

UNIVERZA V NOVI GORICI  
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**PLINSKA FOTOKATALIZA S PLASTMI TITANOVEGA  
DIOKSIDA NA KOVINSKIH NOSILCIH ZA NAMENE  
ČIŠČENJA ZRAKA**

DIPLOMSKO DELO

Erik ŠINIGOJ

Mentor: prof. dr. Urška Lavrenčič Štangar

Nova Gorica, 2011



## **IZJAVA**

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Erik Šinigoj

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorici prof.dr Urški Lavrenčič Štangar za ves trud, nasvete in potrpežljivost pri nastajanju tega diplomskega dela. Ravno tako gre zahvala tudi dr.Minoo Tasbihi in Marku Keteju, ki sta mi s svojimi izkušnjami pomagala pri laboratorijskem delu.

## KAZALO VSEBINE

<b>1 UVOD .....</b>	<b>1</b>
1.1 Namen naloge .....	1
<b>2 TEORETIČNE OSNOVE.....</b>	<b>3</b>
2.1 Napredne oksidacijske metode.....	3
2.2 Titanov dioksid .....	4
2.2.1 Proces fotokatalize .....	6
2.2.2 Imobilizacija katalizatorja .....	7
2.3 Hlapne organske snovi.....	8
2.3.1 Izopropanol.....	10
2.3.2 Toluен .....	10
2.3.2.1 Fotokatalitska razgradnja toluena .....	12
2.4 Fotoreaktorji .....	14
2.4.1 Fotokatalitski reaktorji za čiščenje zraka .....	15
2.4.1.1 Dvo-ploščni reaktor (Flat-plate reactor) .....	16
2.4.1.2 Reaktor z monolitnim satovjem (Honeycomb monolith reactor).....	17
2.4.1.3 Mešalni reaktor s polnilom (Fluidised-bed reactor).....	17
2.4.1.4 Reaktor s steklenimi vlakni (Fibre/membrane reactors).....	18
2.4.1.5 Reaktor z optičnimi vlakni .....	19
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL.....</b>	<b>21</b>
3.1 Standardi in topila.....	21
3.2 Priprava solov SiO <sub>2</sub> za zaščitno plast aluminija in sol-suspenzij TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ..	21
3.2.1 Priprava sol-suspenzije TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	21
3.2.2 Priprava raztopine za zaščitno plast aluminija.....	22
3.2.3 Priprava suspenzije Degussa P25 in Millenium PC500 .....	22
3.3 Nanos pripravljenih solov na aluminijaste lamele.....	22
3.3.1 Nanos zaščitne plasti .....	22
3.3.2 Nanos suspenzije Degusse P25 in Millenniuma PC500 .....	23
3.3.3 Nanos sol-suspenzije TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	23
3.4 Fotokatalitska razgradnja .....	23
3.4.1 Sestava fotoreaktorja .....	23
3.4.2 Razgradnja toluena v fotoreaktorju: .....	25
3.4.3 Plinska kromatografija v kombinaciji z masno spektroskopijo (GC-MS).....	26
3.5 Fizikalne in strukturne karakteristike .....	27
3.5.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR).....	27
3.5.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) .....	28
3.5.3 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD).....	28
<b>4 REZULTATI IN RAZPRAVA .....</b>	<b>30</b>
4.1 Fotokatalitska razgradnja toluena .....	30
4.1.1 Adsorpcijske lastnosti .....	30
4.1.2 Fotokatalitska aktivnost.....	31
4.1.3 Sprememba barve .....	32
4.2 Fizikalne in strukturne karakteristike .....	33
4.2.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR).....	33
4.2.2 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD).....	34
4.2.3 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) .....	36
<b>5 ZAKLJUČKI.....</b>	<b>39</b>

6	VIRI .....	40
	PRILOGE.....	45

## **SEZNAM PREGLEDNIC**

Preglednica 1: Mehanizmi reagiranja hidroksilnega radikala z organsko molekulo .....	3
Preglednica 2: TiO <sub>2</sub> strukturi rutil in anataz ter njune fizikalne lastnosti .....	5
Preglednica 3: Najpogosteje uporabljeni načini imobilizacije TiO <sub>2</sub> .....	8
Preglednica 4: Viri onesnaževanja notranjega prostora .....	9
Preglednica 5: Vrste onesnaževal v notranjem zraku .....	9
Preglednica 6: Fizikalne lastnosti toluena .....	11
Preglednica 7: Primerjava adsorpcij po 90 min temne faze .....	31
Preglednica 8: Velikosti delcev, izračunane iz najintenzivnejšega uklona za anataz ...	35

## SEZNAM SLIK

Slika 1: Primerjava kristalnih struktur rutil, anataz in brookit .....	5
Slika 2: Diagram TiO <sub>2</sub> -fotokatalitske razgradnje .....	7
Slika 3: Kemijska formula toluena .....	11
Slika 4: Možnosti za čiščenje zraka .....	15
Slika 5: Dvo-ploščni reaktor .....	16
Slika 6: Reaktor z monolitnim satovjem .....	17
Slika 7: Mešalni reaktor s polnilom - pogled s prednje in bočne strani .....	18
Slika 8: Reaktor s steklenimi vlakni .....	19
Slika 9: Reaktor z optičnimi vlakni .....	20
Slika 10: Skica tehnike nanašanja s čopičem .....	23
Slika 11: Shema plinske celice s teflonskim nosilcem .....	24
Slika 12: Plinska celica s teflonskim nosilcem z aluminijastimi ploščicami in nanešenim katalizatorjem.....	24
Slika 13: Avtomatski injektor toluena.....	25
Slika 14: Fotoreaktorski sistem .....	26
Slika 15: GC-MS analizator.....	26
Slika 16: Shema fotoreaktorskega sistema z in-situ GC-MS analizatorjem .....	27
Slika 17: FT-IR spektrometer in preša z napravo za oblikovanje vzorca .....	28
Slika 18: Meritve adsorpcije izbranih vzorcev.....	31
Slika 19: Koncentracija toluena pred in po prižigu UV luči.....	32
Slika 20: Prikaz svežih ter rabljenih ploščic .....	33
Slika 21: FT-IR spekter v območju med 4000 in 400 cm <sup>-1</sup> .....	34
Slika 22: Difraktograma uprašenih solov .....	35
Slika 23: SEM posnetek tanke plasti Al-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> pri manjši in večji povečavi.....	37
Slika 24: SEM posnetek tanke plasti Al-TiO <sub>2</sub> pri manjši in večji povečavi .....	38

## **OKRAJŠAVE**

BTX - skupina lahko hlapnih onesnaževal – benzen, toluen, ksilen  
FT-IR - Fourier Transform Infra Red = infrardeča spektroskopija  
GC-MS - Gas chromatography-mass spectroscopy = plinska kromatografija sklopljena z masno spektroskopijo  
IR - infrardeče območje spektra elektromagnetnega valovanja  
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards  
MTMS - metiltrimetoksisilan  
NOM - napredne oksidacijske metode  
PCO - Photocatalytic Oxidation = fotokatalitska oksidacija  
 $\text{PM}_{10}$  - trdni delci velikosti pod 10 µm  
 $\text{PM}_{2,5}$  - trdni delci velikosti pod 2,5 µm  
SEM - Scanning Electron Microscopy = Vrstična elektronska mikroskopija  
TEOS - tetraetoksisilan oz. tetraethyl ortosilikat  
TTB - titanov tetrabutoksid  
TTIP - titanov tetraizopropoksid  
UV - ultravijolično valovanje  
VOC - Volatile organic compounds = hlapne organske spojine  
WHO - World Health Organization = Svetovna zdravstvena organizacija  
XRD - X-ray diffraction = rentgenska difrakcija

## POVZETEK

Raziskave kvalitete zraka v bivalnih prostorih so pokazale povečano onesnaženje zraka in vpliv le tega na naše zdravje in počutje. Stopnja onesnaženosti zraka v zaprtih prostorih je lahko bistveno večja od zunanjega. V Laboratoriju za raziskave v okolju smo razvili postopek priprave obstojnih plasti titanovega dioksida, imobiliziranega na trdnih nosilcih, za uporabo kot fotokatalizatorja pri razgradnji VOC v zraku. To zvrst fotokatalize imenujemo plinska fotokataliza, uporabimo pa jo lahko v npr. čistilcih zraka za notranje prostore.

Kot nosilni element za  $TiO_2$  fotokatalitske plasti smo si izbrali aluminij - razlogi za to so predvsem v njegovi lahki dobavljivosti in enostavni mehanski obdelavi. Pripravili smo dve vrsti nizkotemperaturnih sol-suspenzij po patentiranem postopku, in sicer: mešanico praškov Degusse P25 in Milleniuma PC500 (brez veziva na osnovi  $TiO_2$  hidrolizata in  $SiO_2$ ), ter kombinacijo istih praškov z vezivom. Oba sola smo nanašali na aluminijaste ploščice ter jih termično utrdili pri 150°C.

V drugem delu smo priredili fotoreaktorski sistem, ki je neposredno povezan na GC-MS analizator, za uporabo imobiliziranega fotokatalizatorja. V fotoreaktorsko celico smo vstavili aluminijaste ploščice z nanejenimi fotokatalitskimi plastmi. Spremljali smo razgradnjo lahko hlapnih organskih komponent. Kot modelno spojino smo izbrali toluen, ki je predstavnik BTX – skupine, ki je prisotna v zaprtih in bivalnih prostorih.

Ugotovili smo, da sta adsorpcija ter fotokatalitska aktivnost ploščic z vezivom nekoliko hitrejši in efektivnejši od tistih brez veziva. Sklepamo, da do te razlike pride predvsem zaradi povečane adsorpcije toluena na homogeni nanostrukturirani površini vzorcev  $TiO_2$  z  $SiO_2$  vezivom. Primerjali smo ju s kontrolama, ki zaobjemata čiste aluminijaste ploščice, aluminijaste ploščice z zaščitno plastjo silike ter prazno plinsko celico. Pri vzorcu z zaščitno plastjo  $SiO_2$  je prišlo do delne adsorpcije toluena, ne pa do razgradnje toluena pod vplivom UV svetlobe. Pri čistih aluminijastih ploščicah in pri prazni plinski celici je koncentracija toluena tudi po UV obsevanju ostala nespremenjena.

Opravili smo tudi karakterizacijo  $TiO_2$  vzorcev. S FT-IR spektroskopijo smo s snemanjem spektrov v infrardečem področju valovanja identificirali funkcionalne skupine naših vzorcev. Velikost delcev in zastopanost anatazne in rutilne strukture  $TiO_2$  smo opravili prek rentgenske praškovne difrakcije (XRD), s pomočjo vrstične elektronske mikroskopije (SEM) pa smo opazovali razlike v morfologiji površine naših vzorcev.

## KLJUČNE BESEDE

$TiO_2$  fotokataliza, čiščenje zraka, nizkotemperaturni sol-gel, aluminij.

## **ABSTRACT**

Research on air quality in residential areas showed increased air pollution and its impact on our health and wellbeing. The level of indoor air pollution can be significantly greater than the outer. In the Laboratory for Environmental Researches, we developed a procedure for the preparation of persistent layers of titanium dioxide immobilized on solid supports, for use as photocatalyst in VOC decomposition in the air. This kind of photocatalysis is called gas photocatalysis, which can be used as indoor air cleaner.

Aluminum was chosen as a substrate for the photocatalytic  $\text{TiO}_2$  layers - the reasons for this choice are primarily its availability and simple mechanical shaping. We prepared two types of low temperature sol-suspensions through a patented process: a mixture of powders, Degussa P25 and Millenium PC500 (without binder, based on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  hydrolyzate), and a combination of the same powder with a binder. Both sol-suspensions, which, after being deposited on the substrate were hardened at 150°C.

In the second part, we prepared a photocatalytic system that is directly connected to the GC-MS analyzer. The aluminum plates with immobilized photocatalytic layer were inserted into the gas cell. The degradation of volatile organic components was monitored. As a model compound was chosen toluene, which is representative of the BTX - a group that is present in inner and living spaces.

We found out that the adsorption and photocatalytic activity of samples with binder are slightly more effective than those without the binder. We assume that these differences belong to different cross-section composition of  $\text{TiO}_2$  samples with a binder. They were compared with controls including clean aluminum sheets, aluminum sheets with a protective layer of silica and with empty gas cell. Testing the sample with a protective layer of  $\text{SiO}_2$  led to a partial adsorption of toluene, but not to the degradation of toluene under the influence of UV light. With pure aluminum sheets and the empty gas cell, concentration of toluene after UV irradiation remained unchanged.

Also structural and morphological characteristics of  $\text{TiO}_2$  samples were made. The FT-IR spectroscopy was recording in the infrared spectra of the wave function of our identified samples. Particle size and representation of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  structure was made through the powder X-ray diffraction (XRD), using scanning electron microscopy (SEM) we observed differences in surface morphology of our samples.

## **KEY WORDS**

$\text{TiO}_2$  photocatalysis, gas treatment, low-temperature sol-gel, aluminium.

# 1 UVOD

Hlapne organske spojine (angl. Volatile Organic Compounds, krajše VOC) so pomembna skupina onesnaževalcev v zraku. Zaskrbljujoči so predvsem toksični vplivi hlapnih ogljikovodikov na človekovo zdravje, njihov destruktivni vpliv na rastilne ter naraščanje koncentracije ozona v troposferi, pri čemer hlapni ogljikovodiki sodelujejo kot prekurzorji.

Po definiciji pomenijo hlapne organske spojine vse hlapne organske spojine (razen metana in ogljikovega monoksida), ki so sposobne tvoriti fotokemične oksidante z reakcijo med dušikovimi oksidi in sončno svetlobo (Faisal in sod., 2000). Po Evropski direktivi 97/C99/02 so hlapne organske spojine snovi, ki imajo pri 293,15 K parni tlak 0,01 kPa ali več, ali spojine z enako hlapnostjo pri določenih pogojih uporabe.

Hlapne organske spojine igrajo pomembno vlogo pri obremenjevanju zraka s škodljivimi snovmi. V kombinaciji z dušikovimi oksidi tvorijo fotokemijske oksidante, ki zvišujejo koncentracijo ozona tik ob površju Zemlje in v troposferi. Fotokemijski oksidanti so sekundarna onesnaževala (polutanti), ki nastanejo v onesnaženem ozračju pod vplivom sončne svetlobe.

Evropska lestvica iz leta 1996 kaže naslednji vrstni red virov VOC emisij (Pirnat, 2007):  
34 % promet,  
23 % izvira iz narave,  
19 % prihaja od organskih topil,  
16 % iz rafinerij in kemijske industrije,  
6 % iz sežiganja fosilnih goriv.

Slovenska lestvica iz leta 2002 je zelo podobna evropski, največji delež prispeva promet (30,8 %), na drugem mestu pa je uporaba topil (23 %). Velik delež prispevajo tudi mala kurišča, saj je njihov delež ena petina vseh emisij.

Napredne oksidacijske metode (NOM) so zelo efektivne pri oksidaciji hlapnih organskih snovi, predvsem na področju razgradnje onesnaževal v vodi in zraku. Do danes je na področju fotokatalize najbolj raziskan material titanov dioksid (Litter, 1999). Fotokataliza poteče v polprevodniških materialih, ki imajo tako elektronsko strukturo, da v njih fotoni svetlobe ustvarjajo proste elektrone in elektronske lukanje. Oboji tako reagirajo z vodo in kisikom ter ustvarijo hidroksilne radikale. Ko  $\text{TiO}_2$  osvetlimo z ustreznou valovno dolžino, preide elektron, ki se nahaja v valenčnem pasu, v prevodni pas na prvo vzbujenou raven in s tem nastanejo vrzeli in prost elektron (Block in Goswami, 1997). Pri tem pride do oksidacije in mineralizacije onesnaževal v  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mineralne kisline in anorganske soli.

## 1.1 Namen naloge

Namen diplomskega dela je prirediti obstoječ fotoreaktorski sistem plinske katalize za praškaste vzorce katalizatorja, v katerem bo mogoča uporaba fotokatalizatorjev, imobiliziranih na aluminijastih nosilcih. Glede na to, da ti vzorci izkazujejo visoko fotokatalitsko učinkovitost že v tekočinski fotokatalizi (Šuligoj, 2010), bomo v naslednjem koraku testirali njihovo sposobnost v plinski fazi.

V okviru diplomskega dela smo si zadali naslednje cilje:

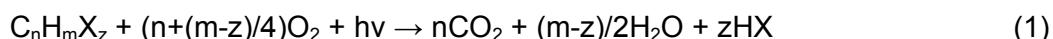
- priprava  $TiO_2-SiO_2$  sol-suspenzije po optimizirani nizkotemperaturni sol-gel metodi (Šuligoj in sod., 2010),
- nanos fotokatalitskih plast na aluminijaste ploščice po metodi potapljanja ali s čopičem, termična obdelava pri temperaturi 150°C,
- modifikacija plinske celice iz borosilikatnega stekla za imobiliziran fotokatalizator na aluminijastih ploščicah,
- optimizacija plinskega fotoreaktorskega sistema za imobiliziran katalizator,
- študija razgradnje lahko hlapnih organskih komponent (v našem primeru toluena) prek *in-situ* GC-MS analize,
- karakterizacija fotokatalitskih vzorcev s pomočjo FT-IR spektroskopije, rentgenske praškovne difrakcije (XRD) in vrstične elektronske mikroskopije (SEM).

## 2 TEORETIČNE OSNOVE

### 2.1 Napredne oksidacijske metode

Napredne oksidacijske metode (NOM) predstavljajo skupino tehnik, ki lahko razgradijo sicer kemijsko in mikrobiološko stabilne organske molekule.

NOM razdelimo v dve glavni skupini, in sicer na fotokemijske in ne-fotokemijske (Preglednica 1). Ti procesi vključujejo tvorbo in posledično reakcije hidroksilnih radikalov ( $\text{HO}^\bullet$ ), ki sodijo med najbolj oksidirajoče reagente za fluorom. Hidroksilni radikal lahko napade skoraj katerokoli organsko spojino in z njo reagira  $10^6\text{-}10^{12}$  hitreje kot drugi alternativni oksidanti, kot je npr.  $\text{O}_3$ . Namen teh metod je oksidacija in mineralizacija onesnaževal v  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mineralne kisline in anorganske soli (Enačba 1) (Quiroz in sod., 2011).



**Preglednica 1:** Mehanizmi reagiranja hidroksilnega radikala z organsko molekulo (Quiroz in sod., 2011).

NE-FOTOKEMIJSKI	FOTOKEMIJSKI
Alkalna ozonacija ( $\text{O}_3 / \text{OH}^-$ )	UV / vodikov peroksid
Ozonacija z vodikovim peroksidom ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ )	UV / $\text{O}_3$
Fenton razgradnja ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )	Foto-Fenton
Elektrokemijska razgradnja	UV / perjodat
$\gamma$ -Radioliza in tretiranje z elektronskimi žarki	Heterogena fotokataliza
Plazma	
Elektrohidravlični izpust - ultrazvok	
Oksidacija v sub- in superkritični vodi	
Ferat ( $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , Fe(VI))	

Delovanje NOM-ov ni selektivno, kar je zelo dober atribut pri odstranjevanju onesnaževal. Raznolikost NOM-ov je posledica dejstva, da obstajajo številne poti pri proizvajajuju OH $^\bullet$  radikalov, ki so lahko pripombe različnim vrstam onesnaževal. Največja pomankljivost NOM je ekonomsko manj sprejemljiva uporaba zaradi stroškov, ki nastanejo ob sintezi OH $^\bullet$  radikalov. Največ raziskav je bilo narejenih na področju čiščenja pitnih vod, vendar se je pri tem pokazalo, da sta UV obsevanje s pomočjo žarnic in ozoniranje ekonomsko nesprejemljiva. Zato nadaljnje raziskovalno delo predvsem proučuje tiste NOM, ki za svoje delovanje potrebujejo sončno svetlobo (potrebna valovna dolžina je večja kot 300 nm), npr. Fentonov proces in heterogeno fotokatalizo (Malato in sod., 1999).

Kljudno višjim stroškom uporabe NOM v primerjavi z biološkimi metodami je pomembna prednost NOM, da se jih lahko uporablja kot primarno metodo razgradnje onesnaževal, preden jih obdelujemo biološko, saj s tem povečamo biorazgradljivost odpadne vode, ki vsebuje določena onesnaževala, ki bi jih težko odstranili samo z biološkim čiščenjem.

Po drugi strani se NOM lahko uporablja kot dodatna metoda po predhodno opravljenem biološkem čiščenju, kajti določene organske spojine so biološko nerazgradljive in jih samo z biološkimi metodami ne moremo odstraniti iz vode.

Večina NOM se lahko uporabi pri remediaciji in razstrupljevanju nizkih in srednjih prostornin odpadne vode z nizko vsebnostjo organske mase. Odstranjevanje visokih koncentracij organske snovi z uporabo NOM je ekonomsko nesprejemljivo. Glavna prednost NOM je pri odstranjevanju zelo nizkih koncentracij (red velikosti ppb in ppm) zelo stabilnih organskih spojin iz vode, ki so navedene na prioritetni listi Vodne direktive (Directive 2000/60/EC).

Trenutno so komercialno zanimive naslednje napredne oksidacijske metode: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/Fenton in UV/TiO<sub>2</sub> (Litter, 2003).

Pri heterogeni fotokatalizi imamo dve aktivni fazi, plinasto in trdno (ali tekoče in trdno). Pri tem uporabljamo polprevodniški katalizator, ki ga ob prisotnosti zraka vzbudimo s svetlobo in dobimo negativno nabite elektrone in pozitivno nabite luknje. Cilj je, da preko reakcij povzročimo nastanek OH• radikalov, ki mineralizirajo organske snovi do vode, ogljikovega dioksida in drugih netoksičnih snovi. Kot oksidanti pa lahko delujejo tudi pozitivno nabite luknje.

Celotni fotokatalitsko potek razgradnje lahko razdelimo v pet faz: doprinos kontaminantov na katalitsko površino, njihova adsorpcija na površini katalizatorja, fotokemijska reakcija, desorpcija produktov s katalitske površine ter njihova odstranitev iz sistema (Hermann, 1999).

Glavne prednosti uporabe TiO<sub>2</sub> so predvsem v dobri stabilnosti, visokem učinku, možnosti ponovne uporabe, možnosti vzbujanja z UV delom sončnega spektra in relativnonizka cena ter nenazadnje, uporabljamo ga lahko tako za čiščenje zraka kot za čiščenje vode. Zaradi številnih prednosti se je njegova uporaba začela tudi v obdelavi obarvanih vod (Forgacs in sod., 2004).

Začetki heterogene plinske fotokatalize segajo v leto 1921. Prve resne raziskave na tem področju so se začele okrog leta 1970 (Tompkins in sod., 2005). Na dlan so se ponudile številne ideje za heterogeno fotokatalitsko oksidacijo (PCO). Študij, ki zadevajo tovrsten način čiščenja zraka, je malo v primerjavi s številnimi študijami o čiščenju vod. Ne glede na to je zahvaljujoč aplikativnim možnostim in potencialom, ki jih heterogena plinska fotokataliza ponuja, vedno večji porast in interes do teh. Mednje spada kontrola onesnaževal v zaprtih in bivalnih prostorih, industrijah, letališčih itd. Nekateri polprevodniki imajo lastnosti dobrih katalizatorjev, kateri prek površinskih procesov dekontaminirajo škodljive spojine v vodo in CO<sub>2</sub>.

## 2.2 Titanov dioksid

Titan je deveti najpogosteji element, ki se nahaja v zemeljski skorji. Glede na njegovo številčnost v primerjavi s cinkom, bakrom in svincem, je bil odkrit relativno pozno (Kanduč, 2006). Titan je lahka, svetlikava, trdna in na korozijo odporna prehodna kovina, ki se uporablja pri trdnih luhkih zlitinah in belih pigmentih. Ima težnjo po tvorbi oksidov. Njegovo najljubše oksidacijsko stanje je Ti<sup>4+</sup>. V tem stanju nastopa kot TiO<sub>2</sub>, zato je ta spojina slabo reaktivna.

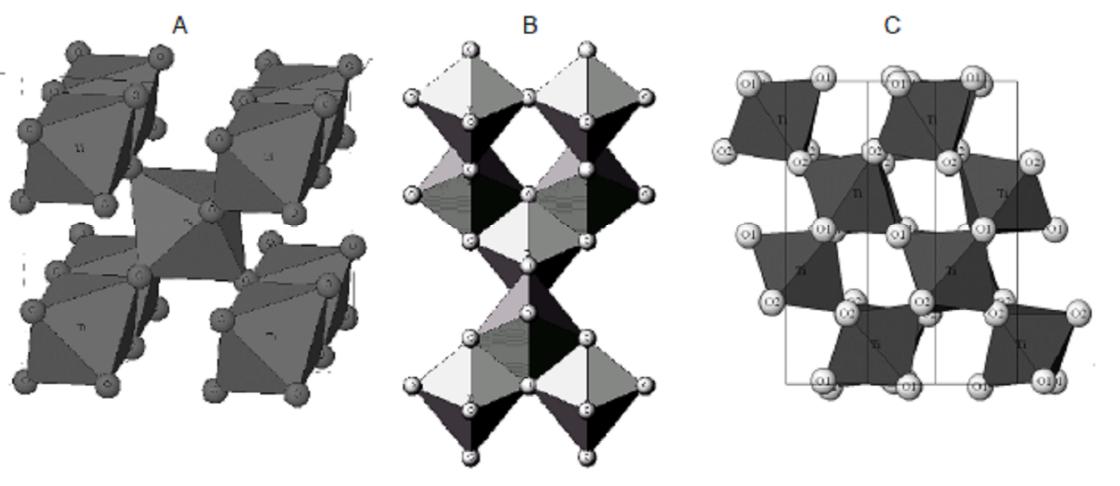
TiO<sub>2</sub> je stabilna bela snov, ki poseduje veliko optičnih lastnosti, ki so posledica nizke absorpcije svetlobe in visoke stopnje sisanja svetlobe. Pred ostalimi pigmenti ima prednost v tem, da ima velik lomni količnik ( $n = 2,4$ ). Ima zelo široko uporabo, saj se

uporablja v barvah, plastiki, gumi, papirju, tekstuру, keramiki, farmaciji, prehrambeni industriji, ... (Carp in sod., 2004).

Polprevodniški materiali so ključnega pomena za fotokatalitske aktivnosti. V okviru PCO sodijo med najbolj raziskane  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ . Pogosto jih dopirajo s  $\text{Fe(III)}$  in žlahtnimi kovinami. S tem pomaknemo fotokatalitske aktivnosti tudi izven UV območja. Fotokatalizator mora biti kemično in biološko inerten, brez škodljivih vplivov na človeka in okolje, preprost za uporabo in sintezo, aktivirati se mora s sončno svetlobo. Pri vseh teh naštetih lastnostih se je  $\text{TiO}_2$  izkazal za najprimernejšega izmed oksidov kovin prehoda.

Nanodelce  $\text{TiO}_2$  v vse večjem obsegu uporabljamo kot fotokatalizatorje, saj je  $\text{TiO}_2$  zaradi svoje močne oksidacijske sposobnosti pri izpostavljenosti UV svetlobi in kemijske obstojnosti ustrezen fotokatalizator (Grätzel, 2001).

$\text{TiO}_2$  je polimorfna snov, ki jo najdemo v treh kristalnih strukturah: anataz, rutil in brookit. Zaradi visoke fotokatalitske aktivnosti se za fotokatalitske namene največ uporablja kristalna oblika anataz (Matsuda in sod., 2000). Rutil je med vsemi tremi najstabilnejša oblika. Razlika med njimi je predvsem v kristalnem sistemu – anataz in rutil kristalizirata v tetragonalnem, brookit pa v ortorombskem sistemu – torej gre za razlike v prostorski razporeditvi posameznih oktaedrov in v vzorcu zlaganja oktaedričnih verig (Slika 1). Nekatere strukturne in fizikalne lastnosti rutila in anataza so podane v Preglednici 2.



**Slika 1:** Primerjava kristalnih struktur rutil (A), anataz (B) in brookit (C) (Carp in sod., 2004).

**Preglednica 2:**  $\text{TiO}_2$  strukturi rutil in anataz ter njune fizikalne lastnosti (Zhang in sod., 2007)

LASTNOST	Rutil	Anataz
Kristalna struktura	tetragonalna	tetragonalna
Gostota [g/cm <sup>3</sup> ]	4,2-4,3	3,8-3,9
Lomni količnik pri 550 nm	2,75	2,54
Širina energijske špranje [eV]	3,05	3,25

V naravi lahko najdemo titan le v obliki oksidov oz. mešanih oksidov. Titanov dioksid ( $TiO_2$ ) je kristalen material s sedmimi polimorfi, od katerih so štirje naravni, drugi pa so sintetični (Ahonen, 2001). Za pridobivanje  $TiO_2$  nano delcev se najpogosteje uporablja sulfatni in kloridni postopek, vendar pa lahko sinteza  $TiO_2$  poteče tudi po sol-gel postopku, ki dopušča oblikovanje mikrostrukture pri različni izbiri vrste prekurzorja in procesnih pogojev. Pri sulfatnem postopku ilmenit (mineral  $FeTiO_3$ ) pretvorimo v železov in titanov sulfat s pomočjo žveplove kisline. Titanov hidroksid se pri tem obori s hidrolizo, ki ga potem filtriramo in termično obdelamo pri  $900^\circ C$  (Carp in sod., 2004).

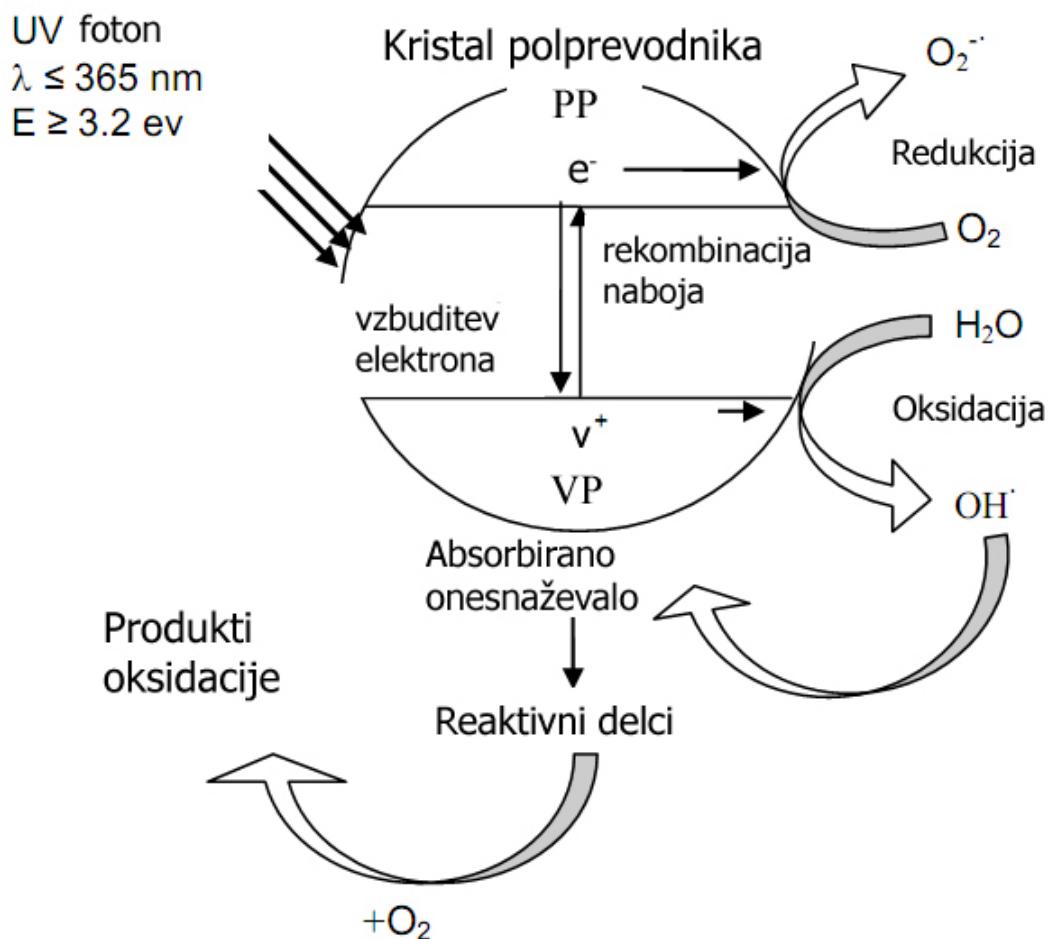
Dandanes se fotokataliza in predvsem fotokatalitski materiali pojavljajo v komercialnih aplikacijah, kot so samočistilna okna, strešniki, ploščice. Nenazadnje se veliko uporablja tudi pri čiščenju vode.

### 2.2.1 Proces fotokatalize

Fotokatalitska oksidacija (PCO) je definirana kot kemijska reakcija (Enačba 2), nastala zaradi vpliva UV svetlobe, ki v katalizatorju ustvari nosilce naboja elektron-vrzel in tako omogoči oksidacijo organske snovi.



Pri procesu razpada onesnaževala delec polprevodnika absorbira foton iz UV spektra. Pri tem pride do prehoda elektrona iz valenčnega v prevodni pas. Nastane pozitivna vrzel, ki je močan oksidant, elektron pa odigra vlogo reducenta. Glede na naravo organske snovi, ki je adsorбирana na površini delca, lahko pride do njene oksidacije zaradi reakcije s pozitivnimi vrzelmi, oziroma redukcije zaradi sprejema elektrona (Slika 2).



**Slika 2:** Diagram  $\text{TiO}_2$ -fotokatalitske razgradnje (prirejeno po Laoufi in sod., 2008)

### 2.2.2 Imobilizacija katalizatorja

Titanov dioksid za namene fotokatalitskega čiščenja lahko pripravimo na več načinov. Lahko je v obliki kristalov, prahu ali tankih plasti. Cilj je, da je končni produkt dovolj robusten, trajen ter najpomembnejše, da obdrži zadovoljivo visoko fotokatalitsko aktivnost. Pri sintezi ustreznega materiala uporabljamo reakcije, kot so hidroliza, topotna dekompozicija ali premestitev ligandov. Cilj vseh teh metod pa je pridobitev majhnih delcev (1-100 nm) z ozko porazdelitvijo velikosti kristalitov in veliko površino (Akurati, 2008). Za namene čiščenja zraka je v uporabi več tehnik imobilizacije, ki so podane v spodnji tabeli (Preglednica 3).

Zaradi enostavnega postopka se največ uporablja sol-gel metoda. Uporablja se jo lahko tudi za nanos tankih plasti na različne substrate. Sol je koloidna raztopina, tj. raztopina trdnega topljenca (v našem primeru  $\text{TiO}_2$ ) v tekočem topilu, pri čemer je velikost delcev od manj kot 10 do nekaj 100 nm. Sol-gel metoda se uporablja pri izdelavi tankih plasti, membran in praškov. Pri tem dobimo homogen vzorec, z variranjem sinteznih pogojev pa spremojamo fizikalno-kemijske lastnosti končnega produkta. Sol-gel metoda je več-stopenjski proces, pri čemer prek hidrolize in polimerizacije prekurzorjev titana (titanov tetraizopropoksid (TTIP), titanov tetrabutoksid

(TTB) ali  $TiCl_4$ ) najprej naredimo koloidno raztopino (sol). Pripravljeno raztopino nanašamo na substrat, pri tem pride do odhlapovanja topila in polimerizacije posameznih delcev sola. Da dosežemo boljši nadzor nad nastajajočo strukturo, je zaželeno ločiti korake hidrolize in kondenzacije s koordinacijo reagentov, uravnavanjem pH, uravnavanjem vsebnosti vode in uravnavanjem temperature (Klein, 1988). Titanov dioksid je v gelu ponavadi v amorfni obliki in ga je potrebno s segrevanjem pretvoriti v kristalinično (običajno med 400 in 700°C).

**Preglednica 3:** Najpogosteje uporabljeni načini imobilizacije  $TiO_2$  (Birnie in sod., 2006)

Tehnika imobilizacije	Substrat
Tehnika potapljanja	Steklo, optična vlakna, lehnjak
Sol-gel metoda	Steklo, aluminij, opeka,
Kemijska parna depozicija (CVD)	Steklo, silika gel, aluminij
Elektroforetično odlaganje	Nerjaveče jeklo, steklo, aluminij, titanova folija

### 2.3 Hlapne organske snovi

VOCji so lahko hlapne organske spojine z nizko temperaturo vrelišča (50-260°C). V to skupino spadajo ogljikovodiki, halogenirani ogljikovodiki, policiklični aromatski ogljikovodiki in fluoroogljikovodiki (Faisal in sod., 2000). Glavni vir izhajanja lahko hlapnih onesnaževal v ozračje so kemične in petrokemijske industrije. Ravno tako jih najdemo tudi v notranjih prostorih. Dejstvo je, da je onesnaženost zaprtih prostorov tudi do 50x večje od zunanjega ozračja. Z ekološkega vidika VOCji ustvarjajo toplogredni učinek in povzročajo tanjšanje ozona, poleg tega lahko posredno tudi vplivajo na zdravje ljudi in živali ter na rast rastlin (Lirong in sod., 2004).

Človeška izpostavljenost onesnaževalom v notranjih prostorih pogosto presega mejne vrednosti, ki jih je predpisala svetovna zdravstvena organizacija WHO. Na žalost mnogo ljudi ne daje pozornosti izpostavljenosti škodljivim učinkom onesnaženja v notranjih prostorih. Učinki na zdravje se lahko pojavijo takoj po izpostavljenosti ali še čez nekaj časa. Po podatkih raziskave WHO zaradi posledic notranjega onesnaženja vsako leto umre 1,6 milijona ljudi, kar je 1 življenje vsakih 20 sekund. Viri onesnaženja zraka v notranjih prostorih so številni (Preglednica 4); med njimi so čistila, pesticidi, umetne dišave, cigaretni dim, biološka nesnaga, formaldehid iz preprog in oblazinjenega pohištva, elektronske naprave in tako dalje. Vsem onesnaževalcem se praktično ne moremo izogniti, lahko pa vseeno naredimo veliko, da izboljšamo kakovost zraka. Med tovrstne ukrepe prištevamo: prezračevanje, zmanjševanje vlažnosti, preprečevanje širjenja pršic, uporaba barv in topil na vodni osnovi, navade in obnašanje prebivalcev (kajenje, higienske navade), uporaba ustreznega gradbenega materiala...

Obstajajo trije načini zmanjševanja koncentracij onesnaževal v notranjih prostorih. Prvi dve možnosti lahko izvajamo tudi v lastni režiji:

- odstranitev / zmanjševanje onesnaževal na viru,
- prezračevanje,
- aktivno čiščenje zraka.

Tradisionalne metode, ki se uporabljajo za zmanjševanje VOCjev so zgorevanje, adsorpcija, adsorpcija in kondenzacija. Vendar je vsekakor potrebno poudariti tudi njihove pomankljivosti. Pri procesu zgorevanja je potrebno ogromno energije, saj poteka pri zelo visokih temperaturah. Adsorpcijski načini zahtevajo veliko kapitalskih naložb, poleg tega so možni tudi sekundarni škodljivi učinki. Adsorpcija in kondenzacija

pa sta primerni metodi le za prostore, kjer je koncentracija VOCjev na zelo nizkem nivoju (Zhang in Liao, 2007). V razvoju je visoko efektiven način čiščenja, imenovan fotokatalitska tehnika, ki še dodatno izboljša sam proces degradacije organskih onesnaževal, in poleg tega nima stranskih oziroma sekundarnih škodljivih proizvodov, saj reakcija ponavadi poteče do popolne mineralizacije, se pravi do CO<sub>2</sub> in vode (Zhang in Liao, 2007). V današnjem času so v uporabi predvsem filtracija, elektrolitska kondenzacija, ozonatorji in ionizatorji zraka ter protibakterijsko UV obsevanje (Birnie in sod., 2007).

**Preglednica 4:** Viri onesnaževanja notranjega prostora (Eržen, 2009, internetni vir)

<b>Zunanji zrak (kot vir onesnaženja za notranji zrak)</b>	
Biosfera	Cvetni prah, pelod, drugi organski delci
Kurišče	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , prašni delci
Promet	NO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, VOC, ozon, prašni delci
Industrija	VOC, SO <sub>2</sub> , prašni delci, NO <sub>x</sub>
<b>Materiali in oprema</b>	
Iverne plošče	Aldehidi (formaldehid)
Izolacijski materiali	Aldehidi, azbestna vlakna, organske spojine
Vlažilci zraka	Mikroorganizmi (bakterije, glice, virusi)
Barve	Toksične kovine, organske spojine
Lepila	Topila, aldehidi
Gradbeni material, tla	Radon, azbest
<b>Človek</b>	
Izmenjava snovi	CO <sub>2</sub> , vonj, vlaga
Osebna higiena in izgled	Laki, dišave, organski delci
Ogrevanje, kuhanje na plin, trda goriva	NO <sub>x</sub> , prašni delci, SO <sub>2</sub> , CO

**Preglednica 5:** Vrste onesnaževal v notranjem zraku (Eržen, 2009, internetni vir)

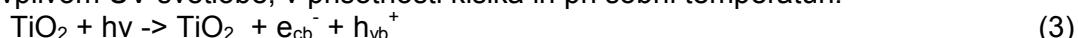
<b>Kemične snovi</b>	Žveplov dioksid
	Žveplena kislina in sulfati
	Dušikovi oksidi
	Lahko hlapne organske snovi (VOC)
	Ozon in organski oksidanti
	Ogljikov monoksid
	Toksične kovine in nekovine
	Pesticidi
	Ciklični in policiklični aromatski ogljikovodiki
<b>Fizikalno kemične snovi</b>	Dim
	Prašni delci (respirabilni prah PM <sub>10</sub> , PM <sub>2,5</sub> )
	Radon
	Cigaretni dim
<b>Biološki dejavniki</b>	Mikroorganizmi (bakterije, virusi, glice)
	Alergeni (delci živali, njihovih izločkov)
	Cvetni prah

### 2.3.1 Izopropanol

Izopropanol je zdravju škodljiv, je topilo, ki sem ga pri laboratorijskem delu uporabljal pri pripravi sol-suspenzij TiO<sub>2</sub>.

Izopropanol se uporablja kot topilo v hitro sušečih se oljih in črnilih, v kozmetiki kot lotion za roke ali lotion za po britju, v dezinfekcijskih sredstvih. Pri fotokatalitski oksidaciji izopropanola se tvori aceton.

Bickley in sod. (1973) so predlagali mehanizem razgradnje izopropanola v plinasti fazi, pod vplivom UV svetlobe, v prisotnosti kisika in pri sobni temperaturi:

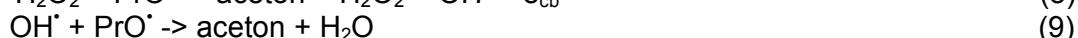


Ali kot prenos vodikovega (H) atoma:



Po teh reakcijah sta možni dve nadaljnji poti oksidacije:

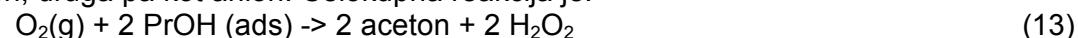
Prva pot:



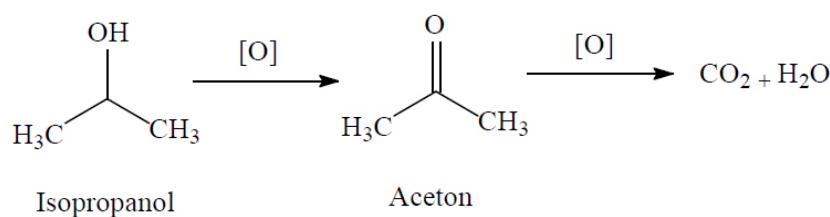
Druga pot:



Obe poti razgradnje vključujeta dve molekuli izopropanola, izmed njiju ena reagira kot kation, druga pa kot anion. Celokupna reakcija je:

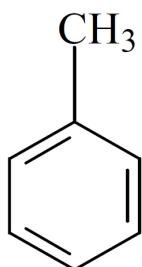


Skupaj z mineralizacijo:



### 2.3.2 Toluen

Toluen ali metilbenzen, v preteklosti imenovan tudi toluol, je brezbarvna, v vodi netopna tekočina z značilnim vonjem po barvnem razredčilu (Preglednica 6). Njegova molekulskna formula je C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (Slika 3). Je aromatski ogljikovodik, ki se uporablja v industriji kot topilo. Kot druga topila se tudi toluen uporablja kot inhalacijska droga zaradi njegovih opojnih lastnosti.



**Slika 3:** Kemijska formula toluena

**Preglednica 6:** Fizikalne lastnosti toluena

Formula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
Barva	brezbarven
Molska masa	92,14 g/mol
Temperatura tališča	-95°C
Temperatura vreljšča	110,6°C
Temperatura samovziga	480°C
Parni tlak (mm Hg)	22 pri 20°C
Gostota (g/mL)	0,867 pri 20°C
Topnost v vodi	0,5 g/L pri 20°C

Toluen je pri normalnih pogojih stabilen. Nestabilen postane v primerih, ko pride v stik z iskro, pri segrevanju ter pri stiku z nezdružljivimi materiali. Reagira z oksidanti, le da ni koroziven.

Toluen je navadno razredčilo, ki se uporablja za redčenje barv, barvnih razredčevalcev, gume, črnila, lepila, laka in razkužil. Uporablja se tudi kot dodatek v bencinskih gorivih.

Povzroča blago do zmerno draženje kože in oči s pekočim občutkom. Delno se absorbira v telo preko kože. Stik z očmi povzroča tudi konjunktivitis (vnetje veznice), tonični krč očesne orbikularne mišice (blefarospazem), edem roženice ter poškodbe roženice očesa.

Vdihavanje hlapov lahko povzroči draženje dihal, povzroča kašelj in piskajoče dihanje. Vdihavanje visokih koncentracij lahko vpliva tudi na vedenje in povzroči poškodbe v centralnem živčnem sistemu, za katerega je značilna slabost, glavobol, omotičnost, tresenje, nemir, nepremišljenost, izguba spomina, nespečnost, oslabljen reakcijski čas, zaspanost, ataksija, halucinacije, glavobol, mišične kontrakcije, nezavest in koma. Vdihovanje visokih koncentracij hlapov lahko vpliva tudi na kardiovaskularni sistem (pospešen srčni utrip, palpitacije, zvišan ali znižan krvni tlak, motnje srčnega ritma), dihanje (akutni pljučni edem, respiratorna depresija, apnea), povzroči motnje vida in razširjene zenice, in povzroča izgubo apetita. Vdihovanje toluena v pljuča lahko povzroči pljučnico.

Zaužitje toluena lahko povzroči draženje in bolečine v prebavnem traktu, slabost in bruhanje (ScienceLab, internetni vir).

Dolgotrajnejša ali ponavljajoča izpostavljenost hlapom toluena lahko povzroči poškodbe centralnega živčnega sistema in probleme kardiovaskularnega sistema, ki so podobni tistim pri akutnem vdihavanju in zaužitju toluena, pa tudi poškodbe jeter, možganov, izgubo teže, spremembe v kostnem mozgu, poškodbe rdečih krvničk v krvi, šibkost mišic, neravnovesje elektrolitov v telesu.

Večkratni ali dalj časa trajajoči stik s kožo lahko povzroči kožna obolenja (ScienceLab, internetni vir).

Kratkoročno ne poznamo nevarnih biorazgradljivih produktov, vendar pa obstaja možnost nastanka le teh. Produkti razgradnje so manj strupeni od proizvoda samega (ScienceLab, internetni vir).

Poleg tega, da je toluen eden najbolj razširjenih onesnaževalcev notranjih prostorov, je poznan tudi kot reagent za pripravo mnogih spojin, kot so derivati iz klorja, benzojske kislina, benzil alkohol in benzaldehidi (Augugliaro in sod., 1999).

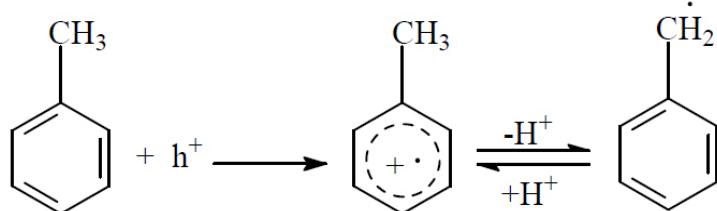
### 2.3.2.1 Fotokatalitska razgradnja toluena

Izmed vseh metod, ki se uporablajo za oksidacijo toluena, je heterogena fotokataliza najbolj efektivna (Kuo in sod., 2009).

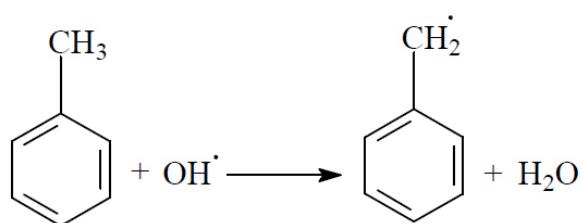
Ibusuki in Takeuchi (1986) sta bila prva, ki sta se ukvarjala z oksidacijo toluena v plinski fazi. Sistem je zajemal štiri fotoreaktorje v serijah, UV svetilke,  $\text{TiO}_2$  ter vodo. Glavni produkt razgradnje toluena je bil  $\text{CO}_2$  s sledmi benzaldehyda (<2 ppm) kot edinega plinskega intermediata. Primerjala sta oksidacijo toluena v prisotnosti vode in brez nje. Izkazalo se je, da sta vodna para in kisik ključnega pomena pri fotokatalitski oksidaciji. Oba reagirata s prostimi elektroni in elektronskimi luknjami (kot posledica delovanja fotonov svetlobe), ter skupaj ustvarijo hidroksilne radikale.

V molekuli toluena sta dva različna vodikova atoma. Prvi nastopa v metilni skupini, drugi pa v aromatskem obroču. V primeru, da se oksidacija prične na metilni skupini, potem sta za tvorbo benzilnega radikala možni dve poti (Guo in sod., 2008).

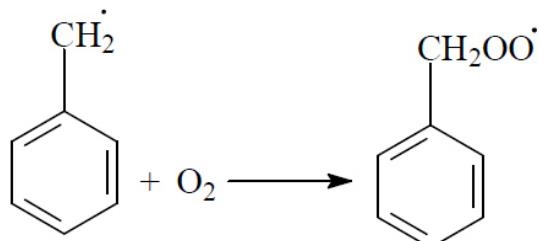
Prva pot: abstrakcija elektrona iz molekule toluena. Najprej pride do reverzibilnega prenosa enega elektrona od toluena h kovinskemu oksidu, tvori se aromatski radikal kation. Temu procesu sledi hitrejša izpustitev protona iz radikal kationa, tvori pa se benzilni radikal (Guo in sod., 2008).



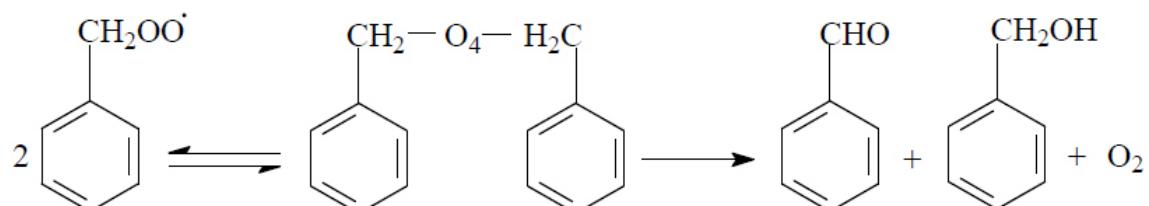
Druga pot: abstrakcija vodikovega atoma prek hidroksilnega radikala



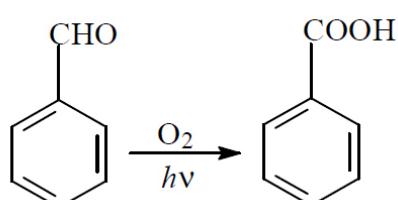
Površina benzilnega radikala lahko reagira s kisikom, tvori se benzilperoksi radikal. Sama molekula toluena lahko ravno tako reagira s kisikom, kar povzroči oksidacijo toluena.



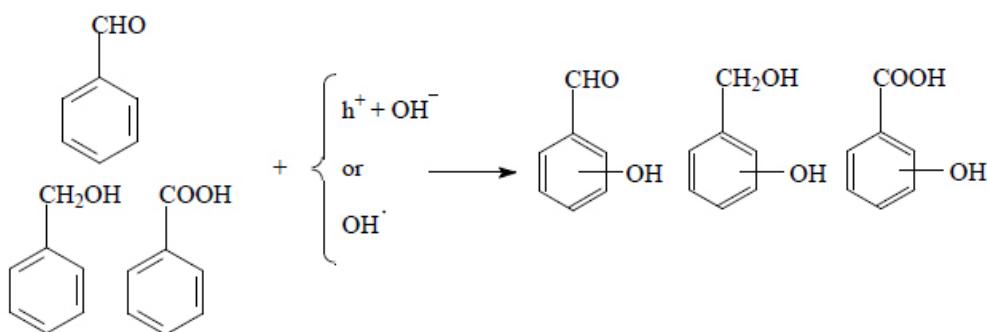
Dve molekuli benzilperoksi radikalov se lahko združita v tetraoksidno obliko, s tem lahko poteče oksidacija toluena v vodnem mediju. Tetraoksidna oblika vodi razpadu v benzaldehid, benzil alkohol in kisik.



Benzilaldehyd se nadalje v prisotnosti kisika in UV svetlobe oksidira do benzojske kisline.



Druga pot: manjši del reakcij se prične na aromatskem obroču, v tem primeru je ta reakcija stranska reakcija, in poteka spontano z oksidacijo toluena preko metilne skupine. Razpad toluena vodi do treh intermediarov: hidroksibenzaldehid, hidroksibenzojska kislina in hidroksibenzil alkohol (Guo in sod., 2008).

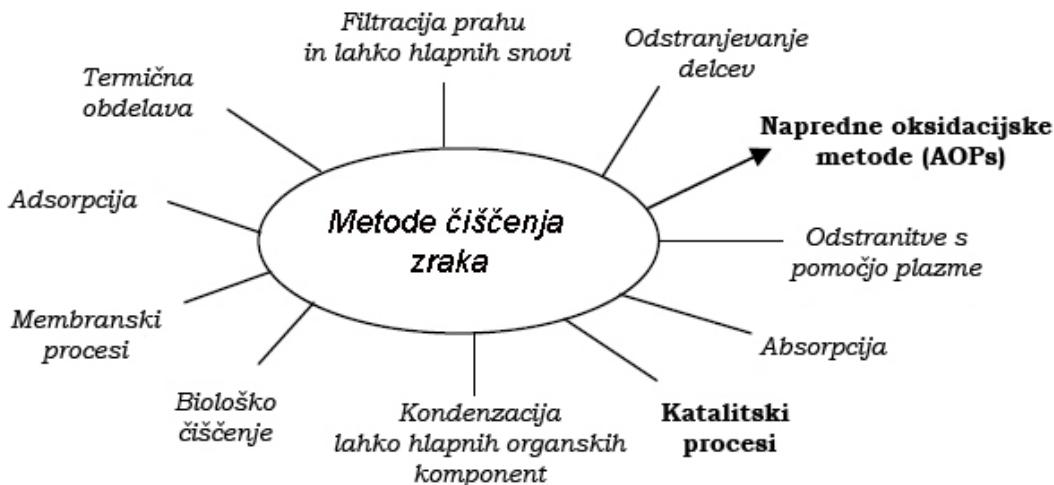


## 2.4 Fotoreaktorji

V grobem lahko fotoreaktorje delimo na tiste, ki so namenjeni čiščenju vode, ter tiste, ki so namenjeni čiščenju zraka. Tekom raziskovanj in študij so znanstveniki razvili več tipov fotokatalitskih reaktorjev, katerih glavni sestavni deli so: izvor UV sevanja in reaktorska celica, v kateri se z razgradnjo organskega onesnaževala preizkuša fotokatalitsko učinkovitost različnih oblik TiO<sub>2</sub>.

Na Sliki 4 so naštete najpomembnejše tehnologije čiščenja zraka. Njihova primarna naloga je odstranjevanje plinov, hlapnih komponent ali majhnih delcev in prahu. Odstranjevanje trdnih delcev se lahko kombinira z uporabo ciklonov, vrečastih in elektrostatičnih filterov in pralnikov zraka. Uporabnost vsake tehnike posebej je odvisna od narave delcev. Odstranjevanje plinov in hlapnih snovi temelji na različnih tehnologijah, kot so toplotna obdelava, adsorpcija, membranski in biološki procesi, kondenzacija, adsorpcija v vodo ali fotokatalitska obdelava (Oppenlander, 2003).

Glede na naravo delovanja tehnologij za razgradnjo VOCjev, jih lahko razdelimo na destruktivne in nedestruktivne. Med destruktivne prištevamo sežig, termično in katalitsko oksidacijo, to so torej tiste metode, ki onesnaževalo pretvorijo v inertne oziroma manj škodljive produkte. Pomen nedestruktivnih metod je odstranitev VOCjev brez kakršnekoli kemične modifikacije. Mednje prištevamo adsorpcijo, kondenzacijo ter absorpcijo (Zhao in sod., 1998).



**Slika 4:** Možnosti za čiščenje zraka (prijejeno po Oppenlander, 2003)

#### 2.4.1 Fotokatalitski reaktorji za čiščenje zraka

Lahko hlapne organske komponente so najbolj zastopana skupina izmed onesnaževal notranjega zraka. Po najnovejših študijah je metoda fotokatalitske oksidacije najbolj perspektivna izmed vseh metod za čiščenje zraka.

Razgradnja lahko hlapnih ogljikovodikov s fotokatalitsko oksidacijo je površinski proces. Sestavlja ga dva ključna momenta: prvič, onesnaževalo mora priti na reakcijsko površino in drugič, onesnaževalo postane izpostavljeno razgradnji s pomočjo katalizatorja. Lastnosti, ki odlikujejo fotokatalitski reaktor, so reakcijska površina katalizatorja, prenos mase onesnaževala in kinetika hitrosti razgradnje onesnaževala (Mo in sod. 2009).

Narejenih je bilo že nekaj raziskav, ki zadevajo faktorje, kateri lahko vplivajo na zmogljivosti fotoreaktorja. Vendar je težo le teh težko ugotoviti in ovrednotiti. Zato so v praksi potrebne simulacije in modeliranje, prek katerih se razbere odnos med zmogljivostjo razgradnje VOC ter možnimi dejavniki (Obee and Brown, 1995; Obee, 1996; Obee and Hay, 1997; Hall et al., 1998; Yoneyama and Torimoto, 2000).

Zhang in sod. (2003), Yang in sod. (2004) in Mo in sod. (2005) so izdelali nekaj modelov, ki prispevajo svoj delež k boljšemu razumevanju interakcije med reakcijsko površino, prenosom mase in samo kinetiko razgradnje. Splošni model je zaobjemal geometrijske lastnosti fotoreaktorja, dinamiko masnega doprinosa, obliko fotokatalizatorja, izkoristek izsevane energije (UV fotonov) ter neenakomerno učinkovitost fotokatalitskih površin (Mo in sod., 2005).

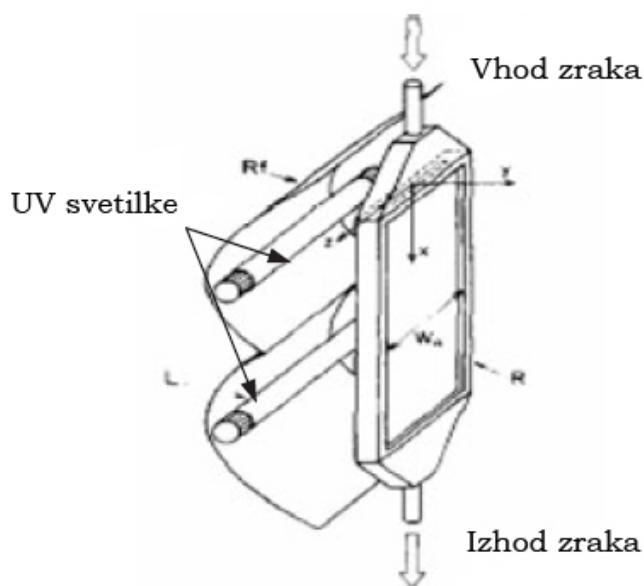
Fotoreaktor je običajno sestavljen iz dveh delov: nosilnih elementov za katalizator ter UV žarnice, ki predstavlja vir nizko valovnega sevanja. Poleg nosilnih elementov je nameščen tudi kanal (vhod/izhod iz plinske celice) za prenos nosilnega plina z analitom. Struktura vsakega fotoreaktorja naj bi bila podrejena čimvišji fotokatalitski aktivnosti. To pa dosežemo z izbiro ustreznega katalizatorja, z visoko specifično površino in veliko reakcijsko površino reaktorja, z ustreznimi kanali za dovod/odvod,

ustreznim pretokom nosilnega plina in UV osvetljevanjem direktno na reakcijsko površino (Yang in sod., 2004).

Pregled literature obsega več zvrsti fotoreaktorjev, ki so prvotno namenjeni čiščenju zraka. Mednje prištevamo plastoviti reaktor, dvoploščni reaktor, reaktor z monolitnim satovjem, krožni reaktor, mešalni reaktor s polnilom, reaktor z optičnimi vlakni in kombiniran adsorpcijski reaktor. Njihove fotokatalistke lastnosti in principi delovanja so odvisni od prostorske namestitve UV svetilk glede na reakcijsko površino katalizatorja, kar privede do drugačnih karakteristik reakcijske površine, prenosa mase in fotokatalitskih reakcij.

#### 2.4.1.1 Dvoploščni reaktor (Flat-plate reactor)

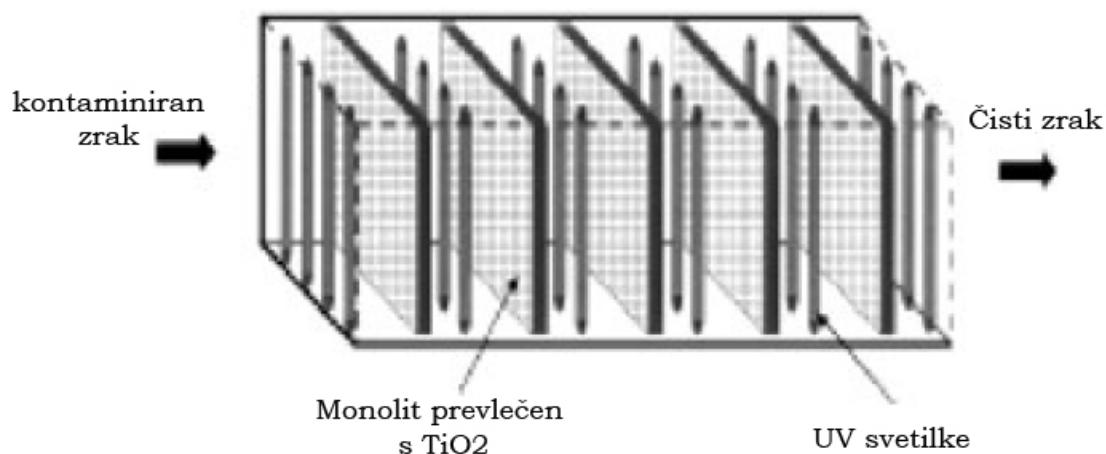
Slika 5 prikazuje reaktor, ki sestavljen iz dveh steklenih plošč, kateri sta med sabo toliko razmaknjeni, da dovoljujeta pretok zraka. Katalizator je nanešen na notranjih straneh obeh plošč. Obenem je plast katalizatorja toliko tanka, da izvor UV sevanja (kateri je na zunanjji strani) prodre skozi prvo plast do nasprotne plasti. Za izvirom UV svetlobe so nameščena parabolična zrcala, ki fotone usmerjajo na fotokatalitsko površino (Brandi in sod., 1999).



**Slika 5:** Dvoploščni reaktor (Brandi in sod., 1999)

#### 2.4.1.2 Reaktor z monolitnim satovjem (Honeycomb monolith reactor)

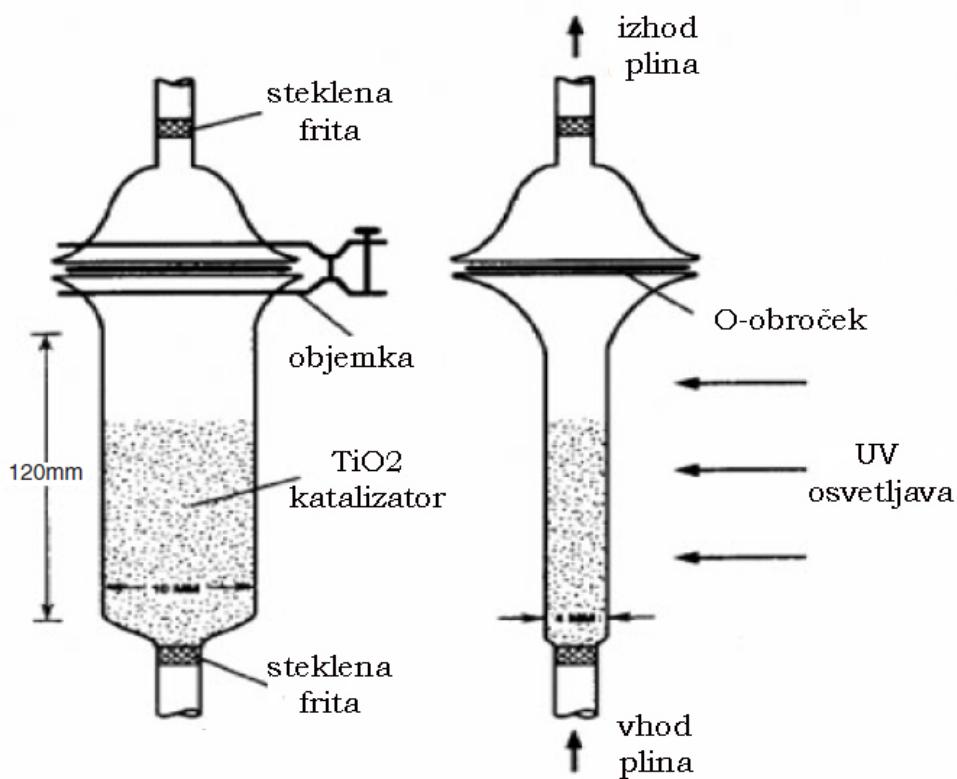
Na Sliki 6 je tip reaktorja, ki je sestavljen iz več plasti; v vsaki plasti so izvrtani kanalčki dimenzijs približno 1 mm, ki so v celoti prevlečeni s  $TiO_2$  katalizatorjem. Prednost teh reaktorjev je v tem, da imajo glede na volumen zelo veliko površino. Pogosto zasledimo, da se ta tip reaktorjev uporablja za čiščenje dimnih plinov iz avtomobilskih izpušnih sistemov (Zhao J. in Yang X., 2003).



**Slika 6:** Reaktor z monolitnim satovjem (Raupp G. B. in sod., 2001)

#### 2.4.1.3 Mešalni reaktor s polnilom (Fluidised-bed reactor)

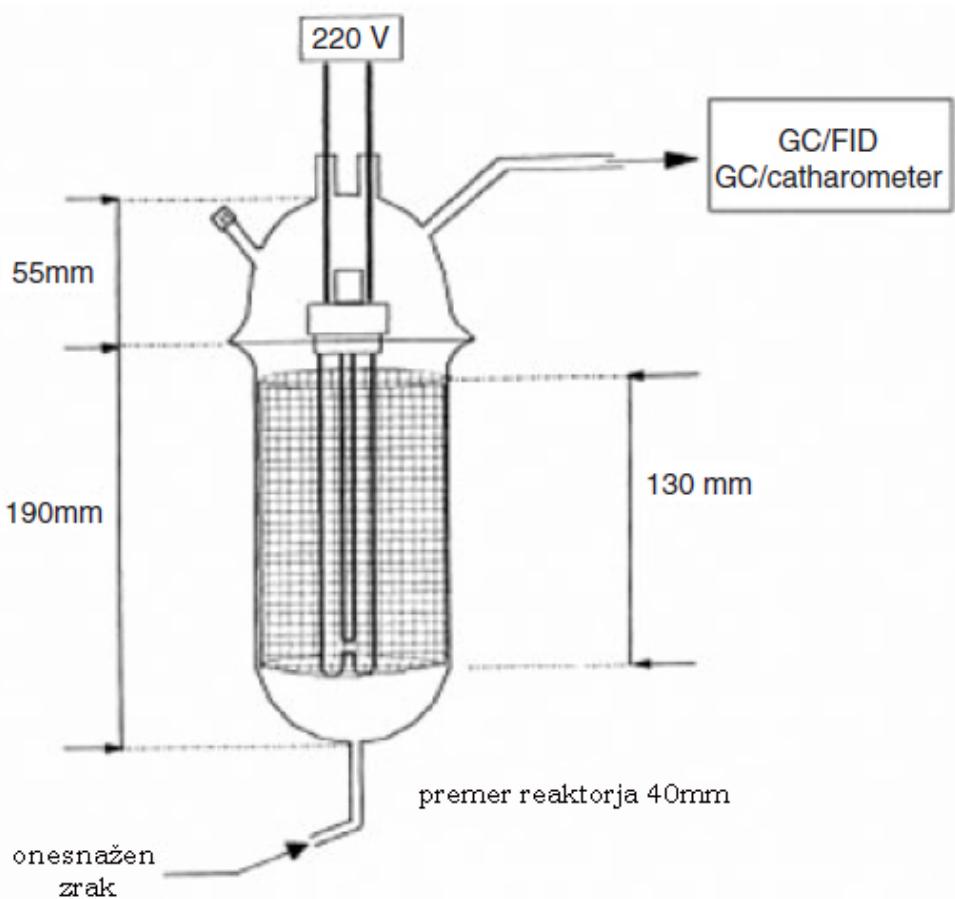
Slika 7 prikazuje tip reaktorja, kjer glavni tok (tekočina ali plin) potuje skozi katalitski material v trdnem agregatnem stanju, obenem pa je glavni tok toliko močan, da se zrnca katalizatorja dobro premešajo in ustvarijo suspenzijo s preprihovanim plinom in onesnaževali vred. Prednost takega reaktorja je v veliki površini katalizatorja glede na prostornino reaktorja, in v dobi disperziji katalizatorja ob povečanem pretoku plina.



*Slika 7: Mešalni reaktor s polnilom - pogled s prednje in bočne strani (Peral in sod., 1997)*

#### 2.4.1.4 Reaktor s steklenimi vlakni (Fibre/membrane reactors)

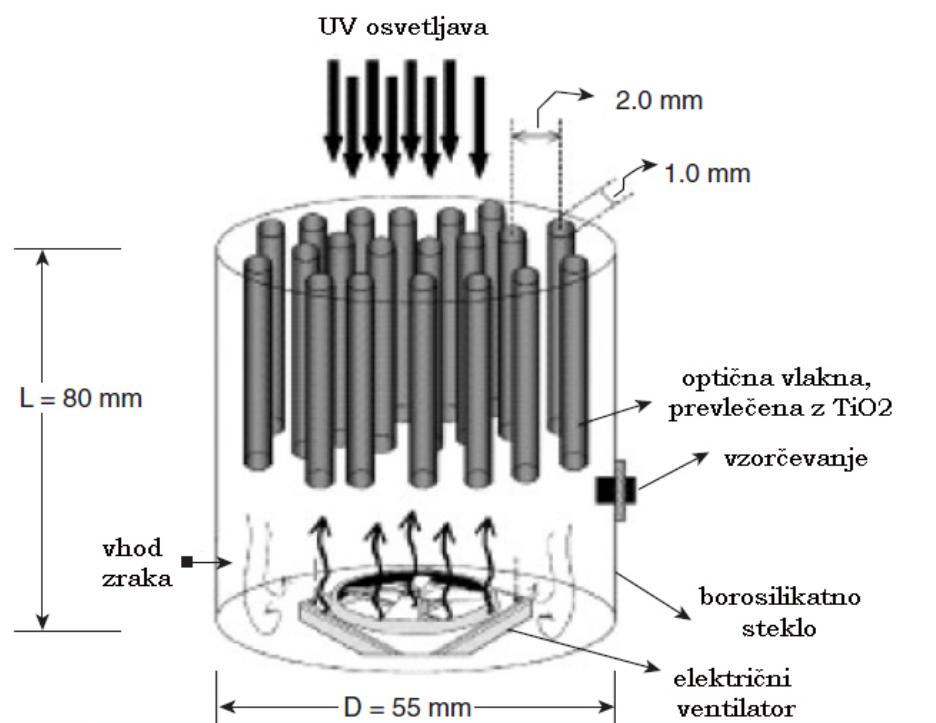
Pichat in sod. (2000), so izdelali reaktor (Slika 8), ki je sestavljen iz UV svetilke, obdane z več plastmi matričnih steklenih vlaken. Na steklenih vlaknih je nanešen katalizator  $\text{TiO}_2$ . Celotna površina, prevlečena s katalizatorjem, znaša  $1300 \text{ cm}^2$ . V sklopu teh raziskav je bilo testiranih več nosilnih materialov: od nerjavečih jeklenih mrežic, steklene tkanine, membrane iz polimerov. Fotokatalitska aktivnost izbranih tipov reaktorjev se je izkazala za primerljivo, le da je bil  $\text{TiO}_2$  katalizator na stekleni tkanini bolj obstojen (Birnie in sod., 2006).



**Slika 8:** Reaktor s steklenimi vlakni (Pichat in sod., 2000)

#### 2.4.1.5 Reaktor z optičnimi vlakni

Namen in osnovni cilj tega reaktorja je bolj ekonomična poraba UV svetlobe in posledično nastalih fotonov. Osnovni model tega reaktorja zajema UV vir svetlobe ter optična vlakna, prevlečena s  $\text{TiO}_2$  katalizatorjem (Slika 9). Optična vlakna omogočajo veliko prepustnost za svetlobo. Ugotovili so, da je jakost oddane svetlobe eksponencialno upadala s povečanim volumnom  $\text{TiO}_2$  katalizatorja (Wang in Ku, 2003).



Slika 9: Reaktor z optičnimi vlaknimi (Wang in Ku, 2003)

### **3 EKSPERIMENTALNI DEL**

#### **3.1 Standardi in topila**

Pri izvajanju laboratorijskega dela sem uporabljal naslednje snovi:

- deionizirana voda,
- tetraetoksisilan (TEOS), proizvajalec Acros Organics,
- metiltrimetoksisilan (MTMS), proizvajalec Sigma Aldrich,
- etanol,
- izopropanol,
- HCl,
- klorova(VII) kislina,
- natrijev hidroksid (NaOH),
- titanov tetraizopropoksid (TTIP), proizvajalec FLUKA,
- $\text{TiO}_2$  prah Degussa P25 (kristalna oblika: 80% anataz in 20% rutil; velikost delcev: anataz  $24\pm 2$  nm in rutil  $37\pm 3$  nm), proizvajalec Evonik Degussa,
- $\text{TiO}_2$  prah Millenium PC500 (kristalna oblika: 100% anataz; velikost delcev:  $15\pm 5$  nm), proizvajalec Cristal global millenium inorganic chemicals
- komercialni  $\text{SiO}_2$  sol Levasil (200/30), proizvajalec Levasil
- aluminijaste ploščice (34 cm x 1 cm x 0.1 cm).

#### **3.2 Priprava solov $\text{SiO}_2$ za zaščitno plast aluminija in sol-suspenzij $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

##### **3.2.1 Priprava sol-suspenzije $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Posebej smo pripravili nizko temperaturni sol  $\text{TiO}_2$  ter sol  $\text{SiO}_2$ , ki sta osnova za pripravo sol-suspenzije  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

Priprava nizko temperaturnega sola  $\text{TiO}_2$ :

V 250 mL bučki smo zmešali 15 mL TTIP in 2,5 mL absolutnega etanola. V ločeni bučki smo pripravili nakisano raztopino vode (90 mL deionizirane vode, 1 mL 70% perklorne kisline). To raztopino smo pazljivo po kapljicah dodajali raztopini TTIP. Pri tem poteče eksoterma reakcija nekontrolirane hidrolize in kondenzacije TTIP, pri čemer nastaja hidratizirani amorfni  $\text{TiO}_2$  v obliki bele oborine. V naslednjem koraku smo dobljeno zmes refluktirali 48 ur, pri čemer smo prek kristalizacije in deagregacije  $\text{TiO}_2$  dobili nizko temperaturni sol  $\text{TiO}_2$ .

Priprava sola  $\text{SiO}_2$ :

V 30 mL čaše smo odmerili 4 mL deionizirane vode in 7,44 mL TEOS. Dobljeno raztopino smo na sobni temperaturi mešali na magnetnem mešalu 20 min. V naslednjem koraku smo dodali 31  $\mu\text{L}$  31% HCl. Z mešanjem smo nadaljevali vsaj še 30 min, dokler raztopina ni postala popolnoma homogena.

Priprava končne sol-supenzijske  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ :

V 10 mL viale smo dali 2,1 mL nizko temperaturnega sola  $\text{TiO}_2$ , 300  $\mu\text{L}$  sola  $\text{SiO}_2$ , 500  $\mu\text{L}$  Levasil 200/30% in 2 mL 75% etanola. Med dodajanjem vsake snovi smo raztopino v viali rahlo premešali. Zatehtali smo 0,4 g titanovega dioksida Millenium PC500 in 0,4

g Degusse P25. Prahova smo med sabo zmešali ter ju počasi raztopili v viali. Zmes smo nato kondicionirali v ultrazvočni hladni kopeli 10 min.

### 3.2.2 Priprava raztopine za zaščitno plast aluminija

V 50 mL čaši smo zmešali 3.15 mL MTMS, 4.91 mL TEOS in 6.81 mL Levasil (200/30). Dobljeni raztopini smo dodali HCl (31%, 148 µL). Mešanico smo 30 min mešali na magnetnem mešalu (300 obratov/min). Dobljenemu solu smo dodali 30 mL izopropanola, ter pustili mešati še nadalnjih 30 min.

### 3.2.3 Priprava suspenzije Degussa P25 in Millenium PC500

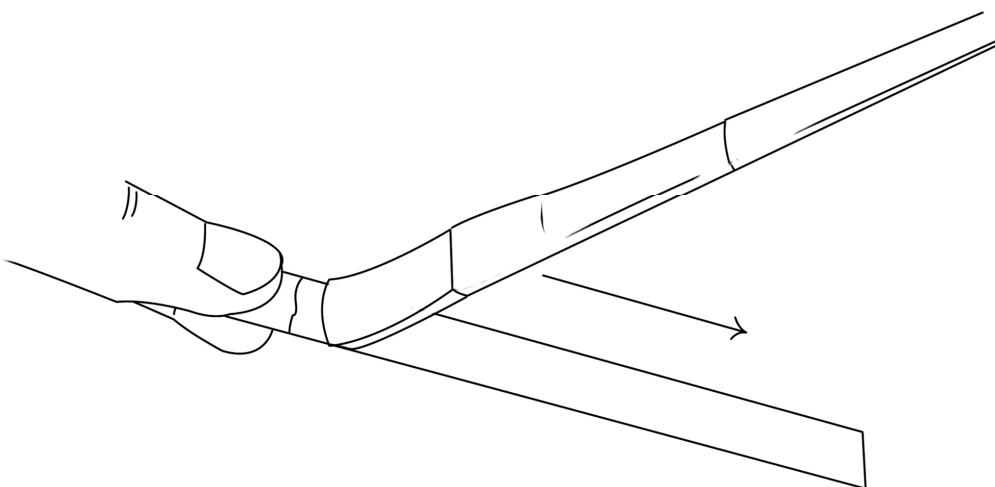
Zatehtali smo 6 g Degusse P25 ter 6 g Milleniuma PC500. Prahova smo med sabo zmešali ter ju raztopili v 90 mL 96% etanola. Suspenzijo smo med dodajanjem prahov mešali s stekleno palčko, nato je sledilo kondicioniranje v hladni ultrazvočni kopeli 10 min.

## 3.3 Nanos pripravljenih solov na aluminijaste lamele

### 3.3.1 Nanos zaščitne plasti

Pred pričetkom nanosa solov smo pripravili aluminijaste lamele. Aluminij smo razrezali na trake dimenzij 34 cm dolžine, 1 cm širine in 0,1 cm debeline. Sledilo je temeljito čiščenje aluminijastih ploščic morebitne umazanije s 70% etanolom, nato smo jih posušili s fenom.

Raztopino za zaščitno plast aluminija sem nanašal s čopičem, uporabil sem isto metodo kot Andraž Šuligoj v svojem diplomskem delu (2010), s tem, da sem jo delno modificiral. Čopič smo potopili v raztopino za zaščitno plast ter ga nato 3-4 krat odtisnil ob rob čaše. S tem smo se znebili odvečne mase, ki bi rezultirala v odstopanju plasti od aluminija. Aluminijasto ploščico smo držali s palcem in kazalcem, nato pa smo s čopičem v enem potegu po celotni dolžini nanesli zalo tanko plast zaščitne raztopine (Slika 10). Tako po obojestranskem nanosu smo ploščico posušili s fenom. Na ta način smo na vseh 12 ploščic nanesli še eno plast ter jo s fenom posušili. Dali smo jih v peč na 150°C za eno uro. Po termični obdelavi smo jih sprali z etanolom ter jih s fenom posušili. Nato je sledilo še zadnje (tretje) nanašanje zaščitne raztopine s čopičem ter toplotna obdelava pri 150°C za eno uro. Tako pripravljenim ploščicam smo s potenciometrom preverjali prevodnost. V kolikor prevodnosti ni bilo, smo ploščice eno po eno, za natanko 30 sekund potopili v 1M raztopino NaOH. Po obdelavi z bazo smo jih sprali z vodovodno vodo ter jih nato za 24 ur potopili v deionizirani vodi. Nato smo jih sprali z etanolom in jih posušili. Vzorce sem poimenoval Al-SiO<sub>2</sub>.



**Slika 10:** Skica tehnike nanašanja s čopičem (Šuligoj, 2010)

### 3.3.2 Nanos suspenzije Degusse P25 in Milleniuma PC500

Nanos suspenzije Degusse P25 in Milleniuma PC500 na aluminijaste ploščice brez zaščitne plasti je potekal z metodo lastnoročnega potapljanja-vlačenja. Pripravljene in očiščene aluminijaste ploščice smo najprej stehtali. V ozek valj smo vlili pripravljen sol. Čisto aluminijasto ploščico smo potopili v valj ter nato začeli z zelo počasnim dvigovanjem ploščice iz valja (približno 0,5 cm/sek). S tem je s ploščice odtekel višek suspenzije. Ploščice smo s fenom previdno posušili ter jih nato topotno obdelali pri 150°C. Sledilo je tehtanje. V kolikor je bila masa nanešenega TiO<sub>2</sub> na površinsko enoto premajhna, smo postopek ponovili, dokler masa TiO<sub>2</sub> ni znašala približno 1 mg/cm<sup>2</sup>. Vzorce sem poimenoval Al-TiO<sub>2</sub>.

### 3.3.3 Nanos sol-suspenzije TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

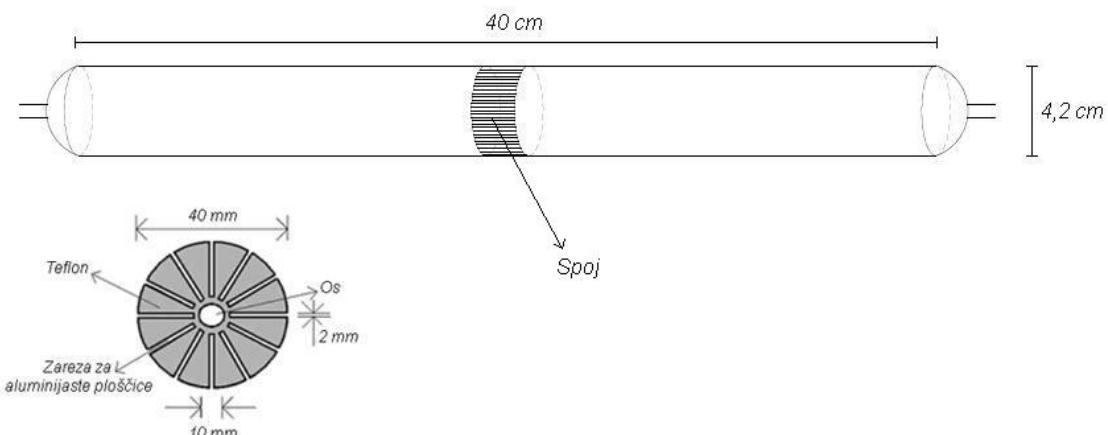
Na predhodno zaščitene aluminijaste ploščice z zaščitnim premazom, smo nanašali sol-suspenzijo TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Ploščice z zaščitno plastjo smo predhodno stehtali. Nanos plasti smo aplicirali z gobico, saj je bila plast bolj homogena, kot če bi nanašali s čopičem (ostajajo lise). Po vsakem nanosu sol-suspenzije TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> smo ploščice previdno posušili s fenom ter jih nato termično obdelali pri 150°C za eno uro. Nato smo nanos ponovili, dokler masa ni dosegala 1 mg/cm<sup>2</sup>. Vzorce sem poimenoval Al-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

## 3.4 Fotokatalitska razgradnja

### 3.4.1 Sestava fotoreaktorja

Za opravljanje fotokatalitskih aktivnosti smo uporabili fotoreaktorski sistem z in-situ GC-MS analizatorjem (Tasbihi in sod., 2010). Njegova sestava je opisana na spodnji shemi

(Slika 16). Kompaktni fotoreaktor (Raynot reactor, model RPR-100) dimenziij 35,5 cm x 35,5 cm x 20,5 cm je sestavljen iz ležišč za 6 UV žarnic in paraboličnih zrcal iz poliranega aluminija, ki fotone usmerjajo v center fotoreaktorja. Postavljen je v vodoravnem položaju. V našem preskusu smo uporabili 6 UV žarnic (Philips CLEO 15W, 265 mm x 16 mm, z emisijskim maksimumom pri 355 nm). Fotokatalistko aktivne plasti sem nanašal na aluminijaste ploščice (34 cm x 1 cm x 1 mm). Nosilec aluminijastih ploščic je izdelan iz teflona, s posebej vrezanimi ležišči za 12 aluminijastih ploščic. Celoten nosilec je vstavljen v stekleno fotoreaktorsko celico iz borosilikatnega stekla (volumen 500 ml), ki je na obeh straneh priključena na cevke, katere služijo prepihovanju sistema z zmesjo zraka in toluena (Slika 11 in 12). Fotoreaktorska celica je postavljena v center fotoreaktorja. Začetno koncentracijo toluena smo v sistem vnesli z avtomatskim injektorjem (TSE System), Slika 13. Sistem je neposredno priključen na GC-MS analizator (Slika 15), na katerem se izvajajo študije razgradljivosti lahko hlapnih organskih snovi v zraku – v našem primeru toluena.



**Slika 11:** Shema plinske celice (zgoraj) s teflonskim nosilcem (spodaj v prerezu)



**Slika 12:** Fotografija plinske celice s teflonskim nosilcem z aluminijastimi ploščicami in nanešenim katalizatorjem



**Slika 13:** Avtomatski injektor toluena

### 3.4.2 Razgradnja toluena v fotoreaktorju:

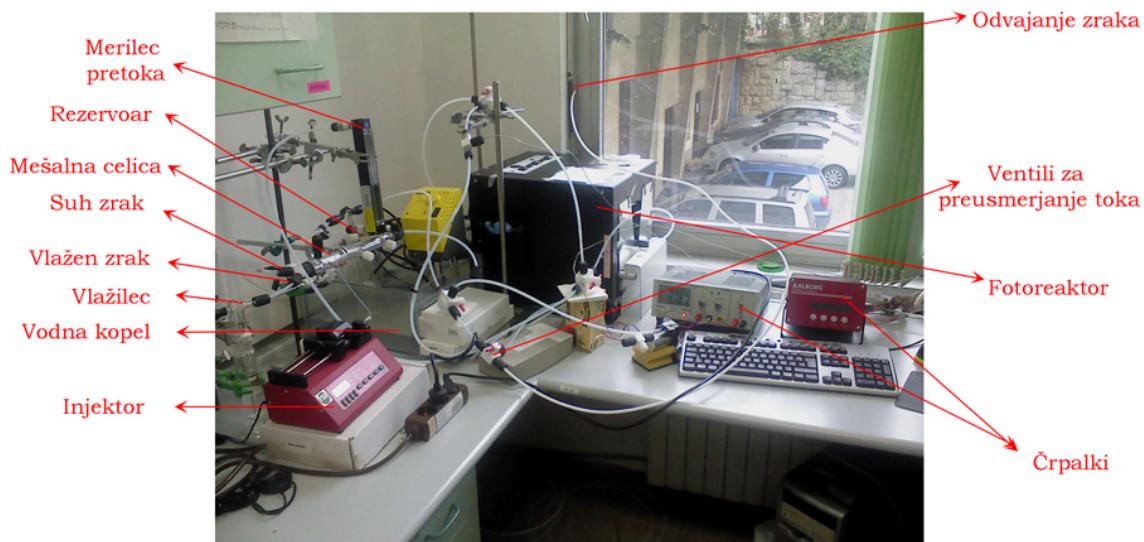
Sistem je sestavljen iz jeklenke za zrak, naprave za merjenje masnega pretoka (Aalborg AFC 26), mešalne celice in injektorja (TSE System). Ta del služi za polnjenje sistema s toluenom, katerega injiciramo z injektorjem.

Reakcijska zanka, ki vključuje merilec pretoka (Aalborg), dve membranski črpalki (Sensortechnics GmbH), stekleno čašo za toluen (1 L) in kromatografski on-line GC-MS analizator, je namenjena cirkulaciji toluena med vzorčevanjem. Prva membranska črpalka je namenjena kroženju toluena po zanki, druga membranska črpalka pa je namenjena vzorčenju toluena v GC-MS in vračanju le tega nazaj v obtok.

Reguliran enosmerni zračni tok, ki potuje v sistem, se razdeli v dva ločena tokova. Prvi je namenjen vlaženju zraka (vlaženje je doseženo s vpihovanjem zraka v čašo z deionizirano vodo), drugi pa prenosu suhega zraka. Oba toka nadzorujemo z masno-pretočnim meritcem, pretok vsakega posebej je znašal 0,2 L/min, skupni pretok je bil 0,4 L/min, relativna vlažnost je znašala 45-50%. Začetno koncentracijo toluena smo v sistem vnesli z avtomatskim injektorjem, pretok je znašal  $0,25 \mu\text{L}/\text{min}$ , končen volumen injiciranega toluena v sistem je bil 0,140 mL. Končno mešanico je sestavljal vlažen zrak, suh zrak ter toluen. Med potekom priprave želene koncentracije toluena v sistemu smo tok iz mešalne celice usmerili v shranjevalno čašo. Po vzpostavitvi želene koncentracije toluena smo mešalno celico izključili, odprli črpalko za kroženje zraka (pretok 0,4 L/min) po celotnem sistemu ter z odprtjem ventilov tok preusmerili proti fotoreaktorju. Za merjenje fotokatalitske aktivnosti  $\text{TiO}_2$  katalizatorja smo v borosilikatno celico namestili imobilizirane  $\text{TiO}_2$  plasti na aluminijastih ploščicah. Vsaka meritev fotokatalitske aktivnosti je trajala 8-10 ur, najprej temna faza (90 min), nato svetla faza (7 ur). V temni fazi se je vzpostavilo adsorpcijsko/desorpcijsko ravnotežje, običajno je trajala 90 min, oziroma dokler ni prišlo do ravnotežja med adsorbiranimi in desorbiranimi molekulami toluena. Vzorčevali smo ročno na vsake pol ure. Nato smo v fotoreaktorju pričeli UV svetilke ter vklopili avtomatski vzorčevalnik, preko katerega je membranska črpalka samodejno injicirala mešanico zraka v GC-MS sistem. Shranjevalnik toluena je bil nameščen v posodo s hladno vodo (sobna temperatura), s tem smo v sistemu vzpostavili stalno temperaturo in preprečili pregretje sistema.

Površina ene oplaščene aluminijaste ploščice je znašala  $66 \text{ cm}^2$ , medtem ko je površinska gostota imobiliziranega katalizatorja ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) v povprečju bila okrog  $1 \text{ mg/cm}^2$ . Skupna masa katalizatorja na 3 ploščicah v fotoreaktorju je bila približno 198

mg oz. celotna površina immobiliziranega katalizatorja na vseh treh ploščicah je znašala  $198 \text{ cm}^2$ .



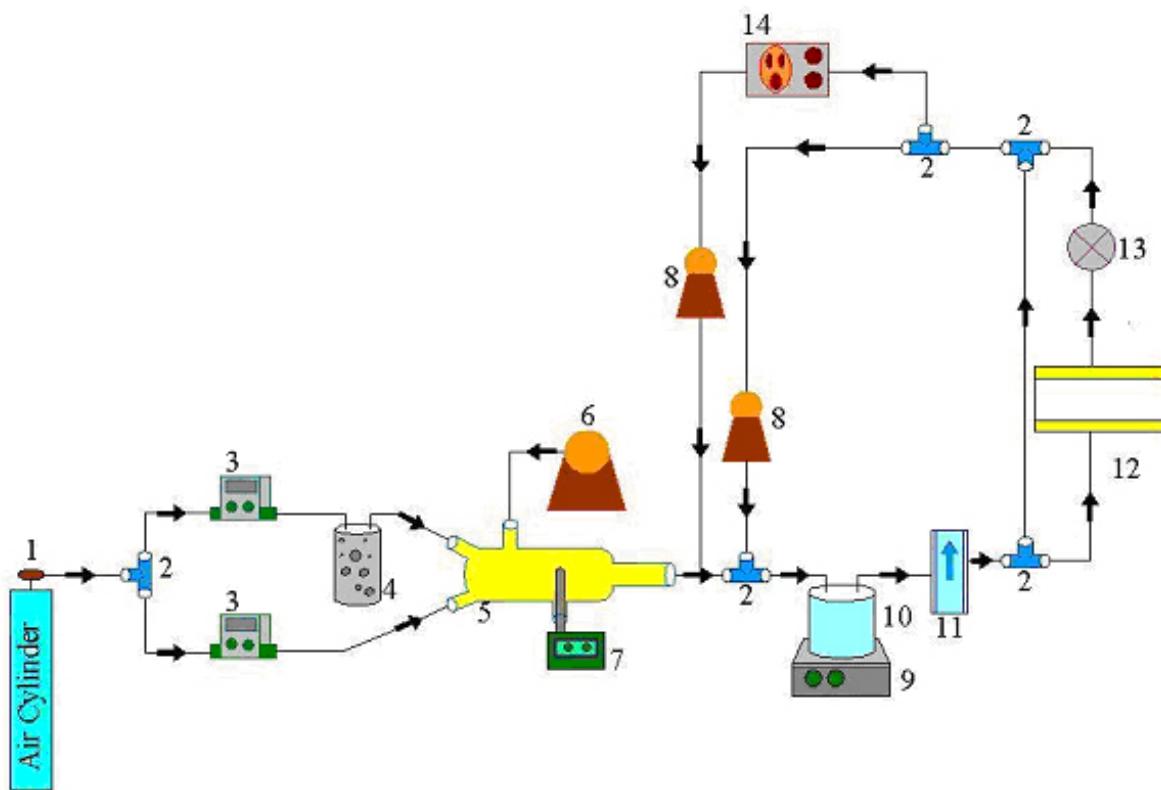
**Slika 14:** Fotoreaktorski sistem

### 3.4.3 Plinska kromatografija v kombinaciji z masno spektroskopijo (GC-MS)

Koncentracija toleuna je bila izmerjena *in-situ* z GC-MS. Vzorec onesnaženega zraka s toluenom je bil injektiran skozi stranski zunanji ventil (Varian CP740641), prostornina vzorca je znašala  $250 \mu\text{L}$ . Pot je nadaljeval skozi kolono (Varian CP-Porabound U, dolžina 25 m, premer 0,32 mm). Pretok nosilnega plina helija je bil  $1 \text{ mL/min}$ . Injektor je bil segret na  $250^\circ\text{C}$ , medtem ko je temperatura kolone naraščala z gradientom  $20^\circ\text{C/min}$  s  $30^\circ\text{C}$  na  $150^\circ\text{C}$ , kjer se je temperatura ustalila za 10 min.



**Slika 15:** GC-MS analizator

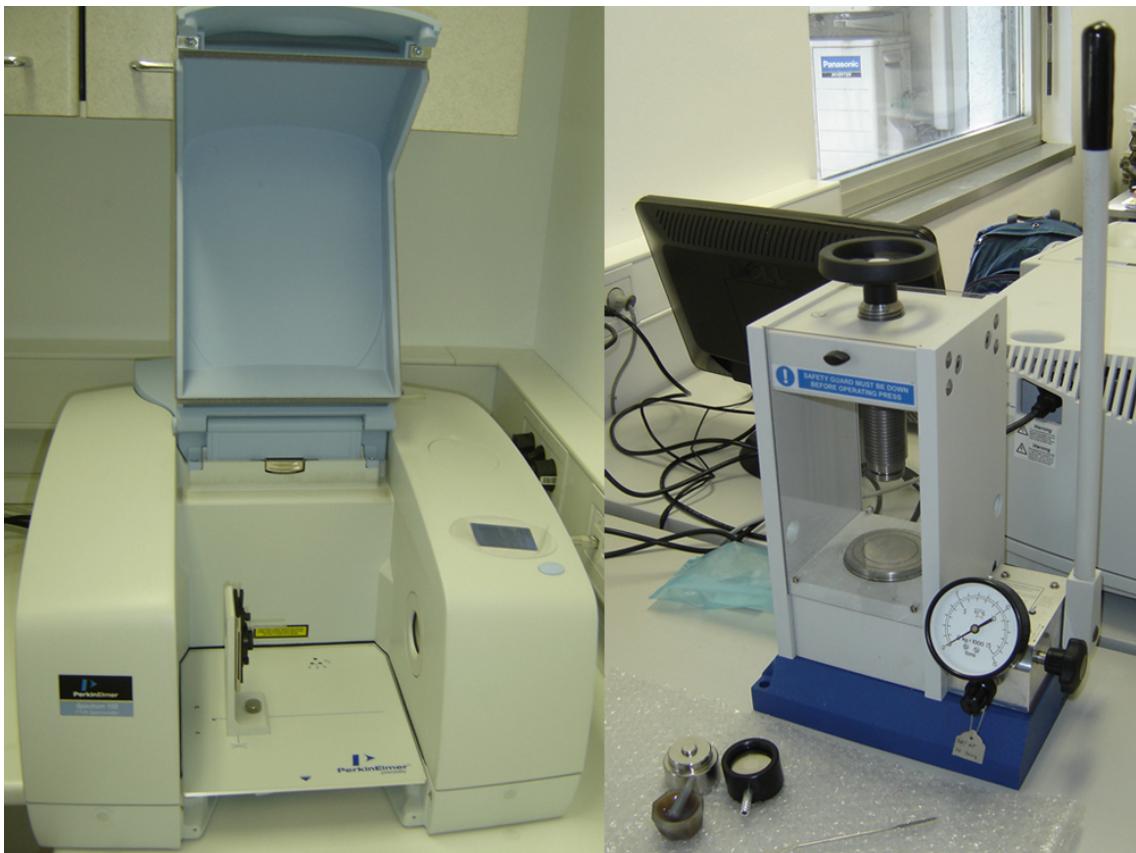


**Slika 16:** Shema fotoreaktorskega sistema z in-situ GC-MS analizatorjem: (1) jeklenka z zrakom, (2) tripotni ventil, (3) merilec pretoka, (4) vlažilec, (5) mešalna celica, (6) injektor toluena, (7) merilec temperature in vlage, (8) membranska črpalka, (9) kuhalnik, (10) vodna kopel, (11) merilec pretoka, (12) fotoreaktor, (13) vzorčevalno mesto, (14) GC-MS (Tasibi in sod., 2011)

### 3.5 Fizikalne in strukturne karakteristike

#### 3.5.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)

FT-IR oziroma nihajna spektroskopija je uveljavljena analitska metoda. Namenjena je identifikaciji snovi s snemanjem spektrov absorbirane infrardeče svetlobe. Temelji na dejstvu, da se absorbira samo tisti del IR svetlobe, ki ustreza frekvenci vibracij posameznih vezi. Uporabna je tako za kvalitativno kot tudi za kvantitativno analizo. Našim prahovom smo prek merjenja absorbance s pomočjo FT-IR spektrometra (Perkin-Elmer Spectrum 100) identificirali funkcionalne skupine. Vzorce smo pripravili tako, da smo našemu uprašenemu katalizatorju dodali KBr v razmerju 1:99 (99 za KBr) ter ju dobro premešali. S pomočjo preše smo oblikovali tanke tabletke, katere so nam služile za raziskavo. Meritve absorbance so potekale v frekvenčnem območju med 4000 in  $400\text{ cm}^{-1}$  pri resoluciji  $4\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 17:** FT-IR spektrometer (levo) in preša z napravo za oblikovanje vzorca (desno)

### 3.5.2 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Vrstični elektronski mikroskop je namenjen tridimenzionalnemu opazovanju površin in struktur preparatov, oceni debeline tankih plasti in velikosti zrn. Površinska morfologija tankih plasti je bila določena s FE-SEM vrstičnim elektronskim mikroskopom (FEI-Sirion, Eindhoven, Nizozemska).

### 3.5.3 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Z rentgentsko difraktometrijo določamo kristalno strukturo naših prahov. Metoda temelji na dejstvu, da se rentgenski žarek (katerega usmerimo na vzorec) odvije, ta odboj pa zabeležimo z detektorjem. Priprava praškastega vzorca je zelo podobna kot pri IR analizi. Možna so rahla odstopanja rezultatov, saj so delci v praškastem vzorcu različnih velikostil in različnih orientacij.

Da bi atome v osnovi lahko videli, moramo uporabljati svetlobo, ki ima manjšo valovno dolžino, kot je premer atoma, kar pomeni okrog  $10^{-10}$  m. V tem območju elektromagnetnega valovanja se nahajajo rentgenski žarki. Ko rentgenski žarek zadane elektron atoma, ga izmakne iz ravnovesne lege in mu tako vsili nihanje. Elektron preko nihanja izgublja energijo, ki jo oddaja kot elektromagnetno valovanje s frekvenco vpadne svetlobe v vse smeri, kar imenujemo sipanje. Sipanje svetlobe v vseh smereh najlaže opazimo v optično nehomogenih snoveh. V optično homogenih

snoveh se elektromagnetno valovanje v večini smeri izniči, v smereh, določenih z Braggovim zakonom, pa ojača (Patterson, 1939).

Braggov zakon (Enačba 14):

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (14)$$

Analizo kristalne strukture z uklonom rentgenskih žarkov smo opravljali na XRD PANalytical X'PERT PRO difraktomeru. Bakrova X-žarkovna cev ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ) je služila kot izvor rentgenskih žarkov. Dobljeni rezultati smo primerjali s podatki z referenčnimi vzorci JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). XRD nam lahko preko fazne identifikacije s primerjalno metodo omogoča karakterizacijo kristaliničnih snovi, merjenje njene osnovne celice in določevanje velikosti delcev snovi s Scherrerjevo enačbo (Enačba 15):

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

Legenda:  $L$  – premer delca

$\lambda$  – valovna dolžina uporabljenih rentgenskih žarkov

$k$  – faktor oblike delca (0,891)

$\beta$  - širina uklona na polovici višine vrha

$\theta$  - difrakcijski kot

Rezultat rentgenske praškovne difrakcije je difraktogram, ki kaže odvisnost intenzitete uklonjenega žarka od vpadnega žarka.

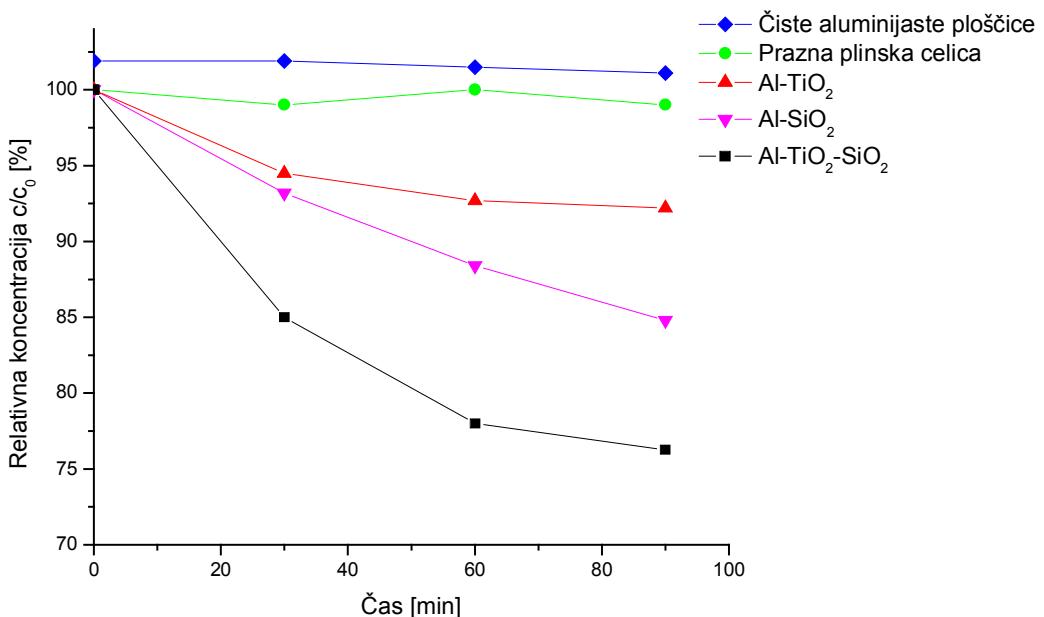
## 4 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 4.1 Fotokatalitska razgradnja toluena

Razgradnjo toluena smo izvajali v fotokatalitskem fotoreaktorju. Potek je prikazan na Slikah 18 in 19. Posebej smo merili adsorpcijo v temi (v negativnem delu časovne skale) ter razgradnjo toluena ob prižigu UV osvetljave (od 0 min naprej). Večja prostornina plinske celice v primerjavi z obtokom je pripomogla k takojšnjemu padcu koncentracije toluena za 29%. To lahko pripisemo razredčitvi toluena, ki se zgodi ob preusmeritvi plina skozi celico. Zato uporabimo faktor redčitve 0,71, vendar le za prvo vrednost. Ob naslednjih meritvah je koncentracija ustaljena in je odvisna le od adsorpcije/desorpcije oziroma fotokatalitske razgradnje. Kot enoto smo uporabili relativno koncentracijo toluena ( $c = c/c_0$ ), pri čemer je  $c$ -trenutna koncentracija in  $c_0$ -začetna koncentracija vzorca. Začetna koncentracija toluena je znašala približno  $9 \times 10^{-6}$  mol/L. Začetna vrednost je bila izračunana na podlagi umeritvene krivulje.

#### 4.1.1 Adsorpcijske lastnosti

Slika 18 prikazuje adsorpcijske lastnosti materialov in tudi s tem povezano njihovo sposobnost razgradnje toluena. Vsi preskusi so bili opravljeni pod istimi pogoji. Prva faza meritve je zajemala t.i. temno fazo, katera je potekala v popolni temi. Merili smo adsorpcijo/desorpcijo. Kot je iz Slike 18 razvidno, se adsorpcijske lastnosti posameznih materialov precej razlikujejo. Iz krivulje prazne celice lahko razberemo, da je bilo ravnotežje med adsorpcijo in desorpcijo takoj doseženo, kar je tudi logično, saj v celici ni bilo materiala, ki bi adsorbiral toluen. Preskus s čistimi aluminijastimi ploščicami (podlaga za katalizator) je pokazal, da do spremembe koncentracije toluena ni prišlo. To pa zaradi tega, ker je površina aluminija gladka in polirana. Omeniti velja, da je koncentracija toluena višja od 100% ravno zaradi vstavitve aluminijastih ploščic, ki vplivajo na zmanjšan volumen plinske celice. Pri preskusu aluminijastih ploščic z zaščitno plastjo sileke je prišlo do povečane adsorpcije, verjetno zaradi spremembe v hrapavosti površine in naboja na površini, ki olajša adsorpcijo. Zanimivo je, da aluminijaste ploščice z zaščitno plastjo in katalitsko plastjo  $\text{TiO}_2$  z vezivom adsorbirajo še več toluena (Preglednica 8) od same zaščitne plasti ( $\text{Al-SiO}_2$ ), to pa verjetno zaradi debelejših plasti in bolj razgibane morfologije plasti  $\text{TiO}_2$  z vezivom ( $\text{Al-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ). Toluen verjetno prodre tudi v globino fotokatalitske plasti. Če skupni adsorpciji ploščic z zaščitno plastjo in katalitsko plastjo z vezivom odštejemo adsorpcijo same zaščitne plasti, dobimo vrednost, ki je primerljiva adsorpciji ploščic s  $\text{TiO}_2$  plastjo brez veziva ( $\text{Al-TiO}_2$ ).



**Slika 18:** Meritve adsorpcije izbranih vzorcev

**Preglednica 7:** Primerjava adsorpcij po 90 min temne faze

Vzorec	Adsorpcija v temni fazi [%]
Prazna plinska celica	0
Čiste aluminijaste ploščice	0
Al-SiO <sub>2</sub>	15,2
Al-TiO <sub>2</sub>	7,8
Al-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	23,8

#### 4.1.2 Fotokatalitska aktivnost

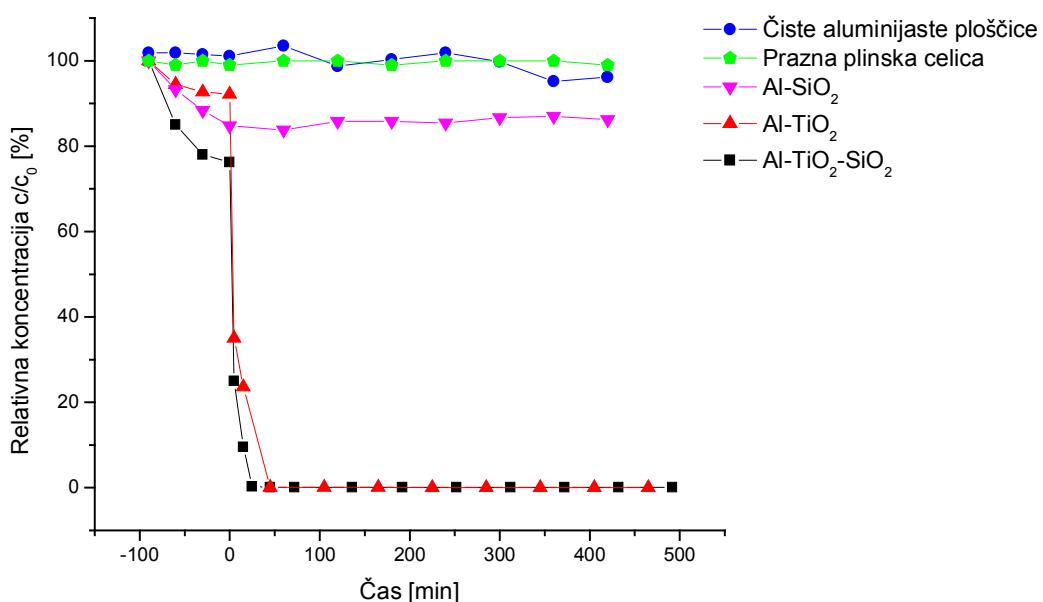
Ob prižigu UV svetilk smo začeli z merjenjem fotokatalitske razgradnje toluena (Slika 19). Izkazalo se je, da so vzorci, ki imajo poleg TiO<sub>2</sub> tudi SiO<sub>2</sub>, malenkost hitreje razgradili toluen. To pa zaradi SiO<sub>2</sub> veziva, ki ima predvsem vlogo adsorbenta v temni fazi in hkrati močno izboljša mehanske lastnosti pripravljenih prevlek. Zmanjšana koncentracija toluena vsled povečane adsorpcije je pripomogla k temu, da je do dekompozicije toluena prišlo prej. Drugi vzrok nekoliko hitrejše razgradnje bi lahko bil, da pri bolj neenotnih oziroma hrupavih površinah prihaja do efektivnejše absorpcije svetlobe kot pri gladkih površinah (Zhou in sod., 2006).

Za kontrolo smo uporabili čiste aluminijaste ploščice ter prazno plinsko celico. Kot smo pričakovali, v nobenem od teh dveh primerov ni prišlo do razgradnje toluena, saj je njegova koncentracija ostala nespremenjena tudi ob prižigu UV luči.

Ker smo se želeli prepričati o vplivu silike oz. zaščitne plasti na toluen, smo opravili preskus tudi z aluminijastimi ploščicami, na katerih so bile 3 plasti silike (Al-SiO<sub>2</sub>). Ob prižigu UV luči je ostala koncentracija toluena ravno tako nespremenjena. Tasbihi (2010) je v svoji doktorski disertaciji primerjala fotokatalitsko sposobnost več materialov, med drugim tudi Degusso P25. Kot katalizator je uporabila neimobiliziran

praškast  $\text{TiO}_2$ , masa prahu je znašala 0,1 g. Če primerjam moje rezultate z njenimi, lahko ugotovimo, da je v primeru imobiliziranega katalizatorja na aluminijastih ploščicah večja fotokatalitska aktivnost kot v praškastem katalizatorju. Glede na to, da pogoji niso bili identični (v mojem primeru večja masa  $\text{TiO}_2$ , ter večja razredčitev toluena), lahko sklepamo, da je do hitrejšega upada koncentracije toluena prišlo predvsem zaradi večje mase  $\text{TiO}_2$  katalizatorja. O primerljivosti hitrosti razgradnje toluena, zaradi zgoraj omenjenih pogojev, žal ne moremo govoriti.

Obenem bi izpostavil, da je sistem ploščic z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$  lažji za samo izvajanje. Njegova priprava je enostavna, sistem menjave pa tudi, saj nimamo neposrednega stika s katalizatorjem.



Slika 19: Koncentracija toluena pred in po prižigu UV luči

#### 4.1.3 Sprememba barve

Po fotokatalitskih preskusih se je barva imobiliziranih prahov  $\text{TiO}_2$  rahlo spremenila (Slika 20). To spremembo bi lahko pripisali predvsem akumulaciji aromatskih intermedirov na površini katalizatorja. Možno pa je tudi, da je za porumenelost plasti kriva tudi vlaga iz fotoreaktorja. Po dveh ponovitvah v fotoreaktorju z istimi vzorci sta se površini fotokatalitskih ploščic rahlo obarvali rumenkasto. Da bi določili kemijsko sestavo, bi bila potrebna izvedba analize porumenelih plasti. Tega pri testnih vzorcih s samo siliko nismo opazili, verjetno zaradi njene prozorne barve in ker v tem primeru ni prišlo do fotokatalitske razgradnje toluena. Potrebno je poudariti, da se fotokatalitska sposobnost ploščic po dveh preskusih z istimi vzorci ni bistveno spremenila.

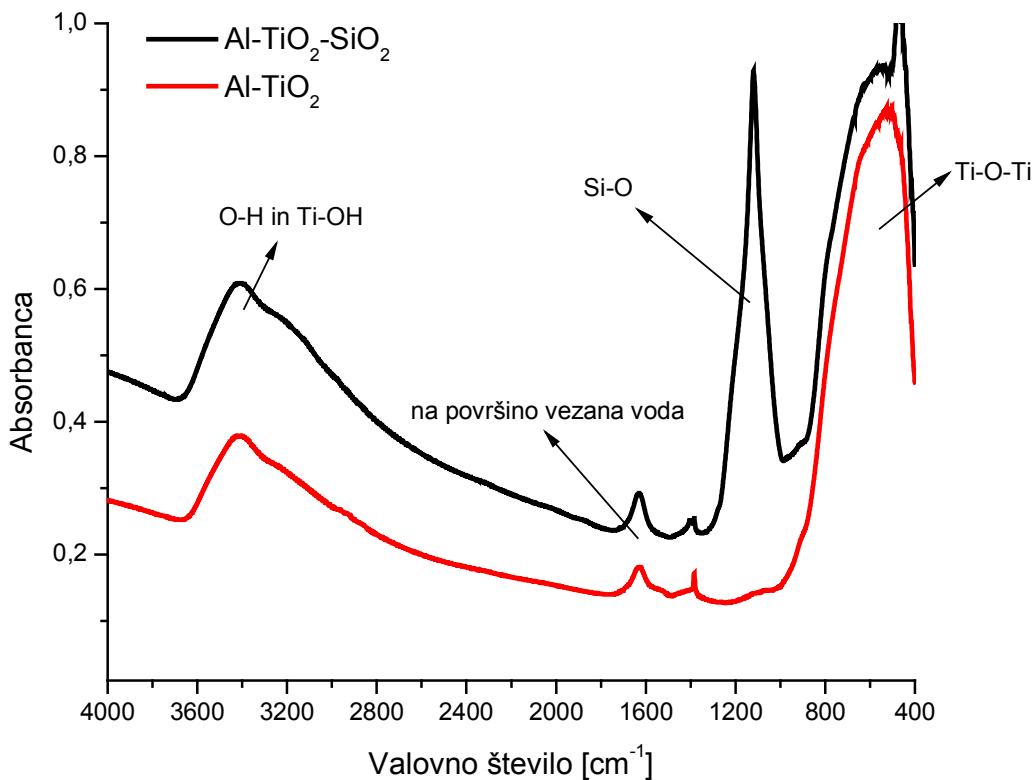


**Slika 20:** Prikaz svežih (zgoraj) ter rabljenih ploščic (spodaj)

## 4.2 Fizikalne in strukturne karakteristike

### 4.2.1 Infrardeča spektroskopija (FT-IR)

Pripravljenim vzorcem (po KBr metodi) smo z IR spektrometrom identificirali funkcionalne skupine. Na spodnjem grafu (Slika 21) je IR spekter mešanic prahov – mešanice Degusse P25/Millenium PC500, ter iste mešanice z dodatkom  $\text{SiO}_2$  veziva v razmerju 2:3. Spektri so bili posneti v območju med 4000 in  $400 \text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 21:** FT-IR spekter v območju med 4000 in 400  $\text{cm}^{-1}$

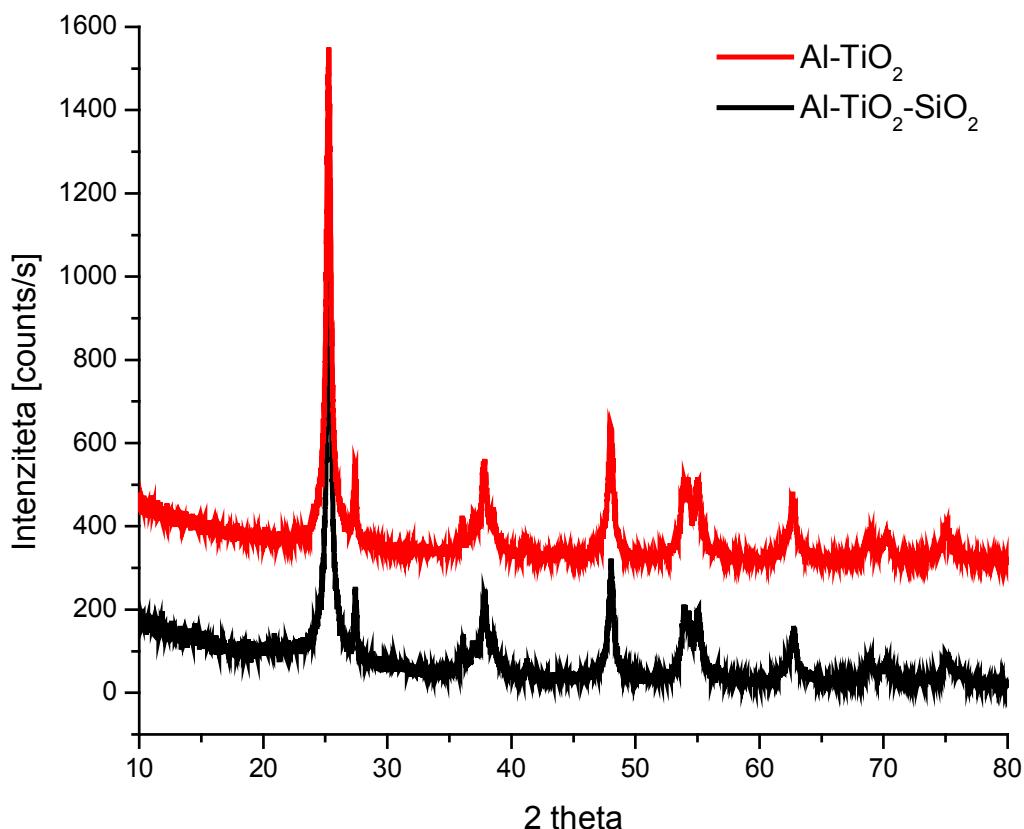
Iz grafa (Slika 21) lahko razberemo več pikov, ki pripadajo različnim funkcionalnim skupinam. Območje okrog  $3400 \text{ cm}^{-1}$  pripada O-H razteznim vibracijam površinsko vezane vode in Ti-OH skupin (Martra, 2000 in Chun in sod., 2001). Ustrezno upogibno nihanje O-H skupin se nahaja pri približno  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (Martra, 2000 in Chun in sod., 2001). V primeru  $\text{TiO}_2$  vzorcev z vezivom so dobro vidni trakovi Si-O-Si v območju med  $1000\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ . Na absorpcijskem spektru lahko opazimo vpliv najizrazitejšega vrha pri okoli  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , ki pripada asimetričnemu razteznemu nihanju Si-O-Si vezi v  $\text{SiO}_2$  (Martra, 2000, Chun in sod., 2001). Absorpcijske trakove pod  $700 \text{ cm}^{-1}$  pripisujemo  $\text{TiO}_2$ . Vrh z najvišjo absorpcijo pri  $630 \text{ cm}^{-1}$  pripada simetričnemu raztezanju Ti-O-Ti (Velasco in sod., 1999).

#### 4.2.2 Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Z rentgenskim praškovnim difraktomerom smo identificirali prisotnost kristalinične faze in velikost delcev v naših dveh vzorcih ( $\text{Al-TiO}_2$  ter  $\text{Al-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ). Na Sliki 22 sta predstavljena difraktograma omenjenih fotokatalitskih prahov. Velikosti delcev smo izračunali s pomočjo Scherrer-jeve enačbe (Eqačba 15) po opravljenih rentgenskih meritvah.

Difraktograma kažeta na jasno izraženo kristaliničnost obeh vzorcev. Vzorca sta si zelo podobna, ker je vezivo, v čemer se vzorca razlikujeta, amorfno. Iz difraktogramov je razvidno, da prevladuje kot kristalinična faza anatazna kristalna oblika z vrhovi pri  $25,3^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$  in  $55,1^\circ$ . Omeniti velja, da je ravno anatazna struktura tista, ki je najbolj fotokatalitsko aktivna. Poleg anatazne lahko zasledimo tudi rutilno z vrhovi pri

27,5°, 36,1° in 54,7°, kar je logično, saj smo uporabili Millenium PC500, ki je 100% anataz, ter Degusso P25, ki ima sestavo anataz 80% ter rutil 20%.  
Povprečna velikost delcev v obeh vzorcih znaša približno 17 nm (Preglednica 8).



**Slika 22:** Difraktograma uprašenih solov

**Preglednica 8:** Velikosti delcev, izračunane iz najintenzivnejšega uklona za anataz

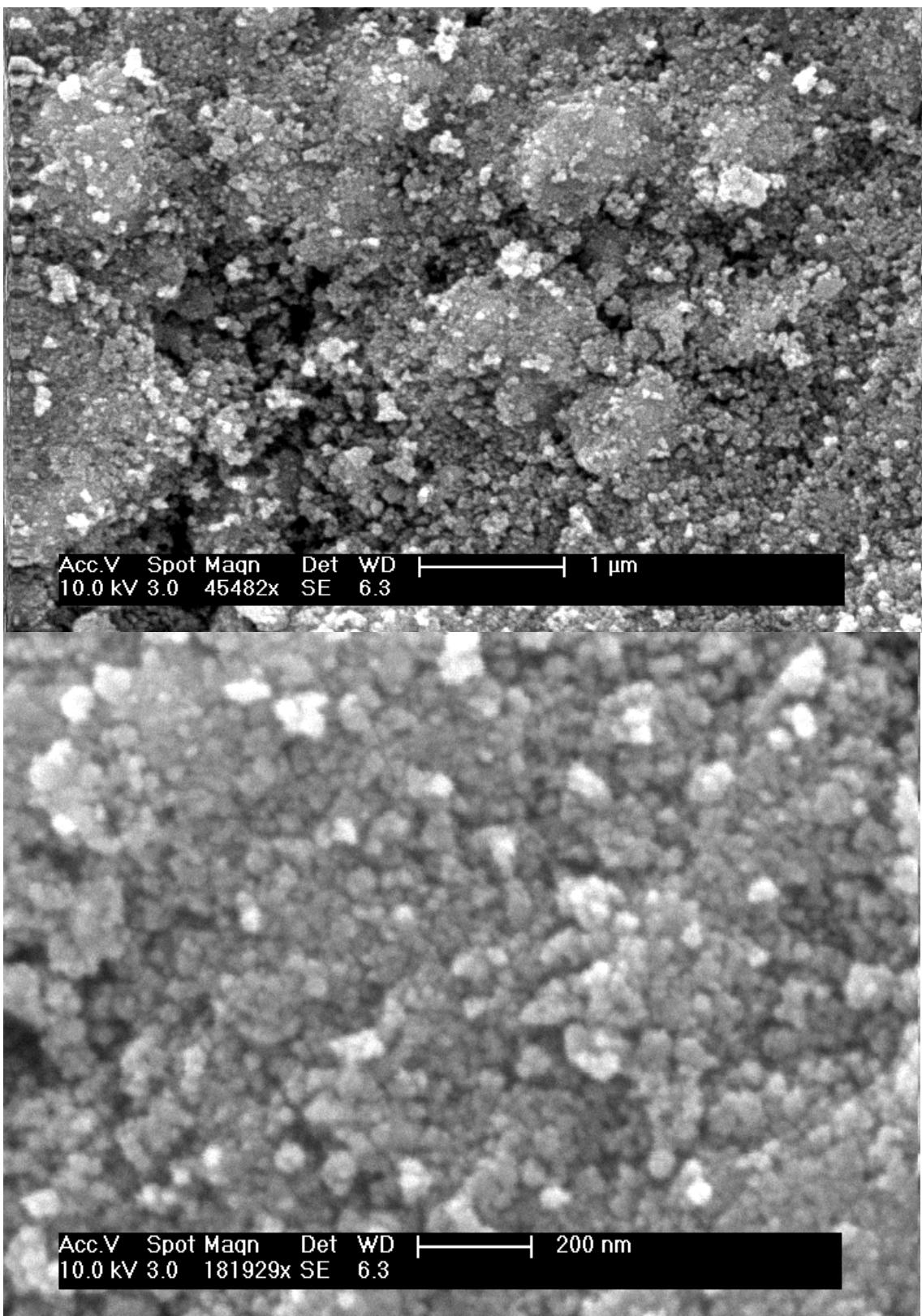
Vzorec	Deklarirana velikost iz embalaže	2 theta	Velikost delcev (nm)
Al-TiO <sub>2</sub>	Anataz: 15±5 nm Rutil: 37±3 nm	25,2°	16,8
Al-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Anataz 15±5 nm Rutil: 37±3 nm	25,3°	16,9

#### 4.2.3 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

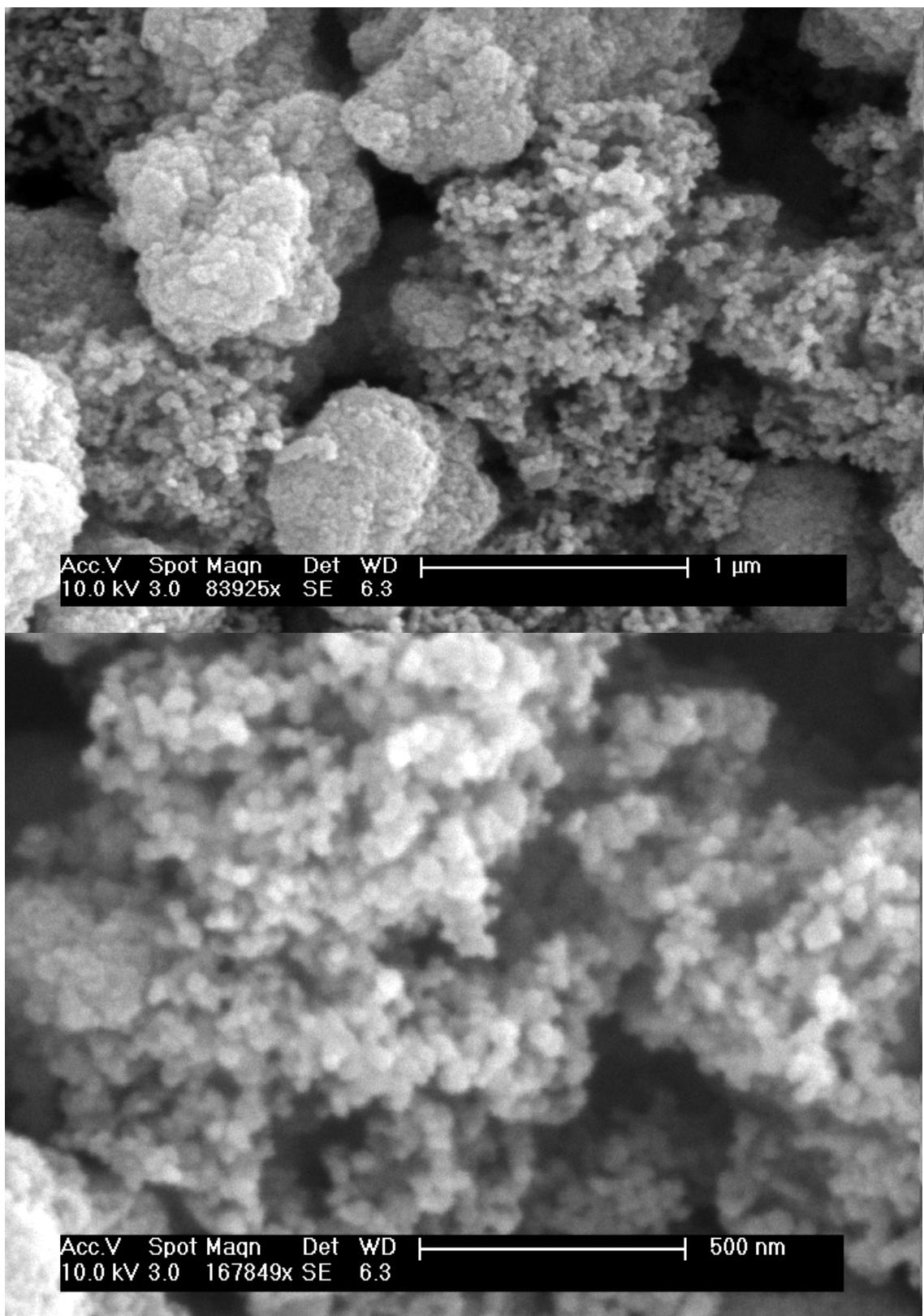
S SEM (vrstična elektronska mikroskopija) tehnologijo smo opazovali morfološke lastnosti površin in homogenost plasti obeh imobiliziranih fotokatalitsko aktivnih materialov na aluminijastih ploščicah ( $\text{Al}-\text{TiO}_2$  in  $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ).

Slike 23 in 24 prikazujeta primerjavo v morfologiji površine med obema vzorcema.

Slika 23 prikazuje vzorec  $\text{TiO}_2$  plasti z vezivom iz koloidne slike in  $\text{TiO}_2$  hidrolizata ( $\text{Al}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ). Nakazuje boljše morfološke lastnosti,  $\text{TiO}_2$  zrnca so med sabo povezana, površina je homogena. Iz primerjave obeh fotografij lahko vidimo, da je  $\text{TiO}_2$  plast z vezivom enotnejše površine ter na pogled bolj kompaktne narave. Nezapolnjenih prostorčkov med zrnji je malo. Velikost osnovnih zrn je v obeh primerih približno enaka, kar se ujema z izračunano velikostjo iz rengenskih difraktogramov. Vidimo pa, da se osnovna zrna povezujejo v večje skupke (velikosti približno 1  $\mu\text{m}$ ), ki so v primeru vzorca z vezivom zopet bolj homogeno dispergirana in medsebojno povezana. Slika 24 prikazuje vzorec brez  $\text{SiO}_2$  veziva. Delci so povezani v skupke oziroma agglomerate, pri čemer lahko razločimo dve vrsti aglomeratov, kar lahko povežemo z dvema različnima vrstama izhodnega  $\text{TiO}_2$  (P25 in PC500). Sumimo, da je zaradi ogromno nezapolnjenih prostorčkov posledica slabša obstojnost imobilizirane plasti. Plin se lahko v pore ujame, kar ima lahko za posledico večjo erozivnost plasti.



**Slika 23:** SEM posnetek tanke plasti Al-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> pri manjši (zgoraj) in večji povečavi (spodaj).



**Slika 24:** SEM posnetek tanke plasti Al-TiO<sub>2</sub> pri manjši (zgoraj) in večji povečavi (spodaj).

## 5 ZAKLJUČKI

V diplomskem delu smo izvedli preskus razgradnje toluena kot enega nabolj razširjenih polutantov notranjih prostorov. Z preskusi smo preizkušali fotokatalitske sposobnosti dveh mešanic visoko aktivnih  $TiO_2$  komercialnih prahov, in sicer Degusse P25 ter Millenium PC500, v kombinaciji z ali brez veziva, pripravljenega po sol-gel postopku. Teste aktivnosti sem izvajal v fotokatalitskem reaktorju, katerega sem priredil za vzorce imobiliziranega katalizatorja na aluminijastih ploščicah.

Nanokristalinični  $TiO_2$  sol smo pripravili po nizko temperaturni sol-gel metodi, prek hidrolize in polimerizacije titanovega alkoksida. Hidrolizat  $TiO_2$  je služil kot del veziva skupaj s koloidnim  $SiO_2$ . Med sabo smo primerjali fotokatalitsko aktivnost dveh mešanic imobiliziranega katalizatorja na aluminijastih ploščicah, in sicer raztopljenega P25 in PC500 v etanolu, ter P25 in PC500 z dodatkom veziva na predhodno nanešeni zaščitni plasti  $SiO_2$  na ploščicah. Za primerjavo smo izvajali preskuse tudi z aluminijastimi ploščicami in nanešeno zaščitno plastjo iz silike, s čistimi aluminijastimi ploščicami ter s popolnoma prazno plinsko celico.

Ugotovili smo, da sta adsorpcija ter fotokatalitska aktivnost ploščic z vezivom nekoliko hitrejši in efektivnejši od tistih brez veziva. Sklepamo, da do te razlike pride predvsem zaradi ugodnejše nanostrukturirane in homogene površine s silikatnim vezivom, ki tudi omogoča večjo adsorpcijo prisotnih okoliških molekul onesnaževala (toluena). Primerjali smo ju s kontrolama, ki zaobjemata čiste aluminijaste ploščice, aluminijaste ploščice z zaščitno plastjo silike ter prazno plinsko celico. Pri vzorcu z zaščitno plastjo  $SiO_2$  je prišlo do delne adsorpcije toluena zaradi silanolnih skupin ustreznega naboja na površini, ne pa do razgradnje toluena pod vplivom UV svetlobe. Pri čistih aluminijastih ploščicah in pri prazni plinski celici je koncentracija toluena tudi po UV obsevanju ostala nespremenjena.

Opravili smo tudi karakterizacijo  $TiO_2$  vzorcev. S FT-IR spektroskopijo smo s snemanjem spektrov absorbirane infrardeče svetlobe identificirali funkcionalne skupine naših vzorcev ter tako potrdili prisotnost vezane vode, titanovega dioksida ter  $SiO_2$  veziva. Velikost delcev in zastopanost anatazne in rutilne strukture  $TiO_2$  smo določali prek rentgenske praškovne difrakcije (XRD). Izkazalo se je, da je velikost posameznih delcev v povprečju okrog 17 nm. Prek rentgenske difrakcije smo potrdili zastopanost anatazne (PC500) in rutilne (njen izvor je Degussa P25) kristalinične strukture. Poleg tega je anatazna struktura tista, ki je fotokatalitsko najbolj aktivna. S pomočjo vrstične elektronske mikroskopije (SEM) pa smo opazovali razlike v mikrostrukturi površine naših plasti na aluminiju, kjer smo opazili vlogo  $SiO_2$  veziva:  $TiO_2$  zrnca so homogeno razporejena in med sabo povezana z vezivom, površina je bolj enotna, velja pa tudi omeniti bistveno boljšo mehansko obstojnost imobiliziranih plasti katalizatorja z vezivom.

Za dosego boljših rezultatov v smislu določitve reda reakcije razgradnje toluena in s tem kvantitativnega ovrednotenja (konstante hitrosti razpada) bi bila potrebna optimizacija eksperimentalnih pogojev (število ploščic z imobiliziranim katalizatorjem oz. masa katalizatorja, manjša plinska celica, kraši intervali GS-MS analize, primerjava fotokatalitske aktivnosti ob spremjanju razmerja masa:površina katalizatorja), vendar bi to že preseglo časovni okvir diplomske naloge (ki je bil nekoliko podaljšan že zaradi prenove laboratorijskega).

## 6 VIRI

- Ahonen P. 2001. Dissertation for the degree of Doctor of Science: Aerosol production and crystallization of titanium dioxide from metal alkoxide droplets. Technical research centre of Finland ESPOO
- Akurati K. K. 2008. Synthesis of TiO<sub>2</sub> based nanoparticles for photocatalytic applications. Gottingen, Cuvillier: 177
- Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., Marchese L., Martra G., Palmisano L., Schiavello M. 1999. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation. Applied Catalysis B: Environment, 20: 15-27
- Bickley R.I., Munuera G., Stone F.S. 1973. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. II. Photocatalytic oxidation of isopropanol. J. Catal., 31: 398-407
- Birnie M., Riffat S., Gillott M. 2006. Photocatalytic reactors: design for effective air purification. International Journal of Low Carbon Technologies, 1: 47-58
- Block S.S., Goswami D.Y. 1997. Chemically enhanced sunlight for killing bacteria, Journal of Solar Energy Engineering, 119: 85-91
- Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. 1999. Rigorous model and experimental verification of the radiation field in flat-plate solar collector simulator employed for photocatalytic reactions. Chemical Engineering Science, 54: 2817-2827
- Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. Journal Hazardous Materials, 160: 265-288
- Carp O., Huisman C. L., Reller A. 2004. Induced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32: 33-177
- Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. 2001. Applied Catalysis B: Environment, 30: 277
- Černigoj U. 2007. Photodegradation of organic pollutants in aqueous solutions catalyzed by immobilized titanium dioxide: novel routes towards higher efficiency. Doktorska disertacija. Univerza v Novi Gorici
- Eržen I. 2009. Onesnaženost zraka v prostoru. <http://www.mf.uni-lj.si/dokumenti/5b788fd059b7738983d3a0f3e205b996.pdf> (15.5.2011)
- Faisal I. Khan, Aloke Kr. Ghoshal, J. Loss Preven. 2000. Process Ind. 13: 527-545
- Forgacs E., Cserhati T., Oros G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review; Environment International, 30: 953-971

- Grätzel M. 2001. Photoelectrochemical cells, *Nature* 414: 338-344
- Guo T., Bai Z., Wu C., Zhu T. 2008. Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Applied Catalysis B. Environment*, 79: 171-178
- Hall R.T., Bendfeldt P., Obee T.N., Sangiovanni J.J. 1998. Computational and experimental studies of UV/titania photocatalytic oxidation of VOCs in honeycomb monoliths. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3: 243-251
- Herrmann J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53: 115-129
- Ibusuki T., Takeuchi K. 1986. Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O at ambient temperature. *Atmospheric Environment*, 20: 1711-1715
- Kanduč Z. 2006. Nekaj paberkov iz zgodovine proizvodnje titanovega (IV) oksida in kaj je iz dveh tovarnic nastalo, *Modra stran*, 72: S3-S6
- Klein L. C. 1988. Sol-gel technology for thin films, fibres, preforms, electronics and specialty shapes. New Jersey, Noyel Publications: 400
- Kuo H.P., Wu C.T., Hsu R.C. 2009. Continuous reduction of toluene vapors from the contaminated gas stream in a fluidized bed photoreactor. *Powder technology*, 195: 50-56
- Laoufi N. A., Tassalit D., Bentahar F. 2008. The degradation of phenol in water solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal*, 10: 404-418
- Lin K., Cooper W.J., Nickelsen M.G., Kurutz C.N., Waite T.D. 1995. Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation - a large scale study. *Applied Radiation and Isotopes*, 46: 1307-1316
- Lirong Z., Xinming W., Qiusheng H. 2004. *Atmospheric Environment*, 38: 6177-6184
- Litter M. I. 2003. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. V: Environmental photochemistry. Part II. Boule P., Bahnemann D.W., Robertson P. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag: 325-366
- Litter M.I. 1999. Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B. Environment*, 23: 89-114
- Malato S., Blanco J., Herrmann J. M. 1999. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today*, 54: 191-201

- Martra G.. 2000. Lewis acid and base sites at the surface of mycrocrystalline TiO<sub>2</sub> anatase: relationshios between surface morphology and chemical behaviour. Applied Catalysis A: General, 200: 275
- Matsuda A., Kotani Y., Kogure T., Tatsumisago M., Minami T. 2000. Transparent anatase nanocomposite films by the sol-gel process at low temperatures. Journal of the American Ceramic Society, 83: 229-231
- Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R. 2009. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. Atmospheric Environment, 43. Issue 14: 2229-2246
- Mo J.H., Zhang Y.P., Yang R. 2005. Novel insight into VOC removal performance of photocatalytic oxidation reactors. Indoor Air, 15: 291-300
- Obee T.N. 1996. Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor. Environmental Science & Technology, 30: 3578-3584
- Obee T.N., Brown R.T. 1995. TiO<sub>2</sub> photocatalysis for indoor air applications – effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. Environmental Science & Technology, 29: 1223-1231
- Obee T.N., Hay S.O. 1997. Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania. Environmental Science & Technology, 31: 2034-2038
- Oppenlander T. 2003. Photochemical purification of water and air, Wiley–Vch Verlag GmbH & Co.
- Patterson A. 1939. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. Physical Review, 56: 978-982
- Peral J., Domenech X., Ollis D. F. 1997. Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70: 117-140
- Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C. 2000. Purification/deoderization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Catalysis Today, 63: 363-369
- Pirnat R. 2007. Model ravnanja s hlapnimi organskimi spojinami. Specialistično delo. Univerza v Mariboru
- Quiroz M.A., Bandala E.R., Martínez-Huitl C.A. 2011. Advanced oxidation processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. InTech. (10.8.2011) <http://www.intechopen.com/articles/show/title/advanced-oxidation-processes-aops-for-removal-of-pesticides-from-aqueous-media>

- Raupp G. B., Alexiadis A., Hossain M., Changrani R. 2001. First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification' Journal Catalysis Today, 69: 41-49
- ScienceLab. 2008. MSDS toluene. (15.07.2011) <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>
- Sobczynski A., Duczma L., Zmudzinski W. 2004. Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213: 225-230
- Šuligoj A. 2010. Optimizacija tankih plasti titanovega dioksida na aluminiju za namene fotokatalitskega čiščenja vode. Diplomsko delo. Univerza v Novi Gorici
- Šuligoj A., Černigoj U., Lavrenčič Štangar U. 2010. Postopek priprave obstojnih plasti titanovega dioksida na kovinskih nosilcih za namene fotokatalitskega čiščenja (patentna prijava: št. prijave P-201000432 : datum vložitve prijave 8. 12. 2010). Ljubljana: Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino.
- Tasbihi M. 2010. Low-temperature synthesis, characterization and application of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> powders in photodegradation of VOCs: doktorska disertacija, Univerza v Novi Gorici
- Tasbihi M., Lavrenčič Štangar U., Černigoj U., Jirkovsky J., Bakardjieva S., Novak Tušar N. 2010b. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor. Catalysis Today, 161: 181-188
- Tompkins D.T., Lawnicki J.L., Zeltner W., Anderson M.A. 2005. Evaluation of photocatalysis for Gas-Phase air cleaning. Par 1: process, technical and sizing considerations. Ashrae transactions, 111: 60
- Velasco M.J., Rubio F., Rubio J., Oteo J.L. 1999. DSC and FT-IR analysis of the drying process of titanium alkoxide derived precipitates. Thermochimica Acta, 326: 91-97
- Wang W. in Ku Y. 2003. Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor. J. Photochem. and Photobio. A: Chem., 159, 47–59
- Yang R., Zhang Y.P., Zhao R.Y. 2004. An improved model for analyzing the performance of photocatalytic oxidation reactors in removing volatile organic compounds and its application. Journal of the Air & Waste Management Association, 54: 1516-1524
- Yoneyama H., Torimoto T. 2000. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. Catalysis Today, 58: 133-140.
- Zhang M., Lin G., Dong C., Wen L. 2007. Amorphous TiO<sub>2</sub> films with high refractive index deposited by pulsed bias arc ion plating. Surface and Coatings Technology, vol 201, 16-17: 7252-7258

- Zhang X., Liao C. 2007. Photocatalytic Degradation of Toluene by Nano-TiO<sub>2</sub> in a Fluidized Bed. ECI Conference on The 12th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering, 73
- Zhang Y.P., Yang R., Zhao R.Y. 2003. A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 37: 3395-3399
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. 1998. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science, 279: 548-552
- Zhao J. in Yang X. 2003. Photocatalytic oxidation for air purification, a literature review. Building and Environment, 38: 645-654
- Zhou L., Yan S., Tian B., Zhang J., Anpo M. 2006. Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity on PET substrate. Materials letters. Vol 60, 3: 396-399

## PRILOGE

### PRILOGA A

#### Nanos fotokatalitskih plasti ter njihova masa in površinska gostota

Vzorec Al-TiO <sub>2</sub> (d = 66 cm)				
Št.	Masa alu.ploščice [g]	1.plast TiO <sub>2</sub> [g]	2.plast TiO <sub>2</sub> [g]	Površinska gostota [mg/cm <sup>2</sup> ]
I	7,1248	7,1569	7,1927	1,02
II	7,1468	7,1811	7,2088	0,95
III	7,1082	7,1369	7,1727	1,08
IV	7,1053	7,1357	7,1678	0,96
V	7,0989	7,1405	7,1695	1,08
VI	7,0995	7,1252	7,1538	0,83
VII	7,111	7,1464	7,1795	1,05
VIII	7,1452	7,7693	7,2022	0,87
IX	7,1383	7,1777	7,2158	1,19
X	7,1188	7,1461	7,1775	0,89
XI	7,1319	7,1656	7,199	1,03
XII	7,1523	7,1764	7,2103	0,92

Vzorec Al-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (d = 66 cm)					
Št.	Masa alu.ploščice [g]	3 plasti SiO <sub>2</sub> [g]	1.plasti TiO <sub>2</sub> [g]	2.plast TiO <sub>2</sub> [g]	Površinska gostota [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	7,0912	7,1203	7,1566	7,1902	1,05
2	7,1152	7,1466	7,1602	7,2086	0,93
3	7,0465	7,0721	7,1000	7,1322	0,91
4	7,0215	7,0536	7,0965	7,1324	1,19
5	7,0223	7,0512	7,0955	7,1438	1,4
6	7,0788	7,109	7,1502	7,1886	1,2
7	7,1745	7,1996	7,2355	7,2572	0,88
8	7,2744	7,2996	7,3264	7,3576	0,87
9	7,0866	7,1066	7,1357	7,1835	1,16
10	7,1321	7,1564	7,1896	7,2136	0,86
11	7,0412	7,0658	7,1040	7,1307	0,98
12	7,0068	7,031	7,0598	7,1074	1,15

## PRILOGA B

### Fotokatalitski preskus s 3 ploščicami: Aluminij

1.serija	
Čas [min]	Relativna koncentracija
-90	101,9
-60	101,9
-30	101,5
0	101,1
60	103,5
120	98,7
180	100,3
240	101,9
300	99,8
360	95,2
420	96,2

### Fotokatalitski preskus s 3 ploščicami: Aluminij + SiO<sub>2</sub> zaščitna plast

1.serija	
Čas [min]	Relativna koncentracija
-90	100
-60	93,2
-30	88,4
0	84,8
60	83,8
120	85,8
180	85,8
240	85,4
300	86,7
360	87
420	86,2

**Fotokatalitski preskus s 3 ploščicami:  
Aluminij + Degussa P25 + Millenium PC500 (vzorec: Al-TiO<sub>2</sub>)**

1.serija		ponovitev	
Čas [min]	Relativna koncentracija	Čas [min]	Relativna koncentracija
-90	100	-90	100
-60	97,3	-60	91,7
-30	95,3	-30	90,1
0	95,9	0	88,5
15	23,6	5	28
45	0,1	35	0,1
105	0,2	95	0,1
165	0,1	155	0,07
225	0,1	215	0,06
285	0,1	275	0,04
345	0,1	335	0,03
405	0,1	395	0,04
465	0,1	455	0,03

**Fotokatalitski preskus s 3 ploščicami:  
Aluminij + Degussa P25 + Millenium PC500 + vezivo (vzorec: Al-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)**

1.serija		ponovitev	
Čas [min]	Relativna koncentracija	Čas [min]	Relativna koncentracija
-90	100	-90	100
-60	86	-60	84
-30	78	-30	78
0	75,5	0	77
15	9,5	5	24
45	0,9	25	0,3
105	1,7	46	0,1
165	1,3	72	0,1
225	1	136	0,1
185	0,9	192	0,1
345	0,7	252	0,1
405	0,6	312	0,1
465	0,6	372	0,09
		432	0,07
		492	0,08