

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

Rūta Sidaravičiūtė

**NAUJOS PAVIRŠIAUS MORFOLOGIJOS
FOTOKATALIZATORIAI, SKIRTI ORGANINIŲ TERŠALŲ
SKAIDYMOI**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, aplinkos inžinerija (T 004)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014–2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Aplinkosaugos inžinerijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Dainius MARTUZEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004)

Redagavo: Violeta Meiliūnaitė (Leidykla „Technologija“)

Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Jurgis Kazimieras STANIŠKIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija, T 004) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Egidijus GRIŠKONIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, Chemijos inžinerija, T 005);

Prof. dr. Rasa PAULIUKAITĖ (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, Chemija, N 003);

Prof. dr. Violeta MAKAREVIČIENĖ (Vytauto Didžiojo universitetas, technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija, T 004);

dr. Johan Albrecht SCHMIDT (Kopenhagos universitetas, technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija, T 004).

Disertacija bus ginama viešame Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. rugpjūčio 29 d. 14.00 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. liepos 29 d.

Su disertacija galima susipažinti internete <http://ktu.edu>, Kauno technologijos universiteto (K. Donelaičio g. 20, Kaunas), Vytauto Didžiojo universiteto (K. Donelaičio g. 52, Kaunas) bibliotekose ir Lietuvos energetikos institute (Breslaujos g. 3, Kaunas).

Ižanga

Kiekvieną dieną susiduriame su rimtomis aplinkosaugos problemomis. Teršalai iš pramoninių ir buitinių šaltinių išsiskiria nuolat, o apie jų likimą aplinkoje nėra pakankamai žinoma. Įprasti organinių teršalų apdorojimo metodai, pvz., filtracija, yra nepakankami, be to, taip sukuriama koncentruoti teršalų šaltiniai. Technologinių sistemų, skirtų organiniams teršalams šalinti, plėtra yra viena iš svarbiausių aplinkosaugos inžinerijos mokslo sričių. Todėl yra plačiai tiriama pažangiosios oksidacijos procesai (POP). Foto-Fenton ir TiO_2 fotokatalizė yra du dažniausiai naudojami fotocheminiai POP, iš kurių antrasis pripažįstamas perspektyviu ir santykinai švarių procesu (1). Fotokatalizės terminas atsirado XX a. pr., tačiau šio proceso taikymas švartų technologijų sektoriuje ir toliau auga. Yra keletas priežasčių, dėl kurių fotokatalizė neišvystoma platesniam pritaikymui aplinkos gerinimo srityje. Pirmiausia, sutariama, jog yra reikalingos alternatyvos įprastoms TiO_2 formoms ir, svarbiausia, jų pakartotinio panaudojimo galimybių didinimas. Taigi, patobulintos fotokatalizinės medžiagos, turinčios naują sudėtį ir / arba struktūrą, yra kuriamos ir tiriamos, siekiant gauti didesnį fotokatalizinio organinių teršalų skaidymo aplinkoje efektyvumą.

Gerai žinoma, kad fotokatalizinis aktyvumas pirmiausia atsiranda katalizatorių paviršiuje. Taigi, didesnis katalizei skirtas specifinis paviršiaus plotas yra svarbus veiksnys, lemiantis proceso efektyvumą. Todėl TiO_2 katalizatoriai yra kuriami įvairiomis nanoformomis, pvz., nanodalelės, nanovamzdeliai ir nanopluoštai – kaip laisvos formos medžiagos, ir plonos plėvelės – kaip imobilizuota forma. Pagrindinis trūkumas, susijęs su katalizatoriaus imobilizavimu yra galima aglomeracija suspensijoje, dėl kurios sumažėja paviršiaus plotas, o kartu ir aktyvumas, be to, atskyrimas tolesniam naudojimui tampa sudėtingas. Apskritai, imobilizuoti fotokatalizatoriai yra naudingi bet kurioje praktinėje sistemoje. Šiuo metu pastebima nauja tendencija įterpti fotokatalizatorius ant pagalbinių medžiagų, kad būtų užtikrintas pakartotinis panaudojimas ir didesnis tvarumas. Būtina atlikti daugiau tyrimų, kad būtų sukurti nauji pagrindai, kurie sumažintų imobilizuotai katalizei būdingus masės perdavimo ribotumus (2).

Nors TiO_2 turi trūkumų kaip fotokatalizatorius, jis vis dar yra plačiausiai tiriamas ir naudojamas puslaidininkis fotokataliziniuose tyrimuose. TiO_2 yra gausiai prieinamas, stabilus ir nebrangus metalo oksidas, gebantis efektyviai skaidyti įvairius organinius junginius.

Šiame darbe pristatomos skirtingų struktūrų TiO_2 fotokatalizatorių dangų formavimas, aptiriamos jų morfologinės ir fotokatalizinės savybės. Taip pat buvo tiriama dar vienas svarbus aspektas, t. y. TiO_2 nanoformų imobilizavimo galimybės ir efektyvumas. Taip pat pateikiami praktikoje dar neįprasti būdai didinti fotokatalizinį paviršių, pvz., mikropluošto kaip katalizatoriaus pagrindo naudojimas ir interferencinė litografija.

Tikslas

Sukurti naujos nano- ir mikrostruktūros imobilizuotus heterogeninius fotokatalizatorius ir ištirti jų taikymą organinių teršalų skaidymui aplinkos terpėse.

Uždaviniai

1. Suformuoti nanopluoštinus imobilizuotus fotokatalizatorius ir ištirti jų savybes imituotos taršos šalinimui vandeninėje terpėje.
2. Išnagrinėti skirtingas technologines galimybes nanopluoštinių fotokatalizatorių tvirtinimo ant paviršių būdus ir ištirti dangų tinkamumą organinių teršalų skaidymui įvairiose aplinkos terpėse.
3. Padidinti fotokatalizinių plonų plėvelių paviršių ir ištirti jo panaudojimo galimybes modeliuojamos taršos šalinimui vandeninėje terpėje.

Naujumas, aktualumas

Šiame darbe buvo sukurtos naujos puslaidininkinių paviršiaus morfologijos fotokatalizatorių dangos, kurios dar nebuvo tyrinėtos aplinkosauginiais tikslais. Dangų morfologijos apima trumpus fotokatalizatorių pluoštus, nano- ir mikropluoštų derinį ir mikrostruktūruotas plonas fotokatalizatorių plėveles. Sukurtų dangų veiksmingumas buvo išbandytas imituojant taršą skirtingose aplinkos terpėse, taip suteikiant naujų žinių apie tokių fotokatalizinių reakcijų skilimo kinetiką.

Struktūra

Darbą sudaro šie skyriai: įvadas, literatūros apžvalga, metodai, rezultatai, diskusija ir rekomendacijos, išvados, literatūros sąrašas, publikacijų sąrašas ir priedai. Darbą sudaro 96 puslapiai, įskaitant 30 paveikslus, 15 lentelių ir 7 priedus.

Praktinė darbo vertė

Šis darbas skirtas tirti ant paviršiaus montuojamų fotokatalizatorių technologinį įgyvendinamumą. Pristatomas naujos morfologijos sudėtinis mikro- ir nanostruktūrų fotokatalizatorius, kuris gali būti vertinamas kaip technologiškai ir praktiškai palankus ir pasižymi panašiu ar geresniu fotokataliziniu efektyvumu lyginant su komerciškai prieinamu. Šiame darbe pasiektas trečias technologinės parengties lygis. Nors praktinis tokių katalizatorių dangų plėtojimas vis dar yra nemažas mokslinių tyrimų uždavinys, vis dėlto mažo masto gamyba jau galėtų būti taikoma individualiuose, nedidelio pajėgumo oro / vandens valymo įrenginiuose.

Autorės indėlis

Darbe pateikti ir aptarti rezultatai gauti ir analizuoti autorės. Paskelbtas mokslines publikacijas autorė parengė vadovaudamasi mokslinio vadovo ir bendraautorių konsultacijomis Kauno technologijos universitete.

Pirmąją darbo dalį galima suskirstyti į du poskyrius, kuriuose aprašoma, pirma – pluoštinio TiO_2 sintezė ir, antra – jo imobilizavimas ant skirtingų pagrindų (plačiau žr. 2.1.2 skyriuje). Pirmąją eksperimentų dalį (pluoštinio TiO_2 fotokatalizatorių sintezė ir analizė bei jų tyrimas vandeninėje terpėje) autorė suplanavo ir atliko visus sintezės ir efektyvumo bandymų eksperimentus, taip pat duomenų analizę ir parengė rankraštį rezultatams publikuoti. Antrojoje eksperimentų dalyje (katalizatoriaus montavimas ir hibridinio fotokatalizatoriaus paruošimas) autorė suplanavo ir atliko fotokatalizatoriaus sintezės eksperimentus, atliko dengimą skirtingais būdais ir ant skirtingų pagrindų bei įvykdė efektyvumo tyrimus, duomenų analizę ir parengė rankraštį rezultatams paskelbti.

Antrojoje darbo dalyje (plonų plėvelių TO_2 pagrindo paviršiaus ploto didinimo analizė ir jos poveikis fotokatalizatoriaus fotoefektyvumui) autorė suplanavo ir atliko efektyvumo bandymų eksperimentus, rezultatų duomenų analizę ir dalyvavo rengiant rankraštį rezultatams skelbti.

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

DMF – dimetilformamidas

e- – elektronas

EDS – energijos dispersijos spektroskopija

h+ – elektrono skylutė

HAc – acto rūgštis

HEPA – didelio efektyvumo kietųjų dalelių oro filtras

MB – metileno mėlis

MeOH – metanolis

N₂ – azotas

NP – nerūdijantis plienas

OA – oksalo rūgštis

OH• – hidroksilo radikalai

PA12 – poliamido bazė

PAN – poliakrilnitrilas

PEG – polietilenglikolis

POP – pažangiosios oksidacijos procesai

PVD – fizinio garų nusodinimo metodas

PVP – polivinilpirolidonas

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija

TEM – transmisinė elektronų mikroskopija

TiBu – titano butoksidas

TGA – termogravimetrinė analizė

TiO₂ – titano dioksidas

TTIP – titano izopropoksidas

UV – ultravioletinė spinduliuotė

XRD – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

1. Literatūros apžvalga

Pažangiosios oksidacijos procesai (POP) yra paremti itin aktyvių ir neselektyvių hidroksilo radikalų (OH[•]) veikimu. Būtent dėl vienos stipriausių santykinės oksidacijos galių šie radikalai yra puikus pasirinkimas įvairiems organiniams junginiams skaidyti (3). Iš visų pažangiosios oksidacijos procesų (11 lentelė) heterogeninė fotokatalizė pripažįstama viena perspektyviausių technologijų švariųjų technologijų sektoriuje, kuriame sprendžiamas dalinis arba visiškas organinių teršalų mineralizavimas įvairiose aplinkos terpėse.

1 lentelė. Pažangiosios oksidacijos procesai ir susidarantys radikalai

<i>Procesas</i>	<i>Apibūdinimas</i>	<i>Radikalai</i>
Ozonavimas	Gali veikti tamsoje esant su tam tikrų cheminių medžiagų, tokių kaip divandenilio dioksidas (H ₂ O ₂), pridėjimu. Taip pat gali būti derinama su šviesa	OH [•] , HO ₃ [•] , HO ₂ [•] , O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
Ultragarsinis apdorojimas		OH [•] , H [•]
Fenton procesai (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺)		OH [•] , HO ₂ [•]
Fotolizė	Aktyvuojama šviesa	OH [•] , H [•]
Fotokatalizė		OH [•] , O ₂ ^{-•} , h ⁺ , e ⁻ , HO ₂ , HOO [•]

Skyriuje 1.1.1 pristatomi pagrindiniai fotokatalizės veikimo principai ir fotoreakcijų žingsniai – nuo sužadavimo iki skilimo produktų pasišalinimo nuo katalizatoriaus paviršiaus.

Skyriuje 1.1.2 aprašomi fotokatalizės procesą įtakojantys veiksniai, t. y. šviesos intensyvumas, teršalo prigimtis ir koncentracija, vandens kiekis, išbuvimo (arba kontakto) laikas, temperatūra ir katalizatoriaus kiekis.

Skyriuje 1.1.3 išskiriami fotokatalizės privalumai ir trūkumai.

Skyrius 1.2 skirtas puslaidininkių, tarp jų ir TiO₂, savybių bei formų pristatymui ir diskusijai.

Skyriuje 1.3 aprašomi pagrindiniai fotokatalizatorių sintezės būdai, jų trūkumai ir privalumai, plačiau išskiriami elektrinis verpimas ir fizinis garų nusodinimas. Taip pat trumpai pristatomos pagrindiniai katalizatorių morfologijos tyrimų metodikos.

Skyrius 1.4 skirtas platesnei literatūros apžvalgai, susijusiai su atliktais moksliniais tyrimais fotokatalizės srityje ir jos pritaikymu aplinkosaugos tyrimų srityje.

2. Metodika

2.1. TiO_2 fotokatalizatoriaus sintezė

2.1.1. Naudotos medžiagos: polimero tirpalui: poliakrilnitrilas (PAN, $M_w \approx 1,5 \cdot 10^5$, „Sigma Aldrich“, JK), tirpintas su dimetilformamidu (DMF, 99,8 %, POCH S. A., Lenkija), taip pat polivinilpirolidonas (PVP, $M_w \approx 1,3 \cdot 10^6$, CAS Nr. 9003-39-8, „Fisher Scientific L.L.C.“, JAV) tirpintas etanolyje (EtOH, 99,8 %, CAS Nr. 64-17-5, „Honeywell International Inc.“, JAV). Kaip TiO_2 pirmtakas naudoti titano izopropoksidas (TTIP, 97 %, „Sigma Aldrich“, JK) ir titano butoksidas (TiBu, 97 %, „Sigma Aldrich“, JK), kartu su ledine acto rūgštimi (HAc, 100 %, POCH S. A., Lenkija) organinių TiO_2 pirmtakų hidrolizės kontrolei. Palyginimui naudoti komerciniai TiO_2 milteliai *Aeroxide P25* (99,5 %, „Evonik GmbH“, Vokietija). Poliamido bazė (PA12 Vestamid L, „Evonik GmbH“, Vokietija) buvo naudota katalizatoriaus pagrindo gamybai. Katalizatoriaus užnešimui ant pagrindų naudoti polietilenglikolis (PEG, $M_w \approx 400$, „Sigma Aldrich“, JK) kaip rišančioji medžiaga ir metanolis (MeOH, 99,8%, Chempur, Lenkija). Diazo-naftochinonas / Novolac bazės fotorezistas (HENGLEI Hologram Co., Ltd, Kinija) naudotas mikrostruktūrų formavimui. Fotokatalizinio aktyvumo tyrimams pasirinkti modeliniai teršalai: metileno mėlis („Sigma Aldrich“, JK), oksalo rūgštis („Sigma Aldrich“, JK) ir toluenas (99,8 % „Sigma Aldrich“, JK).

2.1.2. Pluoštinio TiO_2 fotokatalizatoriaus sintezė

Ši etapą sudarė dvi pradinių medžiagų grupės, skirtos pagrindinio tirpalo elektriniam verpimui paruošti. Vėlesnių etapų sintezės parametrai atitinkamai skyrėsi. Toliau pateikiamas išsamus kiekvienos grupės etapų aprašymas. Sintezės proceso schema pateikta pagrindiniame disertacijos tekste *Figure 6*.

Pirmas medžiagų rinkinys: PAN kaip matrica TTIP, kaip organinis TiO_2 pirmtakas.

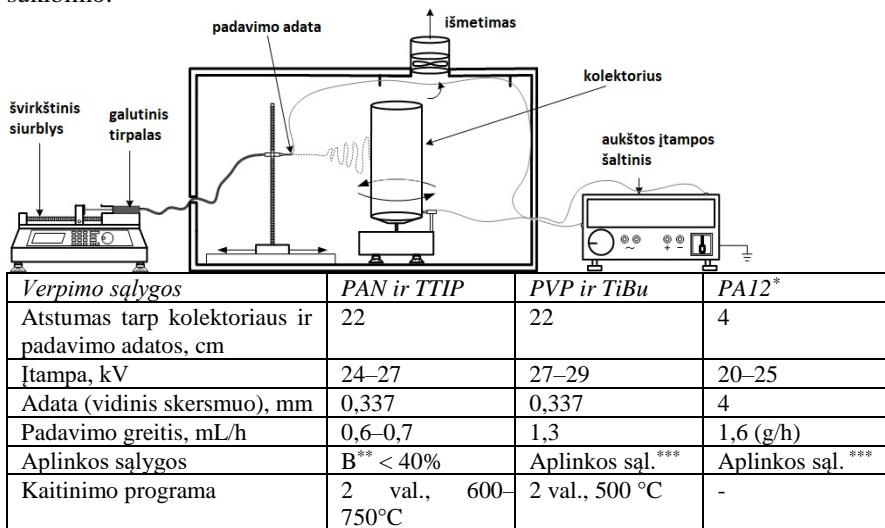
1) Pluošto formavimui buvo paruoštas 10,4 %, pagal masę, PAN tirpalas (tirpalas A). TTIP tirpalas (tirpalas B) buvo paruoštas atskirai. Komponentų DMF : TTIP : HAc masės santykis buvo 1 : 0,25 : 0,4. Tuomet tirpalas B lėtai sulašinamas į tirpalą A nuolat maišant.

2) Galutinis tirpalas buvo perkeltas į mokslo grupės sukonstruotą elektrinio verpimo standą (1 paveikslėlis). Procesas buvo vykdomas uždaroje kameroje.

3) Gautas produktas buvo kaitintas mufelinėje krosnyje (*SNOL 8,2/1100*, Lietuva) skirtingose temperatūrose (1 paveikslėlis), siekiant pašalinti organines medžiagas ir gauti kristalines TiO_2 gijas. Šios serijos bandiniai pavadiniame turi žymę „PAN“ (2 12 lentelė).

4) Mikroskopo stiklėliai, nerūdijančio plieno (klasė 316L) plokštelės. Bandinių serija su PAN ir TTIP buvo paruošti tirpiklio išgarinimo būdu. Šiuo tikslu iškaitinti pluoštai buvo tolygiai paskleisti MeOH (0,4 mg/mL) naudojant ultragarsinę vonelę (*EMMI 30HC*, „Emag GmbH“, Vokietija). Po to mikroskopo

stiklelis patalpintas talpos su tirpalu apačioje ir tirpalas laikytas 70 °C, kol tirpiklis visiškai išgaruos. Tuo tarpu *Aeroxide P25* milteliai buvo užpurkšti pulverizacijos metodu. Paruošti bandiniai kaitinti 400°C siekiant geresnio sukibimo.



1 pav. Eksperimentinis tirpiklinio elektrinio verpimo stendas (sukonstruotas Aplinkosaugos technologijos katedroje, KTU, J. Matulevičiaus doktorantūros tyrimo metu (4)) ir verpimų, tiek tirpiklinio, tiek betirpiklio, sąlygos skirtingoms pradinėms medžiagoms

*stendo schema nepateikta; ** santykinė drėgmė; *** kaip nurodyta 3 lentelėje

Antras medžiagų rinkinys: PVP kaip matrica TiBu, kaip organinis TiO₂ pirmtakas.

1) *PVP ir TiBu.* Šiuo atveju buvo ruošiamas 10 %, pagal masę, PVP tirpalas EtOH. Visiškai ištirpus polimerui, atskirai paruoštas TiBu tirpalas etanolyje, lėtai įpilamas į PVP tirpalą. Komponentų masės santykis EtOH : TiBu : HAc buvo 1 : 0,5 : 1.

2) Elektrinio verpimo sąlygos pateiktos 1 paveikslėlyje. Šios serijos bandiniai pavadinime turi žymę „PVP“ (22 lentelė).

3) Gautas produktas buvo kaitintas mufelinėje krosnyje (*SNOL 8,2/1100*, Lietuva) skirtingose temperatūrose (1 paveikslėlis), siekiant pašalinti organines medžiagas ir gauti kristalines TiO₂ gijas.

4) Bandinių serija su PVP ir TiBu buvo užnešami ant paviršių modifikuotu liejimo ir pulverizacijos metodais ant nerūdijančio plieno (NP) ir PA12 mikropluošto atitinkamai. Liejimas buvo atliekamas, iškaitintus pluoštus (arba *Aeroxide P25* miltelius) sumaišius su keletu PEG (40 % vandeninio tirpalo) lašų iki tirštos masės. Toliau ši masė buvo tolygiai paskirstyta ant NP plokštelių.

Purškimas ant mikropluoštinio PA12 buvo atliekamas su 0,4 mg/mL TiO₂ pluoštų metanolyje tirpalu, tolygiai judant su pulverizatoriumi PA12 paviršiumi, su pertrauktomis tirpikliui nugaruoti.

Pluoštinis pagrindas: betirpiklinis elektrinis verpimas. PA12 pluoštas buvo formuojamas mokslinės grupės sukonstruotu betirpiklio verpimo aparatu (1 paveikslėlis). Galutinis suformuotos polimerinės dangos storis buvo 3 mm.

2.1.3. Plonų dangų formavimas: interferencinė litografija (IL). Sintezės proceso schema pateikta pagrindiniame disertacijos tekste *Figure 7*.

1) Suformuoti lygaus paviršiaus, linijinės struktūros ir gardelės struktūros bandiniai, kurie tarpusavyje skyrėsi mikrostruktūros pobūdžiu ir atstumu tarp struktūros elementų (4 4 lentelė). Pirmiausia, rotacinio dengimo metodu suformuota fotorezisto danga. IL procesui buvo naudojamas optinis modulis *IQμ1H50 405–6B G5T30* („Power Technology Inc.“, JAV). Šio proceso esmė – išplėstinės lazerio spinduliuotės nukreipimas į spindulio daliklį, tokiu būdu du lazerio spinduliai vienu metu, bet iš skirtingų pusių pasiekia bandinio paviršių per 21 x 21 mm dydžio kaukę. Linijinė struktūra suformuota mėginį apšviečiant du kartus per kaukę, tuo tarpu gardelei formuoti bandinys buvo apšvitinamas dar kartą, tik mėginį pasukus 90° kampu. Neatsparus fotorezistas buvo „išplautas“ vandeniniu NaOH tirpalu (1 %) ir išdžiovintas suslėgtu oru.

2) TiO₂ dangos formuotos naudojant fizinio garų nusodinimo (PVD) vakuuminę sistemą („Kurt J. Lesker Company Ltd“, JAV). Plazmos aktyvinimo metu naudotos argono ir deguonies dujos (99,999 % grynumo). Proceso metu du titano taikiniai aktyvuoti tiesioginės srovės maitinimo šaltiniu. TiO₂ dangos nusodintos ant mikrostruktūruotų stiklo pagrindų, kamerą pripildant deguonies ir argono dujų (20 % ir 80 % atitinkamai). Nusodinimo procesas vykdytas stabiliu 5·10⁻³ Torr slėgiu, kambario temperatūroje, vieną valandą.

Plonos TiO₂ dangos buvo formuojamos ant mikroskopo stiklelių. Pagrindų dydis priklausė nuo tyrimuose naudotų reaktorių, tiek eksperimentų su vandeniu, tiek ore, taip pat dengimo technikų ribotumo.

2 lentelė. Fotokatalizinių dangų ant skirtingų pagrindų gamybos būdų apibendrinimas

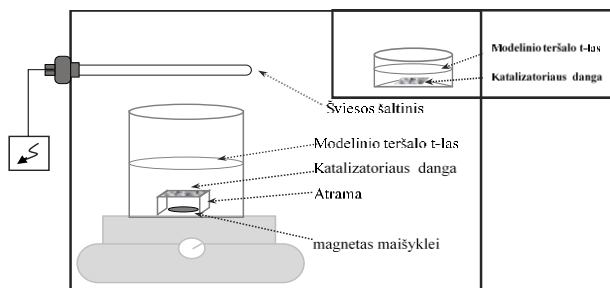
<i>Bandinio pavadinimas</i>	<i>Pagrindas</i>	<i>Tirta terpė</i>	
PAN-NFa-G	Stiklas	vandeninėje	
PAN-NFmix-G	Stiklas	vandeninėje	
PAN-P25-G	Stiklas	vandeninėje	
PVP-NF-SS	NP	oro/vanden.	
PVP-P25-SS	NP	oro/vanden.	
PVP-NF-PA12	PA12	oro/vanden.	
P-TiO ₂	Stiklas	vandeninėje	Nestruktūruota
D3-TiO ₂	Stiklas	vandeninėje	Linijinė struktūra
D3x3-TiO ₂	Stiklas	vandeninėje	Gardelės struktūra
D5-TiO ₂	Stiklas	vandeninėje	Linijinė struktūra
D5x5-TiO ₂	Stiklas	vandeninėje	Gardelės struktūra

2.2. Savybių tyrimas

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) atlikta naudojant D8 ADVANCE (BRUKER-AXS, Vokietija) difraktometrą. Anatazo ir rutilo fazių kiekis apskaičiuotas pagal *Spurr*, kristalitų dydžiai – pagal *Scherrer* formules. Bandinių morfologija ir elementinė sudėtis tirta su skenuojančiu (*Carl Zeiss EVO MA10*, Vokietija) ir transmisiniu (*FEI Tecnai T20 G2*, JAV) elektronų mikroskopais, atominės jėgos mikroskopu (*NanoWizard®3 NanoScience*, „JPK instruments AG“, Vokietija) ir energiją išskleidančiu spektrometru (*Bruker Quantax 200*, Vokietija). Termogravimetrinė analizė atlikta siekiant nustatyti anglies likučius bandiniuose (*PT1600*, „Linseis Inc.“, JAV). Baltos šviesos paviršiaus matuoklis *MarSurf* (WS1, „Mahr GmbH“, Vokietija) naudotas paviršiaus šiurkštumui nustatyti. Suformuoto katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas, porų dydis bei pasiskirstymas išmatuoti su *Micromeritics TriStar II 3020* (JAV), gijų skersmenys išmatuoti iš SEM nuotraukų naudojant *ImageJ* programą (NIH, USA) pagal 70–100 taškų. Bandinių optinėms savybėms matuoti naudoti UV-vis spektrofotometras (*LAMBDA 25*, „PerkinElmer Inc.“, JAV) ir fluorescencinis spektrometras (*LS-55*, Perkin Elmer Inc., JAV). FTIR spektrai bangos diapazone 4000–400 cm^{-1} buvo užfiksuoti *Frontier* spektrometru („Perkin Elmer Inc.“, JAV). Metileno mėlio (MB) skaidymo efektyvumas ir kinetika buvo matuojami UV spindulių spektrofotometru, (*Spectronic GENESYS8*, Genesys JSC, JAV) naudojant šviesos sugerties spinduliuotę ties 665 nm, o oksalo rūgšties (OA) – buvo vertinami pagal bendrą organinės anglies kiekį (*TOC-L-CSN*, „Shimadzu“, Japonija). Tolueno skilimo efektyvumas buvo analizuojamas naudojant dujų chromatografą su liepsnos jonizacijos detektoriumi (*GC-2010 Plus*, „Shimadzu“, Japonija) pagal NIOSH 1501 parengtas procedūras (5). Duomenų apdorojimas atliktas su *OriginPro®* programa („OriginLab Corporation“, JAV).

2.3. Fotokatalizinio efektyvumo tyrimas

2.3.1. Vandeninė terpė. Pluoštinis TiO_2 . Organinių dažų, tokių kaip MB, fotokatalizinis spalvos nykimas yra plačiai naudojamas fotokatalizatorių efektyvumo tyrimuose. Ant paviršiaus nusodinto katalizatoriaus atveju (priešingai nei tiesiog paskleisto tirpale) paviršiaus plotas gali būti nepakankamas užfiksuoti itin intensyvios spalvos MB tirpalo skilimą UV-vis spektrofotometru, todėl naudota MB koncentracija buvo palyginti maža (3 lentelė). Su spektrofotometru galima stebėti tik pirminio junginio skilimą nykstant spalvai, todėl mineralizacijos laipsnis buvo tiriamas su OA, matuojant bendrąjį anglies kiekį (tik mėginiams, paruoštiems su PAN ir TTIP). Fotoreaktoriaus schema pateikta 2 p2 pav.. UV-C šviesos šaltinis – 18W Hg lempa, kurios didžiausias intensyvumas yra ties 254 nm („Koninklijke Philips N.V.“, Nyderlandai).



2 pav. Ekperimentinis fotoreaktoriaus standas naudotas vandeninės terpės tyrimuose su pluoštiniu TiO_2 ir plonų dangų TiO_2 (pateikta kaip įtrauka)

Buvo atliktas ir bandymas tamsoje katalizatoriaus sorbcijos gebai nustatyti. Mėginiai buvo paimti reguliariai, kas 30 min.

Plonų dangų TiO_2 . Fotokatalizinis aktyvumas tirtas panašiomis sąlygomis, kaip aprašyta anksčiau, tik mažesniame modelinio teršalo tirpalo tūryje, kuris buvo atrinktas eksperimentiniu būdu. Taip buvo todėl, kad plona danga turi ribotą gebėjimą demonstruoti modelio teršalo skilimą didesniame tirpalo tūryje. Eksperimentas buvo atliekamas be maišymo *Petri* lėkštelėje (2 pav.). Bandymų sąlygų apibūdinimas pateiktas 3 lentelėje.

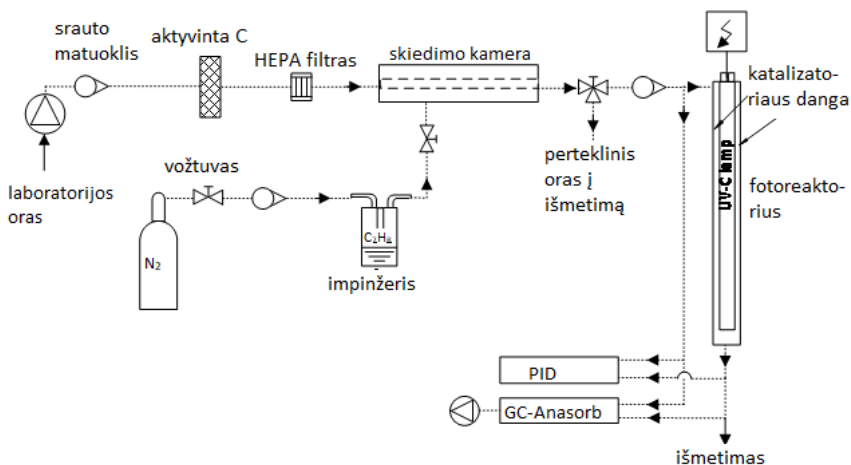
3 lentelė. Eksperimentinių sąlygų aprašymas TiO_2 dangoms aplinkos terpėse

Sąlygos	Pluoštinis TiO_2	Plonų dangų TiO_2
MB tirpalo tūris, mL	230	35
MB tirpalo pradinė koncentracija, mg/L	5	5
OA tirpalo tūris mL	250	-
OA tirpalo pradinė koncentracija, mg/L	100	-
Tolueno pradinė koncentracija, ppm	1	-
Linijinis oro greitis, m/s	0,1–0,3	-
Katalizatoriaus fizinis paviršiaus plotas, cm^2 <i>Vandeninė terpė/ Oro terpė</i>	18,75/510,0	10.1/-
Užnešto katalizatoriaus tankis, mg/cm^2	stiklelis 0,12 NP 1,0 PA12 0,06	100 nm^*
Tirpalo sluoksnio storis virš dangos, cm	2	0,7
Atstumas tarp UV ir katalizatoriaus, cm <i>Vandeninė terpė / Oro terpė</i>	7/0,8	7/-
Reaktoriaus matmenys, cm <i>Vandeninė terpė</i> <i>Oro terpė</i>	h=10, Ø 10 h=65, Ø 4	h=1,1, Ø 9 -
Aplinkos sąlygos	temp. 19–24 °C ir B 45–55 %	

* dangos storis

2.3.2 Oro terpė. *Pluoštinis TiO_2 .* Tolueno dujų fotokatalizinis oksidavimas buvo atliktas cilindriniam reaktoriuje (3 p3 pav), sienos padengtos

TiO₂ nanopluoštinė danga ant skirtingų pagrindų, t. y. NP ir PA12, arba *Aeroxide P25* milteliais ant NP plokštelių. Aktyvintos anglies filtras ir HEPA filtras buvo naudojami laboratorinio oro, pagrindinio srauto nešėjo, paruošimui. Tolueno ir oro mišinys prieš tiekiant į reaktorių buvo sumaišytas skiedimo kameroje. Tolueno garai, iš impinžerio į skiedimo kamerą, buvo tiekiami kartu su N₂ dujomis. Tolueno koncentracija reaktoriuje stebėta fotojonizacijos detektoriumi (*IQM 60*, „Aeroqual Ltd.“, Naujoji Zelandija) tol, kol bus pasiekta pageidaujama koncentracija. Tolueno ir oro mišinys į reaktorių buvo tiekiamas skirtingais linijiniais greičiais imituojant įvairius išbuvimo laikus fotoreaktoriuje. Fotokatalizatoriai dvi valandas prieš kiekvieną bandymą buvo palikti tamsoje, kad būtų pasiekta absorbcijos-desorbcijos pusiausvyra su teršalo dujomis. UV šaltinis – 40W UVC lempa („LightTech Inc.“, Vengrija). Mėginiai buvo imami prieš reaktorių ir po reaktoriaus, prieš bandymą ir valandą po UV šviesos įjungimo. Oro mėginiai buvo surinkti naudojant sorbentinius vamzdelius su kokoso kiauto anglimi („SKC Inc.“, JAV) pagal NIOSH 1501 rekomendacijas (5). Po bandinių paėmimo specialiu bandinių ėmimo siurbliu (*Universal PCXR4*, „SKC Inc.“, JAV) vamzdeliai buvo sandariai uždaryti tam pritaikytais dangteliais ir laikomi šaldytuve iki analizės. Bandymo sąlygos pateiktos 3 3 lentelė. Mėginių laboratorinė analizė atlikta pagal NIOSH 1501 rekomendacijas (5).



3 pav. Ekperimentinis fotoreaktoriaus stendas naudotas skirtingų dangų TiO₂ efektyvumo tyrimams oro terpėje

Plonų dangų TiO₂. Eksperimentai nebuvo atlikti dėl ribotų galimybių paruošti tinkamų matmenų fotokatalizatoriaus paviršių.

3. Rezultatai

Iš visų titano organinių pirtakų TIPP ir TiBu yra plačiausiai naudojami formuojant TiO_2 pluoštus elektrinio verpimo metodu. Be to, iš literatūros apžvalgos galima teigti, jog eksperimentiniams fotokatalizatorių tyrimams dažniausiai naudojamos fotoreaktorių konstrukcijos yra plokštelės (vandeninėje terpėje) ir žiedinės formos (oro terpėje) reaktoriai, nes jie yra svarbūs kinetinių parametrų tyrimams (pagrindinis disertacijos tekstas, *Table 8*). Pradinės organinių modelinių teršalų koncentracijos, kurios buvo naudojamos tyrime, buvo didesnės nei galimos koncentracijos realiuose išlakų srautuose.

3.1. Pluoštinio fotokatalizatoriaus rezultatai

3.1.1. Struktūrinis apibūdinimas

1. Kristališkumas

Elektrinio verpimo metodu naudojamas polimero tirpalas kaip matrica katalizatoriaus organiniam pirtakui. Pašalinus jį aukštoje temperatūroje ir sužadinus katalizatoriaus kristalų formavimąsi, gaunama vienmatės struktūros medžiaga su tolygiai pasiskirsčiusiais fotokatalizatoriaus kristalais.

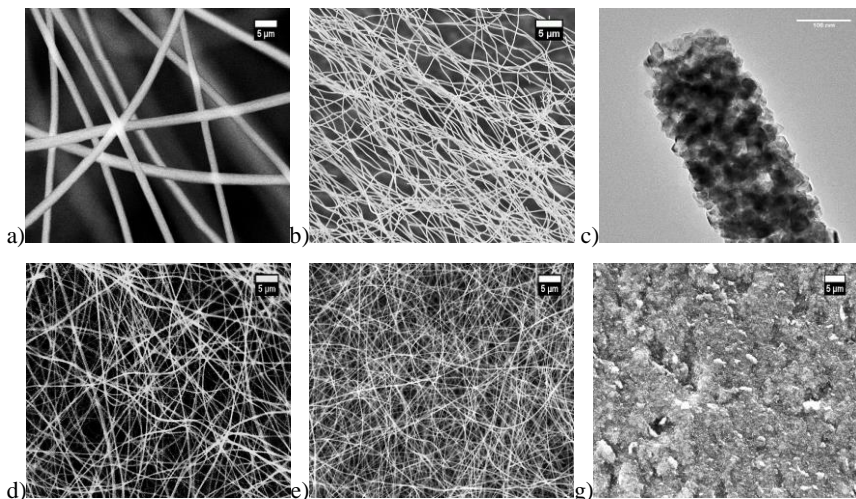
PAN ir TTIP. TiO_2 fazių susidarymas labai priklauso nuo kaitinimo etapo sąlygų. Nanopluošto sintezėje su PAN kaip polimerine matrica ir TTIP kaip titano pirtaku, norint pasiekti skirtingas titano kristalines fazes, bandiniai kaitinti 450–750 °C temperatūrų intervale. Žemesnėje nei 500 °C temperatūroje kristalinė fazė dar nebuvo aktyvuota. Plačiausiai paplitusi TiO_2 kristalinė forma anatazas susidarė tik kaitinant aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje, o perėjimas į rutilą įvyko 750 °C temperatūroje. Pastarojoje temperatūroje anatazo ir rutilo masių dalių paskirstymas kristalinėje fazėje buvo 28 % ir 72 %, atitinkamai. Tokia kristalinių fazių sudėtis yra artima komerciniams *Aeroxide P25* milteliams (23 % ir 77 %, gamintojo pateikti duomenys). Anatazo kristalitų dydis iškaitintuose pluoštuose buvo 12,9–18,7 nm (4 4 lentelė). Elementinės anglies liekanos, susidariusios kaitinimo metu kaip PAN likutinė dalis, galėjo turėti įtakos santykinai aukštesniam temperatūros intervalui, kuriame formavosi TiO_2 kristalai. Didelis specifinis anglies paviršiaus plotas sumažino nanodalelių paviršiaus energiją, todėl aukštoje temperatūroje susidarė didesnis anatazo kristalų stabilumas, taigi, didesnis anatazo kristalų kiekis.

PVP ir TiBu. Atsižvelgiant į tai, kad fotokataliziniuose procesuose aktyviausia TiO_2 fazė yra anatazas, toliau buvo formuojami šios fazės nanopluoštai. Tai buvo pasiekta naudojant vidutines kaitinimo temperatūras, t. y. <500 °C. Šiuo atveju gauti šiek tiek mažesni kristalitai nei PAN ir TTIP atveju (4 lentelė). Verta paminėti, jog pluoštiniuose TiO_2 bandiniuose taip pat buvo amorfinės fazės kaip ir komerciniuose *Aeroxide P25* milteliuose (iki 10 %, pagal gamintojo duomenis), bet ši dalis nebuvo kiekybiškai vertinama.

II. Morfologija ir elementinė sudėtis

Šiame darbe nebuvo vertinama pagrindinių elektrinio verpimo parametrų įtaka pluoštų morfologijai, nes polimeras tarnavo tik kaip organinio TiO₂ pirtako nešiklis ir buvo pašalintas kaitinimo etape.

Pluoštai po verpimo buvo lygaus paviršiaus dėl dar esančios polimerinės matricos. Po kaitinimo paviršius tapo šiurkštesnis dėl TiO₂ kristalų susidarymo, kuriuos galima aiškiai nustatyti iš TEM (4 c 4 pav.). EDS analizė ir elementinės sudėties žemėlapis patvirtino, kad abiem, PAN ir TTIP bei PVP su TiBu kaip pradinės medžiagos, atvejais TiO₂ pasiskirstymas per pluošto ilgį buvo tolygus. Tai yra pasiekimas, lyginant su anksčiau pateiktais duomenimis, kuomet naudojant TiO₂ nanodaleles stebima jų aglomeracija dėl elektrostatiinių atostūmių, susidarančių tiek TiO₂ dalelių paviršiuje, tiek polimero matricos gijose (6).



4 pav. TiO₂ pluoštų SEM nuotraukos: (a) prieš ir (b) po iškaitinimo su PAN matrica; (d) prieš ir (e) po iškaitinimo su PVP matrica; (g) Aeroxide P25 milteliai; (c) paruoštų TiO₂ pluoštų TEM nuotraukos po iškaitinimo

FTIR spektroskopija taip pat patvirtino, kad kaitinimo metu yra pašalinama dauguma organinių medžiagų ir susiformuoja TiO₂ kristalams būdingos jungtys. Pluoštai po verpimo, tiek su PAN, tiek PVP kaip polimeras matricos, rodo aiškias smailes, būdingas įvairioms anglies grupių, pvz.: C-H, C-OC, C=C, C=N, C=O, vibracijoms. FTIR spektrai po kaitinimo turi daug mažiau smailių. Pagrindinė smailė esant žemam diapazonui (<1000 cm⁻¹) paprastai priskiriama Ti-O-Ti ir Ti-O-C vibracijoms, kur apytiksliai 690 cm⁻¹ yra priskiriama TiO₂ anatazo fazei (7). Kadangi smailės išsidėsto aukštame

diapazone ($>3000\text{ cm}^{-1}$), tai rodo –OH grupių buvimą, o smailes ties maždaug 3440 cm^{-1} galima priskirti Ti-OH, kadangi TiO_2 yra hidrofilinė medžiaga.

PAN ir TTIP. Pluoštų skersmuo po iškaitinimo sumažėjo beveik penkis kartus (4 p4 pav.a, b; 4 4 lentelė). Anatazo fazės pluoštai buvo didesnio skersmens, lyginant su abiejų fazių pluoštais ($327\pm 56\text{ nm}$ ir $261\pm 37\text{ nm}$, 4 4 lentelė), ir šis skirtumas buvo statistiškai reikšmingas (Studento t testas, $p<0,05$). Skersmenų pokytis atsiranda ne tik dėl organinių medžiagų pašalinimo (tirpiklio, polimerinės matricos bei pirmtako), bet ir keičiantis morfologijai, kuomet besiformuojantys kristalų grūdėliai išdėsto kompaktiškiau.

PVP ir TiBu. Gautų pluoštų vidutinis skersmuo buvo $230\pm 30\text{ nm}$ (4 4 lentelė). Pašalinus PVP, pluošto skersmenys sumažėjo maždaug pusantro karto. Panašiai ir Mondal ir kt. (8) stebėjo 60–70 % pluošto skersmens sumažėjimą. Suformuoti pluoštai turėjo elementinės anglies likučių, kaip PVP degimo produkto. Likęs anglies kiekis nanopluoštuose yra mažesnis nei 4 % visos masės, remiantis TGA analize.

4 lentelė. Paruoštų TiO_2 pluoštų ir Aeroxide P25 miltelių struktūrinis apibūdinimas

Bandinys	Struktūra	Kristalinė sudėtis*, %		Kristalitų dydis, nm (vidurkis \pm SN)		Dalelių dydis, nm (vidurkis (mediana) \pm SN)**
		anatazas	rutilas	anatazas	rutilas	
Aeroxide P25	0D	77	23	25,2	43	~21
PAN-NFa-G	1D	100	n. a.	$15,8 \pm 3,5$	n. a.	$327 (310) \pm 56$
PAN-NFar-G	1D	72	28	$19,2 \pm 0,9$	$40,3 \pm 0,3$	$261 (257) \pm 37$
PVP-NF-SS	1D	100	n. a.	$14,2 \pm 0,3$	n. a.	$230 (239) \pm 30$
PVP-NF-PA12	1D					
<i>P-TiO₂</i>	0D	<i>amorfinis</i>		n. a.		<i>nestruktūruotas</i>
<i>D3-TiO₂</i>	2D	<i>amorfinis</i>		n. a.		<i>3,4μm, linijinis</i>
<i>D3x3-TiO₂</i>	2D	<i>amorfinis</i>		n. a.		<i>3,6μm, gardelė</i>
<i>D5-TiO₂</i>	2D	<i>amorfinis</i>		n. a.		<i>5,3μm, linijinis</i>
<i>D5x5-TiO₂</i>	2D	<i>amorfinis</i>		n. a.		<i>5,9μm, gardelė</i>

Anglis galėtų būti pagalbinis teršalus adsorbuojančiu agentu, tačiau jos buvimas gali veikti ir kaip rekombinacijos centrai ir sumažinti e^- - h^+ porų efektyvumą. Pavyzdžiui, Mondal ir kt. (8) tyrė skirtingą anglies liekanų kiekį TiO_2 pluoštuose ir padarė išvadą, kad didesnis ($>5\%$) anglies kiekis mažina fotokatalizinę aktyvumą, tuo tarpu maži likutinės anglies kiekiai ($\sim 3\%$) pluošto veiksmingumui įtakos neturi. Likutinės anglies šalinimas reikalauja gana aukštų temperatūrų ($>900\text{ }^\circ\text{C}$), tačiau tokiose temperatūrose atsiranda rutilo fazė, kuri nėra palanki fotokatalizei, be to, kaip minėta, sumažėja ir specifinis paviršiaus plotas.

III. Savitasis paviršiaus plotas

PAN ir TTIP. Anatazo fazės pluoštai turėjo didesnę savitąjį paviršiaus plotą ($58,2\text{ m}^2/\text{g}$, 6 6 pav.) negu fazių mišinio ($36,3\text{ m}^2/\text{g}$) ir Aeroxide P25 miltelių ($\sim 35\text{--}50\text{ m}^2/\text{g}$) bandiniai. N_2 adsorbicijos-desorbicijos IV tipo izoterma turėjo

mezoporinėms (2–50nm) medžiagoms būdingą kilpą. Kristalinių fazių mišinio pluoštai pasižymėjo plačiomis poromis, kurių pasiskirstymas buvo 3–55 nm intervale, tuo tarpu tik anatazo nanopluoštas turėjo siauresnį porų dydžio pasiskirstymą ir didesnę porų tūrį (vidutinis porų plotis 13,5 ir 16,4 nm, anatazo ir mišrios fazės atitinkamai, gautos pagal BJH modelį). Porų dydžiai ir formos susiję su kaitinimo temperatūrų intervalu, kai esant aukštesnei temperatūrai, mažos poros atsiranda dėl TiO₂ kristalizacijos.

PVP ir TiBu. TiO₂ nanopluošto savitasis paviršiaus plotas buvo 83,9 m²/g (6 6 pav.). Tai beveik dvigubai didesnis pluošto paviršiaus plotas lyginant su *Aeroxide P25* milteliais ir PAN ir TTIP serijos bandiniais. N₂ adsorbcijos-desorbcijos izotermas yra taip pat IV tipo, su mezoporinėms medžiagoms būdinga histerezės kilpa, tik šįkart platesniame slėgių p/p₀ diapazone (0,4–0,9) nei PAN ir TTIP atveju (0,7–0,95). Histerezės kilpos forma rodo, kad pluoštuose yra vienodų formų (pailgo plyšio) poros. Porų dydžio pasiskirstymas rodo aiškia smailę esant 3,1 nm (vidutinis porų skersmuo 4,4 nm), ir siauresnį porų dydžio pasiskirstymą, lyginant su pluoštais, gautais iš PAN ir TTIP. Mokslinėje literatūroje aprašomi specifiniai TiO₂ pluoštų paviršiaus plotai paprastai skiriasi nuo kelių kvadratinųjų metrų grame (9, 10) daugiausia dėl aukštų kaitinimo temperatūrų iki šimtų kvadratinųjų metrų grame dėl paviršiaus modifikavimo būdų, pvz., dėl modifikavimo kitais elementais arba paviršiaus aktyvių medžiagų naudojimas (11, 12). Nepaisant to, dažniausiai mokslinėje literatūroje nurodomas nemodifikuotų TiO₂ nanopluoštų specifinis paviršiaus plotas yra apie 30 m²/g.

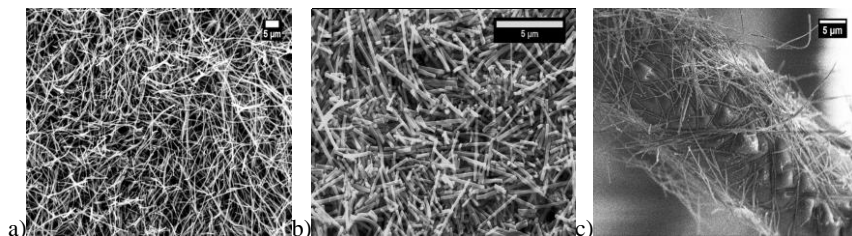
IV. Paviršiaus šiurkštumas

Paviršiaus šiurkštumo apibūdinimui buvo naudojamas šiurkštumo vidurkis (R_a). Tai profilių aukščių absoliučių verčių aritmetinis vidurkis per vertinimo ilgį.

PAN ir TTIP. Dangų paruošimo metu pluoštai sutrumpėjo iki 30 μm ir tolygiai pasiskirstė ant stiklo pagrindo, sudarydami purų sluoksnį (5 5 pav), kuriam būdinga didelė R_a vertė (1,31±0,15 μm). Priešingai, *Aeroxide P25* miltelių sluoksnis rodo santykinai lygų paviršių (R_a=0,27±0,14 μm). Šie skirtumai yra statistiškai reikšmingi (p<<0,05, pagal Studento t testą). Didelis paviršiaus šiurkštumas yra sutrumpėjusio pluošto rezultatas, galintis įtakoti didesnę prieinamą aktyvo paviršiaus plotą, kuris vėliau nulėmė didesnę sorbcijos gebą, palyginti su *Aeroxide P25* miltelių danga.

PVP ir TiBu. Paruošimo metu TiO₂ pluoštai buvo sutrumpinti iki 3–5 μm. Sluoksnis gali būti apibūdinamas kaip tolygiai pasiskirstęs ant pagrindo, sudarančio kompaktišką, bet šiek tiek aktyvų sluoksnį (5 pav). Didelis paviršiaus šiurkštumas (R_a=0,88±0,07 μm) yra susijęs su trumpų pluoštų savybėmis. Tuo tarpu *Aeroxide P25* miltelių sluoksnis vėl parodė santykinai lygų paviršių. Polimerinio mikropluošto, kaip pagrindo, atveju stebėta šakota struktūra (5 pav). Vidutinis polimerinio mikropluošto skersmuo buvo 5,45±0,59 μm. Trumpi pluoštai padengė mikrogijas, tuo tarpu ilgesni buvo linkę tik iš dalies užsikabinti prie mikrogijos paviršiaus, sudarančio „apvelto“ paviršiaus vaizdą. Santykinai didelis

mikropluoštų poringumas ir mažas pakavimo tankis leido trumpiems nanopluostams prikibti ne tik prie viršutinių gijų, bet ir patekti į gilesnius sluoksnius. Katalizatorių paviršiaus tankis nerūdijančio plieno ir PA12 pagrindu skyrėsi daugiau kaip 10 kartų. Taigi, tokia purškimo metu gauta danga užtikrina didelį efektyvų katalizatoriaus paviršių, apjungiant mikro- ir nanostruktūras. Šio tyrimo metu nustatyta, kad optimalus TiO₂ nanopluoštų tankis sudėtinio fotokatalizatoriaus atveju yra iki 0,06 mg/cm². Po purškimo proceso nenustatyta TiO₂ nanopluoštų nuostolių.

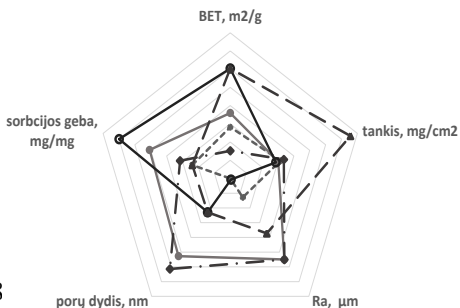


5 pav. Skirtingais būdais paruoštų pluoštinių TiO₂ dangų SEM nuotraukos: a) iš tirpiklio nusodinimo būdu (PAN-NF-G); b) liejimo būdu (PVP-NF-SS); c) pulverizacijos būdu ant polimero mikropluoštų (PVP-NF-PA12)

6 6 pav. apibendrinamos pagrindinės paruoštų pluoštų ir komercinių *Aeroxide P25* miltelių ir iš jų paruoštų dangų morfologinės savybės. Pagal gautus parametrus, *Aeroxide P25* milteliai dažniausiai pasiekia mažesnę lygį, palyginti su TiO₂ nanopluoštų dangomis. Deja, dėl specifinės struktūros, nebuvo įmanoma įvertinti sudėtinio mikro- ir nanokatalizatoriaus dangos paviršiaus šiurkštumo. Nepaisant to, galima daryti išvadą, kad paviršiaus šiurkštumas stipriai veikia sorbcijos galimybes. Tuo tarpu didesnis dangų tankis nėra naudingas tokio tipo tyrimams.

	BET, m ² /g	Dangos tankis, mg/cm ²	R _a , μm	Porų dydis, nm (mediana)±SE	Sorbcija, mg/mg
—◆— P25	35–50*	0,12±0,02	0,29±0,19	<i>n.a.</i>	0,002±0,001
—●— Nfa	58,2	0,09±0,02	1,31±0,15	14,5 (13,6)±2,8	0,03±0,001
—◆— Nfmix	36,3	0,16±0,01	1,31±0,15	20,9 (16,3)±4,6	0,01±0,001
—●— PA12	83,9**	0,06±0,01	<i>n.a.</i>	8,4 (4,4)±1,3**	0,05±0,002
—◆— NF	83,9	1,00±0,03	0,88±0,07	8,4 (4,4)±1,3	0,002±0,001

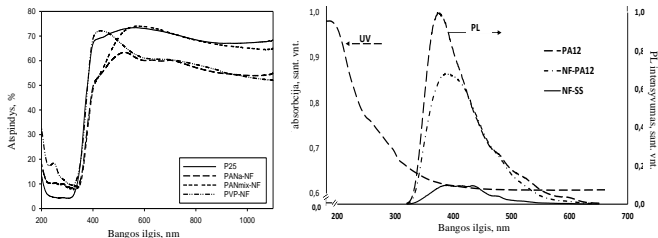
* gamintojo duomenys, ** pluoštų vertė



6 pav. Paruoštų TiO₂ pluoštų fizinių savybių, įskaitant BET paviršiaus plotą, vidutinį paviršiaus šiurkštumą, porų dydį, fotokatalizatorių dangos tankį ir sorbcijos pajėgumą ant skirtingų dangų, apibendrinimas. Duomenys pateikti kaip vidurkis ±SN, nebent nurodyta kitaip

V. Fotocheminės savybės

Visi paruošti fotokatalizatorių sluoksniai pasižymėjo geromis ir panašiomis į komerciškai prieinamus *Aeroxide P25* miltelius fotocheminėmis (UV-vis atspindžio ir fotoluminescencinėmis) savybėmis (7 paveikslėlis).



7 pav. TiO₂ sudėtinių pluoštų UV atspindžio spektrai (kairėje), taip pat fotoluminescencijos spektrai bei PA12 UV absorbcija (dešinėje)

3.1.2. Fotokatalizinis aktyvumas

Paruoštų katalizatoriaus dangų fotokatalizinis aktyvumas buvo tiriamas trimis etapais: sorbcija, fotolizė ir fotokatalizė. Pastaroji buvo atlikta pasiekus pusiausvyros sąlygas su sorbcija ir fotolize, siekiant užtikrinti, kad būtų įvertinamas teršalų koncentracijos sumažėjimas tik dėl fotokatalizinio skaidymo.

VANDENINĖ TERPĖ. *Sorbcija*. Apskritai, visi kataliziniai sluoksniai parodė mažą teršalų sorbciją (<4 % MB ir <7 % OA) vandeninėje aplinkoje. Maža teršalų adsorbcija vandeninėse sistemose yra dėl porų prisotinimo vandeniu. *Aeroxide P25* milteliai pasižymėjo santykinai maža geba (5 lentelė) sorbuoti organinius junginius ir iš esmės nepriklausė nuo dengimo metodo. Tuo tarpu ant paviršiaus nusodinti TiO₂ pluoštai turėjo tam tikrų ypatumų, kurie pastebimai priklausė nuo dengimo technikos ir kristalinės kompozicijos (6 paveikslėlis).

Iš 5 5 lentelė ir 6 6 pav. aiškiai matyti, kad sorbcija didėja mažėjant katalizinio sluoksnio tankiui ir yra didesnė anatazo fazės atveju, galimai dėl šios fazės giminingumo organiniams junginiams. Tai tik įrodo, kad sorbcinė geba priklauso nuo pluošto paviršiaus poringumo ir šiurkštumo, kuris užtikrina didesnį makroporų kiekį tarp pluoštų. Amorfiniai ir struktūrizuoti plonų dangų TiO₂ mėginiai taip pat parodė labai mažą sorbcijos gebą (<2 %) nepriklausomai nuo struktūrų tipo. Galiausiai, katalizinių sluoksnių sorbcijos galimybės išdėstė taip: PVP-NF-PA12>PAN-NFa-G>PAN-NFmix-G>PVP-NF-SS, *Aeroxide P25*, plonos TiO₂ plėvelės.

Fotolizė. UV-C spinduliuotė 180 min. laikotarpiu sugebėjo suskaidyti tik trečdalį modelinių teršalų (28 % MB ir 35 % OA). Plonų plėvelių TiO₂ atveju tiesioginė fotolizė turėjo didesnį poveikį (60 % MB), kuri galima paaiškinti nedideliu reakcijos tūriu, naudotu šioje eksperimentų serijoje.

Fotokatalizė. Katalizinis veikimas buvo įvertintas kaip koncentracijos sumažėjimo funkcija laiko atžvilgiu, kuris atitiko du mechanizmus dviem

modeliniams teršalams. Šviesos sugerties matavimai eksperimento metu rodo tik pirminio junginio skilimą, taigi MB fotonuspalvinimo kinetika atitiko eksponentinę funkciją:

$$C_i = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Tuo tarpu TOC matavimai, naudoti kaip OA fotoskaidymo rodiklis, atsižvelgia ir į skilimo produktų susidarymą. Todėl OA skilimas atitiko sigmoidinę skilimo kreivę:

$$C_i = \frac{C_0}{1 + e^{-\frac{(t-t_0)}{k}}}$$

, čia C_0 -pradinė teršalo koncentracija (mg/L), C_i -koncentracija matavimo laiku (mg/L), k -skilimo konstanta (min^{-1}), t -laikas (min).

PAN ir TTIP. Su *Aeroxide P25* milteliais 50 % MB skilimas buvo pasiektas per 80 min. laikotarpį su $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ skilimo greičio konstanta, o toks pats OA kiekis buvo suskaidytas per maždaug 30 min. (pradinė koncentracijos mažėjimo greičio konstanta $17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Paruoštas TiO_2 pluošto sluoksnis pasirodė esąs efektyvus fotokatalizatorius, tik šiek tiek mažiau efektyvus negu *Aeroxide P25* danga. MB ir OA skilimas 50 % anatazo fazės nanopluoštais buvo pasiektas per 90 min. ir 70 min. atitinkamai (pradinė koncentracijos mažėjimo greičio konstanta buvo $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ MB ir $7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ OA). Tuo tarpu rutilo ir anatazo fazių mišinio fotokatalizinis aktyvumas buvo beveik trečdaliu prastesnis nei komercinių *Aeroxide P25* miltelių MB ir beveik dviem trečdaliais OA atvejais. Fotokatalizinis MB tirpalo spalvos sumažinimo efektyvumas skirtingoms dangoms išsidėstė taip: *Aeroxide P25* > PAN-NFa-G > PAN-NFmix-G (8 paveikslėlis).

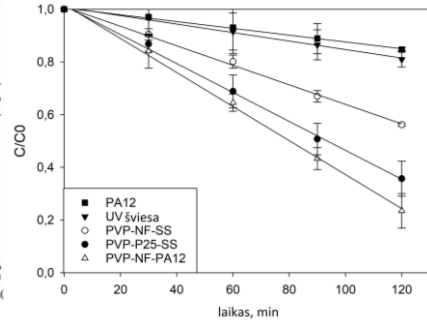
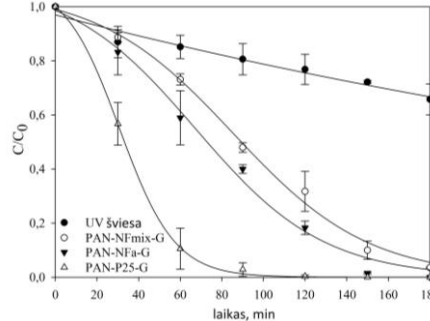
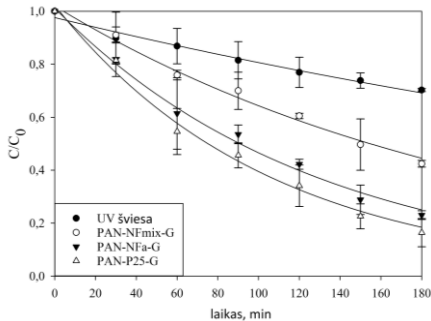
Nors žinoma, kad mišri rutilo ir anatazo TiO_2 forma pasižymi geresniu fotokataliziniu pajėgumu, pvz., *Aeroxide P25* miltelių atveju, šiame tyrime abiejų kristalų fazių nanopluoštuose ši tendencija nepasiteisino. Tai gali būti susiję ir su kristalitų dydžiu, o ne tik su fazių paskirstymu. Sužadintose e^- - h^+ porose aktyvumo laikas pailgėja didesniuose kristalituose, nes krūviai migruoja ilgesnį atstumą (13). Sužadintų elektronų migraciją taip pat gali slopinti priemaišos, pvz., anglies liekanos.

Pagal Ohtani modelį (14), didelis fotokatalizinis TiO_2 aktyvumas gali būti pasiektas, turint didelį specifinį paviršiaus plotą ir aukštą katalizatoriaus dalelių kristališkumo laipsnį, siekiant tikslių teršalų adsorbcijos ir sulėtinto elektronų (e^-) ir skylių (h^+) rekombinacijos greičio. Šie reikalavimai gali būti tik iš dalies patenkinti tik esant vidutinėms temperatūroms ($\leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$), nes kaitinimas aukštesnėse temperatūrose sąlygoja geresnį kristališkumą, bet mažesnę fotokatalizatorių specifinį paviršiaus plotą (dėl rutilo fazės susidarymo).

5 lentelė. TiO₂ nanopluoštų ir *Aeroxide P25* miltelių apibūdinimas, įskaitant sorbcijos gebą ir fotokatalizinį efektyvumą

Bandinys	Sorbija, mg/mg		Sorbcija, %	50 % modelinio teršalo skaidymo laikas, min		Galutinis fotoefektyvumas, %	
	MB	OA	Toluenas	MB	OA	MB*	Toluenas**
PAN-P25-G	0,002±0,001	0,13±0,11	-	80	33	71±6,3	-
PVP-P25-SS	0,005±0,002	-	19±3,8	94	-	64±5,9	85±4,3/82±6,4/78±10,3
PAN-NFa-G	0,03±0,001	1,23±0,32	-	90	70	56±0,2	-
PAN-NFmix-G	0,01±0,001	0,47±0,37	-	155	85	47±7,3	-
PVP-NF-SS	0,002±0,001	-	25±3,3	135	-	44±2,2	74±8,9/60±10,2/48±7,2
PVP-NF-PA12	0,05±0,002	-	32±2,3	80	-	77±6,4	87±0,9/59±4,2/49±5,4

*po 120min.; ** efektyvumai kintant linijiniam srauto greičiui



8 pav. Metileno mėlynojo (kairėje, dešinėje) ir oksalo rūgšties (viduryje) skilimo kinetika pateikiama kaip galutinis junginio (C) santykis su pradine (C_0) koncentracija, naudojant UV aktyvintą TiO₂ dangas: komercinius miltelius (P25), TiO₂ pluoštus, kristalinių fazių mišinio (PAN-NFmix-G), anatazo (PAN-NFa-G, PVP-NF-SS, PVP-NF-PA12), taip pat UV spinduliuotės (UV) ir polimerinių mikropluoštų (PA12) be katalizatoriaus. Pateiktos paklaidos yra trijų matavimų standartinis nuokrypis

PVP ir TiBu. Tiriamuoju laikotarpiu (120 min.) MB spalvos nykimo kinetika atitiko linijinį skilimo modelį. Fotokatalizinis išbandytų katalizatorių dangų efektyvumas išsidėstė taip: NF-PA12>Aeroxide P25>NF-SS. Aeroxide P25 dar kartą parodė gerą fotokatalizinį efektyvumą: 50 % MB spalvos sumažėjimas pasiektas per maždaug 90 min. $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ greičiu. Tačiau sudėtinio katalizatoriaus fotokatalizinis aktyvumas, lyginant su kitais kataliziniais sluoksniais, buvo didesnis ir rodo kompozitinių pluoštų privalumus (50 % MB skilimas pasiektas per 80 min., kai skilimo greičio konstanta yra $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Didesnis polimerinio pluošto paviršius sudaro galimybes efektyvesnei šviesos sąveikai su TiO_2 nanopluoštais. PA12 mikropluoštas yra nelaidus UV/Vis. Tai gali reikšti, kad polimeras sugeria dalį trumpųjų bangų spinduliuotės ir išsklaido likusią dalį, leidžiant daugiau šviesos pasiekti gilesnius pluošto sluoksnius ir aktyvuoti išsklaidytą katalizatorių.

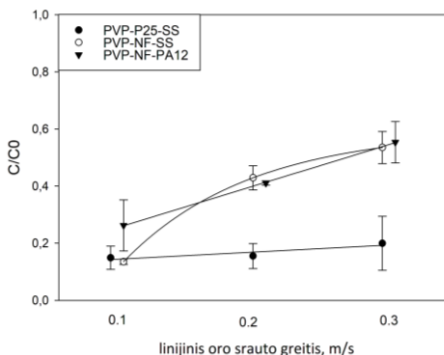
ORO TERPĖ. Prancūzijos standartizacijos asociacija (ANFOR) rekomendavo tolueną kaip modelinį teršalą fotokatalizinės oksidacijos veiksmingumo ore vertinimui (15). Be to, toluenas dažnai aptinkamas tiek vidaus, tiek išorės ore. Priešingai nei bandymuose skystoje terpėje, kuriose eksperimentai buvo atliekami mišymo tipo reaktoriuje, oro teršalų skilimas buvo testuotas nuolatinio srauto žiediniame reaktoriuje. Nepaisant to, pirmiausia vėlgi buvo atsižvelgta į sorbcijos ir fotolizės procesus. Tolueno skilimo efektyvumas buvo išbandytas tik naudojant PVP ir TiBu pagrindu pagamintą pluoštinį fotokatalizatorių.

Sorbcija. Nanopluoštai ant plieno plokštelės ir Aeroxide P25 milteliai turėjo panašią sorbcijos gebą (vidutiniškai $25 \pm 3,3$ ir $19 \pm 3,8\%$ atitinkamai). Sudėtinis PA12 ir TiO_2 pluoštų katalizinė danga parodė didžiausią tolueno sorbciją (5 lentelė).

Fotolizė. Vien tik UV šviesa neturėjo įtakos tolueno garų skilimui. Akivaizdu, kad norint padidinti organinių junginių su didesne molekuline mase, fotolizė reikia mažesnių oro srautų ir ilgesnio teršalo išbuvimo laiko.

Fotokatalizė. Fotokatalizės aktyvumas buvo stebimas esant skirtingiems oro srauto debitams, kadangi pilnam fotokatalizės reakcijos įvykimui svarbus katalizatoriaus ir teršalo kontakto laikas – kitaip tariant teršalo išbuvimo trukmė reaktoriuje. Toks bandymas buvo atliktas atsižvelgiant į galimybes naudoti tokią technologiją ventiliacinėse sistemose, kuriose srautai yra gana dideli, ir tai yra vienas ribojančių fotokatalizės pritaikymo veiksnių praktikoje. Tolueno skilimo efektyvumas, kaip oro srauto greičio funkcija, pateikiamas 9 9 pav.. Panašiai kaip ir vandeninėje terpėje, tyrimuose su pluoštiniais TiO_2 katalizatoriais, tolueno skaidymo efektyvumas išsidėstė taip: NF-PA12 ($87 \pm 0,9\%$)>P25-SS ($85 \pm 4,3\%$)>NF-SS ($74 \pm 8,9\%$), kai linijinis srauto greitis yra 0,1 m/s. Nanopluoštinio TiO_2 ir mikropluoštu pagrindu paruoštos katalizatoriaus dangos rezultatai siejami su dideliu sudėtinio katalizatoriaus paviršiumi. Efektyvus

fotokatalizinės sistemos veikimas dujų fazėje yra ne tik UV spinduliuotės intensyvumo funkcija. Teršalo ir fotokatalizatoriaus kontakto tikimybė buvo anksčiau įrodyta kaip svarbus veiksnys fotokatalizės procesui, ir patvirtinta šiame tyrime. Tad trumpų nanopluoštų gebėjimas formuoti šakotą struktūrą aplink mikropluošto paviršių yra naudingas. Šiurkštus paviršius galimai sukelia sūkurinio srauto formavimąsi aplink mikrogiją, taip žymiai padidinant teršalų ir fotokatalizatoriaus sąlyčio tikimybę. Tačiau padidėjus linijiniam srauto greičiui buvo pastebėtas fotoaktyvumo sumažėjimas visų tirtų katalizinių dangų atveju. Tai susiję su konkurencija tarp teršalo išbuvimo laiko ir kontakto tarp teršalo molekulės ir fotokatalizatoriaus paviršiaus tikimybės. Gauti rezultatai atitiko anksčiau mokslinėje literatūroje aprašytas nurodytas tendencijas. Pastebėta, kad santykis tarp fotoreakcijos efektyvumo ir išbuvimo laiko gali būti apibūdintas eksponentine funkcija (16). Fotokatalizinis efektyvumas sumažėjo ketvirtadaliu, kai teršalas buvo įvestas su 0,2 m/s linijiniu greičiu, ir beveik 40 % su 0,3 m/s linijiniu greičiu. Tolueno skilimo efektyvumas, esant didesniems linijiniams oro srauto greičiams, išsidėstė taip: P25-SS>NF-SS; NF-PA12. Šie rezultatai rodo, kad tolueno skilimas su pluoštinę TiO₂ struktūrą turinčio fotokatalizatoriaus danga reikalauja ilgesnio laiko, nes teršalai negali pilnai ir iki galo dalyvauti fotoreakcijose. Tą patį poveikį pastebėjo ir kiti autoriai, vykdę tyrimus su nanopluoštiniais katalizatoriais dujiniais teršalams skaidyti (17, 16).



9 pav. Tolueno fotoskaidymo efektyvumas. Rezultatai pateikti kaip galutinės junginio (C) koncentracijos santykis su pradine (C₀) koncentracija, naudojant UV aktyvintus TiO₂ pluoštinius katalizatorius ant skirtingų dangų: mikropluoštų (PVP-NF-PA12); nerūdijančio plieno plokštelių (PVP-NF-SS); taip pat ir komercinius *Aeroxide P25* milteliai ant plieno plokštelių (PVP-P25-SS). Pateiktos paklaidos yra trijų matavimų standartinis nuokrypis.

Tolueno šalutiniai skilimo produktai šiame darbe nebuvo tiriami. Benzaldehido, acetaldehido, acetono, benzenkarboksirūgšties, maži kiekiai benzilo alkoholio ir kai kurių kitų tarpinių junginių susidarymas tolueno oksidacijos metu su TiO₂ buvo įrodyta ankstesnėse studijose (18, 19). Boyjoo ir

kolegos (15) pasiūlė apibendrintus kai kuriuos esminius dujinio tolueno fotodegradacijos procesų mechanizmus.

Norint pilnai apibūdinti ir įvertinti fotokatalizinį veikimą oro terpėje, turi būti atsižvelgta į tris pagrindinius parametrus:

- 1) pradinių lakiųjų organinių junginių (LOJ) skaidymas,
- 2) reakcijos tarpinių junginių susidarymas,
- 3) mineralizacijos laipsnis.

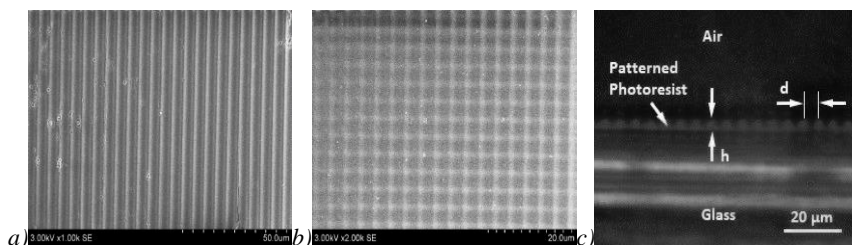
Mineralizacija apibūdina viso proceso efektyvumą, išreiškiant santykiu tarp proceso metu susidariusios CO₂ koncentracijos ir teoriškai galimos CO₂ koncentracijos, kuri priklauso nuo pirminio junginio (20). CO₂ foninis lygis aplinkos ore yra 405 ppm [27]. Tai gerokai daugiau nei tikėtinas CO₂ susidarymas dėl fotokatalizinio LOJ skilimo esant mažoms pradinių junginių koncentracijoms (pvz., didžiausia galima šiame tyrime aprašytų eksperimentų CO₂ koncentracija būtų 7 ppm). Dėl šios priežasties esant mažoms LOJ koncentracijoms mineralizacijos rodikliai būtų mažai, ir tai būtų sudėtinga užfiksuoti.

3.2. Plonų dangų TiO₂

3.2.1. Struktūrinis apibūdinimas

Po dengimo proceso (vykdyto maždaug 300 °C) nebuvo taikytas kaitinimo žingsnis, todėl dangos daugiausiai buvo amorfinės.

Paruošti penki skirtingi plonų dangų TiO₂ bandiniai su skirtingu pagrindo mikrostruktūravimu. Šių bandinių aprašymas pateiktas 4 lentelė. 10 pav. pateikti SEM rezultatai, kurie parodė aiškius skirtumus tarp struktūrizuotų mėginių. Interferencinės litografijos proceso metu susidarė taisyklingos linijų ir reguliarios tinklinio rašto struktūros.



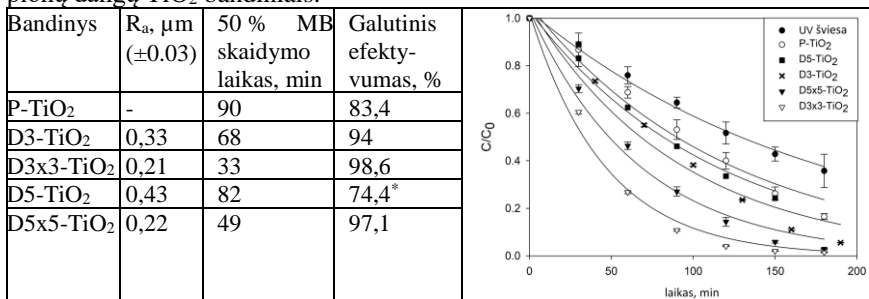
10 pav. Mikrostruktūruotų plonų dangų TiO₂ SEM nuotraukos: a) linijinė struktūra su 5,3 μm periodu, b) grotelių struktūra su 3,6 μm periodu, c) a dalies skerspjuvis, nuotrauka gauta su optiniu mikroskopu, d – periodas, L – fotorezisto dangos storis

Iš AFM rezultatų matyti, jog linijinės struktūros mėginiai demonstruoja sinuso formą, o gardelės struktūros bandiniai pasižymi daugiau reguliaraus tinklelio forma. Be to, plonų plėvelių TiO₂ šiurkštumas buvo palyginti nedidelis, $R_a=0,2$ –

0,4 μm . Šis paviršinis parametras yra panašus į *Aeroxide P25* (6 pav.). Santykinai nedidelis paviršiaus šiurkštumas taip pat rodo, kad litografijos ir PVD procesai buvo sėkmingi, o sintezuoti sluoksniai yra tolygūs.

3.2.2. Fotokatalizinis aktyvumas

11 pav. pateikiamos MB tirpalo spalvos nykimo kreivės, gautos su skirtingomis plonų dangų TiO_2 bandiniais.



*po 150 min.

11 pav. Plonasluoksnių TiO_2 mėginių apibūdinimas, įskaitant paviršiaus šiurkštumą ir MB fotocheminio spalvos nykimo efektyvumą (kairėje). MB fotocheminio spalvos nykimo kinetika pateikiama kaip galutinio junginio (C) santykis su pradine (C_0) koncentracija, naudojant UV aktyvintas plonas TiO_2 dangas: linijinės struktūros (D3- TiO_2 ir D5- TiO_2), ir gardelės struktūros (D3x3- TiO_2 ir D5x5- TiO_2), lygios dangos (P- TiO_2), taip pat ir tik UV spinduliuotės (UV) be katalizatoriaus. Pateiktos paklaidos yra trijų matavimų standartinis nuokrypis.

Kaip jau minėta, fotoreakcijos yra pagrįstos teršalo cheminėmis reakcijomis ant katalizatoriaus paviršiaus, todėl prieinamas paviršiaus plotas yra svarbus veiksnys. Eksperimentų rezultatai rodo, kad mažėjant struktūrų periodo dydžiui ir jų kiekiui, pastebimai padidėja dangų fotokatalizinis efektyvumas. Tinklelio struktūros mėginiai bandymų metu sugebėjo suskaidyti pradinį MB iki skaidraus tirpalo. Galutinis plonų dangų TiO_2 efektyvumas išdėstė taip: D3x3- $\text{TiO}_2 > \text{D5x5-TiO}_2 > \text{D3-TiO}_2 > \text{D5-TiO}_2 > \text{P-TiO}_2$.

Nors plonų dangų TiO_2 mėginiai daugiausia buvo amorfinės fazės, jie vis tiek parodė gana gerą fotoefektyvumą. 50 % MB spalvos sumažinimas pasiektas mažiau nei per valandą su gardelės struktūros bandiniais (1111 pav.), kol kiti tyrėjai bandymuose su plonų dangų TiO_2 tokius rezultatus pasiekdavo per daug ilgesnį laiką. Rezultatus galėjo įtakoti ne tik padidėjęs teršalo molekulių ir katalizatorių sąlyčio paviršiaus plotas, UV spinduliuotės sklaida dėl sukurtų struktūrų, bet ir šiame eksperimente naudojamas reaktoriaus tipas, t. y. užtikrinantis didelę apšvietimo zoną, plonas tirpalo su teršalu sluoksnis virš mėginio ir pan.

4. Diskusija ir rekomendacijos

TiO₂ savybių gerinimui mokslas vis dar ieško naujų sprendimų, susijusių su matmenų ir struktūros (1D, 2D) projektavimu, apjungimu su kitais metalais (tauriaisiais, puslaidininkiniais) arba nemetalais, paviršiaus jautrinimu ir pan. Taigi šio darbo tikslas apėmė pluoštinių (1D) dangų formavimą, plonų plėvelių (2D) pagrindo ploto padidinimo galimybių ir jų efektyvumo tyrimus.

Aukštas dvifazio TiO₂ fotokatalizinis veikimas yra plačiai žinomas, tokio elgesio pagrindimas yra dviejų TiO₂ polimorfų heterojungčių susidarymas konkrečiu gamybos būdu (21). Vis dėlto šiame tyrime anatazas buvo fotokataliziškai aktyviausia TiO₂ fazė, kaip ir daugelio kitų tyrimų su pluoštiniais TiO₂ atveju (pagrindinis disertacijos tekstas, *Table 8*). Kristališkumo laipsnis yra labai svarbus TiO₂ fotoaktyvumui, nes struktūriniai defektai gali veikti kaip krūvio nešėjų rekombinacijos centrai. Aukštas kristališkumo laipsnis šiame darbe buvo pasiektas tinkamos temperatūros diapazone, kaitinimo atmosferoje ir verpimo tirpalo komponentų santykiu. Plonų dangų TiO₂ atveju, kaitinimo etapo nebuvo, todėl visi mėginiai buvo amorfiniai. Nepaisant to, buvo stebimas fotoaktyvumo padidėjimas mažėjant pagrindo struktūrų atstumams, t. y. didėjant paviršiumi. Naujausiuose tyrimuose amorfinis TiO₂ yra laikomas geresne, pigesne alternatyva kristaliniam TiO₂. Taip dažniausiai yra dėl paprastesnių paruošimo metodų ir galimybių jungti su kitais elementais.

Iki šiol buvo naudojamos dvi pagrindinės TiO₂ miltelių imobilizavimo strategijos, t. y. medžiagos dengimas panardinant ar panašiu būdu, ir TiO₂ kaip plėvelės gamyba (15). Šiame darbe buvo išbandyti keli skirtingi imobilizavimo metodai. Disertacijoje TiO₂ pluoštai ant įprastų pagrindų (stiklo ir plieno plokštelių) sudarė palyginti tankius sluoksnius ir rodė mažesnę sorbcijos gebą ir fotokatalizinį aktyvumą, nes esant >500 nm sluoksnio storiumi, jis nebėra aktyvus veiksnys reakcijos greičio spartinimui (22). Tuo tarpu, sudėtinio nano- ir mikropluošto struktūros katalizatorius parodė pagerėjusias fotoefektyvumo savybes. Geras šios struktūros aktyvumas reiškia gerą fotokatalizinį efektyvumą, naudojant mažesnę katalizatoriaus kiekį ant labai porėtos atramos, kuri užtikrina didelį aktyvų paviršių. Toks dizainas taip pat yra palankus aplinkosaugos požiūriu, nes katalizatoriaus gamybai sunaudojama mažiau medžiagų ir tuo pačiu susidaro mažesnis panaudoto katalizatoriaus atliekų kiekis. Polimeriniai pagrindai tampa vis įdomesni ir populiariesni fotokatalizatorių imobilizavimui, nes jie pasižymi tokiais savybėmis kaip patvarumas, prieinamumas ir hidrofobinė prigimtis. PA12 buvo pasirinktas kaip atrama titano nanostruktūroms, nes yra lengvai prieinama, inertiška, nebrangi ir netoksiška medžiaga. Be to, ji yra hidrofobinė medžiaga, todėl jos pranašumas yra organinių teršalų išankstinis koncentravimas ant paviršiaus, taip padidinant tikslinio teršalo prieinamumą ir fotodegradaciją.

Stabilumo bandymai yra labai svarbūs galutiniam praktiniam medžiagų panaudojimui. Nors nebuvo pastebėta TiO₂ pluošto nuostolių po užnešimo ant

mikropluošto proceso, šiame etape nebuvo atlikta jokių papildomų eksperimentų dėl katalizatoriaus stabilumo, pripažįstant, kad tokie bandymai yra būtini ir jiems reikia gerai suplanuotų eksperimentų, ypač atsižvelgiant į tiriamą terpę. Vis dėlto yra būdų, kaip pagerinti organinių ir neorganinių sudėtinių medžiagų stabilumą, pvz., cheminis surišimas (23), elektrostatinis sluoksniavimas (24), tirpiklinio liejimo procesai (25).

Rezultatų palyginimas yra svarbi tyrimų dalis. Fotokatalizinių savybių atveju daugelis veiksnių turi įtakos rezultatams, pvz., modeliniai teršalai ir jų pradinė koncentracijai, reakcijos tūris, šviesos šaltinis, reaktoriaus tipas ir t. t. Šie veiksniai paprastai yra unikalūs kiekvienam eksperimentui, pristatytam mokslinėje literatūroje, nes nėra sutarto standarto. Kvantinis efektyvumas gali atrodyti kaip geras matmuo palyginimui, nes jis apibūdina procese dalyvaujančių molekulių kiekį absorbuotų fotonų skaičiui. Vis dėlto tai nėra paprastai išmatuojami duomenys, ir taipogi labai priklauso nuo tyrimo sąlygų. Kitas dydis – mineralizacijos santykis. Tai vertė tarp susidariusio CO₂ ir teoriškai galimo CO₂ kiekio fotodegradacijos metu, priklausomai nuo pirminio junginio ir jo koncentracijos, tačiau yra sunkiai išmatuojamas atliekant tyrimus su mažomis modelinių teršalų koncentracijomis.

Pagrindiniai vandeninės terpės fotoreaktoriaus konstrukcijos parametrai yra: optimalus katalizatoriaus kiekis, pH, spinduliuotės intensyvumas ir bangos ilgio pasiskirstymas, kurį gali paveikti tirpalo drumstumas, ir ištirpusio deguonies kiekis. Pagrindinio teksto *Table 15* apibendrina tinkamiausias sąlygas pluoštinio TiO₂ praktiniam naudojimui oro terpėje.

Fotokatalizės taikymą oro terpėje labiausiai veikia santykinė drėgmė, pradinė teršalų koncentracija ir išbuvimo laikas reaktoriuje arba, kitaip tariant, katalizatoriaus ir teršalų sąlyčio tikimybė. Sinergija tarp fotokatalizės ir adsorbcijos gali būti įdomus aspektas. Abiejų technologijų sujungimas gali būti atliekamas arba naudojant adsorbcinį reagentą kaip išankstinio koncentravimo etapą, arba naudojant adsorbciją kaip galinę sistemą, kurioje adsorbentas sulaiko reaguojančius junginius arba šalutinius jų produktus. Alternatyviai, šių technologijų sujungimas į vieną etapą galimas panaudojant hibridines medžiagas, kuriose adsorbcija didina fotokatalizinę aktyvumą ir tuo pačiu metu gali vykti adsorbento regeneravimas fotokataliziniu būdu (21).

Fotoreaktoriai gali būti integruoti į naujas ir esamas patalpų mikroklimato sistemas dėl jų paprastos konstrukcijos ir veikimo sąlygų. Keletas reaktorių modifikavimo būdų galėtų padidinti teršalų skaidymo galutinį efektyvumą, pvz.: pakartotinis srauto leidimas per reaktorių, prailginanti teršalų išbuvimo laiką (19), arba oro srauto atstumo padidinimas reaktoriuje, tuo pačiu padidinant teršalų ir katalizatoriaus kontakto tikimybę. Lee ir kolegos (26) naudojo tangentinio srauto įvadą į fotoreaktorių ir apskaičiavo, kad srauto atstumas padidėjo šešis kartus, lyginant su įprastu, tiesiniu, srauto įleidimo dizainu. Kitos tyrimo grupės (27) fotoreaktoriaus ypatumas buvo tas, kad stiklo vamzdis,

padengtas TiO_2 , buvo spiralės formos su UV šviesos šaltiniu viduryje. PA12 kaip pagrindo privalumas – universalumas. Mikropluoštas gali būti pritvirtintas ant plieno tinklelio arba naudojamas kaip medžiaga įkrautinio tipo reaktoriui, kurie yra paprastos konstrukcijos ir gali turėti didelį našumą katalizatoriaus masei, mažas eksploataavimo išlaidas ir nuolatinį veikimą.

Šviesos šaltiniais fotokatalizės procese gali būti naudojami kaitinamosios lempos, liuminescencinės lempos, lazeriai arba šviesos diodai (LED). Vienas TiO_2 trūkumų yra gebėjimas panaudoti <5 % saulės spinduliuotės. Nepaisant to, šiuo metu intensyviai dirbama ties TiO_2 paviršiaus modifikavimu kitais puslaidininkiais ar nemetalais, be to, daug dėmesio skiriama ir UV šviesos diodų naudojimui.

Fotoreakcijų metu, susidarant tarpiniams produktams, galimas fotokatalizatoriaus paviršiaus užteršimas. Fotokatalizatoriaus deaktivavimo reiškiniai labiau dominuoja dujų nei vandeninėje terpėje. Taip yra dėl to, kad vandeninėje terpėje greičiau įvyksta paviršiaus hidrosilinimas, galintis pašalinti kai kurias adsorbuotas rūšis. Tuo tarpu dujų terpėje šios rūšys, turinčios lėtesnę fotokinetiką ir galbūt didelį adsorbcijos giminingumą fotokatalizatoriaus paviršiui nei tikslinis teršalas blokuoja aktyvias katalizatoriaus paviršiaus vietas ir trukdo tolesniems skilimo procesams. Sprendimas yra fotokatalizatoriaus regeneravimas. Nuolatinis apdorojimas tinkamu apšvietimu drėgnoje atmosferoje gali užtikrinti, kad būtų lengviau pašalinamos bet kokios stipriai adsorbuotos rūšys. Galimi ir kiti metodai, pavyzdžiui, plauinant vandeniu ar šarminiais tirpalais, arba termiškai apdorojant.

Apibendrinant pasakytina, kad galutinės fotokatalizinės sistemos efektyvumas priklauso nuo teršalų pobūdžio ir koncentracijos, srauto greičio ir kontakto tikimybės tarp tikslinių teršalo molekulių ir fotokatalizatoriaus, pačių katalizatoriaus savybių, tokių kaip kristališkumas, paviršiaus plotas, poringumas, kiekis ir pan., terpės, kurioje vyksta procesas, charakteristikos, šviesos šaltinio bangos ilgio pasiskirstymas ir spinduliuotės intensyvumas bei reaktoriaus konstrukcija. Todėl galimas pritaikymas pirmiausia turi būti tiriamas laboratorijoje.

5. Išvados

1. Šiame darbe buvo pristatytas TiO_2 nanopluošto sintezės būdas, atsižvelgiant į morfologiją, kristalinę fazę ir katalizinį efektyvumą lyginant su komerciškai prieinamais TiO_2 milteliais. Nanopluoštų sintezė iš organinio titano pirmtako polimerinėje matricoje pasirodė esąs veiksmingas pluoštinių TiO_2 gamybos būdas, užtikrinantis tolygiai pasiskirsčiusius TiO_2 kristalus gijoje. Parinktos optimalios kaitinimo temperatūros (500–750 °C), leidžiančios reguliuoti TiO_2 fazes ir kristalitų dydžius. Didžiausias organinių teršalų skaidymo efektyvumas buvo pasiektas su anatazo fazės TiO_2 pluoštais. Metileno mėlynos spalvos sumažėjimas vyko pagal eksponentinę skilimo funkciją ir pasiekė 56 % efektyvumą tiriamuoju 180 min. laikotarpiu. Tuo tarpu oksalo rūgšties skilimas pasiekė 100 % efektyvumą su visais testuotais katalizatoriaus sluoksniais.

2. Nanopluoštinis TiO_2 buvo imobilizuotas tirpiklių nusodinimo, liejimo ir purškimo metodais. Gauti katalizatoriaus sluoksniai pasižymėjo santykinai didele sorbcijos geba (0,01–0,03 mg/mg) vandeninėje terpėje, daugiausia dėl didelio specifinio paviršiaus ploto (58,2–83,9 m²/g) ir mezoporų buvimo. Nustatyta, kad sluoksnio paviršiaus šiurkštumas (0,88–1,31 μm) ir jo sorbcijos geba yra tiesiogiai susiję, tuo tarpu sluoksnio tankis neturėjo teigiamo poveikio nei sorbcijos gebėjimui, nei fotoaktyvumui. Polimerinis mikropluoštų pagrindas pasirodė esanti gera alternatyva kitoms atramoms dėl didelio trumpų pluoštų paviršiaus ir specifinės morfologijos, kurią gali sukurti šios dvi struktūros. Metileno mėlynos spalvos sumažinimas sekė linijinio skilimo funkciją bandomam 120 min. laikotarpiui ir pasiekė 77 % efektyvumą. Tuo tarpu tolueno skaidymas oro terpėje pasiekė 87 % pirminio junginio skilimą. Naują organinių mikropluošto ir neorganinių nanofotokatalizatoriaus nanopluoštų struktūrą galima vertinti kaip technologiškai ir praktiškai palankią dėl mažesnių (> 10 kartų) medžiagų sąnaudų išlaikant geras fotokatalizines savybes.

3. Plonų plėvelių TiO_2 pagrindų paviršiaus mikrostruktūrizavimas pasirodė esąs veiksmingas būdas užtikrinti daugiau pricinamo paviršiaus ploto fotoreakcijoms. Struktūruotos plonų plėvelių TiO_2 rodė eksponentinę priklausomybę tarp fotoefektyvumo ir mikrostruktūrizavimo tipo, kuomet mažiausias periodo dydis ir tinklelio raštas parodė didžiausią metileno mėlynos spalvos sumažėjimo efektyvumą vandeninėje terpėje – iki 94 % ir > 97 % linijos ir tinklelio struktūroms tiriamuoju 180 min. laikotarpiu. Nepaisant to, dar reikia išspręsti keletą technologinių iššūkių, kad būtų padidintas tokių sistemų technologinis pasirengimo lygis.

Literatūra

1. BYRNE, Ciara, SUBRAMANIAN, Gokulakrishnan and PILLAI, Suresh C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018. Vol. 6, no. 3, p. 3531–3555. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
2. SRIKANTH, B., GOUTHAM, R., BADRI NARAYAN, R., RAMPRASATH, A., GOPINATH, K. P. and SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017. Vol. 200, p. 60–78. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>
3. ANTONOPOULOU, M., EVGENIDOU, E., LAMBROPOULOU, D. and KONSTANTINOI, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research* [online]. 2014. Vol. 53, p. 215–234. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>
4. MATULEVICIUS, Jonas. *Formation and investigation of filtration properties of the electrospun nanofiber materials*. Kaunas University of Technology, 2016.
5. NIOSH. *Hydrocarbons , Aromatic (NIOSH-1501)* [online]. 2003. Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>
6. JO, Wan Kuen and KANG, Hyun Jung. Polyacrylonitrile-TiO₂ fibers for control of gaseous aromatic compounds. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52, no. 12, p. 4475–4483. DOI 10.1021/ie303178u..
7. LIU, Yurong, ZHANG, Zongqiang and HU, Rong. Synthesis of three-dimensional hierarchically porous reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite for enhanced hydrogen storage. *Ceramics International* [online]. 2018. Vol. 44, no. 11, p. 12458–12465. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.036>.
8. MONDAL, Kunal, BHATTACHARYYA, Souryadeep and SHARMA, Ashutosh. Photocatalytic degradation of naphthalene by electrospun mesoporous carbon-doped anatase TiO₂ nanofiber mats. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53, no. 49, p. 18900–18909. DOI 10.1021/ie5025744.
9. SONG, Jun, WANG, Xueqin, YAN, Jianhua, YU, Jianyong, SUN, Gang and DING, Bin. Soft Zr-doped TiO₂ Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification. *Scientific Reports* [online]. 2017. Vol. 7, no. 1, p. 1636. Available from: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-01969-w>.
10. LIU, Shanhu, LIU, Baoshun, NAKATA, Kazuya, OCHIAI, Tsuyoshi, MURAKAMI, Taketoshi and FUJISHIMA, Akira. Electrospinning preparation and photocatalytic activity of porous TiO₂ Nanofibers. *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. DOI 10.1155/2012/491927.
11. WONGAREE, Mathana, CHIARAKORN, Siriluk, CHUANGCHOTE, Surawut and SAGAWA, Takashi. Photocatalytic performance of electrospun CNT/TiO₂ nanofibers in a simulated air purifier under visible light irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. DOI 10.1007/s11356-016-7348-z.
12. WANG, Jianan, YANG, Guorui, LYU, Wei and YAN, Wei. Thorny TiO₂ nanofibers: Synthesis, enhanced photocatalytic activity and supercapacitance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 659, p. 138–145. DOI 10.1016/j.jallcom.2015.10.233..
13. WANG, Xueqin, SØ, Lasse, SU, Ren, WENDT, Stefan, HALD, Peter, MAMAKHEL, Aref, YANG, Chuanxu, HUANG, Yudong, IVERSEN, Bo B. and

- BESENBACHER, Flemming. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. *Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 310, p. 100–108. DOI 10.1016/j.jcat.2013.04.022.
14. OHTANI, Bunsho, OGAWA, Yoshimasa and NISHIMOTO, Sei-ichi. Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 1997. Vol. 101, no. 19, p. 3746–3752. DOI 10.1021/jp962702+. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp962702%2B>
 15. BOYJOO, Yash, SUN, Hongqi, LIU, Jian, PAREEK, Vishnu K. and WANG, Shaobin. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017. Vol. 310, p. 537–559. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>.
 16. LEE, Joon Y, SHIN, Seung H, CHUN, Ho H and JO, Wan K. Control of Airborne Aromatic Hydrocarbons over TiO₂-Carbon Nanotube Composites. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2015. Vol. 9, no. 2, p. 347–352.
 17. CHUN, Ho Hwan, LEE, Joon Yeob and JO, Wan Kuen. Photocatalysis of low-concentration gaseous organic pollutants over electrospun iron-doped titanium dioxide nanofibers. *Solid State Sciences* [online]. 2013. Vol. 25, p. 103–109. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.08.012>.
 18. ZOU, Tao, XIE, Changsheng, LIU, Yuan, ZHANG, Shasha, ZOU, Zhijun and ZHANG, Shunping. Full mineralization of toluene by photocatalytic degradation with porous TiO₂/SiC nanocomposite film. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013. Vol. 552, p. 504–510. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.061>
 19. ZHONG, Lexuan, HAGHIGHAT, Fariborz, LEE, Chang Seo and LAKDAWALA, Ness. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air applications: Systematic experimental evaluation. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 261, p. 130–138. DOI 10.1016/j.jhazmat.2013.07.014.
 20. DEBONO, O., HEQUET, V., LE COQ, L., LOCOGE, N. and THEVENET, F. VOC ternary mixture effect on ppb level photocatalytic oxidation: Removal kinetic, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017. Vol. 218, no. September, p. 359–369. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.070T>
 21. CORONADO, Juan M, FRESNO, Fernando and PORTELA, Raquel. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* [online]. London, 2013. ISBN 978-1-4471-5060-2. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-5061-9>
 22. CHA, Gihoon, LEE, Kiyoung, YOO, Jeong Eun, KILLIAN, Manuela S. and SCHMUKI, Patrik. Topographical study of TiO₂ nanostructure surface for photocatalytic hydrogen production. *Electrochimica Acta* [online]. 2015. Vol. 179, p. 423–430. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.127>
 23. LEI, Ping, WANG, Feng, GAO, Xiaowei, DING, Yanfen, ZHANG, Shimin, ZHAO, Jincai, LIU, Shaoren and YANG, Mingshu. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012. Vol. 227–228, p. 185–194. Available from:

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.029>
24. DEB, Hridam, XIAO, Shili, MORSHED, Mohammad Neaz and AL AZAD, Shamim. Immobilization of Cationic Titanium Dioxide (TiO₂⁺) on Electrospun Nanofibrous Mat: Synthesis, Characterization, and Potential Environmental Application. *Fibers and Polymers* [online]. 2018. Vol. 19, no. 8, p. 1715–1725. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s12221-018-8158-3>
 25. SINGH, S., SINGH, P. K. and MAHALINGAM, Hari. A novel and effective strewn polymer-supported titanium dioxide photocatalyst for environmental remediation. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2015. Vol. 6, no. 2, p. 349–358.
 26. LEE, David Minzae, YUN, Hyeong Jin, YU, Sungju, YUN, Seong Jin, LEE, Sun Young, KANG, Sang Hyeon and YI, Jongheop. Design of an efficient photocatalytic reactor for the decomposition of gaseous organic contaminants in air. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012. Vol. 187, p. 203–209. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.121>
 27. BLOMMAERTS, Natan, ASAPU, Ramesh, CLAES, Nathalie, BALS, Sara, LENAERTS, Silvia and VERBRUGGEN, Sammy W. Gas phase photocatalytic spiral reactor for fast and efficient pollutant degradation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017. Vol. 316, p. 850–856. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.038P>
 27. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (2018, September). Retrieved from <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>

INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Rūta Sidaravičiūtė gimė 1988 m. balandžio 13 d. Alytuje.

2007 m. baigė Alytaus Jotvingių gimnaziją.

2007–2011 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, įgijo aplinkos inžinerijos bakalauro kvalifikacinį laipsnį.

2011–2013 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, įgijo aplinkos inžinerijos magistro kvalifikacinį laipsnį.

2014–2018 m. studijavo Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, aplinkos inžinerijos krypties doktorantūros studijose.

El. paštas ruta.sidaraviciute@gmail.com

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai *Web of Science* sąrašo leidiniuose

1. Sidaraviciute, Ruta; Buivydiene, Dalia; Krugly, Edvinas; Valatka, Eugenijus; Martuzevicius, Dainius. A composite microfibre-supported short-nanofibre photocatalyst for environmental pollutant decomposition // *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. Amsterdam: Elsevier. ISSN 1010-6030. 2019, vol. 368, p. 7-14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.017. [IF: 2,891; AIF: 5,401 (2017)]; [M.kr: 04T]
2. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Dabašinskaitė, Lauryna; Valatka, Eugenijus; Martuzevičius, Dainius. Surface-deposited nanofibrous TiO₂ for photocatalytic degradation of organic pollutants // *Journal of sol-gel science and technology*. New York, NY: Springer Science+Business Media. ISSN 0928-0707. eISSN 1573-4846. 2017, Vol. 84, iss. 2, p. 306-315. DOI: 10.1007/s10971-017-4505-x. [IF: 1,745; AIF: 2,301; (2017)]; [M.kr: 04T, 03P]

Konferencijų pranešimu medžiagoje

Stendiniai pranešimai

1. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius. PAN nanofibres as a matrix for catalyst synthesis // *Baltic polymer symposium 2016: Klaipeda, September 21-24, 2016: programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University*. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2016. ISBN 9786090212356. p. 60. [M.kr: 03P]
2. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius. PAN/TiO₂ catalyst formation by electrospinning and its structural characterization // *Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno*

- technologijos universitetas. [S.l.]: [s.n.], 2016. ISBN 9786099551135. p. 145. [M.kr.: 03P]
3. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius. Fabrication of TiO₂ nanocatalyst for air purification // Electrospin2016: Otranto, Italy, June 28-July 1, 2016
 4. Sidaraviciute, Ruta; Darius Ciuzas, Krugly, Edvinas; Martuzevicius, Dainius. TiO₂ nanofibers for environmental photocatalytic degradation of organic compounds // 10th World Congress of Chemical Engineering 2017: Barcelona, Spain, October 1-5, 2017

Žodiniai pranešimai

1. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius. Modification of TiO₂ nanofibers for environmental photocatalytic applications // Chemistry and chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 101. [M.kr.: 04T]

KITOS PUBLIKAIJOS

1. Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Martuzevičius, Dainius. Oro tarša ir sveikata mokyklose // Vaikų sveikatą stiprinanti aplinka. Kurkime ją drauge: respublikinė mokslinė praktinė konferencija, Vilnius, 2016 m. kovo 31 d.: straipsnių rinkinys. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2016. ISBN 9786094596735. p. 25-30. [M.kr.: 04T]
2. Skorupskaitė, Simona; Sidaravičiūtė, Rūta; Martuzevičius, Dainius; Ruzgas, Tomas. Data analysis models of indoor pollution // International journal of science, environment and technology. Barpeta: MC College. ISSN 2277-663X. eISSN 2278-3687. 2015, Vol. 4, No. 2, p. 318-325. [M.kr.: 01P, 04T]
3. Prasauskas, Tadas; Martuzevičius, Dainius; Sidaravičiūtė, Rūta; Krugly, Edvinas; Du, Liuliu; Haverinen-Shaughnessy, Ulla. Effects of energy retrofits on indoor gaseous pollutant concentrations in Kaunas, Lithuania // Indoor Air 2016: the 14th international conference on indoor air quality and climate, 3-8 July, 2016, Ghent, Belgium. Ghent: ISIAQ. 2016, p. 1-6. [M.kr.: 04T]
4. Prasauskas, Tadas; Krugly, Edvinas; Čiužas, Darius; Sidaravičiūtė, Rūta; Kliučininkas, Linas; Martuzevičius, Dainius. Characterization of mineral fibre emissions from processes of building refurbishment and operation // WSB 2014: World Sustainable Building Conference, Management of Indoor Air Quality by In-Room Air Cleaners and Ventilation, 28-30 October, 2014, Barcelona, Spain. Barcelona: Green Building Council Espana, 2014. ISBN 9788469718155. p. [1-8]. [M.kr.: 04T]

Mokslinės stažuotės

- 2015 06-08 – 08-14 d. stažuotė Danijos technikos universitete (DTU), Darniosios hemijos ir katalizės centre (*Center for Catalysis and Sustainable Chemistry (CSC)*), Kopenhaga, Danija.
- 2017 06-13 – 08-17 Stažuotė Kopenhagos universitete, Kopenhagos atmosferos tyrimų centre (*Copenhagen Center for Atmospheric Research*)/Infuser ApS, Kopenhaga, Danija.

SUMMARY

There is a discharge of variety contaminants from residential and industrial sources nowadays, and not much is known regarding their fate in the environment. And AOPs are being widely explored for the ability to destroy variety of pollutants present in various environmental medium, whereas heterogeneous photo-catalysis is recognized as a promising and relatively clean process for destruction of various organic pollutants. To solve the limitations of this process, research strongly focuses on the semiconductors used in the process, including control of e^-h^+ recombination rate, shape of the material, sustainable reuse etc.

This work presents the formation of different structures of TiO_2 photocatalyst, characterization of their structural and photocatalytic properties. Another important aspect of increasing the efficiency of the immobilization of nanoform of TiO_2 was also investigated. The novel attempts of increasing photocatalytic surface area, such as fibre-on-fibre structure and interference lithography, are presented.

The synthesis of nanofibres from the organic precursor of titania in the polymeric matrix has proved as an efficient method for the development of fibrous TiO_2 leading to an equally dispersed TiO_2 crystals in the nanofibres. The optimum calcination temperatures have been selected allowing to adjust the phases and crystallite sizes of TiO_2 . The photochemical properties of synthesized TiO_2 nanofibres follow the reported patterns of commercial TiO_2 powders. In the case of thin films, two different periodic sizes and patterns were applied for microstructuring the surface of a support prior the deposition of TiO_2 . The result shows an interesting morphology with even patterns formed. Three different supports and three different methods to immobilize the synthesized fibrous TiO_2 were examined. The obtained nanofibrous layers of TiO_2 catalyst featured a relatively high sorptive capacity as a result of high specific surface area and a presence of mesopores. The surface roughness of a layer and its sorption ability was determined to be related, while the density did not have positive effect neither to sorption or photo-activity.

The highest photoactivity of nanofibrous TiO_2 has been achieved with purely anatase phase and with composite structure for pollutant decomposition in simulated aqueous and airborne environment. Novel structure of composite photo-catalyst could be assessed as technologically and practically favorable because of lower amounts of catalyst material producing similar or better performance.

Aim of the doctoral thesis

To develop novel nano- and micro- scaled dimensional morphologies of supported heterogeneous photocatalysts and research their application for the decomposition of organic pollutants in environmental medium.

Objectives

To synthesize nano-scaled fibrous photocatalysts and apply them in the decomposition of simulated pollution in an aqueous medium.

To research several technological options of the surface mounting of nanofibrous photocatalysts for the application to the decomposition of pollutants in both aqueous and gaseous media.

To enhance the surface of a thin film-scaled supported photocatalyst and research its applications to the decomposition of simulated pollution in an aqueous medium.

Scientific novelty

Novel morphologies of a semiconductor surface mounted photocatalyst have been developed and they have not been reported before for environmental applications. These morphologies include short fibres, fibre-on-fibre combination, and patterned thin films. The efficacy of these novel morphologies has been tested against simulated pollutants in several environmental media, thus providing new knowledge on the decomposition kinetics of such photocatalytic reactions.

Structure of the dissertation

This doctoral thesis consists of the following chapters: introduction, literature review, materials and methods, results and discussion, general discussion and recommendations, conclusions, reference list, publication list, and appendices. The thesis comprises 92 pages, including 30 figures, 15 tables, and 7 appendices.

Publication of the research results

Two original research articles based on the research presented in this thesis have been published in international journals registered in the CA Web of Science database. One manuscript is submitted. Experimental results were presented at five international conferences.

Practical value of the work

The novel morphology of a composite micro- and nano- structured photocatalyst provides technologically and environmentally favorable opportunity to increase the efficiency of the use of catalyst material achieving similar or superior performance. The presented work is aimed at the demonstration of technological feasibility of the presented surface mounted catalysts. The presented research corresponds to the level 3 of Technology Readiness Level. Nevertheless, scaling up of the production of such catalysts still poses a major research challenge, the small-scale fabrication methods can be already applied in personalized, low-capacity treatment plants for air/water remediation. Such applications are being discussed with air cleaner manufacturers.

Author's contribution

The results presented and discussed in the third part of this doctoral thesis are originally collected and analysed by the author.

Part 1 of the thesis can be divided in two sections that describe the synthesis of fibrous TiO₂ of different sets of materials (the first set and the second set; more details in Subsection 2.1.2.) and its immobilization on different supports. In the first set of experiments (synthesis and analysis of fibrous TiO₂ photocatalysts and their testing in an aqueous medium) the author planned and conducted all experiments of the synthesis and efficiency testing, performed data analysis and prepared the manuscript for publication of the results. In the second set of experiments (mounting of the catalyst and preparation of the hybrid photocatalyst) the author planned and conducted the experiments of the synthesis of a nano-scaled photocatalyst, performed mounting on different supports and efficiency testing, performed data analysis and prepared a manuscript for the results publication.

In Part 2 (analysis of enhancement of the surface area of a thin-film TO₂ and its effect to the photoefficiency of the photocatalyst) the author planned and conducted experiments of the efficiency testing, performed data analysis on the efficiency results and participated in the manuscript preparation for the results publication.

The published articles were prepared by the author under professional guidance of supervisor and co-authors at Kaunas University of Technology.

Conclusions

1. A pathway for fabricating nanofibrous TiO_2 has been presented, considering the morphology, crystalline phase, and catalytic performance. The synthesis of nanofibres from the organic precursor of TiO_2 in the polymeric matrix has proved to be an efficient method for the development of fibrous TiO_2 leading to an equally dispersed TiO_2 crystals in the nanofibres. The optimum calcination temperatures (500–750°C) have been selected allowing to adjust the phases and crystallite sizes of TiO_2 . Decomposition efficiency was the highest in the anatase phase nanofibrous TiO_2 . Photodecolorization of the Methylene Blue solution reached 56% during 180 min treatment duration while oxalic acid was decomposed 100% for all tested catalyst morphologies.

2. The nanofibrous TiO_2 catalyst was immobilized on the surface by the solvent deposition, tape casting, and fibre-on fibre methods. The obtained layers featured a relatively high sorptive capacity (0.01–0.03 mg/mg) in an aqueous medium as a result of the high specific surface area (58.2–83.9 m^2/g) and the presence of mesopores. The surface roughness of layers (0.88–1.31 μm) and its sorption ability was determined to be related, while the density did not have a positive effect neither to sorption ability nor photo-activity. The polymeric support proved to be a good alternative to other supports because of a high surface area for short fibres and specific morphology that those two structures could form. Photodecolorization of Methylene Blue followed a linear decay function for the tested period and reached efficiency of 77% during 120 min treatment duration. Meanwhile, the decomposition of toluene in an air medium reached 87% destruction of the primary compound. A novel structure of composite inorganic nanofibres on an organic microfibres photocatalyst has been proven as technologically and practically favorable because of lower (>10 times) amounts of catalyst material producing good performance.

3. Microstructuring of the catalyst support proved to be an effective approach for providing a more available surface area of a photocatalyst for efficient process of the photocatalyst. There was an exponential relation between photodecolorization efficiency and microstructuring of thin films TiO_2 , when the decreased period size of 3 μm in grid pattern demonstrated the highest photodecolorization efficiency of Methylene Blue in an aqueous medium up to 94% and >97% for line and grid patterns, respectively, during 180 min treatment duration. At the same time, several technological challenges are yet to be solved for increasing the technology readiness level of such systems.

UDK - 544.526.5 + 543.38](043.3)

SL344. 2019-06-17, 2,5 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas