lớn. Ngoài ra, trong phương pháp phóng điện hồ quang và phương pháp bay hơi bằng laze, CNT, fuleren, carbon nanohorn và graphen và tương tự mà được tạo ra không được định trước được sàng lọc, và do đó, mặc dù SWCNT được tạo ra tương đối dễ dàng, nhưng sản lượng và năng suất vẫn rất thấp, tức là, năng suất sản xuất chỉ được vài gam mỗi ngày.

Trong phương pháp CVD dùng cho CNT để nâng cao khả năng sản xuất, nền đế mang chất xúc tác là cần thiết và phản ứng tạo ra xảy ra trên mặt phẳng nền hai chiều. Do đó, để nâng cao khả năng sản xuất, đòi hỏi phải có bề mặt lớn, và tốc độ tạo ra chỉ nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,3g/giờ·cm² và khả năng sản xuất vẫn thấp. Phương pháp tăng sôi là phương pháp cho phản ứng CNT trên không gian ba chiều đã được phát triển bởi National Institute of Advanced Industrial Science and Technology và Nikkiso Co., Ltd. Tuy nhiên, khí hydrocacbon (lỏng) là vật liệu ban đầu và chất xúc tác tiếp xúc với nhau trong trạng thái tăng sôi và không đồng đều, và do đó, có thể thu được cacbua nhưng khả năng tạo ra SWCNT và MWCNT là thấp và đặc biệt là hiệu suất của SWCNT thấp.

Hiện tại, năng suất CNT nhiều lớp nằm trong khoảng từ 1kg đến 10kg/ngày và giá của chúng nằm trong khoảng từ 30.000 đến 100.000yen/kg, khả năng sản xuất CNT đơn lớp nằm trong khoảng từ 10 đến 100g/ngày và giá của chúng nằm trong khoảng từ 300.000 đến 1.000.000yen/kg. Do đó, giá thành rất cao và phương pháp sản xuất hàng loạt đã không được thiết lập. Trong bối cảnh như vậy, có vấn đề là dù có các đặc tính tốt, nhưng sự phát triển việc ứng dụng chúng đã không được tiến hành.

CNT sử dụng các đặc tính vốn có của nó (tính linh động của chất mang rất cao, tức là tính dẫn điện và tính dẫn nhiệt cao) ở chiều dày mỏng hơn, trong khi phát triển tính chất của graphit một cách mạnh mẽ khi số lớp graphen chứa thành tăng và đường kính của nó tăng. Trước đây, đường kính của CNT phải

được làm giảm để tạo ra CNT mỏng và kết quả là, lực Van der Waals trên bề mặt CNT trở nên lớn và CNT bắt đầu tạo bó với nhau. CNT mà tạo thành bó phát triển, phụ thuộc vào mức độ tạo ra của chúng, tính chất graphit mạnh hơn so với tính chất vốn có của CNT. Do đó, khi CNT được sử dụng, bó cần phải được tháo ra, nhưng quy trình này phức tạp và có nhược điểm. Ngoài ra, trong CNT có đường kính nhỏ, khả năng gây ảnh hưởng đến sức khỏe do sinh bụi đã được quan tâm.

Theo kết quả của nghiên cứu sâu để giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã tìm ra phương pháp sản xuất CNT hiệu quả và dạng CNT mới thu được từ phương pháp đó và đã hoàn thiện sáng chế. Dạng CNT mới này là “ống nano cacbon được ép để tạo thành dải theo toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó (dưới đây, còn được gọi là “ống nano cacbon dạng dải” hoặc “CNT dạng dải”)” và là một cấu tạo mới.

Tức là, sáng chế bao gồm:

[1] Phương pháp sản xuất ống nano cacbon mà được ép để tạo thành dải theo toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó, bao gồm chuẩn bị vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro và được mang chất xúc tác, mà có thể là kim loại chuyển tiếp, kim loại khác hoặc nguyên tố khác, trên đó,

nạp vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ vào bình kín làm bằng vật liệu chịu nhiệt, và

cho vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ cùng với bình được xử lý ép nóng đẳng tĩnh bằng cách sử dụng không khí nén, trong đó

nhiệt độ giới hạn lớn nhất của bước xử lý ép nóng đẳng tĩnh nằm trong khoảng từ 750 đến 1200°C.

[2] Phương pháp sản xuất theo mục [1], trong đó chiều rộng phần dạng dải của ống nano cacbon nằm trong khoảng từ 15nm đến 300nm và chiều dày

của nó nằm trong khoảng từ 1nm đến 20nm,

[3] Phương pháp sản xuất theo mục [1] hoặc [2], trong đó chất xúc tác là một hoặc hai hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm (1) kim loại chuyển tiếp được chọn từ vonfram, reni, osmi, tantan, molybden, niobi, iriđi, ruteni, hafini, tecneti, rodi, vanadi, crom, ziricon, platin, thori, luteti, titan, paladi, protactini, tuli, scandi, sắt, ytri, erbi, coban, holmi, niken, dysprosi, tebi, curi, gadolini, mangan, amerixi, prometi, urani, đồng, samari, vàng, actini, neodym, berkele, bạc, praseodym, lantan, californi, europi, yterbi, xeri, plutoni, neptuni, (2) các kim loại khác được chọn từ beryli, germani, canxi, stronti, bari, radi, nhôm, magie, kẽm, chì, cadimi, tali, bismut, thiếc, lithi, indi, natri, kali, rubidi, gali và xesi, (3) các nguyên tố khác được chọn từ antimon, poloni, silic và telu, (4) sulfua, borua, oxit, clorua, hydroxit, nitrua và hợp chất hữu cơ-kim loại của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3), và (5) hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) nêu trên và (4) và lưu huỳnh và/hoặc sulfua (bao gồm hợp chất hữu cơ-lưu huỳnh) và hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) nêu trên và (4) và bo và/hoặc borua (bao gồm hợp chất hữu cơ-bo).

[4] Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [3], trong đó vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt mang các chất xúc tác hấp phụ kim loại chuyển tiếp thông qua quá trình tiếp xúc vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ trước và sau khi được nung sơ bộ với ion hoặc phức chất của kim loại chuyển tiếp ở trạng thái dung dịch.

[5] Phương pháp sản xuất theo mục [4], trong đó dung môi ở trạng thái dung dịch được chọn từ nước, rượu hoặc hỗn hợp nước và rượu, và ion hoặc phức chất của kim loại chuyển tiếp ở trạng thái dung dịch thu được bằng cách hòa tan axetat, nitrat, sulfat, clorua, alkoxit, hợp chất hữu cơ kim loại của kim loại chuyển tiếp hoặc axetylaxetonat của kim loại chuyển tiếp trong dung môi.

[6] Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó hợp chất hữu cơ là một hoặc hai hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm

bao gồm tinh bột, xenluloza, protein, collagen, axit alginic, nhựa dama, kovar, nhựa thông, nhựa kết, cao su thiên nhiên, nhựa xenluloza, xenluloza axetat, xenluloza nitrat, xenluloza axetat butyrat, chất dẻo casein, chất dẻo làm bằng protein của đồ tương, nhựa phenol, nhựa ure formaldehyt, nhựa melamin, nhựa benzoguanamin, nhựa epoxy, nhựa dialyl phtalat, nhựa polyeste chưa no, nhựa epoxy loại bisphenol A, nhựa epoxy loại Novolac, nhựa epoxy đa chức, nhựa epoxy vòng béo, nhựa alkyl, nhựa uretan, nhựa vinyl clorua, polyetylen, polypropylen, polystyren, polyisopren, butadien, nylon, vinylon, sợi acrylic, tơ nhân tạo, polyvinyl axetat, nhựa ABS, nhựa AS, nhựa acrylic, polyaxetal, polyimit, polycacbonat, polyphenylen ete (PPE) biến tính, polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat, polyalylat, polysulfon, polyphenylen sulfua, polyete ete keton, nhựa chứa flo, polyamit imit, benzen, naphtalen, antraxen, hắc ín dầu mỏ, nhựa than đá, cốc dầu mỏ, cốc than, muối than, cacbon hoạt tính, chất dẻo thải, gỗ thải, thực vật thải và rác.

[7] Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6], trong đó vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ mà được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro là một hoặc hai hoặc nhiều vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt được chọn từ nhóm bao gồm cốc dầu mỏ, cốc than và muối than có hydro tương ứng với hydro còn lại từ trước.

[8] Phương pháp sản xuất theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [7], trong đó bình kín được làm bằng vật liệu chịu nhiệt là chén nung graphit được tạo nắp có ren.

[9] Ống nano cacbon trong đó toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó được ép để tạo thành dải, và

[10] Ống nano cacbon theo mục [9], trong đó chiều rộng phần dạng dải của ống nano cacbon nằm trong khoảng từ 15nm đến 300nm và chiều dày của nó nằm trong khoảng từ 1nm đến 20nm.

Theo sáng chế, CNT có thể được tạo ra nhờ phản ứng CVD sử dụng thiết

bị HIP thông thường có kích cỡ lớn và bình được làm bằng vật liệu chịu nhiệt chẳng hạn như graphit làm bình phản ứng, và do đó, khả năng sản xuất được nâng cao một cách đáng kể và các vật liệu giá rẻ có thể được tạo ra. Cụ thể là có thể nạp vật liệu ban đầu bằng 10 tấn/mẻ trong thiết bị HIP có kích cỡ lớn hiện có trên thị trường, và có thể đạt năng suất 5 tấn/mẻ mỗi ngày với hiệu suất bằng 50%.

Ngoài ra, có thể cho phép hợp chất hữu cơ mang chất xúc tác để tạo ra CNT một cách trực tiếp trên đó hoặc mang chất xúc tác có kích cỡ nano được ion hóa trong dung dịch trên đó, và do đó, CNT có đường kính được kiểm soát (là “đường kính ngoài” của ống và dưới đây, đôi khi còn được gọi là “đường kính”) có thể được tạo ra với độ chọn lọc cao.

Theo phương pháp của sáng chế nêu trên, có thể thu được CNT dạng dải trong đó CNT có thành tương đối mỏng so với đường kính tương đối lớn của nó được ép theo toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó. CNT dạng dải có đặc tính là hầu như không tạo thành bó với nhau.

Vì CNT dạng dải không tạo thành bó, việc xử lý mức độ cao (chẳng hạn như xử lý bằng sóng siêu âm) mà thường được yêu cầu để tháo bó không cần thiết phải có và do đó CNT dạng dải có thể dễ dàng trở lại trạng thái CNT ban đầu (có thành tương đối mỏng so với đường kính tương đối lớn của nó).

CNT thu được đó có, do thành mỏng của nó, đặc tính là tạo ra thông số tương tự với SWCNT. Mặt khác, CNT có, do đường kính lớn của nó, đặc tính là được xử lý một cách dễ dàng đối với các tổn hại đến sức khỏe do sinh bụi so với trước đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG.1 là hình vẽ mặt cắt của chén nung graphit có nắp có ren trên đỉnh.

FIG.2 là hình vẽ mặt cắt của chén nung graphit được đóng kín trên đỉnh của Fig.1, trong đó vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ được nạp và toàn bộ

đỉnh và đáy của nó được bọc bằng các miếng đệm và toàn bộ mặt bên của nó được bọc bằng vỏ.

FIG.3 là ảnh hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope – SEM) của CNT dạng dải thu được trong ví dụ 1.

FIG.4 là hình ảnh SEM của CNT dạng dải thu được trong ví dụ 2.

FIG.5 là hình ảnh phóng đại của phần 1-6 trên Fig. 4.

FIG.6 là hình ảnh SEM của CNT dạng dải thu được trong ví dụ 3.

FIG.7 là hình ảnh SEM của CNT dạng dải thu được trong ví dụ 4.

FIG.8 là hình ảnh phóng đại của Fig.7.

FIG.9 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của CNT dạng dải thu được trong ví dụ 4.

FIG.10 là hình ảnh phóng đại của Fig.9.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, CNT có thể được tạo ra một cách lựa chọn bằng cách sử dụng, như vật liệu ban đầu, hợp chất hữu cơ mà là vật liệu hữu cơ rắn có mật độ cacbon cao và làm cho phản ứng CVD đạt hiệu quả cao mà không có sự thăng hoa của cacbon trong vùng ba chiều trên chất xúc tác, có chức năng như điểm khởi phát phản ứng, được mang trên hợp chất hữu cơ. CNT, cụ thể là CNT dạng dải, có thể được tạo ra một cách lựa chọn bằng cách điều chỉnh các yếu tố chẳng hạn như loại hợp chất hữu cơ làm vật liệu ban đầu, nhiệt độ nung sơ bộ hợp chất hữu cơ, lượng hydro còn lại được chứa trong hợp chất hữu cơ đã được nung sơ bộ, loại, lượng và kích cỡ của chất xúc tác cần được mang trên hợp chất hữu cơ, nhiệt độ giới hạn lớn nhất, áp suất giới hạn lớn nhất, tốc độ gia nhiệt và ép và mẫu gia nhiệt và ép trong bước xử lý HIP và vật liệu chế tạo bình graphit và phương pháp bịt kín nó.

Ví dụ, vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ được

cacbon hóa dưới các điều kiện nung sơ bộ thích hợp để tạo ra vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ trong trạng thái duy trì hydro trong đó và sau đó vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ đã được nung sơ bộ được mang chất xúc tác trên đó hoặc vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ được mang trước chất xúc tác trên đó được nung sơ bộ để tạo ra vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác. Sau đó, vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ đã được nung sơ bộ được nạp vào bình kín làm bằng vật liệu chịu nhiệt và được sử dụng làm bình phản ứng, và được xử lý gia nhiệt và ép bằng thiết bị ép nóng đẳng tĩnh (HIP) bằng cách sử dụng không khí nén chẳng hạn như argon.

Ngoài ra, theo sáng chế, việc sản xuất CNT có thể được thực hiện bằng cách trước tiên cho phép chất mang bao gồm oxit kim loại (ví dụ, zeolit, nhôm oxit, magie oxit) mang các chất xúc tác và sau đó trộn chất mang và vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ để tạo ra vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang các chất xúc tác, sau đó xử lý giống như nêu trên.

Cụ thể là, theo sáng chế, CNT dạng dải có thể được tạo ra một cách hiệu quả bằng cách điều chỉnh nhiệt độ giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP trong một khoảng nhất định.

Theo sáng chế, chiều rộng phần dạng dải của ống nano cacbon nằm trong khoảng từ 15nm đến 300nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 25nm đến 200nm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25nm đến 150nm. Chiều dày của thành tạo ra CNT dạng dải (chiều dày thành) nằm trong khoảng từ 1 đến 20nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2nm đến 15nm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2nm đến 10nm.

Cơ chế tạo ra CNT dạng dải được cho là như sau, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở đó. Theo sáng chế, như nêu trên, mặc dù có thể thu được CNT có thành tương đối mỏng so với đường kính tương đối lớn của nó, CNT được cho là được ép một cách dễ dàng dưới áp suất không khí sau khi xử lý ép nóng đẳng

tĩnh. Tức là, trong trường hợp trong đó CNT được tạo ra bằng cách xử lý ép nóng đẳng tĩnh, áp suất cao đẳng tĩnh được sử dụng với môi trường áp suất chẳng hạn như argon và nitơ. Ví dụ, dưới khí argon bằng 50PMa, vì argon mật độ cao tồn tại trên cả hai bề mặt ngoài của CNT và bề mặt trong của CNT với mật độ cao và áp suất đẳng tĩnh được tác dụng như nhau trên toàn bộ các bề mặt, nên CNT có thể phát triển với sự duy trì mặt cắt tròn hoặc elip và có thể duy trì hình dạng này ngay cả khi chiều dày thành của CNT mỏng. Ngoài ra, argon mật độ cao chắn lực Van der Waals trên bề mặt ngoài của CNT (bề mặt graphene ngoài cùng) và ngăn cản CNT tạo thành bó với CNT liền kề. Do đó, khối bao gồm CNT riêng biệt mà không tạo thành bó được tạo ra. Tuy nhiên, sau khi xử lý ép nóng đẳng tĩnh, khi áp suất được giảm một cách từ từ đến áp suất không khí, mật độ argon ở không gian bên trong của CNT cũng bị giảm và các bề mặt trong của CNT tiến lại gần nhau hoặc tiếp xúc với nhau nhờ lực Van der Waals trên bề mặt graphene và sau đó để hình dạng được ép tạo thành CNT dạng dải theo sáng chế.

Trong CNT dạng dải thu được, vì bề mặt trong của thành gần nhau hoặc tiếp xúc với nhau, lực Van der Waals bên ngoài thành bị giảm một cách hoàn toàn và khí argon được sử dụng làm môi trường áp suất bị hấp phụ và giữ theo quy luật tự nhiên trên bề mặt ngoài của CNT. Do đó, được xem rằng CNT có đặc tính hầu như không tạo thành bó với nhau.

Ngoài ra, bằng cách sấy và xử lý nhiệt CNT dạng dải ở nhiệt độ không nhỏ hơn 100°C để loại bỏ khí hấp phụ và sau đó phân tán CNT dạng dải vào trong dung môi hữu cơ, CNT dạng dải có thể dễ dàng trở lại trạng thái CNT ban đầu (CNT có thành tương đối mỏng so với đường kính tương đối lớn của nó). Các ví dụ về CNT là, ví dụ, CNT có đường kính ngoài nằm trong khoảng từ 9,55nm đến 191nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 15,9nm đến 127nm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15,9nm đến 95,5nm, và chiều dày thành nằm trong khoảng từ 1nm đến 20nm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2nm đến 15nm và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 2nm đến 10nm, và CNT có đường kính

ngoài như được thể hiện trên đây và tỷ lệ chiều dày thành với đường kính ngoài nhỏ hơn 15%, tốt hơn là nhỏ hơn 13% và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10%.

Hợp chất hữu cơ được sử dụng trong sáng chế là vật liệu hữu cơ rắn có tỷ khối tương đối cao. Việc xử lý nhiệt hợp chất hữu cơ đẩy mạnh việc làm tăng trọng lượng phân tử và tạo ra nguyên tử oxy, nitơ và hydro trong cấu trúc của hợp chất hữu cơ không ổn định và được giải phóng, và do đó, diễn ra sự cacbon hóa. Theo sáng chế, hợp chất hữu cơ (đã được nung sơ bộ) trong đó sự cacbon hóa bị dừng lại ở trạng thái cacbon, hydro và oxy còn lại trong hợp chất hữu cơ được sử dụng làm vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ.

Các ví dụ về hợp chất hữu cơ trong sáng chế là các polyme hữu cơ tự nhiên chẳng hạn như tinh bột, xenluloza, protein, collagen, axit alginic, nhựa dama, kovar, nhựa thông, nhựa kết và cao su thiên nhiên; các polyme nửa tổng hợp chẳng hạn như nhựa xenluloza, xenluloza axetat, xenluloza nitrat, xenluloza axetat butyrat, chất dẻo casein và chất dẻo làm bằng protein của đồ tương; và các polyme tổng hợp chẳng hạn như các nhựa rắn nhiệt như nhựa phenol, nhựa ure formaldehyt, nhựa melamin, nhựa benzoguanamin, nhựa epoxy, nhựa dialyl phtalat, nhựa polyeste chưa no, nhựa epoxy loại bisphenol A, nhựa epoxy loại Novolac, nhựa epoxy đa chức, nhựa epoxy vòng béo, nhựa alkyt và nhựa uretan, các nhựa dẻo nóng như nhựa vinyl clorua, polyetylen, polypropylen và polystyren, các cao su tổng hợp như polyisopren và butadien, các sợi tổng hợp như nylon, vinylon, sợi acrylic và tơ nhân tạo, và các vật liệu khác như polyvinyl axetat, nhựa ABS, nhựa AS, nhựa acrylic, polyaxetal, polyimit, polycarbonat, polyphenylen ete (PPE) biến tính, polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat, polyalylat, polysulfon, polyphenylen sulfua, polyete ete keton, nhựa chứa flo, polyamit imit, benzen, naphtalen và antraxen.

Tất nhiên, hắc ín dầu mỏ, nhựa than đá, cốc dầu mỏ, cốc than, muối than và cacbon hoạt tính mà được tạo ra khi các nhiên liệu hóa thạch chẳng hạn như dầu mỏ và than, ví dụ, được tinh chế có thể được sử dụng làm vật liệu ban đầu.

Ngoài ra, hướng đến thiết lập một xã hội tái chế các nguồn, việc đưa hệ thống cacbon hóa đã được phát triển nhằm sử dụng hiệu quả cacbon trong các chất thải, và các chất dẻo thải mà là các hỗn hợp của các nhựa nêu trên, gỗ thải, thực vật thải và các chất thải thực phẩm chẳng hạn như rác cũng có thể được sử dụng làm vật liệu ban đầu.

Trong số chúng, các nhựa rắn nhiệt chẳng hạn như nhựa phenol được ưu tiên nhằm giữ một lượng lớn cacbon sau khi xử lý nhiệt, các chất dẻo thải và các cacbua thải được ưu tiên về mặt chi phí sản xuất và về mặt môi trường nhờ hiệu quả làm giảm CO₂, và muội than được ưu tiên về mặt sản xuất các vật liệu cacbon có kích cỡ nhỏ.

Hợp chất hữu cơ được sử dụng trong sáng chế tốt hơn là vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt. Đối với vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt trong sáng chế, kích cỡ và hình dạng của các đơn vị thành phần của chúng là không giới hạn, và vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt kết hợp với bột chứa các đơn vị thành phần tương đối nhỏ hoặc các hạt chứa các đơn vị thành phần kết tụ tương đối lớn. Hình dạng của các đơn vị thành phần này bao gồm nhiều dạng khác nhau chẳng hạn như hạt, viên nhỏ, sợi dài và sợi ngắn.

Các hợp chất hữu cơ được sử dụng trong sáng chế có thể bao gồm các dạng này trong đó chứa hydro từ trước tương ứng với hydro còn lại với lượng thích hợp để sử dụng trong sáng chế ngay cả khi không cần nung sơ bộ. Khi vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ chứa lượng hydro thích hợp từ trước, không cần phải nung sơ bộ, và vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ có thể được sử dụng như là “vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ đã được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro” theo sáng chế. Cụ thể là, theo sáng chế, “vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ đã được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro” bao gồm vật liệu không được nung sơ bộ và duy trì lượng hydro thích hợp mà cần được duy trì trong vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt

làm bằng hợp chất hữu cơ sau khi nung sơ bộ. Các ví dụ về vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ là cốc dầu mỡ, cốc than, muối than và tương tự.

Theo sáng chế, các hợp chất hữu cơ có thể được sử dụng riêng biệt hoặc có thể được sử dụng dưới dạng hỗn hợp hai hoặc nhiều hợp chất đó.

Chất xúc tác được sử dụng trong sáng chế là một trong số các yếu tố để kiểm soát, lượng, hình dạng, kích cỡ (đường kính, số lớp graphen được tạo lớp, chiều dài và tương tự) và đặc điểm tương tự của CNT cần được tạo ra. Các ví dụ về các chất xúc tác có thể sử dụng là (1) các kim loại chuyển tiếp được chọn từ vonfram, reni, osmi, tantan, molybden, niobi, iriđi, ruteni, hafini, tecneti, rodi, vanadi, crom, ziricon, platin, thori, luteti, titan, paladi, protactini, tuli, scandi, sắt, ytri, erbi, coban, holmi, niken, dysprosi, tebi, curi, gadolini, mangan, amerixi, prometi, urani, đồng, samari, vàng, actini, neodym, berkele, bạc, praseodym, lantan, californi, europi, yterbi, xeri, plutoni, neptuni và tương tự, (2) các kim loại khác được chọn từ beryli, germani, canxi, stronti, bari, radi, nhôm, magie, kẽm, chì, cadimi, tali, bismut, thiếc, lithi, indi, natri, kali, rubidi, gali, xesi và tương tự, (3) các nguyên tố khác được chọn từ antimon, poloni, silic, telur và tương tự, (4) sulfua, borua, oxit, clorua, hydroxit, nitrua và hợp chất hữu cơ-kim loại của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3), (5) hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) và (4) nêu trên và lưu huỳnh và/hoặc sulfua (bao gồm hợp chất hữu cơ-lưu huỳnh) và hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) và (4) nêu trên và bo và/hoặc borua (bao gồm hợp chất hữu cơ-bo). Trong số chúng, được ưu tiên sử dụng là (1) các kim loại chuyển tiếp được chọn từ vonfram, tantan, molybden, niobi, iriđi, vanadi, crom, ziricon, titan, sắt, coban, niken, mangan, đồng, samari, neodym, bạc, praseodym, lantan và tương tự, (2) các kim loại khác được chọn từ canxi, stronti, bari, nhôm, magie, kẽm, chì, cadimi, bismut, thiếc, lithi, indi, natri, kali, rubidi, gali, xesi và tương tự, (3) các nguyên tố khác chẳng hạn như silic, (4) oxit, clorua, hydroxit, nitrua và hợp chất hữu cơ-kim loại kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3), (4) hỗn hợp của

kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) và (4) nêu trên và lưu huỳnh và/hoặc sulfua (bao gồm hợp chất hữu cơ-lưu huỳnh) và hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong nhóm từ (1) đến (3) và (4) nêu trên và bo và/hoặc borua (bao gồm hợp chất hữu cơ-bo). Các chất xúc tác này có thể được sử dụng riêng biệt hoặc có thể được sử dụng dưới dạng hỗn hợp hai hoặc nhiều chất đó.

Theo sáng chế, lượng chất xúc tác cực nhỏ là đủ, và thông thường lượng này không nhỏ hơn 1000ppm, tốt hơn là không nhỏ hơn 2000ppm, là đủ để thực hiện phù hợp sáng chế. Lượng chất xúc tác tốt hơn là không nhỏ hơn 10000ppm, tốt hơn nữa là không nhỏ hơn 100000ppm.

Vì các chất xúc tác trở thành điểm khởi phát của phản ứng CVD để tạo ra CNT, mong muốn tạo ra các chất xúc tác nhỏ và cho phép các chất xúc tác được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ ở trạng thái được phân tán đồng đều nhất có thể.

Phương pháp cho các chất xúc tác được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ không bị giới hạn và ví dụ, có thể được thực hiện bằng cách trộn vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ với các chất xúc tác được tạo ra ở dạng nhỏ. Theo cách khác, việc này cũng có thể được thực hiện bằng cách trước tiên cho chất mang bao gồm oxit kim loại (ví dụ, zeolit, nhôm oxit, magie oxit) mang các chất xúc tác và sau đó trộn chất mang và vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ.

Các chất xúc tác cũng có thể được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ bằng cách trộn hydroxit kim loại chuyển tiếp làm các chất xúc tác với vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ. Hydroxit kim loại chuyển tiếp có thể thu được bằng cách hòa tan alkoxit kim loại chuyển tiếp hoặc phức chất chứa kim loại chuyển tiếp trong rượu để tổng hợp dung dịch rượu chứa phức kim loại, cho dung dịch này thủy phân và sau đó lọc để thu được sản phẩm kết tủa. Khi tổng hợp hydroxit kim loại chuyển tiếp thông qua thủy phân bằng cách sử dụng alkoxit kim loại chuyển tiếp hoặc phức chất chứa kim loại chuyển tiếp làm vật

liệu ban đầu, có thể thu được các hạt mịn hơn và nó có thể có chức năng như điểm khởi phát phản ứng.

Phương pháp cho vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác được ưu tiên bao gồm cho vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ tiếp xúc với ion (bao gồm ion phức) hoặc phức chứa chất xúc tác nêu trên (ví dụ kim loại, cụ thể là kim loại chuyển tiếp) ở trạng thái dung dịch và sau đó cho chất xúc tác cần được hấp phụ và được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ. Trong trường hợp này, chất xúc tác có kích cỡ nano có thể được mang ở kích cỡ nano trên bề mặt của vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ và chất xúc tác được mang có chức năng như điểm khởi phát phản ứng mịn. Ví dụ, phương pháp này nạp vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ trong dung dịch ion hoặc dung dịch phức của chất xúc tác và phân tán vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ gần như đồng nhất. Ở thời điểm này, vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ có thể được nạp một cách trực tiếp hoặc, tốt hơn là, có thể được nạp sau khi được hòa tan trước vào trong dung môi chẳng hạn như rượu (ví dụ, etanol, 2-metoxyetanol, rượu isopropyl) hoặc hỗn hợp nước và rượu (tốt hơn là rượu). Trong hỗn hợp thu được, chất xúc tác bị hấp phụ trong vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ dưới dạng ion đơn hoặc phức và sau đó vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ được lọc và được sấy và xử lý nhiệt. Việc sấy là quy trình để làm bay hơi dung môi và có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp thông thường, phụ thuộc vào loại dung môi. Việc xử lý nhiệt là quy trình để trao đổi chất xúc tác được hấp phụ dưới dạng muối hoặc phức với oxit hoặc tương tự và có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp thông thường, phụ thuộc vào loại muối hoặc phức. Vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác mà thu được trong các quy trình nêu trên có thể được ưu tiên cho xử lý HIP.

Dung dịch ion hoặc dung dịch phức của chất xúc tác có thể được tạo ra bằng cách hòa tan chất xúc tác chẳng hạn như axetat, nitrat, sulfat, clorua, alkoxit, hợp chất kim loại hữu cơ (ví dụ, hợp chất kẽm hữu cơ như clo(etoxyacbonylmetyl)kẽm, hợp chất đồng hữu cơ như dimetyl đồng lithi, hợp

chất magie hữu cơ như thuốc thử Grignard làm bằng metylmagie iodua và dietylmagie, hợp chất lithi hữu cơ như n-butyllithi, cacbonyl kim loại, phức carben, metaloxen như feroxen), phức chất chứa kim loại chuyển tiếp (ví dụ, axetylaxetonat của kim loại chuyển tiếp) và tương tự trong dung môi chẳng hạn như nước, rượu (ví dụ, etanol, 2-metoxyetanol, rượu isopropyl), hoặc hỗn hợp nước và rượu (tốt hơn là, rượu). Trong số đó, dung dịch được tạo ra bằng cách sử dụng axetat hoặc axetylaxetonat chứa chất xúc tác (tốt hơn là, kim loại chuyển tiếp) được ưu tiên sử dụng. Ngoài ra, các kim loại chuyển tiếp có thể được ưu tiên bao gồm coban, sắt, niken, molybden, vonfram và trong số đó, sắt, coban và niken là thích hợp và đặc biệt là, coban được ưu tiên sử dụng. Các kim loại chuyển tiếp này có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp hai hoặc nhiều kim loại này thành hỗn hợp.

Việc mang chất xúc tác trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ có thể được thực hiện cũng bằng cách cho vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ trước khi được nung sơ bộ mang chất xúc tác và sau đó cho nung sơ bộ. Trong trường hợp này, việc cho vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ trước khi được nung sơ bộ mang chất xúc tác có thể được thực hiện theo cách giống như trong phương pháp cho vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác nêu trên.

Vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác được nung sơ bộ ở tốc độ tăng nhiệt độ định trước trong dòng khí nitơ hoặc trong khí trơ. Đối với việc nung sơ bộ, kiểu gia nhiệt bằng điện hoặc kiểu gia nhiệt bằng khí, có thể sử dụng lò nung bên ngoài, lò nhiều ống liên tục, lò quay đốt trong, lò rung hoặc tương tự.

Theo sáng chế, loại và lượng khí để gây ra phản ứng cho sự phát triển pha hơi trong xử lý HIP có thể được kiểm soát bằng nhiệt độ nung sơ bộ hoặc lượng hydro còn lại trong vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ. Cụ thể là, với lượng hợp chất hữu cơ nhất định không đổi, loại, nồng độ và tổng lượng khí (hydro,

hydrocacbon, cacbon monoxit, hơi nước và tương tự) cần được tạo ra trong xử lý HIP tất nhiên trở nên không đổi cho đến khi nhiệt độ nung sơ bộ là không đổi. Ngoài ra, từng lượng hydro, hydrocacbon, cacbon monoxit, hơi nước và tương tự được tạo ra có sự tương ứng với lượng hydro còn lại. Do đó, mức độ nung sơ bộ có thể được điều chỉnh một cách thích hợp bằng cách sử dụng nhiệt độ nung sơ bộ hoặc lượng hydro còn lại như một chỉ số.

Nhiệt độ nung sơ bộ có thể thay đổi phụ thuộc vào các điều kiện khác nhau chẳng hạn như loại hợp chất hữu cơ được sử dụng và nhiệt độ giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP, và thông thường tốt hơn là không nhỏ hơn 400°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 500°C đến 1000°C.

Khoảng được ưu tiên của lượng hydro còn lại thay đổi phụ thuộc vào kích cỡ của hợp chất hữu cơ được sử dụng, và thường nằm trong khoảng từ 500ppm đến 60000ppm, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2500ppm đến 40000ppm.

Trong trường hợp tạo ra CNT một cách chọn lọc, tốt hơn là nhiệt độ nung sơ bộ nằm trong khoảng từ 500°C đến 700°C và lượng hydro còn lại nằm trong khoảng từ 20000ppm đến 40000ppm. Trong trường hợp sử dụng vật liệu hữu cơ có kích cỡ nằm trong khoảng từ 1µm hoặc nhỏ hơn (ví dụ, muội than có kích cỡ nằm trong khoảng từ 1µm hoặc nhỏ hơn) làm vật liệu (vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt) cần được nung sơ bộ, lượng hydro còn lại nằm trong khoảng từ 500ppm đến 20000ppm được ưu tiên.

Vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ mang chất xúc tác được nạp vào bình kín làm bằng vật liệu chịu nhiệt, và được xử lý HIP sử dụng bình này làm bình phản ứng. Bình kín có chức năng như bình phản ứng để gây ra phản ứng CVD với hydro, cacbon monoxit và các khí hydrocacbon được tạo ra từ vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ trong xử lý HIP. Vì cần thiết phải gây ra phản ứng hóa học mà không làm phân tán khí phản ứng được tạo ra bên ngoài bình trong khi duy trì áp suất cao đẳng tĩnh bởi áp suất khí, vật liệu làm bình và kết cấu bịt kín của nó được lựa chọn một cách thích hợp. Nếu vật liệu quá đặc, sự chênh

lệch áp suất giữa bên trong và bên ngoài bình tăng, mà dẫn đến phá vỡ bình do nổ. Mặt khác, nếu vật liệu quá xốp, khí phản ứng được tạo ra bên trong bình bị phân tán một cách dễ dàng ra bên ngoài bình và hiệu suất của phản ứng hóa học bị giảm nhiều.

Vật liệu và cấu trúc của bình được lựa chọn một cách thích hợp khi xem xét sự cần thiết phải đưa sản phẩm đã được xử lý HIP ra khỏi bình, việc bịt kín bình có thể thực hiện được một cách dễ dàng bởi vì việc nạp vật liệu ban đầu thuận lợi trước khi xử lý HIP, và việc duy trì độ bền của bình ở nhiệt độ cao để có thể chịu được áp suất bên trong do sự tạo ra khí phản ứng từ vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ, và cũng như khi xem xét việc tiếp xúc với nhiệt độ cao trong xử lý HIP.

Các ví dụ về các vật liệu chịu nhiệt chế tạo bình kín là graphite và ngoài ra, các sản phẩm gốm chẳng hạn như nhôm oxit, magie oxit và zircon oxit, và các kim loại chẳng hạn như sắt, niken, zircon và platin. Trong số đó, graphite được ưu tiên sử dụng.

Các bình graphite làm bằng, ví dụ, các vật liệu graphite nhân tạo được tạo ra bằng đúc ép đùn, đúc CIP, đúc ép khuôn, đúc rung hoặc đúc nện, các vật liệu cacbon cứng, bao gồm cacbon dạng thủy tinh, được tạo ra chủ yếu bằng đúc nhựa rắn nhiệt, các vật liệu cacbon được gia cường bằng sợi cacbon hoặc các vật liệu composit của chúng là các ví dụ minh họa làm bình graphite. Tỷ lệ lỗ xốp hở của vật liệu graphite liên quan đến hiệu suất của phản ứng hóa học trong bình. Trong trường hợp vật liệu có tỷ lệ lỗ xốp hở bằng 20% hoặc lớn hơn, các khí phản ứng bị khuếch tán nhiều ra bên ngoài bình, và do đó, nồng độ của các khí cần thiết để tạo ra CNT như dự kiến không thể được duy trì. Ví dụ về bình graphite thích hợp là chén nung graphite.

Chén nung graphite được tạo nấp có ren tốt hơn là có thể được sử dụng để nạp vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ trong bình và tháo sản phẩm sau khi xử lý HIP có thể được thực hiện một cách hiệu quả.

Fig.1 là hình vẽ mặt cắt kết cấu của chén nung graphit được tạo nắp có ren trên đỉnh. Thành trong 2a ở đỉnh của thân chén nung 2 và chu vi ngoài 1a của nắp chén nung 1 được tạo ren bằng cách xử lý tarô đặc biệt, và do đó chén nung có thể được bịt kín bằng cách vặn nắp chén nung 1 với ren sau khi nạp vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ 3. Ngoài ra, vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ 3 có thể được xử lý HIP bằng cách bọc toàn bộ (hoặc một phần) đỉnh và đáy của nó bằng các miếng đệm được làm bằng vật liệu cacbon nhằm ngăn cản sự phân tán khí dùng cho phản ứng phát triển trong pha hơi và làm tăng nồng độ khí, nhờ đó nâng cao hiệu suất phản ứng. Hơn nữa, vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ 3 có thể được xử lý HIP bằng cách bọc toàn bộ (hoặc một phần) cạnh của nó bằng vỏ được làm bằng vật liệu cacbon vì các mục đích như nêu trên. Fig.2 thể hiện vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ 3 đang ở trạng thái trong đó toàn bộ đỉnh và đáy của nó được bọc bằng các miếng đệm 4 và tất cả các cạnh của nó được bọc bằng vỏ 5. Các ví dụ về vật liệu cacbon dùng làm miếng đệm và vỏ là graphit, cacbon dạng thuỷ tinh, cacbon giống kim cương, cacbon vô định hình và tương tự, và một trong số chúng có thể được sử dụng riêng biệt hoặc hai hoặc nhiều vật liệu đó có thể được sử dụng kết hợp với nhau. Trong số đó, miếng đệm hoặc vỏ được làm bằng graphit được ưu tiên sử dụng. Theo sáng chế, miếng đệm là miếng mà bọc vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ được nạp vào trong bình chủ yếu ở đỉnh hoặc đáy của vật liệu và vỏ là vỏ mà bọc vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ được nạp vào trong bình chủ yếu ở cạnh của vật liệu. Tuy nhiên, có trường hợp trong đó sự khác biệt của hai loại này không có ý nghĩa, phụ thuộc vào hình dạng bình.

Đối với vật liệu làm chén nung graphit, thích hợp là sử dụng graphit nhân tạo hoặc vật liệu graphit đẳng hướng có dung trọng nằm trong khoảng từ 1,6 đến 1,9, tỷ lệ lỗ xốp hở nhỏ hơn 20%, kích cỡ lỗ xốp không lớn hơn $3\mu\text{m}$ và độ dẫn nhiệt không nhỏ hơn $50 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

Theo sáng chế, bằng cách cho vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ được xử lý HIP, các khí chẳng hạn như hydro, hydrocacbon và cacbon monoxit được

tạo ra và phản ứng CVD diễn ra bên trong bình phản ứng. Các khí này có thể được tạo ra ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 400°C đến 1500°C phụ thuộc vào loại vật liệu ban đầu bằng cách kiểm soát nhiệt độ nung sơ bộ và các điều kiện xử lý HIP.

Tốc độ tăng nhiệt độ trong xử lý HIP là, ví dụ, khoảng 20°C hoặc lớn hơn/giờ, tốt hơn là khoảng 100°C hoặc lớn hơn/giờ và tốt hơn nữa là khoảng 300°C hoặc lớn hơn.

Khoảng nhiệt độ giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP để tạo ra CNT có thể thay đổi phụ thuộc vào các điều kiện khác nhau chẳng hạn như loại và lượng chất xúc tác và áp suất giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP, và, ví dụ, nằm trong khoảng từ 850°C đến 1300°C. Áp suất giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1MPa đến 300MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1MPa đến 200MPa và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10MPa đến 200MPa.

Trong xử lý HIP, tốt hơn là tăng áp suất bên trong đến giá trị nhất định đến khi nhiệt độ tăng đến nhiệt độ nung sơ bộ của vật liệu ban đầu và tác dụng áp suất đủ trong khoảng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nung sơ bộ. Giá trị áp suất nhất định là áp suất mà đủ để ngăn cản sự phân tán các khí được tạo ra trong khoảng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nung sơ bộ ra bên ngoài bình và được sử dụng làm vật liệu ban đầu của quá trình phát triển trong pha hơi. Ví dụ về áp suất nhất định là khoảng 0,5MPa.

Trong trường hợp tạo ra một cách chọn lọc CNT dạng dài, nhiệt độ giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP là yếu tố quan trọng. Các ví dụ về khoảng nhiệt độ giới hạn lớn nhất nằm trong khoảng từ 750°C đến 1200°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 800°C đến 1150°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 850°C đến 1150°C. Trong trường hợp này, áp suất giới hạn lớn nhất trong bước xử lý HIP, ví dụ, nằm trong khoảng từ 10MPa đến 300MPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20MPa đến 200MPa và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ

40MPa đến 200MPa.

CNT dạng dải thu được đó theo sáng chế có thể trở lại trạng thái CNT ban đầu bằng cách xử lý nhiệt (ví dụ, ở nhiệt độ không nhỏ hơn 100°C), nếu cần, CNT dạng dải để loại bỏ khí tạo môi trường áp suất bị hấp phụ trên bề mặt của nó, hòa tan CNT dạng dải với dung môi hữu cơ, sử dụng, nếu cần, sóng siêu âm hoặc lực cắt tốc độ cao bằng máy trộn đều, sau đó cho, nếu cần, CNT dạng dải li tâm để tách phần nổi, sau đó chưng cất dung môi bằng cách sử dụng phương pháp thông thường.

Ngoài ra, chất lỏng phân tán trong đó CNT được phân tán trong đó (chất lỏng phân tán CNT) có thể thu được bằng cách phân tán CNT dạng dải theo sáng chế mà, nếu cần, được xử lý nhiệt với dung môi hữu cơ và tùy ý bổ sung các chất phụ gia (ví dụ, chất cải tạo độ nhớt, tác nhân phân tán, chất pha loãng, và tương tự) mà thường được sử dụng trong lĩnh vực này, hoặc bằng cách sử dụng, nếu cần, sóng siêu âm hoặc lực cắt tốc độ cao bằng máy trộn đều cho hỗn hợp chứa CNT thu được đó, và sau đó cho, nếu cần, hỗn hợp li tâm để tách phần nổi.

Các ví dụ về dung môi hữu cơ là 1,2-dicloetan, benzen, thionyl clorua, axetyl clorua, tetracloetylen cacbonat, dicloetylen cacbonat, benzoyl florua, benzoyl clorua, nitrometan, nitrobenzen, anhydrit axetic, phospho oxycloet, benzonitril, selen oxycloet, axetonitril, tetrametylsulfon, dioxan, 1,2-propandioli cacbonat, benzyl xianua, etylen sulfit, isobutyronitril, propionitril, etylen cacbonat, axit phenyl phosphoric diflorua, metyl axetat, n-butyronitril, axeton, etyl axetat, nước, axit phenyl phosphoric dicloet, ete dietyli, tetrahydrofuran, axit diphenyl phosphoric clorua, trimetyl phosphat, tributyl phosphat, dimetylformamit, N-metylpyrrolidin, n-dimetylaxetamit, dimetyl sulfoxit, N-dietylformamit, N-dietylaxetamit, pyridin, amit hexametylphosphoric, hexan, cacbon tetracloet, diglyme, tricloet, 2-propanol, metanol, etanol, propanol, metyl etyl keton, 2-metoxietanol, dimetylaxetamit, toluen, polybenzimidazol, nước mà chất hoạt động bề mặt

được bổ sung vào đó và tương tự. Trong số đó, dimetylformamit, nước mà chất hoạt động bề mặt được bổ sung vào đó, 2-metoxyetanol và tương tự là thích hợp.

Các ví dụ về các chất hoạt động bề mặt mà có thể được sử dụng là: các chất hoạt động bề mặt loại anion (các chất hoạt động bề mặt anion) chẳng hạn như các muối của axit béo (ví dụ, natri dodecanoat), các muối của axit cholic (ví dụ, natri cholat), các các monoalkyl sulfat (ví dụ, natri lauryl sulfat), alkyl polyoxyetylen sulfat, các alkyl benzen sulfonat (ví dụ, natri dodexyl benzen sulfonat) và monoalkyl phosphat;

các chất hoạt động bề mặt loại cation (các chất hoạt động bề mặt cation) chẳng hạn như các muối amoni alkyl trimetyl (ví dụ, xetyl trimetyl amoni bromua), các muối amoni của dialkyl dimetyl (ví dụ, didexyl dimetyl amoni clorua) và các muối amoni của alkyl benzyl dimetyl (ví dụ, alkyl benzyl dimetyl amoni clorua);

các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính (các chất hoạt động bề mặt Gemini) chẳng hạn như alkyl dimetyl amin oxit và alkyl carboxybetain; và

các chất hoạt động bề mặt loại không ion (các chất hoạt động bề mặt không ion) chẳng hạn như polyoxyetylen alkyl ete (ví dụ, polyoxyetylen dodexyl ete), este sorbitan axit béo, alkyl polyglucosit, axit béo dietanol amit và alkyl monoglyxeryl ete. Trong số đó, các monoalkyl sulfat và các muối của axit béo có thể được sử dụng một cách thích hợp.

Các phương tiện để xử lý sóng siêu âm không bị giới hạn cụ thể, và có thể được thực hiện bằng cách sử dụng, ví dụ, thiết bị làm sạch siêu âm. Tốt hơn là tần số của sóng siêu âm cần được sử dụng nằm trong khoảng từ 20kHz đến 100kHz. Khoảng thời gian để xử lý tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 phút đến 60 phút.

Trong trường hợp sử dụng máy trộn đều, điều kiện của nó được đặt ở tốc độ quay nằm trong khoảng từ 1000 đến 50000 vòng/phút và tốt hơn là nằm trong

khoảng từ 5000 đến 30000 vòng/phút.

Tốt hơn là việc ly tâm được thực hiện ở tốc độ tăng tốc nằm trong khoảng từ 100G đến 100000G, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 100G đến 10000G, nằm trong khoảng thời gian từ 1 phút đến 60 phút, tốt hơn là từ 5 phút đến 30 phút.

Việc phân tán CNT thu được đó có thể được sử dụng, ví dụ, khi mực cần được sử dụng để tạo ra bản mạch và màng mỏng dùng cho các sản phẩm điện tử có thể in được. Nói cách khác, bản mạch và tương tự có thể được tạo ra bằng cách in CNT phân tán trên bề mặt của nền bằng các phương pháp in khác nhau chẳng hạn như in nổi bằng khuôn mềm (in bằng máy in typô), in ôpset (in phẳng), in khắc (in lõm), in lưới, in phun, in chụp ảnh điện, truyền nhiệt và truyền lazer.

Ngoài ra, bản mạch mong muốn có thể thu được bằng cách sử dụng CNT phân tán trên nền bằng cách phủ ước chẳng hạn như quay phủ, phủ theo rãnh, phủ bằng thanh, phủ bằng lưới gạt hoặc phun phủ và sau đó thực hiện tạo mẫu trên nền phủ bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo mẫu chẳng hạn như in tiếp xúc nano-micro, in litô dip-pen, in truyền nhiệt nano-micro, in nano, kỹ thuật in litô bằng chùm tia điện tử, hoặc in litô ảnh.

Hơn nữa, bản mạch mong muốn có thể thu được bằng cách sử dụng CNT thu được trên đây trên nền bằng cách phủ khô chẳng hạn như kết tủa chân không, phún xạ catot hoặc CVD để tạo ra màng trên nền và sau đó thực hiện tạo mẫu trên nền bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo mẫu nêu trên.

Ngoài ra, các màng chức năng cao khác nhau chẳng hạn như màng dẫn điện trong suốt, màng dẫn điện cao và màng dẫn nhiệt cao chứa CNT có thể thu được bằng cách phân tán hoặc trộn CNT hoặc CNT phân tán thu được trên đây hoặc với nhựa bắt đầu của màng PET, màng ionome (màng IO), màng polyetylen được làm bằng polyetylen tỷ trọng cao (HDPE), polyetylen tỷ trọng trung bình (MDPE), polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE), polyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng (L-LDPE) hoặc metaloxenpolyetylen tỷ trọng thấp mạch thẳng loại

chất xúc tác metaloxen (mL-LDPE), màng polyvinyl clorua cứng, nửa cứng hoặc mềm (màng PVC), màng polyvinyliden clorua (màng PVDC), màng polyvinyl alcohol (màng PVA), màng polypropylen (màng PP), màng polyeste, màng polycacbonat (màng PC), màng polystyren (màng PS), màng polyacrylonitril (màng PAN), màng copolyme etylen-vinyl alcohol (màng EVOH), màng copolyme etylen-axit metacrylic (màng EMAA), màng nylon (màng NY, màng polyamit (PA)), hoặc xelophan.

Trong sản xuất các bản mạch và các màng nêu trên, phương pháp ép đùn nóng chảy, phương pháp thổi phồng, phương pháp dùng khuôn đúc chữ T, phương pháp dùng khuôn đúc phẳng, phương pháp đúc rót dung môi, phương pháp cán tráng, phương pháp vuốt phẳng, phương pháp xử lý đa lớp, phương pháp đồng ép đùn, đồng ép đùn bằng phương pháp thổi phồng, phương pháp in rô-nêo nhiều lần, phương pháp tạo lớp, phương pháp tạo lớp bằng ép đùn, phương pháp tạo lớp sử dụng chất kết dính, phương pháp tạo lớp ướt, phương pháp tạo lớp khô, phương pháp tạo lớp nóng chảy, phương pháp gắn nóng, phương pháp gia nhiệt ngoài, phương pháp gia nhiệt trong, xử lý điện hoa, xử lý plasma có thể sử dụng một cách thích hợp các kỹ thuật đã biết chẳng hạn như xử lý ngọn lửa, xử lý mờ, phủ, phủ ướt, phủ khô, kết tủa, mạ ion, mạ ion, và phún xạ catot.

Ngoài ra, các vật liệu composit bằng nhựa chẳng hạn như các sản phẩm nhựa được đúc và các chất dẻo được gia cường bằng sợi (FRP) chứa CNT và có tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt, tính chịu nhiệt, độ bền, độ bền chống gãy và tính dễ uốn được cải thiện có thể thu được bằng cách phân tán hoặc trộn CNT thu được hoặc CNT phân tán trong hoặc với các nhựa thiên nhiên thu được từ các loại cây chẳng hạn như nhựa thông, nhựa dama, nhựa dama, nhựa mastic, nhựa copal, hồ phách, bôm và cao su thiên nhiên, các nhựa thiên nhiên thu được từ các loại động vật chẳng hạn như senlac, keo, tortoiseshell và casein, các nhựa rắn nhiệt chẳng hạn như nhựa phenol, nhựa epoxy, nhựa melamin, nhựa ure formaldehyt, nhựa polyeste chưa no, nhựa alkyl, polyuretan và polyimit rắn

nhật, các nhựa dẻo nóng chẳng hạn như polyetylen, polyetylen tỷ trọng cao, polyetylen tỷ trọng trung bình, polyetylen tỷ trọng thấp, polypropylen, polyvinyl clorua, polyvinyliden clorua, polystyren, polyvinyl axetat, polytetrafloetylen, nhựa ABS, nhựa AS và nhựa acrylic, và các vật liệu dẻo chẳng hạn như các chất dẻo kỹ thuật như polyamit, nylon, polyaxetal, polycacbonat, polyphenylen ete cải biến, polybutylen terephtalat, polyetylen terephtalat, polyetylen terephtalat được gia cường bằng sợi thủy tinh, polyolefin vòng, polyphenylen sulfua, polysulfon, polyete sulfon, polyarylat vô định hình, polyme tinh thể, polyete ete keton, polyimit dẻo nóng và polyamit-imit, và, sau đó, nhào, sấy và đúc.

Ngoài ra, các loại cao su và các vật liệu composit bằng cao su chứa CNT và có tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt, tính chịu nhiệt, độ bền và tính dễ uốn được cải thiện có thể thu được bằng cách phân tán hoặc trộn CNT thu được hoặc CNT phân tán trong hoặc với các cao su tổng hợp chẳng hạn như cao su acrylic, cao su nitril, cao su isopren, cao su uretan, cao su etylen propylen, cao su epiclohydrin, cao su clopren, cao su silicon, cao su styren-butadien, cao su butadien, cao su chứa flo và cao su polyisobutylen, và, sau đó, nhào, sấy và đúc.

Ngoài ra, các vật liệu composit khác nhau chứa CNT và có tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt, tính chịu nhiệt, độ bền, độ bền chống gãy và tính chắn bước sóng điện từ được cải thiện có thể thu được bằng cách phân tán hoặc trộn CNT thu được hoặc CNT phân tán trong hoặc với các oxit chẳng hạn như gốm, thủy tinh, xi măng, vữa, thạch cao, men tráng, nhôm oxit và ziricon oxit, các hydroxit chẳng hạn như hydroxyapatit, các cacbua chẳng hạn như silic cacbua và bo cacbua, các cacbonat, các nitrua chẳng hạn như silic nitrua, bo nitrua, nhôm nitrua và GaN, các halogenua chẳng hạn như florit, phosphat, bari titanat, và các vật liệu gốm chẳng hạn như các sản phẩm gốm siêu dẫn điện nhiệt độ cao, ferit, chì ziricon titanat, steatit, kẽm oxit và các GaA, và, sau đó, nhào, sấy, đúc, nung và nung kết.

Ngoài ra, các vật liệu khác nhau chứa CNT và có tính dẫn điện, tính dẫn

nhật, tính chịu nhiệt, từ tính, độ bền, tính đàn hồi và độ bền chống gãy được cải thiện có thể thu được bằng cách phân tán hoặc trộn CNT thu được hoặc CNT phân tán trong hoặc với các nguyên tố chẳng hạn như vonfram, reni, osmi, tantan, molybden, niobi, iriđi, ruteni, hafini, tecneti, bo, rodi, vanadi, crom, ziricon, platin, thori, lutexi, titan, paladi, protactini, tuli, scandi, sắt, thép, gang, ytri, erbi, coban, holmi, niken, dysprosi, silic, tebi, curi, gadolini, beryli, mangan, amerixi, prometi, urani, đồng, samari, vàng, actini, neodym, berkeli, bạc, germani, praseodym, lantan, californi, canxi, europi, yterbi, xeri, stronti, bari, radi, nhôm, magie, plutoni, neptuni, antimon, telur, kẽm, chì, cadimi, tali, bismut, poloni, thiếc, thiếc, lithi, indi, lưu huỳnh, natri, kali, rubidi, gali, xesi, và các hợp kim, các cacbua, các oxit, các nitrua và các hydroxit của các nguyên tố này, và, sau đó, nhào, sấy, đúc, ép đùn, nén, làm nóng chảy, đúc, rèn, cán, tạo hạt và phun lửa.

Trong số các vật liệu này, CNT có tính linh động của electron và độ bền tốt nhất, và do đó, từ quan điểm này, sự chức năng hóa cao có thể đạt được trong các vật liệu khác nhau nêu trên bằng cách sử dụng CNT. Hơn nữa, có thể thu được các vật liệu composit bằng cách trộn tiếp với các sợi chẳng hạn như sợi cacbon, sợi cacbon, graphen, sợi nano cacbon và poly-paraphenylen terephthalamit nếu cần.

Hơn thế nữa, các hợp chất đan xen có thể được tạo ra bằng cách kết hợp các phần lạ khác nhau với CNT nhiều lớp (cụ thể là CNT có số lớp nhỏ) như trường hợp graphit, và trong trường hợp CNT đơn lớp, các loại lạ khác nhau có thể được phối trí trên bề mặt của nó (hợp chất phối trí). Bằng cách lựa chọn các vật liệu phù hợp làm các loại lạ, các đặc tính của các chất bán dẫn (bao gồm các chất bán dẫn loại n và loại p) chẳng hạn như ô trống của dải và tính linh động của chất mang có thể được điều chỉnh.

Về các phần lạ, các ví dụ về vật liệu loại cho mà có thể được sử dụng thích hợp là các kim loại kiềm chẳng hạn như Li, K, Rb, Cs và Na; các kim loại

kiềm thổ như Ca, Sr và Ba; các nguyên tố kim loại chẳng hạn như Sm, Eu, Yb và Tm; các hợp kim chẳng hạn như K-Hg, Rb-Hg, K-Tl và Ba-Na; các hợp chất hydro hoặc hydro nặng chẳng hạn như KH, NaH và KD; và các hợp chất trong đó ammoniac hoặc các phân tử hữu cơ khác nhau được phối trí trên các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ, ví dụ, Li-THF, K-THF, Rb-THF, Cs-THF, Na-THF, K-NH₃, Be-NH₃, Eu-NH₃, Ba-THF và Sr-THF. Các ví dụ về vật liệu loại nhận mà có thể được sử dụng một cách thích hợp là các halogen chẳng hạn như Br₂, F₂, ICl và IF₃, các clorua chẳng hạn như MgCl₂, FeCl₃, FeCl₂ và NiCl₂, các hợp chất halogen chẳng hạn như AlBr₃, CdBr₂, HgBr₂, FeBr₃, AsF₅, SbF₅ và NbF₅, các oxit chẳng hạn như CrO₃, MoO₃, HNO₃, H₂SO₄ và HClO₄, và tương tự. Ngoài ra, hydro florua, graphit florua, graphit oxit, và tương tự có thể được sử dụng một cách thích hợp làm vật liệu loại nhận.

Các ví dụ về các hợp chất đan xen graphit là hợp chất cấp thứ nhất, trong đó các phần lạ được xen giữa tất cả các lớp, hợp chất cấp thứ hai, trong đó các phần lạ được chen vào từng lớp khác nhau, và hợp chất cấp cao hơn theo cách này, và tính chất vật lý của vật liệu thu được có thể được kiểm soát bằng cách điều chỉnh số cấp. Quá trình tương tự cũng có thể được sử dụng trong trường hợp CNT. Các ví dụ về phương pháp điều chỉnh số cấp là các phương pháp điều chỉnh nhiệt độ, áp suất, nồng độ khí mang dung môi chứa các phần lạ hoặc các phần lạ đã hóa hơi hoặc hóa lỏng tiếp xúc với vật liệu chủ.

Để tổng hợp hợp chất đan xen và hợp chất phối trí của các CNT này, có thể sử dụng một cách thích hợp các phương pháp tổng hợp khác nhau chẳng hạn như phương pháp hai vùng hoặc phương pháp hai van, trong đó CNT là vật liệu chủ (vật liệu cần được đan xen) và các loại lạ (loại đan xen) được nạp vào các phần riêng biệt trong ống phản ứng thường là trong chân không hoặc dưới điều kiện áp suất giảm hoặc dưới môi trường khí trơ và, sau đó, sự chênh lệch nhiệt độ hoặc sự chênh lệch áp suất được tác dụng lên cả vật liệu chủ và các loại lạ qua phản ứng pha hơi; phương pháp cho ống phản ứng chứa hỗn hợp đơn của các vật liệu tương ứng để xử lý nhiệt độ cao; phương pháp hòa tan hoặc phương

pháp nhúng, trong đó vật liệu chủ được nhúng trong các dung dịch khác nhau; và phương pháp hòa tan ba cấu tử, trong đó các phức hoặc các ion của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ được tạo ra trong dung môi hữu cơ và được cho tiếp xúc với vật liệu chủ.

Ngoài ra, thích hợp để tạo ra các vật liệu cacbon thông thường mà là các vật liệu có chức năng cao bằng cách trộn CNT thu được hoặc CNT phân tán với các vật liệu cacbon khác nhau chẳng hạn như graphit nhân tạo, graphit tự nhiên, bột graphit, HOPG, cacbon hoạt tính, muội than, cacbon dạng thủy tinh, cacbon giống kim cương và graphit hình cầu ở pha trung gian.

Ngoài ra, có thể cho CNT thu được hoặc CNT phân tán cần được phủ lên các vật liệu điện cực dùng cho các pin khác nhau chẳng hạn như pin ion lithi, tụ điện ion lithi, tấm điện cực của pin nhiên liệu, pin mặt trời nhạy màu, pin mặt trời màng mỏng, pin lấy không khí để khử cực, pin lithi lưu huỳnh và pin niken-hydrua kim loại, vật liệu hấp thụ hydro, v.v., tác dụng xúc tác trong phản ứng hóa học sử dụng bề mặt graphen, tâm phản ứng mới trong các lĩnh vực y học và dược phẩm, và hệ thống phân phối thuốc.

Theo sáng chế, lượng hydro là lượng được đo theo các quy tắc chung để xác định hydro trong các vật liệu kim loại (General Rules for Determination of Hydrogen in Metallic Materials) (JIS Z 2614: 1990. Việc xác định được thực hiện bằng phương pháp gia nhiệt khí tro mà là điều kiện đối với “thép”. Phương pháp đo này được thực hiện một cách cụ thể bằng cách gia nhiệt mẫu đến 2000°C dưới môi trường khí argon và đo lượng hydro được tạo ra bằng phương pháp sắc ký khí.). Lượng hydro được thể hiện bằng % trọng lượng hoặc phần triệu (ppm) theo trọng lượng.

Tỷ lệ lỗ xốp hở (độ xốp biểu kiến) là tỷ lệ thể tích của các lỗ trống (hỗ hổng) mà có mặt trong thể tích của vật liệu được tính theo các đường kính ngoài của nó và trong đó các lỗ trống này có thể cho lỏng và khí thấm vào trong đó. Thông thường các vật liệu có tỷ lệ lỗ xốp hở cao có các lỗ xốp liên tục và tính

thấm khí. Ở đây, tỷ lệ lỗ xốp hở thu được từ phương trình sau.

$$\text{Tỷ lệ lỗ xốp hở (\%)} = ((\text{Tỷ trọng biểu kiến} - \text{Khối lượng riêng thể tích}) / \text{Tỷ trọng biểu kiến}) \times 100$$

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được giải thích bằng các ví dụ, nhưng không bị giới hạn bởi các ví dụ này.

Ví dụ 1

Nhựa phenol hình cầu có kích cỡ hạt trung bình bằng 15 μ m được nung sơ bộ ở nhiệt độ giới hạn lớn nhất 600°C trong dòng khí nitơ. Lượng hydro còn lại trong vật liệu ban đầu sau khi nung sơ bộ được đo theo các quy tắc chung về phương pháp xác định lượng hydro của vật liệu kim loại (JIS Z 2614: 1990), và lượng đo được là 24000ppm.

Dung dịch chứa 5 phần trọng lượng coban axetat (cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd., chất lượng đặc biệt) và 95 phần trọng lượng 2-metoxyetanol (cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd., độ tinh khiết 99%) được chuẩn bị. Lượng dư, 100g, dung dịch 2-metoxyetanol chứa coban axetat được bổ sung vào 50g vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ, sau đó khuấy trong thời gian một giờ bằng máy khuấy từ. Bùn sau khi khuấy được lọc bằng bộ lọc thủy tinh (đường kính bộ lọc: 2 G) để thu được vật liệu rắn. Vật liệu rắn thu được được sấy trong không khí ở nhiệt độ 120°C trong thời gian hai giờ và sau đó được cho xử lý nhiệt trong không khí ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 20 phút thu được hỗn hợp trong đó coban oxit được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ.

Hỗn hợp được nạp vào trong chén nung graphit loại vít (tỷ lệ lỗ xốp hở: 7%, dung trọng: 1,80, kích cỡ lỗ xốp: 3 μ m, tính dẫn nhiệt: 120 W/(m.K)), và nắp đỉnh loại vít được vặn để siết chặt vít và bịt kín chén nung. Chén nung graphit đã được bịt kín chứa vật liệu ban đầu được nạp trong thiết bị HIP, và sau

đó nhiệt độ bên trong được tăng đến 900°C (nhiệt độ giới hạn lớn nhất) ở tốc độ tăng nhiệt độ bằng $500^{\circ}\text{C}/\text{giờ}$ trong khi thực hiện ép đẳng tĩnh ở áp suất 190MPa (áp suất giới hạn lớn nhất) sử dụng khí argon. Sau đó, nhiệt độ và áp suất giới hạn lớn nhất được duy trì trong thời gian một giờ, và nhiệt độ và áp suất được giảm.

Mẫu đã xử lý được quan sát bằng cách sử dụng SEM (Fig.3). Như được thể hiện trên Fig.3, mẫu đã xử lý có hình dạng cụ thể trong đó CNT có mặt cắt tròn được ép hoàn toàn để tạo thành dải. Tuy nhiên, CNT không được ép đồng đều hoặc hoàn toàn theo toàn bộ chiều dài của nó và phần mà không được ép nhiều hoặc một phần mà không được ép đồng đều vẫn tồn tại. Chiều rộng của CNT dạng dải được đo từ ảnh chụp SEM nằm trong khoảng từ 30 đến 60nm và chiều dày thành chứa ống CNT dạng dải (chiều dày thành của CNT dạng dải) nằm trong khoảng từ 5 đến 10nm. Không quan sát thấy CNT dạng dải tạo thành bó với nhau.

Ví dụ 2

Việc xử lý HIP được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1 trừ áp suất giới hạn lớn nhất bằng 90MPa , nhiệt độ giới hạn lớn nhất bằng 1000°C và áp suất và nhiệt độ này được duy trì trong thời gian hai giờ.

Mẫu đã xử lý được quan sát bằng cách sử dụng SEM (các Fig.4 và 5). Như được thể hiện trên các Fig.4 và 5, mẫu đã xử lý có hình dạng cụ thể trong đó CNT có mặt cắt tròn được ép hoàn toàn để tạo thành dải. Tuy nhiên, CNT không được ép đồng đều hoặc hoàn toàn theo toàn bộ chiều dài của nó và phần mà không được ép nhiều hoặc phần mà không được ép đồng đều vẫn còn tồn tại. Chiều rộng của CNT dạng dải được đo từ ảnh chụp SEM khoảng 100nm và chiều dày thành nằm trong khoảng từ 10 đến 20nm. Phần trong đó nhiều CNT dạng dải bị dính với nhau và tạo thành bó một phần tồn tại.

Ví dụ 3

Nhựa phenol hình cầu có kích cỡ hạt trung bình bằng $1\mu\text{m}$ được nung sơ

bộ ở nhiệt độ giới hạn lớn nhất 600°C trong dòng khí nitơ. Lượng hydro còn lại trong vật liệu ban đầu sau khi nung sơ bộ được đo theo các quy tắc chung về phương pháp xác định lượng hydro của vật liệu kim loại (JIS Z 2614: 1990), và lượng đo được là 23000ppm.

Dung dịch chứa 1 phần trọng lượng coban axetat (cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd., chất lượng đặc biệt) và 99 phần trọng lượng etanol (cung cấp bởi Wako Pure Chemical Industries, Ltd., độ tinh khiết 99%) được chuẩn bị. Trên 100g dung dịch etanol chứa coban axetat được bổ sung vào 50g vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ, sau đó khuấy trong thời gian một giờ bằng máy khuấy từ. Bùn sau khi khuấy được lọc bằng bộ lọc thủy tinh (đường kính bộ lọc: 2 G) để thu được vật liệu rắn. Vật liệu rắn thu được được sấy trong không khí ở nhiệt độ 120°C trong thời gian 1 giờ và sau đó được cho xử lý nhiệt trong không khí ở nhiệt độ 400°C trong thời gian 20 phút thu được hỗn hợp trong đó coban oxit được mang trên vật liệu ban đầu đã được nung sơ bộ.

Hỗn hợp được cho xử lý HIP theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc áp suất giới hạn lớn nhất bằng 90MPa và nhiệt độ giới hạn lớn nhất bằng 1000°C .

Mẫu đã xử lý được quan sát bằng cách sử dụng SEM (Fig.6). Như được thể hiện trên Fig.6, mẫu đã xử lý có hình dạng cụ thể trong đó CNT có mặt cắt tròn được ép hoàn toàn để tạo thành dải. Tuy nhiên, CNT không được ép đồng đều hoặc hoàn toàn theo toàn bộ chiều dài của nó và phần mà không được ép nhiều hoặc phần mà không được ép đồng đều vẫn còn tồn tại. Chiều rộng của CNT dạng dải được đo từ ảnh chụp SEM khoảng 90nm và chiều dày thành khoảng 10nm. Không quan sát thấy CNT dạng dải tạo thành bó với nhau.

Ví dụ 4

Việc xử lý được thực hiện theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc nhựa phenol hình cầu có kích cỡ hạt trung bình bằng $1\mu\text{m}$ được sử dụng, nhiệt độ giới hạn lớn nhất trong bước nung sơ bộ bằng 500°C (lượng hydro còn

lại trong vật liệu ban đầu bằng 39000ppm) và áp suất giới hạn lớn nhất trong xử lý HIP bằng 90MPa.

Mẫu đã xử lý được quan sát bằng cách sử dụng SEM (các Fig.7 và 8). Như được thể hiện trên các Fig.7 và 8, mẫu đã xử lý có hình dạng cụ thể trong đó CNT có mặt cắt tròn được ép hoàn toàn để tạo thành dải. Tuy nhiên, CNT không được ép đồng đều hoặc hoàn toàn theo toàn bộ chiều dài của nó và phần mà không được ép nhiều hoặc phần mà không được ép đồng đều vẫn còn tồn tại. Chiều rộng của CNT dạng dải được đo từ ảnh chụp SEM nằm trong khoảng từ 50 đến 100nm và chiều dày thành nằm trong khoảng từ 2 đến 10nm.

Mẫu đã xử lý được quan sát bằng cách sử dụng TEM (các Fig.9 và 10). Chiều rộng của CNT dạng dải được đo từ các Fig.9 và 10 khoảng 50nm và chiều dày của ống khoảng 2,5nm. Không quan sát thấy CNT dạng dải tạo thành bó với nhau.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Ống nano cacbon theo sáng chế được mong đợi sử dụng công nghiệp hoặc ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực công nghiệp khác nhau chẳng hạn như vật liệu trữ hydro dùng cho các loại xe chạy bằng pin nhiên liệu, nền mang chất xúc tác, pin mặt trời màng mỏng chẳng hạn như pin mặt trời nhạy màu, các điện cực chẳng hạn như dùng cho màn hình phát xạ trường (FED) đảm bảo tiêu thụ điện thấp, độ chói cao và ít phụ thuộc vào góc nhìn và có tính tự phát quang trong các lĩnh vực thiết bị thông tin dùng cho gia đình, cực dò của kính hiển vi tunen, chất phụ gia được sử dụng cho tấm dẫn điện và tấm dẫn nhiệt cao làm thước đo cho thử nghiệm bụi trong quy trình sản xuất chất bán dẫn bằng cách sử dụng tính dẫn nhiệt cao và tính dẫn điện cao của nó, chất phụ gia được dùng để cải thiện độ bền, tính dẫn điện, tính dẫn nhiệt, độ mềm của chất dẻo, cao su, các sản phẩm gốm, các kim loại và tương tự, vật liệu composit độ bền cao trọng lượng nhẹ dùng cho robot, tác dụng xúc tác trong phản ứng hóa học sử dụng các mặt tinh thể lục giác chứa cacbon một chiều (CNT), hai chiều (bề mặt của CNT) hoặc ba

chiều (không gian bên trong CNT) (tạo ra tâm phản ứng mới trong các lĩnh vực y học và dược phẩm), hệ thống phân phối thuốc (DDS) và ngoài ra, các thiết bị điện tử có thể in được, và thiết bị tương tự.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất ống nano cacbon mà được ép để tạo thành dải theo toàn bộ chiều dài hoặc một phần của nó, phương pháp này bao gồm các bước:

chuẩn bị vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro và được mang chất xúc tác, mà có thể là kim loại chuyển tiếp, kim loại khác hoặc nguyên tố khác, trên đó,

nạp vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ vào bình kín làm bằng vật liệu chịu nhiệt, và

cho vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ cùng với bình được xử lý ép nóng đẳng tĩnh bằng cách sử dụng không khí nén,

trong đó nhiệt độ giới hạn lớn nhất của bước xử lý ép nóng đẳng tĩnh nằm trong khoảng từ 750 đến 1200°C.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chiều rộng phần dạng dải của ống nano cacbon nằm trong khoảng từ 15nm đến 300nm và chiều dày của nó nằm trong khoảng từ 1nm đến 20nm.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất xúc tác là một hoặc hai hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm (1) kim loại chuyển tiếp được chọn từ vonfram, reni, osmi, tantan, molybden, niobi, iriđi, ruteni, hafini, tecneti, rodi, vanadi, crom, ziricon, platin, thori, luteti, titan, paladi, protactini, tuli, scandi, sắt, ytri, erbi, coban, holmi, niken, dysprosi, tebi, curi, gadolini, mangan, amerixi, prometi, urani, đồng, samari, vàng, actini, neodim, berkeli, bạc, praseodim, lantan, californi, europi, yterbi, xeri, plutoni, neptuni, (2) các kim loại khác được chọn từ beryli, germani, canxi, stronti, bari, radi, nhôm, magie, kẽm, chì, cadimi, tali, bismut, thiếc, lithi, indi, natri, kali, rubidi, gali và xesi, (3) các nguyên tố khác được chọn từ antimon, poloni, silic và telu, (4) sulfua, borua, oxit, clorua, hydroxit, nitrua và hợp chất hữu cơ-kim loại của kim loại bất kỳ trong các nhóm từ (1) đến (3) nêu trên, và (5) hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong các nhóm từ (1)

đến (3) nêu trên và (4) và lưu huỳnh và/hoặc sulfua và hỗn hợp của kim loại bất kỳ trong các nhóm từ (1) đến (3) nêu trên và (4) và bo và/hoặc borua, sulfua bao gồm hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, và borua bao gồm hợp chất bo hữu cơ.

4. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt mang các chất xúc tác hấp phụ kim loại chuyển tiếp trên đó thông qua quá trình tiếp xúc vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ trước và sau khi được nung sơ bộ với ion hoặc phức chất của kim loại chuyển tiếp ở trạng thái dung dịch.

5. Phương pháp theo điểm 4, trong đó dung môi ở trạng thái dung dịch được chọn từ nước, rượu hoặc hỗn hợp nước và rượu, và ion hoặc phức chất của kim loại chuyển tiếp ở trạng thái dung dịch thu được bằng cách hòa tan axetat, nitrat, sulfat, clorua, alkoxit, hợp chất hữu cơ kim loại của kim loại chuyển tiếp hoặc axetylaxetonat của kim loại chuyển tiếp trong dung môi.

6. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hợp chất hữu cơ là một hoặc hai hoặc nhiều chất được chọn từ nhóm bao gồm tinh bột, xenluloza, protein, collagen, axit alginic, nhựa dama, kovar, nhựa thông, nhựa kết, cao su thiên nhiên, nhựa xenluloza, xenluloza axetat, xenluloza nitrat, xenluloza axetat butyrat, chất dẻo casein, chất dẻo làm bằng protein của đồ tương, nhựa phenol, nhựa ure formaldehyt, nhựa melamin, nhựa benzoguanamin, nhựa epoxy, nhựa dialyl phtalat, nhựa polyeste chưa no, nhựa epoxy loại bisphenol A, nhựa epoxy loại Novolac, nhựa epoxy đa chức, nhựa epoxy vòng béo, nhựa alkyt, nhựa uretan, nhựa vinyl clorua, polyetylen, polypropylen, polystyren, polyisopren, butadien, nylon, vinylon, sợi acrylic, tơ nhân tạo, polyvinyl axetat, nhựa ABS, nhựa AS, nhựa acrylic, polyaxetal, polyimit, polycarbonat, polyphenylen ete (PPE) biến tính, polyetylen terephtalat, polybutylen terephtalat, polyalylat, polysulfon, polyphenylen sulfua, polyete ete keton, nhựa chứa flo, polyamit imit, benzen, naphtalen, antraxen, hắc ín dầu mỏ, nhựa than đá, cốc dầu mỏ, cốc than, muội than, cacbon hoạt tính, chất dẻo thải,

gỗ thải, thực vật thải và rác.

7. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt làm bằng hợp chất hữu cơ mà được nung sơ bộ đến mức vẫn còn chứa hydro là một hoặc hai hoặc nhiều vật liệu dạng bột và/hoặc dạng hạt được chọn từ nhóm bao gồm cốc dầu mỏ, cốc than và muối than có hydro tương ứng với hydro còn lại từ trước.

8. Phương pháp sản xuất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó bình kín được làm bằng vật liệu chịu nhiệt là chén nung graphit được tạo nắp có ren.

FIG. 1

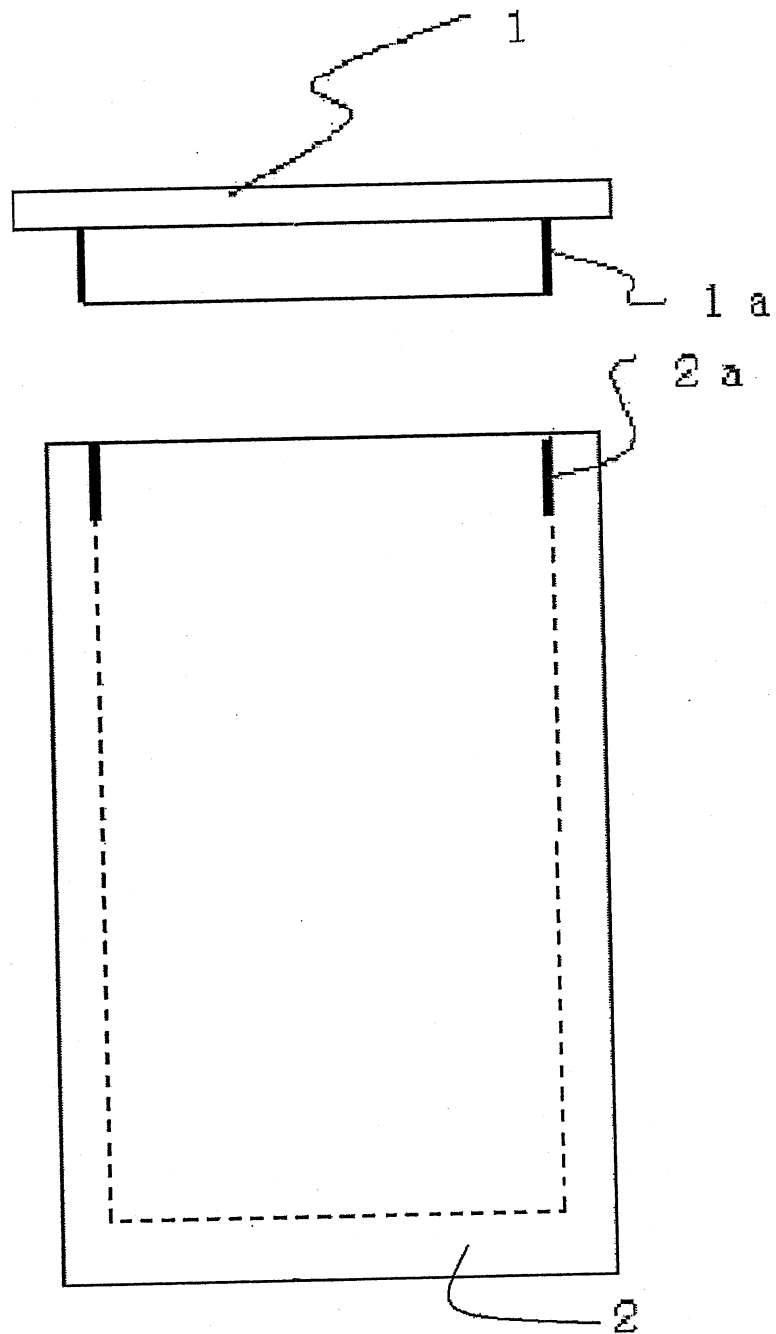


FIG. 2

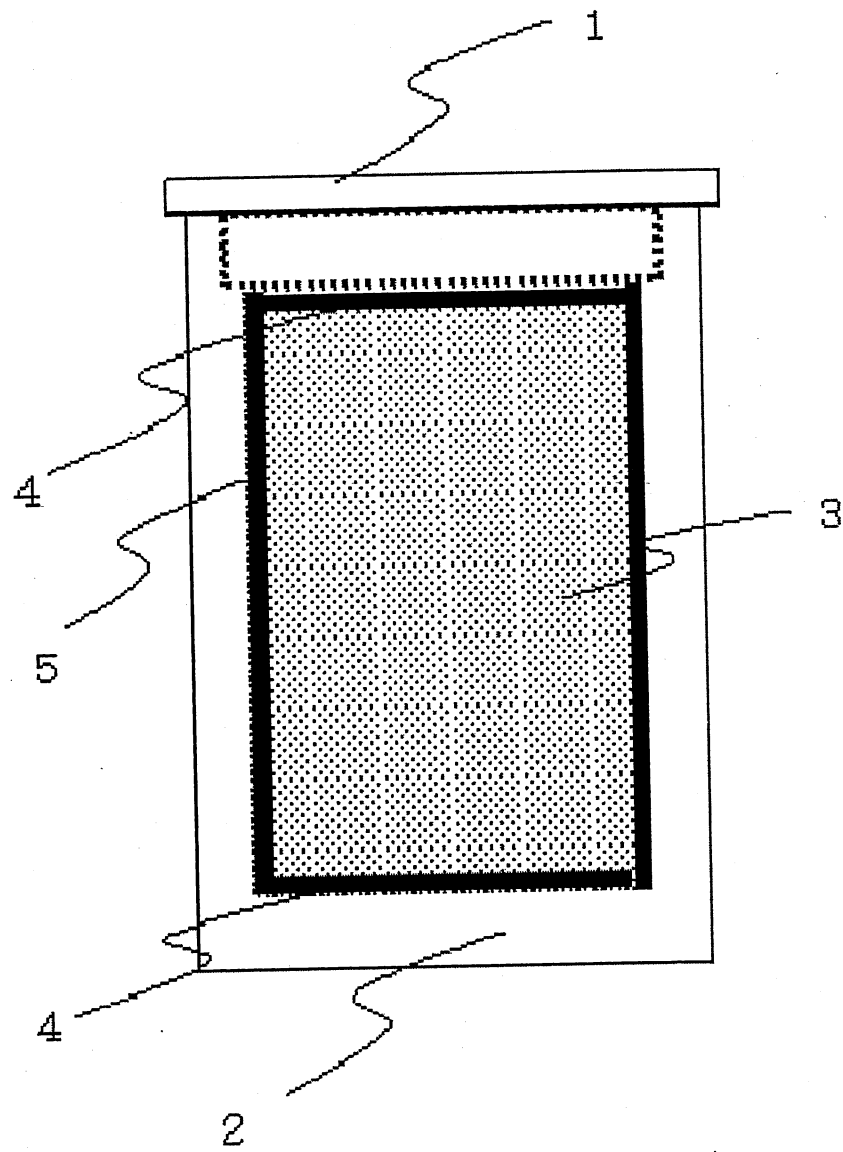


FIG. 3

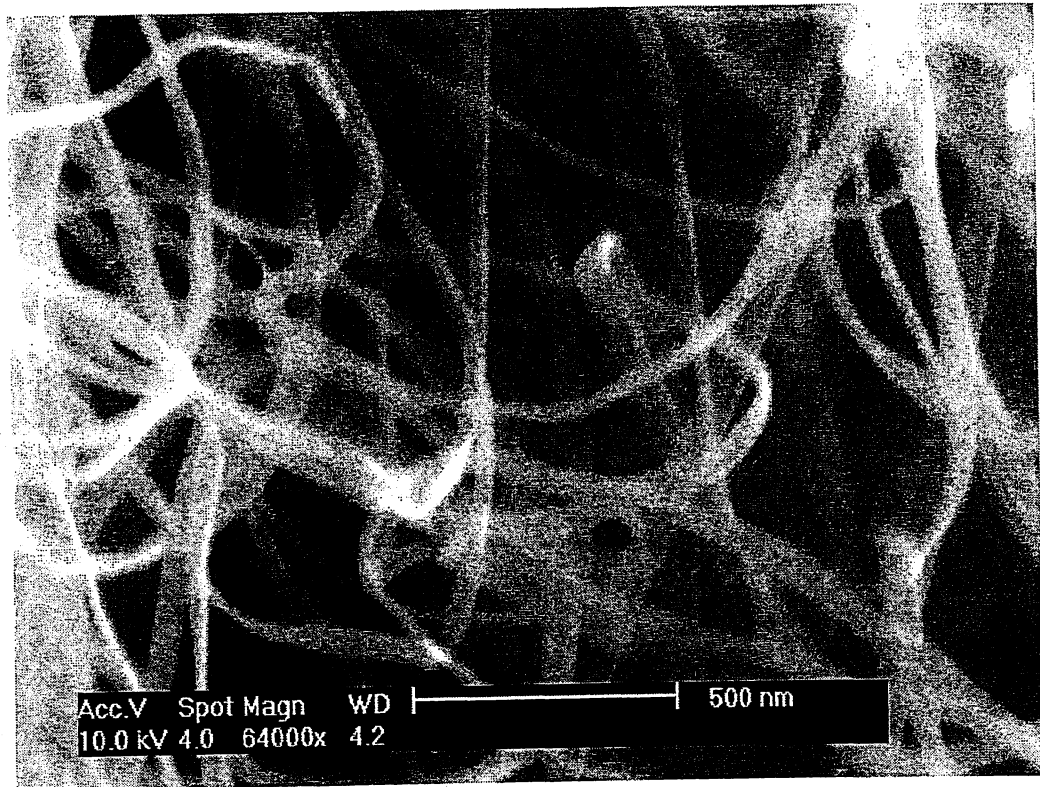


FIG. 4

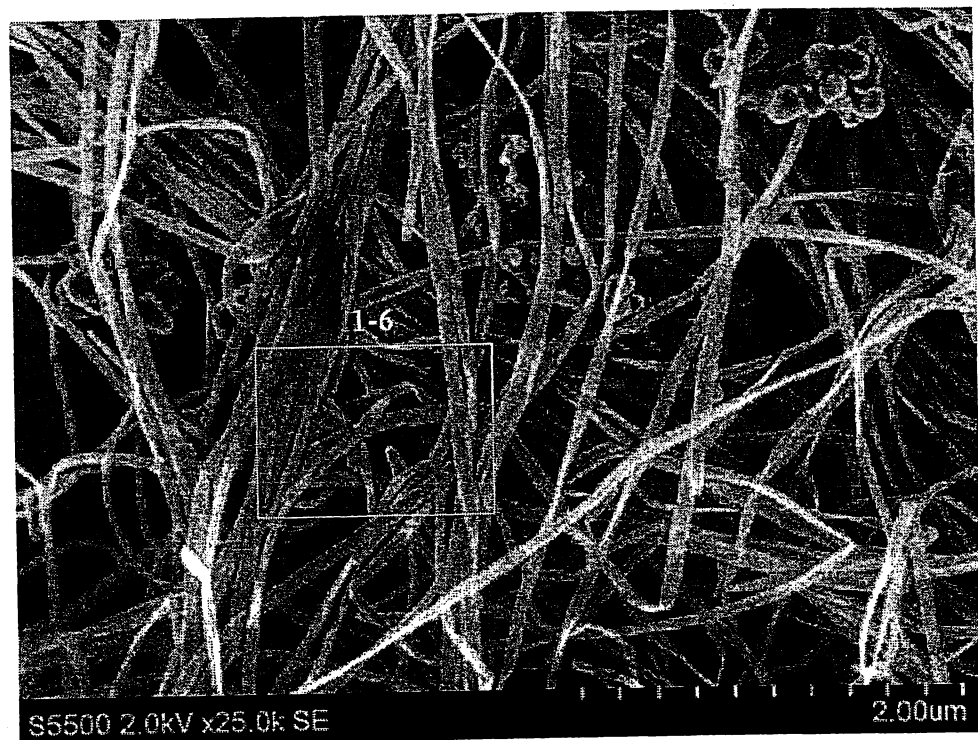
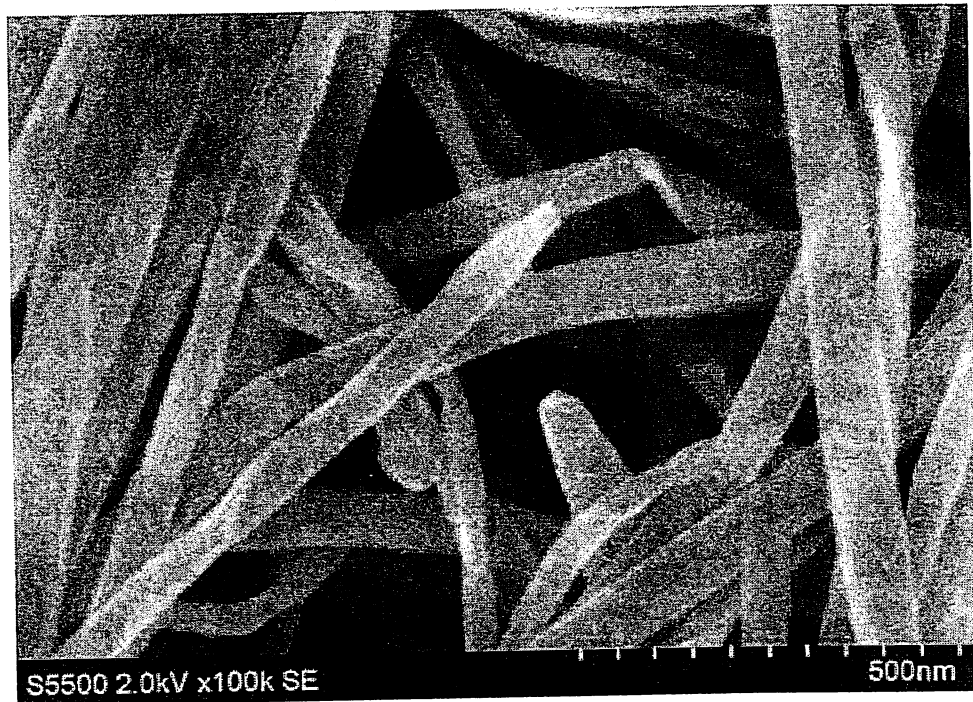


FIG. 5



Ảnh phóng to của 1-6

FIG. 6

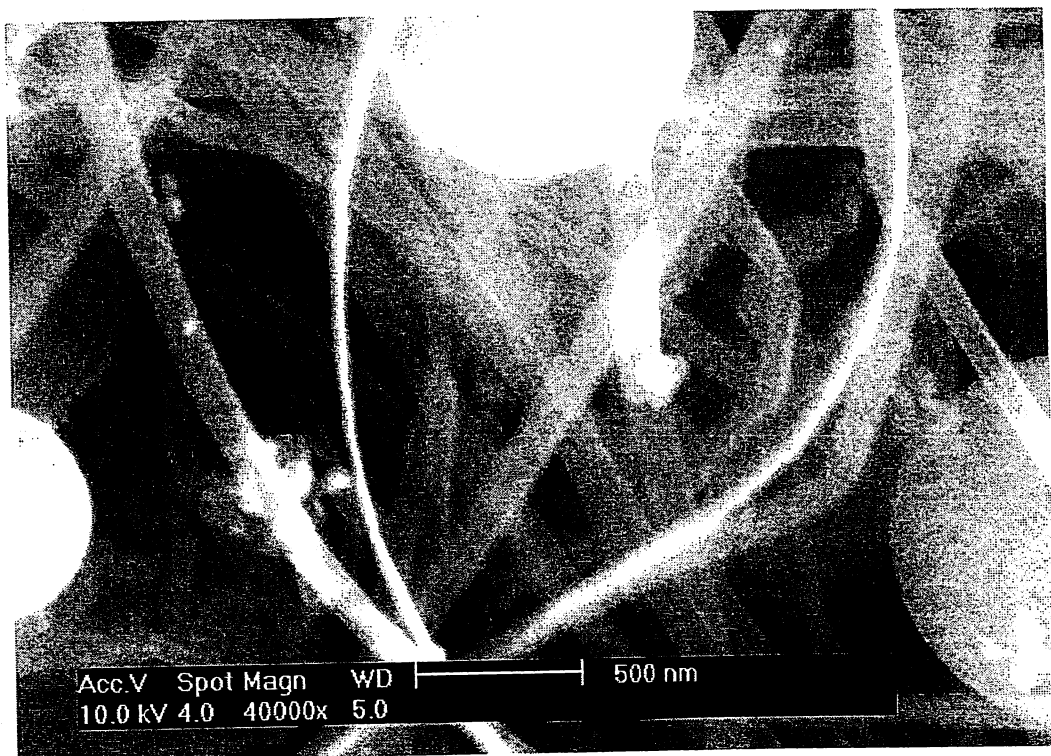


FIG. 7

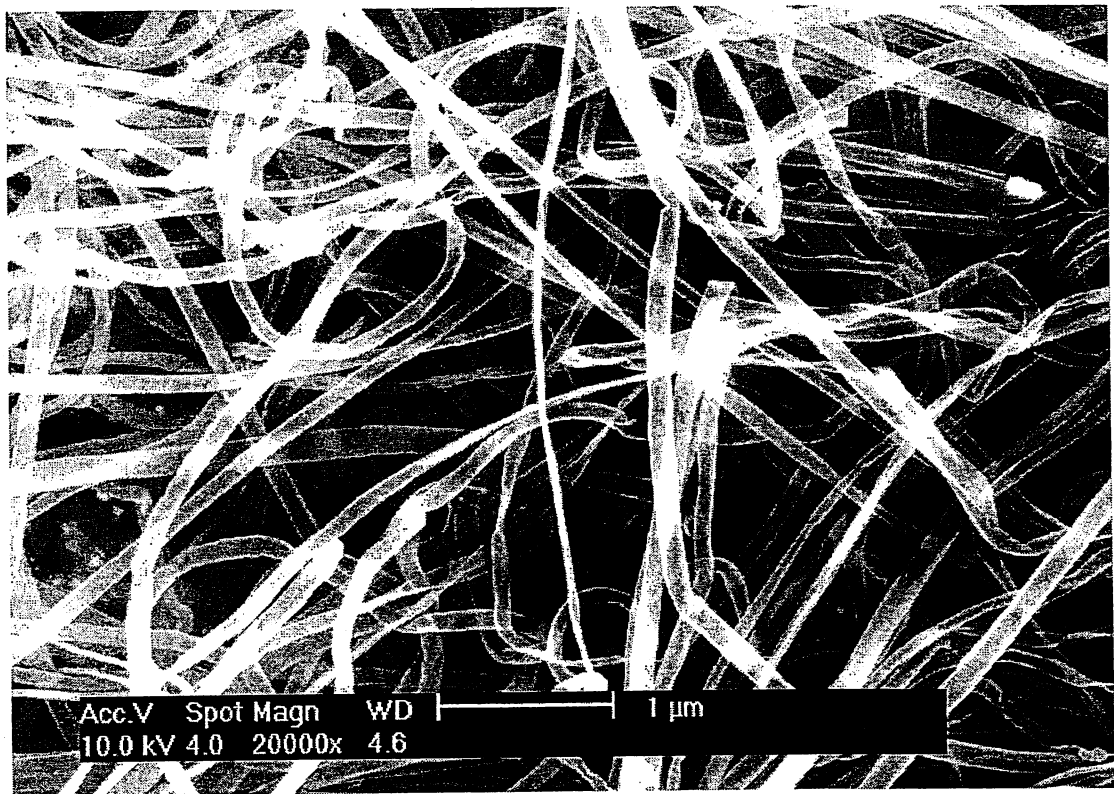


FIG. 8

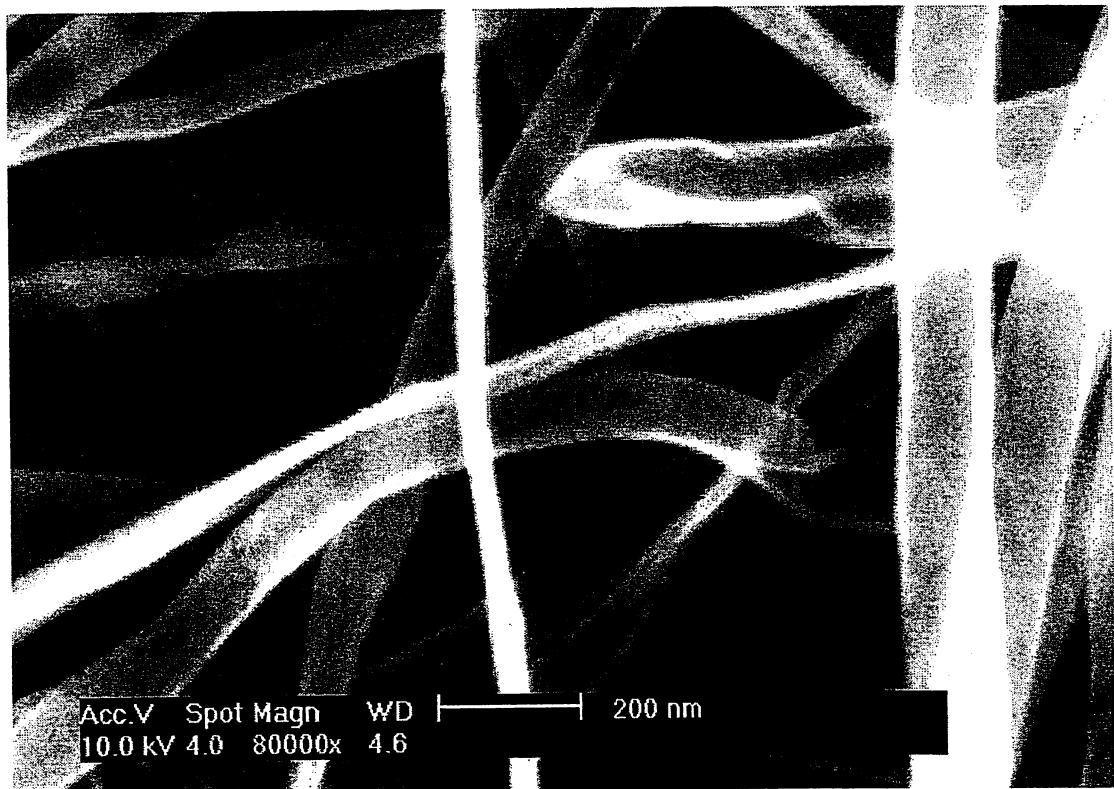


FIG. 9

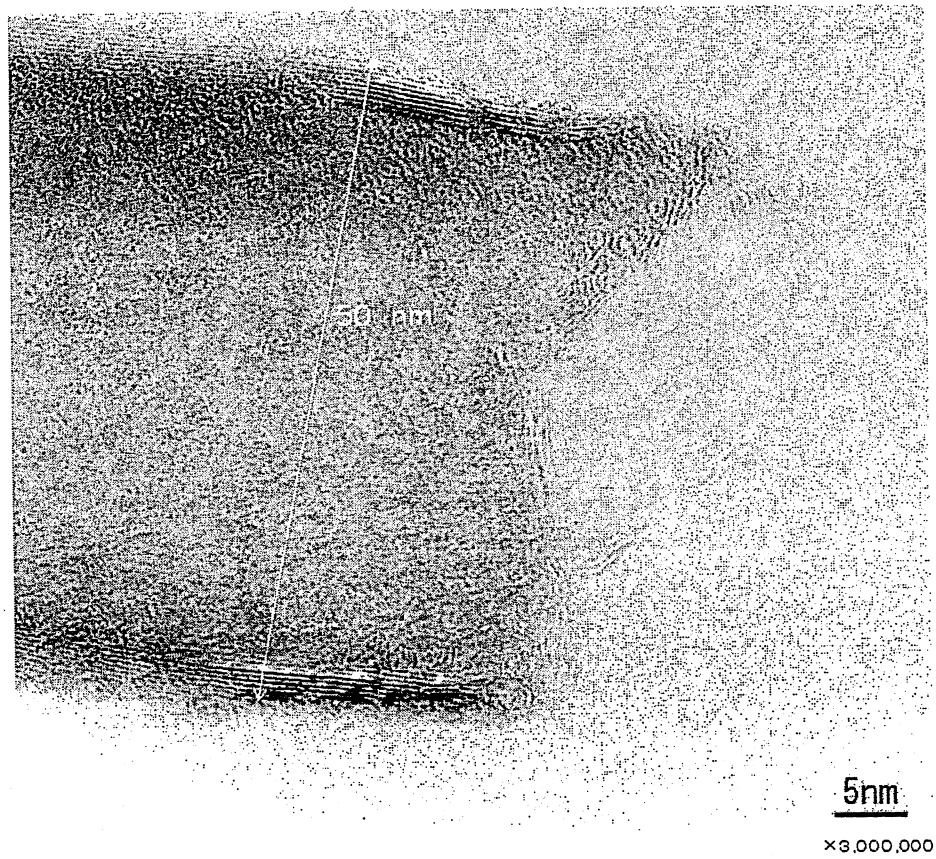


FIG. 10

