



**INSTITUT
ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

Ověření katalytických vlastností FN nátěrů pro fotokatalytický rozklad NO

Výzkumná zpráva

Zadavatel:

Nano4People, s.r.o.
Zahradní 762
739 21 Paskov
Telefon: 606 612 561
Kontaktní osoba: Petr Michálek
e-mail: michalek@carmipex.cz

Zpracovatel:

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Centrum environmentálních technologií
17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba
Telefon: 596 997 309
Kontaktní osoba: doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
e-mail: kamila.koci@vsb.cz



MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



Ověření katalytických vlastností FN nátěrů pro fotokatalytický rozklad NO

Výzkumná zpráva

Zadavatel:

Nano4People, s.r.o.
Zahradní 762
739 21 Paskov
Telefon: 606 612 561
Kontaktní osoba: Petr Michálek
e-mail: michalek@carnipex.cz

Zpracovatel:

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Centrum environmentálních technologií
17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba
Telefon: 596 997 309
Kontaktní osoba: doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
e-mail: kamila.koci@vsb.cz

Řešitelský kolektiv: doc. Ing. Kamila Kočí, Ph.D.
Ing. Zdenek Lacný
Ing. Martin Reli, Ph.D.
Ing. Marcel Šihor

Ostrava, srpen 2014

Obsah

1. Předmět smlouvy	4
2. Použité experimentální metody.....	4
3. Mezinárodní norma ISO 22197-1	4
Princip metody	4
Aparatura a materiál	4
Postup měření.....	6
4. Výsledky měření fotokatalytické degradace NO	7
5. Závěr	10

1. Předmět smlouvy

Požadavkem zákazníka bylo otestovat účinnost 3 dodaných betonových bloků s fotokatalyticky aktivním nátěrem (označení: FN2; FN3; FN2+) pro fotokatalytickou degradaci oxidu dusnatého při UV záření o intenzitě 1 mW/cm^2 . Nejaktivnější nátěr měl být dále testován při minimální ($0,226 \text{ mW/cm}^2$) a průměrné ($1,06 \text{ mW/cm}^2$) intenzitě záření naměřené v reálných podmínkách v průběhu zimních měsíců (leden a únor 2014). Výsledkem měření by mělo být porovnání účinností jednotlivých nátěrů na základě naměřených závislostí konverze NO na čas. Experiment měl být proveden podle zkrácené mezinárodní normy ISO 22197-1.

2. Použité experimentální metody

Pro měření fotokatalytické aktivity pro degradaci oxidu dusnatého je laboratoř heterogenní fotokatalýzy Centra environmentálních technologií vybavena průtočným fotoreaktorem sestaveném podle mezinárodní ISO normy 22197-1. Celá experimentální aparatura sestává ze tří základních sekcí:

1. dávkování a míchání plynů
2. reakční zóny (reaktor a zdroj záření)
3. analytické části (chemiluminiscenční analyzátor)

3. Mezinárodní norma ISO 22197-1

Mezinárodní norma ISO 22197-1 uvádí zkušební metodu pro stanovení účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů při čištění vzduchu pomocí kontinuální expozice testovaného vzorku modelovou směsí a UV zářením.

Princip metody

Popsaná metoda je určena k získání informace o účinnosti fotokatalytického materiálu pro čištění vzduchu. Metoda je založena na expozici vzorku materiálu modelovou směsí vzduchu a polutantu simulující reálné podmínky pod UV zářením (s přesně definovanou intenzitou 1 mW/cm^2). Oxid dusnatý je zvolen jako obvyklý polutant, který na fotokatalyzátoru poskytuje netěkavé produkty degradace. Testovaný vzorek, který je umístěn do průtočného fotoreaktoru a vystaven UV záření, absorbuje a oxiduje na povrchu plynný NO na kyselinu dusičnou (nebo dusičnany). Část NO je testovaným vzorkem přeměněna na NO_2 . Čistící schopnost vzorku je určena z celkového úbytku NO. Vliv prosté adsorpce a desorpce NO je určen testováním ve tmě (bez použití UV záření). Ačkoliv je fotokatalytická aktivita redukována z důvodů akumulace reakčních produktů, lze ji obvykle obnovit buď propláchnutím reaktoru proudem vzduchu, nebo omytím vzorku vodou.

Aparatura a materiál

Testovací zařízení umožňuje stanovit schopnost fotokatalytického materiálu odstraňovat polutant kontinuálně přiváděný v testovacím plynu při aktivaci fotokatalyzátoru UV zářením. Jelikož jsou k testování použity nízké koncentrace polutantu, je systém konstruován



5

z materiálů odolných UV záření a s nízkou sorpční schopností např. akrylátové polymery, teflon, nerez ocel nebo sklo. Schéma aparatury pro fotokatalytický rozklad oxidu dusnatého je na obr. 1.

Zdroj testovacího plynu: Zdroj testovacího plynu kontinuálně poskytuje modelovou směs vzduchu a kontaminantu o určené koncentraci a vlhkosti (1 ppm NO a 50% vlhkost) pro fotoreaktor. Skládá se z regulátorů průtoku (Sierra Mass Flow Controller), zvlhčovače, směšovače atd. Průtok plynu podle normy ISO 22197-1 by měl být $3,00 \pm 0,15$ l/min. Jako zdroj NO byla použita kalibrační směs obsahující 209 ppm NO v He s maximálním obsahem NO₂ 3 ppm, jako zdroj vzduchu technický vzduch.

Fotoreaktor: Fotoreaktor drží destičku testovaného vzorku ve vaně šířky 50 mm tak, aby povrch vzorku byl v paralelní pozici k ozařovacímu okénku. Reaktor je vyroben z nerezové oceli, která minimálně adsorbuje testovací plyn a odolává UV záření. Mezera od povrchu vzorku k okénku je $5,0 \pm 0,5$ mm. Testovací plyn prochází pouze prostorem mezi vzorkem a okénkem. Osvětlovací okénko je z klasického skla, které propouští předepsané množství UV záření o vlnové délce 300 nm.

Světelný zdroj: Světelný zdroj by měl poskytovat UV-A záření o vlnové délce mezi 300 až 400 nm. V našem případě jako zdroj záření slouží dvě 40 W zářivky. Vzdálenost mezi světelným zdrojem a fotoreaktorem byla nastavená tak, aby intenzita na povrchu vzorku byla $10,0 \pm 0,5$ W/m² (resp. $1,00 \pm 0,05$ mW/cm²). Intenzita osvětlení po délce testovaného vzorku byla konstantní.

Analyzátor: Chemiluminiscenční NO_x analyzátor specifikovaný ISO 7996 nebo ekvivalentní by měl být použit pro přesné měření koncentrace NO_x. K experimentu byl použit chemiluminiscenční NO_x analyzátor ECOTECH EC 9841.

Testovaný materiál: Testovaný kus musí být $49,5 \pm 0,5$ mm široký a $99,5 \pm 0,5$ mm dlouhý. Tloušťka testovaného kusu musí být v ideálním případě menší než 5 mm, aby se minimalizoval fotokatalytický příspěvek z bočních ploch. Testované vzorky s FN nátěry splňovaly požadavky normy.

Postup měření

Po vložení vzorku do reaktoru a uzavření reaktoru byl proveden test těsnosti. Test byl proveden puštěním inertního plynu (argonu) do reaktoru, případné úniky argony byly detekovány detektorem úniku plynu (výrobce Restek).

Po dokonalém utěsnění reaktoru byly ventily přepnuty do polohy „Příprava směsi“ a pomocí regulátorů průtoku byla nastavena koncentrace NO ve vstupní směsi na 1 ppm. Okamžitá koncentrace byla sledována na chemiluminiscenčním analyzátoru. Relativní vlhkost plynu byla pomocí regulátoru vlhkosti nastavena na 50 %. Celkový průtok plynu byl 3 l/min.

Jakmile byla reakční směs připravena, byly ventily přepnuty do polohy „Měření“ a plynná směs začala proudit reaktorem. Došlo k prudkému poklesu koncentrace NO (dochází k adsorpci NO na katalyzátoru). Koncentrace NO se po chvíli vrátila na původní hodnotu před přepnutím ventilů.

Po ustálení koncentrace NO byla zapnuta lampa, došlo k poklesu koncentrace NO. Samotná reakce byla sledována po dobu 1,5 hodiny. Poté byla UV lampa vypnuta a měření pokračovalo do ustálení koncentrace NO. Reakční směs byla zastavena a testovaný vzorek byl proplachován čistým vzduchem, dokud koncentrace NO neklesla na nulu.

Měření každého vzorku bylo provedeno minimálně 3 krát, před každým dalším měřením bylo potřeba testovaný vzorek vytáhnout a důkladně omýt vodou (v našem případě byla použita

demineralizovaná voda), aby byly odstraněny adsorbované složky a regenerován aktivní povrch vzorku.

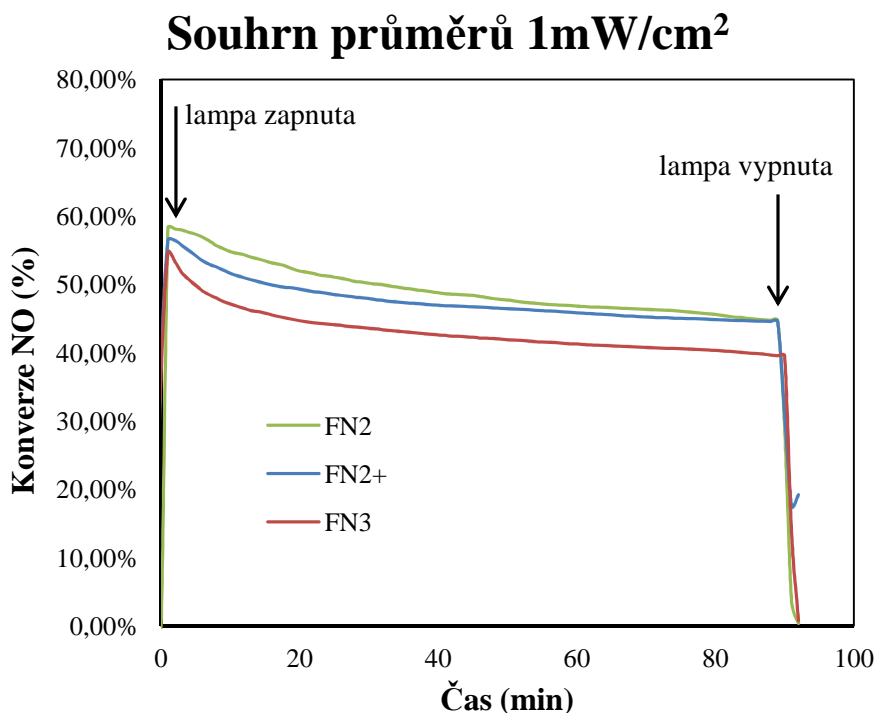
4. Výsledky měření fotokatalytické degradace NO

Každý bloček s FN nátěrem byl měřen minimálně 3 krát a následně byl vyhodnocen průměr těchto měření. Tyto průměry byly vyneseny do grafu a byla vyhodnocena fotoaktivita jednotlivých FN nátěrů (Obr. 2). Konverze byla počítána podle rovnice (1).

$$X_{NO} = \frac{c_{NO}^0 - c_{NO}}{c_{NO}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

kde X_{NO} je okamžitá konverze oxidu dusnatého (%), c_{NO}^0 je počáteční koncentrace oxidu dusnatého před zapnutím UV lampy (ppm), c_{NO} je okamžitá koncentrace oxidu dusnatého (ppm).

Nejvyšší průměrné konverze NO (49,3 %) bylo dosaženo na vzorku s nátěrem FN2. Aktivita FN nátěrů klesala v následujícím pořadí: FN2 (49,3 %) > FN3 (47,3 %) > FN2+ (43,0 %). Průměrná konverze NO byla vypočtena z naměřených hodnot po dobu trvání experimentu, tedy 90 minut.

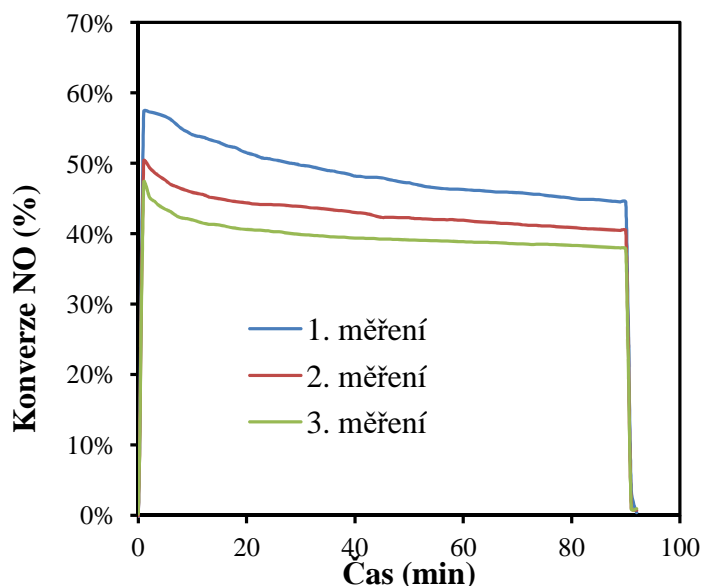


Obr. 2: Srovnání fotokatalytické aktivity různých typů FN nátěrů pro fotokatalytickou degradaci NO (vyneseny jsou průměry opakovaných měření).

Podmínky měření: UV záření o intenzitě 1 mW/cm², průtok plynu 3,0 l/min, relativní vlhkost 50 %, vstupní koncentrace NO 1 ppm.

Ověření stability bylo provedeno u vzorku FN2. Byla provedena 3 po sobě jdoucí měření, po 1. měření byl vzorek opláchnut vodou, po 2. měření vodou opláchnut nebyl. Nejvyšší konverze NO (49,3 %) bylo dosaženo při 1. měření. Aktivita FN2 nátěru klesala

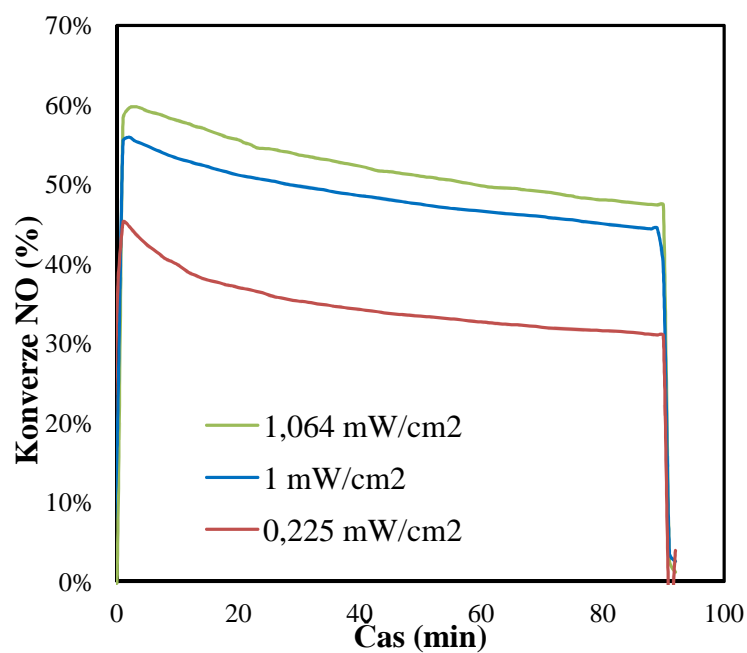
v následujícím pořadí: 1. měření (49,3 %) > 2. měření (43,1 %) > 3. měření (39,8 %), jak je znázorněno na obrázku 3. Důvodem je zanesení povrchu produkty reakce a následný pokles aktivity,



Obr. 3: Pokles konverze NO při třech za sebou jdoucích měřeních na bločku FN2, přičemž před prvním měření byl bloček FN2 omyt vodou.

Podmínky měření: UV záření o intenzitě 1 mW/cm^2 , průtok plynu $3,0 \text{ l/min}$, relativní vlhkost 50% , vstupní koncentrace NO 1 ppm .

Vzorek s neaktivnějším FN nátěrem (tedy FN2), byl následně použit pro další experimenty simulující reálné sluneční záření v zimních měsících. Firma Nano4People poskytla údaje o měření intenzity záření v období únor a březen 2014. Na základě těchto měření byla pro další fotokatalytické experimenty použita průměrná intenzita záření ve sledovaném dvouměsíčním období ($1,064 \text{ mW/cm}^2$) a minimální intenzita záření naměřená 24. 3. 2014 ($0,225 \text{ mW/cm}^2$). Každé měření s danou intenzitou bylo opakováno nejméně 3 krát. Konverzní křivky NO se vzorkem FN2 pro jednotlivé intenzity záření jsou uvedeny na obrázku 4. Nejvyšší konverze NO na vzorku s nátěrem FN2 $52,3 \%$ bylo dosaženo při intenzitě záření $1,06 \text{ mW/cm}^2$. Aktivita FN2 nátěru klesala v následujícím pořadí intenzit záření: $1,06 \text{ mW/cm}^2$ ($52,3 \%$) > $1,00 \text{ mW/cm}^2$ ($49,3 \%$) > $0,225 \text{ mW/cm}^2$ ($34,8 \%$).



Obr. 4: Srovnání fotokatalytické aktivity nátěru FN2 pro fotokatalytické degradace NO v přítomnosti tří různých intenzit záření (vyneseny jsou průměry opakovaných měření).
Podmínky měření: vzorek FN2, průtok plynu 3,0 l/min, relativní vlhkost 50 %, vstupní koncentrace NO 1 ppm.

5. Závěr

Cílem zadání bylo ověřit katalytickou aktivitu dodaných betonových bločků s FN nátěry pro fotokatalytickou degradaci NO.

Pro samotné testování aktivity katalyzátorů byla použita zkrácená verze mezinárodní normy ISO 22197-1.

Na základě experimentálních dat bylo zjištěno, že nejaktivnější z nátěrů při intenzitě záření 1 mW/cm^2 , průtoku plynu $3,0 \text{ l/min}$, relativní vlhkosti 50% a vstupní koncentrace NO 1 ppm je nátěr s označením FN2 (konverze NO $49,3\%$). U tohoto nejaktivnějšího nátěru (FN2) byly provedeny další testy při dvou různých intenzitách záření (průměrné $1,064 \text{ mW/cm}^2$ a minimální $0,225 \text{ mW/cm}^2$), které byly naměřeny firmou Nano4People během zimních měsíců (únor a březen 2014) v reálných podmínkách. Aktivita nátěru FN2 klesala s intenzitou ozařování a při průměrné intenzitě záření $1,064 \text{ mW/cm}^2$ byla konverze NO $52,3 \%$. Rovněž bylo provedeno opakované měření bez oplachu vzorku. Aktivita nátěrů FN2 klesala s počtem opakování měření. Pokles konverze NO mezi prvním a třetím měřením činil 10% .

V Ostravě dne 6. 8. 2014

prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D., vedoucí
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Centrum environmentálních technologií
17. listopadu 15
708 33 Ostrava - Poruba
lucie.obalova@vsb.cz, tel. 59 699 7300