



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **125418** (13) **C2**
(51) МПК

C25D 11/02 (2006.01)

C25D 11/04 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2020 03316</p> <p>(22) Дата подання заявки: 01.06.2020</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 03.03.2022</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 01.12.2021, Бюл.№ 48</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 02.03.2022, Бюл.№ 9</p>	<p>(72) Винахідник(и): Сахненко Микола Дмитрович (UA), Ведь Марина Віталіївна (UA), Степанова Ірина Ігорівна (UA), Матикін Олексій Володимирович (UA), Меньшов Сергій Миколайович (UA), Степанова-Камчатна Катерина Валеріївна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 89526 C2, 10.02.2010 UA 90124 U, 12.05.2014 RU 2567417 C1, 10.11.2015 JP H11315398 A, 16.11.1999 Нечаев Г. Г. Микродуговое оксидирование титановых сплавов в щелочных электролитах / Г. Г. Нечаев // Конденсированные среды и межфазные границы. – Том 14. - № 4. – С. 453-455 Vasilyeva, M. S. Photocatalytic properties of Zn- and Cd-containing oxide layers on titanium formed by plasma electrolytic oxidation / M. S. Vasilyeva, V. S. Rudnev, D. A. Tarabrina // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – 53(4). – P. 711–715</p>
---	---

(54) СПОСІБ НАНЕСЕННЯ ЦИНКВІСНОГО ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ПОКРИТТЯ НА ТИТАН ТА ЙОГО СПЛАВИ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу нанесення цинквісного фотокаталітичного покриття на титан та його сплави з водних розчинів лужних електролітів, які містять сполуки цинку(II).
Спосіб проводять шляхом плазмо-електролітичне оксидування при відповідних параметрах у гальваностатичному режимі з постійним перемішуванням і охолодженням в межах 20-30 °С впродовж 10-30 хвилин, при наступному співвідношенні компонентів: дифосфат лужного металу 50-250 г/дм³, оксид цинку 5-15 г/дм³.
Одержане покриття має високу фотокаталітичну активність.

UA 125418 C2

Винахід стосується до електрохімічного способу нанесення фотокаталітично-активних шарів, які містять оксиди d-елементів. Отримані покриття характеризуються спектром функціональних властивостей, а саме: фото-каталітичними, каталітичними, захисними, біоцидними, жаротривкістю та можуть бути використані у енергетиці, машинобудуванні, хімічній промисловості, екотехнологіях для глибокого окиснення органічних сполук.

Відомий спосіб [1] тристадійного отримання фотокаталітичних покриттів ZnO/TiO₂. Зразки спочатку полірували ультразвуком у холодній дистильованій воді впродовж 10 хв. Травили у суміші нітратної та фторидної кислот та промивали спочатку у ацетоні, в потім у воді з сушкою на повітрі. Перша технологічна стадія формування покриттів полягає в отриманні нанотрубок TiO₂ методом електрохімічного окисдування титанової пластини у розчині фторидної кислоти концентрацією 0,5 % впродовж 20 хв. На другому етапі проводили прожарювання зразків за температури 500 °C впродовж 60 хвилин. Заключний етап полягав у катодному осадженні Zn(II) з водного розчину нітрату цинку Zn(NO₃)₂ концентрацією 1,0 mM у поруваті поверхню матриці нанотрубки TiO₂. Параметри електролізу: робоча напруга 20 В, час електролізу 20-60 хвилин.

Цей спосіб дозволяє отримувати покриття з фотокаталітичними властивостями зі ступенем деградації до 39 % у реакціях розкладання метилового жовтогарячого впродовж 70 хв.

До недоліків способу слід віднести багатостадійність та складність процесу формування фотокаталітичних покриттів на титані, а також невизначеність складу продуктів, які отримали у процесі катодного осадження. Використання фторидної кислоти у складі електролітів вимагає додаткових витрат на організацію безпечних умов праці та нейтралізацію стічних вод.

Найбільш близьким за технічною сутністю до пропонованого способу є спосіб [2] отримання каталітично-активних покриттів на титані та його сплавах в умовах анодно-іскрового осадження з лужних електролітів, до складу яких входить ацетат двовалентного або полівалентного металу в кількості, достатній для утворення колоїдного розчину. Формування покриттів відбувалось у режимах: гальваностатичному при ефективній густині струму 0,5-40 А/дм², або на змінному струмі, або змінному однополярному струмі, або у режимі спадаючої потужності на тиристорному джерелі при початковій напрузі на електродах не більш 600 В. Як приклад, електроліз проводили на зразках зі сплаву титану ВТ1-0 (99,9 % Ti) у лужному розчині електроліту, який містив ацетат цинку Zn(CH₃COO)₂ з концентрацією 28,4 ммоль/л та тетраборат натрію Na₂B₄O₇-0,1 моль/л. Значення рН електроліту не менш ніж 8,0. Температура електроліту знаходилась у межах 15-80 °C. Отримані таким чином покриття мали товщину від 15 до 75 мкм та складались з кристалічних фаз TiO₂, рутилу та анатазу з включенням оксиду цинку. Мікросондовий аналіз елементного складу поверхні покриття показав наявність відповідних елементів (у масових відсотках): 2,6 Zn і 49,8 Ti. Сформовані плівки виявляють каталітичну активність у реакціях окиснення монооксиду вуглецю.

До недоліків цього способу слід віднести низьку стійкість колоїдних розчинів електроліту та формування покриттів у режимі спадаючої потужності, який не дозволяє формувати оксидні покриття з фотокаталітичними властивостями, а також значні енерговитрати для отримання покривів.

Завданням винаходу є отримання фотокаталітичних покриттів на поверхні вентильного металу або його сплаву, наприклад титану. Ця задача вирішується тим, що нанесення гетерооксидного фотокаталітичного покриття на титан та його сплави проводять анодним окисленням металу в лужному електроліті, який відрізняється тим, що процес проводять в одну стадію плазмо-електролітним окисдуванням у гальваностатичному режимі струмом густиною 4-10 А/дм² при робочій напрузі 100-150 В і постійному охолодженні до температури 20-30 °C з перемішуванням впродовж 10-30 хвилин за співвідношення компонентів електроліту, г/дм³: дифосфат лужного металу 50-250; ZnO 5-15. Електроліт готують змішуванням водного розчину оксиду цинку з базовим розчином дифосфату лужного металу. У отриманому лужному розчині при рН=10-12 відбувався процес хімічного диспергування оксиду амфотерного металу (ZnO) за рахунок часткового розчинення з утворенням фази [Zn(OH)₄]²⁻, та формування колоїдних частинок ZnO·[Zn(OH)₄]²⁻. Це дозволяє знизити розмір частинок і, як наслідок, зменшити седиментацію та підвищити агрегативну стійкість електроліту. Отримані покриття проявляють високу фотокаталітичну активність в реакціях розкладання органічних сполук.

Приклад 1

Зразок титанового сплаву ВТ1-0 у вигляді пластини розміром 10×10×1 мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної та фторидної кислот із промивкою в проточній воді. Покриття наносили з суміші розчинів дифосфату лужного металу з концентрацією 200 г/дм³ та сполуки цинку 10 г/дм³. При змішуванні утворювався колоїдний розчин білого кольору. Покриття формували у режимі плазмо-електролітного окисдування при густині струму 4,0 А/дм² та максимальній напрузі 140 В протягом 30 хв. Процес проводили при

постійному перемішуванню з примусовим охолодженням електроліту в діапазоні температур 20-30 °С. Отримане покриття мало сріблясто-сіре забарвлення та розвинену поверхню.

5 Фотокаталітичну активність отриманих покриттів, які містять змішаний оксид $TiO_2 \cdot ZnO$, тестували в реакціях розкладання азобарвника метилового жовтогарячого концентрацією $1,22 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Ступінь фотодеструкції впродовж 50 хвилин становила 79 %, що свідчить про наявність фотокаталітичних властивостей у покриттів.

Приклад 2

10 Зразок титанового сплаву ВТ 1-0 у вигляді пластини розміром 10×10×1 мм знежирювали у розчині карбонату натрію та травили у суміші нітратної і фторидної кислот із промивкою в проточній воді. Процес нанесення покриттів відбувався плазмо-електролітичним оксидуванням при $j=4,0$ А/дм² та максимальній напрузі $U_f=150$ В протягом 30 хв. Покриття наносили в електроліті, який складався з суміші розчинів дифосфату лужного металу з концентрацією 150 г/дм³ та сполуки цинку(II) - 5 г/дм³. При зливанні розчинів утворювався колоїдний розчин білого кольору.

15 Процес формування покриттів відбувався при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту в діапазоні температур 20-30 °С. Отримане покриття мало сріблясто-сіре забарвлення та більш розвинену поверхню порівняно з прикладом № 1.

20 Фотокаталітичну активність отриманих покриттів, які містять змішаний оксид $TiO_2 \cdot ZnO$, тестували в реакціях розкладання азобарвника метилового жовтогарячого з концентрацією $1,15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ під дією УФ випромінювання. Ступінь фотодеструкції протягом 48 хвилин складала 78,5 %, що свідчить про наявність фотокаталітичних властивостей у отриманих покриттів.

Джерела інформації:

25 1. Zhang Z. Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO_2 nanotube arrays electrode for azo dye degradation /Z. Zhang, Y. Yuan, L. Liang, Y. Cheng// Journal of Hazardous Materials. - 2008. - V. 158. - P. 517-526.

30 2. Патент Ru № 2241541. Способ получения оксидных катализаторов./ В.С. Руднев, М.С. Васильева, Т.П. Яровая, Н.Б. Кондриков, Л.М. Тырина Л.М., Гордиенко П.С. Патентообладатель: Институт химии Дальневосточного отделения Министерство образования Российской Федерации Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Дальневосточный государственный университет. Подача заявки 07-30-2003, публикация патента: 10.12.2004.

35 ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб нанесення цинквмісного фотокаталітичного покриття на титан та його сплави з водних розчинів лужних електролітів, які містять сполуки цинку(II), який **відрізняється** тим, що плазмо-електролітичне оксидування проводять при робочій напрузі 100-150 В та густині анодного струму 4,0-10,0 А/дм² при рН електроліту 10-12 у гальваностатичному режимі з постійним перемішуванням і охолодженням в межах 20-30 °С впродовж 10-30 хвилин, при наступному співвідношенні компонентів, г/дм³:

дифосфат лужного металу 50-250
оксид цинку 5-15.