



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90124** (13) **U**  
(51) МПК (2014.01)  
**C25D 11/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2013 15177</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>24.12.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.05.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.05.2014, Бюл.№ 9</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Биканова Вікторія Валеріївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
---	---

**(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ZnO/TiO<sub>2</sub> НА СПЛАВАХ ТИТАНУ**

**(57) Реферат:**

Спосіб формування покриттів ZnO/TiO<sub>2</sub> на сплавах титану здійснюють електрохімічним оксидуванням з розчину на основі цинк(II)сполуки. Послідовні операції синтезу TiO<sub>2</sub> та катодного осадження ZnO поєднують в одному процесі шляхом електрохімічного оксидування в гальваностатичному режимі при напрузі 20-60 В, густині струму 0,1-1 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20-30 °С впродовж 30-60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу та цинк(II)сполуку.

**UA 90124 U**



Корисна модель належить до анодної обробки поверхні сплавів титану для надання їй функціональних властивостей і може бути використана в хімічній промисловості, фото- та електрокаталізі, аерокосмічній галузі та електроніці при виробництві сенсорних пристроїв.

Відомий спосіб одержання покриттів  $ZnO/TiO_2$  на кварцовій підкладці способами вакуумного напilenня та золь-гель процесу [1]. Суть цього способу полягає в тому, що формування плівок відбувається зі спиртового розчину ізопропоксиду титану, до якого по краплях додають суміш нітратної кислоти та етанолу з подальшим перемішуванням впродовж 30 хвилин за температури  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . У синтезований таким чином золь  $TiO_2$  занурюється кварцова підкладка з нанесеною плівкою  $ZnO$ , що було отримано вакуумним розпиленням порошку металевого цинку та відпалом при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 60 хвилин. Попередня підготовка носія включає стадії промивання у гарячій сульфатній кислоті, ультразвукової обробки у ацетоні, промивання у дистильованій воді та висушування при кімнатній температурі. Такий спосіб дозволяє отримувати нанокристалічні плівки  $ZnO/TiO_2$  з розміром частинок 30 нм, які можуть застосовуватись у реакції фотокаталітичного розкладання перманганату калію, наприклад, для очищення стічних вод виробництв металургійної промисловості. Недоліками цього способу є використання органічного прекурсору - ізопропоксиду титану, а також етанолу, оцту та сульфатної кислоти, що призводять до утворення небажаних домішок у розчинах, багатостадійність та складність технологічного процесу.

Відомий спосіб [2, 3] одержання покриттів  $ZnO/TiO_2$  методами електрохімічного анодного оксидування та катодного вакуумного дугового напilenня. Суть цього способу полягає у формуванні нанотрубок  $TiO_2$  на підкладці з титанової фольги методом електрохімічного анодного оксидування при температурі  $25\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 2-12 годин. Попередня підготовка титанової фольги включає послідовну ультразвукову обробку у ацетоні, ізопропанолі та метанолі з подальшим промиванням у дистильованій воді та висушуванням у потоці газоподібного нітрогену. Електрохімічне анодування проводять у електроліті на основі  $1M\ Na_2SO_4$  з додаванням  $NaF$  у кількості  $0,5\%$  мас. або у 1,2,3-пропанотриолі з додаванням  $NH_4F$  у кількості  $0,5\%$  мас. Синтезовані покриття  $TiO_2$  піддають термічному прожарюванню за температури  $550\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 3 годин. Процес формування нанокристалів  $ZnO$  на поверхні поруватого  $TiO_2$  відбувається методом катодного вакуумного напilenня металоокисної плазми при температурі  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Такий спосіб дозволяє отримувати покриття, що виявляють фотокаталітичну активність у реакції деструкції гумінової кислоти. Основними недоліками цього способу є використання токсичних сполук - ацетону, ізопропанолу та метанолу - на стадії попередньої обробки підкладки, токсичність фторидвмісного електроліту, дорожняча матеріалу підкладки, тривалість та багатостадійність технологічного процесу, значні енерговитрати.

Найближчим аналогом [4] є спосіб формування покриттів  $ZnO/TiO_2$  методами електрохімічного анодного оксидування та електрохімічного катодного осадження, який включає одержання нанотрубок  $TiO_2$  на титані методом електрохімічного анодного оксидування впродовж 20 хвилин. Попередня підготовка підкладки полягає у послідовному поліруванні, ультразвуковій обробці у холодній дистильованій воді впродовж 10 хвилин, травленні у суміші фторидної та нітратної кислот впродовж 1 хвилини, промиванні у ацетоні та дистильованій воді, висушуванні за температури  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Процес електрохімічного анодування проводять у електроліті, що містить  $0,5\%$  мас. фторидної кислоти з подальшим прожарюванням матеріалів за температури  $500\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 години. Електрохімічне катодне осадження  $ZnO$  на поверхню нанотрубок  $TiO_2$  здійснюють з водного розчину  $Zn(NO_3)_2$  концентрацією  $1\text{ mM}$  при температурі  $77\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 20-60 хвилин. Сформовані плівки виявляють активність в процесі фотокаталітичної деструкції азобарвника метилового жовтогарячого.

Даний спосіб дозволяє одержувати покриття  $ZnO/TiO_2$  з різним вмістом оксиду цинку та з високою фотокаталітичною та фотоелектрокаталітичною активністю у реакції деструкції метилового жовтогарячого, однак характеризується багатостадійністю та складністю технологічного процесу, дорожнячею матеріалу підкладки, енерговитратністю. До недоліків також можна віднести застосування токсичного фторидвмісного та нітратвмісного електролітів, що можуть призвести до небажаних домішок у стічних водах виробництва.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб формування покриттів для зниження енерговитрат, кошторису та інтенсифікація технологічного процесу формування покриттів  $ZnO/TiO_2$  з фотокаталітичними властивостями на сплавах титану.

Поставлена задача вирішується тим, що формування покриттів  $ZnO/TiO_2$  на сплавах титану здійснюють електрохімічним оксидуванням з розчину на основі цинк(II)сполуки, згідно з корисною моделлю, послідовні операції синтезу  $TiO_2$  та катодного осадження  $ZnO$  поєднують в одному процесі шляхом електрохімічного оксидування в гальваностатичному режимі при

напрузі 20-60 В, густині струму 0,1-1 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20-30 °С впродовж 30-60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу та цинк(II)сполуку, г/дм<sup>3</sup>:

дифосфат лужного металу 50-200

цинк(II)сполука 10-60.

Подальша обробка одержаних покриттів включає промивання в воді та прожарювання впродовж 1 години при температурі 350-50 °С.

5 За результатами дослідження елементного складу синтезованих матеріалів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено, що одержані структури містять до 3 % мас. цинку.

10 Одержані покриття виявляють високу активність в реакціях фотокаталітичного окиснення вуглеводнів та можуть застосовуватись як матеріали для знешкодження різноманітних токсичних речовин, в тому числі фенолу, метиленового синього та метилового жовтогарячого.

Зіставний аналіз найближчого аналога та запропонованої корисної моделі

	Найближчий аналог	Запропонований спосіб
Матеріал підкладки	титан	сплави титану
Обробка підкладки	полірування; ультразвукова обробка у холодній дистильованій воді (τ = 10 хв); травлення у суміші нітратної та фторидної кислот (τ = 1 хв) промивання у ацетоні; промивання водою; висушування (t=25 °С)	полірування; знежирення у розчині карбонату натрію; промивання холодною дистильованою водою; травлення у суміші нітратної та фторидної кислот (τ = 30 с); промивання водою; висушування (t=25 °С)
Технологічні стадії формування покриттів	електрохімічне анодне оксидування (τ = 20 хв); прожарювання (t=500 °С, τ = 1 год.); електрохімічне катодне осадження (t=77 °С, τ = 20-60 хв);	електрохімічне анодне оксидування (t=20-30 °С, τ = 30-60 хв); прожарювання (t=350-450 °С; τ = 1 год.)
Режим процесу анодування	потенціостатичний	гальваностатичний
Склад електроліту	електрохімічне анодування: фторидна кислота - 0,5 % мас. електрохімічне катодне осадження: нітрат цинку - 1 мМ	дифосфат лужного металу - 50-200 г/дм <sup>3</sup> ; цинк(II)сполука - 10-60 г/дм <sup>3</sup>
Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	-	0,1-1
Напруга процесу, В	20	20-60
Ступінь фотодеградації метилового жовтогарячого впродовж 75 хв, %	39	60-95

15 Спосіб формування покриттів ZnO/TiO<sub>2</sub> на сплавах титану електрохімічним анодним оксидуванням забезпечує одержання змішаних оксидних плівок з високими фотокаталітичними властивостями.

Приклад 1

20 Пластину зі сплаву титану ВТ1-0 розміром 60 × 20 × 5 мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот, оксидували у водному розчині складу, г/дм<sup>3</sup>: дифосфат лужного металу - 100 г/дм<sup>3</sup>; цинк(II)сполука - 20 г/дм<sup>3</sup> при густині струму 0,2 А/дм<sup>2</sup>, максимальній напрузі формування 30 В впродовж 50 хвилин. Отримано покриття блакитно-сірого кольору із вмістом 1,1 % мас. цинку. Ступінь фотокаталітичної деструкції азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 75 хвилин складає 82 %.

Приклад 2

25 Пластину зі сплаву титану ВТ 1-0 розміром 60 × 20 × 5 мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот, оксидували у водному розчині складу, г/дм<sup>3</sup>: дифосфат лужного металу - 200 г/дм<sup>3</sup>; цинк(II)сполука - 40 г/дм<sup>3</sup> при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup>, максимальній напрузі формування 55 В впродовж 60 хвилин. Отримано покриття темно-синього кольору із вмістом 2,6 % мас. цинку. Ступінь фотокаталітичної деструкції азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 75 хвилин складає 95 %.

## Приклад 3

Пластину зі сплаву титану ОТ4-1 розміром 60 × 20 × 5 мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот, оксидували у водному розчині складу, г/дм<sup>3</sup>: дифосфат лужного металу - 200 г/дм<sup>3</sup>; цинк(II)сполука - 40 г/дм<sup>3</sup> при густині струму 1 А/дм<sup>2</sup>, максимальній напрузі формування 70 В впродовж 60 хвилин. Отримано покриття темно-рожевого кольору із вмістом 0,9 % мас. цинку. Ступінь фотокаталітичної деструкції азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 75 хвилин складає 60 %.

Джерела інформації:

1. Zhang Z. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO<sub>2</sub> film and application for determination of chemical oxygen demand / Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang et al. // Talanta. - 2007. - V. 73. - P. 523-528.
2. Yang H. Direct Growth of ZnO Nanocrystals onto the Surface of Porous TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Highly Efficient and Recyclable Photocatalysts /H. Yang, S.F. Yu, S.P. Lau, X. Zhang // Small. - 2009. - V. 5, № 20. - P. 2260-2264.
3. Macak J.M. Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts / J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki // Small. - 2007. - V. 3, № 2. - P. 300-304.
4. Zhang Z. Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for azo dye degradation / Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng // Journal of Hazardous Materials. - 2008. - V. 158. - P. 517-522.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб формування покриттів ZnO/TiO<sub>2</sub> на сплавах титану, що здійснюють електрохімічним оксидуванням з розчину на основі цинк(II)сполуки, який **відрізняється** тим, що послідовні операції синтезу TiO<sub>2</sub> та катодного осадження ZnO поєднують в одному процесі шляхом електрохімічного оксидування в гальваностатичному режимі при напрузі 20-60 В, густині струму 0,1-1 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20-30 °С впродовж 30-60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу та цинк(II)сполуку, г/дм<sup>3</sup>:

дифосфат лужного металу	50-200
цинк(II)сполука	10-60.

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601