



MD 4063 B1 2010.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4063** ⁽¹³⁾ **B1**

(51) Int. Cl.: *B82B 3/00* (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
<p>(21) Nr. depozit: a 2010 0024 (22) Data depozit: 2010.02.18</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.08.31, BOPI nr. 8/2010</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p> <p>(72) Inventatori: ENACHI Mihail, MD; TIGHINEANU Ion, MD; URSACHI Veaceslav, MD</p> <p>(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) **Procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan pe suport de titan**
(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la procedeele de obținere a nanomaterialelor, în particular la un procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan.

Procedeu, conform invenției, include degresarea foliei de titan și anodizarea oxidativă a suprafeței acesteia într-un electrolit, care conține acid

2

5 fluorhidric, acid fosforic și etilenglicol, la o tensiune a curentului electric de 50...150 V și o temperatură a electrolitului de -20...+50°C.

Revendicări: 1
Figuri: 3

10

MD 4063 B1 2010.08.31

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de obținere a nanomaterialelor, în particular la un procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan.

5 Nanotuburile din dioxid de titan sunt folosite pe larg în calitate de fotocatalizatori, celule fotovoltaice și fotoelectronice, senzori de gaze, substanțe chimice și biologice, etc. Domeniile de aplicare a nanotuburilor impun anumite cerințe față de diametrul lor interior și exterior, grosimea și densitatea pereților.

10 Este cunoscut un procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan, care constă în anodizarea oxidativă a suprafeței unei folii de titan într-un electrolit, compus din etilenglicol și acid fluorhidric, anodizarea fiind efectuată la o tensiune a curentului de 60 V timp de 216 ore [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în creșterea neuniformă a nanotuburilor, fapt ce influențează calitatea matricelor produse din ele.

15 Este cunoscut de asemenea un procedeu de anodizare oxidativă într-un electrolit, compus din KF sau NaF și acid sulfuric la un $\text{pH} < 1$, care permite obținerea unor nanotuburi cu grosimea pereților de cca 22 nm și un diametru al canalului interior de 10...100 nm în dependență de variația tensiunii curentului de la 5 V până la 20 V [2].

20 Dezavantajul procedurii constă în limitarea dimensiunilor diametrului canalului interior al nanotuburilor și a densității lor de 50...125 tuburi/ μm^2 într-un interval mic, datorită variației mici a tensiunii curentului. Variația mică a densității nanotuburilor nu permite de a produce nanotuburi cu diametrul interior prestabilit prin schimbarea tensiunii de anodizare.

25 Este cunoscut de asemenea un procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan folosind un electrolit, compus din acid acetic și acid fluorhidric, luați în raport de 1:7, la o tensiune a curentului electric de 10 V și o variație a temperaturii electrolitului în limitele +5...+50°C. Acest procedeu permite obținerea nanotuburilor de TiO_2 cu o densitate și un diametru interior constante, de cca. 60 tuburi/ μm^2 și 22 nm, respectiv, grosimea pereților de 9...34 nm, prin aplicarea unei tensiuni de anodizare de 10 V și o creștere a temperaturii de la +5°C până la +50°C. Acest procedeu permite producerea nanotuburilor de TiO_2 cu un diametru exterior prestabilit în limitele de 9...34 nm prin variația soluției de electrolit [2].

30 Dezavantajul acestui procedeu constă în limitarea dimensiunilor diametrului intern al nanotuburilor.

35 Cea mai apropiată soluție este un procedeu de anodizare oxidativă a foliilor de titan într-un electrolit care conține etilenglicol și soluție de acid fluorhidric (0,2 M), la o tensiune a curentului electric de până la 100 V și o viteză de creștere a curentului până la valoarea dorită de 5 V/s timp de 10 ore. Procedeu permite obținerea nanotuburilor cu un diametru interior de până la 160 nm și o grosime a pereților de 20 nm [3].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că pentru obținerea nanotuburilor cu un diametru intern prestabilit este necesară schimbarea compoziției electrolitului.

40 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în obținerea unor nanotuburi din dioxid de titan cu o variație a diametrului intern și a grosimii pereților nanotubului într-un diapazon larg de la 20 nm până la 200 nm fără schimbarea compoziției electrolitului, totodată, diametrul extern și densitatea nanotuburilor rămânând constante.

Procedeu, conform invenției, include degresarea foliei de titan și anodizarea oxidativă a suprafeței acesteia într-un electrolit, care conține acid fluorhidric, acid fosforic și etilenglicol, la o tensiune a curentului electric de 50...150 V și o temperatură a electrolitului de -20...+50°C.

45 Rezultatul invenției constă în obținerea unor nanotuburi de TiO_2 cu o densitate constantă, cu un diametru exterior de până la 300 nm și cel interior de la 20 nm până la 200 nm prin schimbarea temperaturii electrolitului. Menținerea constantă a densității nanotuburilor permite de a produce nanotuburi cu diametrul interior prestabilit, fără schimbarea compoziției electrolitului în procesul de anodizare oxidativă.

50 Invenția se explică prin desenele din figurile 1, 2 și 3, care reprezintă imaginea fotografică obținută cu un microscop electronic la scanarea unei folii de titan după anodizarea oxidativă într-un electrolit, care conține:

- fig. 1, 100 mL etilenglicol, 10 mL H_3PO_4 și 1 mL HF cu aplicarea unei tensiuni de 120 V, la o temperatură a electrolitului de -10°C;

55 - fig. 2, 100 mL etilenglicol, 10 mL H_3PO_4 și 1 mL HF cu aplicarea unei tensiuni de 120 V la o temperatură a electrolitului de 0°C;

- fig. 3, 100 mL etilenglicol, 10 mL H_3PO_4 și 1 mL HF cu aplicarea unei tensiuni de 120 V la temperatura electrolitului de +30°C.

Exemplu de realizare

60 O folie de titan (Sigma-Aldrich) cu puritatea 99,7% și grosimea de 0,25 mm a fost degresată în acetonă, apoi spălată în apă distilată. Ulterior placheta a fost supusă anodizării oxidative în condiții potențostatice într-un electrolit compus din 100 mL etilenglicol, 10 mL H_3PO_4 și 1 mL HF cu aplicarea unei tensiuni de 120 V timp de 2 ore într-o celulă electrochimică cu doi electrozi conectați

MD 4063 B1 2010.08.31

4

la o sursă de curent continuu Keithley 4200. Anodizarea a fost efectuată în trei variante la niște temperaturi ale electrolitului de -10°C , 0°C și $+30^{\circ}\text{C}$.

În urma anodizării la o temperatură a electrolitului de -10°C s-au obținut nanotuburi de TiO_2 cu diametrul interior de 35...40 nm (vezi figura 1).

5 Anodizarea la o temperatură a electrolitului de 0°C a condus la formarea nanotuburilor de TiO_2 cu diametrul interior de 70...75 nm (vezi figura 2).

Ca rezultat al anodizării la o temperatură a electrolitului de $+30^{\circ}\text{C}$ s-au obținut nanotuburi de TiO_2 cu diametrul interior de 170...180 nm (vezi figura 3).

10 Diametrul exterior al nanotuburilor a fost în toate cazurile aproximativ de 280 nm, iar densitatea nanotuburilor de cca 15 tuburi/ μm^2 . Compoziția nanotuburilor de TiO_2 a fost monitorizată prin analiza spectrogramei de dispersie energetică a razelor X (EDX) măsurată cu un spectrometru (Oxford Instrument Analytical) atașat la un microscop electronic VEGA TS 5130 MM.

15

(57) Revendicări:

20 Procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan pe suport de titan, care include degresarea foliei de titan și anodizarea oxidativă a suprafeței acesteia într-un electrolit, care conține acid fluorhidric, acid fosforic și etilenglicol, la o tensiune a curentului electric de 50...150 V și o temperatură a electrolitului de -20 ... $+50^{\circ}\text{C}$.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. US 7011737 B2 2006.03.14
2. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Shankar K., Grimes C.A. A review on highly ordered vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar cell*, 2006, V. 90, p. 2011-2075
3. Albu S.P., Ghicov A., Macak J.M., Hahn R., Schmuki P. Self-organized, free-standing TiO_2 nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Letters*, 2007, V. 5(7), p. 1286-1289

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

CIOCARLAN Alexandru

Redactor:

UNGUREANU Mihail

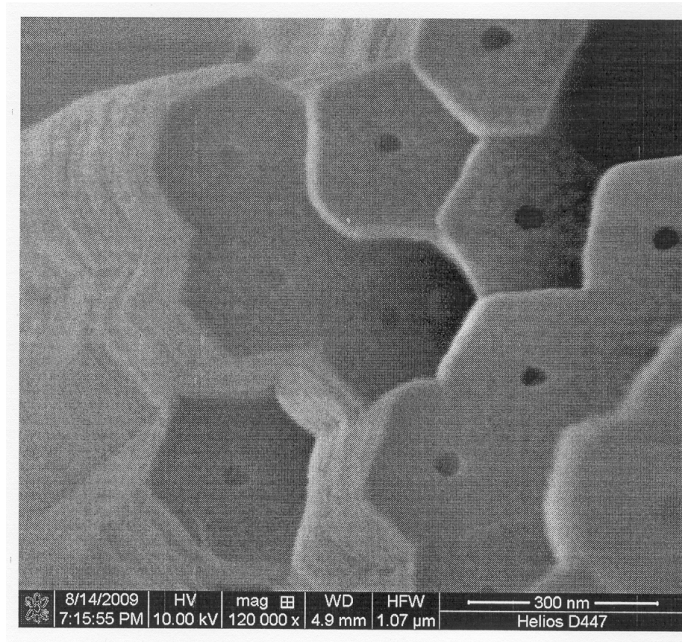


Fig. 1

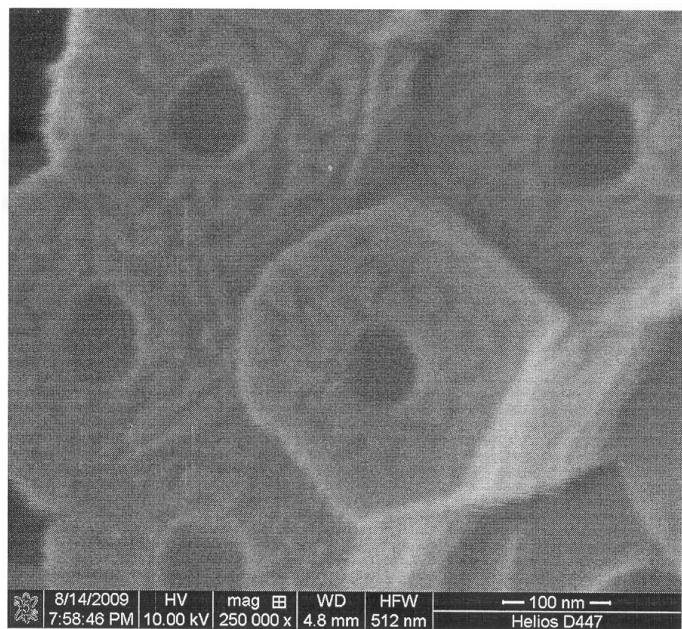


Fig. 2

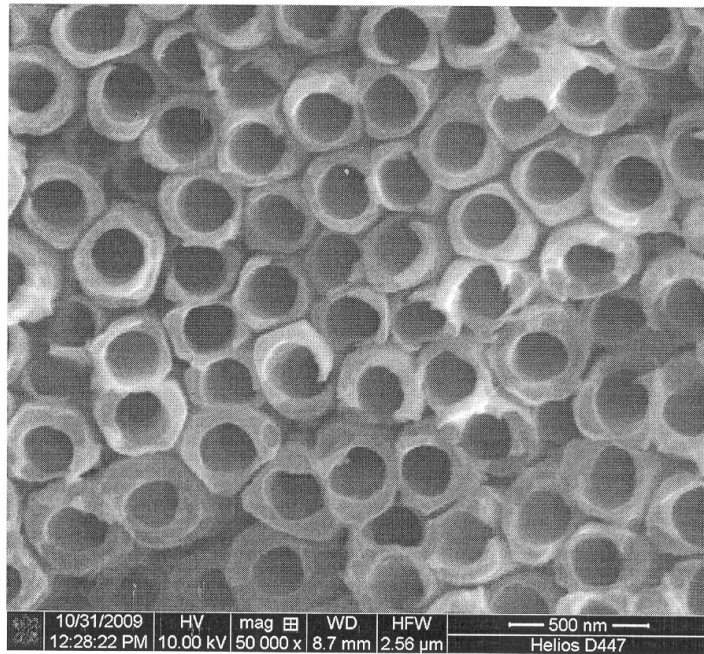


Fig. 3