



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00377**

(22) Data de depozit: **25/05/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. 7/2019

(41) Data publicării cererii:
29/11/2017 BOPI nr. 11/2017

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC TIMIȘOARA,
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **LĂZĂU CARMEN, STR.AEROPORT NR.1,
BL.9, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM,
RO;**

• **BANDAS CORNELIA ELENA,
STR. TRANSILVANIA, NR.5, AP. 19,
TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **ORHA CORINA ILEANA,
STR.CONSTANTIN BRÂNCOVEANU,
BL.52A, SC.A, ET.4, AP.13, TIMIȘOARA,
TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 1962511 (A); GB 817233 (A)

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA FILMELOR DE DIOXID
DE TITAN DEPUSE PE SÚPORȚI DIN METALE NOBILE,
PRIN METODA HIDROTERMALĂ CLASICĂ**



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de filme de dioxid de titan cristalin depuse pe suporturi metalici prin metoda hidrotermală clasică, cu aplicații în domeniul senzorilor electrochimici.

În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe metode de obținere a filmelor de dioxid de titan pe diferiți suporturi, cu aplicații în domeniul senzorilor.

Dioxidul de titan face parte din familia oxizilor metalici, iar configurația metalului este $[Ar] 4s^2 3d^2$. TiO_2 este intens studiat datorită proprietăților sale fizico-chimice, costuri scăzute, stabilitate chimică, non-toxicitate, rezistență la reacțiile fotoinduse, și, de asemenea, acesta este utilizat în diferite aplicații industriale.

Se cunoaște faptul că cele mai comune faze polimorfe ale dioxidului de titan (TiO_2) sunt anatas, rutil și brokit. TiO_2 în forma anatas cu o structură tetragonală este unul dintre cei mai importanți semiconductori, jucând un rol central în diferite aplicații, cum sunt celulele fotovoltaice, fotocataliză, depuneri ale suprafeței și senzori. Heterostructura metal nobile - semiconductor este unul dintre cei mai populari, datorită aplicațiilor vaste din domeniul senzorilor, acolo unde metalul în contact cu semiconductorul îmbunătățește semnificativ performanța senzorului în ceea ce privește sensibilitatea și timpul de răspuns (Y.-S. Kim et al. **"Microwave assisted hydrothermal synthesis of Au@TiO₂ core-shell nanoparticles for high temperature CO sensing applications"**, *Sensors and Actuators B* 186 (2013) 633-639).

Zhendog Hu, Yong Che și Bing Liu, **"Method for depositing crystalline titania nanoparticles and films"**, brevetul US 8609205 B2, au descris procesul de depunere la temperatura camerei a nanoparticulelor de dioxid de titan (TiO_2) pe suprafața substratului utilizând metoda ultrarapidă de ablație laser. Dezavantajul acestei metode constă în prepararea țintei care reprezintă un pas intermediar, consumatori de materiale și energie, precum și necesitatea achiziționării unei aparaturii scumpe care implică personalul înalt specializat în domeniul metodei. Această metodă este foarte costisitoare atât datorită întreținerii, cât și utilizării lui.

Dieter Fischer, **"Influence of substrate temperature and silver-doping on the structural and optical properties of HO_2 fdms"**, *Thin Solid Films* 598 (2016) 204-213, au prezentat că filmele de TiO_2 pot fi obținute prin diferite procese chimice.

Schaefer și colaboratorii, **"Controlled modification of nanoporous gold: Chemical vapor deposition of TiO_2 in ultrahigh vacuum"**, *Applied Surface Science* 282 (2013) 439-443, au prezentat o abordare în ceea ce privește modificarea controlată a nanoparticulelor de aur prin depunerea TiO_2 prin metoda de depunere chimică din vapori de tetraizopropoxid de titan (TTIP) ca precursor în vid înaintat.

D. Ragazzon et al., **"Growth of $TiO_2(B)(001)$ on Au(III) by chemical vapor deposition"**, *Surface Science* 633 (2015) 102-108, au demonstrat că $TiO_2(B)(001)$ poate fi obținut pe suprafața Au(III) prin metoda de depunere chimică din vapori în cameră cu vacuum înaintat. Dezavantajele acestei metode constau în proprietățile precursorilor, care trebuie să fie volatili la temperatura camerei și uneori sunt toxici, explozivi și corozivi, și temperatura de lucru ridicată, aproape de 900°C, care determină instabilitate mecanică a unor tipuri de suporturi.

H. Z. Abdullah și C. C. Sorrell, **" TiO_2 thick films by electrophoretic deposition"**, *J Aust Soc* 2008, 44(2): 12-16, au folosit depunerea electroforetică pentru obținerea filmelor de TiO_2 de diferite grosimi. Această tehnică a fost descoperită acum 200 de ani (1808) și patentată în SUA în 1933 (cerere de brevet US 1907984 A). Dezavantajul acestei metode constă în faptul că apa nu poate fi utilizată ca mediu de reacție, deoarece are loc formarea hidrogenului și oxigenului, ceea ce afectează în mod negativ calitatea filmelor de TiO_2 .

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de filme de dioxid de titan depuse pe suporturi din metale nobile folosind temperaturi mici de lucru, printr-un procedeu ieftin și rapid.

Procedeul nu necesită aparatură de laborator sofisticată și costisitoare, și este ușor de utilizat.	1
Procedeul de obținere a filmelor de dioxid de titan conform invenției înlătură dezavantajele materialelor și procedeele menționate anterior prin aceea că, pentru utilizarea metodei hidrotermale clasice de depunere de filme subțiri pe Au, nu necesită un protocol de lucru elaborat, aparatura utilizată este prezentă în orice laborator chimic, cu excepția autoclavelor, care pot fi confecționate la prețuri modice. Procedeul pentru obținerea filmelor de dioxid de titan depuse pe suporti din metale nobile constă în depunerea <i>in situ</i> , prin metoda hidrotermală clasică a filmelor de dioxid de titan pe suporti de cuarț-crom-aur, utilizând ca reactivi acid oxalic 5% și tetraclorură de titan, la temperaturi de autoclavare de 150 și 200°C, timp de 4...12 h, rezultând filme uniforme din punct de vedere cristalografic și cu aderență bună la substrat.	3 5 7 9 11
Invenția prezintă următoarele avantaje:	13
- metoda de obținere nu necesită aparatură costisitoare din punctul de vedere al achiziției și întreținerii;	15
- filmele de dioxid de titan sunt uniforme din punct de vedere cristalografic;	
- filmele prezintă o aderență bună la substrat;	17
- metoda hidrotermală prezintă avantajul că se realizează în incinte închise ermetic, la temperaturi de 150...250°C și presiuni mici, de ordinul a zecilor de bari, iar atât presiunea, cât și temperatura facilitează fixarea pe suport prin formarea legăturilor fizice între nanocristalele de TiO ₂ și Au;	19 21
- datorită temperaturilor mici de lucru, specifice metodei hidrotermale, se pot utiliza diferiți suporti, care, în mod normal, se deteriorează la temperaturi mari utilizate în alte metode de depunere;	23
- deschiderea posibilității de depunere și a altor clase de oxizi sub formă de filme subțiri pe suporti metalici prin metoda hidrotermală clasică.	25
Se prezintă, în continuare, exemple de realizare a invenției:	27
Pentru obținerea de filme de dioxid de titan <i>in situ</i> , prin metoda hidrotermală clasică, pe suport de Q-Cr-Au (cuarț-crom-aur), în toate experimentele s-au utilizat autoclave de teflon cu volumul de 56 ml și cămașă de oțel, iar gradul de umplere a fost de 80%.	29
Exemplul 1	31
Inițial, a fost preparată o soluție de acid oxalic de concentrație 5% astfel: au fost cântărite, pe balanța analitică, 2,2 g de acid oxalic și s-au adăugat într-un pahar Berzelius de 150 ml într-un volum de apă distilată de 41,8 ml. Soluția obținută a fost agitată pe agitatorul magnetic până la dizolvarea totală a acidului oxalic. După câteva minute, sub agitare continuă, s-au adăugat 3 ml de TiCl ₄ (tetraclorură de titan). Gelul obținut a fost lăsat la agitat timp de 60 min, iar pH-ul soluției finale a fost de 0,5. Suportii de Q-Cr-Au au fost degresați și curățați de posibilele impurități prin spălări succesive cu acetonă și apă distilată, și uscați în etuvă la 60°C. Suportii uscați au fost introduși în autoclava de teflon împreună cu gelul obținut anterior. Tratamentul termic s-a realizat în etuvă la temperatura de 150°C, la timpi diferiți: 4 h, 6 h, 10 h, respectiv 12 h. În final, după autoclavare, suportii au fost scoși din autoclavă și spălați insistent cu apă distilată, iar uscarea s-a realizat în etuvă la temperatura de 60°C. Probele obținute au fost depozitate în cutii închise ermetic.	33 35 37 39 41 43
Exemplul 2	
Soluția de acid oxalic de concentrație 5%, utilizată în cadrul experimentului, s-a preparat astfel: s-au cântărit pe balanța analitică 2,2 g de acid oxalic, s-au adăugat într-un pahar Berzelius de 150 ml, într-un volum de apă distilată de 41,8 ml. Soluția obținută a fost agitată pe agitatorul magnetic până la dizolvarea totală a acidului oxalic. După câteva minute, sub agitare	45 47

RO 132256 B1

- 1 continuă, s-au adăugat 3 ml de TiCl_4 (tetraclorură de titan). Gelul obținut a fost lăsat la agitat
timp de 60 min, pH -ul soluției finale a fost de 0,5. Suportii de Q-Cr-Au au fost degresați și
3 curățați de posibile impurități prin spălări succesive cu acetonă și apă distilată de mai multe ori
și uscați în etuvă la 60°C . Suportii uscați au fost introduși în autoclava de teflon împreună cu
5 gelul obținut anterior. Tratatamentul termic s-a realizat în etuvă la temperatura de 200°C , la timpi
diferiți: 4 h, 6 h, 10 h, respectiv 12 h. În final, după autoclavare, suportii au fost scoși din
7 autoclavă și spălați insistent cu apă distilată, iar uscarea s-a realizat în etuvă la temperatura de
 60°C . Probele obținute au fost depozitate în cutii închise ermetic.

Procedeu pentru obținerea filmelor de dioxid de titan depuse pe suporti din cuarț, crom, aur, prin metoda hidrotetală clasică, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: 3

- prepararea unei soluții de acid oxalic 5%, apoi adăugarea de tetraclorură de titan, rezultând un gel; 5

- introducerea de suporti de cuarț-crom-aur într-o autoclavă de teflon, împreună cu gelul obținut; 7

- începerea tratamentului termic la temperatura de 150°C și 200°C, la timpi diferiți, de 4 h, 6 h, 10 h și 12 h; 9

- scoaterea suportilor din autoclavă și spălarea lor cu apă distilată; 11

- uscarea, realizată în etuvă la temperatura de 60°C.

