



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **18.04.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.01.2015 BOPI nr. **1/2015**

(71) Solicitant:
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,
STR.NUCŞOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **MATEESCU GHEORGHE**,
STR.NUCŞOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;
• **MATEESCU ALICE-ORTANSA**,
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiația solară, a acoperirilor cu proprietăți de autocurățare și autoigienizare a suprafețelor, dar și cu efect de purificare a aerului prin fotocataliză heterogenă, ce asigură descompunerea poluanților organici și microbieni adsorbiți pe suprafețe acoperite, și îndepărțarea, prin spălare de către ploaie, a poluanților descompuși. Într-o variantă de realizare, acoperirile pot fi din TiO₂ dopat cu N₂, iar procedeul de realizare a acoperirilor, pe materiale metalice, sticlă și materiale de construcție, conform inventiei, cuprinde următoarele faze: curățarea prelminară a substratului prin procedee clasice, super-

curățarea și activarea suprafeței substratului prin tratament cu plasmă în atmosferă deschisă, în vederea îmbunătățirii aderenței stratului barieră/fotocatalizator depus, aplicarea unui strat barieră din SiO₂ lichid, aplicarea unui strat fotocatalizator din TiO₂, cu grosime de 0,5...5 µm, prin metoda depunerii cu plasmă rece a nanopulberilor, și tratarea cu plasmă în atmosferă deschisă a peliculei de TiO₂, pentru creșterea hidrofilicității suprafeței peliculei de TiO₂.

Revendicări: 5

Figuri: 7

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI

**Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiatia solară,
 a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor,
 dar si cu efect de purificare a aerului**

Inventia se refera la un procedeu de realizare in atmosfera deschisa, din nanopulberi (2-100 nm) sau micropulberi (1-50 μm) a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare (*self-cleaning & self-sanitising coatings*) a suprafetelor acoperite de poluanți organici si microbieni, dar si cu efect de purificare a aerului (*air purifying coatings*), prin fotocataliza heterogena, ce asigura descompunerea poluantilor organici si microbieni adsorbuti pe suprafatele acoperite si indepartarea prin spalare de catre ploaie a poluantilor descompusi.

Conform inventiei acoperirile cu autocuratare si autoigenizare sunt realizate din materiale fotocatalitice nanometrice, sensibile la radiatia/lumina solară, pe baza de TiO_2 (*cu structura cristalina de tip anataza*); ZnO ; WO_3 ; CdSe ; CdS , etc., nedopate sau dopate cu atomi de N sau cu nanopulberi de Ag; Au; Cu; Ce; Pt, etc. pentru extinderea domeniului de absortie a luminii solare din ultraviolet in vizibil, folosind **Metoda Depunerii** (*la Presiune Atmosferica/ in Atmosfera Deschisa*) **cu Plasma Rece a Nanopulberilor** (*APCPPD/ OACPPD/CPPD = Atmospheric Pressure/Open Atmosphere Cold Plasma Powder Deposition - metoda dezvoltata recent de Plasma & Surface GmbH*), ce asigura depunerea materialului fotocatalizator, cu sau fara dopanti si cu grosimi de pana la 200 μm , combinata cu Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (*Open Air Plasma Surface Treatment*), ce asigura activarea si supercuratarea suprafetei ce urmeaza a fi acoperita, precum si proprietati de superhidrofilicitate pentru suprafetele acoperite cu fotocatalizatori.

Majoritatea materialelor semiconductoare cu proprietati fotocatalizatoare sunt disponibile comercial ca nanopulberi cu dimensiuni de 2 ... 100 nm. Bioxidul de titan, care este si cel mai utilizat material fotocatalizator pentru realizarea acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare se gaseste cu usurinta sub forma de nanopulberi si este produs si comercializat de foarte multi producatori, la preturi acceptabile. De asemenea materialele metalice de dopaj (Ag; Au; Cu; Ce; Pt, etc.) sunt disponibile comercial ca nanopulberi.

In cazul utilizarii de micropulberi (*cu dimensiuni de 1-50 microni*) din materiale semiconductoare fotocatalitice (TiO_2 ; WO_3 ; ZnO ; CdS ; CdSe , etc) si din dopanti metalici (Ag; Au; Cu; Ce; Pt, etc.), in locul metodei ACPPD se poate utiliza, conform inventiei, metoda de depunere prin **Spreiere la rece, in mediul ambiant, a pulberilor cu dimensiuni micrometrice, folosind un gaz de antrenare la viteza supersonica** (*Cold Gas Dynamic Spray Deposition - CGDSD*) ce permite depunerea materialelor fotocatalitice, cu sau fara dopanti si cu grosime totala de pana la 40 mm.

Conform inventiei, doparea cu azot a materialului fotocatalizator (*pentru functionarea acestuia in domeniul radiatiei vizibile*) se poate face:

1. in procesul de depunere a materialului fotocatalizator din nanopulberi de TiO_2 prin metoda CPPD, cu utilizarea azotului drept gaz de lucru, in locul aerului comprimat.
2. in procesul de tratare in plasma in atmosfera deschisa a suprafetei acoperite cu material fotocatalizator (TiO_2), cu utilizarea azotului drept gaz de lucru.
3. prin depunerea simultana a TiO_2 si a unui metal dopant (Ag; Au; Cu; Ce; Pt, etc.), sub forma de nanopulberi, folosind metoda CPPD.

Potrivit inventiei, pentru a se elimina interactia materialului fotocatalizator cu substratul pe care se face depunerea acestuia, ce poate sa contina materiale ai caror ioni pot sa difuzeze in materialul fotocatalizator (*precum ionii de: Na^+ , Ca^{+2} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.*) si sa compromita efectul fotocatalitic (*cum este cazul depunerilor pe sticla si pe materialele de constructii, dar chiar si pe otel*), inaintea depunerii materialului fotocatalizator se depune un strat bariera, care adera bine la substrat si nu interactioneaza nici cu substratul si nici cu materialul fotocatalizator si care potrivit inventiei poate fi un oxid precum: SiO_2 (*Silica*); ZrO_2 (*Zirconia*); Al_2O_3 (*alumina*), SnO_2 , etc.

Ca strat bariera pentru sticla, otel si materiale de constructie, potrivit inventiei se recomanda SiO_2 , care se gaseste comercial ca nanopulbere dar si ca aerosol, sub denumirea de **"Liquid Glass Shield"** ceea ce permite depunerea cu costuri reduse prin metoda CPPD a SiO_2 sub forma de nanopulberi, sau prin sprayere a SiO_2 sub forma lichida.

Procesul de fotocataliza heterogena asigura descompunerea depunerilor de materiale organice de la suprafata (*praf, ulei, funingine, compusi chimici, etc.*), sub actiunea radiatiei solare care creeaza radicali oxidanti (O_2^- cu potentialul de oxidare de 1,2V si OH^- - cu potentialul de oxidare de 2,8V), iar hidrofilicitatea crescuta a suprafetei asigura, sub actiunea ploii, umezirea rapida si totala a acestora si indepartarea componentelor rezultate din descompunere fotocatalitica a poluantilor organici sau microbieni.

Fotocataliza heterogena este un proces bazat pe iradierea unor catalizatori cu proprietati fotosensibile, care sunt in mod obisnuit semiconductori.

Proprietatile fizice (*electrice, termice si optice*) ale solidelor (*metalice, semiconductoare, sau izolante*), ca si procesele de conductie, de fotocataliza si electrochimice care au loc la interfata dintre un semiconductor si un electrolit pot fi explicate numai prin teoria benzilor de energie in solide, care prezinta nivele energetice posibile ale electronilor, ca rezultat al configuratiei deferite de ocupare cu electroni a orbitalilor **s, p, d, g, f, h, i** si de miscare a acestora in jurul nucleului, ce determina nivele fixe si cuantificate de energie atomilor individuali corespunzatori, dar si a interactiei dintre electroni si ionii retelei cristaline (*ce creaza un potential periodic al retelei cristaline*).

Practic benzile de energie sunt constituite dintr-un numar foarte mare de nivele discrete si foarte apropiate de energie ale electronilor ce orbiteaza in jurul tuturor atomilor din cristal si sunt explicate pe baza principiului de exclusiune al lui Pauli care nu permite electronilor de acelasi nivel/ orbital sa aiba aceeasi energie.

In fizica **nivelul de vid (vacuum level)**, luat ca referinta, este notat cu E_{vacuum} si se refera la energia electronilor stationari, aflati in afara cristalului (*a materialului solid*).

Abilitatea unui semiconductor de a absorbi radiatia solara care genereaza procesul de fotocataliza heterogena este determinata de:

1. pozitia benzilor de energie in semiconductor,
2. potentialul redox al adsorbantilor de pe suprafata acestuia.

In Figura 1 este prezentata, diagrama simplificata a structurii benzilor electronice pentru: metale; semiconductoare si izolatori [1], iar in Figura 2 [2; 3; 4] este prezentata structura energetica simplificata (*structura benzilor electronice*) a unui semiconductor, ce cuprinde:

- **banda de valenta (BV)**, ocupata aproape in intregime (**almost-full**) cu electroni si care rezulta din despicarea nivelor de energie ale tuturor electronilor de pe substraturile **s; p; d; g, f, h, i**, cu respectarea principiului lui Pauli, atunci cand atomii sunt apropiati. Linia cea mai de sus a benzii de valenta este notata cu E_v .
- **banda de conductie (BC)**, aproape complet libera (**almost-empty**), dar in care mai pot veni electroni din banda de valenta in urma excitarii (*termice sau fotonice*) sau a doparii semiconductorului (*tip p sau tip n*). Ea este reprezentata printr-un set de linii orizontale, iar linia cea de mai jos este notata cu E_c .
- **banda interzisa (BI)**, situata intre BV si BC, cu valori de 1 - 4 eV si care are un rol important in raspunsul semiconductorului la excitari optice ale acestuia,
- **nivelul de vid (nivelul de energie zero)** al electronilor liberi din afara cristalului, notat cu E_{vacuum} .
- **nivelul Fermi (E_F)**, care este definit ca fiind energia la care probabilitatea de ocupare de catre un electron are valoarea de $\frac{1}{2}$. Pentru un semiconductor nivelul Fermi se afla la jumatea benzii interzise.

Ocuparea incompleta cu electroni a benzilor de energie din banda de valenta si ocuparea nesemnificativa a benzilor de conductie de catre electroni la semiconductori, permite transportul de sarcina reala (*de electroni*) in ambele benzi si pentru simplificarea prezentarii transportului de sarcina s-a introdus notiunea de gol de sarcina (*hole*).

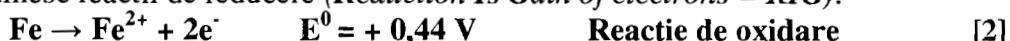
Potentialul redox sau potentialul de reducere al unui element chimic (*specie chimica*), notat cu simbolul E^0 și exprimat în Volti sau mV este o măsură a electronegativității acestuia față de hidrogen (*considerat Electrood Standard*), respectiv este o măsură a capacitatii acestuia de a accepta electroni și prin urmare de a dezvolta reacții de reducere. Potential de reducere al hidrogenului este considerat arbitrar ca fiind zero, conform ecuației de mai jos:



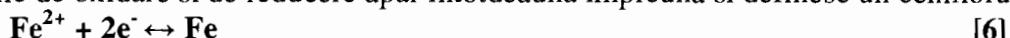
Substanțele care se reduc mai ușor decât hidrogenul (*au E^0 mai mic decât al hidrogenului*) au E^0 negativ și cele care se reduc mai greu decât hidrogenul au E^0 pozitiv.

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

Reacțiile prin care elementele chimice pierd electroni se numesc reacții de oxidare (*Oxidation Is Loss of electrons = OIL*), iar reacțiile prin care elementele chimice primesc electroni se numesc reacții de reducere (*Reduction Is Gain of electrons = RIG*).



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



Substanțele care cedează electroni se numesc substanțe reducatoare 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 (*F₂, Cl₂, Br₂, I₂*).

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

În electrochimie, Electroodul Standard de Hidrogen (ESH) este luat ca referință (*ca valoare de zero*) a scării de potential 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*) și plecând de la relația Nernst^[4] care stabilește legătura de variație a potentialului redox (E_{redox}) a electronilor dintr-un electrolit, cu temperatura și concentrațiile speciilor oxidice (C_{ox}) și reducatoare (C_{re}) din electrolit:

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

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

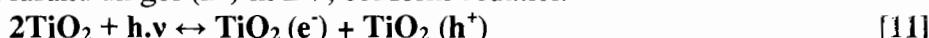
$$E_{F,redox} = - 4,5 \text{ eV} - e_0 \cdot E_{redox} \quad [10]$$

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

Cel mai utilizat semiconductor pentru fotocataliză, prezentat și în Figura 4 este bioxidul de titan (*TiO₂*), ce se găsește sub forma cristalina de Anataza (*cum Eg=3,2 eV*) sau de Rutul (*cum Eg=3 eV*), deoarece:

- este extrem de stabil la radiatii UV,
- este ieftin,
- nu este toxic,
- devine fotoactiv sub acțiunea luminii/radiatiei ultraviolete (3 % din spectrul solar).

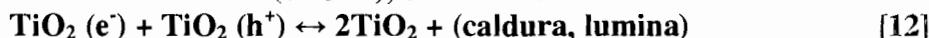
Atunci cand un semiconductor este iradiat cu o cantitate de energie ($h\nu$) mai mare sau egala cu energia BI (Eg), se produce **fotoexcitarea absorbantului**, adica un electron (e^-) trece din BV in BC, lasand un gol (h^+) in BV, conform ecuatiei:



Se formeaza astfel perechile electron-gol ($e^- - h^+$), avand energiile potențiale corespunzătoare nivelerelor termodinamice, E_{BC} pentru electroni si respectiv E_{BV} pentru goluri, astfel incat diferența de potential intre ele ($E_{BC} - E_{BV}$) este egala cu energia benzii interzise E_g .

Perechile de electroni-goluri create ca urmare a absorției radiatiei $h\nu$ (*a fotoexcitarii*) pot avea **4 posibilitati/cai de evolutie/dezexcitatie** (*prezentate in Fig. 5-a; 5-b*), pe intreaga perioada de iradiere (*respectiv de existenta a perechilor de electroni-goluri, deoarece aceste perechi se pot mentine si dupa incetarea iradierii*) si anume:

Caile de evolutie 1 si 2: se pot recombină la suprafața semiconductorului (**calea 1**) sau in volumul semiconductorului (**calea 2**), conform ecuatiei:

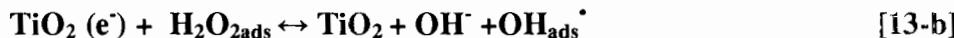


Calea de evolutie 3: electronii necompensati care ajung la suprafața semiconductorului sunt preluati de **elementele Acceptoare de electroni (A)**, adsorbite pe suprafața acestuia, asa cum este cazul oxigenului ($\text{O}_{2-\text{ads}}$), care devine ion negativ/anion (O_2^-), care este in fapt un radical superoxid (*notat cu O_2^- , ce reprezinta o structura cu electroni neimperecheati*) prin **reactii de reducere (foto-reducere)**, conform ecuatiei:



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

Moleculele de "Hydrogen peroxide" (H_2O_2 , *care este un by-produs al reactiilor de photocataliza, cu oxigen monovalent*), adsorbite pe suprafața semiconductorului si rezultate prin compunerea **radicalilor hidroperoxil (HO_2^-)**, generati in urma recombinarii anionilor de O_2^- cu protonii de H_2 (*conform ecuatilor 15 si 16*), prin reactii de reducere vor produce radicali si ioni hidroxil, conform ecuatiei:



Electronii din BC reactioneaza si cu speciile de poluanti oxidici, conform ecuatiei:

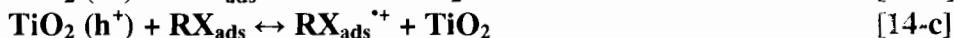


Asadar, electronii fotogenerati reactioneaza cu oxigenul adsorbit la suprafața semiconductorului formand **"superoxide anion"** (O_2^-), care va indeplini rolul de agent de oxidare in reactia cu moleculele organice ale poluantilor care ajung pe suprafața semiconductorului, creind din acestia produsi oxidici, conform ecuatiei 17.

Calea de evolutie 4: golurile necompensate care ajung la suprafața semiconductorului preiau electroni de la **elementele Donoare de electroni (D)**, adsorbite pe suprafața semiconductorului, cum este cazul moleculelor de apa ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$), a ionilor de hidroxil (OH^-_{ads}), sau a poluantilor (RX_{ads}) cu formarea unui radical hidroxil (OH^-), sau a unui radical complex ($\text{RX}_{\text{ads}}^{++}$) prin **reactii de oxidare (foto-oxidare)**, conform ecuatiei:



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



Asadar, gurile fotogenerate care ajung la suprafața semiconductorului sunt reductori puternici si oxideaza apa sau ionii de hidroxil adsorbuti la suprafata, formand radicali hidroxil (*cu potential oxidant foarte ridicat*), sau oxideaza direct compusii poluanti adsorbuti pe suprafața semiconductorului, generand radicali complexi.

Radicalii superoxid (O_2^-) si protonii (H^+) generati in procesele anterioare reactioneaza intre ei cu formarea radicalilor hidroperoxil (HO_2^- = **hydroperoxyl radical or perhydroxyl radical**), care in final produc moleculele de O_2 si H_2O_2 (**hydrogen peroxide**), conform ecuatilor:



Radicalii si ionii formati la suprafata semiconductorului participa la urmatoarele procese:

- reactioneaza cu compusii poluananti absorbiti pe suprafata semiconductorului, conform ecuatiei:



- participa la reactii chimice in solutii prin difuzarea de la suprafata semiconductorului in solutii,
- se recombina prin reactii cu transfer de electroni, reducand randamentul procesului de fotocataliza.

Radiatia solară ajunsă pe Pamant ($E=h \cdot v$ - in Jouli; unde $h = \text{constanta lui Planck} = 6,6242 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ si $v = c/\lambda = \text{frecventa radiatiei in Hz}; c = \text{viteza lumii} = 2,9978 \cdot 10^8 \text{ m/s} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, (vezi Figura 6, conform [7]-<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>) este o portiune din radiatia electomagnetica produsa de Soare, ce cuprinde:

- radiatia ultravioletă, cu lungimea de unda (λ) cuprinsa intre lungimea de unda a radiatiei X si a luminii vizibile, adica intre 10 nm (ce corespunde la 30 THz) si 380 nm (ce corespunde la 789,5 THz), ceea ce corespunde fotonilor cu energie de la 124 eV la 3,1 eV,
- radiatia vizibila, cu lungimea de unda intre 380 nm (ce corespunde la 789,5 THz) si 740 nm (ce corespunde la 405,4 THz), ce contine lumina:
 - violet, cu $\lambda_m = 400 \text{ nm}$ si $v_m =$, ce corespunde fotonilor cu energie de 3,1 eV,
 - indigo, cu $\lambda_m = 450 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,755 eV,
 - albastru, cu $\lambda_m = 500 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,480 eV,
 - verde, cu $\lambda_m = 550 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,254 eV,
 - galben, cu $\lambda_m = 600 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 2,066 eV,
 - orange, cu $\lambda_m = 650 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 1,907 eV,
 - rosie, cu $\lambda_m = 700 \text{ nm}$, ce corespunde fotonilor cu energie de 1,771 eV.
- radiatia infrarosie, cu lungimea de unda cuprinsa intre 740 nm (ce corespunde la 405,4 THz) si 300.000 nm = 0,3mm, ce corespunde fotonilor cu energia de la 1,675 eV la 0,0041 eV.

Plecand de la faptul ca din energia de 1 kW/m^2 , transmisa de Soare pe Pamant: 525 W (adica 52,5%) este contributia radiatiei infrarosii; 445 W (adica 44,5%) este contributia radiatiei vizibile si numai 30W (adica 3%) este contributia radiatiei ultraviolete, s-a cautat imbunatatirea eficientei procesului de fotocataliza prin utilizarea fotocatalizatorilor care sunt fotoactivi (*absorb energie*) in domeniul vizibil si infrarosu.

Acoperirile cu autocuratare si autoigenizare realizate conform inventiei se adreseaza in primul rand componentelor arhitecturale de constructie (*geam arhitectural; gresie; faianta, beton, etc.*) din industria constructiilor domestice si industriale, dar pot fi utilizate si in multe alte domenii ale materialelor de constructie, etc. in care se doreste realizarea unor suprafete cu autocuratare si autoigenizare (*cu proprietati antibacteriene*).

Pentru realizarea acoperirilor cu autocuratare si autoigenizare se pot utiliza o multime de materiale semiconductoare fotosensibile, dar alegerea acestora trebuie sa tina cont de:

- stabilitatea acestora in timpul procesului de fotocataliza
- lipsa de toxicitate
- pozitiile benzii de valenta (BV) si a benzii de conductie (BC), care determina:
 - marimea benzii interzise (BI)
 - eficienta/randamentul procesului fotocatalitic in formarea de perechi electron-gol
 - domeniul de frecventa/ lungime de unda/ energia radiatiei la care este fotosensibil.

Sunt cunoscute o multitudine de metode si de materiale, pentru realizarea in vid sau in atmosfera deschisa a acoperirilor cu auto-curatare si auto-igenizare, care aparțin domeniului de realizare a acoperirilor in vid sau cu desfasurare in atmosfera deschisa si care se diversifica in mod continuu. Astfel, tehniciile de depunere in vacuum, tip Chemical Vapor Deposition (CVD), dar mai ales cele de tip Physical Vapor Deposition (PVD) au o larga utilizare in depunerea materialelor fotoconductoare si permit realizarea de acoperiri fotocatalitice nanostructurate si dopate cu metale sau nemetale ce creste randamentul procesului de fotocataliza si asigura functionarea acestora in domeniul radiatiei vizibile.

Tehnicile tip PVD utilizate in realizarea acoperirilor fotocatalitice au de asemenea marele avantaj ca permit controlul riguros al proprietatilor materialului depus, dar au si marele dezavantaj ca sunt scumpe si nu pot fi utilizate cu usurinta si uneori deloc in toate domeniile, cum ar fi de exemplu domeniul constructiilor si al materialelor de constructii (*pe pereti din beton de exemplu*), in care acoperirile fotocatalitice sunt larg raspandite.

De asemenea pentru realizarea acoperirilor fotocatalitice se pot utiliza si tehnici de realizare prin sinteza a pulberilor nanometrice din:

1. faza gazoasa (*evaporarea metalului topit; descompunerea termica brusca in vid sau descompunerea prin piroliza laser a volatilelor organometallice*),
2. faza lichida (*reducerea hidrurilor metalice cu reductanti puternici; tehnici coloidale cu controlul nucleatiei*),
3. faza mixta (*sinteza catalizatorilor conventionali pe suporti oxidici; depunerea vaporilor metalici intr-un lichid criogenic; sinteza prin socuri explosive*).

Spre exemplu o metoda larg utilizata in realizarea prin sinteza a materialelor nanostructurate, respectiv a acoperirilor cu autocuratare si autoigenizare este metoda de sinteza chimica cu ultrasunete (vezi articolele: [8]-*Application of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*; [9]-*Ultrasonic Sonochemistry*).

Un dezavantaj esential al acestei metode este faptul ca pentru sinteza fotocatalizatorilor se folosesc uneori precursori neecologici sau sunt necesare temperaturi inalte (*sub 1000 °C pentru descompunerea lor*)^[8, 9].

Metoda de depunere a pulberilor nanometrice la presiune atmosferica, folosind plasma rece (*Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition- APCPPD*) este o metoda foarte recenta de depunere a straturilor subtiri in mediul ambiant, ce combina tehnologia producerii plasmei reci cu tehnologia antrenarii si depunerii nanopulberilor (*procedeul IMPAKT®-[10]*) si nu a fost utilizata pana in prezent la realizarea acoperirilor cu materiale fotocatalizatoare.

Aceasta tehnologie se afla in stadiu de transfer tehnologic si de utilizare incipienta in aplicatii industriale de catre companiile: **Powder & Surface GmbH** (www.powderandsurface.de); **Plasmatreat** (www.plasmatreat.de; www.plasmatreat.com) si **Reinhausen Plasma GmbH** (www.reinhausen-plasma.com).

Dispozitivul de producere a plasmei (*Plasma torch/Plama nozzle*), cu sau fara alimentare cu pulbere nanometrica este descris spre exemplu in Brevetul nr. US 6.800.336 B1 din 5. Octombrie 2004, autor Försel si altii si este disponibil comercial, cu diferite solutii tehnice la companiile: **Plasmatreat** (www.plasmatreat.de); **Diener Electronik** (www.plasma.de); **ACXYS Atmospheric Plasma** (www.acxys.com), etc.

Dispozitivele de antrenare a nanopulberii sunt comerciale si se gasesc pe pagina web a companiei **Powder & Surface GmbH** (www.powderandsurface.de).

Avantajele acestei tehnologii de depunere fata de alte tehnologii utilizate sunt:

1. Este posibila depunerea oricarui material fotocatalitic, disponibil comercial sub forma de nanopulberi, atat nedopat cat si dopat cu nemetale sau metale pentru a deveni activ si in domeniul radiatiilor solare din domeniul luminii vizibile,
2. Este posibila depunerea materialului fotocatalitic pe orice substrat si cu aderenta ridicata, asigurata de curatarea si activarea cu plasma a suprafetei,
3. Posibilitati de crestere/ imbunatatire a hidrofilicitatii suprafetei fotocatalizatoare, prin tratamentul suprafetei in plasma;
4. Consumurile energetice si costurile de realizare a acoperirilor sunt foarte reduse;
5. Permite depunerea nanopulberilor pe orice tip de material inclusiv pe materiale sensibile la temperatura (*plastice, sticla, ceramica, etc.*), deoarece temperatura materialului de depunere este foarte scazuta, dar permite si depunerea nanopulberilor din materiale sensibile la temperatura;
6. Nu se produce oxidarea pulberii in timpul transportului sau in timpul depunerii;
7. Proprietatile originale ale pulberii se transfera acoperirii;
8. Exista posibilitatea depunerii materialelor sensibile la oxigen;

9. Se pot obtine acoperiri cu densitate inalta / porozitate scazuta (<0,5%);
10. Pregatirea suprafetei inaintea acoperirii este recomandabil sa fie efectuata folosind tratamentul cu plasma in atmosfera deschisa;
11. Aderenta la substrat este ridicata, dar se poate imbunatatii prin tratamentul cu plasma al suprafetei inaintea depunerii;
12. Impurificarea stratului photocatalitic de catre substrat este eliminata prin depunerea unui strat bariera dintr-un oxid (SiO_2 ; ZrO_2 ; SnO_2 ; Al_2O_3), intre substrat si stratul photocatalizator;
13. Straturile depuse sunt fara stresuri reziduale, ce permite realizarea de straturi groase si fara defecte (*pana la 200 μm*), imposibil de realizat prin alte metode;
14. Lucrand in atmosfera deschisa metoda CGDSD poate fi usor integrata in orice flux tehnologic si este compatibila de a lucra cu roboti (*poate fi automatiza cu roboti*).

Un dezavantaj al acestei metode este legat de costul mai ridicat al pulberilor nanometrice decat al pulberilor micrometrice, dar pe masura dezvoltarii tehnologiilor de producere a pulberilor nanometrice aceste costuri se reduc continuu. Un alt dezavantaj al metodei APCPPD, dar care poate fi usor evitat, este legat de masurile de protectie care trebuie asigurate pentru lucru in siguranta cu pulberile nanometrice.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia o constituie elaborarea unei noi tehnologii de realizare in atmosfera deschisa si la costuri competitive, pe orice tip de substrat, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, precum si de purificare a aerului, din materiale photocatalitice sensibile la radiatia solara.

Conform inventiei acoperirile cu autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, precum si cu efect de purificare a aerului sunt realizate din materiale photocatalitice nanometrice (*din nanopulberi cu dimensiuni de 2-100 nm*), pe baza de TiO_2 ; ZnO ; WO_3 ; $CdSe$; CdS , etc., nedopate sau dopate cu nanopulberi de N; S; Ag; Au; Cu; Ce; Pt, etc. pentru extinderea domeniului de absortie a luminii solare din ultraviolet in vizibil, folosind:

1. **Metoda Depunerii cu Plasma Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition)**, ce asigura depunerea materialului photocatalizator, cu sau fara dopanti si cu grosimi de pana la 200 μm . Doparea TiO_2 cu un metal se realizeaza prin depunerea simultana a nanopulberilor de TiO_2 si de metal dopant, combinata cu
2. **Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (Open Air Plasma Surface Treatment)**, ce utilizeaza uzual gazul comprimat drept gaz de lucru si asigura activarea si supercuratarea suprafetei ce urmeaza a fi acoperita, precum si proprietati de superhidrofilicitate pentru suprafetele acoperite cu photocatalizatori. De asemenea aceasta metoda asigura si doparea cu azot a depunerii de TiO_2 , daca tratarea depunerii de TiO_2 se face cu plasma ce utilizeaza azotul drept gaz de lucru.

Avantajele esentiale ale noii tehnologii, ce combina 2 tehnologii cunoscute au fost prezentate anterior.

Din multitudinea de combinatii posibile de:

1-tipuri si dimensiuni de pulberi de materiale photocatalizatoare si materiale dopante utilizabile (*pulberi nanometrice sau micrometrice*);

2-metode de depunere in atmosfera deschisa a straturilor photocatalitice si a dopantilor din nanopulberi sau pulberi micrometrice (*tip CPPD, respectiv CGDSD*);

3-cu sau fara utilizarea metodei de tratare cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (*Open Air Plasma Surface Treatment*);

4-tipul de substrat pe care se face acoperirea, se dau mai jos doua procedee de realizare a a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, din:

A- TiO_2 dopat cu N_2 cu o concentratie de 2-5%, pe: **a**-materiale metalice; **b**-sticla; **c**-materiale de constructie

B- TiO_2 dopat cu Ag, cu o concentratie totala de 2-5%, pe: a-materiale metalice; b-sticla; c- materiale de constructie

A. Procedeul de realizare a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, precum si de purificare a aerului, din: TiO_2 dopat cu N_2 pe: a-materiale metalice sau sticla; b- materiale de constructie (*pe beton*) cuprinde urmatoarele faze:

1. curatarea preliminara a substratului prin procedee clasice (*fara agenti chimici*),
2. supercuratarea si activarea suprafetei substratului prin tratament cu plasma in atmosfera deschisa (*metoda Open Air Plasma Surface Treatment*), in vederea imbunatatirii aderentei stratului bariera/fotocatalizator depus,
3. aplicarea prin spreiere a stratului bariera din SiO_2 lichid, sau prin utilizarea metodei ACPPD a SiO_2 sub forma de nanopulbere. Grosimea uzuala a stratului bariera de SiO_2 tebuie sa fie de 0,25-1,5 μm pentru a se asigura eliminarea totala a inflentei substratului asupra eficacitatii fotocatalitice a TiO_2 .
4. aplicarea stratului fotocatalizator din TiO_2 , cu grosime de 0,5-5 μm , prin **Metoda Depunerii cu Plasma Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition)**, cu utilizarea *aerului comprimat pentru sustinerea plasmei*. La utilizarea azotului drept gaz de lucru pentru sustinerea plasmei se asigura doparea cu azot a TiO_2 . Concentratia ionilor de azot in stratul de TiO_2 depinde de durata si intensitatea plasmei.
5. tratarea cu plasma (*in azot, cand se doreste doparea TiO_2 cu azot, sau in aer comprimat cand nu se doreste doparea TiO_2 cu azot*) in atmosfera deschisa a peliculei de TiO_2 , pentru cresterea hidrofilicitatii suprafetei peliculei de TiO_2 .

B. Procedeul de realizare a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare, din TiO_2 dopat cu Ag pe: a-materiale metalice sau sticla; b- materiale de constructie (*pe pereti din beton, sau vopsiti*) cuprinde urmatoarele faze:

1. curatarea preliminara a substratului prin procedee clasice (*fara agenti chimici*),
2. supercuratarea si activarea suprafetei substratului prin tratament cu plasma in atmosfera deschisa (*metoda Open Air Plasma Surface Treatment*), in vederea imbunatatirii aderentei,
3. aplicarea prin spreiere a stratului bariera din SiO_2 lichid, sau prin utilizarea metodei ACPPD a SiO_2 sub forma de nanopulbere. Grosimea uzuala a stratului bariera de SiO_2 tebuie sa fie de 0,25-1,5 μm pentru a se asigura eliminarea totala a inflentei substratului asupra eficacitatii fotocatalitice a TiO_2 .
4. aplicarea stratului fotocatalizator din TiO_2 , dopat cu Ag, cu grosime de 0,5-5 μm , prin depunerea simultana a nanopulberilor de TiO_2 si Ag prin **Metoda Depunerii cu Plasma Rece a Nanopulberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition)**, cu doua echipamente distincte de CPPD si cu utilizarea aerului comprimat sau a argonului drept gaz de lucru pentru sustinerea plasmei.
5. tratarea cu plasma cu aer comprimat in atmosfera deschisa (*metoda Open Air Plasma Surface Treatment*) a peliculei de TiO_2 , pentru cresterea hidrofilicitatii.

References

1. Simplified diagram of electronic band structure of metals, semiconductors, and insulators, from: http://en.wikipedia.org/wiki/Electronic_band_structure
2. Principle of Semiconductor Devices, B. Van Zeghbroek, 2011, from <http://ecee.colorado.edu/~burt/book/>;
3. Band gap - Wikipedia, the free encyclopedia, from: en.wikipedia.org/wiki/Band_gap
4. Fundamentals of Semiconductors Electrochemistry and Photoelectrochemistry, (from www.wiley-vcn.de/bard/pdf/v06_1.pdf)
5. Semiconductor_Band_edge_positions.png, from: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Semiconductor_Band_edge_positions.png
6. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanism and Selected Results, Amy L. Linsebigler, etc. Chem. Rev. 1995, (<http://image.sciencecn.net/olddata/kexue.com.cn/blog/admin//images/upfiles/200710117325893655.pdf>)
7. Solar irradiance spectrum above atmosphere and at surface from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>.
8. Application of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, J. Bang and K. Suslik, from www.adymat.de
9. Ultrasonic Sonochemistry, from journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultrasonch
10. IMPAKT® -powder feeder series (from: www.powderandsurface.de)

REVENDICARILE INVENTIEI

Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului

1. Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice nanometrice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului, **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza **Metoda Depunerii cu Plasma Rece a Nanopolberilor (CPPD = Cold Plasma Powder Deposition)** ce asigura depunerea materialului fotocatalizator, cu sau fara dopanti si cu grosimi de pana la 200 μm , combinata cu **Metoda tratarii cu plasma in atmosfera deschisa a suprafetelor (OAPST-Open Air Plasma Surface Treatment)**, ce utilizeaza drept gaz de lucru aerul comprimat, (*atunci cand nu se doreste doparea fotocatalizatorului cu azot*), sau azotul (*cand se doreste doparea fotocatalizatorului cu azot*) si asigura activarea si supercuratarea suprafetei ce urmeaza a fi acoperita, precum si proprietati imbunatatite de superhidrofilicitate pentru suprafetele acoperite cu fotocatalizatori.
2. Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice nanometrice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului, conform revendicarii 1 si **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza intotdeauna un strat bariera din oxizi (SiO_2 ; ZrO_2 ; SnO_2 ; Al_2O_3) pentru a elimna interactia substratului cu stratul fotosensibil ce duce la scaderea randamentului procesului de fotocataliza si pozitionat intotdeauna intre substrat si pelicula fotocatalizatoare, asa cum se prezinta in Figura 7.
3. Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice nanometrice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului, conform revendicarilor 1 si 2 si **caracterizat prin aceea ca** pentru imbunatatirea aderentei la substrat a stratului bariera , sau a stratului fotocatalizator la stratul bariera se utilizeaza tratamentul in plasma (**OAPST**) a acestor suprafete.
4. Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice nanometrice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului, conform revendicarilor 1 si 2 si **caracterizat prin aceea ca** pentru imbunatatirea hidrofilicitatii stratului bariera, sau a stratului fotocatalizator, ce duce sub actiunea ploii la cresterea randamentului de autocuratare a suprafetelor acoperite cu fotocatalizatori, se utilizeaza tratamentul in plasma (**OAPST**) a acestor suprafete.
5. Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiatia solara, a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor, dar si cu efect de purificare a aerului, conform revendicarilor 1 si 2 si **caracterizat prin aceea ca** materialele fotocatalitice sensibile numai la radiatia ultravioleta, pot fi dopate cu azot sau cu metale (Ag ; Au ; Cu ; Ce ; Pt , etc.), folosind azotul drept gaz de lucru la tratamentul in plasma (**OAPST**), sau depunerea simultana a materialului fotosensibil si a metalului dopant prin metoda APCPPD, pentru a deveni fotosensibil in domeniul luminii vizibile, ceea ce duce la cresterea randamentului fotocatalitic.

DESENELE INVENTIEI

**Procedeu de realizare, din materiale fotocatalitice sensibile la radiatia solara,
a acoperirilor cu proprietati de autocuratare si autoigenizare a suprafetelor,
dar si cu efect de purificare a aerului**

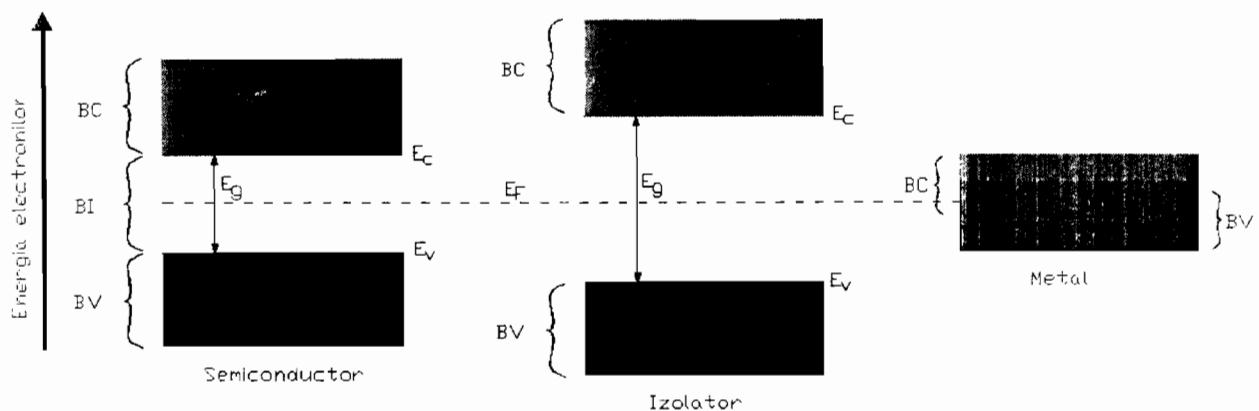


Figura 1: Diagrama simplificata a structurii benzilor de energie ale electronilor pentru: semiconductoare; izolatori si metale.

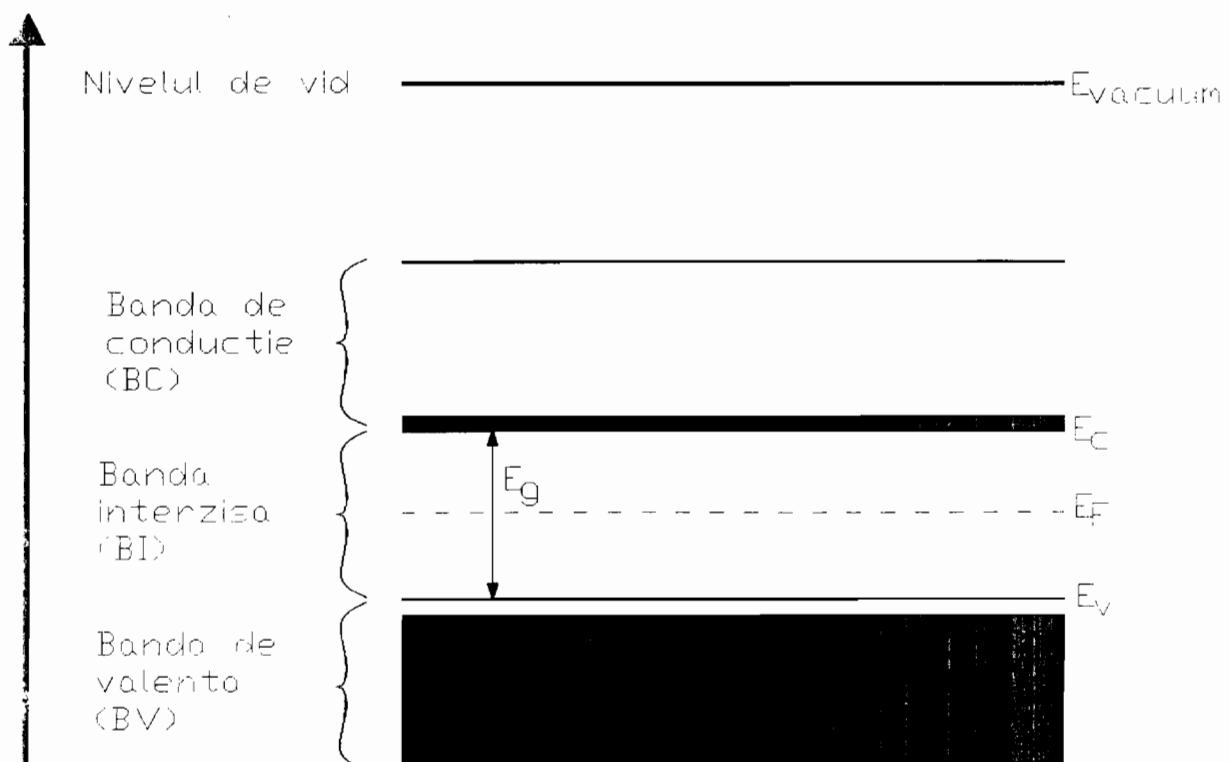


Figura 2. Diagrama simplificata a benzilor de energie pentru materiale semiconductoare

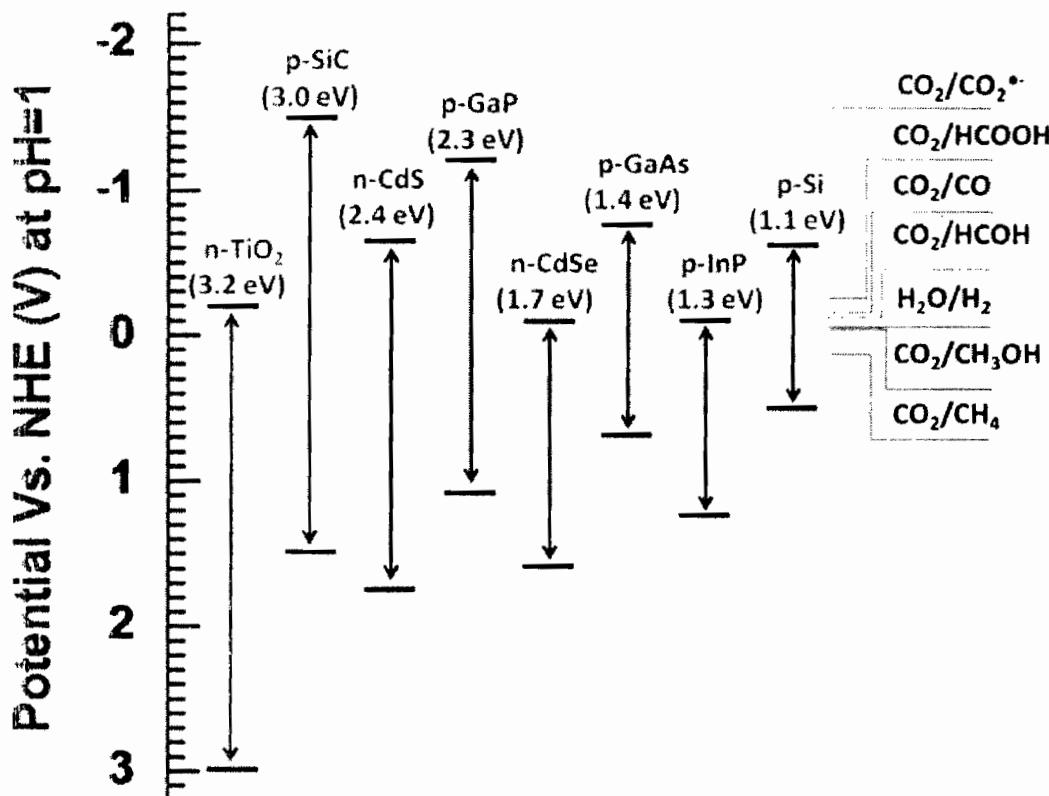


Figura 3. Potentialul de reducere (potentialul redox) al unor materiale semiconductoare, fata de Electrodul Standard de Hidrogen

(from: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Semiconductor_Band_edge_positions.png)

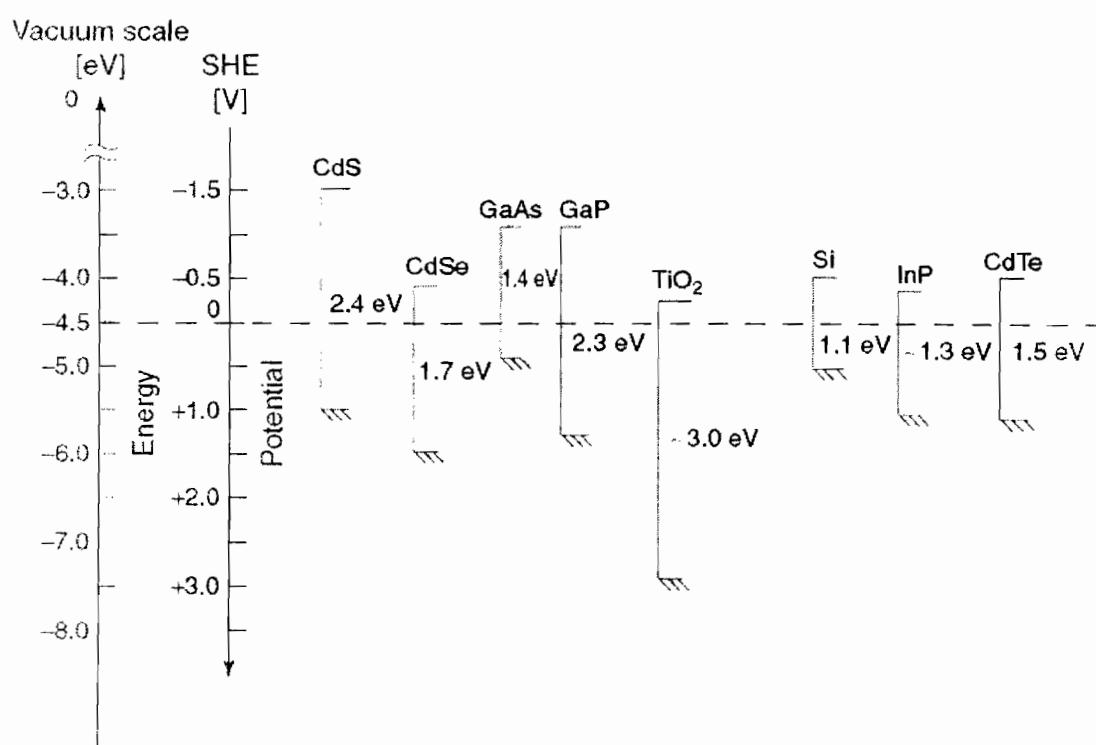


Figura 4.
Pozitia relativă a benzilor interzise fata de nivelul de vid (E_{vacuum}) si fata de Electrodul Standard de Hidrogen (ESH), pentru materialele semiconductoare uzuale.
(from: <http://image.sciencecn.net/olldata/kexue.com.cn/blog/admin//images/upfiles/200710117325893655.pdf>)

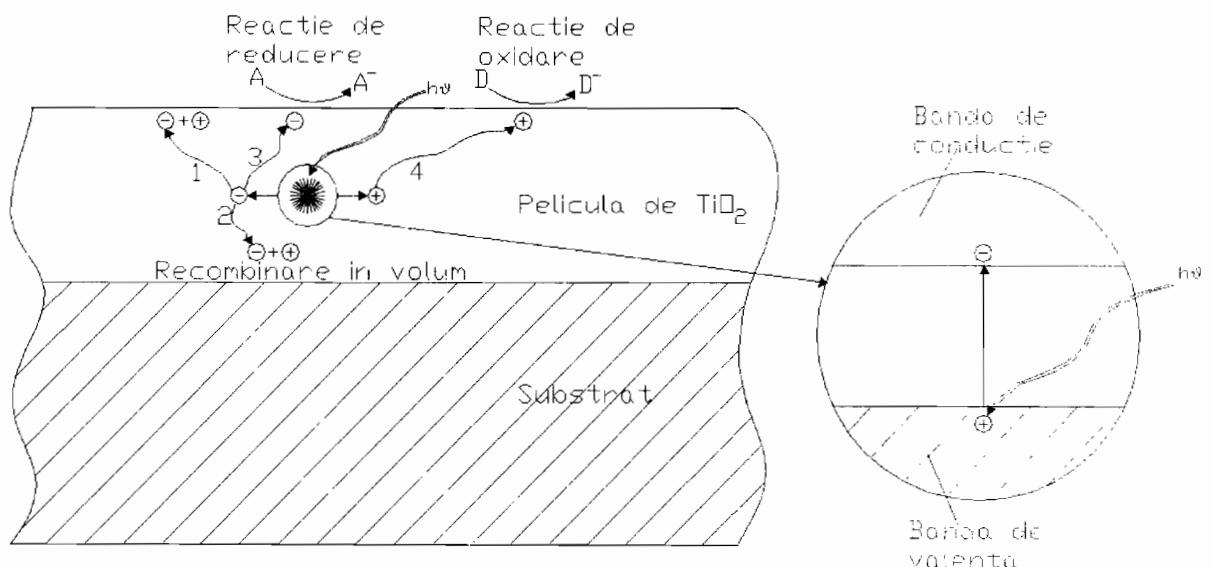


Figura 5.
Schema de fotoexcitare si de dezexcitare pentru un semiconductor

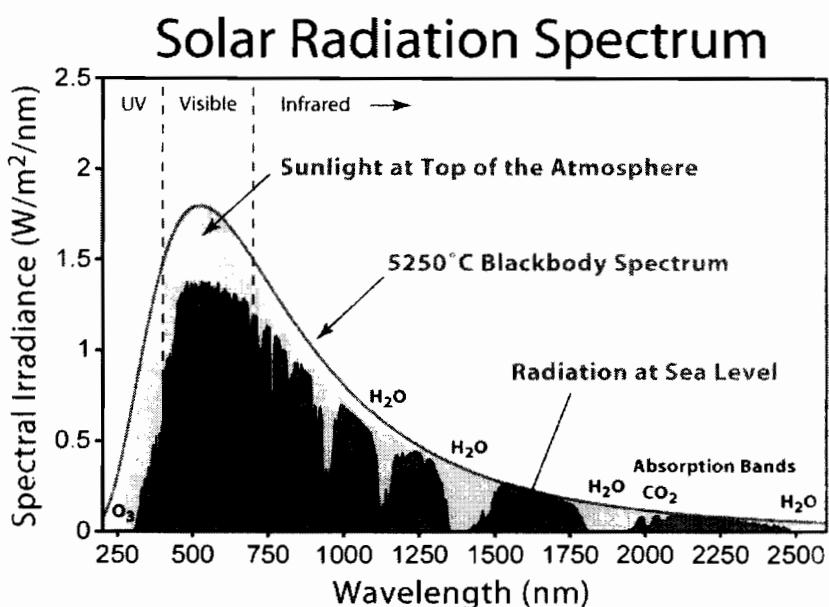


Figura 6.
Spectrul radiatiei solare functie de lungimea de undă

(Solar irradiance spectrum above atmosphere and at surface. From: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>)

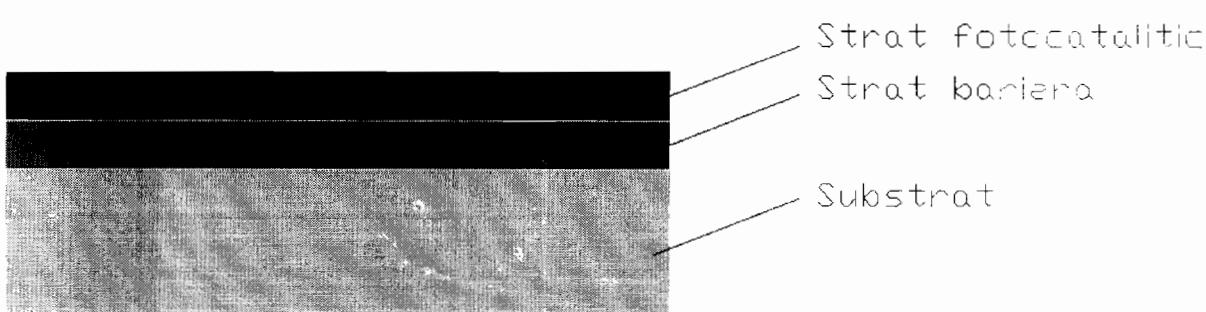


Figura 7.
Dispunerea stratului bariera si a stratului photocatalitic pe substrat