

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 765

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C23C 4/06 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-117**
(22) Přihlášeno: **15.02.2013**
(40) Zveřejněno: **01.10.2014**
(Věstník č. 40/2014)
(47) Uděleno: **20.08.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **01.10.2014**
(Věstník č. 40/2014)

(56) Relevantní dokumenty:

JP 2006213936; JP H1143759; US 6254938.

(73) Majitel patentu:
Ústav fyziky plazmatu Akademie věd České
republiky, v. v. i., Praha 8, CZ

(72) Původce:
Ing. Pavel Ctibor, Ph.D., Praha 8, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Václav Herman, Hlavní 43, 252 43 Průhonice

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby keramického fotoaktivního
plátu a keramický fotoaktivní plát vyrobený
tímto způsobem**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby keramického fotoaktivního plátu obsahujícího dioxid titaničitý (TiO_2), při kterém se využívá plazmové nanášení, zejména, ale nikoli výlučně, plazmovým hořákem s vodní nebo plynovou stabilizací, tak, že se do proudu plazmatu orientovaného proti tvarové podložce zavádějí odděleně a/nebo ve směsi komponenty materiálu plátu ve formě prášku krystalického oxidu titaničitého (TiO_2) a krystalického oxidu chromitého (Cr_2O_3), v proudu plazmatu se taví a v tomto stavu se nechají dopadat na podložku, která se následně chladí. Řešení se také týká vlastního keramického fotoaktivního plátu zhotoveného uvedeným způsobem, který obsahuje jako aktivní složku oxid titaničitý (TiO_2), jehož částice jsou promísené a mechanicky vázané s částicemi oxidu chromitého (Cr_2O_3), kterého je v surové směsi prášků materiálu plátu do 95 % její hmotnosti, zatímco množství TiO_2 činí alespoň 5 % její hmotnosti.

CZ 304765 B6

Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu a keramický fotoaktivní plát vyrobený tímto způsobem

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby keramického fotoaktivního plátu s obsahem TiO_2 (oxidu titaničitého) a keramického fotoaktivního plátu vyrobeného tímto způsobem.

10

Dosavadní stav techniky

Nejstabilnější fázové modifikace TiO_2 jsou rutil, anatas a brookit. TiO_2 tvoří celou řadu suboxidů s obtížně identifikovatelnými fázemi s obsahem kyslíku od 1,90 do 2,00. Dále tvoří tzv. Magnéliho fáze o sumárním vzorci $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ pro $n = 4-10$, s obsahem kyslíku 1,75 až 1,90. Kyslíkový deficit v TiO_2 způsobuje barevné změny od bílé pro stechiometrický TiO_2 přes žlutou k šedě modré a černé. S rostoucím kyslíkovým deficitem vzrůstá elektrická vodivost materiálu. Tato vodivost je elektronovou vodivostí polovodiče.

20 Fotokatalytické reakce jsou reakce, které jsou urychlovány pevnými látkami aktivovanými světlem, které nejsou při reakci spotřebovávány. Úspěšnému využití efektu fotokatalýzy TiO_2 brání v praxi vedle jeho nízké efektivity i nalezení vhodné formy TiO_2 , která by dostatečně vyhovovala požadavkům příslušné aplikace. Protože fotoaktivní TiO_2 je připravován téměř výhradně ve formě mikro a nanočástic, je v praxi TiO_2 k dispozici převážně ve formách prachů, suspenzí (vodných i nevodných) a koloidních roztoků. Vedle těchto forem jsou žádané rozměrnější, stabilní a účinné fotoaktivní plochy. Pro jejich přípravu se většinou nanášejí suspenze TiO_2 na plošné substráty tvořené kovy, sklem, keramikou, papírem nebo textílem, případně se tyto substráty upravují vrstvami nanesenými z koloidních roztoků pomocí sol-gel metod. Přes tyto zdánlivě rozsáhlé možnosti chybějí pro některé aplikace pevné, robustní, stabilní a účinné fotoaktivní, s výhodou samonosné prvky v různých profílech.

35 Úkolem předloženého vynálezu je tedy navrhnout nejen dostatečně účinný, pevnostně vyhovující, zejména samonosný keramický fotoaktivní plát vhodný pro praktické využití, jehož účinky by se dostavovaly nejen při přímém styku čištěného média s plátem, nýbrž i při průchodu v určité vzdálenosti od něj, ale i vhodný způsob jeho výroby.

Podstata vynálezu

40 Výše uvedené nedostatky stavu techniky do značné míry odstraňuje a vytčený úkol řeší způsob výroby keramického fotoaktivního plátu obsahujícího oxid titaničitý (TiO_2), při němž se využívá plazmové nanášení, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do proudu plazmatu se odděleně a/nebo ve směsi přivádí prášky TiO_2 a Cr_2O_3 , proudem plazmatu se taví a nanášejí na podložku, na které se nanese keramická fotoaktivní vrstva zchladí.

45

Je-li z důvodu dalšího použití žádoucí ponechat vytvořený keramický fotoaktivní plát na podložce, použije se materiál podložky podle výhodného provedení takový, že poměr koeficientů jeho tepelné roztažnosti a nanesené keramické fotoaktivní vrstvy leží prakticky poblíž hodnoty 1.

50

U takového vhodného provedení vynálezu, kdy je žádoucí, aby byl keramický fotoaktivní plát bez podkladu, je poměr tepelných roztažností různý od 1.

Podle vynálezu je výhodné, je-li materiál podkladu keramického fotoaktivního plátu vybraný ze skupiny zahrnující kov, sklo, keramiku a karton.

55

Je samozřejmé, fotoaktivní plát podle vynálezu vykazuje výrazně vylepšenou efektivitu fotokatalýzy. Ta je maximalizována účinkem atomů vložených do struktury oxidu titaničitého (TiO_2), takzvaných dopantů, jejichž přítomnost se právě projeví zvýšeným kvantovým výtěžkem fotokatalytické reakce a případně i příznivým posunem absorpce světla k vyšším vlnovým délkám.

5

Podle vynálezu je výhodné, vytváří-li se keramická fotoaktivní vrstva plátu za pomoci plazmového hořáku s vodní nebo plynovou stabilizací tak, že se do proudu plazmatu plazmového hořáku přivádí odděleně a/nebo ve směsi prášek krystalického oxidu titaničitého (TiO_2) a krystalického oxidu chromitého (Cr_2O_3), v proudu plazmatu se taví a v tomto stavu se nechají dopadat na podložku, která se následně chladí.

10

Řešení se týká také keramického fotoaktivního plátu, který obsahuje jako aktivní složku (TiO_2) oxid titaničitý, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že je tvořený soudržným plazmaticky nanášeným útvarem vazebně propojených částic oxidu titaničitého (TiO) smíšeného s oxidem chromitým (Cr_2O_3).

15

Podle vynálezu je výhodné, je-li obsah oxidu titaničitého (TiO_2) ve směsi vyšší než 5 % hmotnosti prášku vstupujícího do plazmatu, zatímco oxidu chromitého je do 95 % hmotnosti vstupujících složek do plazmatu.

20

Další výhody a charakteristické znaky keramického fotoaktivního plátu a způsobu jeho výroby plynou pro toho, kdo je znalý stavu techniky, z podružných patentových nároků.

25 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

30 Plazmovým nástřikem směsi TiO_2 a Cr_2O_3 , kde byl TiO_2 zastoupen 75 hmotnostními procenty, na podložku z nerez oceli, byla vytvořena keramická destička o rozměrech 120 x 25 x 3 mm. Prášek vytvořený mechanickým smícháním prášku TiO_2 o granulometrii 0,1 až 0,17 mm s práškem Cr_2O_3 o granulometrii 0,045 až 0,090 mm byl podáván do plamene plazmového hořáku s vodní stabilizací v množství $25 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$. Podávací vzdálenost přívodu prášku od čelní trysky plazmového hořáku byla 65 mm, stříkací vzdálenost plazmového hořáku od podložky byla 350 mm a rychlost jeho pohybu rovnoběžná s podložkou byla $0,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

35

Vytvořené vzorky mají tyto vlastnosti za pokojové teploty (plocha vzorku odpovídá 1 m^2 na 10 m^3 objemu prostoru):

40

Vrstva je schopná za 20 hodin odbourat 95 % plynného butanu ve směsi s plynným kyslíkem při ozařování vlnovou délkou UV záření 365 nm.

45 Vrstva je schopná odbourat za 20 hodin 80 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou viditelného záření 400 nm, což, zjednodušeně vyjádřeno, odpovídá asi běžnému slunečnímu svitu.

45

Energie zakázaného pásu E_{bg} : 3,30 eV.

50

Příklad 2

55 Plazmovým nástřikem směsi TiO_2 a Cr_2O_3 , kde byl TiO_2 zastoupen 25 hmotnostními procenty, na podložku z nerez oceli, byla vytvořena keramická destička o rozměrech 120 x 25 x 3 mm. Prášek vytvořený mechanickým smícháním prášku TiO_2 o granulometrii 0,1 až 0,17 mm s práškem

55

Cr₂O₃ o granulometrii 0,045 až 0,090 mm byl podáván do plamene plazmového hořáku s vodní stabilizací v množství 25 g.min⁻¹. Podávací vzdálenost přívodu prášku od čelní trysky plazmového hořáku byla 85 mm, stříkací vzdálenost plazmového hořáku od podložky byla 350 mm a rychlost jeho pohybu rovnoběžná s podložkou byla 0,8 m.s⁻¹.

5

Vytvořené vzorky mají tyto vlastnosti za pokojové teploty (plocha vzorku odpovídá 1 m² na 10 m³ objemu prostoru):

10 Vrstva je schopná za 20 hodin odbourat 90 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou UV záření 365 nm.

Vrstva je schopná odbourat za 20 hodin 50 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou viditelného záření 400 nm.

15 Energie zakázaného pásu E_{bg}: 3,14 eV.

Příklad 3

20 Plazmovým nástřikem směsi TiO₂ a Cr₂O₃, kde byl TiO₂ zastoupen 75 hmotnostními procenty, na podložku z nerez oceli, byla vytvořena keramická destička o rozměrech 120 x 25 x 3 mm. Prášek vytvořený mechanickým smícháním prášku TiO₂ o granulometrii 0,1 až 0,17 mm s práškem Cr₂O₃ o granulometrii 0,045 až 0,090 mm byl podáván do plamene plazmového hořáku s vodní stabilizací v množství 25 g.min⁻¹. Podávací vzdálenost přívodu prášku od čelní trysky plazmového hořáku byla 85 mm, stříkací vzdálenost plazmového hořáku od podložky byla 350 mm a rychlost jeho pohybu rovnoběžná s podložkou byla 0,8 m.s⁻¹.

25

Vytvořené vzorky mají tyto vlastnosti za pokojové teploty (plocha vzorku odpovídá 1 m² na 10 m³ objemu prostoru):

30

Vrstva je schopná za 20 hodin odbourat 35 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou UV záření 365 nm.

35 Vrstva je schopná odbourat za 20 hodin 45 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou viditelného záření 400 nm.

Energie zakázaného pásu E_{bg}: 3,18 eV.

40 Příklad 4

Plazmovým nástřikem směsi TiO₂ a Cr₂O₃, kde byl TiO₂ zastoupen 25 hmotnostními procenty, na podložku z nerez oceli, byla vytvořena keramická destička o rozměrech 120 x 25 x 3 mm. Prášek vytvořený mechanickým smícháním prášku TiO₂ o granulometrii 0,1 až 0,17 mm s práškem Cr₂O₃ o granulometrii 0,045 až 0,090 mm byl podáván do plamene plazmového hořáku s vodní stabilizací v množství 25 g.min⁻¹. Podávací vzdálenost přívodu prášku od čelní trysky plazmového hořáku byla 65 mm, stříkací vzdálenost plazmového hořáku od podložky byla 350 mm a rychlost jeho pohybu rovnoběžná s podložkou byla 0,8 m.s⁻¹.

45

50 Vytvořené vzorky mají tyto vlastnosti za pokojové teploty (plocha vzorku odpovídá 1 m² na 10 m³ objemu prostoru):

Vrstva je schopná za 20 hodin odbourat 40 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou UV záření 365 nm.

55

Vrstva je schopná odbourat za 20 hodin 55 % plynného butanu v plynném kyslíku při ozařování vlnovou délkou viditelného záření 400 nm.

Energie zakázaného pásu E_{bg} : 3,08 eV.

Čím větší je podávací vzdálenost přívodu prášku od čelní trysky plazmového hořáku, tím více bude ve výsledném keramickém fotoaktivním plátu relativně zastoupen TiO_2 jakožto materiál mající oproti Cr_2O_3 nižší tavicí teplotu. Tento trend platí za předpokladu stejné granulometrie obou výchozích prášků.

Průmyslová využitelnost

Keramické fotoaktivní vrstvy podle vynálezu jsou použitelné pro efektivní čištění vzduchu a vody od toxických znečišťujících látek pomocí UV záření i, jak plyne z výše uvedených příkladů, pomocí viditelného světla.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu obsahujícího oxid titaničitý (TiO_2), při kterém se využívá plazmové nanášení, zejména, ale nikoli výlučně, plazmovým hořákem s vodní nebo plynovou stabilizací tak, že do proudu plazmatu orientovaného proti tvarové podložce se zavádějí komponenty materiálu plátu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se do proudu plazmatu přivádí odděleně a/nebo ve směsi prášek krystalického oxidu titaničitého (TiO_2) a krystalického oxidu chromitého (Cr_2O_3), v proudu plazmatu se taví a v tomto stavu se nechá dopadat na podložku, která se následně chladí.
2. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že do proudu plazmatu se přivádí z celkového množství vnášeného materiálu alespoň 5 % hmotnosti oxidu titaničitého (TiO_2) a do 95 % hmotnosti oxidu chromitého (Cr_2O_3).
3. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se keramická fotoaktivní vrstva plátu ponechá na podložce.
4. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se podložka z keramické fotoaktivní vrstvy plátu odstraní.
5. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se poměr koeficientů tepelné roztažnosti materiálu keramické fotoaktivní vrstvy plátu a materiálu podložky volí blízký 1.
6. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se poměr koeficientů tepelné roztažnosti materiálu keramické fotoaktivní vrstvy plátu a materiálu podložky volí různý od 1.
7. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle nároků 1 až 6, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že do proudu plazmatu se přivádějí prášky o granulometrii zrn menší než 0,2 mm, s výhodou od 0,01 mm.

8. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že vstupní práškový materiál se dávkuje do plamene plazmového hořáku v množství 0,5 až 40 kg.h⁻¹.
- 5 9. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že plošná rychlost plazmového nanášení je 0,002 až 0,5 m².s⁻¹.
- 10 10. Způsob výroby keramického fotoaktivního plátu podle předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že surový práškový materiál se přivádí do plamene plazmového hořáku nosným plynem, s výhodou vzduchem, až třemi prostorově rozmístěnými přívody.
- 15 11. Keramický fotoaktivní plát zhotovený způsobem podle nároků 1 až 10, tedy plazmovým nanášením materiálu, který obsahuje jako aktivní složku oxid titaničitý (TiO₂), na tvarovou podložku, **vyznačující se tím**, že částice oxidu titaničitého (TiO₂) jsou promísené a mechanicky vázané s částicemi oxidu chromitého (Cr₂O₃).
- 20 12. Keramický fotoaktivní plát podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že množství oxidu titaničitého (TiO₂) v surové směsi prášků materiálu plátu činí alespoň 5 % její hmotnosti, zatímco prášku oxidu chromitého (Cr₂O₃) je do 95 % její hmotnosti.
- 25 13. Keramický fotoaktivní plát podle nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že obsah nečistot v práškovém materiálu plátu vstupujícím do proudu plazmatu je do 2 % jeho celkové hmotnosti.
- 30 14. Keramický fotoaktivní plát podle nároků 11 až 13, **vyznačující se tím**, že keramická fotoaktivní vrstva plátu je přichycená k nosné podložce.

Konec dokumentu
