

Efficienza ottica e riduzione dei NOx delle nanoparticelle TiO₂ fotocatalitiche attivate a UV

Optical Efficiency and NOx Reduction Properties of Photocatalytic TiO₂ Nanoparticles Activated by UV

Gulsen Celiker*¹, Dilek Yucel¹, Evren Mutlugun², Ibrahim Murat Soganci², Sumeyra Tek² & Hilmi Volkan Demir²

¹Yasar Paint and Chemicals Group, Turkey - ²Bilkent University, Turkey

Riassunto

Le nanoparticelle di biossido di titanio (TiO₂) hanno attirato recentemente molta attenzione per le loro superiori proprietà fotocatalitiche e le loro promettenti applicazioni nella nanotecnologia. La prestazione di queste nanoparticelle si basa sul processo di assorbimento ottico dei fotoni ultravioletti (UV) e sulla conseguente fotogenerazione dell'elettrone e delle coppie vuote che mostrano disuguaglianze nelle rispettive bande di valenza, causando così bassi livelli di ricombinazione. In questo studio sono stati preparati i solgel con 6 nm di biossido di titanio anatase, i quali formano un reticolo tridimensionale che ospita le nanoparticelle. A tale proposito, sono state compiute ricerche visive delle nanoparticelle TiO₂ incorporate nei film solgel nello spettro variabile da 290 nm a 390 nm. Per la prima volta, si sono ottenute curve di efficacia a livello visivo e l'evoluzione nel tempo della loro attivazione ottica in funzione della lunghezza d'onda, nel range vicino degli UV. E' stata poi caratterizzata l'attivazione ottica del TiO₂ per varie dimensioni delle nanoparticelle incorporate nel solgel per il processo di autopulizia. Inoltre, la pittura murale per esterni, formulata con solgel è stata analizzata in relazione alle proprietà di riduzione dei NOx e di durabilità in ambiente esterno.

Introduzione

Le emissioni di gas nocive sono in aumento in particolare nelle grandi città del mondo. Da qui deriva il fatto che la rimozione dei contaminanti dall'atmosfera è una delle grandi tematiche affrontate dai governi.

Gli inquinanti quali NOx e l'anidride solforosa, SO₂, rappresentano le principali minacce per la salute. Essi causano il deterioramento dei muri di molti edifici della city. Nonostante siano stati fatti tentativi per ridurre queste emissioni dalle automobili, sembra indispensabile trovare un sistema per rimuovere questi inquinanti, dal momento che le fonti inquinanti sono numerose.

Recentemente sono stati impiegati i fotocatalizzatori inorganici come il biossido di titanio, che è un catalizzatore relativamente economico, inattivo chimicamente e biologicamente, fotostabile e fotoattivo.

I rivestimenti contenenti nano biossido di titanio rappresentano ora un sistema efficace per rimuovere i composti organici nocivi e i gas inquinanti sia dall'aria che dagli ambienti acquosi.

E' noto a tutti che questi semiconduttori fotosensibili generano ossigeno attivo in condizioni di esposizione agli UV.

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles have recently attracted much attention for their superior photocatalytic property and their promising applications in nanotechnology. The performance of these nanoparticles relies on the process of optical absorption of ultra-violet (UV) photons and subsequent photogeneration of electron and hole pairs that exhibit dissimilar parity in the respective conduction and valance bands, thus leading to low recombination rates.

In this study we have prepared solgels with 6 nm anatase titanium dioxide that forms a three dimensional network to host the nanoparticles. In this work, for this purpose, the TiO₂ nanoparticles embedded in solgel films in the spectral range from 290 nm to 390 nm were investigated optically. For the first time, the optical efficiency curves and time evolution of their optical activation as a function of wavelength in the near UV range were obtained. The optical activation of TiO₂ for different sizes of nanoparticles embedded in solgel for self-cleaning process was characterized. In addition, the exterior wall paint formulated with solgel has been analysed in terms of NOx reduction properties and outdoor durabilities.

Introduction

Harmful emission gases are increasing mainly in big cities of the world. Hence, to remove pollutants from the atmosphere is one of the big issues of the governments. The pollutants nitrogen oxides, NOx, and sulphur dioxide, SO₂, are the leading threats to health. They are also causing degradation of the walls of many inner city buildings. Despite attempts to lower these emissions from cars, it appears that a way of removing such pollutants is necessary since the sources of pollution are many. Inorganic photocatalysts, such as titanium dioxide, have very recently been exploited and it is a relatively cheap, chemically and biologically inactive, photostable and very photoactive catalyst. And the coatings containing nanosized titanium dioxide became an effective way of removing organic poisonous compounds and pollutant gases from both air and aqueous environments.

It is commonly known these photosensitive semiconductors generate active oxygen upon UV exposure. The active oxygen oxidizes and decomposes organic substances.

Therefore coating materials including photo sensitive semiconductors can decompose organic based stains or pollutants. Titanium dioxide which is a metal oxide semiconduc-

L'ossigeno attivo si ossida e decompone le sostanze organiche. Quindi, i materiali di rivestimento fra cui i semiconduttori fotosensibili possono decomporre mordenti o inquinati di origine organica.

Il biossido di titanio, che è un ossido metallico semiconduttore, ha un ampio intervallo di banda (circa 3.2 eV) con assorbimento soltanto nel range degli UV (ad es. $\lambda < 388 \text{ nm}$)^[1].

Esistono tre strutture differenti del biossido di titanio, anatase, rutilo e brookite. Le attività di ricerca sono state compiute per lo più sulle tipologie di anatase e rutilo. L'affinità dell'assorbimento dell'anatase per decomposizione dei composti organici è maggiore rispetto al rutilo.

Per via dell'irraggiamento delle particelle di biossido di titanio anatase con i raggi UV ($\lambda < 388 \text{ nm}$) esso presenta un intervallo di banda pari a circa 3.2 eV e il rutilo presenta un ampio intervallo di banda pari a circa 3.0 eV in una lunghezza d'onda inferiore a 410 nm [fig. 1]^[2].

Ciò dà per l'anatase quantità relativamente alte di elettroni e vuoti prodotti nella conduzione e nelle bande di valenza rispettivamente.

Gli elettroni presentano un alto potenziale di reazioni di riduzione sulle superfici del catalizzatore. Questo meccanismo, in un certo senso, è simile alla fotosintesi delle piante; può essere definito anche fotosintesi artificiale.

Eppure, le particelle di biossido di titanio non sono attive nella regione della luce visibile.

Per rendere attive le particelle di biossido di titanio nella regione della luce visibile sono in corso ricerche su applicazioni miste.

Parte sperimentale

Per compiere questo studio sono state utilizzate nanoparticelle di TiO_2 , principalmente del tipo anatase con dimensioni di 6 nm e 21 nm.

E' stato poi preparato il solgel di due diverse dimensioni di biossido di titanio e si è ottenuto un reticolo tridimensionale che contenesse le nanoparticelle [fig. 2].

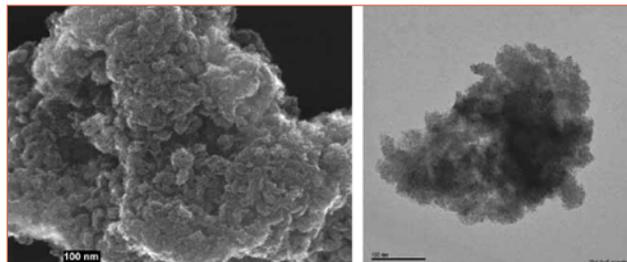
Sono stati poi messi a punto p.v. per muri esterni ed interni incorporando il solgel nella formulazione della pittura.

Sono stati esaminati i seguenti punti:

1. Efficacia ottica del processo di fotocatalisi per nanoparticelle da 6 e 21 nm
2. Prestazione autopulente del solgel più attivo a vari livelli di attivazione
3. Capacità di ridurre i NOx nelle pitture murali per esterni ed interni (NanoMat e Nanotex DYO)
4. Durabilità dei rivestimenti in condizioni di invecchiamento naturale ed accelerato.

Si è ottenuto un film a strato sottile di solgel con nanoparticelle

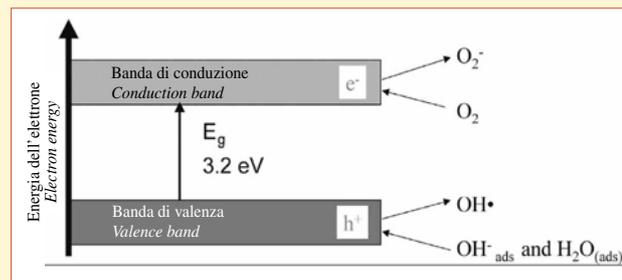
[Fig. 2] - Immagini SEM e TEM del solgel preparato / SEM and TEM images of prepared solgel



tor have a large band gap (ca. 3.2 eV) and only absorbs in the UV (i.e. $\lambda < 388 \text{ nm}$)^[1]. There are three different structures of titanium dioxide, anatase, rutilo and brookite. Most of the studies have been performed by anatase and rutilo type.

The adsorptive affinity of anatase for decomposition of organic compounds is larger than of rutilo. Due to irradiation of anatase titanium dioxide particles by UV light ($\lambda < 388 \text{ nm}$) it has a large band gap around 3.2 eV, rutilo has 3.0 eV band gap under the wavelength smaller than 410 nm [fig. 1]^[2].

[Fig. 1] - Meccanismi della reazione fotocatalitica del TiO_2 con banda di valenza e conduttività / Mechanisms for photocatalytic reaction of TiO_2 at the valence and conduction band



This provides for anatase comparably large amount of electrons and holes produced in the conduction and valence bands respectively. Electrons have high potential of reduction reactions on the catalyst surfaces. This mechanism in some respects is close to photosynthesis of plants. It can also be called artificial photosynthesis. But, titanium dioxide particles are not active in the visible light region. To make titanium dioxide particles active in visible light region. Doped applications are under investigation.

Experimental

In this paper, we use TiO_2 nanoparticles of mostly anatase type that are 6 nm and 21 nm in size. We have prepared solgel with 2 different sizes of titanium dioxide.

We have obtained three dimensional network to host the nanoparticles [fig. 2]. We have also developed coatings for exterior and interior walls of buildings by incorporating solgel into paint formulation.

We have examined the followings,

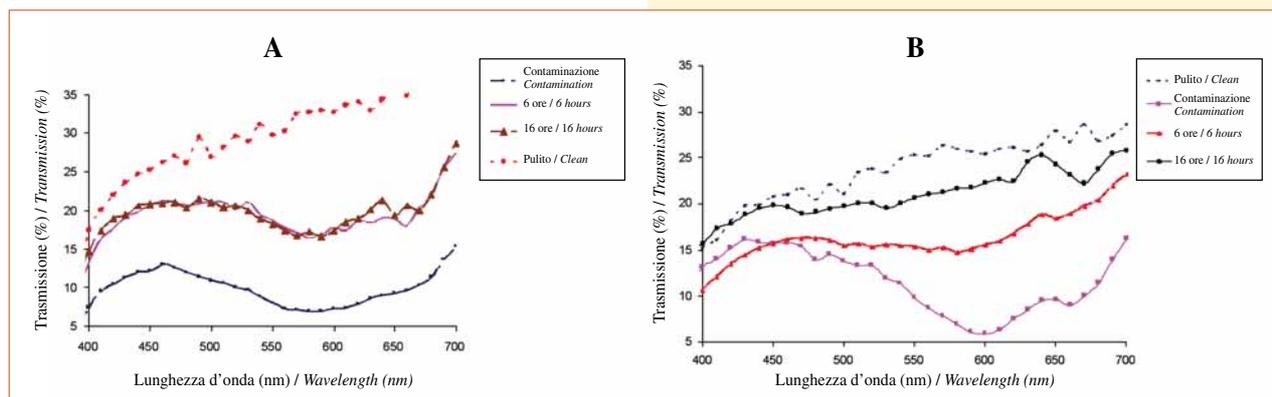
1. Optical efficiency of the photocatalytic process for 6 nm and 21 nm nanoparticles
2. Self cleaning performance of more active solgel in different activation levels
3. NOx reduction capability of exterior and interior wall paint, (DYO Nanomat and Nanotex)
4. Durability of the coatings due to accelerated and natural weathering conditions.

A thin film of the nanoparticle-embedded solgel (with 6 and 21 nm size titanium dioxide) that is 10 μm in thickness on acetate substrate via spray coating process was obtained.

We use the methylene blue solution ($6.25 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$) for the standard contamination of the samples.

Upon optical excitation, TiO_2 nanoparticles provide the ability to adsorb two reactants that can simultaneously be reduced and oxidized with their photogenerated electrons and holes, respectively. Since TiO_2 is a large bandgap semiconductor ($E_g = 3.2 \text{ eV}$ for anatase type), its optical absorption starts in the near UV range ($\lambda < 385 \text{ nm}$).

[Fig. 3] - Trasmissione ottica dei film solgel che incorporano le nanoparticelle TiO₂ di dimensioni a) 21 nm e (b) 6 nm prima e dopo la contaminazione con attivazione UV a intervalli di 0,6 e 16 ore



le incorporate (biossido di titanio con dimensioni di 6 e 21 nm) e spessore pari a 10 μm su substrato di acetato mediante il processo di verniciatura a spruzzo.

E' stata utilizzata la soluzione blu di metilene (6,25 x 10⁻⁴ mol⁻¹) per la contaminazione standard dei campioni impiegati.

In condizioni di eccitazione ottica, le nanoparticelle di TiO₂ consentono di assorbire due reagenti che possono essere ridotti e ossidati simultaneamente con i loro elettroni e cavità fotogenerati. Poiché il TiO₂ è un semiconduttore con intervallo di banda molto ampio (E_g= 3.2 eV per il tipo anatasio), i gradi di assorbimento ottico iniziano in prossimità del range UV (λ < 385 nm).

Efficienza ottica del processo fotocatalitico per le nanoparticelle di 6 e 21 nm

In [fig. 3a] sono rappresentati gli spettri di trasmissione ottica dei campioni da 21 nm di TiO₂ prima e dopo la contaminazione del blu di metilene nel range visibile da 400 nm a 700 nm, insieme all'evoluzione nel tempo degli spettri con l'attivazione UV e energia ottica di 200 μW a 330 nm dopo 6 e 16 ore. La contaminazione del blu di metilene fa passare in modo significativo la curva di trasmissione ottica nel range visibile.

Si osserva che la trasmissione ottica del campione contaminato si sposta nuovamente e in modo evidente, trascorse le prime 6 ore di fotoeccitazione, ma slitta leggermente trascorse 16 ore di fotoeccitazione.

D'altronde, in [fig. 3b] sono rappresentati gli spettri di trasmissione ottica dei campioni di TiO₂ di 6 nm nello stesso range

Optical transmission of the solgel films that incorporate (a) 21 nm and (b) 6 nm size TiO₂ nanoparticles before and after the contamination with UV activation at 0, 6 and 16 hours' intervals

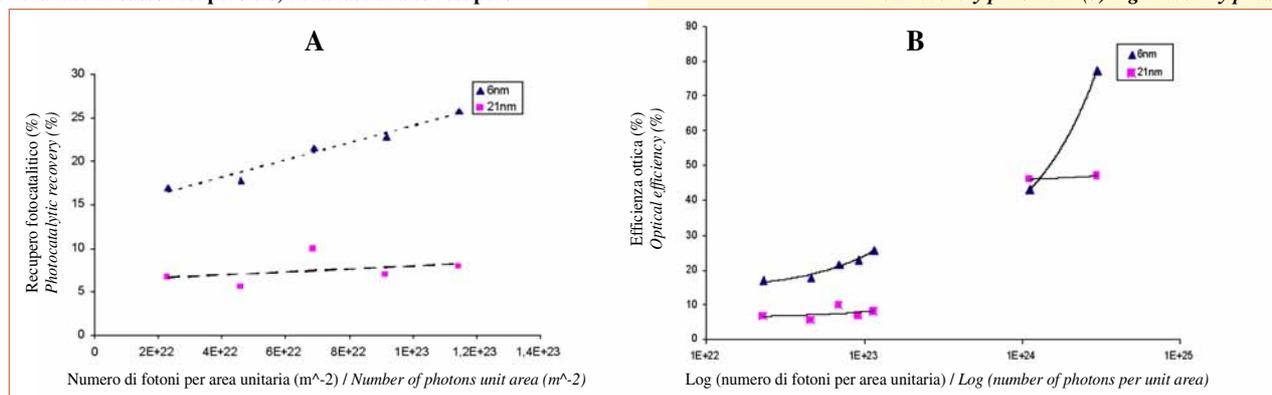
Optical efficiency of the photocatalytic process for 6 nm and 21 nm nanoparticles

[Fig. 3a] shows the optical transmission spectra of 21 nm TiO₂ samples before and after the methylene blue contamination in the visible range from 400 nm to 700 nm, along with the time evolution of the spectra under UV activation with 200 μW optical power at 330 nm after 6 and 16 hours. The methylene blue contamination shifts the optical transmission curve significantly in the visible range. It is observed that the optical transmission of the contaminated sample shifts significantly back after the first 6 hours' photoexcitation but shifts only slightly after the 16 hours' photoexcitation.

On the other hand, [fig. 3b] plots the optical transmission spectra of 6 nm TiO₂ samples in the same spectral range at the same time intervals under the same UV radiation conditions. In this experiment, we observe that the decontamination process of the 6 nm nanoparticles does not saturate after 6 hours of activation, unlike the 21 nm sample, but continues further to higher recovery levels.

This is clearly evident in the optical transmission spectrum measured after 16 hours of photoexcitation. [Fig. 4a] shows the optical efficiency in the initial recovery phase of 6 nm and 21 nm nanoparticles as a function of incident number of activation photons per unit area. Here we calculate the optical efficiency by normalizing the area integrated between the optical transmission of the activated sample and that of the contaminated sample in the visible range from 400 nm to 700 nm with respect to the area between those of the original

[Fig. 4] - Efficienza ottica delle nanoparticelle di 21 nm e 6 nm nella fase di basso recupero e b) nella fase di alto recupero



Optical efficiency of 21 nm and 6 nm nanoparticles (a) in the low recovery phase and (b) high recovery phase

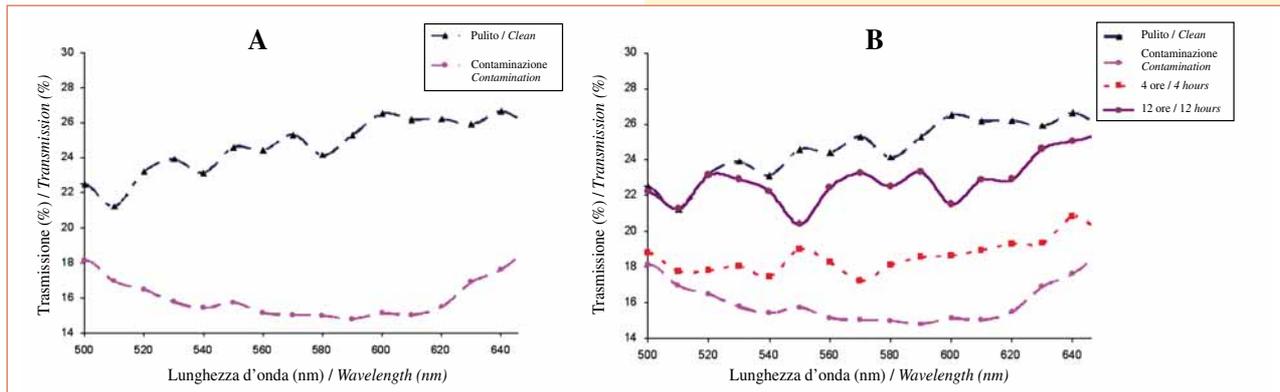
dello spettro ai medesimi intervalli di tempo e alle stesse condizioni di irraggiamento UV.

In questo esperimento, è stato osservato che il processo di decontaminazione delle nanoparticelle di 6 nm non satura dopo 6 ore di attivazione, diversamente dal campione da 21 nm, ma prosegue fino a raggiungere livelli di recupero più elevati.

Ciò è evidente nello spettro di trasmissione ottica misurato dopo 16 ore di fotoeccitazione.

In [fig. 4a] è rappresentata l'efficienza ottica della fase iniziale

[Fig. 5] - Trasmissione ottica dei film solgel TiO₂ a) prima e dopo la contaminazione senza attivazione UV e (b) con attivazione UV a vari intervalli a 330 nm



di recupero delle nanoparticelle di 6 e 21 nm in funzione del numero incidente di fotoni di attivazione per area unitaria.

In questo caso si calcola l'efficienza ottica normalizzando l'area integrata fra la trasmissione ottica del campione attivato e quella del campione contaminato nel range visibile da 400 nm a 700 nm rispetto all'area fra quelle dei campioni originali e contaminati.

Il grafico dimostra che l'efficienza ottica del processo fotocatalitico per le nanoparticelle da 6 nm è maggiore di quella delle nanoparticelle da 21 nm.

In [fig. 4b] è rappresentato il maggiore recupero ottico in funzione del numero di fotoni per area unitaria per i campioni di 6 e 21 nm.

Si è osservato inoltre che come per la fase di basso recupero, le nanoparticelle con dimensioni pari a 6 nm presentano una maggiore efficacia a livello ottico rispetto a quelle con dimensioni di 21 nm.

Ne consegue che, mentre il recupero ottico aumenta fino all'80% per il campione di 6 nm, esso rimane pressoché saturo al 50% per il campione di 21 nm.

Prestazione autopulente delle particelle di biossido di titanio di dimensioni inferiori a vari gradi di attivazione

L'attività ottica delle particelle di biossido di titanio di dimensioni inferiori (6 nm) è stata ulteriormente analizzata.

In [fig. 5a] è rappresentata la trasmittanza ottica dei film solgel di TiO₂ prima e dopo la contaminazione in funzione della lunghezza d'onda nel range visibile da 400 a 700 nm.

A causa della contaminazione, lo spettro di trasmissione ottica si riduce in modo evidente nel range visibile.

In [fig. 5b] sono rappresentate le curve di trasmittanza ottica nello stesso intervallo spettrale a differenti intervalli di radia-

and contaminated samples. This graph proves that the optical efficiency of the photocatalytic process for 6 nm nanoparticles is higher than that of the 21 nm nanoparticles. [Fig. 4b] plots the extended optical recovery as a function of number of photons per unit area for both 6 nm and 21 nm samples. We observe that, similar to the low recovery phase, the nanoparticles of 6 nm in size exhibit larger optical efficiency than those of 21 nm in size. As a result, while the optical recovery increases up to 80% for the 6 nm sample, it remains almost saturated around 50% for the 21 nm sample.

Optical transmission of the TiO₂-solgel films (a) before and after the contamination with no UV activation and (b) with UV activation at 330nm at different intervals

Self cleaning performance of the most active solgel in different activation levels

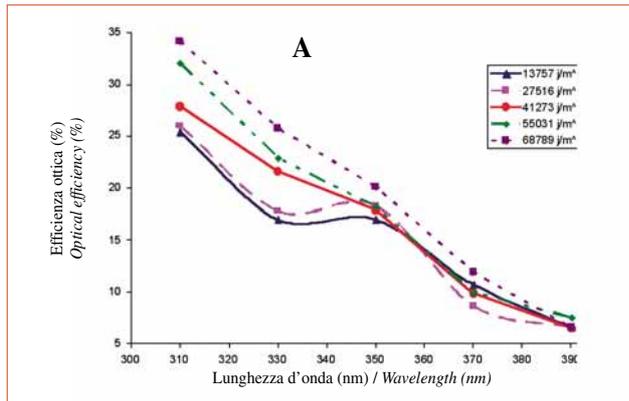
The optical activity of smaller size (6nm) titanium dioxide particles has been exposed to further investigation.

[Fig. 5a] shows the optical transmittance of the TiO₂-solgel films before and after the contamination as a function of wavelength in the visible range from 400 nm to 700 nm. Due to the contamination, the optical transmission spectrum is significantly reduced in the visible range. [Fig. 5b] additionally plots the optical transmittance curves in the same spectral range at different intervals of UV radiation at 330 nm with 200 μW of optical power. In this experiment, we observe that the optical transmission of the sample is incrementally recovered back to its original transmission before the contamination as a result of the UV activation.

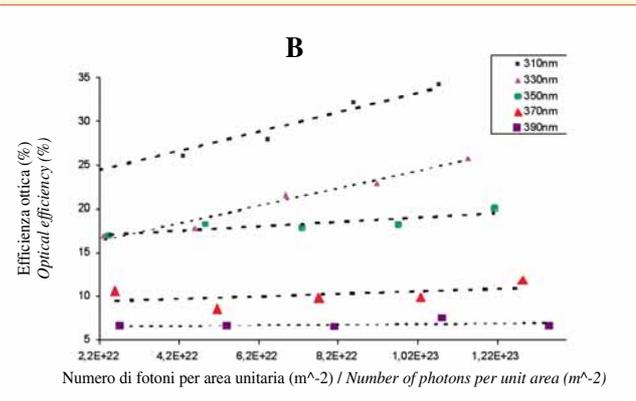
[Fig. 6a] shows the optical efficiency of the recovery from the contamination as a function of UV activation wavelengths parameterized with respect to fixed energy levels used for activation in unit area. We calculate the optical recovery by integrating and normalizing the area between the optical transmittance curve of the activated sample and that of the contaminated sample in the visible range from 400 nm to 700 nm. [Fig. 6b] shows the time evolution of optical efficiency as a function of incident total number of UV photons per unit area. It was observed that the level of optical recovery increases with decreasing activation wavelength in the UV range. In this initial recovery region, the optical efficiency curves with increasing slopes (from 4×10^{-24} to 10^{-22} m²/photon) over decreasing activation wavelength was obtained.

[Fig. 4] shows extended optical recovery up to 90% as a function of incident activation optical energy per unit area. This characterization shows that the optical activation is more effective in the low-recovery phase (with a slope of 10^{-4} m²/J)

[Fig. 6] - Efficienza ottica del recupero dalla contaminazione in funzione a) delle lunghezze d'onda di attivazione degli UV e b) del numero totale incidente dei fotoni UV



Optical efficiency of the recovery from the contamination as a function (a) of UV activation wavelengths and (b) of incident total number of UV photons



zione UV a 330 nm e irraggiamento di 200 mW. In questo esperimento, si osserva che la trasmissione ottica del campione ripristina ulteriormente la trasmissione originale prima della contaminazione ad opera dell'attivazione UV.

In [fig. 6a] è presentata l'efficienza ottica del recupero dalla contaminazione in funzione delle lunghezze d'onda di attivazione UV normalizzate in base ai parametri rispetto ai livelli prefissati di energia, utilizzati per l'attivazione per area unitaria. Si calcola il recupero ottico mediante integrazione e normalizzazione dell'area fra la curva di trasmittanza ottica del campione attivato e quella del campione contaminato nel range visibile da 400 a 700 nm.

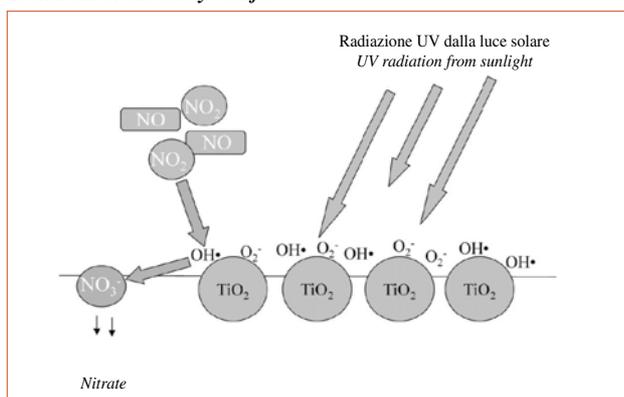
[Fig. 6b] presenta l'evoluzione nel tempo dell'efficienza ottica in funzione del numero totale incidente dei fotoni UV per area unitaria.

Si osserva che il livello di recupero ottico aumenta con il ridursi della lunghezza d'onda di attivazione nel range degli UV. In questa regione di recupero iniziale, si ottengono curve di efficienza ottica con pendenze in aumento (da 4×10^{-24} a 10^{-22} m²/fotoni) rispetto a una lunghezza d'onda in diminuzione.

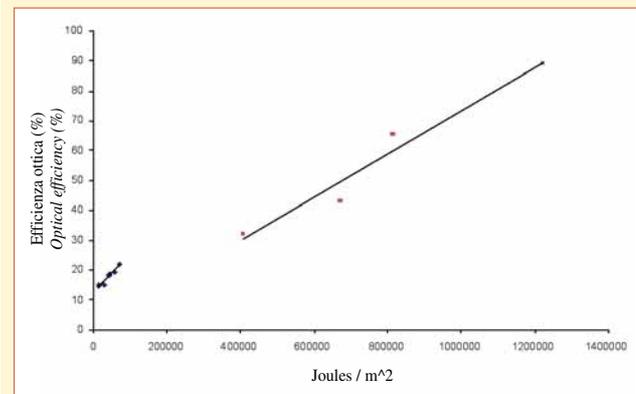
In [fig. 4] si osserva un recupero ottico esteso fino al 90% in funzione dell'energia ottica incidente di attivazione per area unitaria.

Questa caratterizzazione mostra che l'attivazione ottica è più efficace nella fase di basso recupero (con una curva di 10^{-4} m²/J) rispetto alla fase di elevato recupero (con una curva di 7×10^{-5} m²/J).

[Fig. 8] - Diagramma schematico del meccanismo di riduzione dei NOx sulla superficie del catalizzatore / Schematic diagram of Nox reduction mechanism on the catalyst surface



[Fig. 7] - Efficienza ottica estesa fino al 90% in funzione dell'energia ottica di attivazione incidente per area unitaria / Extended optical efficiency up to 90% as a function of incident activation optical energy per unit area



than the high-recovery phase (with a slope of 7×10^{-5} m²/J). In conclusion, we characterize optical activation of 6nm TiO₂ nanoparticles embedded in solgel for self-cleaning process. We present optical efficiency curves of the photocatalytic activity and time-evolution of the efficiency in near UV range.

NOx reduction capability of exterior and interior wall paint, (DYO Nanomat and Nanotex)

Yasar Paint and Chemicals group has launched photocatalytic decorative paint for exterior and interior walls in August 2005. Solgel produced by 6 nm particle sized titanium dioxide as metaloxide has been incorporated into paint formulation. These products have been tested in terms of NOx reduction capability. Since the generated •OH by UV light can oxidize pollutants on the catalyst surface. Oxidation of NOx leads to the formation of NO₃⁻ on the surface of catalyst. When the catalyst is used outdoors, the nitrate ions are washed away in the next rainfall^[3].

A continuous supply of the NO gas was used for the evaluation of pollutant removal capability of a photocatalytic material. This experimental setup was a simulation of the outdoor environment where a continuous pollutant source is generated as a result of the vehicular emissions. The testing system consisted of a testing-gas supply, a photo-reactor, a light source, and NOx measurement equipment.

NOx reduction performance of the interior (Nanomat) and exterior (Nanotex) paint produced in two different times have

Per concludere, si caratterizza l'attivazione ottica delle nanoparticelle di TiO_2 da 6 nm incorporate nel solgel per il processo autopulente.

Si rappresentano poi le curve di efficacia ottica dell'attività fotocatalitica e l'evoluzione temporale dell'efficacia nel range prossimo agli UV.

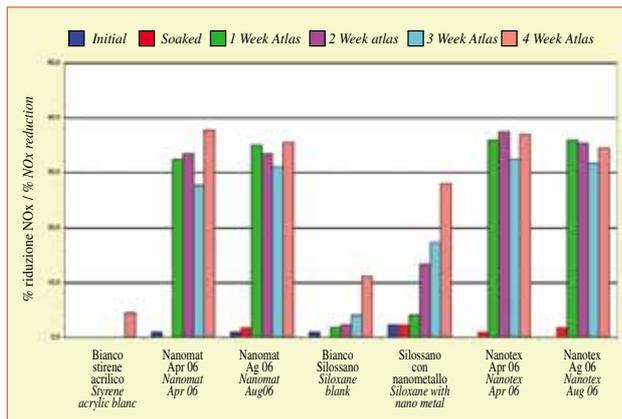
Riduzione dei NOx delle pitture per esterni ed interni, (NanoMat e Nanotex DYO)

Nel mese di agosto 2005 Yasar Paint e il gruppo Chemical hanno lanciato la pittura decorativa fotocatalitica per muri interni ed esterni.

Il solgel a base di biossido di titanio in particelle di 6 nm come l'ossido metallico è stato incorporato nella formulazione della pittura.

Questi prodotti sono stati esaminati sotto l'aspetto della capacità di ridurre i NOx in quanto l' $\bullet OH$ generato dai raggi UV può ossidare i contaminanti sulla superficie del catalizzatore. L'ossidazione dei NOx determina la formazione di NO_3^- sulla superficie del catalizzatore.

[Fig. 10] - Risultati del test di riduzione NOx per Nanomat e Nanotex eseguiti nei laboratori Millennium / % NOx reduction test results for Nanomat and Nanotex performed in Millenium Laboratories



Quando il catalizzatore viene usato in ambiente esterno, gli ioni nitrato vengono lavati via dalla pioggia^[3].

Sono stati poi somministrati gas NO per valutare la capacità di rimozione dei contaminanti di un materiale fotocatalitico.

L'impostazione sperimentale si è basata sulla simulazione di un ambiente esterno in cui si genera una fonte di contaminanti continua da emissioni veicolari.

Il sistema di prova è consistito nella somministrazione di un gas da test, di un fotoreattore, di una fonte di luce e nell'utilizzo di attrezzature per la misura dei NOx.

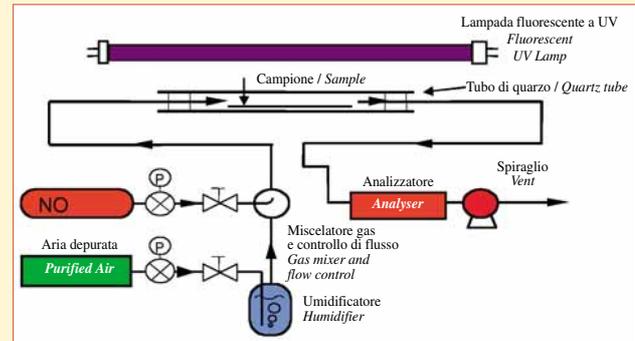
La prestazione di riduzione dei NOx della pittura per interni (NANOMAT) e per esterni (NANOTEX), prodotte in due momenti diversi, è stata analizzata con tempi di esposizione agli UV prolungati.

Per l'esposizione agli UV è stata utilizzata l'attrezzatura Xenotest ATLAS.

I risultati sono stati poi confrontati con il materiale privo di fotocatalizzatore e anche con il materiale contenente la stessa quantità di fotocatalizzatore, ma non trattato con il metodo di produzione del solgel [fig. 10].

been tested in increasing UV exposure times. For UV exposure Xenotest ATLAS equipment has been used. The results have been compared with the material not containing photocatalyst and also with the material containing same amount of photocatalyst but not processed by solgel production method [fig. 10].

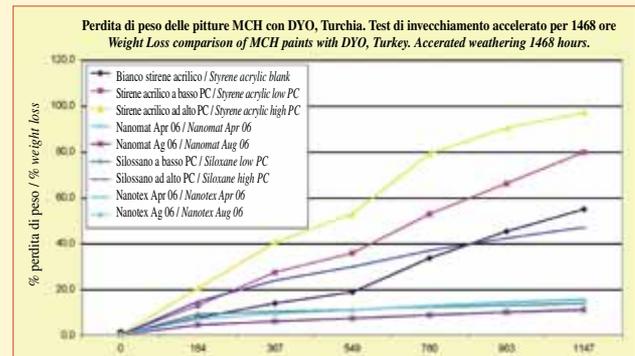
[Fig. 9] - Diagramma schematico delle attrezzature utilizzate per il test delle prestazioni di riduzione NOx (laboratori Lyondell) / Schematic diagram of NOx reduction performance test equipment (Lyondell laboratories)



Durability of the coatings due to accelerated and natural weathering conditions.

Degradation tendency of the photocatalytic paints themselves is one of the biggest problem. There is a risk of oxidative decomposition for the organic resins used in the paint. It has been observed that solgel production technique brings the chance of using some part of organic resins in the formulation. Inorganic resin layer between semiconducting material and organic resin helps to protect organic compounds. Accelerated weathering results show that weight loss of Nanomat and Nanotex is very low when compared to other formulations. [Fig. 11]. Outdoor results show the similar performance. [Fig. 12] the building painted in 2005 located in the heavy traffic area is still clean and there is slight colour change.

[Fig. 11] - Risultati del test di invecchiamento accelerato di Nanomat e Nanotex / Accelerated weathering test results of Nanomat and Nanotex



Conclusions

We demonstrate the size effect on the optical efficiency of 6nm and 21 nm TiO_2 nanoparticles embedded in solgel during the photocatalytic decontamination process. We prove that smaller nanoparticles have significantly higher optical recovery efficiency than the larger ones under the same activation conditions for both sizes. Solgels produced with 6 nm sized titanium

[Fig. 12] - Palazzo storico verniciato con Nanotex a Izmir, Turchia (dopo 18 mesi) / Historical building painted with Nanotext in Izmir Turkey (after 18 months)



Durabilità dei p.v. in condizioni di invecchiamento atmosferico accelerato e naturale

La tendenza alla degradazione delle pitture fotocatalitiche costituisce uno dei maggiori problemi a causa del rischio di decomposizione da ossidazione per le resine organiche utilizzate nella pittura.

Si è osservato che la tecnica di produzione solgel offre l'opportunità di utilizzare in parte le resine organiche nella formulazione.

Lo strato di resine inorganiche fra il materiale semiconduttore e la resina organica aiuta a proteggere i composti organici.

I risultati dell'invecchiamento accelerato mostrano che la perdita di peso di Nanomat e Nanotex è molto bassa rispetto ad altre formulazioni [fig. 11].

I risultati dei test in ambiente esterno mostrano una prestazione simile.

In [fig. 12] è raffigurato l'edificio verniciato nel 2005, ubicato in un'area molto trafficata, che appare ancora pulito con una leggera variazione di colore.

Conclusioni

E' stato dimostrato l'effetto esercitato sull'efficienza ottica delle nanoparticelle di TiO_2 con dimensioni da 6 e 21 nm, incorporate nel solgel durante il processo di decontaminazione fotocatalitica.

E' stato poi evidenziato che le nanoparticelle di dimensioni inferiori presentano un'efficacia di recupero ottico superiore rispetto alle particelle di dimensioni superiori, alle stesse condizioni di attivazione per entrambe le dimensioni.

I solgel prodotti con particelle di biossido di titanio da 6 nm mostrano che l'attivazione ottica è più efficace nella fase di basso recupero (con una curva di 10^{-4} m^2/J) rispetto alla fase di alto recupero (curva di 7×10^{-5} m^2/J).

I risultati relativi alla prestazione di riduzione Nox e alla durabilità in ambiente esterno mostrano prestazioni migliori adottando il metodo di produzione solgel.

This paper was presented at the "2nd PRA Nano and Hybrid Coatings Conference", held in Brussels, 7-8 March, 2007

dioxide particles shows that the optical activation is more effective in the low-recovery phase (with a slope of 10^{-4} m^2/J) than the high-recovery phase (with a slope of 7×10^{-5} m^2/J). NOx reduction performance and outdoor durability results show better performance with solgel production method.

References

1. Soo-Keun Lee, Sharon McIntyre, Andrew Mills *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 203-206.
2. Allen et al, *Photocatalytic oxidation of NOx gases using TiO_2 : a surface spectroscopic approach*, *Environmental Pollution* 120 (2002) 415-422.
3. L. Wong, "Paving Out Pollution," *Scientific American*, Feb, 12 (2002).



Curriculum vitae Gülsen Çeliker

Mrs Gülsen Çeliker, laureata alla facoltà di ingegneria chimica del politecnico Middle East (METU) nel 1982 ha completato il M.Sc. (Master of Science) alla stessa facoltà nel 1984. Dal 1982 al 1987 ha lavorato come assistente ricercatore alla facoltà di ingegneria chimica METU.

Nel 1991, inizia a lavorare come ingegnere di R&D presso Akzo Kemipol nelle vesti di specialista R&D dei p.v. per automobili fino al 1995. Dopo questa data continua la sua carriera professionale presso Dyo Sadolin AS dove riveste la carica di specialista R&D dei p.v. OEM e d'uso industriale.

Con la nascita di Yasar Basf nel 1997, Mrs Celiker è nominata direttore del laboratorio OEM, poi direttore tecnico e assistente responsabile generale (tecnico) dal 2000 al 2004, anno in cui le viene inoltre conferito il titolo di deputato generale manager.

A partire dal mese di agosto 2004, diventa coordinatore R&D di Yasar Paint & Chemical Group.

Mrs. Gülsen Çeliker, graduated from the Chemical Engineering Department of Middle East Technical University (METU) in 1982. She has completed her M. Sc. degree in the same department in 1984.

Between 1982 and 1987 she had worked as a Research Assistant in the Chemical Engineering Department of METU. In 1991, Mrs.Celiker started to work as a R&D Engineer in Akzo Kemipol where she worked as an Automotive Coatings R&D Specialist during 1992-1995.

In 1995, Mrs.Çeliker joined Dyo Sadolin A.fi.where she worked as OEM & Industrial Coatings R&D Specialist. With the establishment of Yasar Basf in 1997, Mrs.Celiker was appointed as the Director of OEM Laboratory and then following in order as the Technical Director, Assistant General Manager (Technical) during 2000-2004. In addition she was named as the Deputy General Manager in 2004.

Starting from August 2004, Mrs. Çeliker was appointed as the Yasar Paint & Chemicals Group R&D Coordinator.

Mrs. Celiker is married, has two children and speaks English.

gulsen.celiker@dyo.com.tr