



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENTIE

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

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

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

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NATIONAL 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;  
• ENCULESU MARIA-MONICA,  
STR.DESPINĂ DOAMNA NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;  
• MATEI ELENA, STR. FIZICENILO  
NR.21, BL.M 1, AP. 1, MĂGURELE, IF, RO;  
• ENCULESU IONUȚ-MARIUS,  
STR.DESPINĂ DOAMNA NR.20,  
CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO

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

(57) Rezumat:

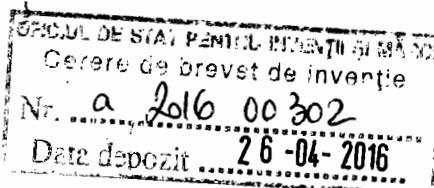
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc, pe suprafața foliilor de zinc, cu aplicații în domeniul suprafețelor cu proprietăți superhidrofobe și proprietăți de autocurățare. Procedeul conform invenției constă în oxidarea termică în aer a unor folii de zinc, într-un

cuptor cu convecție, la presiune atmosferică, numai în prezența oxigenului din aer, timp de 12 h, la temperaturi de 400°C, 500°C și 600°C.

Revendicări: 3  
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





## DESCRIEREA BREVETULUI DE INVENTIE

**Titlu:**

**Procedeu de obtinere a unor nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc  
prin oxidarea termica in aer a unor folii de zinc**

**Elaborat de:**

**Camelia Florica, Nicoleta Preda, Andreea Costas, Alexandru Evangelidis,  
Mihaela Oancea, Monica Enculescu, Elena Matei, Ionut Enculescu**

Inventia descrie un procedeu de obtinere a unor nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc prin oxidarea termica in aer a unor folii de zinc pentru aplicatii in domeniul suprafetelor cu proprietati superhidrofobe si proprietati de autocuratare.

Procesul de valorificare al avantajelor furnizate de nanotehnologie in rezolvarea unor probleme cotidiene s-a intensificat in ultimul deceniu. De exemplu, in domeniul constructiilor sunt folosite materiale precum sticla, ceramica sau metalele ale caror proprietati pot fi imbunatatite substantial in urma unor tratamente constand in acoperiri ce implica materiale structurate nanometric, si in special cele de tip nanostructuri unidimensionale. Acestea sunt structuri avand doua dimensiuni (x,y) la scara nanometrica, in timp ce a treia dimensiune (z) este in afara domeniului nanometric. Nanostructurile unidimensionale sunt caracterizate de un raport mare suprafata la volum ce le confera proprietati unice, facandu-le atractive pentru o gama larga de aplicatii in domeniul suprafetelor cu proprietati de udare speciale, precum superhidrofobicitatea sau autocuratarea. Din acest motiv, in ultimii ani, interesul pentru fabricarea, prin metode ce implica costuri scazute si procese reproductibile, a unor nanostructuri unidimensionale direct pe suprafetele care urmeaza a fi protejate impotriva unor factori poluatori din mediul inconjurator (praf, murdarie, umezeala, etc.) a crescut. In general,

nanostructurile unidimensionale pot fi sintetizate prin metode umede (depunere electrochimica, depunere din baie chimica, depunere prin metoda sol-gel, etc.) si prin metode uscate (oxidare termica in aer, oxidare termica in prezenta unui gaz, oxidare in plasma, pulverizare catodica cu magnetron, evaporare termica, etc.). Comparativ cu alte tehnici de fabricare, oxidarea termica in aer este o metoda de preparare versatila care prezinta urmatoarele avantaje: i) nu dauneaza mediului inconjurator (tratamentele termice au loc in conditii ambientale, folosind doar oxigenul din aer); ii) este relativ simpla, deoarece nu necesita instrumente sofisticate si scumpe; iii) este foarte eficiente oferind posibilitatea de a sintetiza structuri unidimensionale cu dimensiuni controlabile pe suprafete mari. Uzual, reactia de oxidare termica in aer a unui metal, aflat sub forma de folie, pulbere sau film, are ca rezultat formarea unui strat de semiconductor oxidic pe suprafata metalului. Din acest punct de vedere, tehnica este scalabila, permitand acoperirea, printr-un proces reproductibil, a unor suprafete metalice mari cu straturi uniforme de semiconductori oxidici.

Primele studii academice referitoare la cresterea, printr-un proces de oxidare termica in aer, a unor structuri unidimensionale oxidice pe suprafata unor metale precum zincul, fierul sau magneziul au fost publicate in anii 1950 [S. M. Arnold, S. E. Koonce, Filamentary 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 Physical Society of Japan, 12 (1957) 1212]. Recent, a fost pus in evidenta faptul ca, tehnica permite fabricarea unor structuri unidimensionale oxidice cu diametre de ordinul nanometrilor si lungimi de ordinul micronilor prin oxidarea termica a unor folii metalice de cupru [X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, CuO Nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air; Nano Letters 2 (2002) 1333]. Procedeul de obtinere al unor nanostructuri de CuO de tip nanofir printr-un proces de oxidare termica in prezenta unui flux de oxigen al unor folii de cupru este descris in patentul lui Xu [C. Xu, S. Q. Shi, Y. Liu, C. H. Woo, Methods of manufacturing metal oxide nanowires, US 7410912 B2]. In general, proprietatile nanostructurilor unidimensionale depind de parametrii implicați in procesul de oxidare, precum temperatura, timpul, natura gazului sau ratele de incalzire si de racire. De obicei, diametrul poate fi influentat de grosimea substratului metalic si/sau de temperatura la care se efectueaza tratamentul termic, iar lungimea de timpul de aplicare al tratamentului termic. In mod obisnuit, tehnica oxidarii termice presupune temperaturi cuprinse intre 300 °C si 800 °C si intervale de timpi intre o ora si o zi. Imbinarea dintre aplicatiile industriale si functionalitatea nanostructurilor unidimensionale oxidice de tip ZnO fabricate in urma combinarii unor tehnici experimentale de depunere precum pulverizarea catodica cu

magnetron (depunerea unui film metalic de zinc), oxidarea termica (obtinerea unor graanti de ZnO pe suprafata filmului de zinc) si depunere chimica din faza de vapori sau crestere hidrotermala (cresterea nanostructurilor unidimensionale de ZnO) este sustinuta de patentul 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 termica in aer a unor folii de zinc la temperaturi mai mici de 420 °C, temperatura reprezentand punctul de topire al zirconiului metalic, in vederea obtinerii unor nanostructuri de ZnO de tip nanofir ii apartine 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 inventiei din prezenta cerere este de a conferi proprietati de udare noi unor folii de zinc prin acoperirea acestora cu nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc formate in urma oxidarii termice in aer a suprafetei metalice la temperaturi mai mari de 400 °C. Astfel, pe baza masuratorilor de unghi de contact si al masuratorilor privind unghiul de rostogolire al picaturilor de apa, s-a evidentiat utilitatea unor astfel de suprafete superhidrofobe cu aderenta mica a picaturilor, pentru aplicatii in domeniul suprafetelor cu proprietati de autocuratare. De asemenea, tinand cont de faptul ca picaturile de apa aluneca de pe o astfel de suprafata metalica acoperita cu un oxid metalic, suprafata este protejata impotriva efectelor de coroziune cauzate de factorii poluatori din mediul inconjurator.

In continuare este prezentat un exemplu ilustrativ pentru inventie. Oxidarea termica in aer a unor folii de zinc s-a desfasurat intr-un cuptor cu convectie, la presiune atmosferica, numai in prezenta oxigenului din aer, timp de 12 ore si la temperaturi de 400 °C, 500 °C si 600 °C. In figura 1 sunt prezentate imaginile fotografice (a-d) si imaginile de microscopie optica (e-h) ale unor astfel de folii de zinc inainte si dupa procesul de oxidare. Imaginile de microscopie electronica de baleaj ale nanostructurilor unidimensionale de ZnO formate pe suprafata foliilor de zinc in urma reactiei de oxidare termica sunt observate in figura 2 (a-d). Din detaliile acestor imagini se observa ca o crestere a temperaturii la care are loc oxidarea favorizeaza o densitate mai mare a nanostructurilor unidimensionale oxidice pe suprafata metalica, si implicit o acoperire mai uniforma a acesteia. De asemenea, o temperatura mai ridicata are ca rezultat si o crestere in dimensiuni a nanostructurilor unidimensionale de ZnO: diametrele cresc de la 50 nm pana la 100 nm, iar lungimile cresc de la 3 µm pana la 30 µm. Utilitatea unor suprafete metalice acoperite cu astfel de nanostructuri unidimensionale oxidice pentru aplicatii ce presupun proprietati de superhidrofobicitate este ilustrata semnificativ in figura 2 (e-h). Astfel, valorile unghiurilor de contact, de peste 150° din figura 2 (g, h)

dovedesc proprietatea de superhidrofobicitatea conferita de acoperirea cu nanostructuri unidimensionale de ZnO a suprafetei foliei de zinc, acoperire obtinuta in urma procesului de oxidare termica la temperaturi de 500 °C si 600 °C . Figura 3 furnizeaza dovada de netagaduit ca astfel de suprafete superhidrofobe prezinta si proprietati de autocuratare. Daca in cazul unei folii de zinc (figura 3 a-c), o picatura de apa nu se rostogoleste la unghiuri foarte mari de inclinare (180°) de pe suprafata acesteia, dupa un proces de oxidarea termica in aer avand ca rezultat acoperirea suprafetei cu nanostructuri unidimensionale de ZnO (figura 3 d-f), picatura de apa se rostogoleste la unghiuri foarte mici de inclinare (sub 10°).

Avantajul principal al acoperirii suprafetelor metalice de zinc cu nanostructuri unidimensionale de oxid de zinc, in urma oxidarii termice in aer la temperaturi cuprinse intre 400 °C si 600 °C, consta in faptul ca nanostructurile unidimensionale oxidice confera suprafetei metalice proprietati superhidrofobe si proprietati de autocuratare si implicit, prin neaderenta picaturilor de apa o protectie impotriva unor procese corozive ce pot sa apara la utilizarea in diferite aplicatii.

**Revendicari**

1. Procedeu de obtinere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafata foliilor de zinc prin oxidarea termica in aer a acestora intr-un cuptor cu convectie, la presiune atmosferica, numai in prezenta oxigenului din aer, timp de 12 ore si la temperaturi de 400 °C, 500 °C si 600 °C.
2. Procedeu de obtinere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafata foliilor de zinc prin oxidarea termica in aer a acestora conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca prin modificarea temperaturii la care are loc oxidarea se poate controla densitatea nanostructurilor unidimensionale oxidice pe suprafata metalica.
3. Procedeu de obtinere a nanostructurilor unidimensionale de ZnO pe suprafata foliilor de zinc prin oxidarea termica in aer a acestora conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca acoperirea cu nanostructuri oxidice confera foliei metalice de zinc proprietati superhidrofobe si o aderenta foarte mica a picaturilor de apa.

FIGURI EXPLICATIVE PENTRU INVENTIE:

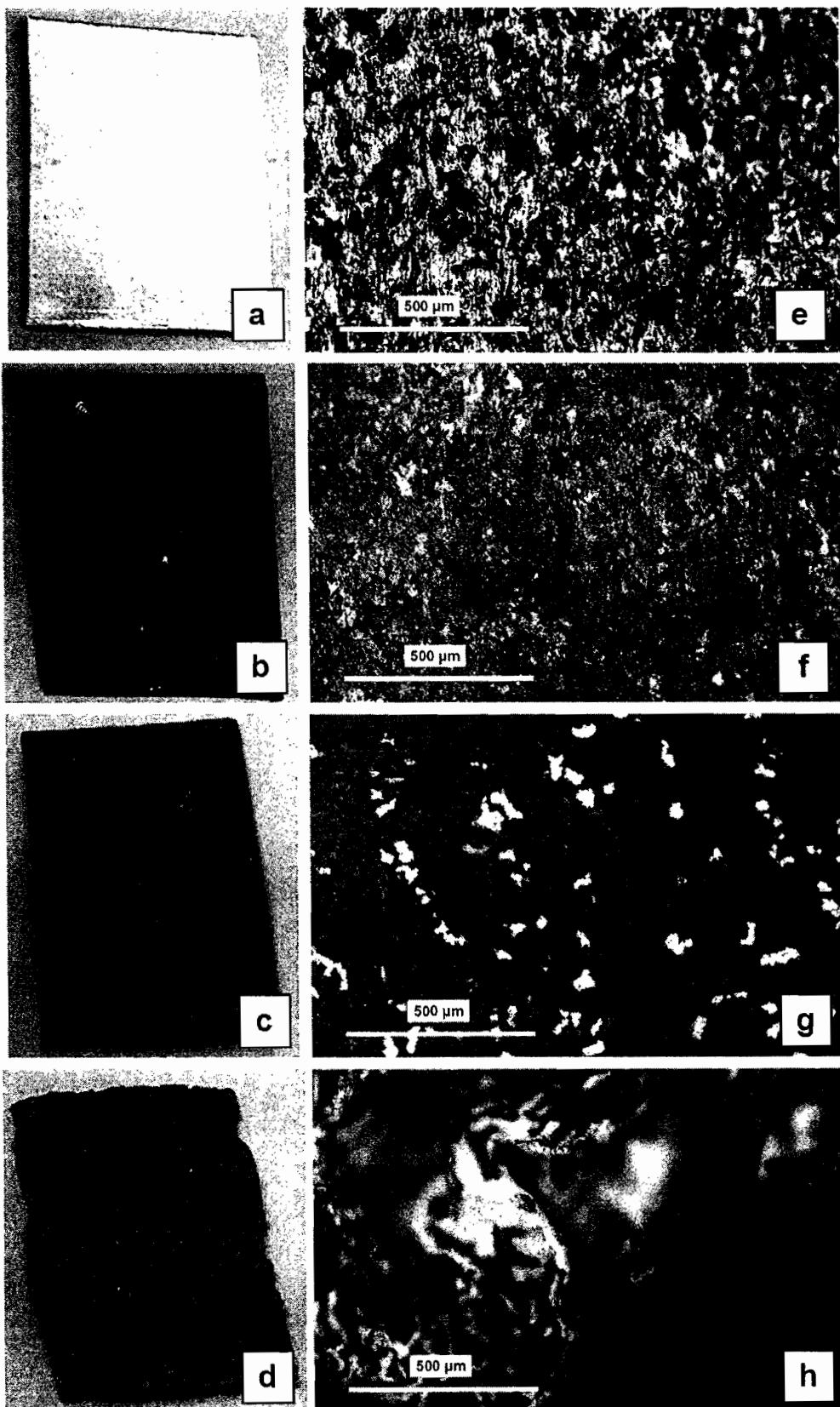
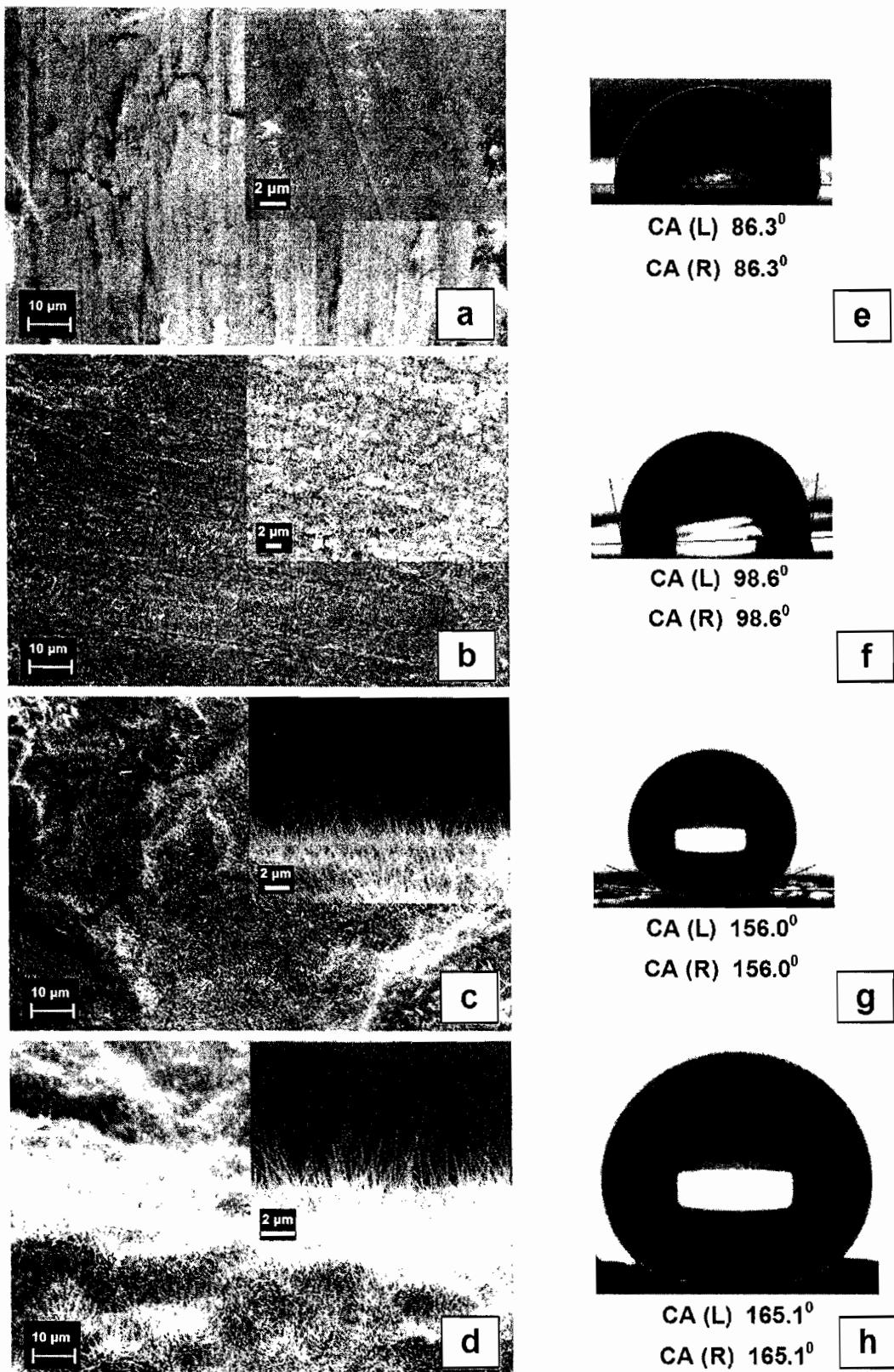


Figura 1. Imaginile fotografice (a-d) si imagini de microscopie optica (e-h) ale unor folii de Zn inainte (a, e) si dupa oxidarea termica in aer la temperatura de:  
 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b, f),  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c, g) si  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d, h).

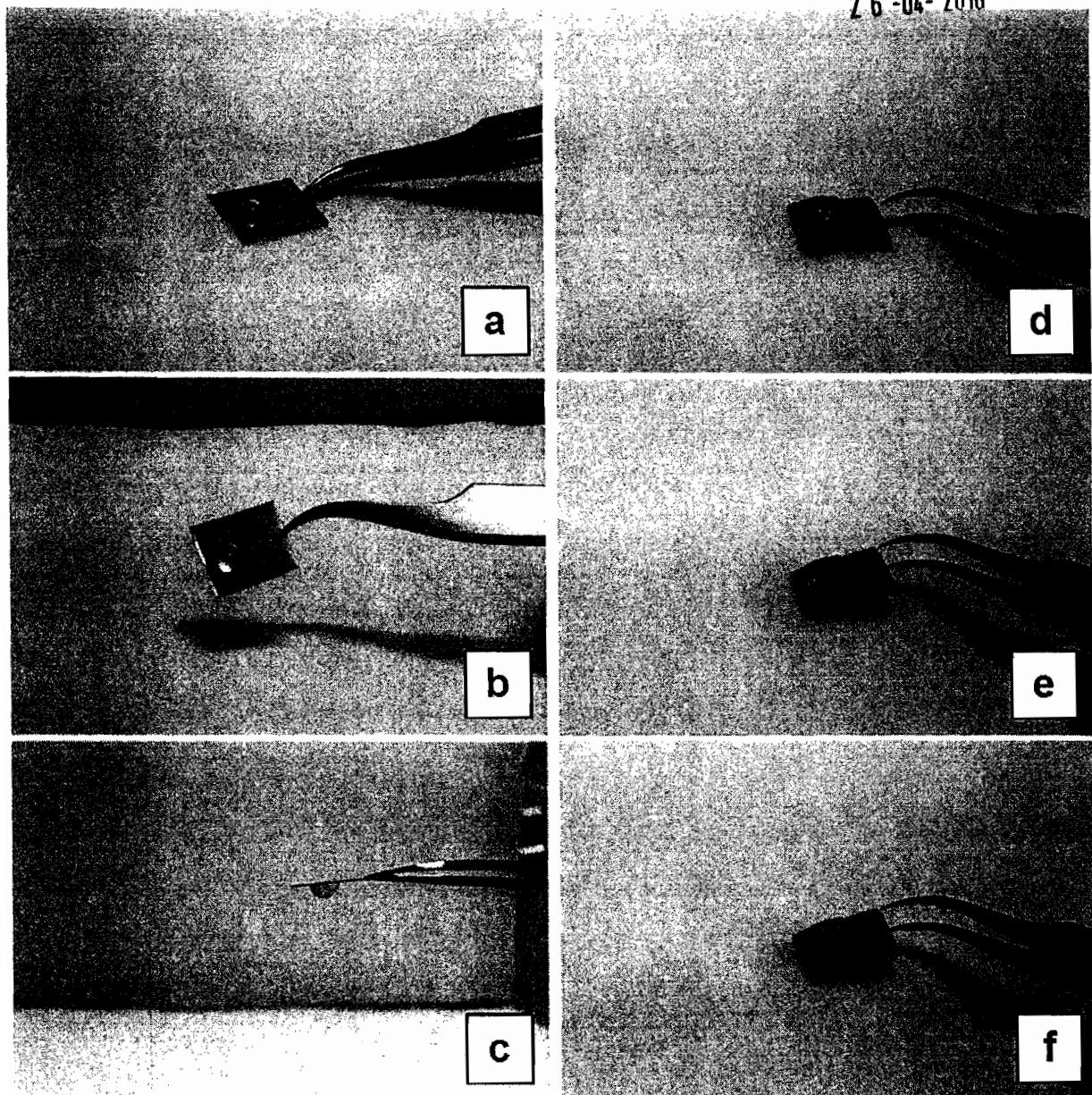


**Figura 2. Imaginile de microscopie electronica de baleaj la diferite mariri (detaliu) ale unor folii de Zn inainte (a) si dupa acoperirea cu nanostructuri unidimensionale de ZnO obtinute prin oxidarea termica in aer la temperatura de: 400  $^{\circ}$ C (b), 500  $^{\circ}$ C (c) si 600  $^{\circ}$ C (d) si respectiv imaginile de microscopie optica ale picaturilor de apa (inclusiv valoarea unghiului de contact) plasate pe suprafata acestora (e-h).**

a - 2016 - 00302 -

26-04-2016

20



**Figura 3. Imaginile fotografice privind aderenta picaturilor de apa la suprafata unei folii de Zn inainte (a-c) si dupa acoperirea cu nanostructuri unidimensionale de ZnO obtinute prin oxidare termica la temperatura de 600 °C (d-f).**