



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003112

(51) **B01J 23/70; C02F 1/461; B22F 9/00**
2021.01

(13) **Y**

(21) 2-2022-00373

(22) 27/04/2020

(67) 1-2020-02403

(45) 27/03/2023 420

(43) 25/08/2020 389ASC

(73) Vũ Duy Nhàn (VN)

Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học Và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm,
phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Duy Nhàn (VN); Nguyễn Đức Hùng (VN); Lê Thị Mai Hương (VN); Nguyễn
Văn Tú (VN).

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT VẬT LIỆU NỘI ĐIỆN PHÂN LƯỠNG KIM CHỨA FE VÀ CU
KÍCH THƯỚC HẠT NANO VÀ VẬT LIỆU NỘI ĐIỆN PHÂN ĐƯỢC SẢN XUẤT BẰNG
QUY TRÌNH NÀY**

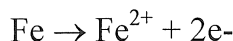
(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim
chứa Fe và Cu kích thước hạt nano. Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến vật liệu nội
điện phân được sản xuất bằng quy trình này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

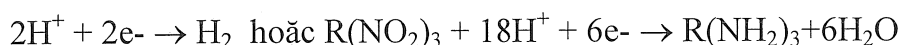
Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano. Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến vật liệu nội điện phân được sản xuất bằng quy trình này.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Phương pháp nội điện phân là một trong những phương pháp điện hóa được sử dụng trong những năm gần đây để xử lý nước thải. Với phương pháp này, việc sản xuất và lựa chọn hệ vật liệu điện cực nội điện phân có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả, tốc độ của phản ứng xử lý. Hệ vật liệu chứa Fe và C đang được tập trung nghiên cứu và ứng dụng để xử lý cho nhiều loại nước thải có các nguồn gốc hóa chất khác nhau.^[1-7] Quá trình nội điện phân với hệ điện cực Fe và Cu để xử lý 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) diễn ra phức tạp gồm nhiều phản ứng khác nhau. Quá trình hòa tan do bị ăn mòn của điện cực Fe của hệ pin ăn mòn Fe và Cu xảy ra trên anot sắt theo phản ứng:

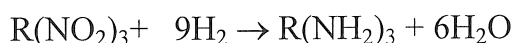


Trên catot tại điện cực Cu là quá trình khử phân cực của các ion H^+ hoặc các chất ô nhiễm như TNT theo các phản ứng:



Với các quá trình điện hóa ăn mòn điện hóa trên, tốc độ ăn mòn sẽ là tốc độ của quá trình xử lý chất ô nhiễm môi trường.

Ngoài phản ứng điện hóa trực tiếp còn có các phản ứng hóa học gián tiếp như:



Bên cạnh đó ion Fe^{2+} có thể tạo keo tụ do sự hình thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hoặc tham gia phản ứng Fenton.

Trên thế giới, nhiều nhà khoa học đã sản xuất ra vật liệu nội điện phân như:

+ Vật liệu nội điện phân chứa Fe và C được các tác giả Zemeng Yang [1], C. Zhang [2] sản xuất và sử dụng, cụ thể là được sản xuất theo phương pháp thiêu kết. Tuy nhiên, cặp pin ăn mòn Fe-C có giá trị suất điện động của pin ăn mòn thấp, nên hiệu quả quá trình nội điện phân cũng bị hạn chế.

+ Vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu được nghiên cứu và sản xuất bởi các tác giả Agamemnon Koutsospyros [3], Bo Lai [4], Wen Ying Xu [5], L.M Ma [6], Xu Wenying [7].

Tóm lại, vật liệu nội điện phân tạo cặp pin ăn mòn Fe-Cu có suất điện động lớn hơn suất điện động của Fe-C, nên làm tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm cũng như mở rộng lĩnh vực sử dụng và giảm giá thành. Song để làm tăng tốc độ xử lý cần phải làm tăng diện tích bề mặt các điện cực cũng như làm tăng số lượng các cặp pin ăn mòn và nhờ đó tăng tốc độ xử lý được định lượng bằng xác định tốc độ ăn mòn. Việc sản xuất ra vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano sẽ đáp ứng được cả yêu cầu về tăng diện tích các điện cực cũng như tăng số lượng pin ăn mòn và tăng tốc độ xử lý bằng giá trị tốc độ ăn mòn. Đó là bản chất của giải pháp hữu ích này.

Danh mục tài liệu được trích dẫn

1. Zemeng Yang, Yuepeng Ma, Ying Liu, Qunsheng Li, Zhiyong Zhou, Zhongqi Ren, *Degradation of organic pollutants in near-neutral pH solution by Fe-C micro-electrolysis system*, Chemical Engineering Journal, 2017, 315, 403-414.
2. C. Zhang, M.H. Zhou, G.B. Ren, X.M. Yu, L. Ma, J. Yang, F.K. Yu, *Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2, 4-dichlorophenol degradation: influence factors, mechanism and degradation pathway*, Water Res., 2015, 70, 414-424.
3. Agamemnon Koutsospyros, Julius Pavlov, Jacqueline Fawcett, David Strickland, Benjamin Smolinski, Washington Braidia, *Degradation of high energetic and insensitive munitions compounds by Fe/Cu bimetal reduction*, Journal of Hazardous Materials, 2012, 219-220, 2-81.

4. Bo Lai, Yunhong Zhang, Zhaoyun Chen, Ping Yang, Yuexi Zhou, Juling Wang, *Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144, 3-830
5. Wen Ying Xu, Ting Yao Gao, *Dechlorination of carbon tetrachloride by the catalyzed Fe-Cu process*, Journal of Environmental Sciences, 2007, 19, 792-799.
6. L.M Ma, Z.G Ding, T.Y Gao, R.F Zhou, W.Y Xu, J Liu, *Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system*, Chemosphere, 2004, 55, 1207-1212.
7. Xu Wenying, Li Ping, Fan Jinhong, *Reduction of nitrobenzene by the catalyzed Fe/Cu process*, Journal of Environmental Sciences, 2008, 20, 915-920.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano, và vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano được sản xuất bằng quy trình này.

Theo một phương án của giải pháp hữu ích, quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano bao gồm các bước sau:

Bước 1: Lấy 100g bột Fe có kích thước hạt khoảng 100 nm, được ngâm trong dung dịch NaOH 30% trong 10 phút để làm sạch toàn bộ bề mặt, sau đó hoạt hóa bề mặt bằng cách rửa 3 lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch HCl:H₂O (tỷ lệ 1:5 theo thể tích) trong 3 phút. Tiếp theo, rửa 3 lần bằng nước cất, sấy khô ở 105°C trong 120 phút trong điều kiện khí trơ, để nguội, bảo quản trong lọ thủy tinh kín.

Bước 2: Tiếp theo, chuẩn bị 100 ml dung dịch CuSO₄ 10% trong bình tam giác 500 ml đã có sẵn que khuấy có từ tính dài 1 cm.

Bước 3: Tiến hành khuấy trong 1 phút với tốc độ 120 vòng/phút, khi đạt tốc độ ổn định sẽ cho từ từ 5 g bột sắt vào, thời gian cho bột sắt là 30 giây.

Bước 4: Tiếp tục khuấy trong vòng 2 phút sau đó mang dung dịch vừa mạ xong ra lọc bằng giấy lọc.

Bước 5: Dem cặn thu được đi sấy khô ở 105°C trong điều kiện khí tro trong vòng 180 phút thu được khoảng từ 95 đến 98g vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Theo phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano thu được theo quy trình trên như có các đặc tính sau:

Kích thước của vật liệu: 100 nm.

Thành phần của vật liệu:

Bảng 1: Thành phần của vật liệu

Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	8,11	18,98
Cu	79,58	65,87
C	1,36	6,58
S	1,13	1,32
Fe	8,52	5,93
Tổng cộng	100,00	100,00

Dòng ăn mòn đạt $14,85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ và thế ăn mòn đạt thế đạt -0,563V khi trong dung dịch điện ly có hàm lượng TNT 100mg/l ở độ pH=3, tốc độ lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1: Sơ đồ quy trình sản xuất vật liệu lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Hình 2: Ảnh chụp SEM thể hiện bề mặt của vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Hình 3: Ảnh phụ phổ EDS phân tích thành phần vật liệu của vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Hình 4: Ảnh chụp phổ XRD phân tích thành phần bề mặt của vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano được thực hiện như sau:

Lấy 100g bột Fe có kích thước hạt khoảng 100nm đã được ngâm trong dung dịch NaOH 30% trong 10 phút để làm sạch toàn bộ bề mặt, sau đó hoạt hóa bề mặt bằng cách rửa 3 lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch HCl:H₂O (tỷ lệ 1:5 theo thể tích) trong 3 phút. Tiếp theo rửa nhiều lần bằng nước, sấy khô ở 105°C trong 120 phút, để nguội, bảo quản trong lọ thủy tinh kín.

Tiếp theo chuẩn bị 100ml dung dịch CuSO₄ 10% trong bình tam giác 500 mL đã có sẵn que khuấy từ dài 1cm.

Tiến hành khuấy trong 1 phút với tốc độ 120 vòng/phút, sau đó cho từ từ 5 g bột sắt vào, thời gian cho bột sắt là 30 giây.

Tiếp tục khuấy trong vòng 2 phút sau đó mang dung dịch vừa mạ xong ra lọc bằng giấy lọc.

Dem cặn thu được đi sấy khô ở 105°C trong điều kiện khí tro trong vòng 180 phút ta thu được vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

Vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano được sản xuất bằng quy trình của giải pháp hữu ích có các đặc tính như sau:

- Kích thước và thành phần vật liệu:

Kích thước dạng nano: 100 nm. Tỷ lệ thành phần Cu lớn, đạt 79,58% về khối lượng và 65,87% về nguyên tử.

- Tính chất dòng điện

Trong điều kiện dung dịch điện ly có hàm lượng TNT 100 mg/l ở độ pH=3, tốc độ lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C thì đạt:

Dòng ăn mòn: Fe và Cu đạt $14,85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$

Tốc độ ăn mòn của vật liệu chứa Fe và Cu đạt $8,187 \times 10^{-2} \text{ mm/năm}$

So với các vật liệu nội điện phân khác đã công bố thì sản phẩm của giải pháp hữu ích có một số điểm khác biệt như sau:

(1) Kích thước dạng nano: 100 nm. Các sản phẩm khác đa phần có kích thước hình quả trám với đường kính 2-4 cm, phoi sắt (dài 1-5 cm, dày 0,1-0,2 cm, rộng 0,5 -1 cm).

(2) Tỷ lệ thành phần trên bề mặt vật liệu chứa hàm lượng Cu đạt 79,58% về khối lượng và 65,87% về nguyên tử.

(3) Vật liệu chứa Fe và Cu có dòng và tốc độ ăn mòn cao hơn so vật liệu chứa Fe và C trong cùng một điều kiện dung dịch điện ly có hàm lượng TNT 100 mg/l ở độ pH=3, tốc độ lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C:

- Dòng ăn mòn: Fe và Cu đạt $14,85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ so với dòng ăn mòn của Fe và C chỉ đạt $7,785 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$

- Tốc độ ăn mòn của vật liệu chứa Fe và Cu đạt $8,187 \times 10^{-2} \text{ mm/năm}$ cao hơn gần gấp 2 lần so với vật liệu chứa Fe và C chỉ đạt $4,811 \times 10^{-2} \text{ mm/năm}$.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano được thực hiện như sau:

Bước 1: Lấy 100 g bột Fe có kích thước hạt khoảng 100 nm, được ngâm trong dung dịch NaOH 30 % trong 10 phút để làm sạch toàn bộ bề mặt, sau đó hoạt hóa bề mặt bằng cách rửa 3 lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch HCl:H₂O (1:5 theo thể tích) trong 3 phút. Tiếp theo rửa 3 lần bằng nước cất, sấy khô ở 105°C trong 120 phút, để nguội, bảo quản trong lọ thủy tinh kín.

Bước 2: Tiếp theo chuẩn bị 100 ml dung dịch CuSO_4 10% trong bình tam giác 500 ml đã có sẵn que khuấy từ dài 1cm.

Bước 3: Tiến hành khuấy trong 1 phút với tốc độ 120 vòng/phút, sau đó cho từ từ 5 g bột sắt vào, thời gian cho bột sắt là 30 giây.

Bước 4: Tiếp tục khuấy trong vòng 2 phút sau đó mang dung dịch vừa mạ xong ra lọc bằng giấy lọc.

Bước 5: Cặn thu được đem đi sấy khô ở 105°C trong điều kiện khí trơ 180 phút ta thu được 95 – 98 g vật liệu nội điện phân hạt nano lưỡng kim chứa Fe và Cu.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano thu được theo giải pháp hữu ích rất hữu ích trong quy trình xử lý nước thải chứa TNT. Vật liệu này có tốc độ dòng ăn mòn lớn hơn so với vật liệu chứa Fe và C khi ở trong dung dịch điện ly TNT 100 mg/l và độ pH=3, tốc độ lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C .

Hiệu quả xử lý cao hơn, nhanh hơn. Hiệu quả xử lý nước thải chứa TNT đạt lớn hơn 98% trong 90 phút, trong khi đó với vật liệu chứa Fe và Cu dạng micro chỉ đạt được cao nhất là khoảng 89%.

Quy trình theo giải pháp hữu ích đã sản xuất được vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano với kích thước hạt trung bình 100nm, điện thế $E^0 = 0,777\text{ V}$. Trong dung dịch điện ly có độ pH=3, nồng độ TNT 100mg/l thì có dòng điện ăn mòn đạt $14,85 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ và tốc độ dòng ăn mòn $8,187 \times 10^{-2}\text{ mm/năm}$. Do đó, đã làm tăng được tốc độ phản ứng, hiệu quả xử lý cao hơn, nhanh hơn. Hiệu quả xử lý TNT tại thời điểm 90 phút đạt 98% và bị xử lý hoàn toàn tại thời điểm 120 phút.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) chuẩn bị bột Fe:

- lấy 100g bột Fe có kích thước hạt khoảng 100nm đã được ngâm trong dung dịch NaOH 30% trong 10 phút để làm sạch toàn bộ bề mặt;

- hoạt hóa bề mặt bằng cách rửa 3 lần bằng nước cất và ngâm trong dung dịch chứa HCl:H₂O, với tỷ lệ 1:5 theo thể tích, trong 3 phút;

- rửa 3 lần bằng nước cất;

- sấy khô ở 105°C trong 120 phút;

b) chuẩn bị mạ hóa Cu:

- chuẩn bị 100ml dung dịch CuSO₄ 10% trong bình tam giác 500ml đã có sẵn que khuấy có từ tính dài 1cm;

- khuấy dung dịch trong 1 phút ở tốc độ 120 vòng/phút;

- thêm từ từ 5g bột sắt ở bước a) nêu trên vào dung dịch này trong thời gian 30 giây;

- khuấy tiếp dung dịch trong 2 phút;

- lọc dung dịch thu được bằng giấy lọc;

- sấy khô phần lọc thu được ở 105°C trong điều kiện khí trơ trong 180 phút để thu được khoảng từ 95 đến 98g vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano.

2. Vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano được sản xuất bằng quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu này có:

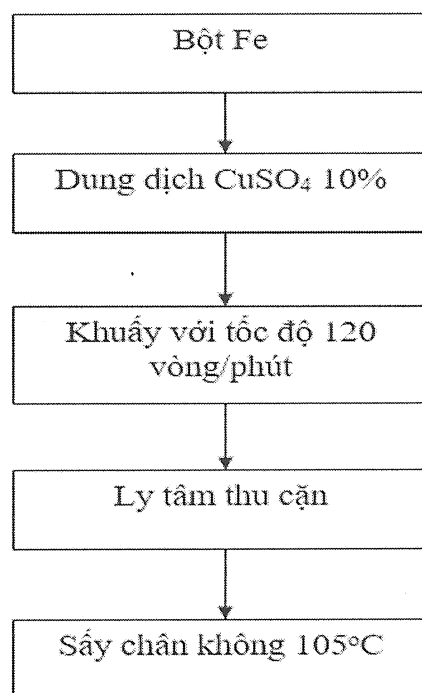
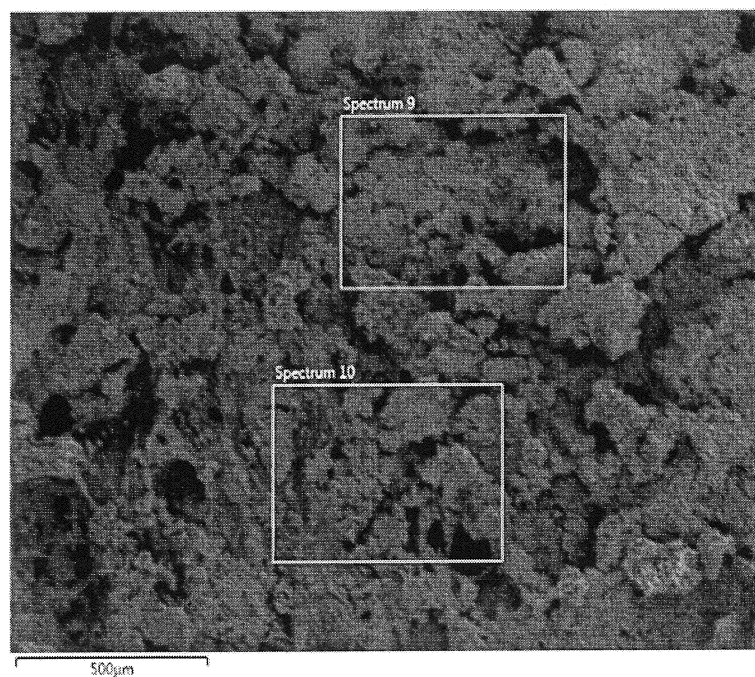
kích thước hạt nano là 100nm;

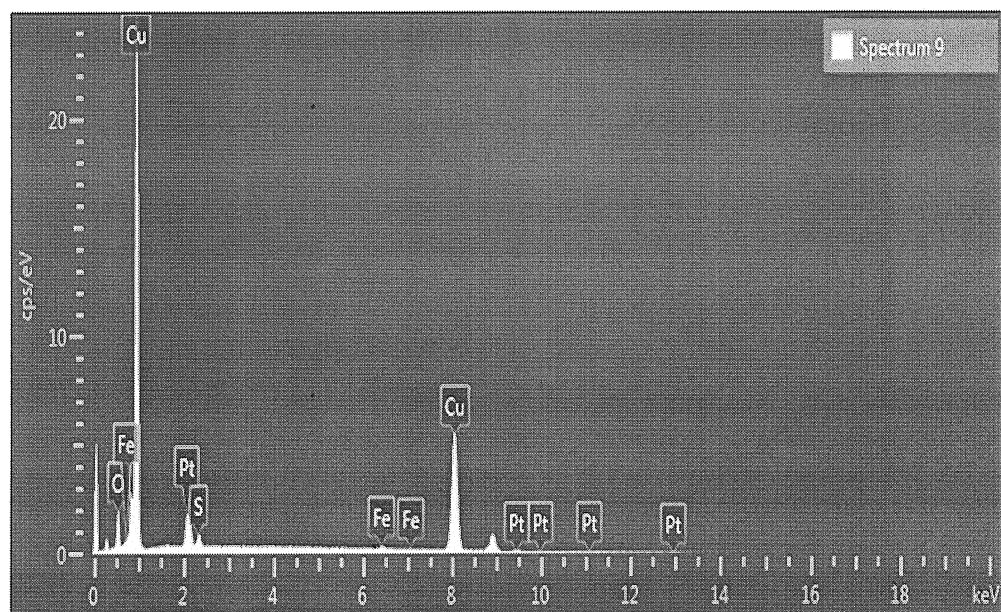
tỷ lệ thành phần Cu trên bề mặt vật liệu chiếm 79,58% tổng khối lượng vật liệu và 65,87% tổng khối lượng nguyên tử;

tính chất dòng điện ăn mòn trong điều kiện dung dịch điện ly có hàm lượng 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) 100mg/l ở độ pH=3, tốc độ lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C thì thu được:

(1) dòng điện ăn mòn: Fe và Cu đạt $14,85 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$

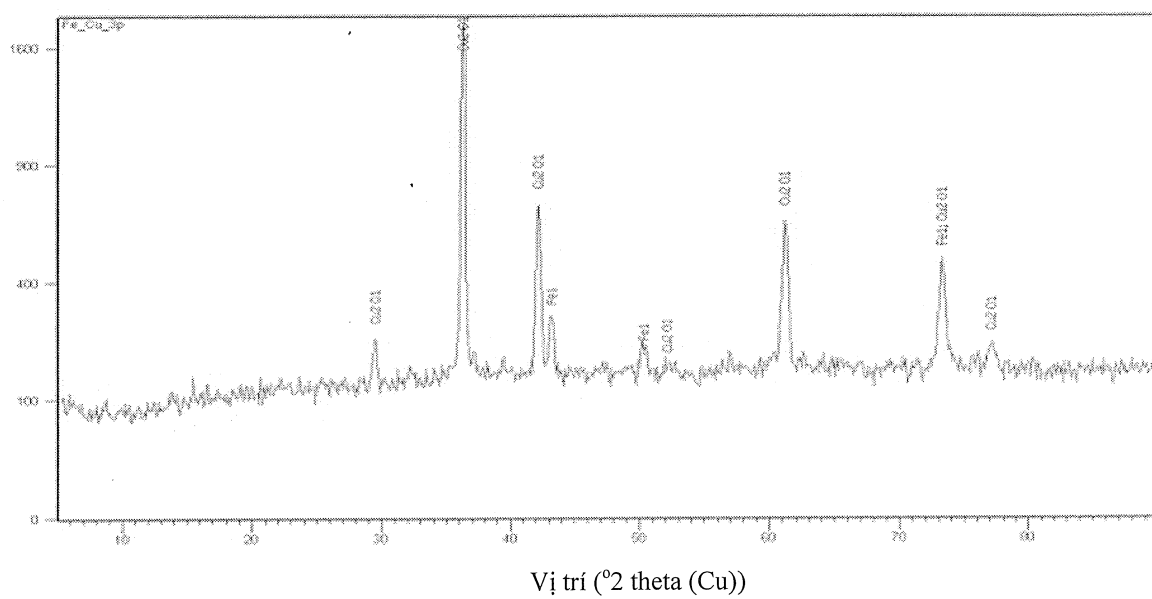
(2) tốc độ ăn mòn của vật liệu nội điện phân lưỡng kim chứa Fe và Cu kích thước hạt nano là $8,187 \times 10^{-2} \text{ mm/năm}$.

**Hình 1****Hình 2**



Hình 3

Số đếm



Hình 4