

DIN 19279



ICS 25.220.20

**Photokatalytische Aktivität von Oberflächen –
Bestimmung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit von
Stickstoffmonoxid an photokatalytisch aktiven Oberflächen**

Photocatalytic activity of surfaces –
Determination of the photocatalytic deposition velocity of nitrogen monoxide at
photocatalytically active surfaces

Activité photocatalytique des surfaces –
Détermination du taux de dépôt photocatalytique du monoxyde d'azote pour les surfaces
photocatalytiques

Gesamtumfang 18 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Symbole	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Messprinzip	5
6 Geräte.....	6
6.1 Allgemeines	6
6.2 Gasversorgung.....	6
6.3 Reaktorkammer.....	6
6.4 Lichtquelle.....	6
6.5 Analysator	7
7 Vorbereitung der Messung.....	7
8 Durchführung der Messungen	7
8.1 Bestimmung des Depositionsflussdichte F_d bei Variation der Eingangskonzentration β_{ein}	7
8.2 Verwendung eines Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR).....	8
8.3 Verwendung eines gerichteten Durchflussreaktors (GDR)	8
9 Berechnung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} und des Einzelwiderstands r_c	9
10 Prüfbericht.....	10
Anhang A (informativ) Beispiele für praktische Ausführungen und zum theoretischen Hintergrund.....	11
A.1 Ausführungsbeispiel für geeignete Durchflussreaktoren	11
A.1.1 Beispiele für einen Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)	11
A.1.2 Beispiel für einen gerichtet durchströmten Durchflussreaktor (GDR).....	12
A.2 Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Bestimmungsverfahrens.....	13
A.3 Beispiel für die Auswertung	14
A.4 Theoretischer Hintergrund	15
A.4.1 Allgemeines	15
A.4.2 Die Depositionsgeschwindigkeit	15
A.4.3 Das Geschwindigkeitsgesetz einer photokatalytischen Oberflächenreaktion	16
Literaturhinweise.....	18

Vorwort

Diese Norm wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-93 AA „Photokatalyse“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} von Stickstoffmonoxid NO an photokatalytisch aktiven Oberflächen unter künstlicher Bestrahlung fest und charakterisiert somit photokatalytische Oberflächen hinsichtlich ihrer Aktivität zum Abbau atmosphärischen Stickstoffmonoxids unter Beleuchtung mit elektromagnetischer Strahlung im UV/A-Bereich.

Die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} ist eine komponentenbezogene materialimmanente Eigenschaft der geprüften Oberfläche. Aus ihr wird der photokatalytische Widerstand berechnet, der wiederum eine essentielle Größe für Ausbreitungsrechnungen darstellt.

Ferner erlaubt das Verfahren den variablen Einsatz verschiedener Durchflussreaktortypen und -geometrien. Es ist weitgehend unabhängig von der Größe des Messsystems, solange die hierin beschriebenen Randbedingungen eingehalten werden.

Das Verfahren ist beschränkt auf nicht durchströmte Proben und Probenkörper. Es ist beispielsweise geeignet zur Bestimmung der photokatalytischen Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} an farb- oder putzbeschichteten Oberflächen sowie Keramiken und Betonen usw.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN CEN/TS 16599 (DIN SPEC 7397), *Photokatalyse — Bestrahlungsbedingungen zum Prüfen photokatalytischer Eigenschaften von halbleitenden Werkstoffen und die Messung dieser Bedingungen*

DIN EN ISO 4892-1, *Kunststoffe — Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten — Teil 1: Allgemeine Anleitung*

DIN ISO 22197-1, *Hochleistungskeramik — Prüfverfahren zur Bestimmung des Luftreinigungsvermögens von halbleitenden photokatalytischen Werkstoffen — Teil 1: Entfernung von Stickstoffmonoxid*

ISO 7996, *Ambient air — Determination of the mass concentration of nitrogen oxides — Chemiluminescence method*

3 Symbole

Tabelle 1 — Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
β	Konzentration von NO	$\mu\text{g}/\text{m}^3$, nl/l
β_{aus}	Konzentration von NO im Ausgang des Reaktors	$\mu\text{g}/\text{m}^3$, nl/l
β_{ein}	Konzentration von NO im Eingang des Reaktors	$\mu\text{g}/\text{m}^3$, nl/l
F	(Prüfgas-)Flussrate bzw. Volumenstrom	m^3/s , l/min
F_{d}	Flussdichte der trockenen Deposition bzw. Depositionsflussdichte	$\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
K	Adsorptionsparameter	$\text{m}^3/\mu\text{g}$

Symbol	Bedeutung	Einheit
k	Geschwindigkeitsparameter	$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
k_0^{pk}	photokatalytische Geschwindigkeitskonstante nullter Ordnung	$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
k_1^{pk}	photokatalytische Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung	1/s
r	Gesamtwiderstand	s/m, s/cm
r_a	aerodynamischer (turbulenter) (Einzel)-Widerstand	s/m, s/cm
r_b	(quasi laminarer) Grenzflächenwiderstand	s/m, s/cm
r_c	photokatalytischer (Einzel)-Widerstand	s/m, s/cm
r_s	Adsorptionsoberflächen-(Einzel)-Widerstand	s/m, s/cm
r_r	Reaktionsoberflächen-(Einzel)-Widerstand	s/m, s/cm
R^{pk}	nicht-flächennormierte photokatalytische Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit	$\mu\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
S	Oberfläche der Probe	m^2
t	Reaktionszeit bzw. mittlere Verweildauer	s
V	Reaktorvolumen	m^3
v_d	(Gesamt)-Depositionsgeschwindigkeit	m/s, cm/s
v_{dpk}	photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit	m/s, cm/s

4 Kurzbeschreibung

Die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} wird als Maß für die photokatalytische Aktivität von Oberflächen verwendet. In einem gradientenfreien Durchflussreaktor werden die Abbauraten einer photokatalytisch aktiven Oberfläche bei unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen β_{ein} ermittelt. Aus den unterschiedlichen NO-Abbauraten können mit Hilfe des Langmuir-Hinshelwood-Modells die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} bzw. der photokatalytische Einzelwiderstand r_c berechnet werden.

5 Messprinzip

Die Messungen erfolgen in einem kontinuierlich durchströmten Reaktor. Dabei wird das Prüfgas bei gleichbleibender Flussrate F und unter definierten Bedingungen bezüglich Temperatur, relativer Luftfeuchtigkeit und Bestrahlungsintensität kontinuierlich durch eine Reaktorkammer geführt, in der die zu vermessende Probe positioniert ist. Es werden die Ein- und Auslasskonzentrationen (β_{ein} und β_{aus}) des Prüfgases bestimmt und die Veränderung berechnet. Diese Messungen werden bei verschiedenen Eingangskonzentrationen β_{ein} wiederholt. Durch Auswertung der Messdaten können dann über die relevante Größe $k \cdot K$ die photokatalytische Geschwindigkeitskonstante k_1^{pk} sowie die photokatalytische Depositionsgeschwindigkeit v_{dpk} und der Einzelwiderstand r_c berechnet werden. Bei den Berechnungen wird jeweils nur die Oberfläche der Probe berücksichtigt, die sich aus der Abmessung der Probe ergibt. Rauigkeiten der Probe, die zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen, werden hier nicht berücksichtigt.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Die Messapparatur besteht aus einer Gasversorgung nach DIN ISO 22197-1, einer Reaktorkammer, einer UV/A-Lichtquelle nach DIN CEN/TS 16599 (DIN SPEC 7397) und einem kalibrierten NO-Analysator nach ISO 7996 oder ein Gerät mit entsprechenden Spezifikationen. Die Komponenten der Messapparatur, die mit dem Prüfgas in Kontakt kommen, müssen aus inerten, nicht-adsorbierenden und UV-Licht beständigen Materialien gefertigt sein wie zum Beispiel Edelstahl, Glas oder geeignete Kunststoffe.

6.2 Gasversorgung

Die Gasversorgung stellt die kontinuierliche Zufuhr des Prüfgases mit festgelegten Konzentrationen β und konstanter Temperatur und Luftfeuchte durch die Messapparatur sicher. Unter Zuhilfenahme von Durchflussreglern, Befeuchtern und Gasmischern werden die vorgenannten Parameter in gewünschter Präzision eingestellt.

6.3 Reaktorkammer

Als Reaktorkammern sind alle Durchflussreaktoren mit möglichst geringem Volumen-Probenoberflächen-Verhältnis geeignet, wobei das Verhältnis unter $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2$ liegen sollte. Es können sowohl ausreichend turbulent durchmischte Rührkesselkammern (**Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR**), wie sie beispielsweise in UNI 11484 beschrieben sind, als auch (laminar) gerichtet durchströmte Durchflussreaktoren (GDR), wie in DIN ISO 22197-1 beschrieben, eingesetzt werden. Konkrete Beispiele für Reaktorgeometrien, die sich im Rahmen von Ringversuchen als geeignet herausgestellt haben, sind Anhang A zu entnehmen.

Die Flussrate F des Prüfgases muss so hoch gewählt werden, dass die mittlere Verweildauer t in der Reaktorkammer (bei CSTR) bzw. die mittlere Verweildauer t des Prüfgases über der zu vermessenden Probe (bei GDR) $\leq 10 \text{ s}$ ist. Die mittlere Verweildauer des Prüfgases wird berechnet als Quotient aus dem Gesamtvolumen des Reaktors (abzüglich des Eigenvolumens des Probenkörpers und anderer Einbauten) und der Flussrate F (bei CSTR) bzw. aus dem Reaktorvolumenelement oberhalb der bestrahlten Probenoberfläche im Reaktor und der Flussrate F (bei GDR).

Bei GDR ist darauf zu achten, dass der Prüfgasstrom vollständig über die Probenoberfläche S strömt, d. h., dass der Probenkörper die Breite des GDR senkrecht zur Flussrichtung komplett ausfüllt.

Die Sichtfenster der Reaktorkammern, durch die die Bestrahlung des Probenkörpers erfolgt, müssen aus Quarz- oder hochwertigem Borosilikatglas bestehen, das bei Wellenlängen im Bereich 300 nm bis 1 500 nm nur in minimalem Umfang Licht absorbiert.

6.4 Lichtquelle

Die Lichtquelle muss UV/A-Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von 345 nm bis 385 nm mit einem Intensitätsmaximum bei $(365 \pm 5) \text{ nm}$ bereitstellen (Typ PC-U, ultraviolett). Der Abstand der Lichtquelle zur Probenoberfläche muss so eingestellt werden, dass die UV-Bestrahlungsstärke (bei 345 nm bis 385 nm) auf dem Probenkörper $(10 \pm 0,5) \text{ W/m}^2$ beträgt. Die Bestrahlungsstärke sollte dabei mittels eines Spektralradiometers nach DIN EN ISO 4892-1 oder ähnlicher geeigneter Messsysteme gemessen werden. Die Lichtquelle muss den Probenkörper durch das Sichtfenster gleichmäßig bestrahlen. Dabei darf die Bestrahlungsstärke bei Probenoberflächen bis 100 cm^2 nicht mehr als $\pm 5 \%$ sowie bei Proben bis $2\,500 \text{ cm}^2$ nicht mehr als $\pm 10 \%$ vom Sollwert abweichen. Entsprechend ist die gleichmäßige Verteilung der Intensität an 5 bzw. 9 Messpunkten auf der bestrahlten Oberfläche nachzuweisen.