



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00302**

(22) Data de depozit: **26/04/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2016** BOPI nr. **12/2016**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **FLORICA CAMELIA-FLORINA,  
STR. ÎNVINGĂTORILOR NR. 3, ET. 1, AP. 5,  
BRAGADIRU, IF, RO;**  
• **PREDA NICOLETA-ROXANA,  
CALEA GRIVIȚEI NR.152, ET.4, AP.18,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **COSTAS LILIANA-ANDREEA,  
STR.VÎLCELE NR.9, AP.7, FOCȘANI, VN,  
RO;**

• **EVANGHELIDIS ALEXANDRU IONUȚ,  
CALEA VITAN NR.211, BL.30, AP.22,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **OANCEA MIHAELA, STR.NOVACI NR.12,  
BL.P 61, SC.1, ET.2, AP.7, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ENCULESCU MARIA-MONICA,  
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;**  
• **MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,  
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;**  
• **ENCULESCU IONUȚ-MARIUS,  
STR.DESPINA DOAMNA NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101805892; CN 102676975;  
US 7410912 B2; US 8691012 B2**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOSTRUCTURI  
UNIDIMENSIONALE DE OXID DE ZINC PRIN OXIDARE  
TERMICĂ ÎN AER A UNOR FOLII DE ZINC**



# RO 131555 B1

1           Invenția descrie un procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de  
oxid de zinc prin oxidarea termică în aer a unor folii de zinc pentru aplicații în domeniul  
3 suprafețelor cu proprietăți superhidrofobe și proprietăți de autocurățare.

5           Procesul de valorificare al avantajelor furnizate de nanotehnologie în rezolvarea unor  
probleme cotidiene s-a intensificat în ultimul deceniu. De exemplu, în domeniul construcțiilor  
7 sunt folosite materiale precum sticla, ceramica sau metalele ale căror proprietăți pot fi  
îmbunătățite substanțial în urma unor tratamente care constau în acoperiri ce implică  
9 materiale structurate nanometric, și în special cele de tip nanostructuri unidimensionale.  
Acestea sunt structuri având două dimensiuni (x, y) la scară nanometrică, în timp ce a treia  
11 dimensiune (z) este în afara domeniului nanometric. Nanostructurile unidimensionale sunt  
caracterizate de un raport mare suprafață la volum, ce le conferă proprietăți unice, făcându-  
13 le atractive pentru o gamă largă de aplicații în domeniul suprafețelor cu proprietăți de udare  
speciale, precum superhidrofobicitatea sau autocurățarea. Din acest motiv, în ultimii ani, a  
15 crescut interesul pentru fabricarea, prin metode ce implică costuri scăzute și procese  
reproductibile, a unor nanostructuri unidimensionale direct pe suprafețele care urmează a  
17 fi protejate împotriva unor factori poluatori din mediul înconjurător (praf, murdărie, umezeală,  
etc.). În general, nanostructurile unidimensionale pot fi sintetizate prin metode umede  
19 (depunere electrochimică, depunere din baie chimică, depunere prin metoda sol-gel, etc.)  
și prin metode uscate (oxidare termică în aer, oxidare termică în prezența unui gaz, oxidare  
21 în plasmă, pulverizare catodică cu magnetron, evaporare termică, etc.). Comparativ cu alte  
tehnici de fabricare, oxidarea termică în aer este o metodă de preparare versatilă care  
23 prezintă următoarele avantaje: i) nu dăunează mediului înconjurător (tratamentele termice  
au loc în condiții ambientale, folosind doar oxigenul din aer); ii) este relativ simplă, deoarece  
25 nu necesită instrumente sofisticate și scumpe; iii) este foarte eficientă, oferind posibilitatea  
de a sintetiza structuri unidimensionale cu dimensiuni controlabile pe suprafețe mari. În mod  
27 uzual, reacția de oxidare termică în aer a unui metal, aflat sub formă de folie, pulbere sau  
film, are ca rezultat formarea unui strat de semiconductor oxidic pe suprafața metalului. Din  
29 acest punct de vedere, tehnica este scalabilă, permițând acoperirea, printr-un proces  
reproductibil, a unor suprafețe metalice mari cu straturi uniforme de semiconductori oxidici.

31           Primele studii academice referitoare la creșterea, printr-un proces de oxidare termică  
în aer, a unor structuri unidimensionale oxidice pe suprafața unor metale precum zincul, fierul  
sau magneziul, au fost publicate în anii 1950 [S. M. Arnold, S. E. Koonce, *Filamentary*  
33 *growths on metals at elevated temperatures*, *Journal of Applied Physics* 27 (1956) 964;  
R. Takagi, *Growth of oxide whiskers on metals at high temperature*, *Journal of the*  
35 *Physical Society of Japan*, 12 (1957) 1212]. Recent, a fost pus în evidență faptul că tehnica  
permite fabricarea unor structuri unidimensionale oxidice cu diametre de ordinul nanometrilor  
37 și lungimi de ordinul micronilor prin oxidarea termică a unor folii metalice de cupru [X. Jiang,  
T. Herricks, Y. Xia, *CuO Nanowires can be synthesized by heating copper substrates*  
39 *in air*; *Nano Letters* 2 (2002) 1333]. Procedeu de obținere a unor nanostructuri de CuO de  
tip nanofir printr-un proces de oxidare termică în prezența unui flux de oxigen al unor folii de  
41 cupru este descris în brevetul C. Xu, S. Q. Shi, Y. Liu, C. H. Woo, *Methods of*  
*manufacturing metal oxide nanowires*, US 7410912 B2. În general, proprietățile  
43 nanostructurilor unidimensionale depind de parametri implicați în procesul de oxidare,  
precum temperatura, timpul, natura gazului sau ratele de încălzire și de răcire. De obicei,  
45 diametrul poate fi influențat de grosimea substratului metalic și/sau de temperatura la care  
se efectuează tratamentul termic, iar lungimea de timp de aplicare al tratamentului termic.  
47 În mod obișnuit, tehnica oxidării termice presupune temperaturi cuprinse între 300...800°C

# RO 131555 B1

și intervale de timp între 1 h și 1 zi. Îmbinarea dintre aplicațiile industriale și funcționalitatea nanostructurilor unidimensionale oxidice de tip ZnO fabricate în urma combinării unor tehnici experimentale de depunere, precum pulverizarea catodică cu magnetron (depunerea unui film metalic de zinc), oxidarea termică (obținerea unor grăunți de ZnO pe suprafața filmului de zinc) și depunere chimică din faza de vapori sau creștere hidrotermală (creșterea nanostructurilor unidimensionale de ZnO) este susținută de brevetul lui Cha pentru firma Samsung Electronics Co. Ltd. [S. N. Cha, J. E. Jang, B. G. Song, **Method of manufacturing zinc oxide nanowires, US 8691012 B2**]. Primul studiu academic publicat, privind oxidarea termică în aer a unor folii de zinc la temperaturi mai mici de 420°C, temperatura reprezentând punctul de topire al zincului metalic, în vederea obținerii unor nanostructuri de ZnO de tip nanofir îi aparține lui Ren [S. Ren, Y. F. Bai, J. Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, Q. B. Wu, S. Yang, **Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation, Materials Letters 61 (2007) 666**].

Scopul invenției din prezentul brevet este de a conferi proprietăți noi de udare a unor folii de zinc prin acoperirea acestora cu nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc, formate în urma oxidării termice în aer a suprafeței metalice la temperaturi mai mari de 400°C. Astfel, pe baza măsurătorilor de unghi de contact și al măsurătorilor privind unghiul de rostogolire al picăturilor de apă, s-a evidențiat utilitatea unor astfel de suprafețe superhidrofobe cu aderență mică a picăturilor, pentru aplicații în domeniul suprafețelor cu proprietăți de autocurățare. De asemenea, ținând cont de faptul că picăturile de apă alunecă de pe o astfel de suprafață metalică acoperită cu un oxid metalic, suprafața este protejată împotriva efectelor de coroziune cauzate de factorii poluatori din mediul înconjurător.

Avantajul principal al acoperirii suprafețelor metalice de zinc cu nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc, în urma oxidării termice în aer la temperaturi cuprinse între 400 și 600°C, constă în faptul că nanostructurile unidimensionale oxidice conferă suprafeței metalice proprietăți superhidrofobe și proprietăți de autocurățare, și, implicit, prin neaderența picăturilor de apă, o protecție împotriva unor procese corozive ce pot să apară la utilizarea în diferite aplicații

În continuare, este prezentat un exemplu ilustrativ pentru invenție. Oxidarea termică în aer a unor folii de zinc s-a desfășurat într-un cuptor cu convecție, la presiune atmosferică, numai în prezența oxigenului din aer, timp de 12 h și la temperaturi de 400°C, 500°C și 600°C. În fig. 1 sunt prezentate imaginile fotografice (a...d) și imaginile de microscopie optică (e...h) ale unor astfel de folii de zinc, înainte și după procesul de oxidare. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj ale nanostructurilor unidimensionale de ZnO formate pe suprafața foliilor de zinc în urma reacției de oxidare termică sunt observate în fig. 2 (a...d). Din detaliile acestor imagini se observă că o creștere a temperaturii la care are loc oxidarea favorizează o densitate mai mare a nanostructurilor unidimensionale oxidice pe suprafața metalică, și, implicit, o acoperire mai uniformă a acesteia. De asemenea, o temperatură mai ridicată are ca rezultat și o creștere în dimensiuni a nanostructurilor unidimensionale de ZnO: diametrele cresc de la 50 până la 100 nm, iar lungimile cresc de la 3 până la 30 μm. Utilitatea unor suprafețe metalice acoperite cu astfel de nanostructuri unidimensionale oxidice pentru aplicații ce presupun proprietăți de superhidrofobitate este ilustrată semnificativ în fig. 2 (e...h). Astfel, valorile unghiurilor de contact, de peste 150° din fig. 2 (g, h) dovedesc proprietatea de superhidrofobitate conferită de acoperirea cu nanostructuri unidimensionale de ZnO a suprafeței foliei de zinc, acoperire obținută în urma procesului de oxidare termică la temperaturi de 500 și 600°C. Fig. 3 furnizează dovada incontestabilă că astfel de suprafețe superhidrofobe prezintă și proprietăți de autocurățare. Dacă în cazul unei folii de zinc (fig. 3 a...c), o picătură de apă nu se rostogolește la unghiuri foarte mari de înclinare (180°) de pe suprafața acesteia, după un proces de oxidare termică în aer având ca rezultat acoperirea suprafeței cu nanostructuri unidimensionale de ZnO (fig. 3 d...f), picătura de apă se rostogolește la unghiuri foarte mici de înclinare (sub 10°).

# RO 131555 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafața foliilor de zinc prin oxidarea termică în aer a acestora într-un cuptor cu convecție, **caracterizat prin aceea că** oxidarea termică are loc la presiune atmosferică, numai în prezența oxigenului din aer, timp de 12 h, la temperaturi cuprinse între 400 și 600°C.

5

7

2. Procedeu de obținere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafața foliilor de zinc conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prin modificarea temperaturii la care are loc oxidarea, se poate controla densitatea nanostructurilor unidimensionale oxidice pe suprafața metalică.

9

11

3. Procedeu de obținere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafața foliilor de zinc conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se obțin suprafețe metalice cu proprietăți superhidrofobe și o aderență scăzută a picăturilor de apă.

13

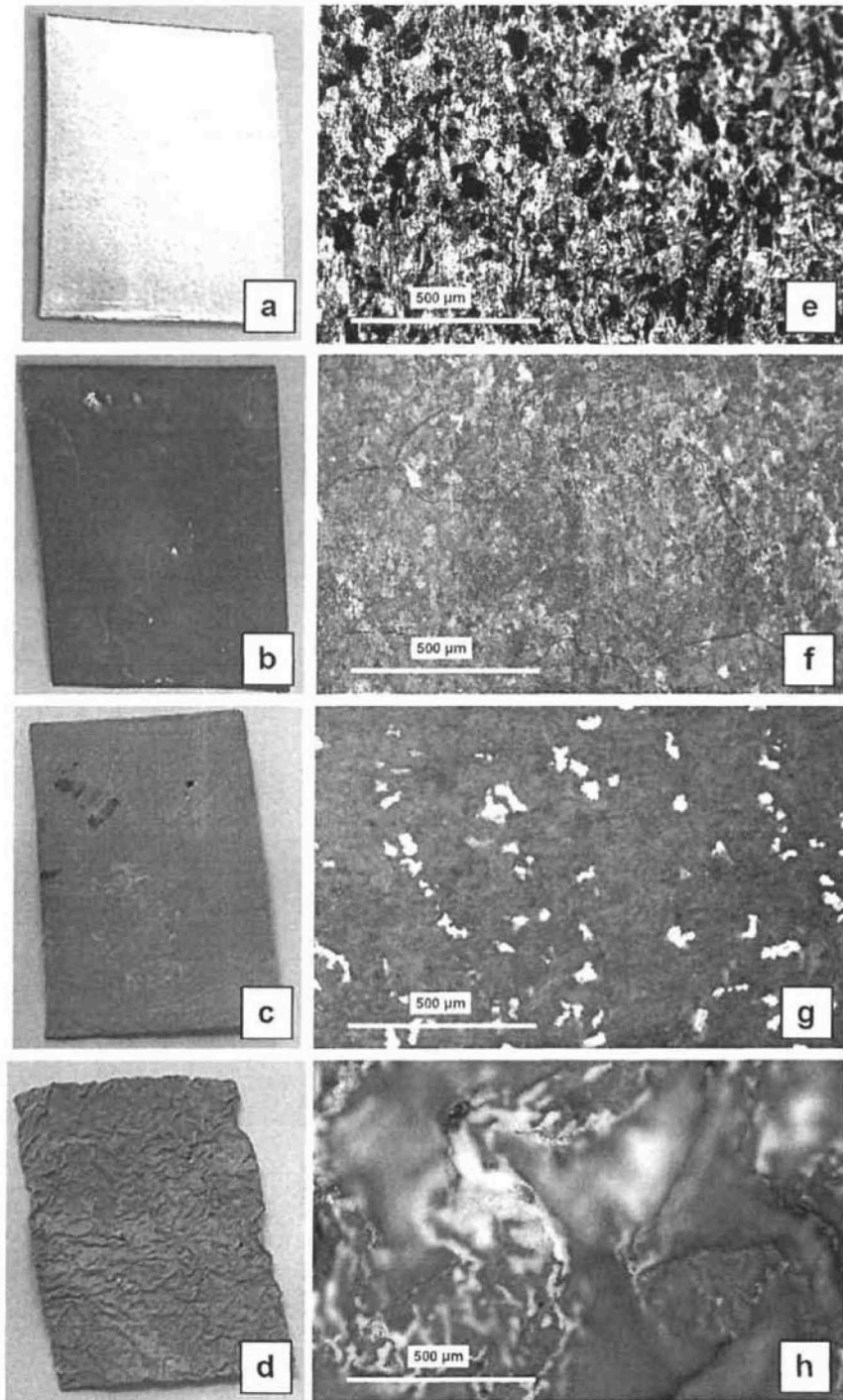


Fig. 1

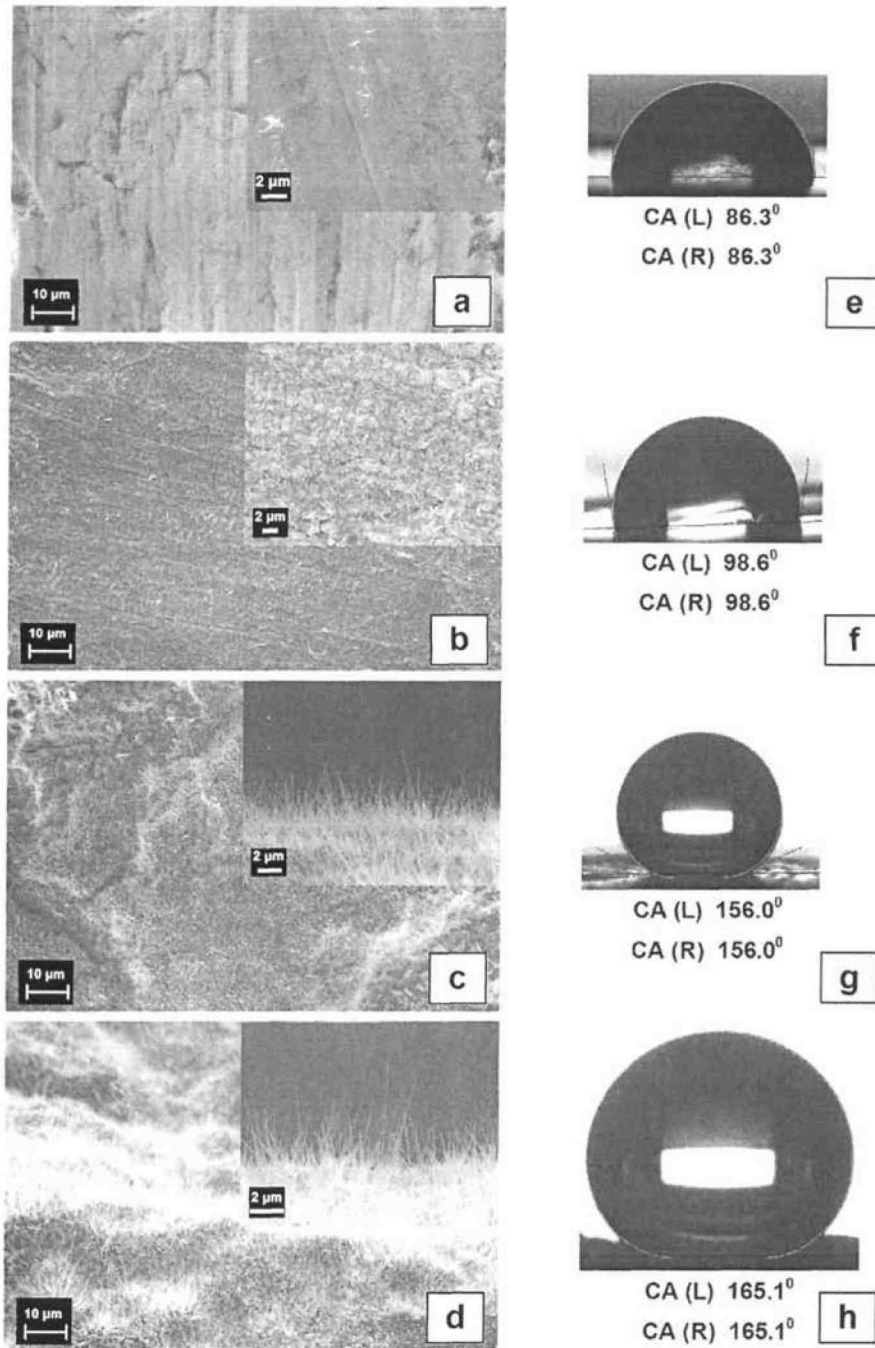


Fig. 2

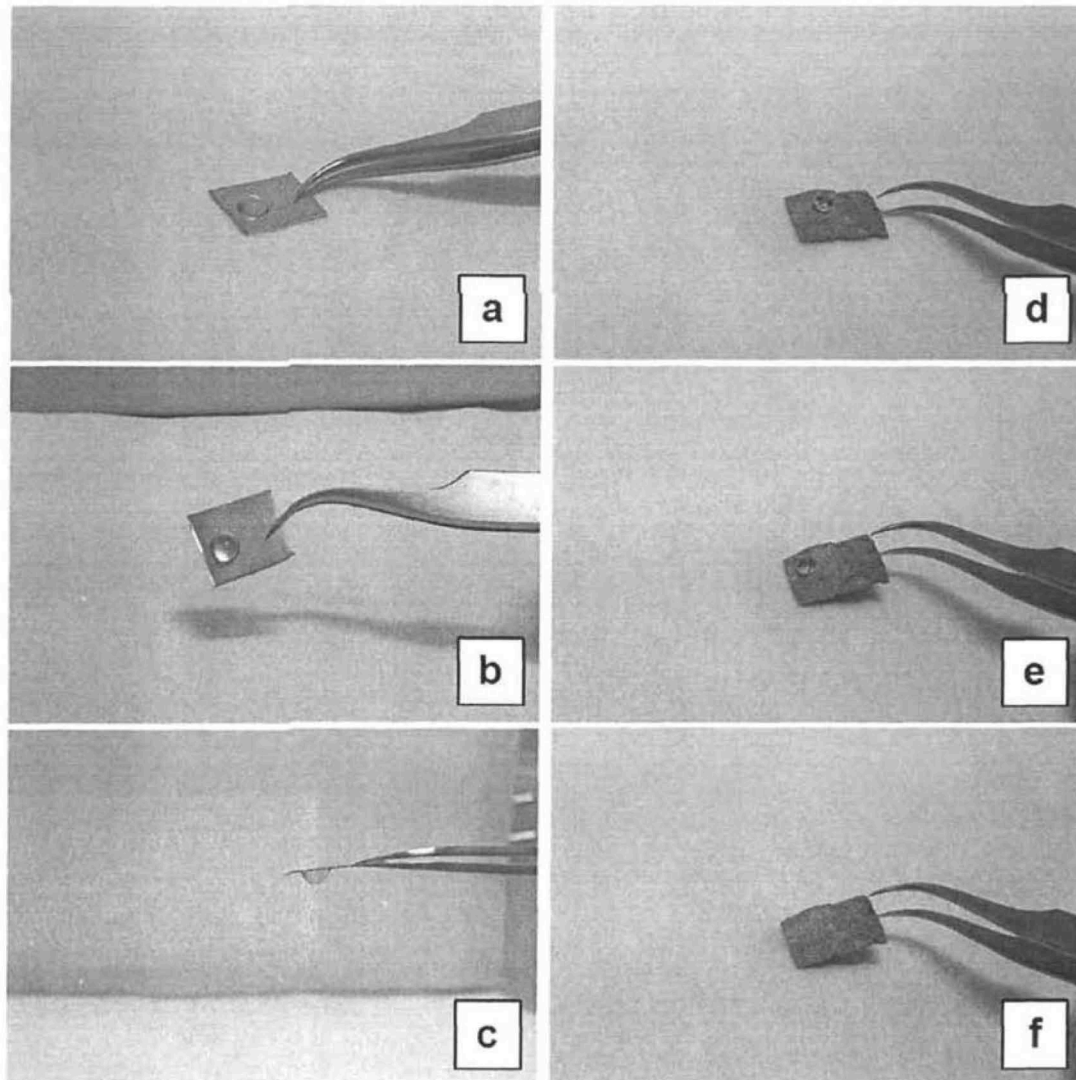


Fig. 3