



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

(21) Nr. depozit: a 2010 0024
(22) Data depozit: 2010.02.18

(45) Data publicării hotărârii de
acordare a brevetului:
2010.08.31, BOPI nr. 8/2010

(71) Solicitant: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ
AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(72) Inventatori: ENACHI Mihail, MD; TIGHINEANU Ion, MD; URSACHI Veaceslav, MD

(73) Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ
AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(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

MD 4063 B1 2010.08.31

3

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.

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].

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

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].

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.

20 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].

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

30 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.

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

MD 4063 B1 2010.08.31

5

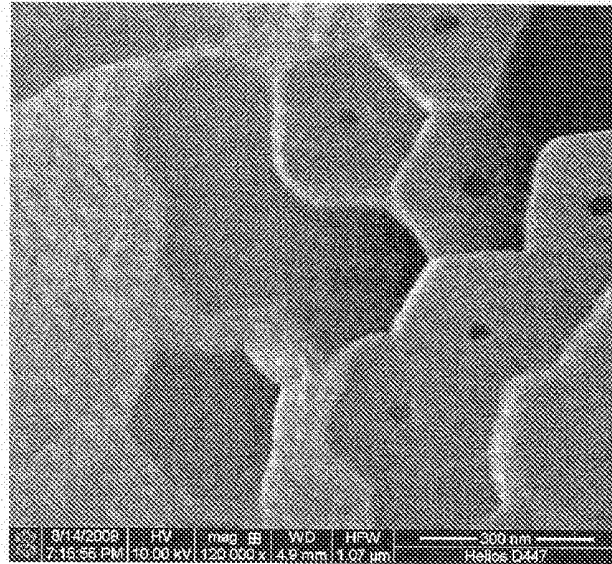


Fig. 1

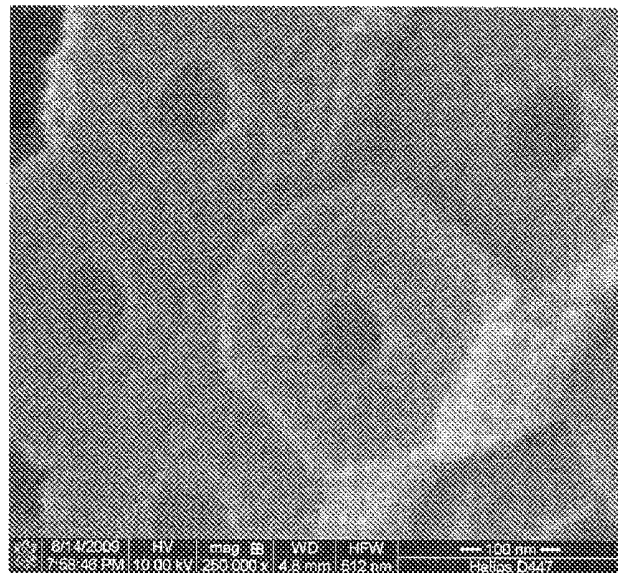


Fig. 2

MD 4063 B1 2010.08.31

6

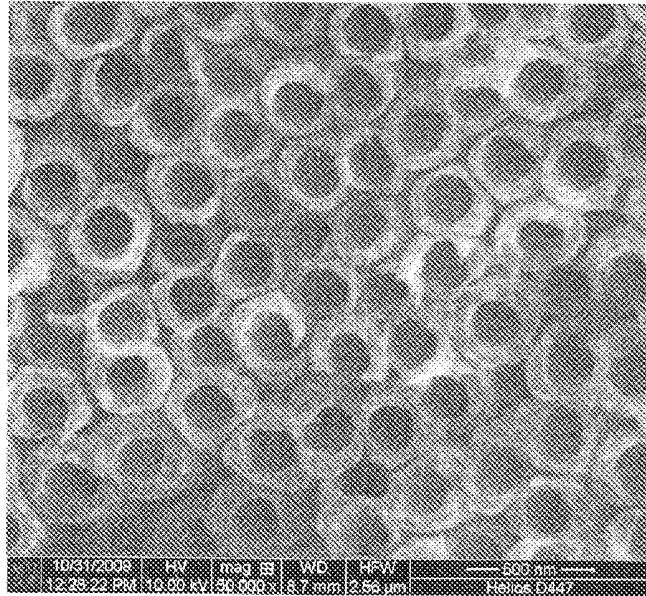


Fig. 3

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2010 0024		
(22) Data depozit: 2010.02.18		
(51): Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)		
Alți indici de clasificare:		
(54) Titlul: Procedeu de obținere a nanotuburilor din dioxid de titan pe suport de titan		
(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD; INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: nanotuburi, “dioxid de titan”		
b) limba engleză: nanotubes, “titanium dioxide”.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.)		
Int. Cl.: B82B 3/00 (2006.01) C01G 23/047 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
1. 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. <i>Solar Energy Materials & Solar cell</i> , 2006, V. 90, p. 2011-2075.		
2. 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. <i>Nano Letters</i> , 2007, V. 5(7), p. 1286-1289.		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
I. Bazele de date internaționale (Internet)		
■ BD FIPS (RU)		
■ Oficiul European de Brevete (ep. espacenet.com)		
■ SUA (www.uspto.gov)		
■ Romania (www.osim. ro)		
MD 1994-2010		
EA 1995-2010		
SU 1970-1991, inclusiv și colecția „nepublică”)		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate

A	US 2010006134 A1 2010.01.14	1
A	CN 101187043 A 2008.05.28	1
A	JP 2009035463 A 2009.02.19	1
A	KR 100810122 B1 2008.03.06	1
A	US 2006193766 A1 2006.08.31	1
A	JP 2007054694 A 2007.03.08	1
A	JP 2005263616 A 2005 09.29	1
A	JP 2006089307 A 2006.04.06	1
A	JP 2004331490 A 2004.11.25	1
A	US 2005224360 A1 2005.10.13	1
A	KR 20030082431 A 2003.10.22	1
A	JP 2003238157 A 2003.08.25	1
A	US 6537517 B1 2003.03.25	1
A	MD 2585 G2 2004.10.31	1
A	MD 3535 G2 2008.03.31	1
A	MD 3977 B1 2009.11.30	1
A	US 2010024879 A1 2010.02.04	1
A	CN 101531396 A 2009.09.16	1
A	CN 101302036 A 2008.11.12	1
A	US 2008241123 A 2008.10.02	1
A	CN 101234781 A 2008.08.06	1
A	EP 2191040 A2 2010.06.02	1
A	CN 1974875 A 2007.06.06	1
A	US 7011737 B2 2006.03.14	1
A	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. <i>Solar Energy Materials & Solar cell</i> , 2006, V. 90, p. 2011-2075.	1
A	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. <i>Nano Letters</i> , 2007, V. 5(7), p. 1286-1289.	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2010.06.22
Examinatorul		CIOCARLAN Alexandru

032 / FC / 05.0 / A / 2 / I /