



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00377

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

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

(71) Solicitant:
• 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.C-TIN BRÂNCOVEANU, BL.52A, SC.A,
ET.4, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor de dioxid de titan depuse pe suporturi metalici cu aplicații în domeniul senzorilor electrochimici. Procedeu conform invenției constă în depunerea in situ prin metoda hidrotermală clasică a filmelor de dioxid de titan pe suporturi 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 substat.

Revendicări: 1



5

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI BREVETE
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2016 00377</i>
Data depozit <i>25.05.2016</i>

PROCEDEU PENTRU OBTINEREA FILMELOR DE DIOXID DE TITAN DEPUSE PE SUPORTI DIN METALE NOBILE PRIN METODA HIDROTERMALA CLASICA

Prezenta invenție se refera la un procedeu de obtinere de filme de dioxid de titan cristalin depuse pe suporti metalici prin metoda hidrotermala clasica, cu aplicatii in domeniul senzorilor electrochimici.

În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe metode de obtinere a filmelor de dioxid de titan pe diferiti suportii cu aplicatii in domeniul senzorilor.

Dioxidul de titan face parte din familia oxizilor metalici iar configurația metalului este [Ar] $4s^23d^2$. TiO_2 este intens studiat datorita proprietatilor sale fizico-chimice, costurilor scazute, stabilitate chimica, non-toxicitate, rezistenta la reactiile fotoinduse si de asemenea utilizat in diferite aplicatii industriale.

Se cunoaste faptul ca cele mai comune faze polimorfe ale dioxidului de titan (TiO_2) sunt anatas, rutil si brokit. TiO_2 in forma anatas cu o structura tetragonala este unul dintre cei mai importanti semiconductori, jucand un rol central in diferite aplicatii cum sunt celulele fotovoltaice, fotocataliza, depuneri ale suprafetei si senzori. Heterostructura metal nobil - semiconductor este unul dintre cei mai populari datorita aplicatiilor vaste din domeniul senzorilor, acolo unde metalul in contact cu semiconductorul imbunatateste semnificativ performanta senzorului in ceea ce priveste senzitivitatea si timpul de raspuns (Y.-S. Kim et al. "Microwave assisted hydrothermal synthesis of $Au@TiO_2$ core-shell nanoparticles for high temperature CO sensing applications" Sensors and Actuators B 186 (2013) 633–639).

Zhendog Hu, Yong Che si Bing Liu, *Method for depositing crystalline titania nanoparticles and films*, Patent US 8609205 B2 din 2013 au descris procesul de depunere la temperatura camerei a nanoparticulelor de dioxid de titan (TiO_2) pe suprafata substratului utilizand **metoda ultrarapida de ablatie laser**. Dezavantajul acestei metode consta in prepararea tinte care reprezenta un pas intermediar, consumatori de materiale si energie precum si necesitatea achizitionarii unei aparaturi scumpe care implica personalul inalt specializat in domeniul metodei. Aceasta metoda este foarte costisitoare datorita intretinerii cat si utilizarii lui.

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





Schaefer si 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 in ceea ce priveste modificarea controlata a nanoparticulelor de aur prin depunerea TiO_2 prin **metoda de depunere chimica din vapori** de tetraizopropoxid de titan (TTIP) ca precursor in vid inaintat.

D. Ragazzon et al., “Growth of $TiO_2(B)(001)$ on $Au(111)$ by chemical vapor deposition”, *Surface Science* 633 (2015) 102–108, au demonstrat ca $TiO_2(B)(001)$ poate fi obtinut pe suprafata $Au(111)$ prin metoda de **depunere chimica din vapori** in camera cu vacuum inaintat. Dezavantajele acestei metode consta in proprietatile precursorilor care trebuie sa fie volatili la temperatura camerei si uneori sunt toxici, explozivi si corozivi; temperatura de lucru ridicata aproape de $900\text{ }^\circ\text{C}$ care determina instabilitate mecanica a unor tipuri de suportii.

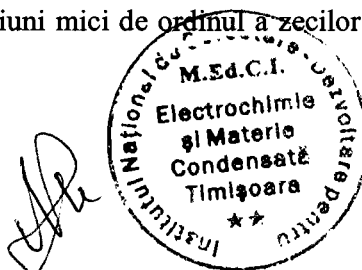
H.Z. Abdullah si C.C. Sorrell, “ TiO_2 thick films by electrophoretic deposition”, *J Aust Soc* 2008, 44(2):12–16 au folosit **depunerea electroforetica** pentru obtinerea filmelor de TiO_2 de diferite grosimi. Aceasta tehnica a fost descoperita acum 200 de ani (1808) si patentata in SUA in 1933 (US1907984 A). Dezavantajul acestei metode consta in faptul ca nu poate fi utilizata apa ca si mediu de reactie deoarece are loc formarea hidrogenului si oxigenului ceea ce afecteaza in mod negativ calitatea filmelor de TiO_2 .

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in dezvoltarea unui procedeu care permite obtinerea unor filme subtiri de dioxid de titan pe suportii din aur, ieftin si rapid. Procedul nu necesita aparatura de laborator sofisticata si costisitoare, este usor de utilizat.

Procedul de obtinere a filmelor de dioxid de titan conform inventiei inlatura dezavantajele materialelor si procedeele mentionate anterior prin aceea ca utilizarea metodei hidrotermale clasice de depunere de filme subtiri pe Au nu necesita un protocol de lucru elaborat, aparatura utilizata este prezenta in orice laborator chimic, cu exceptia autoclavelor, care pot fi confectionate la preturi modice.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

1. metoda de obtinere nu necesita aparatura costisitoare din punctul de vedere al achizitiei si intretinerii;
2. filmele de dioxid de titan sunt uniforme din punct de vedere cristalografic;
3. filmele prezinta o aderenta buna la substrat;
4. metoda hidrotermala prezinta avantajul ca se realizeaza in incinte inchise ermetic, la temperaturi de $150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ si presiuni mici de ordinul a zecilor de bari, atat presiunea cat si



temperatura facilitand fixarea pe suport prin formarea legaturilor fizice intre nanocristalelor de TiO_2 si aur;

5. datorita temperaturilor mici de lucru, specifice metodei hidrotermale, se pot utiliza diferiti suportii, care in mod normal se deterioreaza la temperaturi mari utilizate in alte metode de depunere;

6. deschiderea posibilitatii de depunere si a altor clase de oxizi sub forma de filme subtiri pe suportii metalici prin metoda hidrotermala clasica.

Se dau in continuare exemple de realizare a inventiei:

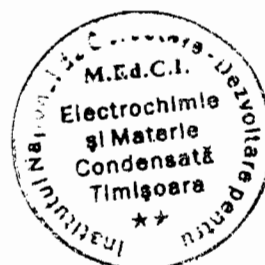
In cadrul obtinerii de filme de dioxid de titan, *in situ* prin metoda hidrotermala clasica, pe suport de quart-crom-aur (Q-Cr-Au) in toate experimentele s-au utilizat autoclave de teflon cu volumul de 56 ml si camasa de otel, iar gradul de umplere a fost de 80%.

Experiment 1. Initial a fost preparata o solutie de acid oxalic de concentratie 5% astfel: s-a fost cantarit pe balanta analitica 2,2 g de acid oxalic, s-a adaugat intr-un pahar Berzelius de 150 ml intr-un volum de apa distilata de 41,8 ml. Solutia obtinuta a fost agitata pe agitatorul magnetic pana la dizolvarea totala a acidului oxalic. Dupa cateva minute, sub agitare continua, s-au agauga 3 ml de TiCl_4 (tetraclorura de titan). Gelul obtinut a fost lasat la agitat timp de 60 de minute. pH-ul solutiei finale a fost de 0,5. Suportii de Q-Cr-Au au fost degresati si curatati de posibilele impuritati prin spalari succesive cu acetona si apa distilata si uscati in etuva la 60°C . Suportii uscati au fost introdusi in autoclava de teflon impreuna cu gelul obtinut anterior. Tratamentul termic s-a realizat in etuva la temperatura de 150°C , la timpi diferiti: 4h, 6h, 10h, respectiv 12h. In final, dupa autoclavare, suportii au fost scosi din autoclava si spalati insistent cu apa distilata, iar uscarea s-a realizat in etuva la temperatura de 60°C . Probele obtinute au fost depozitate in cutii inchise ermetic.

Experiment 2. Solutia de acid oxalic de concentratie 5% utilizata in cadrul experimentului s-a preparat astfel: s-a fost cantarit pe balanta analitica 2,2 g de acid oxalic, s-a adaugat intr-un pahar Berzelius de 150 ml intr-un volum de apa distilata de 41,8 ml. Solutia obtinuta a fost agitata pe agitatorul magnetic pana la dizolvarea totala a acidului oxalic. Dupa cateva minute, sub agitare continua, s-au agauga 3 ml de TiCl_4 (tetraclorura de titan). Gelul obtinut a fost lasat la agitat timp de 60 de minute. pH-ul solutiei finale a fost de 0,5. Suportii de Q-Cr-Au au fost degresati si curatati de posibilele impuritati prin spalari succesive cu acetona si apa distilata de mai multe ori si uscati in etuva la 60°C . Suportii uscati au fost



introdusi in autoclava de teflon impreuna cu gelul obtinut anterior. Tratamentul termic s-a realizat in etuva la temperatura de 200 °C, la timpi diferiti: 4h, 6h, 10h, respectiv 12h. In final, dupa autoclavare, suportii au fost scosi din autoclava si spalati insistent cu apa distilata, iar uscarea s-a realizat in etuva la temperatura de 60 °C. Probele obtinute au fost depozitate in cutii inchise ermetic.



1

PROCEDEU PENTRU OBTINEREA FILMELOR DE DIOXID DE TITAN DEPUSE PE SUPORTI DIN METALE NOBILE PRIN METODA HIDROTERMALA CLASICA

REVENDICARI

- Filmele de dioxid de titan, caracterizate prin aceea ca sunt depuse pe suport de quart-crom-aur (Q-Cr-Au) cu o aderență foarte buna la substrat.
- Procedeu de obtinere a filmelor de dioxid de titan depuse pe suport de Q-Cr-Au *in situ* prin metoda hidrotermala clasica, caracterizat prin aceea ca se utilizeaza solutie de acid oxalic 5 % si tetraclorura de titan ca si precursori pentru obtinerea filmelor la temperaturi de autoclavare de 150 si 200⁰C si timpi de autoclavare de 4 – 12 ore. Dupa autoclavare, suportii de Q-Cr-Au au fost scosi din autoclavele de teflon si spalati insistent cu apa distilata, iar uscarea s-a realizat in etuva la temperatura de 60⁰C.

