



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00305**

(22) Data de depozit: **18/04/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2015** BOPI nr. **1/2015**

(73) Titular:  
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,  
*STR.NUȚȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,  
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:  
• **MATEESCU GHEORGHE**,  
*STR.NUȚȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,  
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **MATEESCU ALICE-ORTANSA**,  
*STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,  
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO/EP 1497234 T2; RO/EP 1678093 T2;  
JP 2002047032 (A)**

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE, DIN MATERIALE FOTO-CATALITICE SENSIBILE LA RADIAȚIA SOLARĂ, A ACOPERIRILOR CU PROPRIETĂȚI DE AUTOCURĂȚARE ȘI AUTOIGIENIZARE A SUPRAFEȚELOR, CU EFECT DE PURIFICARE A AERULUI**



# RO 130002 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de realizare în atmosferă deschisă, din nanopulberi  
sau micropulberi a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și autoigienizare a suprafețelor  
3 acoperite de poluanți organici și microbieni, dar și cu efect de purificare a aerului, prin  
fotocataliza heterogenă.

5           Conform invenției, acoperirile cu autocurățare și autoigienizare sunt realizate din  
materiale fotocatalitice nanometrice, sensibile la radiația/lumina solară, pe bază de  $\text{TiO}_2$  (cu  
7 structură cristalină de tip anatas);  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$  etc., nedopate sau dopate cu  $\text{N}_2$   
sau cu nanopulberi de  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pt}$  etc., pentru extinderea domeniului de absorbție a  
9 luminii solare din ultraviolet în vizibil, folosind Metoda Depunerii (la Presiune Atmosferică/în  
Atmosferă Deschisă) cu Plasmă Rece a Nanopulberilor (APCPPD/ OACPPD/ CPPD =  
11 = Atmospheric Pressure/Open Atmosphere Cold Plasma Powder Deposition - metoda  
dezvoltată recent de Plasma & Surface GmbH), ce asigură depunerea materialului  
13 fotocatalizator, cu sau fără dopanți și cu grosimi de până la 200  $\mu\text{m}$ , combinată cu Metoda  
tratării cu plasmă în atmosferă deschisă a suprafețelor (Open Air Plasma Surface  
15 Treatment), ce asigură activarea și supercurățarea suprafeței ce urmează a fi acoperită,  
precum și proprietăți de superhidrofilicitate pentru suprafețele acoperite cu fotocatalizatori.

17           Majoritatea materialelor semiconductoare cu proprietăți fotocatalizatoare sunt  
disponibile comercial ca nanopulberi cu dimensiuni de 2...100 nm. Dioxidul de titan, care este  
19 și cel mai utilizat material fotocatalizator pentru realizarea acoperirilor cu proprietăți de  
autocurățare și autoigienizare, se găsește cu ușurință sub formă de nanopulberi și este  
21 produs și comercializat de foarte mulți producători, la prețuri acceptabile. De asemenea,  
materialele metalice de dopaj ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pt}$  etc.) sunt disponibile comercial ca  
23 nanopulberi.

25           În cazul utilizării de micropulberi (cu dimensiuni de 1...50  $\mu\text{m}$ ) din materiale  
semiconductoare fotocatalitice ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  etc.) și din dopanți metalici  
( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pt}$  etc.), în locul metodei ACPD se poate utiliza, conform invenției, metoda  
27 de depunere prin pulverizare la rece, în mediul ambiant, a pulberilor cu dimensiuni  
micrometrice, folosind un gaz de antrenare la viteza supersonică (Cold Gas Dynamic Spray  
29 Deposition - CGDSD cunoscută sub denumirea de Cold Spray (CS)), care permite depune-  
rea materialelor fotocatalitice, cu sau fără dopanți, și cu grosime totală de până la 40  $\mu\text{m}$ .

31           Se cunoaște, din brevetul **RO/EP 1497234 T2**, un procedeu de fabricare a unui  
substrat pe bază de sticlă sau polimeri, ceramic sau vitro-ceramic, sau material arhitectural  
33 de tip tencuială de fațadă, substratul menționat fiind acoperit cu o structură mezoporoasă  
care cuprinde proprietăți fotocatalitice și dioxid de titan parțial cristalizat. Procedeu are  
35 următoarele etape: prepararea unei compoziții lichide care cuprinde cel puțin un precursor  
de material care constituie structura mezoporoasă a acoperirii și cel puțin un agent de  
37 structurare organic, precipitarea precursorului în jurul agentului de structurare și creșterea  
moleculilor derivate ale precursorului, adăugarea de nanoparticule sau cristalite elementare  
39 de oxid de titan, eventual dopate cu elemente cu diametre cuprinse între 0,5...100 nm, și  
interpunerea unui strat inferior pe bază de derivat de siliciu, strat care are o grosime de cel  
41 puțin 5 nm.

43           Din brevetul **RO/EP 1678093 T2**, se cunoaște o structură și un procedeu de obținere  
a acesteia, care conține un substrat portant, pe cel puțin o parte din suprafața sa, un strat  
cu proprietăți fotocatalitice, anti-murdărie, pe bază de  $\text{TiO}_2$ , unde stratul cu proprietăți  
45 fotocatalitice este acoperit cu un strat subțire cu conținut de siliciu și de oxigen sub forma  
unui film continuu, cu putere de acoperire și care menține activitatea fotocatalitică a  
47 dioxidului de titan. Structura conține, dedesubtul stratului pe bază de  $\text{TiO}_2$ , un substrat care  
prezintă o structură cristalografică care permite o asistare la cristalizare prin creșterea  
49 heteroepitaxială a stratului superior pe bază de  $\text{TiO}_2$ .

# RO 130002 B1

Se mai cunoaște, din documentul de brevet <b>JP 2002047032 (A)</b> , un substrat și o membrană cu proprietăți fotocatalitice care cuprinde etapele de pulverizare a microparticulelor de $\text{TiO}_2$ cu o dimensiune a particulelor de 5...10 nm pe un substrat de sticlă, fixarea pe substratul respectiv de sticlă, tratarea la temperatură înaltă pentru a forma un al doilea strat de $\text{SiO}_2$ care să acopere microparticulele de $\text{TiO}_2$ , astfel încât stratul de dioxid de titan și cel de dioxid de siliciu să formeze o membrană cu proprietăți fotocatalitice.	1 3 5
Problema tehnică constă în elaborarea unei noi tehnologii de realizare, în atmosferă deschisă și la costuri competitive, pe orice tip de substrat, a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și autoigienizare a suprafețelor, precum și de purificare a aerului.	7 9
Procedeul de realizare a unor acoperiri fotocatalitice are următoarele etape:	
- curățare preliminară a suprafeței de acoperit și uscarea acesteia;	11
- activarea suprafeței de acoperit prin tratamentul cu plasmă, în vederea îmbunătățirii acesteia pentru depunere;	13
- depunerea unui strat barieră din nanopulberi/micropulberi/soluții coloidale de $\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$ ;	15
- depunerea stratului fotocatalitic din nanopulberi/micropulberi/soluții coloidale de $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{WO}_3$ etc., și doparea acestuia cu atomi de $\text{N}_2$ , C, Ag, Cu, Ce;	17
- tratarea opțională a suprafeței materialului fotocatalitic depus, folosind plasmă cu aer comprimat sau azot în atmosferă deschisă.	19
Conform invenției, doparea cu azot a materialului fotocatalizator (pentru funcționarea acestuia în domeniul radiației vizibile) se poate face:	21
- în procesul de depunere a materialului fotocatalizator din nanopulberi de $\text{TiO}_2$ prin metoda CPPD, cu utilizarea azotului drept gaz de lucru, în locul aerului comprimat;	23
- în procesul de tratare în plasmă în atmosferă deschisă a suprafeței acoperite cu material fotocatalizator ( $\text{TiO}_2$ ), cu utilizarea azotului drept gaz de lucru;	25
- prin depunerea simultană a $\text{TiO}_2$ și a unui metal dopant (Ag, Au, Cu, Ce, Pt etc.), sub formă de nanopulberi, folosind metoda CPPD.	27
Potrivit invenției, pentru a se elimina interacția materialului fotocatalizator cu substratul pe care se face depunerea acestuia, care poate să conțină materiale ai căror ioni pot să difuzeze în materialul fotocatalizator (precum ionii de: $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ etc.) și să compromită efectul fotocatalitic (cum este cazul depunerilor pe sticlă și pe materialele de construcții, dar chiar și pe oțel), înaintea depunerii materialului fotocatalizator, se depune un strat barieră, care aderă bine la substrat și nu interacționează nici cu substratul, nici cu materialul fotocatalizator și care, potrivit invenției, poate fi un oxid, precum: $\text{SiO}_2$ (Silica); $\text{ZrO}_2$ (Zirconia); $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Alumina), $\text{SnO}_2$ etc.	29 31 33 35
Ca strat barieră pentru sticlă, oțel și materiale de construcție, se recomandă $\text{SiO}_2$ , care se găsește comercial ca nanopulbere, dar și ca aerosol, sub denumirea de "Liquid Glass Shield", ceea ce permite depunerea cu costuri reduse, prin metoda CPPD, a $\text{SiO}_2$ sub formă de nanopulberi, sau prin pulverizare a $\text{SiO}_2$ sub formă lichidă.	37 39
Procesul de fotocataliză heterogenă asigură descompunerea depunerilor de materiale organice de la suprafață (praf, ulei, funingine, compuși chimici etc.), sub acțiunea radiației solare, care creează radicali oxidanți ( $\text{O}_2$ cu potențialul de oxidare de 1,2 V, și $\text{OH}^\cdot$ cu potențialul de oxidare de 2,8 V), iar hidrofilicitatea crescută a suprafeței asigură, sub acțiunea ploii, umezirea rapidă și totală a acesteia și îndepărtarea componentelor rezultate din descompunere fotocatalitică a poluanților organici sau microbieni.	41 43 45
Fotocataliza heterogenă este un proces bazat pe iradierea unor catalizatori cu proprietăți fotosensibile, care sunt, în mod obișnuit, semiconductori.	47

# RO 130002 B1

1 Proprietățile fizice (electrice, termice și optice) ale solidelor (metalice, semi-  
3 conductoare, sau izolante), ca și procesele de conducție, de fotocataliză și electrochimice  
care au loc la interfața dintre un semiconductor și un electrolit, pot fi explicate numai prin  
5 teoria benzilor de energie în solide, care prezintă nivelele energetice posibile ale electronilor,  
ca rezultat al configurației diferite de ocupare cu electroni a orbitalilor s, p, d, g, f, h, i și de  
7 mișcare a acestora în jurul nucleului, ce determină nivele fixe și cuantificate de energie  
atomilor individuali corespunzători, dar și a interacției dintre electroni și ionii rețelei cristaline  
(ce creează un potențial periodic al rețelei cristaline).

9 Practic, benzile de energie sunt constituite dintr-un număr foarte mare de nivele  
discrete și foarte apropiate de energie ale electronilor ce orbitează în jurul tuturor atomilor  
11 din cristal și sunt explicate pe baza principiului de excluziune al lui Pauli, care nu permite  
electronilor de pe același nivel/orbital să aibă aceeași energie.

13 În fizică, nivelul de vid (vacuum level), luat ca referință, este notat cu  $E_{\text{vacuum}}$  și se  
referă la energia electronilor staționari, aflați în afara cristalului (a materialului solid).

15 Abilitatea unui semiconductor de a absorbi radiația solară care generează procesul  
de fotocataliză heterogenă este determinată de:

- 17 - poziția benzilor de energie în semiconductor;
- potențialul redox al adsorbanților de pe suprafața acestuia.

19 În fig. 1 este prezentată diagrama simplificată a structurii benzilor electronice pentru  
metale, semiconductoare și izolatori [1], iar în fig. 2 [2; 3; 4] este prezentată structura  
21 energetică simplificată (structura benzilor electronice) a unui semiconductor, care cuprinde:

- banda de valență (BV), ocupată aproape în întregime cu electroni și care rezultă din  
23 despicierea nivelelor de energie ale tuturor electronilor de pe substraturile s, p, d, g, f, h, i,  
cu respectarea principiului lui Pauli, atunci când atomii sunt apropiați. Linia cea mai de sus  
25 a benzii de valență este notată cu  $E_v$ ;

- banda de conducție (BC), aproape complet liberă, dar în care mai pot veni electroni  
27 din banda de valență în urma excitării (termice sau fotonice) sau a dopării semiconductorului  
(tip p sau tip n). Aceasta este reprezentată printr-un set de linii orizontale, iar linia cea de mai  
29 jos este notată cu  $E_c$ ;

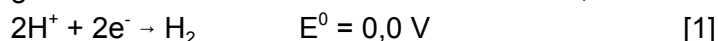
- banda interzisă (BI), situată între BV și BC, cu valori de 1...4 eV și care are un rol  
31 important în răspunsul semiconductorului la excitările optice ale acestuia.

- nivelul de vid (nivelul de energie zero) al electronilor liberi din afara cristalului, notat  
33 cu  $E_{\text{vacuum}}$ .

- nivelul Fermi ( $E_F$ ), care este definit ca fiind energia la care probabilitatea de ocupare  
35 de către un electron are valoarea de 1/2. Pentru un semiconductor, nivelul Fermi se află  
la jumătatea benzii interzise.

37 Ocuparea incompletă cu electroni a benzilor de energie din banda de valență și  
ocuparea nesemnificativă a benzilor de conducție de către electroni la semiconductori  
39 permite transportul de sarcină reală (de electroni) în ambele benzi, iar pentru simplificarea  
prezentării transportului de sarcină s-a introdus noțiunea de gol de sarcină.

41 Potențialul redox sau potențialul de reducere al unui element chimic, notat cu  
simbolul  $E^0$  și exprimat în Volți sau mV este o măsură a electronegativității acestuia față de  
43 hidrogen (considerat Electrode Standard), respectiv o măsură a capacității acestuia de a  
accepta electroni și, prin urmare, de a dezvolta reacții de reducere. Potențialul de reducere  
45 al hidrogenului este considerat arbitrar ca fiind zero, conform ecuației de mai jos:

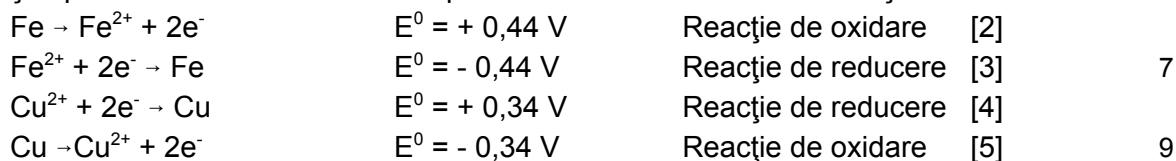


47 Substanțele care se reduc mai ușor decât hidrogenul (au  $E^0$  mai mic decât al  
hidrogenului) au  $E^0$  negativ, iar cele care se reduc mai greu decât hidrogenul au  $E^0$  pozitiv.

# RO 130002 B1

Tensiunea electromotoare (emf) măsurată când un electrod metalic, introdus într-o soluție standard (cu  $pH = 1$ ), este cuplat cu un electrod de hidrogen în condiții standard de presiune și temperatură (1 atm; 20°C) definește potențialul redox al metalului respectiv.

Reacțiile prin care elementele chimice pierd electroni se numesc reacții de oxidare, iar reacțiile prin care elementele chimice primesc electroni se numesc reacții de reducere:



Reacțiile de oxidare și de reducere apar întotdeauna împreună și definesc un echilibru.



Substanțele care cedează electroni se numesc substanțe reducătoare sau agenți de reducere (prin pierdere de electroni, atomul este redus), iar substanțele care acceptă electroni se numesc oxidanți sau agenți de oxidare (prin acceptarea unui electron, atomul este oxidat).

Exemple de reducători sunt metalele, care au tendința de a se transforma în ioni pozitivi (Fe, Al, Mg, Ca, K), sau nemetalele slab electronegative (precum P, Si). Exemple de oxidanți sunt halogenii în formă moleculară ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ).

Potențialele redox ale celor mai uzuale materiale semiconductoare, ce prezintă interes în procesul de fotocataliză, sunt prezentate în fig. 3 [5].

În electrochimie, Electrocul Standard de Hidrogen (ESH) este luat ca referință (ca valoare de zero) a scării de potențial redox ( $E^0$ ), iar în fizica stării solide, nivelul de vid ( $E_{vacuum}$ ) este luat ca referință pentru energia electronilor.

Studiul proceselor de echilibru la interfața semiconductor-electrolit unifică cele două teorii (moduri de abordare), plecând de la relația Nernst [4], care stabilește legătura de variație a potențialul redox ( $E_{redox}$ ) a electronilor dintr-un electrolit, cu temperatura și concentrațiile speciilor oxidice ( $C_{ox}$ ) și reducătoare ( $C_{re}$ ) din electrolit:

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + RT/nF \cdot \ln[C_{ox}/C_{re}] \quad [9]$$

Identificând potențialul redox al electronilor ( $E_{redox}$ ) cu nivelul Fermi din electrolit al acestora ( $E_{F,redox}$ ) și luând ca referință ESH, se stabilește legătura dintre potențialul redox al electronilor din electrolit ( $E_{redox}$  - definit față de ESH) și nivelul Fermi ( $E_{F, redox}$ ), prin relația [4]:

$$E_{F, redox} = - 4,5 eV - e_0 \cdot E_{redox} \quad [10]$$

Pe baza celor de mai sus, în fig. 4 [4; 6], este prezentată dispunerea relativă a pozițiilor benzilor interzise (mai exact a liniilor  $E_c$  și  $E_v$ ) față de nivelul de vid ( $E_{vacuum}$ ) și față de ESH, pentru materialele semiconductoare uzuale.

Cel mai utilizat semiconductor pentru fotocataliză, prezentat și în fig. 4, este bioxidul de titan ( $TiO_2$ ), ce se găsește sub formă cristalină de anatas (cu  $E_g = 3,2 eV$ ) sau de Rutil (cu  $E_g = 3 eV$ ), deoarece:

- este extrem de stabil la radiații UV; 41
- este ieftin; 43
- nu este toxic; 43
- devine fotoactiv sub acțiunea luminii/radiației ultraviolete (3% din spectrul solar).

Atunci când un semiconductor este iradiat cu o cantitate de energie ( $h \cdot \nu$ ) mai mare sau egală cu energia BI ( $E_g$ ), se produce fotoexcitarea absorbantului, adică un electron ( $e^-$ ) trece din BV în BC, lăsând un gol ( $h^+$ ) în BV, conform ecuației:

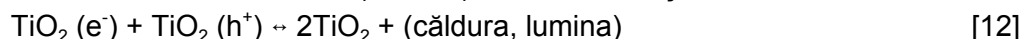


# RO 130002 B1

1 Se formează astfel perechile electron-gol ( $e^- - h^+$ ), având energiile potențiale  
corespunzătoare nivelelor termodinamice,  $E_{BC}$  pentru electroni și, respectiv,  $E_{BV}$  pentru goluri,  
3 astfel încât diferența de potențial dintre ele ( $E_{BC}-E_{BV}$ ) este egală cu energia benzii interzise  
 $E_g$ .

5 Perechile de electroni-goluri create ca urmare a absorbției radiației h.v (a fotoexcitării)  
pot avea 4 posibilități/căi de evoluție/dezexcitare (prezentate în fig. 5-a; 5-b), pe întreaga  
7 perioadă de iradiere (respectiv de existență a perechilor de electroni-goluri, deoarece aceste  
perechi se pot menține și după încetarea iradierii), și anume:

9 Căile de evoluție 1 și 2: se pot recombină la suprafața semiconductorului (calea 1)  
sau în volumul semiconductorului (calea 2), conform ecuației:

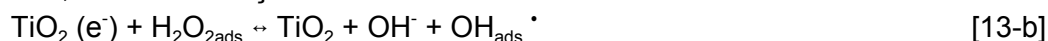


13 Calea de evoluție 3: electronii necompensați care ajung la suprafața semi-  
conductorului sunt preluați de elementele Acceptoare de electroni (A), adsorbite pe suprafața  
acestui, așa cum este cazul oxigenului ( $\text{O}_{2,ads}$ ), care devine ion negativ/anion ( $\text{O}_2^-$ ), care  
15 este, în fapt, un radical superoxid (notat cu  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , ce reprezintă o structură cu electroni  
neîmperecheați) prin reacții de reducere (foto-reducere), conform ecuației:



respectiv:  $\text{TiO}_2 (e^-) + \text{O}_{2,ads} \leftrightarrow \text{O}_2^- + \text{TiO}_2$  [13-a]

19 Moleculile de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , adsorbite pe suprafața semiconductorului și rezultate prin  
compunerea radicalilor hidroxil ( $\text{HO}_2^{\cdot}$ ), generați în urma recombinației anionilor de  $\text{O}_2$  cu  
21 protonii de  $\text{H}_2$  (conform ecuațiilor 15 și 16), prin reacții de reducere, vor produce radicali și  
ioni hidroxil, conform ecuației:



Electronii din BC reacționează și cu speciile de poluanți oxidici, conform ecuației:



27 Așadar, electronii fotogenerați reacționează cu oxigenul adsorbit la suprafața  
semiconductorului, formând ( $\text{O}_2^-$ ), care va îndeplini rolul de agent de oxidare în reacția cu  
moleculile organice ale poluanților care ajung pe suprafața semiconductorului, creând din  
29 aceștia produși oxidici, conform ecuației 17.

Calea de evoluție 4: golurile necompensate care ajung la suprafața semiconductorului  
31 preiau electroni de la elementele Donoare de electroni (D), adsorbite pe suprafața  
semiconductorului, cum este cazul moleculelor de apă ( $\text{H}_2\text{O}_{ads}$ ), a ionilor de hidroxil ( $\text{OH}^-_{ads}$ ),  
33 sau a poluanților ( $\text{RX}_{ads}$ ), cu formarea unui radical hidroxil ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) sau a unui radical complex  
( $\text{RX}_{ads}^{\cdot+}$ ) prin reacții de oxidare (foto-oxidare), conform ecuației:



respectiv:  $\text{TiO}_2 (h^+) + \text{H}_2\text{O}_{ads} \leftrightarrow \text{OH}^{\cdot} + \text{H}^+ + \text{TiO}_2$  [14-a]



39 Așadar, golurile fotogenerate care ajung la suprafața semiconductorului sunt  
reducători puternici și oxidează apa sau ionii de hidroxil adsorbiți la suprafață, formând  
41 radicali hidroxil (cu potențial oxidant foarte ridicat), sau oxidează direct compușii poluanți  
adsorbiți pe suprafața semiconductorului, generând radicali complecși.

43 Radicalii superoxid ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) și protonii ( $\text{H}^+$ ) generați în procesele anterioare reacționează  
între ei cu formarea radicalilor hidroxil, care produc în final moleculele de  $\text{O}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
45 conform ecuațiilor:



# RO 130002 B1

Radicalii și ionii formați la suprafața semiconductorului participă la următoarele procese:	1
a. reacționează cu compușii poluanți absorbiți pe suprafața semiconductorului, conform ecuației:	3
OH* + Poluat + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + săruri/acizi anorganici [17]	5
b. participă la reacții chimice în soluții prin difuzarea de la suprafața semiconductorului în soluții;	7
c. se recombina prin reacții cu transfer de electroni, reducând randamentul procesului de fotocataliză.	9
Radiația solară ajunsă pe pământ ( $E = h \cdot \nu$ - în Jouli; unde $h$ = constanta lui Planck = $6,6242 \cdot 10^{-34}$ J.s și $\nu = c/\lambda$ = frecvența radiației în Hz; $c$ = viteza luminii = $2,9978 \cdot 10^8$ m/s $\approx 3 \cdot 10^8$ m/s), (vezi fig. 6, conform [7] - <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight">http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight</a> ) este o porțiune din radiația electromagnetică produsă de Soare, ce cuprinde:	11
- radiația ultravioletă, cu lungimea de undă ( $\lambda$ ) cuprinsă între lungimea de undă a radiației X și a luminii vizibile, adică între 10 nm (ce corespunde la 30 PHz) și 380 nm (ce corespunde la 789,5 THz), ceea ce corespunde fotonilor cu energie de la 124 eV la 3,1 eV;	15
- radiația vizibilă, cu lungimea de undă între 380 nm (ce corespunde la 789,5 THz) și 740 nm (ce corespunde la 405,4 THz), ce conține lumina:	17
- violet, cu $\lambda_m = 400$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 3,1 eV;	19
- indigo, cu $\lambda_m = 450$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,755 eV;	
- albastru, cu $\lambda_m = 500$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,480 eV;	21
- verde, cu $\lambda_m = 550$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,254 eV;	
- galben, cu $\lambda_m = 600$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,066 eV;	23
- orange, cu $\lambda_m = 650$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 1,907 eV;	
- roșie, cu $\lambda_m = 700$ nm, ce corespunde fotonilor cu energie de 1,771 eV.	25
- radiația infraroșie, cu lungimea de undă cuprinsă între 740 nm (ce corespunde la 405,4 THz) și 300000 nm = 0,3 mm, ce corespunde fotonilor cu energia de la 1,675 eV la 0,0041 eV.	27
Plecând de la faptul că din energia de 1 kW/m <sup>2</sup> , transmisă de Soare pe Pământ, 525 W (adică 52,5%) este contribuția radiației infraroșii; 445 W (adică 44,5%) este contribuția radiației vizibile și numai 30 W (adică 3%) este contribuția radiației ultraviolete, s-a căutat îmbunătățirea eficienței procesului de fotocataliză prin utilizarea fotocatalizatorilor care sunt fotoactivi (absorb energie) în domeniul vizibil și infraroșu.	29
Acoperirile cu autocurățare și autoigienizare realizate conform invenției se adresează, în primul rând, componentelor arhitecturale de construcție (geam arhitectural; gresie; faianță, beton etc.) din industria construcțiilor domestice și industriale, dar pot fi utilizate și în multe alte domenii, ale materialelor de construcție etc., în care se dorește realizarea unor suprafețe cu autocurățare și autoigienizare (cu proprietăți antibacteriene).	31
Pentru realizarea acoperirilor cu autocurățare și autoigienizare, se pot utiliza o mulțime de materiale semiconductoare fotosensibile, dar alegerea acestora trebuie să țină cont de:	33
- stabilitatea acestora în timpul procesului de fotocataliză;	39
- lipsa de toxicitate;	41
- pozițiile benzii de valență (BV) și a benzii de conducție (BC), care determină;	43
- mărimea benzii interzise (BI);	45
- eficiența/randamentul procesului fotocatalitic în formarea de perechi electron-gol	
domeniul de frecvență/lungime de undă/energia radiației la care este fotosensibil.	47

# RO 130002 B1

1 Sunt cunoscute o multitudine de metode și de materiale, pentru realizarea în vid sau  
în atmosferă deschisă a acoperirilor cu auto-curățare și auto-igienizare, care aparțin  
3 domeniului de realizare a acoperirilor în vid sau cu desfășurare în atmosferă deschisă și care  
se diversifică în mod continuu. Astfel, tehnicile de depunere în vacuum, tip Chemical Vapor  
5 Deposition (CVD), dar mai ales cele de tip Physical Vapor Deposition (PVD) au o largă  
utilizare în depunerea materialelor fotoconductoare și permit realizarea de acoperiri  
7 fotocatalitice nanostructurate și dopate cu metale sau nemetale, ce crește randamentul  
procesului de fotocataliză și asigură funcționarea acestora în domeniul radiației vizibile.

9 Tehnicile tip PVD utilizate în realizarea acoperirilor fotocatalitice au, de asemenea,  
marele avantaj că permit controlul riguros al proprietăților materialului depus, dar au și  
11 marele dezavantaj că sunt scumpe și nu pot fi utilizate cu ușurință, iar uneori deloc în toate  
domeniile, cum ar fi, de exemplu, domeniul construcțiilor și al materialelor de construcții (pe  
13 pereți din beton, de exemplu), în care acoperirile fotocatalitice sunt larg răspândite.

De asemenea, pentru realizarea acoperirilor fotocatalitice, se pot utiliza și tehnicile  
15 de realizare prin sinteză a pulberilor nanometrice din:

17 1. Faza gazoasă (evaporarea metalului topit; descompunerea termică bruscă în vid  
sau descompunerea prin piroliza laser a volatilelor organometalice);

19 2. Faza lichidă (reducerea hidrurilor metalice cu reductanți puternici; tehnici coloidale  
cu controlul nucleației);

21 3. Faza mixtă (sinteza catalizatorilor convenționali pe suportți oxidici; depunerea  
vaporilor metalici într-un lichid criogenic; sinteza prin șocuri explozive).

23 Spre exemplu, o metodă larg utilizată în realizarea prin sinteză a materialelor  
nanostructurate, respectiv a acoperirilor cu autocurățare și autoigienizare, este metoda de  
sinteză chimică cu ultrasunete [8, 9].

25 Un dezavantaj esențial al acestei metode este faptul că, pentru sinteza  
fotocatalizatorilor, se folosesc uneori precursori neecologici sau sunt necesare temperaturi  
27 înalte (sub 1000°C pentru descompunerea acestora [8, 9]).

29 Metoda de depunere a pulberilor nanometrice la presiune atmosferică folosind  
plasma rece (Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition- APCPPD) este o  
metodă foarte recentă de depunere a straturilor subțiri în mediul ambiant, ce combină  
31 tehnologia producerii plamei reci cu tehnologia antrenării și depunerii nanopulberilor  
(procedeele IMPAKT® - [10]), și nu a fost utilizată până în prezent la realizarea acoperirilor cu  
33 materiale fotocatalizatoare.

35 Această tehnologie se află în stadiul de transfer tehnologic și de utilizare incipientă  
în aplicații industriale de către companiile: Powder & Surface GmbH  
([www.powderandsurface.de](http://www.powderandsurface.de)); Plasmamatreat ([www.plasmamatreat.de](http://www.plasmamatreat.de); [www.plasmamatreat.com](http://www.plasmamatreat.com)) și  
37 Reinhausen Plasma GmbH ([www.reinhausen-plasma.com](http://www.reinhausen-plasma.com)).

39 Dispozitivul de producere a plamei (Plasma torch/Plama nozzle), cu sau fără  
alimentare cu pulbere nanometrică, este descris, spre exemplu, în Brevetul **US 6800336 B1**  
și este disponibil comercial, cu diferite soluții tehnice.

41 Dispozitivele de antrenare a nanopulberii sunt comerciale și se găsesc pe pagina web  
a companiei Powder & Surface GmbH ([www.powderandsurface.de](http://www.powderandsurface.de)).

43 Avantajele acestei tehnologii de depunere față de alte tehnologii utilizate sunt:

45 - este posibilă depunerea oricărui material fotocatalitic, disponibil comercial sub formă  
de nanopulberi, atât nedopat, cât și dopat cu nemetale sau metale pentru a deveni activ și  
în domeniul radiațiilor solare din domeniul luminii vizibile;

47 - este posibilă depunerea materialului fotocatalitic pe orice substrat și cu aderență  
ridicată, asigurată de curățarea și activarea cu plasmă a suprafeței;



# RO 130002 B1

- posibilități de creștere/îmbunătățire a hidrofilicității suprafeței fotocatalizatoare, prin tratamentul suprafeței în plasmă;	1
- consumurile energetice și costurile de realizare a acoperirilor sunt foarte reduse;	3
- permite depunerea nanopulberilor pe orice tip de material, inclusiv pe materiale sensibile la temperatură (plastice, sticlă, ceramică etc.), deoarece temperatura materialului de depunere este foarte scăzută, dar permite și depunerea nanopulberilor din materiale sensibile la temperatură;	5
- nu se produce oxidarea pulberii în timpul transportului sau în timpul depunerii;	7
- proprietățile originale ale pulberii se transferă acoperirii;	9
- există posibilitatea depunerii materialelor sensibile la oxigen;	11
- se pot obține acoperiri cu densitate înaltă/porozitate scăzută (< 0,5%);	11
- pregătirea suprafeței înaintea acoperirii este recomandabil să fie efectuată folosind tratamentul cu plasmă în atmosferă deschisă;	13
- aderența la substrat este ridicată, dar se poate îmbunătăți prin tratamentul cu plasmă al suprafeței înaintea depunerii;	15
- impurificarea stratului fotocatalitic de către substrat este eliminată prin depunerea unui strat barieră dintr-un oxid ( $\text{SiO}_2$ ; $\text{ZrO}_2$ ; $\text{SnO}_2$ ; $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), între substrat și stratul fotocatalizator;	17
- straturile depuse sunt fără reziduuri, fapt care permite realizarea de straturi groase și fără defecte (până la 200 $\mu\text{m}$ ), imposibil de realizat prin alte metode;	19
- lucrând în atmosferă deschisă ACPPD ca metodă, CGDSD poate fi ușor integrată în orice flux tehnologic și este compatibilă pentru a lucra cu roboți (poate fi automatizată cu roboți).	21
Un dezavantaj al acestei metode este legat de costul mai ridicat al pulberilor nanometrice față de cel al pulberilor micrometrice, dar pe măsura dezvoltării tehnologiilor de producere a pulberilor nanometrice, aceste costuri se reduc continuu. Un alt dezavantaj al metodei APCPPD, dar care poate fi ușor evitat, este legat de măsurile de protecție care trebuie asigurate pentru lucrul în siguranță cu pulberile nanometrice.	23
Conform invenției, acoperirile cu autocurățare și autoigienizare a suprafețelor, precum și cu efect de purificare a aerului, sunt realizate din materiale fotocatalitice nanometrice (din nanopulberi cu dimensiuni de 2...100 nm), pe bază de $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{WO}_3$ , $\text{CdSe}$ , $\text{CdS}$ etc., nedopate sau dopate cu nanopulberi de N, S, Ag, Au, Cu, Ce, Pt etc. pentru extinderea domeniului de absorbție a luminii solare din ultraviolet în vizibil, folosind:	25
1. Metoda Depunerii cu Plasmă Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition), care asigură depunerea materialului fotocatalizator, cu sau fără dopanți și cu grosimi de până la 200 $\mu\text{m}$ . Doparea $\text{TiO}_2$ cu un metal se realizează prin depunerea simultană a nanopulberilor de $\text{TiO}_2$ și de metal dopant, combinată cu metoda tratării;	27
2. Metoda tratării cu plasmă în atmosferă deschisă a suprafețelor (Open Air Plasma Surface Treatment), care utilizează uzual gazul comprimat drept gaz de lucru și asigură activarea și supercurățarea suprafeței ce urmează a fi acoperită, precum și proprietăți de superhidrofilicitate pentru suprafețele acoperite cu fotocatalizatori. De asemenea, această metodă asigură și doparea cu azot a depunerii de $\text{TiO}_2$ , dacă tratarea depunerii de $\text{TiO}_2$ se face cu plasmă ce utilizează azotul drept gaz de lucru.	29
Avantajele esențiale ale noii tehnologii, ce combină 2 tehnologii cunoscute, au fost prezentate anterior.	31
Din multitudinea de combinații posibile de:	33
- tipuri și dimensiuni de pulberi de materiale fotocatalizatoare și materiale dopante utilizabile (pulberi nanometrice sau micrometrice);	35

# RO 130002 B1

- 1 - metode de depunere în atmosferă deschisă a straturilor fotocatalitice și a dopanților  
din nanopulberi sau pulberi micrometrice (tip CPPD, respectiv CGDSD);
- 3 - cu sau fără utilizarea metodei de tratare cu plasmă în atmosferă deschisă a  
suprafețelor (Open Air Plasma Surface Treatment);
- 5 - tipul de substrat pe care se face acoperirea, se prezintă mai jos două exemple de  
realizare a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și autoigienizare a suprafețelor, din:
- 7 A -  $\text{TiO}_2$  dopat cu  $\text{N}_2$  cu o concentrație de 2...5%, pe: a) materiale metalice; b) sticlă;  
c) materiale de construcție;
- 9 B -  $\text{TiO}_2$  dopat cu Ag, cu o concentrație totală de 2...5%, pe: a) materiale metalice;  
b) sticlă; c) materiale de construcție;
- 11 1. Procedeu de realizare a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și  
autoigienizare a suprafețelor, precum și de purificare a aerului, din  $\text{TiO}_2$  dopat cu  $\text{N}_2$  pe a)  
13 materiale metalice sau sticlă; b) materiale de construcție (pe beton), cuprinde următoarele  
faze:
- 15 - curățarea preliminară a substratului prin procedee clasice (fără agenți chimici);  
- supercurățarea și activarea suprafeței substratului prin tratament cu plasmă în  
17 atmosferă deschisă (metoda Open Air Plasma Surface Treatment), în vederea îmbunătățirii  
aderenței stratului barieră/fotocatalizator depus;
- 19 - aplicarea prin pulverizare a stratului barieră din  $\text{SiO}_2$  lichid, sau prin utilizarea  
metodei ACPPD a  $\text{SiO}_2$  sub formă de nanopulbere. Grosimea uzuală a stratului barieră de  
21  $\text{SiO}_2$  trebuie să fie de 0,25...1,5  $\mu\text{m}$  pentru a se asigura eliminarea totală a influenței  
substratului asupra eficacității fotocatalitice a  $\text{TiO}_2$ ;
- 23 - aplicarea stratului fotocatalizator din  $\text{TiO}_2$ , cu grosime de 0,5...5  $\mu\text{m}$ , prin Metoda  
Depunerii cu Plasmă Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition), cu  
25 utilizarea aerului comprimat pentru susținerea plasmei. La utilizarea azotului drept gaz de  
lucru pentru susținerea plasmei se asigură doparea cu azot a  $\text{TiO}_2$ . Concentrația ionilor de  
27 azot în stratul de  $\text{TiO}_2$  depinde de durata și intensitatea plasmei;
- tratarea cu plasmă (în azot, când se dorește doparea  $\text{TiO}_2$  cu azot, sau în aer  
29 comprimat, când nu se dorește doparea  $\text{TiO}_2$  cu azot) în atmosferă deschisă a peliculei de  
 $\text{TiO}_2$ , pentru creșterea hidrofilicității suprafeței peliculei de  $\text{TiO}_2$ .
- 31 2. Procedeu de realizare a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și autoigienizare,  
din  $\text{TiO}_2$  dopat cu Ag pe a) materiale metalice sau sticlă; b) materiale de construcție (pe  
33 pereți din beton, sau vopsiți) cuprinde următoarele faze:
- curățarea preliminară a substratului prin procedee clasice (fără agenți chimici);
- 35 - supercurățarea și activarea suprafeței substratului prin tratament cu plasmă în  
atmosferă deschisă (metoda Open Air Plasma Surface Treatment), în vederea îmbunătățirii  
37 aderenței;
- aplicarea prin sprayere a stratului barieră din  $\text{SiO}_2$  lichid, sau prin utilizarea metodei  
39 ACPPD a  $\text{SiO}_2$  sub formă de nanopulbere. Grosimea uzuală a stratului barieră de  $\text{SiO}_2$   
tebuie să fie de 0,25...1,5  $\mu\text{m}$ , pentru a se asigura eliminarea totală a influenței substratului  
41 asupra eficacității fotocatalitice a  $\text{TiO}_2$ ;
- aplicarea stratului fotocatalizator din  $\text{TiO}_2$ , dopat cu Ag, cu grosime de 0,5...5  $\mu\text{m}$ ,  
43 prin depunerea simultană a nanopulberilor de  $\text{TiO}_2$  și Ag prin Metoda Depunerii cu Plasmă  
Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition), cu două echipamente  
45 distincte de CPPD și cu utilizarea aerului comprimat sau a argonului drept gaz de lucru  
pentru susținerea plasmei;
- 47 - tratarea cu plasmă cu aer comprimat în atmosferă deschisă (metoda Open Air  
Plasma Surface Treatment) a peliculei de  $\text{TiO}_2$ , pentru creșterea hidrofilicității.

# RO 130002 B1

## Bibliografie

1. *Simplified diagram of electronic band structure of metals, semiconductors, and insulators*, [http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic\\_band\\_structure](http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure). 3
2. *Principle of Semiconductor Devices*, B. Van Zeghbroek, 2011, <http://ecee.colorado.edu/~bart/book/>. 5
3. *Band gap*, Wikipedia, the free encyclopedia, [en.wikipedia.org/wiki/Band\\_gap](http://en.wikipedia.org/wiki/Band_gap); 7
4. *Fundamentals of Semiconductors Electrochemistry and Photoelectrochemistry*, [www.wiley-vch.de/bard/eoe/pdf/v06\\_1 .pdf](http://www.wiley-vch.de/bard/eoe/pdf/v06_1.pdf). 9
5. *Semiconductor\_Band\_edge\_positions.png*, [http://en.wikipedia.org/wiki/File](http://en.wikipedia.org/wiki/File.Semiconductor_Band_edge_positions.png). 11
6. *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism and Selected Results*, Amy L. Linsebigler, ctc. Chem. Rev. 1995, <http://image.sciencenet.cn/olddata/kexue.com.cn/blog/admin//images/upfiles/200710117325893655.pdf>. 13
7. *Solar irradiance spectrum above atmosphere and at surface*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>. 15
8. *Application of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, J. Bang and K. Suslik, [www.advmat.de](http://www.advmat.de) 17
9. *Ultrasonic Sonochemistry*, journal homepage, [www.elsevier.com/locate/ultrasonch](http://www.elsevier.com/locate/ultrasonch). 19
10. IMPAKT® - powder feeder series, [www.powderandsurface.de](http://www.powderandsurface.de).

# RO 130002 B1

## Revendicări

1. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice pe bază de  $\text{TiO}_2$  dopat cu  $\text{N}_2$ , C, Ag, Cu, Ce, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

- curățarea preliminară a suprafeței de acoperit prin procedee clasice de curățare, spălare fără agenți chimici și uscarea acesteia pentru eliminarea reziduurilor și poluanților;

- activarea suprafeței de acoperit prin tratament, în vederea îmbunătățirii aderenței acesteia pentru viitoarele depuneri;

- depunerea unui strat barieră cu dimensiunea de  $0,25...2 \mu\text{m}$ , din nanopulberi sau micropulberi de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  pe substraturi care conțin materiale ai căror ioni difuzează în materialul fotocatalizator și îi reduc eficiența fotocatalitică; stratul barieră împiedică difuzia din substrat în stratul fotocatalitic a ionilor de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ;

- depunerea stratului fotocatalitic de dimensiune  $0,5...5 \mu\text{m}$ , din nanopulberi sau micropulberi de  $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{WO}_3$ , CdSe, CdS și doparea acestuia cu  $\text{N}_2$ , C, Ag, Cu, Ce, pentru extinderea domeniului de absorbție a luminii solare din ultraviolet în vizibil;

- tratarea opțională a suprafeței materialului fotocatalitic depus, folosind plasma cu aer comprimat sau azot, în atmosferă deschisă.

2. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** activarea suprafeței de acoperit se face cu plasmă rece și complexă în atmosferă deschisă, pentru a se produce ionizarea nanopulberilor de la suprafața jetului emis de dispozitivul de plasmă și ionizarea gazului de antrenare a nanopulberilor.

3. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului barieră cu grosimea  $0,25...2 \mu\text{m}$ , se utilizează nanopulberi uscate de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , care sunt depuse în atmosferă deschisă prin metoda depunerii în atmosferă deschisă cu plasmă rece a nanopulberilor și prin metoda depunerii în atmosferă deschisă cu jet de plasmă termică.

4. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului barieră cu grosimea de  $0,25...2 \mu\text{m}$ , se utilizează  $\text{SiO}_2$  lichid prin pulverizare.

5. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului barieră cu grosimea de  $0,01...1 \text{mm}$ , se utilizează micropulberi uscate de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  care sunt depuse în atmosferă deschisă prin metoda de pulverizare la rece la viteză supersonică a pulberilor cu dimensiuni microscopice.

6. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului fotocatalitic cu grosime de  $0,5...5 \mu\text{m}$  din nanopulberi uscate de  $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{WO}_3$ , CdSe, CdS, dopat cu  $\text{N}_2$ , se utilizează metoda depunerii în atmosferă deschisă cu plasmă rece a nanopulberilor și metoda depunerii în atmosferă deschisă cu jet de plasmă termică.

7. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului fotocatalitic cu grosimea de  $0,5...5 \mu\text{m}$  din amestec de nanopulberi uscate de  $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{WO}_3$ , CdSe, CdS dopat cu C, Ag, Cu, Ce, se utilizează metoda depunerii în atmosferă deschisă cu plasmă rece a nanopulberilor și metoda depunerii în atmosferă deschisă cu jet de plasmă termică.

## RO 130002 B1

8. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului fotocatalitic cu grosime de 0,01...1 mm din amestec de nanopulberi uscate de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$  dopat cu C, Ag, Cu, Ce, se utilizează metoda de pulverizare la rece la viteză supersonică a pulberilor cu dimensiuni micrometrice. 1  
3  
5
9. Procedeu de realizare a acoperirilor fotocatalitice conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru realizarea stratului fotocatalitic cu grosime de 0,5...5  $\mu\text{m}$  din soluții coloidale din amestec de nanopulberi de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdS}$  dopat cu C, Ag, Cu, Ce, se utilizează metoda depunerii în atmosferă deschisă cu jet de plasmă termică. 7  
9

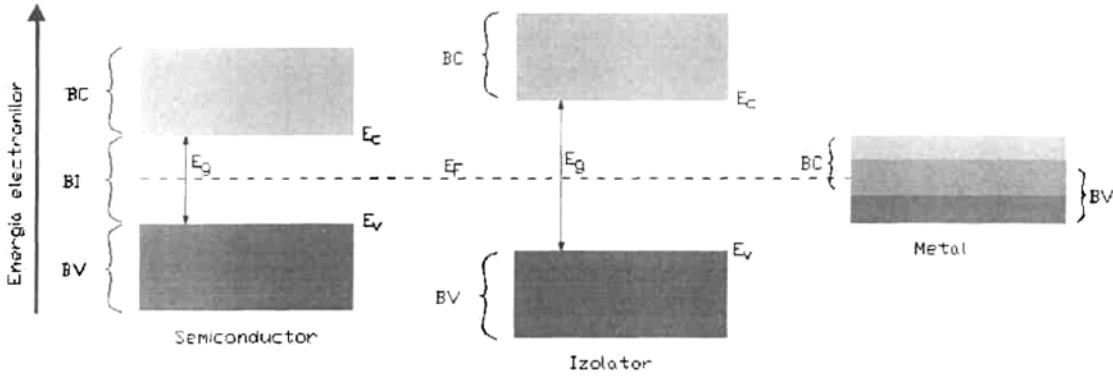


Fig. 1

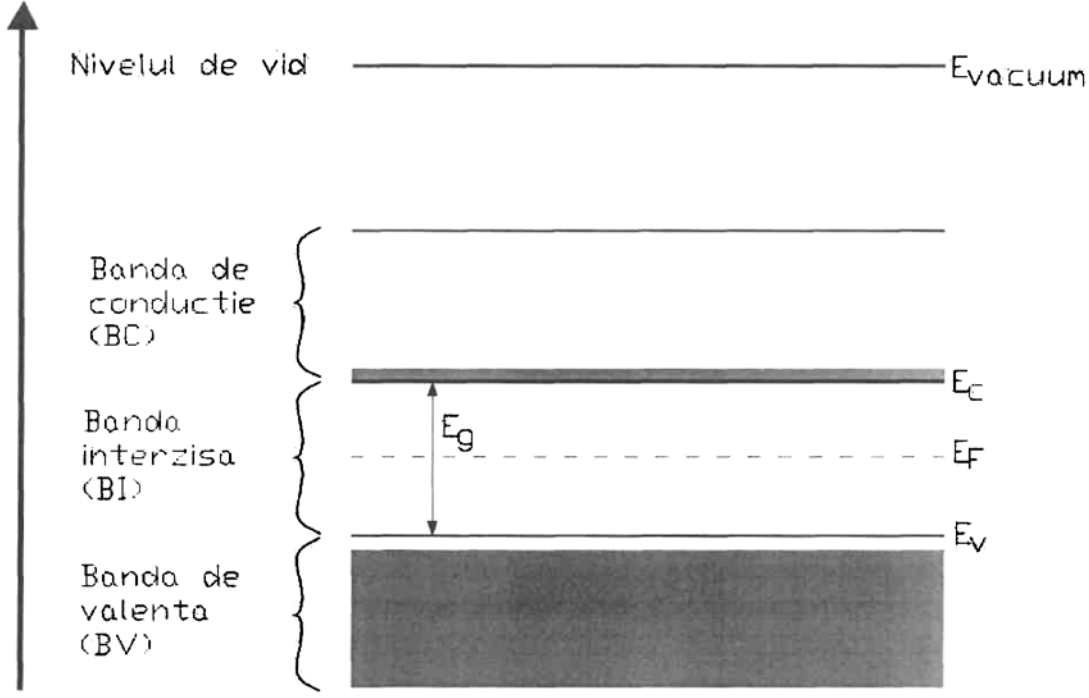


Fig. 2

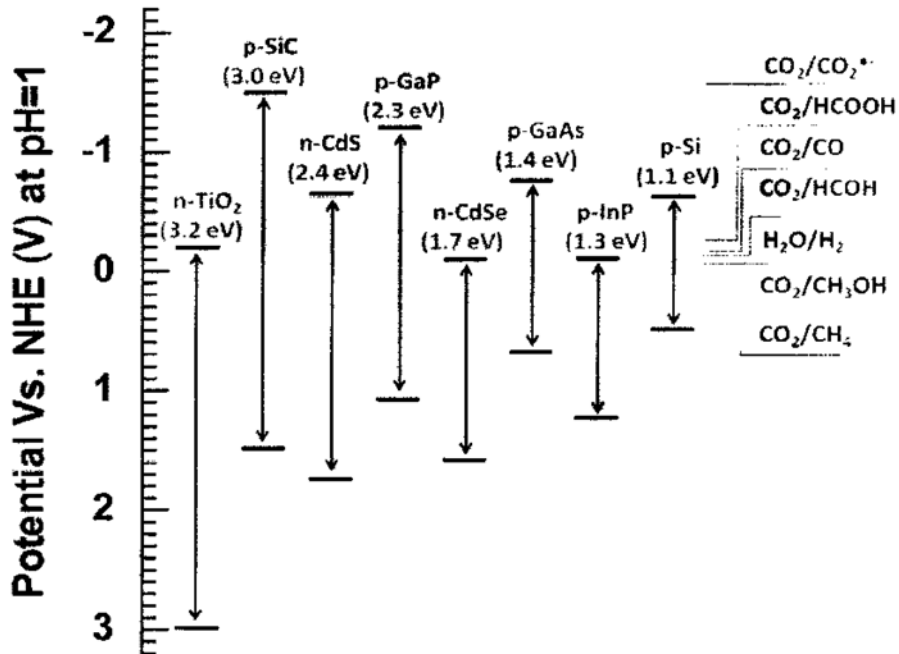


Fig. 3

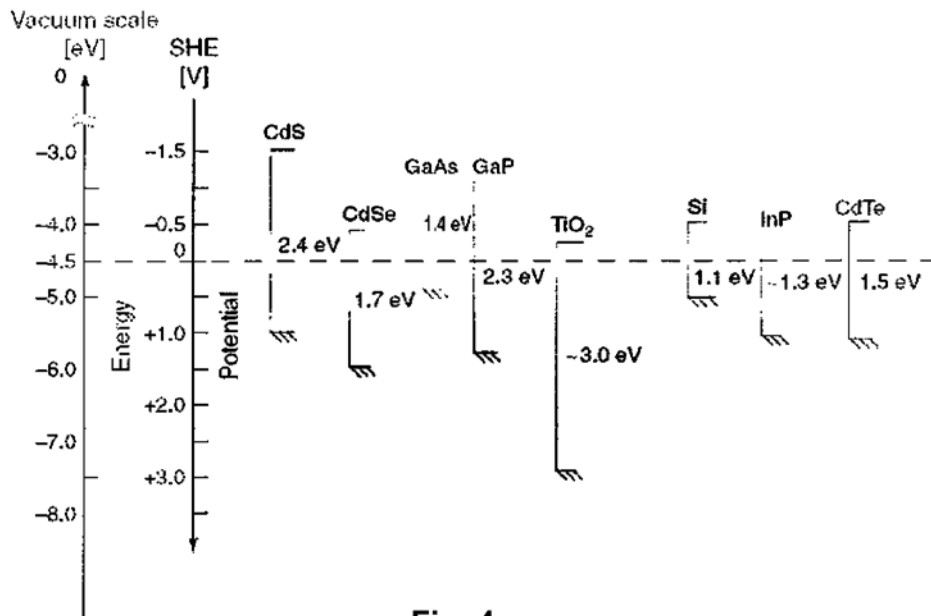


Fig. 4

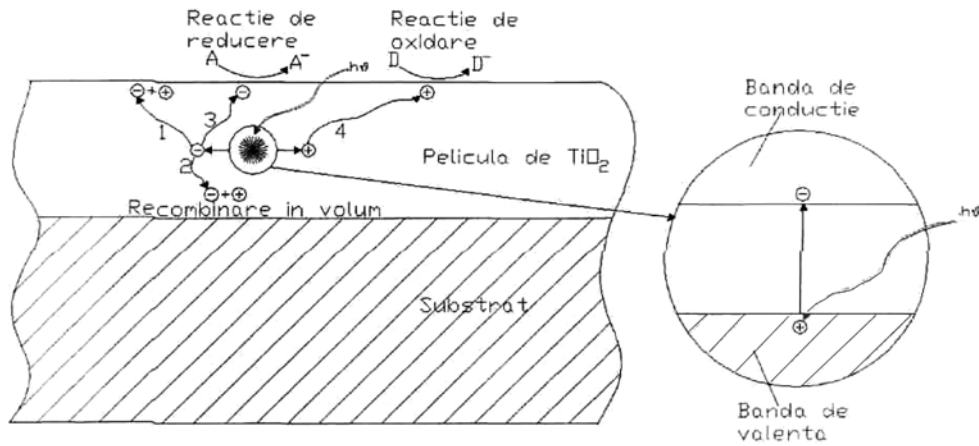


Fig. 5

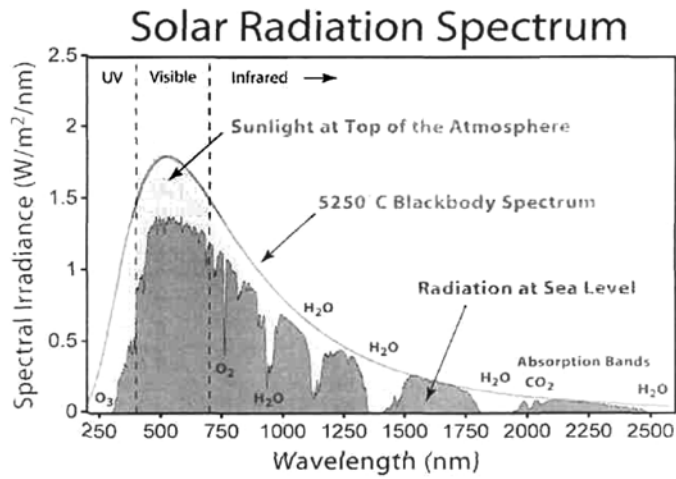


Fig. 6

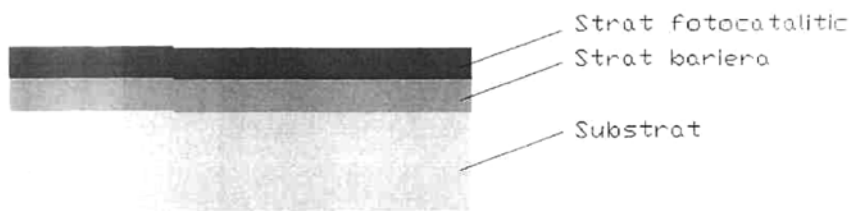


Fig. 7

