



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90125** (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: u 2013 15178</p> <p>(22) Дата подання заявки: 24.12.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.05.2014, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Биканова Вікторія Валеріївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
---	---

(54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНО АКТИВНИХ ПЛІВОК ZrO_2/TiO_2 НА СПЛАВАХ ТИТАНУ

(57) Реферат:

Спосіб формування фотокаталітично активних плівок ZrO_2/TiO_2 на сплавах титану включає електрохімічне анодне оксидування з розчину на основі цирконій(IV)сполуки. Процес проводять на підкладках зі сплавів титану, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі 20-70 В, густині струму 0,1-5,0 А/дм², температурі 20-25 °С впродовж 30-60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу, цирконій(IV)сполуку.

UA 90125 U

Корисна модель належить до анодної обробки сплавів титану з метою надання їй фотокаталітичних властивостей і може бути використана в хімічній та лакофарбовій промисловості, електроніці, медицині та енергетиці при виготовленні сонячних елементів.

Відомий спосіб одержання плівок ZrO_2/TiO_2 на підкладках зі скла, вкритого $F-SnO_2$, за зольгель технологією [1]. Суть цього способу полягає в формуванні шарів TiO_2 з водної суспензії на основі титан (IV) оксиду методом нанесення розчину на підкладку, що обертається, зі спіканням після осадження кожного шару при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години. У процесі синтезу матеріалів як прекурсор застосовується ізопропоксид цирконію, що розводять у $0,1\text{ M}$ етанолі з подальшим нанесенням на поверхню TiO_2 . Процес супроводжується спіканням впродовж $0,5$ години між стадіями осадження шарів. Такий спосіб дозволяє отримувати плівки ZrO_2/TiO_2 зі вмістом оксиду цирконію $9,3-30,0\%$ мас, які можуть застосовуватись для сонячних комірок, сенсорибілізованих барвником. До недоліків вказаного способу слід віднести складність технологічного процесу, багатостадійність та застосування органічного прекурсору.

Відомий спосіб [2] нанесення плівок TiO_2-ZrO_2 на кільця Рашига з боросилікатного скла методом занурювання у субстрат. Суть цього способу полягає в тому, що формування покриттів відбувається шляхом додавання алкоксидів металів $Ti(OPr^i)_4$ та $Zr(OPr^i)_4$ у водний розчин нітратної кислоти з перемішуванням одержаної суспензії впродовж 3 дб. Одержані кислотні золі діалізуються до рН $2,8-3,1$ з подальшим занурюванням та витяганням підкладки зі швидкістю 4 мм/с . Після нанесення кожного шару одержані матеріали висушують на повітрі за температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 години. На заключному етапі плівки прожарюють при температурі $350\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 годин зі швидкістю нагріву $10\text{ }^\circ\text{C/хвил}$. Синтезовані матеріали проявляють фотокаталітичну активність у реакціях окиснення ацетону і метилциклогексану. Такий спосіб дозволяє одержувати змішані оксидні плівки TiO_2-ZrO_2 зі вмістом цирконію $10-20\%$ мас. з високою фотокаталітичною активністю, однак характеризується значною тривалістю, багатостадійністю та складністю технологічного процесу, застосуванням нітратної кислоти, що призводить до утворення нітрат-іонів у воді, енерговитратністю та великою вартістю підкладки.

Відомий спосіб, вибраний як найближчий аналог [3] одержання плівок ZrO_2/TiO_2 на підкладках з титану методом мікродугового оксидування, який включає формування поруватих плівок ZrO_2/TiO_2 методом мікродугового оксидування у водному розчині електроліту на основі K_2ZrF_6 , $NaOH$, NaF з попереднім поліруванням, знежиренням у ацетоні та промиванням у дистильованій воді титанової підкладки. Процес оксидування відбувається впродовж 6 хвилин при напрузі 300 В та постійному охолодженні електроліту до температури $40\text{ }^\circ\text{C}$. Синтезовані матеріали промивають у дистильованій воді та висушують у потоці гарячого повітря. Сформовані плівки виявляють активність в процесі фотокаталітичного окиснення родаміну Б з часом напівперетворення близько 10 годин.

Даний спосіб дозволяє одержувати поруваті плівки ZrO_2/TiO_2 з фотокаталітичними властивостями у процесі окиснення родаміну Б під дією опромінення, однак характеризується токсичністю електроліту, що містить фторидні іони, та високою енерговитратністю, а формування покриттів відбувається тільки на непоруватих підкладках.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб формування фотокаталітично активних плівок ZrO_2/TiO_2 на сплавах титану з високою адгезією до поверхні.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб формування фотокаталітично активних плівок ZrO_2/TiO_2 на сплавах титану включає електрохімічне анодне оксидування з розчину на основі цирконій (IV) сполуки, згідно з корисною моделлю, процес проводять на підкладках зі сплавів титану, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі $20-70\text{ В}$, густині струму $0,1-5,0\text{ А/дм}^2$, температурі $20-25\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж $30-60$ хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу, цирконій (IV) сполуку при такому співвідношенні компонентів, г/дм^3 :

дифосфат лужного металу	20-200
цирконій (IV) сполука	10-60.

Заклучна обробка сформованих покриттів включає промивання у воді та прожарювання впродовж 1 години при температурі $300-450\text{ }^\circ\text{C}$.

За результатами дослідження елементного складу синтезованих матеріалів методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії визначено, що одержані плівки містять $0,2-5,2\%$ мас. цирконію.

Одержані плівки ZrO_2/TiO_2 виявляють фотокаталітичну активність при окисненні азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення. Час напівперетворення барвника складає $1,5-6$ годин.

Зіставний аналіз запропонованої корисної моделі і найближчого аналога

	Найближчий аналог	Запропонована корисна модель
1	2	3
Матеріал підкладки	титан	сплави титану
Спосіб обробки	мікродугове оксидування	електрохімічне анодне оксидування
Обробка підкладки	полірування; знежирення у ацетоні; промивання дистильованою водою	полірування; знежирення у розчині карбонату натрію; промивання холодною дистильованою водою
Технологічні стадії формування покриттів	мікродугове оксидування ($\tau = 6$ хв); промивання у дистильованій воді; висушування у потоці гарячого повітря	електрохімічне анодне оксидування ($t=20-25$ °С, $\tau = 30-60$ хв); промивання у воді; прожарювання ($t=300-50$ °С; $\tau = 1$ год.)
Режим процесу	анодний режим при частоті імпульсів 700 Гц	гальваностатичний
Склад електроліту, г/дм ³	фторцирконат калію - 7,1; гідроксид натрію - 5; фторид натрію - 1;	дифосфат лужного металу - 20-200; цирконій (IV) сполука - 10-60.
Густина струму, А/дм ²	-	0,1-5
Напруга процесу, В	300	20-70
Час фотокаталітичного напівперетворення барвника, год.	10	1,5-6

Спосіб електрохімічного анодного оксидування в гальваностатичному режимі забезпечує одержання фотокаталітично активних плівок ZrO_2/TiO_2 на підкладках зі сплавів титану, в тому числі поруватих, з високою адгезією до поверхні та вмістом цирконію 0,2-5,2 % мас. цирконію.

Приклад 1.

Зразок у вигляді пластини зі сплаву титану ВТ 1-0 розміром 60 x 20 x 5 мм полірували, знежирювали у розчині карбонату натрію, промивали водою, оксидували у водному розчині, який містить, г/дм³: дифосфат лужного металу - 50 г/дм³; цирконій (IV) сполука - 10 г/дм³ при густині струму 0,5 А/дм², максимальній напрузі формування 40 В впродовж 35 хвилин. Отримано покриття темно-рожевого кольору зі вмістом 0,5 % мас. цирконію. Час напівперетворення азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення становить 5 годин.

Приклад 2.

Зразок у вигляді пластини зі сплаву титану ВТ1-0 розміром 60 x 20 x 5 мм полірували, знежирювали у розчині карбонату натрію, промивали водою, оксидували у водному розчині, який містить, г/дм³: дифосфат лужного металу - 200 г/дм³; цирконій (IV) сполука - 40 г/дм³ при густині струму 1,0 А/дм², максимальній напрузі формування 70 В впродовж 60 хвилин. Отримано покриття темно-фіолетового кольору зі вмістом 1,5 % мас. цирконію. Час напівперетворення азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення становить 3,5 години.

Приклад 3.

Зразок у вигляді пластини зі сплаву титану ОТ4-1 розміром 70 x 15 x 1,5 мм полірували, знежирювали у розчині карбонату натрію, промивали водою, оксидували у водному розчині, який містить, г/дм³: дифосфат лужного металу - 100 г/дм³; цирконій (IV) сполука - 50 г/дм³ при густині струму 1,25 А/дм², максимальній напрузі формування 50 В впродовж 50 хвилин. Отримано покриття рожевого кольору зі вмістом 1,23 % мас. цирконію. Час напівперетворення азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення становить 6 годин.

Приклад 4.

Зразок у вигляді пластини зі сплаву титану ВТ1-0 розміром 60 x 20 x 5 мм полірували, знежирювали у розчині карбонату натрію, промивали водою, оксидували у водному розчині, який містить, г/дм³: дифосфат лужного металу - 150 г/дм³; цирконій (IV) сполука - 40 г/дм³ при густині струму 1,5 А/дм², максимальній напрузі формування 55 В впродовж 60 хвилин. Отримано покриття фіолетового кольору зі вмістом 2,6 % мас. цирконію. Час напівперетворення азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення становить 1,5 години.

Приклад 5.

Зразок у вигляді поруватої пластини зі сплаву титану ВТ 1-0 розміром 54 x 5 x 3 мм полірували, знежирювали у розчині карбонату натрію, промивали водою, оксидували у водному розчині, який містить, г/дм³: дифосфат лужного металу - 200 г/дм³; цирконій (IV) сполука - 20 г/дм³ при густині струму 1,25 А/дм², максимальній напрузі формування 70 В впродовж 60 хвилин. Отримано покриття синьо-рожевого кольору зі вмістом 5,2 % мас. цирконію. Час напівперетворення азобарвника метилового жовтогарячого під дією опромінення становить 2 години.

Джерела інформації:

1. Menzies D.B., Cervini R., Cheng Y.-B., Simon G.P. Nanostructured ZrO₂-Coated TiO₂ Electrodes for Dye-Sensitised Solar Cells // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2004. - № 32. - P. 363-366.
2. Hernández-Alonso M.D., Tejedor-Tejedor I., Coronado J.M., Soria J. Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity // Thin Solid Films. - 2006. - № 502. - P. 125-131,
3. Luo Q., Cai Q., Li X., Pan Z. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation // Transactions Nonferrous Metals Society of China. - 2013. - № 23. - P. 2945-2950.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб формування фотокаталітично активних плівок ZrO₂/TiO₂ на сплавах титану, що включає електрохімічне анодне оксидування з розчину на основі цирконій(IV)сполуки, який **відрізняється** тим, що процес проводять на підкладках зі сплавів титану, в тому числі поруватих, в гальваностатичному режимі при напрузі 20-70 В, густині струму 0,1-5,0 А/дм², температурі 20-25 °С впродовж 30-60 хвилин з електроліту, що містить дифосфат лужного металу, цирконій(IV)сполуку при такому співвідношенні компонентів, г/дм³:

дифосфат лужного металу	20-200
цирконій(IV)сполука	10-60.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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