

# **Photokatalytischer NO<sub>x</sub>-Abbau: Von den wissenschaftlichen Grundlagen zur Anwendung im Straßenverkehr**

*Astrid Engel, Ralf Dillert und Detlef Bahnemann*

Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover

# Der Arbeitskreis



Leibniz  
Universität  
Hannover

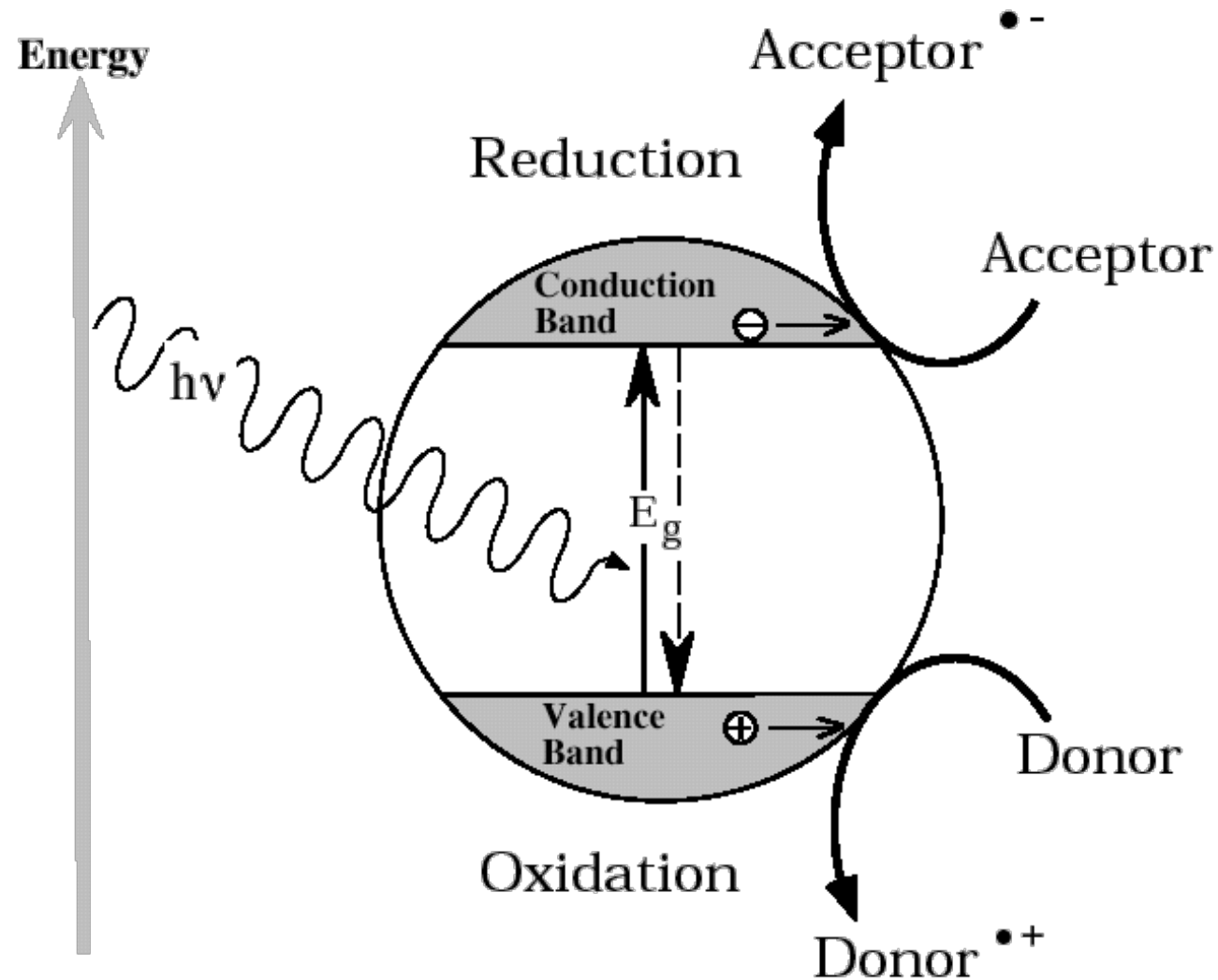


*... im März 2012*

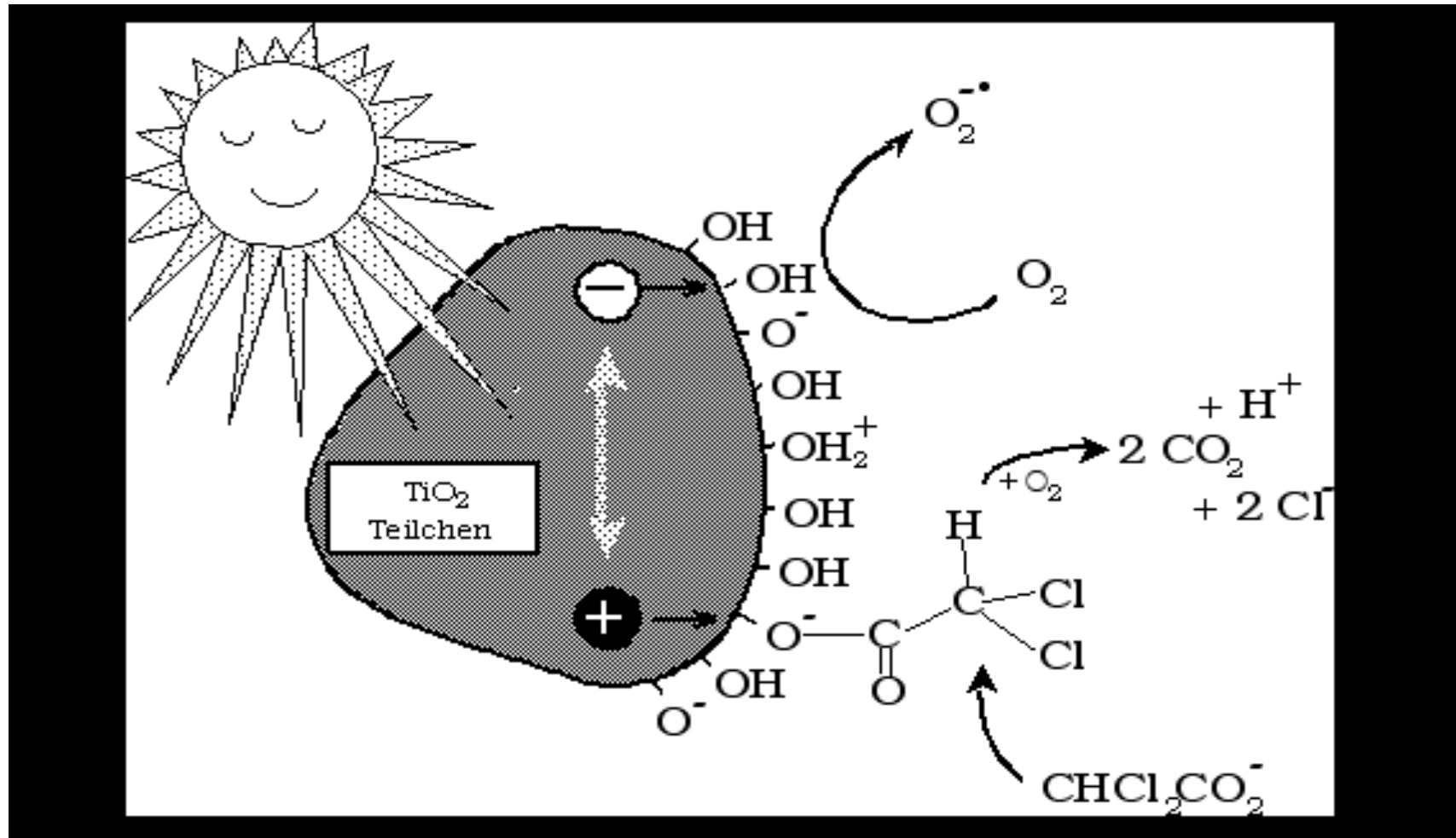
*Mein Dank  
gilt allen  
Mitarbeitern  
und natürlich  
Ihnen, den  
Zuhörern!*

- Die Photokatalyse
  - Das Prinzip
  - Der NO-Abbau (nach ISO 22197-1)
  - ...zum Mechanismus
- Arbeiten im Arbeitskreis
  - Im ISO-Reaktor (mit P25)
  - Im CSTR-Reaktor
  - Die Depositionsgeschwindigkeit
- Anwendungen

# Das Prinzip der Photokatalyse



# Zum Mechanismus der Photokatalyse Dichloroacetat (DCA) Abbau



# Ist Nano-TiO<sub>2</sub> zytotoxisch?

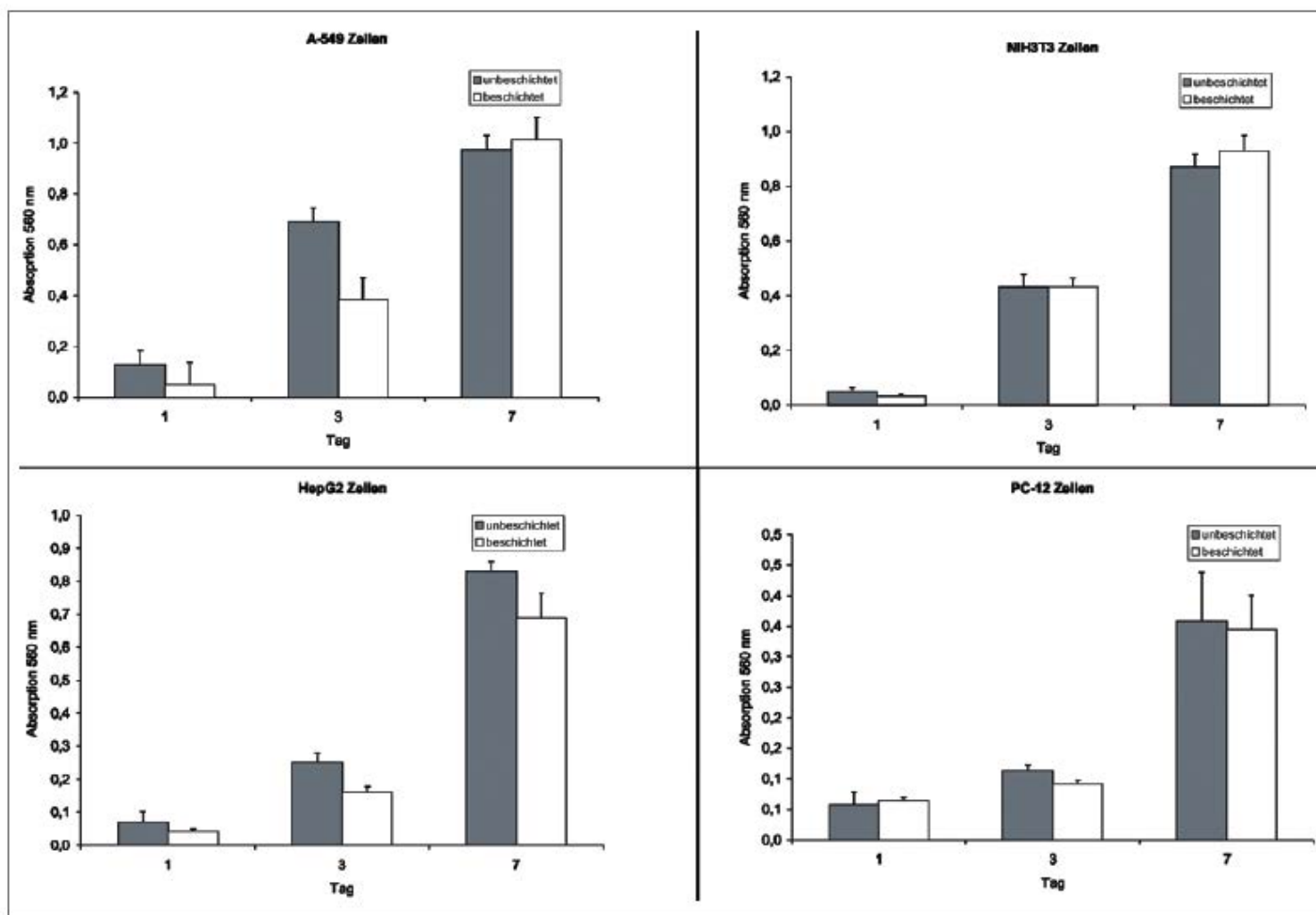


Abb. 4.: Ergebnisse der MTT-Tests der A-549-, HepG2-, NIH3T3- und PC-12-Zellen kultiviert auf nanostrukturiertem Titandioxid im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen. Dargestellt sind die Mittelwerte aus 6fach Bestimmungen +/- Standardabweichung.



# Die Photokatalytische Welt: Die Vision einer italienischen Firma

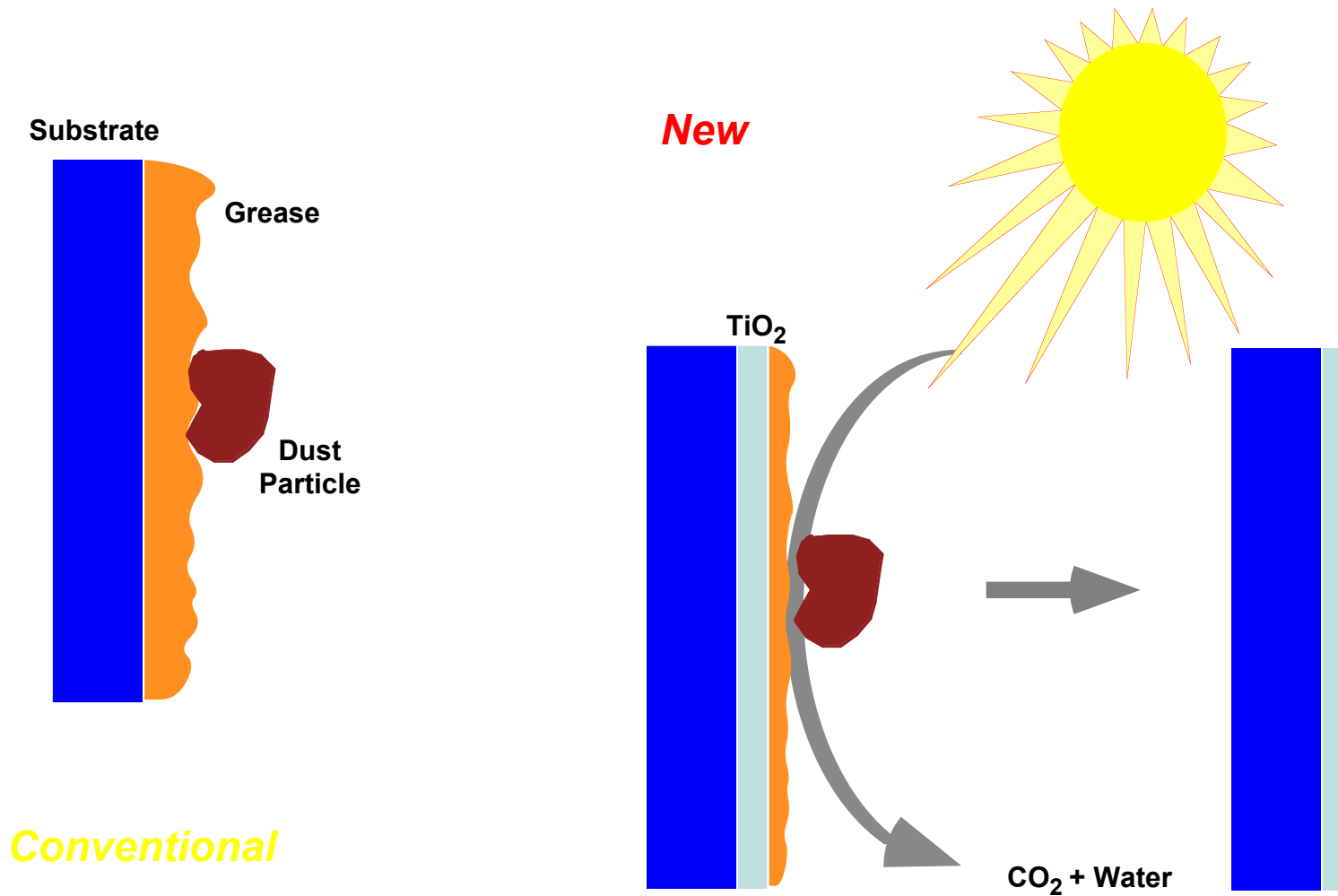


Leibniz  
Universität  
Hannover



*This is how the photocatalytic city works*

# Das „Selbst“-Reinigungsprinzip



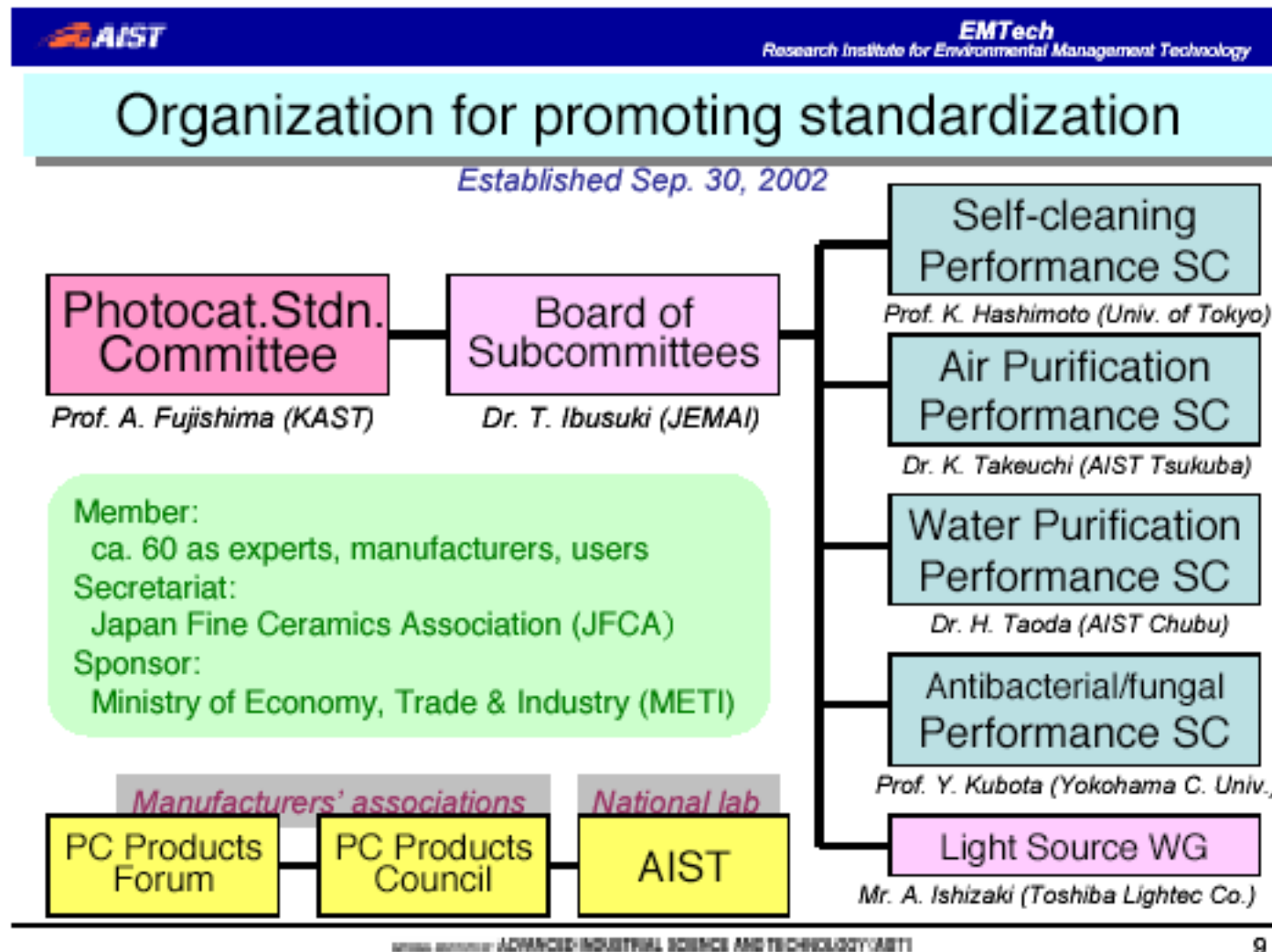


# Standardisierung in der Photokatalyse:

## Das japanische JIS Komitee



Leibniz  
Universität  
Hannover

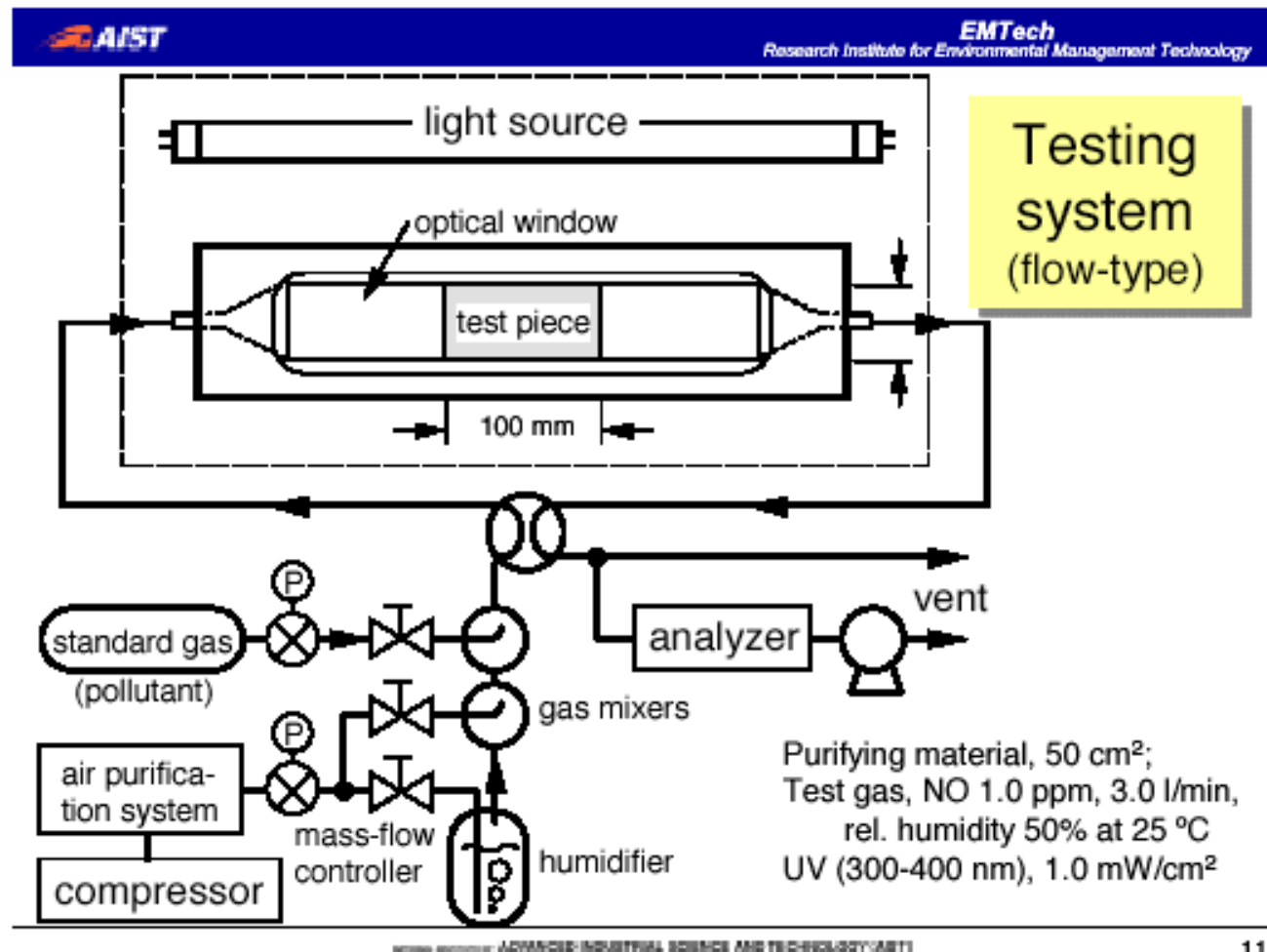


# Standardisierung in der Photokatalyse:

## NO Oxidation, der ISO 22197-1 Standard



Leibniz  
Universität  
Hannover



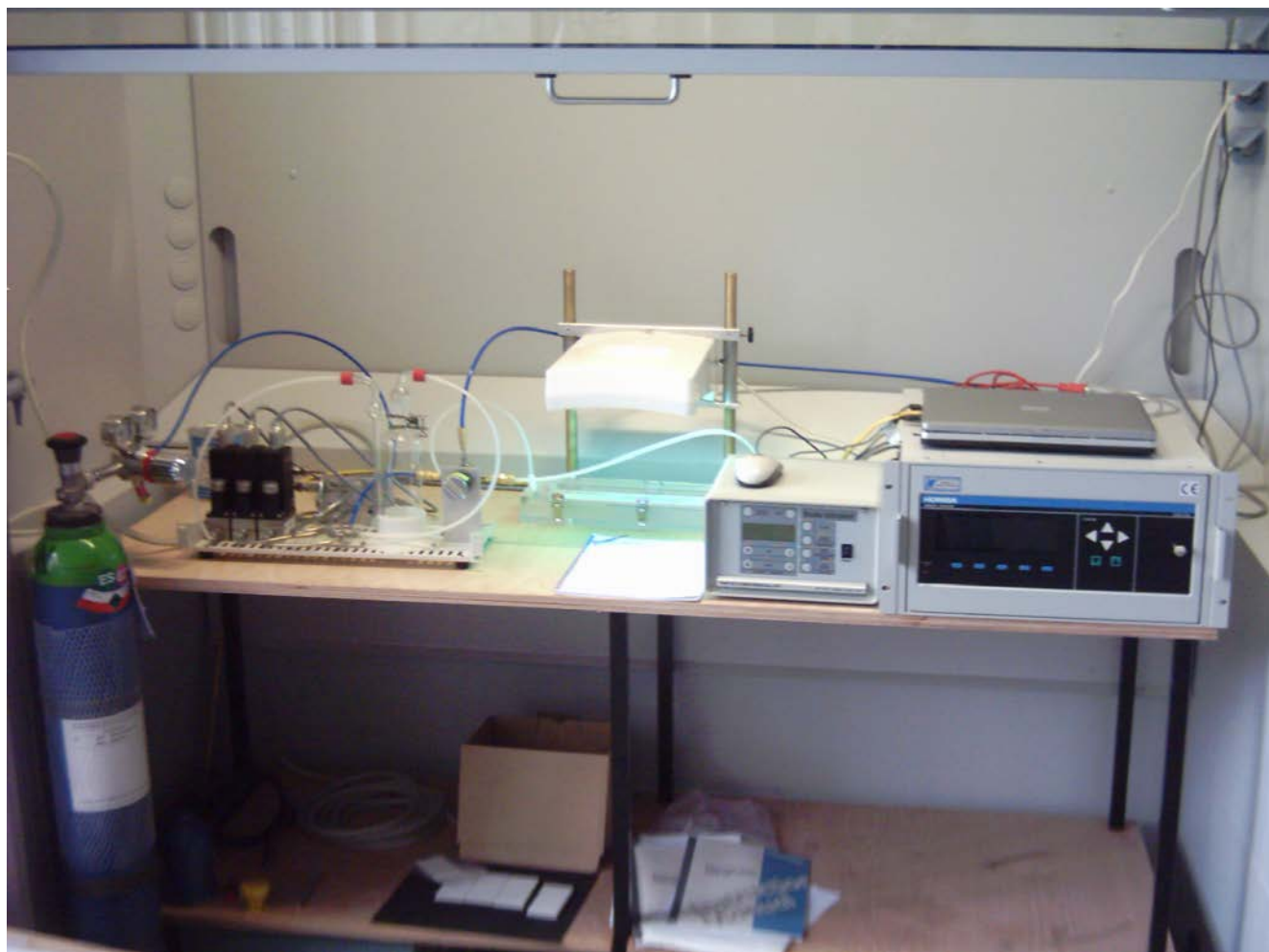
11

# Standardisierung in der Photokatalyse:

Apparatur am Institut für Technische Chemie



Leibniz  
Universität  
Hannover

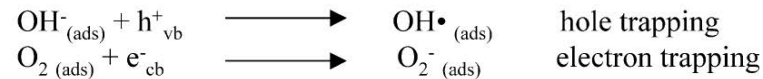
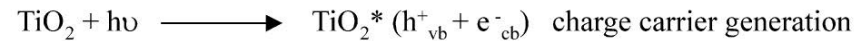


# Test des Abbau-Mechanismus: Ausgewählte Arbeiten der Literatur

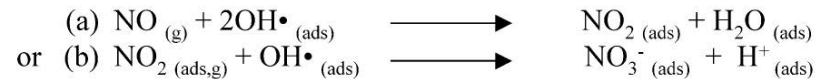


Leibniz  
Universität  
Hannover

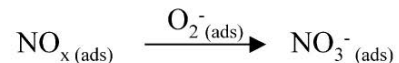
## (1) Photocatalysis



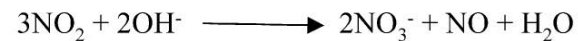
## (2a) Oxidation using hydroxyl radicals: $\text{OH}^\bullet$



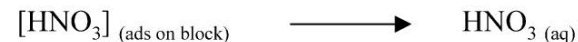
## (2b) Oxidation using “active oxygen”: $\text{O}_2^-$



## (2c) Reaction with Ti-OH via disproportionation<sup>3</sup>



## (3) Removal of $[\text{HNO}_3]$ complex from surface of block by water



Reaction Scheme 1.

Dalton J. S.; Janes, P. A.; Jones, N. G.; Nicholson, J. A.; Hallam, K. R.; Allen, J. C., Photocatalytic oxidation of NOx gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach, *Environmental Pollution* 120 (2002) 415-422.

# Test des Abbau-Mechanismus: Ausgewählte Arbeiten der Literatur

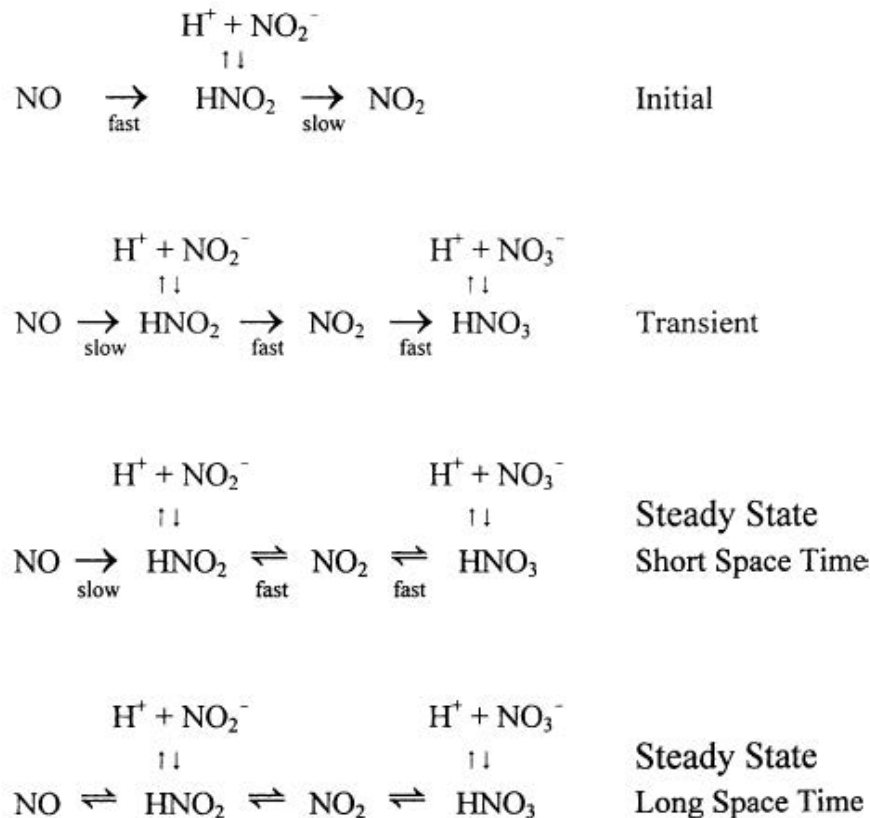


Fig. 11. Reaction regimes for photocatalytic oxidation of nitric oxide over  $\text{TiO}_2$ .

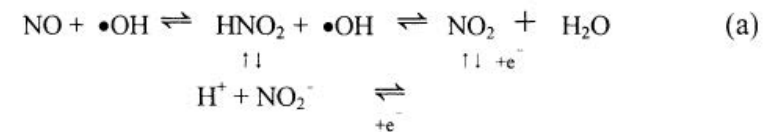


Fig. 12. Reaction networks for photocatalytic oxidation of nitric oxide over  $\text{TiO}_2$ .

Devahasdin, S.; Fan C.; Li, K.; Chen, D., *TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 161-170.

# Test des Abbau-Mechanismus: Ausgewählte Arbeiten der Literatur



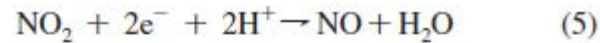
Leibniz  
Universität  
Hannover



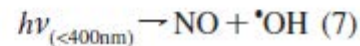
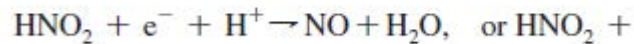
Monge, M. E.; George, C.; D'Anna, B.; Doussin, J.-F.; Jammoul, A.; Wang, J.; Eyglunent, G.; Solignac, G.; Daële, V.; Mellouki, A., Ozone Formation from Illuminated Titanium Dioxide Surfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 8234-8235.



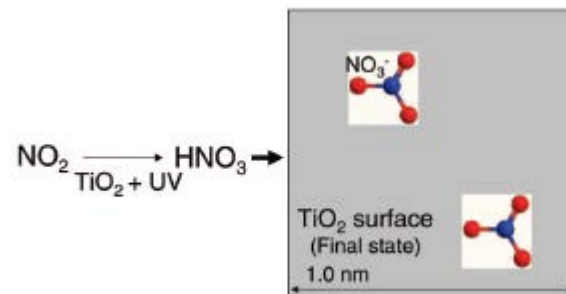
# Test des Abbau-Mechanismus: Ausgewählte Arbeiten der Literatur



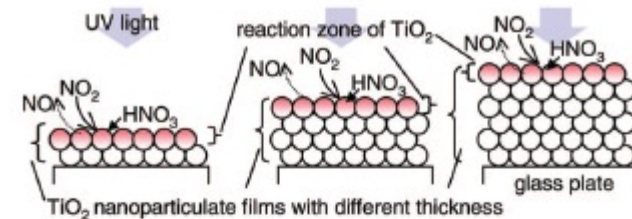
and



(b)



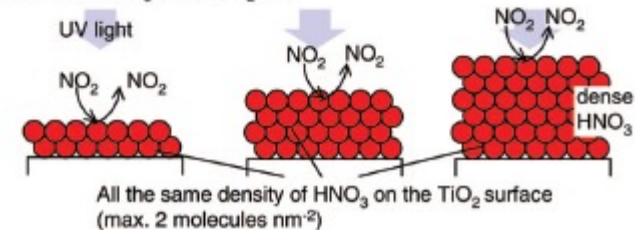
(a) step 1: production of  $\text{HNO}_3$



step 2: diffusion and accumulation of  $\text{HNO}_3$  in the  $\text{TiO}_2$  film while continuous production of  $\text{HNO}_3$



step 3: full-filled  $\text{HNO}_3$  in the  $\text{TiO}_2$  film



Ohko, Y.; Nakamura, Y.; Fukuda, A.; Matsuzawa, S.; Takeuchi, K., Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with  $\text{TiO}_2$  Thin Films under Continuous UV-Light Illumination, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 10502-10508.

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



Leibniz  
Universität  
Hannover

Unsere erste publizierte wissenschaftliche Arbeit:

Influence of inlet concentration and light intensity on the photocatalytic oxidation of nitrogen(II) oxide at the surface of Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25

Ralf Dillert<sup>a,b,\*</sup>, Julia Stötzner<sup>a</sup>, Astrid Engel<sup>a,b</sup>, Detlef W. Bahnemann<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstr. 3, 30167 Hannover, Germany

<sup>b</sup> Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Leibniz Universität Hannover, Schneiderberg 39, 30167 Hannover, Germany

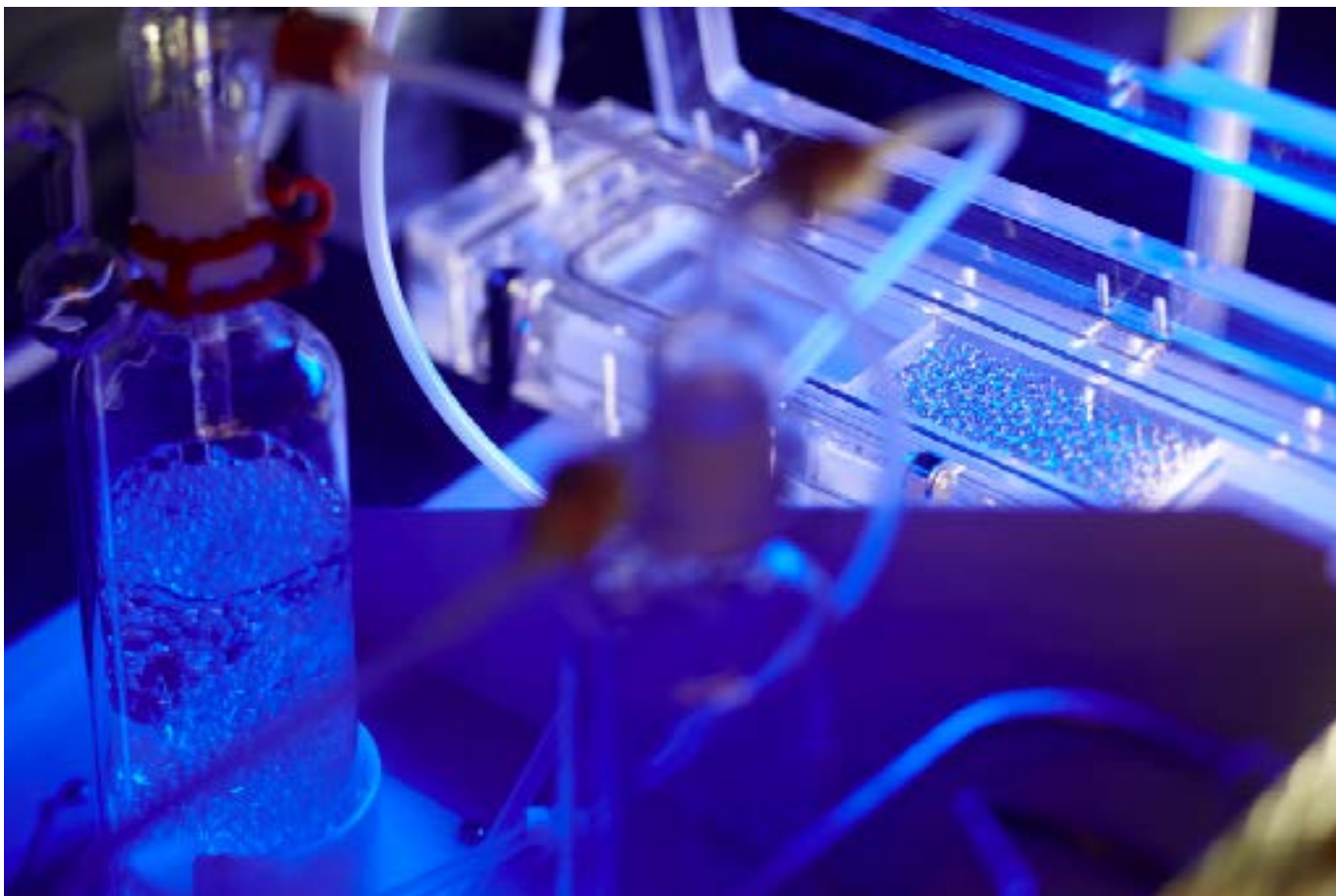
Journal of Hazardous Materials 211– 212 (2012) 240– 246

# Standardisierung in der Photokatalyse:

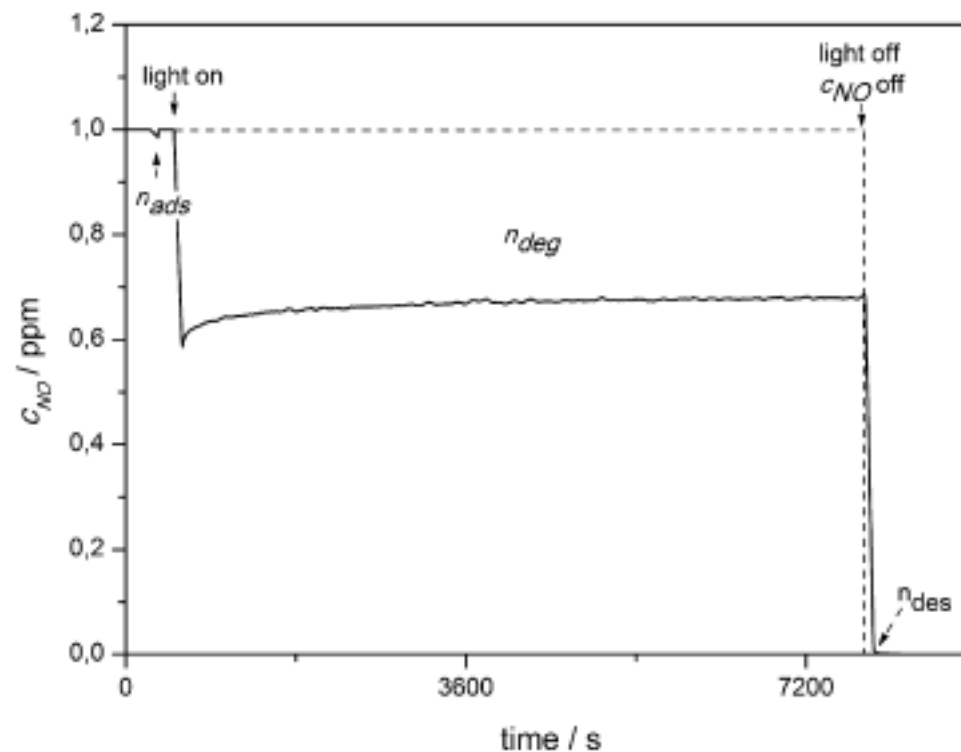
Apparatur am Institut für Technische Chemie



Leibniz  
Universität  
Hannover



# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



**Fig. 2.** Time course of the NO concentration at the reactor outlet observed during a typical experimental run with an UV(A) irradiated Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 sample.

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



Leibniz  
Universität  
Hannover

$$n_{rem} = n_{ads} + n_{deg} - n_{des} \quad (1)$$

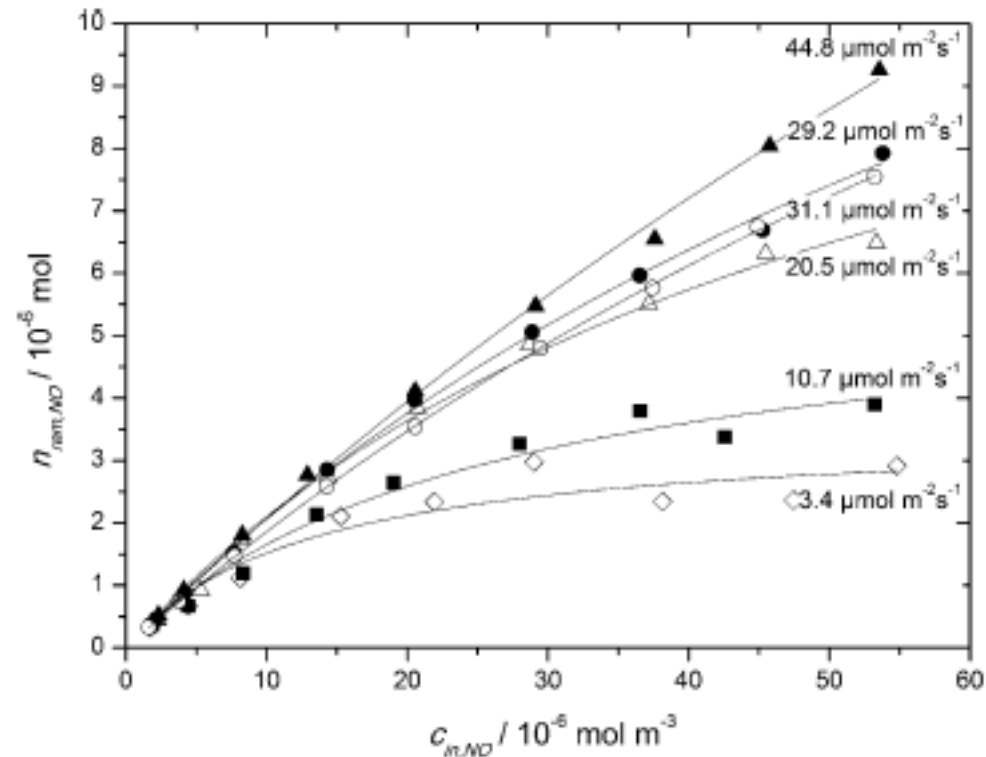
$$n_{ads} = \frac{p(\dot{V}_{air} + \dot{V}_{NO})}{RT} \cdot \sum_{t_R}^{t_{0,hv}} (c_{NO,in} - c_{NO,out}) \cdot \Delta t \quad (2)$$

$$n_{deg} = \frac{p(\dot{V}_{air} + \dot{V}_{NO})}{RT} \cdot \sum_{t_{0,hv}}^{t_{E,hv}} (c_{NO,in} - c_{NO,out}) \cdot \Delta t \quad (3)$$

$$n_{des} = \frac{p\dot{V}_{air}}{RT} \cdot \sum_{t_{E,hv}}^{t_E} c_{NO,out} \cdot \Delta t \quad (4)$$

Journal of Hazardous Materials 211– 212 (2012) 240– 246

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



**Fig. 3.** Dependence of the photocatalytically removed amount of NO ( $n_{\text{rem}}$ ) vs. the incoming NO concentration ( $c_{\text{NO,in}}$ ) at different UV(A) light intensities. Trendlines are included to guide the eye.



# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO

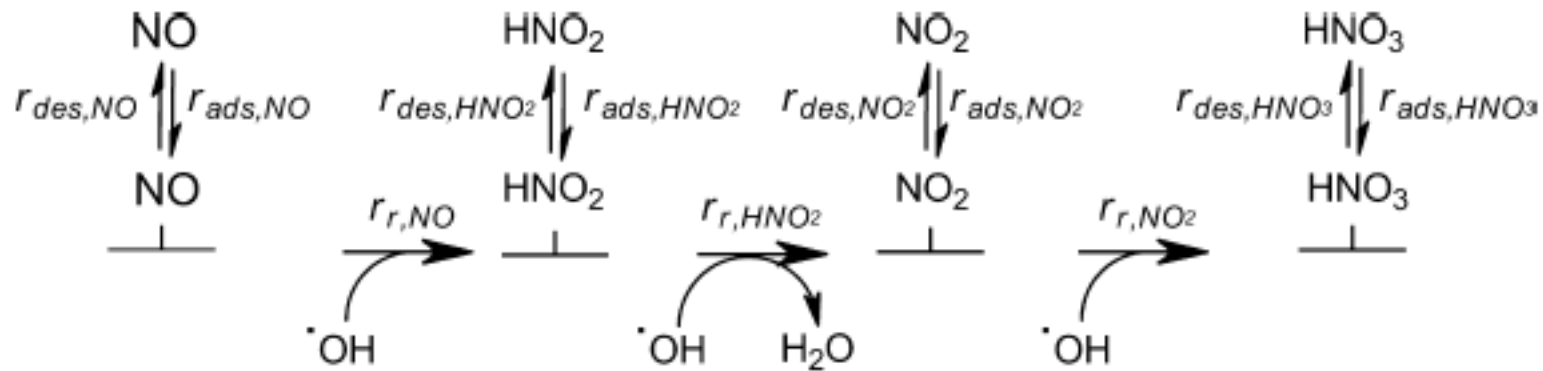


Fig. 6. Proposed reaction steps during the photocatalytic oxidation of NO to yield HNO<sub>3</sub>.

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



$$r_{ads,NO} - r_{r,NO} - r_{des,NO} = 0 \quad (8)$$

$$r_{ads,NO} = k_{ads,NO} \cdot \Theta_{free} \cdot c_{NO} \quad (9)$$

$$r_{r,NO} = k_{r,NO} \cdot \Theta_{NO} \cdot \Theta_{Ox} \quad (10)$$

$$r_{des,NO} = k_{des,NO} \cdot \Theta_{NO} \quad (11)$$

$$\Theta_{free} = 1 - \Theta_{NO} - \Theta_{HNO_2} - \Theta_{NO_2} - \Theta_{HNO_3} \quad (12)$$

$$\Theta_{HNO_2} + \Theta_{NO_2} + \Theta_{HNO_3} = 0 \quad (13)$$

$$\Theta_{free} = 1 - \Theta_{NO} \quad (14)$$

$$\Theta_{Ox} = \eta \cdot I \quad (15)$$

Inserting Eqs. (9), (10), (11), (14), and (15) into Eq. (8) yields after rearrangement an equation for the surface coverage by NO:

$$\Theta_{NO} = \frac{k_{ads} c_{NO}}{k_{des} + k_r \eta I + k_{ads} c_{NO}} \quad (16)$$

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



Leibniz  
Universität  
Hannover

By inserting Eqs. (15) and (16) into Eq. (10) and taking  $c_{\text{NO}} = c_{\text{NO}}^m$  a rate law for the photocatalytic degradation of NO is obtained as follows:

$$r_{r,\text{NO}} = \frac{k(I) \cdot K(I) \cdot c_{\text{NO}}^m}{1 + K(I) \cdot c_{\text{NO}}^m} \quad (17)$$

with

$$k(I) = k_r \eta \cdot I \quad (18)$$

and

$$K(I) = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}} + k_r \eta \cdot I} \quad (19)$$

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO

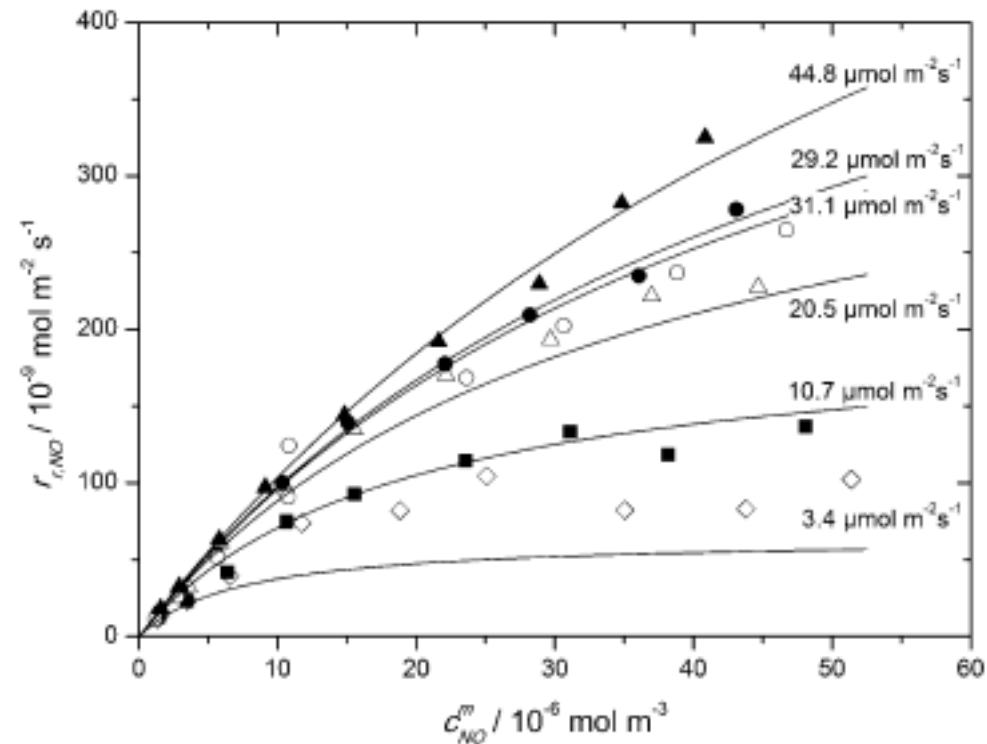


Fig. 4. Dependence of the photocatalytic reaction rate on the mean NO concentration inside the photoreactor at different UV(A) light intensities. The lines have been calculated using Eqs. (17)–(19) and  $k_r \eta = 18.9 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_{\text{ads}} = 12.1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ , and  $k_{\text{des}} = 22 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

# Test der photokatalytischen Aktivität: Abbau von NO



Leibniz  
Universität  
Hannover

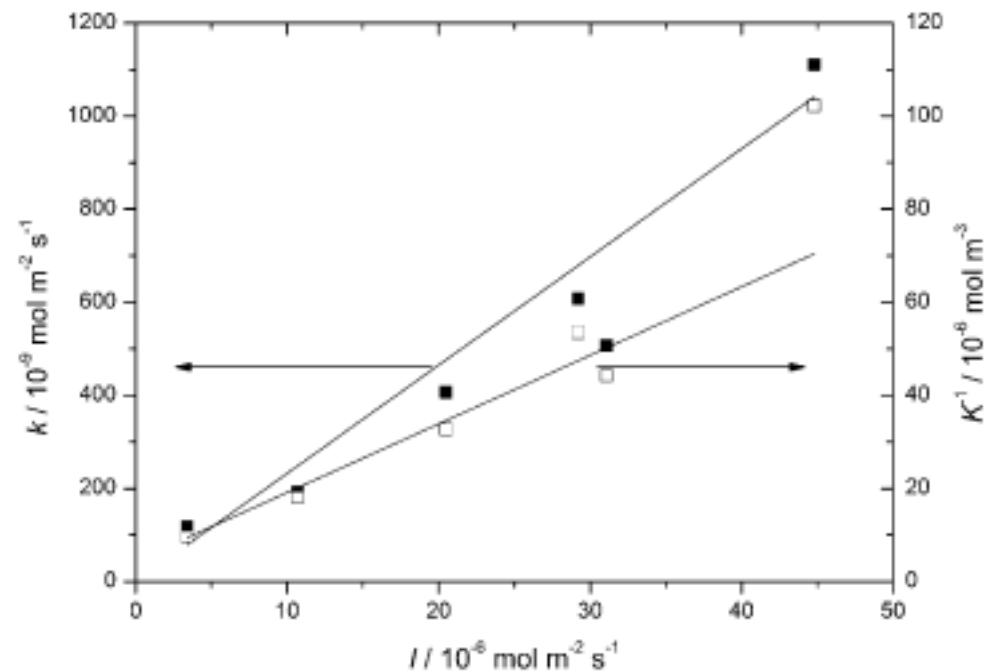
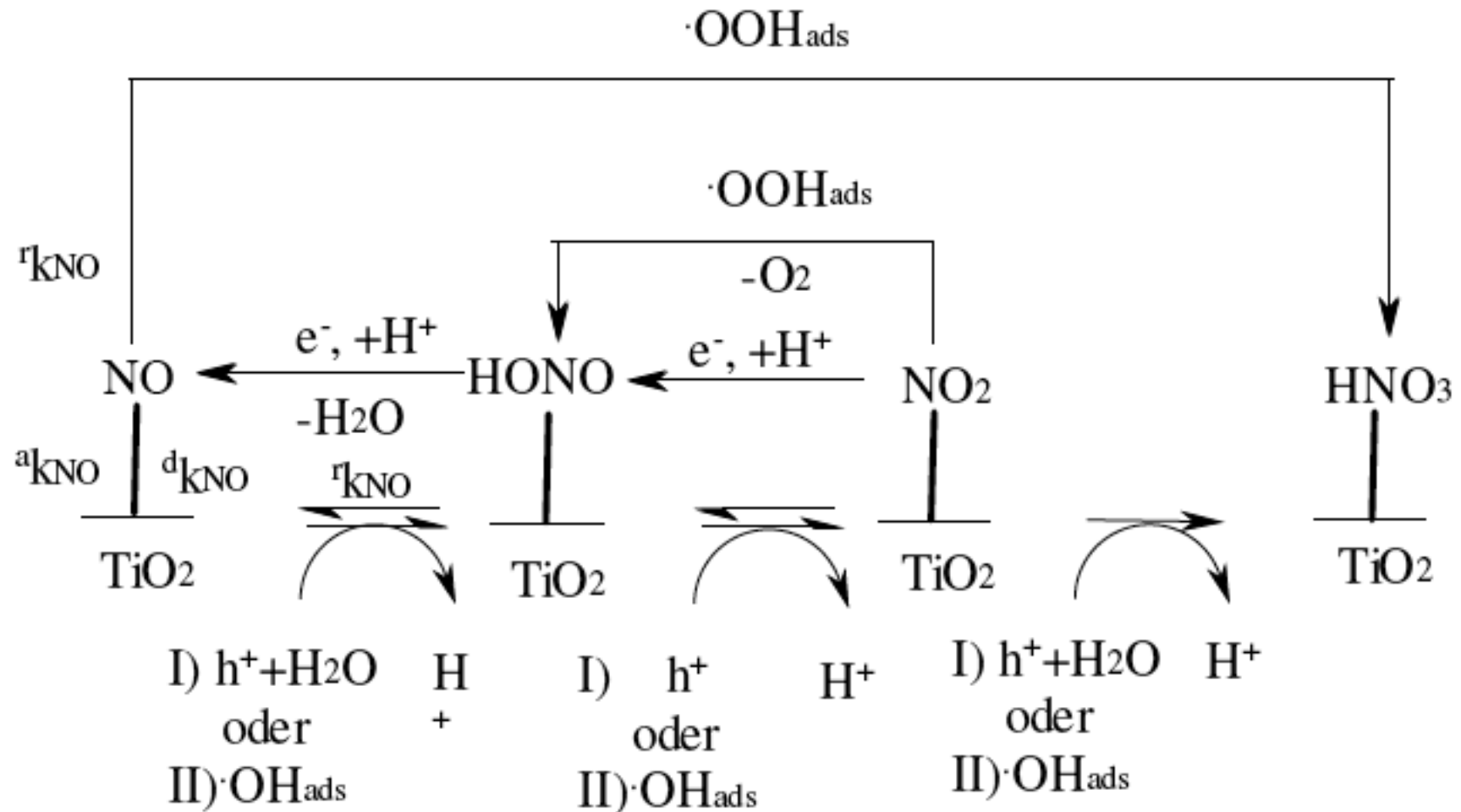


Fig. 5. Plot of the kinetic parameters  $k$  and  $K^{-1}$  vs. the photon flux  $I$ .

# Photokatalytischer NO-Abbau: Ein alternativer Mechanismus





# Photokatalytischer NO-Abbau: Ein alternativer Mechanismus - Mathematik

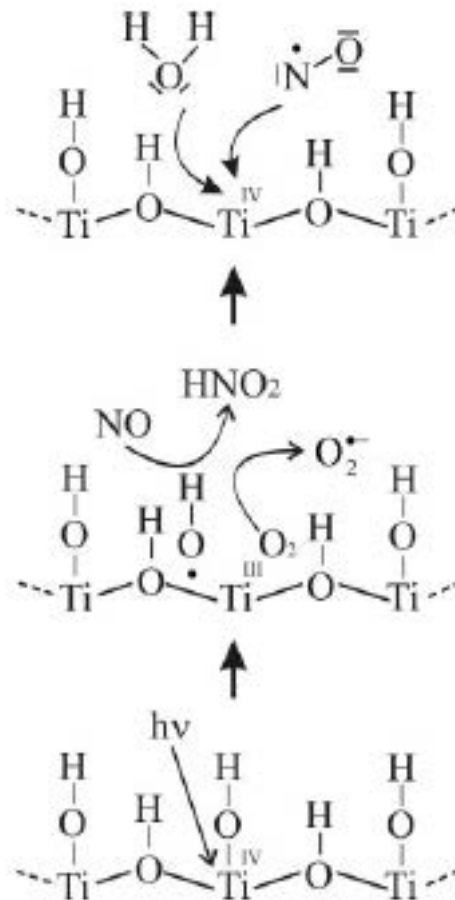


Leibniz  
Universität  
Hannover

$$\Theta_{\text{NO}} = \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{({}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I)} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{({}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I)} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}$$

$${}^r R_{\text{NO}} = \xi_{\text{max}} \cdot I \cdot \frac{\frac{{}^a k_{\text{NO}}}{({}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I)} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}{1 + \frac{{}^a k_{\text{NO}}}{({}^d k_{\text{NO}} + \xi_{\text{max}} \cdot I)} (1 - {}^L \Theta_{\text{H}_2\text{O}}) c_{\text{NO}}}$$

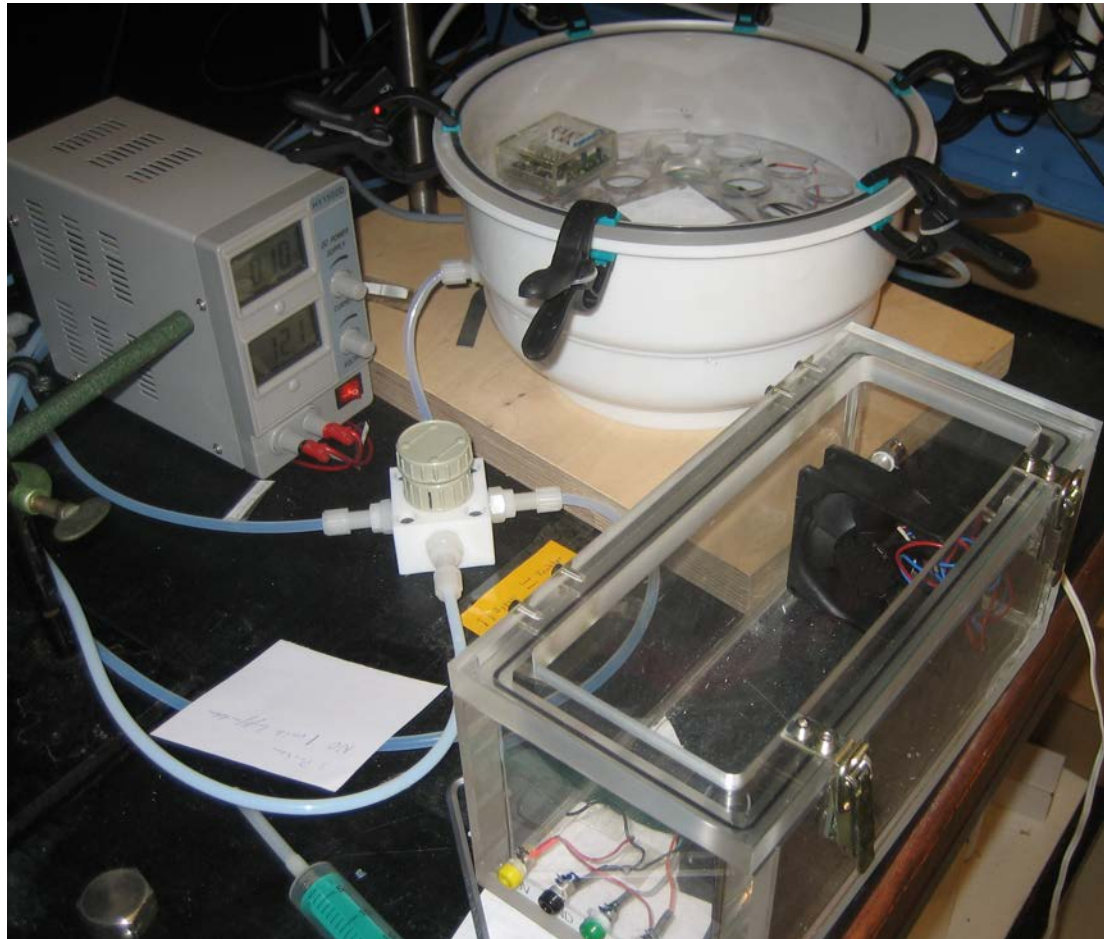
# Photokatalytischer NO-Abbau: Ein alternativer Mechanismus - Details



# Photokatalytischer NO-Abbau: Versuche im CSTR-Reaktor



Leibniz  
Universität  
Hannover

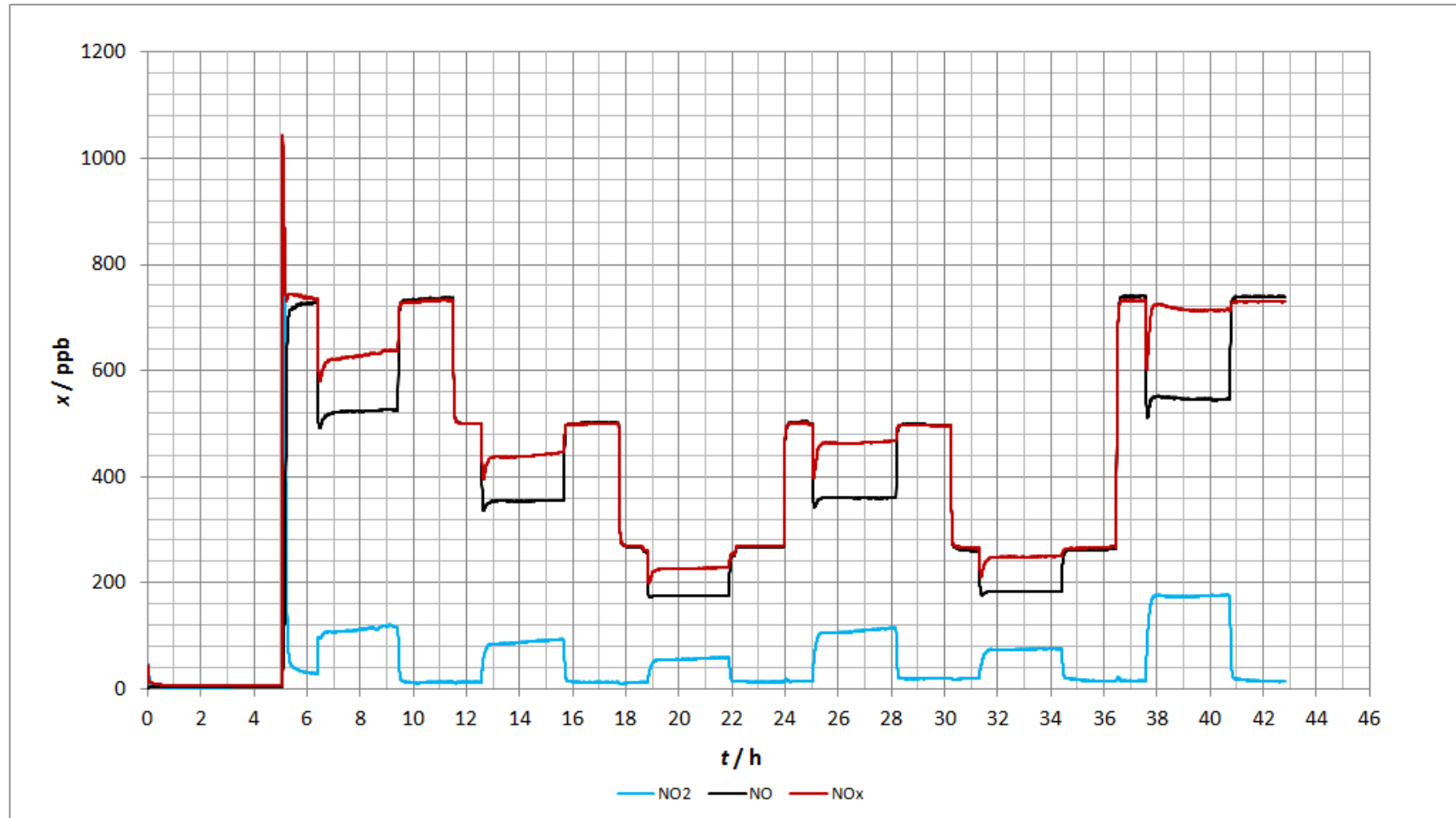


|                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| Bestrahlungsstärke            | 10 W m <sup>-2</sup>       |
| Wellenlänge<br>(Durchschnitt) | 355 nm                     |
| Relative Luftfeuchte          | (12,4 ± 0,3) %             |
| Temperatur                    | (25,6 ± 0,3) °C            |
| Eingangskonzentration<br>NO   | 260-740 ppb                |
| Probe                         | Anatas (UV100) auf<br>Glas |

# Photokatalytischer NO-Abbau: Versuche im CSTR-Reaktor



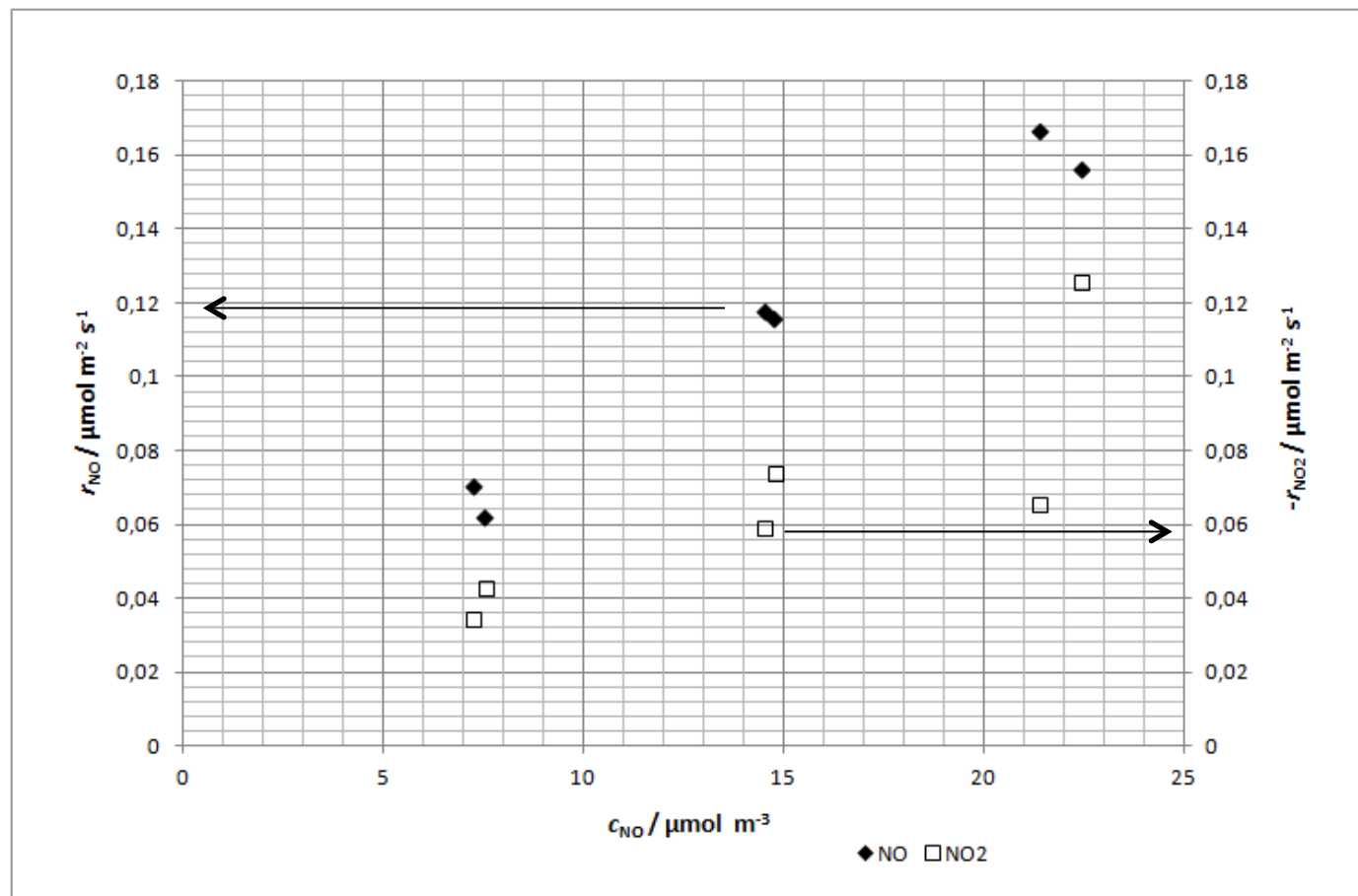
Leibniz  
Universität  
Hannover



# Photokatalytischer NO-Abbau: NO-Abbau & NO<sub>2</sub>-Bildungsrate

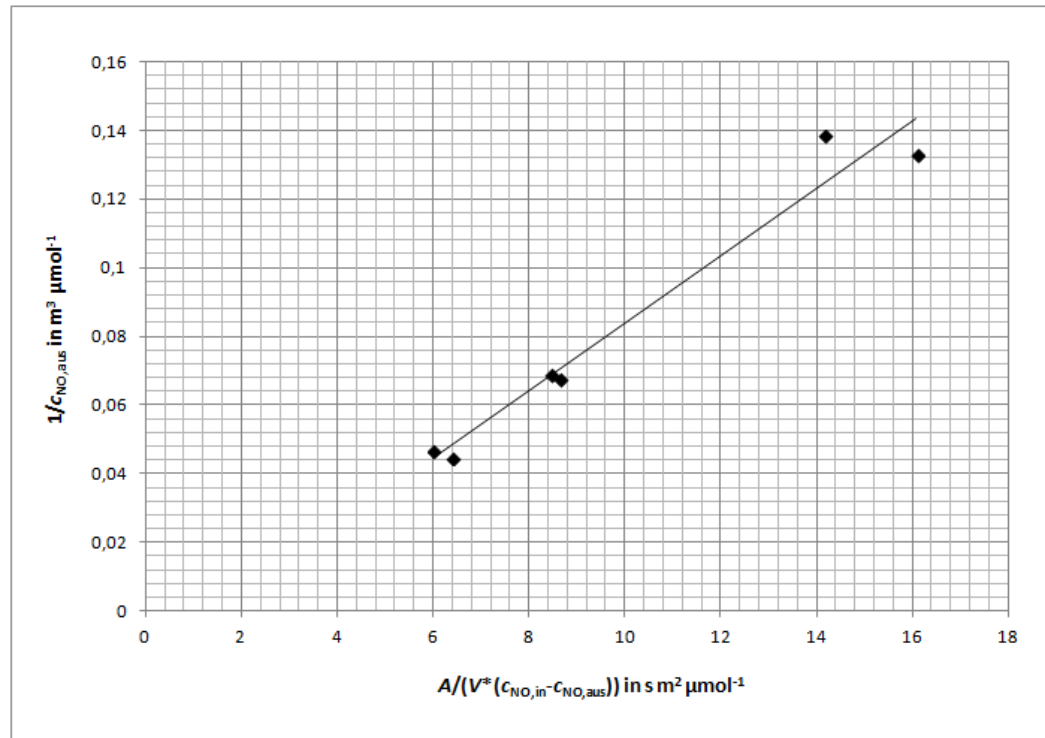


Leibniz  
Universität  
Hannover



# Anatas-Probe (UV 100) im CSTR

*Bestimmung der Depositionsgeschwindigkeit von NO:*



$$\frac{1}{c_{NO,aus}} = kK \frac{A}{V \cdot (c_{NO,in} - c_{NO,aus})} - K$$

$$\frac{1}{c_{NO,aus}} = (0,98 \pm 0,10) \frac{\text{cm}}{\text{s}} \frac{A}{V \cdot (c_{NO,in} - c_{NO,aus})} - (0,02 \pm 0,01) \frac{\text{m}^3}{\mu\text{mol}}$$

$$kK \equiv v_{dep} = (0,98 \pm 0,10) \text{ cm s}^{-1}$$

# Photokatalytischer NO-Abbau: Versuchsstrecke an der A1



Leibniz  
Universität  
Hannover





- Die Photokatalyse
  - Das Prinzip
  - Der NO-Abbau (nach ISO 22197-1)
  - ...zum Mechanismus
- Arbeiten im Arbeitskreis
  - Im ISO-Reaktor (mit P25)
  - Im CSTR-Reaktor
  - Die Depositionsgeschwindigkeit
- Anwendungen

# Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!