



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90318** (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 13086</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>11.11.2013</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>26.05.2014</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.05.2014, Бюл.№ 10</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Майба Марина Володимирівна (UA), Биканова Вікторія Валеріївна (UA), Ярошок Тамара Петрівна (UA), Герасимова Вікторія Володимирівна (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 ПЛІВОК  $Ti_nO_m-SnO_x$  НА СПЛАВАХ ТИТАНУ**

**(57) Реферат:**

Спосіб формування плівок  $Ti_nO_m-SnO_x$  на сплавах титану здійснюють з розчину на основі станум (II) сполуки. Синтез  $Ti_nO_m$  та наповнення допантом  $SnO_x$  поєднують в одному процесі мікродуговим оксидуванням в гальваностатичному режимі при напрузі 100...160 В, густині струму 0,5...4,0 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20...25 °С впродовж 30...60 хв. з електроліту, що містить сульфатну кислоту, станум (II) сполуку та буферуючі компоненти, з подальшим промиванням одержаних матеріалів в гарячій воді та прожарюванням впродовж 2-3 год. при температурі 400-500 °С.

**UA 90318 U**



Корисна модель належить до анодної обробки поверхні сплавів титану з метою надання функціональних властивостей і може бути використана в хімічній промисловості, виробництві каталітичних матеріалів та чутливих елементів сенсорів, машинобудуванні, електроніці та екотехнологіях.

5 Відомі способи отримання плівок  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  методами молекулярно-променевого та іонного напilenня [1]. Суть цих способів полягає в тому, що формування покриттів відбувається з мішеней металічних титану і стануму та композицій на основі оксидів  $\text{SnO}_2$  та  $\text{TiO}_2$ . Впродовж синтезу підтримується температура підкладки  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , а по закінченні процесу матеріали відпалюють при  $200\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ . Такі способи дозволяють отримувати нанокристалічні плівки  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  товщиною  $50\text{-}200\text{ нм}$ , які можуть застосовуватись для газових сенсорів. До недоліків вказаних способів слід віднести складність, багатостадійність технологічного процесу та значну енерговитратність.

15 Відомий спосіб [2] нанесення сполучених  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  фотокаталізаторів на підкладки з поруватого скла методом хімічного газофазного осадження. Суть цього способу полягає в тому, що формування матеріалів відбувається в реакційній камері при незначному нагріванні шляхом взаємодії поверхні підкладки із сумішшю, яка складається з рівних частин  $\text{SnCl}_4$  та  $\text{TiCl}_4$  ( $0,35\text{ моль/дм}^3$ ) в  $\text{CCl}_4$  та подальших стадій гідратації, дегазації та прожарювання при температурі  $753\text{ К}$  впродовж 4 год. Синтезовані матеріали виявляють активність в процесі фотокаталітичного окиснення етанолу та дозволяють досягати ступеня конверсії до  $45\%$  впродовж 1 год. Такий спосіб дозволяє одержувати змішані  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  плівки з високими фотокаталітичними властивостями, однак характеризується енерговитратністю та значною тривалістю технологічного процесу.

20 Відомий спосіб, вибраний за найближчий аналог (прототип) [3], одержання  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  нанорозмірних структур методами електрохімічного анодного окисдування та вакуумного просочення, який включає формування нанотрубок  $\text{TiO}_2$  методом електрохімічного окисдування та їх подальше наповнення в  $\text{SnO}_2$ -вмісному прекурсорі, який готують шляхом змішування водних розчинів стирил-фенол-поліоксіетилен-етеру та  $18\%$ -вої хлоридної кислоти з додаванням  $3,0\text{ г SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $0,15\text{ г SbCl}_3$ . Процес введення допанта відбувається стадійно та включає 5-ти хвилинну витримку підкладки  $\text{TiO}_2$  в  $\text{SnO}_2$ -вмісному прекурсорі, старіння при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 24 год., сушку при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 30 хв., витримку при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 30 хв., піроліз при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 1 год., природне охолодження до кімнатної температури та промивання у водно-спиртовому розчині. Сформовані матеріали виявляють активність в процесі фотокаталітичного окиснення нітрофенолу та дозволяють досягати ступеня конверсії  $48\text{-}62\%$  впродовж 1 год.

35 Даний спосіб дозволяє одержувати  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  наноструктури, з каталітичними властивостями в процесах фото- та електрокаталітичного окиснення нітрофенолу, однак характеризується багатостадійністю, складністю та енерговитратністю. До недоліків вказаного способу слід також віднести використання токсичних сполук.

40 В основу корисної моделі поставлено задачу зниження енерговитрат, підвищення продуктивності та прискорення технологічного процесу формування плівок  $\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-SnO}_x$  на сплавах титану.

45 Поставлена задача вирішується тим, що формування плівок  $\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-SnO}_x$  на сплавах титану здійснюють з розчину на основі станум (II) сполуки, а синтез  $\text{Ti}_n\text{O}_m$  та наповнення допантом  $\text{SnO}_x$ , згідно з корисною моделлю, поєднують в одному процесі мікродуговим окисдуванням в гальваностатичному режимі при напрузі  $100\text{...}160\text{ В}$ , густині струму  $0,5\text{...}4,0\text{ А/дм}^2$ , температурі  $20\text{...}25\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж  $30\text{...}60\text{ хв.}$  з електроліту, що містить сульфатну кислоту, станум (II) сполуку та буферуючі компоненти при такому співвідношенні, моль/дм<sup>3</sup>:

сульфатна кислота	$0,5\text{...}1,0$
станум (II) сполука	$0,02\text{...}0,15$
буферуючі компоненти	$0,01\text{...}0,05$ .

Подальша обробка одержаних матеріалів включає промивання в гарячій воді та прожарювання впродовж 2-3 год. при температурі  $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ .

50 За результатами дослідження елементного складу синтезованих матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії визначено, що одержані структури містять до  $2\%$  мас. стануму.

55 Сформовані плівки  $\text{Ti}_n\text{O}_m\text{-SnO}_x$  виявляють активність при фотокаталітичному окисненні азобарвника метилового жовтогарячого. Ступінь фотодеградації впродовж 1 год. становить  $60\text{-}70\%$ .

## Зіставний аналіз корисної моделі і прототипу

	Прототип	Корисна модель
Методи обробки	електрохімічне анодне оксидування; вакуумне просочення	мікродугове оксидування
Матеріал основи	титан	сплави титану
Стадії технологічного процесу	електрохімічне анодне оксидування; вакуумне просочення (t=40 °C; τ=24 год.); сушіння (t=100 °C; τ=30 хв.); прожарювання (t=300 °C; τ=30 хв.); піроліз (t=500 °C; τ=1 год.); природне охолодження до кімнатної температури; промивання у водно-спиртовому розчині	мікродугове оксидування (t=20-25 °C; τ=30-60 хв.); промивання в гарячій воді (t=60-70 °C); прожарювання (t=400-500 °C; τ=2-3 год.); природне охолодження до кімнатної температури
Склад формувального розчину, моль/дм <sup>3</sup>	станум (II) хлорид 1,6; стибій (III) хлорид 0,07; кислота хлоридна 8,2; стирил-фенол-поліоксіетилен-етер 0,4	сульфатна кислота 0,5...1,0 станум (II) сполука 0,02...0,15 буферуючі компоненти 0,01...0,05
Знешкоджувані похідні фенолу	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa
Ступінь фотодеградації впродовж 1 год., %	48-62	60-70

Спосіб формування систем Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-SnO<sub>x</sub> методом мікродугового оксидування забезпечує отримання змішаних оксидних шарів на підкладках із сплавів титану з високою адгезією.

## 5 Приклад 1.

Формування плівки Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-SnO<sub>x</sub> здійснювали мікродуговим оксидуванням пластини із сплаву титану BT1-0 розміром 25×20×3 мм у водному розчині, який містить, моль/дм<sup>3</sup>: сульфатну кислоту - 1,0, станум (II) сполуку - 0,1, буферуючі компоненти - 0,05, при густині струму 1,0 А/дм<sup>2</sup> та максимальній напрузі формування 152 В впродовж 30 хв. Одержано покриття світло-сірого кольору із вмістом 1,51 % мас. стануму. Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 1 год. складає 65-70 %.

## 10 Приклад 2.

Формування плівки Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-SnO<sub>x</sub> здійснювали мікродуговим оксидуванням пластини із сплаву титану OT4-1 розміром 50×10×2 мм у водному розчині, який містить, моль/дм<sup>3</sup>: сульфатну кислоту - 0,5, станум (II) сполуку - 0,05, буферуючі компоненти - 0,02 при густині струму 1,25 А/дм<sup>2</sup> та максимальній напрузі формування 160 В впродовж 45 хв. Одержано покриття світло-сірого кольору із вмістом 1,26 % мас. стануму. Ступінь фотодеградації азобарвника метилового жовтогарячого впродовж 1 год. складає 60-65 %.

Джерела інформації:

20 1. Edelman F. Structural evolution of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films for gas sensors / F. Edelman, H. Hahn, S. Seifried et al. // Materials Science and Engineering. - 2000. - V. 69-70. - P. 386-391.

25 2. Pilkenton S. Solid-state NMR studies of the adsorption and photooxidation of ethanol on mixed TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> photocatalysts / S. Pilkenton, D. Raftery // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. - 2003. - V. 24. - P. 236-253.

3. Chai S. Novel Sieve-Like SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater / S. Chai, G. Zhao, P. Li et al. // The Journal of Physical Chemistry. 2011. - V. 115. - P. 18261-18269.

## 30 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб формування плівок Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub>-SnO<sub>x</sub> на сплавах титану, що здійснюють з розчину на основі станум (II) сполуки, який **відрізняється** тим, що синтез Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> та наповнення допантом SnO<sub>x</sub> поєднують в одному процесі мікродуговим оксидуванням в гальваностатичному режимі при напрузі 100...160 В, густині струму 0,5...4,0 А/дм<sup>2</sup>, температурі 20...25 °C впродовж 30...60 хв. з електроліту, що містить сульфатну кислоту, станум (II) сполуку та буферуючі компоненти при такому співвідношенні, моль/дм<sup>3</sup>:

сульфатна кислота 0,5...1,0

станум (II) сполука 0,02...0,15  
буферуючі компоненти 0,01...0,05,  
з подальшим промиванням одержаних матеріалів в гарячій воді та прожарюванням впродовж 2-3 год. при температурі 400-500 °С.

---

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

---

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