



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00679

(22) Data de depozit: 29/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO

(72) Inventatori:
• COVEI MARIA, BD.VICTORIEI NR.13,
BL.34, SC.C, AP.3, BRAȘOV, BV, RO;

• VIȘA ION, STR.CLOȘCA NR.48, BRAȘOV,
BV, RO;
• DUȚĂ-CAPRĂ ANCA,
STR. ALBATROSULUI NR. 8, AP. 17,
BRAȘOV, BV, RO;
• PERNIU DANA, STR. DOBROGEA NR. 52,
AP. 11, BRAȘOV, BV, RO;
• BOGATU CRISTINA AURICA,
CALEA BUCUREȘTI NR.62, BL.A13, SC.B,
AP.9, BRAȘOV, BV, RO

(54) STRATURI SUBȚIRI COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI
SIMULTANE DE AUTOCURĂȚARE FOTOCATALITICĂ
ȘI ANTIREFLEXIE PENTRU SUPRAFEȚE VITRATE, METODĂ
DE OBȚINERE ȘI MODUL DE UTILIZARE AL ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la straturi subțiri compozite pe bază de dioxid de titan TiO_2 , trioxid de wolfram WO_3 și oxid de grafenă redus rGO, cu proprietăți simultane de autocurățare fotocatalitică în domeniul UV - VIS, anti-reflexie și transparență în domeniul VIS destinate aplicării pe suprafețe vitrate cum sunt geamurile, ferestrele, panourile fotovoltaice și alte suprafețe asemenea deja montate, la metoda de obținere a acestor straturi și la modul de utilizare al acestora. Straturile subțiri compozite conform invenției sunt formate din straturi succesive de TiO_2 - rGO/ WO_3 - rGO sau WO_3 - rGO/ TiO_2 - rGO sau un strat mixt TiO_2 - WO_3 - rGO, depuse pe suprafețe vitrate prin pulverizarea la tempe-

ratură joasă a unor dispersii stabile care cuprind faza dispersată constând în pulberi sol - gel de TiO_2 - WO_3 - rGO, mediul continuu format din apă și etanol, și un stabilizator care este dodecilsulfatul de sodiu. Metoda de obținere a straturilor subțiri compozite conform invenției constă în pulverizarea cu ajutorul unui vas atomizor și al aerului sub presiune a dispersiei stabile pe o suprafață vitrată, încălzită la temperatură joasă, a unui număr mic de secvențe de pulverizare cu pauză de până la 5 minute între două secvențe consecutive.

Revendicări: 3
Figuri: 6



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2020 00649
Data depozit	29-10-2020

1

14

Straturi subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica si antireflexie pentru suprafete vitrate, metoda de obtinere si modul de utilizare al acestora

Inventia se refera la niste straturi subtiri compozite pe baza de dioxid de titan (TiO_2), trioxid de wolfram (WO_3) si oxid de grafena redus (rGO), cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica in domeniul UV-VIS, antireflexie si transparenta in domeniul VIS pentru aplicare pe suprafete vitrate (geamuri, ferestre, panouri fotovoltaice, pereti cortina, parbrize, etc.) deja montate, precum si la metoda de obtinere al acestora pornind de la dispersii stabile de pulberi sol-gel, precum si la modul de utilizare al acestora.

Este cunoscut ca suprafetele cu autocuratare pot indeparta poluantii in doua moduri: (1) prin deplasarea poluantului de pe suprafata superhidrofoba (unghiul de contact al apei pe suprafata este cat mai mare, preferabil peste 150°), atunci cand picaturile de apa antreneaza murdaria sau (2) prin descompunerea poluantului de pe suprafata superhidrofila (unghiul de contact al apei pe suprafata este cat mai mic, preferabil sub 10°) prin procesul de fotocataliza (*Syafiq A., Pandey A.K., Adzman N.N., Rahim N.A.: Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels, Solar Energy, 162, 597–619 (2018)*). **Dezavantajul** primului mecanism este acela ca nu permite degradarea poluantului si faptul ca se folosesc adesea acoperiri pe baza de compusi organici, care in timp sufera degradare accentuata. **Dezavantajul** celui de-al doilea mecanism este faptul ca adesea sunt utilizate acoperiri din materiale cu cost ridicat, sau care necesita conditii de depunere avansate (temperatura ridicata, vid, etc.) care sunt costisitoare si cu consum mare de energie.

Este cunoscut faptul ca materialul fotocatalitic cel mai des utilizat este dioxidul de titan (TiO_2), datorita eficientei sale in degradarea poluantilor organici, a proprietatilor de udare foarte bune (unghi de contact, θ , mai mic de 10° , unde θ este unghiul dintre suprafata fotocatalizatorului si tangenta la picatura de apa depusa pe aceasta suprafata), in special sub iradiere UV, precum si a stabilitatii sale in mediu apos (de Jesus M., Timò G., Agustín-Sáenz C., Braceras I., Cornelli M., de Mello Ferreira A.: *Anti-soiling coatings for solar cell cover glass: Climate and surface properties influence, Solar Energy Materials and Solar Cells, 185, 517-523 (2018)*). **Dezavantajele** utilizarii TiO_2 sunt (1) necesitatea utilizarii radiatiei UV pentru fotoactivare,

MC J. Visa
ABH
AM
AK

datorita energiei benzii interzise de 3,0..3,2 eV, precum si (2) predispozitia catre recombinaii electron-gol in material. Pentru a ameliora primul dezavantaj, se poate dopa dioxidul de titan cu ioni de metale sau de nemetale, poate fi asociat cu metale nobile sau cu alti semiconductori pentru a forma structuri tandem (Ohtani, B.: *Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*, J. Photochem. Photobiolog. C: Photochem. Rev., 11, 157-178 (2010), Duta, A., Andronic, L., Enesca, A.: *The influence of low irradiance and electrolytes on the mineralization efficiency of organic pollutants using the Vis-active photocatalytic tandem CuInS₂/TiO₂/SnO₂*, Catal. Tod., 300, 18-27 (2018)).

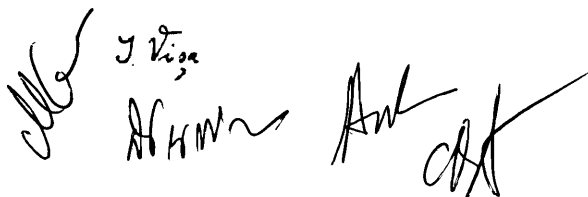
Diverse solutii au fost propuse si in brevete precum RO132549 A0 (*Dispersie fotocatalitica activa in domeniul vizibil al radiatiei luminoase si metoda de obtinere*, Perniu D, Bogatu C., Duta A., Isac L., Covei M., Visa I., Neagoe M.) in care este descrisa o structura pe baza de TiO₂-Cu_xS si nanoparticule de argint. **Dezavantajul** acestui material il reprezinta utilizarea sulfurii de cupru care este inchisa la culoare ceea ce nu permite dispersiei sa fie depusa pe suprafete vitrate. In mod similar, in brevetul RO132438 A0 (*Metoda fotocatalitica pentru dezinfectia suprafetelor interioare, si compozitie de vopsea lavabila biocida, cu proprietati fotocatalitice*, Bucuresteanu R.C.) este descris un material pe baza de TiO₂ anatas si ZnO, dopate cu metale tranzitionale pentru aplicare pe zidarie, beton, tencuiala, BCA, caramida, sau pereti de gips-carton. **Dezavantajul** si in acest caz este culoarea alb-opac a acoperirilor, care le face inadecvate pentru aplicarea pe suprafete vitrate, transparente. Brevetul RO130322 A2 (*Materiale si structuri de stratificari subtiri cu proprietati fotocatalitice si antimicrobiene, si procedee de tratament al suprafetelor exterioare si interioare ale autovehiculelor pentru a le asigura proprietati de: hidrofilizare, aderenata, antiaburire, autoigienizare, antiprafuire, autocuratare si reducerea indicata a noxelor auto*, Mateescu A., Mateescu G.) prezinta o serie de materiale compozite pe baza de TiO₂, SiO₂, Ag si, optional, N in diverse combinatii. Desi materialele sunt adecvate pentru depunerea pe parbriz si luneta, deci transparente, **dezavantajul** acestora este faptul ca o parte dintre acestea se obtin printr-o metoda greu accesibila, care necesita plasma. Un alt **dezavantaj** este faptul ca materialul depus sub forma de strat subtire se obtine din dispersii pe baza de pulberi comerciale, ale caror proprietati (structurale, morfologice, de suprafata) nu pot fi controlate prin metoda de depunere.

CCC
J. Visa
SFW
AN
CJH

Este cunoscut ca prin asocierea dioxidului de titan cu trioxid de wolfram (WO_3) se poate extinde domeniul de fotoactivare din UV in VIS, datorita energiei mai mici a benzii interzise a WO_3 de 2,3..2,7 eV (Parthibavarman, M., Karthik, M., Prabhakaran, S.: *Facile and one step synthesis of WO_3 nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst and humidity sensing material*, *Vacuum* 155, 224-232 (2018)). Un astfel de material compozit a fost descris in brevetul US 2004/0241040 (*Tungsten oxide/Titanium dioxide photocatalyst for improving indoor air quality*, Di Wei T., Obee N., Hay, S.O., Schmidt W.R., Sangiovanni J.J.), fiind depus pe un grilaj in forma de fagure, in cadrul unui sistem de purificare al aerului. Desi materialul este eficient in degradarea poluantilor din aer, chiar si in conditii de umiditate extrema (datorita stabilitatii stratului superficial de WO_3), **dezavantajul** il constituie necesitatea unui sistem de circulatie a aerului pentru ca poluantii sa fie adsorbiti pe suprafata fotocatalizatorului.

Este cunoscut ca asocierea dintre oxizi metalici, precum TiO_2 sau WO_3 , si compusi 2D cum sunt grafena, oxidul de grafena sau oxidul redus de grafena (rGO) poate conduce la o eficienta fotocatalitica imbunatatita, datorita faptului ca acesti derivati ai carbonului preiau electronii din banda de conductie a semiconductorului, prevenind astfel recombinarea electron-gol (Low, F.W., Lai, C.W., *Recent developments of graphene- TiO_2 composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82, 103-125 (2018)). **Dezavantajul** utilizarii compusilor 2D pe baza de carbon este stabilitatea limitata a unora dintre acestia (oxid de grafena, oxid redus de grafena) la temperatura ridicata; oxidul redus de grafena este stabil numai pana la temperatura 160°C . Desi materiale compozite pe baza de TiO_2 , WO_3 si rGO au fost raportate in literatura ca avand proprietati fotocatalitice bune sub iradiere UV si VIS (Hao, X., Li, M., Zhang, L., Wang, K., Liu, C.: *Photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{GO}$ nano-composite with high efficient photocatalytic performance for BPA degradation under visible light and solar light illumination*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 55, 140-148 (2017)), **dezavantajul** acestora este ca nu prezinta simultan si superhidrofilie (necesara in procesul de autocuratare) sau proprietati optice controlate (transmitanta mare si reflectanta mica in domeniul VIS).

Este cunoscut ca proprietatile straturilor subtiri depind in mod direct de metoda de depunere si parametrii acesteia. Pentru (re)aplicarea unor straturi subtiri pe suprafete deja montate (ferestre in cladiri, module PV in parcuri, etc.) este necesara o metoda de depunere la temperatura scazuta (sub 100°C), care sa permita acoperirea unei suprafete mari, care sa aiba cost scazut si impact



J. Viga
N. H. M.

redus asupra mediului. Brevetul RO 132815 A0 (*Strat mezoporos pentru celule solare pe baza de perovskiti, si metoda de obtinere, Pintilie I., Tomulescu A.G., Leonat L.N., Stancu V., Beseleaga S.C., Toma V., Dumitru V.G., Pintilie L.*) descrie o metoda de obtinere a materialului TiO_2 cu proprietati controlate, utilizand pulverizarea unei dispersii pentru a obtine un strat subtire mezoporos. Aceasta tehnica se preteaza la suprafete de dimensiuni mari si este accesibila din punct de vedere tehnologic si al costului. Dezavantajul metodei este acela ca pentru a fi aderente, straturile subtiri sunt sinterizate in cuptor la temperatura ridicata ($500^{\circ}C$) timp de 1 ora. Astfel, metoda nu este aplicabila pentru suprafete deja montate.

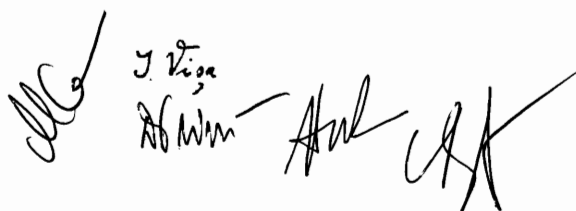
Problema tehnica pe care o rezolva inventia este asigurarea simultana a proprietatilor de autocuratare fotocatalitica sub iradiere din domeniul UV-VIS al radiatiei, de antireflexie si transparenta in domeniul VIS al radiatiei prin utilizarea unor structuri cu compozitia TiO_2 -rGO/ WO_3 -rGO sau WO_3 -rGO/ TiO_2 -rGO sau TiO_2 - WO_3 -rGO obtinute din pulverizarea pe suprafata vitrata a unor dispersii stabile.

O alta problem tehnica pe care o rezolva inventia este utilizarea unei metode de obtinere bazata pe obtinerea, prin procesul sol-gel, de pulberi compozite cu proprietati controlate pe baza de TiO_2 , WO_3 si rGO, in diverse combinatii, care pot fi utilizate in obtinerea de dispersii stabile pentru un interval adecvat de timp.

Modul de utilizare, conform inventiei, solutioneaza o alta problema tehnica prin obtinerea de acoperiri de dimensiuni semnificative, la temperaturi joase ($40..80^{\circ}C$), cu un grad de toxicitate redus si cu cost scazut.

Straturi subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica si antireflexie pentru suprafete vitrate, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- *Obtinerea straturilor subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica (unghi de contact cu apa $\theta=10..15^{\circ}$ si eficienta in degradarea albastrului de metilen din solutie cu concentratia initiala de 10 ppm, dupa 1 ora de contact la intuneric intre strat si solutie si 6 ore sub iradiere cu radiatie 10%UV+90%VIS, cu iradiana foarte joasa $G=34 W/m^2$), transparenta ridicata ($T>80\%$) si proprietati de antireflexie ($R<20\%$) in domeniul VIS;*

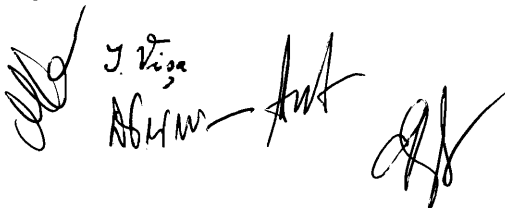


Handwritten signatures and initials at the bottom of the page, including a large signature on the left and several smaller ones to the right.

- Extinderea domeniului de fotoactivare al straturilor subtiri de TiO₂ din domeniul UV in domeniul UV-VIS si reducerea procesului de recombinare electron-gol, datorita asocierii TiO₂ cu WO₃ si cu rGO;
- Obtinerea de straturi subtiri compozite cu proprietati de autocuratare fotocatalitica si antireflexie, cu grad ridicat de transparenta ceea ce permite aplicarea acestora pe suprafete vitrate;
- Obtinerea de straturi subtiri compozite cu proprietati controlate din parametrii procesului sol-gel, al procesului de dispersare si al procesului de pulverizare adecvate pentru diferite tipuri de substraturi vitrate;
- Obtinerea de straturi subtiri compozite cu un grad ridicat de hidrofilie care permite adsorbtiia buna a poluantului pe suprafata fotocatalizatorului, fara a mai fi necesare procedee sau echipamente suplimentare;
- Obtinerea straturilor subtiri compozite continue, uniforme si aderente la substrat;
- Obtinerea straturilor subtiri compozite cu suprafata specifica marita datorita existentei unor agregate aderente la suprafata straturilor subtiri, care actioneaza ca centri de adsorbtiie pentru poluantul organic
- Obtinerea de niste dispersii stabile pe perioada adecvata aplicatiei pe suprafete cu dimensiune semnificativa (de exemplu: 200x300 mm²) a straturilor compozite;
- Utilizarea unei metode care se preteaza pentru (re)aplicarea straturilor pe suprafete vitrate deja montate (ferestre in caldiri, panouri PV pe acoperisuri sau in parcuri fotovoltaice, etc.) datorita temperaturii scazute (40...80°C) necesare, a dimensiunii mari de acoperire, a toxicitatii reduse si a costului scazut.

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei, in legatura cu figurile 1-6:

- Fig.1. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO;
- Fig.2. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO;
- Fig.3. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/TiO₂-WO₃-rGO;

 J. Viga
ABM

- Fig.4. Variatia eficientei de degradare a poluantului albastru de metilen, sub iradiere cu radiatie 10%UV+90%VIS ($G=34 \text{ W/m}^2$) pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO
- Fig.5. Spectre de transmitanta in domeniul VIS pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO
- Fig.6. Spectre de reflectanta in domeniul VIS pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO

Straturile subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica in domeniul UV-VIS, de transparenta si antireflexie in domeniul VIS, *conform inventiei*, sunt alcatuite din:

- **O multitudine de straturi subtiri compozite** de tip TiO₂-rGO/WO₃-rGO, WO₃-rGO/TiO₂-rGO, TiO₂-WO₃-rGO obtinute prin pulverizarea din dispersii stabile pe baza de pulberi sol-gel. Raportul masic intre oxidul metalic si derivatul de grafena este cuprins intre 100:0,1 si 100:2. Ordinea straturilor TiO₂-rGO si WO₃-rGO difera functie de cerintele aplicatiei (proprietati de udare, fotocatalitice, optice) etc. Grosimea straturilor variaza in functie de numarul de secvente de pulverizare, care se recomanda a fi nu mai mic de 5 pentru a mentine proprietatile de udare si fotocatalitice, dar nu mai mare de 10 pentru a mentine transparenta straturilor subtiri compozite.
- **Metoda de obtinere a straturilor subtiri compozite din:**

(1) Pulberea pe baza de TiO₂-rGO se obtine amestecand tetraizopropoxid de titan : etanol : acetilacetona : acid acetic : apa in raport volumetric 10 : 8 : 0,445 : 0,09 : 0,6 cu dispersie apoasa de rGO (10 mg/mL) pentru obtinerea in pulberea finala a unui raport masic TiO₂ : rGO = 100 : x (unde x=0,1..2). Solul se ultrasoneaza timp de 2 ore si se lasa la maturare timp de 24 ore in atmosfera ambientala. Gelul astfel obtinut se usuca in etuva la 80°C timp de 2 ore, urmat de un tratament termic suplimentar la temperatura 100°C timp de 3h. Pulberea astfel obtinuta se mojaraza la moara cu bile (1200 rotatii/min) timp de 24 ore pentru a obtine o pulbere cu granulatie fina, care poate fi folosita la obtinerea de dispersii stabile pentru un timp considerat adecvat (minim 30 min).

(2) Pulberea pe baza de WO₃-rGO se obtine amestecand WCl₆ anhidru cu etanol pentru a obtine o dispersie cu concentratia 39,7 g/L, la care se adauga dispersie apoasa de rGO

Handwritten signatures and initials:
 J. Viga
 S. Viga
 A. Viga
 C. Viga

(10 mg/mL) pentru obtinerea in pulberea finala a unui raport masic $WO_3 : rGO = 100 : x$ (unde $x=0,1..2$). Ceilalti parametri de obtinere a pulberii WO_3-rGO sunt identici cu cei prezentati anterior pentru pulberea TiO_2-rGO .

(3) Pulberea pe baza de TiO_2-WO_3-rGO se obtine prin mojararea impreuna de mase egale din pulberile anterior descrise pentru amestecarea uniforma a particulelor TiO_2-rGO si WO_3-rGO , la moara cu bile (1200 rotatii/min) pentru 24 ore.

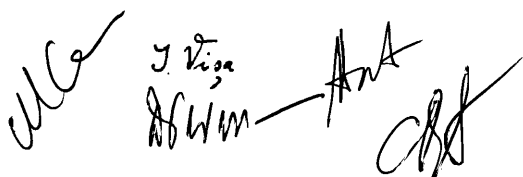
(4) Dispersiile stabile pe baza de pulberi $MetO_x-rGO$ (unde $Met=Ti$ sau W si $x=2$ sau 3) se obtin prin amestecarea sub agitare magnetica a pulberilor descrise anterior in mediul continuu. Acesta se obtine din amestecarea apei cu etanolul in raport volumetric $3 : 1$ sub agitare magnetica, timp de 5 minute. Se adauga, cu rol de stabilizator al dispersiei, surfactantul anionic dodecilsulfat de sodiu, in concentratie $100..200ppm$ si se continua agitarea pana la omogenizarea completa a acestuia in mediul continuu. Solutia astfel formata se adauga, in picatura, peste pulberea fotocatalitica, sub agitare magnetica continua, pentru a obtine o dispersie cu concentratia de $1..5\%$. Dispersiile astfel obtinute raspund cerintei de stabilitate pe un interval predefinit, adecvat aplicatiei, si anume 30 de minute.

- **Modul de utilizare a straturilor subtiri compozite pe baza de TiO_2-rGO/WO_3-rGO si WO_3-rGO/TiO_2-rGO si TiO_2-WO_3-rGO** care contine urmatoarele etape:

- (1) Pregatirea pulberilor fotocatalitice pe baza de $MetO_x-rGO$, conform descrierii anterioare;
- (2) Pregatirea dispersiilor stabile pe baza de $MetO_x-rGO$, conform celor descrise anterior;
- (3) Pregatirea substratului prin spalarea succesiva cu detergent, apa si etanol, urmata de uscarea cu aer comprimat;
- (4) Pulverizarea dispersiilor stabile pe substratul incalzit la temperatura $40..80^\circ C$, cu un numar de $5..10$ secvente de pulverizare si cu $60..300$ secunde intre doua secvente succesive.

Straturile subtiri astfel obtinute sunt caracterizate prin:

- Prezinta continuitate, uniformitate si aderenta buna la substrat, conform Fig. 1, Fig.2 si Fig. 3;


 The block contains several handwritten signatures and initials in black ink. From left to right, there is a signature that appears to be 'C. V. V.', followed by 'J. V. V.', 'R. W. M.', 'A. N. A.', and 'C. B. D.'.

- Prezinta proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica (unghi de contact cu apa $\theta=10..15^\circ$), si eficienta in degradarea albastrului de metilen din solutie cu concentratia initiala de 10 ppm, dupa 1 ora de contact la intuneric intre strat si solutie si 6 ore sub iradiere cu radiatie 10%UV+90%VIS, cu iradiana foarte joasa $G=34 \text{ W/m}^2$, conform cu Fig. 4), transparenta ridicata ($T>80\%$, conform cu Fig. 5) si proprietati de antireflexie ($R<20\%$, Conform cu Fig. 6) in domeniul VIS;
- Prezinta suprafata specifica marita datorita existentei unor agregate aderente la suprafata straturilor subtiri, care actioneaza ca centri de adsorbție pentru poluantul organic;

Metoda de obtinere a straturilor subtiri este caracterizata prin:

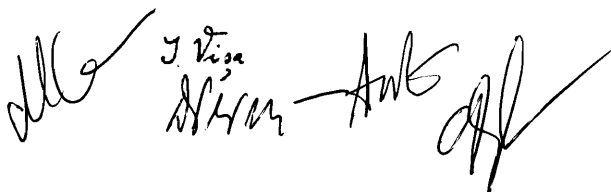
- Nu necesita temperatura ridicata, se poate aplica pe suprafete de dimensiuni mari si de forme neconventionale, are impact scazut asupra mediului si prezinta cost redus;
- Este adecvata (re)depunerii straturilor subtiri pe suprafete deja montate si functionale.

Handwritten signatures and text:
J. Viga
M. H. M.

Straturi subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica si antireflexie pentru suprafete vitrate, metoda de obtinere si modul de utilizare al acestora

REVENDICARI

- 1) Straturi subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica (unghi de contact cu apa $\theta=10..15^\circ$ si eficienta in degradarea albastrului de metilen din solutie cu concentratia initiala de 10 ppm, dupa 1 ora de contact la intuneric intre strat si solutie si 6 ore sub iradiere cu radiatie 10%UV+90%VIS, cu iradianta foarte joasa $G=34 \text{ W/m}^2$), transparenta ridicata ($T>80\%$) si proprietati de antireflexie ($R<20\%$) in domeniul VIS, conform inventiei, caracterizate prin aceea ca prezinta structura $\text{TiO}_2\text{-rGO}/\text{WO}_3\text{-rGO}$ sau $\text{WO}_3\text{-rGO}/\text{TiO}_2\text{-rGO}$ sau $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-rGO}$ depuse pe suprafete vitrate prin pulverizarea la temperatura joasa a unor dispersii stabile care cuprind 1..5% faza dispersata (pulberi sol-gel de $\text{TiO}_2\text{-rGO}$ sau $\text{WO}_3\text{-rGO}$ sau $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-rGO}$ cu raport masic $\text{MetO}_x : \text{rGO} = 100 : x$, unde $\text{Met}=\text{Ti}$ sau W si $x=0,1..2$), mediu continuu (apa si etanol in raport volumetric 3 : 1) si stabilizator (dodecilsulfat de sodiu, in concentratie 100..200 ppm).
- 2) Metoda de obtinere a materialelor compozite ce intra in structura straturilor subtiri compozite, conform inventiei, caracterizata prin aceea ca se compune din urmatoarele etape:
 - (a) Obtinerea pulberii pe baza de $\text{TiO}_2\text{-rGO}$, prin amestecarea urmatorilor compusi: tetraizopropoxid de titan : etanol : acetilacetona : acid acetic : apa in raport volumetric 10 : 8 : 0,445 : 0,09 : 0,6 cu dispersie apoasa de rGO (10 mg/mL) pentru obtinerea in pulberea finala a unui raport masic $\text{TiO}_2 : \text{rGO} = 100 : x$ (unde $x=0,1..2$). Solul se ultrasonoeaza timp de 2 ore si se lasa la maturare timp de 24 ore in atmosfera ambientala. Gelul astfel obtinut se usuca in etuva la 80°C timp de 2 ore, urmat de un tratament termic suplimentar la temperatura 100°C timp de 3h. Pulberea astfel obtinuta se mojaraza la moara cu bile (1200 rotatii/min) timp de 24 ore pentru a obtine o pulbere cu granulatie fina, care poate fi folosita la obtinerea de dispersii stabile pentru un timp considerat adecvat (minim 30 min).



- (b) Obținerea pulberii pe baza de WO_3 -rGO, prin amestecarea hexaclorurii de wolfram anhidra cu etanol pentru a obține o dispersie cu concentrația 39,7 g/L, la care se adaugă dispersie apoasă de rGO (10 mg/mL) pentru obținerea în pulberea finală a unui raport masic $\text{WO}_3 : \text{rGO} = 100 : x$ (unde $x=0,1..2$). Ceilalți parametri de obținere a pulberii WO_3 -rGO sunt identici cu cei prezentați anterior pentru pulberea TiO_2 -rGO.
- (c) Obținerea pulberii pe baza de TiO_2 - WO_3 -rGO prin mojararea împreună de mase egale din pulberile anterior descrise pentru amestecarea uniformă a particulelor TiO_2 -rGO și WO_3 -rGO, la moara cu bile (1200 rotații/min) pentru 24 ore.
- (d) Obținerea dispersiilor stabile pe baza de pulberi MetO_x -rGO (unde $\text{Met}=\text{Ti}$ sau W și $x=2$ sau 3) se obțin prin amestecarea sub agitare magnetică a pulberilor descrise anterior în mediul continuu. Acesta se obține din amestecarea apei cu etanolul în raport volumetric 3 : 1 sub agitare magnetică, timp de 5 minute. Se adaugă, cu rol de stabilizator al dispersiei, surfactantul anionic dodecilsulfat de sodiu, în concentrație 100..200ppm și se continuă agitarea până la omogenizarea completă a acestuia în mediul continuu. Soluția astfel formată se adaugă, în picatura, peste pulberea fotocatalitică, sub agitare magnetică continuă, pentru a obține o dispersie cu concentrația de 1..5%. Dispersiile astfel obținute răspund cerinței de stabilitate pe un interval predefinit, adecvat aplicației, și anume 30 de minute.
- 3) Modul de utilizare a materialelor compozite ce intră în structura straturilor subțiri compozite, conform invenției, caracterizată prin aceea că are următoarele etape: pregătirea pulberilor fotocatalitice pe baza de MetO_x -rGO cu raportul masic determinat, pregătirea dispersiilor stabile pe baza de MetO_x -rGO cu concentrația stabilită, pregătirea substratului de sticlă prin spalarea succesivă cu detergent, apă și etanol, și uscarea cu aer comprimat, pulverizarea dispersiilor stabile pe substratul încălzit la temperatura joasă (40...80°C), folosind un număr de secvențe de pulverizare (5...10) și o pauză între două secvențe succesive (60...300 s), adecvate aplicației.

JMG
J. Viga
NLM — Kull
CBL

Straturi subtiri compozite cu proprietati simultane de autocuratare fotocatalitica si antireflexie pentru suprafete vitrate, metoda de obtinere si modul de utilizare al acestora

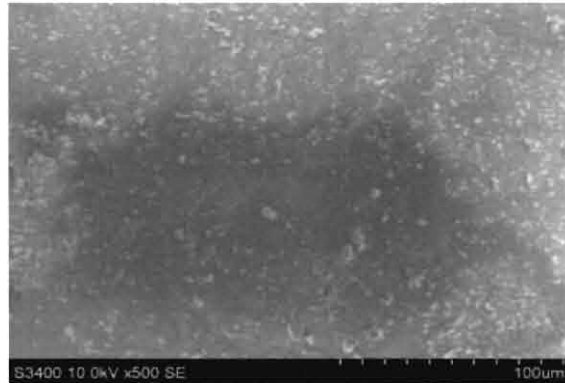


Fig.1. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO

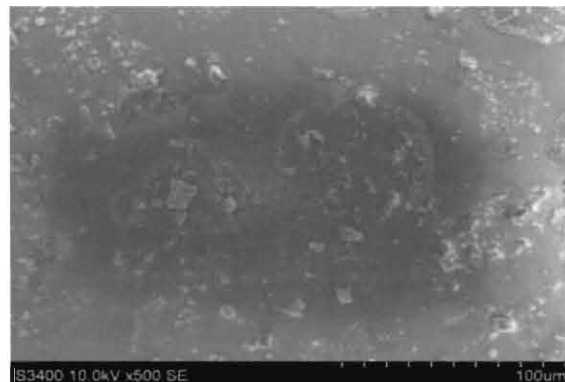


Fig.2. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO

Handwritten signatures and notes:
M.C.
J. Viza
Ant
Alum
CSF

2

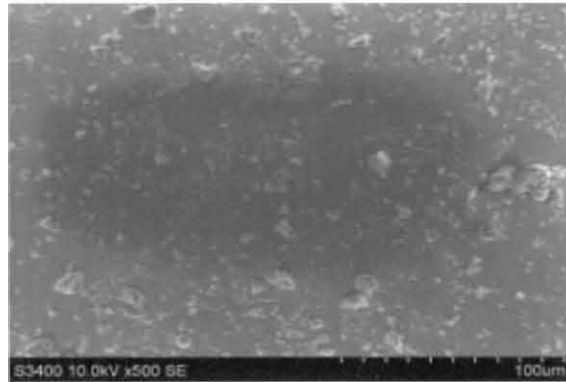


Fig.3. Imagine de microscopie electronica de baleiaj pentru straturile subtiri compozite de tip sticla/TiO₂-WO₃-rGO

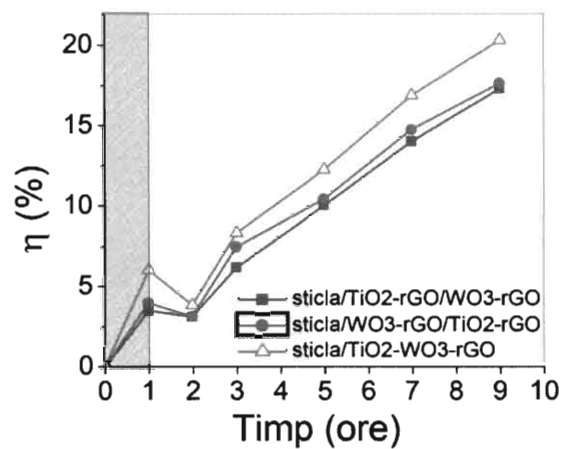


Fig.4. Variatia eficientei de degradare a poluantului albastru de metilen, sub iradiere cu radiatie 10%UV+90%VIS ($G=34 \text{ W/m}^2$) pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO

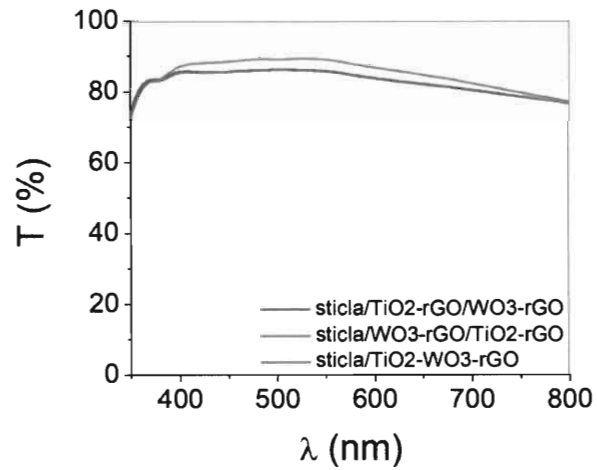


Fig.5. Spectre de transmitanta in domeniul VIS pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO

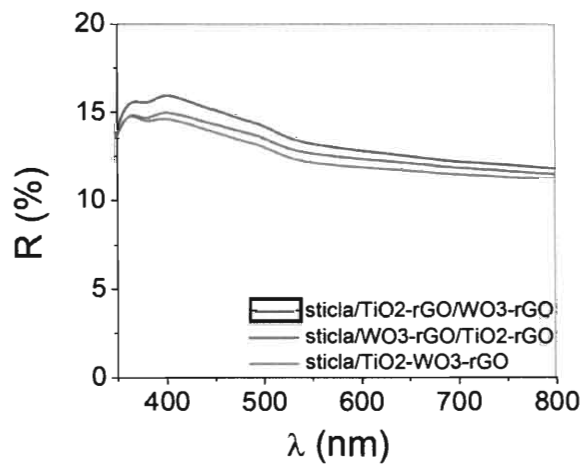


Fig.6. Spectre de reflectanta in domeniul VIS pentru straturile subtiri sticla/TiO₂-rGO/WO₃-rGO si sticla/WO₃-rGO/TiO₂-rGO si sticla/TiO₂-WO₃-rGO

Handwritten signatures and initials, including "J. Viza" and "ANT".