



(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)



1-0025159

(51)⁸ D01F 9/12; C01B 31/00; C10M 169/04 (13) B

(21) 1-2018-03254

(22) 25/07/2018

(45) 25/08/2020 389

(43) 25/09/2018 366A

(76) PHAN MINH TÂN (VN)

19/34 Trần Bình Trọng, Phường 5, Quận Bình Thạnh, thành phố Hồ Chí Minh

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

(54) PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO GRAPHEN DẢI NANO (GRAPHENE NANORIBBON) TỪ THAN ống NANO VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO HỆ DẦU NHỒN DỰA TRÊN PHỤ GIA GRAPHEN DẢI NANO NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo graphen dải nano (graphene nanoribbon) từ than ống nano và phương pháp chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphen dải nano này. Hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphen dải nano theo sáng chế có thể làm giảm hệ số ma sát đến gần 50% so với hệ dầu nhờn thương mại không có phụ gia.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp chế tạo graphen dải nano (graphene nanoribbon) từ than ống nano (CNTs – Carbon Nanotubes) và phương pháp chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia là graphene nanoribbon này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Graphen được hai nhà khoa học người Anh là Andrei Geim và Konstantin Sergeevich Novoselov khám phá năm 2007 và đoạt giải Nobel vào năm 2010. Kể từ đó, vật liệu graphene thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học bởi các tính chất vượt trội như độ bền cơ học, độ dẫn nhiệt, độ dẫn điện và tính chất quang. Graphene được đánh giá là phụ gia lý tưởng cho dầu nhờn động cơ.

Bằng sáng chế Mỹ số US8703090 B2 của James M. Tour sử dụng phương pháp oxi hóa bằng chất KMnO_4 trong axit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ nhằm tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon. Hạn chế của phương pháp này là: Sau khi graphene nanoribbon được tạo thành trong dung dịch thì nó phải qua giai đoạn tinh chế gồm rất nhiều công đoạn để thu được sản phẩm có độ tinh khiết cao. Do đó, giá thành rất cao và khó sản xuất ở quy mô công nghiệp.

Bằng sáng chế Mỹ số US8900542 B2 của Chia-Liang Sun và Ching-Tang Chang sử dụng phương pháp vi sóng (microwave) nhằm tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon. Nhược điểm của phương pháp này là khó kiểm soát được năng lượng và thời gian vi sóng để tách mở than ống nano với hiệu suất cao. Nếu năng lượng vi sóng lớn hoặc thời gian vi sóng dài, than ống nano sẽ bị phá hủy. Trái lại, nếu năng lượng vi sóng thấp hoặc thời gian vi sóng ngắn thì khó tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon với hiệu suất cao.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số US2015/0050193 A1 của Chia-Liang Sun và Chun-Yi Chiu sử dụng phương vi sóng liên tục (continuous microwave) nhằm tách mở

than ống nano thành graphene nanoribbon số lượng lớn. Tuy nhiên, hạn chế của phương pháp này là khó kiểm soát được năng lượng và thời gian vi sóng để tách mở than ống nano với hiệu suất cao.

Kosynkin và các cộng sự đã công bố bài báo “Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons” trên tạp chí Nature 458 (2009), 872-876 đã đưa ra quy trình tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon bằng phương pháp phương pháp oxi hóa sử dụng KMnO_4 trong axit H_2SO_4 . Hạn chế của phương pháp này là sau khi graphene nanoribbon được tạo thành trong dung dịch thì phải qua rất nhiều giai đoạn tinh chế. Do vậy, chi phí cao và thời gian kéo dài.

Bằng sáng chế Mỹ số US8222190 B2 của Aruna Zhamu và Bor Z. Jang đề cập tới việc đưa graphen từ nguồn graphit với tỉ lệ khối lượng từ 0,001% đến 60% vào dầu nhờn nhằm tăng khả năng dẫn nhiệt, giảm độ mài mòn, và ổn định độ nhớt. Phương pháp chế tạo graphen từ nguồn graphit có hạn chế ở chỗ: graphen tạo thành thường có độ dày > 50 nm, 100 nm và do đó, công năng của graphen-graphen sẽ giảm. Từ đó, khả năng chống mài mòn không thể đạt hiệu quả cao.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số US2014/0038862 A1 của Tabassumul Haque, Martin N. Webster và Andy Haishung Tsou đề xuất các tấm nano cacbon như graphen vào trong dầu nhờn với tỷ lệ khối lượng 0,1 đến 10%, kết hợp với alkylthiophosphate kim loại để làm giảm độ mài mòn. Hạn chế của phương pháp là phải sử dụng thêm alkylthiophosphate kim loại khiến cho chi phí cho sản phẩm tăng lên và alkylthiophosphate kim loại có thể bị phân hủy nhiệt trong quá trình bôi trơn động cơ.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số US 2015/0013896 A1 của Mei Zhang, Okenwa O.I.Okoli và Hai Hoang Van đã sử dụng nguồn laser nhằm tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon. Đồng thời, năng lượng laser này cũng có công năng kết hợp graphene nanoribbon với nhau tạo thành mạng lưới (network) graphene nanoribbon. Hạn chế của phương pháp này là hiệu suất tách mở than ống nano thành graphene nanoribbon khá thấp.

Công bố đơn sáng chế Mỹ số US2017/0088788 A1 của nhà khoa học Jiaying Huang, Qian Wang, Yip-Wah Chung và Xuan Dou đề xuất các trái banh graphen (crumpled graphene balls) làm phụ gia dầu nhờn nhằm giảm độ mài mòn. Hạn chế của

phương pháp này là các trái banh này không bám dính lên bề mặt kim loại như graphen, graphit, v.v.. Do đó, khả năng chống mài mòn không đạt hiệu quả như mong muốn.

Công bố đơn sáng chế Trung Quốc số CN107033987 A của Liu Yuyan; Sun Xinghui; Zhou Zhongcheng và Han Bai đã đưa ra phương pháp sản xuất than ống nano được tách mở một phần và phương pháp sản xuất chất bôi trơn gốc nước chứa ống nano tách mở một phần này. Tuy nhiên, phương pháp này không bộc lộ chiều dài than ống nano đa vách được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu và không bộc lộ kích thước than ống nano dùng để tách mở trong điều kiện oxy hóa tạo ra dải graphen nanoribbon thích hợp dùng làm phụ gia cho chất bôi trơn. Ngoài ra, chất bôi trơn gốc nước chứa ống nano carbon được mở một phần theo sáng chế này chỉ làm giảm hệ số ma sát khoảng hơn 30% so với chất bôi trơn gốc nước chứa ống nano và chất bôi trơn gốc chứa oxit graphen nanoribbon.

Do vậy, vẫn cần có các phương pháp mới để chế tạo graphene nanoribbon dùng làm phụ gia cho dầu nhờn để có thể giảm hệ số ma sát một cách hiệu quả hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp chế tạo phụ gia graphen dải nano (graphene nanoribbon) để bổ sung vào dầu nhờn nhằm tăng khả năng chống mài mòn, giảm hệ số ma sát, giảm tiêu hao nhiên liệu, cũng như phương pháp chế tạo hệ dầu nhờn chứa phụ gia graphene nanoribbon này.

Qua nhiều nghiên cứu, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng graphene nanoribbon được chế tạo bằng cách tách mở từ than ống nano (CNTs – Carbon Nanotubes) có độ dài nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 200 μ m sẽ cho hiệu quả giảm ma sát tốt nhất và đã tìm ra phương pháp để chế tạo graphene nanoribbon từ than ống nano có độ dài nằm trong khoảng này.

Do vậy, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo graphene nanoribbon từ than ống nano với các bước sau:

- chuẩn bị CNTs (Carbon Nanotubes) có độ dài nằm trong khoảng từ 10 đến 200 μ m;

- đưa CNTs này vào trong dung dịch axit H_2SO_4 nồng độ 40 – 98%, tại nhiệt độ phòng;
- bổ sung KMnO_4 với lượng gấp 3 – 10 lần khối lượng CNTs vào hỗn hợp $\text{CNTs} + \text{H}_2\text{SO}_4$, khuấy hỗn hợp thu được trong thời gian 30 – 60 phút;
- tăng nhiệt độ hỗn hợp thu được lên 90 – 120°C và tiếp tục khuấy trong 30 – 60 phút;
- làm lạnh hỗn hợp thu được ở 1 – 8°C và bổ sung 15 - 30 ml H_2O_2 ; tiếp tục khuấy 30 – 60 phút để thu được graphen tách mở;
- làm sạch graphen tách mở tạo thành bằng cách bổ sung nước, lọc và rửa để loại bỏ các chất phản ứng còn dư;
- rửa phần rắn trên lọc bằng cồn, sau đó sấy khô phần rắn ở 60°C – 100°C trong 8h – 24h để thu được sản phẩm là graphene nanoribbon dạng bột tối xốp.

Phương pháp theo sáng chế không sử dụng H_2SO_4 đậm đặc nên có tính an toàn cao, không sử dụng NaOH để trung hòa axit nên graphene nanoribbon được tạo ra theo sáng chế có độ tinh khiết rất cao (> 99%).

Tiếp theo, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon, bao gồm các bước sau:

- Chế tạo graphene nanoribbon bằng phương pháp chế tạo graphene nanoribbon từ than ống nano nêu trên;
- Trộn graphene nanoribbon thu được với hàm lượng từ 0,0001 đến 10% vào dầu nhờn thương mại;
- Phân tán graphene nanoribbon này trong dầu nhờn thương mại để tạo thành hỗn hợp phân tán đồng nhất.

Hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon theo sáng chế có thể làm giảm hệ số ma sát đến gần 50% so với hệ dầu nhờn thương mại không có phụ gia.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Ảnh TEM của mẫu graphen:

1a: Ảnh TEM của mẫu CNTs ban đầu,

1b: Ảnh TEM của mẫu graphene nanoribbon thu được trong ví dụ 1.

Hình 2: Kết quả phân tích mẫu graphene nanoribbon thu được trong ví dụ 1:

2a: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai mẫu graphene nanoribbon;

2b: Phổ tán xạ năng lượng mẫu graphene nanoribbon

Hình 3: Ảnh TEM của các mẫu graphene nanoribbon thu được trong các ví dụ 2

- 5;

Hình 4: Kết quả thử nghiệm hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có các độ dài khác nhau;

Hình 5: Kết quả thử nghiệm hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài 10 μ m ở các nồng độ phụ gia khác nhau;

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả này, thuật ngữ “graphen” được dùng để chỉ các tấm phẳng có độ dày bằng một lớp nguyên tử cacbon và tạo thành dàn tinh thể hình tổ ong.

Thuật ngữ “than ống nano” (Carbon Nanotube hay CNTs) được dùng để chỉ vật thể bao gồm một lớp graphene cuộn lại có đường kính khoảng 1 nm gọi là than ống nano đơn thành (SWCNT_Single Walled Carbon Nanotube) hoặc do nhiều lớp graphene cuộn lại có đường kính vài chục nm gọi là than ống nano đa thành (MWCNTs_Multi Walled Carbon Nanotubes) và chiều dài có thể lên tới vài cm.

Thuật ngữ “graphene nanoribbon” được dùng để chỉ mảnh graphene với bề rộng nhỏ hơn 50 nm.

Nghiên cứu của các tác giả sáng chế cho thấy graphene nanoribbon chế tạo bằng cách tách mở CNTs với độ dài dưới 10 μ m thường có xu hướng kết dính lại với nhau. Khi phân tán graphene nanoribbon này trong dầu nhờn bằng thiết bị siêu âm và/hoặc đồng hóa, họ thấy rằng rất khó tách rời các tấm (sheet) graphene ra khỏi nhau, thời gian phân tán dài và các tấm graphene này có xu hướng kết tụ với nhau dẫn đến độ ổn định trong dầu nhờn không cao. Đồng thời, graphen tách mở ở độ kích thước này có xu hướng tạo thành các cục, các ốc đảo (islands) mà không tạo thành màng mỏng (thin film) trên bề mặt kim loại của động cơ dẫn đến khả năng chống mài mòn kém, hệ số ma sát giảm không đáng kể dẫn đến hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu không cao. Khi sử dụng

graphene nanoribbon chế tạo bằng cách tách mở CNTs có độ dài lớn hơn 200 μm cho động cơ, người ta nhận thấy bề mặt kim loại có xu hướng tạo thành màng dày (thick film) hơn là màng mỏng. Điều này cũng dẫn đến khả năng chống mài mòn kém, hệ số ma sát giảm không nhiều. Do vậy, hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu không cao.

Do vậy, sáng chế tập trung vào việc chế tạo graphene nanoribbon bằng cách tách mở từ than ống nano có độ dài nằm trong khoảng từ 10 đến 200 μm . Theo phương án ưu tiên, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo graphene nanoribbon từ than ống nano có độ dài 10 – 100 μm . Theo phương án ưu tiên hơn khác, sáng chế đề xuất phương pháp chế tạo graphene nanoribbon từ than ống nano có độ dài 10 – 20 μm .

Ở bước đầu tiên, khi đưa CNTs vào trong dung dịch axit H_2SO_4 tại nhiệt độ phòng, dung dịch axit này phản ứng với CNTs tạo ra môi trường cho quá trình oxy hóa của anken bằng pemanganat MnO_4^- trong bước tiếp theo. axit H_2SO_4 được sử dụng là dung dịch có nồng độ 40 – 98%. Theo phương án ưu tiên, axit H_2SO_4 được dùng là dung dịch có nồng độ 40% - 50%.

Trong bước tiếp theo, khi bổ sung KMnO_4 vào hỗn hợp CNTs + H_2SO_4 rồi khuấy đều thì manganat este được hình thành và có thể tạo dione (phân tử gồm 2 nhóm xeton) trong môi trường thiếu nước. Những nhóm xeton này làm biến dạng β - γ anken khiến cho chúng dễ bị tác động bởi pemanganat. Khi quá trình tiếp tục xảy ra, sức căng trên các β - γ anken tăng làm rộng không gian cho nhóm carbonyl, từ đó làm rộng các lỗ hổng và khe nứt trên ống CNTs. Nhờ vậy, quá trình mở ống được bắt đầu. KMnO_4 được bổ sung với lượng bằng 3 – 10 lần khối lượng CNTs. Theo phương án ưu tiên, KMnO_4 được bổ sung với lượng bằng 5 – 10 lần khối lượng CNTs. Thời gian khuấy nằm trong khoảng từ 30 đến 60 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 60 phút.

Tiếp đó, khi tăng nhiệt độ hỗn hợp thu được lên trên 90°C và tiếp tục khuấy, quá trình tách mở ống được gia tăng. Nhiệt độ hỗn hợp có thể được tăng lên tới 90 – 120°C, tốt hơn là 100 – 120°C. Thời gian khuấy khuấy nằm trong khoảng từ 30 đến 60 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 60 phút.

Ở bước tiếp theo, hỗn hợp thu được được làm lạnh xuống dưới 8°C và bổ sung H_2O_2 trong khi khuấy thì xảy ra phản ứng khử. Tức là, H_2O_2 sẽ phản ứng với muối KMnO_4 còn dư trong quá trình tách mở than ống nano và kết thúc phản ứng. Hỗn hợp

có thể được làm lạnh xuống khoảng $1 - 8^{\circ}\text{C}$, tốt hơn là $1 - 5^{\circ}\text{C}$. Lượng H_2O_2 được bổ sung nằm trong khoảng từ 15 đến 30 ml. Theo phương án ưu tiên, lượng H_2O_2 được bổ sung là 20 – 30 ml. Thời gian khuấy nằm trong khoảng từ 30 đến 60 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 60 phút.

Các bước phản ứng nêu trên đã tạo thành graphen tách mở từ than ống nano. Tuy nhiên, sản phẩm graphene này vẫn bị lẫn tạp với các chất phản ứng còn sót lại. Do vậy, sản phẩm này cần phải được làm sạch.

Để làm sạch, graphen tách mở được rửa một hoặc nhiều lần bằng nước đã được khử ion để loại bỏ các chất phản ứng còn dư. Việc rửa bằng nước này được thực hiện một hoặc nhiều lần, cho đến khi nồng độ chất rắn hoà tan trong dung dịch thấp hơn 5 ppm, như được xác định bằng phương pháp đo tổng chất rắn hoà tan (TDS_Total dissolved solids) bằng thiết bị TDS-02, Hoa Kỳ.

Tiếp đó, sản phẩm graphene rắn nói trên được lọc rửa bằng cồn, sau đó được sấy khô để thu được graphene nanoribbon dạng bột toi xốp. Vì cồn là dung môi dễ bay hơi nên nó được sử dụng ở bước rửa, sau khi sản phẩm được rửa và sấy sẽ tạo ra graphene nanoribbon rất toi xốp (bột graphene nanoribbon không dính cục với nhau). Nhiệt độ sấy nằm trong khoảng từ 60°C đến 100°C . Theo phương án ưu tiên, nhiệt độ sấy nằm trong khoảng từ 80°C đến 100°C . Thời gian sấy nằm trong khoảng từ 8h đến 24h, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 16 đến 24h.

Sản phẩm thu được sau khi sấy có thể được dùng làm phụ gia dầu nhờn.

Để chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene, sản phẩm graphene nanoribbon thu được sau khi sấy được bổ sung và phân tán vào trong dầu nhờn thương mại để tạo thành hỗn hợp phân tán đồng nhất. Việc phân tán có thể được thực hiện bằng phương tiện thích hợp bất kỳ. Theo phương án ưu tiên, việc phân tán này được thực hiện bằng cách đánh siêu âm rồi đồng hóa. Việc đánh siêu âm có thể được thực hiện trong thiết bị bể siêu âm Elma model S300H (Đức) với thời gian siêu âm từ 1h đến 5h. Việc đồng hóa dung dịch dầu nhờn có chứa graphene nanoribbon có thể được thực hiện bằng thiết bị đồng hóa Microfluidics model M-110L (Mỹ) ở áp suất nằm trong khoảng từ 600 đến 1200 bar, số chu kỳ đồng hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 20 chu kỳ và thời gian đồng hóa từ 3 phút đến 60 phút.

Khi cho phụ gia vào trong dầu nhờn, các công trình nghiên cứu khác thường phân tán phụ gia vào dầu nhờn bằng thiết bị đồng hóa siêu âm. Tuy nhiên, sản phẩm được tạo ra theo cách này chưa đạt được sự phân tán tốt của phụ gia.

Theo sáng chế, trước tiên graphene nanoribbon được phân tán trong dầu nhờn bằng thiết bị siêu âm. Sau đó, hỗn hợp dầu nhờn và graphene nanoribbon được đồng hóa trong thiết bị Microfluidics. Trong thiết bị Microfluidics, hỗn hợp dầu nhờn và graphene nanoribbon được bơm với áp suất rất cao (200-1200 bar) và đi qua các kênh có kích thước rất nhỏ (50 – 500 micron). Điều này khiến hỗn hợp chịu ứng suất cắt trượt rất lớn, giúp graphene nanoribbon được phân tán trong dầu nhờn tốt hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Nguyên liệu được dùng trong các ví dụ dưới đây là CNTs 3 – 8 thành, có độ dài xác định và đồng nhất với tên gọi là Ntube do công ty Ntherma Corporation, Hoa Kỳ (www.Ntherma.com) cung cấp.

Ví dụ 1: Chế tạo graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 10 μ m

Bước 1: Chuẩn bị CNTs có độ dài 10 μ m;

Bước 2: Đưa 5g CNTs này vào 1369g dung dịch axit H₂SO₄ 40% tại nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp 1;

Bước 3: Cho KMnO₄ với lượng bằng 25g vào hỗn hợp 1, khuấy dung dịch với thời gian 60 phút, thu được hỗn hợp 2;

Bước 4: Tăng nhiệt độ hỗn hợp 2 lên 120°C và tiếp tục khuấy trong 60 phút;

Bước 5: Làm lạnh hỗn hợp 2 xuống 5°C và bổ sung 20 ml H₂O₂, tiếp tục khuấy trong 60 phút để thu được graphen tách mở;

Bước 6: Loại bỏ các chất phản ứng còn dư bằng cách bổ sung 2l nước vào hỗn hợp để giảm nồng độ axit xuống dưới 20%; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; tiếp tục rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; và lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc với mục đích làm sạch graphen tách mở đã được tạo ra.

Bước 7: Rửa phần rắn trên lọc với 2l cồn nồng độ 90%, phần rắn sau đó được sấy khô ở 80°C trong 12h. Sản phẩm thu được là graphene nanoribbon dạng bột tối xốp.

Phân tích mẫu:

Sản phẩm graphene nanoribbon thu được được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (Transmission Electron Microscopy). Thiết bị khảo sát TEM được dùng là JEOL JEM-1400 (Nhật Bản). Mẫu graphene nanoribbon được phân tán trong dung môi axeton rồi sau đó nhỏ lên lưới đồng (Copper mesh) đã phủ màng cacbon, sau đó đưa mẫu vào buồng chụp và tiến hành chụp.

Ảnh TEM của nguyên liệu ban đầu được thể hiện ở hình 1a. Ảnh TEM thu được từ graphene nanoribbon theo ví dụ 1 được thể hiện ở hình 1b. Có thể thấy trên hình này, các than ống nano đã mở không còn là các ống đồng trục. Graphene nanoribbon được tạo thành tồn tại dưới dạng các màng mỏng.

Tiếp theo, sản phẩm graphene nanoribbon thu được được phân tích bằng phương pháp nhiệt vi sai TGA (Thermal Gravimetric Analysis) nhằm đánh giá độ bền nhiệt của graphene nanoribbon cũng như xác định độ tinh khiết (purity) của mẫu graphene nanoribbon được chế tạo, sử dụng thiết bị LABSYS Evo TGA-DSC 1600°C. Mẫu graphene nanoribbon được cân, rồi được cho vào thuyền đốt. Mẫu được nung nóng lên trong điều kiện không khí từ nhiệt độ phòng lên 800°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Giản đồ TGA thu được được thể hiện ở hình 2a. Từ đồ thị trên giản đồ này, có thể thấy rằng tại nhiệt độ dưới 400°C có hiện tượng bốc hơi ẩm hấp phụ hoặc bám dính trên bề mặt graphene, hoặc là các cacbon vô định hình và than do khả năng chịu nhiệt kém nên bị phân hủy. Graphene nanoribbon sản phẩm có độ bền nhiệt ở nhiệt độ lên tới 630°C. Sau nhiệt độ bền nhiệt này thì mẫu sẽ bị oxy hoá mạnh và dẫn đến việc mẫu bị phân hủy hoàn toàn tại nhiệt độ 750°C, cho thấy độ sạch đạt xấp xỉ 100%.

Sản phẩm graphene nanoribbon thu được cũng được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) với thiết bị HORIBA 7593-H nhằm phân tích thành phần nguyên tố của mẫu graphene nanoribbon và đánh giá sự có mặt của tạp chất ngoài cacbon. Mẫu graphene nanoribbon được dính lên băng dính cacbon dẫn điện và đưa vào buồng mẫu. Chùm tia điện tử (sơ cấp) từ cột súng được gia tốc và bắn vào bề mặt mẫu graphene nanoribbon và phát ra điện tử thứ

cấp (của mẫu graphene nanoribbon), tạo ra chùm tia X. Tín hiệu chùm tia X này được thu bởi đầu thu (detector) và được chuyển đổi thành tên các nguyên tố. Phổ EDX của mẫu graphene nanoribbon thu được được thể hiện ở hình 2b. Phổ EDX thu được cho thấy mẫu graphene nanoribbon chỉ chứa nguyên tố cacbon và không nhiễm tạp chất nào khác, củng cố cho kết quả thu được trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai ở trên.

Ví dụ 2: Chế tạo graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 20 μ m

Bước 1: Chuẩn bị CNTs có độ dài 20 μ m;

Bước 2: Đưa 5g CNTs này vào 4043g dung dịch axit H₂SO₄ 80% tại nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp 1;

Bước 3: Cho KMnO₄ với lượng bằng 35g vào hỗn hợp 1, khuấy dung dịch với thời gian 45 phút, thu được hỗn hợp 2;

Bước 4: Tăng nhiệt độ hỗn hợp 2 lên 100°C và tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 5: Làm lạnh hỗn hợp 2 xuống 5°C và bổ sung 30ml H₂O₂ vào, tiếp tục khuấy trong 45 phút;

Bước 6: Làm sạch graphen tách mở tạo thành khối các chất phản ứng còn dư bằng cách: bổ sung 2l nước vào hỗn hợp để giảm nồng độ axit xuống dưới 20%; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; tiếp tục rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; và lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc;

Bước 7: Rửa phần rắn trên lọc với 2l cồn nồng độ 90%; sau đó sấy khô phần rắn ở 80°C trong 12h, sản phẩm thu được là graphene nanoribbon dạng bột tơi xốp.

Phân tích mẫu:

Sản phẩm graphene nanoribbon thu được được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Ảnh TEM thu được được thể hiện ở hình 3a. Có thể thấy trên hình này, các than ống nano đã mở không còn là các ống đồng trục, graphene nanoribbon được tạo thành dưới dạng các màng mỏng.

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 20 μ m có dạng tương tự giản đồ ở hình 2a, với độ bền nhiệt ở nhiệt độ lên tới 630°C, độ sạch đạt xấp xỉ 100%.

Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 20 μ m có dạng tương tự phổ trên hình 2b, cho thấy mẫu graphene nanoribbon chỉ có nguyên tố cacbon và không nhiễm các nguyên tố nào khác, củng cố cho kết quả thu được trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai.

Ví dụ 3: Chế tạo graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 50 μ m

Bước 1: Chuẩn bị CNTs có độ dài 50 μ m;

Bước 2: Cho 5g CNTs với độ dài 50 μ m này vào trong 4900g dung dịch axit H_2SO_4 98% tại nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp 1;

Bước 3: Cho $KMnO_4$ với lượng bằng 40g vào hỗn hợp 1, khuấy dung dịch trong thời gian 30 phút, thu được hỗn hợp 2;

Bước 4: Tăng nhiệt độ hỗn hợp 2 lên 90°C và tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 5: Làm lạnh hỗn hợp 2 xuống 5°C và bổ sung 20 ml H_2O_2 vào, tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 6: Làm sạch graphen tách mở tạo thành khối các chất phản ứng còn dư bằng cách: Bổ sung 2l nước vào hỗn hợp để giảm nồng độ axit xuống dưới 20%; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; tiếp tục rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch và thu phần rắn trên lọc;

Bước 7: Rửa phần rắn trên lọc với 2l cồn nồng độ 90%; sấy khô phần rắn ở 80°C trong 12h, thu được sản phẩm là graphene nanoribbon dạng bột tối xốp.

Phân tích mẫu:

Sản phẩm graphene nanoribbon tách mở thu được được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Ảnh TEM thu được được thể hiện ở hình 3b. Có thể thấy trên hình này, các than ống nano đã mở không còn là các ống đồng trục, graphene nanoribbon tạo thành dưới dạng các màng mỏng.

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 50 μ m có dạng tương tự giản đồ ở hình 2a, với độ bền nhiệt ở nhiệt độ lên tới 630°C, độ sạch đạt xấp xỉ 100%.

Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 50 μ m có dạng tương tự phổ trên hình 2b. Điều đó cho thấy rằng mẫu graphene nanoribbon chỉ có nguyên tố cacbon và không nhiễm nguyên tố nào khác, củng cố cho kết quả thu được trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai.

Ví dụ 4: Chế tạo graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 100 μ m

Bước 1: Chuẩn bị CNTs có độ dài 100 μ m;

Bước 2: Cho 5g CNTs với độ dài 100 μ m này vào trong 1369g dung dịch axit H_2SO_4 40% tại nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp 1;

Bước 3: Cho $KMnO_4$ với lượng bằng 45g vào hỗn hợp 1, khuấy dung dịch với thời gian 45 phút, thu được hỗn hợp 2;

Bước 4: Tăng nhiệt độ hỗn hợp 2 lên 110°C và tiếp tục khuấy trong 45 phút;

Bước 5: Làm lạnh hỗn hợp 2 xuống 5°C và bổ sung 15ml H_2O_2 vào, tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 6: Làm sạch graphen tách mở tạo thành khối các chất phản ứng còn dư bằng cách: bổ sung 2l nước vào hỗn hợp để giảm nồng độ axit xuống dưới 20%; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; tiếp tục rửa phần rắn trên lọc với 2 nước; lọc dung dịch và thu phần rắn trên lọc;

Bước 7: Rửa phần rắn trên lọc với 2l cồn nồng độ 90%; sấy khô phần rắn ở 80°C trong 12h, sản phẩm thu được là graphene nanoribbon dạng bột tơi xốp.

Phân tích mẫu:

Sản phẩm graphene nanoribbon tách mở thu được được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Ảnh TEM thu được được thể hiện ở hình 3c. Có thể thấy trên hình này, các than ống nano đã mở không còn là các ống đồng trục mà đã tạo thành graphene nanoribbon dưới dạng các màng mỏng.

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 100 μ m có dạng tương tự giản đồ ở hình 2a, với độ bền nhiệt ở nhiệt độ lên tới 630°C, độ sạch đạt xấp xỉ 100%.

Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 100 μ m có dạng tương tự phổ trên hình 2b, cho thấy mẫu graphene nanoribbon chỉ có nguyên tố cacbon và không nhiễm các nguyên tố nào khác, củng cố cho kết quả thu được trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai.

Ví dụ 5: Chế tạo graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 200 μ m

Bước 1: Chuẩn bị CNTs có độ dài 200 μ m;

Bước 2: Cho 5g CNTs với độ dài 200 μ m vào trong 2.830g dung dịch axit H_2SO_4 60% tại nhiệt độ phòng, thu được hỗn hợp 1;

Bước 3: Cho $KMnO_4$ với lượng bằng 50g vào hỗn hợp 1, khuấy dung dịch với thời gian 45 phút, thu được hỗn hợp 2;

Bước 4: Tăng nhiệt độ hỗn hợp 2 lên 110°C và tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 5: Làm lạnh hỗn hợp 2 xuống 5°C và bổ sung 30ml H_2O_2 vào, tiếp tục khuấy trong 30 phút;

Bước 6: Loại bỏ các chất phản ứng còn dư ra khỏi graphen tách mở bằng cách: bổ sung 2l nước vào hỗn hợp để giảm nồng độ axit xuống dưới 20%; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc; tiếp tục rửa phần rắn trên lọc với 2l nước; lọc dung dịch, thu phần rắn trên lọc;

Bước 7: Rửa phần rắn trên lọc với 2l cồn nồng độ 90%; sấy khô phần rắn ở 80°C trong 12h, sản phẩm thu được là graphene nanoribbon dạng bột tối xốp.

Phân tích mẫu:

Sản phẩm graphene nanoribbon thu được được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Ảnh TEM thu được thể hiện ở hình 3d. Có thể thấy trên hình này, các than ống nano đã mở không còn là các ống đồng trục mà đã tạo thành graphene nanoribbon dưới dạng các màng mỏng.

Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 200 μm có dạng tương tự giản đồ ở hình 2a, với độ bền nhiệt ở nhiệt độ lên tới 630°C, độ sạch đạt xấp xỉ 100%.

Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano 200 μm có dạng tương tự phổ trên hình 2b, cho thấy mẫu graphene nanoribbon chỉ có nguyên tố cacbon và không bị lẫn các nguyên tố khác, củng cố cho kết quả thu được trên giản đồ phân tích nhiệt vi sai.

Ví dụ 6: Chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano

Hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon được chế tạo bằng cách phân tán graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano vào dầu nhờn thương mại bằng cách đánh siêu âm và đồng hóa.

Trong ví dụ này, dầu nhờn thương mại được sử dụng là dầu nhờn Motul Gamma 100 với cấp độ nhớt SAE 20W50.

Phụ gia graphene nanoribbon được sử dụng là graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài 10 - 200 μm thu được từ các ví dụ từ 1 đến ví dụ 5 nêu trên. Để so sánh, một mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài < 10 μm cũng được sử dụng, cụ thể là có độ dài 5 μm , và một mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài > 200 μm , cụ thể là có độ dài 300 μm .

Tỉ lệ graphene nanoribbon: dầu nhờn = 25 mg: 1 lít, tức là nồng độ phụ gia trong dầu nhờn là 25 ppm.

Phụ gia graphene nanoribbon được bổ sung vào dầu nhờn và được phân tán trong dầu nhờn để tạo thành hỗn hợp phân tán đồng nhất. Trước tiên, hỗn hợp này được đánh siêu âm bằng thiết bị bể siêu âm Elma model S 300H (Đức) trong thời gian từ 1h đến 5h. Hỗn hợp thu được được đồng hóa bằng thiết bị đồng hóa Microfluidics model M-110L (Mỹ) ở áp suất nằm trong khoảng từ 600 đến 1200 bar, số chu kỳ đồng hóa từ 1 đến 20 chu kỳ và thời gian đồng hóa từ 3 phút đến 60 phút, để thu được sản phẩm là dầu nhờn chứa phụ gia graphene nanoribbon phân tán đồng nhất.

Các mẫu sản phẩm thu được được kiểm tra nhằm đánh giá hệ số ma sát và đường kính vết xước bằng phương pháp thử nghiệm 4 trái banh (4-ball testing). Điều kiện kiểm tra là 1200 RPM@ 75°C & 40 KG/F. Kết quả thu được được thể hiện ở hình 4.

Có thể thấy từ biểu đồ ở hình 4, các mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài nằm trong khoảng từ 10 đến 200µm có tác dụng làm giảm đường kính vết xước và hệ số ma sát. Đồng thời, tác dụng làm giảm hệ số ma sát của mẫu tách mở từ than ống nano ngắn tốt hơn so với mẫu tách mở từ than ống nano có độ dài lớn hơn. Tuy nhiên, mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài <10µm lại không còn tác dụng giảm đường kính vết xước và giảm hệ số ma sát. Đối với mẫu graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài > 200µm, tác dụng này không thay đổi.

Ví dụ 7: Chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài 10µm ở các nồng độ phụ gia khác nhau.

Hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphene nanoribbon được chế tạo bằng cách phân tán graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano độ dài 10µm ở các nồng độ khác nhau vào dầu nhờn thương mại bằng cách đánh siêu âm và đồng hóa.

Trong ví dụ này, dầu nhờn thương mại được sử dụng là dầu nhờn Motul Gamma 100 với cấp độ nhớt SAE 20W50.

Phụ gia graphene nanoribbon được sử dụng là graphene nanoribbon tách mở từ than ống nano có độ dài 10µm thu được từ Ví dụ 1 nêu trên.

Tỉ lệ graphene nanoribbon: dầu nhờn lần lượt là:

- 8 mg: 1 lít (800g), tức là nồng độ phụ gia trong dầu nhờn là 8 ppm (hàm lượng 0,0001%);
- 25 mg: 1 lít (800g), tức là nồng độ phụ gia trong dầu nhờn là 25 ppm (hàm lượng 0,003%)
- 88 g: 1 lít (800g), tức là nồng độ phụ gia trong dầu nhờn là 88.000 ppm (hàm lượng phụ gia trong dầu nhờn là 10%).

Phụ gia graphene nanoribbon được cho vào trong dầu nhờn và đánh siêu âm bằng thiết bị bể siêu âm Elma model S 300H (Đức) với thời gian siêu âm từ 1h đến 5h.

Hỗn hợp thu được được đồng hóa bằng thiết bị đồng hóa Microfluidics model M-110L (Mỹ) ở áp suất nằm trong khoảng từ 600 đến 1200 bar, số chu kỳ đồng hóa từ 1 đến 20 chu kỳ và thời gian đồng hóa từ 3 phút đến 60 phút. Sản phẩm nhót thu được có phụ gia graphene nanoribbon phân tán đồng nhất.

Các mẫu sản phẩm thu được được kiểm tra để đánh giá hệ số ma sát và đường kính vết xước bằng phương pháp thử nghiệm 4 trái banh (4-ball testing). Điều kiện kiểm tra là 1200 RPM@ 75°C & 40 KG/F và kết quả thu được được thể hiện ở hình 5.

Kết quả thử nghiệm trên hình 5 cho thấy, cả ba mẫu dầu nhờn chứa phụ gia graphene nanoribbon với các nồng độ khác nhau đều có tác dụng giảm gần 50% hệ số ma sát (Coefficient of Friction) so với mẫu dầu nhờn thương mại. Đồng thời, đường kính vết xước (Scar Diameter) của cả 3 mẫu chứa phụ gia graphene nanoribbon đều nhỏ hơn so với mẫu dầu nhờn thương mại vì phụ gia graphene nanoribbon có chức năng bao phủ và bảo vệ bề mặt trái banh.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp chế tạo graphen dải nano (graphene nanoribbon) từ than ống nano (CNTs - Carbon Nanotubes) bao gồm các bước sau:

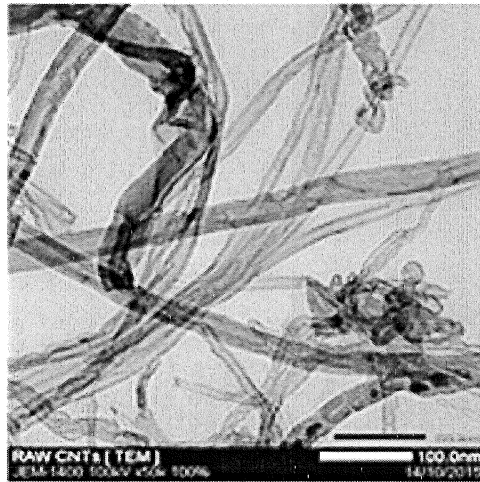
- chuẩn bị than ống nano có độ dài nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 200 μ m;
- đưa than ống nano nói trên vào trong dung dịch axit H₂SO₄ có nồng độ nằm trong khoảng từ 40% đến 98% tại nhiệt độ phòng;
- bổ sung KMnO₄ với lượng gấp từ 3 đến 10 lần khối lượng than ống nano vào hỗn hợp than ống nano + H₂SO₄, khuấy hỗn hợp thu được trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 60 phút;
- tăng nhiệt độ của hỗn hợp thu được lên khoảng từ 90°C đến 120°C và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian từ 30 phút đến 60 phút;
- làm lạnh hỗn hợp thu được xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1°C đến 8°C và bổ sung H₂O₂ với lượng nằm trong khoảng từ 15ml đến 30ml, và tiếp tục khuấy trong thời gian từ 30 phút đến 60 phút để thu được graphen tách mở;
- làm sạch graphen tách mở tạo thành bằng cách bổ sung nước, lọc và rửa để loại bỏ các chất phản ứng còn dư;
- rửa phần rắn trên lọc bằng cồn và sấy khô phần rắn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60°C đến 100°C trong thời gian từ 8 giờ đến 24 giờ để thu được graphen dải nano dạng bột toi xốp.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tốt hơn nếu than ống nano có độ dài nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 100 μ m, tốt nhất nếu than ống nano có độ dài nằm trong khoảng từ 10 μ m đến 20 μ m.

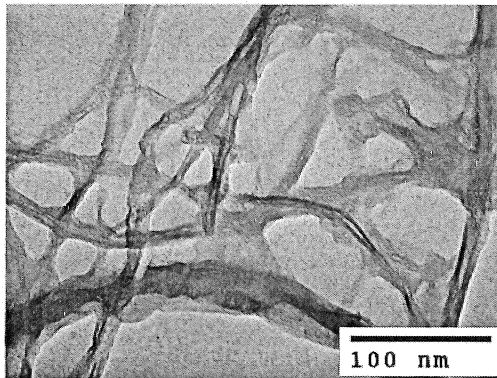
3. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó tốt hơn nếu dung dịch axit H₂SO₄ có nồng độ nằm trong khoảng từ 40% đến 50%.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó tốt hơn nếu KMnO₄ được bổ sung với lượng bằng 5 lần đến 10 lần khối lượng CNTs, và hỗn hợp thu được được khuấy trong khoảng thời gian từ 45 phút đến 60 phút.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó tốt hơn nếu ở bước tiếp theo hỗn hợp thu được được tăng nhiệt độ lên đến 100 – 120°C, và tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian từ 45 phút đến 60 phút;
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tốt hơn nếu ở bước tiếp theo hỗn hợp thu được được bổ sung H_2O_2 với lượng nằm trong khoảng từ 20ml đến 30ml sau khi làm lạnh xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1°C đến 5°C và được tiếp tục khuấy trong khoảng thời gian từ 45 phút đến 60 phút để thu được graphen tách mở.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó sau khi làm sạch graphen tách mở bằng nước, tốt hơn nếu phần rắn trên lọc được rửa bằng cồn, sau đó sấy khô phần rắn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 100°C trong khoảng thời gian từ 16 giờ đến 24 giờ để thu được graphen dải nano dạng bột toi xốp.
8. Phương pháp chế tạo hệ dầu nhờn dựa trên phụ gia graphen dải nano (graphene nanoribbon) bao gồm các bước sau:
 - chế tạo graphen dải nano từ than ống nano bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7;
 - trộn graphen dải nano thu được với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0,0001% đến 10% khối lượng vào dầu nhờn thương mại;
 - phân tán graphen dải nano này trong dầu nhờn thương mại để tạo thành hỗn hợp phân tán đồng nhất.
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó bước phân tán graphen dải nano trong dầu nhờn thương mại được thực hiện như sau:
 - đánh siêu âm tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 30°C đến 60°C với tần số 20kHz ở chế độ quét: Đánh siêu âm 30 phút - nghỉ 5 phút rồi tiếp tục đánh siêu âm hoặc ở chế độ đánh liên tục trong khoảng thời gian từ 1 giờ đến 5 giờ;
 - đồng hóa hỗn hợp thu được với áp suất đồng hóa từ 600 bar đến 1200 bar, số chu kỳ đồng hóa nằm trong khoảng từ 1 chu kỳ đến 20 chu kỳ và thời gian đồng hóa nằm trong khoảng từ 3 phút đến 60 phút, để thu được sản phẩm dầu nhờn có phụ gia graphen dải nano được phân tán đồng nhất.

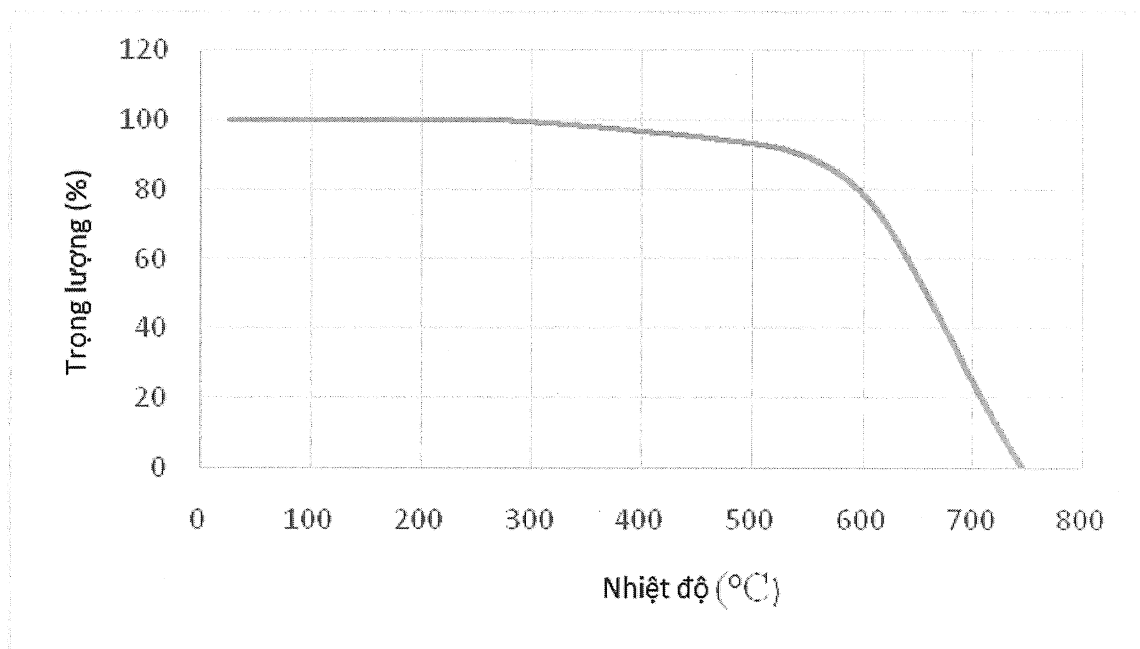


Hình 1a. Ảnh TEM của than ống nano (CNTs) ban đầu

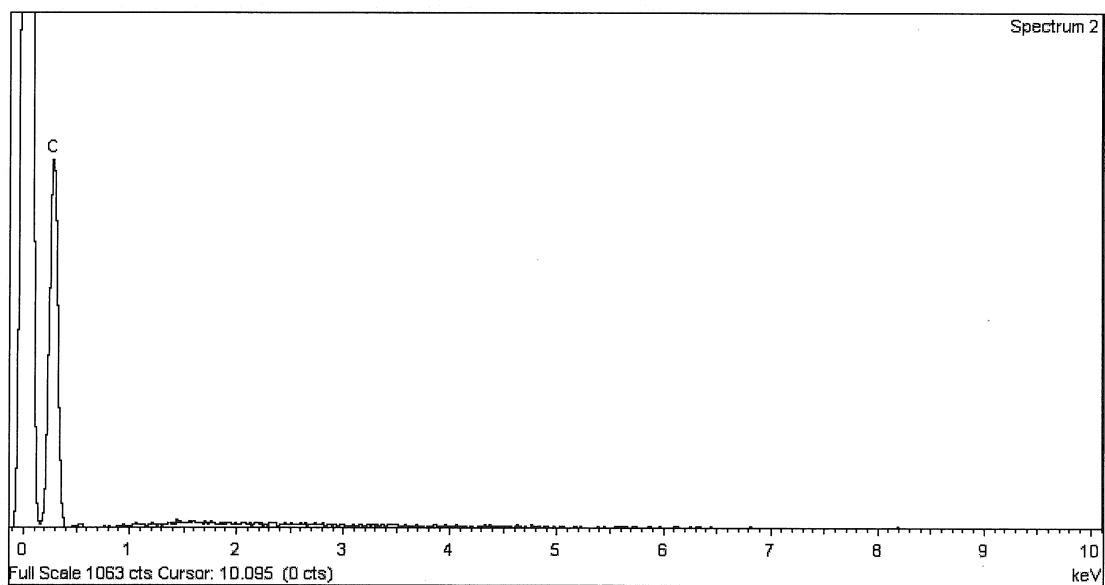


Hình 1b. Ảnh TEM của graphen dải nano (graphene nanoribbon) tách mở từ CNTs

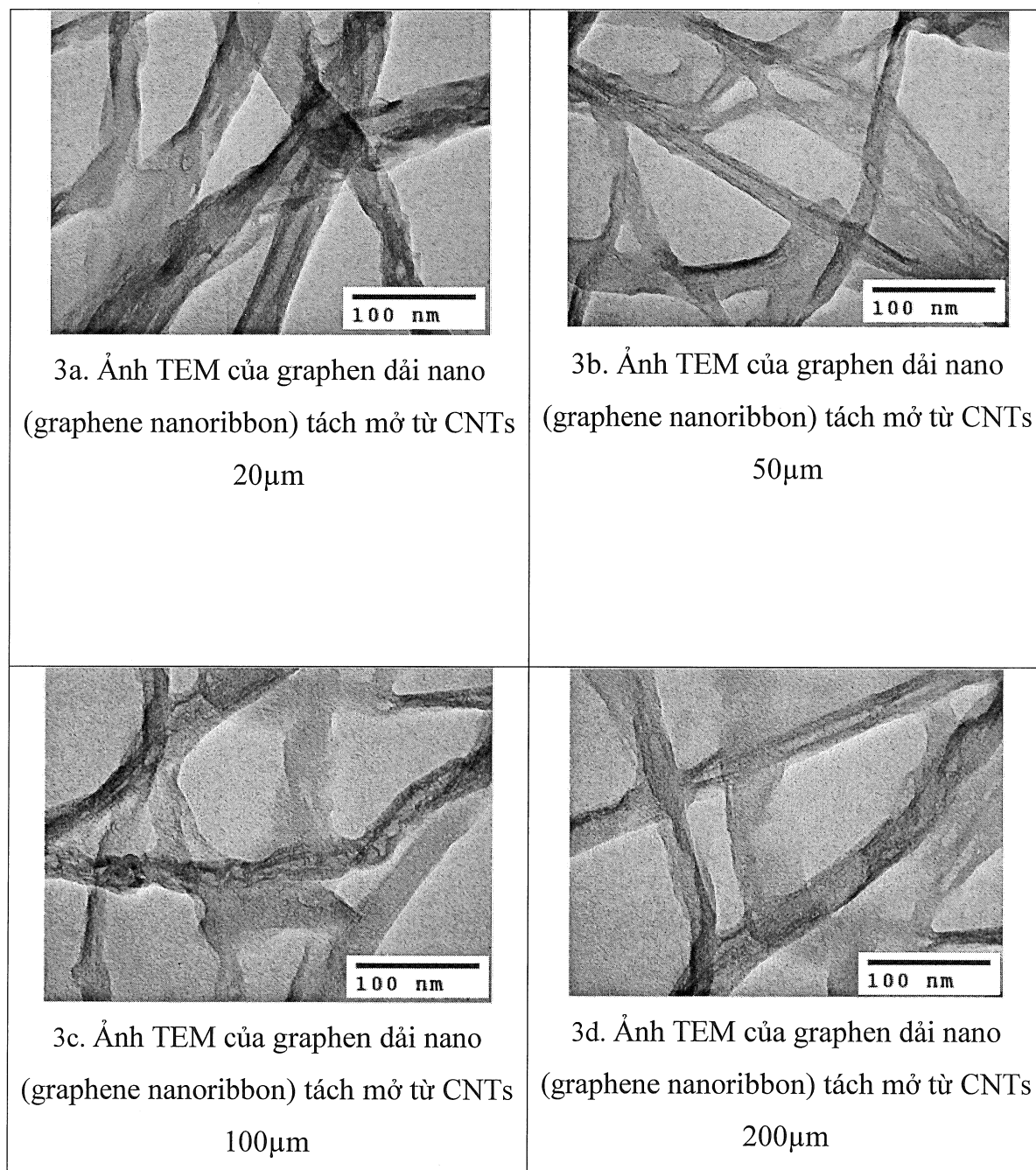
10 μ m



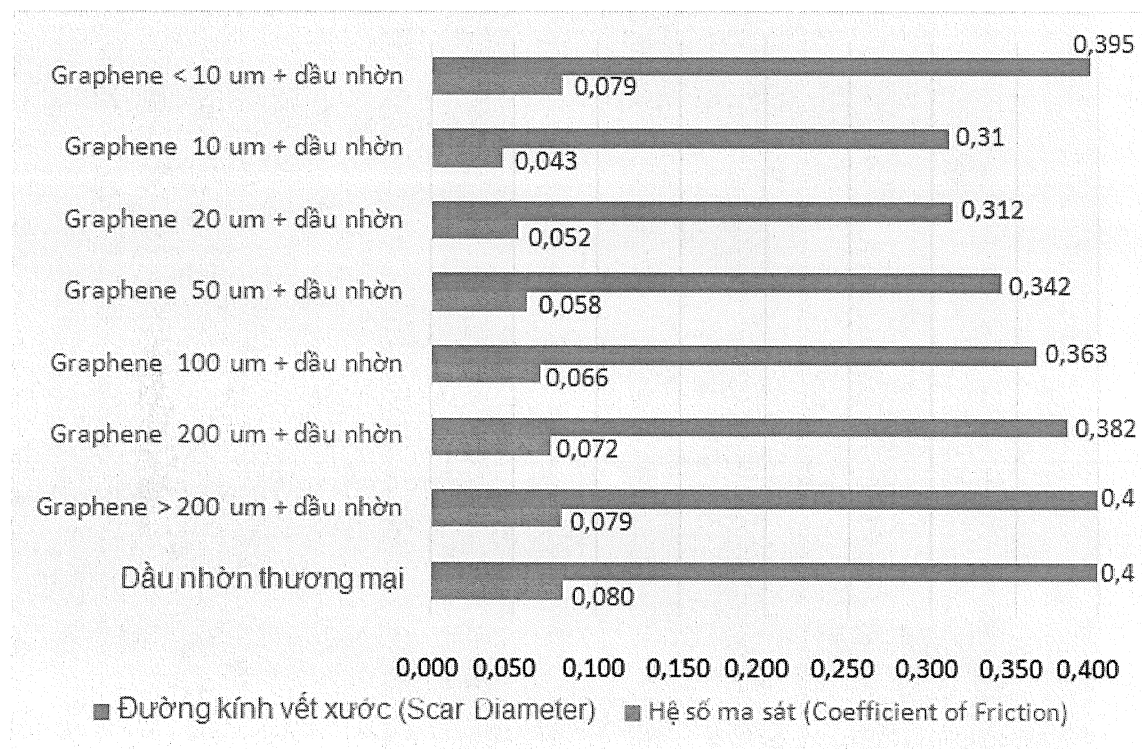
Hình 2a. Biểu đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu graphen dải nano (graphene nanoribbon) tách mở từ CNTs 10 μ m



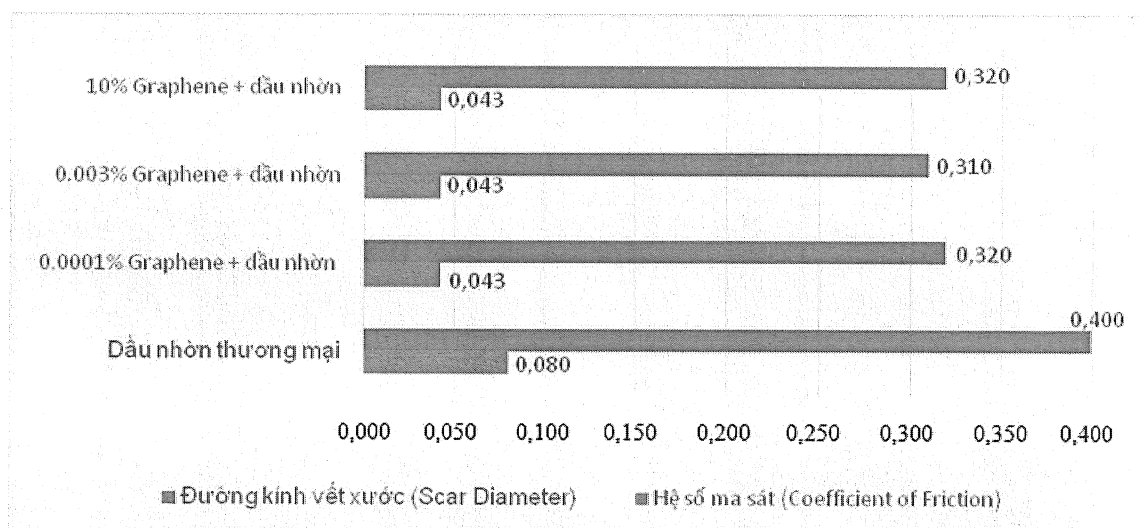
Hình 2b. Phổ tán xạ năng lượng EDX của mẫu graphen dải nano (graphene nanoribbon) tách mở từ CNTs 10 μ m



Hình 3



Hình 4



Hình 5