

Nátěrové hmoty s obsahem fotokatalytického pigmentu

V. ŠTENGL¹, S. BAKARDJIEVA¹,

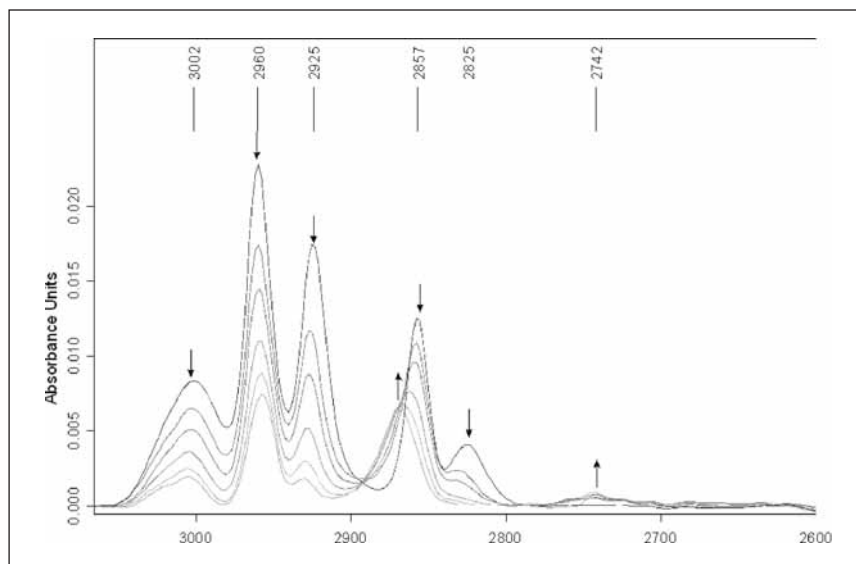
Fotokatalytické reakce jsou základem života na Zemi. Příkladem je fotosyntéza, která s využitím 3×10^{21} J sluneční energie ročně vyprodukuje $1,7 \times 10^{14}$ kg biomasy. Podstatou heterogenní fotokatalýzy je absorpce světla tzv. fotokatalyzátorem. Tím jsou zpravidla částice s polovodičovou elektronovou strukturou, v nichž dochází pohlcováním fotonů ke vzniku dvojic kladných a záporných nábojů. Ty se pak na povrchu částic transformují na vysoce reaktivní radikály, které následně indukují redoxní chemické reakce v okolním roztoku popř. plynné fázi. Důležitou reakcí je tzv. fotokatalytická mineralizace, která je opakem přírodní fotosyntézy. Při ní totiž sledem oxidativních degradačních reakcí dochází k postupné přeměně všech organických sloučenin, včetně biologických struktur, na konečné anorganické produkty, oxid uhličitý, vodu a příslušné minerální kyseliny. Mechanismus těchto reakcí je postupně objasňován [1, 2]. Fotokatalytická mineralizace je perspektivní alternativní metodou pro čištění vody a vzduchu, kontaminovaných silně toxickými nebo velmi stabilními organickými škodlivinami, které dlouhodobě zatěžují životní prostředí. Proces využívá sluneční záření, nespotřebovává energii z fosilních zdrojů.

Nejpoužívanějším fotokatalyzátorem je oxid titaničitý, který je levný, chemicky stálý a netoxický. Jeho nejběžnějšími krystalickými formami jsou rutil a anatas. Zatímco rutil se jako bílý pigment, tzv. titanová běloba, průmyslově vyrábí a používá již dlouhou dobu, aplikace založené na specifických vlastnostech nanokrystalického anatasu se začínají rozvíjet teprve v současnosti. Jednou z těchto

vlastností je výše zmíněná fotokatalytická aktivita umožňující degradovat na povrchu jeho nanočástic působením ultrafialového záření za pokojové teploty veškeré organické struktury, včetně mikroorganismů. Druhou významnou vlastností anatasu je jeho fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita. Neozářený povrch anatasu má, podobně jako je tomu u jiných oxidů kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky, které rozptylující světlo, a tím vytvářejí neprůhlednou vrstvu. Působením ultrafialového záření se však povrch anatasu stává

mi anatasu na světle samočisticí schopnosti a desinfekční účinky. Na površích pokrytých takovou vrstvou dochází působením ultrafialového záření, které je součástí nejen přímého slunečního svitu, ale v menší míře i denního světla v interiérech, k oxidativní mineralizaci nejen usazených organických sloučenin a mikroorganismů, ale také plynných škodlivin obsažených v okolním ovzduší. Navíc anorganické prachové částice na očištěném, vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny, např. deštěm.

Jako nevýhodu fotoaktivního oxidu



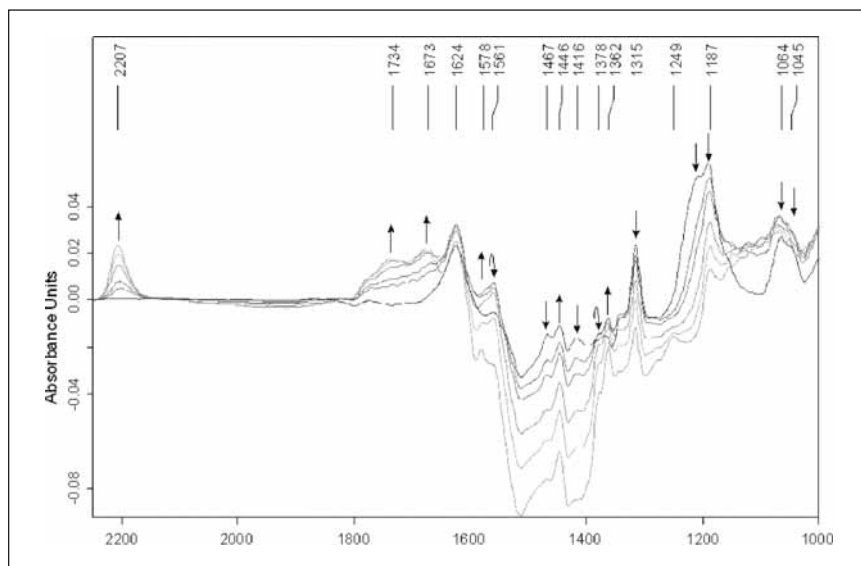
Obr. 1a – DRIFT spektrum fotokatalytického rozkladu DMMP v oblasti 3100-2600 cm^{-1} . 3002 $\sim \nu_a(\text{CH}_3\text{P})$, 2960 $\sim \nu_a(\text{CH}_3\text{O})$, 2925 $\sim \nu_s(\text{CH}_3\text{P})$, 2857 $\sim \nu_s(\text{CH}_3\text{O})$, 2825 $\sim \nu(\text{CH}_3\text{O})$, 2742 $\sim \nu(\text{HCO})$

silně hydrofilním, vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm dokonale průhledný molekulární film, po kterém další voda snadno stéká.

Díky kombinaci těchto dvou vlastností mají vrstvy tvořené nanočástice-

titanicitého lze označit skutečnost, že jeho excitace vyžaduje ultrafialové záření s vlnovými délkami kratšími než ca 385 nm, takže lze využít jen zhruba 5 % sluneční energie. Dále rychlost zpětného slučování kladných

¹ Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., ² Asting s.r.o., ³ Rokospol a.s.



Obr. 1b – DRIFT spektrum fotokatalytického rozkladu DMMP v oblasti 2200-1000 cm^{-1} . 2207 ~ $\nu(\text{C-O})$, 1734 ~ $\nu(\text{C=O})$, 1673 ~ $\nu_d(\text{COO})$, 1624 ~ $\nu_d(\text{C-O})$, 1561 ~ $\nu_d(\text{COO})$, 1467 ~ $\delta(\text{CH}_3\text{O})$, 1446 ~ $\nu(\text{C-O})$, 1416 ~ $\delta_a(\text{CH}_3\text{P})$, 1378 ~ $\delta(\text{CH})$, 1362 ~ $\nu_s(\text{COO})$, 1315 ~ $\delta_s(\text{CH}_3\text{P})$, 1249 ~ $\nu(\text{P=O})$, 1187 ~ $\rho(\text{CH}_3\text{P})$, 1065 ~ $\nu_d(\text{C-O})$, 1045 ~ $\nu_s(\text{C-O})$

a záporných nábojů uvnitř částic TiO_2 je relativně rychlá, takže jen jejich malá část vytváří na povrchu částic reaktivní radikály. Výzkum se tedy zaměřuje na hledání cest, jak tyto nevýhody potlačit. Např. vhodným uspořádáním krystalové a povrchové struktury částic fotokatalyzátoru je možno zpomalit vnitřní rekombinaci nábojů a dopováním jinými prvky lze posunout jejich absorpci k delším vlnovým délkám. Jinou možností je snížení velikosti částic fotokatalyzátoru, kdy dochází k relativnímu zvětšení jeho povrchu. Čím menší vzdálenosti musejí náboje v částici překonávat, tím rychleji se setkají s cílovými molekulami, čímž zvýší pravděpodobnost žádaných reakcí.

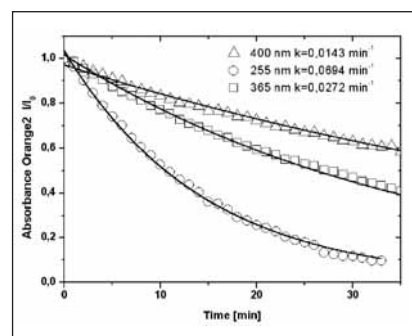
Pro přípravu fotokatalyzátorů aktivních v UV oblasti bylo použito metody homogenní hydrolyzy vodných roztoků močovinou [3] nebo thioacetamidem [4]. Fotokatalytický proces je souhrn degračních reakcí, kdy vzniklé hydroxylové a peroxy-hydroxylové radikály rozkládají vazby organických látek, které se dostanou na povrch fotokatalyzátoru. Na obr. 1a, 1b je pro ilustraci uveden fotokatalytický rozklad dimethyl methylphosphonátu (DMMP) na anatasovém fotokatalyzátoru, připraveném homogenním srážením TiOSO_4 močovinou. Z obrázků je zřejmé, že vlivem fotokatalýzy dochází k postupnému rozkladu všech organických vazeb. (Měřeno na FTIR spektrofotometru Bruker IFS 66V/S, ozařová-

no vysokotlakou výbojkou 200W Hg(Xe), FOI NBC Defence, Švédsko).

Vyšší citlivosti katalyzátoru ve viditelné oblasti světelného spektra bylo dosaženo dopováním pomocí lanthanoidů [5]. Pro zvýšení fotoaktivity se nejvíce osvědčilo dopování pomocí iontů Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} a Ce^{4+} . Na obr. 2 je uvedena fotokatalytická degradace barviva Orange 2 na TiO_2 fotokatalyzátoru, dopovaného ionty Nd^{3+} při vlnových délkách 254 nm, 365 nm a 400 nm. Dalším nadějným foto-katalyzátorem je kompozit na bázi oxidu titaničitého a sulfidu zinečnatého [6]. Práškové fotokatalytické materiály se běžně testují v průtokových reaktorech, kde se ozařuje UV výbojkou suspence prášku v roztoku např. 4-chlorfenolu nebo Orange II. Stupeň mineralizace se stanovuje měřením úbytku koncentrace činidla např. kapalinovou chromatografií nebo měřením absorbance. Tyto metody jsou nevhodné pro měření fotokatalytických vlastností vrstev z nátěrových hmot. Pro tato měření byla v UACH AV ČR vyvinuta metodika měření v kapalně fázi na principu rozkladu kyseliny salicylové pomocí fluorescenční spektroskopie. Kyselina salicylová po ozáření při vlnové délce $\lambda_{\text{ext}}=315$ nm emituje záření při $\lambda_{\text{ems}}=410$ nm a měří se fluorescenční spektrum v závislosti na době ozařování. Pro měření fotokatalytické aktivity nátěrových hmot v plynné fázi byl postaven plynový

fotoreaktor. Pro měření koncentrace je využito běžně dostupných plynových čidel (fy Figaro), jaká se používají pro detekci úniku plynu nebo dechové zkoušky alkoholu. Čidla jsou optimalizována pro hořlavé plyny, páry alkoholu, páchnoucí plyny a různé další skupiny látek (propan, butan, oxid siřičitý atd.).

Hlavním účelem většiny známých postupů povrchových úprav staveb je jejich ochrana před nežádoucími vlivy vnějšího prostředí při současném zvýšení estetické úrovně staveb. Tradiční technologie úprav založené na využití minerálních omítek a fasádních nátěrů vytváří značně pórovitý povrch, kde se přednostně zachytává prach, organické nečistoty a někdy také houby a různé mikroby. Tyto povrchy rozhodně nemají pozitivní vliv na redukcii polutantů z ovzduší. Současný stav poznávání techniky v oblasti nanokrystalických látek otvírá nové možnosti pro povrchovou úpravu staveb. Podstatou nového technického řešení je povrchová úprava staveb založená na využití nanokrystalického oxidu titaničitého s maximální účinností v ultrafialové resp. viditelné oblasti světla. Menší účinek je možno



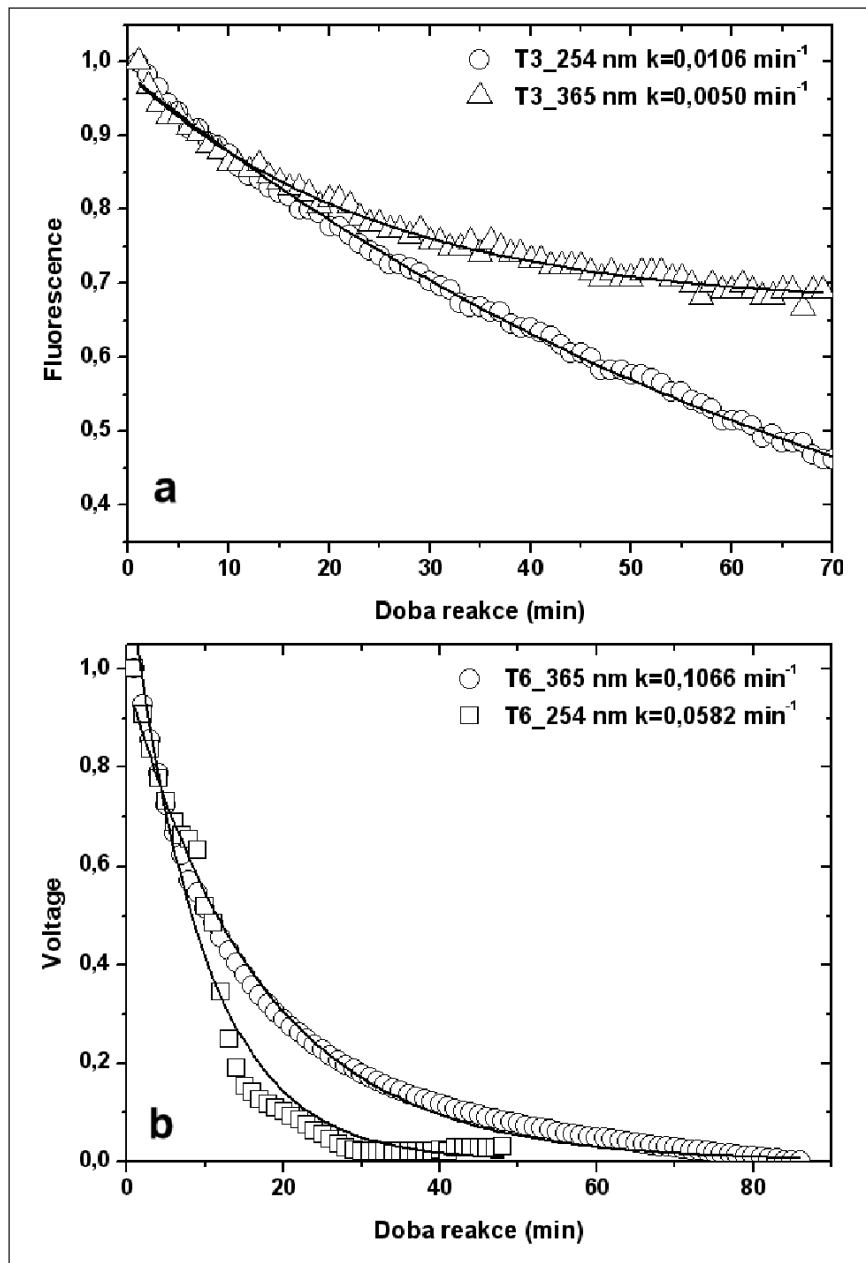
Obr. 2 – Fotokatalytická degradace Orange 2 pomocí TiO_2 dopovaného ionty Nd^{3+}

registrovat i v oblasti blízké viditelnému světlu. Takto vyrobený materiál má schopnost účinně katalyzovat degrační procesy emisních plynů, jako například SO_3 , SO_2 , CO_2 , CO , NO_x apod.

Nátěrové hmoty a stavební hmoty vyrobené z takto připraveného nanokrystalického oxidu titaničitého pak na povrchu staveb přispívají ke snižování emisí. Je řešen způsob aplikace této hmoty tak, aby se fotokatalytické vlastnosti mohly projevit v maximální míře. Mimořádně důležitá je proto otevřená povrchová struktura, kdy je zabezpečena dostatečná difuze vzduchu do struk-

tury fotokatalyticky aktivní hmoty. Jako příklad lze uvést aplikaci silikátového fasádního nátěru obsahující nanokrystalický oxid titaničitý. Praktické využití nových nátěrových hmot se schopností redukovat emisní plyny mohou najít pouze za předpokladu, že nasazení fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého zásadně nezhorší současné, běžně dosahované parametry těchto nátěrových hmot a přitom zůstane výsledná cena nových výrobků na akceptovatelné výši. Nátěrové hmoty určené pro povrchovou úpravu vnitřních stěn a venkovních fasád mají podobný účel použití a také hodně podobné složení. V obou případech se jedná o tenkovrstvou povrchovou úpravu většinou na bázi vodou ředitelných pojiv. Z hlediska difuze vzduchu a emisních plynů je výhodnější skupina minerálních pojiv, především silikátové druhy založené na bázi draselného vodního skla. Vyzrání vodního skla po jeho neutralizaci oxidem uhličitým ze vzduchu se na povrchu stavby vytvoří tenká, dobře prodyšná a povětrnosti dlouho odolná vrstva. Ve vzniklém pojivém gelu oxidu křemičitého bude nanokrystalický oxid titaničitý dostatečně zakotven a přitom pro plyny a vzduch proudící kolem snadno dostupný. Skupina disperzních nátěrů většinou na bázi polyakrylátového nebo styrenakrylátového pojiva má větší schopnost minerální plnivo včetně fotoaktivního TiO_2 obalit a je všeobecně známá jejich menší difuze par a plynů. Z tohoto důvodu jsou vhodnější dispersní nátěry ze silikonových pojiv nebo na bázi poly-hydroxyetyl metakrylátů. Na obr. 3 je uvedena fotokatalytická degradace kyseliny salicylové ve vodném prostředí a butanu v plynné fázi na nátěrové hmotě s obsahem fotokatalytického pigmentu, připravené ve fy. Rokospol a.s. Praktické využití nových nátěrových hmot se schopností redukovat emisní plyny lze najít pouze za předpokladu, že nasazení nanokrystalického oxidu titaničitého, fotoaktivního v oblasti viditelného světla, zásadně nezhorší současné, běžně dosahované parametry těchto nátěrových hmot a přitom zůstane výsledná cena nových výrobků na akceptovatelné výši.

Poděkování: Tato práce vznikla v rámci řešení výzkumného záměru AV0Z40320502.



Obr. 3 – Fotokatalytická degradace silikonové NH; a) ve vodné fázi fotodegradace kys. salicylové; b) v plynné fázi fotodegradace propan-butanu

Reference

1. J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
2. O. Carp, C. L. Husman, A. Keller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
3. S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, Photoactivity of anatase-rutile TiO_2 nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 58 (2005)193-202
4. V. Houšková, V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, A. Kalen-

dova, F. Opluštil, Zinc oxide prepared by homogeneous hydrolysis with thioacetamide, its destruction of warfare agents, and photocatalytic activity, *Journal Of Physical Chemistry A* 111 (2007) 4215-4221.

5. V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles, in press.

6. V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, V. Houšková, K. Lang, Visible-light photocatalytic activity of TiO_2/ZnS nanocomposites prepared by homogeneous hydrolysis, *Microporous and Mesoporous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 July 2007.