



(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)



2-0002545

(51) **H01M 4/02**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00348

(22) 25/05/2018

(67) 1-2018-02234

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/12/2018 369A

(73) Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu Công nghệ cao (VN)

Lô I3 đường N2 khu Công nghệ cao, phường Tân Phú, quận 9, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Trần Phước Toan (VN); Đỗ Hữu Quyết (VN); Ngô Võ Kế Thành (VN).

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP POLYANILIN BẰNG THIẾT BỊ TẠO DÒNG ĐIỆN MỘT CHIỀU

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều, quy trình này bao gồm các bước:

- bước 1: điều chế dung dịch monome anilin;

- bước 2: tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều bao gồm khay thủy tinh hình chữ nhật, tấm kim loại titan, tấm lưới nhựa, giấy Bucky và bộ nguồn tạo dòng điện một chiều;

- bước 3: xử lý làm sạch polyanilin thu được sau khi tổng hợp; và

- bước 4: sấy để thu sản phẩm là bột polyanilin màu xanh lá đậm và giấy Bucky chứa polyanilin làm tấm tản nhiệt.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Một số phương pháp tổng hợp polyanilin được biết đến từ trước đến nay như:

Tổng hợp polyanilin bằng phương pháp hóa học (chemical polymerization). Ưu điểm của phương pháp này là polyme thu được có trọng lượng phân tử lớn và tốc độ phản ứng cao. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là khó có thể khống chế được kích thước và hình dạng của sản phẩm và khó có thể tinh chế sản phẩm.

Tổng hợp polyanilin theo phương pháp trùng hợp nhũ tương đảo (inverse emulsion polymerization). Ưu điểm của phương pháp này là không có hiện tượng quá nhiệt cục bộ xảy ra trong toàn hệ phản ứng, polyme thu được có trọng lượng phân tử lớn và tốc độ phản ứng cao. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là kích thước và hình dạng của sản phẩm cuối cùng khó có thể khống chế. Sản phẩm thu được sau phản ứng khó có thể tinh chế.

Tổng hợp polyanilin bằng phương pháp điện hóa (electrochemical polymerization). Ưu điểm của phương pháp này là không có hiện tượng quá nhiệt cục bộ xảy ra trong toàn hệ phản ứng, kích thước và hình dạng của sản phẩm cuối cùng có thể khống chế được. Ngoài ra, sản phẩm thu được sau phản ứng có thể tinh chế một cách dễ dàng. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là thời gian tổng hợp lâu, hiệu suất thấp và khó áp dụng được ở quy mô công nghiệp.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp polyme polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều khắc phục được những nhược điểm nêu trên, giúp tạo ra polyme có trọng lượng phân tử lớn, tốc độ phản ứng nhanh, hiệu suất cao, kích thước và hình dạng của polyme đồng đều. Quy trình này bao gồm các bước:

- bước 1: điều chế dung dịch monome anilin bằng cách:

cho dung dịch monome anilin vào dung dịch HCl 1M cho đến khi nồng độ anilin nằm trong khoảng từ 0,3M đến 0,4M và độ pH của hỗn hợp dung dịch tạo ra bằng 5, khuấy hỗn hợp dung dịch với tốc độ khuấy là 100 vòng/phút đến khi dung dịch trở nên trong suốt;

- bước 2: tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều bằng cách:

i) cho dung dịch monome anilin được điều chế ở bước 1 vào 1/2 khay thủy tinh, lần lượt đặt các bộ phận của thiết bị tạo dòng điện một chiều vào khay thủy tinh theo thứ tự sau:

tấm kim loại titan,

lớp giấy Bucky,

tấm lưới nhựa, và

tấm kim loại titan,

sao cho các bộ phận này phải được ngập bởi dung dịch monome anilin;

ii) kết nối tấm kim loại titan mà tiếp xúc trực tiếp với giấy Bucky vào cực dương, và tấm kim loại titan còn lại vào điện cực âm của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều;

iii) tiến hành sục khí N₂ vào dung dịch monome anilin trong khoảng thời gian từ 15 đến 20 phút; và

iv) áp điện thế cố định nằm trong khoảng từ 1,3V đến 1,5V với cường độ dòng là 50mA từ bộ nguồn tạo dòng điện một chiều để tổng hợp polyanilin trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 giờ, nhờ đó thu được polyanilin màu xanh lá đậm bám lên giấy Bucky;

- bước 3: làm sạch polyanilin thu được sau khi tổng hợp bằng cách:

ngâm giấy Bucky thu được sau khi tổng hợp ở bước 2 trong dung dịch axit HCl 1M trong khoảng thời gian từ 1 đến 2 giờ để loại bỏ phân tử anilin không phản ứng, và rửa giấy Bucky bằng nước cất để loại bỏ axit HCl còn bám trên giấy; và

- bước 4: sấy sản phẩm bằng cách:

sấy giấy Bucky đã được rửa ở 60°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, nhờ đó thu sản phẩm là bột polyanilin màu xanh lá đậm và giấy Bucky chứa polyanilin làm tấm tản nhiệt.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ thể hiện quy trình tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều theo giải pháp hữu ích.

Hình 2 thể hiện sản phẩm polyanilin thu được.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình tổng hợp polyme polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều theo giải pháp hữu ích được mô tả chi tiết dưới đây.

Bước 1 là bước điều chế dung dịch monome anilin.

Dung dịch HCl 1M được tạo ra bằng cách pha loãng dung dịch HCl đậm đặc. Dung dịch monome anilin được cho vào dung dịch HCl 1M sao cho nồng độ anilin nằm trong khoảng từ 0,3M đến 0,4M và độ pH của hỗn hợp dung dịch thu được bằng 5. Đây là môi trường pH phù hợp để hình thành polyanilin dạng muối. Nếu nồng độ monome thấp hơn hoặc cao hơn khoảng 0,3-0,4M thì polyanilin thu được sẽ có dạng khác, do đó làm giảm hiệu quả dẫn nhiệt và điện của polyanilin. Toàn bộ hỗn hợp dung dịch nêu trên được khuấy đều bằng máy khuấy cơ với cánh khuấy teflon, tốc độ khuấy 100 vòng/phút cho đến khi dung dịch trở nên trong suốt hoàn toàn.

Bước 2 là bước tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều

Thiết bị tạo dòng điện một chiều bao gồm khay thủy tinh hình chữ nhật có kích thước 40x50x5 cm, tấm kim loại titan, tấm lưới nhựa, giấy Bucky và bộ nguồn tạo dòng điện một chiều.

Trước khi tổng hợp, dung dịch monome anilin thu được ở bước 1 được cho vào 1/2 khay thủy tinh, dùng một tấm kim loại titan lót bên dưới, sau đó trải lớp giấy Bucky lên trên tấm kim loại titan này, tiếp theo đặt tấm lưới nhựa có chiều dày khoảng 1-2 cm lên trên lớp giấy Bucky và sau cùng là đặt một tấm kim loại titan khác lên trên tấm lưới nhựa. Tất cả các lớp này phải được ngập bởi dung dịch monome anilin.

Mỗi tấm kim loại titan được kết nối với một cực của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều. Cụ thể, tấm kim loại titan tiếp xúc trực tiếp với giấy Bucky sẽ được kết nối với cực dương của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều và tấm kim loại titan còn lại sẽ được kết nối với điện cực âm của bộ nguồn này. Các tấm kim loại titan có chiều dày nằm trong khoảng từ 500 μ m đến 1000 μ m.

Tấm lưới nhựa có tác dụng ngăn cách hai tấm kim loại titan với nhau để tránh hiện tượng hai tấm titan sẽ chạm vào nhau gây chập mạch trong quá trình tổng hợp

polyanilin. Việc sắp xếp các lớp theo thứ tự tấm titan-lưới nhựa-giấy bucky-tấm titan như vậy có tác dụng tạo ra lớp điện môi giữa hai điện cực titan. Ngoài ra, trong quá trình tổng hợp, các monome anilin trong dung dịch tồn tại ở dạng các anion nên lớp giấy bucky tiếp xúc với tấm titan mà được kết nối với cực dương của bộ nguồn sẽ tập trung lên bề mặt giấy Bucky. Do đó, trong quá trình tổng hợp, polyanilin sẽ bám lên giấy Bucky ngày một dày hơn và có màu xanh lá cây đậm.

Trước khi áp một điện thế cố định vào hai điện cực, tiến hành sục khí N_2 vào khay thủy tinh trong khoảng thời gian 15-20 phút để loại bỏ hết khí oxy nhằm tránh những phản ứng phụ không mong muốn.

Quá trình tổng hợp polyanilin được thực hiện bằng cách áp một điện thế cố định nằm trong khoảng từ 1,3V đến 1,5V với cường độ dòng là 50mA, khi đó trong dung dịch sẽ xảy ra quá trình polyme hóa monome anilin để tạo ra polyanilin lên các sợi nano cacbon dạng ống (carbon nanotube) của giấy Bucky. Việc điều chỉnh cường độ dòng ở mức 50mA và điện áp trong khoảng 1,3-1,5V sẽ giúp cho việc tổng hợp polyanilin tạo ra dạng muối có khả năng dẫn nhiệt và điện vì bên cạnh yếu tố nồng độ monome anilin và độ pH của dung dịch thì yếu tố cường độ dòng và điện áp cũng ảnh hưởng trực tiếp lên việc hình thành polyanilin. Nếu cường độ dòng vượt quá 50mA thì polyanilin sẽ được tổng hợp một cách ào ạt, không kiểm soát được làm che lấp hết các tâm dẫn nhiệt trên giấy Bucky, do đó làm giảm hiệu quả tản nhiệt. Nếu cường độ dòng dưới 50mA thì polyanilin sẽ được tổng hợp chậm gây mất thời gian, đồng thời polyanilin sẽ không thể bao phủ đồng đều lên bề mặt giấy Bucky. Thời gian tổng hợp trong nằm trong khoảng từ 3 đến 4 giờ.

Bước 3 là bước xử lý làm sạch polyanilin thu được sau khi tổng hợp

Giấy Bucky thu được sau khi tổng hợp ở bước 2 được ngâm trong dung dịch HCl 1M trong 1-2 giờ để loại bỏ các phân tử anilin không phản ứng. Sau đó, giấy Bucky được làm sạch nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ axit HCl còn bám trên đó.

Bước 4 là bước sấy sản phẩm

Sản phẩm thu được là polyanilin có màu xanh lá đậm bám trên giấy Bucky. Sản phẩm này được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ $60^{\circ}C$ trong 2-3 giờ. Nhờ đó, thu được đồng thời cả hai sản phẩm là polyanilin bám bên ngoài bề mặt giấy bucky và giấy Bucky chứa polyanilin làm tấm tản nhiệt. Đối với giấy Bucky chứa polyanilin, polyanilin bám vào các sợi nano cacbon dạng ống nằm sâu bên trong giấy Bucky. Đối với trường hợp

polyanilin bám trên bề mặt giấy Bucky, do lực tương tác yếu nên sau khi sấy sẽ rất dễ rơi ra khỏi giấy Bucky. Do đó, thu được riêng polyanilin.

Theo một phương án, thiết bị tạo dòng điện một chiều nêu trên bao gồm một khay thủy tinh hình chữ nhật, hai tấm kim loại titan, một tấm lưới nhựa, giấy Bucky và bộ nguồn tạo dòng điện một chiều.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ: Tổng hợp 100g polyanilin

Tạo ra 2 lít dung dịch monome anilin:

167ml dung dịch HCl đậm đặc được pha vào bình chứa sẵn 1 lít nước cất, sau đó cho tiếp vào 54,5 ml dung dịch monome anilin nguyên chất. Tiếp theo, nước cất được cho từ từ vào cho đến khi đạt được thể tích là 2 lít. Nhờ đó, tạo ra dung dịch monome anilin có tổng thể tích là 2 lít với nồng độ HCl là 1M và nồng độ anilin là 0,3M.

Tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều:

Dung dịch monome anilin được cho vào 1/2 khay thủy tinh 40x40x5 (cm). Thiết bị tạo ra dòng điện một chiều được tạo ra bằng cách đặt một tấm kim loại titan có chiều dày 500 μ m ở đáy khay thủy tinh, sau đó đặt một lớp giấy Bucky lên trên tấm kim loại titan này, tiếp theo đặt một tấm lưới nhựa có chiều dày 1cm lên trên lớp giấy Bucky này, và sau cùng là đặt một tấm kim loại titan có chiều dày 500 μ m lên trên tấm lưới nhựa. Tất cả các lớp này phải được ngập bởi dung dịch monome anilin.

Mỗi tấm kim loại titan được kết nối với một cực của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều. Cụ thể, điện cực kim loại titan tiếp xúc trực tiếp với giấy Bucky sẽ được kết nối với cực dương của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều và điện cực titan còn lại sẽ được kết nối với điện cực âm của bộ nguồn này.

Trước khi áp một điện thế cố định vào hai điện cực, tiến hành sục khí N₂ vào khay thủy tinh trong vòng 20 phút để loại bỏ hết khí oxy nhằm tránh những phản ứng phụ không mong muốn.

Quá trình tổng hợp polyanilin được thực hiện bằng cách áp một điện thế cố định bằng 1,3V với cường độ dòng là 50mA, khi đó trong dung dịch sẽ xảy ra quá trình polyme hóa monome anilin để tạo ra polyanilin bám lên giấy Bucky. Thời gian tổng hợp polyanilin là 4 giờ.

Xử lý làm sạch polyanilin sau khi tổng hợp:

Giấy Bucky thu được sau khi tổng hợp được ngâm trong dung dịch HCl 1M trong 1 giờ để loại bỏ các phân tử anilin không phản ứng. Sau đó, giấy Bucky được làm sạch nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ axit HCl còn bám trên đó.

Sấy sản phẩm:

Giấy Bucky thu được được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C trong 3 giờ, nhờ đó giấy Bucky sẽ có một lớp polyanilin rất dày bám trên bề mặt của giấy. Lớp polyanilin này sau khi sấy khô sẽ rất dễ bong tróc ra khỏi bề mặt giấy Bucky. Từ đó, thu được polyanilin nguyên chất, tiến hành cân khối lượng, thu được 100g polyanilin có màu xanh lá cây đậm.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều giúp tổng hợp các loại polyme dẫn điện, cụ thể trong giải pháp hữu ích là polyanilin, lên bề mặt của các loại vật liệu dẫn giúp tổng hợp polyme dẫn điện lên các bề mặt lớn hướng đến quy mô công nghiệp, tăng cường hiệu quả bao phủ của polyme lên bề mặt các loại vật liệu dẫn, tăng cường khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt cho các vật liệu dẫn, rút ngắn thời gian tổng hợp polyme dẫn điện và nâng cao năng suất tổng hợp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều, quy trình này bao gồm các bước:

- bước 1: điều chế dung dịch monome anilin bằng cách:

cho dung dịch monome anilin vào dung dịch HCl 1M cho đến khi nồng độ anilin nằm trong khoảng từ 0,3M đến 0,4M và độ pH của hỗn hợp dung dịch thu được bằng 5, khuấy hỗn hợp dung dịch với tốc độ khuấy là 100 vòng/phút đến khi dung dịch trở nên trong suốt;

- bước 2: tổng hợp polyanilin bằng thiết bị tạo dòng điện một chiều bằng cách:

i) cho dung dịch monome anilin được điều chế ở bước 1 vào 1/2 khay thủy tinh, lần lượt đặt các bộ phận của thiết bị tạo dòng điện một chiều vào khay thủy tinh theo thứ tự sau:

tấm kim loại titan,

lớp giấy Bucky,

tấm lưới nhựa, và

tấm kim loại titan,

sao cho các bộ phận này phải được ngập bởi dung dịch monome anilin;

ii) kết nối tấm kim loại titan mà tiếp xúc trực tiếp với giấy Bucky vào cực dương, và tấm kim loại titan còn lại vào điện cực âm của bộ nguồn tạo dòng điện một chiều;

iii) tiến hành sục khí N_2 vào dung dịch monome anilin trong khoảng thời gian từ 15 đến 20 phút; và

iv) áp điện thế cố định nằm trong khoảng từ 1,3V đến 1,5V với cường độ dòng là 50mA từ bộ nguồn tạo dòng điện một chiều để tổng hợp polyanilin trong khoảng thời gian từ 3 đến 4 giờ, nhờ đó thu được polyanilin màu xanh lá đậm bám lên giấy Bucky;

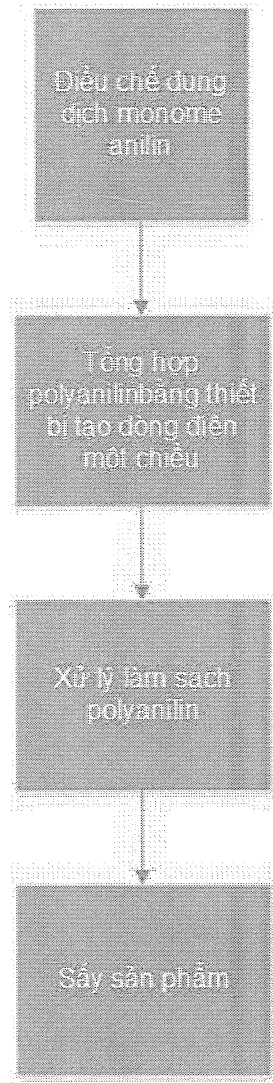
- bước 3: làm sạch polyanilin thu được sau khi tổng hợp bằng cách:

ngâm giấy Bucky thu được sau khi tổng hợp ở bước 2 trong dung dịch axit HCl 1M trong khoảng thời gian từ 1 đến 2 giờ để loại bỏ phân tử anilin không phản ứng, và rửa giấy Bucky bằng nước cất để loại bỏ axit HCl còn bám trên giấy; và

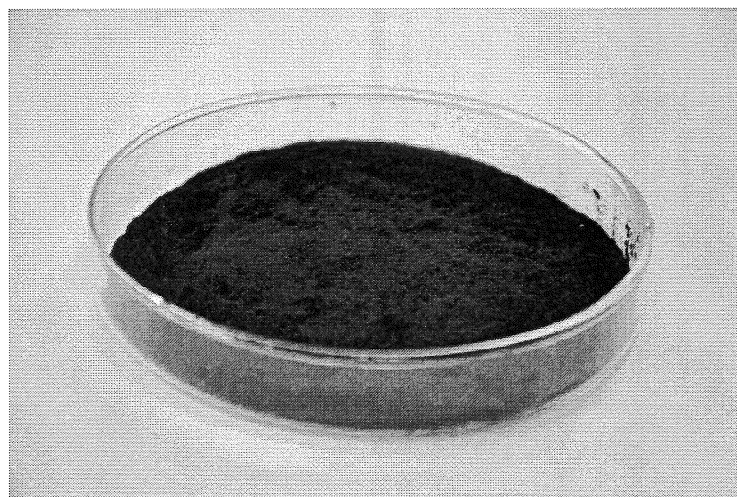
- bước 4: sấy sản phẩm bằng cách:

sấy giấy Bucky đã được rửa ở 60°C trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 giờ, nhờ đó thu sản phẩm là bột polyanilin màu xanh lá đậm và giấy Bucky chứa polyanilin làm tấm tản nhiệt.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị tạo dòng điện một chiều bao gồm một khay thủy tinh hình chữ nhật, hai tấm kim loại titan, một tấm lưới nhựa, giấy Bucky và bộ nguồn tạo dòng điện một chiều.



Hình 1



Hình 2