

Institut technické chemie, Callinstr. 3, D-30167 Hannover, Německo

Zpráva o zakázce ze 04.10.2004 společnosti Deutsche Amphibolin-Werke GmbH (německé amfibolinové závody s r.o.)

Výzkum fotokatalytické barvy do vnitřních prostorů CapaSan

Předmětem výzkumu byla fotokatalytická barva do vnitřních prostorů CapaSan jako nátěr na sklo a referenční vzorek.

Oba vzorky barev byly zkoumány s ohledem na odbourávání barviv i mastných kyselin. Zvláště bylo zkoumáno odbourávání modelového barviva metylénové modři, která může být považována za typického představitele organických nečistot jako například káva nebo kakao. Jako modelový tuk, jehož odbourávání bylo rovněž zkoumáno, byl vybrán metylstearan, který svou strukturou odpovídá přírodním tukovým znečištěním tak, jak je nacházíme na povrchových plochách.

Při obou výzkumných metodách byly vzorky ozařovány vždy po 3 dny zářením UV-A o hodnotě 1 mW/cm^2 .

Univerzita Hannover **UH**

1. Odbourávání metylénové modři

1.1 Pokus s ozařováním

Při tomto výzkumu bylo na testovaný povrch nejprve nanášeno definované množství adsorpčního roztoku (methylénové modři) o hodnotě $0,02 \text{ mM}$ a vzorek byl uchován po dobu minimálně 12 h v temnotě. Hodnoty absorpce tohoto barevného roztoku byly měřeny před a po adsorpci při maximální vlnové délce 663 nm , aby bylo možné stanovit koncentraci barviva, která zůstala v roztoku. Poté byl adsorpční roztok nahrazen roztokem metylénové modři $0,01 \text{ mM}$ a celý systém byl ozařován po dobu 3 hodin černým zářením UV-A o hodnotě $1,0 \text{ mW/cm}^2$. Každých 20 minut bylo změřeno spektrum a byla zaznamenána hodnota absorpce při vlnové délce 663 nm .

Výsledky:

Absorpce roztoku metylénové modři $0,01 \text{ mM}$ při vlnové délce 663 nm činila před ozařováním $0,708$.

doba ozařování (min.)	absorpce při vlnové délce 663 nm		
	vzorek	reference	
20	0,699	0,723	
40	0,652	0,667	
60	0,604	0,634	
80	0,564	0,596	
100	0,541	0,570	
120	0,482	0,542	
140	0,464	0,503	
160	0,426	0,490	
180	0,418	0,464	

Následující tabulka udává koncentrace metylénové modři, vypočtené z naměřených hodnot absorpce, pro jednotlivé doby ozařování.

doba ozařování (min.)	koncentrace metylénové modři (μM)		
	vzorek	reference	
20	9,87	10,20	
40	9,21	9,42	
60	8,53	8,95	
80	7,96	8,41	
100	7,64	8,05	
120	6,81	7,65	
140	6,52	7,10	
160	6,01	6,92	
180	5,90	6,55	

Následující **graf** znázorňuje pozorované odbourávání metylénové modři u obou vzorků. Z tohoto grafu vycházejí tyto **hodnoty odbourávání**:

vzorek: 27,3 nM/min

referenční vzorek: 20,6 nM/min

Účinnost fotonů:

Účinnost fotonů je absolutní míra fotokatalytické aktivity a odpovídá principu kvantové účinnosti, známé z fotochemie. Vypočítá se z hodnoty odbourávání, vztažené na tok fotonů.

Tok fotonů (350 nm; 10,75 cm² ozařované plochy; 1,0 mW/cm²): 1,13 x 10⁻⁴ molhv h⁻¹
 Ozařovaný objem: 30 ml = 0,03 l

Hodnota odbourávání u **vzorku** (fotokatalytická barva do vnitřních prostorů):

27,3 nM/min x 0,03 l x 60 min h⁻¹ = 49,14 x 10⁻⁹ mol h⁻¹

Účinnost fotonů u vzorku:

$\zeta = 49,14 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1} / 1,13 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 4,35 \times 10^{-4} = \mathbf{0,043 \%}$

Hodnota odbourávání u **referenčního vzorku:**

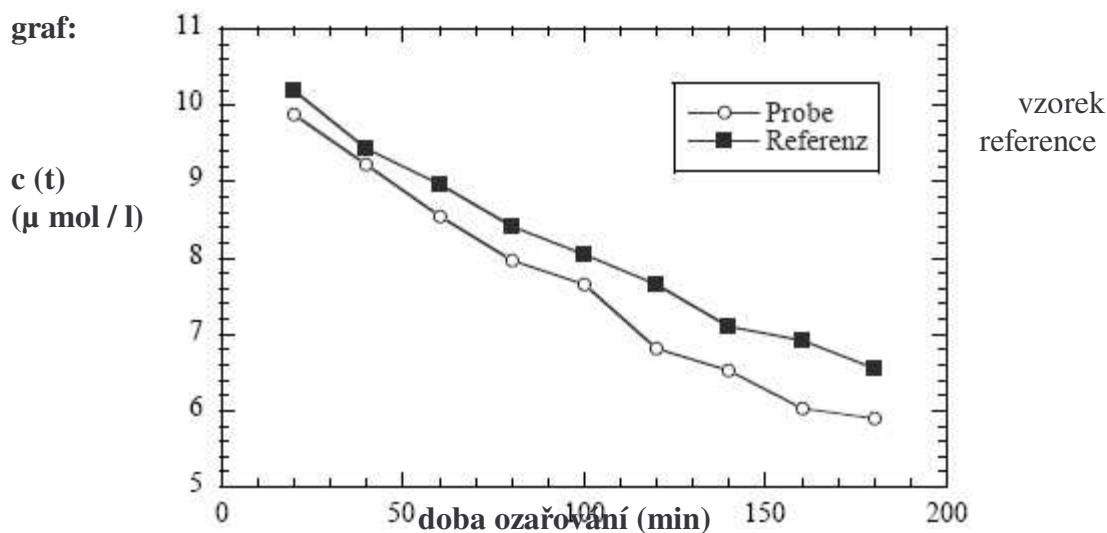
$$20,6 \text{ nM/min} \times 0,03 \text{ l} \times 60 \text{ min h}^{-1} = 37,08 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1}$$

Účinnost fotonů u referenčního vzorku:

$$\zeta = 37,08 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1} / 1,13 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 3,28 \times 10^{-4} = \mathbf{0,033 \%}$$

**Odbourávání metylénové modři:
ozařování: 1 mW/cm², černé záření UV-A**

graf:



1.2 Pokus v temnotě

Aby bylo možné vysvětlit, v jaké míře se bude dále adsorbovat barvivo z barevného povrchu během doby pokusu, byl opakován pokus bez ozařování. Po době adsorpce, jak byla uvedena, byly roztoky metylénové modři vyměněny a vzorky byly ponechány po další 3 hodiny v temnotě. Vždy po 20 minutách byla změřena spektra a zaznamenány hodnoty absorpce.

Výsledky:

Absorpce roztoku metylénové modři 0,01 mM při vlnové délce 663 mm činila před pokusem v temnotě 0,708.

doba ozařování (min.)	absorpce při vlnové délce 663 mm		
	vzorek	reference	
20	0,697	0,703	
40	0,674	0,679	
60	0,666	0,666	
80	0,640	0,648	
100	0,622	0,629	
120	0,599	0,603	
140	0,567	0,585	
160	0,555	0,568	
180	0,545	0,555	

Následující tabulka udává koncentrace metylénové modři, vypočtené z naměřených hodnot absorpce, pro jednotlivé doby měření.

doba ozařování (min.)	koncentrace metylénové modři (μM)		
	vzorek	reference	
20	9,84	9,93	
40	9,52	9,58	
60	9,40	9,40	
80	9,04	9,15	
100	8,78	8,88	
120	8,46	8,51	
140	8,00	8,26	
160	7,84	8,02	
180	7,69	7,84	

Následující **graf** znázorňuje pozorovaný pokles koncentrace metylénové modři u obou vzorků. Z tohoto grafu vycházejí tyto **hodnoty odbourávání**, podmíněné efekty adsorpce:

vzorek: 14,2 nM/min

referenční vzorek: 13,3 nM/min

Tyto hodnoty ztrát, které lze vysvětlit v důsledku adsorpce, se používají na korekturu hodnot odbourávání, vypočítaných v pokusech s ozařováním, aby bylo možné stanovit skutečné účinnosti fotonů:

Hodnota ztrát u **vzorku**:

$$14,2 \text{ nM/min} \times 0,03 \text{ l} \times 60 \text{ min h}^{-1} = 25,56 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1}$$

Účinnost „fotonů“:

$$\zeta_{\text{temnota}} = 25,56 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1} / 1,13 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 2,26 \times 10^{-4} = 0,023 \%$$

Jestliže se tento „adsorpční efekt“ použije v nápočtu, bude pro účinnost fotonů vzorku vycházet následující korigovaná hodnota, tedy skutečná fotokatalytická hodnota:

Vzorek: $\zeta_{\text{korektura}} = 0,043 \% - 0,023 \% = \mathbf{0,02 \%}$

Hodnota ztrát u **referenčního vzorku**:

$$13,3 \text{ nM/min} \times 0,03 \text{ l} \times 60 \text{ min h}^{-1} = 23,94 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1}$$

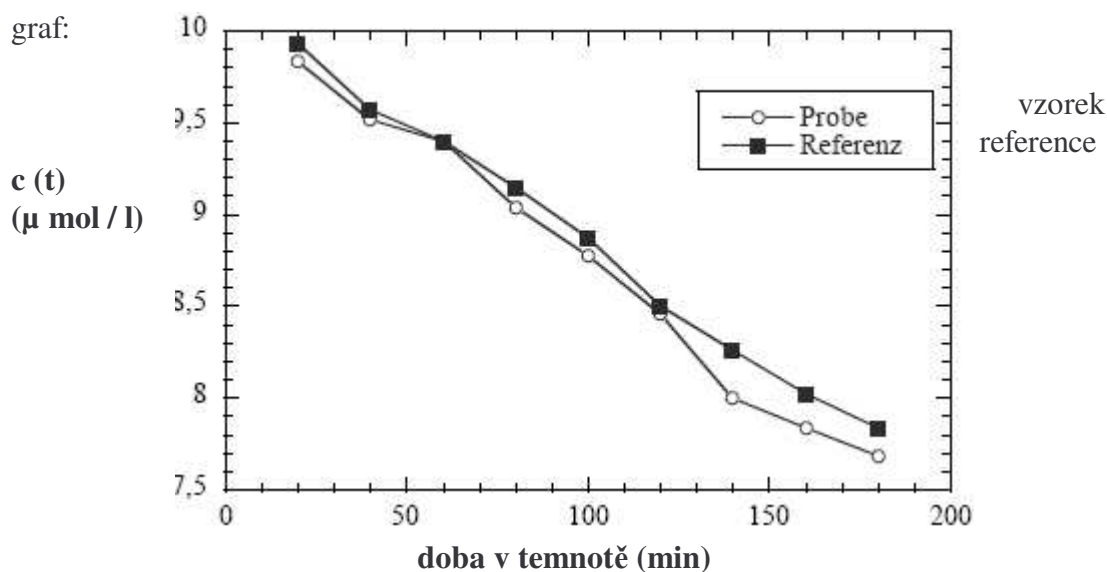
Účinnost „fotonů“:

$$\zeta_{\text{temnota}} = 23,94 \times 10^{-9} \text{ mol h}^{-1} / 1,13 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 2,12 \times 10^{-4} = 0,021 \%$$

Referenční vzorek: $\zeta_{\text{korektura}} = 0,033 \% - 0,021 \% = \mathbf{0,012 \%}$

Odbourávání metylénové modři: pokus v temnotě

graf:



2. Odbourávání metylstearanu

Na oba vzorky bylo nanášeno definované množství roztoku 5 mM metylstearanu v roztoku n-hexanu a tyto vzorky byly poté po 24 hodin ozařovány černým zářením UV-A $1,0 \text{ mW/cm}^2$.

Po ukončení pokusu s ozařováním byl metylstearan, který zůstal na vzorcích, opláchnut rovněž definovaným množstvím n-hexanu (5 ml) a pomocí plynové chromatografie (FID) se stanovilo jeho množství.

Porovnání s referenční hodnotou, vypočítanou před tím (stanovenou nanášením definovaného množství metylstearanu a okamžitým omytím metylstearanové vrstvy pomocí n-hexanu bez předchozího ozáření), přináší vysvětlení o fotokatalytické aktivitě barevných povrchových ploch.

Na tyto pokusy bylo použito 5 mM metylstearanu v roztoku n-hexanu, takže vychází koncentrace 0,5 mM ve vztahu k množství na oplachování (5 ml n-hexanu).

Referenční hodnoty:

(stanovené nanášením a okamžitým omytím roztoku metylstearanu)

vzorek: 0,30 mM

referenční vzorek: 0,42 mM

Následující tabulka ukazuje zbývající množství metylstearanu na vzorcích po době ozařování 24 hodin:

vzorek	doba ozařování 24 hodin	
	c (methylstearan)	hodnota odbourávání
vzorek	0,05 mM	10,4 μM/h
referenční vzorek	0,22 mM	8,3 μM/h

2.1 Odbourávání metylstearanu - pokus v temnotě

I při výzkumu odbourávání metylstearanu byl proveden „pokus v temnotě“. Po nanesení definovaného množství metylstearanu v roztoku n-hexanu byly vzorky po dobu 24 hodin uchovány v temnotě. Poté byly vzorky opláchnuty rovněž definovaným množstvím n-hexanu a koncentrace metylstearanu byla stanovena pomocí plynové chromatografie.

Výsledky:

vzorek	doba v temnotě 24 hodin	
	c (methylstearan)	hodnota odbourávání
vzorek	0,19 mM	4,6 μM/h
referenční vzorek	0,32 mM	4,2 μM/h

Naše zkušenosti ukazují, že tato měřicí metoda je zatížena chybou max. 10 %. Zde zobrazené odchylky od výchozí koncentrace se tedy už nepohybují v rámci přesnosti měření. Následně je třeba tyto „hodnoty ztrát“ použít ke korektuře hodnot odbourávání, zjištěných v ozařovacích pokusech, aby bylo možné stanovit skutečné účinnosti fotonů:

Tok fotonů (350 nm; 36 cm² ozařované plochy; 1 mW/cm²): 3,78 x 10⁻⁴ molhv h⁻¹
 Analyzovaný objem: 5 ml = 0,005 l

Hodnota odbourávání u **vzorku**: 10,4 μM/h x 0,005 l = 0,52 x 10⁻⁷ mol h⁻¹

Hodnota ztrát u vzorku: 4,6 μM/h x 0,005 l = 0,23 x 10⁻⁷ mol h⁻¹

Účinnost fotonů u vzorku:

$$\zeta_{\text{korektura}} = 0,29 \times 10^{-7} \text{ mol h}^{-1} / 3,78 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 0,77 \times 10^{-4} = \mathbf{0,0077 \%}$$

Hodnota odbourávání u referenčního **vzorku**: 8,3 μM/h x 0,005 l = 0,42 x 10⁻⁷ mol h⁻¹

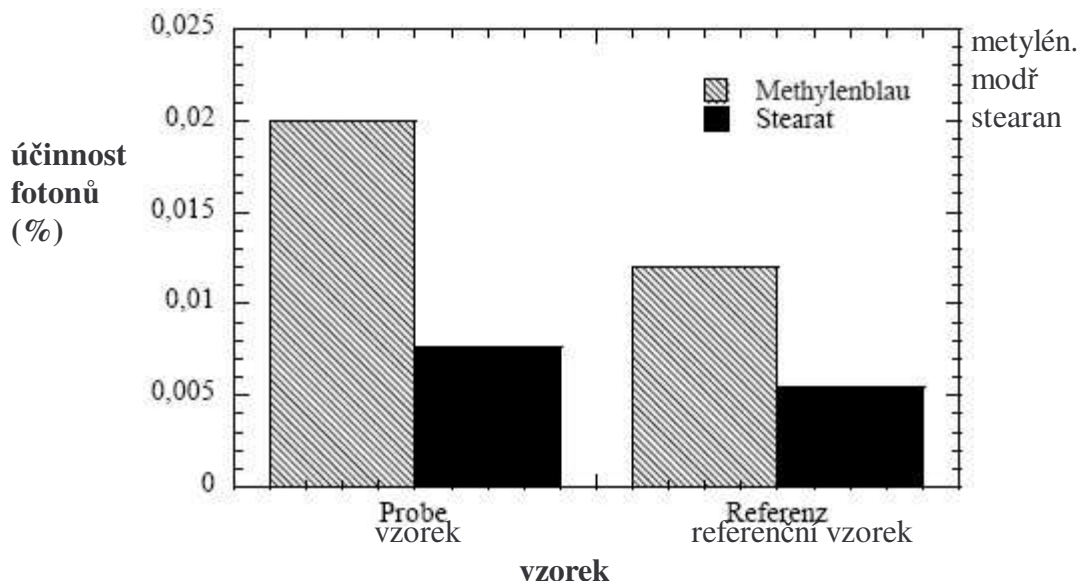
Hodnota ztrát u referenčního vzorku: 4,2 μM/h x 0,005 l = 0,21 x 10⁻⁷ mol h⁻¹

Účinnost fotonů u vzorku:

$$\zeta_{\text{korektura}} = 0,21 \times 10^{-7} \text{ mol h}^{-1} / 3,78 \times 10^{-4} \text{ molhv h}^{-1} = 0,55 \times 10^{-4} = \mathbf{0,0055 \%}$$

Následující diagram ukazuje shrnutí účinností fotonů u obou testovaných vzorků:

graf:



3. Shrnutí vyhodnocení výsledků

Výše uvedený graf ukazuje, že fotokatalytická barva CapaSan má skutečně tuto vlastnost, tzn. je schopna odbourávat vybrané testované substance při ozařování zářením UV-A. Avšak i referenční barva má jednoznačně tuto aktivitu, i když v menší míře. Tento efekt lze určitě vysvětlit fotokatalytickou aktivitou oxidu titaničitého, patrně použitého i v referenčním vzorku. Odstupňování účinností mezi oběma testovanými substancemi je typické pro mnoho fotokatalytických aktivních vzorků, které zpravidla odbourávají barvivo metylénovou modř snáze než mastné kyseliny.

Hannover, 25.01.2005

podpis

Detlef Bahnemann

Prof. Dr. Detlef Bahnemann
Institut technische chemie
Callinstr. 3
D-30167 Hannover

telefonní spojení: ++49 (0) 511 762-0
služební pracovna: 762-2269
provolba: 762-5560
fax: ++49 (0) 511 762-2774

partneři

e-mail: bahnemann@iftc.uni-hannover.de

URL: <http://www.tci.uni-hannover.de/>

bio

regionu

číslo daně z obratu: tuzemsko 2520226433 zahraničí DE 811245527