

ÖZET

FOTOKATALİTİK BİR MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ İÇİN YÖNTEM

- 5 Buluş bir substrat ve titanyum oksit esaslı ve söz konusu substratın bir birinci yüzünde biriktirilen en az bir ince katman içeren bir malzemenin elde edilmesi için bir yöntemle ilgilidir, söz konusu yöntem aşağıdaki aşamaları içerir:
- söz konusu titanyum oksit esaslı en az bir ince katman
 - 10 biriktirilir,
 - ince titanyum oksit esaslı katmanın üzerinde, karbon esaslı geçici bir inorganik koruyucu katman biriktirilir,
 - malzeme 350°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta bir ısıl işleme tabi tutulur.

15

İSTEMLER

1. Bir substrat ve titanyum oksit esaslı ve söz konusu substratın bir birinci yüzünde biriktirilen en az bir ince katman içeren bir malzemenin elde edilmesi için bir yöntem olup, özelliği, söz konusu yöntemin aşağıdaki aşamaları içermesidir:
- söz konusu titanyum oksit esaslı en az bir ince katman biriktirilir, titanyum oksit esaslı katman, duruma göre bir metal iyonuyla katkılı bir titanyum oksit katmanıdır,
 - ince titanyum oksit esaslı katmanın üzerinde, karbon esaslı geçici bir inorganik koruyucu katman biriktirilir, geçici koruyucu katman titanyum oksit esaslı katmanla doğrudan temas halinde biriktirilir,
 - malzeme 350°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta bir ısıl işleme tabi tutulur.
2. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği; geçici koruyucu katmanın ısıl işlem sırasında en azından kısmen, tercihen tamamen yok edilmesidir.
3. Önceki istemlerden birine göre yöntem olup, özelliği; titanyum oksit esaslı ince katmanın ve geçici koruyucu katmanın katodik püskürtmeyle biriktirilmesidir.
4. Önceki istemlerden birine göre yöntem olup, özelliği; burada karbon esaslı geçici koruyucu katman 1 ile 10 nm arasında, tercihen 2 ile 5 nm arasında bir kalınlığa sahip olmasıdır.
5. Önceki istemlerden birine göre yöntem olup, özelliği; geçici koruma katmanınının grafit veya elmas türü karbondan olmasıdır.
6. Önceki istemlerden birine göre yöntem olup, özelliği; ısıl işlemin en az 500°C, tercihen en az 600°C bir sıcaklıkta gerçekleştirilen bir tavlama olmasıdır.
7. İstem 6'ya göre işlem olup, özelliği; ısıl işlemin en az 30 sn, tercihen en az 60 sn ve daha da iyisi en az 150 sn bir süre boyunca gerçekleştirilmesidir.

8. İstemler 1 ila 5'ten birine göre bir yöntem **olup, özelliği**; ısıl işlemin en az 1 saatlik bir süre boyunca 350°C ile 550°C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilen bir pişirme olmasıdır.
- 5 9. Önceki istemlerden birine göre yöntem **olup, özelliği**; anataz formunda en azından kısmen kristalize edilmiş olan titanyum oksit esaslı ince bir katman elde edilmesidir.
- 10 10. Önceki istemlerden birine göre yöntem **olup, özelliği**; substratın, özellikle silis-soda-kireç olmak üzere, cam olmasıdır.
11. Önceki istemlerden birine göre yöntem **olup, özelliği**; substratın en az 1 m'ye eşit veya bundan yüksek, hatta 2 m'lik bir boyuta sahip olmasıdır.
- 15 12. Önceki istemlerden birine göre yöntem **olup, özelliği**; malzemenin, substratın birinci yüzüyle doğrudan temas halinde biriktirilen silisyum oksit veya nitrür esaslı en az bir bariyer katmanı içermesidir.

TARİFNAME

FOTOKATALİTİK BİR MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ İÇİN YÖNTEM

- 5 Buluş, özellikle cam substratlar üzerinde biriktirilen, titanyum oksit esaslı inorganik ince katmanlar alanına ilişkindir. Daha özel olarak, kristalize edilmiş titanyum oksit esaslı ince bir katman içeren, kendi kendini temizleyen bir malzemenin elde edilmesi için bir yöntemle ilişkindir.
- 10 Elde edilen malzemelere belirli özellikler kazandırmak için substratlar üzerinde, özellikle düz veya hafif kavisli camlarda çok sayıda ince katman biriktirilir: örneğin belli bir dalga boyu aralığındaki ışınımı yansıtma veya soğurma optik özellikleri, belirli elektriksel iletim özellikleri veya
- 15 temizleme kolaylığıyla veya malzemenin kendi kendini temizleme olasılığıyla ilgili özellikler.
- Bu ince katmanlar çoğunlukla inorganik bileşikler esaslıdır: oksitler, nitrürler ve hatta metaller. Kalınlıkları genel olarak birkaç nanometreden birkaç yüz nanometreye kadar
- 20 değişir, bu yüzden "ince" olarak nitelenirler.
- İnce titanyum oksit katmanlar ultraviyole ışınımının etkisi altında organik bileşiklerin parçalanmasını ve bir su akışının etkisi altında mineral kirlerin (tozların) yok edilmesini kolaylaştırarak kendi kendini temizleme özelliğine sahiptir.
- 25 En azından kısmen kristalize olduklarında, bu katmanların bazı özelliklerinin iyileşme özelliğine sahip olduğu görülür. Genel olarak, bu katmanların kristalleşme hızını (kristalize malzemenin kütle veya hacim oranı) ve kristalli taneciklerin büyüklüğünü (veya X ışını kırınım yöntemleriyle ölçülen uyumlu
- 30 kırınım alanlarının büyüklüğünü) mümkün olduğu kadar artırmaya, hatta bazı durumlarda belirli bir kristalografik formu desteklemeye çalışılmaktadır.
- Anataz formundaki kristalize titanyum oksidin, organik bileşiklerin rutil veya brokit formundaki amorf veya
- 35 kristalize titanyum oksitten daha fazla bozunması bakımından

çok daha etkili olduğu bilinmektedir.

Özellikle cam substrat üzerinde ince katmanların biriktirilmesi için endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılan bir yöntem, "magnetron" yöntemi olarak bilinen manyetik alan destekli katodik püskürtme yöntemidir. Bu yöntemde, biriktirilecek kimyasal elementleri içeren bir hedefin yakınında yüksek bir vakum altında bir plazma oluşturulur. Plazmanın aktif türleri, hedefi bombalayarak, istenen ince katmanı oluşturan substrat üzerinde biriken söz konusu elementleri koparır. Katman, hedeften koparılan elementler ile plazmada bulunan gaz arasındaki kimyasal reaksiyondan kaynaklanan bir malzemedan oluştuğunda bu yöntem "reaktif" denir. Böylece, bir titanyum metal hedef veya bir TiO_x ($x < 2$ olarak) seramik hedef ve oksijen esaslı plazmajenik bir gaz kullanılarak, reaktif türden magnetron yöntemi vasıtasıyla titanyum oksit katmanlarının biriktirildiği bilinmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı, substratı, genel olarak tek bir tertibatta farklı hedefler altında art arda kaydırmak suretiyle aynı hatta çok karmaşık bir katman yığını biriktirme imkânında yatmaktadır.

Magnetron yönteminin endüstriyel uygulanması sırasında, substrat oda sıcaklığında kalır veya özellikle substratın kaydırma hızı yüksek olduğunda (genellikle ekonomik nedenlerle aranır) orta derecede bir sıcaklık artışına ($80^{\circ}C$ 'den düşük) maruz kalır. Bu bir avantaj olarak görülebilir, bununla birlikte, yukarıda belirtilen katmanlar durumunda, bir dezavantajdır, çünkü söz konusu düşük sıcaklıklar genellikle yeterli kristal büyümesine imkân vermez. Bu, özellikle düşük kalınlıklı ince katmanlar ve/veya erime noktası çok yüksek olan malzemelerden yapılmış katmanlar için geçerlidir. Dolayısıyla, bu yöntemle göre elde edilen katmanlar ağırlıklı olarak hatta tamamen amorf veya nano-kristalizedir (kristalli taneciklerin ortalama büyüklüğü birkaç nanometreden düşüktür) ve istenen kristalleşme derecesini veya istenen tanecik büyüklüğünü elde etmek için ısıl işlemler gereklidir.

Olası ısıl işlemler, substratı biriktirme ya sırasında ya da biriktirme sonunda, magnetron hattından çıkışta ısıtmaktan ibarettir.

5 WO 2009/136110 başvurusu bir substrat üzerinde biriktirilen ince bir titanyum oksit katmanını kristalize etmek için bir yöntemi açıklar. Bu yöntem sırasında, substratın kristalize edilecek ince katmanı taşıyan yüzün karşısındaki yüzü 150° C'den yüksek bir sıcaklıkta ısıtılmaz. Bu özellik, ince katmanın ısıtılması için özel olarak uyarlanmış bir ısıtma 10 modu seçilerek elde edilir. Amaç, işlemleri yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmemektir.

WO 2011/110584 ve WO 2010/031808 başvuruları bir substrat ve söz konusu substratın üzerinde biriktirilen, en az bir ince 15 karışık titanyum oksit ve örneğin zirkonyum oksit katmanı içeren bir malzemenin elde edilmesi için bir yöntemi açıklar, söz konusu yöntem ince karışık oksit katmanının biriktirilmesini, ardından karbon esaslı geçici bir inorganik koruyucu katmanının biriktirilmesini ve yüksek sıcaklıkta bir ısıl işlemin uygulanmasını içerir.

20 Buluş özel olarak, tavlama, pişirme ve/veya kavisleme gibi yüksek sıcaklık işlemine tabi tutulan malzemelerle ilgilidir. Buluşa göre, yüksek sıcaklıkta işlem, substratın 350°C'den yüksek, tercihen 400°C'den yüksek, hatta 500°C'den yüksek bir sıcaklıkta ısıtıldığı bir işlem anlaşılır. Bu yüksek sıcaklık, 25 bir cam substrat durumunda, yumuşama sıcaklığından yüksek bir sıcaklığa karşılık gelir.

Bu tür ısıl işlemler normal olarak kristalleşme hızı, tanecik büyüklüğü ve kristalografik form açısından tatmin edici bir kristalleşme içeren ince bir titanyum oksit katmanı elde 30 etmesine yol açmalıdır. Kendi kendini temizleme gücü doğrudan ince titanyum oksit katmanının kristalleşme kalitesine bağlıdır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan malzemelerin kendi kendini temizleme gücünde önemli farklılıklar vardır. Kendi kendini temizleme gücü beklenenden 35 düşüktür. Bu farklılıkları açıklayabilen sebepler çoktur.

Isıl işlemler, genel olarak ince katmanın substrat üzerinde biriktirildiği yerler dışında gerçekleştirilir. Dolayısıyla, kaplanmış substratlar, kimyasal kirlilik veya mekanik değişikliklerin meydana gelebileceği saklama ve taşıma aşamalarına tabi tutulur. Ancak her şeyden önce, maksimum sıcaklık, rampa sıcaklık artışı, işlem süreleri ve söz konusu işlemin uygulandığı ortam dâhil olmak üzere ısı işlemlerde önemli farklılıklar vardır.

Isıl işlemlerin tüm koşullarını kontrol etmek mümkün olmadığından, bir ısı işlem yoluyla yüksek sıcaklıkta kendi kendini temizleme özelliklerini kazanan ancak kendi kendini temizleme gücü yüksek olan ve söz konusu ısı işlemler arasında var olabilecek değişimlerden bağımsız olan bir malzemenin elde edilmesine imkân veren bir yöntem önermek gerekli hale gelir.

Bu amaçla, buluşun konusu, bir substrat ve titanyum oksit esaslı ve söz konusu substratın bir birinci yüzünde biriktirilen en az bir ince katman içeren bir malzemenin elde edilmesi için bir yöntem olup, söz konusu yöntem aşağıdaki aşamaları içerir:

- söz konusu titanyum oksit esaslı en az bir ince katman biriktirilir,
- ince titanyum oksit esaslı katmanın üzerinde, karbon esaslı geçici bir inorganik koruyucu katman biriktirilir,
- malzeme 350°C'nin üzerinde, tercihen 400°C bir sıcaklıkta bir ısı işleme tabi tutulur.

Geçici koruyucu katman, ince titanyum oksit katmanın üzerinde biriktirilir. Bu durumda bir kaplamadır. Bu geçici koruyucu katman, ısı işlem sırasında en azından kısmen, tercihen tamamen yok edilir.

Isıl işlem, tercihen bir tavlama, uzun süreli olarak adlandırılan bir pişirme ("heat soak") veya bir kavislemeden oluşur.

Buluş, ısıtıl işlem koşulları ne olursa olsun, yüksek sıcaklıkta bir ısıtıl işlem sırasında bir titanyum oksit katmanının daha verimli bir şekilde lokal olarak ısıtılmasına imkân veren karbon esaslı inorganik bir üst katmanın varlığına dayanmaktadır. Olumlu etki, söz konusu geçici koruyucu katmanın soğurma özelliklerine ve titanyum oksit katmanın ortam atmosferinden (oksijen, olası kirleticiler) korunmasına bağlanabilir. Homojen kristalleşmeyi desteklemek için titanyum oksit katmanına sağlanan son enerji, soğurma, enerji oluşturma ve soğurulan ve/veya oluşturulan enerjinin aktarılması olayları sayesinde titanyum oksidin tek ısıtıl işlemiyle sağlanan enerjiden daha yüksektir.

Geçici koruyucu katmanlar, titanyum oksit yararına bir enerji sağlayıcı rolü oynadıktan sonra, artık son malzemenin bir parçası olmadıklarından (başlangıç biçiminde), geçici olarak tanımlanırlar.

Bu geçici katmanın varlığı ışık iletimini azaltır. Bununla birlikte, geçici koruyucu katman, ısıtıl işlem sırasında en azından kısmen, hatta tamamen oksitlenir ve görünür aralıkta en azından kısmen şeffaf hale gelir. Isıtıl işlem sırasında bu katmanın yok edilmesinden sonra ışık iletimi artar.

Buluşun yöntemiyle elde edilen malzeme, seçilen ısıtıl işlem türüne göre sistematik olarak elde edilen özellikler olan iyi fotokatalitik ve süperhidrofilik özelliklerine sahip, yüksek bir kendi kendini temizleme gücüne sahiptir.

Geçici koruma katmanı, kaplanmış substratı ısıtıl işlemden önceki tüm aşamalar sırasında korumak ve özellikle de saklama, taşıma ve kesme ve şekillendirme gibi dönüştürme aşamaları sırasında oluşturulabilen çizik ve kusurları sınırlandırmak ek avantajına sahiptir.

"Söz konusu substratın bir birinci yüzü üzerinde biriktirme"den, katmanın mutlaka doğrudan substrat üzerinde biriktirildiği anlaşılabilir. Böyle olabilir, ancak bir veya birkaç alt katman, metnin devamında açıklandığı gibi, substrat ile titanyum oksit katmanı arasına yerleştirilebilir.

Buluşa göre yöntem kullanılarak elde edilen kristalleşme oranı yüksektir. Toplam malzeme kütlesi üzerinde kristalleşmiş malzemenin kütlesi olarak tanımlanan bu kristalleşme oranı, Rietveld yöntemi kullanılarak X ışını kırınımıyla değerlendirilebilir. Kristalli taneciklerin jermelerden veya çekirdeklerden büyümesiyle kristalleşme mekanizmasından dolayı, kristalleşme oranındaki artışa genel olarak kristalleşmiş taneciklerin veya X ışını kırınımıyla ölçülen uyumlu kırınım alanlarının büyüklüğünde bir artış eşlik eder.

5 Substratın, üzerinde titanyum oksit tabakasının biriktirildiği yüzünün karşısındaki yüzü çıplak olabilir veya bir veya birkaç ince katmanla kaplanabilir. Bu, özellikle, titanyum oksit esaslı bir katman veya ısıl işlevli katmanlar (özellikle en az bir gümüş katmanı içeren türden olmak üzere, güneş kontrol veya düşük yayıcı katmanlar veya yığınlar) veya optik katmanlar (örneğin yansıma önleyici katmanlar veya yığınlar) olabilir.

10 Titanyum oksit esaslı katman, tercihen, duruma göre bir metal iyonuyla, örneğin bir geçiş metalinin bir iyonuyla veya azot, karbon veya flor atomlarıyla katkılı bir titanyum oksit katmanıdır.

15 Isıl işlemde sonra, bu katmanın tüm yüzeyi tercihen dış kısım ile temas halindedir, böylece titanyum oksit kendi kendini temizleme işlevini tam olarak oynayabilir.

25 İnce titanyum oksit katmanı veya geçici koruyucu katman, herhangi bir işlem türüyle, özellikle de magnetron yöntemi, plazma destekli buhar fazı kimyasal biriktirme (PECVD) yöntemi, vakumlu buharlaştırma yöntemi veya sol-jel yöntemi gibi ağırlıklı olarak amorf veya nano-kristalize katmanlar meydana getiren yöntemlerle elde edilebilir. Bununla birlikte, bu, tercihen sol-gel yöntemiyle elde edilen bir "ıslak" katmanın aksine, sulu veya organik bir çözücü içermeyen "kuru" bir katmandır.

30 İnce titanyum oksit katmanı ve geçici koruyucu katman, tercihen, özellikle bir manyetik alan (magnetron yöntemi)

35

destekli katodik püskürtmeyle biriktirilir.

Geçici koruyucu tabaka tercihen titanyum oksit katmanıyla, tercihen onun üzerinde, doğrudan temasla biriktirilir. Bu şekilde, geçici koruma katmanından titanyum oksit katmanına enerji aktarımı optimize edilir.

Geçici koruyucu katman grafit ve/veya elmas türü amorf karbon olabilir. Geçici koruyucu katman, karbon esaslı bir bileşik ve hidrojen içeren organik yapıda bir katmanının aksine inorganiktir.

10 Karbon, kızılötesi ışınımı soğurur ve ısıl işlemin etkisiyle, bir yanma reaksiyonuna tabi olur. Bu ekzotermik reaksiyonun saldığı enerji, titanyum oksidin kristalleşmesinin desteklenmesine katkıda bulunacaktır.

15 Geçici koruyucu katman, tercihen, 300 ile 1000 nm arasında, tercihen 400 ile 800 nm arasında bir dalga boyu aralığında bir soğurmaya sahiptir.

Geçici koruyucu katman ekzotermik reaksiyonla yok edildiğinde enerji yayar. Yayılan ve titanyum oksit katmanına aktarılan bu enerji, kristalleşmesini iyileştirmeye katkıda bulunur.

20 Isıl işlem sırasında ekzotermik reaksiyonla, özellikle yanma veya oksidasyon yoluyla yok edilen geçici koruyucu katman, en azından kısmen gaza dönüşür. Karbon katmanının tamamen yok edilmesi titanyum oksit katmanının dış kısımla temas yüzeyinin ve dolayısıyla fotokataliz için aktif yüzeyin artırılmasına imkân verir.

Geçici koruyucu katman 1 ile 50 nm arasında, tercihen 2 ile 10 nm arasında, hatta 2 ile 5 nm arasında bir kalınlığa sahiptir. Geçici koruyucu katman 10 nm'den daha az bir kalınlığa sahip olduğunda, ısıl işlemde yok edilmesi tamdır.

30 Geçici koruyucu katmanla indüklenen görünürdeki ışık iletimi ΔTL değişimi %2'den yüksek, hatta %5'ten yüksektir. Değişim, geçici bir koruyucu katman (TL ref) içermeyen bir yığınla kaplanmış bir substratın ve geçici katman (TL pro) içeren kaplanmış aynı bir substratın ışık iletimini ölçerek ve sonra
35 şu hesaplamayı gerçekleştirerek elde edilir: $\Delta TL = (TL \text{ ref} -$

TL pro).

Genel olarak, bu tarifnamede sunulan bütün ışık özellikleri inşaat camında kullanılan cam panellerin ışık ve güneş özelliklerinin belirlenmesine ilişkin EN 410 Avrupa standardında açıklanan ilke ve yöntemlere göre elde edilir. Geleneksel olarak, kırılma indeksleri 550 nm'lik bir dalga boyunda ölçülür. Bu tarifname bağlamında, T_L 'den, 2°'lik bir görüş alanlı D65 aydınlatıcısı altında, normal insidanslı iletim anlaşılır.

10 Bir grafit karbon katmanı, avantajlı olarak, özellikle argon olan atıl atmosfer altında bir grafit karbon hedefi kullanılarak manyetik alan destekli püskürtmeyle (magnetron yöntemi) biriktirilir. Diğer olası yöntemler arasında iyon kaynağıyla biriktirme, plazma destekli kimyasal buhar
15 biriktirme (PECVD) bulunur.

Isıl işlem tercihen hava altında ve/veya atmosferik basınçlı olarak yapılır. Isıl işlemin sıcaklığı ve süresi, malzemelerin istenen özelliklerine ve ayırt edici özelliklerine bağlıdır. Isıtma aracının gücü veya ısıtma süresi gibi ısıtma işlem parametreleri, teknikte uzman kişiler tarafından, ısıtma yönteminin niteliği, özellikle substratın kalınlığı ve yapısı, titanyum oksit esaslı ince katmanın kalınlığı ve yapısı gibi malzemelerin ayırt edici özellikleri ve güneş kontrol veya düşük yayıcı türden diğer katmanların olası mevcudiyeti gibi
25 çeşitli parametrelere göre uyarlanmalıdır.

Isıl işlem en az 350°C, en az 400°C, en az 500°C, en az 550°C, en az 600°C, hatta en az 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

Isıl işlem özellikle tavlama türü bir ısıtma işlemi olabilir.

30 Isıl işlem, en az 500°C, tercihen en az 600°C, hatta en az 650°C sıcaklıkta gerçekleştirilir.

Isıl işlem en az 30 sn, en az 60 sn, hatta en az 150 sn bir süre boyunca gerçekleştirilir. Örneğin, tavlama substratı yaklaşık 685°C'de 150 sn boyunca ısıtarak, sonra onu aniden
35 soğutarak gerçekleştirilir.

Isıl işlem, aynı zamanda, 350°C ile 550°C arasında, tercihen 400°C ile 500°C arasında bir sıcaklıkta gerçekleştirilen, "uzun süreli" olarak adlandırılan bir pişirme olabilir. Bu ısıl işlemler en az bir saat, en az 6 saat, hatta en az 12 saat süreyle gerçekleştirilebilir.

Buluşun yöntemine göre, anataz formunda en azından kısmen kristalize edilen titanyum oksit esaslı ince bir katman elde edilir.

Substrat ısıl işlemin yüksek sıcaklıklarına dayanabilen herhangi bir malzemeden olabilir. Substrat, tercihen, özellikle silis-soda-kireç camdan olup, şeffaftır. Substrat renksiz veya örneğin mavi, yeşil, bronz veya gri olmak üzere renkli olabilir. Avantajlı olarak en az 1 m'ye eşit veya bundan yüksek, hatta 2 m ve hatta 3 m bir boyuta sahiptir.

Substratın kalınlığı genellikle 0,5 mm ile 19 mm arasında değişir; buluşa göre yöntem, kalınlığı 6 mm'den düşük veya buna eşit, hatta 4 mm substratlar için özellikle avantajlıdır.

Alkali iyonlar içeren bir substrat (örneğin silis-soda-kireç türü bir cam) yüksek bir sıcaklıkta ısıtıldığında, söz konusu iyonlar, fotokatalitik özelliklerini önemli ölçüde azaltarak, hatta iptal ederek titanyum oksit katmanında yayılmaya eğilimlidir. Bu nedenle, ince titanyum oksit katmanı ile substrat arasına, EP-A-0 850 204 başvurusunda anlatıldığı gibi, alkali göçüne karşı bir bariyer katmanı yerleştirmek veya titanyum oksit katmanının kalınlığını, EP-A-0 966 409'da anlatıldığı gibi, en azından katmanın uç yüzeyinin kirlenmemesi için artırmak gelenekseldir. Tercihen, substrat ayrıca titanyum esaslı ince katman ile silisyum SiO_2 , $SiOC$, alümin oksit Al_2O_3 ve silisyum nitrür Si_3N_4 , çinko ve kalay oksit $SnZnOx$ ve silisyum ve zirkonyum oksit $SiZrOx$ veya silisyum ve zirkonyum nitrür $SiZrN$ esaslı katmanlar arasından seçilen substrat arasında bulunan en az bir bariyer katmanı içerir. Tercihen, malzeme substratın birinci yüzüyle doğrudan temas halinde biriktirilen silisyum oksit veya nitrür esaslı en az bir bariyer katmanı içerir.

Substrat ve titanyum oksit katmanı arasına başka alt katmanlar yerleştirilebilir. Bunlar ısıl (özellikle en az bir gümüş katmanı içeren türden güneş kontrol veya düşük yayıcı katmanlar veya yığınlar) veya optik (örneğin, özellikle en az bir niyobyum nitrür katmanı içeren türden yansımaya önleyici katmanlar veya yığınlar) işlevleri olan katmanlar veya yığınlar olabilir.

Tercihen, malzeme, substratın birinci yüzüyle doğrudan temas halinde biriktirilen silisyum oksit veya nitrür esaslı en az bir bariyer katmanı ile duruma göre en az bir niyobyum nitrür katmanı içeren bir yansımaya önleyici yığın içerir.

Buluş, sınırlayıcı olmayan aşağıdaki gerçekleştirme örnekleri yardımıyla daha açık hale getirilmiştir.

15 Örnekler

Yüzdürme yöntemiyle elde edilen, 4 mm kalınlıkta bir silis-soda-kireç camı substratı, bilinen bir şekilde, kalınlığı 10 nm ile 12 nm arasında olan ince bir titanyum oksit katman içeren yığınlarla magnetron yöntemiyle kaplanır. Buluşa göre örnekler bir karbon üst katmanla kaplanmıştır. Karbon katmanı, argon atmosferi altında bir grafit hedefi kullanılarak manyetik alan destekli püskürtmeyle (magnetron yöntemi) biriktirilir.

Aşağıdaki tablolarda, aksi belirtilmedikçe kalınlıklar nanometre cinsindedir.

Cam panel 1			
Cam	SiO ₂	TiO ₂	C
4 mm	20-30	10-12	2-5

Cam panel 2

Cam	SiO ₂	Si ₃ N ₄	NbN	Si ₃ N ₄	TiO ₂	C
4 mm	10-30	25-35	6-8	5-20	10-12	2-5

Cam panel 3							
Cam	Si ₃ N ₄	SiO ₂	ITO	Si ₃ N ₄	SiO ₂	TiO ₂	C
4 mm	15-30	15-30	60-110	3-10	45-60	10-12	2-5

5 Karşılaştırma örneği C2, geçici koruma katmansız cam panele 2 karşılık gelir.

Fotokatalitik etkinlik, ultraviyole ışınımının varlığında metilen mavisinin bozunma hızı ölçülerek değerlendirilir. Sulu bir metilen mavisi çözeltisi, kaplanmış substratla (hücrenin tabanını oluşturur) temas halinde kapalı bir hücreye yerleştirilir. Ultraviyole ışınımına 30 dakika maruz kaldıktan sonra, metilen mavisi konsantrasyonu bir ışık iletimi ölçümüyle değerlendirilir. Fotokatalitik etkinliğin değeri (Kb olarak belirtilir ve g.l⁻¹.dak⁻¹ olarak ifade edilir), maruz kalma süresi başına birim metilen mavisi konsantrasyonundaki azalmaya karşılık gelir. Kb değerinin 20'den yüksek olması durumunda fotokatalitik etkinliğin kabul edilebilir olduğu düşünülür. Kb değerinin 10'dan düşük olması durumunda malzemenin fotokatalitik etkinlik göstermediği düşünülür.

20 Fotokatalitik etkinlik, kaplanmış substratın kirlendiği, UV'ye maruz bırakıldığı ve berrak suyla durulandığı iki döngüden sonra bulanıklıktaki ΔH değişimin ölçülmesiyle değerlendirilebilir. ΔH'nin ölçüm yöntemi, Ağustos 2011 tarihli "İnşaatta cam - Kaplama camı - Bölüm 5: Katmanlı cam yüzeylerin kendi kendini temizleme performansının test yöntemi ve sınıflandırılması" başlıklı PR NF EN 1096-5 standardı 25 taslağında tarif edilmiştir. Bulanıklık değişimi ne kadar

düşük olursa, kendini temizleme özellikleri o kadar iyidir. Bulanıklık değişimi 1'den düşükse, malzemenin kendi kendini temizlediği düşünülür.

5 Aşağıdaki tablo 1 630°C'lik bir sıcaklıkta 9 dakika boyunca bir ısıtmaya karşılık gelen tavala türü ısıl işlem sonrası fotokatalitik etkenliği gösteren kb ve ΔH değerlerini özetlemektedir.

Tablo 1	C2	Cam panel 2a	Cam panel 2b
Karbon katot gücü kW	0	15	20
Karbon kalınlığı (nm)	0	≈ 2-5	≈ 2-5
Kb (jxg/L/dak)	≈ 16	≈ 25	≈ 27
ΔH (%)	0,7	0,6	0,4

10

Karşılaştırma örneği C2 geçici bir koruma katmanı içermez. Kendi kendini temizleme gücü 20 kb hedef değerden düşüktür.

15 Buluşa göre cam paneller 2a ve 2b, geçici koruyucu katmanın kalınlığında farklılık gösterir. Geçici üst koruma katmanının kalınlığı, karbon hedefinin gücüyle orantılıdır.

20 Bu örnekler, geçici bir koruyucu katmanın kullanılmasının, kendi kendini temizleme gücünü önemli ölçüde iyileştirmeye, ancak özellikle, seçilen ısıl işlem türüne göre, hedef değerden daha yüksek bir değer elde etmeye imkân verdiğini göstermektedir.

Ayrıca, karbon büyük ölçüde oksitlenir, çünkü işlemde sonra ışık iletimi, üst katmanın biriktirilmesinden önceki kadar yüksektir.

25 Karbon üst katman tavlama sırasında tamamen yok edilir. Ürün artık soğurucu değildir. Titanyum oksit katmanda karbon yayılmasının olmadığı ve morfolojisi üzerine herhangi bir etkinin olmadığı doğrulanmıştır. Bu, yüz 1 için EN 1096-2'ye göre A sınıfı gerekliliklerine dayanması gereken cam

panellerin kimyasal ve iklimsel özelliklerini etkilememesi gerektiğini göstermektedir.

5 Aşağıdaki tablo 2, 450°C'lik bir sıcaklıkta 13 saat boyunca bir ısıtmaya karşılık gelen uzun süreli tavlama türü bir ısıtma işleminden sonra fotokatalitik etkinliği gösteren kb değerlerini özetlemektedir.

Tablo 2	C2	Cam panel 2a
Kb (jxg/L/dak)	≈ 30	≈ 34

10 Uzun süreli bir tavlama sırasında, aynı zamanda, buluşun yöntemine göre elde edilen cam panel için daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik gözlenir.